

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>

Action de l'Acide Perpropionique sur le Phosphate de Diphenyle et de p - Nitrophenyle. Destruction et Etude du Mecanisme D'Hydrolyse en Phase Aqueuse Micellaire

Claude Lion^a; Louis Da Conceição^a; Jean-Pierre Schirmann^a; Gerard Hecquet^{ab}; Christian Pralus^c; Benoît Requieme^c

^a Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes, Université de Paris 7, Paris, France

^b Elf Atochem S.A., Cours Michelet-La Défense, Paris La Défense Cedex ^c Elf Atochem Centre de Recherche Rhône-Alpes, France

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Lion, Claude , Da Conceição, Louis , Schirmann, Jean-Pierre , Hecquet, Gerard , Pralus, Christian and Requieme, Benoît(2002) 'Action de l'Acide Perpropionique sur le Phosphate de Diphenyle et de p -Nitrophenyle. Destruction et Etude du Mecanisme D'Hydrolyse en Phase Aqueuse Micellaire', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 177: 11, 2679 — 2694

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500214570

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500214570>

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.



ACTION DE L'ACIDE PERPROPIONIQUE SUR LE PHOSPHATE DE DIPHENYLE ET DE *p*-NITROPHENYLE. DESTRUCTION ET ETUDE DU MECANISME D'HYDROLYSE EN PHASE AQUEUSE MICELLAIRE

Claude Lion,^a Louis Da Conceição,^a Jean-Pierre Schirmann,^a
Gerard Hecquet,^b Christian Pralus,^c et Benoît Requieme^c
Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des
Systèmes, Université de Paris 7, Paris, France;^a Elf Atochem
S.A., Cours Michelet–La Défense, Paris La Défense Cedex;^b
and Elf Atochem Centre de Recherche Rhône-Alpes, France^c

(Received January 29, 2002; accepted March 19, 2002)

*L'action de l'acide perpropionique $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_3\text{H}$ a été étudiée en milieu micellaire (chlorure de cétyle triméthyle ammonium, CTACl) sur le phosphate de *p*-nitrophényle et de diphenyle (PNPDPP). La destruction est rapide et totale, elle a montré l'intérêt de ce système non agressif. L'utilisation simultanée des spectroscopies UV-visible, IR, et RMN du ^{31}P a permis de mieux comprendre la réaction et de proposer un mécanisme pour la déphosphorylation du PNPDPP par l'acide perpropionique comportant la formation d'un peranhydride intermédiaire de formule $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$; l'évolution de ce dernier a été étudiée en phase aqueuse micellaire ($\text{pH} \sim 9$, CTACl) et par voie radicalaire.*

*The reaction of perpropionic acid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_3\text{H}$ with *p*-nitrophenyl diphenyl phosphate (PNPDPP) has been carried out in micellar medium (cetyltrimethylammonium chloride, CTACl) providing the fast and complete destruction of PNPDPP. UV-visible, IR, and ^{31}P NMR spectroscopies allow a better understanding of the reaction. A mechanism for PNPDPP dephosphorylation by peroxyacids is proposed. A peranhydride intermediate, $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, is formed; its evolution in buffered micellar medium ($\text{pH} \sim 9$, CTACl) and under organic radical conditions has been studied.*

Keywords: Decontamination; organophosphorus compounds; peranhydride intermediate; perpropionic acid; ^{31}P NMR spectroscopy; pollutants

Address correspondence to C. Lion, Université de Paris 7, Interfaces, Traitements Org., 1 rue de Guy de la Brosse, Paris, F-75005, France. E-mail: lion@paris7.jussieu.fr

INTRODUCTION

Les peracides sont des nucléophiles à effet α et leur réaction sur de nombreux électrophiles a largement été décrite.^{1,2} Nos travaux précédents sur la dégradation de biocides phosphorés par les peracides en milieu aqueux micellaire³ ont permis de mettre à la fois en évidence l'efficacité de tels réactifs comme le monoperphthalate de magnésium (MPPM)⁴ dans la destruction rapide et douce des différentes familles de composés organophosphorés.

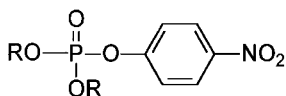
Nos études antérieures avaient permis de développer différentes classes de peracides⁵ et nous avons examiné les effets du milieu tampon et de la catalyse par transfert de phase au moyen de différents surfactants dans la réaction d'hydrolyse des composés phosphorés par les peracides. Ces réactifs sont cependant peu stables et moyennement solubles dans les solvants polaires ce qui limite grandement leur utilisation dans la décontamination des organophosphates toxiques et persistants.⁶

C'est pourquoi, nous avons eu recours à une solution anhydre d'acide perpropionique disponible dans l'industrie,⁷ réactif présentant les propriétés d'être stable, non explosif et soluble dans la plupart des solvants, notamment dans l'eau.

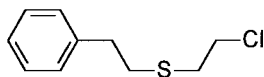
Nous avons décrit récemment nos résultats préliminaires dans la décontamination de produits organophosphorés et organosoufrés par une solution industrielle d'acide perpropionique. Cette étude a été menée plus particulièrement sur le paraoxon (phosphate de diéthyle et de *p*-nitrophényle) et le 2-chloro-2'-phényl-diéthylsulfure.⁷

(paraoxon, PNPDP, 2-chloro-2'-phényl-diéthylsulfure)

Dans ce travail, nous étudions l'action de l'acide perpropionique dans la destruction du PNPDP et tentons d'élucider le mécanisme de la réaction encore mal connue de déphosphorylation en milieu aqueux micellaire par les peracides, ainsi que les réactions possibles avec le peranhydride intermédiaire postulé de la réaction.



