

## Décontamination chimique.

### I. Déphosphorylation des composés organophosphorés

Bénédicte Séguès, Emile Pérez, Isabelle Rico-Lattes, Monique Rivière, Armand Lattes\*

Laboratoire des IMRCP, UMR 5623, université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex, France

(Reçu le 7 mai 1996; accepté le 26 juillet 1996)

**Résumé** — L'étude de la décontamination chimique présentée dans cette revue concerne les composés organophosphorés dont la décontamination suppose la mise en œuvre de réactions d'hydrolyse. À cet effet il est examiné l'action sur des substances modèles, en général des esters phosphoriques, de différents nucléophiles :  $\text{OH}^-$ , oximes, imidazole, acide 2-iodosobenzoïque (IBA), peroxydes, perborates, hypochlorites, peracides, monoperphthalate de magnésium (MPPM). Les milieux micellaires et les agrégats sont, le plus souvent, des milieux de choix pour décontaminer les surfaces atteintes par les composés toxiques phosphorés très peu solubles dans l'eau : la solubilité est en effet un des paramètres importants de l'efficacité des systèmes décontaminants. La combinaison : solution micellaire aqueuse + agent activateur conduit à d'excellents résultats puisque certains mélanges permettent d'hydrolyser les esters phosphoriques avec des temps de demi-réaction inférieurs à la seconde. L'usage de solutions mixtes (solutions micellaires et mélanges de solvants en présence ou non d'agents activateurs), bien que ne conduisant pas à des améliorations sensibles sur les molécules modèles, est également envisagé en raison des différences de lipophilie des toxiques et pesticides de cette classe de décontaminants.

décontamination / milieu micellaire / tensioactif cationique / milieu micellaire mixte / ester phosphoré

**Summary** — Chemical decontamination. I. Dephosphorylation of organophosphorus compounds. This review describes investigations of methods for the destruction of waste containing toxic phosphorus esters. Compounds such as Paraoxon or PNBP are destroyed by basic hydrolysis in various structured media (micellar catalysis) in the presence and absence of additives, in both water and mixed micellar media. Different methods are compared and evaluated.

decontamination / micellar medium / cationic surfactant / mixed micellar medium / phosphorus ester

#### Introduction

L'actualité récente a montré les dangers de l'utilisation de certains toxiques de guerre contre les populations civiles. Malgré l'interdiction des armes chimiques, cela prouve que ce danger persiste et nécessite de la part des chimistes une attention particulière. Ces événements doivent les inciter à mettre au point des techniques de riposte rapides pour neutraliser ces substances.

Ce problème est loin d'être facile à résoudre car certaines de celles-ci sont particulièrement résistantes comme l'a montré récemment un laboratoire anglais de la défense. En effet, 4 ans après l'attaque par l'Irak du village kurde de Birjinni, ce laboratoire a détecté des traces d'agents chimiques et de leurs produits de dégradation dans le sol et dans des échantillons de fragments de bombes ramassés près de l'impact. Il est particulièrement surprenant que par la technique GC-MS cette équipe ait pu caractériser sans ambiguïté le

Sarin qui est décrit généralement comme ayant une courte vie en présence d'humidité et de lumière!

Sans se placer dans cette hypothèse catastrophique, des problèmes analogues peuvent se poser quant à l'accumulation de composés utilisés comme pesticides qui peuvent perturber l'environnement et provoquer des troubles chez les personnes exposées à leur action. D'ailleurs il est facile de reconnaître les analogies structurales entre les pesticides et certains toxiques de guerre : à cet égard, les composés organophosphorés dont les propriétés biologiques et pharmacologiques sont multiples, constituent une classe de composés particulièrement sensibles. Retenons qu'en 1990 500 molécules de ce groupe étaient homologuées pour leurs utilisations agricoles ou vétérinaires.

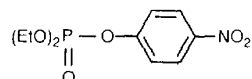
Dans cette première partie de l'étude de la décontamination chimique, nous allons nous limiter aux composés organophosphorés dont la désactivation suppose la mise en œuvre de réactions d'hydrolyse.

\* Correspondance et tirés à part

Pour introduire le sujet, nous allons présenter tout d'abord le cas d'un composé insecticide organophosphoré : le Paraoxon. À partir de cet exemple nous retiendrons un modèle de faible toxicité qui est en général utilisé pour la mise au point de réactions de désactivation.

### Définition de la stratégie de décontamination à partir d'un exemple

Le *O,O*-diéthyl *O*-(4-nitrophényl) phosphate connu sous le nom de Paraoxon a fait l'objet de nombreux travaux de décontamination durant ces dernières années.



Ce composé est un liquide visqueux qui a des propriétés insecticides mais est susceptible d'être utilisé comme arme chimique. Il inhibe l'activité de l'enzyme acétylcholinestérase, localisée dans la fente synaptique entre les membranes neuronale et musculaire, induisant ainsi une accumulation d'acétylcholine [1].

L'accumulation d'acétylcholine dans les ganglions et effecteurs autonomes, aux jonctions neuromusculaires du squelette et aux synapses du système nerveux central, provoque des symptômes caractéristiques : transpiration intense, engorgement des bronches par du mucus, contraction de celles-ci, affaiblissement de la vue, vomissements et défécations incontrôlés, convulsion et finalement paralysie et étouffement.

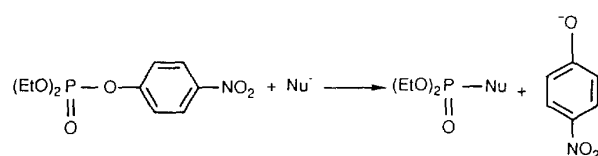
Le Paraoxon a une dose létale  $\text{DL}_{50}$  égale à 3 mg/kg et peut provoquer la mort par asphyxie en quelques minutes.

Le système décontaminant optimum sera donc celui qui solubiliserait le toxique en même temps qu'il favoriserait la réaction de décontamination.

Il sera aussi non toxique pour une application sur l'être humain.

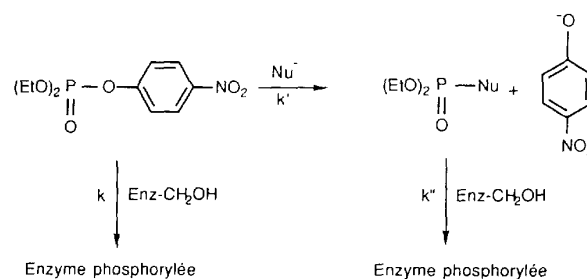
#### Choix de la réaction de décontamination

La réaction de dégradation du Paraoxon consiste le plus souvent en une substitution par un nucléophile  $\text{Nu}^-$  du groupement *para*-nitrophénolate :



Pour qu'un nucléophile  $\text{Nu}^-$  soit efficace, il faut d'une part qu'il réagisse plus vite que les sites hydroxylés de l'enzyme (acétylcholinestérase) et d'autre part que le nouveau dérivé phosphoré ainsi formé soit un mauvais agent phosphorylant [2].

Cette dernière condition est remplie si l'on substitue le groupe *para*-nitrophénolate par un groupe peu labile comme par exemple :  $\text{OH}^-$ .

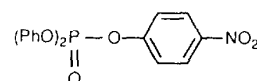


Ceci se traduit cinétiquement par :

$$k' \gg k \gg k''$$

#### Choix du modèle

Le *O,O*-diphényl *O*-(4-nitrophényl) phosphate noté PNDP, est très souvent choisi comme substrat modèle simulant la réactivité et les propriétés du Paraoxon.



Il est nettement moins dangereux que le Paraoxon, il est en effet solide et donc plus facile à manipuler. Il faut remarquer cependant que, comme le montre une analyse des travaux réalisés à partir de ce modèle, les résultats obtenus avec le PNDP ne sont pas toujours transposables directement au Paraoxon. Dans cet article, ce sont ces deux composés qui serviront de références pour les réactions envisagées.

#### Choix des milieux réactionnels

Les micelles présentent un grand intérêt en réactivité chimique (catalyse micellaire). En effet dans de tels milieux, il est possible de solubiliser des produits insolubles dans la phase continue. Ils permettent également de concentrer les substances à l'interface et de les orienter pour rendre plus disponible un site réactionnel.

