

ÉTUDE ANALYTIQUE PAR HPLC ET SPECTROPHOTOMÉTRIE UV DE L'HYDROLYSE DU MÉTHIOCARB 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 20 Mai 2004, accepté le 22 Novembre 2004)

RÉSUMÉ: Nous avons développé dans ce travail, l'étude cinétique et le mécanisme d'hydrolyse en milieu aqueux d'un insecticide appartenant à la famille des carbamates N-monosubstitués: le méthiocarb ou N-méthylcarbamate du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphényle. Cette étude a été menée par Chromatographie Liquide Haute Performance à polarité de phases inversée et par Spectrophotométrie UV. L'identification du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol comme produit de dégradation du Méthiocarb, met en évidence la grande réactivité de l'insecticide. La valeur fortement positive de l'entropie d'activation $\Delta S = +32,30 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$ est en faveur d'un mécanisme E1cB pour la dégradation hydrolytique du méthiocarb. Ce mécanisme d'élimination est confirmé par la position du point de coordonnées ($pK_a = 10,15$; $\log k_{OH} = 2,48$) correspondant au méthiocarb sur la droite de Brønsted, déterminée par Williams à partir d'une série d'esters de l'acide N-méthylcarbamique dont la dégradation en milieu aqueux procède selon un schéma du type E1cB.

Mots clés: Méthiocarb, hydrolyse, mécanisme, CLHP, Spectrophotométrie UV.

ABSTRACT: This paper deals with the kinetic hydrolysis mechanism of methiocarb or 3,5-dimethyl-4-thiomethylphenyl-N-methylcarbamate in aqueous media. This work is carried out by reversed phase Liquid Chromatography and UV Spectrophotometry. The obtained positive activation entropy $\Delta S = +32,30 \text{ J mole}^{-1}\text{K}^{-1}$, indicates an E1cB hydrolytic mechanism involving unimolecular decomposition of methiocarb via a methylisocyanate intermediate. This elimination process is confirmed by the position of corresponding to the methiocarb point on the Hammett and Brønsted line 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: Methiocarb, hydrolysis, mechanism, HPLC, U.V Spectrophotometry

INTRODUCTION

Les carbamates constituent une famille chimique dont les propriétés biologiques sont diverses. Les esters d'aryle de l'acide N-méthylcarbamique tels que le carbaryl et le carbofuran, sont des insecticides [1] alors que les carbanilates aliphatiques prophame et chlorprophame, possèdent une activité herbicide [2]. Quant aux esters de l'acide carbamique non substitués ils sont utilisés en chimie thérapeutique comme tranquillisants et relaxants musculaires [3].

Les réactions d'hydrolyse et d'hydroxylation sont les principaux modes de métabolisation des carbamates, comme le méthiocarb, chez les espèces vivantes [4,5].

Nous nous sommes donc proposés d'étudier la dégradation du méthiocarb ou N-méthylcarbamate de 3,5-diméthyl-4-thiométhylphényle, en milieu aqueux.

Ce carbamate est utilisé pour lutter contre divers types de parasites par inhibition de l'acétylcholinestérase, enzyme responsable de la neurotransmission, dans le système nerveux central [6].

Les travaux ayant trait à la stabilité des carbamates en milieu aqueux ont mis en évidence un comportement très différent entre les carbamates N-monosubstitués et les carbamates N,N-disubstitués [7].

Il ressort des données de la littérature [8] que la dualité des mécanismes E1cB et B_{Ac}2, d'hydrolyse alcaline des esters possédant un proton mobile en α du carboxyle (Figure 1), peut également se manifester chez les carbamates N-monosubstitués.

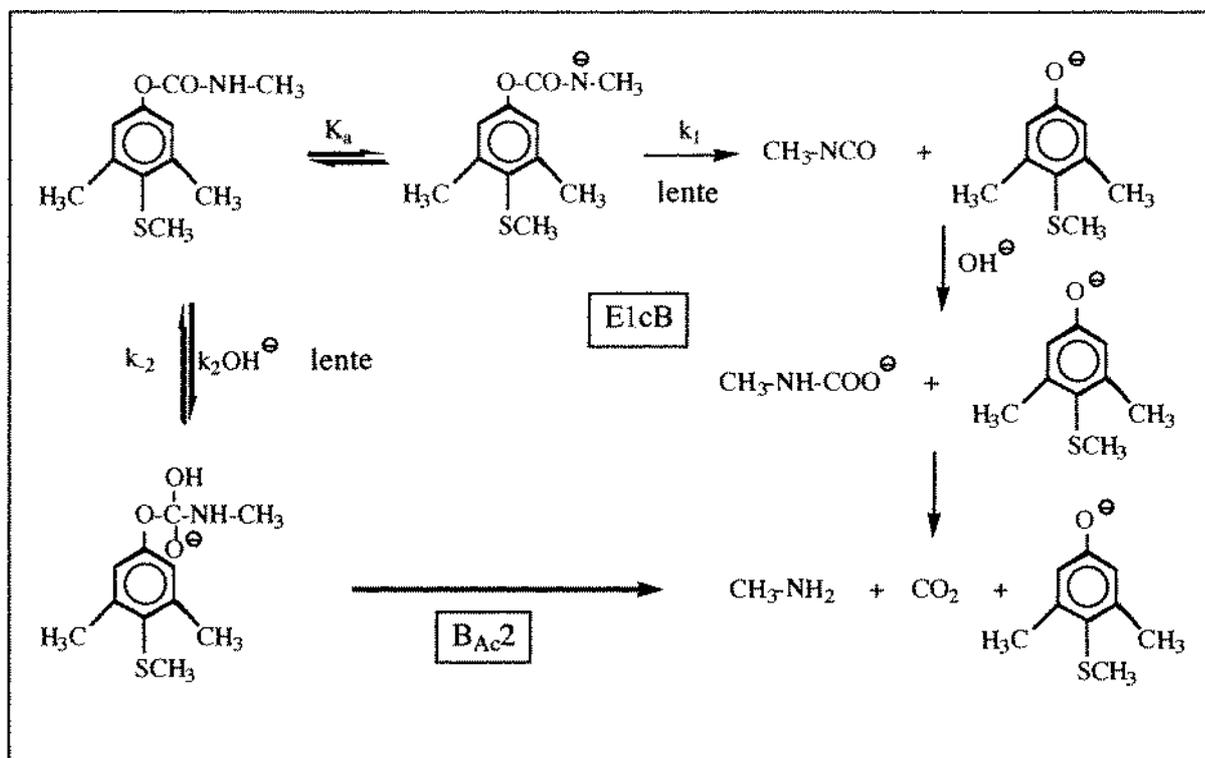


Figure- 1: Mécanismes E1cB ou B_{Ac}2 proposés pour la réaction d'hydrolyse du méthiocarb [9]:

Par ailleurs, la variation de l'entropie d'activation ΔS , la recherche de la catalyse basique générale et les droites de Hammett et de Brönsted, seront appliquées à la mise en évidence du mécanisme d'hydrolyse du méthiocarb en milieu aqueux.

L'étude détaillée de la dégradation hydrolytique de cet insecticide, a été menée par HPLC à polarité de phases inversée et par Spectrophotométrie d'absorption U.V.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

MISE EN ÉVIDENCE DU 3,5-DIMÉTHYL-4-THIOMÉTHYLPHÉNOL OBTENU EN FIN DE RÉACTION D'HYDROLYSE DU MÉTHIOCARB EN MILIEU AQUEUX:

- Par Spectrophotométrie U.V

Afin d'identifier les composés formés au cours de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb en solution tampon carbonate de pH 9,9; nous avons comparé le spectre UV obtenu en fin de réaction d'hydrolyse de l'insecticide avec celui des produits attendus.

La bonne superposition des spectres d'absorption UV, $A = f(\lambda)$ (Figure- 2); montre que le méthiocarb (a) s'hydrolyse quantitativement en 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol (b) et méthylamine comme le laissaient prévoir les données de la littérature [10] concernant la stabilité des carbamates.

