

This article was downloaded by:

On: 28 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 DECONTAMINANTS. DESTRUCTION DE TOXIQUES ORGANOPHOSPHORES ET SOUFRES PAR L'ACIDE MONOPEROXYPHOSPHORIQUE

Claude Lion^a; Mir Hedayatullah^a; Fabrice Pirès^a; Claude Charvy^a; Sylvette Briand^a; Gilbert Magnaud^b; GÉRard Delmas^b; Et Henri Sentenac-roumanou^c

^a Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris 7 Denis Diderot, Associé au CNRS, URA 34, PARIS ^b Centre d'Etudes du Bouchet, Ministère de la Défense Nationale, ^c Direction des Recherches et Etudes Techniques,

To cite this Article Lion, Claude , Hedayatullah, Mir , Pirès, Fabrice , Charvy, Claude , Briand, Sylvette , Magnaud, Gilbert , Delmas, GÉRard and Sentenac-roumanou, Et Henri(1996) 'NOUVEAUX DECONTAMINANTS. DESTRUCTION DE TOXIQUES ORGANOPHOSPHORES ET SOUFRES PAR L'ACIDE MONOPEROXYPHOSPHORIQUE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 118: 1, 89 – 94

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608038802

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608038802>

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 DECONTAMINANTS. DESTRUCTION DE TOXIQUES ORGANOPHOSPHORES ET SOUFRES PAR L'ACIDE MONOPEROXYPHOSPHORIQUE

CLAUDE LION^{a,*}, MIR HEDAYATULLAH^a, FABRICE PIRÈS^a, CLAUDE
CHARVY^a, SYLVETTE BRIAND^a, GILBERT MAGNAUD^b, GÉRARD
DELMAS^b and ET HENRI SENTENAC-ROUMANOU^c

^a*Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université Paris 7 Denis Diderot, Associé au CNRS, URA 34, 1, rue Guy de la Brosse, 75005 PARIS;* ^b*Centre d'Etudes du Bouchet, Ministère de la Défense Nationale B.P.3-91710 VERT LE PETIT;*

^c*Direction des Recherches et Etudes Techniques, 26, Bd Victor—00460-ARMEES*

(Received 28 June 1996; In final form 23 July 1996)

H₃PO₅, monoperoxyphosphoric acid easily prepared by the reaction of H₂O₂ with P₂O₅ in acetonitrile, is a very good decontamination agent. The destruction of toxic sulfur and phosphorus agents is completely achieved in very short time.

Keywords: Monoperoxyphosphoric acid; decontamination

Au cours de ces dernières années, nous avons montré que les composés peroxygénés étaient susceptibles de détruire rapidement et quantitativement les organophosphorés et/ou soufrés toxiques.^{1–5} Cette réactivité était essentiellement due au pouvoir nucléophile vis-à-vis des organophosphorés et oxydant à l'égard des composés soufrés.

Les familles de composés peroxygénés les plus actives, étudiées dans notre laboratoire sont les peroxyacides aliphatiques linéaires,¹ alicycliques,² aryliques³ fonctionnels ou difonctionnels.⁴ Ces séries constituent actuellement d'excellents candidats à la génération de solutions décontaminantes efficaces et non agres-

*Corresponding author.

sives: le monoperphthalate de magnésium (MPPM) peroxyacide industriel stable et largement utilisé permet de détruire les organophosphorés et soufrés en quelques secondes.⁵

Nos études ont été étendues aux peroxyacides minéraux, ainsi le monopersulfate de potassium (Curox ou Oxone)⁶ est également un excellent agent de destruction des composés organophosphorés et surtout soufrés.

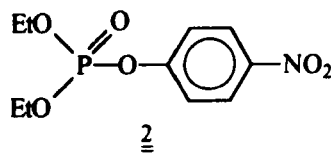
Dans ce travail nous décrivons quelques résultats obtenus avec l'acide monoperoxyphosphorique (homologue phosphoré de l'acide de Caro) vis-à-vis des composés organosoufrés et/ou organophosphorés.

L'acide monoperoxyphosphorique H_3PO_5 a été décrit dès 1910,⁷ il est aisément obtenu par l'action de l'eau oxygénée sur P_2O_5 ,⁸ c'est un peroxyacide qui possède les mêmes propriétés que les peroxyacides organiques dans l'époxydation des oléfines⁹ la réaction de Bayer-Villiger avec l'acétophénone,¹⁰ l'oxydation des amines aromatiques,¹⁰ l'hydroxylation des noyaux aromatiques,¹² l'oxydation du THF¹³ en γ -butyrolactone ou celle des halogénures,¹⁴ par exemple.

