

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

UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI – CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE
DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

OPTION : CHIMIE ANALYTIQUE, PHYSIQUE ET ENVIRONNEMENT

PAR

TAFER Radia

PHOTOTRANSFORMATION DE L'ACIDE 5-CHLOROSALICYLIQUE EN SOLUTION AQUEUSE ET SUR CUTICULE FOLIAIRE SIMULEE

Devant Le Jury :

Président	: A. AMINE-KHODJA	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Directeur de thèse	: A. BOULKAMH	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Co-Directeur de thèse	: C. RICHARD	D.R 1^{ère} classe	Université Clermont -Auvergne France
Examineur	: R. DJAZI-ZAGHDOUDI	Professeur	Université 20 Août 1955 Skikda
Examineur	: N. CHAOUCH	MCA	Université Kasdi Merbah Ouargla

Soutenu le 18 juin 2019

A MES TRÈS CHERS PARENTS

A MON FRÈRE ZINOÛ

A MES SŒURS SOUMAYA, LAMIA, HANENE ET IMÈNE

*A MES NIECES ET MES NEVEUX ADORES WISSAL, SADJA, LINE, MEHDI,
MOUSSADAK, ANAS, SANAD ET KINANE*



Remerciements

Cette thèse s'inscrit dans le cadre des bourses du Programme National Exceptionnel (PNE) du Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS). Le travail expérimental a été réalisé au sein du Laboratoire Photochimie, Réactivité et Environnement (PRE) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) de l'Université Clermont-Auvergne (UCA - France), sous la codirection de Madame Claire RICHARD, directrice de Recherche à l'UCA et Monsieur Abdelaziz BOULKAMH, Professeur à l'Université Mentouri (Constantine I).

Je tiens en premier lieu à remercier le MESRS pour le financement de cette thèse, ainsi que le PRE pour l'accueil.

Que Monsieur le Professeur A. Boulkamh accepte l'expression de ma reconnaissance pour avoir bien voulu diriger ce travail, l'aide précieuse qu'il m'a toujours apportée depuis mon magister, sa constante disponibilité, son soutien moral et ses conseils avisés.

J'adresse mes plus vifs remerciements à madame Claire RICHARD pour la confiance qu'elle m'a accordée en m'accueillant dans son équipe, pour avoir assuré, avec patience, perspicacité et efficacité, la direction scientifique de cette thèse et pour son précieux soutien moral. Madame Claire Richard a été le pilier de cette thèse, ses enseignements, nombreux et variés, constituent un privilège rare.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Madame Amina Amine-Khodja, Professeure à l'Université de Constantine, en acceptant de présider le jury de soutenance.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Rachida Djazi-Zaghdoudi, Professeure à l'Université de Skikda et Madame Noura Chaouch, Maîtres de Conférences A à l'Université de Ouargla pour l'intérêt qu'elles ont porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Mohamed Sleiman, Maître de Conférences à l'UCA, pour son inestimable aide, emplie d'idées novatrices, d'arguments percutants et de brillantes contributions.

Je souhaite exprimer toute ma sympathie à l'ensemble des membres du PRE pour leur gentillesse et obligeance qui m'ont permis de réaliser ce travail dans une atmosphère détendue et inspirante.

Merci aussi à toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de côtoyer tout au long de mon séjour à Clermont-Ferrand, et avec qui j'ai partagé d'agréables moments, en particulier, Soumaya, Amina, Ibtissem, Hakima.

Merci du fond du cœur aux membres du laboratoire des techniques innovantes de préservation de l'environnement (LTIPE) de l'université Mentouri (Constantine 1) pour leur amitié et leur sympathie. Un merci particulier au directeur du laboratoire, le professeur Abdenour Zertal, pour toutes les facilités octroyées.

Enfin, je ne peux terminer mes propos sans remercier ma très chère famille de m'avoir soutenu tout au long de mon parcours d'études.

Liste des abréviations

5-CISA	Acide 5-chlorosalicylique
5-BrSA	Acide 5-bromosalicylique
DHBA	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque
SA	Acide salicylique
DNPH	2,4-Dinitrophénylhydrazine
BSTFA	N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide
T-BOX	T-tert-butyl-hydroxylamine chlorhydrate
TA	Acide téréphtalique
TAOH	Acide hydroxy-téréphtalique
TMS	Triméthylsilyle
SDP	Stimulateur de défense naturelle des plantes
4-CP	4-chlorophénol
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
GC/MS	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
LC/MS	Chromatographie liquide couplée à la Spectrométrie de Masse
TOC	Carbone organique total
UV	Ultra-violet
EI	Impact électronique
ESI	Ionisation par électronébulisation
U.A.	Unité arbitraire

Liste des figures

Figure A1 :	Domaines du spectre électromagnétique.....	4
Figure A2 :	Configuration électronique des états singulet et triplet.....	7
Figure A3 :	Diagramme de Jablonski-Perrin.....	10
Figure A4 :	Processus chimiques de désactivation.....	12
Figure A5 :	Principaux processus impliqués dans les transferts des pesticides responsables de leur dispersion dans l'environnement.....	22
Figure A6 :	Principe de la stimulation des défenses naturelles de la plante.....	23
Figure B1 :	Courbe de neutralisation de 5-CISA ($5 \times 10^{-4} \text{M}$) ; $[\text{NaOH}] = 0,01 \text{ M}$, $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$	52
Figure B2 :	Irradiation en lumière monochromatique.....	53
Figure B3 :	Photographie et schéma de l'enceinte Suntest.....	54
Figure B4 :	Forme générale des deux dispositifs d'irradiation en lumière polychromatique ($280 < \lambda < 350 \text{ nm}$) et ($300 < \lambda < 450 \text{ nm}$).....	55
Figure B5 :	Spectre d'émission de : (a) la lampe à arc xénon munie de filtre UV et IR (suntest), (b) tube fluorescent DUKE GL 20 ^E ($280 < \lambda < 350 \text{ nm}$) et (c) tube fluorescent de type TLAD 15W05 ($300 < \lambda < 450 \text{ nm}$).....	55
Figure B6 :	Schéma de principe du spectromètre laser nanoseconde.....	67
Figure B7 :	Cristalliseur contenant un film de paraffine d'une épaisseur de 1 mm.....	68
Figure C1 :	Spectres d'absorption UV-Visible des différentes formes du 5-CISA en solution aqueuse, $[\text{5-CISA}] = 10^{-4} \text{M}$	75
Figure C2 :	Recouvrement du spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de 5-CISA $[\text{5-CISA}] = 10^{-4} \text{M}$, $\text{pH} = 7$ avec le spectre d'émission de la lampe du simulateur solaire.....	76
Figure C3 :	Spectre d'absorption (—) et spectre d'émission (—) d'une solution aqueuse de 5-CSA, $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	77
Figure C4 :	Evolution, en fonction du temps, du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse aérée de 5-CISA irradiée au suntest ; $[\text{5-CISA}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH}_0 = 7$	78
Figure C5 :	Cinétique de disparition du 5-CISA (10^{-4} M) en solution aqueuse aérée de $\text{pH} = 7$; sous lumière solaire simulée.....	79
Figure C6 :	Détermination de l'ordre de réaction.....	80
Figure C7 :	Cinétique de disparition du 5-CISA à différentes concentrations initiales au suntest ; $\text{pH} = 7$; sous air.....	81
Figure C8 :	Evolution de la vitesse initiale avec la concentration initiale.....	82
Figure C9 :	Influence du pH sur la cinétique de transformation du 5-CISA (10^{-4} M) au suntest, sous air.....	83

Figure C10 :	Effet de l'oxygène sur la phototransformation de 5-CISA (10^{-4} M) ; pH = 7,0 ; irradiation au suntest.....	86
Figure C11 :	Cinétique de disparition du 5-CISA et de formation des ions chlorures Cl^- lors de l'irradiation au suntest d'une solution aqueuse aérée de 5-CISA ; $[\text{5-CISA}]_0 = 10^{-4}$ M, $\text{pH}_0 = 7$	91
Figure C12 :	Chromatogramme HPLC d'une solution irradiée au suntest de 5-CISA $[\text{CISA}]_0 = 2 \times 10^{-4}$ M, pH= 7,0. Taux de conversion : 68 %, $\lambda_{\text{détection}} = 240$ nm.....	92
Figure C13 :	Spectre de masse du 5-CISA en mode ESI^-	94
Figure C14 :	Spectre de masse du photoproduit P3 (DHBA).....	95
Figure C15 :	(a) Spectre d'absorption UV-visible du photoproduit P3 obtenu en HPLC/DAD et (b) Spectre d'absorption UV-visible et structure de l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHBA).....	95
Figure C16 :	Spectre de masse du photoproduit P1.....	96
Figure C17 :	(a) Spectre d'absorption UV-visible du photoproduit P1 obtenu en HPLC/DAD et (b) Spectre d'absorption UV-visible et structure de la 3-hydroxy-2carboxy-1,4-benzoquinone.....	97
Figure C18 :	Spectre de masse du photoproduit P2.....	98
Figure C19 :	(a) Spectre UV-Vis du photoproduit P2 obtenu en HPLC/DAD et (b) spectre de quelques benzoquinones.....	100
Figure C20 :	Evolution de la concentration des photoproduits P1 et P3 lors de l'irradiation d'une solution aérée de 5-CISA ($1,7 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH}_0 = 7$) au suntest.....	106
Figure C21 :	Cinétique de disparition du DHBA ($1,7 \times 10^{-4}$ M) en solution aqueuse aérée de $\text{pH}_0 = 7$; sous lumière solaire simulée, Insertion : ordre de la réaction.....	110
Figure C22 :	Chromatogramme HPLC d'une solution de DHBA irradiée au suntest $[\text{DHBA}]_0 = 1,7 \times 10^{-4}$ M, pH = 7,0. Taux de conversion : 50%, $\lambda_{\text{détection}} = 250$ nm, phase mobile : 20 % (MeOH) / 80 % H_2O acidifiée.....	111
Figure C23 :	Spectre de masse du photoproduit P8.....	112
Figure C24 :	a) Spectre d'absorption UV-visible du photoproduit P8 obtenu en HPLC/DAD et (b) Spectre d'absorption UV-visible et structure du 2-méthylcyclopentane-1,3- dione.....	112
Figure C25 :	Evolution de la concentration des photoproduits P1 et P8 lors de l'irradiation d'une solution aérée de DHBA ($1,7 \times 10^{-4}$ M, $\text{pH}_0 = 7$) au suntest.....	114
Figure C26 :	Spectre de masse d'une solution aqueuse aérée de DHBA soumise à 15 jours d'irradiation dans l'enceinte polychromatique 300 - 450 nm, obtenu par injection directe ESI^-/MS	115
Figure C27 :	Chromatogrammes en TIC (Total ion current) d'échantillons injectés après dérivation par : (a) : BSTFA, et (b) : DNPH.....	121

Figure C28 :	Spectres de masse de : (a) dérivé TMS de l'acide glycolique (P35), (b) dérivé hydrazone du formaldéhyde (P41), et (c) dérivé oxime du glyoxal (P40).....	124
Figure C29 :	Abattement du COT lors de l'irradiation (280 nm λ <math>< 350\text{ nm}</math>) d'une solution aqueuse aérée de 5-CISA, $\text{pH}_0 = 7$, $[\text{COT}]_0 = 20\text{ mg/L}$. Insertion : Cinétique d'élimination du 5-CISA dans les mêmes conditions.....	134
Figure C30 :	Evolution de la vitesse de formation des OH^\bullet et du photoproduit P8 au cours de l'irradiation d'une solution de DHBA ($1,7 \times 10^{-4}\text{ M}$, $\text{pH}_0 = 7$), $280\text{ nm} < \lambda < 350\text{ nm}$	137
Figure C31 :	Effet de l'oxygène sur la décroissance de l'absorbance à $\lambda = 470\text{ nm}$	146
Figure C32 :	Spectre d'absorption du transitoire détecté $0,1\ \mu\text{s}$ après la fin de l'impulsion dans l'acétonitrile désoxygéné.....	147
Figure C33 :	Évolution temporelle des absorbances à 385 nm et à 470 nm , $[\text{5-BrSA}] = 3 \times 10^{-3}\text{ M}$, $\text{pH} = 2,9$, milieu suroxygéné.....	151
Figure C34 :	Effet de l'oxygène sur l'évolution temporelle de l'absorbance à 470 nm	152
Figure C35 :	Spectre d'absorption du transitoire mesuré en excitant une solution suroxygénée de 5-BrSA ($3 \times 10^{-3}\text{ M}$) à $\text{pH} = 2,9$	152
Figure C36 :	Spectres d'absorption de 5-CISA sec sur film de polyéthylène.....	155
Figure C37 :	Suivi par HPLC de la disparition du 5-CISA (29 g/ha) sorbé sur film de cire de paraffine sous irradiation au suntest.....	158
Figure C38 :	Spectre d'une solution aqueuse de 5-CISA ($1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$; $\text{pH} = 7$) (—), Spectre d'une solution aqueuse de synperonic ($2\%_{\text{v/v}}$; $\text{pH} = 7$) (—) et Evolution temporelle (étalée sur 300 minutes) du spectre du mélange : 5-CISA ($1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$) + Synperonic ($2\%_{\text{v/v}}$) à $\text{pH} = 7$	161
Figure C39 :	Comparaison des cinétiques de phototransformation en phase solide du 5-CISA (29 g/ha) pur et semi-formulé.....	162
Figure C40 :	Influence de la concentration de synperonic sur la cinétique de phototransformation du 5-CISA (29 g/ha).....	164
Figure C41 :	Comparaison des cinétiques de phototransformation de 5-CISA en solution aqueuse (10^{-4} M , $\text{pH}_0 = 7$) et de 5-CISA (29 g/ha) sorbé sur film de cire de paraffine en présence de synperonic.....	165
Figure C42 :	Effet de la concentration de 5-CISA sur la cinétique de sa disparition en phase solide.....	167
Figure C43 :	Influence du pH sur la cinétique de transformation du 5-CISA (29 g/ha) en phase solide.....	169
Figure C44 :	Chromatogramme HPLC de la solution issue du rinçage d'un film de cire de paraffine, contenant initialement 5-CISA (29 g/ha) et du synperonic, ayant subi une heure d'irradiation au suntest, $\lambda_{\text{detection}} = 300\text{ nm}$, phase mobile : $55\% \text{ MeOH} - 45\% \text{ H}_2\text{O}$ acidifiée.....	171
Figure C45 :	Spectre UV-Vis et Structure de l'acide salicylique.....	172

Figure C46 :	Evolution de la concentration de l'acide salicylique lors de l'irradiation de 5-ClSA (29 g/ha) en présence de synperonic.....	173
Figure C47 :	Cinétiques de phototransformation en phase solide de SA (17 g/ha) pur et semi-formulé (en présence de synperonic.....	175

Liste des schémas

Schéma A1 :	Les deux principales voies de dégradation de l'ASM.....	25
Schéma A2 :	Structure de l'acide salicylique et de son analogue l'acide thiosalicylique.....	26
Schéma A3 :	La principale voie de phototransformation du 4-CP.....	29
Schéma A4 :	Mécanisme de formation de la benzoquinone et sa réactivité.....	30
Schéma A5 :	Mécanisme de la phototransformation du 4-CP.....	31
Schéma A6 :	Mécanisme de formation du carbène et sa réactivité en solution aqueuse.....	33
Schéma A7 :	Mécanisme de phototransformation de 4-CP sur la cellulose et la silice.....	35
Schéma A8 :	(a) Orientation possible de la molécule de 4-CP dans les canaux zéolitiques, (b) étapes principales de la réaction.....	36
Schéma B1 :	Réaction de dérivation des composés carboxylés et hydroxylés par le BSTFA.....	60
Schéma B2 :	Réaction de dérivation des composés carbonylés par la DNPH.....	61
Schéma B3 :	Réaction de dérivation des composés carbonylés par le T-BOX.....	62
Schéma B4 :	Réaction entre l'acide téréphtalique (TA) et les radicaux hydroxyles (HO [•]) produisant l'acide hydroxytéréphtalique (TAOH).....	63
Schéma C1 :	Différentes formes de l'acide 5-Chlorosalicylique.....	74
Schéma C2 :	Structure envisagée de P2a (Produit de condensation de P1 et P3).....	99
Schéma C3 :	Structure envisagée de P2b.....	99
Schéma C4 :	Structure du photoproduit P4.....	102
Schéma C5 :	Structure du photoproduit P5.....	103
Schéma C6 :	Structures des photoproduits P6 et P7.....	104
Schéma C7 :	Phototransformation de la p-benzoquinone.....	106
Schéma C8 :	Phototransformation hypothétique de P1.....	109
Schéma C9 :	Structure proposée pour P8.....	113
Schéma C10 :	Réactivité du carbène 5-carboxy-4-oxo-2,5-dienylidene en solution aqueuse.....	150
Schéma C11 :	Structure du synperonic® 10/6.....	160

Liste des Tableaux

Tableau A1 :	Travaux antérieurs sur l'effet éliciteur du 5-CISA.....	27
Tableau B1 :	Pourcentages des éluants utilisés en HPLC/UV.....	57
Tableau B2 :	Groupement fonctionnel, Agent de dérivation et Méthode d'analyse.	59
Tableau C1 :	Caractéristiques physico-chimiques de l'acide 5-Chlorosalicylique...	73
Tableau C2 :	Vitesse initiale de phototransformation du 5-CISA et forme prédominante aux différents pH étudiés.....	84
Tableau C3 :	Rendements quantiques de photodégradation du 5-CISA aux différents pH.....	85
Tableau C4 :	Paramètres cinétiques de la dégradation du 5-CISA (10^{-4} M) en milieu aéré et désoxygéné.....	87
Tableau C5 :	Influence de la concentration en oxygène sur le rendement quantique de phototransformation des différentes formes de 5-CISA	87
Tableau C6 :	Récapitulatif des photoproduits de l'acide 5-Chlorosalicylique identifiés par LC/ESI ⁻ /MS.....	104
Tableau C7 :	Influence de la concentration en oxygène sur le rendement chimique de formation des photoproduits P1, P2 et P3.....	108
Tableau C8 :	Photoproduits P10 – P14 caractérisés par injection directe dans ESI ⁻ /MS.....	116
Tableau C9 :	Fragments caractéristiques des dérivés TMS, hydrazone et oxime détectés en spectrométrie de masse où M est la masse du dérivé.....	122
Tableau C10 :	Photoproduits caractérisés en utilisant BSTFA- GC/MS, T-BOX - GC/MS et DNPH- LC/ESI ⁻ /MS.....	126
Tableau C11 :	Evolution de la vitesse de formation des radicaux OH [•] en fonction du temps d'irradiation.....	136
Tableau C12 :	Rendement quantique de formation des radicaux OH [•]	139
Tableau C13 :	Rendement quantique de formation de ¹ O ₂ dans l'acétonitrile et dans l'eau deutérée.....	149
Tableau C14 :	Paramètres cinétiques de la dégradation du 5-CISA (29 g/ha) pur et semi-formulé.....	162
Tableau C15 :	Temps de demi-vie et constantes de vitesse de phototransformation pour différentes concentrations de 5-CISA.....	167
Tableau C16 :	Paramètres cinétiques de la dégradation du SA (17 g/ha) pur et semi-formulé.....	176

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE A : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I- PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA PHOTOCHEMIE	3
I.1- Rayonnement et lumière.....	3
I.2- Interaction lumière – matière.....	5
I.2.1- Règle de sélection de spin, Etats excités.....	6
I.2.2- Les différentes voies de désactivation.....	7
I.2.2.1- Processus photophysiques.....	8
I.2.2.2- Réaction photochimique.....	10
I.2.2.3- Processus inhibitif par transfert d'énergie.....	12
I.3- Rendement quantique.....	14
II- PHOTOTRANSFORMATION EN MILIEU NATUREL	15
II.1- Généralité.....	16
II.2- Phototransformation en milieu aqueux.....	17
II.3- Phototransformation à la surface des végétaux.....	18
II.3.1- Facteurs affectant la phototransformation à la surface des végétaux.....	19
II.3.1.1- Formulation.....	19
II.3.1.2- Conditions d'éclairement.....	19
II.3.1.3- Facteurs relatifs à la plante.....	20
II.3.2- Modèles foliaires.....	20
III- STIMULATEURS DES DEFENSES NATURELLES DES PLANTES ET 5- CISA	21
III.1- Bienfaits et nuisances de pesticides.....	21
III.2- Stimulation des défenses naturelles des plantes, nouvelle stratégie.....	23
III.3- Phototransformation des SDP	24
III.4- Acide 5-Chlorosalicylique (5-CLSA).....	26
III.4.1- Eliciteur.....	26
III.4.2- Autre usage, toxicité et présence dans l'environnement.....	27
IV- PHOTOTRANSFORMATION DES 4-HALOGENOPHENOLS, ANALOGUES STRUCTURAUX DE 5-CLSA	28

IV.1- Le 4-Chlorophénol (4-CP).....	28
IV.1.1- En milieu aqueux.....	29
IV.1.1.1- Irradiation Continue.....	29
IV.1.1.2- Photolyse-laser.....	31
IV.1.2- En phase solide.....	33
IV.1.3- En milieu organique.....	36
IV.2- Autres 4-Halogénophenol.....	37
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	38

CHAPITRE B : MATERIEL ET METHODES

I- REACTIFS ET SOLVANTS.....	50
II- PREPARATION DES SOLUTIONS.....	50
II.1- Détermination du pK_{a1} du 5-ClSA.....	51
II.2- Désoxygénation et suroxygénation des solutions.....	52
III- DISPOSITIFS D'IRRADIATION.....	52
III.1- Irradiation en lumière monochromatique ($\lambda = 313 \text{ nm}$ et $\lambda = 365 \text{ nm}$).....	53
III.2- Irradiation avec un simulateur solaire (Suntest).....	53
III.3- Irradiation en lumière polychromatique ($280 < \lambda < 350 \text{ nm}$).....	54
III.4- Irradiation en lumière polychromatique ($300 < \lambda < 450 \text{ nm}$).....	54
IV- TECHNIQUES D'ANALYSE.....	56
IV.1- Méthodes spectroscopiques.....	56
IV.1.1- Spectrophotométrie UV-Visible.....	56
IV.1.2- Spectroscopie d'émission moléculaire.....	56
IV.2- Méthodes chromatographiques.....	56
IV.2.1- Chromatographie liquide à haute performance HPLC.....	56
IV.2.2- Chromatographie ionique.....	57
IV.2.3- Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse LC/MS	57
IV.2.4- Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/MS	58
V- DERIVATION CHIMIQUE.....	58
V.1- Dérivation par BSTFA : Identification des sous-produits hydroxylés et carboxylés.....	59
V.2- Dérivation par DNPH : Identification des sous-produits carbonylés.....	61
V.3- Dérivation par T-BOX : Identification des sous-produits carbonylés.....	62

VI- METHODES DE DOSAGE	63
VI.1- Mise en évidence et quantification des radicaux hydroxyle.....	63
VI.2- Mise en évidence et quantification de l'oxygène singulet.....	64
VI.3- Dosage du carbone organique total TOC.....	65
VII- PHOTOLYSE-LASER	66
VII.1- Principe.....	66
VII.2- Appareillage.....	66
VIII- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE LA PHOTOTRANSFORMATION EN PHASE SOLIDE	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	70

CHAPITRE C : RESULTATS ET DISCUSSION

I- ETUDE CINÉTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE	72
I.1- Caractérisation du 5-CISA en solution aqueuse.....	73
I.1.1- Propriétés physico-chimiques.....	73
I.1.2- Propriétés spectrales.....	74
I.1.2.1- Spectre d'absorption UV-Visible.....	74
I.1.2.2- Recouvrement du spectre UV-Visible de 5-CISA avec le spectre solaire.....	75
I.1.2.3- Spectre d'émission moléculaire (Fluorescence).....	76
I.2- Evolution thermique (stabilité du 5-CISA) en solution aqueuse.....	77
I.3- Etude cinétique de la disparition du 5-CISA en solution aqueuse.....	78
I.3.1- Evolution du spectre UV-Vis d'une solution irradiée au suntest.....	78
I.3.2- Cinétique de disparition du 5-CISA en solution aqueuse.....	79
I.3.3- Effet de la concentration initiale de 5-CISA.....	80
I.3.4- Effet du pH.....	83
I.3.5- Effet de la concentration en oxygène moléculaire dissous.....	86
I.4- Conclusion.....	88
II- ETUDE ANALYTIQUE EN SOLUTION AQUEUSE	90
II.1- Mise en évidence et dosage des chlorures.....	91
II.2- Identification des Photoproduits de 5-CISA.....	92
II.2.1- Photoproduits majoritaires.....	94

II.2.1.1- Photoproduit P3.....	94
II.2.1.2- Photoproduit P1.....	96
II.2.1.3- Photoproduit P2.....	97
II.2.2- Photoproduits minoritaires.....	102
II.2.2.1- Photoproduit P4.....	102
II.2.2.1- Photoproduit P5.....	103
II.2.3- Photoproduits à l'état de traces.....	103
II.2.4- Formation présumée de la 2-Carboxy-1,4-Benzoquinone.....	105
II.2.5- Cinétique de formation des principaux photoproduits.....	106
II.3- Identification des photoproduits de DHBA (P3) et du dérivé quinonique (P3).	108
II.3.1- Photoproduits issus de la transformation de la quinone (P1).....	109
II.3.2- Photoproduits issus de la transformation de DHBA (P3).....	109
II.3.2.1- Cinétique de phototransformation du DHBA.....	109
II.3.2.2- Photoproduits issus de la transformation de DHBA.....	110
II.4- Photoproduits identifiés par la technique de dérivation chimique.....	117
II.4.1- Fonctions oxygénées observées après l'oxydation avancée des micropolluants organiques.....	117
II.4.2- Technique de dérivation, élément analytique complémentaire à la LC- MS et la GC-MS.....	118
II.4.3- Agents de dérivation, dérivés résultants et technique adaptée.....	118
II.4.4- Résultat expérimentaux.....	119
II.4.4.1- Chromatogrammes et Spectres de masse typiques.....	119
II.4.4.2- Présentation des résultats.....	125
II.5- Etude de minéralisation.....	133
II.6- Mise en évidence et quantification des radicaux hydroxyles (OH [•]).....	135
II.7- Conclusion.....	141
III- CARACTERISATION DES ESPECES TRANSITOIRES.....	143
III.1- Espèces transitoires détectées en solution aqueuse.....	144
III.1.1-Excitation de la forme moléculaire de 5-CISA.....	144
III.1.2- Excitation de la forme monoanionique de 5-CISA.....	144
III.1.2.1- Electron solvaté.....	144
III.1.2.2- Radical 2-carboxy-4-chlorophénoxy.....	144
III.1.2.3- Triplet.....	145

III.2- Espèces transitoires détectées dans l'acétonitrile.....	146
III.3- Mise en évidence et quantification de l'oxygène singulet.....	147
III.4- Formation du carbène 5-carboxy-4-oxo-2,5-dienylidene.....	149
III.5- Conclusion.....	153
IV- PHOTOTRANSFORMATION DE 5-CISA EN PHASE SOLIDE.....	154
IV.1- Etude cinétique.....	155
IV.1.1- Spectre UV-Visible en phase solide.....	155
IV.1.2- Dissipation de 5-CISA par les phénomènes physiques.....	156
IV.1.3- Phototransformation du 5-CISA pur.....	157
IV.1.4- Phototransformation du 5-CISA en présence d'un agent de formulation.....	159
IV.1.4.1- Evolution thermique du mélange 5-CISA – Synperonic en phase aqueuse et en phase sèche.....	160
IV.1.4.2- Cinétique de phototransformation du 5-CISA en présence de synperonic.....	161
IV.1.4.3- Mise en évidence du rôle de synperonic.....	164
IV.1.4.4- Comparaison avec la photolyse en solution aqueuse.....	165
IV.1.4.5- Effet de la concentration du 5-CISA.....	166
IV.1.4.6- Effet du pH.....	168
IV.2- Etude analytique.....	170
IV.2.1- En absence de synperonic.....	170
IV.2.2- En présence de synperonic.....	170
IV.2.2.1- Identification de l'unique photoproduit.....	170
IV.2.2.2- Quantification des chlorures.....	172
IV.2.2.3- Quantification de l'acide salicylique.....	173
IV.3- Phototransformation de l'acide salicylique.....	174
IV.4- Conclusion.....	176
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	178
CONCLUSION GENERALE.....	188
PERSPECTIVES.....	191
ANNEXES	
RESUME	

Introduction générale

Depuis longtemps, l'homme a manifesté un grand besoin d'améliorer ses conditions de vie par la production et l'usage de plus en plus massifs de produits chimiques. Ce développement a eu pour conséquence l'introduction volontaire ou accidentelle de substances exogènes (dits xénobiotiques) dans le milieu naturel (colorants, détergents, produits phytosanitaires, médicaments...). Parmi eux, les produits phytosanitaires constituent une classe à part car ils sont délibérément introduits dans l'environnement.

Pour satisfaire les besoins alimentaires d'une population mondiale grandissante, l'agriculture contemporaine fait appel aux produits phytosanitaires, substances chimiques destinées à la protection des cultures contre les bioagresseurs ou des organismes jugés indésirables, améliorant ainsi les récoltes. Si les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques, leurs effets secondaires nocifs ont été rapidement mis en évidence. Ils sont actuellement de plus en plus contestés pour des questions de toxicité et de pollution. Il s'ajoute à cela l'apparition de résistances chez les agents pathogènes. Suite à la prise de conscience collective des problèmes de pollution, la réglementation et la législation sont devenues rigoureuses. Celles-ci imposent dorénavant de prévoir le devenir dans l'environnement de tout nouveau produit phytosanitaire mis sur le marché et la nécessité de justifier de son innocuité, ou du moins, de prouver que l'apport bénéfique est largement supérieur aux effets non-intentionnels.

En effet, lorsque les produits phytosanitaires sont déposés sur les cultures, une partie plus ou moins importante est susceptible de manquer sa cible et de se disperser dans les différents compartiments de l'environnement. Il se trouve que le compartiment aquatique est le milieu récepteur final des composés dispersés. Qu'ils soient émis dans l'atmosphère, évacués dans les eaux usées, épandus sur les sols ou adsorbés sur les feuilles des plantes, une fraction importante de ces produits finit par rejoindre les milieux aquatiques. Les produits phytosanitaires sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine toutes les eaux continentales : cours d'eau, plans d'eau, zones littorales et parfois même eaux souterraines. Il est donc impératif de se préoccuper de l'impact de ces substances sur ce compartiment environnemental plus particulièrement.

Quel que soit le compartiment où ils se trouvent, les produits phytosanitaires peuvent absorber la lumière solaire et subir une transformation photochimique. Cette dernière dépend d'une multitude de paramètres et conduit à la formation de nombreux photoproduits dont la nature est, dans la grande majorité des cas, imprévisible, en raison de la complexité et de l'imbrication des phénomènes photochimiques. La présence de ces produits de dégradation dans notre environnement est d'autant plus alarmante que leurs structures et leurs toxicités potentielles demeurent généralement inconnues. La nature des photoproduits formés après

épandage dans un champ de culture et leur toxicité doivent donc être considérés avec la plus grande attention.

Comparativement aux autres compartiments de l'environnement, l'étude de la photolyse naturelle des produits phytosanitaires sur les surfaces végétales est la moins considérée et la moins explorée jusqu'à présent. Très peu de travaux de recherche y ont été consacrés, bien que les feuilles des végétaux soient le premier milieu récepteur des produits phytosanitaires juste après leur épandage. En effet, le produit phytosanitaire, entre le moment où il est pulvérisé sur les cultures, et celui où il pénètre dans la cuticule et atteint sa cible, est considéré comme une matière utile et à préserver. La lumière solaire qu'il subit à ce stade, peut avoir un impact négatif car elle accélère sa photodégradation et réduit sa durée de vie tout en libérant des photoproduits qui, en général, ne possèdent plus l'activité spécifique de départ, et dont l'impact toxicologique doit être évalué. Après qu'il ait rempli sa fonction, le phytosanitaire devient un micropolluant au même titre que tout composé organique xénobiotique et sa dégradation devient alors un phénomène positif. L'étude de l'efficacité d'un produit phytosanitaire passe donc inévitablement par une connaissance détaillée de son comportement photochimique.

Le présent travail s'inscrit dans cette perspective environnementale. Il a pour objectif d'explorer la photodégradabilité d'une molécule appartenant à la famille des produits phytosanitaires, classe des stimulateurs de défenses naturelles des plantes (SDP) synthétiques, et dont la phototransformation n'a jamais été étudiée avant ce travail. Il s'agit, en l'occurrence, de l'acide 5-Chlorosalicylique (5-CISA).

Le travail se divise en deux parties, la phototransformation du 5-CISA en solution et sa phototransformation en phase adsorbée. Nous avons, dans un premier temps, étudié le comportement photochimique du 5-CISA en solution aqueuse afin d'anticiper son devenir dans le compartiment aquatique naturel. La deuxième partie a été dédiée à l'étude de la phototransformation sur une surface solide recouverte d'un film de cire, dans le but de prévoir l'impact de la lumière solaire et les processus photochimiques impliqués sur la surface des feuilles de plantes recouvertes d'une couche mince de 5-CISA.

Dans les deux milieux, les études ont été abordées à la fois d'un point de vue cinétique et analytique. L'étude cinétique nous a livré des informations utiles sur la persistance de la molécule dans le milieu considéré. L'étude analytique, quant à elle, nous a renseignés sur la nature des photoproduits formés et leur stabilité. Une étude par photolyse laser a également été effectuée, permettant d'identifier les espèces de courte durée de vie (espèces dites "transitoires"), impliquées dans la formation des photoproduits majoritaires.

Chapitre A

Synthèse bibliographique

I.- PRINCIPES FONDAMENTAUX DE LA PHOTOCHEMIE

La photochimie a pour objet de décrire l'ensemble des processus physiques et chimiques engendrés par l'absorption de photons, sur la base d'un mécanisme qui prend en compte les changements d'états successifs de la molécule jusqu'au premier intermédiaire réactionnel (processus photophysiques), ainsi que les réactions chimiques générées par cet intermédiaire [1].

L'étude de la phototransformation de la matière nécessite une très bonne compréhension des processus impliqués. Il convient donc de rappeler quelques principes fondamentaux de la photochimie.

I.1- Rayonnement et lumière

Il est reconnu, depuis le début du 19^{ème} siècle, que la lumière possède à la fois des propriétés électromagnétiques et corpusculaires.

Selon la théorie de J-C. Maxwell, la lumière peut être identifiée à un phénomène électromagnétique périodique se propageant dans le vide à une vitesse appelée célérité c , une période T , une longueur d'onde λ et une fréquence ν .

$$\lambda = cT \quad \text{et} \quad \nu = \frac{1}{T} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1)$$

La théorie quantique de M. Planck définit la lumière comme un flux de particules hypothétiques, appelées photon ou quantum d'énergie, ayant une masse nulle et une énergie E , qui se propage avec une fréquence spécifique ν associée à l'énergie suivant la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{J. photons}^{-1}) \quad (2)$$

Où h est la constante de Planck ($6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}.\text{photon}^{-1}$) et c la vitesse de la lumière ($2,9979 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

Il est adapté, en particulier en photochimie, d'introduire l'énergie d'une mole de photon, c'est-à-dire pour un nombre N_A de photons où N_A correspond au nombre d'Avogadro. Pour désigner une mole de photon, on utilise l'unité « *einstein* » et non « *mole* ».

On a donc :

$$E = \frac{N_A hc}{\lambda} \quad (\text{J. einstein}^{-1}) \quad (3)$$

L'énergie des photons étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde, plus les longueurs d'onde sont courtes, et plus le rayonnement est donc énergétique.

La gamme de longueurs d'onde du rayonnement électromagnétique est théoriquement sans limite, mais généralement on démarre avec les ondes radio (1 km) et on termine avec les rayons cosmiques (10^{-14} m). Le rayonnement électro-magnétique peut être décomposé en différentes composantes selon leur longueur d'onde ou selon leur énergie (figure A1).

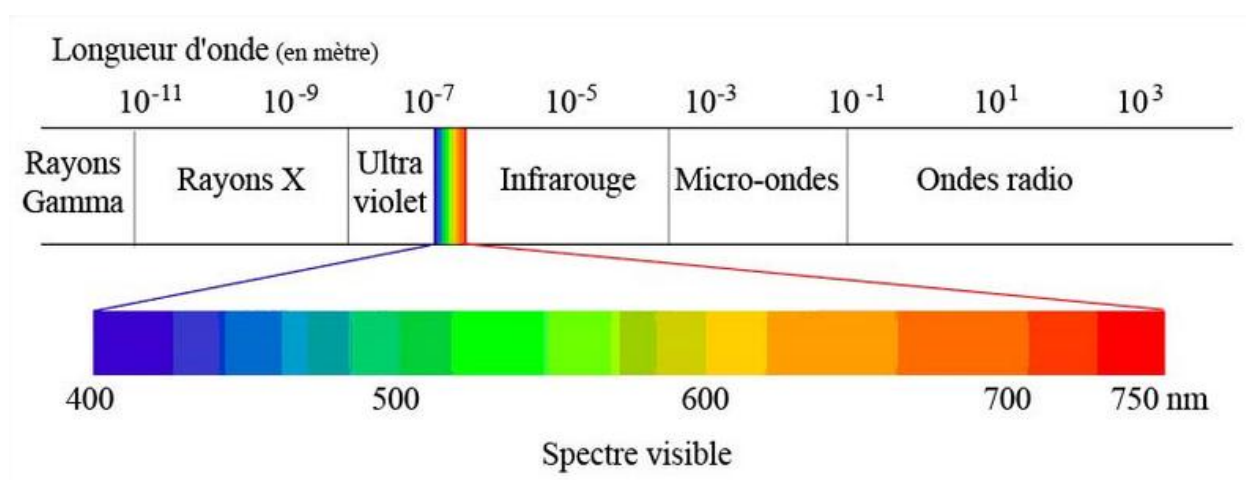


Figure A1 : Domaines du spectre électromagnétique.

L'œil humain n'est capable de distinguer qu'une partie très étroite du spectre électromagnétique que l'on appelle en conséquence lumière visible qui s'étend dans le domaine de 380 nm (violet) à 780 nm (rouge).

Sur la terre, les sources naturelles observées par l'œil humain sont les étoiles, en particulier le soleil. 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 UV_A et UV_B , et de radiations de longueurs d'onde comprises entre 780 nm et 2500 nm appartenant au domaine du proche infrarouge. Le rayonnement solaire reçu sur la terre ne commence que dans le domaine des UV_B , par suite de l'absorption des radiations du domaine UV_C (15 à 280 nm) par l'atmosphère terrestre.

Le terme *lumière*, utilisé en photochimie, mérite lui-même d'être précisé. Les radiations impliquées dans des processus de type photochimique, radiations susceptibles de

provoquer une excitation électronique au niveau des couches de valence des atomes ou des orbitales moléculaires, appartiennent à un domaine de longueurs d'onde bien plus large que la lumière visible. La limite supérieure de ce domaine se situe dans l'infrarouge proche ($\lambda \approx 2000$ nm); ce dernier s'étendant jusque dans l'ultraviolet lointain et n'étant limité conventionnellement qu'à partir de longueurs d'onde auxquelles la radiation est suffisamment énergétique pour provoquer l'excitation des électrons de couches profondes des atomes (rayons X) [2].

Cependant, les radiations les plus actives en photochimie se trouvent « essentiellement » dans le domaine s'étendant de 200 à 800 nm. Car l'énergie minimale requise pour une excitation électronique d'une molécule organique est environ 30-40 Kcal/mole et correspond ainsi à la « lumière rouge » (700-800 nm), et l'énergie maximale communément employée par un photochimiste est environ égale à 140 Kcal/mol, ce qui correspond à une longueur d'onde d'environ 200 nm. Les radiations de $\lambda > 800$ nm sont généralement trop peu énergétiques pour une transition électronique, alors que celles de $\lambda < 200$ nm sont trop énergétiques et correspondent à des énergies de dissociation des molécules [3].

I.2- Interaction lumière – matière

Aux conditions normales (obscurité et à température constante), les électrons d'une molécule sont répartis dans les orbitales de plus basses énergies (stables), appelées état **fondamental** [3]. L'absorption d'un photon d'énergie appropriée et de fréquence ν entraîne la promotion d'un électron dans une orbitale inoccupée d'énergie plus élevée. Une telle transition fait passer la molécule de l'état fondamental à un état dit « **excité** ». Selon l'énergie transportée par le photon incident, le niveau atteint est le premier niveau excité, ou un niveau supérieur.



Conformément à la condition de Bohr, pour qu'une transition électronique soit possible à partir d'un état fondamental correspondant à une énergie E_0 vers un état excité d'énergie E_1 , la radiation absorbée doit posséder une énergie E_{ph} supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux.

$$E_{ph} \geq E_1 - E_0 = h\nu \quad (5)$$

L'absorption a lieu dans un domaine de longueur d'onde lié à la présence de certains motifs moléculaires absorbants, appelés chromophores. Le terme chromophore désigne un ensemble d'atomes à l'origine de la couleur d'une entité moléculaire et, par extension et plus généralement, à l'origine d'une transition électronique donnée. Cette propriété optique résulte d'une capacité à absorber l'énergie de photons dans une gamme du spectre visible tandis que les autres longueurs d'onde sont transmises ou diffusées.

I.2.1- Règle de sélection de spin, Etats excités

Quand, au sein d'une molécule à l'état fondamental, un des deux électrons d'une orbitale moléculaire est promu dans une orbitale moléculaire d'énergie plus élevée, plusieurs transitions électroniques sont possibles avec des probabilités variables, obéissant à des règles de sélection de spin.

Chaque électron est associé à un nombre quantique de spin noté « s » qui peut avoir la valeur de (+1/2, noté \uparrow) ou (-1/2, noté \downarrow). A l'état fondamental, les électrons dans la grande majorité des molécules sont répartis dans des orbitales moléculaires de plus basse énergie, remplies, au plus, par deux électrons appariés (antiparallèles) de façon telle que la somme algébrique des spins de chaque électron, appelée spin total « S », est nul et la multiplicité « M » définie comme $M = 2S+1$ est égale à 1. On parle alors d'**état singulet** noté habituellement S_0 .

Après excitation, si les électrons conservent le même spin que celui de l'état fondamental, la multiplicité de la molécule reste la même ($M = 1$), la molécule se trouve donc dans un état «excité singulet » noté S_1, S_2, \dots, S_n .

Dans le cas où les deux électrons sont dépariés (parallèles), le spin total vaut 1 et la multiplicité est de 3, cet état est appelé donc **triplet** et est indiqué par le symbole T_0 pour l'état fondamental, et par T_1, T_2, \dots, T_n pour les états excités.

Il est extrêmement peu probable qu'un état excité triplet se forme à partir de l'état fondamental singulet S_0 de la molécule, c'est une transition dite **non permise** ou **interdite** selon la règle de conservation de spin de Wigner, symbolisée par ($\Delta S = 0$), qui nécessite une conservation du spin total du système. L'état triplet est, généralement, obtenu par changement du spin de l'électron une fois celui-ci excité : par exemple, de l'état S_1 , la molécule peut atteindre l'état T_1 . Cependant la règle de Wigner peut être violée et l'électron peut renverser son spin au cours de la transition grâce au couplage **spin-orbite** favorisé par la présence d'un atome lourd. Ce phénomène se produit dans certains cas avec un rendement proche de l'unité. [3].

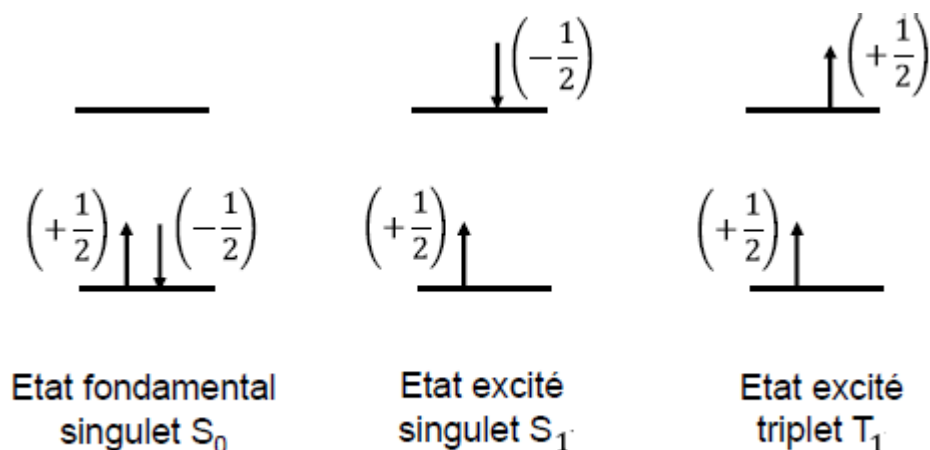


Figure A2 : Configuration électronique des états singulet et triplet.

Pour la grande majorité des molécules organiques, l'état fondamental est un état singulet. Une exception importante est la molécule d'oxygène dont l'état fondamental est un état triplet noté T_0 .

L'état triplet a toujours une énergie inférieure à celle de l'état singulet correspondant, Ceci peut être expliqué par le fait que deux électrons de même spin (ce qui est le cas à l'état triplet) sont en moyenne plus éloignés et la répulsion électrostatique sera plus faible ce qui a pour effet de stabiliser l'état triplet par rapport à l'état singulet.

La présence de plusieurs noyaux atomiques amène à prendre en compte une énergie vibrationnelle qui correspond au déplacement des noyaux les uns par rapport aux autres, et une énergie rotationnelle qu'on attribue au mouvement de rotation de la molécule autour de directions privilégiées. En suivant l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut admettre que l'énergie totale d'une molécule est la somme des énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle. De cette façon, on peut considérer les mécanismes d'absorption et d'émission d'énergie comme résultant de la transition d'un électron entre différents états d'énergie de la molécule.

I.2.2- Les différentes voies de désactivation

L'absorption d'un photon par une molécule conduit à une nouvelle répartition énergétique des électrons, la molécule se retrouve alors dans un état excité. Cet état excité étant par nature instable, la durée de vie d'un électron sur un tel niveau est de l'ordre de quelques nanosecondes. La molécule "excitée" devient alors le siège d'une série de processus dont les manifestations sont diverses et dont le but est la dissipation de l'énergie

excédentaire et le retour à l'état stable. On distingue deux types de processus de désactivation selon qu'ils engendrent une transformation de la molécule ou non. Une molécule dans un état excité peut donc se désactiver à travers des processus photochimiques ou photophysiques.

1.2.2.1- Processus photophysiques

Quand une molécule excitée retourne à son état fondamental, elle perd son excès d'énergie par différents processus physiques qui dépendent de l'état électronique initial ainsi que de la présence d'autres espèces dans le voisinage immédiat. Ces chemins peuvent être classés en trois groupes. Les deux premiers processus nommés processus radiatifs et non radiatifs, selon qu'ils s'accompagnent d'émission de lumière (photoluminescence) ou non. Dans le troisième processus, la molécule perd son excès d'énergie par interaction avec une autre molécule : c'est le processus d'inhibition.

a) Processus radiatif : photoluminescence

La photoluminescence est un phénomène qui se traduit par l'émission de photons par une molécule qui a été irradiée par un faisceau lumineux. On distingue deux types de photoluminescence en fonction de la multiplicité des états initial et final. Si l'émission implique deux états de même multiplicité, elle est nommée ***fluorescence***. Si les multiplicités sont différentes, elle est appelée ***phosphorescence***. Selon le principe de Franck-Condon, l'émission d'un photon se produit à partir du niveau vibrationnel le plus bas de l'état excité - en général les premiers états excités (S_1 pour la fluorescence ou T_1 pour la phosphorescence) - vers les différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental S_0 , il en résulte que le photon de fluorescence est moins énergétique que le photon absorbé. Il en va de même pour la phosphorescence.

La phosphorescence résulte d'une émission provenant de l'état triplet excité, à durée de vie plus longue et d'énergie plus basse que l'état excité responsable de la fluorescence. Elle est donc observée à des longueurs d'onde plus grandes que celles de la fluorescence, et possède une durée de vie plus longue.

b) Processus non radiatif

La photoluminescence n'est pas la seule voie de désactivation des états excités des molécules organiques. D'autres processus sont en compétition avec la photoluminescence comme les processus photophysiques non radiatifs traités dans ce paragraphe.

Il peut s'agir d'une perte d'énergie vibrationnelle. En général, lors du passage à un état excité, l'énergie reçue par la molécule est généralement supérieure à la quantité requise pour atteindre le niveau vibrationnel zéro du même état excité (le plus bas niveau vibrationnel). Par conséquent la molécule possède souvent un excès d'énergie vibrationnelle. Juste après l'excitation, la molécule perd immédiatement cet excès par collision avec les molécules du solvant sans émission de lumière, c'est ce qu'on appelle une *relaxation vibrationnelle*.

Une molécule excitée peut aussi subir une transition non radiative (l'énergie est cédée sous forme de chaleur) du plus bas niveau vibrationnel d'un état électronique supérieur vers le plus haut niveau vibrationnel d'un état électronique inférieur, suivi d'une relaxation vibrationnelle pour dissiper l'excès d'énergie vibrationnelle. Cette voie de désactivation englobe deux processus :

Conversion interne noté **CI** : elle se produit entre deux états de même multiplicité ($S_n \rightarrow S_0$)

Conversion intersystème ou encore **croisement intersystème** noté **CIS** a lieu entre deux états de différentes multiplicités

Ces transitions non radiatives dépendent de la différence d'énergie entre les états électroniques impliqués. La transition est d'autant plus probable et se fait en un temps d'autant plus court que cette différence est faible. La conversion intersystème est souvent plus lente parce qu'elle implique une transition « interdite ».

Les ordres de grandeur des temps de vie des différentes désactivations sont [3] :

• Absorption	$S_0 \rightarrow S_n : 10^{-16} \text{ à } 10^{-15} \text{ s}$
• Conversion interne	$S_n \rightarrow S_1 : 10^{-13} \text{ à } 10^{-12} \text{ s}$
• Conversion interne	$S_1 \rightarrow S_0 : 10^{-12} \text{ à } 10^{-6} \text{ s}$
• Fluorescence	$S_1 \rightarrow S_0 : 10^{-12} \text{ à } 10^{-6} \text{ s}$
• Phosphorescence	$T_n \rightarrow S_0 : 10^{-7} \text{ à } 10 \text{ s}$
• Conversion intersystème	$T_1 \rightarrow S_0 : 10^{-7} \text{ à } 10 \text{ s}$
• Croisement intersystème	$S_1 \rightarrow T_1 : 10^{-11} \text{ à } 10^{-6} \text{ s}$

La figure A3 présente le diagramme de Jablonski-Perrin qui schématise l'ensemble des différents processus d'excitation et désactivation photophysique.

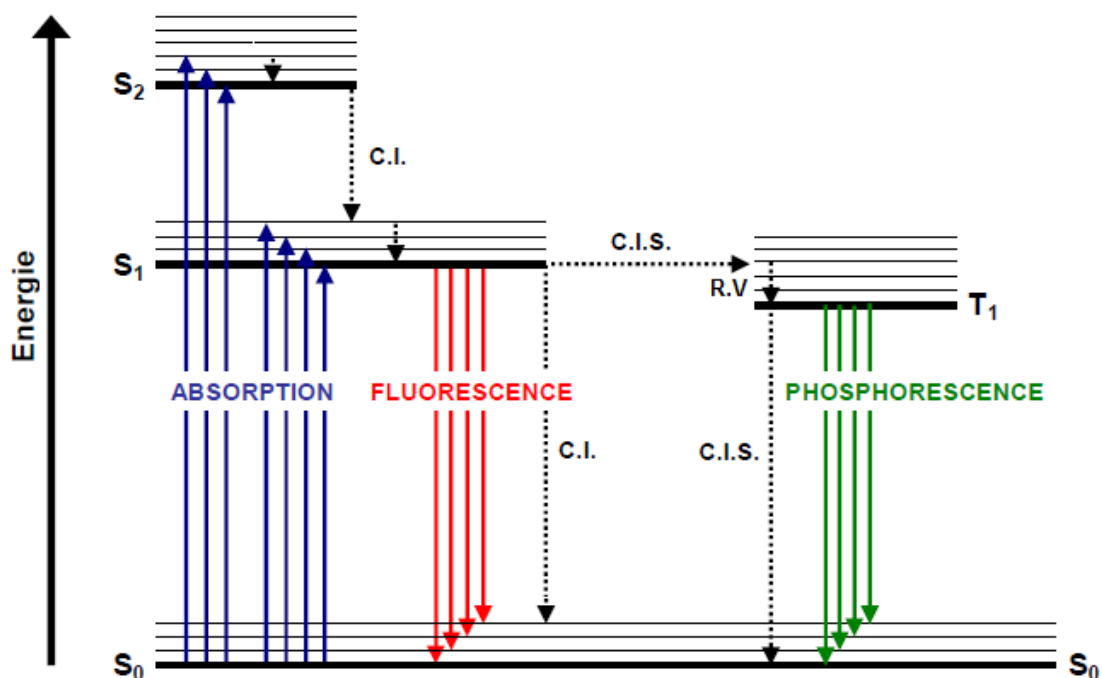


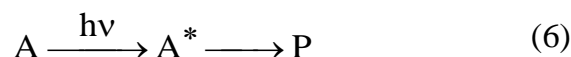
Figure A3 : Diagramme de Jablonski-Perrin.

1.2.2.2- Réaction photochimique

Les modes de désactivation photophysique -puisqu'en fin de compte on retrouve la molécule inchangée- sont concurrencés par une désactivation qui résulte d'une transformation chimique de la molécule. Suite à son irradiation, une molécule à l'état excité peut souvent être considérée comme une nouvelle espèce chimique, car sa géométrie et sa répartition électronique sont presque toujours différentes de celles de l'état fondamental [4]. Très souvent les liaisons sont plus faibles à l'état excité rendant la molécule plus encline à une transformation. Ce processus peut théoriquement avoir lieu aussi bien avec la molécule à l'état singulet qu'à l'état triplet. Cependant, il est beaucoup plus probable que ce soit des molécules dans leur état triplet qui réagissent parce que leur durée de vie est nettement plus longue (10^{-6} à 10^{-3} s en solution et 10^{-3} à quelques secondes en milieu condensé) que celle de l'état singulet (10^{-12} à 10^{-6} s). On peut classer les réactions chimiques en :

a) Réaction monomoléculaire

On définit le terme monomoléculaire ou unimoléculaire par rapport à l'étape mettant en jeu l'espèce excitée. Ainsi, pour une réaction monomoléculaire, l'état excité se transforme en produit P via le schéma :



b) Réaction bimoléculaire

Pour une réaction bimoléculaire, l'étape mettant en jeu l'espèce excitée est identique au cas d'une réaction monomoléculaire. L'état excité se transforme ensuite en produit *P* en réagissant avec un composé secondaire *B* via le schéma :



c) Réaction sensibilisée

Le transfert d'énergie électronique présente un intérêt particulier pour les réactions photochimiques. Dans ce processus, le photosensibilisateur *S*, dans un état électroniquement excité *S**, transfère toute son énergie à la molécule *A* que l'on souhaite exciter. Les molécules excitées *A** ainsi formées, peuvent se transformer en produit *P*, ou réagir avec une molécule secondaire *B* pour donner un produit *P'*. Ce type de réaction est un cas particulier de réaction bimoléculaire, le schéma réactionnel peut s'écrire :



Nous pouvons citer aussi les réactions photoinduites où un réactif intermédiaire *I*, produit par excitation photochimique d'un composé *A*, est souvent utilisé pour initier une réaction thermique d'un composé *B*. Le composé *A* est appelé « photoinitiateur ».



La figure A4 présente quelque exemple de processus chimiques par lesquels une espèce excitée dissipe son excès d'énergie :

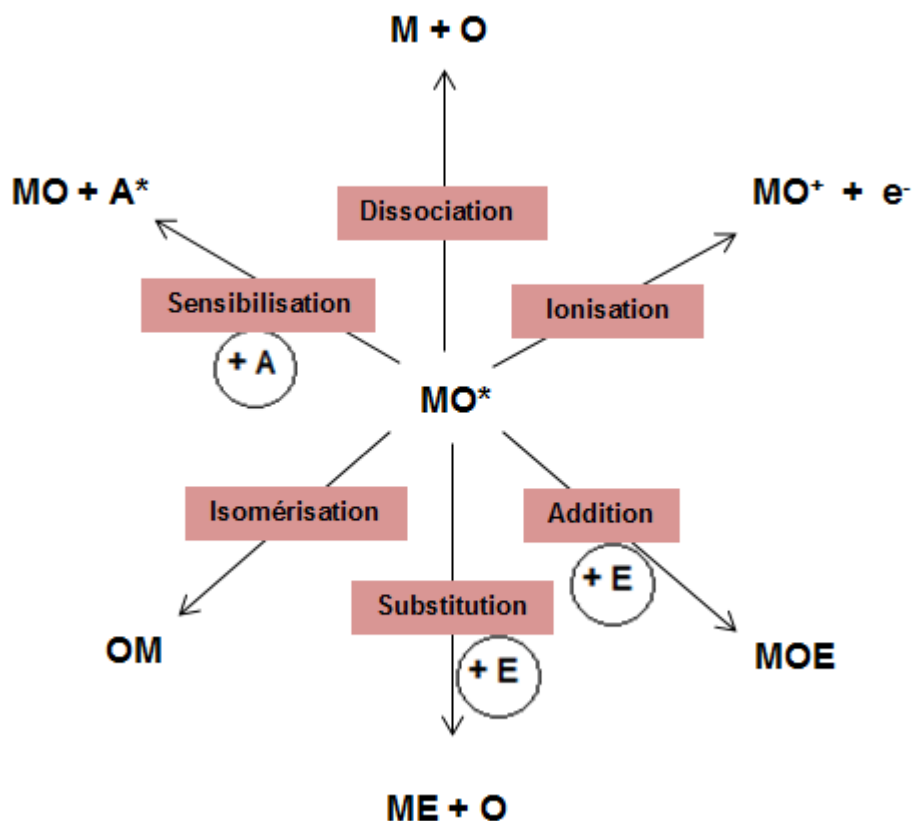


Figure A4 : Processus chimiques de désactivation [5].

I.2.2.3- Processus inhibitif par transfert d'énergie

Un processus est dit inhibitif lorsqu'une molécule excitée perd son excès d'énergie par suite de l'interaction avec les espèces environnantes sans qu'il ait une transformation chimique. Il existe plusieurs mécanismes d'inhibition tel que la formation excimères, la formation d'exciplexe, et le transfert d'énergie. Par souci d'allègement, nous nous limiterons à la présentation du phénomène de transfert d'énergie.

Dans ce processus, une molécule « donneur » D, portée à un état électroniquement excité D^* , par suite de l'absorption d'un photon, cède son énergie à une molécule « accepteur » A. Suite au transfert, le donneur retourne à l'état fondamental D et l'accepteur passe à l'état excité A^*

L'excitation de A par transfert d'énergie est appelé photosensibilisation, D étant le sensibilisateur, comme décrit au paragraphe précédent (Réaction sensibilisée). Le même phénomène, considéré du point de vue de la désactivation de D^* , est appelé photoinhibition (ou *quenching*), A étant l'inhibiteur. Le mécanisme général de l'inhibition :



Un transfert d'énergie peut se produire quelles que soient la nature et la multiplicité des états D^* et A , à condition toutefois que l'énergie de D^* soit supérieure à celle de A^* et que le transfert d'énergie soit plus rapide que la durée de vie de D^* . Le transfert d'énergie se fait avec conservation de spin [3]. Il existe trois types de transfert d'énergie selon la distance qui sépare la molécule de donneur de celle de l'accepteur :

a) Transfert d'énergie radiatif

Dans ce processus, le donneur perd son excès d'énergie par émission d'une radiation et cette lumière est réabsorbée par l'accepteur :

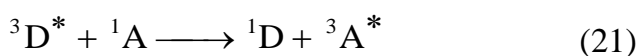
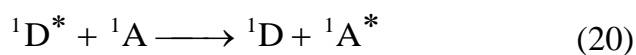


Ce mécanisme ne nécessite aucune interaction directe entre le donneur et l'accepteur et peut se concevoir avec des distances de séparation entre les deux molécules supérieure à 100 Å (interaction à longue distance). Il est favorisé par un bon recouvrement du spectre d'absorption de l'accepteur et du spectre d'émission du donneur. Il est également favorisé lorsque le rendement quantique d'émission de D est élevé.

b) Le mécanisme d'échange de Dexter

C'est un transfert non radiatif, dit de courte distance. Il se produit par l'échange d'un électron entre l'accepteur et le donneur et suppose un bon rapprochement des espèces réactives (environ 6 - 20 Å) ainsi qu'un bon recouvrement des orbitales impliquées [6].

Le changement de spin est gouverné par le spin du complexe bimoléculaire intermédiaire $(D...A)^*$ formé au cours du transfert. La seule règle applicable est celle de Wigner : la conservation du spin total avant et après la transition. Donc deux cas sont possibles :



c) Le mécanisme de Förster

Ce transfert d'énergie non radiatif, dit coulombique, se produit à longue distance (50-100 Å). Il peut avoir lieu grâce à l'interaction électrostatique (coulombienne) du donneur et de l'accepteur [7]. Pour qu'un tel mécanisme soit efficace, il doit y avoir conservation de la multiplicité du donneur et de l'accepteur avant et après le transfert. Puisque le transfert d'énergie triplet-triplet est improbable, on aura seulement :

**I.3- Rendement quantique**

En photochimie, il est nécessaire de connaître l'efficacité d'un processus initié par un photon. Cette efficacité est exprimée par le rendement quantique. A la différence du rendement chimique qui dépend du nombre total d'équivalents de réactif, le rendement quantique est lié au nombre de photons absorbés par ce réactif. Par définition, le rendement quantique, noté Φ , s'identifie au rapport du nombre de molécules consommées (ayant réagi photochimiquement) pendant un temps au nombre de photons absorbés par le système pendant le même temps. Il est exprimé par les deux relations suivantes :

$$\Phi = \frac{\text{Nombre de molécules de A ayant réagi}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad (24)$$

Ou
$$\Phi = -\frac{[dA]}{dt} \cdot \frac{1}{I_a} \quad (25)$$

Avec $(-d[A]/dt)$, la vitesse de disparition de A et I_a l'intensité lumineuse absorbée par une mole de A par unité de temps. Ce rendement dépend donc de la longueur d'onde d'excitation.

Si une transformation a lieu chaque fois qu'un photon est absorbé, le rendement quantique vaut un. Ceci n'est cependant que rarement le cas puisque d'autres processus de désactivation peuvent entrer en compétition avec la réaction photochimique étudiée : le rendement quantique est dans ce cas inférieur à l'unité. Dans certains cas, on trouve des valeurs du rendement quantique nettement supérieures à l'unité, ce résultat n'est possible que dans des réactions chimiques en chaîne amorcées par une étape photochimique. L'exemple de

la synthèse du chlorure d'hydrogène est caractéristique d'un mécanisme de ce type. Autant que 10^6 molécules du chlorure d'hydrogène peuvent être formées par quantum de lumière absorbé [5].

En pratique, la détermination du rendement quantique se fait à un taux de conversion faible pour que la variation de concentration du réactif et l'absorption compétitive de lumière par des photoproduits soit considérée comme négligeable. En toute rigueur, le rendement quantique doit être défini pour une irradiation monochromatique.

II- PHOTOTRANSFORMATION EN MILIEU NATUREL

*La prise de conscience des menaces et des conséquences causées par la croissance démographique, accompagnées de l'augmentation exponentielle des activités industrielles et agricoles, de l'accroissement de l'utilisation des composés organiques de synthèse et du lancement de nouveaux produits consommables (colorants, détergents, pesticides, médicaments, matières plastiques,...), ont poussé les collectivités à agir pour préserver et protéger l'environnement. Ainsi, tous les regards se sont dirigés vers les scientifiques pour tenter de retrouver le confort perdu ou d'améliorer la qualité de vie. C'est dans ce contexte que la photochimie de l'environnement a connu son essor à partir des années 80 avec deux objectifs majeurs : (i) Prévoir le devenir des contaminants une fois déversés dans l'environnement, accidentellement ou volontairement, sous l'action de la lumière solaire, ce qui est désigné par le vocable de « **phototransformation** ». (ii) Développer des méthodes de dépollution à base de lumière qui soient efficaces, économiquement viables et écologiques. **Les procédés d'oxydation avancée (POA) par voie photochimique** ont ainsi vu le jour et ont progressivement fait leur preuve dans la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ils sont actuellement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales.*

La littérature scientifique montre que les travaux de recherche faisant intervenir la lumière dans le domaine de l'environnement sont focalisés sur l'optimisation et la maîtrise des procédés de traitement, POA par voie photochimique. Peu de travaux sont consacrés à la phototransformation naturelle, celle qui est exercée par le rayonnement solaire directement, dans les différents compartiments de l'environnement. Or, suite à la prise de conscience sur l'augmentation des risques et des menaces qu'ils présentent pour l'environnement, la réglementation et la législation sont devenues rigoureuses concernant les produits chimiques, imposant pour tout nouveau produit une meilleure connaissance de son devenir dans l'environnement. Il est donc plus pertinent d'étudier en laboratoire le comportement et le

devenir des composés chimiques dans des conditions expérimentales représentatives de celles qui prévalent dans l'environnement naturel, avant d'envisager un traitement.

II.1- Généralités

La phototransformation se produit dans l'environnement lorsque la lumière solaire induit une réaction chimique. Deux types de phototransformation sont rencontrés selon que le polluant absorbe lui-même les radiations ou pas. On parle alors de phototransformation directe ou indirecte.

- **La phototransformation directe** ne peut intervenir que si le polluant absorbe une partie des photons issus de la lumière solaire, caractérisée par des longueurs d'ondes supérieures à 290 – 300 nm. Elle semble être une voie intéressante d'élimination des polluants organiques chimiquement stables et peu biodégradables.
- **La phototransformation indirecte** intervient si ce sont d'autres espèces (photoinducteurs ou photosensibilisateurs) présents dans le milieu qui vont amorcer la dégradation (photoinduite ou photosensibilisée) du polluant [8]. La transformation photoinduite se produit via la production d'espèces réactives oxydantes et/ou réductrices qui sont capables d'oxyder ou réduire de nombreux composés organiques avec des constantes de vitesse élevées. Parmi ces espèces réactives, nous pouvons citer les radicaux hydroxyles, les électrons solvatés, l'oxygène singulet [9]. Le terme de photosensibilisateur est généralement réservé aux espèces qui donnent lieu à un transfert d'énergie ou un transfert d'électron telle que les ions nitrate ou les matières organiques naturelles (acides humiques, acides fulviques) [10, 11].

