



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>

Vb 79372 .

Université de METZ
UFR SciFA

Laboratoire de Chimie Organique

S/Mz
94/6

THESE

présentée à l'université de METZ
en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

MENTION CHIMIE, CHIMIE PHYSIQUE

par

Didier ROBERT

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19940175
Date	S/Mz 94/6
Loc	Magasin

SYNTHESE DE MOLECULES SOUFREES ET/OU PHOSPHOREES EVALUATION DE LEURS PROPRIETES ADDITIVANTES : CORRELATIONS STRUCTURE/PROPRIETES

soutenue le 7 mars 1994 devant la commission d'examen

Membres du Jury

Mme J. LECOURTIER

Directrice de recherche à l'Institut Français du Pétrole
(rapporteur)

Mme C. DEMUYNCK

Professeur à l'Université de CLERMONT-FERRAND
(rapporteur)

M. R. GRUBER

Professeur à l'Université de METZ

M. M. BORN

Ingénieur principal à l'Institut Français du Pétrole

M. D. PAQUER

Professeur à l'Université de METZ (Directeur de thèse)

M. J.L.MIELOSZYNSKI

Maître de conférences à l'Université de METZ

À mes parents....

... et à Annick

REMERCIEMENTS :

Le travail décrit dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique (LCO) à l'université de Metz sous la direction de Monsieur le Professeur D. PAQUER et de Monsieur J.L. MIELOSZYNSKI, Maître de Conférences. Je tiens à leur exprimer mes sincères remerciements pour leurs conseils et la disponibilité qu'ils m'ont témoignée.

J'adresse mes remerciements à l'Institut Français du Pétrole (IFP) pour l'aide financière dont il m'a fait bénéficier, et qui a permis la réalisation de ce travail.

Je prie Madame C. DEMUYNCK, professeur à l'Université de Clermont-Ferrand et Madame J. LECOURTIER, Directrice des recherches à l'IFP, de croire à ma respectueuse reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur M. BORN, Ingénieur principal à l'IFP et Monsieur R. GRUBER, Professeur à l'Université de Metz, pour leur participation au jury de thèse.

ET ENCORE...

Je tiens également à remercier tous les membres du LCO qui m'ont permis par leur collaboration ou par leur amitié d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions.

Notamment à tout le personnel permanent : Mme M. WANIOSKY (Spectroscopie RMN C13 et RMN P31), Mr G. GUARATO (le célèbre Technicien "4 billes"), Mlle C. LUCAS (Spectroscopie de masse), Mme V. PODDIG (Analyses élémentaires) et Mme F. WUNSCH (Secrétaire) ainsi qu'à tout le personnel enseignant (Professeurs et Maîtres de Conférences).

Toutes mes pensées se tournent également vers mes collègues chercheurs, avec lesquels j'ai passé des moments agréables au cours de ces 3 années de recherches et plus particulièrement : V. DODIN, M. CURCI, H. CHANTAR, C. SCHIES, M. CERF, J.Y. MELWIG, J. GEORGE et surtout l'inoubliable J.M. NDONG MEBAH.

Enfin, je ne saurais terminer sans exprimer ma plus profonde sympathie à Mr J.V. WEBER, Professeur à l'IUT, mais aussi à M. SCHNEIDER (Maître de Conférences) pour sa très précieuse collaboration.

ABREVIATIONS

ADTP :	Acide O,O'- dialkyldithiophosphorique
AIBN :	Azobisisobutyronitrile
AO :	Anti-oxydant
APTS :	Acide paratoluènesulfonique
AU :	Anti-usure
BDTP :	Bromure de dodécyltributylphosphonium
t.Bu :	tertio-Butyle
Bz :	Benzène
Cat :	Catalyseur
CTP :	Catalyse par transfert de phase
DD :	Détergent-Dispersant
DMSO :	Diméthylsulfoxyde
EMHQ :	Ether monométhylque de l'hydroquinone
EP :	Extrême-pression
F :	point de Fusion
GC/MS :	Chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse
IFP :	Institut Français du Pétrole
IR :	Infra-rouge
LCO :	Laboratoire de Chimie Organique de Metz
mmHg :	Millimètre de mercure
Me :	Méthyle
MEK :	Butanone
mn :	Minute
i.Pr :	iso-Propyle
Pyr :	Pyridine
Rdt :	Rendement
RMN :	Résonance magnétique nucléaire
SM :	Spectrométrie de masse
Ts :	Tosyle

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : PRESENTATION	3
I. AVANT-PROPOS	3
II. BIBLIOGRAPHIE	4
II.1. GENERALITES SUR LES ADDITIFS POUR LUBRIFIANTS	4
II.1.1. <i>Introduction</i>	4
II.1.2. <i>Les additifs anti-usure</i>	4
II.1.3. <i>Les additifs extrême-pression</i>	6
II.1.4. <i>Les additifs anti-oxydants</i>	7
II.1.5. <i>Les additifs détergents et dispersants</i>	9
II.1.6. <i>Les additifs de viscosité</i>	11
II.2. UTILISATION DES DERIVES SOUFRES ET/OU PHOSPHORES	12
II.2.1. <i>Introduction</i>	12
II.2.2. <i>Utilisations techniques et industrielles</i>	12
II.2.3. <i>Applications biologiques</i>	12
II.3. RELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES A.U. ET E.P. DEJA RAPPORTEES DANS LA LITTERATURE	15
II.3.1. <i>Relations structure-proprietés E.P. des sulfures</i>	15
II.3.2. <i>Relations structure-proprietés A.U. des DTPZn</i>	17
II.3.3. <i>Relations structure-proprietés A.U. d'additifs azotés</i>	17
II.4. ORIENTATION DE L'ETUDE	18
III. STRATEGIE DE SYNTHESE	20
CHAPITRE II : SYNTHESE DE MOLECULES SOUFREES FONCTIONNALISEES.	27
I. INTRODUCTION	27
II. SYNTHESE DES PRODUITS DE DEPART	28
II.1. SYNTHESE D'ALCOOLS SOUFRES	28
II.2. SYNTHESE DE CHLORURES SOUFRES	30
III. REACTIONS A PARTIR DES ALCOOLS SOUFRES	30
III.1. REACTIONS D'ESTERIFICATION	30
III.2. ACTION DE PBr_3 SUR UN ALCOOL SOUFRE	31
III.3. ACTION DE $SOCl_2$	31
IV. REACTIONS A PARTIR DES CHLORURES SOUFRES	32
IV.1. OXYDATION PAR H_2O_2	32
IV.2. REACTIONS DE CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE (CTP)	33

IV.2.1. Action de l'iodure de potassium	33
IV.2.2. Action du cyanure de sodium	34
IV.2.3. Thiocyanation	34
IV.2.4. Synthèse de polysulfures symétriques	35
 CHAPITRE III : SYNTHESE DE DERIVES PHOSPHORES	 37
 I. INTRODUCTION.	 37
 II. PREPARATION DES PRODUITS PHOSPHORES DE DEPART	 37
II.1. SYNTHESE DES ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES	37
II.1.1. Action de P_4S_{10} sur des alcools aliphatiques	38
II.1.2. " sur des diols linéaires	39
II.1.3. " sur le 2,2-diméthyl propane-1,3-diol	40
II.2. SYNTHESE DES DIALKYLCHLORO(THIO)PHOSPHATES	40
II.3. HYDROLYSE DES DIALKYLCHLOROPHOSPHATES	41
II.4. SYNTHESE DES DIALKYLPHOSPHITES	41
 III. ETUDE DE LA REACTIVITE DES ACIDES DIALKYLDITHIOPHOSPHORIQUES	 42
III.1. INTRODUCTION	42
III.2. REACTIVITE VIS-A-VIS DES EPOXYDES	44
III.2.1. Action des ADTP sur l'oxyde de propylène	44
III.2.2. Réaction avec l'épichlorhydrine	45
III.3. REACTIVITE VIS-A-VIS DE SYSTEMES ETHYLENIQUES	47
III.3.1. Addition électrophile	47
III.3.2. Addition de type "Michaël"	53
III.3.3. Addition radicalaire	54
III.3.4. Conclusion	56
III.4. REACTION AVEC LE 3-CHLORO PROPAN-1-OL	57
 IV. REACTIVITE DE TRIESTERS D'ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES	 58
IV.1. REACTION D'ESTERIFICATION	58
IV.2. REACTION D'HALOGENATION	58
IV.2.1. Chloration	58
IV.2.2. Bromation	60
IV.3. REACTION DE TOSYLATION	60
 V. SYNTHESE DE DERIVES BISPHOSPHORES	 62
V.1. INTRODUCTION.	62
V.2. COMPOSES BISPHOSPHORES RELIES PAR UN OU PLUSIEURS ATOMES DE SOUFRE	63
V.2.1. Synthèse de tétraalkyltrithiophosphates	63
V.2.2. Synthèse de disulfures de bis(dialkyldithiophosphate)	66
V.2.3. Synthèse de tétraalkyldithiopyrophosphates asymétriques	67

V.3. COMPOSES BISPHOSPHORES RELIES PAR UN ATOME D'OXYGENE	67
V.3.1. <i>Synthèse de tétraalkylpyrophosphates</i>	67
V.3.2. <i>Synthèse de tétraalkyldithiopyrophosphates</i>	69
CONCLUSION	71
CHAPITRE IV : EVALUATION DES PROPRIETES ADDITIVANTES : CORRELATIONS STRUCTURE/PROPRIETES	72
I. INTRODUCTION	72
II. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA MACHINE 4 BILLES	73
III. CHOIX DES ADDITIFS ET ANALYSES STATISTIQUES	74
III.1. CHOIX DES PRODUITS TESTES	74
III.1.1. <i>Première série : les sulfures</i>	74
III.1.2. <i>Seconde série : les dérivés phosphorés</i>	75
III.2. TESTS DE CORROSION	76
IV.1. ANALYSE PAR COMPOSANTES PRINCIPALES (ACP)	76
IV. RESULTATS DES ESSAIS MECANQUES	78
IV.1. RESULTATS DE LA PREMIERE SERIE (additifs soufrés)	78
IV.1.1. <i>Présentation</i>	78
IV.1.2. <i>Interprétation</i>	79
IV.1.3. <i>Influences des "effets électriques" des substituants</i>	82
IV.2. RESULTATS DE LA SECONDE SERIE (additifs phosphorés)	83
IV.2.1. <i>Présentation</i>	83
IV.2.2. <i>Interprétation</i>	84
V. CONCLUSION	88
CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE	90
I. PREPARATION DES MOLECULES SOUFREES FONCTIONNALISEES	91
I.1. PREPARATION DES ALCOOLS SOUFRES	91
I.1.1. <i>Préparation du 3-mercapto2-méthyl prop1-ène (12)</i>	91
I.1.2. <i>Préparation des alcools monosulfurés (1-9)</i>	92
I.2. PREPARATION DES CHLORURES MONOSULFURES(13-17)	92
I.3. PREPARATION DES ESTERS SOUFRES (18-19)	93
I.4. PREPARATION DU COMPOSE 20	94
I.5. PREPARATION DU COMPOSE 21	95
I.6. PREPARATION DES SULFONES ET SULFOXYDES 22-27	95
I.7. PREPARATION DE LA SULFONE 28 ET DU SULFOXYDE 29	96
I.8. PREPARATION DU COMPOSE 30	97

I.9. PREPARATION DU COMPOSE 31	97
I.10. PREPARATION DU COMPOSE 32	97
I.11. PREPARATION DES POLYSULFURES (33-41)	98
II. PREPARATION DES MOLECULES PHOSPHOSOUFREES	99
II.1. PREPARATION DES DERIVES PHOSPHORES DE DEPART	99
II.1.1. Synthèse des acides dithiophosphoriques (42-45, 51)	99
II.1.2. Synthèse des dialkyl(thio)chlorophosphates (52-55)	100
II.1.3. Hydrolyse du diisopropylchlorophosphate (56)	100
II.1.4. Préparation des dialkylphosphites (57-58)	101
II.2. SYNTHESE DES TRIESTERS DES ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES	101
II.2.1. Réaction entre l'acide 45 et l'oxyde de propylène (59)	101
II.2.2. Préparation des thiiranes 60a et 60b	102
II.2.3. Réaction entre les ADTP et les alcènes (61-76)	103
II.2.4. Préparation de l'alcool phosphosoufré 78	104
II.3. REACTIVITE DES TRIESTERS DES ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES	105
III.3.1. Préparation des esters carboxyliques phosphosoufres (79-80)	105
III.3.2. Préparation du composé phosphosoufré 84	106
III.3.3. Préparation du dérivé 85	106
III. PREPARATION DES DERIVES BIPHOSPHORES	107
III.1. PREPARATION DES TETRAALKYLTRITHIOPHOSPHATES (86-87)	107
III.1.1. Méthode A	107
III.1.2. Méthode B	108
III.2. PREPARATION DES DISULFURES DE BIS(DIALKYLDITHIO PHOSPHATE) (89-90)	109
III.3. PREPARATION DU TETRAALKYLPYROPHOSPHATE (93)	109
III.3.1. Méthode A	109
III.3.2. Méthode B	110
III.4. PREPARATION DU COMPOSE 94	110
CONCLUSION GENERALE	111
ANNEXES	114
ANNEXE I :	114
- DESCRIPTION ET PRINCIPE DE LA MACHINE 4 BILLES	
- CALCUL DE L'ICU	
ANNEXE II :	122
- ANALYSES ELEMENTAIRES DES ADDITIFS SOUFRES	
- INDICE DE REFRACTION DES PRODUITS SOUFRES	
- TABLEAUX DES INDICES DE CORROSION	
- TABLEAUX DES RESULTATS DES TESTS MECANIQUES	
- TABLE DE DISTRIBUTION DES COEFFICIENTS DE CORRELATION	
ANNEXE III :	131
- RESULTATS COMPLETS DE L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	

ANNEXE IV :

139

- TABLEAUX DES ANALYSES RMN ^{13}C ET ^{31}P
- TABLEAUX DES ANALYSES DE SPECTROMETRIE DE MASSE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

173

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le formidable développement des moteurs à combustion interne, depuis le début du siècle jusqu'à nos jours, est incontestablement dû aux progrès constants réalisés dans les domaines de la mécanique, de la "métallurgie" et dans la conception des moteurs.

Cependant cet essor n'aurait pas été aussi important si parallèlement, des progrès n'avaient été effectués au niveau de la **lubrification** des machines. En effet les améliorations apportées aux propriétés lubrifiantes des huiles moteurs, ainsi qu'à la protection de celles-ci contre les diverses agressions chimiques et thermiques, ont été remarquables depuis la seconde guerre mondiale.

Des études ont montré que la lubrification en régime hydrodynamique ou élastohydrodynamique, est assurée par la présence d'une **pellicule de lubrifiant** d'épaisseur suffisante pour éviter tout contact métal/métal. Cependant ce film dépend largement de facteurs, tels que la température ou la pression, ce qui fait que dans certaines conditions, on a disparition du film entraînant l'**usure** rapide, voire la destruction complète des mécanismes.

C'est grâce à la chimie que ces problèmes ont pu être en partie résolus, en introduisant dans les lubrifiants des **additifs**, généralement préparés à partir de composés organiques sous forme de combinaisons particulières de **phosphore**, de **soufre**, mais aussi de métaux. Ces produits forment par réaction chimique au niveau des contacts, un film quasi-solide, caractérisé par une grande résistance à l'écrasement, par une grande élasticité, par un faible coefficient de frottement et par une résistance au cisaillement inférieure à celle du métal sous-jacent.

En fait on substitue à une usure anarchique destructive, une corrosion contrôlée protectrice, dans laquelle la chaleur dégagée par les frottements exercés, commande la réaction chimique. Cependant on a peu d'informations précises sur le mode d'action de ces additifs, au niveau de la constitution et de la formation de ce film lubrifiant.

Pour compléter les connaissances relativement fragmentaires apportées par la littérature, nous nous sommes proposé de synthétiser des dérivés soufrés fonctionnalisés, ainsi que des molécules (thio)phosphorées possédant des propriétés additivantes. Ensuite nous avons sélectionné deux séries de composés, afin d'évaluer leurs performances mécaniques sur machine 4 billes. Enfin, grâce au traitement informatique de toutes les données recueillies (performances mécaniques, pourcentage de soufre ou de phosphore, indice de corrosion, etc ...), nous avons tenté de mettre en évidence des corrélations entre les différentes structures chimiques et leurs propriétés additivantes.

CHAPITRE I : PRESENTATION

CHAPITRE I : PRESENTATION

I. AVANT-PROPOS

Le travail que nous exposons dans ce mémoire a été effectué en collaboration avec l'**Institut Français du Pétrole (IFP)** ; il est structuré autour de deux objectifs principaux :

1. Synthèse et étude de composés soufrés et/ou phosphorés.

- * Synthèse et fonctionnalisation de dérivés soufrés,

- * Synthèse de composés (thio)phosphorés et étude de la réactivité des acides O,O'-dialkyldithiophosphoriques.

2. Etude fondamentale des performances mécaniques sur machine 4 billes de certains de ces composés afin d'établir une ou plusieurs corrélation(s) entre leur structure chimique et leurs performances anti-usure et extrême-pression.

II. BIBLIOGRAPHIE

II.1. GENERALITES SUR LES ADDITIFS POUR LUBRIFIANTS

II.1.1. Introduction

Les additifs que l'on incorpore aux huiles lubrifiantes pour résoudre les problèmes de défaillance de celles-ci, sont classés en plusieurs catégories, les plus importantes (en terme de tonnages industriels) étant:

1. les additifs anti-usure^{1,2} (A.U.),
2. les additifs extrême-pressure^{3,4} (E.P.),
3. les additifs anti-oxydants^{5,6} (A.O.),
4. les additifs détergents et dispersants⁷ (D.D.),
5. les additifs de viscosité^{7a} (V.I.I. de l'anglais : *Viscosity Index Improve*).

II.1.2. Les additifs anti-usure (A.U.)

En régime de lubrification hydrodynamique (donc sous faibles charges), la viscosité de l'huile lubrifiante et la vitesse de déplacement d'une surface métallique par rapport à l'autre suffisent à maintenir éloignés les organes mécaniques d'une machine ; dans ces conditions l'usure est nulle.

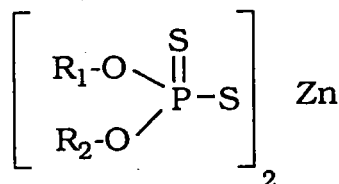
Lorsque les pressions exercées deviennent très importantes, on atteint un domaine de lubrification appelé "limite" où le film d'huile, bien qu'encore existant, peut subir, par intermittance, des pénétrations par les aspérités des surfaces métalliques ; ces conditions correspondent aux domaines d'action des additifs "A.U."

Les principaux additifs anti-usure actuellement utilisés sont :

* Les composés polaires organiques gras tels que certains alcools, esters, amines et acides. Ils agissent en s'adsorbant sur des surfaces métalliques, physiquement ou chimiquement (acides gras). Mais ils perdent rapidement leur efficacité lorsque les températures d'utilisation s'élèvent au-dessus de 150°C. Leur utilisation est limitée et réservée aux applications où les pressions sont peu élevées et les vitesses lentes : articulations, pivots, chaînes, paliers, glissières, etc...

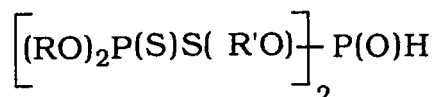
* Les composés phosphorés ; ces composés sont réputés comme possédant d'excellentes propriétés A.U..

* Les composés phosphosoufrés ; il s'agit essentiellement des dialkyles et/ou des alkylaryldithiophosphates métalliques (de zinc notamment). Ces additifs possèdent en outre des caractéristiques E.P. non négligeables (dans des conditions E.P. de sévérité moyenne), et des propriétés A.O. très importantes. Cependant ces produits, qui sont actuellement les additifs anti-usure les plus efficaces pour les huiles de moteurs automobiles, présentent l'inconvénient d'avoir un effet néfaste sur les catalyseurs de post combustion. Ce qui pose un problème pour l'environnement.

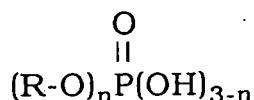


Avec $\text{R}_1 = \text{R}_2$ ou $\text{R}_1 \neq \text{R}_2$
étant des chaînes alkyles ou aryles.

On utilise également les additifs A.U. suivants^{8,9} pour la formulation d'huiles de transmissions et de ponts :



- R et R' étant des chaînes alkyles (C1 à C30) contenant S, O ou N.



- R étant une chaîne alkyle contenant S, O ou N, n et m = 1 ou 2.

Ces composés sont multifonctionnels et possèdent également de bonnes propriétés E.P.

II.1.3. Les additifs extrême-pression (E.P.)

Lorsque les pressions exercées deviennent encore plus fortes, le film d'huile lubrifiante ne peut plus exister et les températures au niveau des contacts métal/métal sont alors très élevées ; ces conditions correspondent au domaine d'action des additifs "E.P."

Les principaux additifs extrême-pression que l'on rencontre sur le marché sont^{9a,b} :

* Les composés soufrés R-S_x-R' ; ce sont en particulier les monosulfures, les disulfures et polysulfures d'alkyle ou d'aryle, les oléfines soufrées et les esters d'acides gras insaturés soufrés.

* Les sels de plomb des acides gras ou des acides naphténiques ; cependant ils sont de moins en moins utilisés en raison de leur forte toxicité.

- * Les dérivés organiques chlorés et sulfo-chlorés,
- * Les dérivés thiophosphorés et les phosphites.

Les additifs anti-usure et extrême-pression sont généralement réunis sous le vocable évocateur d'additifs de "capacité de charges".

Remarque : Il n'est pas facile de délimiter avec précision le domaine qui appartient aux additifs "A.U." de celui revenant aux additifs dits "E.P.", puisque le passage d'un domaine à l'autre s'effectue progressivement en fonction des pressions exercées sur les mécanismes lubrifiés.

II.1.4. Les additifs antioxydants (A.O.)

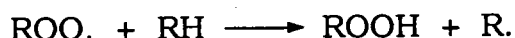
Les huiles lubrifiantes tirées du pétrole sont constituées d'hydrocarbures aromatiques (environ 30%), mais surtout d'hydrocarbures saturés, paraffiniques et cycliques. Une élévation de la température accélère fortement la vitesse d'oxydation en phase liquide des hydrocarbures (la vitesse double tous les 10 degrés), particulièrement lorsque le lubrifiant est au contact de métaux^{9c,d}.

L'oxydation des hydrocarbures procédant essentiellement par un mécanisme radicalaire, le rôle des additifs **A.O.** est de stopper la réaction.

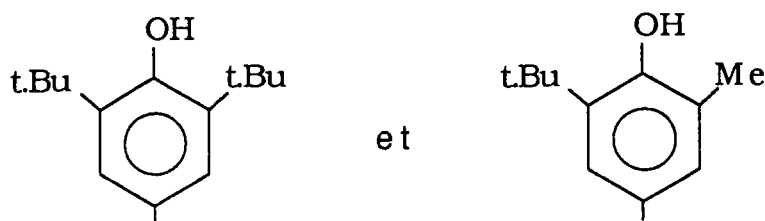
Les structures chimiques de ces additifs sont les suivantes^{9e,10,11} :

*** Les dérivés aromatiques :**

Ce sont des inhibiteurs radicalaires de type phénols et amines aromatiques. Ils agissent en interférant avec la réaction en chaîne par transfert d'un radical hydrogène :

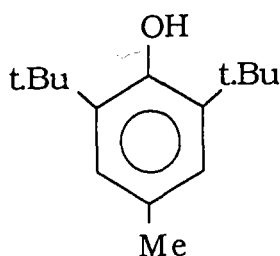


De très nombreuses structures phénoliques ont été développées mais la plupart des additifs sont construits à partir des motifs de base suivants :

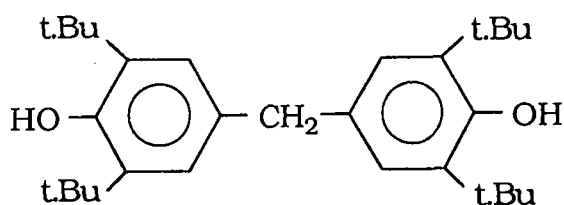


Parmi les plus utilisés dans les lubrifiants figurent :

- Le di t.butyl-2,6 paracrésol



- Le méthylène bis-4,4' (di t.butyl-2,6 phénol)



* Les sulfures et les dialkyldithiophosphates de zinc :

Ces composés jouent le rôle de destructeurs d'hydropéroxydes. Ils agissent par un mécanisme complexe qui dépend d'abord de la structure de ces peroxydes. Les réactions peuvent être stoechiométriques comme l'attaque électrophile des hydropéroxydes sur les composés sulfurés ou catalytiques lorsqu'on a affaire aux dialkyldithiophosphates de zinc¹².

II.1.5. Les additifs détergents et dispersants

Le but recherché par l'emploi de tels additifs est de maintenir l'ensemble du moteur aussi propre que possible pour permettre aux différents organes mécaniques d'assurer parfaitement leurs fonctions :

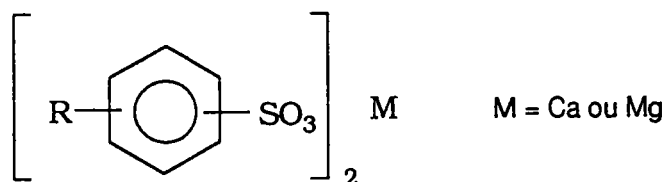
- étanchéité des moteurs électriques au niveau de la segmentation et des joints en élastomères,
- distribution effective de l'huile, par le circuit de graissage, aux endroits des mécanismes qui nécessitent une lubrification abondante.

La caractéristique commune des différents types d'additifs détergents et dispersants est de posséder des propriétés tensio-actives adaptées au milieu hydrocarbure.

C'est pourquoi on utilise généralement des alkylsulfonates^{13a}, des alkylsalicilates^{13b} et des alkylphénates de calcium ou de magnésium de fortes masses moléculaires, pour assurer la détergence à haute température. Les polyalkénylsuccinimides et les esters polyalkénylsucciniques sont utilisés pour assurer la polydispersité à basse température.

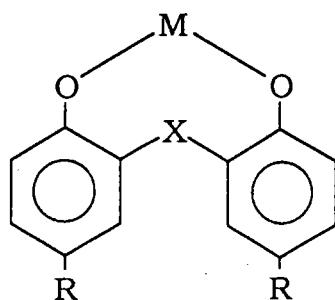
Les structures des additifs détergents les plus courants, sont les suivantes :

*** Les sulfonates de calcium ou de magnésium**



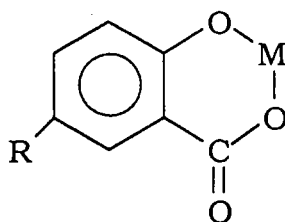
Il est à noter que les sulfonates alcalins sont combinés avec des carbonates de calcium ou de magnésium ; ceux-ci servent à neutraliser l'acidité qui se forme au cours de l'utilisation (par pollution et par oxydation).

*** Les phénates**



M = Ca ou Mg
X = S, S-S, -CH₂-

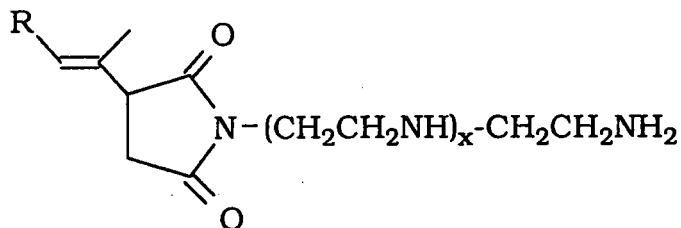
*** Les salicylates**



M = Ca ou Mg

Parmi les additifs dispersants les plus utilisés on trouve :

*** Les alkénylsuccinimides**



II.1.6. Les additifs de viscosité (V.I.I.)

Ces additifs ont pour but de rendre la variation de la viscosité avec la température aussi faible que possible, et donc d'épaissir sélectivement les huiles à haute température. En effet, l'huile ne doit pas être trop visqueuse à froid pour faciliter le démarrage du moteur, ni trop fluide à chaud, ce qui occasionnerait une usure trop forte des pièces métalliques.

Les principaux additifs de viscosité employés actuellement sont des polymères ou des copolymères de la famille des polyesters ou des polyoléfines :

- les polyalkylméthacrylates,
- des copolymères éthylène/propylène,
- des polybutadiènes hydrogénés,
- les polyisoprènes hydrogénés.

II.2. UTILISATION DES DERIVES SOUFRES ET/OU PHOSPHORES.

II.2.1. Introduction

Outre leur utilisation comme additifs pour lubrifiants, les dérivés du phosphore et notamment les dérivés thiophosphorés ont des applications pratiques multiples qui peuvent être réparties en 2 catégories : l'emploi de ces composés dans l'industrie et l'utilisation fondée sur leur activité biologique.

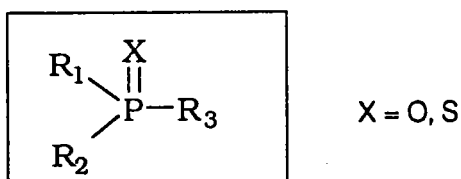
II.2.2. Utilisations techniques et industrielles¹⁴

Certains dérivés organiques du phosphore sont utilisés comme réactifs de flottation (les dithiophosphates), plastifiants, matières premières pour la préparation des matières plastiques incombustibles, catalyseurs de polymérisation, surfactants, solvants industriels sélectifs et bien sûr comme additifs des huiles de graissage dans l'industrie pétrochimique.

II.2.3. Applications biologiques

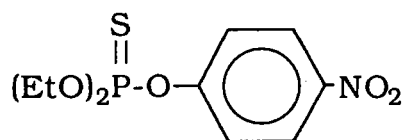
II.2.3.1. Les insecticides

Les composés phosphororganiques sont largement utilisés comme insecticides. En effet ces composés sont des inhibiteurs spécifiques de la cholinestérase¹⁵⁻¹⁷. La formule générale de ces dérivés organophosphorés biologiquement actifs est la suivante¹⁸ :

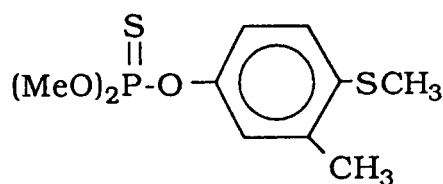


- R1, R2 et R3 pouvant être des groupements alkyles, aryles ou alcoxyles.

Parmi ces produits, on peut citer :



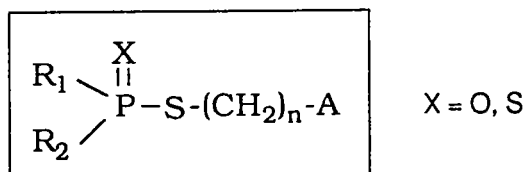
Parathion



Fenthion

II.2.3.2. Les fongicides

Les fongicides organophosphorés sont remarquables par le fait qu'ils présentent une grande sélectivité, ce qui permet de supposer que leur mécanisme d'action est très varié. La formule générale de ces fongicides est la suivante :



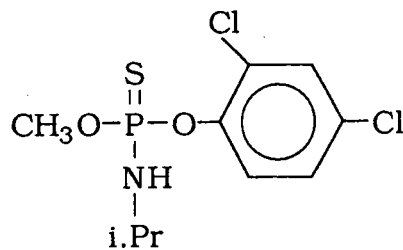
- R1 et R2 sont des groupements alcoxyles et A un groupement aryle (n>1).

Exemple : le "kitazin"¹⁹ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(=\text{O})\text{---}\text{S}\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{Ar}$

II.2.3.3. Les herbicides

Ces types de composés interviennent dans le système oxydo-réducteur de la plante, en bloquant certains processus. Ils peuvent bloquer des enzymes vitales de la plante et inactiver la chlorophylle, empêchant ainsi la photosynthèse. C'est pour toutes ces raisons que les dérivés organiques du phosphore et du soufre sont des herbicides sélectifs efficaces.

Parmi les produits employés qu'on applique dans la pratique, on trouve le "zytron" (DMAP)²⁰ qui est un diester amide de l'acide thiophosphorique :



II.3. RELATIONS STRUCTURE-PROPRIETES A.U. ET E.P. DES ADDITIFS DEJA RAPPORTEES

II.3.1. Relations structure-proprietés E.P. et A.U. des sulfures

Les études^{9a,b,f,g} réalisées dans les années 60 et au début des années 70 portent essentiellement sur les mono et disulfures, et en utilisant la machine 4 billes comme moyen d'essais mécaniques.

Il a été montré que pour les mono et disulfures, l'influence du radical organique lié au soufre était primordiale. Les relations entre les propriétés mécaniques et la structure chimique ont été clairement résumées par Forbes^{9a}, ses conclusions étant les suivantes :

En ce qui concerne les propriétés E.P. :

- Les disulfures sont toujours plus efficaces que les monosulfures homologues,
- La structure chimique des composés sulfurés exerce un effet déterminant sur les performances ; en effet l'efficacité des radicaux se situe dans l'ordre suivant :

phényle < n.butyle < t.butyle < benzyle < allyle

Si les sulfures organiques sont d'excellents additifs E.P., leurs propriétés A.U. restent par contre limitées. Néanmoins les relations observées sont les suivantes :

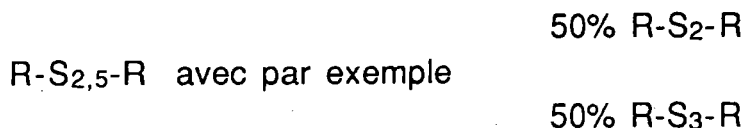
- L'efficacité A.U. varie dans l'ordre suivant pour les radicaux :

n.butyle < allyle < benzyle < phényle

- L'allongement de la chaîne n.alkyle des disulfures améliore leurs propriétés A.U.,
- Les disulfures comportant des chaînes ramifiées sont moins efficaces que leurs homologues linéaires.

Des études plus récentes^{95,98} portant à la fois sur les mono, di et trisulfures, ont par ailleurs confirmé ces résultats tout en amenant les remarques complémentaires suivantes :

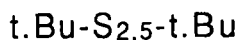
- Pour les composés du type R-S_x-R, les performances E.P. augmentent avec le nombre "x" d'atomes de soufre. L'usure est également fonction de ce nombre "x" : en effet le soufre élémentaire a un pouvoir corrosif important. D'où la nécessité d'établir une moyenne ; cette moyenne se situe autour de $x = 2,5$:



- En ce qui concerne le radical R, trois systèmes se détachent :

- t. butyle,
- méthallyle,
- benzyle.

En fait, d'après les auteurs^{95,98}, il semblerait que la structure qui convienne le mieux soit :



Le choix a été justifié par le fait que les additifs, où $R = t.Bu$, ne présentent jamais un mauvais comportement, ce qui a été confirmé par la mise en équation de tous les résultats obtenus.

Notes : Ces conclusions ont été établies à partir des tests effectués sur machines 4 billes, Timken et F.Z.G.. Les résultats observés pour les deux premières machines sont relativement voisins, sauf pour ce qui concerne les sulfures de méthallyle qui conduisent sur machine Timken à des performances E.P. très modestes. Sur machine F.Z.G. les auteurs ont constaté que l'ordre d'efficacité des additifs était inversé, le sulfure de phényle possédant des propriétés E.P. sensiblement supérieures à celles des sulfures de benzyle, t.Butyl et méthallyle.

II.3.1. Relations structure-propriété A.U. des dithiophosphates de zinc

Comme nous l'avons vu précédemment, les dithiophosphates de zinc occupent une place importante sur le marché des additifs A.U., c'est pourquoi il n'est pas étonnant de trouver de nombreuses études concernant ces produits.

Ces travaux^{9h,i,j} ont montré que les propriétés de capacité de charge d'un DTPZn étaient liées non seulement à la nature chimique des substituants des atomes de phosphore, mais aussi à leurs positions relatives au sein du même complexe.

Par contre il a été constaté^{9h} que sur machine 4 billes et en explorant le domaine E.P., la nature des substituants "-OR", n'exerçait qu'une faible incidence et que cette incidence était plutôt bénéfique lorsque les substituants provenaient d'un alcool secondaire.

Plus récemment⁹⁶, il a été démontré que sur machines 4 billes et F.Z.G. les dithiophosphates de zinc étaient plus actifs à réduire l'usure que les complexes du cuivre, du cobalt et du nickel, tout en étant beaucoup moins toxiques que ceux du plomb ou du cadmium. En outre il a été confirmé que les DTPZn issus d'alcools secondaires étaient dans l'ensemble plus efficaces sous charges élevées que ceux issus d'alcools primaires.

II.3.3. Relation structure-propriété A.U. d'additifs azotés

Les travaux publiés dans la littérature de ces dernières années, concernent surtout des hétérocycles contenant du soufre et de l'azote^{9j,k}.

Notamment des études concernant les propriétés E.P. des dérivés du type : 1-aryl-2,5 dithiohydrazocarbonamide ont été entreprises par A. Bhattacharya et son équipe^{9l}.