Ces systèmes organisés sont l'objet de nombreuses utilisations dans le domaine de la décontamination chimique. Ainsi, les produits toxiques ne posent plus de problème de solubilité dans les systèmes aqueux. De plus, l'utilisation d'un tensioactif cationique favorisera la réaction de substitution nucléophile.

Enfin, la décontamination pourra être réalisée dans des micelles ou vésicules fonctionnalisées où les monomères de tensioactif possèdent un groupement réactif (alcool, oxime, imidazole...) [3]. Notons que la toxicité de ces composés devra alors être évaluée.

#### Choix du nucléophile : hydrolyse par $\text{OH}^-$

La réaction la plus simple est l'utilisation de  $\text{OH}^-$  comme nucléophile dans l'hydrolyse en milieu aqueux.

L'hydrolyse du PNDP peut être suivie directement par spectrophotométrie UV, en dosant le nitrophénolate libéré.

La loi de vitesse s'écrit :

$$v = k [\text{PNDP}][\text{OH}^-] = -\frac{d[\text{PNDP}]}{dt}$$

La concentration en ions  $\text{OH}^-$  étant toujours très importante par rapport à la concentration en PNDP, sa variation est négligeable. La réaction est donc assimilée à un pseudo-ordre 1, la loi de vitesse devient :

$$v = k_{\text{obs}} [\text{PNDP}] = -\frac{d[\text{PNDP}]}{dt}$$

Après intégration de l'expression suivante,

$$k_{\text{obs}} \int_0^t dt = - \int_0^t \frac{d[\text{PNDP}]}{[\text{PNDP}]}$$

l'ordre 1 est défini par l'expression

$$k_{\text{obs}} \cdot t = \ln \frac{[\text{PNDP}]_0}{[\text{PNDP}]_t}$$

Le temps de demi-réaction ou de demi-vie correspondant à la moitié du PNDP disparu est directement relié à la constante de vitesse  $k_{\text{obs}}$  de la réaction.

$$[\text{PNDP}]_t = \frac{[\text{PNDP}]_0}{2} \quad k_{\text{obs}} = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

Les ions  $\text{OH}^-$  ont été utilisés en déphosphorylation mais ils se sont avérés très peu réactifs.

Dans le but d'améliorer les vitesses de réaction, Bunton [4, 5] a préparé des milieux micellaires en utilisant des tensioactifs cationiques favorisant l'approche des ions  $\text{OH}^-$  vers les micelles; cependant, les vitesses observées restent modérées. De plus, les concentrations en  $\text{OH}^-$  utilisées entraînent des effets caustiques importants des solutions.

Les réactions d'hydrolyse par les ions  $\text{OH}^-$  ont donc été abandonnées au profit de nucléophiles plus réactifs. La combinaison de nucléophiles plus puissants et moins corrosifs que  $\text{OH}^-$  avec des solutions micellaires, laissait en effet espérer de meilleurs résultats.

### Action de nucléophiles plus actifs que $\text{OH}^-$

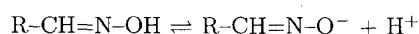
#### Décontamination par les oximes

Les oximes de structure générale  $\text{RCH}=\text{N}-\text{OH}$ , et plus particulièrement les pyridinecarbaldoximes (avec

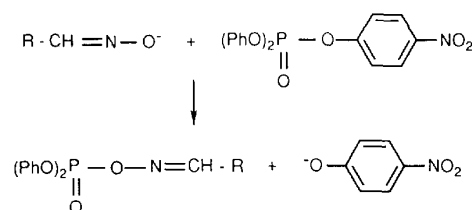
$\text{R} = \text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ), sont connues comme étant des réactivateurs de l'enzyme acétylcholinestérase désactivée par de nombreux toxiques organophosphorés. En effet, la fonction oxime existe dans de nombreux agents pharmaceutiques utilisés pour le traitement de poisons organophosphorés. Elle représente le meilleur antidote actuel quand elle est associée à l'Atropine [6, 7].

L'action de l'oxime sur le toxique peut être schématisée de la façon suivante :

– formation de l'agent nucléophile : l'oxime en milieu basique est déprotonée en ion oximate



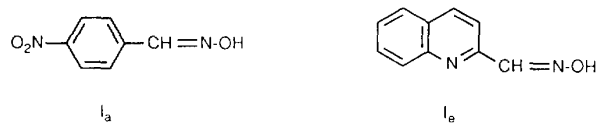
– l'ion oximate réagit sur l'ester phosphorique



En 1977, Bunton et Ihara [8] ont étudié les effets micellaires sur la réaction de déphosphorylation du PNDP en présence d'oximes sur lesquelles le groupement R varie. Ils montrent que la réaction des oximes est fortement catalysée par les micelles cationiques de bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB).

En effet, en suivant la variation de la vitesse avec la concentration en CTAB, ils observent que la constante de vitesse passe par un maximum pour une concentration donnée en tensioactif (tableau I).

**Tableau I.** Constante de vitesse du second ordre ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) à 25 °C de la réaction d'hydrolyse du PNDP par  $\text{I}_a$  et  $\text{I}_e$  avec



$[\text{CTAB}] (\text{mol.L}^{-1})$	$\text{I}_a (pH = 10)$	$\text{I}_e (pH = 8)$
0,1	40	190
0,3	1 300	6 940
0,5	3 260	6 330
5,1	560	740

Notons dans ce cas que la constante de vitesse est du second ordre par rapport à la concentration en ions  $\text{OH}^-$  et à celle du PNDP. Celle-ci n'est donc pas comparable directement avec les cinétiques de pseudo-ordre 1.

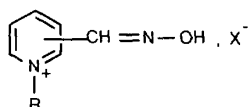
Les auteurs constatent par ailleurs que l'avancement de la vitesse dépend de l'hydrophobie du nucléophile. Dans l'eau la nucléophilie des ions oximate étudiés est quasiment identique (la vitesse de la réaction ne varie pas) alors qu'en présence de CTAB les composés les plus ancrés dans les micelles apparaissent comme de meilleurs agents déphosphorylants. En effet, la vitesse de la réaction est d'autant plus rapide que l'oxime est plus dissociée et mieux orientée dans la micelle.

Par la suite, Bunton [9] a greffé un groupement *N*-alkylammonium sur la fonction oxime.

Il suit alors la réaction d'hydrolyse du PNDP dans les micelles fonctionnalisées. Ainsi, le système suivant composé de  $n\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$ ,  $\text{Cl}^-$  ( $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) dans  $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de

NaOH et 2,5% (v/v) MeOH permet d'hydrolyser  $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$  de PNPD avec un temps de demi-réaction inférieur à la seconde ( $k = 3,2 \text{ s}^{-1}$ ).

Plus récemment, Epstein [10] et Lion [11] ont montré que les sels de *N*-alkyl(hydroximinométhyl)pyridinium aux propriétés tensioactives pouvaient s'avérer être de bons agents nucléophiles pour la réaction d'hydrolyse du Paraoxon.



Le tableau II ci-dessous regroupe quelques valeurs des  $t_{1/2}$  pour la destruction du Paraoxon à 25 °C à pH = 10.

**Tableau II.**  $t_{1/2}$  pour la destruction du Paraoxon par différents bromures de *N*-alkyl(hydroximinométhyl)pyridinium et les concentrations correspondantes [11].

<i>R</i> (Position)	Concentration ( $\text{mol.L}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (sec)
$\text{C}_6\text{H}_{13}$ (4)	$15 \cdot 10^{-4}$	150
$\text{C}_8\text{H}_{17}$ (4)	$16 \cdot 10^{-4}$	640
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (4)	$7 \cdot 10^{-4}$	960
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (4)	$6 \cdot 10^{-4}$	150
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (3)	$6 \cdot 10^{-4}$	36
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (2)	$7 \cdot 10^{-4}$	290

Dans un premier temps, ils étudient l'influence du pH mettant en évidence une corrélation directe avec la vitesse de la réaction. En effet, quand le pH augmente, la vitesse est plus rapide; ce résultat est en accord avec le mécanisme proposé où les ions oximates formés aux pH élevés interviennent dans le processus réactionnel.

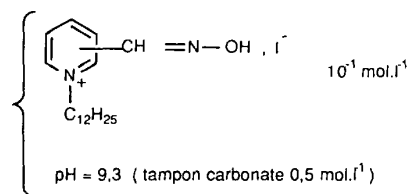
L'existence de l'accélération rapide de la vitesse à proximité de la CMC et de la diminution du temps de demi-vie du Paraoxon quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente est en accord avec la théorie de la catalyse micellaire. Le tableau III regroupe quelques valeurs de CMC dans un tampon de pH = 10.

