

ÉTUDE PAR HPLC ET SPECTROPHOTOMÉTRIE UV DU MÉCANISME D'HYDROLYSE DU BAYCARB EN MILIEU AQUEUX

N. BEN HAMIDA, M. SMAALI, S. SABBAH

Laboratoire de Chimie Analytique, Département de Chimie, Faculté des Sciences de Tunis, 1060 Tunis, Tunisie

(Reçu le 29 Mars 2003, accepté le 15 Novembre 2003)

RÉSUMÉ: L'étude cinétique et le mécanisme de dégradation du Baycarb ou N-méthylcarbamate d'o-sec-butylphényle, en milieu aqueux, ont été menés par Chromatographie en Phase Liquide à polarité de phases inversée et Spectrophotométrie UV. La mise en évidence du o-sec-butylphénol comme produit d'hydrolyse du carbamate, a montré la grande réactivité de la fonction carbamate de l'insecticide. La valeur de la variation de l'entropie d'activation $\Delta S = +8,06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ obtenue pour la réaction d'hydrolyse du Baycarb est en faveur d'un processus d'élimination unimoléculaire du type E1cB avec en corollaire la formation d'un intermédiaire isocyanate de méthyle. Ce mécanisme d'élimination est confirmé par la position du point correspondant au Baycarb sur les droites de Brønsted et de Hammett, déterminée par Williams pour l'hydrolyse d'une série d'esters dérivant de l'acide N-méthylcarbamique dont la dégradation en milieu aqueux procède selon un schéma du type E1cB.

Mots clés: Baycarb, insecticide, hydrolyse, HPLC, Spectrophotométrie UV.

ABSTRACT: The determination of o-sec-butylphenol by Liquid Phase Chromatography and Spectrophotometric UV titrations, as the main product of Baycarb or o-sec-butylphenyl-N-methylcarbamate hydrolysis gives evidence for the significant reactivity of this insecticide in aqueous media. The hydrolytic conversion of Baycarb to methylamine and o-sec-butylphenol is base catalysed and evidence is presented that the process involves an E1cB elimination with the formation of methylisocyanate intermediate. The obtained positive activation enthalpy $\Delta S = +8,06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, indicates an E1cB hydrolytic mechanism involving unimolecular decomposition of Baycarb via a methylisocyanate intermediate. This elimination process is confirmed by the position of the point corresponding to the Baycarb on the Brønsted and Hammett lines, determined by Williams for a serie of substituted N-methylcarbamate whose decomposition in aqueous media has been established to follow the E1cB mechanism.

Key words: Baycarb, insecticide, hydrolysis, HPLC AND U.V Spectrophotometric U.V.

INTRODUCTION

Le Baycarb ou N-méthylcarbamate de o-sec-butylphényle est un insecticide appartenant à la famille des carbamates dérivant de l'acide N-méthylcarbamique.

Les réactions d'hydrolyse et d'hydroxylation sont les principaux modes de métabolisation de ces carbamates dans l'eau, le sol et dans divers organismes vivants [1,2,3,4]. Des études menées sur la stabilité de carbamates N-monosubstitués en milieu aqueux, ont mis en évidence la dualité des mécanismes E1cB - B_{AC}2, pour la réaction d'hydrolyse d'esters de l'acide N-méthyl et N-phénylcarbamique [5].

Il nous a donc paru intéressant d'étudier, en milieu aqueux, la décomposition du Baycarb au cours du temps, en fonction du pH et de la température; afin d'élucider son mécanisme de dégradation. Cette étude a été menée par HPLC à polarité de phases inversée et par Spectrophotométrie d'absorption UV.

RÉSULTATS ET DISCUSSION:

MISE EN ÉVIDENCE DU o-secBUTYLPHÉNOL OBTENU EN FIN DE RÉACTION D'HYDROLYSE DU BAYCARB EN MILIEU AQUEUX:

- Par Spectrophotométrie U.V

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

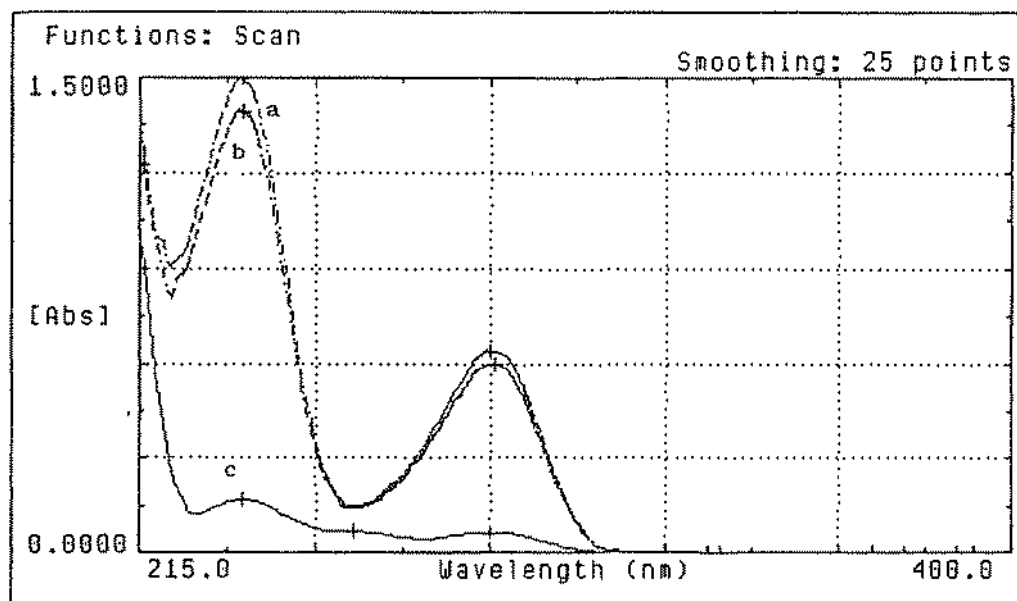


Figure- 1: Spectres d'absorption UV: - du Baycarb (c); - du o-sec-butylphénol (b) et des produits d'hydrolyse du Baycarb (a). [Baycarb]=[o-sec-butylphénol]= 10^{-4} M; solution basique de pH= 12,4; à 25°C et à $\mu= 1,00$.

- Par HPLC à polarité de phases inversée:

Le chromatogramme, enregistré au cours de la réaction d'hydrolyse du Baycarb, en solution alcaline de pH= 9,7, 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 Baycarb et du o-sec-butylphénol présente deux pics aux temps de rétention respectifs $t_R= 4,17$ et $5,22$ mn (Figure- 2).

