

ÉTUDE PAR HPLC ET SPECTROPHOTOMÉTRIE UV DE LA DÉGRADATION HYDROLYTIQUE D'UN INSECTICIDE, LE ZECTRAN

F. Boujelbane, N. Ben Hamida *

*Laboratoire de Chimie Analytique et Electrochimie, département de Chimie,
Faculté des Sciences de Tunis 1060 Tunis, Tunisie*

(Reçu le 2 Octobre 2006, accepté le 8 Février 2008)

RÉSUMÉ: Nous avons développé au cours de ce travail l'étude cinétique de la décomposition du Zectran ou N-méthylcarbamate de 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophényle en milieu aqueux. Cette étude a été menée par HPLC à polarité de phases inversée et par Spectrophotométrie UV. La mise en évidence du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol comme produit d'hydrolyse du Zectran, a montré la grande réactivité de la fonction carbamate de l'insecticide. La valeur positive de la variation de l'entropie d'activation $\Delta S = +7,05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ obtenue pour la réaction d'hydrolyse du Zectran et l'absence de catalyse basique générale sont en faveur d'un processus d'élimination unimoléculaire du type E1cB avec en corollaire la formation d'un intermédiaire très toxique l'isocyanate de méthyle. Ce mécanisme d'élimination est confirmé par les relations de Brønsted et de Hammett, déterminées pour l'hydrolyse d'une série d'esters dérivant de l'acide N-méthylcarbamique dont la dégradation en milieu aqueux procède selon le processus E1cB.

Mots clés : Zectran, cinétique, mécanisme, HPLC, spectrophotométrie UV.

ABSTRACT: This paper deals with the kinetic hydrolysis mechanism of Zectran or 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophényl-N-methylcarbamate in aqueous media. This work is carried out by reversed phase Liquid Chromatography and UV Spectrophotometry. The determination of 3,5-diméthyl-4-diméthylamino-phénol, as the main product of Zectran hydrolysis gives evidence for the significant reactivity of this insecticide in aqueous media. The obtained positive activation entropy $\Delta S = +7,05 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and the absence of basic general catalysis indicate an E1cB mechanism involving unimolecular collapse of the Zectran via a methylisocyanate intermediate. This elimination process is confirmed by the position of the point corresponding to the Zectran on the Brønsted and Hammett lines, determined for a serie of substituted N-methylcarbamate which the decomposition mechanism in aqueous media proceeds via E1cB.

Key words: Zectran, kinetic, mechanism, HPLC, spectrophotometric UV.

INTRODUCTION

Le Zectran ou le N-méthylcarbamate de 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophényle est un insecticide dérivant de l'acide N-méthylcarbamique. Il est utilisé contre divers types de parasites dans le traitement des plantes d'intérieur et des gazons [1-6]. Il ressort des études menées en milieu aqueux, que l'hydrolyse de la fonction carbamate constitue la principale voie de dégradation de l'insecticide [7-12]. Les carbamates N-monosubstitués s'hydrolysent selon l'un des trois mécanismes E2, E1cB ou B_{Ac}2, comme cela a été observé pour les N-acétylcarbamates et les carbamates de méthyle [13]. Nous nous sommes donc proposés d'aborder une étude cinétique détaillée de la réaction d'hydrolyse du Zectran en milieu aqueux, par HPLC à polarité de phases inversée et par Spectrophotométrie d'absorption UV afin de déterminer lequel de ces trois processus réactionnel est mis en jeu.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Mise en évidence du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol obtenu en fin de réaction d'hydrolyse du Zectran en milieu aqueux :

-Par Spectrophotométrie UV

* correspondant

La mise en évidence du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol formé lors de l'hydrolyse du Zectran a été confirmée par la superposition du spectre d'absorption UV de l'espèce produite (Spectre b) avec celui d'une référence (Spectre a) dont le tracé a été effectué dans les mêmes conditions expérimentales (Figure- 1).

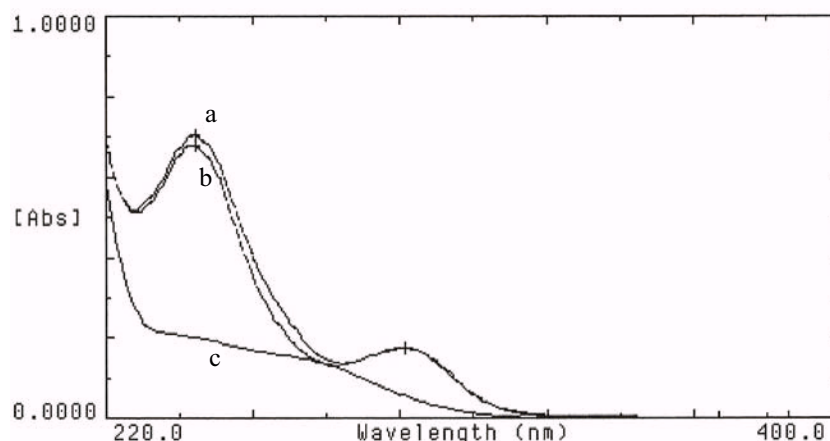


Figure- 1 : Spectres d'absorption UV du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol (a) ; du produit d'hydrolyse du Zectran (b) et du Zectran (c).
 [Zectran] = [3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol] à 10^{-4} M ; à pH= 11 ; à 25°C et $\mu=1,00$.

-Par HPLC à polarité de phases inversée :

Le chromatogramme, enregistré au cours de la réaction d'hydrolyse du Zectran, en solution alcaline de pH = 9,66 a montré le même type de dégradation hydrolytique de la fonction carbamate que celle observée par Spectrophotométrie UV. Le chromatogramme du mélange standard constitué de Zectran et de 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol présente deux pics aux temps de rétention respectifs $t_R = 3,5$ et 5,1 min (Figure- 2).