**Tableau III.** CMC de différents bromures de *N*-alkyl(hydroximinométhyl)pyridinium dans un tampon de pH = 10 à 25 °C.

<i>R</i> (Position)	CMC $\times 10^{-4}$ ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
$\text{C}_6\text{H}_{13}$ (4)	> 100
$\text{C}_8\text{H}_{17}$ (4)	> 100
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (4)	3,4
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (4)	1,7
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (3)	1,6
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ (2)	1,3

La position du groupement oxime est également un des éléments étudiés influençant la vitesse de la réaction. Le composé en *méta* s'avère être le plus réactif.

La réaction d'hydrolyse à 25 °C du Paraoxon par le système décontaminant suivant [10] :



a ainsi une constante de vitesse égale à  $19,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  soit un temps de demi-réaction  $t_{1/2} = 36 \text{ s}$ .

D'autres systèmes à base d'oxime, d'acide hydroxamique ou d'hydrazine, mais renfermant de plus un dérivé de l'adamantane, ont permis à l'équipe de Lion d'obtenir la dégradation totale et rapide du Paraoxon [12].

#### Décontamination par l'imidazole

L'hydrolyse d'organophosphorés en présence d'imidazole a fait l'objet de nombreuses investigations. Plusieurs auteurs ont mis en évidence une catalyse basique générale en milieu micellaire [13, 14].

Deux mécanismes réactionnels peuvent être proposés [14] :

– dans le premier (schéma 1) l'imidazole joue le rôle de base générale et sert à activer la molécule d'eau. Les ions  $\text{OH}^-$  sont donc générés dans le milieu et peuvent attaquer l'atome de phosphore du PNPD;

– dans le second (schéma 2) à pH élevé, l'attaque nucléophile est réalisée par l'imidazole se trouvant dans ce cas sous forme anionique.

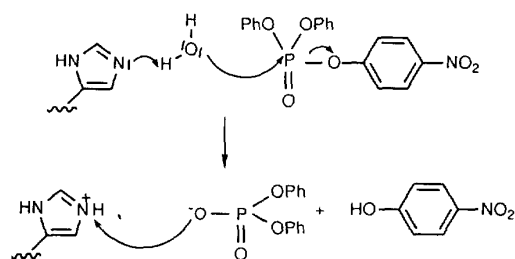


Schéma 1

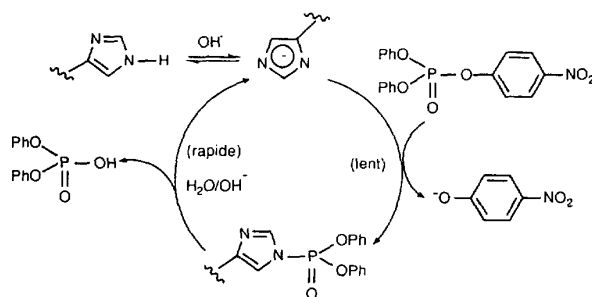
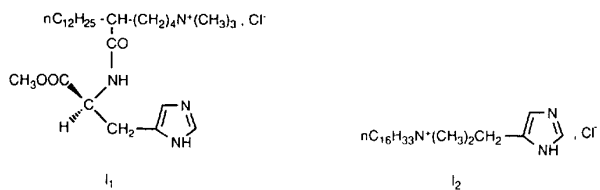


Schéma 2

Bunton et son équipe ont montré que les micelles cationiques formées par des tensioactifs dérivés de l'imidazole tels que I<sub>1</sub> et I<sub>2</sub> accélèrent la vitesse d'hydrolyse [14].



En considérant plusieurs organophosphorés, Bunton insiste sur leur différence de réactivité vis-à-vis du groupement imidazole.

Le tableau IV ci-dessous regroupe les vitesses de réaction et les conditions avec lesquelles elles sont obtenues, pour le Paraoxon et le PNDP.

**Tableau IV.** Hydrolyse du Paraoxon et du PNDP ( $1,4 \cdot 10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ) par un dérivé de l'imidazole I $_1$  (tampon borate 0,015 mol.L $^{-1}$ ) à 25 °C [13].

<i>Substrats</i>	$I_1$ (mol.L <sup>-1</sup> )	<i>pH</i>	$t_{1/2}$
Paraoxon	17,1.10 <sup>-4</sup>	8	7 j
PNDP	17,8.10 <sup>-4</sup>	8,5	618 s

### Décontamination par l'acide 2-iodosobenzoïque (IBA)

L'acide 2-iodosobenzoïque et les dérivés correspondants, dont le rôle biochimique est d'oxyder le groupe thiol des protéines [15], sont également connus pour être de bons agents de clivage de la liaison P-O des composés phosphorés [16-20].

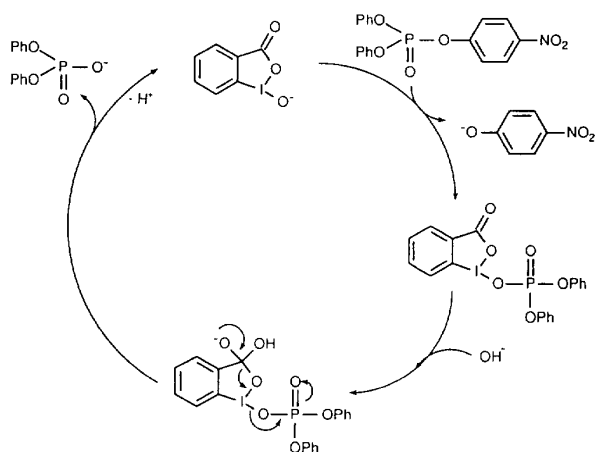
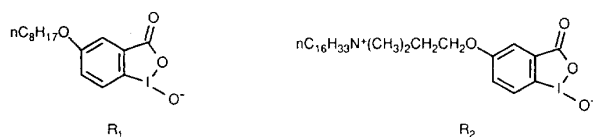
La dégradation de nombreux pesticides et des agents de guerre chimique en présence de l'acide 2-iodosobenzoïque a été conduite plusieurs fois dans les milieux micellaires de chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) ou chlorure de cetylpyridinium (CPCI) [21].

L'intérêt de ces dérivés réside dans le fait qu'ils accélèrent la réaction de décomposition des esters phosphorés sans être consommés au cours du temps : ce sont de véritables catalyseurs [17].

Lors de la déphosphorylation du PNDP, l'IBA attaque l'atome de phosphore et provoque le départ du groupement *para*-nitrophénolate.

La régénération du catalyseur se fait par une attaque du nucléophile ( $\text{OH}^-$ ) sur l'intermédiaire IBAPhosphate (schéma 3). Contrairement aux ions oximates [8], la régénération de l'IBA se fait rapidement.

En 1986, Moss [22] a montré que les dérivés de l'IBA possédant un groupement R en *méta* de la fonction acide s'avèrent être de meilleurs catalyseurs.



**Schéma 3.** Déphosphorylation du PNDP par l'IBA. Régénération du catalyseur [17].

Dans des travaux antérieurs [16], cet auteur a mis en évidence que l'IBA est un catalyseur plus efficace quand il est solubilisé en milieu micellaire de chlorure de cétyltriméthylammonium (CTAC) à pH = 8.

En solution aqueuse de CTAC le composé  $R_2$ , aux propriétés tensioactives, se solubilise aussi et s'insère entre les monomères de CTAC pour former des comicelles fonctionnalisées.

En milieu basique ( $\text{pH} = 8$ ), le catalyseur  $\text{R}_2$  se trouve sous forme ionique et réagit alors avec le phosphate.

Une étude comparative de la réactivité du Paraoxon et de son modèle (PNDP) vis-à-vis du catalyseur  $R_2$  a été réalisée par Moss [22]. Le tableau V ci-dessous regroupe les conditions expérimentales et les constantes de vitesse correspondantes.

**Tableau V.** Hydrolyse du Paraoxon et du PNDP ( $10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ) à 25 °C, pH = 8 par le catalyseur R $_2$  [22].

