

ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA DÉGRADATION HYDROLYTIQUE D'UN INSECTICIDE : LE BENDIOCARB

F. Boujelbane, N. Ben Hamida

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

(Reçu le 2 Octobre 2006, accepté le 15 Octobre 2007)

Résumé : Nous avons développé dans ce travail l'étude cinétique du mécanisme d'hydrolyse alcaline d'un insecticide : le Bendiocarb ou N-méthylcarbamate de 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-yle. Cette étude a été réalisée par HPLC à polarité de phases inversée et par Spectrophotométrie UV. L'identification du 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol comme produit de dégradation du Bendiocarb, met en évidence la grande réactivité de l'insecticide. La valeur positive de la variation de l'entropie d'activation $\Delta S = +112 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ est en faveur d'un mécanisme d'élimination unimoléculaire du type E1cB avec en corollaire la formation d'un intermédiaire 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 : Bendiocarb, cinétique, mécanisme, HPLC, spectrophotométrie UV.

Abstract: This paper deals with the kinetic hydrolysis mechanism of Bendiocarb or 2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-yl-N-methylcarbamate in aqueous media. This work is carried out by reversed phase Liquid Chromatography and UV Spectrophotometry. The determination of 2,2-dimethyl-1,3-benzodioxol-4-ol, as the main product of Bendiocarb hydrolysis gives evidence for the significant reactivity of this insecticide in aqueous media. Temperature effects were determined by measuring the base hydrolysis rate constant for Bendiocarb. The obtained positive entropy $+ 112 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, indicates an E1cB hydrolytic mechanism involving unimolecular decomposition of Bendiocarb via a methylisocyanate intermediate. This elimination process is confirmed by the position of the point corresponding to the Bendiocarb on the Brønsted and Hammett lines which has been determined by Williams for a series of substituted N-methylcarbamate whose decomposition has been established to follow the E1cB mechanism.

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

INTRODUCTION

Le Bendiocarb ou N-méthylcarbamate de 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-yle est un insecticide appartenant à une large famille de pesticides [1] dérivant de l'acide N-méthylcarbamique. Il est utilisé dans le traitement des plantes d'intérieur contre divers types de parasites de ménages et les insectes vecteurs. Il ressort des données bibliographiques, que l'hydrolyse de la fonction carbamate constitue la principale voie de dégradation de l'insecticide [2-7]. 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 [8].

L'étude cinétique détaillée de la réaction d'hydrolyse alcaline du Bendiocarb en milieu aqueux a été étudiée par HPLC à polarité de phases inversée et par Spectrophotométrie d'absorption UV.

RESULTATS ET DISCUSSION

MISE EN EVIDENCE DU 2,2-DIMETHYL-1,3-BENZODIOXOL-4-OL OBTENU EN FIN DE REACTION D'HYDROLYSE DU BENDIOCARB EN MILIEUX AQUEUX :

Par Spectrophotométrie UV et HPLC à polarité de phases inversée

La mise en évidence du 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol formé lors de l'hydrolyse du Bendiocarb 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).

Le chromatogramme, enregistré au cours de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb, en solution alcaline de pH = 8,75 a montré le même type de dégradation hydrolytique de la fonction carbamate que celle observée par Spectrophotométrie UV. Le chromatogramme du mélange standard (c) constitué de Bendiocarb et de 2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol présente deux pics aux temps de rétention respectifs $t_R = 6,3$ et 5,7 min (Figure. 2).

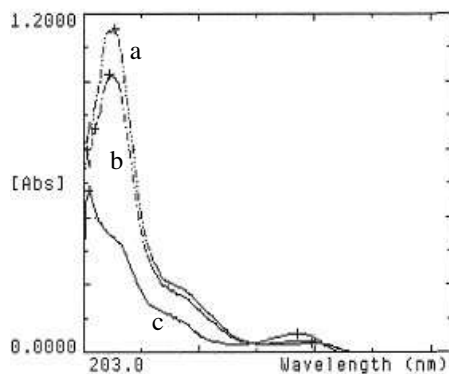


Figure. 1 : Spectres d'absorption UV -du 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol (a) ; du produit d'hydrolyse du Bendiocarb (b) et du Bendiocarb (c) à $0,25 \cdot 10^{-4}$ M ;

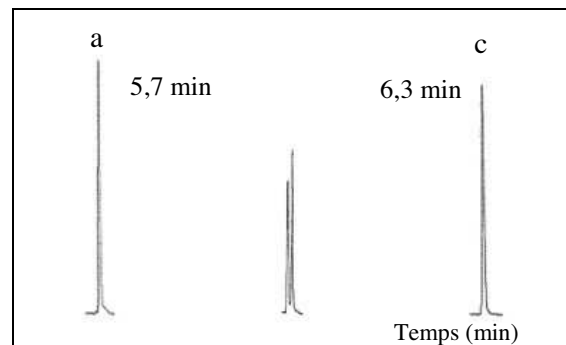


Figure. 2 : Chromatogrammes enregistrés à 210 nm, Colonne : Symmetry C-18 (15 cm \times 4,6 mm D.I), dp : 5 μ m ; phase mobile : Acétonitrile-eau (70:30 v/v) ; débit : 1mL/min ;Inj. : 20 μ L ; à pH=8,75 à 25°C et $\mu=1,00$.

DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE LA RÉACTION D'HYDROLYSE DE BENDIOCARB

Par Spectrophotométrie UV

Les spectres UV présentent deux points isobestiques à 259 nm et 286 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).

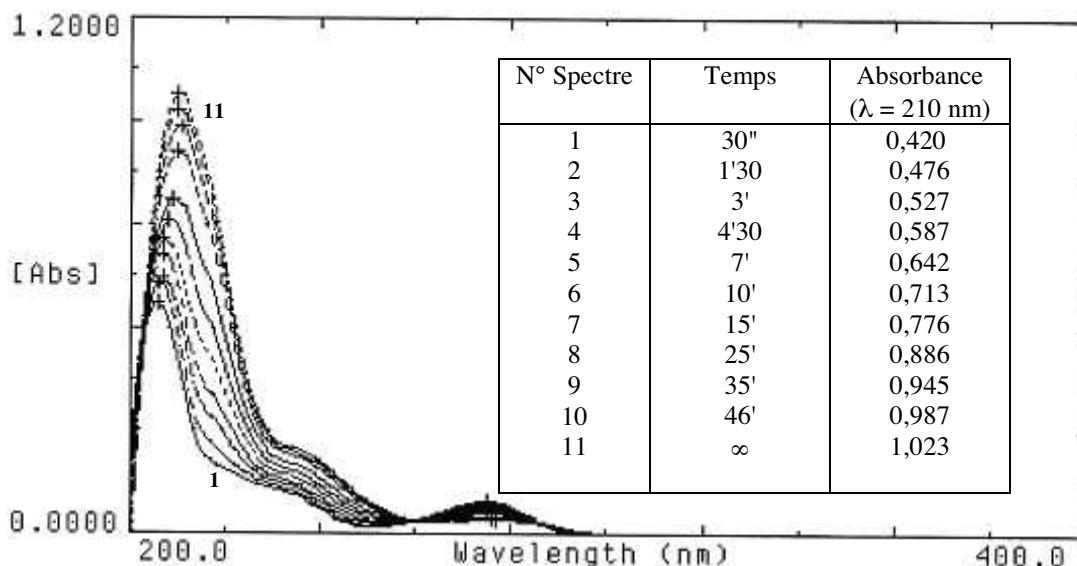


Figure- 3 : Spectres UV en fonction du temps, de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb à $0,25 \cdot 10^{-4}$ M en solution alcaline à pH = 9,60 ; à T = 25°C et à $\mu = 1,00$.

La variation de l'absorption de la solution du Bendiocarb contenue dans une cuve thermo régularisée correspond à l'apparition du 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol en fonction du temps (Figure- 4). La constante de vitesse $k_{obs} = 7,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a été déterminée de manière graphique à partir de la pente de la droite d'équation $\log (A_{\infty} - A_t) = -k_{obs}/2,3 t + \log (A_{\infty} - A_0)$ où A_0 , A_{∞} et A_t représentent respectivement les absorptions initiale, finale et à un instant t du mélange réactionnel (Figure- 5).

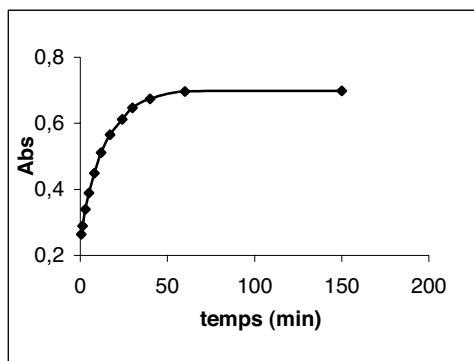


Figure- 4 : Variation de l'absorption du Bendiocarb par Spectrophotométrie UV en fonction du temps à $\lambda = 210 \text{ nm}$, $\text{pH} = 9,60$, $\mu = 1,00$ et à 25°C .

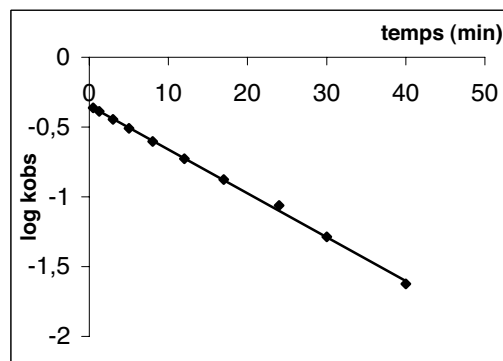


Figure- 5 : Détermination de la constante de vitesse expérimentale k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb.