- Par HPLC à polarité de phases inversée:

Par ailleurs le chromatogramme, enregistré au maximum d'absorption $\lambda = 262$ nm au cours de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb en solution tampon carbonate de pH= 9,5 à 25 °C et à force ionique $\mu=1$ présente deux pics aux temps de rétention $t_R = 7,15$ et $6,10$ mn correspondant respectivement au carbamate (1) et à son produit de dégradation le 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol (2) (Figure- 3).

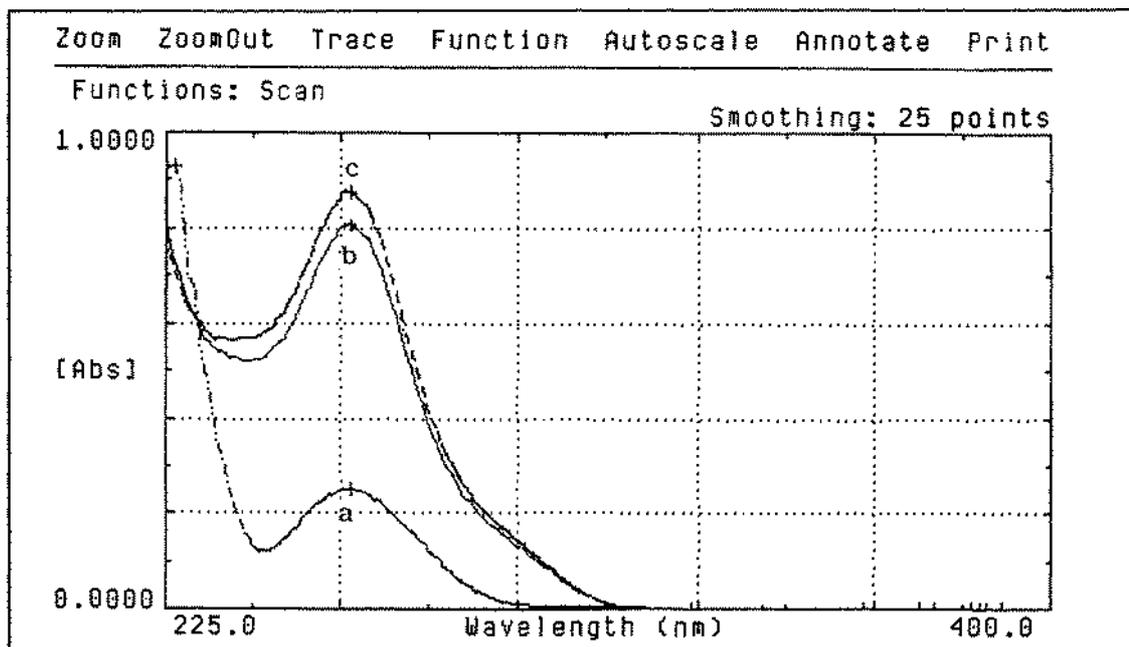


Figure- 2: Spectres d'absorption UV, dérivée zéro: $A = f(\lambda)$
 - du méthiocarb (a) - de 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol (b) et des produits d'hydrolyse du méthiocarb (c).
 $[\text{méthiocarb}] = [\text{3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol}] = 10^{-4} \text{M}$; tampon carbonate de $\text{pH} = 9,9$; à 25°C et $\mu = 1,00$.

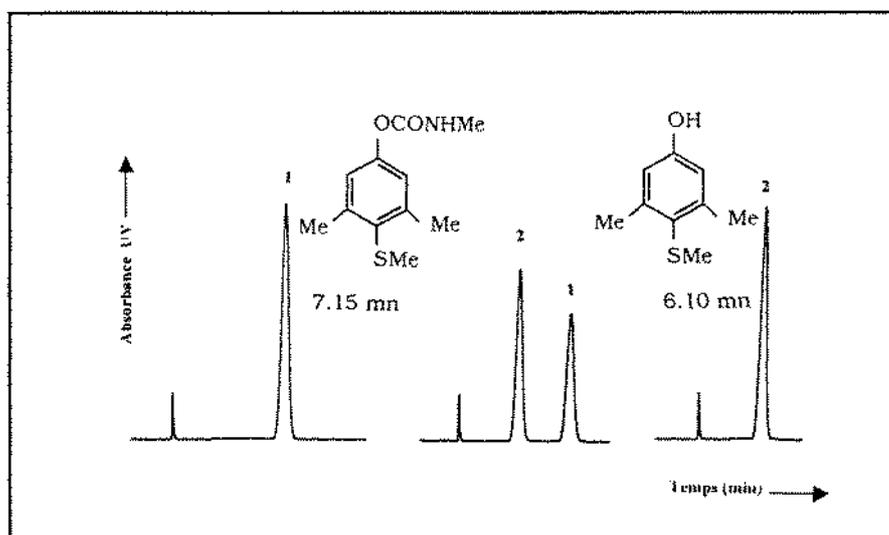


Figure- 3: Chromatogrammes d'une solution de méthiocarb (1) et de 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol (2) à 10^{-4}M . Colonne: Symmetry C-18 (15 cm x 4,6 mm D.I), dp: 5mm; Phase mobile: Acétonitrile- eau (50: 50 v/v); Débit: 1,5 mL/min; Dét.: UV ($\lambda = 262 \text{ nm}$); Inj.: 20 μL

DÉTERMINATION DE LA CONSTANCE DE VITESSE k_{obs} DE LA RÉACTION D'HYDROLYSE DU MÉTHIOCARB.

- Par Spectrophotométrie U.V

Les spectres $A = f(\lambda)$ dus à la variation de l'absorbance du méthiocarb à longueur d'onde variable, enregistrées en fonction du temps en solution tampon carbonate de $\text{pH} 9,9$ à 25°C présentent un point isobestique à $\lambda = 232 \text{ nm}$. Ceci indique qu'il n'y a pas accumulation d'intermédiaire et que la réaction est du pseudo-premier ordre par rapport au carbamate (Figure- 4).

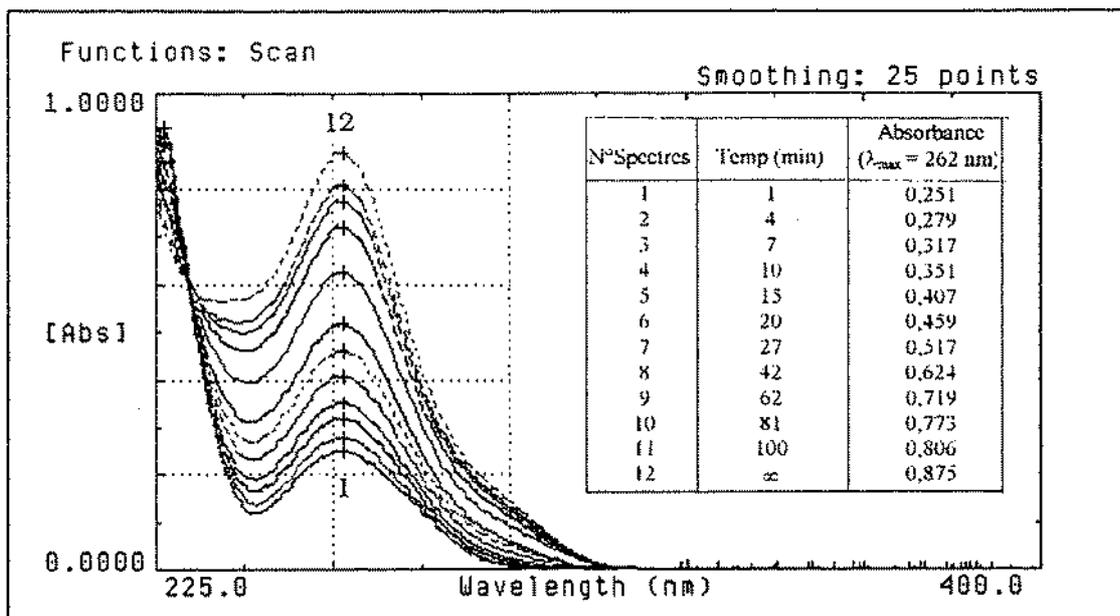


Figure- 4: Spectres UV; $A = f(\lambda)$ de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb en fonction du temps à la concentration de 10^{-4} M l^{-1} en solution tampon carbonate de $\text{pH} = 9,9$; à 25°C et à force ionique $\mu = 1,0$.