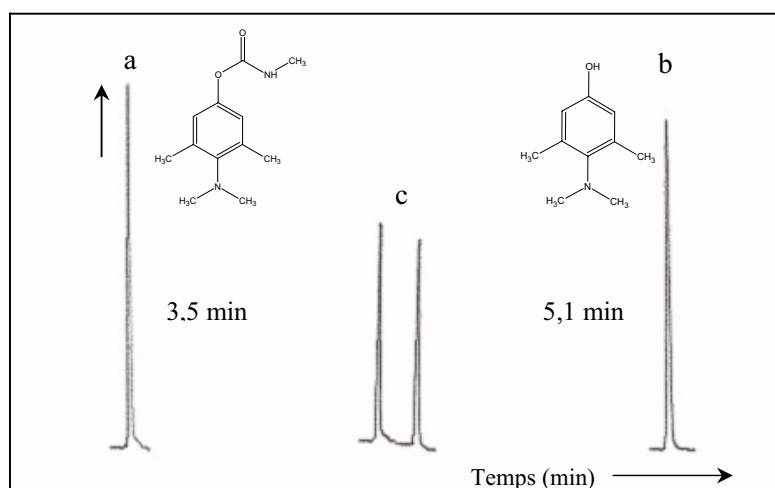


Figure- 2 : Chromatogrammes enregistrés à 240 nm :-d'une solution étalon de Zectran (a) et de 3,5-diméthyl-4-diméthylamino-phénol (b) – du Zectran en cours de réaction d'hydrolyse (c). Colonne : Symmetry C-18 (15 cm × 4,6 mm D.I), dp : 5 mm ; phase mobile : Acétonitrile-eau (70:30 v/v) ; débit : 1mL/min ; dét : UV ; Inj. : 20 μ L.

Détermination de la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse du Zectran

-Par Spectrophotométrie UV

Les spectres UV présentent deux points isobestiques à 241 nm et 294 nm, ce qui indique qu'il n'y a pas accumulation d'intermédiaire et que la constante de vitesse d'hydrolyse de l'insecticide est du pseudo-premier ordre (Figure- 3).

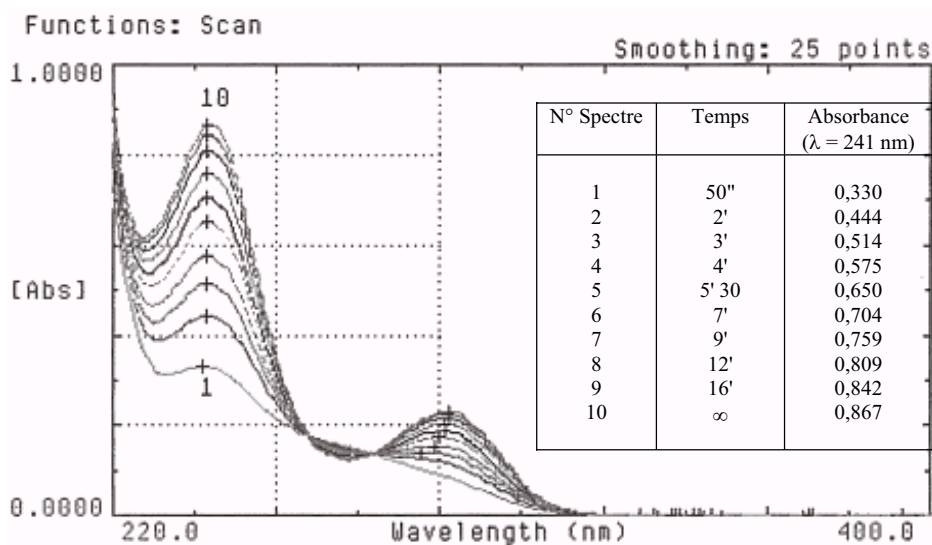


Figure- 3 : Spectres UV en fonction du temps, de la réaction d'hydrolyse du Zectran à 10^{-4} M en solution alcaline à $\text{pH} = 11,68$; à $T = 25^\circ\text{C}$ et à $\mu = 1,00$.

La variation de l'absorption de la solution du Zectran contenue dans une cuve thermo régularisée correspond à la disparition du substrat ($\lambda = 241$ et 294 nm) en fonction du temps (Figure- 4). La constante de vitesse $k_{\text{obs}} = 0,218 \text{ min}^{-1}$ a été déterminée de manière graphique à partir de la pente de la droite d'équation $\log(A_{\infty} - A_t) = -k_{\text{obs}}/2,303 t + \log(A_{\infty} - A_0)$ ou A_0 , A_{∞} et A_t représentent respectivement les absorptions initiale, finale et à un instant t du mélange réactionnel (Figure- 5).

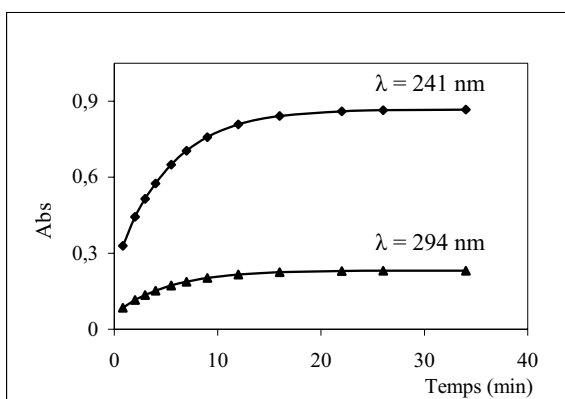


Figure- 4 : Variation de l'absorption du Zectran en fonction aux longueurs d'onde 241 et 294 nm.

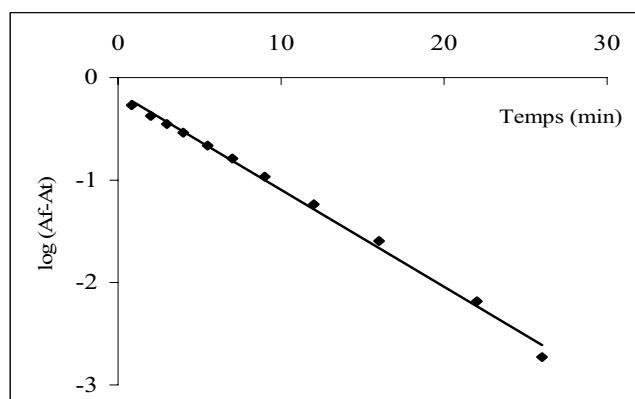


Figure- 5 : Détermination de la constante de vitesse expérimentale k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Zectran par Spectrophotométrie UV à $\text{pH} = 11,68$ et $\mu = 1,00$.