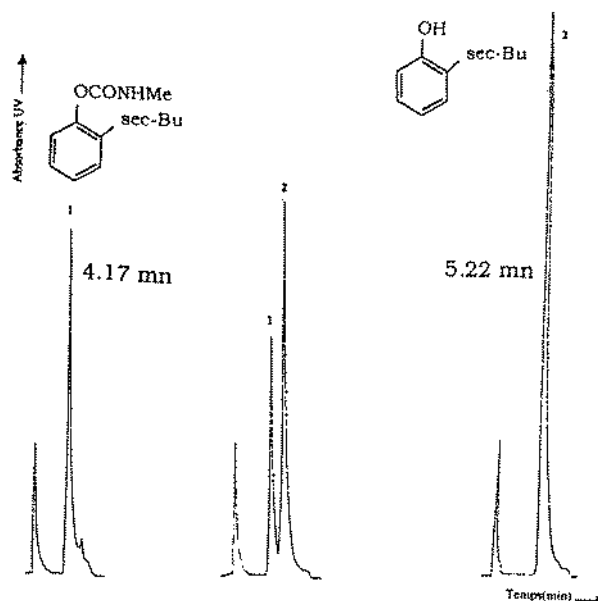


Figure- 2: Chromatogrammes enregistrés à 210 nm: - d'une solution étalon de Baycarb (1) et de o-sec-butylphénol (2)- du Baycarb en cours de réaction d'hydrolyse (3). Colonne: Symmetry C-18 (15 cm x 4,6 mm D.I), dp: 5mm; Phase mobile: Acétonitrile- eau (65: 35 v/v); Débit: 1,5 mL/min; Dét.: UV; Inj.: 20 μ L

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA RÉACTION D'HYDROLYSE DU BAYCARB.

- Par Spectrophotométrie U.V:

Les spectres UV présentent un point isosbestique à 215 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).

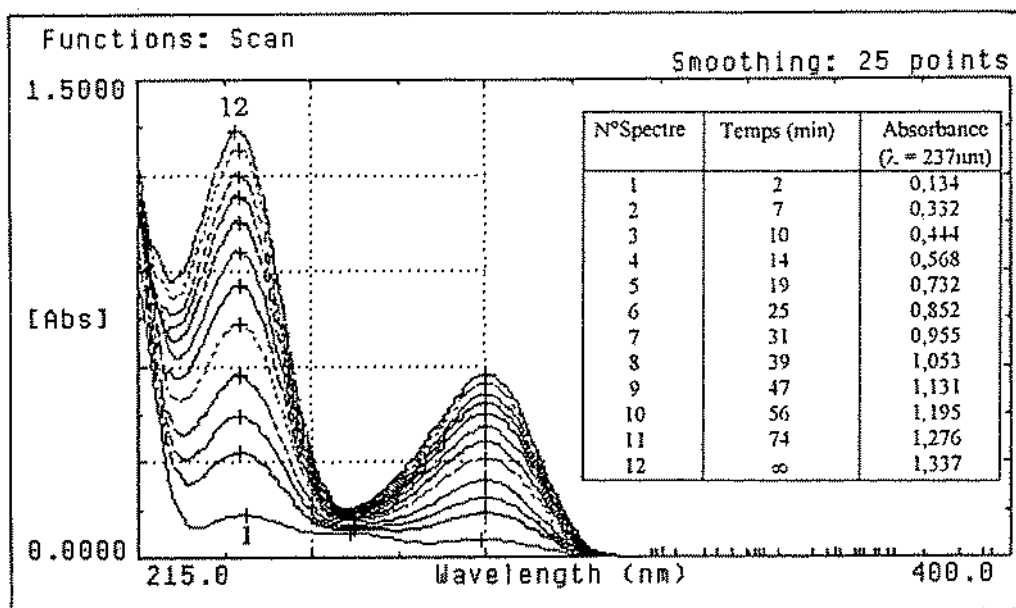


Figure- 3: Spectres UV en fonction du temps de la réaction d'hydrolyse du Baycarb à 10^{-4} M en solution alcaline de pH= 11,9; à 25°C et à force ionique $\mu= 1,00$.

La variation de l'absorption de la solution de Baycarb contenue dans une cuve thermostatisée correspond à la disparition du substrat ($\lambda= 237$ nm) ou à l'apparition du *o*-sec-butylphénol ($\lambda= 290$ nm) en fonction du temps (Figure- 4).

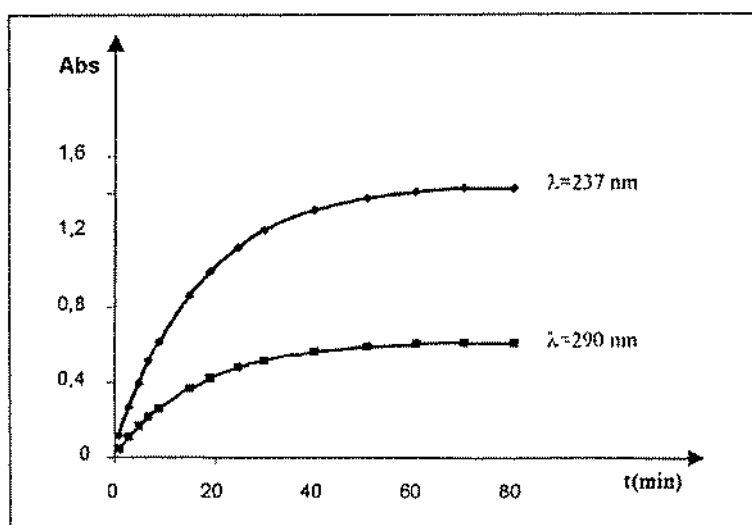


Figure- 4: Variation de l'absorption du Baycarb en fonction du temps aux longueurs d'ondes 237 et 290 nm.



La constante de vitesse $k_{\text{obs}} = 4,07 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a été déterminée de manière graphique à partir de la pente de la droite d'équation $\log(A^{\infty} - A_t) = -k_{\text{obs}}/2,303 t + \log(A^{\infty} - A_0)$ où A^{∞} , A^0 et A_t représentent les absorptions initiale, finale et à un instant t du mélange réactionnel (Figure- 5).

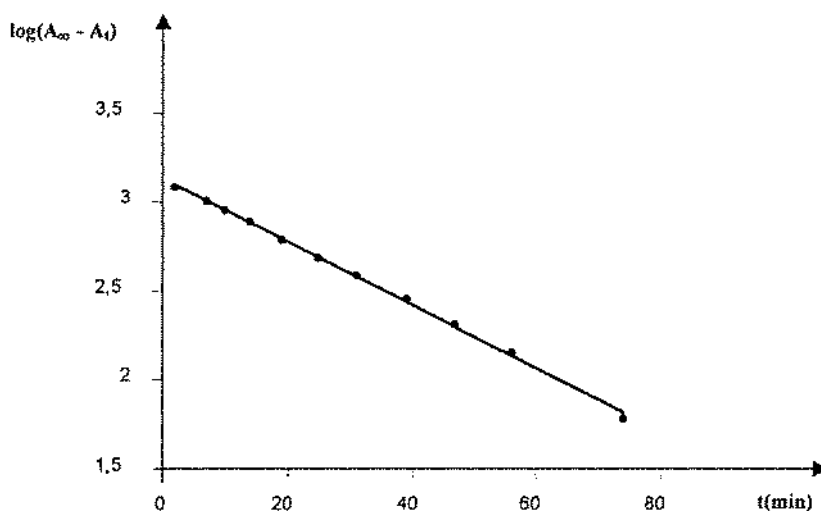


Figure- 5: Détermination de la constante de vitesse expérimentale k_{obs} de la réaction d'hydrolyse à 25 °C du Baycarb par Spectrophotométrie UV à pH= 11,9 et $\mu = 1,00$.