Le processus de phototransformation peut se produire dans les différents compartiments de l'environnement : eaux superficielles, atmosphère [12], sol [13], et même la phase aqueuse des nuages [14] et la surface des végétaux [15]. La phototransformation en milieu aqueux est considérée comme l'une des principales voies d'élimination des polluants organiques non-hydrolysables et peu (ou pas) biodégradables de l'environnement. Elle est, cependant, considérée comme l'une des voies les plus destructrices des pesticides juste après leur application, avant qu'ils accomplissent leurs fonction [15]. Dans l'atmosphère, les réactions photochimiques sont à l'origine d'un aspect sévère de la pollution atmosphérique. Il s'agit du phénomène de smog photochimique [16].

Le processus de phototransformation dépend en premier lieu du milieu où baigne le produit, un composé dissous réagissant différemment d'un composé libre ou adsorbé. La phototransformation dépend aussi de la composition du compartiment récepteur (pH, oxygénation, présence d'inhibiteurs ou d'accélérateurs, photosensibilisateur, photoinducteur etc.), de la nature du sol ou des plantes, des conditions météorologiques et de nombreux autres paramètres. Par conséquent, dans chaque compartiment, le composé organique peut emprunter plusieurs voies de transformation concurrentes.

La phototransformation des composés organiques dans l'environnement conduit à la formation de nombreux photoproduits dont la nature est, dans la grande majorité des cas, imprévisible, en raison de la complexité et de l'imbrication des phénomènes photochimiques. La présence de ces produits de dégradation dans notre environnement est d'autant plus alarmante que leurs structures et leurs toxicités potentielles demeurent généralement inconnues.

Si la phototransformation des polluants en milieu aqueux a fait l'objet d'un grand nombre de travaux de recherche, la phototransformation naturelle sur la surface foliaire reste la moins considérée et la moins étudiée comparativement aux différents compartiments de l'environnement.

II.2- Phototransformation en milieu aqueux

La phototransformation en milieu aqueux concerne un large éventail de composés organiques : colorants, détergents, pesticides, médicaments, matières plastiques..., transportés vers l'eau de surface par décharge ponctuelle directe et/ou par ruissellement provenant de zones urbaines et/ou rurales. Les polluants chimiques dans l'eau de surface proviennent souvent également de la transformation d'autres produits chimiques par hydrolyse, photo et biotransformation [17]. La phototransformation des composés organiques est aussi possible lors de la désinfection des eaux par irradiation UV ou lors du traitement des eaux par des procédés d'oxydation par voie photochimique [18, 19].

La phototransformation est généralement limitée aux couches supérieures des masses d'eau, compte tenu de l'atténuation lumineuse du rayonnement solaire. En effet, l'irradiance photonique solaire, à laquelle un produit chimique est exposé, outre la latitude, la saison, la période du jour et l'épaisseur de la couche d'ozone [20], dépend de la composition chimique de l'étendue d'eau. Il faut considérer qu'une fraction de la lumière est absorbée par les matières dissoutes et les particules, ce qui peut modifier le spectre de la lumière dans les eaux profondes et entraîner une atténuation [21, 22].

La phototransformation directe peut représenter une voie de dissipation importante pour certains polluants chimiques qui présentent une absorption de lumière significative au-dessus du seuil de 290 nm. La phototransformation directe dans les étendues d'eau naturelles dépend d'un certain nombre de facteurs relatifs au polluant lui-même ou au milieu récepteur, tels que le spectre d'absorption électronique du polluant, le rendement quantique de la réaction photochimique et le pH de l'eau. Dans les eaux naturelles, un deuxième phénomène photochimique doit être considéré : la photodégradation indirecte. Elle implique diverses substances intermédiaires telle que les ions nitrate ou les matières organiques naturelles (acides humiques, acides fulviques) [10, 11]. Ces substances transmettent l'énergie reçue, suite à l'absorption de la lumière, provoquant ainsi la transformation chimique du polluant. En outre, les matières organiques naturelles peuvent également subir des réactions de photolyse et générer des électrons aqueux (e^-_{aq}) ou d'autres espèces oxydantes réactives (HO^\bullet ; HO_2^\bullet ; $O_2^{\bullet-}$; $ROO^\bullet \dots$) [23].

II.3- Phototransformation à la surface des végétaux

La phototransformation à la surface végétale concerne particulièrement les produits phytosanitaires. En effet, après le traitement par ces produits, la surface foliaire peut être le siège de plusieurs phénomènes de dissipation [24] : ruissellement dû à la pluie ou à la rosée, volatilisation, pénétration foliaire et biodégradation due à l'action de bactéries sorbées à la surface des feuilles. Ces dernières, se tournant naturellement vers le soleil pour recueillir le maximum de photons nécessaires pour la photosynthèse, sont aussi un support pour la phototransformation des produits qui s'y trouvent. Les produits phytosanitaires sont susceptibles de subir une phototransformation directe s'ils absorbent eux-mêmes les radiations de longueurs d'onde supérieures à 290 nm, longueur d'onde minimale du rayonnement solaire atteignant la surface terrestre, ou une phototransformation sensibilisée car un certain nombre de molécules produites par les plantes telles que les phytoalexines sont réactives photochimiquement et peuvent induire des réactions [25].

La phototransformation sur les végétaux a essentiellement lieu à la surface de la feuille ou à l'intérieur de l'épicuticule, la couche la plus externe de la feuille qui est constituée essentiellement de cire, dans le cas où le composé a pu y pénétrer [26, 27]. Au-delà des quelques micromètres de cette couche, le rayonnement solaire est fortement atténué.

II.3.1- Facteurs affectant la phototransformation à la surface des végétaux

La phototransformation à la surface des végétaux dépend d'une multitude de facteurs relatifs au pesticide lui-même et le milieu où il baignait avant son application, aux conditions d'éclairement et à la plante. Ces facteurs sont susceptibles d'affecter non seulement la vitesse de sa transformation, mais aussi la nature des photoproduits résultants.

II.3.1.1- Formulation

Les produits phytosanitaires sont généralement appliqués sous forme de formulation commerciale contenant une ou plusieurs substances actives ainsi que des adjuvants tels que les surfactants. Ces derniers ne sont généralement pas absorbants, mais il a été démontré qu'ils affectent le comportement photochimique du produit. Dans le cas de l'herbicide séthoxydime, il a été constaté que les adjuvants contenus dans sa formulation commerciale (Poast®) accélèrent sa photodégradation [28]. La vitesse de photodégradation du fongicide thirame était également significativement augmentée par les composants inertes de la formulation commerciale [29]. La sulcotrione (herbicide) dans sa formulation commerciale (mikado®) avait un temps de demie-vie à la surface d'un modèle foliaire (films de cire), beaucoup plus court que celui de la matière active seule [30]. Lavieille et coll. [31] ont montré que la photolyse de la mésotrione (herbicide), contenu dans une préparation commerciale, sur la cire de maïs est plus rapide que la photolyse de la mésotrione pure. Ceci est expliqué par l'effet des tensioactifs qui sont présents dans le produit formulé et qui assurent un meilleur étalement de la solution à la surface des feuilles [32]. Ces derniers permettent d'abaisser les tensions interfaciales et de diminuer l'angle de contact. Cependant, pour les insecticides pyréthrinoides la formulation ralentit la photolyse. Ceci peut être expliqué par le fait que certaines formulations contiennent spécifiquement des agents photoprotecteurs qui ralentissent la photodégradation [33, 34].

II.3.1.2- Conditions d'éclairement

Outre l'ensoleillement qui varie en fonction de la période de l'année et la latitude, le processus de phototransformation dépend également des conditions d'éclairement, un composé appliqué sur des végétaux cultivés sous serre réagissant différemment d'un composé exposé directement à la lumière solaire [35, 36]. Les études effectuées sous serre ont montré que la structure de la serre et le type de vitre utilisé changent l'intensité et la composition spectrale de la lumière solaire transmise, ce qui réduit le recouvrement du spectre d'émission solaire avec le spectre d'absorption pour plusieurs composés. Nous citons ici l'étude de

Fukushima et coll. [37] portant sur la phototransformation du fénitrothion, un pesticide organophosphoré comportant une liaison S=O, sur des tomates cultivées dans deux serres différentes, l'une avec un plafond en borosilicate et l'autre avec un plafond en quartz. Cette équipe a constaté que l'intensité de la lumière solaire à $\lambda < 360$ nm a été significativement réduite dans la serre avec un plafond en verre borosilicaté, ce qui a affecté grandement le processus de phototransformation tant sur le plan analytique, l'oxon (P=O) correspondant n'a pas été détecté dans la serre avec du verre borosilicaté, à l'inverse de la serre avec du quartz où il a été abondamment généré.

II.3.1.3- Facteurs relatifs à la plante

Les facteurs relatifs à la plante susceptibles d'affecter la phototransformation [15, 38] sont : (i) l'anatomie de la feuille c'est-à-dire la forme et l'épaisseur des différentes couches la constituant, (ii) la structure de la cire épicuticulaire qui diffère grandement d'une espèce à l'autre. On peut ainsi distinguer trois formes principales : aiguilles, bâtonnets et plaques, (iii) les chromophores présents dans le tissu foliaire et enfin (iv) la composition chimique de la cire épicuticulaire.

II.3.2- Modèles foliaires

Étudier la phototransformation directement sur les plantes est assez lourd à mettre en œuvre. La plupart des études sont réalisées sur des systèmes simplifiés permettant de mimer la surface foliaire. Certains auteurs ont préféré travailler directement dans des solvants organiques présentant une structure chimique proche de celle des constituants des cires comme l'oléate de méthyle ($C_{19}H_{36}O_2$) ou le méthyle 12-hydroxystéarate ($C_{19}H_{38}O_3$) [39, 40]. D'autres travaux ont été réalisés avec des solvants de structure beaucoup plus simple comme le méthanol, l'isopropanol, et le cyclohexane [41]. Cependant, les solvants organiques, quelle que soit la complexité de leur structure, ne sont pas suffisamment représentatifs de la cuticule foliaire en raison de leur fluidité. En effet, les supports solides sont mieux adaptés pour les études de phototransformation sur végétal, car ils permettent de rendre compte des interactions dynamiques responsables de l'étalement et de l'évaporation du solvant après la pulvérisation sur la cuticule. Plusieurs types de supports ont été proposés dans la littérature. Le premier support largement utilisé, le verre [42], présente une composition chimique très différente de celle des cires épicuticulaires, ce qui conduit à des résultats non représentatifs [15, 43]. Sa faible plasticité est aussi un facteur qui le différencie des cires. D'autres travaux ont été effectués en utilisant comme support des cires extraites de feuilles ou de fruits [44 -

46]. Ces supports ne réduisent, malheureusement, pas la complexité des réactions à la surface des feuilles car ils ne permettent pas de s'affranchir de la réponse biologique du végétal. Afin de réduire la complexité des interactions pesticides-cuticule tout en utilisant un support dont la composition n'est pas très différente de celle des cires épicuticulaires, l'alternative consiste à utiliser comme support une cire commerciale telle que la cire de paraffine [47]. Cette dernière est constituée, à l'instar de la cire épicuticulaire, essentiellement, d'un mélange d'alcanes [48]. La cire de paraffine a déjà servi de support pour plusieurs études, citons celle de Monadjemi et coll. [49], portant sur la phototransformation du chlorothalonil, un fongicide connu, et celle de Trivella et coll. [50], s'intéressant à la phototransformation de la périnaphténone, structure de base d'une classe de phytoalexines phototoxiques.

III- LES STIMULATEURS DES DEFENSES NATURELLES DES PLANTES ET 5-CISA

L'agriculture contemporaine a un besoin de plus en plus grand de protéger ses cultures et ses récoltes si elle veut maintenir ses hauts rendements. Malheureusement, les pesticides ont une mauvaise image dans le public et sont de plus en plus sur la sellette pour des questions de toxicité et de pollution. Il s'ajoute à cela le problème de la résistance des agents pathogènes aux produits phytosanitaires. Face à ces limitations, l'industrie agrochimique piétine et le développement de nouvelles substances actives ou de nouvelles familles semble difficile, d'où la nécessité d'adopter d'autres pratiques plus durables et plus respectueuses de l'environnement. Dans ce contexte, la stimulation des défenses naturelles suscite de plus en plus l'intérêt des acteurs du monde agricole et des scientifiques. Cette pratique peut constituer une option pour aller vers la réduction de l'apport en produits phytopharmaceutiques.

III.1- Bienfaits et nuisances des pesticides

Un pesticide est une substance destinée à éliminer les organismes jugés indésirables ou nuisible. C'est un terme commun qui regroupe les insecticides, fongicides, herbicides et parasitocides (élimination des insectes ravageurs, champignons, mauvaises herbes et vers parasites, respectivement). Les produits phytosanitaires ou phytopharmaceutiques sont les pesticides dont l'utilisation est en lien avec l'agriculture. L'usage de ces derniers assure la protection des cultures contre les bioagresseurs, améliore les récoltes et garantit la disponibilité, la qualité et la diversité de la production agricole afin de satisfaire les besoins alimentaires de la population mondiale.

Si les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques, 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 que l'on souhaite éliminer. Ils sont notamment toxiques pour l'homme, leur impact peut aller de l'irritation cutanée jusqu'à l'atteinte du système nerveux central en passant par la perturbation endocrinienne et les différents types de cancer [51 - 53]. Parce qu'ils sont pulvérisés ou épandus globalement sur les terres cultivées, une partie plus ou moins importante des pesticides appliqués n'atteint pas sa cible, elle se trouve dispersée dans de nombreux compartiments (figure A5) : eaux de surface, eaux souterraines, atmosphère ou sols, voire dans les aliments [54 - 57]. Et bien qu'au départ utilisés contre un nuisible, leur cumul tout au long de la chaîne alimentaire et dans l'environnement peut présenter des risques pour l'homme et tous les êtres vivants à court ou long terme [58, 59]. Il se pose également le problème de l'efficacité de ces produits. En effet, l'application répétée des pesticides favorise l'apparition de résistances chez les organismes visés [60, 61]. Ainsi, de nombreuses molécules ont été retirées du marché au cours des dernières années car jugées inefficaces.

Par conséquent toutes les stratégies actuelles s'orientent vers la réduction de l'apport en pesticides pour adopter d'autres pratiques agricoles plus respectueuses de l'homme et de l'environnement.

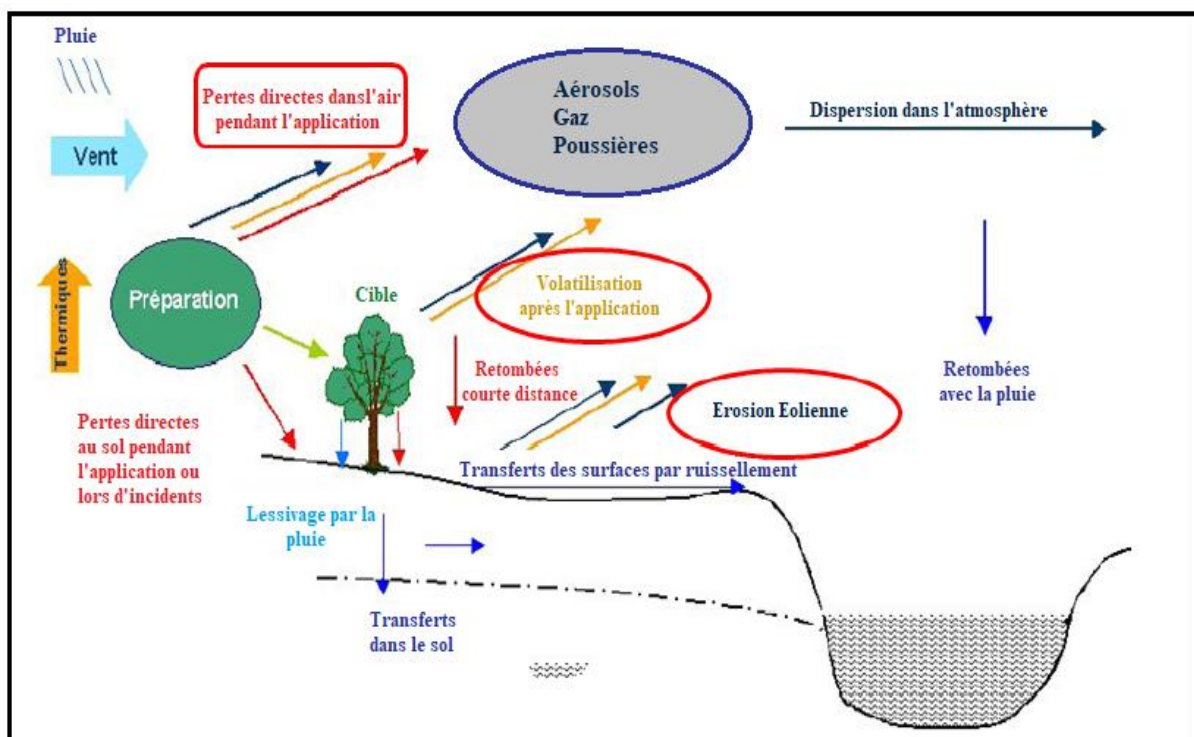


Figure A5 : Principaux processus impliqués dans les transferts des pesticides responsables de leur dispersion dans l'environnement [62].

III.2- Stimulation des défenses naturelles des plantes, nouvelle stratégie

Parmi les nouvelles stratégies de lutte contre les ennemis des cultures, combinant performance et moindre coût environnemental, la stimulation des défenses naturelles des plantes attire de plus en plus l'attention. Cette pratique consiste à donner aux plantes les moyens de se défendre par elles-mêmes, ou renforcer leurs propres moyens de défense, plutôt que de combattre directement l'agresseur [63].

Un éliciteur est une molécule qui, après application sur une plante, lui permet d'enclencher ses mécanismes naturels de défense, basés sur la production de substances défensives, et ainsi d'être en état de résistance vis-à-vis des pathogènes. Un éliciteur est donc un stimulateur de défense naturelle de la plante (SDP) [63]. Les éliciteurs peuvent être d'origine naturelle, provenant de microorganismes vivants (la chitine, issue de la paroi des champignons), de végétaux (la laminarine, extrait d'algue) ou de minéraux (calcite, silicate). Ils peuvent aussi être des molécules de synthèse (les benzothiadiazoles comme l'Acibenzolar-S-méthyl ASM) [64].

Les premières recherches sur les SDP ont porté principalement sur la détermination des mécanismes de défense naturelle des plantes. Elles ont permis de mieux connaître la nature des processus d'induction de la défense mis en jeu par les plantes ainsi que les différents facteurs affectant la performance des SDP [63, 65, 66]. Les travaux publiés ont également permis de déterminer les risques toxicologiques pour l'homme et l'environnement, en effet les SDP possèdent des profils toxicologiques et écotoxicologiques variables, ceux extraits de matières actives naturelles sont le plus souvent peu ou (pas) toxiques.

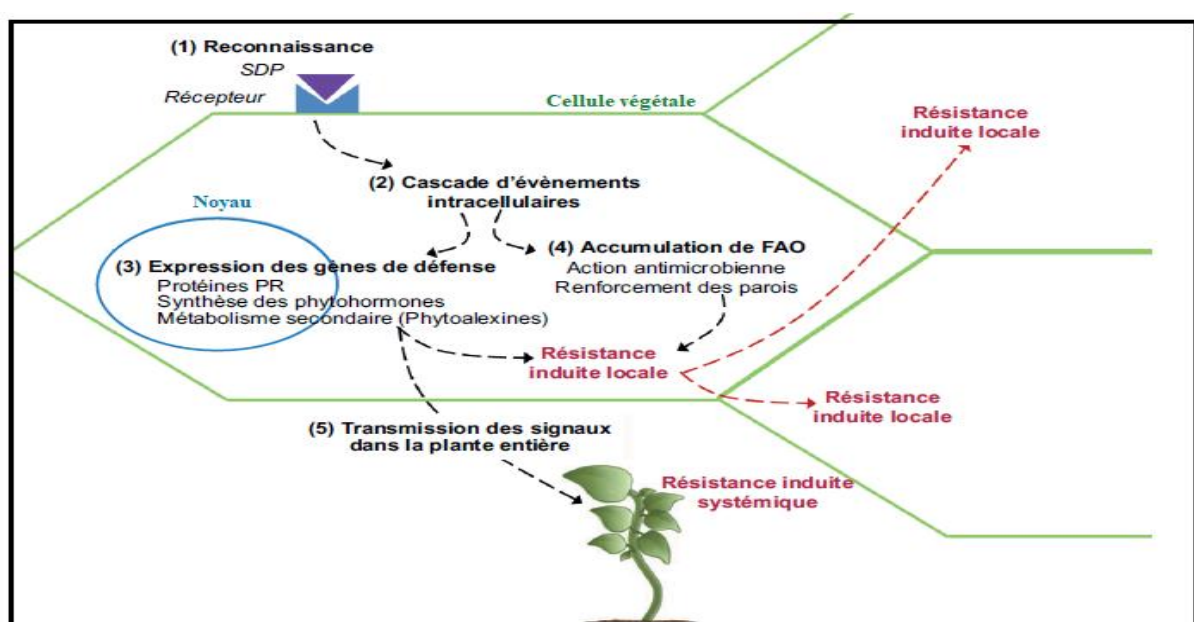


Figure A6 : Principe de la stimulation des défenses naturelles de la plante [67].

III.3- Phototransformation des SDP

Lorsque les SDP sont déposés sur les cultures, Ils sont susceptibles, à l'instar des produits phytosanitaires, de se répartir dans les différents compartiments de l'environnement grâce à différents mécanisme de dispersion. Ils peuvent rejoindre les eaux de surfaces par l'intermédiaire de phénomène de ruissellement ou les eaux souterraines par lessivage en profondeur, s'adsorber sur les particules du sol ou sur les feuilles des plantes, ou même se volatiliser et se dissiper dans l'atmosphère (figure A5). Quel que soit le compartiment où ils se trouvent, les éliciteurs peuvent absorber la lumière solaire et subir une transformation photochimique [68, 69]. Le devenir des SDP dans l'environnement et le risque d'atteinte à l'écosystème restent, cependant, très méconnus, à l'inverse des pesticides où cet aspect est traité en abondance et en profondeur.

Le premier produit développé dans les années 1980 et revendiquant un mode d'action de type SDP est l'acibenzolar-S-methyl (ASM), plus connu sous le nom de benzothiadiazole (BTH). Ce produit est actuellement utilisé sur diverses cultures (blé, laitue, épinard, radis, tomate.....) du fait de sa capacité à induire une résistance efficace contre un large spectre de pathogènes (champignons, bactéries et certains virus) [70]. La transformation photochimique de l'ASM a fait récemment l'objet de quelques études.

Sleiman et coll. [71] ont étudié la photodégradation de la l'ASM sous lumière solaire simulée dans une gamme de solvants de différentes polarités. Le n-heptane pour imiter la surface hydrophobe des feuilles sur lesquelles l'ASM est pulvérisé dans les conditions agricoles, et des solvants plus polaires pour simuler des compartiments environnementaux polaires en particuliers les eaux de surfaces. Les résultats obtenus ont montré que l'ASM subi une photodégradation rapide avec un temps de demi-vie entre 1 h à 3 h, ceci a été attribué à sa forte absorption du rayonnement solaire allant jusqu'à 360 nm. Le rendement quantique de phototransformation varie entre 0,048 et 0,092 selon le solvant, la valeur la plus basse ayant été obtenue dans l'eau. Les analyses ont révélé la présence de nombreux photoproduits provenant de deux voies de réaction initiales. La première voie implique la rupture de la liaison S-N suivie de la perte d'une molécule de N₂, tandis que la seconde voie consiste en la scission de la liaison thioester avec la génération de radicaux acyle et SCH₃ (schéma A1).

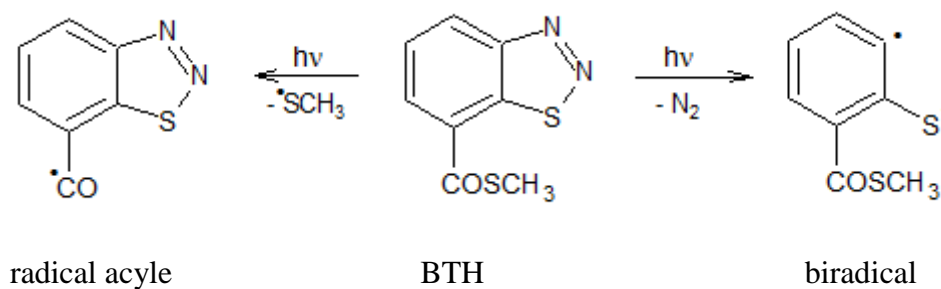
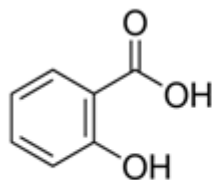
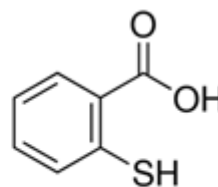


Schéma A1 : Les deux principales voies de dégradation de l'ASM.

Au cours de cette étude, vingt-six photoproduits de structures plus ou moins complexes ont été identifiés, ce qui soulève deux questions importantes sur le devenir environnemental des intrants tels que l'ASM dans les conditions de terrain. Premièrement, la phototransformation potentielle de l'ASM sur les surfaces des feuilles implique la libération dans les écosystèmes de sous-produits et dont le danger (éco) toxicologique est inconnu. Deuxièmement, la photodégradabilité de l'ASM peut affecter son pouvoir éliciteur entraînant ainsi des traitements inefficaces des cultures avec cette substance.

L'ASM a fait très récemment le sujet d'une autre publication portant cette fois-ci sur l'impact de la lumière solaire sur son pouvoir éliciteur [34]. Pour ce faire, l'ASM pure et sa formulation commerciale (Bion® 50WG) ont été irradiés sous lumière solaire simulée jusqu'à différents taux de conversion: $22 \pm 3\%$, $42 \pm 3\%$, $60 \pm 3\%$ et $100 \pm 3\%$, les mélanges résultants, nommés : P22, P42, P60 et P100 respectivement, ont été ensuite testés sur des cellules de tabac BY-2.

L'exposition des cellules de tabac à l'ASM pure et au Bion® 50WG non irradiés a entraîné une augmentation significative de l'activité des enzymes de défense b-1,3-glucanase et chitinase. Cependant cette activité enzymatiques a été réduite lorsque les cellules de tabac ont été traitées avec les mélanges P22, P42 et P100, ce qui peut être expliqué par une corrélation entre la concentration de ASM et son efficacité. Curieusement, le mélange P60 n'a pas affecté l'activité enzymatique, cette observation donne à penser que certains photoproduits secondaires présents dans cette solution possèdent également un pouvoir éliciteur. Ce sont probablement les photoproduits présentant des analogies structurales avec l'acide salicylique comme l'acide thiosalicylique (schéma A2).

**Acide salicylique****Acide thiosalicylique***Schéma A2 : Structure de l'acide salicylique et de son analogue l'acide thiosalicylique.*

Les résultats de cette étude montrent clairement que l'irradiation solaire de l'ASM et les processus photochimiques impliqués peuvent altérer le potentiel de l'ASM à induire la défense naturelle lorsque ce dernier est appliqué sur les cultures. Plusieurs autres études ont rapporté également une efficacité réduite d'intrants dans les conditions de terrain, alors que leur efficacité a été prouvée dans des conditions contrôlées [72, 66].

D'autres travaux ont montré par contre que la lumière solaire, même en faible intensité, est requise pour le déclenchement des mécanismes de la défense [73, 74]. En effet, l'expression de la résistance induite dans les conditions de terrain est influencée par plusieurs facteurs incluant ; le génotype, l'interaction avec le stress abiotique, la nutrition des cultures et les paramètres environnementaux, en particulier la lumière et la température [66].

III.4- Acide 5-chlorosalicylique (5-CISA)

III.4.1- Eliciteur

Parmi les molécules impliquées dans les mécanismes naturels de défense de la plante lorsque celle-ci est agressée par un agent pathogène, l'acide salicylique (SA), est l'une des plus connues. Il joue un rôle clé de messenger cellulaire végétal (molécule « signal ») intervenant dans la réponse aux stress [75]. Cette molécule, désigné parfois par le vocable d'aspirine végétal, intervient dans la mise en place de la résistance locale acquise (LAR), résistance qui s'exprime juste au site de pénétration de l'agent pathogène, et aussi dans la résistance systémique acquise (SAR), résistance généralisée à la plante entière [76, 77]. L'application de SA de façon exogène peut également déclencher les mécanismes de la SAR. Il peut donc jouer un rôle d'éliciteur.

Dans la littérature, il apparait que certains de ses dérivés halogénés sont également impliqués, ils sont mêmes connus pour être plus actifs que lui, principalement l'acide 5-chlorosalicylique (5-CISA) [78, 79]. Le 5-CISA a fait l'objet d'études approfondies quant à sa capacité à induire les mécanismes de défense contre divers agents pathogènes, chez différentes espèces végétales (tableau A1).

Tableau A1 : Travaux antérieurs sur l'effet éliciteur du 5-CISA.

Espèce	Agent Pathogène (AP)	Type de l'AP	Référence
Tabac	Virus de la mosaïque du tabac (TMV) Virus de la nécrose du tabac (TNV)	Virus	Conrath et coll. [80]
Concombre	Colletotrichum lagenarium	Champignon	Siegrist et coll. [81]
Persil	Phytophthora megasperma f. sp. glycinea	Parasite	Kauss et coll. [78]
Grappe de raisin	Botrytis cinerea	Champignon	Reglinski et coll. [82]
Bois de la vigne	Phaeomoniella chlamydospora Phaeoacremonium aleophilum	Champignon	Jousse [83]

Il ressort de toutes ces études que le 5-CISA appliqué sur une plante, est capable de promouvoir un état de résistance significativement plus élevé par rapport à une plante non traitée face à des stress biotiques.

De plus, des expériences de marquage au ^{14}C ont révélé que cette molécule possède, à l'instar de l'acide salicylique, la capacité de migrer dans la plante via la sève phloémienne et d'induire, non seulement une résistance locale, mais aussi une résistance systémique **[83]**.

Certaines substances SDP peuvent également agir via un mode d'action de type biocide ou antagoniste, c'est-à-dire, par action directe sur les phytopathogènes. Le 5-CISA en fait partie, en plus de son pouvoir éliciteur, il est aussi un fongicide reconnu **[84, 85]**.

III.4.2- Autre usage, toxicité et présence dans l'environnement

La plupart des dérivés 5-substitués de l'acide salicylique sont également des matériaux de départ importants dans l'industrie pharmaceutique. L'acide 5-hydroxysalicylique (acide gentisique) est un antirhumatismal tandis que les acides 5-chloro- et 5-bromosalicylique sont des antifongiques et antibactériens **[84, 86, 87]**. Les études pharmacologiques menées chez l'animal ont montré également que le 5-CISA est un anti-inflammatoire efficace, doté de propriétés analgésiques et antipyrétiques **[88]**. Il est aussi le métabolite principale du meseclazone (anti-inflammatoire reconnu) **[89]**, et du niclosamide (antiparasitaire chez

l'homme et l'animal) [90]. Il pourrait être en grande partie à l'origine de leurs propriétés thérapeutiques.

Le 5-ClSA est un composé modérément toxique [91], selon l'échelle de Hodge et Sterner. Chez les rats, la DL₅₀ (dose causant la mort 50 % de la population testée) par ingestion est de 261 mg.kg⁻¹ [88]. Il est également considéré comme ulcérogène. A une dose de 40 mg/kg, il cause de graves lésions gastriques chez les rats [89].

Des études récentes font état de la présence de 5-ClSA dans le milieu aquatique. Cette présence est essentiellement due à la dégradation d'autres substances chimiques disséminées dans l'environnement telle que le niclosamide [92]. Il a été démontré qu'en subissant une hydrolyse de sa fonction amide en présence ou en absence de lumière, ce dernier donne le 5-ClSA comme produit primaire [93 - 95].

Le 5-ClSA peut également se formé au cours du traitement de l'eau. Des études récentes ont montré que ce composé ainsi que son homologue bromé (5-BrSA) sont parmi les sous-produits de désinfection trouvés dans l'effluent final des stations de traitement des eaux usées utilisant HOCl, HOCl / Br⁻ ou le dichlore lors du traitement tertiaire. Leur origine est l'halogénéation de l'acide salicylique [96, 97]. De plus, le 5-ClSA appartient à la famille des halogénophénols servant d'intermédiaires de fabrication de produits pharmaceutiques, produits d'entretien et pesticides [98] et qui peuvent de ce fait s'échapper dans l'environnement. Enfin, le 5-ClSA, comme tout produit pharmaceutique ou phytosanitaire, peut se retrouver dans le compartiment aquatique à partir du site de sa production ou de son utilisation [99, 100].

IV- PHOTOTRANSFORMATION DES 4-HALOGENOPHENOLS, ANALOGUES STRUCTURAUX DE 5-CLSA

IV.1- Le 4-chlorophenol (4-CP)

A notre connaissance, très peu de travaux de recherche ont été entrepris sur l'effet de la lumière sur l'acide 5-chlorosalicylique et sur les dérivés 5-substitués de l'acide salicylique en général. En plus, la majorité de ces travaux portent essentiellement sur leur comportement photophysique plutôt que photochimique [84, 101 - 103]. Dans cette partie, nous rapportons les principaux résultats publiés sur les 4-halogénophénols et notamment le 4-chlorophénol (4-CP), du fait qu'ils présentent des analogies structurales avec Le 5-ClSA. La comparaison des résultats permettra d'établir l'impact de la position de l'halogène sur le cycle et l'adjonction de la fonction acide carboxylique sur la réactivité des substrats. Les

halogénophénols constituent une classe importante de polluants organiques toxiques connus pour leur résistance générale à la dégradation chimique et biologique dans les conditions environnementales [104 - 106]. Leur photodégradation est d'un intérêt considérable pour les chercheurs. Depuis la publication d'Omura et Matsuura en 1971 [107] sur la phototransformation directe du 4-chlorophénol, de nombreuses études ont porté sur le comportement photochimique des halophénols en général. Il est donc utile de citer les principaux résultats.

IV.1.1- En milieu aqueux

IV.1.1.1- Irradiation Continue

La phototransformation du 4-chlorophénol en solution aqueuse a été abordée par plusieurs auteurs : Lipcznska Kochany et coll. [108] ont exposé des solutions aqueuses de 4-CP ($6,3 \times 10^{-4}$ M) à des éclairs de rayonnement UV de courte durée (10 μ s). Les résultats obtenus révèlent que l'oxygène n'a pas d'influence sur la formation des photoproduits. L'analyse qualitative a conduit à l'identification de la benzoquinone comme photoproduit primaire unique quel que soit l'oxygénation du milieu (milieu désoxygéné, aéré ou suroxygéné). L'oxygène semble par contre avoir un effet sur le rendement chimique de formation de la benzoquinone ; ce dernier est nettement plus élevé lorsque l'on sature la solution en oxygène par rapport à une solution désoxygénée. La formation d'hydroquinone n'est observée qu'après une transformation en milieu aéré d'au moins 40% de 4-CP ceci a donc été attribué à la phototransformation de la benzoquinone.

L'augmentation du pH dans l'intervalle [3,6 - 12,2] n'a pas d'influence sur la cinétique de transformation du 4-CP. Cependant, au-delà de pH = 7, le photoproduit primaire devient l'hydroxy-p-benzoquinone, ce qui peut être attribué à l'instabilité de la benzoquinone en milieu alcalin. La formation de produits de condensation et des dimères est aussi rapportée. Celle-ci prend plus d'ampleur avec l'accroissement de la concentration initiale ($C_0=10^{-3}$ M) de la solution.

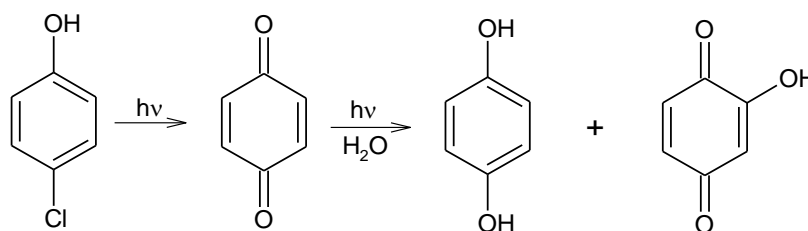


Schéma A3 : La principale voie de phototransformation du 4-CP [108].

Pour mieux comprendre le mécanisme de formation de la benzoquinone, la même équipe de recherche a procédé, dans une autre étude [109] à l'irradiation du 4-CP en présence d'un piège à radicaux (spin trap), le 5,5-diméthylpyrrolidone-N-oxyde (DMPO) qui, en réagissant avec les radicaux formés lors de l'irradiation, donne un radical stable type nitroxyde détectable par la technique de résonance paramagnétique électronique (RPE). Les résultats obtenus ont révélé la formation de deux radicaux principaux, l'un d'entre eux est le p-hydroxyphenyl provenant de la déchloration du 4-CP, et l'autre est la benzosemiquinone issue de la photolyse de la benzoquinone. Ce qui a amené les auteurs à proposer le mécanisme suivant (schéma A4) :

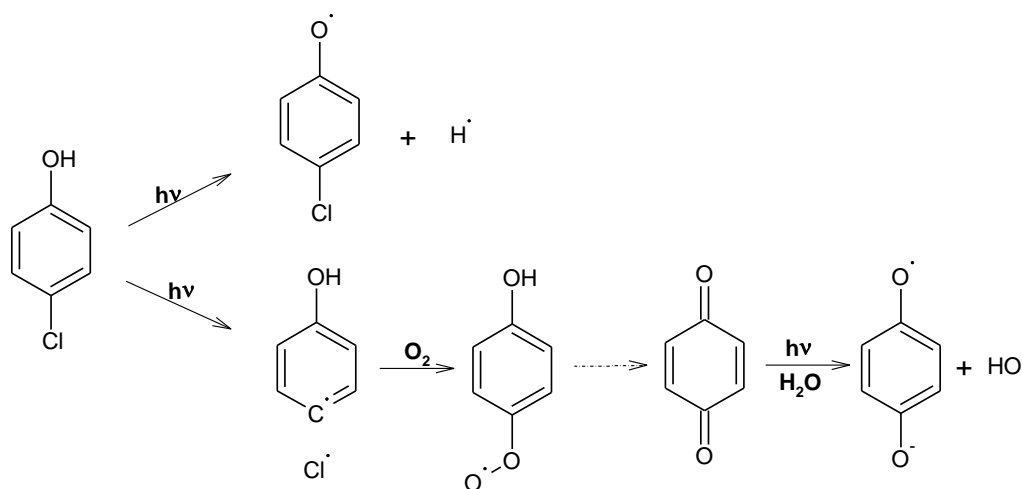


Schéma A4 : Mécanisme de formation de la benzoquinone et sa réactivité [109].

Le point le plus étonnant dans les travaux de Lipcznska-kochany et ses collaborateurs est la formation de la benzoquinone en milieu désoxygéné. Pour essayer d'éclaircir ce point, d'autres travaux ont été réalisées sur la photolyse du 4-CP, parmi lesquels, le travail de David-Oudjehani et Boule [110]. Cette équipe a étudié la phototransformation du 4-CP sous irradiation continue à 296 nm. Les photoproduits primaires majoritaires, d'après ce travail, sont la benzoquinone et l'hydroquinone en milieu aéré. Par contre, dans un milieu désoxygéné, l'hydroquinone est le produit primaire principal. La formation de 5-chloro 2,4'-dihydroxybiphényle (5-Cl 2,4'-DHBP) et d'autres produits de dimérisation est également observée en solution concentrée. La formation de la benzoquinone n'a pas été mise en évidence en milieu désoxygéné. De plus, cette étude a montré l'effet de la concentration de 4-CP sur les rendements chimiques des photoproduits formés. En effet, l'augmentation de la concentration du 4-CP conduit à l'augmentation du rendement chimique de formation du 5-Cl 2,4'-DHBP et par conséquent une diminution de celui de l'hydroquinone.

David-oudjehani et Boule [110] proposent que l'hydroquinone se produit suite à une photohydrolyse qui est une réaction spécifique de l'eau avec des états excités très polarisés ou des espèces ioniques issues de ces états. Elle consiste en la rupture de la liaison C-Cl et la substitution de Cl par OH provenant d'une molécule d'eau, avec formation d'une molécule d'HCl. Selon David-Oudjehani et Boule (1992) toujours, la photohydrolyse des halogénophénols peut aussi être photosensibilisée, ce qui indique qu'elle a lieu à partir de l'état excité triplet, mais n'exclut pas l'intervention de l'état singulet. Le comportement photochimique du 4-CP peut être résumé selon le schéma suivant :

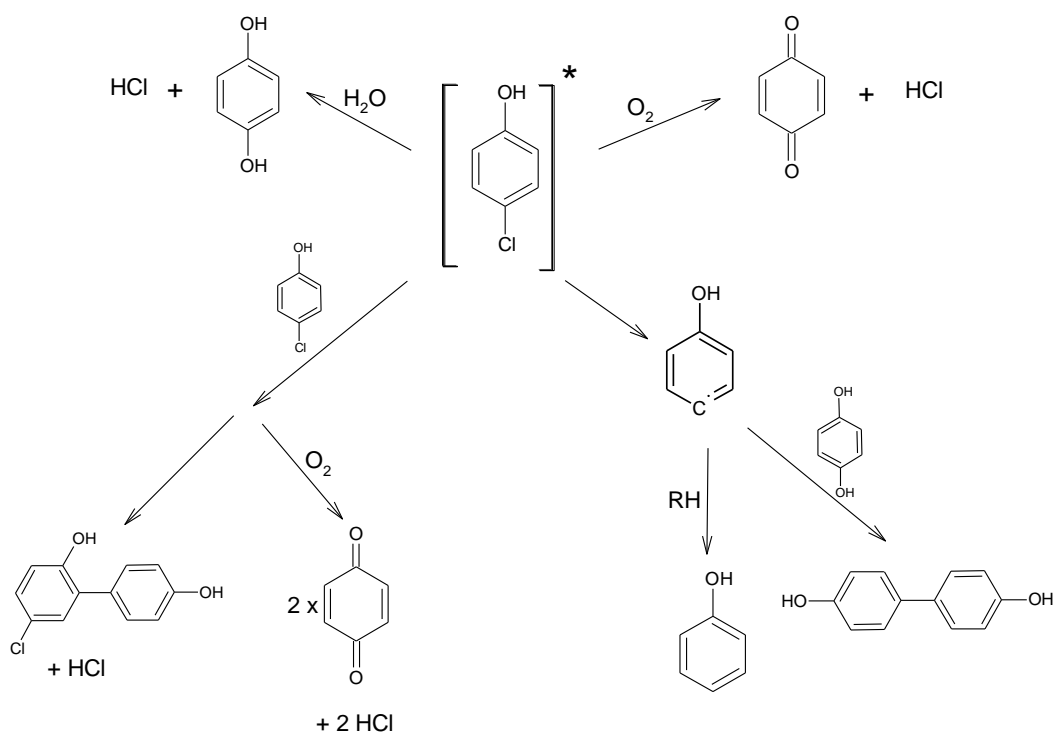


Schéma A5 : Mécanisme de la phototransformation du 4-CP [110].

IV.1.1.2- Photolyse laser

Grâce à la technique de photolyse éclair laser dans le domaine de la nanoseconde couplée à la spectroscopie d'absorption des espèces transitoires, Grabner et ses collaborateurs [111] ont pu enfin lever le voile sur le mécanisme de phototransformation du 4-CP. Ils ont mis en évidence la formation, en solution aqueuse et à température ambiante, du 4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène comme intermédiaire de courte durée de vie. Cette espèce transitoire est un carbène formé par la perte de HCl par le 4-chlorophénol photoexcité. Grabner et coll. démontrent dans la même étude qu'en milieu aéré, l'oxygène s'ajoute au

carbène pour donner un deuxième transitoire, la benzoquinone-O-oxyde et qu'en présence du 2-propanol, le carbène arrache un atome H à l'alcool et se transforme en radical phénoxy. La mise en évidence du carbène comme premier transitoire et précurseur des deux autres transitoires identifiés, a permis à ces auteurs de comprendre le mécanisme de la formation des produits finaux de la photolyse du 4-chlorophénol : **(i)** la para-benzoquinone se forme par la scission par la benzoquinone-O-oxyde d'un atome O à H₂O ; **(ii)** le phénol, par l'arrachement par le radical phénoxy d'un deuxième atome H à l'isopropanol ; **(iii)** l'hydroquinone, par insertion du carbène dans une molécule d'eau et **(iv)** les produits de condensation par addition d'une molécule du 4-chlorophénol au carbène. Ces réactions sont résumées dans le schéma A6.

L'absence de radicaux OH[•] a conduit les auteurs à conclure que le carbène réagit avec H₂O par insertion dans sa liaison O – H. Cette réaction est lente ($k = 1,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). La stabilité relative du carbène en solution aqueuse a ainsi été expliquée principalement par la forte énergie de la liaison O – H d'une molécule d'eau. La barrière énergétique que constitue la rupture homolytique de la liaison O – H ne permet pas la formation des fragments H[•] et OH[•], privant le carbène d'une réaction éventuelle avec ces deux éléments et lui assurant la relative stabilité constatée expérimentalement.

L'élimination de HCl par un processus concerté a été écartée au profit d'un mécanisme à deux étapes (scission hétérolytique de la liaison C – X, suivie de la déprotonation du carbocation résultant).

L'implication du carbène comme intermédiaire de la phototransformation des 4-halogénophénols a été par la suite confirmée par d'autres études [112 - 117]. Cependant, la nature exacte de l'état excité à partir duquel la déshalogénéation est produite n'est pas bien connue, les données disponibles sont contradictoires :

Grabner et coll. [111] ont attribué un caractère triplet au carbène, cela est avancé sur la base de sa réactivité. Svetlichnyi et coll. [118] ont également rapporté que la première étape dans le processus de photodégradation de 4-CP est une rupture de la liaison C-Cl qui se produit à partir de l'état triplet.

Dans leur étude portant sur la phototransformation des quatre 4-halogénophénols (chloro, bromo, iodo et fluoro), Durand et son équipe [115] ont rapporté que le rendement quantique de disparition du produit considéré ainsi que celui de formation du carbène diminuent avec l'augmentation du poids moléculaire de l'halogène. Ainsi, les auteurs ont

conclu que la déshalogénéation a lieu à partir de l'état excité singulet plutôt que d'un état excité triplet, contrairement au travail de Grabner et coll. [111].

Des travaux plus récents suggèrent que la perte de HCl pour donner le carbène n'est pas un processus photochimique concerté, il implique une perte séquentielle d'ions chlorure à partir de l'état triplet pour donner un carbocation à l'état fondamental, ce dernier se déprotonne par la suite pour donner le carbène [116, 117, 119].

Il faut noter enfin que l'état excité triplet n'a jamais été détecté dans l'eau, quel que soit le 4-halogénophénol étudié.

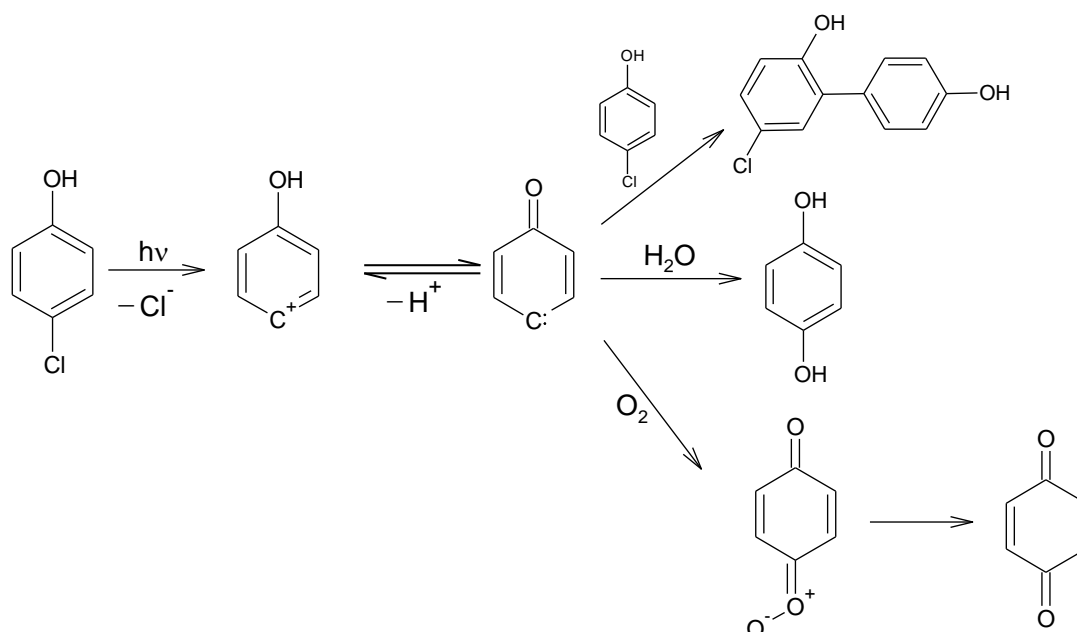


Schéma A6 : Mécanisme de formation du carbène et sa réactivité en solution aqueuse [111].

IV.1.2- En phase solide

La phototransformation du 4-chlorophénol (4-CP) en phase solide a été également étudiée en utilisant la technique de photolyse par éclair laser à réflexion diffuse, une technique très adaptée à l'identification des principaux processus photophysiques et photochimiques se produisant sur des surfaces modèles et naturelles [120].

Da Silva et coll. [121] ont étudié la photochimie du 4-CP adsorbé sur la cellulose microcristalline et la silice inactivée tant sous l'action du rayonnement UV de courte longueur d'onde (254 nm) que sous impact de la lumière solaire. Les résultats montrent que la

photochimie du 4-CP dépend de la nature du support, et que le carbène 4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene est le précurseur primaire d'une suite de réactions.

Sur la cellulose, à des concentrations inférieures à $10 \mu\text{mol}^{-1}$, le carbène conduit au radical phénoxy non substitué qui conduit à son tour au phénol comme photoproduit principal. À des concentrations plus élevées, un nouveau transitoire résultant du couplage des radicaux phénoxyes est détecté. Ce transitoire donne par la suite des biphenols. L'addition d'une molécule de 4-CP à l'état fondamental au carbène donne le produit de condensation 5-chloro-2,4-dihydroxybiphényle. Le radical 4-chlorophénoxy et des produits de dégradation résultant de son couplage ont également été détectés. L'oxygène a peu d'effet sur la photochimie du 4-CP sur la cellulose.

La photochimie du 4-CP sur la silice est très semblable à celle en solution aqueuse : en présence d'oxygène le carbène donne le transitoire benzoquinone-O-oxyde qui se transforme ensuite en 1,4-benzoquinone, la présence d'eau favorise la formation de l'hydroquinone, et les fortes concentrations donnent naissance aux produits de condensation.

L'étude cinétique a montré que la photodégradation est plus rapide sur la cellulose. Ce résultat est attribué à la granulométrie des particules des deux adsorbants, qui sont d'environ $50 \mu\text{m}$ pour la cellulose et de $63\text{-}200 \mu\text{m}$ pour la silice. Ainsi, lors de l'étalement des échantillons (mélange sec adsorbant- adsorbat) sur la surface du verre (support d'irradiation) plus de surface est exposée à l'irradiation dans le cas de la cellulose, rendant la cinétique plus rapide. Le 4-CP subit une décomposition photochimique lente sous rayonnement solaire sur les deux adsorbants, Avec la conservation des mêmes photoproduits observés sous rayonnement UV.

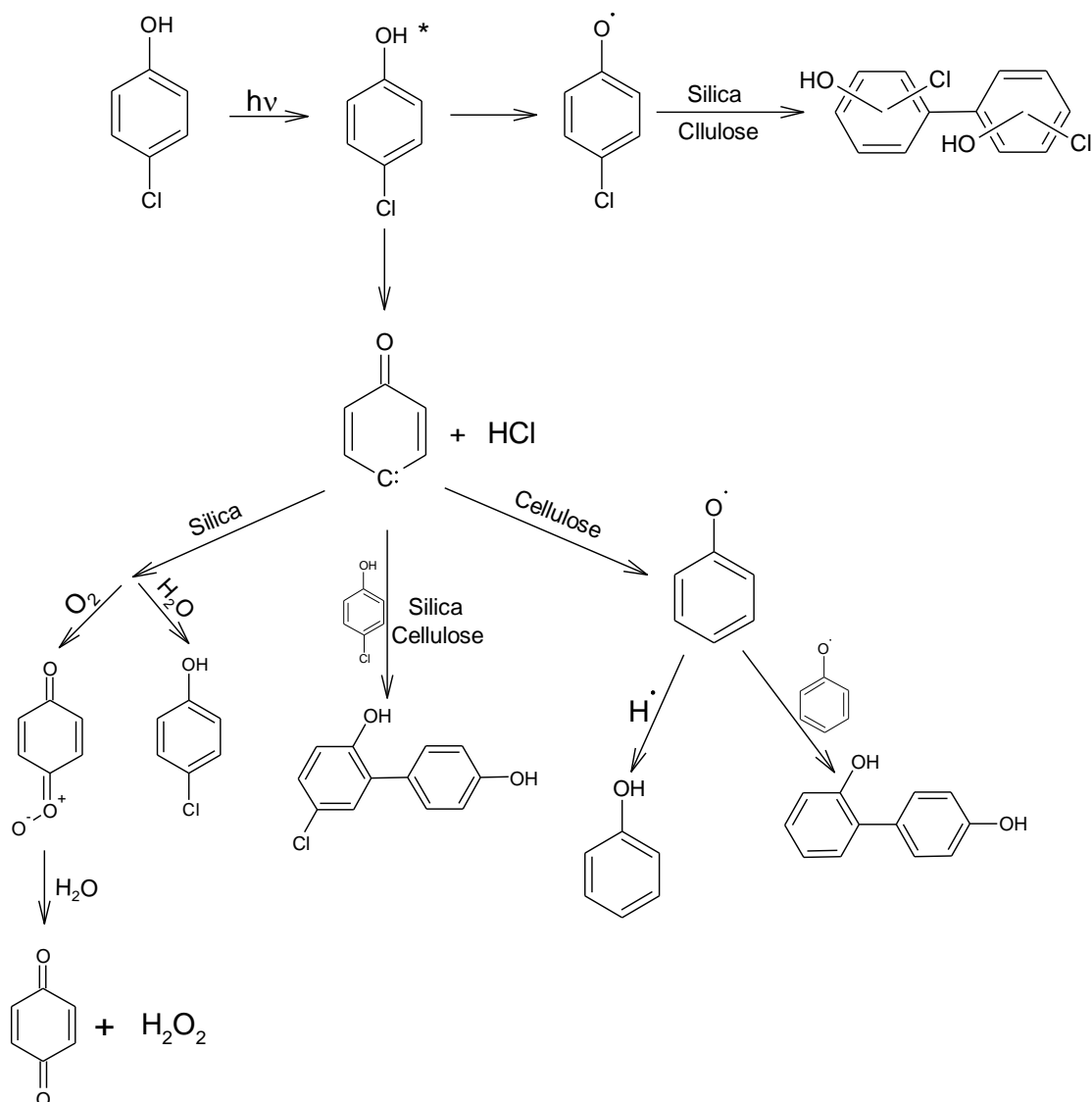


Schéma A7 : Mécanisme de phototransformation de 4-CP sur la cellulose et la silice [121].

Un autre travail mené par Da silva et son équipe [122] a été consacré à la phototransformation du 4-CP adsorbé sur des zéolites (cristaux microporeux d'aluminosilicates de formule : $\text{M}_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$) sous irradiation UV à 254 nm. Le comportement photochimique est nettement différent de celui observé en solution aqueuse, et en phase solide telle que la silice. Les résultats obtenus révèlent que la photo-réaction du 4-CP dépend de deux facteurs importants : l'orientation de la molécule dans les canaux de la zéolite ainsi que les contraintes de mobilité imposées par l'étroitesse de ces derniers. Le diamètre des canaux se limitant de 5,5 Å, la taille encombrante des espèces intermédiaires (radical, radical cation ou autres) les empêche d'y pénétrer, ce qui limite leur accès à des réactifs comme l'eau et l'oxygène et ralentit leur tendance à subir des réactions bimoléculaires avec ces derniers.

Par conséquent, les intermédiaires peuvent avoir des durées de vie suffisamment longues (quelques heures) pour être étudiés par des techniques spectroscopiques classiques. L'irradiation génère le radical 4-chlorophenoxy ce qui indique que la liaison C-Cl est stabilisée (inerte) et que la photoréactivité est décalée vers la liaison O-H, cela donne à penser que l'orientation des molécules dans les canaux est telle que présentée sur le schéma A8.

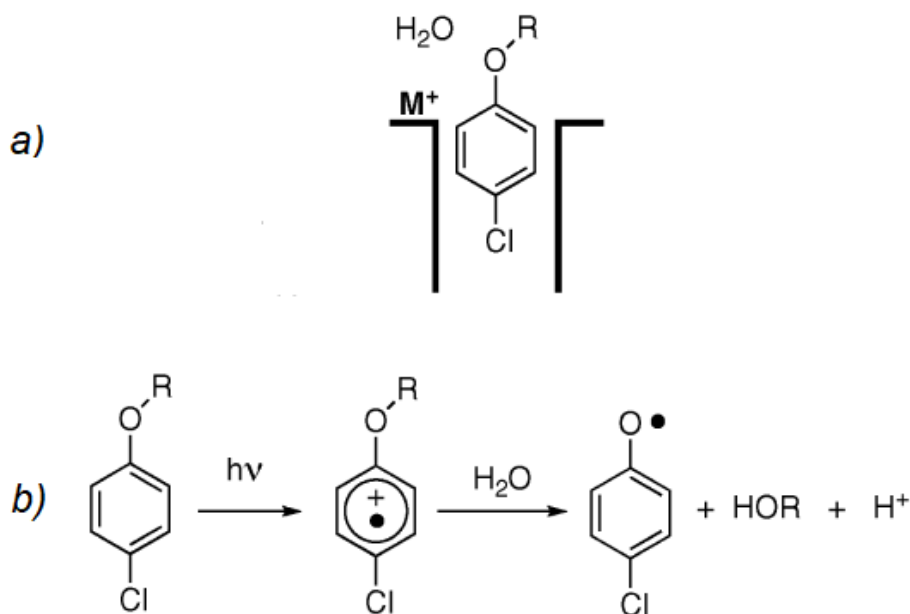


Schéma A8 : (a) Orientation possible de la molécule de 4-CP dans les canaux zéolitiques, (b) étapes principales de la réaction [122].

IV.1.3- En milieu organique

Les travaux antérieurs réalisés sur la phototransformation du 4-CP en milieu organique montrent que ce dernier subit un croisement intersystème efficace qui le mène à l'état triplet, avec un rendement quantique proche de l'unité ($\Phi_{isc} \sim 1$), aussi bien dans les solvants protiques qu'aprotiques [111], suivi d'une déshalogénéation par rupture homolytique de la liaison C-Cl dans les solvants apolaires [111, 119]. Il a été ainsi démontré que la photolyse des monohalophénols dans le benzène conduit à la formation des phénylphénols [123]. Dans les milieux polaires aprotiques, tel que l'acétonitrile ou l'acétate d'éthyle, la photoréaction est moins efficace, à cause de la courte durée de vie de l'état triplet, tandis que dans les solvants protiques tels que les alcools, le 4-chlorophénol subit une rupture hétérolytique de la liaison C-Cl avec un rendement quantique d'environ 0,75 [111].

IV.2- Autres 4-Halogénophénols

Certains chercheurs ont jugé utile d'étudier l'effet de la nature de l'halogène sur la phototransformation des 4-halogénophénols. Il ressort de leurs études que l'orientation de la réaction photochimique n'est pas influencée de manière importante par la nature de l'halogène [Cl, F, Br ou I]. La position de l'halogène sur le noyau aromatique semble, par contre, jouer un rôle essentiel sur la nature des produits formés. Par exemple, seule la position méta donne lieu à une photocontraction du cycle conduisant à la formation d'acide cyclopentadiène carboxylique [124 - 126].

Comme dans le cas du 4-CP, la phototransformation du 4-fluorophénol, 4-bromophénol et du 4-iodophénol en solution aqueuse, passe par la perte d'une molécule de HX et la formation du carbène 4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène [115, 116]. Cette espèce réagit efficacement avec l'oxygène pour former la 1,4-benzoquinone, avec H₂O pour donner l'hydroquinone en milieu désoxygéné dilué, et avec une seconde molécule du substrat avec formation du 4-halogéno-2,4'-dihydroxybiphényle en solutions désoxygénées. Contrairement aux 4-halogénophénols étudiés, l'irradiation du 4-fluorophénol a donné, en plus des photoproduits susmentionnés, une quantité importante d'un photoproduit que les auteurs n'ont pas pu identifier [115, 127].

Durand et coll. [115] ont rapporté que les rendements quantiques de disparition du produit de départ et la formation du carbène diminuent avec l'augmentation du poids moléculaire de l'halogène. Ainsi, les auteurs ont conclu que la formation du carbène a lieu à partir de l'état excité singulet plutôt que d'un état excité triplet, contrairement au travail de Grabner et coll. [111] sur le 4-CP.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Faure, "Les bases élémentaires de la photochimie", *L'Actualité Chimique, Photochimie 94*, supp. Au n°7 (1994) 7
- [2] R.P. Wayne, "Principles and Applications of Photochemistry", *Oxford Science Publications*, Oxford (1988).
- [3] A.M. Braun, M.T. Maurette, E. Oliveros, "Technologie photochimique", *Presses Polytechniques Romandes* (1986).
- [4] F.W.D. Rost, "Fluorescence: physics and chemistry", *Fluorescence microscopy*, Cambridge University Press, 1 (1992) 11 - 35.
- [5] C.K.W. Friedli, "Chimie générale pour ingénieur", *Presses polytechniques et universitaires Romandes (PPUR)* (2002).
- [6] D.L. Dexter, "A Theory of Sensitized Luminescence in Solids", *Journal of Chemical Physics*, 21 (1953) 836 - 850.
- [7] T. Förster, "10th spiess memorial lecture: transfer mechanisms of electronic excitation", *Discussions of the Faraday Society*, 27 (1959) 7 - 17.
- [8] N.D. Bedding, A.E. McIntyre, R. Perry, J.N. Lester, "Organic contaminants in the aquatic environment: II. Behaviour and fate in the hydrological cycle", *J. The Science of the Total Environment*, 26 (1983) 255 - 312.
- [9] W.R. Haag, J. Hoigné, "Singlet oxygen in surface waters- Part III : Photochemical formation and steady state concentration in various types of waters", *J. Environmental Science and Technology*, 20 (1986) 341 - 348.
- [10] F.H. Frimmel, H. Bauer, J. Putzien, "Laser flash photolysis of dissolved aquatic humic material and the sensitized production of singlet oxygen", *J. Environmental Science and Technology*, 6 (1987) 541 - 545.
- [11] G. Tratnyek, J. Hoigne, "Oxidation of substitute phenols in the environment: a QSAR analysis of rate constants for reaction with singlet oxygen", *J. Environmental Science and Technology* 25 (1991) 1596 - 1604.
- [12] R. Atkinson, R. Guicherit, R.A. Hites, W.U. Palm, , J.N. Seiber, P. De Voogt, "Transformation of pesticides in the atmosphere: a state of the art". *J. Water, Air and Soil Pollution*, 11 (1999) 219 - 243.

- [13] T.M. Sakellarides, M.G. Siskos, T.A. Albanis, "Photodegradation of selected organophosphorous insecticides under sunlight in different natural waters and soils", *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 83 (2003) 33 - 50.
- [14] T. Charbouillot, "Physico-chimie de la phase aqueuse des nuages prélevée au sommet du puy de Dôme : caractérisation et réactivité photochimique", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France (2011).
- [15] T. Katagi, "Photodegradation of Pesticides on Plant and Soil Surfaces", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 182 (2004) 1 - 189.
- [16] B. Sportisse, "Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation", *Springer-Verlag France*, Paris (2008).
- [17] Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), Lignes directrices pour les essais de produits chimiques, Section 3 : Dégradation et Accumulation, Essai n° 316 : Phototransformation de produits chimiques dans l'eau – Photolyse directe (2008).
- [18] S. Canonica, L. Meunier, U. Von Gunten, "Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water", *Water Research*, 42 (2008) 121 - 128.
- [19] V.J. Pereira, H.S. Weinberg, K.G. Linden, P.C. Singer, "UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm", *Environmental Science and Technology*, 41 (2007) 1682 - 1688.
- [20] R.G. Zepp, D.M. Cline, "Rates of direct photolysis in aquatic environment", *Environmental Science and Technology*, 11 (1977) 359 - 366.
- [21] R. Frank, W. Klopffer, "Spectral solar photo irradiance in Central Europe and the adjacent North Sea" *Chemosphere*, 17 (1988) 985 - 994.
- [22] R. Frank, W. Klopffer, "A convenient model and program for the assessment of abiotic degradation of chemicals in natural waters", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 17 (1988) 323 - 332.
- [23] J.K. Challis, J.C. Carlso, K.J. Friesen, M.L. Hanson, C.S.Wong, "Aquatic photochemistry of the sulfonamide antibiotic sulfapyridine", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 262 (2013) 14 - 21.

- [24] K.P. Bentson, "Fate of xenobiotics in foliar pesticide deposits", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 114 (1990) 125 - 161.
- [25] S. Mohamed ali Monadjemi, "Phototransformation de matières actives à la surface des végétaux. Mécanismes des réactions directes et sensibilisées", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France (2012).
- [26] E.A. Baker, "Chemistry and morphology of plant epicuticular Waxes" In: D.F. Cutler, K.L. Alvin, C.E. Price (Eds), "The Plant Cuticle", *Academic Press, London*, (1982) 139-166.
- [27] J. Niu, J. Chen, D. Martens, B. Henkelmann, X. Quan, F. Yang, H.K. Seidlitz, K.W. Schramm, "The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) needles", *Science of the Total Environment*, 322 (2004) 231 - 241.
- [28] B. Sevilla-Moran, L. Calvo, C. Lopez-Goti, J.L. Alonso-Prados, P. Sandin-Espana, "Photodegradation behaviour of sethoxydim and its commercial formulation Poast® under environmentally-relevant conditions in aqueous media. Study of photoproducts and their toxicity", *Chemosphere*, 168 (2017) 501 - 507.
- [29] O.M. Filipe, S.A. Santos, M.R. Domingues, M.M. Vidal, A.J. Silvestre, C.P. Neto, E.B. Santos, "Photodegradation of the fungicide thiram in aqueous solutions. Kinetic studies and identification of the photodegradation products by HPLC-MS/MS", *Chemosphere*, 91 (2013) 993 - 1001.
- [30] A. Ter Halle, D. Drncova, C. Richard, "Phototransformation of the Herbicide Sulcotrione on Maize Cuticular Wax", *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 2989 - 2995.
- [31] D. Lavieille, A. Ter Halle, P.O. Bussiere, C. Richard, "Effect of a spreading adjuvant on mesotrione photolysis on wax films", *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 57 (2009) 9624 - 9628.
- [32] T. Katagi, "Surfactant effects on environmental behavior of pesticides", *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 194 (2008) 71 - 177.
- [33] D. Lavieille, A. Ter Halle, C. Richard, "Understanding mesotrione photochemistry when applied on leaves", *J. Environmental Chemistry* 5 (2008) 420 - 425.
- [34] F. Lavergne, C. Richard, M. Saudreau, J.S. Venisse, B. Fumanal, P. Goupil, "Effect of acibenzolar-S-methyl phototransformation on its elicitation activity in tobacco cells", *J. Plant Physiology and Biochemistry*, 118 (2017) 370 - 376.