R = CH₂CH₃ paraoxon
R = C₆H₅ PNPDP



2-chloro-2'-phényl-diéthylsulfure

RESULTATS ET DISCUSSION

Présentation de la Solution Anhydre d'Acide Perpropionique

L'action d'une solution aqueuse d'eau oxygénée sur l'acide propionique en présence d'un catalyseur génère l'acide perpropionique qui après distillation azéotropique de l'eau donne une solution anhydre d'acide perpropionique.⁷ La solution anhydre d'acide perpropionique contient également de l'acide propionique et du propionate d'éthyle. La présence d'un tampon approprié permet d'obtenir l'ionisation en phase aqueuse des groupements carboxylique et percarboxylique aux pKa respectifs. La nucléophilie de l'acide perpropionique pourrait provenir de la formation de l'anion perpropionate dans le milieu aqueux basique. L'utilisation d'un ammonium à longue chaîne (CTACl) à propriété surfactante permet de rapprocher l'anion perpropionate du composé organophosphoré contenu dans le cœur hydrophobe du système micellaire, par la formation d'une paire d'ion, schématisée [CTA⁺...⁻OO(O)CCH₂CH₃].

La détermination systématique du pKa d'un acide percarboxylique permet d'obtenir la zone de pH où l'espèce nucléophile, l'anion percarboxylate, prédomine et où la vitesse de la réaction de déphosphorylation est optimale. La titration révèle qu'en milieu micellaire cationique (CTACl 0.01 mol L⁻¹), le pKa de l'acide perpropionique est de 8.2, celui-ci étant légèrement inférieur dans l'eau pure (~8.1). La faible augmentation du pKa de l'acide perpropionique en milieu micellaire peut être attribuée à l'augmentation de la quantité de phase organique (chaîne hydrocarbonée des composés surfactants) dans le milieu qui défavorise l'ionisation de l'acide perpropionique en phase aqueuse.

Hydrolyse du PNPDP en Milieu Micellaire Tamponné

Hydrolyse en Milieu Micellaire

L'étude de la dégradation du PNPDP en milieu micellaire à divers pH, permet de connaître la part de l'effet du milieu tampon dans l'hydrolyse de l'organophosphate dans nos conditions opératoires (Tableau I).

Hydrolyse en Présence d'Acide Perpropionique

Les constantes de vitesse (k_{obs}) déterminées à partir de la cinétique de l'hydrolyse d'une solution de PNPDP ($3.78 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹) par l'acide perpropionique ($3.78 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹) en présence de CTACl ($3 \cdot 10^{-3}$ mol L⁻¹) dans un milieu neutre ou légèrement alcalin à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ont révélé une cassure dans la courbe $\log k_{\text{obs}}$ en fonction

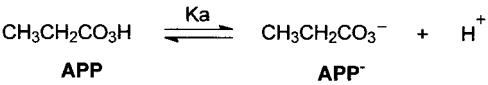
TABLEAU I Constantes Cinétiques d’Hydrolyse (k_{obs}) du PNPDP en Absence ou en Présence d’Acide Perpropionique (**APP**) en Phase Aqueuse Micellaire

pH	6 ^a	6,5 ^a	7 ^b	7,5 ^c	8 ^c	8,5 ^c	9 ^c	9,5 ^c	10 ^c
k_{obs} (10^4) s ⁻¹ sans APP	0,03	0,03	0,04	0,05	0,1	0,2	0,4	0,7	1,1
k_{obs} (10^4) s ⁻¹ avec APP	1,5	2,8	6,4	11,5	31,4	64,8	78,7	100,4	124,4

Conditions expérimentales: les concentrations en réactifs varient avec le pH selon: ^a[**APP**] = 3.78.10⁻³ mol L⁻¹, [PNPDPP] = 3.78.10⁻⁴ mol L⁻¹; ^b[**APP**] = 1.89.10⁻³ mol L⁻¹; [PNPDPP] = 1.89.10⁻⁴ mol L⁻¹; ^c[**APP**] = 3.78.10⁻⁴ mol L⁻¹; [PNPDPP] = 3.78.10⁻⁵ mol L⁻¹; [CTACl] = 3.10⁻³ mol L⁻¹; toutes les réactions sont effectuées à 25°C.

du pH (Figure 1) s’effectuant à pH ~ 8.4–8.5 correspondant approximativement à la valeur du pKa de l’acide perpropionique.

Il semblerait que la réaction puisse s’effectuer de deux manières différentes. Il apparaît ainsi deux domaines de cinétique, phénomène qui pourrait s’expliquer par l’intervention de deux espèces nucléophiles: l’acide perpropionique et/ou l’anion perpropionate. Elles sont présentes en proportion différente selon la valeur de pH du tampon d’après l’équilibre acido-basique représenté dans le Schéma 1.



SCHEMA 1

On peut également noter que la vitesse d’hydrolyse du PNPDP augmente avec le pH, et que la part de l’effet du milieu tampon augmente plus franchement au-delà de pH ~ 8, en comparant les constantes de vitesse (k_{obs}) d’hydrolyse du PNPDP en absence ou en présence d’acide perpropionique dans le même milieu tampon. Le choix du milieu tampon utilisé ultérieurement s’est porté sur la solution standard 0.01 mmol L⁻¹ Na₂CO₃/0.09 mmol L⁻¹ NaHCO₃ (pH ~ 9), milieu qui favorise majoritairement l’anion perpropionate et limite l’hydrolyse alcaline du PNPDP.

Etudes Cinétiques et Valeurs Thermodynamiques de l’Hydrolyse du PNPDP Par l’Acide Perpropionique en Milieu Micellaire (CTACl)

La réaction de déphosphorylation du PNPDP (3.78.10⁻⁵ mol L⁻¹) en milieu micellaire (CTACl 3.10⁻³ mol L⁻¹) est 196 fois plus rapide

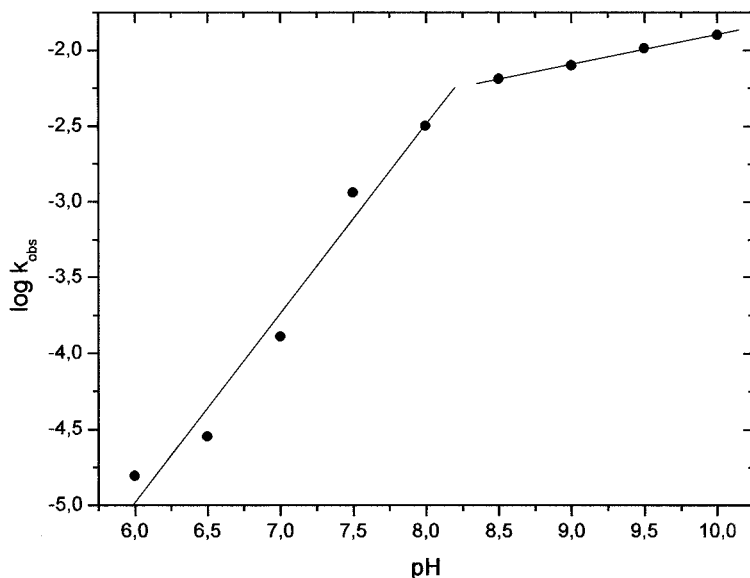


FIGURE 1 Evolution de $\log k_{\text{obs}}$ en fonction du pH pour la réaction d'hydrolyse du PNDPP par l'acide perpropionique (l'excès en peracide est de 10) en présence de CTACl ($3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$). Les valeurs à pH 6; 6.5 et 7 ont été obtenues après correction en considérant $[\text{APP}] = 3.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