La valeur de la constante de vitesse $k_{\text{obs}} = 2,26 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ a été déterminée graphiquement à partir de la pente $-k_{\text{obs}}/2,303$ de la droite d'équation ci-dessous: $\log(A^\infty - A_t) = -0,983 \cdot 10^{-2} t + 2,81$ ($R^2 = 0,999$) (Figure- 5).

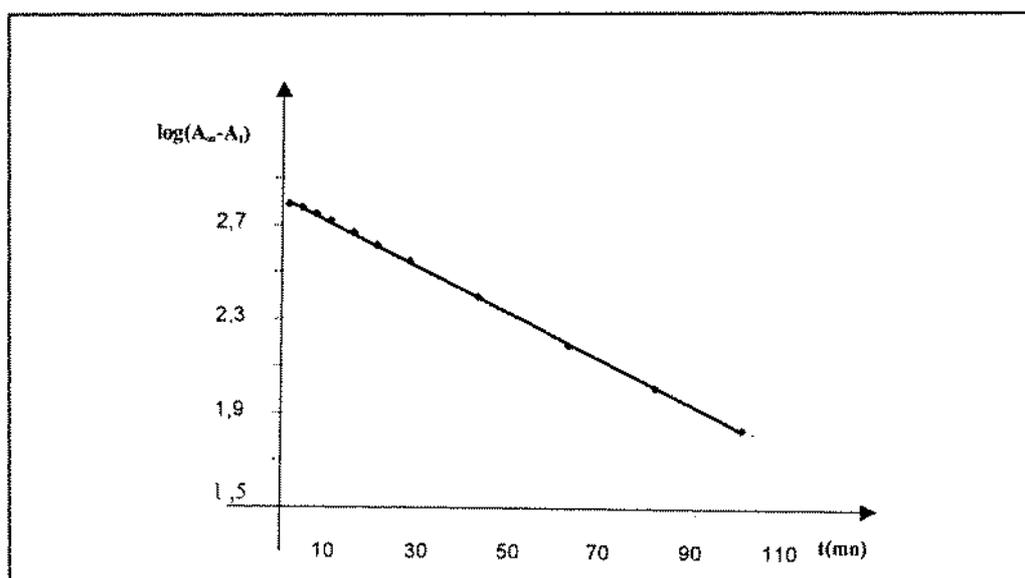


Figure- 5: Détermination de la constante de vitesse expérimentale k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb par Spectrophotométrie UV dans une solution tampon carbonate $0,01 \text{ M}$ de $\text{pH} = 9,9$ à 25°C .

- Par HPLC à polarité de phases inversée

L'évolution en fonction du temps, du profil chromatographique du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol (2), au cours de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb (1) en milieu aqueux a été suivi à $\lambda = 262 \text{ nm}$; dans une solution tampon carbonate de $\text{pH} = 9,5$ à 25°C et à force ionique $\mu = 1,0$ (Figure- 6).

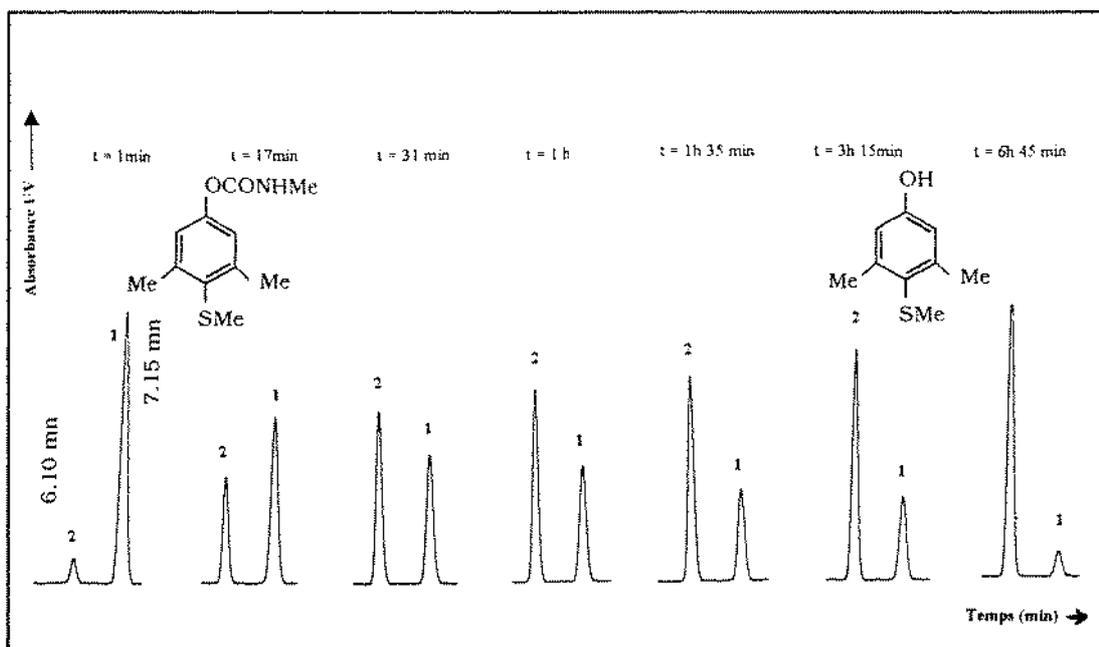


Figure- 6: Chromatogrammes de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb (1) en fonction du temps dans une solution tampon carbonate 0,01 M de pH= 9,5 à 25 °C et à $\mu= 1,00$. [méthiocarb]= 10^{-4} M^{-1} ; Colonne: Symmetry C-18 (15 cm x 4,6 mm D.I), dp: 5mm; Phase mobile: ACN- eau (50:50; v/v); Débit: 1,5 mL/min; Dét.: UV à 262nm; Inj.: 20 μL .

La constante de vitesse expérimentale de la réaction d'hydrolyse de l'insecticide $k_{\text{obs}}=1,01 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$, a été déterminée graphiquement à partir de la pente de la droite d'équation: $\log (h_t - h^{\infty}) = - 0,4410 \cdot 10^{-2} t + 0,70$ ($R^2= 0,996$) où h^{∞} et h_t représentent respectivement les hauteurs finale et à un instant t du pic correspondant à la disparition du méthiocarb (a) ou à l'apparition du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol (b) (Figure- 7).

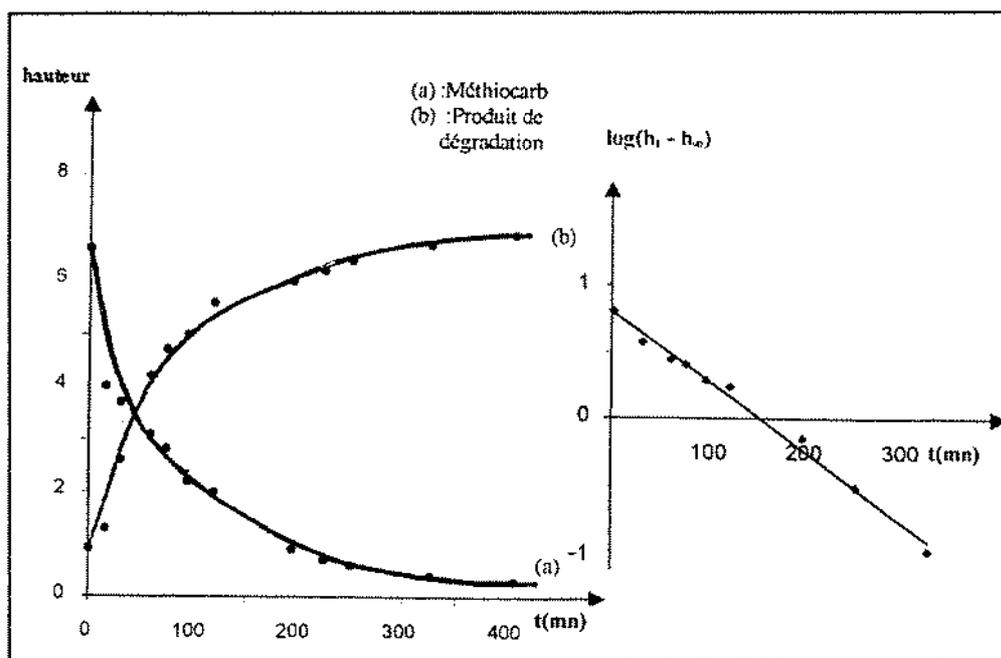


Figure- 7: Variation de la hauteur du méthiocarb (a) et du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol (b) en fonction du temps à 25°C et $\mu= 1,0$.



