

Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for
authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/gpss20>

SYNTHÈSE DE NOUVEAUX INITIATEURS. GÉNÉRATION IN SITU DE COMPOSÉS PEROXYGÈNES PAR ACTION DU PERCARBONATE DE SODIUM. APPLICATION [Agrave] LA DESTRUCTION DE TOXIQUES ORGANOPHOSPHORES ET/OU SOUFRES

Claude Lion^a, Louis Da Conceição^a & Mir
Hedayatullah^a

^a Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes
de l'Université Paris 7 Denis Diderot, Associé au
CNRS, UPRESA 7086, 1, rue Guy de la Brosse, 75005,
PARIS

Version of record first published: 04 Oct 2006.

To cite this article: Claude Lion, Louis Da Conceição & Mir Hedayatullah (2000):
SYNTHÈSE DE NOUVEAUX INITIATEURS. GÉNÉRATION IN SITU DE COMPOSÉS
PEROXYGÈNES PAR ACTION DU PERCARBONATE DE SODIUM. APPLICATION [Agrave]
LA DESTRUCTION DE TOXIQUES ORGANOPHOSPHORES ET/OU SOUFRES, *Phosphorus,
Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 161:1, 97-113

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500008042098>

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

SYNTHÈSE DE NOUVEAUX INITIATEURS. GÉNÉRATION *IN SITU* DE COMPOSÉS PEROXYGÈNES PAR ACTION DU PERCARBONATE DE SODIUM. APPLICATION À LA DESTRUCTION DE TOXIQUES ORGANOPHOSPHORES ET/OU SOUFRES

CLAUDE LION*, LOUIS DA CONCEIÇÃO et MIR HEDAYATULLAH

*Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris 7 Denis
Diderot, Associé au CNRS, UPRESA 7086, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS*

(soumis le 12 juin 1999 ; accepté le 28 septembre 1999)

New initiators 1-7, analogues of tetra-acetylenediamine, have been prepared and their use in the *in situ* generation of peroxyacids by reaction with sodium peroxycarbonate described. The kinetics of perhydrolysis of these initiators in aqueous solution under different conditions of temperature and pH, as well as the use of these new "complex peroxygenated systems" in the destruction of organophosphorus and sulfur toxins and pollutants, have been studied.

Keywords: Initiator synthesis; Peroxycarbonate; *In situ* peroxyacids formation; Decontamination; Organophosphorus compounds; Sulfur compounds

Au cours de ces dernières années, nos travaux ont été orientés vers la destruction rapide, douce et complète de toxiques organophosphorés et/ou soufrés.¹⁻⁴ Les composés à effet alpha ont été testés et parmi eux, les structures peroxygénées du type peracides se sont avérées les meilleurs candidats.

Il s'agissait essentiellement de disposer de composés stables dans cette famille, le monoperphthalate de magnésium (MPPM), peracide commercial disponible en grande quantité s'est avéré un excellent produit.^{5,6}

* Correspondance auteur.

Une autre technique concerne la génération *in situ* du peracide tout juste avant emploi. Cette voie utilise la réaction de l'eau oxygénée ou de l'un de ses dérivés du type persel sur un composé appelé initiateur. Les persels les plus utilisés sont le percarbonate de sodium (PC), le perborate de sodium (PB), la perurée (PU), étudiés dans nos recherches précédentes,⁷ alors que les initiateurs connus sont essentiellement la tétraacétyléthylènediamine (TAED), la tétraacétylglycourée (TAGU), le pentaacétylglucose (PAG),⁷ cette voie génère essentiellement l'acide peracétique (APA) de la manière suivante, exemple : cas de la TAED + H₂O₂ :

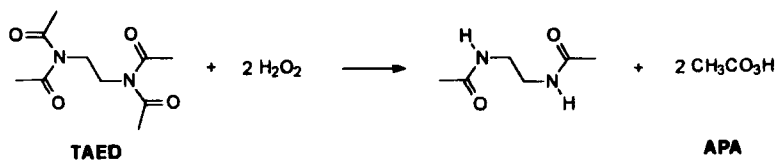


SCHÉMA 1

D'autres initiateurs conduisant par cette technique à des peracides à longue chaîne carbonée ont été décrits, il s'agit des sels de sodium des nonyl- et isononyloxybenzènesulfonates (NOBS et INOBS), ainsi que des acylsucres (AS).⁷

L'intérêt de ce type de composés pour la génération *in situ* d'un peracide est d'autant plus grand que ce dernier se trouve dans le milieu réactionnel à l'état "naissant" donc très réactif. Ce type de réaction est important non seulement en décontamination,⁷ mais également dans les systèmes d'oxydation du blanchiment de la pâte à papier et dans l'industrie lessivière.⁸

Dans ce travail, nous décrivons la synthèse d'une nouvelle série d'initiateurs 1-7 dont les structures s'apparentent à celle du TAED. Il a été démontré que l'action de ce dernier sur le peroxyde d'hydrogène conduisait à la formation de l'entité réactive, en l'occurrence, l'acide peracétique "naissant".⁹ Nous montrons aussi que l'association des modèles de nouveaux initiateurs que nous décrivons avec un persel permet la destruction rapide, totale et douce de toxiques organophosphorés et/ou soufrés via la formation intermédiaire de "structures peroxygénées complexes" de type peracide 1a à 7a.