- Par HPLC à polarité de phases inversée

L'enregistrement, en fonction du temps, de l'évolution chromatographique du o-sec-butyl-phénol (2) au cours de la réaction d'hydrolyse du Baycarb (1) a été suivie à $\lambda = 210 \text{ nm}$ dans une solution tampon carbonate de pH= 9,7 à 25 °C et à force ionique $\mu = 1,0$ (Figure- 6).

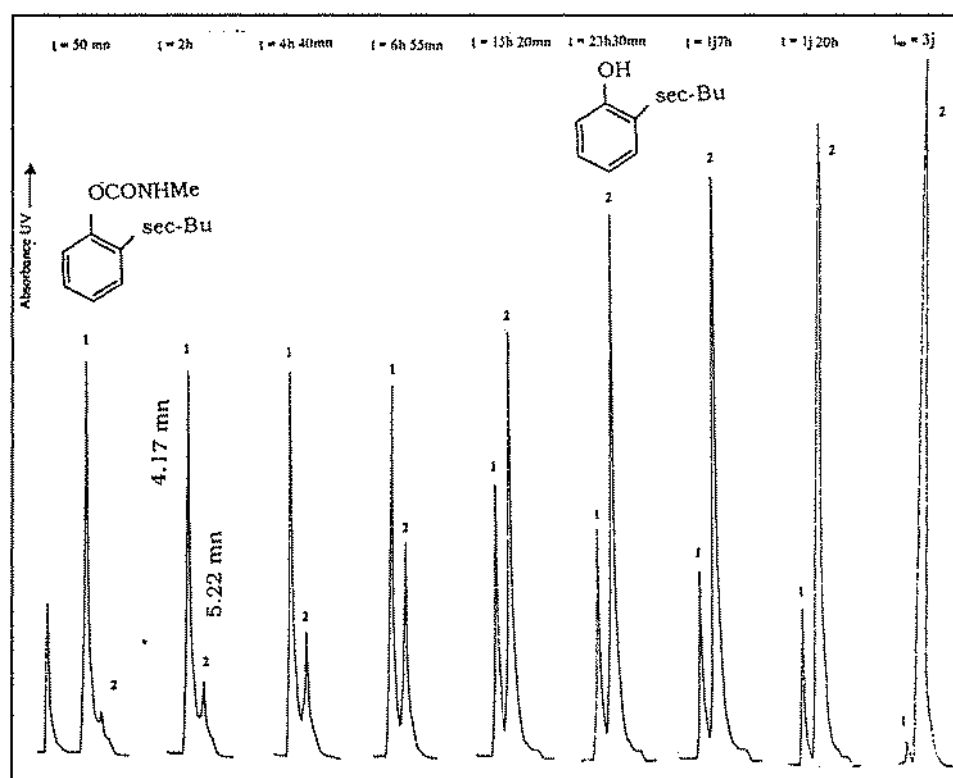


Figure- 6: Chromatogrammes de la réaction d'hydrolyse du Baycarb en fonction du temps à pH= 9,7 à 25 °C et $\mu = 1,00$. [Baycarb]= 20 mg mL⁻¹; Colonne: Symmetry C-18 (15 cm x 4,6 mm D.i), dp: 5mm; Phase mobile: Acétonitrile- eau (65:35 v/v); Débit: 1,5 mL/min; Dét.: UV à 210 nm; Inj.: 20 μ L.

La constante de vitesse expérimentale $k_{\text{obs}} = 0,41 \cdot 10^{-3} \text{mn}^{-1}$ a été déterminée à partir de la pente de la droite d'équation $\log(H^{\infty} - H_t) = -(k_{\text{obs}}/2,3)t + \log(H^{\infty} - H_0)$ où H_0 , H^{∞} et H_t représentent respectivement les hauteurs initiale, finale et à un instant t du pic correspondant au *o*-sec-butylphénol (Figure- 7).

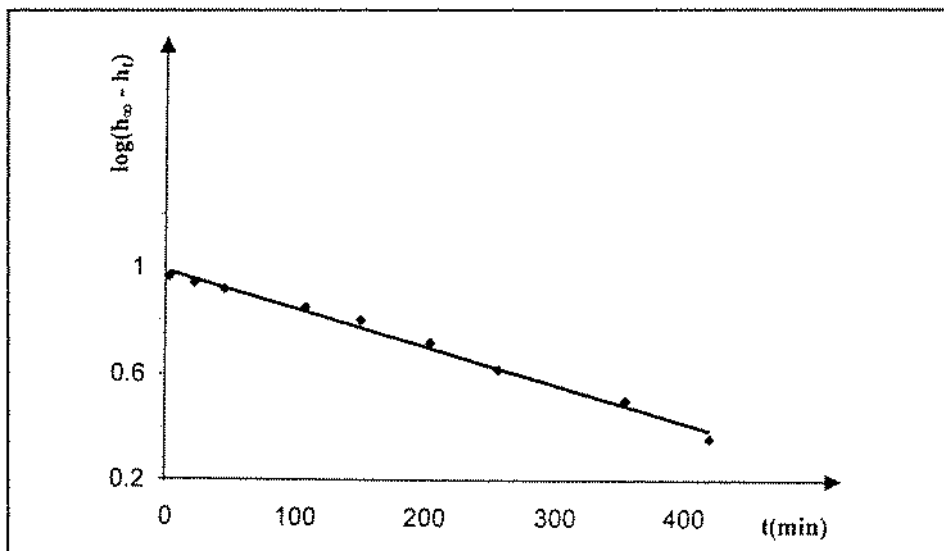


Figure- 7: Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse du Baycarb k_{obs} par HPLC à polarité de phases inversée à pH= 9,7 et à 25°C et $\mu= 1,00$.

INFLUENCE DU pH SUR LA VITESSE D'HYDROLYSE DU BAYCARB:

Les constantes de vitesse de la réaction d'hydrolyse du Baycarb à 25°C ont été déterminées dans des solutions tampons, de pH compris entre 10,3 et 13,5 par mesure de la variation de l'absorption UV due à la disparition de l'insecticide à 237 nm (Figure- 8).

