

Université des Sciences et Technologies de Lille

U.F.R. de Chimie

50376

1994

201

ccogin 20 102 333

n° 1340

50376

1994

201

THESE

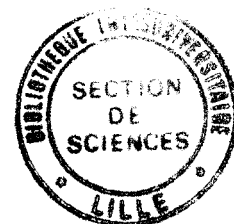
présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Spectrochimie, molécules, solides, réactivités

par

Agnès VIMOND - LABOUDIGUE



Etat et localisation d'un pesticide (le dinoseb)
fixé par l'hectorite- et la vermiculite-décylammonium

Contribution à l'étude des mécanismes d'adsorption
de molécules xénobiotiques peu solubles dans l'eau
sur des substrats organo-minéraux

Soutenue le **20 juin 1994** devant la commission d'examen:

Mr Jean-Claude MERCIER

Mr Bruno YARON

Mme Marie-Hélène BARON

Mme Valérie EDWARDS

Mr Jean-Claude FISCHER

Mr Charles DESCOINS

Mr René PROST

Président

apporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Avant-propos

Ce travail a été réalisé au laboratoire de science du sol du centre I.N.R.A. de Versailles, avec la participation financière de la société Du Pont de Nemours S.A.

Je remercie messieurs Prost, Descoins et Hemingway, qui ont eu l'initiative du sujet, et qui ont bien voulu m'accorder leur confiance pour sa réalisation.

René Prost a suivi l'avancement des recherches avec une motivation jamais altérée. Son enthousiasme et son indépendance ont été pour moi le plus grand des encouragements. Je l'en remercie sincèrement.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la contribution de l'équipe du L.A.S.I.R., qui m'a guidée dans le domaine de la spectrométrie Raman. Je remercie Jacques Corset pour m'avoir ouvert les portes de son laboratoire, et l'ensemble du personnel du L.A.S.I.R. pour son accueil bienveillant. Jean-Claude Merlin a bien voulu superviser ces recherches sur un sujet au croisement des intérêts de l'I.N.R.A. et du C.N.R.S.. Il m'a toujours témoigné sa confiance et sa sympathie. Il a aussi accepté la présidence du jury. Je le remercie donc doublement. Marie-Hélène Baron m'a épaulée tout au long de ce travail, se montrant toujours passionnée et attentive. Elle a accepté la charge de rapporteur malgré ses nombreuses activités. Je lui exprime ma profonde reconnaissance.

Durant l'année qu'il a passée à la station de science du sol, Bruno Yaron m'a prodigué des conseils précieux. Il a aussi accepté la lourde charge de rapporteur. C'est pour moi le plus grand des honneurs.

Je voudrais remercier Valérie Edwards, pour ses critiques et suggestions d'autant plus souhaitables qu'elles émanent d'une spécialiste des problèmes de rémanence des pesticides.

Je remercie également monsieur Fischer pour avoir accepté de juger ce travail.

Que mes collègues de science du sol trouvent ici le témoignage de ma sympathie. Je tiens en particulier à remercier Eliane Huard et Anne-Marie Tabareau, qui se sont toujours montrées prêtes à m'accorder leur aide technique.

Enfin, je n'oublie pas Christian et Camille qui m'ont accompagnée et soutenue de très près tout au long (ou pour une partie) de ce travail; je les remercie affectueusement.

Sommaire

Chapitre 1 . Introduction	8
Chapitre 2 . Etat des connaissances	
Processus d'adsorption et interactions moléculaires	10
2.1. Interactions	10
2.1.1. Interactions intermoléculaires	10
2.1.2. Interactions de surface	11
2.2. Le sol	12
2.2.1. Les substances organiques	12
2.2.2. Les substances minérales	13
2.2.3. Les complexes organo-minéraux	14
2.3. Méthodes d'étude de l'adsorption sur les constituants du sol	14
2.3.1. Isothermes d'adsorption	14
2.3.2. Microcalorimétrie	15
2.3.3. Spectrométrie IR	15
2.4. Facteurs qui vont influencer l'adsorption sur les constituants du sol	16
2.4.1. Généralités	16
2.4.2. Adsorption des pesticides cationiques	17
2.4.3. Adsorption de pesticides neutres	18
2.5. Conclusion	20
Chapitre 3 . Présentation du travail	21
3.1. Matériel et méthodes	22
3.1.1. Les substrats argile-alkylammonium	22
3.1.2. Le dinoseb	23
3.1.3. Méthodes	25

Chapitre 4 . Caractérisation des substrats argile-alkylammonium	28
4.1. Introduction	28
4.2. Paramètres structuraux	29
4.3. Analyses spectroscopiques	29
4.3.1. Spectrométrie Infra-Rouge	29
<i>Les hydroxyles de structure des argiles</i>	
<i>Les vibrations du décylammonium</i>	
4.3.2. Spectrométrie Raman	32
<i>Les vibrations des silicates</i>	
<i>Les vibrations du décylammonium</i>	
4.4. Décomposition des bandes de vibration de valence des groupements CH ₂ et CH ₃	35
4.5. Discussion	36
4.5.1. Interactions cation / feuillet	36
4.5.2. Interactions des chaînes alkyles entre elles	38
4.6. Modèles pour l'arrangement des cations décylammonium dans l'espace interlamellaire de l'hectorite et de la vermiculite	40
4.6.1. L'hectorite-décylammonium	40
4.6.2. La vermiculite-décylammonium	41
Chapitre 5 . Caractérisation moléculaire du dinoseb	43
5.1. Paramètres moléculaires	43
5.2. Analyses spectroscopiques	45
5.2.1. Absorption électronique	45
5.2.2. Spectres de vibration IR et Raman	47
5.2.2.1. Etat des connaissances sur les vibrations du 2,4-dinitrophénol.	
<i>Groupement OH</i>	
<i>Groupements NO₂</i>	
<i>Bandes du squelette du cycle, ν C-C, ν C-O, ν C-N</i>	
5.2.2.2. Spectres de vibration du dinoseb	
<i>Groupement OH</i>	
<i>Groupements NO₂</i>	
<i>Bandes du cycle</i>	

5.2.2.3. Spectres du sel de sodium du dinoseb

5.3. Conclusion	55
Chapitre 6 . Fixation du dinoseb sur la vermiculite-décylammonium et l'hectorite-décylammonium . Données macroscopiques	57
6.1. Introduction	57
6.2. Fixation du dinoseb sur la vermiculite-décylammonium	58
6.3. Fixation du dinoseb sur l'hectorite-décylammonium	58
6.4. Discussion	59
6.4.1. Fixation à faible concentration à l'équilibre	59
6.4.2. Fixation pour une concentration à l'équilibre supérieure à 7 mg/l	61
6.5. Conclusion	62
Chapitre 7 . Fixation du dinoseb sur la vermiculite-décylammonium et l'hectorite-décylammonium . Données moléculaires	64
7.1. Introduction	64
7.2. Fixation du dinoseb sur la vermiculite-décylammonium	65
7.2.1. Réflexion diffuse dans l'UV-Visible	65
7.2.2. Spectrométries de vibration	65
7.2.2.1. Attribution des modes de vibration du dinoseb à l'état adsorbé	
<i>Groupement OH</i>	
<i>Groupements NO₂</i>	
<i>Bandes du cycle</i>	
7.2.2.2. Modification des bandes du substrat	
<i>Interactions cations alkylammonium-feuillet</i>	
<i>Interactions entre les chaînes alkyles</i>	
7.3. Fixation du dinoseb sur l'hectorite-décylammonium	71
7.3.1. Réflexion diffuse dans l'UV-Visible	71
7.3.2. Spectrométrie IR	72
7.4. Discussion	72
7.5. Conclusion	76

Chapitre 8. Fixation de dérivés du dinoseb sur la vermiculite-décylammonium	78
8.1. Méthode d'étude	78
8.2. Résultats macroscopiques et moléculaires	79
8.2.1. Le 2,4-dinitroanisole	79
8.2.2. Le 2,4-dinitrophénol	80
8.2.3. Le dinoseb	81
8.3. Discussion	82
8.4. Conclusion	84
Chapitre 9 . Discussion générale	86
9.1. Localisation et état des molécules de dinoseb adsorbées sur la vermiculite- et l'hectorite-décylammonium	86
9.1.1. Localisation des molécules de dinoseb adsorbées	86
9.1.2. Etat des molécules de dinoseb adsorbées	87
9.1.3. Modèle de structure pour le dinoseb fixé sur la vermiculite-décylammonium	89
9.2. Processus de fixation du dinoseb sur une surface d'argile-alkylammonium	90
9.3. Conséquences prévisibles sur les relations de molécules xénobiotiques peu solubles dans l'eau sur des substrats hydrophobes	91
Chapitre 10 . Conclusion	93
Références bibliographiques	96
Annexes	
Annexe 1. Préparation des substrats hectorite- et vermiculite-décylammonium	103
Annexe 2. Isothermes d'adsorption	105
Annexe 3. La spectrométrie IR	107
Annexe 4. La spectrométrie Raman	111

Annexe 5. La réflexion diffuse électronique	116
Annexe 6. Modélisation moléculaire du dinoseb	117
Annexe 7. Spectres de diffraction des RX	119

Chapitre 1 .

Introduction

Chapitre 1 .

Introduction

L'apport des produits phytosanitaires sur le sol est volontaire lorsqu'ils sont utilisés pour lutter contre les maladies des plantes ou les mauvaises herbes; il peut être aussi accidentel. Si l'on veut gérer l'efficacité de ces molécules et contrôler le risque qu'elles représentent pour l'environnement (rémanence, pollution des aquifères), il faut être en mesure de prévoir, dans les deux cas:

- la mobilité du xénobiotique, c'est à dire, son aptitude à se désorber de sa formulation, et à migrer dans le sol vers sa cible ou vers la base du profil,

- la biodisponibilité des molécules, qui permet leur métabolisation par la cible ou leur dégradation par les micro-organismes.

La mobilité et la biodisponibilité du pesticide vont définir sa rémanence, qui doit être suffisamment longue pour que le principe actif agisse, mais assez faible pour qu'il ne devienne pas un danger pour l'environnement.

Une gestion plus rigoureuse des produits phytosanitaires n'est possible que si l'on a accès à la connaissance des relations entre les molécules xénobiotiques et les divers constituants du sol. De nombreuses études d'adsorption /désorption ont contribué ainsi à mieux connaître ces relations; le cas des pesticides chargés retenus par échange d'ions sur les fractions minérales et organiques du sol est déjà bien traité dans la littérature. Cependant, le comportement des molécules neutres, peu solubles dans l'eau est moins bien connu. On connaît en effet l'affinité de ces molécules vis-à-vis des substrats organiques ou organo-minéraux du sol, et les quantités adsorbées sont relativement importantes, mais la nature des interactions qui gouvernent les mécanismes de rétention sont mal définis.

Le but de ce travail est de développer une approche nouvelle, qui permette de définir la nature des interactions entre une molécule xénobiotique neutre et un substrat organo-minéral modèle. La méthodologie utilisée met en oeuvre plusieurs niveaux d'investigation, qui

permettent à la fois la détermination de la localisation des molécules adsorbées à l'échelle macroscopique, et l'étude de l'état physico-chimique de ces molécules, par des méthodes spectroscopiques.

Chapitre 2 .

Etat des connaissances
Processus d'adsorption , et interactions
moléculaires

Chapitre 2 .

Etat des connaissances Processus d'adsorption , et interactions moléculaires

Le phénomène d'adsorption décrit l'accumulation d'une molécule sur une surface. Le principal phénomène d'adsorption de molécules herbicides sur les constituants du sol se situant à l'interface solide-liquide, il fait intervenir à la fois des interactions entre les molécules xénobiotiques et l'eau, entre les molécules et le substrat solide, et entre l'eau et le substrat. C'est ce qui explique la diversité du phénomène d'adsorption et les nombreux facteurs qui influencent l'adsorption de molécules xénobiotiques sur les constituants du sol. La détermination de la nature des interactions qui interviennent dans le phénomène est une des manières de décrire les mécanismes d'adsorption.

2.1. Interactions

2.1.1. Interactions intermoléculaires

Les forces intermoléculaires entre solvant et soluté ou entre substrat et soluté peuvent mettre en jeu des énergies très variables, de l'ordre de la kilocalorie par mole pour les interactions de Van der Waals à la centaine de kcal/mol pour les liaisons covalentes et ioniques.

Pour les molécules apolaires comme les hydrocarbures, les seules forces intermoléculaires sont les forces de Van der Waals, qui sont de trois types essentiels. Le premier terme représente l'interaction sélective dipôle-dipôle qui se produit lorsque le solvant et le soluté ont tous deux un moment dipolaire permanent. Le second terme est dû aux forces d'induction ou de Debye, entre un dipôle permanent et un dipôle induit: le champ électrique autour d'une molécule polaire peut créer un moment dipolaire induit dans une molécule polarisable voisine, créant ainsi une interaction. Le dernier terme de l'énergie de Van der

Waals provient des forces de dispersion. Ce sont des interactions de type dipôle induit-dipôle induit, elles proviennent de la polarisation mutuelle de molécules non polaires.

Le terme de dispersion de l'énergie de Van der Waals est responsable de la solubilisation des molécules non polaires dans des solvants apolaires, et des agrégations de molécules localement apolaires dans un solvant polaire, on parle alors d'interactions hydrophobes. L'importance des deux derniers termes de l'énergie de Van der Waals dépend de la polarisabilité des molécules qui est plus forte lorsque les électrons sont éloignés du noyau, comme dans les molécules comportant des électrons libres ou délocalisés (molécules conjuguées).

Les liaisons hydrogène sont des interactions généralement spécifiques qui sont susceptibles de transformer profondément les propriétés physiques des molécules engagées dans ces liaisons. L'énergie de ces liaisons est de l'ordre de 2 à 10 kcal/mol. Elles se produisent entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène lui-même lié à un second atome électronégatif. Les interactions par liaison hydrogène mettent en jeu une molécule accepteur de proton et une molécule donneur de proton, elles sont donc liées au caractère acide ou basique au sens de Brønsted des molécules. Les liaisons hydrogène où l'oxygène et l'azote sont les deux atomes électronégatifs sont les plus fortes. Les liaisons hydrogène intramoléculaires qui conduisent à la formation de cycles à cinq ou six atomes peuvent se former aux dépens des liaisons intermoléculaires correspondantes (Allinger *et al.*, 1985).

Les complexes de transfert de charge sont formés entre un composé comportant des électrons π ou des paires d'électrons libres, et un réactif pauvre en électrons (concept d'acidité et basicité au sens de Lewis). On connaît par exemple de nombreux complexes entre alcènes et réactifs électrophiles.

Des interactions électrostatiques s'établissent entre des molécules sous forme ionique et des molécules de solvant de forte constante diélectrique. Les solvants de constante diélectrique élevée (eau, premiers termes des alcools) dissolvent ainsi les composés ionisés ou ionisables. Ces interactions concernent également les paires d'ions, et sont parmi les interactions les plus fortes.

2.1.2. Interactions de surface

Selon la grandeur des énergies mises en jeu, le phénomène de fixation d'un soluté sur une surface peut être classé dans la catégorie de l'adsorption chimique (chimisorption) ou de l'adsorption physique.

La chimisorption est assimilée à une réaction chimique entre soluté et substrat solide et se produit généralement sur des sites d'adsorption spécifiques. Elle met en oeuvre des énergies en général supérieures à 10 kcal / mol (Fripiat *et al.*, 1971), comparables à celles qui existent dans les composés chimiques (liaisons covalentes). L'énergie d'activation nécessaire à la désorption des molécules "chimisorbées" est souvent trop grande pour que l'on puisse retrouver les espèces dans leur état initial.

L'adsorption physique peut ne mettre en jeu que des interactions faibles de quelques kcal / mol. Ce genre d'adsorption suit un mécanisme rapide, non activé, qui ne nécessite pas de sites spécifiques. La nature chimique des molécules est préservée lors du processus d'adsorption / désorption. Les interactions peuvent être de type Van der Waals.

2.2. Le sol

Le sol peut être considéré comme un système triphasique, il comporte:

- une phase solide résultant de l'association de constituants minéraux amorphes et cristallisés auxquels est associée la matière organique,
- une phase liquide constituée par la solution du sol,
- une phase gazeuse que l'on désigne également sous le nom d'atmosphère du sol.

La composition de la phase solide est très variable d'un sol à l'autre, mais aussi dans un même sol suivant son exposition ou la profondeur (Hoquet, 1994). Cette phase comprend les éléments organiques, en général minoritaires et les éléments minéraux, constituant le plus souvent la majeure partie de sa masse.

2.2.1. Les substances organiques

Elles comprennent une fraction à structure plus ou moins organisée, fibreuse par exemple, et une fraction à l'état très fin, colloïdal, sans structure nette: ce sont les composés humiques provenant de la dégradation chimique et biologique des composés organiques et les polysaccharides.

Les constituants des substances humiques sont classifiés selon leurs propriétés de solubilité. Trois principales fractions apparaissent:

- Les acides fulviques, qui sont la partie soluble en solution acide et basique, constituent la fraction la plus polaire,

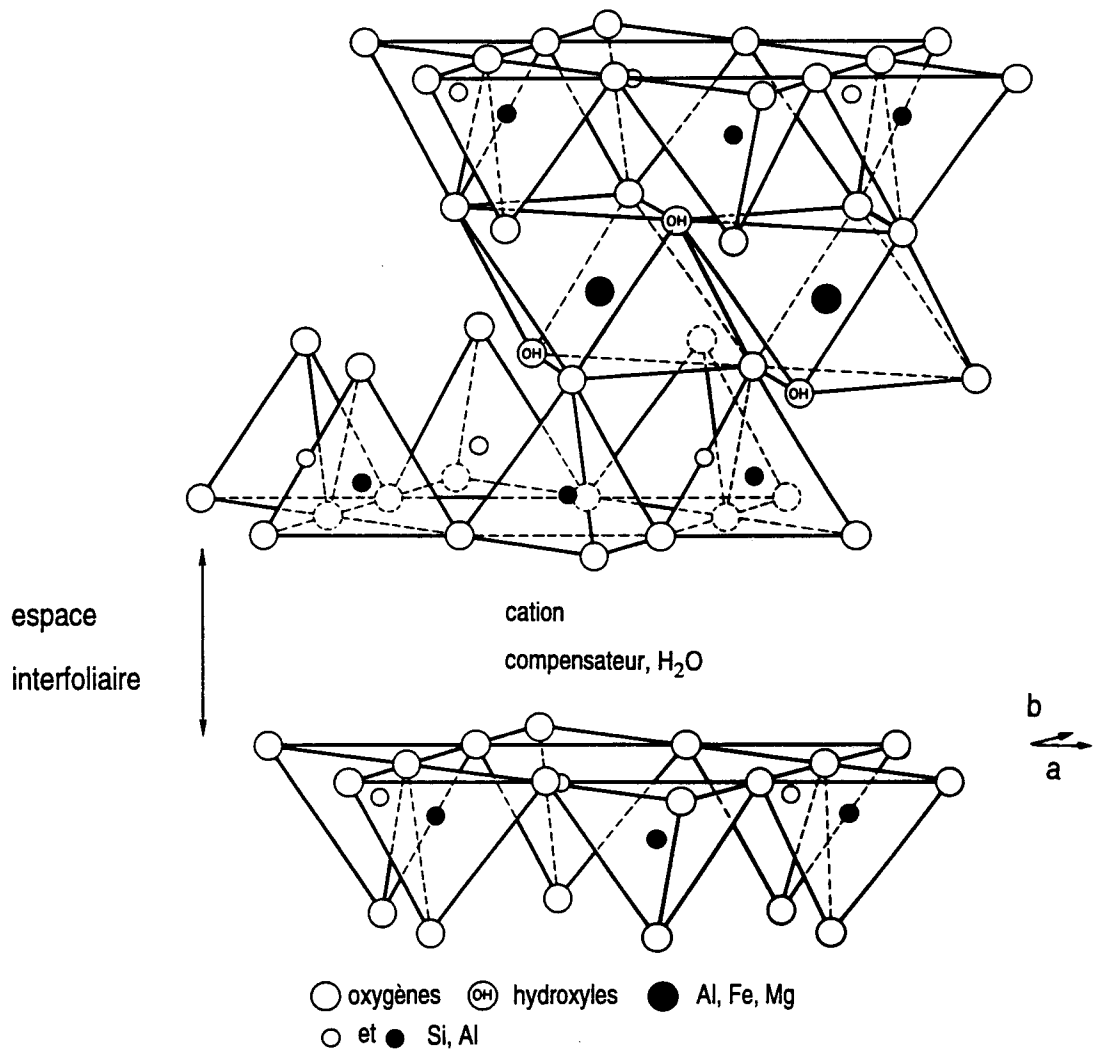


Figure 2.1. Structure d'une smectite (d'après Grim, 1968).

- les acides humiques, sont insolubles dans l'acide chlorhydrique 1 M, et ont un poids moléculaire élevé,
- les humines sont insolubles dans la soude 0,5 M, et sont considérées comme la fraction la moins polaire.

La structure moléculaire des substances humiques est mal définie. Les acides humiques, en particulier, sous forme de macromolécules, présentent à la fois des groupements polaires et des groupements non polaires, distribués aléatoirement, qui confèrent à ces macromolécules certains segments à caractère hydrophile et d'autres à caractère hydrophobe. On peut cependant noter quatre caractéristiques importantes pour les substances humiques (Hoquet, 1994):

- elles sont polyfonctionnelles (groupes carboxyles et phénols, mais aussi carbonyles, amino, imidazoles, alcools, thiols...),
- elles sont polyanioniques,
- elles peuvent contracter des liaisons hydrogène (en tant que donneur et accepteur de proton),
- elles ont une structure macromoléculaire mobile.

2.2.2. Les substances minérales

Elles sont définies selon la taille des particules comme des sables et limons (entre 3 mm et 2 μm) et la fraction fine du sol (particules de diamètre inférieur à 2 μm). Les sables et les limons comprennent essentiellement des fragments de roche mère, du quartz, des minéraux silicatés complexes inaltérés et des carbonates. La fraction fine est constituée, en grande partie, d'argiles minéralogiques.

Les argiles se présentent sous forme de particules constituées d'empilements de feuillets à écartements caractéristiques pour un type donné. L'empilement des feuillets définit des espaces interfoliaires, et des surfaces externes qui correspondent au dernier feuillet des particules. La surface totale d'une smectite, qui est de l'ordre de 800 m^2/g , comprend la surface développée par l'ensemble des feuillets. Les feuillets d'argiles sont constitués de superpositions de couches octaédriques et de silicates tétraédriques (figure 2.1). La charge négative de surface résultant de substitutions isomorphiques de cations octaédriques ou tétraédriques par des cations de valence inférieure est compensée par des cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+}) qui, lorsqu'ils s'hydratent, deviennent échangeables. C'est ce qui confère à la surface des argiles un caractère hydrophile.

Malgré leur structure microcristalline, les argiles sont douées de propriétés colloïdales, en raison de la finesse des particules, de leurs charges électriques, et, pour certaines d'entre elles, de leur capacité à gonfler lorsqu'elles sont hydratées, comme les colloïdes véritables (Duchaufour, 1970).

2.2.3. Les complexes organo-minéraux

Les composés organiques plus ou moins transformés par l'activité biologique contractent des liens physico-chimiques avec certains composés minéraux et constituent ainsi des complexes organo-minéraux. Ainsi, Theng *et al.* (1986) ont observé la formation, dans des conditions de sol bien particulières, ~~la formation~~ de complexes argilo-humiques, dans lesquels l'argile est un interstratifié mica-smectite, et le composé humique comporte des chaînes de polyéthylène. Hayes et Mingelgrin (1991) font référence à des travaux qui suggèrent que c'est l'association des humines aux colloïdes inorganiques qui rend les humines insolubles; la fonction polaire serait dirigée vers le colloïde inorganique, laissant la partie non polaire tournée vers l'extérieur.

La grosseur de la molécule organique complexante est responsable des solubilités variables des complexes, qui définissent l'activité biologique du sol.

2.3. Méthodes d'étude de l'adsorption sur les constituants du sol

2.3.1. Isothermes d'adsorption

Une approche classique pour l'étude des interactions pesticides / constituants du sol, consiste à réaliser les isothermes d'adsorption, qui permettent d'évaluer les quantités fixées en fonction de la concentration à l'équilibre. Le traitement théorique des isothermes proposé par Giles permet d'obtenir des informations sur les mécanismes d'adsorption à partir de la forme des isothermes (Calvet, 1989). La formulation de Giles pour exprimer la quantité fixée en fonction de la concentration à l'équilibre permet de décrire toutes sortes d'isothermes:

$$q = \frac{K_L \omega C_e^{(\beta+1)}}{1 + \omega C_e^{(\beta+1)}}$$

ω et β = constantes

Selon la valeur de β , quatre grandes classes d'isothermes sont définies, avec les cas particuliers où $\beta = 0$ (isotherme de Langmuir) et où $\omega C_e^{(\beta+1)} \ll 1$ (isotherme de Freundlich). Cependant, la correspondance entre les isothermes expérimentales et les isothermes de Giles n'est pas toujours simple, et les isothermes d'adsorption ne permettent pas de décrire complètement le phénomène d'adsorption (Calvet, 1989).

2.3.2. Microcalorimétrie

Deux approches permettent d'obtenir les caractéristiques thermodynamiques d'un système substrat/soluté (Calvet, 1989):

- la caractérisation du processus d'adsorption qui fait passer le système d'un état initial à un état d'équilibre,
- la caractérisation de l'équilibre du système.

Le calcul des caractéristiques thermodynamiques doit prendre en compte toutes les interactions mises en jeu lors du processus d'adsorption. L'analyse des données obtenues permet d'obtenir des informations sur:

- la variation d'enthalpie lors de l'adsorption en fonction des quantités fixées,
- les interactions surface-soluté,
- l'existence d'un phénomène annexe tel que la diffusion.

Ainsi, Stul *et al.* (1978) ont utilisé la microcalorimétrie pour comparer l'énergie mise en jeu lors de l'adsorption de différents alcools sur des complexes argile-alkylammonium, au coefficient de distribution de ces alcools entre une phase aqueuse et une phase organique. Cependant, de nombreuses interactions sont mises en jeu lors de l'adsorption, et les données calculées par cette méthode ne donnent pas toujours une caractérisation directe des liaisons soluté-surface; des informations supplémentaires sur les propriétés moléculaires du substrat et sur les complexes formés (par exemple, par IR) sont souvent nécessaires (Calvet, 1989).

2.3.3. Spectrométrie Infra-rouge (IR)

La spectrométrie d'absorption IR est une méthode adaptée à l'analyse des interactions existant entre des molécules adsorbées et un substrat. En effet, elle permet d'observer les molécules *in situ*, sans qu'il soit nécessaire d'extraire les molécules adsorbées avant l'analyse. En analysant les modifications observées sur les bandes de vibration du substrat et des molécules suite à l'adsorption, on peut obtenir des informations sur les interactions mises en

jeu dans le phénomène d'adsorption. Cependant, l'utilisation de la spectroscopie IR n'est possible que dans le cas où les quantités fixées sont importantes. C'est le cas de l'adsorption sur la montmorillonite de certains pesticides neutres en solution dans un solvant organique (Fusi *et al.*, 1989) et de l'adsorption sur la matière organique (Senesi et Testini (1980), Maqueda *et al.*, 1990). Cependant, les bandes de vibration du substrat sont souvent intenses et masquent des régions du spectre qui contiennent des informations intéressantes quant à la nature des sites de fixation et à la conformation des molécules adsorbées. C'est le cas dans les argiles des bandes de vibration des liaisons Si-O situées vers 1000 cm^{-1} , et dans les substances humiques, des bandes dues aux vibrations des groupements hydroxyles, carboxyles, et carboxylates.

2.4. Facteurs qui vont influencer l'adsorption sur les constituants du sol

2.4.1. Généralités

Sur les colloïdes du sol, les mécanismes d'adsorption de petites molécules sont intermédiaires entre la physi- et la chimisorption. Ils mettent en jeu des interactions cations-dipôles, des liaisons hydrogène et des interactions de transfert de charge qui peuvent modifier l'état électronique des molécules adsorbées, mais vont rarement jusqu'à la formation de liaisons covalentes (Hayes et Mingelgrin, 1991).

Les facteurs qui influencent l'adsorption de pesticides sur les colloïdes des sols ont été répertoriés dans des articles généraux par Calvet (1980, 1989) et Yaron *et al.* (1985). On note parmi les plus importants:

- les propriétés moléculaires des pesticides,
- la nature des constituants du sol,
- les conditions environnementales (pH, température...).

L'adsorption de molécules ioniques et non ioniques est très différente car les interactions mises en jeu ne sont pas de même nature. La structure électronique des molécules est donc un élément important dans l'adsorption. Pour les molécules non ioniques, la solubilité dans l'eau est un facteur important, car il y a compétition entre les molécules d'eau et le substrat. Ainsi, un composé non ionique très soluble dans l'eau a un faible coefficient d'adsorption sur le sol, alors que l'adsorption est forte dans le cas d'un composé peu soluble dans l'eau. Cependant, on note de nombreuses exceptions dans le domaine des herbicides, et

l'on n'a pas trouvé de relation directe entre adsorption et solubilité (Yaron *et al.*, 1985). L'un des rôles de la formulation des pesticides est de changer leur solubilité dans l'eau.

Les constituants du sol qui affectent l'adsorption sont les colloïdes, et parmi eux, les argiles et les substances humiques. De nombreuses études d'adsorption sur les argiles et les substances humiques donnent des résultats intéressants, mais les résultats obtenus reflètent rarement la réalité. En effet, ces constituants n'existent pas en tant qu'entités séparées dans le sol, mais interagissent entre eux, et on attribue généralement la capacité d'adsorption du sol aux complexes argilo-humiques. Par ailleurs, les études sur des sols bruts sont difficilement reproductibles, à cause de leur disparité et de la grande diversité de leurs constituants.

Le principal mode de fixation par les argiles suit un mécanisme d'échange de cations alors que les substances humiques sont tenues pour responsables de la capacité d'adsorption du sol vis-à-vis de pesticides non ioniques (Hayes et Mingelgrin, 1991).

2.4.2. Adsorption des pesticides cationiques

Le principal mécanisme d'adsorption proposé pour les pesticides cationiques, est une fixation par échange d'ions aussi bien sur l'argile que sur la matière organique (Yaron *et al.*, 1985).

D'une façon générale, les quantités de pesticide cationique fixées sont fortes, ce qui rend plus aisée l'étude des processus d'adsorption.

L'étude de la forme des isothermes d'adsorption de pesticides comportant une charge permanente telle que le diquat et le paraquat sur différents types d'argile, permet de mettre en évidence leur forte affinité avec ces surfaces (Hayes *et al.*, 1975). On montre, en associant aux isothermes des données de calorimétrie et de diffraction des RX, que l'énergie d'adsorption et la quantité de cations échangés vont dépendre d'une part, de la capacité d'échange de l'argile, c'est à dire du nombre de sites d'échange, d'autre part, de l'énergie d'hydratation des cations compensateurs de l'argile et de la nature des relations eau-cation-feuillet.

L'étude de l'adsorption du paraquat sur les substances humiques par les isothermes d'adsorption (Burns et Hayes, 1974), montre que l'adsorption est rapide sur les surfaces externes polyanioniques, mais que les quantités fixées dépendent de la diffusion dans la matrice macromoléculaire. Hayes et Mingelgrin (1991) soulignent l'importance de la taille des macromolécules, de leur forme et de leur capacité d'expansion dans la phase solide du sol.

La spectrométrie IR a permis à Hermosin et Perez Rodriguez (1981) de montrer que l'adsorption du pesticide cationique chlordimeform sur la montmorillonite, l'illite ou la

vermiculite met en jeu uniquement un échange de cations, car les bandes de vibration des molécules adsorbées restent inchangées par rapport au spectre des molécules isolées. Les interactions mises en jeu sont alors de nature électrostatique, ce qui explique que l'état des molécules adsorbées soit le même qu'en solution.

Par contre, les résultats de spectrométrie IR et UV obtenus lors de l'adsorption de chlordimeform sur les acides fulviques et humiques de différents sols suggèrent que le processus d'échange de cations est combiné avec des mécanismes de transfert de charge et de ponts hydrogène (Maqueda *et al.*, 1990).

2.4.3. Adsorption de pesticides neutres

L'adsorption de pesticides neutres en solution dans l'eau sur les argiles est faible, car il y a compétition entre le soluté et l'eau vis-à-vis des sites d'adsorption, en raison de la forte affinité des molécules d'eau pour la surface argileuse. L'application des méthodes spectroscopiques à l'étude des interactions pesticide-substrat est alors difficile.

Cependant, on observe une fixation significative sur les argiles des composés neutres en phase vapeur ou en solution dans des solvants apolaires. La surface de l'argile agit alors comme un substrat solide conventionnel, sa forte capacité d'adsorption est due à la grande surface développée par les feuillets de silicate. La spectroscopie IR permet alors une observation *in situ* des molécules adsorbées; cette méthode a été utilisée pour déterminer la nature de la coordination pesticide-cation et les groupements fonctionnels de la molécule impliqués dans ces interactions.

Les interactions mises en jeu peuvent être directes entre le cation et le pesticide polaire, ou indirectes, à travers une molécule d'eau d'hydratation du cation. Ainsi, Saltzman et Yariv (1976) ont observé différents mécanismes d'adsorption du parathion en solution dans un solvant apolaire sur la montmorillonite. L'analyse des spectres IR montre qu'à humidité relative ambiante, les groupements NO_2 et $\text{P}=\text{S}$ des molécules adsorbées sont impliqués dans une coordination indirecte avec les cations compensateurs; après déshydratation, la coordination est directe, les groupements concernés sont les groupements $\text{P}=\text{S}$. Fusi *et al.* (1988, 1989) ont réalisé les spectres IR du fluazifop et de l'isoxaben adsorbés sur la montmorillonite à partir d'une solution dans le CCl_4 . Les modifications observées sur les bandes de vibration des groupements amides et acides de ces pesticides montrent qu'il existe une coordination indirecte entre les groupements $\text{C}=\text{O}$ et les cations échangeables, à travers une molécule d'eau.

Par ailleurs, certains cations compensateurs ont un effet sur l'aptitude des molécules d'eau à se dissocier. Ainsi, les molécules d'eau d'hydratation des cations dissociées constituent-elles des sites d'adsorption pour les pesticides à caractère basique tels que les triazines, ce qui a pour conséquence une forte adsorption de ces pesticides.

On montre que la matière organique du sol joue un rôle prépondérant dans l'adsorption des pesticides neutres dans le sol. Les acides humiques en particulier, représentent la fraction du sol la plus efficace pour la rétention et l'inactivation des xénobiotiques neutres les moins polaires et faiblement solubles dans l'eau (Yaron *et al.*, 1985). En effet, si les substances humiques sont riches en groupements polaires, elles comportent également des parties hydrophobes qui peuvent intervenir dans la fixation de ces molécules (Hayes et Mingelgrin, 1991). Le terme d'interactions hydrophobes est alors utilisé pour décrire l'attraction des molécules peu solubles dans l'eau pour des surfaces hydrophobes. Leenheer et Ahlrichs (1971) considèrent que ces interactions constituent le facteur le plus important dans le processus d'adsorption du parathion sur des structures non polaires du sol. Cependant, d'autres interactions peuvent être impliquées entre les groupements polaires de la molécule et les groupements fonctionnels des substances humiques; ces interactions sont du type liaison hydrogène, transfert de charge, échange de ligand... De nombreux mécanismes peuvent donc intervenir dans l'adsorption.

Senesi et Testini (1982, 1983) ont étudié par spectrométrie IR l'adsorption de triazines et d'urées substituées sur la matière organique du sol. Malgré des interprétations difficiles dues à la prédominance sur les spectres des bandes d'absorption des groupements hydroxyles et carbonyles des substances humiques, ils ont pu mettre en évidence des variations importantes de bandes d'absorption du pesticide, caractéristiques de la formation de liaisons hydrogène avec le substrat. L'association de ces résultats aux données d'analyse thermique différentielle et de résonance de spin électronique leur a permis de mettre également en évidence un processus de transfert de charge pour cette fixation.

Bien que l'étude des interactions entre les molécules adsorbées et les différents composants du sol soit indispensable pour la compréhension des mécanismes, on ne peut accorder à chacun de ces composants un rôle distinct dans le phénomène d'adsorption des pesticides. En effet, la matière organique et les composés minéraux sont associés dans le sol, et les propriétés de ces associations ne peuvent pas être réduites aux propriétés individuelles des constituants (Gaillardon *et al.*, 1977). D'autre part, les méthodes d'extraction des divers constituants (en particulier la matière organique) peuvent leur donner des propriétés différentes de celles qu'ils ont dans le sol.

C'est pourquoi certains chercheurs ont tenté de définir les caractéristiques de l'adsorption de molécules neutres sur différents sols, mais la complexité et la diversité des

sols rendent difficile l'interprétation des résultats obtenus avec les méthodes classiques. Il en est ainsi des données obtenues par Chiou *et al.* (1979), qui ont réalisé des isothermes d'adsorption de composés chlorés sur un type de sol bien défini. Ils ont obtenu une relation linéaire entre les quantités de pesticide fixées et la concentration à l'équilibre dans la solution, même à des concentrations en pesticide proches de la saturation. Leur interprétation de ces résultats est que le phénomène de fixation est régi par un mécanisme de partage entre la phase aqueuse et la phase organique du sol. De leur côté, Mingelgrin et Gerstl (1983) pensent que ces données doivent être interprétées comme une accumulation de molécules sur des sites hydrophobes du sol et non pas comme un phénomène de partage. Ils reposent leur affirmation sur le fait qu'une matrice hydrophobe à trois dimensions est nécessaire pour un phénomène de partage et que la prédominance d'une telle phase hydrophobe dans le sol n'a pas été démontrée.

2.5. Conclusion

Les principaux mécanismes de fixation des pesticides cationiques sur les colloïdes des sols sont des échanges de cations. Les isothermes d'adsorption permettent de déterminer l'affinité des pesticides et les quantités fixées sur les différents substrats du sol. Les méthodes d'observation directes permettent de préciser si d'autres mécanismes sont impliqués dans le processus de fixation.

L'étude de l'adsorption des pesticides neutres sur les constituants du sol (en particulier sur la matière organique) est plus difficile, car de nombreuses interactions peuvent être impliquées, selon la constitution du sol. La réalisation des isothermes d'adsorption est alors souvent insuffisante pour décrire tous les mécanismes qui entrent en jeu, et l'application de méthodes d'investigation directes comme la spectrométrie IR est limitée par le signal intense du substrat. D'une façon générale, les molécules neutres ont peu d'affinité vis-à-vis des surfaces argileuses hydratées, et les quantités de pesticide fixées sont faibles, malgré la grande surface développée par les argiles. Cependant, ces surfaces peuvent jouer un rôle dans l'adsorption des pesticides neutres lorsqu'elles sont associées à la matière organique.

Chapitre 3 .

Présentation du travail

Chapitre 3 .

Présentation du travail

La revue des travaux concernant l'adsorption des pesticides sur les constituants des sols montre que l'étude de l'adsorption des pesticides neutres présente plusieurs difficultés:

- il peut exister de multiples interactions entre ces molécules et les divers constituants du sol, et la réalisation des isothermes d'adsorption est insuffisante pour expliquer tous les mécanismes qui interviennent dans la fixation.

- il est difficile d'extrapoler les résultats obtenus sur les constituants du sol pris séparément à l'échelle du sol, en raison des interactions entre ces constituants, qui leur confèrent des propriétés particulières.

Nous avons cherché à nous appuyer sur une méthodologie qui permette d'étudier le devenir d'un pesticide neutre peu soluble dans l'eau sur les constituants du sol. Cette méthodologie est basée sur l'étude *in situ* de la localisation et de l'état des molécules fixées sur un substrat, qui doit nous permettre de définir la nature des mécanismes de fixation.

Pour mettre au point cette méthodologie, nous avons travaillé sur deux substrats modèles de type argile-alkylammonium. La substitution des cations naturels hydratés des argiles par des cations organiques a pour effet de diminuer le caractère hydrophile de la surface des argiles. La nature des complexes argile-alkylammonium ainsi formés a fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels on peut citer ceux de Walker (1967), Johns et Sen Gupta (1967), Serratosa *et al.* (1970) et Lagaly (1981). Il en est de même des propriétés de surface des systèmes ainsi créés.

Les complexes argile-alkylammonium présentent pour notre étude plusieurs avantages:

- ils ont des capacités d'adsorption importantes vis-à-vis des molécules neutres (Stul *et al.*, 1979; Mortland *et al.*, 1986; Lee *et al.*, 1990).
- ils sont facilement reproductibles,
- ils sont caractérisés par diffraction des RX (DRX) par les spectrométries IR (Serratosa *et al.*, 1970), et Raman (Vimond-Laboudigue et Prost, 1994),

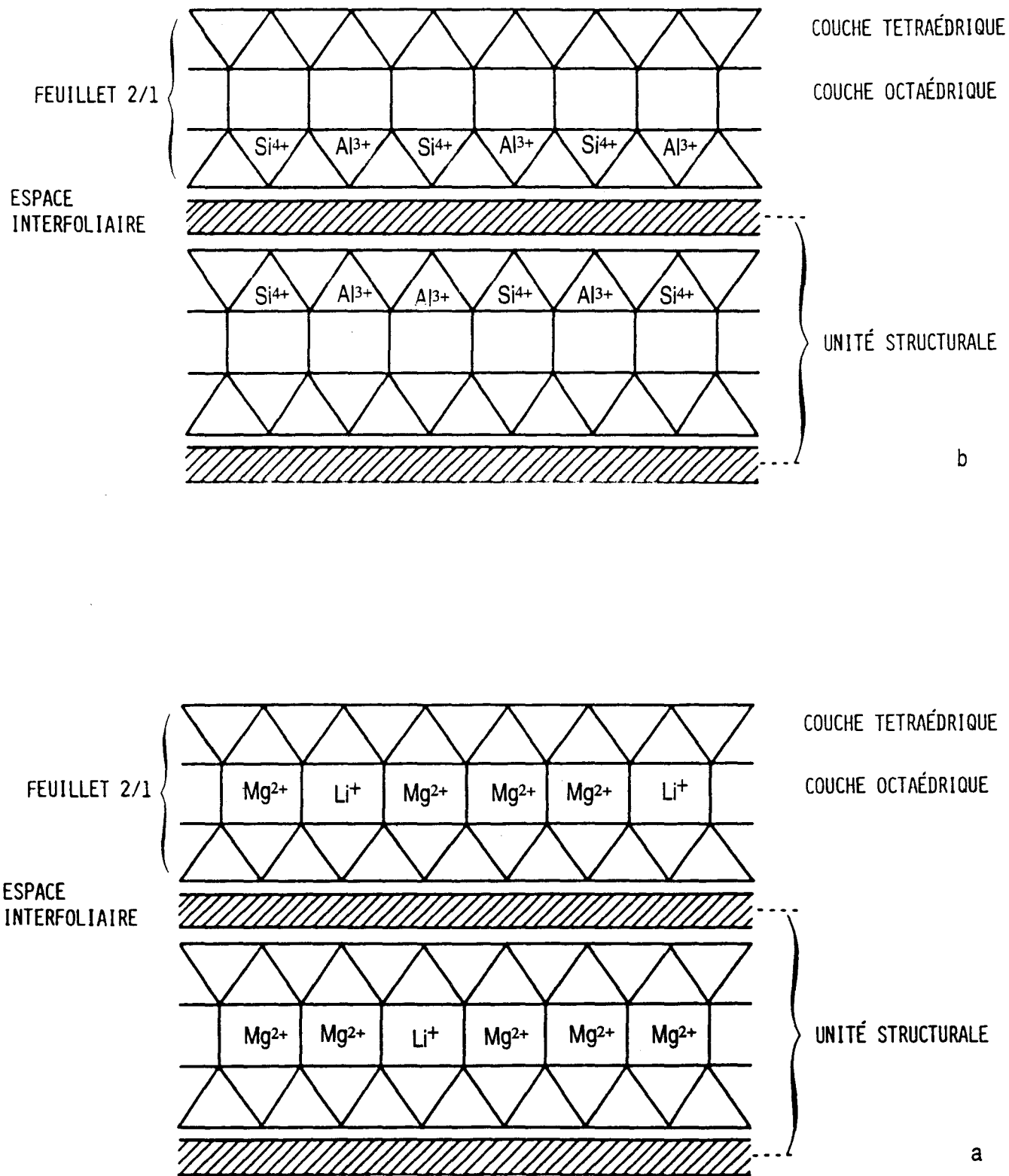


Figure 3.1. Schémas de l'hectorite (a) et de la vermiculite (b)

- on peut supposer qu'il se produit des associations comparables entre matière organique et argiles dans le sol.

L'étude des relations entre un pesticide neutre, le dinoseb, et ces substrats comporte plusieurs niveaux d'investigation. Les isothermes de fixation du dinoseb par chacun des deux substrats fournissent des indications sur l'affinité des deux argile-alkylammonium pour ce pesticide. La détermination par DRX de l'espacement apparent des feuillettes en fonction des quantités fixées apporte des précisions sur la localisation dans les espaces interfoliaires et / ou sur les surfaces externes des particules. Ces données sont cependant insuffisantes pour qu'une hypothèse sur le ou les mécanismes qui interviennent dans cette fixation puisse être avancée.

Pour aborder l'étude des mécanismes de fixation, nous avons mis en oeuvre des analyses spectrométriques, afin de disposer de données précisant les relations des molécules de dinoseb avec les substrats organo-minéraux au niveau moléculaire. Outre la spectrométrie de vibration IR, nous avons appliqué les méthodes de réflexion diffuse dans l'UV-visible et la spectrométrie de vibration Raman, qui apportent des informations complémentaires par rapport à l'IR, et qui sont particulièrement bien adaptées à l'étude de nos systèmes. Une étude préalable des états vibrationnel et électronique du dinoseb pur soumis à des interactions dans divers milieux, permet de définir une relation entre la structure des molécules et leurs caractéristiques spectroscopiques, et par la suite, d'appréhender l'état des molécules adsorbées sur les substrats argile-alkylammonium.

3.1. Matériels et méthodes

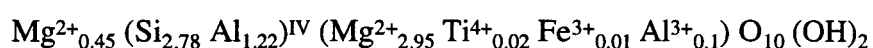
3.1.1. Les substrats argile-alkylammonium

Des complexes argile-alkylammonium ont été préparés à partir de deux phyllosilicates trioctaédriques 2:1: la vermiculite de Llano et l'hectorite d'Hector (figure 3.1).

Les phyllosilicates 2:1 sont constitués de feuillettes formés de deux couches de tétraèdres de silice enserrant une couche d'octaèdres. Lorsque les centres des octaèdres sont occupés par des cations trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}), 2/3 des sites disponibles sont occupés, on a affaire à des argiles dioctaédriques. Les hydroxyles de structure qui se trouvent dans les cavités pseudo-hexagonales font alors un angle d'environ 16° avec le plan (a,b) du feuillet. Dans les argiles trioctaédriques, tous les sites octaédriques sont occupés par des cations divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}); les hydroxyles de structure sont perpendiculaires au plan (a,b) du feuillet. Des substitutions isomorphiques des cations octaédriques ou tétraédriques par un cation de valence inférieure

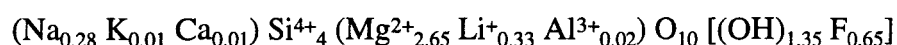
créent un déficit de charge compensé par des cations situés entre les feuillets. Les cations compensateurs en s'hydratant, rendent la surface de l'argile hydrophile, et les interactions eau-cations-feuillets assurent la cohésion de l'ensemble. La densité de charge d'une argile est égale au rapport de sa capacité d'échange cationique (C.E.C.) sur sa surface spécifique.

La vermiculite de Llano présente une forte densité de charge due à des substitutions isomorphiques $\text{Si}^{4+}/\text{Al}^{3+}$ dans les couches tétraédriques du feuillet (C.E.C. = 210 meq/100g). Elle se trouve à l'état naturel sous forme magnésienne et correspond à la formule suivante, proposée par Rausell-Colom *et al.* (1980):



Les substitutions isomorphiques dans la couche tétraédrique des feuillets de vermiculite se traduisent par une localisation de charges négatives plus grande sur certains atomes d'oxygène de surface, leur conférant une aptitude à s'engager dans des liaisons hydrogène avec l'eau d'hydratation de cations compensateurs. La vermiculite de Llano a été mise sous forme sodique par échange cationique $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, après avoir été broyée sous eau pour obtenir une fraction inférieure à 200 μm .

Le déficit de charge de l'hectorite est dû à des substitutions $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ dans les couches octaédriques du minéral. Ce déficit de charge est délocalisé sur l'ensemble des atomes d'oxygène du réseau et l'on n'observe pas d'interactions de surface comme dans la vermiculite. La densité de charge de l'hectorite d'Hector est de 76 meq / 100 g; sa formule est donnée par Ames *et al.* (1958):



Les cations compensateurs de ces argiles sont remplacés par des cations décylammonium qui présentent des longues chaînes alkyles linéaires (annexe 1). Les propriétés physico-chimiques des espaces interfoliaires ainsi créés sont déterminées par DRX, et par les spectrométries IR et Raman dans le chapitre 4. Les complexes vermiculite-décylammonium et hectorite-décylammonium sont notés V-décyl et H-décyl.

3.1.2. Le dinoseb

Dans le but d'étudier les interactions entre des molécules neutres adsorbées et le substrat organo-minéral, nous avons choisi de travailler avec une molécule présentant plusieurs groupements susceptibles d'induire différents types d'interactions (Van der Waals, liaison hydrogène, complexe de transfert de charge...). La molécule choisie est le 6-*sec*-butyl-2,4-

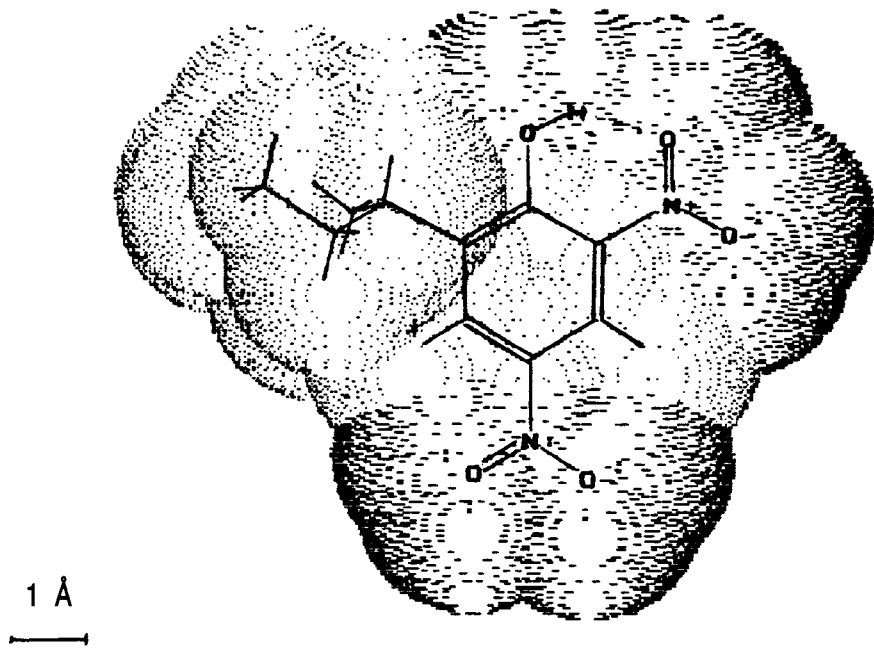


Figure 3.2. Structure du dinoseb

dinitrophénol ou dinoseb (figure 3.2). Outre son utilisation comme herbicide de contact, le dinoseb est utilisé comme fongicide pour son activité de découplant de la phosphorylation oxydante: il interdit la mise en réserve sous forme d'adénosine triphosphate (ATP) de l'énergie produite au cours des oxydations cellulaires.

Le dinoseb est peu soluble dans l'eau (52 mg/l à 20 °C). La chaîne alkyle en position 6 lui confère un caractère hydrophobe par rapport au 2,4-dinitrophénol dont la solubilité dans l'eau est de l'ordre de 200 mg/l. Le dinoseb présente un caractère acide faible, son pka est de 4,6 (Schwarzenbach *et al.*, 1988). Le dinoseb pur se présente sous forme de cristaux jaune pâle et présente un fort coefficient d'absorption dans le visible. En effet, La molécule de dinoseb est riche en électrons délocalisés: dans les dérivés du 2,4-dinitrophénol, les électrons libres des substituants NO₂ et OH sont délocalisés dans le cycle. Par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène intramoléculaire, le groupement NO₂ en *ortho* de OH augmente la conjugaison des électrons π entre le groupement OH et le cycle; la position du groupement NO₂ en *para* renforce encore cette redistribution.

La liaison hydrogène intramoléculaire des dérivés du 2,4-dinitrophénol crée une structure résonante à 6 atomes. Dans le cas du dinoseb, cette liaison hydrogène est encore renforcée par la présence d'un groupement alkyle encombrant en position 6 qui empêche la rotation libre du groupement OH autour de son axe (Brown *et al.*, 1972; Dearden et Forbes, 1960). Clifford *et al.* (1972) ont montré que cette liaison hydrogène intramoléculaire joue un rôle important dans l'activité biologique des nitrophénols utilisés comme fongicides en application foliaire. En effet, la compétition entre liaisons hydrogène intra- et intermoléculaires détermine la capacité de ces composés à se fixer sur la surface foliaire (en formant des liaisons hydrogène avec la cuticule lipophile) et développer une activité de surface ou à pénétrer dans les feuilles et devenir phytotoxique.

Le chapitre 5 est consacré à l'étude structurale des interactions intra- et intermoléculaires auxquelles peut donner lieu le dinoseb, et permet d'établir une relation entre la structure moléculaire et les états vibrationnel et électronique de la molécule.

3.1.3. Méthodes

Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du dinoseb sur V-décyl et H-décyl sont exprimées selon la représentation classique $Q_{\text{adsorbé}} = f(C_e)$, où C_e est la concentration en dinoseb à l'équilibre. La concentration à l'équilibre est déterminée par mesure de l'absorption électronique de la solution de contact (annexe 2).

La diffraction des RX (DRX)

Les réflexions 00l des diagrammes de poudre RX des argiles permettent d'étudier la distance entre les feuillets. L'espacement apparent, qui correspond à l'épaisseur d'un feuillet et d'un espace interfoliaire, caractérise les argiles et varie selon la nature du cation compensateur et son état d'hydratation. La présence de longues séries rationnelles sur le diagramme caractérise un arrangement régulier des feuillets dans les particules observées. Dans le cas des complexes argile-alkylammonium, elle permet d'avoir une première idée de l'arrangement des chaînes alkyles des cations alkylammonium dans les espaces interfoliaires.

Les deux complexes H-décyl et V-décyl ont été examinés sous forme de dépôts orientés. Lors de la réalisation des isothermes d'adsorption du dinoseb sur H-décyl et V-décyl, une analyse par diffraction des RX nous a permis de suivre l'évolution de l'espacement apparent des feuillets.

La spectrométrie IR

La spectrométrie IR a été largement utilisée pour l'étude des complexes argile-alkylammonium (Serratosa et al., 1970; Martin-Rubi et al., 1974). Elle permet entre autres d'appréhender la nature des interactions alkylammonium-feuillet à partir de l'analyse de la perturbation des fréquences de vibration caractéristiques des cations organiques et des hydroxyles de structure des feuillets.

La spectrométrie IR a été utilisée dans cette étude en premier lieu pour caractériser les deux substrats. Puis, elle nous a permis, en étudiant le dinoseb soit sous forme solide, soit en

solution dans un solvant organique, et en associant la méthode à des calculs de modélisation moléculaire, d'établir des relations structure moléculaire-état vibrationnel. Enfin, l'étude des complexes V-décyl+dinoseb et H-décyl+dinoseb nous a permis d'étudier l'état vibrationnel des molécules de dinoseb adsorbées, pour en déduire la nature des interactions impliquées entre molécules et substrat.