en présence d'acide perpropionique ($3.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) que dans le milieu tampon seul (pH ~ 9) (Tableau I). Bunton a décrit cette réaction avec l'anion de l'acide *m*-chloroperbenzoïque (mCPBA) et a obtenu une réaction trois fois moins rapide,⁸ ce qui montre que l'anion perpropionate est un nucléophile à effet α plus efficace que les peracides du type mCPBA. Cette différence de réactivité pourrait s'expliquer par une plus forte interaction électrostatique entre la tête polaire du CTACl et l'anion perpropionate par rapport à celle de l'anion *m*-chloroperbenzoate. Nous pensons que l'interaction de la paire d'ion $\text{CTA}^+/\text{OO}(\text{O})\text{CCH}_2\text{CH}_3$ avec le PNPDP hydrophobe contenu dans le cœur hydrophobe du système micellaire est le paramètre permettant d'activer plus efficacement la nucléophilie de l'anion perpropionate.

On sait que la réaction de déphosphorylation du PNPDP par un nucléophile comporte une première étape de déplacement de l'anion *p*-nitrophénate, où l'état de transition subit une forte polarisation des liaisons créées et détruites, et dont les paramètres thermodynamiques d'activation (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) sont propres aux états solvatés.⁹

Il apparaît également dans notre étude de l'hydrolyse du PNPDP en milieu alcalin, sans ou avec APP, que les paramètres d'activation

TABLEAU II Constantes de Vitesse du Second Ordre k_2^a et Paramètres d'Activation de la Réaction d'Hydrolyse du PNPDP Par l'Acide Perpropionique (**APP**)^b en Milieu Micellaire Tamponné (pH ~ 9)^c

	$k_2, \text{L. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$					
Réactif	298 K	303 K	308 K	313 K	$\Delta H^\ddagger, \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger, \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Avec APP ^c	208,3	255,2	312,7	383,4	29,0	-103,2
Sans APP ^{c,d}	1,0	1,5	2,0	2,4	39,1	-112,6

Conditions expérimentales: ^a $k_2 = k_{\text{obs}}/[\text{APP}]$; ^b $[\text{APP}] = 3.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{PNPDPP}] = 3.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$; $[\text{CTACl}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$; ^ctampon 0.01 mol. L⁻¹ Na₂CO₃/0.09 mol. L⁻¹ NaHCO₃ (pH ~ 9); ^dles valeurs de k_2 ont été déterminées après résolution de l'équation du second ordre ($-d[\text{PNPDPP}]/dt = k_2 [\text{PNPDPP}] [\text{HO}^-]$).

sont caractéristiques d'espèces intermédiaires très hydratées, car les enthalpies d'activation sont relativement faibles et les entropies d'activation sont grandes et négatives.^{10,11}

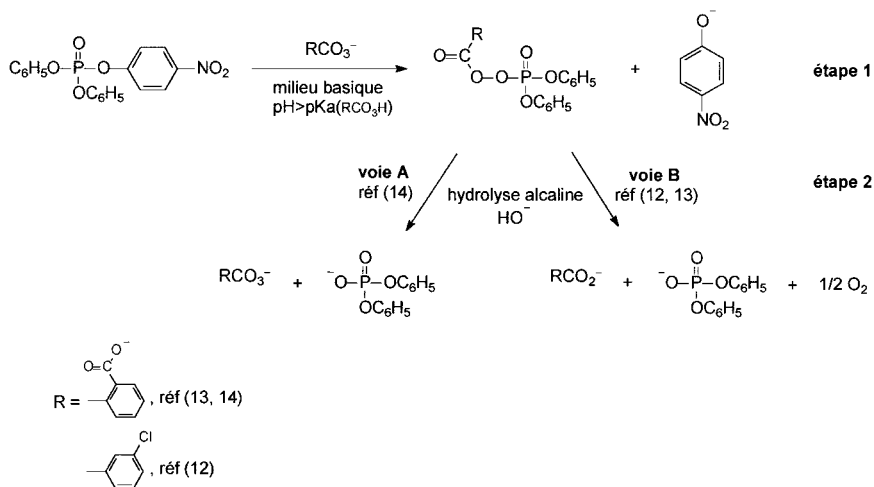
L'addition d'un nucléophile efficace, l'anion perpropionate, dans le milieu micellaire tamponné, a permis de diminuer l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse du PNPDP, ce qui entraîne une augmentation de la polarisation de l'état de transition et de ce fait sa solvation.

Mécanisme de l'Hydrolyse du PNPDP Par l'Acide Perpropionique en Milieu Micellaire (CTACl)

L'action de peracides sur un organophosphate comme le PNPDP a été largement discutée par différents auteurs¹²⁻¹⁴ qui s'accordent à proposer un mécanisme à deux étapes avec un même intermédiaire réactionnel dans une première étape (Schéma II). Selon les auteurs, la deuxième étape diffère quant à la nature des produits d'hydrolyse et à la formation préférentielle de l'anion carboxylate RCO^{2,12,13} ou de l'anion percarboxylate RCO^{3,14}

Il était intéressant d'étudier la formation de l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse du PNPDP par l'acide perpropionique en milieu micellaire (CTACl) afin de connaître la nature et l'évolution de cet intermédiaire selon l'une des deux voies décrites dans le Schéma 2.*

*Une étude par spectrométrie de masse de la réaction de déphosphorylation du PNPDP (0.1 mol L⁻¹) par l'acide perpropionique (0.05 mol L⁻¹) en milieu micellaire CTACl (0.01 mol L⁻¹) à pH ~ 7 a permis d'observer très minoritairement du phosphate d'éthyle et de diphenyle [(PhO)₂P(O)OCH₂CH₃] (<5%) dans le résidu réactionnel. Ce phosphate n'est pas une impureté contenue dans l'échantillon de PNPDP dont la pureté a été testée, nous avons donc supposé que l'intermédiaire réactionnel proposé précédemment pouvait évoluer, selon une troisième voie minoritaire encore mal définie, dans le milieu aqueux micellaire pour donner le phosphate d'éthyle et de diphenyle.



