

CINETIQUES ET MECANISMES DE LA DEGRADATION DE LA CREATININE SOUS L'ACTION DE L'HYPOCHLORITE

KINETICS AND MECHANISMS OF HYPOCHLORITE OXIDATION OF CREATININE

Z. ALOUINI et R. SEUX*

Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé, Ecole Nationale de la Santé Publique,
35043 Rennes Cedex, France

(Reçu juin 1987; accepté en forme révisée juin 1988)

Résumé—Le chlore réagit en quelques minutes avec la créatinine pour donner, en fonction du rapport molaire $R = (Cl_2)/(créatinine)$, la mono et la dichlorocréatinine en milieu neutre ou légèrement alcalin ($pH = 8$). Si le pH est inférieur à 6, la trichlorocréatinine est également obtenue pour $R > 2$. Ces dérivés sont stables en milieu faiblement acide, mais ils se dégradent lentement (50% après 4 jours) sous l'effet d'un excès de chlore. En milieu neutre, ou à des pH plus élevés, les chlorocréatinines subissent des réactions d'hydrolyse qui conduisent, lorsque $R = 1$, à la régénération de créatinine et, par ouverture du cycle, à la formation de monochlorocréatine. Celle-ci s'hydrolyse à son tour pour former de la créatine. L'augmentation du rapport molaire R favorise la production des chlorocréatines qui se dégradent lentement en donnant du dioxyde de carbone et des chloramines minérales. L'addition de chlore sur la double liaison carbone azote est également observée, mais, en raison de sa vitesse plus lente que celle des réactions de substitution, la formation de chloro-1-méthylhydantoïne reste un fait marginal.

Nous avons par ailleurs constaté que les atomes de chlore des chlorocréatinines oxydent l'iodure et sont pris en compte lors de la mesure du chlore résiduel total par la méthode au DPD. L'ensemble de ces résultats montrent que la présence de créatinine dans une eau induira une formation spécifique de chlore combiné relativement stable, même en présence d'un léger excès de chlore libre.

Mots clés—créatinine, créatine, chloration, chlorocréatinine, chlorocréatine, chloramine

Abstract—An area of substantial interest in current research on chlorination is the formation, stability and nature of chloramines formed by the interaction of chlorine with nitrogen organic compounds of biological origin in natural water or swimming pool water. It is desirable to be able to predict the lifetime of these harmful compounds under various conditions. The research described here constitutes an effort to gather important baseline data regarding the rate of formation of creatinine chloramines, the stabilities of these products and their identities.

Some researchers have studied the effect of the presence of chlorinated creatinine compounds in swimming pool water. Lomas (1967), showed that the presence of urine in water allowed the formation of compounds which reacted with DPD like dichloramine. He reported that the presence of this apparent dichloramine could be due to a chlorine derivative of creatine and creatinine derived from urine. Hamence (1980) confirmed this work and found that urine and particularly creatinine were responsible for the apparent nitrogen trichloride. As a result of this work it was concluded that the DPD-fast titrimetric method of analysis did not determine nitrogen trichloride but other chlorine compounds, particularly those of chlorinated creatinine and creatine. We found it interesting to examine in this study, for a range of hypochlorite creatinine ratios and pH s, the kinetics and mechanisms of formation and decomposition of *N*-chlorocréatinines.

The hypochlorite oxidation of creatinine in aqueous solution has been investigated in the dark. The following of creatinine and chloramines concentrations by the DPD-fast titrimetric method and by their u.v. spectra confirmed Lomas' and Hamence's works. However we observed dichloramine formation (Fig. 4) when the molar ratio of hypochlorite and creatinine was sufficient to decompose all chlorinated creatinine forms. The creatinine determination (HPLC method) suggested that *N*-chlorocréatinines were formed rapidly at an initial stage. Then they were decomposed by an apparent first order reaction at pH 8. With equimolar (1:1 mmol) amounts of hypochlorite and creatinine at pH 8, it appeared that *N*-chlorocréatinines were decomposed by hydrolysis to regenerate creatinine. We observed then the formation of creatine, 1-méthylhydantoin, chlorocréatinines and NH_2Cl (Fig. 3). When the molar ratio was greater, the *N*-chlorocréatinines decomposed completely to form carbon dioxide, chlorite ion and mineral chloramines (see Table 1).

The reaction in the initial stage should be considered as an electrophile substitution followed slowly by hydrolysis when pH remained around 8 (Scheme 2). If the addition of hypochlorite affects the amine group of the molecule, 1-méthylhydantoin is produced (Scheme 3) with NH_2Cl . Reaction yield was about 10% of initial creatinine.

*Author to whom correspondence should be addressed.

In acid aqueous solution, with a molar ratio of 3, we also obtained trichloro creatinine. This reaction is due to the various form of creatinine after addition of proton on amino of N-H groups of the molecule. In these conditions *N*-chloro creatinines remained stable in aqueous solution for many days. However in the presence of free chlorine, we observed the production of carbon dioxide and mineral chloramines. After 4 days the residual concentration of *N*-chloro creatinines was half the initial value.

It appears that *N*-chloro creatinines formed during the chlorination of natural or swimming pool water were relatively stable, leading to the increase of the combined chlorine level. This stability was a function of the molar ratio of hypochlorite and creatinine, and pH. However, since most of the difference types of water had a pH in the range of 6-9, there would be little effect of pH at ambient temperature.