Les substrats V-décyl et H-décyl et les complexes V-décyl+dinoseb et H-décyl+dinoseb sont examinés sous forme de dépôts orientés, les mêmes que ceux utilisés pour la diffraction des RX. Cette méthode permet d'une part de ne pas utiliser de matrice, qui interfère avec le substrat, d'autre part de permettre la réalisation d'expériences de dichroïsme (annexe 3). Ainsi, l'orientation de certains groupements fonctionnels dans chacun des complexes a été déduite des variations d'intensité des bandes d'absorption spécifiques selon l'angle d'incidence du faisceau IR. Les expériences de deutération qui permettent de localiser les modes des liaisons comportant des protons échangeables sont réalisés directement dans le spectromètre, par contact de l'échantillon avec la vapeur de D₂O.

La spectrométrie de diffusion Raman

Le phénomène de diffusion Raman est décrit dans l'annexe 4. Un aspect intéressant de cette spectrométrie vibrationnelle comparée à la spectrométrie IR réside dans le fait que les bandes observées en Raman proviennent de transitions d'états vibrationnels qui impliquent des changements de polarisabilité, alors que celles observées en IR impliquent des changements de moment dipolaire. Les vibrations fondamentales des molécules qui impliquent un grand changement de leur moment dipolaire mais un faible changement de leur polarisabilité seront donc très actives en IR, mais faiblement actives en Raman. Ainsi, certaines bandes qui masquent les spectres IR sont-elles faibles en Raman. En particulier, la contribution de l'eau et des bandes de vibration Si-O et OH propres à l'argile est faible en Raman, ce qui a permis à Johnston *et al.* (1985) d'étudier les perturbations induites dans les modes de vibration des argiles par la présence d'eau interfoliaire ou de composés intercalés.

Cependant, la spectrométrie Raman est peu utilisée pour l'étude des argiles, en partie à cause du phénomène de fluorescence qui masque le spectre Raman et en gêne l'observation. En revanche, cette spectrométrie a été largement utilisée pour étudier la structure des membranes lipidiques constituées de longues chaînes alkyles présentant un groupement polaire à l'une de leurs extrémités (Gaber et Peticolas, 1977; Levin 1984) et pour décrire les différentes phases cristallines du chlorure de décylammonium (Picquart et Lacrampe, 1987; Ricard *et al.*, 1984; Schenk *et al.*, 1989).

En utilisant un spectromètre à Transformée de Fourier et en travaillant avec une longueur d'onde d'excitatrice élevée, ($\lambda=1.06\mu\text{m}$), nous avons pu réduire l'intensité de la fluorescence à une valeur négligeable. Nous avons ainsi accès à la région des hautes fréquences des spectres qui donnent des informations sur les conformations intra- et intermoléculaires des chaînes. La décomposition des bandes de vibrations de valence des chaînes alkyles nous permet de caractériser l'arrangement des chaînes dans les deux substrats et d'observer l'évolution de cet arrangement lors de la fixation du dinoseb sur ces substrats.

La mise en oeuvre de la spectrométrie FT-Raman est simple, puisque les échantillons solides sont examinés sous forme pure, en dépôt ou dans un tube de verre.

Les spectrométries Raman et IR ont été utilisées de façon complémentaire tout au long de cette étude, chacune fournissant des informations particulières, aussi bien pour la caractérisation des substrats argile-alkylammonium, que pour l'étude de l'état physico-chimique des molécules adsorbées.

La réflexion diffuse électronique

La réflexion diffuse dans l'UV-visible est adaptée à l'étude des composés solides, elle permet donc d'observer les échantillons sous la même forme que ceux utilisés pour les autres investigations spectroscopiques, et pour la diffraction des RX. Dans le domaine de fréquence considéré, le signal des substrats organo-minéraux est très faible, ce qui permet d'observer un signal correspondant uniquement aux transitions électroniques des molécules adsorbées.

Chapitre 4 .

Caractérisation des substrats argile - alkylammonium

Chapitre 4 .

Caractérisation des substrats argile - alkylammonium

4.1. Introduction

L'étude comparative des deux complexes argile-décylammonium obtenus avec l'hectorite et la vermiculite (H-décyl et V-décyl) repose sur les points suivants:

- la détermination de l'espacement apparent des feuillets par DRX, qui donne une première indication sur le volume occupé par les cations alkylammonium et l'arrangement des chaînes alkyles dans les espaces interfoliaires de l'argile,

- l'étude des interactions cation-feuillet et de l'orientation des cations par rapport au plan (a,b) du feuillet par spectrométrie Infrarouge,

- l'étude des interactions entre chaînes alkyles et de la conformation de ces chaînes dans l'espace interfoliaire par spectrométrie Raman. Des études de la structure des membranes lipidiques (Gaber et Peticolas, 1977; Levin 1984) ont montré que les bandes de vibration des groupements CH_2 et du squelette des atomes de carbone des chaînes alkyles sont très sensibles - en intensité et en fréquence:

- * aux interactions intermoléculaires, qui dépendent de l'arrangement et de la distance des chaînes alkyles entre elles: on parle d'ordre intermoléculaire,

- * aux interactions intramoléculaires, liées à l'arrangement des groupements méthylènes de la chaîne. On distingue un arrangement "tout-trans" ou ordonné, dans lequel la chaîne des C-C a une structure régulière, plane et en zigzag, et un arrangement "gauche" ou désordonné lorsque des défauts apparaissent dans l'arrangement des carbones du squelette. Ces défauts proviennent de rotations autour de certaines liaisons C-C.

4.2. Paramètres structuraux

Des analyses de carbone total des substrats, effectuées par coulométrie, nous ont permis de calculer les teneurs en cations décylammonium; elles sont de 200 meq / 100 g pour V-décyl et de 92 meq / 100 g pour H-décyl. La détermination des espacements apparents a été faite par DRX avec des dépôts orientés sur des fenêtres de fluorine. Ces dépôts ont été obtenus en déposant une suspension aqueuse préalablement sonifiée à l'aide d'une microsonde, et séchée à température ambiante. Les résultats obtenus selon la nature du cation compensateur (Na^+ ou décylammonium) associé aux deux types d'argile, et les teneurs en cations décylammonium pour les deux complexes, sont rassemblés dans le tableau 1.

substrat	forme sodique	forme décylammonium	
	d_{001} (Å)	d_{001} (Å)	teneur en cations décylammonium (meq/100g)
Hectorite	12.35 *	13.5	92
Vermiculite	14.85 **	20.9	200

Tableau 4.1. Espacements apparents et teneurs en cations décylammonium de l'hectorite et de la vermiculite sous les formes sodium et décylammonium.

* Pour une humidité relative de 23 %, ** dans l'eau.

L'espacement apparent des feuillets de 20.9 Å a été déterminé pour le complexe V-décyl, à partir d'un spectre présentant 10 ordres de diffraction rationnels (annexe 7). Il s'inscrit correctement dans le diagramme proposé par Lagaly et Weiss (1969), qui donne l'évolution de l'espacement apparent du complexe vermiculite de Llano-alkylammonium en fonction de la longueur de la chaîne alkyle du cation. Le spectre de DRX pour le complexe H-décyl présente seulement 3 ordres de diffraction rationnels. L'espacement apparent est de 13.5 Å (annexe 7). Pour les deux complexes V-décyl et H-décyl, on n'a pas observé d'évolution des spectres de diffraction avec l'humidité relative ambiante.

4.3. Analyses spectroscopiques

4.3.1. Spectrométrie Infra-rouge

Les complexes V-décyl et H-décyl ont été examinés en spectrométrie IR sous forme de dépôts orientés, les mêmes que ceux utilisés pour la DRX. Pour les expériences de

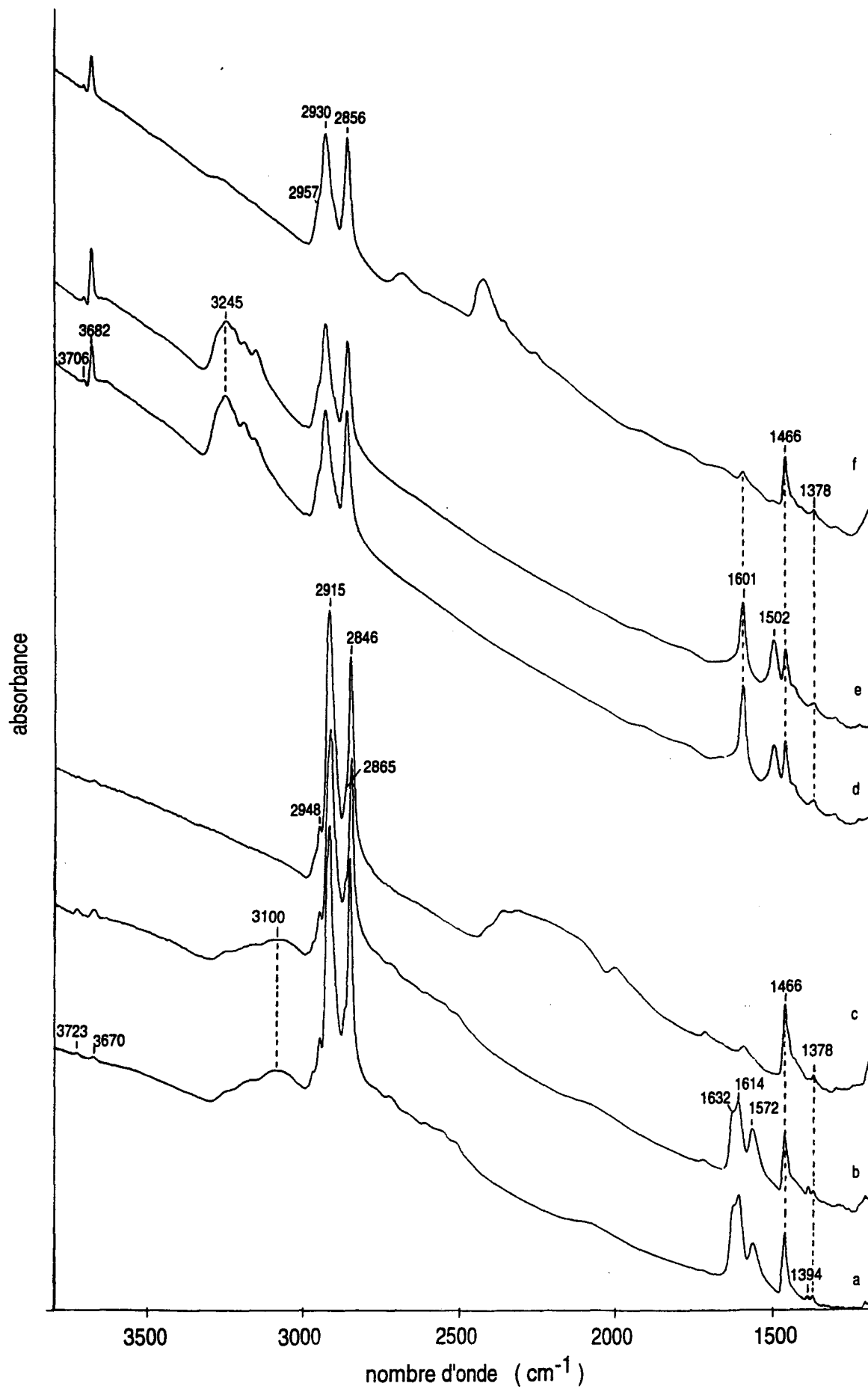


Figure 4.1. Spectres FT-IR des complexes V-décyl (a-c) et H-décyl (d-f) entre 3800 et 1100 cm⁻¹; a et d: orientation à 0°, b et e: orientation à 45°, c et f: produits deutérés.

dichroïsme, la qualité de l'orientation des dépôts orientés est déterminante. Les deux échantillons ont été également examinés après deutération des groupements NH_3^+ .

Sur la figure 4.1 sont représentés les spectres IR des complexes V-décyl (a-c) et H-décyl (d-f) obtenus avec des angles d'incidence de 0° (a et d) puis 45° (b et e). Les spectres c et f correspondent aux complexes deutérés.

Aucun des spectres de la figure 4.1 ne comporte de doublet vers $3580\text{-}3640\text{ cm}^{-1}$ et de bande vers 1630 cm^{-1} , attribués pour l'hectorite sous forme sodique, à l'eau d'hydratation des cations (Prost, 1975). Ce résultat prouve que, dans les conditions de l'expérience, il n'y a pas d'eau adsorbée et que l'échange des cations Na^+ par les cations décylammonium est complet dans les deux complexes. Par ailleurs, lorsque l'on réalise les spectres de H-décyl et V-décyl à une humidité relative proche de 50 % (HR ambiante), en dehors du vide du spectromètre, on n'observe pas non plus de bandes caractéristiques d'eau adsorbée.

Les hydroxyles de structure des argiles

Dans l'hectorite et la vermiculite, les groupements hydroxyles de structure constituent des sondes spectrométriques, du fait de leur orientation particulière par rapport au feuillet. En effet, dans les deux cas, la liaison OH est voisine de la normale au plan (a,b) du feuillet (Vedder, 1964), et pointe vers le centre de la cavité pseudo-hexagonale de la couche tétraédrique. Lorsque les cations compensateurs se placent au dessus de ces cavités, ils repoussent les groupements hydroxyles. Les fréquences de vibration des hydroxyles varient alors avec la charge des cations, et leur distance au feuillet. Ainsi, dans la vermiculite sodique hydratée, où les cations compensateurs sont éloignés de la surface parce qu'ils sont entourés de molécules d'eau, les vibrations des OH de structure produisent une seule bande à 3680 cm^{-1} , alors que dans la vermiculite déshydratée, deux bandes sont observées à 3680 et 3708 cm^{-1} (Fernandez *et al.*, 1970). La bande à 3708 cm^{-1} est attribuée aux vibrations des hydroxyles perturbés par les cations Na^+ engagés dans les cavités pseudo-hexagonales.

Sur la figure 1, dans la région des hautes fréquences, on observe, à 3670 et 3723 cm^{-1} pour V-décyl et à 3682 et 3706 cm^{-1} pour H-décyl, deux bandes attribuables aux vibrations des hydroxyles de structure. On note que ces bandes sont dichroïques (figure 4.2). Dans les deux cas, l'existence de la bande de vibration à plus haute fréquence indique qu'une partie des hydroxyles de structure est perturbée par le cation interfoliaire R-NH_3^+ .

La bande caractéristique de la perturbation est située à 3723 cm^{-1} pour V-décyl et 3706 cm^{-1} pour H-décyl; ce résultat indique que les hydroxyles de structure sont plus perturbés dans le premier cas. D'autre part, l'intensité relative des deux bandes de vibration

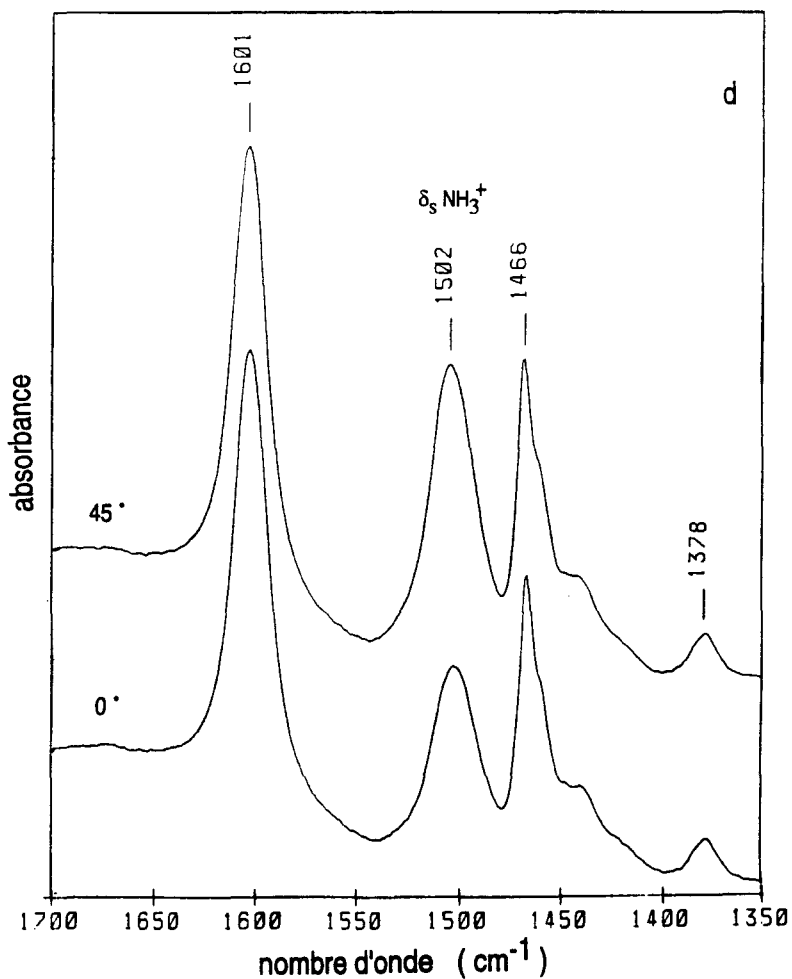
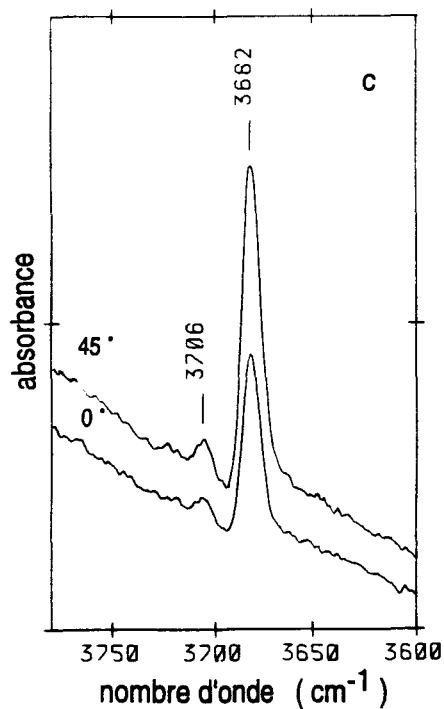
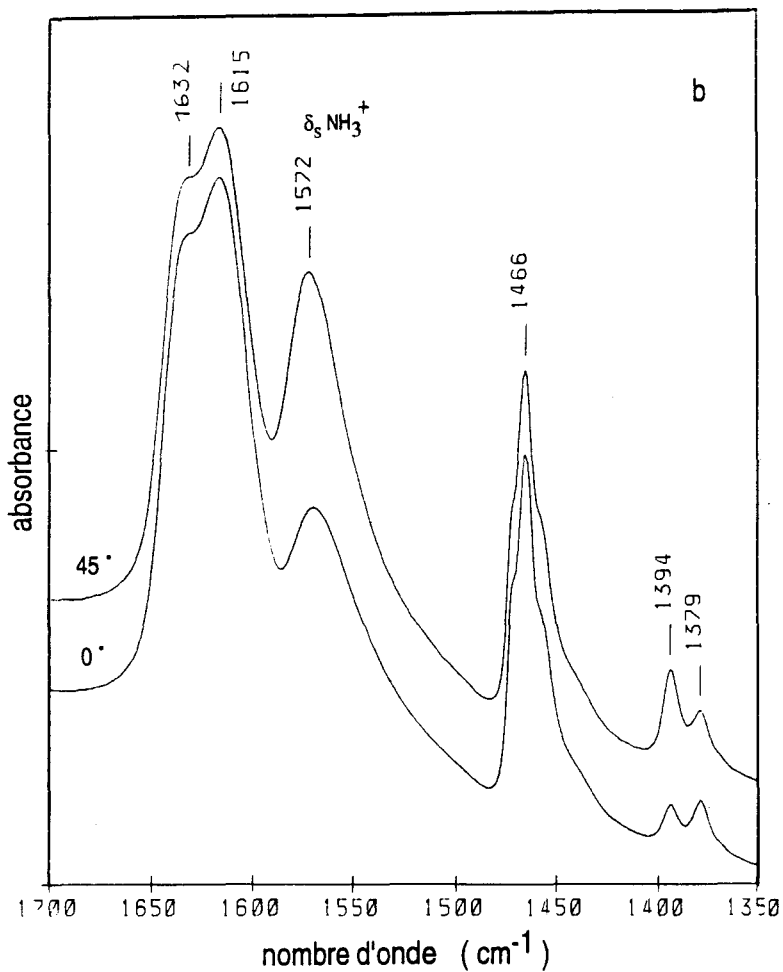
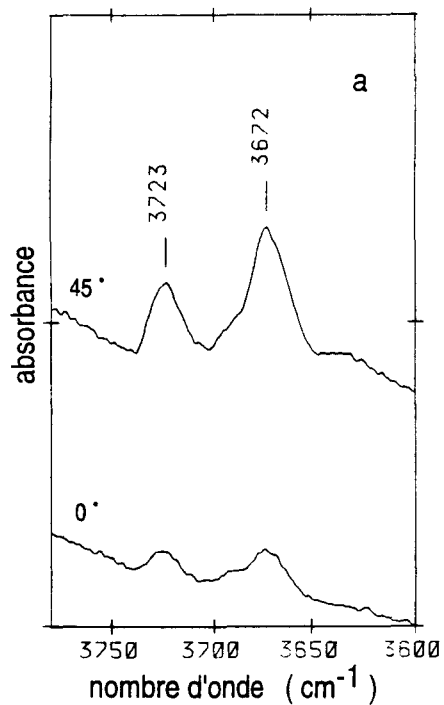


Figure 4.2. Effet dichroïque sur les bandes de vibration νOH et $\delta_s \text{NH}_3^+$ de V-décyI (a et b) et de H-décyI (c et d).

des hydroxyles indique qu'il y a moins d'hydroxyles perturbés dans H-décyll que dans V-décyll. Ce dernier résultat est en accord avec les quantités d'ions alkylammonium échangés dans les deux complexes.

Les vibrations du décylammonium

Modes de vibration de valence des groupements CH₂ et CH₃

La région des vibrations de valence (ν) des groupements CH₂ et CH₃ des chaînes alkyles se situe entre 2960 et 2840 cm⁻¹. Le tableau 4.2 donne les fréquences de vibration de valence du décylammonium dans cette région, pour les complexes H-décyll et V-décyll, que nous avons comparées à celles du décylammonium sous forme cristallisée ou en solution dans un solvant non polaire: le tétrachlorure de carbone.

mode de vibration	décylammonium cristallisé (KBr)	décylammonium en solution (CCl ₄)	V-décyll.	H-décyll.
ν_{as} CH ₃	2959	2958	2948	2957 e
ν_{as} CH ₂	2921	2928	2915	2930
ν_s CH ₃	2873	2873	2865 e	/
ν_s CH ₂	2851	2856	2846	2856

Tableau 4.2. IR: Vibrations de valence antisymétriques et symétriques ν_{as} et ν_s (en cm⁻¹) des groupements alkyles du décylammonium; e: épaulement.

On note que les vibrations de valence symétrique et antisymétrique de CH₂ pour le décylammonium échangé sur l'hectorite sont voisines de celles du décylammonium en solution dans CCl₄. La vibration ν_{as} CH₂ présente un léger caractère dichroïque. Les fréquences des bandes d'absorption ν CH₂ observées dans le cas du complexe V-décyll sont plus proches de celles du décylammonium cristallisé et observé dans le KBr que de celles du décylammonium en solution.

Modes de déformation des groupements CH₂ et CH₃

Dans la région des vibrations de déformation des groupements CH₂ et CH₃, le spectre de H-décyll présente 2 bandes (δ_{as} CH₃ et δ_s CH₂ à 1466 cm⁻¹, et δ_s CH₃ à 1378 cm⁻¹).

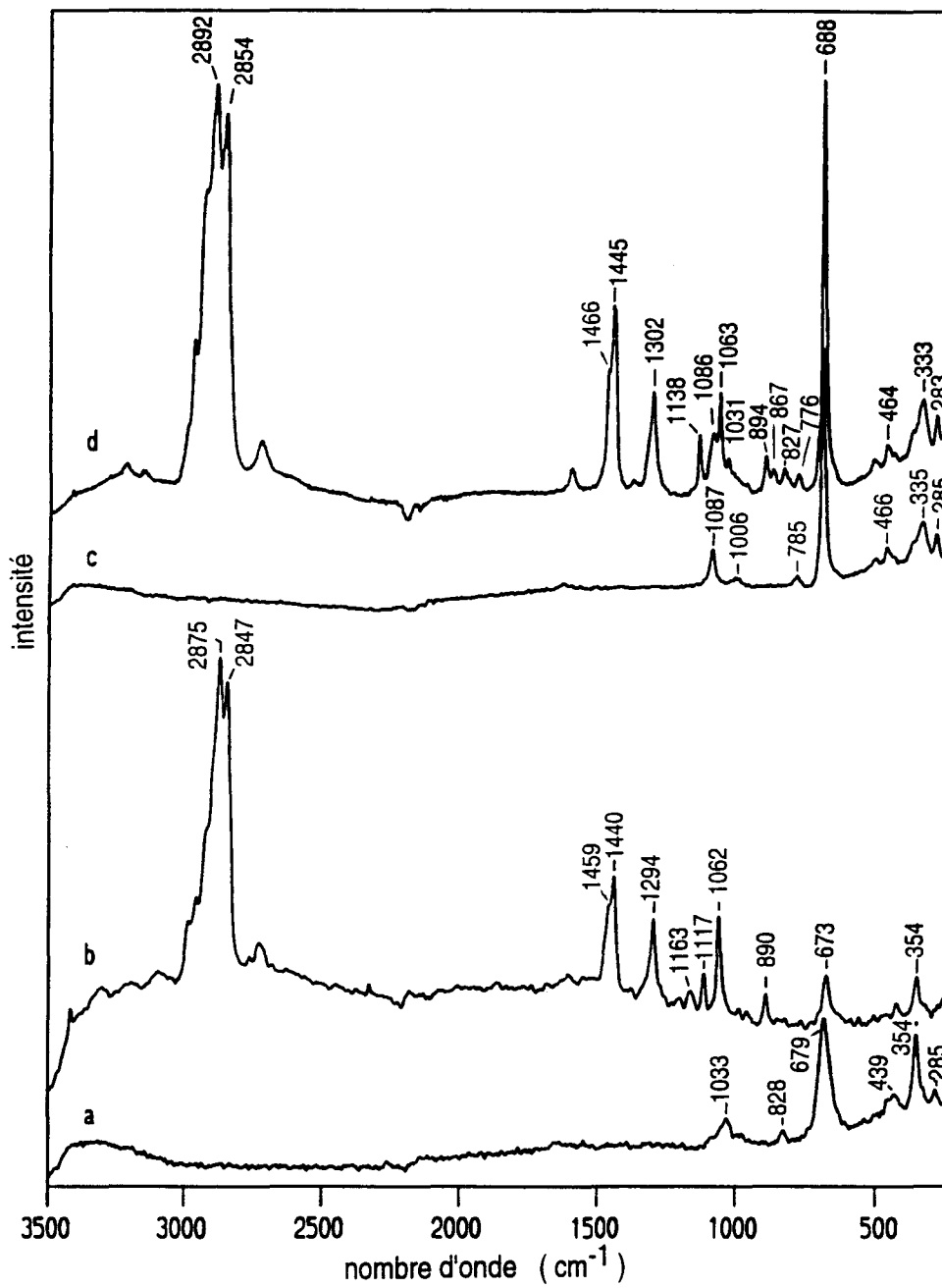


Figure 4.3. Spectres FT-Raman entre 3500 et 200 cm⁻¹; a: vermiculite Na⁺, b: V-décyl, c: hectorite Na⁺, d: H-décyl.

Sur le spectre de V-décyl, on retrouve les bandes à 1466 et 1378 cm^{-1} attribuées aux déformations des groupements CH_2 et CH_3 . Une bande supplémentaire à 1394 cm^{-1} pourrait aussi correspondre à un mode de vibration des groupements CH_3 .

Modes de vibration des groupements NH_3^+

Nous avons attribué les bandes de vibrations de valence (ν) et de déformation (δ) des groupements NH_3^+ grâce aux expériences de deutération, aussi bien dans le cas du complexe H-décyl que dans celui de V-décyl. En effet, seuls les atomes d'hydrogène des groupements NH_3^+ sont échangeables par le deutérium dans les conditions de notre expérience. Les expériences de deutération nous permettent ainsi d'attribuer le massif situé entre 3310 et 3080 cm^{-1} aux vibrations de valence des groupements NH_3^+ dans le cas du complexe H-décyl (spectre 4.1-d); ce massif présente un maximum à 3245 cm^{-1} . Pour le complexe V-décyl, les bandes νNH_3^+ présentent un profil très différent. Le massif attribué à ces vibrations apparaît beaucoup plus large; le spectre 4.1-c du produit deutéré présente un massif νND_3^+ compris entre 2000 et 2400 cm^{-1} qui permet, en prenant comme rapport de deutération 1,35, de situer le massif νNH_3^+ entre 3300 et 2500 cm^{-1} . Ce déplacement vers les basses fréquences suggère que les groupements NH_3^+ de V-décyl sont engagés dans des liaisons hydrogène.

Dans la région 1700-1200 cm^{-1} , le complexe H-décyl présente deux bandes à 1601 et 1502 cm^{-1} , qui disparaissent après deutération (figures 4.1-d et 4.1-f); elles sont attribuées respectivement aux déformations antisymétrique (modes δ_a et δ'_s) et symétrique (mode δ_s) des groupements NH_3^+ . On note que $\delta_s \text{NH}_3^+$ à 1502 cm^{-1} est dichroïque (figure 4.2).

Dans le cas du complexe V-décyl, on retrouve les bandes de déformation angulaire des groupements NH_3^+ , attribuées par Serratos *et al.* (1970) aux déformations antisymétriques δ_a et δ'_s (1632 et 1614 cm^{-1}), et à la déformation symétrique δ_s (1572 cm^{-1}). Le mode $\delta_s \text{NH}_3^+$ est dichroïque (figure 4.2), comme dans le cas du complexe H-décyl.

4.3.2. Spectrométrie Raman

Les échantillons sont examinés sous forme de poudre légèrement pressée dans une petite coupelle. La figure 4.3 présente les spectres Raman obtenus avec la vermiculite et l'hectorite sous forme sodiques (a et c) et avec les complexes V-décyl et H-décyl (b et d). La figure 4.4 rassemble les spectres Raman du chlorure de décylammonium cristallisé dans l'eau à température ambiante, étudié en phase solide (a) et en solution dans le CCl_4 (b), et des complexes V- et H-décyl (c et d), entre 3050 et 2800 cm^{-1} .

Vibrations des silicates

Notre étude a révélé que les spectres de la vermiculite et de l'hectorite sodiques sont caractérisés par une bande prédominante située respectivement à 679 cm^{-1} (figure 4.3-a) et 688 cm^{-1} (figure 4.3-c). Le spectre de l'hectorite comporte en outre une bande fine située à 1087 cm^{-1} , dans la région des vibrations des liaisons Si-O. Des bandes de faible intensité sont également observées sur ce spectre vers les basses fréquences, les plus intenses sont situées à 466 , 335 et 285 cm^{-1} . Le spectre de la vermiculite montre une bande fine à 354 cm^{-1} et des bandes de plus faible intensité à 285 , 439 , 828 et 1033 cm^{-1} .

Les bandes de vibration observées sur les spectres des formes sodiques se retrouvent sur les spectres des complexes. Toutefois, dans le cas de la vermiculite, on note un déplacement de la bande située à 679 cm^{-1} (4.3-a) vers 673 cm^{-1} (4.3-b).

Les vibrations du décylammonium

Vibrations du squelette des carbonés: ν C-C

Les principaux modes de vibration du squelette ν C-C d'une chaîne carbonée apparaissent dans la région 1050 - 1150 cm^{-1} ; un mode supplémentaire a été attribué à ces vibrations vers 895 cm^{-1} par Brown *et al.*, 1987. Les vibrations du squelette des carbonés sont très sensibles aux défauts qui peuvent survenir dans l'arrangement "tout-trans" des chaînes. En effet, pour une conformation "tout-trans", les longues chaînes alkyles présentent généralement une bande forte caractéristique située à 1062 cm^{-1} et une bande située aux alentours de 1130 cm^{-1} . Par contre, la présence d'une bande forte située à 1080 cm^{-1} traduit l'existence de conformations gauches dans les chaînes (Levin, 1984).

Le spectre du complexe V-décyl présente dans cette région deux bandes à 1117 et 1062 cm^{-1} (4.3-b); on note l'absence de bande à 1080 cm^{-1} pour ce complexe. Dans le cas de H-décyl, le spectre comporte 3 bandes, à 1138 , 1086 et 1063 cm^{-1} (4.3-d). Toutefois, la bande à 1086 cm^{-1} est également présente sur le spectre de l'hectorite sous forme sodique (figure 4.3-c), aussi elle ne peut être attribuée aux seules vibrations du squelette des chaînes alkyles. Autour de cette région, le spectre de V-décyl présente une bande supplémentaire située à 1163 cm^{-1} ; celui de H-décyl comporte une bande à 1031 cm^{-1} .

Vers 900 cm^{-1} , on observe une bande unique à 890 cm^{-1} dans le cas de V-décyl, et deux bandes à 894 et 867 cm^{-1} pour H-décyl.

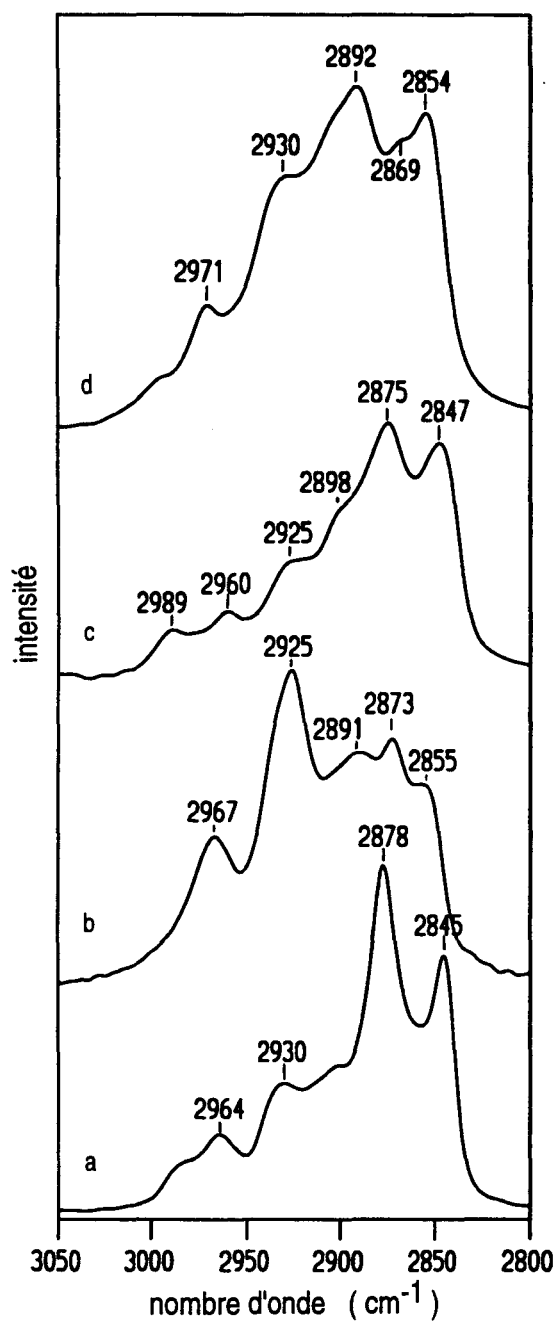


Figure 4.4. Spectres FT-Raman entre 3050 et 2800 cm^{-1} ; a: décylammonium sous forme cristallisée, b: décylammonium en solution dans CCl_4 , c: V-décyl, d: H-décyl.

Vibrations des CH_2 et CH_3

La région des vibrations de valence des groupements alkyles est beaucoup plus complexe qu'en IR: outre les vibrations de valence fondamentales des groupements CH_2 et CH_3 , elle comporte des bandes dites de résonance de Fermi (Levin, 1984; Ricard *et al.*, 1984; Litman *et al.*, 1991), dues à l'interaction de ces vibrations fondamentales avec les harmoniques des modes de déformation des mêmes groupements. Dans les membranes lipidiques, on observe deux bandes prédominantes situées vers 2880 et 2850 cm^{-1} , qui sont attribuées respectivement aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique des groupements CH_2 (Litman *et al.*, 1991).

Sur les spectres du décylammonium cristallisé et en solution dans CCl_4 , les bandes situées respectivement à 2845 cm^{-1} (figure 4.4-a) et 2855 cm^{-1} (figure 4.4-b) sont attribuées au mode $\nu_s \text{CH}_2$. Sur ces mêmes spectres, nous avons identifié le mode $\nu_{as} \text{CH}_2$ aux bandes situées à 2878 cm^{-1} (4.4-a) et 2891 cm^{-1} (4.4-b), par analogie aux résultats obtenus pour les phospholipides par Gaber et Peticolas (1977) et Levin (1984), qui montrent qu'une perturbation de l'arrangement ordonné des chaînes alkyles induit un déplacement de l'ordre de 10 cm^{-1} vers les hautes fréquences pour la bande $\nu_{as} \text{CH}_2$. Pour les complexes V-décyl et H-décyl, les bandes situées respectivement à 2847 et 2875 cm^{-1} (figure 4.4-c), et 2854 et 2892 cm^{-1} (figure 4.4-d) sont attribuées aux modes $\nu_s \text{CH}_2$ et $\nu_{as} \text{CH}_2$. Le tableau 4.3 regroupe les bandes de vibration observées sur la figure 4.4.

mode de vibration	décylammonium cristallisé	décylammonium en solution (CCl_4)	V-décyl.	H-décyl.
$\nu_{as} \text{CH}_3^*$	2964 (f)	2967 (m)	2989 (f)	2995 (e)
	2930 (e)	2925 (F)	2960 (f)	2971 (f)
			2925 (e)	2930 (m)
$\nu_{as} \text{CH}_2$			2898 (e)	2900 (e)
	2878 (F)	2891 (F)	2875 (F)	2892 (F)
$\nu_s \text{CH}_2$		2873 (F)		2869 (e)
	2845 (F)	2855 (m)	2847 (F)	2854 (F)

tableau 4.3. FT-Raman: Vibrations de valence (en cm^{-1}) des groupements alkyles du décylammonium.

*: et/ou combinaison de bandes. e: épaulement; f: bande faible; m: moyenne; F: Forte

Comme en spectrométrie IR, on note que les bandes de vibration de valence des CH_2 pour le complexe V-décyl sont proches de celles du décylammonium sous forme cristallisée alors que celles du complexe H-décyl se rapprochent davantage du décylammonium en solution dans le CCl_4 . On observe en plus pour le complexe H-décyl et pour le

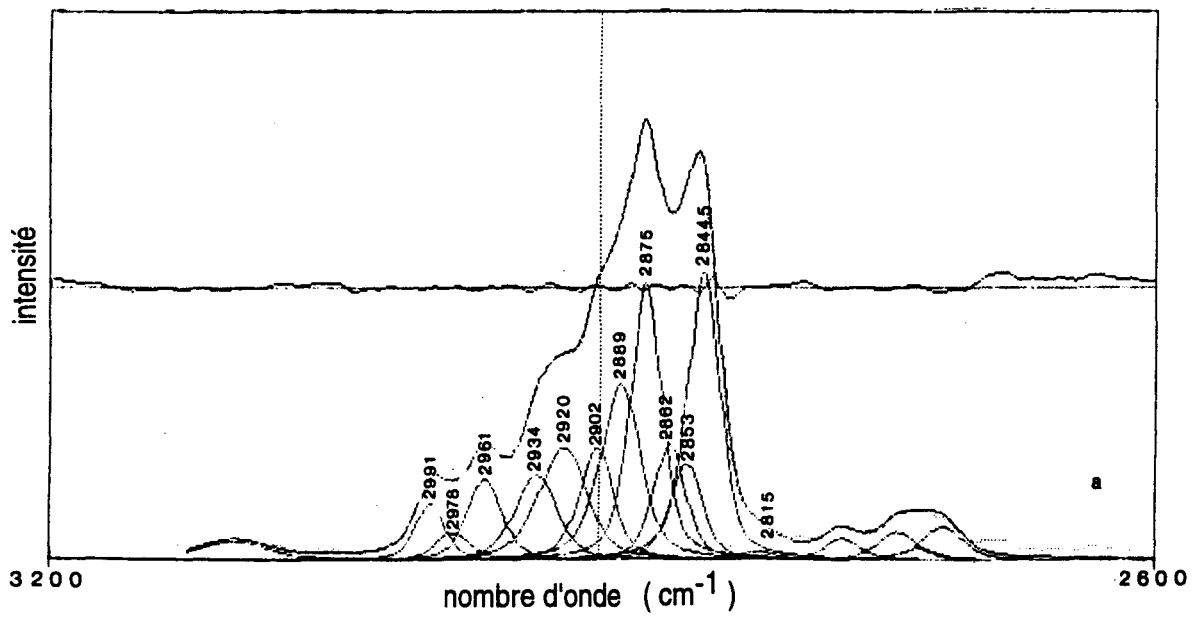
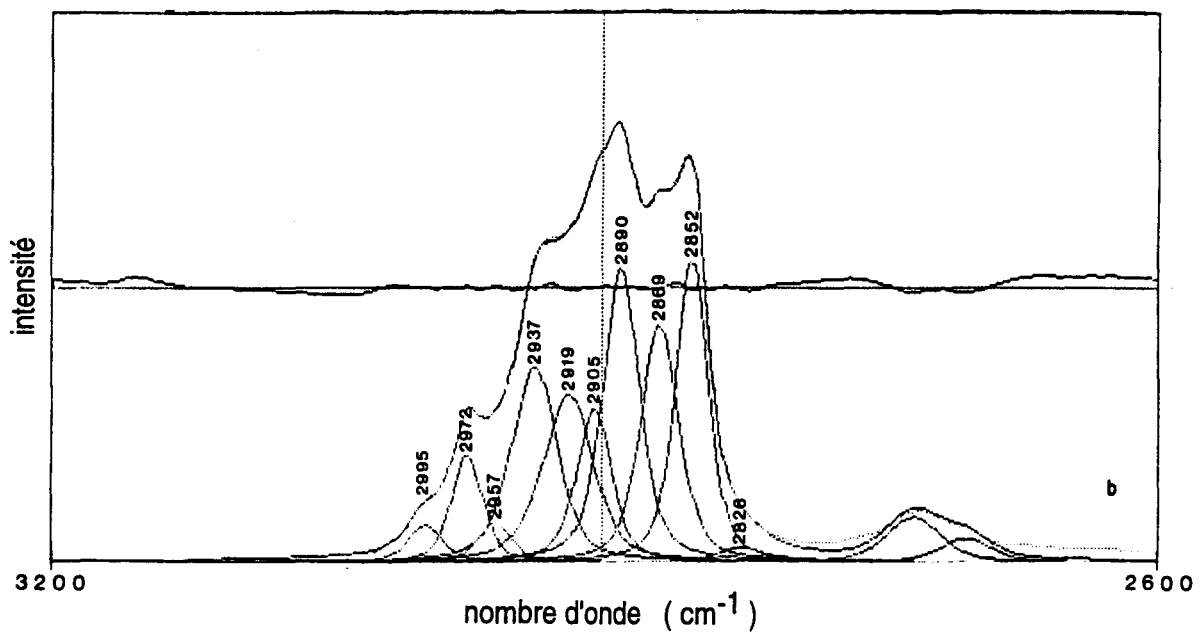


Figure 4.5. Décomposition des spectres FT-Raman de V-décyl (a) et H-décyl (b).

décylammonium en solution, une bande forte vers 2930-2925 cm^{-1} . Cette bande apparaît sous forme d'épaulement pour V-décyl et dans le cas du décylammonium cristallisé. Les quatre spectres comportent, en outre, plusieurs autres bandes sous forme d'épaulements, attribuées à des combinaisons de bandes harmoniques et fondamentales.

Dans la région des vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3 , le spectre du complexe V-décyl (figure 4.3-b) présente une bande de torsion des CH_2 à 1294 cm^{-1} , et une bande de déformation angulaire à 1440 cm^{-1} . Cette dernière bande est large et présente un épaulement à 1459 cm^{-1} , elle est attribuée à une superposition des modes δ_a et $\delta'_s \text{CH}_3$ et au mode δCH_2 . Dans le cas du complexe H-décyl (figure 4.3-d), les bandes de torsion et de déformation angulaire sont situées respectivement à 1302 et 1445 cm^{-1} (avec un épaulement à 1466 cm^{-1}).

4.4. Décomposition des bandes de vibration de valence des groupements CH_2 et CH_3

En raison de la qualité des spectres Raman obtenus avec V-décyl et H-décyl, nous avons tenté de faire une analyse quantitative de l'effet structural sur les bandes de vibration νCH_2 et νCH_3 , en décomposant le massif situé entre 2800 et 3000 cm^{-1} . Nous avons travaillé parallèlement avec les spectres des deux complexes, en prenant pour la décomposition le nombre de bandes ou d'épaulements repérables sur le spectre (déterminé par la méthode de la dérivée seconde ou de la courbure (Baron, 1991)). Les deux décompositions sont représentées sur la figure 4.5, les paramètres de la décomposition sont décrits dans l'annexe 4.

Le profil du massif de H-décyl est bien représenté avec 9 bandes. Les vibrations $\nu_s \text{CH}_2$ et $\nu_{as} \text{CH}_2$ sont caractérisées par les deux bandes fortes situées à 2852 et 2890 cm^{-1} . Une troisième bande forte à 2869 cm^{-1} compose cette région. La décomposition met également en évidence quatre bandes d'intensité moyenne à 2905, 2919, 2937 et 2972 cm^{-1} , et deux petites bandes à 2957 et 2995 cm^{-1} . Sur le spectre de V-décyl, 11 bandes sont nécessaires pour représenter le profil du massif. Nous observons que les deux bandes supplémentaires par rapport à H-décyl sont les bandes les plus intenses situées à 2844,5 et 2875 cm^{-1} , qui caractérisent les vibrations $\nu_s \text{CH}_2$ et $\nu_{as} \text{CH}_2$. On retrouve également dans cette région les 3 bandes à 2889, 2862 et 2853 cm^{-1} observées pour H-décyl, mais avec une intensité plus faible. Les bandes à 2902, 2920, 2934 et 2978 cm^{-1} sont également d'intensité plus faible que dans H-décyl. Par contre, les bandes à 2991 et 2961 cm^{-1} sont plus intenses sur le spectre de V-décyl.

La décomposition des deux spectres montre que dans H-décyl, les modes $\nu_s \text{CH}_2$ et $\nu_{as} \text{CH}_2$ sont caractérisés par deux bandes fortes à 2852 et 2890 cm^{-1} . Ces bandes sont présentes sur le spectre de V-décyl, mais les principales composantes de $\nu_s \text{CH}_2$ et $\nu_{as} \text{CH}_2$ sont respectivement à 2844,5 et 2875 cm^{-1} . On remarque que ces bandes caractérisent également le spectre du décylammonium sous forme cristallisée (spectre 4.4a), ce qui indique qu'elles caractérisent un arrangement ordonné des chaînes.

Ainsi, la comparaison des deux substrats suggère que la position des bandes de vibration $\nu_s \text{CH}_2$ et $\nu_{as} \text{CH}_2$ reflète l'arrangement des chaînes alkyle dans les deux complexes, et que l'on peut corrélérer le rapport des intensités $I(2844,5) / I(2853)$ et $I(2875) / I(2890)$ à la compacité de l'arrangement des chaînes alkyles. La présence des bandes à 2853 et 2890 cm^{-1} sur le spectre de V-décyl peut être due soit à l'arrangement moins compact des chaînes alkyles fixées sur les surfaces externes des feuillets, soit à des défauts d'arrangement ponctuels dans les espaces interfoliaires.

Par ailleurs, la bande à 2937 cm^{-1} observée pour H-décyl est beaucoup plus intense que la bande observée à 2934 cm^{-1} observée pour V-décyl. Or, l'augmentation de l'intensité de cette bande caractérise une augmentation des liaisons gauches des chaînes alkyles ou une diminution des interactions entre ces chaînes dans les phospholipides (Abbate *et al.*, 1982; Schenk *et al.*, 1989; Picquart, 1990). Dans notre cas, il semble que cette bande soit également significative de l'arrangement dans les complexes argile-décylammonium.

4.5. Discussion

L'espacement apparent obtenu pour les deux types de complexes donne une première indication sur l'arrangement des chaînes alkyles du décylammonium entre les feuillets. Pour le complexe V-décyl, on a un espacement de 20.9 Å (soit une augmentation de 6 Å par rapport à la vermiculite sodique hydratée à 2 couches, et de 10.9 Å par rapport à la vermiculite déshydratée), qui suggère que les chaînes font un angle important avec la surface du feuillet. Dans le cas de H-décyl, l'espacement apparent de 13.5 Å est compatible avec un arrangement des chaînes parallèle à la surface minérale.

4.5.1. Interactions cation / feuillet

Dans le domaine des vibrations de déformation angulaire des groupements NH_3^+ , on observe sur les spectres IR, trois bandes dans le cas du complexe V-décyl, qui sont attribuées

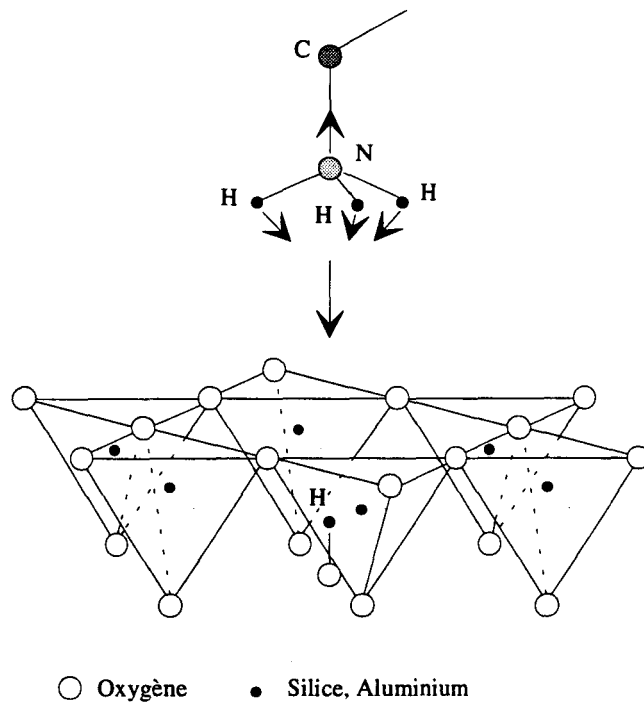


Figure 4.6. Orientation du moment de transition de la vibration de déformation symétrique $\delta_s \text{NH}_3^+$, par rapport au plan (a,b) du feuillet.

aux déformations angulaires non symétriques (δ_a et δ'_s) des groupements NH_3^+ pour les bandes à 1632 et 1614 cm^{-1} , et symétrique (δ_s) pour la bande située à 1572 cm^{-1} . Le spectre de H-décyl présente un mode de déformation symétrique à 1502 cm^{-1} , et seulement une bande correspondant aux déformations non symétriques à 1601 cm^{-1} . La situation est comparable aux résultats obtenus par Casal *et al.* (1984), lors de l'étude du chlorure de décylammonium sous forme cristallisée, à différentes températures. A température ambiante, il observe les trois modes de déformation angulaire dus à l'arrangement rigide des liaisons NH, qui forment chacune une liaison hydrogène avec un atome de chlore; quand l'échantillon est chauffé à 65°C, l'arrangement des groupements NH_3^+ et des ions Cl^- change, les liaisons hydrogène NH...Cl sont moins fortes et une seule bande apparaît à 1600 cm^{-1} pour les déformations non symétriques des NH_3^+ (δ_a et δ'_s sont confondues).

Pour le mode de déformation symétrique $\delta_s \text{NH}_3^+$, un fort déplacement est à noter vers les hautes fréquences de 1502 cm^{-1} pour H-décyl à 1572 cm^{-1} pour le complexe V-décyl. Parallèlement, la comparaison des vibrations de valence νNH_3^+ du décylammonium échangé sur l'hectorite et la vermiculite montre que les fréquences de vibration de ces groupements sont plus élevées dans le cas du complexe H-décyl (massif centré vers 3200 cm^{-1}) que dans le cas du complexe V-décyl (massif centré vers 2900 cm^{-1}). Le déplacement global des vibrations de déformation de NH_3^+ vers les fréquences plus élevées et des vibrations de valence de NH_3^+ vers les basses fréquences du complexe V-décyl par rapport au complexe H-décyl est dû au fait que les groupements NH_3^+ sont engagés dans des liaisons hydrogène plus fortes avec les atomes d'oxygène de surface. Ceci est en accord avec l'aptitude des atomes d'oxygène de la vermiculite appartenant aux tétraèdres dans lesquels Si^{4+} a été substitué par Al^{3+} , à s'engager dans des liaisons hydrogène.

D'autre part, on a observé que la vibration de déformation symétrique $\delta_s \text{NH}_3^+$ présentait un caractère dichroïque dans les deux complexes. Le moment de transition de cette vibration étant parallèle à la liaison C-N, cet effet dichroïque indique que la liaison C-N est perpendiculaire au plan (a,b) du feuillet (figure 4.6), aussi bien pour H-décyl que pour V-décyl. Ce résultat est en accord avec le modèle proposé par Serratosa *et al.* (1970) pour le complexe V-décyl. Dans le cas du complexe H-décyl, les résultats de la DRX indiquent que les chaînes alkyles sont parallèles au plan (a,b) du feuillet; l'orientation par rapport à ce plan de la liaison C-N déterminée par IR implique que les chaînes alkyles comportent une conformation gauche au niveau de la première liaison C-C.

La perturbation des groupes OH de structure des deux argiles par les groupements NH_3^+ montre que ces derniers sont situés à l'aplomb des cavités hexagonales. Cette perturbation se traduit par l'apparition, du côté des hautes fréquences, d'une nouvelle bande due aux OH perturbés. Cependant, nous avons observé que le nombre de OH perturbés

(intensité de la bande perturbée) et que l'importance de la perturbation (déplacement en fréquence) sont beaucoup plus grands dans le cas de la vermiculite que dans celui de l'hectorite. Ces phénomènes sont sans aucun doute liés d'une part au nombre plus important de sites occupés dans le cas de V-décyl, et d'autre part au fait que les groupements NH_3^+ des ions décylammonium sont engagés dans des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de surface dans le cas de la vermiculite, induisant une interaction plus forte des cations avec le réseau de l'argile.

4.5.2. Interactions des chaînes alkyles entre elles

Dans le but de connaître l'arrangement des chaînes alkyles entre les feuillets, nous avons comparé les spectres IR des complexes avec ceux du décylammonium sous forme cristallisée (où les interactions entre chaînes alkyles sont maximum) ou en solution dans un solvant non polaire (où les interactions entre chaînes alkyles sont minimum) (tableau 4.2).

Les résultats obtenus montrent que les vibrations de valence symétrique et antisymétrique des groupements CH_2 du décylammonium échangé sur la vermiculite sont proches de celles du décylammonium sous sa forme cristallisée. La position de ces bandes de vibration à des fréquences relativement basses suggère l'existence d'interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyles du décylammonium adsorbé sur la vermiculite, créant un milieu hydrophobe très ordonné entre les feuillets de l'argile.

Cette notion d'ordre entre les feuillets n'apparaît pas dans le complexe H-décyl, qui se rapproche davantage du cas du décylammonium en solution dans le CCl_4 . Néanmoins, le fait que $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ présente un léger caractère dichroïque dans ce complexe suggère que le décylammonium présente une orientation préférentielle entre les feuillets, avec le plan de la chaîne alkyle disposé parallèlement à la surface des feuillets.

Dans la région des vibrations de déformation des C-H, on n'observe pas de différence de fréquences entre les deux complexes. Cependant, le spectre du complexe V-décyl comporte une bande de vibration supplémentaire à 1394 cm^{-1} , présentant un léger caractère dichroïque. Elle peut être attribuée à un nouveau mode de vibration de déformation de CH_3 , dû à un changement de symétrie de ce groupement dans l'espace interfoliaire.