SCHEMA 2

Ce travail a été entrepris pour:

- la mise en évidence du peranhydride mixte intermédiaire par des expériences de spectrométrie RMN;
- la préparation du peranhydride mixte intermédiaire postulé pour en connaître la réactivité dans le milieu.

Mesures Spectroscopiques en RMN du Noyau ^{31}P

L'action de l'acide perpropionique (0.05 mol L^{-1}) sur le PNPDP (0.1 mol L^{-1}) en présence de CTACl (0.01 mol L^{-1}) dans des solutions d'acétonitrile aqueux (2:1 $\text{H}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$), pH ~ 9 , a été étudiée par la spectroscopie RMN du ^{31}P (Figure 2). Les déplacements chimiques du ^{31}P sont référencés par rapport à une solution H_3PO_4 (85% dans l'eau), et sont exprimés en ppm.

Un échantillon authentique de PNPDP donne à pH ~ 9 un pic à $\sim \delta -13.19$ (Spectre a, Figure 2). Dans les mêmes conditions, le diphenyl phosphate (99%, Aldrich) est caractérisé par un pic à $\sim \delta -5.64$ (Spectre b, Figure 2). Après l'addition de la solution d'acide perpropionique au PNPDP dans le milieu micellaire à pH ~ 9 , la composition du milieu est analysée lors de la réaction et est comparée aux différents composés de référence. Le premier résultat de la cinétique de déphosphorylation du PNPDP est obtenu après 5 min (Spectre c, Figure 2), où un nouveau pic apparaît nettement à $\sim \delta -5.91$. Notons également une chute du pH de la solution à 8.6 après 5 min, ce qui pourrait expliquer la

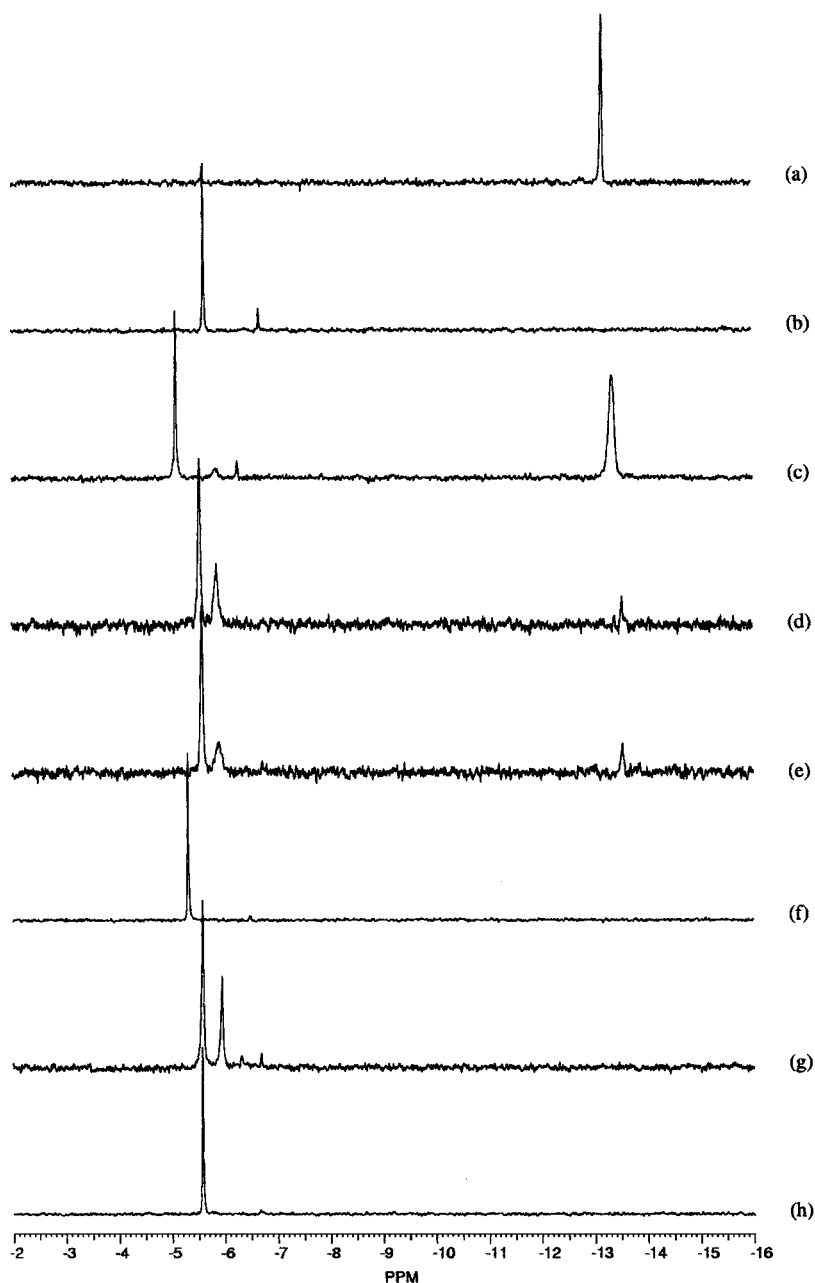


FIGURE 2 Spectres ^{31}P -RMN de l'hydrolyse du PNPDP sous l'action de l'acide perpropionique en milieu micellaire (CTACl) (voir le texte pour les conditions); (a) échantillon de PNPDP; (b) échantillon de phosphate de diphenyle en milieu alcalin; (c–e) spectres obtenus après l'addition d'acide perpropionique à 5, 9, et 15 min; (f) addition de NaOH à la réaction; (g) échantillon authentique du peranhydride intermédiaire $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$; (h) addition de NaOH au peranhydride.