-Par HPLC à polarité de phases inversée :

L'enregistrement, en fonction du temps, de l'évolution chromatographique du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol (2) au cours de la réaction d'hydrolyse du Zectran (1) a été suivie à $\lambda = 241 \text{ nm}$ dans une solution tampon phosphate de $\text{pH} = 9,66$ à 25°C et à force ionique $\mu = 1,00$ (Figure- 6).

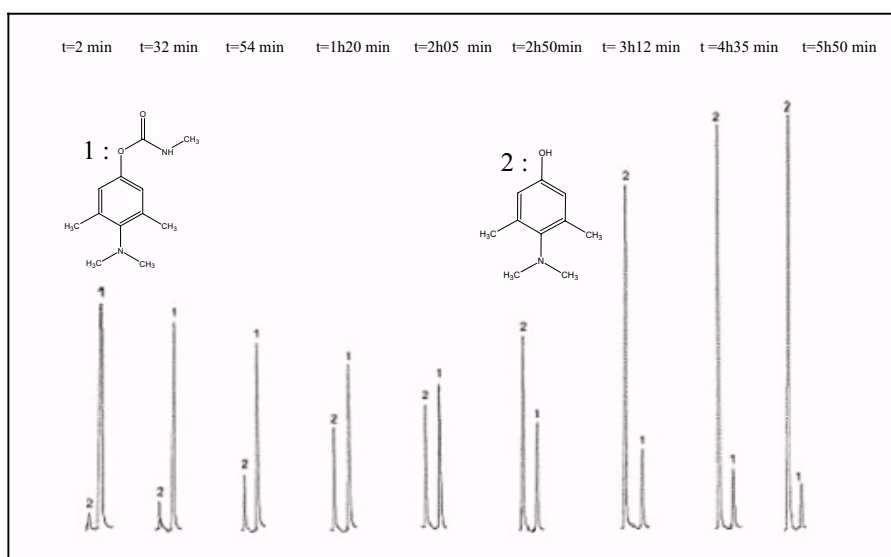


Figure- 6 : Chromatogrammes de la réaction d'hydrolyse du Zectran en fonction du temps à pH= 9,66, à 25°C et $\mu= 1,00$. [Zectran]= 20 mg mL⁻¹ Colonne : Symmetry C- 18 (15 cm ×4,6 mm D.I), dp : 5 mm ; phase mobile : Acétonitrile-Eau (70 :30 v/v) ; débit : 1,5 mL/min ; dét : UV ; Inj. : 20 μ L.

La constante de vitesse expérimentale $k_{obs} = 0,48 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a été déterminée à partir de la pente de la droite d'équation $\log (H^{\infty}-H^t) = -(k_{obs}/2,3)t + \log (H^{\infty}-H^0)$ où H^0 , H^{∞} et H^t représentent respectivement les hauteurs initiale, finale et à un instant t du pic correspondant au 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol (Figure- 7).

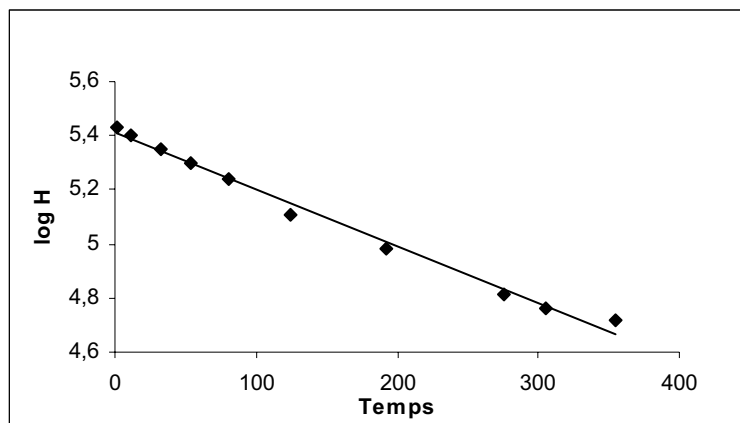


Figure- 7 : Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse du Zectran k_{obs} par HPLC à polarité de phases inversée à pH= 9,66 à 25°C et $\mu= 1,00$.

Influence du pH sur la vitesse d'hydrolyse du Zectran

Les constantes de vitesse de la réaction d'hydrolyse du Zectran à 25°C ont été déterminées dans des solutions tampons, de pH compris entre 9,50 et 12,5 par mesure de la variation de l'absorption UV due à la disparition de l'insecticide à 241nm. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau -1.

Tableau- 1 : Constantes de vitesse du pseudo-premier ordre $k_{obs} \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$ de la réaction d'hydrolyse du Zectran en fonction du pH à 25°C et à force ionique $\mu= 1,00$.

pH	9,66	10,4	10,8	11,0	11,2	11,4	11,68	12,0	12,3	12,5
$k_{obs} \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$	0,21	1,21	2,88	3,98	9,12	9,77	21,80	43,65	95,50	169,80

La représentation graphique de la variation logarithmique de la constante de vitesse expérimentale k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Zectran en fonction du pH à 25°C, est une droite d'équation $\log k_{\text{obs}} = 1,01 \text{ pH} - 12,40$ ($R^2 = 0,996$) (Figure- 8).