D.Wei et H. Song^{9m} ont observé que dans les hétérocycles azotés, la présence d'un groupement hydroxyle améliorait de façon significative les performances A.U. par rapport au dérivé homologue sans groupement "OH". Cela se vérifie en particulier lorsqu'on passe de la quinoline à la 8-hydroxyquinoline

II.4. ORIENTATION DE L'ETUDE

L'examen critique de la littérature dans le domaine des additifs E.P. ou A.U. soufrés montre que les seules relations structure chimique/propriétés E.P. et A.U. ont essentiellement été déterminées à partir de (poly)sulfures symétriques.

Ces travaux, réalisés à partir de résultats enregistrés sur machines 4 billes, Timken ou F.Z.G., montrent l'influence du nombre d'atomes de soufre et du radical alkyle.

A notre connaissance aucune étude portant sur l'influence de diverses fonctions hétéroatomiques sur les performances mécaniques d'additifs soufrés n'apparaît dans la littérature.

De plus, nous avons également remarqué que les travaux concernant les dérivés organophosphorés, avaient été surtout entrepris sur les dithiophosphates métalliques et très peu sur d'autres dérivés phosphorés.

On se propose dans la présente étude d'évaluer, grâce à des tests effectués sur machine 4 billes, l'influence de groupements hétéroatomiques sur les propriétés A.U. et E.P. de dérivés soufrés fonctionnalisés, et ce en partant de molécules du type : $t\text{-BuSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Z}$, et en substituant "Z" par des groupements aussi variés que possible.

Cela nous permettra, entre autre, de voir s'il y a une corrélation entre l'effet électrique des substituants "Z" et les propriétés A.U. et E.P.

Une partie de ces travaux concernera l'étude des performances A.U. et E.P. de quelques dérivés organophosphorés. En outre, à l'aide de tests effectués sur machine 4 billes, nous tenterons d'établir des corrélations entre les substituants de l'atome de phosphore et les performances mécaniques de ces produits.

Ensuite, à partir de tous ces résultats et grâce à une méthode d'analyse statistique, nous pourrions déterminer s'il y a des corrélations directes entre les différentes variables étudiées : pourcentage de phosphore ou de soufre, indice de corrosion, performances A.U. et E.P.

Les produits dont nous allons avoir besoin ne sont pas disponibles sur le marché, (à notre connaissance certains n'ont même jamais été synthétisés). De ce fait la première partie de ce travail sera consacrée à la synthèse des différentes molécules soufrées et phosphorées, mais aussi à une étude sur la réactivité chimique de quelques dérivés phosphosoufrés. De plus il est bien évident que ces produits devront posséder un degré de pureté maximal, pour nous permettre d'exprimer les résultats E.P. et A.U. de façon très précise.

III. STRATEGIE DE SYNTHÈSE

Comme nous l'avons déjà mentionné, la première partie de ce mémoire est consacrée à la synthèse de produits soufrés et/ou phosphorés.

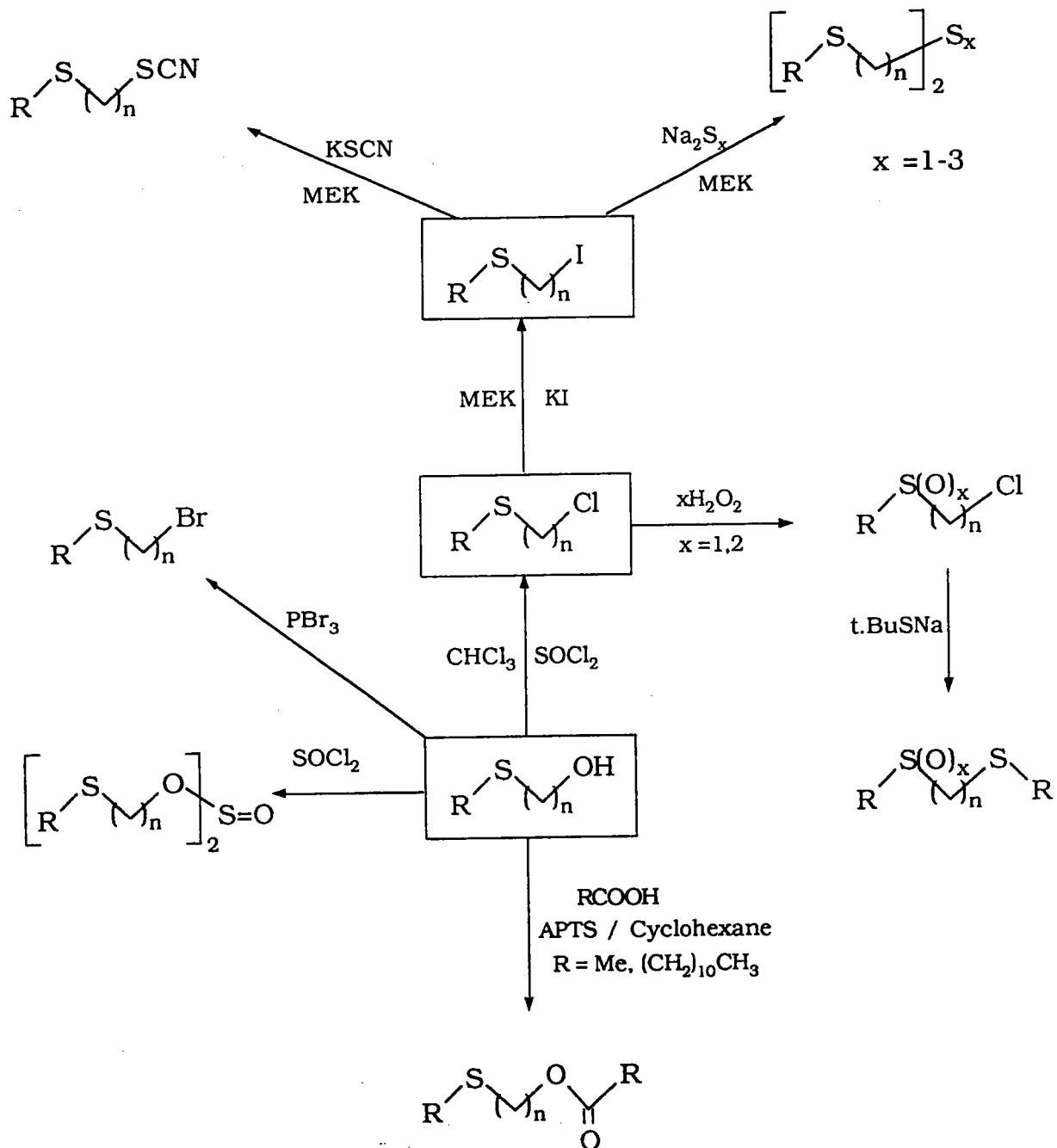
Ce travail nous a également permis d'étudier la réactivité des acides dithiophosphoriques et des O.O.S. triesters de ces acides. Nous avons de ce fait utilisé un certain nombre de réactions classiques de chimie organique, par exemple des réactions de substitutions nucléophiles, l'utilisation de la CTP,...

Les différentes voies de synthèse que nous avons étudiées sont représentées par les schémas suivants :

- Schéma 1 : Synthèse de sulfures fonctionnalisés.
- Schéma 2 : Synthèse des dérivés phosphorés de départ.
- Schéma 3a : Synthèse de triesters des ADTP par réactions d'additions sur des systèmes éthyléniques.
- Schéma 3b : Synthèse des O,O,S-triesters des ADTP par réaction de substitution ou d'addition sur des systèmes cycliques.
- Schéma 4 : Réactivité des O,O,S-triesters des ADTP.
- Schéma 5 : Synthèse de dérivés bisphosphorés.

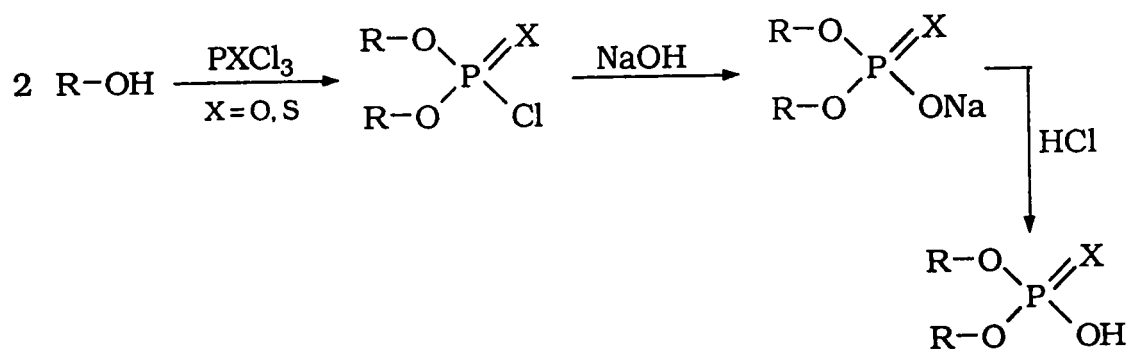
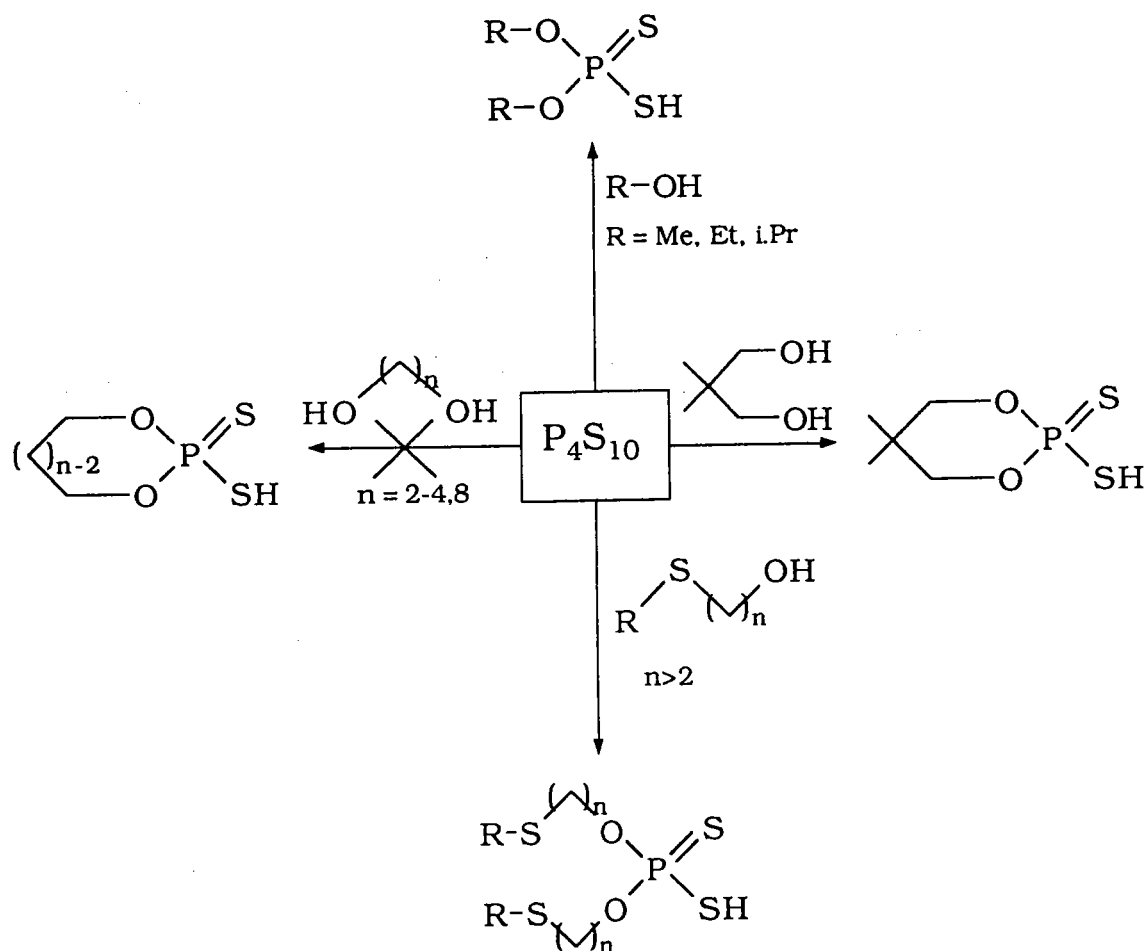
SCHEMA 1

Synthèse de sulfures fonctionnalisés



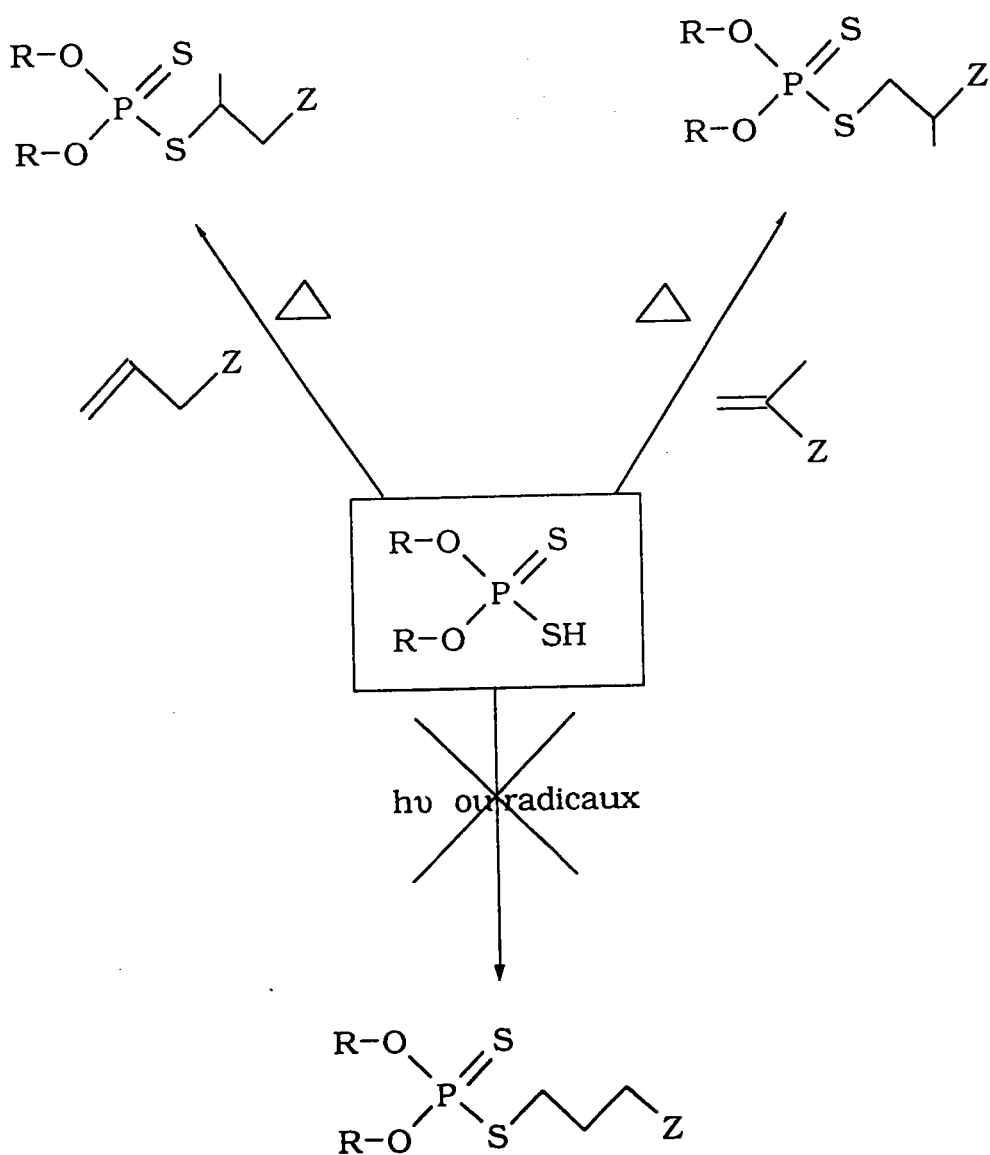
SCHEMA 2

Synthèse des dérivés phosphorés de départ



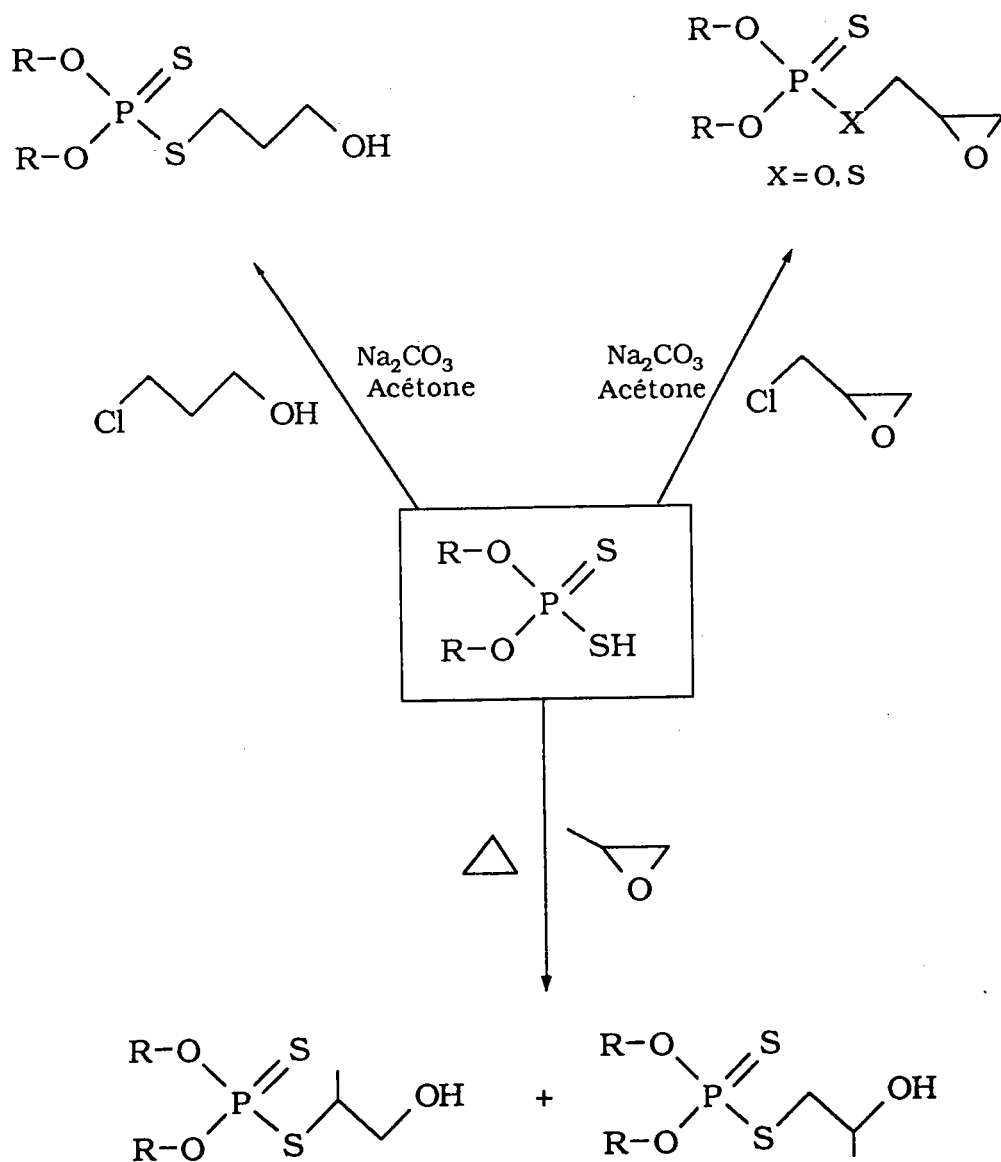
SCHEMA 3a

Synthèse de triesters des ADTP par réactions d'additions
sur des systèmes éthyléniques



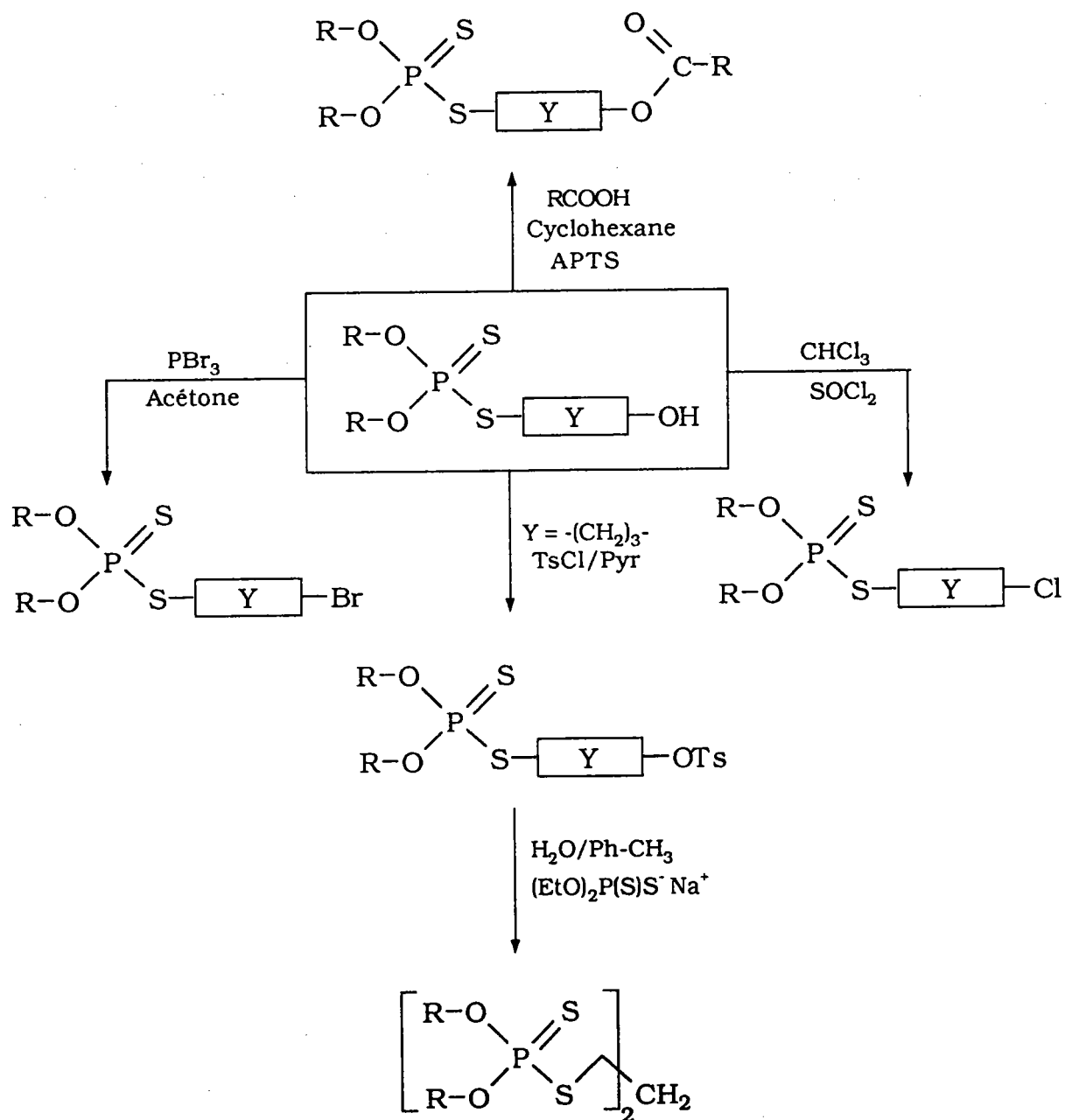
SCHEMA 3b

Synthèse de triesters des ADTP par réactions de substitutions ou d'additions sur des systèmes cycliques



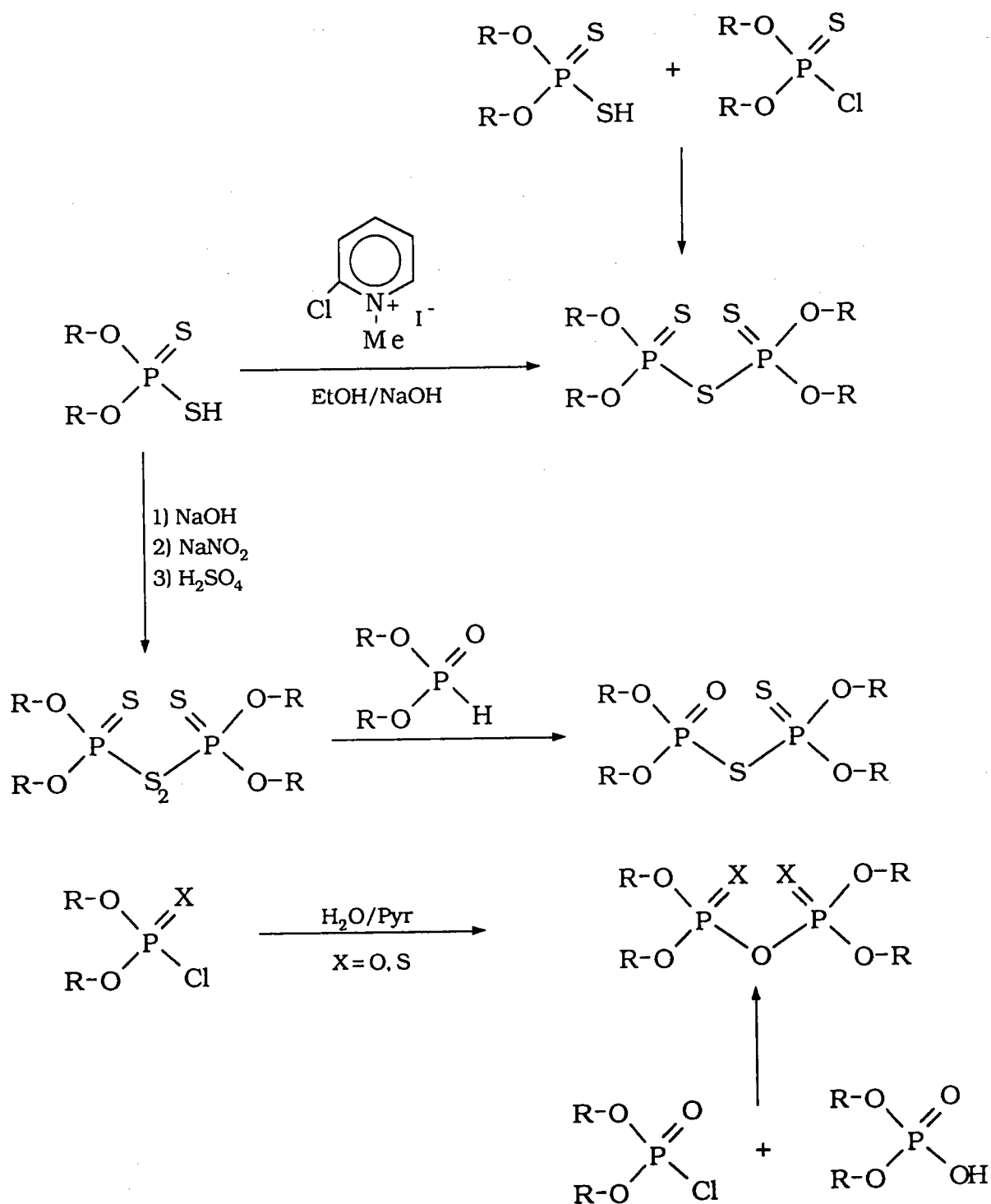
SCHEMA 4

Réactivité des O,O,S-triesters des ADTP



SCHEMA 5

Synthèse de dérivés biphosphorés

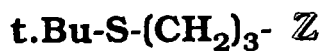


CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE MOLECULES SOUFREES FONCTIONNALISEES

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE MOLECULES SOUFREES FONCTIONNALISEES

I. INTRODUCTION

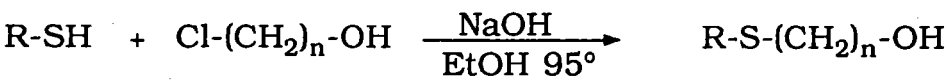
La première partie de ce travail a consisté à préparer des produits soufrés fonctionnalisés, en particulier une série de molécules possédant le même motif sulfuré de base :



Z étant l'élément que nous avons fait varier.

Cette structure a été choisie en nous référant à des travaux passés²¹. En effet, nous avons vu dans la partie bibliographique que ce type de structure présente de bonnes propriétés mécaniques²².

TABLEAU 1 : Synthèse d'alcools soufrés.



N°	Essais	R	n	Eb°C/mmHg	Rdt(%)*
1	1	t.Bu	2	62/1	79
2	2	t.Bu	3	77/1	80
3	3	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	2	60/1	82
4	4	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	3	74/1	80
5	5	n.Bu	2	69/1	80
6	6	Phenyl	2	115/2	90
7	7	i.Bu	2	68/1	78
8	8	cyclohexyl	2	91/1	86

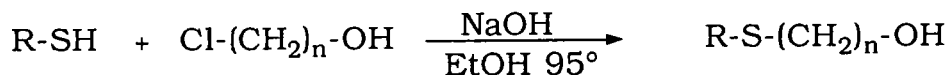
* Rendements en produit isolé pur, calculé par rapport au chloroalcool.

II. SYNTHÈSE DES PRODUITS DE DÉPART

II.1. SYNTHÈSE D'ALCOOLS SOUFRES

Les voies d'accès, pour obtenir ce type de produit, sont relativement nombreuses et bien décrites dans la littérature²³⁻²⁸. La méthode que nous avons choisie consiste à faire réagir des thiolates sur des alcools chlorés en milieu éthanolique²⁹.

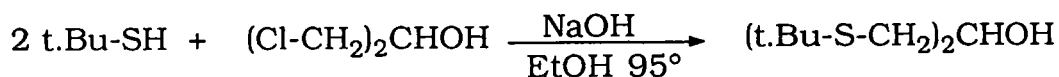
Les essais réalisés sont les suivants :



Essais 1-8 N° 1-8

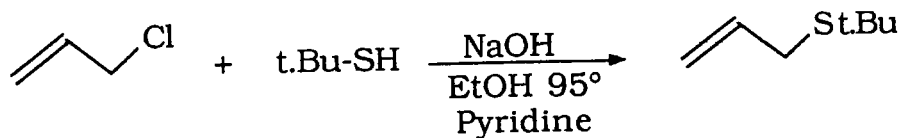
Rdt = 78-90%

Cette méthode fournit les produits attendus avec de bons rendements (tableau 1).

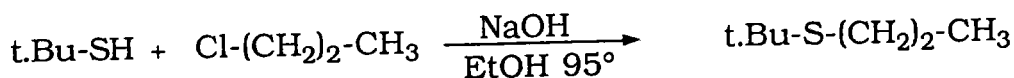


Essai 9 N°9 Rdt = 84%

Nous avons également préparé par cette méthode, deux produits qui ne sont pas des alcools-soufrés, mais que nous utiliserons lors d'essais sur machine 4 billes.

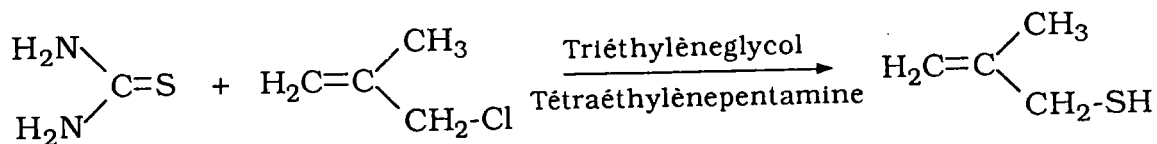


Essai 10 N°10 Rdt = 82%



Essai 11 N°11 Rdt = 83%

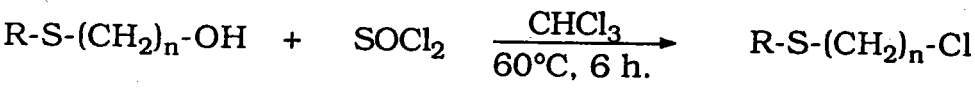
Remarque : Les produits 3 et 4 possédant le radical méthallyle, sont obtenus à partir du 3-mercapto-2-méthyl -1-propène (12), préparé selon la réaction suivante³⁰ :



Essai 12 N°12 Rdt = 73%

Note : tous les chloro-alcools utilisés sont commerciaux.

TABLEAU 2 : Synthèse de chlorures soufrés.



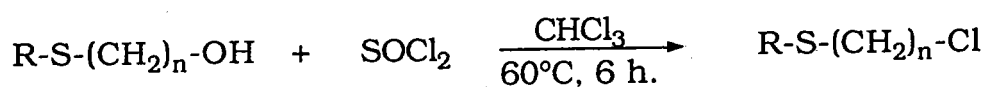
N°	Essais	R	n	Eb°C/mmHg	Rdt(%)*
1 3	1 3	t.Bu	2	57/1	84
1 4	1 4	t.Bu	3	/	83
1 5	1 5	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	2	57/1	82
1 6	1 6	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	3	/	83

*Rendement en produit pur, par rapport à l'alcool soufré.

II.2. SYNTHÈSE DE CHLORURES SOUFRES

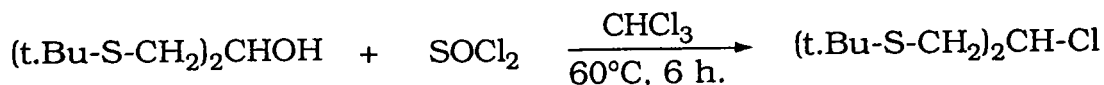
Les chlorures soufrés ont été préparés essentiellement par action du chlorure de thionyle sur les alcools soufrés précédemment synthétisés³¹. La méthode que nous avons adoptée consiste à additionner en deux fois l'agent chlorurant (une moitié à température ambiante et l'autre à 60°C) pour obtenir le meilleur rendement possible.

Les réactions effectuées sont les suivantes :



Essais 13-16 **N°13-16**

Rdt = 82-84%



Essai 17 **N°17** Rdt = 80%

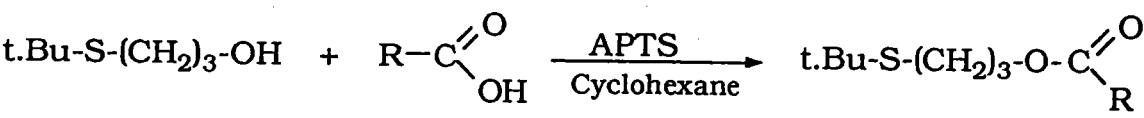
Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.

III. REACTIONS A PARTIR DES ALCOOLS SOUFRES

III.1. REACTIONS D'ESTERIFICATION

Les alcools soufrés sont esterifiés par réaction avec un acide organique, dans le cyclohexane et en présence d'acide paratoluène-sulfonique (APTS) comme catalyseur³².

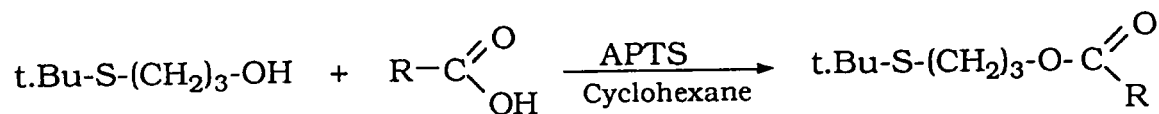
TABLEAU 3 : Synthèse d'esters soufrés.



N°	Essais	R	Rdt(%)*
18	18	Et	95
19	19	(CH ₂) ₁₀ CH ₃	90

* Rendement en produit pur, par rapport à l'alcool soufré.

Les composés préparés et les rendements figurent dans le tableau 3 .



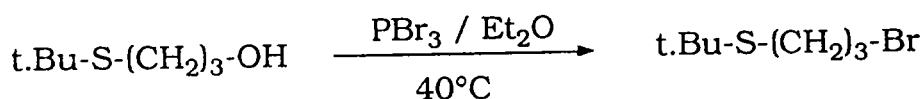
Essais 18-19 N° 18-19

Rdt = 90-95%

Nous avons volontairement utilisé un acide avec une chaîne carbonée courte (acide propanoïque) et un avec une chaîne longue (acide laurique) afin d'apprécier ultérieurement l'influence de la longueur du groupement alkyle sur les performances additivantes des esters.

III.2. ACTION DE PBr₃ SUR UN ALCOOL SOUFRE

La méthode préconisée par G.R. NOLLER³³, consiste à faire réagir le tribromure de phosphore (PBr₃) sur un alcool soufré dans l'éther à température ambiante. Cette méthode nous a permis d'obtenir le dérivé bromé **20**.