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

Les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb en milieu aqueux ont été déterminées à 262 nm pour des pH compris entre 8,9 et 12; par mesure de la variation de l'absorption U.V du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol en fonction du temps à 25°C et pour une force ionique constante $\mu = 1,0$ (Figure- 8).

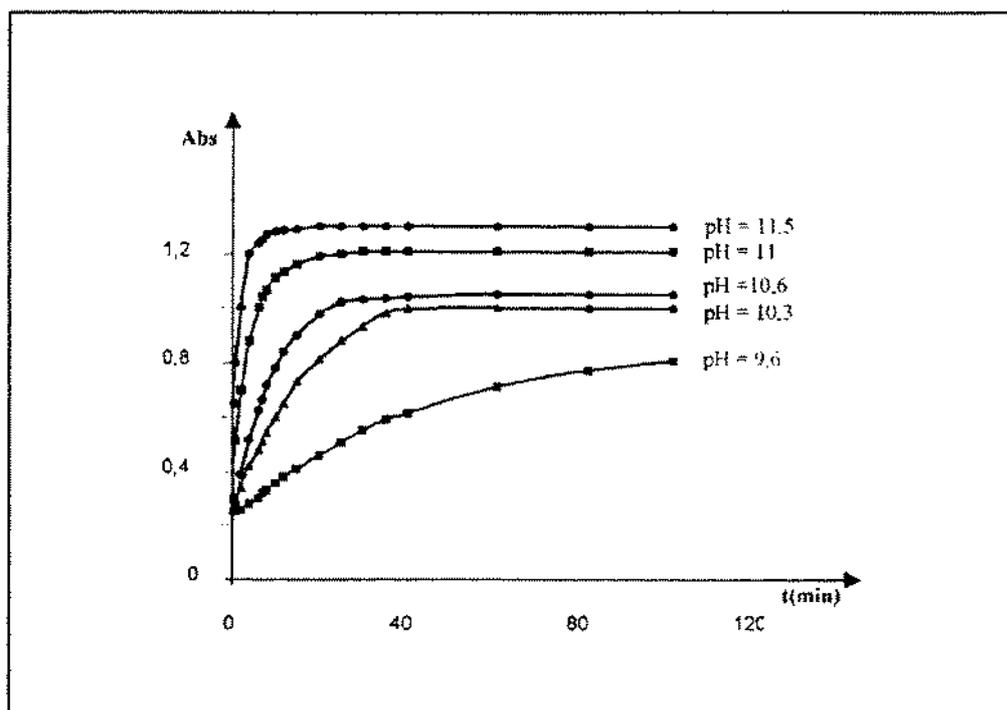


Figure- 8: Influence du pH sur les constantes de vitesses k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb à $10^{-4}M$ par Spectrophotométrie UV à 25 °C et $\mu = 1,00$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau- 1.

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

pH	8,9	9,3	9,6	9,9	10,3	10,6	11	11,5	11,7	12
$10^2 \times k_{obs} (mn^{-1})$	0,21	0,45	1,11	2,26	5,57	7,82	25,05	64,7	134	229,1

L'allure de la courbe $\log k_{obs} = f(pH)$ obtenue pour la réaction d'hydrolyse du méthiocarb en milieu aqueux est une droite d'équation $\log k_{obs} = 0,97 \text{ pH} - 11,32$ ($R^2 = 0,998$) (Figure- 9).

La valeur de la pente de cette droite voisine de l'unité est en parfait accord avec les formes limites des lois de vitesse: $k_{obs} = (k_1 K_a / K_e) [OH^-]$ et $k_{obs} = k_2 [OH^-]$ correspondant respectivement aux mécanismes d'hydrolyse $E1cB$ et $BAC2$ [9] des carbamates N-monosubstitués.

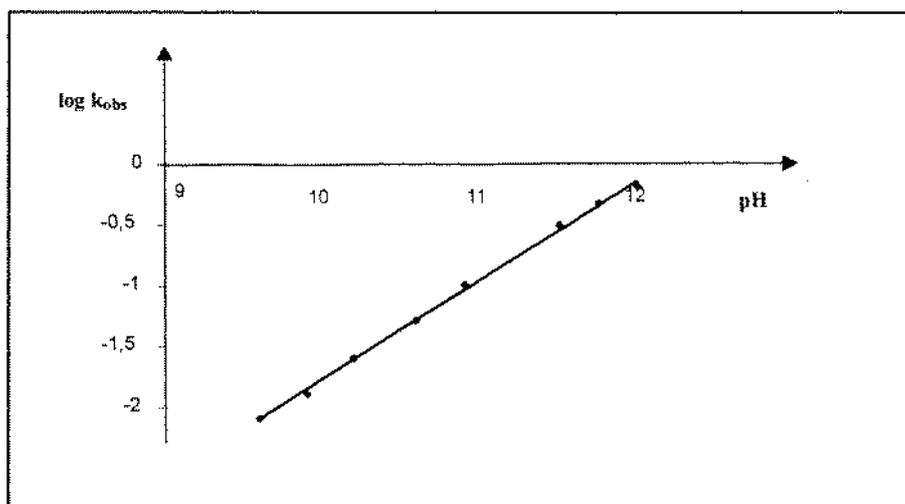


Figure- 9: Variation logarithmique de la constante de vitesse expérimentale d'hydrolyse du Méthiocarb en fonction du pH à 25°C à force ionique $\mu= 1,00$.

ÉVENTUALITÉ D'UN MÉCANISME D'ÉLIMINATION BIMOLÉCULAIRE DE TYPE E2- RECHERCHE D'UNE CATALYSE BASIQUE GÉNÉRALE:

Pour le méthiocarb un mécanisme d'élimination bimoléculaire du type E2, en accord avec la formation d'isocyanate de méthyle CH_3NCO ; peut être envisagé.

Ce mécanisme a été suggéré par BENDER et HOMER [11] pour l'hydrolyse du N-méthylcarbamate de p-nitrophényle. L'étape déterminante est alors la formation de l'anion du N-méthylcarbamate de p-nitrophényle.

Appliquée au cas du méthiocarb, l'élimination E2 conduit à l'anion N-méthylcarbamate de 3,5-diméthyl-4-thiométhylphényle au cours de l'étape lente de ce mécanisme (Figure- 10).