Par HPLC à polarité de phases inversée

L'enregistrement, en fonction du temps, de l'évolution chromatographique du 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol (2) au cours de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb (1) a été suivie à $\lambda = 210 \text{ nm}$ dans une solution tampon borax de $\text{pH} = 8,75$ à 25°C et à force ionique $\mu = 1,00$ (Figure- 6).

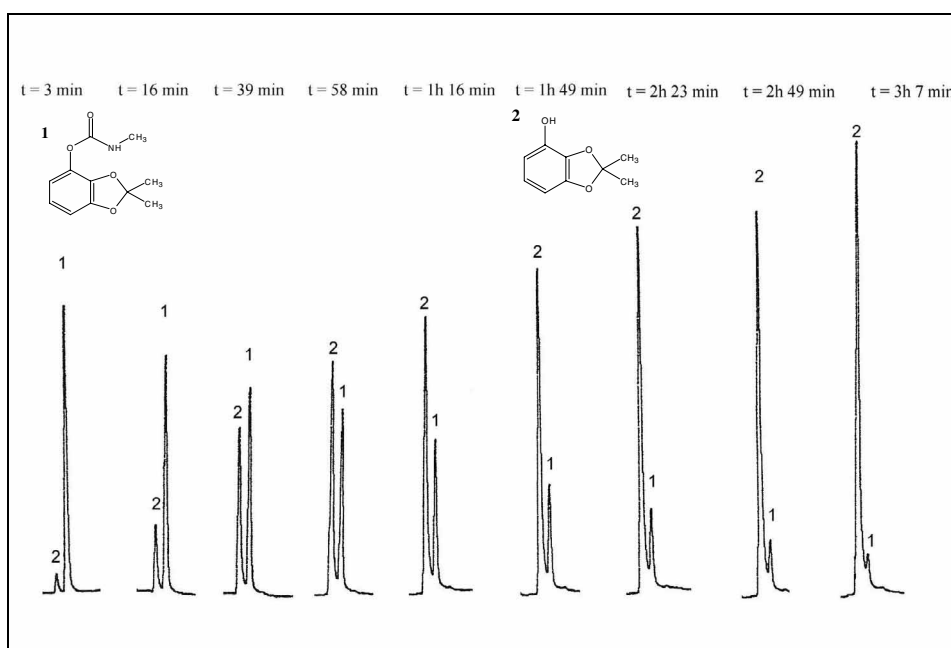


Figure- 6 : Chromatogrammes de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb en fonction du temps à $\text{pH} = 8,75$, à 25°C et $\mu = 1,00$. [Bendiocarb] = 20 mg mL^{-1} Colonne : Symmetry C- 18 (15 cm \times 4,6 mm D.I), dp : $5 \mu\text{m}$; phase mobile : Acétonitrile-Eau (70 :30 v/v) ; débit : $1,5 \text{ mL/min}$; dét : UV à $\lambda = 210 \text{ nm}$; Inj. : $20 \mu\text{L}$.

La constante de vitesse expérimentale $k_{\text{obs}} = 0,943 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ a été déterminée à partir de la pente de la droite d'équation $\log (H_{\infty}-H_t) = -(k_{\text{obs}}/2,3)t + \log (H_{\infty}-H_0)$ où H_0 , H_{∞} et H_t représentent respectivement les hauteurs initiale, finale et à un instant t du pic correspondant au 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol (Figure- 7).

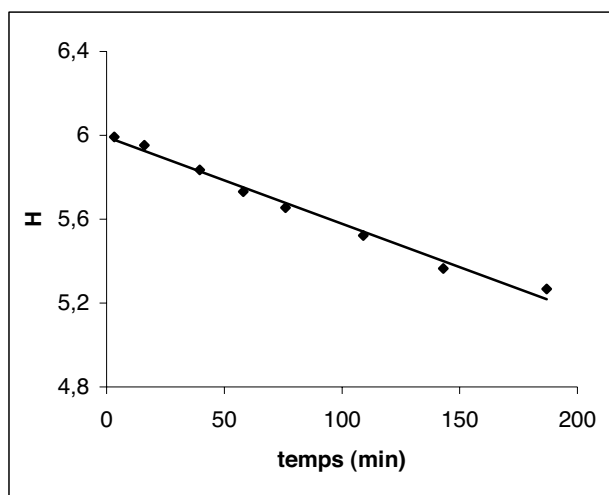


Figure- 7 : Détermination de la constante de vitesse d'hydrolyse du Bendiocarb k_{obs} par HPLC à polarité de phases inversée à $\text{pH} = 8,75$ à 25°C et $\mu = 1,00$.

INFLUENCE DU pH SUR LA VITESSE D'HYDROLYSE DE BENDIOCARB

Les constantes de vitesse de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb à 25°C ont été déterminées dans des solutions tampons, de pH compris entre 8,5 et 10,5 par mesure de la variation de l'absorption UV due à la disparition de l'insecticide à 210 nm. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau- 1.