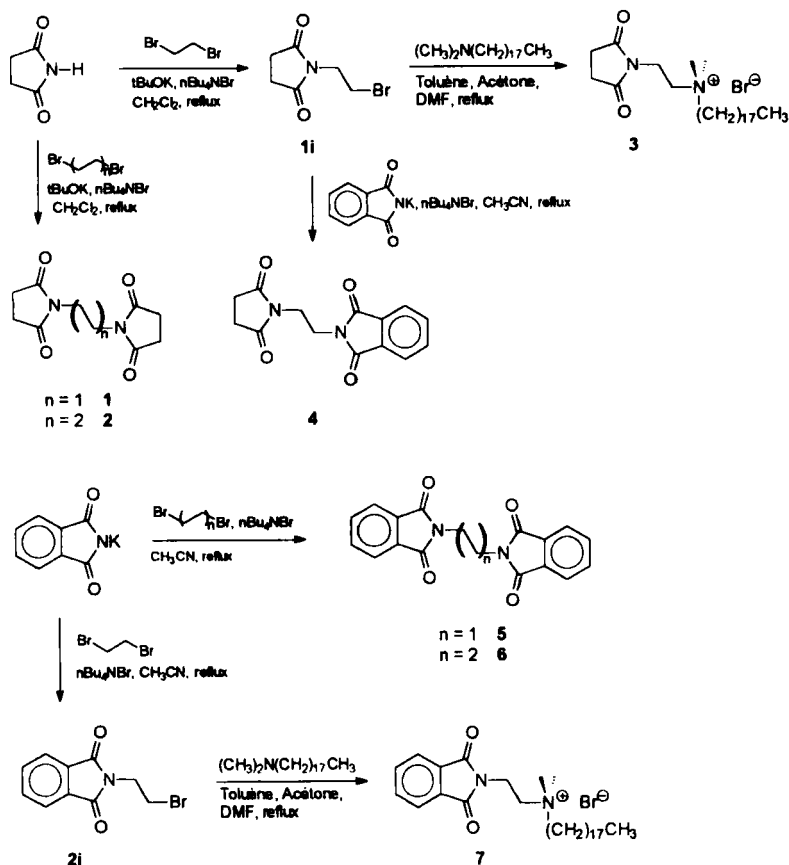


SCHÉMA 2

RÉSULTATS – DISCUSSION

La première partie de cette étude a été consacrée à la synthèse des initiateurs 1-7, à la cinétique de génération *in situ* des “peracides complexes” par leur action sur le percarbonate de sodium (PC) (persel) ainsi qu'à l'étude de la stabilité de ces peracides dans différentes conditions opératoires.

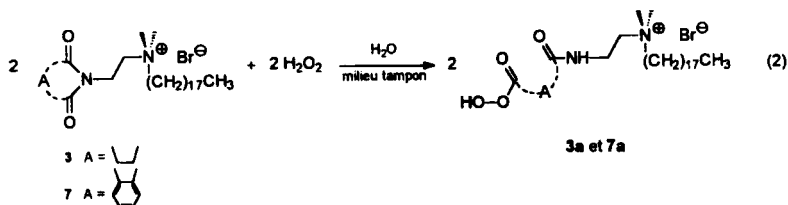
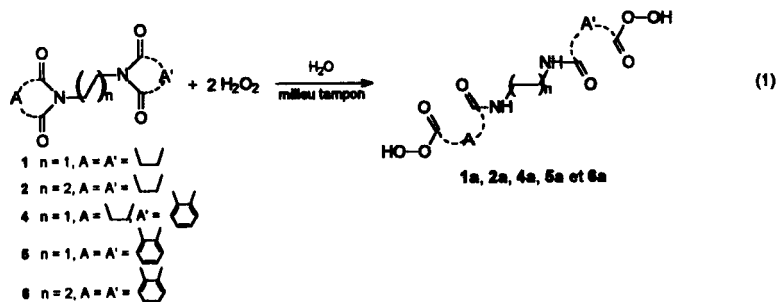
Les cinétiques de dégradation de divers polluants organophosphorés et organosoufrés par nos systèmes peroxygénés complexes ont fait l'objet de la deuxième partie de notre travail.

A Synthèse des initiateurs

Les différents initiateurs (**1**, **2**, **4**, **5** et **6**) sont obtenus par condensation des sels de potassium du phtalimide et du succinimide, en milieu aprotique, avec des 1,2 et 1,4 dibromoalcanes.¹⁰ L'addition de N, N-Diméthyl-octadécylamine sur les intermédiaires (**1i**) et (**2i**) permet la formation des initiateurs à fonction ammonium quaternaire (**3**) et (**7**),¹¹ fonction intervenant dans la catalyse micellaire (Schéma 2).

B Vitesse de génération du peracide selon les conditions expérimentales

Les initiateurs, choisis dans la famille des imides, réagissent avec (PC) pour générer le peracide correspondant (équation 1). La stoechiométrie de la réaction correspond à la consommation de 2 moles de peroxyde d'hydrogène par mole d'initiateur (équation 1); pour les initiateurs possédant une seule fonction imide, la stoechiométrie a été modifiée (équation 2) afin de conserver le même nombre d'équivalents de fonction imide perhydrolysés.



L'étude de la cinétique de perhydrolyse des initiateurs, par (PC) dans différents milieux tampons, et pour une température donnée, a démontré l'influence du pH sur la vitesse de génération des peracides. Ainsi un pH plus basique favorise l'ouverture du cycle imide et la présence d'un plus fort pourcentage d'espèce nucléophile, en l'occurrence l'anion $\text{HOO}^\cdot$.