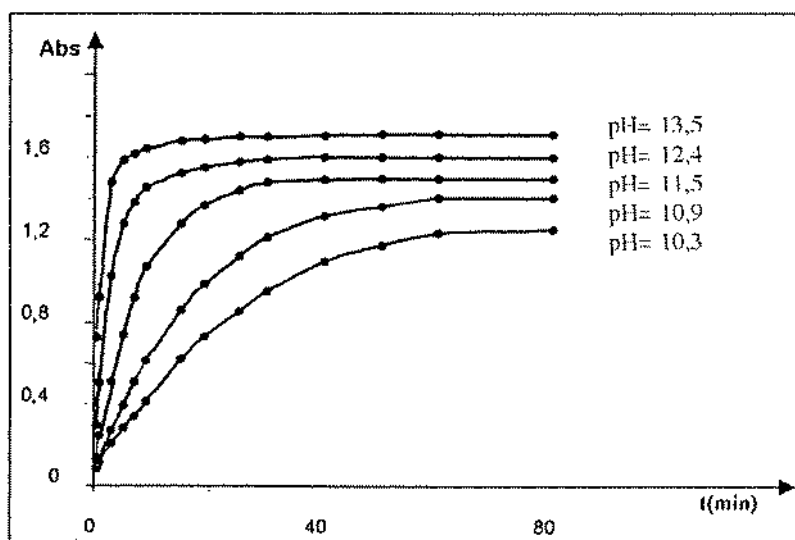


Figure- 8: Influence du pH sur les constantes de vitesses k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Baycarb à 10^{-4}M par Spectrophotométrie UV à 25 °C et $\mu= 1,00$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau- 1.



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

pH	10,3	10,6	10,9	11,5	11,9	12,1	12,4	12,7	13,3	13,5
$10^2 \times k_{\text{obs}} (\text{mn}^{-1})$	0,11	0,20	0,45	1,35	4,07	6,9	11,96	25,12	77,6	125,9

La valeur des constantes de vitesses k_{obs} en fonction du pH a été calculé à partir de la pente des droites représentées sur la Figure- 9.

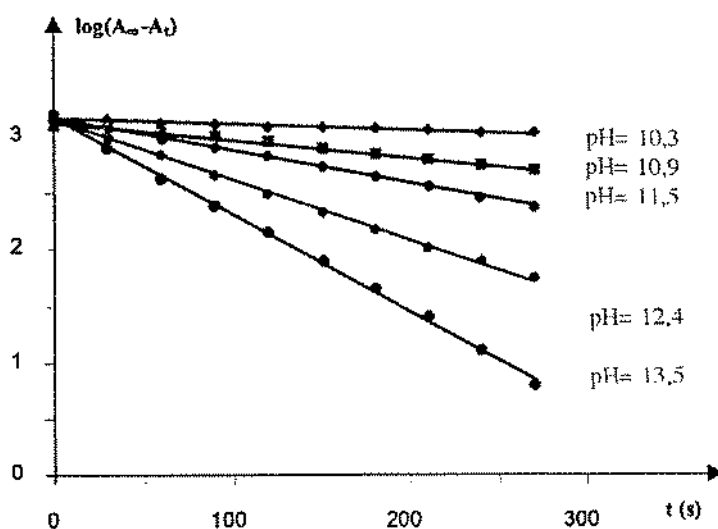


Figure- 9: Influence du pH sur la vitesse d'hydrolyse du Baycarb à 25°C et à $\mu = 1,00$.

La représentation graphique de la variation logarithmique de la constante de vitesse expérimentale k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Baycarb en fonction du pH à 25 °C, est une droite d'équation $\log k_{\text{obs}} = 0,99 \text{ pH} - 13,19$ ($R^2 = 0,998$) (Figure- 10).

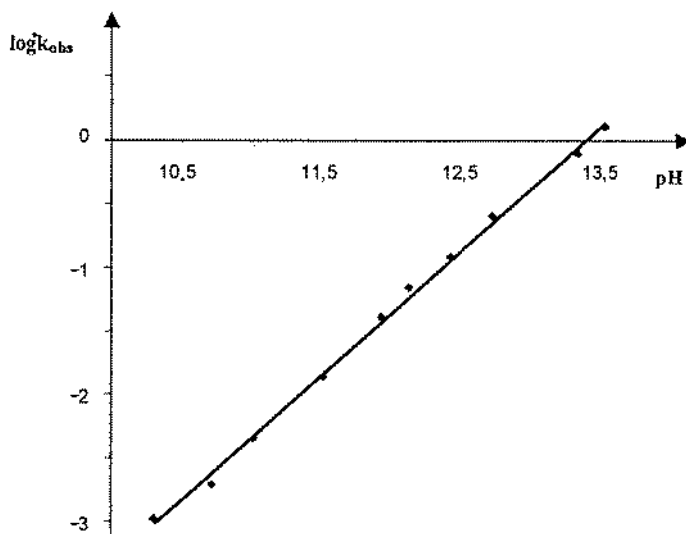


Figure- 10: Variation du logarithme de la constante de vitesse expérimentale d'hydrolyse du Baycarb en fonction du pH à 25°C à force ionique $\mu = 1,00$.

La pente de la droite obtenue voisine de l'unité, est en parfait accord avec les formes limites des lois de vitesse: $k_{obs} = k_1 K_a / aH$ et $k_{obs} = k_2 [OH^-]$ correspondant respectivement aux mécanismes E1cB et B_{Ac}2 [6,7] (Figure- 11).

