

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

NOUVEAUX DÉCONTAMINANTS. ACTION DU MONOPHTHALATE DE MAGNÉSIUM (MPPM) SUR QUELQUES INSECTICIDES ET TOXIQUES DE GUERRE ORGANOPHOSPHORÉES OU ORGANOSOUFRÉS

Claude Lion^a; Jean-Paul Boukou-Poba^a; Mir Hedayatullah^a; Bruno Despagne^b; Gerard Delmas^b; Henri Sentenac-Roumanou^c

^a Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris 7, PARIS ^b Centre d'Etudes du Bouchet, VERTE-LE-PETIT ^c Direction des Recherches Etudes et Techniques, Boulevard Victor, ARMEES

To cite this Article Lion, Claude , Boukou-Poba, Jean-Paul , Hedayatullah, Mir , Despagne, Bruno , Delmas, Gerard and Sentenac-Roumanou, Henri(1991) 'NOUVEAUX DÉCONTAMINANTS. ACTION DU MONOPHTHALATE DE MAGNÉSIUM (MPPM) SUR QUELQUES INSECTICIDES ET TOXIQUES DE GUERRE ORGANOPHOSPHORÉES OU ORGANOSOUFRÉS', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 56: 1, 213 — 217

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509108038086

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509108038086>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or 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.

NOUVEAUX DÉCONTAMINANTS. ACTION DU MONOPERPHTALATE DE MAGNÉSIUM (MPPM) SUR QUELQUES INSECTICIDES ET TOXIQUES DE GUERRE ORGANOPHOSPHORÉES OU ORGANOSOUFRÉS

CLAUDE LION,[‡] JEAN-PAUL BOUKOU-POBA, and
MIR HEDAYATULLAH

*Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris 7,
associé au C.N.R.S., 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS*

and

BRUNO DESPAGNE and GERARD DELMAS

Centre d'Etudes du Bouchet, BP N° 3, 91710 VERTE-LE-PETIT

and

HENRI SENTENAC-ROUMANOU

*Direction des Recherches Etudes et Techniques, 26, Boulevard Victor,
00460-ARMEES*

(Received June 1, 1990; in final form June 14, 1990)

Magnesium monoperoxyphthalate (MMPP) is a good decontaminant reagent when it is used in alcoholic solvent. Paraoxon (O,O-diethyl O-paranitrophenyl phosphate) but specially VX [O-ethyl S-(2-diisopropylaminoethyl)] methylphosphonothiolate and HD (2,2'-dichlorodiethylsulfide) react with MMPP completely in a very short time.

Le monoperphtalate de magnésium (MPPM) est un bon agent de décontamination lorsqu'il est utilisé en milieu alcoolique. Le Paraoxon (O,O-diéthyl O-paranitrophényl phosphate) mais surtout le VX [O-éthyl S-(diisopropylaminoéthyl-2)] méthylphosphonothiolate et l'ypérite (HD) (dichloro-2,2'-diéthyl-sulfure) réagissent de façon totale avec le MPPM en un temps très court.

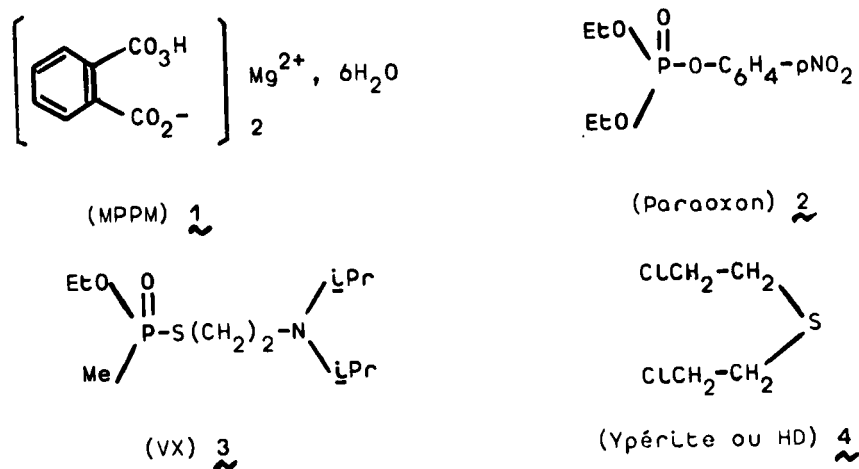
Key words: Decontaminant reagent; Magnesium monoperoxyphthalate; Paraoxon; VX; Yperite.

