

UNIVERSITE DU QUEBEC

THESE

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITE DU QUEBEC A TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE ES SCIENCES (ENVIRONNEMENT)

PAR

DENIS GERMAIN

B. Sc. CHIMIE

EFFET DES POLLUANTS SUR LA CHLOROPHYLLE a EN MULTICOUCHE

1978

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé de la communication présenté

par

Denis Germain

le 18 avril 1977

Effet des polluants sur la chlorophylle à l'état monomoléculaire.

Etude par spectroscopie moléculaire.

La photosynthèse est la base de la vie. Dans le monde vivant, la chlorophylle est la molécule responsable de la transformation de l'énergie solaire en énergie chimique. Beaucoup de polluants atmosphériques (SO_2 , H_2S) sont des molécules bifonctionnelles et on a observé que les molécules bifonctionnelles modifiaient l'état d'agrégation de la chlorophylle à l'état monomoléculaire. On a voulu déterminer si l'effet des polluants modifiait l'état d'agrégation ou la nature de la molécule.

La chlorophylle à l'état monomoléculaire est soumise aux vapeurs polluantes et les modifications sont enregistrées sur les spectres.

La spectroscopie infra-rouge se prête bien à une telle étude parce que cette technique permet d'observer les différents groupes fonctionnels de la chlorophylle ainsi que les modifications que ces groupes subissent lorsque cette molécule est exposée aux vapeurs polluantes.

La spectroscopie électronique est utilisée pour déterminer l'état de décomposition de la chlorophylle.

Les résultats présentés concernent l'effet du temps sur l'état d'agrégation de la chlorophylle ainsi que l'effet de différents polluants tels que le CO, CO₂, SO₂, H₂S, NO et NO₂ sur cette molécule.

Jérôme Gervais

Boyer Blanck

Camille Chapados

A mes parents,



A Louise,

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Claude Daneault sans lequel je n'aurais pu rendre à terme ce travail avec autant d'ardeur.

De plus, je remercie monsieur R.M. Leblanc et monsieur C. Chapados pour m'avoir accepté comme étudiant gradué.

Enfin, à tous ceux et celles qui de près ou de loin ont pu faciliter mon travail, je les remercie très sincèrement.

TABLE DES MATIERES

	PAGE
REMERCIEMENTS.....	vi
TABLE DES MATIERES.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	xi
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
AVANT-PROPOS.....	xvii
CHAPITRE	
1. INTRODUCTION.....	1
1.1. GENERALITES.....	1
1.2. But du travail.....	5
1.3. Caractéristiques de la molécule de chlorophylle <u>a</u>	5
1.4. Principe de la technique des monocouches.....	12
1.5. Principe de la réflexion interne.....	15
2. PARTIE EXPERIMENTALE.....	19
2.1. Matériel.....	19
2.2. Système de Langmuir.....	30
2.3. Extraction et purification de la chlorophyll <u>a</u> et de la phéophytine <u>a</u>	33
2.4. Technique de monocouches. Préparation des échantillons.....	36
2.4.1. Etalonnage.....	36
2.4.2. Courbe de pression de surface de la chlorophylle <u>a</u>	38
2.5. Analyse de la multicoche.....	39
2.5.1. Par spectroscopie électronique.....	39

2.5.2. Par spectroscopie infrarouge.....	43
2.6. Nettoyage des lamelles.....	43
2.6.1. Nettoyage de la lamelle de quartz.....	43
2.6.2. Nettoyage de la lamelle de germanium.....	46
3. RESULTATS.....	47
3.1. Extraction et purification de la chlorophylle <u>a</u> et de la phéophytine <u>a</u>	47
3.1.1. Critères de pureté pour la chlorophylle <u>a</u>	47
3.1.1.1. Spectre d'absorption u v -visible. Rapport spectral.....	47
3.1.1.2. Chromatographie en couche mince.....	47
3.1.1.3. Courbe de pression de surface.....	49
3.1.2. Critères de pureté pour la phéophytine <u>a</u>	49
3.1.2.1. Spectre d'absorption u v -visible. Rapport spectral.....	49
3.1.2.2. Chromatographie en couche mince.....	51
3.2. Le système de monocouches.....	51
3.2.1. Sensibilité du système de Langmuir.....	51
3.2.2. Courbe de pression de surface de la chlorophylle <u>a</u>	53
3.3. Spectroscopie infrarouge et électronique de la multicoche de chlorophylle <u>a</u> soumise aux polluants gazeux.....	53
3.3.1. Préparation de l'échantillon.....	53
3.4. Effet du temps sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u>	55
3.4.1. Par spectroscopie électronique.....	55
3.4.2. Par spectroscopie infrarouge.....	59
3.5. Effet du CO ₂ sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u>	64
3.5.1. Par spectroscopie électronique.....	64
3.5.2. Par spectroscopie infrarouge.....	67

3.6. Effet du CO sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	71
3.6.1. Par spectroscopie électronique.....	71
3.6.2. Par spectroscopie infrarouge.....	74
3.7. Effet du SO ₂ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	78
3.7.1. Par spectroscopie électronique.....	78
3.7.2. Par spectroscopie infrarouge.....	83
3.8. Effet du H ₂ S sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	91
3.8.1. Par spectroscopie électronique.....	91
3.8.2. Par spectroscopie infrarouge.....	95
3.9. Effet du H ₂ S + H ₂ O sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	103
3.10. Effet du NO ₂ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	107
3.10.1. Par spectroscopie électronique.....	107
3.10.2. Par spectroscopie infrarouge.....	110
3.11. Effet du NO sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	118
3.11.1. Par spectroscopie électronique.....	118
3.11.2. Par spectroscopie infrarouge.....	121
4. DISCUSSION.....	129
4.1. Effet du temps sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	129
4.1.1. Par spectroscopie électronique.....	129
4.1.2. Par spectroscopie infrarouge.....	130
4.2. Modèle d'une multicouche au temps zéro.....	133
4.3. Effet du CO ₂ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	136
4.3.1. Par spectroscopie électronique.....	136
4.3.2. Par spectroscopie infrarouge.....	136
4.4. Effet du CO sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	138

4.4.1. Par spectroscopie électronique.....	138
4.4.2. Par spectroscopie infrarouge.....	139
4.5. Effet du SO_2 sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	140
4.5.1. Par spectroscopie électronique.....	140
4.5.2. Par spectroscopie infrarouge.....	140
4.6. Modèle d'une multicouche au temps zéro en présence d'eau	143
4.7. Effet du H_2S sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	145
4.7.1. Par spectroscopie électronique.....	145
4.7.2. Par spectroscopie infrarouge.....	146
4.8. Effet du $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	148
4.9. Effet du NO_2 sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	149
4.9.1. Par spectroscopie électronique.....	149
4.9.2. Par spectroscopie infrarouge.....	149
4.10. Effet du NO sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	151
4.10.1. Par spectroscopie électronique.....	151
4.10.2. Par spectroscopie infrarouge.....	151
5. CONCLUSION.....	154

LISTE DES FIGURES

	PAGE	
Figure 1.1.1.	Schéma d'un chloroplaste.....	3
Figure 1.1.2.	Schéma représentant l'organisation moléculaire des lamelles de chlorophylles-lipides à l'inté- rieur des grana des chloroplastes.....	4
Figure 1.3.1.	Structure de la molécule de chlorophylle <u>a</u>	7
Figure 1.3.2.	Structure de la tête porphyrine.....	8
Figure 1.3.3.	Modèle du groupe de coordination de la chloro- phylle <u>a</u>	9
Figure 1.4.1.	Diagramme montrant l'orientation des molécules d'un acide gras en monocouche avant et après compression.....	13
Figure 2.2.1.	Système de Langmuir: vue de profil.....	31
Figure 2.2.2.	Système de Langmuir: vue d'en haut.....	32
Figure 2.5.1.1.	Spectre électronique par transmission d'une monocouche.....	40
Figure 2.5.1.2.	Schéma de la cellule u v -visible.....	41
Figure 2.5.1.3.	Schéma de la méthode utilisée pour remplir la cellule.....	42
Figure 2.5.2.1.	Méthode de réflexion multiple atténuée pour une monocouche.....	44
Figure 2.5.2.2.	Schéma optique du système FMIR.....	45
Figure 3.1.1.1.	Spectre électronique de la chlorophylle <u>a</u> et de la phéophytine <u>a</u> dans l'éther éthylique.....	48
Figure 3.1.1.2.	Schéma d'une lamelle de chromatographie en couche mince de la chlorophylle <u>a</u> et de la phéophytine <u>a</u>	50

Figure 3.2.1.	Courbe d'étalonnage du système de Langmuir.....	52
Figure 3.2.2.	Courbe de pression de surface de la chlorophylle <u>a</u>	54
Figure 3.4.1.	Spectre électronique de l'effet du temps sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	58
Figure 3.4.2.	Spectre infrarouge de l'effet du temps sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	61
Figure 3.5.1.	Spectre électronique de l'effet du CO ₂ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	66
Figure 3.5.2.	Spectre infrarouge de l'effet du CO ₂ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	69
Figure 3.6.1.	Spectre électronique de l'effet du CO sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	73
Figure 3.6.2.	Spectre infrarouge de l'effet du CO sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	76
Figure 3.7.1.1.	Spectre électronique de l'effet du SO ₂ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	80
Figure 3.7.1.2.	Spectre dans l'éther éthylique des produits de réaction formés par différents polluants.....	82
Figure 3.7.2.1.	Spectre infrarouge de l'effet du SO ₂ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u> . Lamelle lavée à l'eau chaude.....	85
Figure 3.7.2.2.	Spectre infrarouge de l'effet du SO ₂ sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u> . Lamelle lavée à l'éther éthylique.....	89
Figure 3.8.1.	Spectre électronique de l'effet du H ₂ S sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u>	93
Figure 3.8.2.1.	Spectre infrarouge de l'effet du H ₂ S sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u> . Lamelle lavée à l'eau chaude.....	97
Figure 3.8.2.2.	Spectre infrarouge de l'effet du H ₂ S sur la multicouche de chlorophylle <u>a</u> . Lamelle lavée à l'éther éthylique.....	101

Figure 3.9.1.	Spectre électronique de l'effet du H ₂ S + H ₂ O sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u>	105
Figure 3.10.1.	Spectre électronique de l'effet du NO ₂ sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u>	109
Figure 3.10.2.1.	Spectre infrarouge de l'effet du NO ₂ sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u> . Lamelle lavée à l'eau chaude.....	112
Figure 3.10.2.2.	Spectre infrarouge de l'effet du NO ₂ sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u> . Lamelle lavée à l'éther éthylique.....	116
Figure 3.11.1.	Spectre électronique de l'effet du NO sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u>	120
Figure 3.11.2.1.	Spectre infrarouge de l'effet du NO sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u> . Lamelle lavée à l'eau chaude.....	123
Figure 3.11.2.2.	Spectre infrarouge de l'effet du NO sur la multicoche de chlorophylle <u>a</u> . Lamelle lavée à l'éther éthylique.....	127
Figure 4.2.1.	Modèle d'un film solide.....	134
Figure 4.2.2.	Modèle d'une multicoche au temps zéro	135
Figure 4.6.1.	Modèle d'une multicoche au temps zéro en présence d'eau.....	144

LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
Tableau 1.3.1. Caractéristiques de la molécule de chlorophylle <u>a</u>	10
Tableau 2.1.1. Caractéristiques des solvants et des produits chimiques.....	21
Tableau 2.1.2. Caractéristiques des appareils et instruments.....	23
Tableau 2.1.3. Caractéristiques du spectrophotomètre u v -visible UNICAM 1800.....	24
Tableau 2.1.4. Calibration du spectrophotomètre SP 1800.....	25
Tableau 2.1.5. Caractéristiques du spectrophotomètre u v -visible Coleman 124.....	26
Tableau 2.1.6. Calibration du spectrophotomètre Coleman 124.....	27
Tableau 2.1.7. Caractéristiques du spectrophotomètre infrarouge Perkin-Elmer 180.....	28
Tableau 2.1.8. Calibration du spectrophotomètre Perkin-Elmer 180.....	29
Tableau 3.4.1. Rapport de déposition de la multicoche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie électronique.....	57
Tableau 3.4.2.1. Rapport de déposition de la multicoche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	60
Tableau 3.4.2.2. Fréquence d'une multicoche de chlorophylle <u>a</u>	62
Tableau 3.5.1. Rapport de déposition de la multicoche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie électronique.....	65
Tableau 3.5.2.1. Rapport de déposition de la multicoche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	68
Tableau 3.5.2.2. Fréquence d'une multicoche de chlorophylle <u>a</u>	70
Tableau 3.6.1. Rapport de déposition de la multicoche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie électronique.....	72

Tableau 3.6.2.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	75
Tableau 3.6.2.2.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	77
Tableau 3.7.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie électronique.....	79
Tableau 3.7.2.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	84
Tableau 3.7.2.2.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	86
Tableau 3.7.2.3.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	88
Tableau 3.7.2.4.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	90
Tableau 3.8.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie électronique.....	92
Tableau 3.8.2.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	96
Tableau 3.8.2.2.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	98
Tableau 3.8.2.3.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	100
Tableau 3.8.2.4.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	102
Tableau 3.9.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie électronique.....	104
Tableau 3.10.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie électronique.....	108
Tableau 3.10.2.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	111

Tableau 3.10.2.2.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	113
Tableau 3.10.2.3.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	115
Tableau 3.10.2.4.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	117
Tableau 3.11.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie électronique.....	119
Tableau 3.11.2.1.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	122
Tableau 3.11.2.2.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	124
Tableau 3.11.2.3.	Rapport de déposition de la multicouche de chlorophylle <u>a</u> utilisée pour la spectroscopie infrarouge.....	126
Tableau 3.11.2.4.	Fréquence d'une multicouche de chlorophylle <u>a</u>	128

AVANT-PROPOS

Le cours de l'histoire a été profondément marqué par la révolution industrielle, pendant laquelle l'homme a appris à transformer l'énergie du charbon en travail mécanique. De la même façon, l'utilisation efficace de l'énergie des réactions nucléaires est en voie de modifier le cours de l'histoire.

Ces considérations, qui s'appliquent au monde inanimé des machines, de l'électricité, de la vapeur, sont assez familières à chacun de nous.

Mais en quoi la transformation biologique de l'énergie au sein des organismes vivants affecte-t-elle notre vie quotidienne ?

En y regardant de plus près, nous voyons bien que la pratique de l'agriculture n'a pas d'autre but que d'utiliser l'énergie solaire à la production biologique, en l'occurrence la nourriture.

La photosynthèse réalisée par les plantes vertes, et sa réplique - l'oxydation des aliments par les animaux pour fournir l'énergie destinée à la réalisation d'un travail - sont les deux éléments majeurs d'un cycle de l'énergie biologique qui concerne toute la planète (1,2).

La transformation d'énergie impliquée dans ce cycle biologique dépasse de beaucoup la totalité des échanges énergétiques introduits par l'ensemble des machines construites par l'homme. De plus, les systèmes de transformation de l'énergie des cellules vivantes ont un rendement et un degré de perfection qui surpassent tout ce qu'a pu réaliser jusqu'à ce jour le génie humain. L'homme ne sait pas encore construire une machine à transformation énergétique capable de fonctionner avec autant de régularité et d'efficacité que la plus vulgaire des feuilles vertes.

La cellule étant l'unité fondamentale de structure et de fonction des organismes vivants, c'est au niveau de la cellule qu'une étude des transformations de l'énergie biologique sera menée avec le plus de profit.

Toutes les cellules vivantes sont munies, pour la transformation de l'énergie, de systèmes extrêmement complexes, d'une efficacité presque miraculeuse. Ces systèmes sont de dimensions moléculaires; une seule cellule peut en contenir un grand nombre d'espèces différentes, et plusieurs spécimens de chaque espèce. Les unités moléculaires de base dans l'organisation des systèmes cellulaires de transformation de l'énergie sont les molécules d'enzymes, protéines spécialisées capables de catalyser des réactions chimiques spécifiques dans la cellule. Ces enzymes sont souvent disposées en groupes orientés dans différentes substructures de la cellule pour indiquer la direction des transformations d'énergie qu'elles catalysent (1,2,3).

L'énergie change de forme à trois étapes essentielles de son écoulement dans le monde biologique:

1- La première, c'est la photosynthèse, ou capture de l'énergie solaire par la chlorophylle et/ou un pigment accessoire qui se situent dans les cellules des plantes vertes.

Suite à cette absorption, il y a transformation de l'énergie électromagnétique en énergie chimique. Cette énergie chimique est alors utilisée à la synthèse de glucides **et** d'autres molécules de substances nutritives à partir de gaz carbonique **et** d'eau.

2- L'étape suivante est la respiration, où l'énergie chimique des glucides et des autres substances nutritives se transforme en une forme d'énergie plus directement utilisable au cours de leur oxydation dans les cellules des animaux.

3- Lors de la troisième étape, l'énergie chimique récupérée par oxydation des molécules d'aliments est utilisée par les cellules pour exécuter un travail, soit à usage interne, soit sur le milieu extérieur. Ce travail se présente sous des formes diverses; travail mécanique de la contraction musculaire, travail osmotique, travail chimique de la croissance (2,3). Tout en remplissant ces fonctions, l'énergie s'écoule finalement à l'extérieur sous une forme incohérente et inutilisable.

Les deux phénomènes de base de la vie sur la terre, la photosynthèse et la respiration, sont liées à l'absorption par les êtres vivants de gaz contenus dans l'atmosphère. Les cellules des tissus chlorophylliens des végétaux fixent le gaz carbonique atmosphérique et rejettent de l'oxygène, les stomates des végétaux mettent l'intérieur de la plante en contact avec l'air ambiant.

Les produits chimiques gazeux réduisent la photosynthèse en causant des lésions sur les feuilles, des chloroses ou des nécroses (4, 5). La réduction de la photosynthèse a été observée dans le cas de polluants incluant l'ozone, les fluorures, l'anhydride sulfureux, les oxydes d'azote, le sulfure d'hydrogène,... (4,6-14).

Plusieurs de ces polluants sont des molécules bifonctionnelles ($\text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}$) et il a déjà été démontré que les molécules bifonctionnelles modifiaient l'état d'agrégation de la chlorophylle en monocouche (15).

1. INTRODUCTION

1.1. GENERALITES

La totalité de la phase photochimique de la photosynthèse, qui inclut la production d'oxygène, d'ATP, et de NADPH et la plupart des réactions enzymatiques obscures qui conduisent à la formation de sucre, ont leur siège dans le chloroplaste des cellules capables de réaliser la photosynthèse (1,2,3). Tout comme les mitochondries sont les centrales énergétiques des cellules hétérotrophes, les chloroplastes sont les centrales énergétiques des autotrophes photosynthétiques. A vrai dire, il y a plus que des ressemblances purement fonctionnelles entre les mitochondries et les chloroplastes, puisque ces organites intracellulaires se ressemblent par leur dimension, leur structure et leur organisation moléculaire.

Les chloroplastes sont en général des structures ellipsoidales de 2 à 8 μm de long, soit un peu plus que les mitochondries (1,2,3). Dans les végétaux verts supérieurs, le cytoplasme de chaque cellule en contient plusieurs centaines, alors que des cellules photosynthétiques simples et de très petites dimensions, comme les algues, peuvent n'en contenir qu'une ou deux.

Comme la mitochondrie, le chloroplaste est entouré par une double membrane (figure 1.1.1.). Il possède aussi une série de disques ou de lamelles empilés, constitués par des membranes doubles qui rappellent les crêtes mitochondriales. Ces disques empilés s'appellent les grana. On peut isoler les grana après dislocation de la membrane du chloroplaste, ils contiennent de la chlorophylle et toutes les enzymes nécessaires à la photoréduction du NADP (2, 3).

Dans les grana, les molécules de chlorophylle sont orientées (2, 3) et régulièrement espacées. Les grana contiennent aussi des caroténoides et des lipides. Des observations (2, 3) au microscope électronique suggèrent que la chlorophylle et les lipides forment une couche bimoléculaire d'environ 50 Å^o d'épaisseur, avec de part et d'autre une couche de protéines, comme l'indique le croquis de la figure 1.1.2. Cette organisation moléculaire régulière est très voisine de celles des crêtes mitochondriales. De plus, il est certain que l'orientation géométrique de ces molécules dans cette structure complexe est d'une importance vitale pour leur fonction catalytique. En effet, les grana perdent toute leur aptitude à réaliser des réactions de photosynthèse si cette structure est détériorée (2).

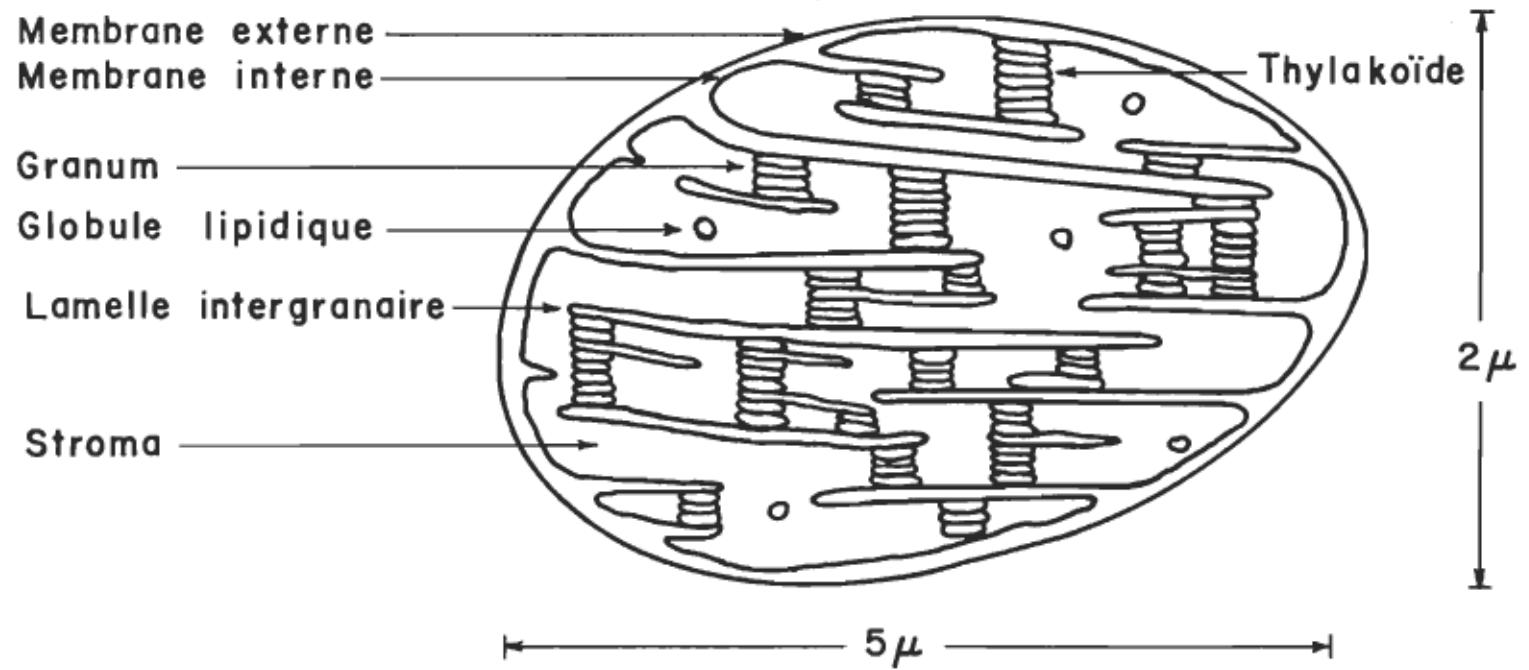


Figure 1.1.1. Schéma d'un chloroplaste

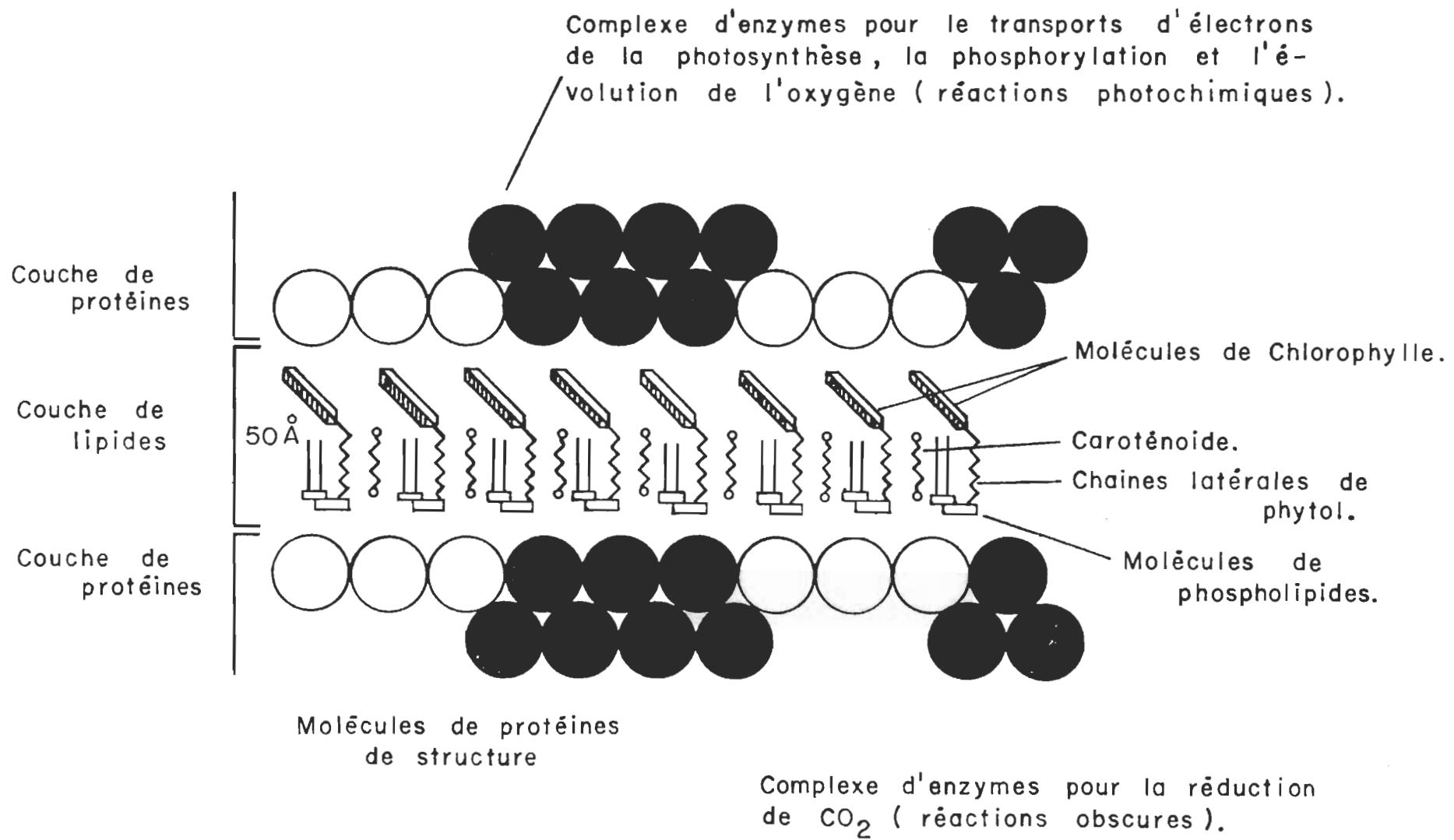


Figure 1.1.2. Schéma représentant l'organisation moléculaire des lamelles de chlorophylles-lipides à l'intérieur des grana des chloroplastes (2).

1.2. BUT DU TRAVAIL

La chlorophylle a préalablement à l'interface air-eau est déposée sur une lamelle. Cet état monomoléculaire simule l'état d'organisation observée chez les plantes.

Dans un premier temps, on observe la réorganisation de la multicoche dans le temps à l'aide de la spectroscopie moléculaire. L'observation se fait par transmission en spectroscopie électronique et par réflexion interne en infrarouge.

Ensuite, on observe l'effet de divers polluants tels le SO_2 , H_2S , NO , NO_2 , CO et CO_2 sur la multicoche de chlorophylle a.

Dans un dernier temps, on identifie pour certains cas le produit formé par la réaction de la multicoche de chlorophylle a avec le polluant. Cette identification se fait par spectroscopie électronique avec utilisation de l'éther éthylique comme solvant et par chromatographie sur couches minces en employant comme référence les pigments photosynthétiques extraits de feuilles d'épinard.

1.3. CARACTERISTIQUES DE LA MOLECULE DE CHLOROPHYLLE a

La structure de la molécule de chlorophylle a est connue depuis plusieurs années (3). Sur la figure 1.3.1, on peut voir les distances comparées de la queue phytol et de la tête porphyrine.

La structure interne de la chlorophylle a n'a jamais été résolue et c'est en se basant sur la structure du bihydrate de l'éthyle chlorophyllide a (16) qu'il a été possible d'élucider une structure détaillée pour un dérivé de la chlorophylle a; le mode d'agrégation observé dans cette structure a servi comme modèle pour la chlorophylle a in vivo.

Les distances intramoléculaires et les angles sont représentés sur la figure 1.3.2. et les valeurs sont données au tableau 1.3.1.

La liaison Mg-N observée est distinctement asymétrique avec des longueurs de liaison Mg-N allant de 2,021 à 2,167 Å^o. Une distance moyenne de 2,086 Å^o est prédictive pour la distance Mg-N dans le complexe hydraté de la chlorophylle a à partir des données connues de l'hydrate de phtalocyanine de magnésium (16).

L'atome de magnésium est en dehors du plan N₁-N₂-N₃ de 0,39 Å^o. Il est en dehors des plans I, II et III par des distances de 0,23, 0,21 et 0,32 Å^o respectivement.

La structure que nous utilisons se compare avec les différentes distances trouvées chez d'autres métalloporphyrines (16,17,18).

La figure 1.3.3. représente la forme géométrique qui caractérise le groupe de coordination de la chlorophylle a.

Toutes les interprétations des résultats seront basées sur ces données expérimentales.

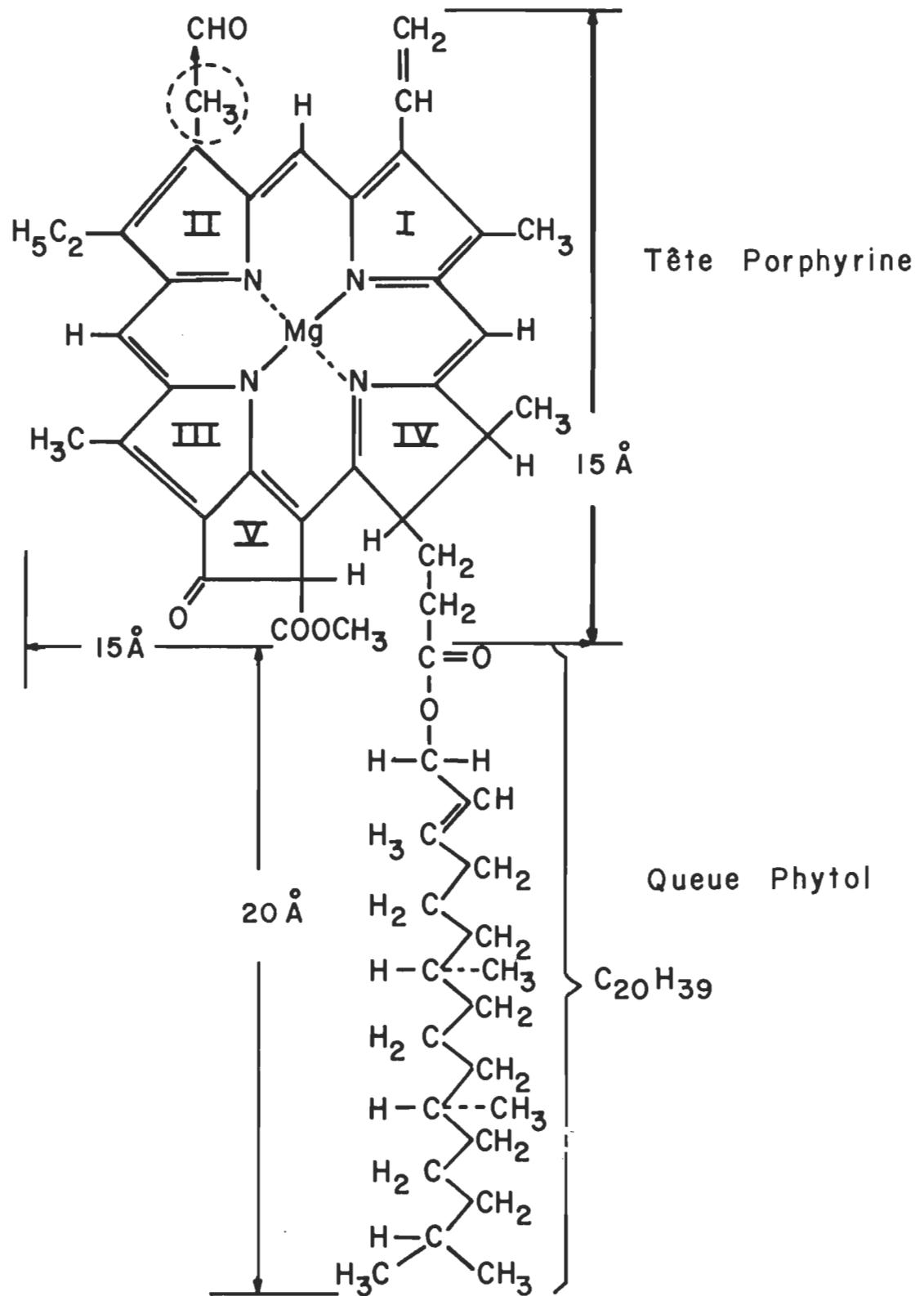


Figure 1.3.1. Structure de la molécule de chlorophylle a-

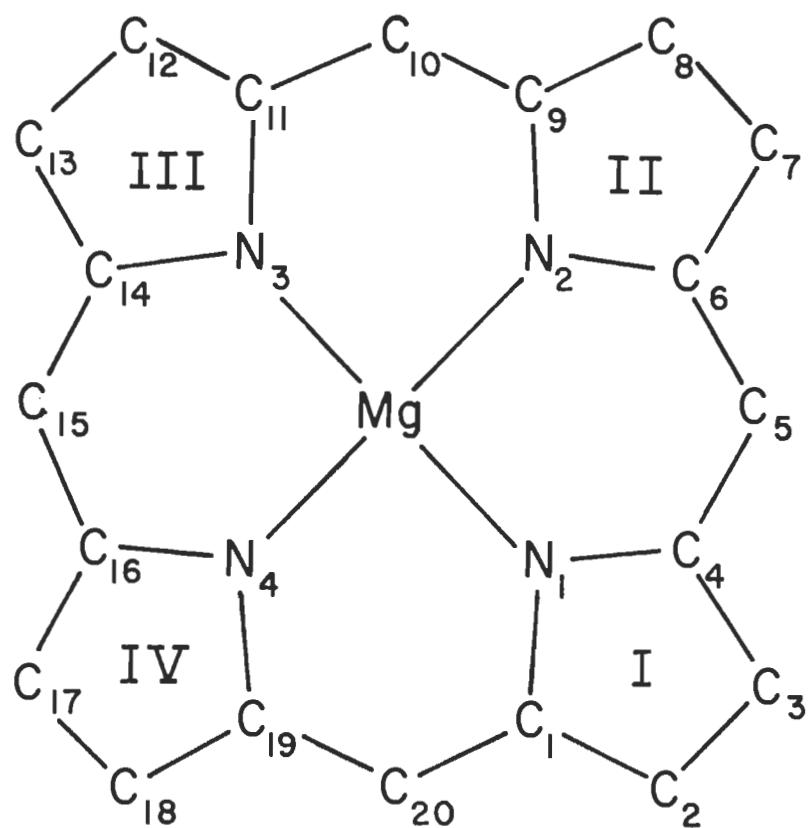


Figure 1.3.2. Structure de la tête porphyrine

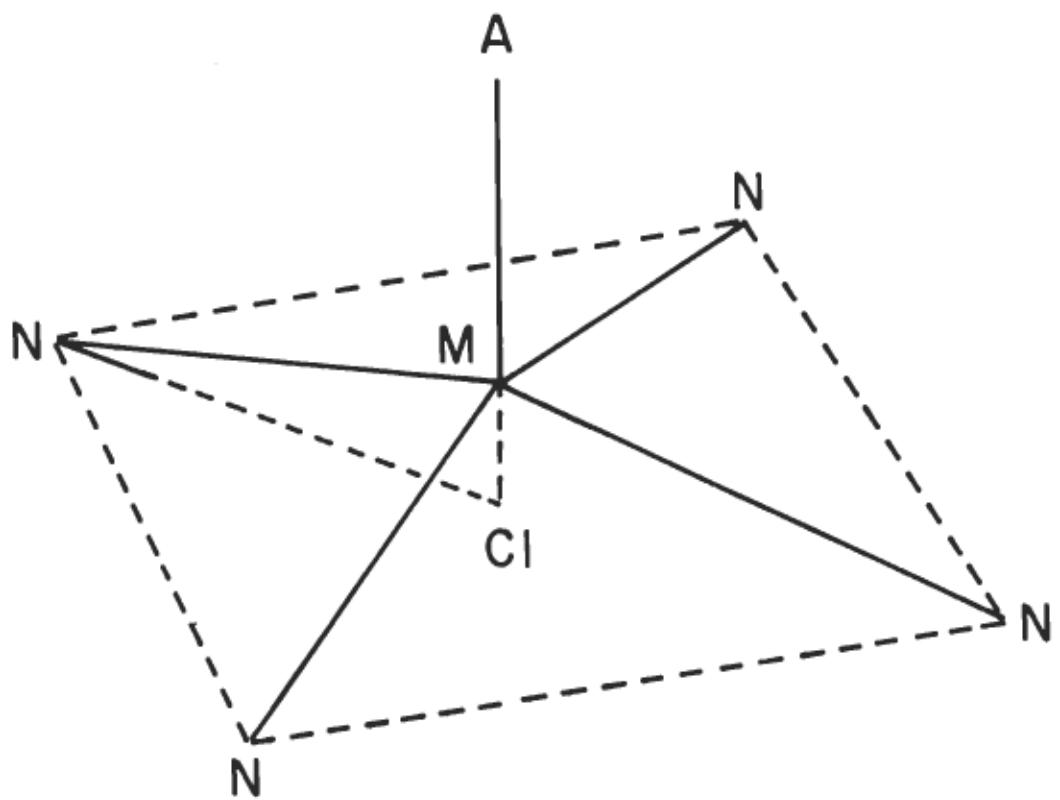


Figure 1.3.3. Modèle du groupe de coordination de la chlorophylle a.

