



HAL
open science

Etude et synthèse d'additifs pour lubrifiants

Jean-Luc Mieloszynski

► **To cite this version:**

Jean-Luc Mieloszynski. Etude et synthèse d'additifs pour lubrifiants. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1985. Français. NNT: 1985METZ014S . tel-01775689

HAL Id: tel-01775689

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775689>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1985027S
Cote	S/Mz 85/14
Loc	

THESE

PRESENTEE

A L'U.E.R DE SCIENCES
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR EN CHIMIE MOLECULAIRE



PAR

Jean-Luc MIELOSZYNSKI

**ETUDE ET SYNTHESE D'ADDITIFS
POUR LUBRIFIANTS**

Soutenu le 26 mars 1985

JURY :

MME D.CAGNIANT

Professeur à l'Université de METZ

MM. E.MARECHAL

Professeur à l'Université Pierre et
Marie CURIE de PARIS VI

P.COUTROT

Professeur à l'Université de NANCY I

G.PARC

Chef du département "Physico-Chimie des
lubrifiants et additifs" à l'Institut
Français du Pétrole

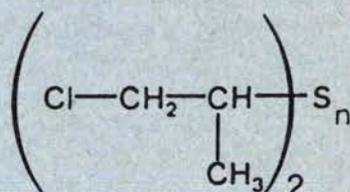
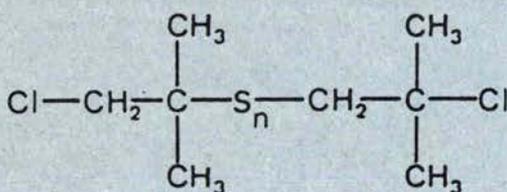
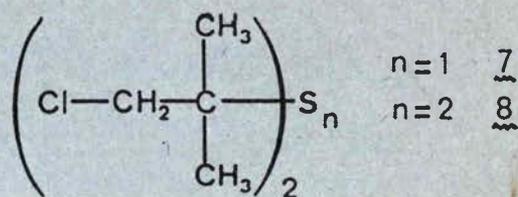
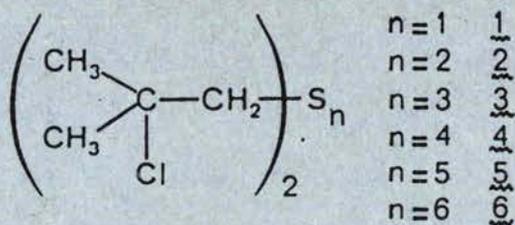
G.PLUVINAGE

Professeur à l'Université de METZ

D.PAQUER

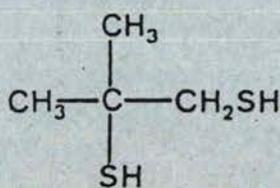
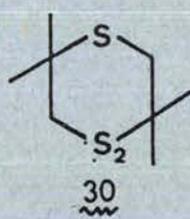
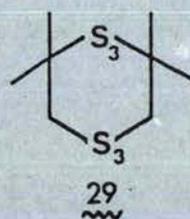
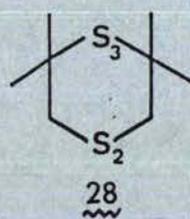
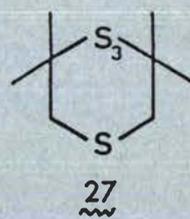
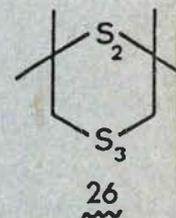
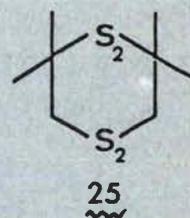
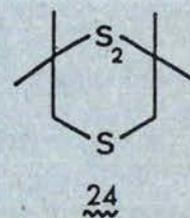
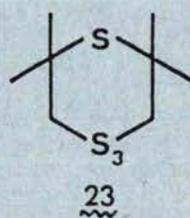
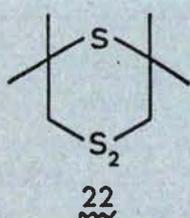
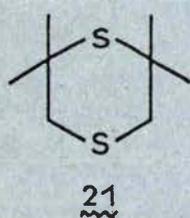
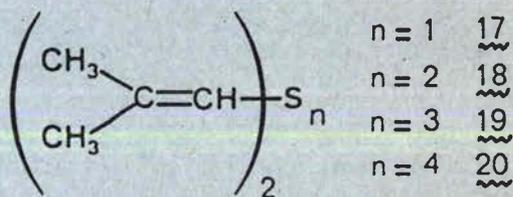
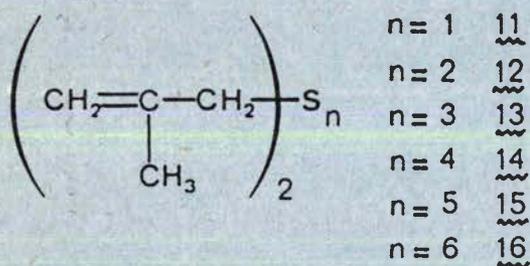
Professeur à l'Université de METZ

FORMULES DES PRODUITS 1-51

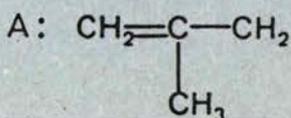
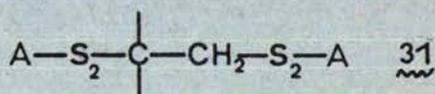


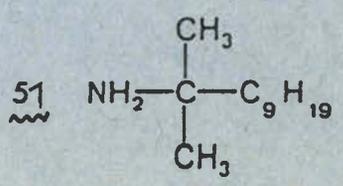
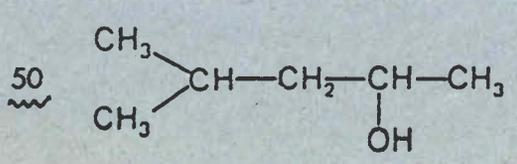
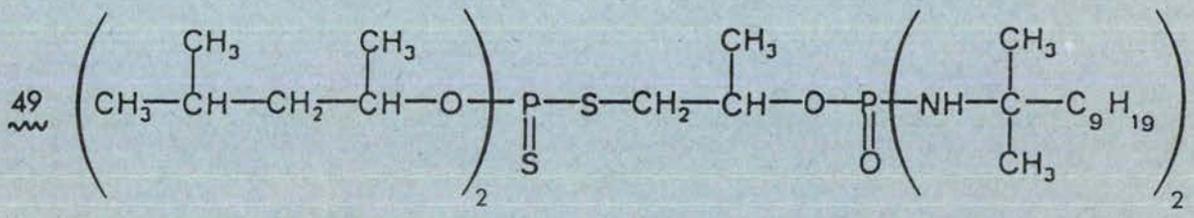
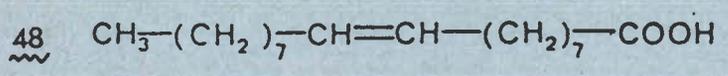
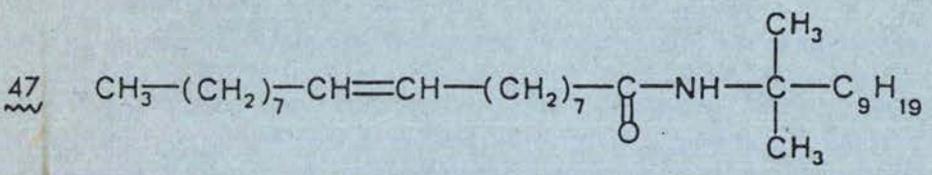
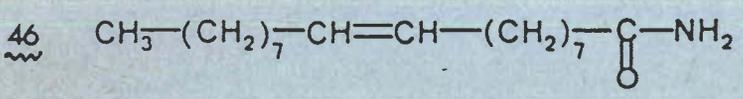
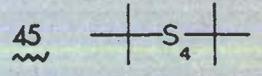
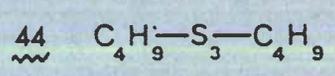
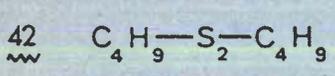
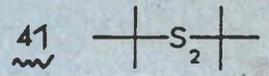
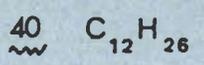
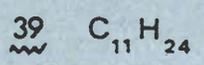
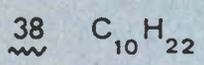
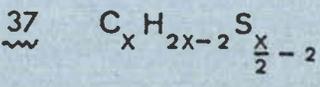
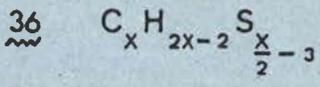
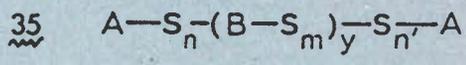
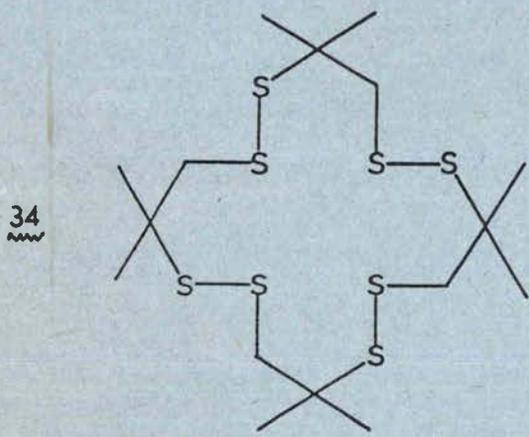
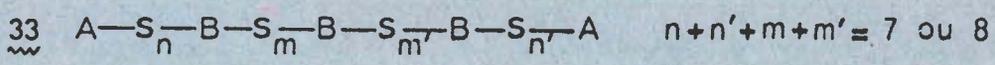
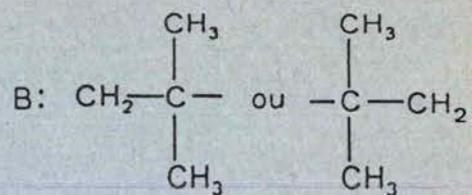
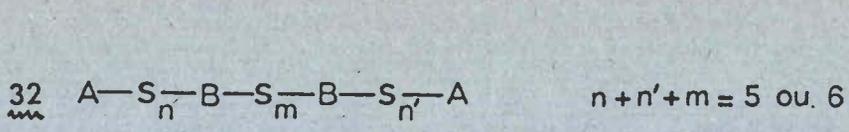
9

10



30a





Ce travail a été effectué au Laboratoire de Carbochimie et Synthèse Organique de la Faculté des Sciences de METZ.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur D. PAQUER qui m'a accueilli dans son laboratoire. Il a guidé mes premiers pas de chercheur et auprès de lui j'ai toujours trouvé compréhension, compétence et sympathie. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Je prie Madame D. CAGNIANT, Professeur à l'Université de METZ, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur E. MARECHAL, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie de PARIS VI, Monsieur P. COUTROT, Professeur à l'Université de NANCY I, Monsieur G. PLUVINAGE, Professeur à l'Université de METZ, et Monsieur G. PARC, Chef du Département "Physico-Chimie des lubrifiants et additifs" à l'Institut Français du Pétrole, qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur M. BORN, Docteur-Ingénieur à l'Institut Français du Pétrole, et aux membres de son service qui ont participé à ce travail.

Je remercie enfin Monsieur G. KIRSCH, Maître-Assistant à l'Université de METZ, pour les conseils qu'il m'a donnés, ainsi que le personnel des différents services du LCSO pour l'aide qu'il m'a apportée.

INTRODUCTION

I.- PRESENTATION DES ADDITIFS	1
II.- PRINCIPALES CLASSES D'ADDITIFS	2
II.1.- Additifs antioxydants	2
II.2.- Additifs antiusure et extrême-pression	2
II.3.- Additifs détergents et dispersants	3
II.4.- Additifs de viscosité	4
III.- CONCLUSIONS SUR CETTE PRESENTATION DES ADDITIFS	4
IV.- PRESENTATION DE NOTRE TRAVAIL	5
IV.1.- Sigles industriels utilisés dans notre travail	5
IV.2.- Plan de notre travail	6
IV.3.- Problèmes posés par les propriétés industrielles	6
IV.4.- Remarques	7
<u>CHAPITRE I - DETERMINATION DE LA COMPOSITION DE L'ADDITIF B₄</u>	9
I.- STRUCTURE DU MELANGE INITIAL M (voir annexes 1 et 2)	9
II.- PROBABILITES DE REACTIONS DE Na ₂ S _x SUR LE MELANGE M	10
III.- ETUDES SPECTROSCOPIQUES DU MELANGE B ₄	13
III.1.- Etude en infra-rouge	13
III.2.- Etude en RMN ¹ H	13
III.3.- Etude en RMN ¹³ C	15
III.4.- Etude en spectrographie de masse	17
IV.- DISTILLATIONS ET CHROMATOGRAPHIES DE B ₄	21
IV.1.- Distillations	21
IV.2.- Chromatographie de perméation sur gel	23
V.- SYNTHESSES DE DERIVES CYCLIQUES	44
V.1.- Composés cycliques du type S _{m,n}	44
V.2.- Préparation de l'octaméthyl-1,1,5,5,9,9,13,13 octathiacyclohexadécane	49

	pages
VI.- DISCUSSION SUR LES REACTIONS OBSERVEES LORS DU PASSAGE $M \rightarrow B_4$	49
VI.1.- Composés éthyléniques · <u>11</u> à <u>13</u>	50
VI.2.- Composés cycliques	50
VI.3.- Composés éthyléniques à longues chaînes	52
VII.- CONCLUSION : Structure de B_4	57
<u>CHAPITRE II - ETUDE DES ADDITIFS A_2 ET A_3</u>	59
I.- INTRODUCTION	59
II.- ETUDE DE L'ADDITIF A_2	61
II.1.- Spécifications	61
II.2.- Chromatographie sur colonne de A_2	61
II.3.- Etude des fractions 1, 2, 3, 4 et 5	63
II.4.- Etude en CPV capillaire de A_2	97
II.5.- Conclusion : composition de A_2	99
III.- ETUDE DE L'ADDITIF A_3	103
III.1.- Spécifications	103
III.2.- Etude en I.R. et RMN ¹ H	103
III.3.- Etudes chromatographiques de A_3	108
III.4.- Conclusion : composition de A_3	116
<u>CHAPITRE III - AMELIORATION DE NOS PROCEDES</u>	119
I.- INTRODUCTION	119
II.- PREPARATION D'UN NOUVEAU MELANGE M'	119
III.- PREMIERS ESSAIS DE L'ACTION DE Na_2S_x SUR M'	123
IV.- MODIFICATIONS AU NIVEAU DE LA REACTIVITE' (voir annexe 3)	125
V.- ETUDE PAR COUPLAGE CPV/SM DE LA FRACTION LEGERE DU MELANGE B_5	127
V.1.- Avertissement et présentation	127
V.2.- Spectres de masse	127
V.3.- Interprétation des spectres et discussion	135
V.4.- Conclusion de l'étude CPV/SM	147
VI.- CONCLUSION	147
ANNEXE 1 : Structure du mélange M	151
ANNEXE 2 : Etude de mutagénèse de certains produits préparés	185

	pages
PARTIE EXPERIMENTALE	201
CONCLUSION ET PROSPECTIVES D'AVENIR	207
NOTES ET REFERENCES	209

INTRODUCTION

I.- PRESENTATION DES ADDITIFS ¹

Les lubrifiants actuels sont essentiellement constitués d'une huile de base (huile minérale, huile de synthèse, etc...) dans laquelle on introduit un "composé actif" qui sera nommé additif tout au long de ce texte.

Un bon additif moderne sera donc un composé qui apportera à une huile de base donnée un ensemble de caractéristiques nécessaires à la lubrification des machines ou de mécanismes tels que les moteurs, les ponts, les boîtes de vitesse, les engrenages, etc... Des additifs interviennent également dans les lubrifiants utilisés pour le travail des métaux et dans les graisses.

On peut classer ces additifs en quatre grandes catégories :

- * les additifs antioxydants qui prolongent la durée d'utilisation des lubrifiants.
- * les additifs antiusure et extrême-pression qui sont nécessaires dans les mécanismes où s'exercent de fortes pressions au niveau des contacts métalliques.
- * les additifs détergents-dispersants qui sont utilisés pour éviter l'encrassement des moteurs thermiques.
- * les additifs de viscosité qui modulent les variations de viscosité avec la température et permettent donc d'élargir la plage d'utilisation des huiles lubrifiantes.

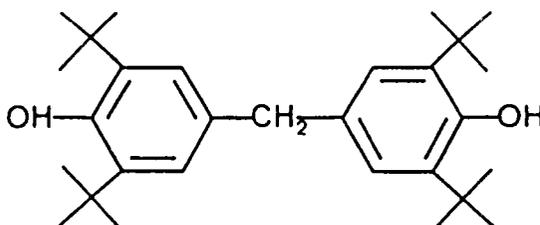
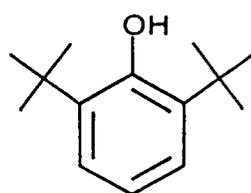
Il est bien entendu évident que l'idéal en matière d'additif (et c'est notre objectif essentiel) consisterait à trouver un composé (ou un mélange simple de composés) pouvant remplir les quatre fonctions précédentes. C'est pourquoi nous présenterons, très brièvement, les principales structures chimiques des quatre classes d'additifs et les raisons qui motivent leur utilisation.

II.- PRINCIPALES CLASSES D'ADDITIFS

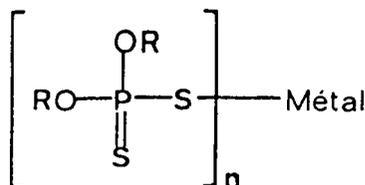
1. Additifs antioxydants

Les huiles lubrifiantes obtenues à partir du pétrole sont constituées principalement d'hydrocarbures qui, s'ils sont stables à température ambiante, se dégradent rapidement par oxydation lors des élévations de température (en fait la durée de vie d'un lubrifiant est souvent fonction de l'attaque des hydrocarbures par l'oxygène de l'air). L'oxydation des hydrocarbures procède par un mécanisme radicalaire avec création de systèmes du type R^{\bullet} , RO^{\bullet} , ROO^{\bullet} etc... ; un additif antioxydant sera donc efficace s'il agit comme inhibiteur radicalaire et comme décomposeur d'hydroperoxydes.

On en connaît de nombreux types :



INHIBITEURS
RADICALAIRES

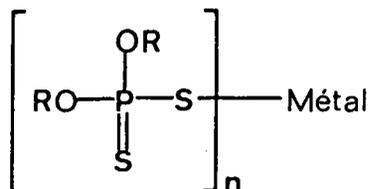
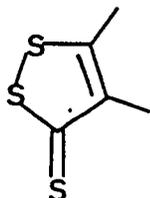
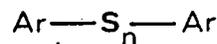
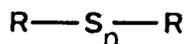
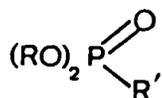
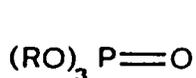


DECOMPOSEURS
D'HYDROPEROXYDES

2. Additifs antiusure et extrême-pression

Ces additifs servent à pallier la défaillance éventuelle de l'huile lubrifiante dans des conditions de pressions élevées. Ils favorisent la formation de films protecteurs et sont généralement obtenus à partir de composés organiques à base de soufre, de phosphore, d'azote, d'oxygène, de zinc, de plomb ou de chlore (ces deux derniers atomes sont impropres pour certaines utilisations à cause de leur pouvoir corrosif, en particulier lorsque du cuivre est présent par exemple dans les ponts à vis, les boîtes de vitesse...).

Nous donnons ci-dessous quelques uns de ces additifs :



Ces composés sont largement étudiés au cours de ce travail et nous verrons que le système soufre+phosphore confère aux huiles de bonnes propriétés antiusure et extrême-pression.

3. Additifs détergents et dispersants

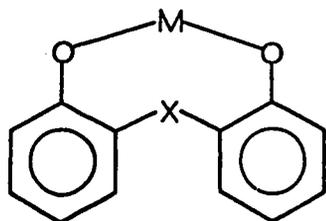
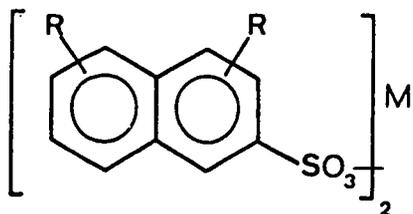
Ces deux notions se résument ainsi :

* détergent : c'est la faculté qu'ont ces additifs de maintenir les pièces les plus chaudes du moteur au contact de l'huile (donc propreté des pistons, segments, etc...)

* dispersant : c'est la faculté qu'ont ces additifs de maintenir en fine suspension les impuretés solides qui souillent l'huile.

Par ailleurs ces additifs doivent également combattre la corrosion acide; ils doivent donc fournir à l'huile une réserve alcaline potentielle.

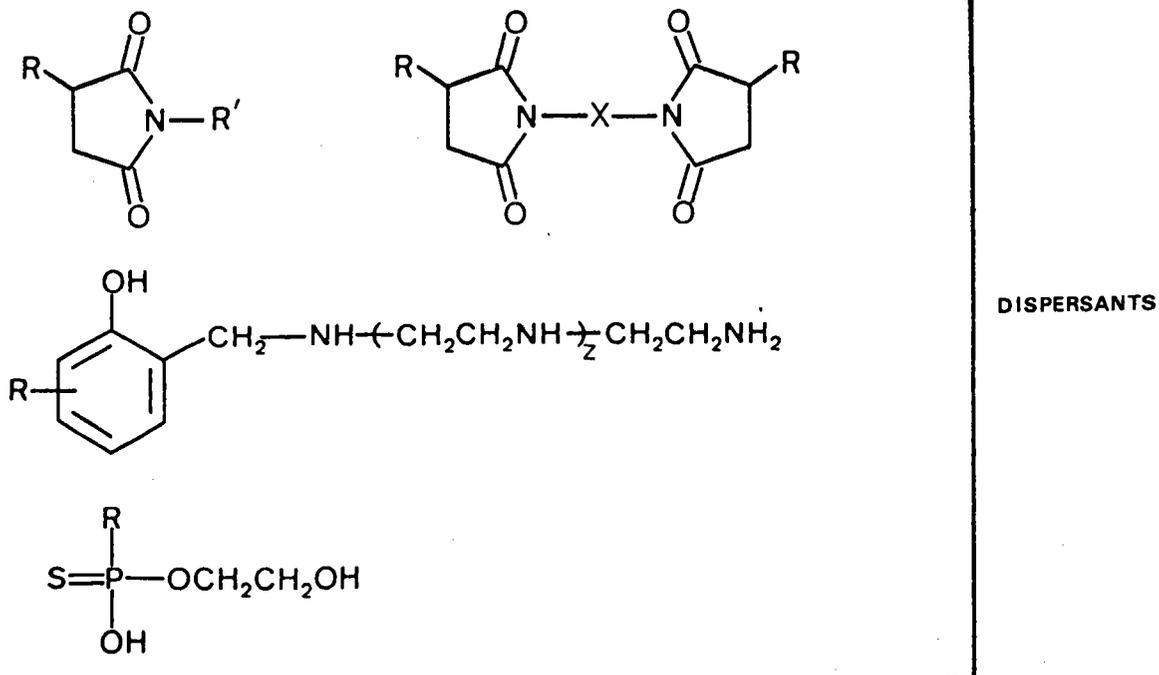
Voyons quelques exemples :



M: Ca , Mg

X: S , S₂ , CH₂

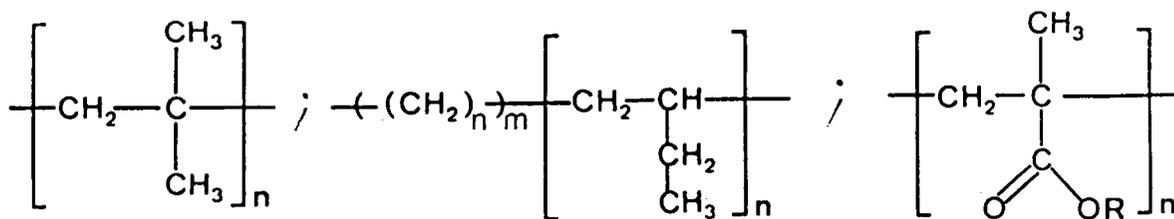
DETERGENTS



4. Additifs de viscosité

Ces additifs sont des polymères dont le rôle consiste à faire varier la viscosité de l'huile de base. L'épaississement doit être minimum à basse température et maximum à haute température : ces additifs confèrent donc aux huiles un indice de viscosité très élevé.

De nombreux polymères sont utilisés :



III.- CONCLUSIONS SUR CETTE PRESENTATION DES ADDITIFS

Au niveau industriel, la synthèse des additifs s'apparente à la chimie lourde et les matières premières employées sont souvent des mélanges de molécules. Par ailleurs, les réactions chimiques utilisées pour préparer ces additifs sont rarement sélectives ce qui fait qu'il est toujours difficile d'établir des relations entre une structure chimique donnée et l'efficacité.

D'autre part les tests physico-chimiques simples qui permettraient de savoir si un produit donné est un bon additif sont rarement efficaces et finalement le seul test qui reste valable est l'essai en grandeur nature sur un banc moteur ².

IV.- PRESENTATION DE NOTRE TRAVAIL

Malgré les remarques précédentes, nous nous sommes donc attachés à rechercher avec l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.) des structures chimiques pouvant rentrer dans la composition d'additifs.

Il y a deux motivations essentielles à notre démarche :

* une motivation économique : le marché des additifs est un marché en progression. Pour situer les idées, on peut indiquer les chiffres suivants : en 1982, la production française d'additifs extrême-pression s'est située à 8 982 tonnes pour les engrenages automobiles et à 1 777 tonnes pour les engrenages industriels.

* une motivation au niveau recherche : il est indispensable de découvrir de nouvelles structures efficaces. En effet, les progrès techniques réalisés par les constructeurs automobiles entraînent des fonctionnements différents de ces moteurs. Ainsi l'amélioration du CX d'un véhicule entraîne une moindre ventilation du moteur donc une surchauffe possible et, de ce fait, il devient important de trouver un additif pouvant pallier cet inconvénient.

CX : Coefficient de traînée, sans dimensions, caractérisant l'importance de la résistance à l'avancement d'un mobile dans l'air.

1. Sigles industriels utilisés dans notre travail

Dans la mesure du possible, nous avons essayé d'éviter l'utilisation des sigles industriels ainsi que celle des noms commerciaux.

Nous avons de ce fait été amené à utiliser des lettres de l'alphabet pour distinguer certains additifs qu'ils soient ou non exploités industriellement.

La lettre A sera utilisée pour un produit commercial comportant à la fois des composés sulfurés et des composés phosphorés.

La lettre B sera utilisée pour un mélange de composés sulfurés essentiellement et la lettre C pour un mélange de composés phosphorés.

Nous verrons ainsi dans la suite de ce texte que le mélange A₂ est constitué essentiellement de composés sulfurés B₂ et des composés phosphorés C₂. Toutefois, un mélange B donné peut-être un additif commercial même s'il n'est pas associé à son homologue C et vice versa.

IV - PRÉSENTATION DE NOTRE TRAVAIL

2. Plan de notre travail

Dans ce mémoire, nous allons essentiellement étudier des additifs extrême-pression et antiusure. Notre démarche a été la suivante :

* dans un premier temps nous avons cherché à connaître avec la plus grande précision possible la composition du mélange de composés sulfurés B₄ préparé par l'I.F.P. (En effet, la composition de ce mélange était largement incertaine et il était indispensable de bien la cerner afin de mieux appréhender les substances actives. Ceci fera l'objet de notre premier chapitre ;

* en second lieu nous avons analysé deux produits commerciaux concurrents A₂ et A₃ (et de ce fait B₂, C₂, B₃ et C₃) afin de voir comment d'autres sociétés essayaient de résoudre leurs problèmes. Ceci fera l'objet de notre second chapitre ;

* en troisième lieu nous avons utilisé les résultats mentionnés dans les chapitres I et II afin d'améliorer nos propres additifs. Nous verrons que ceci donnera naissance aux additifs B₅ et B₆. Cet ensemble constituera notre troisième chapitre.

3. Problèmes posés par les propriétés industrielles

Ces problèmes de "propriétés industrielles" posés par la rédaction de ce mémoire sont très importants et ne doivent pas être passés sous silence. En effet, ces problèmes trop longtemps ignorés par les universitaires, se sont posés tout au long de cette rédaction.

Afin que le lecteur, non averti, puisse suivre sans difficulté la lecture de ce texte nous voudrions préciser quelques points :

- * l'additif B_1 dont il ne sera pas question dans ce mémoire est historiquement le chef de file des mélanges que nous avons étudiés. Pour situer les idées il faut savoir que ce mélange B_1 , vendu par une société américaine ³, a occupé à lui seul 60% du marché mondial ;
- * l'additif B_4 que nous avons analysé est préparé par l'I.F.P. à partir des mêmes matières premières que celles utilisées pour la préparation de B_1 . Il est exploité comme tel et c'est sur lui que nous avons travaillé pour améliorer notre technicité ;
- * l'additif A_2 , exploité par une société américaine, est un mélange comportant les composants B_2 (composés sulfurés) et C_2 (composés phosphoazotés) ;
- * l'additif A_3 exploité par la même société américaine, est un mélange comportant les composants B_3 (composés sulfurés) et C_3 (composés phosphoazotés). On verra en fait que $A_3 \approx A_2 + B_1$ (ou B_4) ;
- * les additifs B_5 et B_6 sont les améliorations, brevetées en partie, issues des recherches de l'I.F.P. et de nos propres travaux sur les additifs A_2 , A_3 , B_1 et B_4 .

Malgré ces explications, plusieurs points peuvent rester obscurs : ils seront, le cas échéant, explicités lors de l'exposé oral.

4. Remarques

- a. - ce mémoire écrit sert non seulement pour notre rapport de thèse mais aussi comme note de base, sur nos travaux, pour l'I.F.P. Ceci explique en partie sa présentation où les résultats expérimentaux sont largement décrits en partie théorique. Pour comprendre ceci, il faut savoir qu'un rapport industriel ne comporte que très rarement une partie expérimentale distincte.
- b. - chaque annexe présentée forme un tout indépendant des trois chapitres de ce travail au niveau rédactionnel (bibliographie, numérotation, partie

expérimentale). Ces annexes correspondent en fait non pas à des travaux de moindre importance mais au contraire aux parties publiées ou brevetées de notre travail.

c . - Ce texte original a été tiré à neuf exemplaires :

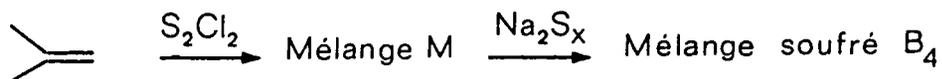
3 exemplaires destinés à l'I.F.P. (M.M. DAWANS, PARC, BORN)

5 exemplaires pour les professeurs MARECHAL, CAGNIANT, COUTROT
PAQUER et PLUVINAGE .

1 exemplaire pour le candidat.

DETERMINATION DE LA COMPOSITION DE L'ADDITIF B₄

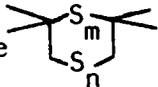
Cet additif B₄ est préparé à l'I.F.P. selon le processus suivant :



On traite l'isobutène par du monochlorure de soufre S₂Cl₂ : ceci conduit à un mélange de dérivés chlorés M. Celui-ci est ensuite traité par "un" sulfure de sodium Na₂S_x (x variant de 1 à 5 éventuellement et en moyenne nous avons Na₂S₂) ce qui conduit au mélange soufré B₄.

Remarque : l'isobutène est un réactif industriel pur ; par contre S₂Cl₂ et Na₂S₂ sont des mélanges du type S_nCl₂ et Na₂S_x (avec 1 ≤ x ≤ 5 et 1 ≤ n ≤ 6).

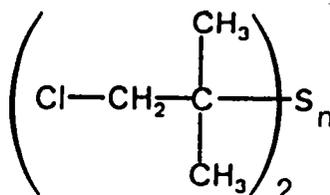
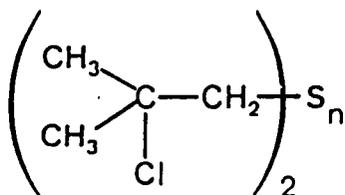
Nous examinerons donc successivement :

- la structure du mélange initial M
- les probabilités de réactions de Na₂S₂ sur le mélange M
- les études spectroscopiques du mélange B₄
- les distillations et chromatographies de B₄
- les synthèses de composés cycliques du type , NOTÉS S_{m,n}
- la discussion sur les réactions observées lors du passage M → B₄
- conclusion : la composition de B₄.

I.- STRUCTURE DU MELANGE INITIAL M

L'étude de la composition de ce mélange a fait l'objet de notre D.E.A. et d'une note interne ⁴ I.F.P. (voir annexe I) ; nous donnons ci-dessous la composition trouvée.

Deux types de composés sont essentiellement présents. Ils correspondent aux deux modes de fixation possibles du réactif S_nCl_2 sur une double liaison dissymétrique :



n=1	<u>1</u>	20%
n=2	<u>2</u>	21%
n=3	<u>3</u>	13%
n=4	<u>4</u>	12,5%
n=5	<u>5</u>	
n=6	<u>6</u>	

n=1	<u>7</u>
n=2	<u>8</u>
5+7 = 9,5%	
6+8 = 8,5%	

Il restait donc 15,5 % de composés non identifiés, mais ce chiffre peut être ramené à 10,5 %, car nous avons réalisé nos mesures par rapport à 95 % (en considérant une erreur automatique de 5 %).

Remarque : Des tests de mutagénicité ont été effectués en collaboration avec l'Institut Français de Toxicologie ⁵, sur les composés 1 à 3.

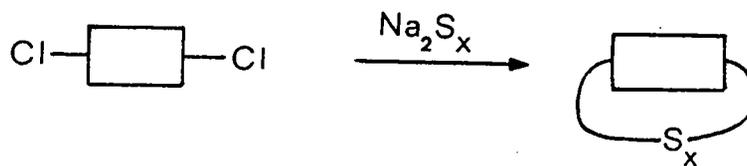
Nous donnons dans l'annexe 2, les résultats de ces études.

II.- PROBABILITES DE REACTIONS DE Na_2S_x SUR LE MELANGE M

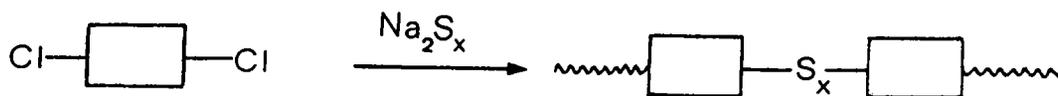
Avant d'examiner les études spectroscopiques du mélange B_4 nous voudrions discuter les principales probabilités de réactions des composés identifiés dans M avec le réactif Na_2S_x . Ces hypothèses expliquent notre approche des résultats spectroscopiques.

Avec un système Cl——Cl réagissant sur Na_2S_x , on peut envisager essentiellement deux modes de réaction :

une cyclisation



et une réaction en chaîne.



Remarque : on peut également observer des réactions mixtes (cyclisation plus réaction en chaîne) ainsi que des réactions "anormales" provenant de chacun de ces deux modes.

Par exemple : - une cyclisation mettant en jeu plusieurs molécules
- une réaction en chaîne mettant en jeu une partie seulement de la "brique" initiale
- une réaction en chaîne pluridimensionnelle

FIGURE 1

Spectre IR de B₄ .

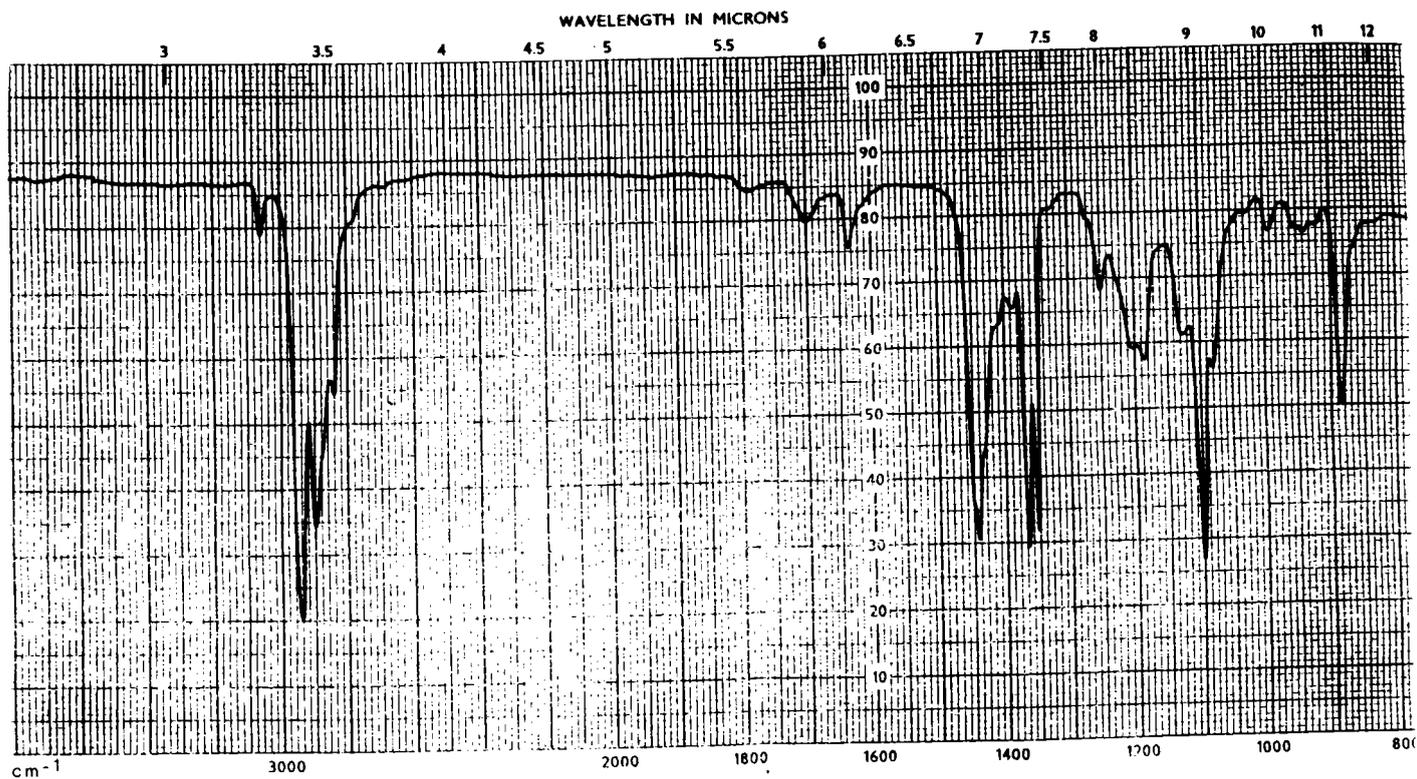
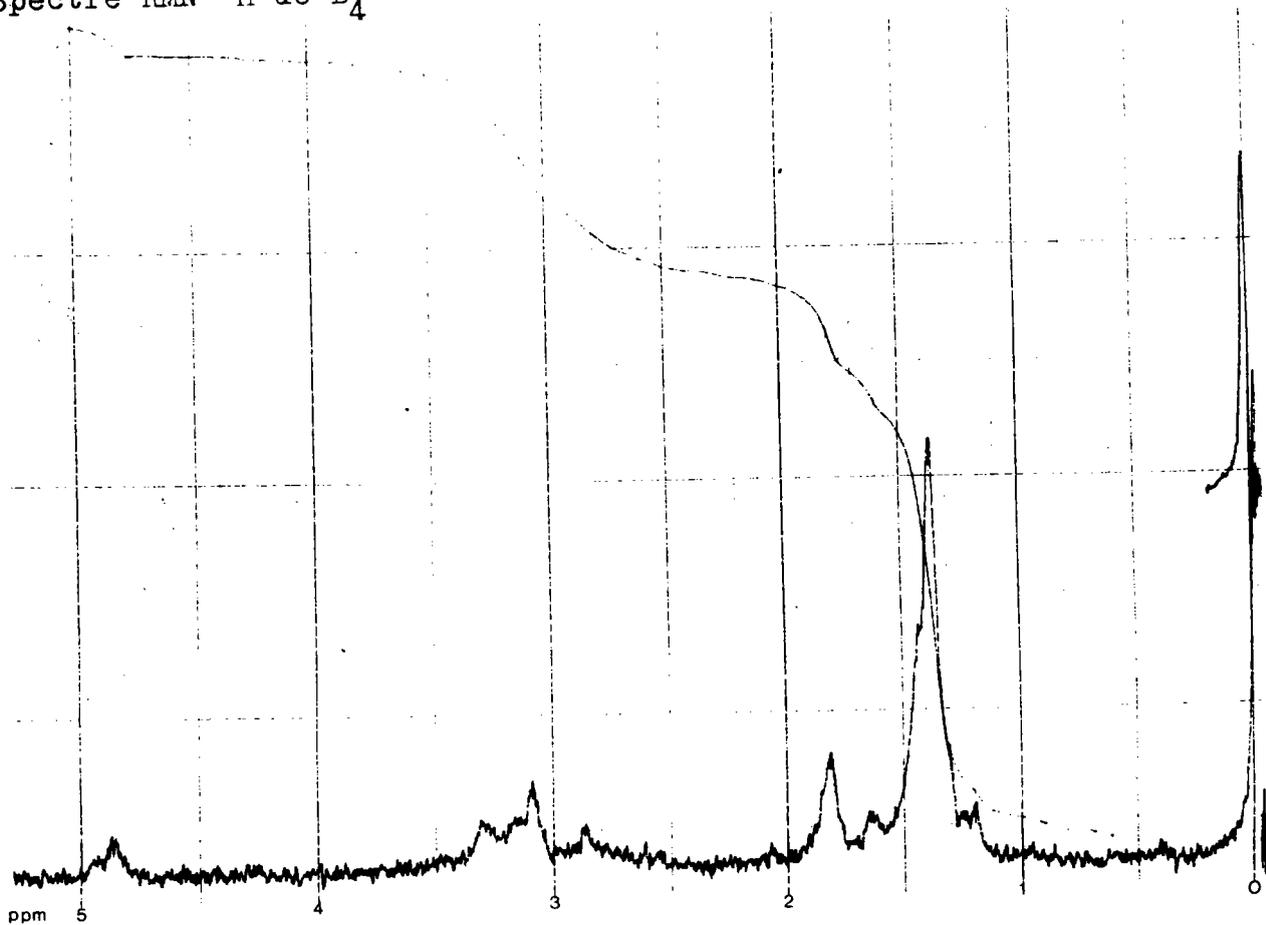


FIGURE 2

Spectre RMN ¹H de B₄



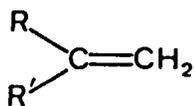
III.- ETUDES SPECTROSCOPIQUES DU MELANGE B₄

1. Etude en Infra-Rouge

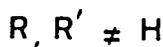
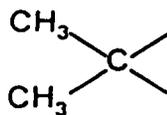
Le spectre I.R. (figure 1) de B₄ a montré les bandes caractéristiques suivantes :

3080 cm ⁻¹	f νC-H de >C = CH ₂
2940 cm ⁻¹	F νC-H de CH ₃ et CH ₂
2900 cm ⁻¹	
1780 cm ⁻¹	t.f harmonique de la bande à 900 cm ⁻¹
1635 cm ⁻¹	f νC = C
1440 cm ⁻¹	F cisaillement de CH ₂ et δ asymétrique CH de C-CH ₃
1370 cm ⁻¹	F νC-H de $\begin{array}{l} \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
1350 cm ⁻¹	
1095 cm ⁻¹	F non attribuée
890 cm ⁻¹	m. √ e.d.p du CH de >C = CH ₂

L'étude de ce spectre a donc permis de confirmer les présences dans B₄ des groupements suivants



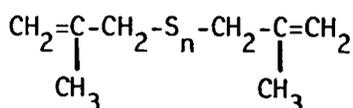
et



2. Etude en RMN¹H

Nous avons relevé sur ce spectre assez complexe (figure 2), les déplacements chimiques suivants :

δ = 4,90 ppm : "H" éthyléniques du type >C = CH₂



n = 1

11

n = 2

12

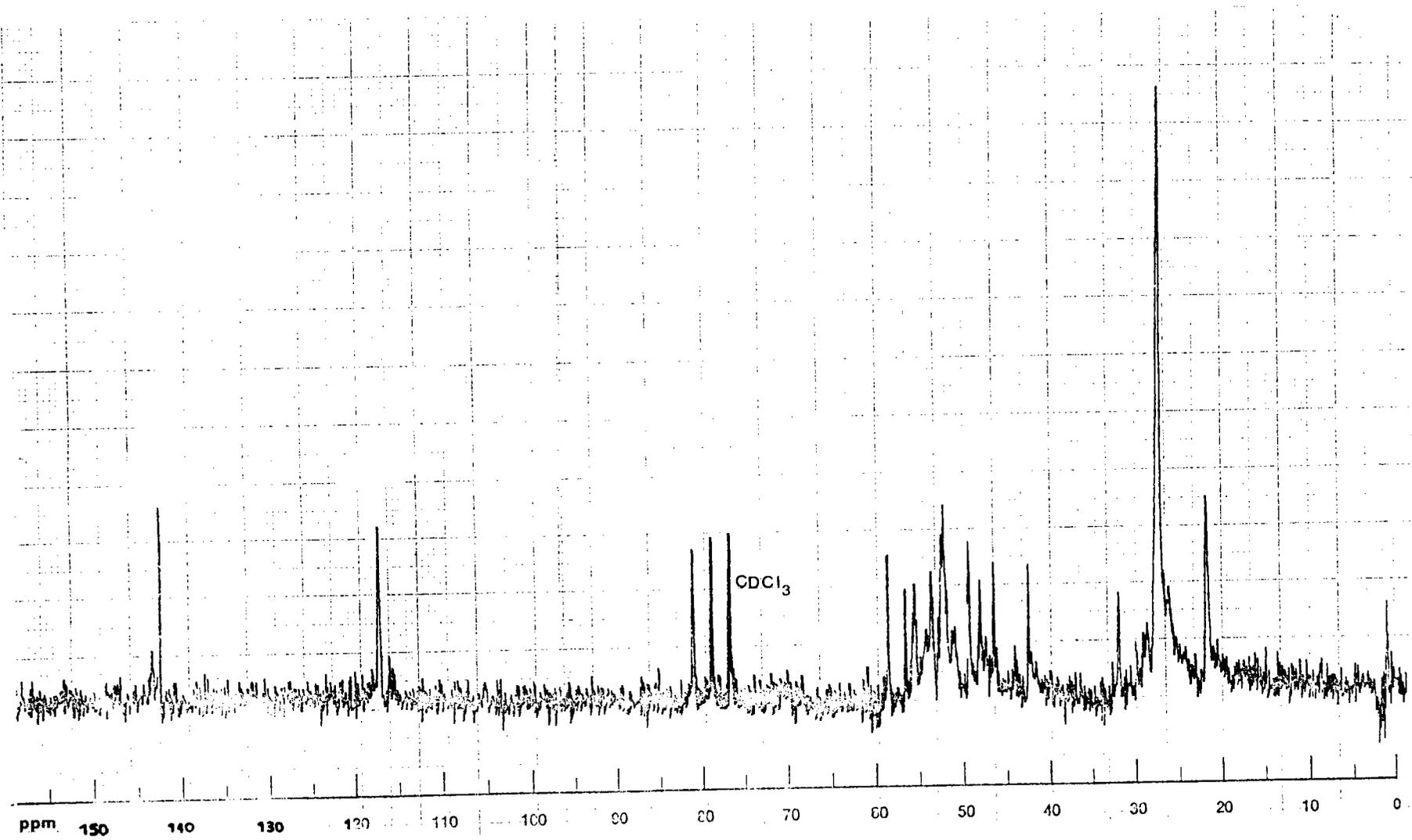
n = 3

13

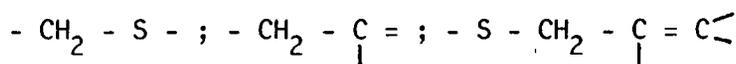
(cette structure est très probable car l'I.R. en révèle sa présence et lors de nos précédents travaux ⁴, nous avons trouvé pour les protons éthyléniques des composés 11, 12 et 13 les déplacements chimiques : 4,78, 4,86 et 4,90 ppm respectivement pour les protons éthyléniques)

FIGURE 3

Spectre RMN ^{13}C de B_4 .



$\delta = 2,6$ à $3,5$ ppm : les résultats précédents ⁴ nous laissent supposer que ce sont des protons du type :



$\delta = 1,85$ ppm : protons de CH_3 porté par un carbone insaturé ($\text{CH}_3 > \text{C} = <$)
(cette valeur est comparable aux valeurs trouvées pour ces protons dans les composés 11, 12, et 13)

$\delta = 1,4$ ppm : protons de CH_3 porté par un carbone saturé ($\text{CH}_3 - \text{C} <$)

Etant donné la complexité du mélange, la valeur des intégrations est très aléatoire et ne nous a, par conséquent, fourni que peu de renseignements. Toutefois, en moyenne (la composition de B_4 variant d'une préparation à l'autre) on aurait :



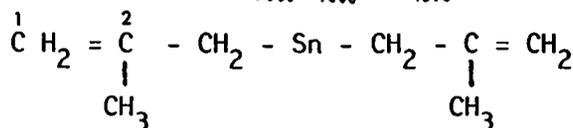
3. Etude en RMN¹³C :

Sur ce spectre (figure 3) nous avons relevé les valeurs suivantes :

$\delta = 140,1$ ppm Ces déplacements chimiques peuvent être attribués aux

$\delta = 115,0$ ppm carbones de la structure $\text{CH}_2 = \text{C} <$
115,0 140,1

En effet, lors de nos précédents travaux ⁴, nous avons trouvé les valeurs suivantes pour les composés 11, 12 et 13 :



n = 1 11 $\delta \text{C}_1 = 113,1$ ppm $\delta \text{C}_2 = 140,7$ ppm

n = 2 12 $\delta \text{C}_1 = 114,7$ ppm $\delta \text{C}_2 = 140,4$ ppm

n = 3 13 $\delta \text{C}_1 = 115,5$ ppm $\delta \text{C}_2 = 139,7$ ppm

TABLEAU I

Spectres de masse de B_4 à 70 eV :

m/e	% à T=30°C	% à T=250°C	% à T=280°C	% à T=300°C
449				traces
448				"
447				"
426				"
415				"
414				"
392				1
382				< 1
360				1
359				2
336				< 1
329				3
328				3
327				111
305				< 1
304				3
303				< 1
296		< 1	4	2
295		2	18	10
294	traces	< 1	< 1	< 1
273	"	< 1	5	4
272	3	5	26	19
271	< 1	2	10	6
241	< 1	4	19	13
240	4	4	15	14
239	< 1	14	66	41
209	3	15	67	45
208	37	12	54	36
207	1	82	> 100	> 100
176	10	< 1	< 1	< 1
175	22	88	> 100	> 100
152	44	48	> 100	> 100
151	< 1	59	> 100	> 100
143	29	98	> 100	> 100
142	1	1	< 1	< 1
120	20	26	74	71
119	22	76	> 100	> 100
109	6	22	73	9
89	21	38	79	80
88	33	41	79	80
87	79	> 100	> 100	> 100
55	100	> 100	> 100	> 100

$\delta = 40$ à 58 ppm : On observe au moins 10 signaux correspondant aux

structures $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ou/et $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$. Nous pensons à ces deux structures car pour un système $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C}^2 - \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}^1 - \text{H}_2 - \text{S} - \end{array}$

les méthodes de calculs donnent ^{4,6,7,8}:

$$\delta C_1 = 51,63 \text{ ppm}$$

$$\delta C_2 = 50,46 \text{ ppm}$$

Il est par conséquent, très difficile de différencier ces deux types de carbone sur un spectre.

$\delta = 26,4$ ppm : carbone du CH_3 , de type $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

$\delta = 20,9$ ppm : carbone du CH_2 de type $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

L'intensité du signal à $\delta = 26,4$ ppm étant assez importante, nous pensons que de nombreux composés comportent le système $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

4. Etude en spectrographie de masse

Des spectres de masse ont été réalisés à 70 eV et à des températures de 30°C, 250°C, 280°C et 300°C (tableau I).

Il faut noter que des produits lourds ($m > 500$) qui sont certainement présents dans B_4 ne peuvent pas être détectés par cette méthode. De plus, nous savons que des molécules possédant plusieurs sulfures alignés peuvent perdre un ou plusieurs sulfures ⁹ en spectrographie de masse. Compte tenu de ceci, le spectre le plus significatif est certainement celui réalisé à 30°C car il met en évidence les produits les plus légers ($m < 300$). Afin de pouvoir comparer ces différents spectres entre eux, on a pris celui réalisé à 30°C comme base (étalonnage avec $\frac{m}{e} = 55$ (100 %) et $\frac{m}{e} = 208$ (37 %)), ce qui fait que certains signaux des autres spectres ont des intensités supérieures à 100 %.

Le tableau II indique les signaux métastables observés sur le spectre enregistré à 30°C. Leur identification a été réalisée grâce à un programme informatique mis au point au laboratoire ¹⁰. En fait pour ces pics métastables on a un nombre de possibilités mathématiques très important et seules les

TABLEAU II

Principaux signaux métastables (m^*) observés et filiations possibles avec

$$\frac{M^2 \text{ fille}}{M \text{ mère}}$$

m/e	Filiation proposée	Autres possibilités
113,45	142 → 127	175 → 141 240 → 165
111,00	208 → 152	184 → 143
86,50		208 → 134 240 → 144 304 → 162
83,00	176 → 121	87 → 85 143 → 109 207 → 131 240 → 141
51,00		55 → 53 142 → 85 152 → 88
49,80	152 → 87	142 → 84
40,70	127 → 72	240 → 99 272 → 105 304 → 111
37,15	121 → 67	143 → 73 152 → 75 176 → 81 304 → 106
34,00	89 → 55	
33,20		240 → 89 272 → 95 294 → 99
29,90	141 → 65	142 → 65
27,60		109 → 55
25,25	120 → 55 119 → 55	
15,30		143 → 47 207 → 56

filiations les plus probables ont été indiquées.

On peut donc interpréter le spectre de masse à 30°C de la manière suivante :

$$\frac{m}{e} = 208 \text{ pic moléculaire } C_8H_{16}S_3 \left[\right]^+$$

$$\frac{m}{e} = 176 \text{ pic moléculaire } C_8H_{16}S_2 \left[\right]^+$$

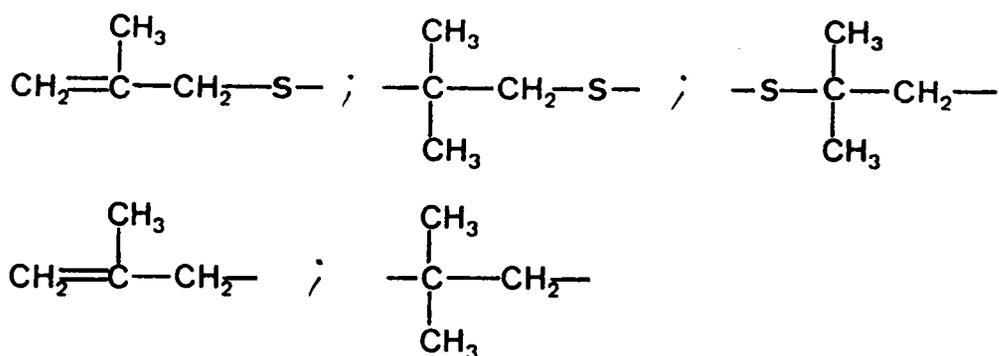
$\frac{m}{e} = 142$ c'est probablement un pic moléculaire $C_8H_{14}S \left[\right]^+$, cependant la trop faible intensité du signal ne nous a pas permis de le vérifier.

$\frac{m}{e} = 87$ c'est un des deux fragments de base du spectre et sa formule en H.R (haute résolution) est $C_4H_7S \left[\right]^+$. Suite aux résultats de l'I.R, RMN¹H et RMN¹³C c'est certainement $CH_2 = \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} - CH_2S \left[\right]^+$

$\frac{m}{e} = 55$ c'est le second fragment de base du spectre dont la formule en HR est $C_4H_7^+$: c'est certainement $CH_2 = \underset{\substack{| \\ CH_3}}{C} - CH_2 \left[\right]^+$

l'interprétation des autres pics est fournie dans le tableau III.

Ces spectres de masse confirment donc la présence dans B₄ de nombreux composés présentant les enchaînement suivants :



Remarque : on trouve de façon répétitive la perte du fragment de masse 87

$$207 = 294 - 87$$

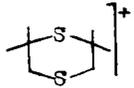
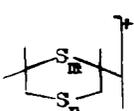
$$295 = 382 - 87$$

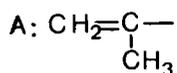
$$327 = 414 - 87$$

$$415 = (502) - 87$$

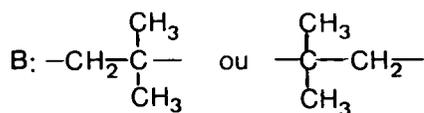
$$447 = (534) - 87$$

Interpretation des spectres de masse à T=30°C

m/e	Analyse certaine	Analyse possible	Interpretation
55	C ₄ H ₇		$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \Big] ^+$
87	C ₄ H ₇ S		$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \text{S} \Big] ^+$
119		C ₄ H ₇ S ₂	
120		C ₄ H ₈ S ₂	
143		C ₈ H ₁₅ S	
151		C ₄ H ₇ S ₃	152 - H [•]
152		C ₄ H ₈ S ₃	208 - C ₄ H ₈ [•]
175		C ₈ H ₁₅ S ₂	176 - H [•]
176	C ₈ H ₁₅ S ₂		 $\Big] ^+$
207	C ₈ H ₁₅ S ₃		208 - H [•] et surtout 294 - 87
208	C ₈ H ₁₅ S ₃		 $\Big] ^+$ avec m+n=3
240		C ₈ H ₁₆ S ₄	
272		C ₈ H ₁₆ S ₅	
294		C ₁₂ H ₂₂ S ₄	A - S _n - B - S _n - A
295		C ₁₂ H ₂₃ S ₄	382 - 87
327		C ₁₂ H ₂₃ S ₅	414 - 87
382		C ₁₆ H ₃₀ S ₅	
414		C ₁₆ H ₃₀ S ₆	
415		C ₁₆ H ₃₁ S ₆	(502) - 87
447		C ₁₆ H ₃₁ S ₇	(534) - 87



(m/e) : signaux non observés



Malheureusement, pour ces filiations, les pics métastables sont de masse trop élevée et n'ont donc pu être identifiés. En effet, entre autre, pour la filiation 294→207 on aurait :

$$m^* = \frac{207^2}{294} = 145,74$$

Toutefois, ce phénomène s'expliquera lors des résultats de la chromatographie de perméation sur gel.

IV.- DISTILLATIONS ET CHROMATOGRAPHIES DE B₄

1. Distillations

Nous avons effectué deux distillations de B₄ sous 15 mmHg.(A) et sous 1 mmHg.(B).

Il faut préciser que très peu de produit distille, et que ces distillations conduisent à une décomposition importante du produit.

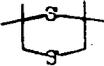
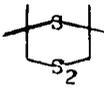
Nous avons suivi ces distillations par RMN¹H et mis en évidence 7 fractions différentes. En fait ces composés sont repérés par les signaux compris entre 2,5 et 3,5 ppm lesquels sont supposés être ceux des CH₂ contenus dans ceux-ci. Enfin nous avons calculé les pourcentages, par rapport à B₄, de ces 7 fractions en tenant compte des intégrations des spectres RMN¹H et de la masse des fractions recueillies, c'est à dire de la masse distillée.

Le tableau IV résume les résultats de ces deux distillations.

Au premier abord, ce tableau fait apparaître certaines incohérences. Par exemple, le pourcentage du signal 5 passe de 2,19 à 0,26 d'une distillation à l'autre. En fait ceci peut très bien s'expliquer en considérant que ce produit est très léger et qu'il n'est pas ou très peu piégé par le réfrigérant à eau lorsque l'on travaille sous un vide de 1 mmHg.

TABEAU IV

Distillations de B₄.

N° Signal en RMN ¹ H	δ (ppm) (CH ₂)	Distillation A(%) masse distillée m=4,85g	Distillation B(%) masse distillée m=6,35g	Attributions possibles
1	2,58	0,82	0,43	Produit léger-distille en tête en même temps que 5
2	2,69	0,41	0,71	
3	2,76	1,37	2,65	
4	2,87	3,25	7,32	Produit léger-distille après 1 et 5 
5	2,95	2,19	0,26	Produit léger-distille avec 1 $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{S}$
6	3,10	2,11	4,81	
7	3,24	3,40	3,68	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{S}_2$

Remarque : les pourcentages indiqués ne peuvent pas être considérés comme des pourcentages réels dans B_4 , puisque certains produits peuvent être le résultat de la décomposition d'autres produits plus lourds et finalement ces distillations nous ont permis surtout de mettre en évidence certains produits légers non décelables lors de l'étude chromatographique de perméation sur gel.

2. Chromatographie de perméation sur gel ¹¹(CPG)

2.1. Principe de la méthode

Cette méthode est basée sur la rétention sélective des molécules selon leur taille, du fait de leur pénétration dans des pores, remplis de solvant, d'une phase stationnaire appropriée.

Les grosses molécules sont exclues de la totalité ou d'une partie des pores. Elles vont donc migrer plus rapidement que les petites molécules qui peuvent aller dans un nombre de pores beaucoup plus important et qui seront donc plus retenues.

2.2. Application au cas de B_4

Cette méthode s'est avérée très efficace pour B_4 car les produits contenus dans celui-ci sont de même type et diffèrent surtout par leur taille.

Un chromatogramme analytique (figure 4) a mis en évidence onze fractions. Nous avons alors réalisé une chromatographie préparative et réussi à isoler sept fractions : 11 (0,5%); 10 (21,5%); 9 (5,5%); 8 (< 0,5%); 7 (7,2%); 6 (7,5%) et (1 à 5) (58,3%); (nous avons indiqué entre parenthèses les pourcentages approximatifs).

Nous allons maintenant examiner chacune de ces sept fractions et essayer d'en déterminer les structures à l'aide de diverses méthodes analytiques (essentiellement spectroscopiques).

FIGURE 4

CPV analytique de B₄.

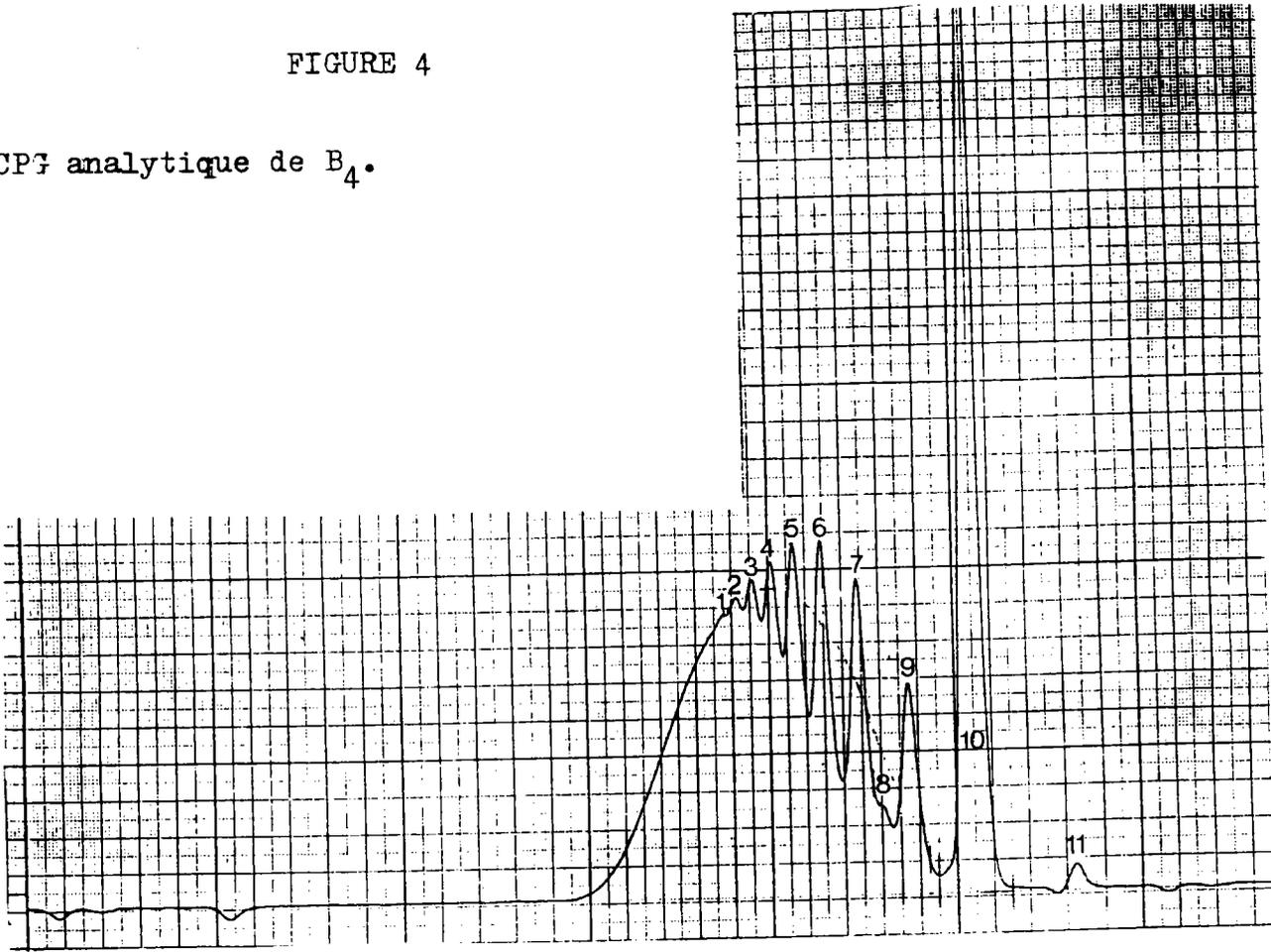
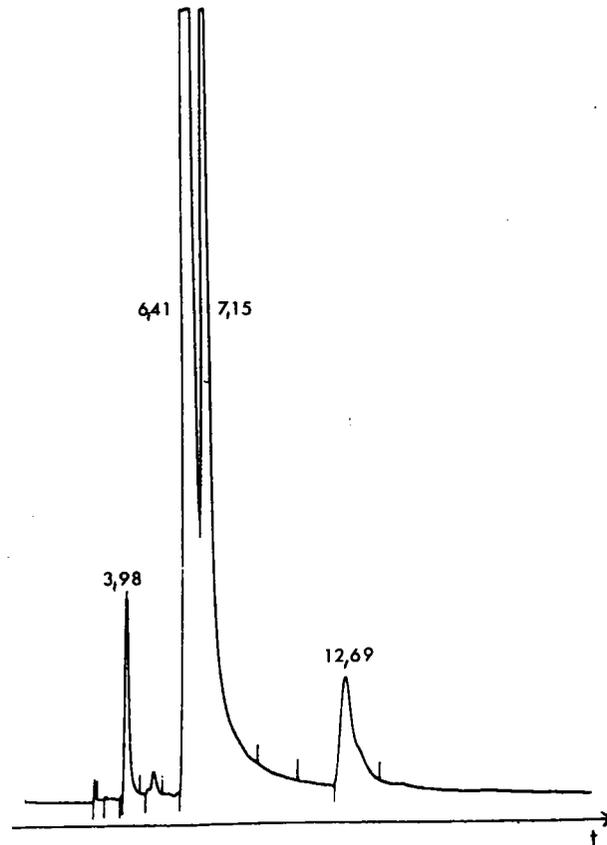


FIGURE 5

CPV de la fraction 10.



2.2.1. Fraction 11

Cette fraction en fait "n'en est pas une" et illustre parfaitement les problèmes analytiques posés au niveau industriel. En effet, nous n'avons isolé cette fraction 11 que lors de notre premier essai de C.P.G. Le produit analysé correspond à une préparation de plusieurs kilogrammes et les produits légers contenus dans 11 proviendraient probablement :

- de solvants
- de mauvais lavages de récipients
- d'entraînement de produits de parois...

Lors de nos essais ultérieurs, cette fraction 11 n'a plus été isolée et nous la considérerons donc comme un artefact.