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

pH	8,75	8,9	9,2	9,50	9,76	9,94	10,0	10,2
$k_{\text{obs}} \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$	0,94	1,24	3,20	7,22	9,36	14,20	17,30	26,40

La représentation graphique de la variation logarithmique de la constante de vitesse expérimentale k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb en fonction du pH à 25°C , est une droite d'équation $\log k_{\text{obs}} = 0,99 \text{ pH} - 10,72$ ($R^2 = 0,995$) (Figure- 8).

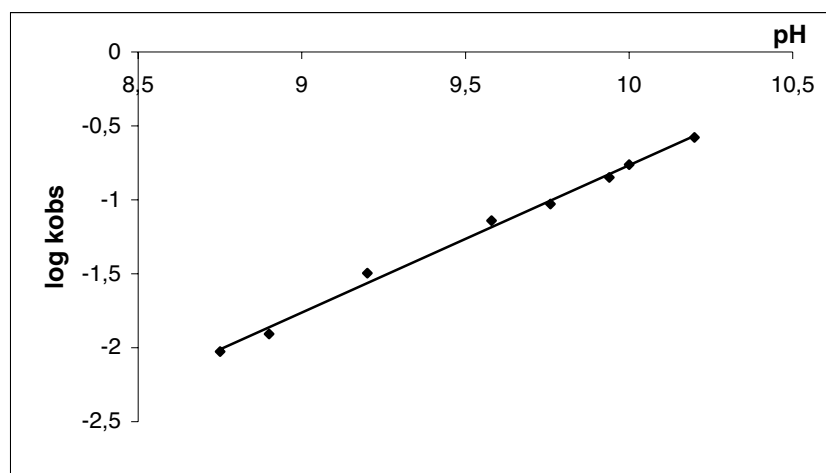


Figure- 8 : Variation du logarithme de la constante de vitesse expérimentale d'hydrolyse du Bendiocarb en fonction du pH à 25°C à force ionique $\mu=1,00$.

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

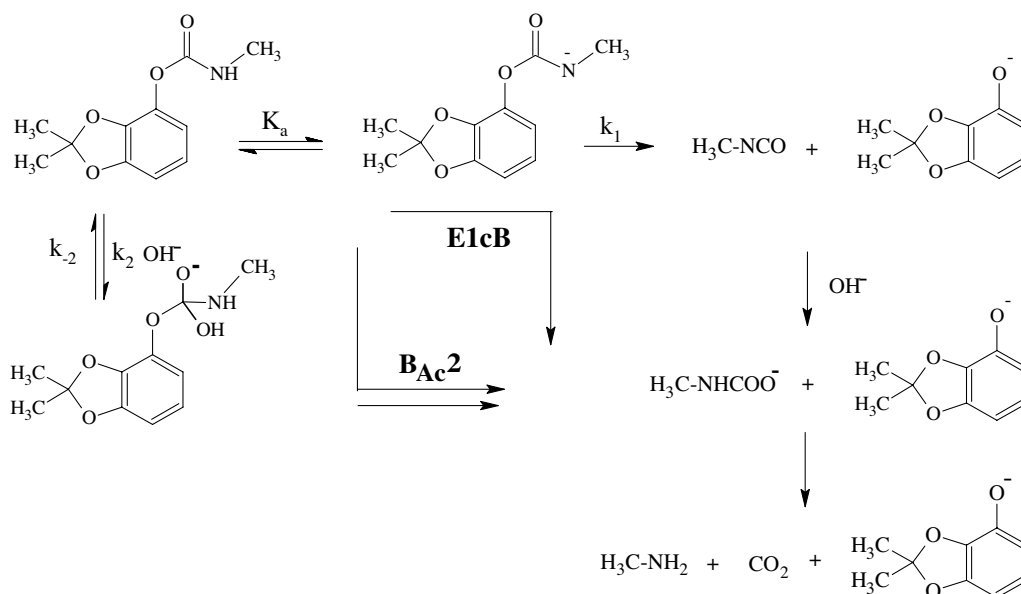


Figure- 9 : Hydrolyse du Bendiocarb selon les mécanismes : E1cB et B_{Ac}2.

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 sa forte réactivité chimique vis-à-vis de l'ion hydroxyle pour former l'acide N-méthylcarbamique [10].

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 Bendiocarb doit rendre compte d'une catalyse basique générale à différentes concentrations en solutions tampons borax [11]. L'étape déterminante est alors

la formation de l'anion du N-méthylcarbamate de 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol résultant d'un transfert lent de proton (Figure- 10).