La stabilité de l'acide monoperoxyphosphorique et sa décomposition en eau oxygénée ainsi que les constantes de dissociation ont été étudiées.¹⁵ L'utilisation de l'acide monoperoxyphosphorique comme décontaminant potentiel et réactif de destruction des produits organophosphorés et soufrés n'a jamais été étudiée, seule la réaction d'oxydation de quelques produits soufrés est connue.¹⁶ Nous décrivons ici les résultats obtenus dans l'oxydation de sulfures RSR' et surtout $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 1, excellent simili de l'ypérite,¹⁷ ainsi que dans celle du paraoxon (O,O-diéthyl O-paranitrophénylphosphate) 2 modèle des organophosphorés.¹⁻⁶



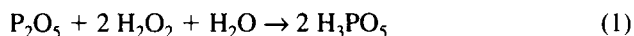
1



RESULTATS—DISCUSSION

Synthèse De L'acide Monoperoxyphosphorique

La méthode décrite dans la littérature⁸ utilise l'eau oxygénée à 90%. Nous avons utilisé une solution commerciale à 30% (110 volumes). Cette méthode qui nécessite une adaptation des proportions de P_2O_5 pour réagir avec l'excès d'eau est également aisée en opérant dans l'acétonitrile:⁸



Oxydation Des Sulfures

Nous avons étudié la réaction d'oxydation d'une série de sulfures par l'acide monoperoxyphosphorique en comparant la vitesse et les produits obtenus à la réaction d'oxydation avec l'eau oxygénée. Le tableau donne quelques résultats:

Ces résultats montrent que l'oxydation des sulfures par l'acide monoperoxyphosphorique est une réaction très facile et beaucoup plus rapide dans nos conditions expérimentales qu'avec l'eau oxygénée. L'acide monoperoxyphosphorique est un oxydant fort, il transforme un sulfure en sulfone alors que la réaction avec l'eau oxygénée fournit essentiellement le sulfoxyde sur des périodes beaucoup plus longues. On possède un excellent réactif de destruction du simili de l'ypérite (expérience 7) où la sulfone est obtenue quantitativement au bout de 240 secondes. Ces résultats sont en excellent accord avec ceux de la littérature¹⁶ sur l'oxydation des diméthyl, diéthyl et diisopropylsulfures.

Destruction Du Paraoxon

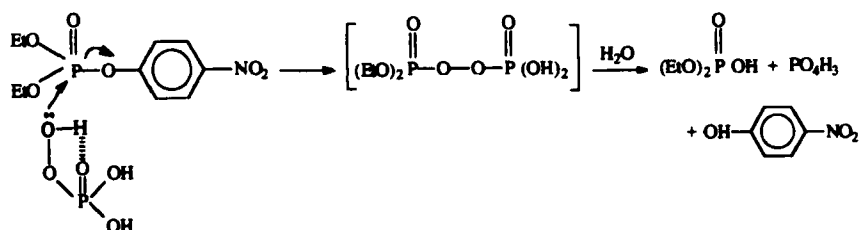
La vitesse d'hydrolyse de l'acide monoperoxyphosphorique en acide phosphorique et en eau oxygénée a été mesurée ainsi que celle des constantes d'ionisation de l'acide monoperoxyphosphorique,¹⁵ les divers pK des trois acidités sont effectivement très différents (1,1;5,5 et 12,8 respectivement).

TABLEAU I Oxydation de quelques sulfures par oxydation à 25°C par H_3PO_5 (A) ou H_2O_2 (B) dans $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ à pH = 6

<i>exp.</i>	<i>sulfure RSR'</i>	<i>réactif</i>	<i>temps (s)</i>	<i>sulfone (%)</i>
1	Et_2S	A	160	90
2		B	5400	18*
3		A	540	85
	$n\text{Bu}_2\text{S}$			
4		B	6000	8*
5	PhSMe	A	120	81
6		B	9000	9*
7	$\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	A	240	96
8		B	1800	12*

*présence de sulfoxyde et de produit de départ.

Dans nos études précédentes sur la perhydrolyse¹⁸ ou l'action d'un peroxy-acide sur le paraoxon¹⁻⁶ nous avons postulé un intermédiaire peroxygéné qui s'hydrolyse dans le milieu. Avec l'acide monoperoxyphosphorique, un intermédiaire de ce type a été supposé dans les réactions d'oxydations,⁹ aussi dans le cas du paraoxon, on peut envisager une réaction analogue:



Nos essais de destruction du paraoxon par l'acide monoperoxyphosphorique en absence de surfactant ou avec un surfactant donnent les résultats consignés dans le tableau.

En conclusion, nous avons montré que l'acide monoperoxyphosphorique se comportait comme un peracide dans la destruction des toxiques organosoufrés en conduisant exclusivement à la sulfone. Vis-à-vis d'un organophosphoré du type paraoxon, les vitesses de décontamination sont également comme pour les peracides organiques très rapides. L'acide monoperoxyphosphorique apparaît comme un excellent candidat pour la destruction des organophosphorés et soufrés toxiques.

PARTIE EXPERIMENTALE

Acide Monoperoxyphosphorique

On opère de la manière décrite dans la littérature⁸ en ajoutant l'eau oxygénée à 30% (110 vol.) commerciale à P_2O_5 dans l'acétonitrile distillée et conservée sur P_2O_5 .