- [35] R.L. Joiner, K.P. Baetcke, "Parathion: persistence on cotton and identification of its photoalteration products", *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 21 (1973) 391 - 396.
- [36] P. Cabras, L. Spanedda, F. Cabitza, M. Cubeddu, M.G. Martini, V. Brandolini, "Pirimicarb and its metabolite residues in lettuce. Influence of cultural environment", *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 38 (1990) 879 - 882.
- [37] M. Fukushima, T. Fujisawa, T. Katagi, Y. Takimoto, "Metabolism of fenitrothion and conjugation of 3-methyl-4-nitrophenol in tomato plant (*Lycopersicon esculentum*)", *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 51 (2003) 5016 - 5023.
- [38] K. Koch, H.J. Ensikat, "The hydrophobic coating of plant surfaces: Epicuticular wax crystals and their morphologie, crystallinity and molecular self-assembly", *Micron*, 39 (2008) 759 - 772.
- [39] W. Schwack, "Photoinduced addition of pesticides to biomolecules. 2. Model reactions of DDT and methoxychlor with methyl oleate", *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 36 (1988) 645 - 648.
- [40] W. Schwack, W. Andlauer, W. Armbruster, "Photochemistry of parathion in the plant cuticle environment: model reactions in the presence of 2-propanol and methyl 12-hydroxystearate", *Pesticide Science*, 40 (1994) 279 - 284.
- [41] P. Sandin-España, B. Sevilla-Moran, C. Lopez-Goti, M. M. Mateo-Miranda, J.L. Alonso-Prados, "Rapid photodegradation of clethodim and sethoxydim herbicides in soil and plant surface model systems", *Arabian Journal of Cemistry*, 9 (2016) 694 - 703.
- [42] A. Bhattacharjeel, P. Dureja, "Light-induced transformation of tribenuron-methyl on glass, soil and plant surface", *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 37 (2002) 131 - 140.
- [43] M. Abdullah, G.K.C. Low, R.W. Matthews, "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide", *The Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 6820 - 6825.
- [44] P. Cabras, A. Angioni, V.L. Garau, M. Melis, F.M, Pirisi, E.V. Minelli, "Effect of epicuticular waxes of fruits on the photodegradation of fenthion", *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, (1997) 3681 - 3683.
- [45] F. Schynowski, W. Schwack, "Photochemistry of parathion on plant surfaces: Relationship between photodecomposition and iodine number of the plant cuticle", *Chemosphere*, 33 (1996) 2255 - 2262.

- [46] F.M. Pirisi, A. Angioni, M. Cabizza, P. Cabras, C.F. Cao, “Photolysis of pesticides: influence of epicuticular waxes from *Persica laevis* DC on the photodegradation in the solid phase of aminocarb, methiocarb and fenthion”, *Pest. Manag. Sci.*, 57 (2001) 522 - 526.
- [47] D. Lavieille, “Phototransformation d'herbicides tricétoniques et d'insecticides pyréthrinoides à la surface des végétaux”, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France (2008).
- [48] M. Freund, G. Mozes, “Paraffin products: properties, technologies, applications”, *Elsevier Scientific Publishing Company*, New York (1982).
- [49] S. Monadjemi, M. El Roz, C. Richard, A. Ter Halle, “Photoreduction of Chlorothalonil Fungicide on Plant Leaf Models”, *Environmental Science & Technology*, 45 (2011) 9582 - 9589.
- [50] A.S. Trivella, S. Monadjemi, D.R. Worrall, I. Kirkpatrick, E. Arzoumanian, C. Richard, “Perinaphthenone phototransformation in a model of leaf epicuticular waxes”, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 130 (2014) 93 - 101.
- [51] C. Bolognesi, A. Creus, P. Ostrosky-Wegman, R. Marcos, “Micronuclei and pesticide exposure”, *Mutagenesis*, 26 (2011) 19 - 26.
- [52] L.C. Sanchez-Pena, B.E. Reyes, L. Lopez-Carrillo, R. Recio, J. Moran-Martinez M.E. Cebrian, B. Quintanilla-Vega, “Organophosphorus pesticide exposure alters sperm chromatin structure in Mexican agriculture workers”, *Toxicology and Applied Pharmacology*, 196 (2004) 108-113.
- [53] M. Levario-Carillo, D. Amato, P. Ostrosky-Wefman, C. Gonzales-Horta, Y. Corona, L.H. Sanin, “Relation between pesticide exposure and intrauterine growth retardation”, *Chemosphere*, 55 (2004) 1421 - 1427.
- [54] S. Chiron, L. Comoretto, E. Rinaldi, V. Maurino, C. Minero, D. Vione, “Pesticide by-products in the Rhone delta (Southern France). The case of 4-chloro-2- methylphenol and of its nitroderivative” *Chemosphere Journal*, 74 (2009) 599 - 604.
- [55] EFSA (European Food Safety Authority), “Annual Report on Pesticide Residues according to Article 32 of Regulation (EC)”, No 396 / 2005, (2010).
- [56] K. M. Spark, R. S. Swift, “Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption”, *J. The Science of the Total Environment*, 298 (2002) 147 - 161.

- [57] Lichiheb, C. Bedos, E. Personne, E. Barriuso, “Synthèse des connaissances sur le transfert des pesticides vers l’atmosphère par volatilisation depuis les plantes”, *Pollution Atmosphérique* 224 (2015) 1 - 16.
- [58] E. Lie, A. Bernhoft, F. Riget, S.E. Belikov, A.N. Boltunov, A.F Derocher, G.W. Garner, Ø. Wiig, J.U. Skaare, “Geographical distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in polar bears (*Ursus maritimus*) in the Norwegian and Russian Arctic”, *The Science of The Total Environment*, 306 (2003) 159 - 170.
- [59] I. Mottier, V. Kientz-Bouchart, A. Serpentine, J.M. Lebel, A.N. Jha, K. Costil, “Effects of glyphosate-based herbicides on embryo-larval development and metamorphosis in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*” *Aquatic Toxicology Journal*, 128 (2013) 67 - 78.
- [60] J. A. Lucas, N.J. Hawkins, B.A. Fraaije, “The Evolution of Fungicide Resistance” *Advances in Applied Microbiology*, 90 (2015) 29 - 92.
- [61] G.P. Georghiou, “Overview of insecticide resistance” .In: M.B. Green, H.M. Le Baron, W. K. Moberg (Eds.), “Managing resistance to agrochemicals: from fundamental research to practical strategies”, *Washington DC: American Chemical Society*, (1990) 18 – 41.
- [62] J.N. Aubertot, J.M. Barbier, A. Carpentier, J.J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, I. Savini. M. Voltz, “Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux”, *Expertise Scientifique Collective INRA/CEMAGREF* (2005).
- [63] R. Hammerschmidt, “Introduction: definitions and some history”, In: D. Walters, A. Newton, G. Lyon (Eds.), “Induced Resistance for Plant Defense: A Sustainable Approach to Crop Protection”, *Blackwell Publishing, Oxford, UK* (2007) 1 – 8.
- [64] G. Lyon, “Agents that can elicit induced resistance”, In: D. Walters, A. Newton, G. Lyon (Eds.), “Induced Resistance for Plant Defense: A Sustainable Approach to Crop Protection”, *Blackwell Publishing, Oxford, UK*, (2007) 9 – 30.
- [65] D. Walters, D. Walsh, A. Newton, G. Lyon, “Induced resistance for plant disease control: maximizing the efficacy of resistance elicitors”. *Journal of Phytopathology*, 95 (2005) 1368 - 1373.
- [66] D.R. Walters, J. Ratsep, N.D. Havis, “Controlling crop diseases using induced resistance: challenges for the future”, *Journal of Experimental Botany*, 64 (2013) 1263 - 1280.

- [67] L. Faessel, C. Tostivint, “Les produits de stimulation en agriculture. Un état des connaissances sur les nouveaux intrants visant à améliorer les fonctionnalités biologiques des sols et des plantes”, *Notes et études socio-économiques*, (Revue du ministère de l’agriculture, de l’agroalimentaire et de la forêt – France), n° 40 (2016).
- [68] N.A. García, F. Amat-Guerri, “Photodegradation of hydroxylated Nheteroaromatic derivatives in natural-like aquatic environments: A review of kinetic data of pesticide model compounds” *Chemosphere Journal*, 59 (2005) 1067 - 1082.
- [69] H.D. Burrows, L.M. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken, “Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides”. *Photochemistry and Photobiology. B*, 67 (2002) 71 - 108.
- [70] L. Friedrich, K. Lawton, W. Ruess, P. Masner, N. Specker, M. Gut Rella, B. Meier, S. Dincher, T. Staub, S. Uknes, J.P. Métraux, H. Kessmann, J. Ryals, “A benzothiadiazole derivative induces systemic acquired resistance in tobacco”, *Plant Journal*, 10 (1996) 61 - 70.
- [71] M. Sleiman, M. Stawinogaa, S. Wanga, P. de Sainte-Claire, P. Goupild, C. Richard, “Photochemical transformation of the plant activator Acibenzolar-S –methyl in solution”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 333 (2017) 79 - 86.
- [72] F. Gozzo, F. Faoro, “Systemic acquired resistance (50 years after discovery): moving from the lab to the field”, *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 61 (2013) 12473 - 12491.
- [73] J. Zeier, B. Pink, M.J. Mueller, S. Berger, “Light conditions influence specific defense responses in incompatible plant–pathogen interactions: uncoupling systemic resistance from salicylic acid and PR-1 accumulation”, *Journal Planta*, 219 (2004) 673 - 683.
- [74] I.G. Falkhof, H.W. Dehne, F. Schönbeck, “Dependence of the Effectiveness of Induced Resistance on Environmental Conditions”, *Journal of Phytopathology*, 123 (1988) 311 - 321.
- [75] C.M.J. Pieterse, L.C. Van Loon, “Signalling cascades involved in 1 induced resistance”, In: D. Walters, A. Newton, G. Lyon, (eds.), “Induced resistance for plant defence: a sustainable approach to crop protection”, *Blackwell, Oxford, UK*, (2007) 65 - 81.
- [76] J. Durner, J. Shah, D.F. Klessig, “Salicylic acid and disease resistance in plants”, *Trends in Plant Science*, 2 (1997) 266 - 274.

- [77] D. Kumar, "Salicylic acid signaling in disease resistance", *Plant Science Journal*, 228 (2014) 127 - 134.
- [78] H. Kauss, R. Franke, K. Krause, U. Conrath, W. Jeblick, B. Grimmig, U. Matern, "Conditioning of Parsley (*Petroselinum crispum* L.) Suspension Cells Increases Elicitor-Induced Incorporation of Cell Wall Phenolics", *Journal of Plant Physiology*, 102 (1993) 459 - 466.
- [79] F.P. Silverman, P.D. Petracek, D.F. Heiman, C.M. Fledderman, P. Warrior, "Salicylate Activity. 3. Structure Relationship to Systemic Acquired Resistance", *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53 (2005) 9775 - 9780.
- [80] U. Conrath, Z. Chen, J.R. Riciglianot, D.F. Klessigt, "Two inducers of plant defense responses, 2, 6-dichloroisonicotinic acid and salicylic acid, inhibit catalase activity in tobacco", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 92 (1995) 7143 - 7147.
- [81] J. Siegrist, W. Jeblick, H. Kauss, "Defense Responses in Infected and Elicited Cucumber (*Cucumis sativus* L.) Hypocotyl Segments Exhibiting Acquired Resistance", *Plant Physiology*, 105 (1994) 1365 - 1374.
- [82] T. Reglinski, P.A.G. Elmer, J.T. Taylor, F.J. Parry, R. Marsden, P.N. Wood, "Suppression of Botrytis bunch rot in Chardonnay grapevines by induction of host resistance and fungal antagonism", *Australasian Plant Pathology*, 34 (2005) 481 - 488.
- [83] C. Jousse, "Contribution à la lutte contre les maladies du bois de la vigne, en particulier l'ESCA", thèse de doctorat, université de Poitiers, Poitiers, France (2006).
- [84] Kozma, I. Hornak, I. Eroshtak, and B. Nemet, "Study Of The Fluorescent Properties Of Salicylic Acid Derivatives In Solutions", *Journal of Applied Spectroscopy*, 53 (1990) 851 - 855
- [85] H. Tsuzuki, G. Fukata, S. Narasaki, M. Nishi, Y. Tsuruta, T. Yonemitsu, S. Mataka, M. Tashiro, "Antifungal Activity of Halogeno-Salicylic Acids against Growth of *Aspergillus niger*", *Food Hygiene and Safety Science*, 34 (1993) 142 - 147.
- [86] A. Kantouch, A.A. El-Sayed, M. Salama, A.A. El-Kheir, S. Mowafi, "Salicylic acid and some of its derivatives as antibacterial agents for viscose fabric", *International Journal of Biological Macromolecules*, 62 (2013) 603 - 607.

- [87] M. Krátký, J. Vinsová, M. Volková, V. Buchta, F. Trejtnar, J. Stolaríková, “Antimicrobial activity of sulfonamides containing 5-chloro-2- hydroxybenzaldehyde and 5-chloro-2-hydroxybenzoic acid scaffold, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 50 (2012) 433 -440.
- [88] R.D. Sofia, W. Diamantis, B.J. Ludwig, “Comparative Anti-Inflammatory, Analgesic, and Antipyretic Activities of 7-Chloro-3,3 a-dihydro-2-methyl-29HH,- isoxazolo-(3,2-b)(1,3)-benzoxazin-9-onaen d 5-Chlorosalicylic Acid in Rats”, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 64 (1975) 1321 - 1324.
- [89] W. Diamantis, J. Melton, R.D. Sofia, V.B. Ciofalo, “Comparative Gastric Ulcerogenic Effects of Meseclazone, 5-Chlorosalicylic Acid and Other Nonsteroidal Antiinflammatory Drugs following Acute and Repeated Oral Administration to Rats” *Journal of Toxicology and Applied Pharmacology*, 52 (1980) 454 - 461.
- [90] J.J. Espinosa-Aguirre, R.E. Reyes, C. Cortinas de Nava, “Mutagenic activity of 2-chloro-4-nitroaniline and 5-chlorosalicylic acid in Salmonella typhimurium: two possible metabolites of niclosamide”, *Mutation Research*, 264 (1991) 139 - 145.
- [91] H.C. Hodge, J.H. Sterner, “Tabulation of Toxicity Classes”, *American Industrial Hygiene Association Quarterly*, 10 (1949) 93 - 96.
- [92] G. Doran, M.M. Stevens, “Simultaneous determination of niclosamide and its degradates in water by LC-MS/MS”, *Analytical Methods*, 6 (2014) 6871 - 6877.
- [93] P.W. Graebing, J.S. Chib, T.D. Hubert, W.H. Gingerich, “Aqueous photolysis of niclosamide”, *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 52 (2004) 870 - 878.
- [94] M.B. McConville, T.D. Hubert, C.K. Remucal, “Direct Photolysis Rates and Transformation Pathways of the Lampricides TFM and Niclosamide in Simulated Sunlight”, *Environmental Science and Technology*, 50 (2016) 9998 - 10006.
- [95] M.B. McConville, S.P. Mezyk, C.K. Remucal, “Indirect photodegradation of the lampricides TFM and niclosamide”, *Environmental Science Processes & Impacts*, 19 (2017) 1028 - 1039.
- [96] D.N. Bulloch, E.D. Nelson, S.A. Carr, C.R. Wissman, J.L. Armstrong, D. Schlenk, C.K. Larive, “Occurrence of halogenated transformation products of selected pharmaceuticals and personal care products in secondary and Tertiary Treated Wastewaters from Southern California”, *Environmental Science and Technology*, 49 (2015) 2044 - 2051.

- [97] J .Liu, X. Zhang, “Comparative toxicity of new halophenolic DBPs in chlorinated saline wastewater effluents against a marine alga: Halophenolic DBPs are generally more toxic than haloaliphatic ones”, *Water Research*, 65 (2014) 64 - 72.
- [98] M. Czaplicka, “Sources and transformations of chlorophenols in the natural Environment”, *Science of the Total Environment*, 322 (2004) 21 - 39.
- [99] A.J. Ebele, M.A. Abdallah, S. Harrad, “Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment”, *Emerging Contaminants*, 3 (2017) 1 - 16.
- [100] T. Reemtsma, L. Alder, U. Banasiak, “Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites” *Water Research*, 47 (2013) 5535 - 5545.
- [101] K.P. Bijan, S. Anuva, and G. Nikhil, “Deciphering the photophysics of 5-chlorosalicylic acid: evidence for excited-state intramolecular proton transfer” *Journal of Photochemical & Photobiological Sciences*, 9 (2010) 57 - 67.
- [102] I.P. Pozdnyakov, A. Pigliucci, N. Tkachenko, V.F. Plyusnin, E. Vauthey, H. Lemmetyinen, “The photophysics of salicylic acid derivatives in aqueous solution”, *Journal of Physical Organic Chemistry*, 22 (2009) 449 - 454.
- [103] H.C. Lüdemann, F. Hillenkamp, R.W. Redmond, “Photoinduced Hydrogen Atom Transfer in Salicylic Acid Derivatives Used as Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) Matrices”, *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (2000) 3884 - 3893.
- [104] H.K. Veschuereen, “Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals”, VNR, NewYork (1983).
- [105] W.M. Horspool, F Leni, “Handbook of Photochemistry and photobiology”, CRC Press, New York (2004).
- [106] S.E. Manahan, “Toxicological Chemistry and Biochemistry”, CRC Press, Boca Raton (2003).
- [107] K. Omura, T. Matsuura, “Photoinduced reactions—L: Photolysis of halogenophenols in aqueous alkali and in aqueous cyanide”, *Tetrahedron*, 27 (1971) 3101 - 3109.
- [108] E. Lipczynska-Kochani, J.R. Bolton, “Flash photolysis/HPLC method for studying the sequence of photochemical reactions: applications to 4-chlorophenol in aerated aqueous solution” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 58 (1991) 315 - 322.

- [109] E. Lipczynska-Kochany, J. Kochany, J.R. Bolton, "Electron paramagnetic resonance spin trapping detection of short-lived radical intermediates in the direct photolysis of 4-chlorophenol in aerated aqueous solution", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 62 (1991) 229 - 240.
- [110] K. Oudjehani, P. Boule, "Photoreactivity of 4-chlorophenol in' aqueous solution" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 68 (1992) 363 - 373.
- [111] G. Grabner, C. Richard, G. Kohler, "Formation and Reactivity of 4-Oxocyclohexa-2, 5-dienylidene in the Photolysis of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution at Ambient Temperature", *Journal of The American Chemical Society*, 116 (1994) 11470 - 11480.
- [112] A. Ouardaoui, C.A. Steren, H.V. Willigen, C. Yang, "FT-EPR Study of the Photolysis of 4-Chlorophenol", *Journal of The American Chemical Society*, 117 (1995) 6803 - 6804.
- [113] A. Ouardaoui, D.M. Martino, C.A. Steren, H. van Willigen, "FT-EPR and HPLC Study of the Mechanism of 4-Chlorophenol Photolysis", *Journal of Applied Magnetic Resonance* 13 (1997) 275 - 284.
- [114] A.P. Durand, R.G. Brown, D. Worrall, F. Wilkinson, "A nanosecond laser flash photolysis study of aqueous 4-chlorophenol", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96 (1996) 35 - 43.
- [115] A.P. Durand, R.G. Brown, D. Worrall, F. Wilkinson, "Study of the aqueous photochemistry of 4-fluorophenol, 4-bromophenol and 4-iodophenol by steady state and nanosecond laser flash photolysis" *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 0 (1998) 365 - 370.
- [116] I. Manet, S. Monti, M. Fagnoni, S. Protti, A. Albini, "Aryl Cation and Carbene Intermediates in the Photodehalogenation of Chlorophenols", *Chemistry European Journal*, 11 (2005) 140 - 151.
- [117] I. Manet, S. Monti, P. Bortolus, M. Fagnoni, A. Albini, "The Photochemistry of 4-Chlorophenol in Water Revisited: The Effect of Cyclodextrins on Cation and Carbene Reactions", *Chemistry European Journal*, 11 (2005) 4274 - 4282.
- [118] V.A. Svetlichnyi, O.N. Chaikovskaya, O.K. Bazyl', R.T. Kuznetsova, I.V. Sokolova, T.N. Kopylova, Y. P. Meshalkin, "Photolysis of Phenol and para-Chlorophenol by UV Laser Excitation", *High Energy Chemistry*, 35 (2001) 258 - 264.
- [119] S. Protti, M. Fagnoni, M. Mella, A. Albini, "Aryl Cations from Aromatic Halides. Photogeneration and Reactivity of 4-Hydroxy- (methoxy) phenyl Cation", *Journal of Organic Chemistry*, 69 (2004) 3465 - 3473.

- [120] V. Ramamurthy, K.S. Schanze, "Solid State and Surface Photochemistry", CRC Press (2000).
- [121] J.P. Da Silva, L.F. Vieira Ferreira, A.M. Da Silva, A. Oliveira, "Photochemistry of 4 – Chlorophenol on Cellulose and Silica", *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 4798 - 4803.
- [122] J.P. Da Silva, S. Jockusch, J.M.G. Martinho, M.F. Ottaviani, N. J. Turro, "Photochemistry of 4-Chlorophenol and 4-Chloroanisole Adsorbed on MFI Zeolites: Supramolecular Control of Chemoselectivity and Reactive Intermediate Dynamics", *Organic Letters Journal*, 12 (2010) 3062 - 3065.
- [123] W. Wolf, N. Kharasch, "Photolysis of Iodoaromatic Compounds in Benzene", *Journal of Organic Chemistry*, 30 (1965) 2493 - 2498.
- [124] P. Boule, C. Guyon, J. Lemaire, "Photochemistry and the environment. 4. Photochemical behavior of monochlorophenols in dilute aqueous solution", *Chemosphere*, 11 (1982) 1179 - 1188.
- [125] C. Guyon, P. Boule, J. Lemaire, "Photochemistry and the environment. 9. Photocontraction of the aromatic cycle by irradiation of halogeno-2-phenols in aqueous or alcohol solution", *New Journal of Chemistry*, 8 (1984) 685 - 692.
- [126] Z. Shi, M.E. Sigman, M.M. Ghosh, R. Dabestani, "Photolysis of 2-chlorophenol dissolved in surfactant solutions", *Environmental Science And Technology*; 31 (1997) 3581 - 3587.
- [127] S. Rayne, K. Forest, K.J. Friesen, "Mechanistic aspects regarding the direct aqueous environmental photochemistry of phenol and its simple halogenated derivatives. A review", *Environment International Journal*, 35 (2009) 425 - 437.

Chapitre B

Matériel et méthodes

Dans ce chapitre nous exposerons l'ensemble des réactifs et produits utilisés, les méthodes expérimentales ainsi que les différentes techniques analytiques mises en œuvre pour réaliser ce travail.

I- REACTIFS ET SOLVANTS

Les produits chimiques commerciaux utilisés lors de ce travail sont listés ci-dessous :

• Acide 5-chlorosalicylique (5-ClSA)	98 %	Aldrich
• Acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHBA)	99 %	Aldrich
• Acide salicylique (SA)	> 99 %	Aldrich
• Acide 5-bromosalicylique (5-BrSA)	90 %	Aldrich
• 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH)	97 %	Aldrich
• N, O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) + 1% de triméthylchlorosilane (TMCS)	99 %	Fluka
• O-tert-butyl-hydroxylamine chlorhydrate (T-BOX)	≥ 99 %	Aldrich
• Acide téréphtalique	98%	Aldrich
• Acide hydroxy-téréphtalique (TAOH)	97 %	Aldrich
• Benzoquinone	≥ 99 %	Fluka
• Cyclopentanedione	99 %	Aldrich
• Synperonic 10/6		Unikema
• Persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$)	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
• 1H-phenalen-1-one (périnaphthénone)	97 %	Aldrich
• Hydroxyde de sodium (NaOH)	≥ 99,99 %	Sigma-Aldrich
• Phosphate monosodique monohydrate ($H_2NaPO_4 \cdot H_2O$)	≥ 99,5 %	Sigma
• Phosphate disodique (Na_2HPO_4)	≥ 99 %	Sigma-Aldrich
• Acide perchlorique ($HClO_4$)	70-72 %	Sigma-Aldrich
• Acide phosphorique (H_3PO_4)	≥ 85 %	Sigma-Aldrich
• Carbonate de sodium, Anhydre	≥ 99 %	Nacalai tesque
• Hydrogène phtalate de potassium	≥ 99 %	Nacalai tesque
• Cire de paraffine (pure)		Acros organics
• Methanol	grade HPLC	Sigma Aldrich
• Acétonitrile	grade HPLC	Sigma Aldrich
• Toluène	≥ 99,7 %	Sigma-Aldrich
• 2-Propanol	99,9 %	Sigma-Aldrich
• Formaldehyde	37 %	Sigma-Aldrich
• Glyoxal	40 %	Sigma-Aldrich

II- PREPARATION DES SOLUTIONS

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau purifiée dont la résistivité est supérieure ou égale à 18 M Ω .cm et la teneur en carbone organique dissous (DCO) est

inférieure à $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$, obtenue grâce à un système de purification par osmose inverse *RIOS 5* et un appareil millipore *SYNERGY*.

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire *CYBERSCAN pH 510 (Eutech-instruments)*. Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampon standard (pH = 4, 7 ou 10). Les valeurs de pH des solutions ont été ajustées par addition de tampons phosphates de pH = 7, d'hydroxyde de sodium ou d'acide perchlorique selon le besoin.

Les solutions mères étaient préparées à l'avance et stockées jusqu'à trois semaines au réfrigérateur à ($4 \text{ }^{\circ}\text{C}$) et dans le noir (à l'abri de la lumière). Leur stabilité est vérifiée par spectrophotométrie UV-Visible avant chaque utilisation. La préparation des solutions a été faite dans une pièce sous éclairage spécifique (lumière jaune : 589 nm) permettant d'éviter la photodégradation des échantillons au cours de la préparation.

II.1- Détermination du pK_{a1} du 5-CISA

Pour déterminer la valeur du pK_{a1} (correspondant au groupement carboxyle) du 5-CISA, nous avons opté pour la méthode de titrage acido-basique par suivi pH-métrique. Pour ce faire, de petites aliquotes d'une solution d'hydroxyde de sodium de titre $0,01 \text{ mol/L}$ ont été ajoutées à une solution de 5-CISA de concentration $5 \times 10^{-4} \text{ M}$. L'évolution du pH du mélange après chaque ajout de NaOH a été ensuite suivie à l'aide d'un pH-mètre, préalablement étalonné. Les mesures ont été faites à $22 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le tracé de la courbe de neutralisation (figure B1) a permis, grâce à la méthode des tangentes parallèles, de déterminer la valeur de pK_{a1} du 5-CISA, qui correspond au pH à la demi-équivalence. La valeur du pK_a est estimée à 2,8.

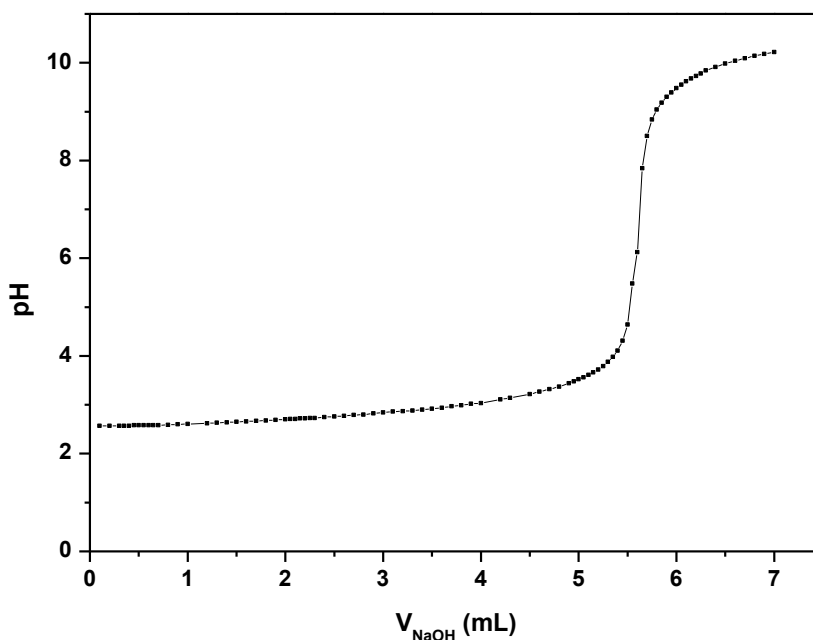


Figure B1 : Courbe de neutralisation de 5-ClSA ($5 \times 10^{-4} M$), $[NaOH] = 0,01 M$, $T = 22 \pm 2^\circ C$

II.2- Désoxygénation et suroxygénation des solutions

Afin d'étudier le rôle de l'oxygène dans le processus de phototransformation, certaines solutions ont été suroxygénées ou désoxygénées par barbotage d'oxygène ou d'argon respectivement. Pour les expériences en milieu aéré le réacteur contenant la solution à irradier a été maintenu ouvert.

Lors des irradiations continues en enceinte (dans un réacteur en quartz d'environ 25 mL), un barbotage continu d'argon ou d'oxygène est maintenu durant toute la durée de l'expérience. En ce qui concerne les irradiations continues au suntest (dans des cellules en quartz d'environ 2,5 mL), le barbotage est effectué pendant 15 minutes avant l'irradiation. Les cellules sont ensuite hermétiquement fermées à l'aide d'un septum et d'un parafilm et une cellule ne sert qu'à un seul prélèvement. Un flux continu d'argon ou d'oxygène a également été utilisé lors des expériences réalisées en cinétique rapide (photolyse laser). L'absence d'entraînement dynamique (volatilisation) du substrat, en particulier sous argon, a été vérifiée en comparant le spectre d'absorption UV-Visible avant et après barbotage.

III- DISPOSITIFS D'IRRADIATION

Plusieurs dispositifs d'irradiation ont été nécessaires pour la réalisation de l'ensemble des expériences de ce travail.

III.1- Irradiation en lumière monochromatique ($\lambda = 313 \text{ nm}$ et $\lambda = 365 \text{ nm}$)

Les irradiations en lumière monochromatique à 313 nm et 365 nm ont été réalisées à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure haute pression (200 W), équipée d'un monochromateur *LOT-ORIEL*. Les solutions ont été irradiées dans des cellules en quartz de trajet optique égal à 1 cm, dont l'axe est orienté parallèlement à la direction du faisceau. Ce dispositif a été principalement utilisé pour le calcul des rendements quantiques (figure B2).

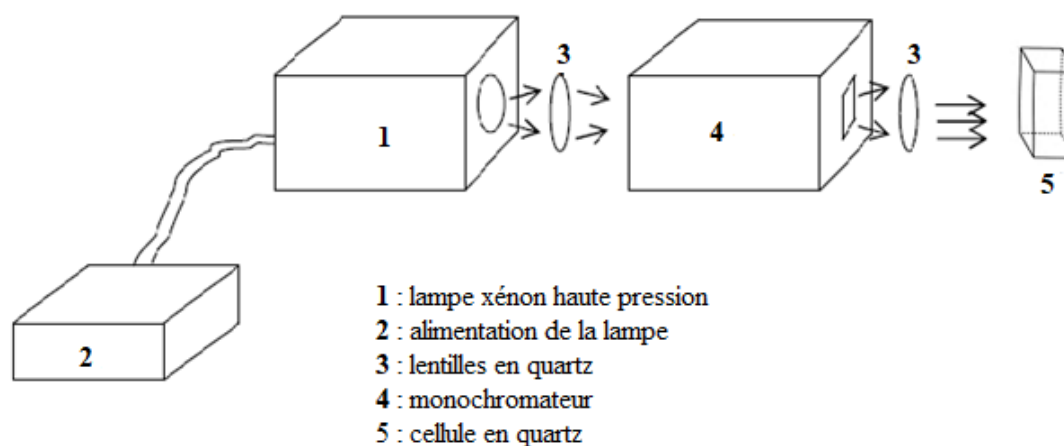


Figure B2 : Irradiation en lumière monochromatique.

III.2- Irradiation avec un simulateur solaire (Suntest)

Le simulateur solaire est une source lumineuse qui reproduit le plus fidèlement possible la lumière naturelle du soleil. L'appareil utilisé est un *CPS (ATLAS)* équipé d'une lampe à arc xénon et de différents filtres éliminant les radiations de longueur d'onde inférieures à 290 nm, donnant ainsi une distribution spectrale très proche du rayonnement solaire. Il est doté d'un potentiomètre qui permet de régler la puissance de 0 à 765 W.m^{-2} . Dans notre cas, cette puissance a été ajustée à 500 W.m^{-2} . Cette valeur représente l'intensité lumineuse moyenne reçue par la terre à une latitude de 40°N dans les conditions estivales [1]. Le refroidissement de la chambre d'irradiation est assuré par un flux d'air. Le plateau sur lequel repose les échantillons est maintenu à 10°C par un système de circulation d'eau. Ce système a été utilisé aussi bien pour les études en phase aqueuse (dans des cellules en quartz de trajet optique égal à 1 cm) qu'en phase sèche (dans des cristallisoirs contenant un film de cire de 1 mm d'épaisseur, (voir § VIII). Une plaque en quartz est placée sur les échantillons (cuves et cristallisoirs) pour limiter les perturbations dues au flux d'air. Ce dispositif a été principalement utilisé pour reproduire les réactions possibles dans le milieu naturel (figure B3).

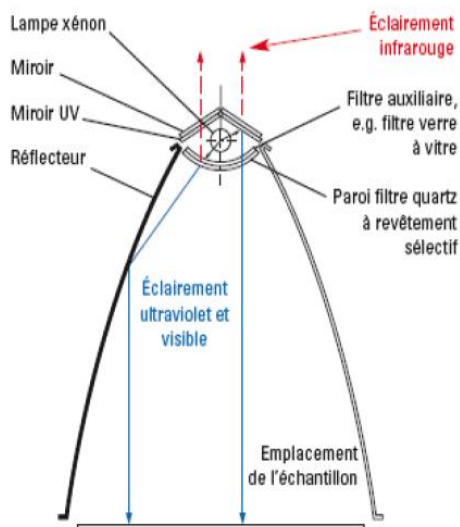


Figure B3 : Photographie et schéma de l'enceinte Suntest.

III.3- Irradiation en lumière polychromatique ($280 < \lambda < 350 \text{ nm}$)

Le dispositif utilisé pour ces irradiations est une enceinte métallique réfléchissante à base circulaire, équipée de six tubes fluorescents de type *DUKE GL 20E* présentant une bande d'émission lumineuse entre 280 nm et 350 nm et dont le maximum se situe à 310 nm (figure B4). 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. Le dispositif est équipé d'un ventilateur afin d'éviter l'échauffement des solutions pendant les irradiations.

III.4- Irradiation en lumière polychromatique ($300 < \lambda < 450 \text{ nm}$)

Ce Dispositif consiste en une enceinte cylindrique réfléchissante, équipée de six tubes fluorescents de type *TLAD 15W05* (Philips), présentant une bande d'émission lumineuse entre 300 nm et 450 nm dont le maximum d'émission se situe à 365 nm (figure B4). Les irradiations ont été réalisées dans un réacteur en pyrex, de forme cylindrique, ayant un diamètre interne de 14 mm. Ce dispositif est équipé aussi d'un ventilateur afin d'éviter l'échauffement des solutions pendant les irradiations.

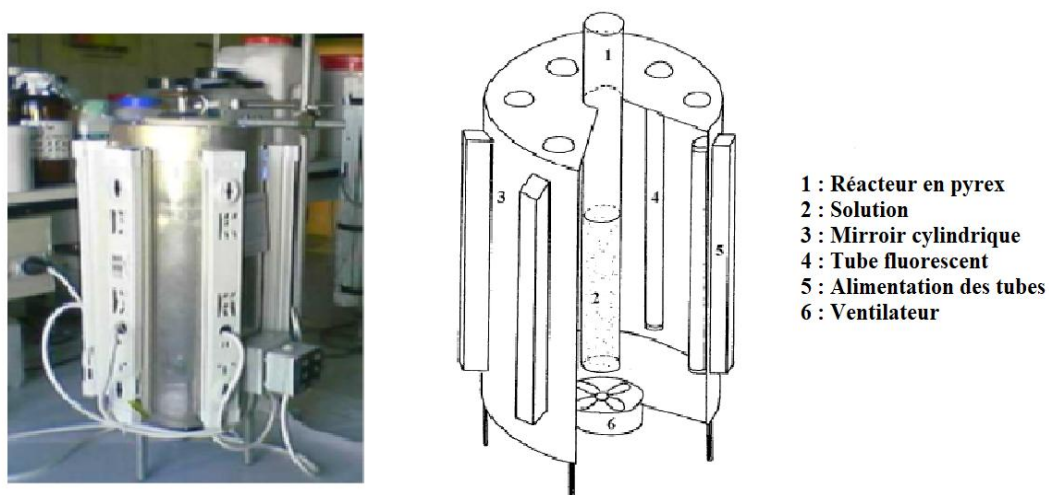


Figure B4 : *Forme générale des deux dispositifs d'irradiation en lumière polychromatique ($280 < \lambda < 350 \text{ nm}$) et ($300 < \lambda < 450 \text{ nm}$).*

La figure B5 illustre les spectres d'émission des lampes équipant les différents dispositifs d'irradiation polychromatique, enregistrés au moyen d'un radiomètre QE65000 (Ocean optics).

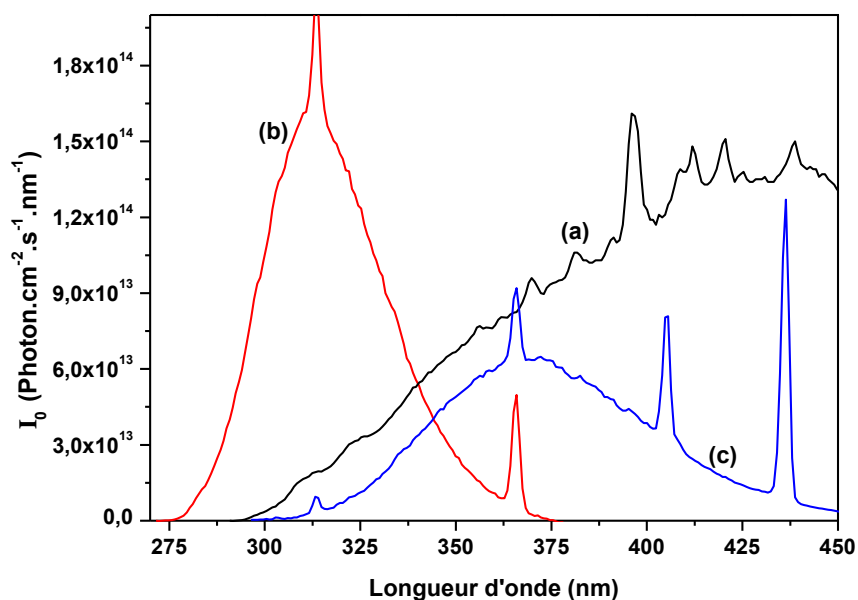


Figure B5 : *Spectre d'émission de : (a) la lampe à arc xénon munie de filtre UV et IR (suntest), (b) tube fluorescent DUKE GL 20^E ($280 < \lambda < 350 \text{ nm}$) et (c) tube fluorescent de type TLAD 15W05 ($300 < \lambda < 450 \text{ nm}$).*

IV- TECHNIQUES D'ANALYSE

IV.1- Méthodes spectroscopiques

IV.1.1- Spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectrophotomètre *Varian Cary 3*, contrôlé par un logiciel « Cary WinUV » pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été effectuées dans des cellules en quartz de trajet optique égal à 1 cm.

IV.1.2- Spectroscopie d'émission moléculaire

Les spectres d'émission moléculaire (fluorescence) ont été enregistrés sur un spectrofluorimètre *Perkin Elmer LS-55*, piloté par le logiciel « FL Winlab® ». Les mesures ont été effectuées dans des cellules de fluorescence en quartz (quatre faces en quartz) de 1 cm x 1 cm.

IV.2- Méthodes chromatographiques

IV.2.1- Chromatographie liquide à haute performance HPLC

La disparition des substrats et la formation des photoproduits ont été suivies par chromatographie liquide à haute performance HPLC en utilisant l'un des deux systèmes suivants :

- HPLC *Waters*, modèle 717 équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diode *Waters 996*, d'un dégazeur *Agilent 1100*, d'une pompe *Waters 600* et d'un passeur d'échantillon et injecteur automatique *Waters 717 plus*. La séparation a été effectuée en phase inverse sur une colonne greffée C18 *Zorbax Eclipse XDB* (Agilent) de 5 µm de granulométrie, 150 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre interne. L'ensemble est piloté par un ordinateur muni d'un logiciel « Empower ».

- HPLC *Waters*, modèle *Alliance 2695* équipée d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diodes *Waters 2998*, d'un détecteur de fluorescence *Waters 2475*, d'un module de séparation *Waters 2695* comprenant deux pompes et un passeur d'échantillon thermostaté et d'une colonne greffée C18 *EC Nucleodur® Sphinx RP* (Macherey-Nagel) de 5 µm de granulométrie, 150 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre interne. Le système est contrôlé par le logiciel «Empower».

L'éluant utilisé pour les analyses variait en fonction de la nature des produits à séparer. Nous avons utilisé des mélanges eau acidifiée / méthanol dont les pourcentages sont ajustés afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics (tableau B1). L'acide

orthophosphorique (0,5%) a été ajouté à l'eau pour éviter l'ionisation des composés de faible pka. Le débit a été fixé à 1 mL.min⁻¹. Les injections ont été en général effectuées deux fois pour chaque échantillon afin de vérifier la reproductibilité de l'analyse.

Tableau B1 : Pourcentages des éluants utilisés en HPLC/UV.

Substrat	Appareil	Eluant	Pourcentage
5-CISA en solution aqueuse	Waters 717	méthanol/eau	Gradient
5-CISA en phase sèche	Waters 717	méthanol/eau	55 / 45
DHBA	Waters 717	méthanol/eau	20 / 80
SA	Waters 717	méthanol/eau	55 / 45
TA/TAOH	Waters Alliance	méthanol/eau	40 / 60

Gradient : La composition initiale de la phase mobile est de 85% d'eau acidifiée et 15 % de méthanol. Elle est maintenue ainsi pendant 3 minutes. Ensuite, le pourcentage de méthanol est augmenté linéairement pendant 5 minutes jusqu'à 70%. Ce dernier est ensuite maintenu constant pendant 10 minutes. Le mélange éluant est progressivement ramené à sa composition initiale en 5 minutes.

IV.2.2- Chromatographie ionique

Le dosage des ions chlorure, issus de la phototransformation de CISA a été réalisé par chromatographie ionique. L'appareil utilisé est un *DIONEX IC25* muni d'un détecteur de conductivité *IC25A*, d'une colonne anionique *AS11* et d'une pompe *Dionex 320*. Il est également équipé d'un passeur d'échantillons *AS40*, un thermostat *LC25*, un générateur d'éluant *EG40*. L'ensemble est piloté par le logiciel « chroméléon ».

IV.2.3- Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse LC/MS

L'appareillage utilisé consiste en un spectromètre de masse *Waters / Micromass LC/QTOF* (Micromass, Manchester, UK) équipé d'une source d'ionisation par électro-nébulisation (électrospray ionisation, ESI). Ce spectromètre était relié à un chromatographe de type *Waters Alliance 2695* équipé d'un détecteur d'absorption UV-visible à barrette de diodes *Waters 996*, d'un module de séparation *Waters 2695* comprenant deux pompes et un passeur d'échantillon thermostaté. La séparation a été effectuée en phase

inverse sur une colonne greffée C18 *Kinetex*TM (Phenomenex) de 2.6 µm de granulométrie 100 mm de longueur et 2,1 mm de diamètre interne. Le système est contrôlé par le logiciel «Masslynx » version 4 (Micromass) qui assure également la mémorisation et le traitement des chromatogrammes.

IV.2.4- Chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse GC/MS

Le chromatographe utilisé est un *Agilent 6890N Network* équipé d'un injecteur *Agilent 7683B*. Le gaz vecteur est de l'hélium se déplaçant à un à débit constant de 1 mL/min, La colonne utilisée est une colonne capillaire *Agilent HP-5 MS* (5% Phenyl, 95% Dimethyl polysiloxane) de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 µm d'épaisseur de film. La température d'injection est de 250 °C et le volume d'injection est de 1µL, prélevé par un injecteur automatique. Le gradient de température suivant a été fixé pour les analyses : température initiale de 50 °C maintenue pendant 3 minutes, suivie d'une hausse de 10 °C par minute jusqu'à 300 °C. Cette dernière est maintenue pendant 5 minutes. Le chromatographe est couplé à un spectromètre de masse *Agilent 5973 Network* équipé d'une source d'ionisation à impact électronique (70 eV). L'acquisition et le traitement des données, ainsi que le contrôle des instruments, ont été assurés par le logiciel « Agilent MSD ChemStation ».

V- DERIVATION CHIMIQUE

La dérivation chimique est une technique qui permet l'analyse de composés qui, en raison de leurs propriétés physiques ou chimiques, ne peuvent être directement analysés par chromatographie gazeuse (GC) ou liquide (LC). Par réaction chimique, on greffe un groupement chromophore sur une ou plusieurs portions de la molécule à analyser. Le composé dérivé ainsi obtenu acquiert des propriétés facilitant son analyse par chromatographie.

Les principaux effets recherchés sont :

- Une diminution de la température d'ébullition par élimination de groupes polaires (-OH, -NH, -SH).
- Une augmentation de la stabilité : La dérivation peut également servir à empêcher la dégradation thermique des composés thermolabiles.
- Une augmentation de la température d'ébullition afin d'analyser les composés à très bas point d'ébullition.

- Une réduction de l'intensité d'adsorption de certaines molécules sur les parois de la colonne.
- Une augmentation de la sélectivité (amélioration de la séparation chromatographique).
- Une augmentation du seuil de détection.

La photominéralisation des composés organiques tels que le 5-CISA, de structures plus ou moins complexes, s'effectue généralement par différentes voies. Chaque voie s'étale sur plusieurs étapes et génère de nombreux photoproduits, portant généralement plusieurs groupements oxygénés (-OH, -C=O, -O-, -COOH). Or, la plupart des techniques de dérivation s'adressent sélectivement à un groupe de composés. Aussi, trois agents dérivants ont été utilisés au cours de ce travail, chacun ciblant l'analyse d'une seule famille chimique. Il s'agit du BSTFA qui transforme les acides carboxyliques et les alcools en esters et éthers triméthylsilyle respectivement, la DNPH qui transforme spécifiquement les groupements carbonyles en dérivés hydrazone et le TBOX, un nouvel agent dérivant, qui transforme les groupements carbonyles en oxime.

Tableau B2 : *Groupement fonctionnel, Agent de dérivation et Méthode d'analyse.*

Groupement fonctionnel recherché	Agent de dérivation	Méthode d'analyse
Carboxyle et hydroxyle	BSTFA + 1% TMCS	GC/MS
Carbonyle	DNPH	LC/MS
	T-BOX	GC/MS

L'étude par les trois agents de dérivation a été précédée d'essais préliminaires en faisant varier un certain nombre de facteurs tels le solvant, la dose de l'agent dérivant, le temps de réaction et la température. Ceci est afin d'obtenir une dérivation la plus complète et la plus reproductible possible. La stabilité des dérivés obtenus, plusieurs heures après la dérivation, a été également vérifiée.

V.1- Dérivation par BSTFA : Identification des sous-produits hydroxylés et carboxylés

V.1.1- Principe

L'analyse directe des alcools et des acides en GC/MS est impossible à cause de leur polarité et leur faible pression de vapeur. Leur analyse exige donc une étape de dérivation

réduisant leur polarité et augmentant leur volatilité. Les dérivations les plus fréquemment utilisées sont l'alkylation (acétylation, méthylation), l'estérification et la silylation. Parmi ces réactions, la silylation est la plus couramment utilisée car elle est simple à mettre en œuvre et elle génère des sous-produits stables [2]. L'agent de silylation le plus souvent employé est le N,O-Bis (trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA) catalysée par 1% de trimethylchlorosilane (TMCS). La silylation consiste en la substitution d'atomes d'hydrogène actifs (-OH, -SH, -NH) par un groupement alkylsilyl tel le trimethylsilyle (TMS). Cette réaction convertit les alcools et les acides carboxyliques en leurs éthers et esters triméthylsilylés correspondants, selon la réaction suivante :

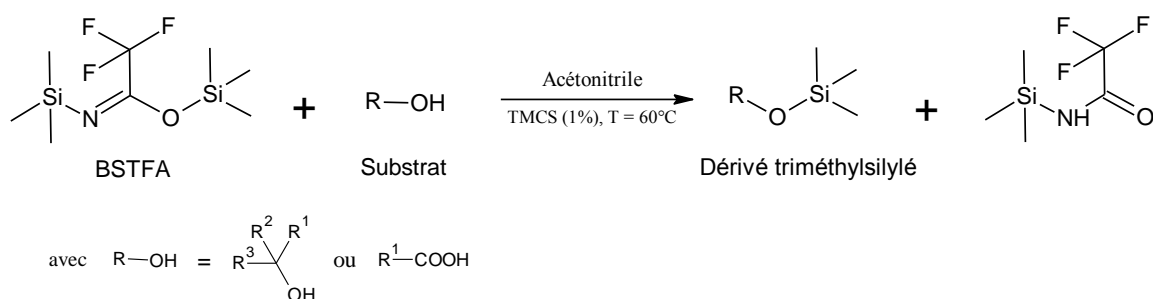


Schéma B1 : Réaction de dérivation des composés carboxylés et hydroxylés par le BSTFA.

Les dérivés qu'on obtient, sont généralement moins polaires, plus volatiles, plus stables thermiquement et ayant une meilleure réponse en spectrométrie de masse.

La réaction de silylation est favorisée à haute température et dans un solvant polaire, aprotique et à caractère basique tel l'acétonitrile [3], elle est très sensible à la présence de traces d'eau qui provoque l'hydrolyse des dérivés triméthylsilylés. De ce fait, une parfaite dessiccation est indispensable.

V.1.2- Procédure expérimentale

Une fraction de 20 mL de la solution irradiée est évaporée jusqu'à parfaite dessiccation au moyen d'un évaporateur rotatif, dont la température de bain est d'environ 40 °C. Le ballon est ensuite introduit dans une étuve maintenue à 50 °C pendant quelques minutes pour enlever toute trace d'humidité. Le résidu sec obtenu est ensuite dissous dans 0,7 mL d'acétonitrile, transféré dans un flacon GC, puis mélangé avec 0,3 mL de (BSTFA + 1% TMCS). Après fermeture étanche et agitation pendant 30 secondes, le flacon est chauffé à 60 °C pendant 15 minutes. Après refroidissement, un 1 µL est injecté en GC/MS (voir § IV.2.4).

V.2- Dérivation par DNPH : Identification des sous-produits carbonylés

V.2.1- Principe

Les composés carbonylés, cétones ou aldéhydes, étant peu stables, la dérivation s'érige en méthode de choix pour les identifier. Les hydrazines aromatiques constituent le groupe d'agents dérivants le plus communément utilisé à cette fin. Elles induisent la formation de dérivés qui sont le plus souvent séparés par chromatographie en phase liquide, identifiés et quantifiés par UV-vis, par fluorescence ou encore par spectrométrie de masse. Plusieurs hydrazines ont été proposées : la dinitro phénylhydrazine (DNPH), la dansylhydrazine (DNSH), la 4-N,N diméthylamino-6-(4'-methoxy-1'-naphtyl)-1,3,5-triazine-2-hydrazine (DMNTH) et la 2-Diphényl-1,3-indandione-1-hydrazone (DIH), mais le réactif le plus utilisé et le plus recommandé par la littérature est la 2,4- Dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) [4]. Cet agent est capable de réagir avec l'ensemble des composés carbonylés, à l'inverse d'autres hydrazines qui sont spécifiques à un ou deux composés (généralement le formaldéhyde).

Suite à une attaque nucléophile sur le carbone électrophile de la fonction carbonylée, les hydrazines aromatiques (R-NH-NH₂) conduisent à la formation d'hydrazones stables (R-NH-N=CR₁R₂) suivant la réaction ci-dessous :

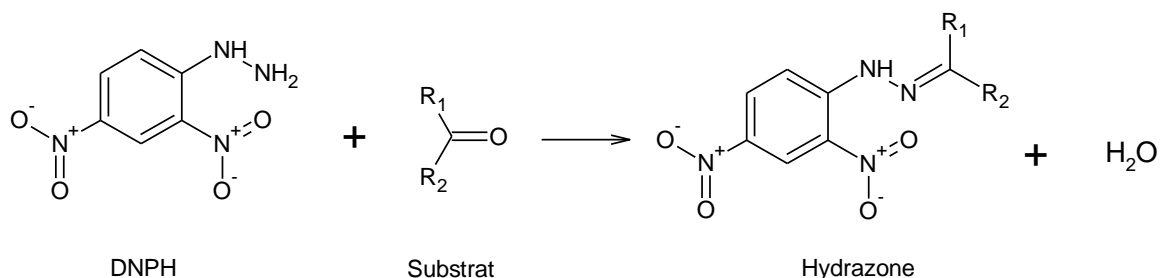


Schéma B2 : Réaction de dérivation des composés carbonylés par la DNPH.

Les hydrazones ainsi obtenues sont spécifiques aux composés carbonylés ayant réagi et elles sont classiquement séparées par chromatographie liquide

V.2.2- Procédure expérimentale

La dérivation par DNPH a été réalisée selon la méthode décrite par Soman et coll. [5]. Cette méthode consiste à faire réagir 1 mL de la solution irradiée avec 200 µL d'une solution de DNPH à 1 mg/mL dans l'acétonitrile et 20 µL d'acide phosphorique 5 N. Le mélange est agité pendant au moins 30 minutes, puis 1 mL d'acétonitrile est ajouté. Après

homogénéisation, 15 µL de la solution sont injectés en LC/MS selon les conditions opératoires suivantes :

- Mode d'ionisation : ESI⁻
- Colonne : Phenomenex, Kinetex™ : greffée C18, granulométrie 2,6 µm, taille des pores 100 °Å, longueur 100 mm et diamètre interne 2,1 mm.
- Débit : 0,2 mL. min⁻¹
- Gradient : de 0 à 2 minutes : 80 % d'eau acidifiée et 20 % d'acétonitrile ; de 2 à 30 minutes : passage à 30 % d'eau acidifiée et 70 % d'acétonitrile ; composition maintenue constante jusqu'à 50 minutes ; de 50 à 55 minutes retour à la composition initiale.

V.3- Dérivation par T-BOX : Identification des sous-produits carbonylés

V.3.1-Principe

Selon un mécanisme réactionnel similaire à celui des hydrazines, les hydroxylamines (R-O-NH₂.HCl) conduisent à la formation de dérivés oximes (R-O-N=CR₁R₂) stables. L'O-(tert-butyl) hydroxylamine chlorhydrate (T-BOX) est un nouvel agent de dérivation, appartenant à cette famille, mais qui n'a été que peu utilisé jusqu'à présent, et qui convertit la fonction carbonyle en O-(tert-butyl)hydroxylaoximes (oximes) suivant la réaction ci-dessous:

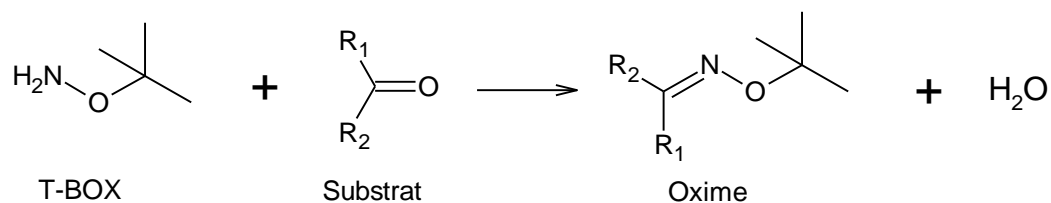


Schéma B3 : Réaction de dérivation des composés carbonylés par le T-BOX.

V.3.2- Procédure expérimentale

La dérivation par T-Box a été réalisée selon la méthode décrite par Wells et Ham [6]. Elle consiste à faire réagir 25 mL de la solution irradiée avec 100 µL d'une solution aqueuse de T-BOX à 0,25 M. Le mélange est placé dans un bain thermostaté à 40 °C pendant une heure, puis dans un bain d'eau à température ambiante. Après refroidissement, 1 mL de toluène est ajouté, le flacon est agité pendant 30 secondes, puis le mélange est laissé au repos jusqu'à parfaite séparation des deux phases, organique et aqueuse. La phase organique contenant les dérivés est ensuite transférée, à l'aide d'une pipette, dans un flacon GC et 1 µL est immédiatement injecté.

VI- METHODES DE DOSAGE

VI.1- Mise en évidence et quantification des radicaux hydroxyle

La détection directe du radical hydroxyle exige des conditions particulières. Ceci est dû principalement à sa forte réactivité qui entraîne une faible durée de vie et qui est souvent accompagnée par de faibles concentrations, allié à une absorption dans l'eau relativement peu intense ($\epsilon_{235\text{ nm}} = 600\text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) [7]. De ce fait il est nécessaire de faire appel à des méthodes indirectes (sondes à radical hydroxyle), basées sur la détection d'une espèce ayant réagi avec lui, ou comme c'est plus souvent le cas, à la détection d'un produit stable, issu de la de réaction de HO^\bullet avec une molécule-cible. Les molécules formées sont susceptibles d'être analysées par diverses techniques analytiques telles que RPE, absorption, fluorescence et chimiluminescence. Étant donnée sa très grande sensibilité, la spectroscopie de fluorescence est la technique la mieux adaptée à la détection de faibles concentrations de radicaux hydroxyle (jusqu'à $10^{-9}\text{ mol. L}^{-1}$) [7]. Cette technique repose sur la capture du radical hydroxyle (instable) par un piège non ou peu fluorescent, pour générer un composé très stable et très fluorescent. Les pièges les plus utilisés pour ce type de réaction sont : la coumarine et l'acide téréphtalique [8]. Notre choix s'est posé sur ce dernier car il a donné entière satisfaction dans des études antérieures.

VI.1.1- Principe

Au contact des radicaux hydroxyles, l'acide téréphtalique (TA), non fluorescent, produit l'acide hydroxy-téréphtalique (TAOH) très fluorescent [9]. Le spectre d'émission de ce dernier qui s'étend de 350 à 600 nm avec un maximum à 430 nm. Sa formation peut donc être suivie par spectrofluorimètre ou par HPLC équipée d'un détecteur de fluorescence.

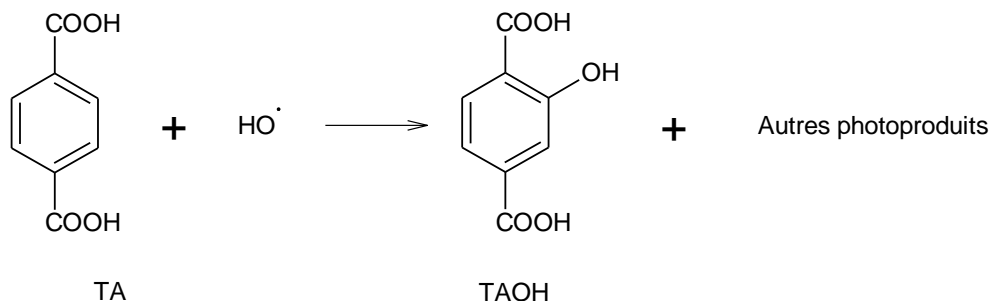


Schéma B4 : Réaction entre l'acide téréphtalique (TA) et les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) produisant l'acide hydroxytéréphtalique (TAOH)

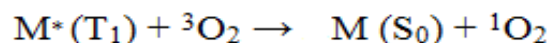
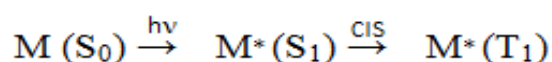
VI.1.2- Procédure expérimentale

Des solutions de d'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (2×10^{-4} M) tamponnées à pH = 7 avec un tampon phosphate, sont pré-irradiées dans le dispositif d'irradiation polychromatique ($280 < \lambda < 350$ nm) pendant 0,5h, 3h, 7h, 14h et 38h. Puis un prélèvement de 9,5 mL de chaque solution prè-irradiée est mélangé avec 0,5 mL d'acide téréphtalique TA (6×10^{-3} M). Le mélange obtenu est irradié à nouveau pendant 30 minutes dans le même dispositif. Comme blanc, une solution tamponnée à pH = 7 d'acide téréphtalique (3×10^{-4} M) seul a été irradiée dans les mêmes conditions. Les échantillons sont analysés à la suite immédiate de leur prélèvement par l'HPLC (Waters, modèle Alliance 2695) équipée d'un détecteur UV-Visible et d'un détecteur de fluorescence. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- Colonne : Macherey-Nagel, EC Nucleodur® Sphinx RP
- Débit : 1 mL. min⁻¹
- Volume d'injection : 10 µL
- Longueurs d'onde d'analyse : (TA) 240 nm ; (TAOH) $\lambda_{ex} = 340$ nm et $\lambda_{em} = 430$ nm
- Eluant : 40 % MeOH / 60 % H₂O acidifiée

VI.2- Mise en évidence et quantification de l'oxygène singulet

L'oxygène singulet (¹O₂) est la forme «excité » de l'oxygène moléculaire connue pour sa durée de vie très limitée et pour sa haute réactivité. Sa génération repose sur un transfert d'énergie d'un état triplet, formé suite à une photoexcitation d'une molécule M, au profit du dioxygène dissous à l'état fondamental (³O₂) suivant les équations :



Avec M molécule, S₀ l'état singulet fondamental, S₁ l'état singulet excité, CIS la conversion inter-système et T₁ l'état triplet excité.

Une méthode directe et précise fréquemment appliquée pour sa détection est la spectroscopie de phosphorescence. S'il se forme dans un milieu réactionnel, l'oxygène singulet sera mis en évidence grâce à un spectre de phosphorescence caractéristique situé dans le proche infrarouge avec un maximum vers 1270 nm [10]. Sa quantification est rendue

possible par l'utilisation d'une substance de référence dont le rendement quantique de production de l'oxygène singulet est connu.

Dans notre étude sur la phototransformation du 5-CISA, les expériences ont été menées dans l'acétonitrile et l'eau deutérée comme solvant et en utilisant la périnaphténone comme référence. L'excitation du substrat (5-CISA) et de la référence (périnaphténone) est assurée par une lampe à arc de xénon et mercure (1000 W) dont le rayon émis passe par un filtre à eau, une lentille de focalisation et un monochromateur permettant de choisir la longueur d'onde d'excitation, 313 nm et 367 nm pour le substrat et la référence, respectivement. L'irradiation se fait dans une cuve en quartz (quatre faces optiques) de 1 cm x 1 cm, placée sur la trajectoire du faisceau lumineux. La puissance du rayonnement incident aux longueurs d'onde d'irradiation est mesurée à l'aide d'une thermopile *Laser Instrumentation, modèle 154*.

La phosphorescence de l'oxygène singulet est mesurée grâce à un photomultiplicateur proche Infrarouge (NIR) *R5509 PMT* « Hamamatsu » refroidi à l'azote liquide (- 80 °C) et relié à un amplificateur *SR830 DSP* « Stanford Research Systems ». Le flux de photons de phosphorescence est collecté par un miroir avec un angle de 90° par rapport au faisceau incident. Il est ensuite fortement filtré, pour éviter les longueurs d'onde autre que 1270 nm, par des arrangements optiques (une lentille de focalisation, un filtre coupe bande 1000 nm et un filtre d'interférence 1271 nm), placés devant le photomultiplicateur proche infrarouge. Les signaux de phosphorescence d'oxygène singulet ont été enregistrés en fonction du temps d'irradiation pendant au moins trois minutes.

VI.3- Dosage du carbone organique total TOC

Les mesures du carbone organique total (TOC) ont été effectuées à l'aide d'un analyseur *TOC 5050A* équipé d'un détecteur NDIR (non-dispersive infrared), développé par *Shimadzu*. Cet analyseur permet de mesurer le carbone total (TC) ainsi que le carbone inorganique (IC). Le TC correspond à tout le carbone présent en solution et l'IC correspond au carbone sous forme de carbonates et hydrogénocarbonates. La mesure du TC se fait par voie sèche. L'échantillon est injecté dans un four chauffé à 680 °C avant d'être converti en CO₂ par combustion. La mesure de l'IC se fait par voie humide. L'échantillon est injecté dans une solution d'acide phosphorique à 25 %, ce qui permet de convertir les carbonates et les hydrogénocarbonates en CO₂. Le CO₂ ainsi formé, est ensuite analysé par le détecteur (NDIR). Les valeurs de COT sont obtenues en soustrayant la valeur du Carbone Inorganique (IC) de celle du Carbone Total (TC).

La quantification du carbone est obtenue grâce à un étalonnage préalable réalisé à l'aide de solutions d'hydrogénophthalate de potassium pour TC, et de bicarbonate de sodium pour IC.

VII- PHOTOLYSE-LASER

VII.1- Principe

Cette technique permet de détecter les espèces transitoires ou les intermédiaires réactionnels de courte durée de vie, de l'ordre de la nano à la microseconde. L'espèce transitoire peut être définie comme une molécule à l'état excité triplet, un radical, un ion-radical, un électron solvaté ou autre [11].

