



HAL
open science

Synthèse et étude de (poly) sulfures

Saïd Es-Seddiki

► **To cite this version:**

Saïd Es-Seddiki. Synthèse et étude de (poly) sulfures. Alimentation et Nutrition. Université Paul Verlaine - Metz, 1986. Français. NNT : 1986METZ017S . tel-01775708

HAL Id: tel-01775708

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775708>

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>

THESE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE DE M E T Z

U.E.R. SCIENCES EXACTES ET NATURELLES

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR D'ETAT
ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Saïd ES-SEDDIKI

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv	1986 0345
Cote	S/M3 86/17
Loc	Magasin

SYNTHESE ET ETUDE DE (POLY)SULFURES



SOUTENUE LE 15 SEPTEMBRE 1986 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN :

Mme D. CAGNIANT	: PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE METZ
MM. Y. MOLLIER	: PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE CAEN
J. BESSIERE	: PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE NANCY I
P. COUTROT	: PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE NANCY I
D. PAQUER	: PROFESSEUR À L'UNIVERSITÉ DE METZ
M. BORN	: INGÉNIEUR PRINCIPAL AU DÉPARTEMENT PHYSICO-CHEMIE DES LUBRIFIANTS ET ADDITIFS À L'INSTITUT FRANÇAIS DE PÉTROLE

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Carbochimie et de Synthèse Organique sous la direction de Monsieur le Professeur D. PAQUER. Qu'il me soit permis ici de le remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour l'aide et l'appui qu'il m'a toujours apportés.

A Madame le Professeur D. CAGNIANT, j'exprime ma profonde gratitude pour l'honneur qu'elle me fait de bien vouloir accepter de juger ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Y. MOLLIER de l'Université de CAEN qui m'a initié à la recherche et pour avoir bien voulu participer au jury de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Messieurs les Professeurs P. COUTROT et J. BESSIERE de l'Université de NANCY I qui ont accepté de juger ce travail.

Monsieur M. BORN, Ingénieur Principal à l'IFP a bien voulu participer à ce jury ; qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Une partie de ce travail a été réalisée grâce à l'aide et à la compétence des différents services d'analyse et de mécanique de l'IFP et particulièrement MM. G. PARC, F. ROUSSEL et Melle FAVRE, je tiens à les remercier ici.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de laboratoire : R. GRUBER, G. KIRSCH, J.L. MIELOSZYNSKI et J. WEBER pour leur aide et leur sympathie.

Monsieur M. SCHNEIDER, Maître-Assistant à l'Université de METZ s'est associé à ces travaux par son aide et l'intérêt qu'il a apportés à la partie A.C.P., je tiens à le remercier vivement.

Je tiens enfin à remercier pour leur aide Mmes M. WANIOWSKI, V. PODDIG, C. TERVER, G. GUARATO, techniciennes de laboratoire et Mme F. WUNSCH secrétaire.

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I - PREPARATION DES (POLY)SULFURES</u>	3
AVANT-PROPOS.....	4
I - PREPARATION DES (POLY)SULFURES NON PHENOLIQUES.....	5
1. Polysulfures obtenus purs.....	5
2. Composés obtenus en mélange.....	8
II - PREPARATION DES (POLY)SULFURES PHENOLIQUES.....	10
1. Note préliminaire sur la protection de la fonction phénol.....	10
2. (Poly)sulfures préparés à partir des phénols protégés.....	11
2.1. Protection avec $B=CH_3$	11
2.2. Sulfures préparés à partir des phénols protégés par $B=Si(CH_3)_3$	14
2.3. Sulfures préparés à partir des phénols protégés par $B=Si(CH_3)_2 t.Bu$	16
2.4. Conclusion.....	17
3. Sulfures préparés à partir des phénols non protégés.....	18
3.1. Sulfures obtenus purs.....	18
3.2. Etude de la réaction $-CH_2Cl \xrightarrow{ROH} CH_2OR$	21
3.4. Sulfures obtenus en mélange.....	22
III - REACTIONS DE POLYSULFURES CONDUISANT A D'AUTRES SULFURES.....	26
PARTIE EXPERIMENTALE.....	27
<u>CHAPITRE II - ETUDES SPECTROSCOPIQUES DES (POLY)SULFURES</u>	
A - <u>RMN ^{13}C DES (POLY)SULFURES</u>	51
I - DETAILS EXPERIMENTAUX.....	51
II - RMN ^{13}C DES (POLY)SULFURES RS_xR ou ArS_xAr	55
III - PHENOLS AVEC FONCTION OH BLOQUEE.....	61
IV - SPECTRE DU BENZYL t.BUTYL SULFURE.....	64
V - RMN ^{13}C DES (POLY)SULFURES ISSUS DES PHENOLS.....	67

1. Composés de type bromométhyl anisole.....	67
2. Composés de type monosulfure de benzyle et de t.butyle.....	67
3. Rôle de l'effet ortho.....	69
4. Vérification de l'effet ortho.....	73
5. Prévisions des déplacements chimiques.....	73
6. Application des méthodes de calcul aux phénols bloqués.....	75
VI - RMN ¹³ C DES (POLY)SULFURES ISSUS DE PHENOLS NON BLOQUES.....	78
VII - DISCUSSION DES RESULTATS.....	79
1. Remarque préliminaire.....	79
2. RMN et formes thiosulfoxydes.....	80
B - <u>ETUDE DES (POLY)SULFURES EN SPECTROMETRIE DE MASSE</u>	84
I - INTRODUCTION.....	84
II - DETAILS EXPERIMENTAUX.....	85
III - SPECTRES DE MASSE DES (POLY)SULFURES.....	91
IV - DISCUSSION DES RESULTATS.....	91
1. Pic moléculaire des polysulfures.....	93
2. Fragmentations des polysulfures.....	93
3. Réarrangements spécifiques des polysulfures.....	98
3.1. PSa.....	98
3.2. PSb.....	102
3.3. PSc.....	103
3.4. PSd.....	103
4. Cas particulier des monosulfures.....	107
5. Cas spécifique des sulfures cycliques.....	112
6. Cas spécifique des oligomères cycliques.....	114
V - CONCLUSION.....	114
C - <u>FORMES THIOSULFOXYDES</u>	119
I - INTRODUCTION.....	119
II - ANALYSE DES RESULTATS DE RMN.....	121
III - ANALYSE DES RESULTATS DE S.M.....	126
IV - REACTIONS CHIMIQUES DES POLYSULFURES.....	128
V - CONCLUSION.....	130

<u>CHAPITRE III - ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DES ADDITIFS.....</u>	131
<u>A - PROPRIETES MECANIQUES DES ADDITIFS SULFURES.....</u>	131
I - INTRODUCTION.....	131
II - PROTOCOLE EXPERIMENTAL.....	132
III - RESULTATS DES ESSAIS MECANIQUES.....	133
1. Machine 4 billes.....	133
2. Machine à engrenage FZG.....	142
3. Machine Timken.....	146
IV CONCLUSIONS.....	146
1. Premières conclusions.....	146
2. Indice de satisfaction - Meilleur choix.....	148
<u>B - ANALYSE PAR COMPOSANTE PRINCIPALE (ACP) DES ADDITIFS.....</u>	155
1. A.C.P. des mesures A.U. sur machine "4 billes".....	155
2. A.C.P. des mesures E.P. sur les trois types de machine.....	157
<u>C - CORRELATIONS S.M. - PROPRIETES MECANIQUES.....</u>	159
1. Objectif.....	159
2. Critères retenus.....	159
3. Résultats.....	160
4. Conclusions.....	162
<u>D - PREMIERS ESSAIS MECANIQUES DE POLYSULFURES PHENOLIQUES PLURIFONCTIONNELS.....</u>	163
1. Introduction - Objectif.....	163
2. Préparation des produits.....	164
3. Premiers résultats des essais.....	164
4. Conclusion sur les additifs phénoliques.....	172
<u>E - MECANISME PROPOSE POUR L'ACTION LUBRIFIANTE DES ADDITIFS SOUFRES.....</u>	174
I - PREAMBULE - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	174
1. Mécanismes généraux.....	174
2. Notion d'exoélectrons.....	176
3. Rôle des ions négatifs.....	177

II - MECANISME PROPOSE POUR L'ACTION LUBRIFIANTE DES ADDITIFS.....	180
CONCLUSION GENERALE.....	181
ANNEXE 1 : Présentation des additifs.....	185
ANNEXE 2 : Structure des additifs antioxydants du type Ar-R.....	189
ANNEXE 3 : Notions brèves sur la méthode P.S.....	190
ANNEXE 4 : Compositions des fractions de distillation des goudrons de houille.....	192
ANNEXE 5 : Présentation des machines 4 billes, FZG et Timken - Méthodes normalisées.....	193
ANNEXE 6 : Huile de base SAE.90.....	202
ANNEXE 7 : Valeurs A.C.P.....	203
ABREVIATIONS.....	211
REFERENCES ET NOTES.....	212

INTRODUCTION

Le travail que nous exposons dans ce Mémoire est structuré autour de deux objectifs principaux :

- Une étude fondamentale des polysulfures $R - S_x - R'$.
- Une étude des applications industrielles de ces composés dans le domaine de la lubrification.

Il nous est apparu en effet essentiel de traiter simultanément les deux aspects recherches fondamentales et recherches appliquées dans le but de mieux cerner le phénomène de lubrification.

Afin de bien comprendre ce qui suit, il faut savoir que les polysulfures sont très souvent utilisés comme additifs pour huiles lubrifiantes et que leurs modes d'action n'avaient jamais été systématisés. Ceci explique notre démarche.

L'essor industriel important des moteurs à combustion observé depuis 1883⁽¹⁾ est lié aux progrès incessants réalisés dans les domaines :

- de la mécanique, de la métallurgie et du travail des matériaux modernes (fibre de carbone par exemple)
- de la lubrification et de la carburation

Contrairement à ce que l'on pourrait imaginer les progrès sont continus et ont été particulièrement sensibles au cours des cinq dernières années⁽²⁾.

Dans le domaine de la lubrification, celui qui nous intéresse, les progrès ont été considérables grâce essentiellement à l'apport dans l'huile d'ADDITIFS (voir Annexe 1 pour un descriptif des additifs). Initialement ces progrès ont été dictés par des raisons économiques. Ainsi, par exemple, depuis 1980 et dans le domaine de l'automobile, il n'est pas rare de relever des températures d'huile de carter de l'ordre de 150°C. Cette augmentation de la température d'utilisation des huiles est liée en grande partie à des problèmes de CX⁽³⁾ (et donc de consommation) ; en effet l'amélioration du profil des véhicules, en particulier celui des parties basses (visibles) du moteur par un carenage mieux adapté diminue fortement les échanges thermiques qui pouvaient s'effectuer à ces emplacements.

Les huiles sont donc de nos jours de plus en plus (et de mieux en mieux) additivées aussi bien dans le domaine des véhicules automobiles que dans le domaines des engins industriels.

Le thème de recherche développé dans ce travail a débuté au LCSO en 1982 ce qui s'est concrétisé par la thèse de J.L. MIELOSZYNSKI⁽⁴⁾. Il a pu être mené à bien grâce à une collaboration constante avec l'équipe "lubrifiants et additifs" de l'IFP dirigée par F.DAWANS et G.PARC⁽⁵⁾. Dans le cadre de la collaboration IFP-LCSO nous avons également bénéficié de l'aide de W.WIROMARTONO et de G.CHARBONNIER⁽⁶⁾ qui ont réalisé la plupart des essais sur machines.

Le plan de notre travail est exposé dans la table des matières et nous voudrions ici commenter brièvement ce sommaire.

- Dans le chapitre I, nous étudierons les voies d'accès aux (poly)sulfures ; nous distinguerons en fait deux grandes catégories de réactions :

- *Celles qui conduisent à des produits purs ; dans ce cas les composés en question porteront un simple numéro.
- *Celles qui conduisent à des mélanges plus ou moins complexes qui peuvent être éventuellement utilisables industriellement ; dans ces cas les "composés" en question porteront la lettre M suivie d'un indice numérique (Ex. M₂).

- Dans le chapitre II, nous étudierons les propriétés spectroscopiques des (poly)sulfures. Nous avons souvent négligé la RMN ¹H dans notre étude. Ceci est dû au fait que cette méthode permet difficilement de distinguer par exemple un monosulfure d'un disulfure (en RMN ¹H l'écart entre un -CH₂-S et un -CH₂-S₂ peut parfois être important $\Delta \sim 0,4$ ppm mais parfois très faible $\Delta \sim 0,1$ ppm), ce qui limite l'application de cette technique. Nous avons donc utilisé essentiellement la RMN ¹³C et la spectroscopie de masse (S.M.) qui permettent une distinction entre polysulfures d'une même famille. Dans ce chapitre nous illustrons totalement nos deux objectifs prioritaires : une étude fondamentale et une étude en recherche appliquée.

- Dans le chapitre III, nous étudierons quelques propriétés mécaniques des composés ou mélanges que nous avons préparés. Nous pourrions ainsi proposer une méthode simple et peu coûteuse permettant une pré-sélection des additifs.

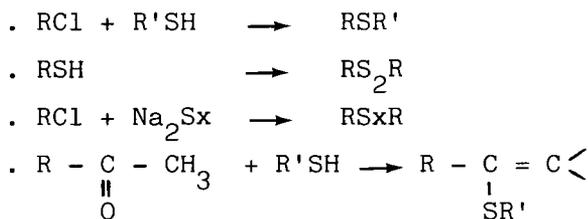
CHAPITRE I

PREPARATIONS DE (POLY)SULFURES

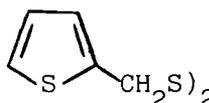
AVANT-PROPOS

I - PREPARATIONS DE (POLY)SULFURES NON PHENOLIQUES

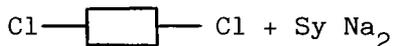
1. (Poly)sulfures obtenus purs



. Cas particulier synthèse de



2. (Poly)sulfures obtenus en mélange



II - PREPARATION DE (POLY)SULFURES PHENOLIQUES

1. Note préliminaire sur la protection de la fonction phénol



2. (Poly)sulfures préparés à partir de phénols protégés

- . Protection avec B = CH₃
- . Protection avec B = Si
- . Protection avec B = Si

3. (Poly)sulfures préparés à partir de phénols non protégés

- . (Poly)sulfures obtenus purs
- . Etudes de la réaction $-CH_2Cl \rightarrow CH_2 O-R$
- . (Poly)sulfures obtenus en mélange

III - REACTIONS DE (POLY)SULFURES CONDUISANT A DE NOUVEAUX SULFURES

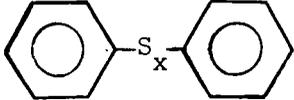
PREPARATIONS DE (POLY)SULFURES

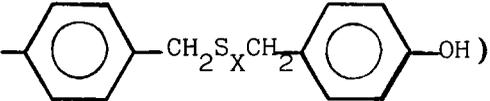
AVANT-PROPOS

Dans ce chapitre nous étudions les préparations de (poly) sulfures. Le plan de ce chapitre est indiqué sur la page ci-contre.

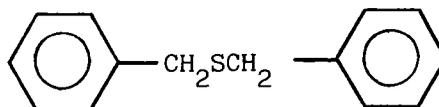
Nous souhaitons dans cet avant-propos expliciter certains de nos choix ou appellations.

Nous avons distingué sulfures non phénoliques des sulfures phénoliques en raison des propriétés mécaniques potentielles de ces produits.

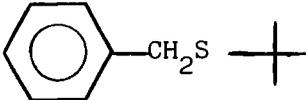
En effet, un sulfure non phénolique (ex: ) possède une potentialité d'additif anti-usure (A.U.) et d'additif extrême pression (E.P.).

Un sulfure phénolique (ex: HO ) possède par contre une potentialité d'additif anti-usure (A.U.), d'additif extrême pression (E.P.) mais aussi d'additif anti-oxydant (A.O.).

Nous parlerons souvent de sulfures symétriques et de sulfures dissymétriques. Pour nous un sulfure symétrique c'est par exemple le dibenzyle sulfure :



; un sulfure dissymétrique serait par contre

le sulfure de benzyle et de t.butyle : 

Nous distinguerons dans ce chapitre les composés obtenus purs, des composés caractérisés dans un mélange. Ceci provient d'une des spécificités du LCSO qui exploite aussi bien des résultats de recherches fondamentales que des résultats de recherches appliquées.

Ainsi par exemple, il arrive souvent au stade industriel (au même niveau de préparations conduisant à 100g de produit) que l'on obtienne un produit principal et plusieurs produits secondaires. Dans le cadre d'une recherche fondamentale on recherche dans ce cas à isoler le composé principal par diverses techniques. Dans le cadre d'une application industrielle on recherche par contre à exploiter ce mélange tel qu'il est obtenu, ceci explique notre démarche.

Tous les sulfures étudiés dans ce travail ont été synthétisés au LCSO (à l'exception des produits commerciaux et de certains sulfures éthyléniques préparés dans les laboratoires de l'Université de CAEN).

Pour ces préparations nous avons utilisé :

- Des modes opératoires connus que nous n'avons pas modifiés, dans ce cas une référence indique les auteurs du procédé de synthèse.

- Des modes opératoires connus que nous avons modifiés afin d'améliorer le rendement, dans ce cas nous indiquons la référence des auteurs du procédé de synthèse et la référence ⁽⁷⁾.

- Des modes opératoires nouveaux mis au point au LCSO, ou en collaboration avec l'IFP, dans ce cas nous avons indiqué la référence ⁽⁸⁾.

I - PREPARATIONS DES (POLY)SULFURES NON PHENOLIQUES

1. Polysulfures obtenus purs

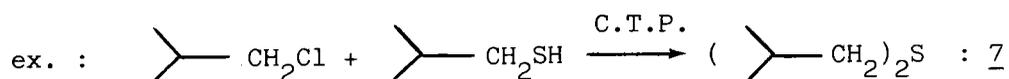
Plusieurs (poly)sulfures de ce type sont commerciaux ; il s'agit de :

- *RSxR R=n.Bu ; x = 1 et 2 (composés 1 et 2)
 R=s.Bu ; x = 2 (composé 6)
 R=t.Bu ; x = 1 et 2 (composés 11 et 12)
*ArSxAr Ar = \emptyset ; x = 2 (composé 16)
 Ar = \emptyset -CH₂ ; x = 2 (composé 20)

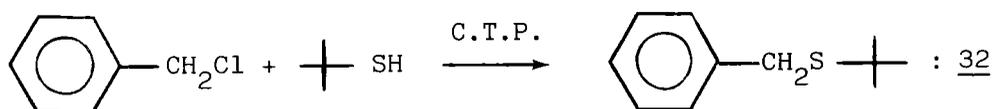
Pour les autres (poly)sulfures symétriques nous avons employé des méthodes décrites en cherchant à les améliorer.

Nous avons utilisé les principales voies de synthèse suivantes (pour une revue complète voir partie expérimentale) :

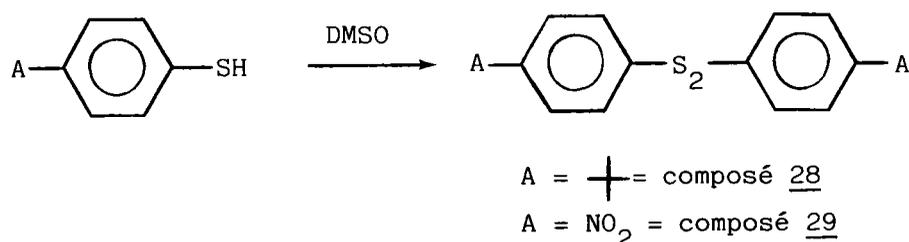
- l'action d'un mercaptan sur un dérivé halogéné pour la préparation de monosulfure ; la méthode préconisée par E. REIDS⁽⁹⁾, étant améliorée dans certains cas par une catalyse de transfert de phase (C.T.P.) qui diminue les temps de réactions.



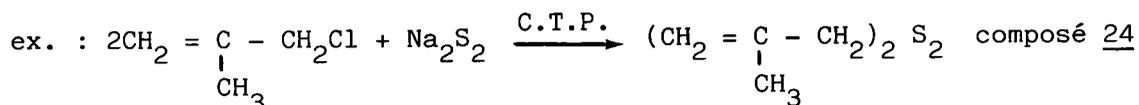
Cette méthode permet en particulier de préparer les sulfures non symétriques. Nous avons ainsi synthétisé⁽⁸⁾ le sulfure de benzyle et de t.butyle, composé important pour nos études en RMN ¹³C :



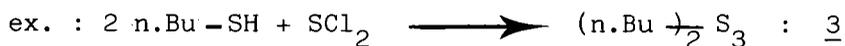
- l'oxydation d'un mercaptan soit par l'iode⁽⁹⁾ soit de préférence par simple agitation dans du diméthyl sulfoxyde⁽¹⁰⁾ pour la préparation des disulfures :



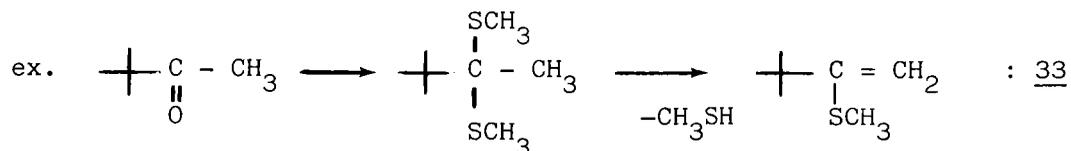
- l'action des sulfures de sodium Na₂S_x sur un dérivé halogéné pour la préparation de tous les types de polysulfures ; la méthode que nous avons mise au point utilise une C.T.P. et donne des rendements quantitatifs⁽⁸⁾.



- l'action des chlorures de soufre SCl_2 (ou S_2Cl_2) sur un mercaptan⁽¹¹⁾ pour la préparation des tri (ou tétra) sulfures.



- l'action d'un mercaptan sur une cétone, réaction suivie d'un chauffage⁽¹²⁾, pour la préparation des sulfures α -éthyléniques.

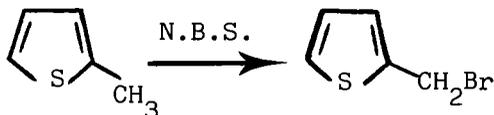


Il faut noter que nous n'avons pas préparé ces composés au LCSO mais que nous avons utilisé les produits préparés au Laboratoire de Chimie Thioorganique de CAEN⁽¹³⁾.

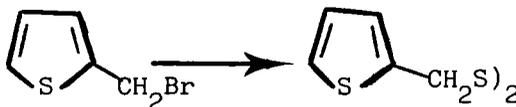
Cas particulier : Synthèse du dithényl disulfure⁽⁸⁾

Comme sa formule l'indique ce composé est riche en soufre ($\sim 33\%$) et nous l'avons préparé afin de comparer ses propriétés mécaniques à celles des disulfures de benzyle ou de phényle.

En premier lieu, nous avons préparé le bromométhyl-2 thiophène selon la technique qui sera exposée plus loin concernant la préparation des sulfures phénoliques :



Le dithényl disulfure est ensuite obtenu en traitant le dérivé bromé précédent par Na_2S_2 en C.T.P. :



Nous pensons que l'on peut préparer de la même façon d'autres sulfures thényliques.

Notes ⁽⁸⁾

- Les propriétés mécaniques de ce sulfure, non reproduites dans ce mémoire sont identiques à celles du diphényl disulfure (voir chapitre III), on peut donc considérer qu'elles sont bonnes sans plus. De ce fait l'exploitation de ce composé a été abandonnée car la préparation du diphényl disulfure représente un investissement financier moindre.

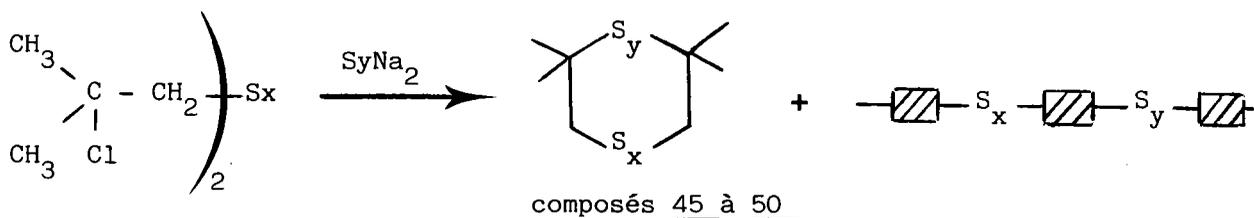
- Le chlorométhyl-2 thiophène ne peut pas être employé pour cette synthèse car son utilisation conduit à des mélanges.

2. Composés obtenus en mélange

Les modes opératoires utilisés dans ce cas résultent de la collaboration IFP/LCSO ^(4,14).

Deux modes opératoires principaux ont été utilisés :

- dans le premier on effectue la réaction de sulfuration sans introduire d'agent de blocage de la polymérisation ; on obtient ainsi principalement :

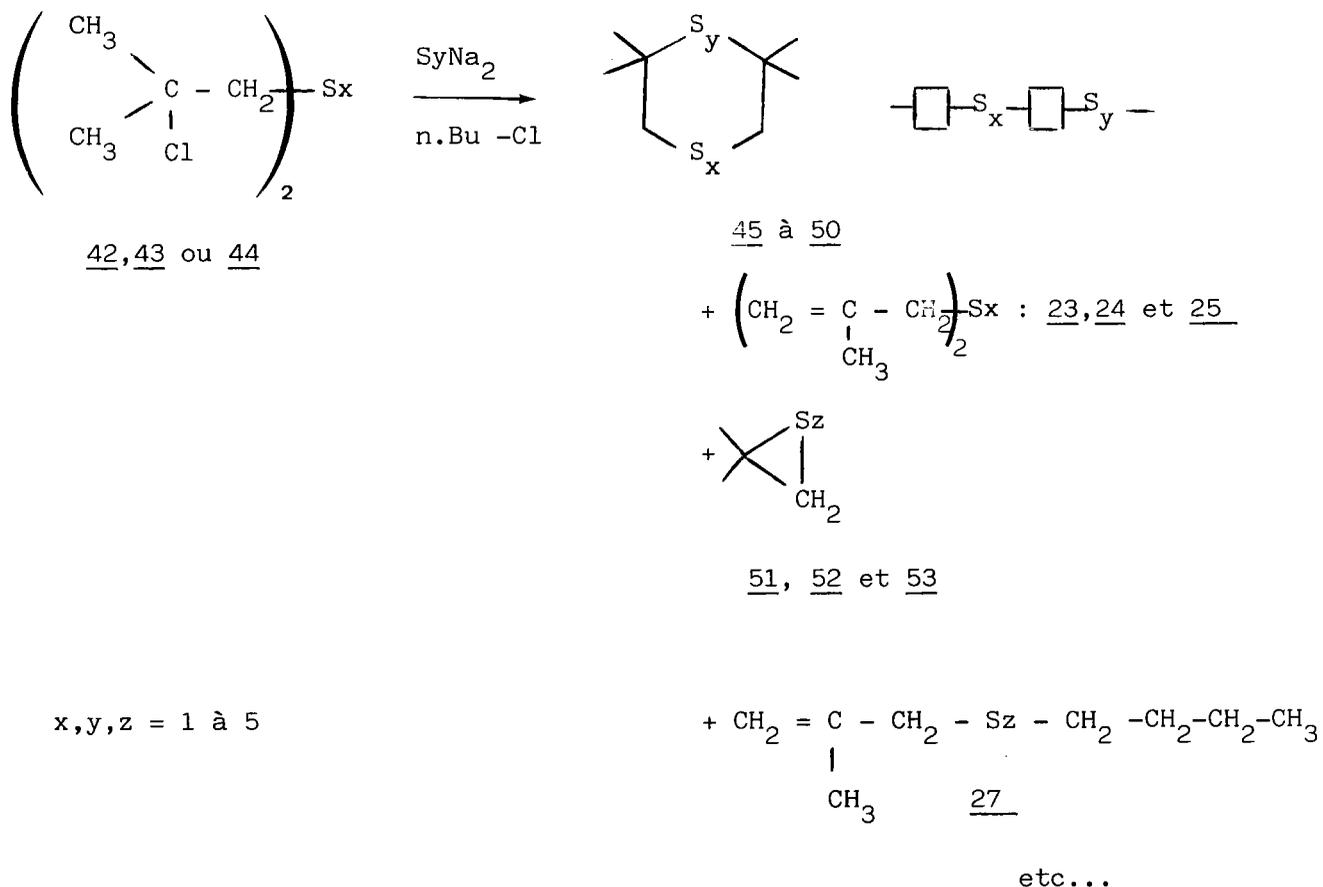


mélange avec



23, 24 et 25

- Dans le second on introduit un dérivé halogéné monofonctionnel (n.Bu -Cl) dans le milieu afin d'éviter une polymérisation trop importante ; on élimine ainsi les polymères trop condensés et on obtient en plus des polysulfures non symétriques :



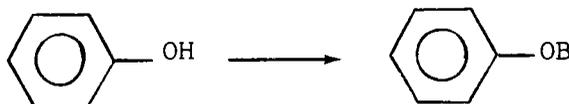
Ce travail a été exposé dans la thèse de **J.L.MIELOSZYNSKI**⁽⁴⁾ il nous a permis à partir des mélanges d'obtenir par couplage CPV/SM les spectres de masse des composés légers présents dans le mélange. Ce sont en particulier les polysulfures cycliques (SC₂ et SC₁) et les (poly)sulfures de type 27 :



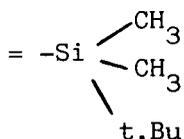
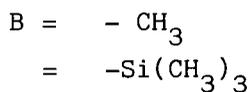
II - PREPARATIONS DES (POLY)SULFURES PHENOLIQUES

1. Note préliminaire sur la protection de la fonction phénol

Par le terme "phénolique" nous entendons des composés qui possèdent une fonction phénol véritable Ar-OH mais également les produits qui résultent d'un blocage de cette fonction par un agent de blocage B variable :



Nous examinerons successivement 3 agents B :



En effet si les réactions de sulfuration de quelques phénols peuvent être effectuées directement sans protection de la fonction OH, il n'en va pas de même pour la majorité des composés pour lesquels nous avons dû employer une protection de cette fonction.

Cette protection dépend:

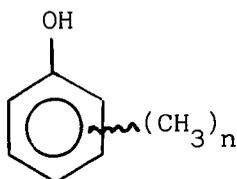
- de l'encombrement de la fonction, un phénol encombré résistant mieux à la réaction de sulfuration qu'un phénol peu encombré
- de la réaction de sulfuration utilisée.

2. Sulfures préparés à partir de phénols protégés

2.1. Protection avec B = CH₃

Les matières premières de nos synthèses sont souvent des crésols et des xylénols. En effet, ces composés constituent les principaux composants des mélanges industriels dont nous disposons [coupes industrielles notées BR et BS - provenance : Société HGD - voir Annexe 4 pour la composition de ces mélanges]7.

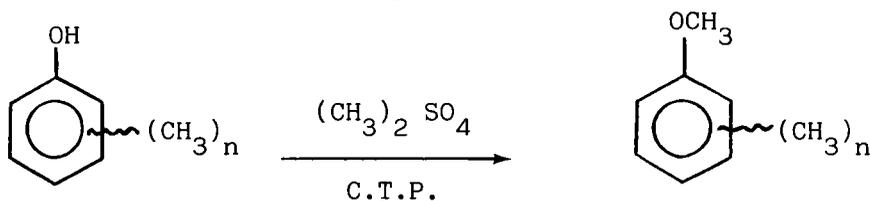
Pour illustrer nos synthèses nous avons choisi le sigle suivant :



n est le nombre de substituants méthyles sur le noyau aromatique (n = 1 ou 2)

1ère étape

La protection est réalisée selon la méthode décrite par Mac KILLOP⁽¹⁵⁾. Le phénol est traité par le diméthylsulfate en présence d'un catalyseur de transfert de phase.



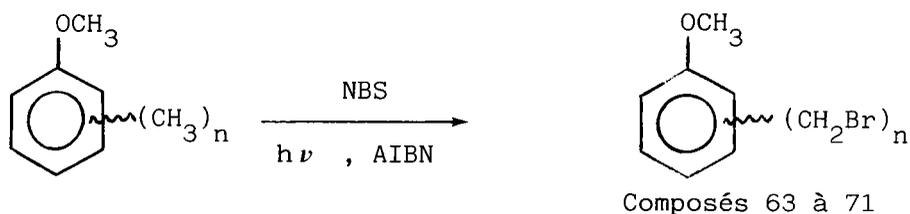
n=1 ou 2

composés 54 à 62

2ème étape : halogénéation du groupement CH₃^(7,16)

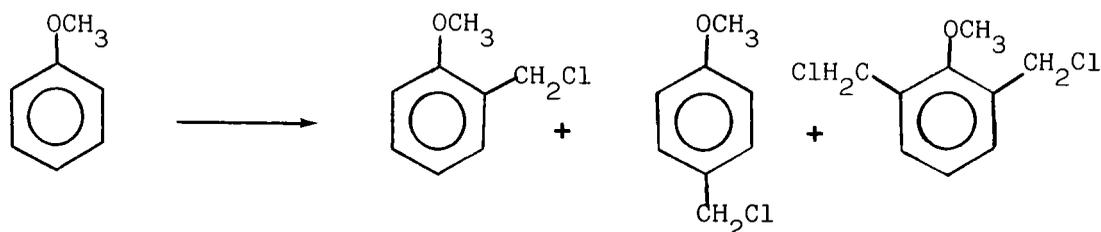
Nous avons mis au point un processus général, applicable à tous les phénols protégés par B=CH₃.

La réaction est réalisée par action du N-bromosuccinimide (NBS) sur les phénols protégés. Tout au long de la synthèse, la solution de CCl_4 est irradiée en présence d'azoisobutyronitrile (AIBN) employé comme initiateur de radicaux.

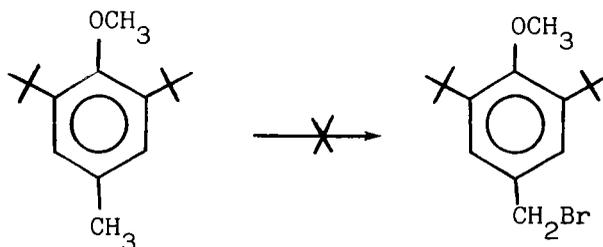


Notes :

a) Nous préférons cette méthode de bromation radicalaire à la chlorométhylation directe des anisoles⁽¹⁷⁾ qui conduit toujours à des mélanges d'isomères.



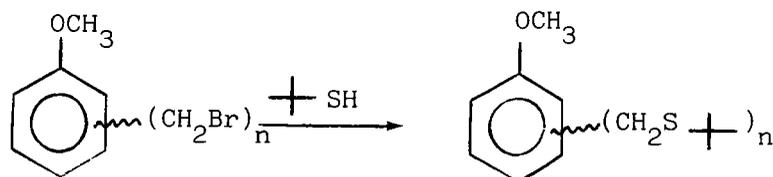
b) Nous avons connu un seul échec avec la méthode de bromation citée : l'action du NBS sur le composé ci-dessous :



3ème étape : sulfuration du dérivé bromé

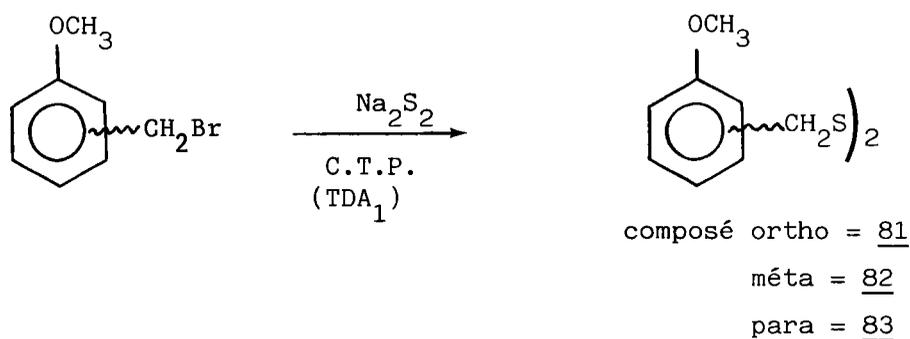
Ces réactions peuvent permettre de préparer selon les besoins, des disulfures symétriques ou des monosulfures dissymétriques.

- Les bromométhyl anisoles réagissent avec le t.butyl mercaptan en milieu basique pour donner les sulfures dissymétriques, avec notre exemple nous avons :



- Nous avons préparé les disulfures symétriques à partir des 3 isomères du bromométhyl anisole .

Cette réaction n'est pas aussi simple qu'il y paraît et nous avons essayé de nombreux échecs. Nous ne donnerons pas ici les détails des expérimentations qui n'ont pas conduit aux produits souhaités. La seule voie qui nous a permis d'accéder aux disulfures avec des rendements quantitatifs est une C.T.P. avec la tri(dioxa-3,6 heptyl) amine [TDA₁-7] comme agent de transfert ; on a alors :



. 4ème étape : déméthylation : $\text{OCH}_3 \rightarrow \text{OH}$ - échecs

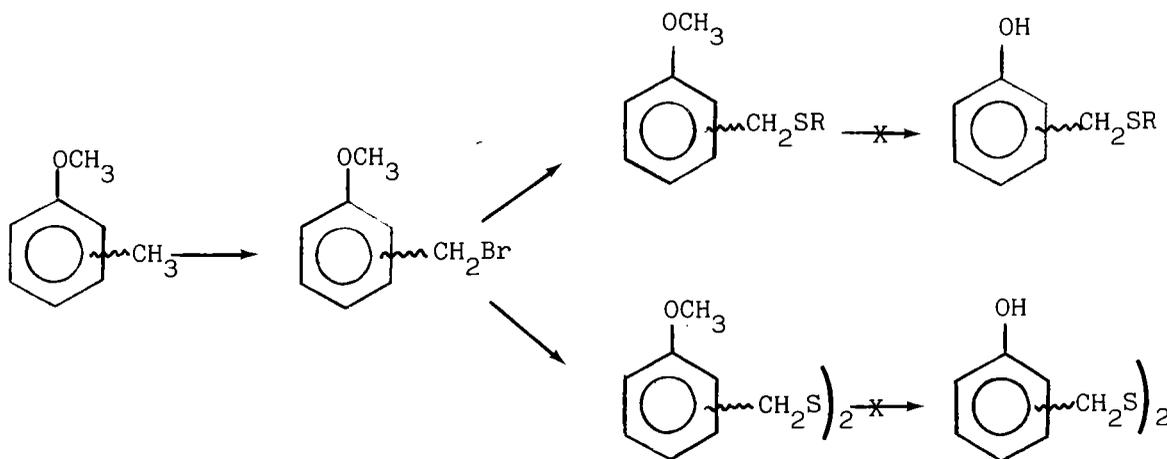
Plusieurs méthodes de déblocage permettant d'effectuer la réaction $\text{OCH}_3 \rightarrow \text{OH}$ sont décrites dans la littérature pour les composés non sulfurés. Nous avons essayé d'appliquer ces méthodes à nos composés mais nous n'avons jamais réussi.

En effet on observe :

- soit aucune activité sur le composé en OCH_3 (c'est le cas de l'acide bromhydrique⁽¹⁸⁾ ou du tribromure d'aluminium⁽¹⁹⁾)
- soit une activité trop forte qui décompose les sulfures (c'est le cas du chlorure de pyridinium⁽²⁰⁾)

Conclusion

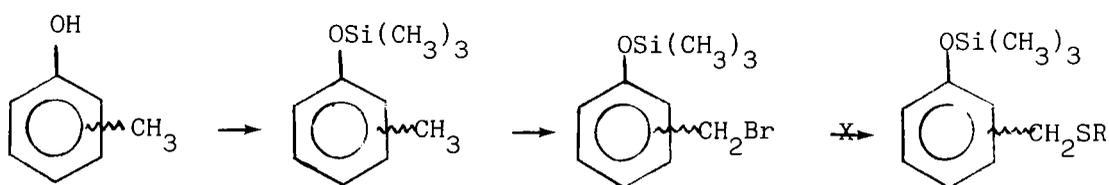
La synthèse précédente :



n'est pas un échec total. En effet les composés finalement obtenus, s'ils ne possèdent pas de propriétés antioxydantes (absence de la fonction OH), ont par contre des propriétés extrême pression (E.P) et anti-usure (A.U.) non négligeables. C'est pourquoi nous les avons étudiés complètement.

2.2. Sulfures préparés à partir des phénols protégés par $\text{B}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Suite aux réactions précédentes nous avons effectué la même synthèse en utilisant comme agent bloquant le groupement triméthylsilyl $\text{B} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ qui est facilement éliminé en milieu basique :



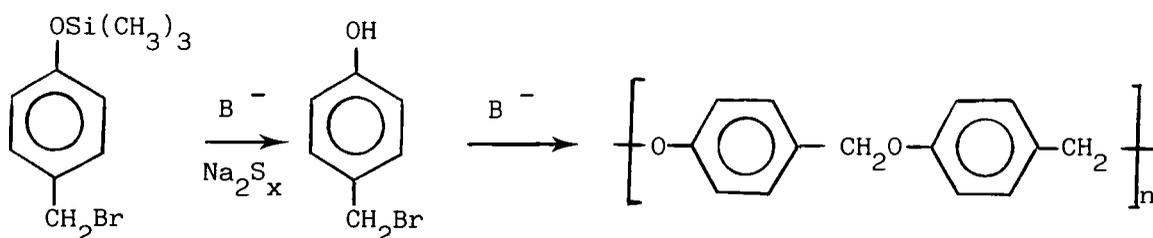
La synthèse étant identique à la précédente, nous noterons simplement ci-dessous les points essentiels :

- la protection de la fonction phénol est assurée par action du chlorotriméthylsilane sur les phénols⁽²¹⁾

- la bromation est réalisée comme précédemment avec comme initiateur de radicaux l'AIBN ou le peroxyde de benzoyle.

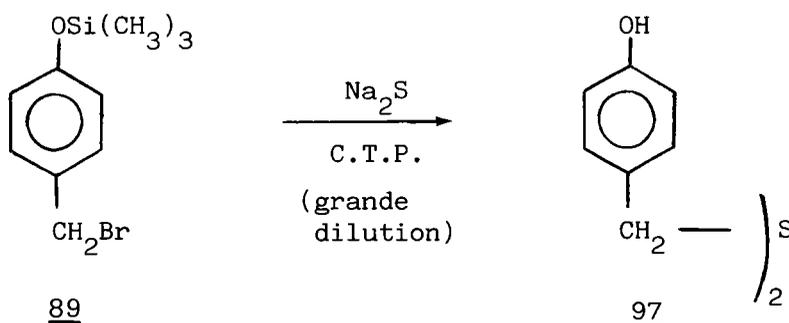
Les composés obtenus (87, 88 et 89) sont en fait très instables et ils se décomposent facilement avec libération de brome. Nous les avons cependant soumis à la réaction de sulfuration.

Dans ce cas l'agent de blocage est immédiatement éliminé et comme on se trouve en milieu basique on observe une polymérisation des phénols et non pas la sulfuration espérée.

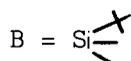


Remarque :

Nous avons pu isoler le composé 97 par la méthode de transfert de phase en grande dilution à partir d'une solution aqueuse de Na_2S et du composé bromométhylé 89(solvant:chlorure de méthylène):

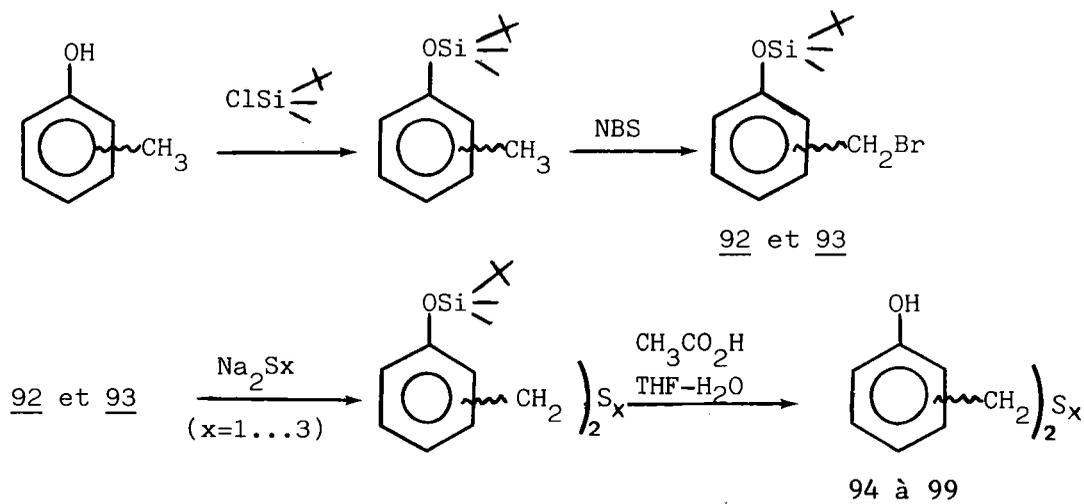


2.3. Sulfures préparés à partir de phénols bloqués par



Les deux groupes protecteurs précédemment utilisés s'étant avérés soit trop efficace, soit trop peu efficace, nous avons essayé la même voie de synthèse en utilisant comme agent de blocage le groupement $B = \text{Si} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \\ \diagdown \end{array}$ (22).

La synthèse est résuméeci-dessous :



Dans ce cas la réaction de sulfuration peut être effectuée (comme avec $B = \text{CH}_3$) mais de plus le passage $\text{OB} \rightarrow \text{OH}$ est facilement réalisé⁽²³⁾, on obtient ainsi les sulfures phénoliques initialement souhaités.

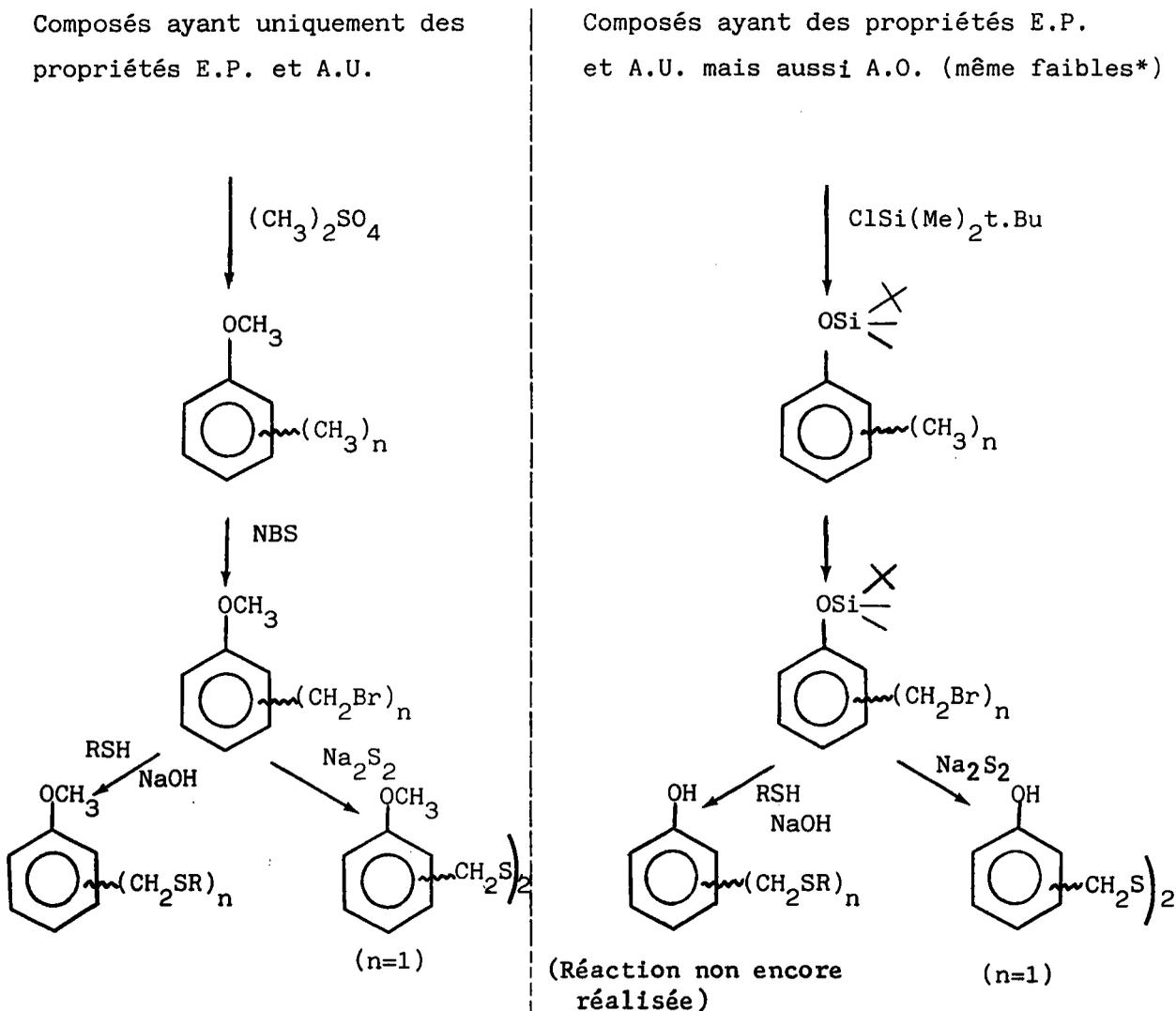
Il faut noter que nous n'avons pas jugé utile de reprendre toutes les expériences avec $B = \text{CH}_3$ comme agent de blocage.

Nous pensons que l'agent $B = \text{Si} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \\ \diagup \end{array}$ est celui qui doit être utilisé si l'on veut sulfurer un phénol de type crésol ou xylénol.

2.4. En conclusion

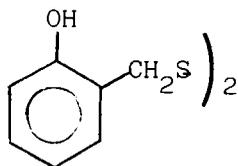
Pour obtenir les polysulfures phénoliques à partir de composés nécessitant une protection de la fonction phénol (crésols, xylénols) nous préconisons le processus réactionnel résumé dans le schéma I :

Schéma I

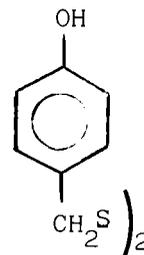


*Remarque: L'activité anti-oxydante est non seulement liée à la présence de la fonction phénol, mais également à l'encombrement de cette fonction.

Ainsi le composé :



a une activité AO
supérieure à



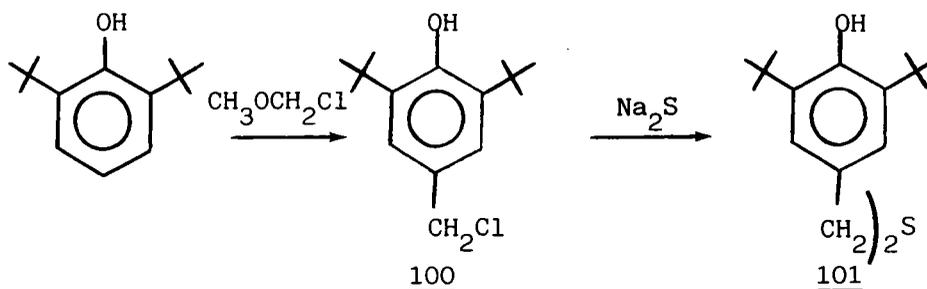
3. Sulfures préparés à partir de phénols non protégés

Dans certains cas il n'est pas utile de protéger la fonction phénol pour réaliser les réactions de sulfuration. Ce sont ces cas que nous allons étudier ci-dessous.

3.1. Sulfures obtenus purs

Dans ce cas nous avons toujours utilisé comme produit de départ le di.t.butyl-2,6 phénol, composé préparé industriellement et qui est à la base de nombreux produits anti-oxydants utilisés aujourd'hui (voir Annexe 2).

Dans un premier temps nous avons préparé le composé 100 déjà breveté dans la littérature ⁽²⁴⁾.



Remarques

- Les préparations des composés 100 et 101 sont largement "protégées" dans la littérature par de nombreux brevets que nous n'avons pas tous cités dans ce mémoire. En fait il est totalement impossible de reproduire les modes opératoires mentionnés compte tenu des indications dont nous disposons.

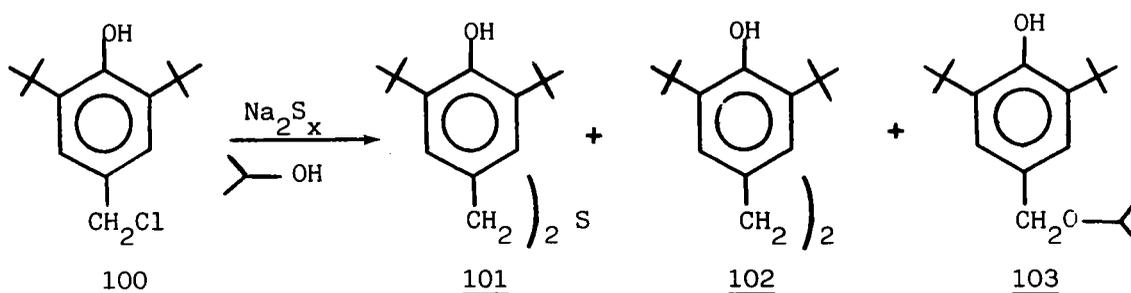
Nous avons donc mis au point notre propre technique pour préparer ces produits⁽⁸⁾ (voir partie expérimentale pour le mode opératoire).

- l'obtention du composé 100 est largement tributaire de la pureté du réactif utilisé : $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$. Le réactif commercial actuel est totalement inutilisable et il doit être purifié avant utilisation.

Dans un deuxième temps nous avons tenté d'étendre cette méthode à la préparation de polysulfures symétriques ou de sulfures dissymétriques.

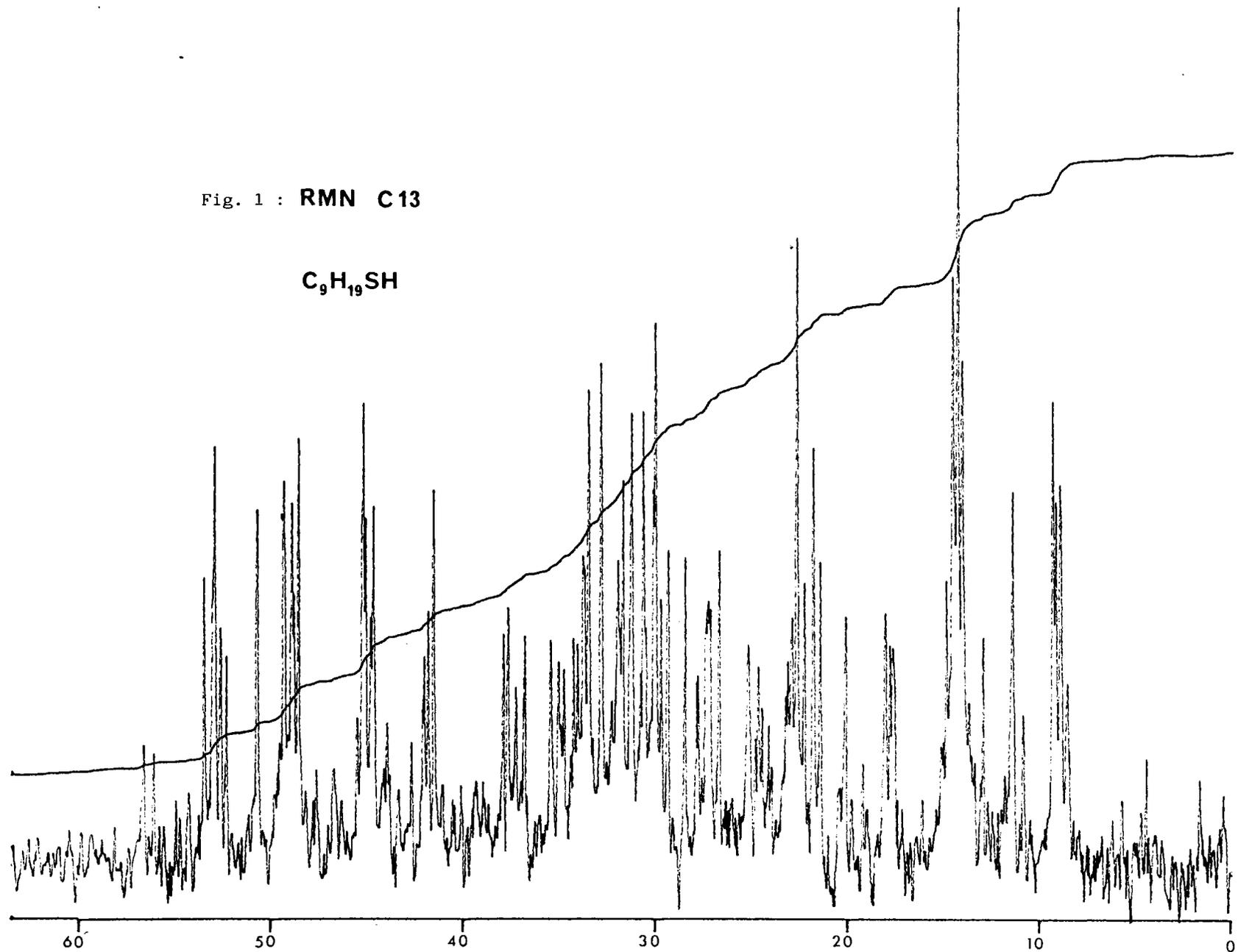
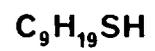
La préparation de polysulfures selon cette méthode n'est pas un procédé fiable au niveau industriel. En effet cette réaction effectuée en présence d'alcool (dans l'exemple ci-dessous l'alcool isopropylique) conduit à un mélange constitué par :

- le monosulfure 101 (et des traces de disulfures)
- l'éther 103 obtenu par substitution du chlore par le radical isopropyl de l'alcool utilisé (on verra plus loin que cette réaction peut être très intéressante)
- un dimère 102 du phénol de départ
- des polymères

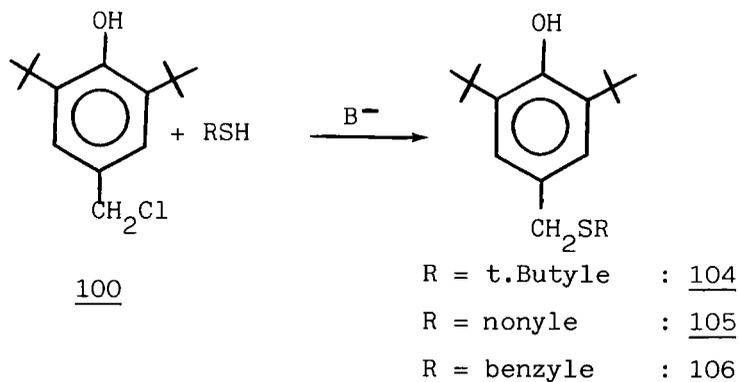


Note : le composé 102 est un antioxydant connu.