variation de 0.2 à 0.5 ppm des déplacements chimiques des références (PNPDPP et phosphate de diphényle). Le pH se stabilise à ~ 8.8 entre 9 et 15 min, correspondant à la suite de l'acquisition des spectres de RMN. Les spectres d et e (Figure 2) de la cinétique obtenus après 9 et 15 min de réaction montrent une augmentation du pic $\sim \delta -5.58$ du phosphate de diphényle et une diminution du pic $\sim \delta -13.53$ du PNPDP. Par contre le nouveau pic $\sim \delta -5.91$, ayant augmenté pendant 9 min (Spectre d, Figure 2), s'atténue après 15 min de réaction (Spectre e, Figure 2). L'addition d'une goutte d'une solution de NaOH concentrée (0.2 mmol L^{-1}) (pH ~ 10.7 dans le milieu réactionnel) entraîne la disparition du pic du PNPDP résiduel ($\sim \delta -13.19$) et de celle du pic $\sim \delta -5.91$ au profit du pic du phosphate de diphényle ($\sim \delta -5.31$) (Spectre f, Figure 2). Ce résultat indique que le nouveau composé correspondant au pic $\sim \delta -5.91$ est sensible à l'hydrolyse alcaline.

Préparation du Peranhydride (PhO)₂P(O)OOC(O)CH₂CH₃

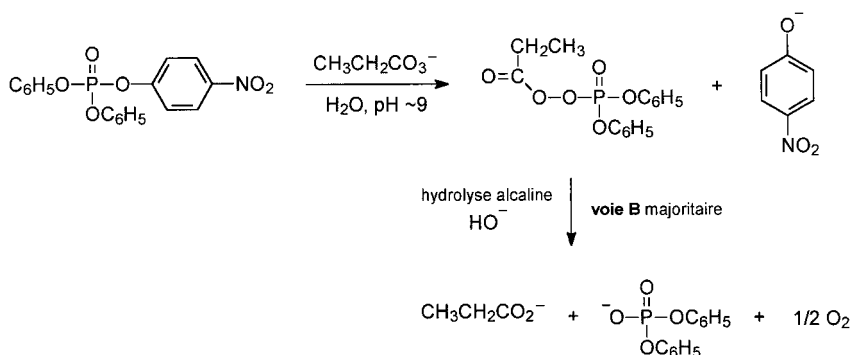
L'action de l'acide perpropionique (1.0 mol) sur le chlorophosphate de diphényle (0.9 mol) en présence de pyridine anhydre (0.9 mol) dans le toluène permet d'obtenir un échantillon authentique du peranhydride (PhO)₂P(O)OOC(O)CH₂CH₃ (non isolé), qui dans le milieu aqueux micellaire (2:1 H₂O/CD₃CN; CTACl 0.01 mmol L^{-1} ; pH ~ 9) donne un pic à $\sim \delta -5.94$ (le pic $\sim \delta -5.58$ correspond au phosphate de diphényle obtenu par hydrolyse) (Spectre g, Figure 2). Il apparaît clairement que le nouveau pic $\sim \delta -5.91$ observé précédemment dans la cinétique de dégradation du PNPDP par l'acide perpropionique correspond au signal du peranhydride (PhO)₂P(O)OOC(O)CH₂CH₃.

Stabilité du Peranhydride (PhO)₂P(O)OOC(O)CH₂CH₃ en Milieu Micellaire (pH ~ 9)

L'apparition du pic $\sim \delta -5.58$ du phosphate de diphényle à pH ~ 9 (Spectre g, Figure 2) et la disparition totale du pic du peranhydride ($\sim \delta -5.94$) après l'addition d'une goutte de solution de NaOH concentrée (0.2 mol L^{-1}) (Spectre h, Figure 2) montre que le peranhydride intermédiaire est sensible à l'hydrolyse et plus particulièrement dans le milieu micellaire au traitement alcalin. Nous avons suivi l'évolution et la stabilité du peranhydride dans le milieu micellaire (pH ~ 9).¹⁵ Le peranhydride (0.05 mol L^{-1}) est rapidement dégradé dans le milieu micellaire (CTACl 0.01 mol L^{-1}), le temps de demi-vie mesuré pour cet intermédiaire étant de 116 secondes dans le milieu tampon pH ~ 9 , à 25°C.

En mesurant la vitesse de la réaction de déphosphorylation du PNPDP (3.78·10⁻⁵ mmol L⁻¹) par le peranhydride (3.78·10⁻⁴ mmol L⁻¹) en présence de CTACl (3·10⁻³ mmol L⁻¹) dans le milieu tampon (pH ~ 9), nous obtenons une constante du premier ordre de l'hydrolyse du PNPDP égale à 2.64·10⁻⁴ s⁻¹. Ce résultat permet de vérifier—d'une part que le peranhydride est un mauvais nucléophile ne permettant pas d'atteindre les valeurs des vitesses d'hydrolyse du PNPDP par l'acide perpropionique dans les mêmes conditions opératoires—d'autre part que l'anion perpropionate n'est pas libéré lors de l'hydrolyse du peranhydride dans le milieu micellaire, car la constante de vitesse d'hydrolyse du PNPDP est du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le milieu tampon seul (pH ~ 9).

La diminution de la concentration des espèces peroxygénées dès les premiers dosages iodométriques des mesures de stabilité de l'intermédiaire suggère une hydrolyse rapide du peranhydride sans formation réversible de l'acide perpropionique ou de l'anion perpropionate dans le milieu micellaire (pH ~ 9) (Schéma 3).