2.2.2. Fraction 10

* L'analyse élémentaire de cette fraction a donné :

46,5 % C ; 7,6 % H ; 47,4 % S total = 101,5

* La tonométrie a fourni une masse moyenne $\bar{m} = 208$

* En fait, l'injection de cette fraction en CPV (figure 5) a montré qu'il y avait au moins quatre produits dont deux nettement majoritaires. Nous avons relevé les temps de rétention et donné le pourcentage de chacun de ces 4 produits. Ce dernier n'est cependant qu'indicatif puisqu'il faut se rappeler que la CPV entraîne de nombreuses décompositions pour les produits soufrés (surtout lorsque ceux-ci contiennent plusieurs soufres alignés).

t = 3,98 2,1 %

t = 6,41 69,4 %

t = 7,15 24,1 %

t = 12,69 4,1 %

* La spectrographie de masse a donné les fragmentations principales suivantes

m/e = 208 ; 152 ; 120 ; 88 ; 87 ; 56 ; 55.

Nous retrouvons ces fragmentations sur la S.M. de B₄ (tableau I).

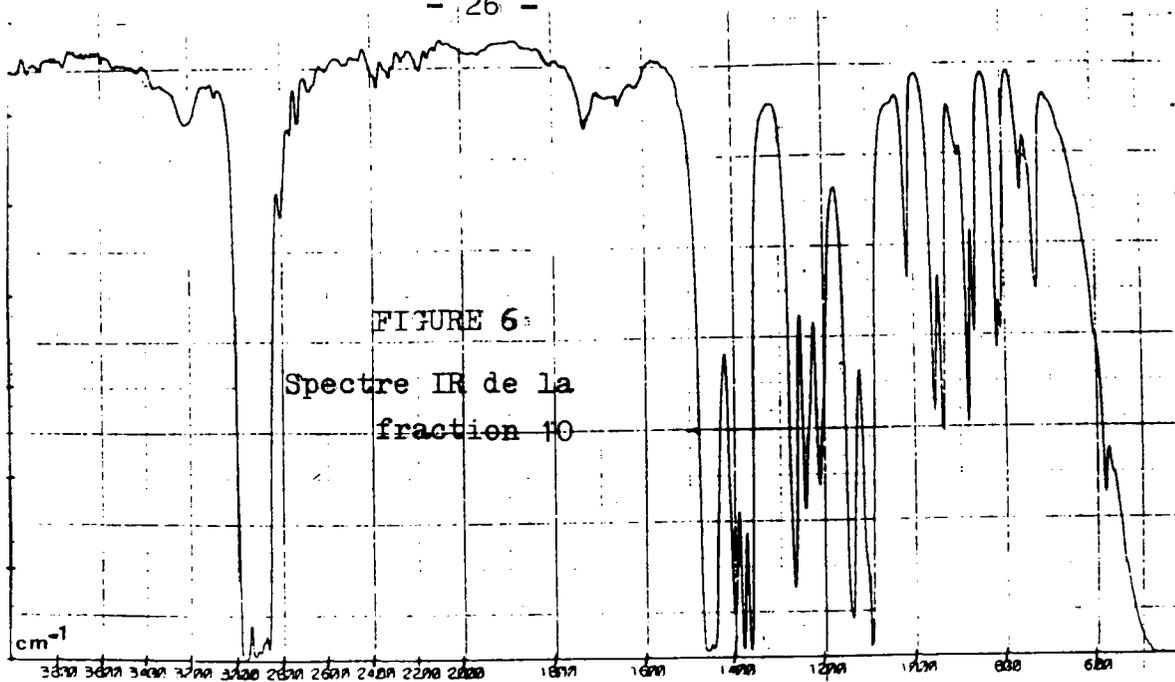


FIGURE 7
Spectre RMN ¹H de la fraction 10

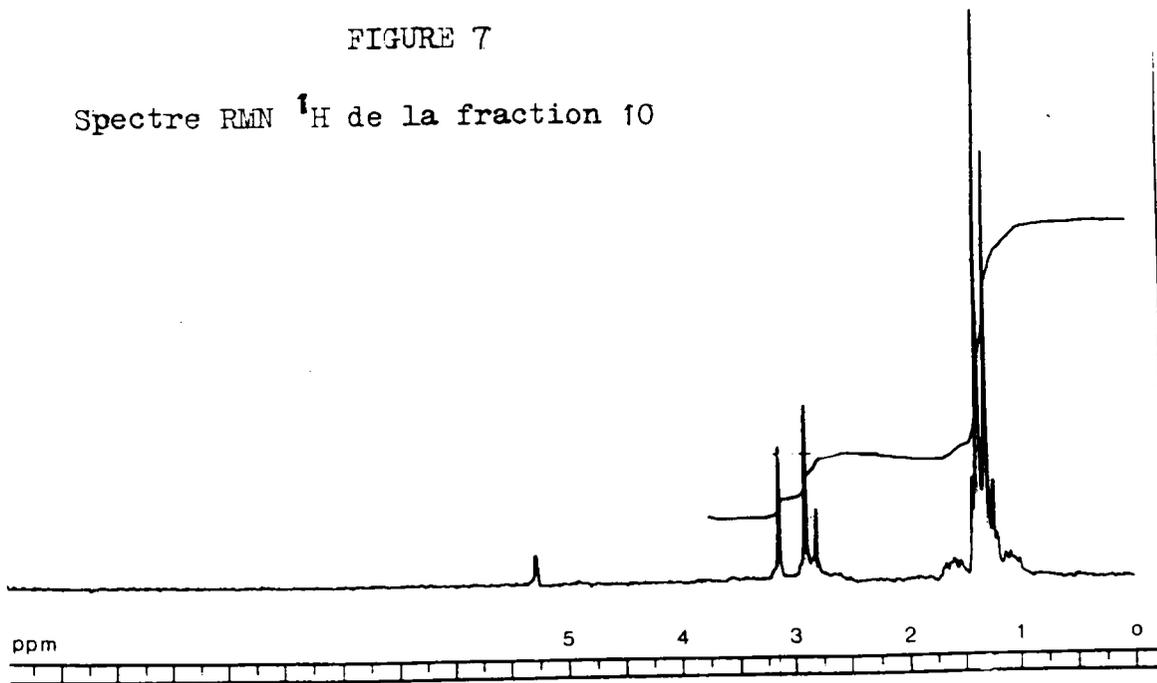
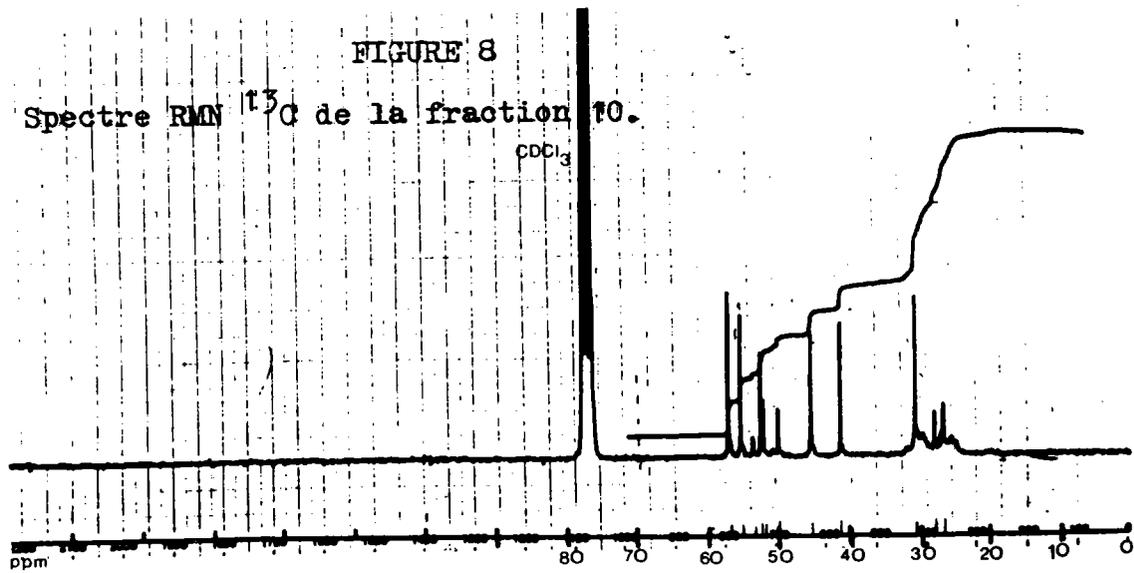


FIGURE 8
Spectre RMN ¹³C de la fraction 10.



* Spectre Infra-Rouge (figure 6)

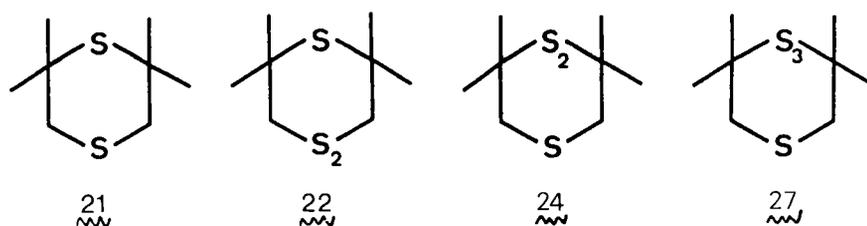
Il faut noter que ce spectre est très proche de ceux que nous avons obtenus pour les composés de synthèse 21, 22, 24 et 27 (voir plus loin). On note principalement sur ce spectre, l'absence de système du type $\text{>C}=\text{C}<$ et la présence de bandes caractéristiques du groupement $\text{>C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ à 1350 cm^{-1} et 1400 cm^{-1} .

* Spectre RMN¹H (figure 7)

Sur ce spectre on relève les valeurs suivantes :

zone des méthyles	: $\delta = 1,36 \text{ ppm}$ (signal faible)
	$\delta = 1,38 \text{ ppm}$ (signal fort)
	$\delta = 1,40 \text{ ppm}$ (signal très fort)
	$\delta = 1,41 \text{ ppm}$ (signal faible)
zone des méthylènes	: $\delta = 2,86 \text{ ppm}$ (signal faible)
	$\delta = 2,93 \text{ ppm}$ (signal très fort)
	$\delta = 3,15 \text{ ppm}$ (signal fort)

Or nous avons trouvé, pour les composés 21, 22, 24 et 27 les valeurs suivantes :



δ_{H} (CH ₃) en ppm	1,36	1,39	1,41	1,42
δ_{H} (CH ₂) en ppm	2,90	3,10	2,94	2,94

Suite à ces résultats, nous pouvons donc supposer la présence de ces quatre composés dans la fraction 10.

* Spectre RMN¹³C (figure 8)

Ce spectre a confirmé les suppositions émises lors de l'étude du spectre de RMN¹H.

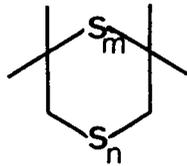
On observe en effet deux zones de carbones qui correspondent à nos hypothèses :

25 ppm < δ < 35 ppm carbone du type CH_3

40 ppm < δ < 60 ppm carbone du type $-\text{CH}_2-\text{S}-$ et $>\text{C}-\text{S}^-$

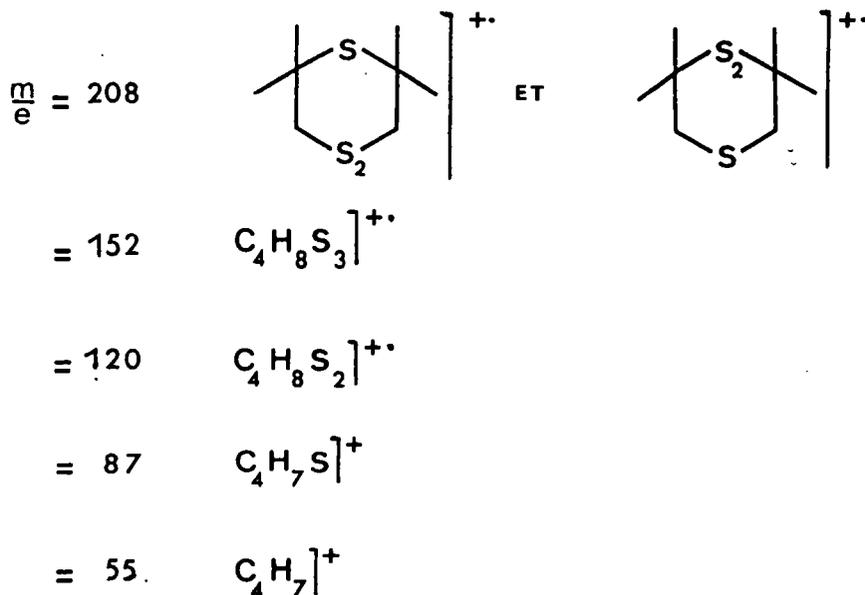
L'identification précise des bandes ^{13}C de la fraction 10 n'a pas été possible car nous ne disposons pas des spectres de RMN ^{13}C des produits de synthèse 21, 22, 24 et 27 à l'état pur (ces produits de synthèse sont obtenus en mélange, voir plus loin).

Cependant, les zones de sorties correspondent bien à ce que l'on peut attendre pour les systèmes :

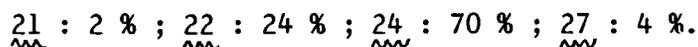


En conclusion de ces différents résultats, on peut faire les commentaires suivants :

- La tonométrie qui donne $m = 208$, peut-être considérée comme bonne puisque cette masse correspond à celle des composés 22 et 24, la perte de masse théorique du composé 21 étant compensée par le gain de masse du composé 27.
- Le spectre de masse de cette fraction 10 est tout à fait comparable à celui de B_4 et on observe les fragmentations principales suivantes :



On peut donc proposer la composition suivante pour cette fraction 10 :



Cette composition introduite dans les analyses élémentaires de chacun des composants donnerait :

$$C \% = 2 \times 54,55 + 94 \times 46,15 + 4 \times 40 = 46,07$$

$$H \% = 2 \times 9,09 + 94 \times 7,69 + 4 \times 6,67 = 7,67$$

$$S \% = 2 \times 36,36 + 94 \times 46,15 + 4 \times 53,3 = 46,3$$

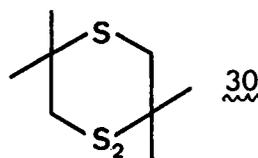
Ces résultats sont à comparer avec les chiffres obtenus lors de l'analyse expérimentale : 46,5 % C ; 7,6 % H et 47,4 % S ; ce qui donne une très bonne corrélation.

Compte tenu de l'abondance de cette fraction 10 dans B₄, ceci donne pour les composés $\underline{21}$, $\underline{22}$, $\underline{24}$ et $\underline{27}$ (valeurs rapportées à l'ensemble de B₄)

$$\underline{21} (0,5 \%) ; \underline{22} (5,2 \%) ; \underline{24} (15 \%) ; \underline{27} (0,8 \%)$$

Remarques :

- on a réalisé une C.P.V. préparative de la fraction 10. On a pu ainsi isoler les composés $\underline{22}$ et $\underline{24}$ et les identifier en comparant les spectres de RMN¹H avec ceux des composés de synthèse.
- Il serait possible d'envisager la présence du composé $\underline{30}$ dans B₄. En effet son spectre de RMN¹H correspondrait exactement à une addition des spectres des composés $\underline{22}$ et $\underline{24}$. En fait cette distinction ($\underline{30}$ et/ou $\underline{22+24}$) n'a que peu d'importance au point de vue industriel.



2.2.3. Fraction 9

* L'analyse élémentaire de cette fraction 9 donne :

$$48,53 \% C ; 7,36 \% H ; 42 \% S \quad \text{total} = 98 \%$$

ce qui est proche d'un système théorique C₁₂H₂₂S₄ : C % = 48,98

$$H \% = 7,48$$

$$S \% = 43,54$$

FIGURE 9

Spectre IR de la fraction 9.

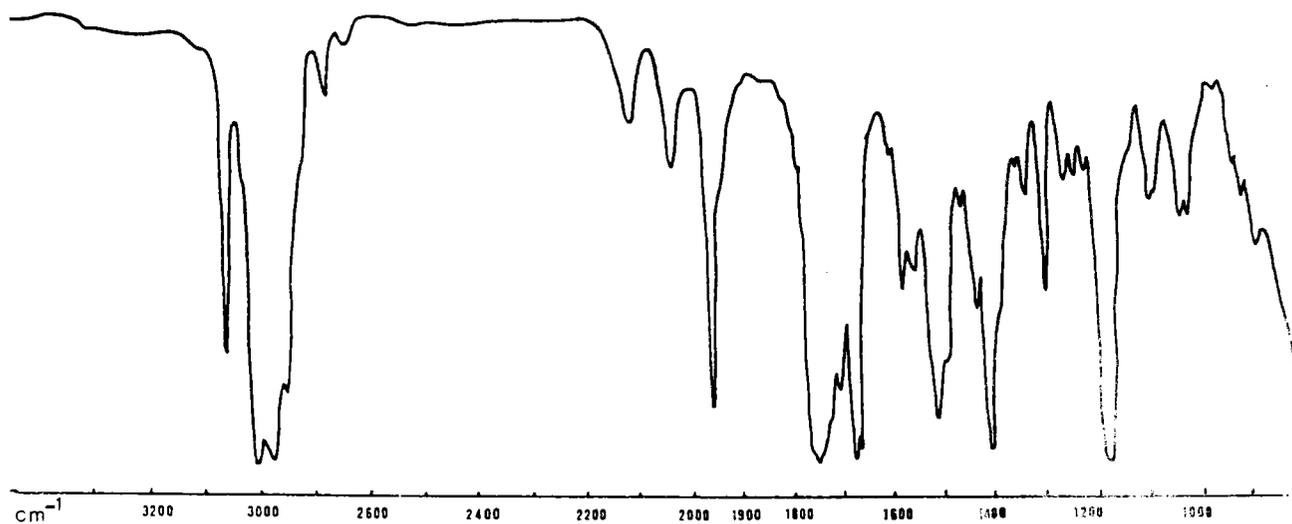
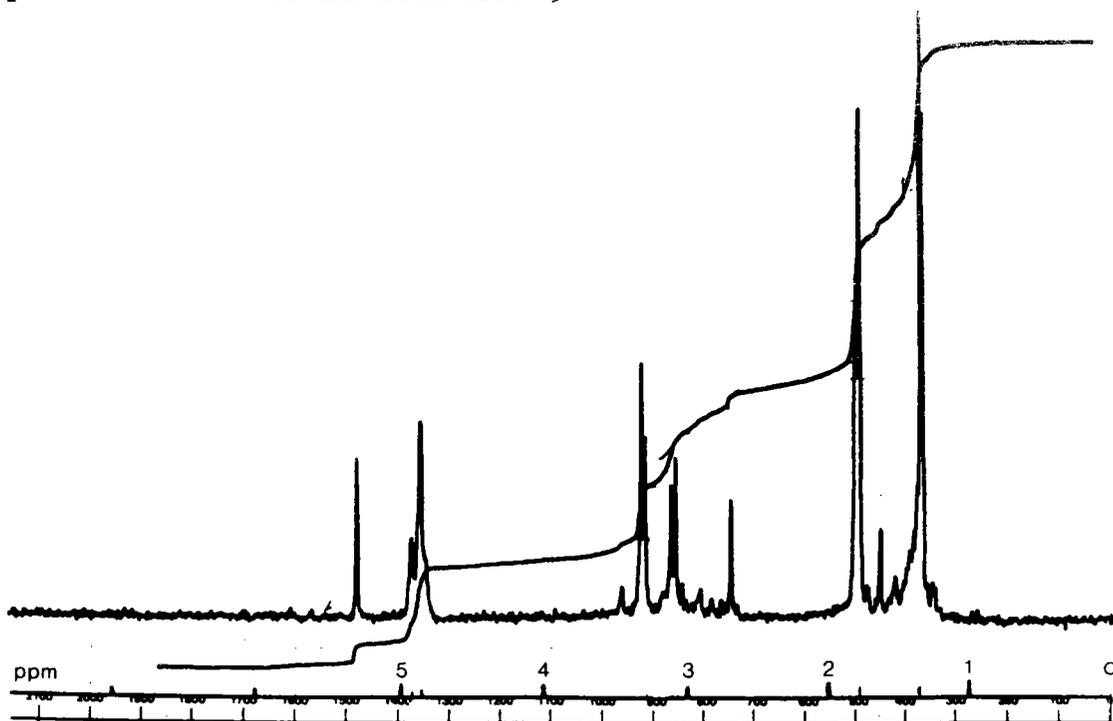


FIGURE 10

Spectre RMN ¹H de la fraction 9



* La tonométrie indique une masse moyenne $\bar{m} = 310$

* La spectrographie de masse donne :

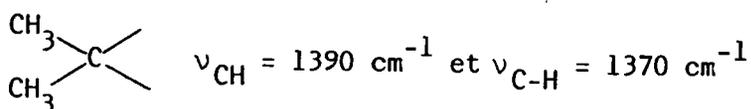
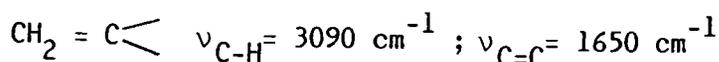
* un pic moléculaire à $m/e = 294$ $C_{12}H_{22}S_4$ T^+ .

* des fragments à $m/e = 207, 174, 142$

C'est à la vue de ce spectre de masse que nous avons choisi d'adopter la formule $C_{12}H_{22}S_4$ ($m = 294$) pour cette neuvième fraction. La différence de masse entre la S.M. et la tonométrie s'explique très bien par le fait que cette fraction contient après la CPG des impuretés (fractions 10, 8 et 7); ceci a été vérifié par une injection en CPV de l'échantillon obtenu après CPG.

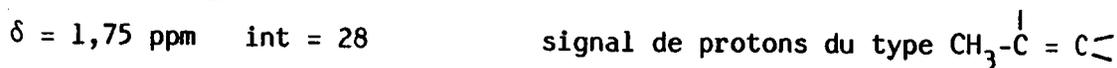
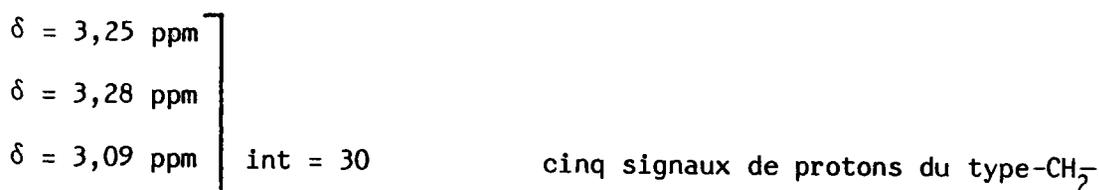
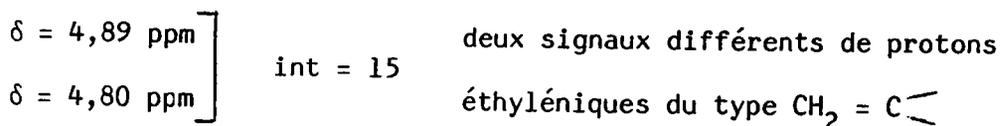
* Spectre I.R. : (figure 9)

Ce spectre met en évidence les systèmes suivants :



* Spectre RMN¹H : (figure 10)

Les principaux signaux observés sur ce spectre sont les suivants :

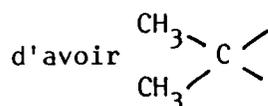


On observe donc plusieurs signaux différents pour les mêmes types de protons, ce qui signifie que la molécule est dissymétrique et par conséquent que des protons de même type se trouvent dans des environnements chimiques différents et/ou qu'il y a plusieurs produits dans cette molécule.

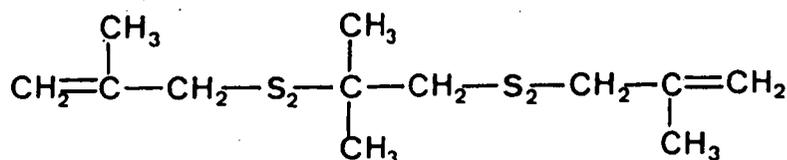
Les intégrations permettent de calculer le nombre de protons de chaque espèce présents dans cette molécule.

Le calcul donne en moyenne :

- 4 protons éthyléniques donc deux motifs $\text{CH}_2 = \text{C} \leq$
- 6 protons méthyléniques donc trois motifs $-\text{CH}_2-\text{S}-$
- 6 protons du type $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}} = \text{C} \leq$, donc deux motifs $\text{CH}_3-\overset{|}{\text{C}} = \text{C} \leq$
- 6 protons du type $\overset{\text{CH}_3}{\text{C}} \leq$: pour ce cas il ne reste que la possibilité



Suite à ces résultats nous proposons la formule suivante :

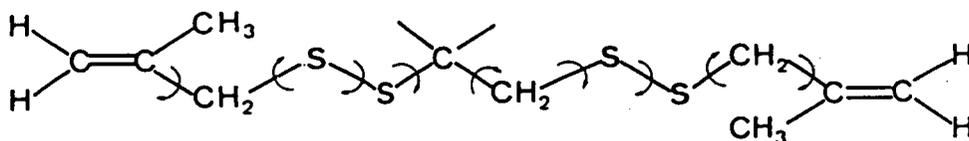


ou



Remarque : il faut bien noter que si cette formule peut expliquer la plupart des signaux du spectre de RMN^1H , il reste des signaux non expliqués.

En effet, pour la structure proposée, si certains protons sont chimiquement équivalents, ils ne le sont pas forcément magnétiquement. Ainsi pour une structure :



On peut envisager :

$\delta = 4,80$ et $4,89$ ppm : les $2 \text{ } \text{>C}=\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ et/ou les $2 \text{ } \text{>C}=\overset{\text{H}}{\text{C}}$ et un autre produit

$\delta = 3,25$ ppm (2 pics) les $2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{S}_2^-$ et/ou les $2 = \text{C} - \text{CH}_2 - \text{S}_2^-$ et un autre produit

$\delta = 3,09$ ppm (2 pics) le $-\overset{\text{C}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{S}_2^-$ et/ou le $-\overset{\text{C}}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{S}_2^-$ et un autre produit

$\delta = 1,75$ ppm (2 pics) les $2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}}$ et/ou les $2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}}$ et un autre produit

$\delta = 1,34$ ppm (2 pics) le système $\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ et/ou ce système et un autre produit

Même si l'on choisit dans chaque cas la première hypothèse, il reste des signaux non expliqués. Ceci pourrait provenir en particulier de structures du type :



Il faut noter à ce sujet que si l'on observe une différence importante sur le δ entre $-\text{CH}_2 - \text{S}$ et un $-\text{CH}_2 - \text{S}_2^-$, cette différence s'estompe^{4,9} lorsque l'on compare un $-\text{CH}_2 - \text{S}_2^-$ et un $-\text{CH}_2 - \text{S}_3^-$ (voir annexe 1).

Cependant, compte tenu du traitement¹² que subit B_4 avant son isolement nous pensons que des composés comportant trois sulfures alignés devraient être minoritaires.

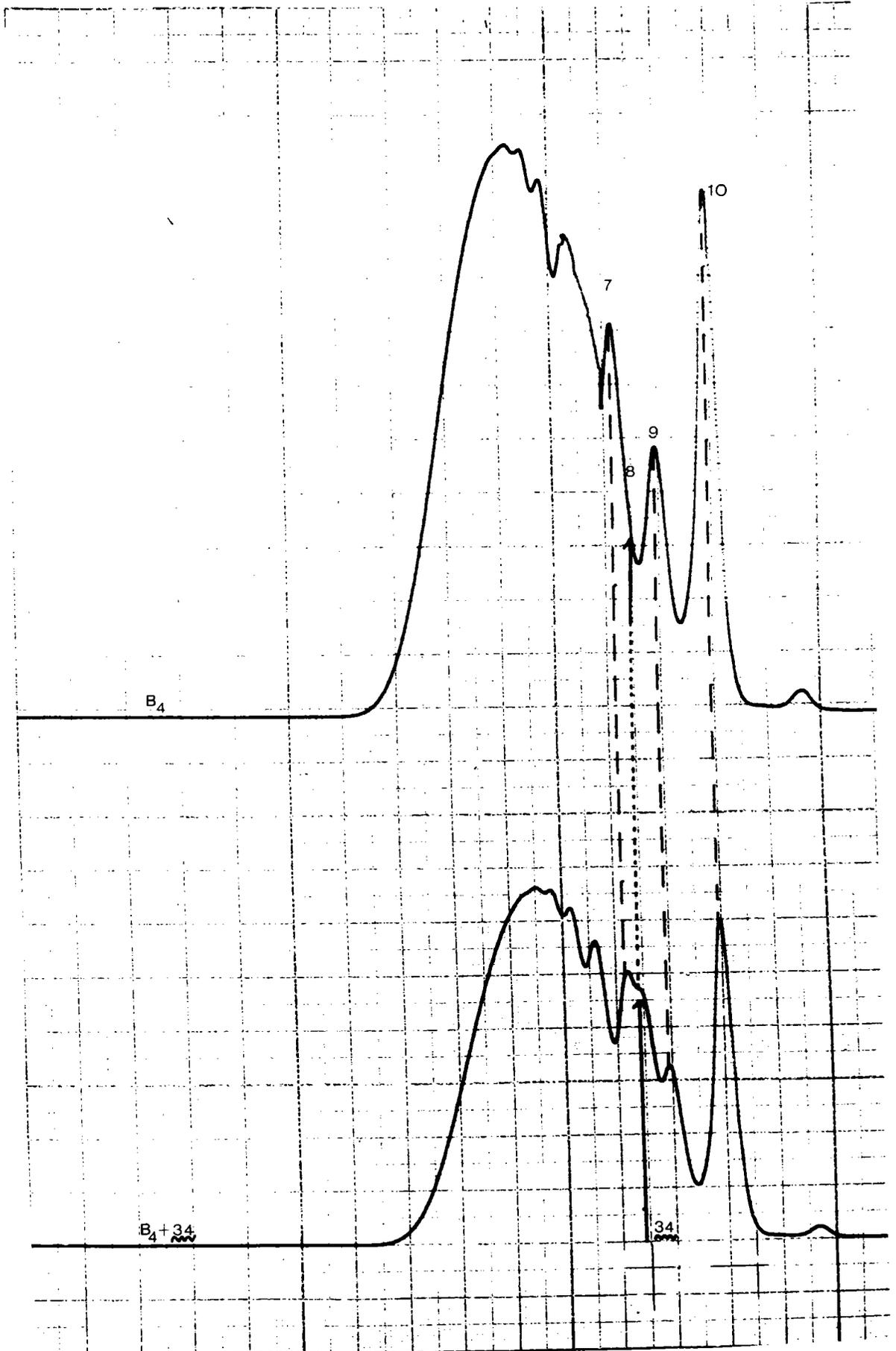
2.2.4. Fraction 8

Le pic représentant cette fraction est en fait un épaulement (figure 4).

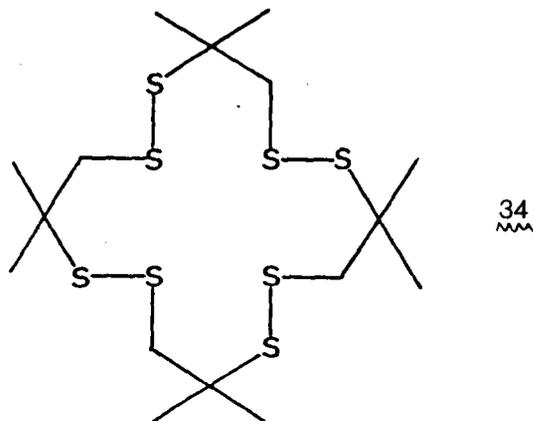
Ce produit est une masse pâteuse qui cristallise lentement ; mais il n'a pu être analysé correctement du fait de la trop faible quantité récupérée (voir note).

FIGURE 11

CPG du mélange ($B_4 + \underline{34}$).



Nous avons alors injecté B_4 en mélange avec le composé 34 (figure 11) en CPG. On constate que le pic de la fraction 8 et celui du composé 34 coïncident parfaitement et par conséquent nous proposons la structure 34 comme constituant de la fraction 8.



Remarque : il est assez surprenant que ce composé 34 sorte à cet endroit sur le spectre de CPG. En effet il est compris entre les fractions 9 ($\bar{m} = 294$) et 7 ($\bar{m} = 405$) alors que sa masse (480) ne le laissait pas prévoir.

Note : Compte tenu du très faible pourcentage de cette fraction 8 (probablement de l'ordre de 0,1 %), il était inutile (au niveau industriel) de vouloir en savoir plus. Les CPG préparatives étant longues et fastidieuses, nous avons donc renoncé à pousser plus avant nos investigations.

2.2.5. Fraction 7

L'analyse élémentaire donne les pourcentages :

47,37 % C ; 7,36 % H ; 43,9 % S

et la tonométrie indique une masse moyenne $\bar{m} = 405$

Ces valeurs sont comprises entre celles des deux ~~formules brutes~~

suivantes :

$C_{16}H_{30}S_5$ $m = 382$ ce qui donne 50,26 % C ; 7,85 % H ; 41,8 % S

$C_{16}H_{30}S_6$ $m = 414$ ce qui donne 46,38 % C ; 7,25 % H ; 46,38 % S

FIGURE 12

Spectre IR de la fraction 7

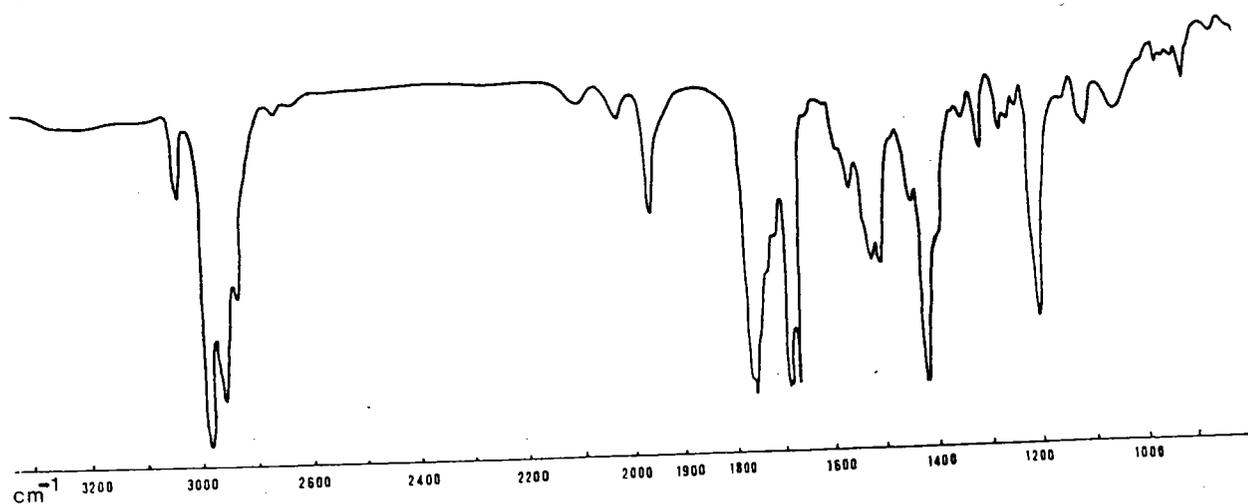
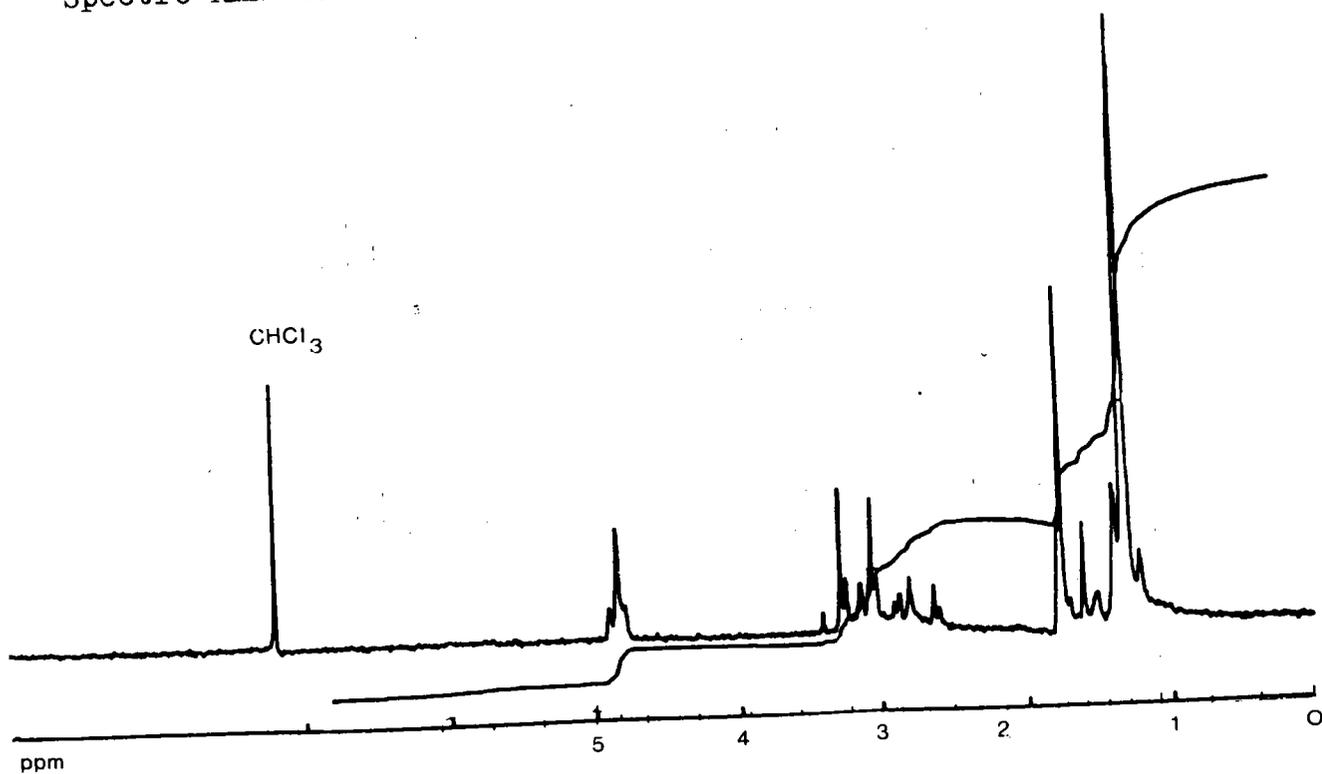


FIGURE 13

Spectre RMN ¹H de la fraction 7



On observe en effet un signal à $\frac{m}{e} = 382$ en S.M., cependant il ne faut pas y attacher trop d'importance, car on sait que la S.M. devient vite inefficace pour des composés soufrés de masse importante.

* Spectre I.R. : (figure 12)

Ce spectre est pratiquement identique à celui de la fraction 9 et il met en évidence les systèmes $\text{>C} = \text{CH}_2$ et $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

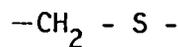
* Spectre RMN¹H : (figure 13)

De même que pour l'Infra-rouge, ce spectre est comparable au spectre de RMN¹H de la fraction 9.

On observe les principaux signaux suivants :

vers 4,79 ppm int = 7 au moins trois signaux de protons éthyléniques d'un système du type $\text{CH}_2 = \text{C} \diagdown$

entre 2,57 ppm et 3,36 ppm int = 23 nombreux signaux de protons du type -



$\delta = 1,7 \text{ ppm}$
 $\delta = 1,57 \text{ ppm}$

int = 16, protons du type $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \diagdown \end{array}$

$\delta = 1,27 \text{ ppm}$ int = 30, protons du type $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$

La différence entre les spectres des fractions 7 et 9 réside donc essentiellement dans les valeurs des intégrations.

Ainsi en considérant qu'on a au total 30 protons on peut envisager leur répartition de la manière suivante :

- quatre protons éthyléniques pour deux systèmes $\text{CH}_2 = \text{C} \diagdown$
- huit protons méthyléniques pour quatre systèmes $-\text{CH}_2 - \text{S} -$
- six protons méthyliques pour deux systèmes $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \diagdown \end{array}$
- douze protons méthyliques pour deux systèmes $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Suite à ces résultats nous proposons six structures pour les deux formules $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{S}_5$ et $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{S}_6$ envisageables :

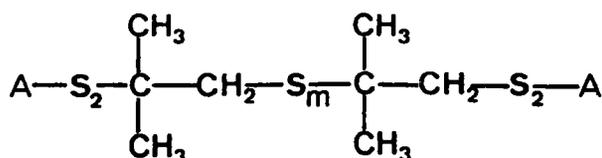


FIGURE 14

Spectre IR de la fraction 6

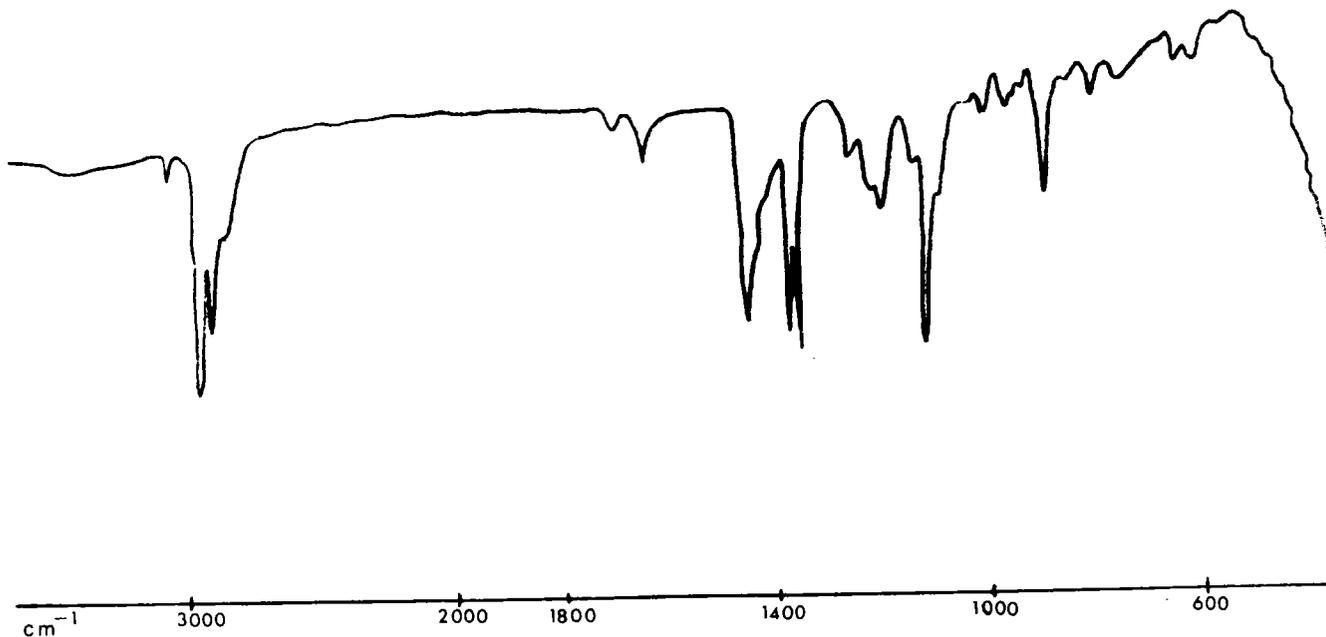
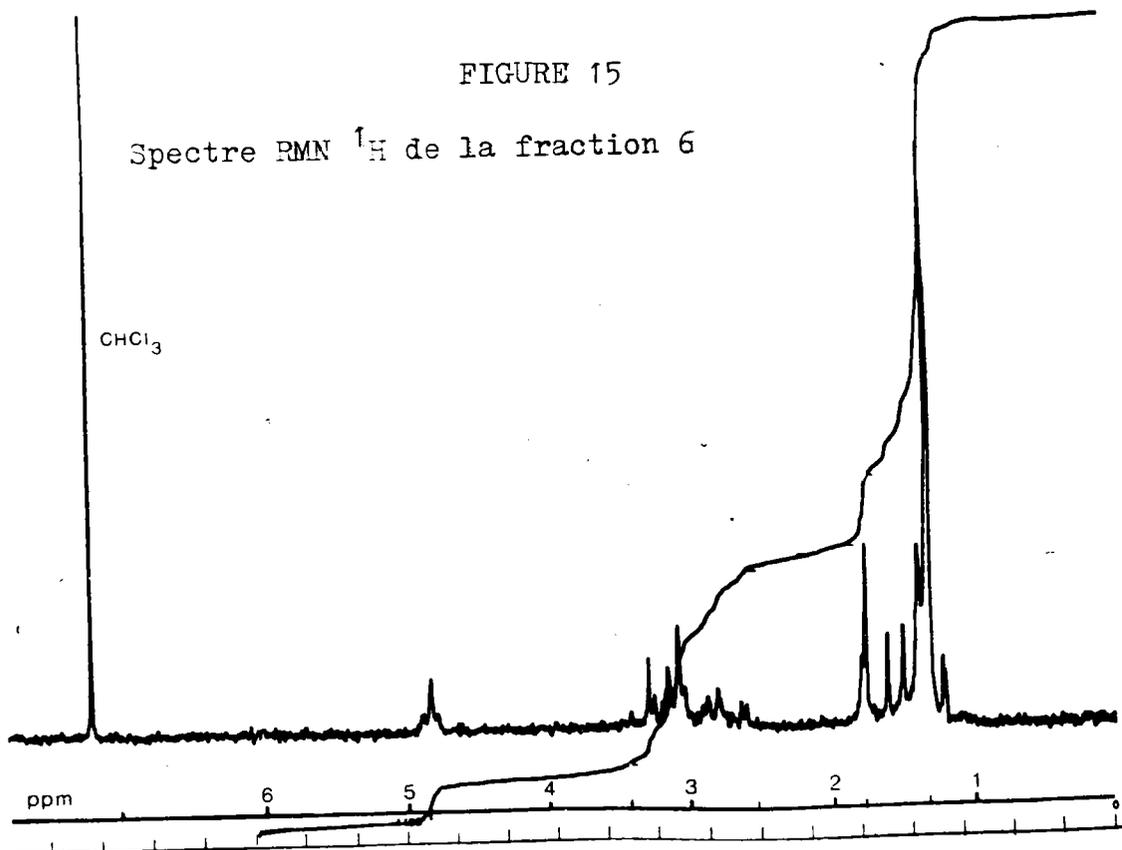
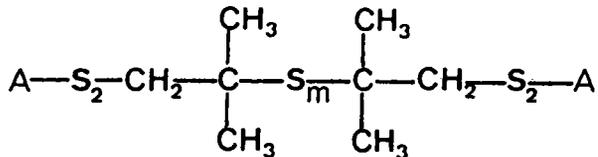


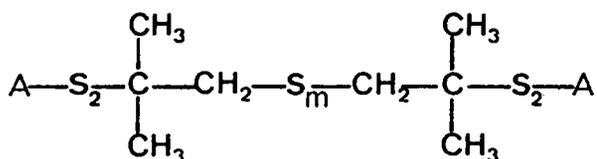
FIGURE 15

Spectre RMN ^1H de la fraction 6



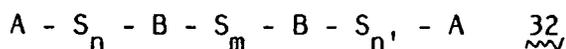


AVEC $m=1$ ET/OU $m=2$



Bien entendu, comme précédemment, on pourrait avoir tous les composés résultant des multiples combinaisons possibles. Néanmoins on peut raisonnablement écarter les possibilités avec quatre soufres alignés¹² et considérer les produits ayant trois soufres alignés comme minoritaires.

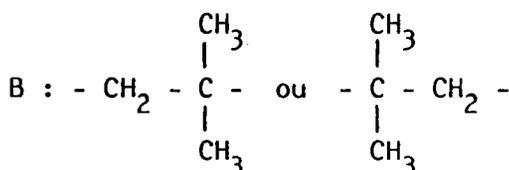
Toutes ces possibilités peuvent être réduites à une formule :



avec $n + n' + m = 5$ ou 6

et $n, n', m < 4$

et de façon majoritaire $n, n', m < 3$



2.2.6. Fraction 6 :

* L'analyse élémentaire donne :

46,2 % C ; 7,38 % H ; 46,0 % S

* La tonométrie indique une masse moyenne $\bar{m} = 480$

* En poursuivant le processus de récurrence amorcé lors de l'étude des fractions 9 et 7 on peut envisager les formules suivantes :

$C_{20}H_{38}S_7$ $m = 502$ ce qui donne 47,8 % C ; 7,57 % H ; 44,6 % S

$C_{20}H_{38}S_8$ $m = 534$ ce qui donne 44,94 % C ; 7,12 % H ; 47,94 % S

* Spectre I.R. : (figure 14)

Ce spectre est comparable à ceux des fractions 9 et 7 avec la mise en évidence des systèmes $CH_2 = C <$ et $\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{C}} >$

Toutefois on constate une nette diminution des bandes représentant le système $CH_2 = C <$

* Spectre RMN¹H : (figure 15)

Ce spectre est également très semblable aux spectres des fractions 9 et 7. On note les signaux suivants :

vers 4,78 ppm int = 8 protons éthyléniques du système $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$

de 2,5 à 3,4 ppm int = 36 cette zone devient assez confuse et correspond à des protons du type $-\text{CH}_2 - \text{S}-$

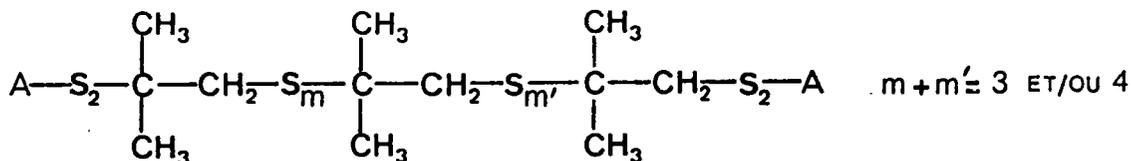
$\delta = 1,75$ ppm int = 17 protons du type $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$

$\delta = 1,28$ ppm int = 60 protons du type $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$

On aurait donc :

- quatre protons éthyléniques donc deux systèmes $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$
- dix protons méthyléniques donc cinq systèmes $-\text{CH}_2 - \text{S}-$
- six protons méthyliques donc deux systèmes $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$
- dix-huit protons méthyliques donc trois systèmes $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} - \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$

On peut donc proposer comme pour les cas précédents, les structures possibles suivantes :



On peut aussi envisager toutes les combinaisons possibles, mais étant donné le nombre croissant d'atomes dans la molécule, les possibilités deviennent innombrables.

Il est préférable alors d'établir la structure générale suivante :



avec $n + n' + m + m' = 7$ ou 8

$n, n', m, m' < 4$ et de façon majoritaire $n, n', m, m' < 3$

A et B désignant les groupements précédemment cités.

Remarque : cette fraction 6 réinjectée en CPG après la première séparation montre la présence des fractions légères ce qui explique l'erreur sur la tonométrie.

2.2.7. Fraction (1 à 5) :

C'est la fraction la plus importante en masse dans B₄. La tonométrie indiquant une masse moyenne $\bar{m} = 835$, il est bien évident que l'analyse élémentaire n'a plus grande signification. On peut cependant noter le pourcentage de soufre présent dans cette fraction : 48,7 %.

* Spectre I.R. (figure 16) et spectre RMN¹H (figure 17) :

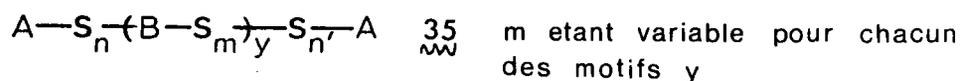
Ces deux spectres sont comparables à ceux des fractions 6, 7, 9 précédemment étudiées.

Pour le spectre I.R. on note une nouvelle diminution des bandes caractérisant le système CH₂ = C \leq

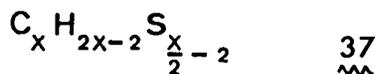
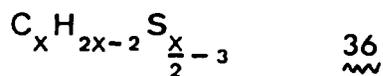
Ceci est confirmé par le spectre de RMN¹H dans lequel les signaux des protons des systèmes CH₂ = C \leq et CH₃ - C \leq deviennent très faibles.

La zone située entre 2,5 et 3,5 ppm se présente sous forme d'un massif et ceci implique donc l'existence de nombreux systèmes - CH₂ - S-différents les uns des autres. On comprend alors que la mesure des intégrations devient aléatoire.

En procédant de la même façon que pour les fractions 6, 7 et 9 on peut alors proposer des structures du type :



On aurait alors deux séries de produits :



Les pourcentages de soufre de quelques uns de ces produits sont présentés dans le tableau V.

Or nous savons que les produits les plus lourds de B₄ présentent une masse maximum située entre 2050 et 2200, ce qui correspond à peu près à la

FIGURE 16

Spctre IR de la fraction(1à5)

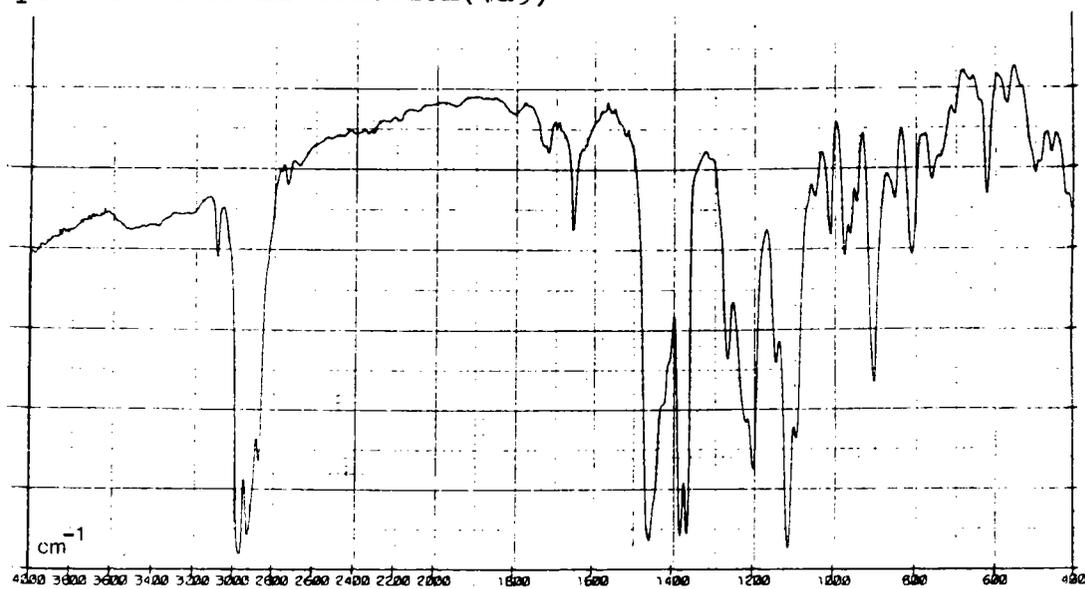


FIGURE 17

Spctre RMN ¹H de la fraction (1à5)

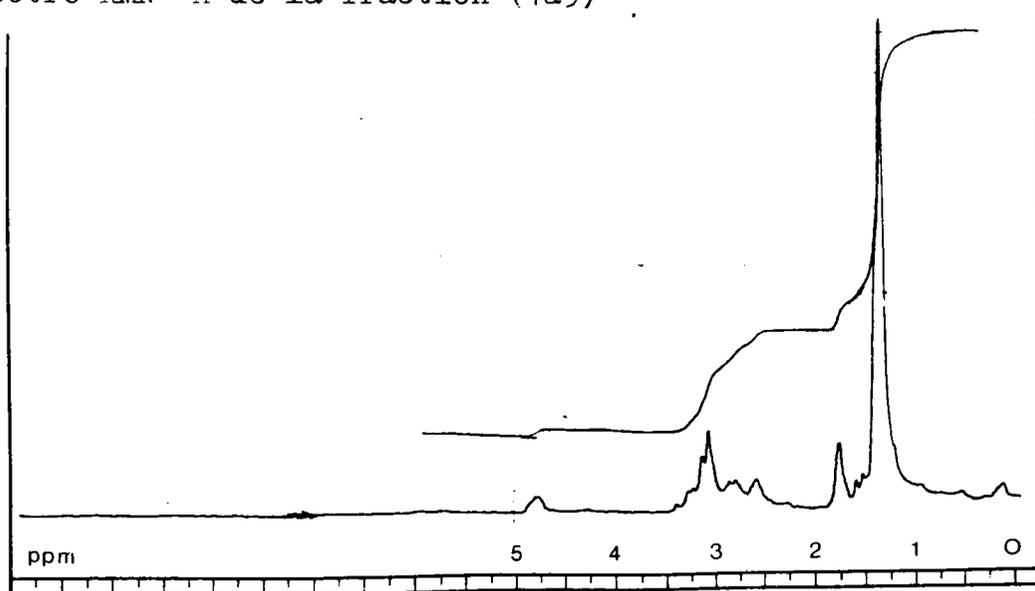


TABLEAU V

Pourcentages de soufre de quelques produits vraisemblablement contenus dans la fraction (1-5).

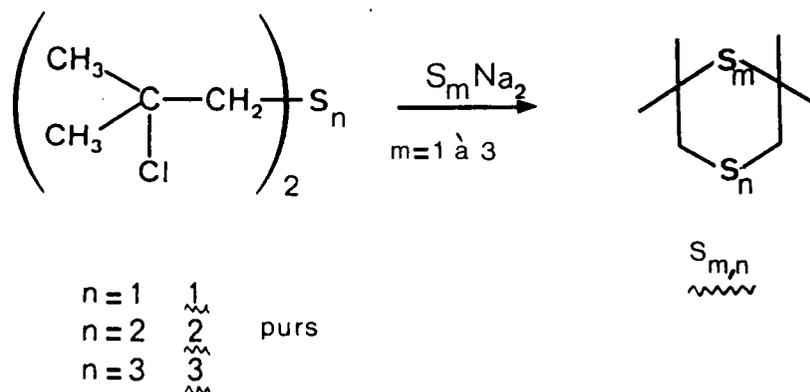
$C_x H_{2x-2} S_{\frac{x-3}{2}}$		$C_x H_{2x-2} S_{\frac{x-2}{2}}$	
Formule et masse	% de soufre	Formule et masse	% de soufre
$C_{24} H_{46} S_9$ m=622g	46,3	$C_{24} H_{46} S_{10}$ m=654g	48,9
$C_{36} H_{70} S_{15}$ m=982g	48,9	$C_{36} H_{70} S_{16}$ m=1014g	50,5
$C_{72} H_{142} S_{33}$ m=2062g	51,2	$C_{72} H_{142} S_{34}$ m=2094	51,9
$C_{76} H_{150} S_{35}$ m=2182g	51,3	$C_{76} H_{150} S_{36}$ m=2214g	52,0

masse des composés contenant 16 atomes de carbone. De plus, étant donné la masse moyenne (835) donnée par la tonométrie et le pourcentage de soufre (48,7 %) fourni par l'analyse élémentaire, il est raisonnable de suggérer que cette fraction (1-5) est composée de produits du type $\overset{36}{\sim}$ et $\overset{37}{\sim}$ avec un nombre d'atomes de carbone variant entre 24 et 76.

V.- SYNTHESES DE DERIVES CYCLIQUES

1. Composés cycliques du type $S_{m,n}$:

Compte tenu des résultats précédents nous avons pensé qu'il était nécessaire de synthétiser divers composés cycliques par action d'un réactif $S_m Na_2$ sur les composés chlorés $\overset{1}{\sim}$ à $\overset{3}{\sim}$. Le processus espéré était le suivant :



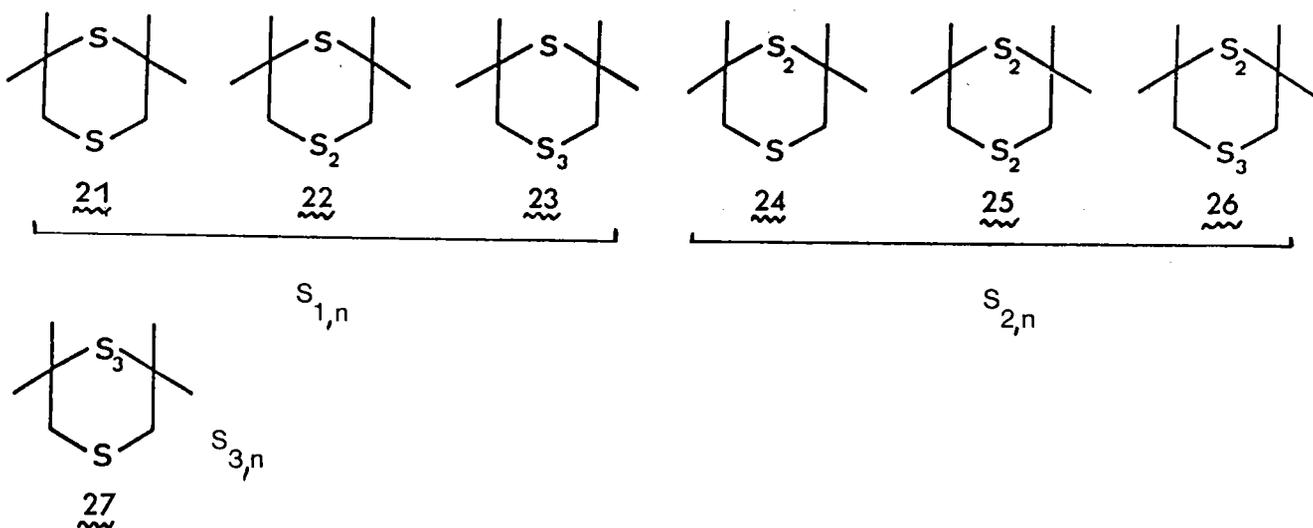
Ces réactions ont été essayées dans des conditions opératoires proches de celles utilisables dans l'industrie.

La réaction de cyclisation peut permettre d'obtenir une multitude de produits (il suffit de faire varier m et n). Nous nous sommes limités aux produits pour lesquels m,n = 1 à 3 en utilisant trois modes opératoires différents :

- le premier est celui utilisé industriellement par l'IFP pour le passage $M \rightarrow B_4$ (méthode A).
- le second mis au point au laboratoire consiste à utiliser les mêmes réactifs avec la technique des grandes dilutions (méthode B).

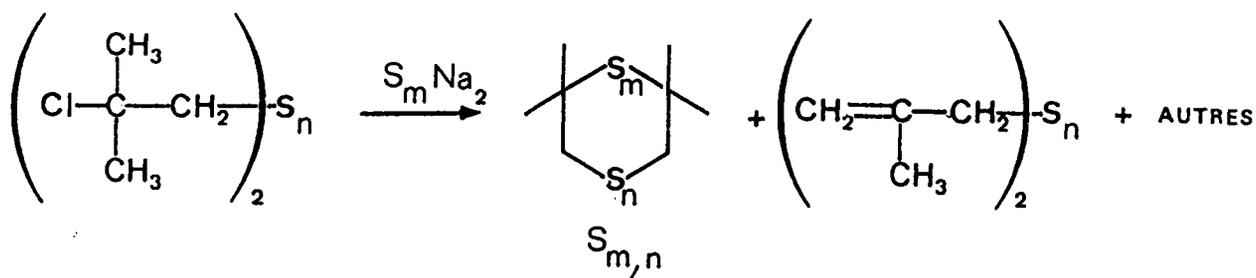
- le troisième également mis au point au laboratoire consiste à utiliser la technique du transfert de phase (méthode C) : nous verrons que cette méthode conduit à des résultats surprenants.

Dans tous les cas les réactions conduisent à des mélanges ; cependant elles sont suffisantes pour permettre l'identification des composés cycliques suivants :



Nous n'avons pas effectué toutes les réactions possibles avec les trois modes opératoires précisés ci-dessus, nous contentant de celles les plus représentatives. Dans le tableau Va nous avons porté les pourcentages d'éthyléniques (composés non souhaités) obtenus.

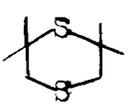
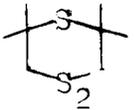
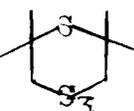
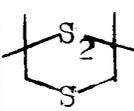
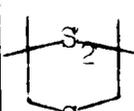
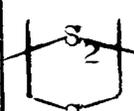
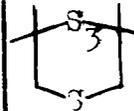
Globalement nous avons observé les réactions suivantes :



Pour ces réactions, l'exploitation industrielle consiste à favoriser au maximum les composés comportant un fort pourcentage de soufre et un pourcentage pratiquement nul de doubles liaisons (dans notre cas les composés $S_{m,n}$) et à défavoriser au maximum la formation de composés éthyléniques qui

TABLEAU V_a

Pourcentages relatifs d'éthyléniques* dans les préparations des composés S_{m,n}.

Composé S _{m,n}	Méthode A T=40°C	Méthode A T=90°C	Méthode A T=-15°C	Méthode B	Méthode C
 21	0%	—	—	9%	pas de réaction
 22	26 à 32%	10%	30%	11%	52%
 23	50 à 54%	—	—	—	62%
 24	0%	—	—	—	—
 25	24 à 30%	—	—	—	—
 26	15 à 20%	—	—	—	—
 27	0%	0%	—	—	—

* Ces pourcentages relatifs sont calculés selon la même technique que celle exposée dans le chapitre III page 125

résistent mal à l'oxydation et qui sont donc de mauvais additifs pour lubrifiants.

On peut constater :

- que le mode opératoire A réalisé à 40°C (conditions industrielles actuelles) conduit à un pourcentage non négligeable de composés éthyléniques, sauf lorsque le composé de départ est 1. Contrairement à ce que l'on pouvait penser, une diminution de température favorise la réaction d'élimination de HCl, tandis qu'une augmentation de température défavorise celle-ci, et par conséquent, la formation de composés éthyléniques.
- que le mode opératoire B semble favoriser la réaction souhaitée (donc la disparition d'éthyléniques). Ce procédé a toutefois le désavantage industriel important : l'utilisation de solvants en grosses quantités.
- que dans tous les cas, l'utilisation du composé 1 comme produit de départ conduit à un pourcentage minimum de composés éthyléniques et donc à un résultat favorable.

Les spectres de RMN¹H de mélanges obtenus sont présentés dans le tableau Vb.

Cas particulier du mode opératoire C:

Avec ce mode opératoire, nous avons pour but la préparation des composés $S_{m,n}$ par action de S_mNa_2 sur les dérivés chlorés 1 et 3 en utilisant la technique du transfert de phase.

Or, dans les conditions utilisées, un dérivé chloré comportant n sulfures conduit, à côté des composés $S_{m,n}$ minoritaires dans ce cas, au sulfure éthylénique contenant n sulfures et à celui contenant n + 1 sulfures.

Remarque : Parmi les composés $S_{m,n}$ que nous avons préparés, seuls deux produits sont décrits dans la littérature (de 1946 à nos jours). Il s'agit des composés 21 et 24.

De plus il faut noter que les renseignements fournis par les travaux mentionnés sont vraiment minimum et inutilisables ^{14a,14b}.

TABLEAU V_b

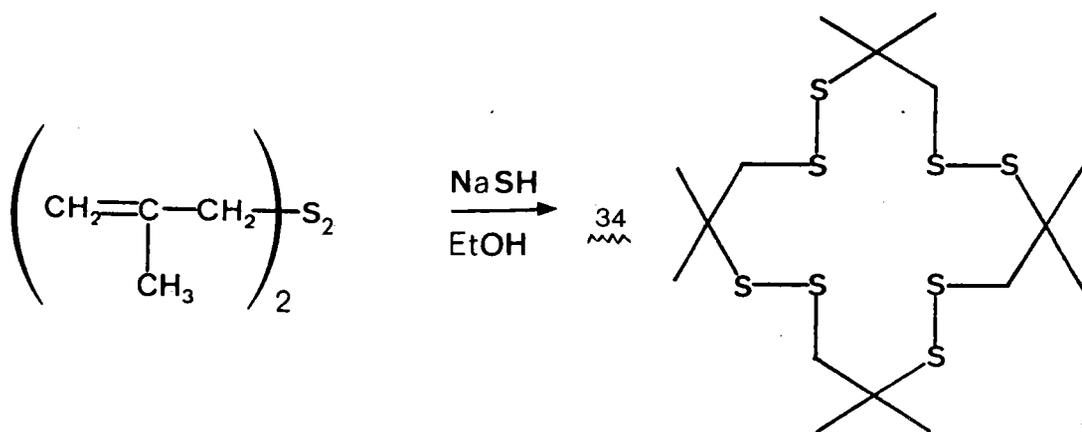
RMN ¹H des composés S_{m,n} étudiés, en mélange avec les composés éthyléniques 11 à 13 et les produits minoritaires non identifiés.