TABLEAU I Constantes cinétiques de formation des peracides complexes (k_{obs}) à partir des initiateurs **1-7** en milieu basique ($pH_{initial} = 8, 9$ et 10) et à différentes températures

Initiateurs (pK_a) ^b	k_{obs} perhydrolyse ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) ^a $\times 10^3$											
	25°C			35°C			45°C			55°C		
	8 ^c	9 ^c	10 ^c	8 ^c	9 ^c	10 ^c	8 ^c	9 ^c	10 ^c	8 ^c	9 ^c	10 ^c
1 (8.07)	3.00	3.50	5.00	7.00	15.00	21.00	9.25	27.00	40.00	8.25	32.50	45.00
2 (8.00)	2.50	3.50	4.00	6.00	10.50	20.00	10.25	25.00	39.00	9.00	25.00	39.51
3 (8.19)	2.50	4.00	5.50	10	15.75	19.50	11.00	28.00	45.00	11.75	30.00	50.00
4 (7.79- 8.24)	d	2.00	4.00	6.75	10.00	12.50	7.50	15.00	25.50	7.00	14.75	30.26
5 (7.58)	d	d	1.25	2.00	6.25	10.00	6.00	12.00	19.00	5.25	9.00	16.00
6 (7.53)	d	d	1.25	3.50	8.00	7.00	7.50	10.00	17.00	4.75	7.75	19.00
7 (7.75)	d	d	1.50	3.00	10.00	10.00	8.00	13.50	20.50	8.25	9.25	20.00

a. Conditions expérimentales : Les concentrations en réactifs sont les suivantes : [initiateurs **1, 2, 4, 5** et **6**] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} ; [initiateurs **3** et **7**] = 10^{-2} mol. L^{-1} , [PC] = $8.6 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} .
b. Valeurs des pK_a des peracides générés in situ.
c. Valeurs de pH des solutions tamponnées.
d. Limite de détection des espèces peroxygénées.

L'étude de l'influence de la température sur la formation des peracides a mis en évidence une activation thermique de la perhydrolyse des initiateurs. La vitesse de génération du peracide atteint rapidement une valeur limite avec la température, ce qui peut être dû à la dégradation du peracide et/ou du peroxyde d'hydrogène.

L'analyse par pH-métrie des différents peracides générés *in situ* permet de mettre en évidence, grâce aux valeurs des pKa, la formation de deux classes de peracides que sont les acides perbenzoïques substitués en position ortho **4a**, **5a**, **6a** et **7a** (pKa ~ 7.5–7.7) et les peracides aliphatiques **1a**, **2a**, **3a** et **4a** (pKa ~ 8–8.2). Enfin la nature des substituants A sur le groupement imide influe fortement sur la vitesse de formation du peracide. Les peracides dérivés du phthalimide présentent une vitesse de perhydrolyse plus faible que celle des autres initiateurs, quelles que soient les conditions de température et de pH, ce qui serait vraisemblablement dû au fait que le noyau aromatique rendrait l'initiateur plus hydrophobe et moins électrophile vis à vis du peroxyde d'hydrogène.

Les résultats expérimentaux concernant la perhydrolyse des initiateurs par (PC) en milieu basique et à différentes températures ont donc mis en évidence l'influence de facteurs thermodynamiques et d'effets de substituants dans la génération *in situ* des peracides à partir de composés à fonction imide.

C Vitesse de dégradation du peracide en fonction du pH et de la température

L'augmentation de la température de génération et du pH du milieu permet de générer une plus grande concentration de peracide à partir des initiateurs tout en entraînant une décomposition accrue des peracides générés *in situ*.

Afin d'améliorer la stabilité de ces peracides, après génération dans les conditions optimales de pH et de température, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante. Les résultats obtenus ont permis de décrire la stabilité de deux familles de peracides générés *in situ* en phase aqueuse tamponnée.

L'ouverture par perhydrolyse du cycle phthalimide forme un peracide avec un substituant amide en position ortho du noyau aromatique, ce qui crée une contrainte stérique favorisant la dégradation du peracide dans le milieu.

TABLEAU II Constantes cinétiques de dégradation (k_{obs}) des peracides générés *in situ* (après activation à 45°C)

Initiateurs	k_{obs} dégradation ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) ^{a,b} $\times 10^3$		
	pH 8	9	10
1	0.52	0.35	0.14
2	0.39	0.23	0.12
3	0.71	0.30	0.19
4	0.83	0.52	0.25
5	1.26	0.70	0.38
6	0.98	0.66	0.42
7	1.13	0.67	0.31

a. Conditions expérimentales : Les concentrations en réactifs sont les suivantes : [initiateurs 1, 2, 4, 5 et 6] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} ; [initiateurs 3 et 7] = 10^{-2} mol. L^{-1} ; [PC] = $8.6 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} .

b. Toutes les réactions sont effectuées à 25°C.

En outre, le peroxyde d'hydrogène n'ayant pas totalement réagi avec l'initiateur favorise la dégradation de l'anion percarboxylate, dans ces conditions de pH basique, comme l'a démontré Evans¹² avec d'autres familles de peracides.

Pour les initiateurs dérivés du succinimide, la perhydrolyse du cycle entraîne la formation d'un peracide linéaire de stabilité relativement importante dans ces conditions de milieu tampon relativement basique.

Enfin, la vitesse de réaction de dégradation des peracides augmente lorsque le pH initial est proche ou égal au pKa des différents peracides, ce qui est en accord avec d'autres études¹³ qui ont démontré l'interaction de la forme anionique du peracide sur sa forme neutre.

En conclusion, l'étude de la dégradation de peracides générés *in situ* par action du (PC) sur différents initiateurs décrit la stabilité dans le temps et sous certaines conditions expérimentales de pH de différentes classes de peracides obtenus à partir d'un groupement imide commun.