Fig. 1 : RMN C13

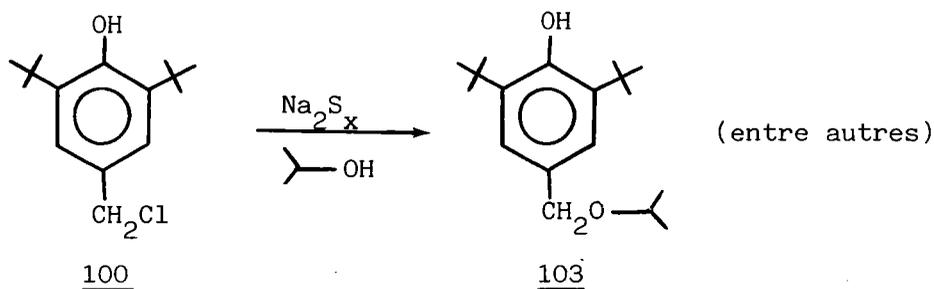


Par contre la préparation de monosulfures dissymétriques à partir du dérivé halogéné 100 est une réaction qui donne de bons résultats. Cette synthèse qui n'avait jamais été publiée a été réalisée avec 3 mercaptans différents dont l'un le nonyl-mercaptan est une coupe industrielle très complexe comportant de nombreux mercaptans (voir Fig.1, pour le spectre RMN ^{13}C de $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{SH}$).

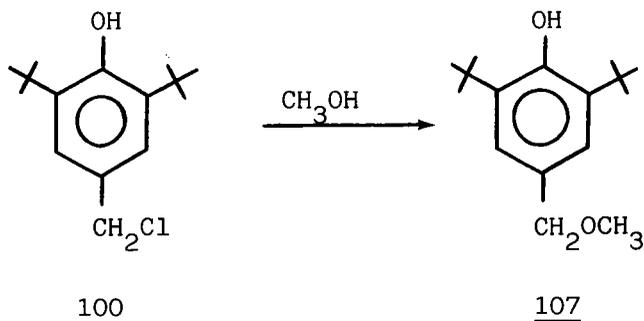


3.2. Etude de la réaction $-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{ROH}} -\text{CH}_2\text{OR}$

Cette réaction a été observée précédemment lors d'une tentative de sulfuration :



En fait, il est très facile d'obtenir l'éther comme composé unique :



3.3. Sulfures obtenus en mélange

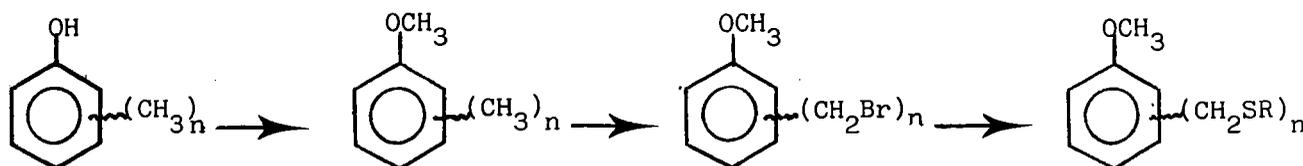
Deux types de réactions peuvent conduire à des mélanges de polysulfures phénoliques :

- l'utilisation d'une réaction propre (donnant normalement un seul sulfure) avec comme produit de départ non pas un phénol unique mais une coupe phénolique
- l'utilisation d'un seul phénol de départ lors d'une réaction non sélective.

a. Synthèses des (poly)sulfures à partir des coupes industrielles de phénols

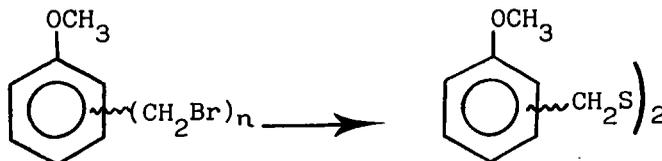
Nous avons utilisé les coupes de distillation préparées à MARIENAU et notées BR et BS (voir Annexe 4). Ces mélanges sont constitués essentiellement de crésols et de xylénols, composés que nous avons déjà traités à l'état pur.

Nous avons effectué sur la coupe BR la série de réactions précédemment indiquées avec comme groupement protecteur $B=CH_3$:



La RMN ¹³C du mélange obtenu permet de caractériser les principaux monosulfures identifiés précédemment à l'état pur.

Nous n'avons pas tenté l'autre synthèse possible par action de Na_2S_2 .

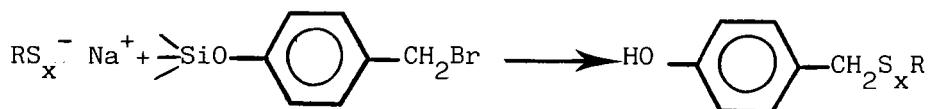
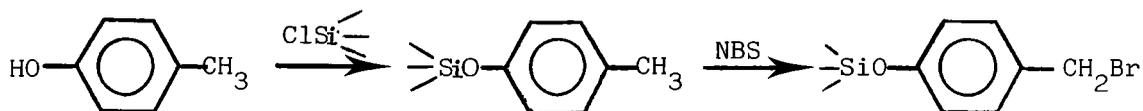
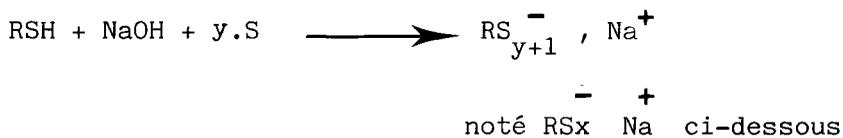


En effet cette réaction conduirait à une multitude de (poly)sulfures difficiles à identifier. Nous pensons cependant, que cette réaction est possible et nous laissons le soin à nos partenaires industriels de la tester s'ils le souhaitent.

b. Mélanges de sulfures obtenus à partir d'un phénol pur

Nous avons utilisé les modes opératoires indiqués ci-dessous qui sont proches de ceux précédemment décrits. Dans le processus réactionnel on tente d'introduire un nombre d'atomes de soufre précis en ajoutant du soufre élémentaire au mercaptate préparé selon la technique de A. KULIEV⁽²⁵⁾.

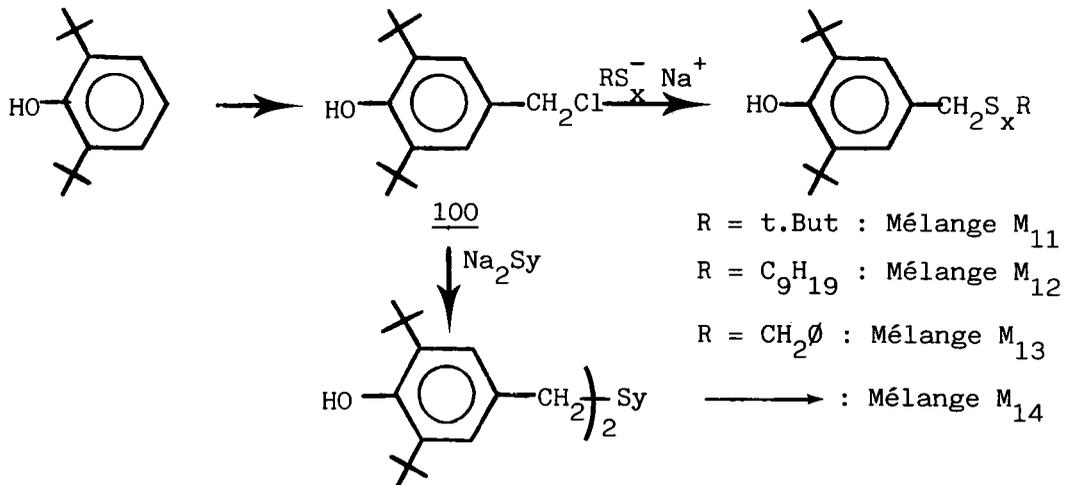
- le premier mode opératoire est appliqué au phénol non encombré qui est protégé avant sulfuration, dans ce cas l'agent de blocage est B=-Si(Me)₃ et contrairement aux cas évoqués dans le paragraphe 2.2. , il permet d'effectuer la synthèse :



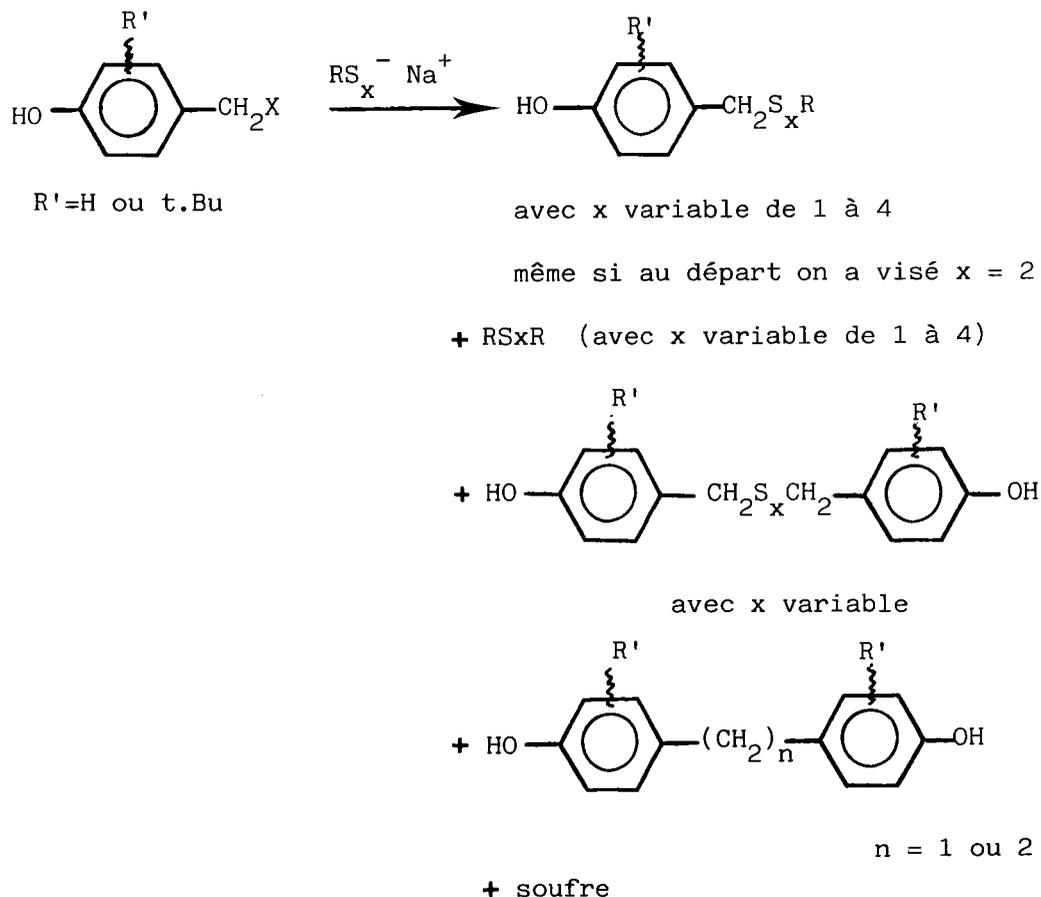
R = t.Bu Mélange M₁

R = C₉H₁₉ Mélange M₂

- le second mode opératoire est utilisé avec un phénol encombré, et dans ce cas il est inutile de protéger la fonction phénol ; on a :

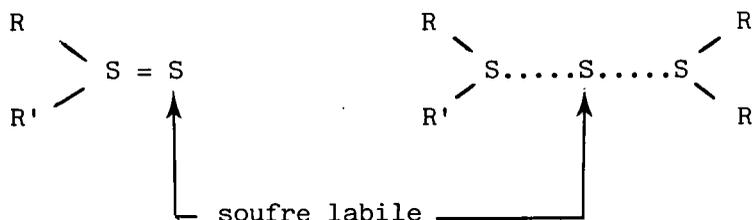


En fait nous verrons, en partie expérimentale que l'on n'obtient pas un seul composé mais un mélange constitué généralement de la façon suivante :



Remarques :

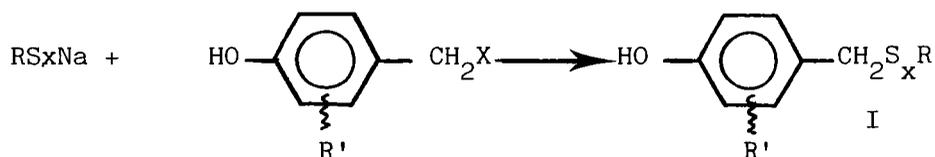
- dans les mélanges $M_1, M_2, M_{11}, M_{12}, M_{13}$ et M_{14} il est vraisemblable que l'on a du soufre lié de façon très fragile avec d'autres atomes de soufre impliqués eux dans les liaisons ordinaires. On peut penser à des liaisons de type thiosulfoxyde ou à des ponts soufres.



avec dans ce cas R et R' quelconques.

En effet bien que nous ayons utilisé toutes les méthodes connues pour éliminer le soufre dissous dans un mélange, on retrouve toujours du soufre en S.M. ; ceci peut s'expliquer par les hypothèses émises ci-dessus.

- Il semble que l'évolution de la réaction :



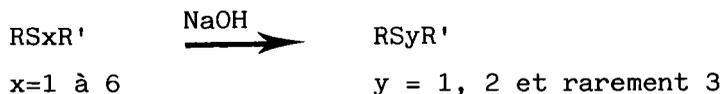
soit liée à la quantité d'eau présente dans le milieu. Nous pensons qu'un minimum d'eau favorisera l'obtention des composés I souhaités. Ceci est actuellement à l'étude à l'IFP.

III - REACTIONS DE POLYSULFURES CONDUISANT A D'AUTRES SULFURES

Dans ce domaine plusieurs réactions sont possibles.

1. Action d'une base forte

L'action de la soude concentrée sur un mélange de polysulfures est bien connue. On peut ainsi éliminer les composés avec x important ; d'une façon générale on a :



2. Problèmes posés par les formes thiosulfoxydes

Ces problèmes seront évoqués à la fin du chapitre II au paragraphe "formes thiosulfoxydes".

3. Disulfures 28 et 29

On dissout 0,1 mole de mercaptan dans 50 ml de diméthylsulfoxyde. le mélange est porté à 80° sous un courant d'azote pendant 10 h, il se forme un précipité qu'on filtre puis on recristallise.

Produit	lavage	recristallisation	F°C	Rdt
<u>28</u>	éthanol	éthanol	88-90	100%
<u>29</u>	eau	xylène	178	60%

Analyse :		C	H	S	N
<u>28</u>	calc.	72,73	7,88	19,39	
	exp.	72,35	7,50	19,20	
<u>29</u>	calc.	46,75	2,60	20,78	9,09
	exp.	46,90	2,75	20,65	8,70

4. Synthèse de diisobutyl disulfure 8

Une solution de 110g d'iode et 300g d'acide acétique est introduite dans 77g d'isobutyl mercaptan dissous dans 100 ml de benzène, en maintenant la température au voisinage de 75°C et sous agitation. Le mélange est ensuite porté à ébullition pendant 2 heures.

A la fin de la réaction le mélange est refroidi à température ambiante, puis traité avec 0,5l de NaHSO₄ à 10 %. La phase organique est séparée, lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium.

Après évaporation du solvant au rotavapor on récupère 54g de disulfure. Rdt. = 71 %. (produit brut) .

5. Tri et tétrasulfures à partir des mercaptans

On prépare un mélange de mercaptan et de benzène (sauf dans le cas de l'isobutyl mercaptan où le solvant utilisé est l'hexane) dans lequel on introduit le chlorure de soufre (pendant ½ heure), on porte ensuite à reflux pendant 3 heures.

La solution est ensuite refroidie et la phase organique est traitée avec une solution de soude à 5 % avec agitation à 60°.

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

Pour chaque polysulfure les conditions opératoires sont portées sur le tableau I.

Tableau I : Conditions opératoires pour la synthèse des tri et tétrasulfures.

N°	Produit obtenu	Solvant	T°C (addition)	Rdt %
<u>3</u>	$(\text{n.Bu})_2 \text{S}_3$	benzène	40-45	83
<u>4</u>	$(\text{n.Bu})_2 \text{S}_4$	benzène	40-45	84
<u>9</u>	$(\text{i.Bu})_2 \text{S}_3$	hexane	40-45	89
<u>10</u>	$(\text{i.Bu})_2 \text{S}_4$	hexane	40-45	93
<u>13</u>	$(\text{t.Bu})_2 \text{S}_3$	benzène	50-60	82
<u>14</u>	$(\text{t.Bu})_2 \text{S}_4$	benzène	45-50	89
<u>17</u>	$(\text{phényl})_2 \text{S}_3$	benzène	75-80	95
<u>18</u>	$(\text{phényl})_2 \text{S}_4$	benzène	75-80	97
<u>21</u>	$(\text{benzyl})_2 \text{S}_3$	benzène	75-80	89
<u>22</u>	$(\text{benzyl})_2 \text{S}_4$	benzène	75-80	88

6. Dithényl disulfure 31

On prépare d'abord le bromométhyl-2thiophène par action du N-bromosuccinimide sur une solution de méthylthiophène dans CCl_4 en présence d'AIBN (voir le mode opératoire détaillé page 33). Cette réaction conduit au produit bromé avec un rendement quantitatif.

- Pour préparer le disulfure on dissout 6g de $\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'eau, on y ajoute 0,8g de soufre en fleur puis on chauffe à 60°C jusqu'à dissolution complète du soufre solide, on refroidit ensuite à température ambiante avant d'ajouter le bromométhyl thiophène (8,8g) dans 100 ml de chlorure de méthylène. On additionne ensuite le catalyseur de transfert de phase (1g d'hydrogénosulfate tétra-butyl ammonium) et 3 pastilles de soude. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 2 heures sous agitation puis laissé au repos à température ambiante une nuit. La phase organique est alors séparée, lavée à l'eau, séchée sur Na_2SO_4 , puis évaporées sous vide. On obtient une huile rouge foncé. On chromatographie sur colonne d'alumine (élution par l'éther de pétrole-benzène : 2-1)
m = 4,6g Rdt = 71%.

7. Synthèse des sulfures allyliques 23 à 26

Les sulfures allyliques ont été préparés par la méthode de transfert de phase.

Dans un tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un système d'agitation on dissout 24g de $\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'eau, on y ajoute 5 pastilles de soude en chauffant à 60°C, puis la quantité nécessaire de soufre en fleur de façon à obtenir le système Na_2S_x (pour $x=1$: 0g ; pour $x=2$: 3,2g....). On continue à chauffer à 60°C jusqu'à ce que tout le soufre se solubilise.

Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à 24°C, puis on y ajoute 19,6g de chlorure de méthallyle dans 100 ml de CH_2Cl_2 , puis 1g de catalyseur de transfert de phase (hydrogénosulfate de tétrabutylammonium). La solution est ensuite agitée à reflux pendant une heure puis laissée au repos à température ambiante une heure.

On sépare la phase organique, on lave à l'eau et on sèche sur Na_2SO_4 . Le solvant est ensuite évaporé sous faible pression.

Composé	Rdt %	Eb (°C)
(S ₁)	80	Eb ₂₀ : 70
(S ₂)	78	Eb ₂₀ : 95-105
(S ₃)	40	Eb ₁ : 73-79

II - POLYSULFURES OBTENUS EN MELANGE

1. Sulfures chlorés 42 - 43 et 44

Dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre on met 5g de sulfure éthylénique (23, 24 et 25) avec 50 ml d'alcool absolu. La solution est mise dans un bain de glace à -5°C , puis on y fait passer un courant d' HCl gazeux. La solution est ensuite hydrolysée puis on extrait au CH_2Cl_2 . La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant organique on obtient les sulfures chlorés : 42, 43 et 44 / Rendements respectifs 91, 98 et 100% ; E_b° (1 mm Hg $^{\circ}\text{C}$) : 70-79 $^{\circ}\text{C}$; 90-98 $^{\circ}\text{C}$ et 115-132 $^{\circ}\text{C}$ 7.

2. Polysulfures en mélanges : composés 45 à 53 (SC_1 et SC_2)⁽⁴⁾

Dans un tricol de 200 ml on prépare une solution à partir de 50 ml d'eau , 0,04 ml de Na_2S , 1 ml d'isopropanol et la quantité nécessaire de soufre en fleur pour former le système Na_2S_x ($x=1:0\text{g}; x = 2 : 1,28\text{g}$ etc.....). Ce mélange est porté à 40°C , puis le composé chloré est ajouté goutte à goutte. Après 6 heures à cette température et sous agitation rigoureuse, la phase aqueuse est extraite au chlorure de méthylène deux fois. Cette phase organique est ensuite lavée à l'eau, séchée sur Na_2SO_4 puis évaporée au rotavapor. Le produit obtenu se décompose lors des tentatives de distillation, il est chromatographié sur alumine en éluant avec l'éther de pétrole. Les constituants de ce mélange sont identifiés à l'aide d'un couplage CPV/SM.

III - POLYSULFURES PHENOLIQUES

1. Protection des phénols

1.1. Phénols protégés par $\text{B}=\text{CH}_3$: 54 à 62

A partir de 20g de crésol, 50 ml de chlorure de méthylène et 60g de diméthyl sulfate, on prépare un mélange auquel on ajoute sous un bain de glace 50 ml de soude 2N et 1,5g d'adogène. L'ensemble est maintenu à température ambiante sous agitation pendant 10 heures.

Les deux phases sont ensuite séparées et le chlorure de méthylène est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris avec 100 ml d'éther, lavé avec 100ml d'ammoniaque 2N, 100 ml de soude 2N et une solution de NaCl saturée. La phase organique est séchée sur CaCl_2 , filtrée puis évaporée sous vide. Les rendements sont de l'ordre de 90 à 95 %. Ces produits peuvent être purifiés par chromatographie sur alumine (élution par un mélange benzène - éther de pétrole).

RMN ^1H $\delta = 3,85-3,75$ ppm (OCH_3) ; $2,20$ ppm (Ar-CH_3)

Pour le traitement des xylénols, le mode expérimental est pratiquement identique, toutefois la solution étherée est lavée avec un mélange de CLAISEN⁽²⁶⁾ au lieu de la soude 2N ; les rendements dans ce cas sont voisins de 80 %.

1.2. Phénols protégés par $\text{B} = -\text{Si}(\text{CH}_3)_3$: 84 , 85 et 86

Dans 15 ml de pyridine on dissout 5,6g de crésol, on refroidit à 0°C , puis on ajoute 6,5g d'hexaméthylidisilasane et 7,2g de triméthylchlorosilane. Le mélange réactionnel est ensuite maintenu sous agitation à température ambiante. Au bout de 6 heures on reprend par 100 ml d'eau et 50 ml de chlorure de méthylène. La phase organique est ensuite séparée, lavée à la soude normale (50 ml), à l'eau, puis séchée sur Na_2SO_4 .

L'évacuation du solvant organique sous vide donne un liquide jaune pâle, qui après chromatographie sur alumine (élution par le benzène) conduit aux rendements suivants pour les dérivés du crésol.

ortho : 84 : 78% méta : 85 : 80% para : 86 : 86%
RMN ^1H $\delta = 0,23$ ppm (SiCH_3) δ ; $2,20$ ppm (ArCH_3)

1.3 Crésols bloqués par $-\text{Si}(\text{Me})_2$ t.Bu. : 90 et 91

A une solution de 6g de o.crésol, 10g de diméthyl t.butyl chlorosilane et 45 ml de diméthylformamide, on ajoute à froid, par petites quantités 9,4g d'imidazole.(22)

On chauffe le mélange réactionnel pendant 24 heures à 45°C et à reflux pendant 4 heures. La solution est ensuite diluée avec 150 ml de bicarbonate de sodium à 5% puis extraite 4 fois à l'hexane. Les solutions d'extraction sont lavées à l'eau, séchées et évaporées sous vide.

On obtient un liquide de masse 11g pour le dérivé ortho.

Rdt = 89 %, ortho (90), 98 % para (91)

RMN ^1H $\delta = 0,30$ ppm (SiCH_3) ; 1,05 ppm (t.Butyl)

2. Synthèse des composés bromométhylés

Dans un volume de 100 ml de CCl_4 distillé on met 0,075 mole de méthyl aryle puis on ajoute 0,4g d'azoisobutyronitrile (AIBN). La solution est ensuite soumise à une irradiation au moyen d'une ampoule de 200 watts (cette irradiation est suffisante pour provoquer le reflux). On ajoute ensuite 0,082 mole de NBS (excès de 10 %, 0,162 mole pour les diméthyl-aryles) par petites quantités de 0,5g. A la fin de l'addition l'irradiation est maintenue pendant 30 mn (on s'assure que la réaction est complète par analyse RMN ^1H). La solution est ensuite refroidie à 0°C puis filtrée. Le filtrat est lavé à l'eau, puis séché sur Na_2SO_4 puis évaporé au rotavapor.

Les rendements sont pratiquement quantitatifs et les produits obtenus sont souvent des liquides non distillables.

Pour les dérivés des xylénols, les rendements sont de l'ordre de 60 % (produits liquides sauf le dibromométhyl-2,5 anisole qui est solide avec F = 65°C).

RMN ^1H $\delta = 4,25 - 4,4$ ppm (CH_2Br)

3. Synthèse des sulfures

3.1. Monosulfures dissymétriques 72 à 80

A une solution de 0,45g de t.butyl mercaptan, 0,2g de soude et 10 ml d'eau chauffée à 40°C, on ajoute 1g de bromométhyl anisole dans 10 ml d'isopropanol. Le mélange est porté à reflux pendant 4 h puis traité comme le produit 1 : Rendement : 70 %.

RMN ^1H $\delta = 3,60 - 3,70$ ppm (CH_2S)

3.2. Disulfures symétriques : 81, 82 et 83 (B=CH₃)

4g de Na₂S, 9H₂O sont dissous dans 50 ml d'eau, la solution est ensuite chauffée progressivement. Pendant ce temps on y ajoute 0,53g de soufre en fleur puis on continue à chauffer jusqu'à solubilisation totale du soufre (formation du système Na₂S₂). La solution est alors refroidie à 25°C puis on y ajoute 6g de bromométhyl anisole dans 40 ml de chlorure de méthylène ainsi que le catalyseur TDA1 (0,5g). On porte ensuite à reflux pendant deux heures sous agitation vigoureuse puis on laisse au repos quelques heures.

La phase organique est séparée par décantation, lavée à l'eau, séchée sur Na₂SO₄ puis concentrée sous vide.

On obtient les composés 81 (Rdt = 92 %, F° 50-55°C) ; 82 (100%, liquide visqueux) et 83 (100%, F° = 80-82°C).

RMN ¹H δ = 3,65 ppm (méta) (CH₂S) ; 3,80 ppm (OCH₃)

3.3. Synthèse du composé 97 par la méthode des grandes dilutions

Dans 300 ml d'eau on dissout 0,02 mole de Na₂S, on chauffe à 40°C, sous agitation à 25°C. On prépare ensuite une solution de 0,038 mole du composé 89 dans 250 ml de chlorure de méthylène, ainsi que 0,4 g d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium. L'addition de cette solution dure une heure. Le mélange réactionnel est ensuite porté à ébullition (40°C) pendant 5 heures. La phase organique est séparée, lavée à l'eau, séchée sur Na₂SO₄, puis évaporée au rotavapor. On obtient un produit visqueux, Rdt = 60%.

RMN ¹H δ = 3,55 ppm (CH₂S) ; 5,70 ppm (OH) : disparition de ce pic après addition de D₂O
(dans l'acétone D₆)

3.4. (Poly)sulfures symétriques avec B=Si(Me)₂ t.Bu :

Ces composés sont préparés par catalyse par transfert de phase avec le système Na₂S_x; le mode opératoire est décrit ci-dessus.

Le catalyseur étant le TDA1 pour les sulfures para et l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium pour les sulfures ortho.

Ces produits sont des liquides visqueux qui peuvent être chromatographiés sur gel de silice (élution par l'E.d.p.).

RMN ¹H δ = 3,60- 3,70ppm (CH₂-S)

4. Déblocage des polysulfures (OB \longrightarrow OH)

On prépare un mélange de 45 ml d'acide acétique, 15 ml de THF et 15 ml d'eau auquel on ajoute 4g de (poly)sulfure silylé. Le mélange est chauffé à 40°C sous agitation pendant 24 h. Après refroidissement de la solution, on y ajoute 100 ml d'eau et 100 ml de CH_2Cl_2 , les phases sont ensuite séparées et la phase organique est traitée avec 100 ml de soude 2N. le (poly)sulfure phénolate passe ainsi dans la phase aqueuse qui est lavée au CH_2Cl_2 . On acidifie par une solution d'acide HCl (100 ml eau + 50 ml d'HCl concentré) jusqu'à ce que la solution devienne trouble, on y ajoute à froid 100 ml de CH_2Cl_2 puis on sépare la phase organique qui est lavée à l'eau, puis séchée sur Na_2SO_4 . On concentre sous vide la solution organique et on recueille un solide blanc pâle.

Produit obtenu	Rdt	F°C
<u>94</u>	75	(visqueux)
<u>95</u>	70	98
<u>96</u>	50	-
<u>97</u>	65	(visqueux)
<u>98</u>	70	166(décomp.)
<u>99</u>	72	162(décomp.)

Remarque

Pour les polysulfures 94, 95 et 96 (ortho) la phase organique est traitée par une solution de CLAISEN⁽²⁶⁾ (100ml) au lieu de NaOH 2N.

IV - POLYSULFURES A PARTIR DE PHENOLS NON PROTEGES

1. Synthèse du chlorométhyl-4 di.t.butyl-2,6 phénol : 100

Dans une fiole de pression de 1 litre on mélange 120g de di.t.butyl-2,6 phénol, 51,5g de chlorométhyl méthyl éther et 450 ml d'acide acétique glacial. Après fermeture, la fiole est laissée à une température voisine de 50°C pendant 48 heures.

TABLEAU II

DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN R.M.N. H1 DES COMPOSES DU TYPE Ar-CH₂-S-R (x=1) *

COMPOSES R	N°	Méthyles du t.But.	R	CH ₂	OH	Ar	Pureté Estimée
t.BUTYLE	<u>104</u>	1,45	1,35	3,75	5,10	7,10	90%
C ₉ H ₁₉	<u>105</u>	1,50	0,8-1,7	3,60	5,10	7,10	90%
CH ₂ -Ar	<u>101</u>	1,45	-	3,60	5,20	7,10	95%
CH ₂ - β	<u>106</u>	1,50	3,65 7,30	3,60	5,10	7,10	90%

* Ces composés avec x=1 sont obtenus avec une pureté de l'ordre de 90%; de ce fait leurs spectres de RMN C13 ont été enregistrés (voir chapitre II)

Le contenu du récipient est ensuite versé dans un flacon contenant 500 ml d'eau, puis repris au chlorure de méthylène. La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, puis séchée sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant au rotavapor on obtient un produit huileux avec un rendement de 88%.

RMN ^1H :

$\delta = 1,45$ ppm (CH_3) ; $4,55$ (CH_2) ; $5,10$ (OH) ; $7,10$ (H arom.)

2. Synthèse du monosulfure symétrique : 101

Dans un mélange de 20 ml d'eau et 10 ml d'isopropanol on dissout 3,5g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, on porte à une température de 45°C pendant 1h30. On prépare ensuite une solution à partir de 3g du composé 100 et 45ml d'isopropanol puis on ajoute goutte à goutte la solution de sulfure de sodium à une température de 26° environ. Le mélange réactionnel est porté à ébullition pendant une heure puis laissé au repos à température ambiante quelques heures. Le contenu du ballon est repris ensuite par le tétrachlorure de carbone, la phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur CaCl_2 . L'évaporation du solvant sous vide conduit à 2g d'un produit solide.

Rendement 72 %, F = 140°C

RMN ^1H :

voir Tableau II

3. Synthèse des monosulfures dissymétriques 104, 105 et 106

A une solution de 0,020 mole de mercaptan, 20 ml d'eau et 20 ml d'isopropanol, on ajoute 0,8g de soude en pastille. Le mélange est chauffé à 30°C pendant une demi heure après quoi on ajoute une solution de 0,02 mole du composé 100 dans 40 ml d'isopropanol.

La solution est portée progressivement à reflux. Après 4 heures on refroidit et on extrait au chlorure de méthylène. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur CaCl_2 ; le produit visqueux est alors récupéré après évaporation du solvant au rotavapor.

Les produits ont été obtenus avec RSH comme mercaptan ;
R = t.Bu SH (Rdt = 78 %), R = nonyl mercaptan (mélange voir RMN ^{13}C : page 20) Rdt = 70 %) et R = $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ (Rdt = 65 %).

Les résultats des spectres RMN H^1 de ces produits (104, 105 et 106) sont rassemblés dans le tableau II.

4. Sulfures phénoliques en mélanges

Dans un tricol de 250 ml on met en solution 0,05 mole de mercaptan RSH (trois mercaptans étant utilisés) dans 50 ml d'eau on y ajoute 2g de soude. Le mélange est chauffé à 40°C puis on additionne 0,16g de soufre. Le chauffage est poursuivi jusqu'à dissolution de tout le soufre. On ajoute goutte à goutte 0,05 mole du composé 89 ou 102 dans 30 ml d'éthanol et on porte progressivement à ébullition. Après 3 à 4 heures de reflux, on extrait au chlorure de méthylène. La phase organique est ensuite lavée à l'eau plusieurs fois, séchée sur Na_2SO_4 et le solvant est évaporé sous pression réduite.

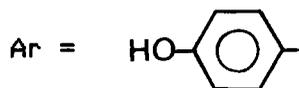
Dans les tableaux III à VIII nous donnons les caractéristiques spectrales des mélanges M_1 , M_2 , M_{11} , M_{12} et M_{13} obtenus (RMN et SM). Celles-ci nous ont permis de déduire les pourcentages des constituants de chacun de ces mélanges.

Le mélange M_{14} est obtenu par la méthode de catalyse par transfert de phase : $\text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ en solution aqueuse ; le composé 100 dissous dans le chlorure de méthylène est ajouté goutte à goutte à la solution aqueuse en présence d'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium comme agent de transfert de phase (0,5g pour 10g du composé 100). Ce mode opératoire est identique à celui utilisé pour la synthèse des sulfures allyliques.

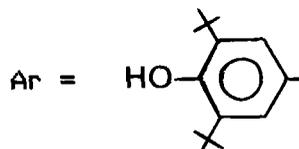
ETUDES DES MELANGES Mx

Ces mélanges ont été obtenus lors de réactions à caractère industriel. Nous donnons ci-dessous leurs principales caractéristiques analytiques. Les compositions de ces mélanges sont difficiles à déterminer; les valeurs portées dans ce texte le sont à titre indicatif.

• Pour les mélanges M1 et M2



• Pour les mélanges M11, M12 et M13



MELANGE M1

Composé espéré: Ar-CH₂-S_x-t.Bu . x souhaité: 3

I.R. : cette spectroscopie confirme la réaction : $-O-Si \leftarrow \text{-----} \rightarrow OH$

S.M. (I.C. avec NH₃) voir tableau III
 Cette technique montre la présence d'un mélange comportant :

- Ar-CH₂-S_x-t.Bu .
- Ar-CH₂-S_x-CH₂-Ar
- t.Bu .-S_x-t.Bu .
- Ar-CH₂-Br (voir analyse)
n'est pas détecté

RMN H1

δ = 1,2-1,5 (CH₃); 3,4-4,2 (CH₂); 4,9-5,0 (OH); 6,8 et 7,2 (Ar, système proche d'un AA"XX")

Analyse

	% théorique à titre indicatif pour x=3	% expérimental
C	50,8	45,9
H	6,2	5,8
S	36,9	38,6
Br	-	2,1

Ceci confirme une réaction incomplète du dérivé bromé

Composition (à titre indicatif)

Compte tenu des résultats précédents (en particulier de la courbe d'intégration en RMN H1) nous proposons la composition suivante :

- Ar-CH₂-S_x-t.Bu . : 43%
- Ar-CH₂-S_x-CH₂-Ar : 10%
- t.Bu .-S_x-t.Bu . : 42%
- Dérivé bromé : 5%

MELANGE M2

Composé espéré: Ar-CH₂-S_x-C₉H₁₉ x souhaité : 2

I.R. : cette spectroscopie confirme la réaction : $-O-Si \leftarrow \text{-----} \rightarrow OH$

S.M. (I.C. avec NH₃) voir tableau V
Cette technique montre la présence d'un mélange comportant :
Ar-CH₂-S_x-C₉H₁₉
Ar-CH₂-S_x-CH₂-Ar
C₉H₁₉-S_x-C₉H₁₉ Ar-CH₂-Br (voir analyse)
n'est pas détecté

RMN H1

δ = 0,9-2,3 (C₉H₁₉); 3,8-4,2 (CH₂); 4,9-5,0 (OH); 6,6-7,3 (Ar)
Analyse

	% théorique à titre indicatif pour x=2	% expérimental
C	63,4	61,1
H	8,7	8,8
S	21,5	22,6
Br	-	2,3

Ceci confirme une réaction incomplète du dérivé bromé

Composition (à titre indicatif)

Compte tenu des résultats précédents (en particulier de la courbe d'intégration en RMN H1) nous proposons la composition suivante :

- Ar-CH₂-S_x-C₉H₁₉ : 27%
- Ar-CH₂-S_x-CH₂-Ar : 5%
- C₉H₁₉-S_x-C₉H₁₉ : 63%
- Dérivé bromé : 5%

TABLEAU III

QUELQUES VALEURS DE m/z POUR COMPRENDRE LES SPECTRES DE MASSE PRESENTES CI-CONTRE

Ar-CH ₂ -S _x -t.Bu.				Ar-CH ₂ -S _x -CH ₂ -Ar					
	M-1	M	M+1	M+18		M-1	M	M+1	M+18
x=1	195	196	197	214	x=1	245	246	247	264
x=2	227	228	229	246	x=2	277	278	279	296
x=3	259	260	261	278	x=3	309	310	311	328
x=4	291	292	293	310	x=4	341	342	343	360

t.Bu.-S _x -t.Bu.				
	M-1	M	M+1	M+18
x=1	145	146	147	164
x=2	177	178	179	196
x=3	209	210	211	228
x=4	241	242	243	260

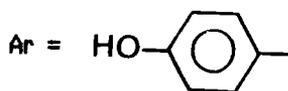


Fig. 2

S.M. : IONISATION CHIMIQUE avec NH₃

Courant ionique total enregistré durant de la montée en température (40°C/min) lors de l'analyse du mélange M1

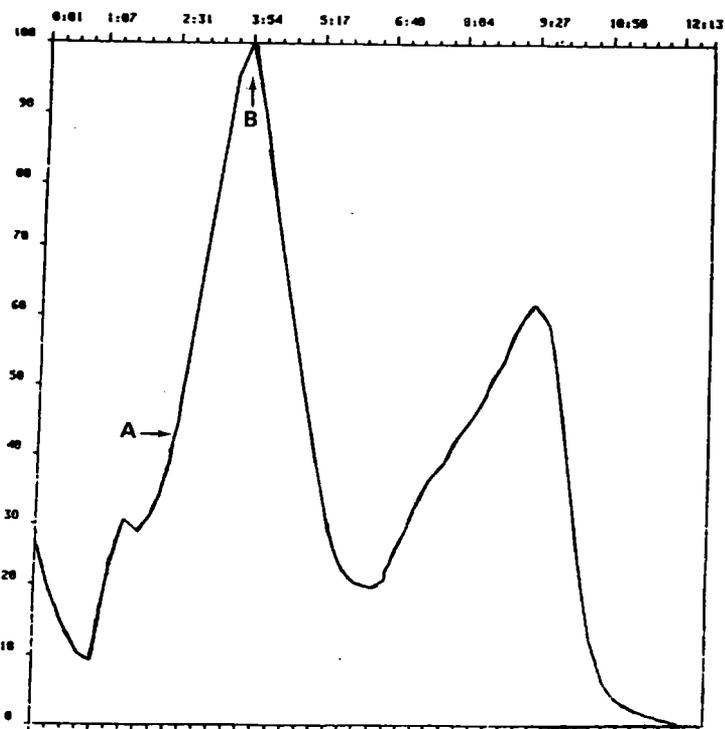


TABLEAU IV

INTENSITES ET m/z EN S.M. (ionisation chimique: NH₃) DES COMPOSES Ar-CH₂-Sx-t.Bu .

m/z	Point A	Point B	Attributions *		
399	2%				
367	20%				
335	55%	10%			
310	5%		292+18 \$	et/ou	&
292	1%	5%			
279	15%	2%	278+1 &		
278	70%	10%	260+18 \$	et/ou	&
261	35%	5%	260+1 \$		
260	2%	1%			
259	2%				
247	20%	15%	246+1 &		
246	100%	100%	228+18 \$	et/ou	&
245	15%				
229	55%	55%	228+1 \$		
228	2%		210+18 £	et/ou	\$
227	8%	1%			
214	5%	5%	196+18 \$		
211	5%	10%	210+1 £		
210	2%	10%			
197	5%	48%	196+1 \$		
196	2%	15%	178+18 £	et/ou	\$
195	5%	20%			
185	25%	12%			
179	15%	20%	178+1 £		
178	15%	20%			
177	1%	5%			

* Pour les notions point A et point B voir les courbes présentées (Fig.2 et 3)

* Seuls les signaux les plus probables (M+18 et M+1) sont indiqués; si un système m/z peut correspondre à M+18 ou M+1 d'un produit et également à M d'un autre produit, ceci est précisé avec le terme ...et/ou

Les signaux M et M-1 sont mentionnés sur la page ci-contre

\$: sigle utilisé pour les signaux provenant de Ar-CH₂-Sx-t.Bu .

& : sigle utilisé pour les signaux provenant de Ar-CH₂-Sx-CH₂-Ar

£ : sigle utilisé pour les signaux provenant de t.Bu .-Sx-t.Bu .

TABLEAU V

QUELQUES VALEURS DE m/z POUR COMPRENDRE LES SPECTRES DE MASSE PRESENTES CI-CONTRE

Ar-CH ₂ -S _x -C ₉ H ₁₉				Ar-CH ₂ -S _x -CH ₂ -Ar					
	M-1	M	M+1	M+18		M-1	M	M+1	M+18
x=1	265	266	267	284	x=1	245	246	247	264
x=2	297	298	299	316	x=2	277	278	279	296
x=3	329	330	331	348	x=3	309	310	311	328
x=4	361	362	363	380	x=4	341	342	343	360

C ₉ H ₁₉ -S _x -C ₉ H ₁₉				
	M-1	M	M+1	M+18
x=1	285	286	287	304
x=2	317	318	319	336
x=3	349	350	351	368
x=4	381	382	383	400

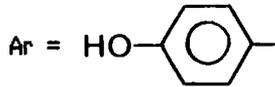


TABLEAU VI

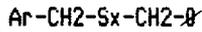
INTENSITES ET m/z EN S.M. (ionisation chimique: NH3) DES COMPOSES Ar-CH2-Sx-C9H19

m/z	Point A	Attributions *		
405	15%			
400	12%	382+18	£	C9H19-S4-C9H19
351	12%	350+1	£	C9H19-S3-C9H19
348	5%	330+18	§	Ar-CH2-S3-C9H19
331	9%	330+1	§	ibid
319	5%	318+1	£	C9H19-S2-C9H19
318	17%			
317	20%			
316	100%	298+18	§	Ar-CH2-S2-C9H19
299	92%	298+1	§	ibid
296	5%	278+18	&	Ar-CH2-S2-CH2-Ar
284	15%	266+18	§	Ar-CH2-S-C9H19
279	22%	278+1	&	Ar-CH2-S2-CH2-Ar
267	42%	266+1	§	Ar-CH2-S-C9H19
247	5%	246+1	&	Ar-CH2-S-CH2-Ar
246	5%			
223	15%			(C9H19S3)+
213	15%			
191	30%			(C9H19S2)+
179	98%			
159	82%			(C9H19S)+

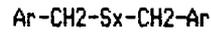
§ : sigle utilisé pour les signaux provenant de Ar-CH2-Sx-C9H19.
 & : sigle utilisé pour les signaux provenant de Ar-CH2-Sx-CH2-Ar
 £ : sigle utilisé pour les signaux provenant de C9H19-Sx-C9H19 .

TABLEAU VII

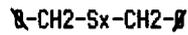
QUELQUES VALEURS DE m/z POUR COMPRENDRE LES SPECTRES DE MASSE PRESENTES CI-CONTRE



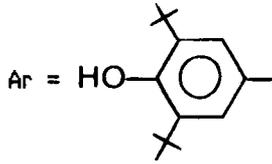
	M-1	M	M+1	M+18
x=1	341	342	343	360
x=2	373	374	375	392
x=3	405	406	407	424
x=4	437	438	439	456



	M-1	M	M+1	M+18
x=1	437	438	439	456
x=2	469	470	471	488
x=3	501	502	503	520
x=4	533	534	535	552



	M-1	M	M+1	M+18
x=1	213	214	215	232
x=2	245	246	247	264
x=3	277	278	279	296
x=4	309	310	311	328



Ø = C₆H₅-



	M-1	M	M+1	M+18
x=1	423	424	425	442
x=2	437	438	439	456
x=3	449	450	451	468

Fig.3

S.M. : IONISATION CHIMIQUE avec NH₃

Courant ionique total enregistré durant de la montée en température (40°C/min) lors de l'analyse du mélange M13.

La courbe obtenue pour le composé 106 (x=1) est donnée à titre indicatif

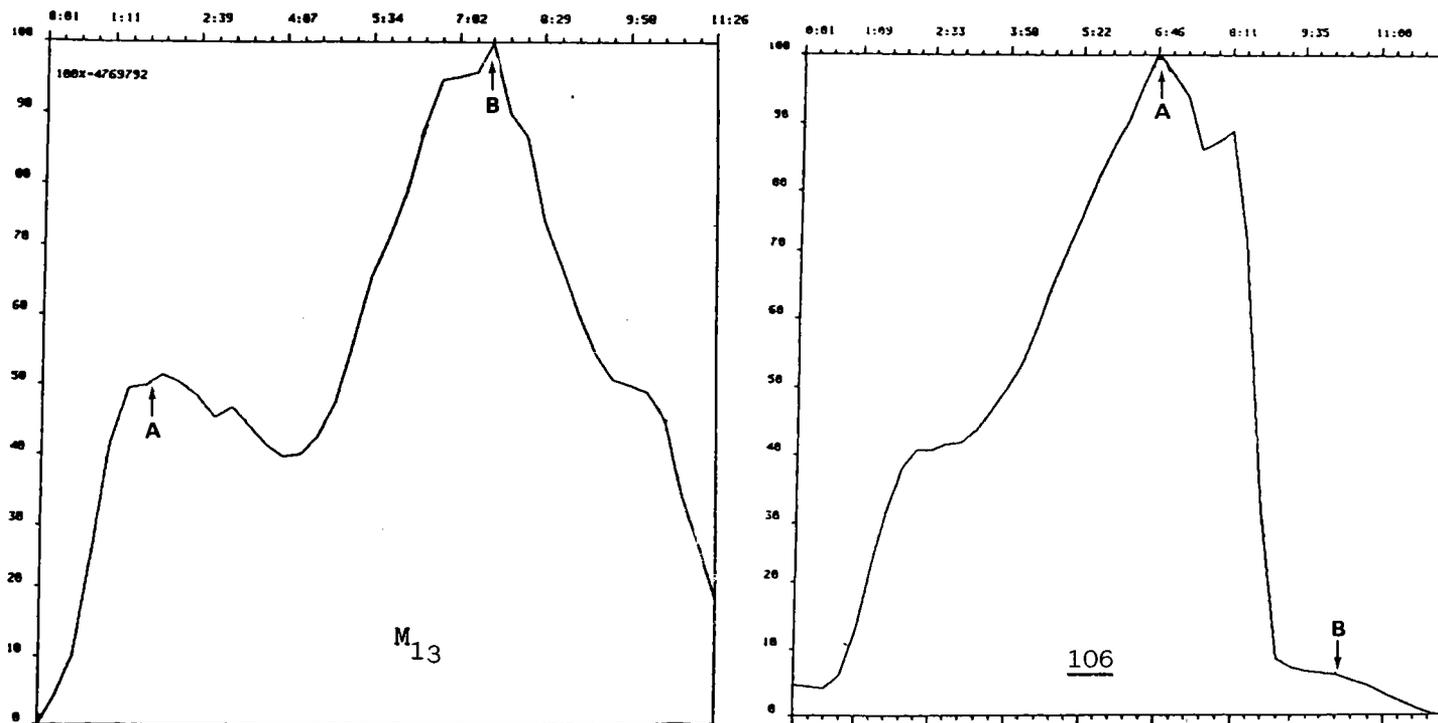


TABLEAU VIII

INTENSITES ET m/z EN S.M. (ionisation chimique: NH₃) DES COMPOSES Ar-CH₂-S_x-CH₂-R'

m/z	x=1		x=X		Attributions *		
	Point A	Point B	Point A	Point B			
456	3%	45%		18%	Ar-CH ₂ -CH ₂ -Ar et/ou Ar-CH ₂ -S ₄ -CH ₂ -R'	438+18	£ et \$
442	3%	30%		8%	Ar-CH ₂ -Ar	424+18	£
437		12%					
424		10%		8%	Ar-CH ₂ -S ₃ -CH ₂ -R'	406+18	\$
423		18%					
392				50%	Ar-CH ₂ -S ₂ -CH ₂ -R'	374+18	\$
360	37%	8%			Ar-CH ₂ -S-CH ₂ -R'	342+18	\$
342	8%						
341		12%					
328		1%			R-CH ₂ -S ₄ -CH ₂ -R'	310+18	&
309	7%						
296	1%		2%	1%	R-CH ₂ -S ₃ -CH ₂ -R'	278+18	&
264	1%	68%	100%		R-CH ₂ -S ₂ -CH ₂ -R'	246+18	&
251	12%	2%		7%	(Ar-CH ₂ -S) ⁺		
246		8%	10%				
236	5%	18%		2%			
219	100%	100%	12%	100%	(Ar-CH ₂) ⁺		

* Pour les notions point A et point B voir les courbes présentées

\$: sigle utilisé pour les signaux provenant de Ar-CH₂-S_x-CH₂-R'

& : sigle utilisé pour les signaux provenant de R-CH₂-S_x-CH₂-R'

£ : sigle utilisé pour les signaux provenant de Ar-(CH₂)_x-Ar

MELANGE M11

Composé espéré: Ar-CH₂-S_x-t.Bu . x souhaité: 3

Analyse (pour information voir le tableau IX)

	% théorique à titre indicatif pour x=3	% expérimental
C	61,3	61,2
H	8,6	8,4
S	25,8	24,5
Cl	-	-

Ceci confirme une réaction complète du dérivé chloré

RMN H1

$\delta = 1,5-1,6$ (CH₃); $3,7-4,2$ (CH₂); $5,0-5,2$ (OH); $7,1$ (Ar)

Composition (à titre indicatif)

Compte tenu des résultats précédents (en particulier de la courbe d'intégration en RMN H1) nous proposons la composition suivante :

Ar-CH₂-S_x-t.Bu . : 60%

t.Bu .-S_x-t.Bu . : 30%

Autres : 10%

MELANGE M12

Composé espéré: Ar-CH₂-S_x-C₉H₁₉ x souhaité : 2

Analyse (pour information voir le tableau IX)

	% théorique à titre indicatif pour x=2	% expérimental
C	70,2	71,5
H	10,2	10,3
S	15,6	14,1
Cl	-	-

Ceci confirme une réaction complète du dérivé chloré

RMN H1

$\delta = 0,9-1,7$ (CH₃ et C₉H₁₉); $3,6-4,0$ (CH₂); $4,9-5,1$ (OH); $6,9-7,2$ (Ar)

RMN C13 (voir le chapitre II)

Composition (à titre indicatif)

Compte tenu des résultats précédents (en particulier de la courbe d'intégration en RMN H1) nous proposons la composition suivante :

Ar-CH₂-S_x-C₉H₁₉ : 60%

C₉H₁₉-S_x-C₉H₁₉ : 30%

Autres : 10%

MELANGE M13

Composé espéré: $\text{Ar-CH}_2\text{-S}_x\text{-CH}_2\text{-}\text{\AA}$ x souhaité : 2

Analyse (pour information voir le tableau IX)

	% théorique à titre indicatif pour x=2	% expérimental
C	70,6	72,0
H	8,0	8,2
S	17,1	14,5
Cl	-	-

Ceci confirme une réaction complète du dérivé chloré

RMN H1

$\delta = 1,5$ (CH₃); 3,6-4,2 (CH₂); 5,0-5,2 (OH); 7,0-7,2 (C₆H₅); 7,3 (Ar)

RMN C13 (voir le chapitre II)

S.M. (I.C. avec NH₃) voir tableau VIII

Cette technique montre la présence d'un mélange comportant :

- Ar-CH₂-S_x-CH₂- \AA
- Ar-(CH₂)_x-Ar
- \AA -CH₂-S_x-CH₂- \AA

Composition (à titre indicatif)

Compte tenu des résultats précédents (en particulier de la courbe d'intégration en RMN H1) nous proposons la composition suivante :

- Ar-CH₂-S_x-CH₂- \AA : 65%
- Ar-(CH₂)_x-Ar : 5%
- \AA -CH₂-S_x-CH₂- \AA : 30%

TABLEAU IX

ANALYSES ELEMENTAIRES POUR LES COMPOSES DU TYPE : Ar-CH₂-S_x-R

R		THEORIE			EXPERIMENTAL		X souhaité
		S1	S2	S3			
t.BUTYLE	C	74,0	67,1	61,3	61,2		3,0
	H	10,4	9,4	8,6	8,4		
	S	10,4	18,8	25,8	24,5		
C ₉ H ₁₉	C	76,2	70,2	65,2	71,5		2,0
	H	11,1	10,2	9,5	10,3		
	S	8,5	15,6	21,7	14,1		
CH ₂ -R'	C	77,2	70,6	65,0	72,0	65,1	2,0 et *
	H	8,8	8,0	7,4	8,2	7,1	
	S	9,4	17,1	23,6	14,5	22,9	
CH ₂ -Ar **	C	76,6	71,7	67,4	70,2		2,0
	H	9,8	9,2	8,6	8,8		
	S	6,8	12,8	18,0	12,9		

* Dans ce cas nous avons préparé 2 composés; la colonne de gauche correspond à x=2 (souhaité) et la colonne de droite à x=3 (souhaité)

** Ce produit n'a en fait jamais été obtenu; ceci montre les limites des analyses qui sont bonnes dans ce cas pour x=2

MELANGE M14

Composé espéré: Ar-CH₂-S_x-CH₂-Ar x souhaité : 2

Analyse (pour information voir le tableau IX)

	% théorique à titre indicatif pour x=2	% expérimental
C	71,7	70,2
H	9,2	8,8
S	12,8	12,9
Cl	-	-

Ceci confirme une réaction complète du dérivé chloré

RMN H1

δ = 1,4-1,5 (CH₃); 3,7-4,2 (CH₂); 5,1-5,2 (OH); 7,0-7,2 (Ar)

S.M. (I.E. et I.C. réalisées par J.C. LAUER à Mariéneau)

Cette technique montre la présence d'un mélange comportant :

Ar-(CH₂)_x-Ar

Soufre élémentaire

Ar-CH₂-S_x-CH₂-Ar très minoritaire

RMN C13

Cette technique montre la présence d'un mélange comportant :

Ar-(CH₂)_x-Ar

Composition (à titre indicatif)

Compte tenu des résultats précédents (en particulier de la courbe d'intégration en RMN H1) nous proposons la composition suivante :

Ar-(CH₂)_x-Ar : 95%

Ar-CH₂-S_x-CH₂-Ar : 5%

Ces pourcentages ne tiennent pas compte de la présence de soufre élémentaire.

CHAPITRE II

A - RMN ^{13}C DES (POLY)SULFURES

I - DETAILS EXPERIMENTAUX

Les spectres de RMN ^{13}C que nous présentons ont été enregistrés en solution dans CDCl_3 , la raie centrale de ce produit étant fixée à 77,0 ppm (sans aucune exception) par rapport au TMS utilisé comme référence interne.

Pour les attributions des différents carbones nous avons essentiellement fait appel à la technique d'écho de spin⁽²⁷⁾ en transformée de Fourier (ESTF)⁽²⁸⁾ qui a été appliquée de façon systématique à tous les produits.

Dans le cas d'un système $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$ la séquence ESTF résumée ci-dessous ;

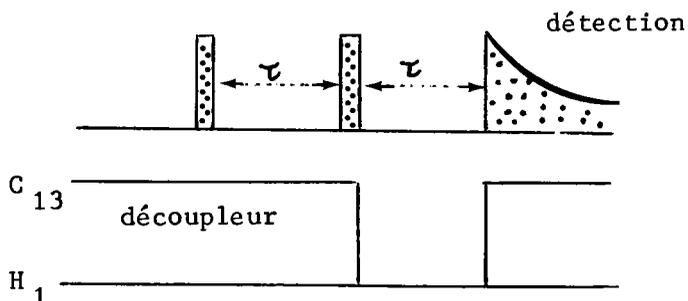


fig.1

permet de distinguer en une seule expérience (avec $\tau = \frac{1}{J}$) les C et les CH_2 d'une part (phase positive identique à celle des signaux de CDCl_3), les CH et CH_3 d'autre part (phase négative par opposition). Cette méthode permet aussi de distinguer les carbones aromatiques ($J \simeq 160 \text{ Hz}$)⁽²⁹⁾ et les carbones aliphatiques ($J \simeq 125 \text{ Hz}$) ; nous avons souvent utilisé 2 valeurs de $\tau = \frac{1}{J}$ (respectivement 0,008 et 0,004).

Selon le temps τ utilisé plusieurs renseignements (dépendant de l'environnement du carbone considéré) peuvent être obtenus.

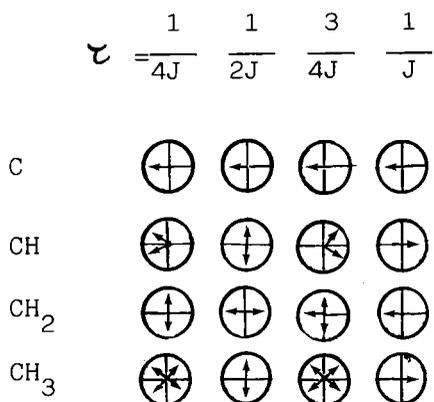


fig. 2

Pour ce qui nous concerne, nous avons enregistré les spectres avec $\tau = \frac{1}{2J}$, ce qui nous a permis de différencier uniquement les C quaternaires provenant du système $-C(CH_3)_3$ ou $-S-C(CH_3)_3$ des CH_2 qui sont présents dans le même composé. Nous avons représenté un exemple de cette technique sur la figure 3.

Si, pour tous les spectres enregistrés nous avons utilisé la technique ESTF avec $\tau = \frac{1}{J}$ et parfois cette même technique avec $\tau = \frac{1}{2J}$, nous avons également enregistré plusieurs spectres en résonance décalée (RD)⁽³⁰⁾ afin de confirmer les distinctions entre C et CH_2 pour les carbones aliphatiques des composés étudiés.

Cette méthode déjà ancienne et souvent abandonnée (depuis l'apparition des techniques de pulses multiples) restait en effet efficace pour nos attributions (voir exemple de la figure 4).