Key words—creatinine, creatine, chlorination, chloro creatinine, chloro creatine, chloramine

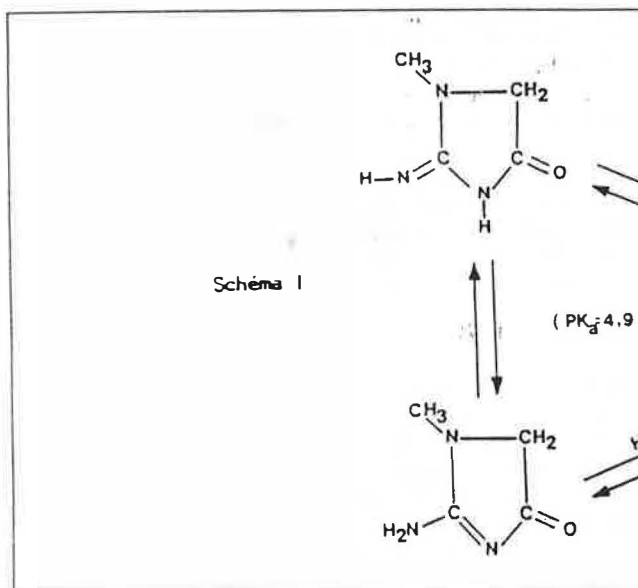
INTRODUCTION

Lors de la désinfection des eaux par le chlore, on observe des consommations du réactif qui dépendent essentiellement de la nature et des concentrations des substances organiques qu'elles contiennent. On sait, en particulier, que les fonctions azotées présentent une grande réactivité avec l'acide hypochloreux ou l'ion hypochlorite. Elles conduisent à des chloramines organiques dont l'évolution a été bien établie pour quelques molécules, comme les acides aminés par exemple (William et Wendy, 1979; Yoshiro *et al.*, 1980; Alouini et Seux, 1987). Mais les substances azotées sont nombreuses et certaines d'entre elles, pourtant en concentrations non négligeables dans les eaux de surface ou les eaux de piscines, ont beaucoup moins retenu l'attention des chercheurs. Ceci nous a

chloramine et la destruction progressive de la substance de départ, mais il ne donne pas d'indication précise sur la structure des composés chlorés intermédiaires, ni sur la cinétique de la dégradation de ces formes.

Dans ce travail, nous examinons la formation et l'évolution des espèces chlorées de la créatinine en fonction des rapports molaires $R = (Cl_2)/(créatinine)$ et du pH du milieu réactionnel.

La titration par un acide fort d'une solution de créatinine montre qu'une seule protonation de la molécule est possible. Le pK_a de la créatinine déterminé à partir du pH de demi neutralisation est de 4,9 à 20°C. En se fixant sur l'atome d'azote du cycle, ou celui de la fonction imine, le proton conduit à une forme cationique unique représentée par le Schéma 1.



conduit à étudier l'évolution de la créatinine et de la créatine dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs dizaines de milligrammes dans les eaux désinfectées au chlore (Beech, 1981).

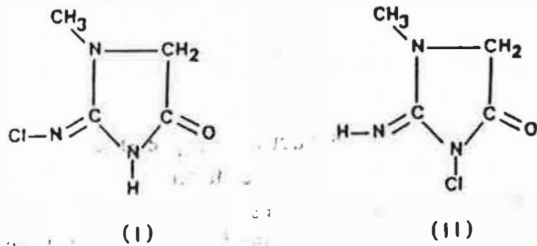
C'est Lomas qui, le premier, en 1967, s'est intéressé à ces réactions en constatant que la chloration d'une eau, additionnée d'urine, entraînait une réponse de la diéthyl *p* phénylène diamine (DPD), analogue à celle de la dichloramine.

En 1980, Hamence a repris cette étude en chlorant des solutions synthétiques de créatinine; il observe, après 3 jours de réaction, l'apparition de tri-

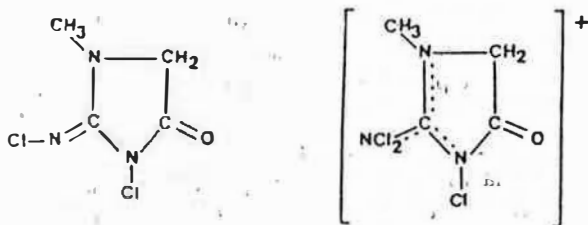
Ainsi, la molécule de créatinine présente deux formes réactionnelles en fonction du pH. L'une comme l'autre comporte deux sites possible de substitution par le chlore. On doit alors s'attendre à la formation de deux monochloro créatinines différentes. Avec l'élévation du rapport molaire $R = (Cl_2)/(créatinine)$, la dichloro créatinine peut dans tous les cas se former et en milieu acide on doit envisager l'apparition de trichloro créatinine puisque trois atomes d'hydrogène sont substituables.

L'étude de la réactivité chimique de la créatinine par l'intermédiaire d'une méthode semi empirique

d'orbital moléculaire" montre, en effet, que toute addition électrophile est favorisée sur les deux atomes d'azote des groupements suivants: $H-N=C-$ et $H-N<$. Selon que le chlore se fixe sur l'un ou l'autre atome d'azote, on obtiendra l'une ou l'autre forme de monochlorocréatinine (I et II)



Puis, en présence d'un excès de chlore, on doit favoriser la dichlorocréatinine en milieu neutre et la trichlorocréatinine en milieu acide:



Nous verrons que les formes chlorées de la créatinine évoluent par hydrolyse en milieu aqueux, mais une ouverture du cycle doit également être envisagée, en particulier sous l'effet d'un excès de chlore.