Dans un travail précédent,^{1,2} nous avons montré la pertinence des peracides dans la destruction de divers insecticides et toxique de guerre. Cette famille de réactifs s'avère nettement plus efficace que d'autres substances du type acides hydroxamiques,³ oximes,⁴ phénols,⁵ aldéhydes,⁶ amines⁷ ou hypochlorites.⁸ En effet, les peracides aryliques (acides métachloro- et paranitroperbenzoïques) et surtout les peracides aliphatiques à longues chaînes carbonées (acides perdécanoïque et per-dodécanoïque) sont capables de détruire les insecticides du type paraoxon (2) ou des toxiques de guerre comme le VX (3) et l'ypérite (HD) (4). Le VX et l'ypérite

[‡]Aqui toute correspondance doit être adressée.

possèdent en milieu aqueux des temps de demi-réaction de quelques secondes même en l'absence de catalyse micellaire.^{1,2}

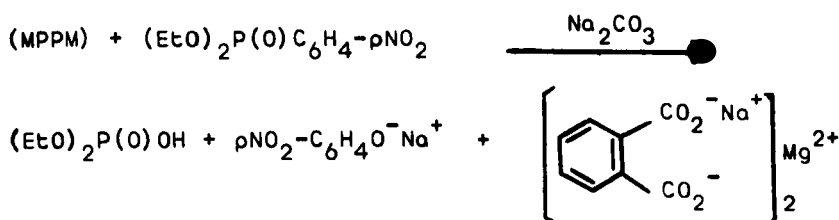
L'apparition récente d'un nouveau peracide, le monoperphthalate de magnésium (MPPM)^{9,10} (1), nous a incités à comparer l'action de ce produit sur la destruction des toxiques à celle obtenue, dans un travail précédent, avec d'autres peracides.^{1,2} Ce composé se présente sous forme d'un hexahydrate possédant, en plus des propriétés oxydantes, des caractéristiques particulièrement intéressantes et des avantages par rapport aux peracides aryliques ou aliphatiques précités.^{1,2} Il montre notamment une plus grande stabilité, une solubilité dans l'eau et dans les solvants oxygénés et une structure de sel de magnésium susceptible de catalyser la destruction des composés organophosphorés.¹¹⁻¹³ Signalons enfin que le MPPM est utilisé couramment dans les lessives industrielles comme blanchissant "basse température." Il est généré par action d'eau oxygénée diluée sur l'anhydride phthalique en présence d'oxyde de magnésium.¹⁴



SCHEMA 1

RESULTATS ET DISCUSSION

Le protocole opératoire consiste à ajouter sous bonne agitation, dans une solution de paraoxon dont la synthèse a été décrite précédemment,² dix fois sa quantité de MPPM, en présence de carbonate de sodium à température ambiante et ce progressivement jusqu'à sa disparition totale. Le schéma réactionnel peut être représenté de la manière suivante:



SCHEMA 2

La formation de l'ion paranitrophénolate (PNP) permet, en se plaçant à sa longueur d'onde maximale d'absorption, soit 402 nm,² de suivre la cinétique de réaction, dans les conditions de pseudo-premier ordre (rapport réactif/toxique = 10) à 25°. Dans ce cas, l'équation cinétique peut s'écrire:

$$d[\text{PNP}]/dt = -d[\text{OP}]/dt = k_{\text{obs}} [\text{OP}][\text{MPPM}]$$

où [PNP] est la concentration en ion paranitrophénolate, [OP] est la concentration en organophosphoré à détruire et [MPPM] est la concentration en peracide. Cette dernière étant très supérieure à celle du paraoxon, sa variation devient négligeable.