Le principe de ce découplage limité est précisé sur la figure 5.

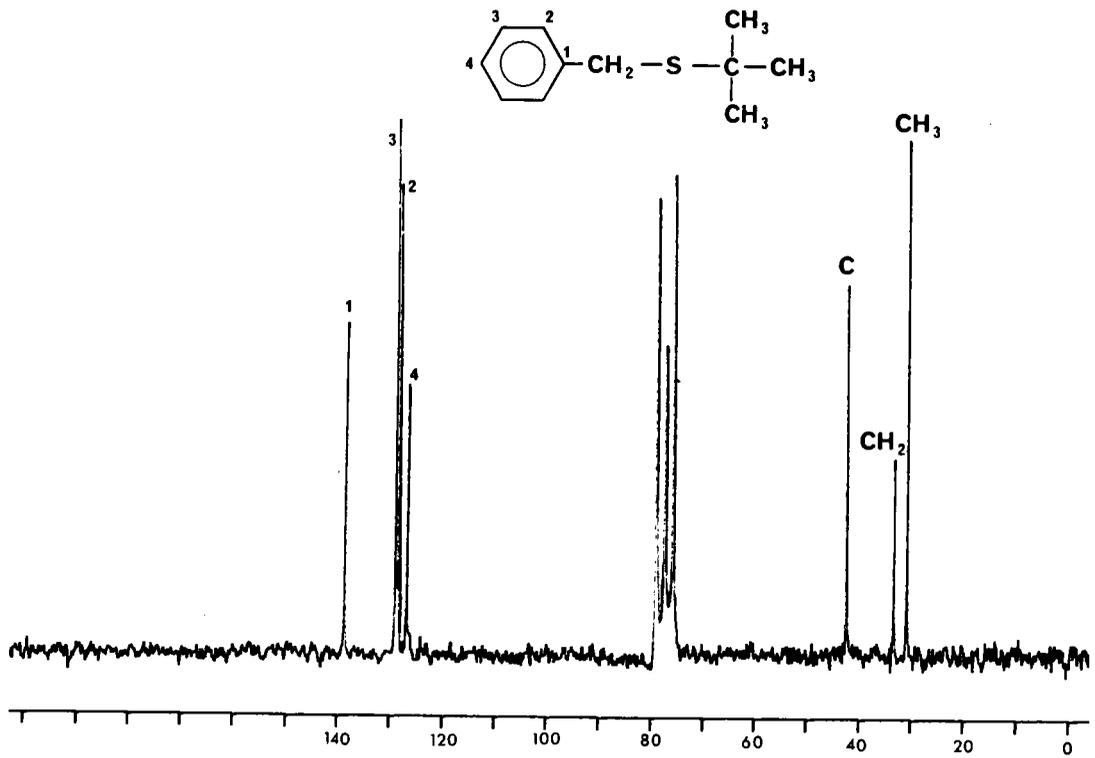


Fig. 3

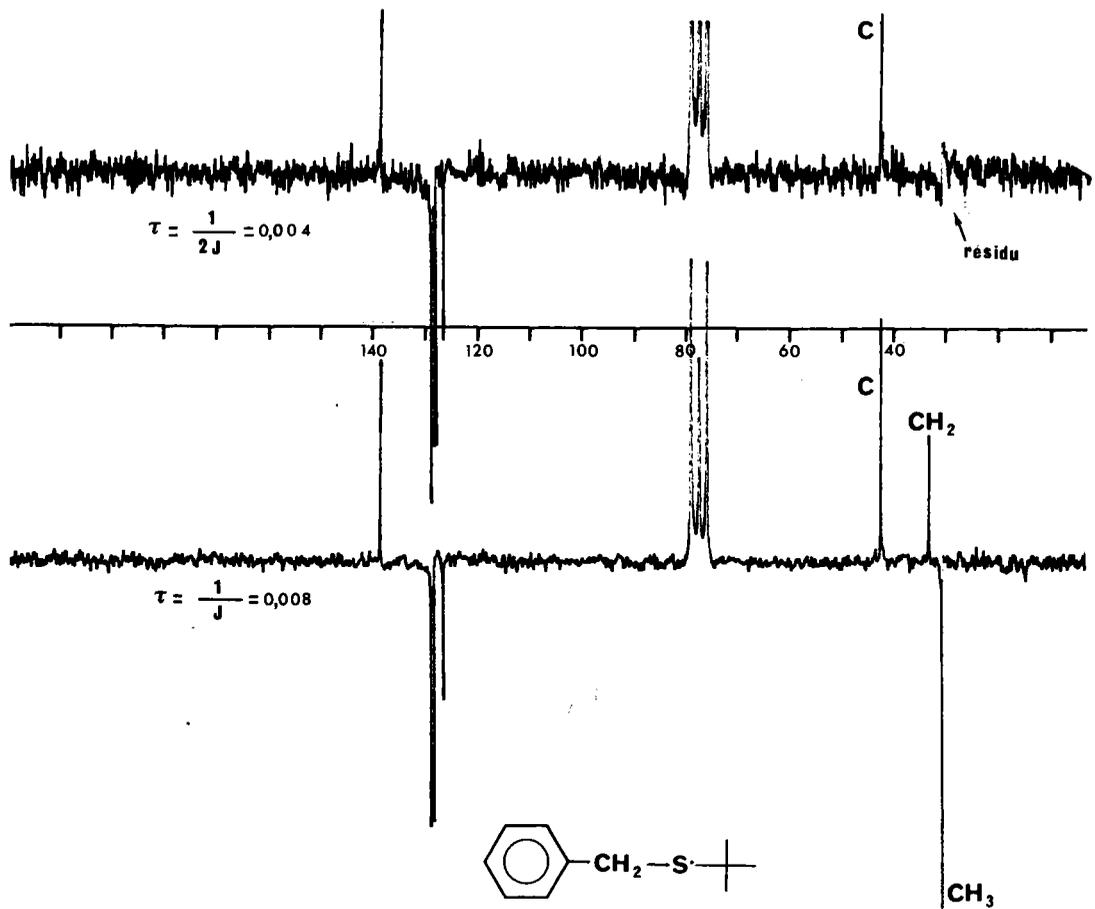
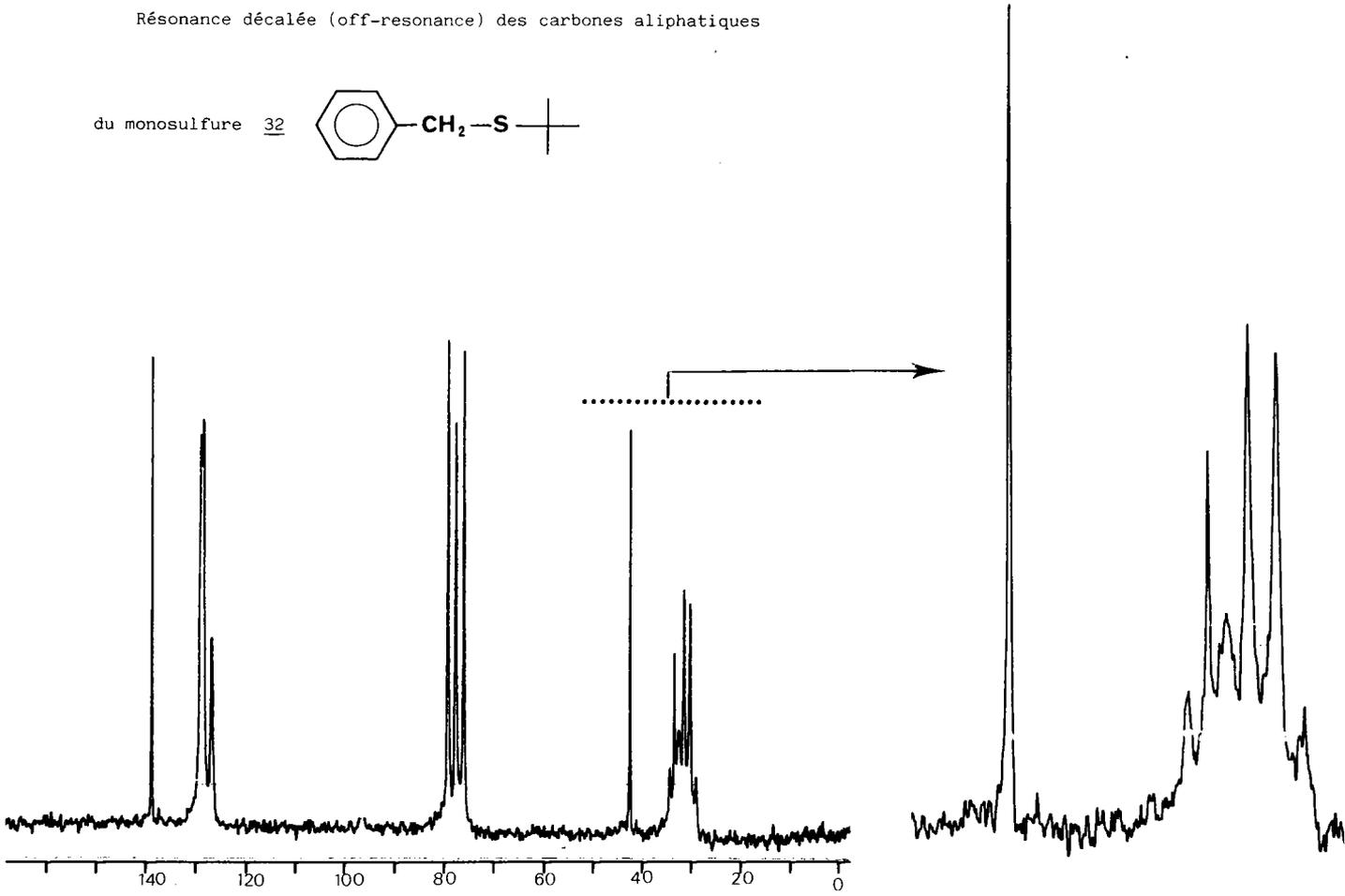


Fig. 4

Résonance décalée (off-resonance) des carbones aliphatiques



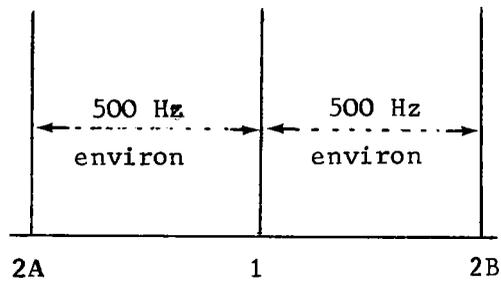


Fig. 5

- 1 est l'endroit où il faut appliquer un champs de découplage important afin que tous les protons soient irradiés et que les carbones apparaissent sous forme de singulets
- 2A et 2B ce sont les endroits où l'on a appliqué des irradiations afin de perturber tout simplement le couplage J_{C-H} ; dans ce cas le couplage reste visible mais il est fortement diminué, le champ du découpleur étant "mal centré"

Cette technique de résonance décalée permet ainsi de distinguer facilement un C quaternaire (qui reste sous forme de singulet) d'un CH_2 (qui apparait sous forme d'un triplet déformé).

II - RMN ^{13}C (POLY)SULFURES : RSxR ou ArSxAr

Les résultats des spectres RMN des polysulfures sont présentés dans les tableaux X, XI et XII.

Ci-dessous nous donnons les principales caractéristiques que l'on peut tirer de ces spectres.

1 - Différence de déplacement chimique entre les monosulfures et les polysulfures.

L'efficacité d'un additif dépend essentiellement du pourcentage de soufre (voir plus loin), il est ainsi important de connaître la composition d'un additif en divers sulfures, en effet les réactions industrielles conduisent toujours à des mélanges ; exemple :

TABLEAU X

RMN C13 DES (POLY)SULFURES ACYCLIQUES

COMPOSES	(S)x	N°	C1	C2	C3	C4
n.Bu .(S)x n.Bu .	x=1	<u>1</u>	13.6	22.1	32.1	32.1
	x=2	<u>2</u>	13.3	21.2	30.9	38.3
	x=3	<u>3</u>	13.4	21.4	30.6	38.3
	x=4	<u>4</u>	13.4	21.4	30.7	38.8
i.Bu .(S)x i.Bu .	x=1	<u>7</u>	21.5	28.4	41.8	
	x=2	<u>8</u>	21.4	27.8	48.2	
	x=3	<u>9</u>	21.5	27.7	48.2	
	x=4	<u>10</u>	21.4	27.6	48.3	
sec.Bu .(S)x sec.Bu	x=1-	<u>5</u>	11.1	29.8	40.0	21.0
	x=2	<u>6</u>	11.2	28.7	47.8	19.8
t.Bu .(S)x t.Bu .	x=1	<u>11</u>	32.9	45.3		
	x=2	<u>12</u>	30.4	45.8		
	x=3	<u>13</u>	29.9	48.6		
	x=4	<u>14</u>	30.0	48.9		
Methallyl(S)x Methallyl	x=1	<u>23</u>	113.1	140.7	37.6	20.4
	x=2	<u>24</u>	114.7	140.4	46.2	20.6
	x=3	<u>25</u>	115.5	139.7	46.2	20.7
	x=4	<u>26</u>	115.9	139.6	46.2	20.7
Cl-2 i.Bu (S)x Cl-2 i.Bu	x=1	<u>42</u>	30.8	69.6	49.7	
	x=2	<u>43</u>	30.8	68.7	56.3	
	x=3	<u>44</u>	31.0	68.6	56.3	

TABLEAU XI

RMN C13 DES POLYSULFURES ACYCLIQUES (caractère aromatique)

COMPOSES	(S)x	N°	Carbones Aromatiques				Carbones Aliphatiques
			C1 porteur	C2 ortho	C3 méta	C4 para	
Di phényl (poly) sulfure	x=1	<u>15</u>	135.5	129.4	130.7	127.0	
	x=2	<u>16</u>	137.1	129.4	127.3	127.1	
	x=3	<u>17</u>	136.5	130.0	128.5	127.0	
	x=4	<u>18</u>	136.2	130.3	129.2	127.5	
Di benzyl (poly) sulfure	x=1	<u>19</u>	138.6	129.3	128.6	127.1	C porteur 35.7
	x=2	<u>20</u>	137.1	129.3	128.6	127.2	43.2
	x=3	<u>21</u>	136.4	129.3	128.6	127.2	43.6
	x=4	<u>22</u>	136.1	129.3	128.6	127.2	43.6

TABLEAU XII

RMN C13 DES (POLY) SULFURES ISSUS DES PHENOLS (bloqués)

COMPOSES	(S)x	N°	C1	C2	C3	C4	C5	C6	Carbones aliphatiques	
o.méthoxy dibenzyl (poly) sulfure	x=2	<u>81</u>	156.7	125.3	130.3	119.6	128.3	110.1	37.7	55.0
m.méthoxy dibenzyl (poly) sulfure	x=2	<u>82</u>	159.2	114.4	138.4	121.2	129.0	112.6	42.9	54.8
p.méthoxy dibenzyl (poly) sulfure	x=1	<u>83a</u>	158.0	113.4	129.2	129.5	129.2	113.4	34.7	54.8
	x=2	<u>83</u>	158.6	113.5	130.0	129.0	130.0	113.5	42.4	54.9
[x=2	<u>31</u>	139.4	126.8	126.6	125.3			37.4]

TABLEAU XIII

DIFFERENCES DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES ENTRE UN POLYSULFURE
ET UN MONOSULFURE POUR LES CARBONES PORTEURS DU SOUFRE

CH ₃ -S _x		N°	δ C	Δδ (S ₂ -S ₁)	
	x=1		18,2		
	x=2		22,1	3,9	voir Ref. (47)
	x=3		22,5		
↓					
CH ₂ -S _x					
n.Bu .	x=1	<u>1</u>	32,1		
	x=2	<u>2</u>	38,3	6,2	
	x=3	<u>3</u>	38,3		
	x=4	<u>4</u>	38,8		
i.Bu .	x=1	<u>7</u>	41,8		
	x=2	<u>8</u>	48,2	6,4	
	x=3	<u>9</u>	48,2		
	x=4	<u>10</u>	48,3		
Cl.2 i.Bu .	x=1	<u>42</u>	49,7		
	x=2	<u>43</u>	56,3	6,6	
	x=3	<u>44</u>	56,3		
Benzyle	x=1	<u>19</u>	35,7		
	x=2	<u>20</u>	43,2	7,5	
	x=3	<u>21</u>	43,6		
	x=4	<u>22</u>	43,6		
Méthallyle	x=1	<u>23</u>	37,6		
	x=2	<u>24</u>	46,2	8,6	
	x=3	<u>25</u>	46,2		
	x=4	<u>26</u>	46,2		
↓					
CH-S _x					
sec.Bu .	x=1	<u>5</u>	40,0		
	x=2	<u>6</u>	47,8	7,8	
C-S _x					
t.Bu .	x=1	<u>11</u>	45,3		
	x=2	<u>12</u>	45,8	0,5	
	x=3	<u>13</u>	48,6		
	x=4	<u>14</u>	48,9		
↓					
*C-S _x					
Phényle	x=1	<u>15</u>	135,5		
	x=2	<u>16</u>	137,1	1,6	
	x=3	<u>17</u>	136,5		
	x=4	<u>18</u>	136,2		

TABLEAU XIV

DIFFERENCES DE DEPLACEMENTS CHIMIQUES ENTRE UN DISULFURE ET UN MONOSULFURE POUR DIVERS TYPES DE CARBONE

	$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$	$\Delta\delta$	Autre à noter
$\delta \ \gamma \ \beta \ \alpha$ C-C-C-C-Sx-	6.2	-1.2	-0.9	-0.3	aucun
C-C-C-Sx- C	6.4 6.6	-0.6 -0.9	-0.1 0		aucun
C-C-C-Sx- C	7.8	-0.9 -0.2	0.1		aucun

t. Butyl-Sx-	0.5	-2.5			$\Delta(S3-S1)=3.3$
Méthallyl-Sx-	8.6	-0.3	1.6 0.2		aucun

TABLEAU XV

CONCLUSION DES TABLEAUX X à XIV : VALEURS PROPOSEES POUR LES $\Delta\delta(S2-S1)$

	$\Delta\alpha$	$\Delta\beta$	$\Delta\gamma$	$\Delta\delta$	
aliphatique-Sx-	7.0	-0.7	-0.4	0	*
t. Butyl-Sx-	0.5	-2.5			**
=C-CH2-Sx-	8.6	-0.3	0.9		
Benzyl-Sx-	7.5	0	0	0	
Phényl-Sx-	1.6	0	-3.4	0	

* Cas particulier : Me-Sx-Me: $\Delta(S2-S1)=3.9$

** Voir le chapitre thiosulfoxydes



Aucune méthode simple n'existant pour distinguer les différents constituants d'un mélange de ce type, nous avons choisi de mettre au point une technique utilisant la RMN ^{13}C (et la SM).

Ainsi pour les composés étudiés on distingue :

- L'influence de un ou plusieurs soufres sur le carbone porteur :

On a principalement une différence de déplacement chimique importante entre le monosulfure et le disulfure pour les carbones porteurs de soufre $\Delta\delta C(S_2-S_1)$. Cet écart est beaucoup plus faible entre le tri (ou le tétra) sulfure et le disulfure (voir tableau XIII).

Deux exceptions sont à signaler : le diphényldisulfure dont l'écart $\Delta\delta$ reste faible et le di t-butylpolysulfure où l'écart est important entre le tri et le disulfure, ceci sera expliqué dans le chapitre thiosulfoxyde.

- L'influence de un ou plusieurs soufres sur les attributions des carbones non porteurs du soufre (carbones en β , γ , ou δ).

Ces écarts signalés dans le tableau XIV sont intéressants à noter, cependant ils ne permettent pas de distinguer sur un mélange un monosulfure d'un disulfure. Dans ce tableau nous avons indiqué uniquement les écarts $\Delta\delta$ pour les carbones non aromatiques.

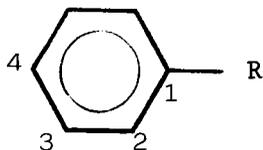
- L'influence de un ou plusieurs soufres sur les carbones aromatiques :

Nous avons aussi déterminé, dans le cadre général de l'étude menée par M. SCHNEIDER⁽³¹⁾ (ANNEXE 3), l'influence de deux substituants :

$-S-\emptyset$ et $-S_2-\emptyset$ (l'influence de $-S_3-\emptyset$ et $-S_4-\emptyset$ étant très proche).

Les écarts des déplacements chimiques $\Delta\delta$ (calculés par rapport à 128,5 ppm) des substituants cités (sur les carbones aromatiques) sont donnés dans la page 61.

$\Delta\delta$ (par rapport à 128,5) des carbonnes aromatiques



R	$\Delta\delta_{C_1}$	$\Delta\delta_{C_2}$	$\Delta\delta_{C_3}$	$\Delta\delta_{C_4}$	
- S \emptyset	7,0	0,9	<u>3,2</u>	-1,5	groupe I
- S ₂ \emptyset	8,6	0,9	-1,2	-1,4	groupe I
- SCH ₃	9,9	-2,0	0,1	-3,7	
Rappel	+	0	0	-	

Les deux substituants appartiennent comme prévu au groupe I⁽³¹⁾ (groupe de SCH₃) toutefois nous avons noté une anomalie concernant la valeur $\Delta\delta_{C_3}$ qui est trop élevée pour un substituant du groupe I. En effet la valeur $\Delta\delta$ pour la position méta est généralement proche de zéro, les deux seules exceptions connues pour environ 100 substituants étudiés étant pour I ($\Delta\delta_{C_3} = 2,6$) et -N₂⁺ ($\Delta\delta_{C_3} = 5,7$).

Nous avons, bien sûr, vérifié cette attribution qui est corroborée par une valeur publiée⁽³²⁾ et nous n'avons trouvé aucune explication à fournir à propos de ce comportement particulier qui disparaît d'ailleurs pour le substituant -S₂ \emptyset .

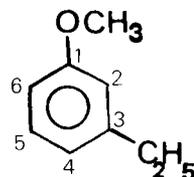
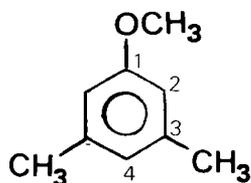
Le résumé de ces résultats est présenté dans le tableau XV.

III - PHENOLS AVEC FONCTION OH BLOQUEE

Au cours de nos synthèses, afin d'éviter les réactions secondaires, nous avons souvent bloqué la fonction OH par divers groupements (voir préparations). Or si les spectres RMN ¹³C des phénols, crésols et xylénols sont généralement décrits dans les livres de W. BREMSER et al⁽³³⁾ et W.SIMON et al.⁽³⁴⁾, il n'en est pas de même pour les composés à fonction bloquée (par exemple ceux qui possèdent une fonction OCH₃) qui sont généralement non décrits.

TABLEAU XVI A

δ EXPERIMENTAUX ET CALCULES DES CARBONES AROMATIQUES DES COMPOSES



Carbones	δ exp. déterminé	δ exp. déterminé	δ calculé	δ exp. déterminé	δ calculé
	sur les mélanges BS et BR	sur le produit pur			
C1	159,3	159,2	158,7	157,4	158,6
C2	111,3	111,2	111,3	113,4	113,2
C3	138,7	138,6	138,7	145,5	145,1
C4	122,0	121,9	121,6	119,9	119,8
C5				128,3	129,3
C6				110,5	111,0

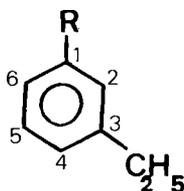
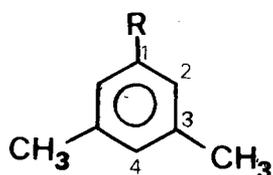
TABLEAU XVII B

DIFFERENCE D'INFLUENCE SUR LE NOYAU AROMATIQUE DES GROUPES OH et OCH3
AVEC δ = 128.5 POUR LE BENZENE

	OH/128.5	OCH3/128.5	P = δ OCH3 - δ OH
C1 porteur	26,9	30,2	3,3
C2 ortho	-12,7	-14,7	-2,0
C3 méta	1,4	0,9	-0,5
C4 para	-7,3	-8,1	-0,8

TABLEAU XVI C

COMPARAISONS DES δ EXPERIMENTAUX (LCSO) DES PHENOLS BLOQUES EN OCH3
ET DES δ EXPERIMENTAUX (PUBLIES) DES PHENOLS (FONCTION OH LIBRE)

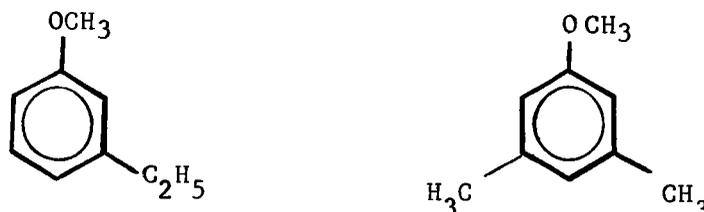


	R=OCH3			R=OH*		
	R=OCH3	R=OH*	P	R=OCH3	R=OH*	P
C1	159,3	155,3	4,1	157,4	155,7	1,7
C2	111,3	113,3	-2,0	113,4	115,1	-1,7
C3	138,7	139,2	-0,5	145,5	146,0	-0,5
C4 **	122,0	122,7	-0,7	119,9	120,6	-0,7
C5				128,3	129,8	-1,5
C6				110,5	113,0	-2,5

* moyenne des valeurs publiées par BREMSER et al. et SIMON et al. (Ref. 33-34)

** BREMSER et al. donnent 2 valeurs possibles pour le C4 du diméthyl-3,5 phénol: 127,9 et 123,1 ; avec nos mesures il est maintenant facile de choisir et nous proposons 122,7 valeur moyenne entre 123,1 (BREMSER) et 122,4 (SIMON)

Nous n'allons pas nous attarder sur ces spectres qui sont simples, notre contribution dans ce domaine consiste uniquement à vérifier si à partir du spectre d'un phénol (fonction OH) on pouvait prévoir celui de son homologue bloqué (fonction OCH₃). Pour ceci nous avons procédé à une étude complète des spectres de deux composés uniquement.



Le choix de ces deux composés nous a été dicté par nos préoccupations de recherche appliquée. En effet ces 2 produits sont les constituants principaux des fractions de distillation "HGD"⁽³⁵⁾ notées "xylénols BR" et "xylénols BS" dans notre texte (les compositions des fractions industrielles sont données dans l'annexe 4).

Par ailleurs, vues les positions des substituants sur le cycle aromatique, ces deux composés ne sont pas influencés par l'effet ortho (voir plus loin).

Nous avons donc opéré de la manière suivante :

1 - Nous avons enregistré les spectres RMN ¹³C des fractions xylénols BR et BS et à partir de ces spectres nous avons déterminé les déplacements chimiques correspondant aux deux composés non bloqués (fonction OH).

- Nous avons vérifié sur le composé 62 préparé à l'état pur par synthèse que les δ obtenus à partir des mélanges industriels étaient satisfaisants.

Tout ceci est résumé par le tableau XVII A où nous avons porté également les déplacements chimiques calculés correspondant aux deux composés cités.

2 - Suite à ce qui précède nous avons examiné les influences sur un noyau aromatique des substituants OH et OCH₃⁽³⁴⁾.

Ces résultats sont résumés dans le tableau XVI B.

3 - Enfin nous avons comparé les déplacements chimiques des composés en OCH₃ étudiés et ceux publiés pour les phénols (fonction OH). Nous constatons que nous retrouvons les différences prévues au tableau XVI B.

Ceci est résumé dans le tableau XVI C.

En conclusion : le travail précédent montre que si l'on dispose des déplacements chimiques δ d'un phénol (généralement publiés) on peut facilement retrouver les δ du composé correspondant en OCH_3 en comparant simplement les influences des substituants OH et OCH_3 sur le noyau aromatique. De plus on a montré que les δ expérimentaux obtenus à partir d'un mélange industriel sont pratiquement identiques à ceux d'un composé synthétiquement pur.

Finalement nous proposons de retenir les écarts P pour déterminer les déplacements chimiques d'un phénol bloqué par OCH_3 connaissant ceux du phénol (fonction OH), nous pouvons ainsi écrire :

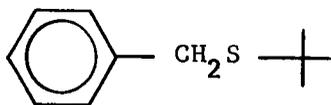
$$\delta_{\text{C porteur}}^{\text{OCH}_3} = \delta_{\text{C porteur}}^{\text{OH}} + 3,3$$

$$\delta_{\text{C ortho}}^{\text{OCH}_3} = \delta_{\text{C ortho}}^{\text{OH}} - 2,0$$

$$\delta_{\text{C méta}}^{\text{OCH}_3} = \delta_{\text{C méta}}^{\text{OH}} - 0,5$$

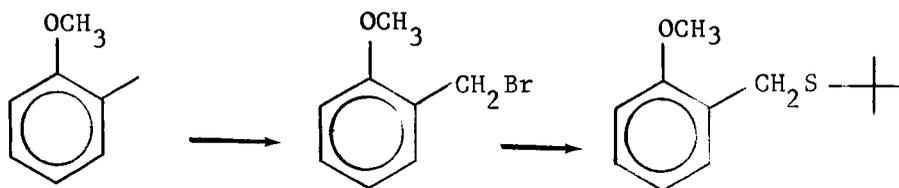
$$\delta_{\text{C para}}^{\text{OCH}_3} = \delta_{\text{C para}}^{\text{OH}} - 0,8$$

IV - SPECTRE DU BENZYL t-BUTYL SULFURE : 32



Ce produit est très important pour notre étude car il permet de déterminer l'influence du substituant $-\text{CH}_2\text{S}-\text{t}$ sur les déplacements chimiques des carbones aromatiques. Dans la partie réservée à la synthèse beaucoup de réactions que nous avons effectuées conduisent souvent à des produits substitués par $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{t}$

Par exemple :



Nous donnons ici les déplacements chimiques des différents carbones du monosulfure: 32

		C aliphatiques						
		C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{quat.}	C _{H₂}	C _{H₃}
	δ ppm	138,0	127,4	128,2	126,1	42,0	32,8	30,3

Afin de confirmer nos attributions pour ce produit important et pour éviter toute erreur nous avons réalisé divers spectres :

- *en résonance décalée (en faisant varier J au maximum)
- *en ESTF en utilisant plusieurs valeurs de τ
(en particulier $\tau = \frac{1}{2J}$ avec J = 125 Hz et 165 Hz)

Ces spectres nous ont permis sans ambiguïté d'affirmer que 42,0 correspond à un carbone quaternaire (en R.D. le signal correspondant est un singulet) et que le signal 32,8 correspond au CH₂ (triplet en RD).

Comme dans les cas précédents ces spectres nous ont permis d'attribuer l'incrément Z du substituant CH₂S⁺, on trouve les valeurs suivantes (par rapport à 128,5 du benzène).

	Zporteur	Zortho	Zméta	Zpara
ZCH ₂ S ⁺	9,5	-1,1	-0,3	-2,4

Ce substituant appartient au groupe I (voir Annexe 3)

TABLEAU XVII A : DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX DES COMPOSES

COMPOSES	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C aliphatiques	
Bromométhyl-2 <u>63</u>	157,2	125,7	130,7	120,2	128,7	110,5	55,3	38,1
Bromométhyl-3 <u>64</u>	159,5	114,3	139,0	121,1	129,6	114,0	55,1	33,2
Dibromométhyl-2,5 <u>68</u>	157,0	126,0	130,7	120,8	139,3	111,2	54,9	32,8 27,8

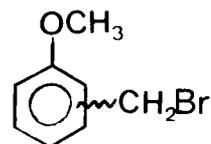
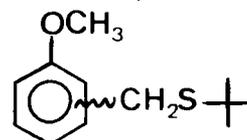


TABLEAU XVII B : DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX DES COMPOSES

COMPOSES	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C aliphatiques			
R-2 <u>72</u>	156,9	126,9	130,2	120,3	127,7	110,5	55,3	42,4	26,9	30,6
R-3 <u>73</u>	159,0	113,8	139,5	120,9	128,8	111,9	54,6	42,1	32,9	30,3
R-2,4 <u>76</u>	155,8	126,9	130,8	130,1	128,1	110,5	55,5	42,4 42,4	32,5 26,8	30,6 30,7
R-2,5 <u>77</u>	156,2	129,4	124,7	120,1	137,6	110,5	54,7	41,8 41,7	32,6 26,0	30,0 30,0



NOTER la distinction entre les méthylènes en position méta ou para (32,6) et ceux en position ortho (26,5)

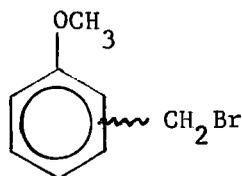
TABLEAU XVII C : ROLE DE L'EFFET ORTHO POUR LES COMPOSES 63 et 64

CARBONES	Bromométhyl-2 <u>63</u>			Bromométhyl-3 <u>64</u>		
	Expé.	Calcul *	Δ	Expé.	Calcul	Δ
C1	157,2	158,8	-1,6	159,5	159,1	0,4
C2	125,7	123,0	2,7	114,3	113,9	0,4
C3	130,7	129,5	1,2	139,0	138,6	0,4
C4	120,2	120,8	-0,6	121,1	120,5	0,6
C5	128,7	129,1	-0,4	129,6	129,8	-0,2
C6	110,5	114,2	-3,7	114,0	113,5	0,5

* Pour ce premier calcul l'effet ortho n'est pas encore pris en compte

V - RMN ^{13}C DES POLYSULFURES ISSUS DES PHENOLS

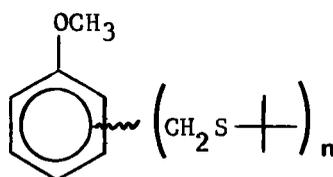
1 - Composés du type



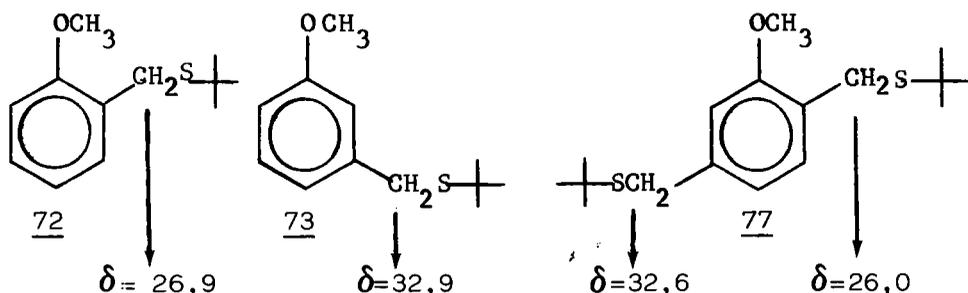
Les spectres sont présentés dans le tableau XVII A, les attributions des divers carbones sont faites sans ambiguïté à l'aide des techniques citées.

Dans le tableau XVII C nous avons porté les δ expérimentaux, les δ calculés relatifs aux carbones aromatiques ainsi que la différence $\Delta\delta = \delta_{\text{exp}} - \delta_{\text{calc}}$ pour le bromométhyl-2 anisole et le bromométhyl-3 anisole. On note toujours une différence entre le δ_{exp} et le δ_{calc} , cette différence étant faible pour le composé 64, mais bien plus importante pour le composé 63. Ceci nous amènera à parler de l'effet ortho (E.O.).

2 - Composés du type



Dans le tableau XVII B nous avons présenté les déplacements chimiques relatifs à ces composés, il faut cependant noter les δ très différents d'un méthylène en position ortho et de son homologue en position méta ou para, on a ainsi :



Ce phénomène sera expliqué dans la discussion : (voir page 79).

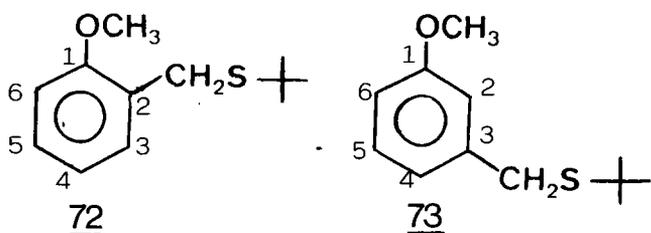


TABLEAU XVII D : DEPLACEMENTS CHIMIQUES EXPERIMENTAUX ET CALCULES POUR LES COMPOSES 72 et 73
 ROLE DE L'EFFET ORTHO

CARBONES	<u>72</u>			<u>73</u>		
	Expé.	Calcul *	Δ	Expé.	Calcul	Δ
C1	156,9	157,6	-0,7	159,0	158,4	0,6
C2	126,9	123,3	3,6	113,8	112,7	1,1
C3	130,2	128,3	1,9	139,5	138,9	0,6
C4	120,3	120,1	0,2	120,9	119,3	1,6
C5	127,7	127,0	0,7	128,8	129,1	-0,3
C6	110,5	113,5	-3,0	111,9	111,4	0,5

* Pour ce premier calcul l'effet ortho n'est pas encore pris en compte

Pour les composés 72 et 73 les spectres sont présentés dans le tableau XVII D, nous avons porté dans le même tableau les δ calculés pour les carbones aromatiques (en introduisant les valeurs de Z_{CH_2S} précédemment calculées) ainsi que l'écart $\Delta \delta = \delta_{exp} - \delta_{calc}$. Ceci permet également de déterminer l'effet ortho.

3 - Rôle de l'effet ortho

Les différentes méthodes existantes paramétriques ou analogiques permettant de déterminer les déplacements chimiques en RMN ^{13}C de carbones (hétéro) aromatiques sont actuellement étudiées par M. SCHNEIDER dans notre laboratoire⁽³¹⁾ ; ce travail fera l'objet d'une thèse du chercheur cité, thèse où sera développée la méthode P.S.

Parmi les méthodes paramétriques actuellement utilisées, W. SMITH et al⁽³⁶⁾ proposent une équation dans laquelle ils introduisent l'effet ortho Q :

$$\delta = aF + bR + cQ + d$$

$$\text{avec } Q = \frac{P}{IR^3} \quad \text{et } P = \text{polarisabilité de la liaison C-X}$$

I = premier potentiel d'ionisation de l'élément X

R = longueur de la liaison C-X

Il ne s'agit pas pour nous de discuter cette méthode (voir réf.32) mais d'introduire un effet ortho expérimental⁽³⁷⁾ pour les composés aromatiques disubstitués en 1,2 qui font l'objet de notre étude.

En comparant les δ expérimentaux et les δ calculés des composés 63,64,72 et 73 (voir tableaux XVII C et D) nous constatons une bonne corrélation pour 64 et 73 composés disubstitués en 1,3 :

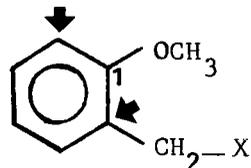
$$\left[\left| \sum \Delta \delta \right| = 2,5 \text{ et } 4,7 \text{ pour } 6 \text{ carbones d'où une erreur moyenne relative pour un seul carbone de } \frac{2,5}{6} = 0,4 \text{ et } \frac{4,7}{6} = 0,8 \text{ ppm} \right]$$

et une corrélation beaucoup moins bonne pour les composés disubstitués en 1,2 : 63 et 72

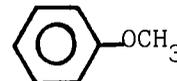
$$\left[\left| \sum \Delta \delta \right| = 10,2 \text{ et } 10,1 \text{ pour les } 6 \text{ carbones d'où une erreur moyenne relative de } \frac{10,2}{6} = 1,7 \text{ ppm} \right]$$

Si nous examinons au fond ces δ expérimentaux et calculés, nous constaterons que les écarts proviennent essentiellement des carbones :

- C₂ et C₆ en premier lieu
- C₁ et C₃ en second lieu

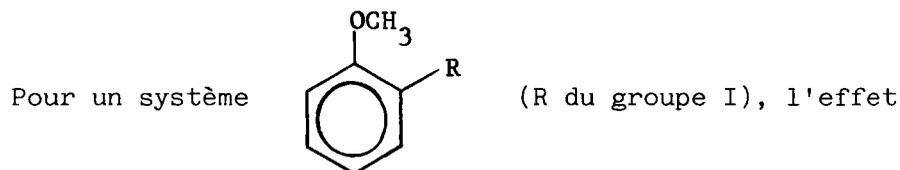


De là nous avons introduit notre propre définition de l'effet ortho pour un système monosubstitué au départ :



auquel on ajoute un deuxième substituant du groupe I (selon la définition de la méthode PS⁽³¹⁾ - Voir annexe 3).

Définition :



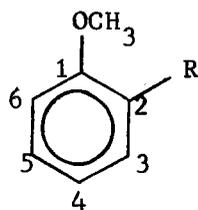
- positif pour le carbone C₂, négatif pour le carbone C₆ (valeur absolue identique)
- négatif pour le carbone C₁, positif pour le carbone C₃ (valeur absolue identique)

- en moyenne $\left| E.O. (C_2, C_6) \right| > \left| E.O. (C_1, C_3) \right|$

Cette définition a été établie d'après les constatations faites sur les résultats expérimentaux et calculés, en effet nous avons les valeurs suivantes :

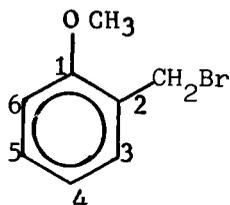
Carbones	$\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{Br}}$	$\Delta\delta_{\text{CH}_2\text{S}}$ +
C ₁	-1,6	-0,7
C ₂	2,7	3,6
C ₃	1,2	1,9
C ₆	-3,7	-3,0
Moyennes	(C ₂ , C ₆) _{moy} = 3,2	(C ₂ , C ₆) _{moy} = 3,3
	(C ₁ , C ₃) _{moy} = 1,4	(C ₁ , C ₃) _{moy} = 1,3

A partir de ces calculs nous avons adopté les valeurs suivantes pour l'effet ortho :



$$\begin{array}{lll}
 C_2 = + 3,2 & C_6 = - 3,2 & C_4 = 0 \\
 C_1 = - 1,3 & C_3 = + 1,3 & C_5 = 0
 \end{array}$$

Ainsi nous pouvons prévoir les déplacements chimiques pour les composés disubstitués en tenant compte de l'effet ortho, par exemple



$$\begin{aligned}
 \delta C_3 &= 128,5 + Z_{\text{OCH}_3}^{\text{méta}} + Z_{\text{CH}_2\text{Br}}^{\text{ortho}} + 1,3 = 130,8 \text{ ppm} \\
 \text{or } \delta C_3 &_{\text{exp}} = 130,7 \text{ ppm}
 \end{aligned}$$

$$\delta C_4 = 128,5 + Z_{\text{OCH}_3}^{\text{para}} + Z_{\text{CH}_2\text{Br}}^{\text{méta}} = 120,2 \text{ ppm}$$

$$\text{or } \delta C_4 \text{ exp} = 120,2 \text{ ppm}$$

Il nous faut donc tenir compte de l'effet ortho et modifier en conséquence les δ calculés portés dans les tableaux XVII C et D .

TABLEAU XVIII : VERIFICATION DU ROLE DE L'EFFET ORTHO

COMPOSES		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Bromométhyl-2	Expé.	157,2	125,7	130,7	120,2	128,7	110,5
<u>63</u> *	Calc. sans E.O.	158,8	123,0	129,5	120,8	129,1	114,2
	Calc. avec E.O.	157,5	126,2	130,8	120,8	129,1	111,0
Dibromométhyl-2,5	Expé.	157,0	126,0	130,7	120,8	139,3	111,2
<u>68</u>	Calc. sans E.O.	159,2	122,7	129,9	120,9	138,8	114,3
	Calc. avec E.O.	157,9	125,9	131,2	120,9	138,8	111,1
R-2	Expé.	156,9	126,9	130,2	120,3	127,7	110,5
<u>72</u> *	Calc. sans E.O.	157,6	123,3	128,3	120,1	127,0	113,5
	Calc. avec E.O.	156,3	126,5	129,6	120,1	127,0	110,3
R-2,4	Expé.	155,8	126,9	130,8	130,1	128,1	110,5
<u>76</u>	Calc. sans E.O.	155,2	123,0	127,2	129,6	125,9	113,2
	Calc. avec E.O.	153,9	126,2	128,5	129,6	125,9	110,0
R-2,5	Expé.	156,2	129,4	124,7	120,1	137,6	110,5
<u>77</u>	Calc. sans E.O.	157,3	120,9	128,0	119,0	136,5	112,4
	Calc. avec E.O.	156,0	124,1	129,3	119,0	136,5	109,2

* Pour ces deux produits (qui servent à déterminer l'E.O.) le calcul avec E.O. est évidemment meilleur que sans E.O.

Lorsque nous examinons les valeurs portées dans les tableaux précédents nous notons que l'E.O. positif sur le carbone C₂ n'est pas tout à fait égal en valeur absolue à l'E.O. sur le carbone C₆. Nous avons cependant adopté la même valeur absolue pour les deux carbones suite à une réflexion simple :

- Dans une société organisée (notre cas : 6 carbones sp² répartis sur les sommets d'un hexagone) les gains et les pertes doivent s'équilibrer, ceci implique que si un carbone s'enrichit (-3,7) il faut bien qu'un autre s'appauvrisse (+2,7)⁽³⁸⁾ ; l'écart entre -3,7 et + 2,7 étant plus ou moins bien réparti sur les autres membres (les autres carbones) de l'ensemble.

Cet écart entre dans les limites de nos erreurs, c'est pourquoi nous avons adapté l'E.O. général présenté ci-dessus.

4 - Vérification du rôle de l'effet ortho

Nous avons vérifié sur quelques produits trisubstitués le rôle et l'importance de l'E.O. (qui a été déterminé à partir de l'étude des spectres de deux composés disubstitués). Les résultats sont bien meilleurs en tenant compte de cet effet ortho (voir tableau XVIII).

5 - Prévisions des déplacements chimiques

Il est possible de prévoir les déplacements chimiques correspondant à de nombreux composés en tenant compte :

- des incréments Z connus⁽³⁴⁾ des substituants OH, OCH₃, CH₂Br
- des incréments Z que nous avons déterminés pour le substituant $-\text{CH}_2\text{S}+$ (ou $-\text{S} \emptyset$ ou $-\text{S}_2 \emptyset$)
- de l'effet ortho que nous avons défini

Dans les tableaux XIX A et B, nous avons donné un exemple de l'application de cet effet ortho⁽³⁹⁾. Cet exemple est évidemment très limité car on peut, à partir des données ci-dessus, prévoir les δ relatifs à de nombreux autres composés polysubstitués.

TABLEAU XIX A : DEPLACEMENTS CHIMIQUES CALCULES (PREVISIONS) POUR LES COMPOSES :

COMPOSES	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C aliphatiques
Bromométhyl-4 <u>65</u>	158,4	114,2	129,5	129,6	129,5	114,2	55,1
Dibromométhyl-2,3 <u>66</u>	157,9	126,3	140,0	120,9	129,5	110,7	55,1
Dibromométhyl-2,4 <u>67</u>	157,2	126,6	130,9	130,0	129,2	111,4	55,1
Dibromométhyl-2,6 <u>69</u>	158,9	123,4	129,2	121,2	129,2	123,4	55,1
Dibromométhyl-3,4 <u>70</u>	158,8	114,3	138,7	129,7	129,9	113,9	55,1
Dibromométhyl-3,5 <u>71</u>	159,5	113,6	139,0	120,6	139,0	113,6	55,1

Effet Ortho pour le Dibromométhyl-2,3 et le Dibromométhyl-2,4 ; pas d'effet ortho pour le Dibromométhyl-2,6 (la symétrie annule les effets selon notre principe)

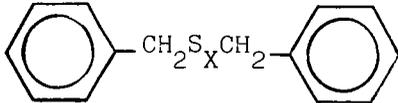
TABLEAU XIX B : DEPLACEMENTS CHIMIQUES CALCULES (PREVISIONS) DES COMPOSES

COMPOSES	C1	C2	C3	C4	C5	C6
R-4 <u>74</u>	156,3	113,5	128,3	129,9	128,3	113,5
R-2,3 <u>75</u>	156,0	125,4	139,1	119,0	126,7	107,9
R-2,6 <u>78</u>	156,5	123,0	125,9	119,8	125,9	123,0
R-3,4 <u>79</u>	156,0	112,4	137,8	128,8	128,0	111,1
R-3,5 <u>80</u>	158,1	110,3	138,6	118,2	138,6	110,3

Effet ortho pour le composé R-2,3 ; pas d'effet ortho pour le composé R-2,6

6 - Application des méthodes de calcul aux phénols bloqués

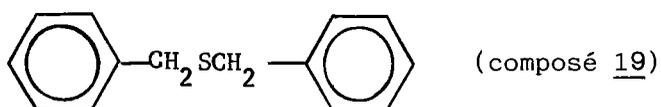
Nous avons déterminé précédemment les incréments Z_i du substituant : $-\text{CH}_2-\text{S} \begin{array}{c} | \\ + \end{array}$.

A partir des composés  , nous

avons pu déterminer les incréments du système :

↓ $-\text{CH}_2 - \text{S}_X - \text{CH}_2 - \text{Ar}$ (avec Ar variable compte tenu de la distance par rapport à la flèche)

Pour le système :



nous avons les déplacements chimiques expérimentaux suivants :

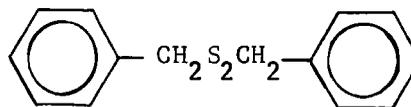
δ_{C_1}	δ_{C_2}	δ_{C_3}	δ_{C_4}
138,6	129,3	128,6	127,1

Ce qui implique les incréments suivants pour un substituant $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-\text{Ar}$

Z_1	Z_0	Z_m	Z_p
10,1	0,8	0,1	-1,4

Nous constatons donc que le substituant $-\text{CH}_2\text{S}_x\text{CH}_2-\text{Ar}$ appartient également au groupe I

Pour le composé 20 :



les attributions sont les suivantes :

C_1	C_2	C_3	C_4
137,1	129,3	128,6	127,2

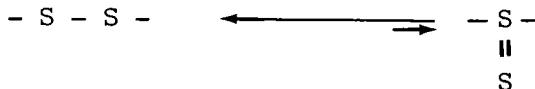
Soit les incréments suivants pour le système $-\text{CH}_2\text{S}_2\text{CH}_2\text{Ar}$

Z_1	Z_0	Z_m	Z_p
8,6	0,8	0,1	-1,3

groupe I

A partir d'un nombre de "soufres" égal à 2, se pose évidemment le problème des formes thiosulfoxydes car la fonction disulfure $-\text{S}-\text{S}-$ engendre des incréments différents de ceux de la fonction $-\text{S}-$.

La valeur que nous avons donnée ne correspond ni à l'une ni à l'autre des deux formes mais c'est une valeur dite "moyenne" liée à l'équilibre



En résumé pour un système : $-\text{CH}_2-\text{S}_x-\text{CH}_2\text{Ar}$

	Z_1	Z_0	Z_m	Z_p
x=1	10,1	0,8	0,1	-1,4
x=2	8,6	0,8	0,1	-1,3

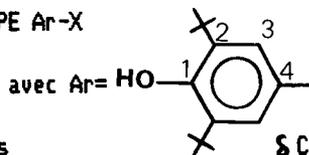
TABLEAU XX

COMPARAISONS DES δ EXPERIMENTAUX ET CALCULES DES POLYSULFURES ISSUS DE PHENOLS (bloqués)

COMPOSES		C1	C2	C3	C4	C5	C6
p.méthoxy dibenzyl sulfure <u>83a</u>	δ expé. δ calc.	158.0 157.3	113.4 113.9	129.2 130.2	129.5 130.5	129.2 130.2	113.4 113.9
p.méthoxy dibenzyl disulfure <u>83</u>	δ expé. δ calc.	158.6 157.4	113.5 113.9	130.0 130.2	129.0 129.0	130.0 130.2	113.5 113.9
m.méthoxy dibenzyl disulfure <u>82</u>	δ expé. δ calc.	159.2 158.8	114.4 114.6	138.4 138.0	121.2 121.2	129.0 129.5	112.6 112.5
o.méthoxy dibenzyl disulfure <u>81</u>	δ expé. δ calc. avec E.O. δ calc. sans E.O. *	156.7 158.2 159.5	125.3 125.6 122.4	130.3 131.5 130.2	119.6 120.5 120.5	128.3 128.1 128.1	110.1 110.7 113.9

* Ces valeurs sont données ici à titre comparatif; elles justifient l'introduction dans les calculs de l'EFFET ORTHO .
Les valeurs utilisées pour l'E.O. sont celles précédemment déterminées.

TABLEAU XXI : RMN C13 DES COMPOSES DU TYPE Ar-X



COMPOSES	δC Aromatiques				δC Aliphatiques					
	C1	C2	C3	C4	C (S-)	C (/)	CH2	CH3 (S-)	CH3 (/)	OCH3
<u>100</u>	153,8	136,1	128,1	125,5		34,1	47,3		30,1	
<u>102a</u>	151,7	135,6	125,2	131,9		34,2	41,1		30,2	
<u>107</u>	153,1	135,5	124,7	128,4		33,9			29,9	57,7
<u>101</u>	153,5	136,9	126,3	129,8		33,7	35,7		29,7	
<u>104</u>	152,2	135,5	125,1	128,2	42,0	33,7	34,0	30,1	29,8	
<u>105*</u>	151,5	135,4	125,6	128,0		34,0	**		30,1	
<u>105a</u>	152,4	135,6	125,1	128,6		34,0	41,6		30,1	
<u>106a</u>	152,8	135,8	125,9	128,4		33,8	42,9		29,9	
	C1'	C2'	C3'	C4'						
	137,1	129,2	128,3	127,2						

* Les valeurs sont déterminées à partir de mélanges à fort pourcentage du composé indiqué
Les carbones du C9H19 ne sont pas indiqués car trop nombreux (plus de 30 signaux
C9H19SH provient en effet d'une coupe industrielle)

** Le signal du CH2 est masqué par les signaux du C9H19 ; on peut le situer à 35 ppm.

On note que les valeurs des incréments pour 1 et 2 soufres sont identiques sauf pour le carbone porteur (C_1). On peut également prévoir que pour $x=3, 4$ etc.... les Z_i seront identiques ou très proches de ceux où $x=2$.

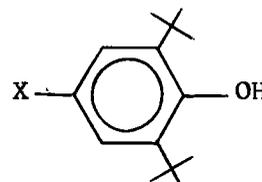
Vérifications

Nous avons vérifié la fiabilité des incréments précédents pour les composés aromatiques disubstitués par les groupements :

- $CH_2S_xCH_2Ar$. $Z_i =$ avec les incréments déterminés lors de ce travail
- OCH_3 $Z_i =$ avec les incréments déterminés par W. SIMON et al⁽³⁴⁾
(ce qui conforte notre démonstration)

Pour certains de ces composés nous disposons des δ exp. - Ces déplacements chimiques ainsi que ceux calculés sont portés dans le tableau XX. Nous constatons que les δ calc. sont très proches des δ exp. et que l'introduction de l'effet ortho (déterminé précédemment) améliore nettement les valeurs calculées, ce qui confirme de nouveau l'utilité de l'effet ortho.

VI - RMN ^{13}C DES POLYSULFURES DE TYPE :

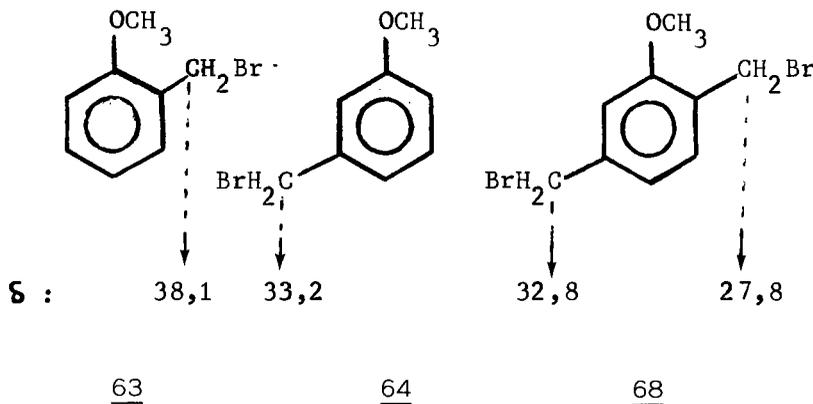


Comme nous l'avons indiqué dans la partie "synthèses chimiques" et comme pour les procédés industriels, ces produits sont souvent obtenus sous forme de mélanges.

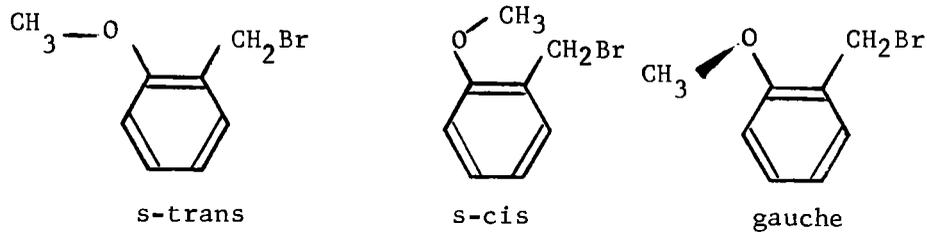
Pour le composé $ArCH_2S_xCH_2$ on note que le δ observé (42,9) pour le CH_2 implique la présence de deux soufres (au moins) et que la structure à un soufre est à écarter, car elle aurait donné un δ de 35ppm

Ceci explique bien la différence de comportement observée pour nos produits.

Pour les bromométhyl anisoles :



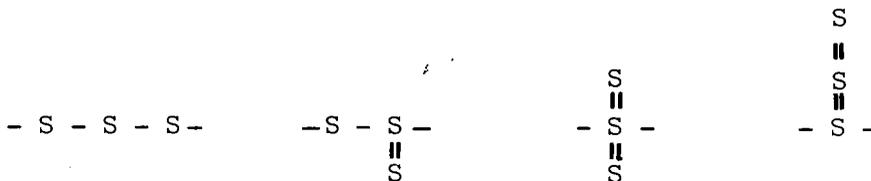
Pour les composés 64 et 68 on retrouve le même phénomène que celui exposé précédemment. Le cas de 63 est à part, pour ce composé il est possible qu'il existe un rotamère privilégié.



Ce rotamère privilégié, que nous ne pouvons distinguer, favorise l'apparition d'une charge positive plus importante sur le carbone du CH_2 et ainsi son existence explique le δ anormalement élevé.

2 - RMN et formes thiosulfoxydes

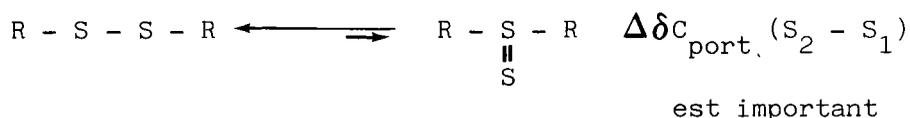
Un système polysulfure peut éventuellement exister sous diverses formes (voir chapitre thiosulfoxydes) :



$$\begin{array}{c} \text{S} \\ || \\ \text{R} - \text{S} - \text{R} \end{array}$$
 Pour un disulfure R - S - S - R, la forme thiosulfoxyde doit introduire une plus forte variation des δ des carbones les plus voisins des soufres.