EXPERIMENTATION

Pour étudier le comportement de la créatinine en milieu aqueux, en présence d'acide hypochloreux, nous avons réalisé un suivi dans le temps des différents composés produits. Pour cela nous avons fait varier le rapport molaire *R* de 0,5 à 9 en milieu acide ($3 \leq \text{pH} \leq 5$) et en milieu neutre ou faiblement basique ($7 \leq \text{pH} \leq 9,5$). Ceci nous a permis de déterminer les conditions de formation des chlorocréatinines et de suivre leur dégradation dans l'eau. Nous avons examiné l'évolution de ces formes chlorées en identifiant et en quantifiant par chromatographie HPLC la créatinine, le 1-méthylhydantoïne et les chlorocréatines (cf. Fig. 3). Les chloramines minérales ont été dosés par titrimétrie au sel de Mohr

Toutes les expériences ont été conduites à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ dans des flacons bruns pour éviter la décomposition photochimique du chlore. Les concentrations de travail ont varié de $3,5 \times 10^{-5}$ à $25 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$. En cours de réaction, il reste stable en milieu acide, par contre il diminue en milieu neutre, ou légèrement basique, comme nous le verrons dans la partie expérimentale. Le pH a été ajusté au début de chaque réaction par ajout d'HCl ou de NaOH. L'acide hypochloreux est obtenu par dilution à partir d'une solution concentrée d'hypochlorite de sodium (150 g l^{-1}). Toutes les dilutions ont été réalisées au moyen d'eau désionisée bidistillée dont la demande en chlore est nulle. Le titre de la dilution de travail a été vérifié avant chaque série de manipulations par dosage au thiosulfate de sodium. La créatine, la créatinine et le 1-méthylhydantoïne utilisés sont des produits Merk, Prolabo ou Janssen.

Dans le but d'identifier et de doser avec le maximum de précision le chlore libre et les chloramines intermédiaires ou

finales formées lors de la chloration, nous avons utilisé différentes méthodes analytiques: titrage ampérométrique, dosage titrimétrique au sel de Mohr après coloration au DPD, dosage par spectrophotométrie d'absorption en u.v. La comparaison des trois méthodes a montré que le dosage au sel de Mohr n'est pas suffisamment sensible et que la distinction entre la monochloramine et la dichloramine n'est pas satisfaisante. La précision de la méthode ampérométrique est meilleure, mais celles-ci ne permet pas de différencier les formes de chlore combiné. La spectrophotométrie d'absorption u.v. est relativement efficace, à condition que l'on puisse éviter les interférences entre les espèces chlorées organiques et minérales (absence de l'une ou l'autre selon le pH et le temps de réaction...). C'est la raison pour laquelle, en présence de chlorocréatinines, nous avons été conduit, pour déterminer les concentrations de chlore libre et de chloramines, à utiliser la méthode titrimétrique. Dans les autres cas, les résultats ont été obtenus par absorptiométrie u.v. Pour l'analyse du carbone organique total, nous avons utilisé un appareil Dohrmann "DC80". Il comporte un module d'oxydation par le persulfate de potassium et des radiations énergétiques (u.v.). La quantification du CO_2 produit est réalisée par spectrophotométrie en infra-rouge (i.r.). Le dioxyde de carbone est dosé par injection, directe de l'échantillon dans l'analyseur i.r.

Le suivi de l'évolution de la créatinine, de la créatine et du méthylhydantoïne a été assuré par chromatographie en phase liquide sur une colonne apolaire (C18 spherisorb S50D52). Pour l'élution nous avons utilisé une solution 10^{-2} molaire d'acétate de sodium dont le pH était ajusté à 4,7. La détection des différentes molécules en sortie de colonne a été réalisée par spectrophotométrie d'absorption u.v. pour laquelle nous avons retenu la longueur d'onde commune de 210 nm. Car, comme on peut le voir sur la Fig. 1, elle correspond à une absorption proche des divers maximums pour les trois substances étudiées.

Les ions chlorure obtenus par réduction de HOCl ont été dosés par titrage au nitrate d'argent.

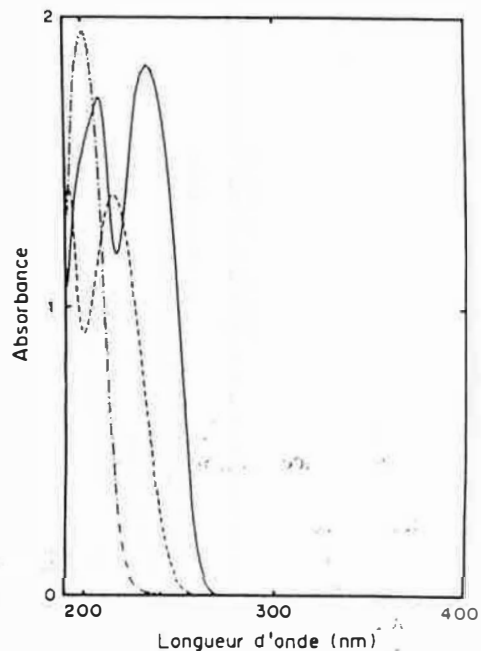


Fig. 1. Spectres d'absorbance u.v. de la créatinine, de la créatine et du 1-méthylhydantoin pour une concentration de $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

Fig. 1. Ultra violet spectra of creatinine, creatine and 1-methylhydantoin at $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

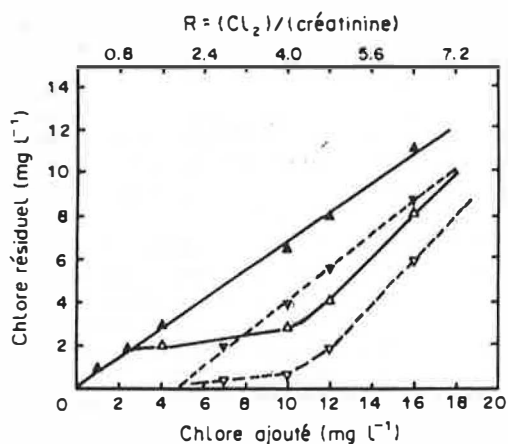


Fig. 2. Evolution du chlore résiduel lors de la chloration d'une solution à $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ à $\text{pH} = 8,5$.