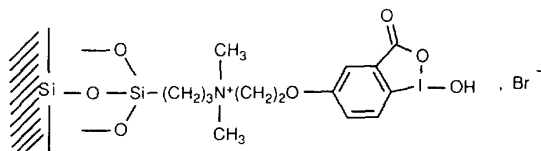
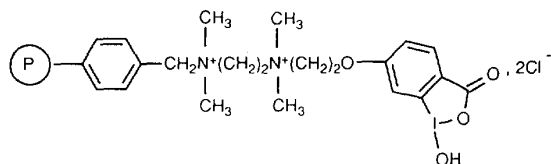
<i>Substrats</i>	$[R2]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$[CTAC]$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$
Paraoxon	—	2.10 <sup>-2</sup>	100 j
Paraoxon	4.10 <sup>-3</sup>	2.10 <sup>-2</sup>	200 s
PNDP	4.10 <sup>-5</sup>	2.10 <sup>-4</sup>	0,6 s

Les dérivés de l'acide 2-iodosobenzoïque étudiés par Moss, et plus particulièrement le composé R<sub>2</sub> semblent très bien adaptés pour effectuer le clivage des organophosphorés. En effet, le temps de demi-vie du Paraoxon a été réduit de 100 j à 200 s quand le dérivé R<sub>2</sub> est additionné à la solution micellaire du CTAC.

Les auteurs montrent, par une étude menée en parallèle sur le toxique et son modèle, qu'ils présentent une réactivité différente; en effet, le Paraoxon apparaît beaucoup moins réactif (environ 330 fois) que son analogue non toxique dans les mêmes conditions de décontamination.

Le modèle choisi pourtant très proche structuralement du toxique, ne permet donc qu'une approche limitée dans la décontamination des agents de guerre chimique.

Par la suite, Moss a utilisé l'IBA immobilisée sur un polymère ou un support de silice comme agent décontaminant de neurotoxines et insecticides [23].



Les premiers sont difficiles à synthétiser et sont peu compatibles avec des solutions aqueuses nécessaires à la réaction de décontamination. Quant aux seconds, plus facilement accessibles, ils ont un bon potentiel de déphosphorylation vis-à-vis des organophosphorés.

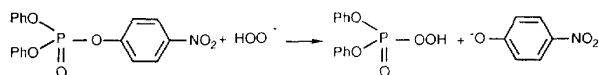
C'est ainsi que les travaux de Moss en présence de ces dérivés en solution micellaire de CTAC ont permis d'atteindre des constantes de vitesse de l'ordre de  $6.10^{-2} \text{ s}^{-1}$  ( $t_{1/2} = 11 \text{ s}$ ) pour le clivage du PNPD.

#### Décontamination par les peroxydes

Dans le but de trouver des systèmes décontaminants aussi efficaces que précédemment, mais moins basiques pour éviter des solutions caustiques et corrosives, de super nucléophiles tels que l'ion hydroperoxyde ( $\text{HOO}^-$ ), les perborates ( $\text{BOO}^-$ ) les hypochlorites ( $\text{ClO}^-$ ) ont été utilisés.

##### • Action de l'eau oxygénée $\text{H}_2\text{O}_2$

L'ion hydroperoxyde  $\text{HOO}^-$  est un puissant agent déphosphorylant dans l'eau [24]. La réaction sur le PNPD peut être schématisée de la façon suivante [24] :



Bunton [25] en 1984 a étudié la déphosphorylation des composés phosphorés par l'anion hydroperoxyde en milieu micellaire. Il a constaté que les micelles cationiques de CTAC accélèrent considérablement la vitesse de la réaction.

Les auteurs ont examiné sur la réaction schématisée ci-dessus, les effets micellaires et les effets tampon à pH élevé : la réaction avec les ions  $\text{OH}^-$  doit être dans ce cas considérée. Les principaux résultats sont regroupés dans le tableau VI.

L'analyse de ces résultats montre deux points particuliers importants :

1 - Le choix crucial du tampon utilisé : le tampon carbonate n'améliore pas les résultats par rapport à ceux obtenus dans le cas de la soude caustique. En

**Tableau VI.**  $t_{1/2}$  de destruction du PNPD ( $3,3.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ ) [25].

$10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ NaOH		$0,015 \text{ mol.L}^{-1}$ tampon carbonate $\text{pH} = 10,1$	$0,031 \text{ mol.L}^{-1}$ tampon borate $\text{pH} = 10$	
sans tensioactif	$8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CTAC	$2,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CTAC	sans tensioactif	$9,5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de CTAC
690 s	25 s	25 s	184 s	6,3 s

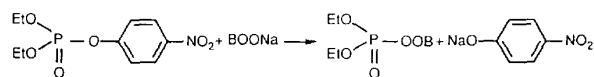
revanche, le tampon borate augmente la vitesse d'un facteur 4 environ, que l'on travaille ou non en milieu micellaire. La formation de l'ion peroxyborate suggéré par les auteurs, facilement lié à la micelle et apparaissant comme un meilleur nucléophile, serait à l'origine de cette amélioration.

2 - L'influence de la catalyse micellaire : la vitesse de la réaction est multipliée par un facteur 30 quand on passe d'un milieu classique (sans tensioactif) à un milieu micellaire (avec CTAC) dans le cas de la soude caustique tout comme dans le cas du tampon borate.

##### • Action des perborates $\text{BOO}^-$

La substitution par un atome dont l'électronégativité est inférieure à celle de l'atome d'hydrogène ( $\zeta = 2,1$ ) par exemple un atome de bore ( $\zeta = 1,8$ ) dans l'enchaînement  $\text{H-O-O-H}$  permet d'accroître l'effet  $\alpha$  et par conséquent l'électronégativité.

L'action du perborate de sodium sur le Paraoxon peut être schématisée dans l'équation suivante :



Cristau et son équipe [2] ont montré que la dégradation du Paraoxon par le perborate de sodium dépendait du milieu. Une accélération de la vitesse a été observée dans les milieux micellaires composés de sels de phosphonium ou d'ammonium.

En effet, ils ont constaté que l'activité catalytique est maximale dans un domaine précis de concentration en tensioactif ; la variation de la constante de vitesse passe par un maximum en fonction de cette concentration.

La constante de vitesse ( $4,5.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) est multipliée par 30 lorsqu'on ajoute du cétyltriphenyl phosphonium à la concentration de  $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , ( $146.10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ) lorsque le rapport perborate/Paraoxon est égal à 125.

L'utilisation d'un tensioactif possédant une longue chaîne hydrophobe ( $\text{C}_{10}$ ) et une partie hydrophile renfermant un noyau aromatique ( $\text{Ph}_3\text{P}^+$ ) conduit à de meilleurs résultats. Pour une solution de stockage, les sels d'ammonium s'avèrent cependant d'une utilisation plus fiable car ils sont plus stables que les sels de phosphonium ; cependant les auteurs n'ont observé aucune dégradation de ces derniers dans les milieux utilisés.

Dans le tableau VII sont portés les différents résultats obtenus par Cristau [2].

**Tableau VII.** Temps de demi-réaction (s) du Paraoxon, ( $2.10^{-5}$  mol.L $^{-1}$ ) par le perborate de sodium ( $2.5.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) à pH = 10 (borate 0,01 mol.L $^{-1}$ ) à 25 °C avec différents tensioactifs à la concentration de  $4.10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ .

	$BOONa/Paraoxon$ = 125	$BOONa/Paraoxon$ = 1250
sans tensioactif	14 750	—
$Ph_3P^+C_{12}H_{25}, Br^-$	986	177
$nBu_3P^+C_{16}H_{33}, Br^-$	1 050	154
$Ph_3P^+C_{16}H_{33}, Br^-$	475	86

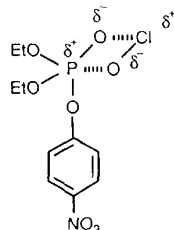
Lorsque ce rapport est égal à 1250, l'effet de la catalyse micellaire multiplie la vitesse par 160 ( $850.10^{-3}$  s $^{-1}$ ).

• *Action de l'hypochlorite  $ClO^-$*

L'emploi de nouvelles structures chimiques à chlore positif, sources d'ions hypochlorite ( $ClO^-$ ) en milieu alcalin, constitue une solution de choix dans la dégradation des organophosphorés.

L'efficacité de l'ion hypochlorite en tant que catalyseur d'hydrolyse n'est pas seulement liée à la basicité mais aussi à son rôle de nucléophile à effet alpha.