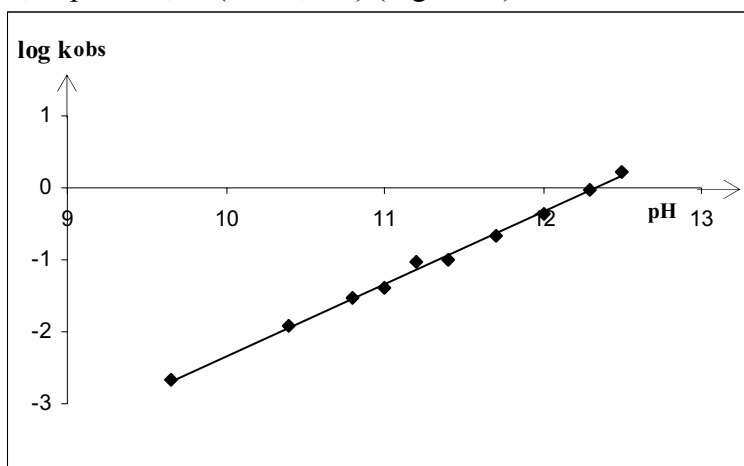


Figure- 8 : Variation du logarithme de la constante de vitesse expérimentale d'hydrolyse du Zectran en fonction du pH à 25°C à force ionique $\mu=1,00$.

La pente de la droite obtenue voisine de l'unité, est en parfait accord avec les formes limites des lois de vitesse : $k_{\text{obs}} = k_1 K_a / a_{\text{H}}$ et $k_{\text{obs}} = k_2 [\text{OH}^-]$ correspondant respectivement aux mécanismes E1cB et B_{Ac}2 [14] (Figure- 9).

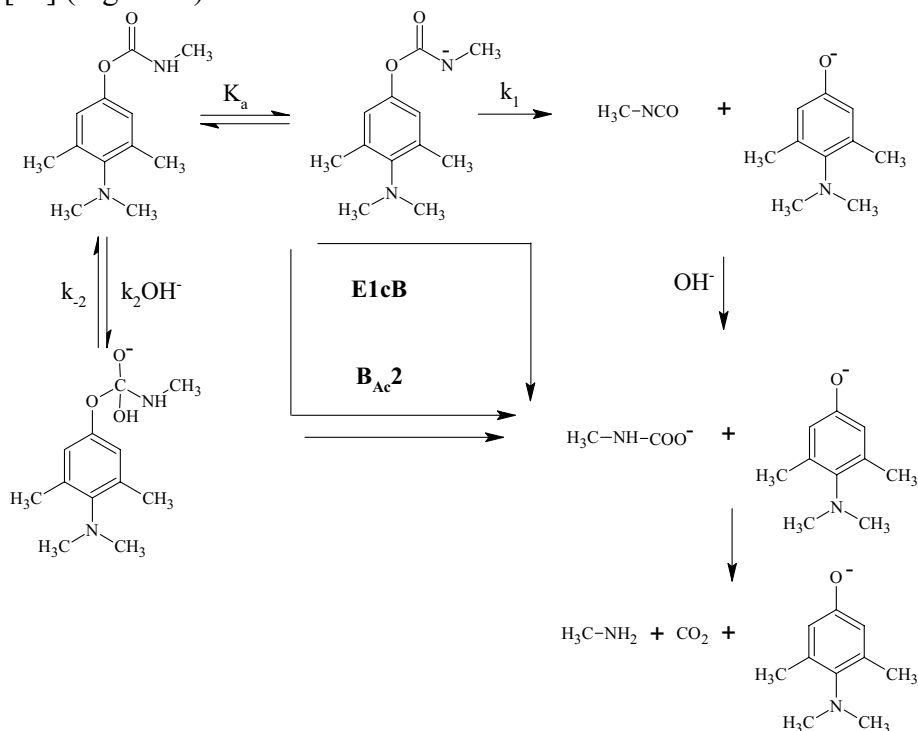


Figure – 9 : Hydrolyse du Zectran selon deux mécanismes possibles : E1cB et B_{Ac}2.

Les deux mécanismes E1cB et B_{Ac}2 se différencient essentiellement par la formation de l'isocyanate de méthyle seule preuve formelle du processus E1cB. La mise en évidence de cet intermédiaire dans le milieu réactionnel est très difficile à cause de son forte réactivité vis-à-vis de l'ion hydroxyle pour former l'acide N-méthylcarbamique [15].

Eventualité d'un mécanisme d'élimination bimoléculaire de type E2- Recherche d'une catalyse basique générale.

Un mécanisme d'élimination bimoléculaire du type E2 en accord avec la formation de l'isocyanate de méthyle pour l'hydrolyse du Zectran doit rendre compte d'une catalyse basique générale à différentes concentrations en solutions tampons phosphate [16]. L'étape déterminante est alors la formation de l'anion du N-méthylcarbamate de 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol résultant d'un transfert lent de proton dans l'étape déterminante (Figure- 10).

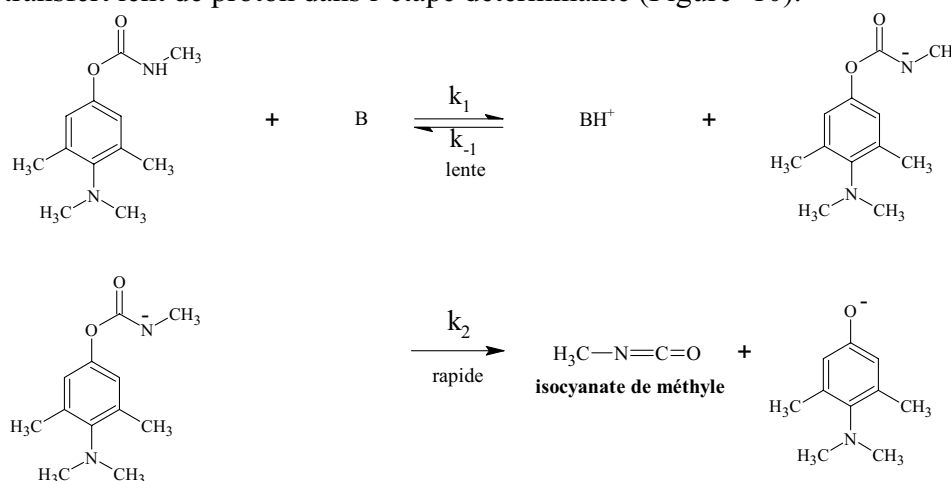


Figure- 10 : Dégradation possible du Zectran selon le mécanisme du type E2.