Fig. 2. Evolution of residual chlorine of chlorination $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ of creatinine at $\text{pH} = 8.5$.

RESULTATS

La chloration de la créatinine est instantanée. En effet, l'injection immédiate du mélange réactionnel en tête de colonne du chromatographe (HPLC) n'a jamais permis de retrouver le pic très distinct de la créatinine de départ. Les chlorocréatinines formées ont un temps de rétention beaucoup plus long (cf. Fig. 3). Leur dégradation étant très lente, nous avons

pu utiliser l'aire des pics initiaux pour suivre l'évolution de la concentration de ces composés dans chacune des conditions opérationnelles. Nous avons, par ailleurs, observé que, si elles ne réagissent pas directement avec la DPD, leurs atomes de chlore sont déplacés par l'iodure dans des conditions analogues à celles mises en oeuvre pour le dosage des chloramines minérales. Ainsi, elles entrent dans le dosage du chlore résiduel par la méthode à la DPD. Ces résultats sont en bon accord avec les observations de Lomas (1967) et de Hamence (1980).

Le courbe de demande en chlore de la créatinine (cf. Fig. 2) montre que, pour un pH de 8,5, le chlore libre n'apparaît dans l'eau que pour des rapports molaires $R = (\text{Cl}_2)/(\text{créatinine})$ supérieurs ou égaux à 2. Les espèces chlorées de la créatinine ne se dégradent que lentement, même en présence de fortes doses de chlore. On observe l'apparition d'un palier après 4 jours de temps de contact. Il est essentiellement dû à la dégradation du chlore libre dans le milieu aqueux, puisque la chute du chlore combiné est seulement d'environ 20% (on passe de 100% de chlore combiné par rapport à la concentration initiale de créatinine, à 80% après 4 jours de réaction). Ceci avait déjà été observé par Hamence (1980).

L'analyse des spectres d'absorption u.v. réalisés pour un rapport molaire $R = (\text{Cl}_2)/(\text{créatinine})$ supérieur ou égal à 6 montre que les chlorocréatinines se décomposent lentement en milieu neutre ou lég-

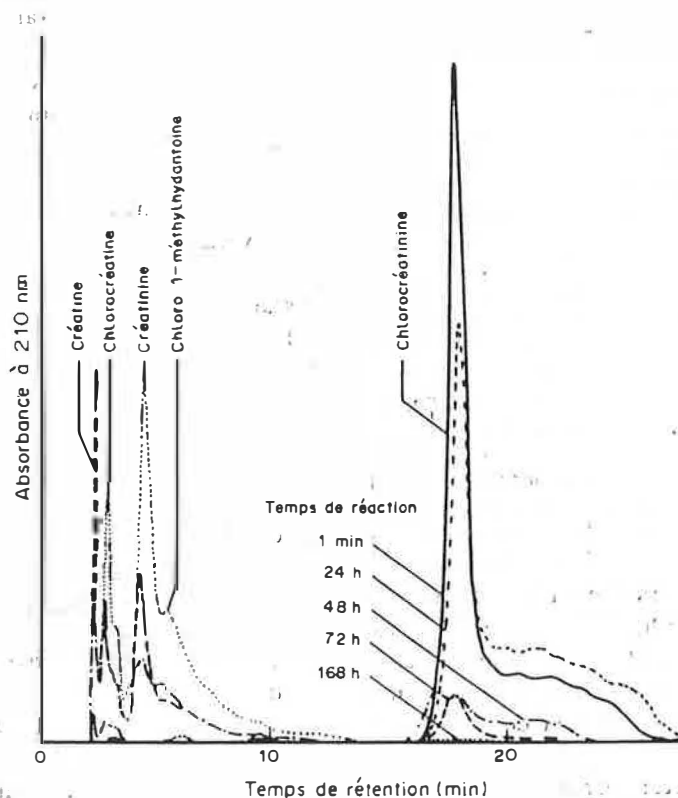


Fig. 3. Evolution dans le temps des chromatogrammes HPLC des chlorocréatinines et de leurs produits de dégradation pour un rapport molaire $R = 1$, une concentration initiale de $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ et $\text{pH} = 8,0$.

Fig. 3. Evolution of HPLC chromatograph of chloro-creatinines, and their products, initial conditions equimolar amount with a $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ concentrated solution at $\text{pH} = 8.0$.