D Réactivité des peracides générés *in situ*

Les différentes conditions de température et de pH pour la perhydrolyse d'initiateurs dérivés du groupement imide, en vue de générer des nouvelles classes de peracides ont été évaluées précédemment. Dans un souci d'équilibrer favorablement le pourcentage de peracide généré *in situ* par rapport à la quantité de peracide dégradée dans le milieu réactionnel, les condi-

tions optimales de génération et d'utilisation des peracides en décontamination chimique de composés organophosphorés et organosoufrés ont été définies à partir des études que nous venons d'exposer. Elles sont choisies comme étant une valeur de 45°C pour la température, un temps de 30 minutes et une valeur de pH initial égal à 10 pour le milieu tampon lors de la génération *in situ* du peracide, puis une valeur de 25°C pour la température lors de l'emploi de la solution contenant le peracide dans la dégradation des composés organophosphorés et organosoufrés.

D-1 Réaction d'hydrolyse d'un composé organophosphoré

La réaction d'hydrolyse d'un composé organophosphoré toxique comme le paraoxon (phosphate de diéthyle et de *p*-nitrophényle) **8**, insecticide puissant couramment utilisé, par les peracides générés *in situ* a été réalisée avec un excès du système initiateur/(PC) de l'ordre de 10 fois par rapport au composé organophosphoré **8**, dans le but d'obtenir une cinétique de réaction du pseudo premier ordre (équation 3).

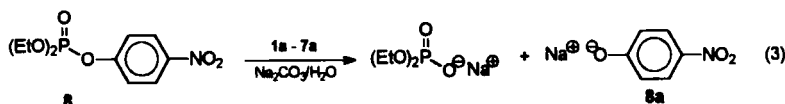


TABLEAU III Constantes cinétiques de dégradation (k_{obs}) du paraoxon par les peracides générés *in situ*

Initiateurs	k_{obs} dégradation du Paraoxon (min^{-1}) $\times 10^3$	
	Phase aqueuse	Milieu micellaire
–	4.95	6.02
1	16.90	57.76
2	15.99	59.59
3	50.01	51.65
4	13.86	48.91
5	14.44	48.82
6	16.25	61.83
7	59.39	55.45

Conditions expérimentales : Les concentrations en réactifs sont les suivantes : [initiateurs **1**, **2**, **4**, **5** et **6**] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹; [initiateurs **3** et **7**] = 10^{-2} mol. L⁻¹; [PC] = $8.6 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹; [paraoxon] = $2.16 \cdot 10^{-4}$ mol. L⁻¹; [CTACl] = $3 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹; Toutes les réactions sont effectuées à 25°C et au pH_{initial} = 10.

Les résultats expérimentaux montrent que les peracides générés *in situ* ($pK_a \sim 7.5$ à 8.2), bien que 10^4 fois moins basiques que le peroxyde d'hydrogène ($pK_a \sim 11.7$), sont 8 à 10 fois plus réactifs que le peroxyde d'hydrogène vis à vis d'un électrophile phosphoré, comme le paraoxon, en milieu micellaire pour une valeur de pH basique.

L'exaltation par effet alpha de la nucléophilie des peracides par rapport au peroxyde d'hydrogène pourrait être expliquée par la présence du groupement carbonyle électroattracteur de la fonction peracide qui permet d'augmenter les répulsions électroniques des paires d'électrons non appariés.

Les valeurs cinétiques de dégradation du paraoxon par les initiateurs dérivés du succinimide et du phthalimide sont du même ordre de grandeur, ce qui ne permet pas de mettre en évidence une différence de réactivité en terme de nucléophilie entre les deux classes de peracides.

Dans les essais de dégradation du paraoxon en absence de tensio-actif (milieu non micellaire), les meilleurs résultats sont atteints avec les initiateurs **3** et **7** qui possèdent à la fois une fonction peracide et une fonction ammonium quaternaire à longue chaîne susceptible d'engendrer un milieu micellaire. En effet, contrairement aux initiateurs **1**, **2**, **4**, **5** et **6**, l'ajout de tensio-actif dans le milieu réactionnel n'améliore en rien les cinétiques de destruction du paraoxon effectuées avec **3** et **7**.

L'étude de la dégradation du paraoxon par différents peracides générés *in situ* a permis de mettre en évidence les propriétés nucléophiles de deux classes de peracides dans des milieux aqueux non organisés et organisés.

D-2 Réaction d'oxydation de composés organosoufrés

Les réactions d'oxydation du di-n-butylsulfure **9** choisi comme modèle ont été effectuées avec des rapports initiateur/(PC)/**9** de 1/1.33/1 pour les initiateurs **1**, **2**, **4**, **5** et **6** et de 2/1.33/1 pour les initiateurs **3** et **7**, dans le but d'obtenir la forme sulfoxyde **9a** puis la forme sulfone **9b** correspondantes (Schéma 3).

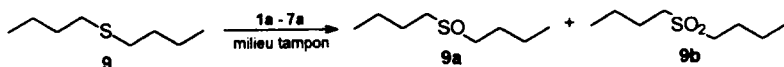


SCHÉMA 3

Dans le cas de l'oxydation du 2-chloro-2'-phényl-diéthylsulfure **10**, simili de l'Ypérite (dichloro-2, 2-diéthylsulfure), composé vésicant, les rapports initiateur/(PC)/**10** sont de 1.5/2/1 pour les initiateurs **1**, **2**, **4**, **5** et **6**, et de 3/2/1 pour les initiateurs **3** et **7**, pour tenter d'obtenir la dégradation complète de **10**.