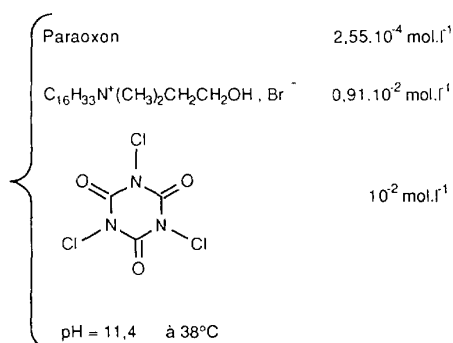
La formation de l'état de transition suivant (schéma 4) montre que cet ion agit à la fois sur le phosphore et sur l'oxygène phosphoré.



**Schéma 4.** État de transition intervenant lors de l'hydrolyse du Paraoxon par l'ion hypochlorite [26].

Lion et son équipe [26] ont examiné les effets micellaires, de température, de pH et de la concentration en précurseur d'ion hypochlorite, sur la réaction avec le Paraoxon dans le but de détruire de façon douce, totale et rapide ce toxique.

Ainsi, ces auteurs ont proposé le système suivant permettant la décontamination du Paraoxon en un temps de demi-réaction égal à 49 s.



C'est à notre connaissance le système décontaminant du Paraoxon le plus performant publié à nos jours; remarquons cependant qu'il nécessite une température élevée.

Soulignons également que les solutions actuellement les plus efficaces pour la décontamination sont toujours très basiques et donc très corrosives.

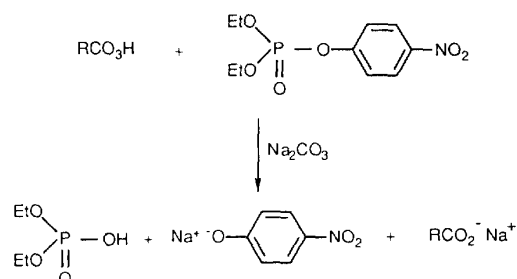
Il a donc été recherché des conditions plus douces, en particulier en profitant de la présence de peroxyacides.

*Décontamination par les peroxyacides*

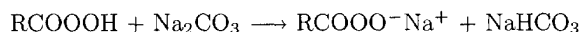
• *Utilisation des peroxyacides carboxyliques :  $RCO_3H$*

L'utilisation de peroxyacides comme agents oxydants peut conduire à une destruction chimique de toxiques instantanée dans des conditions douces et peu corrosives.

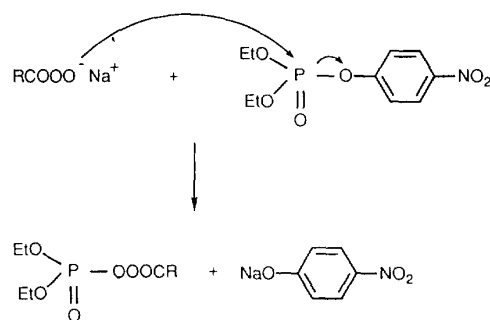
La réaction peut être schématisée de la façon suivante :



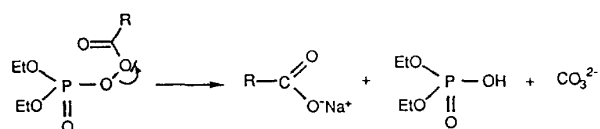
Le mécanisme réactionnel est décrit ci-dessous : dans un premier temps, il y a arrachement du proton du peroxyacide par la base  $Na_2CO_3$ .



Ensuite, l'attaque de l'anion sur l'atome de phosphore provoque le départ du groupement *para*-nitrophénolate.



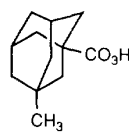
Après réarrangement et transfert du proton de  $NaHCO_3$  vers le dérivé phosphoré, il y a libération du phosphate et du carboxylate :



La famille des peroxyacides a permis de réaliser de nombreuses études de décontamination, études réalisées plus particulièrement par l'équipe de Lion. En effet, celui-ci a étudié des peroxyacides à groupes ester [27], des peroxyacides cycliques [28] et des peroxyacides aliphatiques [29]. Dans chaque cas, l'addition d'agents tensioactifs avec formation de micelles, entraînant un contact plus intime entre le réactif et le toxique, a été exploitée.

Le tableau VIII regroupe les meilleurs résultats obtenus pour chaque série de peroxyacides en absence de tensioactif et en présence de  $C_{16}H_{33}N^+(CH_2CH_2)_3N$ ,  $Br^- 10^{-3} M$  comme tensioactif.

**Tableau VIII.** Temps de demi-réaction (s) pour la destruction du Paraoxon ( $2,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (\*  $1,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ) par quelques peroxyacides dans l'eau à  $25^\circ C$  à  $pH = 10$ .

Peroxyacides	Sans tensioactif (s)	$C_{16}H_{33}N^+(CH_2CH_2)_3N$ , $Br^-$ (s)	Ref
$C_2H_5OCO(CH_2)_5CO_3H$ ( $1,99 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	11 800	160	26
 $CH_3$ ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (*) ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) (*)	11 700	80	27
$C_9H_{19}CO_3H$ ( $1,93 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ )	7 650	58	28

L'analyse de ce tableau montre :

- Une accélération des vitesses en milieu micellaire dans les trois cas. Dans le meilleur des cas, cette accélération est de l'ordre de 150.

- Des vitesses de destruction du Paraoxon rapides et tout à fait remarquables notamment avec l'utilisation de peroxyacides aliphatiques : temps de demi-réaction égal à 58 s.

Il est également possible d'engendrer les peroxyacides in situ par addition d'un persel avec un initiateur : la réactivité des peroxyacides ainsi générés a été rapportée par Lion et son équipe [30].

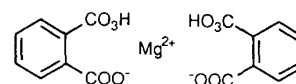
#### • Utilisation du monoperoxyphthalate de magnésium

L'apparition récente d'un nouveau peroxyacide, le monoperoxyphthalate de magnésium (noté MPPM), a permis de développer les réactions d'oxydation du Paraoxon pour cette classe de composés.

#### ■ Présentation du MPPM

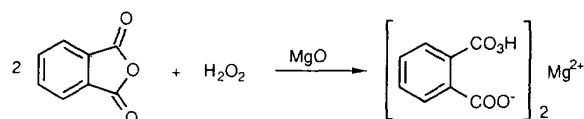
Développé par la société Interlox Chemical depuis 1986, le MPPM est présenté comme un substitut des peroxyacides.

Sa formule brute  $(HO_3CC_6H_4CO_2)_2Mg \cdot 6H_2O$  montre que c'est un diacide hexahydraté de structure suivante :



Ce composé est obtenu par action de peroxyde d'hydrogène sur l'anhydride phthalique en présence d'oxyde de magnésium.

La réaction peut s'écrire :



Commercialisé sous forme d'une fine poudre blanche (point de fusion =  $96^\circ C$ ), il est peu toxique et présente une grande stabilité à l'état solide à température ambiante.

Son temps de demi-vie en solution aqueuse est de l'ordre de quelques heures (cf tableau IX).

**Tableau IX.** Temps de demi-vie du MPPM en solution aqueuse en fonction du pH [31].

Solution aqueuse	pH	$T^\circ C$	$t_{1/2}$ (h)
1%	4,4	20	14,2
1%	10,2	20	21,9
10%	4,4	30	5,7

Il est soluble dans de nombreux solvants : les différentes solubilités sont portées dans le tableau X.

**Tableau X.** Solubilité du MPPM dans quelques solvants [31].

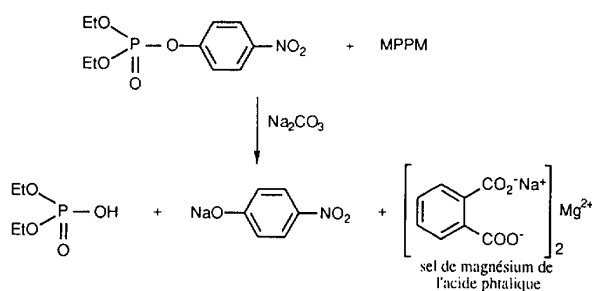
Solvants	Température ( $^\circ C$ )	Solubilité (g/L)
Eau	5	130
	15	160
	30	220
	25	420
Méthanol	25	420
Éthanol	28	294
Isopropanol	20	25
Chloroforme	28	faible

Pouvant servir à de nombreuses réactions d'oxydation et d'époxydation [31], ce sel de magnésium est plus réactif et moins acide que les peroxyacides classiques ; plus stable que ces derniers, il peut être utilisé dans divers solvants oxygénés. Notons enfin que le MPPM peut être utilisé couramment dans les lessives industrielles comme agent blanchissant.