L'étude, par spectrométrie Raman, des différentes structures cristallines du chlorure de décylammonium (Casal *et al.*, 1985; Picquart et Lacrampe, 1987; Schenk *et al.*, 1989), et de l'évolution de la structure de phases lipidiques avec la température (Gaber et Peticolas, 1977; Levin, 1984; Harrand, 1985), a montré que les modes de vibration les plus sensibles à la

conformation des chaînes sont les modes de vibration de valence des groupements CH_2 et les modes de vibration du squelette des atomes de carbone (la diffusion Raman permet l'accès à la région des vibrations du squelette, vers 1000 cm^{-1} , qui est masquée en IR par la forte absorption des groupements Si-O des argiles).

Ainsi, l'évolution d'une phase lipidique très ordonnée vers une phase moins ordonnée lors d'une élévation de température est suivie avec le rapport des hauteurs de ces bandes (Gaber et Peticolas, 1977; Picquart et Lacrampe, 1987; Litman *et al.*, 1991). Gaber et Peticolas (1977) et Levin (1984) ont observé que ce changement des hauteurs de bandes s'accompagne généralement d'un déplacement de la bande $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ vers les hautes fréquences d'environ 10 cm^{-1} . Par ailleurs, ils constatent l'accroissement du nombre de liaisons de conformation gauche entraîne une augmentation de l'intensité de la bande centrée à 2930 cm^{-1} par rapport à la bande de vibration $\nu_s \text{CH}_2$ située vers 2850 cm^{-1} .

Les différences que nous avons observées dans la région des νCH , et qui ont été mises en évidence par la décomposition des spectres, caractérisent une diminution des interactions existant entre les chaînes alkyles dans H-décyl par rapport à V-décyl, et la présence de conformations gauches dans la chaîne alkyle du décylammonium entre les feuillettes de l'hectorite. Dans le cas de V-décyl, on se rapproche davantage d'un système ordonné, avec les chaînes en conformation "tout-*trans*".

L'arrangement "tout-*trans*" des chaînes alkyles dans le cas de V-décyl est confirmé par l'étude de la région des vibrations du squelette qui ne comporte pas de bande vers 1080 cm^{-1} , caractéristique de liaisons de conformation gauche dans la chaîne. Dans le cas de H-décyl, la bande de vibration des liaisons Si-O de l'hectorite à 1086 cm^{-1} masque cette région qui pourrait fournir des informations sur la conformation des chaînes dans le complexe.

A plus basse fréquence, vers 900 cm^{-1} , on trouve un autre mode de vibration du squelette. La bande située vers 895 cm^{-1} fut d'abord attribuée dans la littérature à un couplage des bandes de rotation $r \text{CH}_3$ et de vibration $\nu \text{C-C}$ de fin de chaîne. Cependant, des marquages sélectifs sur des phospholipides présentant des chaînes alkyles terminées par un groupement ester, ont permis à Brown *et al.* (1987) d'attribuer cette bande à la vibration $\nu \text{C-C}$ des groupements en fin de chaîne, principalement du côté du groupement polaire. Cette bande est importante, car elle varie en fréquence et en largeur, en fonction de la conformation en bout de chaîne: une rotation autour de la liaison $\text{C}_1\text{-C}_2$ entraîne un déplacement de la bande à 870 cm^{-1} . Le complexe V-décyl présente dans cette région une seule bande à 890 cm^{-1} . Dans le cas de H-décyl, la présence d'une bande à 867 cm^{-1} en plus de la bande à 894 cm^{-1} est caractéristique de l'existence d'une liaison de conformation gauche, localisée en fin de chaîne, donc en accord avec le modèle proposé.

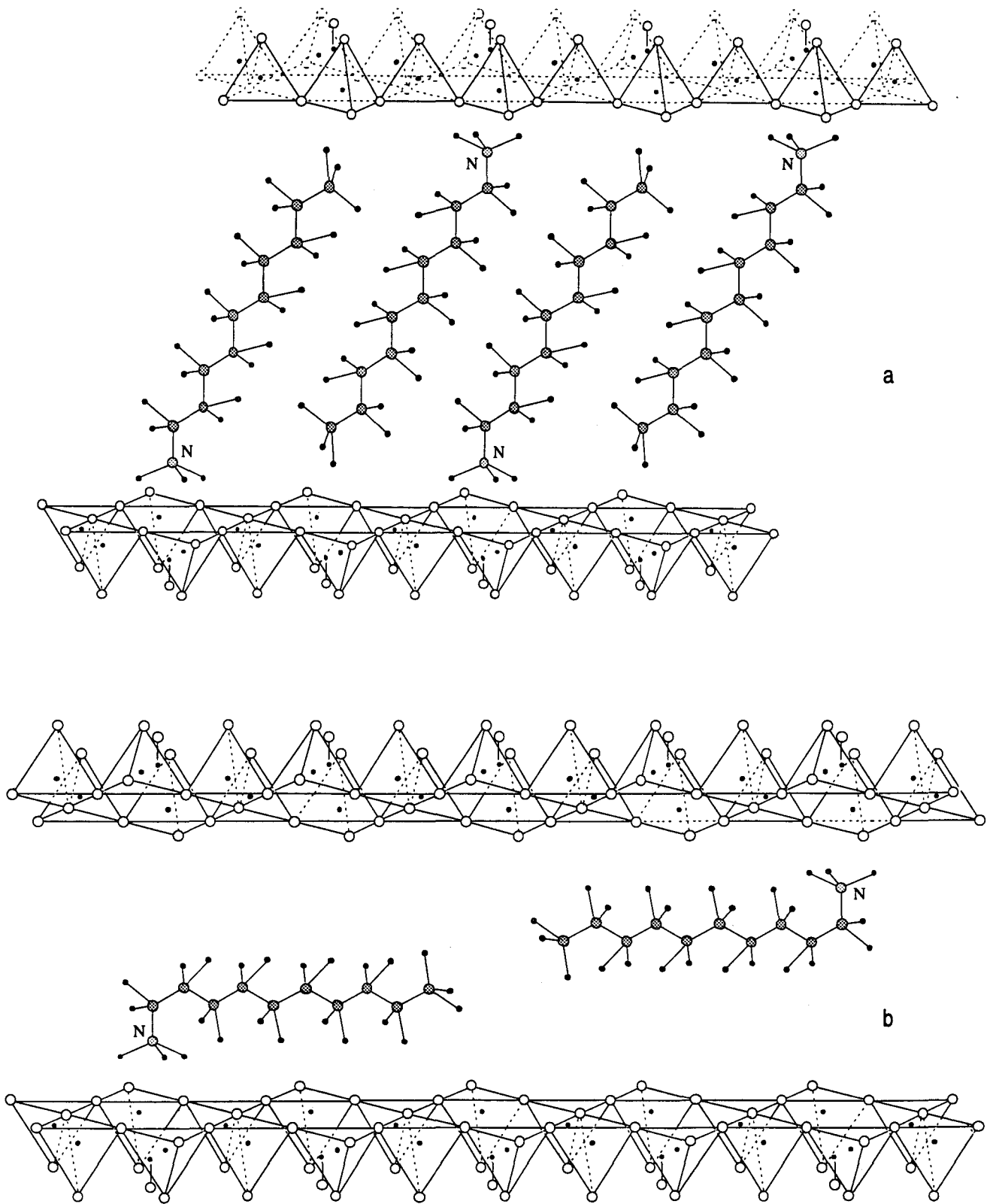


Figure 4.7. Modèles d'arrangement des cations alkylammonium dans l'espace interfoliaire pour les complexes V-décyl (a) et H-décyl (b).

Les vibrations de déformation des CH_2 sont moins sensibles à la conformation des chaînes. Toutefois, Harrand (1985) et Brown *et al.* (1987) ont noté qu'un déplacement vers les hautes fréquences de la vibration de torsion des groupements CH_2 accompagne souvent un accroissement du désordre dans l'arrangement des chaînes alkyles des phospholipides. Nous avons observé ce déplacement de 1294 cm^{-1} pour V-décyl à 1302 cm^{-1} pour H-décyl (figure 4.3).

Les différences observées sur les spectres Raman pour les deux complexes, surtout dans la région des vibrations de valence des CH_2 et du squelette des carbones, montrent que l'on a un arrangement très différent pour les chaînes alkyles dans les deux systèmes. Nous avons mis en évidence pour le complexe V-décyl une notion d'ordre intramoléculaire, par l'absence de liaisons de conformation gauche dans les chaînes alkyles. La position des bandes de vibration des groupements CH_2 semble indiquer l'existence d'interactions fortes entre les chaînes alkyles de ce complexe. Pour le complexe H-décyl, nous avons mis en évidence la présence de liaisons de conformation gauche, localisées en bout de chaîne. Les interactions entre les chaînes alkyles semblent beaucoup plus faibles.

4.6. Modèles pour l'arrangement des cations décylammonium dans l'espace interfoliaire de l'hectorite et de la vermiculite

L'étude comparée des complexes H-décyl et V-décyl permet de préciser l'arrangement des cations décylammonium dans l'espace interfoliaire de l'hectorite et de la vermiculite. Les deux complexes diffèrent:

- dans l'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace interfoliaire,
- dans la nature et l'intensité des interactions des cations décylammonium avec la surface,
- dans les interactions des chaînes alkyles entre elles.

La figure 4.7 donne l'arrangement des cations décylammonium échangés sur la vermiculite et l'hectorite.

4.6.1. L'hectorite-décylammonium

Des modèles proposés pour l'arrangement de cations alkylammonium entre les feuillets de smectites de différentes charges ont été rassemblés par Brindley et Brown (1980). Pour les smectites de basse charge, Martin-Rubi *et al.*, (1974) et Brindley et Brown (1980)

ont proposé un arrangement des cations alkylammonium dans lequel les chaînes, peu nombreuses, peuvent se placer parallèlement à la surface des feuillets.

Nous avons obtenu pour le complexe H-décyl un espacement apparent de 13.5 Å, compatible avec un arrangement des chaînes à plat sur la surface. De plus, le caractère dichroïque des vibrations de valence ν_a CH₂, observé en IR, permet d'indiquer que le plan de la chaîne des C-C est parallèle au plan (a,b) du feuillet. Les vibrations de valence des groupements CH₂ et CH₃ en spectrométrie Raman caractérisent les faibles interactions entre les chaînes alkyles. Par ailleurs, le caractère dichroïque de la vibration δ_s NH₃⁺ en IR indique que la liaison C-N est perpendiculaire au plan (a,b) du feuillet. Cette configuration des groupements NH₃⁺ impose une rotation à la chaîne alkyle autour de la liaison C-C adjacente au groupement NH₃⁺, induisant une forme gauche bien caractérisée sur les spectres Raman.

4.6.2. La vermiculite-décylammonium

Pour une smectite de haute charge échangée avec un cation alkylammonium à longue chaîne alkyle linéaire en quantité équimolaire, les modèles proposés suggèrent:

- un écartement des feuillets qui est proportionnel au nombre de carbones qui composent la chaîne alkyle,
- un arrangement de chaînes interdigitées, faisant un angle de 55° avec le plan (a,b) du feuillet.

La spectrométrie IR a permis à Serratoso *et al.* (1970) de préciser la position des groupements NH₃⁺ par rapport aux cavités hexagonales de la surface.

Les résultats que nous avons acquis par DRX et spectrométrie IR confortent le modèle proposé. Ils montrent en particulier que l'orientation des groupements NH₃⁺ est le même que dans H-décyl, avec la liaison C-N perpendiculaire au plan (a,b) du feuillet. Cependant, il existe des liaisons hydrogène fortes entre les groupements NH₃⁺ et les atomes d'oxygène appartenant aux tétraèdres où Si⁴⁺ a été remplacé par Al³⁺, de telles interactions n'existent pas dans H-décyl. Les résultats obtenus par les spectrométries IR et Raman montrent l'existence d'interactions fortes entre les chaînes alkyles dans le cas de V-décyl et l'arrangement "tout-trans" des liaisons C-C dans les chaînes. La position des bandes de vibration de valence des CH caractérise le modèle de chaînes interdigitées, avec un arrangement hexagonal des têtes polaires sur la surface argileuse que l'on a dans V-décyl. On a pu évaluer, par le calcul sur un modèle de surface argileuse, la distance moyenne entre les axes des chaînes alkyles à 4.6 Å. Un calcul similaire avec les données cristallographiques du décylammonium cristallisé en phase monoclinique (Kind *et al.*, 1982) donne une distance de 4.1 Å entre les chaînes. La

différence de compacité entre ce système très ordonné et l'assemblage des chaînes dans V-décyl explique que le spectre Raman de V-décyl est moins fin, quoique caractéristique d'une notion d'ordre.

Chapitre 5 .

Caractérisation moléculaire du dinoseb

Chapitre 5 .

Caractérisation moléculaire du dinoseb

L'état électronique et l'état vibrationnel de la molécule de dinoseb dépendent de l'orientation dans l'espace des substituants du cycle, de la délocalisation des électrons π sur le cycle et de la compétition éventuelle entre liaisons hydrogène intramoléculaire (entre OH et NO_2) et intermoléculaire (solvatation ou dimérisation) (Castilho *et al.*, 1992; Abd el Gaber *et al.*, 1987). Pour définir cette relation, nous avons modélisé la molécule selon la méthode MM2 de Allinger (1977), et réalisé les spectres de vibration IR et Raman, et d'absorption dans l'UV-visible, du dinoseb dans divers milieux. Cette étude spectroscopique devrait nous permettre de déterminer l'effet de la formation d'interactions intermoléculaires sur la structure moléculaire du dinoseb. On devrait ainsi être en mesure, par la suite, de définir l'état physico-chimique des molécules de dinoseb adsorbées sur un substrat en étudiant ses états vibrationnel et électronique.

5.1. Paramètres moléculaires

Nous avons modélisé la molécule de dinoseb ($\text{dinoseb}^{\text{OH}}$) ainsi que sa forme déprotonée ($\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$), représentées sur la figure 5.1. En effet, la molécule ayant un caractère acide faible, la forme déprotonée peut avoir un rôle dans le phénomène de fixation. Le principe de modélisation selon la méthode MM2 est décrite en annexe 6.

Pour chaque forme, nous avons déterminé:

- la conformation de plus basse énergie,
- la charge ponctuelle portée par chaque atome,
- la longueur et l'ordre des liaisons (l'ordre caractérise le caractère de simple ou double liaison),

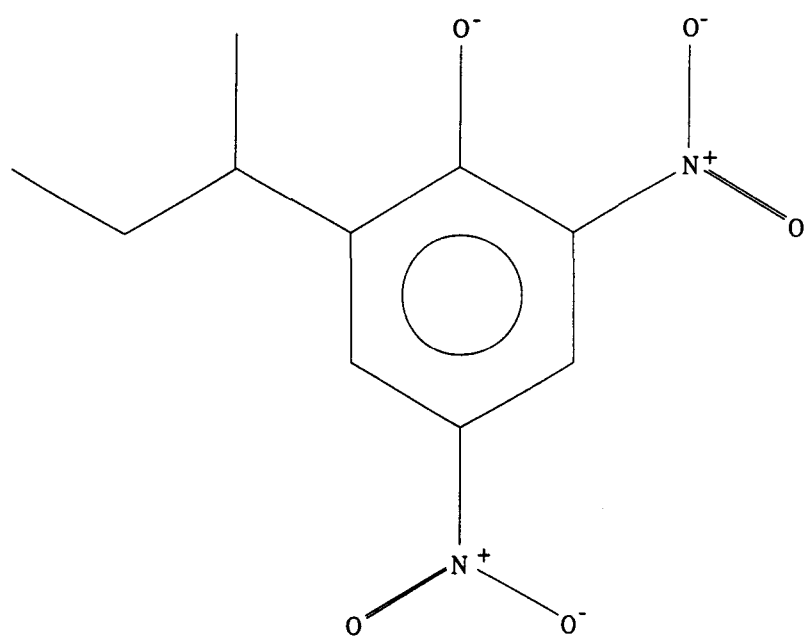
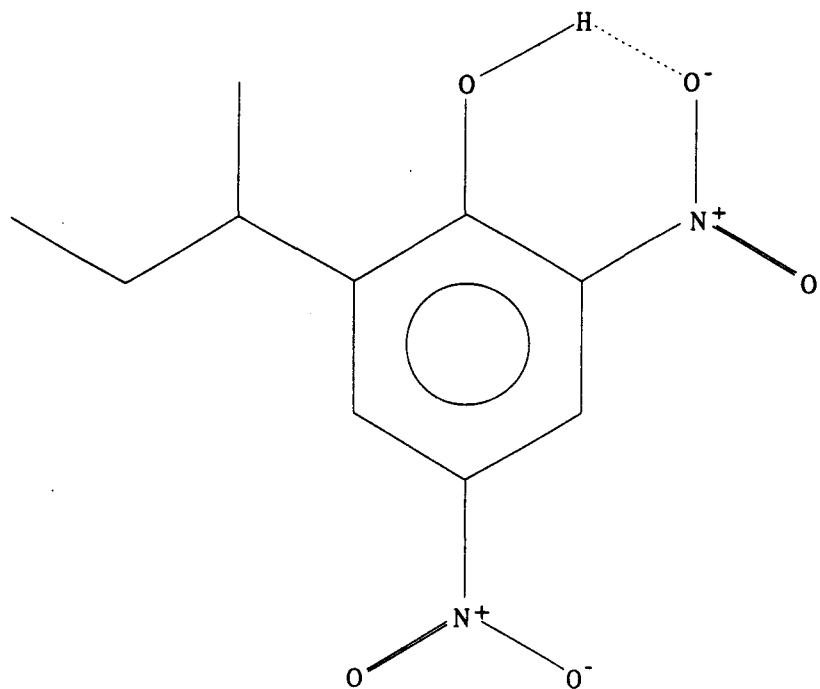
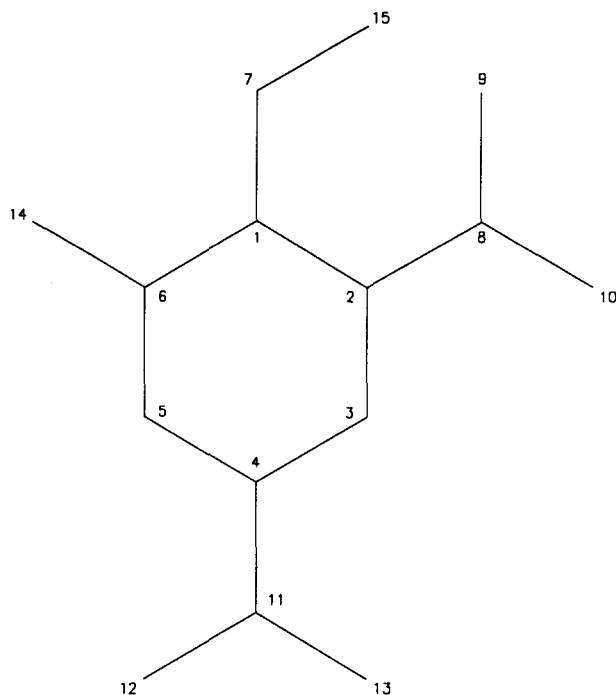


Figure 5.1. Dinoseb ($\text{dinoseb}^{\text{OH}}$) et forme déprotonée ($\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$).



Atome	Charge ponctuelle		Dinoseb ^{OH}		Dinoseb ^{O-}		
	Dinoseb ^{OH}	Dinoseb ^{O-}	Liaisons	d(Å)	Ordre	d(Å)	Ordre
C1	+0,02	+0,09	1 - 2	1,42	1,60	1,45	1,42
C2	-0,11	-0,20	2 - 3	1,41	1,64	1,40	1,65
C3	+0,08	+0,08	3 - 4	1,41	1,65	1,41	1,64
C4	-0,10	-0,23	4 - 5	1,41	1,61	1,45	1,42
C5	+0,05	-0,04	5 - 6	1,40	1,69	1,37	1,85
C6	+0,09	+0,05	6 - 1	1,41	1,64	1,46	1,39
O7	-0,15	-0,41	6 - 14	1,52	1	1,52	1
N8	+0,68	+0,68	1 - 7	1,35	1,26	1,24	1,78
O9	-0,37	-0,41	2 - 8	1,44	1,27	1,44	1,36
O10	-0,35	-0,42	8 - 9	1,22	1,63	1,22	1,62
N11	+0,68	+0,68	8 - 10	1,21	1,65	1,22	1,61
O12	-0,36	-0,43	4 - 11	1,44	1,27	1,43	1,37
O13	-0,35	-0,42	11 - 12	1,22	1,64	1,22	1,61
C14	0	0	11 - 13	1,22	1,64	1,22	1,61
H15	+0,22	/	15 ... 9	1,67	/	/	/

Tableau 5.1 : répartition de la charge sur les atomes du dinoseb^{OH} et du dinoseb^{O-}; longueur et ordre des liaisons.

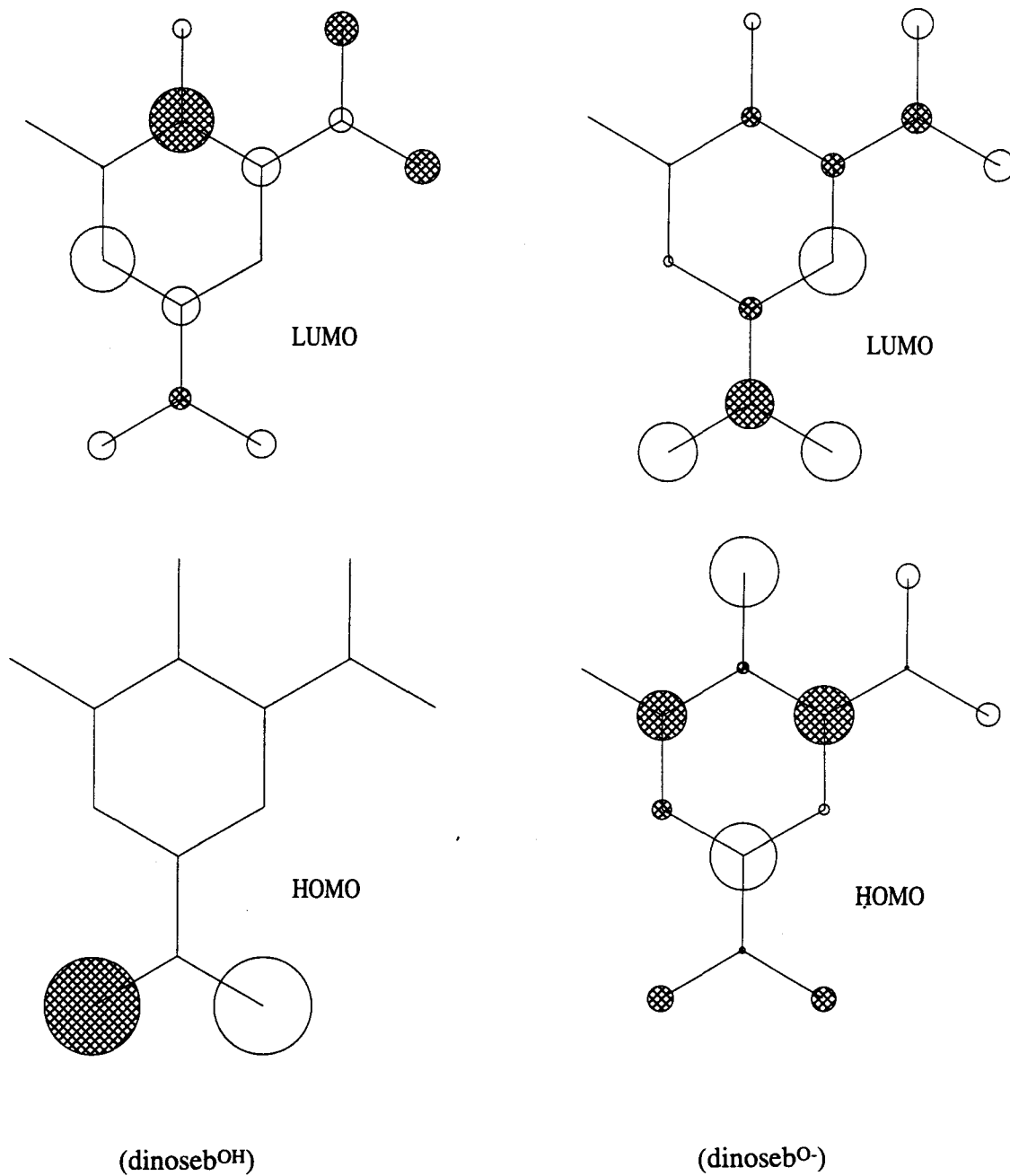


Figure 5.2. Répartition de la densité électronique dans le dinoseb^{OH} et le dinoseb^{O-}: la grandeur des cercles est proportionnelle aux coefficients de la combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA), le signe positif ou négatif est représenté par un cercle grisé ou blanc.

- la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), qui correspond à la transition électronique permise, de plus basse énergie,
- pour chacun des 2 états HOMO et LUMO, la participation des principales orbitales atomiques p_z à l'énergie de l'orbitale moléculaire (coefficients de la combinaison linéaire de l'orbitale moléculaire).

Le tableau 5.1 regroupe les données obtenues pour les 2 formes modélisées. La figure 5.2 représente la distribution des densités électroniques dans les états HOMO et LUMO. La taille des cercles est proportionnelle au coefficient associé aux orbitales atomiques dans la combinaison linéaire de chaque orbitale moléculaire. Les signes positif ou négatif des coefficients des orbitales atomiques sont représentés par des cercles vides ou pleins.

Le calcul nous a permis de définir des éléments importants de la structure du dinoseb^{OH} et du dinoseb^{O-}:

Dans le dinoseb^{OH}, le groupement OH et les deux groupements NO₂ sont dans le plan du cycle. Le groupement NO₂_{ortho} est maintenu dans le plan du cycle, malgré l'encombrement stérique des 2 groupements volumineux OH et NO₂, grâce à la liaison hydrogène entre ces groupements. Le substituant *sec*-butyl est dans un plan perpendiculaire à celui du cycle. Le coefficient de l'orbitale atomique de NO₂_{para} est prépondérant dans la combinaison linéaire de l'orbitale moléculaire HOMO, ce qui indique que le spectre d'absorption électronique est directement lié à ce groupement.

Dans le dinoseb^{O-}, la répulsion entre O⁻ et NO₂_{ortho} est très forte, ce qui provoque la rotation de NO₂ autour de la liaison 2-8 (environ 50°). Les ordres des liaisons C-N augmentent de manière significative par déprotonation, cependant, la longueur des liaisons 2-8 et 4-11 reste constante. On peut considérer qu'il y a une compétition entre la délocalisation (qui tend à raccourcir la liaison) et l'encombrement stérique (qui tend à repousser le groupement NO₂ en dehors du plan du cycle et donc à rallonger la liaison). Dans la forme déprotonée, 60% de la charge de O⁻ est répartie sur le cycle: on remarque que les ordres des liaisons 5-6 et 2-3 sont très élevés, ce qui indique que le cycle est dans une conformation voisine d'une forme quinonique. La densité électronique est mieux répartie que dans le dinoseb^{OH}, et le niveau fondamental HOMO met en jeu à la fois les groupements NO₂ et le cycle aromatique; la délocalisation est très importante. La différence d'énergie entre HOMO et LUMO est plus petite dans le dinoseb^{O-} que dans le dinoseb^{OH}, ce qui laisse présager un déplacement vers le rouge de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ sur le spectre d'absorption électronique du dinoseb^{O-}, par rapport au dinoseb^{OH}.

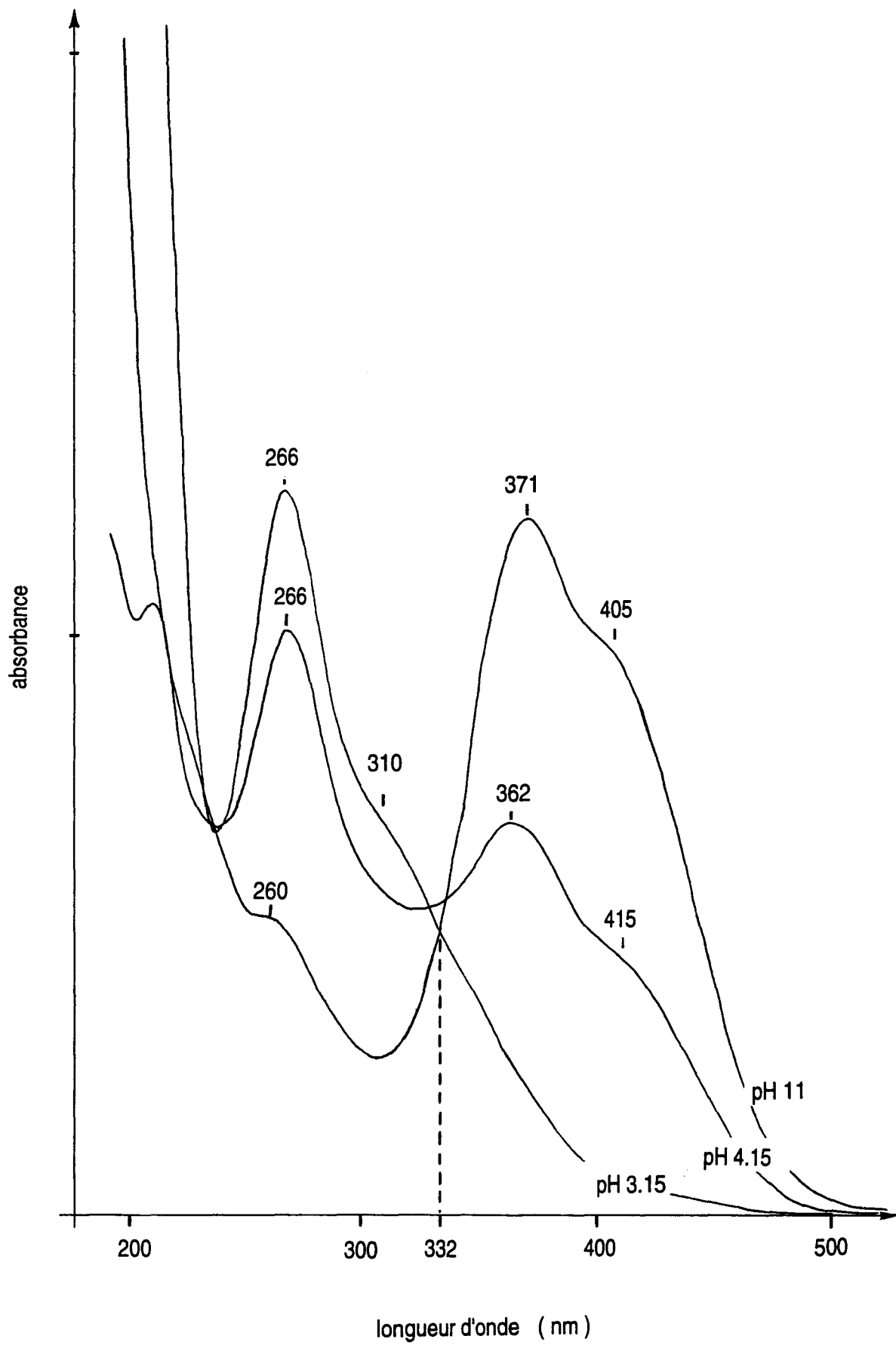


Figure 5.3. Spectres d'absorption UV-visible du dinoseb en solution aqueuse à différents pH.

5.2. Analyses spectroscopiques

5.2.1. Absorption électronique

Résultats

Les spectres d'absorption UV du dinoseb dans l'eau à différents pH ou dans différents solvants organiques sont donnés en absorbance dans les figures 5.3 et 5.4.

Le pKa du dinoseb étant voisin de 4,6, nous avons réalisé les spectres d'absorption en solution aqueuse aux pH 3,15; 4,15 et 11 (figure 5.3). Le spectre obtenu à pH 3,15 comporte une bande forte à 266 nm et un épaulement vers 310 nm qui caractérisent la forme non dissociée du dinoseb ($\text{dinoseb}^{\text{OH}}$). A pH 4,15, on observe 2 bandes à 362 et 415 nm et la bande à 266 nm est moins intense. Le pH étant proche du pKa, les deux nouvelles bandes sont attribuées à la forme dissociée du dinoseb ($\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$). A pH 11, le spectre comporte essentiellement deux bandes à 371 et 405 nm qui confortent leur attribution au $\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$. L'existence d'un point isobestique vers 332 nm, lors de l'évolution du pH de 3,15 à 11 confirme que les bandes à 266 et 310 nm et à 371 et 405 nm traduisent l'équilibre entre les deux formes, $\text{dinoseb}^{\text{OH}}$ et $\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$.

Les spectres d'absorption du dinoseb dans le dioxanne, le n-hexane, le CCl_4 et l'éthanol sont représentés sur la figure 5.4. Les bandes d'absorption observées dans ces différents solvants sont reportées dans le tableau 5.2:

solvant	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)	λ_3 (nm)
CCl_4	262 F	338 f	
n-hexane	260 F	337 f	
dioxanne	260 F	340 (e)	
éthanol	257 m	357 m	410 m

Tableau 5.2. Position des bandes d'absorption observées sur les spectres du dinoseb dans divers solvants.

Les spectres obtenus dans le CCl_4 , dans l'hexane et dans le dioxanne comportent deux bandes vers 260 et 340 nm; dans le dioxanne, la deuxième bande apparaît sous forme

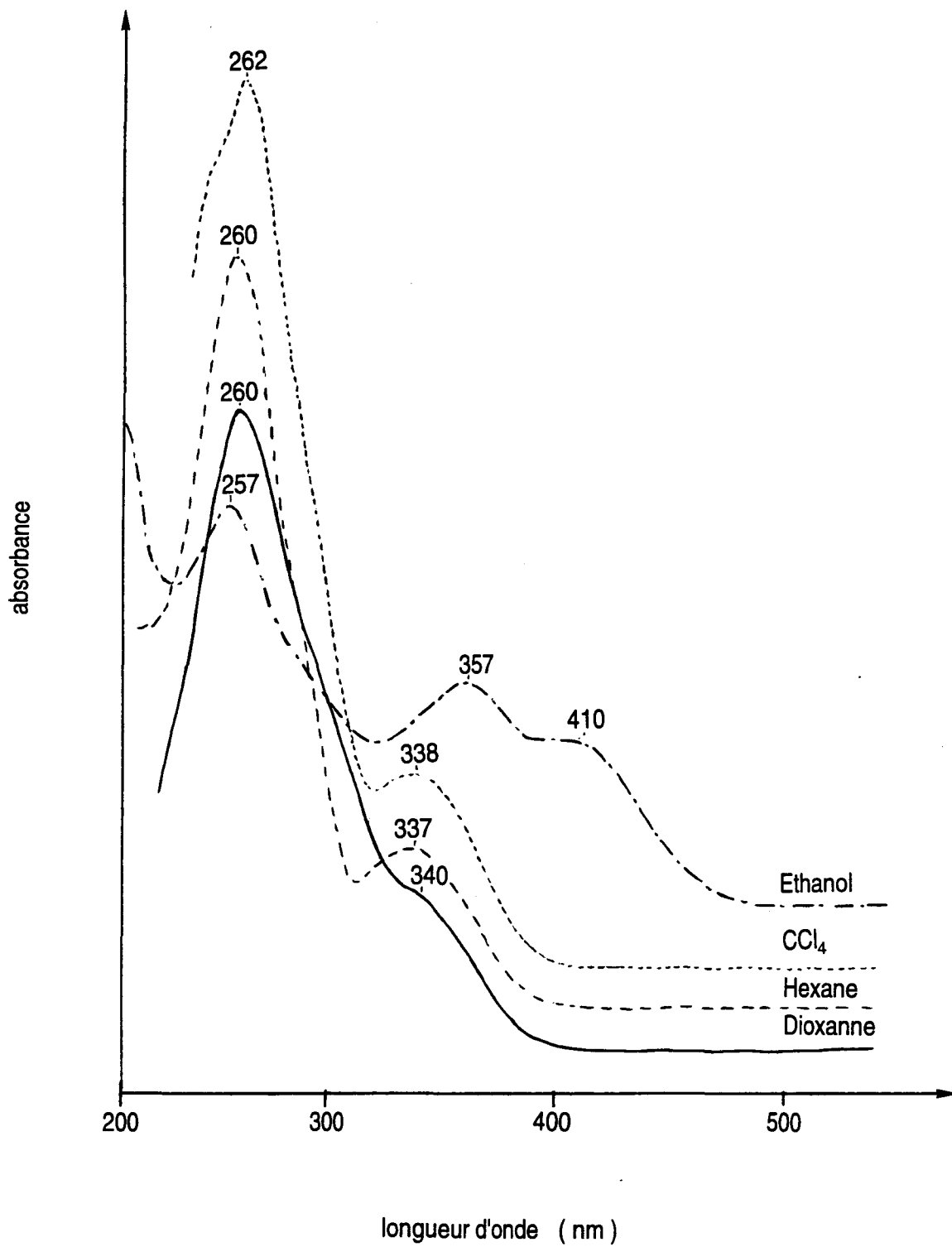


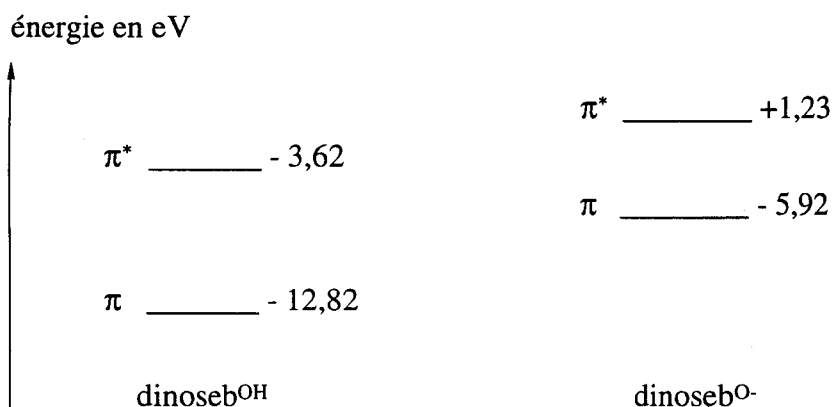
Figure 5.4. Spectres d'absorption UV-visible du dinoseb dans le dioxanne, l'hexane, le CCl₄ et l'éthanol.

d'épaulement. On retrouve bien dans ces solvants aprotiques, deux bandes à haute énergie, caractéristiques de la forme protonée du dinoseb.

Dans l'éthanol, on observe deux autres bandes de plus faible énergie situées à 357 et 410 nm qui traduisent l'existence d'interactions spécifiques entre le solvant accepteur de protons et le dinoseb.

Discussion

Le diagramme suivant représente sur une échelle d'énergie, les états HOMO et LUMO pour le $\text{dinoseb}^{\text{OH}}$ dans sa structure la plus stable, et du $\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$, tels qu'ils ont été déterminés dans le chapitre précédent.



Le rapport des énergies calculées pour les transitions HOMO-LUMO ($9.20 / 7.15 = 1.29$) n'est pas très éloigné du rapport des fréquences des bandes les plus intenses observées à 370 nm pour le pH 11 et à 266 nm pour le pH 3.15 ($I(370) / I(266) = 1.39$). Il est possible de proposer l'attribution suivante des bandes pour les deux formes:

	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
$\text{dinoseb}^{\text{OH}}$ (eau, pH 3,15)	266 nm	310 nm
$\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$ (eau, pH 11)	370 nm	405 nm
$\text{dinoseb}^{\text{OH}}$ (éthanol)	357 nm	410 nm

Le spectre obtenu dans l'alcool est voisin de celui obtenu dans l'eau à pH 4,15: l'existence d'interactions intermoléculaires se traduit sur le spectre d'absorption par une diminution de la bande à 266 nm et l'apparition de nouvelles bandes de basse énergie.

La représentation des orbitales moléculaires obtenue avec PC Model nous a permis de voir que dans le dinoseb, la transition permise de plus faible énergie, qui est du type $\pi \rightarrow \pi^*$, met en jeu le groupement $\text{NO}_2_{\text{para}}$. Le déplacement vers le rouge des bandes d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ sur le spectre obtenu dans l'éthanol peut être interprété comme une perturbation des deux groupements NO_2 par la formation d'interactions intermoléculaires.

Dans l'eau à $\text{pH} > \text{pka}$ comme dans l'alcool, ce déplacement des bandes d'absorption est significatif d'une réorganisation de la répartition électronique de la molécule, qui met en jeu la délocalisation des électrons π sur les substituants du noyau aromatique. Dans l'eau, on a un équilibre entre la forme protonée et la forme déprotonée; dans l'alcool, on a un équilibre entre une forme comportant une liaison hydrogène intramoléculaire et une forme dans laquelle on n'a plus cette liaison. Par ailleurs, la modélisation moléculaire montre clairement une rotation du groupement $\text{NO}_2_{\text{ortho}}$ de 30° , si la liaison hydrogène intramoléculaire est supprimée.

Ces résultats ne sont pas en accord avec l'interprétation de Abd el Gaber *et al.* (1987), qui ont étudié l'effet de solvants protiques et aprotiques sur le spectre d'absorption électronique du 2,4-dinitrophénol entre 280 et 500 nm. Les spectres obtenus dans des solvants protiques tel que le N,N-diméthyl formamide (DMF) et l'éthanol comportent dans cette région deux bandes d'absorption vers 350 et 390 nm; dans un solvant aprotique tel que le dioxane, une seule bande est observée vers 326 nm. Les auteurs attribuent la bande entre 326 et 350 nm à la forme du dinitrophénol comportant une liaison intramoléculaire et la bande à plus basse énergie à la forme du dinitrophénol comportant des liaisons intermoléculaires, sans tenir compte des variations de la bande intense vers 266 nm.

5.2.2. Spectres de vibration IR et Raman

On dispose de peu de références dans la littérature, concernant l'étude spectroscopique du dinoseb.

Anderson (1974) a utilisé la spectroscopie IR pour analyser et déterminer la teneur en principe actif dans des formulations de pesticides; le dinoseb était identifié par une bande de vibration à 1350 cm^{-1} .

Ebenga (1982) a appliqué la spectroscopie Raman de résonance à l'étude du dinoseb sous forme adsorbée. Là encore, le seul but était de déterminer la limite de cette technique dans la détection du produit adsorbé et non d'en analyser le spectre.

Une approche intéressante de cette analyse est fournie par les travaux de Brown *et al.* (1972). En suivant l'évolution des bandes de vibration de valence IR du groupement hydroxyle de plusieurs dérivés du dinitrophénol, ils ont étudié le rôle des substituants encombrants sur le cycle dans la formation de liaisons hydrogène intra- et intermoléculaire.

Par contre, il existe un certain nombre de travaux concernant le 2,4-dinitrophénol. Les deux composés ne différant que par la présence d'un substituant supplémentaire *sec*-butyl en position 6 sur le cycle dans le cas du dinoseb, on peut supposer que les modes normaux de vibration sont voisins dans les deux cas. Cependant, il faut noter que les modes normaux d'un cycle aromatique et de ses substituants sont couplés et que la présence d'un substituant supplémentaire peut entraîner des modifications remarquables sur les bandes de vibration du noyau. Nous allons donc rappeler les données spectrométriques du 2,4-dinitrophénol.

5.2.2.1. Etat des connaissances sur les vibrations du 2,4-dinitrophénol.

Le 2,4-dinitrophénol a été étudié par spectrométrie Raman avec une raie excitatrice à 6370 Å par Shukla et Upadhyya (1973), et à 5145 Å par Singh *et al.* (1988), qui ont fait en parallèle l'analyse du spectre IR obtenu dans le nujol. Par ailleurs, le 2,4-dinitrophénol fait partie des nombreux dérivés du benzène étudiés en IR par Varsanyi (1974), et dont les spectres sont obtenus à partir de pastilles de KBr.

Kumar et Carey (1975) ont étudié le spectre du 2,4-dinitrophénolate obtenu en Raman de résonance avec une excitatrice à 4416 Å. Dans les conditions de résonance, la conjugaison entre noyau et groupements fonctionnels substituants peut entraîner une augmentation de l'intensité des bandes de vibration des liaisons impliquées dans la délocalisation des électrons. Ce phénomène permet entre autre l'identification de ces bandes.

Groupement OH

En spectroscopie Raman, les liaisons polaires donnent généralement un signal de faible intensité; cette méthode est donc mal adaptée à l'étude des groupements hydroxyles. Par contre, le signal IR est intense, le mode ν OH du dinitrophénol donne une bande à 3260 cm⁻¹

dans le nujol (Singh *et al.*, 1988) et à 3267 cm^{-1} dans le KBr (Varsanyi, 1974). Cette bande est particulièrement déplacée vers les basses fréquences par rapport au phénol en raison de l'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire entre les groupements OH et NO_2 en position *ortho*. Dans leur étude des vibrations de valence ν OH des nitrophenols en solution dans le CCl_4 , Brown *et al.* (1972) ont distingué deux modes de vibration: un mode de vibration des groupements OH impliqués dans une liaison hydrogène intramoléculaire (bande située entre 3300 et 3100 cm^{-1}), et un mode des OH impliqués dans une liaison hydrogène intermoléculaire (bande d'intensité plus faible, située entre 3500 et 3300 cm^{-1}). Dans le dinitrophenol, ils situent la bande $\nu\text{ OH}_{\text{intra}}$ à 3200 cm^{-1} .

La bande de vibration de déformation des OH est plus difficile à identifier, comme l'indiquent les attributions différentes faites par les auteurs. A cause de la rotation libre autour de la liaison C-O, Varsanyi (1974) distingue deux sortes de OH: les OH libres qui donnent une bande à 1185 cm^{-1} , et les OH associés dans une liaison hydrogène qui donnent une bande à 1235 cm^{-1} . Singh *et al.* (1988) situent un mode β OH à 1170 cm^{-1} . L'absence de bande à 1170 cm^{-1} sur le spectre Raman suggère en effet que de la bande correspondante en IR est due en partie aux vibrations d'un groupement polaire.

Groupements NO_2

La molécule comportant deux groupements NO_2 , on s'attend à voir sur le spectre 2 bandes de vibrations de valence antisymétriques et 2 bandes de vibrations de valence symétriques, d'autant plus que l'un de ces groupements est engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire.

Le spectre Raman du 2,4-dinitrophenol est dominé par une bande de très forte intensité vers 1350 cm^{-1} , attribuée au mode $\nu_s\text{ NO}_2$ (Shukla et Upadhyya, 1973; Singh *et al.*, 1988). Ce mode est caractérisé en IR par une bande forte à 1360 cm^{-1} dans le nujol (Singh *et al.*, 1988) et 1347 cm^{-1} dans le KBr (Varsanyi, 1974).

Un mode $\nu_{\text{as}}\text{ NO}_2$ est attribué en IR à une bande d'intensité moyenne située entre 1530 (Varsanyi, 1974) et 1540 cm^{-1} (Singh *et al.*, 1988). Cette bande se retrouve sur le spectre Raman vers 1540 cm^{-1} . Shukla et Upadhyya (1973) attribuent une bande à 1514 cm^{-1} à un second mode $\nu_{\text{as}}\text{ NO}_2$. On note que la vibration $\nu_{\text{as}}\text{ NO}_2$ donne des bandes d'intensité beaucoup plus faible que $\nu_s\text{ NO}_2$, aussi bien en IR qu'en Raman.

Bandes du squelette du cycle, ν C-C, ν C-O, ν C-N

Les spectres IR et Raman des dérivés du benzène sont caractérisés par de nombreuses bandes dans la région 1600-1100 cm^{-1} . Varsanyi (1974) souligne l'importance des couplages entre certains modes de vibration du squelette (en particulier les modes radiaux, qui ont une direction parallèle à la normale de l'hexagone) et les vibrations de valence ν C-X, où X est un substituant du cycle. Aussi, attribuent-ils aux vibrations du squelette, les bandes IR observées à 1618, 1591, 1476, 1431, 1330, 1255, 1139 et 1109 cm^{-1} . Une façon de distinguer les modes du squelette du noyau de ceux des liaisons C-X est de comparer leurs intensités relatives, en particulier en Raman, où les bandes C-O doivent être de plus faible intensité car plus polaires. Ainsi, on note que la contribution de la vibration ν C-O est importante dans le mode à 1250 cm^{-1} du spectre IR (Singh *et al.*, 1988), alors qu'elle n'apparaît pas sur le spectre Raman excité à 5145 Å. Sur les mêmes spectres, le mode situé à 1140 cm^{-1} en IR et en Raman comporte une contribution importante de ν C-N. Sur le spectre Raman obtenu à 6370 Å, Shukla et Upadhyaya (1973) attribuent une bande de faible intensité située à 1253 cm^{-1} à ν C-O et une bande située à 1125 cm^{-1} à ν C-N.

Dans le cas particulier des dérivés du *para*-nitrophénol, la conjugaison entre les groupements NO_2 et le cycle est forte, et la liaison C- NO_2 possède un caractère de double liaison (Kumar et Carey, 1975). En travaillant dans des conditions de résonance, ces auteurs assistent à une augmentation de l'intensité des bandes impliquées dans le phénomène de délocalisation électronique du dinitrophénolate, ce qui leur permet de situer ν C-N à 1272 cm^{-1} , et d'attribuer deux bandes situées à 1331 et 1322 cm^{-1} à deux vibrations ν_s NO_2 .

Les vibrations ν C-H du cycle sont caractérisées en IR par 3 bandes dans le nujol à 3100, 3080 et 3030 cm^{-1} (Singh *et al.*, 1988) et 2 bandes dans le KBr à 3077 et 3009 cm^{-1} (Varsanyi, 1974). Le spectre Raman excité à 5145 Å comporte une seule bande forte à 3100 cm^{-1} (Singh *et al.*, 1988).

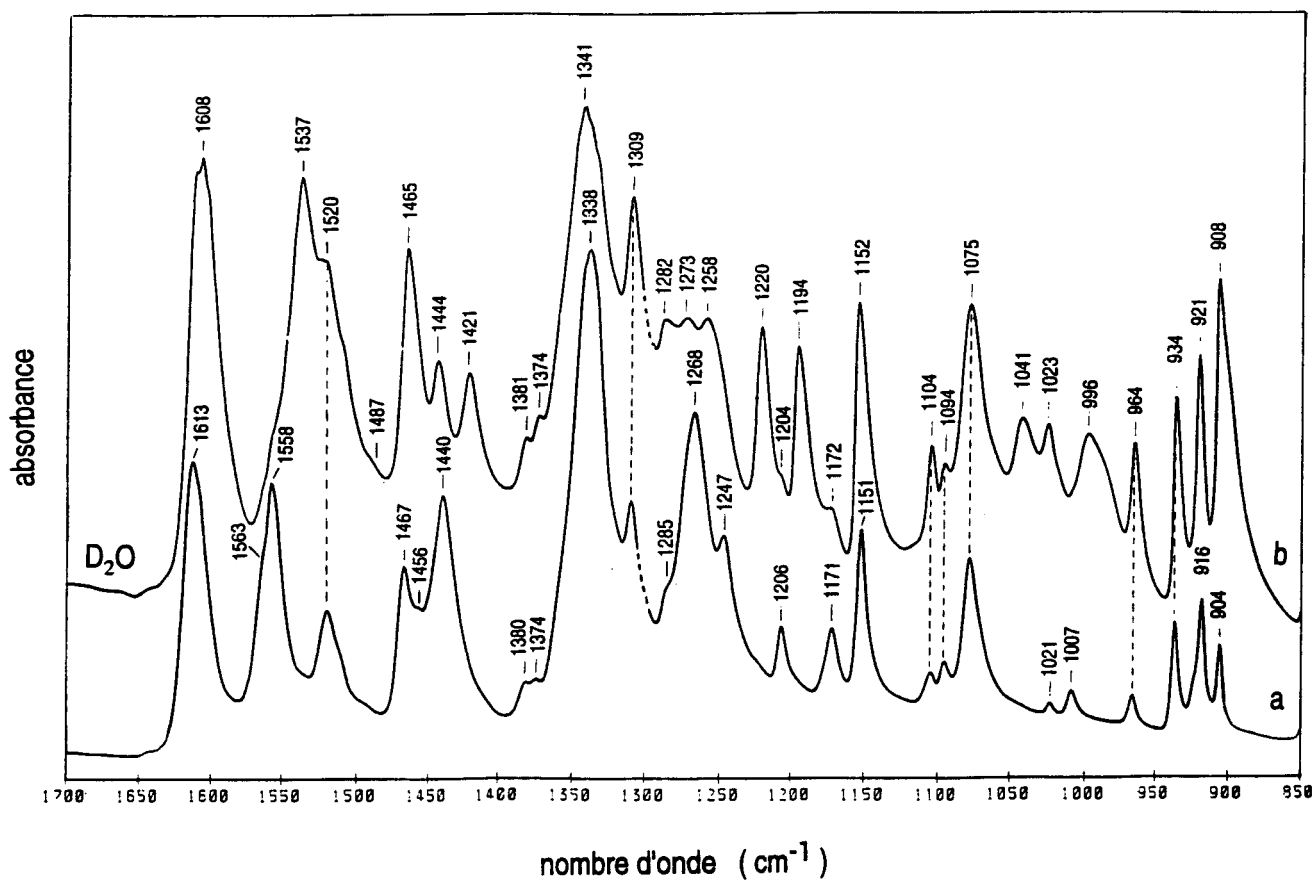
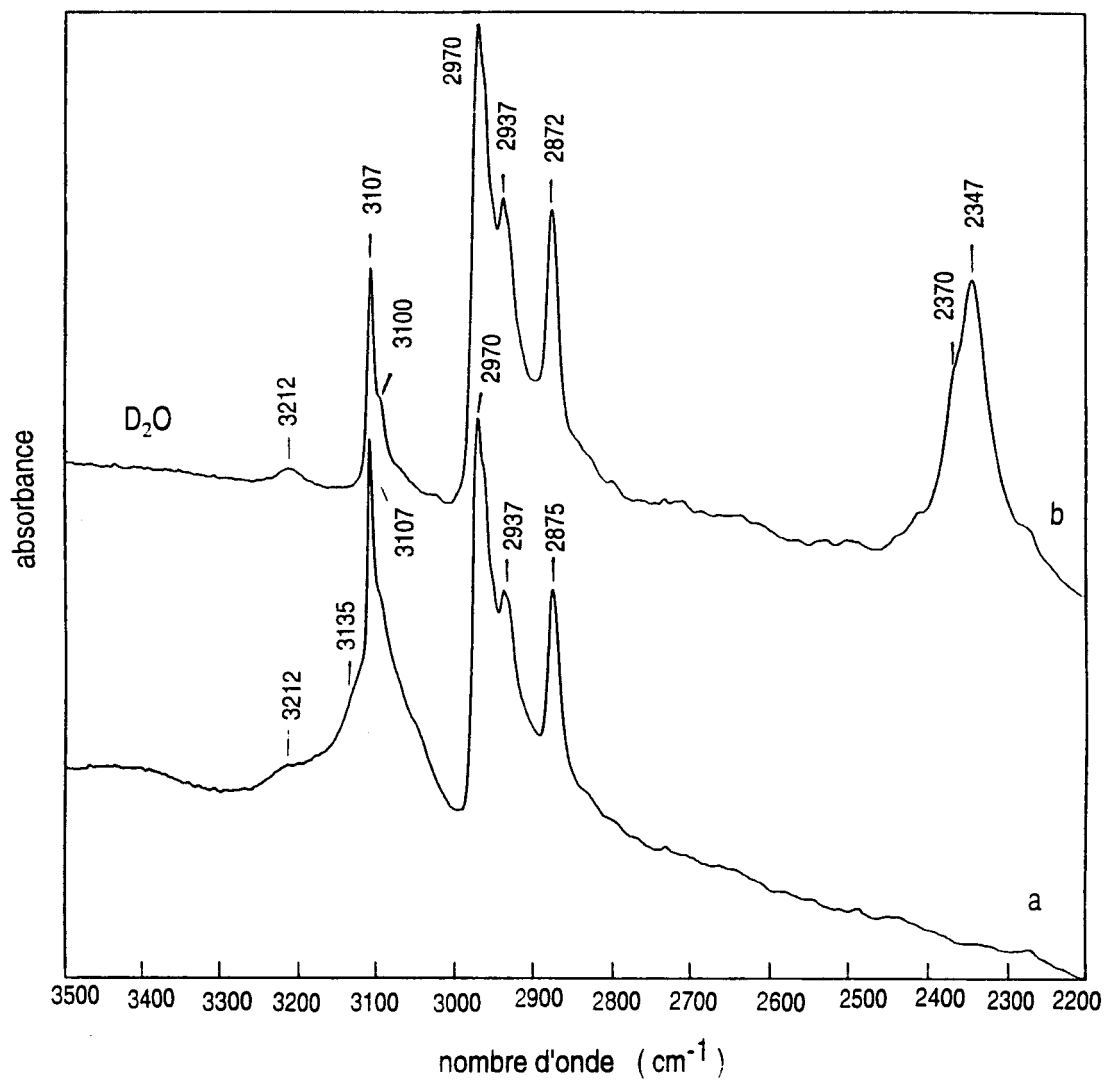


Figure 5.5. Spectres IR du dinoseb^{OH} (a) et de sa forme deutérée (dinoseb^{OD}) (b), de 3500 à 2200 cm⁻¹, et de 1700 à 850 cm⁻¹.