Composés	Déplacements chimiques(ppm) (éthyléniques:- -) (Signaux des composés S _{m,n} attendus:_____)
<u>21</u>	1,2; <u>1,36</u> ; 1,44; 1,63 ; 2,75 ; <u>2,90</u>
<u>22</u> , (<u>12</u>)	<u>1,39</u> ; <u>1,82</u> ; 2,81 ; <u>3,1</u> ; <u>3,31</u> ; <u>4,86</u>
<u>23</u> , (<u>13</u>)	<u>1,39</u> ; <u>1,45</u> ; <u>1,83</u> ; 3,11 ; <u>3,23</u> ; 3,28 ; <u>3,43</u> <u>4,89</u>
<u>24</u>	1,23 ; 1,32 ; <u>1,41</u> ; 1,66 ; 2,61 ; 2,89 ; <u>2,94</u> 3,07 ; 3,23 ; <u>3,37</u>
<u>25</u> , (<u>12</u>)	1,39 ; <u>1,43</u> ; 1,64 ; <u>1,84</u> ; 3,11 ; <u>3,18</u> ; <u>3,29</u> 3,44 ; <u>4,89</u>
<u>26</u> , (<u>13</u>)	1,39 ; <u>1,48</u> ; 1,58 ; <u>1,84</u> ; 3,1 ; 3,18 ; <u>3,25</u> ; <u>3,39</u> ^a ; <u>3,46</u> ^a ; 3,50 ; <u>4,87</u> ^b ; <u>4,94</u> ^b
<u>27</u>	1,3 ; 1,39 ; <u>1,42</u> ; 1,64 ; 2,88 ; <u>2,94</u> ; 3,22 3,36

a,b : nous ne pouvons pas choisir entre ces deux signaux compte tenu du mélange.

2. Préparation de l'octaméthyl- 1,1,5,5,9,9,13,13 octathiacyclohexadécane
3,4,7,8,11,12,15,16 :

Ce composé peut-être obtenu de diverses manières en utilisant les méthodes préconisées par LANDIS et al. ¹⁴. Il faut cependant noter que les rendements indiqués par les auteurs sont très largement supérieurs aux rendements réels observés.



Nous avons effectué les spectres de RMN¹H et ¹³C de ce composé et observé les déplacements chimiques suivants :

$$\delta \text{ } ^1\text{H} (\text{CS}_2) = 1,50 \text{ ppm} (\text{CH}_3) ; 3,30 \text{ ppm} (\text{CH}_2)$$

$$\delta \text{ } ^{13}\text{C} (\text{CS}_2 + \text{CDCl}_3) = 25,3 \text{ ppm} (\text{CH}_3) ; 51,4 \text{ ppm} (\text{---}\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}\text{---}) ; 56,9 \text{ ppm} (\text{CH}_2)$$

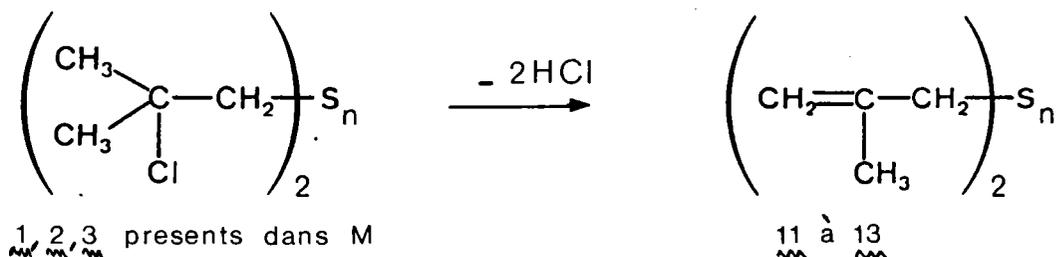
Remarque : les autres synthèses que nous avons effectuées et qui sont utiles à la détermination de la composition du mélange B₄ sont présentées dans l'annexe 1.

VI.- DISCUSSION SUR LES REACTIONS OBSERVEES LORS DU PASSAGE M → B₄ :

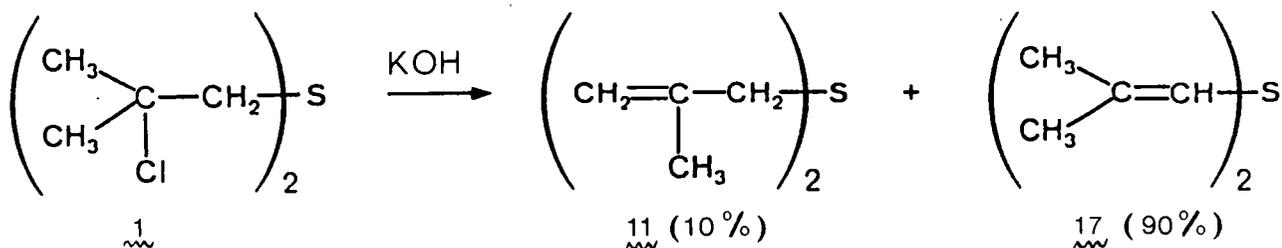
Nous allons examiner chaque type de composé présent dans B₄ et proposer un mode de formation plausible à partir du mélange M. Avant de débiter cette discussion, précisons que nous avons vérifié que le passage M → B₄ n'est vraisemblablement pas du type radicalaire.

1. Composés éthyléniques 11 à 13 :

Ces composés proviennent d'une élimination de deux molécules d'acide chlorhydrique à partir des composés chlorés 1, 2 ou 3.



Au sujet de cette réaction il faut bien noter que l'on obtient uniquement l'alcène le moins encombré alors que les réactions d'élimination réalisées en milieu basique fort (KOH) sur le produit 1 pris pur conduisent de façon majoritaire à l'alcène le plus substitué (voir annexe 1)^{14c}.

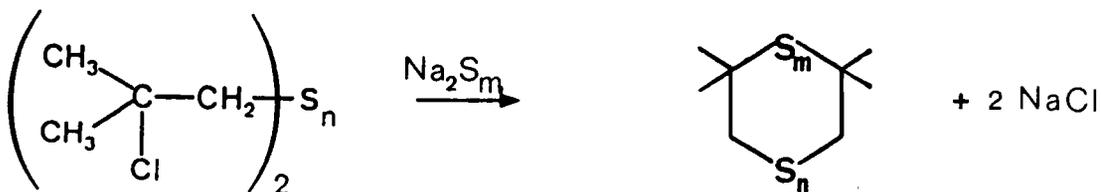


Cette différence provient vraisemblablement du milieu réactionnel utilisé lors du passage industriel $M \rightarrow B_4$. En effet dans ce cas nous ne sommes pas en présence d'une base forte et peu encombrante comme KOH mais de réactifs du type $S_m Na_2$ et RS_n^- .

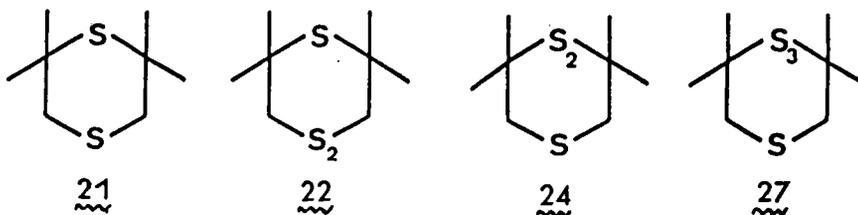
2. Composés cycliques :

2.1. Produits notés $S_{m,n}$

Ces composés sont obtenus par condensation de Na_2S_m sur les dérivés dichlorés 1 à 3 avec élimination de deux molécules de NaCl.

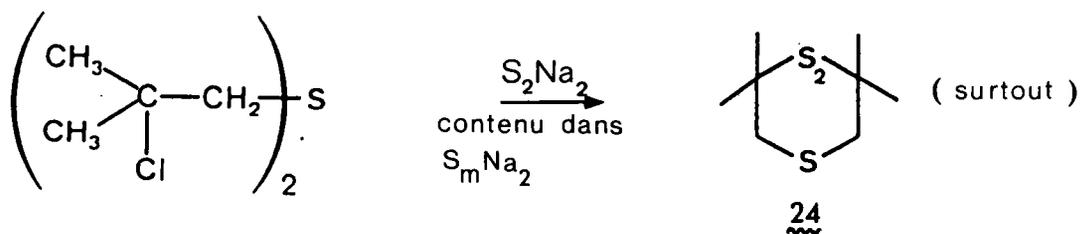


Avec en particulier :



Le fait que l'on obtienne principalement les composés 22 et 24 n'est pas étonnant puisque l'on sait que dans le mélange de départ M les composés 1 et 2 sont majoritaires et que le système S_mNa_2 est constitué principalement de S_1Na_2 et S_2Na_2 .

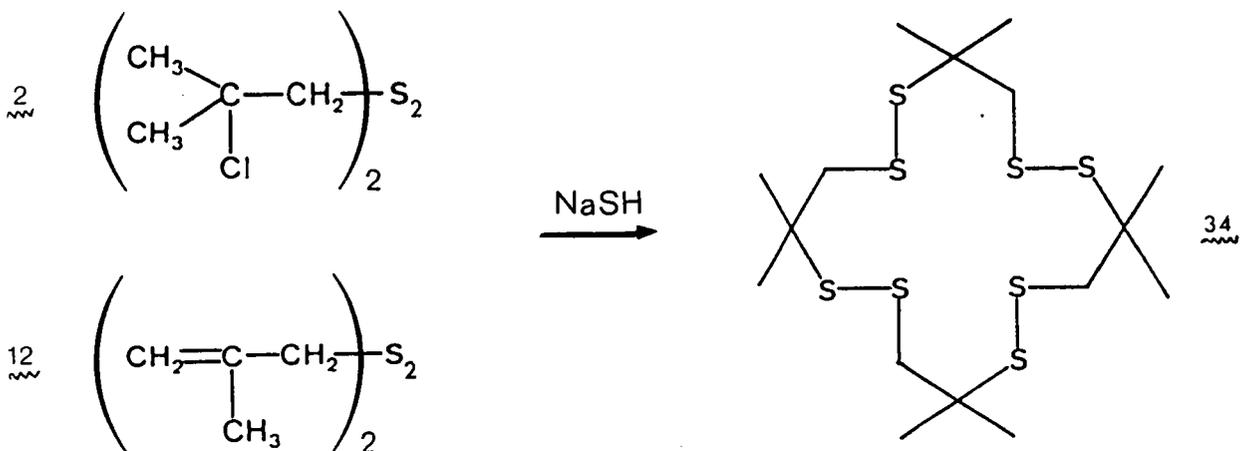
Par ailleurs nous avons vu que le composé 1 ne donne pratiquement aucun éthylénique par réaction avec S_mNa_2 (voir paragraphe précédent). Il est donc bien logique que le composé cyclique 24 soit le plus abondant.



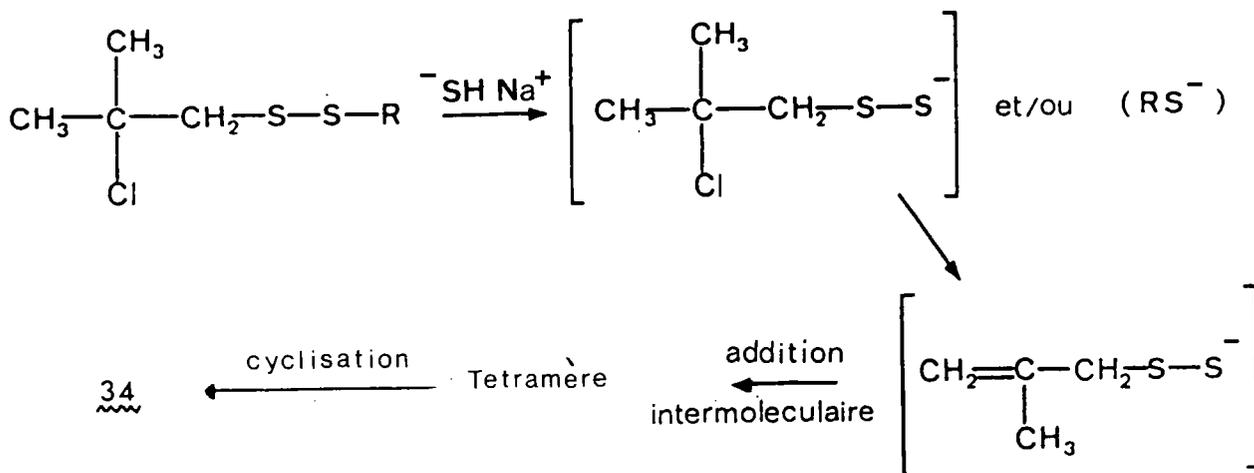
Ces considérations expliquent donc bien la composition proposée pour la fraction 10.

2.2. Composé 34 :

La formation de ce composé (très minoritaire dans B_4) est certainement due au fait que des ions SH^- apparaissent dans le milieu réactionnel. En effet on sait ¹⁴ que les produits 2 ou 12 traités par NaSH conduisent au composé 34.



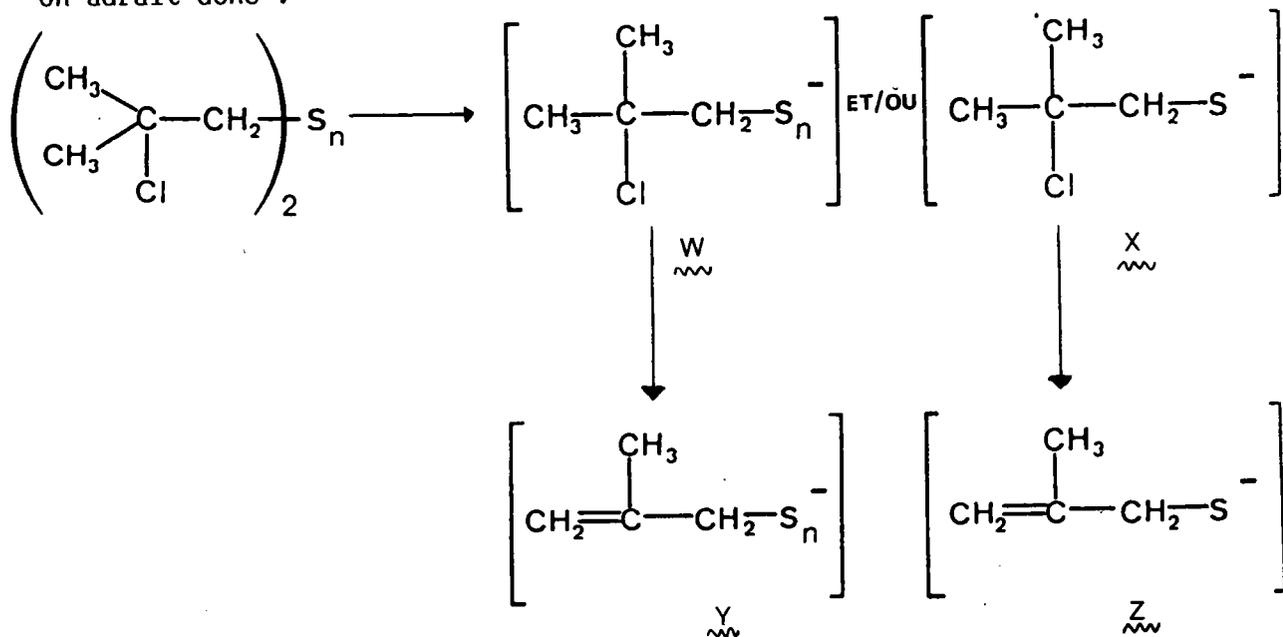
selon le processus décrit par LANDIS et al. ¹⁴,



3. Composés éthyléniques à longues chaînes :

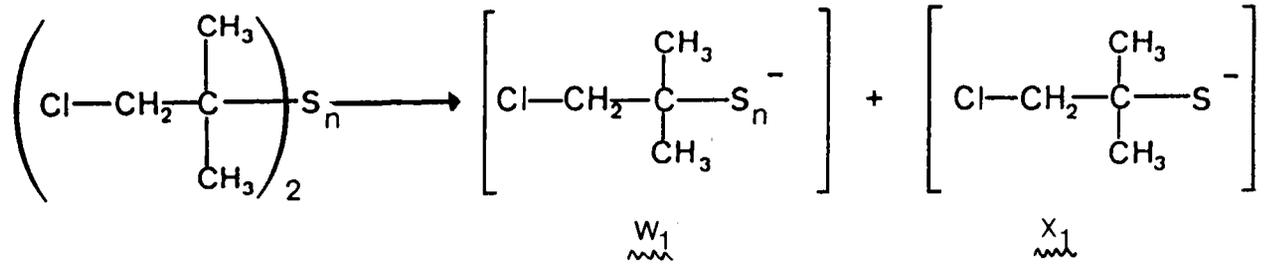
On peut expliquer la formation de ces composés par un mécanisme proche de celui décrit par LANDIS et al. ¹⁴.

On aurait donc :



Remarque : les composés éthyléniques formés lors de la synthèse de B_4 peuvent réagir selon le même processus : on obtient les mêmes résultats qu'avec les composés chlorés.

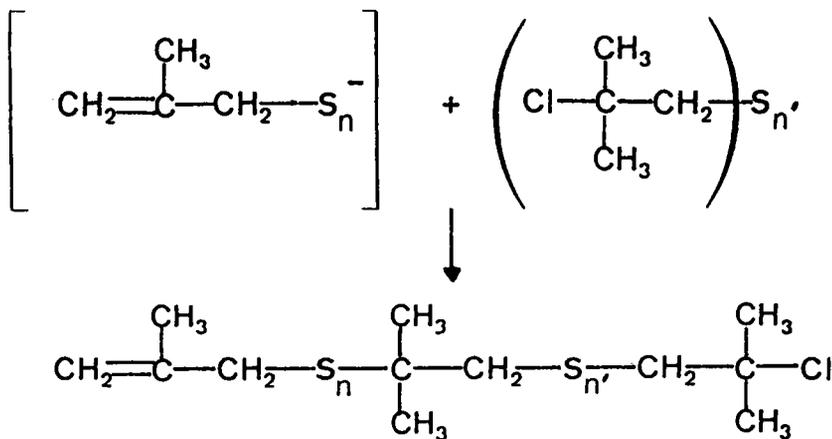
De la même manière les composés $\underline{\underline{7}}$ et $\underline{\underline{8}}$ donneraient :



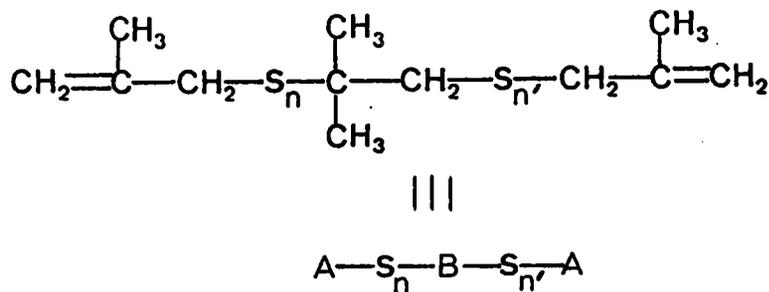
Nous avons alors six intermédiaires réactionnels W, X, Y, Z, W_1, X_1 qui peuvent réagir soit entre eux soit avec les composés chlorés.

Il pourrait donc se produire les réactions suivantes :

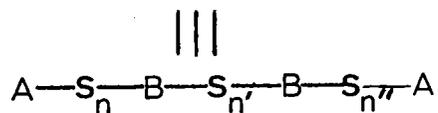
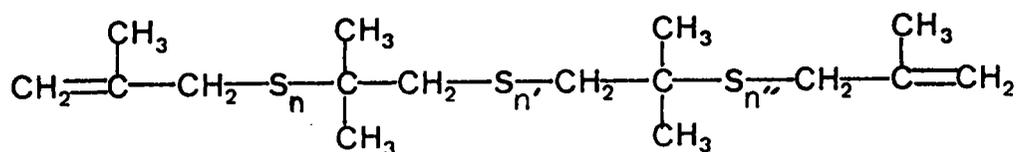
a)



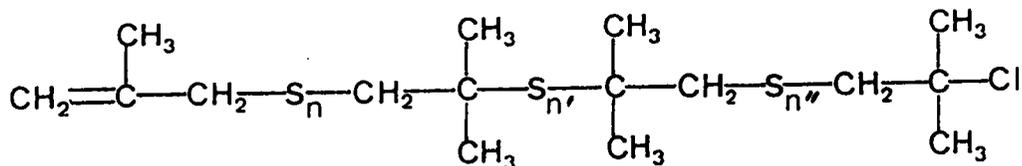
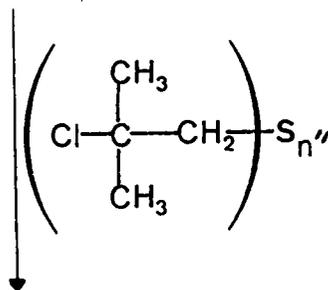
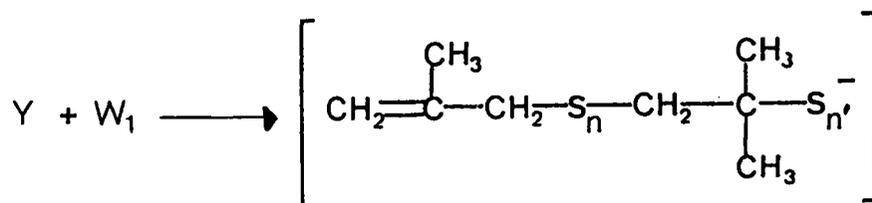
Cet intermédiaire peut alors - soit perdre une molécule HCl et donner :



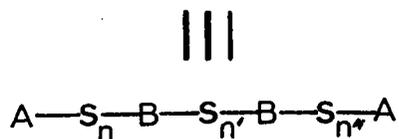
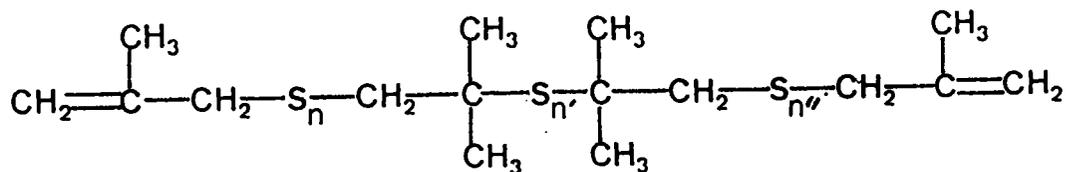
- soit se coupler avec Y et donner :



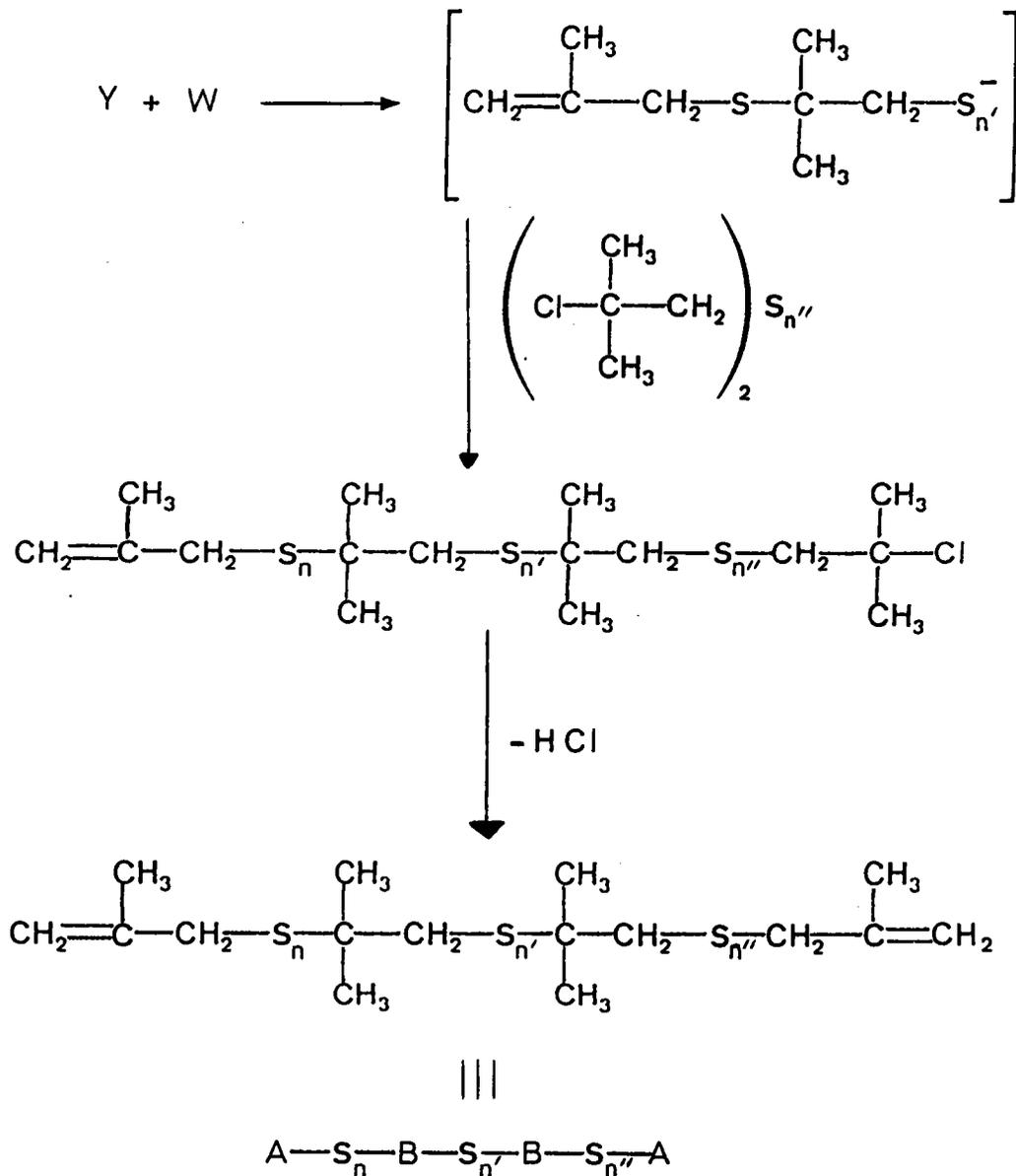
b)



- HCl



c)

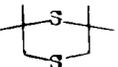
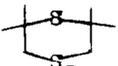
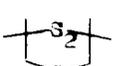
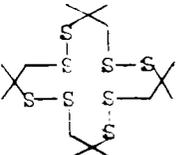


On constate que nos hypothèses a), b), et c) conduisent bien aux composés identifiés dans les fractions 9 et 7.

En poursuivant le même processus on retrouverait les composés des fractions 6 et (1-5) en notant toutefois que dans cette dernière, des phénomènes de couplage à l'aide du réactif $\text{S}_{\text{m}}\text{Na}_2$, pourraient intervenir.

TABLEAU VI

Composition du mélange B₄

Composés	% pour un mélange B ₄ * sélectionné	masse	pourcentages normalisés	participation à la masse moyenne
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_{S_n}$	n=1 11	142	1,5	2,13
	2 n=2 12	174	1,5	2,61
	21	176	2	3,52
	22	208	10	20,8
	24	208	20	41,6
	27	240	2	4,8
Autres composés cycliques (non identifiés)	0,5	240	0,9	2,16
	34	480	0,1	0,48
A-S _m -B-S _n -A	5,4	294	6	17,64
A-S _n -B-S _m -B-S _n -A	7	382 (414)	7	26,74
A-S _m -B-S _m -B-S _m -B-S _n -A	7	502 (534)	7	35,14
A-S _n (B S _m) _y -S _n -A	56	835	42	350,7
				TOTAL M=508,32

*Ce mélange mis en valeur est celui que nous avons utilisé pour les analyses en CPG.

* les pourcentages normalisés (masse moyenne fixée arbitrairement à 500) obtenus à partir des divers mélanges B_4 analysés.

Les conclusions que suggère ce tableau sont multiples. On constate en effet qu'à partir de réactions "simples" on obtient une multitude de produits se divisant en trois catégories :

- des produits légers comportant des doubles liaisons obtenus par réaction d'élimination
- des produits cycliques, normalement attendus, qui représentent moins de 25 % de B_4
- des produits lourds, obtenus par une réaction en chaîne, s'apparentant à des polymères et qui représentent plus de la moitié de l'additif B_4 .

L'étude de cet additif reflète donc bien la complexité des réactions industrielles qui sont très difficiles à maîtriser. Nous verrons dans le chapitre III comment l'on peut précisément mieux maîtriser ces réactions.

CHAPITRE II

ETUDE DES ADDITIFS A₂ ET A₃

I.- INTRODUCTION

Les études précédentes nous ont permis de mieux cerner la composition d'un additif B₄.

Avant d'envisager une amélioration des propriétés lubrifiantes de B₄, nous avons voulu savoir ce qu'il se faisait "à l'étage au-dessus" ¹⁵, c'est-à-dire dans les sociétés concurrentes.

C'est pourquoi nous avons analysé deux additifs commerciaux A₂ et A₃ afin de connaître avec précision leur composition.

Pour le premier additif testé A₂, nous examinerons successivement :

- 1) Les spécifications du fabricant
- 2) La chromatographie sur colonne de A₂
- 3) Les études des fractions chromatographiques de A₂ (avec en particulier la technique CPV/SM)
- 4) Les études en CPV capillaire de A₂
- 5) La conclusion : composition de A₂

Pour le second additif A₃ nous verrons :

- 1) Les spécifications du fabricant
- 2) Les études en I.R. et RMN¹H
- 3) Les études chromatographiques
- 4) La conclusion : composition de A₃

SPECIFICATIONS DE L'ADDITIF A₂.

TYPE: A multipurpose extreme pressure additive for automotive gear oils.

APPLICATION: Recommended at:

7.0% by weight

in suitable base stocks to formulate gear lubricants meeting the MIL-L-2105C Specification and the API "GL-5" Classification. Key features of this additive are:

- Outstanding cleanliness
- Excellent corrosion protection
- Improved solubility in difficult base stocks
- Good low temperature blending characteristics

INSPECTION

CHARACTERISTICS:

Physical Characteristics:

Specific Gravity @ 15.6°C (60°F)	0.975
Pounds per U. S. Gallon @ 15.6°C	8.12
Pounds per IMP Gallon @ 15.6°C	9.75
Viscosity @ 100°C, cSt	4.4
Viscosity @ 40°C, cSt	22

Chemical Characteristics:

Weight Percent of:

	<u>Minimum</u>	<u>Maximum</u>
Boron	0.17	0.27
Phosphorus	1.25	1.55
Sulfur	21.0	26.0
Nitrogen	0.7	1.0

II.- ETUDE DE L'ADDITIF A₂

1. Spécifications :

Les spécifications sont portées sur la page ci-contre. L'examen de celles-ci n'est pas sans importance. On constate en particulier :

- la présence simultanée de soufre et de phosphore, ce qui nous fait penser à un additif moderne classique associant probablement un ou plusieurs composés sulfurés à une base phosphorée du type C (ce composé phosphoré bien connu à l'IFP est décrit dans la suite de ce texte).
- la présence en faible pourcentage d'azote et de bore : nous verrons plus loin ce que cela implique.

2. Chromatographie sur colonne de A₂ :

Plusieurs chromatographies ont été réalisées en faisant varier soit les supports (alumine, silice) soit les éluants.

Dans un premier temps nous avons réalisé une chromatographie sur une colonne de silice avec les éluants suivants : hexane, benzène, éther, méthanol.

L'analyse élémentaire des différentes fractions est donnée dans le tableau VII.

On peut remarquer que la somme des pourcentages des fractions recueillies est supérieure à 100 % (107,7 %) ceci est dû à une évaporation insuffisante des solvants; nous avons donc par la suite réajusté tous les pourcentages à 100 %.

En observant le tableau VII, plusieurs remarques s'imposent :

- * la fraction 1 n'est constituée pratiquement que de carbone et d'hydrogène, ce qui signifie que nous sommes en présence d'un ou

Fractions	Eluants	Proportions dans A ₂ % en masse	C % en masse	H % en masse	S % en masse	P % en masse	N % en masse	B % en masse	Proportions corrigées
1	hexane	4,8	85,27	14,80	0,057	0,001	0,1	0,001	4,45
2	hexane	62,91	70,91	12,3	12,8	0,8	0,46	0,35	58,38
3	benzène	27,2	48	8,58	40,4	0,25	0	0,001	25,24
4	ether	2,84	56,74	9,78	15,0	5,34	1,92	0,012	2,63
5	méthanol	10,0	59,2	11,2	8,9	6,00	3,5	0,001	9,3

Analyse élémentaire des cinq fractions de A₂.

TABIEAU VII

plusieurs hydrocarbures.

* le pourcentage en soufre des 2ème et 3ème fractions réunies est important.

* les 4ème et 5ème fractions contiennent un produit phosphoazoté.

Nous avons donc pensé que les fractions 1, 2, 3 d'une part, 4, 5, d'autre part devaient être très différentes. Nous avons alors chromatographié A_2 sur une colonne de silice et récupéré une fraction A avec un solvant légèrement polaire (CHCl_3) (~ 88 %) regroupant en fait les fractions 1, 2, et 3 précédentes et une fraction B avec un solvant polaire (EtOH) (~ 12 %) regroupant les fractions 4 et 5 précédentes. Une précipitation à l'hexane de cette partie B a permis d'isoler un solide représentant 2 % de A_2 (nous l'appellerons fraction 4) et de récupérer un produit très visqueux représentant 10 % de A_2 (fraction 5).

3. Etude des fractions 1, 2, 3, 4 et 5 :

L'étude de ces fractions a été réalisée par différentes techniques analytiques en particulier spectroscopiques.

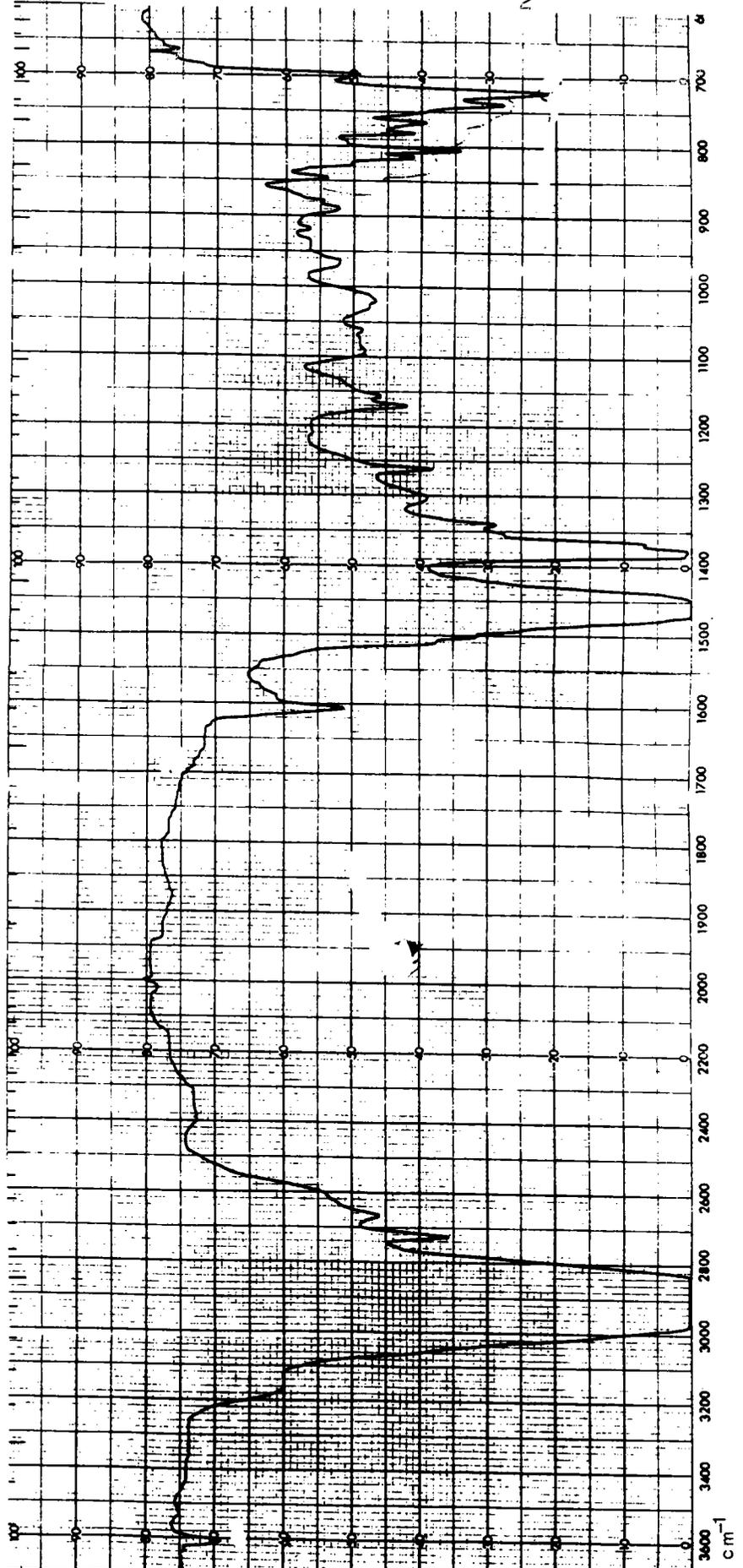
3.1. Fraction 1 :

L'analyse élémentaire de cette fraction (85,2 % C et 14,8 % H) nous laissait supposer que nous étions en présence d'un ou de plusieurs hydrocarbures. De plus, le spectre I.R. (figure 18) ne montrait pas d'insaturations ce qui signifiait que les hydrocarbures présents (en éliminant les cyclanes) devaient être du type $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (alcane). Ceci a été confirmé par la RMN¹H et le RMN¹³C.

Nous avons alors étudié cette fraction en CPV capillaire. Nous avons obtenu de nombreux pics correspondant donc à de nombreux produits et il était bien entendu impensable de les identifier un par un. Nous avons donc comparé les temps de rétention de ces pics avec ceux obtenus avec l'hexane pur et le dodécane industriel. Dans ce but nous avons réalisé les injections suivantes :

FIGURE 18

Spectre IR de la fraction 1 de A₂



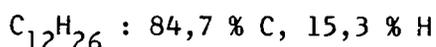
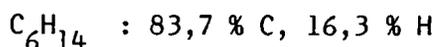
- fraction 1
- fraction 1 + hexane
- fraction 1 + hexane + dodécane

On peut alors constater que tous les pics de la fraction 1 sont très bien encadrés par ceux des deux alcanes de référence (figure 19). Ceci signifie donc que la fraction contient principalement des hydrocarbures saturés $C_n H_{2n+2}$ avec $6 \leq n \leq 12$.

Nous verrons que ceci sera confirmé lors de l'étude des 2ème et 3ème fractions qui mettra en évidence la présence de 3 alcanes : $C_{10}H_{22}$, $C_{11}H_{24}$ et $C_{12}H_{26}$.

Remarques :

* les pourcentages de carbone et d'hydrogène de la 1ère fraction (85,2 et 14,8) sont bien compatibles avec ceux théoriques d'alcanes ayant de 6 à 12 atomes de carbone. En effet on a :



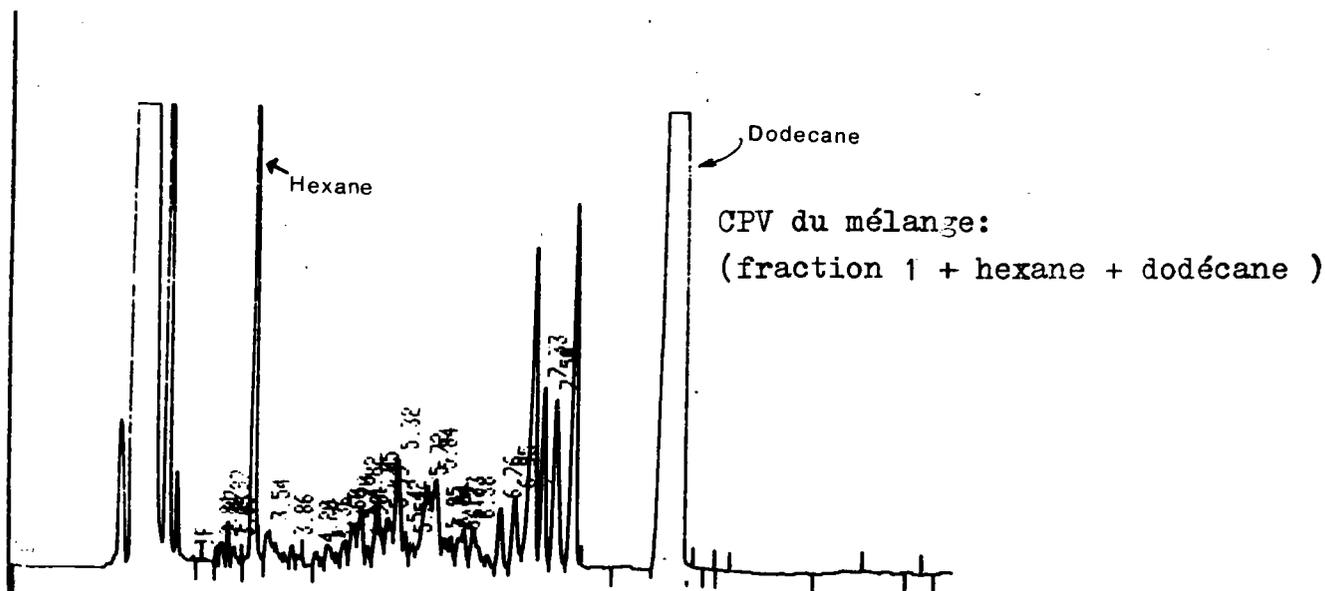
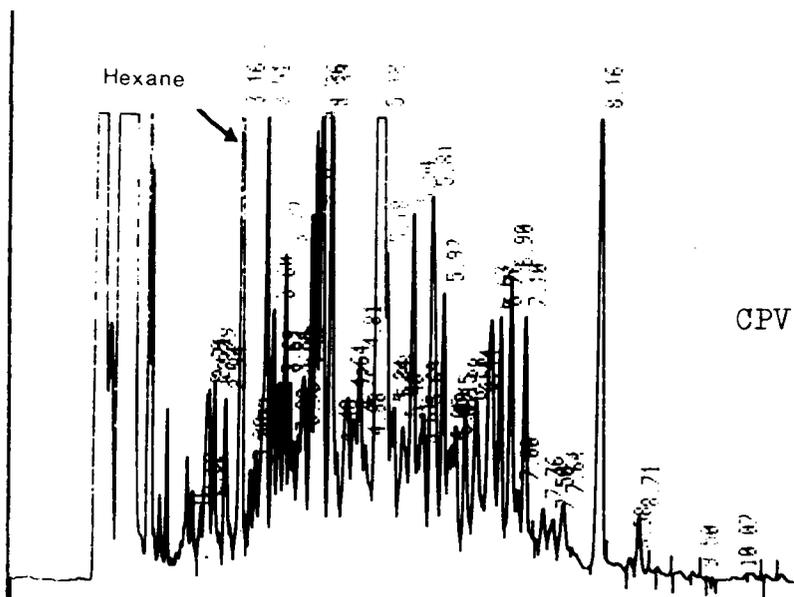
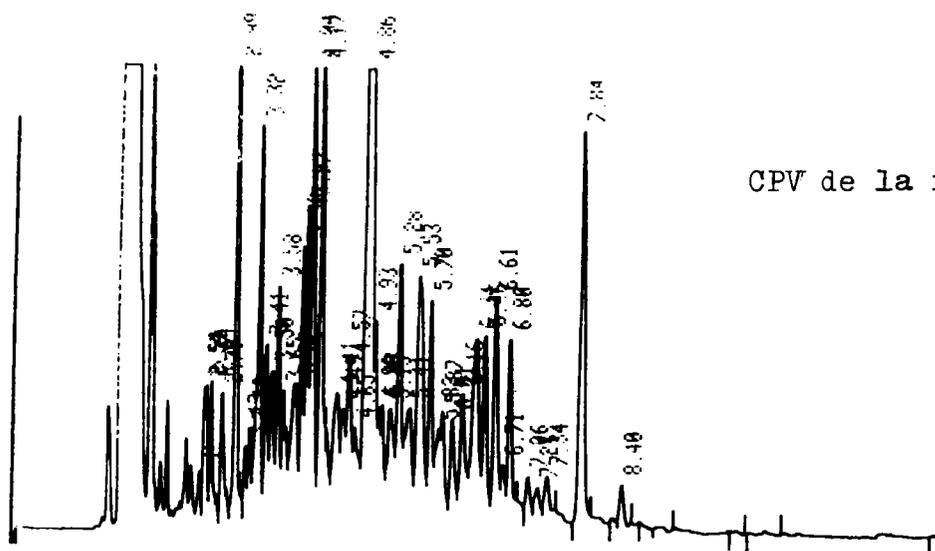
* on pouvait penser que l'on introduisait des alcanes lors de la chromatographie, puisque l'on utilisait l'hexane comme solvant, mais cette hypothèse doit être exclue car on retrouve les mêmes résultats lorsque l'on utilise $CHCl_3$.

* ce résultat montre qu'un produit vendu au prix d'un additif contient des pourcentages non négligeables d'une coupe pétrolière d'alcanes dont le prix est toujours moins élevé.

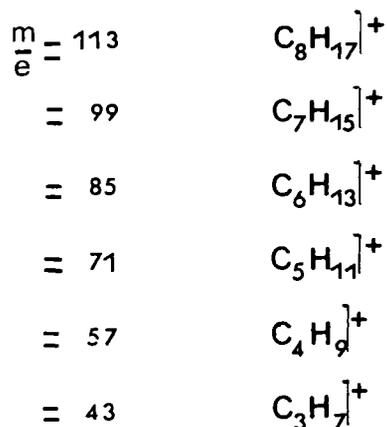
3.2. Fraction 2 :

Cette fraction contient essentiellement du carbone (70,9 %), de l'hydrogène (12,3 %) et du soufre (12,8 %). Il faut noter cependant la présence de phosphore, d'azote et de bore en faibles quantités.

FIGURE 19

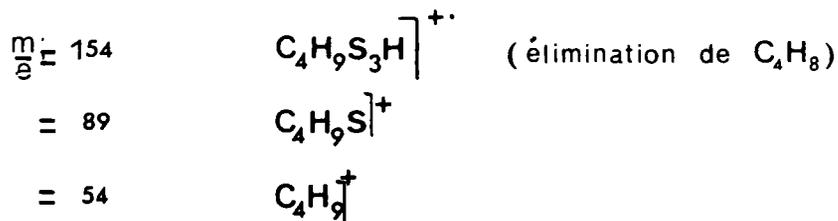


Pour l'étude de cette fraction nous avons adopté la technique du couplage CPV - spectrographie de masse (CPV/SM) qui s'est avérée très utile. On observe en effet six pics principaux (figure 20). Les trois premiers fournissent les spectres de masse de 3 hydrocarbures $\overset{38}{\sim} C_{10}H_{22}$, $\overset{39}{\sim} C_{11}H_{24}$ et $\overset{40}{\sim} C_{12}H_{26}$ (pics moléculaires à 142, 156 et 170 respectivement) (figures 21 et 22). Ces trois composés donnent les mêmes fragmentations, indiquées ci-dessous :



On peut remarquer que les pics à $\frac{m}{e} = 57$ et $\frac{m}{e} = 43$ sont très intenses. Ceci signifie que les alcanes isolés comportent dans leurs enchaînements carbonés des groupes C_3 et C_4 probablement ramifiés. Les spectres de masse des composés $\overset{43}{\sim}$ et $\overset{44}{\sim}$ sont ceux de deux produits de même masse (pic moléculaire à $\frac{m}{e} = 210$) dont la formule brute est $C_8H_{18}S_3$ (figure 23).

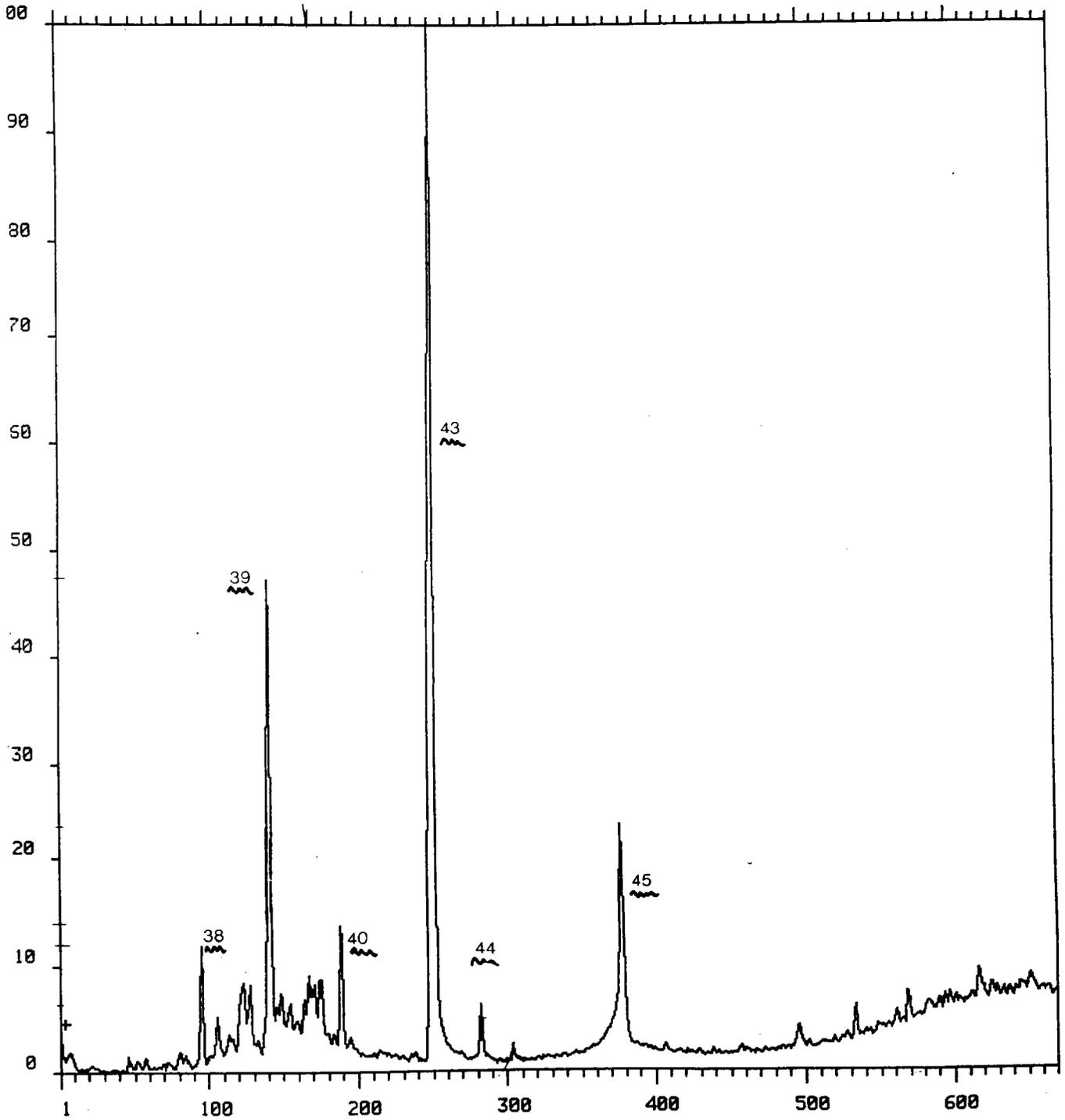
Les fragmentations observées pour ces deux composés sont :



Ces observations permettent d'attribuer la formule $\dagger S_3\dagger$ au pic $\overset{43}{\sim}$. Le pic $\overset{44}{\sim}$ très minoritaire (figure 20) représente un isomère du type $R - S_3 - R'$ avec R et $R' = C_4H_9$ et R (ou R') \neq t-Butyle. Le spectre de masse du composé $\overset{45}{\sim}$ comporte un pic moléculaire à 242 auquel on peut attribuer la formule brute $C_8H_{18}S_4$ (figure 24). Pour ce composé on observe le même type de fragmentation que précédemment.

FIGURE 20

CPV de la fraction 2 de A₂



Couplage CPV/SM de la fraction 2 de A₂

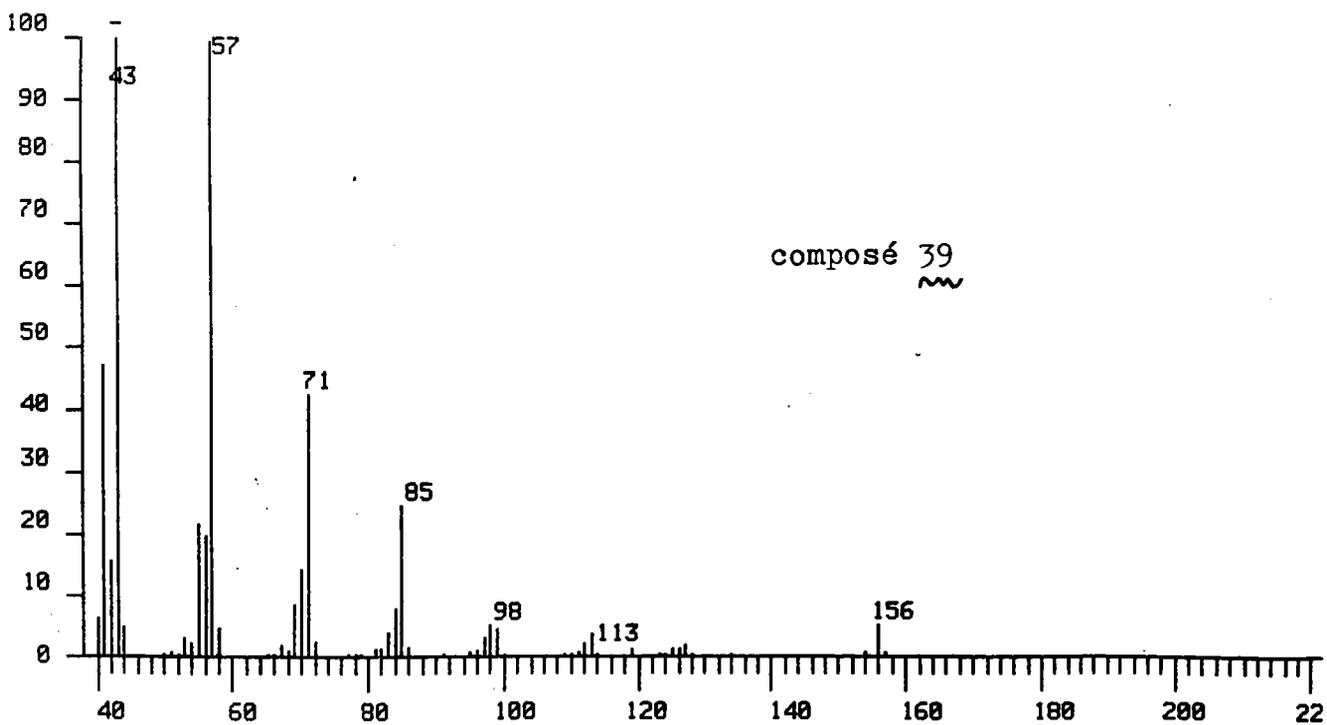
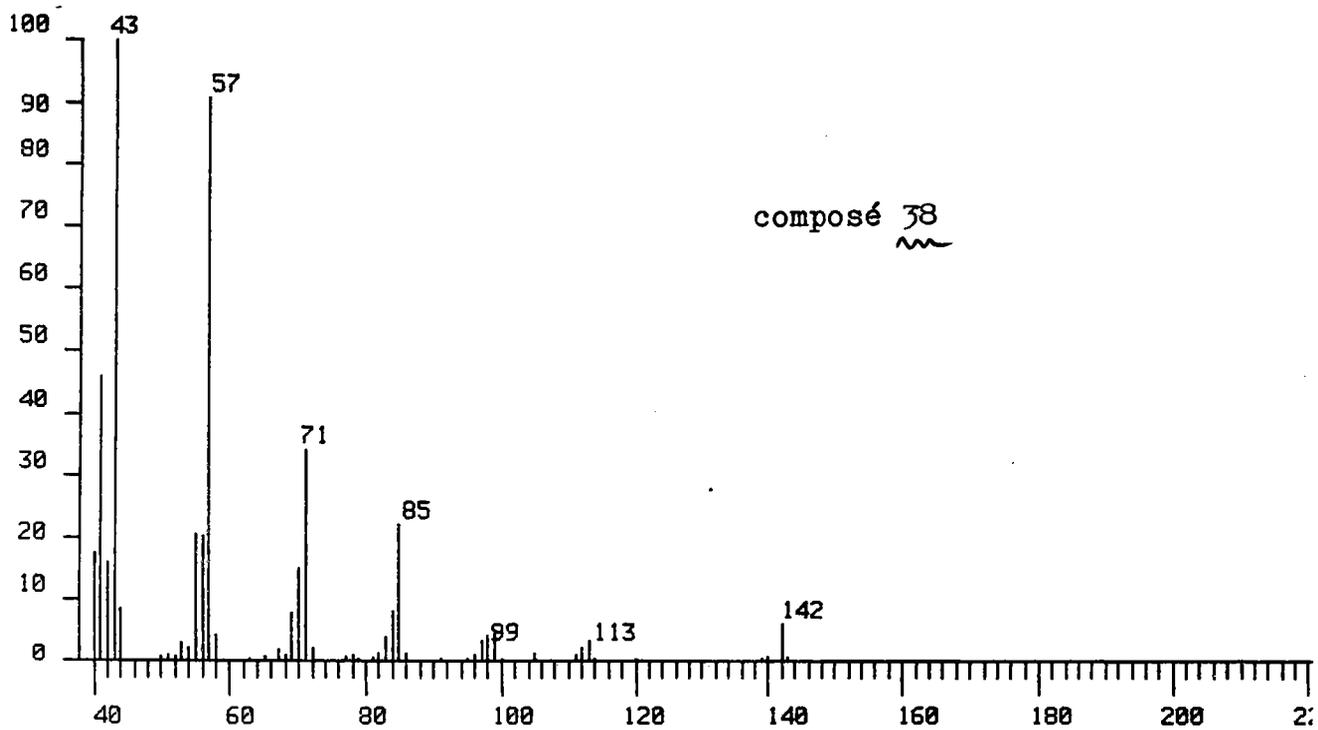
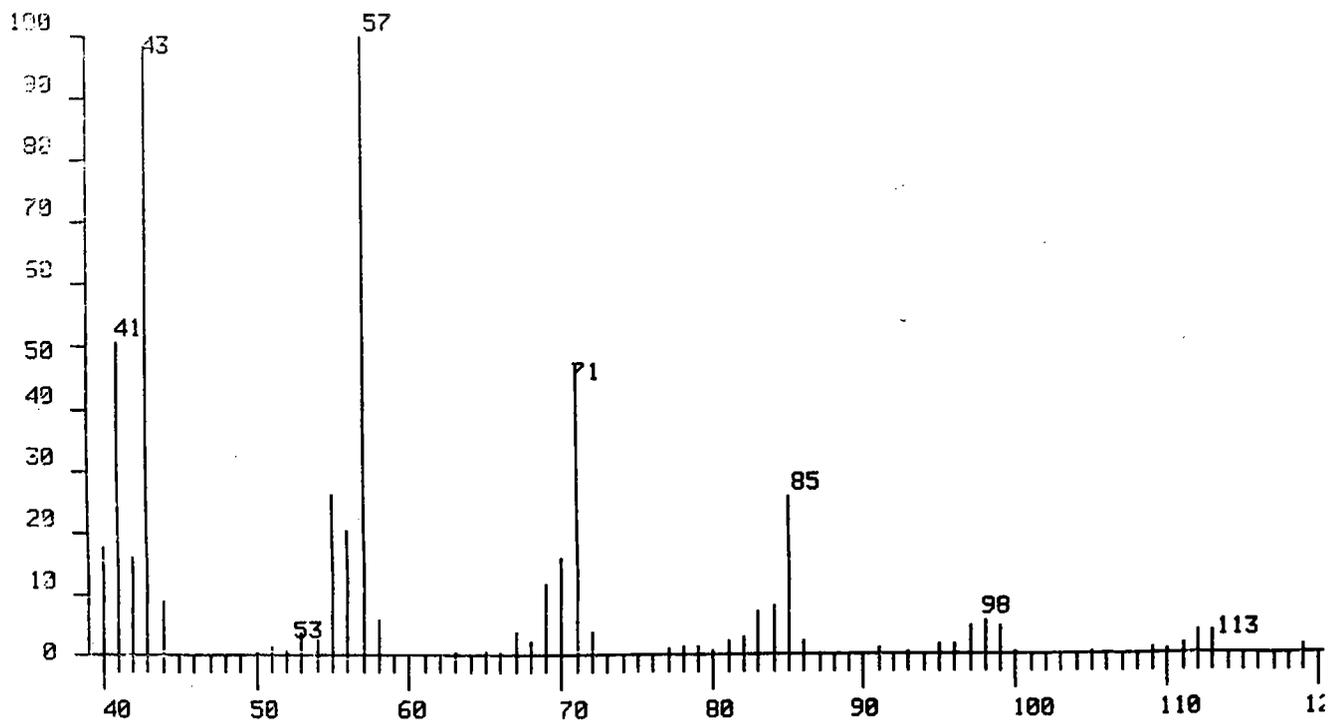
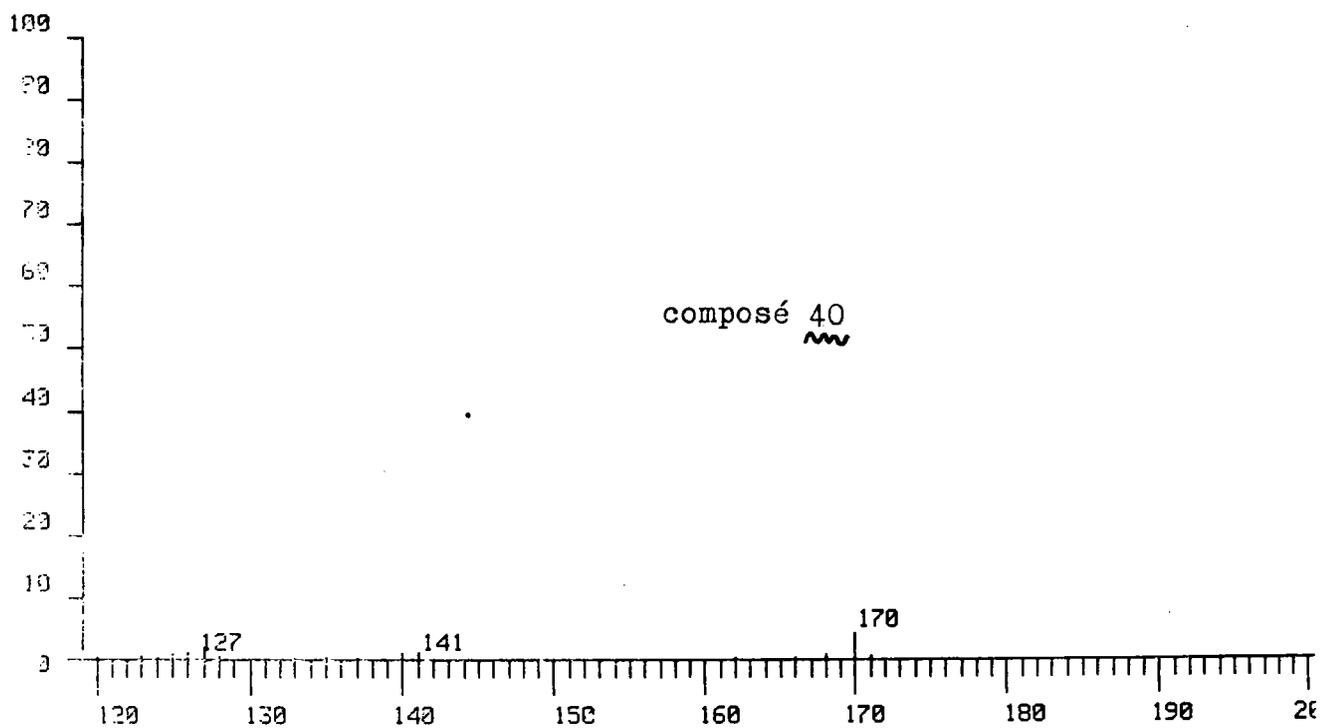
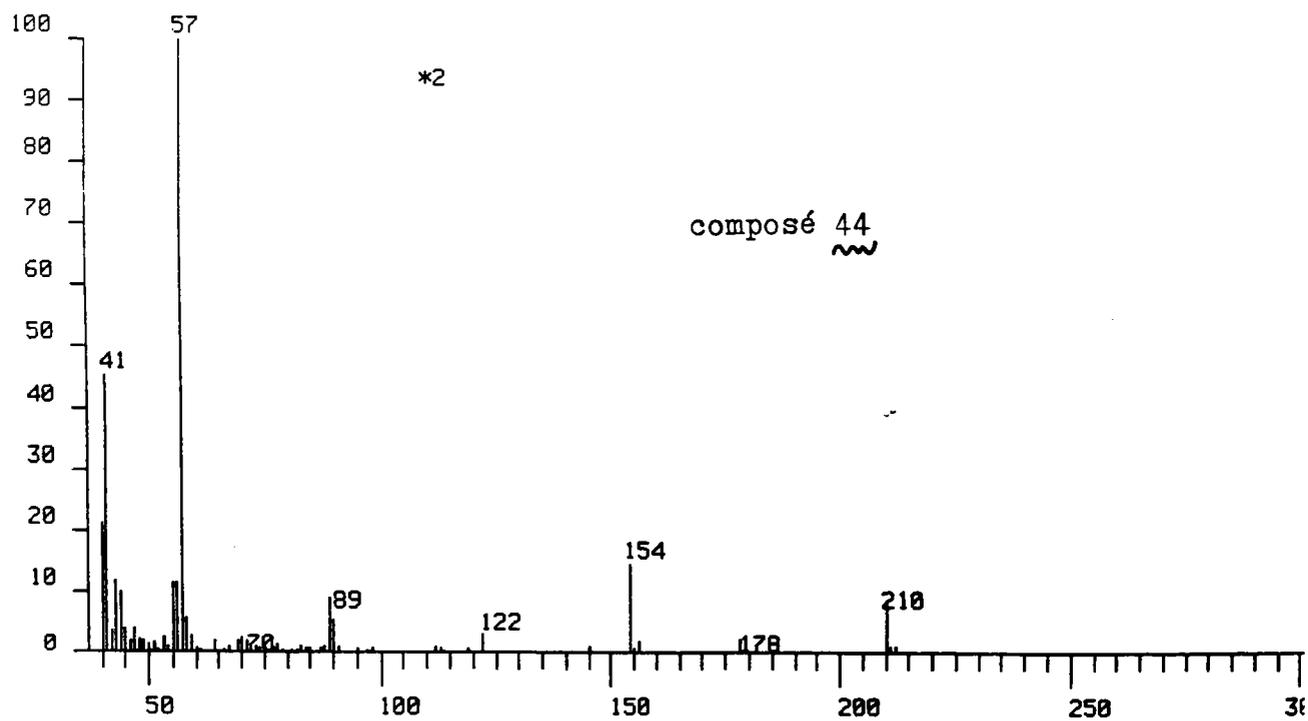
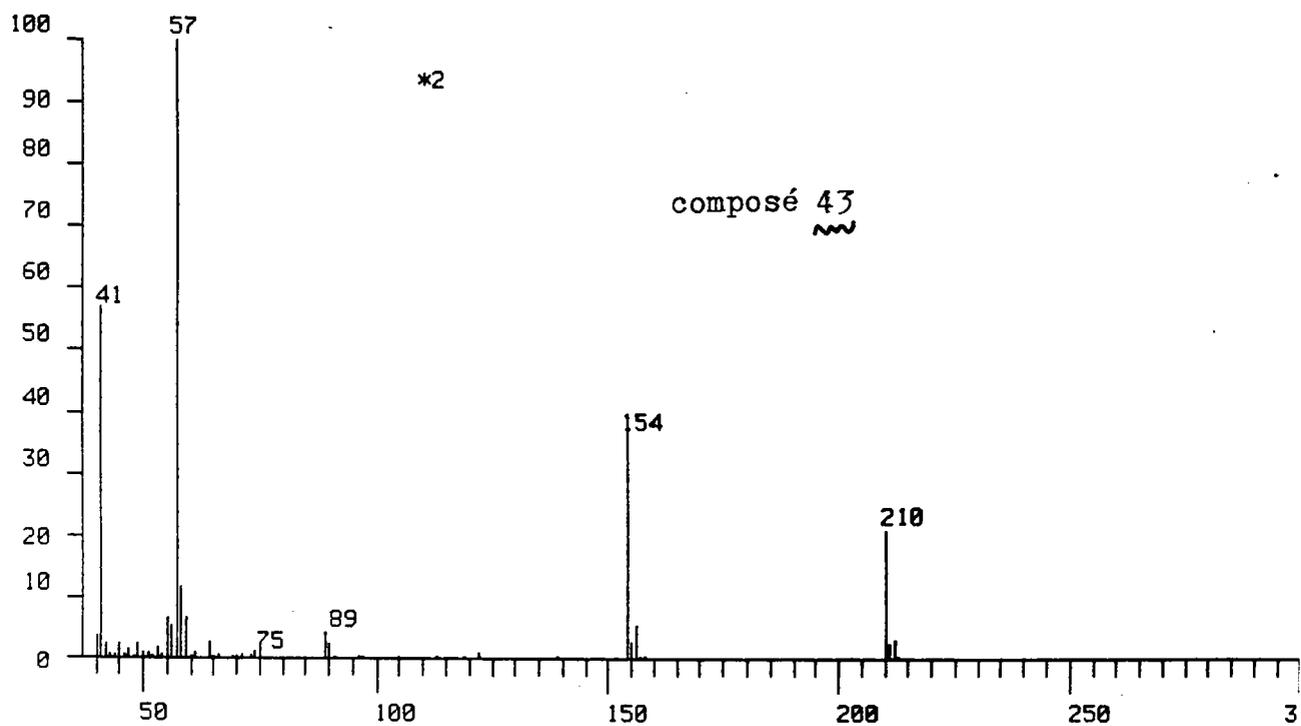


FIGURE 22

Couplage CPV/SM de la fraction 2 de A₂



Couplage CPV/SM de la fraction 2 de A₂.