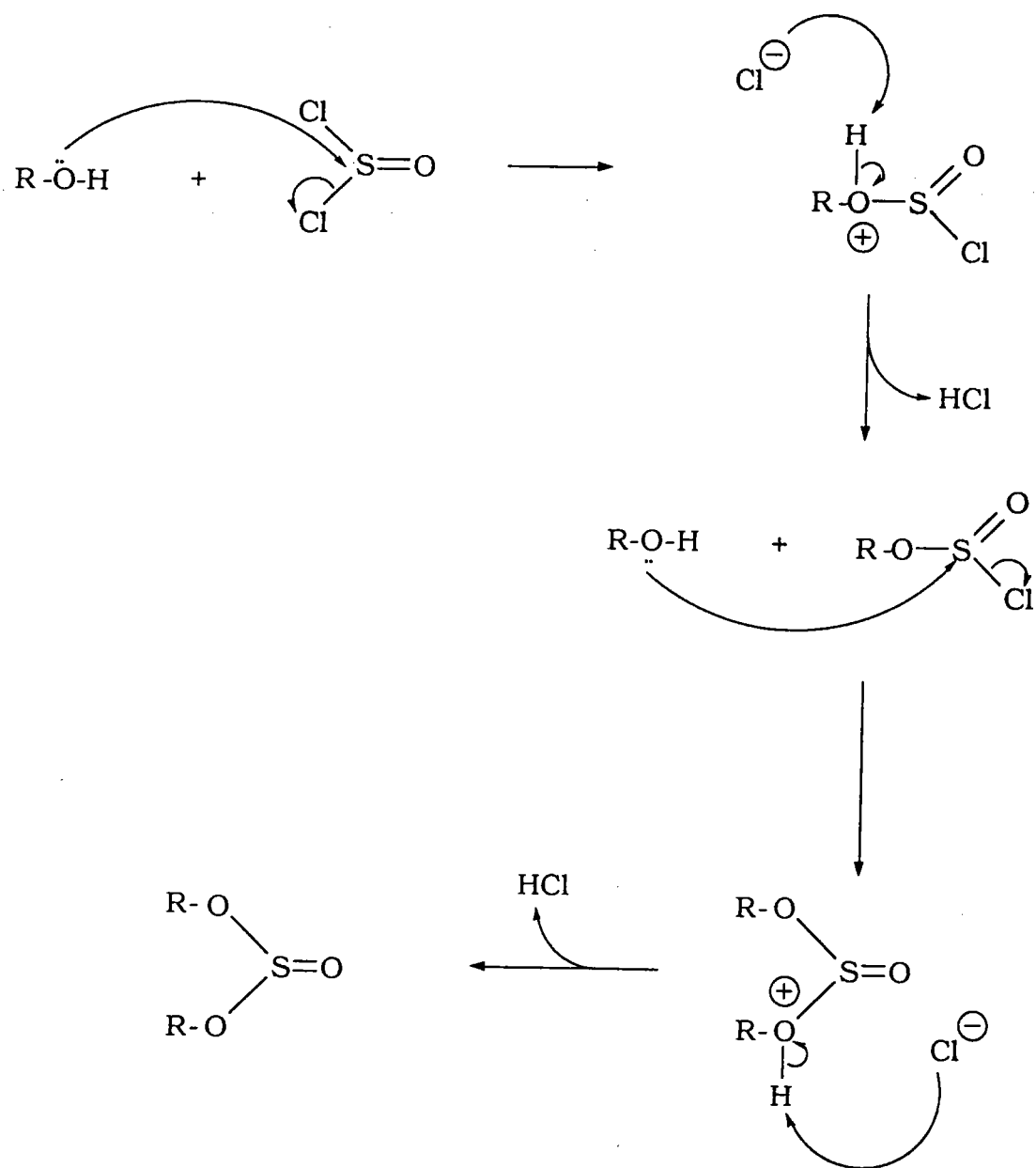


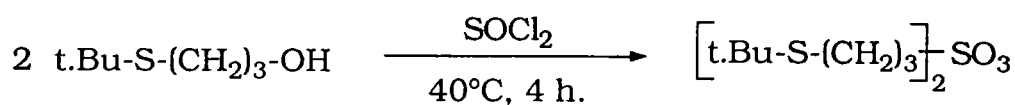
Essai 20 N°20 Rdt = 56%

III.3. ACTION DE SOCl₂

La méthode que nous avons utilisée est celle de C.M. Sutter *et al*³⁴ qui ont obtenu des sulfites par action du chlorure de thionyle sur un alcool, en l'absence de solvant (essai 21).

SCHEMA 6





Essai 21 N°21 Rdt = 50%

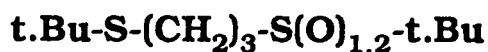
Il est nécessaire de bien contrôler la température de réaction, afin de limiter la formation de chlorure. Le mécanisme de cette réaction implique la substitution des deux atomes de chlore de SOCl_2 comme l'indique le schéma 6.

IV. REACTIONS A PARTIR DES CHLORURES SOUFRES

IV.1. OXYDATION PAR H_2O_2

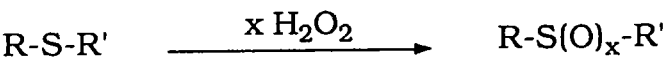
L'oxydation de l'atome de soufre de la chaîne carbonée conduit à la formation de sulfoxyde et de la sulfone. Dans notre cas, nous avons employé le peroxyde d'hydrogène comme agent oxydant³⁵.

En fait notre but était de préparer les composés suivants :



L'obtention de ces produits s'effectue en 2 étapes :

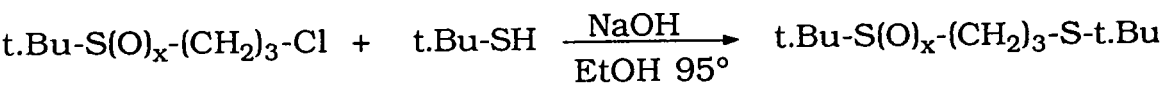
TABLEAU 4 : Synthèse de sulfones et sulfoxydes.



N°	Essais	R	R'	x	Rdt(%)*
2 2	2 2	t.Bu	(CH ₂) ₃ Cl	1	90
2 3	2 3	t.Bu	(CH ₂) ₃ Cl	2	85
2 4	2 4	t.Bu	CH ₂ =CH-CH ₂	1	65
2 5	2 5	t.Bu	CH ₂ =CH-CH ₂	2	60
2 6	2 6	phényl	CH ₂ CH ₂ OH	1	70
2 7	2 7	phényl	CH ₂ CH ₂ OH	2	63

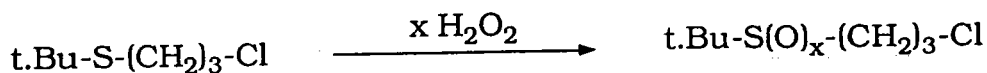
*Rendement en produit pur, par rapport au sulfure.

TABLEAU 5 : Synthèse de sulfones et sulfoxydes sulfurés.



N°	Essais	x	Rdt(%)*
2 8	2 8	1	75
2 9	2 9	2	70

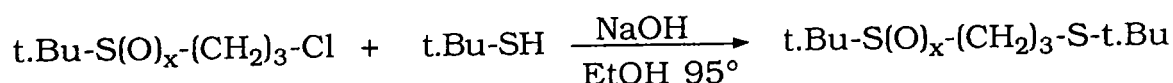
1ère étape : oxydation du chlorure soufré par H_2O_2 , ce qui conduit à la formation du chlorosulfoxyde **22** et de la chlorosulfone **23** :



Essais 22-23 **N° 22-23**

Rdt = 85-90%

2ème étape : action du tertiobutylmercaptate de sodium sur les composés **22** et **23** en milieu éthanolique :



Essais 28-29 **N° 28-29**

Rdt = 70-75%

D'autres oxydations ont été réalisées sur différents sulfures afin d'obtenir des sulfones et des sulfoxydes qui seront utilisés comme produits de départ pour d'autres réactions.

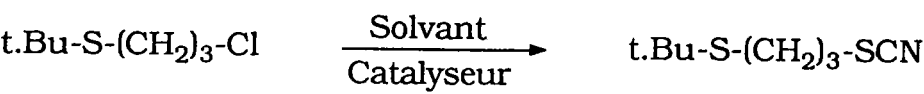
Tous les résultats sont présentés dans les tableaux 4 et 5.

IV.2. REACTIONS DE CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE (CTP)

IV.2.1. Action de l'iodure de potassium

Le dérivé iodé **30** a été préparé par action de l'iodure de potassium sur le chlorure **13**, dans un mélange eau/butanone (MEK), en présence de

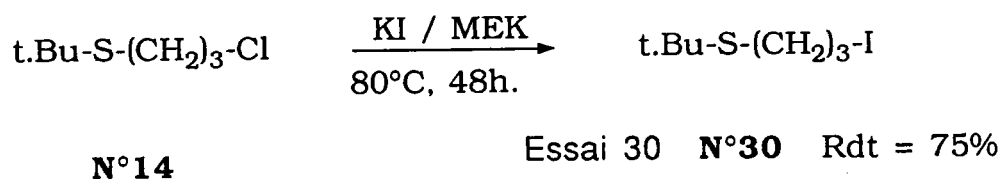
TABLEAU 6 : Synthèse d'un thiocyanate soufré.



N°	Essais	solvant	conditions	catalyseur	Rdt(%)*
3 2	3 2	DMSO	90°C/5 h	nBu ₄ NHSO ₄	0
3 2	3 3	Bz/eau	80°C/10 h	nBu ₄ NHSO ₄	0
3 2	3 4	CHCl ₃	60°C/15 h	nBu ₄ NHSO ₄	0
3 2	3 5	MEK/eau	76°C/48 h	DTPB	7 5

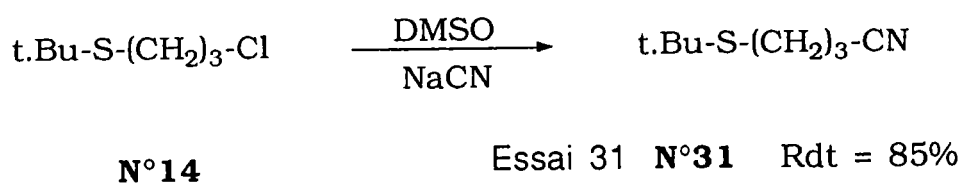
* Rendement en produit pur, par rapport au chlorure soufré.

bromure d'hexadodécyltributylphosphonium (BDTP)³⁶.



IV.2.2. Action du cyanure de sodium

Le nitrile **31** est obtenu par réaction du cyanure de sodium sur le chlorure soufré **13**³⁷ dans le diméthylsulfoxyde (DMSO).

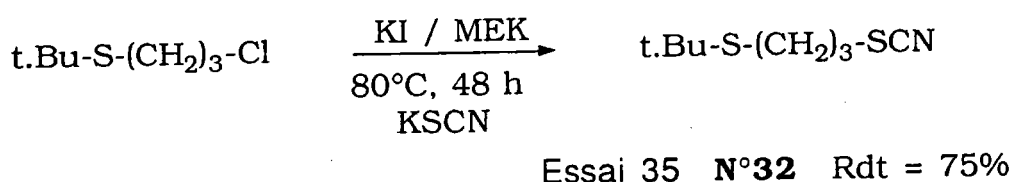
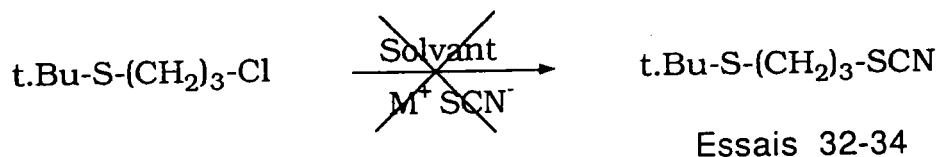


IV.2.3. Thiocyanation

Dans un premier temps nous avons fait réagir du thiocyanate de sodium avec le dérivé chloré (mêmes conditions que pour le nitrile **31**). Cependant malgré les nombreux essais effectués nous n'avons pas pu isoler le produit voulu (tableau 6).

En substituant l'atome de chlore par l'atome d'iode et en utilisant le thiocyanate de potassium, nous sommes parvenus à isoler le composé attendu³⁸ avec un rendement correct. La réaction est réalisée à ébullition dans la butanone.

Les réactions sont les suivantes :

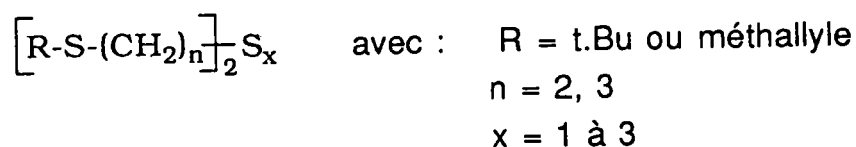


Les résultats sont rassemblés dans le tableau 6.

IV.2.4. Synthèse de polysulfures symétriques

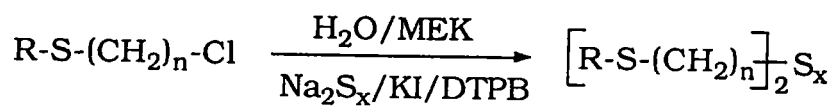
Les (poly)sulfures symétriques peuvent être obtenus à partir de chlorures, par réaction du système Na_2S_x à l'aide d'une réaction de catalyse par transfert de phase. Cette méthode donne de bons résultats en particulier avec le chlorure de méthallyle³⁹.

Dans notre cas nous voulions accéder à des produits du type :



Cependant, les conditions décrites précédemment³⁹ (CTP, Na_2S_x) appliquées aux chlorures correspondants ne conduisent pas à la formation de sulfures. Malgré l'utilisation de divers solvants (CH_2Cl_2 , CHCl_3 ,

TABLEAU 7 : Synthèse de (poly)sulfures soufrés.

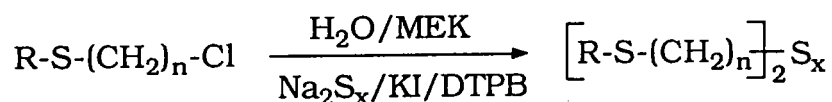


N°	Essais	R	n	x	T.C.(%)*
3 3	3 6	t.Bu	2	1	79
3 4	3 7	t.Bu	2	2	62
3 5	3 8	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	2	1	72
3 6	3 9	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	2	2	65
3 7	4 0	t.Bu	3	1	75
3 8	4 1	t.Bu	3	2	70
3 9	4 2	t.Bu	3	3	67
4 0	4 3	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	3	1	68
4 1	4 4	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	3	2	53

* Taux de conversion du chlorure soufré de départ.

toluène) et de catalyseurs de transfert de phase ($n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$, $n\text{Bu}_4\text{NCl}$) aucune réaction n'a lieu.

Nous avons résolu le problème en réalisant la réaction dans la butanone en présence de KI qui permet de transformer le chlorure en iodure plus réactif. Dans ces conditions et en utilisant le BDTP comme agent de transfert de phase⁴⁰, l'action du sulfure de sodium conduit aux dérivés **33** à **41**.



Essais 33-41 N° **33-41**

Dans le cas où $x = 1$ et 2 , nous obtenons majoritairement les produits attendus (sans trace de polysulfures), cependant pour $x = 3$, on a un mélange de di, tri et tétrasulfure, le trisulfure étant majoritaire^{40a}. La séparation de ces produits s'effectue par chromatographie sur colonne de silice.

Les résultats sont répertoriés dans le tableau 7.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS PHOSPHORÉS

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE DÉRIVÉS PHOSPHORES

I. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre était double ; d'une part nous voulions préparer des dérivés (thio)phosphorés pour réaliser des tests mécaniques et ainsi évaluer leurs propriétés additivantes et, d'autre part, nous voulions étudier la réactivité chimique de certains composés comme par exemple les acides dithiophosphoriques (ADTP).

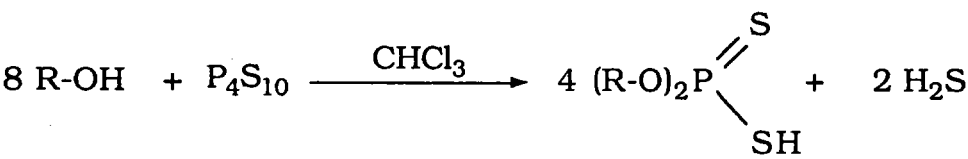
Au début de ce chapitre nous verrons la synthèse des produits de départ. Nous examinerons ensuite la réactivité des ADTP et de leurs homologues triesterifiés, et nous terminerons par une brève étude sur des produits contenant deux atomes de phosphore.

II. PRÉPARATION DES PRODUITS PHOSPHORES DE DÉPART

II.1. SYNTHÈSE DES ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES.

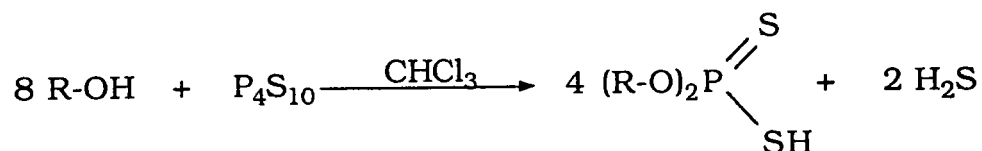
L. Carius⁴¹ fut le premier (1861) à isoler un acide dithiophosphorique par réaction du décassulfure de phosphore (P_4S_{10}) sur des alcools selon le schéma général suivant⁴²:

TABLEAU 8 : Synthèse des acides dialkyldithiophosphoriques.



N°	Essais	R	Eb°C/mm Hg	Rdt(%)*
4 2	4 5	Me	52/5	88
4 3	4 6	Et	60/1	85
4 4	4 7	i.Pr	71/3	80
4 5	4 8	t.BuS(CH2)3	/	95

* Rendement en produit pur, par rapport à l'alcool.



De nos jours cette réaction est toujours utilisée et on peut faire réagir sur P_4S_{10} , non seulement les alcools aliphatiques⁴²⁻⁴⁶, mais aussi les phénols^{43,47}, des alcools contenant des liaisons doubles⁴⁸ ou triples⁴⁸ et des diols⁴⁹⁻⁵¹.

De nombreux acides peuvent être ainsi obtenus, les conditions opératoires variant selon la nature et la réactivité de l'alcool utilisé. Cependant, quel que soit l'alcool de départ, ces produits sont généralement instables à l'air. Ils sont conservés à basses températures ou sous forme de sels de sodium ou de pyridinium beaucoup plus stables.

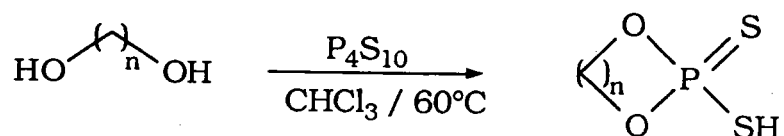
II.1.1. Action de P_4S_{10} sur des alcools aliphatiques

Le décasulfure de phosphore entre en réaction avec les alcools aliphatiques et d'une manière générale avec tous les alcools, en tant qu'électrophile.

Nous avons ainsi préparé une série d'acides dithiophosphoriques selon la réaction citée ci-dessus.

Les acides **42** à **45** préparés, ainsi que les rendements sont rassemblés dans le tableau 8.

TABLEAU 9 : Essais de synthèses d'ADTP cycliques.

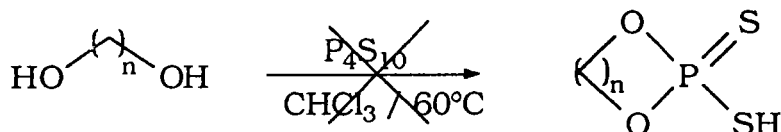


N°	Essais	n	conditions	Rdt(%)
(47)	5 0	2	CHCl ₃ /60°C	0
(48)	5 1	3	CHCl ₃ /60°C	0
(49)	5 2	4	CHCl ₃ /60°C	0
(50)	5 3	8	CHCl ₃ /60°C	0
(47)	5 4	2	Toluène/75°C	0
(47)	5 5	2	Pyridine/115°C	0

II.1.2. Action de P_4S_{10} sur des diols linéaires

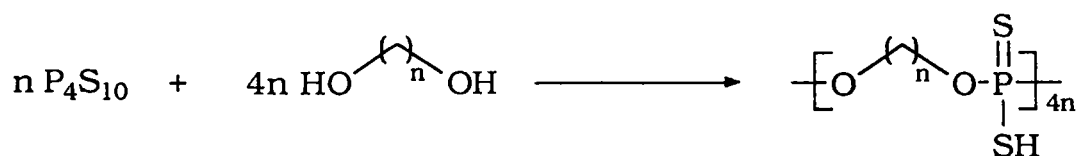
Afin d'élargir la gamme de nos acides dithiophosphoriques, nous avons fait réagir le décassulfure de phosphore sur des diols du type $HO-(CH_2)_n-OH$. Ces derniers permettraient d'obtenir des acides dont l'atome de phosphore serait contenu dans un hétérocycle⁴⁹⁻⁵¹.

Nous avons appliqué la méthode classique qui consiste à faire réagir P_4S_{10} à $60^\circ C$ dans le chloroforme, mais sans résultat :



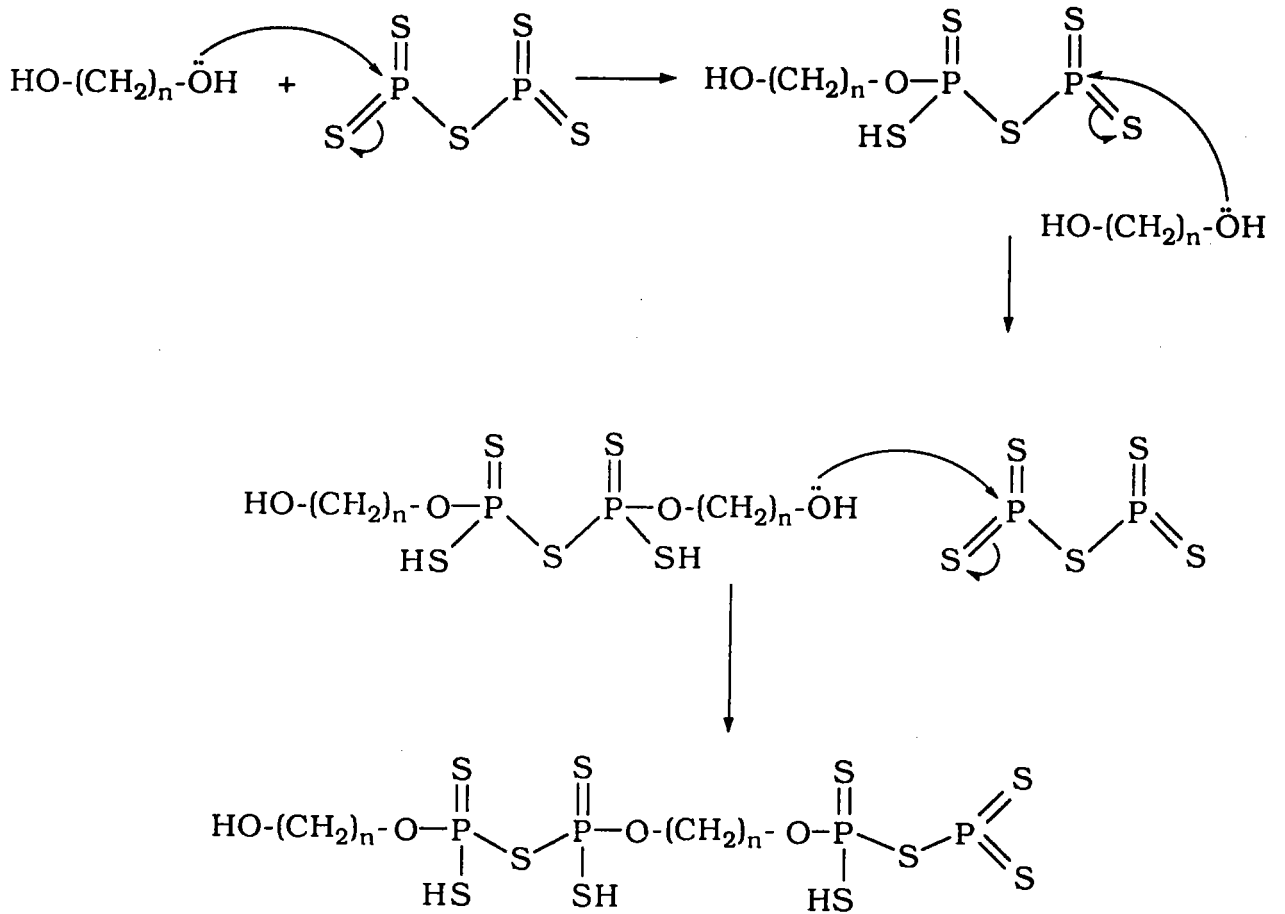
Essais 50 à 55 N° (47)-(50)

Nous avons vérifié⁵³, que cette méthode n'aboutissait pas aux composés attendus, mais vraisemblablement à des résidus de type polymériques. Des essais réalisés dans le toluène et dans lesquels la température de réaction a été modifiée conduisent aux mêmes résultats :

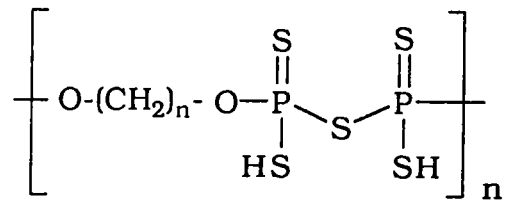


Les différents essais réalisés se trouvent dans le tableau 9.

SCHEMA 7



Dans le cas de $n = 2$ ou 3 , on obtient un polymère ayant le motif élémentaire suivant :

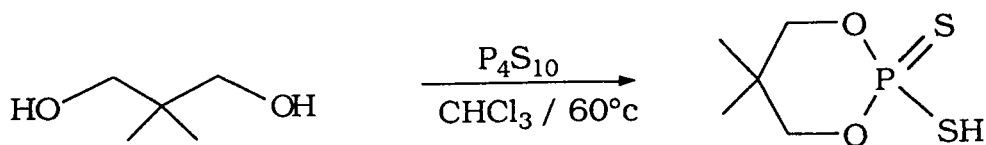


Suivant le nombre de groupements méthylènes, deux mécanismes peuvent s'envisager pour la formation de polymères et sont décrits dans les schémas 7 et 8 (ces mécanismes sont présentés avec P_2S_5 par souci de clarté) .

Remarque : La facilité d'obtention de ces polymères s'explique également par la faible solubilité des diols dans les solvants usuels.

II.1.3. Action de P_4S_{10} sur le 2,2-diméthylpropane-1,3-diol

Cette réaction a été largement décrite dans les années soixante^{50,54,55}. Dans le mode opératoire décrit par R.S. Edmunson⁵⁴, nous avons remplacé le toluène par le chloroforme plus facile à éliminer. Dans ce cas, contrairement aux diols linéaires, nous obtenons bien l'acide dithiophosphorique cyclique avec un bon rendement.

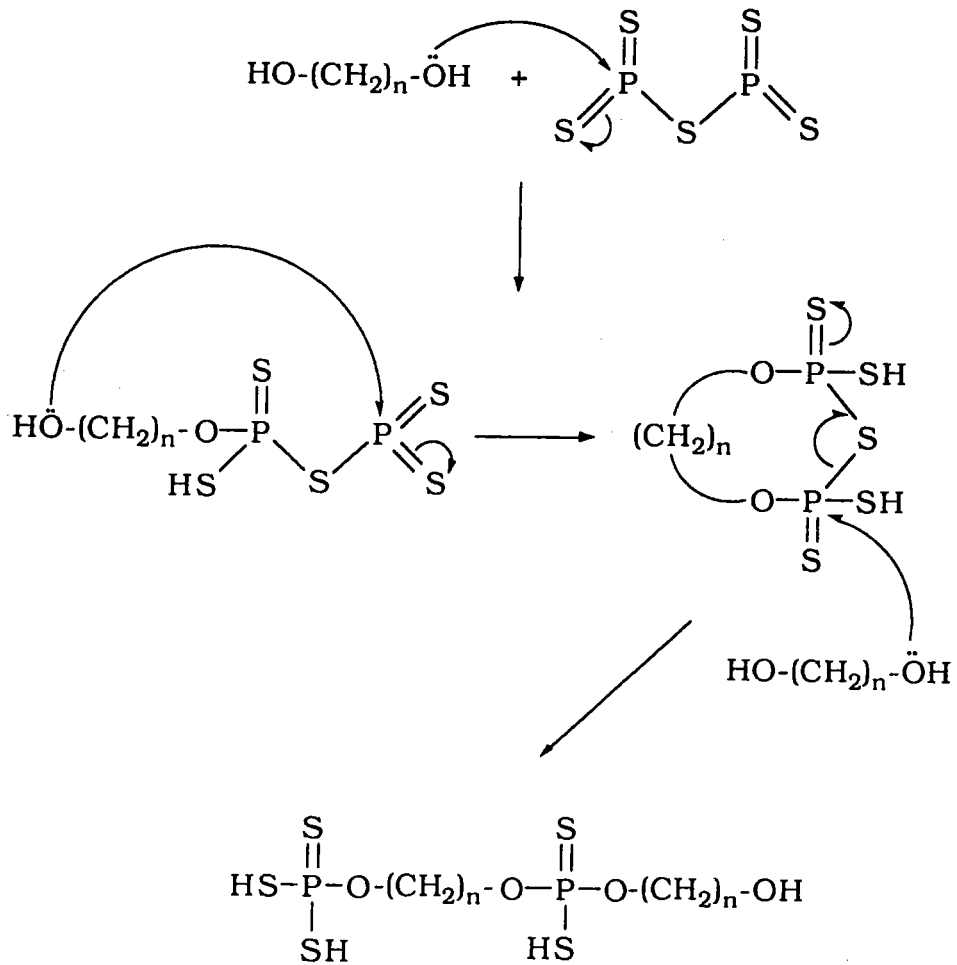


Essai 56 **N°51** Rdt = 64%

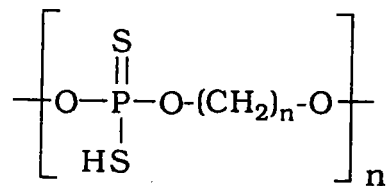
II.2. SYNTHÈSE DES DIALKYLCHLORO(THIO)PHOSPHATES

Les dialkylchloro(thio)phosphates sont obtenus par réaction de divers alcools avec des dérivés inorganiques du phosphore⁵⁶⁻⁵⁸ ($POCl_3$, $PSCl_3$, PCl_3 ...)

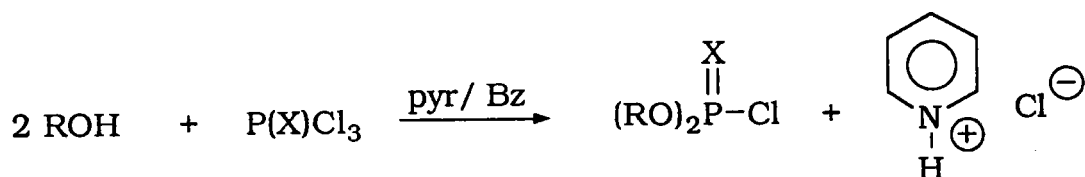
SCHEMA 8



Dans le cas de $n > 3$, on obtient un polymère
ayant le motif de base suivant :

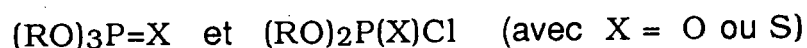


Nous avons effectué la réaction suivante :



Essais 57-60 N° 52-55

En fin de réaction nous obtenons en fait un mélange des deux produits suivants :

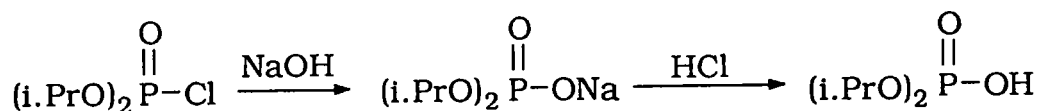


Dans le cas des produits légers (R = Et ou i.Pr) la séparation se fait par distillation sous pression réduite.

Les résultats se trouvent dans le tableau 10.

II.3. HYDROLYSE DES DIALKYLCHLOROPHOSPHATES

L'hydrolyse est réalisée en deux temps (le premier servant également à purifier le produit) selon le schéma suivant :

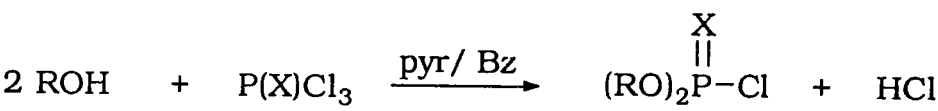


Essai 61 N°56 Rdt = 83%

II.4. SYNTHÈSE DES DIALKYLPHOSPHITES

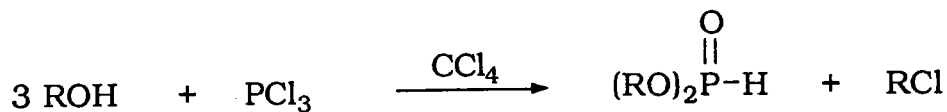
Ces produits sont accessibles par la méthode préconisée par H.C. Cook *et al* 59, qui consiste à faire réagir 3 moles d'alcools avec 1 mole de PCl_3 (sans base tertiaire) :

TABLEAU 10 : Synthèse des dialkyl(thio)chlorophosphates



N°	Essais	R	X	Rdt(%) *
5 2	5 7	Et	O	74
5 3	5 8	Et	S	60
5 4	5 9	i.Pr	O	59
5 5	6 0	i.Pr	S	62

* Rendement en produit pur, par rapport à l'alcool.



Essais 62-63 N°57-58

Rdt = 78-91%

Les résultats se trouvent dans le tableau 11 .

III. ETUDE DE LA REACTIVITE DES ACIDES DIALKYLES DITHIOPHOSPHORIQUES

III.1. INTRODUCTION

Quelques travaux font mention de la réactivité des acides dithiophosphoriques (ADTP), et notamment de l'addition de ces acides sur des liaisons insaturées carbone-carbone. Ce sont des réactions ioniques se produisant sur une double liaison activée ou non par des substituants donneurs ou accepteurs^{60-62b} et des réactions radicalaires catalysées par des composés du type peroxydes^{63,64} ou azobisisobutyronitrile (AIBN).

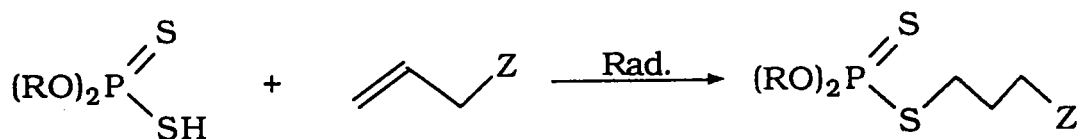
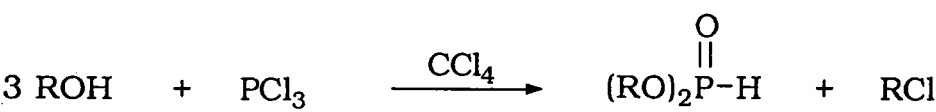


TABLEAU 11 : Synthèse des dialkylphosphites

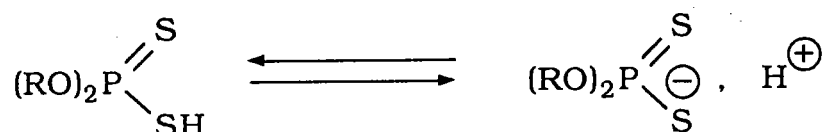


N°	Essais	R	Rdt(%)*
5 7	6 2	Et	91
5 8	6 3	i.Pr	78

* Rendement en produit pur, calculé par rapport à l'alcool.

Ces réactions conduisent, en principe, à la formation de O,O,S-triesters des acides dithiophosphoriques.

Les ADTP sont des acides forts⁶⁰. La liaison "S-H" subit facilement des coupures hétérolytiques, car le système "P(S)SH" est très polarisable :



Les ADTP réagissent avec les halogénures d'alkyles ou d'aryles selon un mécanisme de substitution nucléophile (S_N2)⁶⁵⁻⁶⁷.

Enfin, une des réactions qui a été le plus étudiée, est l'addition de ces acides sur des époxydes et épisulfures conduisant aussi, dans la plupart des cas, à la formation de triesters des ADTP^{68,69}.

On peut noter que les ADTP entrent dans la préparation des dialkyles dithiophosphates métalliques qui sont très utilisés en lubrification comme additifs anti-usure et extrême-pression^{70,71}.