Le principe en est simple : il consiste à perturber quasi-instantanément un système en équilibre par une excitation laser ultrabrève dont l'intensité est suffisante pour générer une très forte population d'états électroniques excités détectable, puis à suivre l'évolution de ce système en fonction du temps par spectroscopie, permettant ainsi d'obtenir des informations cinétiques et spectroscopiques sur les espèces transitoires formées suite à l'excitation.

Une fois l'excitation laser accomplie, l'absorption peut être étudiée par spectroscopie. Si cette absorption est due à une seule espèce, les variations de l'absorbance en fonction du temps donnent les variations de la concentration de cette espèce et permettent 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 est nécessaire de rechercher une zone de longueur d'onde ou une période de temps dans laquelle une des espèces est prépondérante. Cela peut permettre de déduire les autres par différence. Il est parfois possible de mettre en évidence des filiations entre les espèces. Ainsi lorsque l'on observe une formation, on peut à partir des cinétiques trouver le transitoire parent, la même constante de vitesse régissant la disparition de l'un et la formation de l'autre.

VII.2- Appareillage

Les études en cinétique rapide ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre laser pour photolyse éclair *Applied Photophysics* type *LKS 60*.

L'excitation de l'échantillon est assurée par un laser *Quanta Ray GCR 130-1 Nd : YAG* de *Spectra Physics*, la durée de l'impulsion est égale à 9 ns. L'énergie de l'impulsion est mesurée

par un joulemètre *Ophir Optronics*, l'excitation se fait à 266 nm dans une cuve en quartz (quatre faces optiques) de 1 cm x 1 cm.

L'absorbance des états transitoires a été mesurée à l'aide d'un système de détection constitué d'une lampe à arc Xénon pulsée d'une puissance de 150 W. Le faisceau d'analyse émis par cette lampe traverse la cellule contenant l'échantillon perpendiculairement au faisceau laser excitant. Il est ensuite envoyé dans un monochromateur *05-109 SpectraKinetics* de « Applied Photophysics » permettant de sélectionner la longueur d'onde d'analyse, puis dans un photomultiplicateur *R928* « Hamamatsu » qui assure la mesure de l'intensité lumineuse transmise par la solution avant et après le flash. Un oscilloscope est relié à la sortie du photomultiplicateur permettant de numériser le signal et de le transmettre à un système informatique incorporé, qui assure le traitement des données. L'appareillage est schématisé dans la figure B6.

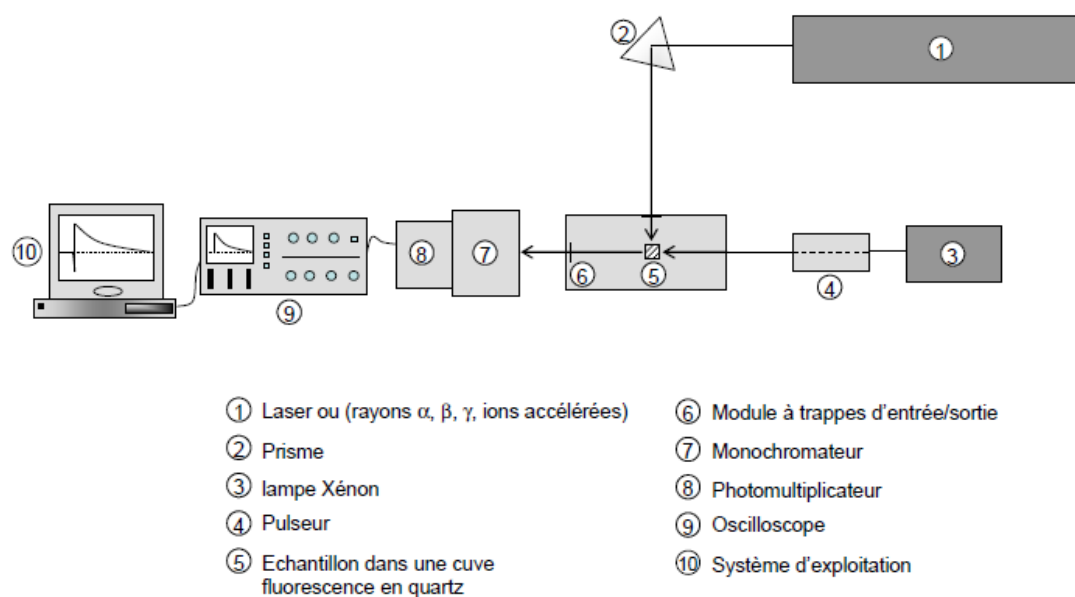


Figure B6 : Schéma de principe du spectromètre laser nanoseconde.

VIII- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL DE LA PHOTOTRANSFORMATION EN PHASE SOLIDE

Étudier la phototransformation directement sur les plantes est assez lourd à mettre en œuvre, vu la complexité des interactions pesticides-cuticule. Afin de réduire cette complexité, nous avons choisi d'étudier la phototransformation du 5-CISA sur un modèle foliaire, en l'occurrence la cire de paraffine. Constituée, à l'instar de la cire épicuticulaire, essentiellement d'un mélange d'alcane, la cire de paraffine semble être un bon compromis

entre faisabilité et représentativité. Le protocole expérimental utilisé pour ces expérimentations a été élaboré par Ter Halle et coll. [12]. Les différentes étapes de ce protocole sont détaillées dans ce qui suit :

VIII.1- Préparation des films de cire

Les films de cire de paraffine ont été préparés dans des cristallisoirs jetables en polyéthylène d'une surface de 9 cm² (figure B7). Le protocole utilisé est le suivant :

- 1 g de cire de paraffine a été déposé dans chaque cristallisoir ;
- la cire est chauffée à 95 °C dans une étuve pendant 1 h ;
- la cire est refroidie graduellement pour avoir une surface homogène ;
- après refroidissement l'épaisseur du film de cire est d'environ 1 mm.



Figure B7 : Cristallisoir contenant un film de paraffine d'une épaisseur de 1 mm.

VIII.2- Application du 5-ClSA

En phase sèche, la concentration initiale de la solution déposée n'a plus de signification. Il est plus approprié d'exprimer la concentration en masse de substrat par unité de surface (g/ha). La dose de 29 g/ha a été adoptée comme dose standard pour l'ensemble des expériences. Pour obtenir cette dose, nous avons déposées, à l'aide d'une micropipette électronique, 20 gouttes de 5 µL chacune d'une solution aqueuse de 5-ClSA de concentration $1,5 \times 10^{-4}$ M, par cristallisoir, sachant que les cristallisoirs présentent une surface de 9 cm². Les 20 gouttes appliquées permettent de couvrir d'une manière homogène toute la surface du cristallisoir. Une fois la solution appliquée sur le film de cire, l'évaporation du solvant est faite à température ambiante et est accélérée par un dispositif muni d'un ventilateur. Ceci a permis une élimination complète de la phase aqueuse en une heure. Le dépôt ainsi formé est constitué du principe actif seul ou accompagné du surfactant. Nous rappelons enfin que cette étape a été faite dans une pièce sous éclairage spécifique (lumière jaune : 589 nm) permettant d'éviter la photodégradation des échantillons au cours de la préparation.

VIII.3- Irradiation des films

Les échantillons ont été irradiés dans le simulateur solaire (suntest) (voir § III.2), ajustée à 500 W.m^{-2} . Ils ont été recouverts au moyen d'une plaque en quartz ayant pour rôle de les isoler du flux d'air de refroidissement. Afin d'établir une cinétique de disparition du substrat, l'irradiation de plusieurs cristallisoirs a été réalisée simultanément, chaque cristallisoir représentant un seul échantillon. Ainsi, au cours de l'irradiation, un premier cristallisoir est retiré du simulateur solaire à un instant t donné et utilisé intégralement pour la détermination de la quantité résiduelle du substrat. Le prélèvement des cristallisoirs restants est effectué graduellement (un cristallisoir à la fois, à différents temps).

VIII.4- Rinçage des films

Une fois qu'un cristallisoir est retiré du Suntest, il est rincé avec 1,5 ml d'eau purifiée sous agitation manuelle d'environ une minute, afin de désorber les molécules de 5-CISA restants et des photoproduits de la surface du film. L'efficacité de récupération par cette méthode était de $98 \pm 2 \%$.

VIII.5- Analyse

Les solutions issues du rinçage des films ont été ensuite récupérées dans des flacons. 100 μL sont injectés en HPLC avec un mélange d'eau acidifiée (45 %) et de méthanol (55 %) comme éluant, sous un débit de 1 mL.min^{-1} . La concentration de référence (le point t_0 de la cinétique de photodégradation du 5-CISA) correspond à un échantillon préparé dans les mêmes conditions que les autres échantillons mais qui a été conservé à l'obscurité.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. G. Zepp, D.M. Cline, "Rates of direct photolysis in aquatic environment", *Current Research*, 11 (1977) 359 - 366.
- [2] M.J. Bertrand, A.W. Ahmed, B. Sarrasin, V.N. Mallet, "Gas chromatographic and mass spectrometric determination of chlorophenoxy acids and related herbicides as their (cyanoethyl)dimethylsilyl derivatives", *Analytical Chemistry*, 59 (1987) 1302 - 1306.
- [3] S. Kinani, S. Bouchonnet, S. Bourcier, J. M. Porcher, S. Ait-Aissa "Study of the chemical derivatization of zearalenone and its metabolites for gas chromatography-mass spectrometry analysis of environmental samples", *Journal of Chromatography A*, 1-2 (2008) 307 - 315.
- [4] M. Vogel, A. Büldt, U. Karst, "Hydrazine reagents as derivatizing agents in environmental analysis – a critical review". *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366 (2000) 781 - 791.
- [5] A. Soman, Y. Qiu, Q. Chan Li. "HPLC-UV method development and validation for the determination of low level formaldehyde in a drug substance", *J. Chromatographic Science*, 46 (2008) 461 - 465.
- [6] J.R. Wells, Jason E. Ham, "A new agent for derivatizing carbonyl species used to investigate limonene ozonolysis", *Atmospheric Environment*, 99 (2014) 519 - 526.
- [7] H. Herrmann, "Kinetics of Aqueous Phase Reactions Relevant for Atmospheric Chemistry", *Chemical Reviews*, 103 (2003) 4691 - 4716.
- [8] T. Charbouillot, M. Brigante, G. Mailhot, P.R. Maddigapu, C. Minero, D. Vione, "Performance and selectivity of the terephthalic acid probe for OH[•] as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media", *Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry*, 222 (2011) 70 -76.
- [9] S.E. Page, W.A. Arnold, K. McNeill, "Terephthalate as aprobe for photochemically generated hydroxyl radical", *Journal of Environmental Monitoring* 12 (2010) 1658 - 1665.
- [10] J. Baier, T. Fus, C. Pollmann, C. Wiesmann, K. Pindl, R. Engl, D. Baumer, M. Maier, M. Landthaler, W. Baumler, "Theoretical and experimental analysis of the luminescence signal of singlet oxygen for different photosensitizers". *Journal of Photochemistry, B : Photobiology*, 87 (2007) 163 - 173.

- [11] G. Porter, M.R. Topp, "Nanosecond Flash Photolysis and the Absorption Spectra of Excited Singlet States", *Journal of Nature*, 220 (1968) 1228 - 1229.
- [12] A. Ter Halle, D. Drncova, C. Richard, "Phototransformation of the herbicide sulcotrione on maize cuticular wax", *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 2989 - 2995.

Chapitre C

Résultats et discussion

I- Etude cinétique en solution aqueuse

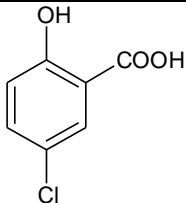
Dans la présente partie, nous allons, dans un premier temps, caractériser notre polluant l'acide 5-chlorosalicylique (5-ClSA), nous présentons ses propriétés acido-basiques et spectroscopiques (absorptives et émissives) susceptibles d'affecter sa phototransformation. Nous allons, ensuite, explorer le comportement photochimique du 5-ClSA en solution aqueuse sur le plan cinétique, en faisant varier les conditions expérimentales (concentration du substrat, concentration en oxygène dissous, pH). Ainsi, pour mieux appréhender la photoréactivité de notre substrat, nous allons déterminer les rendements quantiques de disparition dans différentes conditions. Cette grandeur représente le principal outil qui va nous permettre d'évaluer quantitativement l'efficacité des processus primaires de phototransformation et, ainsi, d'avoir des indications quant aux mécanismes mis en jeu.

I.1- Caractérisation du 5-ClISA en solution aqueuse

I.1.1- Propriétés physico-chimiques

L'acide 5-Chlorosalicylique (5-ClISA) est un composé organique aromatique dérivé de l'acide 2-hydroxybenzoïque, connu sous le nom d'acide salicylique, dans lequel l'atome d'hydrogène en position *para* par rapport au groupement hydroxyle est substitué par un atome de chlore. Il est l'isomère le plus répandu des quatre isomères de l'acide chlorosalicylique. Les caractéristiques physico-chimiques du 5-ClISA sont récapitulées dans le tableau C1

Tableau C1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'acide 5-Chlorosalicylique.

Nomenclature	Acide 5-Chlorosalicylique Acide 5-Chloro 2-Hydroxybenzoïque,
Structure	
Formule brute	C ₇ H ₅ O ₃ Cl
Masse molaire	172,57 g/mol
Solubilité dans l'eau	1 g/L (20 °C)
Apparence	Poudre blanche à blanc crème
Densité apparente	0,500 - 0,600 g/cm ³
Température de fusion	171 - 172 °C
pKa	2,8 et 12,1
DL ₅₀ (Rat)	261 mg/Kg

Le 5-ClISA est un acide caractérisé par une acidité relativement forte (pKa₁ = 2,8, déterminée expérimentalement), celle du groupement carboxyle, et une acidité faible (pKa₂ = 12,1 [1]), correspondant au groupement phénolique. Il présente donc deux fonctions pouvant participer à un équilibre protonation / déprotonation dans l'eau, comme le montre le schéma C1.

Dans les deux formes moléculaire et monoanionique il y a présomption de liaison hydrogène intramoléculaire. En revanche la forme dianionique ne peut exister que sous forme libre.

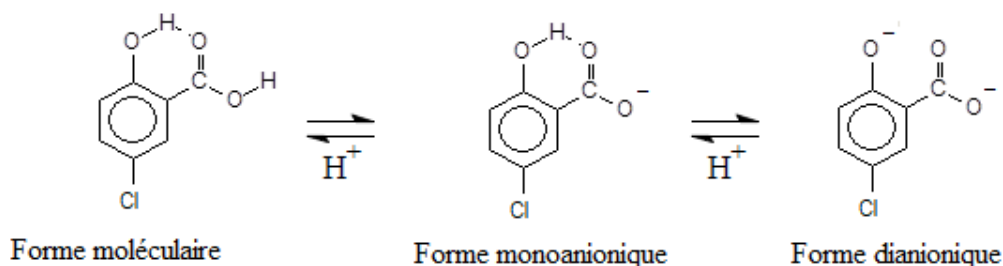


Schéma C1 : Différentes formes de l'acide 5-Chlorosalicylique.

Selon le pH de la solution, notre substrat peut exister sous trois différentes formes. En milieu fortement acide c'est la forme moléculaire ou neutre (non dissociée) qui prédomine. Entre pH = 4 et pH = 11, le 5-CISA est majoritairement sous sa forme monoanionique (5-Chlorosalicylate). Au-delà de pH = 13, la forme dianionique est prédominante.

I.1.2- Propriétés spectrales

I.1.2.1 Spectre d'absorption UV-Visible

Sur la figure C1 sont représentés les spectres d'absorption UV-Visible des trois formes sous lesquelles peut exister le 5-CISA, obtenus à partir de solutions aqueuses de pH = 1,5, pH = 7,0 et pH = 13,5, respectivement.

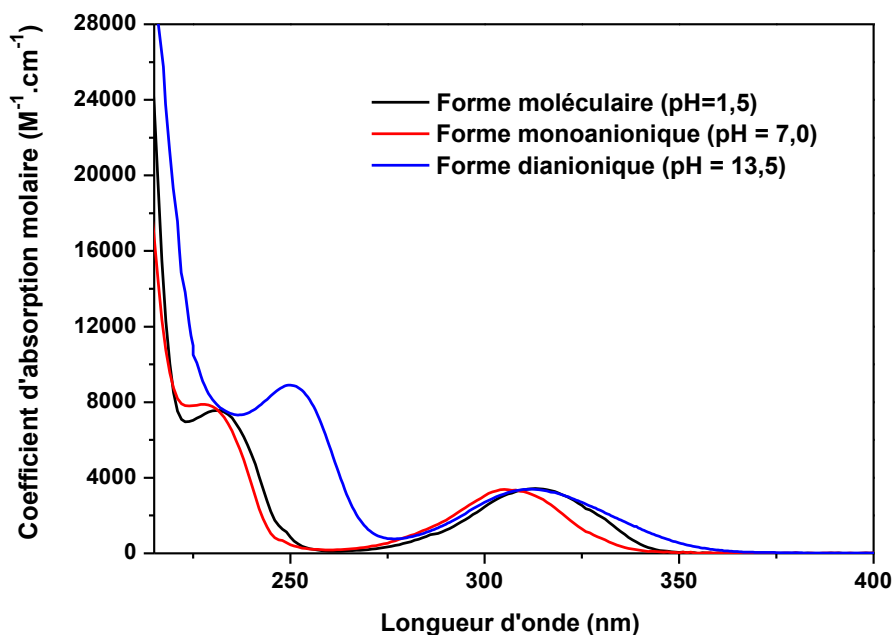


Figure C1 : Spectres d'absorption UV-Visible des différentes formes du 5-CISA en solution aqueuse ; $[5-CISA] = 10^{-4} M$.

Les spectres des trois formes présentent deux bandes d'absorption. Une bande large s'étalant entre 260 nm et 350 nm pour les formes moléculaire et monoanionique et entre 270 et 370 pour la forme dianionique. Le maximum d'absorption est centré sur 316 nm pour la forme moléculaire, 306 nm pour la forme monoanionique et 313 nm pour la forme dianionique, avec un coefficient d'absorption molaire égal à $3350 \pm 50 M^{-1}.cm^{-1}$ pour les trois formes. La seconde bande est centrée sur 230 nm pour les formes moléculaire et monoanionique, et sur 250 nm pour la forme dianionique. La double déprotonation de 5-CISA provoque donc un effet bathochrome très important. Cette bande d'absorption, située dans l'UV-C, bien que plus intense, présente peu d'intérêt pour les applications environnementales.

1.1.2.2- Recouvrement du spectre UV-Visible de 5-CISA avec le spectre solaire.

La superposition du spectre d'absorption UV-Vis de la forme monoanionique du 5-CISA avec le spectre d'émission de la lampe du simulateur solaire, qui représente la lumière solaire en été, montre un recouvrement important dans le domaine 290 nm – 350 nm permettant de conclure à une éventuelle phototransformation dans le milieu naturel (figure C2).

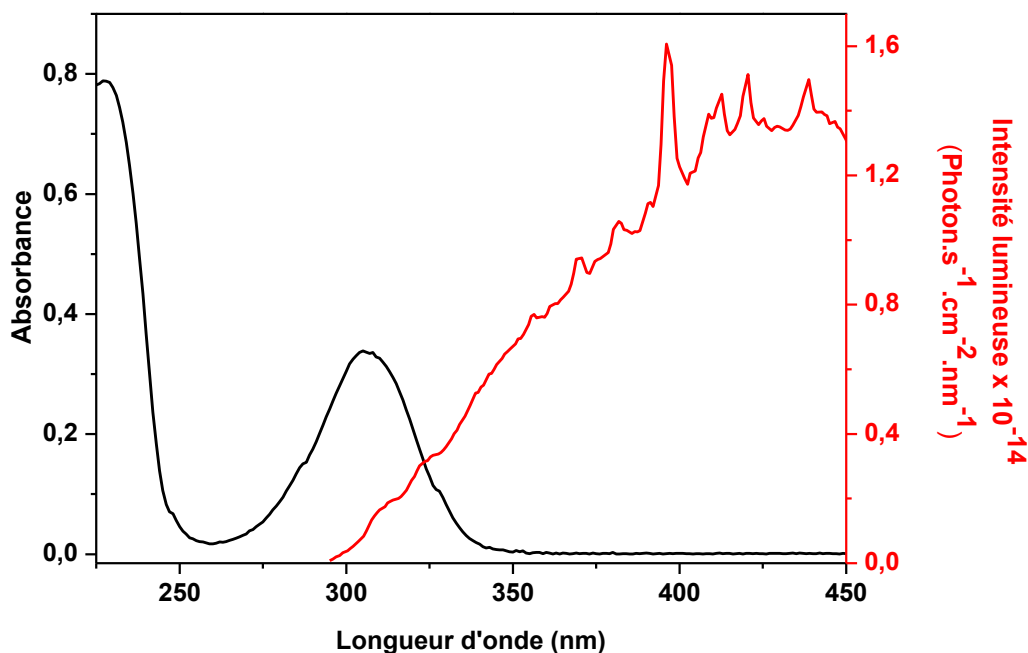


Figure C2 : recouvrement du spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de 5-CISA [5-CISA] = $10^{-4}M$, $pH = 7$ avec le spectre d'émission de la lampe du simulateur solaire.

La réglementation concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques, exige pour tout nouveau produit une meilleure connaissance de son devenir dans l'environnement. La phototransformation doit être prise en compte si le nouveau produit possède un coefficient d'absorption molaire dépassant $10 M^{-1}.cm^{-1}$ pour une longueur d'onde supérieur à 290 nm [2]. En ce qui concerne le 5-CISA, nous observons sur la figure que le spectre d'absorption du 5-CISA et le spectre d'émission solaire se croisent à $\lambda = 325$ nm avec un $\epsilon = 1600 M^{-1}.cm^{-1}$, ce qui signifie que cette molécule est susceptible de subir une phototransformation directe sous rayonnement solaire dans l'environnement. De ce fait, elle doit faire l'objet d'une étude photochimique.

1.1.2.3- Spectre d'émission moléculaire (Fluorescence)

Quand une solution aqueuse aérée de 5-CISA de $pH = 7$ (forme monoanionique) est excitée sur sa bande d'absorption ($\lambda_{excitation} = 300$ nm), une brillance intense est immédiatement observée. Celle-ci est due à l'émission de photons par fluorescence et le retour de la molécule à son état fondamental. Le spectre d'émission se situe dans le domaine de l'UV-Visible ($\lambda_{max} = 413$ nm) (figure C3).

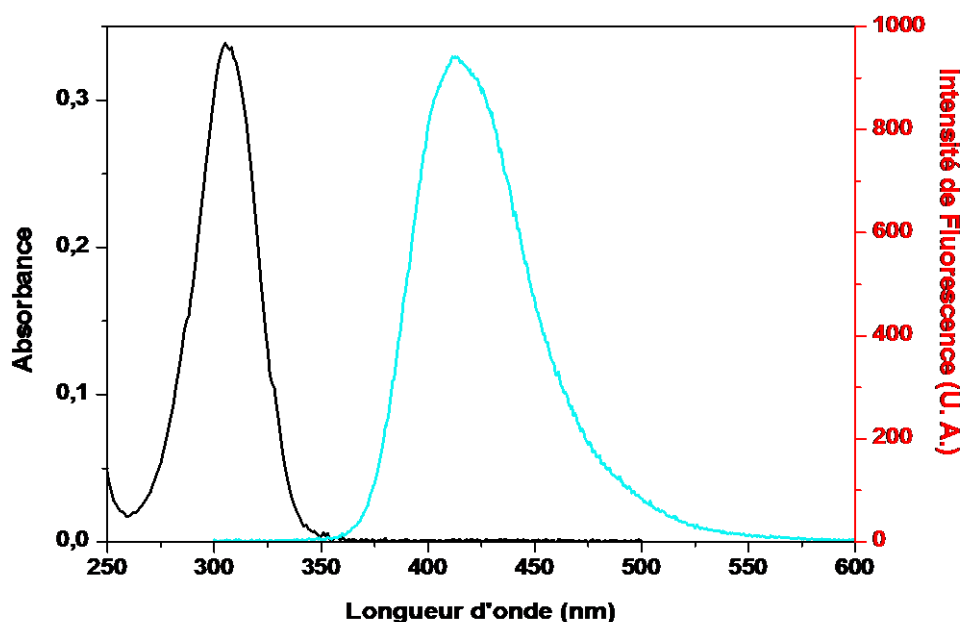


Figure C3 : Spectre d'absorption (—) et spectre d'émission (—) d'une solution aqueuse de 5-CSA, $\lambda_{exc}=300\text{ nm}$

Lorsque le pH est fixé à une valeur inférieure au pK_{a1} , la fluorescence est désactivée, voire éteinte. La forme neutre du 5-CISA n'est donc pas fluorescente.

En milieu organique, en l'occurrence dans l'acétonitrile, la fluorescence est éteinte proportionnellement à la quantité d'oxygène présente. Ainsi, en milieu pauvre en oxygène, son pouvoir émissif reste élevé.

Le caractère émissif du 5-CISA est à prendre en considération lors de l'étude en cinétique rapide (photolyse éclair laser), car le signal de fluorescence peut rendre difficile la détection de certaines espèces transitoires, d'où l'importance de bien choisir les conditions d'analyse.

I.2- Evolution thermique (stabilité du 5-CISA) en solution aqueuse

Avant d'entamer l'étude du processus de phototransformation du 5-CISA, il est nécessaire de vérifier la tendance de cette molécule à se dégrader en l'absence de rayonnement. Pour ce faire, nous avons en premier lieu suivi l'évolution de la concentration d'une solution aqueuse contenant le 5-CISA ($2 \times 10^{-4}\text{ M}$), maintenue à l'abri de la lumière et à température ambiante, par spectrophotométrie UV-Visible pendant 10 jours. Les résultats obtenus montrent qu'il n'y a pas de dégradation du substrat en absence de lumière durant cette période. En effet, le spectre d'absorption de la solution n'a subi aucune modification : la bande principale du substrat est restée intacte, d'un côté, et aucune bande nouvelle n'est apparue, de l'autre côté. Ceci indique clairement qu'il n'y a pas de formation de nouveaux

produits. Le 5-CISA en solution aqueuse se révèle donc thermiquement stable (pas d'hydrolyse, ni d'oxydation) et la réaction photochimique reste la seule voie possible de sa dégradation, lorsqu'il est exposé à un rayonnement.

I.3- Etude cinétique de la disparition du 5-CISA en solution aqueuse

I.3.1- Evolution du spectre UV-Vis d'une solution irradiée au suntest

La phototransformation du 5-CISA en solution aqueuse a été, en premier lieu, suivie par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible. L'évolution du spectre de la solution au cours de l'irradiation permet l'obtention d'informations globales sur la disparition du substrat et sur la formation de nouveaux photoproduits.

Lorsqu'une solution aérée de 5-CISA (2×10^{-4} M) de $\text{pH}_0 = 7$ est irradiée au suntest, l'absorption décroît dans la région de λ_{max} (intervalle compris entre approximativement 290 et 325 nm) indiquant une transformation certaine du substrat. À l'inverse, on observe une croissance importante de l'absorbance dans le domaine des hautes énergies [240 nm – 290 nm] et légère au-dessus de 325 nm (figure C4), ce qui est dû à la formation d'intermédiaires réactionnels qui absorbent dans ces deux domaines, certains d'entre eux étant probablement colorés. La bande large et de faible intensité qui apparaît dans le domaine s'étalant entre 350 et 500 nm rappelle celle des quinones [3]. La formation de produits quinoniques a été mise en évidence lors de l'étude de phototransformation d'analogues structuraux du 5-CISA [4, 5].

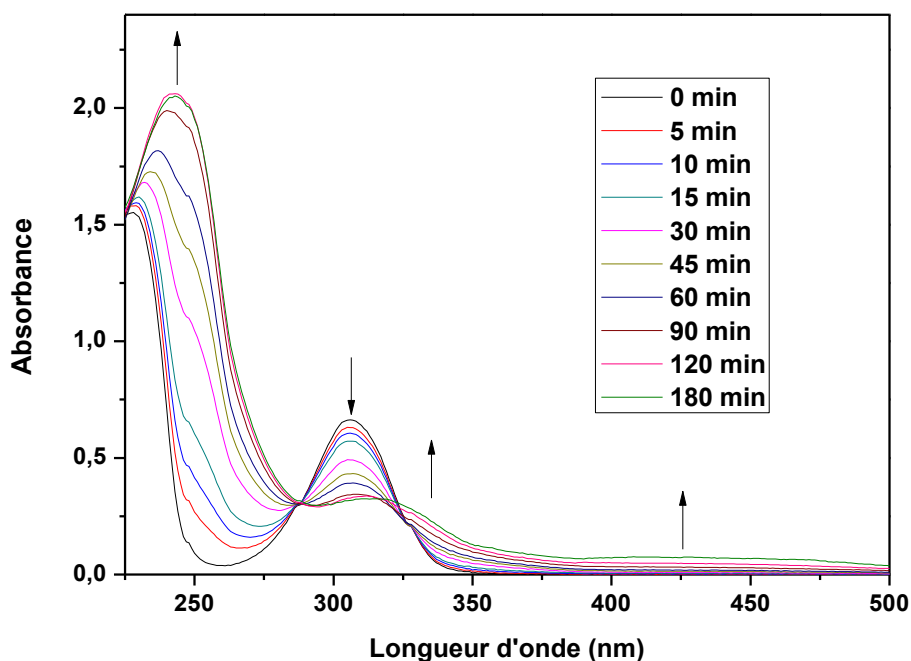


Figure C4 : Evolution, en fonction du temps, du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse aérée de 5-CISA irradiée au suntest ; $[5\text{-CISA}] = 2 \times 10^{-4}$ M ; $\text{pH}_0 = 7$

Comme les photoproduits et le substrat absorbent en général dans le même domaine de longueur d'onde, le suivi spectral ne permet pas d'évaluer la cinétique de disparition du 5-CISA, ni de déterminer la nature de ses photoproduits.

I.3.2- Cinétique de disparition

Dans le but d'évaluer la vitesse de la photodégradation de notre substrat, un suivi par chromatographie liquide d'une solution aqueuse de 5-CISA de concentration initiale égale à 10^{-4} M et de $\text{pH}_0 = 7$, soumise à la lumière solaire simulée (Suntest), a été réalisé. La courbe représentant l'évolution de la concentration (ramenée à l'unité, par souci de simplification) en fonction du temps est représenté à la figure C5. C_0 et C représentent les concentrations du 5-CISA initiale et à l'instant t respectivement.

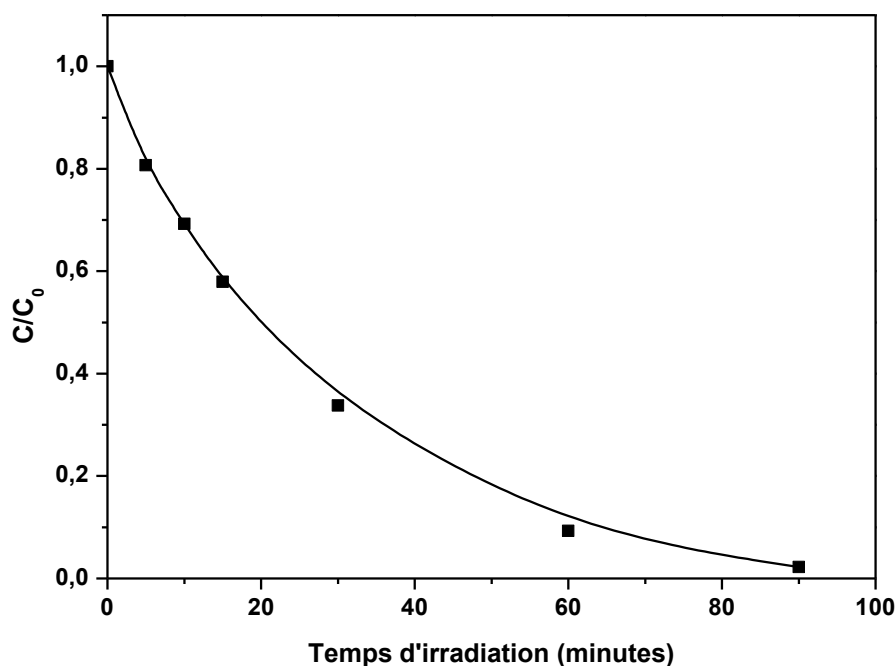


Figure C5 : Cinétique de disparition du 5-CISA (10^{-4} M) en solution aqueuse aérée de $\text{pH} = 7$; sous lumière solaire simulée.

Il apparaît sur la figure que le 5-CISA, présent initialement à 10^{-4} M, se dégrade relativement vite sous lumière solaire simulée. Sa disparition est quasi-totale au bout de 90 minutes d'irradiation. La décroissance de la concentration présente une allure exponentielle avec des variations linéaires ($R^2 = 0,996$) de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (figure C6), ce qui indique que la phototransformation suit une cinétique d'ordre apparent 1 ($C = C_0 \cdot e^{-kt}$) dans ces conditions. La constante apparente de vitesse k , qui correspond à la pente de la droite

représentant $\ln C_0/C = f(t)$, est égale à $0,0415 \text{ mn}^{-1}$. On en déduit un temps de demi-vie de 16,7 minutes. Ce dernier représente le temps nécessaire pour la transformation de la moitié des molécules présentes initialement. Il est lié à la constante de vitesse par la relation $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$.

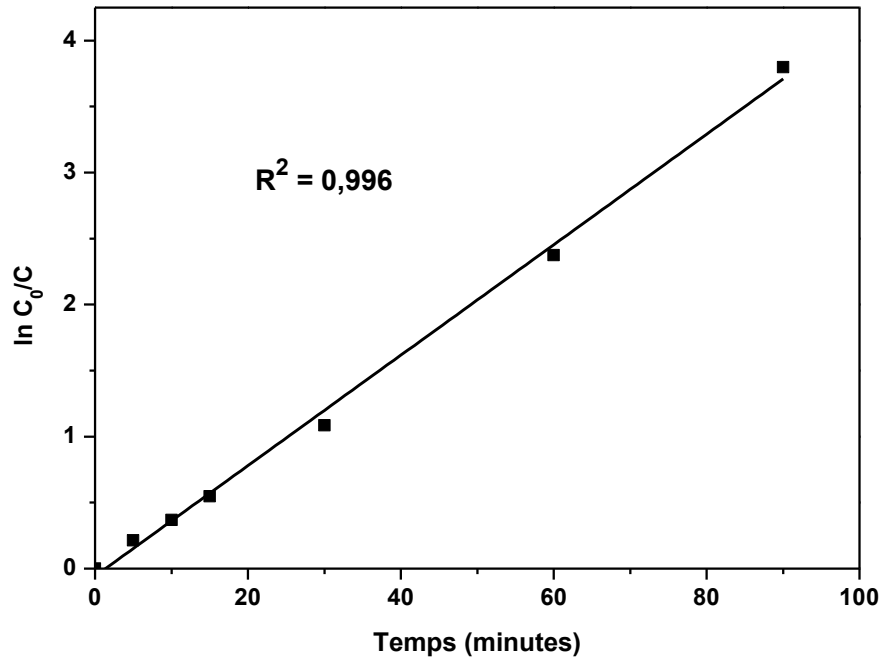


Figure C6 : Détermination de l'ordre de réaction.

I.3.3- Effet de la concentration initiale

Pour vérifier la dépendance de la vitesse de dégradation sur la concentration initiale de notre polluant, nous avons étudié l'effet de la concentration initiale en 5-ClSA. La figure C7 illustre les résultats obtenus pour différentes concentrations initiales comprises entre 10^{-5} M et $2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

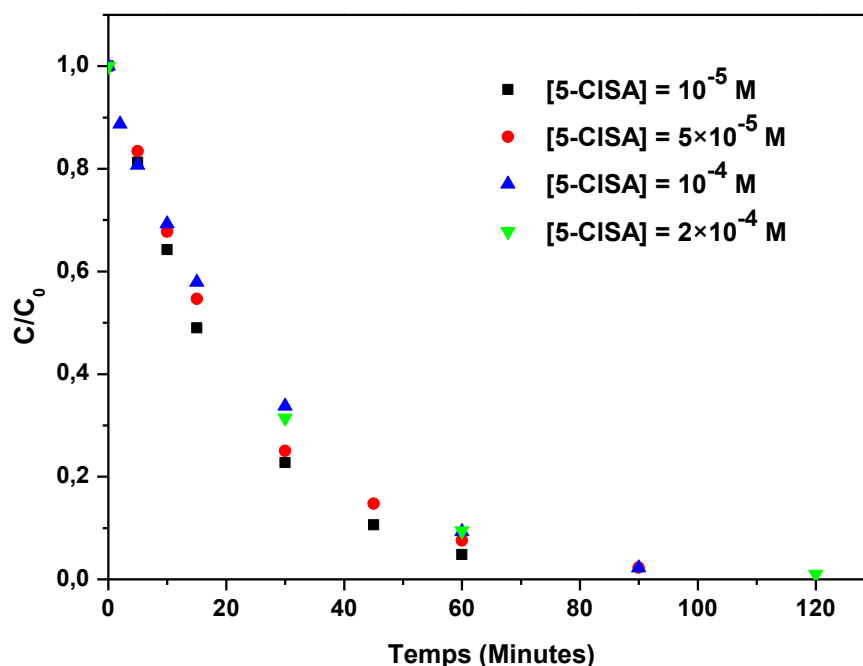


Figure C7 : Cinétique de disparition du 5-CISA à différentes concentrations initiales au suntest ; pH = 7 ; sous air

L'allure des courbes de dégradation reste globalement inchangée en passant d'une concentration à l'autre, c'est-à-dire qu'on observe une décroissance exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent égal à 1 dans tous les cas. Les courbes sont quasiment superposables.

La figure C8 montre que, dans l'intervalle des concentrations étudiées, la vitesse initiale de disparition de 5-CISA (V_0) augmente linéairement avec C_0 , comme le confirme la valeur élevée du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,998$).

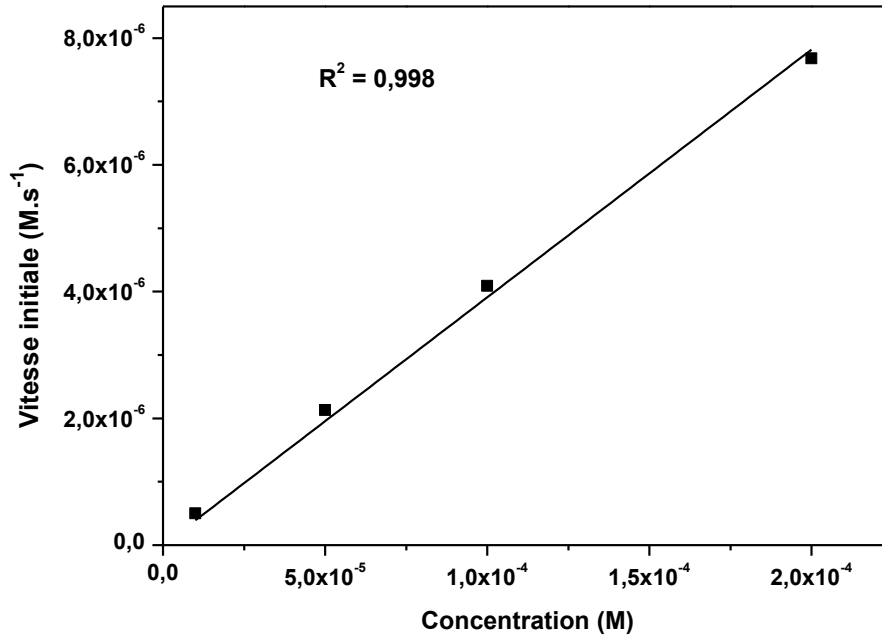


Figure C8 : Evolution de la vitesse initiale avec la concentration initiale.

Ce résultat montre simplement qu'en définitive, une augmentation de la concentration induit une augmentation linéairement proportionnelle de l'intensité de la lumière absorbée. En effet, en partant de la relation de base pour une irradiation monochromatique, supposée représentative du spectre d'émission du suntest, ($V_0 = I_{\text{absorbé}} \times \Phi$) et sachant que, dans nos conditions opératoires, ($V_0 = k \times C_0$), on en déduit, en égalisant les deux relations, que :

$$\left(I_{\text{abs}} = \frac{k}{\Phi} C_0 = k' \times C_0 \right).$$

Cette proportionnalité directe entre l'intensité absorbée et la concentration s'observe généralement dans les zones de faible absorbance :

$$I_{\text{abs}} = I_{\text{incident}} (1 - 10^{-A}) \approx I_{\text{incident}} \times 2,303 \times A = 2,303 \times A \times \varepsilon \cdot C \cdot l$$

$$I_{\text{abs}} = (I_{\text{incident}} \times 2,303 \times \varepsilon \times l) \times C = k' \times C$$

Il s'ensuit que la vitesse de photolyse est directement proportionnelle à C_0 :

$$V_0 = I_{\text{abs}} \times \Phi = k' \times \Phi \times C_0$$

Notons que cet argumentaire, développée pour une irradiation monochromatique, peut être étendu à toute la gamme des longueurs d'ondes du suntest où 5-ClSA absorbe.

I.3.4- Effet du pH

Le pH est un paramètre important dans les processus photochimiques. Il est donc nécessaire d'examiner son influence sur le comportement photochimique du 5-CISA. Pour cela, nous avons préparé différentes solutions contenant chacune une concentration fixe du 5-CISA (10^{-4} M), tamponnées à différents pH allant de 1,85 jusqu'à 10,3. Ces solutions ont été ensuite irradiées au suntest sous air libre. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure C9.

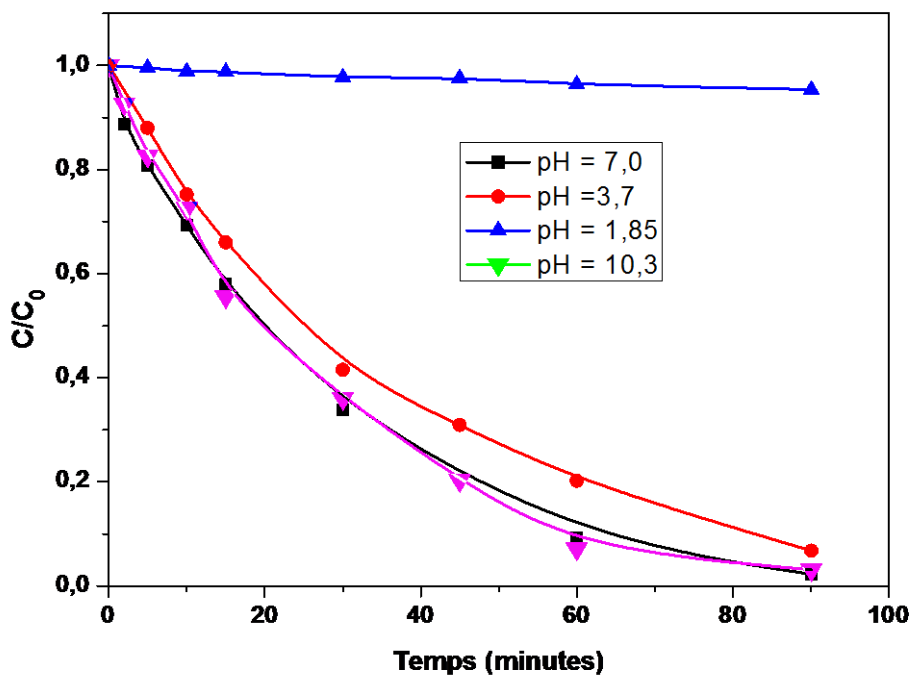


Figure C9 : Influence du pH sur la cinétique de transformation du 5-CISA (10^{-4} M, au suntest, sous air.

On constate globalement que la transformation du 5-CISA en solution aqueuse aérée est quasi nulle en milieu fortement acide (pH = 1,85) mais que l'augmentation du pH de deux unités accélère grandement sa disparition. La vitesse de disparition de 5-CISA (10^{-4} M) atteint sa valeur maximale à pH = 7. Les cinétiques à pH = 7 et pH = 10,3 sont quasiment superposables.

Le changement du comportement photochimique du 5-CISA qui accompagne le changement du pH du milieu peut être attribué aux propriétés acido-basiques de ce composé. En effet, comme il a été vu au § I.1.1, en solution aqueuse, le 5-CISA peut se présenter sous trois formes différentes. Ceci pourrait lui conférer une photoréactivité qui peut différer considérablement d'une zone de pH à une autre, au moins sur le plan cinétique.

Ainsi, dans le but de vérifier cette hypothèse et situer l'origine de ce changement de comportement en fonction du pH, nous avons rassemblé dans le tableau C2 la forme prédominante correspondante à chaque valeur de pH étudiée et la vitesse initiale de sa disparition.

Tableau C2 : Vitesse initiale de phototransformation du 5-ClISA et forme prédominante aux différents pH étudiés.

pH	1,85	3,7	7,0	10,34
Vitesse initiale (mole.L ⁻¹ .s ⁻¹)	négligeable	$2,8 \times 10^{-6}$	$4,15 \times 10^{-6}$	4×10^{-6}
Forme prédominante	Moléculaire 90%	Monoanionique 89%	Monoanionique ≈100%	Monoanionique 98%

Il apparaît clairement dans le tableau que l'augmentation de la vitesse initiale de phototransformation de 5-ClISA suit l'augmentation du pourcentage de la forme monoanionique dans la gamme [1,85 – 10,3]. On confirme ainsi que la vitesse est liée à la forme sous laquelle 5-ClISA se trouve en solution. Ainsi, la forme moléculaire semble être photostable malgré le recouvrement non négligeable que présente son spectre d'absorption avec le spectre d'émission solaire. Cela nous permet de conclure que les propriétés absorbatives d'un composé n'est pas le seul paramètre déterminant sur son comportement photochimique.

Calcul du rendement quantique

Afin d'évaluer la photodégradabilité des différentes formes de 5-ClISA de manière plus formelle, nous avons d'abord élargi la gamme de pH jusqu'à pH = 13,5, pour que l'étude englobe la forme dianionique également. Nous avons ensuite déterminé le rendement quantique de disparition et donc l'efficacité de la réaction photochimique aux différentes valeurs de pH (tableau C3). Pour déterminer le rendement quantique, nous avons procédé à l'excitation du 5-ClISA ($2,5 \times 10^{-4}$ M) avec une lumière purement monochromatique à $\lambda = 313$ nm jusqu'à un taux de disparition d'environ 10% pour que l'absorption compétitive de lumière par les produits de dégradation soit considérée comme négligeable.

Nous avons calculé le rendement quantique de disparition du 5-ClISA en divisant la vitesse de disparition par le flux photonique absorbé par la molécule à la longueur d'onde d'irradiation (I_a^{313}), comme précisé par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{\Delta C/t}{I_a^{313}} = \frac{\Delta C/t}{I_0^{313} \times (1 - 10^{-A_{313}}) \times 1000 \times \ell^{-1} \times N^{-1}}$$

Où (A) représente l'absorbance de la solution à la longueur d'onde d'excitation (313 nm) et pour un trajet optique de 1 cm, (ΔC) est la variation initiale de la concentration de 5-CISA en mol /L pendant le temps t en s, (I_0^{313}) le flux photonique incident à 313 nm exprimé en photons.cm⁻².s⁻¹, (ℓ) le trajet optique (1 cm) et (N) est le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ photon.mol⁻¹).

Tableau C3 : Rendements quantiques de photodégradation du 5-CISA aux différents pH.

pH	1,5	3,1 - 3,7	5,5 - 7,7	9,6 - 10,4	13,5
Rendement quantique (Φ)	0	0,011	0,06	0,053	0,22

Les rendements quantiques mesurés entre pH = 3,7 et pH = 10,3 présentent des valeurs faibles ($0,01 < \Phi < 0,06$) mais significatives laissant ainsi conclure à une photoréactivité non négligeable de la forme monoanionique.

En milieu fortement basique (pH = 13,5), le rendement quantique de disparition est assez élevé ($\Phi = 0,22$), environ 3,5 fois plus important que celui obtenu entre pH = 5,5 et pH = 7,7 démontrant ainsi une plus forte photoréactivité de la forme dianionique.

En milieu très acide, le rendement quantique de disparition de 5-CISA est nul, ce qui confirme que la forme moléculaire est photostable dans le proche UV. La tendance de la photoréactivité à décroître avec la diminution du pH semble être une caractéristique commune de l'acide salicylique et de certains de ces dérivés. Une diminution significative de la photoréactivité avec le pH a également été rapportée dans le cas de l'acide sulfosalicylique, parallèlement à une diminution du rendement quantique de fluorescence. Cette observation a été expliquée par une relaxation rapide, non radiative, de l'état singulet excité qui se produit à des valeurs basses de pH [6]. Un comportement semblable a été rapporté pour la photodégradation de l'acide salicylique également [7].

I.3.5- Effet de la concentration en oxygène moléculaire dissous

L'oxygène moléculaire est un autre facteur qui joue souvent un rôle important dans les réactions photochimiques. Il peut affecter les vitesses de dégradation et même les voies des réactions. L'étude de la cinétique de disparition de 5-CISA ayant d'abord été réalisée en milieu aéré (en présence d'oxygène dissous), nous avons jugé utile dans ce qui suit d'étudier l'effet de son élimination (désoxygénation), ainsi que celui de l'augmentation de sa concentration en solution (suroxygénation), sur la phototransformation du 5-CISA. Nous rappelons ici que la concentration d'oxygène dans une solution aqueuse aérée (ou en équilibre avec l'air) est estimée à environ $2,6 \cdot 10^{-4}$ M. En suroxygénant, cette concentration s'élève à $1,3 \cdot 10^{-3}$ M [8].

Nous avons, dans un premier temps, procédé à l'irradiation d'une solution contenant 10^{-4} M de 5-CISA de pH = 7 (forme monoanionique), au suntest, en dégageant l'oxygène de la solution par barbotage d'argon. Ce dernier 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. Il est admis que la concentration résiduelle d'O₂ est inférieure à 10^{-5} M.

Dans la figure C10 nous comparons la cinétique de disparition de 5-CISA en milieu désoxygéné à celle obtenue en milieu aéré (oxygène présent de façon naturelle) dans les mêmes conditions d'irradiation (suntest), de pH (7) et de concentration (10^{-4} M).

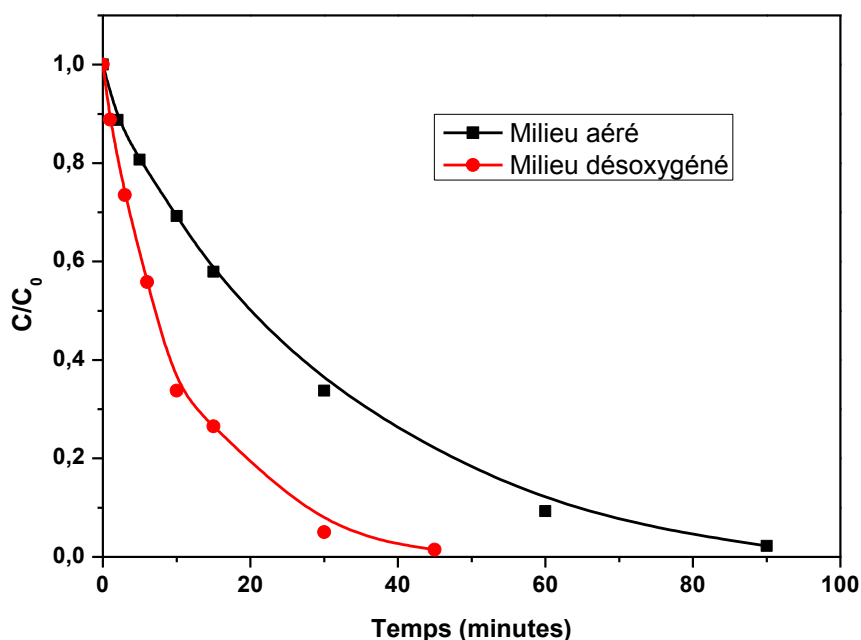


Figure C10 : Effet de l'oxygène sur la phototransformation de 5-CISA (10^{-4} M) ; pH = 7,0 ; irradiation au suntest.

La figure C10 laisse voir qu'en milieu désoxygéné de même qu'en milieu aéré, la concentration présente une allure de décroissance exponentielle, avec une cinétique d'ordre apparent égal à 1. Il apparait clairement aussi sur cette figure que l'élimination de l'oxygène accélère de manière notable la phototransformation du 5-CISA. Cette observation se traduit par l'augmentation de la constante apparente de vitesse (k), et par la diminution du temps de demi-vie ($t_{1/2}$). Ainsi, ce dernier qui était de 16,7 minutes sous air se réduit à 7,4 minutes en l'absence d'oxygène (tableau C4).

Tableau C4 : Paramètres cinétiques de la dégradation du 5-CISA (10^{-4} M) en milieu aéré et désoxygéné.

	k (mn⁻¹)	t_{1/2} (mn)
Milieu aéré	0,041	16,7
Milieu désoxygéné	0,094	7,4

Calcul du rendement quantique

Dans une seconde étape, nous avons voulu vérifier l'influence de la concentration en oxygène sur la phototransformabilité des différentes formes de 5-CISA. Pour ce faire, des solutions aqueuses contenant le 5-CISA ($2,510^{-4}$ M) à différents pH allant de 1,5 jusqu'à 13,5, ont été irradiées au monochromateur à 313 nm en milieu aéré ($[O_2] = 2,6 \times 10^{-4}$ M), suroxygéné ($[O_2] = 1,3 \times 10^{-3}$ M) ou désoxygéné ($[O_2] < 10^{-5}$ M), jusqu'à un taux de disparition d'environ 10 %. Ceci nous a permis de calculer les rendements quantiques respectifs dont les valeurs sont indiquées dans le tableau C5.

Tableau C5 : Influence de la concentration en oxygène sur le rendement quantique de phototransformation des différentes formes de 5-CISA.

pH	Concentration en Oxygène		
	[O₂] < 10⁻⁵ M (barbotage d'argon)	[O₂] = 2,6×10⁻⁴ M (équilibre avec l'air)	[O₂] = 1,3×10⁻³ M (barbotage d'oxygène)
1,5 – 1,85	0	0	0
3,1 – 3,7	0,2	0,011	0,010

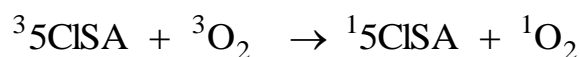
5,5 – 7,5	0,2	0,06	0,016
13,5	0,22	0,22	0,22

En milieu fortement acide (pH = 1,5), l'effet de l'oxygène sur la disparition de 5-CISA est inexistant. La forme moléculaire est donc photostable quelle que soit la concentration de l'oxygène dissous dans le milieu.

A l'instar de la forme moléculaire, l'oxygène n'affecte pas la forte photoréactivité de la forme dianionique, le rendement quantique se maintenant à la même valeur en milieu fortement basique (pH = 13,5), en présence ou en absence d'oxygène.

Entre pH = 3,1 et pH = 7,7 où la forme monoanionique est prédominante, nous observons que le rendement quantique diminue lorsque la concentration en oxygène augmente. Ainsi, en milieu suroxygéné, le rendement quantique est environ 13 à 20 fois plus faible qu'en milieu désoxygéné. On conclut donc que la photoréactivité de la forme monoanionique est très influencée par la teneur en oxygène.

Ce résultat met en évidence un fort caractère inhibiteur de l'oxygène dans le processus de transformation initiale de 5-CISA. Il peut être un indicateur de l'intervention d'un état excité triplet. En effet, l'oxygène peut être impliqué dans des transferts d'énergie avec les états excités triplet du 5-CISA, ce qui conduit à leur désactivation (quenching) et diminue leur durée de vie en solution d'une part, et fait passer l'oxygène de son état fondamental ($^3\text{O}_2$) à un état excité singulet ($^1\text{O}_2$) d'autre part, suivant la réaction :



Les expériences de photolyse laser nanoseconde et la spectroscopie de phosphorescence proche infrarouge seront ainsi réalisées pour mettre en évidence la formation des états excités du 5-CISA et de l'oxygène singulet respectivement.

I.4- Conclusion

Le 5-CISA en solution aqueuse aérée de pH = 7 est phototransformable sous lumière solaire simulée. Sa phototransformation est rapide. Elle est cependant ralentie par

l'augmentation de la concentration en oxygène et accélérée par son élimination, ce qui oriente vers l'implication d'un état excité triplet dans le processus de phototransformation. L'augmentation du pH de la solution à des valeurs fortement basiques accélère d'une façon importante la disparition du 5-CISA. En revanche, la forte acidification du milieu inhibe totalement la phototransformation, les trois formes acido-basiques de 5-CISA photoréagissent donc différemment. La réaction suit en général une loi cinétique d'ordre apparent 1 dans l'intervalle des concentrations [10^{-5} M – 2×10^{-4} M]. Les rendements quantiques mesurés présentent des valeurs faibles mais significatives laissant ainsi prédire que, dans les conditions environnementales habituelles, en l'occurrence pH compris entre 4 et 9, concentration en oxygène dissous correspondant à l'équilibre eau – air et sous rayonnement solaire, le 5-CISA subie une photodégradation non négligeable.

II- Etude analytique en solution aqueuse

A travers la partie précédente (étude cinétique), il a été démontré que la lumière solaire peut induire potentiellement la phototransformation du 5-ClSA en milieu aqueux en l'absence de tout oxydant ou photocatalyseur ajouté. Une telle photolyse "non assistée" peut réaliser une élimination totale de ce polluant, engendrant ainsi la formation de nouvelles molécules, appelées photoproduits, pouvant éventuellement être plus nocifs et plus persistants que le 5-ClSA lui-même. Ces photoproduits peuvent donc contribuer de nouveau à la pollution des eaux et poser de réels problèmes environnementaux, d'où la nécessité de leur identification et de la détermination du mécanisme de leur formation.

Dans cette deuxième partie, nous allons donc entreprendre une étude analytique approfondie, avec deux objectifs majeurs : (i) Identifier autant de photoproduits que possible : (primaires et secondaires, voire tertiaires) (majoritaire et minoritaires), (absorbant la lumière et non absorbants). (ii) Evaluer le degré de minéralisation que peut subir le 5-ClSA sous lumière solaire, en l'absence de tout oxydant ou photocatalyseur ajouté, et mettre en évidence et quantifier la formation d'espèces réactives pouvant être à l'origine de cette minéralisation.

II.1- Mise en évidence et dosage des chlorures

Notre substrat étant chloré, nous avons entamé notre investigation par la mise en évidence d'une éventuelle libération d'ions chlorures dans les solutions irradiées. Une telle analyse nous permet d'avoir une vision partielle sur la nature des produits de dégradation, et donc sur le processus de phototransformation.

L'analyse des solutions irradiées de 5-ClSA par chromatographie ionique révèle la présence d'ions chlorures en quantités significatives dès les premiers instants de l'irradiation, laissant penser que la déhalogénéation est la première étape du processus de phototransformation.

Sur la figure C11, sont représentées la cinétique de disparition du 5-ClSA ainsi que la cinétique de formation des ions chlorure lors de l'irradiation au suntest d'une solution aqueuse aérée de ce dernier de concentration initiale 10^{-4} M et de $pH_0 = 7$.

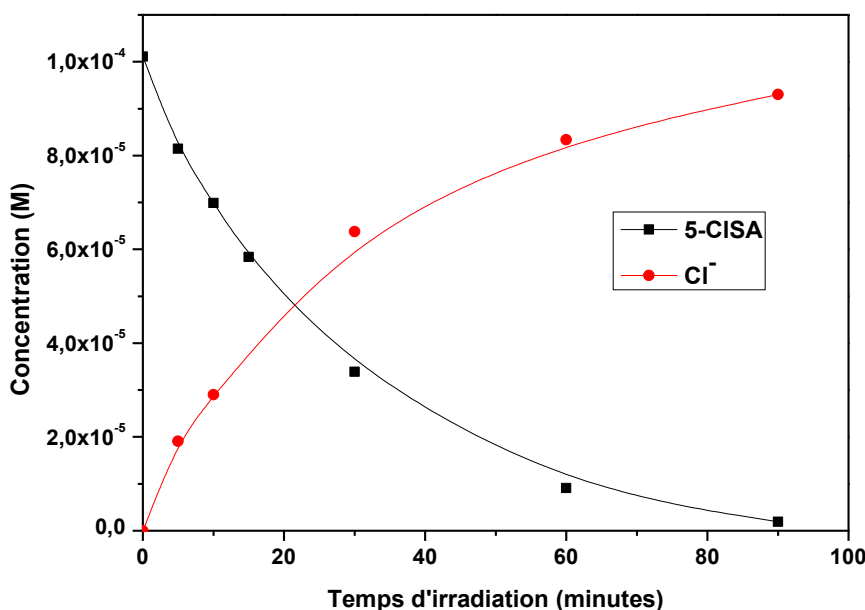


Figure C11 : Cinétique de disparition du 5-ClSA et de formation des ions chlorures Cl^- lors de l'irradiation au suntest d'une solution aqueuse aérée de 5-ClSA ; $[5-ClSA]_0 = 10^{-4}$ M ; $pH_0 = 7$.

Comme le laisse apparaître la figure, les chlorures se forment rapidement dès le début de l'irradiation. Ils s'accumulent ensuite en solution au fur et à mesure de l'irradiation. Leur formation atteint une concentration maximale de $9,3 \times 10^{-5}$ M au moment de la disparition quasi-totale de ce dernier, après 90 minutes d'irradiation, soit un rendement chimique de formation des chlorures de 94 %. Cela suggère que la perte de Cl (déhalogénéation) est l'étape

primaire de la photolyse de 5-CISA. On s'attend donc à ce que les produits de dégradation ne contiennent pas d'atomes Cl.

Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus dans des travaux antérieurs portant sur la phototransformation de composés organo-halogénés, où il a été généralement observé que l'halogène (Cl, Br, I ou F) est éliminé sous forme d'halogénure, et ce d'autant plus que l'halogène est lié directement à un carbone aromatique [9-11]. Du point de vue environnemental, ce résultat est très important, car il montre l'absence quasi-totale des composés organiques chlorés, connus pour leur toxicité.

Il est cependant important de noter que de fortes concentrations du 5-CISA sont susceptibles de favoriser la formation de produits de condensation, avec une forte probabilité qu'ils soient chlorés, étant généralement issus de l'association d'une molécule de 5-CISA et d'un photoproduit primaire déhalogéné, de manière similaire à ce qu'il a été observé pour le 4-Chlorophénol (§ IV.1 du chapitre A). Cette voie reste cependant minoritaire.

II.2- Identification des Photoproduits de 5-CISA

La figure C12 montre un chromatogramme HPLC typique, obtenu après 30 minutes d'irradiation au suntest d'une solution aqueuse de 5-CISA (2×10^{-4} M) saturée d'air, tamponnée à pH = 7,0. Le taux de conversion est d'environ 68 %. Le gradient d'élution décrit au paragraphe IV.2.1 du chapitre B a été appliqué pour obtenir une bonne séparation de ces photoproduits.

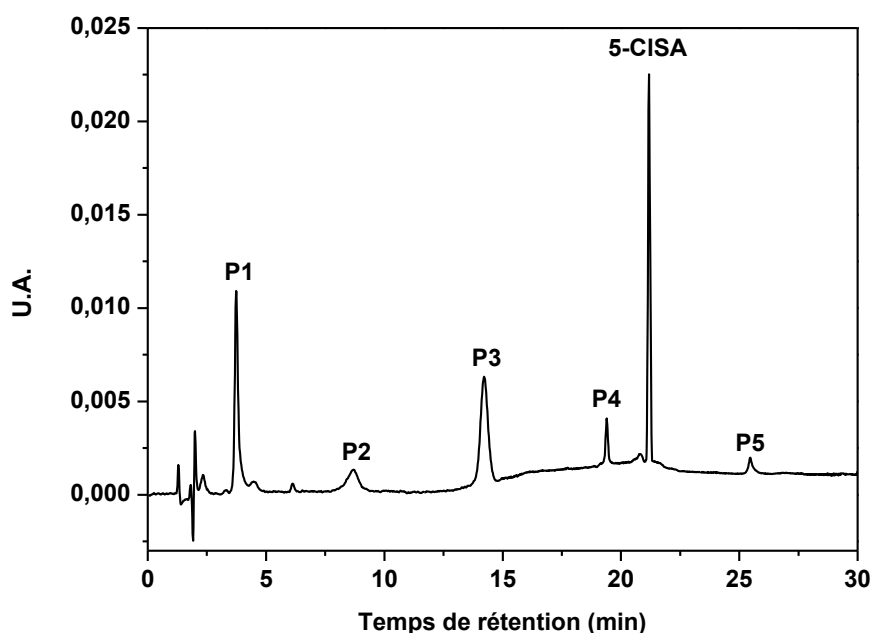


Figure C12 : Chromatogramme HPLC d'une solution irradiée au suntest de 5-CISA $[CISA]_0 = 2 \times 10^{-4}$ M ; pH = 7,0 ; taux de conversion : 68 % ; $\lambda_{\text{détection}} = 240$ nm.

Outre le pic à $t_r = 21,2$ minutes, correspondant au 5-CISA, cinq autres pics apparaissent sur le chromatogramme, mettant en évidence la formation de cinq photoproduits, numérotés de **P1** à **P5** par ordre croissant de leurs temps de rétention. La plupart de ces photoproduits présentent des temps de rétention inférieurs à celui du composé parent, indiquant ainsi qu'ils sont probablement plus polaires et/ou de plus basses masses moléculaires en comparaison avec le 5-CISA.

Afin de caractériser ces photoproduits, nous avons procédé à l'analyse du mélange réactionnel par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse LC/ESI/MS. Les deux modes d'ionisation positif et négatif ont été utilisés, mais, dans nos conditions expérimentales, seul le mode négatif a permis l'obtention de signaux intenses et exploitables.

Tous les photoproduits observés sur le chromatogramme HPLC (figure C12) ont donné des réponses significatives avec le spectromètre de masse, les structures qui en ont été déduites ont pu formellement être validées par comparaison avec des produits authentiques commerciaux, quand cela était possible, et/ou avec l'appui des données de la littérature, comme nous le décrivons dans les paragraphes qui suivent. Etant donnée sa sensibilité, la spectrométrie de masse nous a permis de détecter d'autres photoproduits présents en très faibles quantités et qui n'ont pas pu être mis en évidence par la simple analyse chromatographique avec détection UV. Les photoproduits sont classés en trois catégories : photoproduits majoritaires (**P1**, **P2**, **P3**), minoritaires (**P4**, **P5**) ou à l'état de trace (**P6**, **P7**). Tous les photoproduits identifiés seront présentés dans les paragraphes qui suivent par ordre décroissant de leurs concentrations.