Les dérivés vinylsulfoxyde **10'a** et vinylsulfone **10'b** sont obtenus respectivement à partir des formes sulfoxyde **10a** et sulfone **10b** par élimination de HCl dans les conditions basiques du milieu réactionnel (Schéma 4).

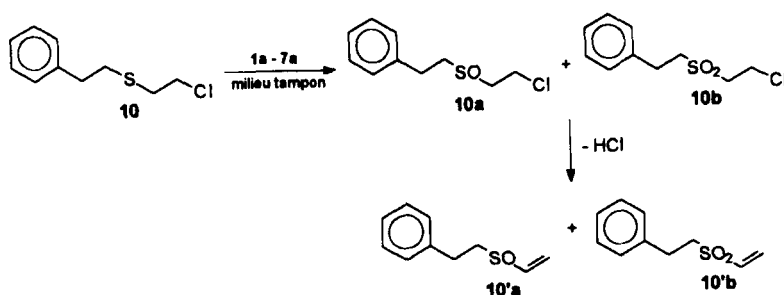


SCHÉMA 4

La réaction d'oxydation de **9** et **10** par (PC) est une réaction lente et peu sélective dans la formation des sulfones **9b** et **10b**, même en milieu micellaire.

L'activation du peroxyde d'hydrogène par les différents initiateurs permet d'obtenir une cinétique d'oxydation des deux composés organosoufrés plus rapide et plus efficace.

La vitesse d'oxydation des deux dérivés soufrés **9** et **10** est du même ordre de grandeur en phase aqueuse ou en milieu micellaire, quel que soit l'initiateur utilisé. Les différents peracides générés *in situ* doivent posséder le même type de propriété oxydante vis à vis des thioéthers à dégrader.

En revanche, la sélectivité de la réaction d'oxydation permet de mettre en évidence l'évolution de la quantité de peracide dans le milieu. Les initiateurs issus du succinimide génèrent une quantité plus grande de peracide avec une vitesse de dégradation plus lente que les peracides dérivés du phthalimide, ce qui permet d'obtenir la formation majoritaire de la forme sulfone des deux composés soufrés.

TABLE IV Constantes cinétiques de formation des formes sulfoxydes (k_{obs} SO) **9a** et **10a** et sélectivité des réactions d'oxydation des polluants soufrés sous l'action des peracides générés *in situ*

Initiateurs	Substrats	k_{obs} SO ($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) $\times 10^3$		Sélectivité (Rendement) ^b	
		Phase aqueuse	Milieu micellaire	Phase aqueuse	Milieu micellaire
–	9	4.50	8.00	74/26 (73)	60/40 (100)
	10	3.68	7.50	75/12/12/1 (62)	60/15/15/10 (65)
1	9	7.62	11.00	60/40 (94)	34/66 (86)
	10	7.84	10.89	42/9/40/9 (69)	26/10/56/8 (74)
2	9	7.89	10.11	59/41 (62)	38/62 (96)
	10	7.52	10.52	38/10/44/8 (71)	29/7/55/9 (70)
3	9	10.63	10.58	29/71 (90)	29/71 (90)
	10	10.86	11.11	28/13/47/12 (70)	24/10/56/10 (72)
4	9	6.54	10.00	72/28 (74)	53/47 (90)
	10	7.09	10.11	75/10/10/5 (71)	43/10/38/9 (75)
5	9	6.67	9.72	85/15 (83)	85/15 (83)
	10	6.72	9.86	80/10/10/0 (69)	64/12/17/7 (60)
6	9	6.61	9.37	100/0 (61)	82/18 (86)
	10	6.66	10.63	71/15/14/0 (64)	62/12/15/11 (65)
7	9	9.75	9.89	77/23 (90)	74/26 (91)
	10	9.86	10.04	66/14/10/10 (63)	63/14/13/10 (72)

a. Conditions expérimentales : Les concentrations en réactifs sont les suivantes : [initiateurs **1**, **2**, **4**, **5** et **6**] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} ; [initiateurs **3** et **7**] = 10^{-2} mol. L^{-1} ; [PC] = $8.6 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} ; [**9**] = $5 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} ; [**10**] = $3 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} ; [CTAC] = $3 \cdot 10^{-3}$ mol. L^{-1} ; Toutes les réactions sont effectuées à 25°C et au pH initial = 10.

b. La sélectivité (rapport molaire sulfoxyde **9a**/sulfone **9b** et sulfoxyde **10a**/vinylsulfoxyde **10'a**/sulfone **10b**/vinylsulfone **10'b**) est déterminée, après consommation totale du peracide généré *in situ*, par CPG et par spectrométrie de masse, après calibration et par la méthode de l'étalon interne pour les composés soufrés **9** et **10** : Le rendement représente le pourcentage en produits oxydés.

Il faut signaler que l'initiateur **4** possède une vitesse de perhydrolyse intermédiaire à celles des deux autres classes d'initiateurs et entraîne de ce fait la formation d'un mélange des formes sulfoxyde et sulfone sans grande sélectivité.

Enfin, la sélectivité de la réaction de formation des dérivés vinylsulfoxyde **10'a** et vinylsulfone **10'b** est relativement identique pour les différents initiateurs ce qui permet d'avancer l'hypothèse d'un effet unique du milieu tampon sur l'élimination de HCl car la concentration de peracide généré *in situ* varie fortement entre les deux classes d'initiateurs et n'influe presque pas sur la quantité de HCl formé.

CONCLUSION

L'emploi du système (PC) – composés à fonction imide a permis de mettre en œuvre de nouvelles familles de peracides générés *in situ* en milieu aqueux dans différents milieux tampons et à différentes températures.