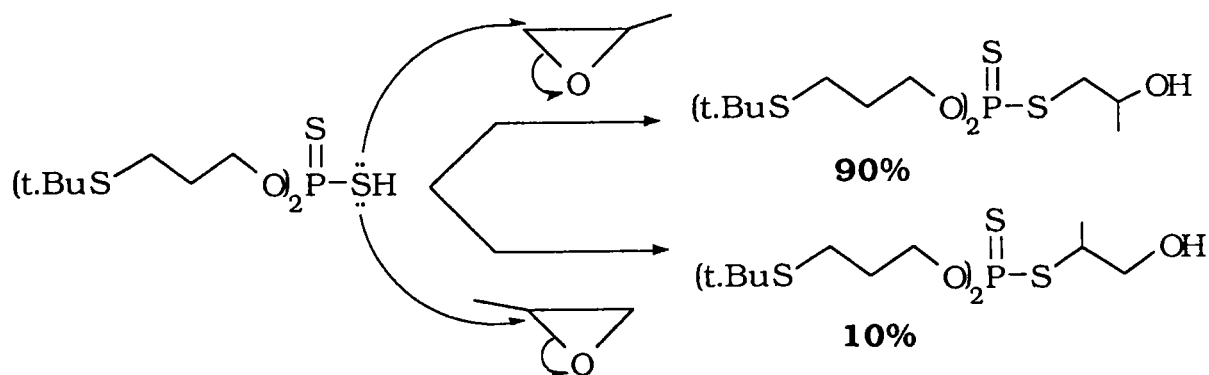
En ce qui nous concerne, nous avons étudié la réactivité des ADTP vis-à-vis des produits suivants :

- des époxydes fonctionnalisés ou non,
- des alcènes fonctionnalisés ou non (additions radicalaires, ioniques et de "Michaël")^{62a,b},
- des chloroalcools.

III.2. REACTIVITE VIS-A-VIS DES EPOXYDES

III.2.1. Action des ADTP sur l'oxyde de propylène

La réaction que nous avons étudiée met en jeu l'oxyde de propylène et l'acide dithiophosphorique suivant : $(t.BuSCH_2CH_2CH_2O)_2P(S)SH$. Nous avons choisi cette réaction car elle est simple et rapide pour préparer des triesters d'ADTP. Cette réaction a déjà fait l'objet de plusieurs études au LCO72. En outre, il a été démontré par RMN ^{13}C et RMN ^{31}P , que dans ce cas l'attaque se fait principalement sur le carbone le moins encombré, avec un rapport 90/10 environ, selon le schéma suivant :



Essai 64 N°59 Rdt = 96%

Cette réaction est particulièrement intéressante car elle ne nécessite ni solvant, ni catalyseur.

La réaction doit être maintenue en-dessous de la température d'ébullition de l'oxyde de propylène (34°C), car elle est très exothermique.

Il faut noter que malgré les nombreux essais de séparation des deux isomères, soit par chromatographie sur colonne, soit par blocage sélectif d'un des alcools, nous ne sommes pas parvenus à isoler les 2 produits. Par conséquent, dans certaines réactions décrites plus en avant, nous avons travaillé directement sur le mélange.

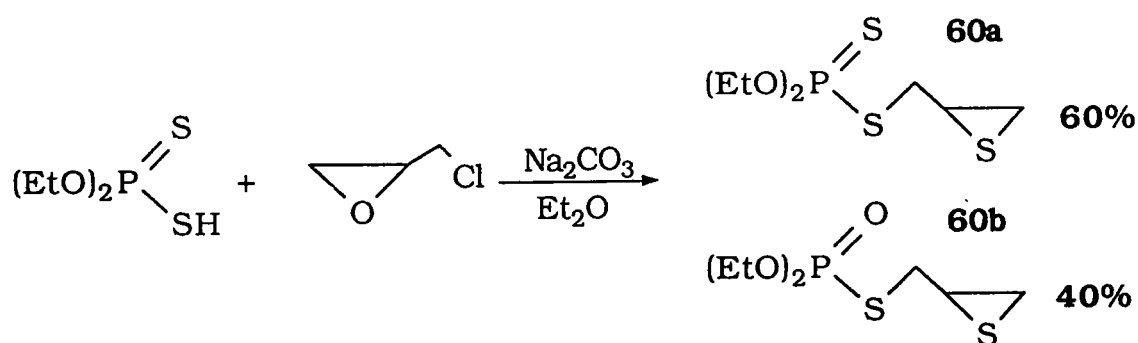
III.2.2. Réaction avec l'épichlorhydrine

A. Nuretdinova a constaté qu'en remplaçant dans la réaction précédente l'acide libre $(RO)_2P(S)-SH$ par son sel alcalin^{73,74}, une réaction de thioépoxydation se produit (échange d'oxygène par le soufre).

Nous avons effectué un même type de réaction à partir de l'acide O,O- diéthylthiophosphorique, que nous avons fait réagir sur le 1-chloro-2,3-époxypropane (ou épichlorhydrine) dans l'acétone en présence de carbonate de sodium.

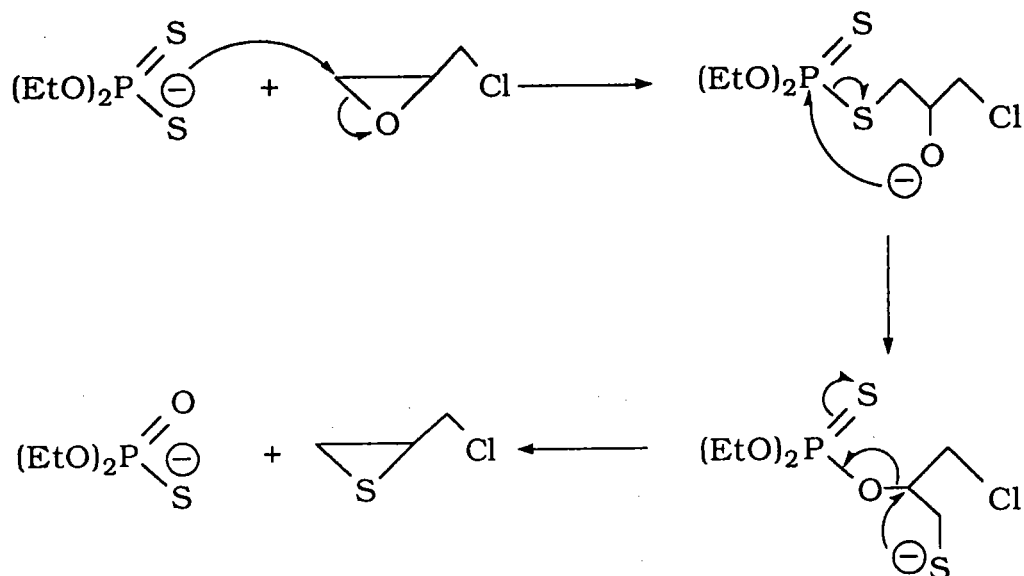
Notre objectif était d'étudier la sélectivité de cette réaction : compétition entre la thioépoxydation et la substitution de l'atome de chlore par l'ion $^-(RO)_2P(S)S^-$. En fait nous avons obtenu un mélange équimolaire de deux triesters : un triester dithiophosphorique et un thiophosphorique.

Le schéma de la réaction est le suivant :

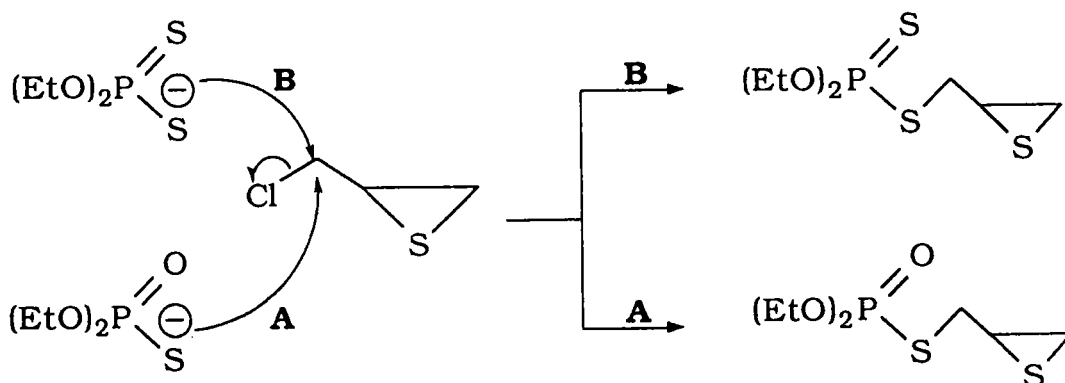


Essai 65 Rdt = 65%

- dans un premier temps, on peut envisager une thioépoxydation de l'épichlorhydrine avec formation d'épithiochlorhydrine :



- puis on a substitution du chlore de l'épithiochlorhydrine par les 2 anions présents dans le milieu réactionnel.

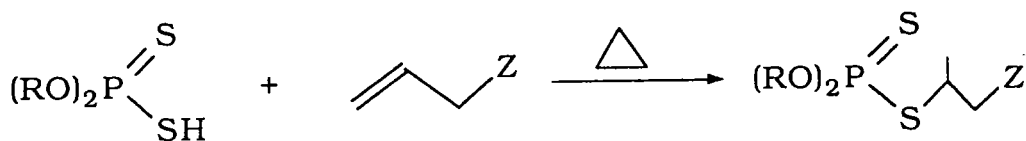


Ces deux produits sont très facilement séparables par chromatographie sur colonne de silice et sont obtenus quasiment purs (voir analyses RMN ^{13}C et ^{31}P).

III.3. REACTIVITE VIS-A-VIS DE SYSTEMES ETHYLENIQUES

III.3.1. Addition électrophile

Les acides dithiophosphoriques s'additionnent sur les oléfines allyliques substitués^{62a,b} en conduisant aux O,O,S-triesters à une addition de type "Markovnikoff". La réaction est effectuée à 100°C sans catalyseur ni solvant.

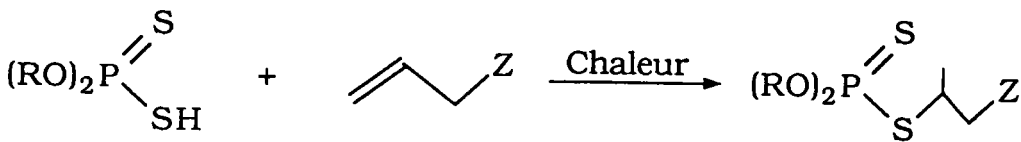


Essai 66-73 N° 61-68

Rdt = 0-88%

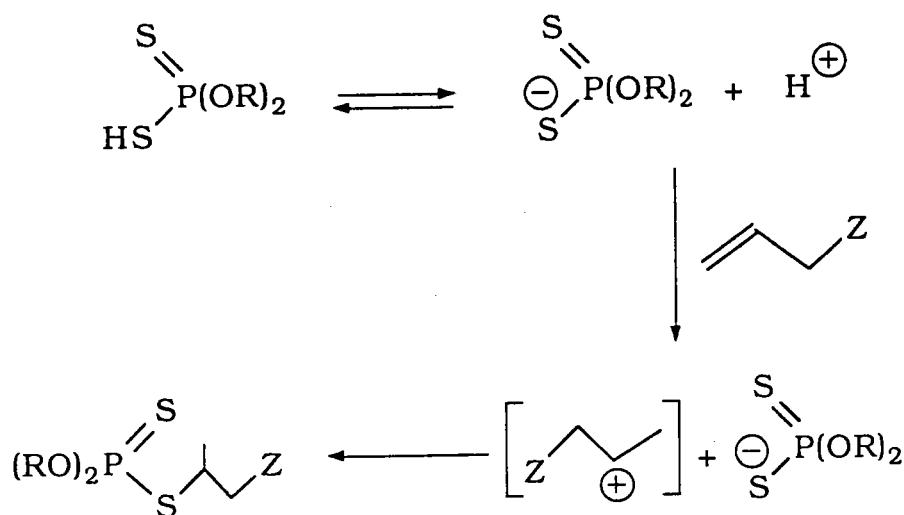
Le mécanisme de cette réaction est le suivant :

TABLEAU 12 : Addition des ADTP sur des oléfines allyliques.



N°	Essais	R	Z	Rdt(%)*
6 1	6 6	t.BuS(CH ₂) ₃	OEt	65
6 2	6 7	t.BuS(CH ₂) ₃	SMe	78
6 3	6 8	t.BuS(CH ₂) ₃	CN	88
(64)	6 9	t.BuS(CH ₂) ₃	I	0
6 5	7 0	Et	CN	70
6 6	7 1	Et	t.BuS	86
(67)	7 2	Et	t.BuSO	0
(68)	7 3	Et	t.BuSO ₂	0

* Rendement en produit isolé pur, calculé par rapport à l'ADTP.



Dans le tableau 12 nous constatons que les rendements sont satisfaisants et varient selon l'acide utilisé et l'oléfine. Ceci excepté pour le cas de l'iodure d'allyle pour lequel nous obtenons une huile non identifiable, sans doute un résidu polymérique. De plus lorsque les oléfines de départ sont une sulfone ou un sulfoxyde, il n'y a pas réaction et on récupère les réactifs de départ.

* CAS PARTICULIERS :

Addition sur le oct-1-ène :

Dans ce cas précis nous obtenons, dans les mêmes conditions, un mélange de deux triesters de l'ADTP suite à un réarrangement du carbocation intermédiaire :

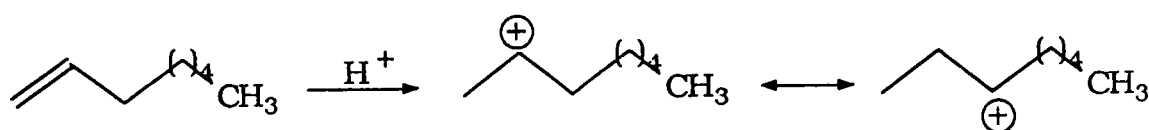
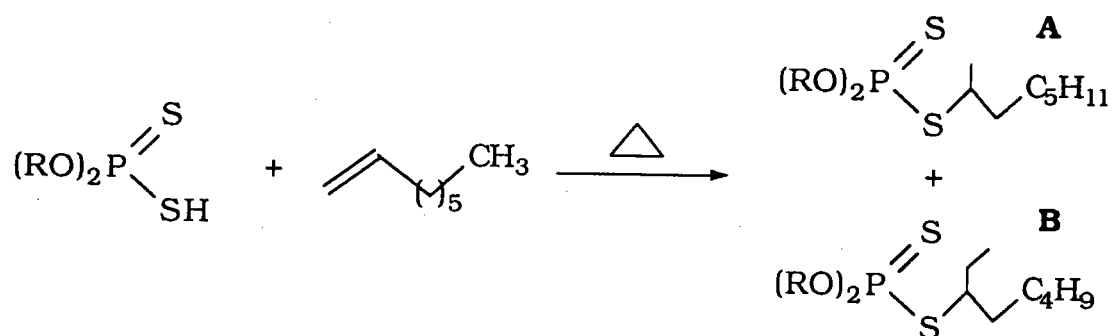


TABLEAU 13 : Addition des ADTP sur l'oct-1-ène

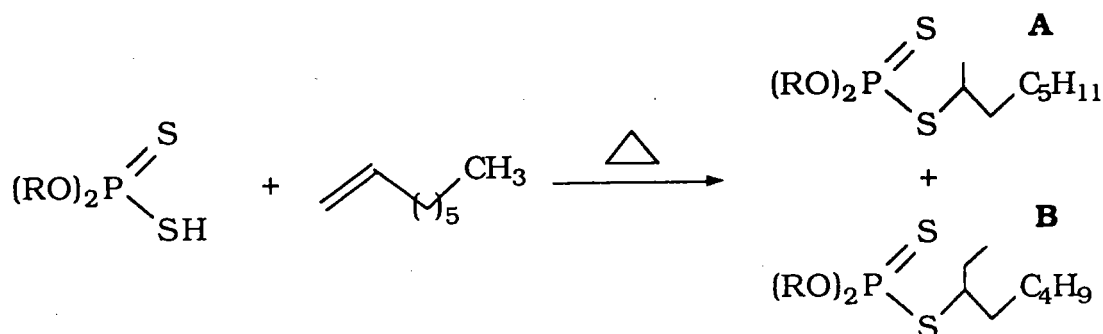


N°	Essais	R	A(%)*	B(%)*	Rdt(%)**
69	74	t.BuS(CH ₂) ₃	90	10	80
70	75	Et	67	33	80

* Calculé par RMN 31P.

** Rendement calculé par rapport à l'ADTP de départ.

Nous avons donc deux isomères dont les proportions sont variables suivant l'acide dithiophosphorique utilisé. Les pourcentages relatifs ont été déduits de l'étude par RMN ^{31}P .



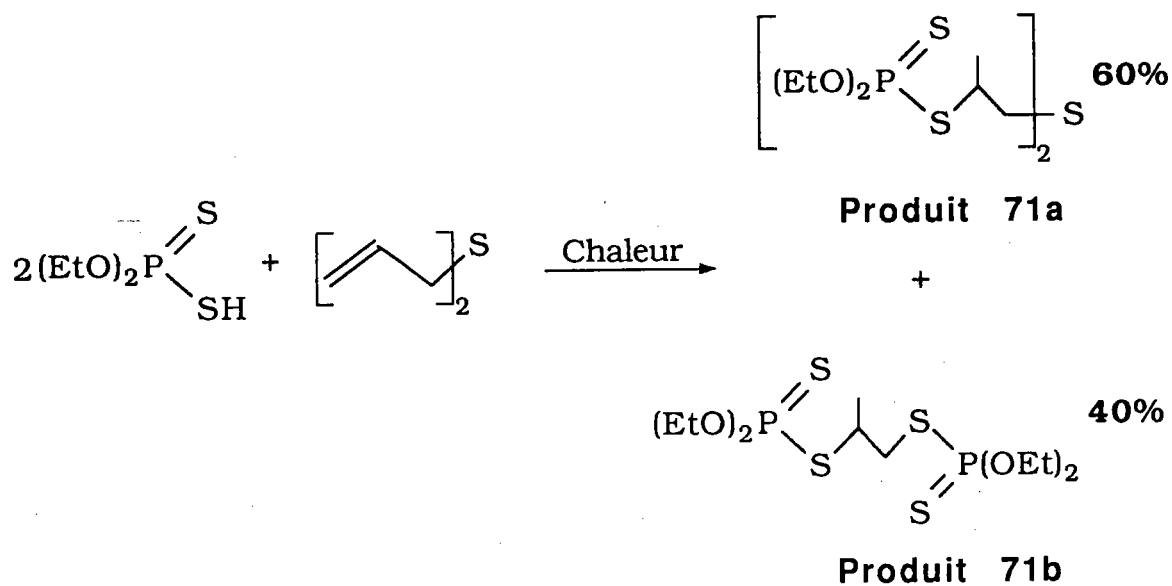
Essais 74-75 N° 69-70

Rdt = 80%

Les résultats sont mentionnés dans le tableau 13.

Addition sur le sulfure d'allyle :

L'addition de deux moles d'acide dithiophosphorique conduit à la formation d'un mélange de 2 triesters : à côté du produit **71a** attendu, nous obtenons le produit **71b**.

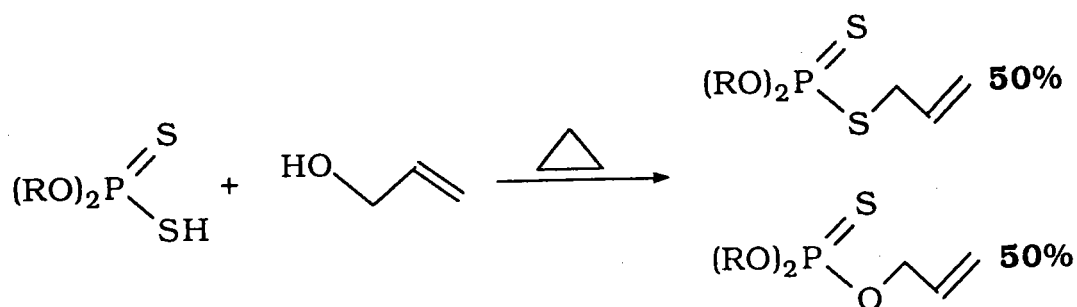


Essai 76 N°71a,b Rdt = 75%

Addition sur l'alcool allylique

Afin d'obtenir des triesters phosphorés contenant une fonction hydroxyle, nous avons additionné un acide dithiophosphorique sur l'alcool allylique suivant la même méthode que celle décrite précédemment (§ III.3.1.).

En fait nous n'obtenons pas l'alcool phosphoré attendu, mais un mélange équimolaire de triesters mono et dithiophosphorique :



Essais 77-78 Rdt = 42-48%

N°72-73

La composition de ce mélange nous a été confirmée par la SM/IC et la RMN ^{31}P . Nous pouvons supposer que le mécanisme de cette réaction passe par une déshydratation de l'alcool allylique avec formation d'un carbocation intermédiaire, puis attaque de l'anion dithiophosphoryle " $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}^-$ " pour former le O,O,S-triester de l'acide dithiophosphorique (**72a** et **73a**) :

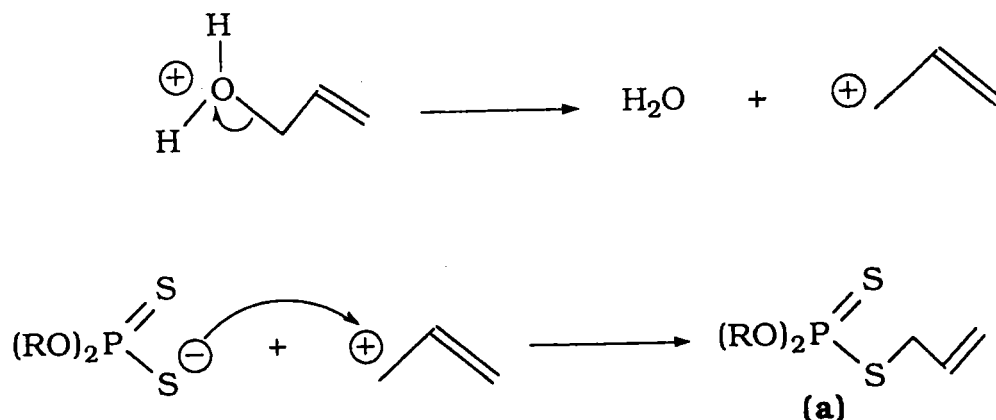
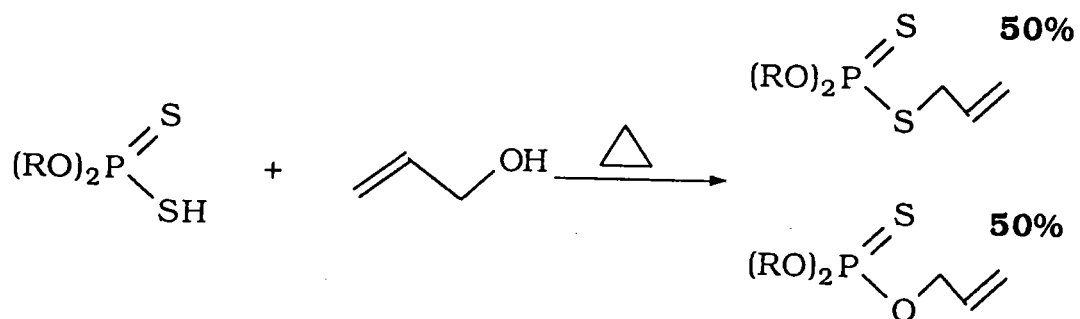


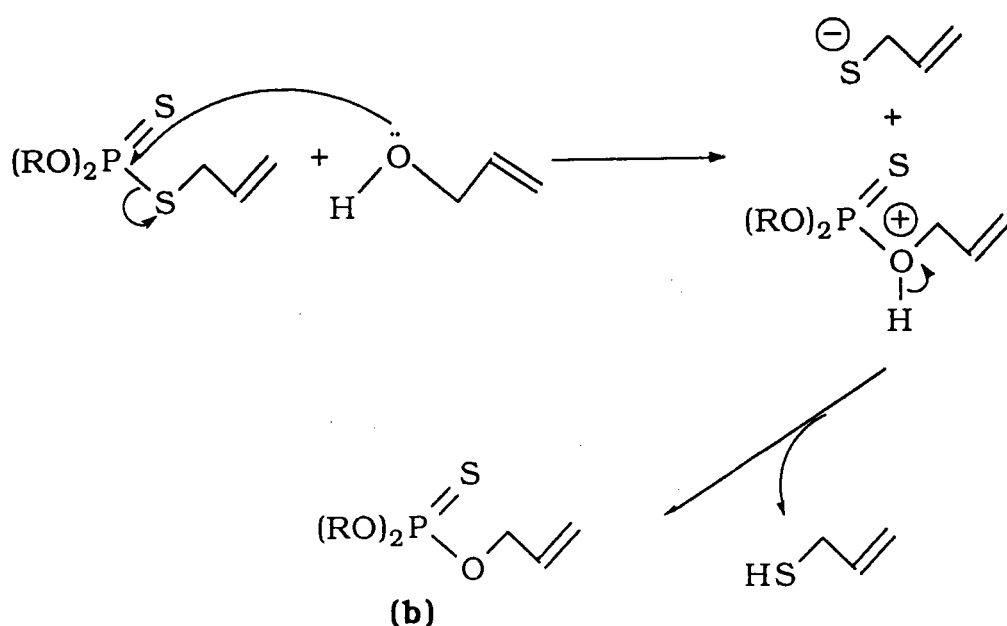
TABLEAU 14 : Réaction entre les ADTP et l'alcool allylique



N°	Essais	R	Rdt(%)*
7 2	77	Et	48
7 3	78	t.BuS(CH ₂) ₃	42

* Taux de conversion de l'ADTP de départ.

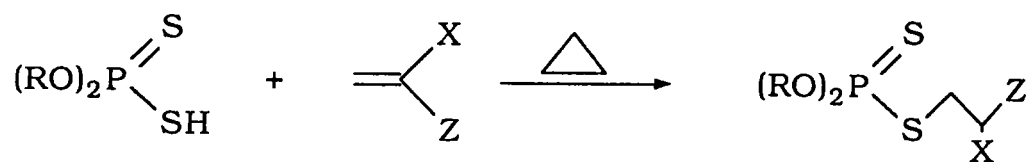
Enfin le triester précédemment formé va réagir avec l'alcool allylique encore présent dans le milieu réactionnel pour donner des O,O,O, triesters de l'acide thiophosphorique **(b)**:



L'allyle mercaptan formé est éliminé au fur et à mesure qu'il se forme (par évaporation).

Le tableau 14 reprend les rendements et les produits formés.

TABLEAU 15 : Addition des ADTP sur des alcènes conjugués.

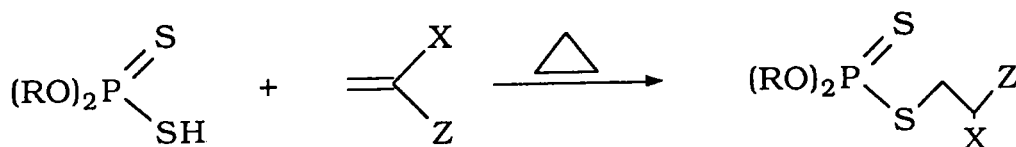


N°	Essais	R	X	Z	Rdt(%)*
7 4	7 9	t.BuS(CH ₂) ₃	Me	C N	80
7 5	8 0	-CH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ -	H	CCOMe	67
7 6	8 1	-CH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ -	Me	C N	72

* Rendement en produit isolé pur, calculé par rapport à l'ADTP .

III.3.2. Addition de type "Michaël"

L'addition des ADTP sur des alcènes conjugués conduit à la formation de O,O,S triesters selon une addition de type "Michaël"^{62ab}. Nous avons opéré sans solvant et en chauffant à température variable selon l'oléfine utilisée pendant 12 heures.

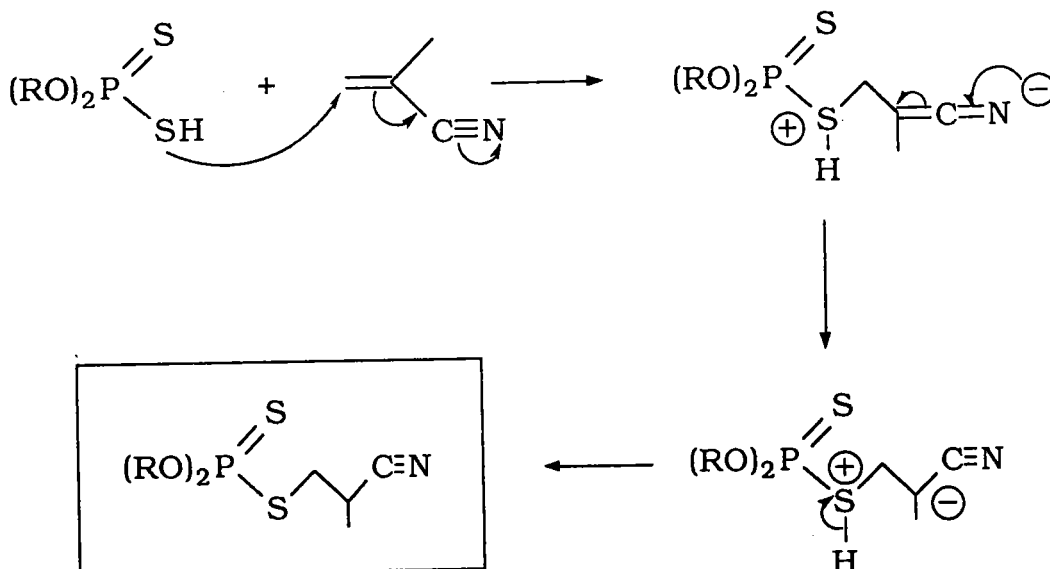


Essais 79-81 N° 74-76

Rdt = 67-80%

Dans ce cas nous avons ajouté un agent stabilisant (EMHQ) pour éviter la production de dérivés polymériques. Les rendements sont satisfaisants et la pureté des composés formés (contrôlée par RMN 31P) également (tableau 15).

L'addition de "Michaël" se fait selon le mécanisme suivant (cas de l'acrylonitrile) :

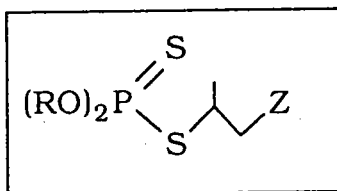


Essai 81

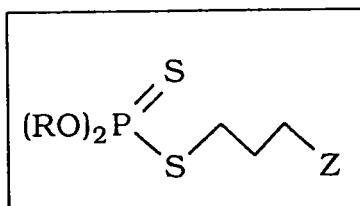
III.3.3. Addition radicalaire

III.3.3.1. Introduction

Nous avons vu que l'addition électrophile d'un ADTP sur une liaison double allylique conduisait principalement à la formation du produit de type "Markovnikov" ayant la structure suivante :



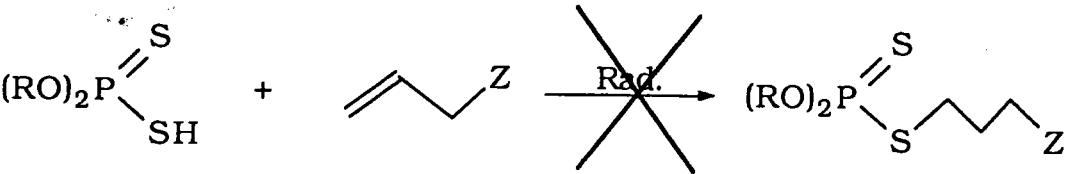
C'est dans le but de préparer les isomères de ces composés que nous avons réalisé des réactions d'additions radicalaires^{63,64} pour obtenir des produits de structure suivante :



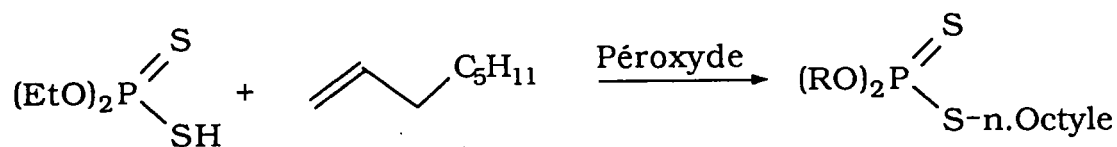
III.3.3.2. Etude et résultats

L'addition radicalaire des ADTP sur des oléfines a été étudiée au début des années 50^{63,64}. Les auteurs ont utilisé le peroxyde de cumène comme initiateur de radicaux libres et ont effectué la réaction suivante :

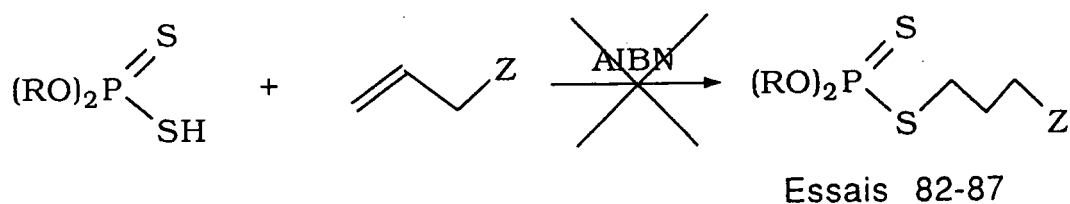
TABLEAU 16 : Addition radicalaire des ADTP sur des oléfines.



Essais	R	Z	initiateur	condition
8 2	t.BuS(CH ₂) ₃	CN	AIBN	60°C/18 h
8 3	t.BuS(CH ₂) ₃	CN	péroxyde	65°C/10 h
8 4	t.BuS(CH ₂) ₃	CN	hν	60°C/2 h
8 5	Et	CN	AIBN	60°C/18 h
8 6	Et	C ₅ H ₁₁	AIBN	60°C/18 h
8 7	Et	C ₅ H ₁₁	péroxyde	65°C/10 h



En plus de peroxyde nous avons utilisé l'AIBN comme initiateur de radicaux libres. Cependant, malgré de nombreux essais réalisés, nous n'avons, dans aucun cas, réussi à préparer de produit issu d'une addition radicalaire (voir le tableau 16).

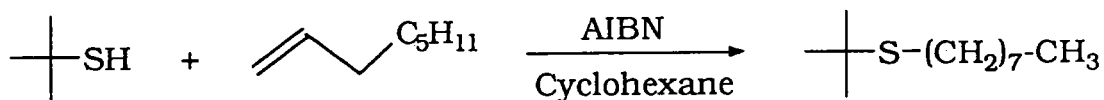


Nous avons par conséquent repris le mode opératoire préconisé par W.E. Bacon⁶³ qui a fait réagir l'acide diéthylthiophosphorique sur l'oct-1-ène, en présence de peroxyde de cumène sans plus de résultat.

Notre échec peut être expliqué par les résultats d'études entreprises précédemment. En effet W.M. Lesuer⁶⁰ en 1952 a décrit l'influence du sesquisulfure de phosphore sur la formation de radicaux libres. En particulier, lors de la préparation de l'acide dithiophosphorique, de nombreuses impuretés se trouvent dans la solution, avec entre autres P_4S_3 qui se forme au cours de la dissolution du décassulfure de phosphore dans la solution contenant l'alcool⁷⁵. Or ce produit, même en faible quantité (0,2%), est connu comme étant un inhibiteur de radicaux libres, ce qui expliquerait, d'après les auteurs, qu'il n'y ait pas réaction radicalaire.

Par conséquent, nous pensons que, malgré le soin que nous avons apporté à la purification des acides dithiophosphoriques (distillation sous pression réduite, lavage avec une solution de carbonate de sodium et régénération de l'acide), il reste toujours des traces de P_4S_3 . Actuellement nous essayons de trouver un procédé qui nous permettrait d'éliminer en totalité cette impureté.

Note: Afin de vérifier notre mode opératoire, nous avons additionné radicalairement le tertiobutylmercaptan sur l'oct-1-ène en présence d'AIBN dans le cyclohexane, et nous avons bien obtenu le produit d'addition de type "anti-Markovnikoff".



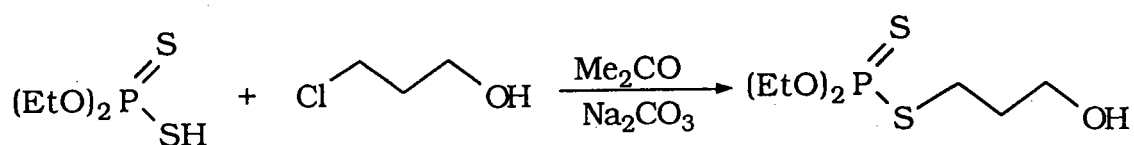
III.3.4. Conclusion

Cette étude nous a permis de montrer que l'addition des ADTP sur une double liaison carbone-carbone était un moyen rapide et aisé d'accéder à de nombreux triesters d'acides dithiophosphoriques possédant un nombre élevé d'hétéroatomes. Ceci est intéressant industriellement, car comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, la tendance actuelle va vers la préparation d'additifs (thio)phosphorés les plus divers⁷⁶.

III.4. REACTION AVEC LE 3-CHLORO PROPAN-1-OL

Cette réaction a été étudiée par H.J. Hoegberg *et al* 66 en 1951. Elle consiste à substituer l'atome de chlore d'un chloroalcool par le groupement : $(RO)_2P(S)S-$. La réaction a lieu dans l'acétone anhydre en présence de Na_2CO_3 et à reflux pendant 18 heures.

Nous avons effectué la réaction suivante :

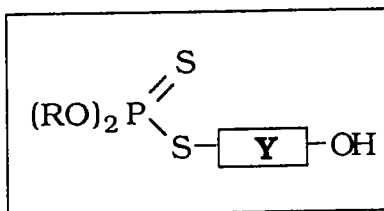


Essai 89 N°78 Rdt = 85%

Le triester ainsi obtenu est facilement purifié par chromatographie sur colonne de silice.