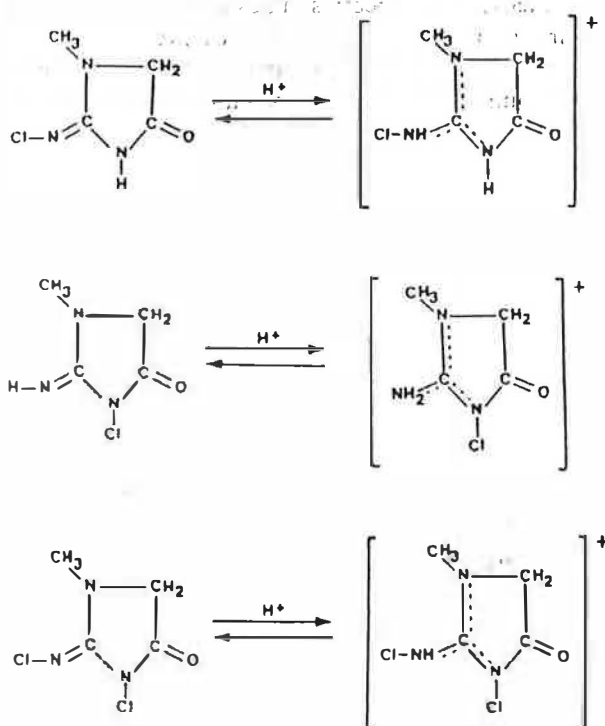
érement basique (pH = 7-8). Nous avons alors pu noter la formation de la dichloramine après une dégradation complète des formes libres et chlorées de la créatinine (cf. Fig. 3).

Lorsque le pH est compris entre 3 et 5, on ne détecte, dans le milieu réactionnel, que les formes chlorées de la créatinine, même une semaine après leur formation. Pour un pH compris entre 7 et 9, ces derniers subissent une dégradation très lente qu'on peut suivre en chromatographie liquide (cf. Fig. 3).

Le suivi de la disparition de ces formes en fonction du temps permet d'établir une loi de cinétique qui est du premier ordre, avec une constante de vitesse de $1,2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Mais celle-ci recouvre une réalité complexe puisqu'elle subit un changement d'ordre après 60% de la consommation des chlorocréatinines. Ceci est dû à l'apparition d'autres réactions, de cinétique différente, entre les produits formés. Le système réactionnel obtenu est en réalité très complexe, nous verrons plus loin les différentes réactions, mises en jeu.

Les chlorocréatinines, comme la créatinine, peuvent se présenter sous des formes ioniques différentes selon que le pH est acide ou neutre:



En milieu acide, la trichlorocréatinine peut se former lorsque $R = 3$. Elle est relativement stable dans ces conditions, mais si R augmente on enregistre une dégradation plus importante avec production de dioxyde de carbone, de chlorure et de chloramines minérales (cf. Tableau 1). Il faut cependant noter que l'oxydation de cette structure par le chlore est difficile puisque 50% des chlorocréatinines formées subsistent pour un rapport molaire $R = 9$ après 4 jours de temps de contact.

Par contre, en milieu neutre ou légèrement alcalin ($7 < \text{pH} < 9,5$), les chlorocréatinines subissent une

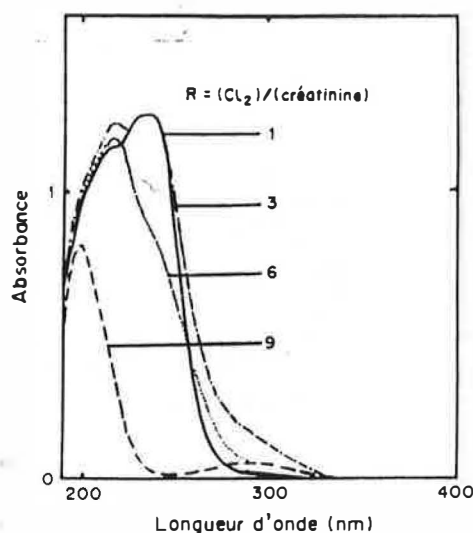


Fig. 4. Evolution du spectra d'absorption u.v. des *N*-chlorocréatinines en fonction du rapport molaire $R = (\text{Cl}_2)/(\text{créatinine})$ après 6 jours de temps de contact à pH = 8,0.

Fig. 4. Evolution of u.v. spectra of chloro creatinine according to amounts of $R = (\text{Cl}_2)/(\text{creatinine})$ after 6 days of chlorination at pH = 8.0.

évolution. Ainsi, pour un rapport molaire $R = 1$, on observe leur disparition après 4 jours. Il y a régénération de la créatinine ($Rdt = 40\%$) et formation de créatine, de chlorocréatine, du 1-méthylidantoïne et de chloramines minérales. En élevant le rapport R jusqu'à 3, on favorise à la fois la présence de chlorocréatinines et la dégradation des structures intermédiaires. Mais toutes disparaissent lorsqu'on accroît la concentration en oxydant, avec formation quasi exclusive de CO_2 et de chloramines minérales lorsque R atteint 6.

La variation de la stabilité des chlorocréatinines, observée en fonction du pH, peut être attribuée au passage de la forme neutre à la forme cationique.

Les résultats analytiques relatifs aux produits de dégradation des chlorocréatinines montrent que leur évolution dépend du pH et du rapport molaire $R = (\text{Cl}_2)/(\text{créatinine})$. Nous avons rassemblé, dans le Tableau 1, les rendements, calculés en moles par mole de créatinine mise en oeuvre, des différentes espèces produites à la température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

DISCUSSION

Les résultats que nous avons obtenus montrent que l'action du chlore sur la créatinine conduit rapidement à la formation des deux monochlorocréatinines possibles (I et II). Leur stabilité dépend ensuite essentiellement du pH du milieu réactionnel et au-delà du rapport $R = 2$, il apparaît que la concentration en chlore n'intervient que sur les produits de dégradation des chlorocréatinines, sauf en milieu acide où il faut atteindre un rapport $R = 3$ car, dans ces conditions, il se forme la trichlorocréatinine.