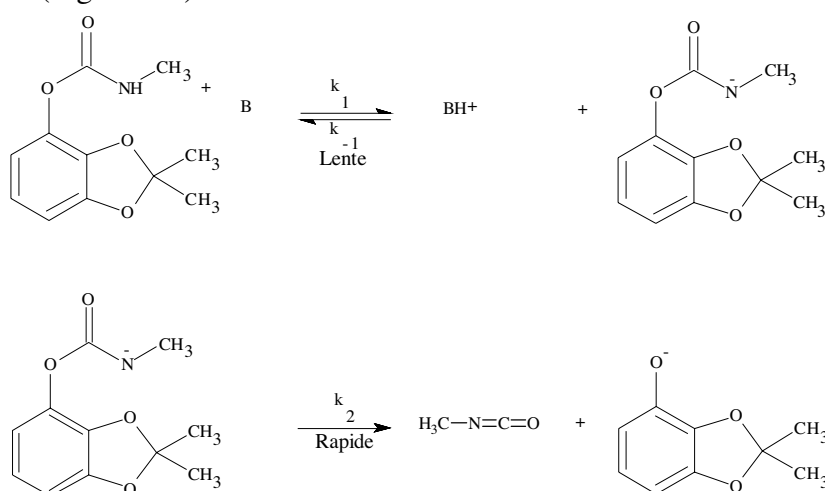


Figure. 10 : Dégradation du Bendiocarb selon un mécanisme de type E2.

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

Tableau- 2 : Constantes de vitesse d'hydrolyse du Bendiocarb à différentes concentrations en solution tampon Borax à pH=9,94; à 25°C et à force ionique $\mu= 1,00$.

$[\text{B}_4\text{O}_7^{2-}] \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	1	0,75	0,5	0,33	0,25
$k_{\text{obs}} \text{ min}^{-1}$	0,142	0,135	0,146	0,142	0,144

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 conformes à ceux obtenus pour le Carbaryl et le Carbofuran [12, 13].

DÉTERMINATION DE LA VARIATION DE L'ENTROPIE D'ACTIVATION ΔS DE LA RÉACTION D'HYDROLYSE DU BENDIOCARB

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 $\text{B}_{\text{Ac}2}$ [14, 15].

Nous avons donc étudié l'influence de la température sur les constantes de vitesse d'hydrolyse du Bendiocarb à pH = 9,60 afin de déterminer son entropie d'activation ΔS (Figure- 11).

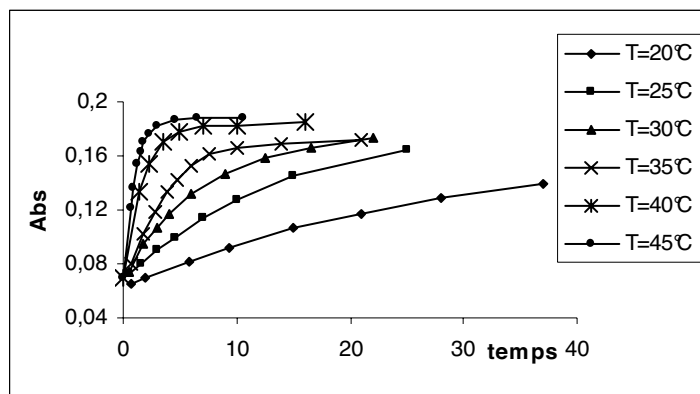


Figure- 11 : Influence de la température sur les constantes de vitesse k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb à $0,25 \cdot 10^{-4} M$ par Spectrophotométrie UV à $25^{\circ}C$ et $\mu = 1,00$.

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 Bendiocarb en fonction de la température dans une solution tampon phosphate de $pH=9,4$ et à force ionique $\mu = 1,00$.

Température en $^{\circ}C$	20	25	30	35	40	45
$k_{obs} \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$	2,81	6,16	16,60	36,30	66,0	75,16

La valeur de la variation de l'entropie d'activation $\Delta S = + 112 \text{ Jmol}^{-1}K^{-1}$ est déduite de celle de l'énergie d'activation $E_a = 115,86 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculée à partir de la pente de la droite d'équation $\log k_{obs} = - 6,33/T + 20,06$ ($R^2 = 0,996$) (Figure- 12).

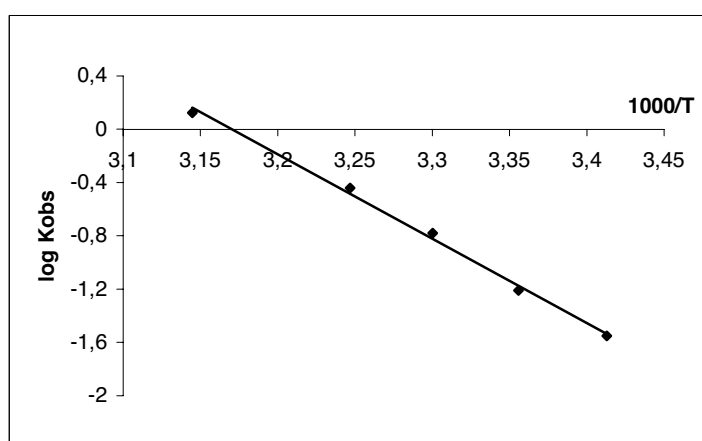


Figure- 12: Variations logarithmiques des constantes de vitesse expérimentales k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb en fonction de la température déterminées à $pH = 9,6$ et à $\mu = 1,00$.