IV. REACTIVITE DE TRIESTERS D'ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES

Ces dérivés peuvent présenter un intérêt certain pour accéder à d'autres triesters. Dans ce but, nous avons testé la réactivité des composés hydroxylés suivants :

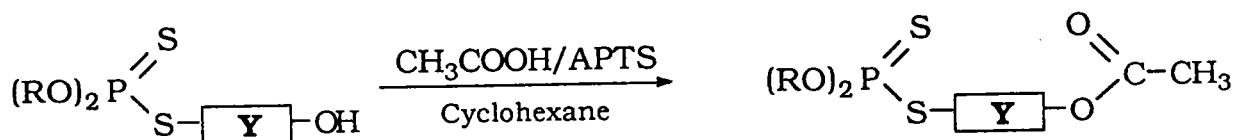


Avec : "A" ; R = Ethyl et Y = $-(CH_2)_3-$

"B" ; R = t.Bu-S-(CH₂)₃ et Y = $-\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}_2-$
 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-$

IV.1. REACTION D'ESTERIFICATION

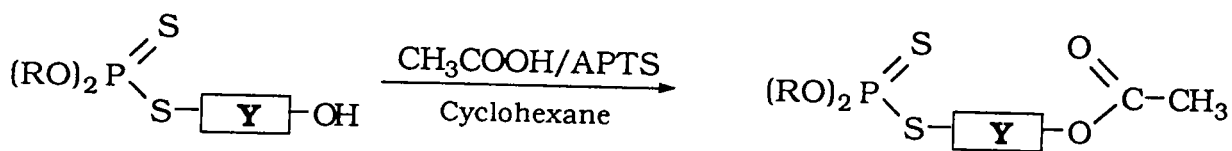
Les dérivés thiophosphorés "A" et "B" sont facilement estérifiables par l'acide acétique, dans le cyclohexane et en présence d'APTS³².



Essais 90-91 N° 79-80

Rdt = 72-80%

TABLEAU 17 : Estérification d'alcools phosphosoufrés.



N°	Essais	R	Y	Rdt(%)*
79	90	t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(CH ₃)	72
80	91	Et	(CH ₂) ₃	80

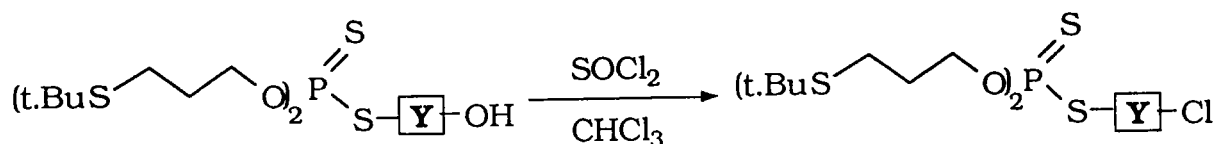
* Rendement en produit pur, par rapport à l'ADTP.

Les composés synthétisés ainsi que les rendements figurent dans le tableau 17.

IV.2. REACTIONS D'HALOGENATION

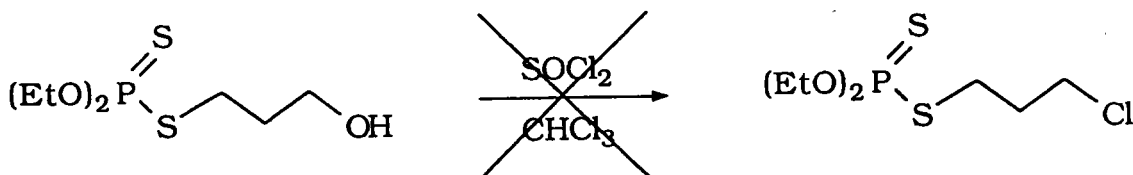
IV.2.1. Chloration

Le mélange "B" est très facilement chloré par le chlorure de thionyle en présence de CHCl_3 .



Essai 92 N°81 Rdt = 85%

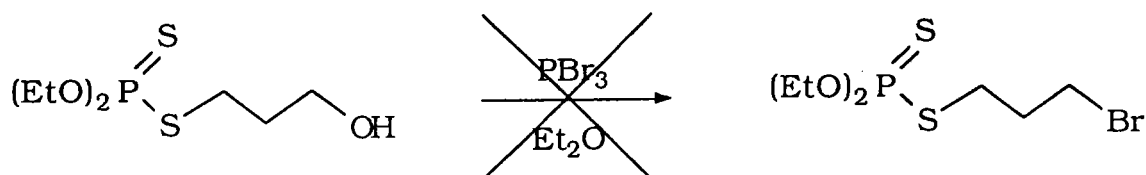
Par contre, à partir du triester "A", il n'a pas été possible de préparer le chlorure correspondant ; en fin de réaction on retrouve l'alcool de départ, d'autres essais sont en cours pour tenter de résoudre ce problème.



Essai 93 N°(82)

IV.2.2. Bromation.

La bromation du triester "A" par PBr_3 dans l'éther n'a pas abouti au produit attendu mais à un résidu non identifiable (même remarque que dans le cas de la chloration).

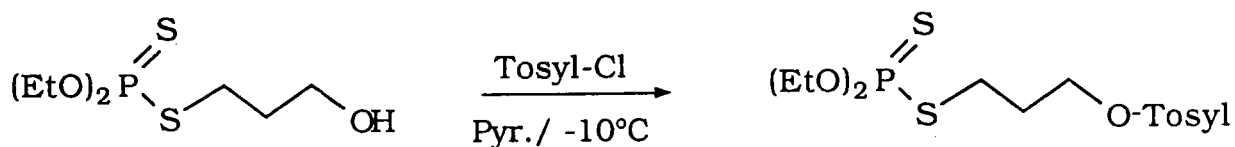


Essai 94 N°(83)

IV.3. REACTION DE TOSYLATION

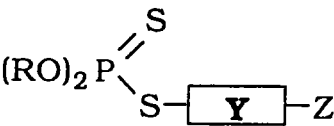
Puisqu'il ne nous a pas été possible de chlorer ou de bromer ce composé, nous avons pensé à substituer le groupement alcool par un groupement tosyle.

Nous avons utilisé un mode opératoire classique⁷⁷ qui consiste à additionner le chlorure de tosyle à basse température sur le composé "A" en solution dans la pyridine anhydre.



Essai 95 N°84 Rdt = 75%

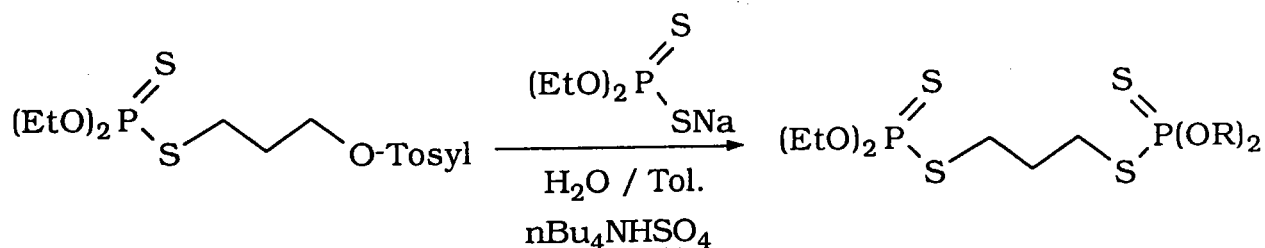
TABLEAU 18 : Fonctionnalisation de triesters des ADTP.



N°	Essais	R	Y	Z	Rdt(%)*
8 1	9 2	t.BuS(CH2)3	-CH2CH(CH3)-	Cl	85
(8 2)	9 3	Et	-(CH2)3-	Cl	0
(8 3)	9 4	Et	-(CH2)3-	Br	0
8 4	9 5	Et	-(CH2)3-	OTosyl	75
8 5	9 6	Et	-(CH2)3-	-SP(S)(OEt)2	62

* Rendement après purification (chromatographie).

A partir de ce tosylate, nous avons réalisé une réaction de substitution nucléophile. En faisant réagir le sel de sodium de l'acide O,O-diéthylthiophosphorique par catalyse par transfert de phase liquide/liquide, nous avons préparé un dérivé symétrique bisphosphoré.



Essai 96 **N°85** Rdt = 62%

Nous avons ainsi montré qu'il était possible, par l'intermédiaire d'un tosylate, de fonctionnaliser des triesters thiophosphorés. Cela pourra nous permettre d'accéder à des dérivés phosphorés possédant de nombreux hétéroatomes.

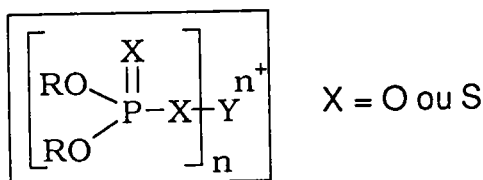
Le tableau 18 reprend les différents produits synthétisés dans ce chapitre ainsi que les rendements.

V. SYNTHÈSE DE DERIVÉS BISPHOSPHORES

Note préliminaire : dans les chapitres précédents quelques molécules possédant deux atomes de phosphore ont été préparées, elles ne seront pas reprises ici car elles n'entrent pas dans la formule générale décrite ci-dessous.

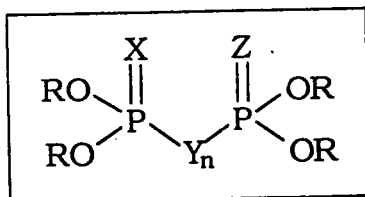
V.1. INTRODUCTION

En lubrification, nous avons déjà mentionné que les composés phosphorés les plus utilisés ont pour formule générale (partie bibliographique) :



Dans ces composés, R est un radical alkyle ou aryle, tandis que Y peut être du même type que R, mais aussi un ion métallique (Zn^{2+} , Ni^{2+} ...).

Nous avons essayé d'améliorer ce type d'additif, en incorporant au niveau de Y une nouvelle fonction phosphorée. Ceci nous a conduit à synthétiser des produits de formule générale suivante :



R représente un radical alkyle soufré ou non
X, Y = O, S ou rien et n = 0, 1 ou 2

Ce type d'additif est pratiquement inexistant sur le marché, et les études portant sur ces produits sont peu nombreuses.

Dans un premier temps, nous avons opté pour le radical R = éthyle pour les raisons suivantes :

- Les produits préparés avec R = Et peuvent être analysés par GC/MS, alors que pour un radical plus lourd, il y a en général dégradation du produit,
- La synthèse des précurseurs est facile à partir de l'éthanol et évite des purifications ultérieures.

Remarque : pour certains essais, nous avons tout de même utilisé les radicaux : i.propyle et t.BuS(CH₂)₃.

Ces dérivés bisphosphorés sont généralement obtenus à partir des diesters des acides dithiophosphoriques, dont nous avons vu la synthèse (chapitre III, § II.1), mais aussi des dialkylchloro(thio)phosphates et des dialkylphosphates.

V.2. COMPOSES BISPHOSPHORES RELIES PAR UN OU PLUSIEURS ATOME DE SOUFRE

V.2.1. Synthèse de tétraalkyltrithiophosphates

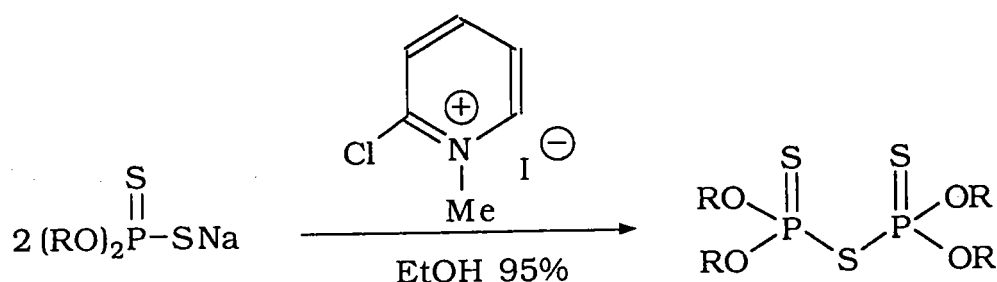
Méthode A :

La méthode décrite par J.E. Cho *et al*⁷⁸ consiste à faire réagir l'iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium sur les sels de sodium ou de

pyridinium des acides dithiophosphoriques dans l'éthanol.

Cependant cette méthode n'a été appliquée qu'à des acides dithiophosphoriques cycliques. Nous avons essayé de l'adapter avec des ADTP linéaires.

Le schéma de la réaction est le suivant :



Essais 97-98 N° 86-87
Rdt = 15-20%

Malgré plusieurs essais, nous n'avons pu dépasser 20 % de rendement en produit pur. On peut expliquer ces faibles rendements, par le fait que ces produits, issus d'acides ayant des radicaux linéaires, soient moins stables à la température de réaction (60°C) que leurs homologues cycliques (les produits préparés par les auteurs⁷⁸ sont des hétérocycles à six centres).

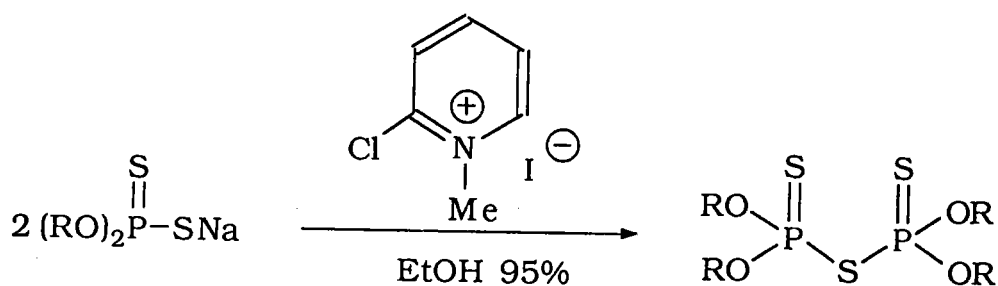
Dans le cas où le radical est t.BuSCH₂CH₂CH₂- nous obtenons un taux de conversion de 96%. Cependant, la RMN ³¹P montre la présence de (RO)₃P=S (85%) à côté du produit attendu (15%), ce qui tendrait à confirmer cette hypothèse..

Note : Synthèse du iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium⁷⁹ :

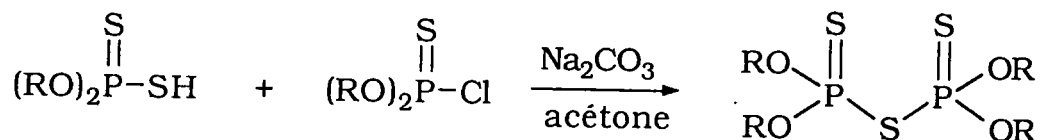
Ce sel est obtenu en faisant réagir l'iodure de méthyl sur la 2-chloropyridine dans l'acétone selon le schéma page suivante :

TABLEAU 19 : Synthèse de tétraalkyltrithiophosphates

Méthode A :

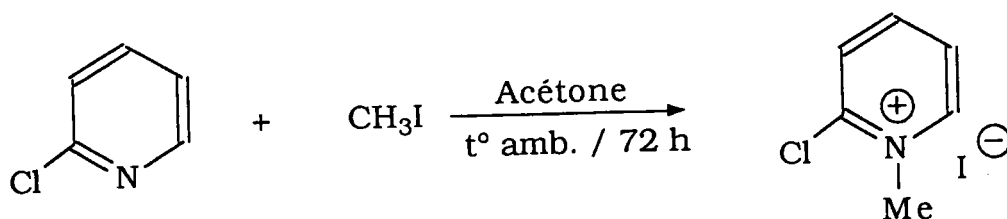


Méthode B :



N°	Essais	R	Méthode	Rdt(%)*
86	97	t.BuS(CH ₂) ₃	A	13
87	98	i.Pr	A	20
87	99	i.Pr	B	43

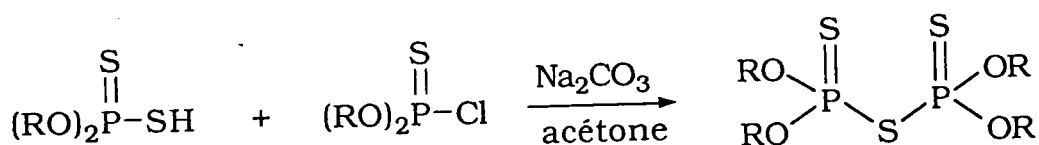
* Rendement après purification



Essai 100 N°88 Rdt = 72%

Méthode B :

Une autre méthode de synthèse de tels composés consiste à faire réagir un acide dithiophosphorique sur un dialkylchlorophosphate⁸⁰. Dans ce cas l'atome de chlore est substitué par le groupement (RO)₂P(S)S-



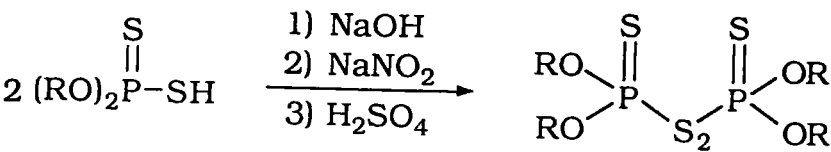
R = i.Pr

Essai 99 N°87 Rdt = 43%

L'essai réalisé avec R = i.Pr conduit à un rendement de l'ordre de 40%, ce qui est légèrement supérieur à ceux obtenus par le mode opératoire A (tableau 19).

Note : Notre objectif principal étant l'étude des performances mécaniques de ces différents produits, nous n'avons pas attaché beaucoup d'importance au rendement de la réaction. Cependant il est bien évident que si ces produits présentaient un intérêt quelconque, une étude serait nécessaire afin d'améliorer les rendements.

TABLEAU 20 : Synthèse de disulfures de bis(dialkyldithiophosphate)



N°	Essais	R	Rdt(%)*
89	101	Et	88
90	102	i.Pr	90

*Rendement en produit pur, par rapport à l'ADTP.

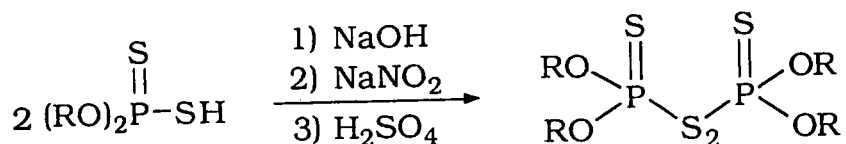
V.2.2. Synthèse de disulfures de bis(dialkyl-dithiophosphate)

Ce type de dérivés phosphorés est bien décrit dans la littérature^{81,82}. Il faut signaler qu'on les retrouve souvent en tant qu'impuretés lorsque l'on prépare les acides dithiophosphoriques par réaction entre des alcools et le décasulfure de tétraphosphore.

En fait les méthodes de synthèse de ces produits sont généralement basées sur l'oxydation des acides dithiophosphoriques correspondants. Le mode de préparation que nous avons retenu est celui décrit par J.H. Bartlett *et al* ⁸³.

On prépare, dans un premier temps, le sel de sodium de l'ADTP, puis on le fait réagir avec NaNO_2 en milieu acide.

Le schéma de la réaction est le suivant :



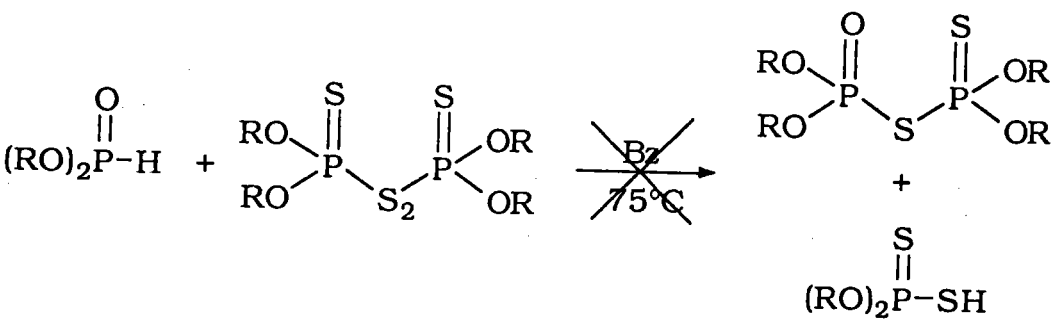
Essais 101-102 N° 89-90

Rdt = 88-90%

Cette méthode présente l'avantage d'être simple, rapide et permet d'obtenir des produits pratiquement purs en fin de réaction avec de très bons rendements (supérieurs à 85%).

Les résultats se trouvent dans le tableau 20.

TABLEAU 21 : Essais de synthèse de tétraalkyldithiopyrophosphates asymétriques

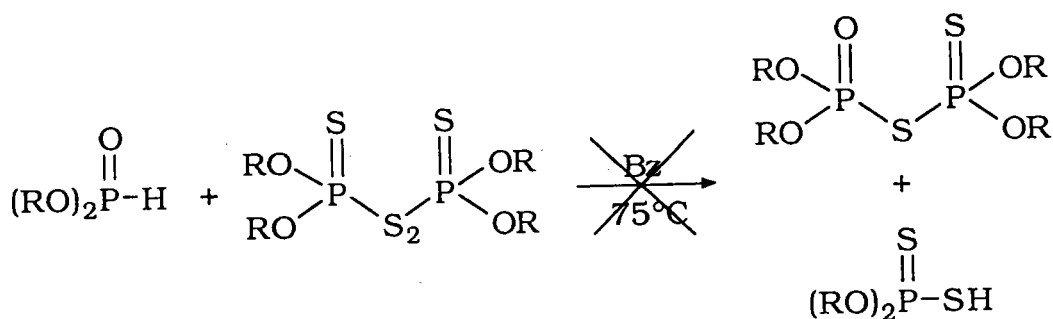


Essais 103-104 N° (91)-(92)

N°	Essais	R	Rdt(%)
(91)	103	Et	0
(92)	104	i.Pr	0

V.2.3. Synthèse de tétraalkyldithiopyrophosphates asymétriques

J. Michalski⁸⁴ a décrit une méthode permettant d'accéder à ces produits qu'elle a nommés : dithiopyrophosphates asymétriques. Elle consiste à faire réagir un disulfure de bis(dialkyldithiophosphate) sur un dialkylphosphite dans le benzène, selon le schéma suivant :



Essais 103-104 N° (91)-(92)

Cependant, les essais que nous avons réalisés se sont soldés par un échec et à chaque fois nous avons récupéré les produits de départ (tableau 21).

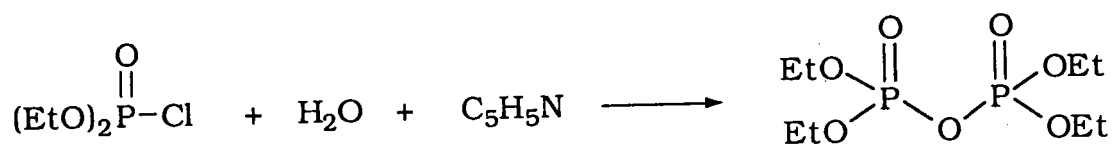
V.3. COMPOSES BISPHOSPHORES RELIES PAR UN ATOME D'OXYGENE

V.3.1. Synthèse de tétraalkylpyrophosphates

Méthode A :

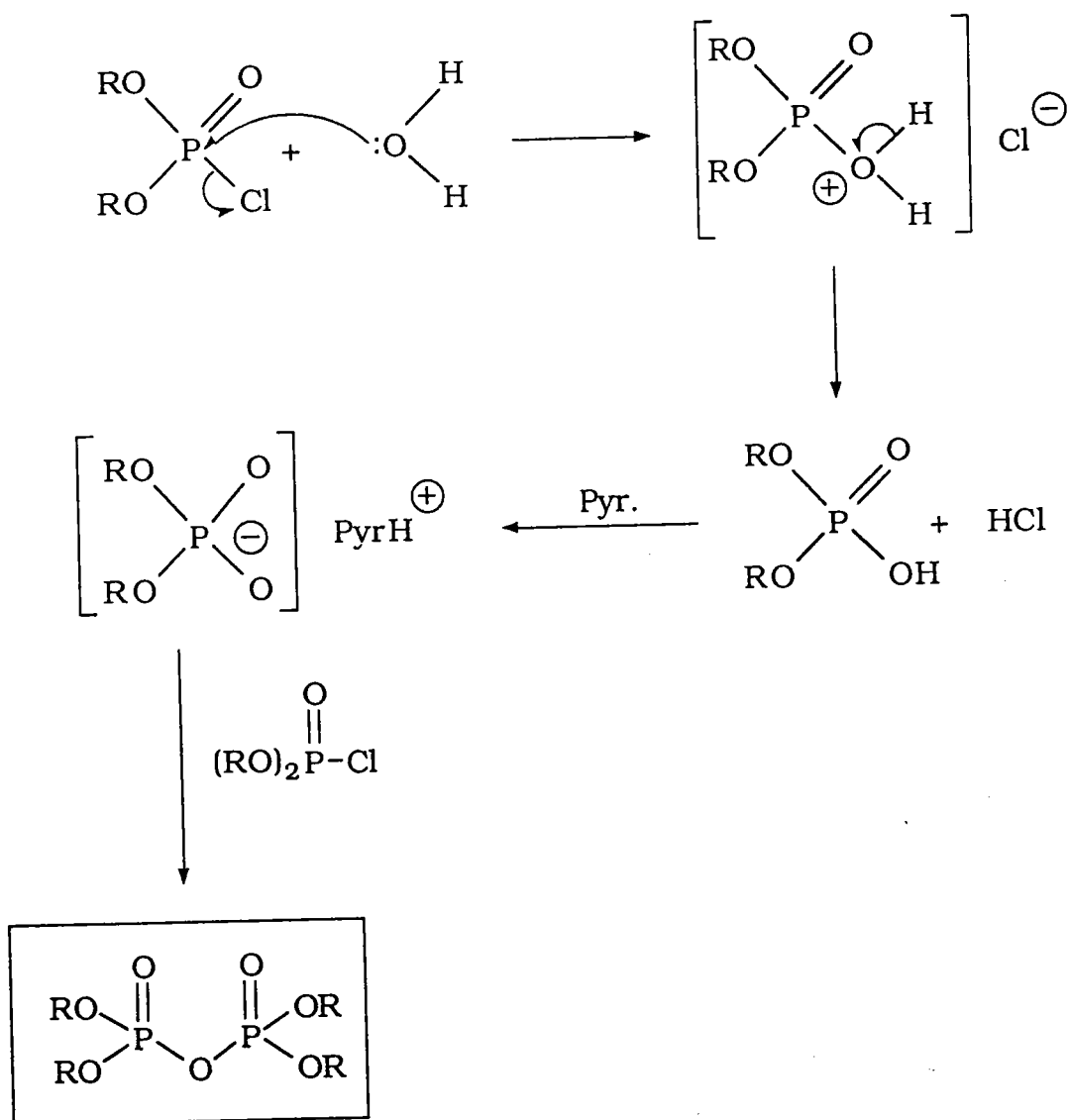
La synthèse de ces produits est relativement bien décrite dans la littérature⁸⁵⁻⁸⁷. Nous avons utilisé la méthode préconisée par D.F. Toy⁸⁶.

Cette synthèse est simplement basée sur le fait que les dialkylchlorophosphates s'hydrolysent très facilement, en milieu basique, en tétraalkylpyrophosphates (essai 105).



Essai 105 N°93 Rdt = 68%

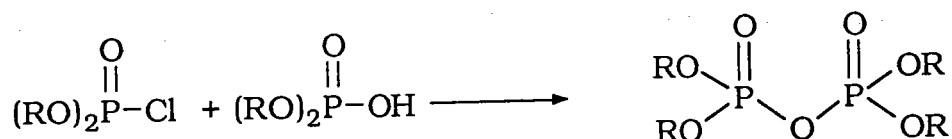
Le mécanisme généralement adopté est le suivant :



Cette méthode peut être transposable au niveau industriel. En effet, outre qu'elle ne nécessite que l'emploi de réactifs courants, les produits formés (notamment les sels de pyridinium) peuvent facilement être retraités.

Méthode B :

Nous avons testé une seconde méthode⁸⁸, qui consiste à faire réagir un dialkylphosphate sur un dialkylchlorophosphate (essais 106 et 107).



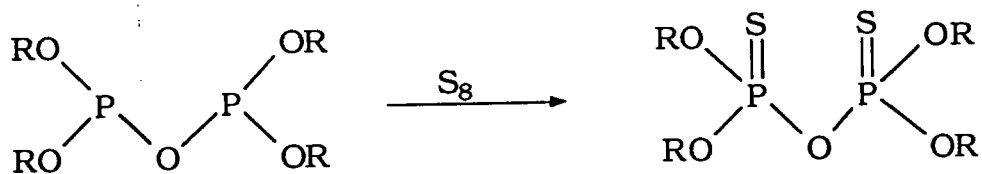
Essais 106-107

Malheureusement les rendements sont très faibles (inférieurs à 5%), c'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi dans cette voie, qui nous aurait permis de préparer des produits disymétriques.

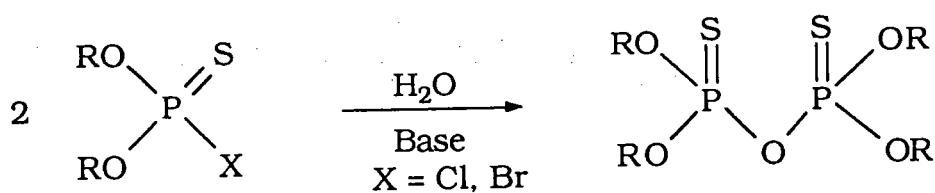
V.3.2. Synthèse de tétraalkyldithiopyrophosphates

Les voies d'accès à ces produits sont regroupées en deux catégories principales :

- la première est basée sur l'addition de soufre sur des composés à phosphores trivalents^{89,90} :

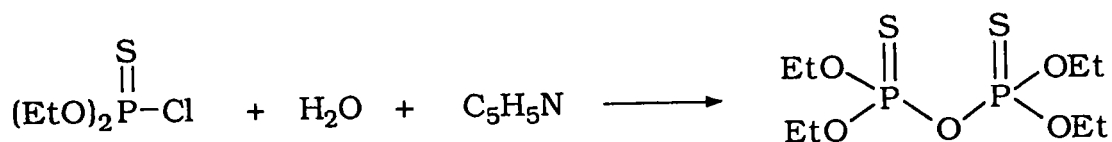


- la seconde méthode consiste à hydrolyser des halogénures de dialkylphosphates⁹¹⁻⁹² :



Nous avons utilisé la seconde méthode et ainsi hydrolysé le diéthylthiochlorophosphate.

Le schéma de la réaction est le suivant :



Essai 108 N°94 Rdt = 93%

Le mode opératoire et le mécanisme sont identiques à ceux décrits pour obtenir les pyrophosphates (§V.3.1.)

CONCLUSION

Dans le chapitre II, nous avons vu la synthèse de molécules soufrées fonctionnalisées. Si la plupart de ces produits étaient d'un accès relativement facile, d'autres comme le thiocyanate ou les (poly)sulfures symétriques, nous ont posé quelques problèmes que nous avons su contourner.

Le chapitre suivant consacré à l'étude de la réactivité des ADTP vis-à-vis de systèmes chimiques, comme les oléfines fonctionnalisées, les époxydes, etc... nous a permis d'accéder à un grand nombre de molécules phosphosoufrées à potentialités additivantes.

Enfin nous avons clos ce chapitre par la synthèse de produits bisphosphorés.

A ce niveau de nos travaux, nous disposons donc de tout une gamme de molécules soufrées et phosphorées fonctionnalisées sur lesquelles nous avons choisi de réaliser les tests mécaniques décrits dans les pages suivantes.

**CHAPITRE IV : EVALUATION DES
PROPRIETES ADDITIVANTES :
CORRELATIONS STRUCTURE/PROPRIETES**

CHAPITRE IV : EVALUATION DES PROPRIETES ADDITIVANTES : CORRELATIONS STRUCTURE/PROPRIETES

I. INTRODUCTION

La seconde partie de nos travaux consiste à apprécier les propriétés mécaniques des additifs que nous avons préparés, ceci dans le but d'établir des corrélations entre la structure chimique des molécules testées et leurs propriétés additivantes.

Les moyens d'investigation connus pour l'évaluation des propriétés mécaniques sont des appareils d'essais présentant des conditions de contact métal/métal typiques qui se rapproche le plus possible de celles rencontrées dans la pratique (travail des métaux, transmissions d'automobiles ou industrielles, etc...).

Les machines les plus couramment utilisées dans l'industrie sont les suivantes :

- La machine TIMKEN^{92a},
- La machine à engrenage F.Z.G.⁹³,
- La machine 4 billes⁹⁴.

C'est cette dernière machine que nous avons utilisée pour nos tests pour différentes raisons.

En premier lieu, elle permet une comparaison directe des propriétés⁹⁴ anti-usure et extrême pression d'une série d'additifs. Ensuite, elle est d'une utilisation simple bien que relativement lente (2 à 3 jours pour tester un produit).

II. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA MACHINE 4 BILLES

Cette machine d'essais, la plus répandue dans les laboratoires de recherche sur les lubrifiants, permet de caractériser et de classer ces derniers en fonction de leurs propriétés A.U. et E.P. dans des conditions d'utilisation prédéterminées et fixées par des méthodes normalisées.

Le montage est constitué de 3 billes fixes, situées dans une coupelle, sur lesquelles tourne une quatrième bille. On applique à l'ensemble différentes charges suivant la méthode employée (Annexe I). Le contact entre les billes est ponctuel, et fonctionne en régime élasto-hydrodynamique rugueux (E.H.D.R.) en glissement pur et sous très fortes contraintes.

*** Essais de capacité de charge :**

Ces essais permettent d'évaluer la capacité de charge (propriétés extrême-pression) des lubrifiants liquides en général, selon la norme ASTM D 2783-71. Les critères d'évaluation des résultats retenus sont la valeur de l'indice de charge-usure (I.C.U.), la dernière charge avant grippage et la charge de soudure des billes.

*** Essais d'usure :**

Ces essais ont pour but d'évaluer les caractéristiques anti-usure des lubrifiants pour des contacts acier/acier en glissement pur.

La procédure utilisée est celle de la norme française NF E 48, 617 (3,5,2), méthode PEUGEOT-RENAULT N° 1078, dans laquelle la charge de 40 Kgf habituellement appliquée, a été complétée par deux charges de 60 et 80 Kgf. Le critère d'évaluation des propriétés anti-usure est le diamètre moyen d'usure, en mm, des trois billes inférieures en fin d'essai. La durée de chaque test est de 1 heure.

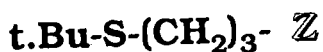
III. CHOIX DES ADDITIFS ET ANALYSES STATISTIQUES

III.1. CHOIX DES PRODUITS TESTES

Afin d'établir des corrélations entre la structure chimique d'additifs soufrés ou/et phosphorés, nous avons sélectionné deux séries de produits selon différents critères définis avec l'IFP.

III.1.1. Première série : les sulfures

Rappel : Dans un premier temps, nous voulions évaluer l'effet de fonctions simples sur l'efficacité d'un additif soufré. Nous avons choisi comme structure de base :



En sachant que le radical t.Bu possédait déjà de bonnes propriétés A.U. et E.P.98, et que la longueur de la chaîne alkyle était suffisante pour "greffer" des fonctions simples et facilement accessibles (ce qui n'est pas toujours le cas avec 2 groupements méthylènes)^{98a}.

Les différents "Z" utilisés sont :

- H, OH,
- Cl, I, Br,
- SCN, CN,
- OCOEt, OCO(CH₂)₁₀Me,
- t.BuS(CH₂)₃-S₁, t.BuS(CH₂)₃-S₂, t.BuS(CH₂)₃-S₃,
- t.BuSO, t.BuSO₂, t.BuS(CH₂)₃O-S(O)O.

Bien que les dérivés halogénés ne puissent pas être utilisés comme additifs pour des raisons évidentes de toxicité, nous les avons quand

TABEAU 22 : NUMEROTATION DE LA SERIE DES ADDITIFS SOUFRES

NUMEROTATION ACP	PRODUITS (*)	NUMEROTATION SYNTHESE	CODE ACP
1	Huile	-	Huile
2	R-CN	31	CN
3	R-OCOEt	18	OCOEt
4	R-OCO(CH ₂) ₁₀ Me	19	OCOC ₁₀ Me
5	R-OH	2	OH
6	R-H	11	H
7	R-Cl	14	Cl
8	R-SO ₂ t.Bu	29	SO ₂ t.Bu
9	R-Br	20	Br
10	R-SO ₃ R	21	SO ₃ R
11	R-SOt.Bu	28	SOt.Bu
12	R-SCN	32	SCN
13	R-SR	37	SR
14	R-S ₂ R	38	S ₂ R
15	R-S ₃ R	39	S ₃ R
16	R-I	30	I
17	DTPZn	(**)	DTPZn

(*) R = t.BuS(CH₂)₃

(**) DTPZn = Diisopropyldithiophosphate de zinc (produit fourni par l'IFP)

même inclus dans notre étude, pour nous permettre de valider la méthode statistique de classement de ces produits.