Tableau 1.3.1. CARACTERISTIQUES DE LA MOLECULE DE CHLOROPHYLLE A
 (tirés de la référence 16)

			Angles (degré)	
N ₁	Mg	N ₂	89,3	
N ₂	Mg	N ₃	85,0	Mg N ₁ C ₁ 125,8
N ₃	Mg	N ₄	89,4	Mg N ₁ C ₄ 125,7
N ₄	Mg	N ₁	88,6	Mg N ₂ C ₆ 125,3
N ₁	Mg	N ₃	158,2	Mg N ₂ C ₉ 127,7
N ₂	Mg	N ₄	159,4	Mg N ₃ C ₁₁ 132,2
				Mg N ₃ C ₁₄ 120,8
				Mg N ₄ C ₁₆ 126,1
				Mg N ₄ C ₁₉ 122,6
			Distances (Å) ^o	
Mg N ₁				2,063
Mg N ₂				2,094
Mg N ₃				2,021
Mg N ₄				2,167
N ₁ C ₁				1,377
N ₁ C ₄				1,384
N ₂ C ₆				1,361
N ₂ C ₉				1,388
N ₃ C ₁₁				1,402
N ₃ C ₁₄				1,347
N ₄ C ₁₆				1,387
N ₄ C ₁₉				1,348
C ₂ C ₃				1,346
C ₇ C ₈				1,361
C ₁₂ C ₁₃				1,404
C ₁₇ C ₁₈				1,555
C ₄ C ₅				1,369
C ₅ C ₆				1,418
C ₉ C ₁₀				1,377
C ₁₀ C ₁₁				1,414
C ₁₄ C ₁₅				1,397
C ₁₅ C ₁₆				1,364
C ₁₉ C ₂₀				1,383
C ₂₀ C ₁				1,388
C ₁₁ C ₁₂				1,420
C ₁₆ C ₁₇				1,524

Tableau 1.3.1. (suite)

Angles (degré)			
C ₁	N ₁	C ₄	108,0
C ₆	N ₂	C ₉	106,5
C ₁₁	N ₃	C ₁₄	105,9
C ₁₆	N ₄	C ₁₉	109,2
N ₁	C ₁	C ₂	108,4
N ₁	C ₄	C ₃	108,3
N ₂	C ₆	C ₇	110,7
N ₂	C ₉	C ₈	109,4
N ₃	C ₁₁	C ₁₂	111,0
N ₃	C ₁₄	C ₁₃	110,7
N ₄	C ₁₆	C ₁₇	111,4
C ₁	C ₂	C ₃	108,7
C ₄	C ₃	C ₂	106,6
C ₆	C ₇	C ₈	106,3
C ₉	C ₈	C ₇	107,1
C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	104,5
C ₁₄	C ₁₃	C ₁₂	107,9
C ₁₆	C ₁₇	C ₁₈	102,6
C ₁₉	C ₁₈	C ₁₇	101,9
N ₁	C ₁	C ₂₀	124,9
N ₁	C ₄	C ₅	124,9
N ₂	C ₆	C ₅	124,4
N ₂	C ₉	C ₁₀	125,2
N ₃	C ₁₁	C ₁₀	120,8
N ₃	C ₁₄	C ₁₅	133,9
N ₄	C ₁₆	C ₁₅	121,0
N ₄	C ₁₉	C ₂₀	125,3
C ₄	C ₅	C ₆	128,1
C ₉	C ₁₀	C ₁₁	126,1
C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	125,9
C ₁₉	C ₂₀	C ₁	128,7
C ₂₀	C ₁	C ₂	126,6
C ₂₀	C ₁₉	C ₁₈	121,8
C ₅	C ₄	C ₃	126,8
C ₅	C ₆	C ₇	124,8
C ₁₀	C ₉	C ₈	125,3
C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	128,3
C ₁₅	C ₁₄	C ₁₃	115,4
C ₁₅	C ₁₆	C ₁₇	127,6

1.4. PRINCIPE DE LA TECHNIQUE DES MONOCOUCHES

Tel que mentionné précédemment, rappelons que dans les grana les molécules de chlorophylle sont orientées et régulièrement espacées; cette orientation semble importante dans son rôle catalytique (1, 2, 3). La technique des monocouches permet de simuler cette orientation. Pour cette raison, il nous semble important de détailler le principe de cette technique.

Le bain étant scrupuleusement lavé, nettoyé à l'éther éthylique et bien rincé, nous le remplissons d'eau pure tridistillée. La surface doit être bien nettoyée. Alors, la substance à étudier, en solution dans un solvant approprié, est étalée délicatement sur la surface comprise entre la barrière et le flotteur. On dépose une quantité suffisante tout en veillant à ce que la tache lumineuse revienne à zéro après que l'échantillon se soit bien répandu à la surface du bain. Alors, nous compressons les molécules à l'aide de la barrière de façon régulière et continue. Au cours de cette compression, deux phénomènes se produisent:

Les molécules qui au départ, possèdent une disposition et une orientation quelconque à l'interface air-liquide (figure 1.4.1.) se mettent graduellement à se redresser et à s'orienter selon leur caractère polaire, pour finir par former une couche monomoléculaire compacte.

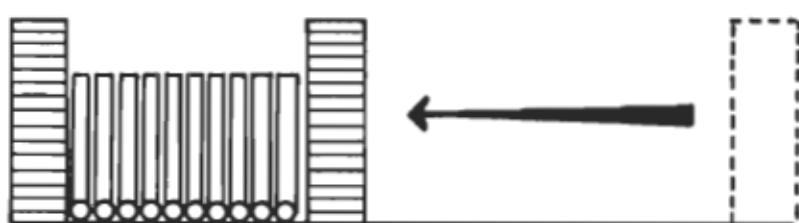
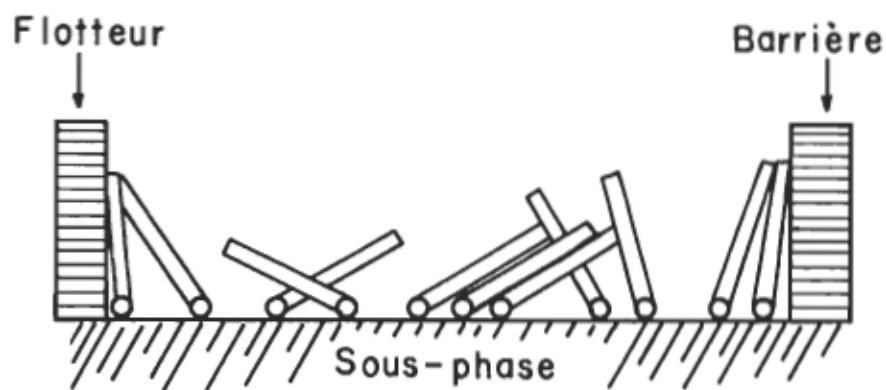
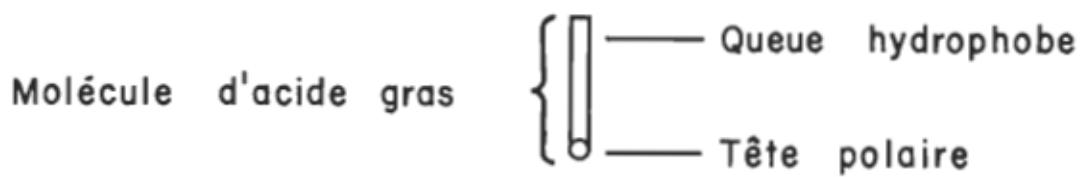


Figure 1.4.1. Diagramme montrant l'orientation des molécules d'un acide gras en monocouche avant et après compression.

Pendant ce temps, la surface recouverte par l'échantillon, donne une diminution progressive de sa tension superficielle par rapport à la surface libre derrière le flotteur. Cette diminution de tension superficielle se traduit par une force qui s'applique sur le flotteur et fait dévier la tache lumineuse de sa position de repère sur l'écran. Nous mesurons cette force tout au long de la compression au moyen de l'angle (θ) de la tension qu'il faut exercer sur le fil de torsion pour ramener le système aux conditions de départ. Cette force est une fonction croissante de l'aire des molécules à la surface du bain.

Ainsi, nous sommes en mesure de porter en graphique cette force (F) en fonction de l'aire moléculaire (\bar{A}): c'est la courbe de pression de surface, laquelle caractérise chaque substance. Mais, vu que la tension superficielle et l'aire moléculaire sont fonction de la température, il s'avère alors important de travailler à température constante.

Pour certaines substances, la courbe de pression de surface présente un collapse à une pression caractéristique où les particules, trop serrées entre elles, commencent à se chevaucher les unes sur les autres. Comme conséquence, il y a réduction de la concentration des molécules à la surface du bain, et donc, diminution proportionnelle de la pression de surface. Naturellement, nous devons arrêter la compression avant d'atteindre le collapse si nous voulons conserver la monocouche intacte.

En compressant la monocouche à pression de surface constante lors de la plongée d'une lamelle dans l'eau, on note que la monocouche se dépose sur la lamelle; ceci constitue une monocouche. Nous appelons multicouche, vingt plongées et vingt sorties de la lamelle dans la sous-phase tout en gardant l'état monomoléculaire. En fait, une multicouche est constituée de quarante monocouches; cette quantité de monocouches s'avère suffisante pour donner un bon signal par transmission dans la région du visible et par réflexion interne dans la région de l'infrarouge.

1.5. PRINCIPE DE LA REFLEXION INTERNE

Les techniques de réflexion interne (réflexion totale atténuée, ATR et réflexion multiple interne atténuée, FMIR) permettent d'étudier des échantillons difficiles, voire même impossibles à observer par les méthodes spectroscopiques conventionnelles. L'échantillon de chlorophylle a en multicouche n'est pas assez épais pour que l'on puisse l'étudier dans l'infrarouge par transmission, donc on est obligé d'utiliser la réflexion interne pour étudier la multicouche de chlorophylle a. Nous avons utilisé la technique de réflexion multiple atténuée, FMIR, pour ce travail. En spectroscopie électronique l'échantillon est assez épais pour l'étudier par simple transmission.

Il existe certaines différences entre les spectres obtenus par réflexion interne et par transmission. Ces différences sont liées au fait que les phénomènes impliqués sont de nature différente. L'un est un phénomène de réflexion, l'autre un phénomène d'absorption. Voyons maintenant le principe de la réflexion interne.

Quand un faisceau lumineux pénètre dans un milieu d'indice de réfraction élevé, il peut subir une réflexion totale à l'interface avec un milieu d'indice plus bas si l'angle d'incidence à l'interface est égal ou supérieur à l'angle critique (5, 19, 20).

Cet angle critique C est défini par la relation:

$$\sin C = \frac{N_2}{N_1}$$

où, N_1 est l'indice de réfraction du milieu d'indice le plus élevé et N_2 celui du milieu d'indice le plus faible.

Bien que la réflexion soit totale, la radiation semble pénétrer dans le milieu d'indice le plus faible en-dessous de l'interface.

En appliquant les lois de l'optique et les conditions pertinentes à ce problème, on trouve qu'à l'intérieur du cristal, une onde stationnaire doit exister dont l'intensité maximum est à l'interface; en-dessous de l'interface il se produit une onde qui décroît exponentiellement lorsque la distance à l'interface augmente (5, 19, 20).

Cette onde produite, appelée onde évanescante a une longueur d'onde infinie, mais cette onde possède les caractéristiques de fréquence de l'onde incidente. L'amplitude du champ électrique décroît exponentiellement et l'intensité comme le carré de l'amplitude, on atteint rapidement un point pour lequel il n'y a plus d'interaction avec les dipôles du milieu en contact avec le cristal.

Le phénomène de réflexion interne permet donc uniquement d'examiner la surface de l'échantillon étudié (5, 19). Pour les besoins de la discussion, la profondeur de pénétration peut être définie comme étant la profondeur atteinte pour la demi-valeur de l'amplitude de cette onde décroissant exponentiellement.

Une équation pour la profondeur de pénétration X , peut être déduite des lois de Maxwell (5):

$$X = \frac{\lambda/n_1}{2\pi \left[\sin^2 \theta - (n_s/n_1)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

θ est l'angle d'incidence

n_1 est l'indice de réfraction du cristal

n_s est l'indice de réfraction de l'échantillon

X n'est pas une profondeur de pénétration effective, mais une profondeur de pénétration calculée.

La profondeur de pénétration est fonction de l'angle d'incidence et augmente très rapidement quand on s'approche de l'angle critique.

La profondeur de pénétration dépend de la longueur d'onde

$$X \propto \lambda$$

Une conséquence de ceci, est qu'en réflexion interne, les bandes vers les courtes longueurs d'onde sont plus faibles qu'elles ne devraient, le contraire s'appliquant pour les bandes vers les grandes longueurs d'onde.

Ceci n'est vrai, que pour des échantillons épais (épaisseur supérieure à la profondeur de pénétration) mais ne s'applique pas à des échantillons minces

(épaisseur inférieure à la profondeur de pénétration (5, 19, 20).

En spectroscopie infrarouge, nous utilisons cette technique de réflexion multiple interne atténuee, FMIR, afin de pouvoir observer la multicouche de chlorophylle a qui constitue un échantillon trop mince pour être observé par transmission.

Pour la chlorophylle a sur du germanium

$$n_1 = 4,01$$

$$\theta = 45^0$$

$$n_s = 1,5$$

Alors à 3 μm

$$x = 0,22 \mu\text{m} \equiv 2200 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

L'épaisseur de chlorophylle a sur le germanium est:

$$40 \text{ couches} \times 15 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}} / \text{couche} = 600 \text{ } \overset{\circ}{\text{A}}$$

De ceci on peut conclure que la multicouche de chlorophylle a est une couche mince et selon Harrick(5 p. 64) le spectre de réflexion interne devrait être semblable au spectre de transmission.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. MATERIEL

La technique de monocouches est très sensible aux impuretés. Il faut porter une attention particulière au choix du matériel et des produits chimiques afin d'éliminer les contaminants qui sont sources d'erreur. Les solvants organiques et les produits utilisés sont achetés très purs, sinon ils sont purifiés avant leur usage.

La chlorophylle a et la phéophytine a ont été extraites ~~de~~ ^à feuilles d'épinards. Dans certains cas, nous avons acheté la chlorophylle a de la compagnie Sigma Chemical Co. Les produits ont été conservés à -20⁰C jusqu'à leur utilisation.

L'eau utilisée est distillée une première fois dans une colonne de Barnstead, puis elle est redistillée une deuxième et une troisième fois dans un système en verre, en présence de KMnO₄ et de NaOH 1N. Pour le travail de monocouches proprement dit, l'eau tridistillée est tamponnée à pH= 7.8, puis filtrée à travers un filtre Millipore de 5 mµ. Ces traitements donnent une bonne qualité d'eau.

Le système de monocouches sera décrit plus loin. Les autres produits chimiques, solvants et matériels sont présentés dans les tableaux 2.1.1. et 2.1.2. Quant aux caractéristiques et aux calibrations des spectrophotomètres, on les retrouve aux tableaux 2.1.3 à 2.1.8.

TABLEAU 2.1.1. CARACTERISTIQUES DES SOLVANTS ET DES PRODUITS CHIMIQUES

SOLVANTS ET PRODUITS CHIMIQUES	PROVENANCE	PROPRIETES OU IMPURETÉS	PURETE
Eau distillée			Voir à la page 19
Ether éthylique	BDH Chem. Mtl. Qué.	Analar	> 99 % mol
n-Hexane	Fisher Sci. Co. Mtl. Qué.	Certified A.C.S.	> 99 % mol
Acétone	Fisher Sci. Co. Mtl. Qué.	Certified A.C.S.	> 99 % mol
Tampon phosphate de potassium	Fisher Sci. Co. Mtl. Qué.	2 M	
Chlorophylle <u>a</u>	Sigma Chemical Co.	Exempt de chlorophylle <u>b</u>	> 99 %
Chlorophylle <u>a</u>	Feuilles d'épinards	Extraction et purification dans notre laboratoire	> 99 % Voir à la page 33.
Phéophytine <u>a</u>	Feuilles d'épinards	IBID	> 99 %
Téflon	Ebony plastic Inc. St-Laurent Qué.		
Mica	Central Sci. Ltd. Pointe-Claire, Qué.		
Feuilles d'or	George M. Whiley Ltd. Middlesex, England		

TABLEAU 2.1.1. (suite)

SOLVANTS ET PRODUITS CHIMIQUES	PROVENANCE	PROPRIETES OU IMPURETES	PURETE
Sucre à pâtissier	St-Lawrence Sugar, Mtl. Qué.		
Monooxyde de carbone	St-Maurice Oxygen Ltée. Cap-de-la-Madeleine, Qué.	< 10 ppm H ₂ < 5 ppm H ₂ O < 100 ppm N ₂ < 25 ppm O ₂ < 150 ppm T ² H C	99,97 %
Bioxyde de carbone	St-Maurice Oxygen Ltée, Cap-de-la-Madeleine, Qué.	< 0,1 ppm H ₂ < 5 ppm C ₂ O < 10 ppm H ₂ O < 30 ppm N ₂ < 5 ppm O ₂	99,995 %
Anhydride sulfureux	St-Maurice Oxygen Ltée, Cap-de-la-Madeleine, Qué.	< 100 ppm H ₂ O < ,02 % résidus. < 25 ppm acidité	99,98 %
Sulfure d'hydrogène	St-Maurice Oxygen Ltée, Cap-de-la-Madeleine, Qué.	< 0,25 % CO ₂ < 0,06 % N ₂ < 0,03 % O ₂ < 100 ppm H ₂ O	99,5 %
Monooxyde d'azote	St-Maurice Oxygen Ltée, Cap-de-la-Madeleine, Qué.	< 50 ppm Ar < 0,6 % N ₂ < 300 ppm N ₂ O < 0,2 % CO ₂ < 0,1 % NO ₂	99,0 %
Bioxyde d'azote	St-Maurice Oxygen Ltée, Cap-de-la-Madeleine, Qué.	< 0,05 % H ₂ O	99,5 %

TABLEAUX 2.1.2. CARACTERISTIQUES DES APPAREILS ET INSTRUMENTS

MATERIEL	PROVENANCE	CARACTERISTIQUES
Seringue	Fisher Sci. Co., Mtl. Qué.	capacité: 100 µl.
Colonne de chromatographie	O.H. Johns Sci., Mtl. Qué.	30 cm. de hauteur 10 cm. de diamètre
Colonne de chromatographie	O.H. Johns Sci., Mtl. Qué.	40 cm. de hauteur 3,7 cm. de diamètre
Papier filtre, entonnoir et support	Millipore, Missisauga, Ont.	Pore de 5 nm. Entonnoir en Pyrex
Plaques de gel de silice prétraitées	Analtech, Inc. Newark, Delaware	Silica Gel HR, 250 µ
Lamelle de germanium	Harrick Sci. Co.	SPT, 50x20x2 mm. θ = 45°
Système FMIR	Perkin-Elmer	
Système de monocouches	Construit dans notre laboratoire	Voir à la page 30
Enceinte en laiton	Construit dans notre laboratoire	Voir à la page 39
Spectrophotomètre u.v - visible	UNICAM	Modèle SP 1800 Voir tableaux 2.1.3. et 2.1.4.
Spectrophotomètre u.v - visible	Perkin-Elmer	Modèle Coleman 124 Voir tableaux 2.1.5. et 2.1.6.
Spectrophotomètre infra-rouge	Perkin-Elmer	Modèle 180 Voir tableaux 2.1.7. et 2.1.8.

TABLEAU 2.1.3. CARACTERISTIQUES DU SPECTROPHOTOMETRE UV -VISIBLE
UNICAM SP 1800

Bruit de fond : $\pm 0,02 \text{ \AA}$

Résolution : $\geq 0,5 \text{ nm}$

Précision des bandes : $\pm 1 \text{ nm}$

Calibration : S'est effectuée avec les filtres
d'holmium et de didymium
Voir le tableau 2.1.4.

Vitesse de balayage : 10 nm/cm

Déroulement du papier : 10 cm/s (60 nm/min)

TABLEAU 2.1.4. CALIBRATION DU SPECTROPHOTOMETRE SP 1800

FILTRE	VALEUR DE REFERENCE (21) nm	VALEUR OBTENUE nm
H*	241,5	241,6
H	279,4	279,5
H	287,5	287,6
H	333,7	333,7
H	360,9	360,9
H	418,4	418,4
H	453,2	453,2
H	536,2	536,2
D*	573,0	573,1
D	586,0	586,1
H	637,5	637,6
D	685,0	685,0
D	741,0	741,0
D	807,0	807,2

* H : Filtre d'holmium

* D : Filtre de didymium

TABLEAU 2.1.5. CARACTERISTIQUES DU SPECTROPHOTOMETRE U V -VISIBLE
COLEMAN 124

Bruit de fond : $\pm 0,02 \text{ \AA}$

Résolution : $\geq 0,5 \text{ nm}$

Précision des bandes : $\pm 1 \text{ nm}$

Calibration : S'est effectuée avec les filtres
holmium et didymium
Voir le tableau 2.1.6

Vitesse de balayage : 10 nm/cm

Déroulement du papier : 10 cm/s (60 nm/min)

TABLEAU 2.1.6. CALIBRATION DU SPECTROPHOTOMETRE COLEMAN 124

FILTRE	VALEUR DE REFERENCE (21) nm	VALEUR OBTENUE nm
H ⁺	241,5	241,6
H	279,4	279,5
H	287,5	287,7
H	333,7	333,8
H	360,9	361,0
H	418,4	418,5
H	453,2	453,2
H	536,2	536,3
D*	573,0	573,1
D	586,0	586,1
H	637,5	637,6
D	685,0	685,1
D	741,0	741,1
D	807,0	807,1

+ H : Filtre d'holmium

* D : Filtre de didymium

TABLEAU 2.1.7. CARACTERISTIQUES DU SPECTROPHOTOMETRE INFRAROUGE
PERKIN ELMER 180

Résolution : 4 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}
 3 cm^{-1} à 3000 cm^{-1}
 $1,8 \text{ cm}^{-1}$ à 1700 cm^{-1}

Précision des bandes: $\pm 0,6 \text{ cm}^{-1}$

Calibration : Elle s'est effectuée avec plusieurs gaz. Le tableau 2.1.8. donne en détail les valeurs comparées du CO_2 et du H_2O .

Vitesse de balayage : $150 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$

Détail sur l'expansion de l'échelle:

Expansion de l'abscisse: 5 entre $1800-1400 \text{ cm}^{-1}$
1 entre $4000-2800 \text{ cm}^{-1}$

Expansion de l'ordonnée: 2

TABLEAU 2.1.8. CALIBRATION DU SPECTROPHOTOMETRE PERKIN ELMER MODELE 180

GAZ	VALEUR DE REFE- RENCE (22) (cm ⁻¹)	VALEUR OBTENUE (cm ⁻¹)	GAZ	VALEUR DE REFE- RENCE (22) (cm ⁻¹)	VALEUR OBTENUE (cm ⁻¹)
CO ₂	3706,7	3704,4	H ₂ O	1669,45	1670,1
	3705,0	3702,8		1662,8	1663,5
	3703,3	3700,8		1653,35	1653,9
	3699,8	3697,4		1652,45	1653,2
	3698,0	3695,6		1646,0	1646,6
	3696,15	3694,0		1637,55	1638,1
	3694,35	3692,0		1635,6	1636,1
	3684,75	3682,4		1627,8	1628,4
	3682,8	3680,4		1616,7	1617,5
	3603,1	3601,0		1576,2	1576,9
	3590,8	3588,6		1569,85	1570,4
	3583,25	3581,4		1564,85	1565,6
	3577,35	3575,0		1558,55	1559,1
	3571,3	3568,8		1557,55	1558,2
				1554,4	1555,0
				1545,15	1545,8
				1540,3	1540,8
H ₂ O	3779,4	3782,0		1539,05	1539,6
	3769,8	3772,4		1525,5	1526,1
	3765,8	3768,4		1521,4	1521,9
	3759,8	3762,5		1517,5	1518,2
	3752,2	3754,9		1515,0	1515,7
	3749,3	3752,0		1512,3	1513,0
	3744,5	3747,2		1508,6	1509,1
	1799,6	1800,2		1507,1	1507,7
	1792,65	1793,3		1505,65	1506,3
	1790,95	1791,6		1498,85	1499,4
	1784,95	1785,6		1496,25	1496,9
	1772,65	1773,5		1490,85	1491,4
	1768,15	1768,9		1489,85	1490,4
	1761,9	1762,7		1487,3	1487,9
	1756,8	1757,5		1473,5	1474,1
	1751,45	1751,9		1472,05	1472,7
	1739,85	1740,5		1464,9	1465,5
	1734,65	1735,3		1459,3	1459,9
	1733,45	1734,1		1458,25	1458,9
	1718,65	1719,4		1456,8	1457,4
	1717,45	1718,2		1447,95	1448,6
	1715,2	1716,0		1436,7	1437,3
	1706,35	1707,0		1429,95	1430,4
	1704,5	1705,2		1419,3	1420,0
	1695,95	1696,4		1417,45	1418,1
	1684,9	1685,5		1405,0	1405,6

2.2. SYSTEME DE LANGMUIR

Le système de Langmuir est l'appareil de base pour la préparation des monocouches. Nous en donnons une description détaillée.

Le système comprend (figure 2.2.1. et 2.2.2.) :

Un bain de 33 cm de long, 14,85 cm de large et 5 cm de profondeur (fig. 2.2.1. A) est fait de panneaux de verre d'une épaisseur de 0,50 cm, collée ensemble avec de l'araldite. Le verre convient bien à ce système parce qu'il est inerte chimiquement et peut se nettoyer aisément. Les bordures du bain sont polies et recouvertes de ruban adhésif en téflon; offrant ainsi une surface hydrophobe afin d'éviter l'écoulement de l'eau. Les coins du bain sont aussi tapissées de téflon. Le bain principal ainsi décrit est logé dans une autre enceinte servant au contrôle de la température. Le bain principal est entièrement recouvert de téflon afin de faciliter le nettoyage du bain.

Une barrière de verre (Fig. 2.2.1. B) de 21,7 cm x 1 cm x 0,6 cm, est rendue mobile au-dessus du bain par un système de manivelle. La barrière est également recouverte de téflon au niveau des contacts avec le bain. Deux poids de 50 g appliqués chacun à chaque extrémité de la barrière, assurent un contact ferme de celle-ci avec les bords du bain. La barrière dépasse le bord du bain, de chaque côté, d'environ 3 cm.

Un fil de torsion (Fig. 2.2.2. C) en acier inoxydable est solidaire d'un miroir, et de deux bras métalliques: un bras horizontal (a) pour supporter des poids marqués lors de l'étalonnage de l'appareil, un deuxième

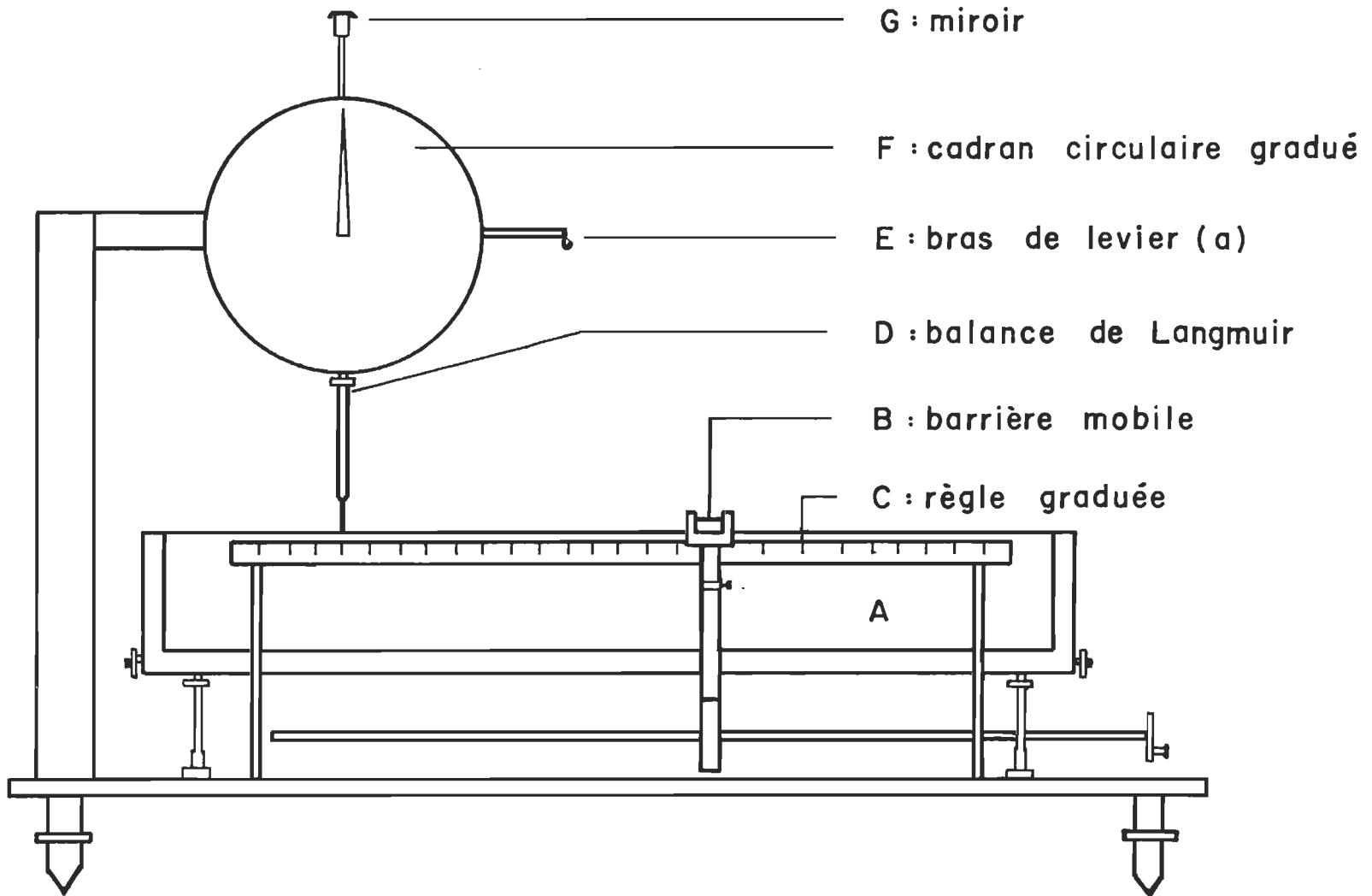


Figure 2.2.1. Système de Langmuir: vue de profil.

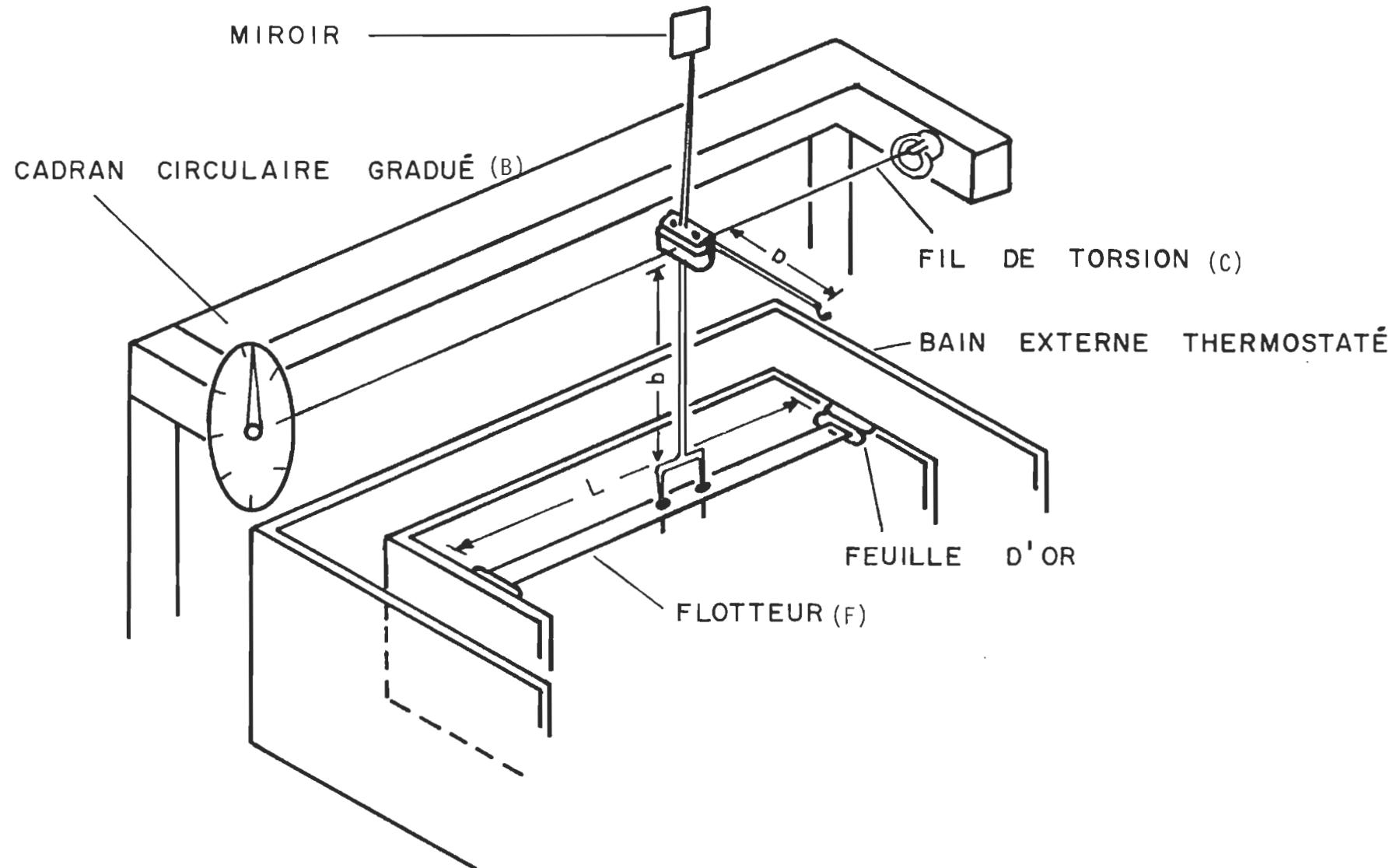


Figure 2.2.2. Système de Langmuir: vue d'en haut.

bras vertical finit par une fourche qui pénètre dans deux petits trous pratiqués dans un flotteur. Le miroir a pour rôle de réfléchir le faisceau provenant de la fente d'une boîte logeant une petite lampe de tungstène (15 watts), sur un écran portant une ligne de repère.