Le mécanisme E2 a été recherché à partir de l'étude de l'influence de la concentration en tampon phosphate sur la vitesse d'hydrolyse du Zectran (Tableau- 2).

Tableau- 2 : Constantes de vitesse d'hydrolyse du Zectran à différentes concentrations en solution tampon phosphate; à 25°C et à force ionique $\mu = 1,00$.

$[\text{HPO}_4^{2-}] \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$	0,75	0,50	0,33	0,25
$k_{\text{obs}} \text{ min}^{-1}$	0,152	0,148	0,151	0,146

On remarque que les mesures des constantes de vitesse d'hydrolyse restent invariables et il ne semble donc pas que le processus E2 puisse être retenu. Ces résultats sont compatibles avec ceux trouvés pour le Carbofuran [17].

Détermination de l'entropie d'activation ΔS de la réaction d'hydrolyse du Zectran

D'après les données de la littérature la variation de l'entropie d'activation peut être un argument en faveur de l'un ou de l'autre des mécanismes E1cB et B_{Ac}2 [18, 19].

Nous avons donc étudié l'influence de la température sur les constantes de vitesse d'hydrolyse du Zectran à pH = 11 afin de déterminer son entropie d'activation ΔS (Figure- 11).

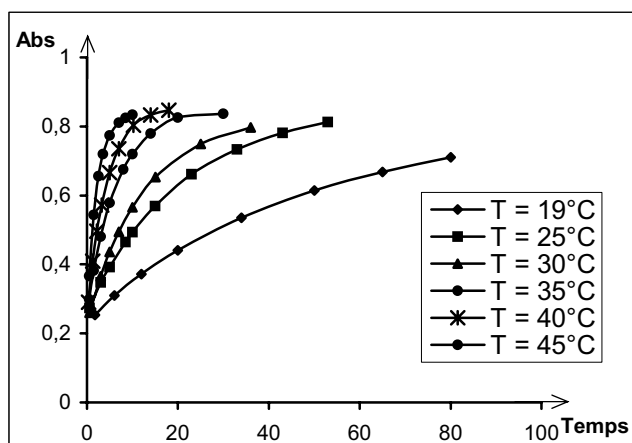


Figure- 11 : Influence de la température sur les constantes de vitesse k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Zectran à $10^{-4}M$ par Spectrophotométrie UV à $25^{\circ}C$ et $\mu=1,00$.

Les constantes de vitesse expérimentales k_{obs} mesurées à différentes températures sont consignées dans le Tableau- 3.

Tableau- 3 : Constantes de vitesse de la réaction d'hydrolyse du Zectran en fonction de la température dans une solution tampon phosphate de $pH=11$ et à force ionique $\mu=1,00$.

Température en $^{\circ}C$	19	25	30	35	40	45
$k_{obs} \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$	2,95	5,37	9,77	16,21	26,91	47,86

La valeur de la variation de l'entropie d'activation $\Delta S = + 7,05 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ est déduite de celle de l'énergie d'activation $E_a = 85,59 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculée à partir de la pente de la droite d'équation $\log k_{obs} = - 4,51/T + 13,87$ ($R^2 = 0,997$) (Figure- 12).

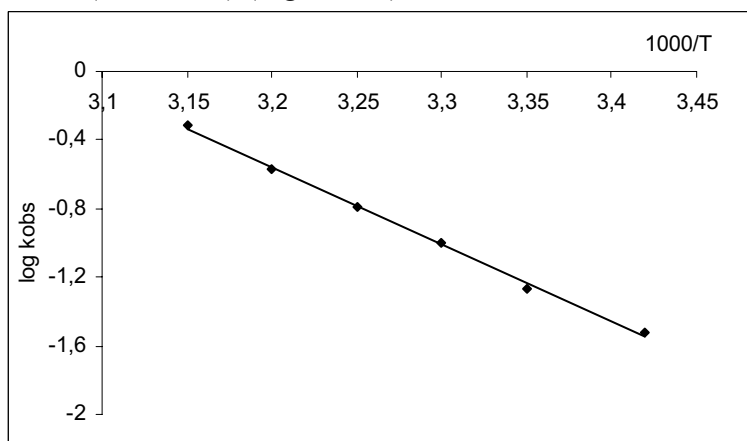


Figure- 12: Variations logarithmiques des constantes de vitesse expérimentales k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Zectran en fonction de la température déterminées à $pH = 11$ et à $\mu = 1,00$.

La valeur positive de ΔS est en accord avec un schéma de type $E1cB$ pour la réaction d'hydrolyse du Zectran. Pour un tel processus, et dans le cas où $k_{OH} = (k_1 K_a) / (K_e / \gamma)$, les entropies d'ionisation relatives à K_a et K_e sont négatives et la valeur de ΔS est positive. Quoi qu'il en soit, l'entropie positive ne peut pas prendre compte d'un mécanisme $B_{Ac}2$.

En effet dans ce cas, la constante de vitesse bimoléculaire $k_{OH} = k_2$ n'est pas composite et l'addition lente de OH^- sur le groupe carboxyle se traduit par une entropie d'activation négative comme celle observée pour le N-méthyl-N-phénylthiocarbamate d'O-phényle.

Des valeurs positives de ΔS ont été également obtenues pour l'hydrolyse des thiocarbamates de phényle [20] selon le même processus réactionnel E1cB.

Utilisation des droites de Hammett et de Brönsted dans le mise en évidence du mécanisme d'hydrolyse du Zectran en milieux aqueux.

- Détermination spectrophotométrique du pK_a du groupe partant correspondant au Zectran : le 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol

Le principe de la méthode est basé sur la détermination du rapport de l'espèce neutre à l'espèce ionisée du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol dans une série de solution tampons de pH connus [21]. Les spectres UV $A = f(\lambda)$ sont représentés sur la figure- 13.