*2 : à partir de ce signe la hauteur des pics est multipliée par 2.

FIGURE 24

Couplage CPV/SM de la fraction 2 de A₂.

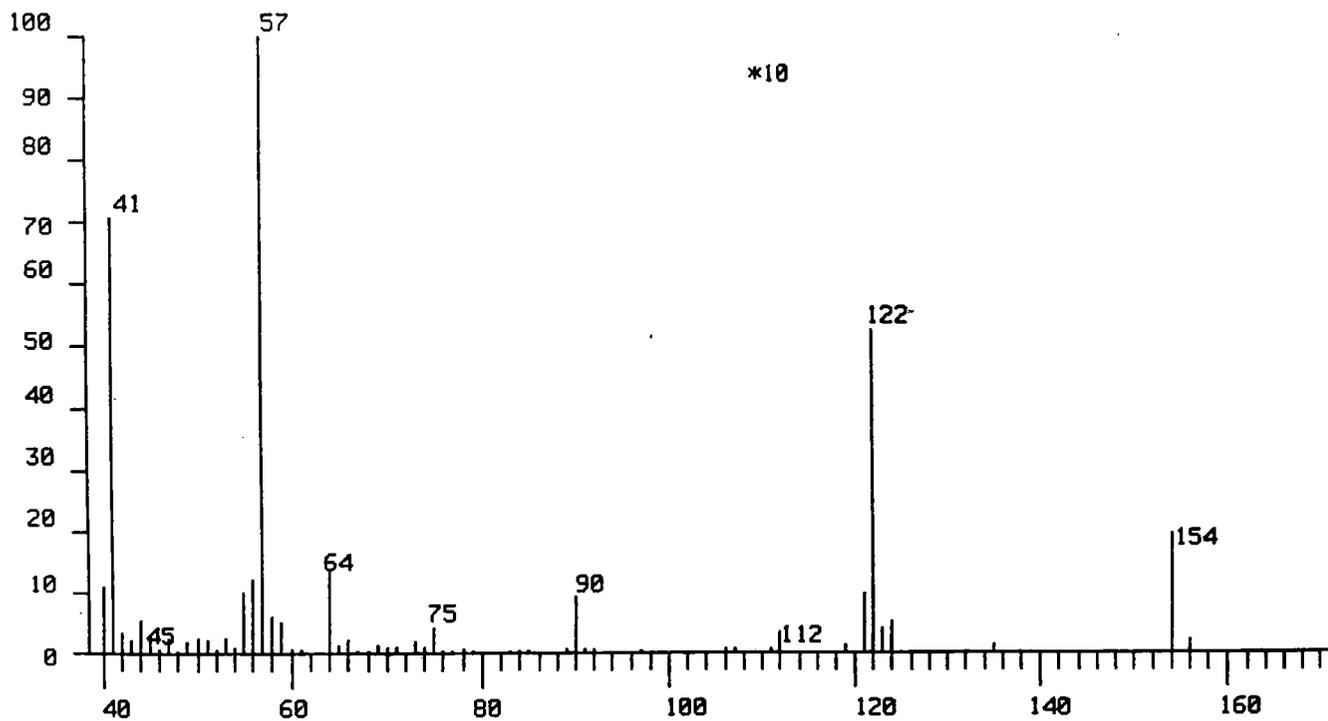
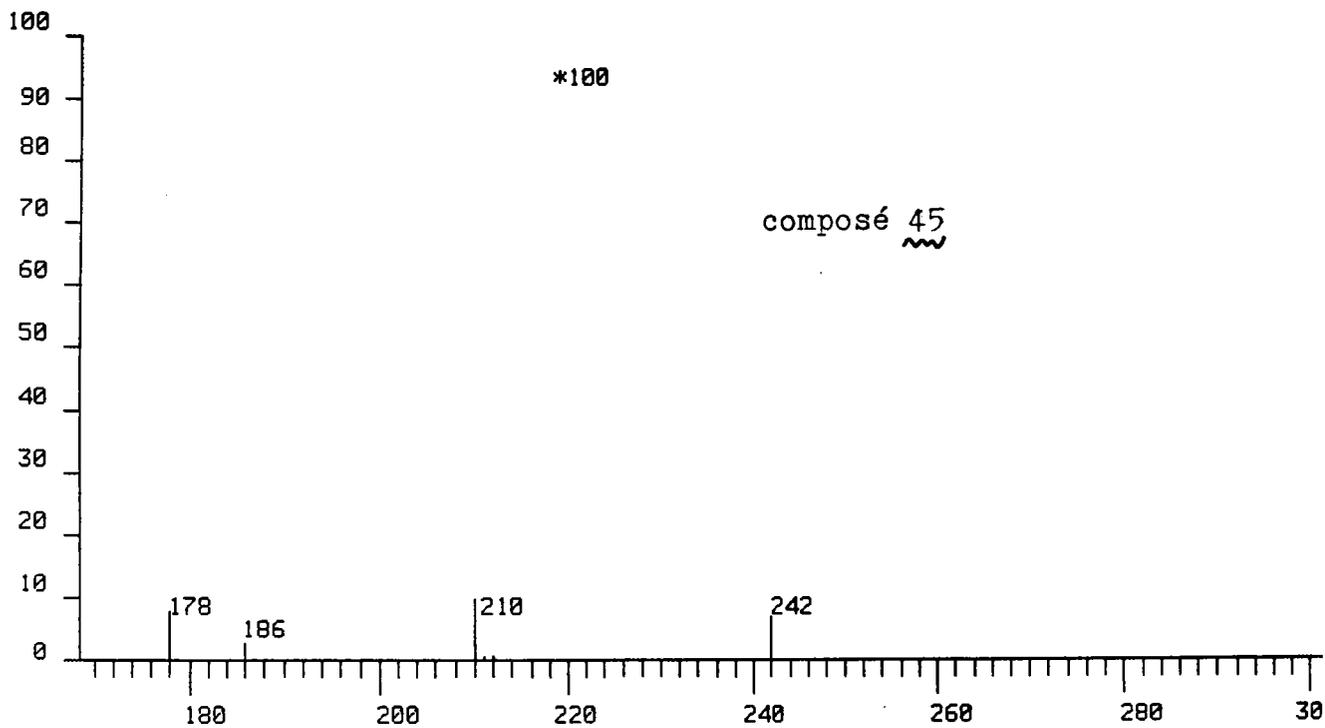


FIGURE 25

Spectre IR de la fraction 2 de A₂

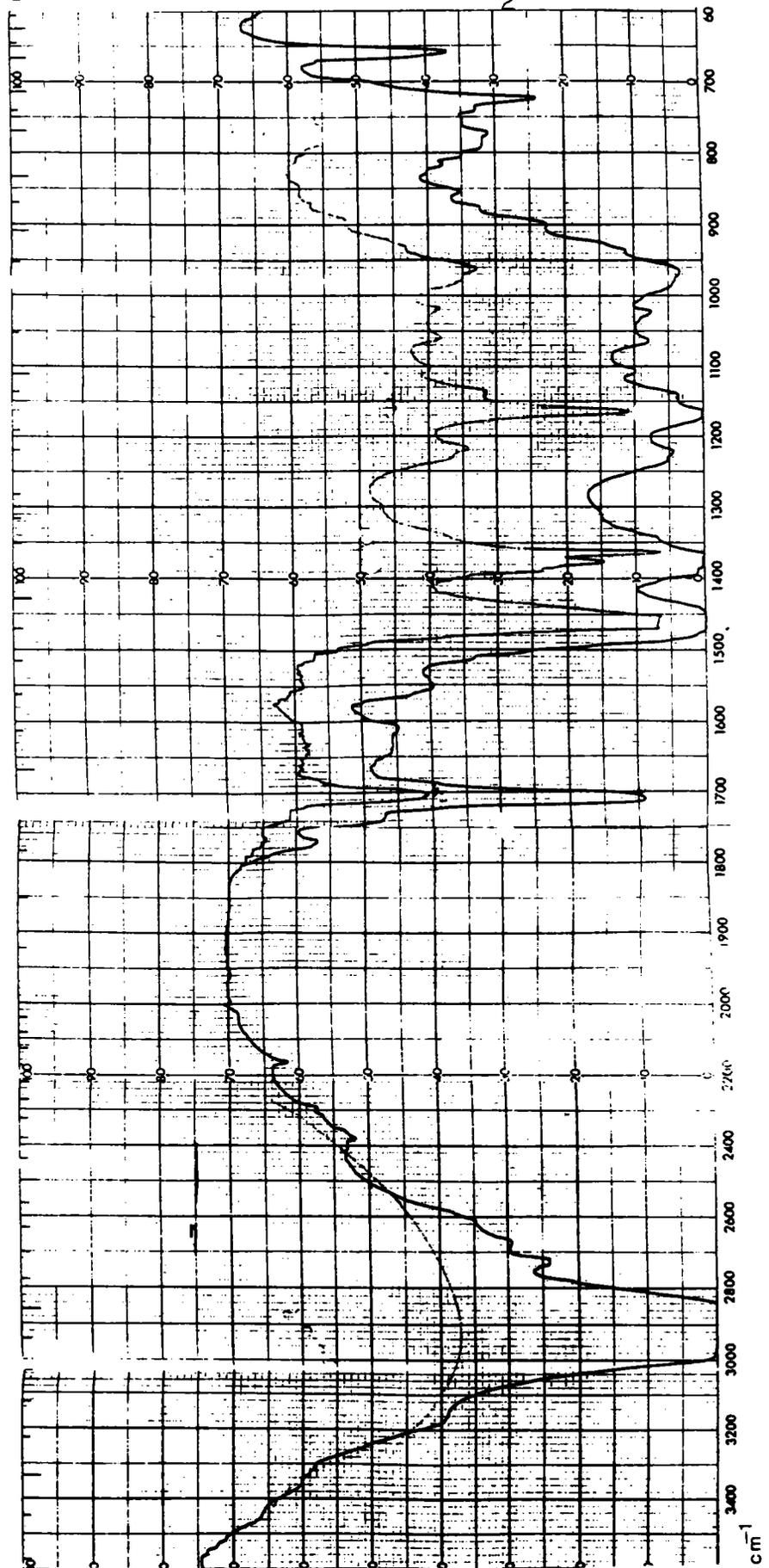


FIGURE 26

Spectre RMN ^{13}C de la fraction 2
de A_2

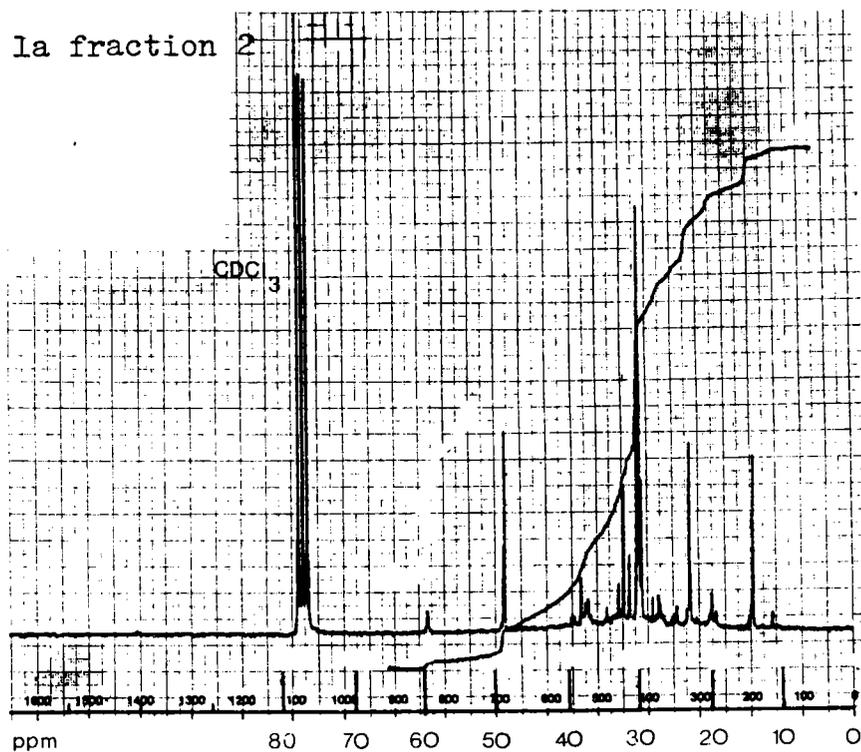
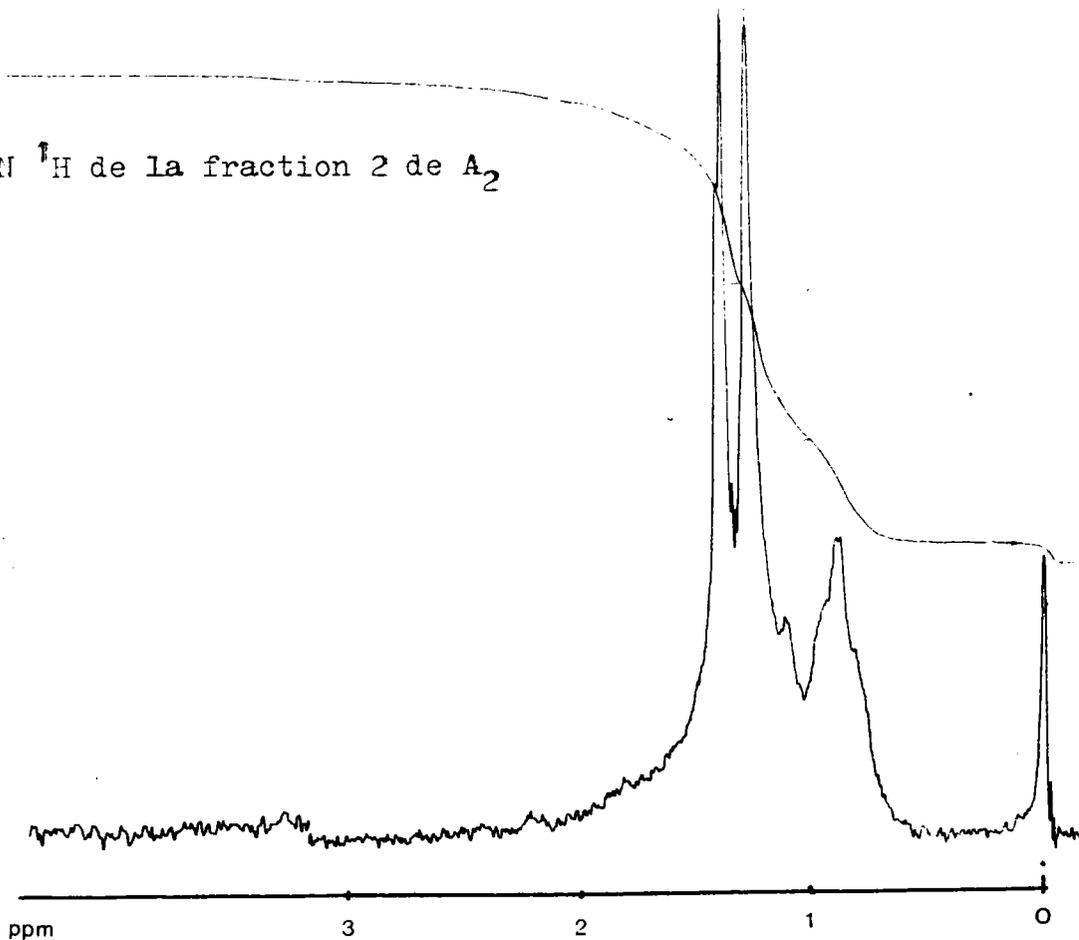


FIGURE 27

Spectre RMN ^1H de la fraction 2 de A_2



On observe en particulier un pic intense à $\frac{m}{e} = 57$ ($C_4H_9^+$). Nous avons donc attribué à ce composé la formule $\dagger S_4 \dagger$.

Les spectres I.R. (figure 25), de RMN¹³C (figure 26) et de RMN¹H (figure 27) confirment les attributions précédentes.

Remarque : lorsque l'on compare les spectres de RMN¹³C des fractions 2 et 3, il faut se souvenir que la fraction 2 comporte non seulement des composés sulfurés mais également des hydrocarbures.

On peut évaluer les pourcentages des différents constituants de cette fraction 2¹⁶.

On obtient les pourcentages suivants :

70 % d'alcanes

25 % de composé en S_3 (23,5 % de $\dagger S_3 \dagger$ et 1,5 % de son isomère)

5 % de composé en S_4

Remarque : on peut émettre un regret concernant la non-identification dans cette fraction 2 du composé boré ; il s'agit probablement d'un additif anti-rouille en faible proportion.

L'azote et le phosphore détectés dans cette fraction lors de l'analyse élémentaire proviennent probablement, quant à eux, des produits contenus dans les 4ème et 5ème fractions.

3.3. Fraction 3 :

Cette fraction contient du carbone (48 %), de l'hydrogène (8,58 %) et un fort pourcentage de soufre (40,4 %).

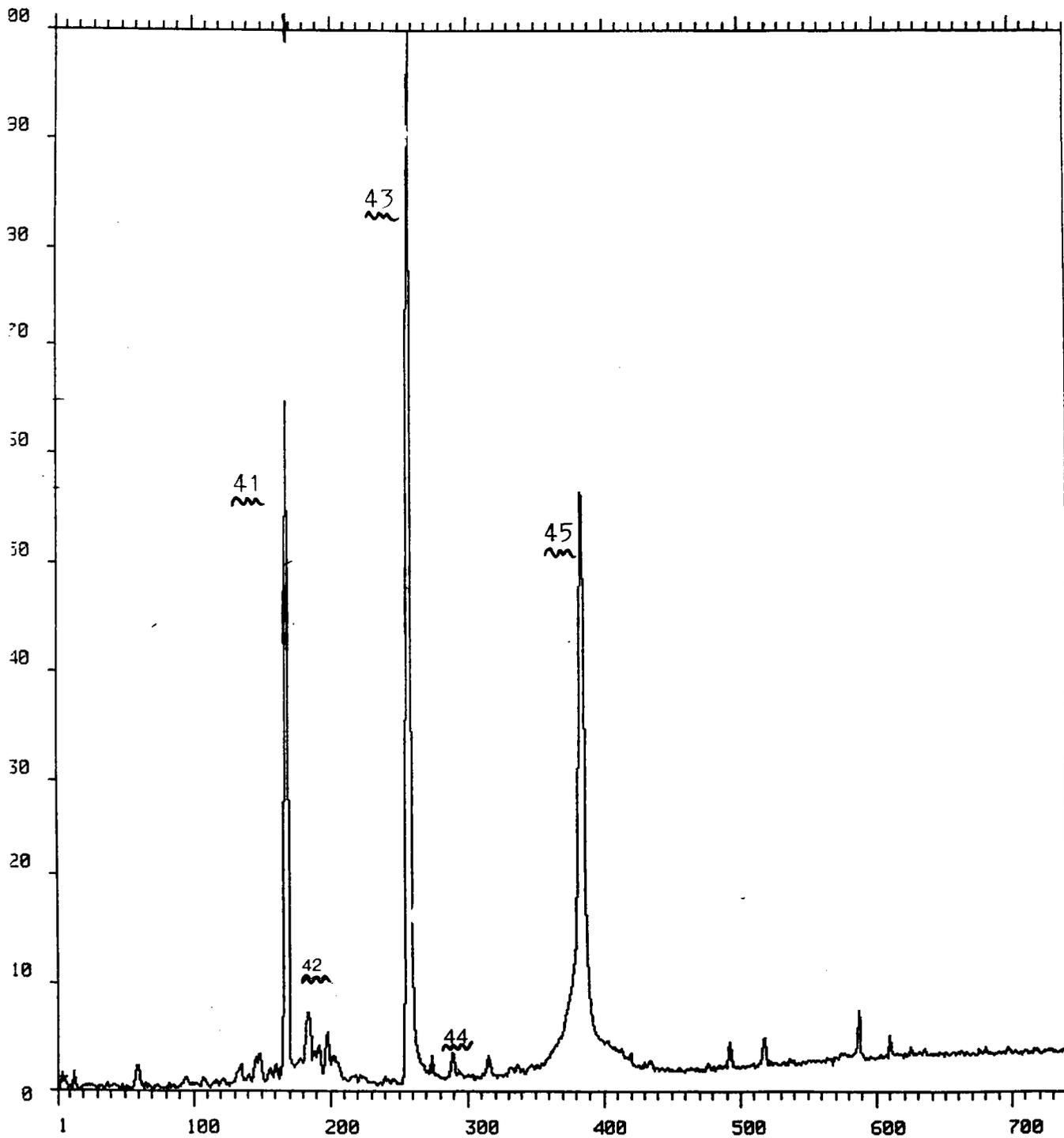
Comme pour l'étude de la fraction 2, nous avons adopté la technique du couplage CPV - spectrographie de masse.

Nous voyons sur le spectre de C.P.V. (figure 28), 3 pics (notés $\overset{41}{\sim}$, $\overset{43}{\sim}$ et $\overset{45}{\sim}$) dont les spectres de masses donnent 3 pics moléculaires à $\frac{m}{e} = 178$, $\frac{m}{e} = 210$ et $\frac{m}{e} = 242$ (figures 29, 30, 31).

Les deux pics $\overset{43}{\sim}$ et $\overset{45}{\sim}$ sont identiques à ceux trouvés dans la fraction 2, (ils donnent les mêmes fragmentations en S.M.) et correspondent donc

FIGURE 28

CPV de la fraction 3 de A₂



Couplage CPV/SM de la fraction 3 de A₂

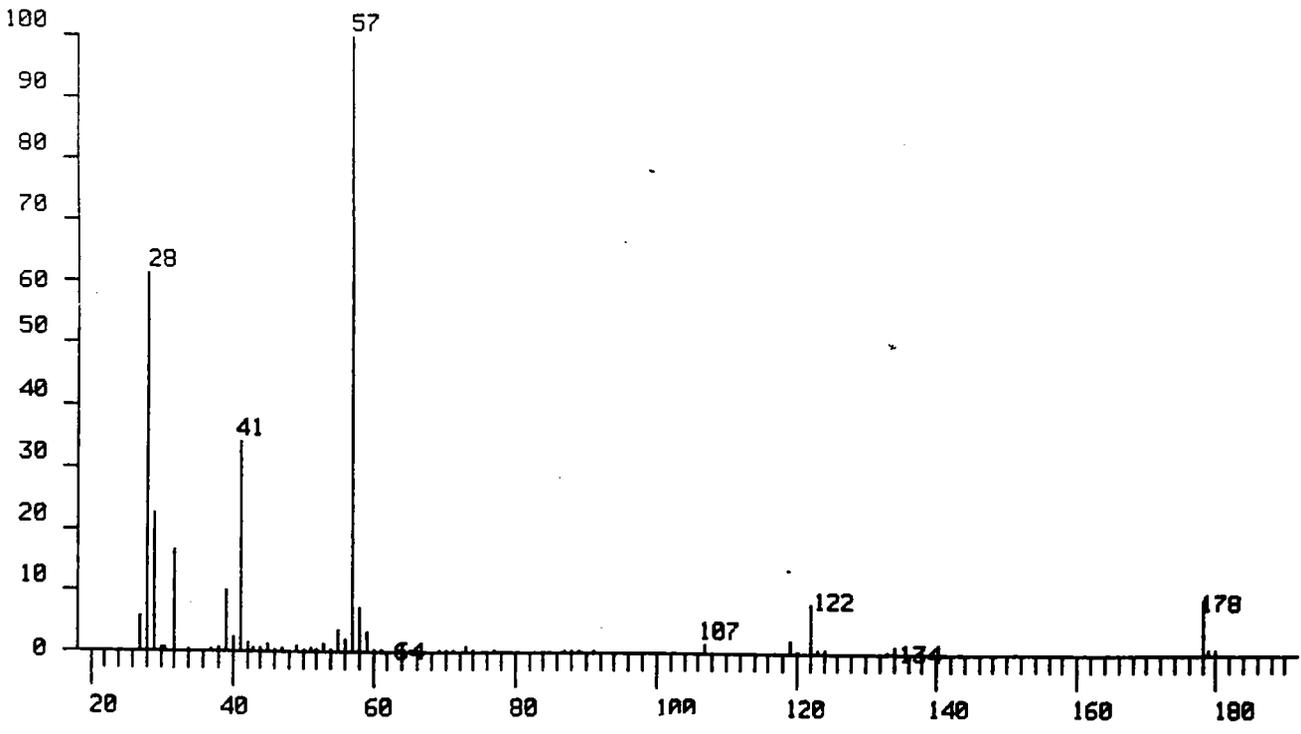
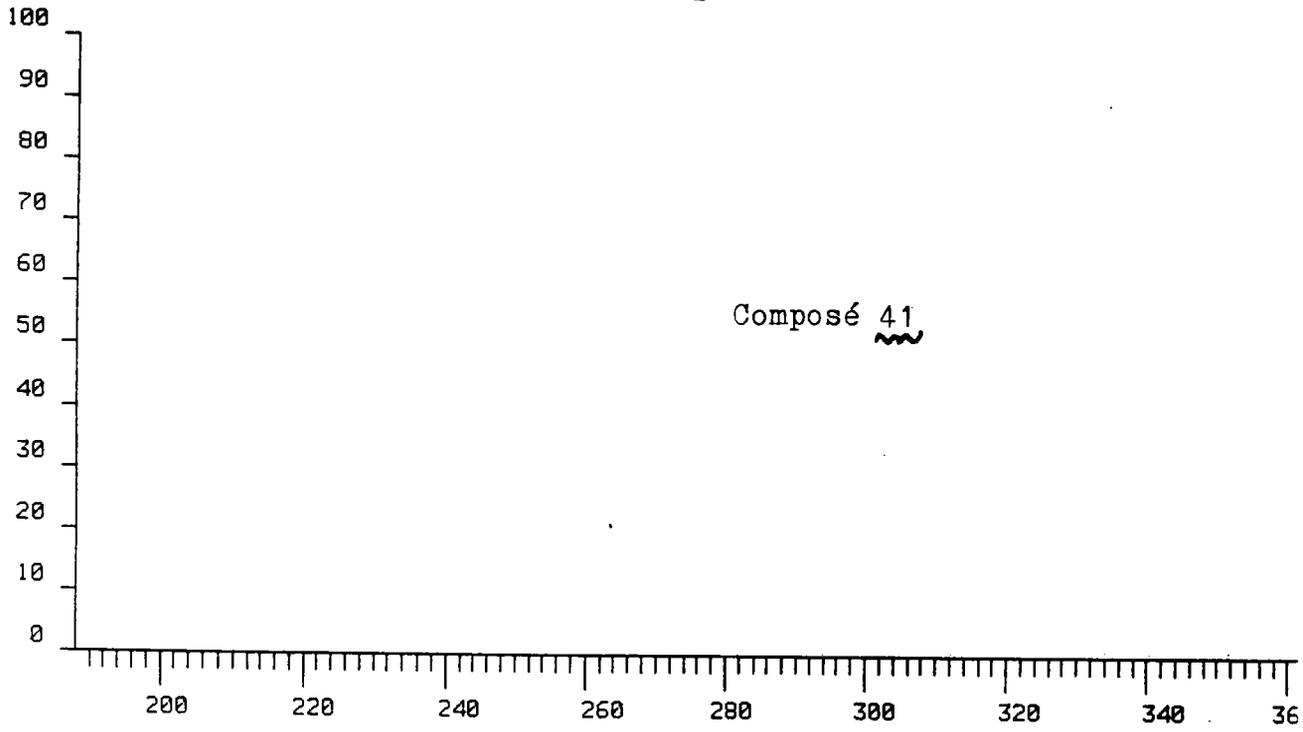


FIGURE 30

Couplage CPV/SM de la fraction 3 de A₂

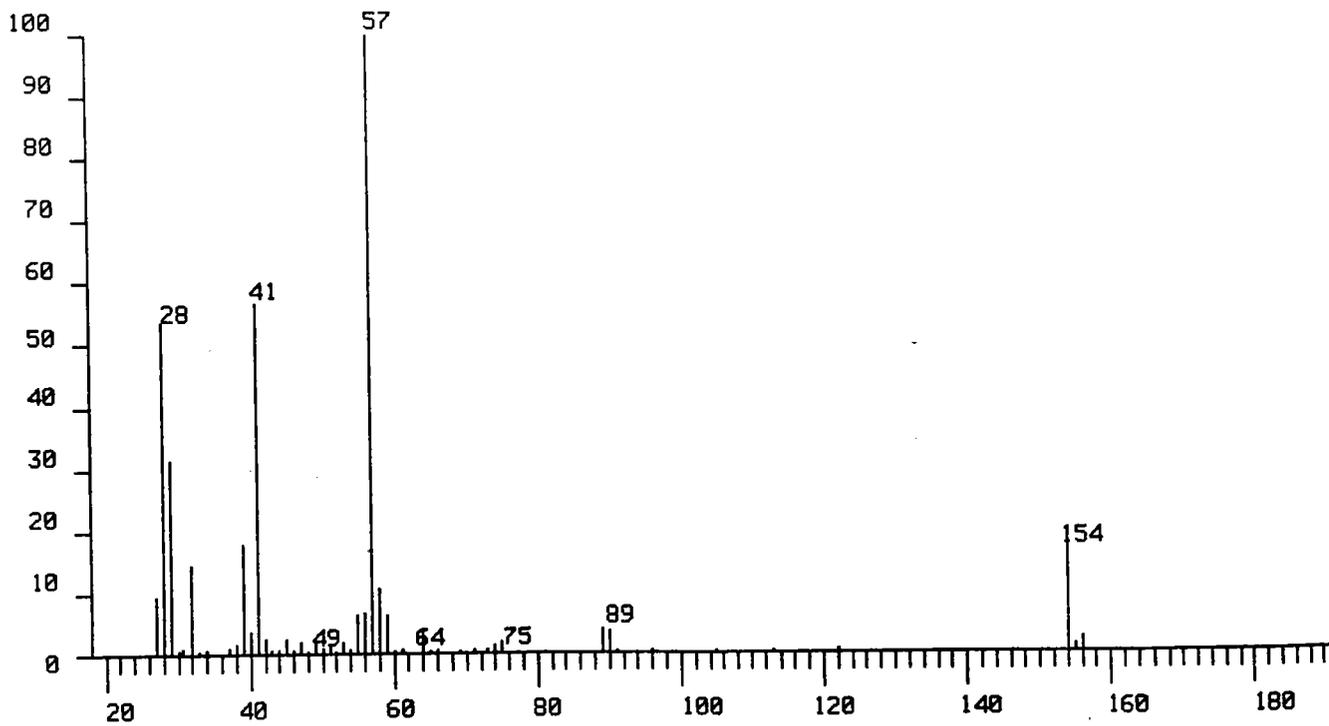
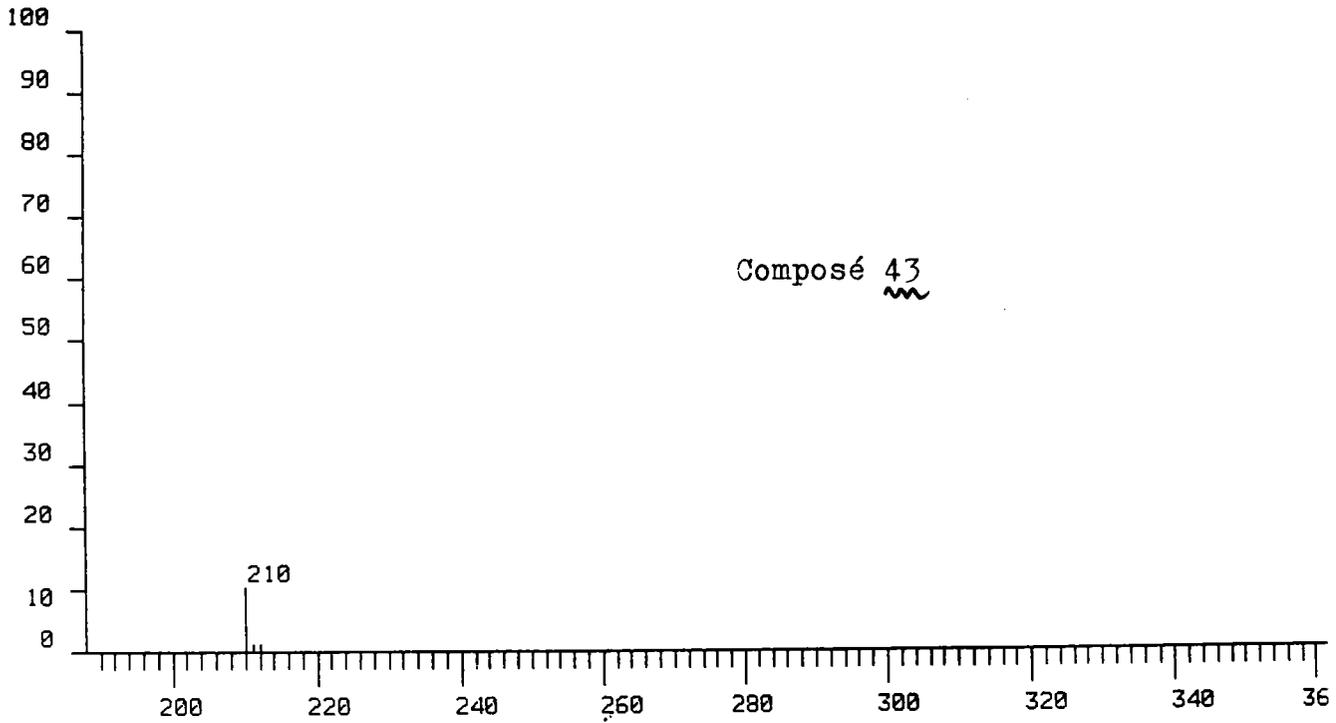
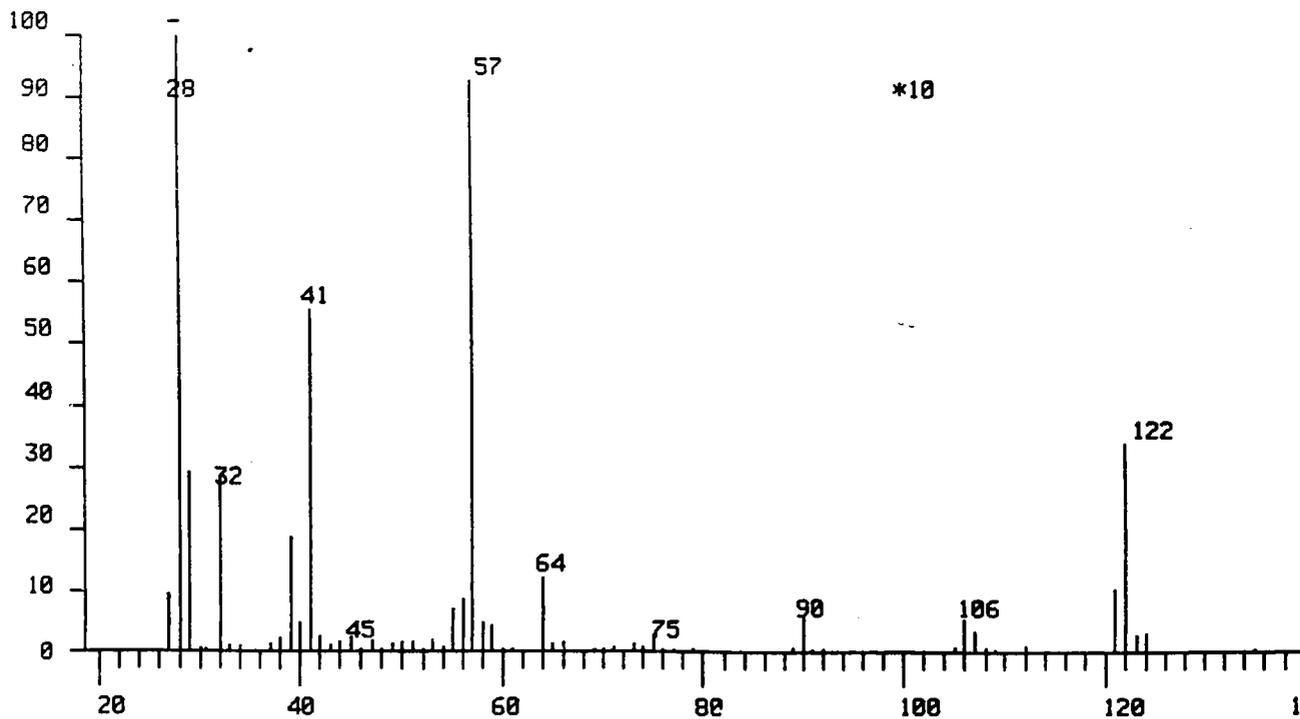
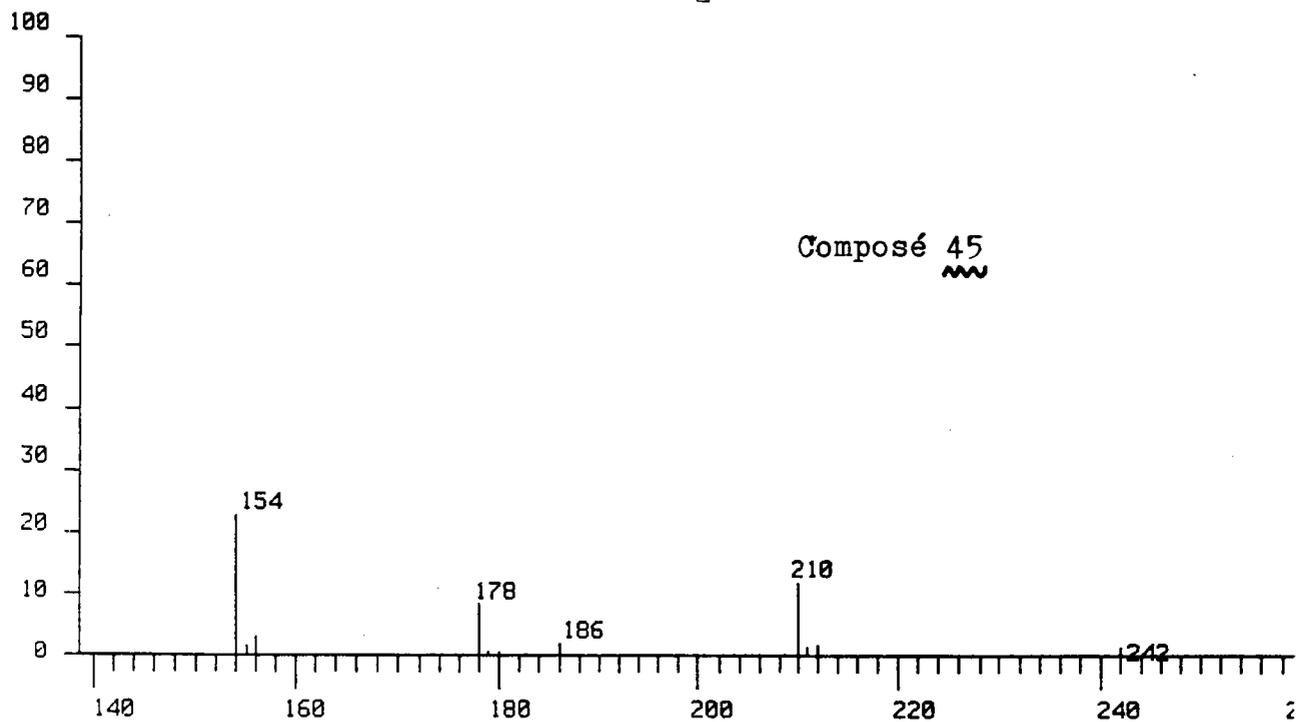


FIGURE 31

Couplage CPV/SM de la fraction 3 de A₂



TABEAU VIII

Caractéristiques spectroscopiques de la fraction (4).

Spectroscopie	Déplacement chimique ou fréquence de vibration	Attributions
RMN ^1H	$\delta = 1,3\text{ppm}$ $\delta = 5,4\text{ppm}$	protons portés par des carbones saturés. protons éthyléniques.
RMN ^{13}C	$10\text{ppm} < \delta < 40\text{ppm}$ $\delta = 122,7\text{ppm}$ $\delta = 123\text{ppm}$ $\delta = 168,5\text{ppm}$	carbones du type: $-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$, $>\text{CH}$, ou $-\overset{ }{\text{C}}-$. } carbones éthyléniques du même type. carbone du type $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-$
I.R	$\nu = 1395\text{cm}^{-1}$ $\nu = 1465\text{cm}^{-1}$ $\nu = 1590\text{cm}^{-1}$ $\nu = 1675\text{cm}^{-1}$ $\nu = 2950\text{cm}^{-1}$ $\nu = 3170\text{cm}^{-1}$ $\nu = 3330\text{cm}^{-1}$ $\nu = 3340\text{cm}^{-1}$ $\nu = 3430\text{cm}^{-1}$ $\nu = 3520\text{cm}^{-1}$	δ symétrique du C-H de C- CH_3 et/ou $\delta_{\text{C-N}}$ dans les amines primaires. cisaillement de CH_2 et δ asymétrique C-H de C- CH_3 . vibration de valence de $>\text{C}=\text{C}<$ vibration de valence de $\text{C}=\text{O}$ d'un amide. $\nu_{\text{C-H}}$ de CH_3 et CH_2 } $\nu_{\text{N-H}}$ dans les amides ou les amines.

respectivement à $+S_3+$ ($m = 210$) et $+S_4+$ ($m = 242$). Le pic $\underline{41}$ correspond lui à un composé de masse 178 et de formule brute $C_8H_{18}S_2$.

Remarque : le signal $\underline{42}$ n'est pas sorti lors du couplage, mais il correspond certainement à un isomère du composé $\underline{41}$.

Les fragmentations observées sont : $\frac{m}{e} = 122 \ C_4H_{10}S_2^+$ / $\frac{m}{e} = 57 \ C_4H_9^+$

L'intensité du signal à $\frac{m}{e} = 57$ indique que ce composé comporte des groupements en $C_4 (+)$.

On peut donc attribuer à ce composé la formule $+S_2+$.

Remarque : la structure de ce composé a été vérifiée par comparaison en CPV des temps de rétention de $\underline{41}$ et du produit de synthèse $+S_2+$.

Les spectres I.R., RMN¹H et RMN¹³C (figures 32, 33, 34), confirment ces résultats.

On peut évaluer alors les pourcentages des différents constituants (pour ceci on tient compte des aires des pics ainsi que de l'analyse élémentaire de la fraction 3).

$\underline{41}$	$+S_2+$	35 %
$\underline{43}$	$+S_3+$	45 %
$\underline{45}$	$+S_4+$	20 %

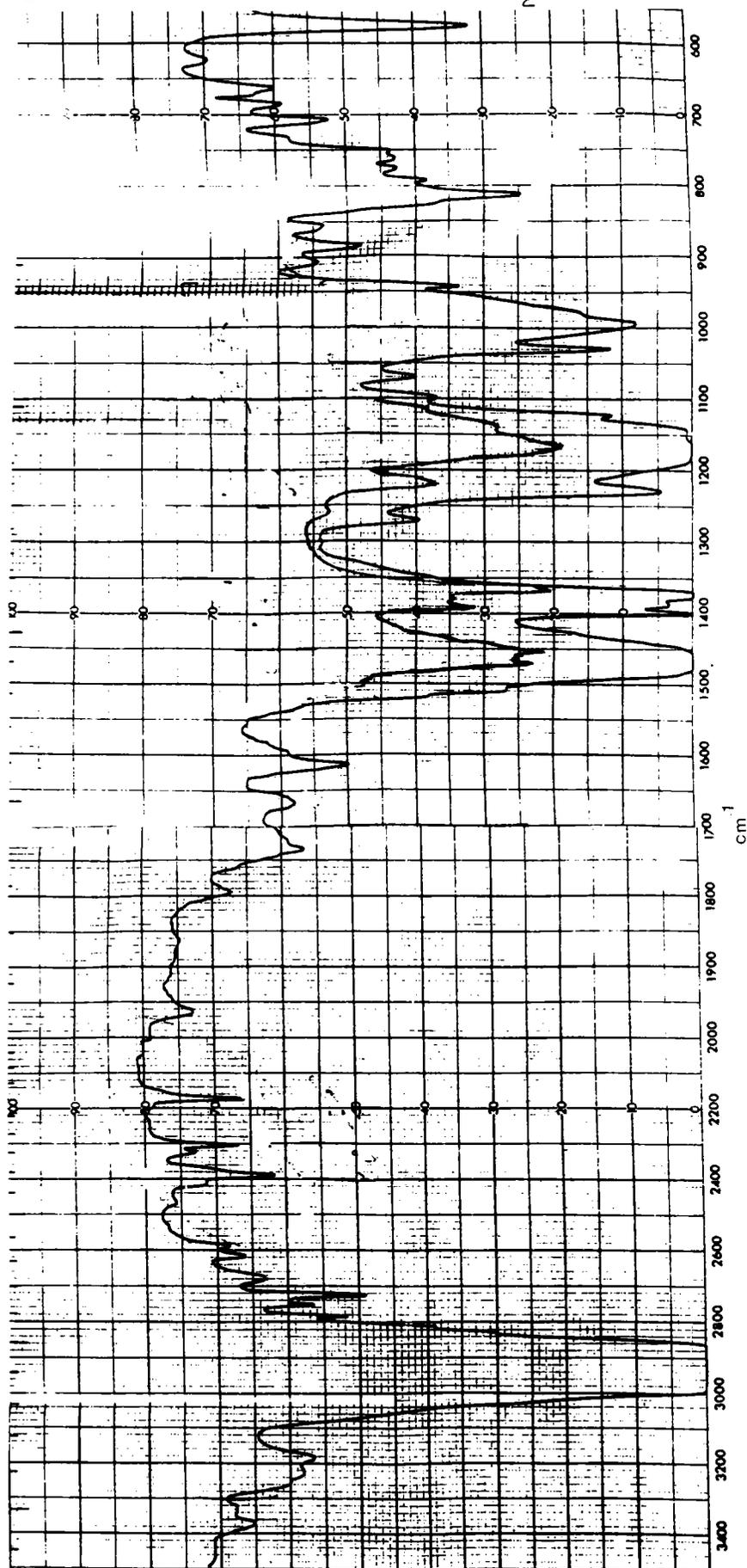
3.4. Fraction 4 :

Comme nous l'avons indiqué précédemment, cette fraction est un solide blanc ($F = 73^\circ C$) obtenu par précipitation à l'hexane de la fraction éluée avec l'alcool éthylique lors de la chromatographie de A_2 .

Nous avons regroupé dans le tableau VIII les valeurs relevées sur les spectres IR, RMN¹H et RMN¹³C (figures 35, 36, 37).

FIGURE 32

Spectre IR de la fraction 3 de A₂



Spectre RMN ^1H de la fraction 3 de A_2

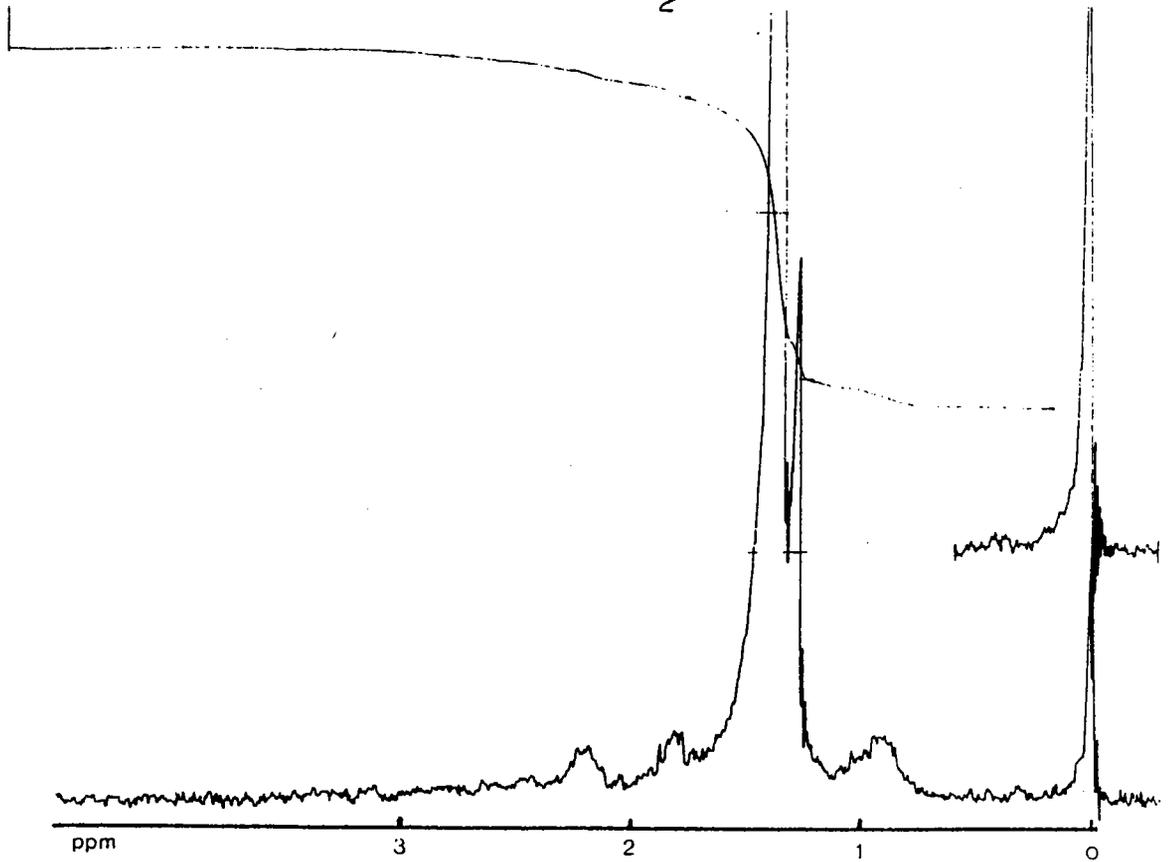


FIGURE 34

Spectre RMN ^{13}C de la fraction 3 de A_2

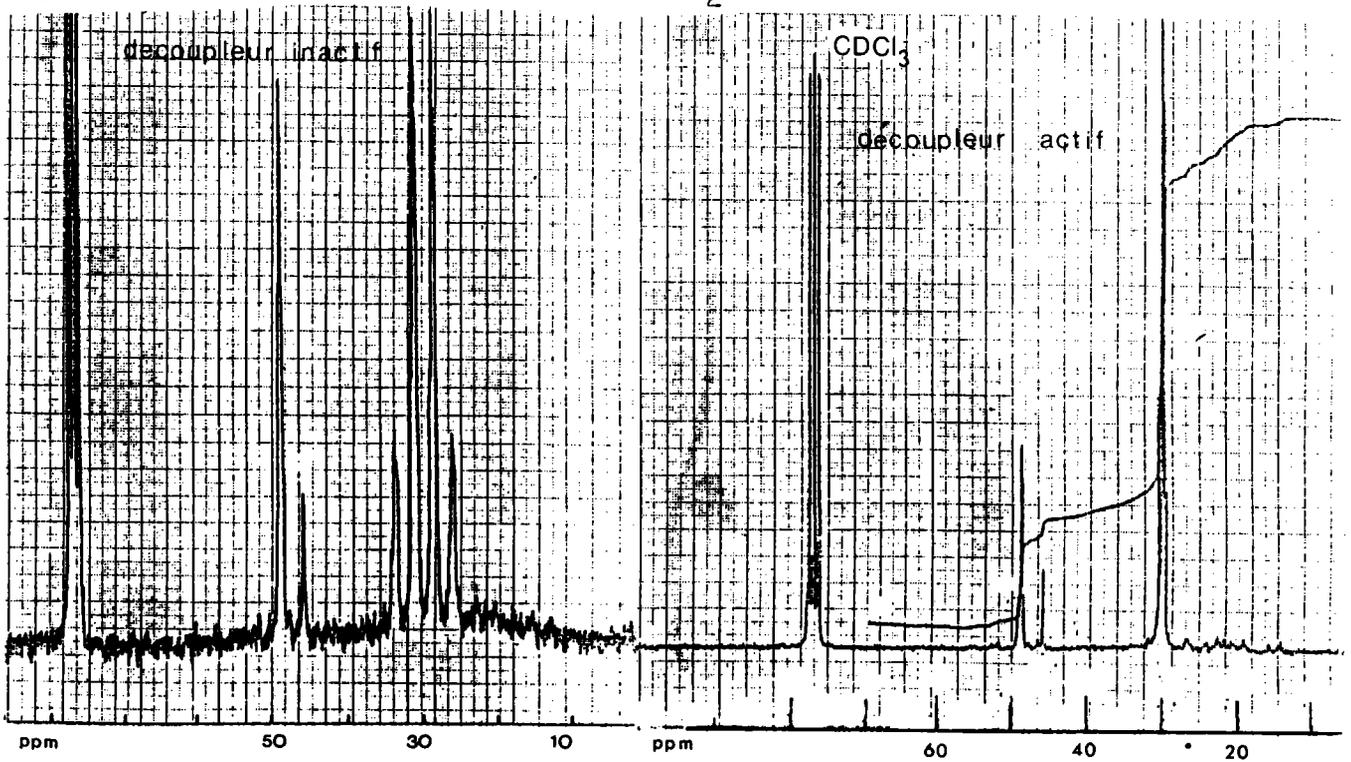


FIGURE 35

Spectre IR de la fraction 4 de A₂

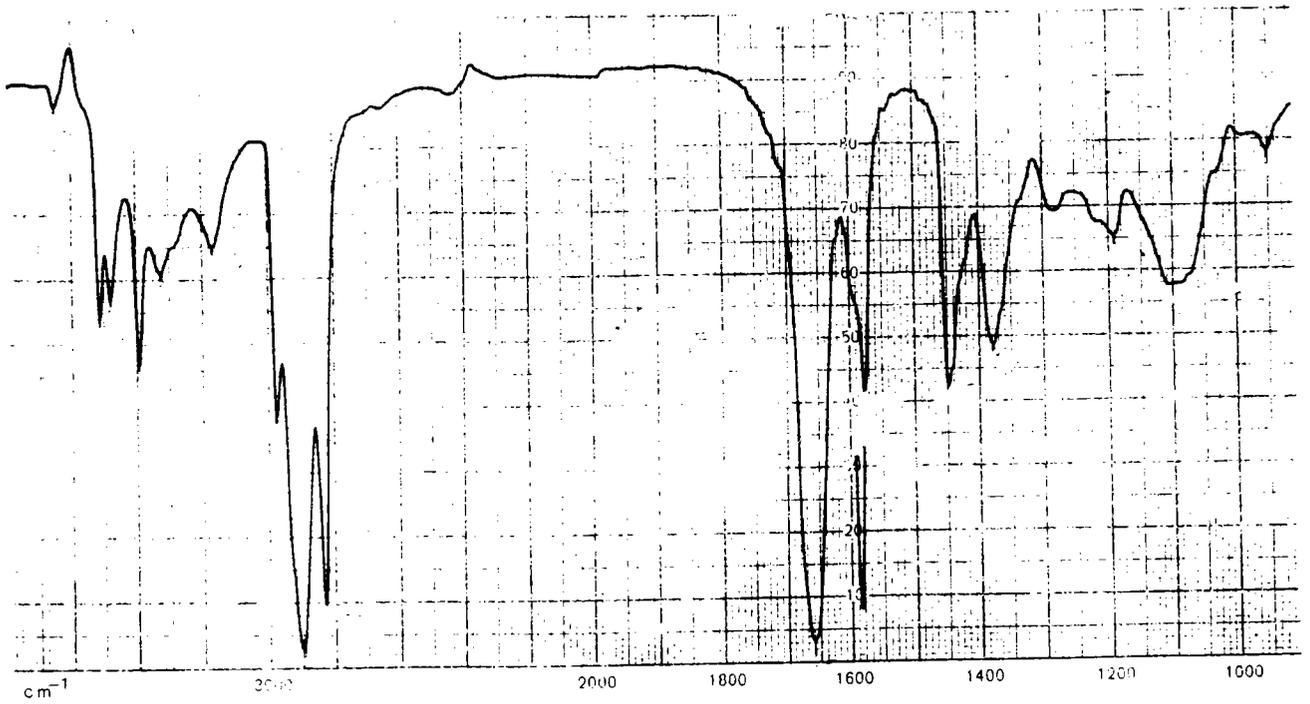
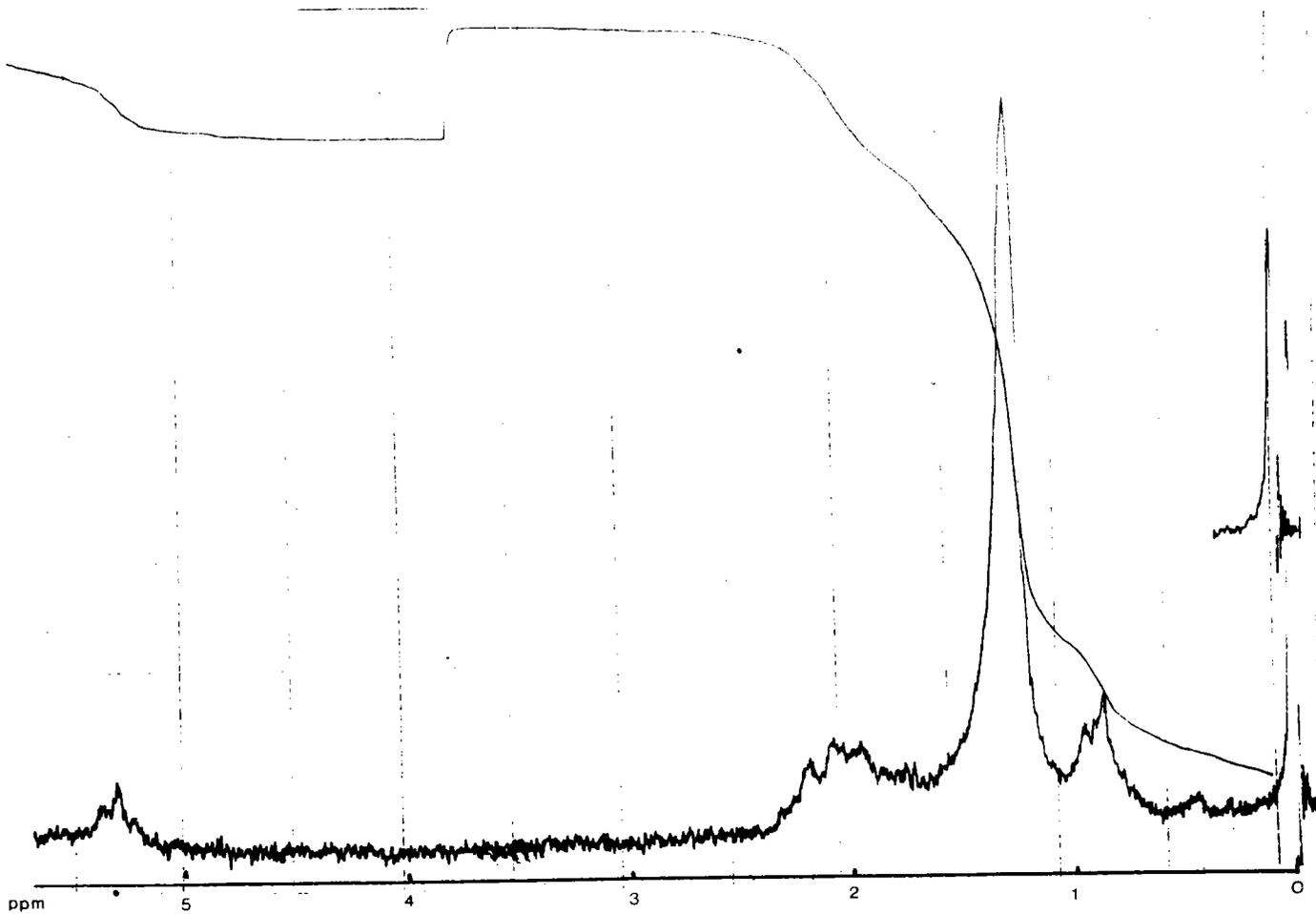
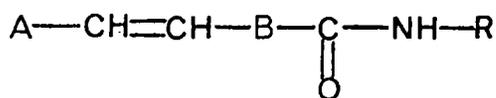


FIGURE 36

Spectre RMN ¹H de la fraction 4 de A₂



D'après ces résultats nous pouvons en déduire que nous sommes en présence d'un ou plusieurs amides du type :

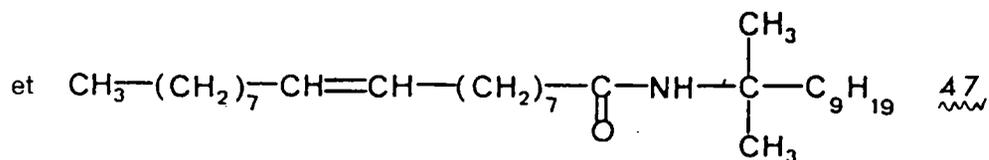
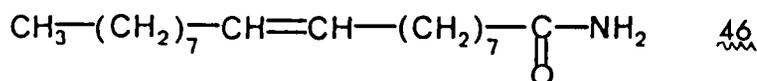


R = H ou groupement hydrocarboné

A, B : groupements hydrocarbonés

Cet amide (ou ces amides) peut être primaire ou secondaire, la possibilité d'un amide tertiaire étant à exclure puisque nous avons des bandes de vibration de valence N-H au dessus de 3000 cm^{-1} .

Compte tenu de nos connaissances ¹⁷, cet amide pourrait correspondre à l'un des deux composés suivants (ou au mélange des deux).



En effet en RMN ¹³C,

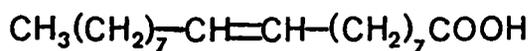
les systèmes du type $R(\text{CH}_2)_7 - \text{CONH}_2$ se caractérisent par ¹⁸:

$$\delta C (\text{CO}) \approx 176 \text{ ppm}$$

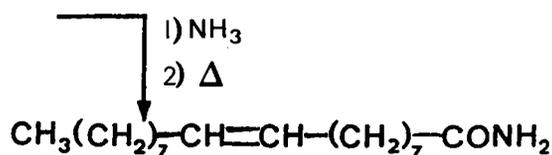
et les systèmes du type $R - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - R'$ par ¹⁹:

$$\delta C (\text{CH}) \approx 130 \text{ ppm}$$

la synthèse ²⁰ du composé 46 a été réalisée selon le schéma suivant :



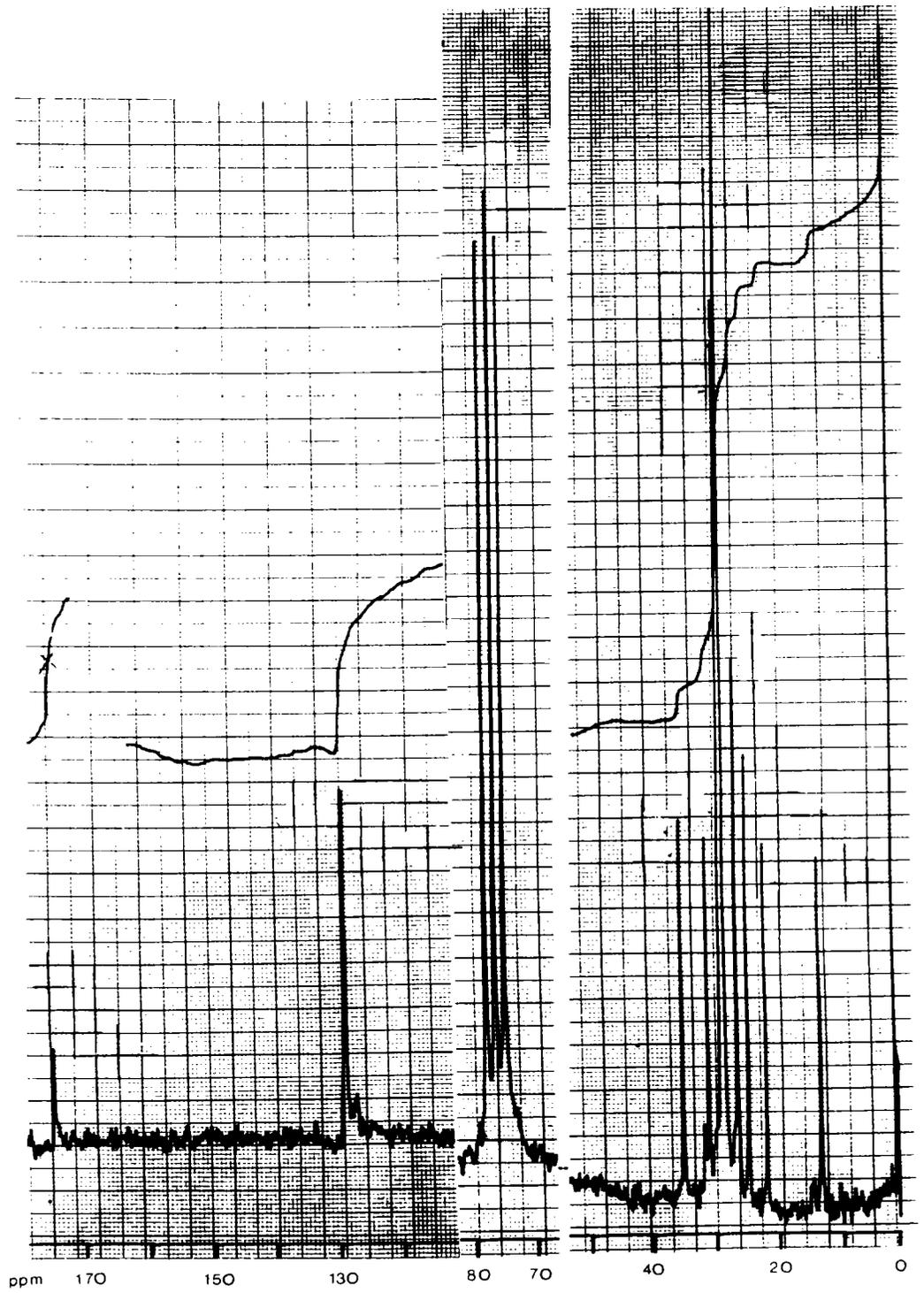
48



46

FIGURE 37

Spectre RMN ^{13}C de la fraction 4 de A_2



Ceci nous a permis de constater que les caractéristiques spectrales de ce composé de synthèse étaient très proches de celles du composé isolé de A₂ (de légères différences étant imputables aux impuretés subsistant dans les produits issus de A₂).

Remarque : D'autres composés peuvent être présents dans cette fraction 4 tels que :

- le composé 47 renfermant une fonction amide secondaire.
- un composé contenant 4 carbones éthyléniques du type linoléique.
- un composé provenant de combinaisons, toujours possibles, entre les composés précédents.

Toutefois, le composé 46 doit être largement majoritaire. Enfin cette fraction 4 représente environ 2 % de A₂ et il ne faut bien entendu pas en exagérer l'importance.

3.5. Fraction 5 :

Cette fraction est constituée de carbone (59,2 %), d'hydrogène (11,2 %), de soufre (8,9 %), de phosphore (6 %) et d'azote (3,5 %) (par différence il reste alors 11,2 % que l'on peut attribuer à l'oxygène).

Remarque : ces chiffres ne sont certainement pas tout à fait exacts puisqu'ils correspondent aux fractions 4 et 5 réunies. Cependant ils peuvent nous donner une valeur assez proche de la réalité, étant donné que la fraction 5 est nettement majoritaire.

Cette fraction, représentant 10 % de A₂, a été étudiée par voie chimique, l'étude en CPV étant impossible étant donné la masse importante de la molécule constituant cette 5ème fraction.