Le traitement usuel d'une telle réaction en fonction de l'absorbance A de la solution et de la concentration en PNP libéré conduit à:

$$\text{Ln } A_x - A_t/A_x - A_0 = -k_{\text{obs}} t,$$

où A_x , A_t , A_0 sont les absorbances aux différentes concentrations en (PNP) respectivement aux temps t_x , t et 0. La pente de la droite obtenue en portant Ln de A en ordonnées en fonction du temps t en abscisses donne la constante de vitesse de la réaction; le temps de demi-réaction s'obtient par l'équation:

$$t_{1/2} = \text{Ln } 2/k_{\text{obs}}$$

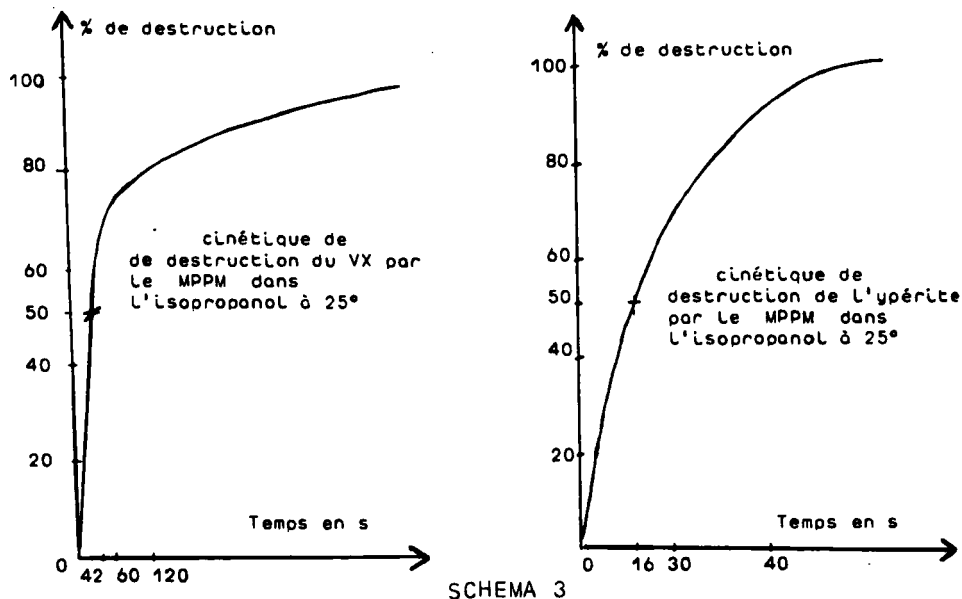
Dans ces conditions, on observe que: 1) *Dans l'eau*, la réaction est très lente, la solution se trouble et un dégagement gazeux se produit. Dans ce milieu, on note un vieillissement des solutions de (MPPM) (avec diminution du titre en peracide) qui deviennent inactives au bout de trois heures environ. Pour une solution fraîchement préparée, le temps de demi-réaction évalué est de 384000 s et $k_{\text{obs}} = 3.7 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. 2) *Dans le dioxanne*, on a un milieu plus homogène qui permet de suivre aisément la réaction de destruction du paraoxon, beaucoup plus rapide dans ce cas avec un temps de demiréaction de 8600 s et une accélération d'un facteur de 44 par rapport à la réaction effectuée dans l'eau. 3) *Dans l'isopropanol ou l'éthyl-èneglycol*, où le MPPM est très soluble on a une accélération de la réaction encore plus importante avec des temps de demi-réaction respectifs de 4000 et 3300 s environ. Ces résultats sont rapportés dans le Tableau.