Les études effectuées sur la vitesse de formation et sur les constantes de vitesse de dégradation des peracides ont permis de choisir les conditions optimales de leur emploi dans la destruction des polluants organophosphorés et organosoufrés.

Les résultats de l'étude de la dégradation de composés organophosphorés et soufrés ont mis en évidence l'exaltation des propriétés nucléophiles et oxydantes de ces nouvelles classes de peracides par rapport au peroxyde d'hydrogène notamment, dans le cas des complexes peroxygénés **3a** et **7a** que nous avons décrits pour la première fois et qui renferment à la fois les fonctions peracide et ammonium à propriétés surfactantes. Ces peracides générés *in situ* permettent d'obtenir des réactifs d'oxydation de choix pour les composés soufrés, la sélectivité de la réaction de formation des dérivés sulfoxyde et sulfone dépendant fortement des conditions expérimentales de génération du peracide.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Généralités. Les réactifs commerciaux et les solvants de qualité ACS ou de pureté comparable et le percarbonate de sodium (Aldrich à 25% en

H₂O₂) ont été utilisés sans purification préalable. Les points de fusion ont été mesurés à l'aide d'un appareil METTLER FP5, et ne sont pas corrigés. Les spectres de RMN ont été réalisés sur un spectromètre BRUKER W200. La fréquence d'irradiation est de 200 MHz pour le noyau ¹H. Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport à la référence interne (TMS). La spectrométrie de masse a été effectuée sur un appareil ITD Finnigan 800, couplé à un chromatographe en phase gazeuse INTER-SMAT IGC 121 FL doté d'une colonne capillaire CP-Sil 5 CB et le gaz servant à l'ionisation chimique est l'isobutane. L'analyse élémentaire a été effectuée au Centre Régional de Microanalyse de l'Université P. & M. Curie, Paris VI. La spectrométrie de masse à haute résolution a été réalisée au Laboratoire de l'Activation Moléculaire de l'Ecole Normale Supérieure.

Préparation des initiateurs

Bis-N-(succinimido)-1,2-éthane (1) : 9.9 g (0.1 mole) de succinimide, 11.2 g (0.1 mole) de ter-butoxyde de potassium et 0.1 g de bromure de tétrabutylammonium sont agités fortement, pendant 1 heure, dans 250 mL de dichlorométhane. 4.3 mL (0.05 mole) de 1, 2 dibromoéthane sont ajoutés goutte à goutte, et l'agitation est maintenue 5 heures au reflux. Le mélange est filtré, et le solvant est évacué sous vide. La recristallisation dans l'acétone permet d'obtenir le composé **1** (8.9 g, 79%). F. : 252–253°C. ¹H RMN (CDCl₃) : δ 2.65, s, 8H; 3.73, s, 4H. IC-SM (isobutane) : 225 (MH⁺). Analyse : Calculé %. C : 53.57; H : 5.39; N : 12.49. Trouvé %. C : 53.41; H : 5.32; N : 12.50.

N-(2-Bromoéthyl)succinimide (1i) : 9.9 g (0.1 mole) de succinimide, 11.2 g (0.1 mole) de ter-butoxyde de potassium et 0.1 g de bromure de tétrabutylammonium sont agités fortement dans le dichlorométhane (V = 250 mL). 25.85 mL (0.3 mole) de 1, 2 dibromoéthane sont ajoutés goutte à goutte, et le mélange est porté au reflux pendant 5 heures. Après filtration du mélange, le solvant en excès est chassé. Le résidu est lavé à l'acétone et séché (18.9 g, 91%). ¹H RMN (CDCl₃) : δ 2.72, s, 4H; 3.50, t, 2H, *J* = 6 Hz; 3.90, t, 2H, *J* = 6.6 Hz. IC-SM (isobutane) : 206 (MH⁺ ⁷⁹Br); 208 (MH⁺ ⁸¹Br).

Bis-N-(succinimido)-1,4-butane (2) : Dans 250 mL de dichlorométhane sont agités fortement pendant 1 heure, 9.9 g (0.1 mole) de succinimide, 11.2 g (0.1 mole) de ter-butoxyde de potassium et 0.1 g de bromure de tétrabutylammonium. Puis sont ajoutés goutte à goutte 5.9 mL (0.05 mole)

de 1, 4 dibromobutane, et le mélange est porté au reflux pendant 5 heures. Le mélange est filtré et le solvant est éliminé sous vide. Le produit **2** est obtenu après recristallisation du résidu dans l'acétone (9 g, 71%). F : 165–166°C. ^1H RMN (CDCl_3) : δ 1.56, q, 4H, $J = 4$ Hz; 2.68, s, 8H; 3.48, t, 4H, $J = 4$ Hz. IC-SM (isobutane) : 253 (MH^+). Analyse : Calculé %. C : 57.13; H : 6.39; N : 11.10. Trouvé %. C : 56.99; H : 6.48; N : 11.18.

Bromure de diméthyl octadécyl (succinimido-N-éthyl) ammonium (**3**) : 4.12 g (20 mmole) de **1i** et 5.95 g (20 mmol) de N, N-diméthyl octadécylamine sont agités fortement dans un mélange de 20 mL de toluène, 20 mL d'acétone et 1 mL de DMF. Le mélange est porté au reflux pendant 48 heures, puis le solvant est évacué sous vide et le produit **3** purifié par recristallisation dans l'éthylméthylcétone (6.2 g, 62%). F : 206–207°C. ^1H RMN (CDCl_3) : δ 1.25, s + m, 35H; 2.84, s, 4H, 3.45, s + m, 8H; 3.56, m, 2H; 3.98, m, 2H. FAB SM m/z 423 [$\text{M}^+ - \text{Br}$]; masse exacte calculée pour $\text{C}_{26}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_2$ 423.3950, trouvée 423.3943.