En fait notre problème a été énormément simplifié en comparant les spectres I.R. et RMN¹H de cette fraction (figures 38 et 39) et ceux d'un additif thiophosphoazoté industriel (figure 40 et 41) répondant à la formule

FIGURE 38

Spectre IR de la fraction 5 de A₂

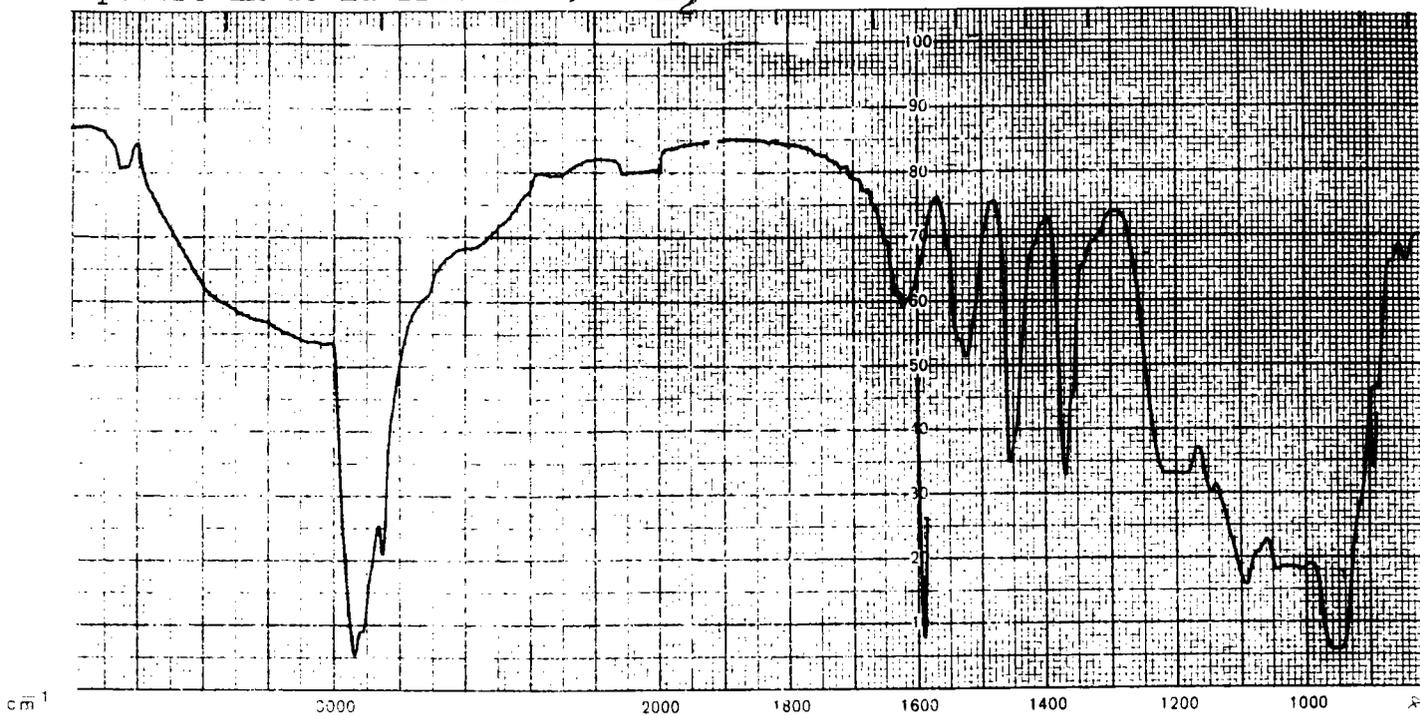
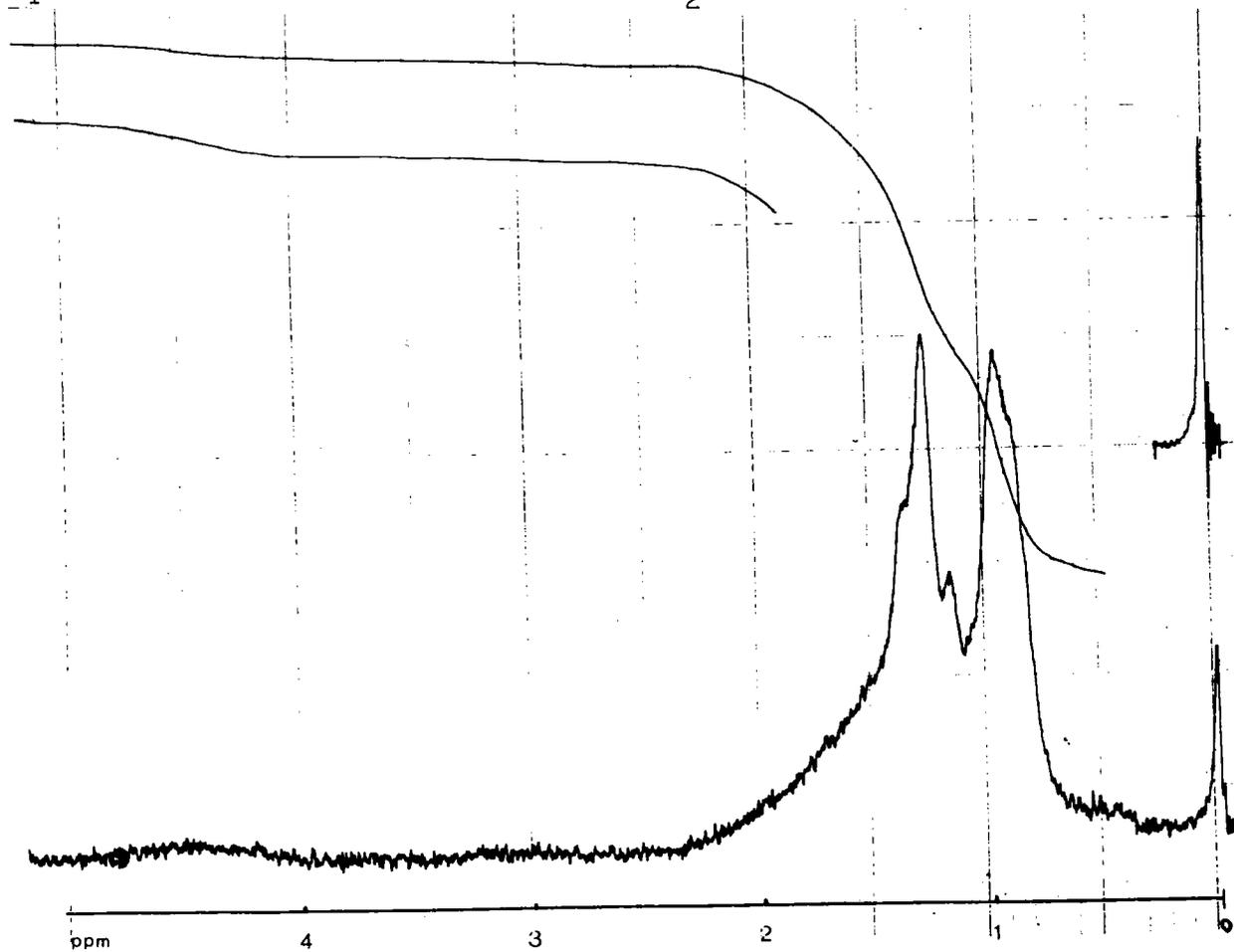
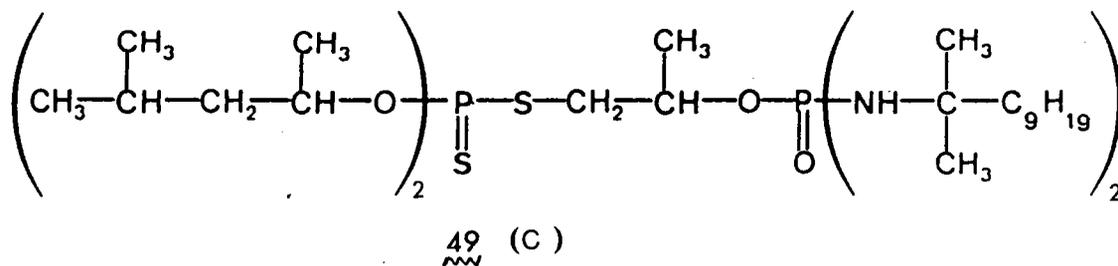


FIGURE 39

Spectre RMN ¹H de la fraction 5 de A₂

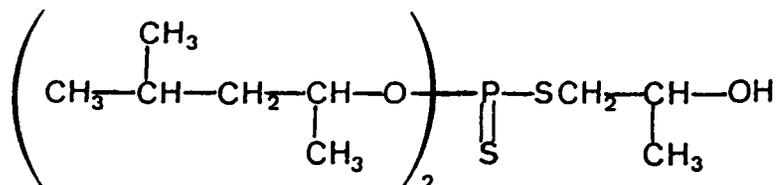


suivante :

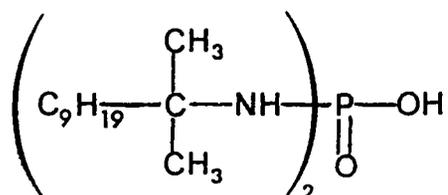


Cet additif extrême-pression est en fait un assemblage de deux additifs :

- un additif phosphosulfuré dérivé de l'acide dithiophosphorique :



- un additif phosphoazoté, ou plus précisément un phosphorodiamidate

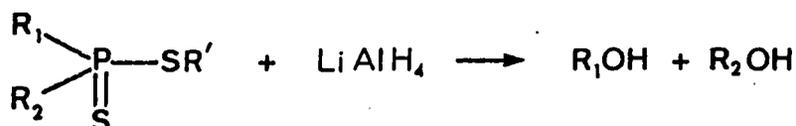


Les qualités industrielles de cet additif résident surtout dans le choix de l'alcool utilisé pour la synthèse de l'additif phosphosulfuré d'une part (ici le méthyl-4-pentanol-2) et dans le choix de l'amine constituant l'additif phosphoazoté d'autre part.

Notre but a donc été de mettre en évidence l'alcool et l'amine constituant l'additif isolé dans la fraction 5.

3.5.1. Caractérisation de l'alcool : réduction et analyse en CPV de la fraction 5

Nous avons réduit ²¹ la 5ème fraction avec l'hydruure de lithium et d'aluminium LiAlH_4 selon la réaction :



(R_1 et R_2 pouvaient à priori ne pas être semblables).

Spectre IR de C (additif phosphoazoté commercial)

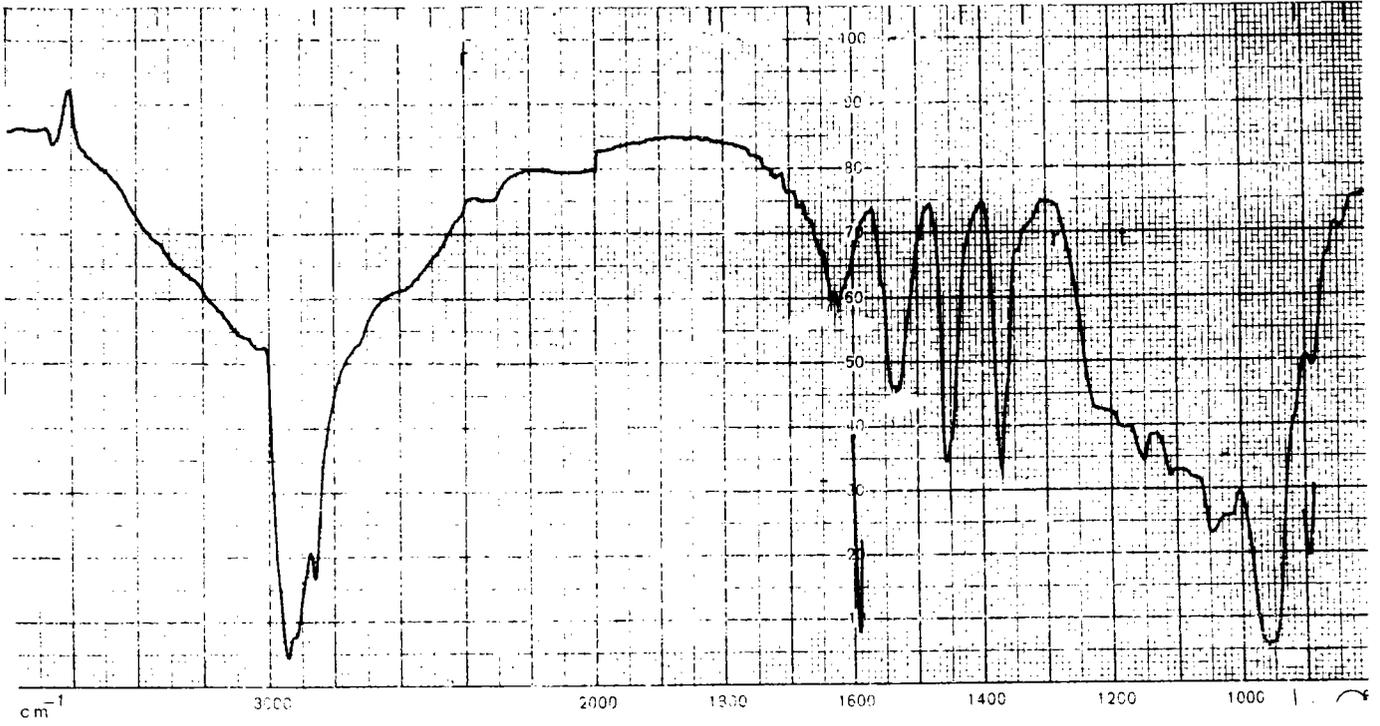
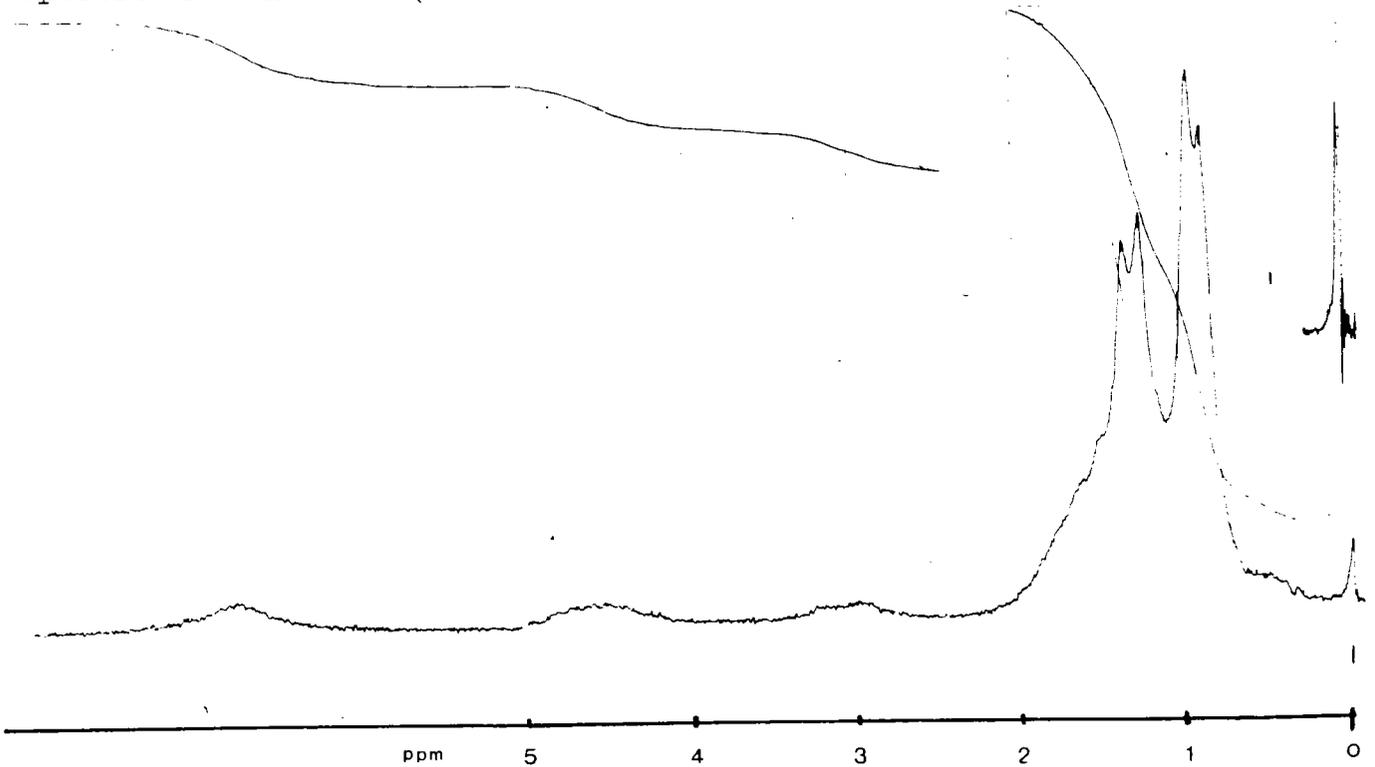


FIGURE 41

Spectre RMN ¹H de C (additif phosphoazoté commercial)



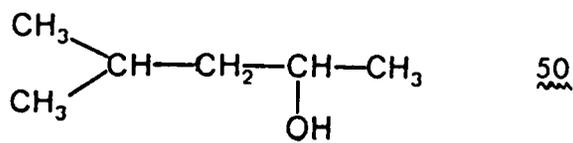
Le produit de réduction, contenant alors au moins une fonction alcool a été analysé ²¹ en CPV.

Dans un premier temps, nous avons réalisé un "étalon" à l'aide de six alcools : (voir figure 42)

- 1 - isopropanol
- 2 - isobutanol
- 3 - méthyl - 4 - pentanol - 2
- 4 - méthyl-3 - butanol - 1
- 5 - cyclopentanol
- 6 - heptanol

Dans un second temps, nous avons injecté le produit de réduction seul, puis en mélange avec cet étalon (voir figure 43).

Ceci a montré, sans ambiguïté, que l'alcool utilisé pour la synthèse de l'additif A₂ est le méthyl - 4 - pentanol - 2.



Remarques :

1) Le produit de réduction obtenu peut contenir d'autres alcools que celui isolé, en particulier :

- les alcools lourds (nombre de carbones supérieur à 9) qui ne pouvaient pas être détectés dans nos conditions d'utilisation de la CPV.
- des alcools très légers (nombre de carbones inférieur à 3) dont les signaux se seraient mélangés à ceux des solvants.

Cependant, nous pensons que ces hypothèses sont à rejeter et qu'un seul alcool ROH (R₁ = R₂) a été utilisé pour la synthèse de l'additif étudié.

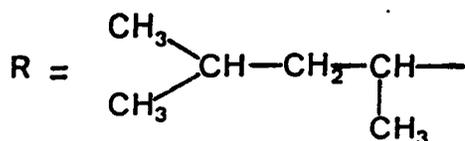
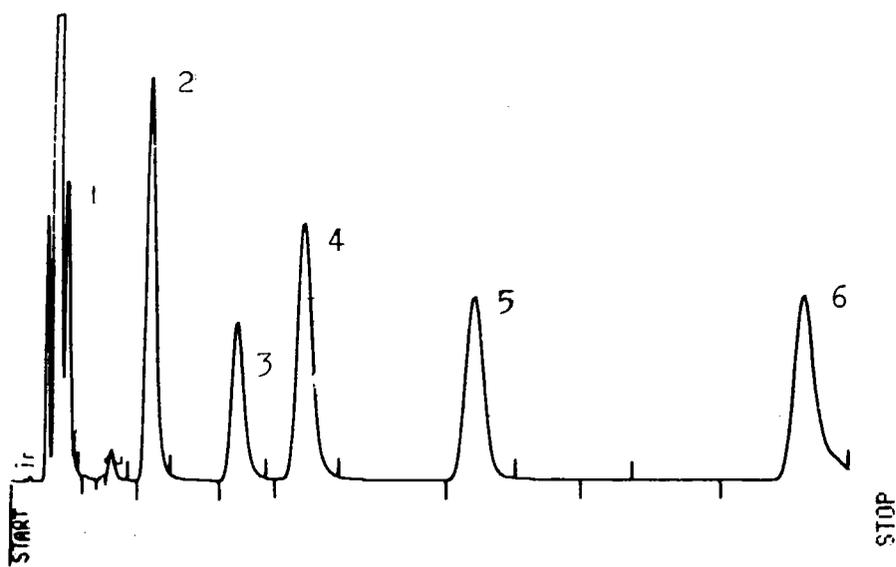


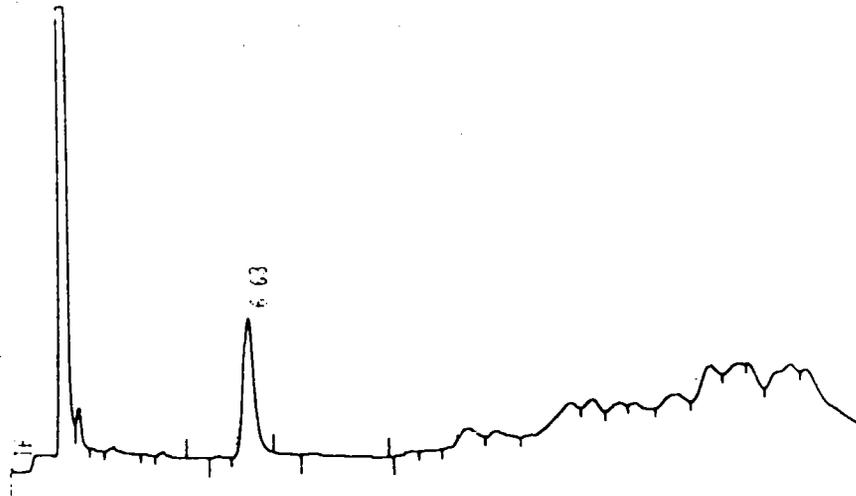
FIGURE 42

CPV de l'étalon contenant les six alcools suivant :

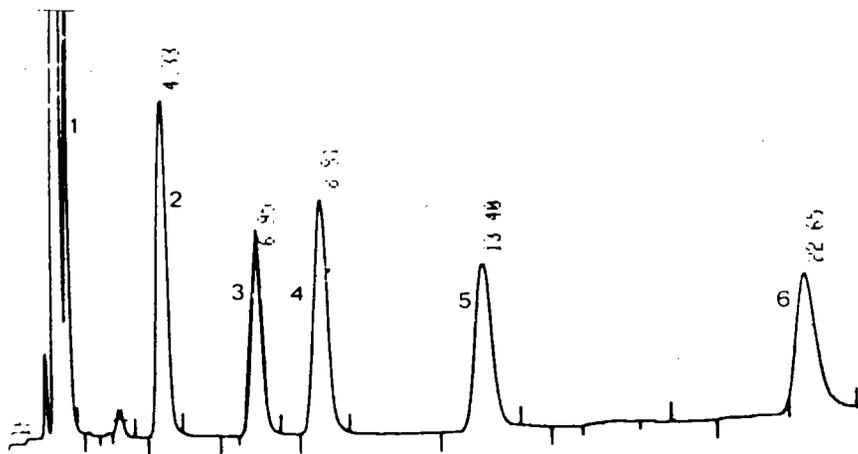
- 1-isopropanol
- 2-isobutanol
- 3-méthyl-4 pentanol-2
- 4-méthyl-3 butanol-1
- 5-cyclopentanol
- 6-heptanol



CPV du produit de réduction de la fraction 5 de A₂



CPV du produit de réduction de la fraction 5 de A₂
en mélange avec l'étalon.



CPV de l'étalon

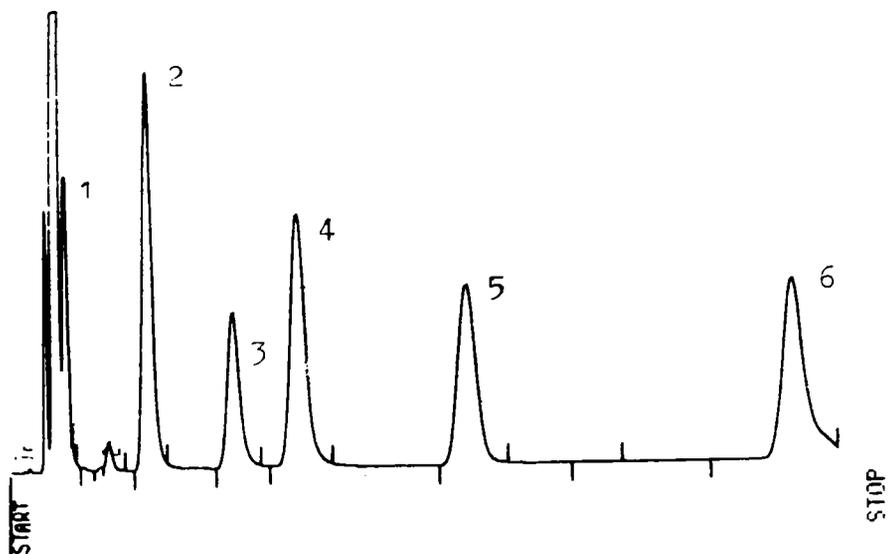
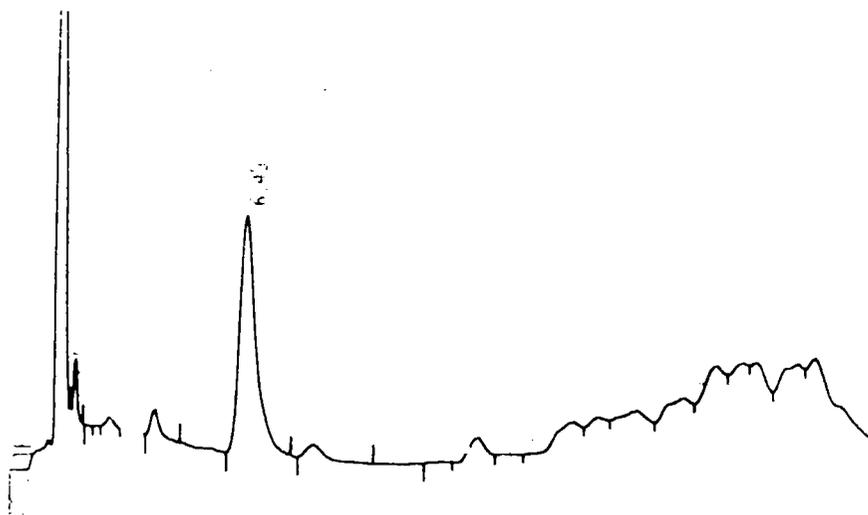
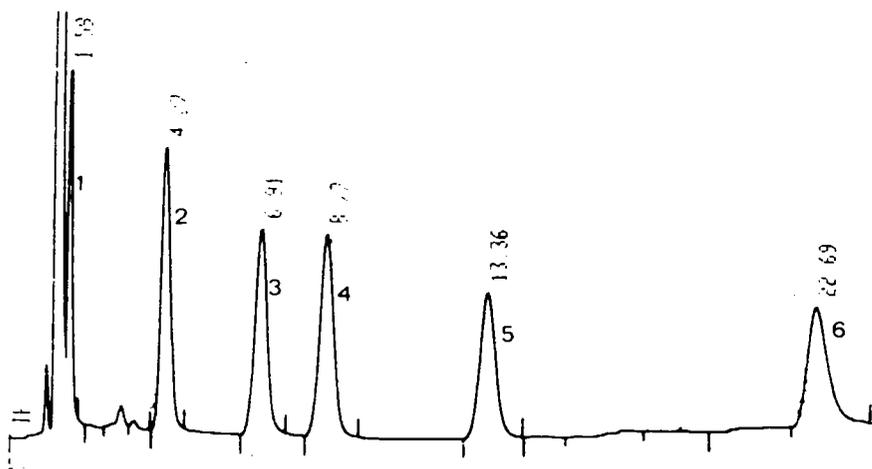


FIGURE 44

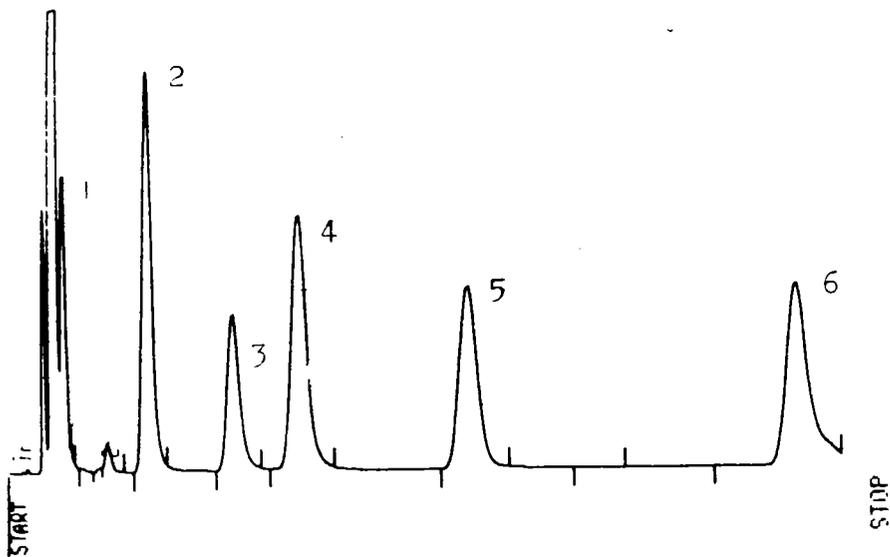
CPV du produit de réduction de C .



CPV du produit de réduction de C en mélange avec l'étalon.



CPV de l'étalon

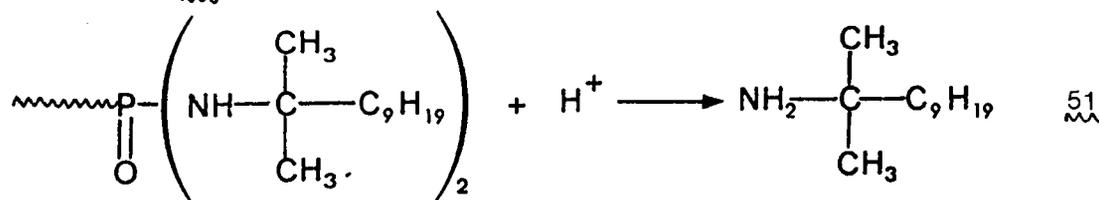


Cette conclusion est étayée par la réaction que nous avons réalisée sur l'additif connu C . Nous avons en effet réduit cet additif dans les mêmes conditions que celles utilisés pour la fraction 5 et nous avons obtenu des résultats absolument comparables (figure 44).

- 2) Il n'était pas possible d'analyser par diverses spectroscopies le produit de réduction dans la fraction 5, car outre l'alcool identifié, ce produit de réduction contient de nombreux produits lourds.

3.5.2. Caractérisation de l'amine :

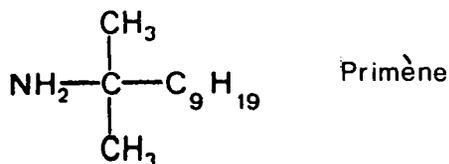
Nous avons traité la fraction 5 avec $\text{HCl}_{2\text{N}}$ ²², ce qui a eu pour effet de libérer l'amine 51.



Nous avons procédé de la même manière avec C .

Les amines obtenues à partir de C et de la fraction 5 sont identiques et nous avons de plus caractérisé le composé 51 de la façon suivante :

- en comparant son spectre IR à celui du Primène, composé industriel connu ²³; on observe ainsi des spectres très semblables (figures 45 et 46).



- en comparant, par chromatographie sur plaque de silice, le Rf du produit obtenu par traitement avec $\text{HCl}_{2\text{N}}$ de la fraction 5 et celui du Primène (éluant $\text{CH}_3\text{OH} + 1\% \text{CH}_3\text{COOH}$) ; on a obtenu ainsi des Rf parfaitement identiques.

Ces divers résultats nous confirment que le groupe $\text{C}_9\text{H}_{19}-\overset{\text{I}}{\underset{\text{I}}{\text{C}}}-\text{NH}-$ est bien présent dans la fraction 5.

Spectre IR du produit obtenu lors du traitement de la fracton 5 de A₂ par HCl 2N.

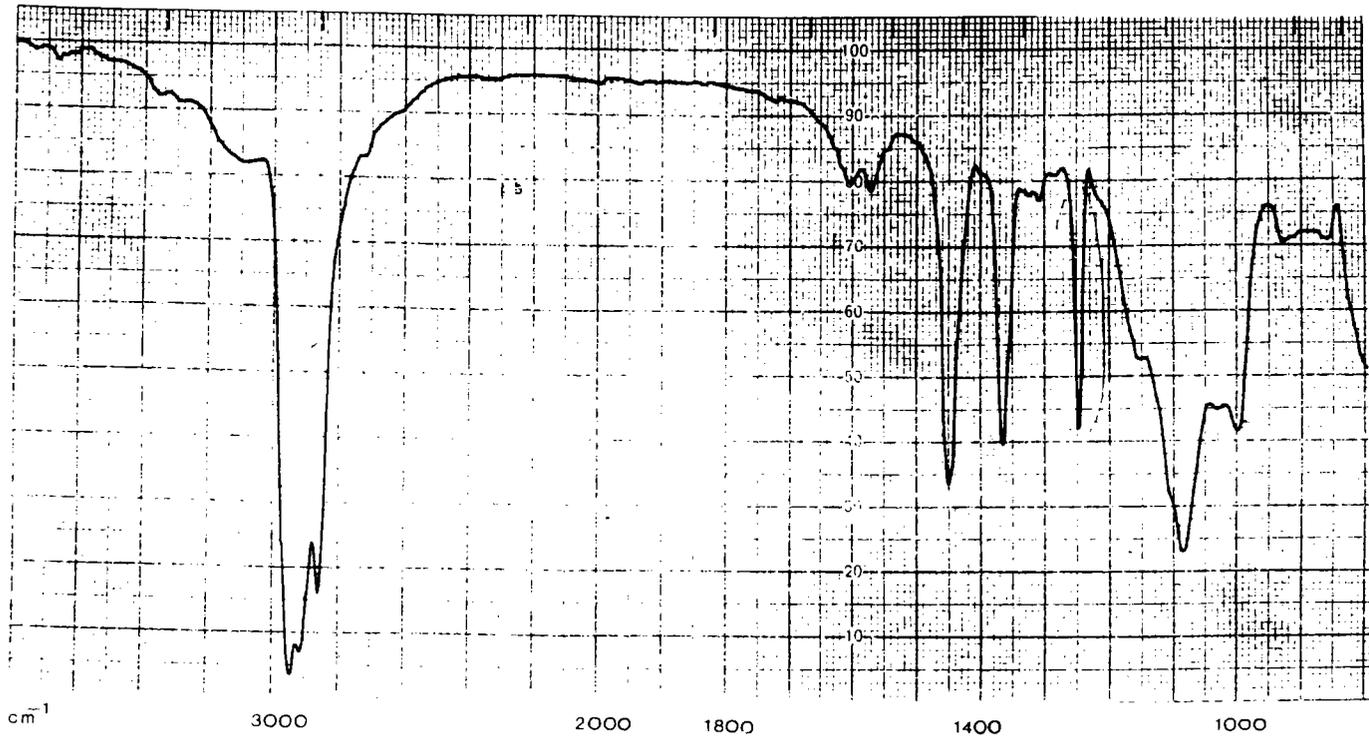
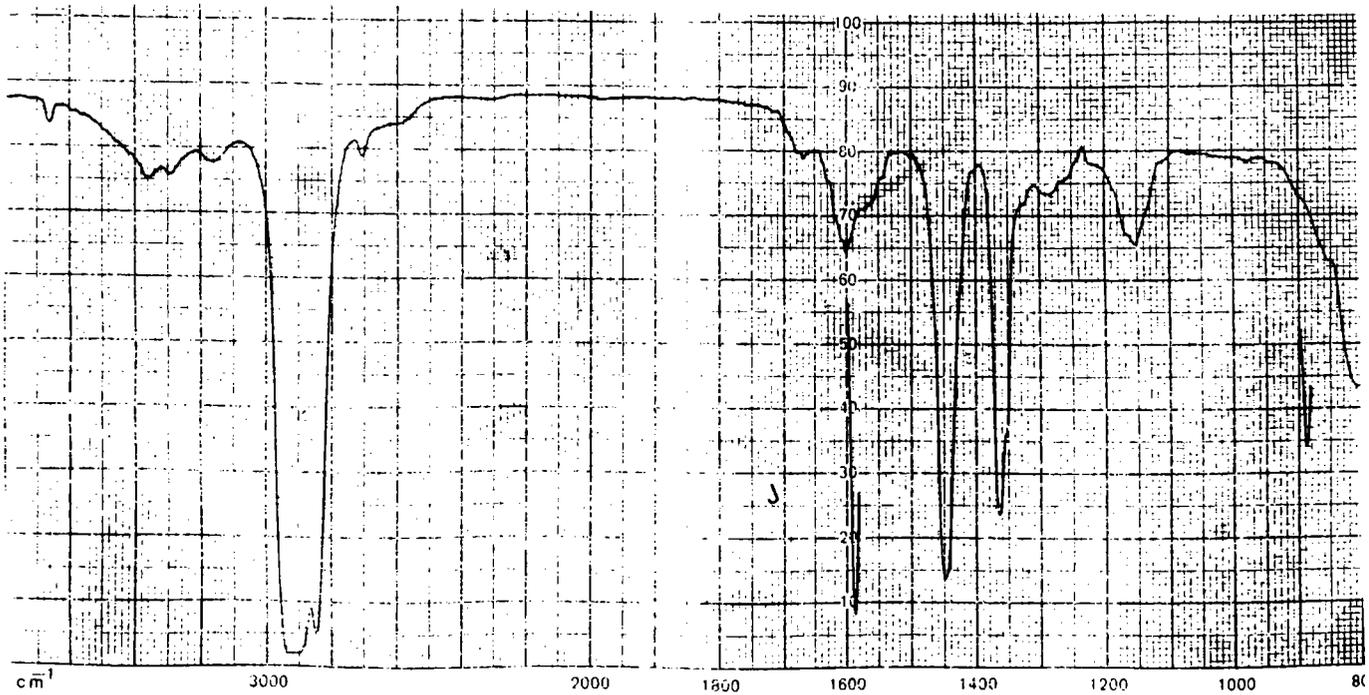


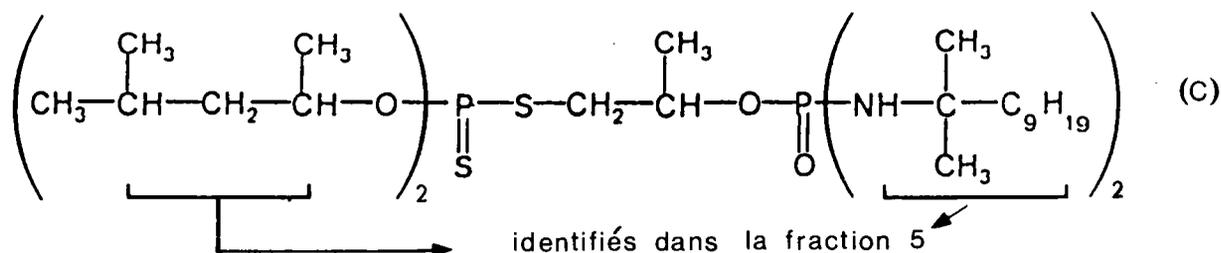
FIGURE 46

Spectre IR du produit obtenu lors du traitement de C par HCl 2N.



Remarques :

- 1) A ce stade nous avons donc identifié dans la fraction 5 deux des trois parties de la formule ci-dessous qui correspondent à l'additif C .



Nous avons donc jugé inutile de pousser plus loin nos investigations car, comme nous l'avons vu précédemment, les spectres de C et de la fraction 5 sont parfaitement identiques.

- 2) Nous avons enregistré les spectres de masse de C et de la fraction 5 en opérant à 30°C et 300°C. Dans ces deux cas, nous n'avons pas obtenu les pics moléculaires (masses trop élevées) mais nous avons pu vérifier que les fragmentations sont tout à fait comparables.

4. Etudes en CPV capillaire de A₂

Une méthode d'étude en CPV sur une colonne capillaire a été mise au point au laboratoire, afin de disposer d'une méthode qualitative fiable pour l'analyse des parties légères des additifs pour lubrifiants qui étaient en notre possession. Elle sera développée plus en détail lors de l'étude de l'additif A₃.

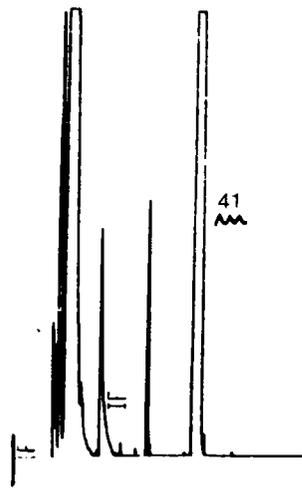
Nous avons successivement injecté sur un appareil muni d'une colonne capillaire, l'additif A₂, le composé 41 de synthèse, puis le mélange des deux (figure 47). Ceci nous a permis de caractériser le composé 41 dans A₂.

Les valeurs relevées sur le chromatogramme sont données par le tableau IX. Ce tableau nous permet alors de trouver les pourcentages des composés soufrés les uns par rapport aux autres.

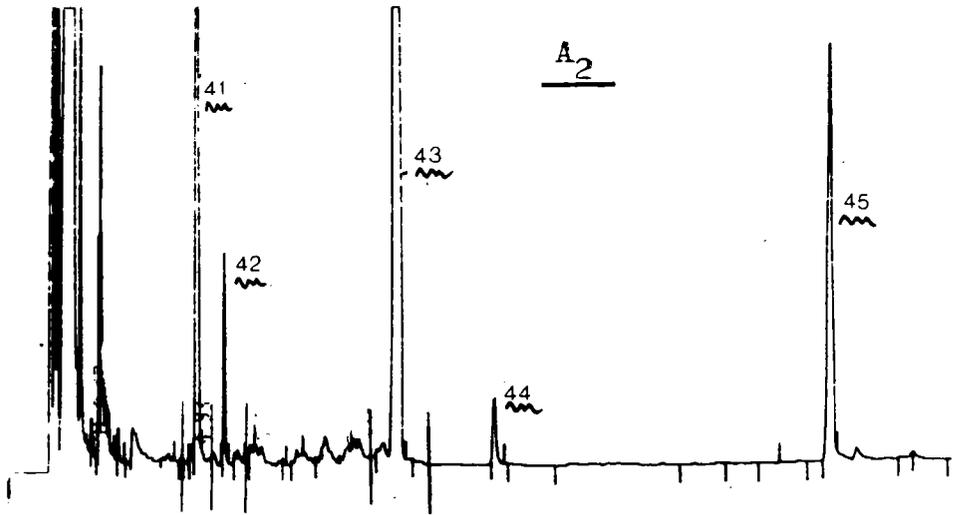
C ₄ H ₉ S ₂ C ₄ H ₉	30,5 %	<u>41</u>
C ₄ H ₉ S ₃ C ₄ H ₉	58,5 %	<u>43</u>
C ₄ H ₉ S ₄ C ₄ H ₉	11 %	<u>45</u>

FIGURE 47

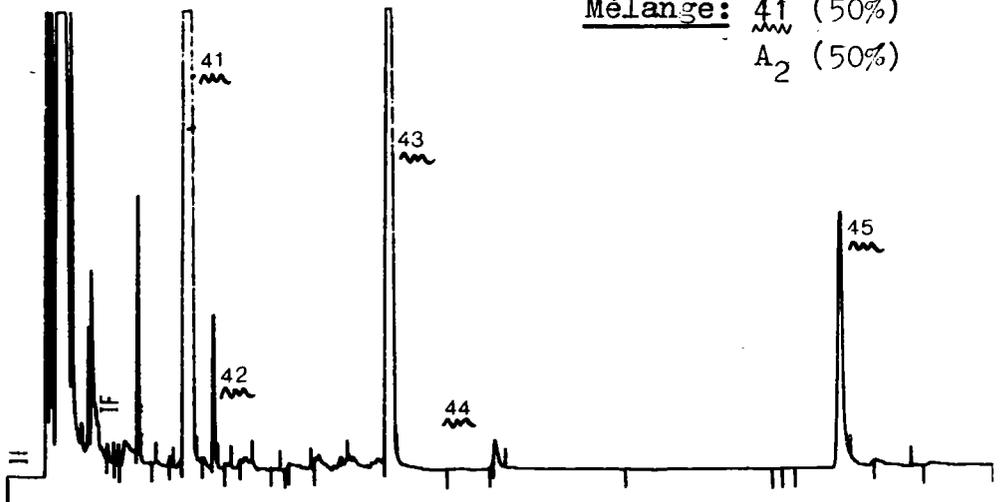
Etude en CPV capillaire de A₂.



Composé 41



A₂



Mélange: 41 (50%)
A₂ (50%)

5. Conclusion : Composition de A₂

Les chiffres que nous allons proposer tiennent compte de l'analyse élémentaire, des pourcentages des différents composés trouvés précédemment, des résultats obtenus par la CPV capillaire et des spécifications de A₂ qui donnent :

$$21 < S \% < 26$$

$$1,25 < P \% < 1,55$$

$$0,7 < N \% < 1,0$$

Nous avons donc pour les trois premières fractions :

	fraction 1	Fraction 2	Fraction 3	Total
	4,5 %	58,4 %	25,25 %	1 + 2 + 3
alcanes	4,5%	70 % x 58,4 = 40,9 %	-	45,4 %
C ₄ H ₉ S ₂ C ₄ H ₉	-	-	3,5 % x 25,25 = 8,8 %	8,8 %
C ₄ H ₉ S ₃ C ₄ H ₉	-	25 % x 58,4 = 14,6 %	45 % x 25,25 = 11,4 %	26 %
C ₄ H ₉ S ₄ C ₄ H ₉	-	5 % x 58,4 = 2,9 %	20 % x 25,25 = 5 %	7,9 %

Pour les fractions 4 et 5 nous avons environ :

2 % d'amide 46

10 % de l'additif thiophosphoazoté 49

En conclusion, nous avons les pourcentages portés dans le tableau IXa avec les valeurs minimum et maximum envisageables qui tiennent compte essentiellement :

- des spécifications de A₂
- du fait que les pourcentages d'alcanes sont certainement surévalués.

En observant cette composition de A₂ on constate la présence d'une quantité assez importante de composés soufrés (avec un composé soufré à 3 soufres majoritaire). Ces produits soufrés doivent intervenir en temps qu'additif extrême-pression. La présence du composé phosphoré doit amplifier l'activité des composés soufrés et aussi intervenir en temps qu'additif antiusure et antioxydant.

TABLEAU IX

CPV sur colonne capillaire de A₂.

Composé	temps de rétention	% experimental observé (total:91,4)	% ramené à 100% (total:100)
41 <u> </u>	5,13	25,9	28,3
42 <u> </u>	5,88	2,0	2,2
43 <u> </u>	10,8	52,3	57,2
44 <u> </u>	13,47	1,2	1,3
45 <u> </u>	22,94	10,0	11,0

TABLEAU IX_a

Composition de A₂

Constituants	% proposés	% extremes probables
Alcanes	45	35-45
Composés soufrés en S ₂ 41 + 42 <u> </u> <u> </u>	9	7-15
Composés soufrés en S ₃ 43 + 44 <u> </u> <u> </u>	26	20-30
Composés soufrés en S ₄ 45 <u> </u>	8	5- 9
46 <u> </u>	2	2
49 <u> </u>	10	8-20

Quant à la quantité assez importante d'alcane (près de la moitié de l'additif A₂), elle ne peut s'expliquer que par des considérations économiques, les alcanes n'ayant jamais révélé, jusqu'à ce jour, de propriétés antiusure ou extrême-pression.

SPECIFICATIONS DE L'ADDITIF A₃.

TYPE

TREATING LEVELS, %WT

GL-5	6.25
GL-4	3.10
USS 224	1.75

SOLUBLE IN PAO YES

SOLUBLE IN H.T. STOCKS YES

SULFUR, %WT 38.0

PHOSPHORUS 1.4

NITROGEN, %WT 0.8

CHLORINE, %WT 1.7

VISCOSITY @ 100°C, cST 4.7

SPECIFIC GRAVITY @ 15.6°C 1.03

PAO : huile de synthèse constituée de poly- α -oléfines .

HT STOCKS : huile hydroraffinée .

III.- ETUDE DE L'ADDITIF A₃

1. Spécifications de l'additif A₃

Ces spécifications sont portées sur la page ci-contre.

Remarque :

Le service d'analyse de l'I.F.P. a trouvé 28 % de soufre ce qui contredit en partie ces spécifications.

D'après ces spécifications nous voyons que nous sommes en présence d'un composé contenant du soufre, du phosphore et de l'azote, trois éléments fréquemment utilisés dans les additifs extrême-pression. Cependant, on constate aussi la présence de chlore, ce qui est étonnant puisque les composés contenant cet élément présentent une activité corrosive importante (bien qu'ils soient d'excellents additifs extrême-pression) ce qui les rend impropres à la lubrification des mécanismes comportant des alliages de cuivre (boîtes de vitesses par exemple).

2. Etude en IR et RMN¹H

2.1. Spectre IR (figure 48)

Ce spectre met en évidence les bandes caractéristiques suivantes :

$\nu = 3060 \text{ cm}^{-1}$	vibration de liaison C - H d'un système $\text{CH}_2 = \text{C} <$
$\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$	vibration de liaison C - H de CH_3 et CH_2
$\nu = 2900 \text{ cm}^{-1}$	
$\nu = 1740 \text{ cm}^{-1}$	vibration de la liaison $>\text{C} = \text{O}$
$\nu = 1640 \text{ cm}^{-1}$	vibration de liaison $>\text{C} = \text{C} <$
$\nu = 1440 \text{ cm}^{-1}$	cisaillement de CH_2 et δ asymétrique CH de C - CH_3
$\nu = 1370 \text{ cm}^{-1}$	vibration de liaison CH de $\begin{matrix} > & \text{C} & < \\ & \text{CH}_3 & \\ & & \text{CH}_3 \end{matrix}$
$\nu = 1350 \text{ cm}^{-1}$	

Spectre IR de A₃

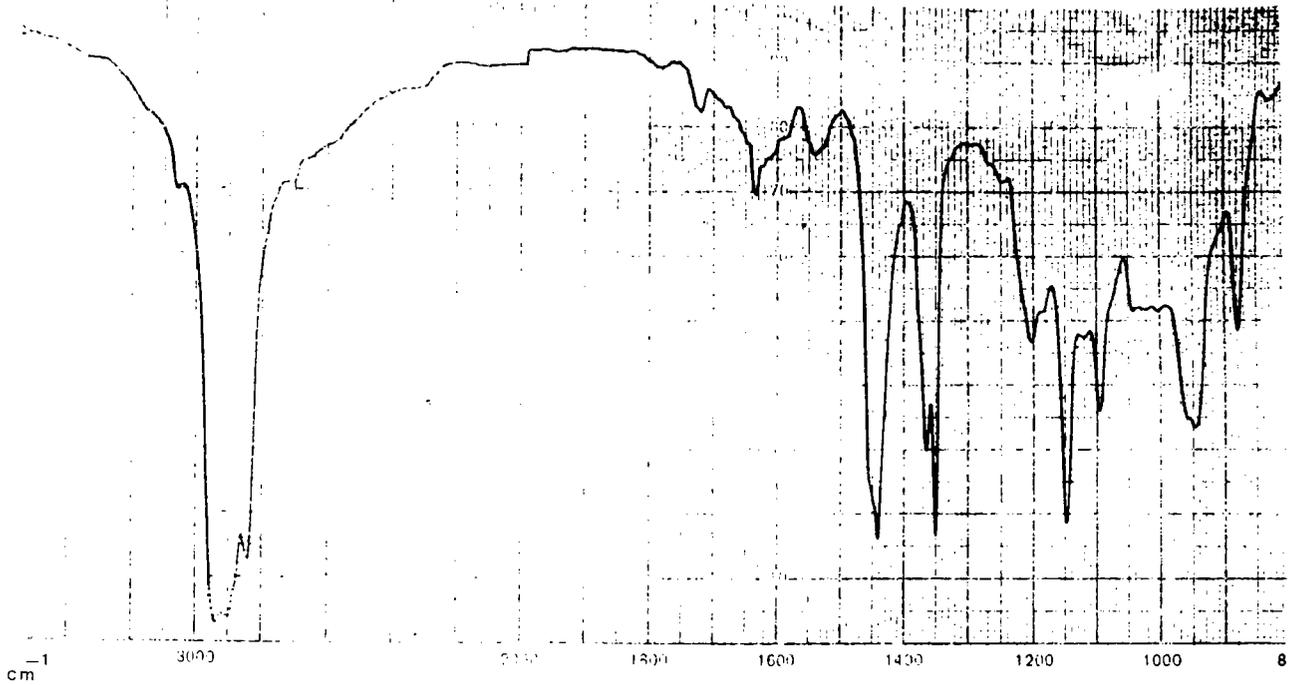
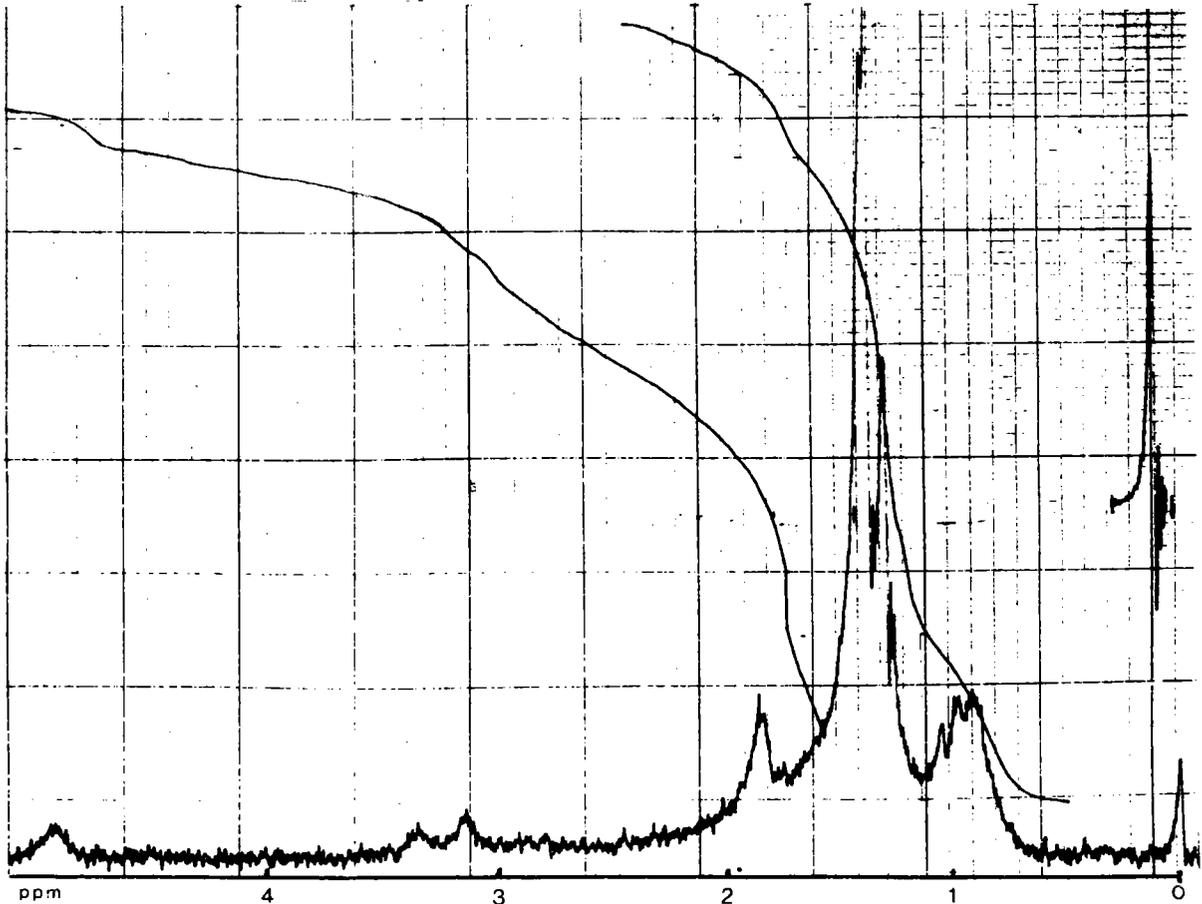
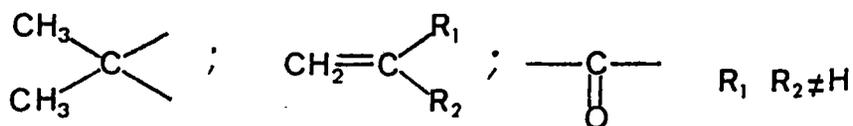


FIGURE 49

Spectre RMN ¹H de A₃.



L'analyse de ces bandes montre donc que A_3 contient trois types de structures :



2.2. Spectre RMN¹H : (figure 49)

On note sur ce spectre, les différents déplacements chimiques suivants :

vers $\delta = 4,85$ ppm	protons du type $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$
$2,5 < \delta < 3,5$ ppm	protons du type $-\text{CH}_2 - \text{S}-$
$\delta = 1,82$ ppm	protons méthyliques du type $\text{CH}_3 - \underset{ }{\text{C}} = \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \\ \searrow \end{array}$
$\delta = 1,39$ ppm	
$\delta = 1,36$ ppm	
$\delta = 1,27$ ppm	protons méthyliques du type: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$
$\delta = 0,91$ ppm	

23. Etude comparative des spectres IR et RMN¹H de A_2 , A_3 et B_4 :

Suite à ces premiers résultats, nous avons comparé les spectres IR et de RMN¹H des additifs A_2 , A_3 et B_4 et constaté qu'en "additionnant" les spectres de A_2 et B_4 , on retrouvait toutes les bandes (IR) ou pics (RMN¹H) des spectres de A_3 . Ceci nous a fait penser que cet additif A_3 était en fait un mélange des deux additifs précédemment étudiés. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des mélanges artificiels de A_2 et B_4 en faisant varier les préparations ($\frac{1}{3} / \frac{2}{3}$; $\frac{1}{2} / \frac{1}{2}$; $\frac{2}{3} / \frac{1}{3}$), puis nous avons fait les spectres IR (figures 50 (a,b,c)) et RMN¹H (figure 51 (a,b,c)) de ces mélanges.

L'observation de ces spectres confirme bien notre hypothèse. De plus, en comparant les hauteurs des pics et bandes des spectres des mélanges avec ceux de A_3 , on s'aperçoit que le mélange "idéal" serait obtenu en employant les proportions suivantes :

$$50 < A_2 < 65$$

$$35 < B_4 < 50$$

FIGURE 50 a

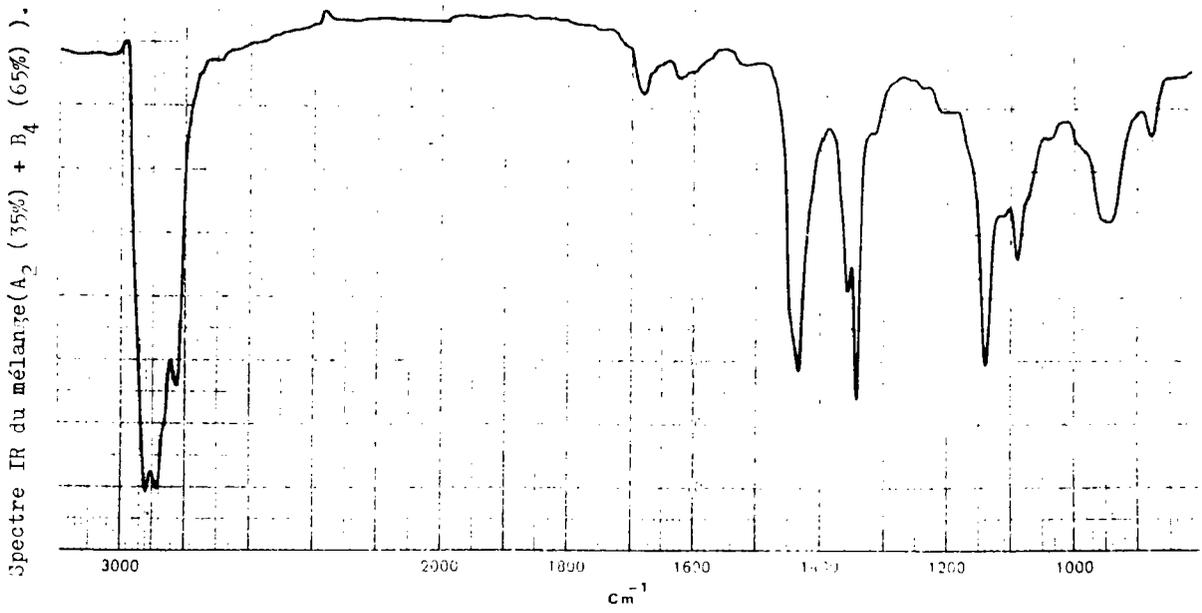


FIGURE 50b

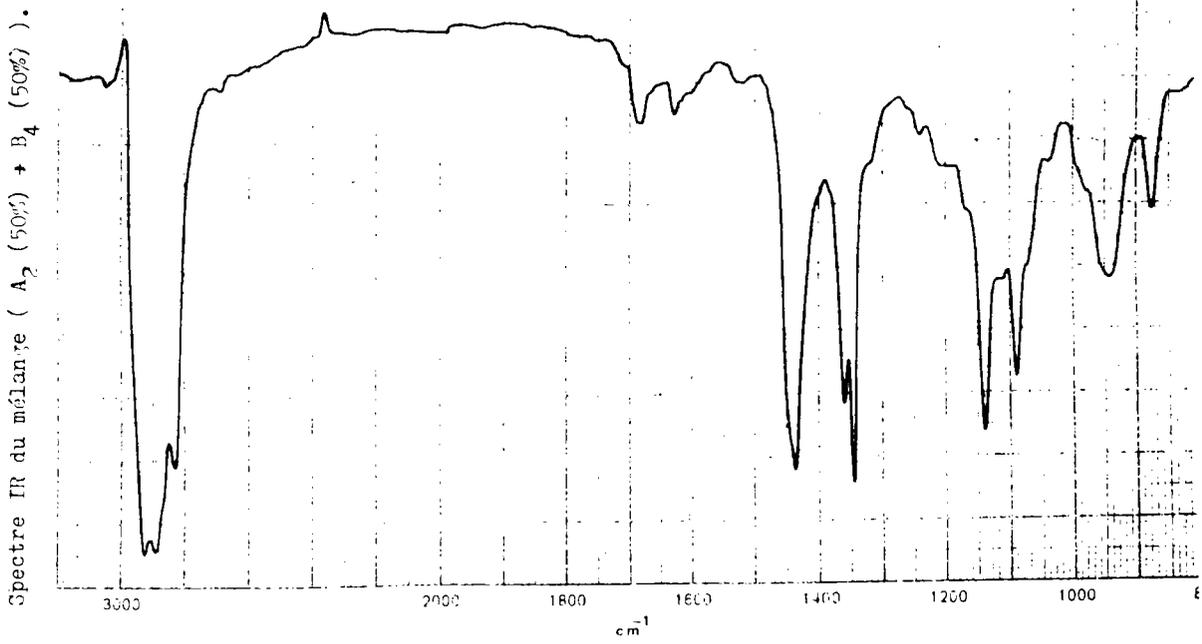
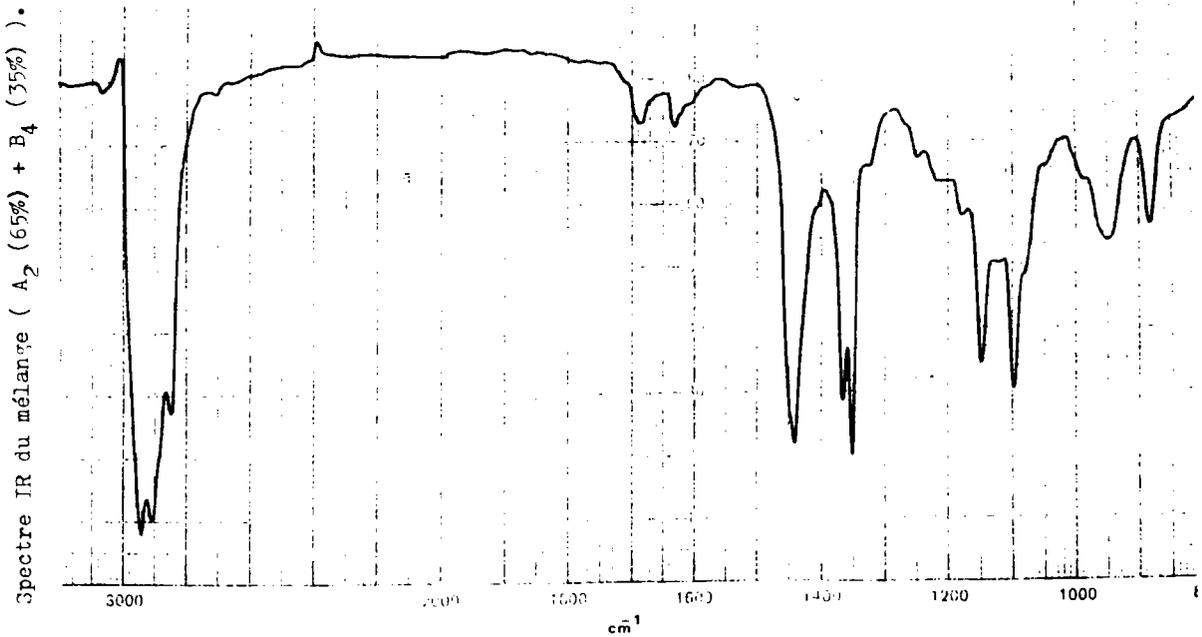


FIGURE 50c



Spectre RMN ^1H du mélange

(A_2 (35%) + B_4 (65%)).

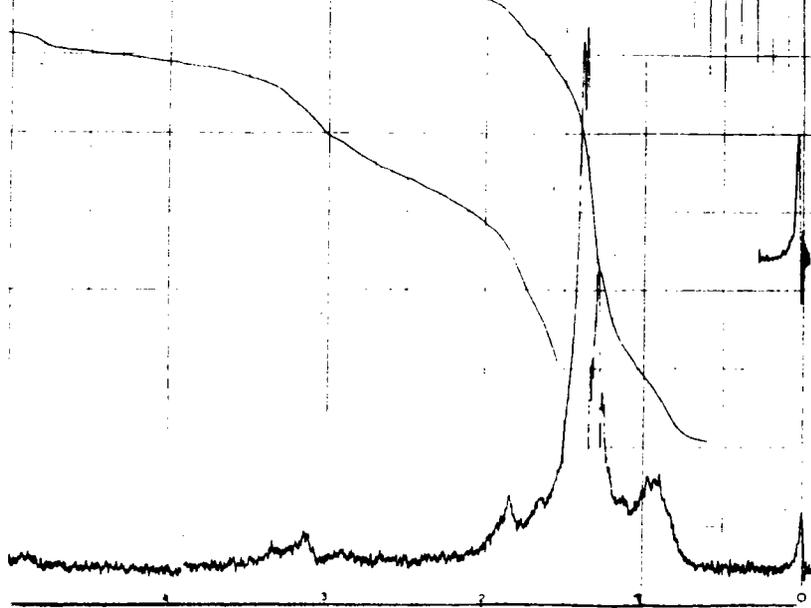


FIGURE 51 b

Spectre RMN ^1H du mélange

(A_2 (50%) + B_4 (50%)).