La faible réactivité de MPPM vis-à-vis du paraoxon dans l'eau pourrait s'expliquer partiellement par la forte solvation de la molécule (hexahydrate) provoquant un encombrement stérique important du réactif. Notons que l'effet de l'addition de divers surfactants de la famille des ammoniums quaternaires du type bromure de cétyltriméthylammonium (CTABr) trouble la solution avec évolution de bulles de gaz et probablement échange entre les cations magnésium et ammonium. L'interprétation des résultats et le mécanisme réactionnel, sans doute très complexes, ne sont pas encore élucidés.

TABLEAU
Destruction du Paraoxon ($1.62 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$) par une solution
de MPPM ($1.30 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$) à 25°

Solvant(s)	$k \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$t_{1/2}$ (secondes)	k/k_{eau}
Eau	0.037	384000	1
Dioxanne	8	8600	44
Isopropanol	17	4400	96
Ethylèneglycol	21	3300	115

Nous avons ensuite étendu cette réaction de destruction par le MPPM aux toxiques de guerre particulièrement dangereux de la famille des organophosphorés et organosoufrés tels que le VX (3) et l'ypérite (4).¹⁵ La réaction de destruction est suivie dans les deux cas par chromatographie en phase gazeuse dans l'isopropanol où on mesure la disparition de 3 et 4 et on vérifie la non-toxicité des produits formés. Une étude fine de l'identification de ces derniers est en cours de réalisation. Dans ces conditions, on note que pour le VX (3), le temps de demi-réaction est de 42 s alors qu'il est de 14 s pour l'ypérite (4). Les diagrammes suivants schématisent ces résultats:



En conclusion, le monoperphthalate de magnésium, peracide commercial, stable et soluble dans les solvants oxygénés, peut être considéré comme un excellent agent de destruction chimique de divers insecticides et toxiques de guerre. Il est nettement supérieur à d'autres agents de destruction tels que les acides hydroxamiques,³ les oximes,⁴ les phénols,⁵ les hydrates d'aldéhydes⁶ et les hypochlorites de calcium ou de sodium.⁸

REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié du soutien financier de la Direction des Recherches Etudes Techniques.

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Lion, C. Charvy, H. Sentenac-Roumanou, B. Despagne et G. Delmas, Brevet Français 89/11133 (1989).
2. C. Lion, C. Charvy, M. Hedayatullah, P. Bauer, H. Sentenac-Roumanou, B. Despagne et G. Delmas, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **99**, 127 (1990).
3. A. L. Green, G. L. Sainsbury, B. Saville et M. Stansfield, *J. Chem. Soc.*, 1583 (1958).

4. J. Epstein, J. J. Kaminski, N. Bodor, R. Enever, J. Sowa et T. Higuichi, *J. Org. Chem.*, **43**, 2816 (1978).
5. J. Epstein, D. H. Rosenblatt et M. M. Demek, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 341 (1956).
6. J. Epstein, P. L. Cannon, H. O. Michel, B. E. Hackley et W. A. Mosher, *ibid.*, **89**, 2938 (1967).
7. J. Epstein, P. L. Cannon et J. P. Sowa, *ibid.*, **92**, 7390 (1970).
8. J. Epstein, V. E. Bauer, M. Saxe et M. M. Demek, *ibid.*, **78**, 4068 (1956).
9. K. Dear, ORPEC 1989, Palaiseau (France). Nous remercions la Société Interlox (Groupe Solvay) pour la fourniture gracieuse d'un échantillon de produit.
10. P. Brougham, M. S. Cooper, D. A. Cummerston, H. Heaney et N. Thompson, *Synthesis*, 1015 (1987) et références citées.
11. J. Epstein et D. H. Rosenblatt, *J. Am. Chem. Chem.*, **80**, 3590 (1958).
12. J. Epstein et W. A. Mosher, *J. Phys. Chem.*, **72**, 622 (1969).
13. B. T. Bawman et W. W. Sanns, *J. Env. Sci. Health, B*, **15**, 223 (1980).
14. G. J. Hignett, *Tenside Detergents*, **23**, 70 (1986).
15. Travail effectué au Centre d'Etudes du Bouchet, B.P. 3 91710 VERT-LE-PETIT, FRANCE.