5.2.2.2. Spectres de vibration du dinoseb

Groupement OH

ν OH

Le spectre IR du dinoseb en suspension dans le nujol (figure 5.5-a) montre quatre bandes fines vers 3107, 2970, 2937 et 2875 cm^{-1} . La bande située à 3107 cm^{-1} est, comme dans le cas du dinitrophénol, caractéristique d'une vibration ν CH du noyau aromatique (Varsanyi, 1974). Les 3 autres bandes sont attribuées aux vibrations de valence des groupements CH_3 , CH_2 et CH du groupement *sec*-butyl du dinoseb. Un massif large recouvre le pied de la bande située à 3107 cm^{-1} . Ce massif est déplacé par deutération et donne une bande à 2347 cm^{-1} avec un épaulement à 2370 cm^{-1} (spectre 5.5-b du dinoseb^{OD}), ce qui nous permet de l'attribuer aux vibrations de valence du groupement hydroxyle ν OH du dinoseb. La fréquence du maximum de ce massif vers 3135 cm^{-1} , anormalement basse pour un phénol, est due à l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire OH...ONO encore plus forte que dans le cas du 2,4-dinitrophénol: comme l'ont montré Brown *et al.* (1972), l'introduction d'un substituant encombrant en *ortho* du groupement hydroxyle d'un 2-nitrophénol augmente la force de la liaison hydrogène intramoléculaire. La bande de plus haute fréquence, qui apparaît sous forme d'épaulement, est attribuée aux hydroxyles impliqués dans des liaisons hydrogène intermoléculaires (effet complexant de la matrice ou dimérisation).

Nous avons noté un déplacement remarquable de cette bande selon l'environnement de la molécule de dinoseb. En effet, on observe sur les spectres IR de la figure 5.6, un déplacement du maximum du massif de 3205 cm^{-1} (KBr) à 3148 cm^{-1} (CCl_4 et hexane -non représenté-) et 3135 cm^{-1} (fluorolube), qui suggère que le dinoseb forme davantage de liaisons hydrogène intermoléculaires (autoassociations ou interactions avec la matrice) dans le KBr alors que la liaison intramoléculaire prédomine dans les deux autres matrices.

β OH

Dans le dinitrophénol, Varsanyi (1974) attribue le mode de vibration de déformation β OH_{associé} à une bande située à 1235 cm^{-1} ; Singh *et al.* (1988) attribuent au mode ν C-O une bande située à 1250 cm^{-1} , et au mode β OH une bande à 1170 cm^{-1} .

Dans le cas du dinoseb, la région correspondante comporte 2 bandes d'intensité faible à 1171 et 1206 cm^{-1} et un massif situé entre 1220 et 1300 cm^{-1} (figure 5.5). Nous avons observé que ce massif évolue de façon symétrique à la bande ν OH (figure 5.6): on observe dans le

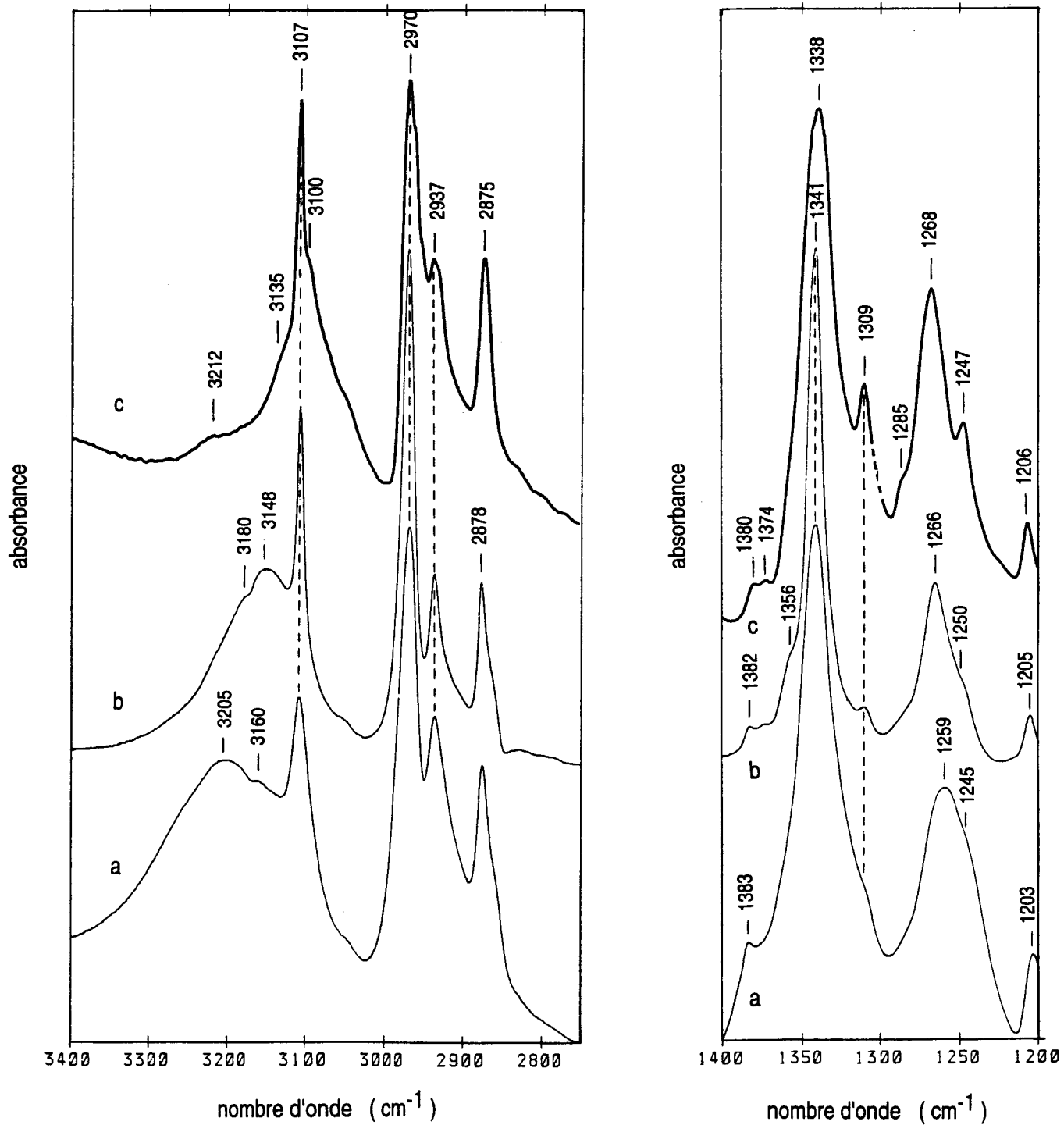


Figure 5.6. Spectres IR du dinoseb entre 3400 et 2750 cm^{-1} et entre 1400 et 1200 cm^{-1} : sous forme cristallisée en pastille de KBr (a), en solution dans le CCl_4 (b) et sous forme cristallisée dans le fluorolube ou le nujol (c).

dinoseb ^{OH} KBr	dinoseb ^{OH} CCl ₄	dinoseb ^{OH} fluorolube / nujol	dinoseb ^{OD} fluorolube / nujol	dinoseb ^{O-} fluorolube / nujol	Attribution proposée
<u>3205</u> F	3180 e	3212 f	3212		ν OH
3160 m	<u>3148</u>	<u>3135</u> e			ν OH
3108 F	3107 F	3107 F	3107 F	3100 F	φ
		3100 e	3100 e		
2967 F	2969 F	2970 F	2970 F	2962 F	ν _{as} CH ₃
2935 F	2936 F	2937 F	2937 F	2930 F	ν _{as} CH ₂
2877 F	2878 F	2875 F	2872 F	2874 F	ν _s CH ₃
			2370 e		ν _s CH ₂
			2347 F		ν OD
				1645 e	
1613 F	1612	1613 F	1608 F	1600 F	φ
	*	1563 e		1571 F	φ
1554 F	*	1558 F	1537 F	1545 F	ν _a NO ₂
1527 m		1520 m	1520 m		ν _a NO ₂
			1487 e	1483 m	
1457 m	1461 F	1467 F	1465 F	1460 m	δ CH ₂ /CH ₃
	1456 f	1456 f			
1435 F	1439 F	1440 F	1444 m		φ
			1421 m	1426 m	
1383 f	1382 f	1380 f	1381 f		δ CH ₃
		1374 f	1374 f	1377 f	
	1356 e			1370 e	
1341 F	1341 F	1338 F	1341 F	1344 F	ν _s NO ₂
				1323 F	
1309 e	1309 f	1309 m	1309 F	1305 e	ν _s NO ₂
		1285 e	1282 m		φ
1259 F	1266 F	1268 F	1273 m		β OH
1245 e	1250 e	1247 m	1258 m	1258 F	ν CN
				1240 e	ν CN
			1220 m		
1203 f	1205 f	1206 f	1204 e		
			1194 m	1196 f	
1167 f	1170 f	1171 f	1172 f	1181 f	
1150 m	1151 f	1151 m	1152 m	1145 f	
1120 f				1121 f	
	*	1104 f	1104 f		
	*	1094 f	1094 f		
1073 m		1075 m	1075 m	1073 m	
			1041 m	1035 L	
1026 f		1021 f	1023 m		
1009 f		1007 f			
			996 F & L		β OD
966 f		964 f	964 m	966 f	
934 m		934 m	934 m	938 m	
920 m		916 m	921 m	910 m	
904 f		904 m	908 m	880 f	

*: Bandes du solvant

Tableau 5.3. fréquences (en cm⁻¹) des bandes de vibration IR du dinoseb^{OH} observé sous forme cristallisée dans le KBr et dans le fluorolube / nujol, ou en solution dans le CCl₄, du dinoseb^{OD} et du dinoseb^{O-}.

intensité

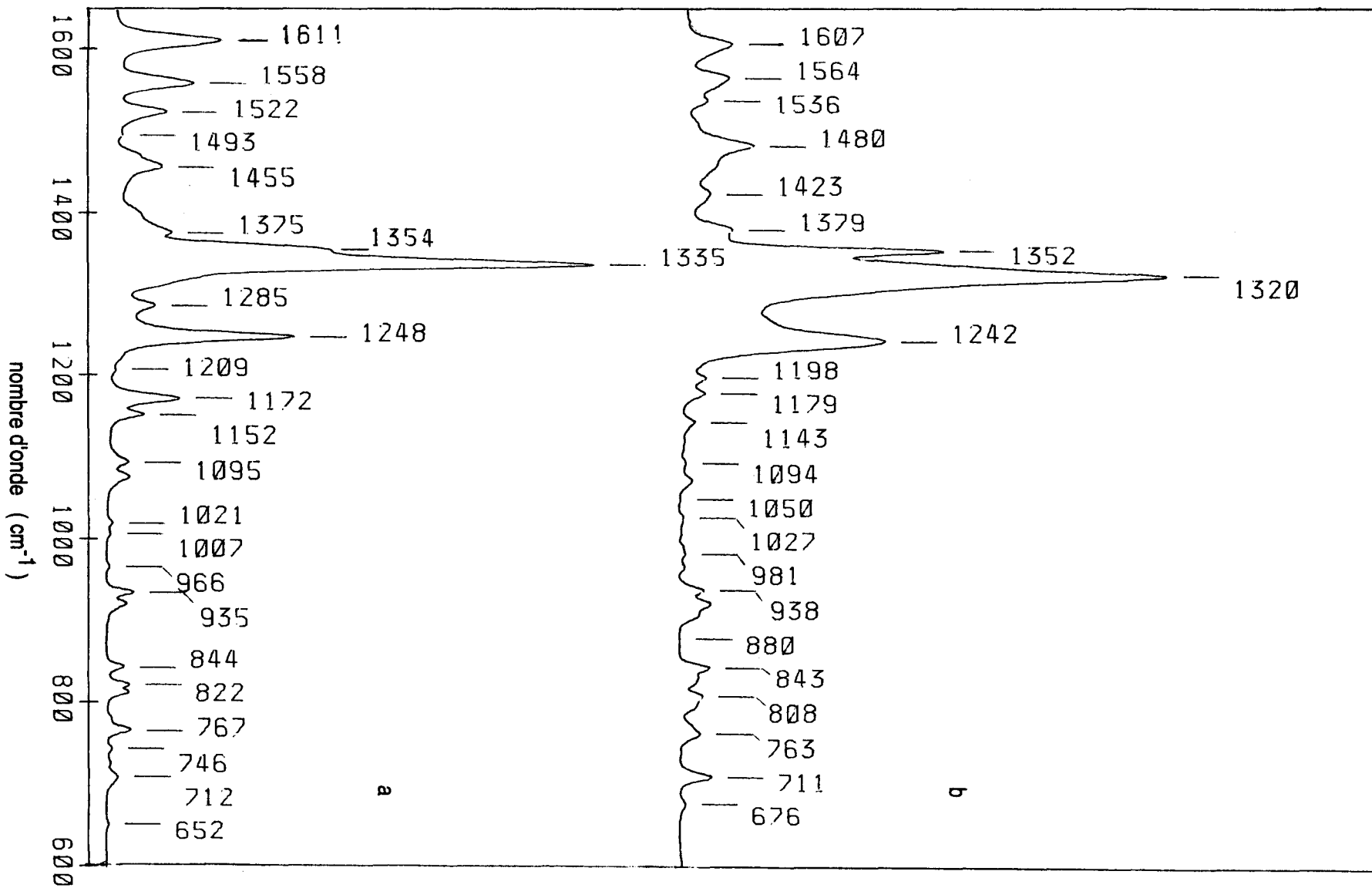


Figure 5.7. Spectres Raman du dinosebOH (a) et du dinosebO⁻ (b).

KBr un maximum à 1259 cm^{-1} avec épaulement à 1245 cm^{-1} . Dans le CCl_4 , le massif est plus fin et son maximum est déplacé à 1266 cm^{-1} , un épaulement apparaît à 1250 cm^{-1} . Dans le fluorolube, le massif est mieux résolu et comporte 2 bandes à 1268 et 1247 cm^{-1} , et un épaulement à 1285 cm^{-1} . Ce résultat suggère qu'une vibration $\nu\text{ C-O}$ ou $\beta\text{ OH}$ est impliquée dans l'un de ces modes. Un couplage mécanique de ces deux modes est en effet parfois observé dans les phénols (Bellamy, 1975).

L'effet de la deutération sur ces bandes est une très forte diminution d'intensité (figure 5.5): 3 bandes distinctes et d'intensité voisine sont visibles à 1282 , 1273 et 1258 cm^{-1} sur le spectre du produit deutéré, et la bande forte à 1268 cm^{-1} a disparu. Une nouvelle bande apparaît à 996 cm^{-1} , qui pourrait correspondre à une bande de vibration du groupement OD. Le rapport des fréquences de ces deux bandes à 1268 cm^{-1} et 996 cm^{-1} est de 1,27, il est compatible avec l'hypothèse que le mode à 1268 cm^{-1} contient un pourcentage de vibration $\beta\text{ OH}$. Par ailleurs, le spectre Raman (figure 5.7-a) comporte dans cette région simplement deux bandes à 1285 et 1248 cm^{-1} . Ces deux observations confirment l'attribution de la bande située à 1268 cm^{-1} au mode $\beta\text{ OH}$ du groupement hydroxyle.

Groupements NO_2

Comme dans le cas du 2,4-dinitrophénol, les deux groupements NO_2 du dinoseb sont différents car l'un d'entre eux est impliqué dans une liaison hydrogène intramoléculaire; on s'attend donc à observer en IR et Raman deux bandes de vibrations asymétriques et deux bandes de vibrations symétriques pour ces groupements.

Les spectres IR et Raman du dinoseb comportent une bande forte caractéristique d'un mode $\nu_s\text{ NO}_2$ vers 1340 cm^{-1} . On l'observe en IR à 1338 cm^{-1} (figure 5.5) et en Raman à 1335 cm^{-1} avec un épaulement à 1354 cm^{-1} (figure 5.7). Par ailleurs, nous avons attribué à un mode $\nu_{as}\text{ NO}_2$ la bande située à 1520 cm^{-1} sur le spectre IR et à 1522 cm^{-1} sur le spectre Raman. Les deux bandes Raman à 1335 et 1522 cm^{-1} se déplacent respectivement à 1344 et 1533 cm^{-1} , lorsque le dinoseb est observé en solution dans l'éthanol. En IR, la bande à 1520 cm^{-1} se déplace à 1527 cm^{-1} dans le KBr (tableau 5.3). Ces effets, qui vont dans le même sens que ceux observés pour les modes $\nu\text{ OH}$ et $\beta\text{ OH}$, sont attribués à la compétition entre liaisons hydrogène intra- et intermoléculaire, perturbant les vibrations du groupement NO_2 voisin de OH. Il est difficile de déterminer si la bande située à 1558 cm^{-1} correspond à une seconde bande de vibration du groupement NO_2 , ou à une bande de vibration $\nu\text{ C-C}$ du cycle. Cette bande évolue de quelques cm^{-1} dans le KBr.

Bandes du cycle

En plus des modifications attendues sur les bandes de vibration du groupement hydroxyle, l'expérience de deutération en IR a engendré des modifications importantes des bandes de la région 1700-900 cm^{-1} :

- déplacement d'une vingtaine de cm^{-1} :

1558 et 1440, vers les basses fréquences,

1206, 1171, 1021 et 1007 cm^{-1} vers les hautes fréquences,

- élargissement de la bande à 1338 cm^{-1} et augmentation de l'intensité de la bande située à 1309 cm^{-1} ,

- déplacement de 1247 cm^{-1} à 1258 cm^{-1} .

Deux hypothèses peuvent expliquer l'ampleur de ces modifications:

1- La liaison hydrogène OH...ON est identique à la liaison OD...ON. Les déplacements observés sur les bandes à basse fréquence lorsque l'on change OH en OD sont dus au couplage entre le noyau aromatique et la liaison OH. Les mouvements de déformation β OH et du cycle, et d'élongation ν C-O et ν NO₂ sont mélangés, et apparaissent dans divers modes de vibration; la deutération a un effet sur tous ces modes.

2- la liaison hydrogène est différente avec OH ou OD. Les deux bandes à 1520 et 1558 cm^{-1} pourraient représenter les deux vibrations ν_{as} NO₂; il serait tentant d'attribuer la bande à 1520 cm^{-1} au groupement NO₂ en *para*, et la bande à 1558 cm^{-1} qui se déplace lors de la deutération, au groupement NO₂ en *ortho*, qui est impliqué dans la liaison hydrogène. La bande à 1309 cm^{-1} , qui ne change pas de fréquence, pourrait être attribuée à une vibration ν_{s} NO₂_{para}. Les autres bandes modifiées par la deutération sont probablement des bandes couplées avec les vibrations de valence des liaisons C-O, C-N et C-C. Les deux bandes situées à 1613 et 1467 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations tangentielles du squelette, elles sont peu modifiées par deutération.

Dans la suite de ce document, c'est cette seconde hypothèse qui est privilégiée.

ν C-N

Sur le spectre Raman du dinoseb, nous observons, en plus de la bande ν_{s} NO₂, une seconde bande relativement forte, située à 1248 cm^{-1} , que nous avons attribuée à une vibration de valence ν C-N, et qui correspond à la bande située à 1247 cm^{-1} en IR. La liaison C-N est en effet peu polarisée par rapport à la liaison C-O, et peut donner une bande de vibration forte

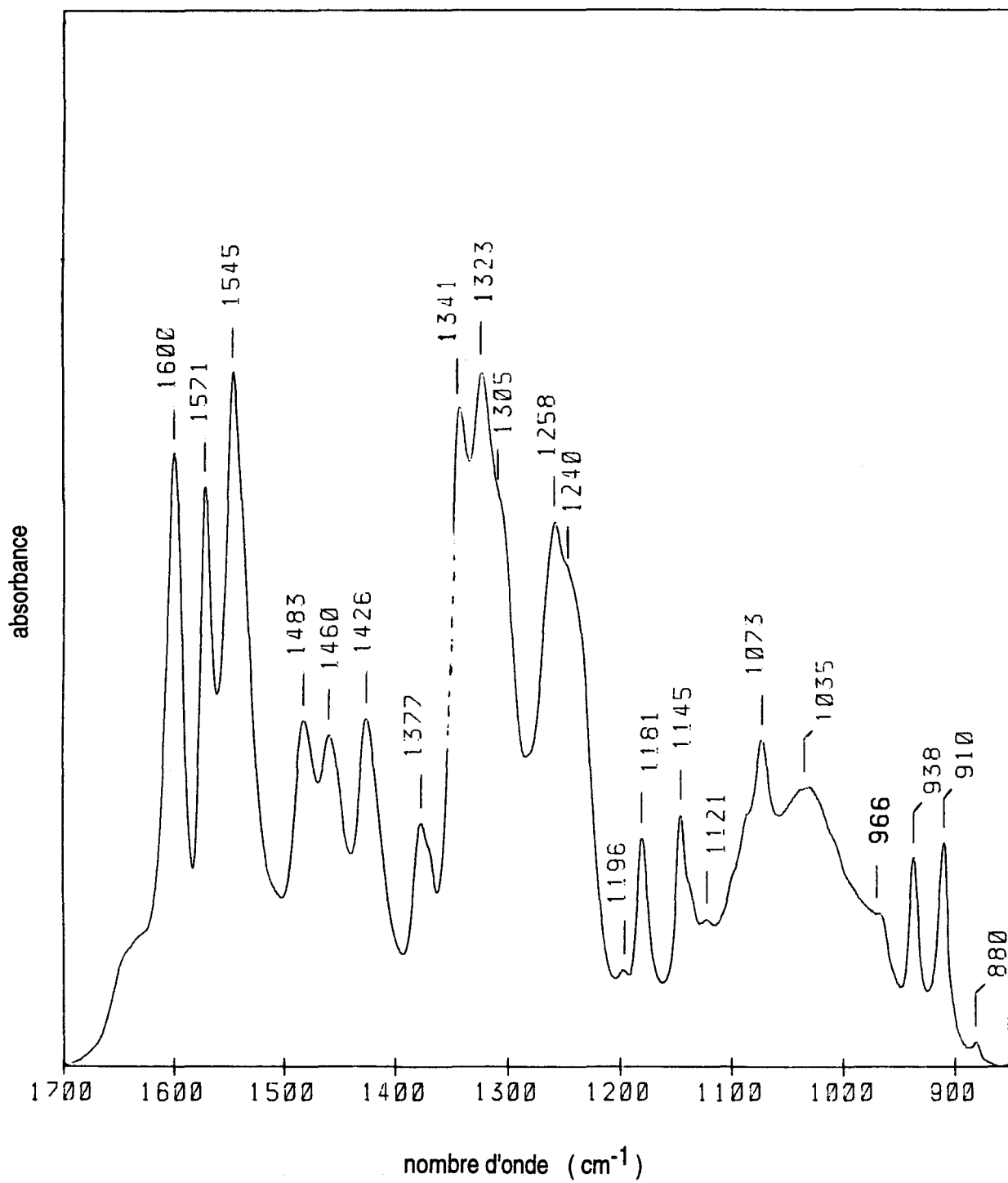


Figure 5.8. Spectre IR de la forme déprotonée du dinoseb (dinoseb⁰⁻) observée dans le fluorolube et dans le nujol.

en Raman. On attendait deux bandes ν C-N correspondant aux deux groupements NO_2 , mais une seule bande présente un caractère ν C-N prononcé. La bande ν CN à 1248 cm^{-1} sur le spectre Raman se déplace à 1256 cm^{-1} lorsque le dinoseb est observé dans l'éthanol. Ce déplacement caractérise une plus grande délocalisation des électrons sur un groupement NO_2 , lors de la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires; cette observation est en accord avec le spectre d'absorption électronique.

5.2.2.3. Spectres du sel de sodium du dinoseb ($\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$)

La déprotonation du dinoseb affecte de nombreuses bandes de vibration en IR (figure 5.8) et en Raman (figure 5.7), à cause du changement de répartition des électrons, et de la rotation en dehors du plan du cycle de $\text{NO}_2^{\text{ortho}}$.

$\nu_s \text{NO}_2$

En IR, la bande située à 1341 cm^{-1} (figure 5.5), attribuée à la vibration $\nu_s \text{NO}_2$ s'est divisée en deux bandes à 1341 et 1323 cm^{-1} (figure 5.8), avec un épaulement à 1305 cm^{-1} . En Raman, deux bandes fortes à 1320 et 1352 cm^{-1} ont remplacé la bande $\nu_s \text{NO}_2$ à 1335 cm^{-1} .

$\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$

Les bandes IR situées à 1558 et 1520 cm^{-1} sur le spectre du $\text{dinoseb}^{\text{OH}}$ et attribuées aux vibrations $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ n'apparaissent pas sur le spectre du $\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$. Par contre, la nouvelle bande qui apparaît à 1545 cm^{-1} pourrait correspondre à l'une de ces vibrations. En Raman, on identifie cette vibration à la bande située à 1536 cm^{-1} .

νCN

La bande située à 1268 cm^{-1} que l'on avait attribuée à la vibration de déformation de OH a disparu, mais on observe une bande forte à 1258 cm^{-1} , avec un épaulement à 1240 cm^{-1} qui pourrait correspondre à un mode ν CN, par analogie avec le spectre Raman qui comporte une bande intense à 1242 cm^{-1} .

Bandes du cycle

Les bandes du cycle sont elles aussi très perturbées: en IR, la bande située à 1613 cm^{-1} pour le dinoseb est déplacée à 1600 cm^{-1} ; la nouvelle bande à 1571 cm^{-1} pourrait correspondre

à une bande du cycle, révélée dans la forme déprotonée. La bande du dinoseb à 1440 cm^{-1} , elle aussi attribuée à une vibration du cycle, s'est divisée en deux bandes, à 1460 et 1427 cm^{-1} . De nombreuses modifications du spectre sont à noter également à des fréquences plus basses, tous ces changements indiquent une délocalisation importante des électrons qui peut s'expliquer par une redistribution sur tout le cycle de la charge négative portée par l'oxygène.

En Raman, les bandes de vibration du squelette du cycle sont également déplacées, mais de façon différente de l'IR: la bande à 1611 cm^{-1} s'est déplacée à 1607 cm^{-1} , et pourrait être à l'origine de la nouvelle bande à 1564 cm^{-1} .

5.3. Conclusion

La molécule de dinoseb à l'état libre comporte une liaison hydrogène intramoléculaire forte qui détermine l'orientation des groupements OH et NO_2 dans le plan du cycle aromatique. Cette forme est caractérisée en UV-visible par deux bandes d'absorption à 266 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) et entre 310 et 340 nm ($n \rightarrow \pi^*$); la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ met en jeu le groupement NO_2 para.

La formation de liaisons intermoléculaires avec un solvant protique provoque des changements fondamentaux de la répartition électronique de la molécule et la rotation du groupement NO_2 ortho en dehors du plan du cycle, qui se traduisent par une diminution de l'énergie des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. Ainsi, le spectre d'absorption électronique de la molécule de dinoseb en solution dans l'alcool comporte deux nouvelles bandes à 357 et 410 nm . En spectrométrie IR, l'effet de l'environnement est particulièrement sensible sur les vibrations de OH, et nous avons observé un effet complexant non négligeable du KBr. En effet, dans ce milieu on note une prépondérance d'interactions intermoléculaires et une diminution de la force de la liaison intramoléculaire (déplacement de la bande $\nu\text{ OH}_{\text{intra}}$ vers les hautes fréquences par rapport au spectre obtenu dans le fluorolube et en solution dans le CCl_4). En Raman, on observe un effet correspondant sur les bandes de vibration $\nu\text{ NO}_2$ et $\nu\text{ CN}$ lorsque le spectre est réalisé dans l'éthanol.

Dans le dinoseb⁰⁻, la délocalisation électronique est forte: la charge négative est répartie à 60% sur le cycle, les groupements OH et NO_2 ortho se réorientent en dehors du plan du cycle. L'effet de cette redistribution de la densité électronique se traduit en UV-visible par un déplacement vers le rouge des bandes d'absorption à 370 et 405 nm . En IR et Raman, on observe des perturbations importantes, aussi bien sur les vibrations des groupements NO_2 , que sur les vibrations du cycle aromatique.

La modification de la liaison hydrogène intramoléculaire par deutération perturbe également l'état vibrationnel du dinoseb comme le montrent les profonds changements observés sur le spectre du composé deutéré (dinoseb^{OD}), par rapport au spectre du dinoseb^{OH}.

Cette étude montre que les états électronique et vibrationnel du dinoseb sont particulièrement sensibles à la structure du dinoseb, et aux interactions intermoléculaires. Les spectrométries IR, Raman et UV devraient nous permettre d'étudier les interactions entre la molécule pesticide et un substrat.

Chapitre 6 .

Fixation du dinoseb
sur la vermiculite - décylammonium
et l'hectorite - décylammonium

Données macroscopiques

Chapitre 6 .

Fixation du dinoseb sur la vermiculite - décylammonium et l'hectorite - décylammonium

Données macroscopiques

6.1. Introduction

L'approche macroscopique de la fixation du dinoseb sur les deux substrats V-décyl et H-décyl repose sur:

- la réalisation des isothermes d'adsorption qui doit nous permettre de comparer les quantités fixées en fonction de la concentration à l'équilibre C_e de la solution de dinoseb,
- la détermination des espacements apparents des feuillets de V-décyl et H-décyl, en fonction de C_e , qui apporte des précisions sur la localisation dans les espaces interfoliaires et / ou sur les surfaces externes des particules.

Les isothermes ont été réalisées à 20 °C; les contacts sont réalisés avec 50 mg de substrat (10 mg pour les derniers points). La concentration du surnageant recueilli par centrifugation est déterminée par mesure de l'absorption électronique en UV-visible. Les quantités fixées sont calculées par la méthode des restes (annexe 2).

L'analyse par DRX est réalisée à partir de dépôts sur fenêtres de fluorine du substrat recueilli dans le culot de centrifugation pour chaque contact.

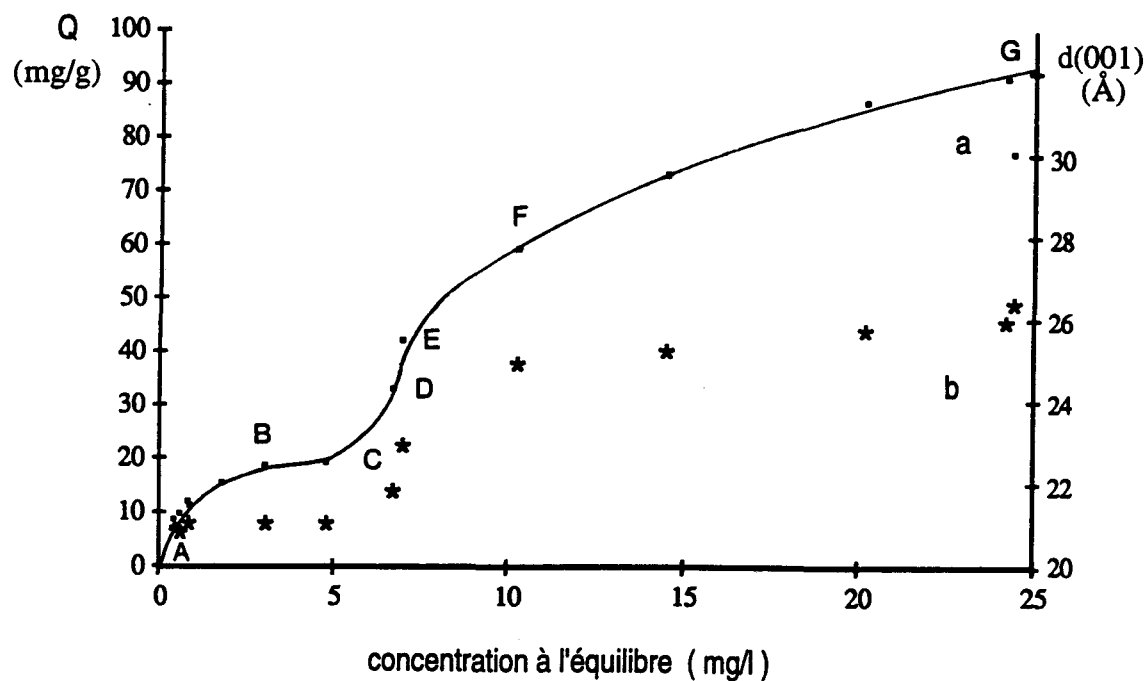


Figure 6.1. V-décy - courbe (a): évolution des quantités de pesticide fixées Q en fonction de la concentration à l'équilibre C_e de la solution de contact; courbe (b): espacement apparent d_{001} du substrat correspondant aux différents points de l'isotherme.

6.2. Fixation du dinoseb sur la vermiculite-décylammonium

Sur la figure 6.1, la courbe (a) montre l'évolution des quantités de pesticide fixées Q en fonction de la concentration à l'équilibre C_e de la solution de contact. La courbe (b) représente l'espacement apparent d_{001} des feuillettes du substrat V-décyl, correspondant aux différents points de l'isotherme. Nous avons porté ces deux courbes sur le même graphe.

Les deux courbes montrent plusieurs phases dont les domaines sont délimités par les lettres A à G.

Dans une première étape (A-B), on assiste à une fixation croissante de pesticide jusqu'à atteindre un palier qui correspond à la fixation de 18 mg/g de substrat. L'espacement apparent de V-décyl est inchangé, et le diagramme X présente une longue série rationnelle (15 raies) qui montre que l'arrangement des feuillettes n'est pas perturbé. Ces résultats suggèrent que cette étape correspond à une fixation du dinoseb sur les surfaces externes de V-décyl.

Entre les points B et C, les quantités fixées n'évoluent plus et l'espacement apparent reste inchangé. Il faut que la concentration à l'équilibre soit de 7 mg/l (point C) pour que l'on ait à nouveau une fixation. On note entre C et E une forte augmentation des quantités fixées alors que C_e évolue peu. De même, l'espacement apparent augmente rapidement pour une petite variation de C_e . L'espacement apparent obtenu pour les points D et E est respectivement de 23 et 25 Å, et les diagrammes de DRX ne présentent plus de série rationnelle.

Entre les points E et G, on observe une augmentation croissante des quantités fixées qui atteignent pour le point G la valeur de 90 mg/g de substrat. On n'observe plus pour ces points d'évolution de l'espacement apparent qui est de 26,4 Å. Les diagrammes de DRX des points F à G présentent tous une série rationnelle (> 15 raies) correspondant à l'espacement $d_{001} = 26,4$ Å (annexe 7).

On observe toutefois une évolution dans le temps du diagramme X correspondant au point G: l'espacement apparent évolue entre 26,4 et 28,1 Å (figure 6.2); la série rationnelle évolue de la même façon.

6.3. Fixation du dinoseb sur l'hectorite-décylammonium

L'isotherme d'adsorption du dinoseb sur H-décyl (figure 6.3) montre que les quantités fixées sont environ 10 fois plus faibles que lors de l'adsorption sur V-décyl. L'analyse par DRX montre que le substrat conserve un espacement apparent de 13,5 Å quelles que soient

2-Theta - Scale

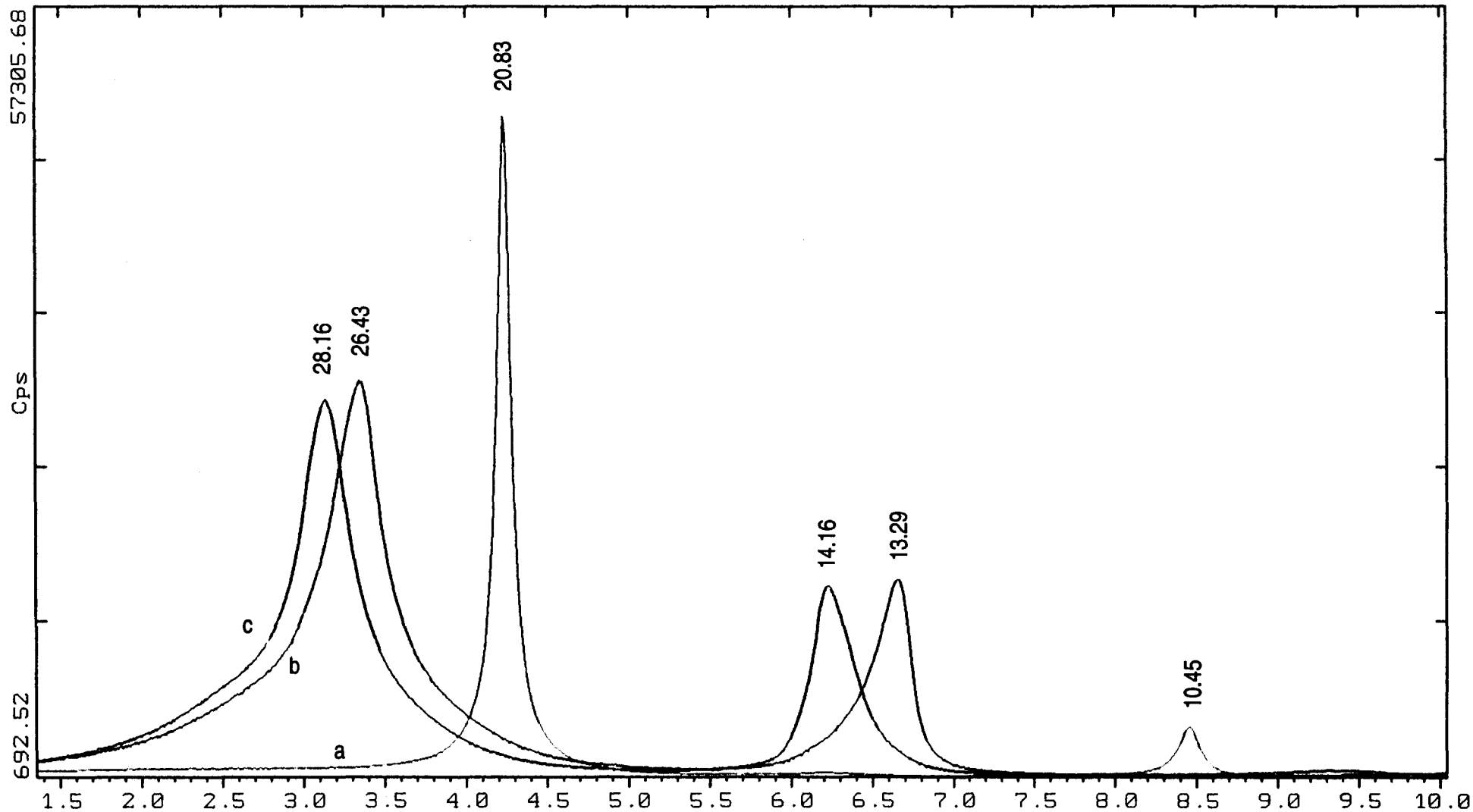


Figure 6.2. Diagramme de DRX de V-décy (a), V-décy+dinoseb (b) et V-décy+dinoseb après 1 mois (c).

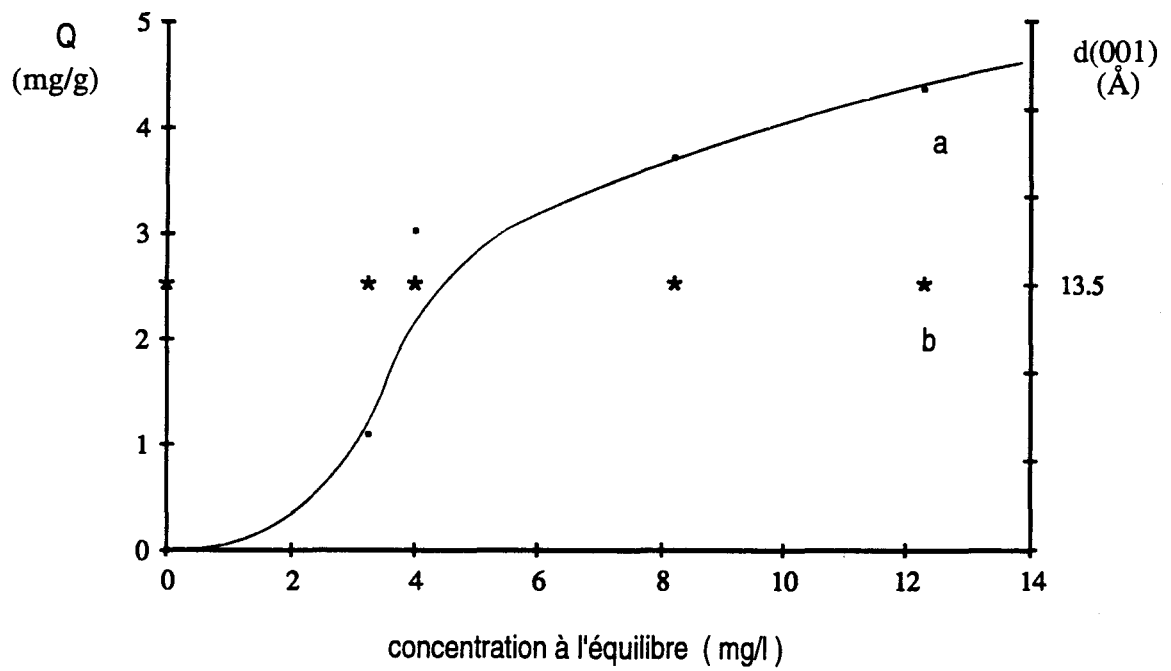


Figure 6.3. H-décyl - courbe (a): évolution des quantités de pesticide fixées Q en fonction de la concentration à l'équilibre C_e de la solution de contact; courbe (b): espacement apparent d_{001} du substrat correspondant aux différents points de l'isotherme.

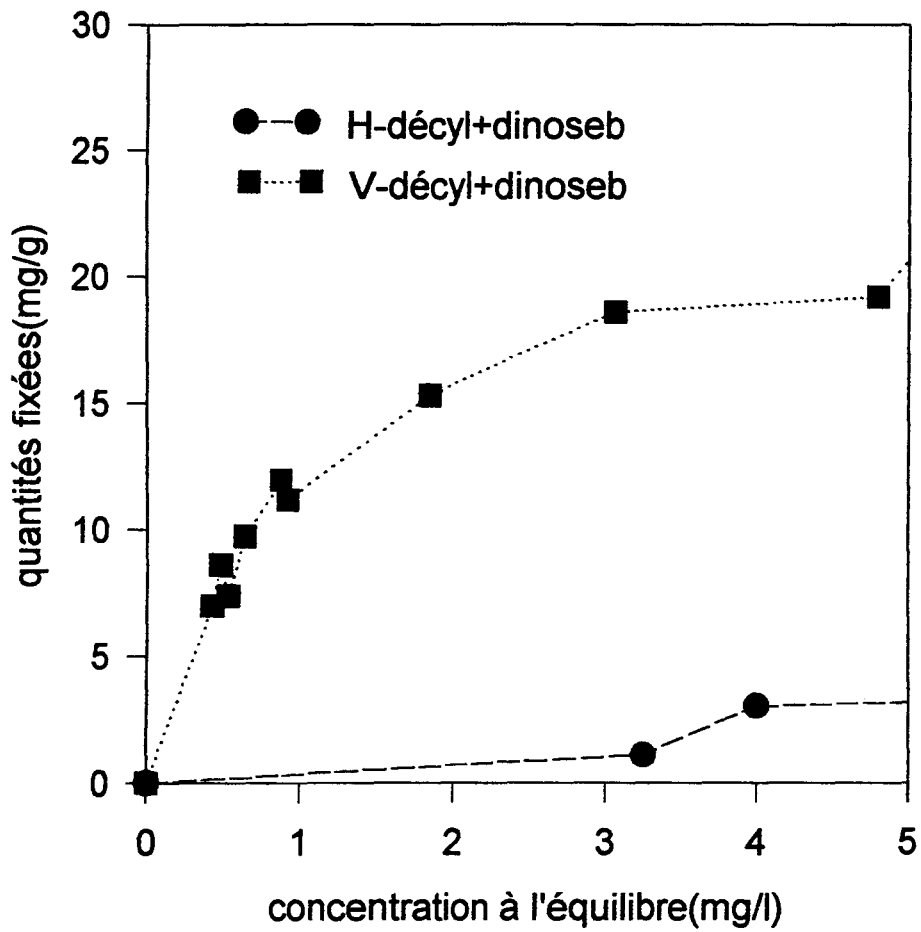


Figure 6.4. Comparaison des courbes isothermes V-décyldinoseb et H-décyldinoseb, pour une faible concentration à l'équilibre.

les quantités fixées, donc inchangé par rapport au substrat seul. La réalisation de l'isotherme n'a pas été prolongée aussi loin qu'avec le substrat V-décyl. Cependant, une expérience de contact prolongé de quelques milligrammes du substrat H-décyl avec une solution saturée de dinoseb montre que les quantités fixées n'augmentent plus et que l'espacement apparent du substrat reste inchangé, par rapport au dernier point de l'isotherme.

6.4. Discussion

6.4.1. Fixation à faible concentration à l'équilibre

L'analyse simultanée des courbes $Q=f(C_e)$ et $d_{001}=f(C_e)$ pour les deux substrats, suggère que pour une concentration à l'équilibre inférieure à 7 mg/l, on a une fixation sur les surfaces externes des particules de V-décyl et H-décyl.

La comparaison des deux courbes isothermes pour une faible concentration à l'équilibre (figure 6.4) montre que le départ de la courbe de V-décyl est parallèle à l'axe y, alors que celle de H-décyl est parallèle à l'axe x. Les deux courbes arrivent rapidement à un plateau qui montre que les quantités fixées sur V-décyl (18 mg/g) sont bien supérieures à celles fixées sur H-décyl (5 mg/g). Ces résultats montrent que l'affinité du dinoseb est différente vis-à-vis des deux substrats. Pourtant, la molécule de dinoseb étant peu soluble dans l'eau, on s'attend à ce qu'elle ait une affinité pour la surface des argile-alkylammonium.

La question se pose alors de savoir si les surfaces externes de H-décyl sont réellement hydrophobes. Les schémas de la figure 6.5 montrent quel peut être l'arrangement des chaînes alkyles des cations décylammonium sur les surfaces externes des deux substrats. Cet arrangement est différent dans les deux substrats en raison de la différence de densité superficielle de charge qui est environ 3 fois plus forte dans la vermiculite que dans l'hectorite (cf chapitre 4).

Lors de l'étude de systèmes comparables, Lagaly (1987) a proposé une définition du caractère hydrophobe des substrats argile-alkylammonium, selon l'arrangement des chaînes alkyles sur les surfaces externes des particules. Dans le cas d'un arrangement compact des chaînes, faisant un angle avec la surface de l'ordre de 55° , la surface est généralement hydrophobe. Dans le cas d'un substrat pour lequel les chaînes sont à plat sur la surface, la surface présente un caractère hydrophobe lorsque 50 % à 60 % de la surface externe de l'argile est recouverte par les chaînes. Pour déterminer cette surface, il estime que l'aire développée par une chaîne de décylammonium est de 0.71 nm^2 .

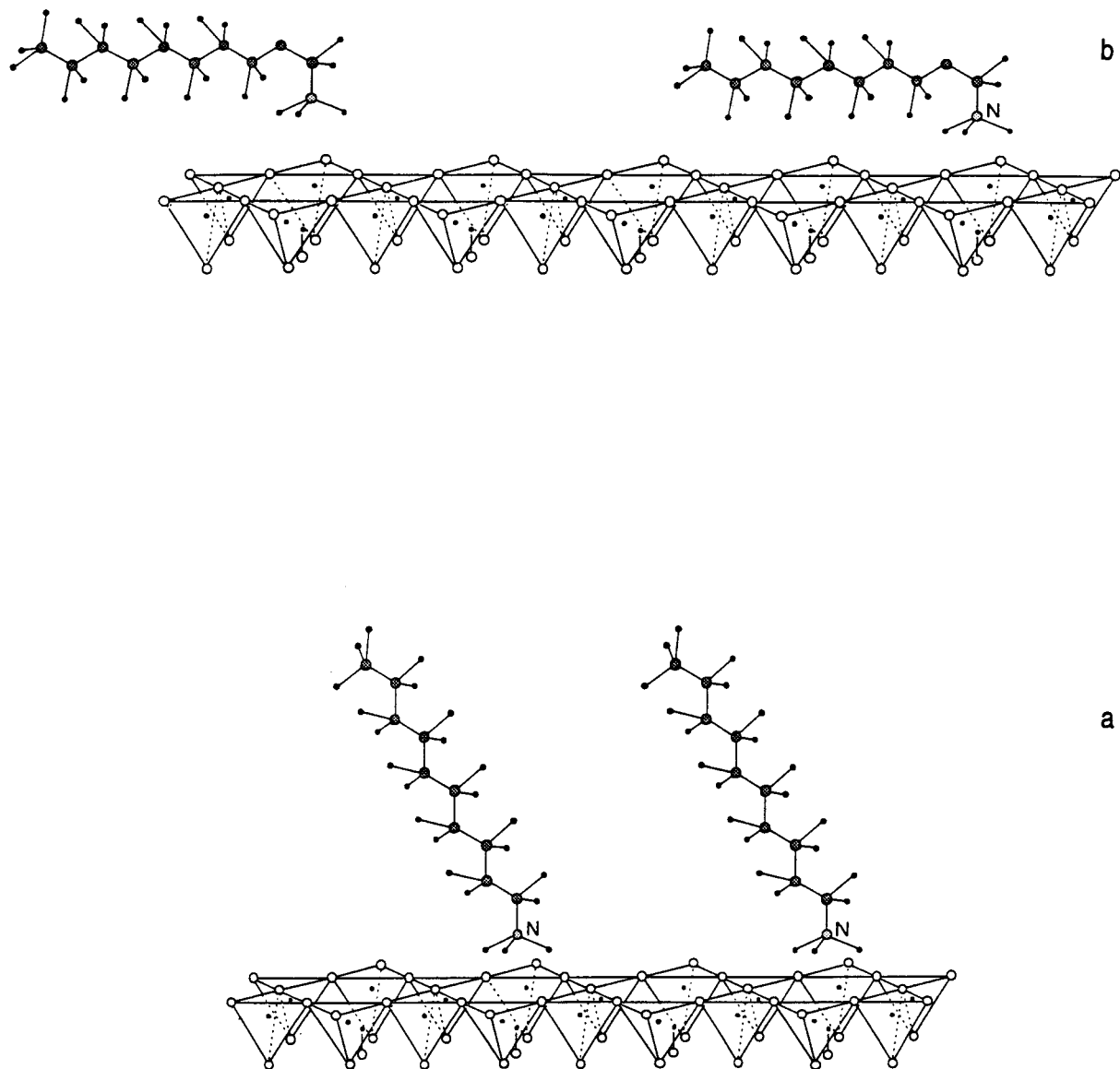


Figure 6.5. Modèle pour l'arrangement des cations alkylammonium sur les surfaces externes de V-décyl (a) et H-décyl (b).

Nous avons tenté de déterminer la surface externe recouverte par les chaînes alkyles dans le cas de H-décyl: la quantité de décylammonium dans H-décyl a été déterminée par coulométrie; elle est de 92 meq / 100 g. L'aire recouverte par ces chaînes disposées à plat est d'environ 390 m² / g. L'hectorite développant une surface totale d'environ 800 m² / g, l'aire recouverte par les chaînes est de l'ordre de 50 %, qu'il s'agisse de surfaces internes ou externes. Si l'on se réfère au travail de Lagaly (1987), ce recouvrement confère à la surface de H-décyl un caractère hydrophobe.

Par ailleurs, nous avons vu au chapitre 4 que ni H-décyl, ni V-décyl ne fixent d'eau pour une humidité relative de l'ordre de 50 %, ce qui suggère que la différence de comportement n'est pas due à une compétition de l'adsorption de molécules d'eau, comme c'est le cas par exemple de certains complexes smectite-tétraméthylammonium (Lee *et al.*, 1990).

Boyd *et al.* (1988) ont réalisé les isothermes d'adsorption de dérivés du benzène sur des substrats de type argile-hexadécyltriméthylammonium. La forme des courbes isothermes leur suggère que le mécanisme de fixation de ces molécules peu solubles dans l'eau peut avoir pour origine des interactions hydrophobes, mais peut également faire intervenir une adsorption sur la surface argileuse. On peut penser que dans notre cas, la différence de comportement des deux substrats vis-à-vis du dinoseb peut avoir pour origine la formation d'interactions spécifiques entre le dinoseb et la surface de V-décyl. En effet, le dinoseb présente des groupements fonctionnels qui peuvent être impliqués dans des liaisons hydrogène (chapitre 5), et les atomes d'oxygène de la surface des feuillets de vermiculite sont susceptibles d'être en interaction avec des éléments proches de la surface, comme les cations NH₃⁺ dans V-décyl (chapitre 4). Ce n'est pas le cas de l'hectorite, pour laquelle le déficit de charge positive est réparti sur l'ensemble des atomes d'oxygène du feuillet.

La formation d'interactions de surface entre le dinoseb et V-décyl, qui expliquerait la forme de la courbe isotherme (Mortland *et al.*, 1986), imposerait aux molécules d'être localisées près de la surface de l'argile, au niveau des cavités pseudo-hexagonales des feuillets, non recouvertes par des cations alkylammonium. Nous avons voulu déterminer si les quantités fixées sur les surfaces sont compatibles avec cette localisation, et connaître le nombre de cavités libres sur les surfaces externes de V-décyl. La détermination de la surface externe développée par les particules d'argile est généralement effectuée par adsorption d'azote et application du formalisme de B.E.T.; nous avons tenté de l'appliquer à la détermination de la surface externe de V-décyl. La valeur obtenue par cette méthode est de 6 m²/g, alors que la surface totale développée par la vermiculite de Llano est de l'ordre de 800 m²/g, et sa C.E.C. est de l'ordre de 210 meq / 100 g. Le résultat de 6 m²/g signifierait que la surface externe ne présente environ que 1/100 de la surface totale, soit environ l'équivalent de 2 meq / 100 g. Les quantités de dinoseb fixées sur les surfaces externes de V-décyl sont de

19 mg/g de substrat, soit 8 mmol / 100 g, soit 4 fois plus fortes que le nombre de sites sur la surface. Pour expliquer la fixation de telles quantités sur les surfaces externes, il faudrait supposer que certaines molécules de dinoseb sont retenues par un autre mécanisme, par exemple par condensation capillaire entre les chaînes alkyles, ce qui serait incompatible avec la formation d'interactions avec la surface.