La valeur fortement positive de ΔS est en accord avec un schéma de type E1cB pour la réaction d'hydrolyse du Bendiocarb. Pour un tel processus, et dans le cas où $k_{OH} = (k_I K_a)/(K_e/\gamma)$, les entropies d'ionisation relatives à K_a et K_e sont négatives et la valeur de ΔS est positive. L'entropie positive ne peut pas rendre compte d'un mécanisme B_{Ac}2. Des valeurs positives de ΔS ont été également obtenues pour l'hydrolyse du Baygon [16], des thiocarbamates de phényle selon le même processus réactionnel E1cB [17].

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

Détermination spectrophotométrique du pK_a du groupe partant correspondant au Bendiocarb : le 2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol

La méthode se base sur la détermination du rapport de l'espèce neutre à l'espèce ionisée du 2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol [18-20] dans une série de solution tampons de $8 < \text{pH} < 10$ connus. Les spectres UV $A = f(\lambda)$ sont représentés sur la figure- 13.

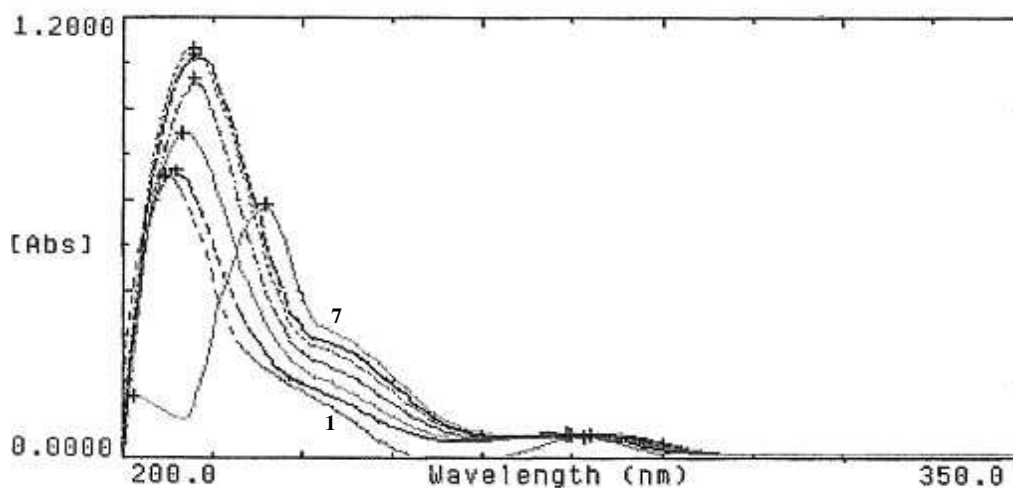


Figure- 13 : Spectres d'absorption UV $A=f(\lambda)$ de 2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol.
Spectres : N°: 1 à $\text{pH}=8,09$; Spectre N° 7, $[\text{OH}^-]=1\text{M}$ ($T=25^\circ\text{C}$; $\mu=1,00$).

Les valeurs des absorbances du 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol, relevées à longueurs d'onde comprises entre 240 et 300 nm en fonction du pH à 25°C , ont été rassemblées dans le tableau- 4. La droite expérimentale obtenue est d'équation $\log(u)_m = 1,01 \text{ pH} - 9,60$ (Figure. 14). 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 du 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol dont la valeur est de 9,35.

Tableau- 4 : Variation de l'absorbance du spectre UV du 2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol $0,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en fonction du pH à 25°C et $\mu = 1,00$.

pH+ 0,255	Absorbance à λ (en nm) 10^3			
	240	245	250	290
8,09	71	16	1	1
8,47	118	75	45	11
8,70	152	103	63	14
8,97	196	140	88	20
9,30	237	173	110	25
9,79	264	195	124	29
NaOH 1M	289	217	140	33

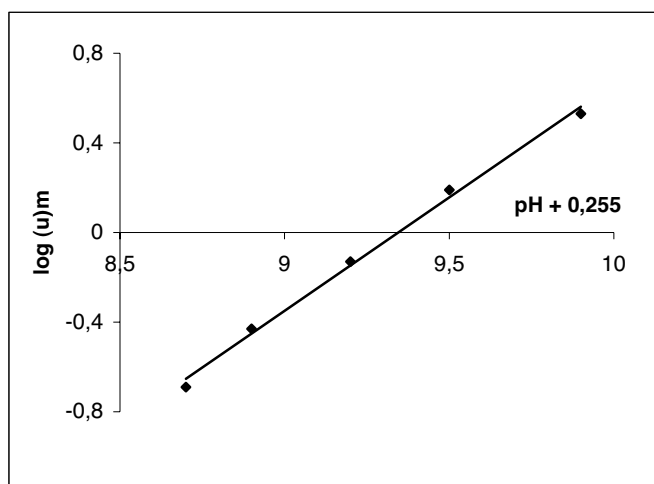


Figure- 14 : Détermination Spectrophotométrique du pK_a du 2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol, à 25°C et $\mu = 1,00$.