Un flotteur en mica (Fig. 2.2.2 F) de 12,7 cm x 0,6 cm x 0,0085 cm, est soutenu et collé aux parois du bain par deux feuilles d'or de 4 cm x 0,5 cm x 0,00061 cm, à l'aide de cire d'abeille. Les feuilles d'or sont soigneusement rattachées au bain et au flotteur pour que ce dernier soit en mesure de flotter librement à la surface du liquide lorsque le bain est rempli.

Tout le système est protégé de la poussière par un toit de plexiglass et le tout est logé dans une chambre noire, pourvue d'un ventilateur.

2.3. EXTRACTION ET PURIFICATION DE LA CHLOROPHYLLE a ET DE LA PHEOPHYTINE a

L'extraction de la chlorophylle a et de la phéophytine a se fait à partir de feuilles d'épinards selon la méthode de Strain et Svec décrite par Vernon et Seely, 1966 (3).

Cette méthode consiste à effectuer les opérations suivantes:

Choisir des feuilles bien vertes d'épinards afin de ne pas être gêné par une trop grande quantité de pigments jaunes.

Laver 200 g de feuilles, les dénervurer et les découper en morceaux.

Plonger les feuilles dans l'eau bouillante et laisser bouillir pendant 2 minutes (eau déionisée). Environ 2 litres d'eau pour 200 g de feuilles.

Filtrer sur un filtre en porcelaine, refroidir rapidement avec de l'eau froide, presser pour extraire l'eau.

Extraire les pigments dans un mélange méthanol-éther de pétrole (4:1) par une macération pendant quelques minutes.

Répéter l'extraction jusqu'à ce que les feuilles soient incolores (nécessite environ 2 litres de solvant).

Verser l'extrait dans des ampoules à décantation de 2 litres, transférer les pigments dans l'éther de pétrole en ajoutant 2 volumes d'une solution de NaCl dans l'eau (solution saturée diluée 10 fois). Le sel empêche la formation d'une émulsion. Bien agiter (mais sans trop secouer), laisser décanter.

Recueillir la phase éther et la conserver à l'obscurité, extraire les pigments restant dans la sous-phase avec de l'éther de pétrole, 2 fois.

Les extraits éthérés sont combinés et lavés plusieurs fois avec du méthanol aqueux à 75 % afin d'enlever une grande partie des pigments jaunes, 3 fois.

Laver avec du tampon phosphate 10^{-3} M, pH=8 pour enlever les traces d'alcool jusqu'à ce que l'interface ne présente plus de bulles (mélanger par un mouvement circulaire). S'il se forme une phase intermédiaire avec des particules brunes, l'éliminer.

Reprendre la chlorophylle avec de l'éther éthylique et concentrer sous vide.

La séparation se fait sur une colonne de sucre impalpable dans l'éther de pétrole. Les dimensions de la colonne sont de 10,0 cm de diamètre et 30,0 cm de hauteur.

Les colonnes ont été préparées de la façon suivante: on verse de l'éther de pétrole dans la colonne puis on ajoute du sucre impalpable; en même

temps une autre personne agite constamment un bâton au bout duquel il y a une rondelle trouée afin que le sucre en poudre puisse se tasser dans la colonne. C'est à ce moment qu'il est possible de voir s'il y a des bulles d'air dans la colonne. S'il y en a, il faut agiter à nouveau jusqu'à ce que le bâton agitateur remonte à la surface et qu'il n'y ait plus de bulles d'air qui s'échappent. Lorsque la colonne est prête, on ajoute un papier filtre puis un peu de sable (SEA SAND) préalablement lavé avec de l'éther de pétrole.

Déposer l'extrait sur la colonne délicatement sous une couche d'éther de pétrole, laisser les pigments pénétrer dans le sucre.

Développer avec de l'éther de pétrole; les carotènes se séparent rapidement, quand ils sont élués, développer avec un mélange éther de pétrole + 0,5 % n-propanol, qui sépare les chlorophylles des autres pigments (la couche de chlorophylle a est au-dessus des couches des autres pigments).

La chlorophylle a est contaminée en tête par de la phéophytine a et en queue par des xanthophylles.

Eluer la chlorophylle b avec un mélange éther de pétrole + 1 % n-propanol.

Prendre les spectres d'absorption des différentes fractions, mettre de côté les fractions pures de chlorophylle a (concentrer et conserver à sec).

Reprendre les fractions contaminées et les évaporer à sec.

Ces dernières fractions sont reprises sur une deuxième colonne de sucre. A ce moment, la colonne utilisée est de diamètre plus faible et elle est plus longue soient 3,7 cm x 40,0 cm. On élue avec un mélange éther de pétrole + 0,5 % n-propanol. On recueille des fractions d'environ 5 ml et on prend un spectre d'absorption de chacun des tubes.

De cette façon, on obtient des fractions contenant seulement de la chlorophylle a et d'autres contenant seulement de la phéophytine a.

Toutes les fractions pures de chlorophylle a et de phéophytine a sont reprises dans l'éther de pétrole.

Laver plusieurs fois avec du méthanol 50-80 % pour enlever les traces de xanthophylles non décelées au spectrophotomètre.

La solution est additionnée d'un volume d'hexane, mélangée et lavée plusieurs fois à l'eau tamponnée. Elle est évaporée sur une sous-couche de tampon sous-vide. Le film est recueilli, dissous dans l'acétone puis transféré dans l'hexane.

La solution est lavée plusieurs fois avec de l'acétone puis avec du tampon, ensuite évaporée sur une sous-couche aqueuse. L'opération est répétée jusqu'à ce que la valeur du coefficient d'absorption soit bonne, conserver sous vide, au froid et à l'obscurité.

Par cette méthode, nous obtenons de la chlorophylle a et de la phéophytine a répondant aux critères de pureté mentionnés plus loin.

2.4. TECHNIQUE DE MONOCOUCHES. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le système de Langmuir a déjà été présenté sur les figures 2.2.1. et 2.2.2.

Avant de l'utiliser, il faut procéder à son étalonnage afin de déterminer sa sensibilité.

2.4.1. ETALONNAGE

L'étalonnage s'effectue avec des poids marqués et en voici la méthode (23) :

Le bain est rempli d'eau distillée, et toute la surface est bien nettoyée au moyen d'une pipette Pasteur munie d'un système à vide. Le nettoyage de la partie de surface entre la barrière et le flotteur, et la partie derrière le flotteur, est exécuté jusqu'à ce que la compression des contaminants restants entraînent une variation de pression de surface inférieure à $5,0 \times 10^{-4}$ N/m.

Le fil de torsion étant en position de repos, l'indicateur des degrés de rotation (torsion du fil) est tourné à zéro, et la tache lumineuse ajustée au trait zéro sur l'écran. Puis, des poids de plus en plus lourds sont attachés au bras horizontal solidaire au fil de torsion (Fig. 2.2.2. C). Chaque poids marqué fait écarter la tache lumineuse du zéro, et on la ramène en appliquant une force de torsion au fil, torsion qui est mesurée en degrés de rotation sur un cadran circulaire (Fig. 2.2.2. B).

Après un nombre suffisant de mesures, nous traçons le graphique des poids (P) en fonction de l'angle de rotation (θ). Nous obtenons une relation linéaire (voir Fig. 13.2.1., p. 152) dont la pente (P/θ) servira à calculer la sensibilité (S) du système selon la relation:

$$S = \frac{Pxgxa}{\theta xdx_b}$$

Dans laquelle:

a = longueur du bras horizontal (voir figure 2.2.2)

b = longueur du bras vertical

d = longueur effective du flotteur, i.e. longueur réelle + $\frac{1}{2}$ (largeur du bain - longueur du flotteur)

g = facteur de conversion = 9,80 N/g

La sensibilité (S) s'exprime en N/m-degré. La sensibilité étant déterminée, le système de Langmuir est prêt à être utilisé.

2.4.2. COURBE DE PRESSION DE SURFACE DE LA CHLOROPHYLLE a

La courbe de pression de surface de la chlorophylle a a été faite en présence d'une lumière verte.

La chlorophylle a a été mise en solution dans l'éther éthylique. Nous étalons habituellement 150 μl de la solution de chlorophylle a (10^{-4} M). L'étalement s'effectue à l'aide d'une seringue micrométrique en laissant tomber la solution goutte à goutte à environ 5 mm au-dessus du bain. Nous attendons le retour de la tache lumineuse au zéro après chaque goutte afin de nous assurer que la répartition monomoléculaire de l'échantillon est bonne. Ensuite nous effectuons les mesures de pression de surface en fonction de l'aire moléculaire afin d'obtenir la courbe de pression de surface pour la chlorophylle a.

2.5 ANALYSE DE LA MULTICOUCHE

2.5.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Afin d'observer le composé auquel nous sommes intéressés, nous choisissons selon la région étudiée, un matériel qui laisse passer entièrement le faisceau lumineux (Fig. 2.5.1.1.).

En spectroscopie électronique, l'utilisation de lamelles de quartz s'avère très utile car elles laissent passer entièrement le faisceau lumineux dans la région étudiée. La méthode utilisée consiste à prendre le spectre des lamelles avant le dépôt des monocouches. Ensuite, nous prenons le spectre, le résultat consiste en la soustraction de ces deux spectres.

La lamelle de quartz et le gaz sont contenus à l'intérieur d'une enceinte en laiton ayant les dimensions suivantes: 4,5 cm de hauteur et 2,5 cm de largeur. Les fenêtres extérieures sont en quartz. La figure 2.5.1.2. représente le schéma de l'enceinte.

L'introduction du gaz dans la cellule se fait selon le schéma de la figure 2.5.1.3.

Dans un premier temps, le vide est fait dans la cellule. En second lieu, le gaz est recueilli dans le piège à azote liquide, puis le niveau du réfrigérant est abaissé afin d'obtenir la pression désirée.

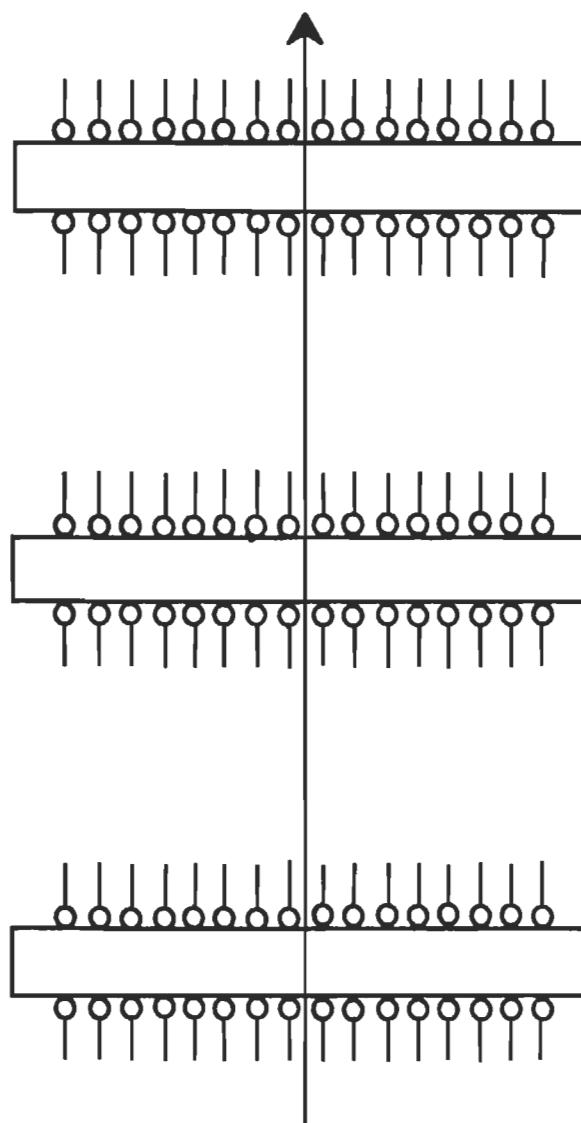


Figure 2.5.1.1. Spectre électronique par transmission d'une monocouche.

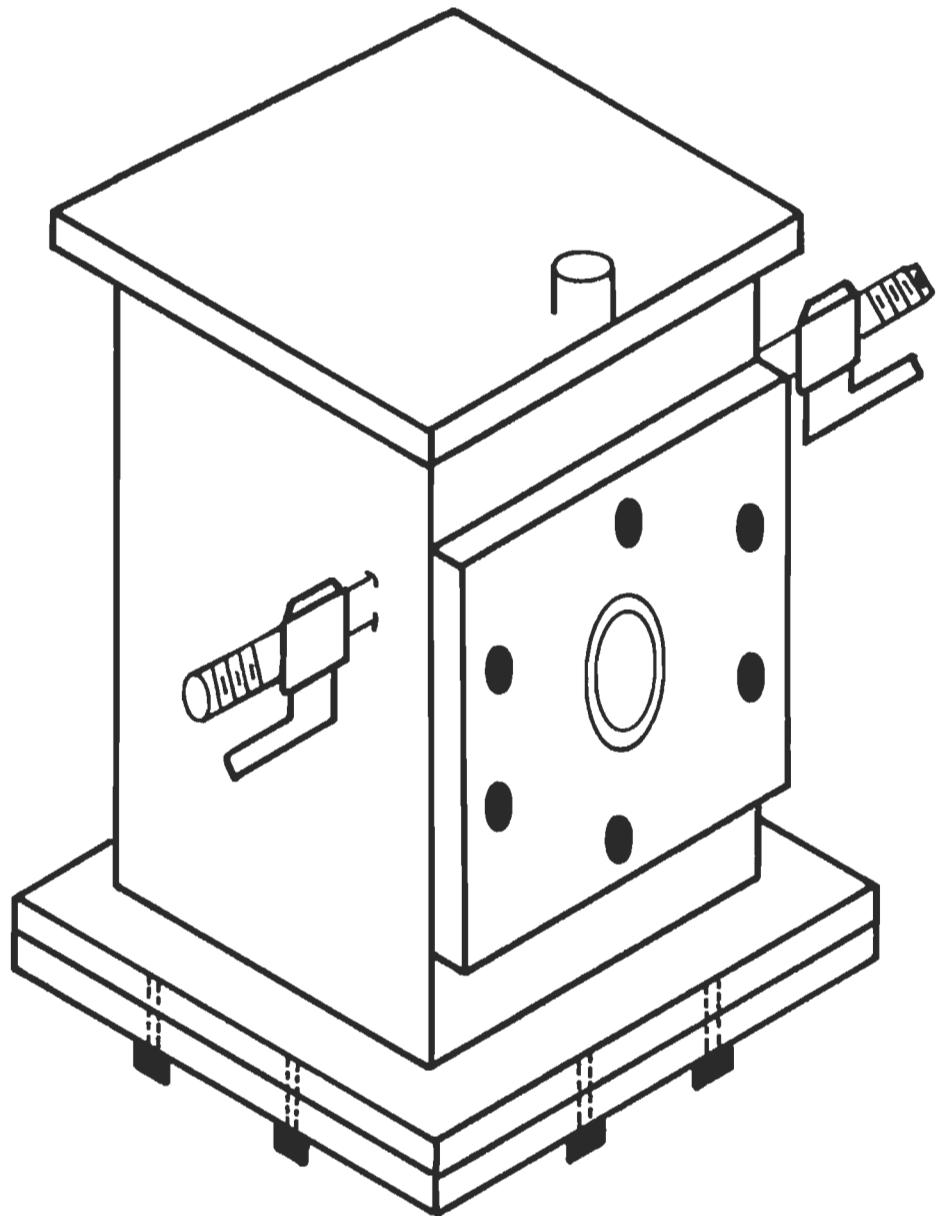


Figure 2.5.1.2. Schéma de l'enceinte.

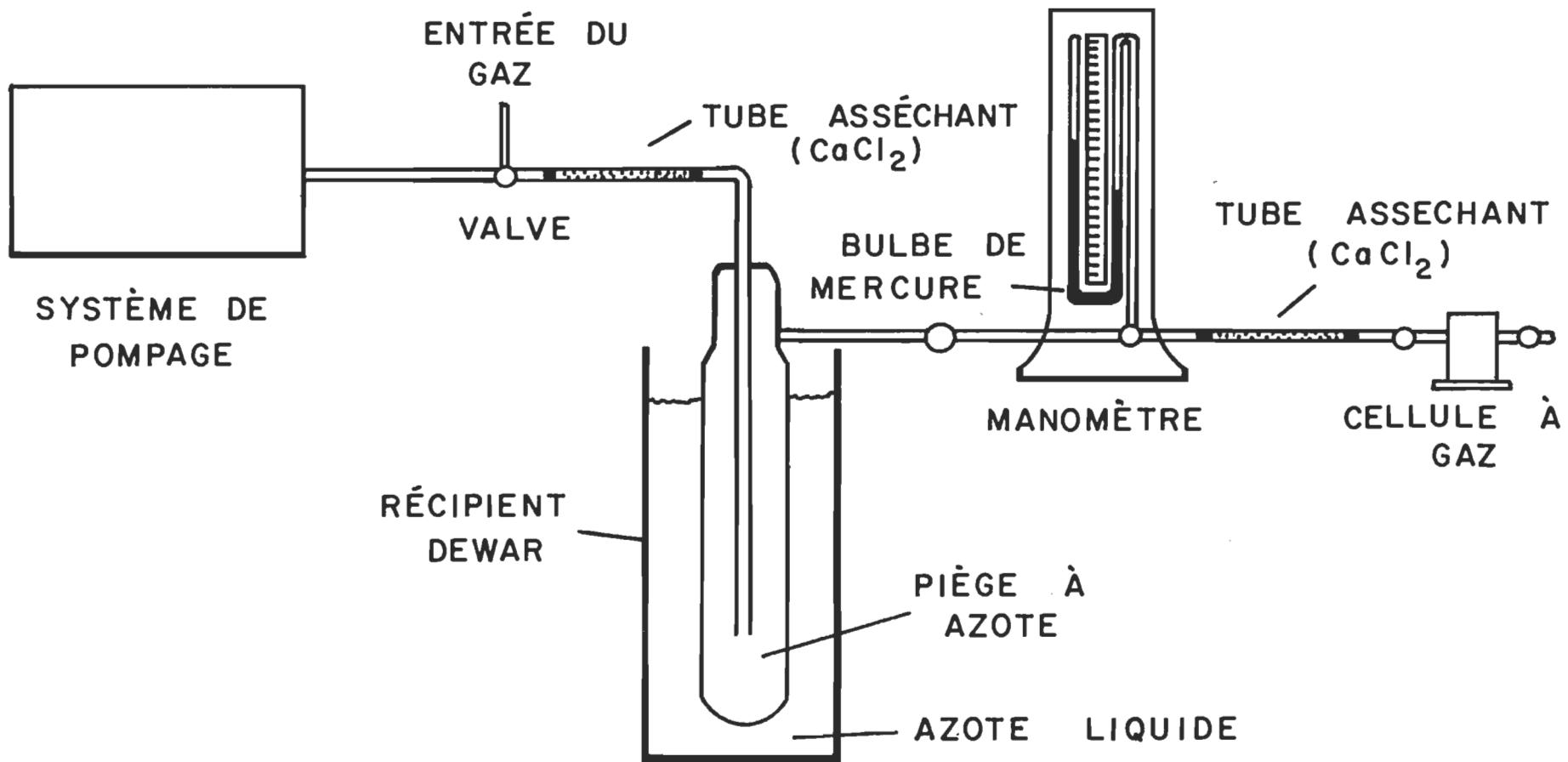


Figure 2.5.1.3. Schéma de la méthode utilisée pour remplir la cellule.

2.5.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le composé à observer ne donnant pas un signal assez élevé pour l'étudier par transmission, nous utilisons pour augmenter l'intensité du signal, la technique de réflexion multiple atténuée (Fig. 2.5.2.1.).

Nous avons utilisé le système FMIR de la compagnie Perkin Elmer représenté à la figure 2.5.2.2. Les lamelles utilisées sont en germanium et possèdent un indice de réfraction de 4.

Par cette méthode, nous augmentons l'intensité du signal par un facteur de 25.

2.6. NETTOYAGE DES LAMELLES

La technique de monocouches est très sensible aux impuretés. Il faut porter une attention particulière à la méthode utilisée pour nettoyer les lamelles. Une lamelle ayant des traces d'impuretés va produire de mauvais rapports de déposition.

2.6.1. NETTOYAGE DE LA LAMELLE DE QUARTZ

Dans un premier temps, la lamelle de quartz est trempée dans une solution sulfochromique pendant 4 à 5 minutes, puis, elle est lavée généreusement à l'eau déminéralisée. Ensuite, la lamelle de quartz est lavée avec des solutions successives d'alcool éthylique, d'acétone et en dernier lieu avec de l'éther éthylique.

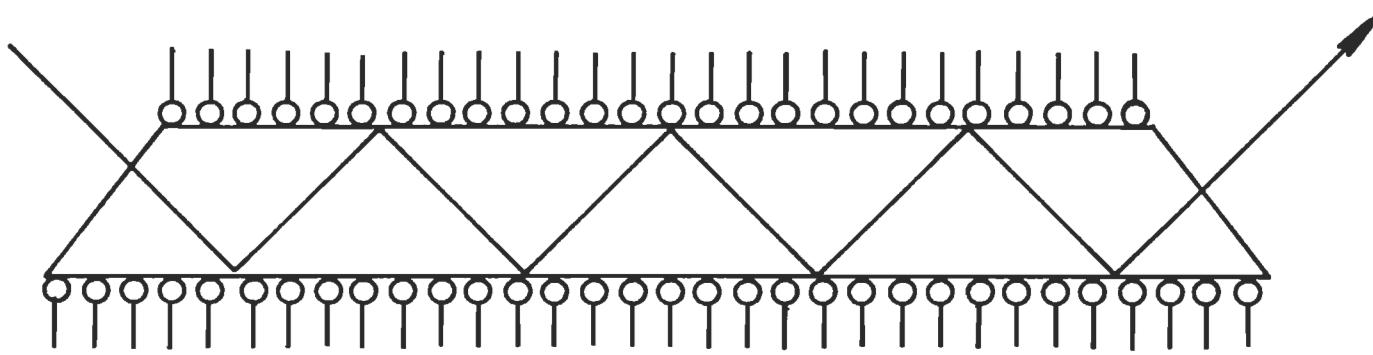


Figure 2.5.2.1. Méthode de réflexion multiple atténuée pour une monocouche.

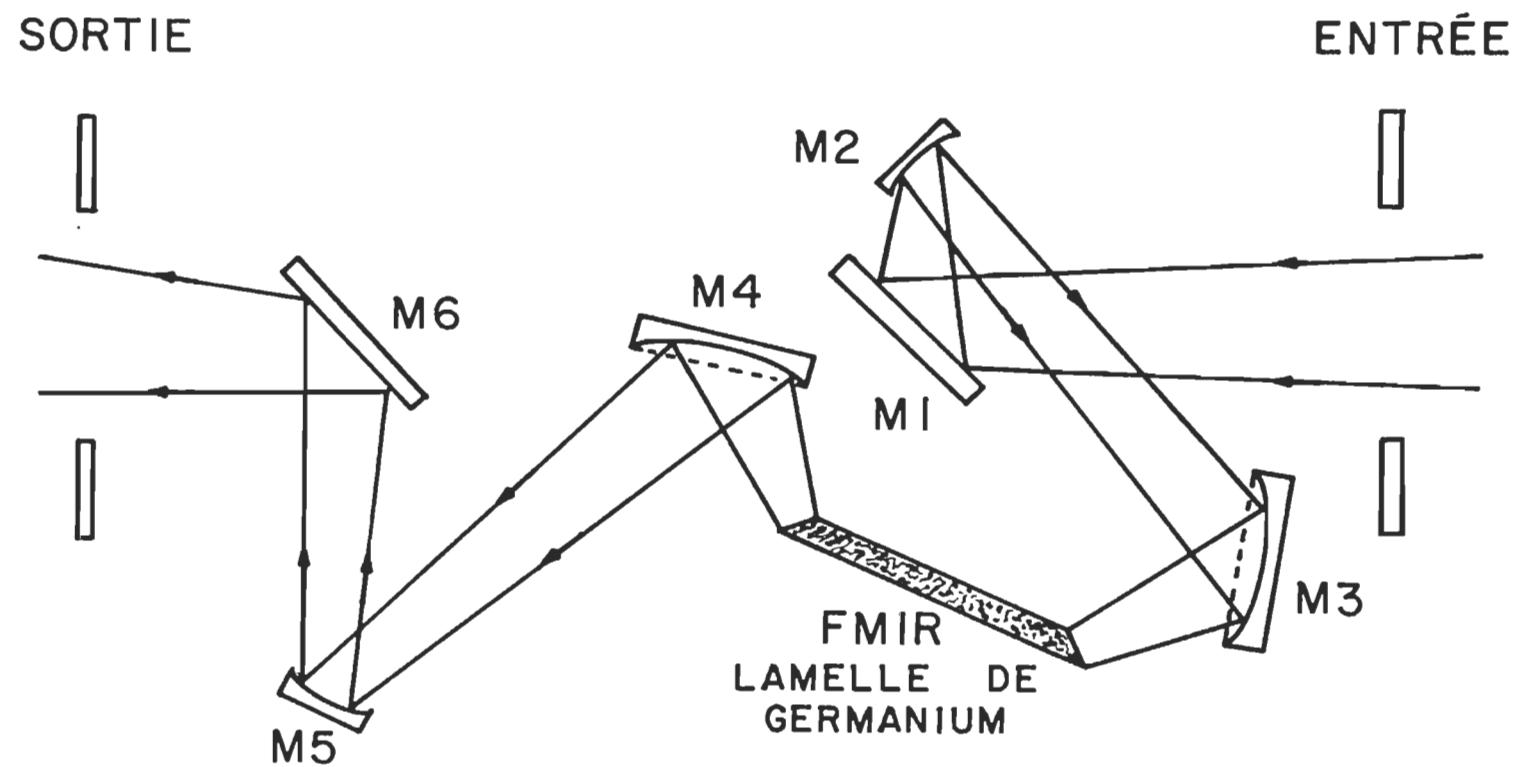


Figure 2.5.2.2. Schéma optique du système FMIR.

L'étape déterminante consiste à prendre un spectre d'absorption u v . -visible afin de vérifier s'il n'y a pas d'impuretés sur la lamelle.

2.6.2. NETTOYAGE DE LA LAMELLE DE GERMANIUM

Dans un premier temps, la lamelle de germanium est lavée à l'eau chau- de déminéralisée puis, successivement avec des solutions d'alcool éthylique, d'acétone et en dernier lieu avec de l'éther éthylique.

L'étape déterminante consiste à enregistrer le spectre infrarouge dans la région étudiée afin de vérifier s'il y a présence d'impuretés sur la lame- lle.

3. RESULTATS

3.1. EXTRACTION ET PURIFICATION DE LA CHLOROPHYLLE a ET DE LA PHEOPHYTINE a

3.1.1. CRITERES DE PURETE POUR LA CHLOROPHYLLE a

3.1.1.1. SPECTRE D'ABSORPTION U V -VISIBLE. RAPPORT SPECTRAL

La chlorophylle a présente deux bandes principales dans l'éther éthylique (Fig. 3.1.1.1.)

- une située à 662 nm
- une autre située à 430 nm

Le rapport spectral A 430 nm/A 662 nm de nos échantillons est de 1.32, il se compare bien à celui de référence qui est de 1.33 (3).

La chlorophylle a possède des bandes satellites situées à 615, 578 et 410 nm.

3.1.1.2. CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE

Les plaques de verre utilisées recouvertes de gel de silice, obtenues de Analtech Inc., sont activées à 120⁰C durant deux heures, puis déposées dans un dessicateur jusqu'à leurs utilisations.

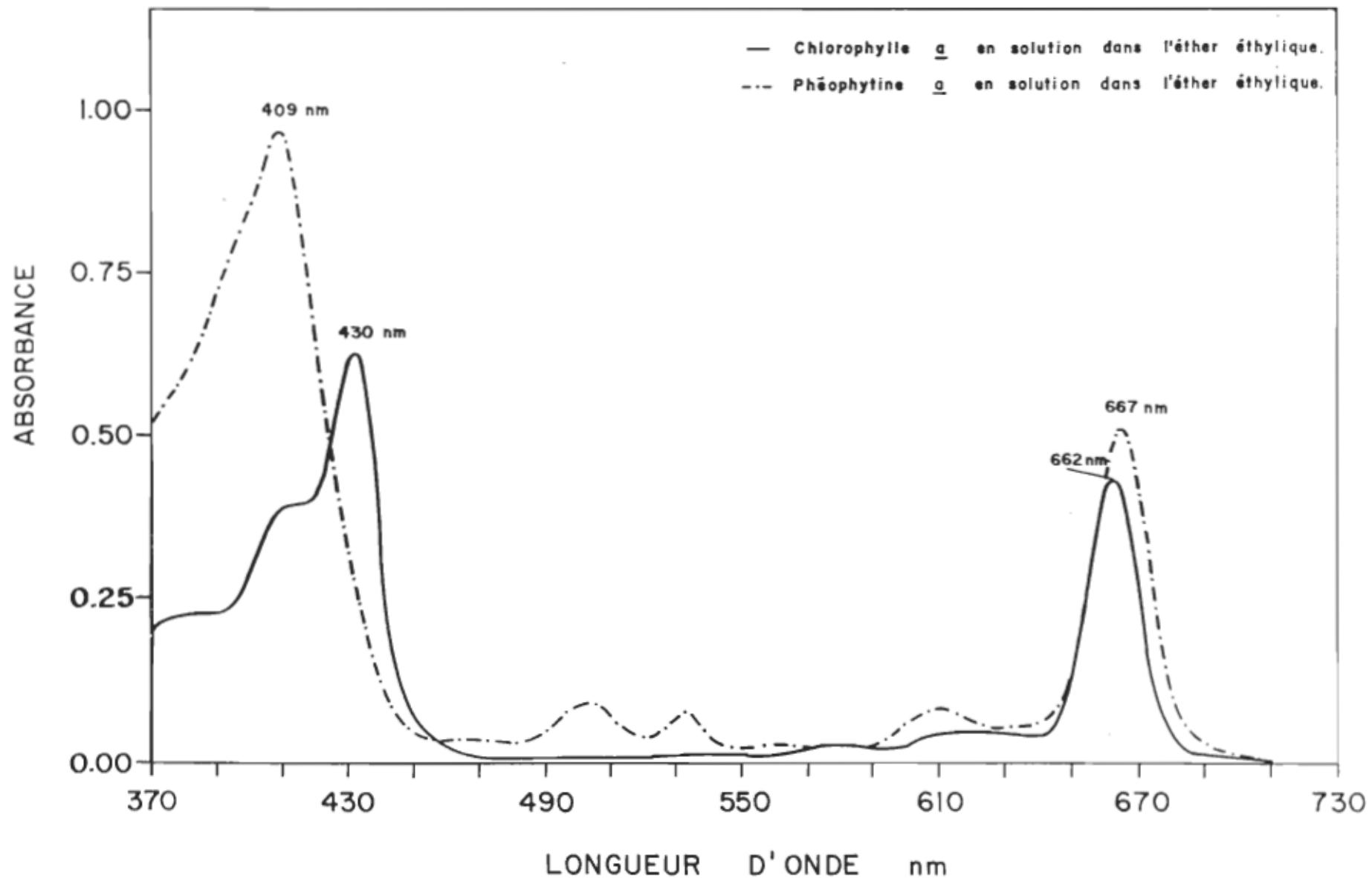


Figure 3.1.1.1. Spectre électronique de la chlorophylle a et de la phéophytine a dans l'éther éthylique.

Le mélange de solvants utilisé pour la migration a les proportions suivantes:

- Ether de pétrole (30-60° C): 22.5 ml
- Acétone: 2.5 ml
- n-Propanol: 0.5 ml

Suivant cette méthode, le rapport de migration, R_f , est de 55 % (Fig. 3.1.1.2.). Ce rapport se compare bien avec la valeur de référence qui est identique (24). La plaque ne montre aucune trace de substances contaminantes.

3.1.1.3. COURBE DE PRESSION DE SURFACE

La courbe de pression de surface est le critère le plus important que nous utilisons dans ce travail. Par cette méthode, il est possible de détecter la présence d'impuretés d'une façon évidente, même lorsque la concentration est faible.

Lorsque nous obtenons une courbe de pression de surface semblable à la courbe de référence (25) et que les autres critères de pureté mentionnés plus haut sont adéquats, nous sommes certain que la chlorophylle a est pure (> 99 %).