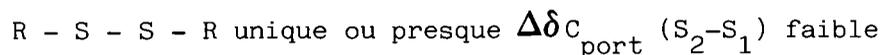
Nous nous sommes donc orientés à partir de ceci vers un classement des polysulfures présentés dans les tableaux X et XI en deux catégories.

Catégorie A : Pour un disulfure de ce type on aurait un certain pourcentage même faible de la forme thiosulfoxyde



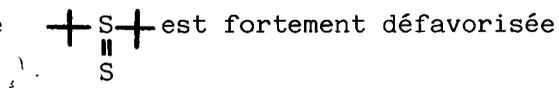
Les δ en ^{13}C seraient influencées par cette forme et le passage d'un composé en S, au composé en S_2 provoquerait une différence $\Delta\delta_{\text{C}}(\text{S}_2 - \text{S}_1)$ importante pour les carbones porteurs de soufre.

Catégorie B : Pour un disulfure de ce type on aurait un pourcentage négligeable de la forme thiosulfoxyde

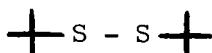


Le passage d'un composé en S, à un composé en S_2 provoquerait une différence $\Delta\delta_{\text{C}}(\text{S}_2 - \text{S}_1)$ faible.

Nous avons examiné de nouveau les résultats du tableau XIII (p.58) et nous avons constaté que les composés t.Bu S_2 t.Bu et $\emptyset\text{S}_2\emptyset$ appartiennent à la catégorie B et que les autres se rangeaient dans la catégorie A. Cette constatation pour le di-t.butyldisulfure est particulièrement nette, en effet la forme thiosulfoxyde



en égard à l'encombrement stérique au profit de la forme linéaire



Note :

Par comparaison, nous rappelons que la thiocétone $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ || \\ \text{S} \\ | \end{array}$ est particulièrement difficile d'accès⁽⁴⁰⁾, ce qui n'est pas le cas de la cétone $\begin{array}{c} | \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \\ | \end{array}$

Ce phénomène expliquerait la faible différence de δ entre le monosulfure 11 ($\delta = 45,3$ ppm) et le disulfure 12 ($\delta = 45,8$ ppm). Et par contre, pour les composés en S_3 (ou en S_4) qui sont moins encombrés au niveau du S=S, on peut de nouveau envisager l'existence même très partielle des formes thiosulfoxydes :

Pour un trisulfure $\begin{array}{c} | \\ \text{S} - \text{S} \\ || \\ \text{S} \\ | \end{array}$, par exemple

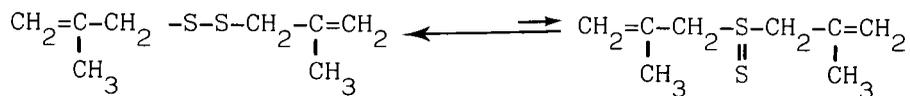
Pour un tétrasulfure $\begin{array}{c} | \\ \text{S} - \text{S} - \text{S} \\ || \\ \text{S} \\ | \end{array}$, par exemple

C'est en effet dans ce seul cas que l'on observe un $\Delta\delta$ non négligeable entre le composé en S_2 : 12 ($\delta = 45,8$ ppm) et le composé en S_3 :13 ($\delta = 48,6$ ppm) ou en S_4 :14 ($\delta = 48,9$ ppm) soit une différence $\Delta\delta(S_x - S_2) \approx 3$ ppm.

Pour le diphenyl disulfure $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_5$ une explication analogue est envisageable, mais dans ce cas un phénomène particulier vient s'ajouter à savoir la géométrie très particulière de ce composé qui opte dans l'espace pour une forme pseudo-sandwich⁽³²⁾ ce qui peut entraîner une modification des résultats.

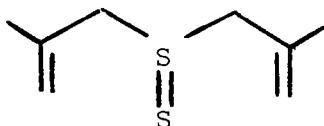
Le pourcentage des formes thiosulfoxydes doit donc varier dans le même sens que la différence $\Delta\delta$ observée entre les carbones de deux sulfures ; avec un $\Delta\delta$ grand, on doit donc s'attendre à une plus forte abondance de la forme S=S.

On aurait donc un pourcentage maximum de cette forme pour le composé 24 :



avec $\Delta\delta^{\text{C}} (\text{S}_2-\text{S}_1) = 8,6 \text{ ppm}$

Comme nous allons le voir dans le paragraphe S.M ,ceci est logique du fait de la répartition électronique très particulière pour ce produit qui se prête facilement à une sigmatropie 2-3



Remarque : Il ne nous a pas été possible de donner une estimation quand au pourcentage d'une forme thiosulfoxyde pour un composé en S_2 , car la RMN ^{13}C (ou ^1H) ne montre qu'un "système moyen". Il est vraisemblable que ce pourcentage est inférieur à 5 % (y compris pour le diméthallyl disulfure) et, comme nous l'avons montré, augmente pour les composés en S_3 ou en S_4 (voir S.M.).

Nous avons envisagé un moment d'effectuer des mesures en RMN à très basse température afin éventuellement de visionner ces deux formes. Compte tenu de nos moyens techniques nous avons dû renoncer devant le coût financier important de cette opération.

3 - Corrélations entre les caractéristiques spectrales en RMN des polysulfures et les propriétés mécaniques.

Ces corrélations seront exposées dans le chapitre des propriétés mécaniques.

B - ETUDE DES (POLY)SULFURES EN SPECTROMETRIE DE MASSE

I - INTRODUCTION

Lorsque nous avons débuté ce travail notre objectif n'était pas seulement de présenter une étude fondamentale des spectres de masse des (poly) sulfures (modes de fragmentation, réarrangements etc...) mais également de trouver une corrélation entre le comportement de ces composés face au bombardement électronique et celui qu'ils ont face aux tests mécaniques (voir chapitre III).

Pour atteindre cet objectif nous avons cherché à faire varier le plus possible les structures des (poly)sulfures afin d'avoir une gamme assez étendue de spectres. La démarche inverse qui aurait consisté à tester directement les (poly)sulfures sur les machines étant impossible compte tenu du coût élevé des essais mécaniques⁽⁴¹⁾.

Nous présenterons cette étude en examinant successivement :

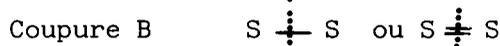
II - DETAILS EXPERIMENTAUX

III - SPECTRES DE MASSE DES POLYSULFURES (tableaux XXII à XXVII)

IV - DISCUSSION DES RESULTATS

1 - Pic moléculaire des polysulfures

2 - Fragmentations des polysulfures



élimination de SH

3 - Réarrangements des polysulfures :

PSa

PSb

PSc

PSd

- 4 - Cas particulier des monosulfures
- 5 - Cas spécifique des sulfures cycliques
- 6 - Cas spécifique des oligomères sulfures

V - CONCLUSION AVEC LES RAPPELS DES PRINCIPALES COUPURES ET
DES SIGNAUX INDICATEURS DE SOUFRE.

II - DETAILS EXPERIMENTAUX

Les spectres présentés au cours de ce mémoire ont été enregistrés en ionisation électronique (IE) à 70 eV et ce sont les valeurs relevées dans ces conditions que nous publions.

Des études plus poussées ont généralement été réservées aux mélanges industriels complexes. Toutefois et afin d' étayer certaines hypothèses, nous avons été amenés, même sur des (poly)sulfures à effectuer diverses mesures plus précises, à savoir :

- des spectres à bas voltage (10 à 15 eV) et des spectres en ionisation chimique (I.C. ; gaz ionisant généralement utilisé " NH_4^+ ") afin de déterminer avec précision la structure du pic moléculaire. Ces enregistrements ont été réalisés entre autres pour les composés avec un groupement méthallyle ainsi que pour les sulfures vinyliques. Nous avons porté sur la figure 1 un exemple réalisé en I.C. Pour tous les spectres réalisés en I.C. nous avons observé un comportement classique des polysulfures^(42,43) avec l'observation d'un pseudo-pic moléculaire à m+18 et/ou à m+1.

- des recherches de signaux métastables réalisées sur chaque chef de file d'une série de produits afin de mieux appréhender les schémas de fragmentation.

- des recherches en haute résolution (H.R.) réalisées afin de déterminer l'analyse élémentaire précise de certains signaux (voir entre autres m/z=64 pour le composé 17 ainsi que m/z=74 pour le composé 34).

TABLEAU XXII: S.M. POLYSULFURES ACYCLIQUES

R : SATURE

m/z	Di n.Bu . (poly) sulfures			Di sec. Bu . Disulfure	
	<u>3 f.c.</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>6</u>	
	S3 %	S2 %	S1 %	S2 %	
210	42				
209					
178	6	38		24	
154	5				
146			25		
122	15	35		32	
117			5		
103			12		
91			11		
90	12		24		
89	70		12		
64	18	1		1	
61			88		
57	100	100	35	100	
56	25	10	100		
55	45	10	25		

Di t.Bu . (poly) sulfures

m/z	<u>14</u>	<u>13</u>	<u>12</u>	
	S4 %	S3 %	S2 %	
242	0.1*			* valeurs non significatives obtenues avec un facteur multiplicatif programmé par l'ordinateur
210	1*	11		
186	0.5*			
178	0.8*		10	
154	2	20		
122	5	1	10	
90	10			
89		4		
64	15	4	1	
57	100	100	100	
41	70	58	35	

TABLEAU XXIII : S.M. POLYSULFURES ACYCLIQUES

R : INSATURE

m/z	Diméthallyl (poly) sulfures			Diallyl disulfure (Ref. 47)	
	<u>25</u>	<u>24</u>	<u>23</u>		
	S3 %	S2 %	S1 %	m/z	S2 %
206	2				
174	6				
142	2	53	82		
109	14	12	19	146	8
95	4	40	44	114	8
88	9	4	9	113	4
87	100	50	93	99	5
86	8	37	82	81	15
85	10	24	53	73	15
71	5	17	42	67	60
64				64	1
56	10	14	30		
55	100	100	100	54	25
41	22	81	84	41	100

TABLEAU XXIV : S.M. POLYSULFURES ACYCLIQUES R : AROMATIQUE

Diphényl (poly) sulfures

	<u>18</u>	<u>17</u>	<u>16</u>	<u>15</u>	<u>16</u>
m/z	S4 %	S3 %	S2 %	S1 %	S2 %
282	2				
250	22	90			
218	68	95	100		100
186	2		9	100	15
185	2	30	28		15
154	12	46	38	6	10
141	55	80			
110	25	50	15		15
109	98	100	87	3	60
77	40	65	36	10	10
69	20	60	53		
65	45		53		
64	100	70	1	1	
51	25	70	53	17	

Dibenzyl (poly) sulfures

	<u>22</u>	<u>21</u>	<u>20</u>	<u>19</u>	<u>20</u>
m/z	S4 %	S3 %	S2 %	S1 %	S2 %
310	30				
278	45	60			
247	25	65			
246	80	100	6		4
232					4
214	45	65	10	35	20
213	70	100	2		
200					10
182					10
181	25	80	2		
153	10	35	1		
124	11	40	2	2	
123	65	90	4	25	10
122	25	60	5	10	
121	45	80	6	5	20
91	100	100	100	100	100
77	65	50	4	9	10
65	65	50	11	20	18
64	40	50	1		
51	42	50	2	5	5

TABLEAU XXIV: S.M. POLYSULFURES ACYCLIQUES R : AROMATIQUE
(suite)

p.t.Bu .diphényl disulfure		p.nitro diphényl disulfure		o.méthoxy diphényl disulfure	
<u>28</u>		<u>29</u>		<u>30</u>	
m/z	%	m/z	%	m/z	%
330	60	308	90	278	100
316	37	293	10	232	4
315	63	278	15	230	5
166	23	183	12	214	4
165	27	171	15	200	5
151	88	155	90	160	4
150	100	149	55	154	6
135	27	138	40	141	12
133	1	125	100	140	71
121	38	124	75	139	22
91	43	111	35	138	21
64	1	109	83	137	14
57	38	108	80	125	39
.....					
o.méthoxy dibenzyl disulfure		p.méthoxy dibenzyl disulfure		64 disulfure thiophénique	
<u>81</u>		<u>83</u>		<u>31</u>	
m/z	%	m/z	%	m/z	%
306	5	306	2	258	0
241	18	274	4	226	1
153	3	153	3	194	2
121	100	152	12	129	2
91	85	151	18	128	2
65	18	121	100	127	3
		91	5	97	100
		78	12	64	2
		77	10	45	25
		64	4		

TABLEAU XXV : S.M. POLYSULFURES ACYCLIQUES MIXTES

Monosulfures α -éthyléniques

m/z	<u>37</u>	<u>36</u>	<u>35</u>	<u>34</u>	<u>33</u>
172	100				
158		45			
144		2	100	100	
130	50	6			100
129	60	30	20	20	
116				80	
115		5		25	85
101			15	20	
97	45	20	35		
96	50	55	50		
95	95	65	35		
88				10	
87	75	25	15	30	
84				35	25
83				60	65
82				7	10
81	75	100	95	10	
79	15	45	25		
75				20	40
74				55	55
73				10	40
69	25	20	17	30	18
67	23	35	25	40	58
59	88	95	45	90	30
57		7		60	55
55	62	71	62	40	48

Monosulfures α -éthyléniques

m/z	<u>41</u>	<u>40</u>	<u>39</u>	<u>38</u>
156	80	75		
142			85	
128				75
114	58	85	20	
113	17	27	35	25
100				14
86	15	25	30	
81	100	100	100	100
80	47	50	85	57
79	25	30	55	40

n-Butyl Méthallyl Sulfure 27 (f.c.)

m/z	%
144	60
101	12
89	18
88	75
87	38
73	10
57	10
56	20
55	100

TABLEAU XXVI : S.M. POLYSULFURES CYCLIQUES

Polysulfures cycliques saturés (S alignés) f.c.

	<u>53</u>	<u>52</u>	<u>51</u>
m/z	S5 %	S4 %	S3 %
216	10		
184	5	28	
160	12		
152	60	10	100
128	2	5	
120	15	30	2
96	5	3	8
88	35	13	50
87	65	16	98
73	9	5	18
64	98	40	50
55	100	100	95

Polysulfures cycliques saturés (S non alignés) f.c.

	<u>48</u>	<u>49</u>	<u>47</u>	<u>46</u>
m/z	S4 %	S4 %	S3 %	S3 %
240	15	30		
208			25	30
152	60	100	28	30
120	40	20	15	20
106			25	10
89	10	8	28	25
88	25	35	30	45
87	55	55	50	75
73	5	9	9	9
64	15	50	10	5
55	100	75	100	100

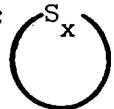
TABLEAU XXVII : S.M. D'OLIGOMERES POLYSULFURES (f.c.)

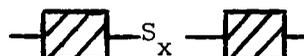
	A-S-C(Me)2-CH2-S-A	A-S2-C(Me)2-CH2-S-A	A-S2-CH2-C(Me)2-S-A
m/z	%	%	%
262	-	1	1
230	1	-	-
207		15	10
175	5	5	5
143	75	35	40
129	5		
119		10	15
101	10	5	5
87	100	100	100
64		22	25
55	90	90	95

Avec A: CH2 = C(Me)-CH -

III - SPECTRES DE MASSE DES POLYSULFURES

Les spectres de masse expérimentaux des polysulfures sont présentés dans les tableaux XXII à XXVII, ils sont classés de la façon suivante :

- Tableau XXII: polysulfures acycliques⁽⁴⁴⁾ : RS_xR ; R saturé
- Tableau XXIII: polysulfures acycliques : R insaturé non aromatique
- Tableau XXIV: polysulfures acycliques : ArS_xAr ; Ar aromatique, y compris $Ar'CH_2$
- Tableau XXV : polysulfures acycliques RS_xR' , $R \neq R'$
- Tableau XXVI : polysulfures cycliques : 
- Tableau XXVII: oligomères polysulfurés acycliques



IV - DISCUSSION DES RESULTATS

La discussion sur les spectres de masse a été menée en tenant compte des corrélations avec les propriétés mécaniques (voir chapitre III et remarques ci-dessous).

Un premier examen des spectres nous amène à distinguer deux grandes séries de composés :

- Ceux qui possèdent au moins deux soufres et qui peuvent donner lieu à une coupure $- S \begin{array}{c} \vdots \\ \div \\ \vdots \end{array} S - [\text{ou } S \begin{array}{c} \vdots \\ \div \\ \vdots \end{array} S]$

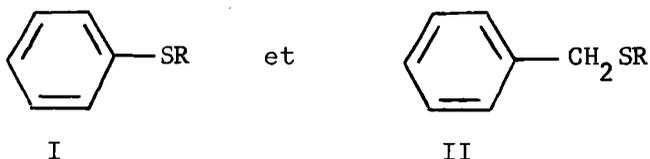
- Les monosulfures qui ne peuvent évidemment donner lieu à ce type de coupure.

Ceci nous conduit à discuter successivement :

- du pic moléculaire des mono et polysulfures⁽⁴⁵⁾
- de la fragmentation des polysulfures⁽⁴⁵⁾
- des réarrangements spécifiques des polysulfures
- des fragmentations et réarrangements des monosulfures

Remarque

Au cours des essais mécaniques nous avons constaté une différence de comportement entre les deux systèmes



Dans un premier temps nous avons examiné les spectres de masse des composés analogues non aromatiques : les composés du type IV.

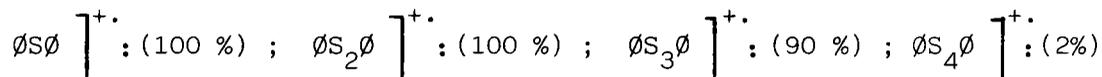


Puis nous avons réexaminé les spectres de masse des composés de type III⁽⁴⁶⁾ au vue des résultats obtenus à partir des composés de type I, II et IV dont nous disposions.

1. Pic moléculaire des polysulfures.

L'intensité du pic moléculaire d'un polysulfure est fonction de sa structure, nous pouvons noter en particulier :

- ArS_xAr : pour ces composés le pic moléculaire est souvent intense (signal 100 %). A partir de x=3, l'intensité du pic moléculaire diminue de façon spectaculaire :



- ArCH₂S_xCH₂Ar : pour ces composés nous n'avons observé aucune règle, en fait c'est le fragment m/z = 91 qui détermine l'évolution (voir plus loin).

- RS_xR : nous avons observé des signaux intenses $\bar{m}/z = 122$ (100 %) pour C₂H₅S₂C₂H₅⁽⁴⁷⁾, moyens $\bar{m}/z = 178$ (38 %) pour le composé 7 ou faibles $\bar{m}/z = 178$ (10 %) pour le composé 12.

- Sulfures allyliques : ce cas est caractéristique, en effet si pour x=1 le pic moléculaire est intense [$\bar{m}/z = 142$ (82 %)] ; pour x=2 ou x=3 il est pratiquement invisible en I.E. Nous exploiterons cette caractéristique lors de la discussion sur les réarrangements.

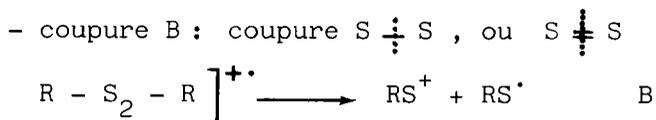
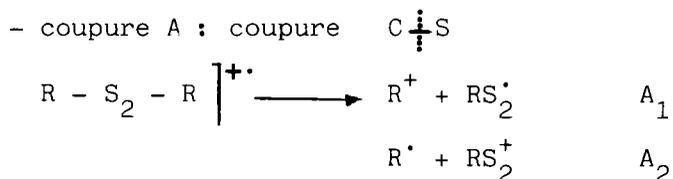
- Oligomères polysulfurés : pour ces composés le pic moléculaire n'est pas observé en I.E.

- Autres sulfures :

Pour les autres sulfures nous n'avons pas pu repérer de critère caractéristique, on note cependant que pour tous les monosulfures le pic moléculaire intense (ou moyennement intense) est toujours visible sur les spectres.

2. Fragmentations des polysulfures.

Nous avons retenu deux modes de fragmentation principaux pour les polysulfures (pour simplifier nous avons concrétisé ces coupures sur un disulfure).



Nous avons noté p.115 (tableau XXIX C) que pour un disulfure la coupure A_1 est largement prioritaire (obtention de R^+ et de RS_2^{\cdot}) car la coupure A_2 conduisant à RS_2^+ n'est jamais observée pour les disulfures symétriques étudiés.

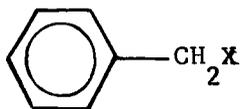
Ceci est important pour notre étude car les monosulfures mixtes que nous avons étudiés ne se comportent pas de la même manière (voir plus loin). Malheureusement nous n'avons jamais réussi à préparer des polysulfures mixtes purs⁽⁴⁸⁾ pour pouvoir comparer.

Le cas des tri et tétra sulfures est plus compliqué à cause des réarrangements très importants pour ces produits, et les comparaisons pour ces cas sont plus difficiles.

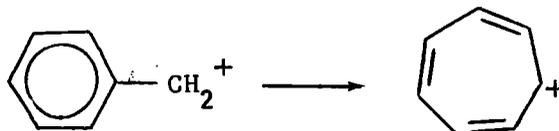
Si nous examinons les polysulfures par familles nous noterons les faits résumés ci-dessous :

- Polysulfures benzyliques : $ArCH_2S_xCH_2Ar$

Ces produits ont un comportement analogue à celui de toutes les molécules du type :



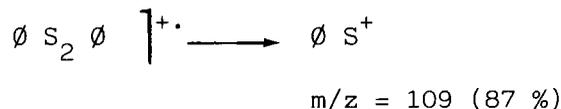
Quelque soit X, le signal le plus intense du spectre est toujours $C_7H_7^+$ (coupure A)



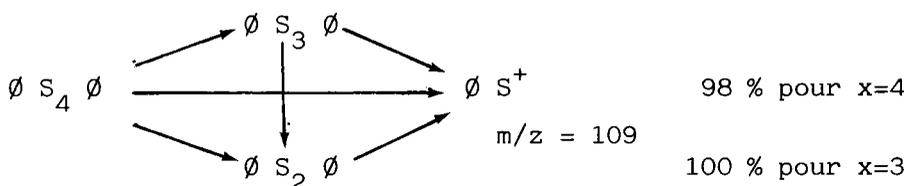
Dans ce cas le signal correspondant à une coupure B est très peu intense pour $x=2$ (4%) mais plus élevé pour $x=3$ (90 %) ou pour $x=4$ (65 %).

- Polysulfures aromatiques Ar-S_x-Ar

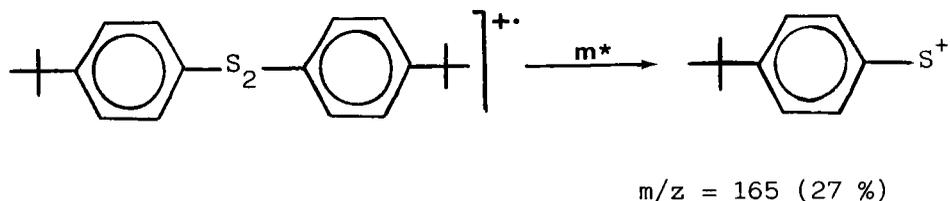
La fragmentation principale est de type B, pour x=2 on a :



Cette fragmentation a été observée de même pour les composés analogues à 3 ou 4 sulfures où elle est encore plus intense du fait du réarrangement PSd ; toutefois on ne peut pas savoir si cette fragmentation procède directement et uniquement du pic moléculaire :



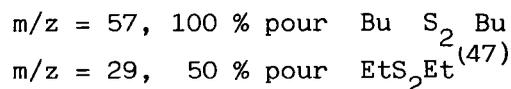
Ce phénomène est valable aussi pour les composés substitués sur le noyau aromatique ; ainsi par exemple :



Pour ce composé la coupure A est pratiquement inexistante.

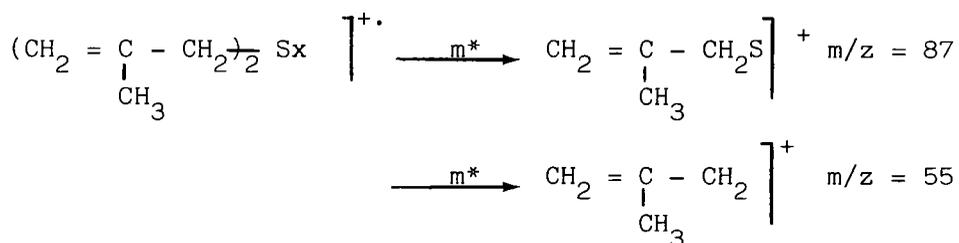
- Polysulfures aliphatiques : R-S_x-R

Pour ces polysulfures, les réarrangements propres à chaque système prennent le pas sur les fragmentations ; on note, cependant que si la coupure A est observée pour tous les produits il n'en est pas de même pour la coupure B (voir tableau XXIX C).



- Polysulfures allyliques $(\text{CH}_2 = \underset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2)_2 \text{S}_x$

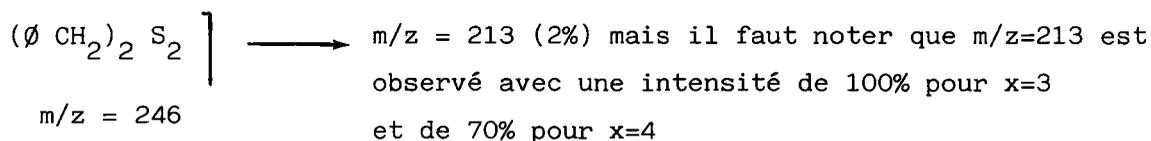
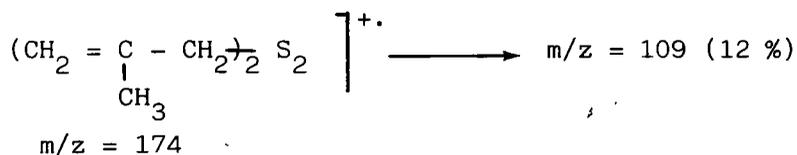
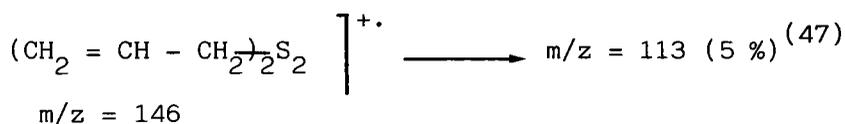
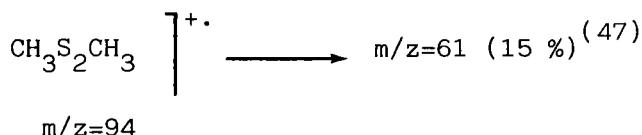
Pour ces produits nous avons observé les deux types de fragmentation A et B, les passages précisés ci-dessous ayant été vérifiés grâce à la présence de signaux métastables.



Note sur l'élimination de 'SH

Une autre fragmentation intervient parfois pour les polysulfures, c'est l'élimination de l'entité 'SH à partir du pic moléculaire (ce cheminement a été vérifié grâce à des signaux métastables). Cette élimination a été classée dans le paragraphe fragmentation car un pic moléculaire de masse paire conduit à un fragment de masse impaire ; cependant le mécanisme que nous proposons fait appel à un réarrangement éventuel de la molécule de départ.

Cette fragmentation, non générale, a été observée avec :

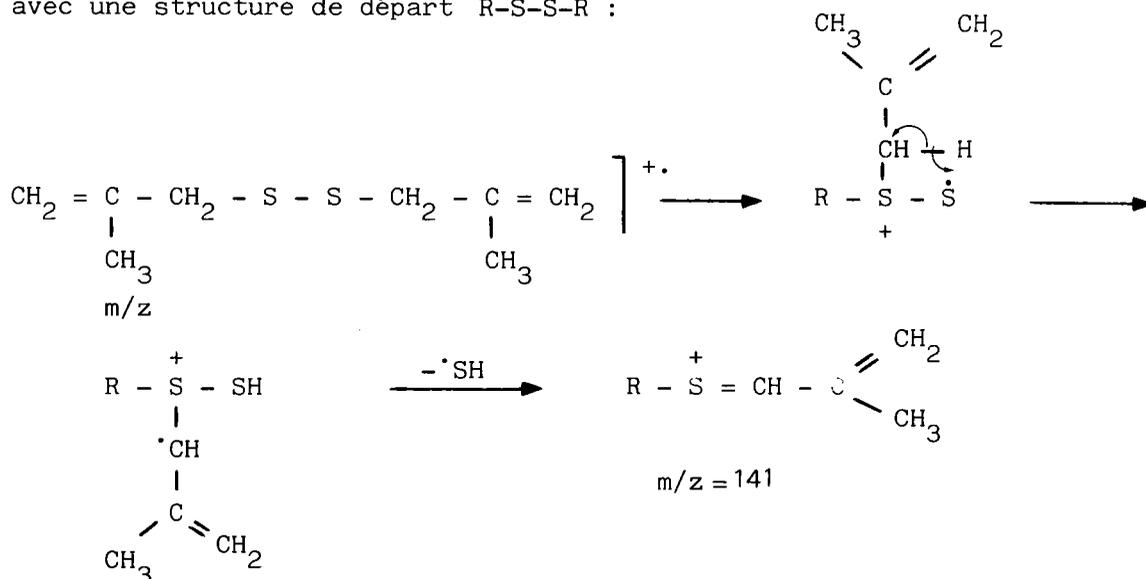


Le mécanisme que nous allons proposer pour l'élimination de $\cdot\text{SH}$ implique l'existence d'une forme thiosulfoxyde pour le polysulfure ou pour le moins d'un "réarrangement thiosulfoxyde" de la molécule.

En effet l'écriture $\text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{R} \rightleftharpoons \text{R} - \overset{\text{S}}{\underset{\text{S}}{\text{S}}} - \text{R}$ peut donner après impact électronique les entités $\text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{R} \left[\cdot \right]^+$ et $\text{R} - \overset{\cdot}{\underset{\text{S}^+}{\text{S}}} - \text{R}$

Si nous prenons l'exemple du système : $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{S}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$

avec une structure de départ R-S-S-R :



L'élimination de $\cdot\text{SH}$ procéderait non seulement de l'aptitude migratoire des groupements mais comme nous allons le voir de l'existence des polysulfures sous forme de thiosulfoxyde avec un pourcentage non négligeable.

Nous notons dans ce domaine deux remarques essentielles :

- L'élimination de $\cdot\text{SH}$ est toujours observée avec les polysulfures allyliques (voir réf.47 et ce travail), nous verrons que pour ces composés nous proposons le plus fort pourcentage de forme thiosulfoxyde.

- Dans la série des polysulfures dibenzyliques $\text{OCH}_2\text{-S}_x\text{-CH}_2\text{O}$, ce sont les composés en S_3 et S_4 qui donnent le plus fort pourcentage pour le signal $m/z=213$ [$\text{O-CH}_2\text{-S=CH-O}$], ceci s'expliquerait par le fait qu'à partir de $x=3$, la forme thiosulfoxyde est plus abondante que dans le cas du composé en S_2 .

Afin de compléter notre travail, nous avons étudié le comportement du composé $\text{O S}_2 \text{O}$. Ce composé donne lieu également à l'élimination de $\cdot\text{SH}$ (vérification des signaux métastables) mais dans ce cas l'explication est plus complexe que précédemment.

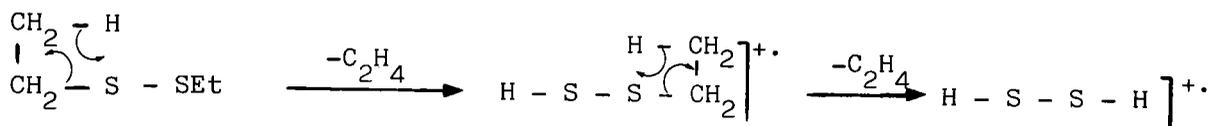
3. Réarrangements spécifiques des polysulfures.

Dans les études de spectrométrie de masse des (poly)sulfures nous avons mis en évidence 4 types de réarrangement notés PSa, PSb, PSc et PSd⁽⁴⁹⁾. En effet ces composés donnent aussi bien des réarrangements que des fragmentations ce qui est relativement rare en chimie organique.

1 - Réarrangement PSa

Description

Ce type de réarrangement, que nous avons mis en évidence sur de nombreux polysulfures aliphatiques ($\text{R S}_x \text{R}$) avait été déjà mentionné en 1966 par S.LAWESSON et al⁽⁴⁷⁾. Nous avons pris un exemple simple le diéthyldisulfure pour expliquer ce mécanisme.



Composés qui ne donnent pas le réarrangement PSa

- $\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$ car on ne peut pas éliminer un éthylénique neutre
- $(\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2)_2\text{S}_2$: l'élimination de $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ n'est pas observée

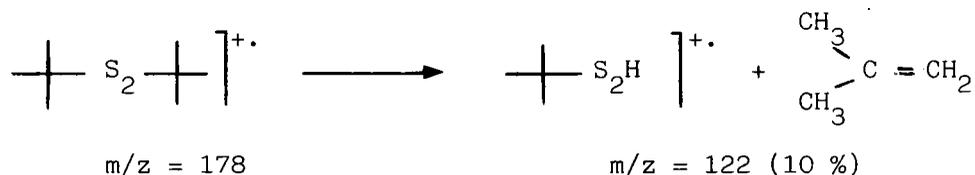
- $(\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2)_2 \text{S}_x$: Aucun éthylénique n'est observé
- $\emptyset \text{S}_x \emptyset$: l'élimination de  n'est pas observée
- $\emptyset \text{CH}_2 \text{S}_x \text{CH}_2 \emptyset$

Composés donnant un réarrangement PSa

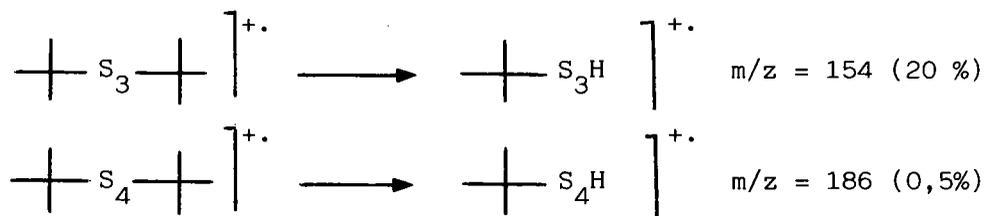
Ce sont les sulfures aliphatiques RS_xR ($\text{R} \neq \text{CH}_3$) qui donnent en général ce type de réarrangement.

(Voir à ce sujet la publication de S. LAWESSON et al⁽⁴⁷⁾ et nos propres travaux).

Parmi notre contribution dans ce domaine on peut citer :



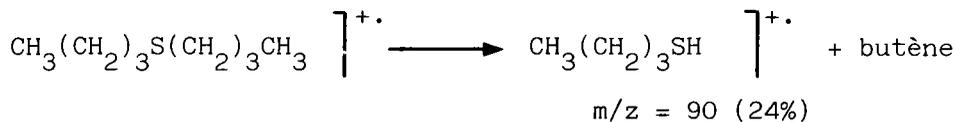
Le réarrangement PSa s'applique aux disulfures cités précédemment. Nous avons voulu vérifier si on pouvait également l'envisager pour les composés à 3 ou 4 soufres. Un examen des tableaux XXII à XXVI permet d'affirmer que ceci est possible, ainsi par exemple :



Ce résultat n'avait jamais été signalé à notre connaissance .

Cas particulier

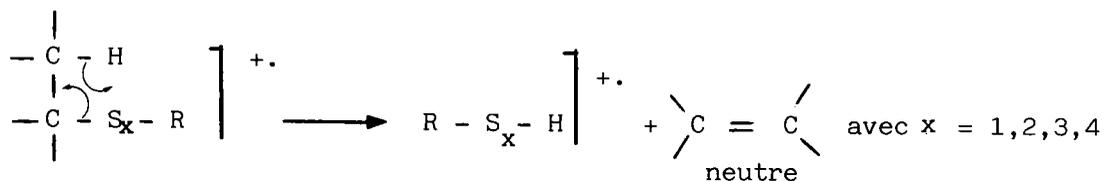
Nous avons observé ce réarrangement avec un seul monosulfure : le dibutylsulfure.



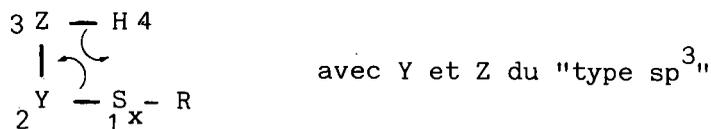
Nous ne nommerons pas ce réarrangement PSa (voir à ce sujet le paragraphe cas particulier des monosulfures, élimination de RSH).

Conditions nécessaires au réarrangement PSa

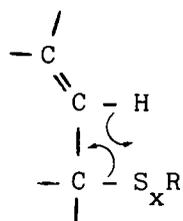
Pour la 1ère étape, la plus importante, il faut un système du type :



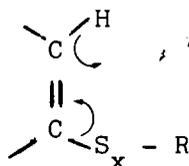
Par analogie nous pensons que ce réarrangement PSa fonctionne pour x quelconque avec un système à 4 centres.



Par contre, il s'avère que le réarrangement PSa n'est pas observé sur les carboressp², ainsi



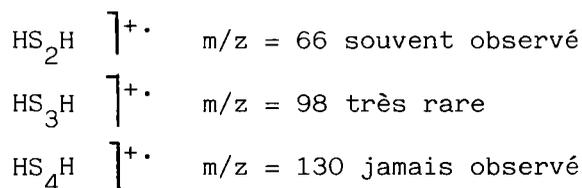
non observé



non observé

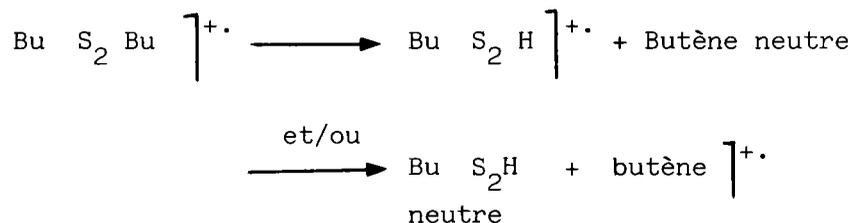
voir paragraphe "coupure spécifique des monosulfures"

La 2ème étape si elle peut se dérouler, est moins caractéristique que la première ; d'une façon générale on peut donc écrire que :

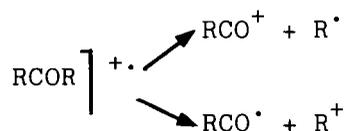


Remarque

Le réarrangement PSa donne $\text{RS}_x\text{H} \left]^{+\cdot}$; on pourrait aussi envisager l'obtention d'une entité alcène $\left]^{+\cdot}$. On a en effet deux processus théoriques possibles, exemple :



Un cas similaire est celui bien connu de la fragmentation des cétones⁽⁵⁰⁾ :



Comme pour les cétones, les polysulfures évoluent vers l'une et/ou l'autre structure selon l'aptitude de la charge à se fixer soit sur RS_xH soit sur l'alcène. En général c'est l'entité $\text{RS}_x\text{H} \left]^{+\cdot}$ qui est prédominante et nous considérerons cette obtention comme spécifique du réarrangement PSa.

Il est en effet souvent difficile de mettre en évidence une entité alcène $\left]^{+\cdot}$ du fait de sa masse faible et ceci ne peut pas être considéré comme caractéristique d'un composé sulfuré (voir cas particulier des monosulfures).



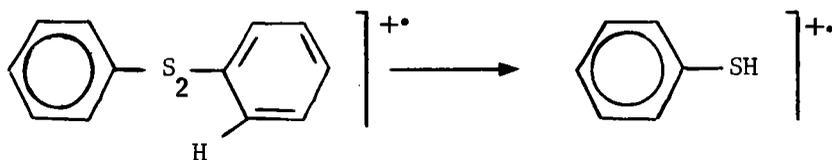
2 - Réarrangement PSb

Comme nous l'avons mentionné précédemment le réarrangement PSa n'est pas observé pour les polysulfures aromatiques ArS_xAr .

Ces polysulfures, à partir de $x=2$ conduisent à un autre réarrangement, non décrit dans la littérature, que nous avons nommé PSb.

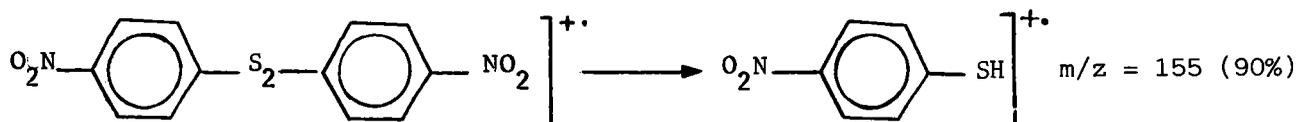
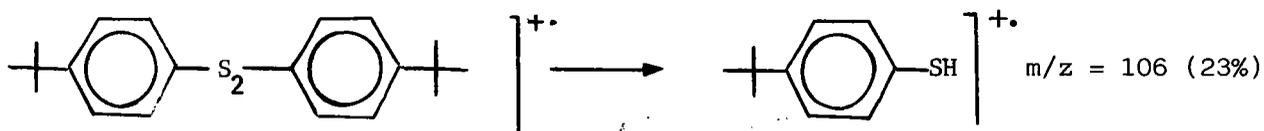
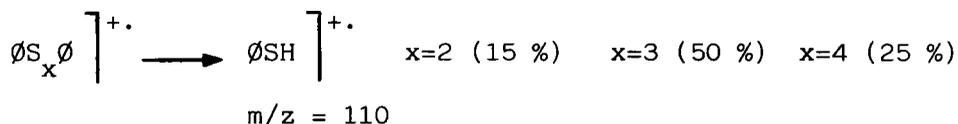


Nous n'avons pas élucidé totalement le processus de formation de $\text{ArSH} \left]^{+\bullet}$, nous pensons cependant qu'il y a simultanément élimination d'un atome de soufre (pour $x=2$) et migration d'un hydrogène en ortho sur le cycle aromatique :



Cette molécule a une forme géométrique très particulière⁽³²⁾ (forme pseudo sandwich) qui favorise la migration de l'hydrogène en ortho.

Nous avons observé ce réarrangement uniquement pour les polysulfures de type ArS_xAr , ainsi :



3 - Réarrangement PSc : obtention de $m/z = 64; S_2^{+}$.

Ce réarrangement., déjà décrit dans la littérature⁽⁴⁷⁾, conduit à l'ion radical S_2^{+} , la structure de cet ion ayant été vérifiée en H.R. Comme précédemment, ce réarrangement n'est pas observé pour tous les polysulfures et pour une série donnée il est plus abondant lorsque le nombre de soufres est important, ainsi on a l'intensité du signal $m/z = 64$ en pourcentages suivants :

- $CH_3S_2CH_3$ (25 %)
- EtS_2Et (5%)
- $\text{---} S_x \text{---}$ x=2 (1%) ; x=3 (4%) ; x=4 (15%)
- $\text{---} S_x \text{---}$ x=2 (1%) ; x=3 (70%) ; x=4 (100%)
- $\text{---} CH_2S_xCH_2 \text{---}$ x=2 (1%) ; x=3 (50%) ; x=4 (40%)

D'une façon générale nous avons remarqué que ce réarrangement PSc est important pour les composés qui ne donnent pas de réarrangement PSa. Ceci montre que ces deux réarrangements dépendent essentiellement de la structure du polysulfure initial.

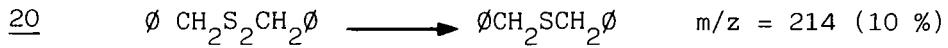
Nous avons noté une seule exception, les composés allyliques 24 et 25 qui ne donnent ni le PSa ni le PSc ; ceci s'expliquera par un quatrième réarrangement exposé ci-après.

4 - Réarrangement PSd = élimination de soufre

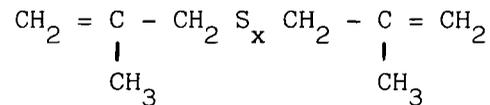
Ce réarrangement a été observé avec tous les polysulfures : en effet l'élimination d'un ou plusieurs atomes de soufre est un processus caractéristique de ces composés.

Ce réarrangement dépend essentiellement du nombre d'atomes de soufre du polysulfure.

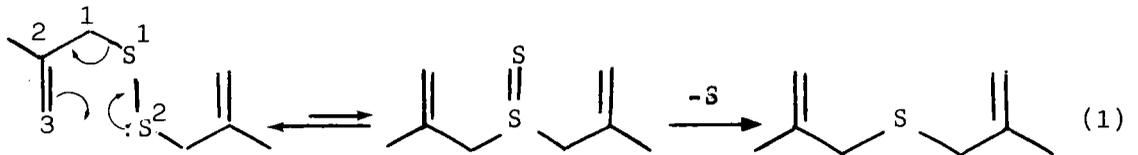
Ainsi avec $Z = R$ ou/et Ar :



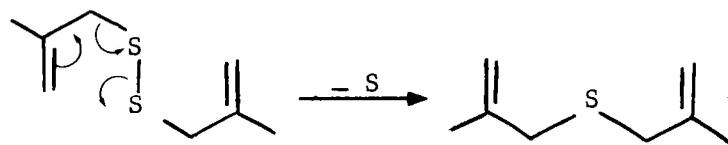
Le réarrangement PSd est particulièrement remarquable chez les polysulfures allyliques :



En effet la structure électronique particulière de ces produits favorise l'élimination de soufre et notre équipe de recherche a proposé une sigmatropie (2,3) à partir de la forme thiosulfoxyde pour expliquer ce réarrangement⁽⁵¹⁾ :



D'autres migrations électroniques peuvent expliquer l'élimination de soufre, ainsi :



Cependant nous pensons que la réaction (1) est plus probable. Ce résultat est conforté par les réactions que nous avons observées avec $\emptyset_3\text{P}$ (voir thiosulfoxydes) où dans les conditions expérimentales seuls les sulfures allyliques donnent une réaction de désulfuration.

TABLEAU XXVIII

EVOLUTION DES % OBSERVES AVEC LE NOMBRE DE SOUFRE(S) POUR LES REARRANGEMENTS PSc et PSd en FONCTION DE x

PSc		x=2	x=3	x=4	
t.Bu (S)x t.Bu	m/z=64	1%	4%	15%	
Phényl (S)x Phényl	m/z=64	1%	70%	100%	
Benzyl (S)x Benzyl	m/z=64	1%	50%	40%	
PSd		x=1	x=2	x=3	x=4
Phényl (S)x Phényl	m/z=154	6%	38%	46%	12%
	m/z=186		9%	-	2%
	m/z=218			95%	68%
	m/z=250				22%
Benzyl (S)x Benzyl	m/z=214		10%	10%	45%
	m/z=246			100%	80%
	m/z=278				45%

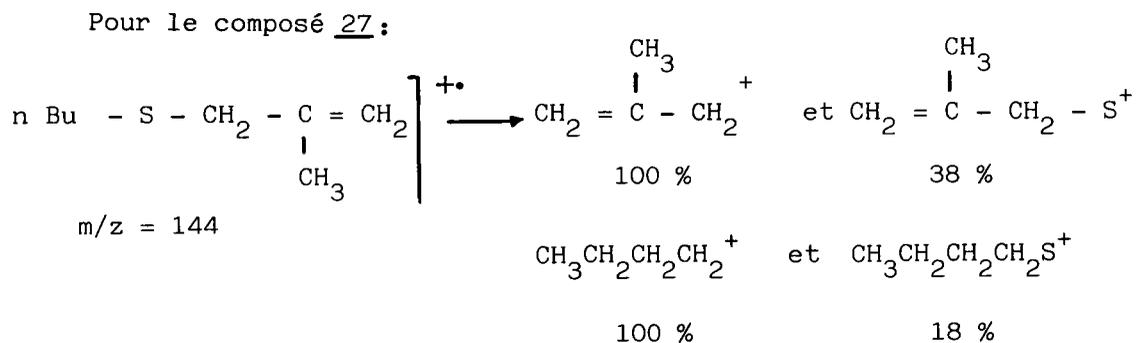
4. Cas particulier des monosulfures.

Nous avons signalé à plusieurs reprises le comportement particulier de ces composés car ils ne peuvent donner ni la fragmentation B ni le PSc. Nous n'allons pas reprendre ici ce que nous avons énoncé pour les polysulfures. Nous nous contenterons d'examiner les problèmes spécifiques de ces produits.

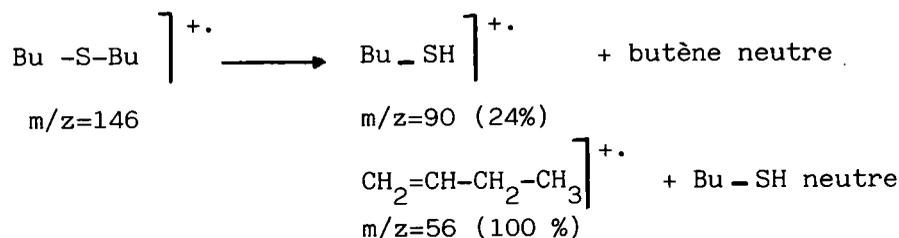
D'une façon générale (voir tableau XXIX B) les monosulfures donnent :

- la fragmentation A

Nous observons dans certains cas 4 signaux dus à ce type de fragmentation lorsque le composé de départ est un monosulfure mixte, ainsi :



- un réarrangement proche de PSa pour les composés aliphatiques ; ainsi :

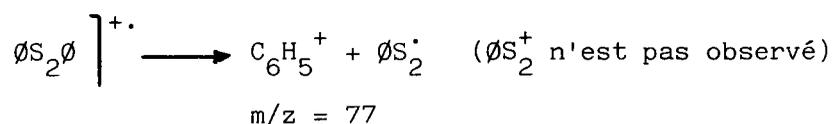


En plus ces monosulfures ont des caractéristiques propres qui dépendent de leur structure et que nous détaillons ci-dessous.

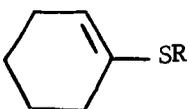
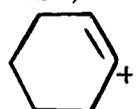
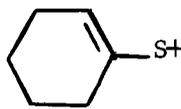
Spécificités des monosulfures

a) - Pour la fragmentation A

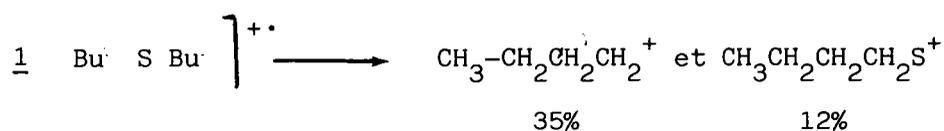
Nous avons vu cette fragmentation pour les polysulfures, elle donne une coupure A_1 , par exemple :



Pour les monosulfures les deux coupures A_1 et A_2 sont observées, cependant la coupure A_1 est prioritaire.

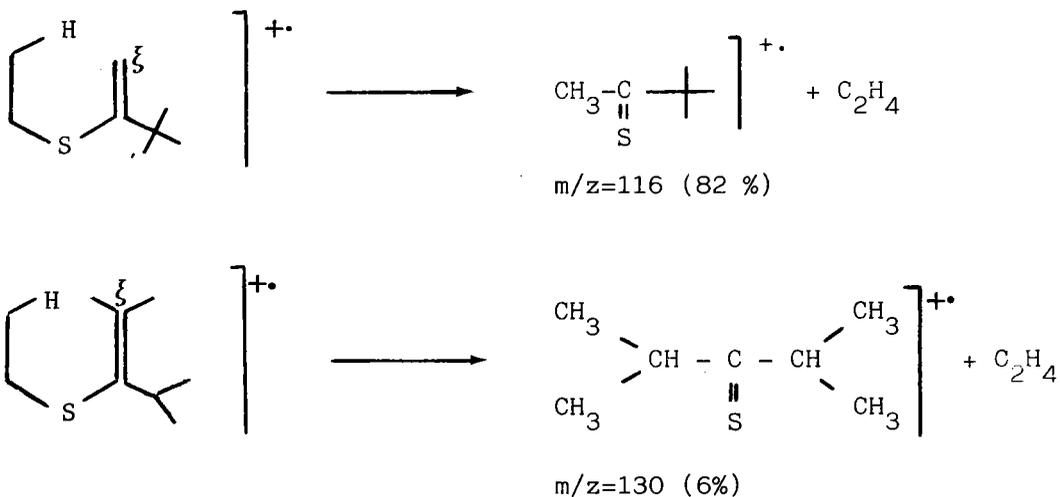
		A_1 (élimination de RS^\bullet) $m/z=81$	A_2 (élimination de R^\bullet) $m/z=113$
			
<u>38</u>	R=Me	100%	23%
<u>39</u>	R=Et	100%	34%
<u>40</u>	R=Pr	100%	27%
<u>41</u>	R=iPr	100%	17%

Cette prédominance de A_1 est valable pour tous les monosulfures, ainsi par exemple pour un sulfure symétrique :



b)- Pour le réarrangement de Mac Lafferty

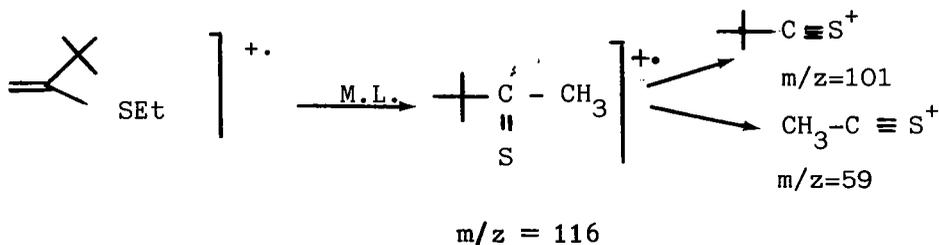
Ce réarrangement a été observé pour les polysulfures qui comportent un système à 6 centres. Il est particulièrement bien mis en évidence avec les monosulfures α ou β éthyléniques. Les fragments obtenus sont souvent très intenses en particulier lorsque le carbone ξ comporte un minimum de substituants, ainsi:



Ce type de fragmentation permet de distinguer facilement les sulfures en SCH_3 (qui ne donnent pas ce mode de réarrangement) des sulfures en SEt et SPr .

Par ailleurs il est important de noter ici que ce réarrangement des sulfures éthyléniques en SEt ou en SPr conduit en fait à une thiocétone et on retrouve pour un sulfure toutes les fragmentations caractéristiques des thiocétones⁽⁵²⁾.

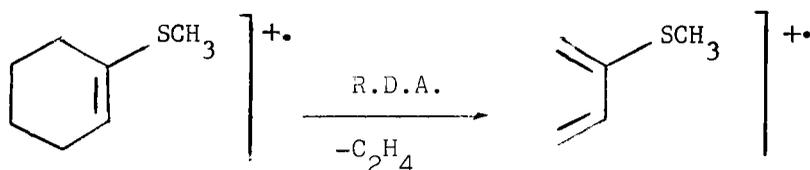
Pour le composé 34 on a par exemple :



c)- Pour le réarrangement de Mac Lafferty (M.L.) et le Retro Diels-Alder (R.D.A.).

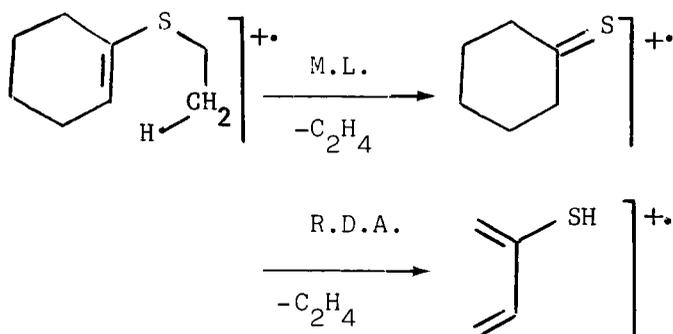
Pour les cyclohexenyl-sulfures on peut distinguer deux catégories :

- Les composés en SCH₃ qui ne donnent lieu qu'au R.D.A.



m/z=100 (15%)

- Les composés en SR (R≠CH₃) qui peuvent donner aussi bien le M.L. que le R.D.A.

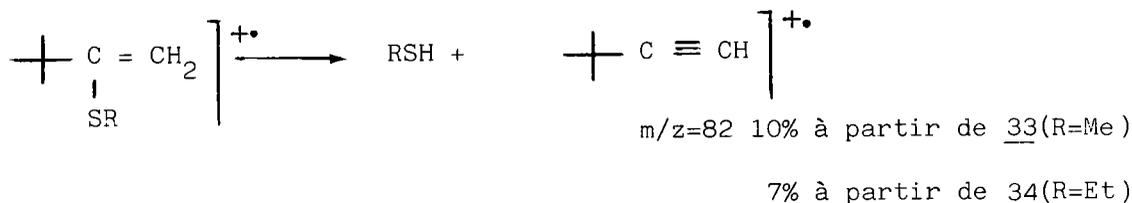


m/z=114(20%)

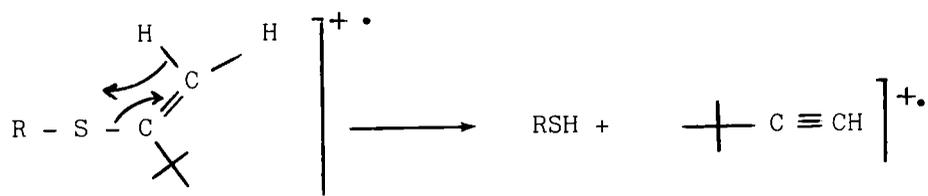
D'une façon générale on peut dire que les deux modes de coupure sont effectifs lorsque la structure du produit de départ le permet.

d) - Elimination de RSH (voir réarrangement PSa)

Ce mécanisme, probablement très proche de celui que nous avons proposé pour le réarrangement PSa, est souvent observé pour les monosulfures α-éthyléniques, en effet on a par exemple :

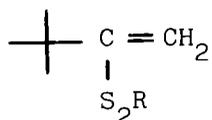


Nous proposons un mécanisme identique à celui du réarrangement PSa on aurait alors :



Il semblerait donc que ceci remette en cause la proposition que nous avons faite pour le réarrangement PSa ; nous pensons qu'il n'en est rien, en effet :

- Nous ne pouvons pas vérifier ce réarrangement sur un système disulfuré car nous ne savons pas préparer les composés de type :

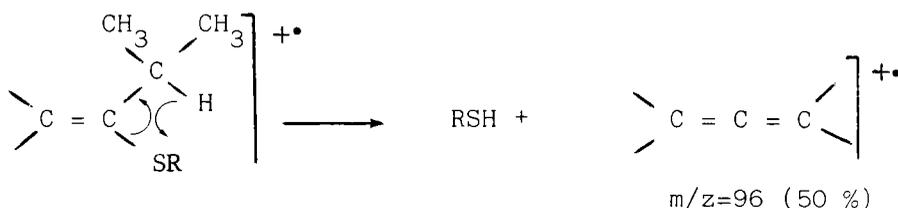


- Les polysulfures, suite à un réarrangement PSa, conduisent à un système $RS_xH \left[\begin{array}{c} + \\ \cdot \end{array} \right]$ et à l'alcène neutre correspondant [sauf justement le cas particulier du monosulfure Bu-S-Bu (voir page 107) qui donne aussi bien Bu-SH $\left[\begin{array}{c} + \\ \cdot \end{array} \right]$ que butène $\left[\begin{array}{c} + \\ \cdot \end{array} \right]$]

- Cette élimination de RSH conduit uniquement à des hydrocarbures insaturés $\left[\begin{array}{c} + \\ \cdot \end{array} \right]$ et non à RSH $\left[\begin{array}{c} + \\ \cdot \end{array} \right]$.