Tableau 1. Rendements (%) des substrats formés après 4 jours lors de la réaction entre le chlore et la créatinine dans un milieu aqueux

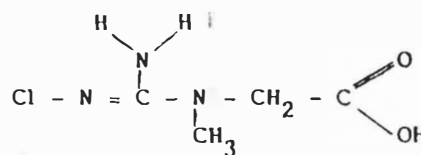
| Substrats | $3 \leq \text{pH} \leq 5$ | | | | $7 \leq \text{pH} \leq 9,5$ | | | |
|--|---------------------------|-------|-------|-------------------|-----------------------------|-------|-------|-------------------|
| | R = 1 | R = 2 | R = 3 | $6 \leq R \leq 9$ | R = 1 | R = 2 | R = 3 | $6 \leq R \leq 9$ |
| Créatinine | — | — | — | — | 40 | 30 | — | — |
| Chlorocréatinines | 80 | 90 | 90 | 50 | — | 10 | 40 | — |
| Créatine | 3 | — | — | — | 40 | 15 | 2 | — |
| Chlorocréatine | 2 | 1 | — | — | 20 | 10 | 4 | — |
| 1-méthylhydantoïne | 5 | 3 | 3 | — | 5 | 5 | — | — |
| ΔpH^* | 0 | 0 | 0 | 0 | -2 | -1 | -1 | -0,5 |
| Dioxyde de carbone | — | — | 15 | 25 | — | 15 | 15 | 90 |
| $\text{NCl}_3^\dagger + \text{NHCl}_2$ | 3 | — | 15 | 50 | 4 | 30 | 50 | 100 |
| Chlorure | 10 | 10 | 15 | 20 | 15 | 20 | 20 | 70 |

*En milieu acide, la formation de CO_2 et d'acides organiques n'entraîne pas de variation de pH car les valeurs des $\text{p}K_a$ ne sont pas très éloignées de celles du pH.

† NCl_3 prédomine largement en milieu acide, alors que c'est l'inverse en milieu basique.

Pour confirmer la réaction d'hydrolyse de ces dernières en milieu alcalin, nous les avons isolées par évaporation à froid (elles sont instables à chaud). Reprises par l'eau à $\text{pH} = 8$, elles évoluent lentement vers la formation du mélange de créatinine, créatine et de chlorocréatines (cf. Fig. 5).

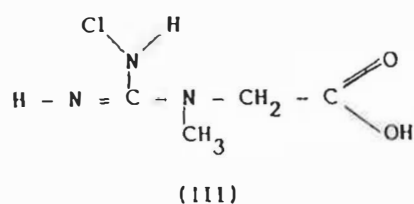
Nous avons également obtenu les chlorocréatines par chloration de la créatine à $\text{pH} = 8$ pour un rapport molaire égal à 1. Comme pour la créatinine, on dispose a priori de deux sites réactionnels. Si bien que les deux chlorocréatines suivantes peuvent être présentes (III et IV), mais elles ne sont pas séparables par les moyens analytiques que nous avons donnés.



(IV)

Ces formes subissent également en milieu légèrement basique une réaction d'hydrolyse avec régénération lente de la créatine, comme le montre la Fig. 6.

Ceci tend à prouver que cette molécule obtenue à l'issue de la chloration de la créatinine provient d'une



(III)

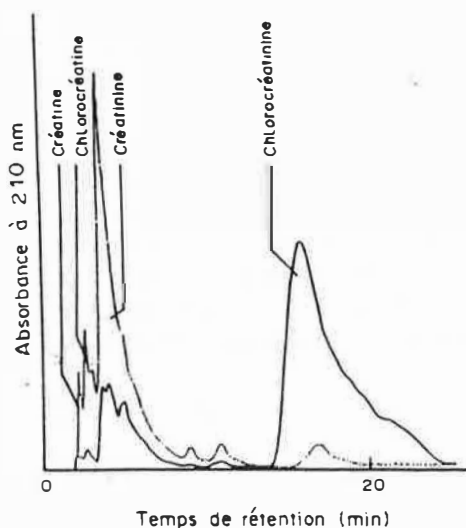


Fig. 5. Chromatogramme des produits de dégradation obtenus après 24 h de réaction des chlorocréatinines formées dans les conditions initiales suivantes: $C = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $R = 1$ et $\text{pH} = 8.0$.

Fig. 5. Chromatograph of products obtained after 24 h from constituted chlorocreatinines, initial conditions $C = 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $R = 1$ at $\text{pH} = 8.0$.