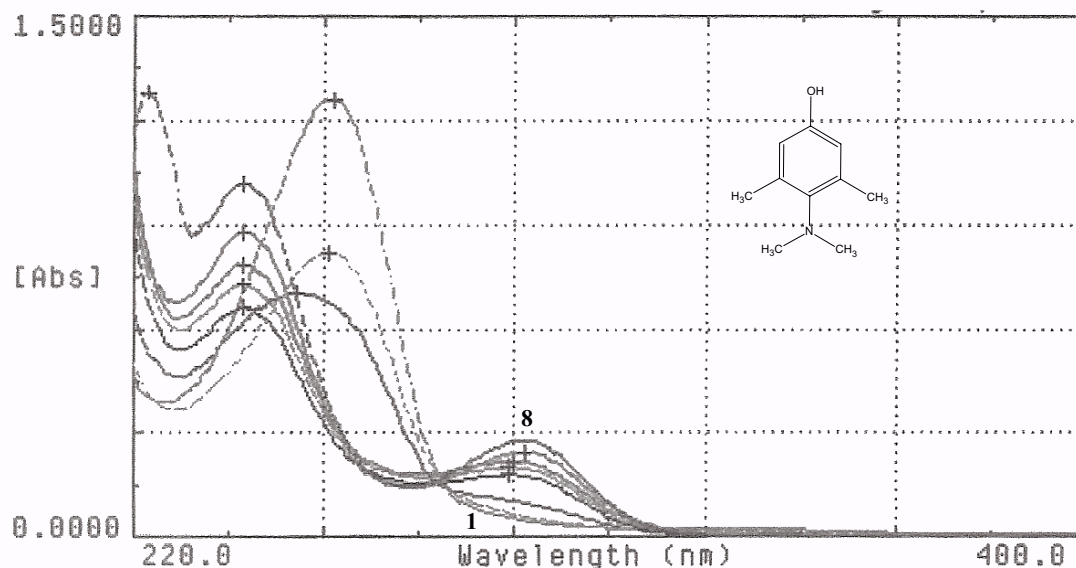


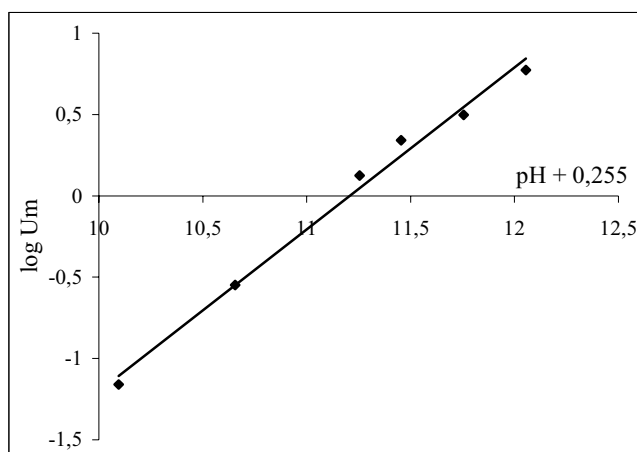
Figure- 13 : Spectres d'absorption UV $A=f(\lambda)$ de 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol.
Spectres N°1 : pH=9,6 ; Spectre N°8 : $[OH^-]= 1M$ ($T=25^\circ C$; $\mu= 1,00$).

Les valeurs des absorbances du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol, relevées à plusieurs longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm en fonction du pH à $25^\circ C$, ont été rassemblées dans le tableau- 4. D'après la représentation graphique $\log(u)_m = f(\text{pH} + 0,255)$, on détermine directement au point d'intersection avec l'axe des abscisses, le $pK_a = 11,20$ correspondant au 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol.

La droite expérimentale obtenue est d'équation $\log(u)_m = 0,994 \text{ pH} - 11,14$ (Figure- 14). La valeur de la pente de la droite voisine de l'unité constitue un excellent contrôle du comportement du composé étudié, notamment de sa pureté et de la précision des mesures.

Tableau- 4 : Variation de l'absorbance du spectre UV du 3,5-diméthyl-4-diméthylamino-phénol 10^{-4} M en fonction du pH à 25°C et $\mu = 1,00$.

pH + 0,255	Absorbance à λ (en nm)				
	284	289	294	299	304
9,60	87	64	48	37	30
9,84	104	78	59	45	34
10,4	120	110	98	81	60
11,0	168	178	177	156	112
11,2	187	198	197	174	129
11,5	183	214	226	203	149
11,8	194	229	245	226	172
NaOH 1M	214	257	278	255	192


 Figure- 14 : Détermination Spectrophotométrique du pK_a du 3,5-diméthyl-4-diméthylamino-phénol, à 25°C et $\mu = 1,00$.

- Influence du pK_a du groupe partant sur la constante de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} du Zectran – Droite de Brønsted :

La relation linéaire de Brønsted reliant le logarithme de la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction d'hydrolyse k_{OH} au pK_a du groupe partant, d'équation $\log k_{OH} = -1,15 pK_a + \text{constante}$, est un bon critère pour différencier le mécanisme E1cB de BAc2. En effet la pente β de cette droite est caractéristique soit d'un mécanisme E1cB [22] (quand $\beta < -0,1$) ou d'un mécanisme BAc2 ($\beta > -0,5$).

Cette droite a été déterminée par Williams pour la réaction d'hydrolyse d'une série d'esters dérivant de l'acide N-méthylcarbamique dont le processus d'élimination est du type E1cB [23]. Le point correspondant au Zectran de coordonnées ($pK_a = 11,20$; $\log k_{OH} = 1,4$) se situe bien sur la droite de Brønsted, ce qui implique pour l'insecticide une hydrolyse selon le schéma E1cB (Figure-15). La valeur logarithmique de la constante de vitesse d'hydrolyse bimoléculaire $\log k_{OH} = 1,4$ relative au Zectran a été déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $\log k_{obs} = 1,01 \text{ pH} - 12,39$ ($R^2 = 0,993$).