3.1.2. CRITERES DE PURETE POUR LA PHEOPHYTINE a

3.1.2.1. SPECTRE D'ABSORPTION U V -VISIBLE. RAPPORT SPECTRAL

La phéophytine a présente deux bandes principales dans l'éther éthylique:

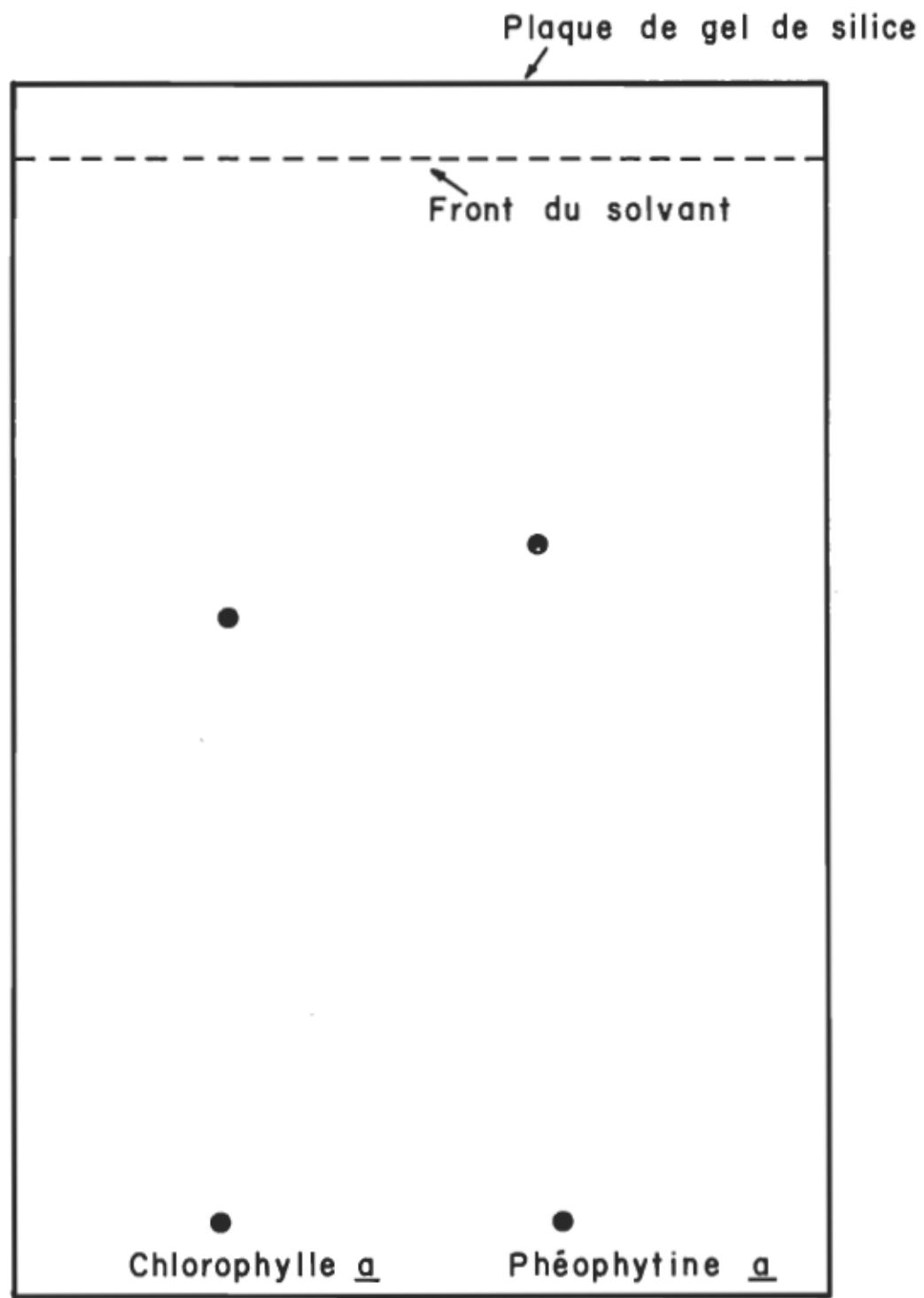


Figure 3.1.1.2. Schéma d'une lamelle de chromatographie en couche mince de la chlorophylle a et de la phéophytine a.

- une située à 667 nm
- une autre située à 409 nm

Le rapport spectral obtenu $A_{409 \text{ nm}} / A_{667 \text{ nm}}$ est de 2.06. Ce rapport se compare bien avec celui de référence qui a pour valeur 2.07 (3).

La phéophytine a possède des bandes satellites situées à 610, 535 et 508 nm (Fig. 3.1.1.1.).

3.1.2.2. CHROMATOGRAPHIE EN COUCHE MINCE

Le rapport de migration, R_f , est de 65 % pour la phéophytine a lorsque les conditions expérimentales sont les mêmes que celles de la chlorophylle a. Ce rapport est le même que celui de référence (24).

3.2. LE SYSTEME DE MONOCOUCHES

3.2.1. SENSIBILITE DU SYSTEME DE LANGMUIR

La sensibilité du système de Langmuir est obtenue par étalonnage à l'aide de poids marqués tel que décrit précédemment. La figure 3.2.1. est un exemple de courbe d'étalonnage. Dans ce cas précis, la pente est de $6,648 \times 10^{-6} \text{ kg-degré}^{-1}$. Ainsi la sensibilité S est de:

$$S = \frac{P \times g \times a \times 10^{-5}}{\theta \times b \times d}$$

$$S = \frac{6,648 \times 10^{-6} \text{ kg-degré}^{-1} \times 9,8 \times 10^5 \text{ dyne-kg}^{-1} \times 0,074 \text{ m}}{0,085 \text{ m} \times 0,137 \text{ m} \times 10^5 \text{ N}^{-1} - \text{dyne}}$$

$$S = 4,1 \times 10^{-4} \text{ N.m}^{-1} \text{-degré}^{-1}$$

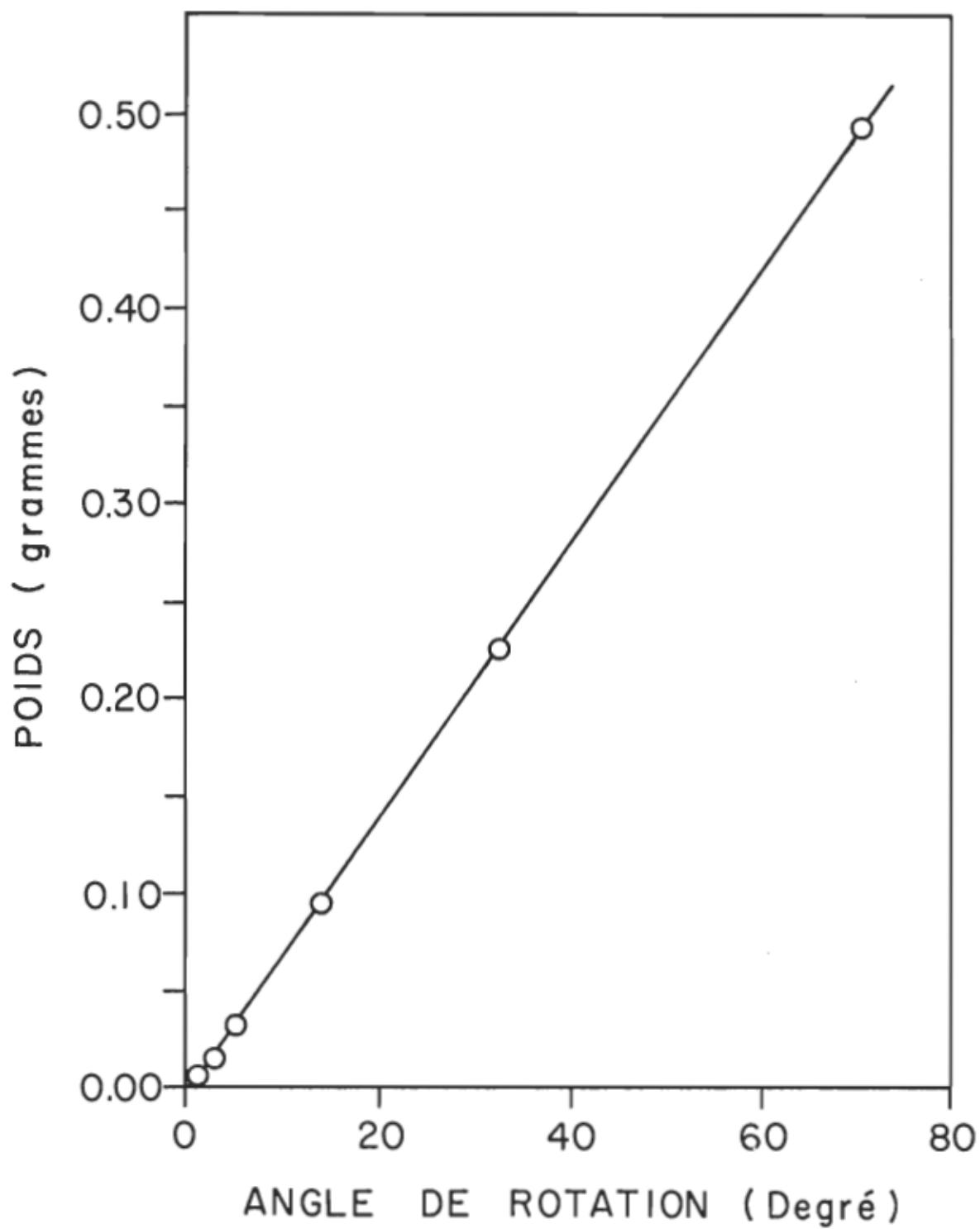


Figure 3.2.1. Courbe d'étalonnage du système de Langmuir.

Toute nos expériences ont été effectuées avec un système ayant une sensibilité de $4,1 \times 10^{-4} \text{ N.m}^{-1} \text{-degré}^{-1}$ et ayant les caractéristiques suivantes:

- Flotteur: $12,7 \times 0,6 \times 0,0085 \text{ cm}$
- Bras de levier: $a = 7,4 \text{ cm}$
 $b = 8,5 \text{ cm}$
- Feuilles d'or: $4 \times 0,5 \times 0,00061 \text{ cm}$
- Longueur effective (d) du flotteur: $13,7 \text{ cm}$

3.2.2. COURBE DE PRESSION DE SURFACE DE LA CHLOROPHYLLE a

La courbe de pression de surface de la chlorophylle a (Fig. 3.2.2.) est la moyenne de 5 déterminations.

Ces expériences ont été faites sur une sous-phase tamponnée de phosphate de sodium (10^{-3} M , pH = 7,8) dans de l'eau tridistillée, puis filtrée sur Millipore. La compression est faite manuellement à une vitesse de 0,75 cm/min, et de façon continue.

Cette courbe moyenne suit très bien la courbe de référence (25). Nous considérons donc la pureté de la chlorophylle a comme étant adéquate pour notre travail.

3.3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE ET ELECTRONIQUE DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a SOUMISE AUX POLLUANTS GAZEUX

3.3.1. PREPARATION DE L'ECHANTILLON

Une solution de chlorophylle a dans l'éther éthylique ($150 \mu\text{l}$, 10^{-4} M)

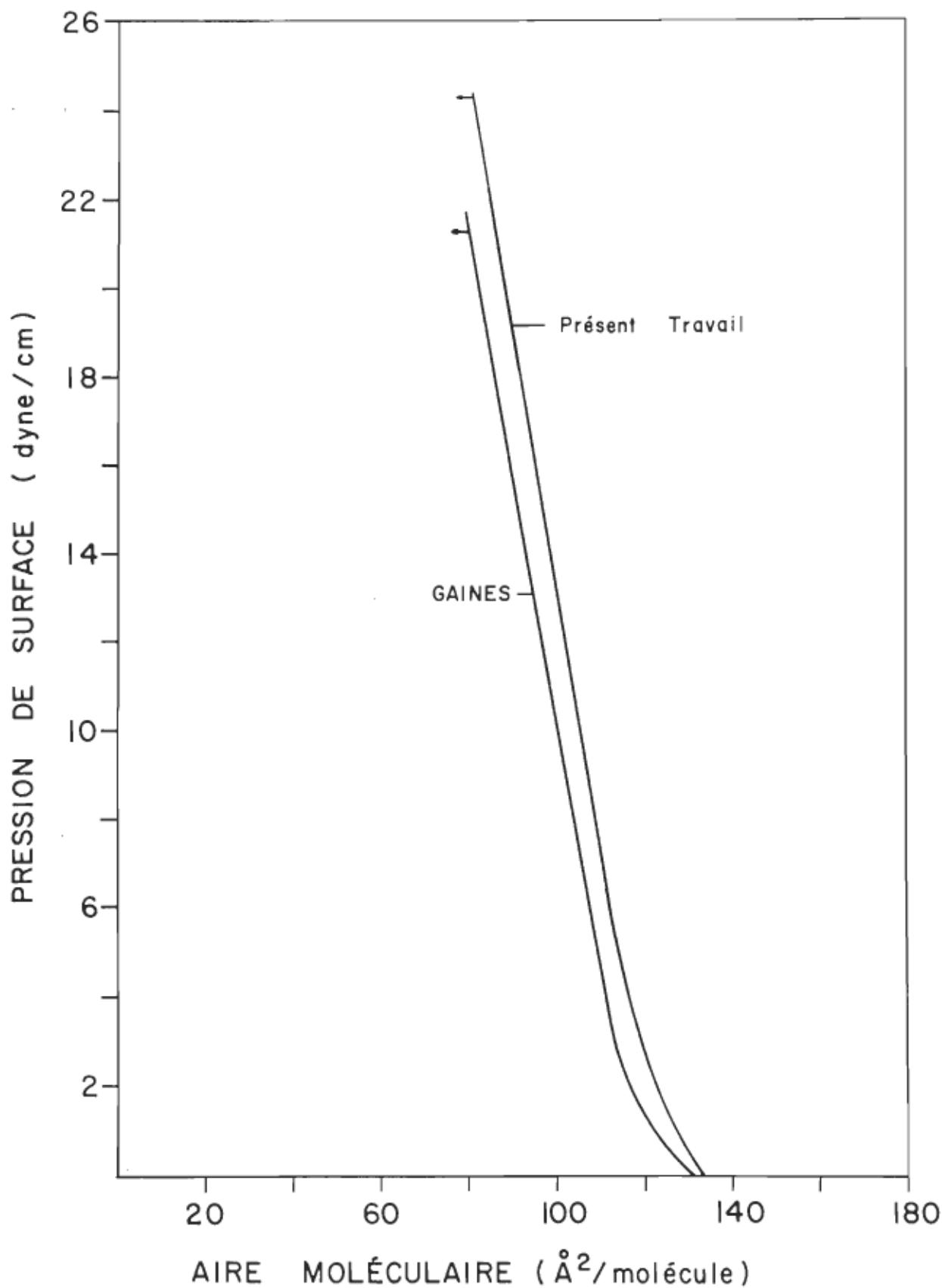


Figure 3.2.2. Courbe de pression de surface de la chlorophylle a.

est déposée sur la surface de l'eau du bain de Langmuir. La déposition se fait selon la méthode décrite précédemment (p. 12). La pression de la monocouche est maintenue à 21 mN/m pendant la déposition. Chaque plongée prend deux minutes.

La multicoche utilisée pour la spectroscopie électronique et pour la spectroscopie infrarouge est constituée de 40 monocouches; 20 plongées (P) et 20 sorties (S) de la lamelle. La lamelle utilisée pour la spectroscopie électronique est en quartz tandis que la lamelle employée en spectroscopie infrarouge est en germanium. Le temps requis pour obtenir la multicoche est d'environ 2 heures.

3.4. EFFET DU TEMPS SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

3.4.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de quartz, lamelle placée dans la cellule décrite précédemment, a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée (P) est de 99,04 % et pour la sortie, il est de 99,03 %.

Le rapport de déposition minimal pour la plongée est de 94,10 % et le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 105,80 %.

Le rapport de déposition minimal pour la sortie est de 94,10 %, le rapport maximal pour la sortie est de 99,90 %.

Le tableau 3.4.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de cette multicoche est enregistré et présenté sur la Fig. 3.4.1. La position des deux bandes principales est respectivement à 680 et 440 nm. Les bandes satellites sont situées à 628, 587 et 418 nm.

Soumises à un vide de 0.132 Pa pendant deux jours, l'intensité des bandes diminue légèrement et le maximum des bandes principales se déplace à 676 et 436 nm respectivement. Le maximum des bandes satellites se déplace à 624, 583 et 414 nm.

TABLEAU 3.4.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P 99,9 S 99,9	11ième	P 99,9 S 99,9
2ième	P 99,9 S 99,9	12ième	P 99,9 S 94,1
3ième	P 99,9 S 94,1	13ième	P 99,9 S 99,9
4ième	P 99,9 S 99,9	14ième	P 99,9 S 99,9
5ième	P 99,9 S 99,9	15ième	P 94,1 S 99,9
6ième	P 105,8 S 99,9	16ième	P 99,9 S 99,9
7ième	P 99,9 S 99,9	17ième	P 99,9 S 94,1
8ième	P 94,1 S 99,9	18ième	P 99,9 S 99,9
9ième	P 94,1 S 99,9	19ième	P 94,1 S 99,9
10ième	P 99,9 S 99,9	20ième	P 99,9 S 99,9

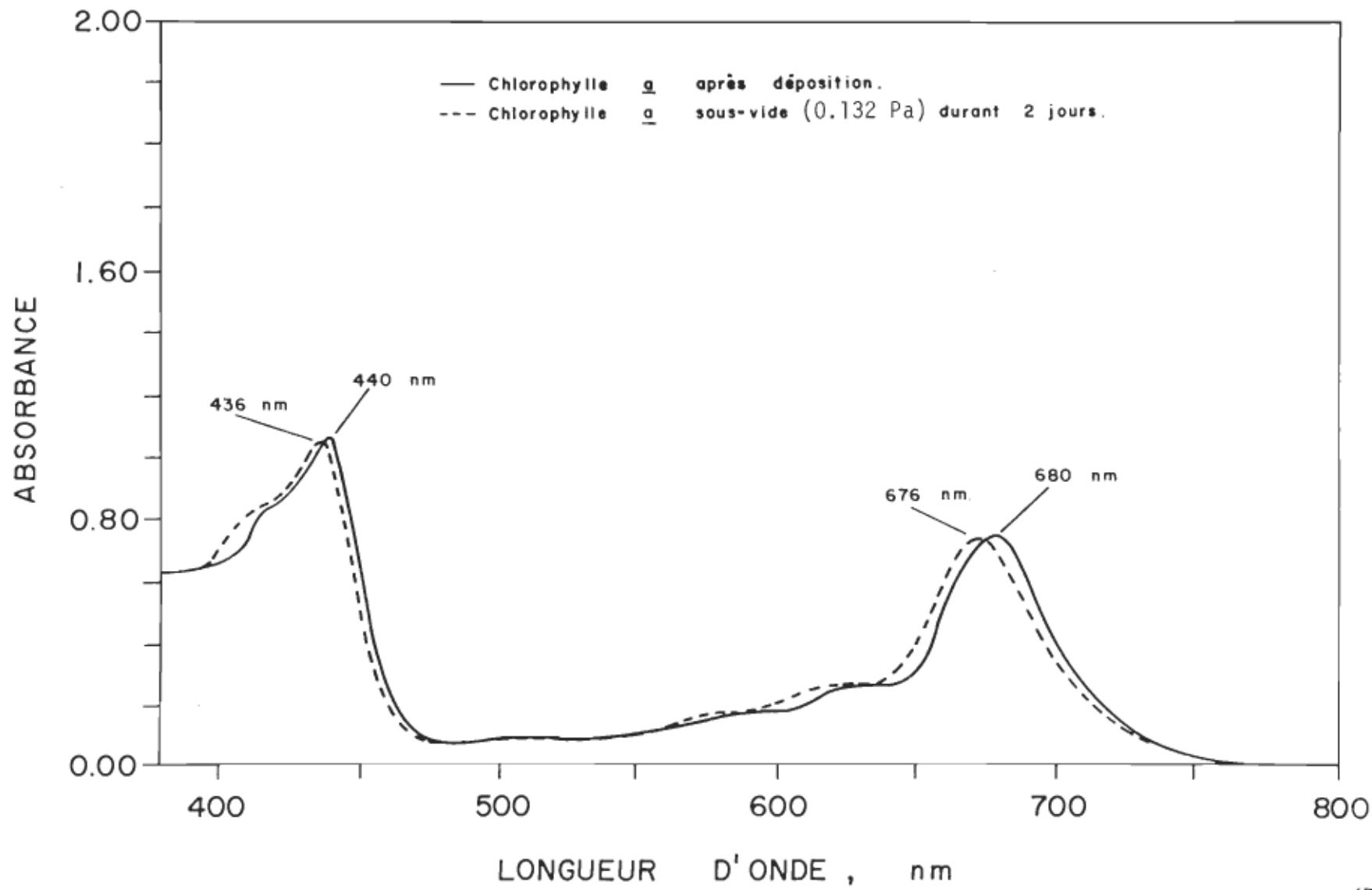


Figure 3.4.1. Spectre électronique de l'effet du temps sur la multicouche de chlorophylle a.

3.4.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La multicouche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de germanium et placée dans l'accessoire FMIR a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 98,94 % et pour la sortie, il est de 99,91 %.

Le rapport de déposition minimal pour la plongée est de 94,10 % et pour la sortie, il est de 94,10 %.

Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 105,80 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.4.2.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de la multicouche de chlorophylle a après déposition est présenté sur la figure 3.4.2.B. La position des bandes de même que leurs attributions sont données dans le tableau 3.4.2.2. Cette attribution a été faite selon les travaux antérieurs (15,26,27). Dans ce cas particulier, l'expansion de l'ordonnée est de 1.

Le spectre A (Fig. 3.4.2.) est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 15 minutes après la déposition de la multicouche, les spectres C, D et E ont été pris respectivement 50, 120 et 360 minutes après la déposition.

TABLEAU 3.4.2.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	10ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
2ième	P	99,9	11ième	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
3ième	P	99,9	12ième	P	105,8
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	105,8		S	99,9
5ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	99,9	15ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	94,1	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	99,9	17ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
9ième	P	94,1	18ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

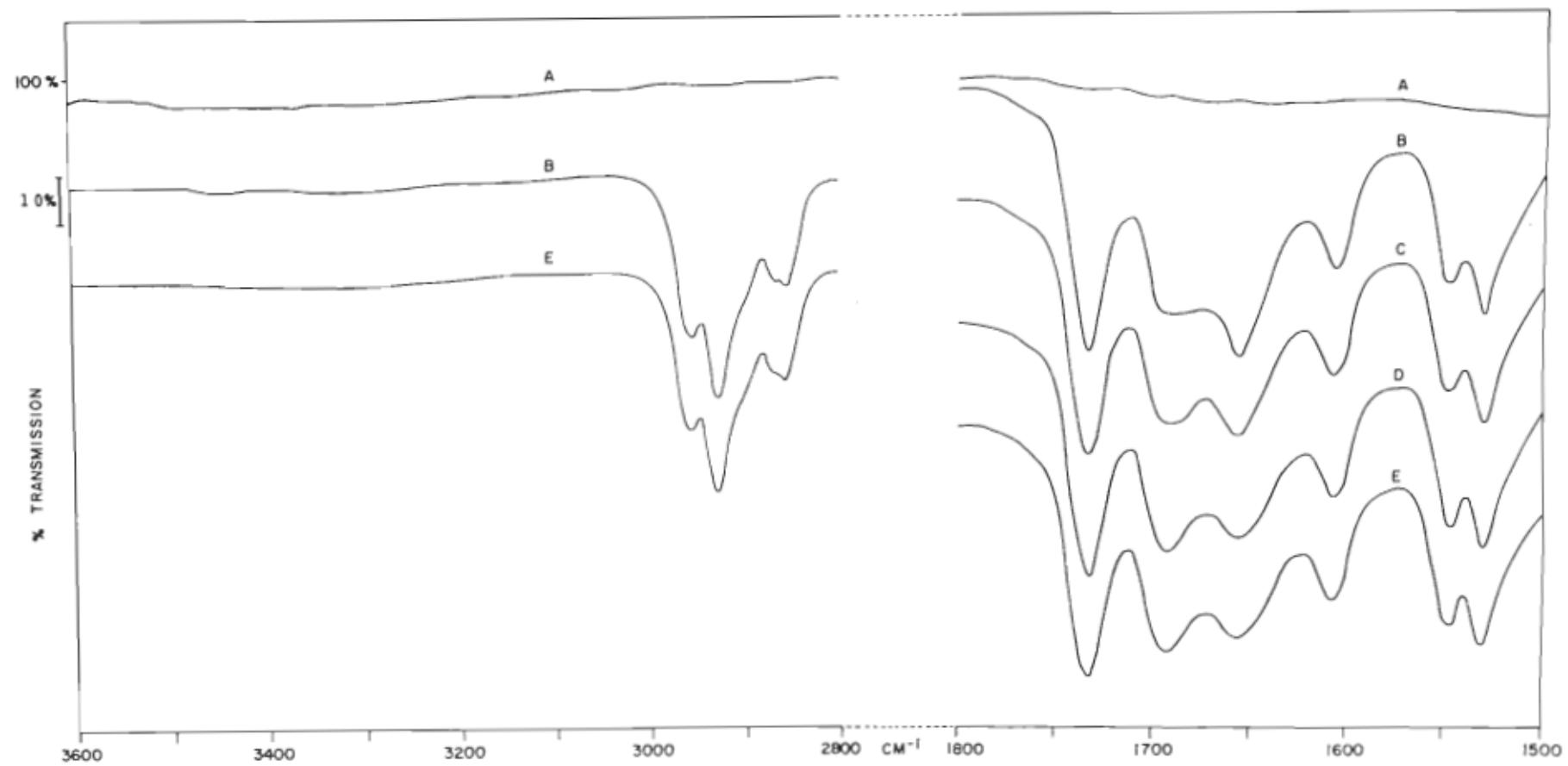


Figure 3.4.2. Spectre infrarouge de l'effet du temps sur la multicouche de chlorophylle a.

TABLEAU 3.4.2.2. FREQUENCE (cm^{-1}) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

SPECTRE	DESCRIPTION	C—H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O...Mg cétone associée	C=N C=C squelette	squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.						
B	Multicouche 15 minutes après déposition	2957,2925 2866,2854	1737	1692	1658	1609	1550,1535
C	50 minutes après déposition	2957,2925 2866,2854	1737	1693	1657	1609	1550,1534
D	120 minutes après déposition	2957,2925 2866,2854	1737	1695	1655	1609	1550,1532
E	360 minutes après déposition	2957,2925 2866,2854	1737	1695	1655	1610	1550,1531

Dans la région des vibrations de valence O-H (3400 cm^{-1}), il n'y a aucune bande qui puisse être attribuée à des molécules d'eau. Dans la région de valence C-H (2900 cm^{-1}), les bandes subissent très peu de modifications avec le temps. Le tableau 3.4.2.2. donne en détail les changements observés.

3.5. EFFET DU CO₂ SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

3.5.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de quartz et déposée dans la cellule décrite précédemment a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 99,04 % et pour la sortie, il est de 99,32 %.

Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %.

Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 105,80 % et pour la sortie, il est de 99,90 %.

Le tableau 3.5.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de cette multicoche est présenté sur la figure 3.5.1. La position des deux bandes principales est respectivement à 680 et 440 nm. Les bandes satellites sont situées à 628, 587 et 418 nm.

Soumises aux vapeurs de CO₂ pendant deux jours (P= 28,9 kPa), l'intensité des bandes diminue légèrement et le maximum des bandes principales se déplace à 676 et 436 nm respectivement. Le maximum des bandes satellites se déplace à 624, 583 et 414 nm.

TABLEAU 3.5.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1 ^{ère}	P	99,9	11 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
2 ^{ième}	P	94,1	12 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
3 ^{ième}	P	99,9	13 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
4 ^{ième}	P	105,8	14 ^{ième}	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
5 ^{ième}	P	99,9	15 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
6 ^{ième}	P	99,9	16 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
7 ^{ième}	P	94,1	17 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
8 ^{ième}	P	99,9	18 ^{ième}	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
9 ^{ième}	P	99,9	19 ^{ième}	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
10 ^{ième}	P	99,9	20 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

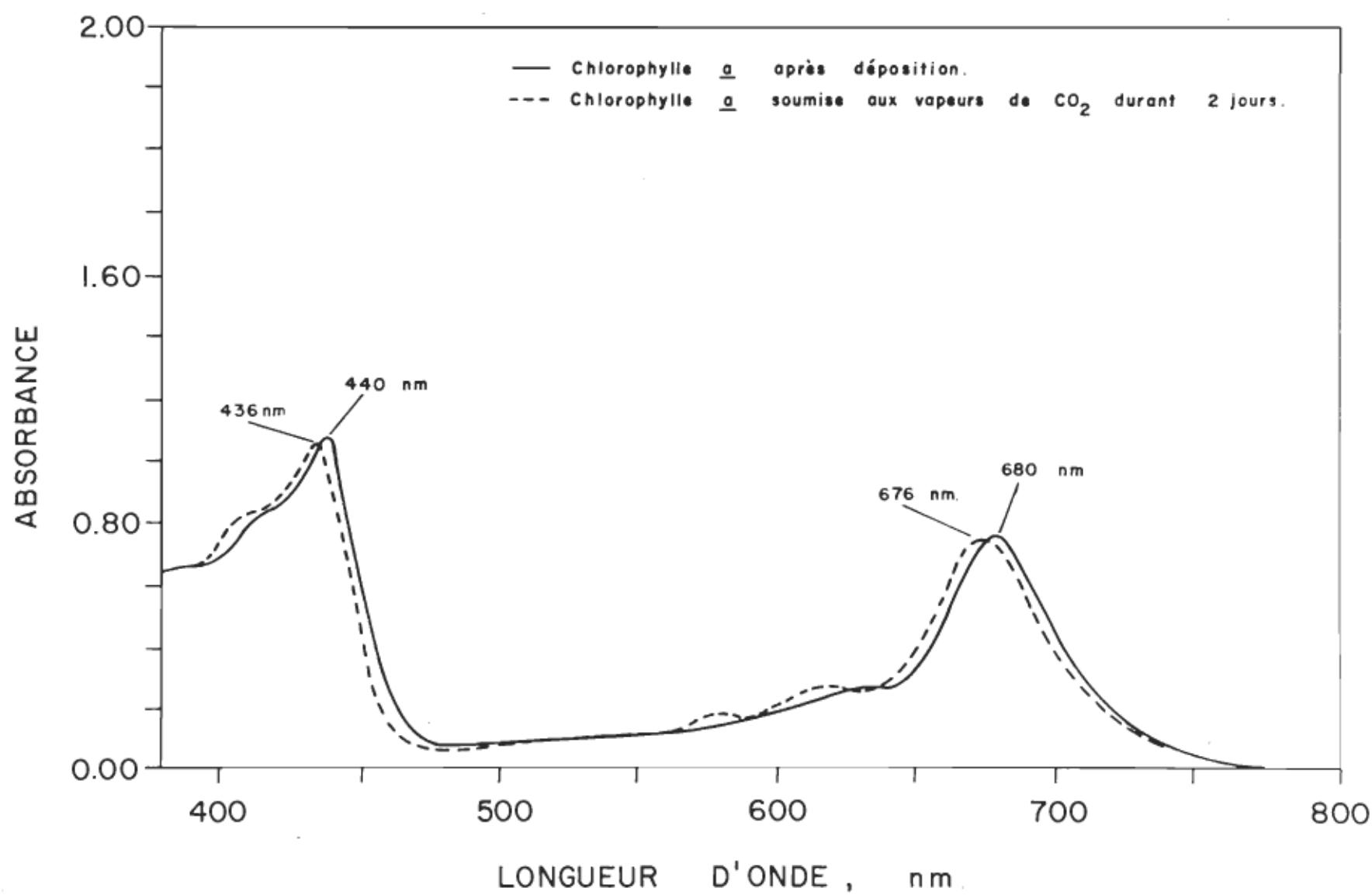


Figure 3.5.1. Spectre électronique de l'effet du CO_2 sur la multicouche de chlorophylle a.

3.5.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La multicouche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de germanium et placée dans l'accessoire de FMIR a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 99,32 % et pour la sortie, il est de 99,04 %.

Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %.

Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.5.2.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de la multicouche de chlorophylle a après déposition est présenté sur la figure 3.5.2.B. Le spectre B a été pris 45 minutes après déposition, le spectre C a été pris 4 heures après déposition de la multicouche. Les spectres D et E ont été pris après une exposition aux vapeurs de CO₂ (P=27,64 kPa) de 24 et 48 heures.

Dans la région des vibrations de valence O-H (3400 cm⁻¹), il n'y a qu'une faible bande qui puisse être attribuée à des molécules d'eau. Dans la région de valence C-H (2900 cm⁻¹), les bandes subissent très peu de modifications. Le tableau 3.5.2.2. donne en détail les changements observés.

TABLEAU 3.5.2.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	94,1	11ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
2ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
3ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
5ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
6ième	P	99,9	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	99,9	17ième	P	99,9
	S	105,8		S	99,9
8ième	P	99,9	18ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
9ième	P	99,9	19ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
10ième	P	99,9	20ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

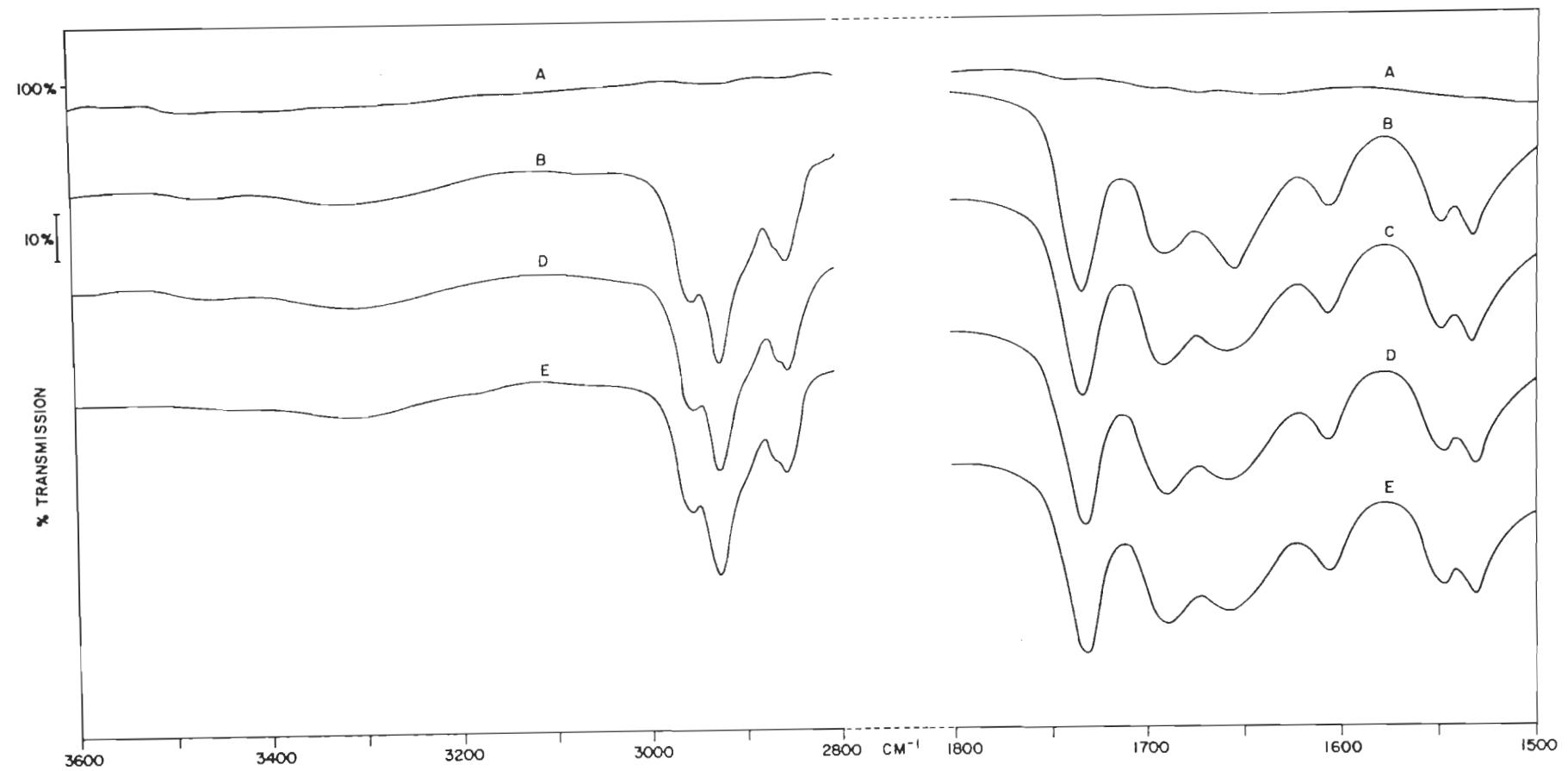


Figure 3.5.2. Spectre infrarouge de l'effet du CO₂ sur la multicouche de chlorophylle a.