SCHEMA 3

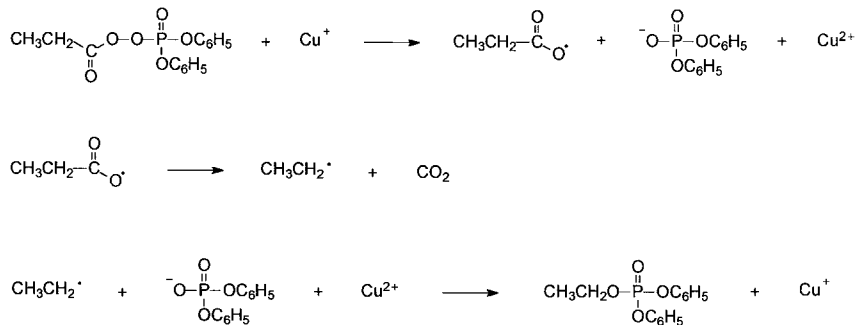
Notons par ailleurs qu'il est difficile de différencier le peranhydride de l'acide perpropionique qui n'aurait pas réagi dans le milieu réactionnel, par dosage iodométrique. Ainsi nos propositions pour un mécanisme de déphosphorylation du PNPDP par l'acide perpropionique sont basées sur une étude complémentaire de la stabilité d'une solution d'acide perpropionique (0.05 mmol L⁻¹) dans le milieu acétonitrile aqueux en présence de micelles à pH ~ 9 qui a révélé une constante de vitesse de dégradation du premier ordre de 1.55·10⁻⁴ s⁻¹. Il apparaît que le peranhydride se dégrade 55 fois plus rapidement que l'acide perpropionique dans les mêmes conditions opératoires. Ce fait tendrait à démontrer le mécanisme préférentiel de l'hydrolyse du pont

peroxyde, sans formation réversible du peracide (**voie B**), dans le milieu suggéré précédemment.^{12,13} On ne peut toutefois exclure complètement l'autre mécanisme (Schéma 2): les mesures cinétiques nous permettent seulement de considérer la **voie A** de l'hydrolyse du peranhydride comme minoritaire.

Décomposition Radicalaire du Peranhydride Mixte Intermédiaire

Une dernière expérience sert de conclusion à notre travail, et met en évidence la formation du peranhydride $(\text{PhO})_2\text{P}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ par action de l'acide perpropionique sur le chlorophosphate de diphenyle en présence de pyridine. Les sels cuivreux sont couramment utilisés en synthèse organique pour obtenir des réactions radicalaires.¹⁶

Le peranhydride (10 mol) et CuBr (0.7 mol) sont chauffés au reflux sous argon dans le toluène (50 mL), puis le solvant est chassé sous vide. L'analyse par spectrométrie de masse du résidu révèle la présence de phosphate d'éthyle et de diphenyle et de phosphate de diphenyle. La formation de ces produits pourrait s'expliquer par une dégradation radicalaire du peranhydride en radical propionyle, via une décarboxylation, puis un couplage conduisant au produit isolé (Schéma 4).



SCHEMA 4

CONCLUSION

L'efficacité de la réaction de dégradation du PNPDP par l'acide perpropionique en milieu aqueux micellaire a été mesurée. Différentes méthodes spectroscopiques ont permis de mettre en évidence la déphosphorylation de ce composé organophosphoré modèle et ont montré l'effet de la solvation sur l'évolution et la stabilité des

différents intermédiaires des états de transition. Enfin à partir d'études spectroscopiques de RMN du ^{31}P , un mécanisme réactionnel a été décrit, il propose un peranhydride intermédiaire permettant d'expliquer la dégradation hydrolytique des organophosphates en milieu alcalin.

PARTIE EXPERIMENTALE

Généralités

La solution anhydre d'acide perpropionique (17% en masse dans le propionate d'éthyle) a été obtenue auprès de la société Atofina. Tous les réactifs et les solvants de qualité ACS ou de pureté comparable ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions tampons (100 mL) ont été préparées à partir du mélange de deux solutions aqueuses de sels de phosphate ou de carbonate selon les calculs suivants : x mL d'une solution $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 + (50 - x \text{ mL})$ d'une solution $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ (la dilution à 100 mL est effectuée à partir de ce mélange), et x mL d'une solution $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 + (100 - x \text{ mL})$ d'une solution $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$, et le pH a pu être ajusté par l'emploi de solutions aqueuses standards 0.1 mmol L^{-1} de NaOH ou de HCl. Le milieu tampon $\text{pH} \sim 9$ décrit couramment dans cet article est obtenu à partir du mélange $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3/0.09 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ (100 mL). Le PNPDP a été synthétisé à partir du protocole de la littérature,¹⁷ F.: 49–50°C, lit. F. : 49–51°C.

Détermination du pK_a de l'Acide Perpropionique

Les valeurs du pK_a de l'acide perpropionique ont été déterminées dans l'eau distillée pure et en présence de CTACl (0.01 mol L^{-1}). Les solutions d'acide perpropionique (0.12 mol L^{-1}) ont été dosées par une solution standard 0.1 mol L^{-1} de NaOH à $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$. La même expérience a été effectuée en présence de CTACl (0.01 mol L^{-1}). Après l'addition de chaque volume de la solution de NaOH, les valeurs de pH sont relevées et la courbe du nombre d'équivalents de base ajoutés en fonction du pH permet de déterminer les valeurs de pK_a de l'acide perpropionique dans l'eau distillée pure ou avec CTACl.

Mesures Cinétiques de l'Hydrolyse du PNPDP Par l'Acide Perpropionique

La dégradation du PNPDP ($3.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) par l'acide perpropionique ($3.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de micelles de CTACl ($3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) a été suivie par la mesure de l'augmentation de la bande d'absorption de l'anion *p*-nitrophénate libéré en phase aqueuse ($\lambda_{\text{max}} = 402 \text{ nm}$) dans les différents milieux tampons basiques ($\text{pH} = 7.5$ à 10). Dans le cas des milieux neutres et légèrement acides ($\text{pH} = 6$ à 7),