Une observation de V-décyl par microscopie électronique à balayage nous donne une autre approche des particules, et nous a permis de dénombrer le nombre de feuillets qui les composent. Les particules sont irrégulières, mais elles comportent en moyenne une vingtaine de feuillets. On peut alors estimer le nombre de sites disponibles sur les surfaces externes à environ $1/20^{\text{ième}}$ du nombre de sites totaux, soit 10 meq/ 100 g. Or, les quantités fixées avant écartement des feuillets sont de 19 mg/g, soit 8 mmol / 100 g; cette valeur serait donc compatible avec la localisation des molécules près de la surface de l'argile, et signifierait que, sur ce plateau de l'isotherme, tous les sites accessibles de la surface externe sont occupés par des molécules de dinoseb.

6.4.2. Fixation pour une concentration à l'équilibre supérieure à 7 mg/l

L'augmentation de l'espacement apparent de V-décyl pour $C_e = 7$ mg/l suggère qu'à partir de cette concentration à l'équilibre, on a une intercalation des molécules entre les feuillets. Ce phénomène n'est pas observé pour H-décyl.

Les phénomènes d'intercalation de molécules peu solubles dans l'eau entre les feuillets d'argile-alkylammonium sont observés sur des substrats de configuration différente, tels que des montmorillonite-alkylammonium à longues chaînes interdigitées (Stul et al., 1979) et des smectite-hexadécyltriméthylammonium, où les cations sont à plat sur la surface de l'argile (Boyd *et al.*, 1988; Mortland et al., 1986). Dans les deux cas, le mécanisme d'intercalation est assimilé à un partage entre la phase aqueuse et la phase organique constituée par les chaînes alkyles interfoliaires. Stul *et al.* (1979) évoquent, lors de la fixation de différents alcools sur ces complexes, l'existence d'autoassociations entre les molécules adsorbées. De leur côté, Boyd *et al.* (1988) attribuent à la surface argileuse, lorsqu'elle n'est pas recouverte de molécule d'eau, un rôle d'adsorbant solide pour les molécules apolaires; un deuxième mécanisme interviendrait alors dans l'intercalation.

Dans le cas de V-décyl, l'arrangement régulier des feuillets à 26,4 Å après l'intercalation du dinoseb, est caractérisé par une longue série rationnelle sur le diagramme de DRX. Cette observation suggère que les molécules intercalées ne sont pas réparties aléatoirement entre les

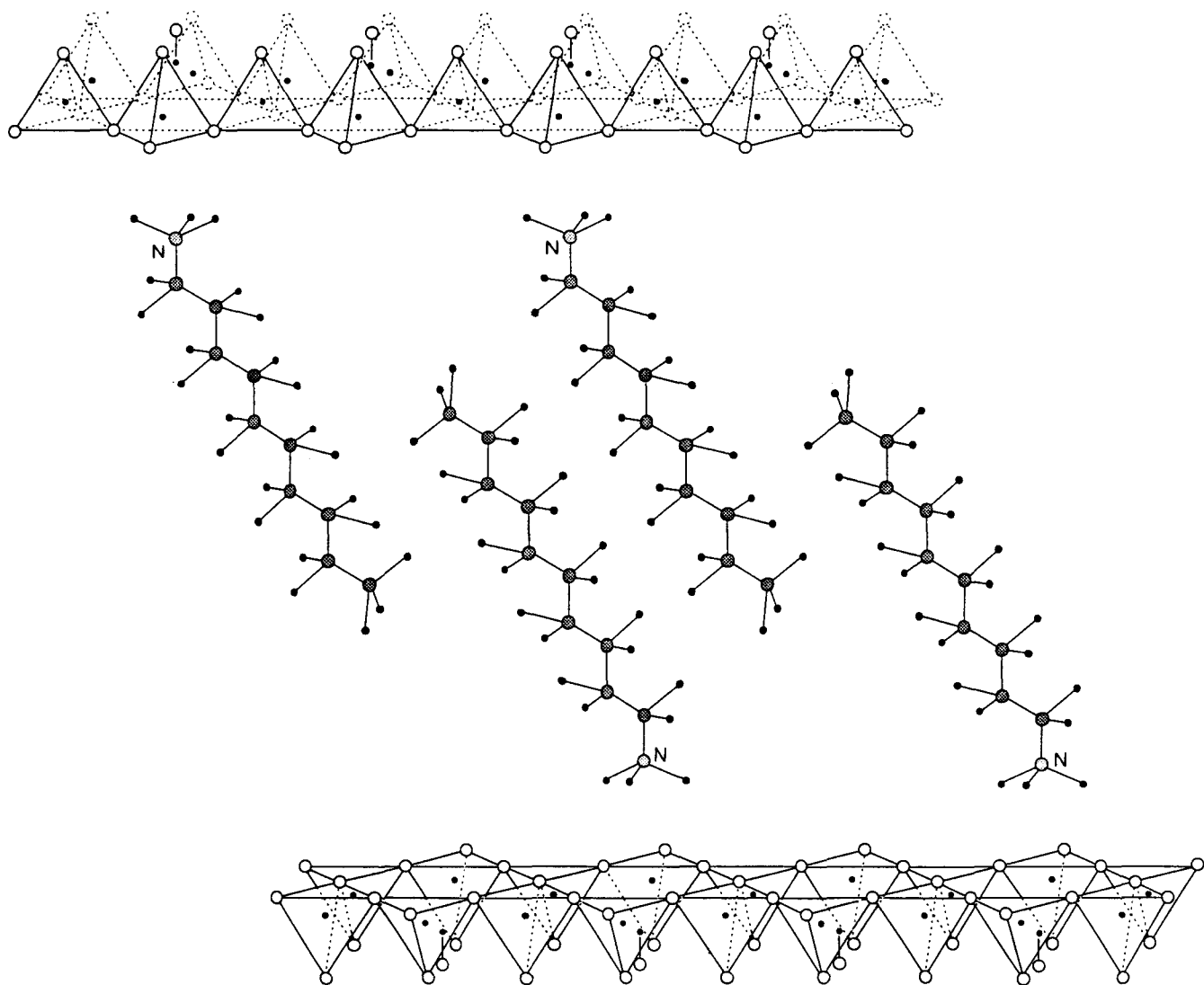


Figure 6.6. Modèle de l'espace interfoliaire de V-décyl correspondant à l'espacement apparent de 26.4 Å.

chaînes alkyles de l'espace interfoliaire, mais localisées sur des sites d'adsorption. Par ailleurs, le passage du substrat d'un empilement régulier des feuillets de 21 Å à un empilement régulier à 26 Å (qui n'évolue plus avec la teneur en dinoseb fixé) se produit pour une très faible variation de C_e , comprise entre 7 et 8 mg/l.

Ces résultats nous conduisent à envisager l'augmentation de l'espacement apparent de V-décyl, observé à partir du point C, comme le résultat d'un glissement régulier des chaînes alkyles entre elles, créant autant de sites disponibles qu'il y a de chaînes alkyles, au voisinage de la surface du feuillet (figure 6.6). Ce glissement serait provoqué par l'intercalation de quelques molécules dans l'espace interfoliaire, qui constitueraient des "cales" maintenant les feuillets écartés. On peut alors envisager la dernière étape de fixation observée sur l'isotherme comme le remplissage par les molécules pesticides, des sites créés lors de cet écartement. Ceci correspondrait à la fixation croissante observée, qui semble continuer au delà des derniers points obtenus, sans qu'il y ait modification de l'espacement apparent des feuillets.

Afin de déterminer si les quantités fixées sont compatibles avec cette hypothèse, nous avons estimé le nombre de sites ainsi créés sur V-décyl. On voit sur la figure 6.6, que le glissement des chaînes alkyles crée autant de sites disponibles qu'il y a de cations décylammonium. Pour le point G ($C_e = 25$ mg/l), nous avons mesuré une quantité fixée de 92 mg/g, soit 38 mmol / 100 g, ce qui correspondrait à une occupation de 19 % des sites disponibles. Les quantités fixées seraient donc compatibles avec l'hypothèse formulée puisque tous les sites disponibles ne sont pas remplis aux derniers points accessibles par l'expérience.

Par ailleurs, au point E (au début du palier à 26 Å), on a fixé 59 mg/g, soit 26 mmol / 100 g. Cette teneur correspond à une occupation de 13 % des sites disponibles. Cette valeur paraît cohérente pour expliquer que les molécules fixées à ce point peuvent constituer des cales qui écartent les feuillets à 26 Å. L'augmentation de l'espacement apparent des feuillets de 26.4 Å à 28.1 Å lorsque l'échantillon est laissé à température et humidité relative ambiantes est régulier, comme l'indique la longue série rationnelle sur le diagramme de DRX. Bien que ce soit improbable, nous avons vérifié par IR que cette augmentation n'est pas due à la présence d'eau qui se serait intercalée entre les feuillets. On peut alors envisager qu'elle est due à un réarrangement des molécules dans leurs sites jusqu'à une position d'équilibre.

6.5. Conclusion

L'affinité du dinoseb pour les complexes V- et H-décyl est très différente: on observe en solution aqueuse peu concentrée en dinoseb, une fixation sur les surfaces externes de V-décyl

et H-décyl; les quantités de dinoseb fixées sur V-décyl sont quatre fois plus fortes que sur H-décyl. Quand la concentration à l'équilibre augmente, on arrive rapidement à un seuil de fixation sur le substrat H-décyl (5 mg/g de substrat). Dans le cas de V-décyl, nous avons observé une intercalation rapide des molécules dans l'espace interfoliaire à partir d'une concentration à l'équilibre en dinoseb voisine de 7mg / l. Le complexe V-décyl+dinoseb après intercalation présente un arrangement régulier des feuillettes et un espacement apparent de l'ordre de 26 Å.

La différence de fixation sur les deux substrats peut avoir plusieurs raisons:

- le dinoseb forme des interactions avec la surface argileuse sur des sites spécifiques développés par le substrat V-décyl. L'absence de ces sites sur le substrat H-décyl empêche une fixation importante du dinoseb,

- le milieu hydrophobe tridimensionnel créé par l'arrangement compact des chaînes alkyles à la surface de V-décyl et dans les espaces interfoliaires est nécessaire à la fixation du dinoseb.

Chapitre 7 .

Fixation du dinoseb
sur la vermiculite - décylammonium
et l'hectorite - décylammonium

Données moléculaires

Chapitre 7 .

Fixation du dinoseb sur la vermiculite - décylammonium et l'hectorite - décylammonium

Données moléculaires

7.1. Introduction

Avec les résultats des isothermes d'adsorption et de DRX, nous disposons de données macroscopiques pour décrire la fixation du dinoseb sur les deux substrats V-décyl et H-décyl: espacement apparent du substrat et quantité de dinoseb fixé pour une concentration donnée.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'appliquer des méthodes spectroscopiques à l'étude de l'état *in situ* des molécules adsorbées. Pour cela, nous avons utilisé les complexes V-décyl+dinoseb et H-décyl+dinoseb obtenus lors de l'isotherme d'adsorption. Les échantillons étudiés correspondent aux derniers points de l'isotherme. Les méthodes utilisées sont:

- la réflexion diffuse dans l'UV-visible: cette méthode permet d'étudier des échantillons sous forme de dépôts solides, elle est donc particulièrement bien adaptée à l'étude de l'état électronique de molécules adsorbées sur un substrat,

- les spectrométries de vibration IR et Raman, qui permettent à la fois de mieux connaître la structure des molécules adsorbées, et de suivre les perturbations du substrat dues à la fixation.

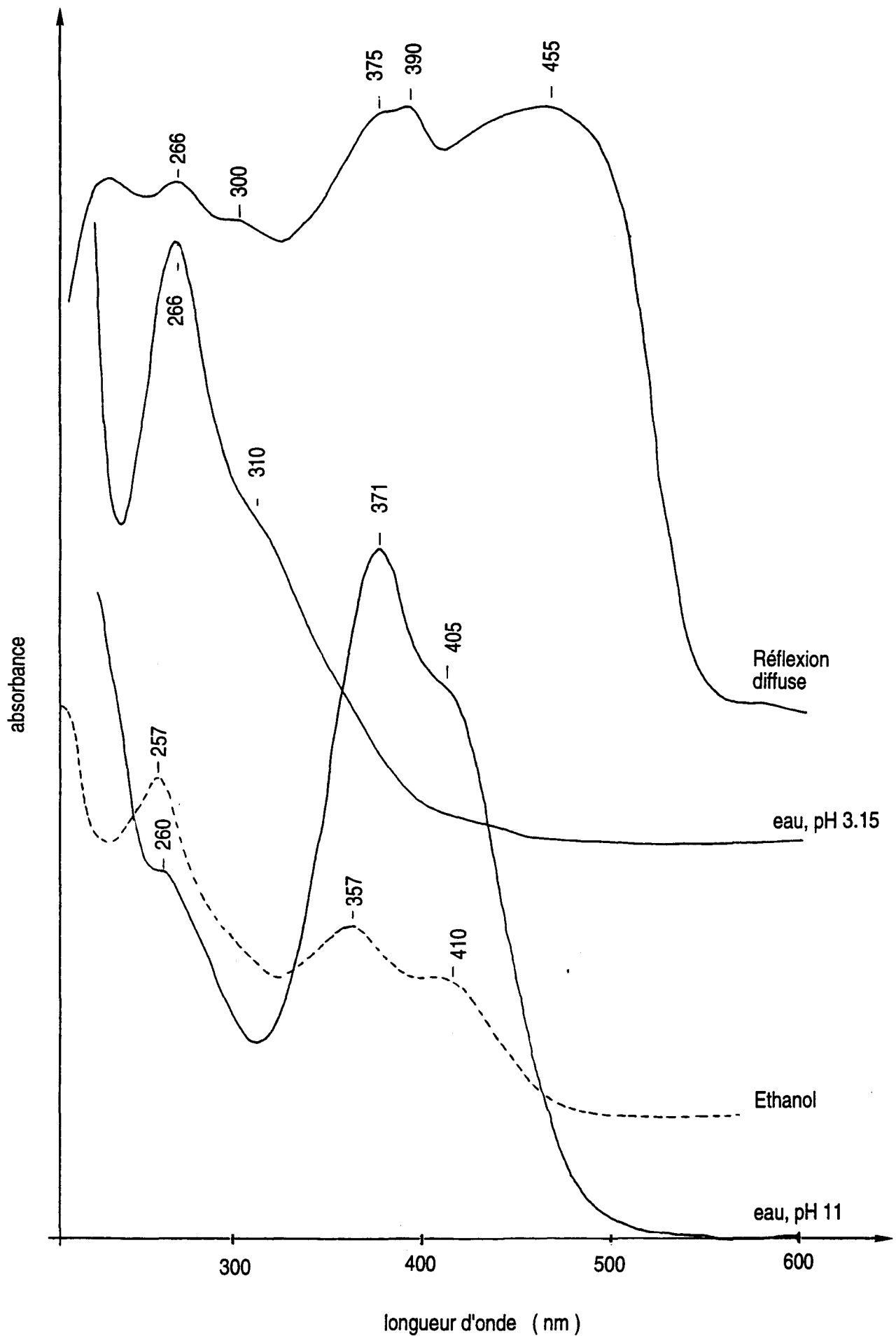


Figure 7.1. Spectre de réflexion diffuse : dinoseb adsorbé sur le substrat V-décyl, spectres d'absorption du dinoseb dans l'éthanol, et dans l'eau à pH 3.15 et à pH 11.

7.2. Fixation du dinoseb sur la vermiculite-décylammonium

Les spectres IR, Raman et le spectre électronique de réflexion diffuse à partir desquels on cherche à déterminer la nature des interactions entre molécules adsorbées et substrat ont été obtenus avec le complexe V-décyl + dinoseb correspondant au point G de l'isotherme du chapitre précédent. La quantité de dinoseb fixé à ce point est proche de 90 mg/g de substrat.

7.2.1. Réflexion diffuse dans l'UV-Visible

Le spectre de réflexion diffuse de la figure 7.1 a été obtenu à partir du dépôt sur un disque de fluorine de V-décyl + dinoseb (point G de l'isotherme) déjà utilisé pour faire le diagramme de DRX. On a aussi représenté sur la figure 7.1 les spectres d'absorption UV du dinoseb en solution dans l'éthanol et dans l'eau aux pH 3,15 et 11.

Le spectre de réflexion diffuse présente 3 bandes intenses à basse énergie: une bande large à 455 nm et 2 bandes à 375 et 390 nm. Vers les hautes énergies, on distingue 2 bandes à 266 et 300 nm, d'intensité plus faible.

Nous avons vu au chapitre 5 que le dinoseb^{OH} "isolé" (ie. qui ne forme pas de liaisons hydrogène intermoléculaires), en solution diluée dans un solvant apolaire est caractérisé par une bande forte à 266 nm attribuée à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, et une bande de plus faible intensité située vers 340 nm attribuée à la transition interdite $n \rightarrow \pi^*$.

Dans l'eau, pour un pH > pKa, comme dans l'alcool, le déplacement vers le rouge des deux bandes caractérise une diminution des énergies de transition due à une rotation de NO₂_{ortho}, qui conduit à la réorganisation de la répartition électronique dans la molécule (cf chapitre 5).

Sur V-décyl+dinoseb, la position à très basse énergie de la nouvelle bande d'absorption à 455 nm suggère une délocalisation des électrons π de la molécule encore plus forte que dans le cas du dinoseb en solution dans un solvant protique, et du dinoseb déprotoné.

7.2.2. Spectrométries de vibration

L'étude par spectrométrie de vibration des interactions entre molécules adsorbées et substrat peut être abordée en analysant les perturbations des bandes de vibration du dinoseb à

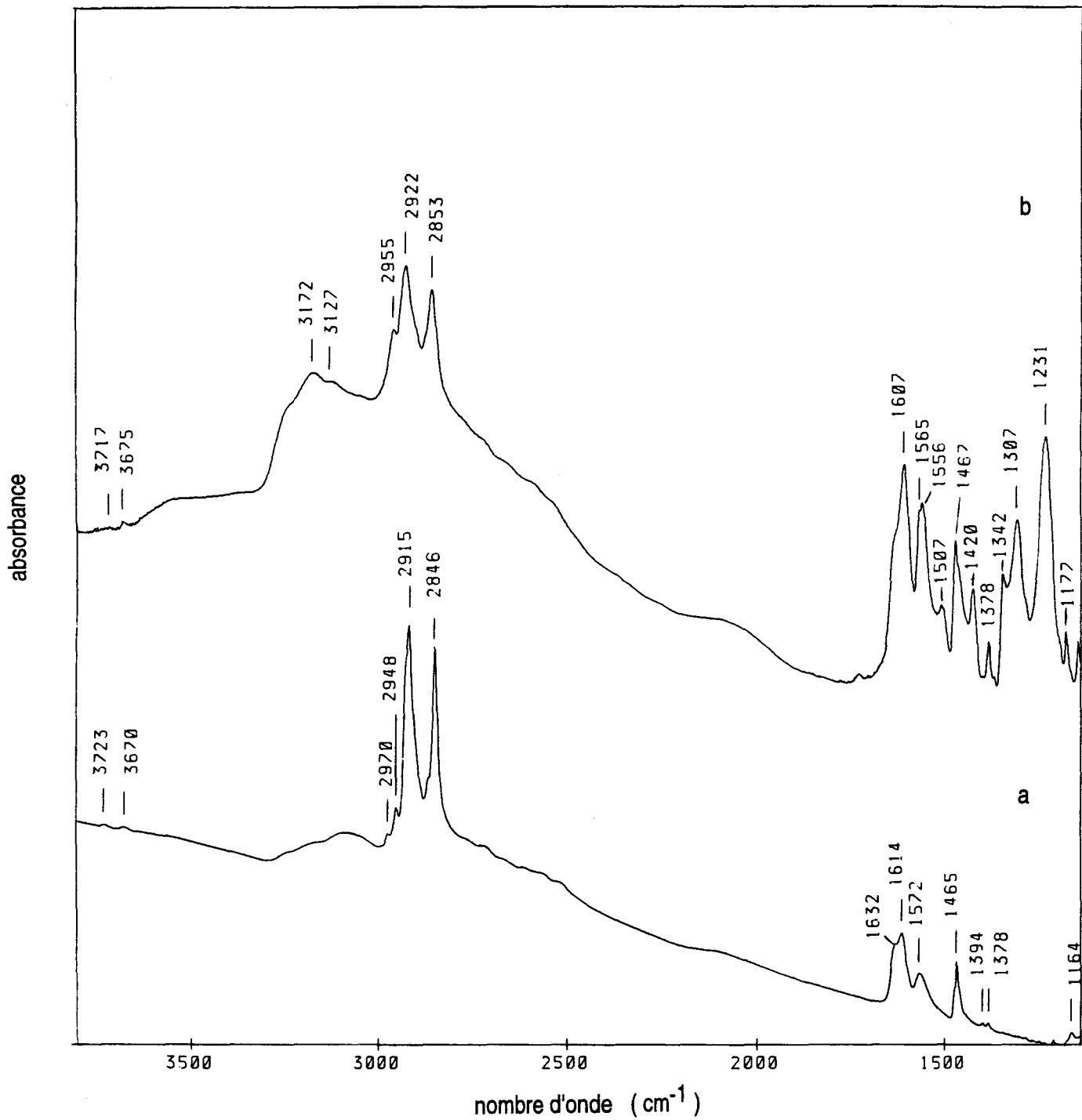


Figure 7.2. IR, 3800-1100 cm⁻¹. (a): substrat V-décyl, (b): V-décyl+dinoseb.

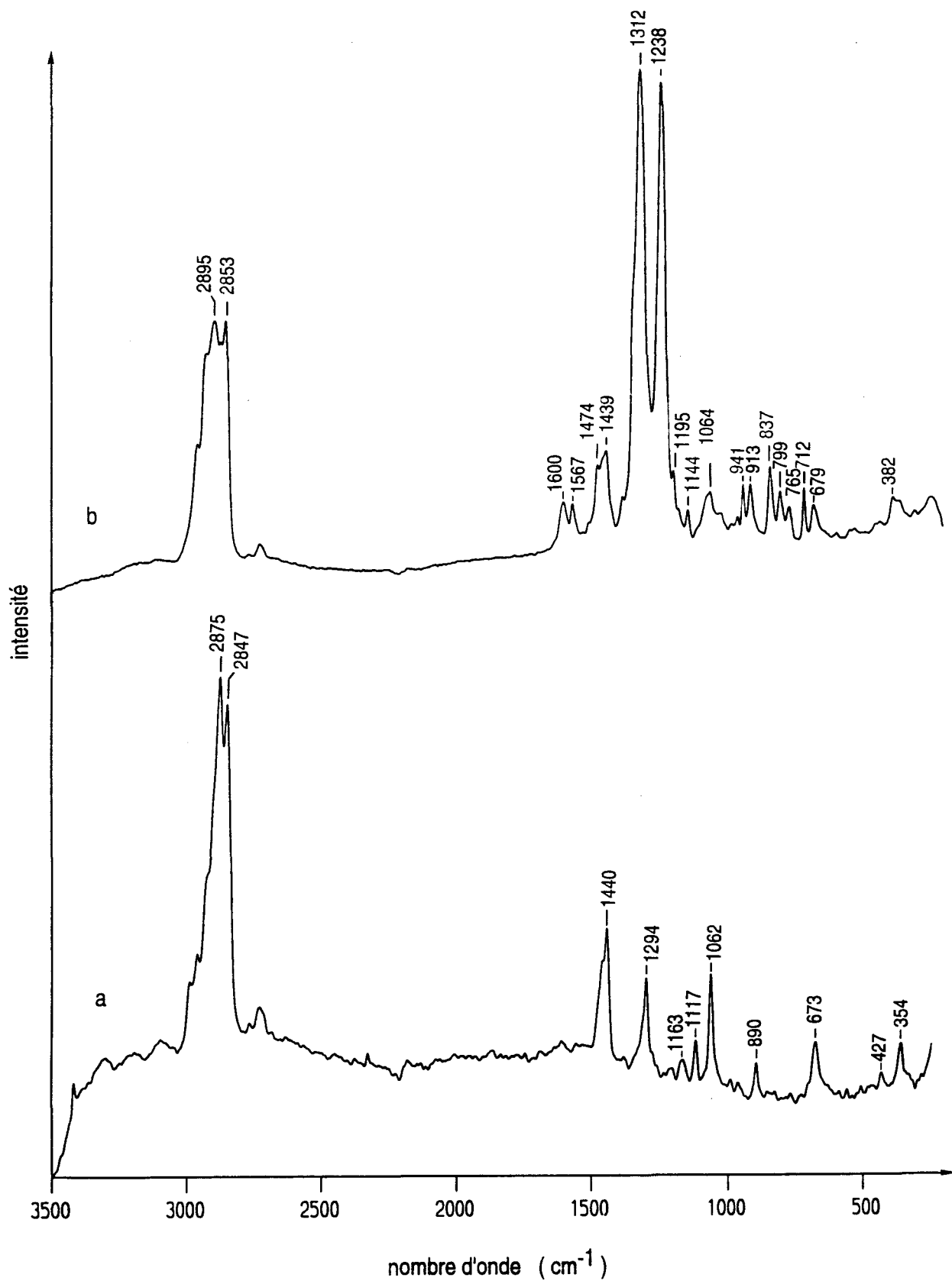


Figure 7.3. Raman, 3500-300 cm^{-1} . (a): substrat V-décyl, (b): V-décyl+dinoseb.

l'état adsorbé par rapport au dinoseb^{OH}; on s'attend à des perturbations sur les bandes du dinoseb, compte tenu du déplacement important des bandes d'absorption observé sur le spectre d'absorption UV-Visible.

Par ailleurs, l'existence de perturbations dans les bandes de vibration propres au substrat V-décyl peuvent indiquer:

- des modifications survenant dans l'arrangement des chaînes alkyles des cations décylammonium. En spectrométrie Raman, en particulier, les bandes de vibration de valence des liaisons C-H sont très sensibles à l'arrangement intra- et intermoléculaire de ces chaînes (cf chapitre 4);
- des modifications dans les interactions cations alkylammonium / surface minérale: en spectrométrie IR, l'étude des substrats V-décyl et H-décyl a montré que la position des bandes de vibration des groupements NH₃⁺ des cations décylammonium et des OH de structure est caractéristique de la position des cations interfoliaires et de leurs interactions avec la surface du feuillet.

La figure 7.2 montre les spectres IR du substrat V-décyl sous forme de dépôt (spectre a) et du complexe V-décyl + dinoseb (spectre b). Le spectre (b) a été obtenu avec le dépôt déjà utilisé pour la DRX et la réflexion diffuse dans l'UV-visible. La figure 7.3 montre les spectres correspondants obtenus par spectrométrie Raman.

7.2.2.1. Attribution des modes de vibration du dinoseb à l'état adsorbé

Du fait de l'absorption importante en IR comme en Raman des bandes du substrat dans la région des hautes fréquences, la région du spectre IR la plus adaptée à l'étude des bandes de vibration du dinoseb à l'état adsorbé est celle comprise entre 1700 et 1100 cm⁻¹ (la bande de vibration Si-O masque la région 1100-900 cm⁻¹ du spectre IR). C'est cette région qui est représentée sur la figure 7.4: le spectre (a) est un agrandissement du spectre **IR** de V-décyl+dinoseb de la figure 7.2; le spectre (b) a été obtenu par deutération du dépôt du spectre (a), directement dans le spectromètre. Pour référence, on a reporté le spectre (c) du dinoseb^{OH} obtenu dans le fluorolube. La figure 7.5-a est un agrandissement du spectre **Raman** de V-décyl+dinoseb de la figure 7.3, le spectre 7.5-b est celui du dinoseb^{OH}.

Le tableau 7.1 rassemble les fréquences des bandes observées sur ces spectres, ainsi que les bandes de vibration du dinoseb^{OH}. On note en premier lieu que les nouvelles bandes d'absorption présentes sur les spectres de V-décyl+dinoseb sont relativement fortes par rapport à celles de V-décyl. Ces nouvelles bandes sont très déplacées par rapport à celles du

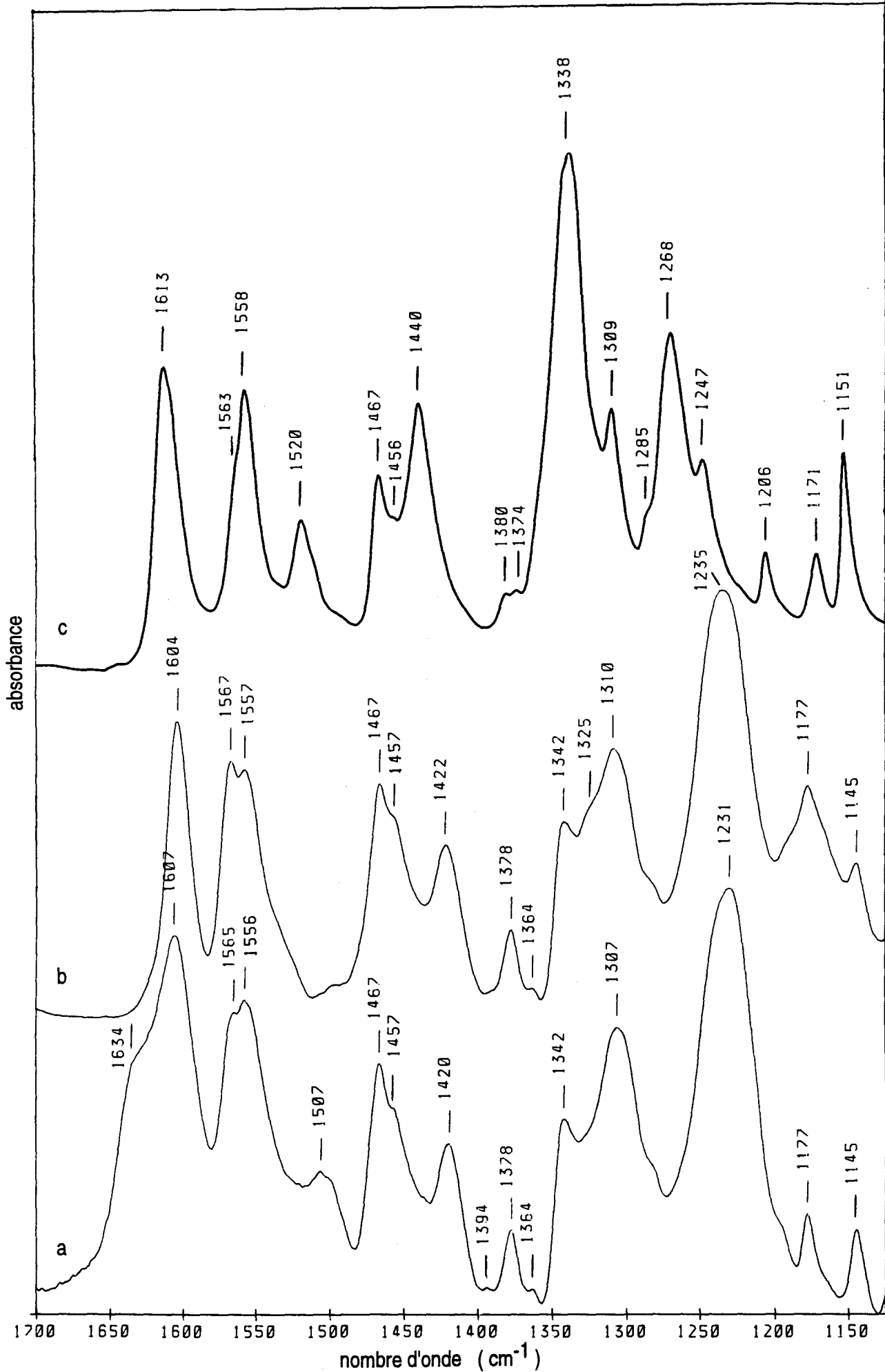


Figure 7.4. IR, 1700-1125 cm^{-1} , (a): V-décyl+dinoseb, (b): contact deutéré, (c) dinoseb dans le fluorolube.

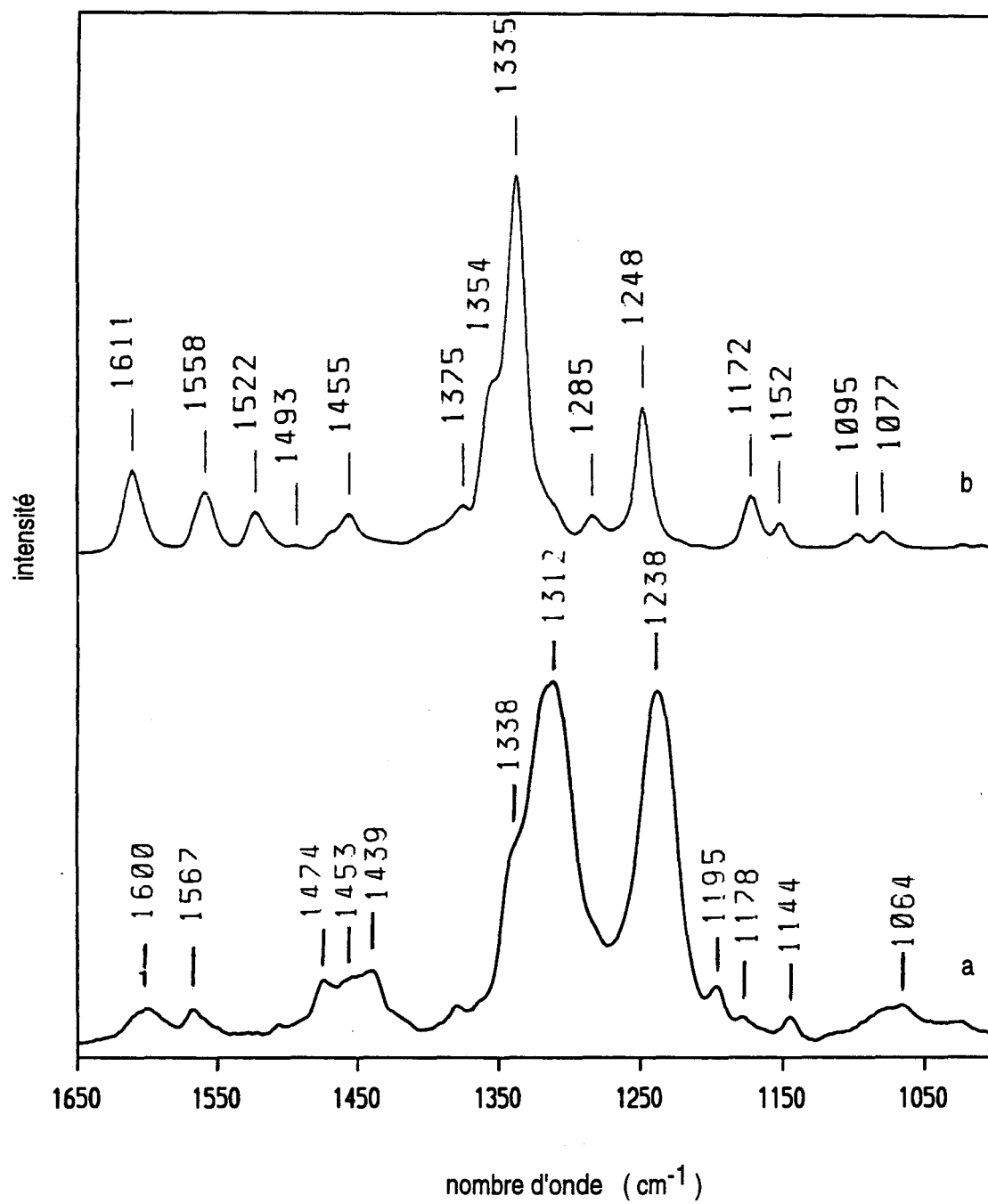


Figure 7.5. Raman, 1650-1000 cm⁻¹, (a): V-décyl+dinoseb, (b): dinoseb pur.

dinoseb. La comparaison des valeurs du tableau 7.1 nous a conduits à séparer les spectres en plusieurs domaines de fréquence correspondant aux différents modes de vibration.

Groupement OH

Les modes de vibration du groupement hydroxyle, qui sont sensibles à l'environnement de la molécule, n'ont pas pu être identifiés sur le spectre de V-décyl+dinoseb. En effet, le mode de vibration ν OH du dinoseb^{OH}, caractérisé par une bande située vers 3200 cm⁻¹, se situe dans le domaine de fréquence des ν NH du substrat, qui donnent un signal intense. Par ailleurs, la bande à 1268 cm⁻¹ du dinoseb^{OH}, qui contient un pourcentage du mode β OH, n'apparaît pas sur le spectre de V-décyl+dinoseb, et aucune bande du dinoseb adsorbé qui pourrait correspondre à ce mode ne disparaît par deutération directe (figure 7.4).

Groupements NO₂

ν_s NO₂

Les bandes de vibration de valence des groupements NO₂ du dinoseb sont caractéristiques de sa structure (chapitre 3): pour les vibrations symétriques, on avait pour le dinoseb pur, une bande forte à 1341 cm⁻¹ et une bande très faible à 1309 cm⁻¹; pour le dinoseb^{O-}, les vibrations ν_s NO₂ étaient caractérisées par deux bandes fortes à 1341 et 1323 cm⁻¹. Sur V-décyl+dinoseb, on observe une bande assez faible à 1342 cm⁻¹ et une bande intense à 1307 cm⁻¹. Cette dernière peut être attribuée soit à un déplacement de la bande à 1341 cm⁻¹, soit à l'autre mode ν_s NO₂, qui apparaît sous la forme d'une bande très faible à 1309 cm⁻¹ sur le spectre du dinoseb^{OH}. On observe l'apparition d'un épaulement vers 1325 cm⁻¹ lors de la deutération (spectre 7.4-b).

Sur le spectre Raman (figure 7.5), la bande très intense observée à 1312 cm⁻¹, avec un épaulement à 1338 cm⁻¹, est attribuée à un mode ν_s NO₂. Comme en IR, on a un déplacement vers les basses fréquences par rapport à la bande correspondante du dinoseb^{OH} situé à 1335 cm⁻¹.

ν_{as} NO₂

Pour le dinoseb^{OH}, on avait attribué en IR deux bandes à 1558 et 1520 cm⁻¹ aux vibrations ν_{as} NO₂. Le spectre de V-décyl+dinoseb (spectre 7.4-a), comporte une bande à 1556 cm⁻¹ qui peut correspondre à la bande à 1558 cm⁻¹ du dinoseb pur, mais on ne retrouve

pas la seconde bande à 1520 cm^{-1} . En Raman, les bandes correspondant aux modes $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ du dinoseb sont faibles, elles ne sont pas repérées sur le spectre 7.5-a.

Bandes du cycle

L'expérience de deutération permet de déplacer les bandes δNH_3^+ de V-décyl situées entre 1630 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} vers la région des δND_3^+ située vers 1150 cm^{-1} . On peut ainsi dans la région 1630-1500 cm^{-1} , faire la part des bandes dues au cycle aromatique du dinoseb adsorbé, et celle des bandes du substrat. Ainsi, la deutération de V-décyl+dinoseb fait apparaître dans cette région du spectre 7.4-b les bandes à 1604 et 1567 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations du cycle. Par rapport au dinoseb^{OD}, la bande à 1604 cm^{-1} est déplacée de 4 cm^{-1} vers les basses fréquences, et la bande à 1567 cm^{-1} est nouvelle. Les autres bandes qui peuvent être attribuées au cycle sur V-décyl+dinoseb sont situées à 1422, 1177 et 1145 cm^{-1} . La bande à 1422 cm^{-1} est perturbée par rapport au dinoseb^{OH} (1440 cm^{-1}), elle est proche de la bande située à 1427 cm^{-1} dans le dinoseb^{O-}. Les bandes à 1177 et 1145 cm^{-1} sont également déplacées par rapport au dinoseb^{OH} (1171 et 1151 cm^{-1}).

En Raman, les bandes à 1600 et 1567 cm^{-1} sont proches de celles observées en IR, et sont attribuées aux vibrations du cycle. Les bandes du cycle du dinoseb adsorbé présentent des perturbations importantes par rapport au dinoseb^{OH}. La bande à 1600 cm^{-1} est très déplacée par rapport au dinoseb^{OH} (1611 cm^{-1}) et au dinoseb^{O-} (1607 cm^{-1}). De même, les bandes à 1178 et 1144 cm^{-1} se retrouvent en IR; elles sont déplacées par rapport à celles du dinoseb^{OH} (1172 et 1152 cm^{-1}), et sont proches de celles du dinoseb^{O-} (1179 et 1143 cm^{-1}).

νCN

Une bande très forte domine le spectre IR de V-décyl+dinoseb (7.4-a) à 1231 cm^{-1} , cette bande n'existe ni pour le dinoseb^{OH}, ni pour le dinoseb^{O-}. Elle se déplace à 1235 cm^{-1} lors de la deutération (spectre 7.4-b). Sur le spectre Raman (spectre 7.5-a), on observe une bande similaire à 1238 cm^{-1} , son intensité est comparable à $\nu_s \text{NO}_2$ située à 1312 cm^{-1} . Cette bande Raman à 1238 cm^{-1} est trop intense pour être une bande du mode βOH ou une bande du cycle. On l'attribue donc, en IR comme en Raman, à un mode $\nu \text{C-N}$, déplacé vers les basses fréquences par rapport au spectre Raman du dinoseb^{OH} (1248 cm^{-1}) et par rapport au dinoseb^{O-}.

7.2.2.2. Modification des bandes du substrat

Interactions cations alkylammonium-feuillet

Lors de l'étude des substrats V-décyl et H-décyl, nous avons pu déterminer la nature des interactions entre les groupements NH_3^+ des cations décylammonium et le feuillet d'argile par l'observation des fréquences IR des vibrations des groupements NH_3^+ et OH. Nous avons voulu savoir si ces interactions sont modifiées lors de l'adsorption du dinoseb.

νNH_3^+

Comme sur le spectre de V-décyl, les modes de vibration νNH_3^+ de V-décyl+dinoseb sont mal résolus (figure 7.2). On observe toutefois un changement de profil du massif νNH_3^+ avec un déplacement vers les hautes fréquences du maximum d'absorption. La forme du massif se rapproche de celle de H-décyl dans lequel les interactions NH_3^+ -surface sont faibles (chapitre 4).

δNH_3^+

Par ailleurs, l'expérience de deutération effectuée sur le complexe V-décyl + dinoseb (spectre 7.4-b) déplace les vibrations δNH_3^+ (entre 1635 et 1500 cm^{-1}) vers la région δND_3^+ (vers 1150 cm^{-1}). La disparition de la bande située à 1507 cm^{-1} sur le spectre 7.4-a suggère que cette bande est précisément une bande δNH_3^+ du substrat. En effet, on n'attend pas dans le dinoseb, de bande caractéristique d'un groupement comportant un atome d'hydrogène échangeable dans cette région du spectre. Cette bande située à 1507 cm^{-1} est attribuée au mode de déformation $\delta_s \text{NH}_3^+$. Sur le substrat V-décyl, trois bandes δNH_3^+ avaient été identifiées, à 1632 et 1614 cm^{-1} pour δ_a et $\delta'_s \text{NH}_3^+$ et 1572 cm^{-1} pour $\delta_s \text{NH}_3^+$. La fréquence de vibration relativement élevée de cette dernière par rapport au cas de H-décyl (1502 cm^{-1}) était justifiée par le fait que les groupements ammonium sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des tétraèdres substitués dans le cas de la vermiculite (chapitre 4). Sur le contact, le déplacement de la bande $\delta_s \text{NH}_3^+$ à une fréquence beaucoup plus basse que dans le substrat suggère une diminution de la force des interactions entre les groupements ammonium et la surface minérale.

$\nu \text{OH}_{\text{structure}}$

Parallèlement, nous avons suivi l'évolution du mode $\nu \text{OH}_{\text{structure}}$ du substrat. Le spectre de V-décyl comporte deux bandes νOH : l'une, à 3723 cm^{-1} , est caractéristique des vibrations

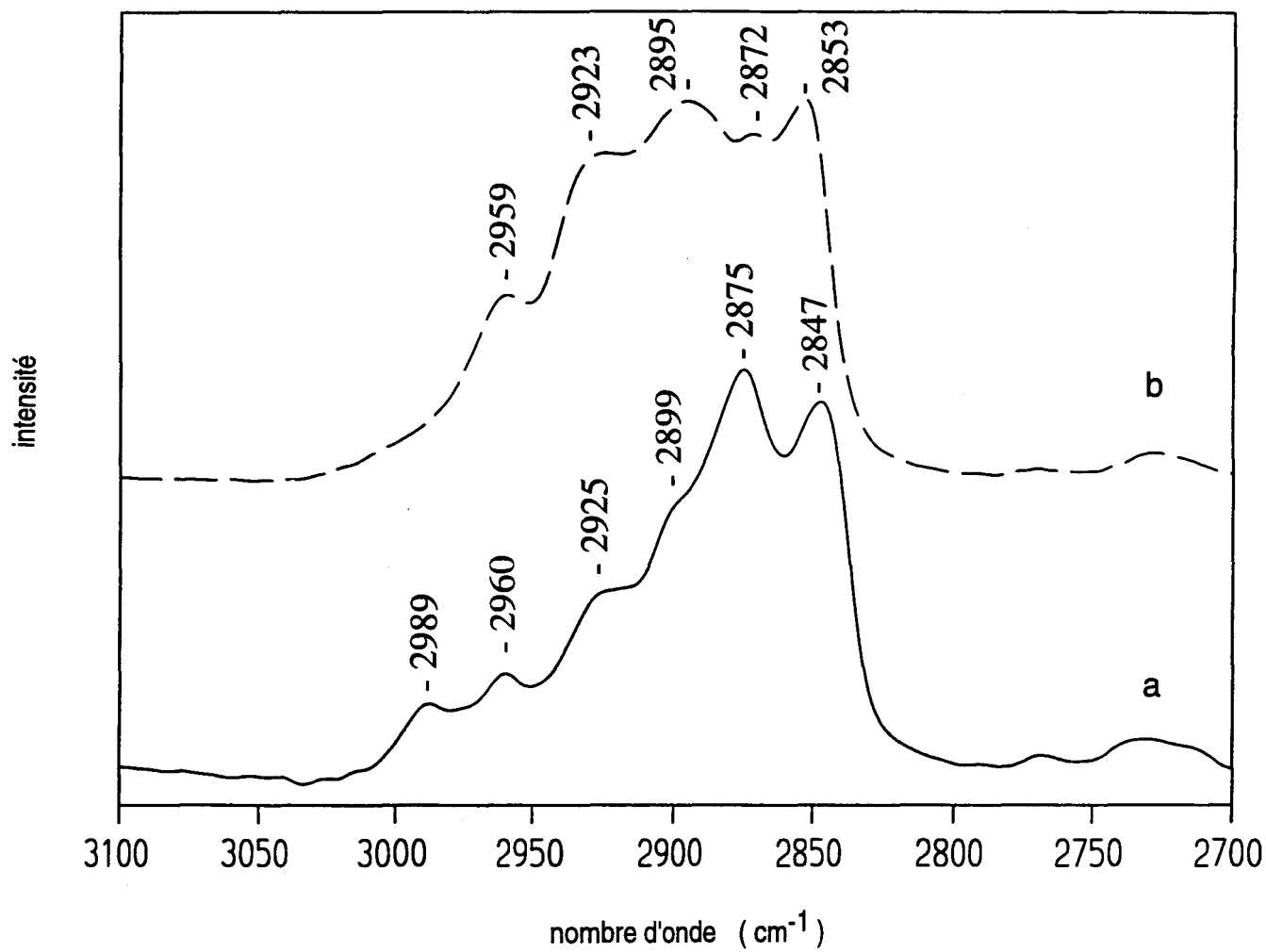


Figure 7.6. Raman, 3100-2700 cm^{-1} , (a): V-décyl, (b): V-décyl+dinoseb.

de valence des OH de structure perturbés par un groupement NH_3^+ situé au dessus de la cavité hexagonale du feuillet; l'autre à 3670 cm^{-1} est due aux vibrations des groupements OH non perturbés. On observe sur le spectre de V-décyl+dinoseb un déplacement de $\nu \text{OH}_{\text{perturbé}}$ de 3723 à 3717 cm^{-1} , qui est caractéristique d'une diminution de la perturbation. Ce déplacement confirme la diminution des interactions entre les groupements NH_3^+ et les atomes d'oxygène de la surface et suggère un écartement des groupements NH_3^+ des cavités hexagonales.

Interactions entre les chaînes alkyles

Nous avons vu lors de l'étude des substrats V- et H-décyl (chapitre 3) que les spectrométries IR et Raman sont des outils précieux pour l'étude des changements de conformations intra- et intermoléculaires des longues chaînes hydrocarbonées. Ainsi, l'analyse des modes νCH_2 et νCH_3 en IR et Raman nous a permis de différencier l'arrangement des chaînes dans V- et H-décyl. En Raman, les bandes de vibration $\nu \text{C-C}$ du squelette des chaînes sont particulièrement sensibles aux liaisons gauches des chaînes.

Dans la région des νCH , le dinoseb absorbe peu comparativement au substrat: en effet, on a estimé qu'au point maximum de l'isotherme, on a une molécule de dinoseb pour 5 cations alkylammonium (# 20%) (chapitre 4). Or, la molécule de dinoseb comporte 2 groupements CH_3 , 1 groupement CH_2 et 1 groupement CH , les vibrations de ces groupements sont négligeables par rapport à celles des chaînes alkyles comportant 9 groupements CH_2 et 1 groupement CH_3 . Ceci permet donc d'attribuer les changements observés sur les spectres dans cette région, aux seuls changements de conformation des chaînes, mais a aussi pour conséquence de rendre difficile l'étude des interactions entre le groupement *sec*-butyl du dinoseb et les chaînes alkyles du substrat. Par contre, la région des $\nu \text{C-C}$ est rendue inaccessible sur les spectres des contacts, par la présence de nombreuses bandes de vibrations du dinoseb adsorbé.

νCH_2 et νCH_3

En IR, le spectre (b) de la figure 7.2 montre un déplacement des modes $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ et $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ respectivement de 2915 à 2922 cm^{-1} et de 2846 à 2853 cm^{-1} et du mode $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ de 2948 à 2955 cm^{-1} par rapport au spectre de V-décyl. En spectrométrie Raman, la figure 7.6 montre des changements significatifs du profil des bandes dans la même région. Comme nous l'avons fait pour les spectres de V-décyl et H-décyl, nous avons décomposé le massif de bandes; la décomposition de V-décyl+dinoseb est représentée sur la figure 7.7-b; la figure

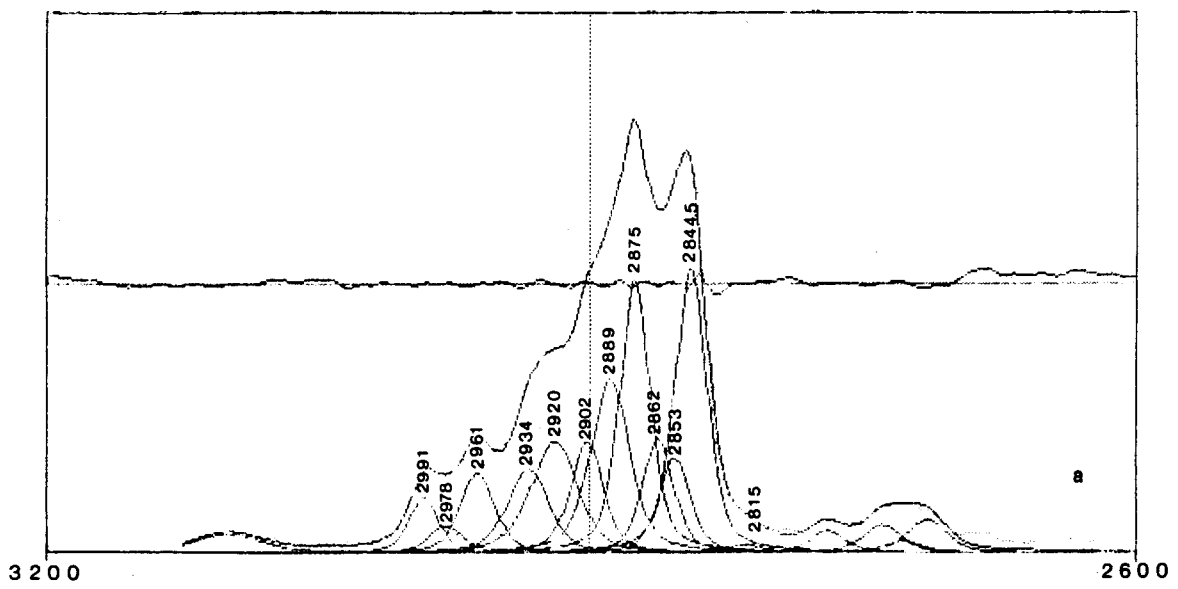
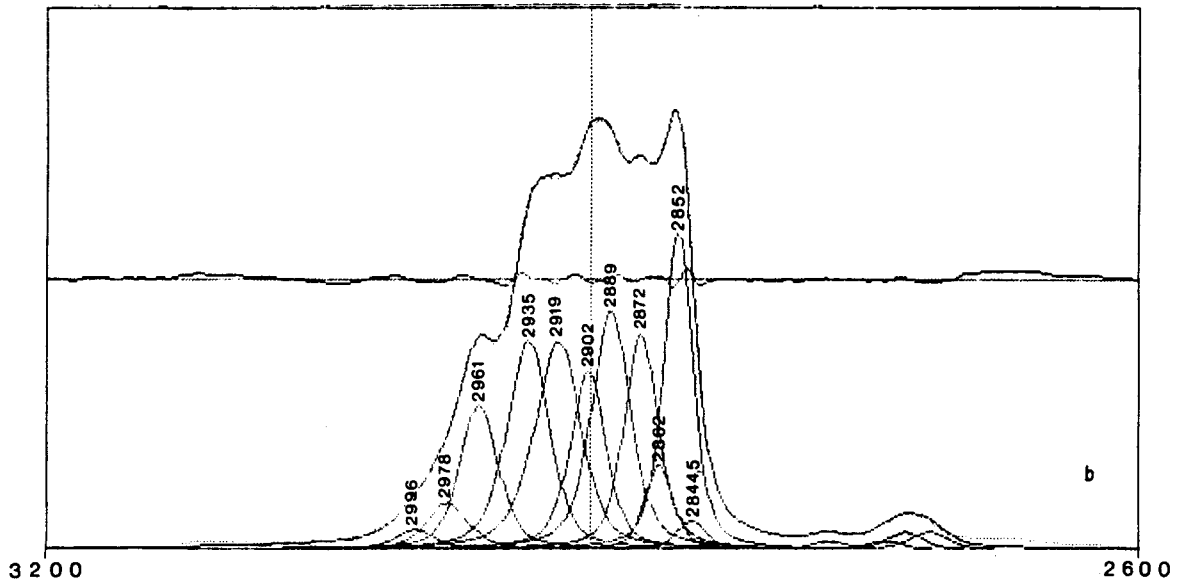


Figure 7.7. Décomposition des spectres Raman. (a): V-décyl, (b): V-décyl+dinoseb.

7.7-a rappelle la décomposition de V-décyl. Comme le suggéraient les spectres de la figure 7.6, les principales composantes des deux profils sont très différentes dans les deux cas.

La comparaison des décompositions de V-décyl et H-décyl en fonction des interactions entre les chaînes alkyles déterminées par ailleurs, nous avait permis de corrélérer l'importance relative de certaines bandes aux interactions entre les chaînes. En effet, nous avons attribué deux bandes à 2844.5 et 2853 cm^{-1} à la vibration $\nu_s \text{CH}_2$ et deux bandes à 2875 et 2890 cm^{-1} à $\nu_{as} \text{CH}_2$ dans les deux substrats, et observé que leur intensité relative est inversée dans chacun des cas. Ces observations nous ont amené à corrélérer les rapports d'intensité $I(2844,5)/I(2853)$ et $I(2875)/I(2890)$ à la compacité de l'arrangement des chaînes alkyles.

On observe sur la figure 7.7, que la bande située à 2844.5 cm^{-1} , qui était la principale composante de $\nu_s \text{CH}_2$ dans V-décyl, a pratiquement disparu au profit de la bande à 2852 cm^{-1} . De même, le rapport des intensités $I(2875)/I(2890)$ s'est inversé sur le contact, par rapport à V-décyl. Trois autres bandes à 2961, 2934 et 2920 cm^{-1} , sont beaucoup plus intenses sur le spectre de V-décyl+dinoseb, et modifient son profil.