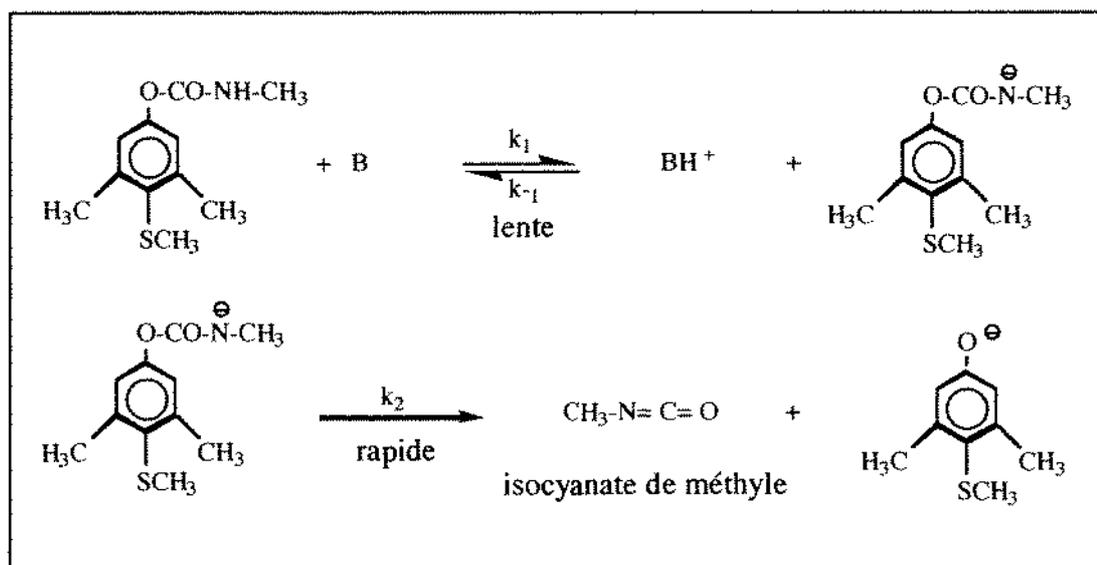


Figure- 10: Mécanisme d'élimination E2 pour la réaction d'hydrolyse du méthiocarb.

Le mécanisme E2 a été recherché à partir de l'étude de l'influence de la concentration en tampon carbonate à pH= 10,6 sur la vitesse de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb à 25°C (Tableau- 2).



Tableau- 2: Influence de la concentration en solutions tampon carbonate de pH 10,6 sur la constante de vitesse d'hydrolyse k_{obs} du méthiocarb 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
$k_{obs} \cdot 10^2 \text{ (mn}^{-1}\text{)}$	7,82	7,80	7,79	7,83	7,81

Les constantes de vitesse d'hydrolyse de l'insecticide mesurées en fonction de la concentration en tampon carbonate restent constantes. Il ne semble donc pas que le mécanisme E2 puisse être retenu.

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

Comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre, la variation de l'entropie d'activation ΔS peut être un argument en faveur de l'un ou l'autre des mécanismes $E1cB$ et $B_{Ac}2$ [12].

Nous nous sommes donc proposés d'étudier l'influence de la température sur les constantes de vitesses k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du Méthiocarb afin de déterminer la variation de son entropie d'activation ΔS .

Les constantes de vitesse expérimentales ont été mesurées à différentes températures dans une solution tampon carbonate de pH 10,3 et à force ionique $\mu=1$ (Tableau- 3) (Figure- 11).

Tableau- 3: Constantes de vitesse de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb en fonction de la température à pH= 10,3 et à $\mu = 1,00$.

Température (°C)	21	25	30	35	40	45	50
$k_{obs} \cdot 10^2 \text{ (mn}^{-1}\text{)}$	3,77	5,57	11,96	25,30	37,72	73,14	110,12

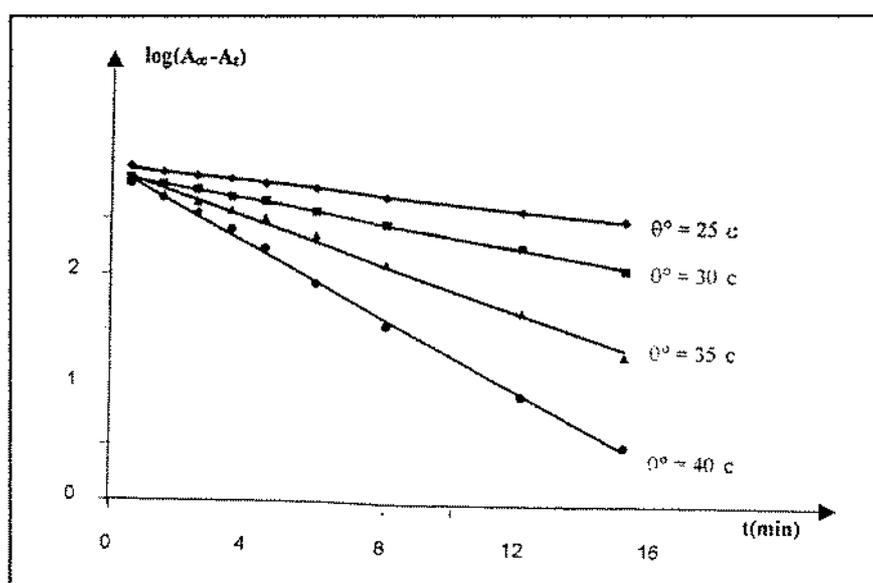


Figure- 11: Influence de la température sur les constantes de vitesses k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb.

La valeur de la variation de l'entropie d'activation $\Delta S = +32,30 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ a été calculé à partir de l'énergie d'activation $E_a = 22,09 \text{ Kcal mol}^{-1}$ déduite de la droite d'équation:

$$\log k_{\text{obs}} = -4,803/T + 14,92 \quad (R^2 = 0,997) \quad (\text{Figure- 12}).$$

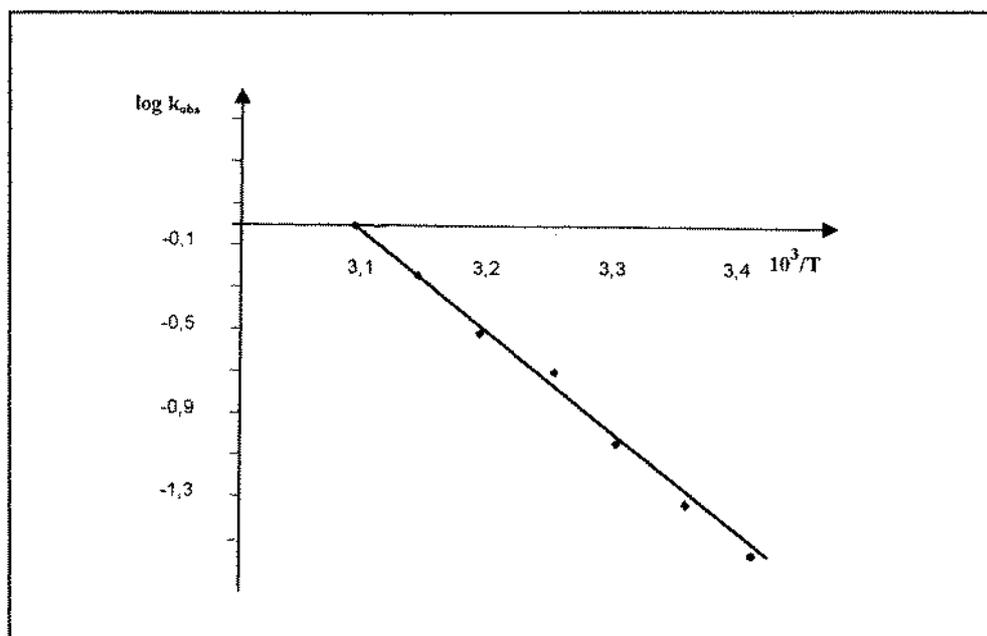


Figure- 12: Variations logarithmiques des constantes de vitesse expérimentales k_{obs} de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb à $\text{pH} = 10,3$ en fonction de la température à $\mu = 1,00$.

La variation de l'entropie d'activation de signe positive déterminée pour la réaction d'hydrolyse du méthiocarb est en parfait accord avec un mécanisme monomoléculaire de type $E1cB$.

En effet pour un tel processus, des valeurs comparables ont été obtenues pour la réaction de dégradation hydrolytique des carbamates de phényle N-monosubstitués [13], de N-phénylthiocarbamate de phényle [14] et des insecticides carbaryl et carbofuran [15, 16].