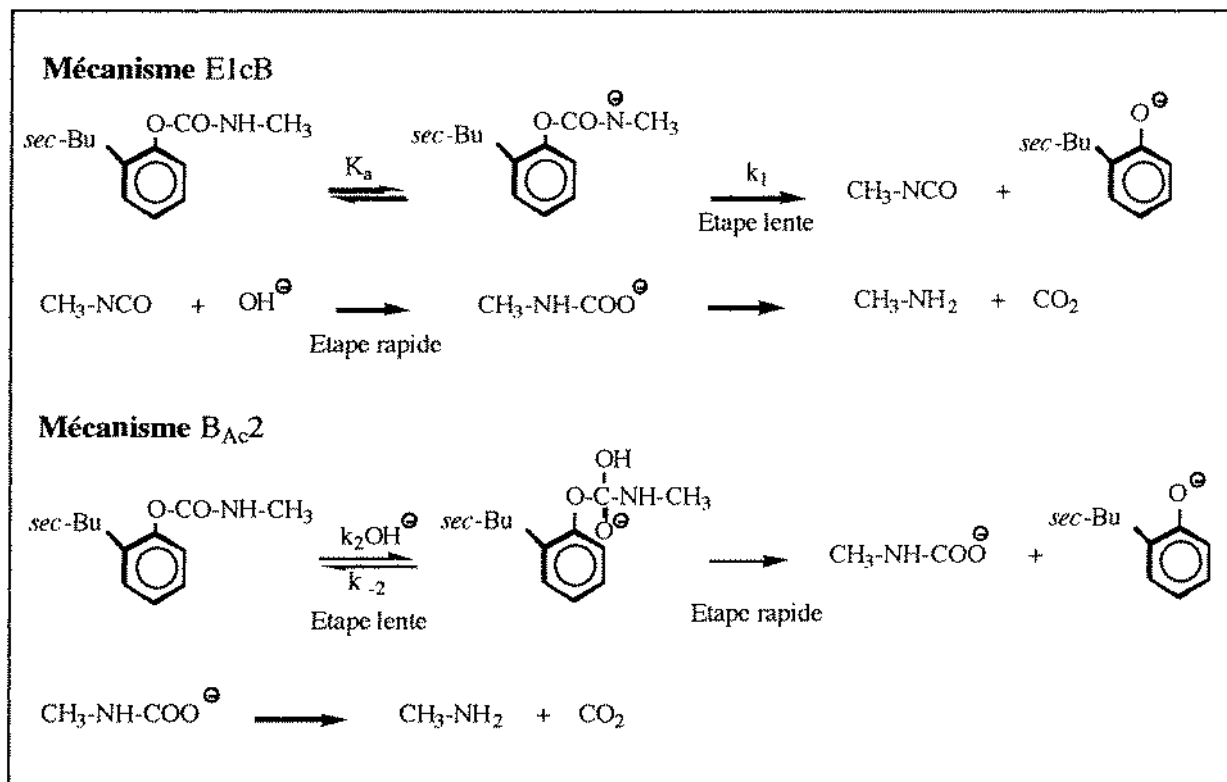


Figure- 11: Hydrolyse du Baycarb selon deux mécanismes possibles: E1cB et B_{Ac}2

ÉVENTUALITÉ 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 N-méthylcarbamate de o-secbutylphényle doit rendre compte d'une catalyse basique générale dans les solutions tampons carbonate à différentes concentrations [8]. L'étape déterminante est alors la formation de l'anion du N-méthylcarbamate de o-sec-butylphényle résultant d'un transfert lent de proton dans l'étape déterminante (Figure- 12).

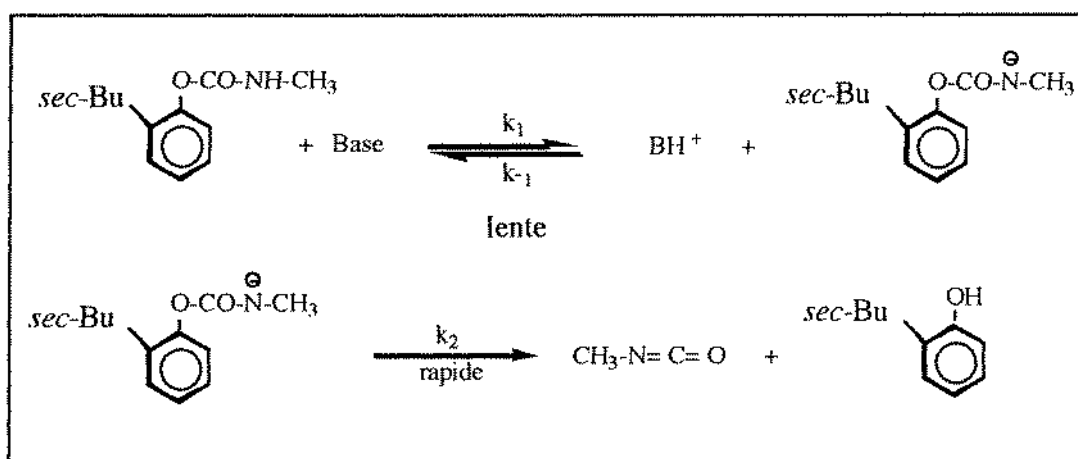


Figure- 12: Dégradation possible du Baycarb selon un mécanisme de type E2



Le mécanisme E2 a été recherchée à partir de l'étude de l'influence de la concentration en tampon carbonate à pH=11; sur la vitesse d'hydrolyse du Baycarb (Tableau- 2).

Tableau- 2: Constantes de vitesse d'hydrolyse du Baycarb à différentes concentrations en solution tampon carbonate de pH 11 à 25°C et à force ionique $\mu=1,00$

$[\text{CO}_3^{2-}] \times 10^2 \text{ mol. L}^{-1}$	1,00	0,75	0,50	0,25	0,20
$k_{\text{obs}} \cdot 10^2 \text{ (mn}^{-1}\text{)}$	0,62	0,63	0,61	0,60	0,62

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.

DÉTERMINATION DE L'ENTROPIE D'ACTIVATION ΔS DE LA RÉACTION D'HYDROLYSE DU BAYCARB:

D'après les données de la littérature la variation de l'entropie d'activation peut être un argument en faveur de l'un où l'autre des mécanismes E1cB et BAc2 [9,10].

Nous avons donc étudié l'influence de la température sur les constantes de vitesses d'hydrolyse du Baycarb à pH=12,1 afin de déterminer son entropie d'activation ΔS (Figure-13).

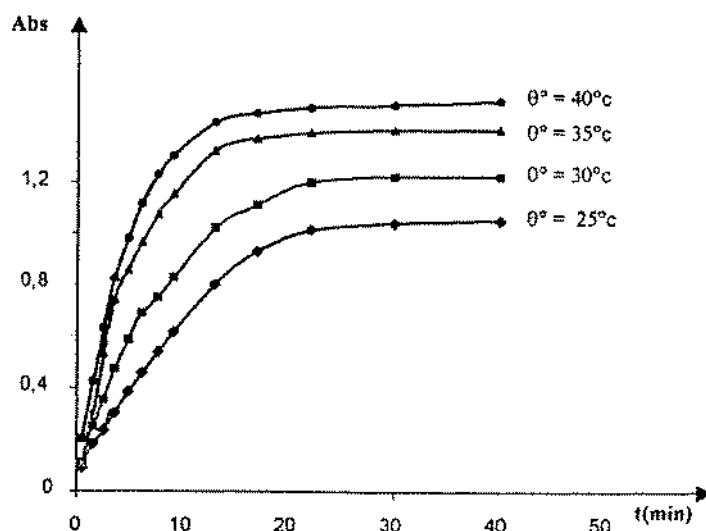


Figure- 13: Influence de la température sur les constantes de vitesses k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Baycarb à 10^{-4}M par Spectrophotométrie UV à 25 °C et $\mu= 1,00$.

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 Baycarb en fonction de la température dans une solution tampon de pH=12,1 et à force ionique $\mu =1,00$

Température °C	25	30	35	40	45	50
$k_{\text{obs}} \cdot 10^2 \text{ (mn}^{-1}\text{)}$	6,90	9,94	19,78	27,60	55,34	84,73

La valeur de la variation de l'entropie d'activation $\Delta S = + 8,06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est déduite de celle de l'énergie d'activation $E_a = 84,98 \text{ KJ mol}^{-1}$, calculée à partir de la pente la droite d'équation $\log k_{\text{obs}} = - 4,42/T + 13,62$ ($R^2 = 0,997$) (Figure- 14).