Spectre de masse de 5-CISA

Avant de débiter cette étude, nous avons jugé nécessaire d'étudier le spectre de masse du 5-CISA. Celui-ci, obtenu en mode ESI⁻, est reporté sur la figure C13.

Le spectre est caractérisé principalement par un amas isotopique constitué de deux pics distants de deux unités de masse à $m/z = 171$ et $m/z = 173$ dont l'abondance relative est 3 : 1 respectivement correspondant à l'ion moléculaire M duquel a été arraché un proton $[M - H]^-$. La fragmentation donne naissance à un autre amas isotopique composé des deux pics à $m/z = 127$ et $m/z = 129$, résultant de la perte du groupement COO par l'ion moléculaire. C'est une fragmentation couramment observée pour les acides carboxyliques.

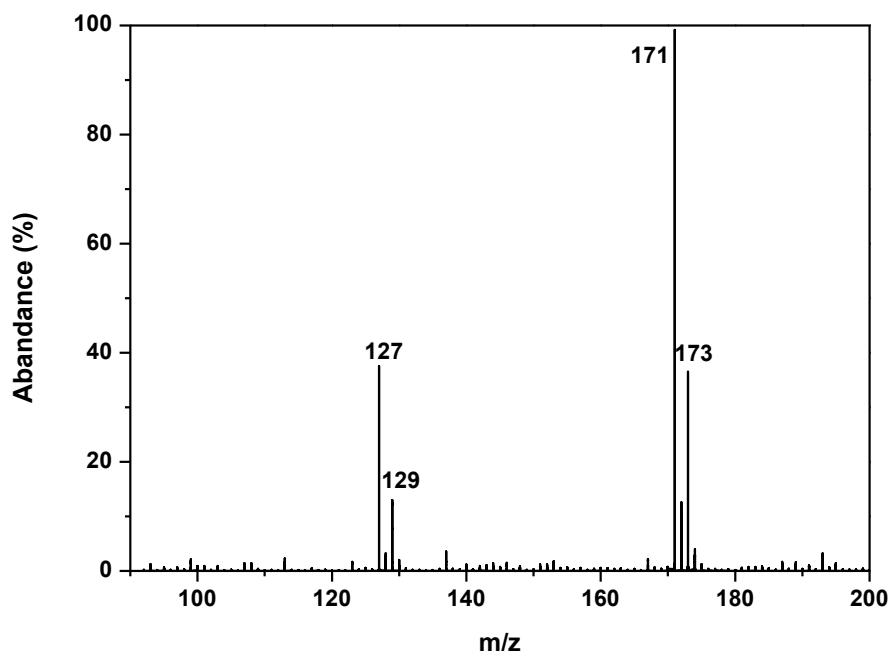


Figure C13 : Spectre de masse du 5-ClSA en mode ESI⁻.

II.2.1- Photoproduits majoritaires

II.2.1.1- Photoproduit P3

Le photoproduit **P3** a un temps de rétention de 14,2 minutes. Son spectre de masse est présenté sur la figure C14. Le pic de base à $m/z = 153$ correspond à l'ion moléculaire $[P3-H]^-$. L'absence d'amas isotopiques, caractéristiques des composés chlorés, indique que **P3** est non chloré. En considérant C, H et O comme étant les seuls vraisemblables éléments constitutifs, la formule brute de **P3** serait $C_7H_6O_4$, avec une erreur de 2 ppm. La fragmentation donne naissance au pic à $m/z = 109$, correspondant à la perte du groupement acide (COO) par l'ion moléculaire, qui est une fragmentation couramment observée pour les acides carboxyliques. La composition élémentaire de **P3** ne diffère de celle du 5-ClSA que par la substitution de Cl par OH, suggérant ainsi que **P3** est le résultat d'une photohydrolyse.

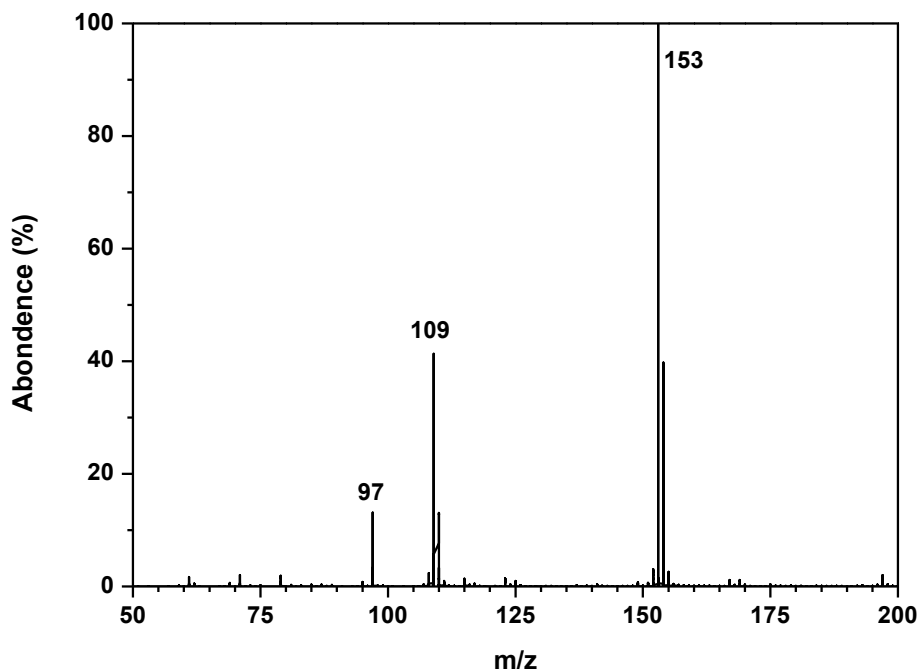


Figure C14 : Spectre de masse du photoproduit **P3** (DHBA).

Sur la base de toutes ces données, la structure chimique de l'acide *5-hydroxysalicylique* ou encore *2,5-dihydroxybenzoïque* (DHBA) a donc été attribuée à ce photoproduit. Cette structure de **P3** a pu formellement être validée en injectant en HPLC/DAD le composé commercial et en comparant les temps de rétention et les spectres d'absorption UV-visible (figure C15).

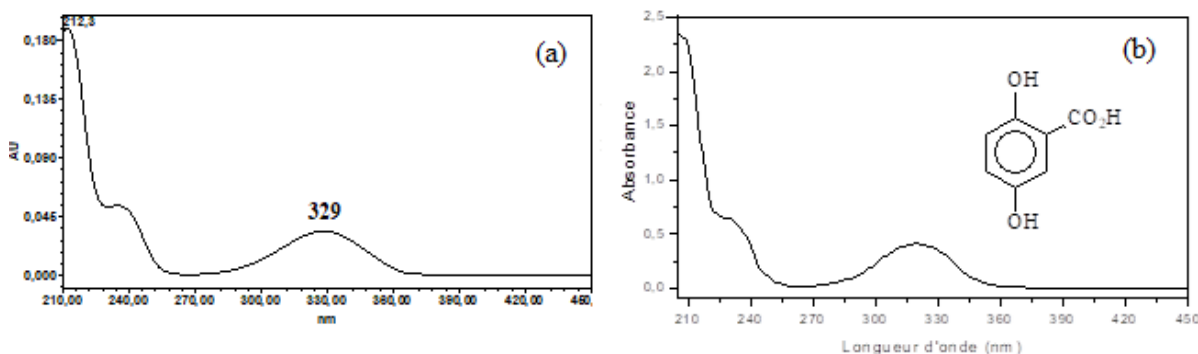


Figure C15 : (a) Spectre d'absorption UV-visible du photoproduit **P3** obtenu en HPLC/DAD et (b) Spectre d'absorption UV-visible et structure de l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHBA).

La réaction de photohydrolyse, substitution de l'halogène par un groupement hydroxyle provenant d'une molécule d'eau, était très attendue car elle est régulièrement

rapportée dans des études portant sur la phototransformation de polluants halogénés, quelle que soit la complexité de leurs structures, allant de la photohydrolyse du chlorobenzène rapportée par Tissot et coll. [9], jusqu'à celle d'un certain nombre de pesticides de la famille des phénylurées halogénées comme le diuron [12] et le mecoprop [10], tout en passant par les 4-halogénophénol [11].

II.2.1.2- Photoproduit P1

Le photoproduit **P1** apparaît en HPLC à un temps de rétention plus court que les autres produits ($t_r = 3,74$ min), ce qui indique que ce composé est le plus polaire de tous. Son spectre de masse, montré sur la figure C16, présente deux pics principaux : l'ion moléculaire à $m/z = 167$ [P1-H]⁻ permettant de déduire la masse moléculaire (168 daltons), et un fragment à $m/z = 123$ [P1-44-H]⁻ correspondant au départ d'un groupement carboxyle. Comme pour le photoproduit **P3**, cette fragmentation indique qu'il s'agit d'un photoproduit carboxylé.

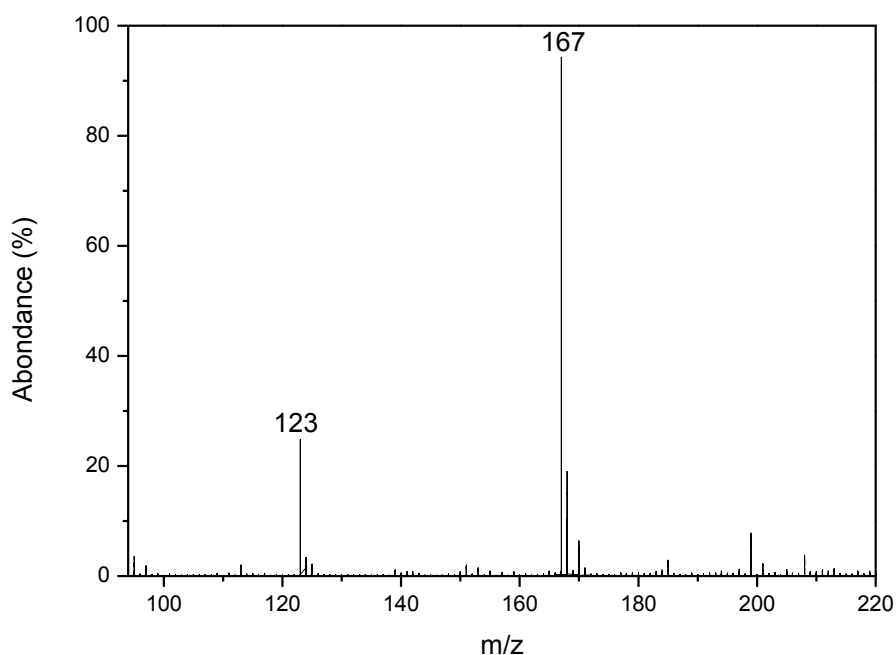


Figure C16 : Spectre de masse du photoproduit P1.

L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible oriente vers une structure quinonique. En effet son spectre présente deux bandes bien distinctes, une bande intense centrée sur 255 nm, et une bande large de faible intensité s'étalant entre 300 et 550 nm avec un maximum autour de 418 nm. Le spectre de ce photoproduit est identique à celui de la 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone rapporté par Albarran et schuler [3] (figure C17).

En outre, Holmes et ses collaborateurs [13] ont détecté, lors de l'étude de l'oxydation chimique de l'acide gentisique, un composé possédant des propriétés spectrales similaires à celles de **P1** (masse : 168 daltons, UV/Vis : $\lambda_1 = 255$ nm et $\lambda_2 = 417$ nm). Ce composé a également été identifié par spectrométrie de masse, spectroscopie de RMN et spectroscopie UV-visible cette équipe comme étant la 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone.

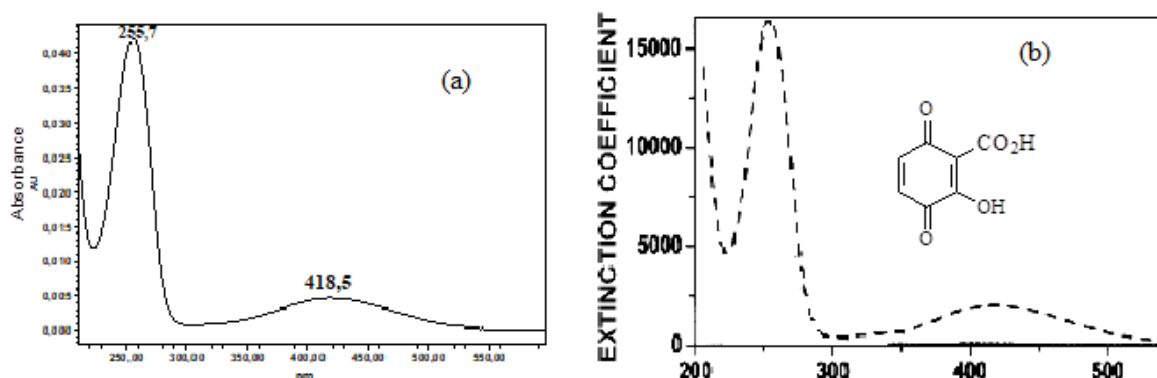


Figure C17 : (a) Spectre d'absorption UV-visible du photoproduit **P1** obtenu en HPLC/DAD et (b) Spectre d'absorption UV-visible et structure de la 3-hydroxy-2carboxy-1,4-benzoquinone.

La convergence de toutes les données recueillies permet d'affirmer avec une forte certitude qu'il s'agit de la **2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone**. Etant donné qu'il absorbe la lumière bleue du visible, ce photoproduit pourrait bien être à l'origine de la coloration jaune qui caractérise le mélange réactionnel dès les premières minutes de l'irradiation.

II.2.1.3- Photoproduit P2

L'identification de ce composé s'est avérée plus complexe que prévu. Elle a, en effet, exigé de nombreux efforts de recherche. Les premiers indices nous dirigeaient vers la 2-carboxy-1,4-benzoquinone, un composé peu stable mais dont la formation était fortement attendue, par analogie avec des homologues structuraux du 5-CISA [4, 11, 14]. Cette hypothèse a cependant été écartée, suite à l'examen approfondi des spectres de masse et d'absorption UV-Visible. Les données obtenues en spectrométrie de masse, alliées aux données de spectroscopie d'absorption UV-Vis, suggèrent plutôt que, sous le pic HPLC noté "**P2**", se dissimulent deux composés. Ces derniers présentent une même filiation, des masses moléculaires très proches et de fortes ressemblances structurales, mais sont bien distincts l'un de l'autre. C'est précisément cette proximité de masse et de structure qui a empêché leur bonne séparation chromatographique. Nous les avons notés **P2a** et **P2b**.

Le spectre de masse, commun à **P2a** et **P2b**, est présenté sur la figure C18.

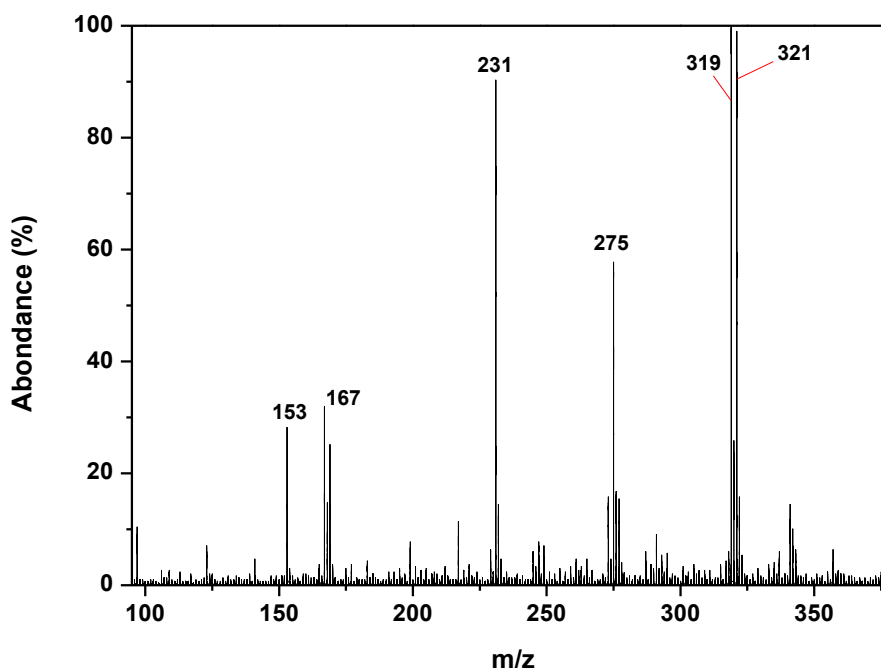


Figure C18 : Spectre de masse du photoproduit **P2**.

Les pics de base de **P2a** et **P2b** se situent, respectivement, à $m/z = 319$ et à $m/z = 321$. En premier lieu, nous notons que les intensités relatives écartent la possibilité que ces deux pics émanent de deux isotopes d'un même et unique composé chloré. Nous relevons ensuite que ces masses élevées orientent vers des produits de couplage. Plus précisément, les deux photoproduits **P2a** et **P2b** émanent des photoproduits primaires **P1** (DHBA) et **P3** (2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone) et non pas de la phototransformation directe du 5-CISA. De ce fait, ils sont dits secondaires. Si **P2a** et **P2b** ont une même ascendance, nous allons nous appliquer à montrer, dans ce qui suit, que **P2a** est un produit de condensation de **P1** et **P3** (soit donc un dimère) tandis que **P2b** est le produit d'une association moléculaire de ces deux mêmes composés (que l'on peut donc qualifier de complexe).

a) Évidences dans le spectre de masse supportant la formation de **P2a**

Le pic moléculaire de **P2a** se situe à $m/z = 319$. Cette masse répond bien à la formule brute $C_{14}H_7O_9^-$. Celle-ci correspond à la masse d'un éventuel produit de condensation de **P1** et **P3**, avec la perte de deux atomes H sous une forme indéterminée : $(168+154-2-1)$. Cette observation laisse entrevoir que **P1** et **P3** se lient par une liaison chimique C-C, donnant naissance à un biphenyle polysubstitué. Une telle phototransformation est assez répandue parmi les composés aromatiques halogénés, en particulier aux concentrations élevées :

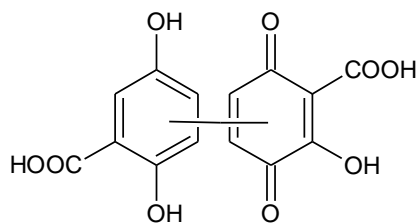


Schéma C2 : Structure envisagée de **P2a** (Produit de condensation de **P1** et **P3**).

Les deux fragments apparaissant à $m/z = 275$ et $m/z = 231$ correspondraient alors à la perte successive de deux groupements carboxyliques (CO_2 : 44 uma) par l'ion $m/z = 319$, ce qui indique que notre composé est dicarboxylé et ce qui supporte la structure avancée.

Avec un temps de rétention de 8,67 minutes, **P2** est élué, en HPLC, à un temps pratiquement médian de ceux de **P1** et **P3**, ce qui soutient aussi cette attribution.

*b) Évidences dans le spectre de masse supportant la formation de **P2b***

Le pic à $m/z = 321$, d'intensité presque égale à celle du pic de base de **P2a**, peut difficilement être attribué à un quelconque fragment de **P2a**, pas plus qu'à un composé isotopique. Il oriente plutôt vers la présence concomitante d'un deuxième composé, celle de **P2b**. La masse de **P2b** est en bonne adéquation avec la formule brute $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9^-$, laquelle est précisément égale à celle de l'ion qui serait issu de l'association moléculaire des photoproduits **P1** et **P3** ($168 + 154 - 1$). Ces premiers indices suggèrent une association de **P1** et **P3** sans formation d'une liaison chimique entre les deux motifs. Ceci est compatible avec la formation d'un **complexe de type quinhydrone** via un processus de transfert de charge intermoléculaire. Une structure plausible de **P2b**, stabilisée par une double liaison hydrogène, est indiquée dans le schéma C3 :

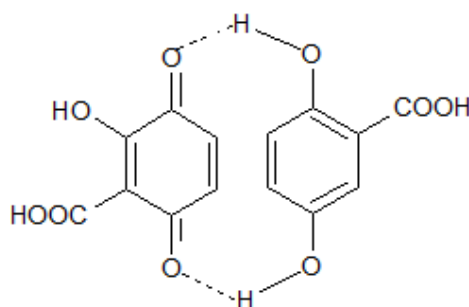


Schéma C3 : Structure envisagée de **P2b**.

Les fragments du spectre de masse qui apparaissent à $m/z = 153$ et $m/z = 167$ correspondent alors aux ions moléculaires de **P3** et de **P1**, respectivement, supportant avec

force la structure proposée. Il nous faut préciser que P1 et P3 devraient se former au sein du spectrographe de masse, probablement dans la chambre de vaporisation où les températures élevées sont favorables à la scission des liaisons intermoléculaires et donc à la décomposition partielle de P2b en P1 à P3

c) Évidences dans le spectre UV-visible supportant la formation P2b

Le spectre d'absorption UV-Visible commun à **P2a** et **P2b**, obtenu par le détecteur UV à barrette de diodes (DAD) équipant le chromatographe HPLC, présente deux bandes bien distinctes. Une bande intense centrée sur 246 nm et une bande de moyenne intensité ayant un maximum autour de 325 nm. Le ratio entre les intensités des deux maximums est de 2,8/1 respectivement. Le spectre est caractérisé également par une bande non-structurée, en forme de queue, qui s'étend de 360 nm jusqu'à 550 nm (figure C19).

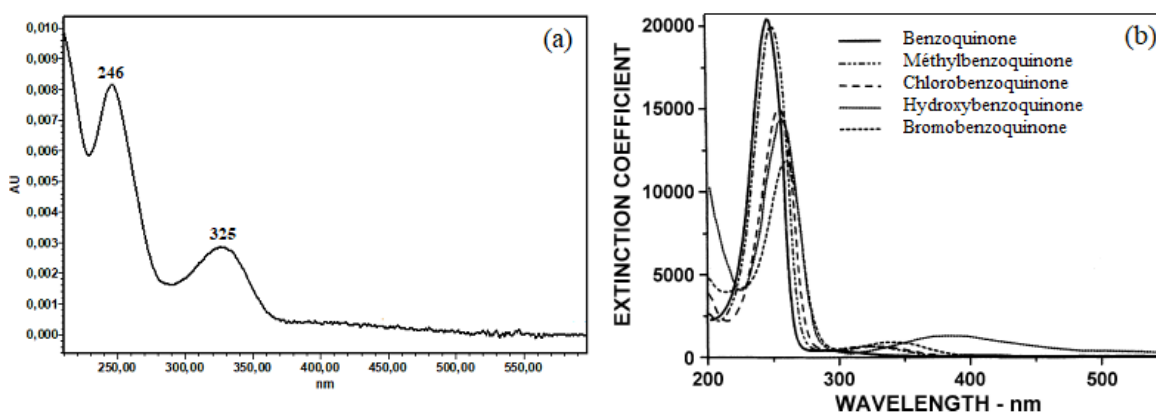


Figure C19 : (a) Spectre UV-Vis du photoproduit **P2** obtenu en HPLC/DAD
(b) spectre de quelques benzoquinones [3].

Ce spectre est également en faveur de la structure de **P2b** car présentant quelques similarités avec le spectre de P1 et quelques autres similarités avec celui de P3. Plus précisément, il semble émaner de la superposition de ces deux spectres.

Ainsi, la bande située à 246 nm ressemble, par sa position, sa largeur et son intensité, à la bande de P1 qui est située dans la même région spectrale. De même, la bande non-structurée de P2 (360 nm <math>\lambda < 550 \text{ nm}</math>) est comparable à la moitié supérieure ($\lambda > 400 \text{ nm}$) de la bande large de P1. D'un autre côté, la bande cumulant à 325 nm rappelle, par les aspects position/largeur/intensité, la bande de P3 située dans la même région spectrale.

d) Analogies avec travaux publiés supportant la formation P2b

Une autre caution nous vient des travaux de Holmes et coll. [13] et d'Albarran et schuler [3]. Les premiers rapportent que les spectres UV-Vis des complexes de type quinhydrone possèdent, en général, outre les deux bandes principales, une troisième bande large, de très faible intensité et de forme longiligne (forme de queue). 24 ans plus tard, en étudiant l'oxydation chimique de l'acide gentisique (qui est une autre appellation de DHBA et que nous avons nommé P3 dans ce travail), Albarran et schuler [3] ont observé un spectre UV-Visible d'allure semblable à celle de notre composé. Ils l'ont attribué à un complexe de type quinhydrone associant une molécule de DHBA non-réagié à une molécule de 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone (P1 dans notre travail), issue de l'oxydation de DHBA. Le parallélisme entre les deux études est édifiant. Bien que l'oxydation de DHBA ait été réalisée chimiquement par Albarran et schuler [3] et que la nôtre l'ait été photochimiquement, elles génèrent le même produit (P1) et on y observe exactement le même phénomène de formation d'un complexe associant le réactif de départ à son produit d'oxydation. Par souci de simplification, nous nous référerons à P2b par le terme "complexe hydroquinone/benzoquinone", bien qu'il s'agisse d'une hydroquinone substituée et d'une benzoquinone aussi substituée.

Pour rappel, la quinhydrone est un complexe de transfert de charge bien connu entre l'hydroquinone (HQ, donneur) et la 1,4-benzoquinone (p-BQ, accepteur), davantage stabilisé par les liaisons hydrogène. Lorsque le donneur et l'accepteur sont autres que HQ et p-BQ, on parle alors de complexe de type quinhydrone (en anglais : Quinhydrone-type complex). Dans notre cas DHBA (P3) est le donneur de H et la 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone (P1) en est l'accepteur. La littérature est riche quant à ce type de complexe. Citons à titre d'exemple : les complexes associant les couples suivants : 9, 10-anthraquinone-2-sulfonate / anthrahydroquinone [15], diphenoquinone / diphenol [16] et 2-methoxybenzoquinone /hydroquinone [17]. Cependant, très peu sont les études qui rapportent la formation ou la détection de complexes de type quinhydrone, lors de la phototransformation de molécules organiques halogénées. Parmi ces études, citons celle de Skurlatov et coll. [18] portant sur la phototransformation de phénols polychlorés. Ces auteurs suggèrent que la formation simultanée de dichlorohydroquinone et de dichlorobenzoquinone en solution entraîne l'apparition du complexe de type quinhydrone, issu de leur association, qui subit ensuite des transformations conduisant à la formation de produits dimériques.

e) Validation de la structure P2a

La structure de P2a a été par la suite validée par LC/MS utilisant la technique de dérivation.

II.2.2- Photoproduits minoritaires

L'examen de près des résultats de LC/MS, nous a permis de détecter, en plus des photoproduits principaux (majoritaires), la présence minoritaire d'autres photoproduits. Ces derniers, bien qu'ils soient présents en faibles quantités ou qu'ils se forment sous certaines conditions, ont permis de dresser un schéma complet de la phototransformation du 5-ClSA dans l'eau.

II.2.2.1- Photoproduit P4

Le spectre de masse de ce photoproduit est caractérisé principalement par un amas isotopique, en l'occurrence, on observe le dédoublement du pic de masse, avec $m/z = 187:189$ dans un rapport 3:1. Ceci indique que la molécule en question est chlorée. La masse moléculaire étant de 188 (isotope léger) et 190 (isotope lourd), elle ne diffère de la masse de 5-ClSA (172/174) que de 16 daltons, suggérant le remplacement de H par OH, et laissant penser de suite à une hydroxylation de ce dernier. Un fragment obtenu à $m/z = 143/145$ [P4-44-H] en ESI^- , correspondant au départ d'un groupement carboxylique confirme qu'il s'agit d'un produit carboxylé. La structure de P4 est donc telle que présentée sur le schéma C4. Elle sera plus tard validée grâce à la technique de dérivation.

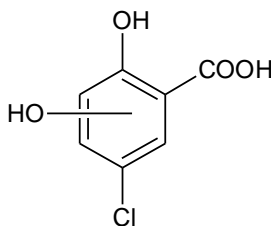


Schéma C4 : Structure du photoproduit P4.

Ce photoproduit, portant une fonction OH supplémentaire sur le cycle aromatique par rapport au 5-ClSA, pourrait être le résultat de l'oxydation de ClSA par les radicaux OH^\bullet , constituant ainsi un premier indice d'une formation éventuelle de cette espèce réactive dans les solutions irradiées de 5-ClSA. Cette hypothèse reste à confirmer ou à infirmer par des expériences appropriées.

II.2.2.2- Photoproduit P5

Le photoproduit **P5** a un temps de rétention de 25,5 min. Sa masse moléculaire de 308/310 daltons, déduite du spectre de masse (ions moléculaires à $m/z = 307$ et $m/z = 309$ en mode (ESI⁻), indique que ce produit est monochloré, et oriente vers un produit de couplage (dimérisation). Sa masse moléculaire, qui s'accorde avec la formule brute C₁₄H₉O₆Cl est le résultat probable de la combinaison de 2 motifs de 5-ClSA (C₇H₅O₃Cl), donnant naissance à un biphenyle après élimination d'un atome de chlore et un atome d'hydrogène. Plusieurs structures sont donc possibles pour **P5**. Nous citons, à titre d'exemple, l'acide 2-hydroxy-3-[3'-carboxy-4'-hydroxyphenyle]-5-chlorobenzoïque (schéma C5).

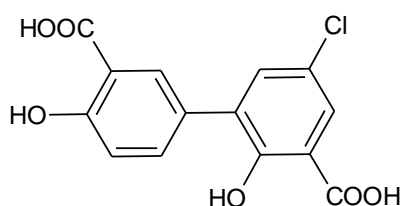


Schéma C5 : Structure du photoproduit P5.

Le dimère 5-chloro-2,4-dihydroxybiphényle, homologue décarboxylé de **P5**, a été détecté lors de la phototransformation du 4-Chlorophenol (4-CP). La formation de ce dimère a été expliquée par l'addition du carbène 4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène, formé par la perte de HCl à partir d'une molécule de 4-CP photoexcité, à une autre molécule de 4-CP à l'état fondamental [19]. Etant donné l'annalogie structurale des deux composés, on peut postuler que notre dimère est le résultat d'un processus similaire.

II.2.3- Photoproduits à l'état de traces

La spectrométrie de masse permet la détection de composés se trouvant à des niveaux de concentration bien plus bas que ne le permet le spectrophotomètre UV-Visible. Par conséquent, d'autres photoproduits ultraminoritaires, de masses élevées, suggérant la formation de dimères, ont également été détectés, mais dont les structures n'ont pas pu être formellement validées. Le schéma C6 résume les structures proposées de ces composés bicycliques, les structures isomériques n'étant pas exclues.

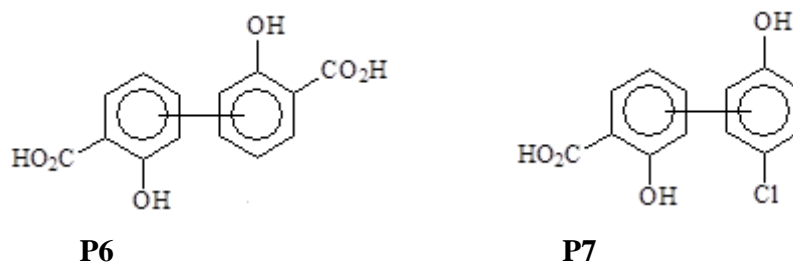


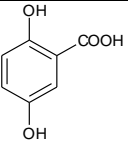
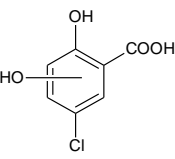
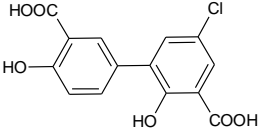
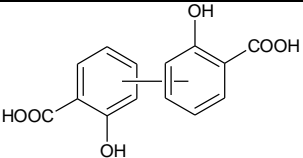
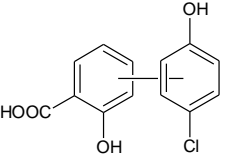
Schéma C6 : Structures des photoproduits P6 et P7.

Les photoproduits **P6** et **P7** ont montré des pics à $m/z = 273$, et $263/265$ en ESI^- , respectivement. La présence d'un atome de Chlore dans le composé **P7** est déduite de l'amas isotopique caractéristique des composés monochlorés. La formation de tels produits est fortement favorisée par une forte concentration en 5-CISA.

Enfin, nous récapitulons dans le tableau suivant le rapport m/z du pic moléculaire et, la structure de chacun des photoproduits.

Tableau C6 : Récapitulatif des photoproduits de l'acide 5-Chlorosalicylique identifiés par LC/ESI⁻/MS.

N°	Structure	Composition élémentaire de l'ion moléculaire	m/z
5-CISA		$C_7H_4O_3^-$	171/173
P1		$C_7H_3O_5^-$	167
P2a		$C_{14}H_7O_9^-$	319
P2b		$C_{14}H_9O_9^-$	321

P3		$C_7H_5O_4^-$	153
P4		$C_7H_4O_4Cl^-$	187/189
P5		$C_{14}H_8O_6Cl^-$	307/309
P6		$C_{14}H_9O_6^-$	273/275
P7		$C_{13}H_9O_4Cl^-$	263

II.2.4- Formation Présumée de la 2-Carboxy-1,4-Benzoquinone

Comme rapporté dans la partie bibliographique, la phototransformation des 4-halogénophénols, analogues structuraux de 5-CISA, en milieu aqueux et sous air, donne naissance à la 1,4-benzoquinone [11, 4]. Par analogie, la formation de la 2-Carboxy-1,4-Benzoquinone, homologue carboxylé de la 1,4-benzoquinone, était très attendue dès les premiers moments de l'irradiation. Or, curieusement, cette substance n'a pas été détectée dans notre cas. En poursuivant l'analogie avec les 4-halogénophénols, cette pseudo-absence peut s'expliquer par la formation de la 2-Carboxy-1,4-Benzoquinone suivie d'une phototransformation rapide en **P1** et **P3**. Il est en effet bien établi que dans l'eau, la para-benzoquinone est phototransformée en un mélange équimolaire d'hydroquinone (homologue de **P3**) et d'hydroxybenzoquinone (homologue de **P1**) via la formation intermédiaire du trihydroxybenzène [20] (schéma C7) avec un rendement quantique très élevé, égal à 0,42 [21]. La formation de **P1** fournit donc un support expérimental solide à la formation postulée de la 2-Carboxy-1,4-Benzoquinone. La formation de **P3** oriente elle-aussi vers la formation de la 2-Carboxy-1,4-Benzoquinone, en mentionnant toutefois que **P3** peut émaner également de la phototransformation directe de 5-CISA.

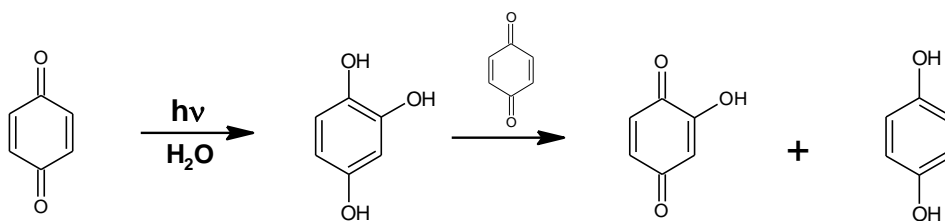


Schéma C7 : Phototransformation de la p-benzoquinone.

II.2.5- Cinétique de formation des principaux photoproduits

Connaissant les photoproduits issus du 5-CISA, nous allons maintenant nous intéresser à leurs apparitions au cours du processus de phototransformation. Nous nous limiterons dans cette étude aux photoproduits qui semblent être majoritaires, qui se forment dès les premiers instants de l'irradiation, et qui s'accumulent bien en solution, en l'occurrence **P1** et **P3**.

P3 (DHBA) a pu facilement être quantifié grâce à un étalonnage établi avec le produit authentique disponible commercialement. Quant au produit **P1**, une estimation approximative de sa concentration a été effectuée en utilisant les données spectrales rapportés dans la littérature ($\lambda_1 = 255 \text{ nm}$, $\epsilon_{255} = 16200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda_2 = 418 \text{ nm}$, $\epsilon_{418} = 1780 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [3].

La figure C20 montre l'évolution cinétique de ces deux photoproduits, lors de l'irradiation au suntest d'une solution aqueuse aérée de 5-CISA ($1,7 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 7$).

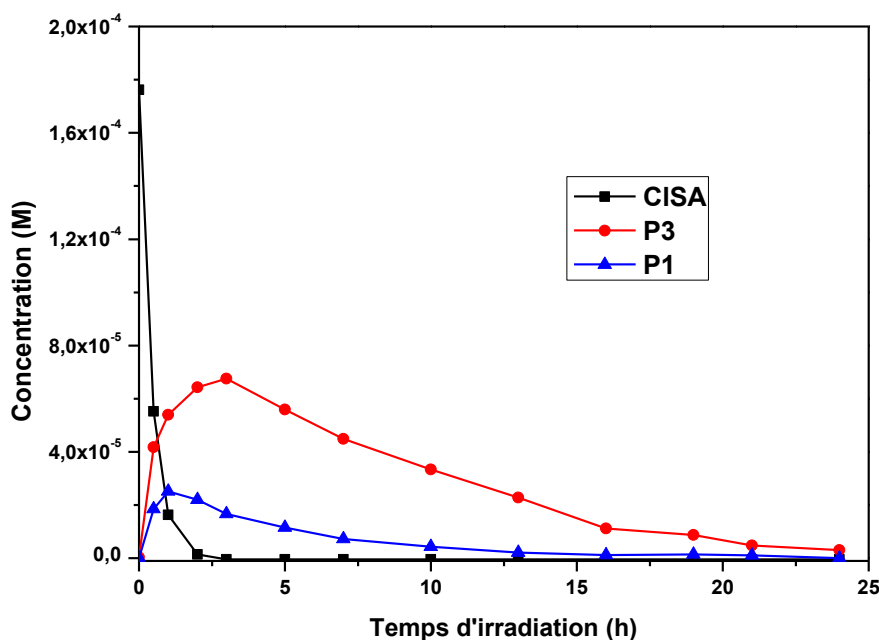


Figure C20 : Evolution de la concentration des photoproduits **P1** et **P3** lors de l'irradiation d'une solution aérée de 5-CISA ($1,7 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH}_0 = 7$) au suntest.

Le DHBA (**P3**) apparaît rapidement dès les premières minutes de l'irradiation et continue à s'accumuler atteignant une concentration maximale ($6,75 \times 10^{-5}$ M) au moment de la disparition totale du 5-CISA (après 3 heures d'irradiation). Sa dégradation devient perceptible et se complète au bout de 24 heures. En ce qui concerne le photoproduit **P1**, il s'accumule au fur et à mesure de l'irradiation jusqu'à atteindre un maximum de $2,5 \times 10^{-5}$ M après une heure d'irradiation. Pour des irradiations plus prolongées, sa concentration diminue progressivement jusqu'à complète disparition. Ce composé semble être moins persistant que le DHBA (**P3**).

Influence de l'oxygène moléculaire sur l'apparition de P1 et P3

Il est bien établi que plusieurs paramètres opératoires influent de manière plus ou moins importante sur l'apparition des photoproduits (vitesse et proportion) lors de l'irradiation des polluants organiques. Les paramètres qui ont la plus grande influence sont principalement la concentration du substrat, le pH et l'oxygénation du milieu. Dans notre cas, nous avons noté que l'augmentation de la concentration initiale de 5-CISA au-delà de $1,5 \times 10^{-4}$ M favorise la formation des composés dimériques (**P5**, **P6**, **P7**), mais cette voie reste minoritaire. Dans l'intervalle de [5,5 – 7,5], aucun effet significatif du pH de la solution de départ, sur la formation des photoproduits, n'a été mis en évidence lors de l'irradiation du 5-CISA. L'oxygène semble, par contre, avoir un effet important sur la formation des photoproduits.

Pour vérifier la dépendance de la formation des photoproduits à l'égard de la concentration en oxygène moléculaire, nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous les différentes valeurs du rendement chimique de formation des deux principaux photoproduits (**P1** et **P3**), mesurés lors de l'irradiation de solutions aqueuses aérées, suroxygénées ou désoxygénées, de 5-CISA (2×10^{-4} M, $\text{pH}_0 = 7$), avec une lumière purement monochromatique à $\lambda = 313$ nm. Pour minimiser l'interférence des photoproduits secondaires, nous nous sommes limités à des taux de conversion d'environ 10 %.

Tableau C7 : Influence de la concentration en oxygène sur le rendement chimique de formation des photoproduits **P1, **P2** et **P3**.**

Photoproduit	Rendement chimique $\Phi \frac{[P]_{formé}}{[CISA]_{disparu}}$		
	Milieu désoxygéné	Milieu aéré	Milieu suroxygéné
P1	0%	14,5 %	14 %
P3	70%	42 %	38 %

Les principaux points à retenir de ce tableau sont les suivants :

- Le DHBA (**P3**) est, dans tous les cas, le photoproduit majoritaire, notamment en absence d’oxygène, où sa formation est très significative, représentant 70 % de la conversion de 5 CISA. La photohydrolyse est donc la voie principale de phototransformation du 5-CISA.
- En présence d’oxygène, **P1** et **P3** apparaissent tous les deux dès le début de l’irradiation. Le rendement chimique de **P3** est réduit dans ce cas à 38 - 42%, au profit de **P1** (≈14%). La photooxydation de 5-CISA entre donc en compétition avec la photohydrolyse.
- Le bilan chimique étant incomplet, et ce quelle que soit le degré d’oxygénation du milieu, la dimérisation et l’hydroxylation rapide de molécules aliphatiques pourraient en être une explication.

II.3- Identification des photoproduits de DHBA (P3) et du dérivé quinonique (P1)

Une fois formés, suite à la dégradation du 5-CISA, les photoproduits primaires absorbant le rayonnement au-delà de 290 nm devraient se phototransformer à leur tour dans le milieu aquatique générant une collection de nouveaux composés de structures plus ou moins complexes. Dans le but de mieux comprendre la photochimie du 5-CISA et de prévoir son devenir dans l’environnement au-delà de la première étape, Il nous a paru intéressant d’étudier le comportement photochimique de ses photoproduits primaires majoritaires. Nous nous sommes intéressées plus particulièrement à la phototransformation de **P3** (DHBA). **P1** étant indisponible commercialement, il n’était pas possible de l’irradier indépendamment. De plus, à notre connaissance, les photoproduits issus de la photolyse des hydroxybenzoquinones en général ne sont pas décrits dans la littérature. Il est seulement considéré que les hydroxybenzoquinones sont des intermédiaires dans le processus d’humification [22, 23].

Cependant, nous pouvons avancer des hypothèses sur le devenir photochimique de **P1**, avec l'appui des données sur la benzoquinone non-substituée.

II.3.1- Photoproduits issus de la transformation de (P1)

Comme dans le cas de la 2-carboxy-1,4-benzoquinone (§ II.2.4), en admettant que les quinones carboxy ou hydroxy-substituées montrent un comportement photochimique semblable à la para-benzoquinone, la photolyse de notre photoproduit **P1** donnerait l'acide trihydroxybenzoïque et la dihydroxy-2-carboxy-1,4-benzoquinone via la formation intermédiaire de l'acide tétrahydroxybenzoïque selon le (schéma C8). Ces intermédiaires portant plusieurs groupements fonctionnels oxygénés, carbonyles (-C=O), carboxyles (-COOH) et hydroxyles (-OH), la technique de dérivation pourrait nous confirmer leur formation en solution.

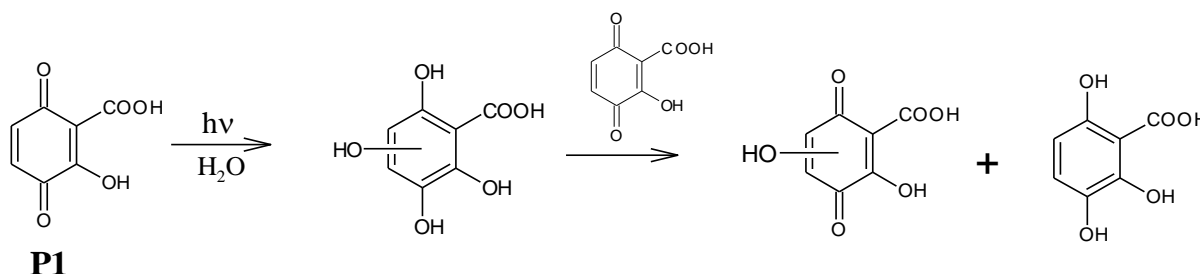


Schéma C8 : Phototransformation hypothétique de P1.

II.3.2- Photoproduits issus de la transformation de DHBA (P3)

II.3.2.1- Cinétique de phototransformation du DHBA

Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à la cinétique de phototransformation du DHBA. Nous rappelons d'abord ici que la stabilité du DHBA en solution aqueuse en l'absence de rayonnement UV a été vérifiée dans une expérience préliminaire.

Sur la figure C21 est montrée la cinétique de phototransformation d'une solution aqueuse aérée de DHBA, de concentration initiale $1,7 \times 10^{-4}$ M, et de $\text{pH}_0 = 7$, soumise à l'irradiation solaire simulée.

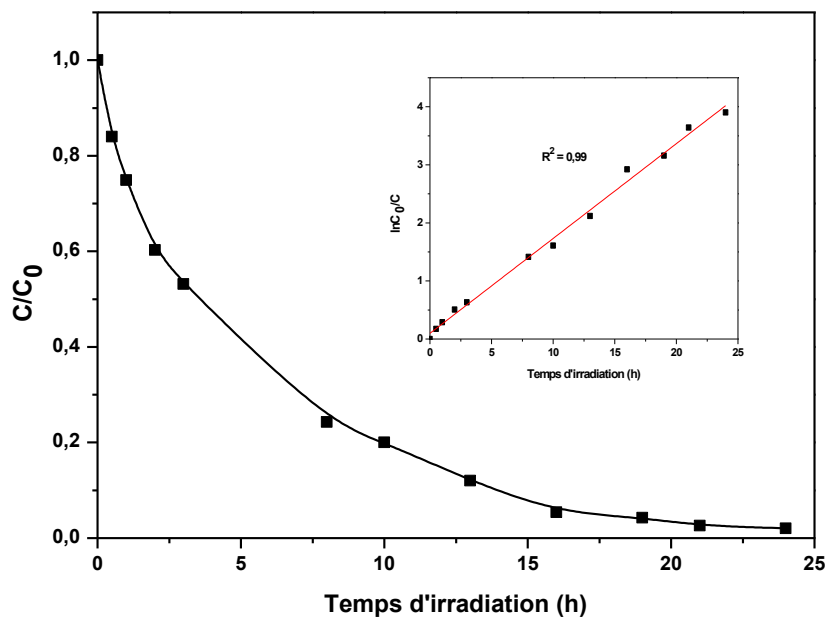


Figure C21 : Cinétique de disparition du DHBA en solution aqueuse aérée sous lumière solaire simulée de ; $[DHBA] = 1,7 \times 10^{-4} M$; $pH_0 = 7$. Insertion : ordre de la réaction.

Il apparaît sur la figure que la phototransformation de DHBA sous lumière solaire est beaucoup plus lente que celle de 5-CISA. Sa disparition quasi-totale (98,5 %) a pu être obtenue au bout de 24 heures d'irradiation. La phototransformation suit une cinétique d'ordre apparent 1 (figure en insertion), avec une constante apparente de vitesse égale à $0,1633 \text{ h}^{-1}$ et un temps de demi-vie de l'ordre de 4,24 h

Il est important de noter aussi que, contrairement au cas du 5-CISA où l'oxygène moléculaire joue le rôle d'inhibiteur, la cinétique de transformation du DHBA est accélérée en milieu riche en oxygène. L'oxygène moléculaire est donc impliqué dans le processus de phototransformation du DHBA.

II.3.2.2- Photoproduits issus de la transformation de DHBA

Nous avons ensuite entrepris l'étude analytique par HPLC et HPLC/MS. La figure C22 montre le chromatogramme obtenu lors de l'irradiation de la solution précédente de DHBA après avoir subi une conversion voisine de 50 %. Plusieurs produits y sont observés, présentant tous des temps de rétention inférieurs à celui du composé parent présageant une augmentation de la polarité et/ou des masses moléculaires plus faibles

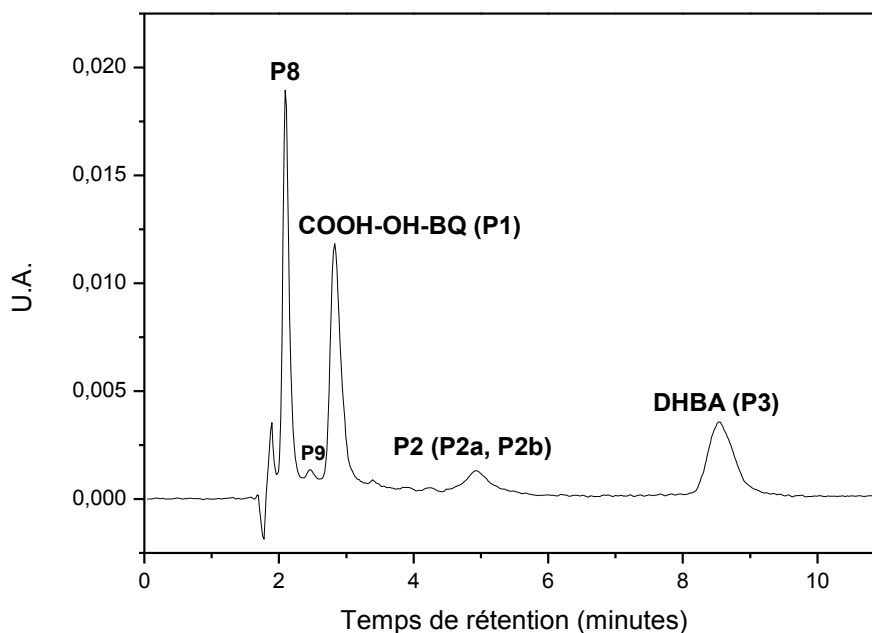


Figure C22 : Chromatogramme HPLC d'une solution de DHBA irradiée au suntest [$\text{DHBA}]_0 = 1,7 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 7,0$. Taux de conversion : 50% ; $\lambda_{\text{détection}} = 250 \text{ nm}$; phase mobile : 20 % (MeOH) / 80 % H_2O acidifiée.

Certains des photoproduits observés sur le chromatogramme ont déjà été détectés et leurs structures élucidées lors de la photodégradation du 5-CISA. Il s'agit de la 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone (**P1**) et le complexe de type quinhydrone (**P2b**) et/ou le produit de condensation (**P2a**).

Le photoproduit **P9** étant commercial, a pu facilement être identifié par HPLC/DAD, alors que l'identification du photoproduit **P8** a nécessité, outre la LC/DAD/MS, l'utilisation de la technique de dérivation (voir § II.4).

a) Photoproduit P8

Comme le montre le chromatogramme, le temps de rétention du photoproduit **P8** est très court ($t_r = 3,74 \text{ min}$), signifiant qu'il est très polaire. Son spectre de masse obtenu par LC/MS (figure C23) montre un pic moléculaire à $m/z = 141$ correspondant à la formule moléculaire neutre $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ (avec une erreur de masse égale à 0,67 ppm). Deux fragments sont détectés à $m/z = 123$ et 97, en parfait accord avec la perte de H_2O et de CO_2 , respectivement.

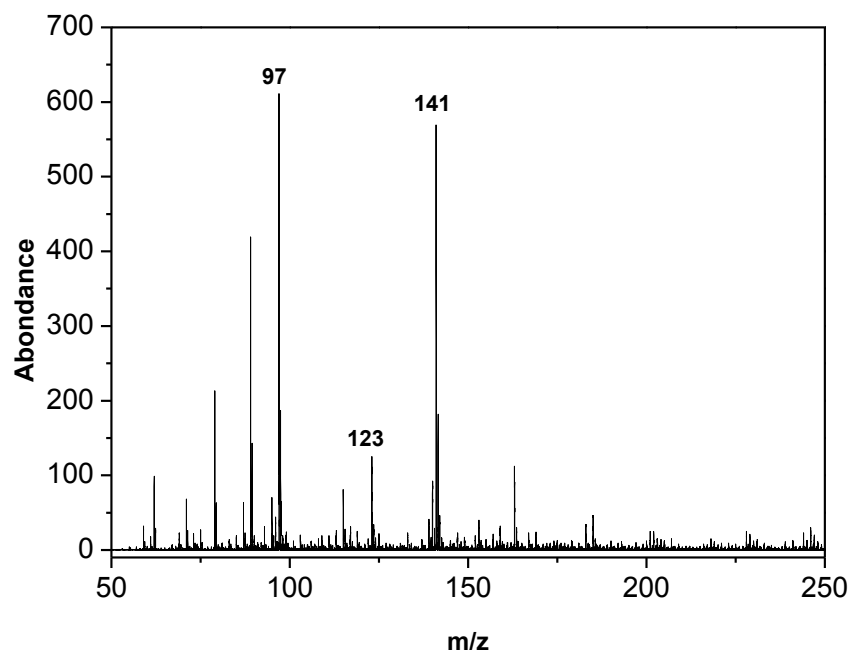


Figure C23 : Spectre de masse du photoproduit P8.

La composition élémentaire de ce photoproduit nous a orienté, dans un premier temps, vers la structure de l'acide muconique ($\text{HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH}$). Cependant, la perte d'une molécule d'eau par spectrométrie de masse, ainsi que l'allure du spectre UV-Vis ont rapidement écarté cette hypothèse. En revanche, le spectre UV-Vis de ce composé présente un maximum d'absorption à 247 nm (figure C24) et une allure très proche de celle de la 2-méthylcyclopentane-1,3-dione, ce qui a réorienté notre réflexion vers un produit de contraction du cycle.

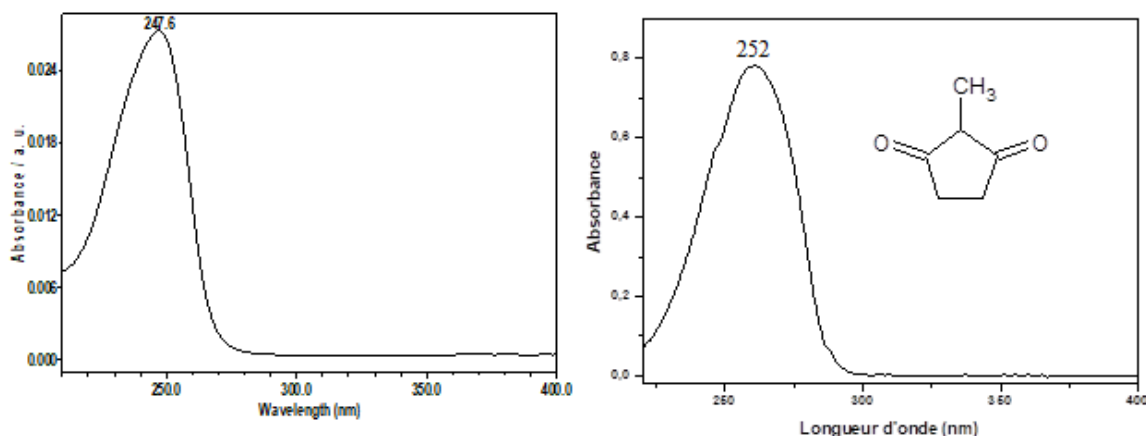
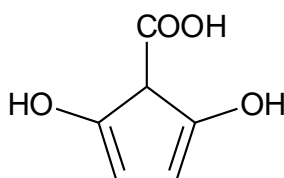


Figure C24 : (a) Spectre d'absorption UV-visible du photoproduit P8 obtenu en HPLC/DAD et (b) Spectre d'absorption UV-visible et structure du 2-méthylcyclopentane-1,3-dione.

Le traitement du mélange réactionnel par l'agent de dérivation BSTFA a donné un pic à $m/z = 358$ en GC-MS montrant ainsi une triple dérivation et donc la présence de 3 fonctions OH, dont le radical COOH et deux radicaux OH (voir § II.4).

Sur la base des données précitées, renforcées par les arguments suivants, nous avons attribué à ce photoproduit la structure de l'acide dihydroxycyclopentadiénique (Schéma C9). Ceci est cohérent avec toutes les observations suivantes : (i) La triple dérivation par BSTFA indique que les formes énol sont stabilisées dans l'acétonitrile ; (ii) La perte de H_2O en LC/MS est possible à condition que l'atome de carbone portant la fonction acide carboxylique porte également un atome H, permettant la formation ultérieure d'un cétène ; (iii) la position de OH sur C2 et C5 du composé **P8** est compatible avec la position 1,4 des groupements OH du DHBA. Cependant ces observations ne sont pas suffisantes pour permettre affecter cette structure avec certitude à **P8**. Par ailleurs, il est utile de noter que la réaction de contraction photochimique de cycle de DHBA ou de l'un de ses isomères n'a jamais été rapportée dans la littérature. Notre résultat, dont la confirmation est dans nos perspectives, constituerait alors une révélation majeure de la photochimie de DHBA et/ou de ses dérivées. Néanmoins, la contraction photochimique d'un cycle benzénique a été observée par Boule et coll. [24] lors de l'irradiation du 2-chlorophénol.



*Schéma C9 : Structure proposée pour **P8**.*

*b) Photoproduit **P9***

Le composé **P9** a été identifié comme étant la para-benzoquinone par comparaison avec un standard. **P9** et la p-benzoquinone étalon ont le même temps de rétention en HPLC (2,5 mn) et présentent des spectres d'absorption UV-visible identiques.

Du point de vue quantitatif, les deux composés **P1** et **P8** avec des rendements chimiques de formation atteignant 30%, sont les photoproduits majoritaires de DHBA. Du point de vue cinétique, ces deux photoproduits se forment dès les premiers instants de l'irradiation. **P1** se forme plus vite et atteint son maximum de formation après une heure d'irradiation, alors que **P8** se forme plus lentement mais s'accumule bien mieux, atteignant

son maximum au moment de la disparition totale du DHBA, après 19 heures d'irradiation. Les deux photoproduits se dégradent ensuite progressivement jusqu'à complète disparition.

L'évolution des concentrations de **P1** et **P8** pendant l'irradiation de DHBA est représentée sur la figure C25. La quantification de **P8** a été effectuée avec une certaine approximation, en utilisant la 2-méthylcyclopentane-1,3-dione comme référence, en considérant que le remplacement de la fonction COOH non conjuguée par CH₃ n'affecte que légèrement le coefficient d'absorption ($\epsilon = 18480 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

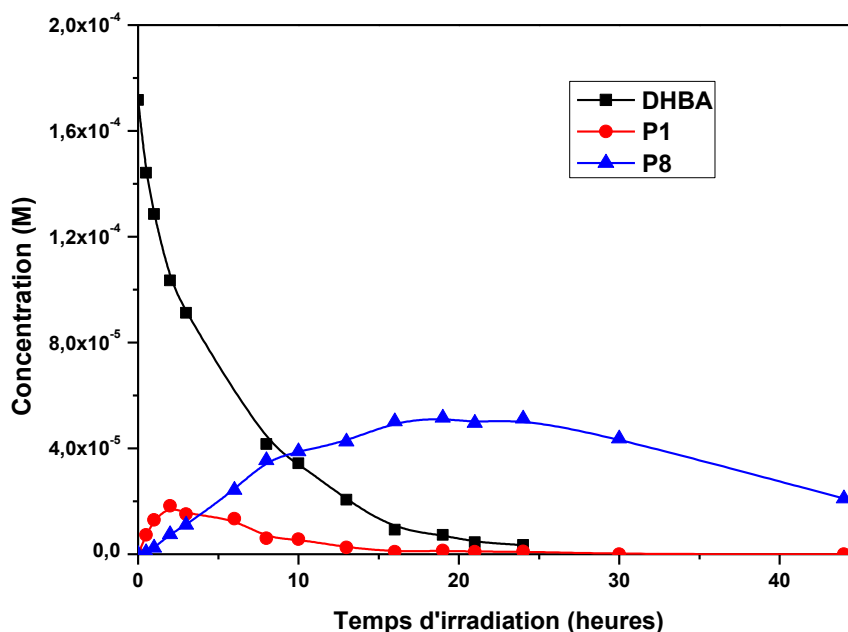


Figure C25 : Evolution de la concentration des photoproduits **P1** et **P8** lors de l'irradiation d'une solution aérée de DHBA ($1,7 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH}_0 = 7$) au suntest

La dégradation que subit le photoproduit **P8** alors qu'il est incapable d'absorber les photons incidents au-delà de 280 nm, suggère que ce composé ne disparaît pas sous l'action directe du rayonnement, mais plutôt par réaction avec d'autres espèces photoréactives, présentes en solution.

c) Autres photoproduits détectés par ESI⁻/MS

Afin de compléter la caractérisation des photoproduits formés après un temps d'irradiation plus prolongé et n'apparaissant pas nettement en HPLC, une solution aqueuse de DHBA ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) saturée d'air a été irradiée pendant 15 jours dans l'enceinte polychromatique 300 - 450 nm et a été ensuite analysée par infusion directe en spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray en mode négatif (ESI⁻/MS). L'infusion directe consiste à passer l'échantillon directement à la source d'ions sans séparation

chromatographique préalable. L'avantage de cette technique est d'obtenir une vue d'ensemble des espèces ionisables, ce qui est représentatif de la qualité de l'échantillon (figure C26).

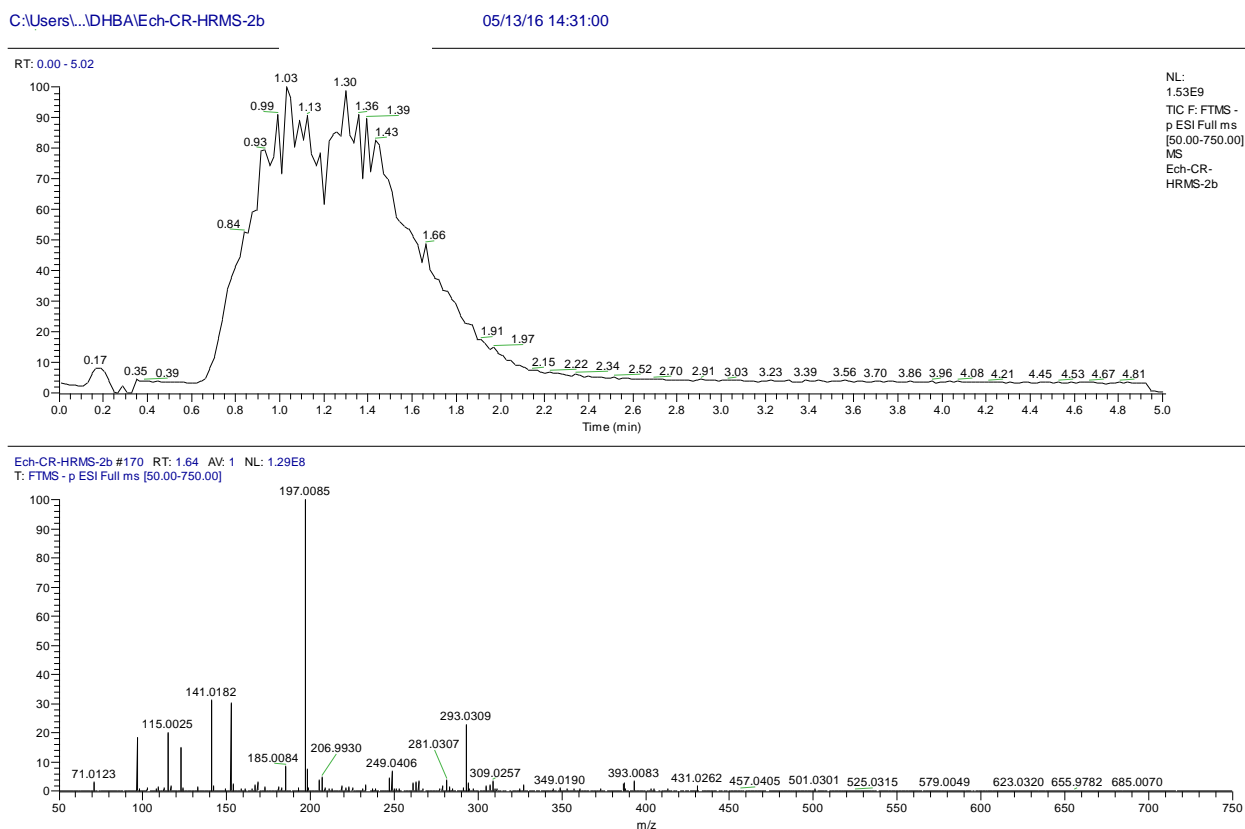
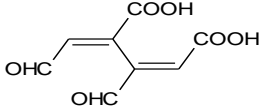
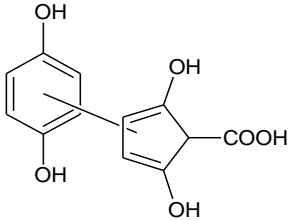
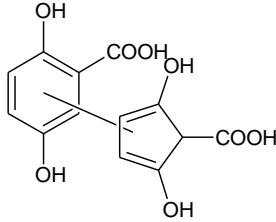
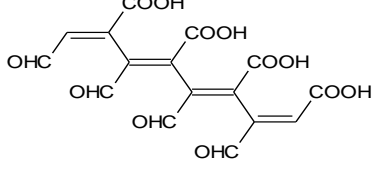
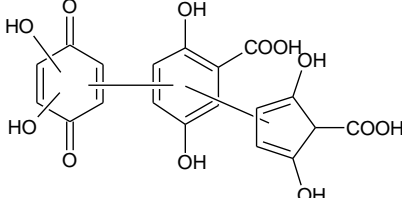


Figure C26 : Spectre de masse d'une solution aqueuse aérée de DHBA soumise à 15 jours d'irradiation dans l'enceinte polychromatique 300 - 450 nm, obtenu par injection directe ESI⁻/MS

Cinq nouveaux composés (**P10 – P14**) ont été détectés, montrant des m/z de leurs ions moléculaires respectifs allant de 197 à 431 et contenant entre 8 et 19 atomes de carbone. Leurs compositions élémentaires ont été déterminées en considérant les éléments C, H et O comme seuls éléments possibles. L'erreur de masse, soit donc la différence entre la masse expérimentale et la masse théorique, est, dans tous les cas, inférieure à 6 ppm.

Le tableau C8 présente la masse expérimentale, l'écart relatif qui la sépare de la masse théorique, la composition élémentaire de l'ion moléculaire, ainsi que la structure développée de chaque composé détecté.

Tableau C8 : Photoproduits P10 – P14 caractérisés par injection directe dans ESI⁻/MS.