Influence du pK_a du groupe partant sur la constante de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} du Bendiocarb – Droite de Brönsted

En effet, pour une série de N-méthylcarbamates qui s'hydrolyse selon le mécanisme E1cB la relation $\log k_{OH} = f(pK_a)$ est une droite de pente -1,10 [21].

La relation linéaire de Brönsted 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 Bendiocarb de coordonnées ($pK_a = 9,35$; $\log k_{OH} = 3,08$) se situe bien sur la droite de Brönsted, 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 $\log k_{OH} = 3,08$ relative au Bendiocarb a été déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $\log k_{obs} = f(pH)$.

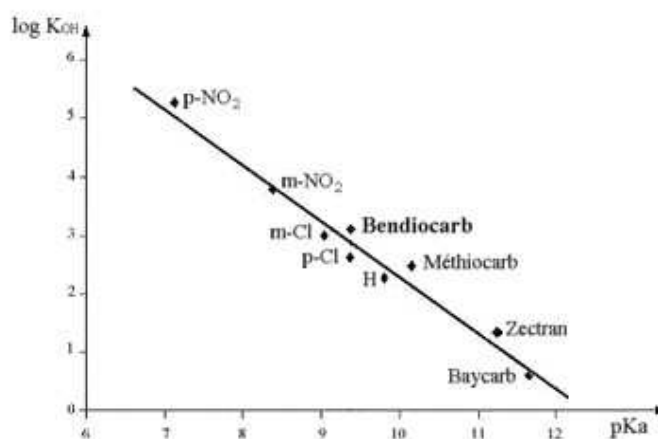


Figure- 15 : Relation de Brönsted entre le logarithme des constantes de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse à 25°C d'une série de N-méthylcarbamates d'aryles et les pK_a des groupes partants.

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

Williams a étudié l'effet des substituants sur les constantes de vitesse d'hydrolyse d'une série de carbamates. La relation de Hammett $\log k_{OH} = f(\sigma)$ de la réaction d'hydrolyse des carbamates N-monosubstitués d'aryles de formule $CH_3-NH-COO-C_6H_4X$ [24] selon le mécanisme E1cB est une droite d'équation $\log k_{OH} = 2,56 \sigma + 2,09$. Le point expérimental de coordonnées ($\log k_{OH} = 3,08$; $\sigma = 0,37$) correspondant au Bendiocarb se positionne parfaitement sur la droite de Hammett dont la pente est en faveur d'une élimination du type E1cB (Figure- 16). Le paramètre électronique $\sigma = 0,255$ relatif au 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol de $pK_a = 9,35$ a été calculé à partir de la relation $pK_a = 9,92 - 2,23 \Sigma \sigma$ [25].

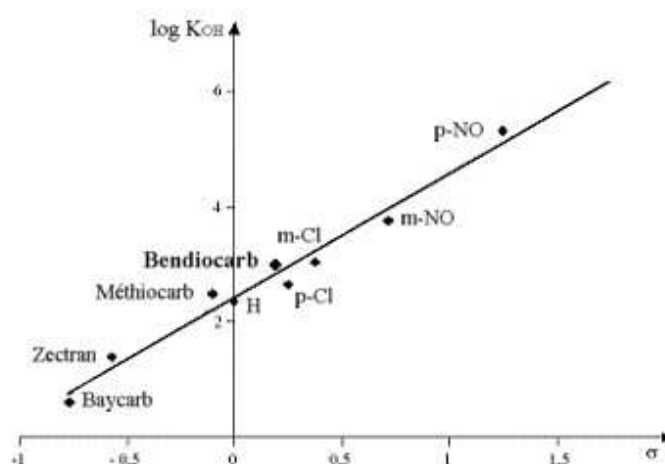


Figure- 16 : Relation de Hammett entre le logarithme des constantes de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} d'une série de N-méthylcarbamate d'aryles à 25°C et les paramètres σ .