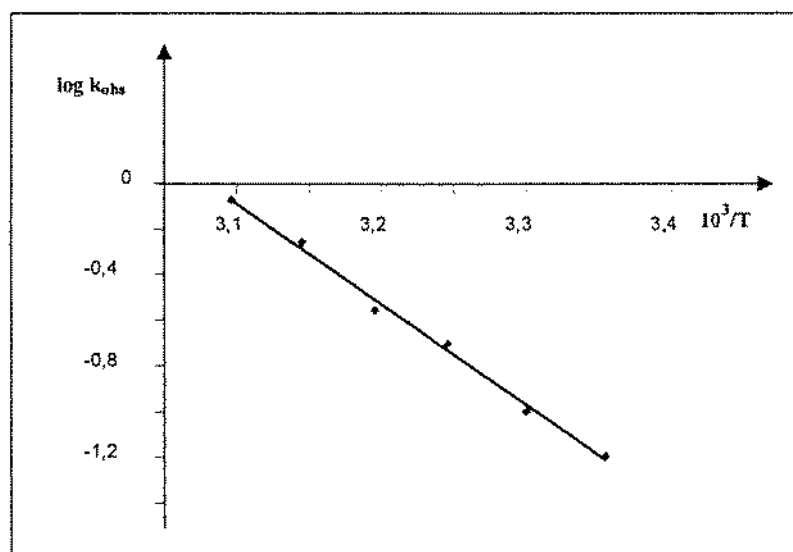


Figure- 14: Variations logarithmiques des constantes de vitesse expérimentale k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Baycarb en fonction de la température déterminées à $\text{pH} = 12,1$ et à force ionique $\mu = 1,00$.

La valeur positive de ΔS est en accord avec un schéma de type $E1cB$ pour la réaction d'hydrolyse du Baycarb. Pour un tel processus, et dans le cas où $k_{\text{OH}} = (k_1 K_a)/(K_e \gamma)$, 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 rendre compte d'un mécanisme $B_{AC}2$.

En effet dans ce cas, la constante de vitesse bimoléculaire $k_{\text{OH}} = k_2$ 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 [11] selon le même processus réactionnel $E1cB$.

UTILISATION DES DROITES DE HAMMETT ET DE BRÖNSTED DANS LA MISE EN ÉVIDENCE DU MÉCANISME D'HYDROLYSE DU BAYCARB EN MILIEU AQUEUX:

- *Détermination Spectrophotométrique du pK_a du groupe partant correspondant au Baycarb: l'o-sec-butylphénol*

L'enregistrement des spectres UV correspondant au Baycarb fait apparaître une bande d'absorption aux longueurs d'onde comprise entre 270 et 300 nm dont l'intensité croît avec le pH impliquant la formation d'espèce ionisée (Figures- 15 et 16).

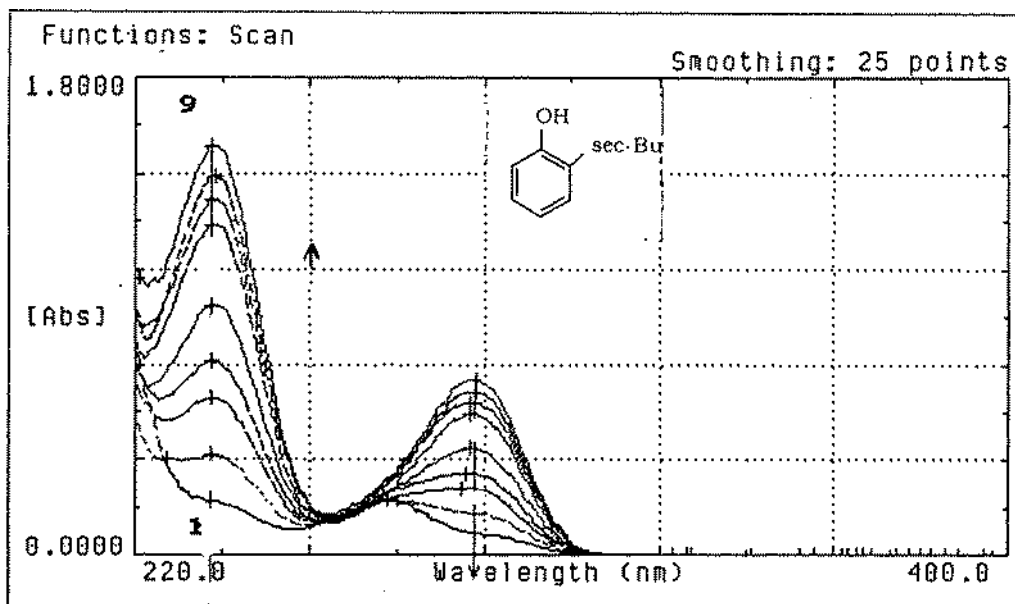


Figure- 15: Spectres d'absorption UV $A=f(\lambda)$ du *o*-sec-butylphénol.

Spectres: N°:1, pH= 10,3; Spectre N°:9, $[\text{OH}^-]= 1\text{N}$. ($T= 25^\circ\text{C}$; $\mu=1,00$)

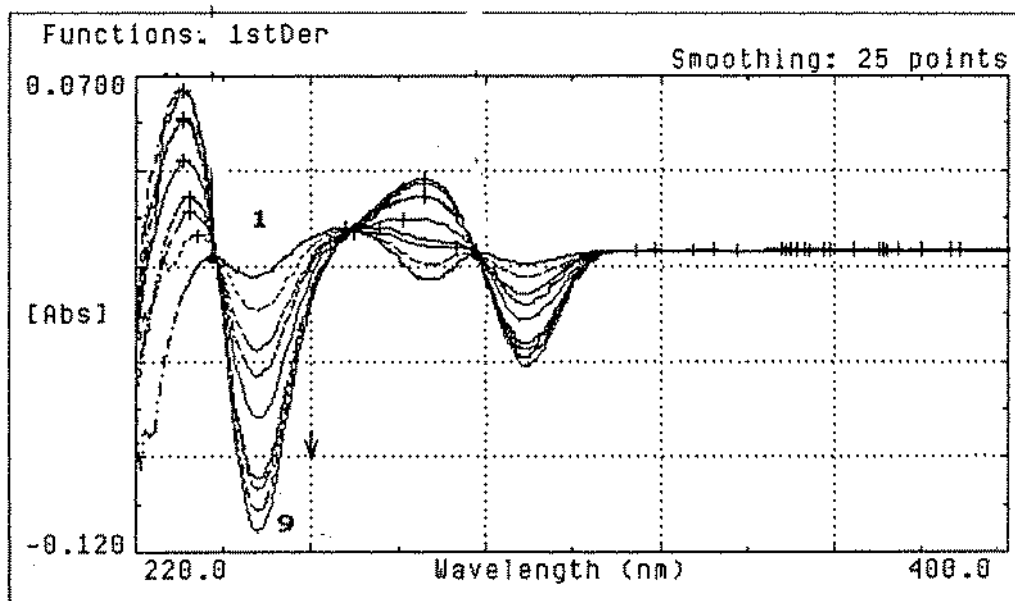


Figure- 16: Spectres d'absorption UV: $dA/d\lambda$ du *o*-sec-butylphénol $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ en fonction du pH

Spectres: N°:1, pH= 10,3; Spectre N°:9, $[\text{OH}^-]= 1\text{N}$. ($T= 25^\circ\text{C}$; $\mu=1,00$)