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

- *Détermination Spectrophotométrique du pK_a du groupe partant du méthiocarb: le 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol*

L'enregistrement des spectres U.V du méthiocarb en milieu aqueux fait apparaître une bande d'absorption dans la plage de longueurs d'onde 260 - 270 nm dont l'intensité croît avec le pH.

La position du maximum d'absorption situé à 265 nm dans une solution de soude normale est en bon accord avec la formation de l'ion 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénolate. Les spectres d'absorption UV, $A = f(\lambda)$ et $dA/d\lambda$ sont représentés par les Figures- 13 et 14.

D'après les mesures consignées dans le Tableau- 4 et en portant $\log(u)_m = f(\text{pH} + 0,255)$; on obtient une droite d'équation $\log(u)_m = 1,05 \text{ pH} - 10,64$ dont le point d'intersection avec l'axe des abscisses de valeurs 10,15 correspond au pK_a du groupe partant le 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol (Figure-15).

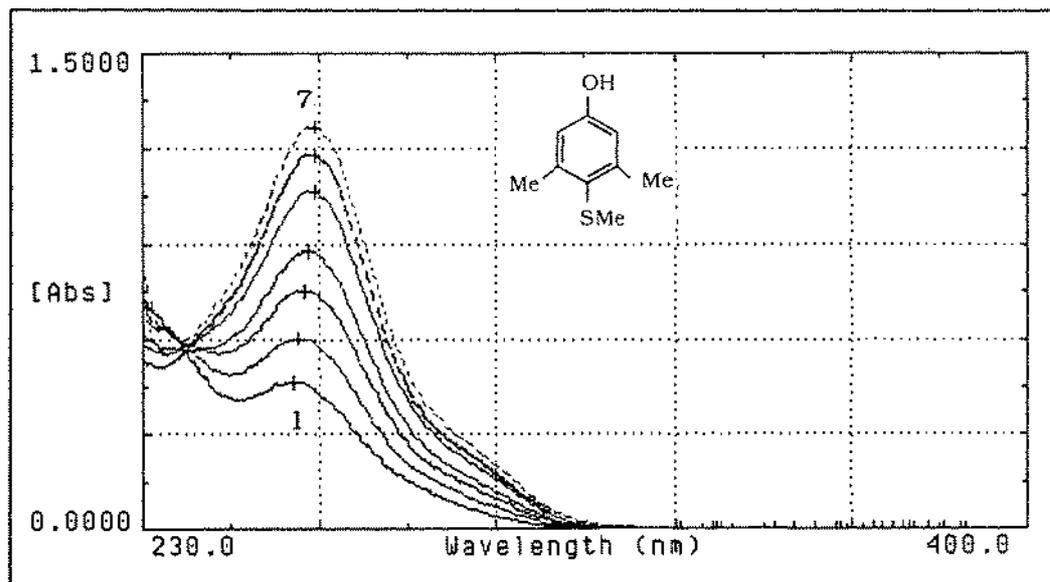


Figure- 13: Spectres d'absorption UV $A = f(\lambda)$ du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol $5 \cdot 10^{-5}$ M en fonction du pH. Spectres: N°: 1, pH= 8,9; Spectre N°: 7, $[\text{OH}^-] = 1\text{N}$.

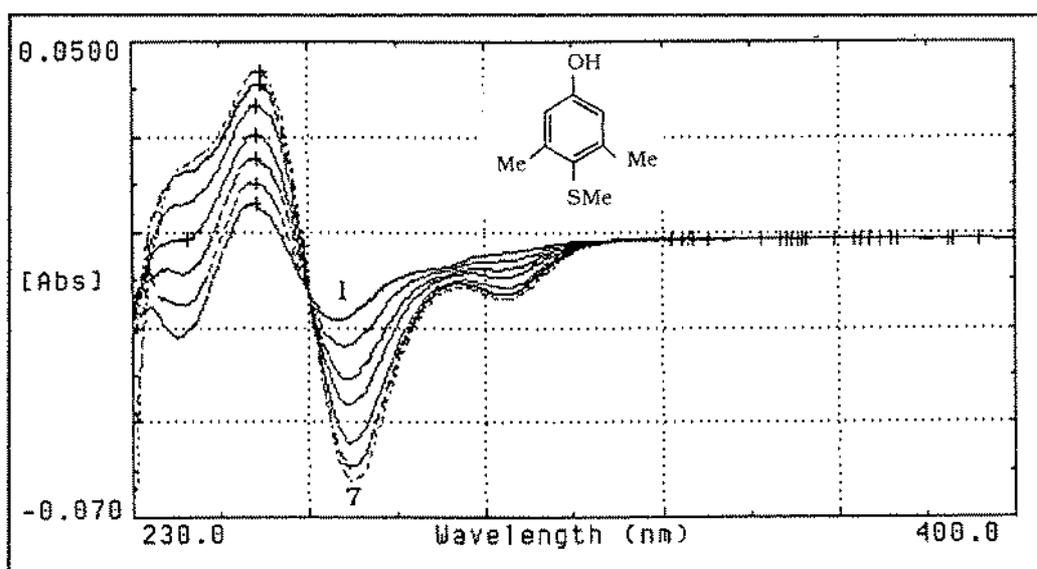


Figure- 14: Spectres d'absorption UV: $dA/d\lambda$ du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol $5 \cdot 10^{-5}$ M en fonction du pH. Spectres: N°: 1, pH= 8,9; Spectre N°: 7, $[\text{OH}^-] = 1\text{N}$ à 25°C et $\mu = 1,00$.

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

pH + 0,255	Absorbance		
	$\lambda = 258 \text{ nm}$	$\lambda = 263 \text{ nm}$	$\lambda = 268 \text{ nm}$
9,15	0,468	0,449	0,367
9,55	0,597	0,595	0,503
9,85	0,734	0,757	0,655
10,15	0,838	0,884	0,779
10,55	1,003	1,082	0,964
11,05	1,101	1,202	1,080
$[\text{OH}^-] = 1 \text{ N}$	1,178	1,287	1,166

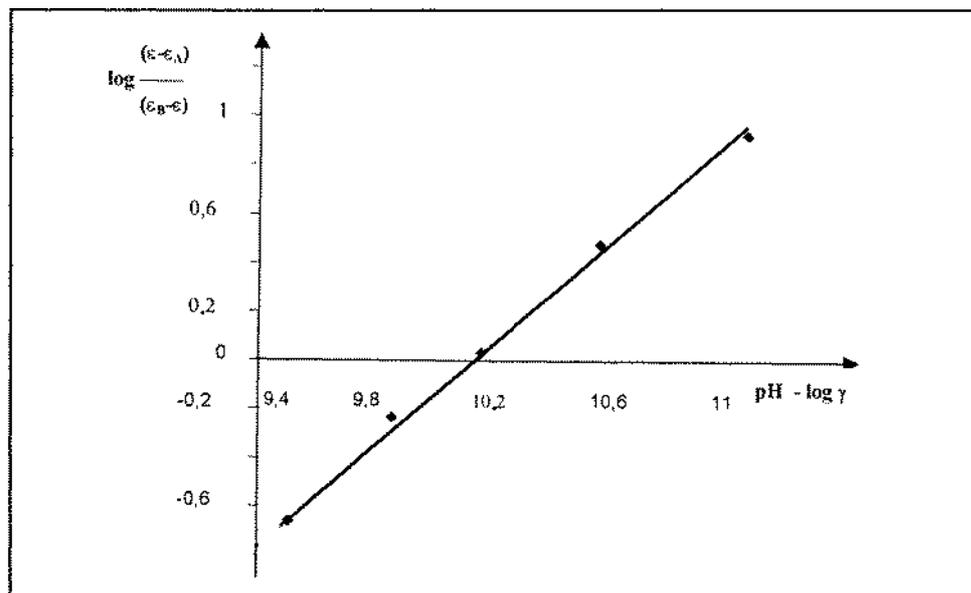


Figure- 15: Détermination graphique du pKa du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol à 25°C et $\mu=1,00$.