TABLEAU 3.5.2.2. FREQUENCE (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

Spectre	Description	C-H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O...Mg cétone associée	C=C C=N squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.						
B	Multicouche 45 minutes après déposition	2957,2925 2866,2854	1737	1692	1658	1609	1550,1535
C	240 minutes après déposition	2957,2925 2866,2854	1737	1695	1655	1609	1550,1531
D	Multicouche exposée 24 heures aux vapeurs de CO ₂	2957,2925 2866,2854	1737	1695	1655	1609	1550,1531
E	Exposition de 48 heures aux vapeurs de CO ₂	2957,2925 2866,2854	1737	1695	1655	1609	1550,1531

3.6. EFFET DU CO SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

3.6.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

La multicouche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de quartz et placée dans la cellule en laiton a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 98,74 % et pour la sortie, il est de 99,62 %.

Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %.

Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.6.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de cette multicouche est présenté sur la figure 3.6.1. Après déposition, la position des deux bandes principales est respectivement à 680 et 440 nm. Les bandes satellites sont situées à 628, 587 et 418 nm.

Soumises aux vapeurs de CO ($P = 30,93 \text{ kPa}$) durant 2 jours, l'intensité des bandes diminue et le maximum des bandes principales se déplace à 676 et 436 nm. Le maximum des bandes satellites se déplace à 624, 583 et 414 nm.

TABLEAU 3.6.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	11ième	P	94,1
	S	94,1		S	99,9
2ième	P	99,9	12ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	94,1	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
5ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	99,9	16ième	P	99,9
	S	105,8		S	99,9
7ième	P	99,9	17ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	99,9	18ième	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
9ième	P	99,9	19ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
10ième	P	99,9	20ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

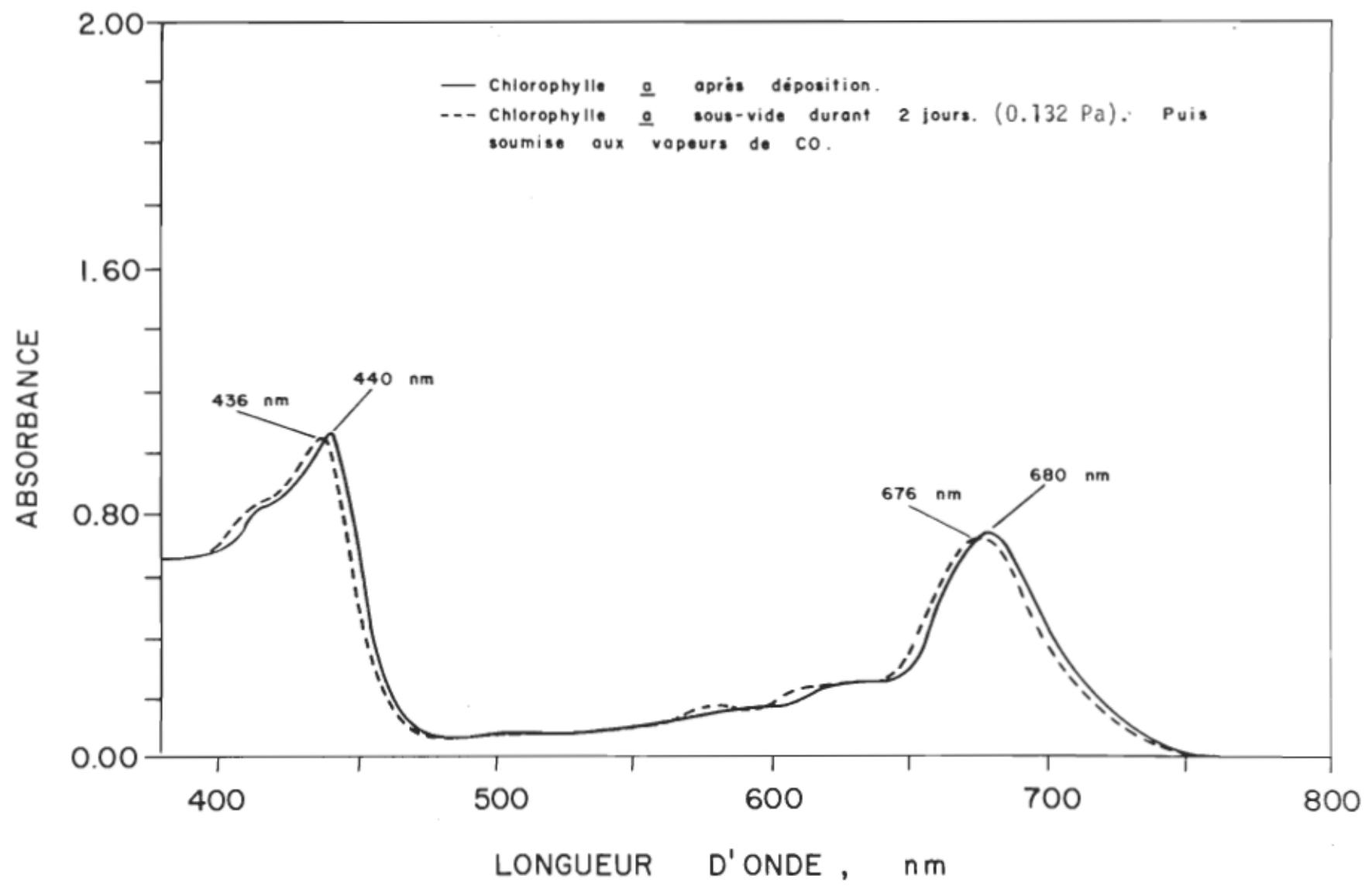


Figure 3.6.1. Spectre électronique de l'effet du CO sur la multicoche de chlorophylle a.

3.6.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La multicouche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de germanium et placée dans l'accessoire de FMIR a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 98,74 % et pour la sortie, il est de 99,04 %.

Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %.

Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.6.2.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A (figure 3.6.2.) est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 55 minutes après déposition, le spectre C a été pris 3 heures après déposition. Les spectres D et E ont été pris après une exposition aux vapeurs de CO ($P = 36,85 \text{ kPa}$) de 24 et 48 heures respectivement.

Dans la région des vibrations de valence O-H (3400 cm^{-1}), il n'y a qu'une faible bande qui puisse être attribuée à des molécules d'eau. Dans la région de valence C-H (2900 cm^{-1}), les bandes subissent très peu de modifications. Le tableau 3.6.2.2. donne en détail les changements observés.

TABLEAU 3.6.2.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	11ième	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
2ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
3ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	99,9	14ième	P	94,1
	S	94,1		S	99,9
5ième	P	99,9	15ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	94,1	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	99,9	17ième	P	99,9
	S	94,1		S	94,1
8ième	P	94,1	18ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
9ième	P	99,9	19ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
10ième	P	99,9	20ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

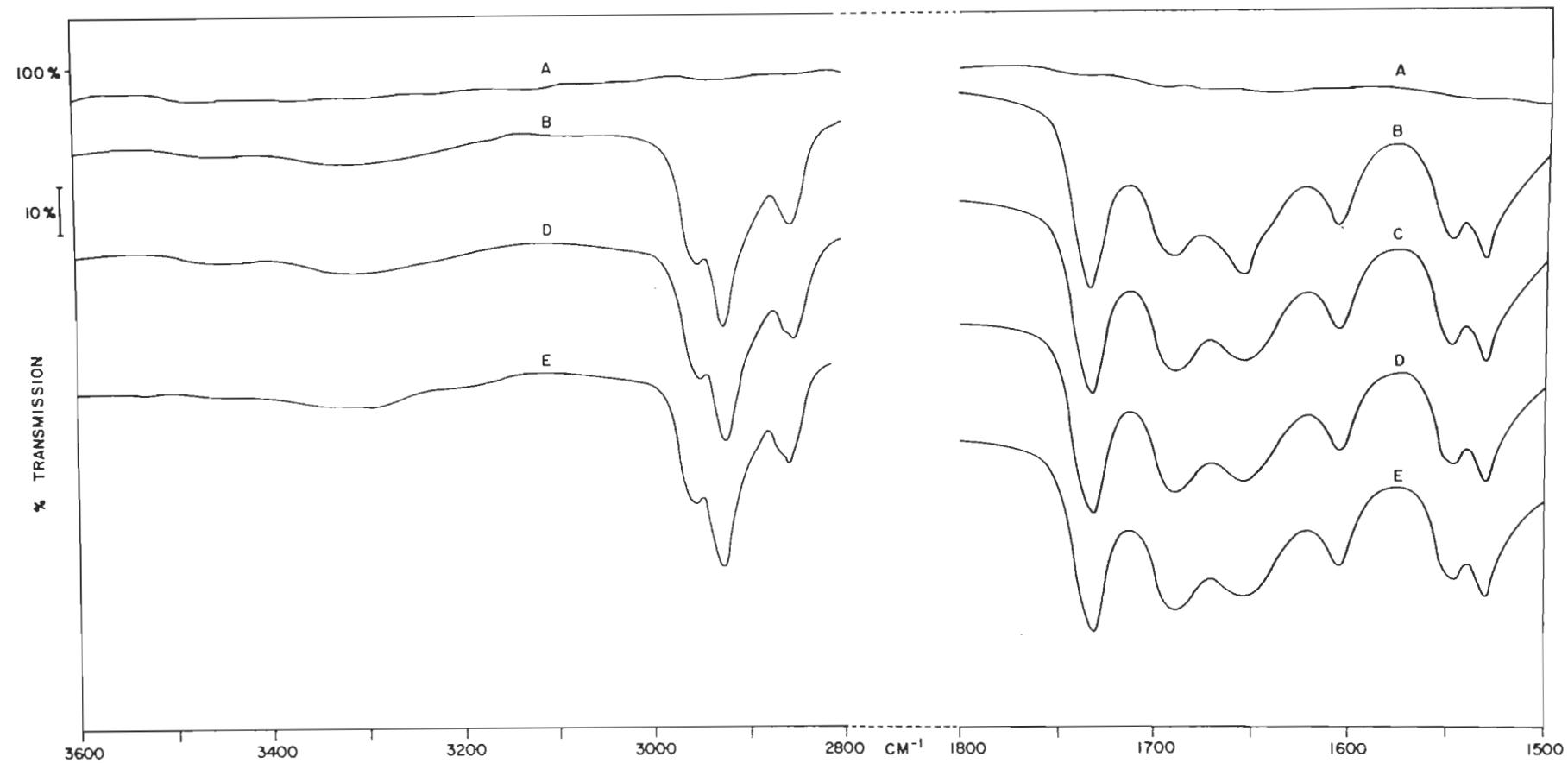


Figure 3.6.2. Spectre infrarouge de l'effet du CO sur la multicouche de chlorophylle a.

TABLEAU 3.6.2.2. FREQUENCE (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a.
EFFET DU CO.

Spectre	Description	C-H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O...Mg cétone associée	C=C C=N squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.						
B	Multicouche 55 minutes après déposition	2957,2925 2867,2854	1737	1692	1658	1609	1550,1535
C	3 heures après déposition	2957,2925 2866,2854	1737	1695	1655	1609	1550,1532
D	Exposée 24 heures aux vapeurs de CO ₂ .	2957,2925 2866,2854	1737	1695	1655	1609	1550,1531
E	Exposée 48 heures aux vapeurs de CO ₂ .	2957,2925 2866,2854	1737	1695	1655	1609	1550,1531

3.7. EFFET DU SO₂ SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

3.7.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de quartz et placée dans la cellule en laiton a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 98,45 % et pour la sortie, il est de 100,28 %.

Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %.

Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.7.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de cette multicoche est présenté sur la figure 3.7.1.1. Après déposition la position des deux bandes principales est respectivement à 680 et 440 nm. Les bandes satellites sont situées à 628, 587 et 418 nm.

La multicoche de chlorophylle a soumise à une pression de 36,19 kPa de SO₂ se transforme et donne une cinétique de conversion 1:1. Les points isobestiques observés sur les spectres montrent bien cette cinétique. Ces points isobestiques sont situés à 572 et 465 nm. Les deux bandes principales sont situées à 685 et 440 nm après 12 heures d'exposition au SO₂. Les bandes satellites sont disparues.

TABLEAU 3.7.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	94,1	9ième	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
2ième	P	99,9	10ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	99,9	11ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	94,1	12ième	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
5ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
7ième	P	94,1	15ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	99,9	16ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9

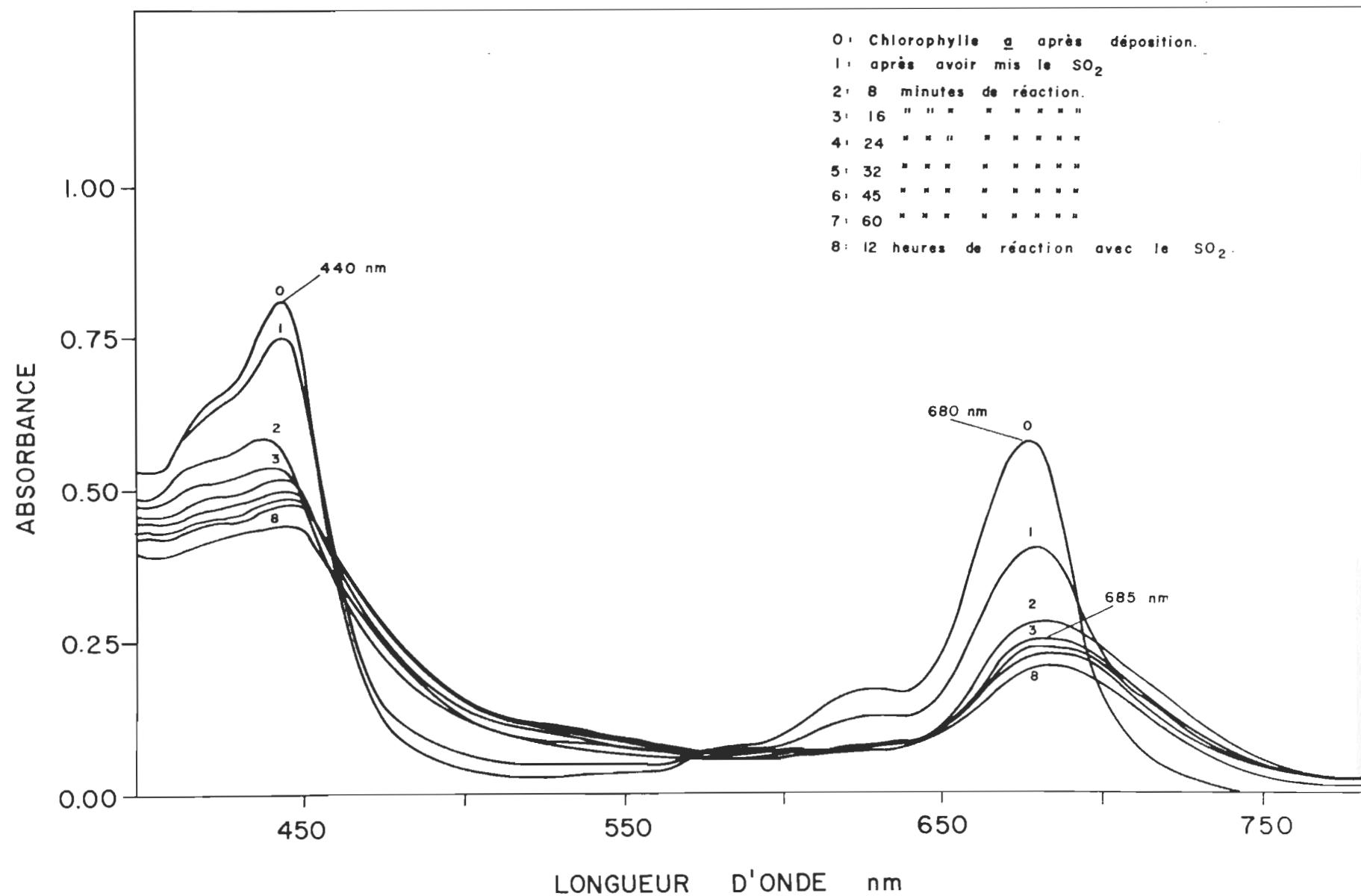


Figure 3.7.1.1. Spectre électronique de l'effet du SO_2 sur la multicouche de chlorophylle a.

Le spectre électronique du produit de la réaction dans l'éther éthylique (Fig. 3.7.1.2.) correspond au spectre de la phéophytine a (Fig. 3.1.1.1.). La chromatographie en couche mince (voir section 3.1. et Fig. 3.1.1.2.) du produit de la réaction après 12 heures de contact avec le SO_2 est en grande partie de la phéophytine a avec des traces de chlorophylle a.

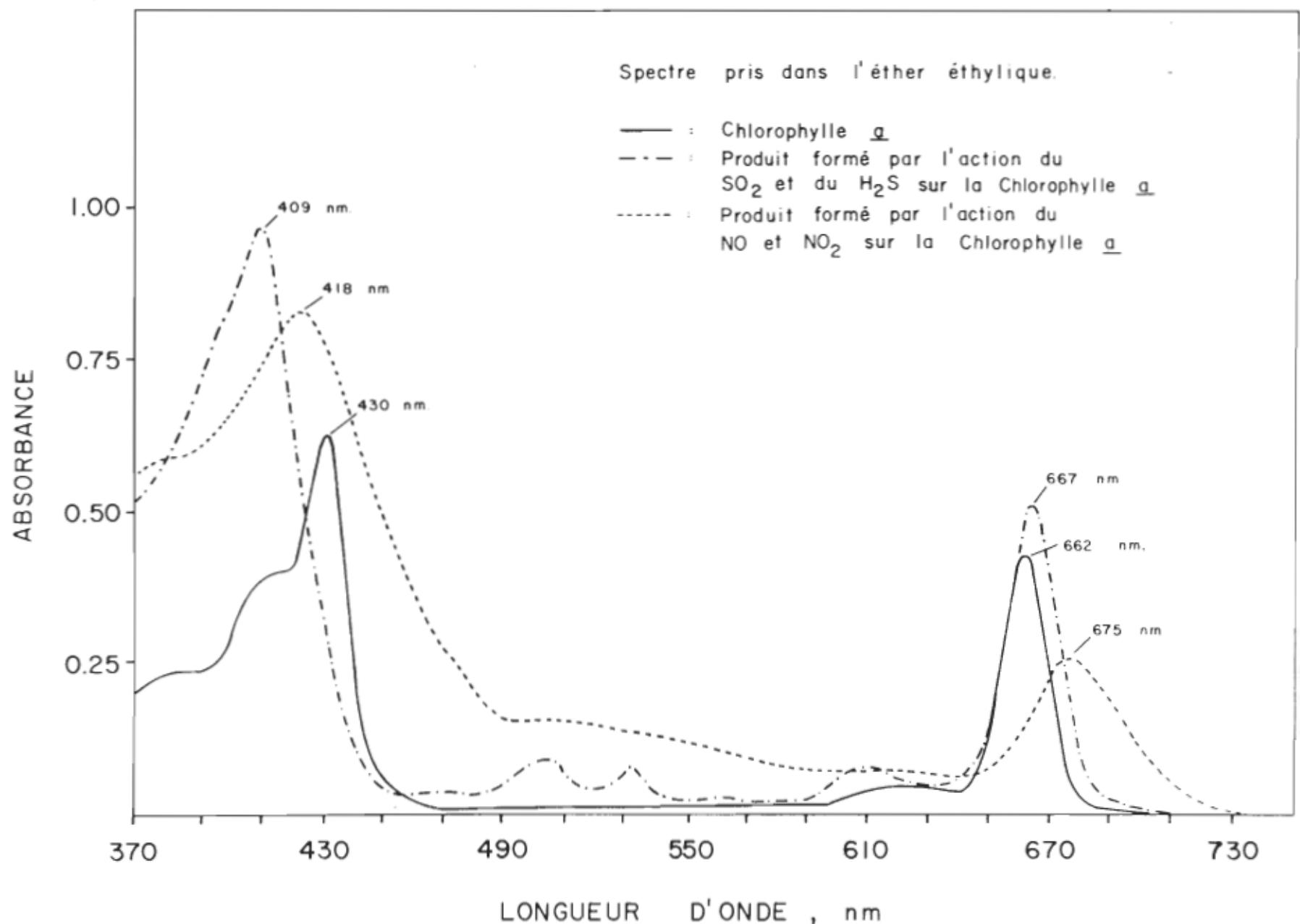


Figure 3.7.1.2. Spectre dans l'éther éthylique des produits de réaction formés par différents polluants

3.7.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de germanium et placée dans l'accessoire de FMIR a les caractéristiques suivantes:

En ce qui concerne l'effet étudié sur la figure 3.7.2.1., le rapport de déposition moyen pour la plongée est de 98,61 % et pour la sortie, il est de 99,91 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.7.2.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 4 heures après déposition. Le spectre C a été pris après une exposition de 24 heures aux vapeurs de SO_2 ($P=36,85 \text{ kPa}$). Le spectre D a été pris après une exposition de 36 heures aux vapeurs de SO_2 . Quant au spectre E, il a été pris après avoir lavé la multicoche à l'eau chaude déminéralisée afin d'enlever la partie inorganique de la multicoche. Une analyse par spectroscopie d'absorption atomique de cette eau de lavage montre la présence de trace de magnésium.

Le tableau 3.7.2.2. donne en détail les changements observés.

TABLEAU 3.7.2.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	10ième	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
2ième	P	99,9	11ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	94,1	13ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
5ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
6ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	94,1	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
8ième	P	99,9	17ième	P	99,9
	S	105,8		S	99,9
9ième	P	99,9	18ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

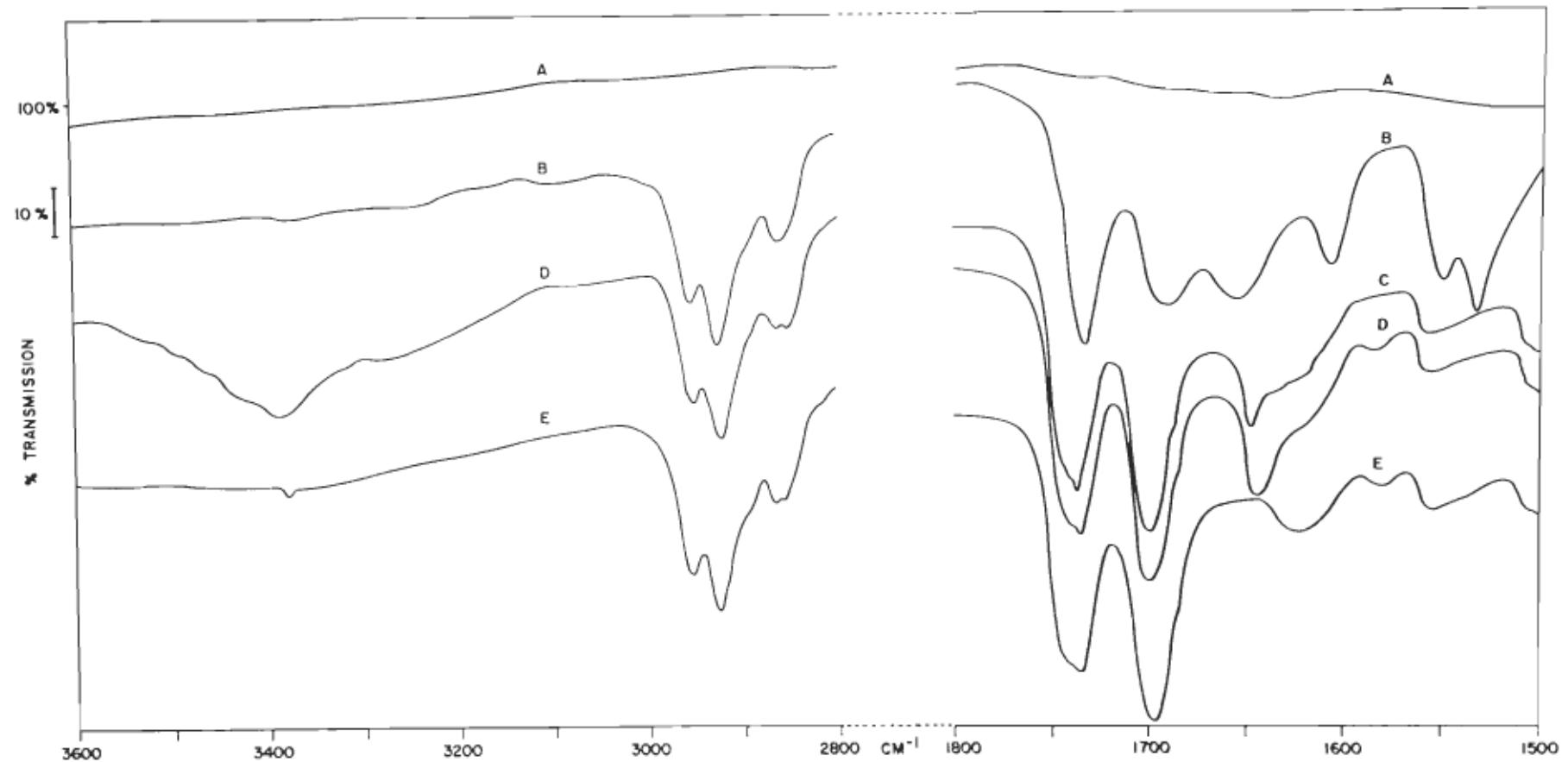


Figure 3.7.2.1. Spectre infrarouge de l'effet du SO_2 sur la multicouche de chlorophylle a.
Lameille lavée à l'eau chaude.

TABLEAU 3.7.2.2. FREQUENCE DE VIBRATION (cm^{-1}) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
EFFET DU SO_2

Spectre	Description	0-H	C-H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O...Mg cétone associée	0-H	C=C squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.								
B	Multicouche ,4 heures après déposition	2956,2925 2866,2854		1737	1692		1658	1609	1550,1535
C	Multicouche exposée 24 heures aux vapeurs de SO_2	3395* 3280*	2957,2927 2866,2855	1740	1700		1655*	1622	1555
D	Exposée 36 heures aux vapeurs de SO_2	3395* 3280*	2957,2927 2866,2855	1740	1700		1655*	1622	1580**1555
E	Lamelle lavée à l'eau déminéralisée chaude	3380**	2957,2927 2866,2855	1740	1700			1622	1580**1555

* Bande d'eau (voir Discussion)

** Bande de vibration N-H (voir Discussion)

En ce qui concerne l'effet étudié sur la figure 3.7.2.2., le rapport de déposition moyen pour la plongée est de 97,64 % et pour la sortie, il est de 99,58 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.7.2.3. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 4 heures après déposition. Le spectre C a été pris après une exposition aux vapeurs de SO_2 ($P = 35,53 \text{ kPa}$) de 18 heures. Le spectre D représente la multicoque lavée à l'éther éthylique afin d'enlever la partie organique de la multicoque.

Le tableau 3.7.2.4. donne en détail les changements observés.

La chromatographie en couche mince et le spectre électronique du produit de la réaction dans l'éther éthylique démontre que ce composé est la phéophytine a. (Fig. 3.7.1.2.)

TABLEAU 3.7.2.3. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	10ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
2ième	P	99,9	11ième	P	94,1
	S	94,1		S	99,9
3ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
5ième	P	94,1	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
7ième	P	94,1	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	94,1	17ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
9ième	P	99,9	18ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9

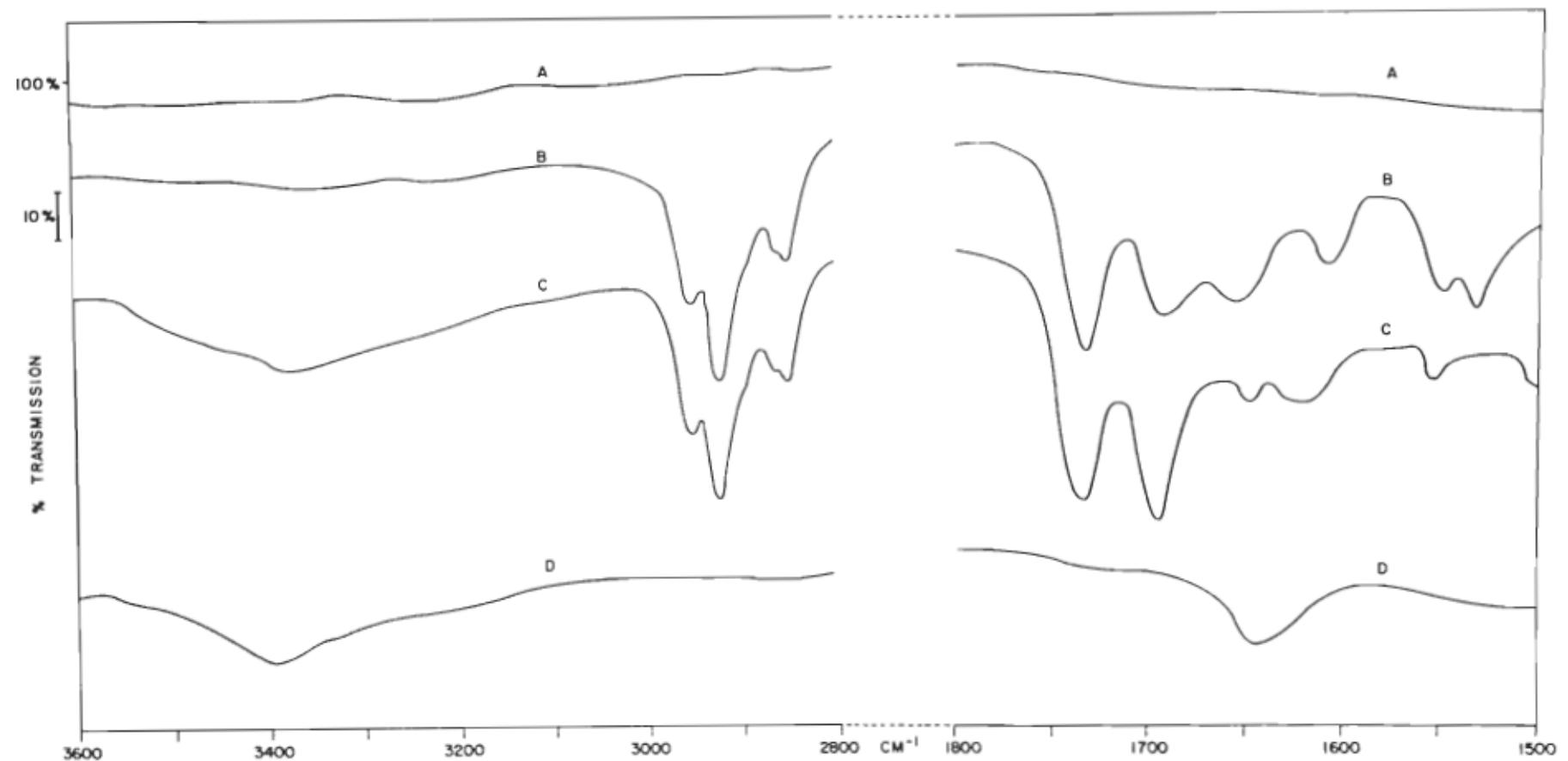


Figure 3.7.2.2. Spectre infrarouge de l'effet du SO_2 sur la multicouche de chlorophylle a.
Lamelle lavée à l'éther éthylique.

TABLEAU 3.7.2.4. FREQUENCE DE VIBRATION (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
EFFET DU SO₂

Spectre	Description	O-H	C-H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O...Mg cétone associée	O-H	C=C C=N squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.								
B	Multicouche 4heures après déposition	2956,2925 2866,2854		1737	1692		1658	1609	1550,1535
C	Multicouche exposée 18 heures aux vapeurs de SO ₂	3395*	2957,2925 2866,2855	1740	1700		1655*	1622	1555
D	Lamelle lavée à l'éther éthylique	3395*					1655*		

* Bande de vibration O-H (voir Discussion)

3.8. EFFET DU H₂S SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

3.8.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de quartz et placée dans la cellule en laiton a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 98,16 % et pour la sortie, il est de 98,75 %.

Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %.

Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.8.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de cette multicoche est présenté sur la figure 3.8.1. Après déposition, la position des deux bandes principales est respectivement à 680 et 440 nm. Les bandes satellites sont situées à 628, 587 et 418 nm.

La multicoche de chlorophylle a soumise aux vapeurs de H₂S (P= 36,85 kPa) se transforme et donne une cinétique de conversion 1:1, cette cinétique nous est fournie par les points isobestiques observés sur les spectres. Les points isobestiques sont situées à 689, 664, 465 et 430 nm.

TABLEAU 3.8.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	11ième	P	99,9
	S	94,1		S	94,1
2ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	94,1	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
5ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
6ième	P	94,1	16ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	99,9	17ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
8ième	P	99,9	18ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
9ième	P	94,1	19ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
10ième	P	99,9	20ième	P	94,1
	S	94,1		S	99,9

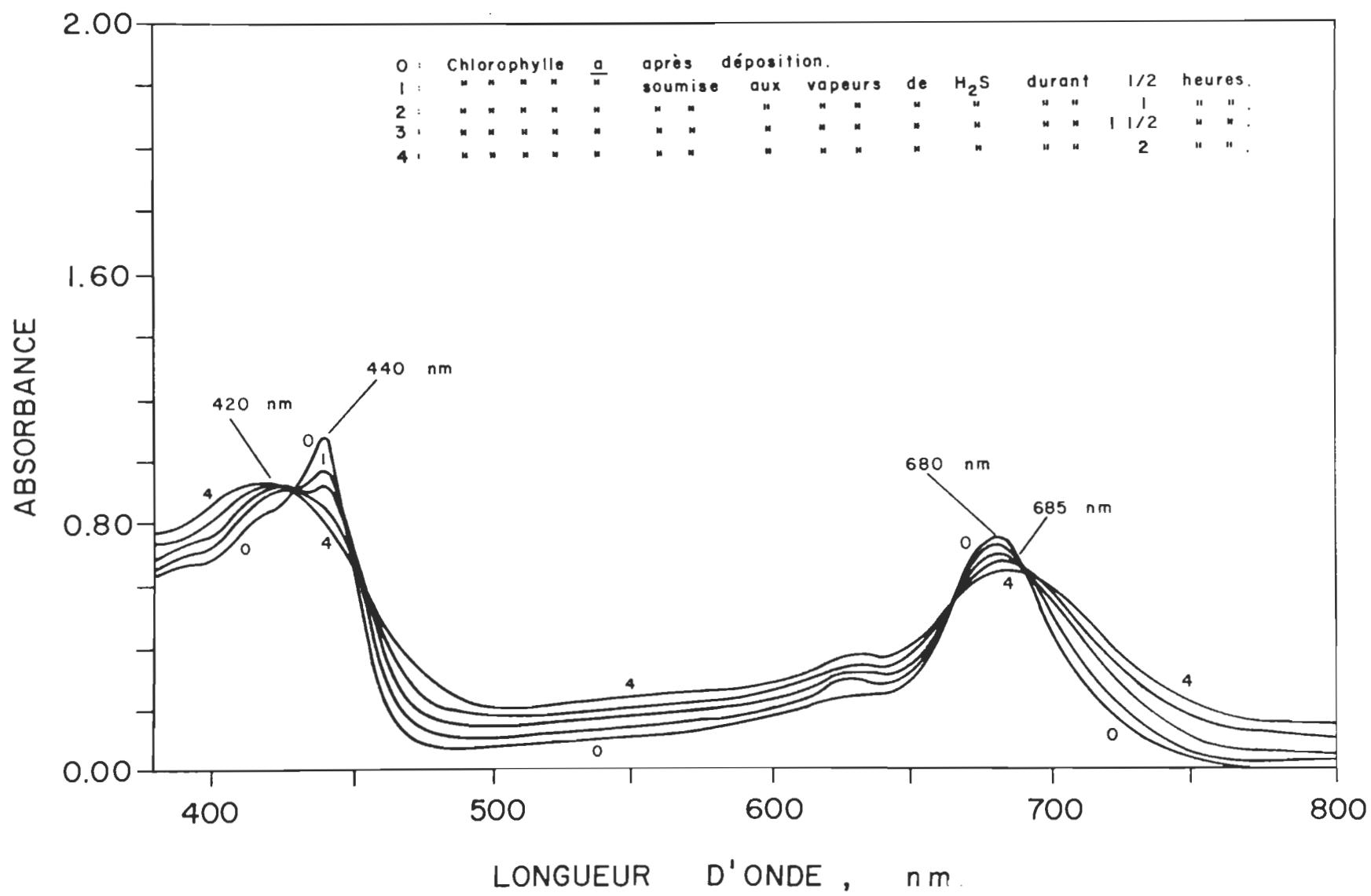


Figure 3.8.1. Spectre électronique de l'effet du H_2S sur la multicoche de chlorophylle *a*.