Les valeurs des absorbances du *o*-sec-butylphénol, relevées à plusieurs longueurs d'onde en fonction du pH à 25°C , ont été rassemblées dans le Tableau- 4:

Tableau- 4: Variation de l'absorbance du spectre UV du *o*-sec-butylphénol 5.10^{-5} M en fonction du pH à 25 °C et $\mu=1,00$

pH	Absorbance		
	$\lambda= 280$ nm	$\lambda= 285$ nm	$\lambda= 290$ nm
10,55	0,082	0,106	0,072
10,85	0,156	0,169	0,137
11,25	0,248	0,249	0,216
11,45	0,307	0,303	0,267
11,75	0,399	0,381	0,349
12,05	0,530	0,454	0,462
12,25	0,573	0,539	0,501
12,85	0,616	0,571	0,538
$[\text{OH}^-] = 1 \text{ N}$	0,659	0,611	0,577

D'après les valeurs expérimentales consignées dans le tableau-4, la représentation graphique $\log(u)_m = f(\text{pH} + 0,255)$, est une droite d'équation $\log(u)_m = 1,02 \text{ pH} - 11,82$ dont le point d'intersection avec l'axe des abscisses correspond au pKa du *o*-sec-butylphénol (pKa= 11,64) (Figure- 17) [12].

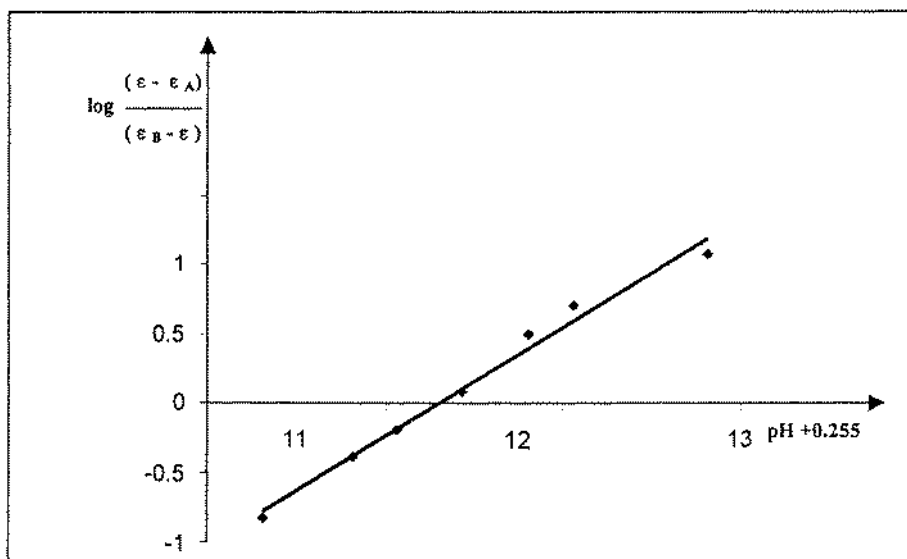


Figure- 17: Détermination Spectrophotométrique du pKa du *o*-sec-butylphénol, à 25°C et $\mu=1,00$

- Influence du pKa du groupe partant sur la constante de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} du Baycarb- Droite de Brönsted:

La relation linéaire de Brönsted reliant le logarithme de la constante de vitesse bimoléculaire de la réaction d'hydrolyse k_{OH} au pKa du groupe partant, d'équation $\log k_{\text{OH}} = \beta \text{ pKa} + \text{constante}$, est un bon critère pour différencier le mécanisme E1cB de BA_2 .

En effet la pente β de cette droite est caractéristique soit d'un mécanisme E1cB (quand $\beta < -0,1$) ou d'un mécanisme BA_2 (pour $\beta > -0,5$).

Cette droite a été déterminée 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 [13].

Le point correspondant au Baycarb de coordonnées ($pK_a = 11,64$, $\log k_{OH} = 0,61$) se situe bien sur la droite de Brønsted de pente -1,15, ce qui implique pour l'insecticide une hydrolyse selon le schéma E1cB (Figure- 18).

La valeur logarithmique de la constante de vitesse d'hydrolyse bimoléculaire $\log k_{OH} = 0,61$ ($k_{OH} = 4 \text{ M}^{-1}\text{mn}^{-1}$) relative au Baycarb a été déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $\log k_{obs} = 0,99 \text{ pH} - 13,19$ ($R^2 = 0,998$).

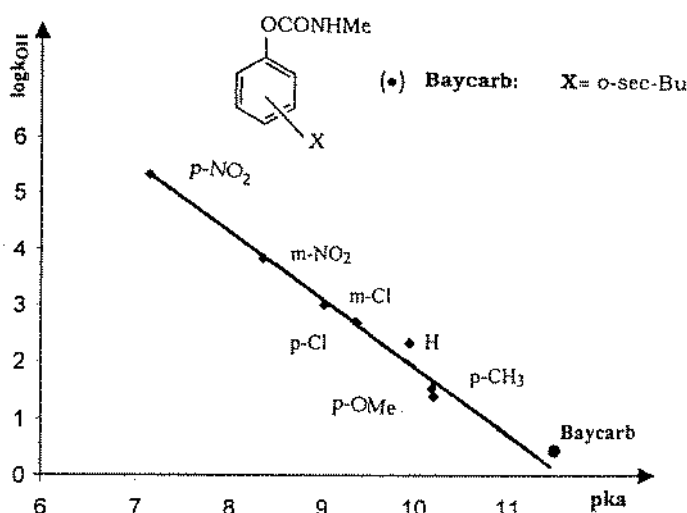


Figure- 18: Relation de Brønsted entre le logarithme des constantes de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse à 25°C d'une série de N-méthylcarbamates d'aryles et les pKa des groupes partants.

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

Le point expérimental correspondant au Baycarb de coordonnées ($\log k_{OH} = 0,61$; $\sigma = -0,77$) se positionne parfaitement sur la droite de Hammett dont la pente est en faveur d'une élimination selon E1cB (Figure- 19).

Le paramètre électronique $\sigma = -0,77$, relatif à l'o-sec-Butylphénol de $pK_a = 11,64$, a été calculé à partir de la relation $pK_a = 9,92 - 2,23 \Sigma \sigma$ [14].