Produit	m/z (ESI ⁻)	Masse expérimentale	Composition élémentaire	Erreur (ppm)	Structure proposée
P10	197	197,0085	C ₈ H ₅ O ₆ ⁻	2,0	
P11	249	249,0406	C ₁₂ H ₉ O ₆ ⁻	4,8	
P12	293	293,0308	C ₁₃ H ₉ O ₈ ⁻	5,3	
P13	393	393,0084	C ₁₆ H ₉ O ₁₂ ⁻	1,5	
P14	431	431,0258	C ₁₉ H ₁₁ O ₁₂ ⁻	2,9	

Il est raisonnable de considérer que les cinq produits, dont les masses moléculaires dépassent très largement celle de DHBA, sont des produits de condensation ou d'ouverture de cycle. En effet, DHBA étant déjà un composé fortement oxydé, une oxydation de plus le conduirait vers l'ouverture du cycle. Ainsi, P12 (C₁₃H₁₀O₈) pourrait être un adduit de DHBA avec P9, P14 (C₁₉H₁₂O₁₂) correspondrait à l'adduit de P12 (C₁₃H₁₀O₈) avec la dihydroxybenzoquinone (C₆H₄O₄), et P11 pourrait correspondre à (P12 - CO₂). Ces trois composés sont constitués de sous-structures (motifs) ayant déjà été identifiées formellement telles que P3 et P8, ou dont la formation est très probable comme la dihydroxybenzoquinone,

ce qui rend leur formation très vraisemblable. Le composé **P10** ($C_8H_6O_6$) avec ses huit atomes C, est susceptible d'être le produit de l'addition de deux petites molécules comme l'acide 4-oxobut-2-énoïque $C_4H_4O_3$, car il correspond à $[(2 \times C_4H_4O_3) - 2H]$. De la même manière, **P13** ($C_{16}H_{10}O_{12}$) pourrait être un tétramère de l'acide 4-oxobut-2-énoïque $[(4 \times C_4H_4O_3) - 6H]$ ou encore un dimère résultant de l'union de deux motifs de **P10** $[(2 \times C_8H_6O_6) - 2H]$.

Le motif de base des adduits **P10** et **P13**, l'acide 4-oxobut-2-énoïque, sous ses deux formes cis et trans, appelés acide maléaldéhydique et acide fumaraldéhydique respectivement, figure parmi les acides carboxyliques à chaîne courte les plus souvent cités comme étant produits finaux de dégradation des polluants organiques, précédant la minéralisation totale de ces derniers [25, 26]. Au bout du compte, ce résultat indique que l'exposition prolongée du DHBA au rayonnement solaire fragilise le noyau aromatique et conduit à son ouverture. Les composés émanant de la fragmentation du noyau sont des hydrocarbures à chaînes courtes, porteurs de groupes fonctionnels carboxyle, carbonyle et hydroxyle. Ceci nous a motivé à aller plus loin dans les investigations en tentant d'identifier le plus grand nombre possible de ces composés.

II.4- Photoproduits identifiés par la technique de dérivation chimique

II.4.1- Fonctions oxygénées observées après l'oxydation avancée des micropolluants organiques

Il est connu que la dégradation des polluants organiques présents dans les effluents aqueux, lors de traitements biologiques ou par divers procédés d'oxydation chimique (utilisant l'ozone, l'eau de javel, le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène de l'air), les acides et diacides carboxyliques à chaînes courtes tels que les acides succinique, formique, maléique, acétique, glyoxylique et oxalique, sont les ultimes produits organiques obtenus avant la minéralisation complète de la matière organique en CO_2 et H_2O [27]. Des travaux de recherche antérieurs s'intéressant aux procédés d'oxydation avancée (chimiques, électrochimiques ou photochimiques), ont également démontré que les polluants organiques se dégradent par oxydations successives et finissent par se transformer en composés inorganiques (minéralisation), tout en passant par des intermédiaires portant généralement plusieurs groupements fonctionnels oxygénés carbonyles ($-C=O$), carboxyles ($-COOH$) ou hydroxyles ($-OH$). Et cela, quel que soit la nature du polluant étudié (pesticides, colorants, produits pharmaceutiques.....) [28 - 31]. Il a été trouvé aussi que la dégradation naturelle des composés organiques dans l'environnement, comme par exemple le cas des COV (composés

organiques volatils) et des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) [32], dans l'atmosphère sous l'action de la lumière solaire, ou le cas des pesticides lors de la biodégradation en milieu aqueux [33], conduit généralement à la formation d'espèces oxygénées possédant des fonctions carbonyles, carboxyles ou hydroxyles. La phototransformation directe des polluants organiques en milieux aqueux a reçu beaucoup moins d'attention en la matière, étant généralement supposée être incomplète et ne menant pas à la minéralisation. Parmi le peu d'études disponibles, nous citons celle de Cao et Tarr [34], une étude très récente portant sur l'identification des aldéhydes et des cétones issus de la phototransformation du pétrole brut sous l'action de la lumière solaire, lorsqu'il est déversé accidentellement dans l'eau de mer pendant l'extraction et /ou le transport.

II.4.2- Technique de dérivation, élément analytique complémentaire à la LC/MS et la GC/MS

En raison de leurs propriétés physiques ou chimiques, les composés portant les groupements fonctionnels oxygénés notamment ceux ayant un faible poids moléculaire, sont difficiles à analyser par les techniques chromatographiques habituelles. Par contre, après dérivation chimique des analytes, les techniques chromatographiques offrent un moyen fiable et commode pour leur analyse. Depuis quelques années, plusieurs travaux sont recensés utilisant cette technique pour analyser l'eau désinfectée [35], les gaz d'échappement des automobiles [36], la fumée principale des cigarettes [37], l'air ambiant [38], les aérosols [39], les pesticides [40], les produits pharmaceutiques [41], les produits de dégradation des COV [42], du pétrole [34] et même des tissus et des fluides biologiques tels que le sang et les urines [43]. Néanmoins, dans la littérature, il existe très peu ou presque pas d'études utilisant la dérivation pour identifier les photoproduits et les intermédiaires issus de la phototransformation des produits phytosanitaires soumis à l'irradiation solaire en milieu aqueux.

II.4.3- Agents de dérivation, dérivés résultants et technique adaptée

Dans le cadre de notre travail sur la phototransformation directe du 5-ClISA, et dans le but d'effectuer une analyse qualitative plus approfondie, nous avons jugé utile de vérifier l'éventuelle formation de tels composés. Pour ce faire, nous avons eu recours à la technique de dérivation en utilisant, séparément, trois agents dérivants, visant chacun l'analyse d'un groupe déterminé de composés. Il s'agit de :

- BSTFA (N,O-Bis (trimethylsilyl)-trifluoroacetamide), un agent de dérivation très recommandé par la littérature, qui permet de transformer les acides carboxyliques et les alcools en dérivés triméthylsilylés (TMS).
- DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) qui transforme spécifiquement les groupements carbonyles en 2,4-dinitrophénylhydrazones (hydrazones).
- TBOX (O-tert-butylhydroxylamine Chlorhydrate), un nouvel agent de dérivation qui n'a été que peu utilisé jusqu'à présent, et qui convertit la fonction carbonyle en O-tert-butylhydroxylaoximes (oximes).

A l'inverse des composés portant les groupements fonctionnels carbonyle, hydroxyle et carboxyle, les hydrazons, les oximes et les dérivés TMS, sont facilement analysables par chromatographie. La chromatographie en phase liquide s'est imposé comme une méthode de choix pour l'analyse des hydrazones, tandis que l'analyse des dérivés TMS et des Oximes est, le plus souvent, réalisée par chromatographie en phase gazeuse [44 - 46]. Par ailleurs, les trois types de dérivés répondent intensément en spectrométrie de masse, présentant une fragmentation caractéristique et offrant des données très instructives sur la structure chimique des molécules de départ (avant dérivation). Néanmoins, les informations fournies par les schémas de fragmentation ne permettent pas souvent, de différencier entre une fonction alcool et une fonction acide d'un côté, et les fonctions cétone ou aldéhyde, de l'autre côté, ni de situer la position de la fonction dans la molécule [47]. Un autre inconvénient de la technique réside dans le fait que durant la dérivation, la molécule peut insérer autant de chromophores permettant sa détection qu'elle possède de groupement fonctionnels et se retrouver sous forme mono, di, tri ou même tetra-dérivée. Or, la dérivation multiple au sein d'une même molécule complique l'interprétation des spectres de masse qui renferment potentiellement des fragments résultant de l'interaction entre les différents chromophores [45]. Par conséquent, l'identification d'une molécule dérivée passe inévitablement par comparaison de son spectre de masse avec celui d'un standard authentique déterminé simultanément, rapportés dans la littérature ou fourni par des bases de données.

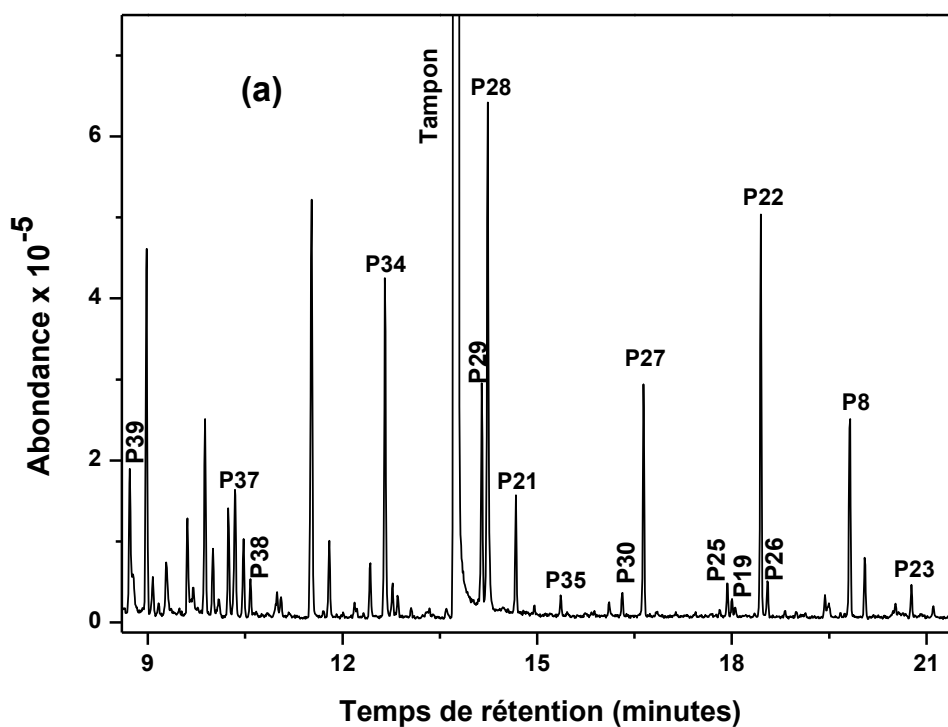
II.4.4- Résultat expérimentaux

II.4.4.1- Chromatogrammes et Spectres de masse typiques

Les analyses par ces trois techniques ont été réalisées sur des solutions de 5-CISA et de son photoproduit principal (DHBA), irradiées jusqu'à 60 heures, et donc après la

disparition complète des deux substrats, ce qui nous a permis de caractériser une large variété d'intermédiaires réactionnels. Les mêmes photoproduits ont été essentiellement obtenus à partir des deux substrats.

La figure C27 présente deux exemples types de chromatogrammes, le premier est obtenu suite à l'analyse par GC, après dérivation au BSTFA, d'une solution aqueuse aérée de 5-ClISA (2×10^{-4} , $\text{pH}_0 = 7$), ayant subi 60 heures d'irradiation au suntest. Quant au second, c'est un chromatogramme LC, correspondant à l'analyse après dérivation à la DNPH d'une solution aqueuse de DHBA (2×10^{-4} , $\text{pH}_0 = 7$) après avoir été irradiée pendant 48 heures au suntest.



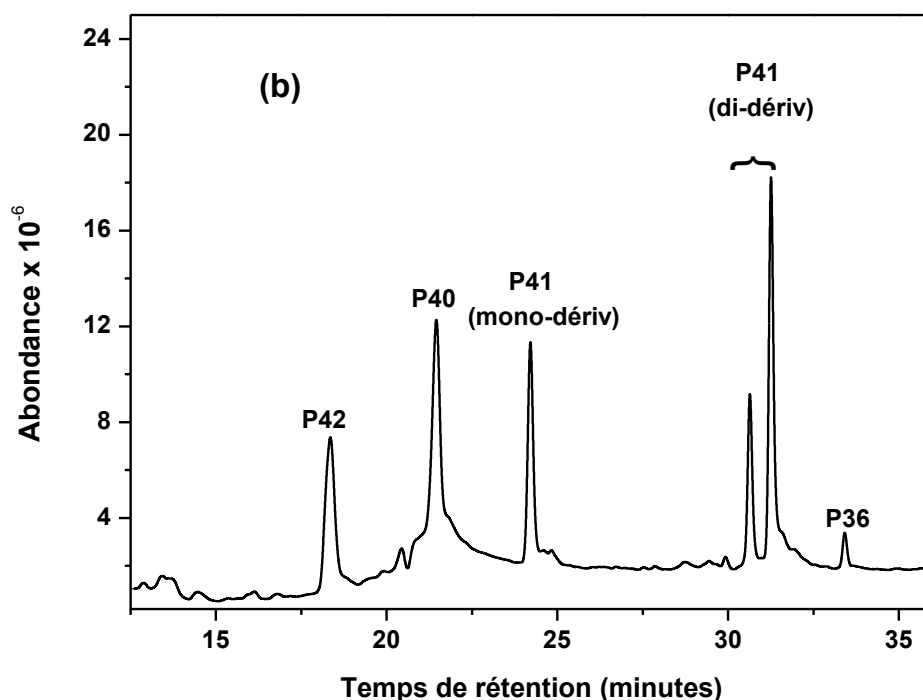


Figure C27 : Chromatogrammes en TIC (Total ion current) d'échantillons injectés après dérivation par : (a) : BSTFA, et (b) : DNPH.

Les deux chromatogrammes font apparaître un grand nombre de pics chromatographiques attribués à des dérivés TMS et hydrazones, et donc à des intermédiaires portant des groupements $-C=O$, $-OH$ et/ou $-COOH$, traduisant ainsi la complexité chimique qui caractérise le milieu réactionnel à des stades avancés de la phototransformation. Pour caractériser le plus grand nombre possible de ces intermédiaires, la spectrométrie de masse a été utilisée. Selon la littérature, l'identification des hydrazones se fait, le plus souvent, par spectrométrie de masse avec ionisation par électrospray en mode négatif (ESI^-) à cause d'absence ou de faible réponse en mode positif [44], tandis que l'identification des dérivés TMS et des oximes s'effectue par spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique (EI) [44 - 46]. Dans ce qui suit nous présentons les caractéristiques du spectre de masse de chaque type de dérivé.

- **Dérivés TMS** : Les principaux fragments associés aux dérivés TMS incluent le $[M-15]$, résultant de la perte d'un groupement CH_3^{\bullet} , et le $[M-89]$ ou $[M-90]$ résultant de la perte d'un groupement $(TMSO^{\bullet})$ ou $(TMSOH)$, respectivement [45, 47, 48]. Ces fragments permettent d'obtenir un aperçu sur la masse molaire du dérivé. Par ailleurs, deux fragments majoritaires sont communs à tous les dérivés TMS, le $m/z = 73$ $[(CH_3)_3Si]$ et $m/z = 75$ $[(CH_3)_2SiOH]$ [48]. Les deux fragments $m/z = 147$ $[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2]$ et $m/z = 149$ $[(CH_3)_2Si=O-Si(CH_3)_2-OH]$ apparaissent souvent comme fragments majoritaires dans le spectre de masse des

composés portant plusieurs groupements TMS ; ils découlent de l'interaction entre ces groupements [45]. Enfin, d'autres fragments peu importants peuvent apparaître également, tels que les fragments $m/z = 117$ et $m/z = 129$ dans le cas des molécules portant une seule fonction carboxyle, et le fragment $m/z = 103$ pour les molécules portant une seule fonction hydroxyle.

- **Hydrazones** : Dans les spectres de masse des hydrazones, l'ion $[M-1]^-$, correspondant au dérivé ionisé en mode négatif, est le plus abondant. La fragmentation de cet ion conduit à un fragment majeur et commun à tous les hydrazones, de $m/z = 182$, relatif à $[-NHC_6H_3(NO_2)_2]^-$. Les spectres sont caractérisés souvent par le fragment $[M-30]^-$, résultant de la perte du groupement NO, et d'autres fragments moins importants tels que les fragments $m/z = 163$, le fragment $m/z = 152$ $[-NHNH_2C_6H_3(NO_2)]^-$ et le fragment $m/z = 122$ $[(NO_2)C_6H_4]^-$ [44, 34].
- **Oximes** : Les spectres de masse des dérivés oxime formés à partir du T-BOX sont caractérisés par le fragment $[M-56]$ résultant de la perte de l'iso-butène $(CH_3)_2C=CH_2$ et le fragment $[M-73]$ résultant de la perte du radical tertio-butoxyl $((CH_3)_3CO^\bullet)$. Ces deux fragments permettent d'obtenir un aperçu sur la masse molaire du dérivé. De plus, un fragment majoritaire est commun à tous les oximes, le $m/z = 57$. Ce dernier est attribuable au groupement t-butyle $[(CH_3)_3C]$ [46].

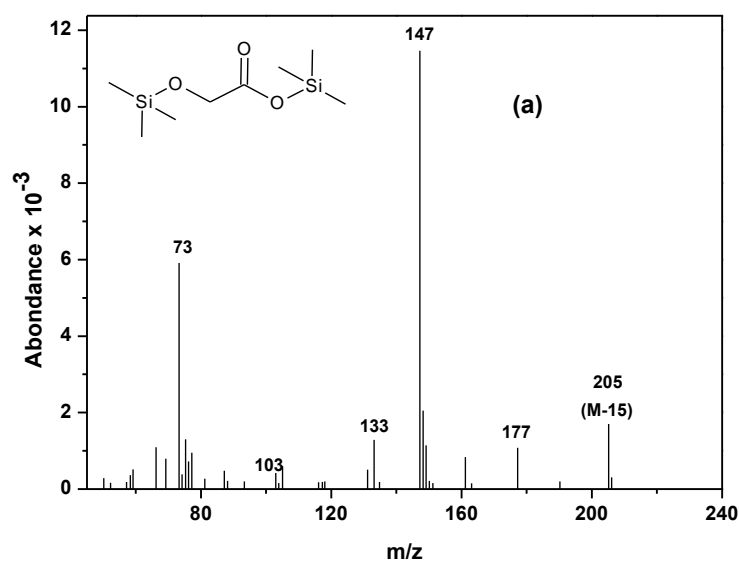
Le tableau C9 répertorie la liste des principaux fragments associés aux trois types de dérivés.

Tableau C9 : Fragments caractéristiques des dérivés TMS, hydrazone et oxime détectés en spectrométrie de masse où M est la masse du dérivé.

Type de dérivé	Ion	Fragment
Dérivé TMS	M	M
	M - 15	$[M - CH_3]^\bullet$
	M - 73	$[M - (CH_3)_3Si]$
	M - 89	$[M - (CH_3)_3SiO^\bullet]$
	73	$[(CH_3)_3Si]$
	147	$[(CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_2]$
	149	$[(CH_3)_2Si=O-Si(CH_3)_2-OH]$

Hydrazone	M - 1	$[M - H]^-$
	M - 1 - 30	$[M - H - NO]^-$
	182/181	$[-NHC_6H_3(NO_2)_2]^- / [-NC_6H_3(NO_2)_2]^-$
	152	$[-NHNH_2C_6H_3(NO_2)]^-$
	163	/
	122	$[(NO_2)C_6H_4]^-$
Oxime	M	M
	M-73	$[M - (CH_3)_3CO]^-$
	M-56	$[M - (CH_3)_2C=CH_2]^-$
	57	$[(CH_3)_3C]^-$

La figure C28 montre trois exemples types de spectre de masse correspondant à des dérivés de composés modèles représentatifs des différentes familles chimiques recherchées, et caractérisés au cours de notre étude. Ils correspondent, respectivement au double dérivé TMS de l'acide glycolique (**P38**), le second correspond au dérivé hydrazone du formaldéhyde (**P42**) et au double dérivé oxime du glyoxal (**P40**).



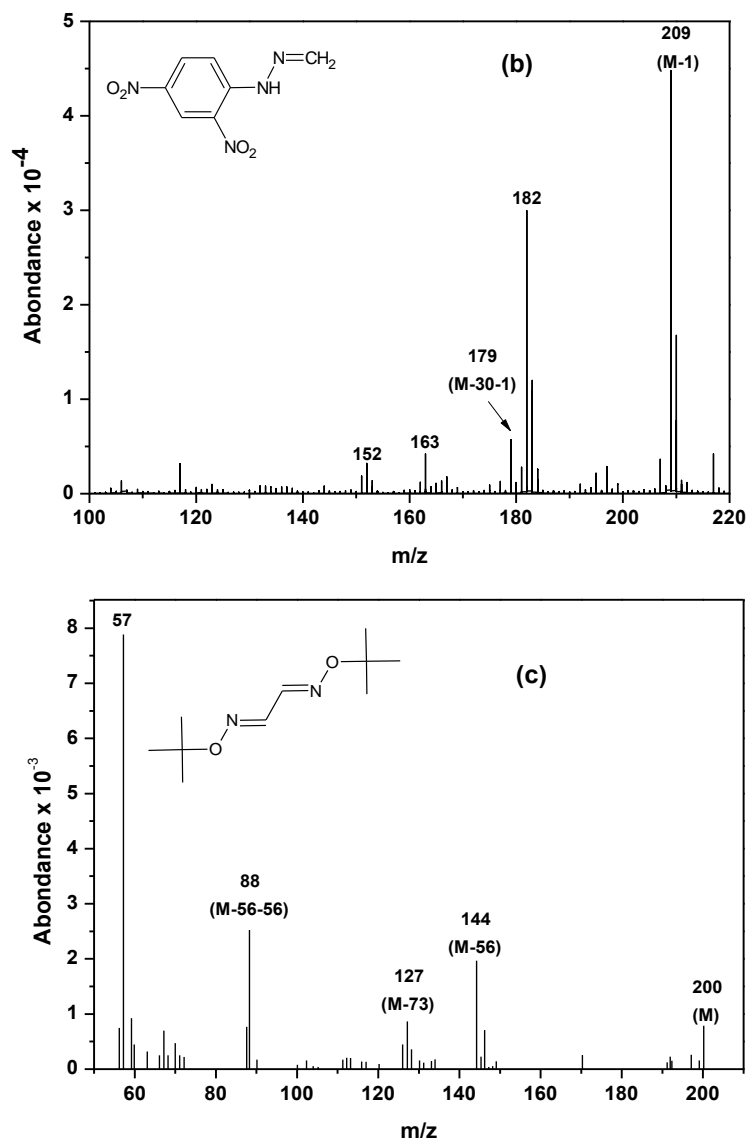


Figure C28 : Spectres de masse de : (a) dérivé TMS de l'acide glycolique (P38), (b) dérivé hydrazone du formaldéhyde (P42), et (c) dérivé oxime du glyoxal (P41).

Afin de caractériser les composés apparaissant sur les deux chromatogrammes de la figure C27 et d'autres composés qui apparaissent dans d'autres conditions d'irradiation (chromatogrammes non-présentés ici), nous avons déduit la masse moléculaire et la structure du composé de départ (avant dérivation), à partir de la masse moléculaire de chaque dérivé et son schéma de fragmentation. Puis, nous avons comparé son spectre de masse avec celui du composé suspecté : (i) obtenu par l'analyse, dans les mêmes conditions, d'un standard authentique quand cela était possible, (ii) rapporté dans des études antérieures, ou (iii) proposé par la base de données à disposition dans le cas des dérivés TMS. En absence de supports de comparaison, les mécanismes de fragmentation qui régissent l'obtention des

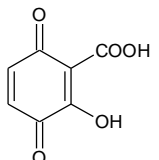
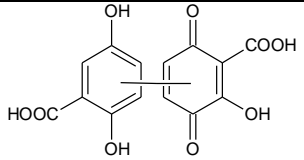
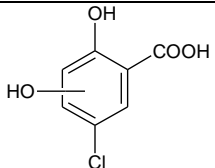
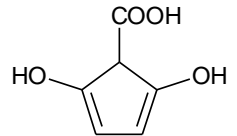
spectres de masse n'étaient malheureusement pas suffisants pour permettre l'identification avec certitude des composés détectés.

II.4.4.2- Présentation des résultats

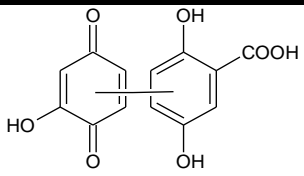
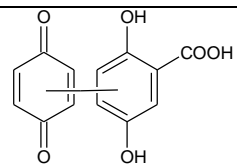
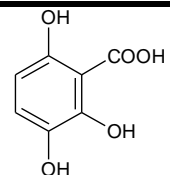
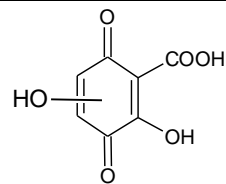
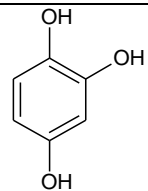
Au total, 32 composés, carboxylés, hydroxylés ou carbonylés, produits au cours de la phototransformation du 5-CISA et du DHBA, ont pu être mis en évidence par le biais de cette technique. Quatre d'entre eux ont déjà été identifiés par LC/MS sans dérivation préalable, celle-ci ayant servi, dans ce cas à la confirmation des structures préalablement proposées. Le tableau C10 présente les structures de ces composés et, pour chaque composé, sa masse moléculaire, l'agent ayant servi à la dérivation, le rapport m/z de l'ion parent (en gras) et ceux des fragments caractéristiques, ainsi que la méthode par laquelle nous avons pu confirmer la structure, si elle existe. Les composés dont la dérivation n'a servi qu'à la confirmation de leurs structures sont classés à la tête du tableau. Il s'agit de **P1**, **P2a**, **P4** et **P8**. Les autres sont classés de **P15** à **P42** par ordre décroissant du nombre d'atomes de carbone. Les composés n'ayant pas pu être identifiés avec certitude portent la mention « manque de support expérimental et bibliographique » dans le tableau. Nous précisons aussi que dans de nombreux cas, les structures données dans le tableau représentent l'un des isomères possibles.

Résultats et discussion

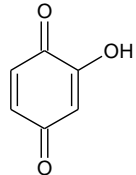
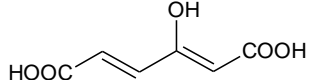
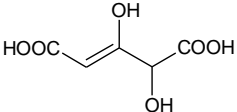
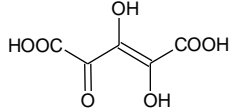
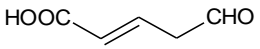
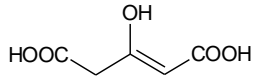
Tableau C10 : Photoproduits caractérisés en utilisant BSTFA- GC/MS, T-BOX -GC/MS et DNPH- LC/ESI⁻/MS.

Produit	Structure	Masse molaire	Agent dérivant	Ion parent et principaux fragments	Référence & commentaires
P1		168	DNPH	mono-dériv : 347 , 303, 317, 182	LC/MS
				di-dériv : 527 , 483, 347, 182	
P2a		320	DNPH	499 , 397, 347, 295, 249, 227, 182	LC/MS
P4		188 190	BSTFA	(404/406) , (389/391),	LC/MS
P8		142	BSTFA	358 , 343, 314, 269, 241, 147, 133, 73	LC/MS

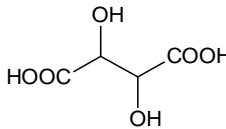
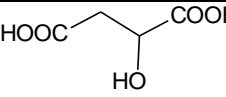
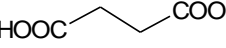
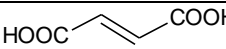
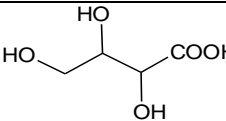
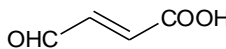
Résultats et discussion

Dimères	P15		276	DNPH	455 , 439, 411, 323, 260, 182, 227, 217	Manque de support expérimental et bibliographique
	P16		260	DNPH	439 , 395, 303, 219, 182	\\
Produits cycliques	P17		170	BSTFA	458 , 443, 369, 147, 75, 73	\\
	P18		184	DNPH	363 , 333, 319, 182, 163	\\
	P19		126	BSTFA	342 , 327, 239, 73	Li et coll. [49]

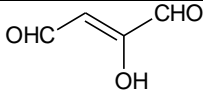
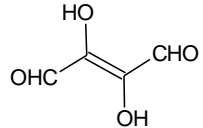
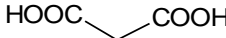
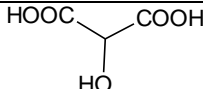
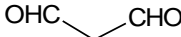


Résultats et discussion

	P20		124	DNPH	483 , 182, 163	Manque de support expérimental et bibliographique
				T-BOX	Mono-dériv : 195 , 139, 122, 111, 80, 57	
					di-dériv : 266 , 210, 191, 154, 108, 78, 57	
C₆	P21	 Acide hydroxy-muconique	158	BSTFA	374 , 359, 299, 170, 155, 147, 127, 99, 77, 73	Li et coll. [31]
C₅	P22		162	BSTFA	378 , 363, 273, 245, 217, 147, 133, 73	Manque de support expérimental et bibliographique
	P23		176	BSTFA	392 , 377, 313, 259, 239, 303, 147, 73	\\
	P24		114	DNPH	293 , 263, 249, 182	\\
	P25	 Acide céto-glutarique	146	BSTFA	362 , 347, 318, 291, 239, 147, 133, 73	Li et coll. [31]

Résultats et discussion

C₄	P26	 <p align="center">Acide tartrique</p>	150	BSTFA	423 (M-15), 305, 292, 219, 189, 147, 73	Li et coll. [31] Base de données
	P27	 <p align="center">Acide malique</p>	134	BSTFA	335 (M-15), 265, 245, 233, 189, 175, 147, 133, 99, 73	Li et coll. [31] Base de données
	P28	 <p align="center">Acide Succinique</p>	118	BSTFA	247 [M-15], 173, 147, 133, 75, 73	Li et coll. [31] Base de données
	P29	 <p align="center">Acide maléique</p>	116	BSTFA	245 (M-15), 215, 170, 147, 73	Li et coll. [31] Base de données
	P30	 <p align="center">Acide thréonique</p>	136	BSTFA	409 (M-15), 307, 221, 147, 73	Li et coll. [31]
	P31	 <p align="center">Acide maléaldehydique</p>	100	DNPH	279 , 235, 182	Manque de support expérimental et bibliographique
				T-BOX	171 , 115	

Résultats et discussion

	P32		100	DNPH	459 , 182	\
	P33		116	DNPH	475 , 182	\
C₃	P34	 Acide malonique	104	BSTFA	248 , 233, 147, 133, 131, 73	Li et coll. [31] Base de données
	P35	 Acide tartronique	120	BSTFA	321 (M-15), 292, 221, 147, 133, 103, 73	Li et coll. [31]
	P36	 Malondialdéhyde	72	DNPH T-BOX	431 , 401, 182 214 , 158, 148, 116, 102, 91, 57	Manque de support expérimental et bibliographique
C₂	P37	 Acide oxalique	90	BSTFA	219 (M-15), 190, 147, 133, 117, 73	Li et coll. [31] base de données
	P38	 Acide glycolique	76	BSTFA	205 [M-15], 177, 161, 147, 103, 133, 73	Li et coll. [31] Base de données

Résultats et discussion

	P39	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ Ethylène glycol	62	BSTFA	191 (M-15), 147, 131, 103, 75, 73	Li et coll. [31] Base de données
	P40	$-\text{CHO}$ Acétaldéhyde	44	DNPH	223 , 193, 182, 163, 152	Grosjean et coll. [38]
	P41	$\text{OHC}-\text{CHO}$ Glyoxal	58	DNPH	Mono-dériv : 237 , 207, 182, 163, 152, di-dériv : 417 , 182	Wells et coll. [46] Injection du standard en HPLC
				T-BOX	200 , 144, 127, 88, 57	
G	P42	$\text{O}=\text{CH}_2$ Formaldehyde	30	DNPH	209 , 182, 179, 163, 152	Injection du standard en HPLC

Les principaux points qui ressortent de ce tableau sont les suivants :

Le T-BOX, en comparaison avec les deux autres agents de dérivation, n'a pas servi à l'identification de nouveaux intermédiaires. Cet agent étant d'usage plus récent, les données de la littérature sur les O-tert-butylhydroxylaoximes qu'il forme en réagissant avec la fonction carbonyle sont plus rares. Il a cependant été utile en contribuant à la confirmation de quelques structures déjà établies en utilisant la DNPH.

Outre ceux identifiées par LC/ESI⁻/MS et ESI⁻/MS, deux nouveaux produits de condensation ont été identifiés. Il s'agit de **P15** et **P16**, montrant un rapport m / z de 455 et 439 en ESI⁻ après une mono-dérivation avec DNPH, respectivement. Ces deux composés sont constitués de sous-structures (motifs) ayant déjà été fermement identifiées telles que le DHBA et la para-benzoquinone, ce qui rend la formation de tels dimères envisageable.

Quatre nouveaux composés cycliques ont été trouvés, en plus de **P8** et **P4** déjà identifiés par LC/MS. Il s'agit des photoproduits (**P17** à **P20**). La détection de **P17** (l'acide trihydroxybenzoïque) et de **P18** (la dihydroxy-2-carboxy-1,4-benzoquinone) confirme l'hypothèse de leur formation, formulée au paragraphe II.3.1, tout en supportant le mécanisme réactionnel avancé dans le schéma C8 (phototransformation hypothétique de **P1**). Par ailleurs, la formation des deux composés **P19** et **P20** étaient très attendus étant donné que leur molécule-précurseur, la p-benzoquinone, avait déjà été détectée dans les solutions irradiées de DHBA.

Alors que les dimères et les composés cycliques ont été détectés dans les solutions de CISA et de DHBA irradiées pendant un temps relativement court, l'irradiation prolongée des deux substrats fragilise les noyaux aromatiques et conduit à leur ouverture. Il en résulte ainsi la formation de nouveaux composés oxygénés aliphatiques, saturés et insaturés allant de C₆ à C₁.

Le composé **P21** est le seul produit d'ouverture de cycle ayant six atomes de carbone. Ce produit a été identifié comme étant l'acide 3-hydroxy muconique en confrontant le spectre de masse de son dérivé TMS avec celui rapporté par Li et coll. [31]. La formation de **P21** a déjà été observée lors de l'étude de la dégradation d'analogues structuraux de CISA et de DHBA, par des procédés faisant intervenir de la lumière [31, 50].

Quatre photoproduits C₅ ont été détectés (**P22** – **P25**) parmi lesquels le composé **P22** est le plus abondant et **P25** est à notre connaissance le seul composé ayant été détecté lors de la dégradation de molécules organiques [31, 51].

Huit photoproduits C₄ ont été trouvés (**P26** – **P33**), **P27**, **P28** et **P29** étant les plus abondants de cette série. Ces mêmes photoproduits, avec **P26**, **P30** et **P31**, sont souvent mentionnés dans la littérature comme étant des produits de photodégradation de composés organiques [31, 49]. La structure proposée pour le composé **P31**, bien qu'elle n'ait pas pu être confirmée, faute de supports bibliographique et technique, reste très plausible car elle constitue le motif de base des deux adduits **P10** et **P13** détecté préalablement par infusion directe en ESI⁻/MS (tableau C8).

Neuf composés C₃, C₂ et C₁ ont été détectés. La majorité d'entre eux sont souvent décrits comme les ultimes sous-produits organiques obtenus avant la minéralisation complète de la matière organique en CO₂ et H₂O [50 - 53].

II.5- Etude de minéralisation

Dans le domaine de l'environnement, il est nécessaire d'étudier l'étape de minéralisation des polluants afin de vérifier que les sous-produits de dégradation ne soient pas plus (ou aussi) persistants que les molécules de départ. En effet, il est très souvent supposé que la photodégradation sous l'action de la lumière solaire naturelle ou simulée, en l'absence de tout oxydant ou photocatalyseur ajouté, est incomplète et ne conduit pas à la minéralisation totale, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et autres ions inorganiques en particulier si le produit de départ contient des hétéroatomes. Or, la détection d'acides carboxyliques à chaînes courtes tels que l'acide oxalique et l'acide maléique, ainsi que des aldéhydes tels que le formaldéhyde, connus dans la littérature pour être les derniers intermédiaires à se former avant la phase finale de minéralisation, dans les solutions longuement irradiées de 5-CISA et de DHBA, nous a incité à explorer d'avantage la question de la minéralisation, en mesurant la teneur résiduelle du Carbone Organique Total (COT) en solution au cours de l'irradiation.

L'étude de photominéralisation a été réalisée sur une solution aqueuse aérée de 5-CISA, de pH₀ = 7, et de concentration initiale en COT de 20 mg/L, irradiée dans le dispositif d'irradiation en lumière polychromatique 280 < λ < 350 nm, décrit dans le paragraphe III.3 du chapitre B. Ce dispositif a été utilisé dans le but d'accélérer la dégradation, vu qu'il reproduit

la portion UV (actinique) de la lumière solaire, principale responsable de la dégradation, mais avec une intensité triplée.

Les variations temporelles du COT pendant l'irradiation sont représentées dans la figure C29.

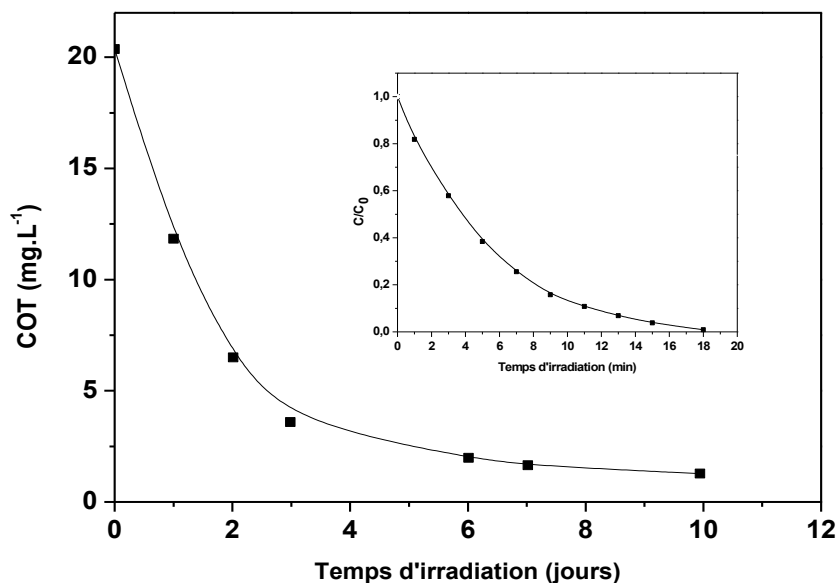


Figure C29 : Abattement du COT lors de l'irradiation ($280 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$) d'une solution aqueuse aérée de 5-CISA, $\text{pH}_0 = 7$; $[\text{COT}]_0 = 20 \text{ mg/L}$. Insertion : Cinétique d'élimination du 5-CISA dans les mêmes conditions.

Comme le montre la figure, l'irradiation dans ce dispositif est capable de minéraliser le 5-CISA. Le temps nécessaire pour la minéralisation est, cependant, largement supérieur à celui obtenu pour son élimination. La disparition du 5-CISA est effective au bout de 18 minutes d'irradiation (figure en insertion), alors que sa minéralisation totale n'est observée qu'après 10 jours et ceci dans les mêmes conditions expérimentales à rappeler : dispositif polychromatique ($280 < \lambda < 350 \text{ nm}$), $\text{pH}_0 = (7)$ et $\text{COT}_0 = 20 \text{ mg/L}$.

La minéralisation est initialement assez rapide, le taux d'abattement étant environ 65 % après 48 heures d'irradiation continue. Elle devient ensuite beaucoup plus lente, le taux d'abattement s'élevant à 90 % au bout de 10 jours d'irradiation. Cette diminution de la vitesse de minéralisation est due à la formation de produits non-aromatiques ou d'ouverture de cycle. En effet, ceux-ci sont difficilement photodégradables car absorbant peu ou pas du tout la lumière UV-visible. Par ailleurs, les acides carboxyliques à courte chaîne, mis en évidence

précédemment dans cette étude, sont connus pour être réfractaires, même sous l'action des radicaux hydroxyle [54, 55].

L'abattement du carbone organique total au cours de l'irradiation est une preuve indirecte qu'outre l'eau et les chlorures, les hydrogénocarbonates, les carbonates, le dioxyde de carbone et possiblement des molécules carbonées de très faibles masses moléculaires, sont les produits finaux de dégradation. La perte de molécules volatiles, par transfert à la phase gazeuse, engendrant la diminution de la teneur en COT, ne puisse être totalement exclue, mais doit être mineure, au mieux, dans les conditions expérimentales choisies.

En conclusion, le 5-ClSA est susceptible d'être photominéralisé dans l'environnement, sous l'action de la lumière solaire seule, sans l'ajout d'oxydant ou de photocatalyseur. Le temps qui y est nécessaire devrait, cependant, être largement supérieur à celui obtenu dans cette expérience. Une telle minéralisation devrait, à priori, résulter de l'implication d'espèces transitoires oxydantes. La mise en évidence du chef de file de ces espèces, en l'occurrence, le radical hydroxyle est donc de première importance.

II.6- Mise en évidence et quantification des radicaux hydroxyles (OH[•])

Une fois la minéralisation établie, nous avons poussé plus loin les investigations, en tentant de connaître les espèces réactives impliquées. Nos soupçons se sont directement orientés vers les radicaux hydroxyles (OH[•]), ceci d'autant plus qu'il a été récemment démontré que les acides monohydroxy et dihydroxybenzoïques possèdent la capacité de générer cette espèce, sous excitation lumineuse [56], suggérant ainsi la possibilité pour ces composés d'induire leur propre photominéralisation.

Afin de mettre en évidence la formation des OH[•], et de les quantifier, nous avons utilisé une molécule sonde connue pour réagir de manière efficace avec ces derniers, en l'occurrence, l'acide téréphtalique (TA). Cette molécule subit une hydroxylation par réaction avec les radicaux OH[•] sous l'effet de la lumière, donnant naissance à l'acide hydroxy-téréphtalique. La vitesse de formation des radicaux OH[•] a été déterminée sur la base de la quantité de TAOH produite après 30 minutes d'irradiation du mélange d'une solution de DHBA pré-irradiée avec une solution d'acide téréphtalique, comme il est décrit dans le paragraphe VI.1 du chapitre B.

Le rendement chimique de formation de TAOH a été obtenu en utilisant la relation : $\eta = (0,0248 \pm 0,0059) \text{ pH} + (0,046 \pm 0,035)$ établie par Charbouillot et coll. [57] et la vitesse de

formation de TAOH a été obtenue en divisant la quantité de TAOH formée en M par le temps d'irradiation, soit 30 min. En raison de la forte concentration d'acide téréphtalique (TA) utilisée, nous avons supposé que ce dernier piègeait tous les radicaux OH^\bullet formés et nous avons postulé que la vitesse de formation des radicaux OH^\bullet est égale à la vitesse de formation de TAOH divisée par le rendement chimique η . Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau C11.

Tableau C11 : Evolution de la vitesse de formation des radicaux OH^\bullet en fonction du temps d'irradiation

Temps d'irradiation (h)	0,5	3	7	14	38
Concentration de TAOH (M)	$1,44 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-6}$	$5,41 \times 10^{-6}$	$3,39 \times 10^{-6}$
Vitesse de formation de TAOH (M.s^{-1})	$7,94 \times 10^{-10}$	$1,25 \times 10^{-9}$	$2,33 \times 10^{-9}$	$3,00 \times 10^{-9}$	$1,88 \times 10^{-9}$
Vitesse de formation des OH^\bullet (M.s^{-1})	$3,97 \times 10^{-9}$	$6,26 \times 10^{-9}$	$1,16 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$9,43 \times 10^{-9}$

Curieusement, la vitesse de génération des radicaux OH^\bullet augmente de $4 \times 10^{-9} \text{ M.s}^{-1}$ au début de l'irradiation à $1,5 \times 10^{-8} \text{ M.s}^{-1}$ après 14 h d'irradiation puis diminue lentement. À 38 h, la vitesse représente encore les deux tiers de la vitesse maximal.

Dans le but de lever le voile sur la source (origine) de ces radicaux, nous avons tracé sur un même graphe les courbes représentant l'évolution de la vitesse de formation des radicaux hydroxyles d'une part, et l'évolution de la concentration du DHBA et de son photoproduit principal (**P8**) d'autre part (figure C30).

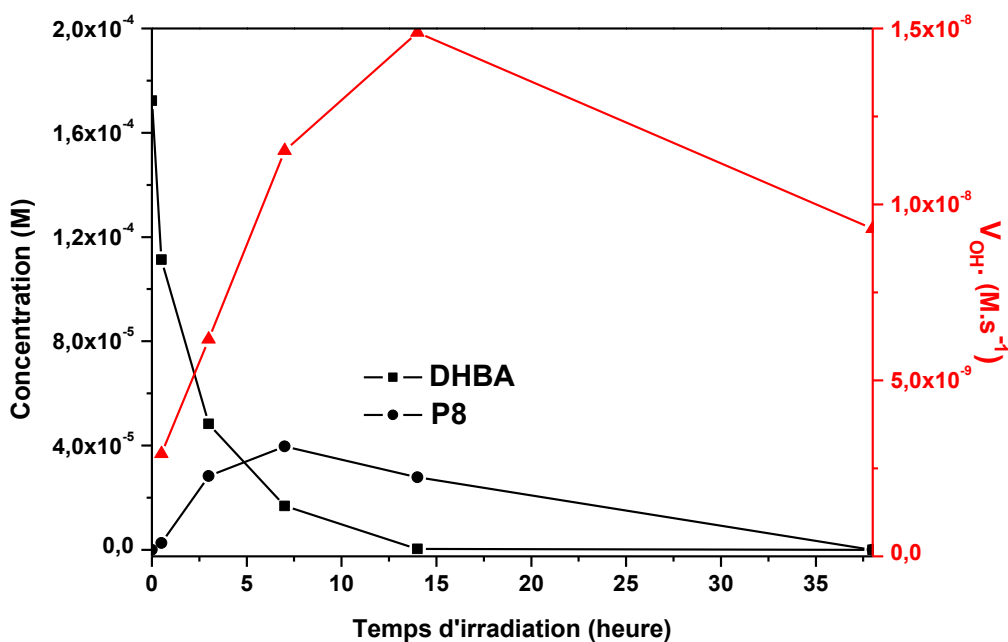


Figure C30 : Evolution de la vitesse de formation des OH^\bullet et du photoproduit **P8** au cours de l'irradiation d'une solution de DHBA ($1,7 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH}_0 = 7$), $280 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$.

La figure C30 montre que dans l'intervalle de [0 – 14] heures d'irradiation, la vitesse de formation de OH^\bullet (V_{OH^\bullet}) croît continuellement tandis que la concentration de DHBA observe une tendance inverse. Au moment où V_{OH^\bullet} atteint son maximum (14 h d'irradiation), [DHBA] est quasi-nulle. On peut conclure donc que la génération des radicaux OH^\bullet se fait à partir de DHBA et d'autres espèces secondaires. On observe également que la formation du photoproduit **P8** est maximale à 7 h et que sa disparition l'emporte sur sa formation lorsque les radicaux OH^\bullet sont formés de manière intensive. Ceci suggère que **P8** disparaît par réactivité avec les radicaux, ce qui est entièrement compatible avec son incapacité à absorber les photons incidents au-delà de 280 nm.

La courbe représentant l'évolution de la vitesse de génération des radicaux OH^\bullet en fonction du temps d'irradiation, pourrait fournir des informations importantes quant au dosage de ces radicaux. En effet, la surface comprise entre l'axe des abscisses, et la courbe (l'aire sous la courbe) donne une quantification de la formation cumulée des radicaux OH^\bullet générés. Une vitesse moyenne de $7 \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$ pendant 40 h donne une formation totale des OH^\bullet d'environ 10^{-3} M , ce qui est étonnamment élevé, correspondant à plus de cinq fois la concentration initiale de DHBA. Ce résultat démontre, une fois de plus, que la formation des radicaux OH^\bullet

est liée à la fragmentation de DHBA et aux intermédiaires produits au cours des différentes étapes d'oxydation.

Dans une étude récente, Sun et coll. [56] ont démontré que les acides monohydroxy et dihydroxybenzoïques sont capables de générer les radicaux OH^\bullet dans les premiers stades de l'irradiation. Pour DHBA, ils ont rapporté un rendement quantique de formation de OH^\bullet variant de $1,4 \times 10^{-3}$ à 8×10^{-4} lorsque la longueur d'onde d'irradiation a été augmentée de 290 à 330 nm.

Pour estimer la part de DHBA dans la génération de OH^\bullet , nous avons calculé le rendement quantique polychromatique de formation de cette espèce dans le dispositif émettant entre 280 nm et 350 nm, au tout début de l'irradiation (30 min), et après la disparition complète du DHBA (14 h), en divisant la vitesse de formation des radicaux (V_{OH^\bullet}) par le flux photonique absorbé par la solution (I_a) comme précisé par la relation suivante :

$$\Phi = \frac{V_{\text{OH}^\bullet}}{I_a} = \frac{V_{\text{OH}^\bullet}}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0^\lambda \times (1 - 10^{-A_\lambda}) \Delta\lambda \times 1000 \times \ell^{-1} \times N^{-1}}$$

Où (A_λ) représente l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ et pour le trajet optique ℓ , (I_0^λ) le flux photonique incident exprimé en $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, (ℓ) est le trajet optique (diamètre interne du réacteur servant à l'irradiation), (N) est le nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{23} \text{ photon.mol}^{-1}$), λ_1 et λ_2 les limites d'intégration, et $\Delta\lambda$ l'intervalle de longueurs d'ondes choisi pour être 1 nm.

Il reste à noter que le rendement quantique de formation des radicaux, calculé par cette relation, est apparent et non pas vrai, l'absorbance des composés à l'origine de cette formation étant inconnue.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau C12 : Rendement quantique de formation des radicaux OH[•].

Temps d'irradiation (h)	0,5	14
$V_{OH^{\bullet}}$ (M.s ⁻¹)	4×10^{-9}	$1,5 \times 10^{-8}$
I_a (M.s ⁻¹)	$8,7 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$
Φ	0,00046	0,0022

Le rendement quantique de formation des radicaux mesurés au début de l'irradiation est en bon accord avec le résultat rapporté par Sun et coll. [56]. Cette concordance valide nos hypothèses et notre méthodologie. A 14 h d'irradiation, après la disparition totale du DHBA, le rendement quantique de formation des OH[•] est assez élevé ($\Phi = 0,0022$), environ 4,8 fois plus important que la valeur obtenue au début de la photolyse du DHBA, montrant ainsi que les espèces secondaires ont une plus forte capacité à générer les radicaux hydroxyle que DHBA.

Dans une autre expérience, le mélange d'une solution de DHBA pré-irradiée en lumière polychromatique pendant 14 heures et d'une solution de TA, a été irradiée à nouveau avec un faisceau de lumière purement monochromatique à $\lambda = 365$ nm. Même en irradiant à cette longueur d'onde, les radicaux OH[•] sont également générés. La vitesse et le rendement quantique de leur formation, de $2,2 \times 10^{-11}$ M.s⁻¹ et 10^{-4} respectivement, sont cependant beaucoup moins importants que sous lumière polychromatique $280 \text{ nm} < \lambda < 350 \text{ nm}$ mais toujours significatifs. Cela souligne la participation des composés absorbants aux grandes longueurs d'onde dans la production de OH[•]. Parmi les photoproduits détectés au cours de notre travail, ceux présentant une insaturation et des fonctions carbonyles ou carboxyliques, contribuent probablement à l'absorption aux grandes longueurs d'onde. Cela comprend des produits de couplage (**P6**, **P7**, **P15** et **P16**), des quinones et / ou des hydroxyquinones (**P18**), des aldéhydes conjugués à chaînes courtes (**P32**, **P33**) et d'autres adduits conjugués (**P10** – **P14**).

Provenance des radicaux OH[•]

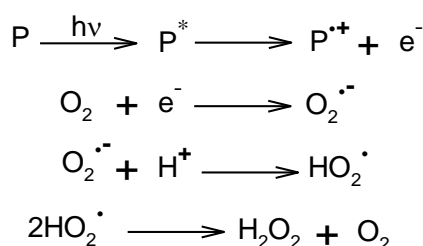
Un large éventail de constituants pourrait être une source de radicaux OH[•]. Ces constituants peuvent être considérés en tant que *précurseurs secondaires des OH[•], induits par la lumière* « *Light Induced Secondary OH[•] Precursors* » (**LIS-OH**).

Sun et coll. [56] montrent que les radicaux OH^\bullet proviennent du réarrangement du radical cation produit par photoionisation des acides hydroxybenzoïques, ou du radical dihydroxycyclohexadiényle généré par l'addition d'eau sur ce radical cation. Dans le cas des substances humiques ou pseudo-humiques, il a été proposé que la composante quinonique contribue partiellement à la production photochimique des radicaux OH^\bullet [58].

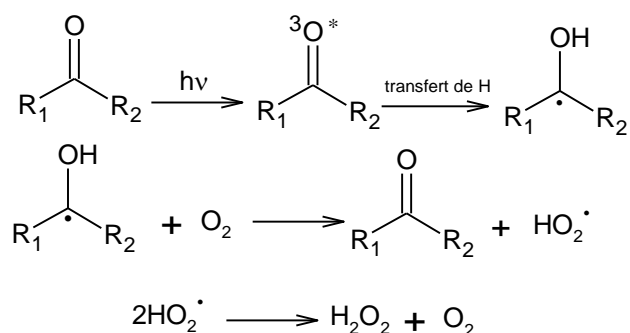
Dans notre système, plusieurs photoproduits issus de la phototransformation du 5-CISA et du DHBA, ayant un squelette quinonique (P1, P2a, P9, P18 et P20), pourraient être une source de ces radicaux. Des études plus récentes ont montré qu'outre les radicaux hydroxyle, les quinones génèrent aussi des espèces hydroxylantes d'énergie plus faible, mais qui pourraient contribuer à la photominéralisation d'une manière similaire aux radicaux libres [59-63]

La formation des radicaux OH^\bullet est aussi liée aux intermédiaires produits au cours des différentes étapes d'oxydation. Dans le cas des aérosols organiques secondaires, les hydroperoxydes, composés ayant la formule ROOH , ont été considérés comme une source potentielle des OH^\bullet [64].

On s'attend également à ce que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), molécule de base de ces composés soit formé dans notre milieu réactionnel via : (i) la voie de photo-éjection ou (ii) la photoréactivité des carbonyles. Dans le premier processus, l'oxygène moléculaire réagit de manière efficace avec un électron éjecté pour conduire à la formation du radical superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$, pouvant évoluer en solution aqueuse pour donner naissance au peroxyde d'hydrogène selon les réactions suivantes [65] :



L'anion superoxyde peut également être généré dans les réactions de photo-oxydation sensibilisées par des carbonyles. En effet, les carbonyles sont des oxydants par leurs états excités triplets et sont capables d'arracher des électrons ou des atomes d'hydrogène provenant des donneurs d'électrons ou de H. Ces atomes d'hydrogène et ces électrons peuvent ensuite être transférés à l'oxygène moléculaire pour former des anions superoxyde / hydroperoxyl et ensuite du peroxyde d'hydrogène, le carbonyle initial étant régénéré à la fin du cycle [66, 67].



Une fois formé via les deux processus précédents, le peroxyde d'hydrogène subit une photolyse directe conduisant à la formation des radicaux hydroxyle. Cependant cette réaction est considérée comme ultraminoritaire, pour les deux raisons suivantes : (i) le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène au-dessus de 300 nm est très faible ($0,37 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, à 313 nm), et ne peut être compensé par la valeur élevée du rendement quantique de photolyse (autour de 1 dans l'eau, en tenant compte du fait que deux radicaux OH^\cdot sont formés à partir d'une molécule de peroxyde d'hydrogène) [68, 69]. (ii) Dans notre cas, la vitesse de formation de radicaux OH^\cdot après 14 heures d'irradiation est de $1,5 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$. Cette vitesse ne pourrait être atteinte qu'avec une concentration de peroxyde d'hydrogène d'environ $3 \times 10^{-3} \text{ M}$, ce qui est 15 fois plus élevé que la concentration initiale de DHBA.

II.7- Conclusion

Dans l'étape primaire, le 5-ClSA suit les mêmes voies de phototransformation que les 4-halogénophénols avec lesquels il est structurellement proche. Les réactions de déchloration sont largement prédominantes. En solution aqueuse aérée, 42% des molécules photoexcitées par la lumière solaire simulée réagissent par l'échange de Cl^- avec OH^- provenant d'une molécule d'eau, générant l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHBA). Une partie non-négligeable (14 %) se photooxyde, par l'oxygène moléculaire dissous, en générant une benzoquinone substituée, la 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone (**P1**). Parmi les réactions minoritaires, on note l'hydroxylation [dans laquelle le 5-ClSA préserve son chlore, pour former le "5-ClSAOH"] et la dimérisation [fusion de 2 molécules de 5-ClSA avec élimination d'une molécule HCl], cette dernière étant favorisée par élévation de la concentration. La distribution des photoproduits est influencée par l'oxygène, dont la suppression entraîne celle de **P1** au profit de DHBA (70 % de 5-ClSA converti).

L'irradiation de DHBA conduit à la formation de **P1** et de l'acide dihydroxycyclopentadiénique, produit de la contraction du cycle de DHBA, un phénomène

exceptionnel. Deux photoproduits sont générés par la réaction du DHBA et du photoproduit naissant **P1**. L'un émane de la condensation (formation d'un dimère) et l'autre de l'association (formation d'un complexe moléculaire, de type quinhidrone) des deux molécules. Quelques autres adduits encore ont été détectés à l'état de traces. Ils émanent de la jonction de deux, voire trois, composés cycliques, ces derniers n'étant autres que le DHBA et ses propres dérivés. Enfin, la para-benzoquinone et des composés aliphatiques, provenant donc de l'ouverture du cycle, ont été mis en évidence. Ces derniers sont porteurs de plusieurs groupes fonctionnels oxygénés (carboxyle, carbonyle et hydroxyle) et sont annonciateurs de la proche minéralisation de 5-CISA. En plus d'une dizaine de composés aromatiques, mono- ou bicycliques, 22 composés aliphatiques poly-oxygénés, avec une longueur de chaîne qui raccourcit progressivement jusqu'à atteindre un seul atome C (formaldéhyde), ont été identifiés par LC-MS et GC-MS à haute résolution, après dérivation par les agents appropriés. Avec les mesures du Carbone Organique Total, ils confirment la quasi-minéralisation de 5-CISA. Cette dernière résulte vraisemblablement de l'intervention d'espèces réactives fortement oxydantes. L'implication des radicaux hydroxyle (OH^\bullet) dans ce processus a été établie. Les radicaux OH^\bullet sont photogénérés très probablement par des entités formées en cours de réaction, tels que les acides monohydroxy et dihydroxybenzoïques, des composés quinoniques ou hydroquinoniques, des produits de couplage ou d'autres adduits conjugués ou plus simplement des hydroperoxydes. Dès lors, ces composés sont regroupés sous le terme évocateur de "précurseurs secondaires de OH^\bullet induits par la lumière (LIS-OH precursors)". Des espèces hydroxylantes, en plus de OH^\bullet , mais d'énergie plus faible, ne sont pas écartées. Notons enfin que la formation de la 2-carboxy-1,4-benzoquinone est postulée mais non prouvée, à cause d'une probable forte photoréactivité.

III- Caractérisation des espèces transitoires

Comme détaillé dans la partie bibliographique, l'absorption d'un photon d'énergie appropriée fait passer la molécule à un état excité qui est très généralement un singulet qui peut ensuite évoluer vers un état triplet. Cet état excité, bien que fugace, est vraiment une nouvelle espèce chimique qui, selon sa durée de vie, peut (photo)induire ou non une réaction chimique. Pour élucider le mécanisme d'une réaction photochimique ou, du moins, en déterminer les étapes primaires, il est nécessaire de mettre en évidence les espèces labiles intermédiaires qui se forment au cours de la réaction.

Dans le but de détecter les espèces transitoires de courte durée de vie (molécule à l'état excité triplet, radical, ion-radical, électron solvaté...) intervenant dans les étapes primaires de phototransformation du 5-ClSA, nous avons eu recours à la technique de photolyse-laser nanoseconde sous excitation sélective à 266 nm, couplée à la spectroscopie d'absorption des espèces transitoires. Il est important de mentionner que les interférences spectrales entre différents transitoires sont fréquentes. La mise en évidence d'un transitoire exige souvent d'appliquer des conditions opératoires qui favorisent sa formation tout en minimisant celles des autres. A cet effet, en fonction du transitoire ciblé : (i) nous avons ajusté, à des valeurs judicieuses, le pH et le degré d'oxygénation de la solution. (ii) Nous nous sommes placés à différents temps (comptés à partir de la fin de l'impulsion) pour mesurer le spectre d'absorption transitoire. (iii) Quand ces mesures n'étaient pas suffisante pour rendre sélective la formation du transitoire ciblé, nous avons eu recours à la technique de déconvolution (A partir d'un spectre imbriqué, englobant deux espèces transitoires X et Y, on détermine le spectre de X en soustrayant celui de Y). (iv) Enfin, nous avons aussi parfois comparé des spectres d'analogues structuraux entre eux ou avec des données fiables de la littérature.

III.1- Espèces transitoires détectées en solution aqueuse

III.1.1-Excitation de la forme moléculaire de 5-CISA

En milieu très acide, vers pH = 0,5, aucun signal n'a été enregistré par le spectroscope. Nous en avons déduit que tout transitoire formé a une durée de vie trop courte pour être détectable. Dans le même temps, les analyses par HPLC indiquent qu'aucune réaction n'a eu lieu sous irradiation continue (5-CISA est photostable à ce pH). Il en découle que, l'état excité singulet, qui se forme à la suite de l'absorption d'un photon, se désexcite en toute évidence par voie photophysique. La conversion interne et la relaxation vibrationnelle devraient être les principaux processus de désexcitation, le 5-CISA n'étant pas fluorescent à ce pH.

III.1.2- Excitation de la forme monoanionique de 5-CISA

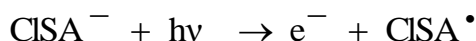
À l'inverse du milieu acide, l'excitation laser nanoseconde d'une solution aqueuse de 5-CISA de pH = 6 (neutre), où la forme monoanionique est prédominante, a généré plusieurs transitoires absorbant dans le domaine [350 – 520] nm, et vers 700 nm. Leur caractérisation est présentée dans ce qui suit.

III.1.2.1- Electron solvaté

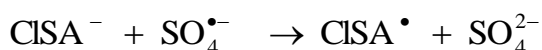
La formation de l'électron solvaté a été mise en évidence par le spectre typique à cette espèce, en l'occurrence une bande large centrée sur 720 nm permettant de la distinguer nettement des autres espèces transitoires [70]. Une relation de proportionnalité entre l'intensité du signal et l'énergie du laser a été observée, validant ainsi le caractère monophotonique du processus de la photoionisation. Notons que la désoxygénation de la solution était nécessaire pour prolonger la vie des électrons solvatés et permettre leur observation.

III.1.2.2- Radical 2-carboxy-4-chlorophénoxy

Il est attendu que la perte d'un électron par le 5-CISA sous sa forme monoanionique, rapportée dans le paragraphe précédent, s'accompagne de la formation du radical 2-carboxy-4-chlorophénoxy (Radical phénoxy substitué) :



Pour confirmer cette hypothèse, nous avons généré ces radicaux par un autre processus oxydatif bien établi et comparé le spectre d'absorption résultant avec ceux de nos inconnues. Ainsi, la photolyse du peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$ 0,1 M) en milieu acide donne naissance, par scission homolytique de la liaison peroxyde, à deux radicaux-anions sulfate ($SO_4^{\bullet-}$). Le radical-anion sulfate est un oxydant très fort ($E^\circ = 2430$ mV/ESH), capable d'arracher un électron à une large classe de composés organiques. L'arrachement d'un électron au 5-CISA devrait donc conduire au radical phénoxy substitué selon l'équation suivante :



Comme attendu, le spectre du radical 2-carboxy-4-chlorophénoxy généré par oxydation du 5-CISA par $SO_4^{\bullet-}$ présente une allure semblable à celle du transitoire généré par la photolyse-laser directe de 5-CISA, mesuré à 15 μ s. Les deux spectres présentent deux maximums d'absorption à 400 nm et à 420 nm. Ce résultat fournit la confirmation de la formation de ce transitoire. Il y a lieu de noter que la solution renfermant $K_2S_2O_8$ a été acidifiée pour empêcher la multiplication des transitoires, tandis que le spectre du radical généré par photolyse directe a été enregistré 15 μ s après la fin du flash, pour permettre l'extinction avancée des autres transitoires.

III.1.2.3- Triplet

En plus de l'électron solvaté et du radical phénoxy, la photolyse-laser de 5-CISA dans l'eau, en milieu neutre désoxygénée, produit deux autres transitoires : le premier transitoire est de très courte durée de vie. Malheureusement, sa détection a été rendue difficile en raison l'interférence de la fluorescence qui a lieu dans le même intervalle du temps. L'autre transitoire (que nous symboliserons T) présente un spectre ($\lambda_{max} = 445$ nm) presque entièrement recouvert de celui du radical phénoxy, et qui n'a pu être obtenu qu'en retranchant le spectre de ce dernier du spectre global.

Le suivi de la décroissance de l'absorption à 470 nm, longueur d'onde à laquelle le radical phénoxy n'absorbe pas et donc n'interfère pas avec l'absorption de T, montre qu'en milieu désoxygéné cette espèce disparaît par une cinétique de premier ordre apparent, avec une constante de vitesse évaluée à environ $3,0 \times 10^5$ s⁻¹.

Cette espèce est très sensible à la présence de l'oxygène, sa durée de vie diminuant lorsque la concentration de ce dernier augmente dans le milieu (figure C31). La mesure des

constantes de vitesse de disparition de T dans les trois milieux (désoxygéné, aéré et suroxygéné) a permis d'évaluer la constante de vitesse de second ordre de réaction de T avec l'oxygène à $k_{O_2} = 2,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce résultat fournit un premier indice que T est un état excité triplet. Cependant, d'autres tests sont nécessaires pour consolider cette hypothèse, ce que nous présentons dans les paragraphes suivants. Ce résultat montre aussi que la réactivité de T avec l'oxygène, mise en liaison avec l'effet inhibiteur joué par l'oxygène constaté lors des expériences sous lumière solaire, montre que T est engagé comme intermédiaire dans le mécanisme réactionnel de 5-CISA.