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

La droite de Hammett d'équation $\log k_{OH} = 2,56 \sigma + 2,09$ ($R^2 = 0,997$), établie par Williams pour l'hydrolyse d'une série de N-méthylcarbamates d'aryle [17]; est en faveur d'un mécanisme E1cB.

La valeur de la pente $\rho = 2,56$ est en parfait accord avec celle obtenue pour l'hydrolyse d'une série de N-phénylthiocarbamates d'aryle [17], pour laquelle le mécanisme E1cB est indiscutable étant donné qu'il a été possible d'isoler, dans ce cas, l'isocyanate intermédiaire.

Nous rappelons que le paramètre électronique σ de valeur - 0,103 relatif au groupe partant le 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol a été calculé à partir de la relation $pK_a = 9,92 - 2,23 \Sigma \sigma$ [19].

La valeur logarithmique de la constante de vitesse bimoléculaire k_{OH} de la réaction d'hydrolyse du méthiocarb de valeur $\log k_{OH} = 2,48$ (ou $k_{OH} = 302 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$) a été déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation $\log k_{obs} = 0,97 \text{ pH} - 11,32$.

Le point de coordonnées ($\sigma = - 0,103$; $\log k_{OH} = 2,48$) correspondant au méthiocarb, se situe parfaitement sur la droite de Hammett et nous pouvons conclure pour l'insecticide un mécanisme d'hydrolyse selon E1cB (Figure- 16).

D'après la littérature l'hydrolyse selon $B_{AC}2$, au cours duquel l'étape déterminante est l'attaque de l'ion hydroxyle sur le groupe carboxyle, on doit s'attendre à une valeur de ρ voisine de l'unité comme celle obtenue pour l'hydrolyse d'une série de trifluorométhyl-N-méthylacétanilide [20, 21].

- *Influence de l'acidité du groupe partant sur la constante de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse du méthiocarb k_{OH} - Droite de Brønsted:*

La droite de Brønsted reliant le logarithme de la constante de vitesse bimoléculaire k_{OH} au pKa du groupe partant est un bon critère pour différencier les mécanismes E1cB et $B_{AC}2$.

En effet la pente β de cette droite est caractéristique du mécanisme mis en jeu. Elle est inférieure à -1 pour un schéma E1cB et supérieure à - 0,5 pour $B_{AC}2$.

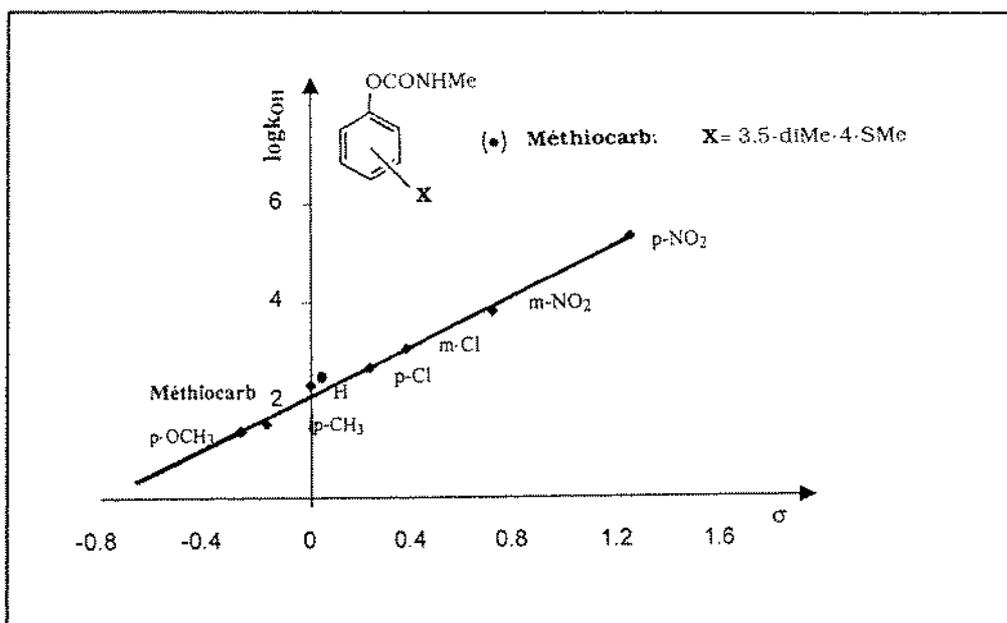


Figure- 16: Relation de Hammett entre le logarithme des constantes de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} d'une série de N-méthylcarbamates d'aryles et les paramètres σ à 25°C.

Le méthiocarb est représenté par le point (•).

Williams [22] a étudié l'effet des substituants sur la constante de vitesse de la réaction d'hydrolyse d'une série de N-méthylcarbamates d'aryle et d'alkyle. Il a mis en évidence pour ces carbamates, une relation linéaire de type Brønsted d'équation $\log k_{OH} = -1,15 pK_a + 10,9$ ($R^2 = 0,998$). La pente de cette droite $\beta = -1,15$ est caractéristique d'un processus d'élimination monomoléculaire du type E1cB.

Le point de coordonnées ($pK_a = 10,15$; $\log k_{OH} = 2,48$) correspondant au méthiocarb, en se positionnant sur cette droite, nous a permis de confirmer le mécanisme de dégradation hydrolytique de l'insecticide selon E1cB (Figure- 17).

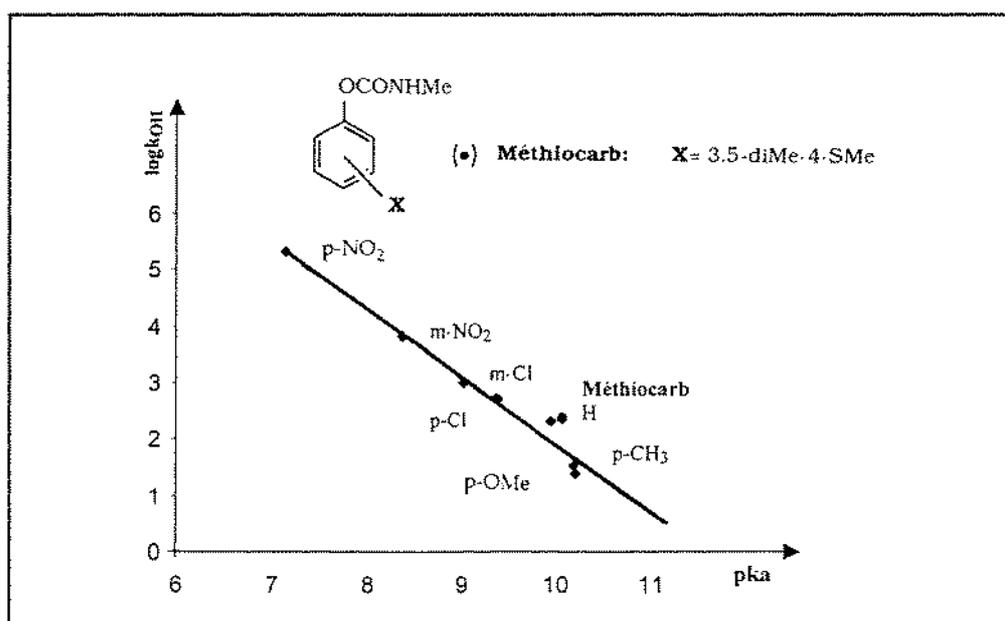


Figure- 17: Relation de Brønsted entre le logarithme des constantes de vitesse bimoléculaire d'hydrolyse k_{OH} d'une série de N-méthylcarbamates d'aryles et les pK_a des groupes partants à 25°C. Le méthiocarb est représenté par le point (•).



CONCLUSION:

Nous avons développé dans cet article, l'étude cinétique et le mécanisme de la dégradation hydrolytique du méthiocarb par HPLC à polarité de phases inversée et par Spectrophotométrie UV.