Les bandes satellites sont disparues. Les deux bandes principales sont situées à 685 et 420 nm

Le spectre du produit de la réaction dans l'éther éthylique ainsi que la chromatographie en couche mince de ce même produit correspond à la phéophytine a. (voir Fig. 3.7.1.2.)

3.8.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de germanium et placée dans l'accessoire de FMIR a les caractéristiques suivantes:

En ce qui concerne l'effet étudié sur la figure 3.8.2.1., les rapports de déposition sont les suivants: le rapport de déposition moyen pour la plongée est de 99,58 % et pour la sortie, il est de 99,26 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée et pour la sortie est de 105,80 %.

Le tableau 3.8.2.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 4 heures après déposition de la multicoche. Le spectre C a été pris après 36 heures d'exposition de la multicoche aux vapeurs de H₂S (P=36,19 kPa). Le spectre D a été pris après le lavage de la lamelle à l'eau déminéralisée chaude afin d'enlever la partie inorganique de la multicoche.

Le tableau 3.8.2.2. donne en détail les changements observés.

Quant aux rapports de déposition relatifs à la figure 3.8.2.2., le rapport de déposition moyen pour la plongée est de 98,28 % et pour la sortie, il est de 100,23 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

TABLEAU 3.8.2.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	10ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
2ième	P	99,9	11ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
4ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
5ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
6ième	P	99,9	15ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	99,9	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	99,9	17ième	P	99,9
	S	105,8		S	99,9
9ième	P	105,8	18ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9

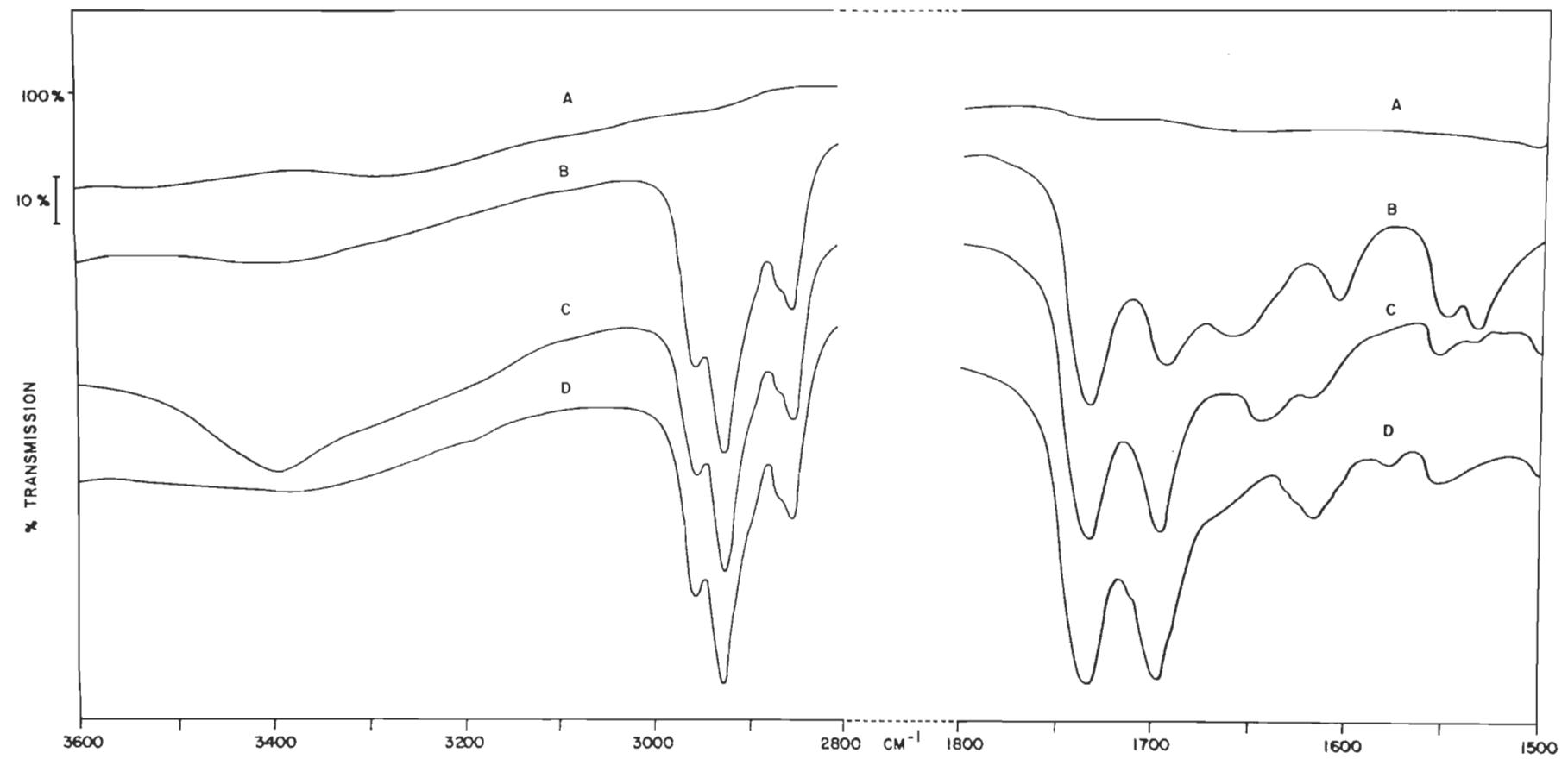


Figure 3.8.2.1. Spectre infrarouge de l'effet du H_2S sur la multicouche de chlorophylle a. Lamelle lavée à l'eau chaude.

TABLEAU 3.8.2.2. FREQUENCE DE VIBRATION (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
EFFET DU H₂S

Spectre	Description	O-H	C-H	C= O ester	C= O cétone libre	C= O ··· Mg cétone associée	O-H	C=C C=N squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.								
B	Multicouche 4 heures après déposition	2956,2925 2866,2854		1737	1692		1658	1609	1550,1535
C	Multicouche exposée 3395* 36 heures aux vapeurs de H ₂ S	2957,2927 2866,2855		1740	1699		1655*	1622	1555
D	Lamelle lavée à l'eau déminéralisée chaude	2957,2927 2866,2855		1740	1699			1622	1580**1555

* Bande de vibration O-H (voir Discussion)

** Bande appartenant à la phéophytine a (voir Discussion)

Le tableau 3.8.2.3. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 4 heures après déposition de la multicoche. Le spectre C a été pris après 38 heures d'exposition de la multicoche aux vapeurs de H_2S ($P=37,51\text{ kPa}$). Le spectre D a été pris après le lavage de la lamelle à l'éther éthylique afin d'enlever la partie organique de la multicoche.

TABLEAU 3.8.2.3. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	10ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
2ième	P	99,9	11ième	P	99,9
	S	105,8		S	99,9
3ième	P	99,9	12ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
5ième	P	94,1	14ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	105,8		S	94,1
7ième	P	99,9	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	99,9	17ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
9ième	P	94,1	18ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

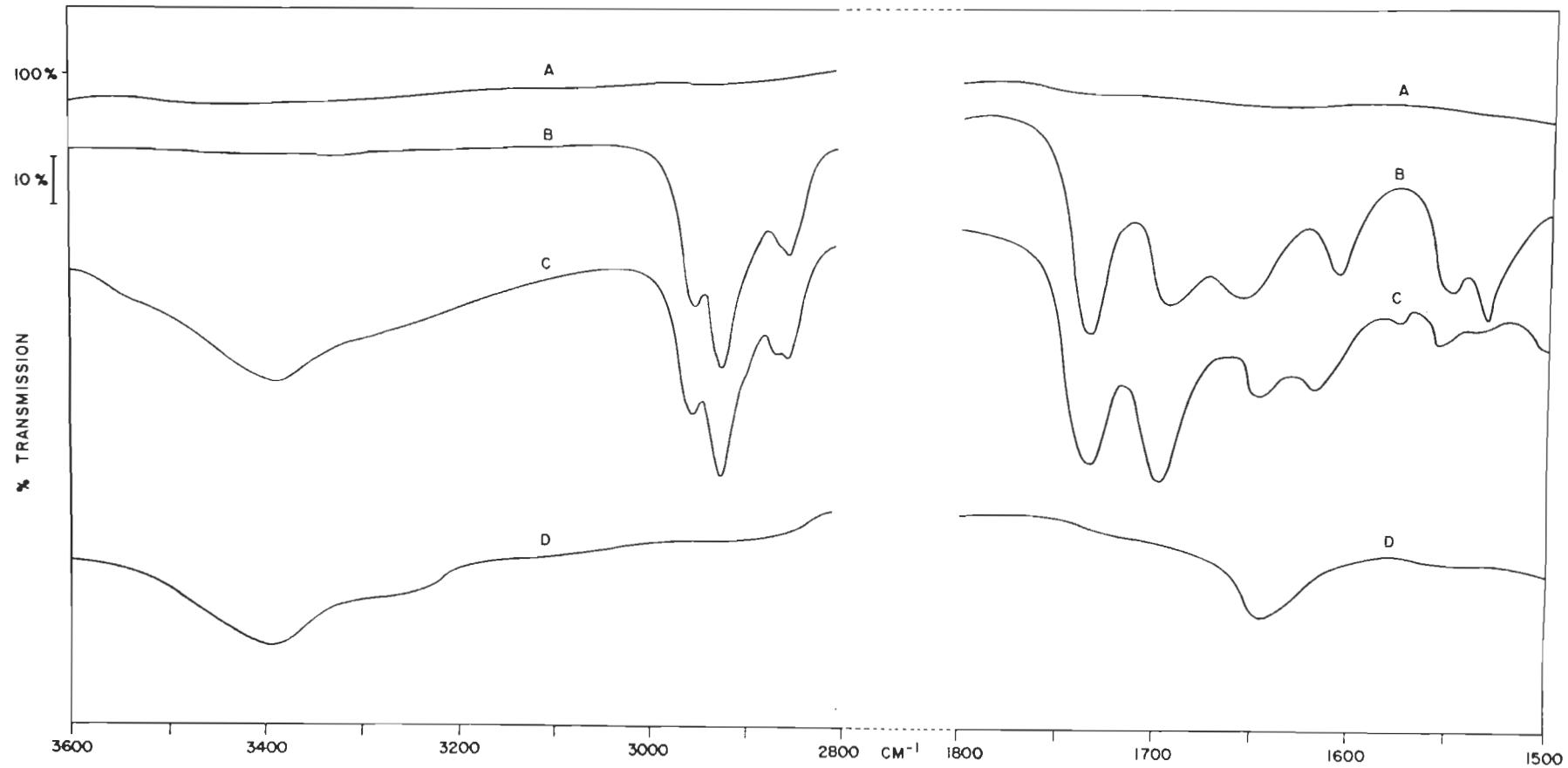


Figure 3.8.2.2. Spectre infrarouge de l'effet du H_2S sur la multicouche de chlorophylle a.
Lamelle lavée à l'éther éthylique

TABLEAU 3.8.2.4. FREQUENCE (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
EFFET DU H₂S

Spectre	Description	O-H	C-H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O...Mg cétone associée	O-H	C=C C=N squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.								
B	Multicouche 4 heures après déposition	2956,2925 2866,2854		1737 n	1692		1658	1609	1550,1535
C	Multicouche exposée 38 heures aux vapeurs H ₂ S	3395*	2957,2927 2866,2855		1740	1700		1655*	1622
D	Lamelle lavée à l'éther éthylique	3395* 3280*					1655*		1580**1555

* Bande de vibration O-H (voir Discussion)

** Bande de la phéophytine a. (voir Discussion)

3.9. EFFET DU H₂S + H₂O SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a (SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE)

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de quartz et placée dans la cellule en laiton a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 99,04 % et pour la sortie, il est de 99,32 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 105,80 % et pour la sortie, il est de 99,90 %.

Le tableau 3.9.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de cette multicoche est présenté sur la figure 3.9.1. La présence d'eau est due à la non-évaporation de l'eau présente après formation de toute multicoche. En général, cette eau est facilement évaporée à la température de la pièce en moins de 2 minutes, mais dans ce cas particulier, sa présence a favorisé notre étude.

La multicoche de chlorophylle a soumise aux vapeurs de H₂S et de H₂O se transforme et donne une cinétique de conversion 1:1, ceci étant donné par les points isobestiques observés sur les spectres ($P_{H_2S} = 36,19 \text{ kPa}$). Les points isobestiques sont situés à 696, 662, 450 et 430 nm.

TABLEAU 3.9.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P 99,9 S 99,9	11ième	P 99,9 S 99,9
2ième	P 94,1 S 99,9	12ième	P 99,9 S 99,9
3ième	P 99,9 S 99,9	13ième	P 99,9 S 99,9
4ième	P 105,8 S 99,9	14ième	P 94,1 S 99,9
5ième	P 99,9 S 99,9	15ième	P 99,9 S 94,1
6ième	P 99,9 S 99,9	16ième	P 99,9 S 99,9
7ième	P 94,1 S 99,9	17ième	P 99,9 S 99,9
8ième	P 99,9 S 99,9	18ième	P 94,1 S 99,9
9ième	P 99,9 S 94,1	19ième	P 99,9 S 99,9
10ième	P 99,9 S 99,9	20ième	P 99,9 S 99,9

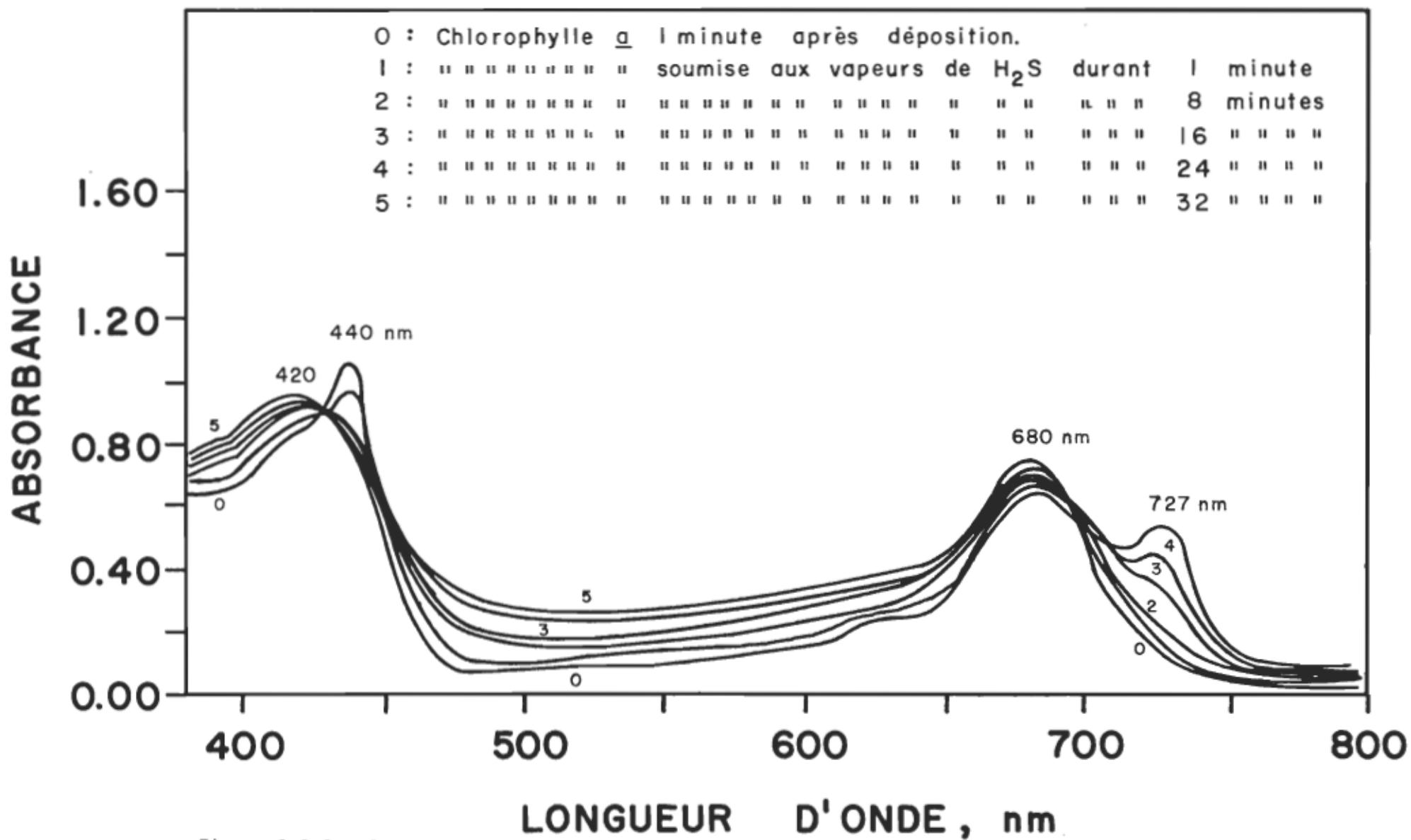


Figure 3.9.1. Spectre électronique de l'effet du $H_2S + H_2O$ sur la multicouche de chlorophylle *a*.

Les bandes satellites sont disparues. Les bandes principales du produit de dégradation sont situées à 685 et 420 nm. Ces positions ne correspondent ni aux bandes de la molécule de chlorophylle a (662 et 430 nm, voir Fig. 3.7.1.2., p. 82) ni aux bandes de la phéophytine a (667 et 409 nm).

Le spectre du produit de la réaction dans l'éther éthylique ainsi que la chromatographie en couche mince correspond à un mélange 1:1 de chlorophylle a et de phéophytine a.

3.10. EFFET DU NO₂ SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

3.10.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de quartz et placée dans l'enceinte en laiton a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 98,54 % et pour la sortie, il est de 99,56 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.10.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de cette multicoche est présenté sur la figure 3.10.1. Après déposition la position des deux bandes principales est respectivement à 680 et 440 nm. Les bandes satellites sont situées à 628, 587 et 418 nm.

Il a été impossible de suivre la cinétique de conversion de la multicoche de chlorophylle a exposée aux vapeurs de NO₂ ($P=28,82 \text{ kPa}$). Cette transformation étant déjà complète 4 minutes après l'introduction du polluant.

Le spectre du produit de la réaction dans l'éther éthylique est donné sur la figure 3.7.1.2.

TABLEAU 3.10.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE à UTILISÉE POUR LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	10ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
2ième	P	99,9	11ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	105,8		S	99,9
4ième	P	99,9	13ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
5ième	P	94,1	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	99,9	16ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	94,1	17ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
9ième	P	99,9			
	S	99,9			

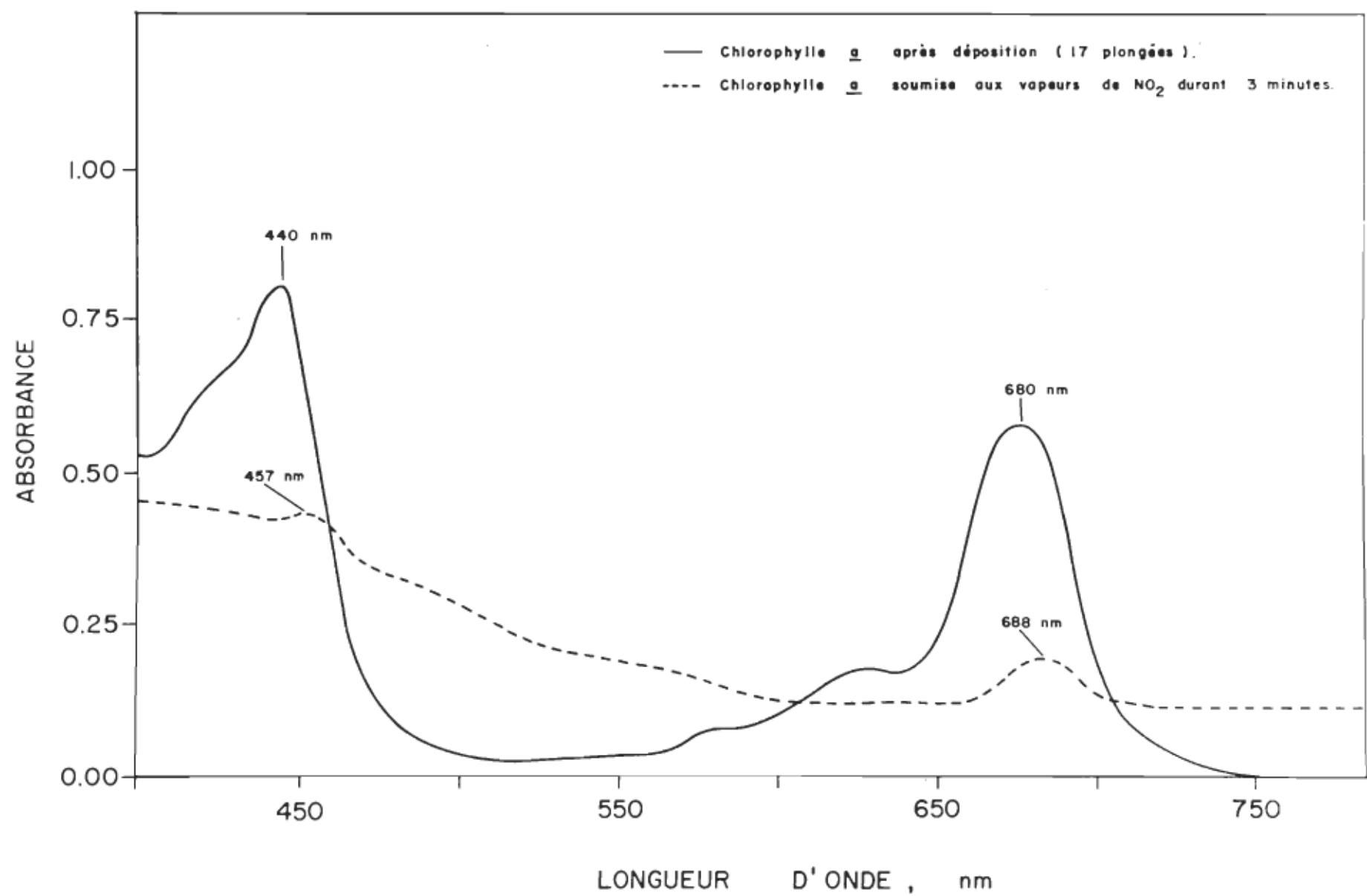


Figure 3.10.1. Spectre électronique de l'effet du NO₂ sur la multicouche de chlorophylle a.

3.10.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La multicouche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de germanium et placée dans l'accessoire de FMIR a les caractéristiques suivantes:

En ce qui concerne l'effet étudié sur la figure 3.10.2.1. les rapports de déposition sont les suivants: le rapport de déposition moyen pour la plongée est de 98,09 % et pour la sortie, il est de 98,91 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée et pour la sortie est de 99,90 %.

Le tableau 3.10.2.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 4 heures après déposition de la multicouche. Le spectre C a été pris après exposition de la multicouche de chlorophylle a durant 15 heures aux vapeurs de NO₂ (P= 28,95 kPa). Le spectre D est obtenu après avoir lavé la lamelle à l'eau déminéralisée chaude afin d'enlever la partie inorganique de la multicouche.

Quant aux rapports de déposition relatifs à la figure 3.10.2.2., le rapport de déposition moyen pour la plongée est de 98,45 % et pour la sortie, il est de 99,54 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

TABLEAU 3.10.2.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	99,9	9ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
2ième	P	94,1	10ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	99,9	11ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	94,1		S	94,1
5ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	94,1	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
7ième	P	99,9	15ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	99,9	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

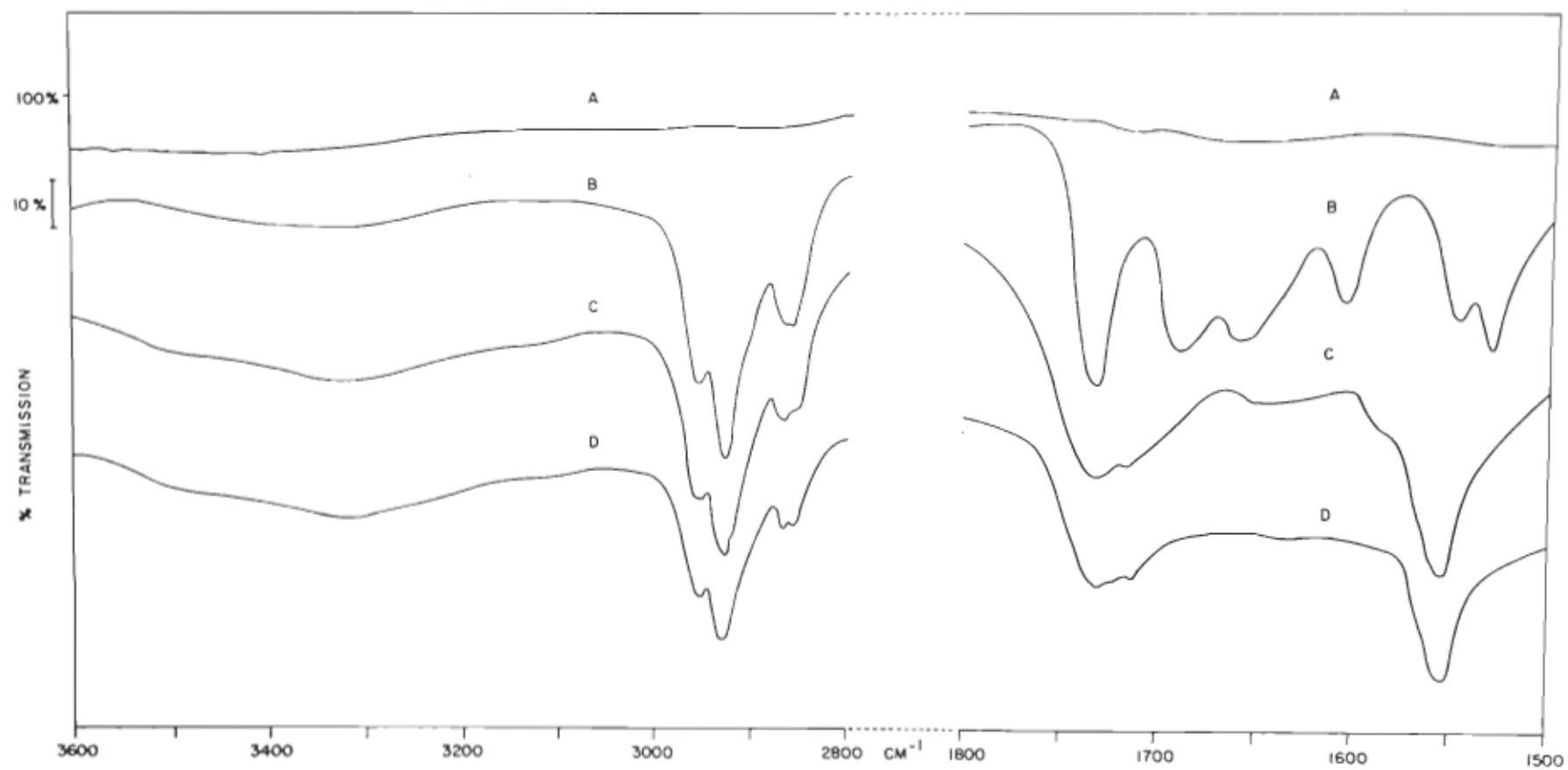


Figure 3.10.2.1. Spectre infrarouge de l'effet du NO_2 sur la multicouche de chlorophylle a.
Lamelle lavée à l'eau chaude.

TABLEAU 3.10.2.2. FREQUENCE (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
EFFET DU NO₂

Spectre	Description	O-H	C-H	C= O ester	C= O cétone libre	C= O...Mg cétone associée	O-H	C= C C= N squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.								
B	Multicouche 4 heures après déposition	2956,2925 2866,2854		1737	1692	1658	1609		1550,1535
C	Multicouche exposée 15 heures aux vapeurs de NO ₂	3300*	2956,2925 2867,2852		1740,1720		1655*		1550
D	Lamelle lavée à l'eau déminéralisée chaude	3300*	2956,2925 2867,2852		1740,1720				1550

* Bande de vibration O-H (voir Discussion)

Le tableau 3.10.2.3. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 3,5 heures après déposition de la multicouche. Le spectre C a été pris après exposition de la multicouche durant 16 heures aux vapeurs de NO_2 ($P= 30,27 \text{ kPa}$). Le spectre D est obtenu après avoir lavé la lamelle à l'éther éthylique afin d'enlever la partie organique de la multicouche.

Le tableau 3.10.2.4. donne en détail les changements observés.

Le spectre du produit de la réaction dans l'éther éthylique est donné sur la figure 3.7.1.2.

TABLEAU 3.10.2.3. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1 ^{ère}	P	99,9	9 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
2 ^{ième}	P	99,9	10 ^{ième}	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
3 ^{ième}	P	99,9	11 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
4 ^{ième}	P	94,1	12 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
5 ^{ième}	P	99,9	13 ^{ième}	P	99,9
	S	94,1		S	99,9
6 ^{ième}	P	99,9	14 ^{ième}	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
7 ^{ième}	P	94,1	15 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
8 ^{ième}	P	99,9	16 ^{ième}	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

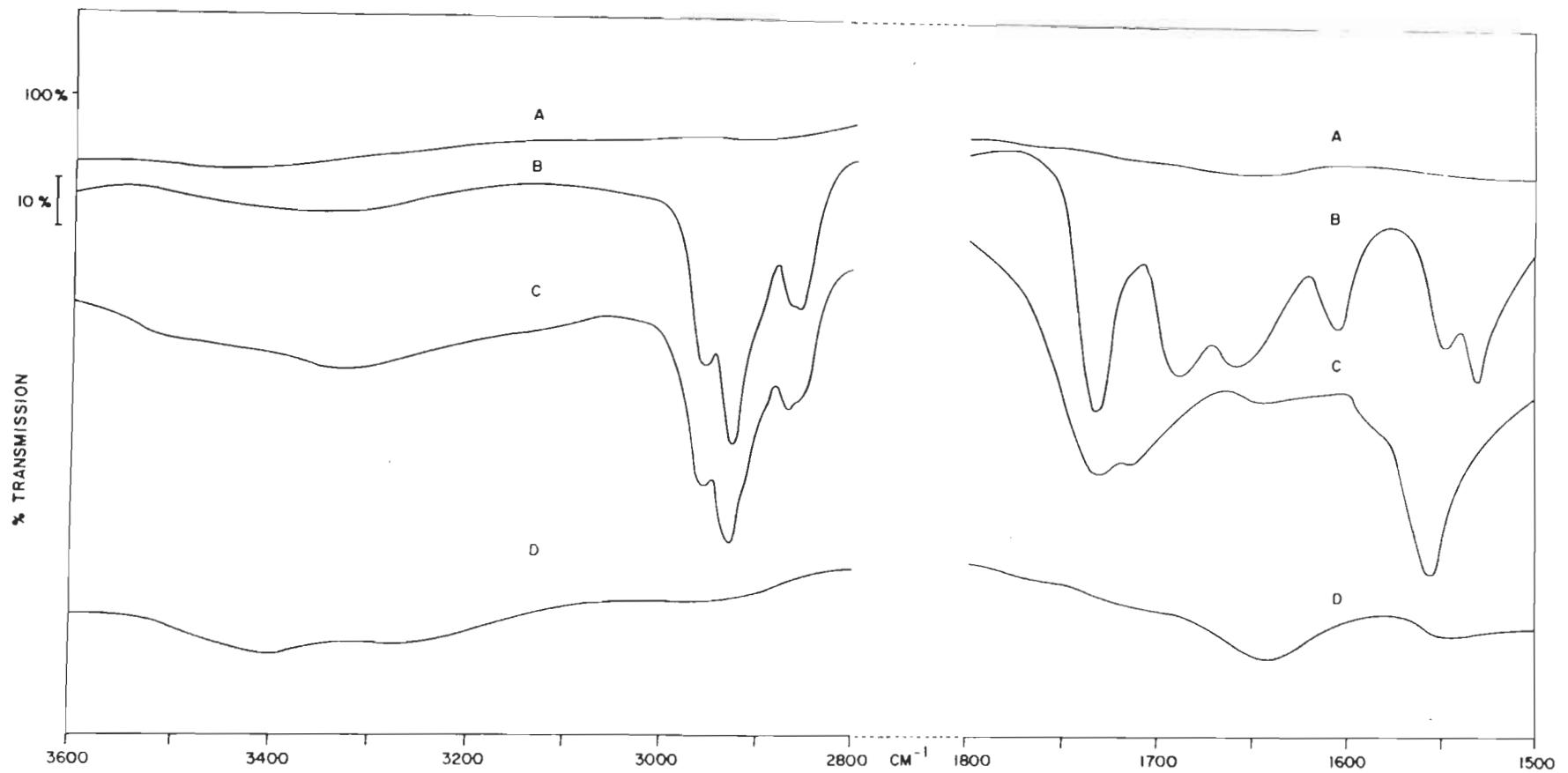


Figure 3.10.2.2. Spectre infrarouge de l'effet du NO_2 sur la multicoche de chlorophylle a.
Lamelle lavée à l'éther éthylique.

TABLEAU 3.10.2.4.

FREQUENCE (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
EFFET DU NO₂

Spectre	Description	O-H	C-H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O***Mg cétone associée	O-H	C=C	C=N squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.									
B	Multicouche 3,5 heures après dépôt	2956,2925 2866,2854		1737	1692		1658		1609	1550,1535
C	Multicouche exposée 16 heures aux vapeurs de NO ₂	3300*	2956,2925 2866,2855		1740,1720			1655* ⁼		1550
D	Lamelle lavée à l'éther éthylique	3395* 3300*						1655*		

* Bande de vibration O-H (voir Discussion)

3.11. EFFET DU NO SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

3.11.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de quartz et placée dans l'enceinte en laiton a les caractéristiques suivantes:

Le rapport moyen de déposition pour la plongée est de 98,45 % et pour la sortie, il est de 99,91 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 99,90 % et pour la sortie, il est de 105,80 %.

Le tableau 3.11.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre de la multicoche est présenté sur la figure 3.11.1. Après déposition, la position des deux bandes principales est respectivement à 680 et 440 nm. Quant à la position des bandes satellites, elles sont situées à 628, 587 et 418 nm.

Il a été impossible de suivre la cinétique de conversion de la multicoche de chlorophylle a exposée aux vapeurs de NO ($P= 31,58 \text{ kPa}$). Cette transformation étant complète 4 minutes après l'introduction du polluant.

Le spectre du produit de la réaction dans l'éther éthylique est donné sur la figure 3.7.1.2.