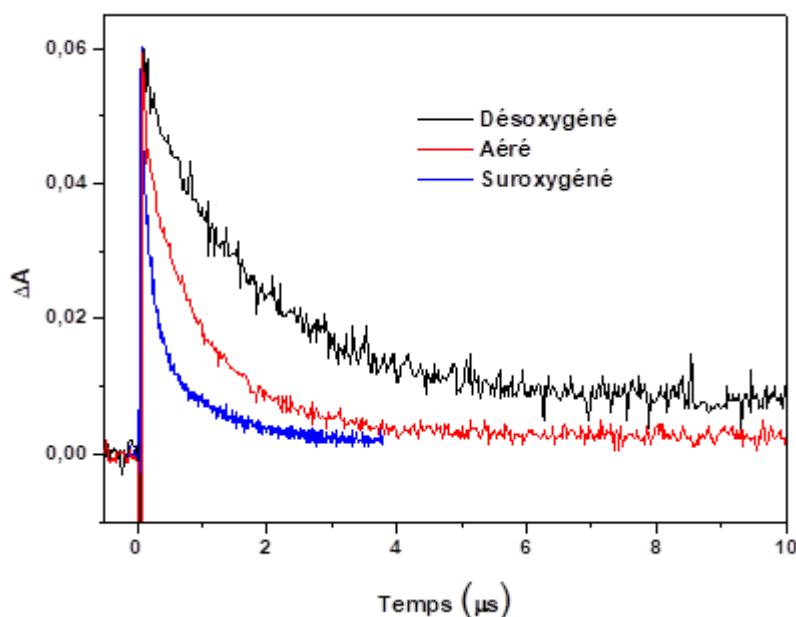


Figure C31 : Effet de l'oxygène sur la décroissance de l'absorbance à $\lambda = 470 \text{ nm}$.

III.2- Espèces transitoires détectées dans l'acétonitrile

La photolyse laser de 5-CISA dans l'acétonitrile a donné naissance à deux espèces, générées par excitation monophotonique, et absorbant dans la plage de longueurs d'onde de 360 à 500 nm. La première espèce est celle de très courte durée de vie ($t_{1/2} < 50 - 70 \text{ ns}$) déjà détectée en solution aqueuse de pH neutre. Malheureusement, dans ce cas aussi, ses propriétés spectroscopiques n'ont pas pu être obtenues en raison de la fluorescence.

L'autre espèce vit plus longtemps dans l'acétonitrile désoxygéné. Son spectre d'absorption, mesuré 0,1 μs après la fin de l'impulsion, est présenté à la figure C32.

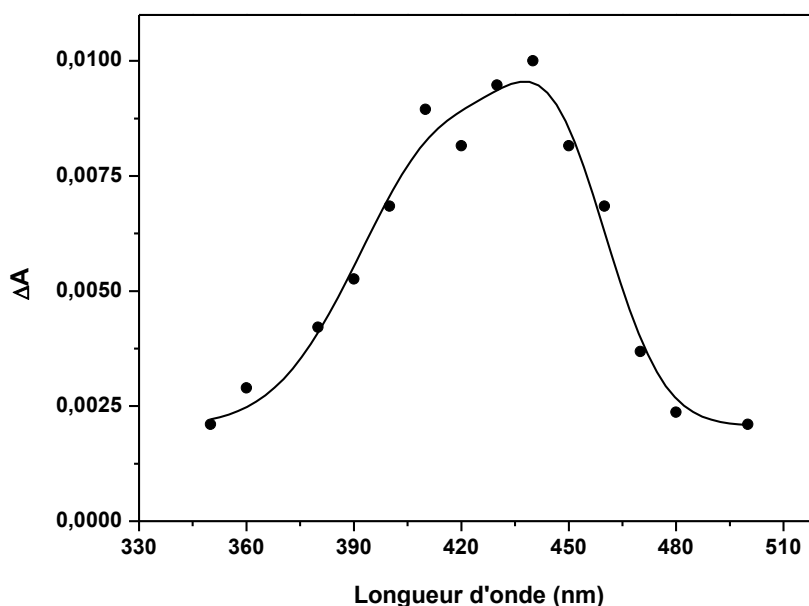


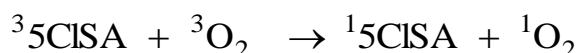
Figure C32 : Spectre d'absorption du transitoire détecté 0,1 μ s après la fin de l'impulsion dans l'acétonitrile désoxygéné.

Comme le montre la figure, le spectre d'absorption de ce transitoire se caractérise par une bande d'absorption ayant un maximum à 440 nm. Du point de vue cinétique, la disparition de ce transitoire en milieu désoxygéné suit une cinétique de premier ordre apparent avec une constante de vitesse de $1,5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Sa vitesse de disparition augmente rapidement en passant du milieu désoxygéné au milieu saturé d'air ($[\text{O}_2]_{\text{ACN}} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ M}$ [71]). La constante de vitesse de second ordre de sa réaction avec l'oxygène est estimée à $k_{\text{O}_2} = 3,1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce transitoire ressemble donc dans ses propriétés spectroscopiques et cinétiques au transitoire de longue durée de vie (T) déjà observé en solution aqueuse suggérant ainsi qu'il s'agit du même transitoire. Des caractéristiques spectrales et cinétiques similaires ont été rapportées aussi pour l'état excité triplet de l'acide salicylique dans l'acétonitrile ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ et $k_{\text{d}} = 4,0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ [72]), ce qui fournit une seconde, et forte, évidence que le transitoire T détecté dans l'acétonitrile et en solution aqueuse est le triplet $^3\text{5CISA}$. La formation de l'oxygène singulet, présentée dans le paragraphe suivant, complète la série des observations supportant cette conclusion.

III.3- Mise en évidence et quantification de l'oxygène singulet

Cette analyse a pu être réalisée grâce à l'aimable collaboration de madame Patricia VICENDO du laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivités Chimiques et Photochimiques (IMRCP) de l'Université Paul SABATIER, Toulouse - France.

Dans le but de confirmer l'attribution d'un état excité triplet au transitoire T, et compte tenu du fait que l'oxygène accélère sa disparition, nous avons cherché à mettre en évidence et à quantifier l'éventuelle formation de l'oxygène singulet. En effet, l'oxygène peut être impliqué dans des transferts d'énergie non radiatifs avec les états excités triplet qui conduisent à la désactivation de ces derniers tout en promouvant l'oxygène de son état fondamental triplet ($^3\text{O}_2$) à un état excité singulet ($^1\text{O}_2$).



La mise en évidence de l'oxygène singulet et la détermination du rendement quantique de sa formation a été réalisée dans l'acétonitrile et dans l'eau deutérée (D_2O), étant donné que la durée de vie de l'oxygène singulet est environ 19 fois plus grande dans D_2O (67 μs) que dans H_2O (3,5 μs) [73], ce qui facilite considérablement la détection de cette espèce. La périnaphtenone (PN) a été choisie comme référence, vu que son rendement quantique de production de $^1\text{O}_2$ est proche de 1 dans une grande variété de solvants [74, 75].

L'excitation de 5-CISA en présence d'oxygène dans l'un et l'autre des deux solvants a engendré un signal d'émission de phosphorescence d'intensité significative, mettant ainsi en évidence la formation de l'oxygène singulet. Le rendement quantique de formation de cette espèce a été ensuite calculé par la relation suivante :

$$\Phi_{\Delta}^{5\text{CISA}} = \Phi_{\Delta}^{\text{PN}} \times \frac{\text{Se}^{5\text{CISA}}}{\text{Se}^{\text{PN}}} \times \frac{W^{367}}{W^{313}} \times \frac{367}{313} \times \frac{1 - 10^{-A_{367}^{\text{PN}}}}{1 - 10^{-A_{313}^{5\text{CISA}}}}$$

Où (Φ_{Δ}) représente le rendement quantique de formation de l'oxygène singulet, (Se) est l'intensité du signal d'émission de l'oxygène singulet, (W) est la puissance énergétique émise par la source d'excitation à une longueur d'onde donnée, et (A) représente l'absorbance à la longueur d'onde d'excitation.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau C13. La démonstration de la relation ainsi que les données expérimentales servant au calcul sont rappelés dans l'annexe 2.

Tableau C13 : Rendement quantique de formation de 1O_2 dans l'acétonitrile et dans l'eau deutérée.

Milieu	Concentration/ 10^{-4} (M)	Rendement quantique (Φ)
ACN (100%), sous air	1,6 - 3	0,05±0,01
D ₂ O (95%) + ACN (5%), suroxygéné	3,6	0,05±0,01

Ce résultat confirme ainsi le peuplement de l'état excité triplet par un croisement intersystème et la durée de vie relativement longue de ce triplet, variant selon le solvant et l'oxygénation du milieu.

III.4- Formation du carbène 5-carboxy-4-oxo-2,5-dienylidene

Les expériences de photolyse laser de 5-ClSA dans l'acétonitrile ont montré que, une fois formé, le triplet moléculaire subit deux voies de disparition : désactivation physique non radiative pour redonner le 5-ClSA à son état fondamental et transfert d'énergie à O₂ donnant l'oxygène singulet. Pour confirmer cette observation, nous avons procédé, dans une expérience parallèle, à l'étude de la phototransformation du 5-ClSA dans l'acétonitrile sous irradiation continue. Le 5-ClSA s'est montré très photostable, en milieu désoxygéné comme en milieu riche en oxygène, ce qui indique que le triplet moléculaire ne subit pas d'autres voies de disparition.

Outre la désactivation physique et le transfert d'énergie à l'oxygène, le triplet anionique qui se forme en solution aqueuse, donne naissance à d'autres transitoires dont l'identification était assez délicate. Cependant, la similitude constatée avec les données bibliographiques établies pour des analogues structuraux de notre substrat, en l'occurrence les 4-halogénophénols, nous a permis de lancer une hypothèse quant à la nature de ces transitoires pour ensuite les caractériser. En effet, il a été démontré que le mécanisme de photolyse des 4-halogénophénols passe par la formation du carbène **4-oxo-2,5-dienylidene**, suite à la perte d'une molécule de HCl, comme intermédiaire de réaction de courte durée de vie (§ IV.1 du chapitre A). Ce carbène peut, selon le milieu dans lequel il baigne : (i) s'insérer dans une molécule d'eau pour produire l'intermédiaire hydroxylé qui mène ensuite à l'hydroquinone, (ii) s'oxyder par addition de O₂ pour donner le transitoire O-oxydé qui donne à son tour la benzoquinone, (iii) et enfin, s'ajouter à une molécule du substrat lui-même pour donner un intermédiaire de condensation menant au dimère 5-chloro-2,4-dihydroxybiphényle [19, 76].

En examinant les structures de certains photoproduits formés sous irradiation continue de la forme monoanionique de 5-ClSA, on constate que ces composés sont de même nature que les produits primaires issus de la photolyse des 4-halogénophénols, la seule différence résidant dans la présence du groupement carboxyle. Cette forte analogie nous a amené à postuler que ces photoproduits dérivent également d'un carbène, issu de l'état excité triplet anionique, en l'occurrence le **5-carboxy-4-oxo-2,5-dienylidene**. Les intermédiaires qui en résultent et qui donnent naissance à ces photoproduits sont les suivants (schéma C10) :

- Un intermédiaire résultant de l'insertion du carbène dans une molécule d'eau et qui conduit au produit de photohydrolyse, le DHBA (**P3**).
- L'intermédiaire carboxy-benzoquinone-O-oxyde résultant de l'addition d'une molécule de O₂ au carbène qui conduit ensuite à la formation de la 2-carboxy-1,4-benzoquinone, un produit qui n'a pas été détecté sous irradiation continue à cause de sa phototransformation donnant naissance à la 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone (**P1**).
- Un intermédiaire résultant de la réaction du carbène avec une molécule de 5-ClSA formant ainsi un produit de condensation, l'acide 2-hydroxy-3-[3'-carboxy-4'-hydroxyphenyle]-5-chlorobenzoïque (**P5**).

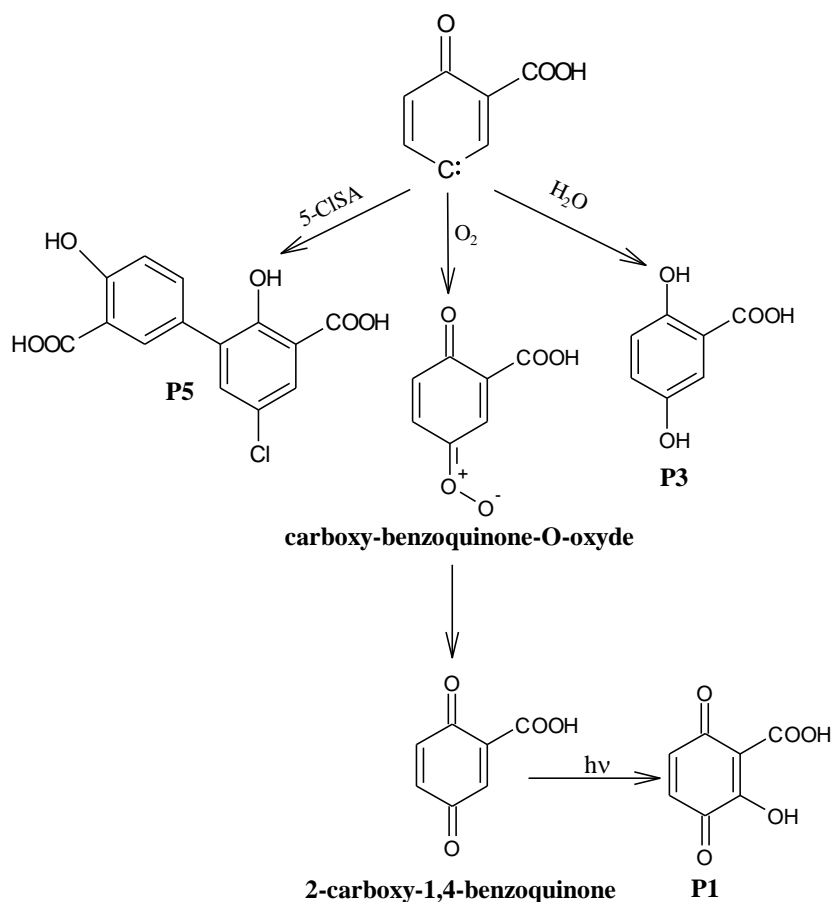


Schéma C10 : Réactivité du carbène 5-carboxy-4-oxo-2,5-dienylidene en solution aqueuse.

Un autre support expérimental complétant, de manière probante, les observations précédentes, réside dans la photolyse-laser de 5-BrSA, l'homologue bromé de 5-ClSA. En effet, il est attendu de la perte de Br^- par le premier et Cl^- par le second, la formation de carbènes identiques qui, en captant O_2 , forment également le même transitoire, en l'occurrence carboxy-benzoquinone-O-oxyde (Bq-O_2).

(i) Réalisée selon la méthodologie de Grabner et coll. [19] qui consiste à acidifier et suroxygéner le milieu réactionnel, la photolyse de 5-BrSA conduit à la formation de deux espèces transitoires, liées entre elles par une relation mère-fille : à $\text{pH} = 2$, en solution saturée d'oxygène, l'absorbance transitoire à 385 nm disparaît à la même vitesse que la croissance de l'absorbance transitoire à 470 nm ($\approx 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) (figure C33). L'extinction du premier donne donc naissance au second. Les traces enregistrées à 385 nm et 470 nm sont attribuables au carbène et à Bq-O_2 respectivement.

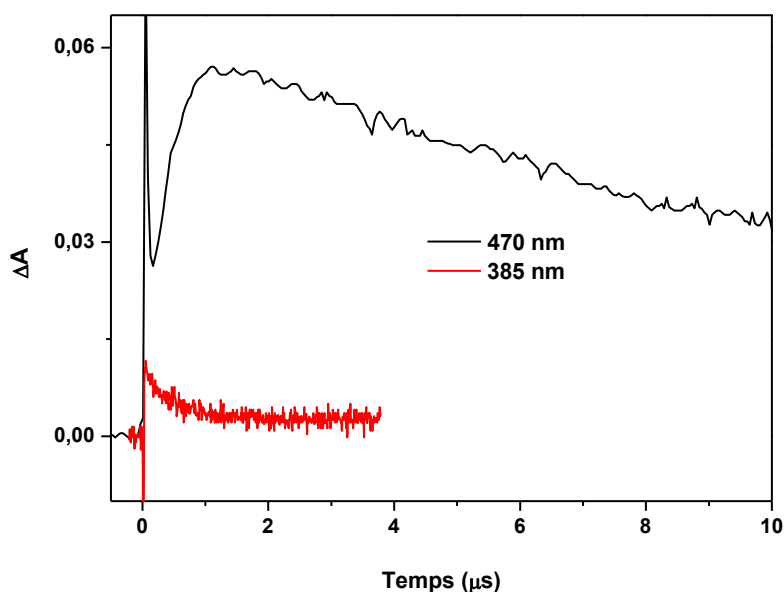


Figure C33 : Évolution temporelle des absorbances à 385 nm et à 470 nm, $[5\text{-BrSA}] = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 2,9$; milieu suroxygéné.

(ii) La vitesse de formation de l'espèce fille, détectée 2 μs après la fin de l'impulsion, augmente avec la concentration de O_2 (figure C34), la constante de vitesse étant de $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ dans les solutions aérées et s'élevant à $2,4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ dans les solutions saturée d'oxygène. Le rapport des deux constantes est de 4,8 ce qui correspond au rapport des concentrations d' O_2 dans les deux milieux, aux erreurs expérimentales près. Cette observation supporte

l'attribution précédente à Bq-O₂ de cette espèce et écarte la possibilité du produit de photohydrolyse ou autre.

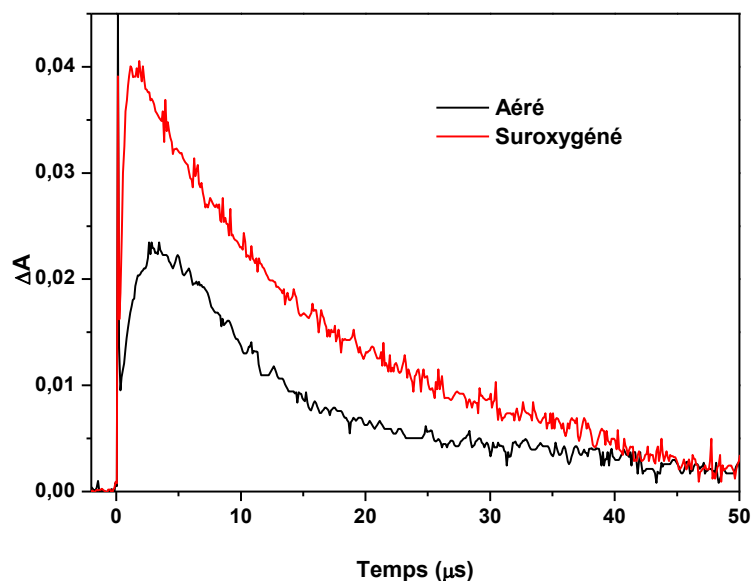


Figure C34 : Effet de l'oxygène sur l'évolution temporelle de l'absorbance à 470 nm.

(iii) Comme évidence supplémentaire, le spectre d'absorption de l'espèce mère montre trois bandes dont les maximums se situent à 360 nm, 370 nm et 385 nm (figure C35), en accord totale avec le spectre du carbène non-substitué, généré par excitation du 4-chlorophénol [19]. Le spectre a été obtenu en retranchant les absorbances mesurées 2 μs après la fin de l'impulsion des absorbances mesurées 0,1 μs après la fin de l'impulsion,

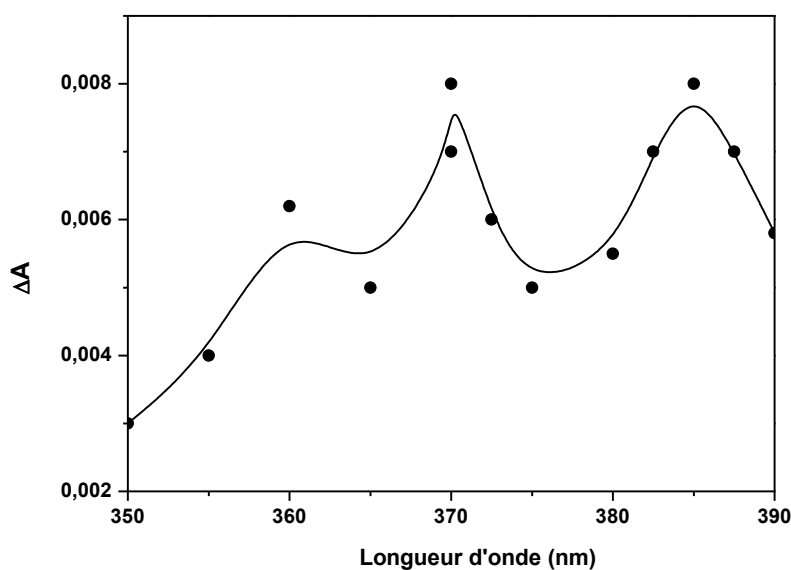


Figure C35 : Spectre d'absorption du transitoire mesuré en excitant une solution suroxygénée de 5-BrSA (3×10^{-3} M) à pH = 2,9.

Nous rappelons enfin que l'analogie des comportements de 5-BrSA et 5-CISA ne réside pas uniquement avec les transitoires précédents, mais elle se remarque également avec les autres transitoires. Lorsqu'il est soumis à des essais de même nature et dans les mêmes conditions que 5-CISA, il génère les même espèces, que nous citons ici brièvement : l'électron solvaté ($\lambda_{\max} = 720$ nm), le radical carboxy-bromophénoxy (par voie directe et oxydation par le radical-ion sulfate ; $\lambda_{\max} = 420/440$ nm), le triplet (dans l'eau : $\lambda_{\max} = 470$ nm, $k_d/\text{Argon} = 8,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, dans l'acétonitrile : $\lambda_{\max} = 450$ nm, $k_d/\text{Argon} = 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$), l'oxygène singulet (dans l'eau deutérée (95 %) : $\Phi_{\Delta} = 0,05 \pm 0,01$ et dans l'acétonitrile $\Phi_{\Delta} = 0,20 \pm 0,03$).

III.5- Conclusion

Après avoir absorbé un photon, une molécule organique doit passer par plusieurs états transitoires avant de se muer en une autre molécule. Les essais en photolyse-laser par éclairs ont mis en évidence plusieurs espèces transitoires et leurs liens de parenté, permettant, en association avec les résultats analytiques, de construire un schéma détaillé de la phototransformation de 5-CISA. Ainsi, plusieurs possibilités s'offrent au triplet qui se forme après une transition inter-système : se désactiver par relaxation vibrationnelle (voie chimiquement improductive), transférer son énergie pour donner naissance à l'oxygène singulet (mis en évidence par phosphorescence), éjecter un électron pour donner le radical 2-carboxy-4-chlorophénoxy ou perdre un ion chlorure pour former un carbène. Ce dernier est une espèce biradicalaire qui réagit avec une molécule de H₂O pour donner DHBA, avec O₂ pour donner la 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone (P1) ou avec une seconde molécule de 5-CISA pour donner un dimère. Sur la base d'expériences sur les 4-halogénophénols, le triplet est susceptible de réagir avec une molécule d'eau pour former DHBA, lui offrant ainsi une seconde voie de formation.

IV- Phototransformation de 5-ClSA en phase solide

Parce qu'ils sont appliqués sur les cultures par pulvérisation en post-levée ou en pré-levée, les produits phytosanitaires sont présents en abondance sur les feuilles des végétaux. Après l'évaporation rapide de l'eau contenue dans les formulations à pulvériser, ils forment des dépôts secs sur les cires épicuticulaires des feuilles, où ils peuvent potentiellement absorber une portion de la lumière solaire et être le siège d'une transformation photochimique. Une telle transformation peut être tout à fait différente de celle du milieu aqueux du fait de l'absence quasi-totale des molécules d'eau qui régissent l'opération dans ce dernier milieu. La photolyse naturelle sur la surface foliaire reste, cependant, la moins considérée et la moins étudiée comparativement aux différents compartiments de l'environnement.

Après avoir appréhendé la phototransformation du 5-ClSA en solution aqueuse, nous allons dans ce chapitre explorer son comportement photochimique dans le premier milieu récepteur des produits phytosanitaire : les feuilles des végétaux. Notre étude ne sera, cependant, pas conduite sur des feuilles réelles, mais plutôt sur des surfaces solides recouvertes de films de cire de paraffine, représentatifs de la fine couche de cire présente sur la cuticule recouvrant la surface foliaire et sur laquelle s'adsorbent les produits phytosanitaires. Par souci de se rapprocher le plus possible des conditions réelles, nos essais seront menés en absence et en présence d'un agent tensioactif, utilisé généralement dans les formulations commerciales des produits phytosanitaires pour assurer l'étalement de la matière active sur la surface de la plante cible. Notre étude sera abordée à la fois sur le plan cinétique et analytique. L'étude cinétique nous informera sur la persistance de la molécule sur les feuilles de plantes, alors que l'étude analytique nous renseignera sur la nature des photoproduits formés, leur stabilité et leur effet sur la plante.

IV.1- Etude cinétique

IV.1.1- Spectre UV-Visible en phase solide

Avant d'entreprendre l'étude du comportement photochimique de notre substrat déposé à la surface de films de cire, nous avons tenté d'enregistrer son spectre d'absorption UV-Visible dans des conditions proches de celles des essais, c'est-à-dire à sec. Pour ce faire, nous avons, dans un premier temps, essayé de déposer une solution aqueuse contenant le 5-CISA à la surface d'une plaque de quartz. Après évaporation, des agrégats de cristaux répartis de manière inhomogène se sont formés. Le spectre d'absorption n'était pas exploitable. Dans un second temps, nous avons tenté de déposer la solution de 5-CISA sur un film fin de cire de paraffine avec le même résultat. Finalement, nous avons déposé la solution sur un film fin de polyéthylène (PE). Une fois l'eau évaporée, le film a été passé au spectrophotomètre et le spectre a été enregistré. Cette méthode nous a permis d'acquérir le spectre d'absorption de 5-CISA sec, bruité mais exploitable figure C36.

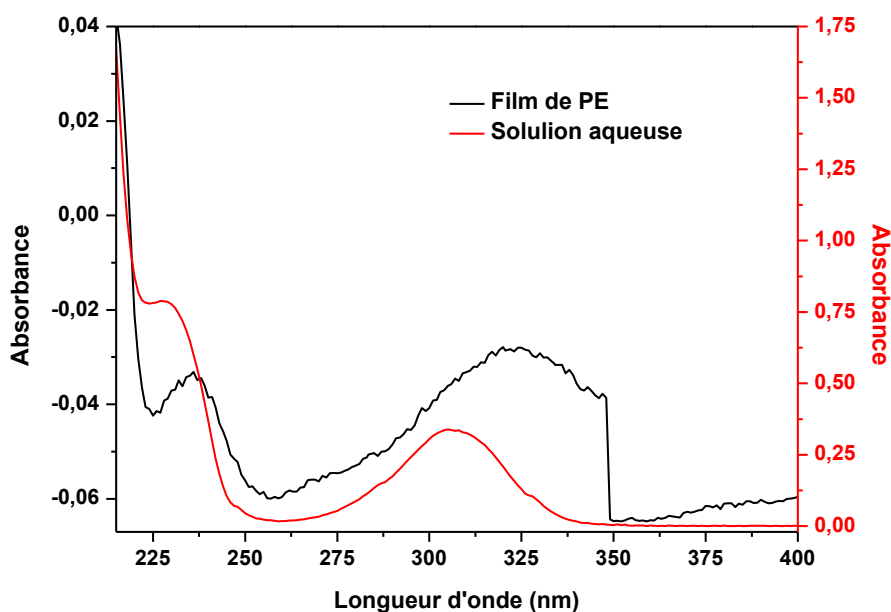


Figure C36 : Spectres d'absorption de 5-CISA sec sur film de polyéthylène.

L'allure générale du spectre d'absorption de 5-CISA n'a pas changé en profondeur, en passant de la phase aqueuse à la phase sèche. Les deux spectres sont caractérisés par la présence de deux bandes.

La première bande d'absorption est centrée sur 235 nm. La comparaison de cette bande avec celle du spectre enregistré en solution aqueuse montre qu'elle a subi un léger effet bathochrome. L'émission solaire ne commençant qu'à 290 nm, cette bande présente peu

d'intérêt pour les applications environnementales. La deuxième bande est centrée sur 325 nm. La figure montre l'élargissement de cette bande par rapport à sa semblable du spectre enregistré dans l'eau. Elle s'étend ainsi jusqu'à 400 nm au lieu de 350 nm pour 5-CISA en solution aqueuse, avec un déplacement du maximum de 306 nm vers 325 nm. La bande a subi donc un effet bathochrome important qui permet d'accentuer le recouvrement entre le spectre d'absorption de 5-CISA et le spectre solaire atteignant le sol, favorisant ainsi la photodégradation de ce dernier sous excitation naturelle. En plus de l'effet bathochrome, le rapport des absorbances aux maximums d'absorption est modifié, passant d'environ 2,4 en milieu aqueux à environ 0,85 sur solide. Les différences entre les deux spectres sont attribuables aux légères différences des configurations caractérisant les molécules de 5-CISA hydratées, d'un côté, et liées, probablement par des interactions électrostatiques, aux chaînes polymériques, de l'autre côté.

Les valeurs négatives des absorbances enregistrées pour le 5-CISA sur polyéthylène sont interprétées en termes de modification des propriétés optiques du film de polyéthylène induites par le recouvrement de sa surface par une couche d'épaisseur indéterminée de 5-CISA solide. Quant à la chute brusque de l'absorbance observée de $\lambda = 350$ nm jusqu'à la ligne de base du spectre, au lieu de la diminution à vitesse modérée caractérisant habituellement les spectres des composés aromatiques, elle est en toute évidence un artéfact, émanant d'une fonctionnalité instrumentale (voir annexe 1).

IV.1.2- Dissipation de 5-CISA par les phénomènes physiques

Avant d'entamer notre étude en phase solide, il était important de tenir compte de certains phénomènes parallèles de dissipation pouvant avoir lieu à la surface des feuilles et être en compétition avec la transformation photochimique, notre centre d'intérêt dans ce travail.

Il est actuellement établi qu'après leur pulvérisation sur les surfaces végétales, les produits phytosanitaires peuvent faire l'objet de plusieurs phénomènes de dissipation, outre la phototransformation. Il s'agit de : la volatilisation, le lessivage par la pluie ou la rosée, la diffusion (pénétration dans la plante) et la dégradation (thermique et microbiologique). Ces quatre processus de dissipation sont très complexes et dépendent d'une multitude de paramètres, à savoir : les conditions climatiques, le produit phytosanitaire lui-même et sa formulation, et la plante sur laquelle il est pulvérisé.

Il est donc nécessaire de vérifier et d'évaluer, en premier lieu, la tendance de notre substrat à subir l'ensemble de ces phénomènes compétitifs, notamment la volatilisation, la pénétration et la thermodégradation, lorsqu'il est sorbé sous forme de dépôt sec à la surface de films de cire de paraffine. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de la quantité du 5-CISA déposé au cours du temps, pour différents échantillons conservés à l'obscurité et à température ambiante pendant 48 heures. A l'issue de cette durée, la quasi-totalité de la quantité initialement déposée de 5-CISA, a été récupérée, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de perte du substrat en absence de lumière. Les phénomènes parallèles de dissipation se révèlent donc négligeables pour le 5-CISA dans nos conditions expérimentales, et la photolyse reste donc la seule voie possible de sa dissipation, lorsqu'il est exposé aux rayonnements.

IV.1.3- Phototransformation du 5-CISA pur

L'étude de la phototransformation du 5-CISA en phase solide a été entamée par un test de photodégradabilité de la molécule pure, en l'absence de tout additif. Les films de cire prêts à l'irradiation ont été préparés suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale (§ VIII).

Afin d'obtenir les informations les plus représentatives possibles sur la phototransformation de notre substrat en phase solide, il est primordial d'utiliser des doses le plus proches possible de celles retrouvées en conditions réelles. Ne disposant pas d'informations sur la dose agronomique de 5-CISA, c'est-à-dire la quantité de ce dernier par unité de surface traitée, appliquée en plein champs, nous avons adopté la dose de 29 g/ha pour l'ensemble des expériences de cette étude. Cette dose se situe en effet dans la fourchette des doses agricoles recommandées pour l'application de l'acibenzolar-S-methyl (ASM), le produit le plus connu et le plus utilisé de la classe des SDP synthétiques, au champ [10 - 80 g/ha] [77-79].

Parmi les adjuvants ajoutés aux formulations de produits phytosanitaires, on trouve les tampons ou modificateurs de pH, permettant au principe actif d'être mélangé avec des diluants ou d'autres principes actifs d'acidités ou d'alcalinités différentes. Cette observation nous a amené à réaliser nos expériences de phototransformation de 5-CISA à pH = 7, fixé par une solution tampon phosphate.

La courbe représentant l'évolution de la quantité de 5-CISA en fonction du temps d'irradiation est montrée sur la figure C37. C_0 et C représentent, respectivement, la concentration en 5-CISA de la solution issue du rinçage récupératif d'un échantillon conservé

à l'obscurité, et celle d'un échantillon irradié jusqu'à l'instant t. Le rinçage a été effectué avec le même volume de solvant.

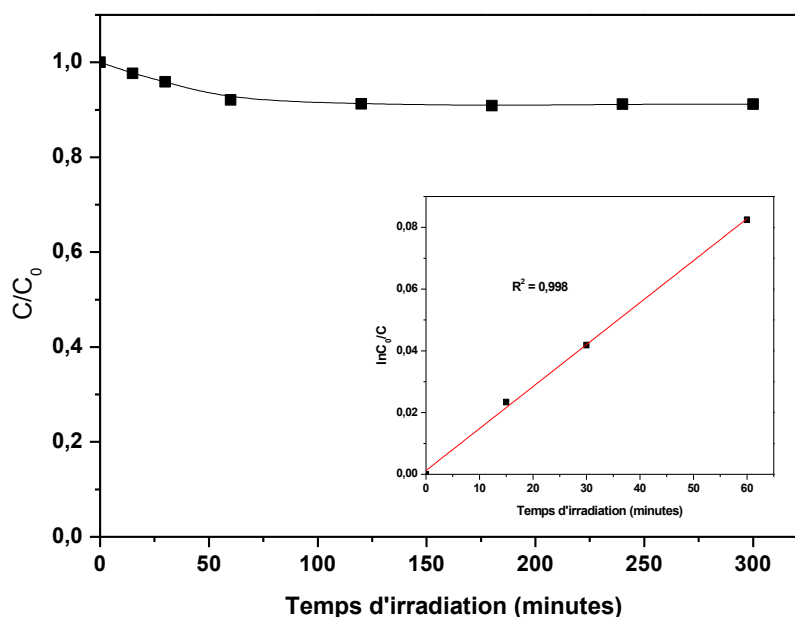


Figure C37 : Suivi par HPLC de la disparition du 5-CISA (29 g/ha) sorbé sur film de cire de paraffine sous irradiation au suntest.

La courbe montre que la dégradation se déroule selon un profil cinétique à deux régimes :

Le premier régime correspond à la disparition. Il s'étale sur la première heure d'irradiation, période durant laquelle, la quantité de 5-CISA décroît progressivement. Comme le 5-CISA ne se volatilise pas et ne pénètre pas dans la cire, cette décroissance de la concentration indique une phototransformation certaine de cette molécule en phase sèche, en absence totale d'eau et de tout additif. Cette phototransformation est cependant lente, le taux de conversion n'étant que de 8 % au bout d'une heure d'irradiation. Le tracé de $\ln C_0/C$ en fonction du temps pour cette étape (figure en insertion), est linéaire, montrant que la cinétique de phototransformation est d'ordre apparent 1. La constante apparente de vitesse est évaluée à $8,16 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. On en déduit un temps de demi-vie de 8,5 heures si ce régime de décroissance exponentielle se maintenait jusqu'au bout.

Dans le second régime, commençant après une heure d'irradiation et se prolongeant jusqu'à l'arrêt de l'expérience, soit donc cinq heures d'irradiation, la concentration de 5-CISA n'évolue plus et la courbe prend la forme d'un palier. La photolyse est donc inhibée en totalité. Cette inhibition pourrait trouver son explication dans le phénomène physique de

tension interfaciale et son corollaire, le mouillage. En effet, en raison d'une haute tension interfaciale eau/ paraffine élevée, les gouttelettes de la solution aqueuse contenant le 5-CISA adhèrent mal la surface de la paraffine (angle de contact moyen $\approx 110^\circ$). Par conséquent, lorsqu'elles sont déposées sur le film de cire, elles auront tendance à rétrécir leur surface et à adopter une forme semi-sphérique, de manière similaire au phénomène naturelle de la rosée sur les feuilles de plantes. Après évaporation de l'eau, les molécules de 5-CISA se retrouvent à la surface sous forme d'agrégats solides ne couvrant qu'une petite partie du film de cire. Après que la phototransformation des molécules superficielles soit terminée, les photoproduits naissants formeraient une pellicule qui enveloppe les agrégats et bloque la pénétration de la lumière plus en profondeur, empêchant ainsi la photolyse des molécules profondes de 5-CISA.

Une autre explication possible engage la participation de l'oxygène atmosphérique. En effet, si ce dernier est impliqué dans la photodégradation, il peut réagir avec 5-CISA en surface, mais peut-être pas avec 5-CISA de l'intérieur.

L'inhibition de la photolyse pourrait être due, en outre, à l'apparition de produits de dégradation qui entreraient en compétition d'absorption de la lumière avec le substrat, rendant les photons moins disponibles pour ce dernier et limitant ainsi sa dégradation. Cette hypothèse est cependant écartée car la photolyse en serait ralentie mais pas totalement inhibé.

Ce phénomène de stagnation a été également observé par Lavieille et coll. [80] et Ter Halle et coll. [81] lors de l'étude de la photolyse de la mésotrione, un herbicide connu, sur films de cire.

IV.1.4- Phototransformation du 5-CISA en présence d'un agent de formulation

En agriculture, les produits phytosanitaires, y compris les SDP, sont communément épanchés sous forme de formulation commerciale, mélange contenant : **(i)** une ou plusieurs substances actives responsable de l'effet recherché, **(ii)** un diluant ou un solvant permettant de réguler la concentration en substance active, et **(iii)** différents types d'adjuvants, substances dépourvues d'activité biologique mais susceptibles de faciliter l'utilisation du produit phytosanitaire, améliorer le processus de sa pénétration dans la plante, ou le préserver de la dégradation trop rapide qu'il peut subir dans les conditions environnementales.

La présence d'un agent surfactant ou tensioactif dans les formulations commerciales de produits phytosanitaires est indispensable. Son rôle est d'abaisser la tension superficielle de l'eau et d'éviter le processus d'agrégation de la matière active, assurant ainsi une meilleure

répartition et adhésion de ses molécules sur les feuilles de plantes lors de l'épandage. Certains surfactants possèdent la capacité de décomposer la cire cuticulaire des feuilles, ce qui est susceptible d'améliorer l'absorption et la pénétration de la matière active à l'intérieur de la plante [82].

Dans le but de se rapprocher des conditions réelles à la surface des feuilles, il nous a semblé important d'évaluer l'effet de l'ajout d'un agent tensioactif, et donc l'effet de l'étalement de la solution pulvérisée, sur le comportement photochimique de notre substrat. Nous avons choisi un surfactant nonionique appartenant à la famille des éthoxylates d'alcool, couramment utilisé par l'industrie agrochimique pour son excellent caractère mouillant, en l'occurrence l'hexaoxyéthylène isodécanol [83] (schéma C11), connu sous le nom de synperonic® 10/6, 10 désignant la longueur de l'alcool gras et 6 le nombre d'unités oxyde d'éthylène.

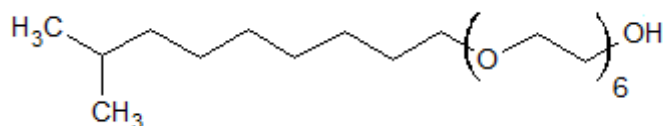


Schéma C11 : structure du synperonic® 10/6.

IV.1.4.1- Evolution thermique du mélange 5-CISA – Synperonic en phase aqueuse et en phase sèche

Avant d'entamer l'étude du processus de phototransformation du 5-CISA en phase sèche en présence de synperonic, nous avons tout d'abord examiné la possible réactivité du mélange des deux molécules à l'obscurité. Pour ce faire :

(i) Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse fraîchement préparée, contenant le mélange 5-CISA ($1,5 \times 10^{-4} \text{M}$) - synperonic (98/2 ; v/v), correspondant à un fort excès du tensioactif, à $\text{pH} = 7$. Le synperonic ne montrant aucune absorption dans la partie actinique de la lumière solaire, il ne modifie pas les propriétés absorbante du 5-CISA. Les spectres d'absorption du 5-CISA en présence et en absence de synperonic sont donc identiques.

(ii) Nous avons ensuite suivi l'évolution du spectre de la même solution en fonction du temps de contact, tout en la maintenant à l'abri de la lumière. Le spectre n'a subi aucune modification : la bande principale du substrat est restée intacte, d'un côté, et aucune bande nouvelle n'est apparue, de l'autre côté. Ceci indique clairement qu'il n'y a pas eu de

formation de nouveaux produits. Le 5-ClISA en solution aqueuse se révèle donc thermiquement stable en présence de synperonic (figure C38).

(iii) Et pour vérifier la tendance du synperonic à induire les phénomènes de dissipation, notamment la pénétration, nous avons appliqué la même solution sur des films de cire, et nous avons suivi l'évolution de la quantité de 5-ClISA déposée en fonction du temps. Aucune perte de cette molécule n'a été notée, même après 48 heures. les phénomènes de volatilisation, de pénétration et de dégradation thermique semblent donc ne pas avoir lieu dans ce cas aussi.

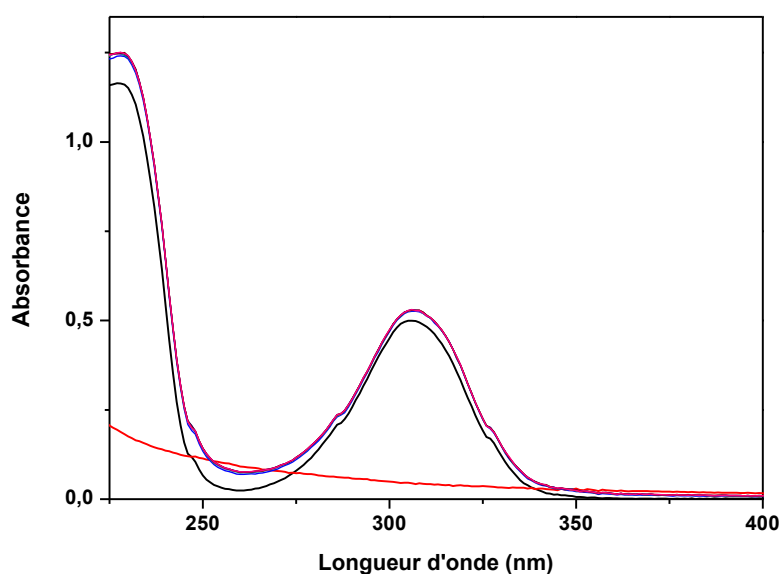


Figure C38 : Spectre d'une solution aqueuse de 5-ClISA ($1,5 \times 10^{-4} M$; $pH = 7$) ($\square\square$), Spectre d'une solution aqueuse de synperonic (2 % v/v ; $pH = 7$) ($\square\square$) et evolution temporelle (étalée sur 300 minutes) du spectre du mélange : 5-ClISA ($1,5 \times 10^{-4} M$) + Synperonic (2 % v/v) ; à $pH = 7$

IV.1.4.2- Cinétique de phototransformation du 5-ClISA en présence de synperonic

Sur la figure C39 est représentée la cinétique de phototransformation de 5-ClISA en présence de synperonic (5-ClISA semi-formulé), établie grâce à des échantillons préparés à partir d'une solution aqueuse contenant le mélange : 5-ClISA ($1,5 \times 10^{-4} M$) et synperonic (2 % v/v), à $pH = 7$.

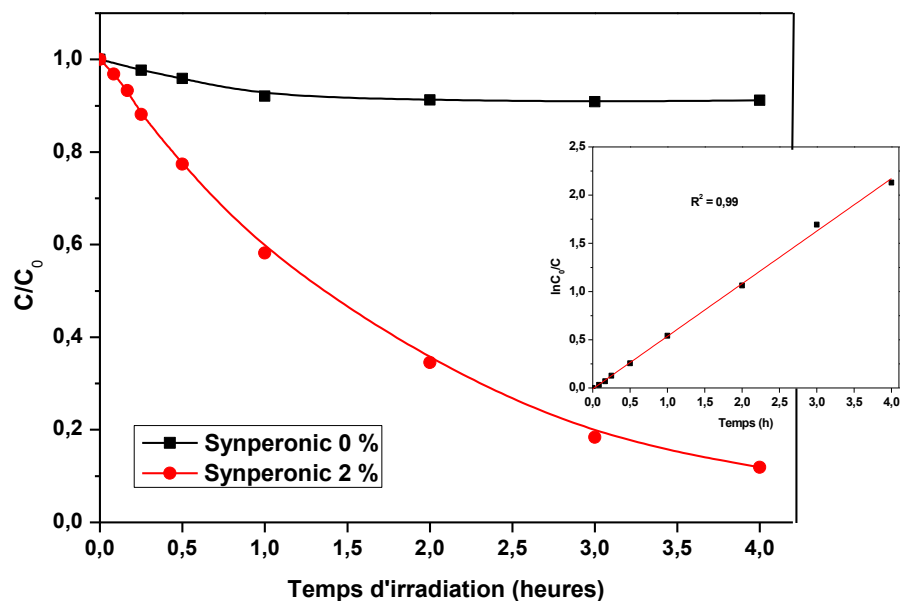


Figure C39 : Comparaison des cinétiques de phototransformation en phase solide du 5-ClSA (29 g/ha) pur et semi-formulé.

L'allure de la courbe de décroissance a grandement changé en passant de 5-ClSA pur au 5-ClSA semi-formulé. La dégradation se déroule dans ce dernier cas selon un profil cinétique à un seul régime. La décroissance de la concentration est exponentielle sur toute la durée de l'irradiation avec des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (figure en insertion), ce qui indique que la phototransformation suit une cinétique d'ordre apparent 1.

On remarque aussi sur cette figure une nette amélioration de la vitesse de phototransformation du 5-ClSA grâce à l'introduction d'une dose de 2 % (v/v) de synperonic dans la solution appliquée. Cette observation se traduit par l'augmentation de la constante apparente de vitesse, et par la diminution du temps de demi-vie (tableau C14).

Tableau C14 : Paramètres cinétiques de la dégradation du 5-ClSA (29 g/ha) pur et semi-formulé.

	k (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
5-ClSA pur	0,0816	8,49
5-ClSA + synperonic	0,5454	1,26

Nous avons observé visuellement que la présence du synperonic 10/6 favorisait grandement l'étalement de la solution sur les films de cire de paraffine. Après évaporation de l'eau, les films de cire contenant le 5-CISA et le synperonic 10/6 avaient un aspect beaucoup plus homogène que les films contenant le 5-CISA pur. L'ajout du synperonic a donc apporté un effet accélérateur à la dégradation du 5-CISA en favorisant la répartition de ses molécules sur toute la surface du film, entraînant ainsi une meilleure exposition à la lumière et par conséquent une photoréactivité plus importante. Ce résultat concorde bien avec ceux rapportés dans la littérature. Monadjemi et coll. [84] ont également montré que le pouvoir d'étalement qui caractérise la formulation du chlorothalonil entraîne une forte accélération de la photolyse de ce dernier à la surface de films de cire de paraffine. Lavieille et coll. [80] ont comparé le comportement photochimique de la mésotrione : (i) pure, (ii) en présence d'un surfactant, le synperonic 10/6 et (iii) dans sa formulation commerciale dite callisto®, comprenant plusieurs additifs. Ils ont trouvé que les vitesses de phototransformation de la mésotrione dans callisto et en présence de synperonic sont très proches, d'une part, et qu'elles sont plus élevées que celle de la mésotrione pure, d'autre part. Ils en ont conclu que la phototransformation accélérée de la mésotrione dans Callisto est principalement due au surfactant et que du point de vue photochimique, la formulation commerciale équivaut au simple mélange binaire. L'étalement de la solution à la surface du film semble donc jouer un rôle primordial dans la photolyse de la mésotrione et l'effet des autres additifs de formulation est négligeable.

On peut penser qu'en augmentant la concentration de synperonic dans la solution, on augmentera la vitesse de phototransformation du 5-CISA. Après avoir mis en évidence le rôle bénéfique du synperonic dans la phototransformation du 5-CISA, nous avons donc abordé la question de l'effet de sa dose (figure C40).

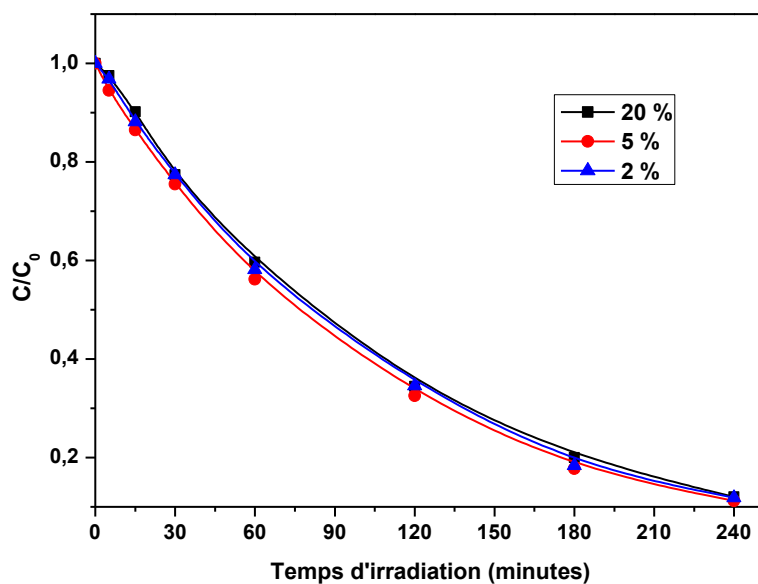


Figure C40 : Influence de la concentration de synperonic sur la cinétique de phototransformation du 5-CISA (29 g/ha).

La figure montre que l'augmentation de la concentration du synperonic dans la solution pulvérisée à 5 % (v/v) induit une légère augmentation de la vitesse de phototransformation du 5-CISA. En revanche, pour la concentration à 20 %, aucune amélioration supplémentaire n'est observée, la vitesse de phototransformation du 5-CISA connaissant même une légère régression.

La stagnation de l'effet accélérateur aux doses élevées de synperonic supporte l'hypothèse que le synperonic agit par le biais de l'étalement et indique que la dose à 5 % est suffisante pour avoir un effet maximal. La concentration de 2 % a donc été considérée comme une concentration optimale et a été retenue dans les essais ultérieurs de phototransformation du 5-CISA.

IV.1.4.3- Mise en évidence du rôle de synperonic

Il a été démontré par plusieurs travaux de recherche que les surfactants qui accélèrent la photodégradation des phytosanitaires agissent en général par le biais d'une photosensibilisation [85, 86] ou en se comportant en donneurs d'atomes d'hydrogène [84].

Nous avons procédé, dans une série d'expériences parallèles, à l'étude de l'effet du synperonic sur la phototransformation du 5-CISA en milieu organique. (i) Le 5-CISA irradié seul dans l'acétonitrile comme solvant s'est montré très photostable quelle que soit la concentration de l'oxygène dans le milieu. Ce résultat est conforme avec l'absence totale des molécules d'eau d'une part, et avec la photostabilité qui caractérise la forme moléculaire, la

forme sous laquelle se trouve notre substrat en phase organique, d'autre part. (ii) En présence de synperonic à 2 % (v/v), le 5-CISA s'est phototransformé avec un rendement quantique assez élevé, notamment en milieu désoxygéné ($\Phi = 0,27$), donnant naissance à un seul photoproduit. Ce résultat nous a amené à conclure que le fort effet accélérateur apporté par le synperonic en phase sèche ne peut pas être expliquée par le simple phénomène physique de l'étalement et l'amélioration de l'interaction 5-CISA — lumière qui en résulte seulement, mais qu'un phénomène d'origine chimique pourrait y être impliqué également. L'étude analytique pourrait donc nous apporter plus d'éclaircissements à ce sujet.

IV.1.4.4- Comparaison avec la photolyse en solution aqueuse

La figure C41 représente une comparaison entre la cinétique de phototransformation du 5-CISA semi-formulé (en présence du synperonic), sorbé sur cire de paraffine, avec celle en solution aqueuse tamponnée à pH = 7. La concentration de 5-CISA en solution est de 10^{-4} M. Sur films de cire, nous avons fixé la quantité de 5-CISA à 29 g/ha. L'irradiation se faisant dans des cuves de 3 mL dans le cas de la solution aqueuse, et sur des cristallisoirs de 9 cm^2 de surface dans le cas du solide, le nombre de molécules irradié est donc 20 fois moins important en solide qu'en solution aqueuse.

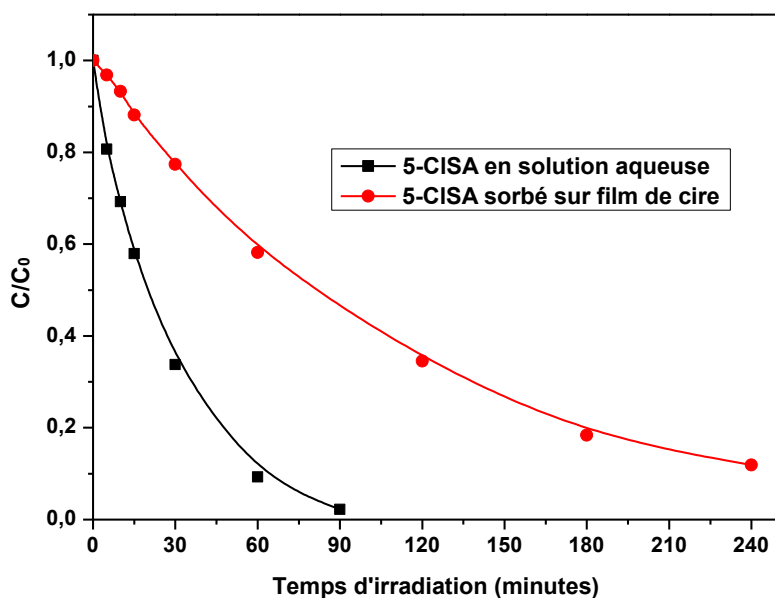


Figure C41 : Comparaison des cinétiques de phototransformation de 5-CISA en solution aqueuse (10^{-4} M ; $pH_0 = 7$) et de 5-CISA (29 g/ha) sorbé sur film de cire de paraffine en présence de synperonic.

Malgré le fait que le nombre de molécules irradiées en phase solide soit 20 fois moins important qu'en solution aqueuse, leur phototransformation prend largement plus de temps.

Pour la solution aqueuse, la disparition est quasi-totale au bout de 90 minutes d'irradiation, tandis que sur films de cire, environ 90 % de 5-CISA a disparu après quatre heures d'exposition. La constante de vitesse augmente de $0,0091 \text{ min}^{-1}$ à $0,0415 \text{ min}^{-1}$ en passant de la phase sèche à la phase aqueuse, soit un facteur de 4,6. La phototransformation du 5-CISA en phase solide est donc plus lente que celle en solution aqueuse. Ceci est dû aux mécanismes impliqués qui sont tout à fait différents. En solution aqueuse, la photohydrolyse est la réaction majoritaire, faisant intervenir les molécules d'eau, quasiment absentes en phase solide. On conclut donc que les durées de demi-vie sur les surfaces végétales ne peuvent pas être directement extrapolées aux données en solution et que des études au cas par cas sont nécessaires pour évaluer la phototransformation des molécules chimiques dans les différents compartiments de l'environnement.

En termes d'efficacité, cette observation est importante, car elle montre que le 5-CISA, juste après la pulvérisation, persiste plus longtemps sur la surface végétale qu'en solution aqueuse, ce qui est très souhaitable. En effet, contrairement au milieu aqueux où leur présence est toujours jugée indésirable, les produits phytosanitaires, entre le moment où ils sont pulvérisés sur les cultures et celui où ils pénètrent dans la cuticule et atteignent leur cible, sont considérés comme une matière utile et à préserver. La lumière solaire qu'ils absorbent à ce stade, peut provoquer leur photodégradation entraînant ainsi une baisse de l'efficacité du traitement chimique du fait de la disparition prématurée de la matière active. C'est après qu'ils aient rempli leur fonction que les phytosanitaires deviennent des micropolluants au même titre que tout composé organique xénobiotique et leur dégradation devient alors un phénomène positif.

IV.1.4.5- Effet de la concentration du 5-CISA

La dose de la matière active recommandée en agriculture varie d'un traitement à l'autre en fonction de plusieurs paramètres comme le type de culture, le stade de croissance des cultures et l'agent pathogène à combattre. Nous savons grâce à la littérature que le 5-CISA pulvérisé à une concentration de 10 mM donne un résultat spectaculaire quant à l'induction de la résistance naturelle contre les maladies du bois chez la vigne [87]. A cette concentration, le 5-CISA pourrait subir une phototransformation très lente sur la surface végétale. Or, après avoir accompli sa mission, le 5-CISA devient un micropolluant au même titre que tout composé organique xénobiotique et sa dégradation devient un phénomène positif. Pour cela, nous avons conçu une expérience pour observer l'effet de la dose appliquée sur la cinétique de phototransformation de notre substrat. Nous avons donc irradié au suntest

différents films de cire préparés en fixant la dose du surfactant à 2 % (v/v) et en faisant varier la dose initiale de 5-CISA entre 29 à 193 g/ha. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure C42.

Pour toutes les doses testées, la décroissance présente une allure exponentielle avec une cinétique d'ordre apparent égal à 1.

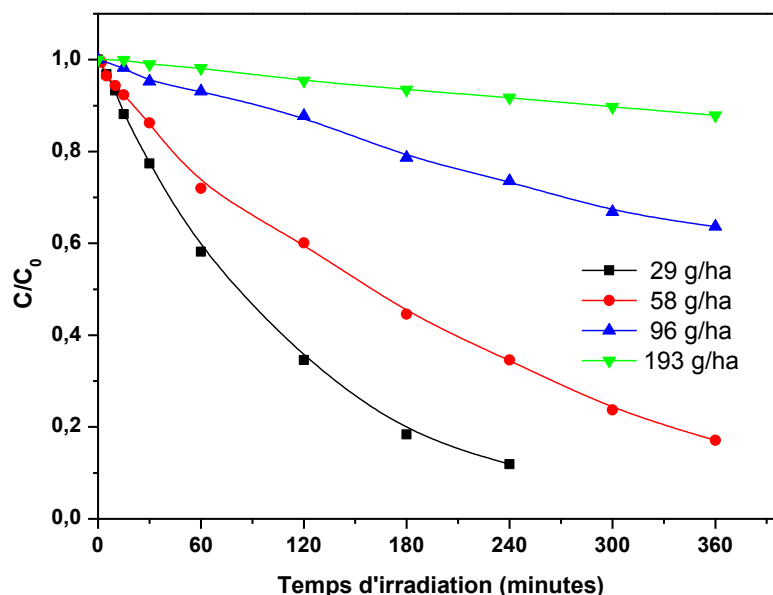


Figure C42 : Effet de la concentration de 5-CISA sur la cinétique de sa disparition en phase solide.

Les courbes font apparaître clairement que la phototransformation de 5-CISA prend un temps d'autant plus long que sa dose initiale est élevée. Cette observation se traduit par l'augmentation continue du temps de demi-vie, comme il est résumé dans le tableau C15. Ce résultat est conforme à nos attentes. Il trouve son origine dans la difficulté croissante à éliminer un nombre de molécules de 5-CISA de plus en plus grand, par un même nombre de photons. On relève ainsi sur le tableau qu'en doublant la dose de 5-CISA de 29 g/ha à 58 g/ha, le temps de demi-vie s'élève de 76 minutes à 146 minutes (soit un facteur de 1,92 environ 2).

Tableau C15 : Temps de demi-vie et constantes de vitesse de phototransformation pour différentes concentrations de 5-CISA.

[5-CISA] (g/ha)	29	58	96	193
k (min⁻¹)	0,0091	0,00473	0,00129	0,000368
t_{1/2} (min)	76,25	146,54	537	1883

On remarque cependant sur le tableau que lorsque la dose initiale de 5-CISA passe de 29 g/ha à 96 g/ha (soit une élévation de 3,3), le temps de demi-vie s'élève de 76 minutes à 537 minutes (soit un facteur d'environ 7). L'allongement de $t_{1/2}$ devient encore plus prononcé (un facteur de 24) en passant de 29 g/ha à 193 g/ha (soit une élévation de la dose d'un facteur de 6,65). L'allongement de $t_{1/2}$ est donc beaucoup trop grand pour s'expliquer par la simple augmentation de la concentration du substrat. Il peut, par contre, s'interpréter par la formation de polycouches de 5-CISA, induisant un effet d'écran qui peut être induit par le substrat lui-même lorsque sa dose dépasse une valeur seuil. La pénétration de la lumière devient ainsi limitée. L'effet d'écran peut être provoqué aussi par la compétition d'absorption de la lumière entre les sous-produits de dégradation et le substrat rendant les photons indisponibles pour ce dernier et ralentissant ainsi sa phototransformation.

IV.1.4.6- Effet du pH

Des expériences de marquage au ^{14}C ont révélé qu'après application foliaire, le 5-CISA possède la capacité de traverser la cuticule, de pénétrer dans la plante et de migrer via la sève phloémienne induisant ainsi, non seulement une résistance locale, mais aussi une résistance systémique. Cette migration est fonction du pH sous lequel se trouve le mélange à pulvériser [87, 88]. Le pH semble donc être un paramètre important qui influe, non seulement, sur l'absorption et l'activité biologique des produits phytosanitaires, mais également sur d'autres propriétés telles que la stabilité chimique et la volatilisation [89]. Ceci nous a conduit à étudier l'incidence de ce paramètre sur le comportement photochimique du 5-CISA en phase solide.

L'étude de la phototransformation de 5-CISA à $\text{pH} = 7$ ayant déjà été réalisée, nous avons préparé différentes solutions tamponnées à $\text{pH} = 1,9, 4,6$ (pH libre) et 8,5. Ces solutions ont été ensuite déposées sur films de cire et irradiées au suntest suivant le protocole décrit dans la partie expérimentale. La quantité de 5-CISA déposée a été fixée à 29 g/ha en présence de synpéronic à 2 % (v/v), pour toutes les solutions. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure C43.

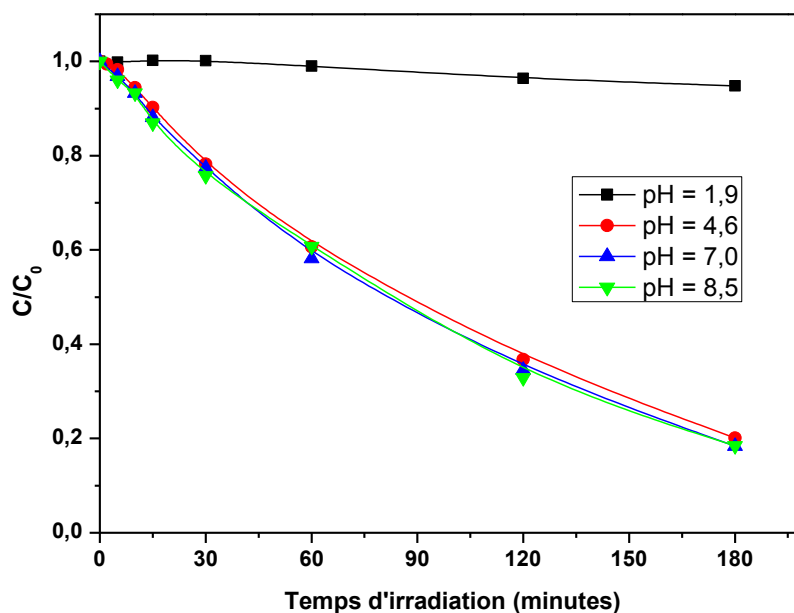


Figure C43 : Influence du pH sur la cinétique de transformation du 5-CISA (29 g/ha) en phase solide.

On constate que la transformation du 5-CISA en phase solide est quasi nulle en milieu fortement acide, mais que l'augmentation du pH à 4,6 accélère grandement sa disparition. Au-delà de cette valeur, aucune amélioration n'est observée. Les courbes cinétiques à pH = 4,6, pH = 7 et pH = 8,5 sont quasiment superposables.

Comme il a été établi à travers l'étude en phase aqueuse, selon la valeur du pH, le 5-CISA peut exister sous trois différentes formes, moléculaire, monoanionique et dianionique. La vitesse de phototransformation est donc liée à la forme sous laquelle se trouve 5-CISA en solution avant son application. À pH = 1,9, le 5-CISA se trouve à 90 % sous sa forme moléculaire. Il apparaît donc clairement que cette dernière est photostable. Entre pH = 4,6 et pH = 8,5, le 5-CISA se trouve majoritairement sous sa forme monoanionique, l'augmentation de la vitesse de transformation dans cette gamme de pH laisse ainsi conclure à une photoréactivité non négligeable de cette forme. La forme dianionique n'étant atteinte qu'à pH fortement basique, elle a été exclue de cette étude. Cependant, à l'instar de ce qu'il a été observé en solution aqueuse, on s'attend à ce qu'elle soit encore plus photoréactive que la forme monoanionique, ce qui est indésirable pour l'application agricole.

IV.2- Etude analytique

La phototransformation du 5-CISA sur modèle foliaire ayant été étudié du point de vue cinétique, nous nous intéressons à présent aux produits de dégradation qui en résultent. Bien entendu, ces photoproduits sont à leur tour susceptibles de diffuser dans la plante, s'accumuler dans la chaîne alimentaire et avoir ainsi un impact sur la santé des consommateurs. Ils peuvent aussi être sujets à la volatilisation, la phototransformation ou la dispersion dans le sol et les eaux de surface par lixiviation [90] contribuant donc de nouveau à la pollution de ces compartiments et posant de réels problèmes environnementaux. D'où la nécessité de leur identification et de la détermination des mécanismes de leur formation.