N-phthalimido-N-succinimido-1,2-éthane (**4**) : 10.3 g (0.05 mole) de **1i**, 9.2 g (0.05 mole) de phthalimide de potassium et 0.1 g de bromure de tétrabutylammonium sont agités fortement dans 300 mL d'acétonitrile. Le mélange est porté au reflux pendant 5 heures, puis refroidi et lavé à l'eau et au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO_4 et le solvant est évacué sous vide. Le composé **4** est purifié par recristallisation dans l'acétone (10.8 g, 80%). F : 168–169°C. ^1H RMN (CDCl_3) : δ 2.65, s, 4H; 3.79–3.84, m, 2H; 3.90–3.95, m, 2H; 7.69–7.85, m, 4H. IC-SM (isobutane) : 273 (MH^+). Analyse : Calculé %. C : 61.76; H : 4.44; N : 10.29. Trouvé %. C : 61.63; H : 4.37; N : 10.31.

Bis-N-(phthalimido)-1,2-éthane (**5**) : 18.4 g (0.1 mole) de phthalimide de potassium, 4.3 mL (0.05 mole) de 1, 2 dibromoéthane et 0.1 g de bromure de tétrabutylammonium sont agités fortement dans 300 mL d'acétonitrile. Après un mode opératoire identique à celui du composé **4**, le composé **5** est recristallisé dans l'acétone (25.6 g, 80%). F : 238–239°C. ^1H RMN (CDCl_3) : δ 4.01, s, 4H; 7.67–7.81, m, 8H. IC-MS (isobutane) : 321 (MH^+). Analyse : Calculé %. C : 67.50; H : 3.78; N : 8.75. Trouvé %. C : 67.61; H : 3.59; N : 8.79.

N-(2-Bromoéthyl)phthalimide (**2i**) : 18.4 g (0.1 mole) de phthalimide de potassium, 25.8 mL (0.3 mole) de 1, 2 dibromoéthane et 0.1 g de bromure de tétrabutylammonium sont agités fortement dans 300 mL d'acétonitrile. Après le même mode opératoire que celui du composé **4**, le résidu est lavé à l'acétone et séché (24.1 g, 95%). ^1H RMN (CDCl_3) : δ 3.60, t, 2H,

$J = 6.6$ Hz; 4.10, t, 2H, $J = 6.6$ Hz; 7.71–7.88, m, 8H. IC-SM (isobutane) : 254 ($\text{MH}^+ {}^{79}\text{Br}$); 256 ($\text{MH}^+ {}^{81}\text{Br}$).

Bis-N-(phtalimido)-1,4-butane (**6**) : 18.4 g (0.1 mole) de phtalimide de potassium, 5.9 mL (0.05 mole) de 1, 4 dibromobutane et 0.1 g de bromure de tétrabutylammonium sont agités fortement dans 300 mL d'acétonitrile. Après un mode opératoire similaire à celui du composé **4**, le composé **6** est recristallisé dans l'acétone (26.1 g, 75%). F : 227–228°C. ${}^1\text{H}$ RMN (CDCl_3) : δ 1.71, m, 4H; 3.72, s, 4H; 7.66–7.86, m, 8H. IC-SM (isobutane) : 349 (MH^+). Analyse : Calculé %. C : 68.96; H : 4.63; N : 8.04. Trouvé %. C : 68.87; H : 4.59; N : 8.10.

Bromure de diméthyl octadécyl (phtalimido-N-éthyl) ammonium (**7**) : 12.7 g (0.05 mole) de **2i** et 14.8 g (0.05 mole) de N, N-diméthyl octadécylamine sont agités fortement dans un mélange de 60 mL de toluène, 60 mL d'acétone et 5 mL de DMF. Le mélange est porté à un léger reflux pendant 48 heures, et le solvant est évacué sous vide, le composé **7** est purifié par recristallisation dans l'éthylméthylcétone (17.9 g, 65%). F : 169–170°C. ${}^1\text{H}$ RMN (CDCl_3) : δ 1.25, s + m, 35H; 3.57, s + m, 8H; 3.98, t, 2H, $J = 6$ Hz; 4.21, t, 2H, $J = 6$ Hz; 7.76–7.91, m, 4H. FAB SM m/z 471 [$\text{M}^+ \cdot \text{Br}$]; masse exacte calculée pour $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_2$ 471.3950, trouvée 471.3954.

Génération in situ des peracides et mesure des pKa. Le montage expérimental est constitué d'un réacteur thermostaté de volume utile égal à 100 mL. Les réactions de perhydrolyse des différents initiateurs ont été réalisées dans différents milieux tampons ($\text{pH}_{\text{initial}}$ de 8, 9 ou 10, solutions tampons Tritisol®, Merck) et à différentes températures (25, 35, 45 et $55 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Au temps initial, le percarbonate de sodium est ajouté à la solution (volume : 50 mL) contenant l'initiateur, sous agitation intense, et la valeur de pH initial est réajustée par une solution aqueuse standard d'acide chlorhydrique à 1 M. En cours de réaction, des prélèvements ont été effectués avec une micropipette de précision ($V = 5$ mL). La solution est rapidement refroidie ($T = 0^\circ\text{C}$), et les concentrations molaires en peracide généré *in situ* et en peroxyde résiduel ($[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initial}} = 10^{-2}$ mol. L^{-1}) ont été dosées par la méthode iodométrique de Sully et Williams¹⁴ jusqu'à disparition totale des deux espèces peroxygénées. Les mesures des pKa des peracides générés *in situ* ont été effectuées, après avoir amené le pH de la solution à des valeurs ≤ 5 , à $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, par dosage avec une solution aqueuse standard de KOH ($[\text{KOH}] = 10^{-2}$ mol. L^{-1}).