Le tableau 22 reprend cette liste de produits avec leur numérotation dans la partie synthèse et leur numérotation correspondant aux tests mécaniques.

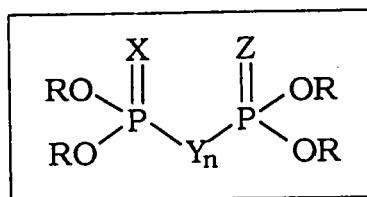
Le degré de pureté des produits testés est toujours supérieur à 99 % (voir le cas particulier des trisulfures). Il a été évalué par GC/MS et analyse élémentaire (le tableau de résultats se trouve en annexe II). Nous avons porté dans l'annexe II l'indice de réfraction (à 20°C) des composés soufrés purs étudiés.

Précision concernant les trisulfures :

Ces composés contiennent toujours un pourcentage minimum de l'ordre 10 % de disulfure, avec des traces de monosulfure. Toutefois aucun autre composé n'est présent dans ce mélange.

III.1.2. Seconde série : les dérivés phosphorés

Dans un deuxième temps nous avons choisi d'étudier l'effet d'une structure "phosphore". C'est pour cette raison que nous avons testé des produits du type :



avec

- X = Z = zéro et Y = O
- X = Y = Z = O
- X = Z = S et Y = S₂
- X = Z = O et Y = CH₂
- X = Z = S et Y = S

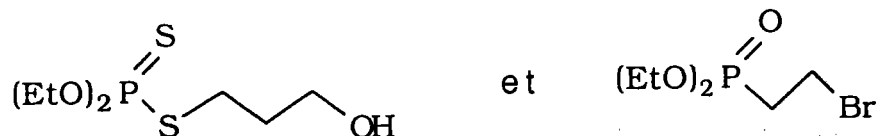
TABLEAU 23 : NUMEROTATION DE LA SERIE DES ADDITIFS PHOSPHORES

NUMEROTATION ACP	PRODUITS	NUMEROTATION SYNTHESE	CODE ACP
1	Huile pure	-	HP
2	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	7 8	P-S(OH)
3	$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OEt})_2$	(*)	POP
4	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	(*)	POBr
5	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	9 3	OPOPO
6	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})-\text{S}_2-\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$	8 9	P2S2
7	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	(*)	PCP
8	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$	9 4	SPOPS
9	DTPZn	(* *)	DTPZn

(*) Produits commerciaux

(**) Produit fourni par l'IFP

A cette série, nous avons rajouté :



ainsi que le di-isopropyl-dithiophosphate de zinc⁹⁹ que nous avons utilisé comme additif de référence (tableau 23).

III.2. TESTS DE CORROSION

Les tests de corrosion ont été effectués suivant le test de la lame de cuivre plongée dans une solution contenant l'additif dilué dans l'huile de référence (dans le cas des sulfures, on a des solutions d'huile tel que la conc. en soufre soit de 0,4% en masse, alors que pour les additifs phosphorés, on a des solutions contenant 1,5% d'additifs en masse). La durée du test est de 3 heures sous 120°C (Norme Française M07-015).

Les résultats sont situés en annexe II.

III.3. L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES (A.C.P.)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une méthode fondée sur le principe de double analyse d'un nuage de points (dans notre cas ces points représentent les additifs), de recherche des axes d'inertie de ce nuage de points et de double projection sur les axes factoriels.

L'ACP est effectuée à partir d'un tableau regroupant les individus et leurs caractères. En fait cela consiste simplement à considérer ce tableau centré et réduit comme représentatif d'un double nuage de points et à en effectuer l'analyse factorielle¹⁰⁰.

Un nuage de points dans un espace multidimensionnel, peut être représenté par des projections. Les **axes factoriels** permettent d'obtenir des projections aussi parfaites que possible. Si on prend les axes 1 et 2, ce sont eux qui définissent les plus grandes dimensions de ce nuage ; il arrive fréquemment que les 2 premiers axes représentent 80% de **l'inertie totale**. Dans ce cas la projection du nuage sur ces 2 axes factoriels constitue une excellente représentation et il est inutile de continuer plus loin.

A partir de là, on peut définir un **cercle de corrélation** pour chaque plan. Les variables seront d'autant mieux représentées dans le plan qu'elles seront proches du cercle de corrélation. Elles seront **corrélées positivement** entre elles si leurs projections sur un axe donné sont proches l'une de l'autre, et inversement pour une **corrélation négative**.

Dans notre cas les caractères étudiés seront le **pourcentage** de soufre et/ou de phosphore de la molécule, son **indice de corrosion** dans l'huile étalon, ainsi que des caractères mécaniques spécifiques tels que : **l'I.C.U.**, la **charge de soudure** et le **diamètre d'empreinte** des billes sous différentes charges.

Ainsi grâce à cette méthode mathématique précise, utilisant les résultats des tests et mesures effectués au laboratoire, nous pourrons déterminer les structures possédant les meilleures propriétés additivantes.

Ces analyses ont été réalisées avec l'aide du service de chimiométrie du L.C.O. selon des méthodes publiées^{101,102}.

Les calculs intermédiaires sont précisés dans l'annexe III et nous ne porterons ici que les résultats finaux.

IV. RESULTATS DES ESSAIS MECANIQUES

IV.1. RESULTATS DE LA PREMIERE SERIE (additifs soufrés)

IV.1.1. Présentation

L'A.C.P. a été réalisée avec des "individus", c'est-à-dire des composés en solution dans la même huile de base.

Précision sur les solutions d'huile additivées :

Les tests effectués sur cette première série d'additifs, ont été réalisés à partir de solutions d'huile contenant l'additif tel que la concentration en soufre soit de 0,4 % en masse⁹⁵.

Ces individus, numérotés de 1 à 17, sont présentés dans le tableau 22, avec leur numérotation de correspondance de la partie synthèse.

Tous les tableaux de résultats des tests de corrosion et des tests effectués sur machine 4 billes sont mentionnés dans l'annexe II.

Les variables que nous avons utilisées en ACP sont :

- 1 : A.U. (sous 40 Kgf) ; sigle 1 : 40
- 2 : A.U. (sous 60 Kgf) ; sigle 2 : 60
- 3 : A.U. (sous 80 Kgf) ; sigle 3 : 80
- 4 : E.P. (ICU) ; sigle 4 : ICU
- 5 : E.P. (charge de soudure) ; sigle 5 : Soud.
- 6 : Corrosion ; sigle 6 : Corr.
- 7 : Pourcentage de soufre ; sigle 7 : % S

Rappel : A.U. : propriétés Anti-Usure et E.P. : propriétés Extrême-pression , l'ICU est L'Indice Charge d'Usure qui traduit les propriétés E.P. (le calcul de cet indice est exposé dans l'annexe I)

TABLEAU 24 : MATRICE DES COEFFICIENTS DE CORRELATION.

	4 0	6 0	8 0	ICU	Soud.	Corr.	%S
4 0	1,00						
6 0	0,42	1,00					
8 0	0,50	0,75	1,00				
ICU	-0,42	-0,77	-0,87	1,00			
Soud.	-0,17	-0,72	-0,69	0,82	1,00		
Corr.	-0,33	-0,54	-0,42	0,74	0,53	1,00	
%S	-0,14	-0,48	-0,15	0,43	0,50	0,57	1,00

Note : Un coefficient de corrélation est significatif s'il est supérieur au "R limite", ce "R limite" est calculé à partir de la table de distribution du coefficient de corrélation situé en annexe II (dans notre cas on trouve un "R limite" = 0,48).

IV.1.2. Interprétation

IV.1.2.1. Sur les variables

Pour déterminer les corrélations qui existent entre les variables, il faut se reporter au cercle de corrélation (schéma 9) et au tableau 24 qui représente la matrice des coefficients de corrélations. A partir de ces premiers résultats, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- On observe une corrélation négative entre les propriétés EP (ICU) et les propriétés A.U. (80 Kgf), ainsi qu'une bonne corrélation entre les charges de 60 et 80 Kgf.

- Il existe une forte corrélation positive entre l'ICU et la charge de soudure. Ceci est logique puisque la charge de soudure intervient dans le calcul de l'ICU.

- Les indices de corrosion sont bien corrélés positivement avec l'ICU. Cela confirme en fait les études déjà entreprises, à savoir que les propriétés extrême-pression augmentent avec le pouvoir corrosif d'un additif⁹⁸.

Remarque : Dans ce cas précis, il n'existe aucune corrélation avec les autres variables, pour les essais A.U. sous 40 Kgf. : ce phénomène avait déjà été observé⁹⁸. Ceci pose un problème car la norme française NF E -48,617 (méthode PEUGEOT-RENAULT N° 1070) est prévue pour une charge de 40 Kgf.

*** Observation sur les axes factoriels de l'ACP**

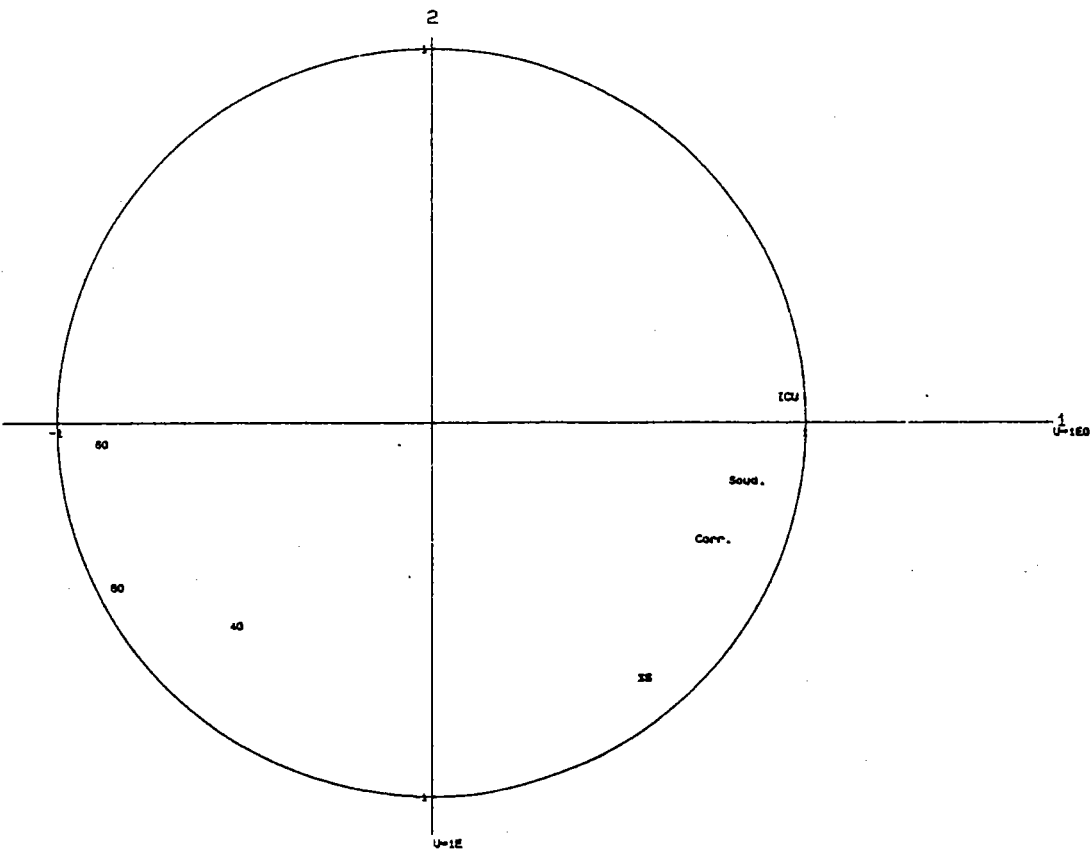
Les axes 1 et 2 fournissent à eux deux 76,4% de l'inertie, donc de l'information, ce qui est suffisant pour représenter nos résultats (le troisième axe n'apporte que 11,2% de l'information supplémentaire).

Si l'on regarde ces résultats plus en détail (schéma 9), on peut remarquer que l'axe 1 (l'axe principal), représente l'opposition entre l'ICU

TABLEAU 25 : CONTRIBUTION DES VARIABLES AUX AXES FACTORIELS

Variables	AXES				
	1	2	3	4	5
40	0,26	0,29	0,40	0,02	0,01
60	0,77	0,01	0,01	0,07	0,14
80	0,70	0,19	0,06	0,00	0,00
ICU	0,91	0,00	0,01	0,04	0,00
Soud.	0,71	0,02	0,01	0,01	0,06
Corr.	0,58	0,10	0,08	0,22	0,01
%S	0,33	0,47	0,08	0,09	0,00

SCHEMA 9



et les propriétés AU sous 60 Kgf. (corrélation négative entre les propriétés EP et AU).

En effet lorsqu'on a un bon additif, l'ICU augmente (donc les propriétés EP augmentent) ; par opposition logique, les diamètres d'empreintes sous 60 et 80 Kgf diminuent (ce qui traduit l'anti-usure).

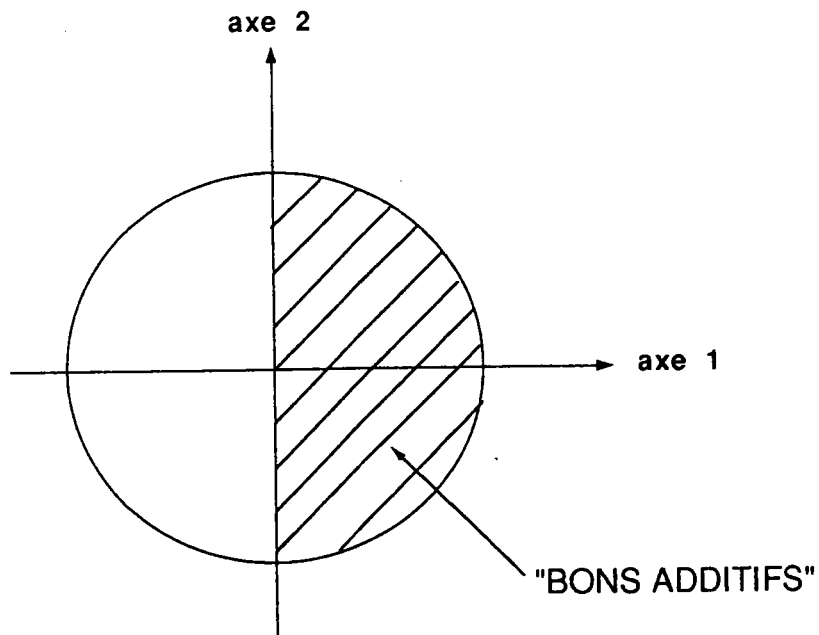
L'axe 2 traduit principalement le pourcentage de soufre (tableau 25).

L'axe 3 est essentiellement dû aux essais AU sous 40 Kgf, ce qui pose à nouveau le problème de la fiabilité de ce test (dans notre cas).

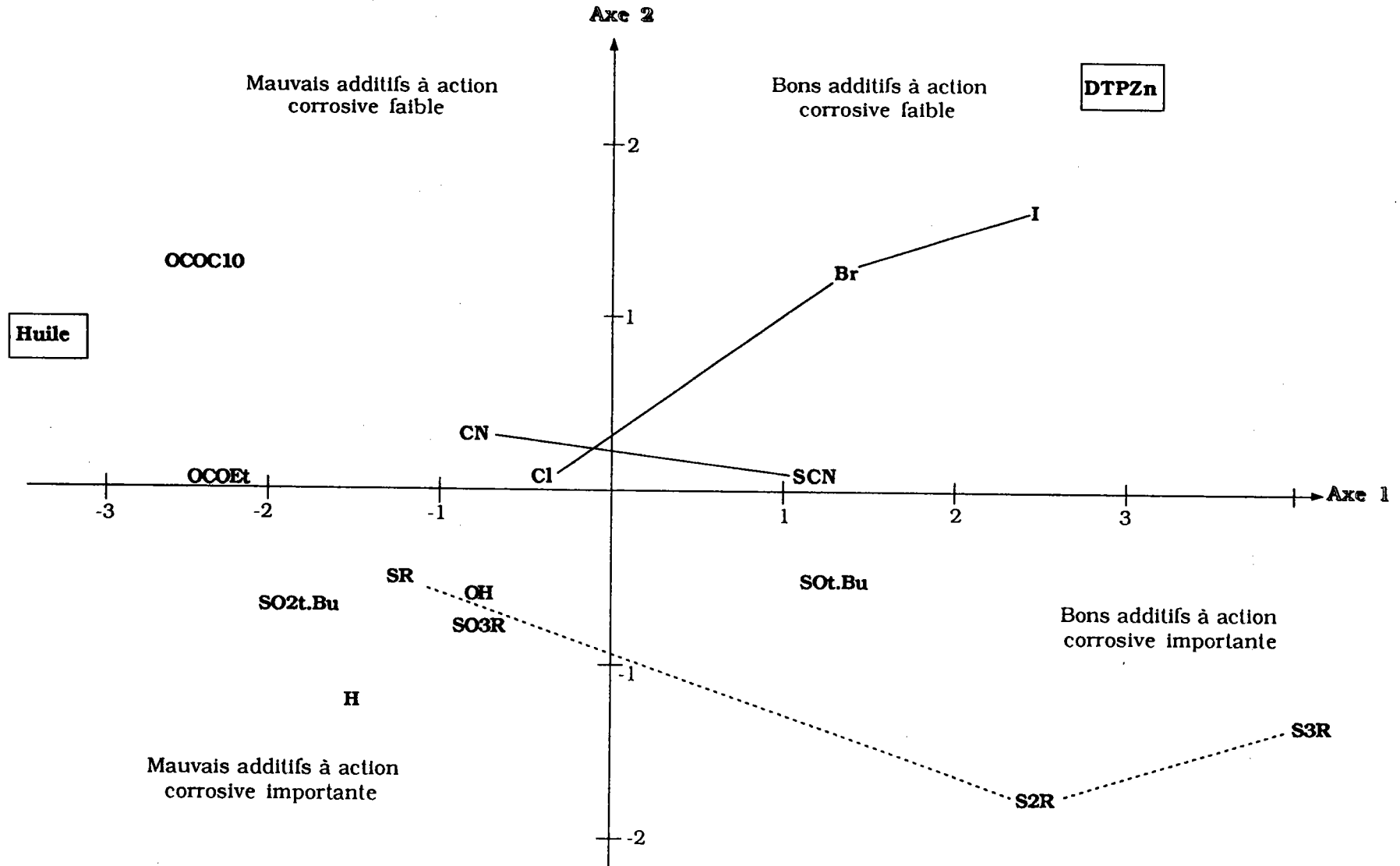
IV.2.2.2. Sur les additifs

Dans le plan principal 1-2, on distingue les "bons additifs" (ayant de bonnes propriétés mécaniques) à droite et les "moins bons additifs" à gauche (figure 1).

FIGURE 1

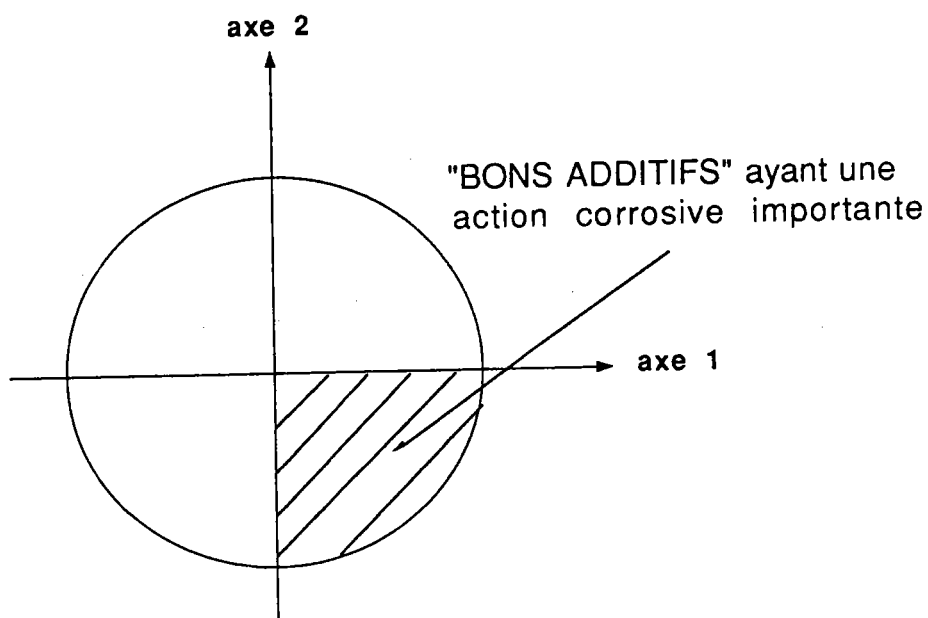


SCHEMA 10



Dans ce même plan nous trouvons, vers le bas à droite, "les bons additifs avec une forte teneur en soufre" et de ce fait une action corrosive importante (figure 2).

FIGURE 2



Si on regarde les additifs cas par cas (schéma 10), on peut noter le comportement particulier de l'additif "R-SCN". On note en effet pour ce substituant une faible corrosion et une charge de soudure élevée. Un résultat proche, mais moins important, est observé pour "R-CN".

Les résultats observés dans la série R-Sx-R' confirment les travaux déjà entrepris sur ce sujet⁹⁵⁻⁹⁸, à savoir que la corrosion et l'efficacité du produit, augmentent avec "x". De plus on constate que les composés oxygénés, (SO₂, SO₃, esters, etc...) sont des produits ayant des performances mécaniques peu importantes.

Dans la série des dérivés halogénés, on observe une augmentation des propriétés mécaniques lorsqu'on passe de l'atome de chlore à l'atome d'iode, ce qui semble être intéressant puisque le dérivé iodé est assez peu corrosif.

TABLEAU 26 : Comparaisons de l'influence de l'incrément "In" du substituant Z avec les propriétés A.U. sous 60Kgf

Z	C All In (a)	AU 60 Kg
S ₃ R	21,0	0,74
SCN	23,0	0,93
S ₂ R	20,8	0,95
I	-7,2	0,96
CN	3,1	1,05
Br	18,9	1,08
SOR	32,2	1,10
OSO ₂ R		1,10
Cl	31,0	1,17
OH	49,0	1,25
SO ₂ R	32,9	1,95
OCOR'	51,8	1,97
H(*)	0,0	2,00
SR	10,8	2,05
OCOR	51,8	2,07

TABLEAU 27 : Comparaisons de l'influence de l'incrément "In" du substituant Z avec les propriétés A.U. sous 80Kgf

Z	C All In (a)	AU 80 Kg
I	-7,2	1,15
Br	18,9	1,23
S ₃ R	21,0	1,62
S ₂ R	20,8	1,80
Cl	31,0	1,89
SCN	23,0	1,95
OSO ₂ R		2,02
SOR	32,2	2,05
CN	3,1	2,21
SR	10,8	2,22
OH	49,0	2,25
H(*)	0,0	2,30
OCOR	51,8	2,32
OCOR'	51,8	2,33
SO ₂ R	32,9	2,35

(*) L'hydrogène ne peut pas être considéré comme un "substituant", il sert en effet de base pour les calculs.

IV.1.3. Influence des "effets électriques" des substituants

Suite à ses résultats expérimentaux, nous pouvons indiquer que des corrélations simples entre "les effets électriques" des substituants et les performances mécaniques ne peuvent être mises en évidence.

Pour illustrer ceci nous proposons, dans les tableaux 26,27 et 28, des comparaisons directes entre les propriétés A.U. et E.P. des divers substituants utilisés dans cette série, et les incréments "In" (en RMN ^{13}C) des substituants Z105a-f. Il nous semblait en effet que ces incréments "In" en RMN du carbone représentaient parfaitement les "effets électriques".

Nous aurions également pu choisir l'électronégativité¹⁰⁶ ou d'autres critères équivalents ; les conclusions seraient identiques.

Note sur notre choix :

Dans les tableaux 26 à 28, nous comparons l'activité E.P ou A.U. des divers composés (donc des substituants de ces produits) aux effets électriques de ces substituants.

Afin d'illustrer le rôle de divers groupements, nous avons choisi :

- L'influence (positive ou négative) d'un substituant "Z" sur le carbone situé en α pour un système aliphatique :

Comparaison de ---CN , ---I , etc...

Les effets électriques de divers groupements (I, CN, etc...) sont parfaitement représentés par les incréments "In" de ces substituants en RMN ^{13}C ¹⁰⁷⁻¹¹¹.

Il se trouve simplement que l'analyse des résultats présentés dans les tableaux 26-28 montre clairement qu'il n'y a aucune logique scientifique entre les résultats mécaniques et les "effets électriques" des substituants étudiés.

TABLEAU 28 : Comparaisons de l'influence de l'incrément "In" du substituant Z avec les propriétés E.P. (ICU).

Z	C All In (a)	EP ICU
I	-7,2	48,7
S ₃ R	21,0	46,2
S ₂ R	20,8	40,4
Br	18,9	-38,4
SOR	32,2	36,8
SCN	23,0	30,8
Cl	31,0	29,1
OH	49,0	28,9
SR	10,8	28,5
CN	3,1	27,3
H (*)		27,3
OSO ₂ R		27,2
SO ₂ R	32,9	26,9
OCOR	51,8	22,5
OCOR'	51,8	21,4

(*) L'hydrogène ne peut pas être considéré comme un "substituant", il sert en effet de base pour les calculs.

On peut simplement noter 4 tendances :

- Les substituants à fort "effet électrique positif" sont absolument à proscrire (voir atome d'oxygène avec des substituants du type OH ou OCOR),

- Les substituants à faible "effet électrique positif" ou mieux à "effet électrique" négatif se placent correctement (voir cependant les classements très diversifiés du substituant CN),

- Il n'existe aucune logique entre les systèmes SR, SOR et SO₂R,

- Une certaine logique existe entre les systèmes SR, S₂R et S₃R ; Le substituant SR étant toujours le moins actif. On retrouve simplement ici l'importance du rôle de la concentration en soufre.

Il aurait été tentant (voir les résultats des atomes Cl, Br et I), d'indiquer que plus un substituant comporte de couches électroniques pour une même colonne de tableau périodique, plus il est efficace au niveau des performances mécaniques. Cependant ceci n'est pas vérifié lorsque l'on compare les groupes SR et OH.

IV.2. RESULTATS DE LA SECONDE SERIE (additifs phosphorés)

IV.2.1. *Présentation*

Les individus de cette série sont numérotés de 1 à 9 (tableau 23). En annexe II, nous avons mentionné les tableaux avec les résultats des tests mécaniques et des tests de corrosion.

**TABLEAU 29 : MATRICE DES COEFFICIENTS DE CORRELATION
DES ADDITIFS PHOSPHORES**

	ICU	Soud.	4 0	6 0	8 0	Corr.	%P	%S
ICU	1,00							
Soud.	0,65	1,00						
4 0	-0,48	-0,83	1,00					
6 0	-0,49	-0,82	0,90	1,00				
8 0	-0,24	-0,45	0,57	0,67	1,00			
Corr.	0,38	0,65	-0,38	-0,20	0,14	1,00		
%P	0,44	0,19	-0,45	-0,28	0,02	0,21	1,00	
%S	0,16	0,82	-0,73	-0,68	-0,42	0,66	-0,06	1,00

Note : R limite = 0,66.

Les variables que nous avons utilisées en ACP sont :

- 1 : E.P. (ICU) ; sigle 1 : ICU
- 2 : E.P. (charge de soudure) ; sigle 2 : Soud.
- 3 : A.U. (sous 40 Kgf) ; sigle 3 : 40
- 4 : A.U. (sous 60 Kgf) ; sigle 4 : 60
- 5 : A.U. (sous 80 Kgf) ; sigle 5 : 80
- 6 : Corrosion ; sigle 6 : Corr.
- 7 : Pourcentage de phosphore ; sigle 7 : %P
- 8 : Pourcentage de soufre ; sigle 8 : %S

Précision sur les solutions d'huile additivées :

Les tests réalisés à partir de la seconde série ont été faits à partir de solutions d'huile contenant 1,5 % de l'additif en masse. En effet dans ce cas nous ne pouvions prendre le pourcentage en soufre car les additifs n'en contiennent pas tous.

IV.2.2. Interprétation

IV.2.2.1. Sur les variables

Comme pour les additifs soufrés (§ IV.2.2.1), il faut se reporter au schéma 11 (cercle de corrélation) et au tableau de matrice des coefficients de corrélation (tableau 29).

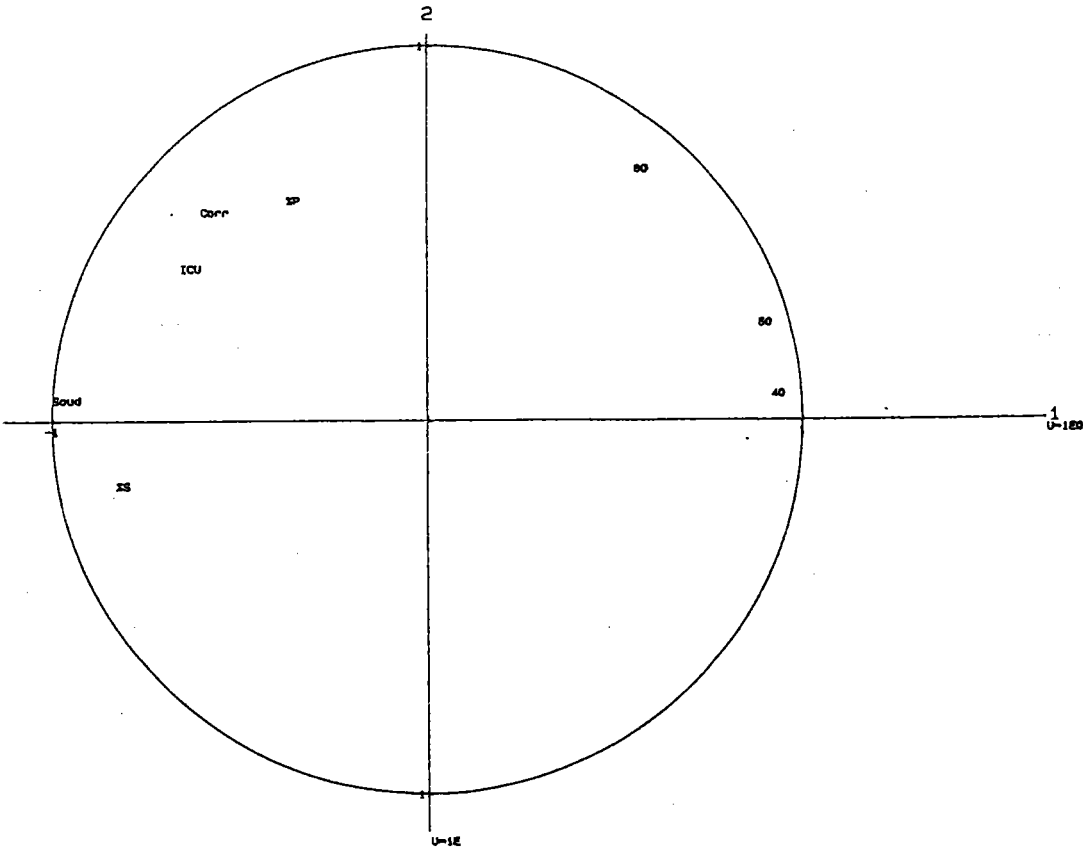
Nous pouvons faire ainsi les remarques suivantes :

- On observe une forte corrélation positive entre les diamètres d'empreinte sous 40 Kgf et 60 Kgf (propriété A.U.). Ces deux variables sont également corrélées négativement avec la charge de soudure (propriété E.P.)
- Comme dans la série des additifs soufrés, on retrouve une corrélation positive entre le pourcentage de soufre et la charge de soudure

TABLEAU 30 : CONTRIBUTION DES VARIABLES AUX AXES.
(additifs phosphorés)

VARIABLES	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4	AXE 5
ICU	0,39	0,16	0,12	0,31	0,00
Soud.	0,92	0,00	0,03	0,02	0,01
40	0,88	0,00	0,02	0,06	0,01
60	0,81	0,07	0,04	0,00	0,05
80	0,33	0,45	0,08	0,01	0,12
Corr.	0,31	0,31	0,33	0,00	0,04
%P	0,12	0,34	0,35	0,16	0,01
%S	0,66	0,03	0,27	0,03	0,00

SCHEMA 11



et la corrosion. Nous en déduisons donc que la corrélation positive charge de soudure-corrosion correspond en fait à l'influence du pourcentage de soufre.

Remarque : Contrairement à la série des additifs soufrés, les essais A.U. sous 40 Kgf sont corrélés avec d'autres variables (notamment les diamètres d'empreinte sous 60 Kgf, le pourcentage de soufre et la charge de soudure).

*** Observation sur les axes factoriels de l'ACP :**

Les deux premiers axes fournissent 72,6% de l'inertie, ce qui n'est pas suffisant pour faire l'ensemble de nos observations à partir du plan 1-2, le troisième axe sera nécessaire pour des explications complémentaires (il apporte 15,7% de l'information supplémentaire).

On remarque que l'axe principal (axe 1, voir schéma 11) traduit l'opposition entre la charge de soudure et les propriétés A.U. sous 40 Kgf et 60 Kgf. Le pourcentage de soufre contribue également à cet axe.

L'axe 2 quant à lui, dépend fortement du test A.U. sous 80 Kgf et d'une façon moindre du pourcentage de phosphore et de la corrosion (tableau 30).

L'axe 3 traduit l'opposition du pourcentage de phosphore avec le pourcentage de soufre et la corrosion, ce qui veut dire que les additifs phosphorés non soufrés ne sont pas corrosifs.

L'axe 4 est lié en partie à l'ICU.

IV.2.2.2. Sur les additifs

Si l'on représente les additifs dans le plan principal 1-2 (schéma 12), on fait les mêmes observations que pour les additifs soufrés.

TABLEAU 31 : CONTRIBUTION DES INDIVIDUS AUX AXES
(Additifs phosphorés)

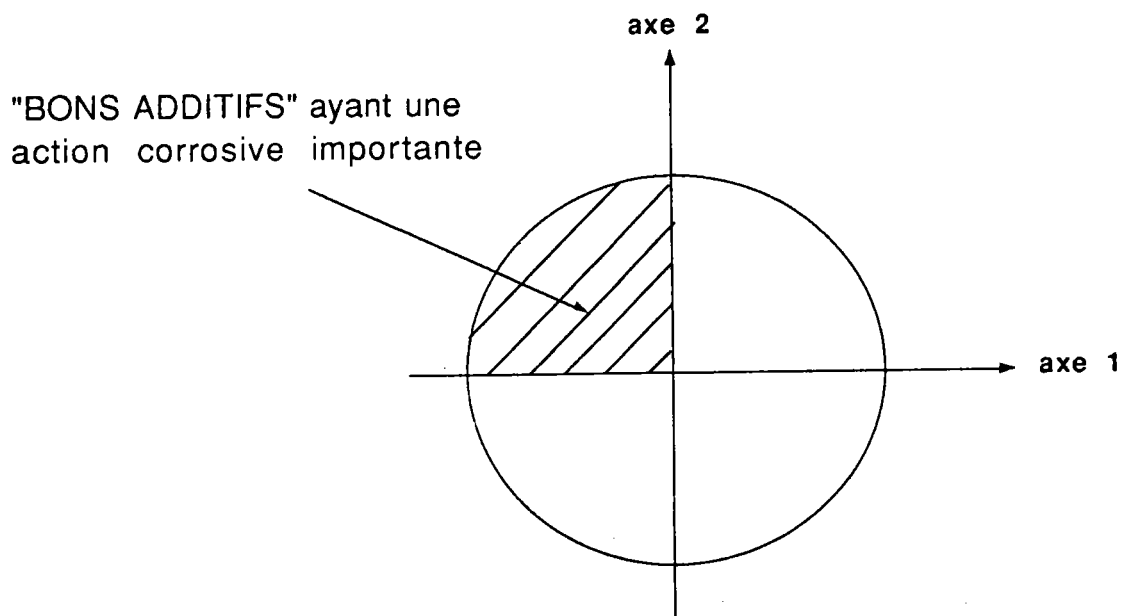
INDIVIDUS	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4	AXE 5
HP	0,84	0,04	0,12	0,00	0,00
P-S(OH)	0,47	0,41	0,03	0,00	0,07
POP	0,23	0,11	0,42	0,18	0,03
POBr	0,03	0,05	0,33	0,57	0,00
OPOPO	0,23	0,01	0,54	0,08	0,07
P2S2	0,63	0,15	0,18	0,00	0,03
PCP	0,26	0,62	0,00	0,01	0,10
SPOPS	0,44	0,17	0,00	0,27	0,07
DTPZn	0,66	0,26	0,03	0,01	0,00

Ce plan peut être partagé en deux parties distinctes :

- à gauche les "bons additifs",
- à droite les "moins bons additifs".