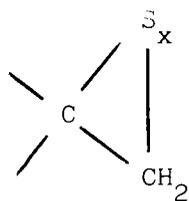
C'est pourquoi nous maintenons, pour l'instant, cette distinction en considérant l'élimination de RSH (molécule neutre) comme une spécificité des monosulfures. Ce réarrangement sera noté PSm.

Il faut remarquer également que cette élimination de RSH peut conduire à un allène, ainsi :

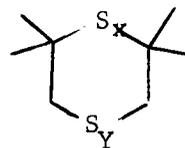


5. Cas spécifique des sulfures cycliques.

Nous disposons des spectres de masse de deux types de ces produits :



$x = 3, 4, 5$
série SC_1



$x + y = 3, 4$
série SC_2

qui proviennent tous des fractions chromatographiques ce qui signifie que nous n'avons jamais isolé le polysulfure à l'état pur.

Cependant pour les produits présentés dans le tableau XXVI (p. 90) nous sommes certains de la structure proposée d'où le sigle f.c. utilisé.

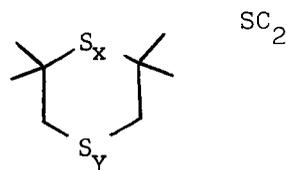
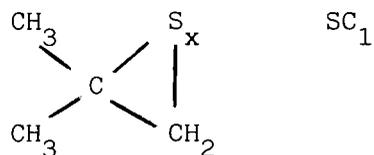
Pour ces composés nous retrouvons les principales fragmentations évoquées précédemment pour les polysulfures avec bien entendu les spécificités provenant des formes cycliques pour ces produits.

Les principales caractéristiques de ces sulfures cycliques sont résumées (sous forme comparative abrégée) dans le tableau XXIX A.

Il faut noter que nous ne pouvons pas à ce jour, comparer directement les propriétés mécaniques de ces produits purs à ceux des autres polysulfures étudiés plus loin, cependant nous sommes persuadés qu'ils participent pour une large part aux très bonnes propriétés mécaniques des mélanges dans lesquels ils sont présents⁽¹⁴⁾.

Tableau XXIX A

Résumé des propriétés caractéristiques des polysulfures cycliques



*Pas de réarrangement PSa

*idem

*Pas de réarrangement PSb

*idem

*Réarrangement PSc (qui donne m/z=64) toujours intense.

*Réarrangement PSc (qui donne m/z=64) intense pour 3 sulfures alignés (x=3)

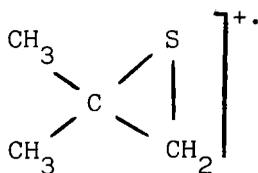
*Dans le prolongement de ce réarrangement on note pour ces produits que tous les signaux Sx⁺ sont visibles.

*En dehors de ce réarrangement PSc à m/z=64 (S₂⁺) nous n'avons aucun signal à m/z=96, 128, 160... ce qui est logique compte tenu de la

(voir m/z=64 (S₂), 96 (S₃), 128 (S₄) 160 (S₅))

structure des produits préparés et ce qui constitue une différence importante avec les composés SC₁

*Signal à m/z=88



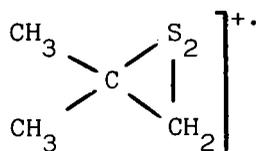
*idem

toujours présent, ceci correspond à une élimination successive de soufre(s) (réarrangement PSd)

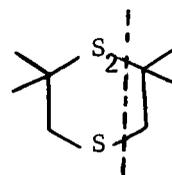
et en plus on peut parfois obtenir les signaux (120 par exemple) de deux façons différentes.

(voir selon les produits m/z=184 ; 152, 120 et 88).

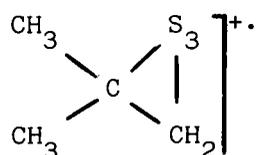
Ainsi m/z =120



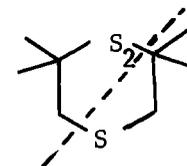
m/z = 152



m/z=152



m/z = 120

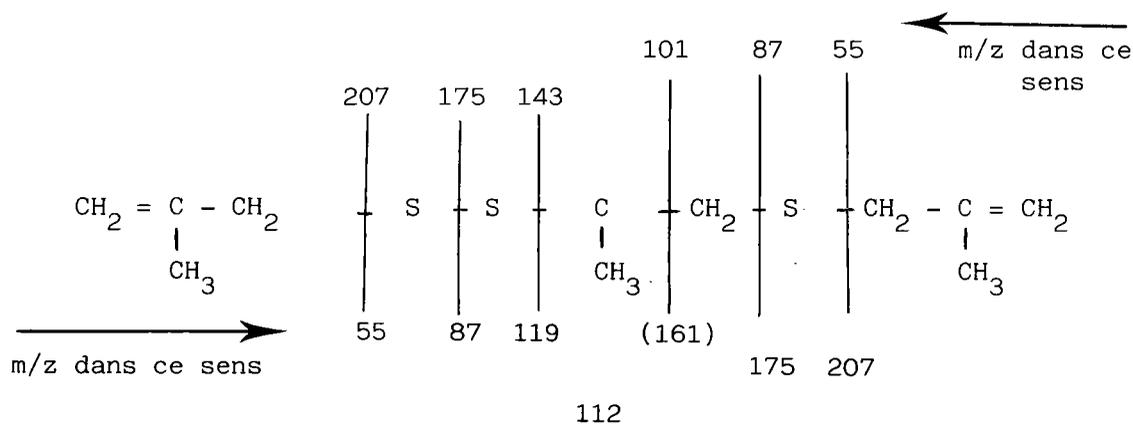


*signal m/z=73 faible mais présent il correspond probablement à 88-CH₃

*idem

6. Cas spécifique des oligomères cycliques.

Nous avons noté que les sulfures cycliques présentent les mêmes réarrangements déjà trouvés dans le cas des polysulfures et l'absence des fragmentations A et B pour cause de cycle ; par opposition les oligomères sulfurés donnent essentiellement des fragmentations proches de A et de B mais que nous n'avons pas notées car elles sont trop nombreuses. On a des coupures $S \begin{array}{c} | \\ \vdots \\ | \\ \vdots \\ | \end{array} C$ et $C \begin{array}{c} | \\ \vdots \\ | \\ \vdots \\ | \end{array} C$ que nous avons illustrées sur le composé 112 pris comme exemple



On peut noter que ces composés se fragmentent très simplement et que parmi toutes les coupures théoriques possibles seule la fragmentation $m/z=161$ n'est pas observée.

Pour les produits 112 et 113 qui ont deux sulfures alignés, nous avons noté en plus des fragmentations citées, la présence du signal $m/z=64$ (PSc).

V - CONCLUSION

Pour faciliter la lecture nous proposons dans les tableaux XXIX B et C un récapitulatif des coupures caractéristiques des monosulfures et disulfures avec dans le schéma 2 une illustration de ces coupures sur des exemples sélectionnés.

Mais afin d'aller plus loin dans les généralisations nous proposons un modèle hypothétique avec les diverses coupures théoriques principales possibles (voir schéma pour RS_xR).

TABLEAU XXIX B

RESUME DES COUPURES CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX MONOSULFURES

COMPOSES	m/z et % observés pour les coupures principales						
	M+	A1	A2	PSm	PSd	RML/RDA	
Di n.Bu . Sulfure <u>1</u>	146 25%	57 35%	89 12%	90 24%	56 100%		
Di Methallyl Sulfure <u>23</u>	142 82%	55 100%	87 93%			86 et 56 82% 30%	
Di Phényl Sulfure <u>15</u>	186 100%	77 10%	109 3%		154 6%		
Di Benzyl Sulfure <u>19</u>	214 35%	91 100%	123 25%				
Et (t.Bu)-1 Vinyl Sulfure <u>34</u>	144 100%	83 60%	115 25%	82 7%		116 80%	
Cyclohexyl-1 Et. Sulfure <u>39</u>	142 85%	81 100%	113 35%	80 85%		114 20%	

TABLEAU XXIX C

RESUME DES COUPURES CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX DISULFURES

COMPOSES	m/z et % observés pour les coupures principales								
	M+	A1	A2	B	PSa	PSb	PSc *	PSd *	-SH
Di Méthyl Disulfure	94 68%		79 50%	47 30%			64 28%		61 15%
Di Ethyl Disulfure	122 100%	29 50% ?		61 8%	94 60% **		64 10%		
Di n.Bu Disulfure <u>2</u>	178 38%	57 100%			122 35%		64 1%		
Di t.Bu Disulfure <u>12</u>	178 10%	57 100%			122 10%				
Di Methallyl Disulfure <u>24</u>	174 0%	55 100%		87 50%			142 53%	109 12%	
Di Phényl Disulfure <u>16</u>	218 100%	77 36%		109 87%		110 15%	64 1%	186 9%	185 28% ?
Di Benzyl Disulfure <u>20</u>	246 6%	91 100%		123 4%		124 2% ?	64 1%	214 10%	213 2% ***

* signaux plus intenses pour x=3 ou x=4 (voir tableau XXVIII)

** la deuxième étape donne m/z= 66(70%) ; H-SS-H

*** ce signal est beaucoup plus intense pour x=3(100%) et pour x=4(70%)

? . pour m/z=29 (Di Et.diS) le pourcentage observé n'est pas significatif

. pour m/z=124 (composé 20) nous n'avons aucune preuve de son origine; ce signal très peu intense peut provenir d'un autre cheminement que celui indiqué

. pour m/z=185 (composé 16) voir texte

Schéma 2

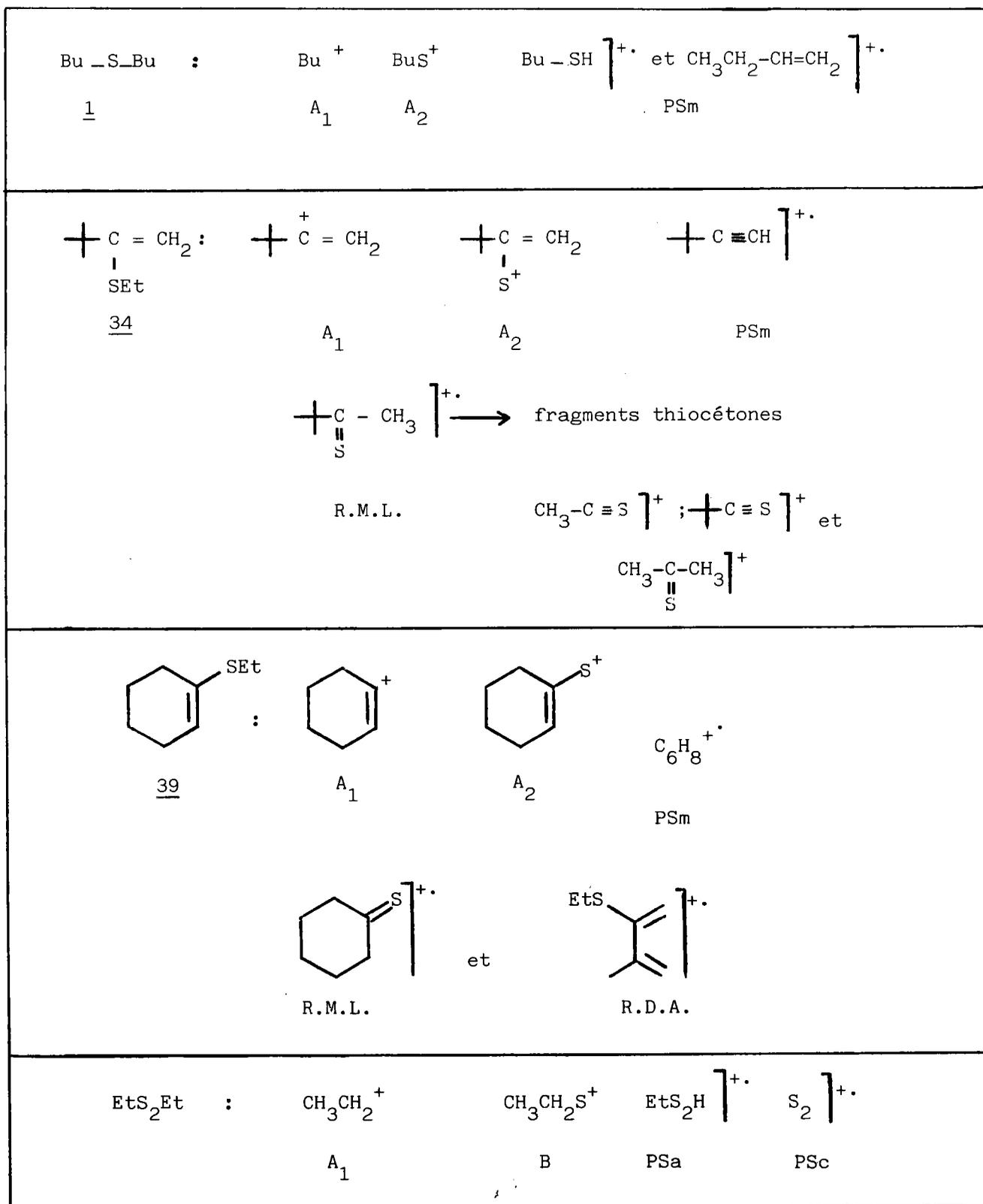
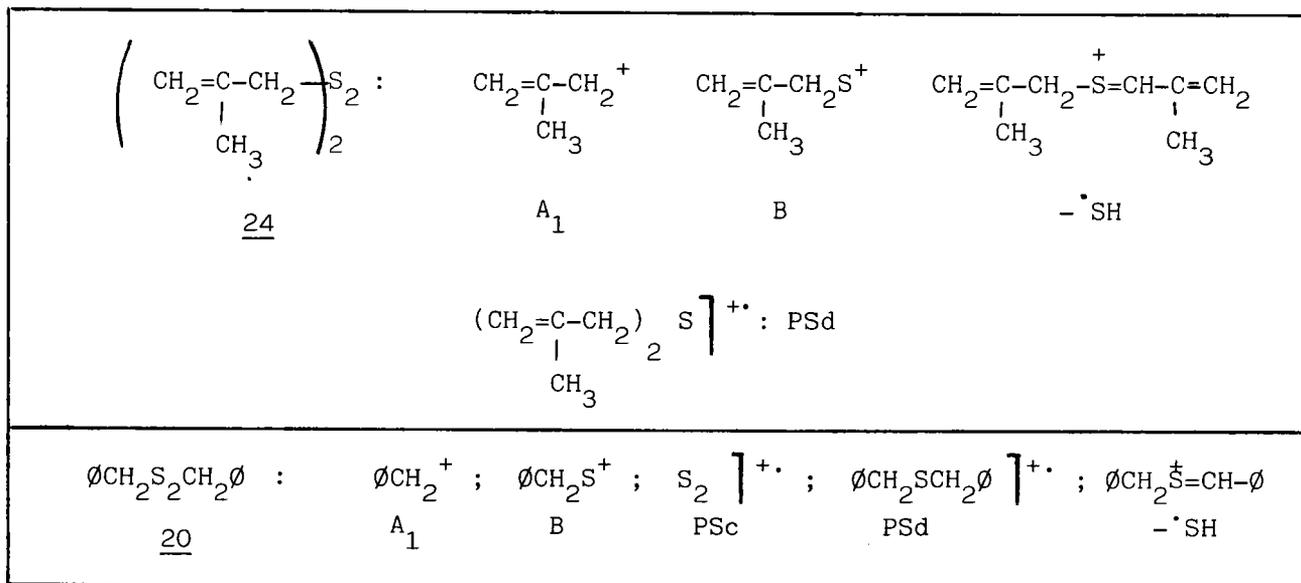
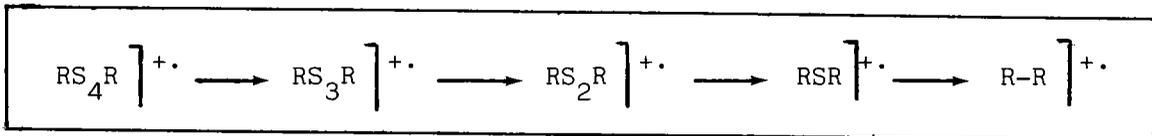


Schéma 2 (suite)



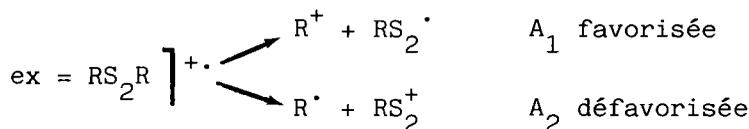
Rappel = Une coupure B est du type S|S ou S|S ; de ce fait pour les monosulfures la coupure A₂ (qui donne RS⁺) peut se confondre avec une coupure B (qui donne aussi RS⁺ pour un disulfure RS₂R), mais il faut bien noter que les monosulfures ne peuvent donner lieu à une coupure de type B.

Schéma pour $\underline{R S R}_x$



Cet ensemble hypothétique peut donner :

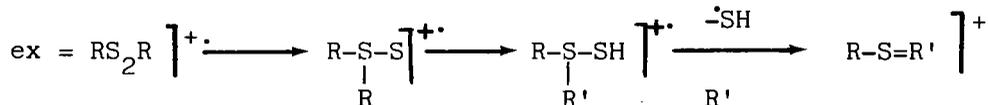
- fragmentation A : on obtient R^+ de préférence à RS_x^+



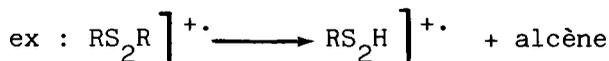
- fragmentation B : on obtient surtout RS_2^+ et RS^+



- perte de $\cdot SH$: on obtient $R-S=R'$ avec $R': R-H$

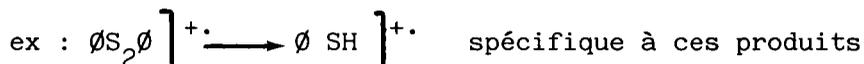


- PSa : on obtient $RS_{x-H} \left]^{+\cdot}$



Pour nous le réarrangement PSa correspond à une élimination d'un fragment neutre non sulfurée (un alcène). Ceci est valable si R peut donner un alcène.

- PSb : on obtient $RS_{x-n}H \left]^{+\cdot}$ $n < x$



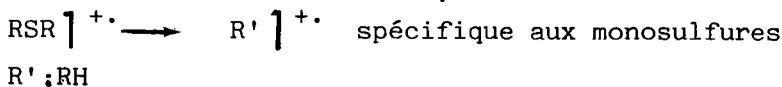
- PSc : on obtient une entité S_2^+

Dans certains cas particuliers on peut avoir S_3^+ , S_4^+ etc....

- PSD = on obtient $RS_{x-n}R \left]^{+\cdot}$



- PSm = on obtient un alcène $\left]^{+\cdot}$



- R.M.L. ; R.D.A. : selon les structures de départ.

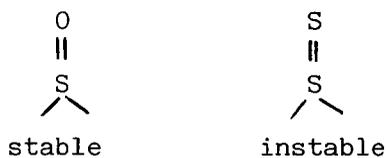
C - FORMES THIOSULFOXYDES

I - INTRODUCTION

En 1982 G. KUTNEY et col.⁽⁵³⁾ ont publié une mise au point très documentée sur les formes thiosulfoxydes des polysulfures en considérant :

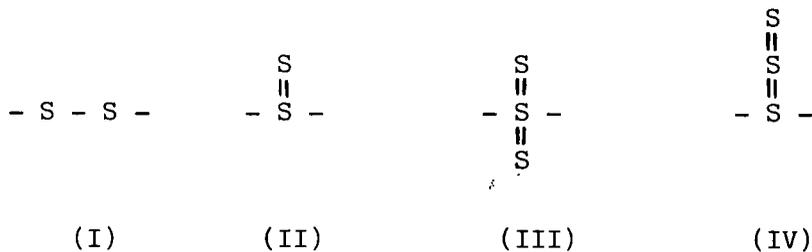
- les composés qui comportent une fonction $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{S} = \text{S} \end{array}$
- les intermédiaires de synthèse pour lesquels la même fonction $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{S} = \text{S} \end{array}$ a été évoquée.

Par rapport à un système sulfoxyde, il est démontré que le système thiosulfoxyde est instable :



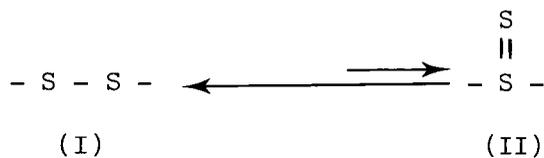
et que son existence propre dépend pour une large part⁽⁵³⁾ des atomes (par exemple N, O ou F) situés au voisinage immédiat de la fonction $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{S} = \text{S} \end{array}$.

Pour les composés ne comportant que les atomes C, H et S il est admis⁽⁵³⁾ que la forme stable correspond au système où les atomes de soufres sont alignés (I), cependant de nombreux auteurs⁽⁵³⁾ ont envisagé l'existence de la forme (II) comme intermédiaire de synthèse, d'autres proposent également des formes de type (III) ou (IV) :



Notre contribution dans ce domaine est de mettre en évidence les cas où les formes thiosulfoxydes peuvent éventuellement être évoquées pour les polysulfures afin d'expliquer certaines réactivités chimiques ou spectroscopies particulières.

Afin d'être plus clair il faut noter que nous tenterons de voir si l'équilibre :



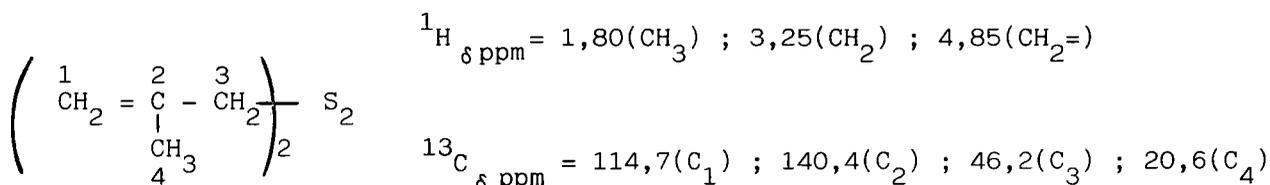
même très déplacé vers la forme (I) peut exister.

Au cours de cette étude nous examinerons successivement :

- L'analyse des résultats de RMN
- L'analyse des résultats de S.M.
- L'analyse des réactions chimiques des polysulfures
- Conclusion

II - ANALYSE DES RESULTATS DE RMN

En premier lieu, il faut signaler que nous n'avons jamais observé en RMN ^1H ou ^{13}C des signaux pouvant correspondre à deux formes isomères ; ainsi par exemple nous avons pour le composé 24 :



A partir de ces résultats on peut dire que nous avons soit :

- Une seule forme pour le disulfure, en RMN on voit les déplacements chimiques correspondant à R-S-S-R ou à R-S-R.

- Deux formes à l'équilibre $\text{R-S-S-R} \rightleftharpoons \text{R-S-R}$ et du fait du

"temps d'ouverture" en RMN on voit une position moyenne.

- Deux formes à l'équilibre et du fait de la trop faible abondance de la forme thiosulfoxyde (II) on ne voit que la forme (I).

Malgré cette constatation expérimentale nous avons proposé dans le chapitre A la présence des deux formes I et II pour expliquer certaines mesures (cf p. 80).

A la base de notre réflexion il y a les mesures portées sur la figure 6, (p. 124).

Sur cette figure (ou pour des raisons de simplification nous n'avons pas porté toutes les mesures, les autres étant tout à fait analogues) nous avons représenté les δ réels observés pour les polysulfures en fonction du nombre de soufres (C en α du soufre - Voir tableau XXX).

TABLEAU XXX

δ expérimental et δ corrigé des polysulfures

Polysulfure	x	δ expé	δ corrigé	
n. Butyle	<u>1</u>	x=1	32.1	
	<u>2</u>	2	38.3	44.5
	<u>3</u>	3	38.3	44.5
	<u>4</u>	4	38.8	48.2
Benzyle	<u>19</u>	x=1	35.7	25.6
	<u>20</u>	2	43.2	80.3
	<u>21</u>	3	43.6	83.2
	<u>22</u>	4	43.6	83.2
Méthallyle	<u>23</u>	x=1	37.6	39.4
	<u>24</u>	2	46.2	102.2
	<u>25</u>	3	46.2	102.2
	<u>26</u>	4	46.2	102.2
t. Butyle	<u>11</u>	x=1	45.3	95.6
	<u>12</u>	2	45.8	100
	<u>13</u>	3	48.6	119.7
	<u>14</u>	4	48.9	121.9
Phényle	<u>15</u>	x=1	135.5	45.3 * 95.6
	<u>16</u>	2	137.1	45.8 100
	<u>17</u>	3	136.5	45.6 98.5
	<u>18</u>	4	136.2	45.5 97.8

* nous avons choisi 45.3 comme base pour 135.5 afin d'avoir des valeurs comparables

Dans le but de disposer de valeurs directement comparables nous avons établi des déplacements chimiques corrigés qui annulent les écarts observés entre les valeurs absolues. A partir de ces valeurs nous avons tracé la fig. 7 . Les δ corrigés ont été calculés à l'aide du même système mathématique que celui exposé dans le chapitre des propriétés mécaniques.

$$\left. \begin{array}{l} \text{n-Bu } S_1 \text{ n-Bu} \quad \delta = 32,1 \longrightarrow 0,00 \\ \text{t-Bu } S_2 \text{ t-Bu} \quad \delta = 45,8 \longrightarrow 100,00 \end{array} \right\} \Delta = 45,8 - 32,1 = 13,7$$

et pour un composé a δ composé a = $\frac{\text{Valeur exp.} - 32,1}{13,7} \cdot 100.$

Les valeurs des δ corrigés ainsi calculées sont également portées au tableau XXX.

A partir des figures 6 et 7 nous avons mis en évidence deux catégories distinctes de polysulfures.

- Catégorie A : $\Delta\delta(S_2-S_1)$ élevé (supérieur à 3)
- Catégorie B : $\Delta\delta(S_2-S_1)$ faible (inférieur à 2)

La même remarque peut être déduite des pentes des courbes (fig. 6 et 7). En effet pour la zone $S_1 S_2$ on a les pentes fortes (R = nBu , Benzyle et Méthallyle) et les pentes faibles (R = tBu et phényle).

Or pour un enchaînement carboné contenant un soufre nous pensons que le remplacement d'un carbone par un second atome de soufre (comme c'est indiqué au schéma ci-dessous) n'influe que très peu sur les déplacements chimiques en RMN ^{13}C .

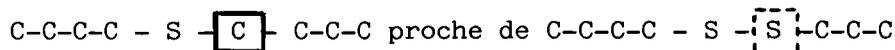


Fig. 6 : courbes δ (réels) en fonction du nombre d'atomes de soufre x des (poly)sulfures RSxR

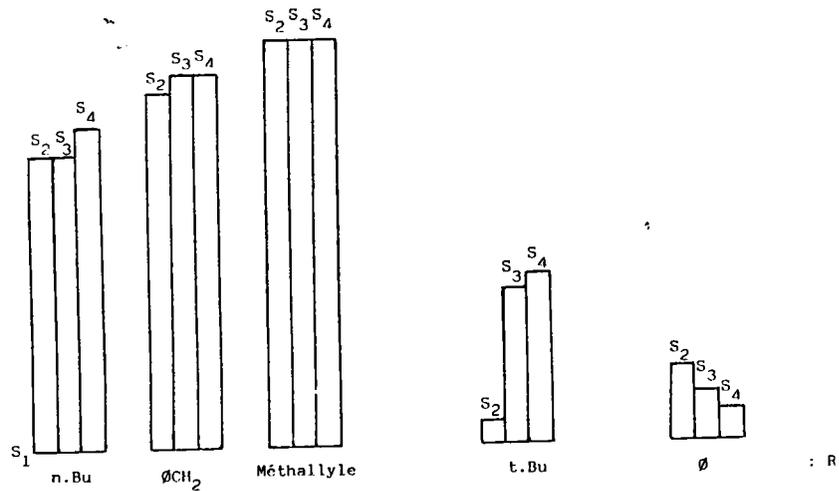
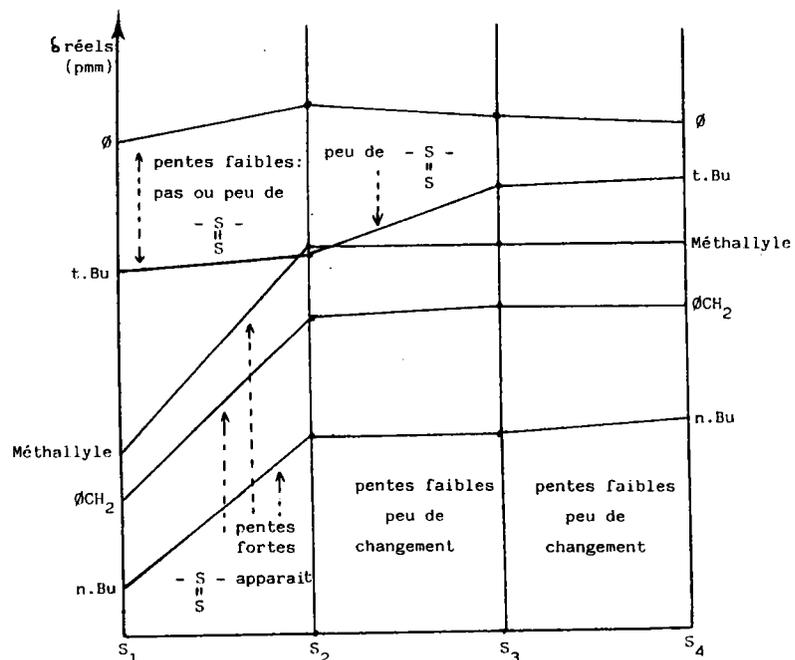
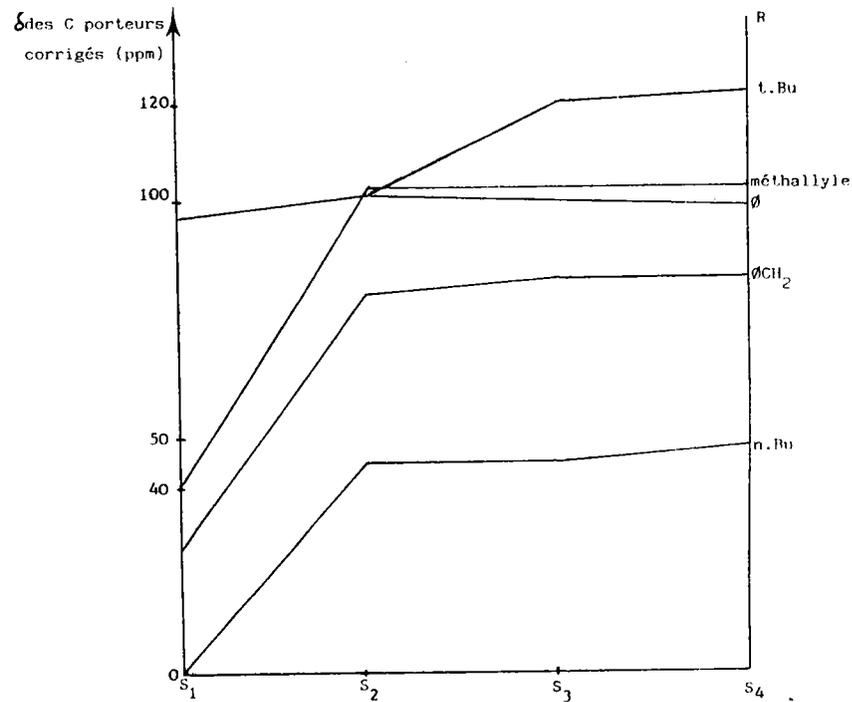


Fig. 7 : courbes δ (corrigés) en fonction du nombre d'atomes de soufre des (poly)sulfures RSxR avec δC (n.Bu S₁) = 0 et δC (t.Bu S₂) = 100



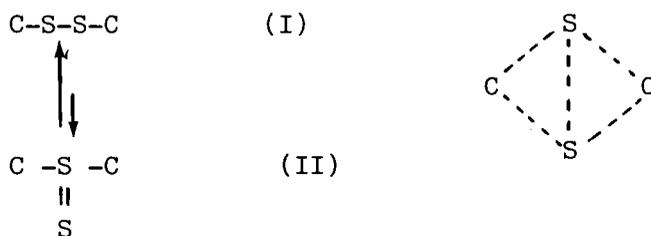
En effet si l'on examine les incréments apportés par chacun de ces substituants on a ⁽³⁴⁾ :

	α	β	γ	δ
$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$	9,1	9,4	-2,5	0,3
- S -	10,6	11,4	-3,6	-0,4

Nous pouvons donc penser que le remplacement d'un carbone par un soufre ne doit pas apporter de grandes variations sur les δ (de l'ordre de 2 à 3 ppm).

Si on observe bien les spectres RMN ^{13}C pour t.Bu S_x t.Bu : et OS_xO les écarts $\Delta \delta$ ($\text{S}_2 - \text{S}_1$) sont respectivement 0,5 et 1,6 ppm donc faibles. Pour les autres sulfures il n'en va pas de même puisque les écarts $\Delta \delta$ entre les carbones du monosulfure et du disulfure sont plus importants ($\Delta \delta$ de 6 à 9 ppm pour les carbones porteurs de soufre).

Nous pensons donc que pour cette dernière classe de produits (catégorie A - voir chapitre RMN ^{13}C) un autre phénomène intervient à savoir l'existence d'un autre système de structure : la fonction thiosulfoxyde. On aurait ainsi un équilibre entre les deux formes (I) et (II) et on verrait globalement en RMN ^{13}C un système intermédiaire que nous représenterons arbitrairement de la façon suivante :



Ce phénomène expliquerait à notre avis les écarts de l'ordre de 7 ppm entre les carbones du composé monosoufré et ceux du disoufré.

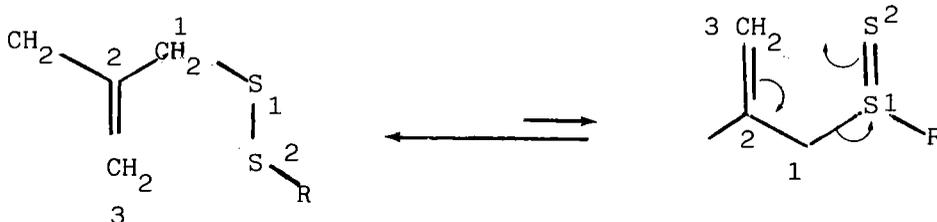
Nous pensons donc que :

- pour les sulfures de la catégorie A (R = n.Bu ; i.Bu , s.Bu , benzyle et méthallyle) à partir de x=2 un équilibre s'établit entre les deux formes (I) et (II) ; (I) est largement majoritaire
- pour les sulfures de la catégorie B (R = t-Butyle et phényle) les sulfures existent exclusivement sous la forme (I).



La forme II pouvant apparaître de façon très minoritaire pour t-Bu S₃t-Bu .

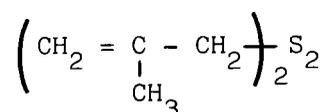
Cette hypothèse est corroborée par le fait que l'écart $\Delta \delta (S_2 - S_1)$ le plus élevé observé est celui du système méthallyle. En effet les composés de ce type sont ceux qui présentent l'environnement électronique le plus favorable à un équilibre (I) \rightleftharpoons (II) suite à une sigmatropie (3,3) ou (2,3)^(54,55).



III - ANALYSE DES RESULTATS DE S.M.

Les spectres de masse des polysulfures, présentés dans ce chapitre ont déjà été discutés. A partir de ces résultats nous pouvons tirer trois conclusions en ce qui concerne les formes thiosulfoxydes :

1. Le comportement très particulier du composé



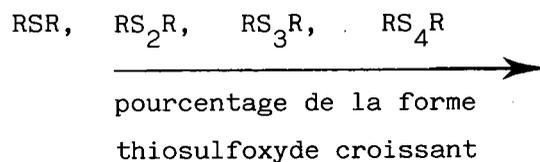
qui donne un pic moléculaire d'intensité très faible.

2. Le fait que les réarrangements PSc et PSd soient de plus en plus importants avec le nombre d'atomes de soufre.

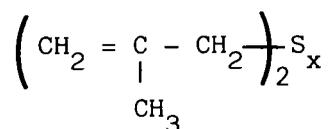
3. L'élimination 'SH (voir mécanisme proposé) particulièrement nette pour les composés 24 et 25.

Ceci nous suggère les propositions suivantes :

- Pour un groupement R donné les formes thiosulfoxydes sont de plus en plus abondantes avec S_x .



- pour un R quelconque les formes thiosulfoxydes sont plus abondantes pour les composés



Ceci est en accord avec notre conclusion précédente concernant les spectres RMN ^{13}C .

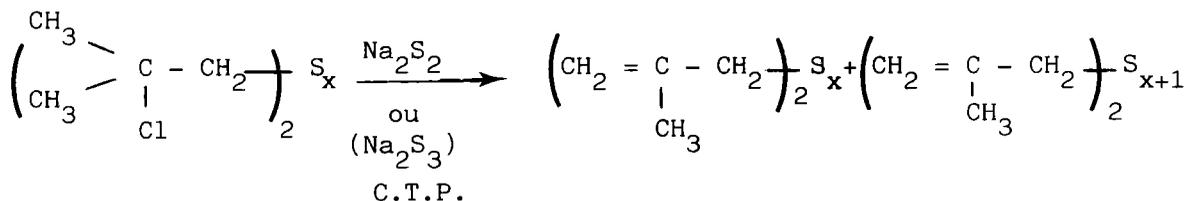
IV - REACTIONS CHIMIQUES DES POLYSULFURES

Parmi les diverses réactions que nous avons réalisées sur les polysulfures, réactions décrites précédemment, deux sont particulièrement intéressantes :

1. Sulfuration des composés 43 et 44

Cette réaction a été décrite pour la première fois par J.L. MIELOSZYNSKI (4).

Si l'on fait réagir sur les composés 43 et 44 le système Na_2S_2 (ou Na_2S_3) on obtient principalement deux composés : (la méthode utilisée est la catalyse par transfert de phase).



x = 2 43

x = 2 26%

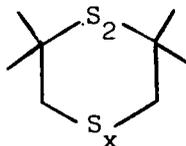
25 %

x = 3 44

x = 3 31 %

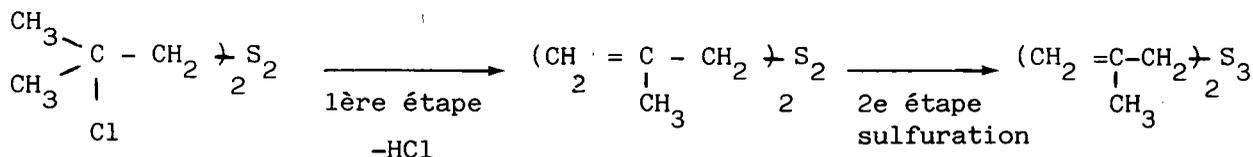
30 %

Au départ notre objectif était d'obtenir par cette méthode de synthèse les composés sulfurés cycliques du type :

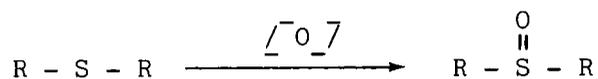


En fait comme nous l'avons observé il se produit une réaction d'élimination de HCl (ce qui est classique avec ces composés)⁽⁴⁾.

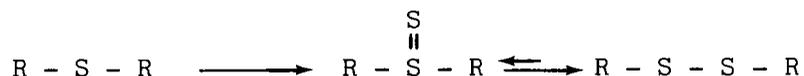
Pendant cette élimination s'accompagne d'une sulfuration et pour expliquer ceci nous suggérons le processus suivant :



Cette sulfuration procéderait de la même manière que l'oxydation des sulfures^(56a):



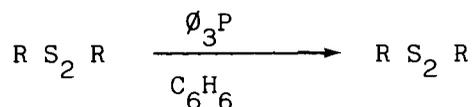
et on aurait



2. Action de la triphénylphosphine sur les disulfures

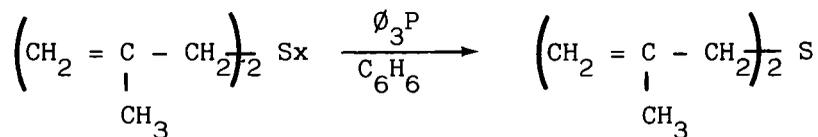
Dans les conditions où nous l'avons utilisée la triphénylphosphine ne se comporte pas comme un agent de désulfuration vis-à-vis des disulfures (en solution dans le benzène à reflux).

Pour toutes les réactions effectuées nous avons récupéré le disulfure de départ inchangé :



R = alkyle ou Aryle

Une seule exception a été constatée avec R = méthallyle où nous avons observé la réaction suivante :



x = 1	pas de réaction
x = 2	S ₁ (+ traces de S ₂)
x = 3	S ₁ (+ traces de S ₂ et S ₃)

A partir de ces réactions on constate donc :

- que le monosulfure n'est pas désulfuré et qu'il reste intact
- que les di et trisulfures sont aisément désulfurés et le composé final obtenu est le monosulfure.

Compte tenu des résultats précédents de RMN ^{13}C et de SM nous pensons que cette désulfuration spécifique des polysulfures procède par l'intermédiaire des formes thiosulfoxydes des composés 24 et 25. Le fait que tous les sulfures RS_2R reste inchangés lors des réactions de désulfuration alors que $(\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{CH}_2)_2 \text{S}_2$ est désulfuré

est un argument en faveur de notre thèse.

V - CONCLUSION

Les propriétés chimiques et les résultats de la SM et de la RMN ^{13}C des polysulfures permettent de conclure que ces composés existent généralement sous les deux formes (I) et (II) décrites précédemment.

Nous ne pouvons pas donner les pourcentages de chacune des deux formes mais on peut constater que :

- la forme (I) est prédominante
- pour un polysulfure RS_xR la composition en thiosulfoxyde augmente avec le nombre d'atomes de soufre du composé.
- le plus fort pourcentage de forme thiosulfoxyde existe pour les polysulfures de méthallyle.
- les diverses réactions de désulfuration des polysulfures procéderaient probablement à partir des formes thiosulfoxydes.

CHAPITRE III

A - PROPRIETES MECANIQUES DES ADDITIFS SULFURES

I - INTRODUCTION

Les essais mécaniques sont des opérations coûteuses que l'on cherche à limiter dans la mesure du possible⁽⁴¹⁾.

Dans un premier temps nous avons eu comme objectif prioritaire de mettre au point des tests spectroscopiques simples permettant d'effectuer un premier tri dans une gamme d'additifs potentiels (voir corrélations...).

Pour cela nous devons étudier systématiquement divers additifs soufrés faciles d'accès au niveau industriel puis tenter de corrélérer leurs propriétés mécaniques et leurs propriétés spectroscopiques. Les moyens d'investigation que nous avons choisis sont des appareils d'essai qui reproduisent des conditions de contact métal/métal telles qu'elles existent dans la pratique courante. Nous avons donc choisi :

- Trois machines (4 billes, FZG, TIMKEN) dont les caractéristiques et les tests homologués sont présentés dans l'Annexe 5
- 27 (poly)sulfures simples décrits précédemment.

Remarque préliminaire

Les essais mécaniques présentés dans ce chapitre, qui dépassent le domaine de nos compétences, ont été réalisés à l'IFP dans le cadre du contrat de cet Institut avec notre laboratoire. Ce travail a été réalisé grâce aux compétences de G. PARC, M. BORN, L. BRIQUET et du service d'essais mécaniques de l'IFP. Ces résultats obtenus dans le cadre d'une collaboration générale, ont déjà été exposés en partie dans :

- la thèse d'Université (ancienne appellation) de WIROMARTONO⁽⁶⁾.
- le diplôme d'Ingénieur CNAM de CHARBONNIER⁽⁶⁾.

II - PROTOCOLE EXPERIMENTAL

1. Huile de base - pourcentage de soufre

Pour tous les essais nous avons utilisé une huile minérale visqueuse généralement employée pour la lubrification des transmissions automobiles et répondant à la classification SAE 90 (voir Annexe 6).

L'huile de base pure sert de référence. Les expériences sur machine ont été réalisées en additionnant à cette huile un pourcentage précis de polysulfure ; à savoir :

- machine 4 billes = 0,4 % de soufre en masse
- machine FZG = 0,1 % de soufre en masse
- machine TIMKEN = 0,8 % de soufre en masse

Il faut noter à ce sujet que le pourcentage de soufre constant, sur une machine donnée, pénalise un additif à 4 soufres par rapport à son homologue à 1 soufre par exemple.

2. Machine 4 billes

Cette machine qui fonctionne en régime élasto-hydro-dynamique-rugueux (E.H.D.R.) est caractérisée par un contact hertzien ponctuel (glissement pur, très fortes contraintes).

La machine 4 billes, la plus répandue pour l'étude des lubrifiants permet de classer les additifs en fonction : (voir Annexe 5).

- de l'indice charge usure (ICU) en kgf et de la charge de soudure des 4 billes (en kgf ou Newton) qui caractérisent les propriétés E.P. des additifs

- de l'usure (diamètre d'empreinte sous diverses charges) qui caractérise les propriétés A.U. de l'additif. A ce sujet nous avons complété la méthode Renault-Peugeot n° 1078 (voir Annexe 5) dans laquelle une charge de 40 kg est normalement appliquée en utilisant deux autres charges de 60 et 80 kg. , .

Il faut noter que cette machine est la seule qui permette une comparaison directe des additifs entre eux pour les propriétés A.U.

3. Machine F.Z.G.

Cette machine est caractérisée par un contact hertzien EHDR en roulement et glissement combinés (simulant par exemple les contacts des engrenages d'automobiles).

Elle permet de déterminer :

- un palier de détérioration (de 7 à 11 dans notre cas) qui permet de comparer les additifs entre eux et qui caractérise leurs propriétés EP
- une usure qui est fonction du palier de détérioration. De ce fait ce taux d'usure ne permet pas de comparer objectivement les additifs entre eux. En effet pour un palier faible (7 par exemple; additif mauvais) l'usure est fatalement faible ; alors qu'un bon additif (palier 10 par ex.) donnera dans l'absolu une usure plus importante mais l'additif en question aura supporté des contraintes beaucoup plus élevées.

C'est pourquoi nous ne comparerons pas les usures observées sur cette machine.

4. Machine TIMKEN

La machine TIMKEN est caractérisée par un contact hertzien linéaire en régime EHDR en glissement pur sous de très fortes contraintes. Elle permet de déterminer la capacité de charge des lubrifiants.

On mesure donc en premier lieu une charge "qui passe" (charge acceptée) ou "qui ne passe pas". Cette "charge passe" permet de comparer les additifs entre eux (propriétés E.P.). On mesure également une surface d'empreinte (usure) qui est évidemment fonction de la charge appliquée et qui ne permet donc pas de comparer directement les additifs entre eux.

III - RESULTATS DES ESSAIS MECANIQUES

1. Machine 4 billes

Les performances des additifs soufrés sont rassemblées dans les tableaux XXXI A à XXXI F.

Pour les propriétés E.P. : nous avons constaté pour l'ICU (tableaux XXXI A et B).

- le rôle du nombre d'atomes de soufre de l'additif avec un accroissement net de l'ICU entre 1 et 2 soufres ou entre 2 et 3 soufres selon les composés ; alors que le passage de 3 à 4 soufres augmente l'ICU de façon moins nette (voir les pentes figure 1).

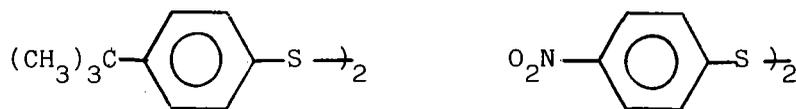
- le rôle du substituant R : l'ordre de croissance de l'ICU est le suivant (RS_xR) :

phényle < p.t. butyl phényle < n.butyle < i.butyle < s.butyle
t.butyle < p.nitro phényle < benzyle < métallyle.

- pour un même type de substituant (butyle) : l'ICU augmente avec la ramification ainsi :

n.butyle < i.butyle < s.butyle < t.butyle

- l'influence probable en série aromatique du type de groupement situé en para de la liaison C-S ; un groupe ayant un effet Z para positif semblant augmenter l'ICU par rapport à un groupe ayant un effet Z para négatif.



	Z_1	Z_o	Z_m	Z_p
$(CH_3)_3C$	+22,1	-3,4	-0,4	-3,1
NO_2	+19,6	-5,3	0,8	+6,0

Nous ne pouvons pas confirmer cette hypothèse à cause du nombre très restreint de composés de ce type dont nous disposons.

Pour la charge de soudure (tableau XXXIC) nous avons relevé les mêmes caractéristiques avec cependant une particularité importante : dans une série donnée, les meilleurs résultats sont obtenus à partir d'un composé à trois soufres ; l'apport d'un quatrième soufre n'influant guère sur les propriétés.

TABLEAU XXXI A

PROPRIETES E.P. SUR MACHINE 4 BILLES DE POLYSULFURES

(S) apporté par l'additif = 0.4% en masse

ADDITIFS SOUFRES ETUDIÉS			CONCENTRATION EN SOUFRE % MASSE *	E.P. sur I C U	MACHINE 4 BILLES Charge de soudure Kgf	Newton
Huile de base SAE 90			-	22.5	160	1569.5
n.Bu .(S)x n.Bu .	<u>1</u>	x=1	1.84	29.9	200	1962
	<u>2</u>	x=2	1.11	38.1	315	3090.2
	<u>3</u>	x=3	0.88	51.3	400	3924
	<u>4</u>	x=4	0.75	59.5	400	3924
i.Bu .(S)x i.Bu .	<u>7</u>	x=1	1.84	composé	non	étudié
	<u>8</u>	x=2	1.10	38.4	315	3090.2
	<u>9</u>	x=3	0.86	52.2	400	3924
	<u>10</u>	x=4	0.75	60.3	400	3924
sec.Bu .(S)x sec.Bu	<u>6</u>	x=2	1.11	41.8	315	3090.2
t.Bu .(S)x t.Bu .	<u>11</u>	x=1	1.83	33.1	160	1569.5
	<u>12</u>	x=2	1.12	45.7	315	3090.2
	<u>13</u>	x=3	0.88	60.0	400	3924
	<u>14</u>	x=4	0.76	64.8	400	3924
Methallyl(S)x Methal.	<u>23</u>	x=1	1.86	37.2	250	2452.5
	<u>24</u>	x=2	1.06	64.6	400	3924
	<u>25</u>	x=3	0.85	73.9	500	4905
	<u>26</u>	x=4	0.74	81.2	500	4905
Di phényl (poly) sulfure	<u>15</u>	x=1	2.35	27.5	160	1569.5
	<u>16</u>	x=2	1.36	32.8	250	2452.5
	<u>17</u>	x=3	1.03	46.5	315	3090.2
	<u>18</u>	x=4	0.86	53.1	315	3090.2
Di benzyl (poly) sulfure	<u>19</u>	x=1	2.74	35.4	200	1962
	<u>20</u>	x=2	1.55	57.4	400	3924
	<u>21</u>	x=3	1.21	62.1	400	3924
	<u>22</u>	x=4	0.98	67.1	400	3924
p.t.Bu diphényl disulfure	<u>28</u>	x=2	1.96	36.8	250	2452.5
p.nitro diphényl disulfure	<u>29</u>	x=2	1.92	49.9	400	3924

* Cette concentration est mesurée par rapport à l'analyse élémentaire du polysulfure et non pas par rapport à la théorie; les analyses étant bonnes les écarts sont très faibles:

exemple composé 1 : valeur réelle $0.4/21.7*100=1.84$
valeur théorique $0.4/21.9*100=1.83$

TABLEAU XXXI B

PROPRIETES E.P. DES POLYSULFURES SUR MACHINE 4 BILLES

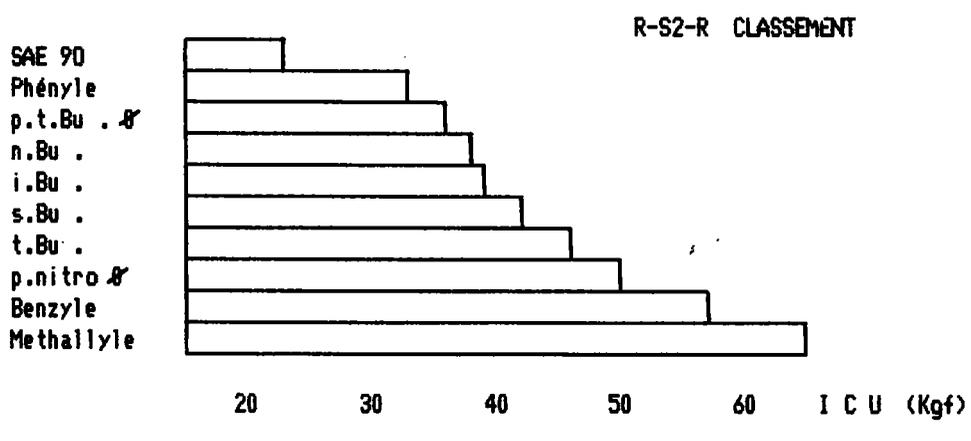
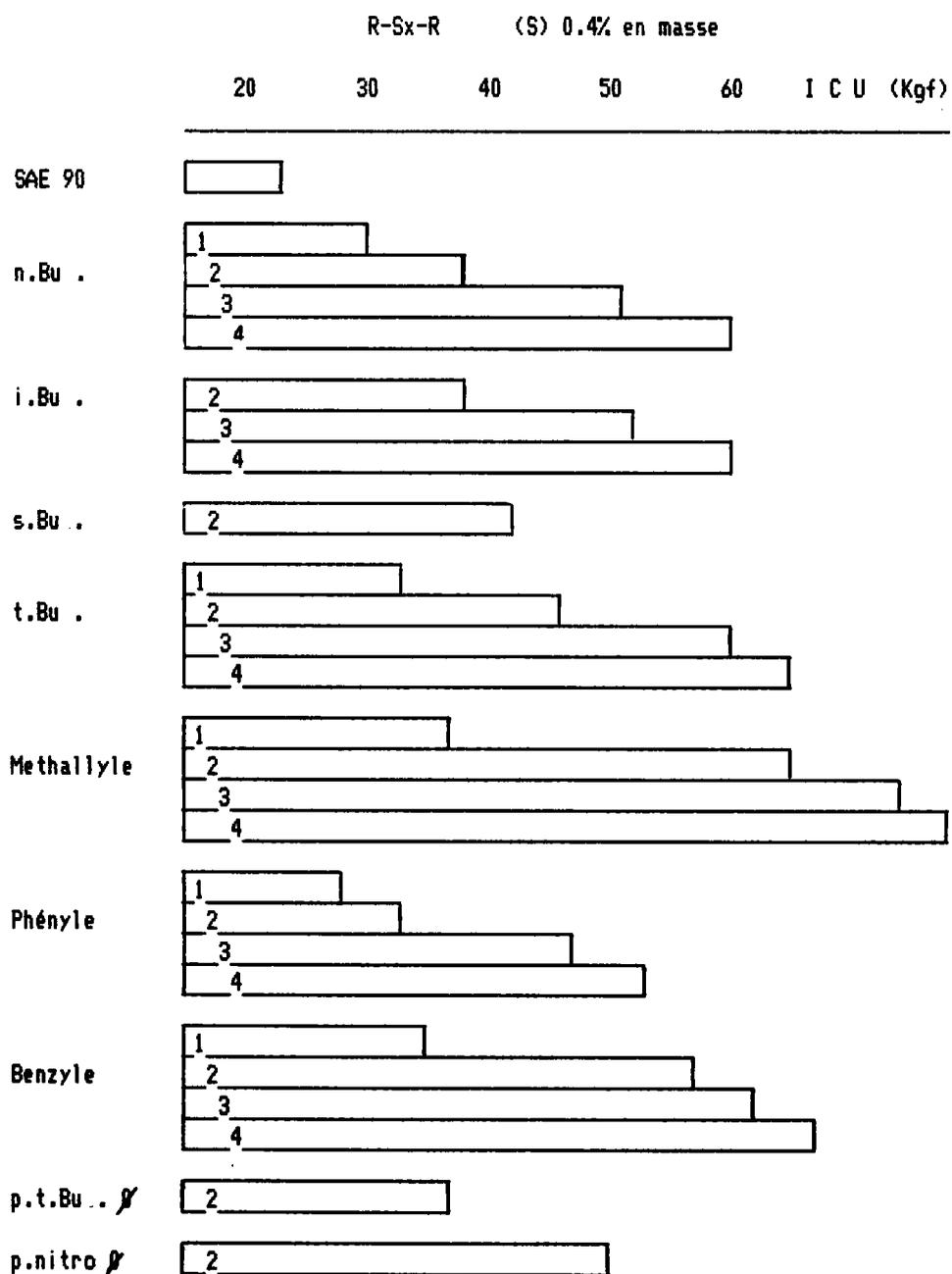