Réaction de dégradation des composés organophosphorés. Dans un réacteur de 10 mL, maintenu à $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 5 mL de solution tamponnée à $\text{pH}_{\text{initial}} = 10$, contenant des rapports initiateur/percarbonate de sodium de l'ordre de 1/1.33 pour les initiateurs **1**, **2**, **4**, **5** et **6**, et de l'ordre de 2/1.33 pour les initiateurs **3** et **7**, sont agités fortement. Après 30 minutes de chauffage, le mélange réactionnel est rapidement ramené à température ambiante ($T = 25^\circ\text{C}$), et 170 μL de la solution sont prélevés pour être placés dans une cuve en quartz (1 cm d'épaisseur) contenant 830 μL d'une solution aqueuse de paraoxon **8** à $2.16 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$. La même expérience est répétée avec une solution aqueuse fraîche à $2.16 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ en paraoxon et $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ en CTACl (chlorure de cétyle triméthyl ammonium). L'étude cinétique de la vitesse de dégradation du paraoxon par les différents peracides générés *in situ* est effectuée avec un rapport stoechiométrique de l'initiateur/paraoxon de l'ordre de 5 pour les initiateurs **1**, **2**, **4**, **5** et **6**, et de l'ordre de 10 pour les initiateurs **3** et **7**, et est suivie par le dosage spectrophotométrique de l'anion *p*-nitrophénate **8a** libéré dans le milieu ($\lambda_{\text{max}} = 402 \text{ nm}$). Le coefficient d'extinction molaire du *p*-nitrophénate est égal à $18010 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à $\text{pH}_{\text{initial}} = 10$ et à 25°C . Les analyses de la libération du *p*-nitrophénate ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre UV-Vis SHIMADSU UV-40, fixé à la longueur d'onde $\lambda = 402 \text{ nm}$, équipé d'un thermostat à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Réaction d'oxydation des composés organosoufrés. La solution tamponnée à $\text{pH}_{\text{initial}} = 10$ (volume total = 50 mL) et maintenue à $45 \pm 0.5^\circ\text{C}$ sous agitation intense, est constituée du mélange initiateur/percarbonate de sodium avec des rapports molaires de l'ordre de 1/1.33 pour les initiateurs **1**, **2**, **4**, **5** et **6**, et de l'ordre de 2/1.33 pour les initiateurs **3** et **7**, l'ajout dans les mêmes conditions expérimentales de 192 μL d'une solution aqueuse de CTACl à 0.78 mol. L^{-1} permet d'effectuer les expériences en milieu micellaire. Après 30 minutes, la solution est rapidement refroidie, et le composé organosoufré (di-*n*-butylsulfure **9** ou 2-chloro-2'-phényl-diéthylsulfure **10**) est ajouté à la solution à $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ sous agitation. Pour l'étude cinétique de la vitesse d'oxydation des composés soufrés, des prélèvements ont été effectués avec une micropipette de précision (5 mL) et ont été aussitôt mélangés à 2 mL d'une solution saturée de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ afin d'arrêter les réactions d'oxydation. Les produits d'oxydation des composés soufrés ont été extraits à l'acétate d'éthyle et ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse : colonne SE30 (10% chromosorb, 1.8) et par spectrométrie de masse : colonne capillaire CP-Sil 5CB. La détection des composés for-

més est réalisée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une trappe ionique avec l'isobutane comme gaz d'ionisation. L'étalonnage a été réalisé à l'aide de solutions témoins des différents composés authentiques préparées dans l'acétate d'éthyle.

Références

1. C. Lion, M. Hedayatullah, C. Charvy, G. Delmas, G. Magnaud et H. Sentenac-Roumanou, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **106**, 221 (1997).
2. G. Delmas, M. Desgranges, C. Lion, G. Magnaud et H. Sentenac-Roumanou, *Brevet Français n° 96 03 204* (1996).
3. M. Hedayatullah, C. Lion, A. Tourki, G. Delmas et G. Magnaud, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **89**, 1 (1994).
4. C. Lion, L. Da Conceição et H. Sayag, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t. 2**, Série II c. 57 (1999).
5. G. Delmas, M. Desgranges, C. Lion, M. Magnaud et H. Sentenac-Roumanou, *Brevet Français n° 2 676 368* (1991).
6. C. Lion, J.P. Boukou-Poba et M. Hedayatullah, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **56**, 213 (1991).
7. C. Lion, M. Hedayatullah, C. Charvy, S. Briand, S. Vincent et L. Fosset, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 515 (1995).
8. H. Gethöffer et G. Reinhardt, *Brevet Américain n° 5,061,807* (1991).
9. A.P. James et I.S. MacKirdy, *Chemistry & Industry*, 641 (1990).
10. S. Julia, A. Ginebreda et J. Guixer, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 742 (1978).
11. M.Y. Lu, R. Bao, W. Liu et Y. Li, *J. Org. Chem.*, **60**, 5341 (1995).
12. D.F. Evans et M.W. Upton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1151 (1985).
13. T. Cassagne, *Thèse de l'Université de Montpellier II* (1996).
14. B.D. Sully et P.L. Williams, *Analyst.*, 653 (1962).