les concentrations molaires en PNPDP et en acide perpropionique ont été adaptées en fonction du coefficient d'extinction molaire apparent (ε_{app}) du mélange *p*-nitrophénol/anion *p*-nitrophénate dans la solution; elles correspondent à : $[\text{PNPDPP}] = 3.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [acide perpropionique] = $3.78 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à pH = 6 et 6.5 avec $\varepsilon_{\text{app}} \sim 2300 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; et $[\text{PNPDPP}] = 1.89 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, [acide perpropionique] = $1.89 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à pH = 7 avec $\varepsilon_{\text{app}} \sim 5000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Le traitement de l'équation suivante: $(A_f - A_t) = (A_f - A_i) \exp(-k_{\text{obs}} t)$ permet d'obtenir les constantes de vitesse du pseudo premier ordre d'hydrolyse du PNPDP, k_{obs} . A_i et A_f sont respectivement les absorbances initiale et finale de la solution, A_t est l'absorbance au temps t après 20% de dégradation du PNPDP. L'étude de l'hydrolyse alcaline du PNPDP ($3.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) par le milieu tampon seul a fait également le choix de ces conditions expérimentales pour la détermination des constantes de vitesse k_{obs} . Les analyses de la libération du *p*-nitrophénate ont été effectuées dans des cuves standards en quartz de 1 cm de côté 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 $25 \pm 0.1^\circ \text{C}$. Pour la réaction d'hydrolyse du PNPDP ($3.78 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) en milieu micellaire CTACl ($3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à pH ~ 9 en présence ou absence d'acide perpropionique ($3.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), les enthalpies d'activation ΔH^\ddagger et les entropies d'activation ΔS^\ddagger ont été calculées à partir de la droite $\ln(k_2/T)$ en fonction de $(1/T)$ selon l'équation de Eyring : $\ln(k_2/T) = \ln(R/N_A h) + \Delta S^\ddagger/R - \Delta H^\ddagger/RT$; où T est la température (K), N_A est le nombre d'Avogadro, R est la constante des gaz parfaits et h est la constante de Planck.¹⁸

Hydrolyse du PNPDP Par l'Acide Perpropionique Suivie Par la Spectroscopie RMN du ^{31}P

L'hydrolyse du PNPDP (0.1 mol L^{-1}) par l'acide perpropionique (0.05 mol L^{-1}) en présence de CTACl (0.01 mol L^{-1}) a été étudiée par la spectroscopie RMN du ^{31}P en suivant dans le temps la disparition ou l'apparition de signaux dans le spectre. Dans un mélange de 0.75 mL de solution aqueuse de CTACl (0.02 mol L^{-1}) tamponnée (pH ~ 9) et de 0.375 mL de CD_3CN sont dissous 0.225 mol de PNPDP, et dans un mélange de même composition sont dissous 0.1125 mmol d'acide perpropionique (le pH a pu être ajusté à l'aide d'une solution standard 1 mol L^{-1} de NaOH, le volume total de la solution n'en a pas été affecté). Les deux solutions sont rapidement mélangées dans un tube de RMN et les spectres de RMN du ^{31}P sont enregistrés dans le temps à 25°C . Les spectres de référence du PNPDP, du phosphate de diphényle et du peranhydride mixte décrit ci-dessous, sont obtenus dans les mêmes conditions en ajoutant 0.225 mol de PNPDP, de phosphate de diphényle ou de

peranhydride mixte à une solution aqueuse de CTACl (0.01 mol L⁻¹) composée de 1.5 mL de tampon pH ~ 9 et 0.75 mL de CD₃CN. Les spectres de RMN du ³¹P sont relevés sur un appareil BRUKER 500, pour lequel la fréquence de résonance du ³¹P est de 202 MHz, en utilisant la séquence suivante: largeur de pulse de 16 Hz, temps d'acquisition de 1.016 s, délai de pulse de 2 s et un découplage ³¹P-¹H WALTZ-16.

Synthèse du Peranhydride Mixte (PhO)₂P(O)OOC(O)CH₂CH₃

Dans 50 mL de toluène, nous ajoutons lentement 0.95 équivalent de chlorophosphate de diphenyle à un mélange acide perpropionique/pyridine (1:1) à 0°C, sous atmosphère d'Argon, et le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante. Le solvant en excès est chassé sous vide. Aucune purification n'est effectuée sur le résidu sensible à l'hydrolyse. ³¹P-RMN (202 MHz) dans H₂O/CD₃CN (2:1) à pH ~ 9: δ - 5.94 (s). L'estérification du groupement percarboxylique C(O)OOH de l'acide perpropionique par le chlorure de diphenylphosphate pour donner le peranhydride mixte (PhO)₂P(O)OOC(O)CH₂CH₃ est mis en évidence par la comparaison des spectres IR (nujol) de l'acide perpropionique et du peranhydride intermédiaire obtenu lors de la synthèse décrite plus haut (Figure 3). L'acide perpropionique (Spectre a, Figure 3) est caractérisé par les pics IR suivants dans le nujol: 3441 cm⁻¹,

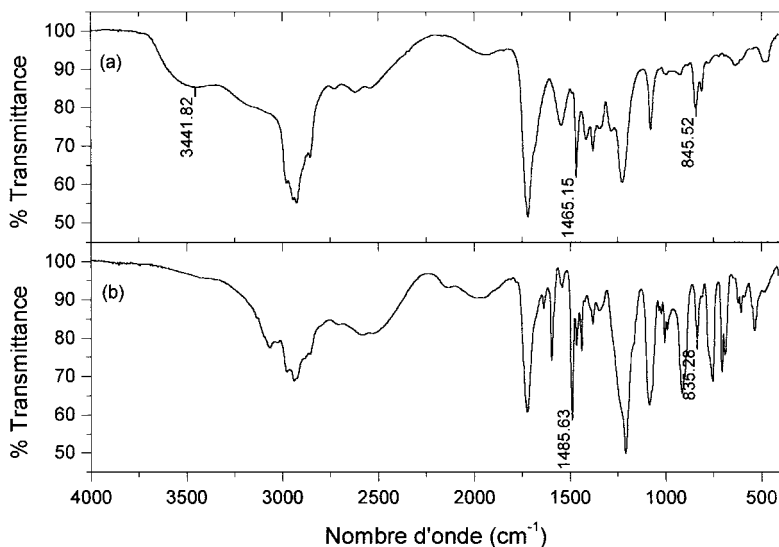


FIGURE 3 Spectres IR (nujol) de (a) l'acide perpropionique et (b) du peranhydride intermédiaire.

1465 cm^{-1} , et 845 cm^{-1} .¹⁹ Après l'estérification (Spectre b, Figure 3), le pic à 3441 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison —O—H a disparu. Le pic à 1465 cm^{-1} (liaison hydrogène entre les fonctions —O—H du groupement percarboxylique —C(O)OOH a également disparu.