TABLEAU XXXI C PROPRIETES E.P. DES POLYSULFURES SUR MACHINE 4 BILLES

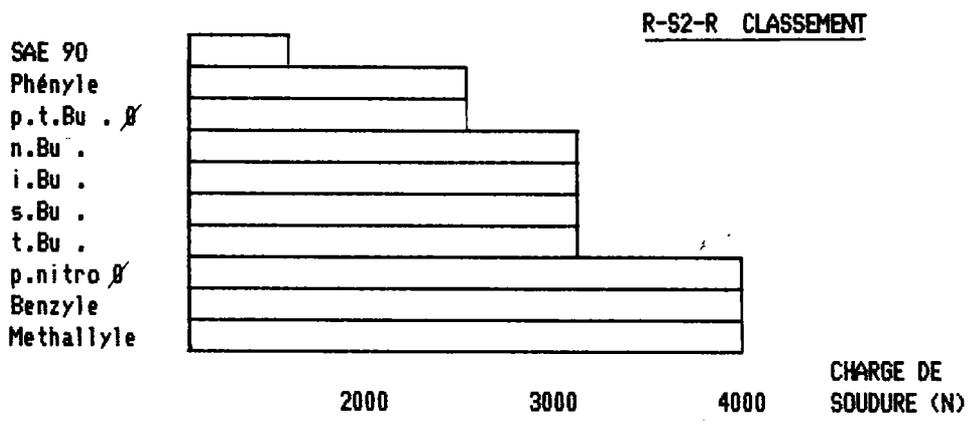
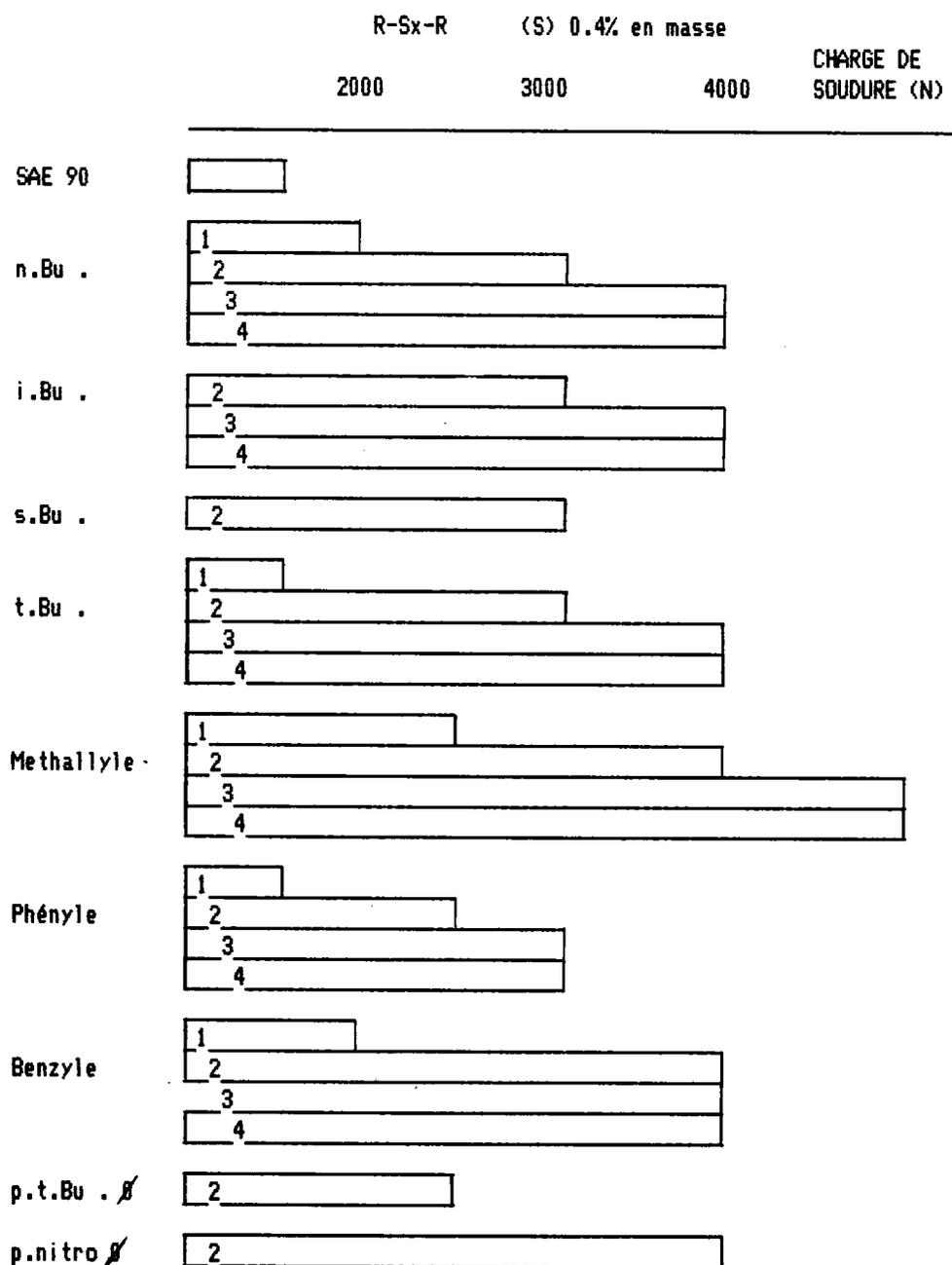


FIGURE 1

PROPRIETES EP (ICU) DES ADDITIFS SOUFRES
SUR MACHINE 4 BILLES

(S) : 0,4% en masse

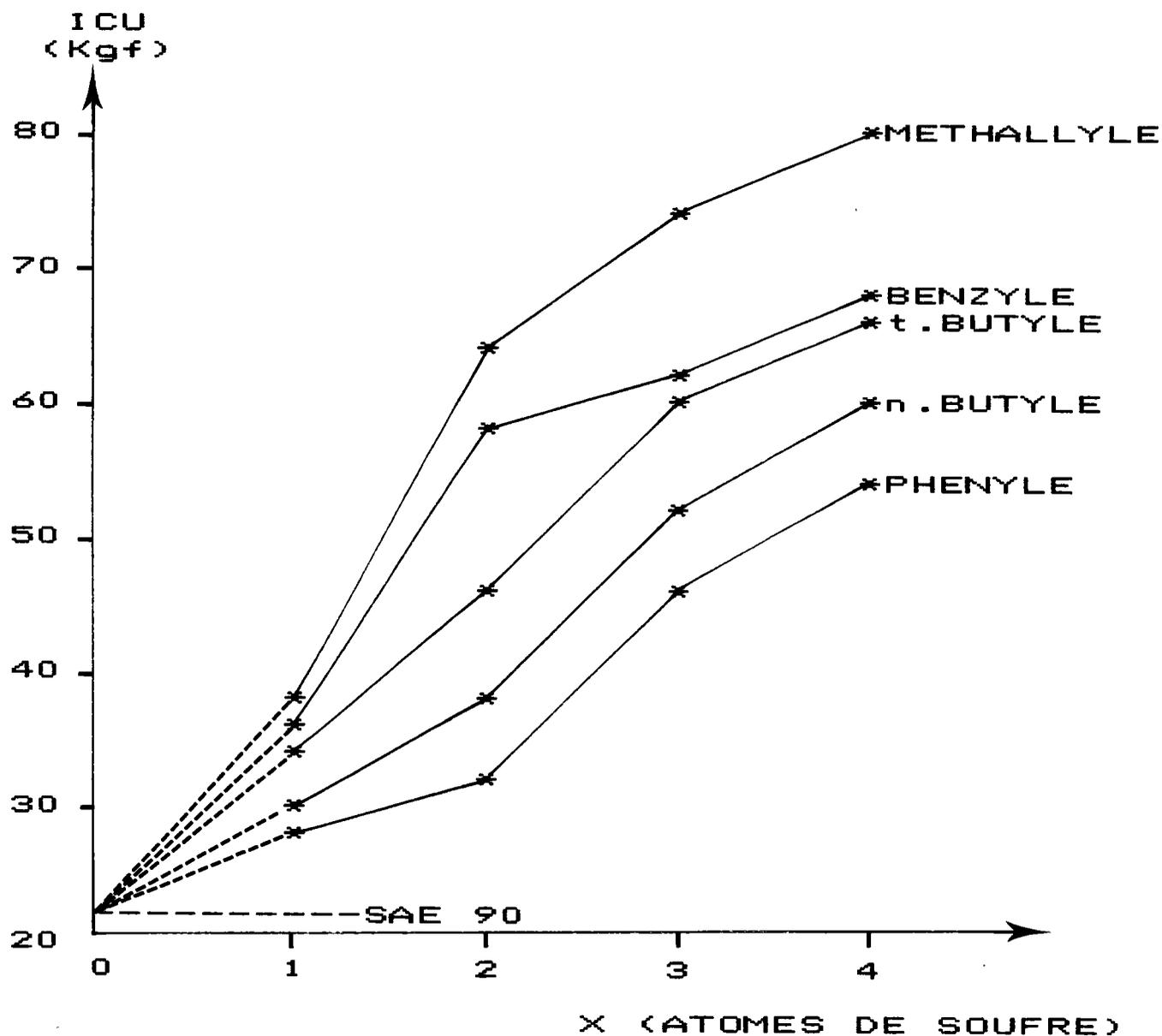


TABLEAU XXXI D

PROPRIETES A.U. SUR MACHINE 4 BILLES DE POLYSULFURES

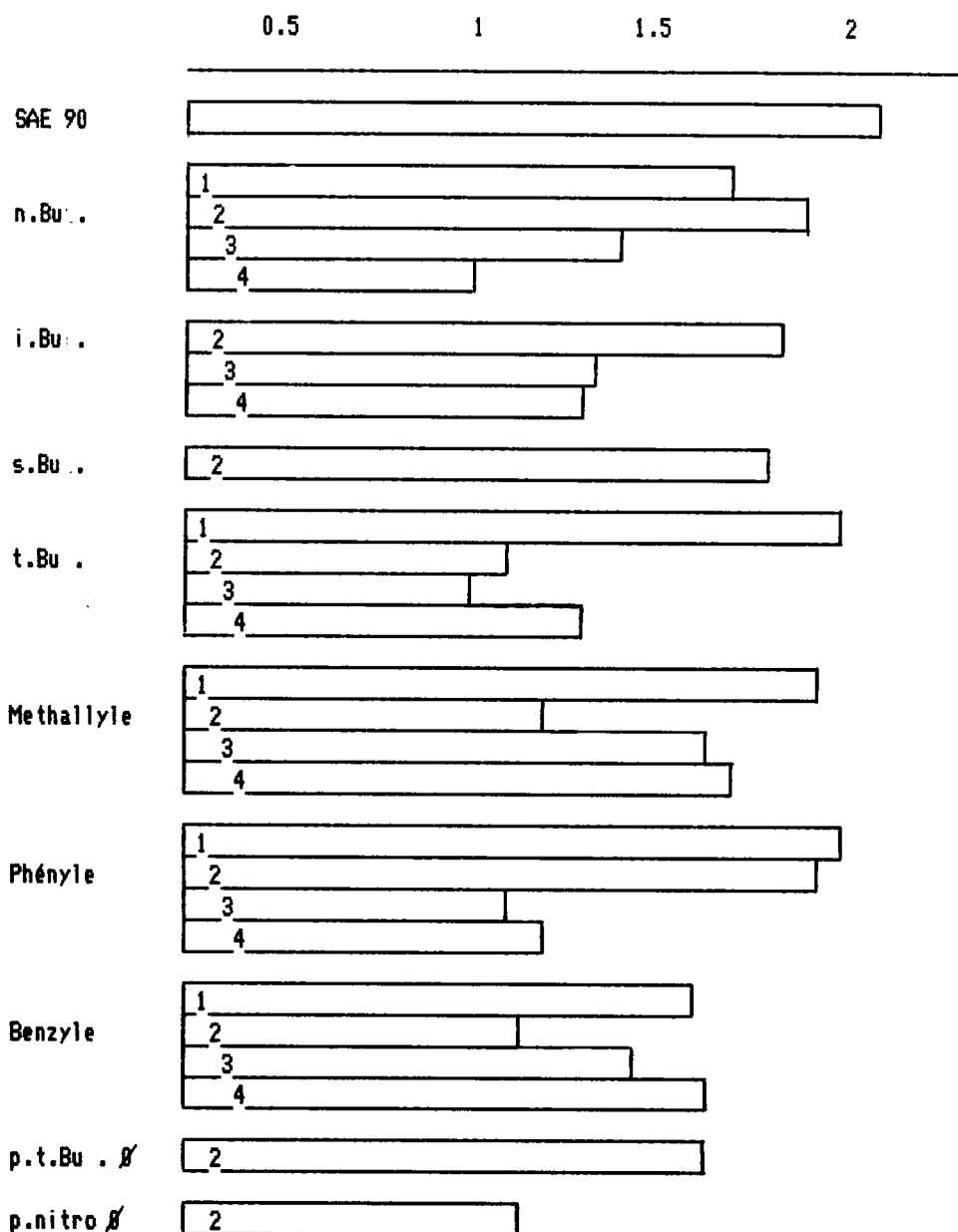
(S) apporté par l'additif = 0.4% en masse

ADDITIFS SOUFRES ETUDIES			CONCENTRATION EN SOUFRE % MASSE *	A.U. sur MACHINE 4 BILLES		
				Diametre d'empreinte après 1h sous		
				40	60	80 Kgf
Huile de base SAE 90			-	0.82	1.98	2.08
n.Bu .(S)x n.Bu .	<u>1</u>	x=1	1.84	1.10	1.62	1.72
	<u>2</u>	x=2	1.11	0.52	1.50	1.87
	<u>3</u>	x=3	0.88	0.51	0.94	1.40
	<u>4</u>	x=4	0.75	0.65	0.74	1.00
i.Bu .(S)x i.Bu .	<u>7</u>	x=1	1.84	composé non étudié		
	<u>8</u>	x=2	1.10	0.59	1.00	1.85
	<u>9</u>	x=3	0.86	0.92	1.17	1.35
	<u>10</u>	x=4	0.75	0.97	1.16	1.28
sec.Bu .(S)x sec.Bu	<u>6</u>	x=2	1.11	0.59	0.83	1.77
t.Bu .(S)x t.Bu .	<u>11</u>	x=1	1.83	0.47	0.60	1.39
	<u>12</u>	x=2	1.12	0.52	0.66	1.04
	<u>13</u>	x=3	0.88	0.54	0.75	1.02
	<u>14</u>	x=4	0.76	0.64	0.88	1.33
Methallyl(S)x Methal.	<u>23</u>	x=1	1.86	0.62	0.88	1.95
	<u>24</u>	x=2	1.06	0.56	0.70	1.17
	<u>25</u>	x=3	0.85	0.58	0.99	1.65
	<u>26</u>	x=4	0.74	0.63	1.18	1.70
Di phényl (poly) sulfure	<u>15</u>	x=1	2.35	0.53	1.61	2.02
	<u>16</u>	x=2	1.36	0.57	0.87	1.95
	<u>17</u>	x=3	1.03	0.91	1.01	1.12
	<u>18</u>	x=4	0.86	1.00	1.10	1.23
Di benzyl (poly) sulfure	<u>19</u>	x=1	2.74	0.44	0.61	1.62
	<u>20</u>	x=2	1.55	0.56	0.78	1.16
	<u>21</u>	x=3	1.21	0.56	0.87	1.45
	<u>22</u>	x=4	0.98	0.58	0.90	1.65
p.t.Bu diphényl disulfure	<u>28</u>	x=2	1.96	0.54	0.77	1.64
p.nitro diphényl disulfure	<u>29</u>	x=2	1.92	0.57	0.91	1.13
Diisopropyl dithiophosphate de zinc **			1.50	0.36	0.62	1.00

* Cette concentration est mesurée par rapport à l'analyse élémentaire du polysulfure et non pas par rapport à la théorie (voir ci-dessus)

** Indiqué ici à titre comparatif (voir ref. 56b)

TABEAU XXXI E PROPRIETES A.U.DES POLYSULFURES SUR MACHINE 4 BILLES (80 Kgf)
 R-Sx-R (S) 0.4% en masse **DIAMETRE D' EMPREINTE (mm)**



R-S2-R sous 80 Kgf CLASSEMENT

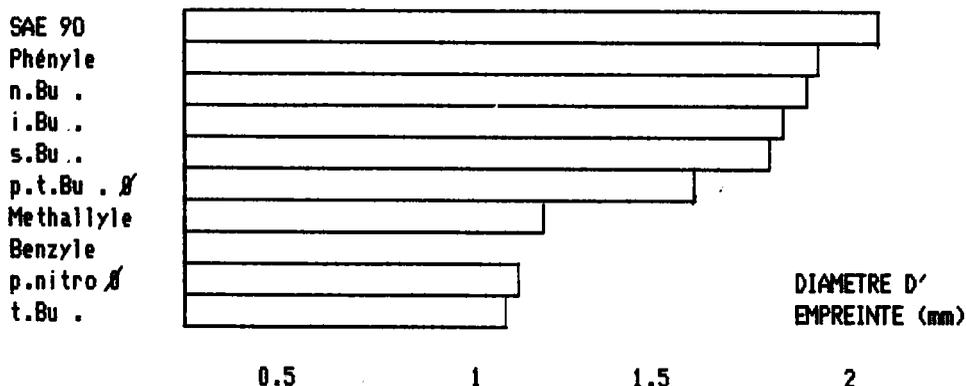
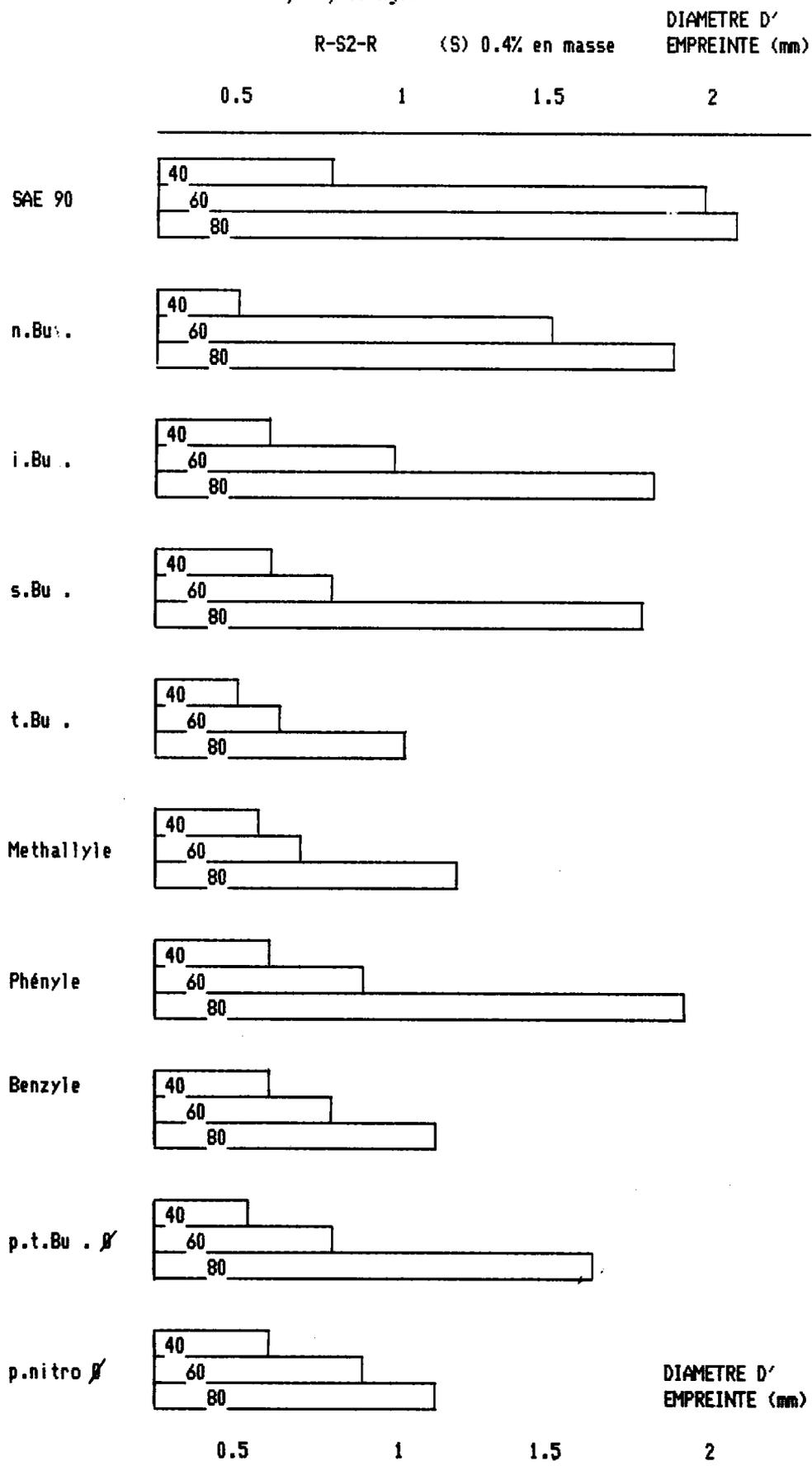


TABLEAU XXXI F PROPRIETES A.U. DES POLYSULFURES SUR MACHINE 4 BILLES
(40, 60, 80 Kgf)



Pour les propriétés A.U., on constate :

- l'importance du nombre d'atomes de soufre avec en particulier le très bon comportement des trisulfures et le mauvais comportement des monosulfures.

À ce sujet on peut penser que les produits à 4 sulfures peuvent engendrer une importante corrosion (proche de celle du soufre élémentaire) du fait de la grande labilité du 4ème atome de soufre.

- le rôle du substituant R :

L'usure étant décroissante dans l'ordre suivant :

phényle > n.butyle > i.butyle > s.butyle > p.t.butyl.phenyl
méthallyle > benzyle > p.nitro phényle > t.butyle

- pour un même radical R : le rôle de la ramification :

le composé le plus ramifié engendre l'usure la plus faible
n.butyle > i.butyle > s.butyle > t.butyle

2. Machine à engrenages FZG

Les propriétés de capacité de charge des polysulfures sont rassemblées dans les tableaux XXXII A et XXXII B.

Pour les propriétés E.P. on constate :

- que les performances les plus élevées sont obtenues avec un système en S_3 et qu'au delà de ce composé les performances E.P. mesurées ne croissent plus, par ailleurs nous avons noté que pour les systèmes en S_1 les performances E.P. ne sont généralement pas supérieures à celles de l'huile de base.

- pour un radical R, les meilleurs résultats sont obtenus avec $\emptyset S_3 \emptyset$ (le classement des disulfures est précisé sur le tableau XXXII B)

- le rôle de la ramification : on retrouve le même classement que précédemment.

En comparaison avec les résultats sur la machine 4 billes, la seule nouveauté, est le très bon comportement du système $\emptyset S_x \emptyset$ qui était classé en dernier dans le cas précédent, ceci mis à part, nous retrouvons à peu près le même classement.

TABLEAU XXXII A : PROPRIETES E.P. et A.U. SUR MACHINE FZG DE POLYSULFURES

(S) apporté par l'additif = 0.1% en masse

ADDITIFS SOUFRES ETUDIES			CONCENTRATION EN SOUFRE % MASSE *	E.P. et A.U. sur machine FZG Palier de détérioration	Usure (mg/Mj) Spécifique
Huile de base SAE 90			-	7	0.12
n.Bu .(S)x n.Bu .	<u>2</u>	x=2	0.279	7	non mesurée
i.Bu .(S)x i.Bu .	<u>8</u>	x=2	0.275	7	0.05
sec.Bu .(S)x sec.Bu	<u>6</u>	x=2	0.277	8	0.05
t.But.(S)x t.But.	<u>11</u>	x=1	0.457	7	0.06
	<u>12</u>	x=2	0.279	9	0.17
	<u>13</u>	x=3	0.220	10	0.11
Methallyl(S)x Methal.	<u>24</u>	x=2	0.280	9	0.12
Di phényl (poly) sulfure	<u>15</u>	x=1	0.587	7	non mesurée
	<u>16</u>	x=2	0.340	10	0.13
	<u>17</u>	x=3	0.260	11	0.16
	<u>18</u>	x=4	0.216	10	0.11
Di benzyl (poly) sulfure	<u>19</u>	x=1	0.685	8	0.08
	<u>20</u>	x=2	0.385	8	0.10
	<u>21</u>	x=3	0.303	10	0.18
	<u>22</u>	x=4	0.246	10	0.14
p.t.But diphényl disulfure	<u>28</u>	x=2	0.490	7	0.04

TABLEAU XXXIII A : PROPRIETES E.P. SUR MACHINE TIMKEN DE POLYSULFURES

(S) apporté par l'additif = 0.8% en masse

ADDITIFS SOUFRES ETUDIES			CONCENTRATION EN SOUFRE % MASSE *	E.P. sur MACHINE TIMKEN Charge "passe" en Kg	Surface(mm2) d'empreinte
Huile de base SAE 90			-	5.48	13.0
n.Bu .(S)x n.Bu .	<u>2</u>	x=2	2.23	11.00	27.3
sec.Bu .(S)x sec.Bu	<u>6</u>	x=2	2.22	20.50	29.9
t.Bu .(S)x t.Bu .	<u>12</u>	x=2	2.23	18.30	26.0
Methallyl(S)x Methal.	<u>24</u>	x=2	2.25	12.30	15.6
	<u>25</u>	x=3	1.77	13.70	16.9
	<u>26</u>	x=4	1.52	16.00	18.6
Di phényl (poly) sulfure	<u>16</u>	x=2	2.72	13.70	22.1
	<u>17</u>	x=3	2.09	20.50	41.6
	<u>18</u>	x=4	1.73	16.00	20.8
Di benzyl (poly) sulfure	<u>20</u>	x=2	3.08	20.5	28.6

TABLEAU XXXII B

PROPRIETES DE CAPACITE DE CHARGE (E.P.) DES POLYSULFURES SUR MACHINE FZG
PALIER DE DETERIORATION

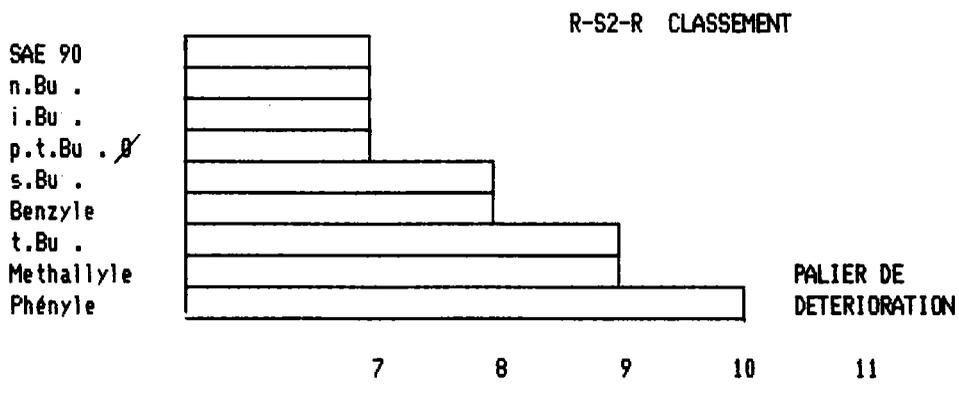
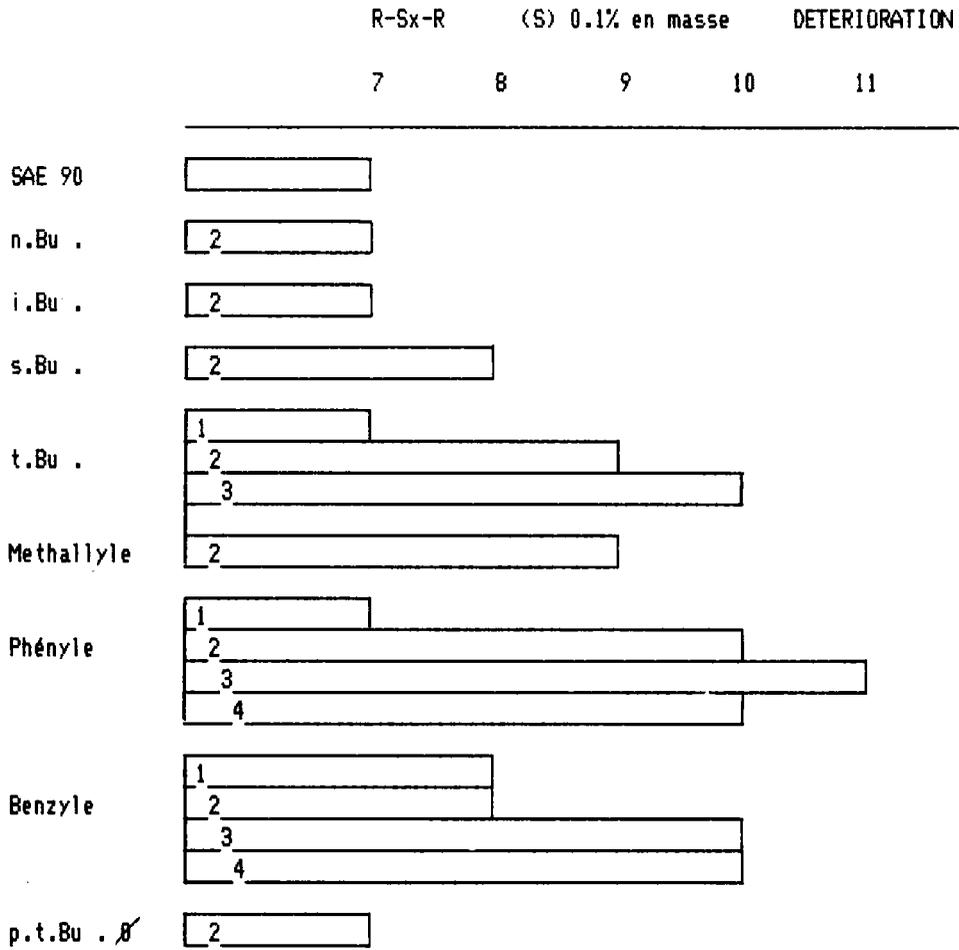
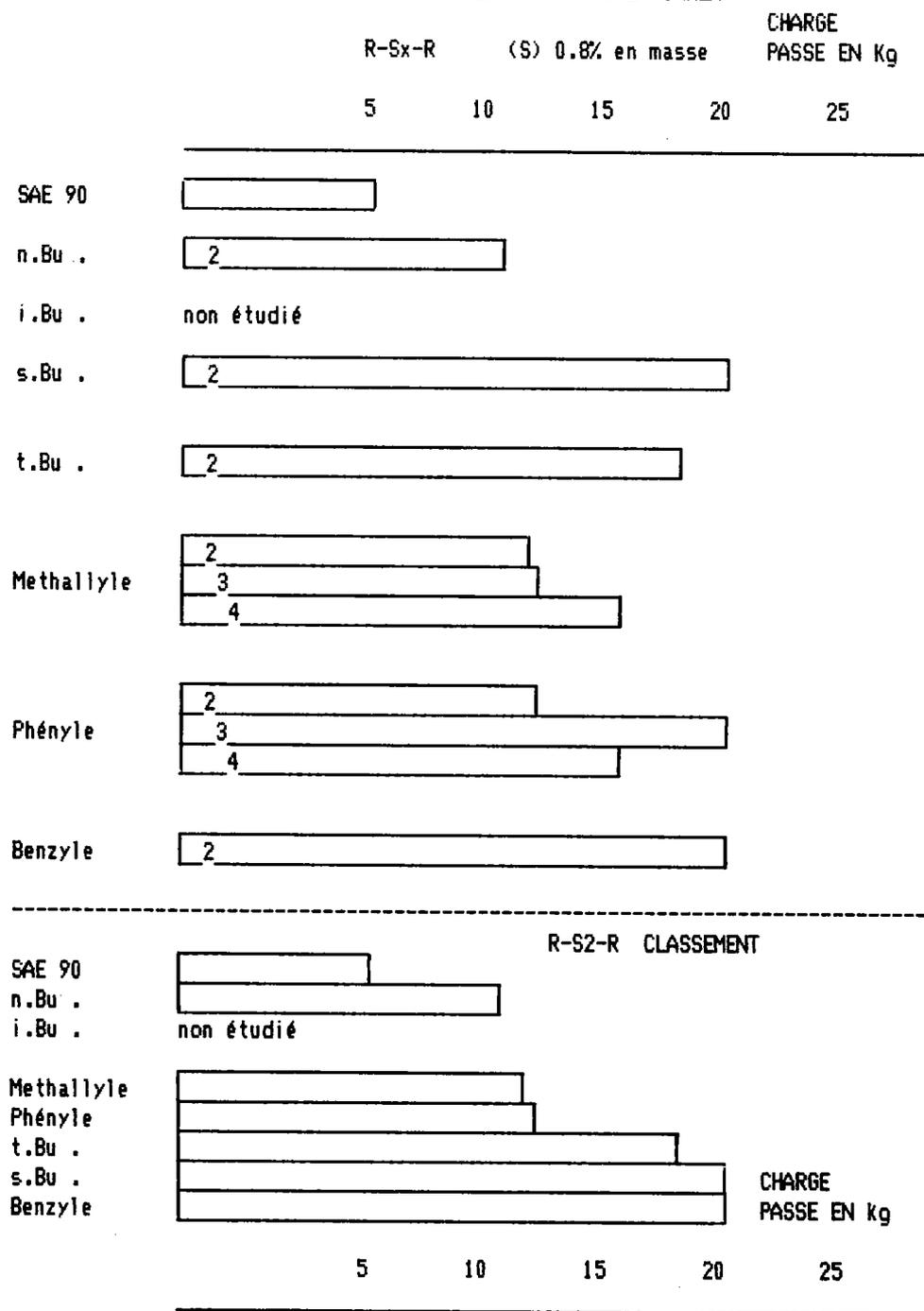


TABLEAU XXXIII B

PROPRIETES E.P. DES POLYSULFURES SUR MACHINE TIMKEN



Pour les propriétés A.U. on ne peut comparer que les systèmes qui atteignent le même palier. C'est ainsi qu'au palier 10 nous remarquons de nouveau la bonne performance du système où R = t.butyle.

3. Machine TIMKEN

Les essais essentiellement réalisés à partir des sulfures en S₂ ont conduit aux résultats portés sur les tableaux XXXIII A et XXXIII B.

Pour les propriétés E.P. (charge passe) on constate :

- le très mauvais comportement des sulfures de méthallyle, c'est un argument de poids sur lequel nous nous appuyerons lors de la détermination de notre choix.
- le comportement en dents de scie des sulfures de phényle (S₂ mauvais, S₃ bon, S₄ moyen) ce qui n'est pas un critère très sécurisant.

Pour les propriétés A.U. : on ne peut comparer que les additifs ayant supporté la même charge. On note aussi que pour une charge de 20,5 l'usure de ØS₃Ø est nettement supérieure à celle de s.BuS₂s.Bu.

IV - CONCLUSIONS

- INDICE DE SATISFACTION DES ADDITIFS SOUFRES
- LE MEILLEUR CHOIX

1. Premières conclusions

Suite à ces divers résultats nous pouvons tirer les conclusions suivantes [pour un additif pluri-fonctionnel c'est-à-dire ayant la plus large plage d'utilisations ce qui est toujours recherché] :

- si les performances E.P. augmentent généralement avec le nombre de soufres, il en va malheureusement de même pour les usures. Il faut donc choisir un moyen terme, le système idéal serait vraisemblablement le suivant :

$$RS_{2,5}R \text{ avec par ex. } \left[\begin{array}{l} 50 \% \quad RS_2R \\ 50\% \quad RS_3R \end{array} \right.$$

Cette constatation est facilement justifiable; on sait en effet que le soufre élémentaire est probablement le meilleur additif E.P. mais il ne peut être utilisé à cause de son pouvoir corrosif important. On utilise donc les polysulfures comme générateurs de soufre actif.

D'autre part on a constaté expérimentalement que les composés en S_4 ne sont jamais parfaitement stables et qu'ils perdent spontanément du soufre (qui se dépose sur le flacon de stockage de l'additif). C'est ce soufre éliminé qui doit être responsable du mauvais comportement anti-usure des additifs en S_4

- les performances E.P. et A.U. augmentant avec la ramification, pour un système donné le meilleur choix sera celui du composé le plus ramifié
- le choix du radical R est déterminant: trois systèmes se détachent R=t.butyle, R=méthallyle et R=benzyle. Nous avons opté pour l'additif où R=t.But, compte tenu du fait que ce système ne présente jamais un mauvais comportement :



Nous verrons plus loin que cette suggestion sera confirmée par la mise en équation.

En effet, ces premières conclusions si elles s'appuient sur des résultats expérimentaux, sont en partie subjectives car nous n'avons pas de moyen de comparaison entre par exemple les résultats sur machine 4 billes et sur machine FZG.

C'est cette lacune que nous avons tenté de combler.

2. Indice de satisfaction des additifs soufrés - Meilleur choix

Afin de pouvoir comparer directement les diverses propriétés des additifs nous avons choisi la méthode exposée ci-dessous (Tableau XXXIV A).

a. En tenant compte des propriétés E.P. sur 3 machines nous avons déterminé l'INDICE E.P. ; chaque machine intervient pour 1/3 dans les calculs.

Afin justement qu'une machine n'ait pas une influence supérieure à celle des deux autres nous avons choisi une méthode mathématique simple :

- la valeur 0 est attribuée à l'huile de base (on peut donc éventuellement avoir des valeurs négatives pour une huile additivée ayant des performances inférieures à celles de l'huile de base).

- la valeur 100 est donnée à l'additif t.Bu -S₂-t.Bu dont le comportement est toujours bon sans être forcément le meilleur (on aura donc des valeurs supérieures à 100).

- sur chaque machine, l'indice d'un additif donné sera alors calculé par une simple peréquation.

Exemple : valeur sur machine 4 billes correspondant à l'additif i.Bu -S₂-i.Bu (I C U)

$$\left. \begin{array}{ll} \text{SAE 90} & 22,5 \\ \text{t.Bu -S}_2\text{-t.Bu} & 45,7 \end{array} \right\} \Delta = 23,2$$

$$\text{Indice de l'additif} = \frac{(\text{Valeur exp.} - 22,5) \times 100}{23,2} = \frac{(38,4 - 22,5)}{23,2} \times 100 = 68,5$$

A ce stade on a donc des indices pour chaque machine, en faisant alors la somme des valeurs trouvées sur chaque machine on constate de légers écarts. Ces écarts sont annulés en affectant les coefficients suivants :

- machine TIMKEN : 1
- machine 4 billes : 0,8
- machine FZG : 1,2

TABLEAU XXXIV A

INDICE DE SATISFACTION DES ADDITIFS SOUFRES

ADDITIFS	PROPRIETES E.P.			INDICE E.P.	USURE SUR 4 BILLES			INDICE USURE	INDICE SATISFACTION
	4 Billes	FZG	TIMKEN		40Kgf	60Kgf	80Kgf		
SAE 90	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n.Bu . <u>1</u>	31,9				-93,3	27,3	34,6	-10,5	
<u>2</u>	67,2	0,0	43,1	32,3	100,0	36,4	20,2	52,2	42,3
<u>3</u>	124,1				103,3	78,8	65,4	82,5	
<u>4</u>	159,5				56,7	93,9	103,8	84,8	
i.Bu <u>7</u>									
<u>8</u>	68,5	0,0			76,7	74,2	22,1	57,7	
<u>9</u>	128,0				-33,3	61,4	70,2	32,8	
<u>10</u>	162,9				-50,0	62,1	76,9	29,7	
s.Bu . <u>6</u>	83,2	50,0	117,2	81,3	76,7	87,1	29,8	64,5	72,9
t.Bu . <u>11</u>	45,7	0,0			116,7	104,5	66,3	95,8	
<u>12</u>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
<u>13</u>	161,6	150,0			93,3	93,2	101,9	96,1	
<u>14</u>	182,3				60,0	83,3	72,1	71,8	
Methal. <u>23</u>	63,4				66,7	83,3	12,5	54,2	
<u>24</u>	181,5	100,0	53,2	106,1	86,7	97,0	87,5	90,4	98,2
<u>25</u>	221,6		64,1		80,0	75,0	41,3	65,4	
<u>26</u>	253,0		82,1		63,3	60,6	36,5	53,5	
Phényl. <u>15</u>	21,6	0,0			96,7	28,0	5,8	43,5	
<u>16</u>	44,4	150,0	64,1	93,2	83,3	84,1	12,5	60,0	76,6
<u>17</u>	103,4	200,0	117,2	146,6	-30,0	73,5	92,3	45,3	96,0
<u>18</u>	131,9	150,0	82,1	122,5	-60,0	66,7	81,7	29,5	76,0
Benzyl. <u>19</u>	55,6	50,0			126,7	103,8	44,2	91,6	
<u>20</u>	150,4	50,0	117,2	99,2	86,7	90,9	88,5	88,7	94,0
<u>21</u>	170,7	150,0			86,7	84,1	60,6	77,1	
<u>22</u>	192,2	150,0			80,0	81,8	41,3	67,7	
p.t.Bu & <u>28</u>	61,6	0,0			93,3	91,7	42,3	75,8	
p.nitro- & <u>29</u>	118,1				83,3	81,1	91,3	85,2	

L'indice E.P. est donc obtenu de la façon suivante :

$$\text{Indice E.P.} = \frac{\text{indice 4 billes} \times 0,8 + \text{indice FZG} \times 1,2 + \text{indice Timken}}{3}$$

Exemple de s.Bu -S₂ - s.Bu

$$\text{Indice E.P.} = \frac{83,2 \times 0,8 + 50 \times 1,2 + 117,2}{3} = 81,3$$

b. Pour l'indice A.U. nous n'avons tenu compte que des mesures sur la machine 4 billes (les autres valeurs n'étant pas directement comparables, voir début du chapitre).

Au point de vue expérimental les mesures ont été faites sous 40,60 et 80 kgf.

La même procédure mathématique que celle exposée pour les propriétés E.P. est alors utilisée, on a ainsi par exemple :

$$\begin{array}{l} \text{i.Bu } S_2 \text{ i.Bu} \quad (60 \text{ kgf}) \\ \\ \text{SAE} \quad \quad \quad 1,98 \\ \text{t.Bu } -S_2 \text{ -t.Bu} \quad 0,66 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{i.Bu } S_2 \text{ i.Bu} \\ \text{SAE} \\ \text{t.Bu } -S_2 \text{ -t.Bu} \end{array}} \right\} \Delta = - 1,32$$

$$\text{Indice additif} = \frac{\text{Valeur exp.} - 1,98}{-1,32} \times 100 = 74,2$$

Cette valeur correspond à l'indice A.U. de l'additif i.Bu -S₂-i.Bu pour une force appliquée de 60 kgf.

Pour un additif donné, il faut tenir compte des trois forces appliquées : l'indice A.U. sera ainsi la moyenne des indices pour les trois forces :

$$\text{Indice A.U.} = \frac{\text{indice 40 kgf} + \text{indice 60 kgf} + \text{indice 80 kgf}}{3}$$

TABLEAU XXXIV B

INDICE DE SATISFACTION DES ADDITIFS SOUFRES

£ : indice E.P.
\$: indice USURE

	0	25	50	75	100
SAE 90					
n.Bu .	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££
s.Bu .	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££
Phényle	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££
Benzyle	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££
Methallyle	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££
t.Bu .	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££	££££££££££

Ex. s.Bu - S₂ - s.Bu :

$$\text{indice A.U.} = \frac{76,7 + 87,1 + 29,8}{3} = 64,5$$

c. Les sommes des indices E.P. et A.U. étant très proches, aucun coefficient correctif n'est nécessaire, on a donc finalement :

$$\text{INDICE DE SATISFACTION} = \frac{\text{indice E.P.} + \text{indice A.U.}}{2}$$

$$\text{ex. : s.Bu - S}_2 \text{ - s.Bu : I.S.} = \frac{81,3 + 64,5}{2} = 72,9$$

Dans les tableaux XXXIV A et B nous avons porté ces I.S.. Ces résultats montrent que 3 additifs en S₂ se détachent :

R = t. Butyle	I.S. = 100
---------------	------------

R = méthallyle I.S. = 98,2

R = benzyle I.S. = 94

ce qui confirme très bien les résultats subjectifs obtenus précédemment.

NOTES

La méthode utilisée ici permet d'incorporer au calcul de nouvelles valeurs expérimentales (futurs additifs) sans modifier le principe général utilisé.

Il est ainsi probable que l'on trouvera un additif avec un indice de satisfaction supérieur à 100.

Les résultats du tableau XXXIV A montrent bien que l'indice usure est maximum (donc usure minimum, voir remarque) pour les composés en S₂. Par contre, bien que n'ayant pas toutes les valeurs on constate que l'indice E.P. doit être maximum pour les systèmes en S₃.

Ceci rejoint les résultats précédents et en conclusion nous proposons comme meilleur choix pour un additif sécurisant pluri-fonctionnel :

<u>MEILLEUR CHOIX</u> : t.Bu S _{2,5} t.Bu
--

Remarque

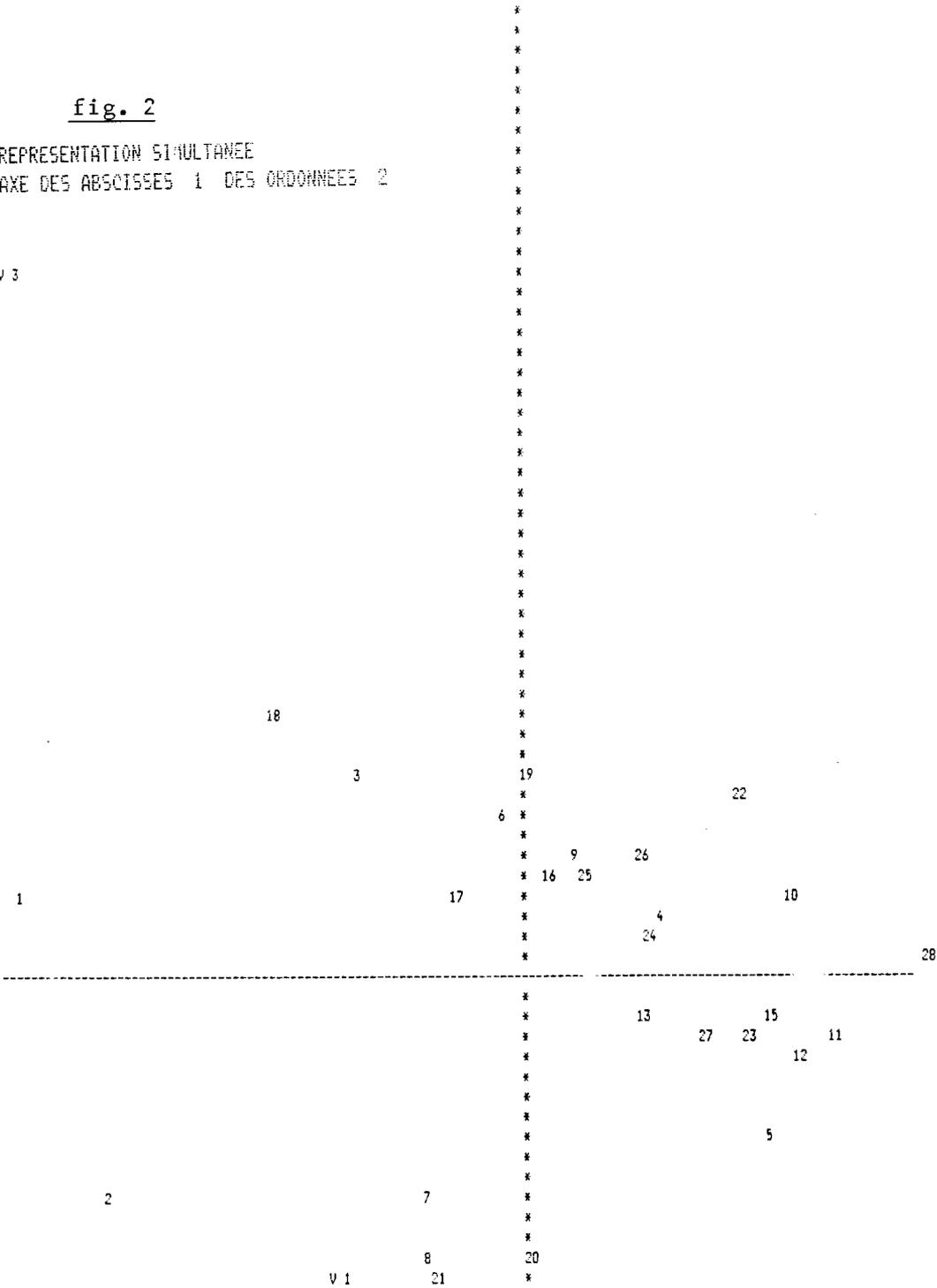
Dans le tableau XXXID nous notons que le meilleur additif est celui qui a l'usure la plus faible ; ainsi sous 80 kgf c'est le composé t-BuS₃t-Bu qui donne 1,02 alors que l'huile SAE 90 donne 2,08.

Dans le tableau XXXIVB nous notons que le meilleur additif est celui qui a l'indice le plus élevé (103,8 dans notre exemple). Cette inversion est volontaire et permet ainsi de comparer directement les indices E.P. et A.U.

fig. 2

REPRESENTATION SIMULTANEE
AXE DES ABSCISSES 1 DES ORDONNEES 2

V 3



B - ANALYSE PAR COMPOSANTE PRINCIPALE (A.C.P.) DES ADDITIFS (57)

Cette analyse a été réalisée avec l'aide du Service de Chimiométrie du L.C.S.O. selon les méthodes publiées.

Les calculs intermédiaires sont précisés dans l'Annexe 7 et nous ne porterons ci-dessous que le résultat final.

Nous avons traité par A.C.P. les mesures Anti-Usure (A.U.), réalisées sur machine 4 billes ainsi que les mesures Extrême-Pression (E.P.), réalisées sur les trois types de machine (4 billes, Timken, F.Z.G.).

Notre objectif était double lorsque nous avons débuté cette étude :

- tenter de retrouver à l'aide d'une méthode mathématique précise, les résultats semi-empiriques qui nous ont permis de définir précédemment l'Indice Usure, l'Indice E.P., et l'Indice de Satisfaction.
- essayer de mettre au point un processus expérimental permettant d'économiser les essais sur machine

A.C.P. des mesures A.U. sur machine 4 billes

(Voir fig.2).

Les mesures ont été effectuées sur 28 individus (28 additifs) qui sont numérotés de 1 (l'huile SAE90 pure) à 28 (le dithiophosphate de zinc) et qui sont répertoriés dans l'Annexe 7. Les variables V1, V2 et V3 correspondent aux mesures expérimentales suivantes :

- V1 : valeur A.U. trouvée sous 40 Kgf
- V2 : valeur A.U. trouvée sous 60 Kgf
- V3 : valeur A.U. trouvée sous 80 Kgf

Voir tableau XXXID

Constatations (voir Annexe 7)

- Nous n'observons aucune corrélation entre les variables V1, V2 et V3 ; ceci indique qu'un additif qui a un bon comportement sous 40 Kgf peut devenir médiocre sous 80 Kgf et vice-versa

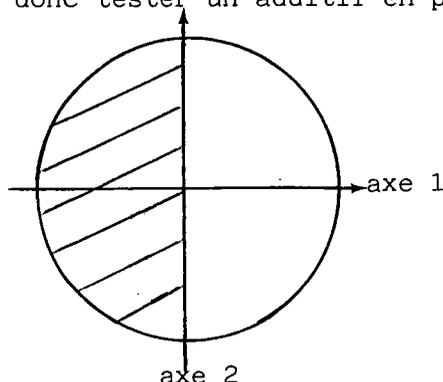
- l'axe 3 est peu utile ; on peut donc utiliser un système plan à 2 axes pour rendre compte des propriétés A.U. des additifs ; le meilleur est celui défini par les axes 1 et 2.

- la variable V2 (A.U. sous 60 Kgf) est très bien corrélée avec l'axe 1

Suite à ces faits, dans l'espace 1-2, on constate que :

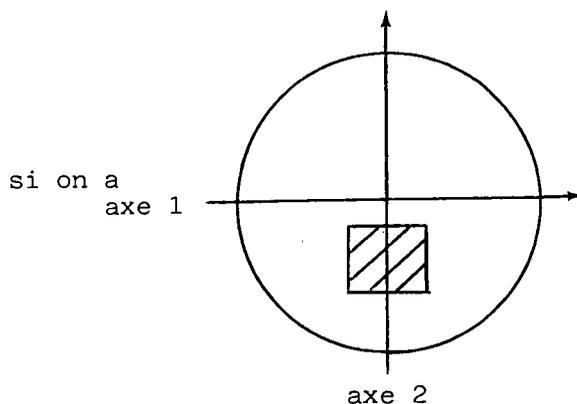
- l'axe 1 rend compte de l'Indice Usure d'un additif ;
les meilleurs additifs sont les plus positifs sur cet axe

- la variable V2 (A.U. sous 60 Kgf) correspond pratiquement à l'axe 1 ; il faudra donc tester un additif en priorité sous 60 Kgf



ADDITIF A ELIMINER
(zone hachurée)

- l'axe 2 rend compte du comportement homogène ou non d'un additif



si on a
axe 1

additif cohérent qui
donne peu d'écart entre
V1, V2 et V3

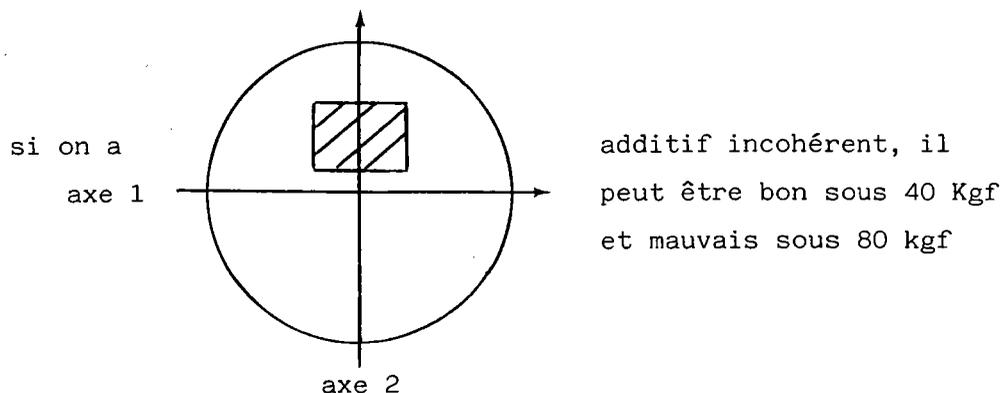
Note

Un additif peut être cohérent avec des propriétés constamment mauvaises ou bonnes ; c'est généralement la première solution qui est observée.

Exemple : "l'individu 21" (en fait le composé 18) est un additif cohérent (très négatif sur l'axe 2) ; il est toujours mauvais avec de faibles écarts entre les mesures sous 40 Kgf et 80 Kgf

A.U. sous 40 Kgf : 1,00
A.U. sous 60 Kgf : 1,10
A.U. sous 80 Kgf : 1,23

écart observé : 0,23



Note

Ces additifs sont positifs sur l'axe 2 ; on a par exemple pour "l'individu 18" (en fait le composé 15) les mesures suivantes :

A.U. sous 40 Kgf : 0,53
A.U. sous 60 Kgf : 1,61 écart observé : 1,49
A.U. sous 80 Kgf : 2,02

A.C.P. DES MESURES E.P. SUR LES TROIS TYPES DE MACHINE

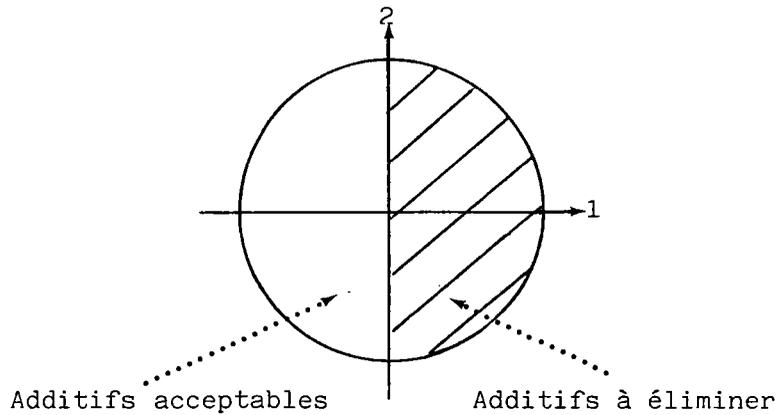
Les mesures ont été effectuées sur 9 individus (9 additifs) qui sont numérotés de 1 (l'huile SAE90 pure) à 9 (le dibenzyl disulfure) et qui sont répertoriés dans l'Annexe 7 . Les variables V1, V2, V3 et V4 correspondent aux mesures expérimentales suivantes :

- V1 : valeur E.P. trouvée sur machine F.Z.G.
- V2 : valeur E.P. trouvée sur machine Timken
- V3 : valeur E.P. trouvée sur machine 4 billes (I.C.U.)
- V4 : valeur E.P. trouvée sur machine 4 billes (charge de soudure).

Constatations (voir Annexe 7)

- les variables V3 et V4 sont très bien corrélées, ceci est parfaitement logique car V3 correspond à l'ICU sur machine 4 billes et V4 à la charge de soudure sur cette même machine ; il est donc superflu d'utiliser ces deux mesures.

- l'axe 4 est inutile ; le meilleur plan est le plan 1-2
- dans ce plan 1-2 l'axe 1 rend bien compte de l'Indice E.P. d'un additif ; les meilleurs additifs sont les plus négatifs sur cet axe :



CONCLUSIONS PRATIQUES DE CES MESURES EFFECTUEES PAR A.C.P.

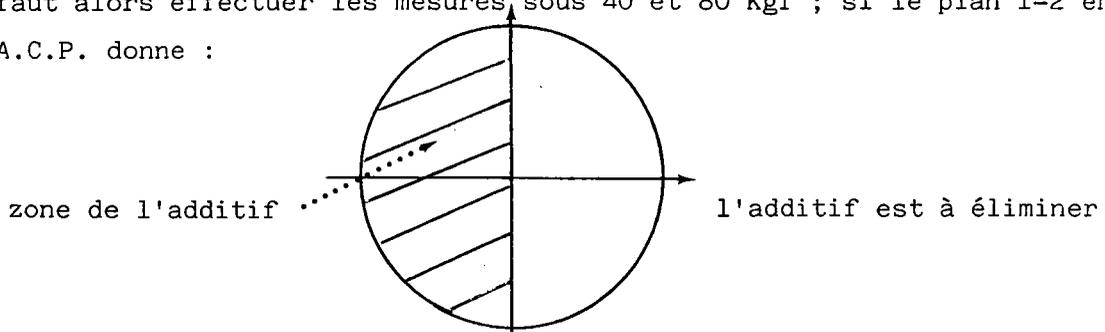
En premier lieu nous constatons que l'étude réalisée par A.C.P. permet de retrouver les résultats obtenus lors de notre précédente analyse semi-empirique - ceci est rassurant -.

En second lieu et afin d'économiser des expériences lors des essais des additifs qui doivent être à la fois E.P. et A.U. nous préconisons le processus expérimental suivant :

- on fait une pré-sélection :

1ère étape : on teste l'action A.U. sous 60 Kgf ; si l'on trouve $A.U. > 1,10$ l'additif est à éliminer

2ème étape : si l'on observe sous 60 kgf $A.U. < 1,10$, il faut alors effectuer les mesures sous 40 et 80 Kgf ; si le plan 1-2 en A.C.P. donne :



Il est dans ce cas inutile d'effectuer les mesures E.P.

3ème étape : les additifs restants sont alors testés sur les trois machines (ou sur une seule - ceci en fonction de leurs applications-) afin de vérifier leurs propriétés E.P..

C - CORRELATIONSS.M. - PROPRIETES MECANIQUES

1. Objectif

Comme nous l'avons déjà signalé les essais mécaniques sont des expériences coûteuses et compte tenu de la multiplication des molécules sulfurées accessibles, il devenait urgent de mettre au point une méthode simple permettant de faire un premier tri (même grossier) parmi les additifs.

Pour atteindre cet objectif nous avons choisi la S.M. en ionisation électronique :

- c'est une méthode facile d'accès et peu coûteuse
- le bombardement électronique devrait nous donner un rapide aperçu des liaisons fragiles, des possibilités de rupture du pic moléculaire et de la susceptibilité de libération de soufre. Ceci pouvant être comparé aux attaques des molécules d'additifs par les exoélectrons.

Notre démarche a été la suivante :

- Nous avons à notre disposition les spectres de masse de nombreux polysulfures.

- Nous avons effectué un classement de ces polysulfures en fonction des critères définis ci-dessous.

- Ce classement a été comparé à celui obtenu à partir des essais mécaniques.

Nous constatons que l'on peut ainsi effectuer un premier tri parmi les polysulfures.