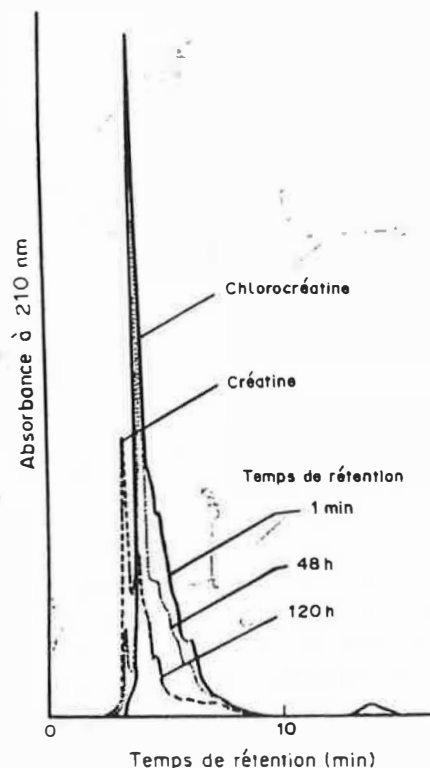
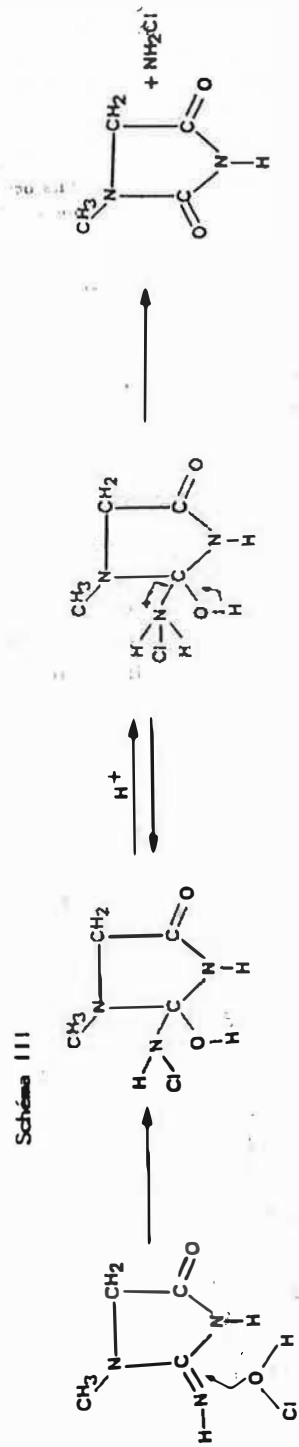
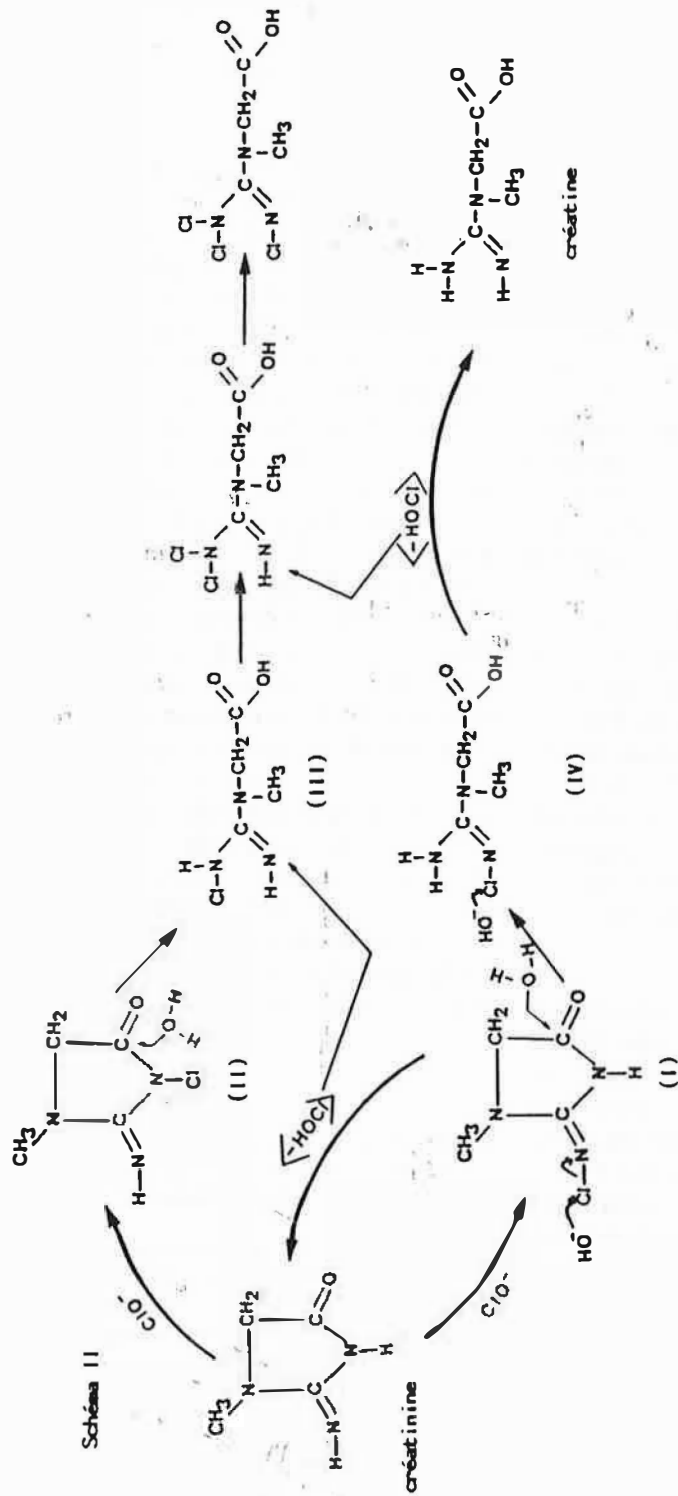


Fig. 6. Evolution dans le temps des chromatogrammes HPLC des chlorocréatines pour un rapport molaire $R = 1$ et un pH initial de 8.0.