TABLEAU 3.11.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	94,1	9ième	P	99,9
	S	99,9		S	105,8
2ième	P	99,9	10ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	99,9	11ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
4ième	P	94,1	12ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
5ième	P	99,9	13ième	P	94,1
	S	94,1		S	99,9
6ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	94,1		S	105,8
8ième	P	99,9	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

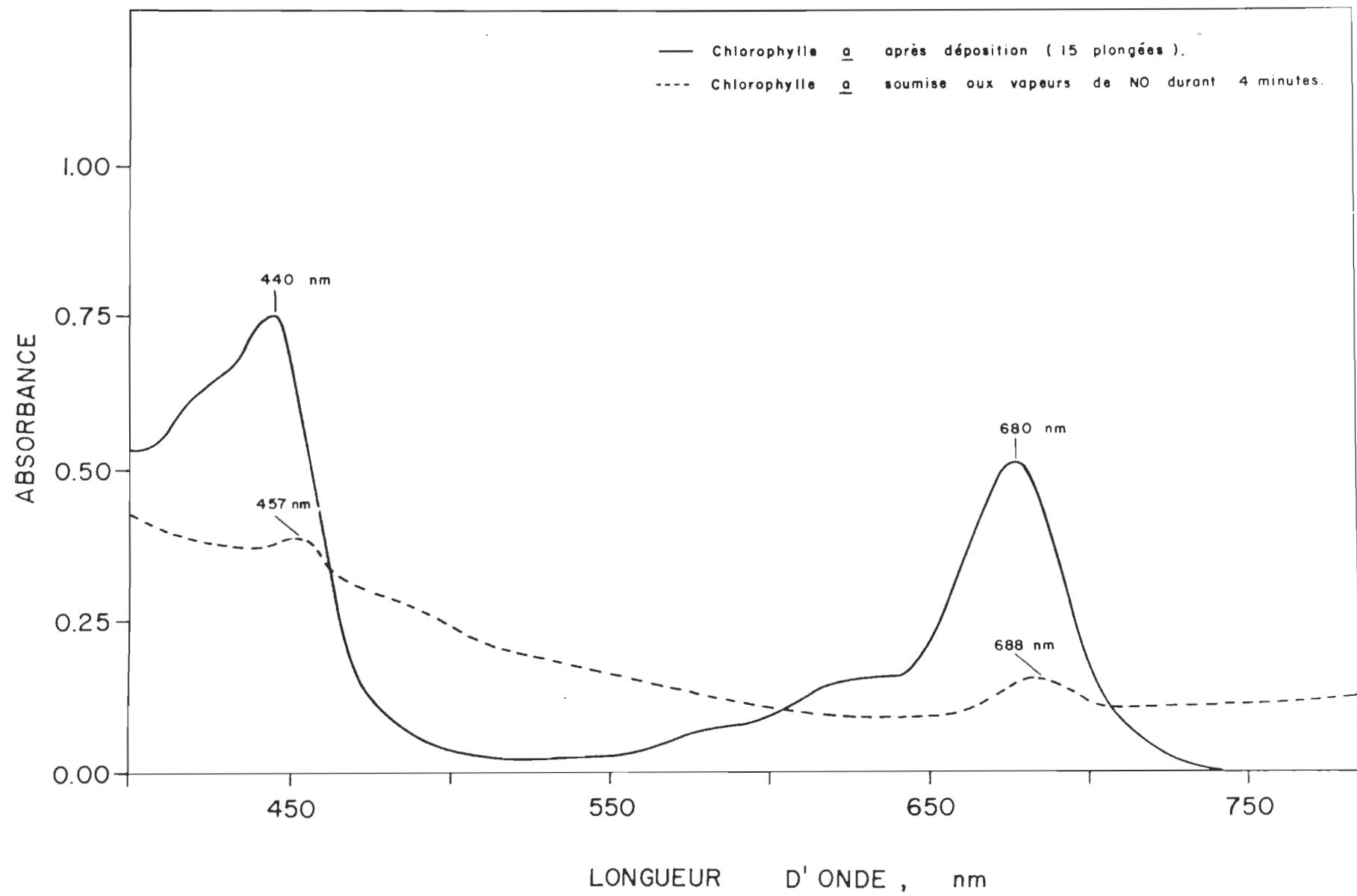


Figure 3.11.1. Spectre électronique de l'effet du NO sur la multicouche de chlorophylle a.

3.11.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La multicoche de chlorophylle a déposée sur une lamelle de germanium et placée dans l'accessoire de FMIR a les caractéristiques suivantes:

En ce qui concerne l'effet étudié sur la figure 3.11.2.1., les rapports de déposition sont les suivants: le rapport de déposition moyen pour la plongée est de 98,30 % et pour la sortie, il est de 98,93 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée est de 105,80 % et pour la sortie, il est de 99,90 %.

Le tableau 3.11.2.1. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 4 heures après déposition. Le spectre C est le spectre de la multicoche exposée 14 heures aux vapeurs de NO ($P= 30,93 \text{ kPa}$). Le tracé D représente le spectre de la multicoche lavée à l'eau déminéralisée chaude afin d'enlever la partie inorganique de la multicoche.

Le tableau 3.11.2.2. donne en détail les changements observés.

Quant aux rapports de déposition relatifs à la figure 3.11.2.2., le rapport de déposition moyen pour la plongée est de 98,30 % et pour la sortie, il est de 98,93 %. Le rapport de déposition minimal pour la plongée et pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée et

TABLEAU 3.11.2.1. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	94,1	10ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
2ième	P	99,9	11ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	99,9	12ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
4ième	P	94,1	13ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
5ième	P	94,1	14ième	P	105,8
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	99,9	15ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	94,1	16ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
8ième	P	99,9	17ième	P	99,9
	S	94,1		S	94,1
9ième	P	99,9	18ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

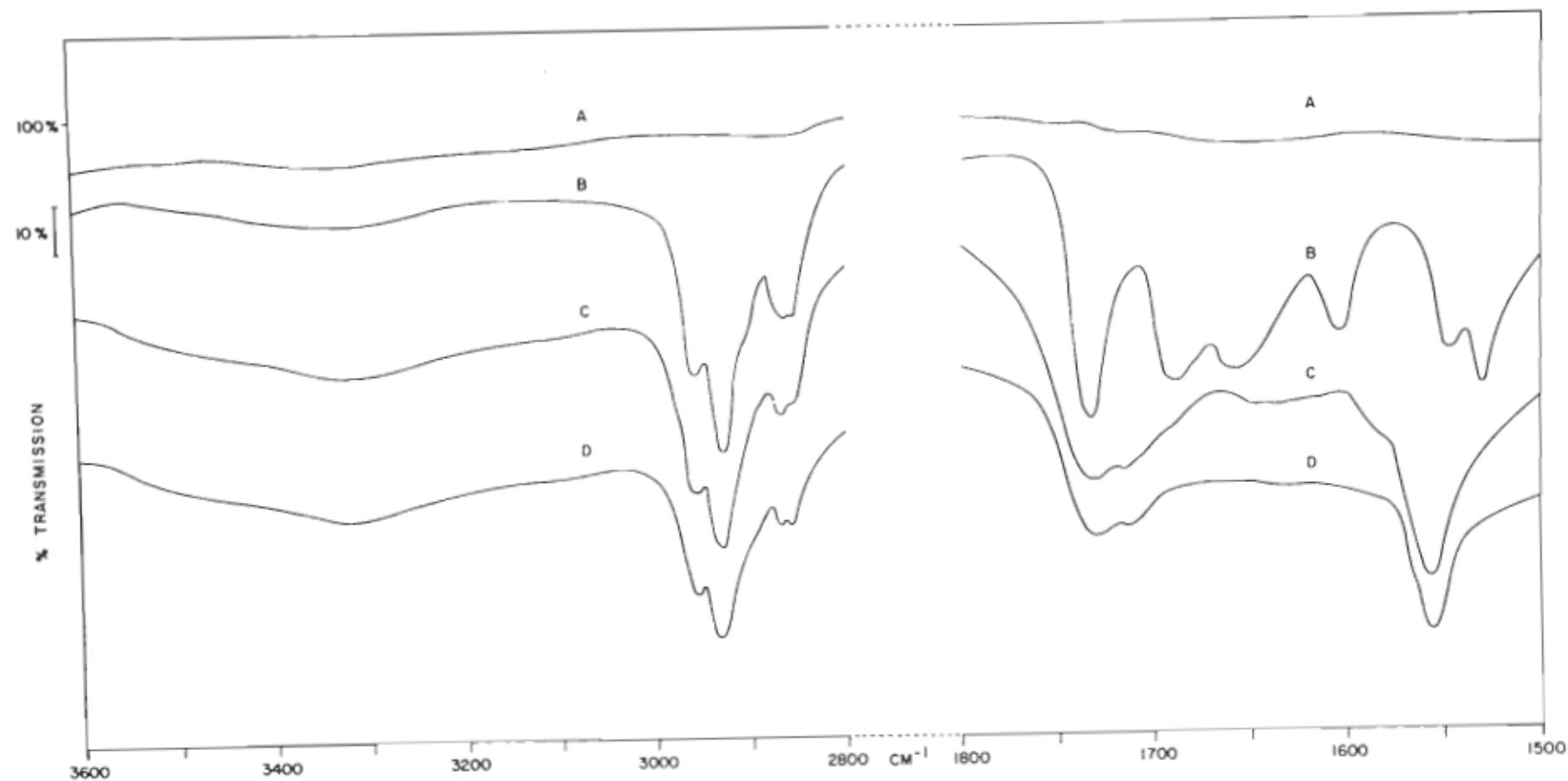


Figure 3.11.2.1. Spectre infrarouge de l'effet du NO sur la multicouche de chlorophylle a.
Lamelle lavée à l'eau chaude.

TABLEAU 3.11.2.2. FREQUENCE (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
EFFET DU NO

Spectre	Description	O-H	C-H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O...Mg cétone associée	O-H	C=N squelette	C=C Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.								
B	Multicouche 4 heures après déposition	2956,2925 2866,2854		1737	1692	1658	1609	1550,1535	
C	Multicouche exposée ~3350* 14 heures aux vapeurs de NO	2956,2925 2866,2855		1740,1721			1656*	1550	
D	Lamelle lavée à l'eau chaude déminéralisée ~3350*	2956,2925 2866,2855		1740,1721			1656*	1550	

* Bande de vibration O-H (voir Discussion)

pour la sortie est de 94,10 %. Le rapport de déposition maximal pour la plongée et pour la sortie est de 105,80 %.

Le tableau 3.11.2.3. donne en détail le rapport de déposition de chaque monocouche.

Le spectre A est le spectre de base de la lamelle de germanium. Le spectre B a été pris 4 heures après déposition. Le spectre C représente la multicoche de chlorophylle a exposée 16 heures aux vapeurs de NO ($P=30,93$ kPa). Le spectre D est celui de la lamelle lavée à l'éther éthylique afin d'enlever la partie organique de la multicoche.

Le tableau 3.11.2.4. donne en détail les changements observés.

Le spectre du produit de la réaction dans l'éther éthylique est donné sur la figure 3.7.1.2., p. 82.

TABLEAU 3.11.2.3. RAPPORT DE DEPOSITION DE LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
UTILISEE POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

PLONGEE (P)

SORTIE (S)

1ère	P	94,1	11ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
2ième	P	99,9	12ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
3ième	P	99,9	13ième	P	99,9
	S	105,8		S	94,1
4ième	P	99,9	14ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
5ième	P	94,1	15ième	P	94,1
	S	99,9		S	99,9
6ième	P	99,9	16ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9
7ième	P	99,9	17ième	P	105,8
	S	105,8		S	99,9
8ième	P	99,9	18ième	P	99,9
	S	99,9		S	94,1
9ième	P	99,9	19ième	P	99,9
	S	94,1		S	94,1
10ième	P	99,9	20ième	P	99,9
	S	99,9		S	99,9

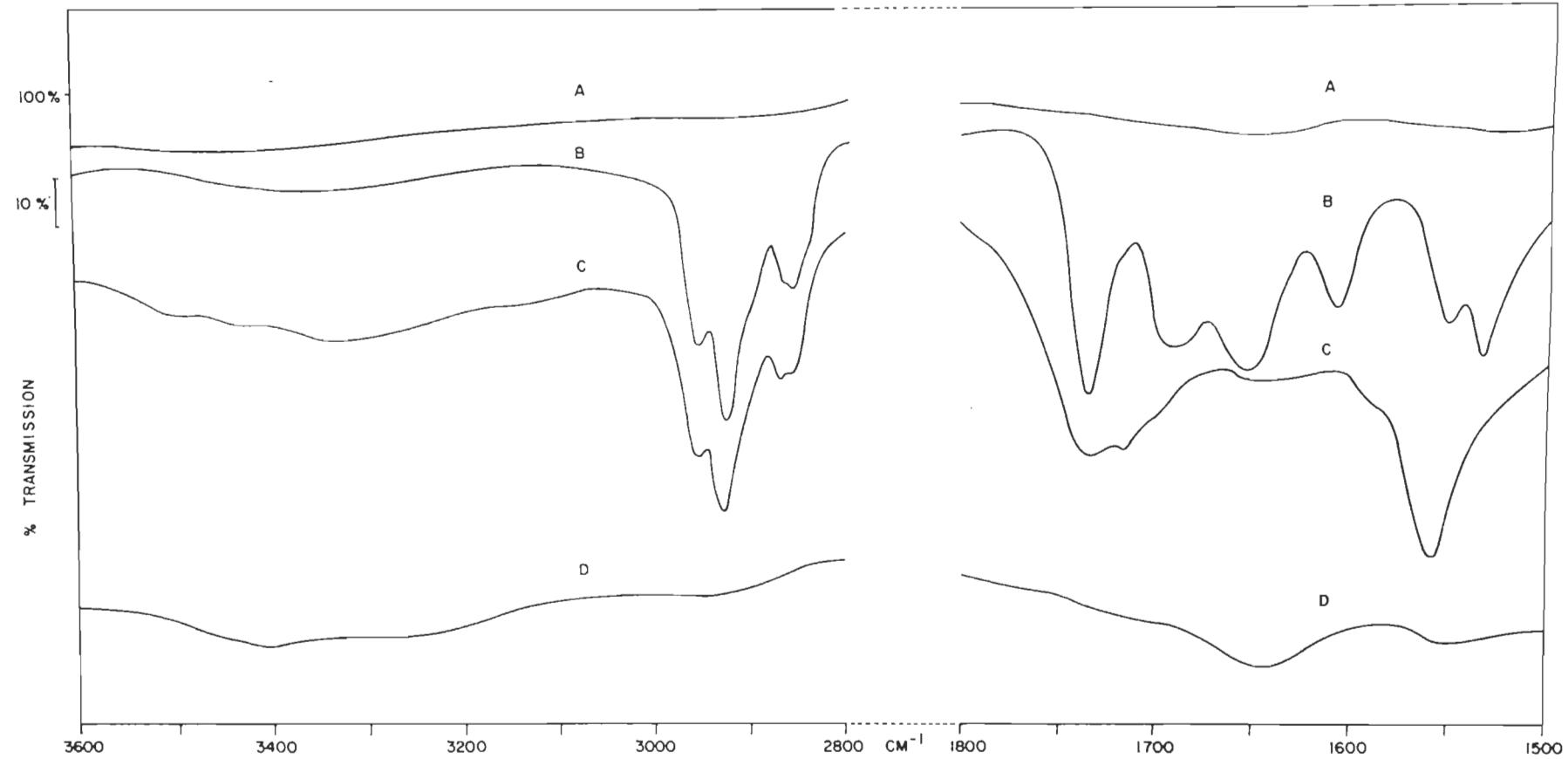


Figure 3.11.2.2. Spectre infrarouge de l'effet du NO sur la multicouche de chlorophylle a.
Lamelle lavée à l'éther éthylique.

TABLEAU 3.11.2.4. FREQUENCE DE VIBRATION (cm⁻¹) D'UNE MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a
EFFET DU NO

Spectre	Description	O-H	C-H	C=O ester	C=O cétone libre	C=O...Mg cétone associée	O-H	C=C C=N squelette	Squelette
A	Spectre de base de la lamelle de Ge.								
B	Multicouche 4 heures après déposition	2956,2925 2866,2854		1737	1692		1658	1609	1550,1535
C	Multicouche soumise 16 heures aux vapeurs de NO.	~ 3300*	2956,2925 2866,2854		1740,1721			1655*	1550
D	Lamelle lavée à l'éther éthylique	~ 3395* ~ 3300*					1655*		

* Bande de vibration O-H (voir Discussion)

4. DISCUSSION

4.1. EFFET DU TEMPS SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

4.1.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Le spectre électronique à l'interface air-solide obtenu après dépôt de 40 monocouches de chlorophylle a sur les deux faces d'une lamelle de quartz (Fig. 3.4.1., p. 57) est similaire au spectre obtenu par de B. Costa et coll. (28). Mais sous l'action du temps (48 heures), il y a un déplacement vers le bleu de la bande maximum de 4 nm; de B. Costa et coll. observèrent un déplacement vers le bleu de 2 nm; il est à noter que la période de temps n'a pas été mentionnée dans l'article de B. Costa et coll.

La différence entre notre résultat et celui de B. Costa et coll. (28) peut être attribuée au nombre de couches dans la multicouche et/ou à la nature de la lamelle utilisée.

Il est intéressant de noter qu'il n'y a pas de bande à 740 nm, une position typique pour les hydrates de chlorophylle.

Le vide a peu d'influence avec les modifications observées et ces modifications sont attribuables à une réorganisation des molécules de chlorophylle a avec le temps. La nature de cette réorganisation sera élucidée par le spectre infrarouge.

4.1.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge à l'interface air-solide obtenu après déposition de 36 monocouches de chlorophylle a sur une lamelle de germanium a été présenté précédemment (Fig. 3.4.2., p. 61).

Le spectre de fond de la lamelle de germanium (Fig. 3.4.2. A) est presque linéaire et libre de bandes d'impuretés.

Dans la région de 3400 cm^{-1} , pour la multicouche de chlorophylle a après déposition (Fig. 3.4.2. B), il n'y a pas d'absorption qui peut être attribuée à la vibration O-H des molécules d'eau; de plus, il n'y a pas de modification avec le temps (Fig. 3.4.2. E).

Dans la région de 2900 cm^{-1} , les vibrations C-H de la molécule de chlorophylle a ne montrent aucune modification significative trois heures après déposition.

Dans la région carbonyle, $1800-1500\text{ cm}^{-1}$, la bande ester à 1737 cm^{-1} et la bande du squelette C=C, C=N à 1609 cm^{-1} ne montrent pas de modification significative avec le temps, excepté pour un léger élargissement. Le doublet du squelette à 1550 et 1535 cm^{-1} se modifie légèrement, la branche du doublet

située à 1550 cm^{-1} ne subit aucune modification, par ailleurs, la branche située à 1535 cm^{-1} est déplacée à 1531 cm^{-1} et elle est plus large.

Les plus grandes modifications se produisent sur les bandes cétones. Quinze minutes après déposition, la bande cétone libre apparaît comme un épaulement situé à 1692 cm^{-1} et la bande cétone coordonnée apparaît comme étant une bande bien définie à 1658 cm^{-1} . Avec le temps, la bande cétone libre augmente en intensité, devenant plus étroite et légèrement déplacée de 1692 à 1695 cm^{-1} . La bande cétone coordonnée, avec le temps, décroît en intensité devenant moins aiguë et légèrement déplacée de 1658 à 1655 cm^{-1} .

Si nous pouvions extrapoler au temps zéro, la bande cétone libre serait moins intense et la bande cétone coordonnée serait plus intense. Les modifications peuvent être expliquées si nous supposons qu'à temps zéro la plupart des liaisons cétones des molécules de chlorophylle a sont coordonnées à l'atome de magnésium des molécules de chlorophylle a adjacentes. Avec le temps, quelques unes de ces liaisons $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Mg}$ sont brisées, causées par l'affaissement de l'organisation de la multicouche. La nouvelle organisation est plus stable que la précédente.

L'intensité de cette organisation stable (Fig. 3.4.2. E) est similaire à celle obtenue pour l'étude de l'effet du dioxane (Fig. 4. B, référence 5), mais la position des bandes est légèrement déplacée, causée probablement par une différence de lamelle dans les deux cas. Dans ce cas, nous avons utilisé une lamelle de germanium et dans l'autre cas c'est une lamelle de AgBr qui fut utilisée.

L'utilisation de lamelles différentes peut causer de légères différences dans l'organisation de la multicoche, lesquelles seront accentuées lorsque la réorganisation des molécules prend place. De plus, même lorsque nous utilisons la même lamelle, l'organisation de la multicoche est toujours légèrement différente; la réorganisation sera également différente.

La position des bandes de l'organisation stable de la multicoche de chlorophylle a (Fig. 3.4.2. E) est la même que celle obtenue pour un film solide obtenu d'une solution de chlorophylle a dans le CCl_4 , mais les intensités sont différentes. Dans le premier cas les bandes sont plus larges et la bande $\text{C}=\text{O}\cdots\text{Mg}$ à 1655 cm^{-1} est moins intense que dans le deuxième cas.

L'incorporation de molécules d'eau est différente dans la multicoche (C. Chapados, résultats non publiés) que dans le cas d'un film solide. Ceci indique que l'état d'agrégation est différent dans les deux cas.

En comparant le spectre infrarouge de la multicoche de chlorophylle a (Fig. 3.4.2.) avec le spectre ($\text{Chl } \underline{\text{a}}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Fig. 2 B de la référence 26), nous notons que dans la région des carbonyles, la position des bandes et le patron d'intensité de l'organisation stable de la multicoche de chlorophylle a (Fig. 3.4.2. E) est le même. Dans la région O-H, il n'y a pas de bandes dans la multicoche de chlorophylle a quoiqu'il y ait une petite bande pour le monohydrate de bichlorophylle ($\text{Chl } \underline{\text{a}}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Le patron d'agrégation du monohydrate de bichlorophylle est par conséquent exclus pour la multicoche de chlorophylle a.

4.2. MODELE D'UNE MULTICOUCHE A TEMPS ZERO

A la lueur des connaissances acquises jusqu'à maintenant, il est possible de proposer un modèle pour la multicouche de chlorophylle a. Ce modèle est basé sur les données des groupements fonctionnels observés en spectroscopie infrarouge.

Comme on sait, en l'absence d'agent nucléophile extérieur, la coordination d'insaturation de l'atome de magnésium central est satisfaite par une donation d'électrons de la fonction cétone C=O du cycle aromatique V d'une autre molécule de chlorophylle a (Fig. 1.3.1.).

Le modèle proposé est basé sur le modèle de Katz et coll. (26). Ce modèle (Fig. 4.2.1.) est basé sur les phénomènes intervenant avec un film solide. Il est nécessaire de rappeler que les phénomènes intervenant dans un film solide sont très sensibles à la méthode expérimentale de préparation du film solide. Dans le cas d'une multicoche, nous donnons une orientation à l'organisation moléculaire.

Dans le cas d'une multicoche de chlorophylle a, à temps zéro, après déposition, le nombre de liaison C=O...Mg est maximal en autant que la multicoche est bien construite. Par contre, dans le cas d'un film solide, le nombre de liaison C=O...Mg est fonction de beaucoup de variables dépendantes telles que le solvant utilisé, la vitesse d'évaporation du solvant, etc...

Pour toutes ces raisons, nous avons pensé la construction d'un modèle pour la multicoche tenant compte de divers critères (Fig. 4.2.2.).

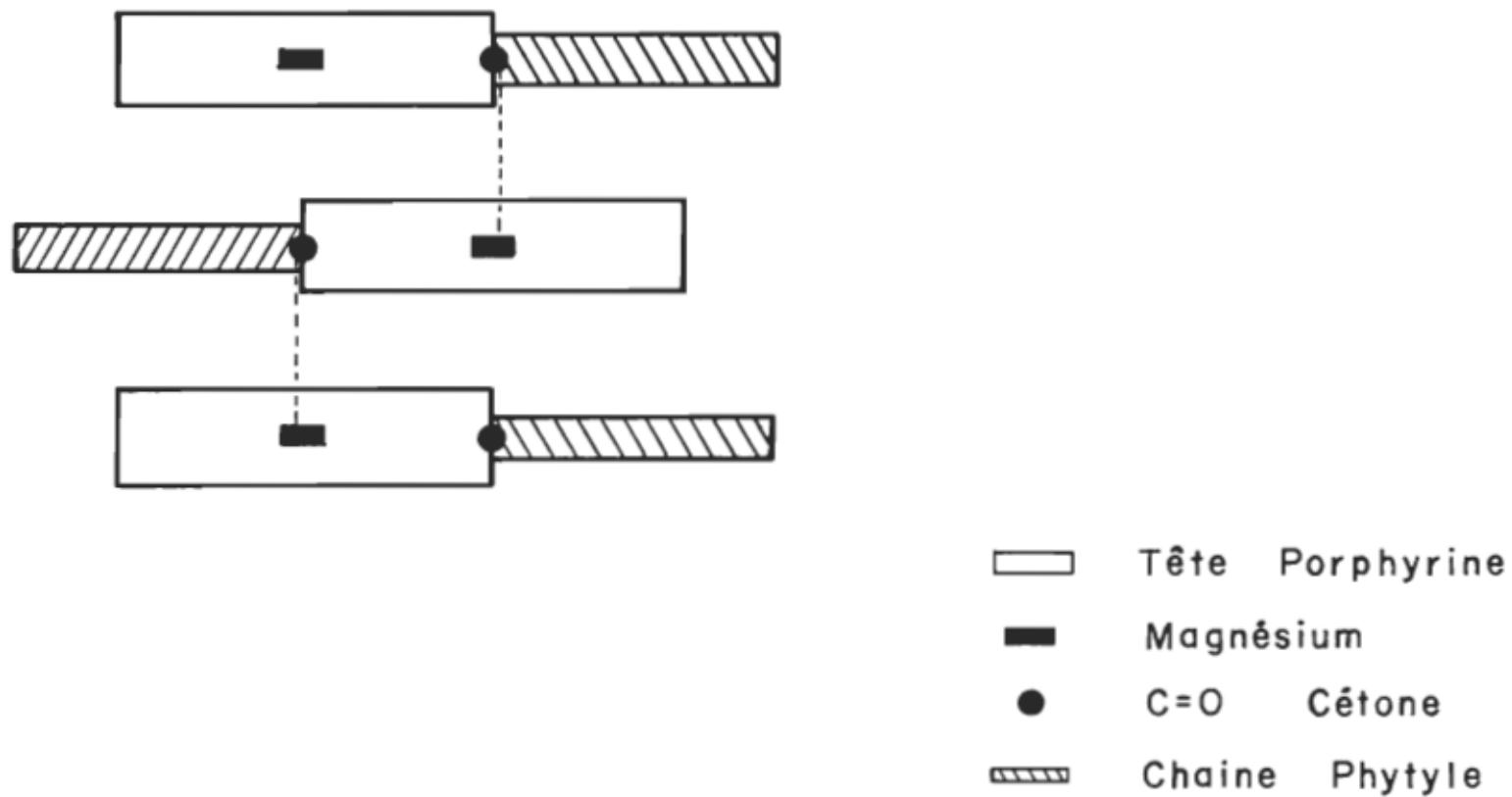


Figure 4.2.1. Modèle d'un film solide

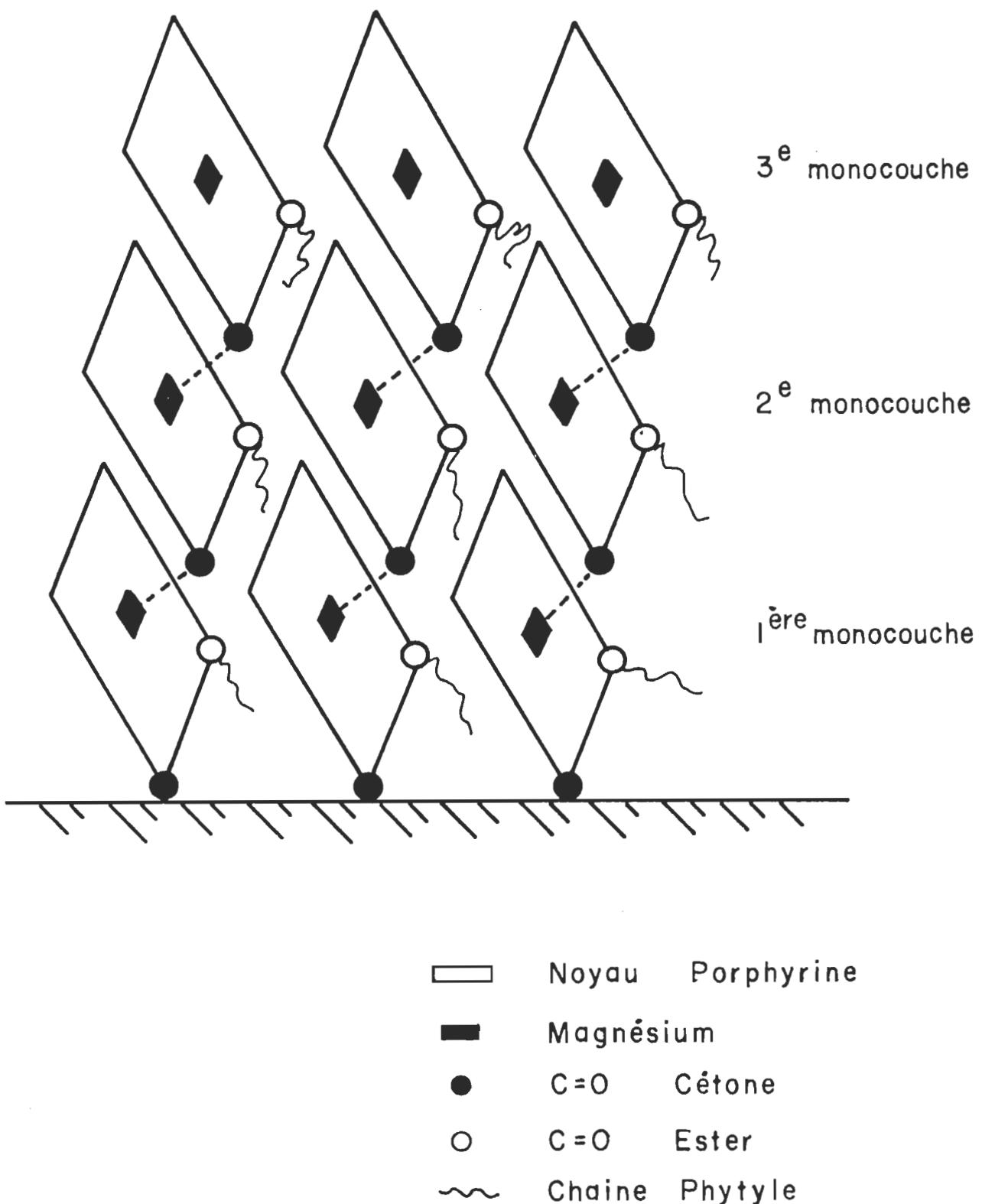


Figure 4.2.2. Modèle d'une multicouche à temps zéro

Ces critères sont l'espacement entre les atomes d'azote dans un même plan qui est d'environ $4,2 \text{ \AA}^0$, l'angle du noyau porphyrine par rapport au plan de la lamelle qui est de 59^0 , et la pénétration de la molécule de chlorophylle a d'une monocouche d'environ 4 \AA^0 dans la monocouche précédente (17, 29).

4.3. EFFET DU CO₂ SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

4.3.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Le spectre électronique à l'interface air-solide obtenu après déposition de 40 monocouches de chlorophylle a sur une lamelle de quartz est représenté en Fig. 3.5.1., p. 66. Ce spectre est similaire à celui obtenu par de B. Costa et coll. (28).

Sous l'action de vapeurs de CO₂ (48 heures), il y a un déplacement du maximum vers le bleu de 4 nm. Ce déplacement est similaire au déplacement observé pour l'effet du temps sur la multicouche de chlorophylle a (Fig. 3.4.1., p. 57).

En comparant les spectres infrarouges de l'effet du CO₂ et du temps sur la multicoche de chlorophylle a, nous pourrons mieux voir si la nature de la réorganisation est la même.

4.3.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge à l'interface air-solide obtenu après déposition de 40 monocouches de chlorophylle a sur une lamelle de germanium est présenté

sur la figure 3.5.2.

Le spectre de fond de la lamelle (Fig. 3.5.2. A) est presque linéaire et libre de bandes d'impuretés.

Dans la région de 3400 cm^{-1} , pour la multicoche de chlorophylle a après déposition (Fig. 3.5.2.B), il n'y a pas d'absorption qui peut être attribuée à la vibration O-H de quelques molécules d'eau. De plus, il n'y a pas de modification avec le temps^{mps} (Fig. 3.5.2.E) lorsque la multicoche est soumise aux vapeurs de CO_2 .

Dans la région de 2900 cm^{-1} , les vibrations C-H de la molécule de chlorophylle a ne montrent aucune modification significative après une exposition de la multicoche durant 48 heures aux vapeurs de CO_2 .

Dans la région carbonyle, $1800-1500\text{ cm}^{-1}$, la bande ester à 1737 cm^{-1} et la bande du squelette $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ à 1609 cm^{-1} ne montrent pas de modification significative, excepté un léger élargissement lorsque la multicoche de chlorophylle a est soumise 48 heures aux vapeurs de CO_2 . Le doublet du squelette situé à 1550 et 1535 cm^{-1} a une légère modification, la branche du doublet située à 1550 cm^{-1} n'a pas de modification, par ailleurs; la branche située à 1535 cm^{-1} est déplacée à 1531 cm^{-1} et devient plus large.

Les plus grandes modifications se produisent sur les bandes cétones. Quarante-cinq minutes après déposition, la bande cétone libre apparaît comme un épaulement situé à 1692 cm^{-1} et la bande cétone coordonnée apparaît comme une bande bien définie à 1658 cm^{-1} . Avec le temps, sous l'effet des vapeurs de CO_2 durant 48 heures, la bande cétone libre augmente en intensité,

devenant plus aiguë et légèrement déplacée de 1692 à 1695 cm^{-1} . La bande cétones coordonnée décroît en intensité devenant moins aiguë et légèrement déplacée de 1658 à 1655 cm^{-1} .

Si nous comparons ces résultats avec ceux de l'effet du temps sur la multicouche de chlorophylle a, nous nous rendons compte que les vapeurs de CO_2 n'ont aucun effet significatif sur la multicouche de chlorophylle a.

4.4. EFFET DU CO SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

4.4.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Le spectre électronique à l'interface air-solide obtenu après déposition de 40 monocouches de chlorophylle a sur une lamelle de quartz est représenté sur la figure 3.6.1., p. 73. Ce spectre est similaire à celui obtenu par de B. Costa et coll. (28).

Sous l'action des vapeurs de CO (48 heures), il y a déplacement du maximum vers le bleu de 4 nm. Ce déplacement est similaire aux déplacements observés pour l'effet du temps ainsi que l'effet des vapeurs de CO_2 sur la multicouche de chlorophylle a (Fig. 3.4.1. et 3.5.1.).

En comparant les spectres infrarouges de l'effet du CO et du temps sur la multicouche de chlorophylle a, nous pourrons mieux voir si la nature de la réorganisation dans les deux cas est la même.

4.4.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge à l'interface air-solide obtenu après déposition de 40 monocouches de chlorophylle a sur une lamelle de germanium est présenté sur la figure 3.6.2., p.76.

Le spectre de fond de la lamelle de germanium (Fig. 3.6.2. A) est presque linéaire et libre de bandes d'impuretés.

Dans la région de 3400 cm^{-1} , pour la multicoche de chlorophylle a après déposition (Fig. 3.6.2.B), il n'y a pas d'absorption qui peut être attribuée à la vibration O-H de molécules d'eau. De plus, il n'y a pas évidence de modification avec le temps (Fig. 3.6.2.E) lorsque la multicoche est soumise aux vapeurs de CO.