2. Critères retenus

Parmi les différents systèmes m/z obtenus pour les polysulfures nous en avons retenu trois :

- L' intensité du pic moléculaire : critère négatif

En effet un pic moléculaire intense indique des liaisons stables face à un bombardement électronique ce qui n'est pas favorable pour un additif (sigle C).

- L'intensité de la coupure A : $R \begin{array}{c} | \\ \vdots \\ | \end{array} S_2 - R \Big] ^+ \rightarrow R^+$
critère positif (sigle A)
- L'intensité de la coupure B : $R-S \begin{array}{c} | \\ \vdots \\ | \end{array} S - R \Big] ^+ \rightarrow RS^+$
critère positif (sigle B)

Remarque :

L'intensité des signaux des réarrangements PSc et PSd n'est pas prise en compte pour les disulfures étudiés.

3. Résultats

Nous avons testé cette méthode uniquement sur les principaux disulfures. Ce choix des disulfures provient du fait que nous utilisons en général des mélanges à "2,5 soufres" (par molécule en moyenne). Par ailleurs on sait facilement classer un trisulfure connaissant le classement du disulfure correspondant.

Les résultats sont portés dans le tableau XXXI où nous avons indiqué :

- Les intensités des signaux A, B et C
- Le total $\frac{A + B}{2} - C$ représentant pour nous la valeur de l'additif.
- Les I.C.U. observés sur la machine 4 billes.

Tableau XXXV

Corrélations SM/ptés mécaniques pour RS₂R

Composé(R)	Coupure	Coupure	Pic moléculaire % C	indice SM	ICU sur 4 billes
	a% A	b% B		$\frac{A+B}{2} - C$	
<u>2</u> (n.Bu)	100	-	38	12	38,1
<u>6</u> (s.Bu)	100	12	24	32	41,8
<u>12</u> (t.Bu)	100	-	10	40	45,7
<u>24</u> (méthallyle)	100	50	0	75	64,6
<u>16</u> (Ø)	36	87	100	-38	32,8
<u>20</u> (ØCH ₂)	100	4	6	46	57,4

Sur le tableau XXXV on constate que le classement à partir des valeurs de l'ICU est le même que celui obtenu par les indices de S.M. (l'ICU utilisé est celui obtenu expérimentalement sur la machine 4 billes) à savoir :

Méthallyle > Benzyle > t.Butyle > s.Butyle > n.Butyle > phényle

Ce résultat nous montre que la S.M. permet d'effectuer un premier tri au niveau de l'efficacité sur la machine 4 billes.

Remarque

La corrélation avec la S.M. ne s'applique qu'aux seuls essais sur "4 billes", nous pensons que c'est largement suffisant pour un premier tri.

Il ne faut pas cependant appliquer cette corrélation aux essais FZG pour lesquels on a comme classement :

phényle > méthallyle > t.butyle.....

En effet pour ces essais sur FZG il semble que la coupure B soit le critère déterminant.

4. Conclusion

Suite aux résultats précédents nous avons effectué une régression linéaire multiple pas à pas en recherchant une équation de type ($y = ax + b$) :

$$y = m_1 x_1 + m_2 x_2 + m_3 x_3 + m_4 x_4 + Q$$

avec $x_1 = A$

$x_2 = B$

$x_3 = C$

$x_4 = D$ intensité des signaux des réarrangements
PSc et PSd en S.M.

$y =$ valeurs de l'I C U sur "4 billes" ou valeurs
"FZG", ou valeurs "TIMKEN"

Moyennant cette équation générale on peut noter que :

- les résultats I C U sur machine 4 billes sont corrélés uniquement avec C (intensité du pic moléculaire) ce qui conforte notre calcul précédent ou C joue un rôle fondamental dans l'expression $\frac{A + B}{2} - C$
- les résultats FZG sont corrélés uniquement avec B.
- aucune corrélation n'existe avec les essais sur la machine TIMKEN.

D - PREMIERS ESSAIS MECANQUES DE POLYSULFURES PHENOLIQUES
PLURIFONCTIONNELS

1. Introduction - Objectif

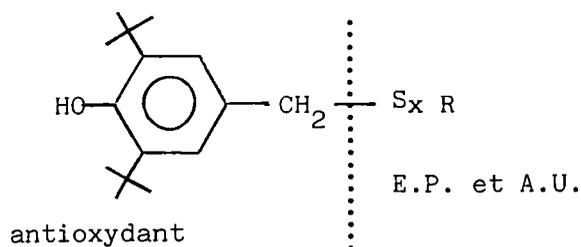
Au cours de ce travail nous avons montré que les propriétés E.P. et A.U. sont le fait des composés sulfurés.

Par ailleurs nous savions que les composés phénoliques encombrés étaient d'excellents antioxydants (voir Annexes 1 et 2).

Dans le cadre de l'implantation régionale du LCSO, nous avons donc tenté d'exploiter les dérivés phénoliques issus des goudrons de houille pour préparer un additif plurifonctionnel qui ait à la fois :

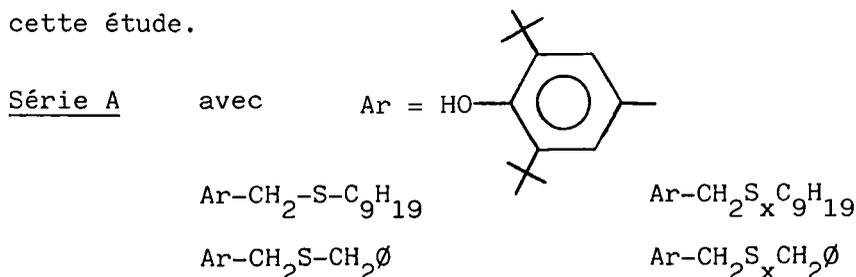
- des propriétés E.P. et A.U. dues à la présence d'un ou plusieurs atomes de soufre
- des propriétés antioxydantes grâce à une fonction phénol encombrée.

Nous avons donc préparé des composés de type :



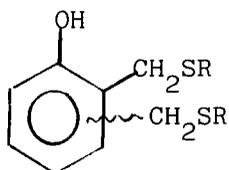
afin de les tester.

Deux séries de produits ont été préparées dans le cadre de cette étude.



Ces composés ont à ce jour subi pratiquement tous les essais d'oxydation ainsi que les essais mécaniques.

Série B composés du type



avec R = t.But

Ces produits sont actuellement en cours d'essais aussi bien au niveau oxydation qu'au niveau mécanique.

2. Préparation des produits

Les voies d'accès aux produits de la série A ont été indiquées dans le chapitre I.

Nous voudrions simplement signaler que les produits en question ont été préparés selon des processus industriels et que leur pureté n'est pas comparable à celle des produits étudiés dans le chapitre précédent.

3. Premiers résultats des essais

Trois principaux types d'essais ont été réalisés :

- des essais de corrosion
- des essais d'oxydation
- des essais mécaniques

Certains résultats d'essais étant impératifs pour la qualification des additifs, nous avons jugé inutile de tester des produits qui n'avaient pas satisfait à un premier essai.

3.1. Essais de corrosion

Ces expériences sont impératives pour la qualification de l'additif, c'est pour cette raison que ces essais sont généralement réalisés en premier.

Cet essai consiste à mesurer l'activité corrosive du composé selon les normes ASTM.D130-68 et NF.M07-15 qui précisent les conditions dans lesquelles doivent avoir lieu les essais⁽⁵⁸⁾.

L'expérimentation consiste à immerger durant 3 heures à 121°C une lame de cuivre dans l'huile contenant l'additif à tester.

Le degré de corrosion est exprimé par :

- une échelle principale : un chiffre de 1 (bon) à 4 (très corrosif)
- une sous échelle : une lettre de A (bon) à C (mauvais)

Dans notre domaine la corrossité maximale ne doit pas excéder 3.

Les résultats sont portés dans le tableau XXXVI.

Tableau XXXVI
Résultats des essais de corrosion

Produits cotation	Monosulfures		Mélanges polysulfures *				
	<u>104</u>	<u>106</u>	M ₂	M ₁₁	M ₁₂	M ₁₃	M ₁₄
	1A	2A	4C	4C	4C	4C	4C

*Ces résultats ne nous ont pas incité à tester d'autres polysulfures.

Les résultats montrent :

- L'activité corrosive importante des polysulfures du type $ArCH_2S_xR$, ce qui impose l'abandon de leur utilisation. On pourrait évidemment envisager leur utilisation avec l'adjonction d'un additif anti-corrosion mais ceci revient à additiver un additif et ce processus devient vite impossible.

- Le très bon comportement des monosulfures $ArCH_2SR$.

TABLEAU XXXVII A : VISCOSITE CINEMATIQUE EN mm²/sec et VARIATION

ADDITIFS	% en masse	T °C	Viscosité cinématique après				Variation en % après 200 h *
			0 h	100 h	150 h	200 h	
HUILE SAE pure		40°	101.4	106.3	107.3	110.8	9.3%
		100°	11.3	11.5	11.6	12.0	6.2%
IRGANOX L115	0.5%	40°	103.7	105.9	109.4	111.2	7.2%
		100°	11.4	11.7	11.8	12.0	5.3%
	1%	40°	104.5	101.3	111.2	112.8	7.9%
		100°	11.4	11.7	11.8	12.0	5.3%
Ar-CH ₂ -S-C ₉ H ₁₉ <u>105</u>	0.5%	40°	101.8	109.2	113.3	117.6	15.5%
		100°	11.4	11.8	12.1	12.5	9.6%
	1%	40°	102.2	111.6	117.8	123.2	20.6%
		100°	11.4	12.1	12.5	13.0	14.0%
Ar-CH ₂ -S-CH ₂ -Ø' <u>106</u>	0.5%	40°	102.4	109.3	113.9	120.3	17.5%
		100°	11.4	11.9	12.1	12.7	11.4%
	1%	40°	102.2	110.0	119.1	128.2	25.4%
		100°	11.3	12.1	12.6	13.2	16.8%

* Exemple de calcul pour l'huile SAE : $110.8-101.4/101.4 = 9.3\%$

TABLEAU XXXVII B

INDICE D'ACIDE LORS DE L'ESSAI D'OXYDATION

ADDITIFS	% en masse	T.A.N. (mg de KOH/g) après			
		0 h	100 h	150 h	200 h
IRGANOX L115	0.5%	0.1	0.2	0.7	0.8
	1%	0.1	0.3	0.4	0.7
Ar-CH ₂ -S-C ₉ H ₁₉ <u>105</u>	0.5%	0.1	0.2	1.1	1.8
	1%	0.1	1.8	1.4	2.6
Ar-CH ₂ -S-CH ₂ -Ø' <u>106</u>	0.5%	0.1	0.2	0.2	0.3
	1%	0.1	1.5	0.3	2.6

TABLEAU XXXVII C

POURCENTAGE D'INSOLUBLES (10 %) APRES L'ESSAI D'OXYDATION

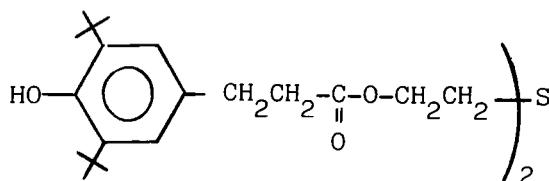
ADDITIFS	% en masse	Insolubles après 200 h
HUILE SAE		21.6
IRGANOX L115	0.5%	9.0
	1%	15.7
Ar-CH ₂ -S-C ₉ H ₁₉ <u>105</u>	0.5%	7.3
	1%	12.4
Ar-CH ₂ -S-CH ₂ -Ø' <u>106</u>	0.5%	10.4
	1%	24.2

3.2. Essais d'oxydation

Ces mesures permettent de déterminer la résistance à l'oxydation des lubrifiants. L'échantillon est maintenu à 150°C durant 200 heures sous barbotage permanent d'air (norme ASTM D5015 18 et D5715 17)^(58). Des prélèvements effectués à intervalles réguliers permettent de déterminer l'oxydation en examinant :

- la viscosité du lubrifiant
- l'indice d'acide
- le taux d'insolubles

Suite aux résultats précédents nous avons testé les monosulfures en examinant à titre comparatif un antioxydant commercial : l'IRGANOX L115 exploité par CIBA-GEIGY.



Nous avons bien sûr ajusté les concentrations de nos monosulfures dans l'huile en tenant compte du fait que l'IRGANOX L115 comporte deux groupes phénoliques actifs par molécule.

*Viscosité (Tableau XXXVII A)

La viscosité cinématique est déterminée selon la norme NFT 60-100^(58) à 40° et 100°C. Les variations de viscosité sont très faibles dans tous les cas et l'IRGANOX est nettement le plus performant.

*Indice d'acide (Tableau XXXVII B)

Les mesures de l'indice d'acide sont effectuées selon la norme ASTM D664.

Les résultats des mesures montrent la très faible variation de l'indice tout au long de l'essai. Il faut cependant noter deux anomalies dans ce tableau XXXVII B.

TABLEAU XXXVIII

PROPRIETES E.P. et A.U. SUR MACHINE 4 BILLES DES ADDITIFS PHENOLIQUES

ADDITIF	S % masse	I.C.U.	E.P. Charge avant soudure(Kgf)*	Charge de soudure(Kgf)	A.U. Diamètre d'empreinte sous		
					30	50	70 Kg
HUILE SAE pure	-	22.5	63	160	0.72	1.58	2.00
LUBRIFIANT DE REFERENCE **	0.23	48.0	80	315	0.45	0.63	1.00
MELANGE M2	0.23	42.8	80	315	0.50	0.57	0.81
Ar-CH ₂ -S-C ₉ H ₁₉ Composé <u>105</u>	0.23	36.2	80	200	0.39	0.54	0.70
Ar-CH ₂ -S-CH ₂ -Ø Composé <u>106</u>	0.21	34.6	63	250	0.38	0.70	1.20
Ar-CH ₂ -Sx-C ₉ H ₁₉ Mélange M12	0.23	40.3	80	250	0.40	0.54	0.86
Ar-CH ₂ -Sx-CH ₂ -Ø Mélange M13	0.23	41.5	80	250	0.40	0.56	0.87

* Valeur non précisée dans nos travaux précédents

** Lubrifiant breveté par l'I.F.P. qui comporte plusieurs additifs avec globalement 0.23% de soufre en masse ; d'où le chiffre proche de 0.23% adopté ici.

Pour les composés 105 et 106 (1%) l'indice d'acide diminue pour la mesure après 150 heures. Or on attend logiquement une augmentation régulière de l'indice en fonction du temps. Ceci provient vraisemblablement des très faibles variations observées et de ce fait des erreurs expérimentales possibles.

*Taux d'insolubles (Tableau XXXVII C)

La teneur en produits d'oxydation est déterminée par pesée des produits insolubles dans l'hexane au cours de l'essai. Cette mesure est la plus importante pour caractériser le degré d'oxydation.

Nous avons constaté :

- que tous les additifs entraînent une baisse du taux des insolubles [sauf le composé 106 (1%)]
- que le meilleur résultat est observé avec le produit $\text{ArCH}_2\text{SC}_9\text{H}_{19}$ qui se comporte même mieux que l'IRGANOX.
- que les meilleurs résultats sont observés avec le taux d'additif le plus faible (0,5 %).

Remarque

Bien que ces expériences soient inutiles suite aux résultats des mesures de corrosion, nous avons testé à titre indicatif le polysulfure $\text{ArCH}_2\text{S}_x\text{C}_9\text{H}_{19}$ et nous avons constaté pour ce composé face au test d'oxydation :

- une augmentation très importante (257 %) de la viscosité à 40°C
- une oxydation importante caractérisée par le taux d'insolubles.

3.3. Essais mécaniques

Les essais mécaniques E.P. et A.U. sur machine 4 billes sont portés dans le tableau XXXVIII.

Lors de ces essais nous avons utilisé environ 0,23 % en masse de soufre. Ce pourcentage a été choisi afin que les additifs testés aient la même composition en soufre qu'un lubrifiant industriel de référence (59). Nous avons noté suite à ces essais :

TABLEAU XXXIX

ETUDE COMPARATIVE D'UN POLYSULFURE

Produit étudié	Lubrifiant de référence *	Ar-CH ₂ -S _x -CH ₂ -R
Concentration en %	2%	6,4%
Viscosité 40°	0h	101,3
	100h	119,8
	150h	135,1
	200h	160,8
	Variation en %	58,7
100°	0h	11,2
	100h	12,8
	150h	13,9
	200h	15,9
	Variation en %	42,0
Indice de viscosité à 200h	102,0	44,0
Insolubles % après l'essai d'oxydation	2,6	9,5

* Ce lubrifiant de référence est fabriqué par l'I.F.P. ; il comporte 46% de soufre; les concentrations adoptées ici sont telles que chaque additif amène le même pourcentage de soufre

- que les propriétés E.P. des additifs sont moyennes (il faut toutefois constater que l'on utilise 0,23 % de soufre en masse dans ce cas contre 0,4 dans les essais précédents). On note cependant que les additifs sélectionnés ont un comportement correct par rapport au lubrifiant de référence.

- que les propriétés A.U. sont bonnes en particulier pour le monosulfure $\text{ArCH}_2\text{SC}_9\text{H}_{19}$ qui donne des résultats meilleurs que ceux du lubrifiant de référence.

Remarques :

1. Les diamètres d'empreintes ont été mesurés sous 30, 50 et 70 kgf afin de pouvoir les comparer à ceux du lubrifiant de référence dont les essais ont été réalisés sous ces pressions (dans le paragraphe précédent nous avons utilisé 40, 60 et 80 kgf).

Il est facile grâce à un abaque d'obtenir les valeurs sous 40, 60 et 80 gkf en utilisant en particulier les mesures trouvées pour l'huile SAE qui a été testée sous 30, 40, 50, 70 et 80 kgf. Compte tenu de ceci si l'on introduit les valeurs observées pour l'additif $\text{ArCH}_2\text{SC}_9\text{H}_{19}$ dans l'indice A.U. calculé précédemment on trouve :

A.U.	sous 40 kgf = 0,45
	60 kgf = 0,68
	80 kgf = 0,73

Soit avec les valeurs du tableau XXXI D.

$$\begin{aligned} - 40 \text{ kgf: } & \frac{0,45 - 0,82}{- 0,3} \times 100 = 123,3 \\ - 60 \text{ kgf: } & \frac{0,68 - 1,98}{- 1,32} \times 100 = 98,5 \\ - 80 \text{ kgf: } & \frac{0,73 - 2,08}{- 1,04} \times 100 = 129,8 \end{aligned}$$

Ce qui entraîne un indice A.U. = 117,2 ; ce qui est excellent. Il faut cependant noter que nous avons utilisé 0,23 % de soufre en masse au lieu de 0,4 %.

2. Nous avons également testé le monosulfure 105, qui donne jusqu'à présent les meilleurs résultats, sur la machine FZG.

Pour cet essai nous avons procédé de la façon suivante :

- Nous avons utilisé un lubrifiant commercial comportant un additif E.P. soufré et un additif A.U. phosphoré et nous avons substitué à l'additif E.P. le monosulfure $\text{ArCH}_2\text{SC}_9\text{H}_{19}$ en respectant les pourcentages de soufre.

- L'huile contenant le lubrifiant commercial conduit à d'excellents résultats sur la machine FZG; jusqu'en fin d'essai le palier "dégât" n'a pas été atteint (donc palier > 13).

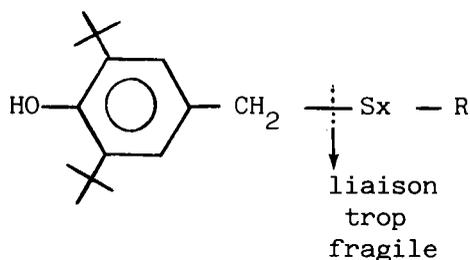
- L'huile contenant notre mélange donne également des résultats très satisfaisants puisque la détérioration est observée en palier 13 (voir à titre comparatif le paragraphe **A**)

4. Conclusion sur les additifs phénoliques

Les additifs phénoliques que nous avons pu tester (nous rappelons que d'autres composés sont actuellement à l'étude) se classent finalement en deux séries :

- les polysulfures $\text{ArCH}_2\text{S}_x\text{R}$ qui ont un comportement moyen voir médiocre et qui sont fatalement éliminés du fait de leurs propriétés corrosives.

Ce phénomène est vraisemblablement lié à la fragilité de la liaison C-Sx dans les polysulfures (uniquement) et aussi à l'impureté de ces produits industriels (voir partie expérimentale - chapitre I).



- Les monosulfures ArCH_2SR et plus particulièrement le composé $\text{ArCH}_2\text{SC}_9\text{H}_{19}$ qui a un comportement excellent au niveau des propriétés mécaniques.

Toutefois les résultats obtenus ne sont peut être pas suffisants pour utiliser ce seul produit comme additif.

Nous nous orientons donc vers une formulation du type :

- additif soufré classique (voir Annexe 1) pour les propriétés E.P.

- monosulfure $\text{ArCH}_2\text{SC}_9\text{H}_{19}$ qui apporte en plus des propriétés E.P. :

*des propriétés A.U. importantes

*des propriétés antioxydantes

E - MECANISME PROPOSE POUR L'ACTION LUBRIFIANTE DES ADDITIFS SOUFRES ⁽⁶⁰⁾

I - PREAMBULE : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Avant de proposer un mécanisme pour l'action des additifs soufrés, nous passons en revue ci-dessous les principales propositions existantes dans la littérature. Nous allons traiter trois paragraphes principaux.

1. Mécanismes généraux
2. Notions d'exoélectrons
3. Concept du rôle des ions négatifs

1. Mécanismes proposés pour l'action E.P. des additifs soufrés

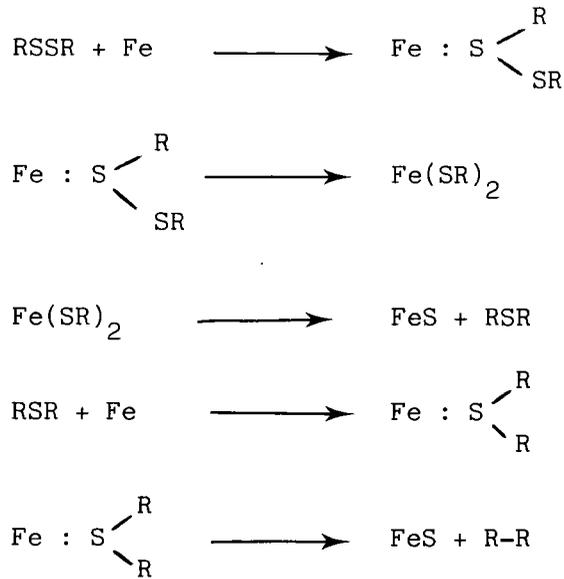
L'aptitude des additifs soufrés à prévenir l'usure des surfaces métalliques est liée à leur tendance à former, par réaction chimique avec la surface, des "films protecteurs".

Plusieurs équipes de recherche ⁽⁶¹⁻⁶⁷⁾ ont montré que les sulfures organiques en solutions dans une huile, conduisent par contact avec des surfaces métalliques (Métal = fer en particulier) à des sulfures métalliques. On peut donc considérer qu'un bon additif soufré est un composé qui "libère" facilement ses soufres.

Rappel : comme nous l'avons mentionné, le soufre élémentaire dissous dans une huile ne constitue pas un bon additif. En effet le soufre pur cause des corrosions chimiques et entraîne une usure importante. Le soufre doit donc être amené au milieu par un dérivé sulfuré (RS_2R par exemple).

Un intéressant résumé des divers travaux effectués dans ce domaine a été proposé par Cz. KAJDAS ⁽⁶⁸⁾. Nous avons reproduit dans le schéma 1 sa proposition.

Schéma 1

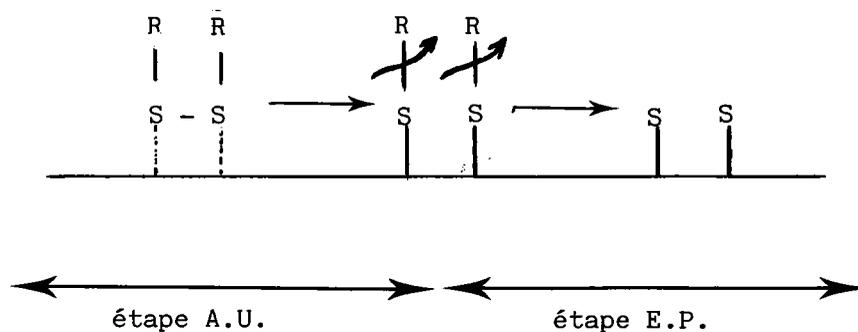


Dans ce cadre il a été montré également que la vitesse d'usure du film lubrifiant formé sur la surface de fer à partir du disulfure de benzyle comme additif est inférieure à celle observée à partir du soufre élémentaire^(62).

Le mécanisme d'action comporterait 2 étapes^(66)
(schéma 2) :

- une action A.U. de l'additif par adsorption sur la surface métallique avec formation d'un mercaptate
- une action E.P. par décomposition du mercaptate avec apparition de sulfure de fer.

Schéma 2



Les mécanismes cités ont évidemment été proposés en tenant compte du fait que les monosulfures classiques ont une action bien moins performante que celle des disulfures^(65) (à cette époque, les auteurs ne disposaient pas de nos résultats sur les polysulfures phénoliques).

A ce stade il faut donc noter l'importance de la distinction entre une rupture $S \begin{array}{c} | \\ \vdots \\ | \end{array} S$ (étape A.U.) et une rupture $- C \begin{array}{c} | \\ \vdots \\ | \end{array} S -$ (étape E.P.) ; ceci selon les auteurs cités (nous reviendrons plus tard sur ce point).

De nombreuses études ont été réalisées pour tenter de caractériser les espèces chimiques formées lors de la mise en action des polysulfures⁽⁶⁷⁻⁷²⁾.

Il semble cependant que l'on ne puisse pas encore aujourd'hui définir un processus convenable. Cependant deux points principaux semblent non contestables :

- Les conditions de frottement engendrent des températures très élevées et donc une oxydation ; le mécanisme de transformation de certains composants des lubrifiants implique la formation de radicaux, ceci a été démontré en particulier lors de la décomposition thermique du disulfure de benzyle^(73).

- L'interaction des atomes de soufre avec un métal revêt un caractère ionique (principalement anionique) et la réaction doit être initiée par l'apparition d'exoélectrons⁽⁶⁸⁾.

2. Lubrification et exoélectrons (74-79)

Lorsqu'une surface métallique est fraîchement nettoyée, abrasée ou attaquée par une usure, elle peut émettre pendant plusieurs minutes et même parfois quelques heures des électrons ; ces particules libérées à l'extérieur de la surface métallique sont nommées exoélectrons.

Pour une surface donnée il a été montré qu'environ un site sur un million donne lieu à ce phénomène et qu'un apport extérieur d'énergie (par exemple une irradiation U.V.) augmente de façon importante l'émission d'électrons.

L'énergie de ces exoélectrons est d'environ 4eV, cette énergie est suffisante pour que ces électrons puissent attaquer les liaisons (d'abord les plus fragiles) des additifs lubrifiants qui circulent entre les pièces métalliques.

Plusieurs équipes de recherches ont étudié la spectrométrie de masse des ions négatifs et le phénomène d'exoélectrons. Ils constatent que les énergies requises sont comparables et proposent ainsi des mécanismes réactionnels⁽⁷⁴⁻⁷⁵⁾.

C'est là un des arguments qui nous a incité à utiliser la S.M. comme moyen de pré-sélection des additifs sulfurés.

3. Rôle des ions négatifs⁽⁷⁴⁻⁷⁹⁾

L'énergie des exoélectrons est de l'ordre de 2 à 5eV. Cette énergie même si elle est faible est cependant suffisante pour former à partir d'un sulfure organique un ion négatif très réactif réagissant avec les parties des surfaces métalliques chargées positivement. On aurait donc successivement :

- émission d'exoélectrons et de ce fait apparition de charges positives sur des sites privilégiés (schéma 3).

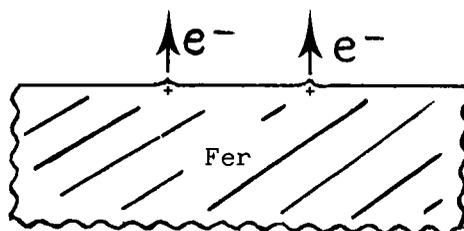
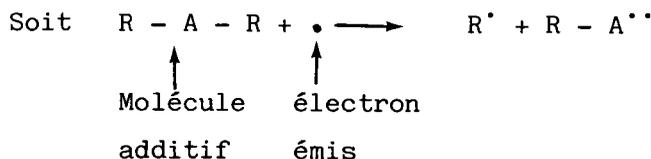


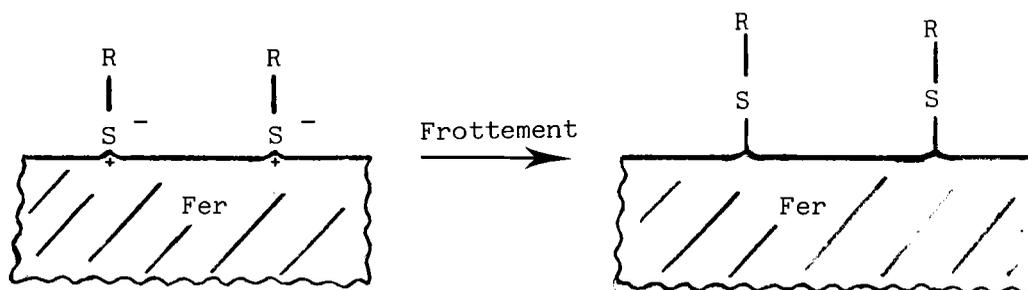
Schéma 3

- réactions des exoélectrons émis avec les molécules d'additifs proches des surfaces avec formation d'ions négatifs et de radicaux suivant le processus:



- réactions des ions négatifs avec la surface, les radicaux produits pouvant participer au processus d'oxydation des hydrocarbures (schéma 4).

Schéma 4

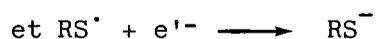


En conclusion :

Pour un monosulfure on aurait :



Pour un disulfure :

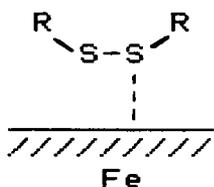


e' étant un exoélectron d'énergie plus faible que e .

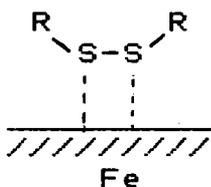
Ceci expliquerait les propriétés E.P. plus élevées des disulfures ; en effet, ils consomment moins d'énergie que les monosulfures pour produire le même nombre d'ions négatifs RS^- .

SCHEMA 5

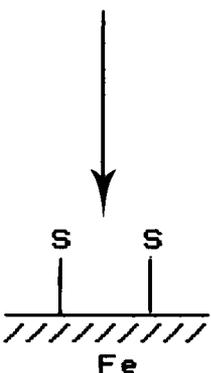
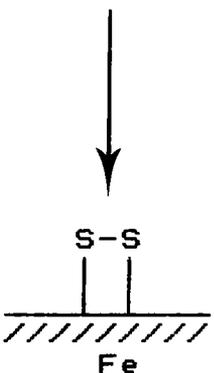
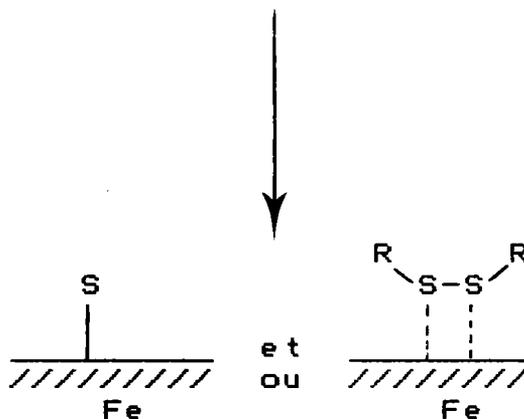
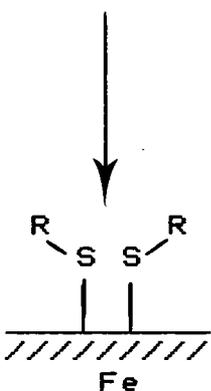
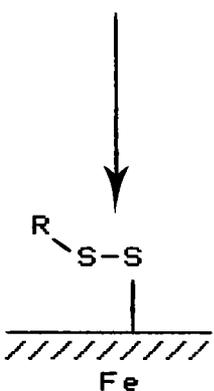
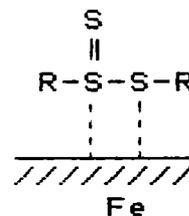
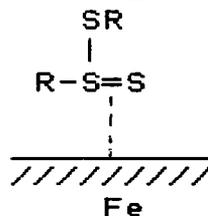
COUPURE A
PRIORITAIRE



COUPURE B
PRIORITAIRE



ELIMINATION D'UN SOUFRE
PRIORITAIRE A PARTIR DE
LA FORME S=S



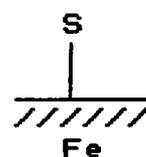
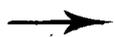
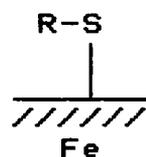
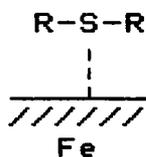
Evolution idem
ci-contre

Forme ou
finale

Essentiel
avec
Machine
4 billes

Essentiel
avec
Machine
F.2.G.

Observé surtout
avec les composés
à 3 ou 4 Soufres



MONOSULFURES

II - MECANISME PROPOSE POUR L'ACTION LUBRIFIANTE DES
ADDITIFS SOUFRES

Le résumé bibliographique précédent montre que les auteurs considèrent, de façon générale, que la rupture de la liaison S-S est prépondérante dans le mode d'action des polysulfures.

Nous ne partageons pas ce point de vue et nous considérons que les deux ruptures $C \vdash S$ et $S \vdash S$ sont aussi importantes l'une que l'autre. Nous allons même plus loin en considérant que le mode d'action de l'additif sulfuré est lié à l'origine au type de contact métal-métal existant dans le milieu considéré (machine d'essai).

Nous avons en effet constaté pour un même additif un comportement variable d'une machine à l'autre. Ceci est particulièrement remarquable si l'on compare les résultats des essais sur la machine 4 billes et sur la machine FZG qui ont des modes de frottement très différents (voir introduction aux propriétés mécaniques).

Si nous avons adopté le mode d'attaque initial proposé, à savoir attaque électronique et formation d'ions négatifs et de radicaux, nous proposons deux modes distinctifs d'action pour les polysulfures. Ces mécanismes sont résumés dans le schéma 5 (avec bien entendu le mode spécifique des formes thiosulfoxydes).

Comme nous l'avons indiqué la rupture $C - S$ est importante, en effet une telle coupure est illustrée par le cas des monosulfures dont l'activité est non négligeable, ceci est un argument supplémentaire en faveur des ruptures $C \vdash S$ (schéma 5 2ème partie).

CONCLUSION

Dans le cadre de ce travail nous avons préparé des (poly)sulfures en utilisant soit des méthodes déjà décrites que nous avons appliquées à nos composés en essayant d'améliorer les modes opératoires, soit des voies de synthèse originales.

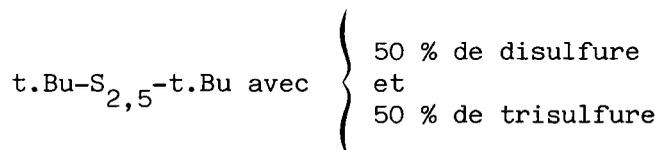
Nous avons noté que plusieurs de ces réactions conduisent comme c'est souvent le cas avec les réactifs de sulfuration à des mélanges dont les compositions ont été déterminées par diverses méthodes analytiques. Parmi ces synthèses nous avons distingué celles qui conduisent à des (poly)sulfures phénoliques ; ces composés ayant non seulement des propriétés extrême pression et anti-usure mais également des propriétés anti-oxydantes.

D'autre part, une étude spectroscopique (RMN ^{13}C et S.M.) des (poly)sulfures nous a permis de connaître avec précision leurs caractéristiques spectrales, dans ce domaine nous voudrions relever spécialement :

- la distinction maintenant réalisable entre un mono, un di ou un polysulfure grâce aux constantes de RMN ^{13}C ,
- la prévision du déplacement chimique de composés proches de ceux que nous avons préparés grâce à une méthode empirique, mais surtout la mise en évidence et le calcul d'un EFFET ORTHO, ce travail sera poursuivi par les recherches en cours de M. SCHNEIDER⁽³¹⁾,
- la description complète des spectres de masse des (poly)sulfures avec la mise en évidence de nouveaux réarrangements,
- des critères en faveur des formes thiosulfoxydes pour les polysulfures RS_xR (spécialement ceux pour lesquels $x > 2$).

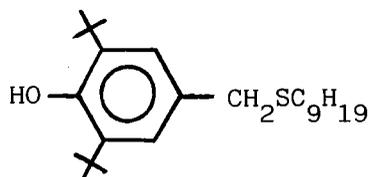
Les études spectroscopiques nous ont également permis de mettre au point une méthode de présélection des additifs pour lubrifiants ; cette méthode issue des critères en S.M. des (poly)sulfures engendre une économie d'essais mécaniques et donc un moindre coût financier des essais mécaniques.

Dans le troisième chapitre de ce mémoire nous avons présenté les résultats des essais mécaniques de plusieurs (poly)sulfures non phénoliques de type ArS_xAr ou RS_xR . Nous avons ainsi pu définir notre meilleur choix pour un additif A.U. et E.P. à savoir :



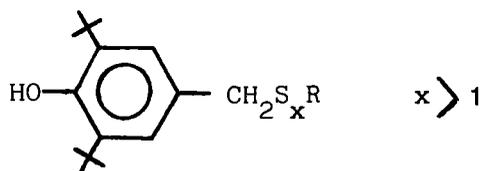
Une analyse par composante principale de ces résultats nous donne maintenant un moyen de sélection rapide des futurs additifs E.P. et A.U. qui seront préparés soit par notre groupe, soit par d'autres laboratoires.

A ce jour seuls quelques (poly)sulfures phénoliques ont pu être testés sur machines. Les résultats de ces essais montrent que le monosulfure :



est particulièrement efficace comme additif A.O., E.P. et A.U.. Pour certaines propriétés, il est même plus performant que l'additif commercial (qui n'est pas anti-oxydant) utilisé comme référence.

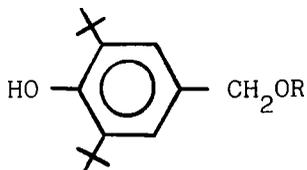
Par contre, les performances additivantes des (poly)sulfures de type :



sont moyennes voir même médiocres. Nous pensons que ceci est dû à deux phénomènes :

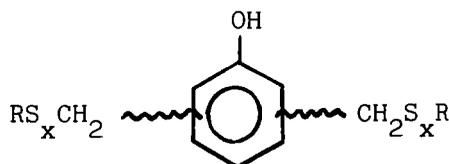
- le fait que ces composés sont obtenus généralement en mélange avec dans plusieurs cas des pourcentages non négligeables de soufre élémentaire, ce qui n'est pas un facteur favorable à une bonne action comme additif. Il faudra donc revoir les propriétés de ces produits s'ils sont obtenus ultérieurement à l'état pur.

- la fragilité trop importante de la liaison C-S_x dans ces composés. Ceci nous a conduit à orienter les recherches de notre laboratoire vers la synthèse de composés où les atomes de soufre seraient plus éloignés du système aromatique ; nous nous orientons en particulier vers les molécules de type :



R étant un radical soufré

Pour l'autre série de polysulfures phénoliques, à savoir les composés de type :



les tests mécaniques sont en cours⁽⁸¹⁾. Cependant, les premiers résultats observés en S.M. sont favorables, ce qui nous permet d'affirmer que plusieurs de ces produits auraient des propriétés A.U. et E.P. intéressantes.

Si nos prévisions devaient se confirmer, on aurait alors un nouveau débouché pour les coupes phénoliques issues des goudrons de houille ; nous avons en effet, montré que le processus réactionnel utilisé pour l'obtention de ces (poly)sulfures pouvait s'appliquer à des mélanges industriels.

Nous avons proposé de même un mécanisme d'action lubrifiante des (poly)sulfures qui tient compte de la rupture des liaisons S-S et C-S.

Nous pensons que l'ensemble des résultats exposés dans ce mémoire, illustre bien le double objectif que nous nous étions fixés au départ de ce travail : recherches fondamentales et recherches appliquées sur les (poly)sulfures.

TECHNIQUES UTILISEES

SPECTROMETRIE DE MASSE

Ces spectres ont été effectués par les services de l'IFP à RUEIL-MALMAISON sur appareil JEOL D 300.

RMN ^1H et RMN ^{13}C

Les spectres ont été réalisés à RUEIL-MALMAISON et à METZ sur les appareils suivants :

- Varian A 60 D et EM 360
- Bruker WP 60
- Bruker WP 80 SY
- R12 Perkin-Elmer

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 et par le LCSO de METZ.

NOTE : Dans le texte officiel de ce mémoire (thèse enregistrée au CNRS et exemplaires du Jury) ; nous avons dû éliminer certains de nos résultats (pages 22, 172 et 173) sur demande de l'IFP. En effet, cet organisme avec lequel notre laboratoire est lié par un contrat, prévoit de publier ces travaux sous forme de brevet.

ANNEXE 1

Dans cette annexe nous précisons brièvement quelques notions sur les principales familles d'additifs . Nous avons essentiellement présenté les additifs qui intéressaient directement notre laboratoire, à savoir les additifs anti-oxydant, anti-usure et extrême-pression .

ADDITIF ANTI-OXYDANT (A.O.)

Les huiles lubrifiantes sont constituées principalement d'hydrocarbures qui peuvent se dégrader rapidement par oxydation - en particulier lors d'élévation de température - . Ainsi la durée de vie d'un lubrifiant est souvent fonction de l'attaque des hydrocarbures par l'oxygène . Cette oxydation procède par un mécanisme radicalaire avec obtention de systèmes du type R[•] , RO[•] , ROO[•] etc...

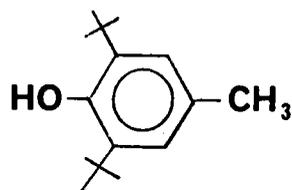
Un additif A.O. sera donc efficace s'il agit comme inhibiteur radicalaire et/ou comme décomposeur d'hydroperoxydes .

On connaît de nombreux composés pouvant agir comme additif A.O. en particulier dans la famille des PHENOLS .

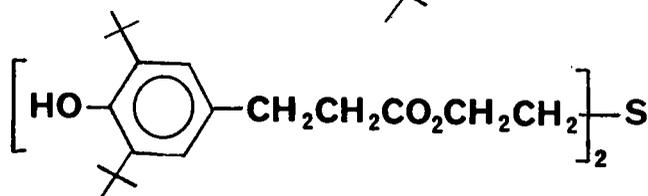
Ces produits peuvent aussi bien être utilisés en chimie alimentaire (sigle E.321 par exemple sur vos flacons) qu'en chimie industrielle .

Nous donnons ci-dessous quelques exemples de ces additifs A.O. :

(voir également l'ANNEXE 2)



"B.H.T." E.321



"IRGANOX L115"

ADDITIF ANTI-USURE (A.U.) ; ADDITIF EXTREME-PRESSION (E.P.)

Il est souvent malaisé d'effectuer une distinction entre les domaines A.U. et E.P. puisque le passage d'une zone à l'autre s'effectue graduellement en fonction des pressions exercées .

De ce fait nous ne ferons pas de distinction entre ces deux classes de composés bien qu'il soit rare qu'un même produit soit un très bon additif A.U. et un très bon additif E.P.

En schématisant on peut dire que sous des charges faibles à fortes nous avons le domaine A.U. et sous des charges très fortes nous avons le domaine E.P.

Ainsi :

- en régime de lubrification hydrodynamique (donc sous faible charge), la viscosité de l'huile lubrifiante et la vitesse de déplacement d'une surface métallique par rapport à l'autre suffisent à maintenir éloignées les organes mécaniques ; dans ces conditions l'usure est quasi-nulle

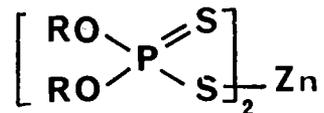
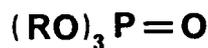
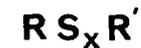
- lorsque les charges exercées deviennent plus importantes, on atteint un domaine de lubrification appelé "limite"; dans ce cas le film d'huile protecteur, bien qu'encore existant, peut subir des pénétrations par les aspérités des surfaces métalliques ; ces conditions correspondent au domaine d'application des additifs A.U.

- lorsque les pressions exercées deviennent très fortes, le film protecteur ne peut plus exister et les températures au niveau des contacts métal /métal sont alors très élevées ; ces conditions correspondent au domaine d'application des additifs E.P.

Nous donnons brièvement ci-dessous un aperçu des principales familles d'additifs A.U. et E.P. :

- certains composés organiques polaires (alcools, esters, amines et acides gras) sont utilisés comme additifs A.U. ; cependant ils perdent rapidement de leur efficacité lorsque les températures augmentent ; leur utilisation est limitée aux applications où les pressions sont peu élevées et les vitesses lentes : articulations, pivots, chaînes, glissières etc...

- les composés soufrés, phosphorés ou phospho-soufrés constituent la principale famille d'additifs A.U. et E.P. ; on a ainsi :



- la dernière famille que nous présentons ci-dessous, est de nos jours, largement tributaire des "pressions écologiques" exercées autour de son application ; il s'agit en effet :

- . des sels de plomb des acides gras ou des acides naphthéniques
- . des dérivés organiques chlorés ou sulfo-chlorés

Notes sur les additifs E.P.

1) Catégories

Les additifs E.P. sont schématiquement classés en deux catégories :

- les huiles pour le travail des métaux :
 - . corps gras soufrés, hydrocarbures pétroliers soufrés ou même soufre élémentaire
 - . composés chlorés obtenus par action des chlorures de soufre sur les hydrocarbures pétroliers insaturés ou les corps gras
 - . composés sulfo-chlorés obtenus selon des procédés identiques
- les huiles pour engrenages qui utilisent principalement les savons de plomb, les dérivés soufrés, phosphorés ou phospho-soufrés

2) Evolution actuelle

L'évolution actuelle des additifs E.P. et A.U. est essentiellement dictée par des considérations d'ordre écologique . Ainsi les dérivés du plomb connaissent une indéniable régression ; il en va de même pour les dérivés chlorés ou des problèmes de corrosion viennent se superposer aux considérations écologiques .

De ce fait on développe de plus en plus les huiles dites "S-P" ; ces huiles sans cendres utilisent les composés soufrés et phosphorés . Cette évolution récente explique pour une large part notre intervention dans ce domaine de recherches .

3) Production industrielle française d'additifs E.P.

Il est très difficile de définir avec précision la production nationale dans ce domaine car les fabricants mettent en vente, non seulement des additifs E.P., mais également des "Paquets" à forte teneur en additifs E.P. .

Une statistique officielle, parue en 1983 , fournit une classification des additifs fabriqués en FRANCE :

- catégorie IB1 : "paquets" multifonctionnels pour engrenages automobiles
- catégorie IB2 : "paquets" multifonctionnels pour engrenages industriels
- catégorie IE : "paquets" multifonctionnels pour le travail des métaux
- catégorie IIIIE : composés purs utilisés comme additifs E.P.

Cette production française est résumée dans le tableau ci-dessous :

Evolution de la production française

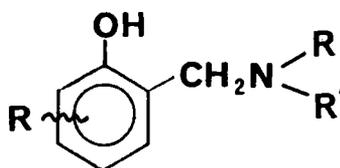
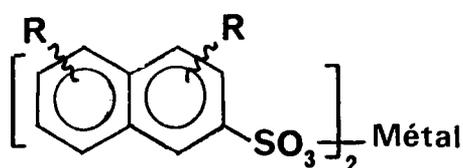
Catégorie d'additif	Production annuelle en tonnes			Variation
	1981	1982	1983	82/83 (%)
IB1	7735	8982	9926	+ 10,5
IB2	1981	1777	1830	+ 3,0
IE	1792	1201	1274	+ 6,7
IIIIE	1658	1908	1776	- 6,7
Total	13166	13872	14806	+ 6,7

ADDITIF DETERGENT ; ADDITIF DISPERSANT

Une fois de plus ces deux applications sont proches :

- un additif détergent a la faculté de maintenir les pièces métalliques en contact avec l'huile en contribuant à la propreté, par exemple, des pistons, segments etc... (en particulier à chaud)
- un additif dispersant a la faculté de maintenir en fine suspension les impuretés qui souillent l'huile

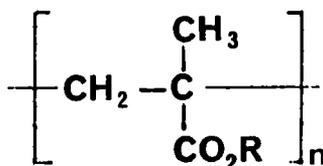
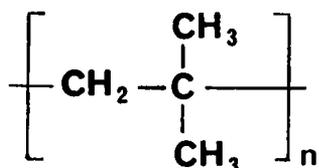
De plus, ces additifs doivent également combattre la corrosion acide ; ils doivent donc fournir à l'huile une réserve alcaline potentielle ; on a par exemple :



ADDITIF DE VISCOSITE

Ces composés doivent contribuer à faire varier la viscosité de l'huile de base . Ce sont généralement des polymères qui confèrent un épaississement minimum à basse température et un épaississement maximum à haute température

On a par exemple :



ADDITIF ANTI-ROUILLE

Ces produits combattent l'oxydation du fer ; ils sont souvent utilisés à dose très faible . Les dérivés utilisés sont très variés .

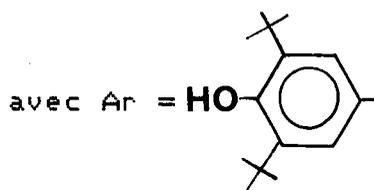
ADDITIF "LEURRE"

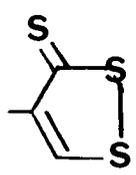
Ces composés ne servent évidemment à rien au niveau propriétés mécaniques .

Ils sont introduits dans les huiles, par les fabricants, afin "d'égarer" les concurrents . Leur emploi tend de plus en plus à se répandre !!

ANNEXE 2

STRUCTURE D'ADDITIFS ANTI-OXYDANTS DU TYPE Ar-R



R	Renseignements
-CH ₃	BHT E.321
-CH ₂ SCH ₂ CO ₂ CH ₂ CH $\begin{matrix} \diagup \text{C}_4\text{H}_9 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	CIBA-GEIGY
-CH ₂ SCSN(C ₈ H ₁₇) ₂	CIBA-GEIGY
-CH ₂ $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \end{matrix}$ CH CON $\begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{matrix}$	ROHM et HAAS
-CH ₂ NHNH $\begin{matrix} \text{S} \\ \\ \text{P} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	CIBA-GEIGY
	CIBA-GEIGY
-CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH $\begin{matrix} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -S $\begin{matrix} \diagup \text{OR} \\ \text{O} \\ \diagdown \text{OR}' \end{matrix}$	CIBA-GEIGY

ANNEXE 3

NOTIONS BREVES SUR LA METHODE P.S.

Cette méthode de calcul est la première qui utilisent conjointement :

* des données paramétriques , obtenues à partir de la méthode F.R.Q. que nous avons modifiée et que nous nommons méthode F.R.Q. Optimisée

* des données analogiques , obtenues par comparaison avec des substituants de référence (chefs de groupe) et classement de 100 substituant en 5 groupes (méthode développée au LCSO)

Le principe de la méthode et un exemple d'application sont illustrés sur le Tableau suivant.

METHODE PS

* PRINCIPE

Bibliothèque de spectres expérimentaux

Méthode F.R.Q. Optimisée
optimisation des paramètres
 $\delta = aF + bR + cQ + d$

- Classement des 15 substituants de référence (Chefs de groupe)
- Classement de 100 substituants en 5 groupes
" analyse de données "

Détails :
sur les 383 δ étudiés
(28 carbones et 15 substituants)

- on a :
- 74,9% estimés à moins de 1 ppm
 - 93,7% estimés à moins de 2 ppm

Détails :

- classement des chefs de groupe :
groupe I : CH₃, CH₂OH, PHENYLE
SCH₃, Cl
groupe II : CHO, COMe, COOH, COOMe
groupe III : F, OMe
groupe IV : I, Br, CN
groupe V : NO₂
- classement des 100 substituants dans chaque groupe en examinant le $\Delta\delta$ des carbones par rapport au benzene et en utilisant une Analyse par Composante Principale (A.C.P.)

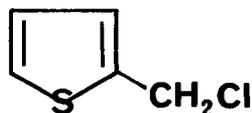
* EXEMPLE

Résultats (en ppm)

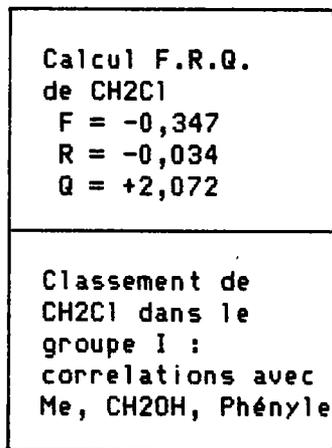
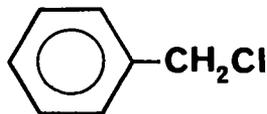
	C1	C2	C3	C4
Calcul F.R.Q. de CH ₂ Cl F = -0,347 R = -0,034 Q = +2,072	140,0	127,4	127,0	126,4
Classement de CH ₂ Cl dans le groupe I : correlations avec Me, CH ₂ OH, Phényle	139,9	126,3	127,0	125,2

Produit préparé pour vérification (δ expé)

139,7 127,4 126,5 126,5



Spectre expérimental de



ANNEXE 4

COMPOSITIONS DES FRACTIONS DE DISTILLATION DES GOUDRONS DE HOUILLE

PROVENANCE : SOCIETE H.G.D.

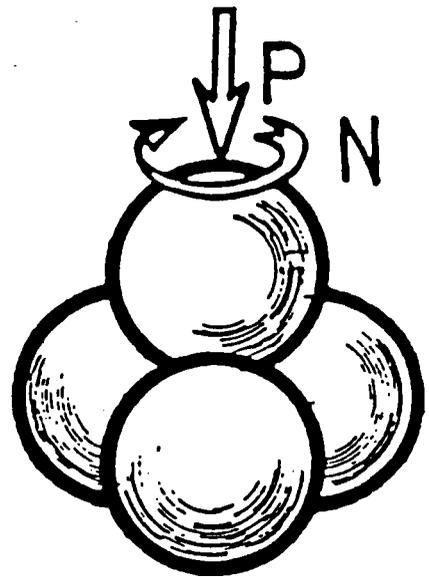
COMPOSES	Fraction XYLENOLS BS	Fraction XYLENOLS BR
phénol	0.84 %	1.2 %
o.crésol	0.86	0.5
m.crésol	6.62	4.1
p.crésol	3.27	2.3
o.éthyl phénol	0.12	0.1
m.éthyl phénol	8.81	11.9
p.éthyl phénol	7.78	10.1
xylénol-2,3	2.75	3.9
xylénol-2,4	10.03	4.9
xylénol-2,5	5.43	2.7
xylénol-2,6	0.2	0.4
xylénol-3,4	5.37	1.3
xylénol-3,5	39.00	52.4
p.isopropyl phénol	7.18	1.0
tri méthyl phénol (mélange)	1.74	3.2

ANNEXE 5

MACHINE 4 BILLES

PRINCIPE

4 billes SKF de \varnothing 12,7 mm en acier
à roulement 100 C6, disposées en tétraèdre
La bille supérieure tourne sur les 3 autres



TYPES DE MACHINE

1) MACHINE 4 BILLES E.P. ("E.P. tester")

- charge : 800 à 1000 daN
- vitesse : 1425 à 1480 tr/mn (0,56 à 0,58 m/s)
- température : ambiante
- mécanique : les 3 billes inférieures sont fixes

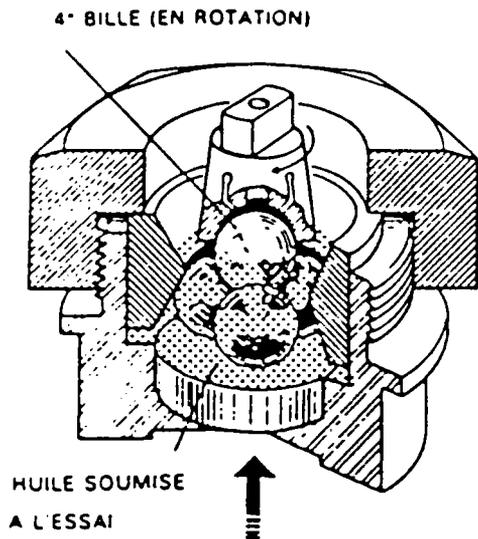
2) MACHINE 4 BILLES USURE ("Wear tester")

- charge plus faible : 0,1 à 50 daN et jusqu'à 600 daN selon modèles
- vitesse variable : 600 à 20000 tr/mn selon modèles
- température : jusqu'à 230 ou 540°C
- mécanique : les 3 billes inférieures sont fixes

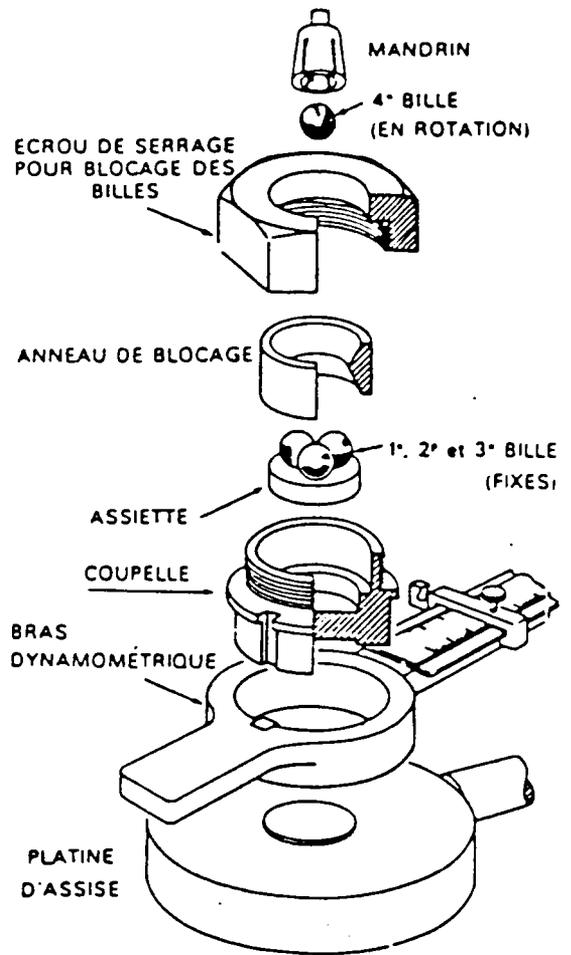
3) MACHINE 4 BILLES FATIGUE

- charge : 600 daN
- vitesse : fixe ou variable
- température : ambiante ou variable
- mécanique : les 3 billes inférieures sont libres en rotation

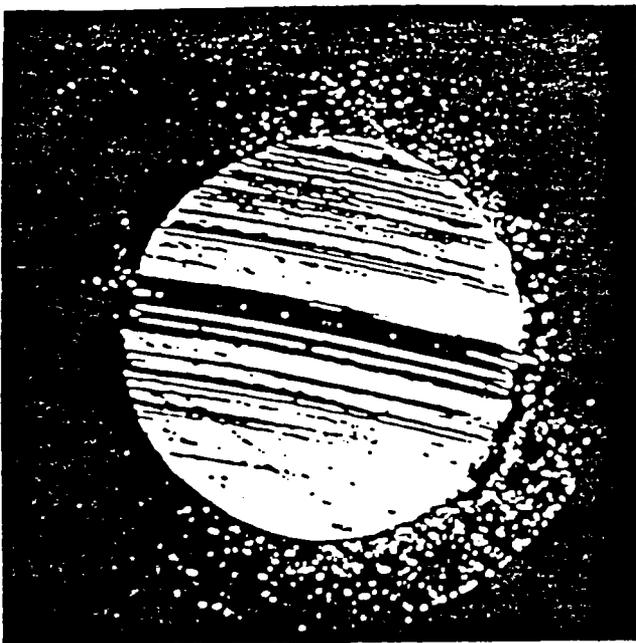
MACHINE 4 BILLES E.P.