Fig. 6. Evolution of HPLC chromatograph of chlorocreatinines, initial conditions: equimolar amount at $\text{pH} = 8.0$.



ouverture du cycle des chlorocréatinines, qui ainsi, donnent lieu à la formation des espèces chlorées III et IV. Pour expliquer ces résultats, nous proposons la suite d'étapes réactionnelles représentées par le schéma II.

Lorsque la chloration est ménagée ($R = 1$), il semble que ce soit la forme I des chlorocréatinines qui prédomine, sur laquelle on observe, avec une égale probabilité de réaction (en se fondant sur les rendements en créatine et créatinine) une hydrolyse sur les deux doubles liaisons.

La forme II subit également une ouverture du cycle qui conduit aux formes plus stables de chlorocréatinines.

Avec l'élévation du rapport R , on constate une diminution de la production de créatine et la présence de chlorocréatinines (rendement = 10%) que l'on peut expliquer par une meilleure stabilité de la dichlorocréatinine et de la trichlorocréatinine formée à un rapport $R = 3$. Par contre, les chloration multiples sur les chlorocréatinines favorisent leur décomposition qui conduit à la formation de CO_2 et de chloramines minérales lorsque les rapports molaires sont supérieurs à 3, par des mécanismes que nous n'avons pas cherché à élucider.

Lorsque le rapport molaire R est égal à 1, le bilan en chlore réalisé parallèlement à nos observations expérimentales nous a montré que 80% environ du chlore libre formé à la suite de l'hydrolyse des chlorocréatinines, réagit avec les chlorocréatinines obtenues alors par l'ouverture du cycle. Les di et tri chlorocréatinines se forment dans ces conditions (cf. Schéma II). D'autres produits, par ailleurs, réagissent avec le chlore libéré dans la solution, notamment le 1-méthylhydantoïne et les chloramines minérales.

Formation du 1-méthylhydantoïne

Nous avons vu que le chlore par substitution électrophile donne les chlorocréatinines, mais il peut également agir comme nucléophile et s'additionner sur le groupement imine. En effet, lors de nos expérimentations, nous avons enregistré la formation du 1-méthylhydantoïne à un rapport molaire $R = 1$ aussi bien à pH acide que basique. Toutefois, le rendement reste relativement faible dans ces conditions. Le mécanisme que nous suggérons prévoit la formation d'un intermédiaire qui, en se protonant, peut conduire par désamination à la formation du 1-méthylhydantoïne identifié (Schéma III).

Ce composé n'est pas stable en milieu aqueux. Nous avons observé sur une solution 10^{-3} molaire, dans une eau bidistillée fraîche, une transformation de ce produit avec 20% de rendement après 4 jours. Avec le chlore il donne le chlorométhylhydantoïne que nous avons identifié lors de la chloration de la créatinine (cf. Fig. 3).

CONCLUSION

En présence de chlore, on observe une substitution instantanée des atomes d'hydrogène des groupements N-H de la molécule de créatinine. On obtient ainsi les mono et dichlorocréatinines en milieu neutre ou légèrement basique. La trichlorocréatinine peut être formée pour les ratio molaires $R = (\text{Cl}_2)/$ (créatinine) supérieurs à 2, lorsque le pH est inférieur à 6.

En milieu légèrement acide, ces dérivés sont relativement stables, alors qu'ils subissent des réactions lentes d'hydrolyse dès que le pH est supérieur à 7. Pour les taux de chloration les plus faibles ($R < 2$), la compétition entre l'hydrolyse du groupement chloroimine et l'attaque du carbonyle qui entraîne l'ouverture du cycle, conduit respectivement à la régénération de la créatinine de départ et à la formation de créatine.

Avec l'augmentation du taux de chloration ($R > 3$), les chlorocréatinines formées se décomposent plus rapidement que les chlorocréatinines avec perte du groupe carbonyle et production de chloramines minérales.

Si l'addition de chlore sur la double liaison carbone-azote est possible, puisque nous avons observé le chloro 1-méthylhydantoïne, elle reste un fait marginal en raison de sa vitesse plus lente que celle des réactions de substitution.

Sur le plan pratique, l'ensemble des réactions observées montrent que la présence de créatinine dans une eau induira une demande en chlore, suivie de la formation spécifique de chlore combiné qui n'évoluera que très lentement en produisant des chloramines minérales. Quelle que soit sa forme, ce chlore sera pris en compte dans la détermination du chlore résiduel total par la méthode au DPD après ajout de l'iodure de potassium.

REFERENCES

- Alouini Z. et Seux R. (1987) Cinétiques et mécanismes de l'action oxydative de l'hypochlorite sur les acides α -aminés lors de la désinfection des eaux. *Wat. Res.* **21**, pp. 335-343.
- Beech J. A. (1981) Pollution in swimming pool water. *Chem. Wat. reuse A. A. Bor. Sci. Pub.* 526-545.
- Hamence J. H. (1980) The chlorination of swimming pools and the presence of apparent nitrogen trichloride. *J. Ass. Publ. Analyst* **18**, 125-128.
- Lomas P.D.R. (1967) The combined residual chlorine of swimming bath water. *J. Ass. Publ. Analysts* **5**, 27.
- William D. S. et Wendy D. S. (1979) Kinetics and mechanism of the decomposition of N-chloro alanine in aqueous solution. *Envir. Sci. Technol.* **13**, 446-451.
- Yoshiro O., Makoto K. and Yshinori K. (1980) Photo-promoted hypochlorite oxidation of amino acids. Kinetics and irradiation effect for the strecker degradation. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **54**, 2057-2060.