Ces deux observations permettent déjà de conjecturer la formation du peranhydride mixte $(\text{PhO})_2\text{P(O)OOC(O)CH}_2\text{CH}_3$. Enfin le pic à 845 cm^{-1} de l'acide perpropionique (vibration de la liaison peroxyde —O—O—) est remplacé dans le spectre du peranhydride par un pic à 835 cm^{-1} qui est également une bande de vibration de la liaison —O—O— . La différence de 10 cm^{-1} entre ces deux bandes peut s'expliquer par la différence de masse entre les deux groupements en position α de la liaison peroxyde. Le groupement —P(O)(OPh)_2 est plus lourd que le groupement —H , d'où la fréquence de vibration plus faible à 835 cm^{-1} pour la liaison peroxyde du peranhydride mixte.

Mesures de la Stabilité du Peranhydride et de l'Acide Perpropionique

Pour les mesures cinétiques de décomposition du peranhydride (0.05 mol L^{-1}) en présence de CTACl (0.01 mol L^{-1}) dans un milieu tampon basique ($\text{pH} \sim 9$), 5 mL du mélange sont prélevés avec une micropipette de précision, et sont ajoutés à 30 mL d'une solution de tampon acétate ($\text{pH} \sim 3$) contenant du KI (15% en masse) et de l'empois d'amidon. La solution violette obtenue est rapidement dosée jusqu'à décoloration à l'aide d'une solution 0.1 N de thiosulfate de sodium. Le même procédé est utilisé pour l'acide perpropionique (0.05 mol L^{-1}). La mesure de l'évolution de la concentration de l'oxygène actif dans le temps pour les deux composés peroxygénés permet d'obtenir les constantes de vitesse du premier ordre de la décomposition du peranhydride et de l'acide perpropionique en milieu micellaire ($\text{pH} \sim 9$).

Mesures Cinétiques de l'Hydrolyse du PNPDP par en Présence du Peranhydride

On utilise le même mode opératoire que pour le suivi par spectrométrie UV-Visible de l'hydrolyse du PNPDP par l'acide perpropionique. La solution aqueuse de PNPDP ($3.78 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$) ($\text{pH} \sim 9$) en présence de CTACl ($3 \cdot 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$) est soumise à l'action du peranhydride ($3.78 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$) et l'apparition de l'anion *p*-nitrophénate mesurée comme précédemment.

Décomposition du Peranhydride $(\text{PhO})_2\text{P(O)OOC(O)CH}_2\text{CH}_3$ Par un Processus Radicalaire

Un tricol de 250 mL, équipé d'une arrivée d'Argon, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, est purgé pendant 5 min. Puis on ajoute, sous

agitation magnétique, 0.1 g de CuBr dans 50 mL de toluène. La solution est purgée 5 min supplémentaires avec l'Argon et 0.01 mmol de peranhydride mixte ajoutées goutte à goutte au milieu réactionnel à 25°C. Le mélange est chauffé au reflux pendant 10 min sous Argon puis refroidi à température ambiante. On concentre sous vide puis ajoute 30 mL de toluène au résidu et la solution est percolée à travers une courte colonne d'Alumine (70–230 mesh). On lave la colonne deux fois avec 10 mL de toluène, on concentre les phases organiques puis distille pour isoler le phosphate d'éthyle et de diphenyle (1.67 g, 60%). Eb.: 221–225°C (20–21 mm Hg), lit.²⁰ Eb. : 187–190°C (5 mm Hg). IC-MS (isobutane): 279 (MH⁺).

REFERENCES

- [1] a) E. Buncl, H. Wilson, et B. Chuaqui, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4896 (1982); b) C. H. De Puy, E. W. Della, J. Filley, J. J. Grabowski, et V. M. Bierbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2481 (1983); c) W. Adam et D. Golsch, *J. Org. Chem.*, **62**, 115 (1997).
- [2] J. M. Brown et J. R. Darwent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **166**, 171 (1969).
- [3] a) C. Lion, V. Soubeyran, M. Hedayatullah, O. Abou-Teim, F. Pires, et C. Charvy, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **113**, 307 (1996); b) M. Hedayatullah, C. Lion, A. Tourki, G. Delmas, et G. Magnaud, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **89**, 1 (1994).
- [4] G. Delmas, M. Desgranges, C. Lion, G. Magnaud, et H. Sentenac-Roumanou, Brevet Français n° 96 03 204 (1996).
- [5] a) C. Lion, L. Da Conceição, et H. Sayag, *C. R. Acad. Sci. Paris, t. 2, Série II c*, 57 (1999); b) C. Lion, L. Da Conceição, et M. Hedayatullah, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **161**, 97 (2000).
- [6] H. Heany, *Aldrichim. Acta*, **26**, 35 (1993).
- [7] a) C. Pralus, J.-P. Schirmann, C. Lion, et L. Da Conceição, Brevet Français n° 99 13 571 et Brevet Mondial n° WO 01/30452 A1; b) L. Da Conceição, Thèse de l'Université Paris 7 (2001).
- [8] C. A. Bunton, M. M. Mhala, J. R. Moffatt, D. Monarres, et G. Savelli, *J. Org. Chem.*, **49**, 426 (1984).
- [9] C. A. Bunton, S. J. Farber, et E. J. Fendler, *J. Org. Chem.*, **33**, 29 (1968).
- [10] J. R. Cox et O. B. Ramsay, *Chem. Rev.*, **64**, 343 (1964).
- [11] G. Aksnes, *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1515 (1960).
- [12] D. F. Evans et M. W. Upton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1151 (1985).
- [13] V. Leroux-Offner, Thèse de l'Université de Paris 7 (1995).
- [14] S. Bhattacharya and K. Snehalatha, *J. Org. Chem.*, **62**, 2198 (1997).
- [15] B. D. Sully et P.L. Williams, *Analyst*, 653 (1962).
- [16] G. Sosnovsky et G. A. Karas, *Z. Naturforsch.*, **33b**, 1165 (1978).
- [17] W. M. Gulick et D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2928 (1966).
- [18] H. Maskill, *The Physical Basis of Organic Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- [19] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies* (Wiley, New York, 1994), 2nd ed., ch. 10, pp. 80–118.
- [20] M. Halmann et S. Pinchas, *J. Chem. Soc.*, 626 (1953).