CONCLUSION

A partir des données de la littérature et les résultats cinétiques obtenus sur une série de carbamates N-méthylés [26], nous avons pu attribué au Bendiocarb une dégradation hydrolytique de type E1cB. La valeur positive de la variation de l'entropie d'activation ($\Delta S = +112 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) est en faveur d'un processus unimoléculaire avec en corollaire la formation d'un intermédiaire isocyanate de méthyle très toxique pour l'hydrolyse de l'insecticide. Ce résultat est confirmé par le bon positionnement du point correspondant au Bendiocarb, 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 même mécanisme E1cB.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs et Solvants

- Acétonitrile pour HPLC (LAB-SCAN, Ireland)
- Méthanol pour HPLC (LAB-SCAN, Ireland)
- Eau bi-distillée
- Bendiocarb (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 μ L
- Détecteur UV type HP 1050
- Intégrateur type HP 3305
- Colonne : type SYMMETRY (Waters), LC-18 de granulométrie 5 μ m, de longueur 15 cm et de diamètre intérieur 4,6 μ m.
- Spectrophotomètre UV type BECKMAN DU 640B

Préparation des solutions

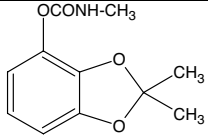
Une solution mère de Bendiocarb est préparée dans le méthanol à la concentration de 10^{-2} M. Les diverses solutions aqueuses utilisées ont été préparées à différentes valeurs de pH et ce par dilution de la solution mère à la concentration de $0,25 \cdot 10^{-4}$ M dans le tampon adéquat. La force ionique μ des ces solutions a été maintenue constante par addition du chlorure de potassium. 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

Caractéristiques physico-chimiques du Bendiocarb

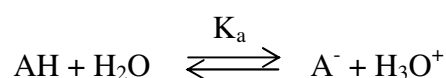
Les caractéristiques physico-chimiques sont données dans le tableau- 5 suivant :

Tableau- 5 : Résumé des caractéristiques physico-chimiques du Bendiocarb

Nom	2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-yl
Formule semi-développée	
Formule brute	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$
Masse molaire	223,23g
Température de fusion	130°C
Aspect	solide
Toxicité	34 mg/ kg
Solubilité dans l'eau	Très peu soluble
Pureté	99%
Propriété biologique	Insecticide

Détermination du pKa du 2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol par Spectrophotométrie UV

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



La constante d'acidité est définie par $K_a = \frac{[A^-]}{[AH]} a_H$ d'où $pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[AH]}$. Pour déterminer expérimentalement la valeur du pK_a du 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol, 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 $-\log \gamma = 0,255$ (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 2,2-Diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol 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 2,2-diméthyl-1,3-benzodioxol-4-ol 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. 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.

RÉFÉRENCES

- [1] R.J. Kuhr and D.W. Dorough, *Carbamate Insecticides: Chemistry. Biochemistry and Toxicology*, CRC Press. Cleveland, OH, (1976).
- [2] S. Lacorte, S. B. Lartigues, P. Garrigues, D. Borcelo, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 4.
- [3] C. Bellink, J. Mayaudon, *Rev. Ecol. Biol. Sol* 16 (1979) 1.
- [4] C. G. Clark, S. J. L. Wright, *Biol. Biochem.* 2 (1970) 217.
- [5] S. B Lartigues, P. Garrigues, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1246.
- [6] L. W. Ditter, T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.* 52 (1963) 852.
- [7] N. Ben Hamida, M. Smaali, S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.* 5 (2003) 183.
- [8] M. Bergon, J.P. Calmon, *Bull. Soc. Chim.* (1976) 797.
- [9] M. Bergon, J.P. Calmon, *Tetrahedron Letters* 22 (1981) 937.
- [10] A. Williams, H. T. Douglas, *Chem. Rev.* 75 (1975) 627.
- [11] M. L. Bender, R.B. Hober, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 3975.
- [12] L. Latrous, N. Ben Hamida, S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.* 9 (2001) 977.
- [13] N. Ben Hamida, L. Latrous, S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.* 10 (2001) 1185
- [14] L. L. Schaleger, F. A. Long, *Adv. Phys. Org. Chem.* 1 (1963) 1.
- [15] I. Christenson, *Acta. Chem. Scan.* 18 (1964) 904.
- [16] N. Ben Hamida, M. Smaali et S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.* 12 (2002) 1625
- [17] J. O. Branstadt, G. Ekberg, I. Nilson, *Acta Pharm. Suecica* 10 (1973) 1.
- [18] B. Eisert, E. Merrez et W. Reiss, *Ber.* 1954, 87, 1913
- [19] M. Laloi et P. Rumpf, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, 1654
- [20] P. Maroni, J. P. Calmon, *Bull. Soc. Chim. F.* (1964) 519.
- [21] L.P. Hammett, *Physical Organic Chem.*, 1970 2^{ème} Ed., Mc Graw-Hill
- [22] A. F. Hegarty, L. N. Frost, *J. Chem. Soc. Perkin Trans* 12 (1973) 1719.
- [23] A. Williams, H. Al-Rawi, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2671.
- [24] A. Williams, *J. C. S Perkin II* (1972) 808.
- [25] G. B. Barlin, D. D Perrin, *Quart. Rev.* 20 (1966) 75.
- [26] N. Ben Hamida, M. Smaali, S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.* 6 (2004) 45.