7.3. Fixation du dinoseb sur l'hectorite-décylammonium

Les spectres IR et de réflexion diffuse sont obtenus avec le complexe H-décyl + dinoseb formé lors du contact isotherme (chapitre précédent). L'échantillon étudié correspond à une quantité fixée de 5 mg / g de substrat.

7.3.1. Réflexion diffuse dans l'UV-Visible

Le spectre de réflexion diffuse de la figure 7.8 a été obtenu à partir du dépôt sur un disque de fluorine de H-décyl + dinoseb déjà utilisé pour faire le diagramme de DRX. Sont représentés également sur la figure 7.8 les spectres d'absorption UV du dinoseb en solution dans l'eau aux pH 3,15 et 11, et dans l'éthanol.

Le spectre de réflexion diffuse présente des bandes assez mal définies: on observe un maximum d'absorption à 275 nm, avec deux épaulements vers 310 et 350 nm; on distingue également une bande large de faible intensité vers 430 nm. La bande forte à 275 nm suggère que la forme du dinoseb adsorbé est proche de celle du dinoseb en solution dans un solvant apolaire. Néanmoins, l'existence des bandes de faible intensité vers les basses énergies suggère qu'une faible partie des molécules adsorbées est en interaction plus forte avec le substrat.

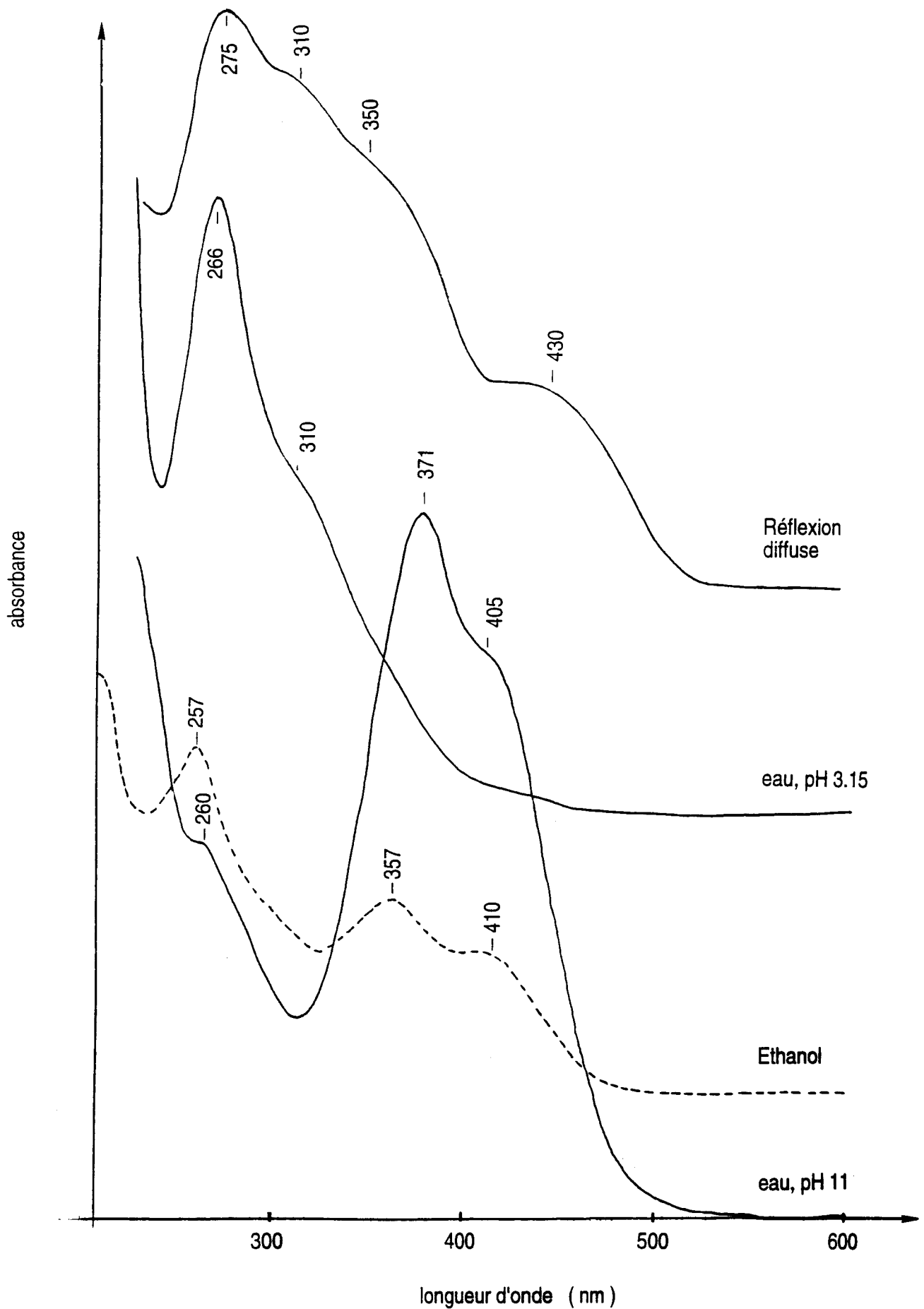


Figure 7.8. Spectre de réflexion diffuse : dinoseb adsorbé sur le substrat H-décyl; spectres d'absorption du dinoseb dans l'éthanol, et dans l'eau à pH 3.15 et à pH 11.

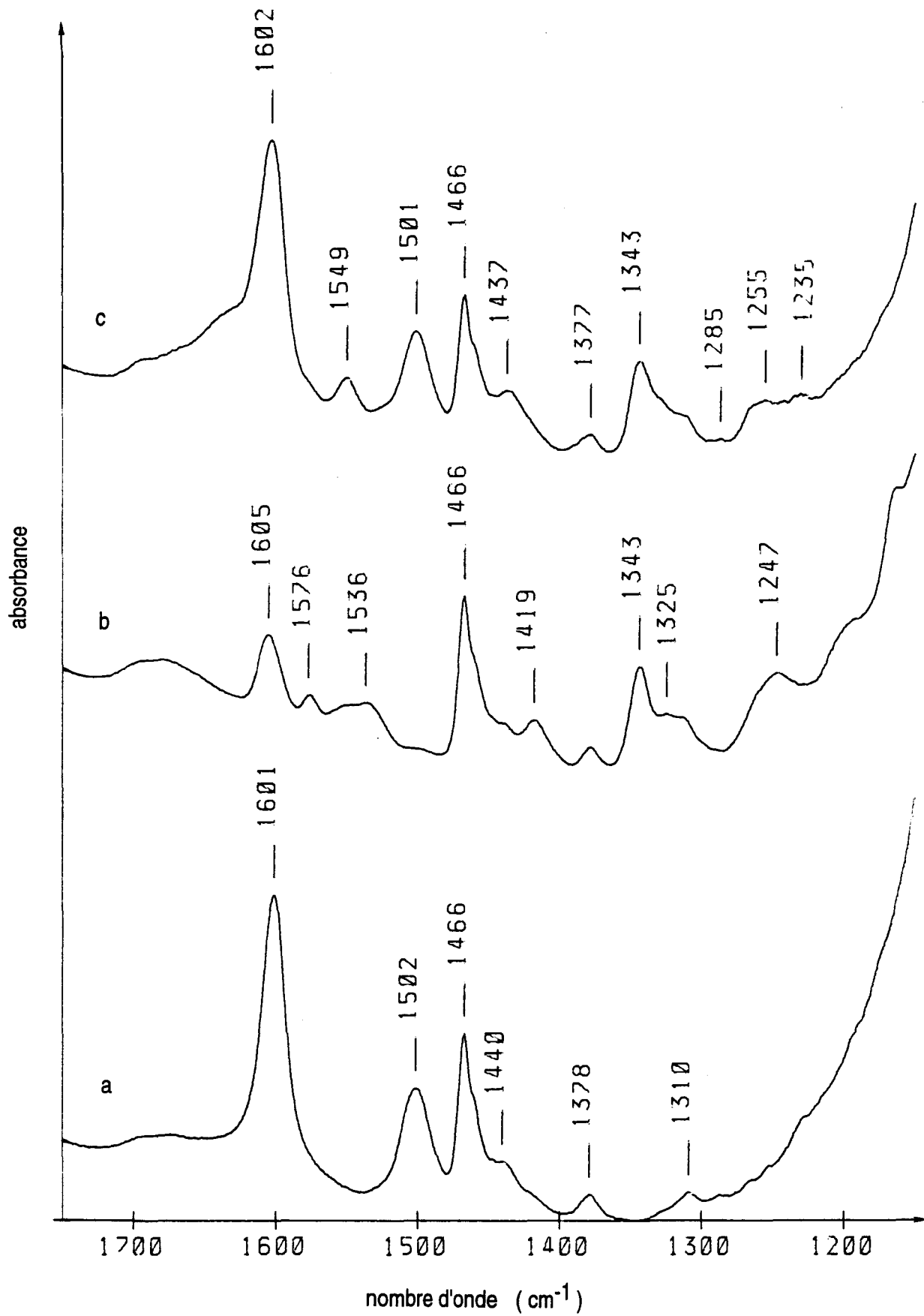


Figure 7.9. IR, 1700-1150 cm⁻¹, (a): H-décyl, (b): H-décyl+dinoseb deutéré, (c) H-décyl+dinoseb.

7.3.2. Spectrométrie IR

Nous avons présenté sur la figure 7.9-c la partie du spectre la plus représentative du complexe H-décyl+dinoseb. En effet, on n'observe pas de modifications des bandes du substrat (vibrations de valence des groupements CH_2 et CH_3 , vibration des groupements OH de structure). Le spectre (b) est obtenu par deutération directe dans le spectromètre.

Le spectre 7.9-c confirme que les quantités fixées sont faibles, car les nouvelles bandes qui apparaissent à 1549, 1437, 1343, 1255 et 1235 cm^{-1} sont relativement faibles par rapport aux bandes du substrat (spectre 7.9-c).

Les bandes à 1549, 1437, 1343 et 1255 cm^{-1} sont caractéristiques du dinoseb^{OH}, observé dans le fluorolube. La deutération déplace les deux bandes à 1549 et 1437 cm^{-1} vers 1536 et 1419 cm^{-1} , et met en évidence une bande du cycle à 1605 cm^{-1} . Ces trois bandes sont caractéristiques du dinoseb^{OD}. La deutération fait apparaître en outre une bande à 1576 cm^{-1} , qui, elle, n'est pas caractéristique du dinoseb^{OD}. La présence de cette bande et de la bande à 1235 cm^{-1} sur le spectre 7.9-a montre qu'une petite partie des molécules adsorbées est perturbée. Ce résultat est en accord avec l'observation de la bande à basse énergie en absorption électronique.

Au vu des résultats IR, on a estimé qu'une étude par spectrométrie Raman n'apporterait pas d'informations supplémentaires sur l'état des molécules adsorbées sur H-décyl+dinoseb.

7.4. Discussion

Comparaison des deux cas

La forme du dinoseb adsorbé sur H-décyl est proche de celle du dinoseb^{OH}. En effet, les bandes les plus intenses observées sur le spectre IR de H-décyl+dinoseb sont caractéristiques du dinoseb^{OH}; le spectre obtenu après deutération est caractéristique du dinoseb^{OD}. Par ailleurs, les bandes du substrat en IR sont inchangées après fixation du dinoseb. Le spectre de réflexion diffuse électronique est également proche de celui du dinoseb en solution dans un solvant aprotique et suggère que les interactions entre molécules adsorbées et substrat H-décyl sont faibles.

L'existence d'une bande large de faible intensité vers 430 nm sur le spectre de réflexion diffuse et de petites bandes supplémentaires par rapport au dinoseb^{OH} sur le spectre IR,

Bandes dinoseb	Bandes substrat	IR		RAMAN	
		Dinoseb ^{OH}	Dinoseb fixé	Dinoseb ^{OH}	Dinoseb fixé
	$\delta_a \text{NH}_3^+$		1634 e		
ϕ	$\delta'_s \text{NH}_3^+$	1613 F	1607 F	1611 m	1600 f
ϕ	$\delta_s \text{NH}_3^+$	1563 e	1565 F		1567 m
$\nu_{as} \text{NO}_2$		1558 F	1556 F	1558 m	
$\nu_{as} \text{NO}_2$		1520 m		1522 f	
	$\delta_s \text{NH}_3^+$	1507 e	1507 m		
δCH_2	δCH_2	1467 m	1467 F		1474 m
δCH_2	δCH_2	1456 e	1456 e	1455 f	
ϕ		1440 F	1420 m		1440 m
		1380 f	1378 m	1375 f	1380 f
		1374 f	1365		
$\nu_s \text{NO}_2$		1338 F	1341 m	1335 F	
$\nu_s \text{NO}_2$		1309 m	1305 F		1312 F
		1285 e		1285 f	
βOH		1268 F			
νCN		1247 m	1229 F	1248 F	1238 F
		1206 f			1195 f
		1171 f	1177 f	1172 m	
		1151 m	1145 f	1152 f	1144 f

Tableau 7.1. bandes de vibration IR et Raman du dinoseb^{OH} et du dinoseb à l'état adsorbé sur V-décy

pourrait toutefois signifier que certaines molécules sont engagées dans des interactions plus fortes avec le substrat.

Au contraire, les données spectroscopiques relatives aux molécules de dinoseb adsorbées sur V-décyl montrent que leurs états électronique et vibrationnel sont perturbés vis-à-vis du dinoseb^{OH}. Le spectre de réflexion diffuse électronique montre un déplacement vers les basses énergies des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$: on observe une bande très intense et très large vers 450 nm, qui suggère que la délocalisation des électrons sur l'un des groupements NO₂ est plus forte que dans le dinoseb^{OH} et le dinoseb^{O-}. Cette forte délocalisation est certainement à l'origine des modifications du cycle encore plus importantes que dans le dinoseb^{O-}. Les spectres de vibration montrent des perturbations des molécules adsorbées, qui vont dans le même sens que celles observées pour le dinoseb^{O-}, mais qui sont plus intenses. Les principales perturbations observées sont:

- le déplacement d'un mode ν_s NO₂ de 1338 cm⁻¹ à 1307 cm⁻¹ en IR et de 1335 cm⁻¹ à 1312 cm⁻¹ en Raman,
- le déplacement d'un mode ν CN de 1247 cm⁻¹ à 1231 cm⁻¹ en IR et de 1248 cm⁻¹ à 1238 cm⁻¹ en Raman, qui indique que le caractère de double liaison d'une liaison C-N est moins marqué que dans le dinoseb^{OH} et le dinoseb^{O-}.
- le déplacement vers les basses fréquences de la plupart des bandes du cycle, aussi bien en IR qu'en Raman.

Ces variations observées sur le spectre du dinoseb adsorbé par rapport au spectre du dinoseb^{OH} en solution dans un solvant non polaire du type *n*-hexane ou CCl₄ montrent que les interactions mises en jeu dans l'adsorption du dinoseb sur V-décyl sont fortes et que des interactions hydrophobes entre la molécule et les chaînes alkyles du substrat ne peuvent pas suffire à expliquer de telles modifications du spectre du dinoseb adsorbé. Par ailleurs, il faut rejeter l'hypothèse de la formation de "clusters" de molécules comme l'évoque Lagaly (1987) pour l'adsorption de molécules d'eau sur une argile-alkylammonium de haute charge. En effet, des autoassociations de molécules adsorbées donneraient un spectre proche de celui du dinoseb cristallisé et observé dans le KBr, ce qui n'est pas le cas.

Par ailleurs, les perturbations spectroscopiques observées pour le dinoseb adsorbé allant dans le même sens que celles dues à la déprotonation de la molécule, nous avons voulu vérifier que le dinoseb adsorbé n'est pas sous forme déprotonée. Pour cela, nous avons réalisé des expériences de fixation à différents pH, allant de pH=3 à pH=9. Le suivi par IR et réflexion diffuse de l'état des molécules adsorbées, et de la localisation des molécules dans les particules par DRX, nous a permis de constater que le pH de la solution de contact n'a pas d'influence sur la fixation du dinoseb: les spectres sont identiques à ceux examinés dans ce

chapitre, et l'écartement des feuillets dans tous les cas montre qu'il y a intercalation du dinoseb.

Il faut donc, pour expliquer les perturbations observées par spectroscopie, envisager l'existence d'interactions spécifiques entre les molécules de dinoseb adsorbées et V-décyl:

- soit avec la surface des feuillets: le déficit de charge positive est réparti dans le cas de la vermiculite sur les atomes d'oxygène de la surface du feuillet, qui peuvent être impliqués dans des liaisons hydrogène avec les éléments interfoliaires, comme avec les groupements NH_3^+ dans V-décyl. De plus, on peut envisager une influence des atomes d'oxygène sur le cycle aromatique, si celui-ci est proche de la surface,

- soit avec les groupements NH_3^+ des cations décylammonium: Doner et Mortland (1969) avaient observé par spectrométrie IR la formation de liaisons hydrogène entre le groupement NH_3^+ du triméthylammonium échangé sur une montmorillonite et le groupement carbonyle d'amides adsorbées. Ce même type d'interactions est proposé par Hermosin et Cornejo (1993), pour expliquer la fixation du 2,4-D sur un complexe vermiculite-décylammonium.

Par ailleurs, Saltzman et Yariv (1975) ont étudié par IR la fixation du *para*-nitrophénol en solution dans le CCl_4 sur une montmorillonite. Ils ont mis en évidence la formation de liaisons hydrogène impliquant le groupement NO_2 et les cations compensateurs de l'argile; les interactions sont soit directes, soit indirectes, à travers une molécule d'eau. Selon la nature du cation, et son état d'hydratation, ils attribuent les modifications des spectres IR à des interactions entre les cations et un seul NO ou les deux NO à la fois. Lorsqu'un seul NO est impliqué, ils observent:

- un déplacement vers les basses fréquences de ν C-N,
- la bande $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ est inchangée,
- un déplacement vers les basses fréquences de $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$.

Lorsque les deux NO sont impliqués, ils observent:

- un déplacement vers les hautes fréquences de ν C-N,
- un déplacement vers les basses fréquences de $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ et $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$.

Dans le premier cas, le cycle porterait une forte densité de charge, alors que dans le second cas, la charge négative serait délocalisée vers le groupement NO_2 . Si l'on se réfère à cette interprétation pour l'état du dinoseb adsorbé, le déplacement des modes $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$ et ν C-N vers les basses fréquences pourrait être attribué à des liaisons hydrogène intermoléculaires entre un groupement NO de $\text{NO}_2_{\text{ortho}}$ et un groupement NH_3^+ . La charge négative du cycle

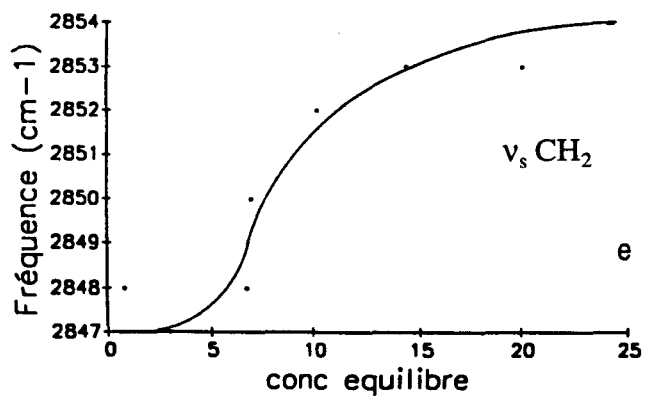
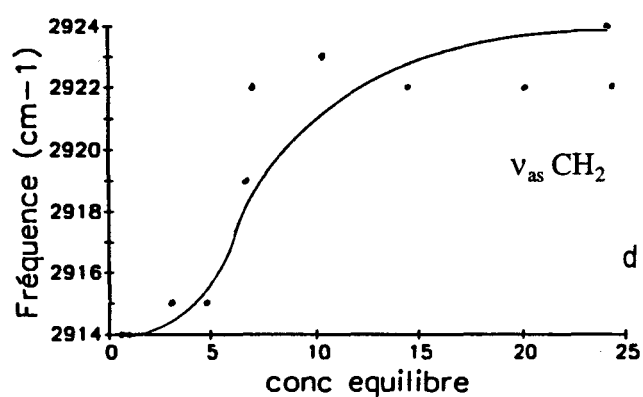
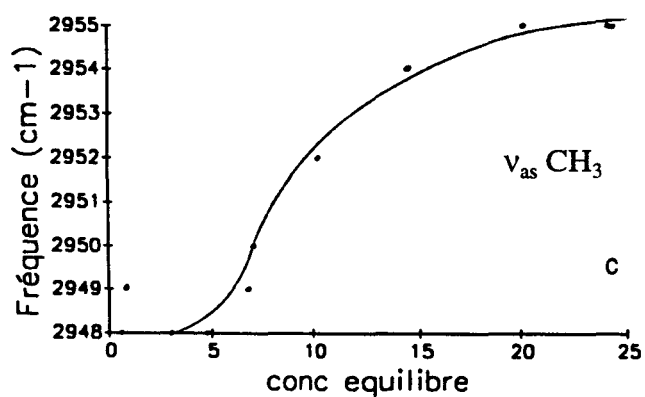
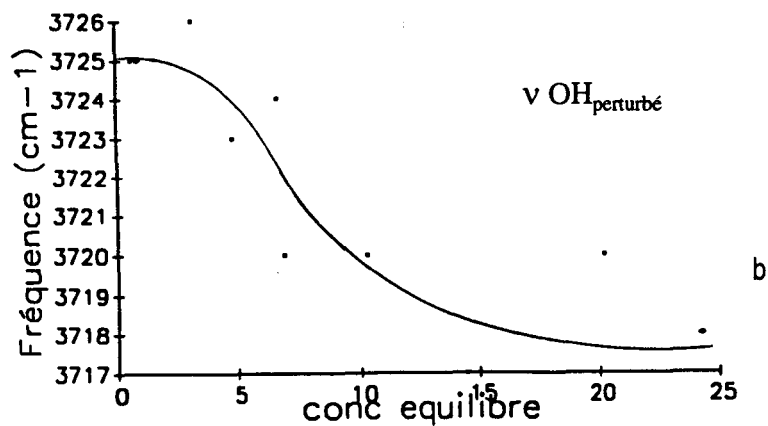
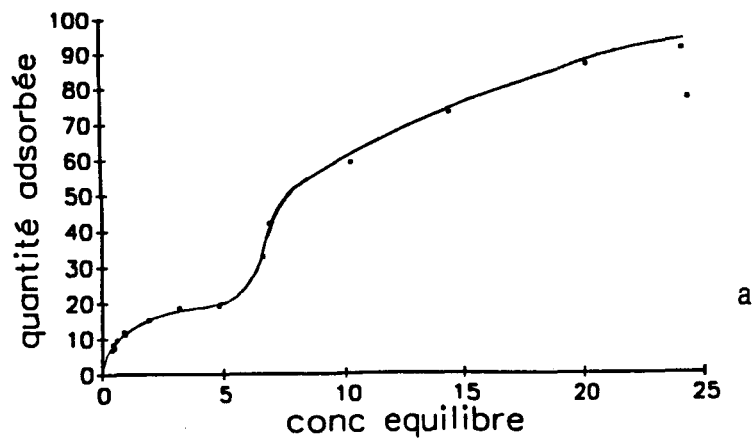


Figure 7.10. Adsorption du dinoseb sur V-décyl. Evolution en fonction de la concentration à l'équilibre de a: $Q_{\text{adsorbé}}$, b, c, d et e: la position des bandes de vibration de valence $\nu \text{ OH}_{\text{perturbé}}$, $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$, $\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$ et $\nu_{\text{s}} \text{ CH}_2$.

serait délocalisée sur le groupement $\text{NO}_2_{\text{para}}$, ce qui expliquerait la forte perturbation du spectre d'absorption.

Le spectre IR du complexe V-décyl+dinoseb montre que l'adsorption du pesticide génère des changements dans les interactions entre cation décylammonium et feuillet du substrat V-décyl qui suggèrent un écartement des groupements NH_3^+ par rapport au feuillet. Cette diminution des interactions cations / feuillet peut être la cause ou la conséquence des interactions qui se produisent entre les molécules de dinoseb adsorbées et la surface ou les groupements NH_3^+ .

Des interactions fortes entre la surface et les molécules de dinoseb adsorbées sur V-décyl pourraient expliquer que la fixation est faible dans le cas de H-décyl. En effet, l'hectorite ne présente pas la même distribution de charge que la vermiculite. Cependant, des interactions entre le dinoseb et les groupements NH_3^+ de H-décyl rendraient compte des légères modifications observées sur les spectres du dinoseb fixé sur H-décyl.

Cohérence entre les résultats de l'isotherme d'adsorption et les données spectroscopiques dans le cas de V-décyl

Nous avons voulu rapprocher les résultats obtenus à une échelle macroscopique par les isothermes d'adsorption et la DRX, aux données spectroscopiques concernant l'arrangement des chaînes interfoliaires du substrat et la localisation des molécules adsorbées.

Les spectrométries IR et Raman nous ont permis de détecter un réarrangement des chaînes du décylammonium, pour le contact correspondant au dernier point de l'isotherme. Pour étudier l'évolution de ce réarrangement, nous avons réalisé le spectre IR correspondant à chacun des points de l'isotherme, et suivi la fréquence des vibrations $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$, $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ et $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ en fonction de la concentration à l'équilibre. La figure 7.10 montre l'évolution de ces trois bandes en fonction de C_e . Pour les trois diagrammes c, d et e, on observe que les bandes sont inchangées au début de l'isotherme, que leur déplacement vers les hautes fréquences s'opère simultanément à l'écartement des feuillets et qu'il n'évolue plus par la suite. Le fait que l'on n'observe pas de perturbation vibrationnelle des chaînes alkyles du substrat lors de la fixation sur les surfaces externes s'explique d'une part, par le fait que le signal dû aux chaînes des surfaces externes est faible, par rapport à celui des chaînes interfoliaires (au moins 20 fois plus nombreuses); une perturbation des chaînes externes passerait certainement inaperçue. D'autre part, nous avons émis l'hypothèse que l'écartement des feuillets lors de l'intercalation est dû au glissement des chaînes entre elles: on passe d'un arrangement très compact des chaînes à un arrangement dans lequel une certaine longueur des chaînes n'est plus en

interaction avec les chaînes voisines. Sur les surfaces externes de V-décyl, l'arrangement des chaînes est moins compact (la moitié des chaînes suffit à compenser le déficit de charges), donc moins ordonné. On peut penser que le passage des molécules vers les sites d'adsorption n'implique pas une perturbation importante.

La courbe (b), qui représente la fréquence de vibration des OH de structure perturbés, montre l'importance du déplacement de ce mode lors de la fixation du dinoseb. Cependant, cette courbe ne permet pas de préciser si l'écartement des groupements NH_3^+ des cavités pseudo-hexagonales est simultanément à l'intercalation des molécules entre les feuillets.

On note par ailleurs, que les bandes du dinoseb adsorbé sont modifiées par rapport aux bandes du dinoseb pur, dès les premiers points de l'isotherme. Ce résultat montre que lors de la fixation sur les surfaces externes, les interactions entre molécules adsorbées et substrat sont de la même nature qu'après intercalation des molécules dans l'espace interfoliaire.

7.5. Conclusion

Cas de H-décyl

Le spectre IR confirme les faibles quantités de dinoseb fixées sur ce substrat. Le dinoseb fixé est en grande majorité sous une forme inchangée par rapport au dinoseb à l'état pur; l'arrangement des chaînes alkyles est le même avant et après fixation du dinoseb.

Cas de V-décyl

Il existe des interactions fortes entre les molécules de dinoseb adsorbées et le substrat, qui provoquent des modifications de la répartition électronique dans les molécules adsorbées. Ces modifications sont certainement dues à des perturbations d'au moins un des deux groupements fonctionnels NO_2 et du groupement OH qui forment des interactions spécifiques avec le substrat. En effet, les perturbations des états vibrationnel et électronique ne peuvent pas être dues seulement à des interactions hydrophobes. Parallèlement, on observe des modifications du substrat quant à l'arrangement des chaînes alkyles interfoliaires et aux interactions entre cations alkylammonium et feuillets d'argile.

Par ailleurs, l'analyse conjointe des résultats obtenus à une échelle macroscopique et par des méthodes spectroscopiques montre que:

- pour le premier palier de l'isotherme, avec une concentration à l'équilibre $C_e < 7$ mg/l, le dinoseb adsorbé est engagé dans le même type d'interactions que lorsque les molécules sont intercalées ($C_e > 8$ mg/l).

- l'arrangement des chaînes alkylammonium du substrat est modifié à la suite de l'intercalation des molécules dans l'espace interfoliaire du substrat.

Ces résultats nous conduisent à poser les questions suivantes:

- dans quelle mesure le caractère hydrophobe de la molécule, dû en partie à la présence du groupement *sec*-butyl, est-il impliqué dans le processus d'adsorption?
- les interactions spécifiques entre les molécules adsorbées et le substrat sont-elles nécessaires à l'intercalation des molécules dans l'espace interfoliaire de V-décyl?

Nous allons tenter d'y répondre, en étudiant la fixation sur V-décyl de deux molécules analogues au dinoseb, le dinitrophénol et le dinitroanisole.

Chapitre 8 .

Fixation de dérivés du dinoseb sur la
vermiculite-décylammonium

Chapitre 8 .

Fixation de dérivés du dinoseb sur la vermiculite-décylammonium

Afin de déterminer l'importance relative des groupements alkyle, hydroxyle et nitro de la molécule de dinoseb dans le processus d'adsorption sur le substrat V-décyl, nous avons étudié l'adsorption de deux dérivés du dinoseb: le 2,4-dinitrophénol et le 2,4-dinitroanisole (figure 8.1) sur ce substrat. Dans le dinoseb, le groupement *sec*-butyl en position 6 du cycle aromatique confère à la molécule son caractère hydrophobe. Le 2,4-dinitrophénol ne comporte pas de substituant alkyle sur le cycle aromatique; de ce fait, la solubilité dans l'eau du dinitrophénol (200 mg / l) est 4 fois plus grande que celle du dinoseb. Dans le 2,4-dinitroanisole, le groupement OH du dinitrophénol est remplacé par un groupement méthoxy (O-CH₃). Le groupement NO₂ ne peut plus être engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire, et la molécule ne peut plus être impliquée dans une liaison hydrogène intermoléculaire, ou avec des sites spécifiques du substrat. La solubilité du dinitroanisole est de l'ordre de 50 mg / l.

8.1. Méthode d'étude

Pour avoir une approche comparative de la fixation des trois molécules sur le substrat V-décyl, nous avons utilisé une méthode simplifiée par rapport aux isothermes d'adsorption. Les contacts entre substrat et pesticides ont été réalisés en immergeant une fenêtre de fluorine sur laquelle 1,5 mg de substrat V-décyl est déposé en couche mince (quelques μm), dans une solution d'une concentration voisine de 50 mg/l. Cette méthode présente l'intérêt de permettre un contrôle du temps de contact; de plus, elle permet de suivre facilement l'évolution de l'adsorption à chaque contact par des méthodes spectroscopiques. Ainsi, l'intensité relative des nouvelles bandes de vibration apparues sur les spectres IR nous a permis d'établir la cinétique de fixation de chaque composé sur le substrat. L'état vibrationnel et électronique des molécules fixées a été suivi par spectrométries IR et de réflexion diffuse dans l'UV-visible, et l'évolution de l'espacement apparent de V-décyl par DRX. Par la suite, lorsque les spectres

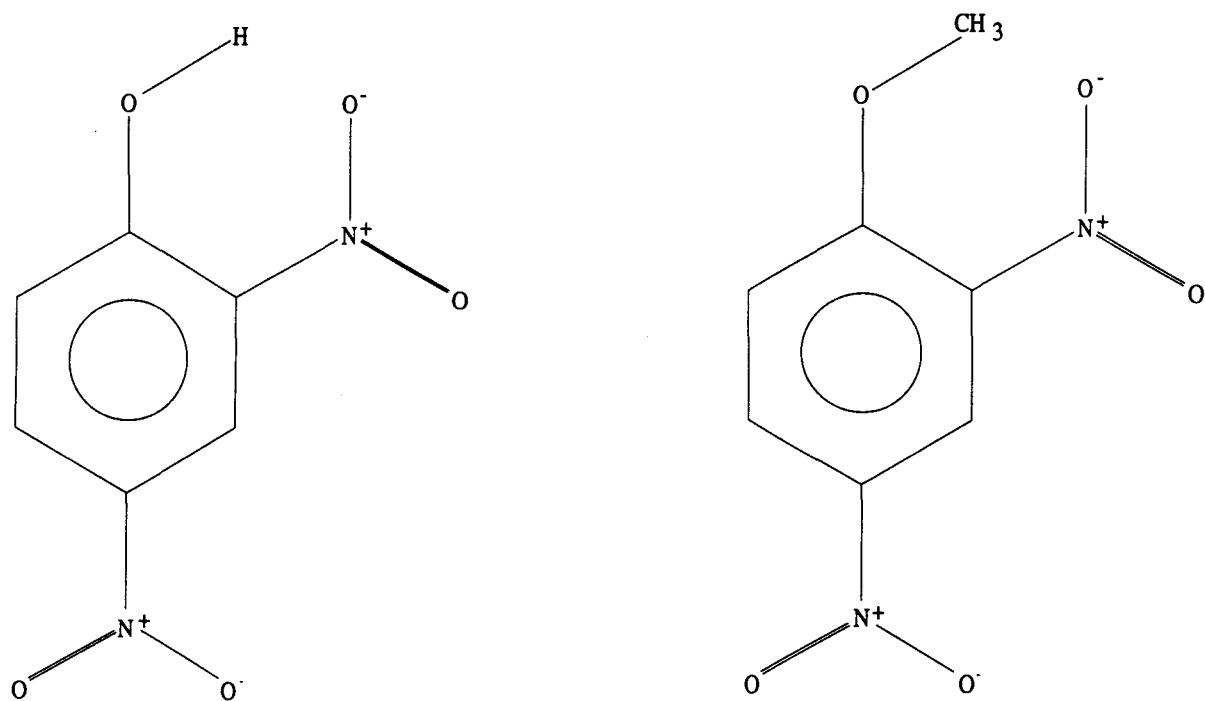


Figure 8.1. Formules du 2,4-dinitrophénol et du 2,4-dinitroanisole.

n'évoluaient plus après contact, les dépôts ont été immergés dans l'eau permutée, afin de suivre la désorption du composé fixé.

8.2. Résultats macroscopiques et moléculaires

La figure 8.2 montre l'évolution de l'intensité relative des nouvelles bandes observées sur les spectres IR, pour les trois composés, par rapport à la bande de vibration des groupements Si-O de V-décyl à 980 cm^{-1} .

Le tableau 8.1 regroupe les résultats obtenus par spectrométrie de réflexion diffuse en UV-visible, absorption IR et par DRX, des dépôts de V-décyl mis au contact des 3 solutions différentes. Les bandes observées sur le spectre de réflexion diffuse sont comparées aux données d'absorption en solution aqueuse. Les résultats IR rassemblés dans le tableau 1 concernent la région $1650\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ qui est la plus représentative pour les composés étudiés. On n'a reporté que les bandes supplémentaires par rapport aux bandes du substrat. Les données sont comparées aux résultats obtenus pour le produit pur dans le KBr.

8.2.1. Le 2,4-dinitroanisole

Le spectre de réflexion diffuse de V-décyl+2,4-dinitroanisole comporte 2 bandes intenses à 260 et 305 nm, qui caractérisent le spectre du composé en solution aqueuse, et une bande large de très faible intensité vers 450 nm. Après 6 contacts d'une heure, le dépôt est immergé dans l'eau. Dès la première désorption, l'intensité des bandes à 260 et 305 nm chute brutalement, et les 2 bandes les plus significatives du spectre du produit adsorbé sont à 450 et 380 nm.

Le spectre IR de V-décyl+2,4-dinitroanisole comporte dans la région $1650\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ des nouvelles bandes d'intensité relativement faible par rapport aux bandes du substrat. La position de ces bandes est semblable à celle du dinitroanisole sous forme solide, et observé dans le KBr. En particulier, la bande caractéristique de la vibration $\nu_s\text{NO}_2$ à 1343 cm^{-1} reste inchangée par rapport au produit pur.

Sur la figure 8.2, on suit l'évolution des trois bandes les plus significatives du dinitroanisole fixé ($\nu_{as}\text{NO}_2$ à 1540 cm^{-1} , $\nu_s\text{NO}_2$ à 1343 cm^{-1} et νCN à 1287 cm^{-1}). Ces bandes apparaissent dès le premier contact, mais leur intensité n'évolue que très peu par la suite. Lorsque le dépôt est immergé dans l'eau, on observe une désorption immédiate; les quantités de composé résiduel sont très faibles (figure 8.2). La désorption rapide et quasiment

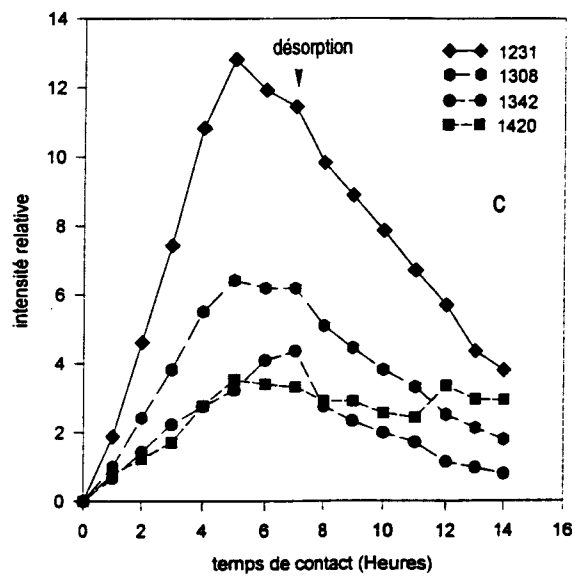
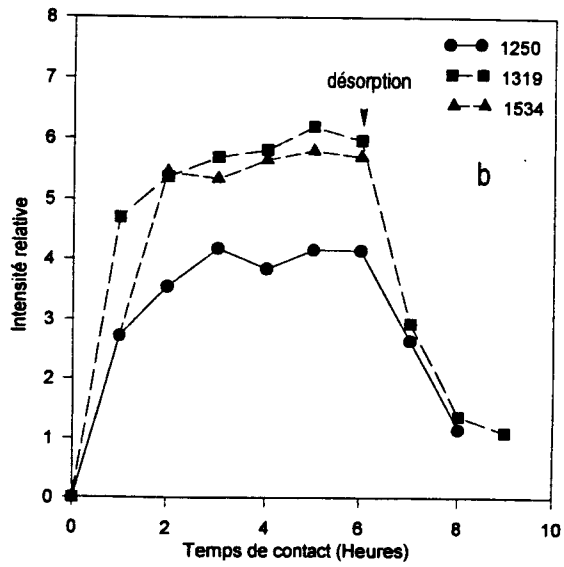
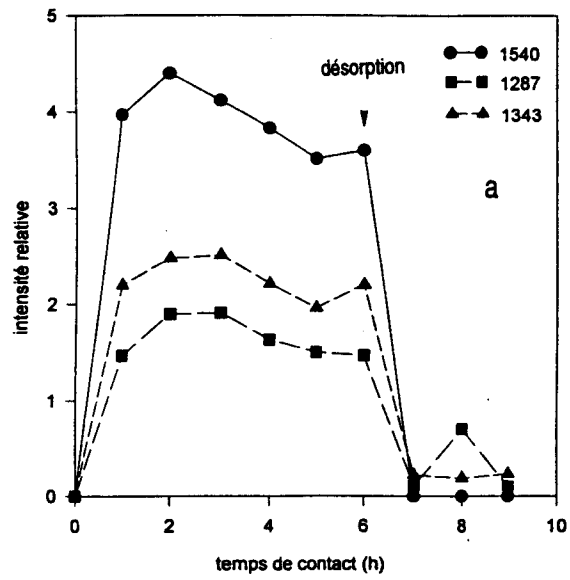


Figure 8.2. Evolution de l'intensité relative des bandes caractéristiques du 2,4-dinitroanisole (a), du 2,4-dinitrophénol (b) et du dinoseb (c) sur V-décyl.

complète du composé suggère que les interactions entre le dinitroanisole et la surface sont faibles.

La position des bandes de vibration en IR et des bandes d'absorption en réflexion diffuse montre que le dinitroanisole adsorbé est dans un état proche de celui du composé en solution dans l'eau ou sous forme solide dans le KBr.

Les bandes d'absorption IR du dinitroanisole fixé sur V-décyl étant inchangées par rapport à celles du produit pur, nous avons pu faire une analyse quantitative. En comparant la densité optique de la bande $\nu_s \text{NO}_2$ du dinitroanisole adsorbé à celle du produit solide en quantité connue dans une pastille de KBr, on a évalué la quantité fixée maximale à 16 mg/g de substrat V-décyl.

En ce qui concerne les bandes du substrat sur le spectre IR, on n'observe de modifications ni sur les bandes νCH_2 et νCH_3 qui sont sensibles à la conformation des chaînes alkyles interfoliaires, ni sur la bande $\delta_s \text{NH}_3^+$ dont la position caractérise la force des liaisons hydrogène entre les groupements NH_3^+ et les atomes d'oxygène de surface. Par ailleurs, le diagramme de DRX montre que l'espacement apparent du substrat V-décyl reste inchangé lors des contacts successifs. Ces résultats suggèrent que le dinitroanisole n'est retenu que sur les surfaces externes de V-décyl. Il n'y a pas d'intercalation entre les feuillets.

8.2.2. Le 2,4-dinitrophénol

Le spectre de réflexion diffuse montre un déplacement des bandes d'absorption vers les basses énergies par rapport au spectre du dinitrophénol en solution dans l'eau. Ce déplacement est comparable à celui observé dans le cas du dinoseb.

Les nouvelles bandes qui apparaissent sur les spectres IR de V-décyl+dinitrophénol sont plus intenses que dans le cas de l'adsorption du dinitroanisole, et ces spectres montrent des changements importants par rapport au spectre de référence dans le KBr. Les variations de fréquences sont notables pour les bandes de vibration attribuées à $\nu_s \text{NO}_2$: le spectre du dinitrophénol pur comporte deux bandes à 1347 et 1334 cm^{-1} , celui du dinitrophénol adsorbé présente une bande forte à 1319 et un épaulement vers 1338 cm^{-1} . Les bandes de vibration du cycle et la bande attribuée à $\nu_a \text{NO}_2$ à 1538 cm^{-1} se déplacent vers les basses fréquences.

Par ailleurs, dans la région des vibrations de valence des groupements CH_2 et CH_3 , on note un déplacement des bandes du substrat, comparable à celui observé dans le cas de l'adsorption du dinoseb sur V-décyl (chapitre 6), qui suggère une modification de l'ordre des chaînes interfoliaires. Parallèlement, les spectres montrent un déplacement des bandes de vibration $\nu \text{OH}_{\text{structure}}$ et $\delta_s \text{NH}_3^+$ du substrat, caractéristique de l'écartement des cations NH_3^+

	2,4 - dinitrophénol		2,4 - dinitroanisole		Dinoseb	
	en solution dans l'eau	adsorbé (Réflexion diffuse)	en solution dans l'eau	adsorbé (Réflexion diffuse)	en solution dans l'eau	adsorbé (Réflexion diffuse)
Spectre électronique (nm)	225	230		260	260	230
	260	260	260	305	370	265
	353	372	300	380*	405c	375
	395c	430		450*		385
						450
Spectre de vibration Infra-Rouge (cm ⁻¹)	KBr	Adsorbé	KBr	Adsorbé	KBr	Adsorbé
	1627	1609•	1609	1607+	1613	1607
	1600	1598•	1531	1538+	1554	1564
	1596	1563	1491	1493	1527	1557
	1538	1547	1461		1457	1506
	1527	1533	1442		1435	1419
	1517		1416		1383	
	1480		1384		1341F	1343
	1433	1434	1342F	1342	1310e	1308F
		1377	1318	1319	1259	1234F
	1347		1284F	1287	1245e	
	1334	1338e				
		1319F				
	1256	1258				
1235e	1250F					
Diffraction des RX (Å)	Substrat V-décy	Après les contacts	Substrat V-décy	Après les contacts	Substrat V-décy	Après les contacts
	20,8	22,9	20,8	20,8	20,8	26,8

- * Ces bandes d'intensité très faibles restent significatives après la désorption.
- Position déterminée par deutération.
- + Position déterminée par différence.

Tableau 8.1. Etats électronique et vibrationnel des dérivés du dinoseb à l'état pur et à l'état adsorbé, évolution de l'espacement apparent de V-décy lors de la fixation de ces dérivés.

du feuillet d'argile. De plus, le diagramme de DRX montre un changement dans l'écartement des feuillets: l'espacement apparent est de 22,9 Å, et la série de réflexions rationnelles est perturbée.

Sur la figure 8.2, on peut suivre l'intensité des 3 bandes à 1250, 1319 et 1534 cm^{-1} en fonction du temps de contact. On observe une augmentation des intensités jusqu'à un plateau après 3 heures de contact. Après 6 contacts de 1 heure, on effectue une désorption: l'intensité relative des bandes chute brutalement, mais on observe des bandes caractéristiques d'un produit résiduel.

8.2.3. Le dinoseb

Le spectre de réflexion diffuse montre une perturbation importante de l'état électronique du dinoseb adsorbé, par rapport à l'état pur. Les spectres obtenus sont comparables à ceux obtenus lors de la réalisation de l'isotherme d'adsorption au chapitre précédent.

Il en est de même pour les spectres IR. Les bandes du dinoseb adsorbé sont intenses et très déplacées par rapport à celle du dinoseb pur. La perturbation est particulièrement remarquable pour l'un des modes de vibration $\nu_s \text{NO}_2$, qui apparaît à 1309 cm^{-1} pour le dinoseb fixé alors qu'il est caractérisé sur le spectre du dinoseb^{OH} par une bande intense à 1342 cm^{-1} (chapitre 7).

Par ailleurs, les résultats de DRX montrent que la fixation du dinoseb s'accompagne d'un écartement des feuillets caractéristique de l'intercalation des molécules de dinoseb dans l'espace interfoliaire. Ces molécules intercalées perturbent l'arrangement des chaînes alkyles du substrat comme le montrent par ailleurs les déplacements de fréquence des vibrations de valence en IR des groupements CH_3 et CH_2 .

Le suivi de l'intensité relative de quatre nouvelles bandes d'absorption IR en fonction du temps de contact (figure 8.2) montre une fixation croissante du dinoseb jusqu'à 5 heures de contact. L'augmentation de la bande à 1342 cm^{-1} caractéristique du dinoseb pur, après le cinquième contact suggère que l'on a à ce point une accumulation de dinoseb qui ne forme pas le même type d'interactions avec le substrat. Lors de la désorption, on observe une diminution progressive de l'intensité des bandes jusqu'à un plateau qui indique qu'une partie non négligeable de dinoseb n'est pas désorbée après 7 heures. On observe qu'après les expériences de désorption, l'espacement apparent de V-décyl demeure égal à 26.5 Å, ce qui montre que les molécules non désorbées restent dans l'espace interfoliaire du substrat. La désorption lente du dinoseb suggère qu'un facteur limitant, qui pourrait être un effet de diffusion, ralenti le processus. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons porté sur le diagramme de la figure 8.3, l'intensité des bandes du dinoseb adsorbé en fonction de la racine carrée du temps de

V-décyl+dinoseb désorption

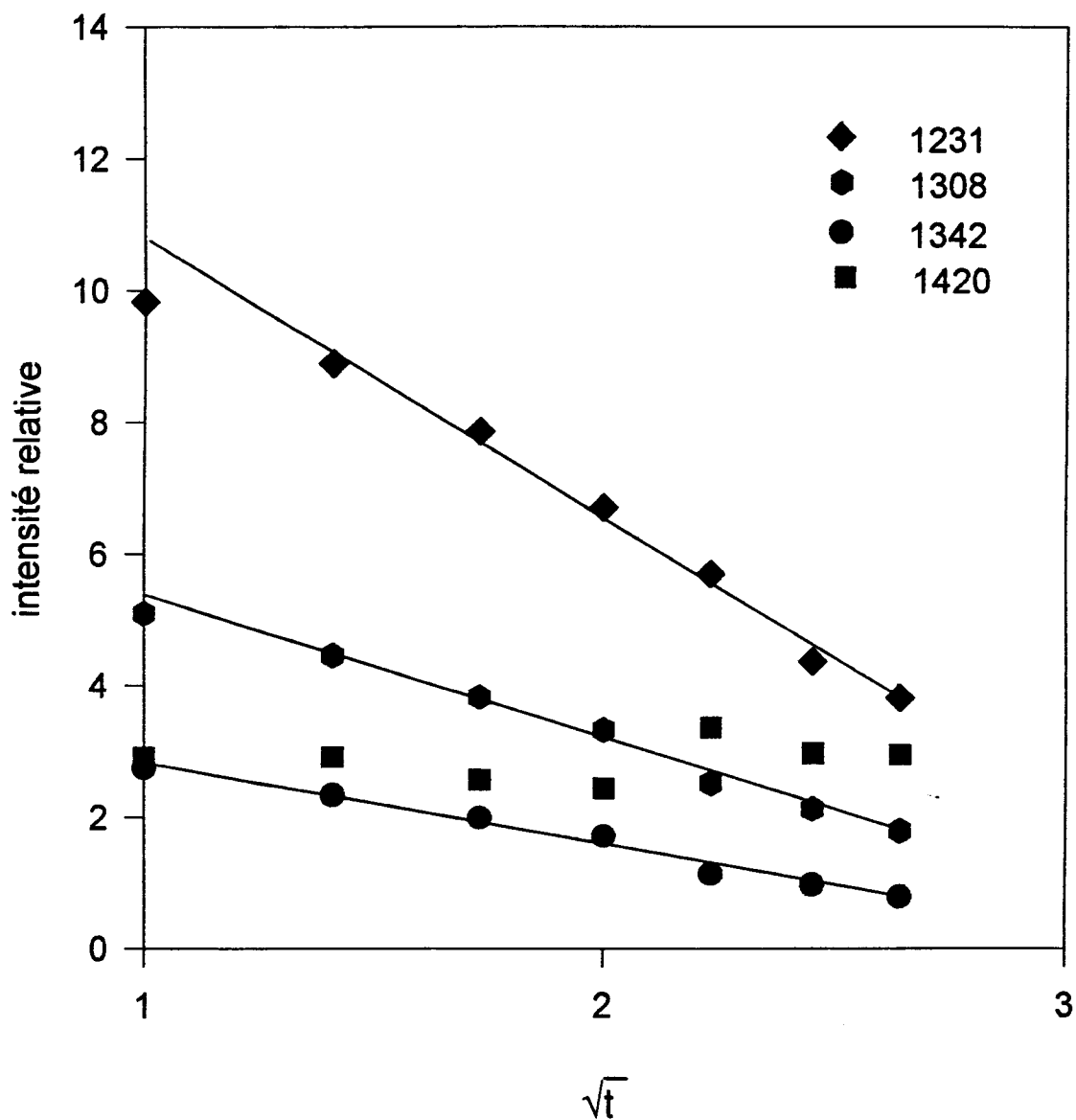


Figure 8.3. Désorption du dinoseb: évolution de l'intensité des bandes de vibration en fonction de la racine du temps.

désorption. En effet, un phénomène contrôlé par la diffusion peut être décrit par une équation parabolique; la représentation $Q = f(t^{1/2})$, où Q est la quantité de produit diffusant, doit alors donner une droite. Sur la figure 8.3, qui représente les quantités de dinoseb résiduelles sur le substrat, on observe que trois des quatre bandes évoluent linéairement en fonction de $t^{1/2}$. Cette représentation est donc compatible avec un effet de diffusion des molécules dans le système compact des cations décylammonium.

8.3. Discussion

Les résultats obtenus montrent que les mécanismes de fixation sont différents pour les trois molécules.

Le dinitroanisole est retenu sur les surfaces externes, en faible quantité, et les interactions entre les molécules adsorbées et la surface sont faibles, car ni l'état électronique ni l'état vibrationnel de la molécule ne sont perturbés par rapport au produit pur. On n'observe pas de perturbation de l'arrangement des chaînes alkyles et de la position des groupements NH_3^+ par rapport à la surface du feuillet.

Nous avons voulu savoir si les molécules de dinitroanisole peuvent être retenues par capillarité sur le dépôt de V-décyl. Par un calcul simple, nous avons estimé le volume poral déployé par V-décyl:

Le volume (1024 \AA^3) et la masse ($8.81 \cdot 10^{-22} \text{ g}$) d'une maille de V-décyl donnent sa densité: 0.86 g / cm^3 . La masse du dépôt utilisé pour les contacts étant d'environ 1.5 mg , le volume du solide est de $1.74 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$. Par ailleurs, la porosité est donnée par le quotient: volume poral / (volume poral + volume solide); si on estime ce quotient à 0.5, le volume poral est d'environ $6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{g}$.

Nous avons estimé les quantités de dinitroanisole fixées à 16 mg / g de substrat. La densité du dinitroanisole étant voisine de 1, on peut estimer que le volume poral n'est pas suffisamment grand pour expliquer les quantités fixées. Il faut donc bien envisager que les molécules de dinitroanisole qui donnent un signal en IR correspondent à une fixation du dinitroanisole sur les surfaces externes de V-décyl, et pas seulement à une rétention du produit dans la porosité lorsque celle-ci est remplie de la solution.

Inversement, l'adsorption du dinitrophénol sur V-décyl présente des similitudes avec l'adsorption du dinoseb: les variations de l'espacement apparent des feuillets et la perturbation des chaînes alkyles sont significatives de l'intercalation des molécules de dinitrophénol dans

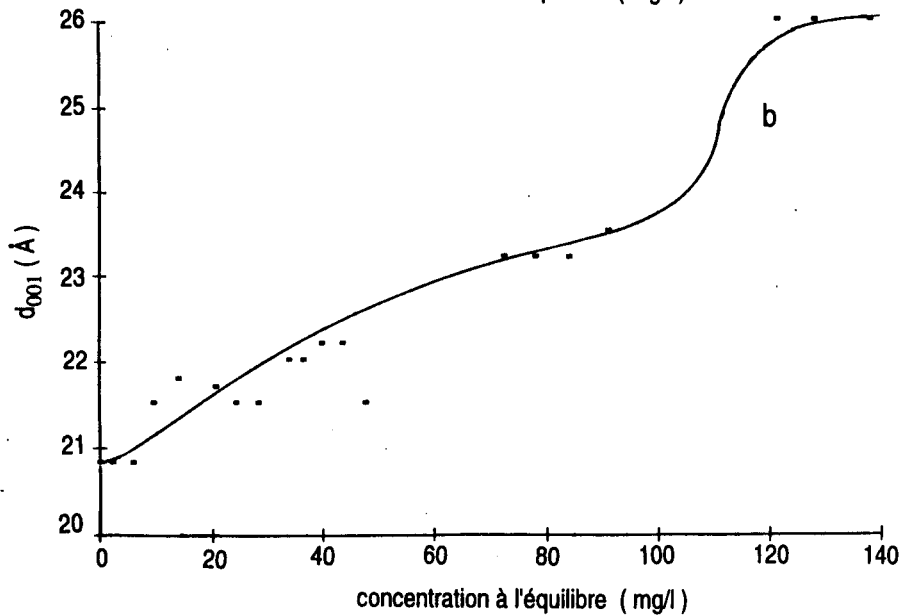
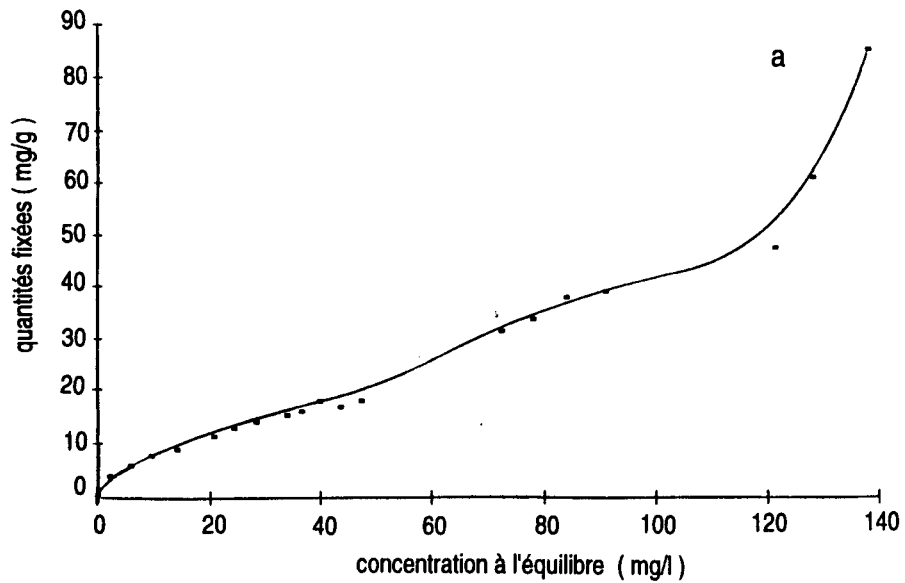


Figure 8.4. (a): évolution des quantités de 2,4-dinitrophénol fixées Q en fonction de la concentration à l'équilibre C_e de la solution de contact; (b) espacement apparent d_{001} du substrat correspondant aux différents points de l'isotherme.