#### ■ Décontamination par le MPPM

En 1991, Lion décrit pour la première fois la réaction de dégradation du Paraoxon par le MPPM [32].

Le bilan de la réaction est le suivant :



Lion a étudié la réaction dans différents solvants et s'est aperçu que leurs effets suivaient les paramètres importants gouvernant les réactions de décontamination.

Cet auteur a effectué la réaction d'oxydation du MPPM dans l'eau, le dioxane, le propan-2-ol et l'éthylène glycol; les résultats obtenus sont portés dans le tableau XI.

**Tableau XI.** Dégradation du Paraoxon ( $1,62 \cdot 10^{-4}$  mol.L $^{-1}$ ) par une solution de MPPM ( $1,30 \cdot 10^{-3}$  mol.L $^{-1}$ ) à 25 °C dans différents solvants [32].

Solvants	k (s $^{-1}$ )	t $_{1/2}$ (s)	k $_s$ /k $_{eau}$
Eau	$3,7 \cdot 10^{-7}$	384 000	1
Dioxane	$8 \cdot 10^{-5}$	8 600	44
Isopropanol	$17 \cdot 10^{-5}$	4 400	96
Ethylène glycol	$21 \cdot 10^{-5}$	3 300	115

Ces résultats montrent une accélération de la vitesse quand on passe d'un solvant aqueux à des solvants organiques oxygénés. Le facteur de variation peut atteindre 115 dans le cas de l'éthylène glycol; cependant la réactivité du MPPM reste faible dans tous les cas. Les auteurs expliquent la faible réactivité du MPPM vis-à-vis du Paraoxon dans l'eau par une forte solvation de la molécule (hexahydrate) provoquant un encombrement stérique important du réactif.

Cependant en combinant l'action du MPPM et d'un tensioactif fonctionnel comme le bromure de cétyleméthyl-bis-(hydroxyéthyl)-ammonium, la même équipe obtient d'excellents résultats avec des temps de demi-vie atteignant seulement 3 s [33].

Ce nouveau peroxyacide présente donc des avantages par rapport aux autres peroxyacides (moins acide, plus stable, plus soluble et moins cher), et permet donc d'atteindre des vitesses de réaction aussi bonnes qu'avec les oxydants plus classiques (58 s avec les peroxyacides aliphatiques) [29].

### Récapitulatif des différentes méthodes

L'action de nucléophiles sur les esters phosphoriques a été beaucoup étudiée durant ces dernières années. Les milieux micellaires et les agrégats ont été le plus souvent des milieux de choix pour décontaminer les surfaces atteintes par ces composés toxiques, très peu solubles dans l'eau. Une grande variété d'agents déphosphorylant a été proposée. Dans le tableau XII suivant, sont rassemblés les travaux les plus performants obtenus pour le PNDP et le Paraoxon.

Le tableau XII montre que la littérature est riche en travaux de décontamination de composés organophosphorés. La grande variété d'agents décontaminants a conduit à une amélioration de la protection contre ces toxiques de guerre chimique.

Les différences observées entre les comportements de composés organophosphorés voisins conduisent à élargir encore ces méthodes de manière à proposer une gamme de techniques susceptibles d'être adaptées à la nature des produits. La solubilité de ceux-ci étant l'un des paramètres retenus, l'une des orientations de la recherche a consisté à développer les effets de milieux (solvants non aqueux et milieux mixtes en particulier). Les travaux précédents de notre équipe ayant montré l'extension possible de la notion de micellisation à des milieux non aqueux ou mixtes [34], c'est vers l'étude de ces réactions de décontamination en milieux micellaires dans des systèmes mixtes que nos propres travaux ont été orientés.

### Combinaison des effets micellaires et des mélanges de solvant

La réaction d'hydrolyse des esters phosphoriques est une réaction qui obéit à une cinétique du deuxième ordre. La charge du nucléophile, qui était concentrée sur celui-ci dans l'état initial, se disperse dans l'état de transition. Une telle situation se traduit par une sensibilité très nette à la polarité du milieu et une augmentation de la vitesse lorsque cette polarité diminue [35].

Dans le cas de milieux micellaires la situation est plus complexe car, pour que des micelles se forment et qu'intervienne la catalyse micellaire, il faut que le milieu soit suffisamment polaire et qu'il soit structuré [36]. Une réponse à ces données contradictoires est l'utilisation de mélanges de solvants dont nous avons montré qu'ils permettent la formation d'objets colloïdaux lorsque certaines conditions structurales sont remplies [37].

Pour abaisser la polarité d'un système micellaire, essentiellement la polarité du milieu interfacial site probable de la réaction d'hydrolyse, des mélanges eau/éthylène glycol, eau/glycérol, eau/DMSO peuvent être utilisés. Ces milieux ont l'avantage de ne pas trop perturber la solvation de têtes polaires des tensioactifs tout en organisant un environnement réactionnel de polarité diminuée par rapport à l'eau pure.

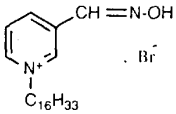
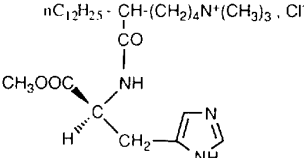
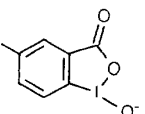
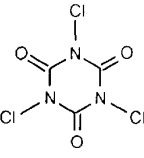
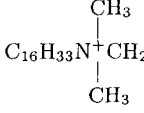
#### Hydrolyse basique du PNDP par des solutions micellaires dans des mélanges glycérol/eau

En présence de K $_2$ CO $_3$ , dans un milieu micellaire composé de chlorure de cétylepyridinium (CPCl) en solution dans un mélange glycérol/eau, nous avons pu accélérer de façon sensible le processus d'hydrolyse [38]. Ainsi, par utilisation des conditions optimales suivantes :

$$[\text{K}_2\text{CO}_3] = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} \quad [\text{CPCl}] = 8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ [\text{PNDP}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le temps de demi-réaction dans l'eau qui était de 76 s est abaissé à 48 s dans le mélange

**Tableau XII.**  $t_{1/2}$  pour les systèmes décontaminants décrits sur le PNDP et le Paraoxon.

Substrats	Réactifs	Tensioactifs	$t_{1/2}$	Ref
PNDP	$nC_{16}H_{33}N^+(CH_2)_2CH_2CH=N-OH$	—	< s	[9]
Paraoxon	 $Br^-$	—	36 s	[11]
PNDP	$nC_{12}H_{25} \cdot CH-(CH_2)_4N^+(CH_3)_3 \cdot Cl^-$	—	618 s	[14]
—		CTAC	—	—
Paraoxon	—	—	$\approx 7$ j	[14]
PNDP	$nC_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2O-$ 	CTAC	< s	[22]
—	—	CTAC	—	—
Paraoxon	—	—	200 s	[22]
PNDP	IBA immobilisée sur support de silice	—	11 s	[23]
PNDP	$H_2O_2$	CTAC	$\approx 6$ s	[25]
Paraoxon	BOONa	$(C_6H_5)_3P^+C_{16}H_{33}, Br^-$	86 s	[2]
Paraoxon	 $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH, Br^-$		49 s	[26]
Paraoxon	$C_9H_{19}CO_3H$	$C_{16}H_{33}N^+(CH_2CH_2)_3N, Br^-$	58 s	[29]
Paraoxon	MPPM	—	3300 s	[32]
Paraoxon	MPPM	$C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OH, Br^-$	3 s	[33]

glycérol/eau = 1,7 vol/vol : il s'agit ici de l'un des meilleurs résultats obtenus avec des systèmes simples dans ce type d'étude.

La figure 1 montre que dans les conditions retenues, la formation de micelles intervient bien tandis que la figure 2 décrit l'évolution de la cinétique de la réaction en fonction du rapport volumique glycérol/eau.