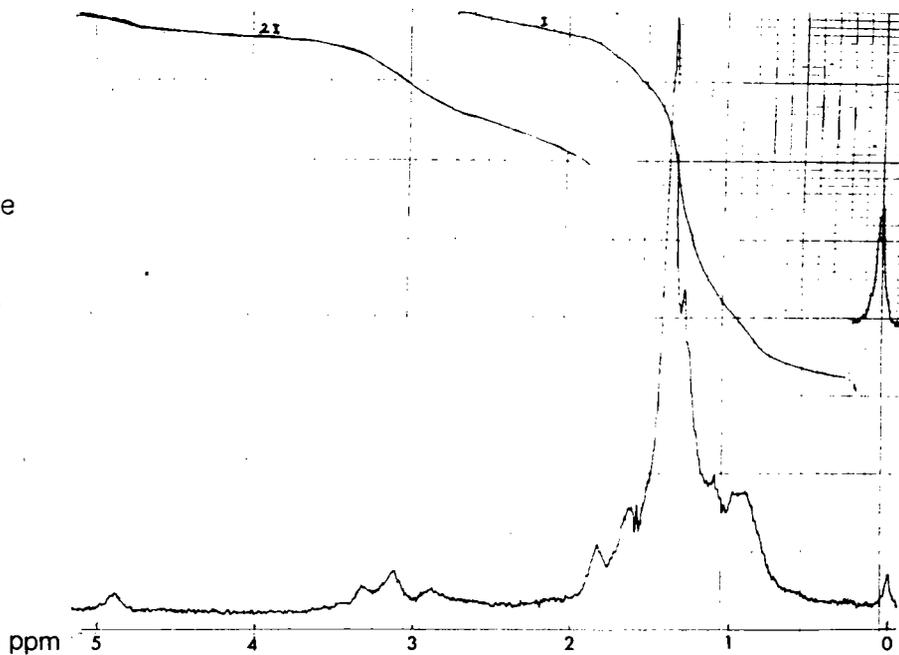
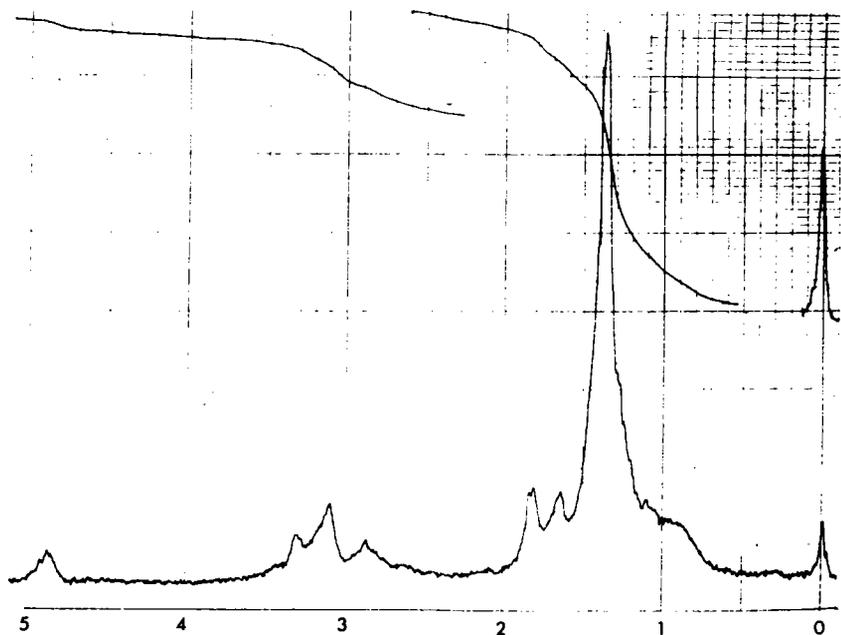


FIGURE 51c

Spectre RMN ^1H du mélange

(A_2 (65%) + B_4 (35%)).



3. Etudes chromatographiques de A₃

3.1. Chromatographie sur colonne

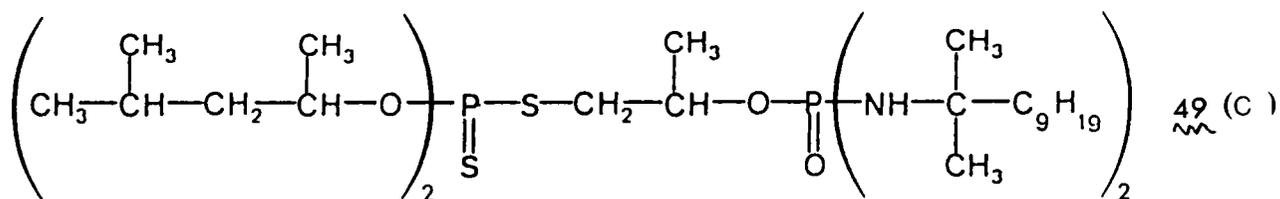
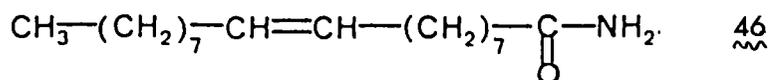
Suite aux constatations précédentes nous nous sommes proposés d'isoler les fractions lourdes (contenant les produits phosphoazotés) de A₃ en procédant de la même manière que pour A₂.

Nous avons alors chromatographié A₃ sur une colonne de silice. On a obtenu deux fractions :

A : éluee avec CHCl₃ ~ 85 %

B : éluee avec EtOH ~ 15 %

Les études spectrales et chimiques de cette fraction B ont mis en évidence la présence des deux composés suivants, que l'on avait déjà identifiés lors de l'étude de A₂ :



3.2. Chromatographie sur colonne capillaire

Remarque préliminaire :

Nous étudierons dans le prochain chapitre l'additif soufré B₅. Cet additif, s'il diffère de B₄ au niveau des fractions lourdes, est proche de B₄ au niveau des fractions légères (il y a toutefois quelques différences). C'est pourquoi, dans un souci d'économie d'analyses, nous avons utilisé indifféremment B₄ ou B₅ pour les analyses comparatives ci-dessous.

Les analyses spectrales précédentes nous indiquaient que l'additif A₃ pouvait être considéré comme "un mélange" de B₄ et de A₂. Afin de vérifier

complètement cette hypothèse, nous avons tenté d'identifier, par CPV sur colonne capillaire :

- les composés présents à la fois dans A_3 et A_2
- les composés présents à la fois dans A_3 et B_4

Pour ce faire, nous avons utilisé le processus suivant :

- nous avons choisi un étalon interne : le composé $\dagger S_2 \dagger$ $\underline{41}$. Nous avons alors injecté les mélanges $(A_3 + \underline{41})$, $(A_2 + \underline{41})$ et $(B_4 + \underline{41})$. On vérifie ainsi (figures 52,53,54) que le composé $\underline{41}$ est bien présent dans A_2 et A_3 et qu'il est absent dans B_4 et B_5 . Cette première expérience nous permettait essentiellement de bien calibrer nos spectres.
- nous avons réalisé artificiellement un mélange $(B_4 + A_2)$ et comparé ce mélange à l'additif A_3 ; on constate (figure 55) que ces deux chromatogrammes sont très proches l'un de l'autre.
- nous avons injecté A_2 , puis A_3 , puis $(A_2 + A_3 + \dagger S_2 \dagger)$ (figure 56). Ceci nous a permis d'identifier grâce aux temps de rétention les composés suivants dans l'additifs A_3 (composés également présents dans A_2).

$t = 4,61$	$\underline{41}$	$\dagger S_2 \dagger$
$= 5,34$	$\underline{42}$	$C_4H_9S_2C_4H_9$
$= 10,13$	$\underline{43}$	$\dagger S_3 \dagger$
$= 12,93$	$\underline{44}$	$C_4H_9S_3C_4H_9$
$= 22,59$	$\underline{45}$	$\dagger S_4 \dagger$

- nous avons injecté de la même manière A_3 puis B_5 , puis $(A_3 + B_5 + \dagger S_2 \dagger)$ (figure 57). Ceci nous a permis d'identifier les composés suivants dans l'additif A_3 (composés également présents dans B_5 ou B_4):

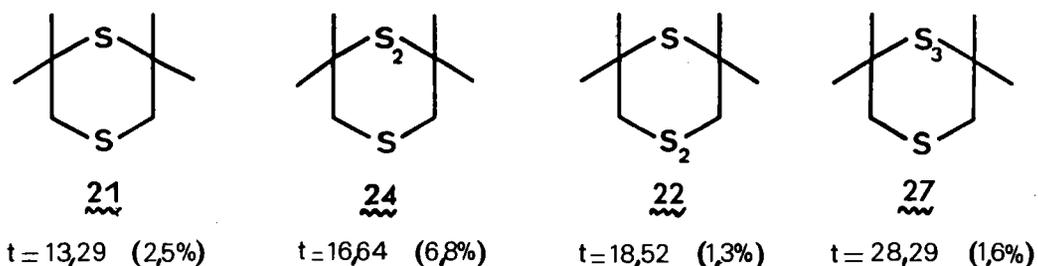
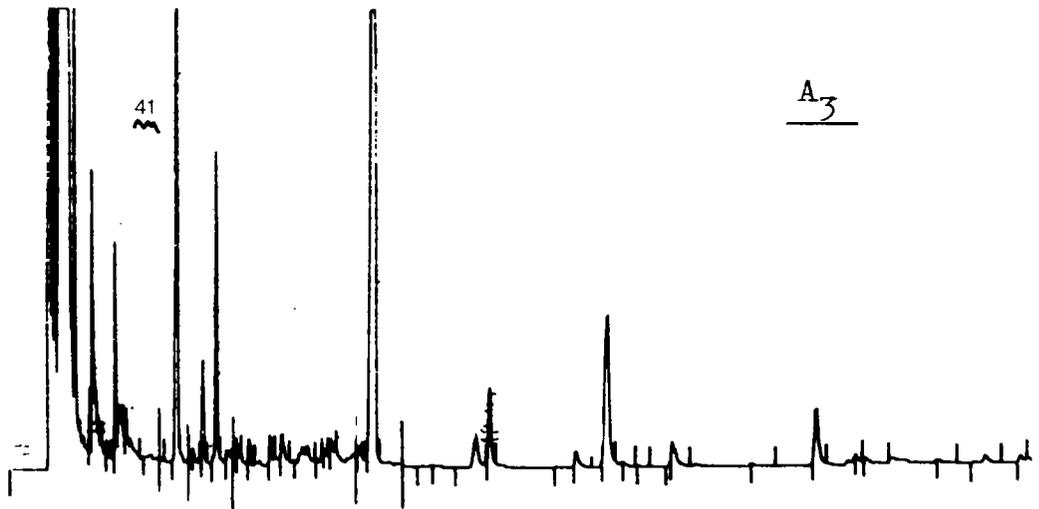


FIGURE 52

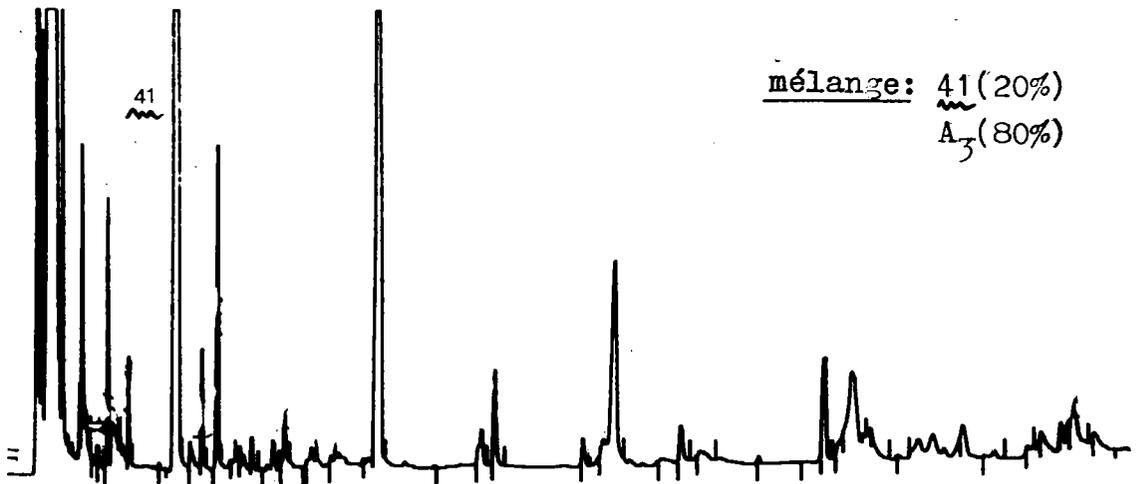
Etude en CPV capillaire de A₃.



Composé 41



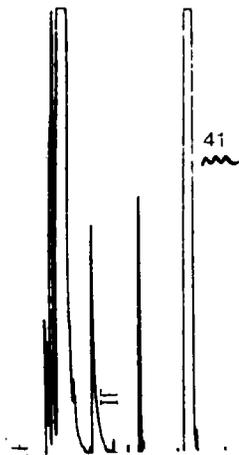
A₃



mélange: 41 (20%)
A₃ (80%)

FIGURE 53

Etude en CPV capillaire de A₂.



Composé 41

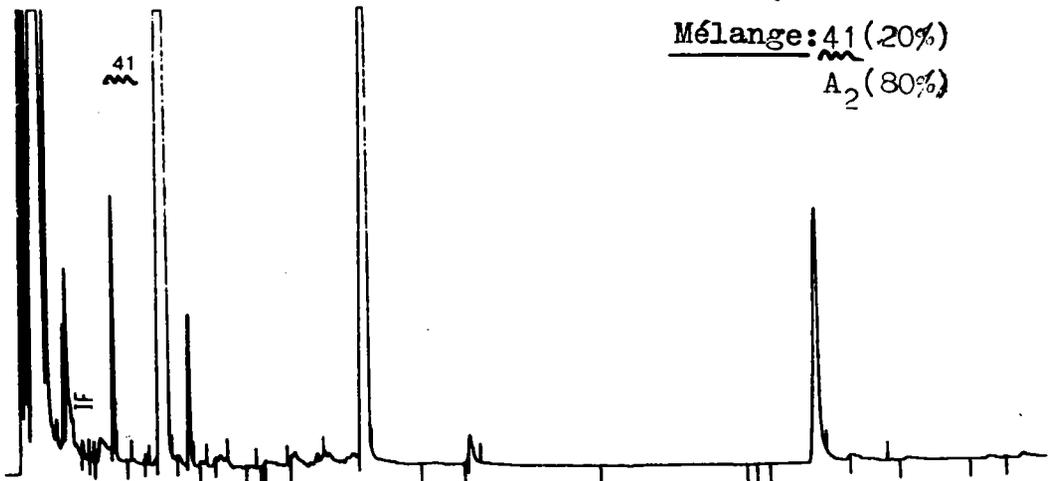
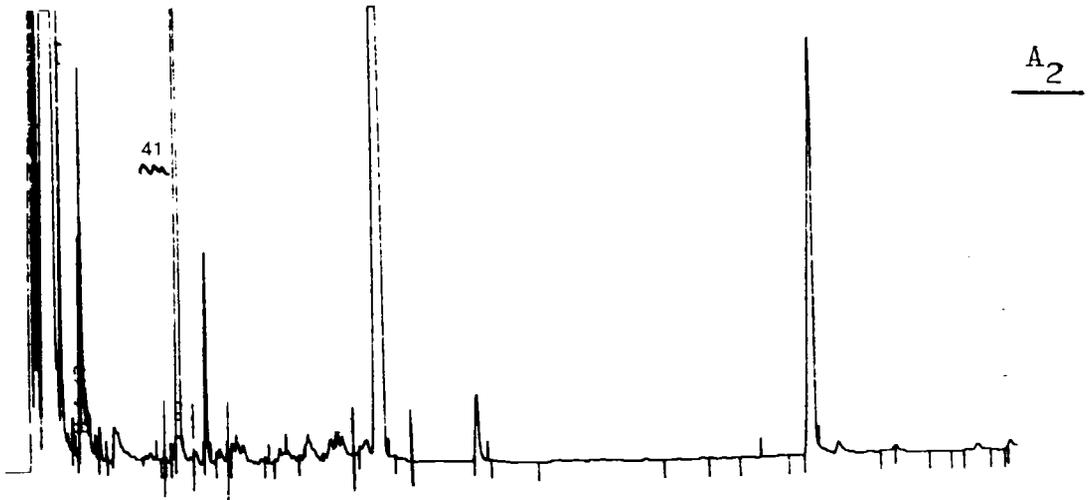
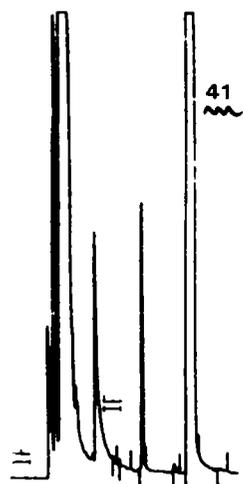
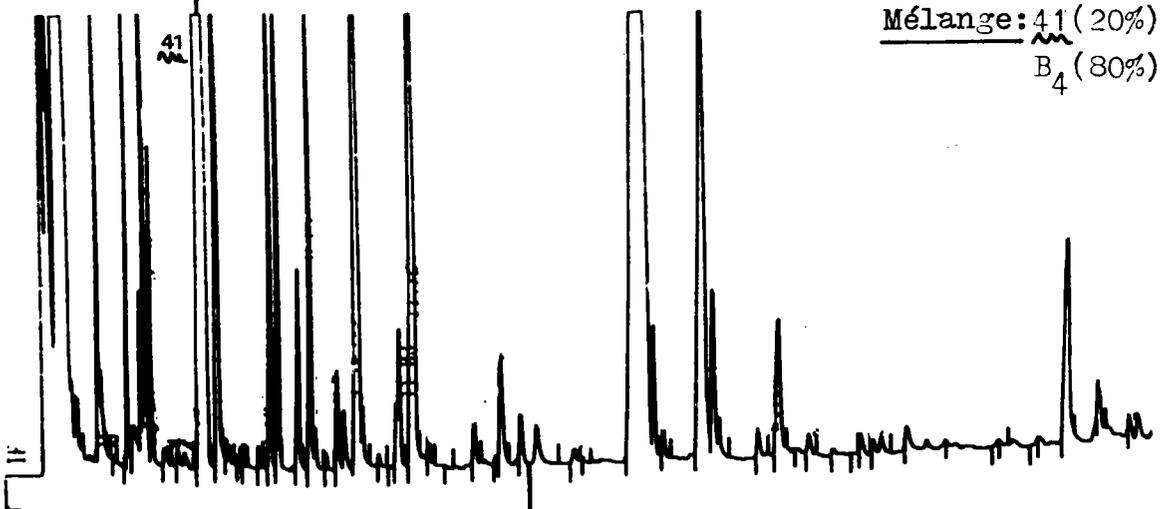
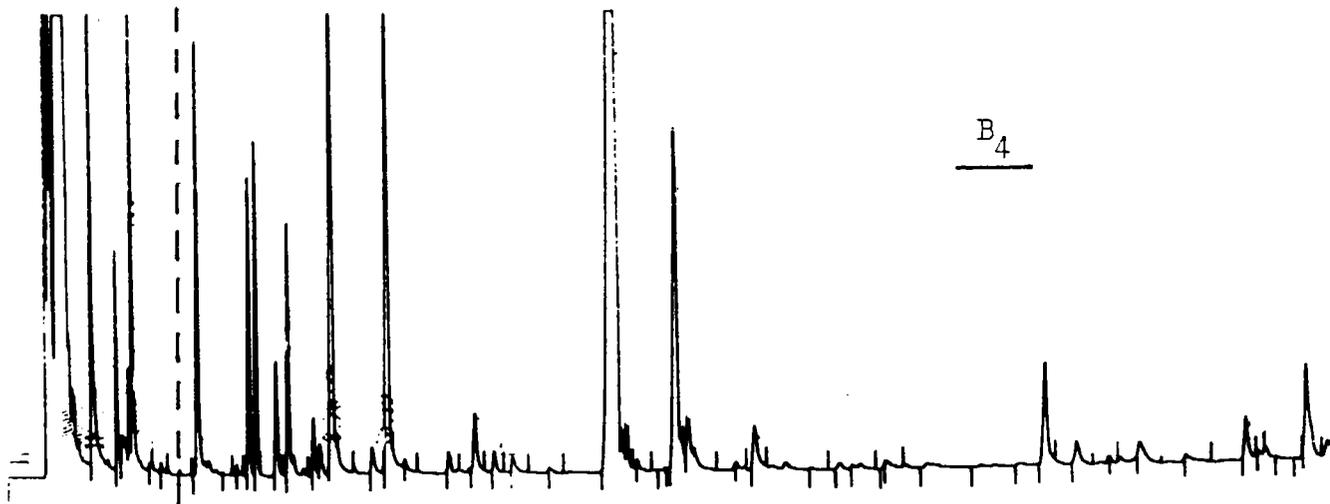


FIGURE 54

Etude en CPV capillaire de B₄.



Composé 41



Mélange: 41 (20%)
B₄ (80%)

FIGURE 55

Etude comparative en CPV capillaire de A_3 et du mélange $A_2 + B_4$.

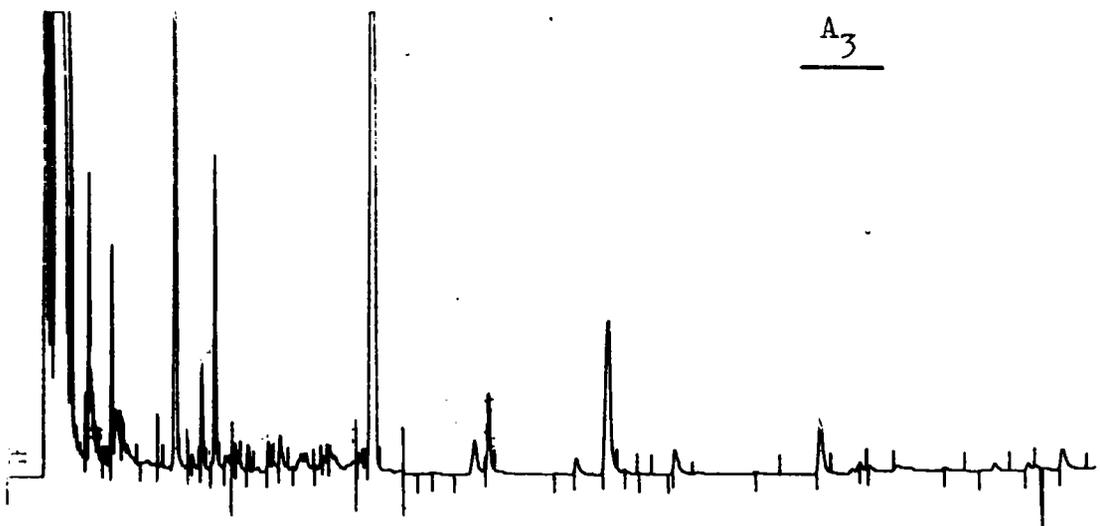
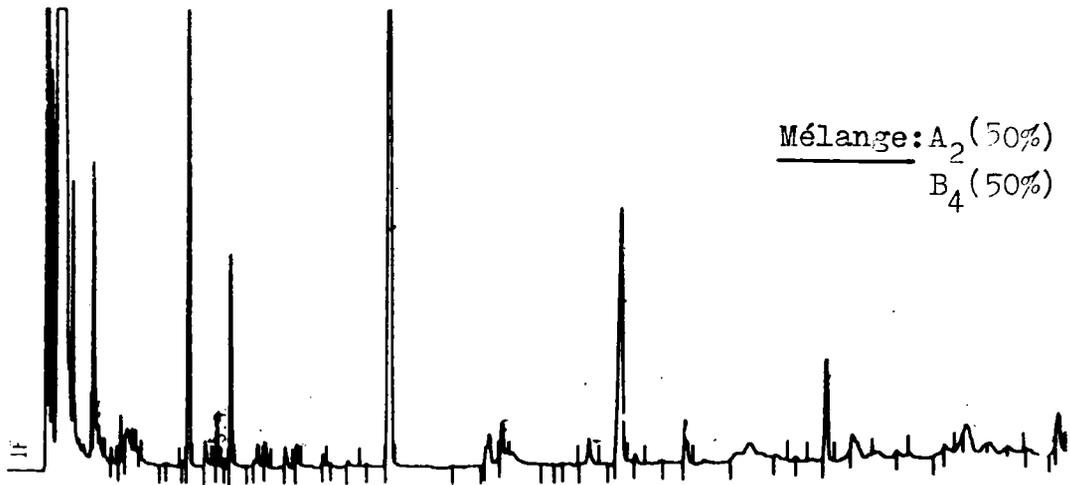


FIGURE 56

Etude comparative en CPV capillaire de A₂ et A₃.

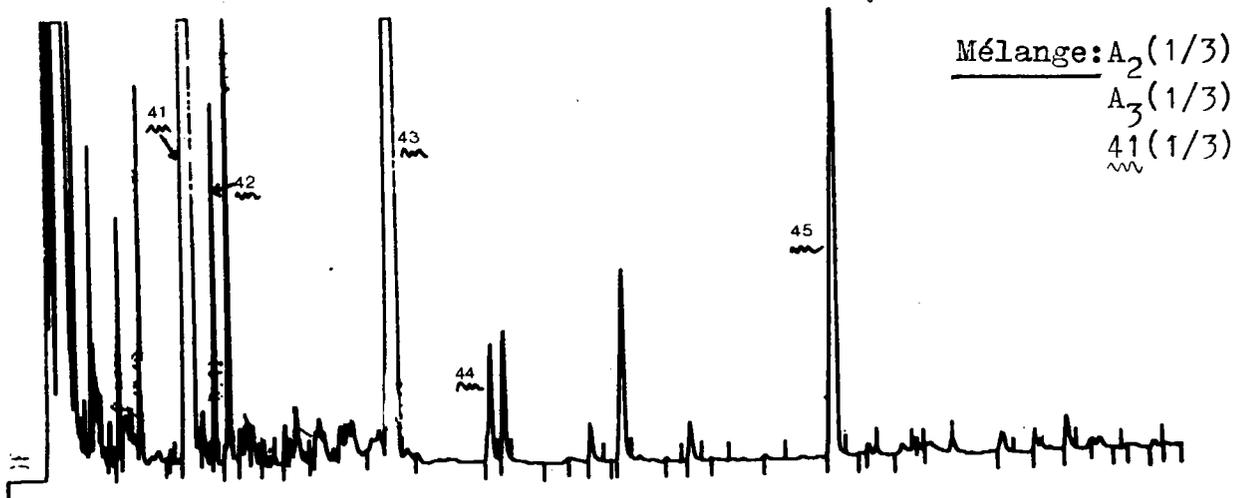
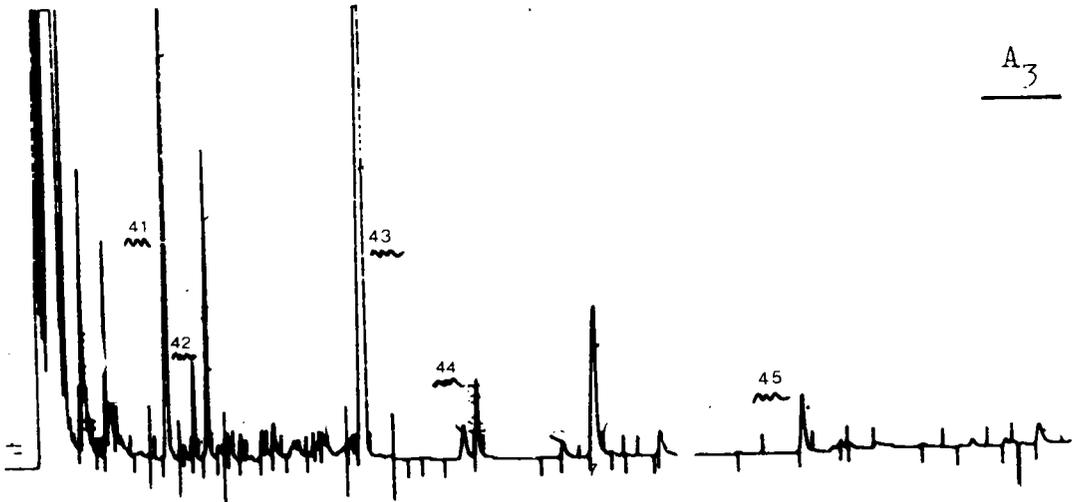
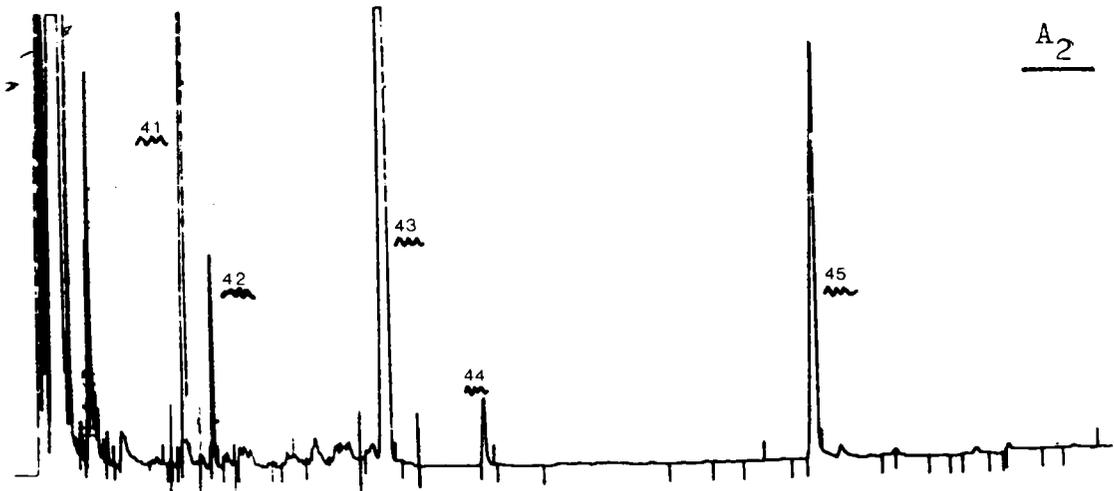
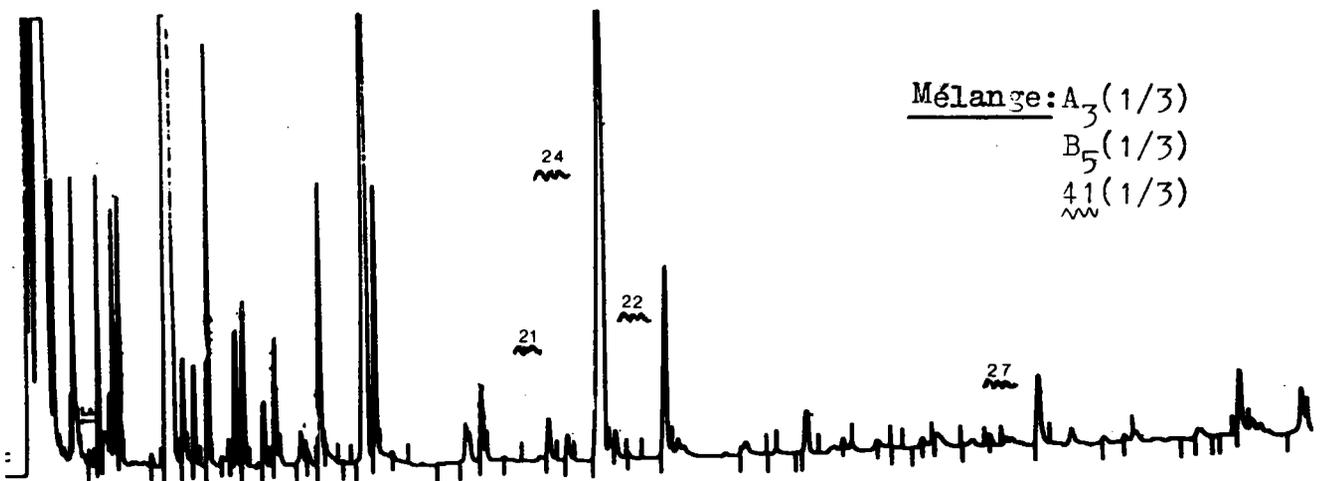
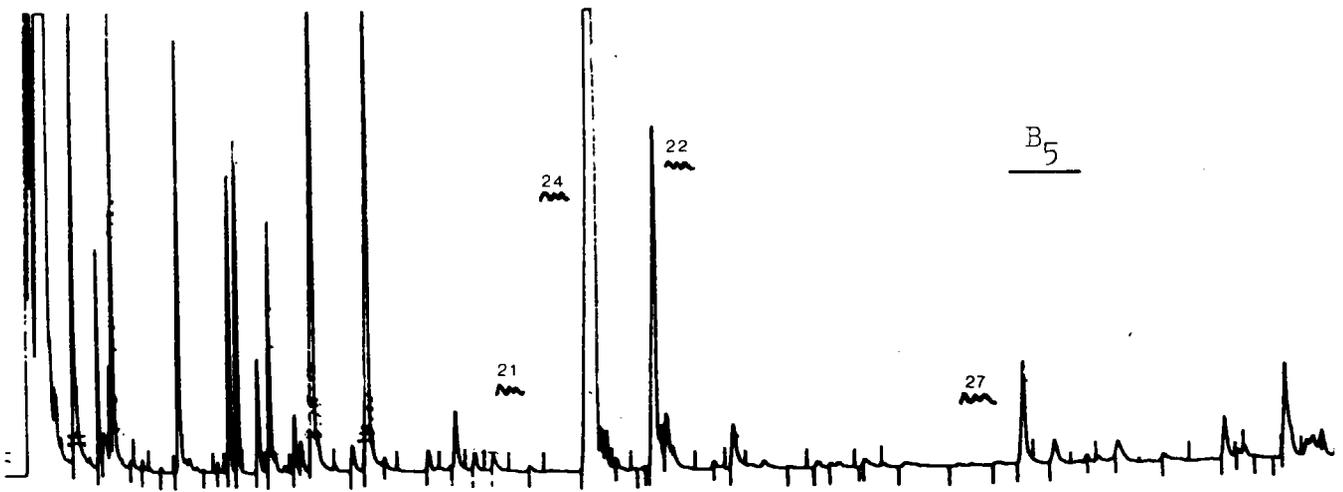
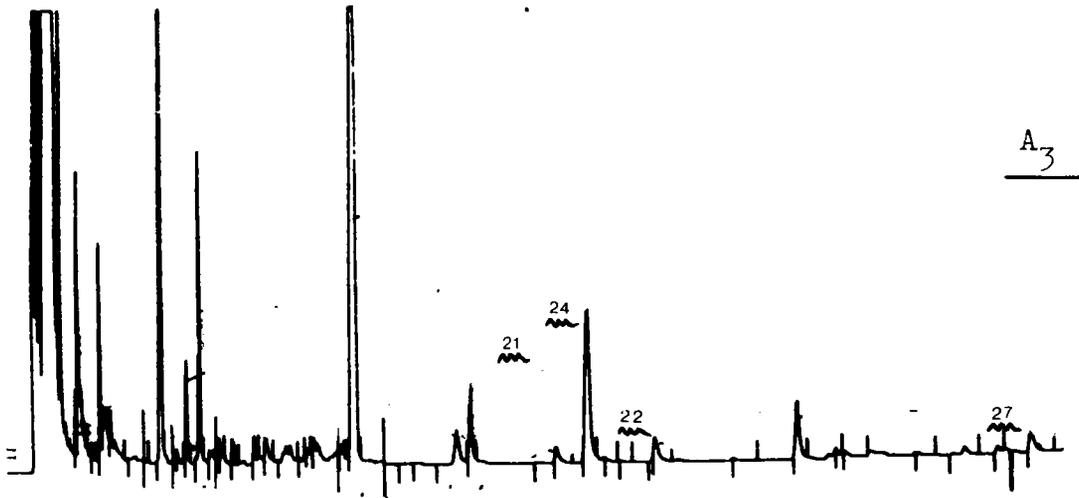


FIGURE 57

Etude comparative en CPV capillaire de A₃ et B₅.



- à ce stade, il restait deux signaux de A_3 qui n'étaient pas caractérisés : celui à $t = 5,72$ (5,78 %) et celui à $t = 15,75$ (~ 1 %).

Cet ensemble de résultats nous permet donc de conclure que l'additif A_3 contient la majorité des produits légers de A_2 ainsi que la majorité des produits légers de B_4 .

Et ceci nous permet également d'avoir une idée des proportions relatives de ces produits légers, dans A_3 , les uns par rapport aux autres.

3.3. Chromatographie de perméation sur gel

Nous avons réalisé une chromatographie de perméation sur gel de A_3 , dans les mêmes conditions que lors de l'étude de B_4 . On a obtenu un chromatogramme tout à fait comparable à celui de B_4 .

Etant donné les résultats que nous possédions déjà, nous avons jugé inutile de réaliser une chromatographie de perméation sur gel préparative de l'additif A_3 .

4. Conclusion : composition de l'additif A_3

Suite aux diverses études précédentes, on constate que l'additif A_3 contient la majorité des composés présents dans A_2 et B_4 .

Il est cependant peu vraisemblable de penser que cet additif A_3 est préparé en prenant un bidon de A_2 , un bidon de B_4 et en mélangeant les deux.

Nous pensons plutôt que l'additif A_3 est obtenu en mélangeant dans des proportions étudiées :

- la coupe des composés sulfurés de A_2 : $\frac{41}{\sim} + \frac{42}{\sim} + \frac{43}{\sim} + \frac{44}{\sim} + \frac{45}{\sim}$
- la coupe des composés phosphoazotés de A_2 : $\frac{46}{\sim} + \frac{49}{\sim}$
- l'ensemble de l'additif B_4

Voyons quelques chiffres :

- pour A_2 nous avons (pourcentages des composés sulfurés les uns par rapport aux autres)

30,5 % de composé en S_2

58,6 % de composé en S_3

10,9 % de composé en S_4

Pour A_3 nous trouvons :

30,6 % de composé en S_2

64,5 % de composé en S_3

4,9 % de composé en S_4

On constate que ces valeurs sont tout à fait comparables.

Nous avons vu que A_3 est proche d'un système B_4 (40 %) + A_2 (60 %). Or la partie phosphoazotée de A_3 correspond à un pourcentage plus important que ce qui serait amené par une contribution à 60 % de A_2 .

Suite à ces résultats et en éliminant de nos calculs les pourcentages d'hydrocarbures (ceux-ci ne servent à rien en temps qu'additif et ils peuvent être ajoutés ou retranchés au gré du fabricant), on peut proposer les compositions suivantes :

60 % de A_2 dont -	13,77 % de $C_4H_9S_2C_4H_9$] 45 %
	23,03 % de $C_4H_9S_3C_4H_9$	
	22 % de $C_4H_9S_4C_4H_9$	
	- 15 % de composés phosphoazotés <u>46</u> et <u>49</u>	
40 % de B_4	(voir composition dans le chapitre I.)	

En ce qui concerne les composés cycliques de ces 40 %, on constate que le pourcentage du composé 24 relativement aux composés 21, 22 et 27 est supérieur à celui qu'on avait trouvé lors de l'étude de B_4 : cependant il ne faut pas oublier que ces pourcentages varient énormément d'une préparation à l'autre de B_4 .

Remarque :

Le chlore contenu dans l'additif A_3 provient vraisemblablement d'une réaction incomplète de S_xNa_2 sur les composés chlorés du mélange M qui donnent naissance à B_4 .

AMELIORATION DE NOS PROCEDES

I.- INTRODUCTION

L'intérêt présenté au niveau industriel par l'additif B₄ nous a poussé à entreprendre de nouvelles recherches afin d'essayer d'obtenir un composé présentant de meilleures qualités.

Nous avons au départ de nombreuses possibilités pour améliorer les qualités de cet additif. Nous en citons ci-dessous quelques unes :

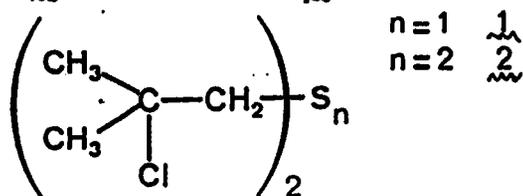
- on pouvait en premier lieu améliorer la qualité du produit de départ, o'est-à-dire celle du mélange M (le système "amélioré" est noté M')
- on pouvait éliminer au maximum les doubles liaisons du mélange B₄ : celles-ci sont en effet à l'origine de dégradations de l'additif
- on pouvait améliorer la composition de B₄ en jouant sur la réactivité et la technicité
- on pouvait essayer d'introduire le maximum de soufre dans l'additif (sans nuire à la solubilité dans l'huile).

Ces diverses améliorations sont déjà étudiées ou sont en cours d'étude.

II.- PREPARATION D'UN NOUVEAU MELANGE M'

Nous avons décrit précédemment la composition du mélange M obtenu par action sur l'isobutène de S₂Cl₂.

On peut noter en particulier, à propos de celui-ci, la présence des composés à un soufre $\overset{1}{\sim}$ et à 2 soufres $\overset{2}{\sim}$:



Spectre RMN ^{13}C du mélange M'.

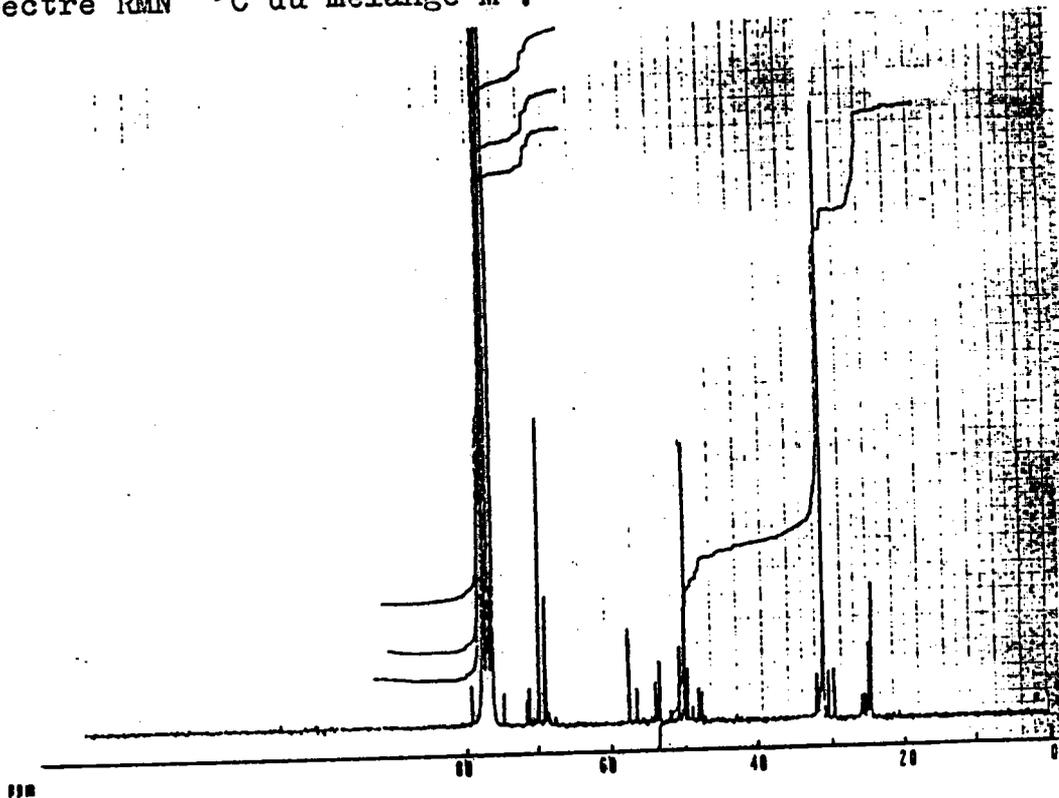
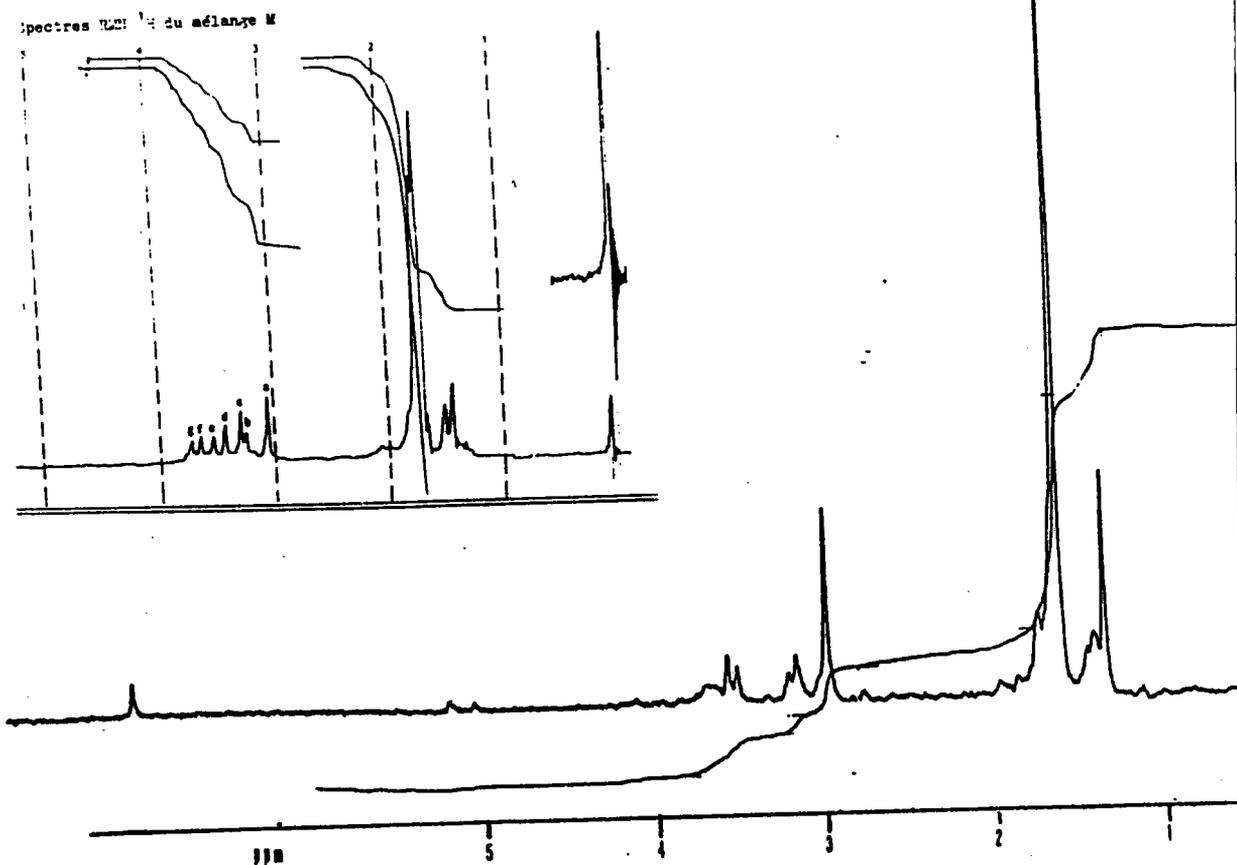


FIGURE 59

Spectre RMN ^1H du mélange M'.



Or nous avons constaté (voir annexe 1) lors de l'action de S_xNa_2 sur les composés de synthèse $\overset{1}{\sim}$ et $\overset{2}{\sim}$ que les produits obtenus ne contenaient pratiquement pas d'éthyléniques si on partait de $\overset{1}{\sim}$ et qu'ils en contenaient une proportion non négligeable lorsque le produit de départ était $\overset{2}{\sim}$.

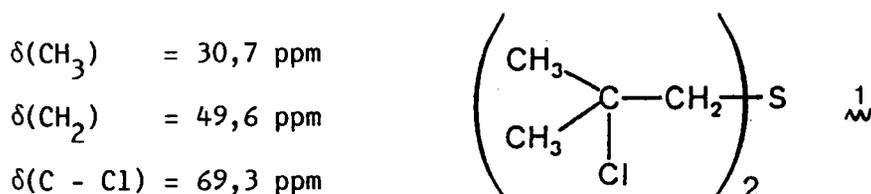
Afin d'éliminer les composés éthyléniques (toujours nuisibles) il semblait donc nécessaire de diminuer l'importance relative du composé $\overset{2}{\sim}$ dans le mélange M.

Pour ce faire, nous avons utilisé à la place de S_2Cl_2 , le réactif SCl_2 que nous avons fait réagir avec l'isobutène dans les mêmes conditions que celles indiquées en annexe 1.

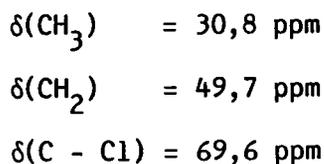
Nous avons ainsi obtenu un nouveau mélange de départ que nous noterons M' et dont les caractéristiques sont données ci-dessous.

Spectres de RMN¹³C (figure 58) et de RMN¹H (figure 59)

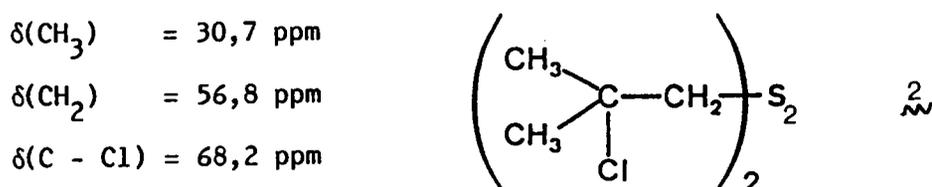
Ces spectres sont à comparer à ceux présentés dans l'annexe 1. Sur le spectre RMN¹³C de M' (figure 58), on constate la présence d'un produit principal (composé $\overset{1}{\sim}$ identifié par comparaison avec les produits de synthèse) dont les déplacements chimiques sont :



à comparer aux δ du produit de synthèse où l'on avait :



on peut également repérer les déplacements chimiques du composé $\overset{2}{\sim}$:



à comparer aux δ du produit de synthèse :

$$\delta(\text{CH}_3) = 30,8 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{CH}_2) = 68,7 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{C} - \text{Cl}) = 56,3 \text{ ppm}$$

De la même façon (comparaisons avec les spectres des produits de synthèse) nous avons repéré sur le spectre de RMN¹H du mélange M' les déplacements chimiques des composés $\underset{\sim\sim}{1}$ et $\underset{\sim\sim}{2}$ (figure 59).

$$\underset{\sim\sim}{1} \quad \delta(\text{CH}_2) = 3,05 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{CH}_3) = 1,64 \text{ ppm}$$

$$\underset{\sim\sim}{1} \quad \delta(\text{CH}_2) = 3,00 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{CH}_3) = 1,62 \text{ ppm}$$

à comparer aux valeurs

des produits de synthèse

$$\underset{\sim\sim}{2} \quad \delta(\text{CH}_2) = 3,24 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{CH}_3) = 1,69 \text{ ppm}$$

$$\underset{\sim\sim}{2} \quad \delta(\text{CH}_2) = 3,26 \text{ ppm}$$

$$\delta(\text{CH}_3) = 1,66 \text{ ppm}$$

Sur les deux spectres présentés on constate également la présence d'autres composés, ce qui est normal. Ces composés correspondent aux produits à plusieurs sulfures $\underset{\sim\sim}{3}$, $\underset{\sim\sim}{4}$, $\underset{\sim\sim}{5}$ et $\underset{\sim\sim}{6}$ et également aux produits portant le groupe -CH₂Cl tels que $\underset{\sim\sim}{7}$ et $\underset{\sim\sim}{8}$. On constate cependant qu'ils sont beaucoup plus minoritaires que dans le mélange M (annexe 1). Les mesures, effectuées à partir des intégrations de ces spectres, permettent d'évaluer les pourcentages des composés $\underset{\sim\sim}{1}$ et $\underset{\sim\sim}{2}$ dans le mélange M'. On a :

	dans M'		dans M
$\underset{\sim\sim}{1}$	~ 45%	$\underset{\sim\sim}{1}$	21%
		à comparer à	
$\underset{\sim\sim}{2}$	~ 10%	$\underset{\sim\sim}{2}$	22%

Le but recherché était donc atteint grâce à l'utilisation de SCl₂.

Remarque

Les pourcentages indiqués précédemment ne sont qu'approximatifs et dépendent pour une large part de la pureté du SCl₂ industriel utilisé.

On a constaté, en effet, que le SCl_2 industriel contient des proportions non négligeables de S_2Cl_2 et que ces pourcentages varient d'un lot à l'autre. A titre indicatif nous avons vérifié la pureté de plusieurs lots de SCl_2 industriel et constaté que le rapport $R = \frac{\text{S}_2\text{Cl}_2}{\text{SCl}_2} \%$ peut varier de 5 à 20 %.

Nous n'avons pas encore exploité industriellement la découverte précédente. Son utilisation probable dépend de deux facteurs :

- le prix du marché de SCl_2 par rapport à S_2Cl_2
- la possibilité à partir du mélange M' d'obtenir par traitement avec S_xNa_2 un additif B'₄ contenant une quantité de soufre suffisante (on élimine en effet un soufre au départ en utilisant SCl_2 au lieu de S_2Cl_2). Cette possibilité exposée ci-dessous est toujours en cours d'étude pour un brevet éventuel.

III.- PREMIERS ESSAIS DE L'ACTION DE Na_2S_x SUR M' :

Dans un premier temps, nous avons fait réagir S_xNa_2 sur M' dans les mêmes conditions que celles spécifiées dans le chapitre I pour la réaction $\text{M} + \text{S}_x\text{Na}_2$. Puis nous avons joué sur deux variables (non limitatif), à savoir :

- le temps d'introduction du mélange M'
- le rapport $\text{Na}_2\text{S}/\text{S}$, soit la fraction X du système Na_2S_x .

Les caractéristiques des divers produits obtenus ainsi que celles de l'additif B'₄ sont regroupées dans le tableau X.

Dans ce tableau, figurent uniquement les réactions qui conduisent à des produits solubles dans l'huile de base. En effet, celles testées qui conduisaient à des produits insolubles sont totalement inintéressantes au niveau de l'exploitation industrielle.

L'analyse de ce tableau permet les commentaires suivants :

Le "pourcentage d'éthyléniques" diminue sensiblement lorsque les réactions sont effectuées avec M' comme produit de départ.

Produits obtenus lors de la réaction: $M^* \text{ (ou } M) + Na_2S_m \longrightarrow B$

Mélange de départ	Produit obtenu	Na ₂ S _m	Temps introduction (heure)	Température introduction (°C)	Rendement (%) *	% éthyléniques **	Solubilité dans l'huile	Viscosité à 100°C (Cst)	% soufre (en masse)	% de soufre actif *** à différentes températures			
										130°C	140°C	150°C	180°C
M	B ₄	Na ₂ S _{1,45}	2	45	70	19,6	oui	9,95	48,7	4,1	6,6	7,8	12,8
M'	B ₄₁	Na ₂ S _{1,5}	2	45	68	10,3	oui	8,38	41,7	/	/	/	/
M'	B ₄₂	Na ₂ S _{1,75}	2	45	71	7,8	oui	7,74	41,5	/	/	/	/
M'	B ₄₃	Na ₂ S ₂	5	45	66	8,3	oui	9,94	44,8	1,75	3,94	5,33	5,4

* Rendement= masse du produit obtenu/masse du mélange de départ

** Pourcentages relatifs obtenus en calculant le rapport, R=intégration zone des CH₂/intégration zone des CH₂ S sur les spectres de RMN ¹H.

*** Calculé à partir de la formule: % soufre actif = $\frac{A - B}{1 - B} \times 100$

où A=Titre en soufre total initial

B=Titre en soufre total après réaction sur le cuivre

"Le pourcentage d'éthyléniques" est calculé de façon arbitraire, mais efficace au niveau des comparaisons, en examinant le rapport en RMN¹H :

$$\frac{\text{intégration de la zone des protons éthyléniques}}{\text{intégration de la zone des protons du type } -\text{CH}_2}$$

On arrive à introduire beaucoup plus de soufre dans le produit final en augmentant le temps d'introduction du mélange M'. Ces divers résultats auront bien entendu des perspectives intéressantes pour un développement futur des additifs B₄ ou B₅ actuels.

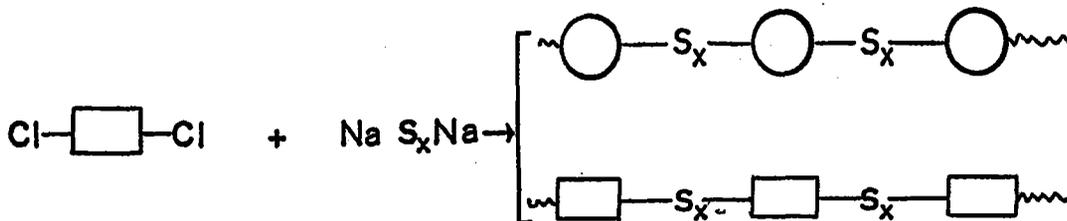
Remarques :

- Nous avons effectué des synthèses avec une température d'introduction de 90°C : on obtient dans ce cas des produits instables qui perdent spontanément des atomes de soufre.
- Des chromatographies de perméation sur gel ont été réalisées sur les divers essais réalisés (produits finaux solubles ou insolubles dans l'huile). Comme on pouvait s'y attendre, on constate que les fractions lourdes d'oligomères sont de plus en plus importantes lorsque l'insolubilité augmente.

IV.- MODIFICATIONS AU NIVEAU DE LA REACTIVITE (annexe 3)

La réaction de base utilisée dans notre étude consiste donc à faire réagir S₂Na₂ (ou autres) sur un mélange M (ou M').

De ce fait on donne naissance à des réactions polymériques du type (entre autres) :



On obtient donc des polymères dont la masse moléculaire peut devenir élevée (voir chapitre I) ce qui diminue de ce fait la solubilité de l'additif dans l'huile de base.

Afin de pallier à cet inconvénient, nous avons pensé modifier le schéma réactionnel en introduisant simultanément dans le réacteur :

- un composé bichloré, bifonctionnel du type $\text{Cl}-\boxed{}-\text{Cl}$
- le réactif $\text{Na} - \text{S}_x - \text{Na}$.
- un composé chloré monofonctionnel du type $\boxed{\text{X}}-\text{Cl}$ dont le rôle consistait à bloquer la réaction en chaîne de polymérisation entre le composé bichloré et le composé bisodé. Pour réaliser ceci, nous avons utilisé principalement le chlorure de butyle $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ ($\boxed{\text{X}}-\text{Cl}$).

En réalisant ces essais nous avons réussi à obtenir de nouveaux additifs nommés B_5 qui contiennent autant ou plus de soufre que B_4 mais qui sont beaucoup plus solubles que B_4 dans l'huile car ils ont une viscosité moindre.

Ces additifs B_5 ont déjà été présentés, en partie, dans le chapitre précédent (études en CPV capillaire). Ils sont proches de B_4 et se distinguent par :

- une fraction légère (détectable en CPV) plus importante (les différences à ce stade proviennent vraisemblablement des réactions de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ sur le mélange S_xNa_2 ce qui peut conduire à des systèmes $\text{Bu}-\text{S}_x-\text{Bu}$.
- une fraction lourde moins importante et surtout des polymères de masse moins élevée grâce au blocage de la polymérisation par le chlorure de butyle.

Note : les additifs B_6

qui contiennent jusqu'à 60 % de soufre sont réservés aux travaux des métaux.

1. Avertissement et présentation

Nous avons présenté précédemment les études en CPV capillaire des mélanges B₄, B₅, A₂, A₃, etc. Suite à celles-ci, nous avons choisi une coupe industrielle B₅ que nous avons étudiée avec le couplage CPV/SM.

Ce mélange (figure 60) nous permettait en fait d'identifier un maximum de composés légers en une seule opération²⁴. En effet, les composés présents dans B₅ sont également présents dans B₄ et A₃.

Nous n'avons pas multiplié ce genre d'étude, car ceci revient très cher et nous avons préféré exploiter au maximum les résultats de cette seule opération.

La CPV a été réalisé sur une colonne capillaire de 25 mètres garnie de silicone 5. Le système, couplé à un spectrographe de masse et à un mini-ordinateur, permet d'enregistrer les spectres de masse de chaque signal avec toutes les fragmentations et les intensités.

2. Spectres de masse

Le chromatogramme présenté sur la figure 60 (enregistrement avec un calculateur) a été divisé en trois parties présentées sur les figures 61, 62 et 63 (enregistrement avec ordinateur, ce qui explique l'allure particulière de chaque signal).

Chaque signal traité en S.M porte un numéro (de 1 à 35) et les spectres de masse sont présentés dans les tableaux XI, XII et XIII :

tableau XI	: composés avec $\frac{m}{e} \leq 184$] ces composés sont identifiés
tableau XII	: composés avec $200 \leq \frac{m}{e} \leq 240$	
tableau XIII	: composés pour lesquels le pic moléculaire est rarement identifié ($\frac{m}{e} \geq 240$) : les composés correspondant ne sont pas identifiés.	

FIGURE 60

Etude par couplage CPV/SM de B₅: chromatogramme CPV complet.

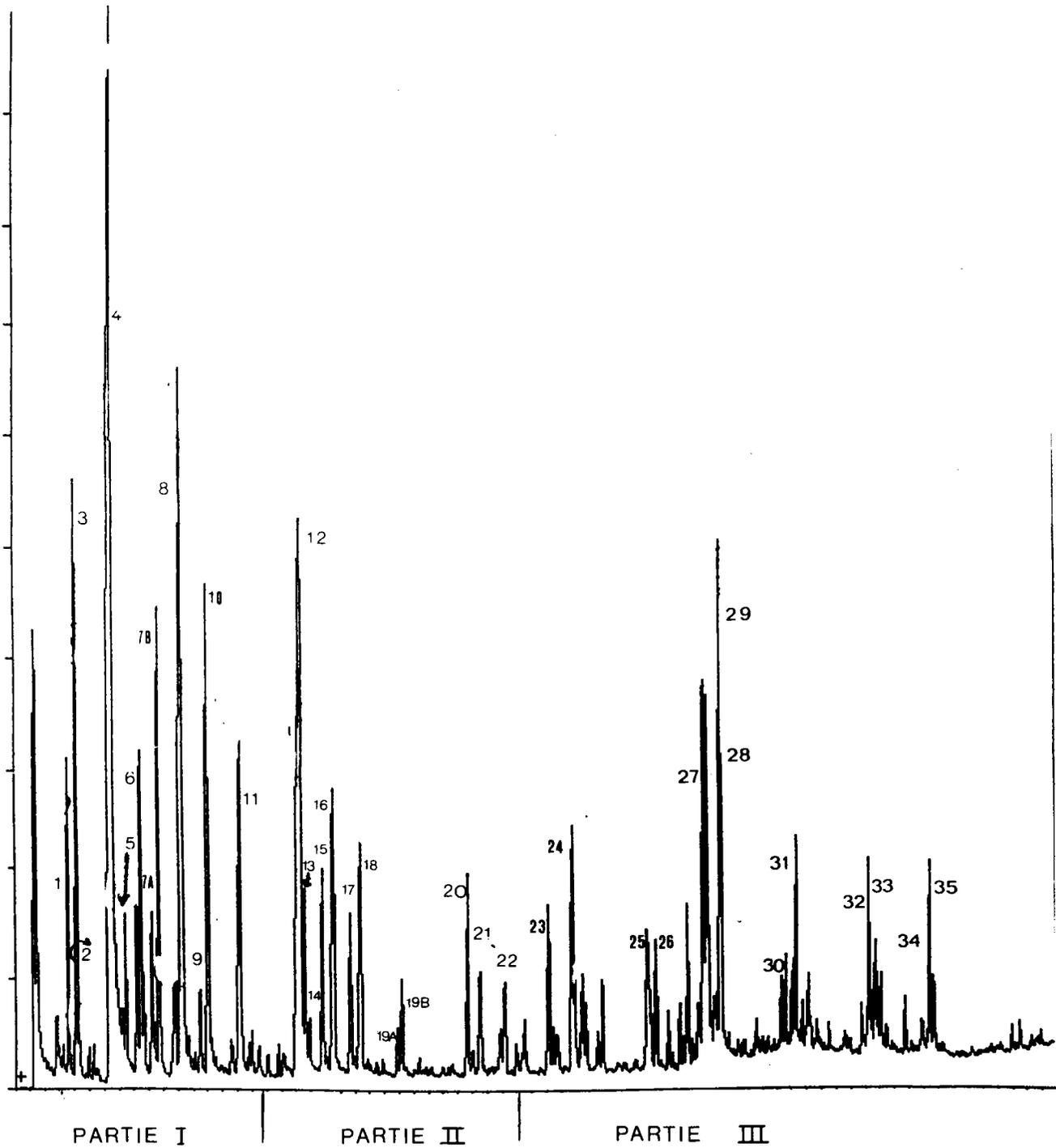


FIGURE 61

Chromatogramme CPV de B₅:partie I

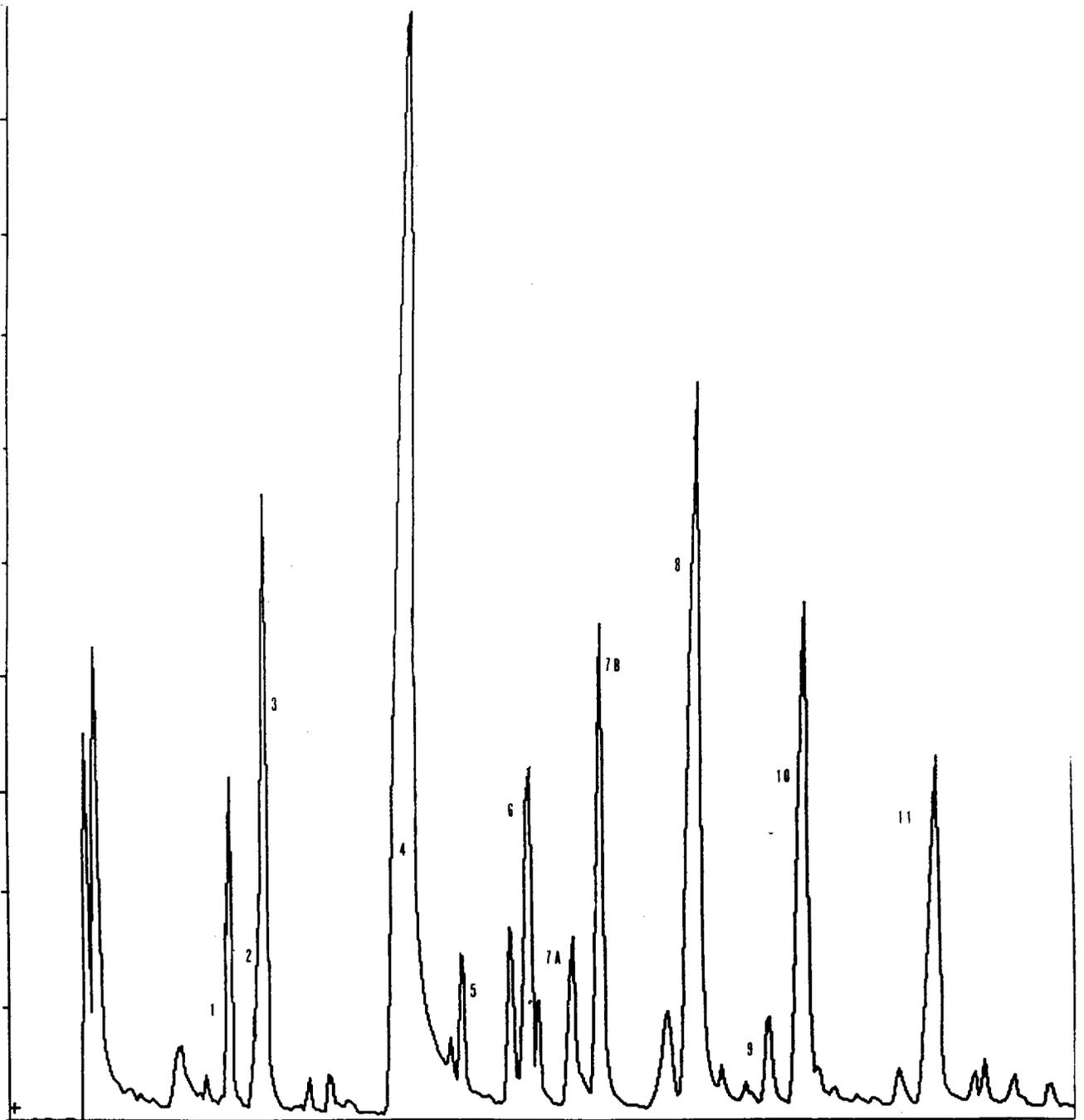


FIGURE 62

Chromatogramme CPV de B₅:partie II

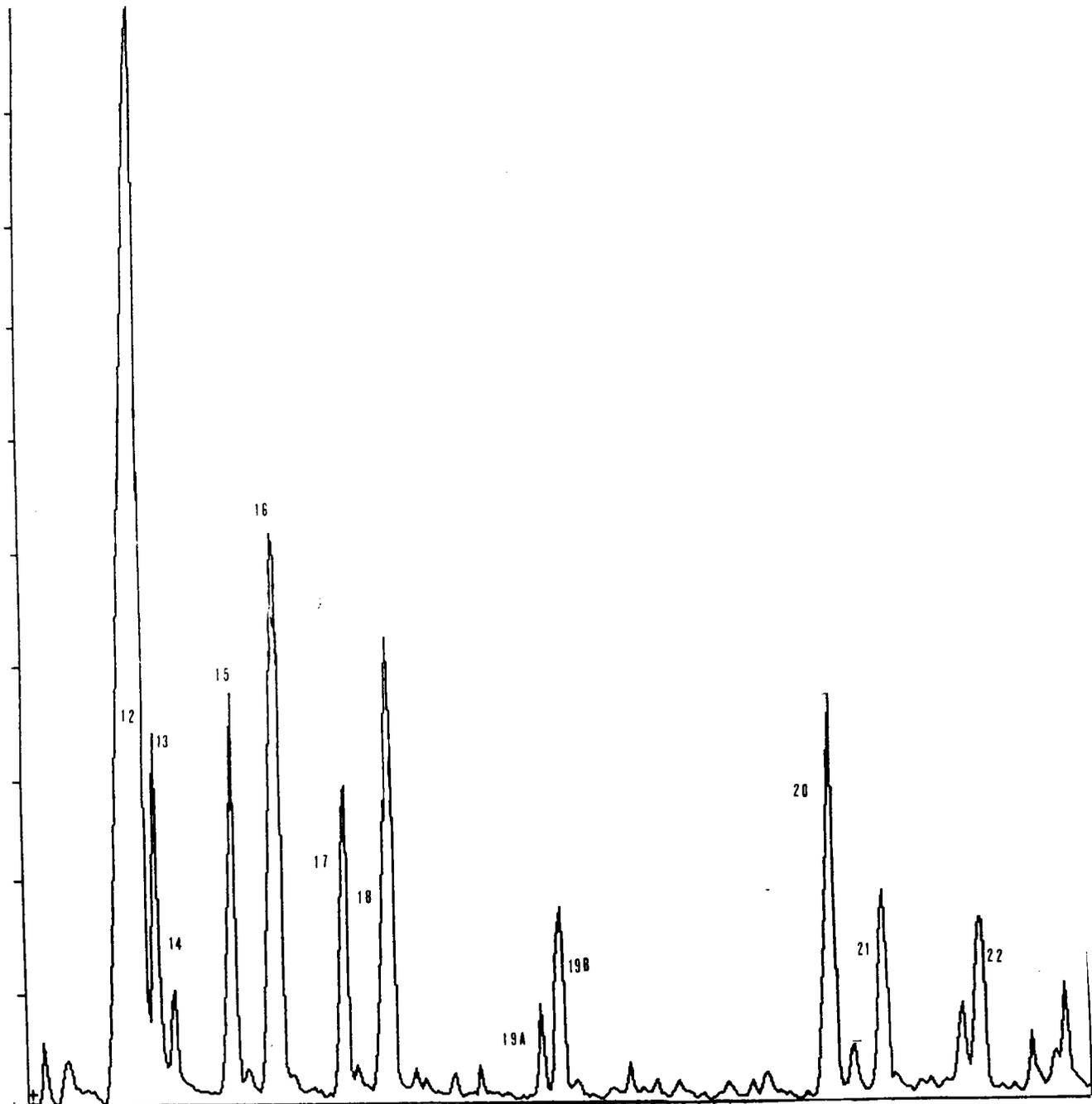


FIGURE 63

Chromatogramme CPV de B₅:partie III

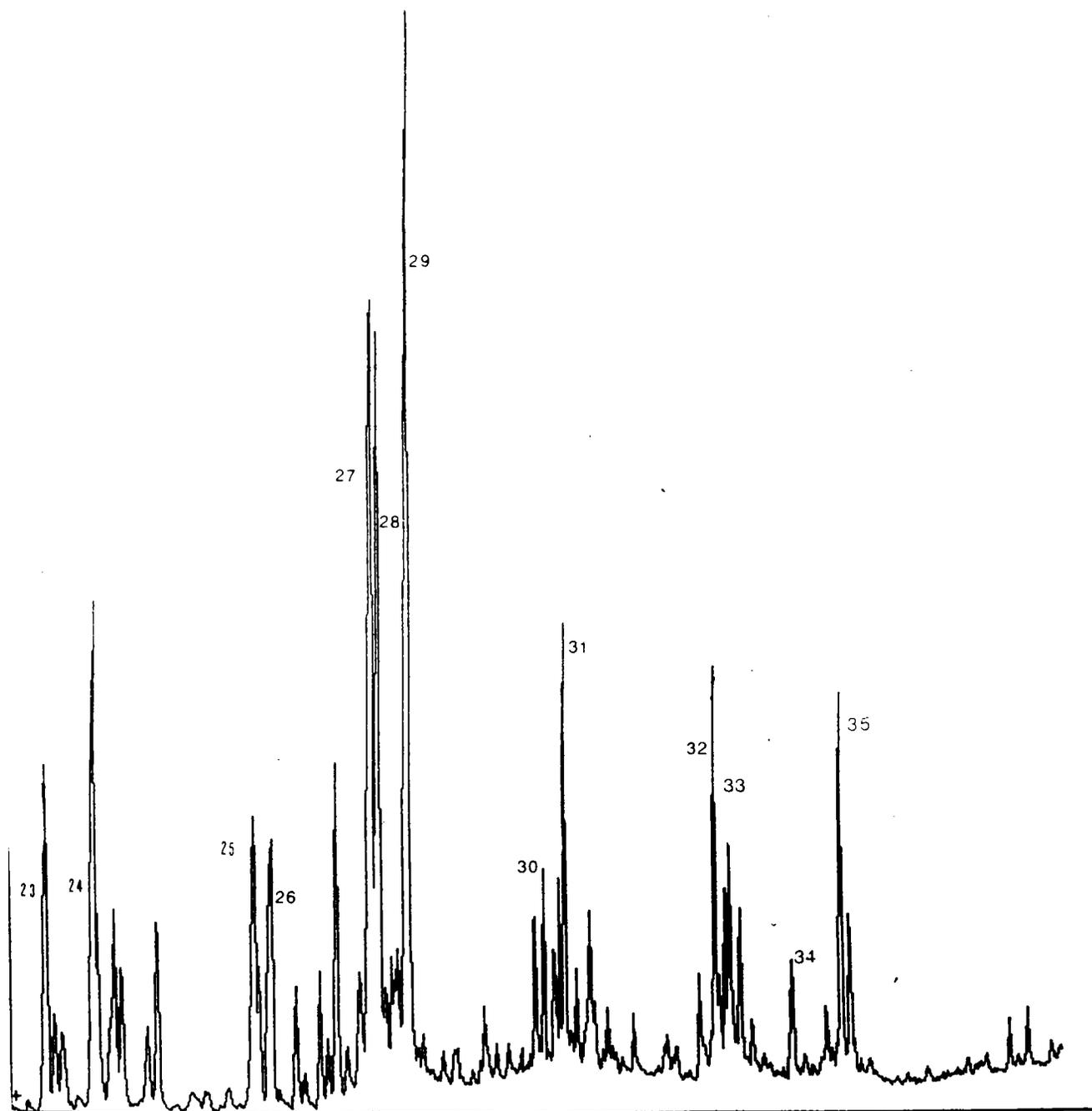


TABLEAU XI

Spectres de masse des fractions pour lesquelles $m/e \leq 184$.

m/e	1	3	4	5	6	7A	7B	8	9	10	11
184											30
178										20	
176				8	35			25	50		
174						55	1				
152			100	5							10
144		60						2			
142	52						3.5				
141											
133					100	18					
127	20						2				
122										25	
120				8	30			10	35		30
119							3				
118						43					
117						76					
110											
109	18										
103						35					
101		12									
99	15				20						
96			10								
95	40										
89		18				18					
88		75	50	5	10	28			15		15
87	85	38	98	7	15	33	2	15	22		18
86	65					22			25		
85	45					42			15		
74					48	7555					
73			18								
71	35								15		
64			50	8							40
60		25									
57				100						100	
55	100	100	95	35	70	100	100	100	100		100

TABLEAU XII

Spectres de masse des fractions pour lesquelles $200 \leq m/e \leq 240$.

m/e	12	13	14	15	16	18	19B	20	21	22
240								30	15	10
216							10			
210						45				
208	30	8	12	25	3					3
206			25							
184							5			3
178						5				
175										15
174			15							
154						5				
152	30	8	18	28			60	100	60	22
150			30							
143					12					8
141		10								
133			8							10
129										
127										
122						15				
120	20	7	20	15	3		10	20	40	22
117			35							
109		8								
106	10			25						
95										
89	25	10	15	28	15	72			10	12
88	45	22	25	30	20	8	35	35	25	35
87	75	98	55	50	100	15	65	55	55	55
86			75							
85			60					10		
71			35					20		
64	5	20	25	10	25	20	98	50	15	32
55	100	100	100	100	80	100	100	75	100	100

TABLEAU XIII

Spectres de masse des fractions dont le pic moléculaire est incertain.

m/e	17	19A	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
242									1						
240					1,5	0,5									
216					1,5	2,5									
210									1,5						
209							1,5	1	1	15	30				15
208					8										
207					2,5	1						15	10		
184						10									
177								25	20			5	10	10	15
176															
175		18	5				15						5		
152					65	60		5		25			10	18	10
151												10	5		
143		35	60	75	10		15	8				35	40		
129		40	10												
122									5	20	22				
120	2				20	35					15			10	10
119		5	8				10	8			30	10	15		
109		9	15	18											
95		30													
89	85	8	8		10		10	10	9	25	25	15	20	15	20
88		15	10		40	40	10	12	10	35	25	20	25	22	20
87		85	99	100	65	65	100	100	100	100	85	100	100	48	100
86		20	10												
85		15	9												
64	10	5	14	8	60	55	18	18	8	40	40	22	25	25	25
59		25	20	18	20	20	10	8			20	15	15		
57	20	20	8	20	10	10	15	12	28	80	85	20	30	100	50
56	30	20	18	20	40	45	18	15	10	60	50	35	40	55	40
55	100	100	100	80	100	100	65	45	28	98	100	90	95	90	70
				30	10	10	30	30	50						

Dans ces tableaux nous avons porté les fragmentations les plus significatives (intensité > 10 %) sauf pour les produits qui donnent très peu de fragments (voir par exemple la fraction 7B).