A Disposition des billes dans la coupelle.



B Schéma de montage des billes.



C Empreinte d'usure d'une bille inferieure. (Grossie 100 fois)



D Soudure des 4 billes

METHODES NORMALISEES SUR MACHINE 4 BILLES

TYPE DE MACHINE Type d'essai	DESIGNATION DE L'ESSAI	PROCEDURE
MACHINE E.P. Propriétés E.P.	Charge moyenne de Hertz (C.M.H.)	NF. E48.617 AIR 1650 A (graisses) FTMS 791 B N° 6503-2 IP Standard N° 239/84
	Indice charge usure (I.C.U.)	FTMS 791 B N° 6520 ASTM D 2596/82 (graisses) ASTM D 2783/82 (huiles)
	Charge de grippage en 2,5 secondes	Procédé Shell IP Standard N° 239/84
	Propriétés E.P.	Procédé Renault et P.S.A. N° 1136
	Charge de soudure	DIN 51350 Teil 2
MACHINE E.P. Propriétés A.U.	Essais d'usure de 1h / 40 Kg	NF E.48.617 Procédé Renault et P.S.A. N° 1078
	Essais d'usure de 1h / 15 et 30 Kg	DIN 51350 Teil 3
	Usure durée et charges variées	IP Standard 239/84 Divers constructeurs européens
MACHINE USURE Propriétés A.U.	Essais d'usure 1h / 40 Kg 1200 tr/mn; 75°C	ASTM D 2266/82 (graisses) ASTM D 4172/82 (huiles) Divers constructeurs U.S.A.
MACHINE FATIGUE Délai de fatigue	Essais de piquage par fatigue "Pitting"	IP Standard 300/82 Procédé A : temp. ambiante Procédé B : haute temp.

MACHINE 4 BILLES

CALCUL DE L'I.C.U. ET DE LA C.M.H.

Charge corrigée A $P \frac{D_H}{X}$

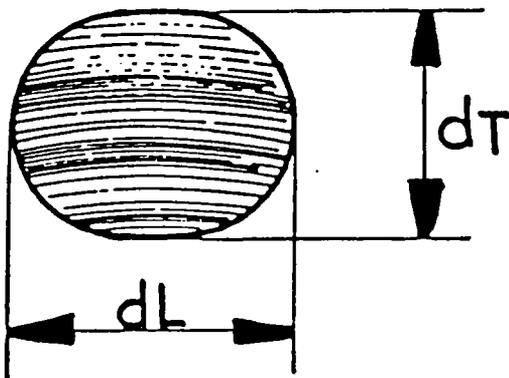
avec P = charge appliquée

D = diamètre d'écrasement élastique
en statique sous l'action de la
charge P (calculé selon la
théorie élastique de Hertz)

avec des billes standard

$$D_H = 8,73 \cdot 10^{-2} \sqrt[3]{P}$$

Diamètre d'usure mesuré $X = \frac{\sum_1^3 dL + dT}{6}$



C.M.H. = A/20

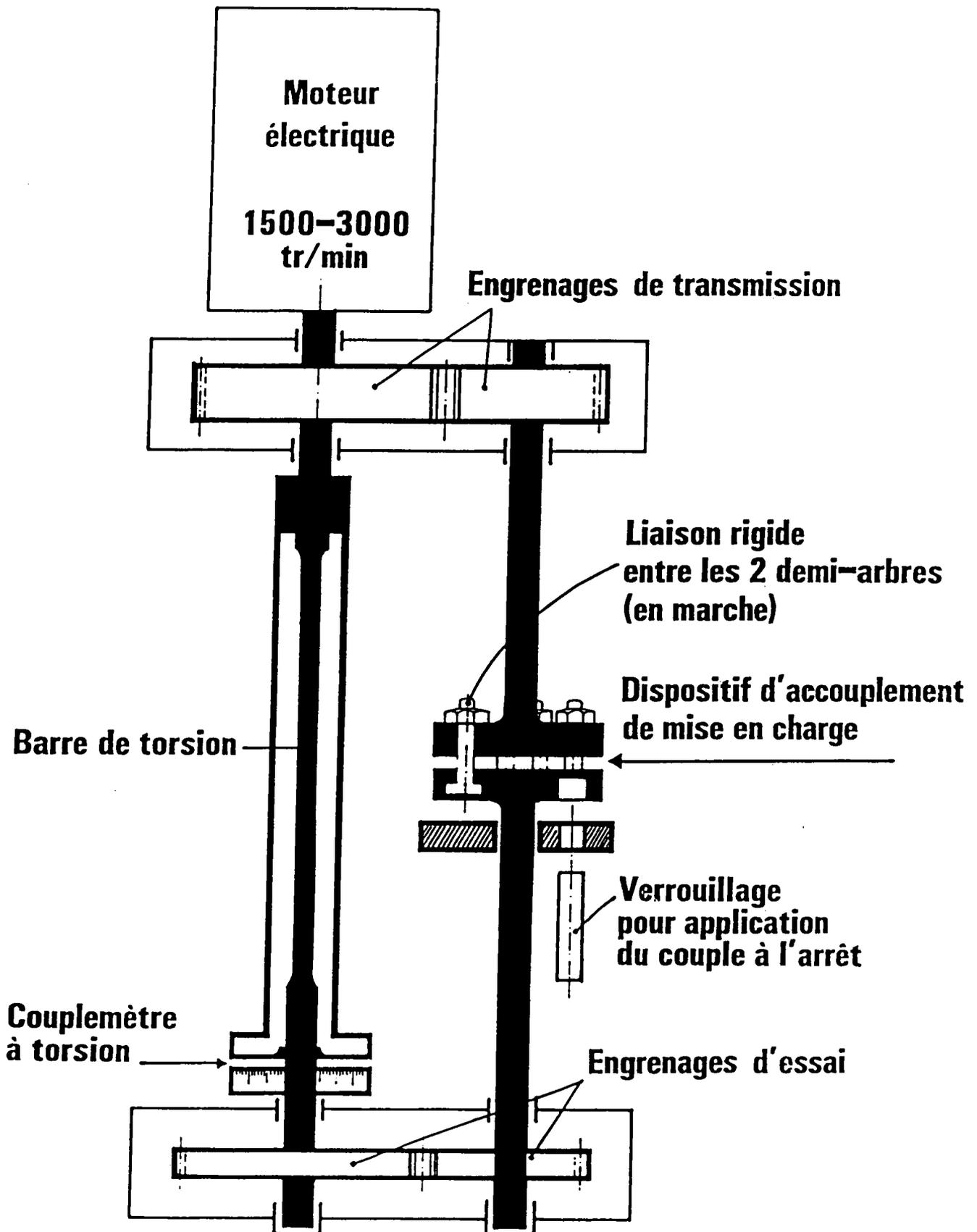
I.C.U. = A/10

CHARGE MOYENNE DE HERTZ - C.M.H. -

Exemples de valeurs

CLASSE D'HUILE	NATURE DE L'HUILE	C.M.H. Kgf	CHARGE DE DEBUT DE GRIPPAGE Kgf	CHARGE DE SOUDURE Kgf
Huiles minérales	100 Neutral solvent	17-20	40-45	126
"Solvent" pures	150 à 200 N.S.	19-21	45-50	126-141
	350 à 400 N.S.	21-26	50-63	126-141
	Bright Stock solvent	32-36	79-89	158-178
Huile végétale	Huile de ricin tech.	29	71	158
Huiles synthétiques	Esters de diacides	20-28	45-71	126
	Esters de polyols	20-32	56-80	112-158
	Ethers de polyglycols	36-40	89-100	158-178
	Fluides silicones	16-29	56-89	141-224
Huiles minérales + Additifs	150 NS + 6 à 12% Add. de Vi. (variés)	24-27	56-63	158-178
	150 NS + 1% DTP de Zn	38-40	80-100	141-178
	150 NS + 4% Add. détergent-dispersant	24-30	56-70	158-178
Huiles pour engrenages	Huile minérale pure SAE 80 ou SAE 90	31-34	71-79	178
	Huile pour engrenages industriels SAE 90 EP (S + savons de Pb)	60-80	63-158	501-794
	SAE 80 ou 90 EP niveau MIL.L.2105	70-80	126-141	398-447
	SAE 90 EP niveau MIL.L.2105 B	80-95	158-178	501-631
	SAE 90 type SCL (S,C1,Pb)	83,4	89	631
Huiles moteurs	10W30 ou 20W40 (variées)	40-48	89-112	224-251
Fluides hydrauliques	Divers	30-40	71-89	158-200

MACHINE F.Z.G.



SCHEMA DE PRINCIPE DE LA MACHINE F.Z.G.

METHODES NORMALISEES SUR MACHINE F.2.G.

"Forschungstelle für Zahnrad und Getriebebau"

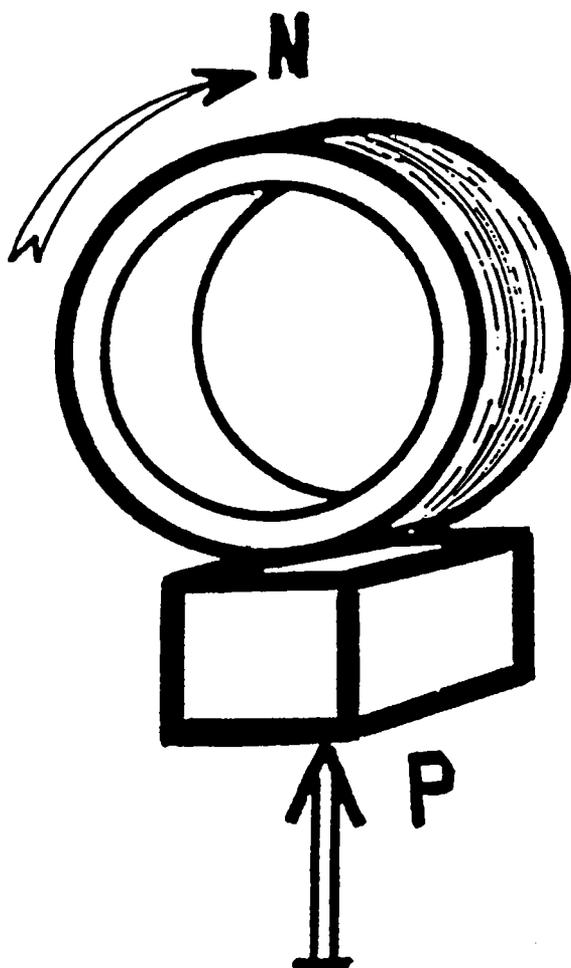
DESIGNATION DE L'ESSAI	PROCEDURE	
Essais normaux de capacité de charge type A/8,3/90	DIN 51354	- avec pesée
		- avec cotation visuelle
	IP 334/80	- avec cotation visuelle
	CEC L 07 T 82	- avec cotation visuelle
- engrenage type A	RENAULT- P.S.A.	- avec pesée
- température initiale de l'huile : 90°C	N° 1084	
- vitesse du moteur 8,3 m/s	DCEA	- avec contrôle usure par spectro. atomique
- durée de l'essai 14 h	(armée française)	- essai normal avec variantes sur les vitesses
- palier maximum : 12	U.S.Steel Corp.	
Essais spéciaux de capacité de charge	A/2,8/50	- voir DIN 51354-6
	A/8,3/50	
	A/8,3/T.ambiante	
- engrenage type A	A/8,3/T 120-140°C	
- température variable	A/16,6/90	- méthode S.N.C.F.
- vitesse variable	A/16,6/140	- méthode U.A.G.
- palier maximum : 13		
Essais spéciaux de capacité de charge	C/8,3/90	- voir DIN 51354
	C/25/90	- très grande vitesse
- engrenage type C *		
- température initiale de l'huile : 90°C		
- vitesse variable		
- palier maximum : 13		
Essais de piquage par fatigue ("pitting")	Méthode en développement de l'Institut du Pétrole de Hanovre Durée : jusqu'à 144 h	
Essais de cisaillement d'huiles multigrades	La machine F.2.G. fonctionne sous faible charge durant une longue période; on peut ainsi estimer la résistance au cisaillement Essais réalisés par les armées françaises et britanniques selon la méthode IP 351/81	

* Un engrenage du type C est moins sévère qu'un engrenage du type A

MACHINE TIMKEN

PRINCIPE

Bague extérieure de roulement à rouleaux
TIMKEN Ø 49,2 mm frottant contre un
bloc parallélépipédique



CONDITIONS

$N = 800 \text{ tr/min}$ ($v_g = 2 \text{ m/s}$)

$P = \text{mise en charge automatique}$
($2 \text{ à } 3 \text{ lb/s}$)

Température : $26,8 - 37,8$ ou $51,7 \text{ }^\circ\text{C}$

ESSAIS

- * Essai de capacité de charge
(charge croissante)
- * Essai d'usure
- * Essai de rétention de lubrifiant

METHODES NORMALISEES SUR MACHINE TIMKEN

TYPE D'ESSAI	TYPE DE LUBRIFIANT	PROCEDURE
Capacité de charge (Propriétés E.P.)	Huiles engrenages	FTMS 791B N° 6505-1
	Graisses	ASTM D 2509-81 ou IP 326/83
	Huiles lubrifiantes	ASTM D 2782/82 ou IP 240/84
Essais de rétention	Graisses et huiles pour engrenages nus	"Retention test" U.S. Steel method
	Lubrifiants pulvérisés	"Spray retention test" U.S. Steel method

ANNEXE 6

HUILE LUBRIFIANTE DE BASE SAE 90

COMPOSITION

Huile minérale 600 Neutral Solvent	:	61% en masse
Origine : C.F.R.		
Bright Stock Solvent	:	39% en masse

CARACTERISTIQUES

Couleur	(NF.T.60-104)	:	L 7,5
Masse volumique à 20°C (g/ml)	(NF.T.60-101)	:	0,895
Viscosité à 40°C (mm ² /s)	(NF.T.60-100)	:	479
Viscosité à 100°C (mm ² /s)	(NF.T.60-100)	:	30,86
Indice de viscosité		:	94
Point d'écoulement (°C)	(NF.T.60-105)	:	-12
Point de trouble (°C)	(NF.T.60-105)	:	-9
Point éclair vase ouvert (°C)	(NF.T.60-118)	:	304
Point de feu (°C)	(NF.T.60-118)	:	340
Résidu Carbon Conradson (% masse)	(NF.T.60-116)	:	0,51
Indice de neutralisation TAN (mg KOH/g)	(ASTM. D.664)	:	0,03
Soufre (% masse)		:	0,66
Pertes par évaporation 6 h à 200°C (% masse)	(ASTM. D.972)	:	2,6
Corrosion cuivre (3h à 121°C)	(NF.M.07-015) (ASTM. D.130-68)	:	1 A

ANNEXE 7

FICHIERS POUR ACP

Référence: ACP sur AU

fichier des individus = B:ZIADD.ACP
 fichier des noms des individus = B:ZIADDNOM.ACP

28 individus

INDIVIDUS	Comp	N°			
1	SAE90		.82	1.98	2.08
2	nBU1	<u>1</u>	1.1	1.62	1.72
3	nBU2	<u>2</u>	.52	1.5	1.87
4	nBU3	<u>3</u>	.51	.94	1.4
5	nBU4	<u>4</u>	.65	.74	1
6	iBU2	<u>8</u>	.59	1	1.85
7	iBU3	<u>9</u>	.92	1.17	1.35
8	iBU4	<u>10</u>	.97	1.16	1.28
9	secBU2	<u>6</u>	.59	.83	1.77
10	tBU1	<u>11</u>	.47	.6	1.39
11	tBU2	<u>12</u>	.52	.66	1.04
12	tBU3	<u>13</u>	.54	.75	1.02
13	tBU4	<u>14</u>	.64	.88	1.33
14	METH1	<u>23</u>	.62	.88	1.95
15	METH2	<u>24</u>	.56	.7	1.17
16	METH3	<u>25</u>	.58	.99	1.65
17	METH4	<u>26</u>	.63	1.18	1.7
18	diPH1	<u>15</u>	.53	1.61	2.02
19	diPH2	<u>16</u>	.57	.87	1.95
20	diPH3	<u>17</u>	.91	1.01	1.12
21	diPH4	<u>18</u>	1	1.1	1.23
22	diBZ1	<u>19</u>	.44	.61	1.62
23	diBZ2	<u>20</u>	.56	.78	1.16
24	diBZ3	<u>21</u>	.56	.87	1.45
25	diBZ4	<u>22</u>	.58	.9	1.65
26	BU2PH	<u>28</u>	.54	.77	1.64
27	NO2PH	<u>29</u>	.57	.91	1.13
28	PSZn	<u>—</u>	.36	.62	1

PARAMETRES DE L'ANALYSE

FICHIER PRINCIPAL	B:ZIADD.ACP
NOMBRE TOTAL DE VARIABLES DANS B:ZIADD.ACP	3
NOMBRE DE VARIABLES ACTIVES	3
NOMBRE D'AXES PRINCIPAUX CONSIDERES	3

METRIQUE NORMEE

RANGS DES VARIABLES PRINCIPALES DANS B:ZIADD.ACP

VARIABLE	RANG
1	1
2	2
3	3

PAS DE VARIABLE SUPPLEMENTAIRE
 PAS D'INDIVIDU SUPPLEMENTAIRE

ETUDE UNIVARIEE

	MOYENNES	ECARTS-TYPES	VARIANCES
V 1	.6375001	.179336	3.216142E-02
V 2	.9867859	.3308971	.1094929
V 3	1.483572	.3353582	.1124651

CORRELATIONS

*V 1 / V 2 / V 3 /

V 1/	1.0000		
V 2/	0.5430	1.0000	
V 3/	0.0073	0.5703	1.0000

VALEURS PROPRES DANS VAL.DAT
VECTEURS PROPRES DANS VEC.DAT

DIAGONALISATION

INERTIE TOTALE 3

VALEURS PROPRES (1E LIGNE)
CONTRIBUTION A L'INERTIE (2E LIGNE)

1.791	0.993	0.216
59.703	33.089	7.208

VECTEURS PROPRES (EN COLONNES)

-0.489	-0.724	-0.486
-0.705	0.000	0.709
-0.513	0.690	-0.511

VARIABLES PRISES EN COMPTE

1E COLONNE:COORDONNES 2E COLONNE:COSINUS CARRES

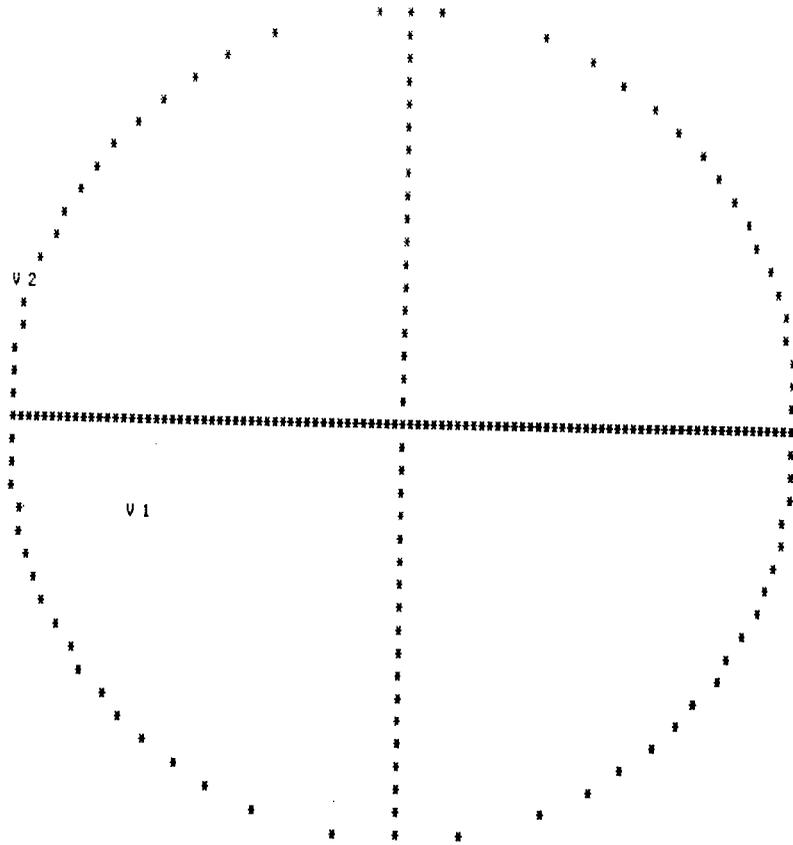
VARIABLES *	AXE 1	AXE 2	AXE 3
V1 *	-0.6544	0.4282/	-0.7216 0.5207/ -0.2261 0.0511/
V2 *	-0.9441	0.8914/	0.0005 0.0000/ 0.3296 0.1086/
V3 *	-0.6867	0.4715/	0.6870 0.4720/ -0.2377 0.0565/

INDIVIDUS PRIS EN COMPTE

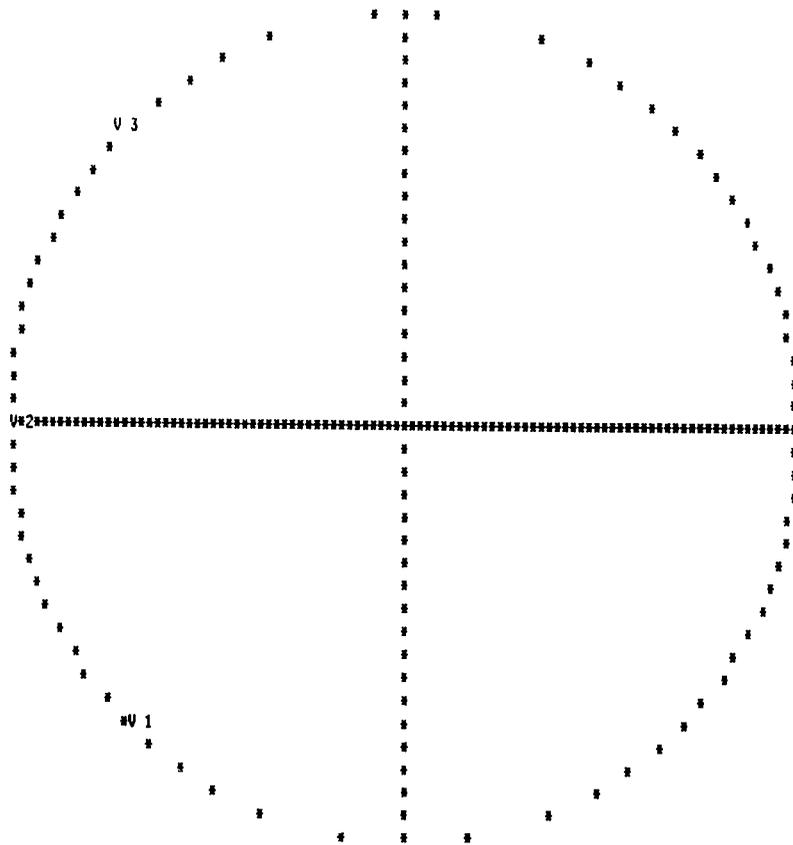
1E COLONNE:COORDONNEE 2E COLONNE:COSINUS CARRE

INDIVIDU *	AXE 1	AXE 2	AXE 3
AE90 *	-3.5276	0.9421/	0.4907 0.0182/ 0.7235 0.0396/
nBU1 *	-2.9727	0.8175/	-1.3808 0.1764/ -0.2580 0.0062/
nBU2 *	-1.3650	0.4476/	1.2698 0.3873/ 0.8288 0.1650/
nBU3 *	0.5752	0.5632/	0.3430 0.2002/ 0.3728 0.2366/
nBU4 *	1.2319	0.5748/	-1.0451 0.4137/ 0.1746 0.0115/
iBU2 *	-0.4593	0.1667/	0.9453 0.7060/ -0.4014 0.1273/
iBU3 *	-0.9565	0.3105/	-1.4153 0.6797/ -0.1699 0.0098/
iBU4 *	-0.9644	0.2279/	-1.7611 0.7602/ -0.2202 0.0119/
cBU2 *	0.0255	0.0006/	0.7806 0.5949/ -0.6436 0.4045/
tBU1 *	1.4245	0.8759/	0.4835 0.1009/ -0.2317 0.0232/
tBU2 *	1.6957	0.9116/	-0.4380 0.0608/ 0.2947 0.0275/
tBU3 *	1.4799	0.8056/	-0.5598 0.1153/ 0.4637 0.0791/
tBU4 *	0.4558	0.6616/	-0.3260 0.3384/ -0.0014 0.0000/
ETH1 *	-0.4382	0.0938/	1.0296 0.5176/ -0.8922 0.3887/
ETH2 *	1.3025	0.9361/	-0.3322 0.0609/ 0.0738 0.0030/
ETH3 *	-0.1047	0.0314/	0.5744 0.9449/ -0.0909 0.0237/
ETH4 *	-0.7226	0.6878/	0.4756 0.2979/ 0.1043 0.0143/
iPH1 *	-1.8563	0.5330/	1.5380 0.3659/ 0.8087 0.1012/
iPH2 *	-0.2806	0.0358/	1.2315 0.6891/ -0.7781 0.2751/
iPH3 *	-0.2362	0.0160/	-1.8480 0.9788/ -0.1349 0.0052/
iPH4 *	-0.8418	0.1484/	-1.9852 0.8254/ -0.3538 0.0262/
iBZ1 *	1.1330	0.4799/	1.0776 0.4341/ -0.4795 0.0860/
iBZ2 *	1.1472	0.8726/	-0.3526 0.0824/ 0.2604 0.0450/
iBZ3 *	0.5116	0.8147/	0.2438 0.1850/ 0.0111 0.0004/
iBZ4 *	0.0872	0.0182/	0.5743 0.7893/ -0.2837 0.1926/
U2PH *	0.4887	0.2534/	0.7151 0.5426/ -0.4384 0.2040/
O2PH *	0.8887	0.6042/	-0.4545 0.1580/ 0.5574 0.2377/
PSZn *	2.2784	0.9104/	0.1259 0.0028/ 0.7038 0.0869/

PLAN 1 3 AXE 1 HORIZONTAL



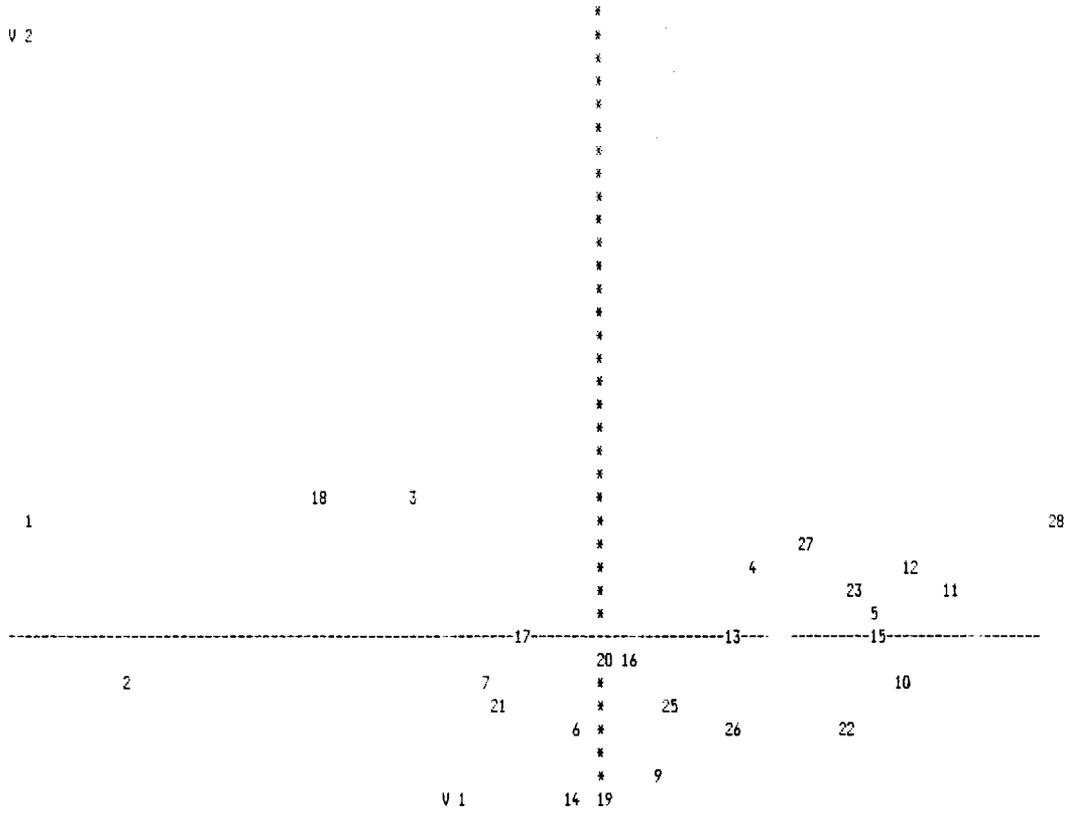
PLAN 1 2 AXE 1 HORIZONTAL



REPRESENTATION SIMULTANEE
AXE DES ABCISSES 1 DES ORDONNEES 3

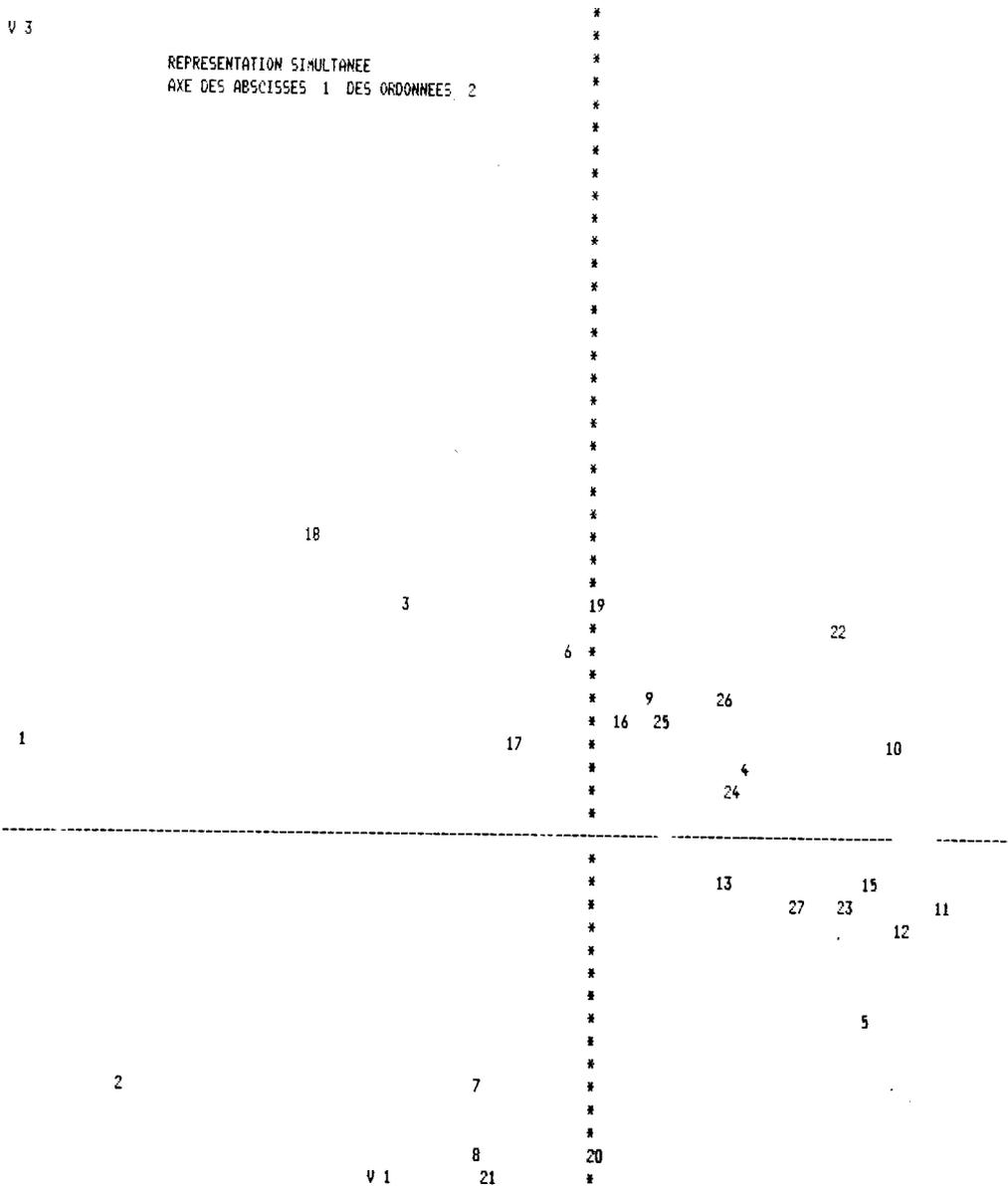
- 206 -

V 2



V 3

REPRESENTATION SIMULTANEE
AXE DES ABCISSES 1 DES ORDONNEES 2



FICHIERS POUR ACP

Référence: ACP sur E.P.

fichier des individus = B:Z1ADD.ACP
fichier des noms des individus = B:Z1ADDNOM.ACP

9 individus

INDIVIDUS

1	SAE90		7	5.48	22.5	160
2	nBU2	<u>2</u>	7	11	38.1	315
3	secBU2	<u>6</u>	8	20.5	41.8	315
4	tBU2	<u>12</u>	9	18.3	45.7	315
5	METH2	<u>24</u>	9	12.3	64.6	400
6	DIPH2	<u>16</u>	10	13.7	32.8	250
7	DIPH3	<u>17</u>	11	20.5	46.5	315
8	DIPH4	<u>18</u>	10	16	53.1	315
9	DiBZ2	<u>20</u>	8	20.5	57.4	400

PARAMETRES DE L'ANALYSE

FICHER PRINCIPAL b:z1add.acp
NOMBRE TOTAL DE VARIABLES DANS b:z1add.acp 4
NOMBRE DE VARIABLES ACTIVES 4
NOMBRE D'AXES PRINCIPAUX CONSIDERES 4

METRIQUE NORMEE

RANGS DES VARIABLES PRINCIPALES DANS b:z1add.acp

VARIABLE	RANG
1	1
2	2
3	3
4	4

PAS DE VARIABLE SUPPLEMENTAIRE
PAS D'INDIVIDU SUPPLEMENTAIRE

ETUDE UNIVARIEE

	MOYENNES	ECARTS-TYPES	VARIANCES
V 1	8.777778	1.314687	1.728401
V 2	15.36445	4.910929	24.11722
V 3	44.72222	12.10379	146.5018
V 4	309.4445	68.65545	4713.571

CORRELATIONS

*V 1 / V 2 / V 3 / V 4 /

V 1/ 1.0000
 V 2/ 0.4727 1.0000
 V 3/ 0.3348 0.5139 1.0000
 V 4/ 0.1833 0.5986 0.9342 1.0000

VARIABLES PRISES EN COMPTE

1E COLONNE:COORDONNES 2E COLONNE:COSINUS CARRES

VARIABLES *	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
V 1 *	-0.5380	0.2894/	0.7905	0.6249/
V 2 *	-0.8007	0.6412/	0.2536	0.0643/
V 3 *	-0.9104	0.8288/	-0.2898	0.0840/
V 4 *	-0.9050	0.8189/	-0.4028	0.1623/

VALEURS PROPRES DANS VAL.DAT
 VECTEURS PROPRES DANS VEC.DAT

DIAGONALISATION

INDIVIDUS PRIS EN COMPTE

INERTIE TOTALE 4

1E COLONNE:COORDONNEE 2E COLONNE:COSINUS CARRE

VALEURS PROPRES (1E LIGNE)
 CONTRIBUTION A L'INERTIE (2E LIGNE)

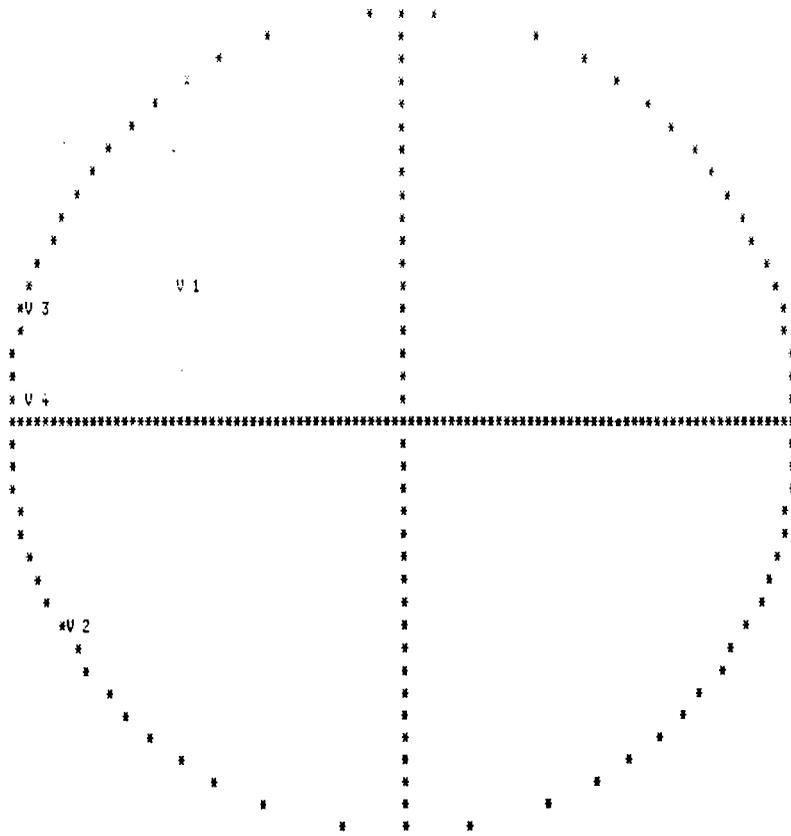
2.578 0.936 0.451 0.035
 64.460 23.389 11.287 0.864

VECTEURS PROPRES (EN COLONNES)

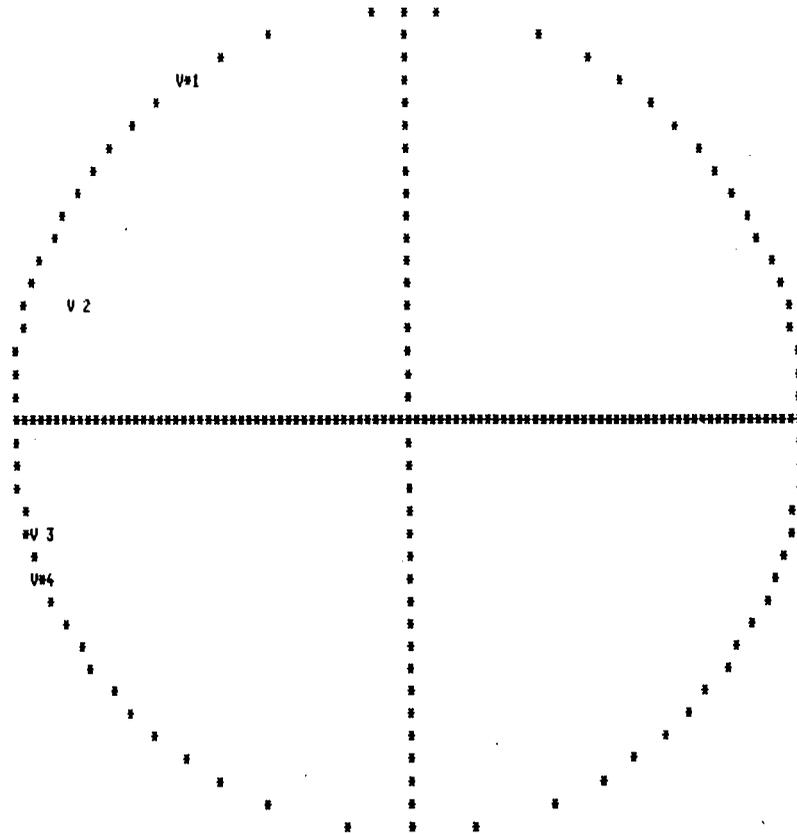
-0.335 0.817 0.433 0.181
 -0.499 0.262 -0.806 -0.181
 -0.567 -0.300 0.400 -0.655
 -0.564 -0.416 0.053 0.711

INDIVIDU *	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
AE90 *	3.7245	0.9916/	-0.1763	0.0022/
nBU2 *	1.1608	0.4608/	-1.2080	0.4990/
zBU2 *	-0.2320	0.0357/	-0.1707	0.0193/
tBU2 *	-0.4461	0.4989/	0.2370	0.1408/
METH2 *	-1.4199	0.4153/	-1.0669	0.2345/
iPH2 *	0.9040	0.3028/	1.3267	0.6521/
iPH3 *	-1.2167	0.3721/	1.5780	0.6259/
iPH4 *	-0.8141	0.4849/	0.5527	0.2235/
iBZ2 *	-1.6605	0.6441/	-1.0725	0.2687/

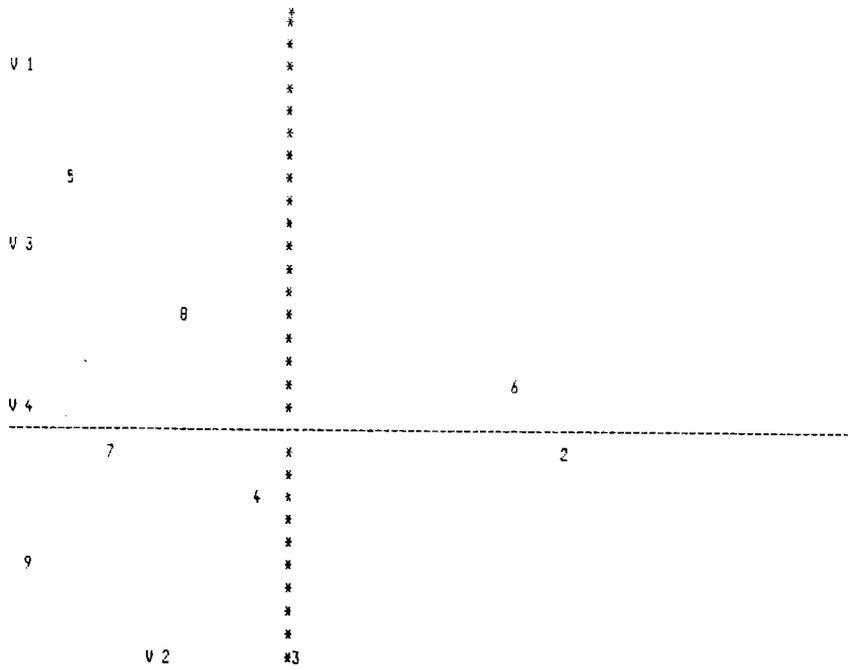
PLAN 1 3 AXE 1 HORIZONTAL



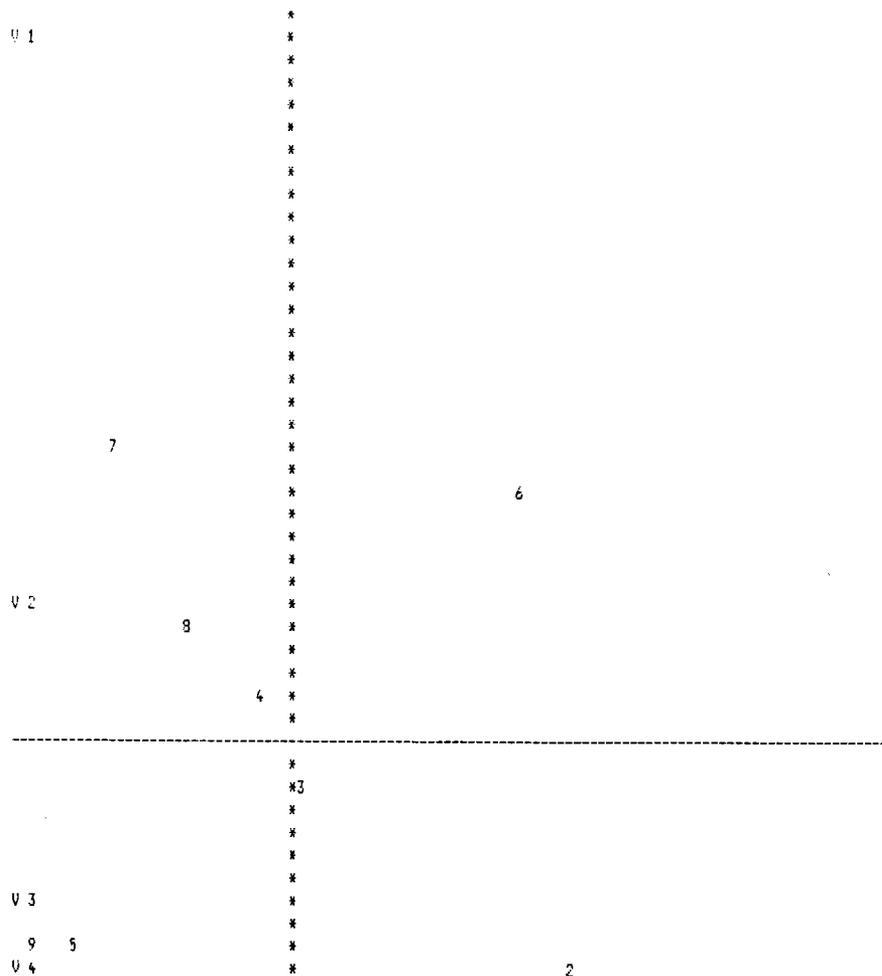
PLAN 1 2 AXE 1 HORIZONTAL



REPRESENTATION SIMULTANEE
AXE DES ABSCISSES 1 DES ORDONNEES 3



REPRESENTATION SIMULTANEE
AXE DES ABSCISSES 1 DES ORDONNEES 2



ABREVIATIONS

A.C.P	: Analyse par composante principale
AIBN	: Azobisisobutyronitrile
A.O.	: Anti-oxydant(e)
A.U.	: Anti-usure
C.T.P.	: Catalyse par transfert de phase
E.d.p.	: Ether de pétrole
E.P.	: Extrême pression
f.c	: fraction chromatographique
I.C.	: Ionisation chimique
ICU	: Indice charge usure
I.E.	: Ionisation électronique
IFP	: Institut Français de Pétrole
LCSO	: Laboratoire de Carbochimie et de Synthèse Organique
NBS	: N-bromosuccinimide
PSZn	: Diisopropyldithiophosphate de zinc
SC	: Sulfure cyclique (SC1 et SC2)
SM	: Spectrométrie de masse
TDA1	: Tri(dioxa-3,6 heptyl)amine
TMS	: Tétraméthylsilane

REFERENCES ET NOTES

1. La voiture Delamare-Debouville fut la première à circuler en vitesse sur route, actionnée par un moteur à explosion (carburant 1883 : gaz d'éclairage - 1884 : essence).
2. A titre informatif il faut savoir que les premiers moteurs de formule I turbo-compressés de 1500 cm³ développaient environ 600 C.V. (Renault étant le premier utilisateur du turbo-compresseur en formule I) en 1980 et que le moteur Renault de la Lotus Renault d'Ayrton Senna (meilleur moteur lors des essais en 1986) développe aujourd'hui 1200 C.V. environ pour une même cylindrée de 1500 cm³ (les chiffres réels sont tenus secrets par les constructeurs ; la source à laquelle nous nous référons est privée).
A titre comparatif une 205 GTI "Client" développe environ 120 C.V. ; la 205 Turbo 16 "Usine" peut développer de 500 à 600 C.V. (source privée).
3. Le CX d'une automobile caractérise sa pénétration dans l'air, plus il est faible moins le véhicule consomme de carburant.
4. Thèse de doctorat d'Université J.L. MIELOSZYNSKI METZ, Mars 1986.
5. Dans le secteur matériaux et chimie organique (Directeur M. DAWANS) à l'IFP, M. G. PARC dirige l'équipe "lubrifiants et additifs". Outre ces deux personnes, nous tenons à remercier pour leur aide M. BORN et L. BRIQUET ainsi que le service d'analyse de l'IFP.
6. W. WIROMARTONO, Thèse d'Université (ancienne appellation), PARIS VI (1985)
G. CHARBONNIER, Diplôme d'Ingénieur CNAM PARIS (1986).
7. Cette référence indique que le procédé de synthèse a été modifié afin de l'améliorer (voir par exemple l'utilisation de la méthode de catalyse par transfert de phase).
8. Ce procédé de synthèse utilisé pour la préparation des (poly)sulfures a été mis au point au LCSO (en collaboration avec l'IFP).
9. E.E. REIDS
Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Chemical Publishing Co. N.Y. 118 (1958).
10. C.C. PRICE et G.W. STACY
J. Am. Chem. Soc., 68, 498 (1946).
11. Y. MINOURA
J. Soc. Rubber Ind. Jap., 23, 213 (1950).

12. D. BARRILLIER, M.P. STROBEL, L. MORIN et D. PAQUER
Tetrahedron, 39, 767 (1983).
13. Ces composés ont été préparés au laboratoire de Chimie thioorganique
et ont été analysés à l'IFP sur demande du LCSO de METZ.
14. Brevets Français n° 8406278 et 8415641
Brevet Européen n° 854 006 822
Brevet International (n° variable selon les pays).
15. A. Mac KILLOP, J.C. FIAUD et R.P. HUG
Tetrahedron, 30, 1379 (1974).
16. N.B. CHAPMAN et J.F.A. WILLIAMS
J. Chem. Soc., 5044 (1952).
17. N.P. NEUREITER
J. Org. Chem., 28, 3486 (1963).
18. H.T. CLARKE et E.R. TAYLOR
Org. Synth. Coll., Vol. I, 150.
19. N. NODE, K. NISHIDE, K. FUJI et E. FUJITA
J. Org. Chem., 45, 4275 (1980).
20. V. PREY
Ber., 75, 537 (1942).
21. C.C. SWEeley, R. BENTLEY, M. MAKITA et W.W. WELLS
J. Am. Chem. Soc., 83, 2498 (1963).
22. P.M. KENDALL, J.V. JOHNSON et C.E. COOK
J. Org. Chem., 44, 1421 (1979).
23. E.J. COREY et A. VENKATESWARLU
J. Am. Chem. Soc., 94, 6190 (1972).
24. Brevet Anglais n° 939776
ETHYL CORPORATION, 1963.
25. A.B. KULIEV, G.A. ZINNALOVA, M.S. GASANOV et F.Y. ALIEV
J. Org. Chem., SSSR, 14, 671 (1978).
26. G.H. STILLSON, D.W. SAWYER et C.K. HUNT
J. Am. Chem. Soc., 67, 303 (1945).
27. R. BENN et H. GUNTHER
Angew. Chem. Intern. Ed., 22, 350 (1983).
28. Terme anglais utilisé : SEFT
29. Il s'agit des couplages directs entre un carbone et l'hydrogène
porté par ce carbone.

30. Terme anglais : off-resonance.
31. M. SCHNEIDER
Thèse d'Etat en cours de préparation - Soutenance 1987.
32. G. LLABRES, M. BAIWIR, L. CHRISTIAENS et J.L. PIETTE
J. Mol. Struct., 70, 231 (1981).
33. W. BREMSER, B. FRANKE et H. WAGNER
Chemical shift ranges in Carbon -13 NMR spectroscopy (1982) -
Verlag Chemie.
34. E. PRETSCH, T. CLERC, J. SEIBL et W. SIMON
Spectral data for structure determination of organic compounds (1983) -
Springer-Verlag.
35. HGD : Société Houille, Goudrons et Dérivés qui distille les
goudrons de houille et nous a fourni ses coupes industrielles de
distillation.
36. W.B. SMITH et T.W. PROULX
Org. Mag. Reson., 8, 576 (1976).
37. Cet effet ortho que nous définissons n'a rien à voir avec celui
défini avec les auteurs précédents.
38. Plus un carbone devient positif (app. auvrissement électronique)
plus son δ est élevé.
39. Nous espérons que certains de ces produits seront préparés et
que nous pourrons ainsi vérifier nos prévisions.
40. D. PAQUER et M. VAZEUX
J. Organomet. Chem., 140, 257 (1977).
41. A titre d'exemple un essai mécanique sur la machine FZG
coûte environ 4000 F.
42. P. LONGEVIALLE
Principe de la spectrométrie de masse des substances organiques, 1981.
Masson Ed.
43. F.H. FIELD
Chemical Ionisation Mass Spectrometry, Vol.I, 261,(1972), J.L. FRANKLIN ed.
44. Le terme acyclique signifie, pour nous, que les atomes de soufre
ne font pas partie d'un cycle.
45. Nous nommons fragmentation un processus qui conduit à partir du
pic moléculaire de masse paire à un fragment de masse impaire
($m^{+\cdot} \rightarrow m_1^+$) ; nous nommons réarrangement un processus qui conduit à
partir d'un pic moléculaire de masse paire à un fragment de masse paire
($m^{+\cdot} \rightarrow m_2^{+\cdot}$).

46. Une étude préliminaire des spectres de masse des composés de type III a fait l'objet du diplôme d'Ingénieur CNAM de J. MERGY (1982), ces résultats n'ont jamais été publiés, c'est pourquoi nous avons reproduit intégralement les spectres.
47. J.H. BOWIE, S.O. LAWESSON, J. MADSEN, C. NOLDE, G. SCHROLL et D.H. WILLIAMS
J. Chem. Soc. (B), 946 (1966).
48. Les polysulfures mixtes que nous avons préparés ont toujours été obtenus à partir de mélanges industriels dont la pureté ne se prête pas à une étude sérieuse en S.M..
49. Le sigle P.S. est une spécificité du LCSO, il peut signifier polysulfure.
50. J.M. CONIA, J.P. DOULET, J. GORE et J. VENE
Structures et propriétés moléculaires, VIII, fonctions divalentes (1973), Masson Ed.
51. J.M. CASTEX, J.F. ROUSSEL, G. PARC, J.L. MIELOSZYNSKI, G. KIRSCH et D. PAQUER
Sulfur Letters, 2, 77 (1984).
52. D. PAQUER, L. MORIN, M. VAZEUX et C.G. ANDRIEU
Recueil, 100, 36 et 52 (1981).
53. G.W. KUTNEY et K. TURNBULL
Chem. Rev., 82, 333 (1982), et références citées.
54. R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN définissent les réactions sigmatropiques en comptant les divers atomes qui interviennent dans le processus (réf. 55). Or avec un hétéroatome porteur de doublet il est préférable de compter les électrons. Dans notre cas si on a bien une sigmatropie (2,3) le processus fait intervenir 6 électrons et il se rattache donc à une transposition (3,3).
55. NGUYEN TRONG ANH, les règles de WOODWARD HOFFMANN (1970) Ediscience.
- 56a. J.V. WEBER
Thèse de Doctorat d'Etat METZ (1986).
- 56b. M. BORN
Thèse de Docteur Ingénieur Mulhouse (1983)
57. T. FOUCARD
Analyse Factorielle - Programmation sur micro-ordinateurs (1985), Masson Ed.
58. Voir annexe 6 pour les normes d'essais.
59. Le lubrifiant IPL 610 préparé par l'IFP contient plusieurs additifs, pratiquement un additif par propriété souhaitée.

60. L'action corrosive des composés ne peut pas ici être prise en compte. Nous proposons donc un mécanisme pour les actions E.P. et A.U. des additifs.
61. W. DAVEY et E.D. EDWARDS
"The extreme pressure lubrication properties of some sulfides and disulfides in mineral oil as assessed by FOUR BALL MACHINE" wear 1, 291 (1957).
62. T. SAKURAI, S. IKEDA et H. OKABE
Asle Trans. 5, 67 (1962).
63. A. DORINSON et V. BRONAN
Asle Trans. 5, 75 (1962).
64. T. SAKURAI, S. IKEDA et H. OKABE
Asle Trans. 8, 39 (1965).
65. K.G. ALLUM et E.S. FORBES
J. Inst. Petrol., 53, 174 (1967).
66. E.S. FORBES
The load carrying action of organic sulfur compounds - a Review - Wear 15, 87 (1970).
67. E.S. FORBES et A.J. REID
Asle Trans. 16, 50 (1973).
68. Cz. KADJAS
Asle Trans., 28, 21 (1985).
69. I.E. VINOGRADOVA
"Antiwear additives used in lubricating oils"
Chemistry Moscou (1972).
70. K.G. ALLUM et J.F. FORD
J. Inst. Petrol., 51, 145 (1965).
71. A.M. RABINOVITCH, S.B. BORSTCHEVSKIJ et R.W. BELUSKAJA
VNHP Trans. XXI, Advances in additives for lubricating oils, Moscou, 74 (1977).
72. Cz. KAJDAS, M. DOMINIAK, A. FIRKOWSKI, J.R. DRABROWSKI et B. MISTERKIEWICZ
Asle Trans., 26, 11 (1983).
73. C.H. BOVINGTON et B. DRACRE
Asle Trans. 25, 267 (1983).
74. E. RABINOWICZ
Exoelectrons, Sci. Am., 236, 74 (1977).

75. M. VON ARDENNE, K. STEINFELDER et R. TUEMMLER
Elektronenanlagerungs massen spektrographie organischen substanzen
(1971) Springer Verlag - Berlin.
76. P.A. MARCH et E. RABINOWICZ
Asle Trans. 20, 315 (1977)
77. L. GRUNBERG
Brit. J. of Appl. Phys., 9, 85 (1958).
78. C. VERMAN
Mater. Sci. and Eng., 4, 329 (1969).
79. Afin de mieux suivre le mécanisme proposé dans ce schéma il faut
savoir que 3 sulfures de fer sont connus (voir réf. 80)
FeS, Fe₂S₃ et FeS₂ et que les principaux sulfures naturels
sont du type FeS₂ (marcasite, pyrite).
80. M. BERNARD et F. BUSNOT
Usuel de chimie (1984) Dunod Ed.
81. Ces essais peuvent durer encore 6 mois, ceci est dû en particulier
aux essais A.O. autres que ceux pratiqués pour les lubrifiants
(par exemple : les essais A.O. réalisés sur les polymères).