Dans la région carbonyle, $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, la bande ester à 1737 cm^{-1} et la bande du squelette C=C, C=N à 1609 cm^{-1} ne montrent pas de modification significative, excepté un léger élargissement lorsque la multicoche de chlorophylle a est soumise durant 48 heures aux vapeurs de CO. Le doublet du squelette situé à 1550 et 1535 cm^{-1} a une légère modification, la branche du doublet située à 1550 cm^{-1} n'a pas de modification; par ailleurs, la branche située à 1535 cm^{-1} est déplacée à 1531 cm^{-1} et est plus large.

Les plus grandes modifications se produisent sur les bandes cétones. Cinquante-cinq minutes après déposition, la bande cétone libre apparaît comme un épaulement situé à 1692 cm^{-1} et la bande cétone coordonnée apparaît comme une bande bien définie à 1658 cm^{-1} . Avec le temps, sous l'effet des vapeurs de CO

durant 48 heures, la bande cétone libre augmente en intensité, devenant plus aiguë et légèrement déplacée de 1692 à 1695 cm^{-1} . La bande cétone coordonnée décroît en intensité devenant moins aiguë et légèrement déplacée de 1658 à 1655 cm^{-1} .

Si nous comparons ces résultats avec ceux de l'effet du temps sur la multicouche de chlorophylle a, nous constatons que les vapeurs de CO n'ont aucun effet significatif sur la multicouche de chlorophylle a.

4.5. EFFET DU SO_2 SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

4.5.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Le spectre électronique à l'interface air-solide de 32 monocouches de chlorophylle a obtenu après déposition sur une lamelle de quartz (Fig. 3.7.1.1., p. 80) reproduit le spectre obtenu par de B. Costa et coll. (28).

En présence de vapeurs de SO_2 , la multicouche de chlorophylle a donne une cinétique de conversion 1:1. Le maximum situé à 680 nm se déplace vers le rouge de 5 nm. De plus, le produit obtenu a été identifié comme étant la phéophytine a.

La nature de cette conversion, chlorophylle a-phéophytine a, sera mieux comprise en observant les changements sur les groupements fonctionnels observés en spectroscopie infrarouge.

4.5.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge à l'interface air-solide de 36 monocouches de chlorophylle a sur une lamelle de germanium est présenté sur les figures 3.7.2.1. B

et 3.7.2.2. B représentant les deux essais effectués avec les vapeurs de SO_2 .

Le spectre de fond de la lamelle de germanium (Fig. 3.7.2.1. A et 3.7.2.2. A) est presque linéaire et libre de bandes d'impuretés.

Dans la région de 3400 cm^{-1} , pour la multicoche de chlorophylle a après déposition (Fig. 3.7.2.1. B et 3.7.2.2. B), il n'y a pas d'absorption qui peut être attribuée à la vibration O-H de molécules d'eau. Par contre, sous l'effet des vapeurs de SO_2 , une bande large apparaît (Fig. 3.7.2.1. D et 3.7.2.2. C). Dans un essai particulier (Fig. 3.7.2.1. E), nous avons lavé la lamelle à l'eau déminéralisée chaude; le résultat est la disparition complète de la large bande centrée à 3395 cm^{-1} et apparition d'une petite bande N-H à 3380 cm^{-1} . Dans un essai complémentaire (Fig. 3.7.2.2. D), nous avons lavé la lamelle à l'éther éthylique, nous observons une légère diminution dans le patron d'intensité de la large bande centrée à 3395 cm^{-1} mais elle demeure malgré le lavage.

Dans la région de 2900 cm^{-1} , les vibrations C-H de la molécule de chlorophylle a ne montrent aucune modification significative après réaction de la multicoche de chlorophylle a avec les vapeurs de SO_2 (Fig. 3.7.2.1. D et 3.7.2.2. C).

Dans un essai particulier (Fig. 3.7.2.1. E), soit le lavage de la lamelle à l'eau déminéralisée chaude, la vibration C-H ne subit aucune modification significative. Dans le cas de l'essai complémentaire, soit le lavage de la lamelle à l'éther éthylique, la vibration C-H est complètement disparue.

Dans la région carbonyle, 1800-1500 cm^{-1} , la bande ester à 1737 cm^{-1} et la bande du squelette C=C, C=N à 1609 cm^{-1} montrent de grandes modifications en présence de vapeurs de SO_2 . La bande C=O ester se déplace de 1737 à 1740 cm^{-1} , de plus, la bande du squelette à 1609 cm^{-1} se déplace jusqu'à 1622 cm^{-1} . De plus, les deux bandes montrent un élargissement prononcé.

Les plus grandes modifications se produisent sur les bandes cétones. En présence des vapeurs de SO_2 , la bande cétone libre se déplace de 1692 à 1700 cm^{-1} et montre une forte augmentation en intensité (Fig. 3.7.2.1. E). La bande cétone coordonnée située à 1658 cm^{-1} est complètement disparue.

Dans le cas particulier où la lamelle a été lavée à l'eau déminéralisée chaude, le composé dont le spectre apparaît E (Fig. 3.7.2.1.) correspond au spectre de la phéophytine a (3).

Dans le cas où la lamelle a été lavée à l'éther éthylique, le spectre apparaissant en D (Fig. 3.7.2.2.) correspond au spectre de la molécule d'eau.

La transformation de la chlorophylle a en phéophytine a suggère la présence de la molécule d'eau dans le modèle de la multicouche.

La molécule d'eau proviendrait de son introduction dans la multicouche de chlorophylle a lors de la plongée et de la sortie de la lamelle dans la sous-phase aqueuse. Les bandes concernées pour la molécule d'eau sont celles situées à 3395 et 1655 cm^{-1} .

Une possibilité de mécanisme pourrait être la suivante:



Il est bien connu que la chlorophylle a en présence d'un acide perd son magnésium pour donner naissance à la phéophytine a:



4.6. MODELE D'UNE MULTICOUCHE AU TEMPS ZERO

La présence ou l'absence d'eau dans la multicoche de chlorophylle a après la déposition a été depuis longtemps un sujet de discussion.

Les hydrates de chlorophylle impliquant une association $\text{C}=\text{O}\cdots\cdots\text{H}_2\text{O}\cdots\cdots\text{Mg}$ est à rejeter parce que les spectres électroniques d'une multicoche de chlorophylle a ne montrent pas de bande à 740 nm qui est caractéristique des hydrates. De plus, les spectres infrarouges n'ont pas de bande à 1640 cm^{-1} qui est la bande des carbonyles associées à l'eau.

L'effet du SO_2 sur la chlorophylle a à l'état monomoléculaire (section 4.5) n'est possible qu'en présence d'eau. Cette eau apparaît sur les spectres que lorsque la multicoche de chlorophylle a est exposée aux vapeurs de SO_2 . Cette eau doit être présente dans la multicoche avant l'exposition bien qu'il n'y ait pas de bande de vibration O-H dans la région de 3400 cm^{-1} au départ.

Alors, quel est l'état d'agrégation de la chlorophylle a à l'état monomoléculaire avec l'eau sans que cette eau soit détectable par infrarouge ?

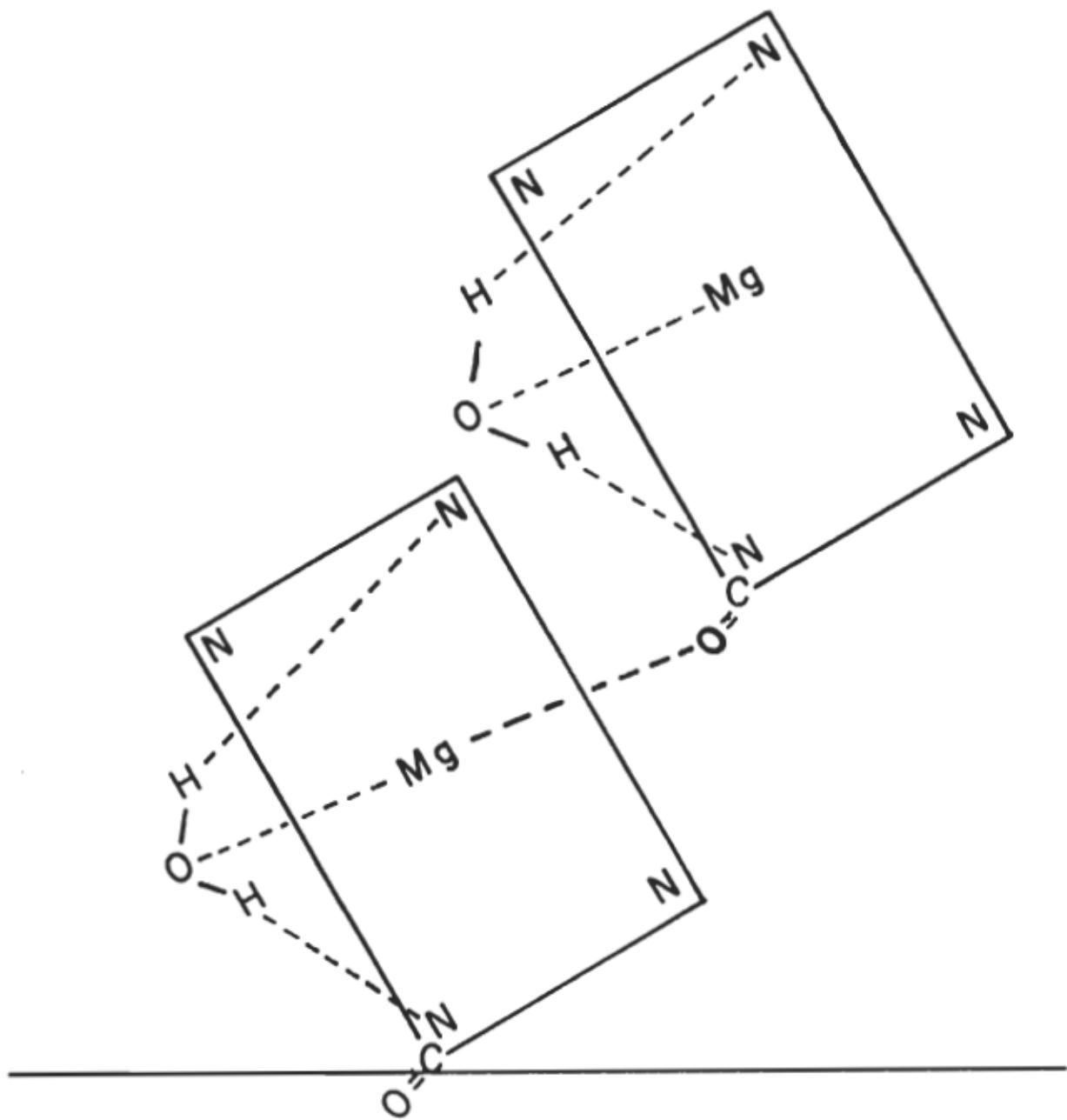


Figure 4.6.1. Modèle d'une multicouche à temps zéro en présence d'eau.

Il existe deux possibilités: soit que l'eau forme des liaisons de Van der Walls avec la chlorophylle a, soit que l'eau forme des liaisons fortes avec les atomes centraux (Mg et N) de la chlorophylle a.

La figure 4.6.1. montre la possibilité de présence d'eau dans la multicouche de chlorophylle a mais sans possibilité de vibration forte de la molécule d'eau.

De par la façon dont la molécule d'eau est placée dans ce modèle, la vibration O-H devient pratiquement inexistante car il y a compétition entre une vibration O-H et N-H intramoléculaire; le résultat de ceci serait une vibration faible.

Il y a possibilité de présence d'eau située entre les monocouches formant des liaisons de Van der Walls. Ces forces intermoléculaires sont de l'ordre de 1 à 3 kcal/mole. Ces forces diminuent rapidement avec une augmentation de la distance intermoléculaire. Nous ne verrions pas ces molécules d'eau soit parce que l'énergie impliquée par ces forces de Van der Walls est très faible, soit à cause du moyen utilisé: la réflexion interne. De fait, par cette technique, il est possible de ne pas voir la molécule d'eau formant des liaisons de Van der Walls; ceci serait dû à une orientation défavorable de la molécule d'eau par rapport au faisceau lumineux et donnant par conséquence, une faible bande d'eau.

4.7. EFFET DU H₂S SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

4.7.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Le spectre électronique à l'interface air-solide de 40 monocouches de chlorophylle a obtenu après déposition sur une lamelle de quartz (Fig. 3.8.1.)

reproduit le spectre obtenu par de B. Costa et coll. (28).

En présence de vapeurs de H_2S , la multicouche de chlorophylle a donne une cinétique de conversion 1:1. Le maximum situé à 680 nm se déplace de 5 nm vers le rouge. De plus, le produit obtenu a été identifié comme étant la phéophytine a.

La nature de cette conversion, chlorophylle a-phéophytine a, serait mieux comprise en observant les changements sur les groupements fonctionnels observés en spectroscopie infrarouge.

4.7.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge à l'interface air-solide de 36 monocouches de chlorophylle a sur une lamelle de germanium est présenté sur les figures 3.8.2.1. B et 3.8.2.2. B.

Dans la région de 3400 cm^{-1} , pour la multicouche de chlorophylle a après déposition (Fig. 3.8.2.1. B et 3.8.2.2. B), il n'y a pas d'absorption qui peut être attribuée à la vibration O-H de molécules d'eau. Par contre, sous l'effet des vapeurs de H_2S , une bande large apparaît (Fig. 3.8.2.1. C et 3.8.2.2. C). Dans un premier essai (Fig. 3.8.2.1. D), nous avons lavé la lamelle à l'eau déminéralisée chaude; le résultat est la disparition complète de la large bande centrée à 3395 cm^{-1} et d'une petite bande située à 1655 cm^{-1} . Dans un second essai (Fig. 3.8.2.2. D), nous avons lavé la lamelle à l'éther éthylique, nous avons observé une légère diminution de l'intensité de la large bande centrée à 3395 cm^{-1} . Cette diminution d'intensité peut être attribuée à une perte de produit.

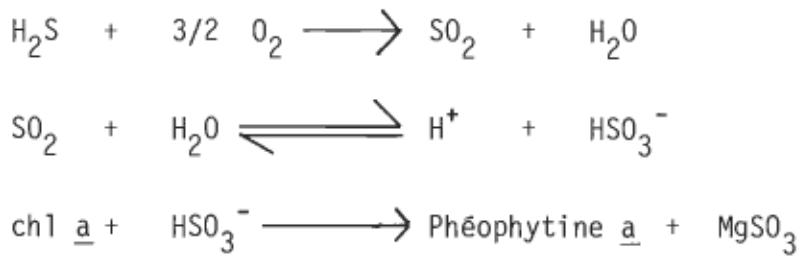
Dans la région de 2900 cm^{-1} , les vibrations C-H de la molécule de chlorophylle a ne montrent pas de modification significative après réaction de la multicouche de chlorophylle a avec les vapeurs de H_2S (Fig. 3.8.2.1. C et 3.8.2.2. C). Dans un premier essai, nous avons lavé la lamelle après réaction avec de l'eau chaude déminéralisée, la vibration C-H ne montre pas de modification significative. Dans un second essai, nous avons lavé la lamelle après réaction avec de l'éther éthylique, il y a disparition complète de la vibration C-H.

Dans la région carbonyle, $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, la bande ester à 1737 cm^{-1} et la bande du squelette C=C, C=N se déplacent respectivement à 1740 et 1622 cm^{-1} en présence des vapeurs de H_2S . Les deux bandes montrent un élargissement prononcé.

Les plus grandes modifications se produisent sur les bandes cétones. En présence des vapeurs de H_2S , la bande cétone libre se déplace de 1692 à 1699 et 1700 cm^{-1} respectivement (Fig. 3.8.2.1. C et 3.8.2.2. C). De plus, la bande montre une forte augmentation en intensité. La bande cétone coordonnée située à 1658 cm^{-1} disparaît complètement.

Le spectre électronique et la chromatographie en couche mince montre que le composé est la phéophytine a.

Lorsque nous comparons les résultats avec ceux obtenus avec le SO_2 , nous nous apercevons que les résultats semblent correspondre. De plus, la vitesse de réaction étant plus grande avec le SO_2 qu'avec le H_2S , ceci nous porte à suggérer le mécanisme suivant:

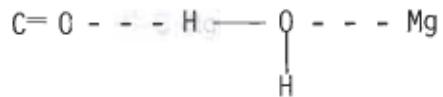


Il semble possible, que le H_2S à la surface de la multicoche se transforme en SO_2 ; après, nous observons l'effet du SO_2 sur la multicoche de chlorophylle a.

4.8. EFFET DU $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

Le spectre électronique à l'interface air-solide de 40 monocouches de chlorophylle a obtenu après déposition sur une lamelle de quartz en présence d'eau (Fig. 3.9.1.) reproduit le spectre obtenu par de B. Costa et coll. (28).

En ajoutant des vapeurs de H_2S , nous obtenons la phéophytinisation de la chlorophylle a jusqu'à ce qu'il y ait atteinte d'un équilibre qui favorise la formation d'un complexe chlorophylle- H_2O -phéophytine. La liaison serait $\text{C=O} - \text{--- H} \text{--- O} - \text{--- Mg}$ de la chlorophylle a.



Ce complexe a déjà été mentionné par Katz et coll. (30) et il avait obtenu un maximum de 720 nm; dans notre cas nous avons obtenu un maximum de 727 nm: cette différence est due au fait que l'état monomoléculaire n'est pas complètement détruit et que nous utilisons une lamelle différente.

4.9. EFFET DU NO₂ SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

4.9.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Le spectre électronique à l'interface air-solide de 34 monocouches de chlorophylle a obtenu après déposition sur une lamelle de quartz (Fig. 3.10.1.) reproduit le spectre obtenu par de B. Costa et coll. (28).

En présence de vapeurs de NO₂, la multicoche de chlorophylle a réagit très rapidement. Trois minutes après l'introduction du gaz, la réaction est complète. Le maximum se déplace de 680 à 688 nm. La nature du produit obtenu n'a pas été déterminée.

La nature de cette réaction et du produit formé sera mieux comprise en observant les changements sur les groupements fonctionnels en spectroscopie infrarouge.

4.9.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge à l'interface air-solide de 32 monocouches de chlorophylle a sur une lamelle de germanium est présenté sur les figures 3.10.2.1. B et 3.10.2.2. B.

Dans la région de 3400 cm⁻¹, pour la multicoche de chlorophylle a après déposition (Fig. 3.10.2.1. B et 3.10.2.2. B), il n'y a pas d'absorption qui peut être attribuée à la vibration O-H de molécules d'eau. Par contre, sous l'effet des vapeurs de NO₂, une bande large apparaît (Fig. 3.10.2.1. C et 3.10.2.2. C). Dans un premier essai (Fig. 3.10.2.1. D), nous avons lavé la lamelle à l'eau déminéralisée chaude, le résultat est une diminution de la large bande O-H. Dans

un second essai (Fig. 3.10.2.2. D), nous avons lavé la lamelle à l'éther éthylique, nous observons une diminution de l'intensité de la bande large centrée à 3395 cm^{-1} .

Dans la région de 2900 cm^{-1} , les vibrations C-H de la molécule de chlorophylle a montrent une légère diminution dans leur intensité (Fig. 3.10.2.1. C et 3.10.2.2. C). Dans un premier essai, nous avons lavé la lamelle après réaction avec de l'eau chaude déminéralisée, la vibration C-H montre une diminution significative dans son intensité. Dans un second essai, nous avons lavé la lamelle après réaction avec de l'éther éthylique, il y a disparition complète de la vibration C-H.

Dans la région carbonyle, $1800\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, la bande ester à 1737 cm^{-1} s'élargit. La bande C=C, C=N à 1609 cm^{-1} disparaît complètement.

La bande du squelette ayant un doublet à 1550 et 1535 cm^{-1} se déplace et donne naissance à une large bande à 1550 cm^{-1} .

Les bandes cétones disparaissent complètement.

Il y a des faits à tirer de ces résultats:

1- Il y a nitration de la multicouche de chlorophylle a, ceci est prouvé par l'intense vibration située à 1655 cm^{-1} , vibration correspondante au groupement nitro.

2- La nitration est prouvée indirectement par le fait qu'en lavant la lamelle à l'eau chaude, le produit de la réaction avec les oxydes d'azote est très soluble dans l'eau. Ceci est représenté par une forte diminution d'intensité des vibrations du produit formé.

3- Il semble y avoir ouverture du cycle aromatique.

4- Suivant la même technique utilisée en chromatographie sur couches minces pour la chlorophylle a; le produit formé par le NO₂ n'a montré aucune migration.

4.10. EFFET DU NO SUR LA MULTICOUCHE DE CHLOROPHYLLE a

4.10.1. PAR SPECTROSCOPIE ELECTRONIQUE

Le spectre électronique à l'interface air-solide de 32 monocouches de chlorophylle a obtenu après déposition sur une lamelle de quartz (Fig. 3.11.1.) est similaire au spectre obtenu par de B. Costa et coll. (28).

En présence de vapeurs de NO, il y a destruction de la multicoche 4 minutes à peine après l'introduction du polluant. Le maximum se déplace de 680 à 688 nm.

La nature de la réaction et du produit formé sera mieux comprise en observant les changements sur les groupements fonctionnels observés en spectroscopie infrarouge.

4.10.2. PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le spectre infrarouge à l'interface air-solide de la chlorophylle a sur une lamelle de germanium est présenté sur les figures 3.11.2.1. B et 3.11.2.2. B.

Dans la région de 3400 cm^{-1} , pour la multicouche de chlorophylle a après déposition il n'y a pas d'absorption qui peut être attribuée à la vibration O-H de molécules d'eau. Par contre sous l'effet des vapeurs de NO, une bande large apparaît (Fig. 3.11.2.1. C et 3.11.2.2. C). Dans un premier temps (Fig. 3.11.2.1. D), nous avons lavé la lamelle à l'eau chaude déminéralisée, nous observons une diminution de la large bande O-H. Dans un second essai (Fig. 3.11.2.2. D), nous avons lavé la lamelle à l'éther éthylique, nous observons une diminution dans l'intensité de la large bande centrée à 3395 cm^{-1} .

Dans la région de 2900 cm^{-1} , les vibrations C-H de la molécule de chlorophylle a montrent une légère diminution dans leur intensité (Fig. 3.11.2.1. C et 3.11.2.2. C). Dans le premier essai, soit le lavage de la lamelle à l'eau chaude déminéralisée, la vibration C-H montre une diminution d'intensité. Dans le second essai, soit le lavage de la lamelle à l'éther éthylique, il y a disparition complète de la vibration C-H.

Dans la région carbonyle, $1800-1500\text{ cm}^{-1}$, la bande ester à 1737 cm^{-1} s'élargit. La bande du squelette C= C, C= N à 1609 cm^{-1} disparaît complètement.

Le doublet du squelette à 1550 et 1535 cm^{-1} donne naissance à une forte bande située à 1550 cm^{-1} .

Les bandes cétones disparaissent complètement.

Toutes les observations sur le produit formé par l'action du NO sur la chlorophylle a nous amène à penser que ce produit est le même que celui formé par l'action du NO_2 sur la chlorophylle a.

Tout comme dans le cas de la migration du produit formé par le NO_2 , le produit formé par l'action du NO n'a pas montré de migration.

5. CONCLUSION

Dans cette étude nous avons constaté la similitude dans les résultats en ce qui concerne l'effet du temps, du CO₂ et du CO sur la multicoche de chlorophylle a.

Mentionnons notamment, par spectroscopie électronique, l'obtention d'un spectre similaire à celui de B Costa et coll. (28). De plus, nous avons observé un déplacement vers le bleu de 4 nm pour l'effet du temps sur la multicoche de chlorophylle a; de B. Costa et coll. observèrent un déplacement vers le bleu de 2 nm. Cependant dans l'étude de B. Costa et coll. la période de temps pour obtenir ce déplacement n'a pas été mentionnée.

La différence entre notre résultat et celui de B. Costa et coll. peut être attribuée au nombre de couches dans la multicoche et/ou à la nature de la lamelle utilisée. Il est à noter qu'il n'y a pas de bande à 740 nm, une position typique pour les hydrates de chlorophylle.

Par spectroscopie infrarouge, l'effet du temps, du CO₂ et du CO sur la multicoche de chlorophylle a montre un effet similaire. Les plus grandes modifications se produisent sur les bandes cétones. Avec le temps, la bande cétone libre

augmente en intensité, devenant plus aiguë et légèrement déplacée de 1692 à 1695 cm^{-1} . De plus, la bande cétone coordonnée, avec le temps, décroît en intensité devenant moins aiguë et légèrement déplacée de 1658 à 1655 cm^{-1} .

Les modifications observées sont attribuables à une réorganisation des molécules de chlorophylle a de la multicoche dans le temps. En extrapolant, à temps zéro, la bande cétone libre serait moins intense et la bande cétone coordonnée serait plus intense. Les modifications peuvent être expliquées si nous supposons qu'à temps zéro la plupart des liaisons cétones des molécules de chlorophylle a sont coordonnées à l'atome de magnésium des molécules de chlorophylle a adjacentes. En fonction du temps, quelques unes de ces liaisons C=O...Mg sont brisées, causées par l'affaissement de l'organisation de la multicoche. La nouvelle organisation est plus stable que la précédente. L'intensité du spectre de cette organisation est similaire à celle obtenue pour l'étude de l'effet du dioxane (5), mais la position des bandes est légèrement déplacée, causée probablement par une différence de lamelle dans les deux cas.

L'utilisation de lamelles différentes peut causer de légères différences dans l'organisation de la multicoche, lesquelles seront accentuées lorsque la réorganisation des molécules prend place. De plus, même lorsque nous utilisons la même lamelle, l'organisation de la multicoche est toujours légèrement différente; la réorganisation sera également différente.

La position des bandes de l'organisation stable de la multicoche de chlorophylle a est la même que celle obtenue pour un film solide obtenu d'une solution de chlorophylle a dans le CCl_4 , mais le patron d'intensité est différent. Dans le premier cas les bandes sont plus larges et la bande C= O...Mg à 1655 cm^{-1}

est moins intense que dans le deuxième cas.

L'incorporation de molécules d'eau est différente dans la multicouche par rapport au film solide (C. Chapados, résultats non publiés). Ceci indique que l'état d'agrégation est différent dans les deux cas.

A la lueur des connaissances obtenues, nous avons pensé au modèle de la multicouche à temps zéro (Fig. 4.2.2., p. 135). Comme on sait, en l'absence d'agent nucléophile extérieur, la coordination d'insaturation de l'atome de magnésium central est satisfaite par une donation d'électrons de la fonction cétone C=O du cycle aromatique V d'une autre molécule de chlorophylle a. Dans le cas d'une multicouche de chlorophylle a, à temps zéro, après déposition, le nombre de liaison C=O...Mg est maximal en autant que la multicouche est bien construite.

Par la suite, nous avons observé la phéophytinisation de la multicouche de chlorophylle a en présence de vapeurs de SO₂.

La transformation de la molécule de chlorophylle a en phéophytine a suggère la présence de la molécule d'eau dans le modèle de la multicouche à temps zéro.

La molécule d'eau proviendrait de son introduction dans la multicouche de chlorophylle a lors de la plongée et de la sortie de la lamelle dans la sous-phase aqueuse.

La possibilité de mécanisme proposé à ce moment a été la suivante:



De plus, il est bien connu que la chlorophylle a en présence d'un acide perd son atome de magnésium pour donner naissance à la phéophytine a:



Nous avons pu déterminé que l'effet du SO_2 sur la chlorophylle a à l'état monomoléculaire n'est possible qu'en présence d'eau. Cette eau apparaît sur les spectres à l'instant où la multicouche de chlorophylle a est exposée aux vapeurs de SO_2 . Cette eau doit être présente dans la multicouche avant l'exposition au gaz bien qu'il n'y ait pas de bande de vibration O-H dans la région de 3400 cm^{-1} au départ.

Ceci nous a amené à proposer le modèle présenté sur la figure 4.6.1. Ce modèle montre la possibilité de présence d'eau dans la multicouche de chlorophylle a mais sans possibilité de vibration forte de la molécule d'eau.

De par la façon dont la molécule d'eau est placée dans ce modèle, la vibration O-H devient pratiquement inexisteante car il y a compétition entre une vibration O-H et N-H intramoléculaire; le résultat de ceci est une vibration faible, ce qui est essentiel dans l'interprétation de nos spectres infrarouges.

Par la suite, l'effet du H_2S sur la multicouche de chlorophylle a est venue confirmer la phéophytinisation de la chlorophylle a. Lorsque nous avons comparé les résultats de l'effet du H_2S avec celui de l'effet du SO_2 , nous sommes arrivés à la conclusion que les résultats concordaient. De plus, la vitesse de

réaction étant plus grande avec le SO_2 qu'avec le H_2S , ceci nous a amené à suggérer comme possibilité de mécanisme:



Il nous semble possible que le H_2S à la surface de la multicoche peut se transformer en SO_2 ; par après, nous constatons l'effet du SO_2 sur la multicoche de chlorophylle a.

Lors d'un essai particulier, l'eau se trouvant à la surface de la lamelle et qui est enlevée aisément par évaporation après toute déposition de multicoche a été oubliée. En ajoutant des vapeurs de H_2S , nous avons constaté la phéophytinisation de la multicoche de chlorophylle a jusqu'à ce qu'il y ait atteinte d'un équilibre qui a favorisé la formation d'un complexe chlorophylle - H_2O - phéophytine. La liaison étant $\text{C}=\text{O}$ cétone de la phéophytine- H_2O - Mg de la chlorophylle.

Ce complexe a déjà été mentionné par Katz et coll. (30) et il avait obtenu un maximum de 720 nm; dans notre cas nous avons obtenu un maximum de 727 nm: cette différence étant due au fait que l'état monomoléculaire n'est pas complètement détruit et que de plus nous utilisons une lamelle différente.

En présence de vapeurs de NO_2 ou de NO , la multicoche de chlorophylle a réagit très rapidement. Le maximum se déplace de 680 à 688 nm. La nature du produit n'a pas été déterminée.

Malgré que le produit de la réaction ne soit pas identifié, il y a des faits importants à tirer de cette réaction.

- 1- Il y a nitration de la multicouche de chlorophylle a.
- 2- La nitration est prouvée indirectement par le fait qu'en lavant la lamelle à l'eau chaude, le produit de la réaction avec les oxydes d'azote est très soluble dans l'eau.

Il semble y avoir ouverture du cycle aromatique.

Le produit formé par les oxydes d'azote n'a montré aucune migration en chromatographie par couches minces.

Dans cette étude un des faits les plus important à noter est la présence de la molécule d'eau dans le modèle de la multicouche de chlorophylle a à temps zéro. Maintenant par des travaux subséquents il va falloir prouver la présence de la molécule d'eau et comment elle est située dans l'organisation de la multicouche.

BIBLIOGRAPHIE

1. Govindjee. Bioenergetics of photosynthesis. A series of monographs in cell biology. Academic Press éditeur, New-York (1975) 698 p.
2. Lehninger, A.L. Bioénergétique. Ediscience. Paris, 1969.
3. Vernon, L.P. et Seely, G.R. The Chlorophylls. Academic Press éditeur, 1966 p. 21-66.
4. Bennett, J.H. et Hill, A.C. Inhibition of apparent photosynthesis by air pollutants. J. Environ. Quality, 2 (1973) p. 526-530.
5. Harrick, N.J. Internal reflection spectroscopy. Interscience Publishers. John Wiley and sons inc. New-York (1967) p. 64.
6. Bennett, J.H., Gates, D.M. et Hill, A.C. A model for gaseous pollutant sorption by leaves. Air Pollution Control Association Journal, 23 (1973) p. 957-962.
7. Cole, A.F.W. et Macdowall, F.D.H. Threshold and synergistic damage to tobacco by ozone and sulfur dioxyde. Atmosp. Environ. 5 (1971) p. 553-559.
8. Hill, A.C. et Bennett, J.H. Inhibition of apparent photosynthesis by nitrogen oxides. Atmosp. Environ. 4 (1970) p. 341-348.

9. Mudd, J.B. Sulfur Dioxide. Responses of plants to air pollution. Academic Press. (1975) p. 9-22.
10. Taylor, O.C. et Eaton, F.M. Suppression of plant growth by nitrogen dioxide. Plant Physiol. 41 (1965) p. 132-135.
11. Taylor, O.C., Thompson, C.R., Tingey, D.T. et Reinert, R.A. Oxides of nitrogen. Responses of plant to air pollution. Academic Press éditeur. (1975) p. 179-194.
12. Thomson, W.W. Effects of air pollutants on plant ultrastructure. Responses of plant to air pollution. Academic Press éditeur. (1975) p. 179-194.
13. Thomson, W.W., Nagahashi, J. et Platt, K. Further observation on the effects of ozone on the ultrastructure of leaf tissue. Air pollution effects on plant growth. ACS Symposium series 3.
14. Wellburn, A.R., Majernik, O. et Wellburn, F.A.M. Effects of SO_2 and NO_2 polluted air upon the ultrastructure of chloroplasts. Environ. Pollut. 3 (1972) p. 37-49.
15. Leblanc, R.M. et Chapados, C. Biophys. Chem. 6, (1977) p. 77-85.
16. Chow, H.C., Serlin, R. et Strouse, C.E. The crystal and molecular structure and absolute configuration of ethyl chlorophyllide a dihydrate. A model for the different spectral forms of chlorophyll a. J. Am. Chem. Soc., 97 (1975) p. 7230-7237.

17. Fuhrhop, J.H. The reactivity of the porphyrin ligand. *Angew. Chem. Internat. éditeur*, 13, (1974) p. 321-335.
18. Smith, K.M. Porphyrins and metalloporphyrins. Elsevier Scientific Publishing Company. New-York. 1975.
19. Browning, D.R. Méthodes spectroscopiques. Masson et Cie éditeur , Paris 1974.
20. Hirschfield, T. et Wilks, Jr., P.A. Internal reflection spectroscopy. *Applied spectroscopy reviews*. 1, (1967) p. 99-130.
21. Manuel d'instruction pour la calibration du spectrophotomètre u v -visible fourni par la compagnie Perkin-Elmer.
22. Tables of wavenumbers for the calibration of infra-red spectrometers. International Union of Pure and Applied Chemistry. Commission on molecular structure and spectroscopy. Butterworth éditeur. London. 1961.
23. Leblanc, R.M. et Orger, B. An evaluation of monolayer techniques in this laboratory using a Langmuir-type surface pressure balance. Research Report from October 1969 to May 1970. Unpublished.
24. Ashworth, M.R.F. Thin layer chromatography; a laboratory handbook; 2ième édition. New-York, 1960. 1041 p.

25. Gaines, G.L. Jr. Insoluble monolayers at liquid-gas interfaces. Interscience Publishers, New-York, 1966.
26. Ballschmitter, K. et Katz, J.J. Chlorophyll-chlorophyll and chlorophyll-water interactions in the solid state. Biochim. Biophys. Acta, 256 (1972) p. 307-327.
27. Chapados, C. et Leblanc, R.M. Chem. Pys. Letters, 49, (1976) p. 180-182.
28. De B. Costa, S.M., Froines, J.R., Harris, J.M., Leblanc, R.M., Orger, B.H. et Porter, G. Proc. Roy. Soc. London, A 326, (1972), p. 503-519.
29. Gurinovich, G.P. et Strelkova, T.I. The mechanisms of association of chlorophyll and its analogues. Biofizika 13, no. 5 (1968) p. 782-792.
30. Norris, J.M., Scheer, H. et Katz, J.J. The biological role of porphyrins and related structures. New-York Academy of Science, 244 (1975) p. 260-280.