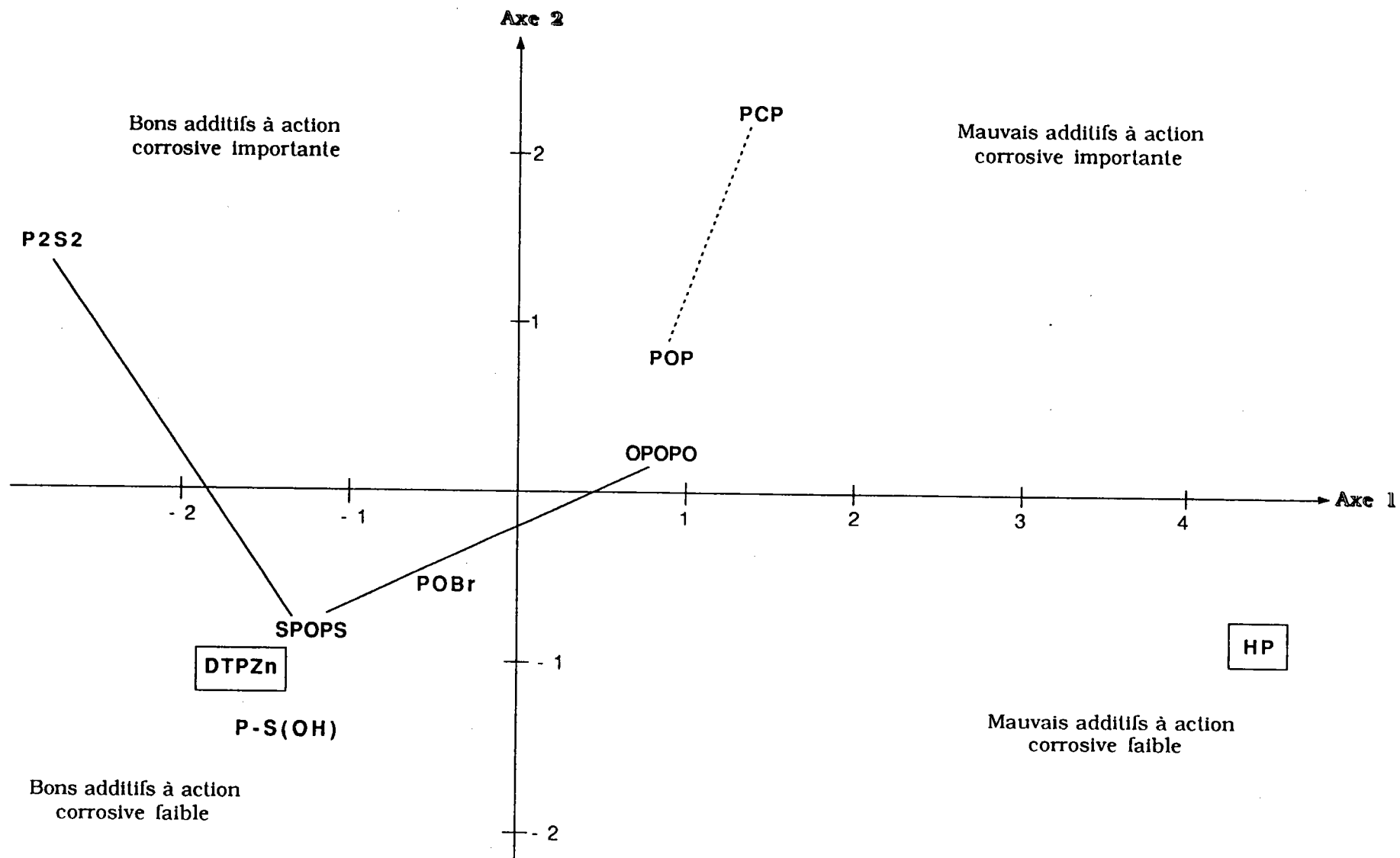
On retrouve les additifs soufrés en haut à gauche : on a de bons produits dont le pouvoir corrosif augmente (figure 3 et pour plus de détail voir le schéma 12).

FIGURE 3



Si l'on regarde maintenant en détail les additifs (Tableau 31 : contribution des individus aux axes), on peut noter que le plan principal 1-2, représente mal les 3 additifs ne possédant pas d'atome de soufre (produits : **POP**, **POBr**, **OPOPO**) car ceux-ci contribuent peu à créer les axes 1 et 2.

SCHEMA 12



Le dérivé phosphoré bromé (**POBr**) est le meilleur des non-soufrés, ce qui confirme nos précédentes observations sur le bon comportement de l'atome de brome (§ IV.2.2.2).

D'autres observations déjà faites se confirment également : l'additif le plus corrosif est aussi celui possédant le plus fort pourcentage de soufre.

Il est intéressant de constater que lorsqu'on passe d'une structure phosphorée : P(O)-O-P(O) , à une structure phosphosoufrée : P(S)-O-P(S) , on améliore toutes les propriétés (sauf l'ICU), avec une légère augmentation de la corrosion alors que $(\text{RO})_2\text{P-O-P(OR)}_2$ a de meilleures propriétés que $(\text{RO})_2\text{P(O)-CH}_2\text{-P(O)(OR)}_2$ (influence de la liaison P-O-P).

IV. CONCLUSION

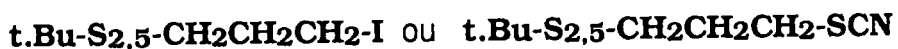
Suite à ces divers résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

* première série

- en ce qui concerne les additifs soufrés, nous avons observé que les additifs ayant le pourcentage de soufre le plus élevé sont les plus efficaces, mais aussi les plus corrosifs ; cela confirme les résultats déjà entrevus dans de précédentes études (cf partie bibliographique).

- il est intéressant de constater que les structures possédant un atome d'iode ou le groupement thiocyanate ont également de bonnes propriétés mécaniques tout en étant très peu corrosives.

Nous pouvons donc envisager, que les structures du type :



devraient être de bons additifs extrême-pressure et anti-usure, cependant le dérivé iodé est à proscrire à cause de sa toxicité .

- Au niveau des "effets électriques", nous avons vu qu'il n'y avait pas de corrélations simples avec les performances mécaniques des additifs. Nous pouvons simplement indiquer les tendances générales suivantes:

<> les atomes ou groupes d'atomes fortement électronégatifs sont à éliminer,

<> il est toujours préférable d'utiliser un système S₂R plutôt qu'un système SR.

*** seconde série**

- dans le cas des additifs phosphorés, les conclusions que nous pouvons déduire sont plus aléatoires, du fait du plus faible nombre d'individus (huit produits ont été testés).

- néanmoins on peut constater que, hormis le composé **SPOPS**, tous les additifs testés possèdent de bonnes propriétés extrême-pression (quelques uns sont même supérieurs au DTPZn de référence).

- l'additif le plus intéressant semble être : $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ car au niveau propriété extrême-pression, il est largement supérieur au DTPZn, avec un pouvoir anti-usure comparable. De plus ce produit n'est pratiquement pas corrosif.

CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE V : PARTIE EXPERIMENTALE

Techniques utilisées :

RMN ^1H : Les spectres sont enregistrés sur un appareil JEOL PMX-60 fonctionnant à 60 MHz au LCO et sur un appareil BRUCKER AM-400 fonctionnant à 400 MHz à Nancy. Les solvants utilisés sont le CCl_4 ou le CDCl_3 . La référence interne est le tétraméthylsilane (TMS).

Les signaux sont caractérisés par les abréviations suivantes :

s : singulet ; d : doublet ; t : triplet ; q : quadruplet ; m : multiplet
dd : doublet de doublet ; dt : doublet de triplet ; sl : singulet large.

RMN ^{13}C : Les spectres sont enregistrés sur un appareil BRUKER WP-80 fonctionnant à 80 MHz au LCO et sur un appareil BRUKER AM-400 fonctionnant à 400 MHz à Nancy. Le solvant utilisé est le CDCl_3 (la raie centrale étant fixée à 77,0 ppm). La technique utilisée est l'Echo de Spin par Transformée de Fourier (SEFT).

RMN ^{31}P : Les spectres sont enregistrés sur un appareil BRUKER WP-80 fonctionnant à 80 MHz au LCO. Le solvant utilisé est le CDCl_3 et la référence interne est l'acide phosphorique. Dans tous les cas, nous avons enregistré les spectres avec découplage du proton.

IR : Les spectres sont réalisés sur un spectromètre PERKIN-ELMER 881 sur des échantillons dilués dans CCl_4 .

SM : Les spectres de masse sont réalisés sur un appareil HEWLETT PACKARD 5971 A en ionisation chimique ou en impact électronique (tension d'ionisation 70 eV).

NOTES : Dans la partie expérimentale seules les analyses RMN ^1H et IR sont mentionnées. Les analyses RMN ^{13}C et ^{31}P sont reportées dans l'annexe IV. Nous y avons rajouté quelques produits synthétisés par d'autres chercheurs du LCO, afin d'effectuer des calculs théoriques sur les déplacements chimiques en RMN ^{13}C (selon la méthode P.S.105a-f). Les analyses SM figurent dans l'annexe IV.

I. PREPARATION DES MOLECULES SOUFREES FONCTIONNALISEES

I.1.PREPARATION DES ALCOOLS SOUFRES

1.1.1. Préparation du 3-mercapto 2-méthyl prop-1-ène (12)

On dissout 220 mmoles de thiourée dans 50 ml de triéthylène glycol porté à 75°C, puis 200 mmoles de chlorure de méthallyle en maintenant la température inférieure à 130°C. En fin d'addition, on poursuit l'agitation pendant 15 mn. On ajoute goutte à goutte 250 mmoles de tétraéthylène pentamine. Après addition, on remplace le réfrigérant par un montage de distillation ($E_{b760} = 40^\circ\text{C}$). On recueille un liquide incolore ($R_{dt} = 73\%$).

RMN ^1H (δ ppm)	CH_2	CH_3	CH_2S	SH
	4,8 d	1,9 s	3,1 d	1,4 t

TABLEAU A1: RMN ^1H des alcools sulfurés (δ ppm)

N°	R/n	$\text{CH}_2/\text{CH}_2\text{S}$	$\text{CHO}/\text{CH}_2\text{O}$	CH/CH_2	CH_3	OH
RS(CH₂)_nOH						
1	t.Bu/2	2,75 t (2H)	3,7 t (2H)		1,35 s (9H)	2,8 s
2	t.Bu/3	2,6 t (2H)	3,7 t (2H)	1,85 m (2H)	1,35 s (9H)	2,7 s
3	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2/2$	2,65 t (2H) 3,15 s (2H)	3,7 t (2H)	4,8 s (2H)	1,85 s (3H)	2,2 s
4	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2/3$	3,1 s (2H) 2,5 t (2H)	3,6 t (2H)	4,8 s (2H) 1,8 m (2H)	1,8 s (3H)	3,4 s
5	n.Bu/2	2,6 m (2H)	3,7 t (2H)	1,5 m (2H)	0,95 m (3H)	2,8 s
6	Ph/2	2,95 t (2H)	3,6 t (2H)	7,2 m (5H)		3,6 s
7	i.Bu	2,5 d (2H) 2,75 m (2H)	3,7 t (2H)		1,0 d (6H)	1,8 s
8	cyclo(6)/2	2,85 m (2H)	3,7 t (2H)	1,0/2,3 m (10 H)		3,5 s
(t.BuSCH₂)₂CHOH						
9		2,6 dd (2H) 2,8 dd (2H)	3,8 m (1H)		1,35 s (9H)	2,9 s

1.1.2. Préparation des alcools monosulfurés (1-9)

Dans 100 ml d'éthanol à 95%, on dissout 120 mmoles de NaOH. Après dissolution, on porte le mélange à 50°C et on ajoute goutte à goutte 100 mmoles de thiol. A la fin de l'addition, on maintient la température à 50°C pendant 30 mn, puis on refroidit à 20°C.

On introduit goutte à goutte 100 mmoles de dérivé chloré. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 6 heures, puis refroidi. On élimine par filtration le chlorure de sodium formé. La solution est neutralisée avec de l'acide chlorhydrique 2N. On extrait avec du chlorure de méthylène, on lave à l'eau et on sèche sur Na₂SO₄. On purifie par distillation sous pression réduite.

R-S-(CH₂)_n-OH

N°	R	n	Eb°C/mmHg	Rdt(%)
1	t.Bu	2	62/1	79
2	t.Bu	3	77/1	80
3	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	2	60/1	82
4	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	3	69/1	80
5	n.Bu	2	69/1	80
6	Phenyl	2	115/2	90
7	i.Bu	2	68/1	78
8	cyclohexyl	2	91/1	86

N°9 Eb°C/mm Hg = 138/1

Rdt = 84%

RMN 1H : TABLEAU A1.

I. 2. PREPARATION DES CHLORURES MONOSOUFRES (13-17)

On dissout 100 mmoles d'alcool soufré dans 60 ml de chloroforme. A 20°C, la moitié du chlorure de thionyle (50 mmoles) est ajoutée goutte à goutte. Ensuite, le mélange réactionnel est porté à reflux, et la seconde moitié de SOCl₂ (50 mmoles) est additionnée goutte à goutte. En fin

TABLEAU A2 : RMN ^1H des chlorures soufrés (δ ppm)

N°	R/n	CH_2S	$\text{CHCl}/\text{CH}_2\text{Cl}$	CH_2	CH_3
RS(CH₂)_nCl					
13	t.Bu/2	2,8 t (2H)	3,6 t (2H)		1,3 s (9H)
14	t.Bu/3	2,7 m (2H)	3,6 m (2H)	2,0 m (2H)	1,3 s (2H)
15	CH ₂ =C(Me)CH ₂ /2	3,15 s (2H) 2,8 t (2H)	3,6 t (2H)	4,9 s (2H)	1,8 s (3H)
16	CH ₂ =C(Me)CH ₂ /3	2,6 t (2H) 3,1 s (2H)	3,6 t (2H)	2,0 m (2H) 4,9 s (2H)	1,8 s (3H)
(t.BuSCH₂)₂CHCl					
17		2,9 dd (4H) 3,1 dd (4H)	4,1 m (1H)		1,3 s (18H)

d'addition, le reflux est maintenu pendant 2 heures. Après refroidissement, le chloroforme est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est distillé sous vide.

Notes : Lorsque l'alcool soufré visé doit présenter une double liaison, le mode opératoire doit être légèrement modifié. Dans ce cas, il faut introduire une quantité stoechiométrique de pyridine avant l'addition du chlorure de thionyle. En fin de réaction le mélange réactionnel est lavé avec une solution légèrement acide (HCl/0,05N) puis séché sur sulfate de sodium avant élimination du chloroforme.

R-S-(CH₂)_n-Cl

N°	R	n	Eb°C/mmHg	Rdt(%)
1 3	t.Bu	2	57/1	84
1 4	t.Bu	3	67/1	83
1 5	CH ₂ =CH-CH ₂	2	57/1	82
1 6	CH ₂ =CH-CH ₂	3	72/1	83

N°17 Eb°C/mm Hg = 100/1 Rdt = 80%

RMN ¹H : TABLEAU A2.

I.3. PREPARATION DES ESTERS SOUFRES (18-19)

On introduit 21 mmoles de l'alcool soufré N°2, 26 mmoles d'acide (propanoïque ou laurique), 40 mg d'acide paratoluènesulfonique et 15 ml de cyclohexane dans un tricol de 50 ml muni d'un séparateur Dean-Stark. Le mélange est porté à reflux. L'agitation et l'ébullition sont maintenues jusqu'à obtention de la quantité d'eau attendue. On laisse ensuite revenir à température ambiante.

La phase organique est lavée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, à l'eau et avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur Na₂SO₄, on évapore le cyclohexane.

TABLEAU A3: RMN ^1H : Composés soufrés divers $\text{t.BuS(CH}_2\text{)}_3\text{-Z}$. (δ ppm)

N°	Z	CH₂Z	CH₂S	CH₂	CH₃
20	Br	3,4 t (2H)	2,4 t (2H)	1,9 m (2H)	1,3 s (9H)
21	SO₃R	4,1 t (4H)	2,6 m (4H)	1,8 m (4H)	1,3 s (18H)
30	I	3,6 t (2H)	2,7 m (2H)	2,25 t (2H)	1,35 s (9H)
31	CN	3,6 t (2H)	2,6 m (2H)	1,9 m (2H)	1,3 s (9H)
32	SCN	3,15 m (2H)	2,1 m (2H)	2,1 m (2H)	1,3 s (9H)

t.Bu-S-(CH₂)₃-OCOR

N°	R	Rdt(%)
1 8	Et	95
1 9	(CH ₂) ₁₀ CH ₃	90

IR : ν (C-O) = 1740 cm⁻¹



RMN ¹H : δ (ppm)

m	N°	CH ₃	CH ₂ S	CH ₂ O	CH ₂
1	1 8	1,30 s (9H) 1,15 q (3H)	2,6 t (2H)	4,2 t (2H)	2,3 m (2H) 1,9 m (2H)
10	1 9	1,3 s (9H) 1,15 q (3H)	2,6 t (2H)	4,1 t (2H)	2,3 t (2H) 1,9 m (2H) 1,6 m (2H) 1,3 m (16H)

I.4. PREPARATION DU COMPOSE 20

Dans un réacteur on introduit 68 mmoles de l'alcool soufré **2** et 100 ml d'éther. On refroidit à -10°C. On ajoute PBr₃ en maintenant la température inférieure à 20°C. On laisse agiter à température ambiante pendant 10 heures. On refroidit ensuite à -10°C et on extrait avec de l'hexane. On lave avec une solution saturée en NaCl et on sèche sur Na₂SO₄. On distille le produit sous pression réduite (Rdt = 56%).



RMN ¹H : TABLEAU A3.

TABLEAU A4 : RMN ¹H des sulfones et sulfoxydes. (δ ppm)

N°	x	CH ₂ Cl CH ₂ O	CH ₂ SO _x	CH ₂	CH ₃	Divers
t.BuSO_x(CH₂)₃-Cl						
22	1	3,6 t (2H)	2,7 m (2H)	2,4 m (2H)	1,3 s (9H)	
23	2	3,7 t (2H)	3,1 m (2H)	2,4 m (2H)	1,35 s (9H)	
t.BuSO_x-CH₂CH=CH₂						
24	1		3,25 m (2H)	CH ₂ = 5,2 m (2H)	1,2 s (9H)	C= 5,7 m (1H)
25	2		3,5 d (2H)	5,3 m (2H)	1,25 s (9H)	5,7 m (1H)
PhSO_xCH₂CH₂OH						
26	1	4,0 t (2H)	3,0 dt (2H)	OH 4,3 s		CH(Phényl) 7,6 m (5H)
27	2	3,9 t (2H)	3,35 m (2H)	OH 3,7 s		CH(Phényl) 7,6/7,9 (5H)
t.BuSO_x(CH₂)₃St.Bu						
28	1		2,7 m (2H)	2,1 m (2H)	1,3 s (18H)	CH ₂ S 2,5 m (2H)
29	2		3,0 m (2H)	2,1 m (2H)	1,4 s (9H) 1,3 s (9H)	2,8 m (2H)

I.5. PREPARATION DU COMPOSE 21

Dans un tricol muni d'un barreau aimanté, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 55 mmoles de chlorure de thionyle à 50 mmoles d'alcool soufré **2** de telle manière que la température ne dépasse pas 35°C. Le chlorure d'hydrogène est piégé par une solution de potasse à 10%.

En fin d'addition, on maintient la température à 40°C pendant 4 heures. On refroidit, on neutralise avec une solution de soude 0,1N. On lave à l'eau et on sèche sur Na₂SO₄, puis on purifie par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther/hexane : 20/80 ; Rdt = 50%).



RMN 1H : TABLEAU A3.

I.6. PREPARATION DES SULFONES ET SULFOXYDES (22-27)

Dans un tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un agitateur magnétique, on introduit 100 mmoles d'alcool soufré (ou de sulfure éthylénique). A 5°C, on ajoute 110 mmoles d'eau oxygénée à 30% dans le cas du sulfoxyde et 220 mmoles dans le cas de la sulfone. On laisse revenir à la température ambiante et on agite environ 48 heures. Pour la sulfone, on chauffe encore 1 heure à reflux.

Le mélange réactionnel est extrait au chloroforme et la phase organique séchée sur sulfate de sodium. Le chloroforme est éliminé sous pression réduite. La sulfone est purifiée par recristallisation dans le cyclohexane et le sulfoxyde par chromatographie sur colonne de silice.

Note : Dans le cas où le produit de départ est un sulfure éthylénique, on rajoute de la pyridine en quantité équimolaire pour piéger l'acide chlorhydrique.

R-S(O)_x-R'

N°	R	R'	x	Rdt(%)
2 2	t.Bu	(CH ₂) ₃ Cl	1	90
2 3	t.Bu	(CH ₂) ₃ Cl	2	85
2 4	t.Bu	CH ₂ =CH-CH ₂	1	65
2 5	t.Bu	CH ₂ =CH-CH ₂	2	60
2 6	phényl	CH ₂ CH ₂ OH	1	70
2 7	phényl	CH ₂ CH ₂ OH	2	63

RMN ¹H : TABLEAU A4.

I.7. PREPARATION DE LA SULFONE (28) ET DU SULFOXYDE (29)

Dans 100 ml d'éthanol à 95%, on dissout 120 mmoles de soude. On porte le mélange à 50°C et on ajoute, goutte à goutte 100 mmoles de tertibutyl mercaptan. A la fin de l'addition, on maintient la température à 50°C pendant 30 min, puis on refroidit à 20°C.

On introduit goutte à goutte 100 mmoles du chlorosulfoxyde **22** (ou de la chlorosulfone **23**) et le mélange est porté à reflux pendant 6 heures puis refroidi. On élimine par filtration le chlorure de sodium formé. La solution est neutralisée avec de l'acide chlorhydrique 2N et on extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est éliminé sous pression réduite.

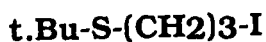
t.Bu-S-(CH₂)₃-S(O)_x-t.Bu

N°	x	Rdt(%)
2 8	1	75
2 9	2	70

RMN ¹H : TABLEAU A4.

I.8. PREPARATION DU COMPOSE 30

Dans un tricol muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on dissout 25 mmoles de iodure de potassium dans 100 cm³ de butanone. On ajoute goutte à goutte 50 mmoles du chlorure soufré **14**. La température du milieu réactionnel est portée à 76°C. On laisse sous agitation pendant 10 min. Enfin 10 mmoles de bromure de dodécyltributylphosphonium sont additionnées au mélange. On agite rapidement pendant 48 heures. On extrait avec CH₂Cl₂ et on lave à l'eau la phase organique et on sèche sur Na₂SO₄ (Rdt = 75%).



RMN ¹H : TABLEAU A3.

I.9. PREPARATION DU COMPOSE 31

Dans un tricol de 50 ml, on introduit 17 mmoles de cyanure de sodium et 10 ml de DMSO. Le mélange est porté à 90°C. On ajoute goutte à goutte 14 mmoles du chlorure soufré **14**, de telle manière que la température soit inférieure à 160°C. En fin d'addition, le mélange est agité jusqu'à ce que la température soit inférieure à 50°C. On verse le contenu du ballon dans 25 ml d'eau et on extrait au chloroforme. La phase organique est lavée à l'eau, puis avec une solution saturée de chlorure de sodium. Après séchage sur Na₂SO₄, le chloroforme est éliminé sous pression réduite (Rdt = 85%).



RMN ¹H : TABLEAU A3.

I.10. PREPARATION DU COMPOSE 32

Dans un tricol muni d'un barreau aimanté, d'un réfrigérant et d'un

TABLEAU A5: RMN ^1H des (poly)sulfures (δ ppm)

RS-(CH₂)_n-S_x-(CH₂)_n-SR

N°	R	n	x	CH ₂ =	CH ₂ S	CH ₂	Me
33	t.Bu	2	1		2,6 m (8H)		1,3 s (18H)
34	t.Bu	2	2		2,8 m (8H)		1,3 s (18H)
35	CH ₂ =C(Me)CH ₂	2	1	4,8 s (4H)	2,9 m (8H) 3,1 m (4H)		1,8 s (6H)
36	CH ₂ =C(Me)CH ₂	2	2	4,8 s (4H)	2,9-3,4 m (12H)		1,8 s (6H)
37	t.Bu	3	1		2,6 t (8H)	1,9 m (4H)	1,3 s (18H)
38	t.Bu	3	2		2,6 t (4H) 2,9 m (4H)	2,0 m (4H)	1,3 s (18H)
39	t.Bu	3	3		2,7-3,0 m (8H)	2,0 m (4H)	1,3 s (18H)
40	CH ₂ =C(Me)CH ₂	3	1	4,8 s (4H)	2,5 m (12H)	2,1 m (4H)	1,8 s (6H)
41	CH ₂ =C(Me)CH ₂	3	2	4,8 s (4H)	2,6-2,7 m (12H)	2,1 m (4H)	1,8 s (6H)

thermomètre, on dissout 25 mmoles de iodure de potassium dans 100 cm³ de butanone. On ajoute goutte à goutte 50 mmoles du chlorure soufré 14. La température du milieu réactionnel est portée à 76°C. On ajoute 100 mmoles de thiocyanate de potassium. On laisse sous agitation pendant 10 min. Enfin 10 mmoles de bromure de dodécyltributylphosphonium sont additionnées au mélange. On agite rapidement pendant 48 heures à 76°C. On extrait avec CH₂Cl₂, on lave à l'eau la phase organique et on sèche sur Na₂SO₄. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice (Rdt = 75%)

t.Bu-S-(CH₂)₃-SCN

RMN ¹H : TABLEAU A3.

I.11. PREPARATION DES POLYSULFURES (33-41)

Dans un tricol, on dissout 16 mmoles d'iodure de potassium dans 100 ml de butanone. On chauffe à 76°C pendant 30 min. On ajoute, goutte à goutte, 32 mmoles de dérivé chloré, en maintenant la température à 76°C. En fin d'addition, on ajoute 16 mmoles de Na₂S et n mmoles de soufre (n=0 pour x=1, n=16 pour x=2, n=32 pour x=3). On additionne enfin 6 mmoles de bromure de dodécyltributylphosphonium. On laisse refroidir et on lave à l'eau. La phase organique est séchée sur Na₂SO₄. Le solvant est évaporé et les produits sont purifiés par chromatographie sur colonne de silice.

(R-S-(CH₂)_n)₂S_x

N°	R	n	x	Rdt(%)
33	t.Bu	2	1	79
34	t.Bu	2	2	62
35	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	2	1	72
36	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	2	2	65
37	t.Bu	3	1	75
38	t.Bu	3	2	70
39	t.Bu	3	3	67
40	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	3	1	68
41	CH ₂ =C(Me)-CH ₂	3	2	53

TABLEAU A6 : RMN ^1H des acides dithiophosphoriques (δ ppm)

N°	R	CH ₂ O/CHO	SH	CH ₂ S	CH ₂	Me
(RO)₂P(S)SH						
42	Methyl	3,9 m (4H)	3,3 s			1,0 d (6H)
43	Ethyl	4,3 m (4H)	3,4 s			1,5 m (6H)
44	i.Propyl	4,9 m (2H) JHH = 6,25 JPH = 12,5	3,4 s			1,3 m (6H) JHH = 6,25
45	t.BuS(CH ₂) ₃	4,2 m (4H)	3,4 s	2,6 t (2H)	2,0 m (2H)	1,3 s (18H)
Cycle-P(S)SH						
51	-OCH ₂ C(Me)CH ₂ O-	4,0 m (4H)	3,4 sl			1,0 (6H)

RMN ^1H : TABLEAU A5.

II. PREPARATION DE MOLECULES PHOSPHOSOUFRES

II.1. PREPARATION DES DERIVES PHOSPHORES DE DEPART

II.1.1. Synthèse des acides dithiophosphoriques (42-45, 51)

Dans un tricol de 250 ml, on introduit 16 mmoles d'alcool (ou 8 mmoles de diols) et 40 ml de chloroforme. La température est progressivement augmentée jusqu'à 60°C, puis 4 mmoles de décasulfure de tétraphosphore sont ajoutées par petites quantités. Après 1 heure d'agitation, on refroidit le mélange et le chloroforme est éliminé sous pression réduite. Les acides préparés à partir des alcools simples peuvent être distillés sous pression réduite. Les ADTP préparés à partir des alcools soufrés sont purifiés selon le procédé BACON⁶³.

Purification: On dissout 50 mmoles d'acide dithiophosphorique dans 100 ml d'une solution saturée de bicarbonate de sodium. On extrait les impuretés organiques avec 3 fois 50 ml de dichlorométhane. On additionne 120 ml d'une solution d'HCl (0,5 N) pour régénérer l'ADTP. On extrait avec 3 fois 60 ml de dichlorométhane, on sèche sur Na_2SO_4 et on élimine le solvant.

(RO) $_2$ P(S)-SH

N°	R	Eb°C/mm Hg	Rdt(%)
42	Me	52/5	88
43	Et	60/1	85
44	i.Pr	71/3	80
45	t.BuS(CH $_2$) $_3$	/ *	95

N°51 Rdt = 64%

RMN ^1H : TABLEAU A6.

TABLEAU A7 : RMN ^1H des dialkyl(thio)phosphates (δ ppm)

(RO)$_2$P(X)Cl			
N°	R/X	CH$_2$/CHO	Me
52	Et/O	4,4 m (4H)	1,5 m (6H)
53	Et/S	4,3 m (4H)	1,4 m (6H)
54	i.Pr/O	4,6 m (2H)	1,4 dd (12H)
55	i.Pr/S	4,6 m (2H)	1,4 dd (12H)

II.1.2. Synthèse de dialkyl(thio)chlorophosphates (52-55)

Dans un réacteur, on introduit 100 mmoles de $PXCl_3$ ($X = O$ ou S) diluées dans 30 ml de benzène. A $5^\circ C$, on ajoute goutte à goutte 220 mmoles d'alcool diluées dans 150 ml de benzène et 220 mmoles de pyridine. En fin d'addition, on laisse revenir à la température ambiante, puis on chauffe (à reflux si $X = O$ et à $50^\circ C$ si $X = S$) pendant 2 heures. Le sel de pyridinium est éliminé par filtration, et le filtrat est lavé à l'eau glacée.

La phase organique est séchée sur sulfate de sodium, puis le solvant est éliminé par évaporation. Le produit est purifié par distillation sous pression réduite.

$(RO)_2P(X)-Cl$

N°	R	X	Eb°C/mmHg	Rdt(%)
5 2	Et	O	58/13	74
5 3	Et	S	60/2	60
5 4	i.Pr	O	66/2	59
5 5	i.Pr	S	54/1	62

RMN 1H : TABLEAU A7.

II.1.3. Hydrolyse du diisopropylchlorophosphate (56)

A $20^\circ C$, on traite 10 mmoles de diisopropylphosphate obtenues précédemment par 12 ml d'une solution de $NaOH$ 2N. L'agitation est maintenue pendant 30 mn. Le mélange est extrait à l'hexane. La phase organique est lavée à l'eau et séchée sur Na_2SO_4 . Le solvant est éliminé sous pression réduite. On obtient un liquide jaune (Rdt = 83%).

$(RO)_2P(S)-OH$

II.1.4. Préparation des dialkylphosphites (57-58)

On introduit 30 mmoles d'alcool dans 15 ml de tétrachlorure de carbone. A température ambiante, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles de trichlorure de phosphore (PCl_3) diluées dans 5 ml de CCl_4 . Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux pendant 1 heure. Le solvant est éliminé sous pression réduite. Le dialkylphosphonate est séparé du dérivé halogéné par chromatographie sur colonne de silice. On obtient des liquides incolores.

$(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{-H}$

N°	R	Rdt(%)
106	Et	91
107	i.Pr	78

RMN ^1H : (δ ppm)

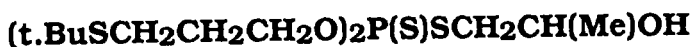
N°	R	CHO/ CH_2O	CH_3	P-H
57	Et	4,2 m (4H)	1,4 m (6H)	5,4/8,2 d J = 388
58	i.Pr	4,4 m (2H)	1,3 m (12H)	

II.2. SYNTHÈSE DES TRIESTERS DES ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES

II.2.1. Réaction entre l'acide 45 et l'oxyde de propylène (59)

On place 20 mmoles d'oxyde de propylène dans un tricol de 50 ml. On ajoute goutte à goutte 20 mmoles de l'acide dithiophosphorique 45 tout en maintenant la température inférieure au point d'ébullition de l'oxyde (35°C). En fin d'addition, l'agitation est poursuivie pendant 30 min à cette

même température, puis pendant 2 heures à 25°C. On obtient un liquide jaune clair que l'on peut purifier par chromatographie sur colonne de silice (éluant: éther/pentane, 20/80; Rdt = 96%).



RMN ^1H (δ ppm) :

CH ₃	CH ₂ S	CH ₂ O	CHO	CH ₂	OH
1,3 s (18H) 1,2 d (3H)	2,6 m (4H) 2,9 m (2H)	4,1 m (4H)	4,0 m (1H)	1,9 m (4H)	2,5 s

Note : La RMN ^1H correspond à la forme 1 majoritaire.

II.2.2. Préparation des thiiranes 60a et 60b

On introduit dans un tricol, 20 mmoles de carbonate de sodium et 30 ml d'acétone anhydre. On ajoute goutte à goutte 20 mmoles d'ADTP **43** en contrôlant la température à 25°C. Après 15 min, 20 mmoles d'épichlorohydrine sont ajoutées goutte à goutte. Le mélange est chauffé à reflux pendant 18 heures. Après filtration, l'acétone est éliminé sous pression réduite. On recueille un liquide jaune clair. Les 2 produits ainsi formés sont séparés par chromatographie sur colonne de silice (éluant, éther/éther de pétrole 20/80 ; Rdtglobal = 85%).



N°	X	Proportion(%)
60a	O	50
60b	S	50

RMN ^1H : (δ ppm)

N°	X	OCH ₂	Me	CH ₂ S	Thiirane
60a	S	4,2 m (4H)	1,4 m (6H)	3,3 m (2H)	2,4-2,8 m
60b	O	4,2 m (4H)	1,4 m (6H)	3,3 m (2H)	2,3-2,8 m

TABLEAU A8 : RMN ^1H composés phosphosoufrés $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{R}'$ (δ ppm)

		R				R'		
N°	Z	OCH ₂	SCH ₂	CH ₂	t.Bu	CH ₂ S CHS	CH ₂ Z	CH ₃
(t.Bus(CH ₂) ₃ O) ₂ P(S)SCH(Me)CH ₂ -Z								
61	OE _t	4,2 m (4H)	2,65 m (4H)	2,0 m (4H)	1,3 s (18H)	3,5 m (1H)	3,6 m (2H) 1,4 d (2H)	1,2 t (3H) 1,4 d (3H)
62	SMe	4,2 m (4H)	2,65 m (4H)	2,0 m (4H)	1,35 s (18H)	3,5 m (1H)	2,6 m (2H)	1,5 d (3H) 2,2 s (3H)
63	CN	4,25 m (4H)	2,6 m (4H)	2,0 m (4H)	1,35 s (18H)	3,1 m (1H)	3,1 m (2H)	1,4 d (3H)
69(*)	nC ₅ H ₁₁	4,2 m (4H)	2,65 m (4H)	2,0 m (4H)	1,35 s (18H)	3,4 m (1H)	1,4/1,7 (10H)	1,5 d (3H) 0,9 t (3H)
(t.Bus(CH ₂) ₃ O) ₂ P(S)SCH ₂ CH(Me)-Z								
74	CN	4,2 m (4H)	2,65 m (4H)	2,0 m (4H)	1,35 s (18H)	3,6 m (1H)	2,85 d (2H)	1,5 dd (3H)

(*) nous n'avons marqué que l'analyse de la forme majoritaire

(*) nous n'avons marqué que l'analyse de la forme majoritaire

II.2.3. Réaction entre les ADTP et les alcènes (61-76)

Dans un réacteur, on introduit 25 mmoles d'ADTP. A 20°C, 25 mmoles du dérivé éthylénique sont ajoutées goutte à goutte de telle façon que la température ne dépasse pas 40°C. A la fin de l'addition, le mélange est porté à la température d'ébullition de l'oléfine durant 8 heures, puis refroidi. La solution est alors reprise avec 60 ml de chloroforme et lavée avec 100 ml d'une solution de KOH 3N, puis avec 2 fois 100 ml d'eau.

Après séchage de la phase organique sur sulfate de sodium, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu recueilli est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, éther/éther de pétrole en proportion variable selon le triester).

(RO)₂P(S)S-CH(Me)-CH₂-Z

N°	R	Z	Rdt(%)
6 1	t.BuS(CH ₂) ₃	OEt	65
6 2	t.BuS(CH ₂) ₃	SMe	78
6 3	t.BuS(CH ₂) ₃	CN	88
6 4	t.BuS(CH ₂) ₃	I	0
6 5	Et	CN	70
6 6	Et	St.Bu	86
6 7	Et	SOt.Bu	0
6 8	Et	SO ₂ t.Bu	0

(RO)₂P(S)S-CH₂-CH(Me)-Z

7 4	t.BuS(CH ₂) ₃	CN	80
7 5	-CH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ -	OCOMe	67
7 6	-CH ₂ C(Me) ₂ CH ₂ -	CN	72

RMN ¹H : Tableaux A8, A9 et A10.