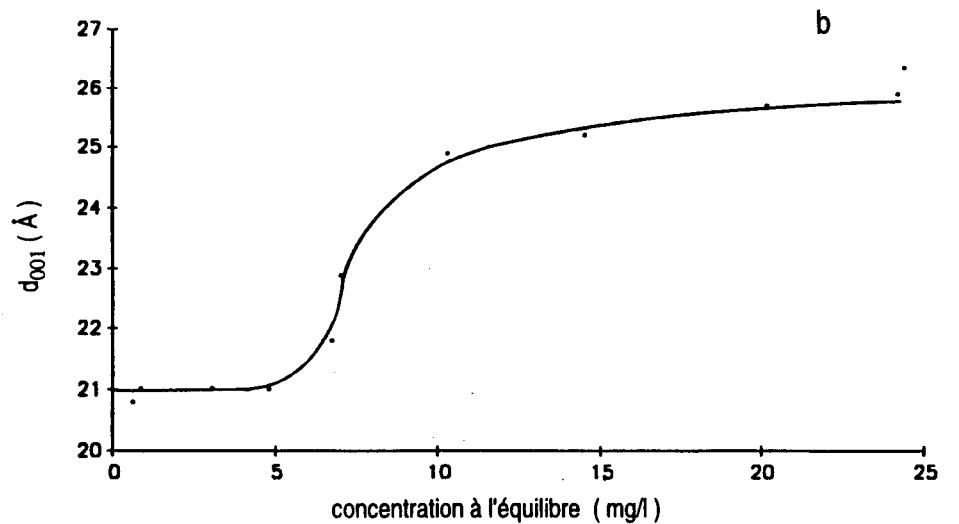
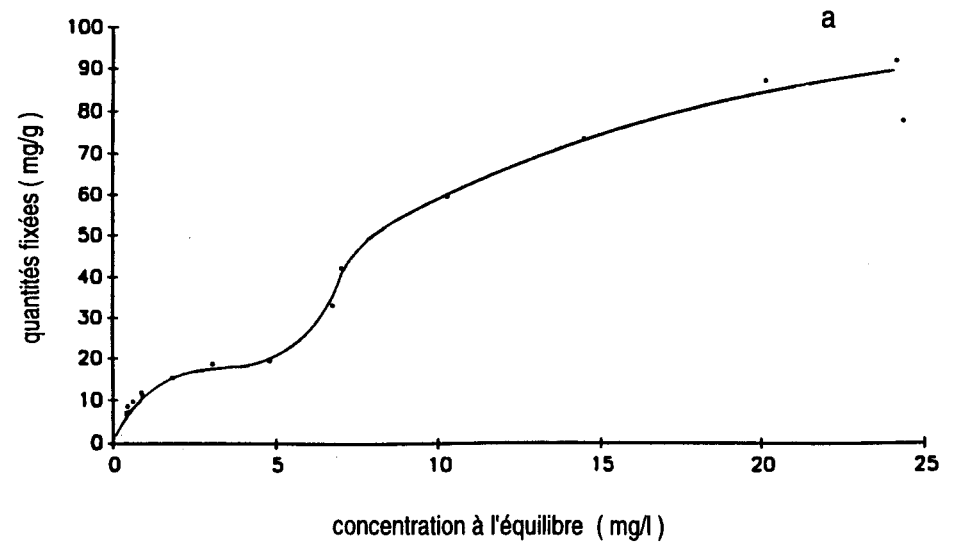


Figure 8.5. (a): évolution des quantités de dinoseb fixées Q en fonction de la concentration à l'équilibre C_e de la solution de contact; (b) espacement apparent d_{001} du substrat correspondant aux différents points de l'isotherme.

l'espace interfoliaire. Par ailleurs, les modifications observées sur les spectres d'absorption IR et de réflexion diffuse sont comparables à celles du dinoseb adsorbé et suggèrent, de la même façon, que la délocalisation des électrons dans la molécule adsorbée est plus forte que dans la molécule libre.

L'analyse des résultats obtenus avec les trois molécules suggère que:

- le groupement hydroxyle du dinoseb et du dinitrophénol, qui permet une forte délocalisation des électrons sur le cycle aromatique, joue un rôle déterminant dans l'adsorption de ces molécules sur V-décyl: il est nécessaire pour l'intercalation des molécules entre les feuillets de V-décyl,
- les mécanismes de fixation du dinoseb et du dinitrophénol sur V-décyl font intervenir des interactions spécifiques électrostatiques, qui modifient l'état électronique des molécules adsorbées; ce n'est pas le cas de l'adsorption du dinitroanisole,
- les interactions entre le dinoseb ou le dinitrophénol et V-décyl sont fortes car une partie des molécules adsorbées n'est pas libérée dans l'eau,
- la présence du groupement alkyle substituant du cycle, qui confère à la molécule de dinoseb son caractère hydrophobe par rapport au dinitrophénol n'est pas nécessaire à l'intercalation des molécules dans l'espace interfoliaire. Cependant, dans les conditions de notre expérience, les quantités fixées sont plus fortes avec le dinoseb qu'avec le dinitrophénol.

Afin de déterminer l'importance des interactions hydrophobes entre le groupement *sec*-butyl du dinoseb et les chaînes alkyles du substrat dans le phénomène d'adsorption, nous avons réalisé des isothermes d'adsorption du dinitrophénol sur V-décyl, dans les mêmes conditions que pour le dinoseb. La figure 8.4-a montre l'évolution des quantités fixées en fonction de la concentration à l'équilibre, la figure 8.4-b représente l'espacement apparent d_{001} correspondant aux différents points de l'isotherme. La figure 8.5 rappelle les résultats obtenus avec le dinoseb.

Les résultats obtenus pour l'adsorption des deux composés montrent les différences suivantes:

- Pour le dinitrophénol, on n'observe pas comme pour le dinoseb, d'évolution par paliers des deux courbes $Q = f(C_e)$ et $d_{001} = f(C_e)$.

- A concentration égale, cette étude confirme que la fixation du dinoseb est beaucoup plus importante que celle du dinitrophénol.
- Pour une concentration en dinitrophénol forte, on arrive à des quantités fixées comparables à celles du dinoseb. Cependant, la forme de l'isotherme suggère que les derniers points correspondent à une accumulation progressive de dinitrophénol sur le substrat.
- Dès le début des contacts avec le dinitrophénol, on observe un écartement des feuillets. Pour les derniers points de la courbe, on arrive à un espacement de 26 Å, comparable à celui obtenu avec le dinoseb. Les valeurs de 22 et 23 Å du début de la courbe correspondent certainement à une interstratification, qui signifie qu'une partie des feuillets a un espacement apparent de 21 Å et qu'une autre partie a un espacement de 26 Å.

Ces résultats suggèrent que dans le cas du dinoseb, l'intercalation n'a lieu que lorsqu'on a une certaine concentration de molécules en solution; les quantités fixées augmentent beaucoup plus rapidement après que les premières molécules intercalées ont écarté les feuillets à la distance de 26.5 Å. Tout se passe comme si les molécules intercalées constituaient des cales qui maintiennent les feuillets écartés, permettant le remplissage par d'autres molécules des sites disponibles ainsi créés.

Dans le cas du dinitrophénol, les variations continues des quantités fixées et de l'espacement apparent suggèrent que les phases d'ouverture et de remplissage sont simultanées, donnant naissance à un interstratifié qui comporte des espacements à 21 Å et à 26 Å.

8.4. Conclusion

Nous avons étudié la fixation des trois molécules analogues: dinitroanisole, dinitrophénol et dinoseb sur le substrat V-décyl. L'analyse comparative des résultats obtenus a apporté des éléments importants pour la compréhension de l'adsorption du dinoseb.

La chaîne alkyle du dinoseb n'est pas un élément indispensable à l'intercalation des molécules dans l'espace interfoliaire. Cependant, elle joue un rôle dans la cinétique de l'intercalation: le caractère hydrophobe qu'elle confère à la molécule lui donne une plus

grande affinité, comparée à celle du dinitrophénol, pour l'environnement des chaînes alkyles interfoliaires. Ce résultat suggère qu'un mécanisme de partage est impliqué dans le phénomène d'adsorption. Comme le suggéraient les résultats obtenus par les spectrométries IR, Raman et de réflexion diffuse dans l'UV-visible du chapitre 6, les interactions entre les molécules de dinoseb adsorbées et le substrat sont fortes.

Par ailleurs, le groupement hydroxyle du dinoseb joue un rôle fondamental dans les processus d'adsorption et d'intercalation de la molécule dans l'espace interfoliaire. Plusieurs raisons peuvent être évoquées pour expliquer ce rôle:

- le groupement OH du dinoseb est impliqué dans des interactions directes avec la surface,
- le groupement OH du dinoseb est à l'origine d'une délocalisation électronique sur les groupements NO_2 , qui peuvent entrer en interaction avec des sites spécifiques du substrat V-décyl.

Chapitre 9 .

Discussion générale

Chapitre 9 .

Discussion générale

La discussion portera successivement sur:

- la localisation et l'état des molécules de dinoseb adsorbées sur la vermiculite- et l'hectorite-décylammonium (V-décyl et H-décyl),
- les processus d'adsorption du dinoseb sur ces deux substrats, et l'importance dans ces processus des caractéristiques structurales et moléculaires des substrats et du pesticide,
- les conséquences prévisibles sur les relations entre des molécules xénobiotiques peu solubles dans l'eau et des substrats hydrophobes.

9.1. Localisation et état des molécules de dinoseb adsorbées sur la vermiculite- et l'hectorite-décylammonium

9.1.1. Localisation des molécules de dinoseb adsorbées

L'affinité du dinoseb pour le substrat V-décyl est beaucoup plus forte que pour le substrat H-décyl et les quantités fixées sur V-décyl sont beaucoup plus grandes, même au début du processus d'adsorption quand celle-ci se produit sur les surfaces externes (chapitre 6).

En solution peu concentrée en dinoseb, les molécules de dinoseb se fixent sur les surfaces externes de V-décyl et de H-décyl. Lorsque la concentration de la solution de contact augmente, on arrive rapidement à un seuil de fixation sur H-décyl (5 mg/g), et la fixation est uniquement sur les surfaces externes des feuillets. Dans le cas de V-décyl, le processus de fixation comporte plusieurs étapes. La première correspond à une fixation sur les surfaces externes (18 mg/g). Puis, à partir d'une concentration à l'équilibre en dinoseb comprise entre 7 et 8 mg / l, on observe l'intercalation de molécules de dinoseb dans les espaces interfoliaires

de V-décyl. Après l'intercalation des molécules de dinoseb, l'espacement apparent de V-décyl est de 26.4 Å. L'arrangement régulier des feuillets est caractérisé par une longue série de réflexions rationnelles sur le diagramme de DRX. Le fait de passer d'une série rationnelle à 20.8 Å à une autre série rationnelle à 26.4 Å suggère que l'écartement des feuillets a pour origine l'intercalation de molécules de dinoseb et leur positionnement près des surfaces de l'argile. Le nouvel espacement apparent de 26.4 Å correspond à un glissement régulier des chaînes alkyles du substrat entre elles, créant autant de sites disponibles qu'il y a de chaînes alkyles, au voisinage de la surface des feuillets. Lorsque la concentration à l'équilibre augmente, l'intercalation des molécules de dinoseb se poursuit dans les espaces interfoliaires maintenus écartés à 26,4 Å par les premières molécules adsorbées sur les surfaces internes des feuillets, pour aller occuper les sites créés par le glissement des chaînes alkyles (90 mg/g). Il résulte de l'écartement des feuillets une diminution des interactions des chaînes alkyles entre elles.

Le volume libéré par le glissement d'une chaîne est légèrement plus petit que le volume occupé a priori par une molécule de dinoseb. Cette différence pourrait être à l'origine de l'augmentation avec le temps de l'espacement apparent de V-décyl+dinoseb de 26.4 Å à 28.1 Å, qui pourrait correspondre à une relaxation structurale des molécules fixées.

9.1.2. Etat des molécules de dinoseb adsorbées

Pour préciser l'arrangement des molécules adsorbées dans ces sites, il faut considérer la nature des interactions qui retiennent le dinoseb sur les surfaces externes de V-décyl et H-décyl, et dans les espaces interfoliaires de V-décyl.

Les deux substrats H-décyl et V-décyl diffèrent par:

- la densité de charge des deux phyllosilicates qui définit le nombre de chaînes alkyles et leur arrangement dans les espaces interfoliaires,
- la localisation du déficit de charge qui définit la nature et l'intensité des interactions des cations décylammonium avec la surface.

Ainsi, dans le substrat V-décyl, l'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace interfoliaire est compact, les interactions entre les chaînes sont fortes et les chaînes sont linéaires. Les cations NH_3^+ sont engagés dans les cavités pseudo-hexagonales et sont impliqués dans des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la surface du feuillet appartenant aux tétraèdres substitués.

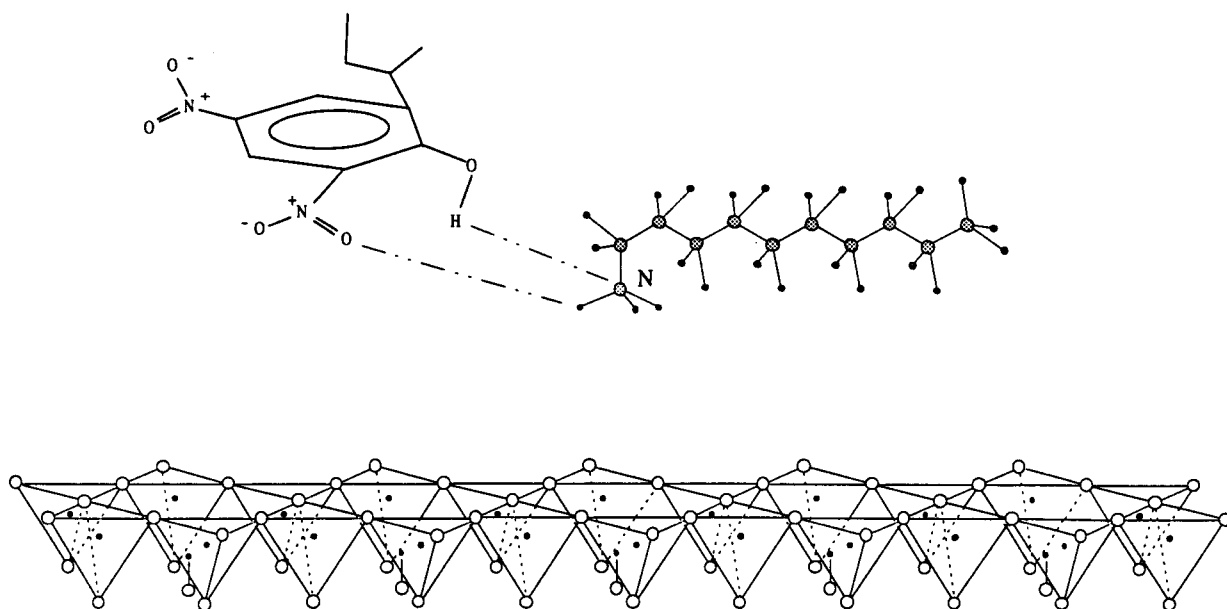


Figure 9.1. Interactions entre les groupements NO₂ et OH du dinoseb et les cations NH₃⁺ de H-décyl.

Dans le substrat H-décyl, les chaînes, moins nombreuses, sont à plat sur la surface et sont en interactions faibles entre elles. Les groupements NH_3^+ ne forment pas de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la surface.

La molécule de dinoseb "isolée" comporte une liaison hydrogène intramoléculaire entre les groupements OH et $\text{NO}_2_{\text{ortho}}$, qui maintient ces deux groupements volumineux dans le plan du cycle aromatique. Le groupement $\text{NO}_2_{\text{para}}$ est orienté dans le même plan. Un solvant protique peut rompre la liaison intramoléculaire en faveur d'interactions intermoléculaires. Dans ce cas, le groupement $\text{NO}_2_{\text{ortho}}$ est supposé s'écarter du plan, et la répartition électronique de la molécule est modifiée.

Une grande proportion des molécules retenues par les surfaces externes de H-décyl est dans un état proche de l'état du dinoseb en solution dans un solvant apolaire. Nous en avons conclu que les interactions de ces molécules avec la surface sont faibles. Cependant, une faible proportion des molécules fixées est sensiblement perturbée. L'existence d'interactions spécifiques entre le dinoseb et les atomes d'oxygène de la surface des feuillet de H-décyl n'est pas possible, car le déficit de charge négative de l'hectorite est réparti sur l'ensemble des atomes d'oxygène du feuillet. Ces perturbations ne peuvent donc être dues qu'à des interactions entre les groupements OH ou NO_2 avec les cations NH_3^+ (figure 9.1), et éventuellement à un effet de champ de la surface.

Au contraire, les perturbations observées sur les états vibrationnel et électronique du dinoseb adsorbé, aussi bien sur les surfaces externes que dans les espaces interfoliaires de V-décyl, sont fortes et ne peuvent pas être dues simplement à des interactions hydrophobes.

Des perturbations du substrat observées à la fois sur les groupements NH_3^+ des cations alkylammonium et sur les groupements OH de structure du feuillet, indiquent que les cations sont plus éloignés de la surface et que les liaisons hydrogène $\text{NH}\dots\text{O-Si}$ sont moins fortes que dans V-décyl. Il faut donc envisager l'existence d'interactions fortes avec la surface qui peuvent être des liaisons hydrogène du type $\text{OH}\dots\text{O-Si}$, $\text{NO}_2\dots\text{NH}_3^+$, ou des transferts de charge. C'est la formation de ces liaisons qui doit imposer aux molécules d'être localisées près de la surface de l'argile. Une répartition aléatoire des molécules de dinoseb entre les chaînes alkyles du substrat est donc exclue.

Les modes de vibration IR du groupement hydroxyle du dinoseb adsorbé n'ont pas pu être utilisés pour déterminer si ce groupement est en interaction directe avec la surface, car ils n'ont pas été identifiés sur le spectre de V-décyl+dinoseb. Par contre, les changements observés sur d'autres modes du spectre vont dans le même sens que ceux induits par la déprotonation du dinoseb, tout en étant plus marqués. Bien que relativement improbable, compte tenu des répulsions électrostatiques que cela entraînerait, ceci nous a amenés à

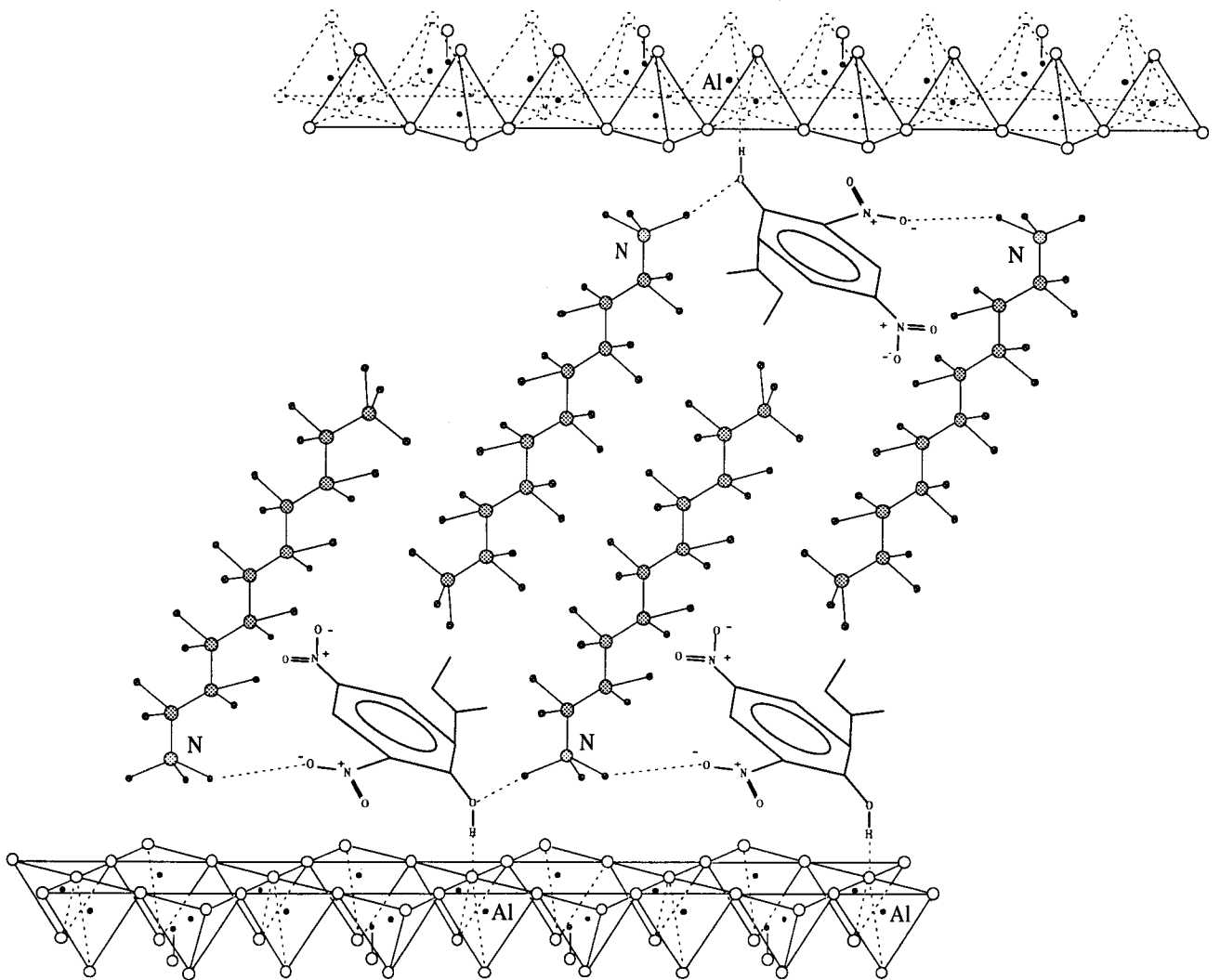


Figure 9.2. Modèle de structure pour le dinoseb fixé sur la vermiculite-décylammonium

vérifier que le dinoseb n'était pas fixé sous forme déprotonée. Des expériences de fixation à différents pH (de 3 à 9) n'ayant montré aucune différence en ce qui concerne la localisation et l'état des molécules fixées, nous avons abandonné l'hypothèse de la fixation de la forme déprotonée. Pour expliquer les perturbations obtenues sur les spectres vibrationnels et électroniques, dans le même sens que dans le cas du dinoseb en interaction avec l'éthanol, nous proposons que le groupement OH soit intégré dans des liaisons hydrogène à la fois en tant que donneur de protons avec les atomes d'oxygène de la surface, et en tant qu'accepteur de protons avec les groupements NH_3^+ . La formation de ces liaisons hydrogène implique la rupture de la liaison hydrogène intramoléculaire et rend possible la rotation en dehors du plan du cycle du groupement $\text{NO}_2_{\text{ortho}}$. Des interactions entre les groupements $\text{NO}_2_{\text{ortho}}$ et les groupements NH_3^+ peuvent être envisagées pour expliquer la plus grande ampleur des changements observés dans le cas de l'adsorption du dinoseb sur V-décyl. L'étude vibrationnelle est en faveur d'une participation dissymétrique d'un seul NO du groupement $\text{NO}_2_{\text{ortho}}$. Il faut envisager également un transfert de charge entre la surface et le cycle, pour expliquer les perturbations plus importantes que celles dues simplement à des liaisons hydrogène intermoléculaires.

9.1.3. Modèle de structure pour le dinoseb fixé sur la vermiculite-décylammonium

La détermination des interactions mises en jeu nous permet de proposer un modèle de l'état des molécules de dinoseb adsorbées sur V-décyl, dans lequel (figure 9.2):

- le groupement OH est impliqué dans des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de surface ($\text{OH}\dots\text{O-Si}$) et les groupements NH_3^+ ($\text{O}\dots\text{HN}$),
- le groupement $\text{NO}_2_{\text{ortho}}$ a tourné en dehors du plan du cycle, l'une des liaisons N-O, orientée vers la surface, est en interaction avec un groupement NH_3^+ ,
- le groupement $\text{NO}_2_{\text{para}}$ reste dans le plan du cycle, et porte une forte densité électronique.
- le groupement *sec*-butyl est dans la même direction que les chaînes alkyles du substrat pour des raisons d'encombrement stérique et d'interactions hydrophobes,
- le plan du cycle est proche de la surface et le cycle est susceptible de subir un effet du champ de la surface.

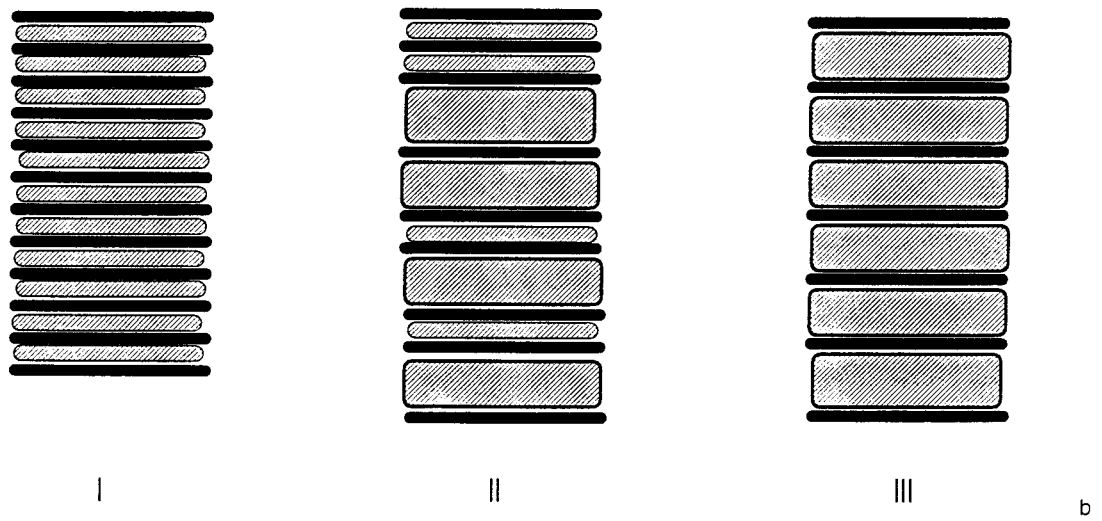
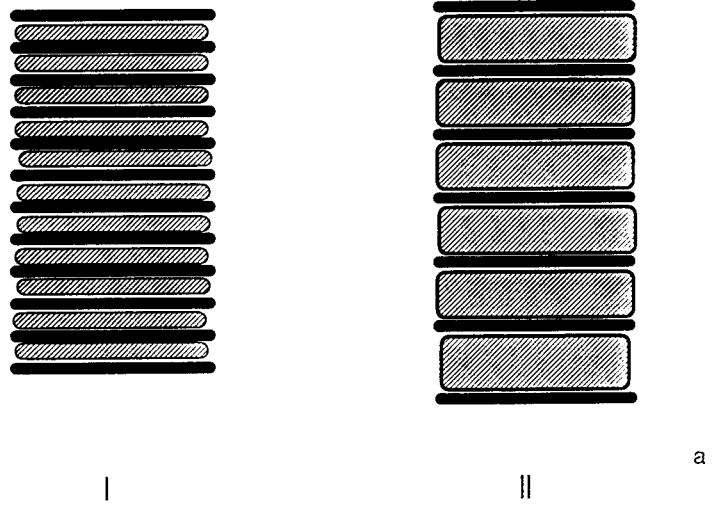


Figure 9.3. Intercalation du dinoseb (a) et du dinitrophénol (b) dans les espaces interfoliaires de V-décyl.

9.2. Processus de fixation du dinoseb sur une surface d'argile-alkylammonium

Les résultats obtenus montrent que H-décyl, bien que présentant une surface hydrophobe, ne possède pas les caractéristiques nécessaires pour fixer de grandes quantités de dinoseb. La fixation non spécifique de la petite quantité de pesticide sur ce support peut avoir pour origine une condensation capillaire localisée sur les surfaces externes au voisinage des chaînes alkyles qui ne les recouvrent que partiellement.

En conséquence, si l'hydrophobicité de la surface du substrat apparaît bien comme une condition nécessaire à l'adsorption d'une molécule neutre peu soluble dans l'eau, elle n'est pas suffisante.

En revanche, la structure tridimensionnelle très définie de V-décyl et les interactions spécifiques entre les molécules adsorbées et les surfaces de la vermiculite contrôlent très précisément les trois étapes du processus de fixation. En effet, la grande densité de charge localisée sur les atomes d'oxygène de surface, gouverne l'amplitude de la première étape de fixation. Par ailleurs, la structure régulière de V-décyl rend possible, dans une deuxième étape, le glissement des chaînes alkyles, et la création de cavités au voisinage de la surface dans lesquelles les molécules de dinoseb commencent à pénétrer. Les molécules de pesticide fixées dans ces conditions constituent des cales maintenant les feuillets écartés de telle sorte que, dans une troisième étape, d'autres molécules peuvent s'intercaler progressivement dans les espaces libérés.

Des études comparatives avec des analogues du dinoseb montrent que plusieurs caractéristiques moléculaires déterminent la fixation du dinoseb sur V-décyl. Ainsi, le dinitroanisole, qui ne comporte pas de groupement OH, mais qui a une solubilité dans l'eau comparable à celle du dinoseb, ne se fixe qu'en très faible quantité et ne s'intercale pas. Ceci prouve que la formation de liaisons hydrogène par l'intermédiaire de ce groupement, entre le pesticide et la surface électronégative du substrat est indispensable dans le processus de fixation en grand nombre.

Par ailleurs, le dinitrophénol nous a permis de contrôler le rôle de la chaîne *sec*-butyl du dinoseb dans l'adsorption. Les deux molécules s'intercalent dans l'espace interfoliaire de V-décyl, mais de façon différente: l'intercalation du dinoseb se produit simultanément dans tous les espaces interfoliaires, pour une faible augmentation de la concentration à l'équilibre C_e , alors que l'intercalation du dinitrophénol se fait feuillet après feuillet, dès les plus faibles valeurs de C_e (figure 9.3). Après intercalation, on observe qu'à concentration à l'équilibre égale, la fixation devient plus importante dans le cas du dinoseb que dans celui du dinitrophénol. Cependant, l'arrangement des chaînes alkyles après fixation est similaire dans

les deux cas et nous avons établi que les interactions entre molécules et substrat sont de même nature. Ces résultats suggèrent que des interactions spécifiques similaires conduisent à une même localisation et à un même état des molécules adsorbées. Les différences dues au *sec*-butyl sont seulement d'ordre dynamique.

La présence de la chaîne alkyle du dinoseb n'est pas indispensable à l'intercalation des molécules dans les espaces interfoliaires de V-décyl, cependant, elle favorise la fixation coopérative. Deux paramètres peuvent influencer sur ce phénomène, d'une part, la dimension, d'autre part l'hydrophobicité du substituant. Comme nous n'avons pas étudié les interactions de type Van der Waals entre les chaînes alkyles du substrat et le groupement *sec*-butyl, nous pouvons difficilement dire quelle est la part respective de ces deux caractéristiques dans la fixation coopérative du dinoseb sur V-décyl.

9.3. Conséquences prévisibles sur les relations de molécules xénobiotiques peu solubles dans l'eau avec des substrats hydrophobes

La matière organique du sol, et en particulier les substances humiques, représente la fraction du sol la plus efficace pour la rétention et l'inactivation des molécules xénobiotiques faiblement solubles dans l'eau. Les constituants de la matière organique du sol sont mal définis, mais la caractéristique principale des substances humiques est la double propriété hydrophile / hydrophobe, liée à la présence de multiples groupements fonctionnels et de chaînes hydrocarbonées. Par ailleurs, les fractions humiques les moins polaires sont souvent associées à des colloïdes inorganique, présentant leurs parties hydrophobes vers l'extérieur des particules. Des mécanismes de partage ont été proposés pour expliquer la rétention des molécules peu solubles dans l'eau sur ces constituants du sols, assimilés à une phase organique comparable à un solvant de type alcane.

Les résultats obtenus dans cette étude montrent que l'adsorption du dinoseb sur les complexes argile-alkylammonium étudiés est gouvernée par la formation d'interactions spécifiques, même lorsque l'arrangement régulier des chaînes alkyles forme un espace hydrophobe tridimensionnel. Il en a été déduit que, même si les interactions hydrophobes sont nécessaires à la fixation du dinoseb, elles ne sont pas suffisantes pour expliquer la fixation de grandes quantités de molécules sur ces substrats. La plupart des molécules xénobiotiques qui sont au contact du sol possèdent, comme le dinoseb, des groupements polaires, même si elles sont peu solubles dans l'eau. On peut alors envisager que l'existence d'interactions spécifiques avec les parties les plus polaires de la matière organique, ou les surfaces inorganiques

auxquelles elle est associée explique la rétention forte des molécules sur ces constituants. La formation d'interactions hydrophobes de faible énergie entre les molécules et les surfaces hydrophobes de la matière organique exposées à la solution du sol est toutefois nécessaire à l'approche des molécules vers ces surfaces.

Chapitre 10 .

Conclusion

Chapitre 10 .

Conclusion

C'est à partir de l'étude de l'état et de la localisation des molécules de dinoseb adsorbées sur la vermiculite-décylammonium et l'hectorite-décylammonium, que l'on a pu proposer un mécanisme d'adsorption du pesticide, et expliquer la différence de fixation entre les deux substrats organo-minéraux dont les surfaces sont hydrophobes.

La méthodologie utilisée associe une approche macroscopique et une approche moléculaire, basée sur l'étude *in situ* des molécules adsorbées.

A l'échelle macroscopique, les isothermes d'adsorption montrent que l'affinité du dinoseb pour le substrat V-décyl est beaucoup plus grande que pour le substrat H-décyl. L'évolution de l'espacement apparent des feuillets en fonction de la concentration en dinoseb à l'équilibre montre que dans le cas de V-décyl, on a une fixation à la fois sur les surfaces externes des particules, et dans les espaces interfoliaires. Dans le cas du substrat H-décyl, l'espacement apparent reste inchangé, ce qui indique que la fixation ne s'effectue que sur les surfaces externes.

L'approche moléculaire à l'aide des méthodes spectroscopiques permet de préciser les mécanismes de fixation du dinoseb. La complémentarité des spectrométries vibrationnelles IR, Raman et de réflexion diffuse électronique nous a permis de comparer l'état des molécules adsorbées à celui du dinoseb pur (dinoseb^{OH}) isolé ou en interaction avec différents milieux. La spectrométrie FT-Raman fait intervenir des transitions d'états vibrationnels différents de ceux impliqués dans l'absorption IR, et les modes de vibration des liaisons peu polaires donnent en général un signal fort, comparativement à celui des liaisons polaires. Cette spectrométrie a présenté plusieurs avantages pour notre étude:

- les spectres Raman et IR donnent des informations complémentaires, ce qui nous a permis l'identification de certains modes de vibration du dinoseb,

- Les spectres Raman offrent une large fenêtre spectrale pour l'étude des argiles, car la bande de vibration des groupements Si-O, qui masque une partie du spectre IR vers 1000 cm^{-1} est faible en Raman,

- les bandes de vibration des groupements méthylènes sont fortes en Raman, et ont constitué une source d'information importante quant à la caractérisation du substrat argile-alkylammonium et à son évolution lors de la fixation des molécules sur ces substrats.

Les résultats obtenus par spectrométrie avec le complexe V-décyl+dinoseb montrent des perturbations à la fois de la distribution électronique des molécules de dinoseb adsorbées et de l'arrangement des cations alkylammonium dans les espaces interfoliaires de V-décyl, et nous permettent de décrire les interactions entre les molécules fixées et le substrat. L'analyse des perturbations observées montre qu'elles ne peuvent pas être dues simplement à des interactions faibles avec le substrat, mais que les molécules adsorbées forment des liaisons hydrogène avec les cations NH_3^+ et avec les atomes d'oxygène de la surface des feuillets. On montre que la présence du groupement hydroxyle de la molécule est indispensable à l'intercalation des molécules entre les feuillets de V-décyl. Cependant, on observe par ailleurs, que le groupement *sec*-butyl du dinoseb, qui constitue le pôle hydrophobe de la molécule, joue un rôle dans la dynamique de l'intercalation.

Dans le cas de l'adsorption du dinoseb sur H-décyl, les principales bandes observées en IR montrent que les molécules fixées sont beaucoup moins perturbées que dans le cas de V-décyl, et que l'arrangement des cations alkylammonium du substrat n'est pas modifié. Les perturbation observées sur une petite partie des molécules est attribuée à des interactions entre les molécules fixées et les cations NH_3^+ des surfaces externes du substrat.

Les résultats obtenus pour la localisation et l'état des molécules de dinoseb fixées sur V-décyl et H-décyl montrent que si le caractère hydrophobe de la surface du substrat est une condition nécessaire pour la fixation de la molécule peu soluble dans l'eau, ce n'est pas une condition suffisante. En effet, le mécanisme proposé privilégie les interactions spécifiques par rapport aux interactions hydrophobes.

La détermination du mécanisme de fixation du dinoseb sur les deux substrats organo-minéraux modèles à partir de la connaissance des interactions entre molécules adsorbées et substrat, pourrait être étendue au cas plus général des pesticides non ioniques mis au contact de la matière organique du sol. On peut imaginer en effet que, de la même façon, les molécules ont une affinité pour les composants hydrophobes de la matière organique, mais que ces derniers ne servent qu'à la diffusion des molécules vers les sites fonctionnels de la matière organique que sont les groupements hydroxyles, carboxyliques...

Ce travail montre l'intérêt de l'étude des interactions par des méthodes d'investigation directes. Les méthodes spectrométriques rendent possible l'étude de l'état in situ des molécules adsorbées, et la détermination des interactions mises en jeu lors de l'adsorption. L'association des méthodes complémentaires IR, Raman et de réflexion diffuse nous donne les moyens d'observer des systèmes complexes, en particulier, en augmentant la largeur de la fenêtre spectrale du substrat. Les caractéristiques de la spectrométrie FT-Raman devraient permettre d'appliquer cette méthode à l'étude de la fixation des molécules xénobiotiques sur les constituants du sol.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- ABBATE S., ZERBI G. & WUNDER L. (1982) Fermi resonances and vibrational spectra of crystalline and amorphous polymethylene chains. *J. Phys. Chem.* **86**, 3140-3149.
- ABD EL GABER A.A., EL ROUDI A.M. & MAHMOUD M.R. (1987) Spectroscopic studies on intra- and inter-molecular hydrogen bonding in 2,4-dinitrophenol and 3,5-dinitrosalicylic acid. *Spectrochimica Acta* **43 A**, 869-871.
- ALLINGER N.L. (1977) *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127-8134.
- ALLINGER N.L., CAVA M.P., DE JONGH D.C., JOHNSON C.R., LEBEL N.A. & STEVENS C.L. (1985) *Chimie organique. Volume 1 : Structure des molécules*. McGraw-Hill, Paris.
- AMES L.L. Jr., SAND L.B. & GOLDRICH S.S. (1958) A contribution on the Hector, California bentonite deposit. *Econ. Geol.* **53**, 22-37.
- ANDERSON B.S. (1974) Infrared Analysis of Pesticides. *Can. J. of spectroscopy*, **19**, 37-39.
- BARON D. (1991) Logiciels pour la chimie. *Soc. Française de chimie*, Paris, France. p. 282.
- BELLAMY L.J. (1975) *The infrared spectra of complex molecules. Volume one*. Third edition. Chapman and Hall.
- BOYD S.A., MORTLAND M.M. & CHIOU C.T. (1988) Sorption characteristics of organic compound on hexadecyltrimethylammonium- smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 652-657.
- BRINDLEY G.W. & BROWN G. (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-Ray identification. Pp 226-231 Mineralogical Society, monograph 5, London.
- BROWN D., CLIFFORD D.R. & WATKINS D.A.M. (1972) Factors affecting the activities of nitrophenol fungicides. III. The influence of substituents on the hydrogen bonding characteristics of nitro- and halogeno-phenols. *Pestic. Sci.* **3**, 551-559.
- BROWN K.G., BICKNELL-BROWN E. & LADJADJ M. (1987) Raman-active bands sensitive to motion and conformation at the chain termini and backbones of alkanes and lipids. *J. Phys. Chem.* **91**, 3436-3442.

- BURNS I.G. & HAYES M.M.B. (1974) Some physico-chemical principles involved in the adsorption of the organic cation paraquat by soil humic materials. *Residue Rev.* **52**, 117-146.
- CALVET R. (1980) Adsorption-desorption phenomena. Pp 1-30. in: *interactions between herbicides and the soil* (R.J. Hance editor). Academic Press.
- CALVET R. (1989) Adsorption of organic chemicals in soils. *Environ. Health Perspect.* **83**, 145-179.
- CASAL H.L., MANTSCH H.H. & CAMERON D.G. (1984) An infrared spectroscopic study of the structural phase transitions of n-C₁₀H₂₁NH₃Cl. *Solid State Commun.* **49**, 571-573.
- CASAL H.L., CAMERON D.G. & MANTSCH H.H. (1985) A vibrational spectroscopic characterization of the solid-phase behavior of n-C₁₀H₂₁NH₃Cl and (n-C₁₀H₂₁NH₃)₂Cd Cl₄. *J. Phys. Chem.* **89**, 5557-5565.
- CASTILHO P. C.M.F., CRAMPTON M. R. & YARWOOD J. (1992) Infrared spectroscopic studies of hydrogen bonding in substituted nitrophenols : substituent and solvent effect. *Vibrational spectroscopy.* **3**, 167-180.
- CHIOU C.T., PETERS L.J. & FREED V.H. (1979) A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science.* **206**, 831-832.
- CLIFFORD D.R., FIELDGATE D.M. & WATKINS D.A.M. (1972) Factors affecting the activities of nitrophenol fungicides. IV. The influence of hydrogen bonding. *Pestic. Sci.* **3**, 561-573.
- DEARDEN J.C. & FORBES W.F. (1960) The study of hydrogen bonding and related phenomena by ultraviolet light absorption. Part VI. The effect of steric interactions on the intramolecular hydrogen bond in o-nitrophenol. *Can. J. Chem.* **38**, 1852-1864.
- DONER H.E. & MORTLAND M.M. (1969) Intermolecular interaction in montmorillonites : NH-CO systems. *Clays Clay Miner.* **17**, 265-270.
- DUCHAUFOR P. (1970) *Précis de pédologie* Masson & Cie, Editeurs.
- EBENGA J.P. (1982) *Contribution à l'étude des pesticides par spectrométrie Raman*. Thèse de doctorat de troisième cycle (spectrochimie et méthodes d'analyse), Université des sciences et techniques de Lille.

- FERNANDEZ M., SERRATOSA J.M. & JOHNS W.D. (1970) Perturbation of the stretching vibration of OH groups in phyllosilicates by the interlayer cations. *Reunion hispano-belga de Arcillas*, 163-167.
- FRIPIAT J., CHAUSSIDON J. & JELLI A. (1971) *Chimie-physique des phénomènes de surface. Applications aux oxydes et aux silicates*. Masson & Cie, éditeurs.
- FUSI P., FRANCI M. & BOSETTO M. (1988) Interaction of fluazifop-butyl and fluazifop with smectites. *Applied Clay Science*. **3**, 63-73.
- FUSI P., FRANCI M. & RISTORI G.G. (1989) Interactions of isoxaben with montmorillonite. *Applied Clay Science*. **4**, 235-245.
- GABER B.P. & PETICOLAS W.L. (1977) On the quantitative interpretation of biomembrane structure by Raman spectroscopy. *Biochim. biophys. Acta*. **465**, 260-274.
- GAILLARDON P., CALVET R. & TERCE M. (1977) Adsorption et désorption de la terbutryne par une montmorillonite-Ca et des acides humiques seuls ou en mélanges. *Weed Res.* **17**, 41-48.
- GRIM R.E. (1968) *Clay mineralogy*. Mc Graw Hill, New York
- HARRAND M. (1985) Study of the configuration of phospholipids (as models for biological membranes) by Raman Spectroscopy: intensity and polarization. Pp 265-270 in: *Spectroscopy of biological molecules* (A.J.P. Alix, L. Bernard & M. Manfait, editors).
- HAYES M.H.B. & MINGELGRIN U. (1991) Interactions between small organic chemicals and soil colloidal constituents. Pp 323-407 in : interactions at the soil colloids - Soil solution interface, (G.H. Boyd et al., editors). Kluwer Academic Publishers.
- HAYES M.H.B., PICK M.E. & TOMS B.A. (1975) Interactions between clay minerals and bipyridinium herbicides. *Residue. Rev.* **57**, 1-25.
- HERMOSIN M.C. & PEREZ RODRIGUEZ J.L. (1981) Interaction of chlordimeform with clay minerals. *Clays Clay miner.* **29**, 143-152.
- HERMOSIN M.C. & CORNEJO J. (1993) Binding mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by organo-clays. *J. Environ. Qual.* **22**, 325-331.
- HOQUET A. (1994) *Interactions de faible énergie dans une série de N-phényl-N'-pyridylurées*. Thèse de doctorat de troisième cycle (Chimie), Université d'Angers.

- JAFFE H.H. & ORCHIM M. (1962) *Theory and applications of Ultraviolet spectroscopy*. John Wiley & sons, Inc.
- JOHNS W.D. & SEN GUPTA P.K. (1967) Vermiculite-alkylammonium complexes. *Am. Mineral.* **52**, 1706-1724.
- JOHNSTON C.T., SPOSITO G.P. & BIRGE R.R. (1985) Raman spectroscopic study of kaolinite in aqueous suspension. *Clays Clay Miner.* **33**, 483-489.
- KIND R., BLINC R., AREND H., MURALT P., SLAK J., CHAPUIS G., SCHENK K.J., ZEKS B. (1982) Phase transition from an intercalated to a nonintercalated structure in a lipid bilayer. *Physical Review A.*, **26**, 1816-1819.
- KUMAR K. & CAREY P.R. (1975) Resonance Raman spectra and structure of some complexed nitroaromatic molecules. *J. of Chemical Physics.* **63**, 3697-3707.
- LAGALY G. & WEISS A. (1969) Determination of the layer charge in mica-type layer silicates. *Proc. Int. Clay conf. Tokyo*, 61-80.
- LAGALY G. (1981) Characterization of clays by organic compounds. *Clay Miner.* **16**, 1-21.
- LAGALY G. (1987) Water and solvents on surfaces bristling with alkyl chains. Pp 229-240 in : *Interactions of water in ionic and nonionic hydrates* (H. Kleeberg, editor). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- LEE J.F., MORTLAND M.M., CHIOU C.T. & BOYD S.A. (1989) Shape selective adsorption of aromatic molecules from water by tetramethylammonium-smectite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **85**, 2953-2962.
- LEE J.F., MORTLAND M.M., CHIOU C.T., KILE D.E. & BOYD S.A. (1990) Adsorption of benzene, toluene and xylene by two tetramethylammonium smectites having different charge densities. *Clays Clay Miner.* **38**, 113-120.
- LEENHEER J.A. & AHLRICH J.L. (1971) A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon soil organic matter surfaces. *Soil. Sci. Amer. Proc.* **35**, 700-705.
- LEVIN I.W. (1984) Vibrational spectroscopy of membrane assemblies. Pp 1-48 in : *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy, vol 11*, (R.J.H. Clark and R.E. Hester, editors). Wiley Heyden.

- LITMAN B.J., LEWIS E.N. & LEVIN I.W. (1991) Packing characteristics of highly unsaturated bilayer lipids : Raman spectroscopic studies of multilamellar phosphatidylcholine dispersions. *Biochemistry*. **30**, 2, 313-319.
- MAQUEDA C., MORILLO E., PEREZ ROGRIGUEZ J.L. & JUSTO A. (1990) Adsorption of chlordimeform by humic substances from different soils. *Soil Science*. **150**, 431-437.
- MARTIN-RUBI J.A., RAUSELL-COLOM J.A. & SERRATOSA J.M. (1974) Infrared absorption and X-Ray diffraction study of butylammonium complexes of phyllosilicates. *Clays Clay Miner.* **22**, 87-90.
- MINGELGRIN U. & GERSTL Z. (1983) Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J. Environ. Qual.* **12**, 1-11.
- MORTLAND M.M., SHAOBAI S. & BOYD S.A. (1986) Clay-organic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays Clay Miner.* **34**, 581-585.
- PICQUART M., LACRAMPE G. (1987) Phase transitions of decylammonium chloride by Raman and IR spectroscopic studies. *Solid State Commun.* **62**, 73-78.
- PICQUART M. (1990) *Structures et phases de systèmes amphiphiles: étude par diffusion Raman*. Thèse de docteur ès Sciences Physiques, Univ. R. Descartes, Paris V.
- PROST R. (1975) *Etude de l'hydratation des argiles: interactions eau-minéral et mécanisme de la rétention de l'eau*. Thèse de docteur ès Sciences, Univ. Paris VI.
- RAUSELL-COLOM J.A., FERNANDEZ M., SERRATOSA J.M., ALCOVER J.F. & GATINEAU L. (1980) Organisation de l'espace interlamellaire dans les vermiculites monocouches et anhydres. *Clay Miner.* **15**, 37-58.
- RICARD L., REY-LAFON M. & BIRAN C. (1984) Vibrational study of the dynamics of n-decylammonium chains in the Perovskite-type layer compound $(C_{10}H_{21}NH_3)_2 Cd Cl_4$. *J. Phys. Chem.* **88**, 5614-5620.
- SALTZMAN S. & YARIV S. (1975) Infrared study of the sorption of phenol and p-nitrophenol by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **39**, 474-479.
- SALTZMAN S. & YARIV S. (1976) Infrared and X-ray study of parathion-montmorillonite sorption complexes. *Soil Sci. Soc. Am.* **40**, 34-38.

- SCHENK K.J., OGLE C.A., CHAPUIS G., CAVAGNAT R., JOKIC A. & REY-LAFON M. (1989) A vibrational and structural study of the solid-solid phase transitions in $C_{10}H_{21}NH_3Cl$. *J. Phys. Chem.* **93**, 5040-5049.
- SCHWARZENBACH R.P., STIERLI R., FOLSOM B.R. & ZEYER J. (1988) Compound properties relevant for assessing the environmental partitioning of nitrophenols. *Environ. Sci. Technol.* **22**, 83-92.
- SENESI N. & TESTINI C. (1980) Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acids. *Soil Science*. **130**, 314-320.
- SENESI N. & TESTINI C. (1982) Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between S-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma*, **28**, 129-146.
- SENESI N. & TESTINI C. (1983) Spectroscopic investigation of electron donor-acceptor processes involving organic free radicals in the adsorption of substituted urea herbicides by humic acids. *Pestic. Sci.* **14**, 79-89.
- SERRATOSA J.M., JOHNS W.D. & SHIMOYAMA A. (1970) IR Study of alkylammonium vermiculite complexes. *Clays Clay Miner.* **18**, 107-113.
- SHUKLA J. & UPADHYA K.N. (1973) Raman spectra of some substituted dinitrobenzenes. *Indian J. pure appl. phys.* **11**, 787-789.
- SINGH R.B., MUKUL M. & SHARMA S.K. (1988) Vibrational spectra of 2,4-dinitrophenol. *Indian J. Phys.* **62 B**, 556-559.
- SPARKS D.L. (1989) *Kinetics of soil chemical processes*. Academic press, Inc.
- STUL M.S., MAES A. & UYTTERHOEVEN J.B. (1978) The adsorption of n-aliphatic alcohols from dilute aqueous solutions on RNH_3 - Montmorillonites. Part I. Distribution at infinite dilution. *Clays Clay Miner.* **26**, 309-317.
- STUL M.S., UYTTERHOEVEN J.B., de BOCK J. & HUYSKENS P.L. (1979) The adsorption of n-aliphatic alcohols from dilute aqueous solutions on RNH_3 - montmorillonites. II. Interlamellar association of the adsorbate. *Clays Clay Miner.* **27**, 377-386.
- THENG B.K.G., CHURCHMAN G.J. & NEWMAN R.H. (1986) The occurrence of interlayer clay-organic complexes in two New Zealand soils. *Soil science* **142**, 262-266.
- VARSANYI G. (1974) Assignments for vibrational spectra of seven hundred benzene derivatives. *L. Lang Editor Adam Hilger Ltd London*.

- VIMOND-LABOUDIGUE A. & PROST R. (1994) Etude comparée des complexes hectorite- et vermiculite- décylammonium à l'aide des spectrométries infrarouge et Raman. Soumis à *Clay minerals*.
- VEDDER W. (1964) Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica. *Am. Mineral.* **49**, 736-768.
- WALKER G.F. (1967) Interactions of n-alkylammonium ions with mica-type layer lattices. *Clay Miner.* **7**, 129-143.
- YARON B., GERSTL Z. & SPENCER W.F. (1985) Behavior of herbicides in irrigated soils. Pp 121-211 in: *Advances in Soil Science. Vol. 3.* (B.A. Stewart Ed.). Springer-Verlag New York Inc.

Préparation des substrats hectorite-décylammonium
et vermiculite-décylammonium

Caractérisation structurale des substrats

Annexe 1

Préparation des substrats hectorite-décylammonium et vermiculite-décylammonium

Les cations interfoliaires qui compensent le déficit de charge de la vermiculite et de l'hectorite confèrent à l'argile ses propriétés d'échange d'ions. Nous avons préparé les complexes vermiculite et hectorite-décylammonium en procédant à un échange de ces cations inorganiques par des cations alkylammonium à longue chaîne alkyle.

Le chlorure de décylammonium a été obtenu par addition de HCl à une solution 0.1 N de décylamine jusqu'à obtention du pH 6,5.

Les complexes argile-décylammonium ont été préparés avec l'hectorite d'Hector et la vermiculite de Llano sous forme sodique. L'hectorite est naturellement sodique. La vermiculite de Llano a été mise sous forme sodique par échange cationique Mg^{2+}/Na^{+} , après avoir été broyée sous eau pour obtenir une fraction inférieure à 200 μm . L'échange se fait par quatre contacts de 24 heures à 80°C avec une solution 0.5 N de chlorure de sodium. L'échantillon est ensuite lavé à l'eau à température ambiante pour enlever l'excès d'électrolyte.

Pour l'échange cationique $Na^{+}/décylammonium$, les argiles sont traitées avec une solution 0.1 N de décylammonium, à 65 °C. Après 12 heures de traitement pour l'hectorite et 7 jours dans le cas de la vermiculite, les argiles sont centrifugées et lavées avec une solution eau/éthanol à 50 %. Un deuxième traitement est effectué dans les mêmes conditions, puis on procède à 6 lavages à l'éthanol, ainsi qu'à plusieurs lavages avec le mélange eau/éthanol à 50 %, jusqu'à ce que l'on ait éliminé les ions Cl^{-} , ce que l'on vérifie à l'aide d'une solution de nitrate d'argent ajoutée à la solution de lavage. On obtient ainsi l'hectorite- et la vermiculite-décylammonium (H-décyl et V-décyl).