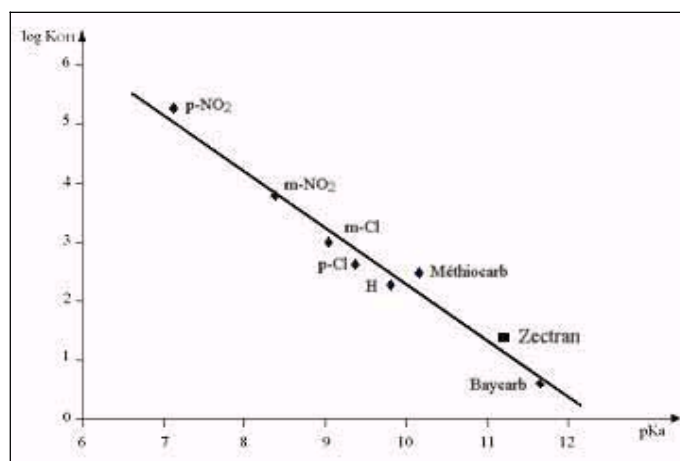


Figure- 15 : Relation de Brønsted entre le logarithme des constantes de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse à 25°C d'une série de N-méthylcarbamates d'aryles et les pKa des groupes partants.

- Influence de l'effet électronique des substituants sur la constante de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} du Zectran – Droite de Hammett :

Williams a étudié l'effet des substituants sur les constantes de vitesse d'hydrolyse, sur une série de carbamates. La relation de Hammett $\log k_{OH} = f(\sigma)$ de la réaction d'hydrolyse des carbamates N-monosubstitués d'aryles et d'alkyles de formule $CH_3-NH-COO-C_6H_4X$ [24] selon le mécanisme E1cB établie par Williams est une droite d'équation $\log k_{OH} = 2,56 \sigma + 2,09$. Le point expérimental correspondant au Zectran de coordonnées ($\log k_{OH} = 1,4$; $\sigma = -0,57$) se positionne parfaitement sur la droite de Hammett dont la pente est en faveur d'une élimination selon E1cB (Figure- 16). Le paramètre électronique $\sigma = -0,57$ relatif au 4-diméthylamino-3,5-diméthylphénol de $pK_a = 11,20$ a été calculé à partir de la relation $pK_a = 9,92 - 2,23 \Sigma \sigma$ [25].

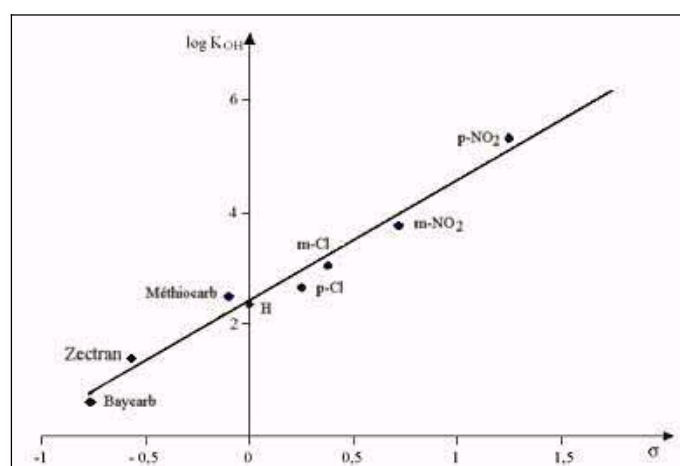


Figure- 16 : Relation de Hammett entre le logarithme des constantes de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} d'une série de N-méthylcarbamate d'aryles à 25°C et les paramètres σ .

CONCLUSION

Nous avons présenté dans cet article l'étude cinétique d'hydrolyse en milieu aqueux du Zectran. A partir des données de la littérature et les résultats cinétiques obtenus sur d'autres carbamates N-méthylés [26], nous avons pu attribué au Zectran une dégradation hydrolytique de type E1cB. En effet la valeur positive de la variation de l'entropie d'activation ($\Delta S = +7,05 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) est en faveur d'un mécanisme de type E1cB pour l'hydrolyse de l'insecticide, via l'intermédiaire isocyanate de méthyle, en 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol et méthylamine. Ce résultat est confirmé par le bon positionnement du point correspondant au Zectran,

sur les droites de Hammett et de Brönsted proposées par Williams pour l'hydrolyse d'une série d'esters de l'acide N-méthylcarbamique dont la dégradation procède selon le processus unimoléculaire E1cB.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs et Solvants

- Acétonitrile pour HPLC (LAB-SCAN, Ireland)
- Méthanol pour HPLC (LAB-SCAN, Ireland)
- Eau bi-distillée
- Zectran (SUPELCO) de pureté 99%
- Carbonate NaHCO_3
- Phosphate Na_2HPO_4
- Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ Merck
- KMnO_4
- HCl
- NaOH Across
- KCl Fluka

Instruments

- Pompe : BECKMAN Model 127 utilisée en mode isocratique
- Injecteur : Vanne Rhéodyne type 7125 dont la boucle d'injection est de 20 μL
- Détecteur UV type HP 1050
- Intégrateur type HP 3305
- Colonne : type SYMMETRY (Waters), LC-18 de granulométrie 5 μm , de longueur 15 cm et de diamètre intérieur 4,6 mm.
- Spectrophotomètre UV type BECKMAN DU 640B

Préparation des solutions

Une solution mère de Zectran est préparée dans le méthanol à la concentration de 10^{-2} M. Les diverses solutions aqueuses utilisées ont été préparées à différentes valeurs de pH et ce par dilution de la solution mère à la concentration de 10^{-4} M dans le tampon adéquat. La force ionique μ de ces solutions a été maintenue constante par addition de KCl. Les divers tampons utilisés ont été obtenus à partir des mélanges suivants :

- dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 0,05 M NaOH 0,025 M
- borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,01 M
- borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,075 M + NaOH 0,05 M
- borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0,10 M + HCl 0,10 M
- carbonate de sodium NaHCO_3 0,05 M + NaOH 0,025 M

Les coefficients d'extinction moléculaire ϵ_a et ϵ_b correspondants au Zectran déterminés aux longueurs d'onde maximales 241 et 294 nm et à 25°C sont respectivement de valeurs $\epsilon_a = 2045 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_b = 540 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Détermination de l'entropie d'activation ΔS