IV.2.1- En absence de synperonic

Nous avons tout d'abord tenté d'identifier les éventuels photoproduits issus de la phototransformation du 5-CISA pur, par chromatographie liquide à détection UV et couplée à la spectrométrie de masse. Malheureusement il ne nous a pas été possible de les détecter. Ceci (la non-détection) pourrait être dû à leurs très faibles concentrations, le taux de transformation du 5-CISA à l'état pur étant de seulement 7 % au bout d'une heure d'irradiation, ou à leur non-accumulation, c'est-à-dire une formation, puis une disparition très rapide. La phototransformation serait la principale voie de leur disparition.

IV.2.2- En présence de synperonic

IV.2.2.1- Identification de l'unique photoproduit

La figure C44 montre un chromatogramme HPLC typique, obtenu suite à l'analyse de la solution issue du rinçage d'un film de cire contenant initialement le mélange 5-CISA (29 g/ha) et synpéronic (2 %), après avoir subi une heure d'irradiation au suntest.

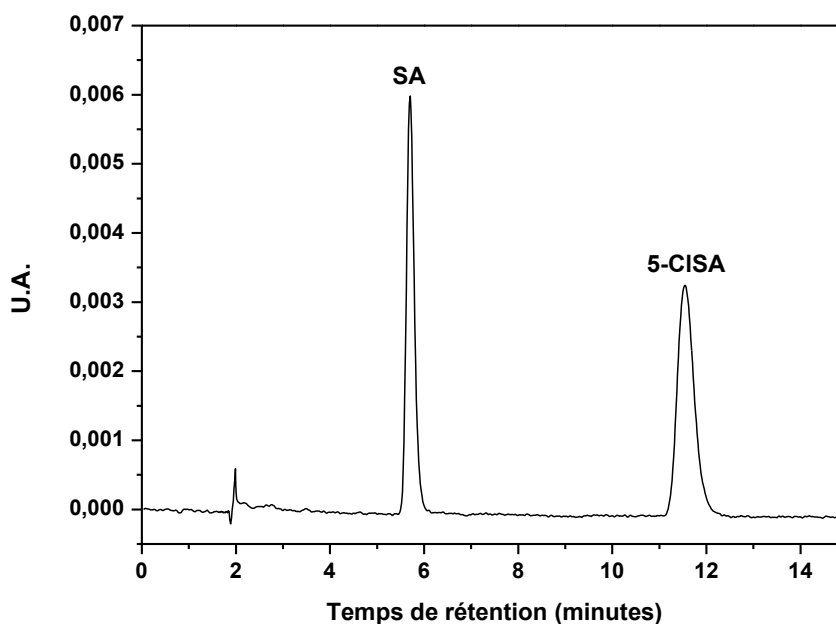


Figure C44 : Chromatogramme HPLC de la solution issue du rinçage d'un film de cire de paraffine, contenant initialement 5-CISA (29 g/ha) et du synperonic, ayant subi une heure d'irradiation au suntest, $\lambda_{\text{détection}}=300 \text{ nm}$, phase mobile : 55 % MeOH- 45 % H₂O acidifiée.

Le chromatogramme fait apparaître la formation d'un seul photoproduit dont le temps de rétention est inférieur à celui du 5-CISA, indiquant ainsi qu'il est plus polaire et/ou de plus basse masse moléculaire en comparaison avec ce dernier, et dont la nature a pu facilement être prédite. En effet, les éthoxylates étant connus pour être de bons donneurs d'hydrogène [91] ils favorisent ainsi la photoréduction des composés halogénés, c'est-à-dire la substitution de l'atome halogène par un atome d'hydrogène. Sur cette base, la structure chimique de l'acide *salicylique* (SA) a donc été attribuée à ce photoproduit. Cette structure a pu formellement être validée en injectant en HPLC/DAD l'acide salicylique, ce dernier étant un produit commercial, et en comparant les temps de rétention et les spectres d'absorption UV-visible. La réaction de photoréduction en présence de donneur de H a largement été observée pour des composés aromatiques halogénés, nous citons ici l'exemple de l'herbicide 3,5-dibromo-4-hydroxybenzonnitrile, connu sous le nom de Bromoxynil, qui en présence d'éthoxylate donne le 3-bromo-4-hydroxybenzonnitrile comme photoproduit unique [92].

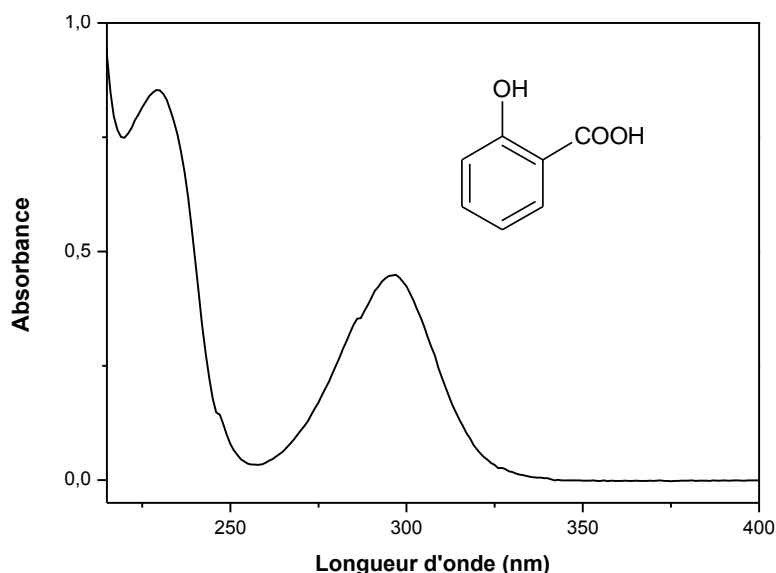


Figure C45 : Spectre UV-Vis et Structure de l'acide salicylique.

IV.2.2.2- Quantification des chlorures

Le seul photoproduit détecté n'étant pas chloré, il est donc très plausible que sa formation s'accompagne de la libération d'ions chlorure. Afin de mettre en évidence la formation de ces ions et de les quantifier, la solution issue du rinçage d'un film de cire contenant initialement le mélange 5-CISA (29 g/ha) et de synperonic, après avoir subi une irradiation au suntest jusqu'à complète disparition de 5-CISA, a été analysée par chromatographie ionique. Le résultat de l'analyse montre que la phototransformation de 5-CISA engendre effectivement des ions chlorure. Du point de vue quantitative, leur formation atteint une concentration maximale de $9,3 \times 10^{-5}$ M au moment de la disparition totale de 5-CISA, correspondant à presque la totalité du chlore présent initialement dans ce dernier, soit un rendement chimique de formation des chlorures de presque 100 %, ce qui est compatible avec la formation de SA comme photoproduit primaire unique ou accompagné d'autres photoproduits non-chlorés que nous n'arrivons pas à détecter du fait de leur structure, leur faible concentration, ou de leur réactivité. Du point de vue environnemental, l'absence de photoproduits chlorés est très importante. En effet, il est connu qu'une fois formés, les photoproduits peuvent à leur tour se répartir dans les différents compartiments de l'environnement : eaux de surface, eaux souterraines, atmosphère ou sols, voire dans les aliments. Le fait que ces photoproduits soient non-chlorés aurait une moindre répercussion sur l'environnement.

IV.2.2.3- Quantification de l'acide salicylique

Après avoir identifié le seul photoproduit détecté, nous avons procédé au suivi de sa formation au cours du processus de phototransformation. L'acide salicylique a pu facilement être quantifié grâce à un étalonnage établi avec le produit authentique.

La Figure C46 montre l'évolution de la concentration de SA dans les solutions de rinçage de films de cire contenant initialement du 5-CISA (29 g/ha) semi-formulé, ayant subi différents temps d'irradiation.

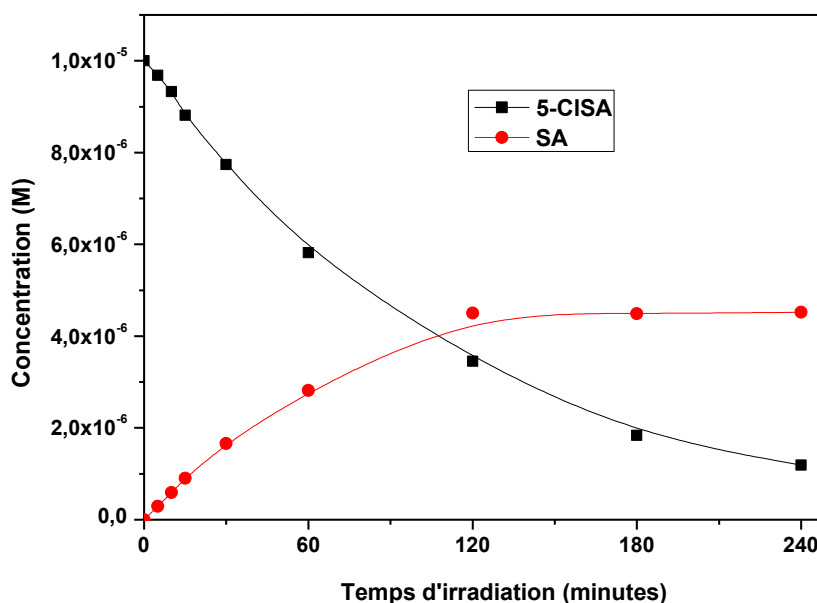


Figure C46 : Evolution de la concentration de l'acide salicylique lors de l'irradiation de 5-CISA (29 g/ha) en présence de synperonic.

Le suivi de la concentration de SA met en évidence l'accumulation de ce dernier à la surface du film. La quantité détectée après 5 minutes d'exposition atteint $2,9 \times 10^{-7}$ M. Cette concentration représente 92 % de la quantité de 5-CISA disparu, suggérant ainsi que la photoréduction est la voie principale, voire unique, de sa phototransformation. Si l'on fait le bilan après 240 minutes d'irradiation, environ 90 % de 5-CISA s'est phototransformé. SA atteint à ce moment une concentration maximale de $4,5 \times 10^{-6}$ M. Cette concentration ne représente, cependant, que 51 % de 5-CISA disparu. Comme le 5-CISA ne se perd pas par les phénomènes de dissipation compétitifs de la phototransformation, le bilan massique est donc incomplet, suggérant que SA se phototransforme à son tour, au fur et à mesure de sa formation.

La phototransformation de 5-CISA en phase solide en présence d'un tensioactif de la famille des éthoxylates d'alcool conduit donc à l'accumulation d'un photoproduit unique,

l'acide salicylique. Cette molécule est considérée comme un messenger cellulaire et une hormone végétale intervenant lorsque la plante doit faire face à un stress biotique ou abiotique [93]. Il a été démontré que l'application de cette molécule de façon exogène peut également déclencher les mécanismes de la résistance systémique acquise (SAR), résistance généralisée à la plante entière. Il peut donc jouer un rôle d'éliciteur [94]. L'activité de la molécule de départ est donc préservée. De plus, cette phytohormone est aussi connue pour son pouvoir de renforcer la croissance végétative racinaire et aérienne (augmentation du nombre de feuilles) [95, 96].

Lavergne et coll. [97] ont également constaté que l'exposition des cellules de tabac (BY-2) à l'ASM irradié pendant 60 h sous lumière solaire simulée n'a pas réduit l'efficacité du traitement par cet éliciteur, mais plutôt a entraîné une augmentation significative de l'activité des enzymes de défense (β -1,3-glucanase et chitinase). Ce fait a été attribué à la présence, dans le mélange réactionnel, de photoproduits issus de la dégradation de l'ASM, possédant également un pouvoir éliciteur. Ce sont les photoproduits présentant des analogies structurales avec l'acide salicylique comme l'acide thiosalicylique.

IV.3- Phototransformation de l'acide salicylique

Dans le but de mieux comprendre la photochimie de notre substrat et de prévoir son devenir à la surface végétale au-delà de la première étape de dégradation, nous avons conçu une expérience consistant à étudier la phototransformation de son photoproduit unique. Cette expérience est susceptible, en outre, d'apporter des éclaircissements sur le bilan incomplet obtenu lors de l'irradiation de 5-CISA.

Tout d'abord, nous avons suivi l'évolution de la quantité de SA au cours du temps, pour des échantillons conservés à l'obscurité. Aucune perte de cette molécule n'a été notée, même après 48 heures. Comme dans le cas de 5-CISA, les phénomènes de volatilisation, de pénétration et de dégradation thermique semblent donc ne pas avoir lieu dans nos conditions opératoires. Le dépôt sur films de cire et l'irradiation subséquente de ces derniers ont été reproduits identiquement aux essais sur le 5-CISA.

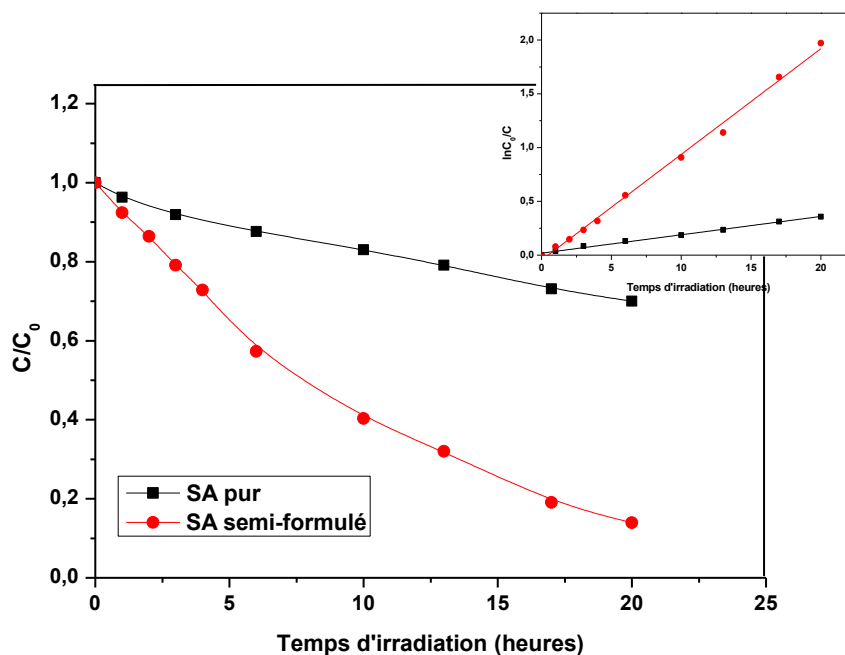


Figure C47 : Cinétiques de phototransformation en phase solide de SA (17 g/ha) pur et semi-formulé (en présence de synperonic).

La décroissance de la concentration de SA présente, dans les deux cas, une allure exponentielle avec des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps d'irradiation (figure en insertion). La phototransformation peut donc être décrite par une cinétique du premier ordre apparent.

On constate globalement que le SA pur se phototransforme très lentement en phase sèche, le taux de disparition n'étant que de 30 % au bout de 20 heures d'irradiation. La phototransformation est accélérée de manière notable en présence de synperonic comme le montre le calcul du temps de demi-vie. On relève sur le tableau C16 que ce dernier se réduit de 40 heures à 7 heures, soit un facteur d'environ 6, lorsqu'on passe de « SA pur » au « SA + synperonic ». La vitesse de phototransformation dans ce dernier cas reste cependant trop modeste par comparaison à celle de 5-CISA dans les mêmes conditions. L'acide salicylique semble donc être beaucoup plus photostable que 5-CISA. On peut donc imaginer que lorsque le 5-CISA se transforme en SA, ce dernier contrebalancerait la dégradation assez rapide du premier et permettrait aux végétaux de continuer à bénéficier de l'activité spécifique du départ et d'autres activités telles que la stimulation de la croissance [95].

Tableau C16 : Paramètres cinétiques de la dégradation du SA (17 g/ha) pur et semi-formulé.

	k (h^{-1})	$t_{1/2}$ (h)
<i>SA pur</i>	0,0171	40,5
<i>SA + synperonic</i>	0,0983	7,0

Il est important de noter enfin que la photodégradation de SA, bien que lente, expliquerait partiellement que son accumulation soit légèrement inférieure à 100% lors de l'irradiation de sa molécule mère.

Les essais d'identification des photoproduits issus de la phototransformation de SA, que ce soit par HPLC/DAD, LC/ESI/MS ou GC-MS, après dérivation au BSTFA, étaient malheureusement infructueux. Ceci peut être attribué à :

- La formation de photoproduits volatils, ou qui diffusent à l'intérieur de la cire.
- La formation rapide de molécules aliphatiques, issues de l'ouverture du cycle aromatique, invisibles au détecteur UV équipant le chromatographe liquide.
- La formation de produits très réactifs qui se transforment rapidement photochimiquement ou thermiquement.

IV.4- Conclusion

Se présentant sous la forme de microparticules solides à la surface de la cire de paraffine, le 5-CISA, après le faible taux de conversion observée initialement, résiste à toute phototransformation supplémentaire par la lumière solaire simulée. Ceci est le mieux expliqué par la formation, par les photoproduits, d'une couche mince protectrice à la surface des microparticules. Toutefois, en présence d'un tensioactif (le synpéronic), fréquemment utilisé dans les formulations commerciales, le 5-CISA se photoréduit sélectivement en acide salicylique, seul photoproduit formé. Une élévation de la concentration de 5-CISA induit une très forte inhibition, attribuable à un effet d'écran accru. Dans le domaine de prédominance de la forme monoanionique, une variation de pH dans l'intervalle [4,6 - 8,5] n'a aucune incidence sur la cinétique de disparition. En revanche, la forme moléculaire est photostable, comme c'était le cas en solution aqueuse.

Sur le plan pratique, l'étude présente l'intérêt de contribuer à déterminer la stabilité de 5-CISA et à élucider son devenir dans le compartiment terrestre ou, plus précisément, à la

surface des plantes, là où la phototransformation devrait être en compétition avec d'autres processus. L'issue de ces processus compétitifs est déterminée par des paramètres externes, tel que l'éclairement, et des paramètres propres à la plante, tels que la vitesse de diffusion de 5-CISA par la plante. Notons enfin que, selon la littérature, l'acide salicylique ne présente pas une forte toxicité et garde même une certaine capacité de SDP, ce qui est bénéfique pour la plante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] F. Bonnichon, "Mecanismes de phototransformation d'hydroxybenzonnitriles et d'halogenophenols en solution aqueuse. Influence des substituants Cl, Br, I, CN et COOH sur les étapes primaires de réaction", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, France (1999).
- [2] Directive européenne (91/414/CEE) concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques (1991).
- [3] G. Albarran, R.H. Schuler, "Determination of the spectroscopic properties and chromatographic sensitivities of substituted quinones by hexachlorate (IV) oxidation of hydroquinones", *Talanta Journal*, 74 (2008) 844 - 850.
- [4] K. Oudjehani, P. Boule, "Photoreactivity of 4-chlorophenol in aqueous solution" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 68 (1992) 363 - 373.
- [5] E. Lipczynska-Kochani, J.R. Bolton, "Flash photolysis/HPLC method for studying the sequence of photochemical reactions: applications to 4-chlorophenol in aerated aqueous solution" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 58 (1991) 315 - 322.
- [6] I.P. Pozdnyakov, V.F. Plyusnin, V.P. Grivin, D.Y. Vorobyev, N.M. Bazhin, E. Vauthey, "Photolysis of sulfosalicylic acid in aqueous solutions over a wide pH range", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181 (2006) 37 - 43.
- [7] M.E. Carlotti, S. Sapino, D. Vione, C. Minero, E. Peira, M. Trotta, "Study on the Photodegradation of Salicylic Acid in Different Vehicles in the Absence and in the Presence of TiO₂", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 28 (2007) 805 - 818.
- [8] S.L. Murov, "Handbook of Photochemistry", Marcel Dekker, Inc. New York (1973).
- [9] A. Tissot, P. Boule, J. Lemaire, "Photohydrolyse du monochlorobenzène en solution aqueuse diluée", *Chemosphere Journal*, 12 (1983) 859 - 872.
- [10] P. Boule, L. Meunier, F. Bonnemoy, A. Boulkamh, A. Zertal, B. Lavedrine, "Direct phototransformation of aromatic pesticides in aqueous solution", *International Journal of Photoenergy*, 4 (2002) 69 - 78.

- [11] A.P. Durand, R.G. Brown, D. Worrall, F. Wilkinson, "Study of the aqueous photochemistry of 4-fluorophenol, 4-bromophenol and 4-iodophenol by steady state and nanosecond laser flash photolysis", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 0 (1998) 365 - 370.
- [12] J. Jirkovsky, V. Faure, P. Boule, "Photolysis of diuron", *Pesticide Science*, 50 (1997) 42 - 52.
- [13] T.J. Holmes J.V. John, J.L. Vennerstrom, K.E. Choi, "Solution characterization of carboxybenzoquinone and the isolation of derived quinhydrones", *Journal of Organic Chemistry*, 49 (1984) 4736 - 4738.
- [14] D. Vialaton, C. Richard, D. Baglio, A.B. Paya-Perez, "Phototransformation of 4-chloro-2-methylphenol in water: influence of humic substances on the reaction", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 119 (1998) 39 - 45.
- [15] A.D. Broadbent, R.J. Melanson, "The Redox Behavior of 9, 10-Anthraquinone-2-sulfonate in Acidic Aqueous Solution", *Canadian Journal of Chemistry*, Chemistry, 53 (1975) 3757 - 3760.
- [16] M.Z.A. Badr, "Molecular rearrangements, part 33, photolysis and thermolysis of aryl nitramines", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2004) 163 - 170.
- [17] M. Bouvet, B. Malézieux, P. Herson, "A quinhydrone-type 2 : 1 acceptor-donor charge transfer complex obtained via a solvent-free reaction", *Chemical Communications Journal*, 0 (2006) 1751 - 1753.
- [18] Y.I. Skurlatov, L.S. Ernestova, E.V. Vichutinskaya, D.P. Samsonov, I.V. Semenova, I.Y. Rod'ko, V.O. Shvidky, R.I. Pervunina, T.J. Kemp, "Photochemical transformation of polychlorinated phenols", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 107 (1997) 207 - 213.
- [19] G. Grabner, C. Richard, G. Kohler, "Formation and Reactivity of 4-Oxocyclohexa-2, 5-dienylidene in the Photolysis of 4-Chlorophenol in Aqueous Solution at Ambient Temperature", *Journal of The American Chemical Society*, 116 (1994) 11470 - 11480.
- [20] K.C. Kurien, P.A. Robins, "Photolysis of aqueous solutions of p-benzoquinone: a spectrophotometric investigation", *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 0 (1970) 855 - 859.
- [21] J. Von Sonntag, E. Mvula, K. Hildenbrand, C. Von Sonntag, "Photohydroxylation of 1,4-benzoquinone in aqueous solution revisited", *Chemistry: A European Journal*, 10 (2004) 440 - 451.

- [22] C. Vermeil, G. Roquet, L. Salomon, "Effect of ionizing radiations on aqueous solutions of benzoquinone and hydroquinone", *Journal de Chimie Physique*, 60 (1963) 659 - 666.
- [23] J.E. Giesecking, "Soil components, volum1: Organic components", Springer-Verlag, New York Inc (1975).
- [24] C. Guyon, P. Boule, J. Lemaire, "photochimie et environnement. 3. formation d'acide cyclopentadienique par irradiation ou chloro-2-phénol en solution aqueuse basique", *Tetrahedron Letters*, 23 (1982) 1581 - 1584.
- [25] U. Shanker, V. Jassal, M. Rani, "Degradation of toxic PAHs in water and soil using potassium zinc hexacyanoferrate nanocubes", *Journal of Environmental Management*, 204 (2017) 337 - 348.
- [26] P.K. Parekh, "The Photooxidation of Domoic Acid", Mémoire de magistère, université internationale de Floride, Etat Unis d'Amérique (2012).
- [27] S. PELDSZUS, "Organic acids", In: L.M.L. Nollet (Ed), "Chromatographic Analysis of the Environment", *Taylor and Francis Group, Boca Reaton, USA*, Chapter 13, (2006) 453 - 512.
- [28] B. Boye, M.M. Dieng, E. Brillas, "Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods", *Environmental Science and Technology*, 36 (2002) 3030 - 3035.
- [29] I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, E. Brillas, N. Oturan, M.A. Oturan, "Catalytic behavior of the Fe^{3+}/Fe^{2+} system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene", *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007) 382 -394.
- [30] S. Hammami, M.A. Oturan, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, "Comparative mineralization of textile dye indigo by photo-Fenton process and anodic oxidation using boron doped diamond anode", *Desalination and Water Treatment*, 45 (2012) 297 - 304.
- [31] X. Li, J. W. Cabbage, T. A. Tetzlaff, W. S. Jenks, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol. 1. The hydroquinone pathway", *Journal of organic chemistry*, 64 (1999) 8509 - 8524.
- [32] J.G. Calvert, R. Atkinson, K.H. Becker, R.M. Kamens, J.H. Seinfeld, T.W. Wallington, G. Yarwood, "The mechanisms of atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons", *Oxford University Press, Oxford, UK* (2002).

- [33] B.K. Singh, A. Walker, "Microbial degradation of organophosphorus compounds", *FEMS Microbiology Reviews*, 30 (2006) 428 - 471.
- [34] X. Cao, M.A. Tarr, "Aldehyde and Ketone Photoproducts from Solar Irradiated Crude Oil-Seawater Systems Determined by ESI-MS/MS", *Environmental Science and Technology*, 51 (2017) 11858 - 11866.
- [35] S.D. Richardson, T.V. Caughran, T. Poiger, Y. Guo, F.G. Crumley, "Application of DNPH Derivatization with LC/MS to the Identification of Polar Carbonyl Disinfection Byproducts in Drinking Water", *Ozone Science and Engineering*, 22 (2000) 653 - 675.
- [36] K.L. Olson, S.J. Swarin, "Determination of aldehydes and ketones by derivatization and liquid chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography. A*, 333 (1985) 337-347.
- [37] T.L. Wang, H.W. Tong, X.Y. Yan, L.Q. Sheng, J. Yang, S.M. Liu, "Determination of Volatile Carbonyl Compounds in Cigarette Smoke by LC-DAD", *Chromatographia*, 62 (2005) 631 - 636.
- [38] E. Grosjean, D. Grosjean, M.P. Fraser, G.R. Cass, "Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 2. C₁-C₁₄ Carbonyls in Los Angeles Air", *Environmental Science and Technology*, 30 (1996) 2687 - 2703.
- [39] M. Jang, R.M. Kamens, "Characterization of Secondary Aerosol from the Photooxidation of Toluene in the Presence of NO_x and 1-Propene", *Environmental Science and Technology*, 35 (2001) 3626 - 3639.
- [40] T. Henriksen, B. Svensmark, B. Lindhardt, R.K. Juhler, "Analysis of acidic pesticides using in situ derivatization with alkylchloroformate and solid-phase microextraction (SPME) for GC/MS", *Chemosphere Journal*, 44 (2001) 1531 - 1539.
- [41] G.V. Samaras, N.S. Thomaidis, A.S. Stasinakis, T.D. Lekkas, "An analytical method for the simultaneous trace determination of acidic pharmaceuticals and phenolic endocrine disrupting chemicals in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399 (2011) 2549 - 2561.
- [42] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J. M. Chovelon, "Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization", *Applied Catalysis B: Environmental*, 86 (2009) 159 - 165.

- [43] K. Nakagawa, S. Kawana, Y. Hasegawa, S. Yamaguchi, "Simplified method for the chemical diagnosis of organic acidurie using GC-MS", *Journal of Chromatography B*, 878 (2010) 942 - 948.
- [44] A. Yasuhara, Y. Tanaka, M. Makishima, S. Suzuki, T. Shibamoto, "LC-MS Analysis of Low Molecular Weight Carbonyl Compounds as 2,4-Dinitrophenylhydrazones Using Negative Ion Mode Electrospray Ionization Mass Spectrometry", *Chromatography Separation Techniques*, 2 (2011) 1 - 5.
- [45] J.F. Rontani, C. Aubert, "Trimethylsilyl transfer during electron ionization mass spectral fragmentation of some ω -hydroxycarboxylic and ω -dicarboxylic acid trimethylsilyl derivatives and the effect of chain length", *Rapid communications in mass spectrometry*, 18 (2004) 1889 - 1895.
- [46] J.R. Wells, J.E. Ham, "A new agent for derivatizing carbonyl species used to investigate limonene ozonolysis", *Atmospheric Environment Journal*, 99 (2014) 519 – 526.
- [47] M. Jaoui, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, E.O. Edney, "Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes", *J. Environmental Science and Technology*, 15 (2005) 5661- 5673.
- [48] J.Z. Yu, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, "Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons", *Environmental Science and Technology*, 16 (1998) 2357 - 2370.
- [49] X. Li, J.W. Cabbage, W.S. Jenks, "Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. 2. The 4-Chlorocatechol Pathway", *Journal of organic chemistry*, 64 (1999) 8525 - 8536.
- [50] K. Azrague, V. pradines, E. Bonnefille, C. Claparols, " Degradation of 2,4-dihydroxibenzoic acid by vacuum UV process in aqueous solution: Kinetic, identification of intermediates and reaction pathway", *Journal of hazardous materials*, 237 – 238 (2012) 71 - 78.
- [51] E. Guinea, C. Arias, P.L. Cabot, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, F. Centellas, E. Brillas, "Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide", *Water Ressearch*, 42 (2008) 499 - 511.
- [52] P. W. Graebing, J.S. Chib, T.D. Hubert, W.H. Gingerich, "Aqueous Photolysis of Niclosamide", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52 (2004) 870 – 878.

- [53] J.M. Herrmann, H. Tahiri, C. Guillard, P. Pichat, "Photocatalytic degradation of aqueous hydroxy-butandioic acid (malic acid) in contact with powdered and supported titania in water", *Catalysis Today*, 54 (1999) 131 - 141.
- [54] M.A. Oturan, N. Oturan, J.J. Aaron, "Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée". *Actualité Chimique*, n° 277-278 (2004) 57 - 64.
- [55] E. Brillas, J. Casado, "Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater", *Chemosphere Journal*, 47 (2002) 241–248.
- [56] L. Sun, J. Qian, N.V. Blough, K. Mopper, "Insights into the photoproduction sites of hydroxyl radicals by dissolved organic matter in natural waters", *Environmental Science and Technology letters*, 12 (2015) 352 – 356.
- [57] T. Charbouillot, M. Brigante, G. Mailhot, P.R. Maddigapu, C. Minero, D. Vione, "Terephthalic acid as probe for OH[•] quantification in natural waters: performance and selectivity as a function of temperature, pH and composition of atmospherically relevant aqueous media", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 222 (2011) 70 - 76.
- [58] P.P. Vaughan, N.V. Blough, "Photochemical formation of hydroxyl radical by constituents of natural waters", *Environmental Science and Technology*, 32 (1998) 2947 - 2953.
- [59] A.E. Alegria, A. Ferrer, E. Sepulveda, "Photochemistry of water-soluble quinones. Production of a water-derived spin adduct" *Photochemistry and Photobiology*, 66 (1997) 436 - 442.
- [60] A.E. Alegria, A. Ferrer, G. Santiago, E. Sepulveda, W. Flores, "Photochemistry of water-soluble quinones. Production of the hydroxyl radical, singlet oxygen and the superoxide anion" *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 127 (1999) 57 - 65.
- [61] A. Pochon, P.P. Vaughan, D.Q. Gan, P. Vath, N.V. Blough, D.E. Falve, "Photochemical oxidation of water by 2-methyl-1,4-benzo-quinone: evidence against the formation of free hydroxyl radical", *The Journal of Physical Chemistry A*, 106 (2002) 2889 - 2894.
- [62] D. Gan, M. Jia, P.P. Vaughan, D.E. Falvey, N.V. Blough, "Aqueous photochemistry of methyl-benzoquinone", *The Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 2803 - 2812.

- [63] V. Maurino, D. Borghesi, D. Vione, C. Minero, “Transformation of phenolic compounds upon UVA irradiation of anthraquinone-2-sulfonate”, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 7 (2008) 321 - 327.
- [64] K.M. Badali, S. Zhou, D. Aljawhary, M. Antiñolo, W.J. Chen, A. Lok, E. Mungall, S. Wong, R. Zhao, J.P.D. Abbatt, “Formation of hydroxyl radicals from photolysis of secondary organic aerosol material”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15 (2015) 7831 - 7840.
- [65] B.H.J. Bielski, D.E. Cabell, R.L. Arudi, A. Ross, “Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14 (1985) 1041 - 1100.
- [66] Y. Zhang, K.A. Simon, A.A. Andrew, R. Del Vecchio, N.V. Blough, “Enhanced photoproduction of hydrogen peroxide by humic substances in the presence of phenol electron donors”, *Environmental Science and Technology*, 48 (2014) 12679 - 12688.
- [67] S. Canonica, U. Jans, K. Stemmler, J. Ghoiné, “Transformation Kinetics of Phenols in Water: Photosensitization by Dissolved Natural Organic Material and Aromatic Ketones”, *Environmental Science and Technology*, 29 (1995) 1822 - 1831.
- [68] J.H. Baxendale, J.A. Wilson, “The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities”, *Transactions of the Faraday Society*, 53 (1957) 344 - 356.
- [69] L. Chu, C. Anastasio, “Formation of hydroxyl radical from the photolysis of frozen hydrogen peroxide”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 109 (2005) 6264 - 6271.
- [70] P.M. Hare, E.A. Price, D.M. Bartels, “Hydrated Electron Extinction Coefficient Revisited”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 6800 - 6802.
- [71] S.L. Murov, I. Carmichael, G.L. Hug, “Handbook of Photochemistry”, Marcel Dekker Inc, New York (1993).
- [72] H.C. Ludemann, F. Hillenkamp, R.W. Redmond, “Photoinduced Hydrogen Atom Transfer in Salicylic Acid Derivatives Used as Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization (MALDI) Matrices”, *The Journal of Physical Chemistry A*, 104 (2000) 3884 - 3893.
- [73] J. Baier, T. Fus, C. Pollmann, C. Wiesmann, K. Pindl, R. Engl, D. Baumer, M. Maier, M. Landthaler, W. Baumler, “Theoretical and experimental analysis of the luminescence signal of singlet oxygen for different photosensitizers”, *Journal of Photochemistry and photobiology B :Photobiology*, 87 (2007) 163 - 173.

- [74] R. Schmidt, C. Tanielian, R. Dunsbach, C. Wolff, "Phenalenone, a universal reference compound for the determination of quantum yields of singlet oxygen O₂ (¹Δ_g) sensitization", *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, 79 (1994) 11-17.
- [75] F. Ronzani, S. Blanc, P. Bordat, T. Pigot, C. Cugnet, E. Arzoumanian, E. Oliveros, M. Sarakha, C. Richard, S. Lacombe, "Efficient cyanoaromatic photosensitizers for singlet oxygen production: synthesis and characterization of the transient reactive species", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 17219 - 17232.
- [76] A.P. Durand, R.G. Brown, D. Worrall, F. Wilkinson, "A nanosecond laser flash photolysis study of aqueous 4-chlorophenol", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96 (1996) 35 - 43.
- [77] Notice technique de la préparation BION 50 WG à base d'acibenzolar-S-méthyl, Syngenta groupe, disponible sur internet à l'adresse https://www.caahmro.fr/data/doc-357/20150917/987_1.pdf (2012).
- [78] Décision d'homologation d'Acibenzolar-S-méthyle, Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire de Santé Canada (2010), disponible sur internet à l'adresse : publications.gc.ca/collections/collection_2011/sc-hc/H113-9-2010-19-fra.pdf
- [79] Avis de l'Agence nationale canadienne de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à une demande d'extension d'usage pour la préparation BION 50 WG à base d'acibenzolar-S-méthyl, de la société Syngenta Agro SAS, disponible sur internet à l'adresse <https://www.anses.fr/fr/system/files/DPR2011ha0627.pdf>
- [80] D. Lavieille, A. Ter Halle, P.O. Bussiere, C. Richard, "Effect of a Spreading Adjuvant on Mesotrione Photolysis on Wax Films", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (2009) 9624 - 9628.
- [81] A. Ter Halle, D. Lavieille, C. Richard, "The effect of mixing two herbicides mesotrione and nicosulfuron on their photochemical reactivity on cuticular wax film", *Chemosphere*, 79 (2010) 482 - 487.
- [82] T. Katagi, "Photodegradation of Pesticides on Plant and Soil Surfaces", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 182 (2004) 1 - 189.
- [83] B. Beck , E. Brusselman , D. Nuyttens, M. Moens, S. Pollet, F. Temmerman P. Spanoghe, "Improving foliar applications of entomopathogenic nematodes by selecting adjuvants and spray nozzles", *Biocontrol Science and Technology*, 23 (2013) 507 - 520.

- [84] S. Monadjemi, M. El-Roz, C. Richard, A. Ter Halle, “Photoreduction of chlorothalonil fungicide on plant leaf models”, *Environmental Science and Technology*, 45 (2011) 9582 - 9589.
- [85] F.S. Tanaka, R.G. Wien, E.R. Mansager, “Survey for surfactant effects on the photodegradation of herbicides in aqueous media”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29 (1981) 227 - 230.
- [86] S.M. Thomas, S.K. Harrison, “Surfactant-altered rates of chlorimuron and metsulfuron photolysis in sunlight”, *Weed Science*, 38 (1990) 602 - 606.
- [87] C. Jousse, “Contribution à la lutte contre les maladies du bois de la vigne, en particulier l’ESCA, thèse de doctorat, université de Poitiers, Poitiers, France, (2006).
- [88] F. Rocher, J.F. Chollet, S. Legros, C. Jousse, R. Lemoine, M. Faucher, D.R. Bush, J.L. Bonnemain, “Salicylic Acid Transport in *Ricinus communis* Involves a pH-Dependent Carrier System in Addition to Diffusion”, *Plant Physiology*, 150 (2009) 2081 - 2091.
- [89] J.M. Green, T. Hale, “Increasing the Biological Activity of Weak Acid Herbicides by Increasing and Decreasing the pH of the Spray Mixture”, *Journal of ASTM international*, 2 (2005) 1 - 10.
- [90] K. Bentson, “Fate of xenobiotics in foliar pesticide deposits”, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 114 (1990) 125 - 161.
- [91] J. Chang, S. Wang, Z. Shen, G. Huang, Y. Zhang, J. Zhao, C. Li, F. Fan, C. Song, “Ethylene glycol as hydrogen donor for the syntheses of thymol analogues via hydrolysis of 4-methylcoumarins”, *Tetrahedron Letters*, 53 (2012) 6755 - 6757.
- [92] Z. Bououden, S. Halladja, M. Sleiman, M. Leremboure, C. Richard, “Mechanism of Bromoxynil phototransformation: effect of medium and surfactant”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 365 (2018) 151 - 156.
- [93] A.C. Vlot, D.A. Dempsey, D.F. Klessig, “Salicylic Acid, a multifaceted hormone to combat disease” *Annual Review of Phytopathology*, 47 (2009) 177 - 206.
- [94] C.M.J Pieterse, L.C. Van Loon, “Salicylic acid-independent plant defence pathways”, *Trends in Plant Science*, 4 (1999) 52 - 58.
- [95] M.M. Hussein, L.K. Balbaa, M.S. Gaballah, “Salicylic Acid and Salinity Effects on Growth of Maize Plants” *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 3 (2007) 321 - 328.

- [96] V.P. Singh, J. Kumar, S. Singh, S.M. Prasad, “Dimethoate modifies enhanced UV-B effects on growth, photosynthesis and oxidative stress in mung bean (*Vigna radiata L.*) seedlings: implication of salicylic acid”, *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 116 (2014) 13 - 23.
- [97] F. Lavergne, C. Richard, M. Saudreau, J.S. Venisse, B. Fumanal, P. Goupil, “Effect of acibenzolar-S-methyl phototransformation on its elicitation activity in tobacco cells”, *Plant Physiology and Biochemistry*, 118 (2017) 370 - 376.

Conclusion générale et perspectives

Le travail réalisé au cours de cette thèse s'est fixé pour objectif de contribuer à une meilleure compréhension du comportement photochimique d'une molécule appartenant à la famille des produits phytosanitaires, classe des stimulateurs de défenses naturelles des plantes (SDP) synthétiques, en l'occurrence l'acide 5-Chlorosalicylique (5-CISA), en solution aqueuse et sur une surface solide recouverte d'un film de cire simulant la cuticule des plantes.

En solution aqueuse aérée, de pH = 7, sous lumière solaire simulée, le 5-CISA se phototransforme rapidement, d'un point de vue environnemental. Le temps nécessaire à l'élimination de 50 % de 5-CISA, s'établit à 16±2 minutes dans l'intervalle des concentrations [10⁻⁵ ; 2×10⁻⁴] M. Les trois formes acido-basiques de 5-CISA se photodégradent à différentes vitesses, une forte alcalinisation de la solution accélérant considérablement la phototransformation de 5-CISA, alors qu'une forte acidification l'inhibe totalement. La réaction suit une loi cinétique d'ordre apparent 1 dans l'intervalle des concentrations suscitées. Les rendements quantiques, mesurés dans différentes conditions, présentent des valeurs faibles mais significatives, laissant ainsi prédire que, dans les conditions environnementales, le 5-CISA subit une photodégradation non-négligeable.

La phototransformation du 5-CISA en solution aqueuse conduit à la formation de nombreux photoproduits dont la caractérisation est essentielle, au regard de l'environnement. Pour atteindre cet objectif, plusieurs techniques d'analyse ont été employées, avec recoupement des résultats. Ceci a permis d'identifier formellement une quarantaine de photoproduits dont les structures comportent de 19 atomes C à un seul atome C et qui résultent de la première génération (photoproduits primaires) à la énième et quasi-ultime génération. Le produit primaire majoritaire, issu d'une réaction de photohydrolyse de la liaison C-Cl, est l'**acide 2,5-dihydroxybenzoïque**. La dégradation de celui-ci conduit à la formation très remarquable d'un photoproduit de contraction du cycle, l'**acide dihydroxycyclopentadiénique**. La caractérisation des **photoproduits carbonylés**, présents en concentrations de traces ou d'ultra-traces, a été rendue possible grâce à une dérivation des photoproduits au DNPH, suivie d'une LC-MS. De même, la caractérisation des **composés hydroxylés** (alcools) ou **carboxylés** (acides carboxyliques) a été réalisée grâce à une dérivation des photoproduits par silylation des groupements hydroxyle, suivie d'une GC-MS. À notre connaissance, la technique de dérivation n'a jamais été appliquée dans des situations comparables à la nôtre. *De ce point de vue, on peut affirmer que la méthode d'analyse qualitative employée est fondatrice et qu'elle ouvre de nouveaux et larges horizons pour les études de dégradation photochimique des micropolluants organiques.* L'analyse du Carbone Organique Total (COT) a dévoilé la **quasi-minéralisation du 5-CISA**. Le temps nécessaire à

cet effet est, naturellement, largement supérieur à celui obtenu pour l'élimination de 5-CISA. Ces résultats sont compatibles avec la formation photoinduite de précurseurs secondaires de OH• (LIS-OH) tels que les composés quinoniques et les hydroperoxydes non-absorbants. La concentration cumulée des radicaux OH•, mesurée par l'acide téréphtalique agissant comme sonde chimique, était d'environ 10⁻³ M.

La photolyse-laser a permis de caractériser plusieurs espèces transitoires : (i) *l'électron solvaté*, grâce à sa bande d'absorption distinctive. (ii) *le radical 2-carboxy-4-chlorophénoxy* dont l'identité a été établie par spectroscopie transitoire et confirmée par sa production par oxydation du 5-CISA par le radical-anion sulfate. (iii) *le triplet* de 5-CISA, grâce à des observations directes et indirectes. La mise en évidence, dans l'eau et dans l'acétonitrile, de cette espèce si éphémère mais d'importance primordiale, pour être incontestable, a réuni les résultats de la spectroscopie transitoire, les données cinétiques de formation et de désactivation par l'oxygène moléculaire et l'établissement de la formation de l'oxygène singulet et sa quantification. (iv) *le carbène*, "4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène", espèce biradicalaire électriquement neutre, qui découle de la déhalogénéation du triplet et qui fournit une preuve supplémentaire de la formation de ce dernier. Le carbène est le précurseur, prévisible, de trois principaux photoproduits. La mise en évidence de la formation d'oxygène singulet a été réalisée par émission de phosphorescence dans l'eau et dans l'acétonitrile. Les valeurs des rendements quantiques de formation de (¹O₂) confirment, une fois de plus, le peuplement de l'état excité triplet.

Le comportement photochimique du 5-CISA a également été étudié à la surface de la cire de paraffine, mimant la cuticule foliaire, surface des végétaux constituant le premier milieu récepteur des produits phytosanitaires. La réactivité photochimique du 5-CISA en phase solide est nettement différente de celle observée en solution aqueuse. Les principaux points à noter étant : (i) Le 5-CISA, sans additifs, résiste à la phototransformation, en raison de la formation présumée d'une pellicule protectrice en surface ; (ii) l'ajout d'un tensioactif, utilisé dans les formulations commerciales de produits phytosanitaires, favorise l'interaction 5-CISA/lumière en assistant son étalement à la surface de la plante cible et accélère considérablement la phototransformation de 5-CISA. Cette dernière est, cependant, nettement plus lente qu'en phase aqueuse aérée. La réaction de dégradation suit en général une loi cinétique d'ordre apparent 1, pour des doses s'échelonnant de 29 à 193 g/ha ; (iii) Sur le plan analytique, la présence du tensioactif oriente la réaction dans le sens de la réduction, l'acide salicylique (SA) étant l'unique photoproduit qui s'accumule. SA est largement connu pour son rôle de médiateur dans la réponse des plantes contre les agents pathogènes, ce qui permet de

conclure que la phototransformation du 5-CISA en phase solide est bénéfique à la culture sur laquelle il est pulvérisé.

Cette étude, exhaustive et aboutie, suivant une conception originale, alliant divers outils analytiques, a permis de cerner la phototransformation, jusqu'à un stade très avancé, de 5-CISA en milieu aqueux. Elle se conclut par la possibilité de prédire, dans une certaine mesure, le devenir de 5-CISA dans les milieux aquatiques naturels ou sur surface végétale.

L'étude analytique que nous avons menée sur le 5-CISA est exhaustive et nous pouvons considérer que les objectifs ont été atteints. Néanmoins, nous n'avons pas pu aborder certains aspects de la photochimie du 5-CISA, principalement à cause de la limitation du temps alloué à notre séjour. Il serait ainsi intéressant de compléter cette étude en réalisant les essais suivants :

1. Phototransformation de 5-CISA dans les eaux naturelles reconstituées : Cette étude devra déterminer la photodégradabilité induite ou sensibilisée par les chromophores naturels (ions $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$; ions nitrate ; matières organiques naturelles dissoutes...), celle-ci ayant lieu de manière concomitante avec la photolyse directe dans le compartiment aquatique. L'effet des anions minéraux (SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{HCO}_3^{2-} / \text{CO}_3^{2-}$) devra aussi être considéré car ils sont susceptibles d'influer sur la cinétique de disparition.
2. Etude de toxicité des solutions irradiées (en utilisant le test Microtox[®], par exemple) à différents degrés de conversion de 5-CISA.
3. Influence d'autres agents de la formulation commerciale sur la photoréactivité de 5-CISA sur modèle foliaire.
4. Photolyse de 5-CISA pulvérisé sur des plantes vivantes, seul ou en formulation commerciale.
5. Photolyse directe de 5-BrSA dans les mêmes conditions, avec les mêmes perspectives et en utilisant les mêmes outils analytiques. Cette étude délimitera l'impact de la nature de l'halogène, les similarités et les différences entre les deux halogènes.

Annexes

Annexe 1

Spectre d'absorption UV-visible de 5-CISA solide sur film de Polyéthylène

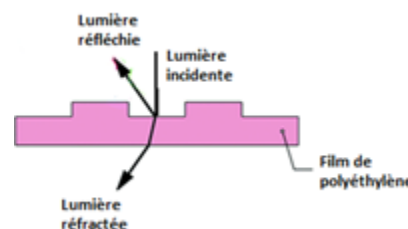
1- Valeurs négatives des absorbances

Alors que l'allure générale du spectre d'absorption de 5-CISA dans l'intervalle [210 ; 350] nm est préservée, les absorbances se distinguent par leurs valeurs négatives, ce qui, à priori, peut paraître surprenant. Bien que nous n'ayons pas poussé l'investigation de ce phénomène plus en profondeur, notre but n'étant pas une étude exhaustive des propriétés mécaniques ou optiques de PE, nous attribuons ce comportement à la modification des propriétés optiques du film de PE, induites par son recouvrement par la couche solide de 5-CISA, d'épaisseur indéterminée.

• *Modification probable des propriétés optique de PE*

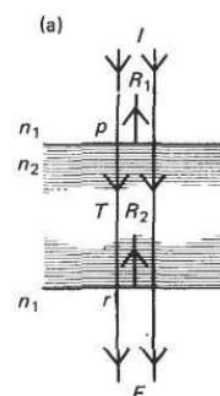
Plus précisément, les valeurs négatives des absorbances indiquent qu'en regard du blanc (film de PE non-recouvert), l'intensité du faisceau transmis a augmenté sur toute la plage des longueurs d'onde étudiées. Or, l'augmentation de l'intensité du faisceau de la lumière UV transmise par le matériau ne peut s'expliquer que par une diminution équivalente des intensités des faisceaux réfléchis et réfractés par ce même matériau car :

- (i) la somme des trois intensités doit rester constante,
- (ii) l'absorption intrinsèque du matériau doit aussi rester constante avant et après recouvrement car aucune modification de structure ou d'épaisseur n'a été introduite,
- (iii) aucun élément ou phénomène nouveau, pouvant abaisser l'absorption tout en amplifiant la transmission du matériau, n'a été introduit.



• *Réflexion de la lumière, faible impact ?*

Il n'est donc pas exclu que le recouvrement de la surface de PE diminue la réflexion de la lumière au profit de sa transmission. Toutefois, le pourcentage du flux réfléchi, [dédduit de l'équation de Fresnel, à une interface air-polyéthylène basse densité présentant un indice de réfraction égal à 1,51] n'est que d'environ 4,3 % du flux incident, ce qui est trop faible pour expliquer les baisses d'absorbance



observées pour toutes les λ . En substance, on peut donc admettre, en première approximation, que la réflexion a un impact négligeable sur la translation observée des absorbances.

• *Réfraction de la lumière*

Il est établi que si l'air est remplacé par un liquide transparent ayant le même indice de réfraction que le polymère, la réflexion aussi bien que la réfraction sont éliminées. De manière quelque peu similaire, on peut envisager que le recouvrement de la surface par une couche solide de 5-ClISA diminue la rugosité de la surface de PE et l'indice de réfraction de PE pour rapprocher ce dernier de celui de l'air. Dans ce cas, l'intensité du faisceau réfracté diminue tandis que l'intensité du faisceau transmis augmente d'une valeur égale. En d'autres termes, une partie, au moins, de la lumière incidence qui n'atteignait pas le photodétecteur pour cause de réfraction est désormais transmise au photodétecteur, augmentant la transmittance et diminuant les absorbances en dessous de celle du blanc. En conséquence de ce "mouvement de translation généralisé", on observe un déplacement des absorbances de 5-ClISA vers les valeurs négatives.

2- La chute de l'absorbance à 350 nm

À 350 nm, nous observons une chute brusque de l'absorbance jusqu'à la ligne de base du spectre, au lieu de la diminution à vitesse modérée caractérisant habituellement les spectres des composés aromatiques, dont celui de 5-ClISA. Ce phénomène est en toute évidence un artéfact, émanant d'une fonctionnalité instrumentale. Comme le phénomène coïncide avec le changement de la lampe au deutérium par la lampe au tungstène, citons, comme causes possibles à cette altération du spectre, le commutateur de lampe, une différence d'intensité entre les deux lampes, un mauvais alignement d'une lampe, un bruit de fond accru dans cette zone...

Comme cette portion du spectre est sans incidence sur notre étude, aucun intérêt particulier et aucune suite ne lui ont été davantage accordés.

Référence

C. Hall, "Polymer Materials", Published by MACMILLAN EDUCATION LTD Houndmills, Second Edition (1989).

Annexe 2

Relation de calcul du rendement quantique de formation de l'oxygène singulet

Sous irradiation continue d'un sensibilisateur, le rendement quantique de l'émission de $^1\text{O}_2$ est donné par la relation [Ronzani et coll. 2013] :

$$\Phi_{\text{émission}} = \frac{I_{\text{émission de phosphorescence}}}{I_{\text{absorption}}} = \frac{C \times S_e}{I_0 \times (1 - 10^{-A})} \quad (1)$$

Où (C) est une constante de l'appareil dépendant des caractéristiques géométriques et électroniques du système de détection et de paramètres spécifiques du milieu, (S_e) est le signal d'émission de phosphorescence, (I_0) est le flux de photons incident à la longueur d'onde d'excitation, exprimé en $\text{Einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

Sachant qu'une fraction seulement de $^1\text{O}_2$ formé est phosphorescente (le reste se désactive par d'autres voies), $\Phi_{\text{émission}}$ est lié à Φ_{Δ} (rendement quantique de formation de $^1\text{O}_2$) par la relation suivante :

$$\Phi_{\text{émission}} = \Phi_{\Delta} \times \frac{k_{\text{émission}}}{k_{\text{émission}} + k_d + \left(k_t^{\text{sensibilisateur}} \times [\text{sensibilisateur}] \right)} \quad (2)$$

$k_{\text{émission}}$, k_d et $k_t^{\text{sensibilisateur}}$ représentent la constante de vitesse d'émission, de désactivation par relaxation vibrationnelle et d'inhibition par le sensibilisateur, respectivement.

$k_{\text{émission}}$ et $k_t^{\text{sensibilisateur}}$ sont négligeable, la relation (2) devient donc :

$$\Phi_{\text{émission}} = \Phi_{\Delta} \times \frac{k_{\text{émission}}}{k_d} \quad (2')$$

$$(1) = (2') \Leftrightarrow \Phi_{\Delta} \times \frac{k_{\text{émission}}}{k_d} = \frac{C \times S_e}{I_0 \times (1 - 10^{-A})} \quad (3)$$

Appliquée aux substrats, 5-ClSA et 5-BrSA (XSA), et à la référence périnaphténone (PN), la relation (3) s'écrit :

$$\Phi_{\Delta}^{\text{XSA}} \times \frac{k_{\text{émission}}}{k_d} = \frac{C \times S_e^{\text{XSA}}}{I_0^{\text{CISA}} \times (1 - 10^{-A_{313}^{\text{XSA}}})} \quad (3')$$

$$\Phi_{\Delta}^{\text{PN}} \times \frac{k_{\text{émission}}}{k_d} = \frac{C \times S_e^{\text{PN}}}{I_0^{367} \times (1 - 10^{-A_{367}^{\text{PN}}})} \quad (3'')$$

En notant que k_e et k_d sont identiques et en considérant que $C_{\text{CISA}} = C_{\text{PN}}$, le rapport (3') / (3'') donne :

$$\Phi_{\Delta}^{\text{XSA}} = \Phi_{\Delta}^{\text{PN}} \times \frac{S_e^{\text{XSA}}}{S_e^{\text{PN}}} \times \frac{I_0^{\text{PN}} \times (1 - 10^{-A_{367}^{\text{PN}}})}{I_0^{\text{CISA}} \times (1 - 10^{-A_{313}^{\text{XSA}}})} \quad (4)$$

Relation entre I_0 , (intensité du flux photonique incident, en $\text{einstein.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et W_0 (puissance émise par la lampe, en Watt) à la longueur d'onde considérée, $W_0 = E_0/t$, E_0 étant l'énergie émise par la lampe :

$$\frac{I_0^{\text{PN}}}{I_0^{\text{XSA}}} = \frac{I_0^{367}}{I_0^{313}} = \frac{n_0^{367}/t}{n_0^{313}/t} = \frac{E_0^{367} \left(\frac{367}{hc} \right) / t}{E_0^{313} \left(\frac{313}{hc} \right) / t} \Rightarrow \frac{I_0^{\text{PN}}}{I_0^{\text{XSA}}} = \frac{W_0^{367}}{W_0^{313}} \times \frac{367}{313} \quad (5)$$

En substituant (5) dans (4), on trouve la relation qui a servi au calcul du rendement de formation de $^1\text{O}_2$ lors de notre étude :

$$\Phi_{\Delta}^{\text{XSA}} = \Phi_{\Delta}^{\text{PN}} \times \frac{S_e^{\text{XSA}}}{S_e^{\text{PN}}} \times \frac{W_0^{\text{PN}}}{W_0^{\text{XSA}}} \times \frac{367}{313} \times \frac{(1 - 10^{-A_{367}^{\text{PN}}})}{(1 - 10^{-A_{313}^{\text{XSA}}})}$$

Référence

F. Ronzani, S. Blanc, P.Bordat, T. Pigot, C. Cugnet, E. Arzoumanian, E. Oliveros, M. Sarakha, C. Richard, S. Lacombe, "Efficient cyanoaromatic photosensitizers for singlet oxygen production: synthesis and characterization of the transient reactive species", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 17219 - 17232.

Données expérimentales servant au calcul du rendement quantique de formation de l'oxygène singlet

solvant	Molécule	A_{313}^{XSA}	A_{367}^{PN}	$\frac{(1 - 10^{-A_{367}^{PN}})}{(1 - 10^{-A_{313}^{CISA}})}$	S_e^{CISA}	S_e^{PN}	$\frac{S_e^{CISA}}{S_e^{PN}}$	$\frac{w_0^{PN}}{w_0^{CISA}} \times \frac{367}{313}$	Φ_{Δ}^{CISA}
ACN (100%), sous air	5-CISA	0,497	0,054	0,1715	0,032	0,247	0,1295	2,084	0,045
	5-CISA	0,87	0,054	0,135	0,049	0,247	0,198	2,084	0,056
	5-BrSA	0,501	0,054	0,1708	0,149	0,247	0,603	2,084	0,215
	5-BrSA	0,297	0,054	0,236	0,088	0,247	0,356	2,084	0,175
	5-BrSA	0,585	0,485	0,909	0,164	1,49	0,110	2,084	0,208
D ₂ O (95%) + ACN (5%), suroxygéné	5-CISA	1,07	0,054	0,1278	0,037	0,247	0,1497	2,084	0,04
	5-BrSA	0,553	0,054	0,162	0,03	0,247	0,121	2,084	0,04

Résumés

La réactivité photochimique de l'acide 5-chlorosalicylique ($\text{Cl-C}_6\text{H}_3\text{-OH,COOH}$; 5-CISA), un Stimulateur des Défenses Naturelles des plantes (Eliciteur), a été examinée sous différents aspects.

En solution aqueuse neutre et sous l'action d'une irradiation solaire simulée, la forme monoanionique (5-CISA^-) se phototransforme relativement vite, la déchloration étant l'étape primaire prépondérante. Celle-ci conduit principalement aux bases conjuguées respectives de l'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHBA, P3), par photohydrolyse, et du 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone (P1), par photooxydation. Il se forme aussi, en faible proportion, un composé d'hydroxylation de 5-CISA^- (5CISA-OH) et plusieurs composés de condensation. La phototransformation de DHBA, expérimentée séparément, conduit à la formation de l'acide dihydroxycyclopentadiénique, à travers une réaction de contraction du cycle très exceptionnelle. Par fusion avec P1, DHBA engendre un biphenyle polysubstitué et par association moléculaire avec ce même P1, un complexe de type quinhydrone, via un transfert de charge intermoléculaire, un phénomène tout aussi rarement observé que la contraction du cycle. Une quarantaine de photoproduits, comportant de 19 à 01 atomes C (Formaldéhyde), diversement oxygénés, comprenant des composés aromatiques, aliphatiques, polycycliques, monocycliques ou acycliques, en concentrations de traces ou d'ultra-traces, ont été identifiés, dévoilant la nature des photoproduits successifs détectables jusqu'à la quasi-minéralisation. Cette dernière a été confirmée par la mesure de la teneur résiduelle du Carbone Organique Total. La production et l'implication des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) produits par des "précurseurs secondaires de OH^\bullet , induits par la lumière" dans la minéralisation de 5-CISA a été prouvée expérimentalement.

Le mécanisme de la photolyse de 5-CISA, établi grâce à l'identification de ses photoproduits, a été affiné par l'identification des espèces transitoires, au premier rang desquels se situe le triplet, une espèce fugace tenant, néanmoins, un rôle central. L'électron solvaté, le radical 2-carboxy-4-chlorophénoxy et le carbène "4-oxocyclohexa-2,5-diénylidène" complètent le tableau. L'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$) a été mis en évidence par phosphorescence.

Sur modèle foliaire, le 5-CISA, sans additifs, résiste à la phototransformation. La présence d'un tensioactif de la formulation commerciale accélère considérablement la phototransformation, tout en l'orientant vers la réduction. L'acide salicylique (SA), l'unique photoproduit qui s'accumule, est également médiateur dans la réponse des plantes contre les agents pathogènes.

Mots clés : Phototransformation, acide 5-chlorosalicylique, éliciteur, triplet, radicaux hydroxyle.

The photochemical reactivity of 5-chlorosalicylic acid (Cl-C₆H₃-OH,COOH; 5-CISA), an elicitor of natural plant defense mechanisms, was examined under different experimental conditions.

In neutral aqueous solution and under the action of a simulated solar irradiation (suntest), the monoanionic form (5-CISA⁻) is phototransformed relatively quickly, dechlorination being the predominant primary step. This leads mainly to the respective conjugated bases of 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHBA, P3), by photohydrolysis, and 2-carboxy-3-hydroxy-1,4-benzoquinone (P1), by photooxidation. A hydroxylation compound of 5-CISA⁻ (5CISA-OH) and several dimeric compounds are also formed, but in smaller proportions. The phototransformation of DHBA, experimented separately, leads to the formation of dihydroxycyclopentadiene acid, through a very exceptional ring-contraction reaction. By fusion with P1, DHBA generates a polysubstituted biphenyl and by molecular association with the same P1, a quinhydrone-like complex, via an intermolecular charge transfer, a phenomenon that is just as rarely observed as the contraction of the cycle. About 40 photoproducts, comprising from 19 to 01 C atoms (formaldehyde), diversely oxygenated, comprising aromatic, aliphatic, polycyclic, monocyclic or acyclic compounds, in trace or ultra-trace concentrations, have been identified, revealing the nature of the detectable successive photoproducts, up to quasi-mineralization. The latter was confirmed by measuring the residual content of Total Organic Carbon. The production and involvement of hydroxyl radicals (OH•), produced by "light-induced secondary OH precursors", in the mineralization of 5-CISA, has been experimentally proven.

The mechanism of photolysis of 5-CISA, established through the identification of its photoproducts, has been refined by the identification of transient species, at the top of which is the triplet of 5-CISA, a fleeting species holding nevertheless a central role. The solvated electron, the 2-carboxy-4-chlorophenoxy radical and the carbene "4-oxocyclohexa-2,5-dienylidene" complete the picture. Singlet oxygen (¹O₂), the corollary of the triplet, was evidenced by phosphorescence.

On a leaf model, 5-CISA, without additives, resists to phototransformation. The presence of a surfactant, added in commercial formulations, considerably accelerates the phototransformation, while orienting it towards reduction. Salicylic acid (SA), the only photoproduct that accumulates, is also a mediator in the response of plants to pathogens.

Key words: Phototransformation, 5-chlorosalicylic acid, elicitor, triplet, hydroxyl radicals.

لقد تمت دراسة النشاط الكيميائي الضوئي لحمض 5-كلورو ساليسيليك (5-CISA) و هو محفز
لآليات الدفاع الذاتي الطبيعي لدى النباتات.

في محلول مائي متعادل، و تحت تأثير أشعة ضوئية محاكية لأشعة الشمس، التحول الضوئي لـ 5-CISA
سريع نسبيا. يتم نزع الكلور كخطوة أولية رئيسية لهذا التحول مما يؤدي إلى تشكل القاعدة المرافقة
لحمض 2،5-ثنائي هيدروكسي بانزويك (DHBA) عن طريق عملية حلمهة، و كذلك مركب 2-
كاربوكسي 3- هيدروكسي-1،4- بانزوكينون عبر عملية أكسدة ضوئية، كما يتشكل مركب هيدروكسي
كلوروساليسيليك و العديد من مركبات التكتيف بنسب ضئيلة.

يؤدي التحول الضوئي لـ DHBA، و الذي تمت دراسته بشكل منفصل، إلى تشكيل حمض ثنائي
هيدروكسي سيكلوبنتادينيك من خلال تفاعل تقلص حلقة إستثنائي للغاية، و تشكل مركب ثنائي فينيل متعدد
الاستبدال و كذلك معقد شبيه الكينهيرون الذي يعد ظاهرة نادرا ما يتم ملاحظتها.

كما تم التعرف على حوالي 40 منتج ضوئي مختلف الأوكسجة، تحتوي من 19 ذرة كربون إلى ذرة
كربون واحدة. تضم هذه المجموعة مركبات عطرية، متعددة الحلقات، أحادية الحلقة، لا حلقة، أليفاتية،
إلى غاية المركبات الصغيرة التي تسبق عملية التمدن مباشرة. هذا الأخير تم التأكد من حدوثه عن طريق
قياس الكربون العضوي الإجمالي (COT) المتبقي. كما تم إثبات تشكل جذور الهيدروكسيل (OH^\cdot) و
تدخلها المباشر في عملية التمدن، هذه الجذور تتولد عن سلائف ثانوية مستحثة بالضوء.

لقد تم استكمال دراسة التحول الضوئي لـ 5-CISA في محلول مائي من خلال تحديد الفئات العابرة قصيرة
العمر و التي يتصدرها 5-CISA الثلاثي، الإلكترون المستذوب، جذر 2-كربوكسي-4-كلوفينوكسيل،
الكاربين و الأوكسجين الأحادي O_2^1 .

لقد تم أيضا دراسة التحول الضوئي لـ 5-CISA على سطح صلب محاكي لأوراق النباتات. دون إضافات
5-CISA يظهر شبه مستقر ضوئيا، في حين أن إضافة خافض توتر سطحي، يستخدم عادة في التركيبات
التجارية لمواد الصحة النباتية، تؤدي إلى تسريع عملية التحول الضوئي إلى حد كبير و توجهها نحو
عملية إرجاع بحيث يتراكم منتج ضوئي وحيد و هو حمض الساليسيليك (SA) الذي يعد بدوره وسيط من
وسائط استجابة النباتات للعوامل المسببة للأمراض.

كلمات مفتاحية : تحول ضوئي، حمض 5-كلورو ساليسيليك، محفز الدفاع الذاتي للنبات، الفئة الثلاثية،
جذور الهيدروكسيل.