La détermination du mécanisme d'hydrolyse alcaline de ce carbamate est délicate en raison de l'équivalence des lois cinétiques des processus $E1cB$ et $B_{Ac}2$, susceptibles d'être mis en jeu.

Seul le mécanisme d'élimination unimoléculaire $E1cB$ peut être avancé sans ambiguïté lorsque la formation de l'isocyanate de méthyle est prouvée sans équivoque par piégeage direct. L'isolation de cet intermédiaire, en milieu aqueux, n'a pu être possible, à cause de sa faible durée de vie.

Par ailleurs la variation positive de l'entropie d'activation ΔS , les relations de Hammett et de Brønsted appliqués à une série d'esters dérivant de l'acide N-méthylcarbamique et l'absence de catalyse basique générale; sont en faveur d'un mécanisme d'hydrolyse selon un processus $E1cB$ avec en corollaire la formation d'un intermédiaire, isocyanate de méthyle très néfaste pour les chaînes biologiques et, d'une manière générale, pour l'environnement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Réactifs et solvants

- Acétonitrile pour HPLC (LAB-SCAN, Irlande)
- Ethanol spectroscopique (Fluka)
- Eau bi-distillée
- Méthiocarb (Ridel-de Haën) de pureté 99 %
- Carbonate $NaHCO_3$
- dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4)
- Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$ Merk
- $KMnO_4$
- 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, remplie de silice greffée octadécyle de granulométrie 5mm, de longueur 15 cm et de diamètre intérieur 4,6 mm.
- Spectrophotomètre UV type BECKMAN DU 640 B
- pH-mètre: pH-Meter METROHM 620

Préparation des solutions

Toutes les solutions aqueuses ont été préparées en utilisant de l'eau désionisée puis distillée sur permanganate et soude. La force ionique μ de ces solutions égale à un a été maintenue constante par addition de KCl.

Une solution mère de méthiocarb 10^{-2} Ml^{-1} est préparée par pesée dans l'éthanol spectroscopique. Les diverses solutions aqueuses utilisés de 10^{-4} Ml^{-1} ont été préparées à différents pH et ce par dilution de la solution mère dans le tampon adéquat. Les divers tampons utilisés ont été obtenus à partir des mélanges suivants:

- dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 $0,05 \text{ Ml}^{-1}$ + NaOH $0,025 \text{ Ml}^{-1}$
- borax $Na_2B_4O_7$ $0,01 \text{ Ml}^{-1}$
- borax $Na_2B_4O_7$ $0,075 \text{ Ml}^{-1}$ + NaOH $0,05 \text{ Ml}^{-1}$
- borax $Na_2B_4O_7$ $0,10 \text{ Ml}^{-1}$ + HCl $0,10 \text{ Ml}^{-1}$



- carbonate de sodium NaHCO_3 $0,05 \text{ MI}^{-1}$ + NaOH $0,025 \text{ MI}^{-1}$

Les coefficients d'extinction moléculaire ϵ_a et ϵ_b correspondants au méthiocarb et au 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol, déterminés à $\lambda_{\text{max}} = 262 \text{ nm}$ et à 25°C sont respectivement de valeurs $\epsilon_a = 4800$ et $\epsilon_b = 16000$.

Détermination de l'entropie d'activation ΔS

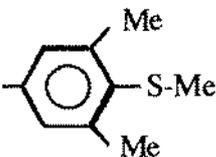
L'enthalpie libre d'activation a pour équation $\Delta G = -RT \ln h k_{\text{obs}} / T K_B$ où h et K_B représentent respectivement les constantes de Plank et de Boltzman ($h = 6,6210 \cdot 10^{-27} \text{ erg}\cdot\text{sec}$; $K_B = 1,3810 \cdot 10^{-16} \text{ erg}\cdot\text{d}^{-1}$)

Comme par définition $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ et $\Delta H = E_a - RT$ (pour une réaction en milieu liquide homogène); nous pouvons relier la constante de vitesse k_{obs} à l'entropie d'activation (relation- I) $\Delta S / (2,3 R) = \log k_{\text{obs}} - \log e K_B / h - \log T + E_a / (2,3 RT)$ avec $\log e K_B / h = 10,755$ et calculer ΔS pour chaque température. L'énergie d'activation E_a peut être déterminée à partir de la pente $-E_a / 2,3 R$ de la droite $\log k_{\text{obs}} = f(1/T)$ où T et R représentent respectivement la température et la constante des gaz parfaits.

Caractéristiques physico-chimiques et spectroscopiques du méthiocarb:

Les caractéristiques physico-chimiques correspondant au méthiocarb sont consignées dans le tableau- 5:

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

Nom systématique	N-méthylcarbamate du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphényle
Formule semi-développée	$\text{CH}_3\text{-NH-COO-}$ 
Temp. de fusion (C)	117-8
Aspect physique	Solide cristallin blanc
Toxicité	10 mg/Kg
Solubilité dans l'eau	Très peu soluble
Pureté	99%
Propriété biologique	Insecticide

Détermination du pKa du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol par Spectrophotométrie UV.

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



La constante d'acidité est définie par $K_a = (\text{A}^-) / (\text{AH}) a_{\text{H}^+}$ d'où $\text{pKa} = \text{pH} - \log (\text{A}^-) / (\text{AH})$.



Pour déterminer expérimentalement la valeur du pKa du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol il suffit de mesurer le rapport $(A^-)/(AH)$ pour un pH compris entre les valeurs (pK_a-1) et (pK_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 $(AH + A^-)$ dans des milieux de pH intermédiaire.

Avec ces notations, le rapport u des concentrations s'écrit: $u = [A^-]/[AH] = (A - A_A)/(A_B - A)$ et le passage aux activités permet d'exprimer le pKa 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 pKa revient donc essentiellement à la détermination du rapport u [17].

En portant $\log(u)_m$ (valeurs moyennes pour diverses longueurs d'onde) en fonction du pH on obtient une droite, de pente un, qui permet de lire directement le pKa du 3,5-diméthyl-4-thiométhylphénol 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 pKa de 0,01.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. L. Vilchez-Quero, J. Rohand, R. Avidad-Castaneda, A. Navalon et L. F. Capitan-Valley, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 350, 626
- [2] H. J. Jarczyk, *Weed Research*, **1977**, 17, 93
- [3] F. M. Berger, *J. Pharmacol. Exptl. Thera.*, **1954**, 112, 413
- [4] S. B. Lartigues et P. Garrigues, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 1246
- [5] S. Lacorte, S. B. Lartigues, P. Garrigues, D. Borcello, *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, 29, 431
- [6] R. L. Metcalf, T. R. Fubuto, *J. Agr. Food Chem.*, **1965**, 13, 220
- [7] L. W. Ditter, T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.*, **1963**, 52, 852
- [8] K. T. Douglas, A. Williams, *Chem. Rev.*, **1975**, 75, 627
- [9] M. Bergon et J. P. Calmon, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 937
- [10] G. Sartoré, M. Bergon, J.P. Calmon, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1977**, 650
- [11] M. L. Bender, R. B. Hober, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 3975
- [12] L. L. Schaleger, F. A. Long, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1963**, 1, 1
- [13] I. Christenson, *Acta. Chem. Scan.*, **1964**, 18, 904
- [14] J. O. Branstad, G. Ekberg, I. Nilsson, *Acta Pharm. Suecica*, **1973**, 10, 1
- [15] L. Latrous, N. Ben Hamida, S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2001**, 9, 977
- [16] N. Ben Hamida, L. Latrous, S. Sabbah, *J. Soc. Chim. Tun.*, **2001**, 10, 1185
- [17] A. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin II*, **1972**, 808
- [18] R. L. Schowen, L. D. Kerschner, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 2014
- [19] G. B. Barlin, D. D. Perrin, *Quart. Rev.*, **1966**, 20, 75
- [20] T. C. Bruice, M. F. Mayahi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3067
- [21] J. F. Kirsch, W. Ciewell, A. Simon, *J. Org. Chem.*, **1968**, 33, 127
- [22] A. Williams, H. AL-Rawi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 2671