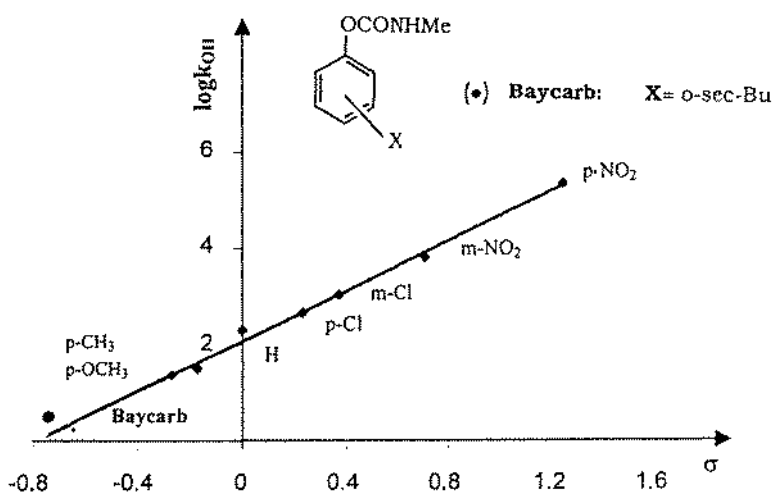


Figure- 19: Relation de Hammett entre le logarithme des constantes de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} d'une série de N-méthylcarbamates d'aryles à 25°C et les paramètres σ .



CONCLUSION

Nous avons abordé, dans cet article, l'étude cinétique et le mécanisme d'hydrolyse en milieu aqueux du Baycarb ou N-méthylcarbamate d'ortho-sec-butylphényle.

A partir des données de la littérature et des résultats cinétiques obtenus, nous avons attribué pour cet insecticide une dégradation hydrolytique de type E1cB.

La valeur positive de la variation de l'entropie d'activation ($\Delta S = + 8,06 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) est en faveur d'un mécanisme du type E1cB pour l'hydrolyse de l'insecticide conduisant, via l'intermédiaire méthylisocyanate, au o-sec-butylphénol et à la méthylamine.

Ce résultat est confirmé par le positionnement du point correspondant au Baycarb, sur les droites de Hammett et de Brønsted 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, Irlande)
- Eau bi-distillée
- Baycarb (Ridel-de Haën) de pureté 99 %
- Carbonate NaHCO_3
- HCl Merck
- NaOH Fluka
- 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), remplie de silice octadécyle de granulométrie 5mm, de longueur 15 cm et de diamètre intérieur 4,6 mm.
- Spectrophotomètre UV type BECKMAN DU 640 B

Préparation des solutions

Une solution mère de Baycarb est préparée par pesée dans l'acétonitrile 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 égale à un a été maintenue constante par addition de KCl.

Détermination de l'entropie d'activation ΔS

L'enthalpie libre d'activation a pour équation $\Delta G = -RT \ln h k_{\text{obs}} / T K_{\text{B}}$ où h et K_{B} représentent respectivement les constantes de Plank et de Boltzman ($h = 6,6210 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{sec}$; $K_{\text{B}} = 1,3810 \cdot 10^{-16} \text{ erg}\cdot\text{d}^{-1}$)

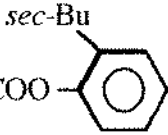
Comme par définition $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ et $\Delta H = E_{\text{a}} - RT$ (pour une réaction en milieu liquide homogène): nous pouvons relier la constante de vitesse k_{obs} à l'entropie d'activation (relation- I);

$\Delta S / (2,3 R) = \log k_{\text{obs}} - \log e K_{\text{B}} / h - \log T + E_{\text{a}} / (2,3 RT)$ avec $\log e K_{\text{B}} / h = 10,755$ et calculer ΔS pour chaque température. L'énergie d'activation E_{a} peut être déterminée à partir de la pente $-E_{\text{a}} / 2,3 R$ de la droite $\log_{10} k_{\text{obs}} = f(1/T)$ où T et R représentent respectivement la température absolue et la constante des gaz parfaits.

Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques du Baycarb:

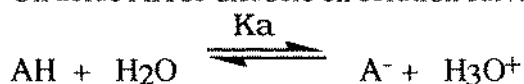
Les caractéristiques physico-chimiques sont consignées dans le Tableau- 5 suivant:

**Tableau- 5:** Résumé des caractéristiques physico-chimiques du Baycarb

Nom	N-méthylcarbamate de <i>o</i> - <i>sec</i> -butylphényle
Formule semi-développée	$\text{CH}_3\text{-NH-COO-}$ 
Formule brute	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$
Masse molaire	207
Temp. de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	32
Temp. d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	330
Aspect	Solide ou liquide jaune
Toxicité	410 mg/Kg
Solubilité dans l'eau	Très peu soluble
Pureté	99%
Propriété biologique	Insecticide

Détermination du pKa du *o*-*sec*-Butylphénol par Spectrophotométrie UV:

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



La constante d'acidité est définie par $K_a = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ d'où $\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

Pour déterminer expérimentalement la valeur du pKa du *o*-*sec*-butylphénol, il suffit de mesurer le rapport $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ pour un pH compris entre les valeurs $(\text{p}K_a - 1)$ et $(\text{p}K_a + 1)$ pour lesquels les mélanges contiennent environ 90% et 10% des formes limites.

Nous désignons par:

A_A ($\text{mol}^{-1} \text{ l cm}^{-1}$), l'absorbance du produit non dissocié AH, en milieu généralement acide; A_B l'absorbance de l'ion A^- en milieu basique, et A l'absorbance du mélange en équilibre $(\text{AH} + \text{A}^-)$ dans des milieux de pH intermédiaire.

Avec ces notations, le rapport u des concentrations s'écrit: $u = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]} = \frac{(A - A_A)}{(A_B - A)}$ et le passage aux activités permet d'exprimer le pKa par l'expression: $\log u = \text{p}K_a + \text{pH} - \log \gamma$ (équ.-1); sachant que $-\log \gamma = 0,255$ (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 pKa du *o*-*sec*-butylphénol 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 *o*-sec-butylphénol au point d'intersection avec l'axe des abscisses.

La valeur de la pente de la droite constitue un excellent contrôle du comportement du composé étudié, notamment de sa pureté et de la précision des mesures. 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.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S.B Lartigues et P. Garrigues, *Environ.Sci.Technol.*, **1995**, 29, 1246
- [2] S. Lacorte, S.B. Lartigues, P. Garrigues et D. Borcelo, *Environ.Sci.Technol.*, **1995**, 29, 4
- [3] C. Bellink et J. Mayaudon, *Rev. Ecol. Biol. Sol*, **1979**, 16, 1
- [4] C.G. Clark et S.J.L. Wright, *Biol. Biochem.*, **1970**, 2, 217
- [5] L.W. Ditter et T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **1963**, 52, 852
- [6] M. Bergon et J.P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1976**, 797
- [7] M. Bergon et J.P. Calmon, *Tetrahedron Letters*,, **1981**, 22, 937
- [8] M.L. Bender et R.B. Hober, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 3975
- [9] L.L. Schaleger et F.A. Long, *Adv.Phys. Org. Chem.*, **1963**, 1, 1
- [10] I. Christenson, *Acta. Chem. Scan.*, **1964**, 18, 904
- [11] J.O. Branstad, G. Ekberg et I. Nilsson- *Acta Pharm. Suecica*, **1973**, 10, 1
- [12] P. Maroni et J.P. Calmon- *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1964**, 519
- [13] A. Williams et H. AL-Rawi- *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2671
- [14] G.B. Barlin et D.D. Perrin- *Quart. Rev.*, **1966**, 20, 75