Enfin, il faut noter que pour les fractions présentées dans le tableau XIII, nous n'avons généralement pas observé de pic moléculaire. Nous sommes certain toutefois que $\frac{m}{e} \geq 210$, car la colonne utilisée respecte relativement les masses moléculaires.

Dans le tableau XV nous donnons un aperçu des pourcentages relatifs observés lors de la technique CPV/SM. Il faut de nouveau se souvenir que ces valeurs sont très approximatives et que les produits identifiés ne correspondent qu'à une faible partie (fraction légère) du mélange B₅.

Remarque :

Au sujet des pourcentages il faut se souvenir que la fraction légère de B₅ est plus abondante que celle de B₄ (c'était l'un des buts de nos améliorations) et qu'il ne faut donc pas comparer les chiffres trouvés pour B₄ (chapitre I) à ceux trouvés pour B₅.

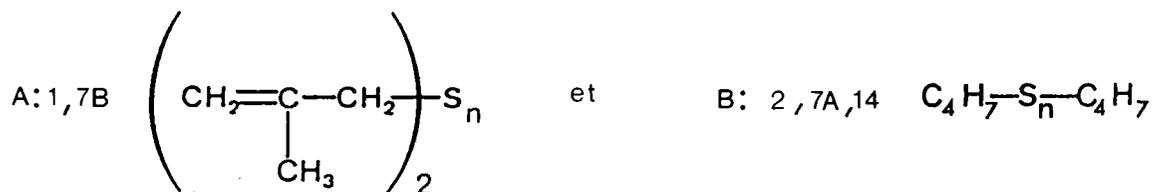
On peut cependant indiquer que la fraction analysée en CPV/SM de B₅ doit représenter environ de 30 à 50 % du mélange initial (selon les fabrications).

3. Interprétation des spectres et discussion

Pour l'interprétation des spectres nous avons des certitudes et des hypothèses. En effet nous n'avons pas encore eu le temps de synthétiser tous les composés présents dans la fraction légère de B₅ (ce travail est en cours) afin de comparer les spectres de masse des produits de synthèses à ceux obtenus lors du couplage CPV/SM. Nous présentons dans le tableau XV les diverses structures que nous avons caractérisées ou postulées.

Note : tous les composés qui possèdent le groupe $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-$ étaient absents dans le mélange B_4 . Ils proviennent de l'adjonction du chlorure de butyle dans le mélange. Par ailleurs tous les produits du type $\text{X}-\text{S}_n-\text{CH}_2$ n'ont jamais été caractérisés dans le mélange B_4 .

3.1. Spectres de masse (couplage CPV/SM) des composés du type :



Les spectres de masse des produits A ont déjà été décrits dans l'annexe 1. Dans les diverses fractions étudiées, nous avons isolé deux composés de ce type :

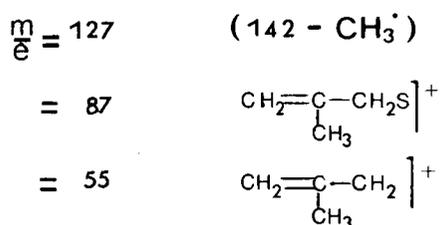
fraction 1 $n = 1$ composé 11

fraction 7B $n = 2$ composé 12

Ces produits se caractérisent par :

- un pic moléculaire intense pour $n = 1$ ($m/e = 142$) et très peu intense à nul pour $n \geq 2$ (voir remarque).

- des fragments pour le chef de file ($n = 1$) à :



- l'absence totale de fragments pour les homologues supérieurs ($n \geq 2$) avec uniquement le fragment $\frac{m}{e} = 55$.

Remarque :

Le spectre de la fraction 7B a été observé grâce à un facteur multiplicatif égal à 10 par rapport au spectre de la fraction 1.

Note :

Les homologues supérieurs que l'on pouvait attendre (par exemple $n = 3$, $\frac{m}{e} = 206$) ne sont pas identifiés.

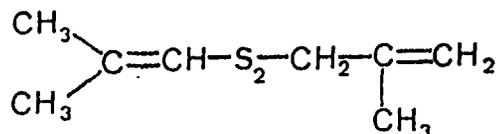
La présence de ces produits dans B_5 s'explique facilement par l'élimination de deux molécules d'acide chlorhydrique à partir des composés 1

et 2_{MM} présents dans M.

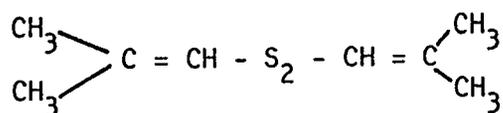
Un composé du type B a été identifié dans la fraction 7A.

C'est un composé très peu abondant (0,6 %) qui correspond à l'analyse $C_4H_7S_2C_4H_7$. Sa fragmentation est très différente de celle observée pour la fraction 7B. En effet, le pic moléculaire est parfaitement visible ainsi que les divers fragments.

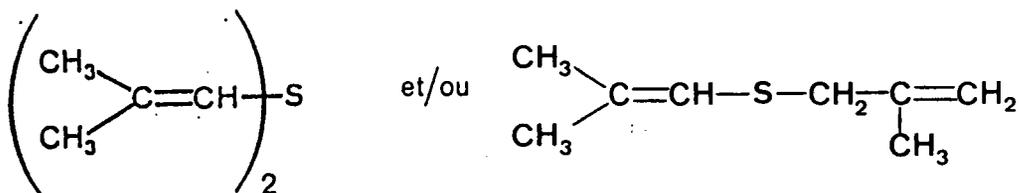
Nous pensons qu'il s'agit du composé suivant :



Cette formule expliquerait en particulier le signal à $\frac{m}{e} = 133$, fragment rare dans les composés étudiés, qui correspondrait à $C_4H_7S_2CH_2^+$. C'est ce signal qui nous fait préférer la formule proposée à la suivante :

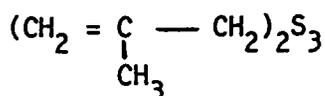


Un autre composé du type B est également présent dans la fraction 2. Cette fraction, la moins abondante (< 0,1 %) correspond à un épaulement dans le pic de la fraction 3 et de ce fait est très difficile à identifier. Nous avons deux structures possibles:



et l'impossibilité de choisir entre ces deux possibilités. Seule une raison de reproductivité (voir 7A et 14) peut nous faire choisir le système dissymétrique.

De même un composé de ce type B correspond certainement à la fraction 14. En effet le spectre de 14 est très proche de celui de 2 et nous proposons pour cette fraction le système, $C_4H_7S_3C_4H_7$, en excluant la formule

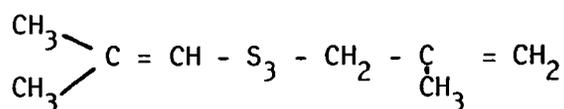


TABEAU XIV

Caractéristiques des spectres de masse des fractions 4 , 11 , 19B .

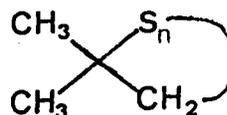
m/e	% fraction 4	% fraction 11	% fraction 19B
216	—	—	10
184	—	35	5
152	100	10	60
120	2	35	15
88	50	15	35
87	95	20	75
73	20	5	10
64	55	40	93
59	45	15	25
55	95	100	100

car cette fraction 14 ne correspond pas au composé de synthèse $\frac{13}{\text{MM}}$. La présence, de nouveau, du signal $\frac{m}{e} = 133$ (obtenu vraisemblablement selon le processus $206 \rightarrow 174 \rightarrow 133$) nous incite à proposer la formule suivante :



3.2. Spectre de masse des composés du type :

$n = 3$	FRACTION	4
$n = 4$	"	11
$n = 5$	"	19 B



Nous avons identifié trois produits de ce type dans les fractions 4, 11 et 19B; les homologues supérieurs n'ont pu être identifiés.

Ces produits se caractérisent par : (voir récapitulatifs et tableau XIV) :

- des pertes successives de soufre (s) à partir des pics moléculaires (surtout lorsque le nombre de sulfures devient important) :



(ces passages peuvent s'effectuer par la perte de plusieurs sulfures simultanément, ex : $216 \rightarrow 152$)

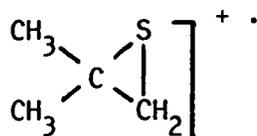
$$152 - 32 = 120$$

On arrive toujours ainsi à : $\frac{m}{e} = 120$ $184 - 2 \times 32 = 120$

$$216 - 3 \times 32 = 120$$

- la présence toujours importante du signal $\frac{m}{e} = 64$ (2S)
- la présence importante du signal $\frac{m}{e} = 88$ qui ne peut pas uniquement venir d'un système $m + 1$ de $\frac{m}{e} = 87$

C'est probablement :



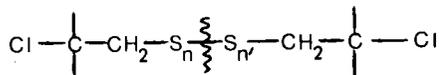
- la présence du signal $\frac{m}{e} = 73$ ($88 - \text{CH}_3$)
- la présence des signaux $\frac{m}{e} = 87$ et $\frac{m}{e} = 55$ comme pour tous les produits étudiés.

La présence de ces produits dans les additifs, n'avait jamais été signalée précédemment. Pour confirmer nos attributions nous avons les arguments suivants :

- pour la fraction 4 par exemple, une masse de 152 est parfaitement normale puisque cette fraction a un temps de rétention intermédiaire entre 3 (masse = 144) et 5 (masse = 176). Ce signal 152 est donc bien un pic moléculaire et ne correspond pas à une fragmentation.
- pour cette même fraction 4 nous avons, heureusement, un pic moléculaire 152 très intense (100 %) et on a les valeurs expérimentales suivantes :

$\frac{m}{e} = 152$	100 %	Ces chiffres confirment une
$\frac{m}{e} = 153$	5,8 %	structure du type $C_4H_8S_3$
$\frac{m}{e} = 154$	12,94 %	(rappel: $^{13}C\% = 1,1$ et $^{34}S\% = 4,18$)

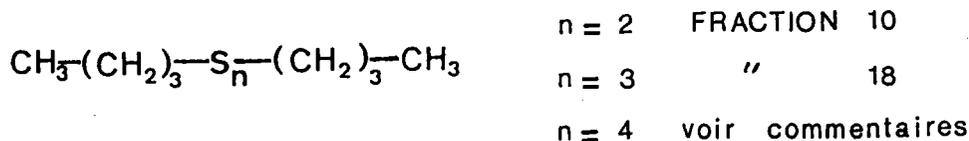
Les mêmes mesures sur 11 et 19B sont trop aléatoires car les signaux 184 et 216 sont trop faibles. On a toujours cependant le signal $m + 2$ plus intense que le signal $m + 1$. La présence de ces composés dans le mélange B_5 peut s'expliquer de la façon suivante :



- on aurait une coupure du système polysulfuré avec obtention d'un système S_nM ($M = H, Na$)
- on aurait ensuite une cyclisation interne avec élimination de MCl . Cette réaction intramoléculaire serait favorisée dans B_5 par rapport à B_4 , le chlorure de butyle jouant dans ce cas le rôle de diluant.

3.3. Spectres de masse des composés du type $C_4H_9S_nC_4H_9$:

Ces composés sont probablement du type :



Nous avons identifié deux produits de ce type dans les fractions 10 et 18. Ils se caractérisent :

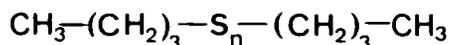
- par une masse qui correspond à un système saturé $C_8H_{18}S_4$
- par des pertes successives de soufre (s) à partir des pics moléculaires

- par la présence du signal $\frac{m}{e} = 122$ qui est absent dans les autres types de produit : ceci correspond à l'analyse $C_4H_{10}S_2^+$.
- par la présence simultanée des signaux $\frac{m}{e} = 55$ et $\frac{m}{e} = 57$ ($C_4H_9^+$)

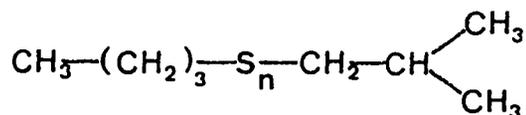
Suite à ces résultats nous pensons avoir les systèmes proposés qui proviendraient d'une réaction du chlorure de butyle avec le milieu réactionnel.

Ces types de composés sont absents du mélange B_4 (nous l'avons vérifié par CPV pour le composé de la fraction 10 - voir les études en CPV), ce qui est normal.

C'est suite à ces constatations que nous proposons préférentiellement la structure :



Nous ne pouvons toutefois pas totalement écarter une formule du type (par exemple) :



qui est cependant très peu probable.

3.4. Spectres de masse des composés cycliques du type :



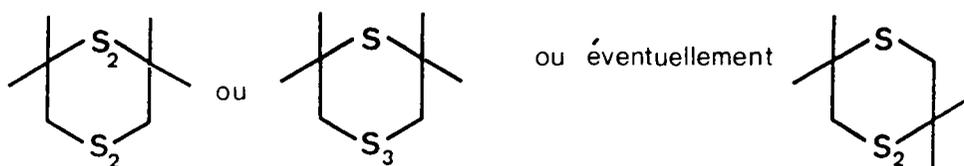
Des produits de ce type ont été caractérisés dans les fractions 8, 12, 15 et 20 (vérification en CPV avec le mélange B_4 et les produits de synthèse).

Ces fractions correspondent en fait aux quatre produits isolés dans la fraction 10 du mélange B_4 , à savoir : $\frac{21}{\sim\sim}$, $\frac{22}{\sim\sim}$, $\frac{24}{\sim\sim}$, $\frac{27}{\sim\sim}$.

Ces produits se caractérisent en spectrographie de masse par :

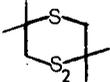
- l'identification facile du pic moléculaire et des fragments (signaux visibles et/ou intenses).
- la présence de signaux $\frac{m}{e} = 152$, $\frac{m}{e} = 120$ et $\frac{m}{e} = 64$ (sauf pour les premiers termes).
- la présence des signaux 87, 88 et 89 ($m/e = 87$ étant le plus intense).

Compte tenu de nos résultats nous pensons que la fraction 21 correspond également à un composé cyclique du type invoqué. Si la structure cyclique nous apparaît certaine, la formule précise est plus difficile à trouver. En effet 21 a pour masse $\frac{m}{e} = 240$; on peut donc avoir :

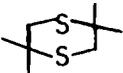


Actuellement et dans l'état de nos connaissances il nous est très difficile de choisir.

Remarques :

- le composé correspondant à la fraction 13 pourrait être aussi du type cyclique (nous n'avons à ce sujet aucune preuve). Si tel était le cas, il faudrait envisager une structure du type : 
En effet, cette fraction 13 donne des signaux peu intenses, ce qui n'est pas le cas des fractions 8, 12, 15, 20 ou 21.

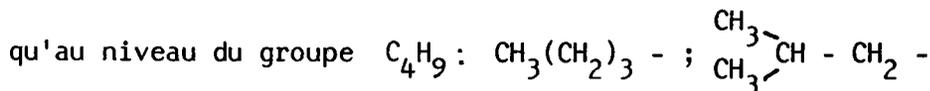
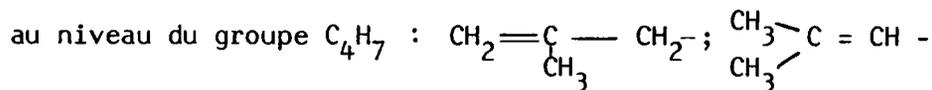
A ce stade, nous ne pouvons pas choisir car un système sulfuré de ce type n'a jamais été manipulé au laboratoire.

- le composé correspondant à la fraction 9 peut éventuellement être du type cyclique on aurait alors :  (ceci est une simple hypothèse).

3.5. Spectres de masse des composés du type $C_4H_7S_nC_4H_9$:

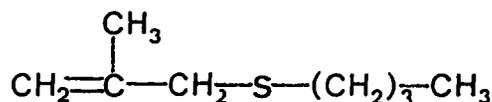
Ces composés sont nombreux dans nos mélanges mais ne correspondent pas forcément à une même série.

Ces identifications ont dans ce cas été réalisées plus par différence avec les autres fractions que par des analyses directes. En effet, on peut envisager de nombreuses structures différentes aussi bien

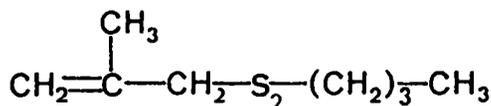


Nous proposons les attributions suivantes (voir les réserves) :

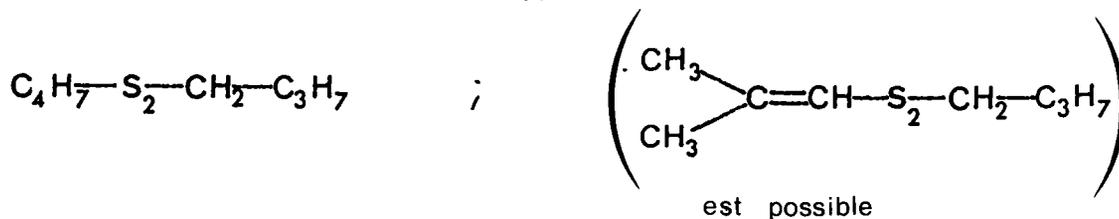
3.



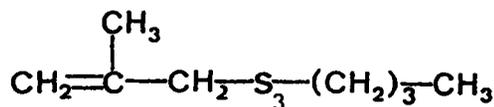
5. voir le signal à $\frac{m}{e} = 57$ (100 % et l'intensité très faible de tous les signaux).



6. Nous pensons que le signal $\frac{m}{e} = 133$ (100%) ($C_4H_7S_2CH_2$) s'explique bien avec une formule de ce type (voir aussi les intensités des signaux).



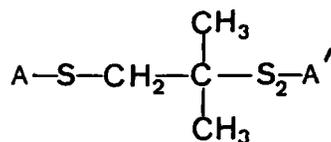
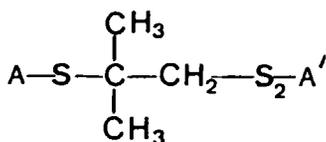
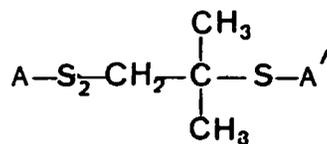
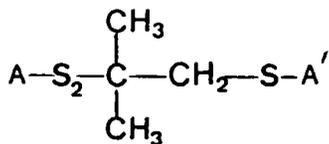
16. aucune preuve, mais vraisemblable compte tenu des pourcentages observés et du signal $\frac{m}{e} = 87$



22. voir les signaux et $\frac{m}{e} = 133$ $C_4H_7-S_4-CH_2-C_3H_7$

3.6.2. Composés de masse probable $\frac{m}{e} = 262$

On trouve cette masse pour les fractions 32, 33, 34 et 35. Ces composés ont des fragmentations proches des précédentes avec des structures du type :



3.6.3 Fractions 25 et 26

Pour ces fractions nous pensons qu'elles ont une masse $\frac{m}{e} = 240$ avec comme formule probable $\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_9$.

3.6.4.- Fractions 29, 30 et 31

Pour ces fractions, nous pensons qu'elles ont une masse $\frac{m}{e} = 242$ avec comme formule probable $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}_4\text{C}_4\text{H}_9$.

3.6.5. Fraction 17

Cette fraction dont le temps de rétention est compris entre 16 ($m/e = 208$) et 18 ($m/e = 210$) a une masse probable proche de ces valeurs.

Cette fraction présente uniquement les signaux $\frac{m}{e} = 89$ et 55 ce qui est peu pour l'identifier.

Le signal à $\frac{m}{e} = 89$ semble imposer le système $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{S}-$

On pourrait donc avoir : $\text{C}_4\text{H}_9-\text{S}_3-\text{C}_4\text{H}_7$

ou $\text{C}_4\text{H}_9-\text{S}_3-\text{C}_4\text{H}_9$

3.7. Point de vue industriel

Au niveau industriel les distinctions précédentes sont de peu d'importance. En effet, pour un système à n soufres ce qui importe c'est de distinguer :

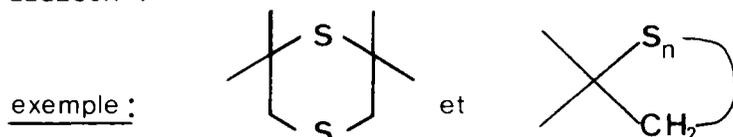
D_1 : les fractions dont les composants comportent deux doubles liaisons

(composés à proscrire) $C_4H_7S_nC_4H_7$ ou $C_4H_7S_nC_4H_8S_nC_4H_7$

D_2 : les fractions dont les composants comportent une double liaison (composés à éviter)

F_1 : les fractions dont les composants (non cycliques) ne comportent aucune double liaison : $C_4H_9S_nC_4H_9$.

F_2 : les fractions dont les composants (cycliques) ne comportent aucune double liaison :



Si les catégories D, sont peu intéressantes pour une utilisation comme additifs, par contre les catégories F le sont fortement. Dans la partie légère du mélange B_5 analysée, on trouve environ (avec comme hypothèses 9 et 13 composés cycliques et 17 composé saturé) :

D_1 : 12,8 % fractions 1, 2, 7, 14, (19A, 23, 24, 27, 28, 32, 33, 34, 35).

D_2 : 13,9 % fractions 3, 5, 6, 16, 22, (25, 26).

F_1 : 8,7 % fractions 10, 18, (17).

F_2 : 60,2 % fractions 4, 8, 9, 11, 12, 13, 15, 19B, 20, 21

non identifiées : 4,4 % fractions 29, 30, 31.

Ces fractions sont celles qui nous posent le plus de problèmes. La fraction 29 pourrait avoir une masse de 238 et être du type $C_4H_7S_4C_4H_7$.

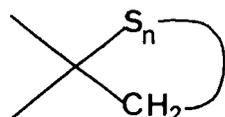
Les fractions 30 et 31 ont donc une masse probable comprise entre 230 et 262.

4. Conclusion de l'étude CPV/SM

Cette étude par le couplage CPV/SM nous a permis de bien appréhender la composition de la fraction légère ($m < 280$) du mélange B_5 .

Par rapport au mélange B_4 , on note en particulier :

- le rôle important joué par le chlorure de n-butyle
- la présence des composés cycliques du type :



- la présence des composés linéaires du type :



non identifiés dans la fraction 10 de B_4 lors de l'étude en CPG.

VI.- CONCLUSION

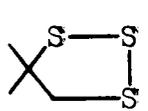
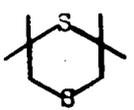
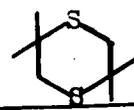
Les réactions que nous venons de présenter, montrent qu'il est possible de préparer des additifs du type B, proche de B_4 , mais nettement plus performants.

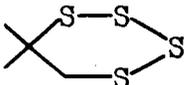
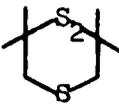
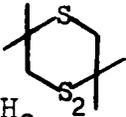
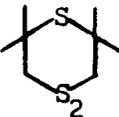
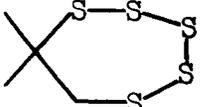
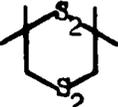
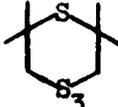
Nous avons à cet effet obtenus des mélanges qui, comparativement à B_4 :

- contiennent moins de doubles liaisons.
- contiennent un pourcentage de soufre (et de soufre actif) plus important
- ont une meilleure solubilité dans les huiles

Nous poursuivons actuellement nos recherches dans ce domaine en étudiant en particulier l'utilisation de mélanges S_xCl_2 plus riches en S_1Cl_2 .

Analyse de la fraction légère de B₅.

m/e	Fraction	%	Formule brute	Formule proposée*	Remarques
142	1	1	C ₈ H ₁₄ S	$\left(\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_2 \right)_2 \text{S}$	voir le composé de synthèse 11 <u>m</u>
142	2	0,1	C ₈ H ₁₄ S	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{S} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2 \text{ (h)} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ et/ou $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_2 \text{S} \quad \text{(h)}$	
144	3	4,3	C ₈ H ₁₆ S	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{S} - (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3$	
152	4	17,8	C ₄ H ₈ S ₃		
174	7A	0,6	C ₈ H ₁₄ S ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{S}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	voir m/e=133
174	7B	1,8	C ₈ H ₁₄ S ₂	$\left(\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right)_2 \text{S}_2$	voir le composé de synthèse 12 <u>m</u>
176	5	0,3	C ₈ H ₁₆ S ₂	$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{S}_2 - (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3$	voir m/e=57
176	6	1,2	C ₈ H ₁₆ S ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{S}_2 - \text{CH}_2 \text{C}_3\text{H}_7 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	voir m/e=133
				$\text{C}_4\text{H}_7\text{S}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{H}_7$	
176	8	5,1	C ₈ H ₁₆ S ₂		
176	9	0,2	C ₈ H ₁₆ S ₂	 ou C ₄ H ₇ S ₂ C ₄ H ₉ (h)	

m/e	Fraction	%	Formule brute	Formule proposée*	Remarques
178	10	3,9	$C_8H_{18}S_2$	$CH_3(CH_2)_3S_2(CH_2)_3CH_3$	voir m/e=57 et m/e=122
184	11	3,1	$C_4H_8S_4$		
208	12	24,7	$C_8H_{16}S_3$		caractéristiques des cycles
208	13	0,7	$C_8H_{16}S_3$	si cyclique  (h) si non $C_4H_7S_3$ $C_4H_9S_2$	
208	15	3,5	$C_8H_{16}S_3$		
206	14	0,2	$C_8H_{14}S_3$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_2 \\ \\ C=CH-S_3-CH_2-C=CH_2 \\ \\ CH_3 \\ \\ C_4H_7-S_3-C_4H_7 \end{array}$	
208	16	5,0	$C_8H_{16}S_3$	$nBu-S_3-CH_2-\overset{CH_3}{C}=CH_2$	
208 ou 210	17	1,5	$C_8H_{16}S_3$ ou $C_8H_{18}S_3$	ou $C_4H_9-S_3-C_3H_7$ $C_4H_9-S_3-C_4H_9$ (h)	
210	18	3,3	$C_8H_{18}S_3$	$nC_4H_9-S_3-nC_4H_9$	voir m/e=57 m/e=122
216	19B	0,7	$C_4H_8S_5$		
230	19A	0,2	$C_{12}H_{22}S_2$	$C_4H_7-S-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	
240	20	2,9	$C_8H_{16}S_4$		
240	21	1,5	$C_8H_{16}S_4$	 ou  (h)	

TABEAU XV (suite)

m/e	Fraction	%	Formule brute	Formule proposée *	Remarques
240	22	1,5	$C_8H_{16}S_4$	$C_4H_7-S_4-CH_2-C_3H_7$	
230	23	0,7	$C_{12}H_{22}S_2$	$C_4H_7-S-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	
230	24	1,5	$C_{12}H_{22}S_2$	$C_4H_7-S-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	
240	25	0,9	$C_8H_{16}S_4$	$C_4H_7-S_4-C_4H_9$ (h)	
240	26	0,7	$C_8H_{16}S_4$	$C_4H_7-S_4-C_4H_9$ (h)	
230	27	2,0	$C_{12}H_{22}S_2$	$C_4H_7-S-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	
230	28	2,0	$C_{12}H_{22}S_2$	$C_4H_7-S-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	
238	29	3,3	$C_8H_{16}S_4$	$C_4H_7-S_4-C_4H_7$ (h)	
262	31	0,9	$C_{12}H_{22}S_3$	$C_4H_7-S_2-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	
262	33	0,5	$C_{12}H_{22}S_3$	$C_4H_7-S_2-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	
262	34	0,3	$C_{12}H_{22}S_3$	$C_4H_7-S_2-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	
262	35	1	$C_{12}H_{22}S_3$	$C_4H_7-S_2-C_4H_8-S-C_4H_7$ (h)	

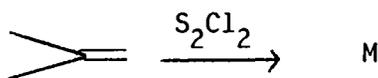
* Les formules suivies de la lettre (h) correspondent à des hypothèses.

ANNEXE 1

INTRODUCTION

Chaque annexe présentée dans ce travail forme un tout (numérotation, bibliographie, partie expérimentale).

Dans cette première annexe nous étudierons la composition du mélange M obtenu selon la réaction :



Nous avons conservé le plus souvent possible, pour la présentation de cette annexe, le texte initial qui a fait l'objet d'une note interne IFP et qui nous servait de rapport de DEA ¹.

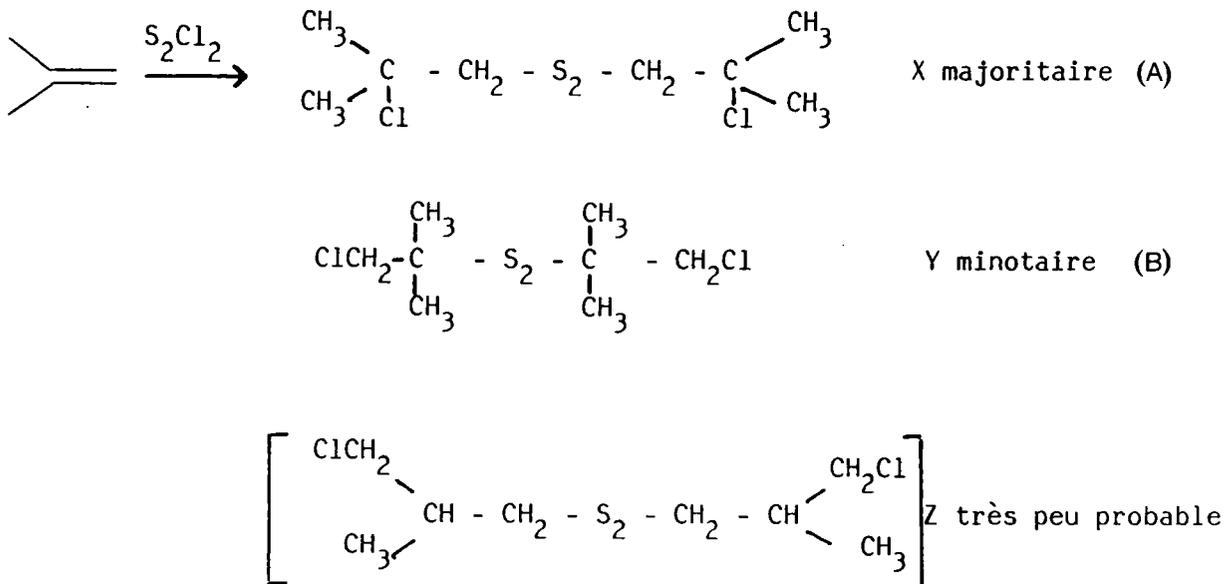
Nous développerons successivement les points suivants:

- I.- NATURE ET ROLE DE S₂Cl₂
- II.- CARACTERISTIQUES (SPECTRALES) DE M
- III.- SYNTHESES DIRECTES DES CONSTITUANTS DE M ET REACTIONS CHIMIQUES
CARACTERISTIQUES - PROPRIETES SPECTRALES DES COMPOSES PREPARES
- IV.- CONCLUSION : STRUCTURE DE M
- V.- PARTIE EXPERIMENTALE

I.- NATURE ET ROLE DE S₂Cl₂²

La première étape des réactions qui conduisent à B₄ consiste à préparer M par action de S₂Cl₂ sur l'isobutène. Les réactions principales envisageables sont résumées dans le schéma 1 (les réactions secondaires sont écartées).

SCHEMA 1



REMARQUE

L'obtention théorique possible de composés mixtes

(exemple : $\begin{array}{l} \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ | \\ \text{Cl} \end{array} - \text{CH}_2 - \text{S}_2 - \begin{array}{l} | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$) n'est jamais observée dans la pratique lors des synthèses que nous avons réalisées. Nous pensons qu'il en va de même lors de la réaction industrielle.

Nous verrons dans la suite de ce texte que les réactions simples envisagées dans le schéma 1 ne sont pas les seules observées et que la complexité du mélange M provient essentiellement du fait que le réactif industriel S₂Cl₂ se comporte en fait comme S_nCl₂. Il est bien entendu possible d'utiliser un réactif S_nCl₂ avec n connu de façon précise mais ceci sort de notre cadre industriel. Pour une étude des réactifs S_nCl₂ voir la référence 3.

II.- CARACTERISTIQUES DE M

II.1.- ETUDE EN RMN¹H

Nous avons enregistré des spectres de RMN¹H de M (solution 30 % dans CCl₄) en agrandissant les déplacements chimiques et les intégrations.

Un spectre en bâtons est représenté sur la figure 1 (l'original est au-dessus).

Nous avons :

zone des CH ₃	δ = 1,38 ppm] intégration : 15 mm	total : 100 mm
	δ = 1,44		
	δ = 1,65		
zone des CH ₂	δ = 3,01 ppm	(a) 21 %] intégration : 34 mm
	δ = 3,20	(b) 11 %	
	δ = 3,24	(c) 22 %	
	δ = 3,38	(d) 14 %	
	δ = 3,48	(e) 13 %	
	δ = 3,58	(f) 10 %	
	δ = 3,68	(g) 9 %	

Si on considère que l'on a en moyenne 6 protons dans la zone des CH₃ pour 2 dans la zone des CH₂, on en déduit que :

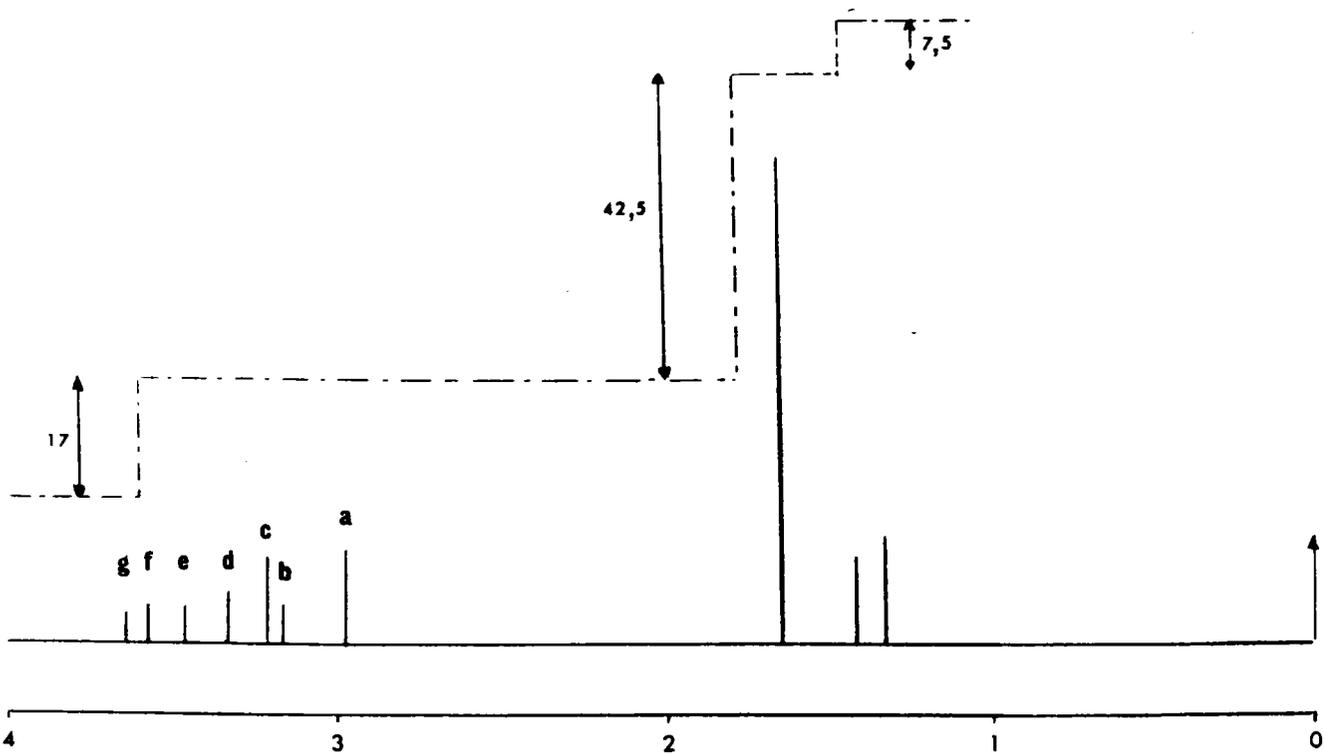
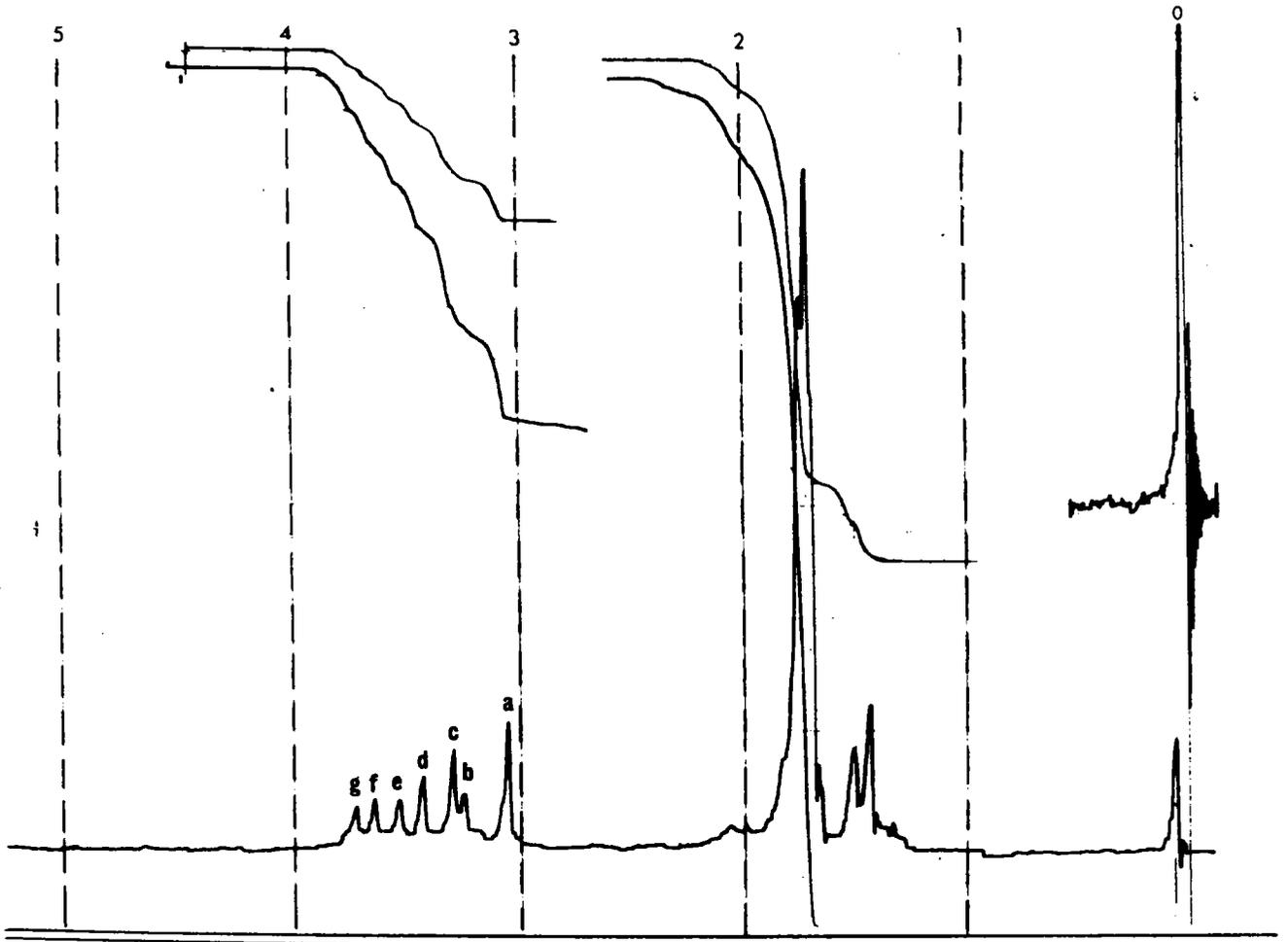
- dans la zone des CH₃, un proton intègre pour $\frac{85 + 15}{6} = 16,67$ mm
- dans la zone des CH₂, un proton intègre pour $\frac{34}{2} = 17$ mm

On a donc une bonne corrélation.

Par ailleurs, si on compare les intégrations dans la zone des CH₃, les signaux à δ = 1,38 ppm et δ = 1,44 ppm correspondent à 15 % des CH₃, tandis que le signal à δ = 1,65 ppm correspond lui à 85 %, ceci en considérant que les deux premiers signaux correspondent à 6 protons, de même que le troisième.

FIGURE 1

Spectres RMN ^1H du mélange M



échelle:0,5

REMARQUE

Nous avons réalisé diverses distillations de M en utilisant plusieurs vides partiels (76 mm Hg ; 20 mm Hg ; 1 mm Hg..., voir partie expérimentale). Toutes ces coupes ont été étudiées par RMN¹H.

Ceci montre sans ambiguïté :

- que le produit correspondant au signal (a) distille en premier et qu'il peut être isolé et caractérisé : c'est le composé 1 (voir page 161)
- que le signal (b) correspond à un produit léger distillant facilement
- que les signaux (f) et (g) correspondent également (en partie) à des produits légers distillant facilement et qu'ils sont associés (en partie) aux signaux à $\delta = 1,38$ ppm et $\delta = 1,44$ ppm.

II.2.- ETUDE EN RMN¹³C (figure 2)

Les spectres de RMN¹³C de M (réalisés à 15,08 MHz et à 50,3 MHz) montrent trois zones de signaux qui correspondent à trois types de carbones substitués :

- entre 25 et 35 ppm : carbones substitués uniquement par C et H
- entre 50 et 60 ppm : carbones porteurs de soufre ($\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ - S) et probablement les carbones porteurs de chlore du type $\text{-CH}_2\text{Cl}$ (voir remarque).
- entre 68 et 72 ppm : carbones porteurs de chlore ($\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}$ -Cl)

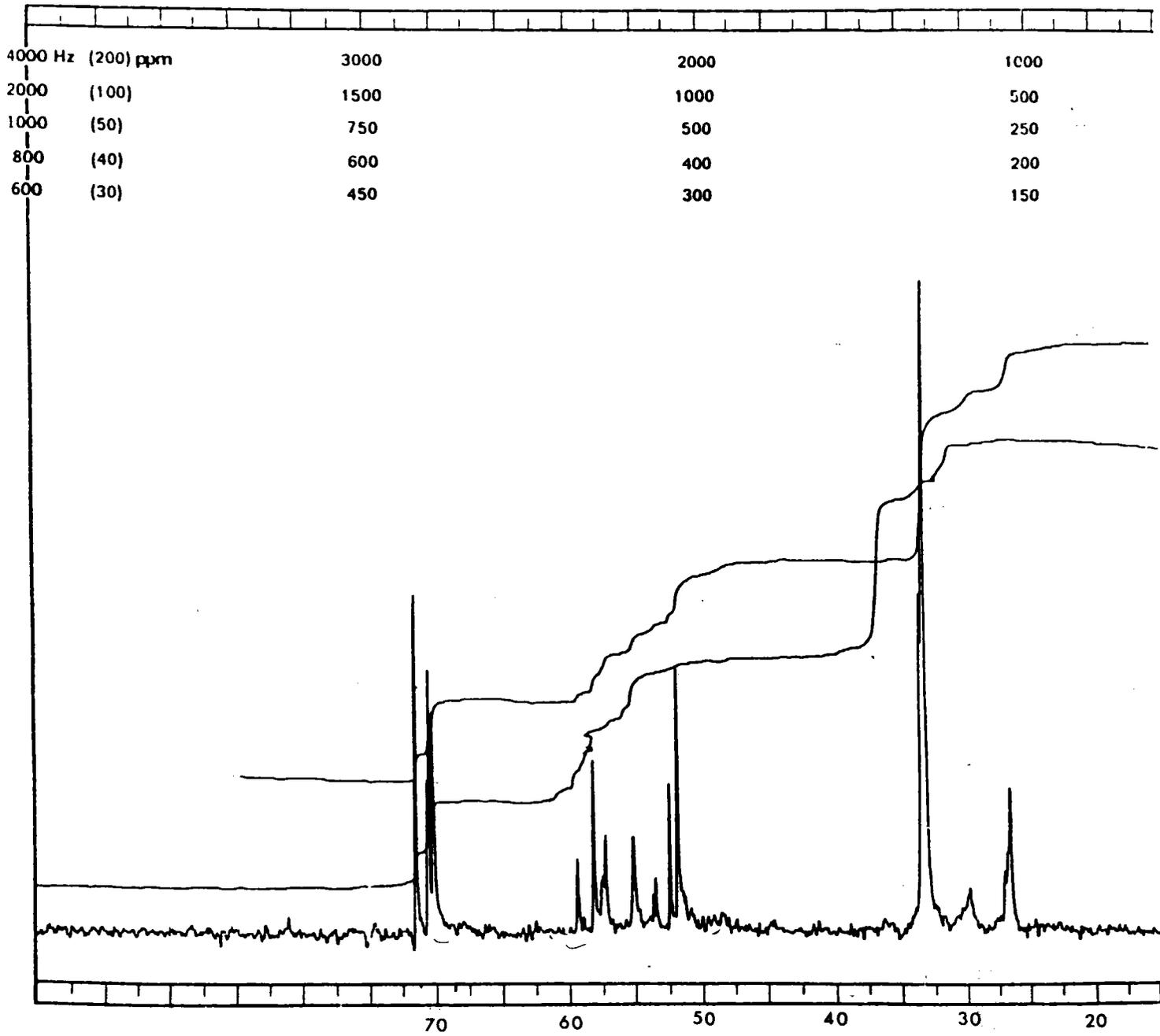
Afin de mieux préciser la structure de M, nous avons examiné les constantes de couplage $J_{\text{C-H}}$ et nous les avons réduites par la technique de l'off-résonance.

Ceci a montré :

- que les signaux observés entre 25 et 35 ppm correspondent à des CH_3 (apparition de quadruplets)
- que la majorité des carbones observés à 50 - 60 ppm sont liés à deux hydrogènes (apparition de triplets)

FIGURE 2

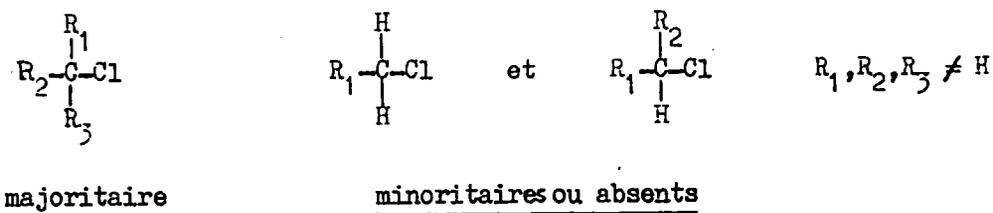
Spectre RMN ^{13}C de M.



- que la majorité des carbones porteurs de chlore ne sont liés à aucun hydrogène (zone 68 - 72 ppm).

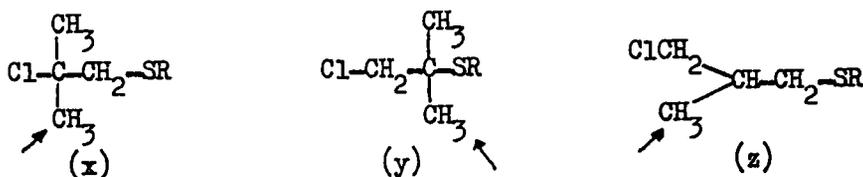
REMARQUE

La présence des carbones du type $\text{-CH}_2\text{Cl}$ dans la zone 50 - 60 ppm est une hypothèse qui nous semble réaliste. Ce phénomène expliquerait que pour la zone 68 - 72 ppm on observe que des singulets (carbones du type >C-Cl).
 Pour les systèmes -C-Cl , on peut donc conclure :



CALCULS THEORIQUES DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES :

Si l'on considère les différentes positions du chlore et si l'on ne tient pas compte du nombre de soufres alignés on peut avoir les formules suivantes :



- pour (x) δ (théorique du CH_3) = 32,63 ppm
- pour (y) δ (théorique du CH_3) = 27,63 ppm
- pour (z) δ (théorique du CH_3) = 17,63 ppm

Ces calculs montrent :

- que (x) explique bien le signal observé vers 33 ppm
- que (y) explique bien le signal observé vers 27 ppm
- que la présence de (z) est très peu probable.

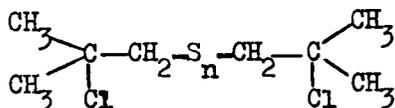
II.3.- ETUDE EN SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Les spectres de masse de M ont été réalisés à 70 et 15 eV afin de comparer les pourcentages relatifs des divers signaux et d'avoir ainsi une idée des pics moléculaires présents (tableau I).

Dans le tableau I, nous n'avons pas porté tous les fragments observés (en particulier ceux dont l'intensité est faible). On peut alors faire le classement suivant :

<u>Signaux intéressants</u>	<u>Signaux très faibles</u>	<u>Signaux non observés</u>
m/e = 176	m/e = 254	m/e = 270
m/e = 174	m/e = 210	m/e = 238
m/e = 142	m/e = 206	
	m/e = 178	

Malgré les apparences, le spectre de masse présenté dans le tableau I confirme la présence de molécules du type :



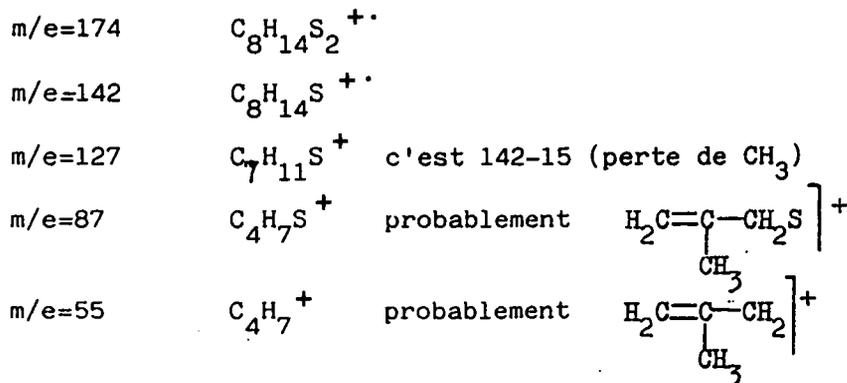
En effet, avec les conditions utilisées (chauffage et forte intensité électronique), ces molécules peuvent perdre des molécules d'HCl et des atomes de soufre (les masses sont calculées avec ³⁵Cl) :

n = 1	m/e = 214	214 - 2HCl = 142
		214 - HCl = 178
n = 2	m/e = 246	246 - 2HCl = 174
		246 - HCl = 210
		246 - 2HCl-S = 142
		246 - HCl-S = 178
n = 3	m/e = 278	
n = 4	m/e = 310	
n = 5	m/e = 342	même principe
n = 6	m/e = 374	

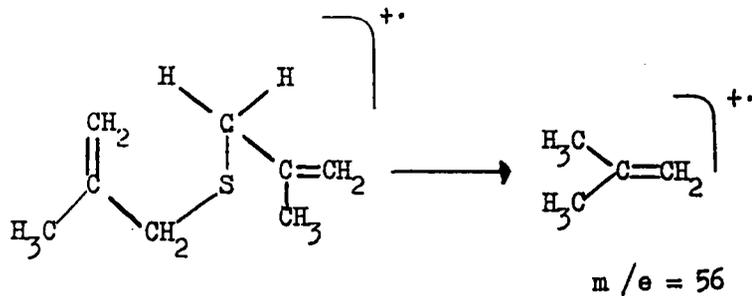
Interprétation des fragments observés :

Les interprétations suivantes tiennent compte des mesures réalisées en haute-résolution sur les principaux fragments.

On peut donc faire les hypothèses suivantes concernant M :



m/e=56 $C_4H_8^{+ \cdot}$ probablement obtenu suite à un réarrangement de Mc LAFFERTY du type :



Par ailleurs, il faut noter la grande similitude entre le spectre de M et celui du composé 12 (voir plus loin). Ceci s'explique facilement comme nous le verrons par la suite.

TABLEAU I

Spectres de masse de M Les pourcentages relatifs sont mesurés par rapport à $m/e=142$ pris comme 100 % dans les deux cas afin d'avoir des mesures comparatives.

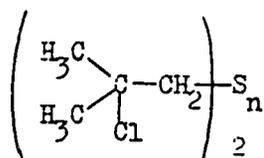
m/e	%(70eV)	% 15eV
254	1	-
176	3,5	2
174	9	10
150	7	6
148	48	35
→ 142	100	100
→ 127	36	17
118	17	15
117	12	2
115	20	-
→ 109	36	49
→ 108	18	8
→ 99	37	8
→ 95	33	10
→ 93	36	3
→ 91	18	-
→ 88	16	20
→ 87	59	10
→ 86	85	24
→ 85	51	2
→ 77	15	-
→ 71	45	-
→ 70	35	-
→ 69	15	-
→ 68	8	-
→ 67	19	-
→ 64	14	-
→ 59	30	-
→ 56	>100	34
→ 55	>100	8
→ 54	24	-
→ 53	73	-
→ 45	76	-
→ 41	>100	-
→ 39	>100	-

Note : les flèches indiquent les signaux communs au spectre de masse du composé ¹¹ (ou ¹²)

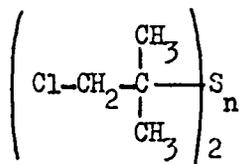
III.- SYNTHESES DIRECTES ET REACTIONS CHIMIQUES CARACTERISTIQUES -

PROPRIETES SPECTRALES DES COMPOSES PREPARES

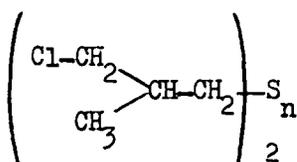
Nous avons choisi les trois possibilités théoriques de fixation de S_nCl_2 sur l'isobutène comme point de départ de nos recherches, à savoir :



certainement majoritaire



certainement minoritaire



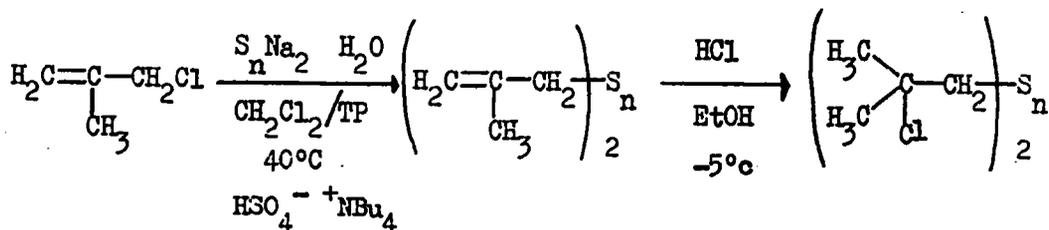
très peu probable (suppose un réarrangement non favorisé).

III.1.- SYNTHESES DE DERIVES CHLORES ET DE COMPOSES ETHYLENIQUES

III.1.1.- Sulfures de di(chloro-2 méthyl-2-propyle) :

Dans un premier temps, nous avons synthétisé les produits 1 à 5, par l'intermédiaire des composés éthyléniques 11 à 15, en procédant de la manière suivante (voir partie expérimentale) : on traite le chlorure de méthallyle en solution méthylénique par S_nNa_2 en solution aqueuse. Cette réaction se fait en présence d'un catalyseur de transfert de phase (Hydrogénosulfate de tétrabutylammonium) ⁴.

Ces composés éthyléniques sont alors traités par HCl gaz :

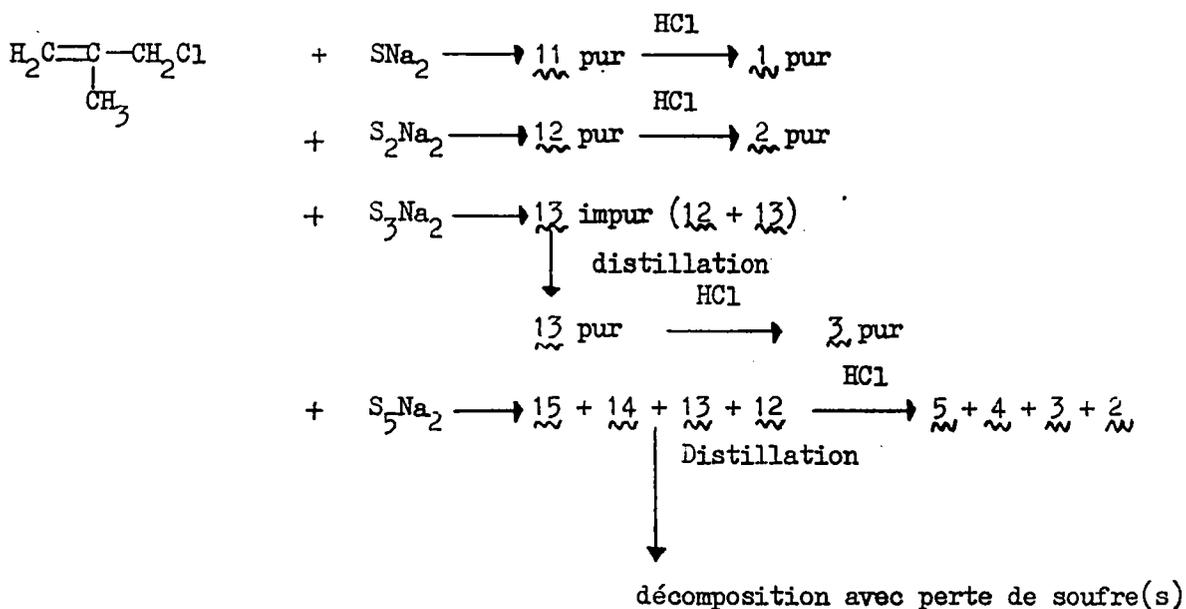


n = 1	<u>11</u>	Rdt = 80 %	n = 1	<u>1</u>	Rdt = 95 %
n = 2	<u>12</u>		n = 2	<u>2</u>	
n = 3	<u>13</u>		n = 3	<u>3</u>	
n = 4	<u>14</u>		n = 4	<u>4</u>	
n = 5	<u>15</u>		n = 5	<u>5</u>	
[n = 6	<u>16</u>]		[n = 6	<u>6</u>]	

En ce qui concerne les composés isolés, seuls les produits $\underline{1}$, $\underline{2}$, $\underline{11}$ et $\underline{12}$ sont décrits dans la littérature ⁵⁻⁹, les autres n'ayant jamais été préparés à notre connaissance.

Afin de réaliser les synthèses précédentes, nous avons dû maîtriser la préparation du système S_nNa_2 (n connu de façon précise). Si SNa_2 et S_2Na_2 se font facilement, S_3Na_2 , S_4Na_2 , S_5Na_2 sont toujours impurs et contiennent leurs homologues inférieurs (sauf SNa_2).

Pour isoler les produits, nous avons procédé de la manière suivante :



Cette méthode nous permet toutefois de disposer des caractéristiques des composés $\underline{11}$ à $\underline{15}$ et $\underline{1}$ à $\underline{5}$. En effet, lors de la synthèse de $\underline{5}$, on obtient les pourcentages relatifs suivants :

$$\underline{5} \text{ (62 \%)} ; \underline{4} \text{ (20 \%)} ; \underline{3} \text{ (14 \%)} ; \underline{2} \text{ (4 \%)}$$

Ces chiffres montrent que l'on distingue facilement les composés $\underline{5}$ et $\underline{4}$, à condition de disposer des caractéristiques de $\underline{2}$ et $\underline{3}$, ce qui était notre cas.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas essayé de synthétiser les composés $\underline{6}$ et $\underline{16}$ compte tenu de la difficulté de préparation de S_6Na_2 . En effet, il faut bien réaliser qu'à partir de $n = 4$, les produits ne sont plus distillables et qu'à partir de $n = 3$, ils perdent spontanément leur (s) soufre (s), à température ambiante, en fonction du temps.