Caractérisation structurale des substrats

Les analyses de carbone total ont été effectuées par coulométrie: l'échantillon est brûlé sous oxygène pur à 950°C et les gaz de combustion sont dirigés vers une cellule de titration coulométrique dosant le CO_2 . Les échantillons sont pesés avant et après calcination pour tenir

compte de la perte de masse due aux hydroxyles, à l'eau et aux cations décylammonium. Trois mesures sont faites sur chaque échantillon.

La détermination des espacements apparents des complexes argile-alkylammonium a été faite par diffraction des RX sur un appareil Philips et sur un diffractomètre Siemens D 5000 équipés d'un tube de cuivre ($\lambda=1.540 \text{ \AA}$). Les spectres ont été réalisés avec des dépôts orientés sur des fenêtres de fluorine, obtenus en déposant une suspension aqueuse du complexe (préalablement sonifiée à l'aide d'une microsonde), séchée à température ambiante.

Annexe 2

Isothermes d'adsorption

Annexe 2

Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du dinoseb par l'argile-alkylammonium ont été réalisées pour les deux substrats H-décyl et V-décyl avec le dinoseb dans des tubes de verre corex. Les flacons de contenance très supérieure (150 ml) au volume de la solution de pesticide (20 ml) sont agités au moyen d'un agitateur horizontal. Lors d'une étude préliminaire de dosage de solutions de dinoseb mises au contact de différentes surfaces, nous avons observé que le dinoseb s'adsorbe en quantités importantes sur les surfaces en polyallomère, polycarbonate... Nous avons noté également une adsorption non négligeable sur les surfaces en téflon. Le mode opératoire a été choisi pour éviter le contact de la solution avec le bouchon de téflon, ce qui se produirait dans le cas d'une agitation par retournement.

Des concentrations croissantes de la solution de contact, allant de 15 à 40 mg/l en dinoseb, ont été mises en contact avec 50 mg de substrat. Néanmoins, pour obtenir les points correspondant aux concentrations les plus fortes de la courbe, il a fallu diminuer la quantité de substrat de 50 à 10 mg. On atteint en effet avec 40 mg / l, les limites de solubilité de la solution. Un recouvrement des points de contact obtenus avec différentes quantités de substrat nous a permis de nous assurer de la reproductibilité des résultats. Chaque point est accompagné d'un témoin d'adsorption du pesticide sur le tube; deux répétitions au moins sont effectuées sur chaque point expérimental.

Les quantités fixées Q (en mg/g) sont calculées par la méthode des restes, et sont égales à:

$$Q = (C_i - C_e) * V / m$$

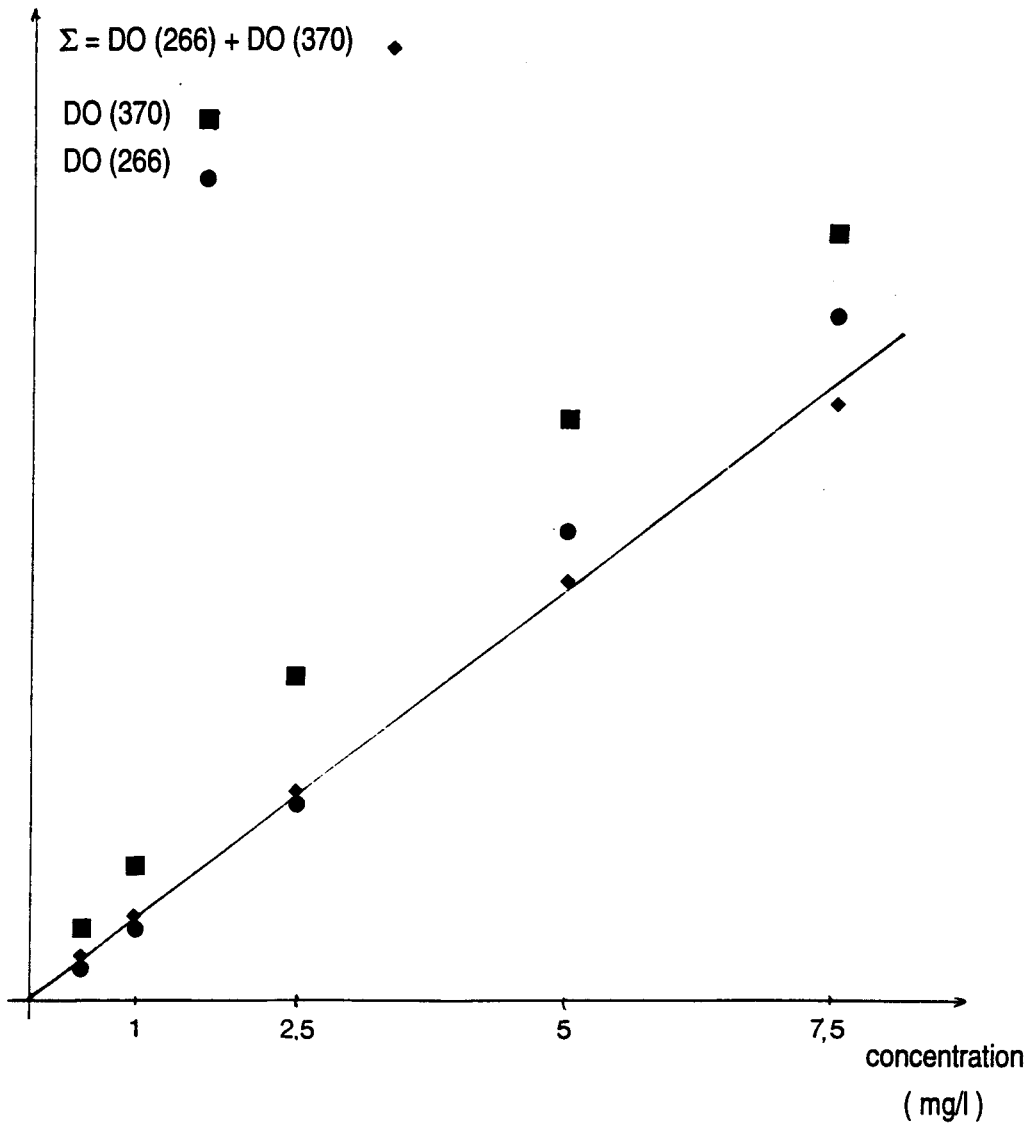
avec:

V = volume de solution (ml),

m = masse d'adsorbant (mg),

C_i = concentration initiale (mg/l),

C_e = concentration à l'équilibre (mg/l).



La concentration à l'équilibre a été déterminée par mesure de l'absorption électronique en spectrométrie UV-visible. Nous avons étudié au chapitre 5 l'évolution du spectre d'absorption du dinoseb avec le pH. A pH 4,15, le spectre d'absorption comporte 3 bandes. La bande à 266 nm est caractéristique de la forme non dissociée du dinoseb ($\text{dinoseb}^{\text{OH}}$), les deux autres bandes à 363 et 415 nm traduisent l'existence de la forme anionique du dinoseb ($\text{dinoseb}^{\text{O}^-}$). Les solutions de dinoseb utilisées pour les contacts ont un pH voisin de 4,6, leur spectre d'absorption comporte les trois bandes dont l'intensité relative dépend de l'équilibre entre formes dissociée et non dissociée. Or, l'ionisation d'un acide faible augmentant avec la dilution, le spectre d'absorption varie avec la concentration (Jaffé & Orchim, 1970). On ne peut donc pas prendre comme référence l'intensité d'une seule bande du spectre pour réaliser la courbe d'étalonnage.

La figure ci-contre montre l'évolution de l'intensité I des bandes à 266 et 370 nm en fonction de la concentration, ainsi que la somme $\Sigma = I(266) + I(370)$. On voit que Σ évolue linéairement sur tout le domaine de concentration étudié; c'est cette valeur qui sera utilisée pour la courbe d'étalonnage.

Pour chaque point expérimental des isothermes, le substrat H-décyl+dinoseb ou V-décyl+dinoseb est prélevé du culot de centrifugation. Ce prélèvement est déposé sur une face de fluorine, et séché à température ambiante, afin d'obtenir un dépôt orienté. La qualité de ces dépôts est moins bonne que ceux obtenus avec les substrats H-décyl et V-décyl, car on n'effectue pas de sonification. Ces dépôts sont utilisés pour la diffraction des RX, et les spectrométries infrarouge et de réflexion diffuse électronique.

La spectrométrie IR

1. Spectromètre à transformée de Fourier
2. Spectres des substrats H-décyl et V-décyl

Dichroïsme

Deutération

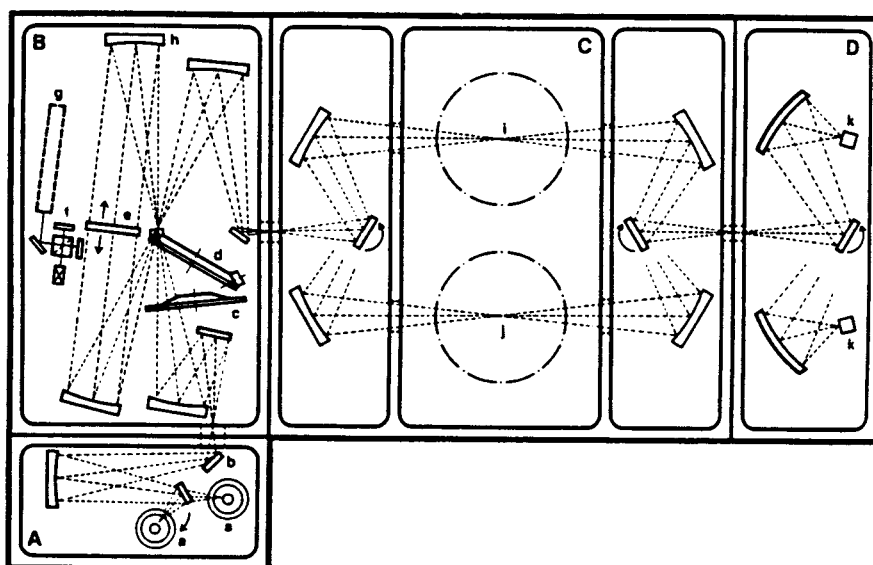
3. Spectres du dinoseb

Annexe 3

La spectrométrie IR

1. Spectromètre à transformée de Fourier

Les spectres IR ont été obtenus sur un spectromètre Bruker IFS 113V à transformée de Fourier. L'interféromètre de Genzel de cet appareil est différent de l'interféromètre de Michelson, car la séparatrice est placée au point de focalisation du faisceau incident (figure ci-dessous).



Spectromètre Bruker IFS 113V. a: sources, b: diaphragme, c: filtre, d: roue comportant 6 séparatrices (IR lointain), e: miroir mobile double face, f: interféromètre de référence, g: laser He-Ne, h: miroir collimateur.

La radiation MIR provenant de la lampe Globar (a) est séparée en deux composantes par la séparatrice (d). Chacun des deux faisceaux est réfléchi sur un miroir fixe (h), puis sur le miroir mobile (e), qui se déplace sur un coussin d'air. Ces deux faisceaux se recombinaient à nouveau grâce à la séparatrice. Etant donné que les deux faisceaux réfléchis possèdent une différence de marche de 4δ lorsque le miroir se déplace d'une distance δ , ils vont interférer de façon constructive ou destructive, la fréquence de modulation étant égale à $4\pi\nu v$ (v est la vitesse de déplacement du miroir mobile). Le déplacement δ du miroir mobile est suivi par

l'interféromètre de référence (f). A la sortie de l'interféromètre, un miroir orientable dirige le faisceau incident vers le compartiment échantillon avant (i) ou arrière (j). Après avoir traversé l'échantillon, ou la référence, le faisceau est dirigé par un second miroir orientable vers le détecteur pyroélectrique DTGS. L'interférogramme $I(\delta)$ est détecté en fonction du déplacement du miroir. L'information spectroscopique recherchée $I(\nu)$ est obtenue à partir de la transformée de Fourier de $I(\delta)$.

L'ensemble du spectromètre est maintenu sous vide primaire. Les spectres ont été obtenus avec 100 enregistrements pour la référence et 100 enregistrements pour l'échantillon; la résolution est de 2 cm^{-1} .

2. Spectres des substrats H-décyl et V-décyl

Les échantillons sont examinés sous forme de dépôts orientés sur des fenêtres de fluorine, les mêmes que ceux utilisés pour la diffraction des RX.

Plusieurs préparations ont été tentées pour observer les substrats argile-décylammonium:

- les films autoporteurs sont tout à fait adaptés à l'étude du dichroïsme et aux expériences de deutération. Cependant, la séparation de leur support exige qu'ils soient préparés avec une suspension homogène du substrat. Or, le caractère hydrophobe des surfaces des argile-alkylammonium est incompatible avec la réalisation d'une telle suspension,
- les pastilles de KBr permettent une observation sur tout le domaine infrarouge moyen, cependant, elles ne permettent pas l'observation du dichroïsme. L'analyse des spectres réalisés avec les substrats V-décyl et H-décyl en pastille de KBr nous a montré que cette méthode n'est pas du tout adaptée à l'étude des complexes argile-alkylammonium. En effet, le déplacement des bandes de vibration des groupements NH_3^+ et OH de structure, par rapport aux spectres réalisés avec des dépôts, indique que les cations K^+ s'intercalent entre les feuillettes et perturbent les cations alkylammonium.

Le dépôt orienté sur face de fluorine permet à la fois les expériences de deutération et l'observation du dichroïsme; la qualité de l'orientation du dépôt est alors déterminante. L'inconvénient de l'utilisation de ces dépôts est la réduction de la fenêtre spectrale, due à l'opacité des faces de fluorine au rayonnement IR pour des fréquences inférieures à 850 cm^{-1} . Cependant, ces dépôts peuvent être utilisés à la fois pour les analyses de DRX et de réflexion diffuse électronique. Par ailleurs, les faces de fluorines peuvent être immergées dans une

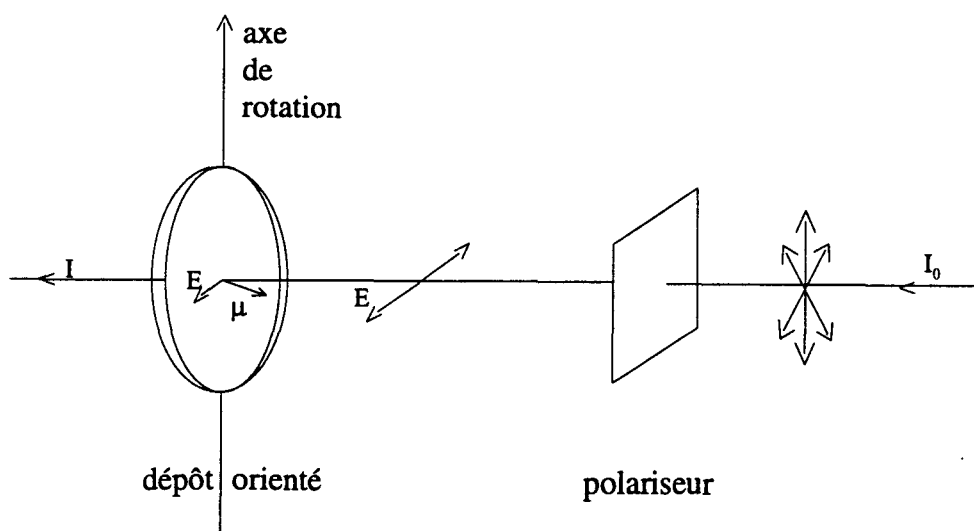
solution aqueuse, ce qui permet la réalisation de contacts directs du dinoseb ou de l'un des dérivés étudiés sur le substrat en dépôt (chapitre 8).

Les dépôts sont obtenus en déposant une suspension aqueuse du complexe (préalablement sonifiée à l'aide d'une microsonde), séchée à température ambiante. Ils ont une épaisseur de quelques microns.

Dichroïsme

L'intensité des bandes d'absorption est fonction de l'angle α entre le vecteur champ électrique \vec{E} de la radiation polarisée et le moment de transition $\vec{\mu}$ du mode normal de vibration. Dans les dépôts orientés, le plan (a,b) des feuillets d'argile est parallèle au support; la rotation de l'échantillon par rapport au faisceau permet l'observation du phénomène de dichroïsme sur les modes qui ont une orientation déterminée par rapport au plan (a, b). Il en est ainsi du mode de vibration de valence des groupements hydroxyles de structure des phyllosilicates trioctaédriques 2/1 qui est perpendiculaire au plan (a,b).

Un polariseur placé entre la source IR et l'échantillon permet de conserver la seule composante horizontale du champ E. Pour mettre en évidence les modes perpendiculaires au plan (a,b) des feuillets, on fait tourner le dépôt orienté autour d'un axe vertical (figure suivante).



Deutération

Les expériences de deutération sont effectuées directement dans le spectromètre, dans une cellule sous vide, reliée à une arrivée de D₂O sous forme vapeur. Dans ces conditions, les groupements hydroxyle de structure des argiles ne sont pas deutérés.

3. Spectres du dinoseb

Nous avons étudié le dinoseb à l'état pur, sous la forme de sel, sous forme deutérée et dissout dans un solvant organique.

Le dinoseb cristallisé a été étudié en IR sous forme de pastille de KBr, ou sous forme de pâte: pour l'étude dans le domaine de fréquence 4000 - 1350 cm⁻¹, le dinoseb est intimement mélangé à de l'huile de poly-chlorotrifluoroéthylène (fluorolube), et étalé sur une fenêtre de fluorine. Pour le domaine 1400 - 400 cm⁻¹, l'huile utilisée est le nujol, la pâte est déposée sur une fenêtre de KRS 5. Le spectre en solution dans le CCl₄ a été obtenu dans une cellule à liquide équipée de 2 fenêtres de fluorine séparées de 200 μm.

Le sel du dinoseb a été obtenu par dissolution du dinoseb dans une solution concentrée de chlorure de sodium et recristallisation. Les cristaux obtenus ont une couleur orange caractéristique de la forme déprotonée.

La deutération du groupement hydroxyle du dinoseb a été effectuée sur une rampe à vide, par échange avec de l'eau lourde. Le produit deutéré est analysé en IR sous forme de pâte, dilué dans une huile (fluorolube ou nujol), puis pressé entre deux disques de fluorine ou de KRS 5. La pâte est préparée sous atmosphère d'azote, afin d'éviter tout contact avec la vapeur d'eau atmosphérique.

La spectrométrie Raman

1. Le phénomène de diffusion Raman
2. Instrumentation
3. Décomposition des bandes de vibration en Raman

Description de la fonction "dérivée"

*Ajustement d'un massif de bandes
par un modèle non linéaire*

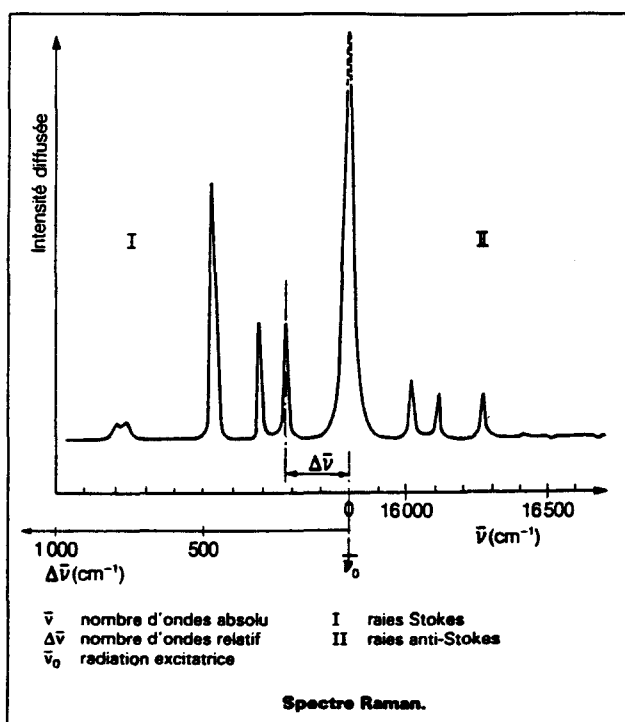
Annexe 4

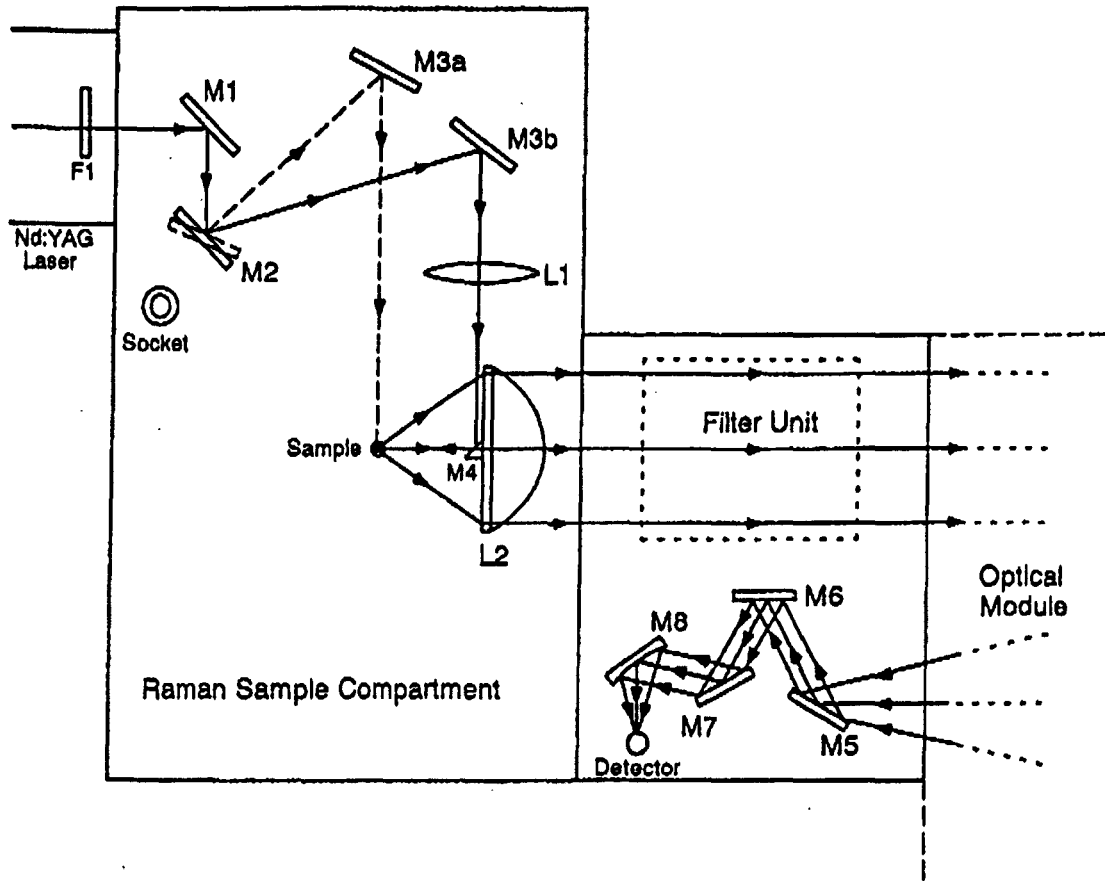
La spectrométrie Raman

1. Le phénomène de diffusion Raman

Pour observer l'effet Raman, on expose le milieu matériel à une radiation monochromatique de fréquence ν_0 (source Laser). Une fraction très importante des photons constituant la radiation incidente (ou excitatrice) est transmise, réfléchi, ou diffusée sans changement de fréquence : c'est la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Pour une fraction très faible de photons diffusés, on observe un changement de fréquence qui correspond à la diffusion inélastique ou diffusion Raman.

Sur le spectre Raman, il apparaît au voisinage de la raie excitatrice très intense de fréquence ν_0 , des raies de fréquence $\nu = (\nu_0 - \nu_i)$ appelées raies Raman Stokes et des raies de fréquence $\nu = (\nu_0 + \nu_i)$ appelées raies Raman anti-Stokes. Dans les deux cas, les écarts de fréquence ν_i sont égaux aux fréquences des vibrations actives en Raman, de la molécule considérée. Plutôt que de repérer les raies Raman par leur nombre d'onde absolu $\bar{\nu} = c/\nu = (\bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_i)$, on préfère mettre en évidence la grandeur $\bar{\nu}_i$, caractéristique de la molécule, et indépendante du choix de la radiation excitatrice $\bar{\nu}_0$. C'est donc cette grandeur, égale à l'écart de nombres d'ondes (exprimé en cm^{-1}) entre la raie Raman et la raie Rayleigh, et appelée nombre d'onde relatif que l'on fait apparaître sur les spectres pour les raies Stokes (figure suivante).





Optical Path Through System 2000R

2. Instrumentation

Les sources laser permettent un large choix de longueur d'onde excitatrice, de l'UV au proche infrarouge. Le choix de cette longueur d'onde est guidé par plusieurs considérations:

- l'intensité de diffusion Raman croît, en première approximation, comme la quatrième puissance de la fréquence (ν^4), ce qui tendrait à choisir la longueur d'onde la plus faible possible,
- inversement, la nécessité de réduire l'intensité de la fluorescence à une valeur négligeable conduit à choisir une longueur d'onde excitatrice élevée lorsque l'échantillon contient des impuretés fluorescentes; il en est de même dans le cas de substances risquant une décomposition photochimique;
- l'excitation, au voisinage de la bande d'absorption électronique, entraîne un accroissement considérable de l'intensité de certaines raies par effet de résonance. L'emploi de laser à colorants continûment accordables dans une large gamme spectrale se justifie alors.

C'est ce phénomène de résonance qui nous a en premier lieu conduits à choisir la spectrométrie Raman pour étudier l'état de molécules adsorbées sur des complexes argile-alkylammonium. En effet, l'exaltation des modes de vibration des groupements chromophores rend cette méthode tout à fait adaptée à l'étude de molécules colorées en faible concentration, en solution dans l'eau ou à l'état adsorbé (Ebenga, 1982). Cependant, en travaillant avec une longueur d'onde excitatrice proche de la bande d'absorption du dinoseb, nous sommes heurtés à deux problèmes majeurs:

- la fluorescence des argiles, et en particulier celle de la vermiculite, que l'on attribue à la forte densité de charge portée par la surface des feuillets,
- la dégradation du dinoseb par absorption du rayonnement, même dans des conditions d'irradiation faibles.

C'est pourquoi nous avons finalement choisi de travailler avec une source dont la longueur d'onde excitatrice est de 1.06 μm . A cette longueur d'onde, on n'observe plus la fluorescence des argiles. Par ailleurs, les grandes quantités de dinoseb fixées sur les substrats ne nécessitent pas d'utiliser le phénomène de résonance.

Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Perkin Elmer 2000 FT Raman. Dans ce spectromètre, la source utilisée est un laser Nd:YAG (cristal grenat yttrium aluminium dopé au néodyme triplement ionisé) qui produit une radiation monochromatique dans le proche infrarouge à 1.064 μm . La radiation diffusée par l'échantillon est collectée à 90 ou 180° par une lentille (figure ci-contre), puis traverse un filtre qui permet d'éliminer la diffusion Rayleigh, beaucoup plus intense que la diffusion

Raman, pour atteindre un détecteur InGaAs (Arseniure Indium Gallium). En FT-Raman, les caractéristiques du filtre qui élimine la diffusion Rayleigh vont déterminer la limite d'observation du spectre vers les basses fréquences; celles du détecteur définissent la limite vers les hautes fréquences. Le domaine d'observation du spectromètre utilisé est compris entre 3600 et 200 cm^{-1} .

Les spectres sont obtenus avec une résolution de 2 cm^{-1} . La puissance utilisée pour observer les substrats argile-alkylammonium et les complexes argile-alkylammonium + dinoseb varie selon les échantillons, de 500 à 2000 mW. 50 à 100 accumulations sont nécessaires pour obtenir un bon rapport signal/bruit. Tous ces échantillons sont examinés sous forme de poudre légèrement pressée dans une petite coupelle.

Les spectres des molécules organiques sont obtenus avec une puissance de quelques dizaines de milliwatts. Les échantillons sont observés, soit dans une coupelle pour les cristaux, soit dans un tube de verre pour les solutions.

3. Décomposition des bandes de vibration en Raman

Description de la fonction "dérivée":

Cette fonction est implantée dans le module de traitement de spectre utilisé. On désigne par y le signal mesuré, il représente le massif dont on veut détecter le nombre de bandes, cette fonction permet de calculer:

- la dérivée première y' ,
- la dérivée seconde y'' ,
- la méthode de la courbure,
- la méthode du logarithme de la courbure.

Ces quatre méthodes permettent avec plus ou moins d'efficacité de détecter le nombre de bandes d'un massif.

La dérivée première permet la détection d'une bande par le passage brusque d'un maximum à un minimum de la dérivée, cette méthode est peu efficace et la détection de plusieurs bandes dans un massif est délicate.

La dérivée seconde permet la détection d'une bande par le passage par un minimum de la dérivée mais présente une déformation aux pieds des bandes détectées.

La méthode de la courbure calcule l'expression suivante:

$$z = y / y_{\max} (k + sn)$$

dans laquelle:

y: est le signal mesuré (massif)

z: est le signal de détection des bandes

y_{\max} : est la valeur maximale du signal y

k: est un coefficient de valeur comprise entre 0 et 10

sn: est la valeur normalisée du signal s ($0 < sn < 1$)

avec $sn = (s - s_{\min}) / (s_{\max} - s_{\min})$

et $s = -y'' / (1 + y'^2)^{3/2}$

qui est au signe près la courbure de y.

Le coefficient k est entré avant calculs; plus on l'augmente, plus on accentue l'effet de la courbure mais au détriment d'une déformation du signal z de détection des bandes (déformation aux pieds des bandes détectées). Sa valeur normale est ici de zéro. La méthode se justifie par le fait que la courbure donne un résultat aussi sensible que la dérivée seconde mais avec une déformation aux pieds des bandes moindre. De plus, le fait d'inverser la courbure et de la pondérer par le signal mesuré permet de retrouver une forme plus classique de représentation d'une décomposition de bandes dans un massif et donc une meilleure détection.

La méthode du logarithme de la courbure calcule l'expression suivante :

$$z = \text{Log} ((1 + y / y_{\max}) (1 + k \cdot sn))$$

z, y, y_{\max} , sn, k étant définis précédemment.

Le coefficient k a une valeur comprise ici entre 0.1 et 100, sa valeur normale étant 1.

L'une ou l'autre méthode peut être répétée avec des valeurs du coefficient k différentes. La méthode de courbure simple peut être plus sensible que la méthode du logarithme. Cette dernière a l'avantage de mieux détecter les bandes de faible amplitude, à cause du logarithme. En définitive l'utilisateur doit "jouer" sur les différentes possibilités offertes pour obtenir le meilleur signal de détection.

Ajustement d'un massif de bandes par un modèle non linéaire

y : vecteur de mesure de dimension n_e .

n_e : nombre d'échantillons de mesure.

$f(p)$: vecteur du modèle de dimension n_e ; c'est une fonction non linéaire de p .

p : vecteur des paramètres à ajuster de dimension n_p .

n_p : nombre de paramètres à ajuster.

e : vecteur écart entre la mesure et le modèle $e=(y-f(p))$; de dimension n_e .

- On trouve pour p quatre paramètres par bande qui sont: la fréquence centrale, la demi-largeur à mi-hauteur, l'amplitude et le profil (1=Lorentz 0=Gauss), plus trois paramètres de ligne de base. Les coefficients A, B et C de la ligne de base sont ajustés par la relation:

$$A(\omega - \omega_{ini})^2 + B(\omega - \omega_{ini}) + C$$

dans laquelle ω_{ini} est la fréquence initiale de l'ajustement.

- L'ajustement se fait sur le critère des moindres carrés, ce qui revient à minimiser la somme des carrés des écarts (SCE) entre la mesure et le modèle en ajustant les paramètres p .

$$SCE = \sum e_i^2$$

avec $\min(SCE) \Rightarrow p = \hat{p}$

\hat{p} : solution des paramètres ajustés qui minimise SCE.

- Le modèle étant non linéaire, il n'y a généralement pas unicité de la solution.

- La résolution se fait par linéarisation du modèle avec l'approximation du premier ordre.

$$f(\hat{p}) \approx f(p) + \nabla f \cdot \Delta p$$

avec - ∇f : matrice gradient de $f(p)$ de dimension n_e, n_p

- Δp : vecteur résidus des paramètres à ajuster.

- En appliquant le critère de minimisation, la solution est obtenue par:

$$\Delta p = (\nabla f^T \cdot \nabla f)^{-1} \cdot \nabla f^T \cdot (y - f(p))$$

avec ∇f^T : matrice transposée;

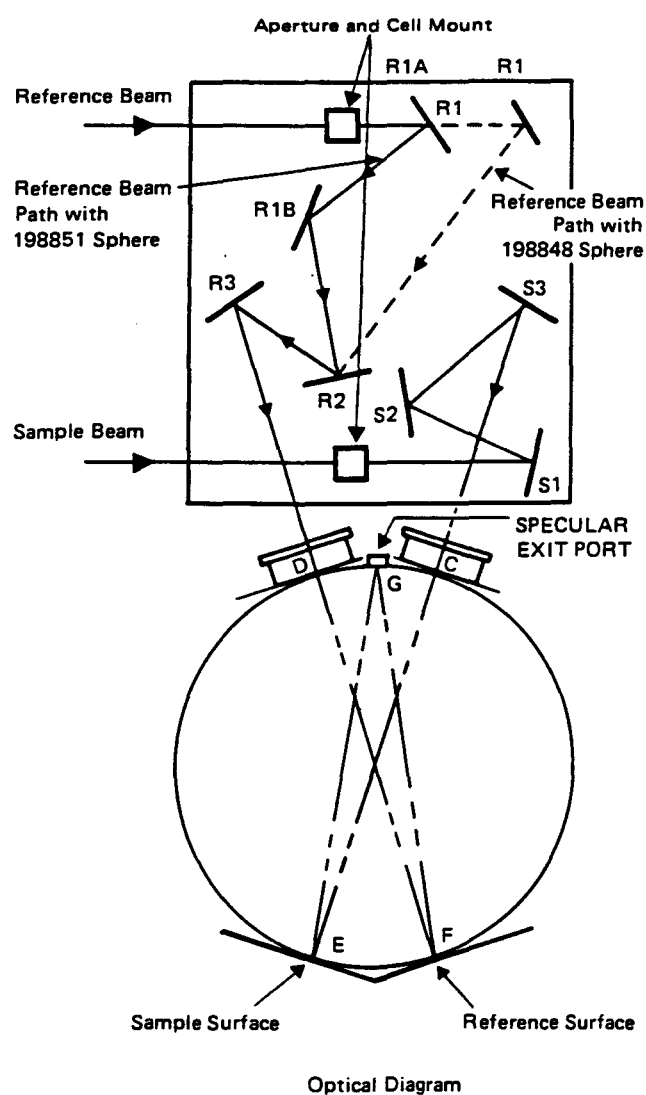
Les itérations successives devront faire tendre Δp vers zéro.

La réflexion diffuse électronique

Annexe 5

La réflexion diffuse électronique

Les spectres de réflexion diffuse dans l'UV-visible ont été obtenus avec un spectromètre de type Beckman UV 5240 à double faisceau. Le spectromètre est équipé d'une sphère d'intégration (figure ci-contre), qui permet de collecter la radiation diffusée dans toutes les directions par l'échantillon. L'intérieur de la sphère est recouvert d'une pellicule de sulfate de Baryum, qui est lui-même un excellent réflecteur. Le détecteur est monté de façon à ne pas recevoir la réflexion directe de l'échantillon. Le faisceau de référence est dirigé vers un dépôt de sulfate de Baryum.



Modélisation moléculaire du dinoseb

Annexe 6

Modélisation moléculaire du dinoseb

L'optimisation de la conformation de la molécule de dinoseb est réalisée avec le logiciel PC Model qui comprend le programme MMX issu du programme de mécanique moléculaire MM2 de Allinger (1977);

La mécanique moléculaire traite les atomes et leurs électrons comme des unités reliées entre elles par des fonctions potentielles. On peut déterminer l'énergie correspondant à l'écart aux valeurs naturelles:

$$E = E_s + E_b + E_{sb} + E_t + E_{vdw}$$

Les termes qui interviennent dans ce calcul de l'énergie potentielle sont les suivants:

- Energie d'élongation de liaison:

$$E_s = \sum_{i=1}^N \frac{k_i^s}{2} (l_i - l_i^0)^2$$

- Energie de déformation angulaire:

$$E_b = \sum_{ij}^M \frac{k_{ij}^b}{2} (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)^2$$

- Terme croisé liaison-angle:

$$E_{sb} = \sum_{ij} \frac{k_{ij}^{sb}}{2} (l_i - l_i^0 + l_j - l_j^0) (\theta_{ij} - \theta_{ij}^0)$$

- Energie de torsion:

$$E_t = \frac{1}{2} \sum [V_1 (1 + \cos \omega) + V_2 (1 + \cos 2\omega) + V_3 (1 + \cos 3\omega) + \dots]$$

- Energie de Van der Waals:

$$E_{vdw} = \sum \varepsilon [C_1 \left(\frac{r^*}{r}\right)^6 + C_2 \exp(-C_3 \frac{r}{r^*})]$$

- Energie électronique:

$$E_e = \sum \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

Où:

l_i^0, θ_{ij}^0 sont les valeurs de l_i et θ_{ij} (longueur de liaison et angle dièdre) sans contraintes;

$k_i^s, k_{ij}^b, k_{ij}^{sb}$ sont des paramètres pré-implantés dans le programme; ils sont choisis d'après le type d'atomes et de liaisons;

V_1, V_2, V_3 sont les potentiels de torsion;

ϵ est un coefficient caractérisant la "dureté" de l'atome (proximité des électrons par rapport au noyau);

r^* est le rayon de Van der Waals et r la distance entre noyaux;

C_1, C_2, C_3 sont des constantes;

q_i et q_j sont les charges des atomes, et r_{ij} la distance entre atomes.

L'enchaînement des atomes de la molécule est introduit dans le programme. Par itérations successives, chaque coordonnée atomique est optimisée jusqu'à ce que la minimisation de l'énergie potentielle devienne complète pour l'ensemble de la molécule.

Pour les systèmes conjugués, un calcul de type SCF (Self Consistent Field) ou Hückel est réalisé au préalable sur le système π afin d'obtenir les ordres de liaison qui seront utilisés pour attribuer les paramètres d'élongation, angulaires et de torsion nécessaires à la minimisation de l'énergie.

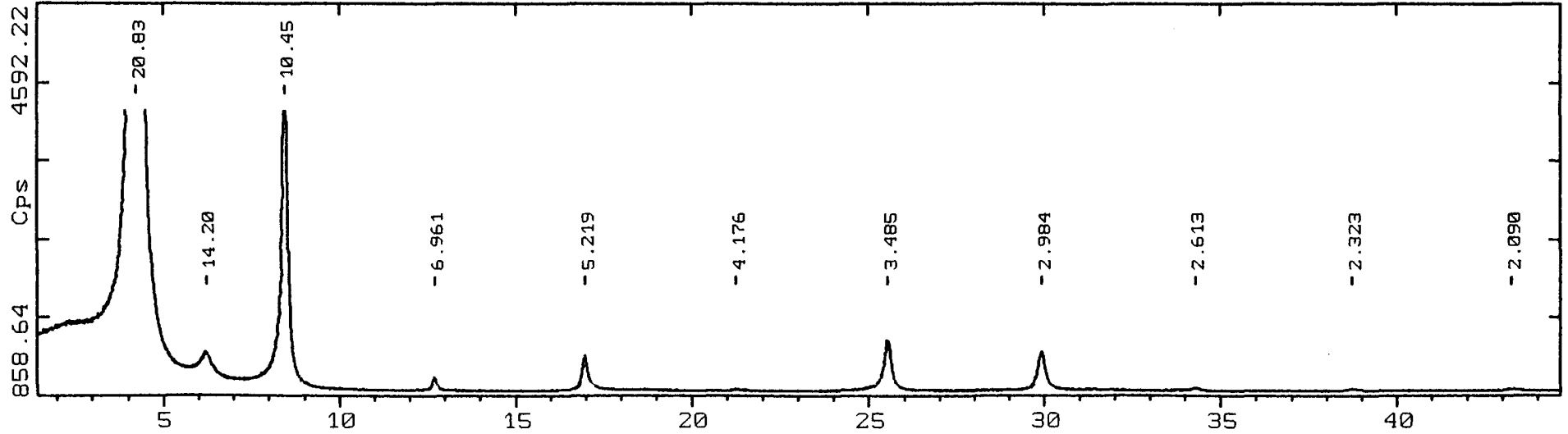
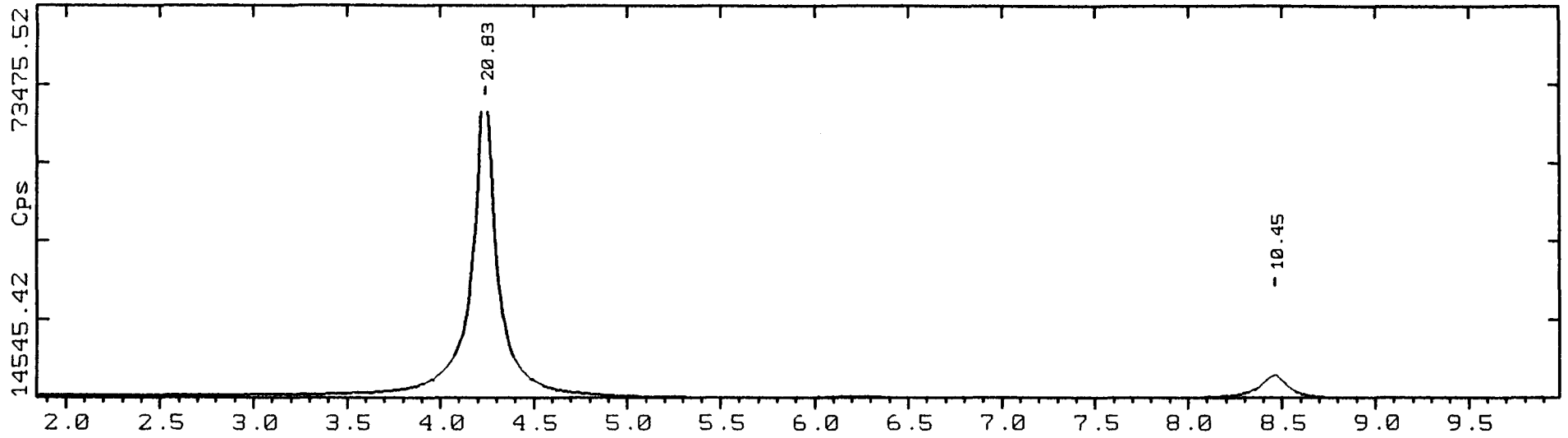
Dès que les coordonnées atomiques ont été suffisamment modifiées par la mécanique moléculaire, un nouveau calcul SCF (ou Hückel) définit de nouveaux paramètres. Cette alternance de calculs et de minimisations sera arrêtée dès que les modifications d'énergie auront atteint une valeur minimale.

Spectres de diffraction des RX

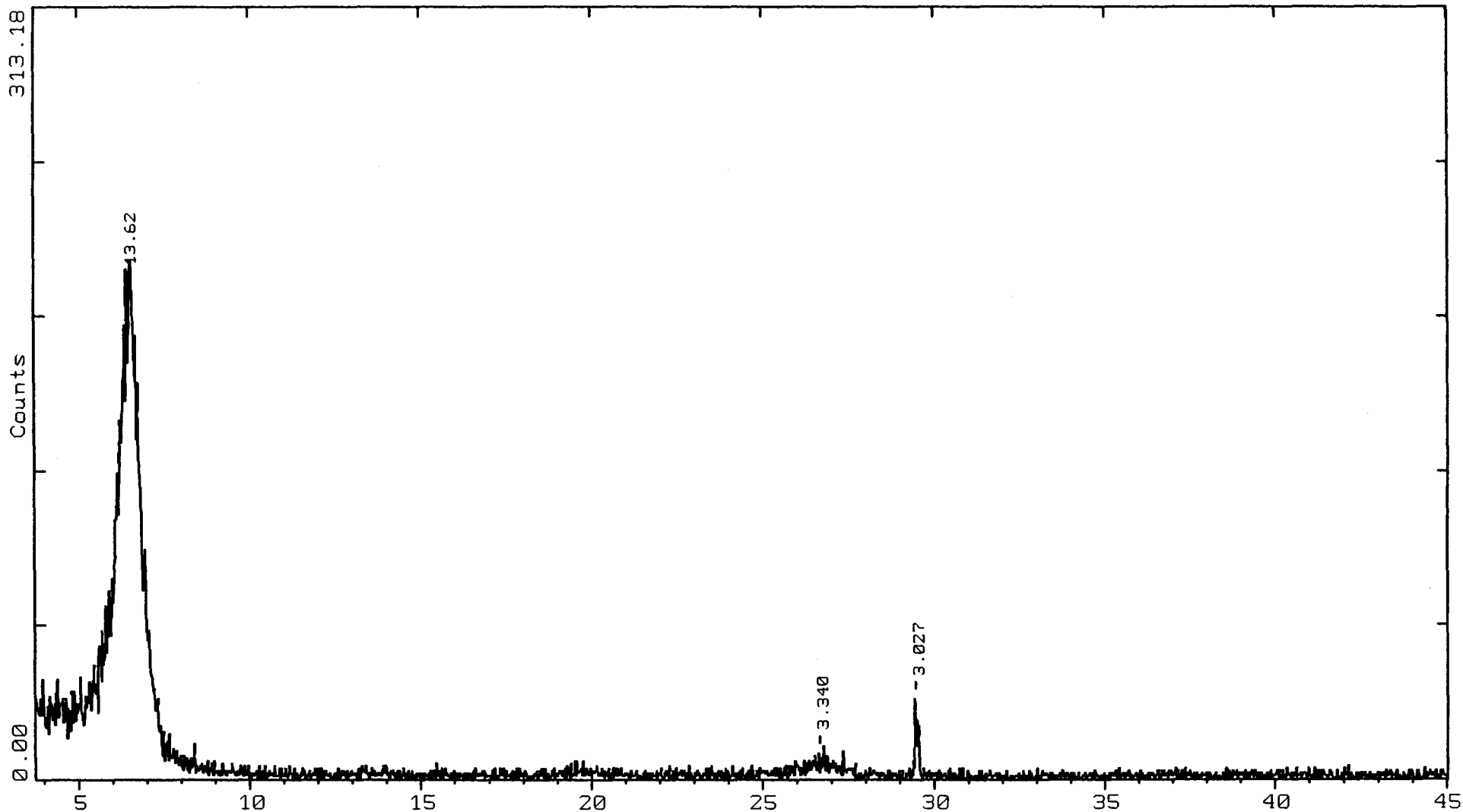
Vermiculite-décylammonium	119
Hectorite-décylammonium	120
V-décyl+dinoseb	121
V-décyl+dinoseb, après 1 mois à température ambiante	122

2-Theta - Scale

13-May-1994 18:31



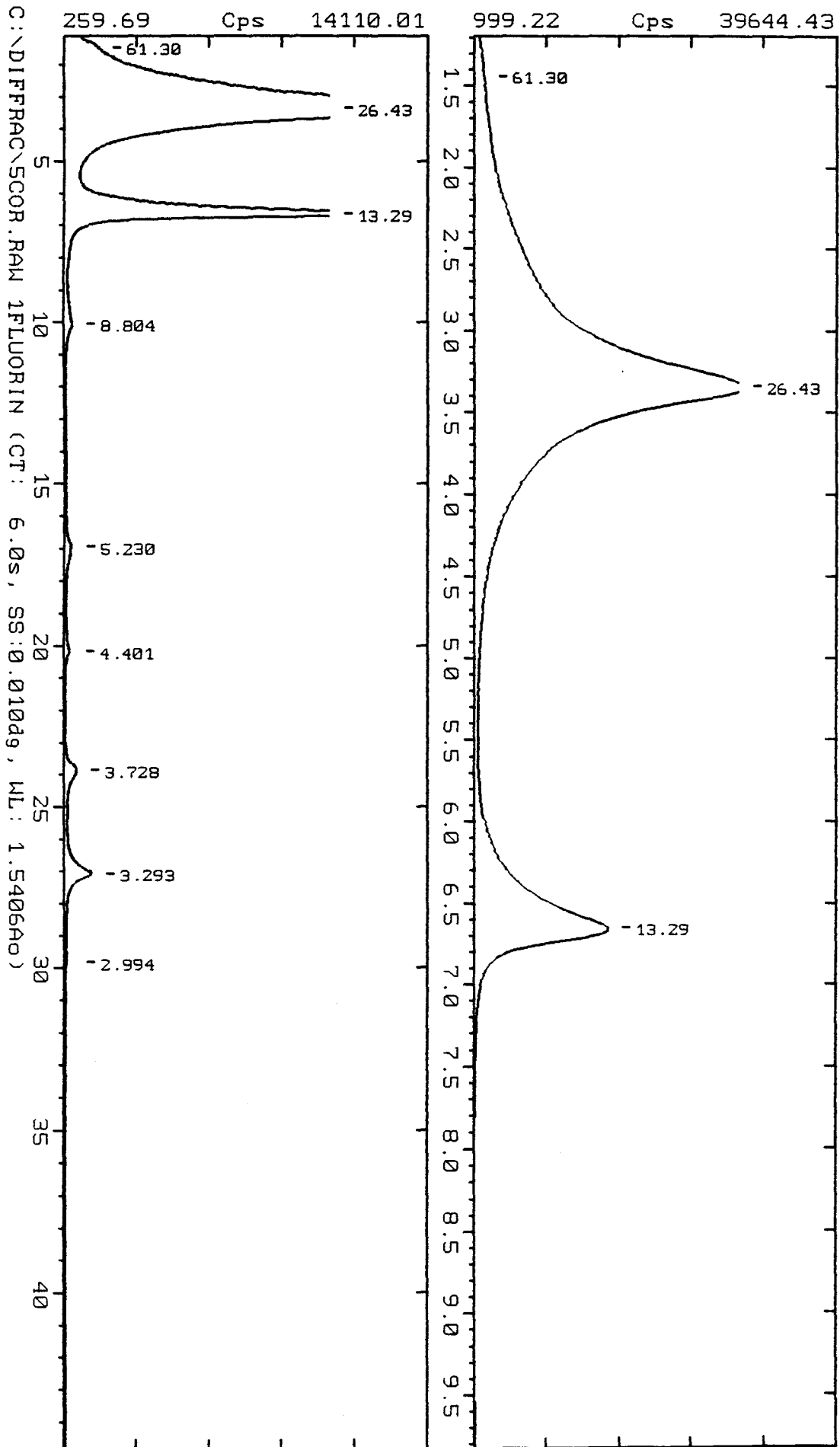
C:\DIFFRAC\3VDECYL.RAW 3VDECYL (CT: 6.0s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao)

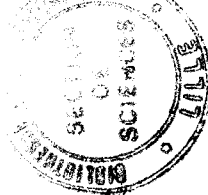


:\DIFFRAC\ZAGN.RAW ZAGN (CT: 1.0s, SS:0.020dg, WL: 1.5406Ao)

2-Theta - Scale

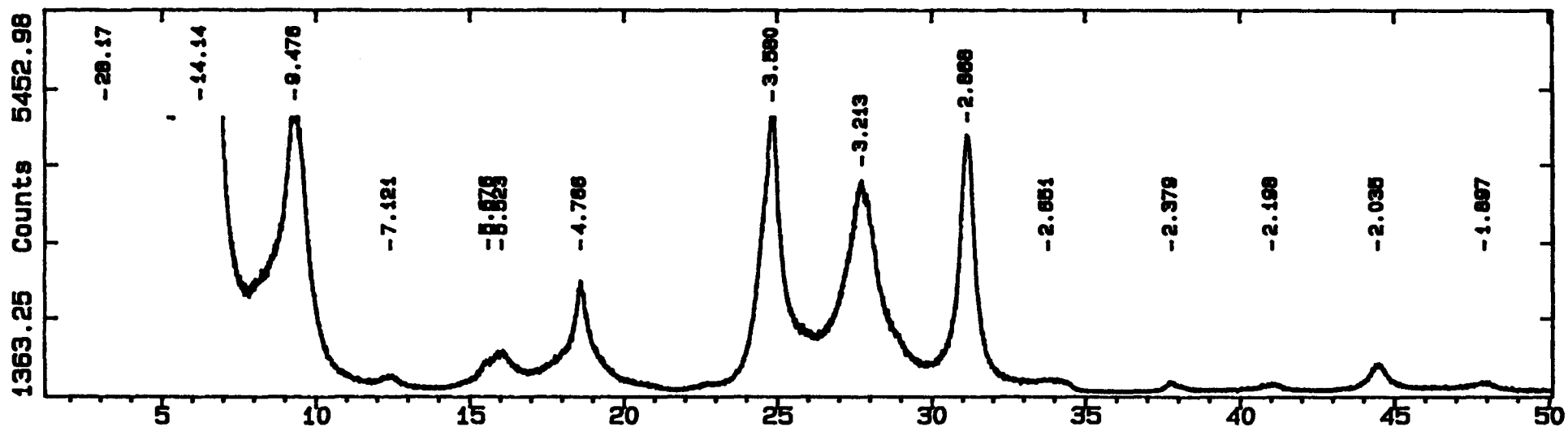
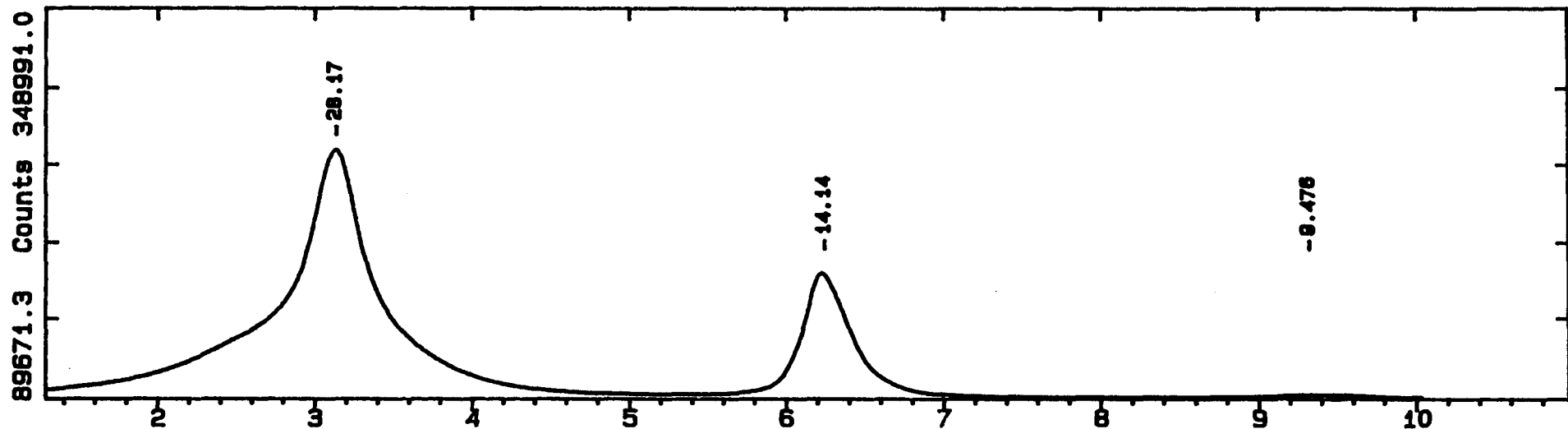
13-May-1994 18:35





2-Theta - Scale

24-May-1994 14: 48



C:\USERDATA\6COR.RAW 5AG162-3 (CT: 6.0s, SS: 0.010dg, WL: 1.5406Ao)