TABLEAU II Destruction du paraoxon par l'acide monoperphosphorique $T_{1/2}$ (s) à 25°C

pH	—	CTACI	CTAOH
9	3900	200	140
12	320	50	50

Cinétiques D'Oxydation Des Sulfures

On ajoute le sulfure (10 mmoles) dans 30 ml d'acétonitrile à 50 mmoles d'oxydant (H_3PO_5 ou H_2O_2) en ajustant le pH à 6. On suit la réaction au cours du temps en prélevant des échantillons. On bloque la réaction par le thiosulfate de sodium, concentre la solution et identifie les produits par comparaison de leurs spectres (IR, masse, RMN) à ceux d'échantillons authentiques commerciaux ou obtenus par ailleurs.^{17,19}

Cinétiques De Destruction Du Paraaxon

Les cinétiques ont été réalisées par spectrométrie UV-visible à l'aide d'un appareil Cary 210 à la longueur d'onde de l'anion paranitrophénate libéré à 402 nm. Cette technique a été largement décrite dans nos travaux précédents.^{1-6,18}

Remerciements

Les auteurs remercient la DRET (Ministère de la Défense Nationale) pour son aide financière.

Bibliographie

- [1] C. Lion, C. Charvy, P. Hedayatullah, Mir, Bauer, H. Sentenac-Roumanou, M. Desgranges, G. et Delmas, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **99**, 127-133 (1990).
- [2] C. Lion, P. Hedayatullah, Mir, Bauer, J.P. Boukou-Poba, C. Charvy, G. Delmas, G. Magnaud, L. Fosset, B. Despaigne, H. et Sentenac-Roumanou, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **100**, 555-559 (1991).
- [3] C. Lion, P. Hedayatullah, Mir, Bauer, J.P. Boukou-Poba, C. Charvy, G. Delmas, G. Magnaud, L. Fosset, B. Despaigne, B. Desgranges, H. et Sentenac-Roumanou, *Ibid*, **101**, 249-256 (1992).
- [4] C. Lion, C. Charvy, G. Delmas et Magnaud, *Brevet Européen* 96/03204 du 14.03 (1996).
- [5] G. Delmas, M. Desgranges, C. Lion, G. Magnaud, H. et Sentenac-Roumanou, *Brevet français*, 91/05896 du 15.05 (1991).
- [6] C. Hedayatullah Mir, Lion, A. Tourki, G. Delmas, G. et Magnaud, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **89**, 1-3 (1994).
- [7] J. Schmidlin P. et Massini, *Chem. Berichte*, **43**, 1162 (1910).
- [8] G. Toennis, *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 555-557 (1937).
- [9] Y. Ogata, K. Tomizawa T. et Ikeda, *J. Org. Chem.*, **44**, 2362-2364 (1979).
- [10] Y. Ogata, K. Tomizawa, T. et Ikeda, *J. Org. Chem.*, **43**, 2417-2419 (1978).
- [11] E. Boyland, D. et Manson, *J. Chem. Soc.*, 4689-4694 (1957), Y. Ogata, K. Tomizawa et T. Morikawa, *J. Org. Chem.*, **44**, 352-355 (1979).
- [12] Y. Ogata, K. Tomizawa, T. et Ikeda, *J. Org. Chem.*, **44**, 2362-2364 (1979). Y. Ogata, Y. Urasaki, K. Nagura, N. et Satomi, *Tetrahedron*, **30**, 3021-3025 (1974). Y. Ogata, Y. Sawaki, K. Tomizawa, T. et Ohno, *Ibid.*, **37**, 1485-1486 et références citées (1981).
- [13] Y. Ogata, K. Tomizawa, T. et Ikeda, *J. Org. Chem.*, **45**, 1320-1322 (1980).
- [14] D.H. Fortnum, Ch. J. Battaglia, S.R. Cohen, J.O. et Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 778-782 (1960).

- [15] H. Goh, R.B. Heslop, J.W. et Lethbridge, *J. Chem. Soc.*, **1966**, 1302–1306 (1963). E. Koubek, M.L. Haggett, C.J. Battaglia, K.M. Ibne-Rasa, H.Y. Pynn, J.O. et Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 2263–2268 (1963).
- [16] G.P. Panigrahi, R. et Panda, *Bull. Soc. Chim. Japan*, **53**, 2366–2370 (1980).
- [17] A. Leblanc, L. Fosset, G. Magnaud, G. Delmas, M. Desgranges, H. Sentenac-Roumanou, C. Lion, C. Charvy, A. et Morhi, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **79**, 141–145 (1993).
- [18] C. Lion, C. Hedayatullah Mir, Charvy, S. Vincent, S. Briand, J. Boileau, G. Delmas, G. Magnaud, M. Desgranges, H. et Sentenac-Roumanou, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **99**, 127–133 (1994).
- [19] S. Vincent, C. Lion, A. Hedayatullah Mir, Challier, G. Delmas, G. et Magnaud, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **92**, 189–192 (1994).