TABLEAU II

Spectres de RMN ^1H et ^{13}C des composés éthyléniques 11 à 15

Composés	CH_3	$\text{CH}_2\text{-S}$	$\text{CH}_2=\text{C}$
<u>11</u>	1,78	2,96	4,78
<u>12</u>	1,80	3,23 [3,23]	4,86
<u>13</u>	1,81	3,41 [3,41]	4,90
<u>14</u>	(1,82)	[3,49]	(4,92)
<u>15</u>	(1,83)	[3,56]	(4,93)

Composés	C_1 t	C_2 s	C_3 t	C_4 q
<u>11</u>	113,1	140,7	37,6	20,4
<u>12</u>	114,7	140,4	46,2	20,6
<u>13</u>	115,5	139,7	46,2	20,7
<u>14</u>	[115,9]	[139,6]	[46,2]	[20,7]
<u>15</u>	116,1	39,5	6,2	20,7

- entre crochets : valeurs obtenues sur des mélanges
- entre parenthèses : valeurs obtenues par le calcul.

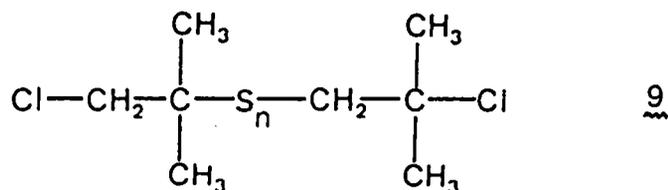
Couplages en RMN ^{13}C (Hz)

	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	Moyenne
$J_{\text{CH}_2=\text{C}}$	160,7	160,7	167	162,8
$J_{\text{CH}_2-\text{C}}$	142,8	142,8	148,7	144,8
J_{CH_3}	125	125	130	126,7

Remarque : il faut noter, dans la publication de MUHLSTADT, une erreur importante sur les déplacements chimiques relatifs au composé 17

III.1.4.- Sulfures mixtes

Les sulfures mixtes sont ceux qui peuvent être obtenus par une réaction du type A-B ou B-A (voir schéma 1) de $S_n Cl_2$ sur l'isobutène.



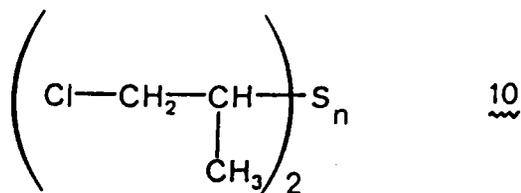
Il semble très difficile de synthétiser des composés de ce type, les produits symétriques (par exemple 1 et 7) étant toujours obtenus prioritairement.

Ceci nous incite à penser qu'il n'y a pas (ou très peu) de composés de ce type dans M. Toutefois, leur présence éventuelle doit être conservée à l'esprit.

Enfin, il faut noter que sur un spectre de RMN d'un mélange, un composé 9 (avec $n = 1$) ne serait pas discernable du système 1 + 7.

III.1.5.- Sulfures de di(chloro-3 méthyl-2 propyle) :

On pouvait envisager dans M la présence de composés du type 10. Or la RMN¹H ne montre aucune multiplicité et la RMN¹³C (spectre expérimental et calculs théoriques) rejette cette hypothèse. Nous avons donc jugé inutile de préparer ce composé.



III.1.6.- Caractéristiques spectroscopiques des produits de synthèse

III.1.6.1.- Composés éthyléniques 11 à 15

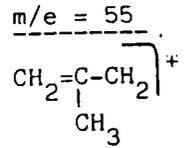
* les valeurs portées dans le tableau II (RMN¹H et ¹³C) des composés 11 à 13 sont de deux types :

- celles obtenues avec des composés rigoureusement purs
- celles obtenues avec des composés en mélange avec leurs homologues.

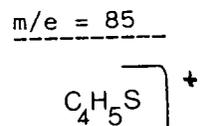
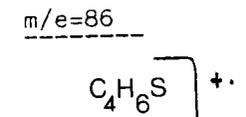
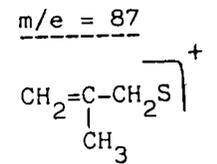
TABLEAU III

Spectres de masse des composés éthyléniques $(\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2)_n\text{S}$

m/e	% n=1	% n=2	% n=3
206			2
174			6
142	82	53	2
141	-	-	11
119	-	-	10
109	19	12	14
108	11	9	-
99	19	10	1
95	44	40	4
93	16	16	-
91	4	9	-
90	-	14	-
88	9	4	10
87	93	50	100
86	82	37	8
85	53	24	10
77	3	7	-
71	42	17	5
70	3	24	-
69	6	9	2
68	3	17	-
67	18	19	4
59	36	17	13
56	30	14	10
55	100	100	100
54	9	17	8
53	67	40	28
47	35	-	14
45	96	35	38
41	84	81	22
39	86	84	44



$m/e = 56$
Mac LAFFERTY

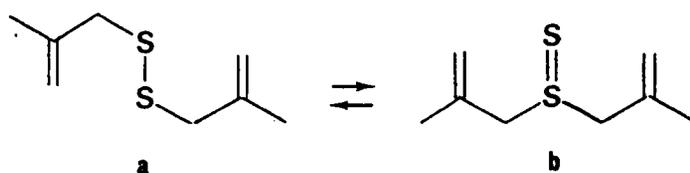


Pour les composés 11 à 15, on ne constate pas de différence entre ces deux types de mesures, mais on verra qu'il n'en va pas de même pour les composés 1 à 5. Par ailleurs, les déplacements chimiques du CH_3 et du CH_2 étaient difficiles à définir sur des mélanges : nous avons donc indiqué entre parenthèses les valeurs calculées pour un composé 14 ou 15 supposé pur.

* Les spectres de masse des composés 11 à 13 ont été réalisés à 70 eV (nous n'avons pas étudié les spectres de masse des composés 14 et 15 car ces produits ne peuvent pas être obtenus purs) (tableau III).

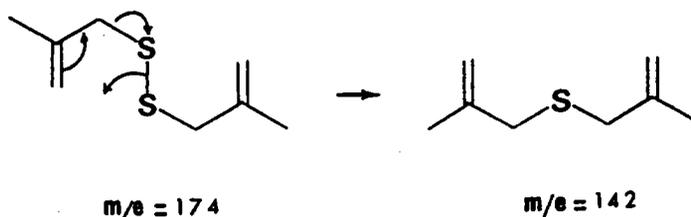
La comparaison des spectres de masse des composés 11 et 12 est particulièrement intéressante. En effet, si pour le composé 11 on distingue facilement le pic moléculaire à $m/e = 142$ (82 %), il n'en va pas de même pour le composé 12 où le signal à $m/e = 174$ est complètement absent (première masse observable à $m/e = 142$ (53 %)). Nous pensons que ce phénomène peut s'expliquer de deux manières :

1.- on peut avoir un réarrangement sigmatropique (2,3)⁷ du composé 12 avec un intermédiaire thiosulfoxyde (b) ; ce réarrangement pouvant se produire lors de l'introduction de l'échantillon à cause de la température ⁶ par exemple.



L'intermédiaire thiosulfoxyde pouvant facilement perdre un soufre, ceci expliquerait l'absence du signal à $m/e = 174$.

2.- on peut avoir d'autres réarrangements du composé 12 lors du spectre de masse, par exemple du type de celui indiqué ci-dessous :



- 158 -
TABLEAU IV

Spectres de RMN ^1H et ^{13}C des composés chlorés 1 à 5

Composés	CH_3	CH_2
<u>1</u>	1,62	3,00
<u>2</u>	1,66	3,26 [3,24]
<u>3</u>	1,69	3,40 [3,38]
<u>4</u>	(1,71)	[3,49]
<u>5</u>	(1,72)	[3,54]

Composés	C_1 q	C_2 s	C_3 t
<u>1</u>	30,8	69,6	49,7
<u>2</u>	30,8	68,7	56,3
<u>3</u>	31	68,6	55,3

Couplages en RMN ^{13}C (Hz) :

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>Moyenne</u>
<u>$J_{\text{CH}_2-\text{S}}$</u>	142,8	143,7	143,2
<u>J_{CH_3}</u>	125	120	122,5

- Les déplacements chimiques ne sont pas proportionnels au nombre d'atome(s) de soufre(s) consécutifs: le $\Delta\delta$ va en diminuant.
- Les valeurs entre crochets correspondent à des spectres réalisés sur des mélanges.

Ces phénomènes expliqueraient la complète similitude des spectres de masse des composés 11 et 12, ce qui n'est pas le cas pour les autres analyses.

Avec le composé 13, les mêmes principes que ceux développés précédemment peuvent être utilisés.

Nous essayons actuellement de résoudre ce problème et surtout de trouver éventuellement les conditions opératoires qui favoriseraient la transformation de systèmes sulfurés linéaires (...S-S-S...) en systèmes sulfurés instables (du type thiosulfoxyde par exemple). En effet, pour des applications industrielles dans des huiles lubrifiantes, il est très important que les systèmes sulfurés utilisés aient une bonne stabilité.

III.1.6.2.- Composés chlorés 1 à 5

* Les spectres de RMN¹H et ¹³C des composés 1 à 5 sont présentés dans le tableau IV.

Pour ces produits, on constate en RMN¹H, une légère différence lorsque l'on passe d'un produit rigoureusement pur à un produit en mélange. Dans ce cas, les valeurs portées entre crochets sont particulièrement intéressantes puisqu'elles sont directement comparables à celles du mélange M.

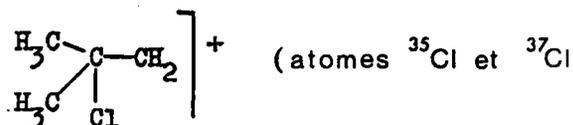
* Les spectres de masse des composés 1 à 3 sont présentés dans les tableaux V et VI.

Pour les mêmes raisons que précédemment, seuls les composés 1 à 3 ont été étudiés. Dans le tableau V, nous avons porté les spectres de masse de ces composés enregistrés dans des conditions douces (température, introduction, énergie) afin d'essayer de voir les pics moléculaires de ces produits.

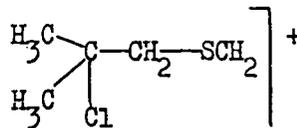
Ces spectres permettent de constater :

- que la présence des atomes de chlore est décelable dans ces conditions,
- que les pics moléculaires sont très peu intenses; ils correspondent en fait à un agrandissement relatif des zones concernées).

m / e = 91 et 93



m/e = 137 et 139



m/e = 55 C₄H₇⁺

m/e = 87 C₄H₇S⁺

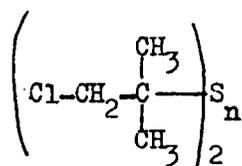
Ces spectres ne sont pas en fait comparables au spectre de M qui a été enregistré dans des conditions beaucoup plus brutales. Pour avoir une comparaison, nous avons enregistré le spectre du composé 1 dans les mêmes conditions que celles imposées à M (tableau VI). Ce dernier spectre, différent de celui présenté dans le tableau V, est tout à fait comparable à celui de M ; dans ce cas on a en fait comme premier fractionnement (qui conditionne la suite) l'élimination de deux molécules HCl à partir du pic moléculaire.

exemple : m/e = 214 avec ³⁵Cl $\xrightarrow{-2\text{HCl}}$ m/e = 142 (100 %)
non observé

Les autres fragments observés sont de ce fait tout à fait identiques à ceux obtenus pour l'éthylénique correspondant 11 et donc à M.

III.1.6.3.- Autres composés de synthèse

Les autres produits synthétisés sont moins importants pour la détermination de la structure de M. Aussi, nous donnons simplement ci-dessous quelques valeurs que nous avons mesurées (δ en ppm) :

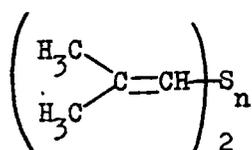


7

RMN¹H : δ = 1,37 (CH₃) ; δ = 3,59 (CH₂)

MUHLSTADT et al. ⁵ donnent : δ = 1,32 (CH₃)

δ = 3,49 (CH₂)



17

RMN¹H : δ = 1,79 (CH₃) ; δ = 5,61 (CH)

MUHLSTADT et al. ⁵ donnent : δ = 1,09 (CH₃) d

δ = 4,96 (CH) m

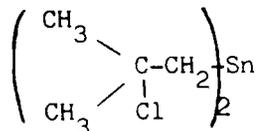
Ces chiffres sont totalement faux et correspondent à une erreur importante de ces auteurs.

RMN¹³C : δ = 18,8 (CH₃) ; δ = 24,7 (CH₃) ; CH₃-C(=)
 δ = 117,3 (C=C-SR) ; δ = 132,9 (CH₃-C(=))

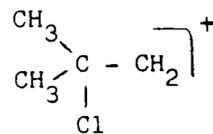
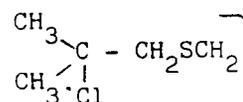
TABLEAU V

Spectres de masse des dérivés chlorés (conditions douces)

T = 40°C



m/e	% n=1	% n=2	% n=3
282			0,5
280			2,5
278			3,5
250		0,05	
248		0,35	
246		0,5	
218	1		
216	7		5,5
214	12		13
211		0,1	
179	7		4
178	4		
158		0,25	
156		0,65	
152			7
142	2		
139	13		
137	36		
120		7	12
119			27
101	21		
93	8	3	7
91	26	11	24
89	16		19
88	17		24
87	17	15	91
71	20		
69	18		18
67	13		
63	-	7	
59	15	5	11
57	38	2	6
56	25	25	19
55	100	100	100
43	31	5	8
41	43	55	33

m/e=91 et 93m/e=137 et 139Pour n=1 $M^+ - \text{Cl} = 179$ Pour n=2 $M^+ - \text{Cl} = 211$ Pour n=3 $M^+ - \text{Cl} = 243$

signal absent

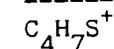
m/e=55m/e=87

TABLEAU VI

Spectre de masse du dérivé chloré \downarrow (Conditions identiques à celles utilisées pour M à savoir T=150°C).

m/e *	% relatif
142	100
127	35
109	18
108	6
99	44
95	16
93	17
91	8
88	13
87	49
86	79
85	41
77	8
71	37
70	5
69	17
68	2
67	17
59	29
56	20
55	92
54	9
53	54
45	63
41	60
39	56

*Aucun signal n'est observé au delà de m/e=142.

Ce composé 17 permet d'ailleurs de vérifier les règles publiées ¹⁰ concernant le déplacement chimique des carbones éthyléniques d'un système: >C=C<

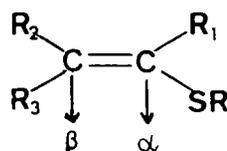
On a :

$$\delta_{\alpha} = 133,4 - 8,3 - 8,19 = 116,91 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\alpha}^{\text{exp}} = 117,3 \text{ ppm}$$

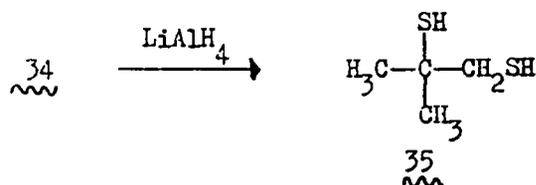
$$\delta_{\beta} = 107,7 + 10,11 + 16,42 = 134,23 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\beta}^{\text{exp}} = 132,9 \text{ ppm}$$



III.2.- REACTIONS DE REDUCTIONS

La réduction du composé 34 par LiAlH_4 conduit avec un bon rendement au mercaptan souhaité



La réduction de M était intéressante à tenter car cette réaction permet d'avoir une idée de l'enchaînement carboné et du nombre de soufre(s) des composés d'un mélange. Par action de LiAlH_4 sur M, nous avons vérifié que certains composés du mélange initial étaient inchangés au cours de cette réaction. Les composés inchangés au cours de cette réaction sont ceux qui correspondent aux signaux (a), (b) et (f) en RMN^1H (voir figure 1). Ceci nous a incité à penser que les produits qui correspondent à ces signaux comportent uniquement un soufre dans leur enchaînement (S_n avec $n = 1$).

Les réactions de réduction, réalisées sur des coupes de distillation de M confirment les résultats précédents.

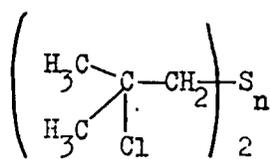
IV.- CONCLUSION - STRUCTURE DE M

La structure de M que nous proposons est déduite des résultats précédents.

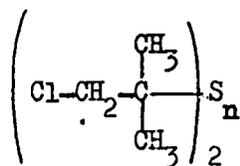
Nous avons ainsi classé les composés en plusieurs catégories :

- * catégorie A : composés dont la présence est certaine dans M
- * catégorie B : composés dont la présence est très probable dans M
- * catégorie C : composés dont la présence est hypothétique dans M
- * catégorie D : composés dont la présence est pratiquement impossible dans M

IV.1.- DIVERS COMPOSES ET CATEGORIES



- 1 n = 1 (A)
- 2 n = 2 (A)
- 3 n = 3 (A)
- 4 n = 4 (B)
- 5 n = 5 (C)
- 6 n = 6 (C)



- 7 n = 1 (B)
- 8 n = 2 (B)

IV.2.- PREUVES EXPERIMENTALES

* Composés 1 à 3 :

Pour ces composés, il n'y a aucun problème :

- la CPV de M confirme leur présence ainsi que les mesures spectrales
- le composé 1 a été isolé par distillation ainsi qu'au cours de la réaction de réduction (il est récupéré inchangé après réduction)
- ces produits correspondent aux signaux (a), (c) et (d) observés en RMN¹H pour M. On a :

* signal (a) : composé 1

* signal (c) : composé 2

* signal (d) : composé 3

* Composé 4 :

Nous avons la même certitude : c'est lui qui est responsable du signal (e) observé en RMN¹H. Cependant, il ne nous a pas été possible d'effectuer des CPV comparatives avec le composé 4 car il se décompose ; ceci explique notre classement différent.

* Composés 5 et 6 :

Ces composés sont aussi probablement présents dans M, mais en très faible quantité. Ils sont responsables pour une faible part des signaux (f) et (g) observés en RMN¹H mais ils ne sont pas les seuls. On peut avancer cette hypothèse car au cours de la réaction de réduction de M, la majeure partie du signal (f) reste inchangée (ceci est dû au composé 7) et au cours des diverses distillations, on retrouve (f) et (g) dans des fractions très différentes, ce qui explique bien qu'il y ait au moins deux produits responsables de chaque signal.

Remarque : la présence (ou non) dans M des composés 5 et 6 dépend pour une large part de la "fraîcheur" de l'échantillon étudié. Un échantillon fraîchement préparé doit contenir ces produits qui se décomposent en fonction du temps avec perte de soufre.

* Composé 7 :

Il est présent dans M et responsable du signal (f) en RMN¹H.

Sa présence a été vérifiée au cours de la réduction de M où il est récupéré inchangé. Sa présence est également justifiée par les mesures en CPV.

* Composé 8 :

Nous n'avons pas, pour l'instant, les valeurs des δ en RMN qui pourraient confirmer sa présence. Il faut noter qu'il n'est pas mis en évidence par CPV, mais comme cette technique donne un fort pourcentage de décomposition et que ce produit représente un faible pourcentage de M, sa présence reste probable. Il serait responsable en partie du signal (g).

TABLEAU VII

Composition du mélange M.

δ_{CH_2} en RMN 1H des composés de synthèse	δ_{CH_2} en RMN 1H des signaux de M	% relatif du signal de M	% corrigé*	attributions**
<u>1</u> 3,00	(a) 3,01	21%	20%	<u>1</u>
	(b) 3,20	11%	10,5%	
<u>2</u> 3,24	(c) 3,24	22%	21%	<u>2</u>
<u>3</u> 3,38	(d) 3,38	14%	13%	<u>3</u>
<u>4</u> 3,49	(e) 3,48	13%	12,5%	<u>4</u>
<u>5</u> 3,54 <u>7</u> 3,49	(f) 3,58	10%	9,5%	<u>7</u> et <u>5</u>
<u>6</u> <u>8</u>	(g) 3,68	9%	8,5%	<u>8</u> et <u>6</u>
	signal caché ou non observé		5%	

*Compte tenu des 5% attribués à des composés non identifiés.

** Avec 7+8 \leq 15 %

IV.3.- COMPOSITION DE M

Pour déterminer cette composition, nous avons tenu compte des données suivantes : - les intensités des raies des CH_2 ((a) à (g)) en RMN^1H

- les pourcentages des CH_3 centrés à 1,38 et 1,44 ppm (15 %) par rapport aux CH_3 centrés à 1,65 ppm (85 %) en RMN^1H

- la possibilité que des signaux, donc des composés, aient pu échapper à nos investigations : nous avons chiffré cette hypothèse à 5 % au maximum, produits lourds compris.

Ceci donne les résultats exposés dans le tableau VII.

V.- PARTIE EXPERIMENTALE

V.1.- TECHNIQUES UTILISEES

Chromatographie en phase gazeuse (CPV) :

Les analyses et séparations en CPV ont été effectuées à RUEIL-MALMAISON à l'aide d'un appareil équipé d'une colonne capillaire de 25 m x 0,2 mm. La température du four passe de 150°C à 170°C à raison de 2° par mm. Le gaz vecteur est l'hélium.

RMN¹H et ¹³C

Les spectres ont été enregistrés à RUEIL-MALMAISON, à CAEN et à METZ, sur les appareils suivants : Varian A 60D et E.M.360, Brucker WP 60. Les produits sont en solution à 30 % environ dans CCl₄ et CDCl₃ (¹³C), sauf précision contraire. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm (s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : massif ou multiplet).

Le TMS est utilisé comme référence interne.

I.R. :

Les spectres ont été enregistrés à CAEN et à METZ, sur des spectrophotomètres PERKIN-ELMER 257 et 421.

Masse :

Ces spectres ont été effectués à CAEN et à RUEIL-MALMAISON, sur les appareils VARIAN CH5 et JEOL D 300.

Analyses :

Les analyses ont été réalisées par le service d'analyse de l'IFP ; elles correspondent aux valeurs théoriques attendues.

V.2.- COMPOSES 11 à 15 MM MM

Ces composés ont été préparés par la méthode de transfert de phase.

Dans un tricol de 250 ml muni d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on dissout

1/4 de mole de Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$, dans 100 ml d'eau en portant cette solution à 40°C . On ajoute alors 3 pastilles de soude, puis du soufre en fleur de manière à obtenir le système Na_2S_n désiré (0 g pour $n = 1$, 8 g (1/4 mole) pour $n = 2$, etc.). On laisse revenir à température ambiante, puis on ajoute 49 ml de chlorure de méthallyle (1/2 mole) dans 100 ml de chlorure de méthylène. Le catalyseur de transfert de phase $\text{NBu}_4^+ \text{HSO}_4^-$ est alors ajouté (5 % en moles/chlorure de méthallyle). Cette solution est agitée à la température d'ébullition du chlorure de méthylène (40°C) pendant une heure puis on la laisse revenir à température ambiante pendant une heure.

La phase organique est décantée, lavée à l'eau, puis séchée sur Na_2SO_4 . Le solvant est alors évaporé au rotavapor.

On recueille une masse jaune que l'on distille.

composé	rendement %	Eb($^\circ\text{C}$)
<u>11</u>	81	Eb ₂₀ : 71 - 72
<u>12</u>	78	Eb ₂₀ : 96 - 106
<u>13</u>	41*	Eb ₁ : 73 - 79

* Ce rendement est obtenu en considérant qu'il y a 50 % de composé en S_3 dans le mélange obtenu (contenant les produits en S_1 et surtout S_2).

Remarque : Les composés où $n = 4$ et 5 sont préparés de la même manière en utilisant le toluène à la place du chlorure de méthylène afin d'atteindre une plus haute température. En effet, pour former les systèmes S_4Na_2 et S_5Na_2 , il faut opérer à une température supérieure à 40°C sinon le soufre ne se dissout pas.

Spectre I.R.

Les spectres I.R. des composés éthyléniques 11, 12 et 13 sont analysés dans le tableau VIII. Les spectres sont intéressants à noter car on retrouve ces produits et donc les mêmes bandes dans le mélange B_4 . (voir chapitre I)

TABLEAU VIII

Caractéristiques IR des composés éthyléniques 11, 12 et 13.
(Solution dans CCl_4)

BANDES	11 ~	12 ~	13 ~
$\nu_{\text{C-H}}(\text{C}=\text{CH}_2)$	3050 F	3080 F	3070 F
$\nu_{\text{C-H}}(\text{CH}_3)$	2950 F	2970 F	2960 F
$\nu_{\text{C-H}}(\text{CH}_2)$	2910 F 2880 eF	2930 F 2910 eF	2930 F 2900 eF
Harmonique *	1780 m	1780 m	1790 m
$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1630 F	1642 F	1640 F
Cisaillement CH_2 et δ asym- étrique C-H du CCH_3	1440 F	1445 F	1445 F
δ symétrique C-H du CCH_3	1360 F	1370 F	1370 F
γ edp C-H du $\text{C}=\text{CH}_2$ *	890 TF	890 TF	890 TF

F= Fort ; TF = Très Fort ; m = moyenne ;

eF = épaulement Fort ; edp = en dehors du plan

*Harmonique du signal indiqué par le même repère

V.3.- COMPOSES 1 à 6

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, on met le composé éthylénique (11 à 15) en solution dans un minimum d'alcool absolu. Ce mélange est porté à - 5°C à l'aide d'un bain de glace. On fait alors passer un courant gazeux d'HCl (généralisé à partir de sel, d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique). On hydrolyse, puis le composé est extrait avec CH₂Cl₂, séché sur Na₂SO₄ et le solvant est alors évaporé au rotavapor. Le liquide jaune obtenu est ensuite distillé.

composé	rendement %	Eb(1 mmHg) (°C)
<u>1</u>	91	70 - 79
<u>2</u>	98	90 - 98
<u>3</u>	100	115 - 132

V.4.- COMPOSE 7

Ce composé a été préparé en utilisant la méthode décrite par MUHLSTADT et al.⁵. Nous n'avons pas cherché à isoler ce produit mais seulement à le caractériser dans le mélange obtenu (mélange contenant 10 % de 7 et 90 % de 1 sur un système fraîchement préparé ; la chaleur en particulier conduit au passage 7 → 1).

V.5.- COMPOSE 17

Ce composé a été préparé en utilisant la méthode décrite par MUHLSTADT et al.⁵. Nous n'avons pas cherché à isoler ce produit mais seulement à le caractériser dans le mélange obtenu (mélange contenant 90 % de 17 et 10 % de 11).

V.6.- PREPARATION DU COMPOSE 34 (voir chapitre I)

Ce composé a été préparé en utilisant la méthode décrite par LANDIS et al.⁶.

V.7.- REACTIONS DE REDUCTION

Composé 34 : cette réduction a été réalisée en utilisant la méthode décrite par LANDIS et al.⁶.

M : nous avons considéré que M avait une masse moyenne $m = 277$ g (voir remarque). Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on met 0,8 mole de LiAlH_4 en solution dans 100 ml THF anhydre. On agite et on place le système sous azote. On fait tomber goutte à goutte 0,4 mole de M. On chauffe et on laisse à température d'ébullition du THF pendant une heure. On hydrolyse avec une solution d'acide sulfurique à 15 %. On récupère la phase organique qui est séchée sur Na_2SO_4 . On évapore alors le solvant au bain-marie.

Remarques :

- * Cette même réduction a été réalisée en remplaçant le THF par de l'éther éthylique anhydre.
- * Le chiffre de 277 g est très élevé ; il a été choisi volontairement de façon à avoir dans le milieu une quantité suffisante de LiAlH_4 .

V.8.- DISTILLATIONS DE M

Les distillations de M ont été réalisées sous trois pressions différentes :

- pression atmosphérique
- 20 mmHg
- 1 mmHg

Il faut noter immédiatement que, quelle que soit la pression, M se décompose, interrompant la distillation.

Distillation à pression atmosphérique :

Cette distillation n'a pas pu être menée à son terme, car M se décompose très rapidement.

Distillation à P = 20 mmHg :

Cette distillation a été réalisée au bain de sable sous une pression de 20 mmHg créée par une trompe à eau.

On sépare ainsi (grossièrement) trois fractions :

- * $90^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$: on obtient en majorité un composé correspondant au produit 1 (signal (a)).
- * $100^{\circ}\text{C} < T < 115^{\circ}\text{C}$: on obtient quatre composés correspondant aux signaux (a), (b), (c) et (f), le composé correspondant au signal (a) étant majoritaire.
- * $115^{\circ}\text{C} < T < 120^{\circ}\text{C}$: on obtient les composés correspondant aux signaux (a) à (g) excepté celui correspondant au signal (e). Le composé majoritaire est celui qui correspond au signal (c) (produit 2).
- * Au-delà de 120°C , le produit devient brun-noir et il se décompose.

Distillation à P = 1 mmHg :

Cette distillation réalisée à P = 1 mmHg, au moyen d'une pompe à palette, n'a pas apporté d'amélioration par rapport à celle réalisée à P = 20 mmHg.

NOTES ET REFERENCES

- 1.- D. PAQUER, J.L. MIELOSZYNSKI
Rapport IFP
- 2.- Des problèmes typographiques peuvent faire confondre S_n (c'est-à-dire n atomes de soufre) avec l'étain. Il faut savoir que dans ce mémoire, il n'est jamais question d'étain.
- 3.- T. SANDOW, J. STEIDEL et R. STEIDEL
Angew. Chem., 94, 782 (1982)
- 4.- J.M. CASTEX, J.F. ROUSSEL, G. PARC, J.L. MIELOSZYNSKI, G. KIRSCH, D. PAQUER, Sulfur Letters, 2(3), 77-80, 1984.
A notre connaissance, la technique du transfert de phase n'avait jamais été appliquée à des composés de ce type.
- 5.- M. MUHLSTADT, P. SCHNEIDER et D. MARTINEZ
J. Prakt. Chem., 315, 929 (1973)
- 6.- M. BRAID, G.T. KOKOTAILO, P.S. LANDIS, S.L. LAWTON et A.D.M. OKORUDUDU
J. Am. Chem. Soc., 100, 6160 (1978)
- 7.- G. HOFLE et J.E. BALDIN
J. Am. Chem. Soc., 93, 6307 (1971)
- 8.- H. MEYERS
Brevet U.S. 3.471.404 (Octobre 1969) Mobil Oil
- 9.- A.G. HORODYSKY
Brevet U.S. 3.703.504 (Novembre 1972) Mobil Oil
- 10.- D. BARILLIER, M.P. STROBEL et D. PAQUER
Tetrahedron 39, 767 (1983).

ANNEXE 2

Dans cette annexe 2, nous présentons les tests de mutagénicité réalisés¹:

- sur le mélange M
- sur les produits $\overset{\sim}{1}$, $\overset{\sim}{2}$ et $\overset{\sim}{3}$ utilisés purs (pureté > 99 %)

Nous présenterons successivement :

- 1.- Le protocole standard pour une étude de mutagénèse - Test d'Ames
- 2.- Le protocole standard pour une étude de mutagénèse - Test du micronucléus
- 3.- Les résultats observés avec le mélange M
- 4.- Les résultats observés avec les composés $\overset{\sim}{1}$, $\overset{\sim}{2}$ et $\overset{\sim}{3}$ purs et le mélange M
(résumé)
- 5.- Conclusion

1.- PROTOCOLE STANDARD : ETUDE DE MUTAGENESE - TEST D'AMES

PRINCIPE

Le test consiste à examiner l'effet d'une substance sur le nombre de mutants contenus dans une population de bactéries. Les souches bactériennes utilisées sont particulièrement sensibles aux agents mutagènes. On utilise essentiellement les souches et les conditions expérimentales mises au point par *B.N. AMES, J. Mc CANN et E. YAMASAKI*². Dans certains cas, on utilise également d'autres souches bactériennes ; leurs caractéristiques et leur origine sont alors indiquées.

Une série de mélanges contenant des quantités croissantes de la substance à tester et un nombre constant de bactéries d'une des souches, sont étalés sur des boîtes de Pétri. Après incubation, on compte les mutants apparus. En général, pour les produits mutagènes, il peut exister quatre régions principales dans la courbe qui donne le nombre de mutants en fonction de la quantité de substance (figure 1). On utilise le plus souvent la région dans laquelle le nombre de mutants varie linéairement avec la quantité de produit pour déterminer de façon quantitative le nombre de mutants par unité de masse (ou de volume) ou par nanomole de substance et par boîte. Il est ainsi possible de comparer les pouvoirs mutagènes de diverses substances.

Fréquemment une substance n'est pas mutagène par elle-même mais par un ou plusieurs de ses dérivés métaboliques. Pour tenir compte de ce fait, on peut soumettre la substance à tester à l'action de systèmes enzymatiques extraits du foie. On effectue alors le test sur un mélange contenant la substance et ses dérivés métaboliques.

MODE OPERATOIRE

1/ SOUCHES BACTERIENNES

2

Ce sont des mutants de *Salmonella Typhimurium* LT2 . Leurs propriétés génétiques sont résumées dans le tableau ci-après :

Nom de la souche	Mutation histidine	Présence du plasmide pKM101	Autres marqueurs génétiques
TA 1535	<u>hisG46</u>	non	<u>rfa</u> , Δ <u>uvrB</u>
TA 1537	<u>hisC3076</u>	non	" "
TA 1538	<u>hisD3052</u>	non	" "
TA 98	<u>hisD3052</u>	oui	" "
TA 100	<u>hisG46</u>	oui	" "

La mutation uvrB entraîne une déficience du système de réparation par excision. La mutation rfa confère une perméabilité plus grande à certaines substances. Le plasmide pKM101 est un facteur de résistance à l'ampicilline. Il augmente la sensibilité des souches qui l'hébergent à certains agents mutagènes (méthylméthane sulfonate, furylfuramide...).

On observe la réversion de ces mutants his vers la capacité de former des colonies en absence d'histidine. La souche TA 1535 et la souche TA 100 répondent préférentiellement aux agents qui provoquent des substitutions de paires de bases. Les autres souches sont particulièrement sensibles aux agents qui provoquent des additions (TA 1537) ou suppression (TA 1538 et TA 98) de paire de bases.

2/ MILIEUX ET CONDITIONS DE CULTURE

Les souches sont cultivées à 37° dans un milieu contenant par litre d'eau : 5 g d'extrait de levure, 10 g de tryptone et 5 g de chlorure de sodium (milieu Luria). Elles sont récoltées le matin au plateau (= 2 x 10⁹ bactéries/ml) et utilisées dans la journée.

Le milieu minimum est le milieu V.B. de VOGEL et BONNER.

Milieu V.B. concentré

g/litre	Mg SO ₄ , 7H ₂ O	10,0
	CH ₃ COOH	100,0
	K ₂ H PO ₄ anhydre	500,0
	Na NH ₄ H ₃ PO ₄ , 4 H ₂ O	175,0

Milieu V.B. final

par litre	E concentré	20 ml
	Solution de glucose à 25 %	10 ml
	Agar Difco	15 g.

Les étalements sont faits au moyen d'une surcouche. Celle-ci contient en concentration pour un volume total de 2,5 ml : 0,6 % d'Agar Difco, 0,5 % de chlorure de sodium, 0,05 mM de Biotine et de L. Histidine. La quantité d'histidine est calculée pour permettre 2 à 3 divisions des bactéries sur les boîtes : certains agents mutagènes n'agissent que sur des cellules en croissance.

3/ PREPARATION DU SYSTEME D'ACTIVATION

a/ Surnageant S9

On injecte à des rats Sprague-Dawley mâles une dose de 500 mg/kg d'Aroclor 1248 dissous dans l'huile de maïs, par voie intrapéritonéale. Le cinquième jour après l'injection, on sacrifie les rats. Les foies sont prélevés et homogénéisés à 4° C dans du chlorure de potassium, 0.15 M. On récupère le surnageant d'une centrifugation de 20' à 9 000 g. C'est le S9. Celui-ci est conservé par fractions de 2 ml dans l'azote liquide pendant plusieurs mois, sans perte notable d'activité.

b/ Mélange métabolisant ou système d'activation

Le système d'activation contient en concentrations finales :

- Mg Cl ₂	8 mM
- K Cl	33 mM
- Glucose 6 phosphate	5 mM
- NADP	4 mM
- tampon phosphate de K	100 mM
pH = 7,4	

La quantité de S9 est généralement de 0,1 ml par ml de système d'activation. C'est la quantité qui, en général, donne un nombre maximum de mutants pour l'Aflatoxine B₁ (0,01 µg/boîte) testée avec la souche TA 98 dans les conditions standard.

Le mélange métabolisant est préparé pour chaque expérience. Il est stable pendant plusieurs heures à 0° C.

4/ PROTOCOLE EXPERIMENTAL

a/ Test en goutte ou test qualitatif

On étale en surcouche 0,1 ml d'une culture au plateau (= 2×10^9 bactéries/ml) et éventuellement 0,5 ml du mélange métabolisant (test en goutte avec activation). Après solidification, on dépose des gouttes de 5 μ l du produit à examiner pur et dilué dans un solvant approprié. Les boîtes sont incubées alors deux jours à 37°.

b/ Test quantitatif

Des quantités croissantes de produits à tester sont réparties dans une série de tubes en verre. Le volume est complété à 100 μ l au moyen de solvant. On ajoute à chaque tube un mélange préparé extemporanément et contenant :

- 2,5 ml de surcouche,
- 0,1 ml d'une culture au plateau de la souche bactérienne,
- 0,5 ml de mélange métabolisant dans le cas d'un test avec activation.

Après agitation, on étale aussitôt le tout sur boîte contenant du milieu VB. Les boîtes sont incubées à 37° pour 48 heures.

5/ TEMOINS

Lors de chaque expérience, plusieurs témoins sont réalisés.

a/ Toxicité de la substance vis-à-vis de la croissance des bactéries

On examine si le produit testé inhibe la croissance résiduelle (limitée par la quantité de L. Histidine contenue dans la surcouche) d'une des souches : en général, la souche TA 100. On ne pourra mesurer le pouvoir mutagène dans le test standard que s'ils s'exerce pour des quantités de produit plus faibles que celui donnant lieu à cet effet toxique cellulaire.

b/ Mutagénèse par des produits témoins

On effectue des contrôles de la sensibilité des souches aux mutagènes et de l'efficacité du système d'activation au moyen de produits mutagènes connus.

c/ Contrôle des caractères génétiques des souches

Les principaux caractères génétiques sont vérifiés lors de chaque expérience.

d/ Stérilité

On contrôle la stérilité du mélange métabolisant et du produit à tester.

e/ Solvant

Différents types de solvants sont utilisés suivant les propriétés des produits à examiner. Ce sont le plus souvent l'eau, le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétone... Des contrôles des pouvoirs toxique cellulaire et mutagène sont systématiquement effectués sur le solvant.

PRESENTATION DES RESULTATS

1/ SI UN POUVOIR MUTAGENE A ETE DETECTE

On donne pour sa mesure le nombre de mutants $M(u)$ pour une quantité u de produit testé pour une souche donnée, dans des conditions données (sans ou avec activation) et par boîte (u est évalué en masse, en volume ou en nanomole). Le nombre $M(u)$ peut être comparé à celui $M'(u)$ obtenu avec un agent mutagène connu utilisé dans les mêmes conditions. Ce rapport $\frac{M(u)}{M'(u)}$ donne une idée du pouvoir mutagène relatif du produit dans ces conditions. On peut également utiliser la valeur $M(1)$ comme mesure du pouvoir mutagène ; on admet alors qu'il existe -au moins formellement- une relation de proportionnalité entre $M(u)$ et u .

2/ SI AUCUN POUVOIR MUTAGENE N'A ETE DETECTE

On calcule une valeur maximum possible $\bar{M}(u)$ pour ce pouvoir de la façon suivante : on considère en général qu'on peut détecter un pouvoir mutagène correspondant à une augmentation de 50 % en nombre de reverses spontanés $m(o)$. Si \bar{u} est la quantité maximum de produit par boîte qui ne donne pas d'inhibition apparente de la croissance bactérienne, on prend :

$$\bar{M}(u) = M(u) < 0,5 m(o).$$

Si les mesures montrent qu'on peut détecter un pouvoir mutagène plus faible que celui qui correspond à $0,5 m(o)$, la limite supérieure est calculée de façon plus serrée. Par exemple, si $m(o) = 60$ et que l'ensemble d'une série de dix mesures est compris entre 50 et 70, on prend $m(\bar{u}) < 10$.

INTERPRETATION DES RESULTATS

Le test d'Ames est basé sur l'utilisation des souches de *B.N. AMES* et constitue actuellement l'un des tests les mieux validés.

Les données de la littérature permettent de montrer que les produits pour lesquels on n'a pas détecté de pouvoir mutagène ont une probabilité d'être cancérigènes au moins de l'ordre de 40 fois plus faible que ceux qui révèlent un pouvoir mutagène.

Enfin, pour au moins certains produits (dibenzanthracène, benzo(a)pyrène, aflatoxine B₁...), le pouvoir cancérigène mesuré sur l'animal est d'autant plus fort que le pouvoir mutagène mesuré sur les souches de *B.N. AMES* l'est

Figure 1

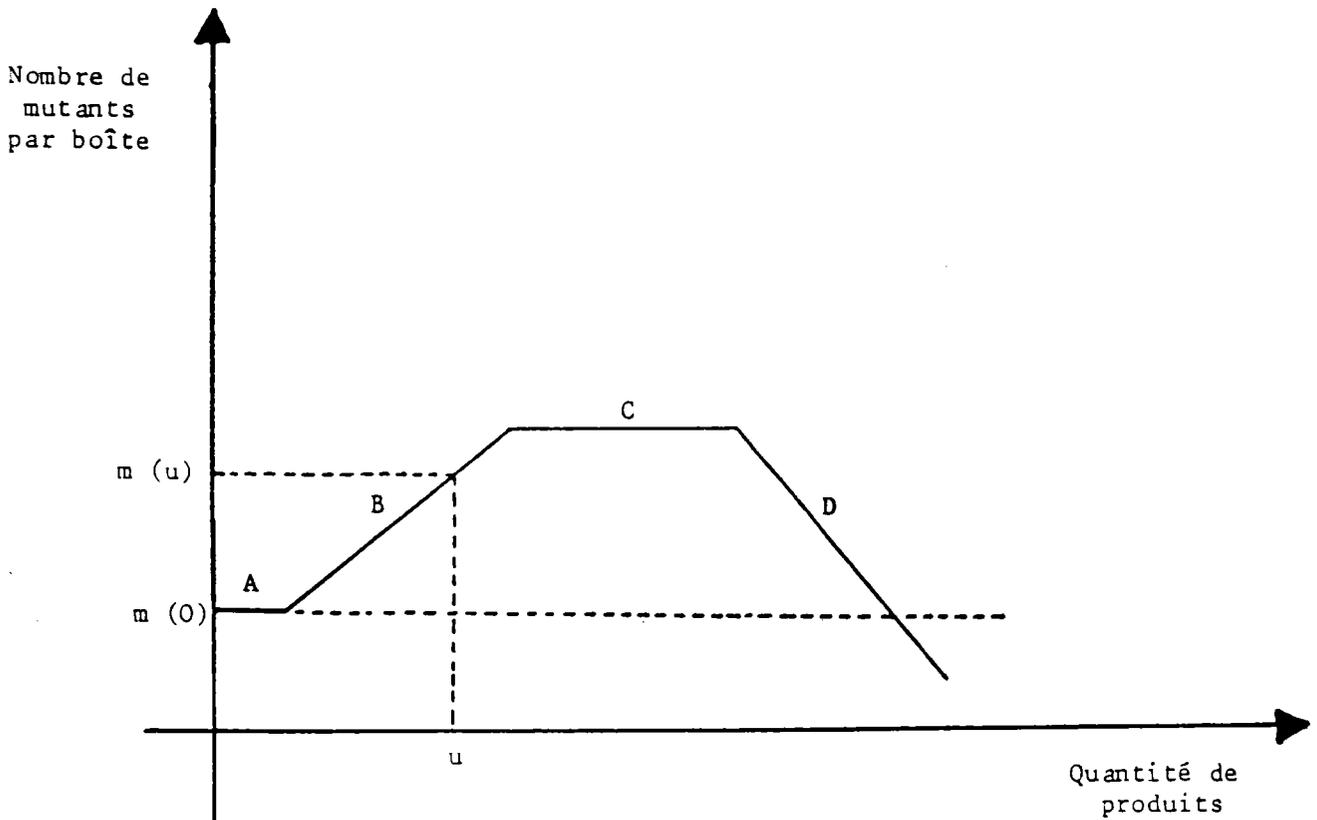


Schéma représentant différents aspects possibles de la réponse à un produit mutagène (test quantitatif).

- A : "seuil apparent" (en général non détectable)
- B : zone en linéarité
- C : plateau
- D : décroissance due à l'effet létal du mutagène
- $m(0)$: nombre de mutants spontanés.

On utilise la région B de la courbe pour déterminer le nombre de mutants M pour une quantité donnée de produit testé et par boîte.

$$M(u) = m(u) - m(0).$$

2.- PROTOCOLE STANDARD : ETUDE DE MUTAGENESE - TEST DU MICRONUCLEUS^{3,4}

PRINCIPE

Le test du micronucleus est un test in vivo sur mammifères permettant de détecter des mutations chromosomiques induites par des substances mutagènes (clastogènes ou poison du fuseau).

Ce test est basé sur l'augmentation des micro-noyaux dans les érythrocytes polychromatiques des animaux traités. Les animaux sont traités par une voie appropriée (généralement intra-péritonéale) avec le produit à tester. Après sacrifice, des frottis de moëlle sont effectués, colorés et un dénombrement des érythrocytes polychromatiques porteurs de micronoyaux est effectué

METHODE

1. PREPARATION DES SOLUTIONS OU SUSPENSIONS DU PRODUIT A ETUDIER

Toutes les fois que cela est possible, on utilise une solution ou une suspension dans l'eau distillée. Il est aussi possible d'utiliser d'autres véhicules (gomme arabique, huile végétale, carboxyméthylcellulose, etc...) en fonction des critères de solubilité du produit à tester.

Les solutions ou suspensions sont préparées extemporanément.

2. LOTS D'ANIMAUX

Le test est effectué sur souris (adultes jeunes). Chaque essai comporte :

- un lot témoin auquel est administré le véhicule utilisé pour préparer les solutions ou suspensions du produit à étudier ;
- un lot contrôle positif, auquel est administrée, comme référence, une substance clastogène connue ;
- deux lots d'animaux traités par le produit à étudier.

Chaque lot est composé de 5 mâles et 5 femelles.

3. VOIE D'ADMINISTRATION

La voie d'administration généralement utilisée est la voie intrapéritonéale. D'autres voies peuvent se justifier en fonction du mode d'utilisation du produit à étudier.

4. DOSES ADMINISTREES

La dose la plus élevée administrée est aussi proche que possible de la dose maximale tolérée par les animaux, dans les mêmes conditions d'administration.

5. ANIMALERIE

Les conditions de stabulation (température, humidité, cycles nyctéméraux) sont contrôlées. Nourriture et boisson sont données aux animaux ad libitum.

6. PROCEDURE

Chaque animal est traité deux fois à 24 heures d'intervalle puis sacrifié 6 heures après la seconde administration. La moëlle est extraite des deux fémurs à l'aide de sérum foetal de veau. Après centrifugation de la suspension cellulaire, le culot de centrifugation est étalé sur lames.

Deux frottis séchés à l'air sont colorés (May-Grünwald-Giemsa). La lecture est faite par deux opérateurs observant chacun 1 000 érythrocytes polychromatophiles sur l'une des deux lames. Le résultat exprimé est la moyenne des deux lectures.

7. RESULTATS

Le compte rendu expérimental comporte les résultats obtenus pour chaque animal, ainsi que la valeur moyenne pour chaque lot, accompagnés d'une discussion et d'une interprétation de ces valeurs, une réponse positive étant déterminée par une augmentation significative (test de Student) du nombre des cellules porteuses de micronoyaux, après administration de la substance testée.

3.- RESULTATS OBSERVES AVEC LE MELANGE M

Nous présentons, ci-dessous, les résultats obtenus avec le mélange M.
C'est suite aux conclusions présentées que nous avons décidé d'étudier les principaux composants du mélange M, à savoir les composés 1, 2 et 3.

RECHERCHE DE MUTAGÉNICITÉ PAR
LE TEST DU MICRONUCLEUS
CHEZ LA SOURIS
SUR LE PRODUIT : "ADDUCT ISOBUTÈNE " [m]

COMMENTAIRES ET CONCLUSIONS

La recherche d'une éventuelle action mutagène du produit "adduct isobutène /S₂ Cl₂" a été effectuée par la technique du micronucléus (corps de Howell Joly) chez la souris par voie intrapéritonéale.

La dose de 200 mg/Kg X2 qui est la dose la plus forte étudiée a provoqué une augmentation significative du nombre de micronucléi des érythrocytes polychromatiques de la moëlle de souris (p < 0,01). Ce nombre est multiplié par 6 environ.

A la plus faible dose étudiée de 100 mg/Kg X2, l'augmentation du nombre de micronucléi n'est pas significative.

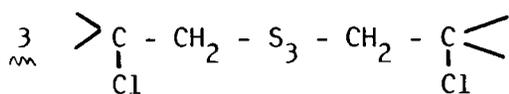
Le produit "adduct isobutène /S₂ Cl₂" présente une activité mutagène qui peut être mise en évidence par le test du micronucléus.

5.- CONCLUSION

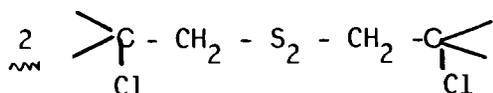
Il est difficile pour nous, compte tenu de nos compétences, de tirer une conclusion concernant les résultats précédemment exposés.

On peut cependant noter :

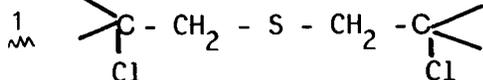
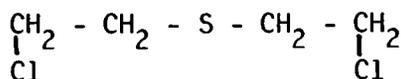
- * que le mélange M a une activité mutagène certaine : ceci impose donc des précautions importantes au niveau utilisation industrielle.
- * que cette activité mutagène est due pour une large part au composé monosulfuré 1 (activité supérieure à l'ypérite). Ceci impose des précautions très importantes au niveau de nos travaux au laboratoire.
- * que l'activité mutagène diminue, lorsque le nombre de soufres alignés augmente ; ceci nous impose des précautions importantes concernant nos recherches sur un mélange M' (voir chapitre III).
- * que l'on peut classer les divers composés étudiés dans l'ordre suivant pour leur mutagénicité :



mélange M



ypérite



activité mutagène
croissante



4.- RESULTATS OBSERVES AVEC LES COMPOSES 1, 2 ET 3 ET LE MELANGE M (résumé des résultats) ⁵

ABSTRACT FORM / CADRE DU RÉSUMÉ

(Only this original form is acceptable - Seul cet original est accepté)

Mutagenic effect of five industrial compounds derived
from pyperit

FORTICRON, A^{*}, FAVART, M^{*}, PAQUER, D.^{**}, WEILL, N^{*}

* Institut Français de Toxicologie
BP 109 69210 L'ARBRESLE, France

** Université de Metz, 57000 METZ, France

Five industrial compounds were evaluated for their ability to induce mutations in *Salmonella Typhimurium* according to the Ames' procedure, and in mice bone marrow cells according to the micronucleus test procedure.

The aim of this study was to compare the results obtained with both tests and also to study the relation between structure and mutagenicity in the five compounds.

- Negative results were obtained in Ames' test with the five compounds with and without activation.
- The five compounds give positive results with the Micronucleus test. Furthermore, it was observed that mutagenicity was dependent on the number of S atoms fixed on the tested molecule. The mutagenic activity of one of them was very important (28 % micronuclei/25 mg.kg⁻¹)

These results require further investigations to explain the mechanism of mutagenesis effect in in vivo tests of this sulfur compounds.

BIBLIOGRAPHIE ET NOTES

1.- Les recherches exposées dans cette annexe sont le résultat d'une collaboration entre le LCSO, l'IFP et l'IFT. Nous avons réalisé la partie purement chimique de cette méthode (préparations et purifications des échantillons) ; pour ce qui concerne les études toxicologiques et les études de mutagénèse, elles dépassent nos domaines de compétence.

Sur la publication mentionnée (réf. 5), seul le nom de D. PAQUER figure ; ceci est dû uniquement à des raisons de propriétés industrielles.

2.- B.N. BATES, J. Mc CANN et E. YAMASAKI

Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test.

Mutation Research 31, 1 (1975).

3.- W. SCHMID

The micronucleus Test.

Mutation Research 31, 9 (1975).

4.- W. SCHMID

Chemical Mutagens, principles and methods for their detection, 4, 31 (1976) - Plenum Press (New-York).

5.- A. FORICHON, M. FAVARD, D. PAQUER et N. WEILL*

Mutagenic effect of five industrial compounds derived from Yperit.

13th annual meeting of the European Environmental Mutagen Society (1983).

I.- TECHNIQUES UTILISEES (B_4 , A_2 , A_3)

* CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les analyses ont été effectuées à Rueil-Malmaison et à Metz à l'aide d'un appareil équipé :

- d'une colonne capillaire (SE 30) de 25 m x 0,2 mm en utilisant les conditions suivantes :

détecteur : 325°C

injecteur : 325°C

colonne : - 50°C à 80°C (4° par minute)

- palier de 3 minutes

- 80°C à 300° (4°par minute)

gaz vecteur : helium

- d'une colonne non capillaire K 20 M (polyéthyléneglycol) en utilisant les conditions suivantes :

détecteur : 220°C

injecteur : 200°C

colonne : 60°C à 150°C

* MASSE

Ces spectres ont été effectués à Rueil-Malmaison sur l'appareil JEOL D 300.

* COUPLAGES CPV/SM

Les couplages ont été effectués sur une colonne capillaire Sil 8 de 50 mètres en programmation de température de 7° par minute.

* RMN¹H et RMN¹³C

Les spectres ont été réalisés à Rueil-Malmaison et à Metz sur les appareils suivants : - Varian A 60 D et EM 360

- Brucker WP 60

- Brucker WP 80 SY

Les produits sont en solution à 30 % environ dans CCl_4 (^1H) et CDCl_3 (^{13}C) sauf précision contraire.

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm et le TMS est utilisé comme référence interne.

* ANALYSES

Les analyses ont été réalisées par le service d'analyse de l'IFP.

* I.R.

Les spectres ont été effectués à Rueil-Malmaison et à Metz sur des spectrophotomètres Perkin Elmer 257 et 421.

II.- PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE A B_4

II.1.- SYNTHESES DES COMPOSES ETHYLENIQUES (11 à 15) ET CHLORES (1 à 5)

Ces différentes synthèses ont été décrites dans l'annexe 1.

II.2.- SYNTHESES DES COMPOSES CYCLIQUES $\text{S}_{m,n}$

- Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on dissout 0,04 ml $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ plus 1 ml isopropanol. On ajoute du soufre en fleur pour former le système Na_2S_m (0 g pour $m = 1$; 1,28g pour $m = 2$...). Ce mélange est porté à la température de 40°C , puis le composé chloré (0,004 ml) est ajouté goutte à goutte.

On laisse alors pendant six heures à cette température en remuant énergiquement. La phase aqueuse est alors extraite deux fois avec CH_2Cl_2 . Cette phase méthylénique est ensuite lavée avec de l'eau, séchée sur Na_2SO_4 puis évaporée au rotavapor. Le produit jaune obtenu n'est pas distillable car il se décompose.

- $\text{S}_{m,n}$ isolés : on a isolé certains $\text{S}_{m,n}$ (en particulier $\underline{\underline{21}}$) en effectuant un entraînement à la vapeur d'eau sur le produit précédent. Le produit récupéré est ensuite chromatographié sur une colonne d'alumine en l'éluant avec de l'éther de pétrole.

II.3.- SYNTHESE DE 34

Ce composé a été préparé en utilisant la méthode décrite par Landis et al.¹⁴

II.4.- DISTILLATION DE B₄

Les distillations de B₄ ont été réalisées sous deux pressions différentes :

- 15 mm Hg (A)
- 1 mm Hg (B)

Dans les deux cas, on recueille la partie distillable avant la décomposition de B₄.

II.5.- CHROMATOGRAPHIE DE PERMEATION SUR GEL

APPAREILLAGE UTILISE

- Une pompe L.D.C type Constamétric III à débit réglable de 0,01 à 9,99 ml par minute sous 480 bars maximum.
- Un injecteur universel à boucle VALCO. On dispose d'une boucle d'injection de 1,42 ml.
- Des colonnes G.P.C SHODEX type H 2002 (ØInt x Longueur = 20 x 500 - 12000 plateaux théoriques) ayant des limites d'exclusion de 5000 : ces colonnes sont protégées par une précolonne type H 2000 P.
- Un détecteur ultraviolet L.D.C Spectromonitor III à longueur d'onde variable (190 à 400 nm).
- Un détecteur réfractomètre différentiel IOTA/JOBIN-YVON.
- Un enregistreur potentiométrique SEFRAM.
- La phase mobile est le chloroforme stabilisé à l'amylène.

L'étalonnage a été réalisé avec différents polystyrènes ($\bar{M} = 17500$ et $\bar{M} = 800$).

III.- PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE A A₂

III.1.- SEPARATIONS PAR CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE

Ces séparations ont été réalisées sur des colonnes de silice (230-400 Mesch AS TM/MERCK) ou d'alumine (70-230 Mesch-ASTM/MERCK), le diamètre de la colonne et la hauteur de support variant suivant la masse de produit à chromatographier. Le support est en mélange avec de l'éther de pétrole et ces séparations ont été suivies par chromatographie sur plaque.

III.2.- REDUCTION DE LA FRACTION 5 ET DE C₁

Cette réduction a été réalisée en utilisant la méthode décrite par le rapport IFP N° 30759 "Analyse de Dithiophosphates commerciaux".

III.3.- TRAITEMENT DE LA FRACTION 5 ET DE C₁ PAR HCl 2N

On mélange 2,7g de produit avec 30ml HCl, 2N (23g HCl à 30 % dans 100ml H₂O), dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un agitateur magnétique.

On laisse tourner à ébullition pendant deux heures. On laisse refroidir puis on extrait avec Et₂O en milieu HCl. Ensuite on recueille la phase aqueuse et on l'alcalinise (à ce moment l'odeur caractéristique du Primène se fait sentir).

On extrait ensuite cette phase aqueuse avec Et₂O puis on lave plusieurs fois avec H₂O. On récupère la phase organique que l'on sèche sur Na₂SO₄. On filtre, puis le solvant est éliminé au rotavapor sous pression réduite.

IV.- PARTIE EXPERIMENTALE RELATIVE A A₃

IV.1.- CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE

Même manipulation que celle décrite dans la partie expérimentale de A₂.

IV.2.- CHROMATOGRAPHIE DE PERMEATION SUR GEL

Même manipulation que celle décrite dans la partie expérimentale de B₄.

CONCLUSION

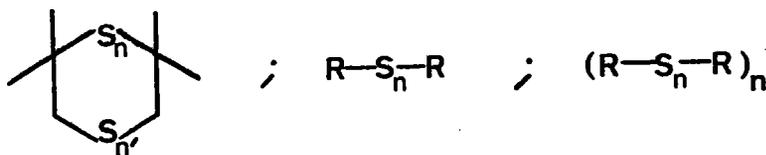
Nous avons étudié tout au long de ce mémoire plusieurs additifs pour lubrifiants.

Les recherches effectuées sur le mode de préparation de l'un des additifs B_4 nous ont permis de mettre en évidence la complexité des réactions industrielles et par conséquent la complexité des produits obtenus au cours de ces réactions peu sélectives. La composition de B_4 a été en grande partie élucidée et a montré l'existence de produits sulfurés agissant en temps qu'additifs extrême-pression et antiusure.

L'étude des deux autres additifs A_2 et A_3 , commercialisés par une firme américaine, a permis de mettre en évidence les types de molécules actuellement utilisées aux U.S.A. pour la fabrication d'additifs.

Suite à ces résultats nous avons pu finalement mettre au point de nouveaux additifs dont les préparations sont en partie protégées par des brevets ce qui est, du point de vue économique, très important.

Nous voudrions maintenant évoquer rapidement les perspectives d'avenir. Tout au long de ce travail, nous avons donc étudié des additifs essentiellement extrême-pression et antiusure du type :



Les progrès techniques ²⁵ et la concurrence industrielle nécessitent sans cesse de nouvelles recherches vers de nouveaux produits.

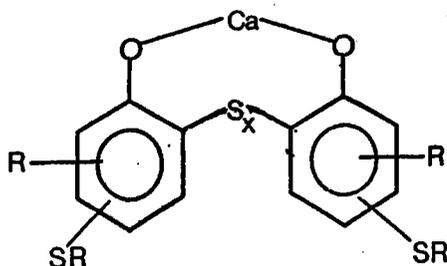
Préoccupés par ces problèmes, nous avons commencé à étudier ²⁶ des produits qui pourraient présenter à la fois des propriétés extrême-pression, antiusure, antioxydante et détergente-dispersante, c'est-à-dire des produits multi-usages.

Notre hypothèse de travail est la suivante : si nous prenons un phénol, ou une coupe phénolique bien choisie, comme base, ceci conférera à l'additif des propriétés antioxydantes.

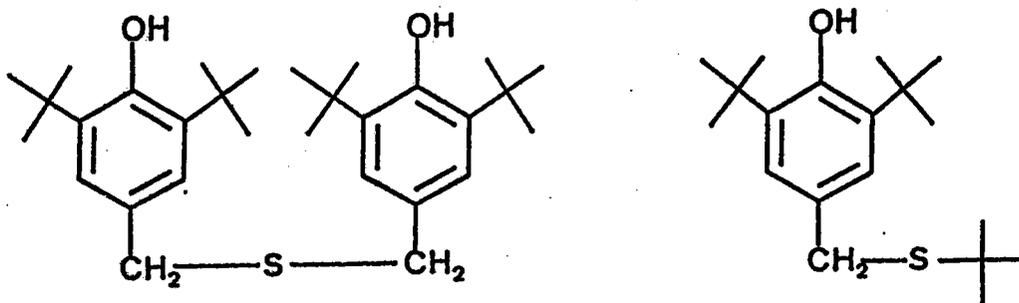
On pourra alors introduire sur le cycle aromatique des groupements, du type R, SR, CH₂SR qui apporteront à l'additif des propriétés extrême-pression et antiusure de part la présence de soufre (la présence de groupements hydrocarbonés volumineux assurera en outre la solubilité dans l'huile).

Finalement en incorporant un métal, du type calcium par exemple, on obtiendra la propriété dispersante-détergente de l'additif.

On s'oriente donc vers des molécules présentant l'allure générale suivante :



Nous avons depuis peu effectué les premières étapes de synthèses de telles molécules et nous avons obtenu en particulier les 2 composés mentionnés ci-dessous :



L'intérêt de telles molécules est évident puisqu'elles comportent la plupart des groupements nécessaires à l'efficacité d'un additif.

On peut mentionner aussi l'intérêt scientifique de ces produits qui réside dans l'obtention de molécules très complexes très mal connues et faisant appel à la chimie du soufre.

Dans ce but, nos recherches se poursuivent actuellement dans notre laboratoire et elles feront l'objet d'une thèse dans les prochaines années.

NOTES ET REFERENCES

- 1.- M. BORN, J DENIS et G. PARC. Structure chimique et efficacité des additifs pour lubrifiants. Séminaire lubrification et lubrifiants (IFP mai 1981) . Rapport IFP N° 29166 (janvier 1982).
- 2.- Les essais sur banc moteur, s'ils sont efficaces, reviennent très cher. Selon les caractéristiques recherchées, il faut compter pour un test une dépense de 50 000 à 150 000 Francs.
- 3.- Les additifs A₂ et A₃ sont préparés par la même société que celle qui exploite l'additif B₁.
- 4.- D. PAQUER et J-L MIELOSZYNSKI Rapport IFP
Un résumé de ce rapport figure dans l'annexe 1.
- 5.- A. FORICHON, M. FAVARD, D. PAQUER, N. WEILL, Mutagenic effect of five industrial compounds derived from Yperit : 13th annual meeting of the European environmental mutagen Society (1983).
- 6.- F.W WEHRLI et T. WIRTHLIN, Interpretation of Carbon-13. NMR Spectra (1976) . Heyder and Son Ltd éditeurs.
- 7.- G. BARBARELLA, P.DEMBECH, A. GARBESI et A. FAVA, Org. Mag. Reso, 8, 108, (1976).
- 8.- G. DAUPHIN, A. CUER. Org. Mag. Reso, 12, 557, (1979)
- 9.- J.M CASTEX, J.F. ROUSSEL, G. PARC, J.L. MIELOSZYNSKI, G. KIRSCH, D. PAQUER. Sulfur Letters, 2(3), 1984, 77-80.
- 10.- Nous tenons à remercier M. SCHNEIDER pour sa participation active à ce travail.
- 11.- Nous utilisons les sigles suivants :
CPV : chromatographie en phase vapeur.
CPG : chromatographie de perméation sur gel.

- 12.- B_4 est en fait préparé en plusieurs étapes et en fin de manipulation, on traite le produit à la soude. Or on sait que les systèmes à plusieurs soufres alignés $\sim S_n \sim$ ($n \geq 3$) se décomposent en présence de soude et donnent $\sim S_1 \sim$ ou $\sim S_2 \sim$.
- 13.- Ce composé peut en effet être présent dans B_4 , sa préparation faisant appel aux mêmes composés nécessaires à la préparation de B_4 .
- 14.- M. BRAID, G.T. KOKOTAILO, P.S. LANDIS, S.L. LAWTON et ADM. OKORUDUDU, J. Am. Chem. Soc. 100, 6160 (1978)
- 14a.- B.G. GAVRILOV, V.E. TISCHENKO, J. Gen. Chem. 17, 967 (1947)
- 14b.- Yu.I; GORDASH, N.R. LITOUCHENKO, A.L. YATSENKO, Neftepererab Neftekhin 5, 207 (1979) .
- 14c.- M. MUHLSTADT, P. SCHNEIDER, D. MARTINEZ, J. Prakt. Chem. 315, 929 (1973)
- 15.- Le terme "étage au-dessus" a été employé à dessein : il faut en effet savoir que les américains contrôlent environ 90 % du marché des additifs.
- 16.- On peut comparer les composés soufrés à 2, 3 et 4 soufres les uns par rapport aux autres en CPV car on peut considérer qu'ils ont même coefficient de réponse. Par contre on ne peut comparer un de ces composés avec un alcane car ils n'appartiennent pas à une même "famille" de composés d'où forcément des différences dans les coefficients de réponse.
- Pour aboutir aux pourcentages trouvés, on tient compte des aires des pics des composés soufrés (pour trouver les pourcentages les uns par rapport aux autres) ainsi que de l'analyse élémentaire de la fraction considérée. On calcule les pourcentages de carbone, d'hydrogène et de soufre si on avait 50 % d'alcane (en considérant que l'on a un alcane en C_7) , donc 8,3 % de composé soufré en S_4 et 41,7 % de composé soufré en S_3 . On procède alors par itérations successives en prenant 55 %, 60 %...d'alcane. On calcule pour toutes ces combinaisons, les pourcentages théoriques de carbone, d'hydrogène et de soufre, puis on compare ces

résultats à l'analyse élémentaire observée. On choisit alors la combinaison qui correspond le mieux à la réalité et qui dans notre cas est 70 % d'alcanes 25 % de composé soufré en S_3 et 5 % de composé soufré en S_4 .

- 17.- Consulter les notes du service de G. PARC (IFP) dans ce domaine.
- 18.- E. PRETSCH, T. CLERC, J. STEIBL et W. SIMON. Spectral Data for structure determination of organic compounds (1983) Springer-Verlag.
- 19.- Valeurs calculées selon la méthode P.S. décrite dans la thèse de M. SCHNEIDER (Université de Metz, 1984).
- 20.- Cette synthèse avait été réalisée précédemment à l'IFP dans le service de M. G. PARC.
- 21.- Consulter le rapport de l'IFP N° 30759 "Analyse de dithiophosphates commerciaux" .
- 22.- Cette réaction nous a été suggérée par P. COUTROT que nous remercions.
- 23.- Ce produit industriel est nommé Primène et possède une odeur caractéristique.
- 24.- Le couplage CPV/SM, réalisé à l'IFP, nous a permis d'enregistrer les spectres de masse de 37 composés et nous avons pu identifier ainsi ces composés. Ce travail a été réalisé de façon très efficace par M. BOULET (IFP) que nous tenons à remercier chaleureusement. Il faut en effet savoir que certains composés identifiés, représentent moins de 0,1 % du mélange B_5 . L'interprétation des spectres a été réalisée par notre laboratoire.
- 25.- On peut citer comme exemple tout ce qu'entraîne l'amélioration du CX des véhicules automobiles. Cette amélioration (nécessaire pour des raisons d'économie d'énergie) entraîne une moindre ventilation des moteurs et donc des surchauffes importantes des huiles. Il faut donc prévoir de nouveaux additifs pour répondre aux nouvelles exigences des constructeurs.
- 26.- Cette étude fait l'objet d'un contrat avec le M.R.T. (Ministère de la Recherche et de la Technologie) à compter du 24 septembre 1984.