L'enthalpie libre d'activation a pour équation $\Delta G = -RT \ln h k_{\text{obs}}/TK_B$ où h et K_B représentent respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann ($h = 6,62 \cdot 10^{-27}$ erg.sec ; $K_B = 1,3810^{-6}$ erg.d⁻¹). Comme par définition $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ et $\Delta H = E_a - RT$ (pour une réaction en milieu liquide homogène) : nous pouvons relier la constante de vitesse k_{obs} à l'entropie

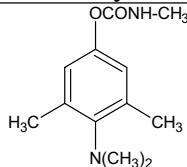
d'activation: $\frac{\Delta S^\ddagger}{2,3R} = \log k_{\text{obs}} - \log \frac{eK_B}{h} - \log T + \frac{E_a}{2,3RT}$ avec $\log (eK_B/h) = 10,755$ et ΔS pour

chaque température. L'énergie d'activation E_a peut être déterminée à partir de la pente $E_a/2,3R$ de la

droite $\log k_{\text{obs}} = f(1/T)$ où T et R représentent respectivement la température absolue et la constante des gaz parfaits.

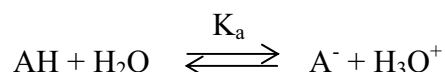
Caractéristiques physico-chimiques du Zectran

Les caractéristiques physico-chimiques sont consignées dans le tableau 5 suivant :

Tableau- 5 : Résumé des caractéristiques physico-chimiques du Zectran	
Nom	N-méthyl carbamate de 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophényle
Formule semi-développée	
Formule brute	$C_{12}H_{18}O_2N_2$
Masse molaire	222,29 g.mol ⁻¹
Température de fusion (°C)	85°C
Aspect	solide
Toxicité	24 mg/ kg
Solubilité dans l'eau	Très peu soluble
Pureté	99%
Propriété biologique	Insecticide

Détermination du pK_a du 3,5-diméthyl-4-diméthylamino-phénol par Spectrophotométrie UV

Un acide AH se dissocie en solution suivant l'équilibre :



La constante d'acidité est définie par $K_a = \frac{[A^-]}{[AH]_{\text{AH}}}$ d'où $pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]}$. Pour déterminer expérimentalement la valeur du pK_a du 3,5-diméthyl-4-diméthylamino-phénol, il suffit de mesurer le rapport $\frac{[A^-]}{[AH]}$ pour un pH compris entre les valeurs (pK_a-1) et (pK_a+1) pour lesquelles les mélanges contiennent environ 99% et 10% des formes limites.

Avec ces notations, le rapport u des concentrations s'écrit : $u = \frac{[A^-]}{[AH]} = \frac{(A - A_A)}{(A_B - A)}$ et le

passage aux activités permet d'exprimer le pK_a par l'expression : $\log u = pK_a + pH - \log \gamma$; sachant que $-\log \gamma$ est égal à 0,255 (γ représente le coefficient d'activité de la forme acide dans la solution) et A_B, A_A et A sont les absorbances relatives aux espèces ionisée, non ionisée et au mélange des deux formes. La mesure expérimentale du pK_a du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol revient donc essentiellement à la détermination du rapport u.

En portant $\log(u_m)$ (valeurs moyennes pour diverses longueurs d'onde) en fonction du pH on obtient une droite de pente 1, qui permet de lire directement le pK_a du 3,5-diméthyl-4-diméthylaminophénol au point d'intersection avec l'axe des abscisses. On obtient assez facilement par cette méthode et à condition que les mesures de pH le permettent, une précision sur le pK_a de 0,01.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] G. P. Georghiou et R. L. Metcalf, *J. Econ. Entomol.*, **1962**, 55, 125.
- [2] J. A. Harding, *Ibrd.*, **1961**, 54, 1254.
- [3] E. E. Kenaga, A. E. Doty et J. L. Hardy., *J. Econ. Entomol.*, **1962**, 55, 466.
- [4] R. L. Metcalf, *Agr. Chem.* 16, **1961**, No. 6, 20.

- [5] R. D. O'Brien et J. G. Matthyse, *Agr. Chem.* **16**, *1961*, No. 11, 28.
- [6] H. H. Shorey, H. T. Reynolds et L. D. Anderson, *J. Econ. Entomol.*, **1962**, *55*, 5.
- [7] S. Lacorte, S. B. Lartigues, P. Garrigues et D. Borcelo, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, *29*, 4
- [8] C. Bellink et J. Mayaudon, *Rev. Ecol. Biol. Sol*, **1979**, *16*, 1
- [9] C. G. Clark et S. J. L. Wright, *Biol. Biochem.*, **1970**, *2*, 217
- [10] S. B. Lartigues et P. Garrigues, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, *29*, 1246
- [11] L. W. Ditter et T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **1963**, *52*, 852
- [12] N. Ben Hamida, M. Smaali et S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2003**, *5*, 183
- [13] M. Bergon et J.P. Calmon, *Bull. Soc. Chim.*, **1976**, 797
- [14] M. Bergon et J.P. Calmon, *Tetrahedron Letters*, **1981**, *22*, 937
- [15] A. Williams et H. T. Douglas, *Chem. Rev.*, **1975**, *75*, 627
- [16] M. L. Bender et R.B. Hober, *J. Org. Chem.*, **1965**, *30*, 3975
- [17] N. Ben Hamida, L. Latrous et S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2001**, *10*, 1185
- [18] L. L. Schaleger et F. A. Long, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1963**, *1*, 1
- [19] I. Christenson, *Acta. Chem. Scan.*, **1964**, *18*, 904
- [20] J. O. Branstadt, G. Ekberg et I. Nilson, *Acta Pharm. Suecica*, **1973**, *10*, 1
- [21] P. Maroni et J. P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. F.*, **1964**, 519
- [22] L. Latrous, N. Ben Hamida et S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2001**, *9*, 977
- [23] A. Williams et H. Al-Rawi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2671
- [24] A. Williams, *J. C. S Perkin II*, **1972**, 808
- [25] G. B. Barlin et D. D Perrin, *Quart. Rev.*, **1966**, *20*, 75
- [26] N. Ben Hamida, M. Smaali et S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2004**, *6*, 45