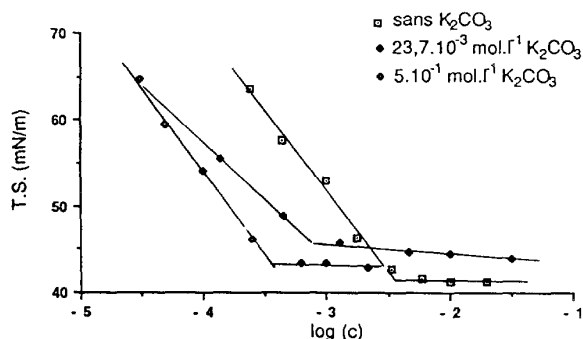
La solvation des têtes polaires du tensioactif par le glycérol a pu être vérifiée par l'utilisation de la balance de Langmuir. Les expériences réalisées avec un tensioactif ayant la même tête polaire que le CPCl (bromure de docosylpyridinium :  $C_{22}H_{45}Py^+ Br^-$ ) sont rapportées sur les figures 3 et 4.

Ces isothermes montrent : pour l'eau, une variation monotone de l'aire moléculaire en fonction de la pression de surface ; pour le mélange glycérol/eau, une rupture de la courbe correspondant à l'expulsion des molécules de glycérol solvant les têtes pyridinium.

La seule considération des effets de polarité à l'interface dus à la présence du cosolvant permet d'expliquer l'accélération observée lors de l'hydrolyse du PNDP.

#### Hydrolyse basique du PNDP par des solutions micellaires dans des mélanges eau/DMSO

Ionescu [39] a étudié l'hydrolyse basique de PNDP par la soude catalysée par des solutions micellaires.



**Fig 1.** Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en CPCl dans le mélange glycérol/eau = 1,7 pour différentes concentrations en  $K_2CO_3$  à 25 °C [38].

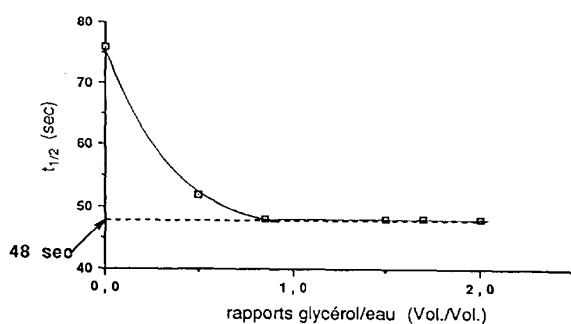


Fig 2. Evolution de  $t_{1/2}$  en fonction du rapport volumique glycérol/eau :  $[CPCI] = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$   $[K_2CO_3] = 0.5 \text{ mol.L}^{-1}$   $[PNDP] = 2.5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

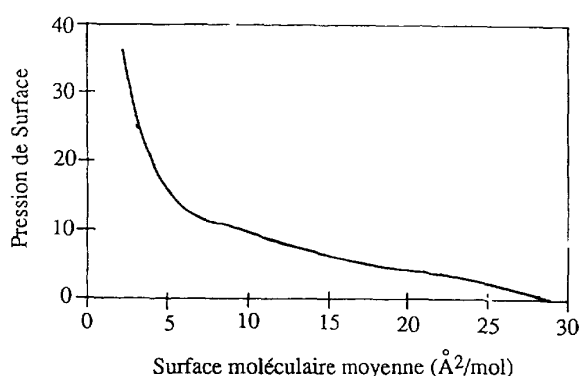


Fig 3. Isotherme de Langmuir d'une solution de  $C_{22}H_{45}Py^{+}Br^{-}$   $[8.10^{-3} \text{ M}]$  dans l'eau.

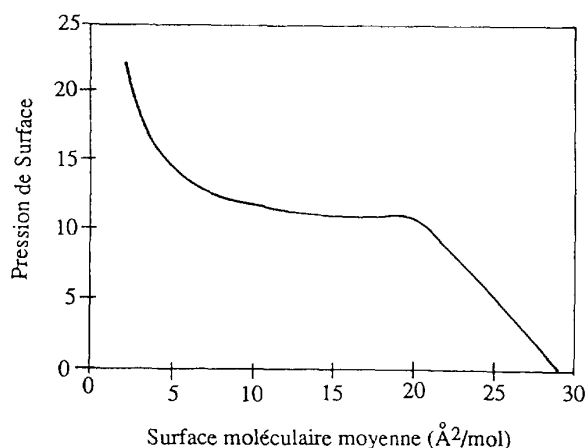


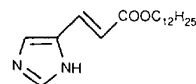
Fig 4. Isotherme de Langmuir d'une solution de  $C_{22}H_{45}Py^{+}Br^{-}$  dans un mélange glycérol/eau = 0.1 (vol/vol).

laire de diéthylheptadécyl imidazolinium éthyl sulfate (DEHIES) dans des systèmes mixtes eau/DMSO. Ici, bien que suffisamment polaire, le DMSO est trop peu structuré pour ne pas gêner la formation de micelles. Il en résulte que, toutes choses étant égales par ailleurs, l'utilisation de ces systèmes mixtes n'apporte rien de plus par rapport aux solutions d'eau pure.

### Hydrolyse basique du PNDP par des solutions micellaires dans des mélanges aqueux mixtes, en présence d'agent activateur

Les essais précédents ont tous été réalisés en l'absence d'agent d'activation (IBA, dérivés de l'imidazole, supernucléophiles, etc). Nous avons vu dans la première partie le rôle positif joué par ces agents : il restait à examiner l'influence des systèmes solvants mixtes en leur présence. À cet effet nous avons retenu le cycle de l'imidazole dont on connaît les qualités comme nucléophile, qualités qui n'avaient pu être mises à profit dans le cas des travaux de Ionescu où l'imidazole du DEHIES est quaternisé.

Nous avons utilisé pour nos expériences le (*E*) urocanate de dodécyle que nous avons préalablement obtenu par alkylation de l'acide urocanique par le bromure de dodécyle [40]



(*E*) urocanate de dodécyle ou DU

L'utilisation d'un tel dérivé comme activateur d'hydrolyse présente l'avantage de favoriser une meilleure incorporation dans les micelles (par la longue chaîne) tout en évitant la possibilité d'automicellisation.

Nous avons vérifié en effet que l'urocanate de dodécyle ne présente aucune concentration micellaire critique (CMC). De plus, en l'absence de tensioactif, l'urocanate de dodécyle est insoluble dans l'eau ou dans les mélanges mixtes utilisés.

En gardant les conditions optimales rapportées pour les mélanges glycérol/eau, voir ci-dessus, nous observons, en l'absence de catalyseur DU, une vitesse de dégradation bien plus rapide dans les systèmes mixtes que dans l'eau seule (tableau XIII).

**Tableau XIII.** Temps de demi-réaction dans l'eau et dans des mélanges glycérol/eau, DMSO/eau à 25 °C ;  $[K_2CO_3] = 5.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[CPCI] = 8.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $[PNDP] = 2.5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Solvant : vol/vol	Temps de demi-réaction (s)
Eau	76
Glycérol/eau = 1,7	48
DMSO/eau = 0,5*	31

\* Rapport volumique correspondant à la quantité maximum de DMSO utilisable sans qu'il y ait précipitation du carbonate de potassium à la concentration choisie ( $5.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Remarquons ici qu'à la différence des travaux d'Ionescu le système mixte DMSO/eau est favorable au processus. Cette différence est certainement liée à un phénomène complexe mettant en jeu : la nature du contre-ion, la solvation sélective du sel de pyridinium, le coefficient de partage entre la phase continue et la phase micellaire. Le tableau XIV montre que la micellisation a bien lieu dans les systèmes mixtes utilisés.

**Tableau XIV.** Valeurs des concentrations micellaires critiques (CMC) à 25 °C dans l'eau et les systèmes mixtes avec ou sans urocanate de dodécyle [DU] =  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Milieu	CMC (mol.L <sup>-1</sup> )
Eau	$1 \cdot 10^{-3}$
Eau + DU	$8 \cdot 10^{-4}$
Glycérol/eau = 1,7 (vol/vol)	$4,5 \cdot 10^{-3}$
Glycérol/eau = 1,7 (vol/vol) + DU	$3,8 \cdot 10^{-3}$
DMSO/eau = 0,5 (vol/vol)	$4 \cdot 10^{-3}$
DMSO/eau = 0,5 (vol/vol) + DU	$1,4 \cdot 10^{-3}$

De plus, alors que le PNDP est insoluble dans l'eau ou les mélanges glycérol/eau = 1,7, sa solubilité dans le système DMSO/eau = 0,5 permet de suivre ici la réaction d'hydrolyse et de mesurer un temps de demi-réaction de 380 s.

Cette solubilité est vraisemblablement responsable du caractère désordonné de l'isotherme de Langmuir enregistré dans ce système dans les mêmes conditions que celles rapportées sur les figures 3 et 4.

En présence d'urocanate de dodécyle (DU =  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>), toutes choses étant égales par ailleurs, les temps de demi-réaction sont diminués de façon notable, mais on n'observe pas d'effet favorable des systèmes mixtes (tableau XV).

**Tableau XV.** Temps de demi-réaction dans l'eau et dans les systèmes mixtes en présence d'urocanate de dodécyle [DU] =  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Solvant	Temps de demi-réaction (s)
Eau	20
Glycérol/eau = 1,7 (vol/vol)	27
DMSO/eau = 0,5 (vol/vol)	21

## Conclusion

La décontamination chimique par hydrolyse des esters phosphoriques offre donc un ensemble de solutions intéressantes qui, dans tous les cas, soulignent l'importance des milieux micellaires. Le choix du meilleur système reste encore à définir en fonction de l'optimisation des modèles existant. On peut retenir comme critères de sélection :

1 - Milieux micellaires constitués à partir de tensioactifs cationiques, avec une mention spéciale pour les surfactifs polyfonctionnels qui, par la présence d'une autre fonction nucléophile potentiel, permet de potentialiser la réaction d'hydrolyse.

Soulignons que, dans ce dernier cas, il importera de définir la toxicité du produit utilisé ainsi que ses conséquences sur l'environnement.

2 - Solution aqueuse ou solution mixte. Cette dernière proposition ayant démontré son efficacité dans le cas où la décontamination se fait en l'absence d'agent activateur.

3 - Addition de catalyseur ou d'agent activateur

C'est la combinaison : solution micellaire aqueuse + agent activateur qui a conduit aux meilleurs résultats. Comme on a pu le voir, certains systèmes optimisés

hydrolysent spontanément les esters phosphoriques avec des temps de demi-réaction inférieurs à la seconde.

Bien que dans le cas précis du PNDP l'usage de solutions mixtes n'ait pas donné d'améliorations lors de l'utilisation de ces agents, les différences de lipophilie des différents toxiques ou pesticides suggèrent de ne pas négliger cette stratégie lors des essais réels.

Enfin, les esters phosphoriques ne constituent qu'une des classes des toxiques de guerre nous amenant à examiner les solutions à mettre en œuvre pour neutraliser les autres contaminants.

## Références

- 1 Lubert Stryer, *La biochimie*, 3<sup>e</sup> éd, Médecine-Sciences, Flammarion, Paris, 1992, pp 1022-1024
- 2 Cristau HJ, Ginieys JF, Toreilles E, *Bull Soc Chim Fr* (1991) 128, 712-716
- 3 Moss RA, Ihara Y, *J Org Chem* (1983) 48, 588-592
- 4 Athanassakis V, Bunton CA, Mc Kenzie CD, *J Phys Chem* (1986) 90, 22, 5858-5862
- 5 Bunton CA, de Buzzaccarini F, Hamed FH, *J Org Chem* (1983) 48, 2457-2461
- 6 a) Wilson IB, *Biochim Biophys Acta* (1958) 27, 196  
b) Cohen W, Erlanger BR, *J Am Chem Soc* (1960) 82, 3928  
c) Bodor N, Shek E, Higuchi T, *Science* (1975) 190, 155  
d) Ellin RI, Wills H, *J Pharm Sci* (1964) 53, 995  
e) Bodor N, Shek E, Higuchi T, *J Med Chem* (1976) 19, 102
- 7 Green AL, Sainsbury GL, Saville B, Stanfield M, *J Chem Soc* (1958) 1583
- 8 Bunton CA, Ihara Y, *J Org Chem* (1977) 42, 17, 2865-2869
- 9 Biresaw G, Bunton CA, *J Phys Chem* (1986) 90, 22, 5849-5853
- 10 Epstein J, Kaminski JJ, Bodor N, Enevers R, Sowa J, Higuchi T, *J Org Chem* (1978) 43, 14, 2816-2821
- 11 Lion C, Despagne B, Delmas G, Fosset L, *Bull Soc Chim Belg* (1991) 100, 7, 549-554
- 12 Hedeyatullah M, Lion C, Tourki A, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (1992) 69, 243-251
- 13 Brown JM, Bunton CA, Diaz S, *J Chem Soc, Chem Commun* (1974) 971-972
- 14 Brown JM, Bunton CA, Diaz S, Ihara Y, *J Org Chem* (1980) 45, 4169-4174
- 15 a) Means GE, Feeney RM, *Chemical Modification of Proteins*, Holden Day, San Francisco, 1971, p 167  
b) Mahoney WL, Hermadson MA, *Biochemistry* (1979) 18, 3810
- 16 Moss RA, Alwis KW, Bizzigotti GO, *J Am Chem Soc* (1983) 105, 681-682
- 17 Mackay RA, Longo FR, Knier BL, Dupont-Durst H, *J Phys Chem* (1987) 91, 861-864
- 18 Ramesch V, Labes MM, *J Am Chem Soc* (1988) 110, 738-741
- 19 Burnside BA, Knier BL, Mackay RA, Dupont-Durst H, Longo FR, *J Phys Chem* (1988) 92, 4505-4510
- 20 Moss RA, Alwis KW, Shin JS, *J Am Chem Soc* (1984) 106, 2651-2655
- 21 Hammond PS, Forster JS, Lieske CN, Dupont-Durst H, *J Am Chem Soc* (1989) 111, 7960-7866
- 22 Moss RA, Kim KY, Swarup S, *J Am Chem Soc* (1986) 108, 788-793
- 23 a) Moss RA, Chung YC, Dupont-Durst H, Hovanec JW, *J Chem Soc, Perkin Trans I* (1989) 1350-1352

- b) Moss FA, Chung YC, *J Org Chem* (1990) 55, 2064-2069
- 24 Horner L, Parg A, *Liebigs Ann Chem* (1977) 61
- 25 Bunton CA, Mhala MM, Moffatt JR, Monarres D, Savelli D, *J Org Chem* (1984) 49, 426-430
- 26 Hedayatullah M, Lion C, Tourki A, *Bull Soc Chim Belg* (1993) 102, 4, 281-291
- 27 Lion C, Hedayatullah M, Bauer P, Boukou-Poba JP, Charvy C, *Bull Soc Chim Belg* (1991) 100, 7, 555-559
- 28 Lion C, Hedayatullah M, Bauer P, Boukou-Poba JP, Charvy C, *Bull Soc Chim Belg* (1992) 101, 3, 249-256
- 29 Lion C, Charvy C, Hedayatullah M, Bauer P, Sentenac-Roumanou H, Despagne B, Delmas G, *Bull Soc Chim Belg* (1990) 99, 127
- 30 Lion C, Hedayatullah M, Charvy C, Briand S, Vincent S, Fosset L, Delmas G, Magnaud G, Desgranges M, Sentenac-Roumanou H, *Bull Soc Chim Belg* (1995) 104, 515-519
- 31 Brougham P, Cooper MS, Cummerison DA, Heaney H, Thompson N, *Synth Commun* (1987) 11, 1015-1017, références citées
- 32 Lion C, Boukou-Poba JP, Hedayatullah M, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (1991) 56, 213-217
- 33 Hedayatullah M, Lion C, Tourki A, Delmas G, Magnaud G, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* (1994) 89, 1-3
- 34 Auvray X, Petipas C, Rico I, Lattes A, *J Phys Chem* (1989) 93, 7458
- 35 Reichardt C, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed, VCH, Weinheim, 1988
- 36 Auvray X, Perche T, Petipas C, Anthore R, Marti MJ, Rico I, Lattes A, *Langmuir* (1992) 8, 2671
- 37 Auvray X, Perche T, Petipas C, Anthore R, Marti MJ, Rico I, Lattes A, *Langmuir* (1992) 8, 2671
- 38 Eychenne P, Rico I, Perez E, Lattes A, *New J Chem* (1995) 19, 193-197
- 39 Ionescu LG, de Souza EF, *SBJ Chem* (1993) 1, n°1, 75-95
- 40 Monje MC, Lattes A, Rivière M, *Bull Soc Chim Fr* (1990) 127, 292-297