TABLEAU A9 : RMN ^1H des composés : $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-Z}$ (δ ppm)

N°	Z	OCH ₂	Me	CHS	CH ₂	Me
65	CN	4,2 m (4H)	1,35 t (6H)	3,6 m (1H)	2,9 d (2H) J = 7	1,4 dd (3H)
66	St.Bu	4,2 m (4H)	1,3 m (6H)	3,5 m (1H)	2,9 m	1,4 m (3H) 1,3 s (9H)
70(*)	C ₅ H ₁₁	4,2 m (4H)	1,3 m (6H)	3,3 m (1H)	1,65 m (2H) 1,3/1,5 (8H)	0,95 t (3H)

(*) Forme majoritaire (70a)

TABLEAU A10 : RMN ^1H des composés phosphorés cycliques (δ ppm)

Cycle-P(S)S-Z						
Avec cycle = -OCH ₂ -C(Me) ₂ -CH ₂ O-						
N°	Z	CH ₂ O	CH ₂	CH	Me	Me
75	-CH ₂ CH ₂ COOMe	3,9 m (4H)	3,2 m (2H) 2,7 m (2H)		1,0 s (6H)	3,7 s (3H)
76	-CH ₂ CH(Me)CN	3,9 m (4H)	3,1 m (2H)	3,1 m (1H)	1,0 s (6H)	1,4 d (3H)

N°71a : ((EtO)₂P(S)SCH(Me)CH₂)₂SRMN ¹H (δ ppm)

OCH ₂	Me	CH	CH ₃	CH ₂ S
4,15 m (8 H)	1,35 t (6 H)	2,8 m (2 H)	1,5 d (6 H)	3,0 m (4 H)

Le spectre du proton est le même pour les deux formes

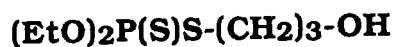
N°72-73 : (RO)₂P(S)-X-CH₂-CH=CH₂RMN ¹H (δ ppm)

N°	R	OCH ₂	XCH ₂	CH ₂ =	CH=	CH ₂	Me	CH ₂ S
7 2	Et	4,15 m (4 H)	pour X=O 4,6 m (2H) pour X=S 3,5 dd (2H)	5,3 m (2 H)	5,9 m (1 H)		1,35 t (6 H)	
7 3	t.BuS(CH ₂) ₃	4,2 m 6H	pour X=O 4,6 m (2H) pour X=S 3,5 m (2H)	5,3 m (2 H)	5,9 m (1 H)	2,0 m (2 H)	1,35 s (18 H)	2,6 m (4 H)

RMN ¹H : Tableaux A8, A9 et A10.**II.2.4. Préparation de l'alcool phosphosoufré 78**

Dans un réacteur, on introduit 11,5 mmoles de carbonate de sodium et 15 ml d'acétone anhydre, on ajoute goutte à goutte 10 mmoles d'acide O.O. diéthylldithiophosphorique **43**, de façon à éviter la formation de mousse et en maintenant la température à 25°C. Après 15 mn. 10 mmoles de 3-chloro propan-1-ol sont ajoutées goutte à goutte. Le mélange est alors chauffé à reflux pendant 18 heures.

Après filtration, l'acétone est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le produit ainsi obtenu est un liquide incolore qui peut être purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, éther/éther de pétrole 10/90 ; Rdt = 87%).



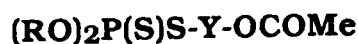
RMN ^1H (δ ppm)

Me (Et)	OCH ₂ (Et)	CH ₂ S	CH ₂	CH ₂ O	CH
1,35 t (6 H)	4,2 m (4 H)	3,0 m (4 H)	1,9 m (2 H)	4,2 m (2 H)	3,1 sl
J = 16,7					

II.3. REACTIVITE DES TRIESTERS DES ACIDES DITHIOPHOSPHORIQUES

II.3.1. Préparation des esters carboxyliques phosphosoufrés (79-80)

Le mode opératoire utilisé est classique ; c'est le même que pour les esters **18** et **19**.



N°	R	Y	Rdt(%)
79	t.BuS(CH ₂) ₃	CH ₂ CH(CH ₃)	72
80	Et	(CH ₂) ₃	80

(EtO)₂P(S)S-(CH₂)₃-OC(O)CH₃

RMN ¹H (δ ppm)

Me (Et)	OCH ₂ (Et)	CH ₂ S	CH ₂	CH ₂ O	Me
1,35 t (6 H)	4,15 m (4 H)	2,95 m (2 H) J _{HH} = 7,7 J _{PH} = 16	2,0 m (2 H)	4,15 m (2 H)	2,1 s (3 H)

II.3.2 Préparation du composé phosphosoufré 84

On dissout 20 mmoles de l'alcool phosphosoufré **78** dans 50 ml de pyridine anhydre, puis on additionne par petites quantités 22 mmoles de chlorure de tosyloxy en maintenant la température à -10°C. On agite pendant 3 heures. On verse dans l'eau froide, on extrait à l'éther, on lave avec un mélange HCl/glace. On sèche la phase étherée sur Na₂SO₄ et on élimine le solvant à l'évaporateur rotatif. On recueille un liquide jaune légèrement visqueux qui est purifié par chromatographie sur colonne de silice (éluant, éther/éther de pétrole 50/50 ; Rdt = 75%).

(EtO)₂P(S)S-(CH₂)₃-OTosyl

RMN ¹H (δ ppm)

Me (Et)	OCH ₂ (Et)	CH ₂ S	CH ₂	CH ₂ O	CH (Ar)	Me
1,35 t (6 H)	4,15 m (4 H)	2,95 m (2 H) J _{HH} = 7,7 J _{PH} = 16	2,05 m (2 H)	4,15 m (2 H)	7,35 7,80 AA'YY' (4 H)	2,45 s (3 H)

II.3.3. Préparation du dérivé 85

Dans un tricol de 50 ml, on introduit 4 mmoles du sel de sodium de l'acide diéthylthiophosphorique et 10 ml d'eau. On ajoute goutte à goutte 3,7 mmoles du tosylate phosphosoufré **84** dissoutes dans 20 ml de

toluène, on additionne 0,05 g de catalyseur de transfert de phase, on chauffe à reflux pendant 6 heures. On lave la phase organique avec de l'eau, puis avec une solution saturée de Na_2CO_3 . On sèche sur Na_2SO_4 et on filtre. Le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. On purifie par chromatographie sur colonne de silice (éluant, éther/éther de pétrole 10/90 ; Rdt = 62%).



RMN ^1H (δ ppm)

Me (Et)	OCH ₂ (Et)	CH ₂ S	CH ₂
1,3 t (12H)	4,2 m (8H)	2,95 m (4H)	2,05 m (2H)

III. PREPARATION DES DERIVES BISPHOSPHORES

III.1. PREPARATION DES TETRAALKYLTRITHIOPHOSPHATES

III.1.1.méthode A

- Préparation du iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium (**88**) :

Dans un réacteur, on introduit 100 mmoles de 2-chloropyridine dissoutes dans 50 ml d'acétone anhydre. On ajoute, goutte à goutte, à 0°C 120 mmoles de iodure de méthyl. On agite 3 jours à température ambiante. On met la solution dans un réfrigérateur pendant une semaine. On filtre le précipité et on le recristallise dans de l'ether anhydre. On recueille des cristaux jaunes. Rdt = 72% ; F = 221°C

- Préparation des composés **86** et **87** :

Dans un ballon, on dissout 20 mmoles de NaOH dans 50 ml d'éthanol à 50°C . On laisse revenir à température ambiante et on ajoute goutte à

goutte, 20 mmoles d'acide dithiophosphorique fraîchement préparée. On agite à 60°C pendant 30 min. On prépare une suspension de 6,5 mmoles de iodure de 2-chloro-1-méthylpyridinium dans 20 ml d'éthanol anhydre, que l'on additionne lentement à la solution précédente.

On agite à température ambiante pendant 4 heures. On extrait avec du dichlorométhane et on lave plusieurs fois à l'eau. On sèche avec Na₂SO₄ et on élimine le solvant. On purifie le produit sur colonne de silice (Eluant ; éther/éther de pétrole : 20/80).

(RO)₂P(S)-S-P(S)(OR)₂

N°	R	Rdt(%)
8 6	t.BuS(CH ₂) ₃	13
8 7	i.Pr	20

RMN ¹H (δ ppm)

N°	Me	OCH ₂	CH ₂ S	CH ₂	CHO
8 6	1,35 t (36H)	4,1 m (8H)	2,6 m (8H)	2,0 m (8H)	
8 7	1,4 m (24H)				4,9 m (4H)

III.1.2. méthode B

On dissout 30 mmoles de Na₂CO₃ dans 50 ml d'acétone anhydre, on additionne goutte à goutte, 23 mmoles d'ADTP (fraîchement préparées) de façon à éviter la formation de mousse. On maintient la température inférieure à 25°C. Après 30 min, 23 mmoles de diisopropylchlorothiophosphate sont ajoutées goutte à goutte. Le mélange est chauffé à reflux pendant 18 heures. On filtre le sel de sodium, on lave à l'eau et on sèche sur Na₂SO₄. Après élimination du solvant le produit est purifié par chromatographie sur colonne de silice. (Eluant; éther/éther de pétrole : 10/90 ; Rdt = 43%).

III.2. PREPARATION DES DISULFURES DE BIS(DIALKYLDITHIO- PHOSPHORIQUE) (89-90)

Dans un tricol, on neutralise 47 mmoles d'ADTP avec 50 ml de NaOH 1N en maintenant la température inférieure à 40°C. Puis on ajoute 60 mmoles de NaNO₂ par petites quantités. En fin d'addition, on introduit goutte à goutte, en refroidissant à 40°C, 3 ml d'acide sulfurique conc. à 70% en masse. Le produit formé se sépare de la phase aqueuse. La phase organique est isolée, lavée avec de l'eau puis avec une solution de NaOH à 5% et enfin avec 3 fois 50 ml d'eau. Le produit est recristallisé ou purifié sur colonne de silice (Eluant ; éther/éther de pétrole).



N°	R	Rdt(%)	
89	Et	88	
90	i.Pr	90	F = 92°C

RMN ¹H (δ ppm)

N°	Me	OCH ₂	CHO
89	1,4 t (12H)	4,3 m (8H)	
90	1,45 m (24H)		4,9 m (4H)

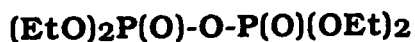
III.3. PREPARATION DU TETRAALKYLPYROPHOSPHATE 93

III.3.1. Méthode A

On ajoute, goutte à goutte, 100 mmoles de diéthylchlorophosphate dans un mélange de 6 mmoles d'eau et 120 mmoles de pyridine, en maintenant la température à 0°C. En fin d'addition, on agite pendant 1 heure, en chauffant doucement à 35°C. Le mélange est ensuite refroidi et filtré. Le filtrat est lavé avec de l'éther, on sèche sur Na₂SO₄. On élimine

le solvant et on distille le résidu sous pression réduite.

$Eb^{\circ}C/mmHg = 135/1$ Rdt = 68%



RMN 1H (δ ppm)

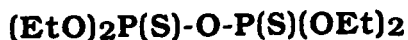
N°	Me	OCH ₂
9 3	1,4 m (12 H)	4,2 m (8 H)

III.3.2. Méthode B

On dissout 2,75 mmoles de dialkylphosphate dans 3 mmoles d'eau et 3 mmoles de pyridine. On additionne, goutte à goutte, sous agitation à 0°C, 2,75 mmoles de dialkylchlorophosphate dissoutes dans 3 mmoles de pyridine et 5 ml de benzène. On agite pendant 1 h. On filtre et on lave avec de l'éther, on sèche sur Na₂SO₄. On élimine le solvant et on distille sous pression réduite.

III.4. PREPARATION DU COMPOSE 94

L'hydrolyse du diéthylchlorothiophosphate s'effectue dans les mêmes conditions que celle des dialkylchlorophosphates (Rdt = 93%).



RMN 1H (δ ppm)

N°	Me	OCH ₂
9 4	1,4 m (12 H)	4,3 m (8 H)

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La première partie de ce travail consistait à préparer des molécules soufrées et/ou phosphorées fonctionnalisées 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.

C'est le cas notamment pour les polysulfures symétriques, pour lesquels nous avons mis au point une méthode de synthèse permettant de préparer par CTP des mono, di et trisulfures symétriques. Cette étude a d'ailleurs fait l'objet d'une publication^{40a}.

En ce qui concerne les dérivés phosphosoufrés, nous avons poursuivi l'étude de la réactivité des acides dithiophosphoriques commencée au LCO¹⁰³. Nous avons ainsi mis en évidence quelques réactions assez intéressantes.

- En particulier l'action de l'ADTP sur l'épichlorhydrine conduit à un mélange de triesters phosphorés contenant un groupement episulfure. Ces composés pourront être utilisés comme précurseurs dans la synthèse de nouveaux dérivés phosphosoufrés.

- La seconde réaction que nous avons mise en évidence, fait intervenir l'alcool allylique. Nous obtenons par réaction avec l'ADTP, un autre mélange de triesters mono et dithiophosphoriques possédant une double liaison carbone-carbone facilement fonctionnalisable.

Au point de vue pratique ces réactions sont particulièrement intéressantes car elles ne font intervenir que des réactifs courants et, dans certain cas, n'utilise ni solvant ni catalyseur (addition des ADTP sur des oléfines fonctionnalisées).

Nous avons aussi synthétisé un certain nombre de dérivés possédant deux atomes de phosphore et ainsi appréhendé et contourné certaines difficultés rencontrées au cours de leur préparation (problème de séparation, faibles rendements, instabilité des produits...).

Ces travaux nous ont donc permis d'accéder à de nombreux dérivés soufrés et/ou phosphorés pouvant présenter de multiples applications industrielles, en particulier comme additifs E.P. et A.U. pour lubrifiants.

Dans la seconde partie de ce mémoire, nous avons présenté les résultats des essais mécaniques, réalisés sur machine 4 billes, de deux séries de produits : une série de sulfures fonctionnalisés et une série de dérivés phosphorés.

Nous avons voulu établir des corrélations entre la structure chimique des additifs utilisés et leurs performances mécaniques, pour compléter les études déjà décrites dans la littérature (cf partie bibliographique).

Les résultats des tests mécaniques, ainsi que des tests de corrosion sur lames de cuivre, ont été traités par une analyse en composantes principales (ACP).

Nous avons ainsi pu confirmer les résultats de certains travaux, notamment que le pouvoir oxydant d'un composé est lié au pourcentage de soufre de la molécule et que les propriétés mécaniques augmentent avec celui-ci.

Nous avons mis en évidence certaines structures possédant de réelles qualités additivantes, c'est le cas notamment des dérivés iodés des thiocyanates et, à un degré moindre, des dérivés soufrés bromés. L'additif possédant le motif SCN est d'autant plus intéressant qu'il est très peu corrosif, alors que les dérivés halogénés sont à proscrire du fait de leur toxicité.

A partir de ces résultats et en tenant compte du fait que le nombre moyen d'atomes de soufre doit être de 2,598, nous pourrions envisager un additif ayant un bon comportement A.U. avec des performances E.P. non négligeables. Celui-ci aurait la structure suivante :



Dans le chapitre IV, nous avons démontré qu'il n'y avait pas de corrélation directe entre "l'effet électrique" d'un substituant et ses performances mécaniques.

En ce qui concerne les dérivés phosphorés, nous avons vu que les conclusions, du fait de la grande diversité des structures, étaient plus hasardeuses. Nous avons néanmoins pu dégager quelques observations :

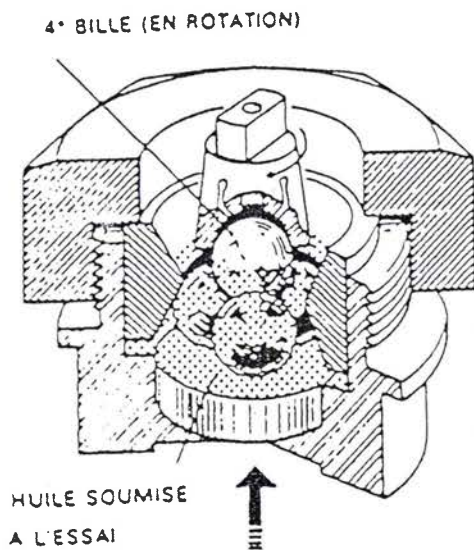
- Les additifs testés possèdent presque tous de bonnes propriétés extrême-pression ; c'est le cas en particulier pour $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.
- Les propriétés anti-usure augmentent lorsqu'on passe d'une liaison $\text{P}=\text{O}$ à une liaison $\text{P}=\text{S}$.

Ce travail a déjà débouché sur la parution de deux publications: 40a, 104 (une autre est en cours⁷²).

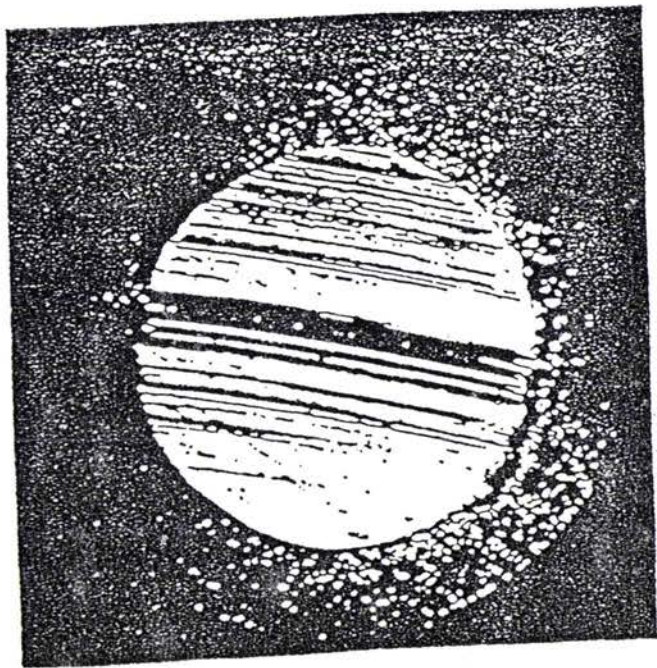
ANNEXE I

- **DESCRIPTION ET PRINCIPE DE LA MACHINE 4 BILLES**
- **CALCUL DES INDICES CHARGES D'USURE**

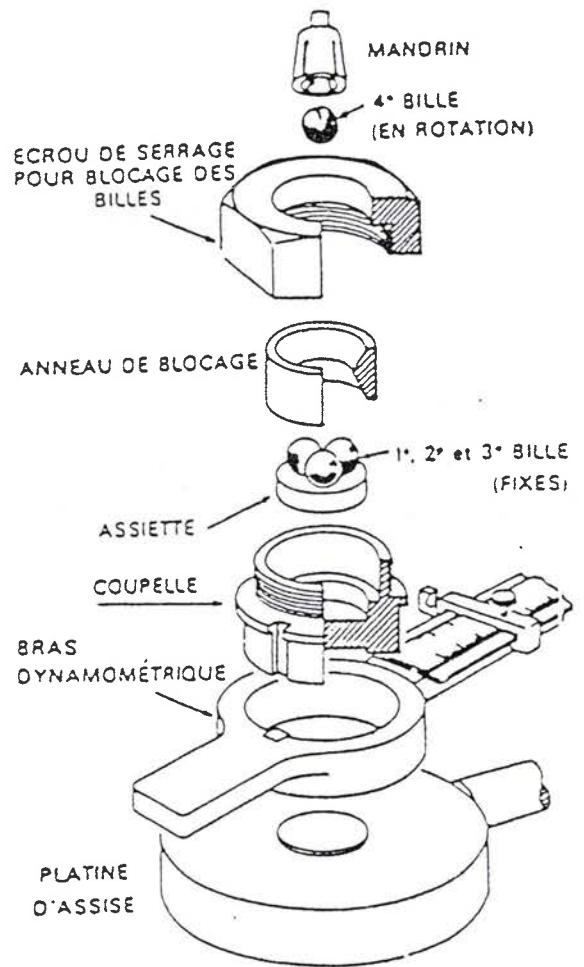
MACHINE A 4 BILLES E.P.



A Disposition des billes dans la coupelle.



C Empreinte d'usure d'une bille inferieure. (Grossie 100 fois)



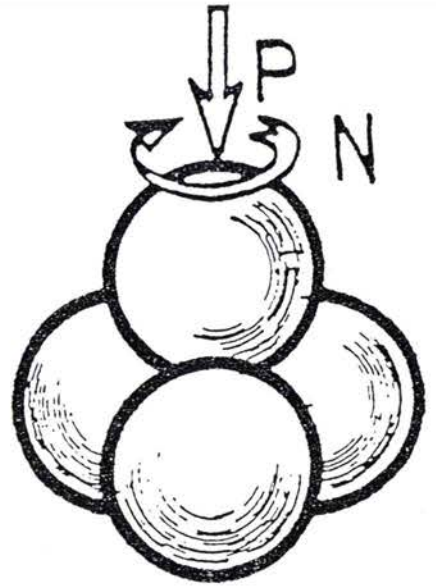
B Schéma de montage des billes.



D Soudure des 4 billes

MACHINE A 4 BILLES

PRINCIPE : 4 billes SKF de $\varnothing 12,7$ mm, en acier à roulement 100 C 6, disposées en tétraèdre. La bille supérieure tourne sur les 3 autres.



3 TYPES DE MACHINES :

- 1 - MACHINE A 4 BILLES "E.P." (*E.P. Tester*)
 - _ Charge $\rightarrow$ 800 ou 1000 daN
 - _ Vitesse : 1425 à 1480 tr/min (0,56 / 0,58 m/s)
 - _ Température ambiante - 3 billes inférieures fixes.
- 2 - MACHINE A 4 BILLES "USURE" (*Wear Tester*)
 - _ Charge plus faible : 0,1 à 50 daN - 160 daN.max. - 300 ou 600 daN max. selon modèles
 - _ Vitesse variable : 600 - 1200 - 1800 tr/min / 60 à 3000 / 300 à 3000 ou 3000 à 20 000 tr/min selon modèles.
 - _ Chauffage du lubrifiant : jusqu'à 230 ou 540 °C .
- 3 - MACHINE A 4 BILLES "FATIGUE"
 - _ Les 3 billes inférieures sont libres en rotation . Vitesse fixe ou variable - Charge élevée (600 daN) - Temp. amb. ou variable.

METHODES NORMALISEES SUR MACHINES A 4 BILLES

Type de machine	Type d'essai	Désignation de l'essai	Procédure
Machine E.P.	Capacité de charge Propriétés E.P.	Charge moyenne de Hertz (C.M.H)	NF.E48.617 (§ 3-5-1) AIR 1650 A (pour graisses) FMTS 791 B N° 6503-2 I.P. Standard N° 239/84 §8.
		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	Procédure "Shell" (du Dr. H. Blok) IP. Standard n° 239/84 §8.5
		Propriétés E.P.	Méth. P.S.A. et Renault N° 1136
		Charge de soudure	DIN 51350 Teil 2.
		W.L.C/W.L/FTP/ISL	I.P. Standard N° 239/84 §8.
	Propriétés Antiusure	Essais d'usure de 1 h/40 kg	NF. E.48.617 (§ 3-5-2) Méth. P.S.A. et Renault N° 1078
		Usure 1h/15 et 30kg	DIN 51350 Teil 3
		Usure durée et charge variées	I.P. Standard 239/84 § 8-5 Divers constructeurs européens
Machine Usure	Propriétés Antiusure	Essais d'usure (Généralement 1h/40 kg /1200tr/min et 75° C)	ASTM D 2266-82 (Graisses) ASTM D 4172-82 (Huiles (1 h/15kg et 1 h/40 kg) Divers constructeurs U.S.
Machine Fatigue	Délai de Fatigue	Essais de piquage par fatigue ("Pitting")	I.P. Standard 300/82 Procédure A : Temp. ambiant Précédure B : Haute Temp.

TABLEAU I - Machine à 4 billes E.P. - Comparaison des méthodes
"Charge moyenne de Hertz" et "Index Charge-usure".

CHARGE MOYENNE DE HERTZ (IP 239) 20 mesures + soudure				INDEX CHARGE-USURE ASTM D 2596 et D 2783 10 mesures + soudure				
Charge Appliquée P (kgf)	Diamètre Moyen d'usure X (mm) *	Facteur P. D _h	Charge corrigée P. $\frac{D_h}{X}$	Charge appli- quée (kgf) P	Diamètre moyen d' usure (mm) X *	Diamètre de l'emp- reinte de compensa- tion (mm)	Facteur P. D _h	Charge Cor- rigée P. $\frac{D_h}{X}$
6		0,952		6			0,95	
7		1,169		8			1,40	
8		1,397		10		0,21	1,88	
9		1,634		13		0,23	2,67	
10		1,881		16		0,25	3,52	
11		2,136		20		0,27	4,74	
13		2,668		24		0,28	6,05	
14		2,946		32		0,31	8,87	
16		3,520		40		0,33	11,96	
18		4,118		50		0,36	16,10	
20		4,739		63		0,39	21,86	
22		5,382		Base 80)		0,42	30,08	
24		6,044		100		0,46	40,5	
28		7,423		126		0,50	55,2	
32		8,869		160		0,54	75,8	
36		10,38		200		0,59	102,2	
Base-40		11,94		250			137,5	
45		13,97		315			187,1	
50		16,08		400			258	
56		18,70		500			347	
63		21,88		620			462	
70		25,18		800			649	
80		30,09						
90		35,21						
100		40,52						
112		47,13						
126		55,14						
140		63,46						
160		75,82						
180		88,72						
200		102,1						
225		119,5						
250		137,5						
280		155,9						
315		187,1						
355		219,4						
400		257,3						
450		301,0						
500		346,4						
560		403,0						
620		461,5						
700		542,6						
800		548,3						
Total A			A	Total A				A

$$\text{Index Charge Usure} = \frac{A}{10}$$

$$\text{Charge Moyenne de Hertz} = \frac{A}{20}$$

* - X : Diamètre moyen d'usure : moyenne de 6 mesures

MACHINE A 4 BILLES E.P.

(Calcul de la C.M.H. et de l'ICU.)

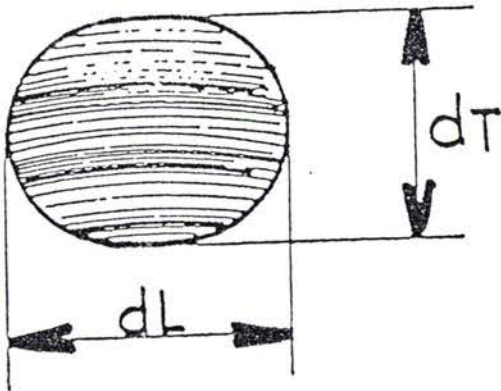
— Charge corrigée $P_c = P \times \frac{D_H}{X}$

avec P = charge appliquée

D_H = diamètre d'écrasement élastique en statique sous l'action de la charge P (calculé selon la théorie élastique de HERTZ)

avec billes standard: $D_H = 8,73 \cdot 10^{-2} \sqrt[3]{P}$

X = diamètre d'usure mesuré



$$X = \frac{\sum_1^3 (d_L + d_T)}{6}$$

C.M.H.

$$C.M.H = \frac{A}{20}$$

I.C.U.

$$I.C.U. = \frac{A}{10}$$

Machine à 4 billes E.P (C.M.H ou I.C.U)

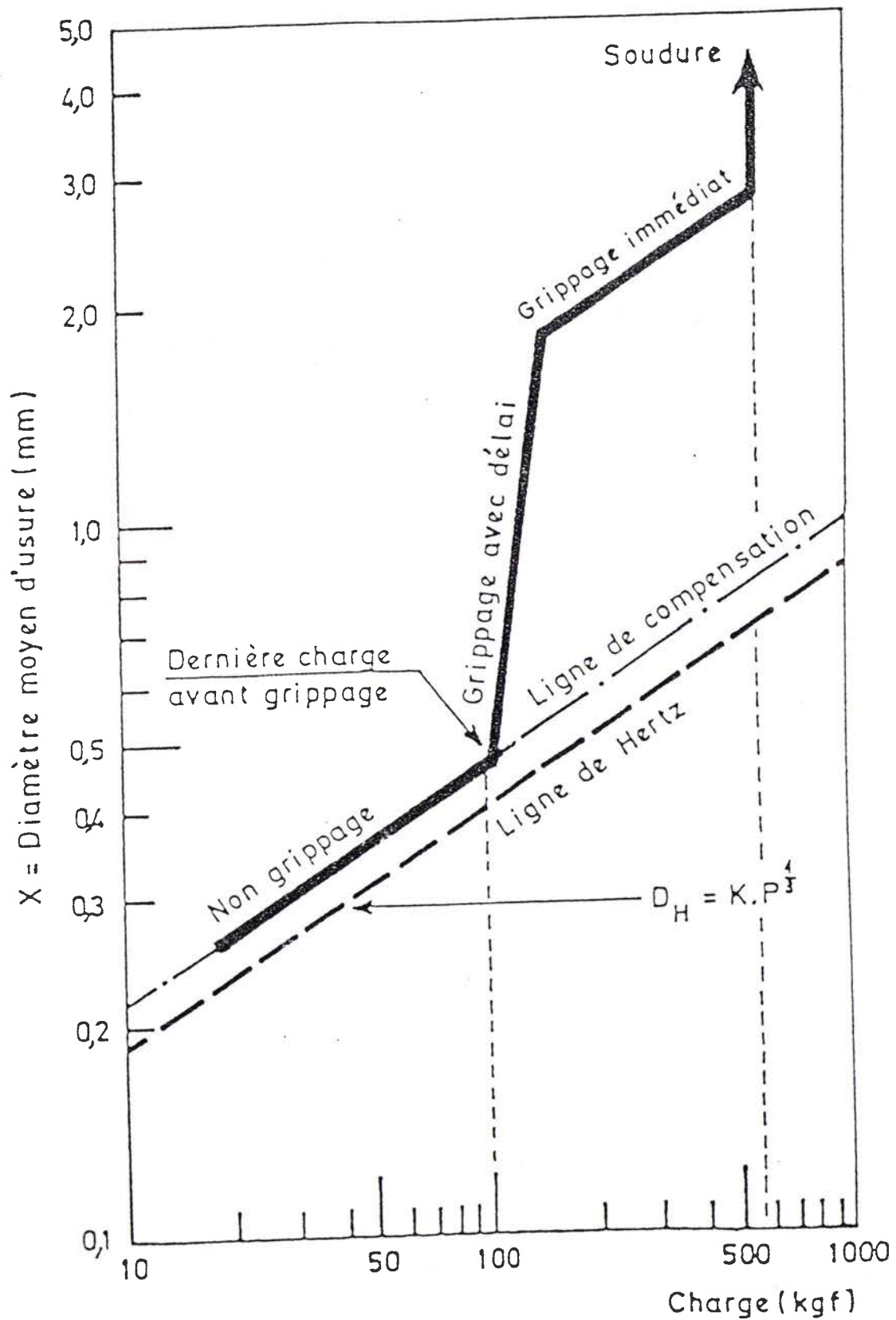
DIAGRAMME D'USURE

TABLEAU II - C.M.H. Exemples de résultats

Classe d'huile	Nature	C.M.H. (kgf)	Charge de début de grip- page (kgf)	Charge de soudure (kgf)
Huiles minérales "Solvent" pures	100 Neutral Solvent	17 à 20	40-45	126
	150 à 200 N.S.	19 à 21	45-50	126-141
	350 ou 400 N.S.	21 à 26	50-63	126-141
	Bright Stock Solvent	32 à 36	79-89	158-178
Huile végétale	Huile de ricin technique	29,1	71	158
Huiles synthé- tiques	Esters de diacides	20 à 28	45 à 71	126
	Esters de polyols	20 à 32	56 à 80	112-158
	Ethers de polyglycols	36 à 40	89 à 100	158 à 178
	Fluides silicones	16 à 29	56 à 89	141 à 224
Huiles minérales + additifs	150 NS + 6 à 12% Add. de VI (variés)	24 à 27	56 à 63	158-178
	150 NS + 1% D.DTPZn	38 à 40	80 à 100	141 à 178
	150 NS + 4% Add. détergent-dispersant (variés)	24 à 30	56 à 70	158 à 178
Huiles pour engrenages	Minérale pure SAE 80 ou 90	31 à 34	71 à 79	178
	Engrenages industriels SAE90EP (S + savons de Pb)	60 à 80	63 à 158	501 à 794
	SAE80 ou 90 EP niveau MIL.L.2105	70 à 90	126 à 141	398 à 447
	SAE90 EP niveau MIL.L.2105 B	80 à 95	158 à 178	501 à 631
	SAE90 type SCL (S, Cl, Pb)	83,4	89	631
Huiles moteurs	10W30 ou 20W40 (variées)	40-48	89 à 112	224 à 251
Fluides hydrau- liques	Divers	30 à 40	71 à 89	158 à 200

ANNEXE II

- ANALYSES ELEMENTAIRES**
- INDICES DE REFRACTION DES PRODUITS SOUFRES**
- TABLEAUX DES INDICES DE CORROSION**
- TABLEAUX DES RESULTATS DES TESTS SUR MACHINE 4 BILLES**

ANALYSES ELEMENTAIRES DES ADDITIFS SOUFRES

Z	C Cal.	C Exp.	H Cal.	H Exp.	S Cal.	S Exp.
H	63,63	63,81	12,12	12,03	24,24	23,99
OH	56,76	56,71	10,81	10,65	21,62	21,52
CN	61,15	61,20	9,55	9,59	20,38	20,03
SCN	50,79	50,32	7,94	8,02	33,86	33,62
COOCH ₃	56,84	56,78	9,47	9,62	16,84	17,10
COO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	69,09	69,32	11,51	11,82	9,70	9,42
Cl	50,45	50,32	9,01	9,11	19,22	19,01
I	32,56	32,32	5,81	5,69	12,40	12,35
Br	39,81	39,28	7,11	7,42	15,16	15,80
SOt.Bu	55,93	55,42	10,17	10,01	27,12	27,23
SO ₂ t.Bu	52,38	53,02	9,52	9,65	25,40	25,21
SO ₃ R	49,12	48,89	8,77	8,54	28,07	27,96
SR	57,14	56,89	10,20	11,00	32,65	31,64
S ₂ R	42,94	43,21	9,20	9,34	39,26	38,74
S ₃ R	39,38	39,49	8,38	8,56	44,69	43,79

R= t.BuS(CH₂)₃-

INDICE DE REFRACTION DES PRODUITS SOUFRES

N° ACP	Additifs Z	n (20°C)
6	H	1,4473
5	OH	1,4758
2	CN	1,4715
12	SCN	1,5052
3	COOEt	1,4608
4	COO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	1,4617
7	Cl	1,4806
16	I	1,5143
9	Br	1,4942
11	SO _t .Bu	1,4959
8	SO _{2t} .Bu	(*)
10	SO ₃ R	1,4972
13	SR	1,5083
14	S ₂ R	1,5419
15	S ₃ R	1,5531

(*) Produit solide

INDICE DE CORROSION DES ADDITIFS SOUFRES

TESTS EFFECTUES SELON LA NORME FRANCAISE M 07-015

- DUREE DU TEST : 3 HEURES

- TEMP. 120°C

N° (ACP)	Additifs Z	indice de corrosion
6	H	1a
5	OH	1a
2	CN	1a
3	COOEt	1a
4	COO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	1a
7	Cl	1a
9	Br	1a
13	SR	1a
12	SCN	1b
8	SO ₂ t.Bu	1b
16	I	2c
11	SOt.Bu	3a
10	SO ₃ R	3a
14	S ₂ R	3a
15	S ₃ R	4a

INDICE DE CORROSION DES DERIVES PHOSPHORES

TESTS EFFECTUES SELON LA NORME FRANCAISE M 07-015

- DUREE DU TEST : 3 HEURES

- TEMP. 120°C

N°	PRODUITS	Indice de corrosion
2	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})-\text{S}-(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	2c
3	$(\text{EtO})_2\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OEt})_2$	1a
4	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	1a
5	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{EtO})_2$	1b
6	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})-\text{S}_2-\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$	4b
7	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	3a
8	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})-\text{O}-\text{P}(\text{S})(\text{OEt})_2$	2c
9	DTPZn	2a

TESTS SUR MACHINE 4 BILLES (Additifs soufrés)

PROPRIETES ANTI-USURE

Selon la norme NF E 48 617 dans laquelle la charge de 40 Kg est complétée par deux charges de 60 et 80 Kg.

Critère d'évaluation : diamètre moyen en mm des 3 billes inférieures.

N° ACP	Additifs étudiés	diamètre d'empreinte en mm sur 1 h		
		40 Kg	60 Kg	80Kg
	Z			
1	Huile de base	0,80	2,39	2,45
3	OCOEt	0,80	2,07	2,32
13	SR	0,72	2,05	2,22
6	H	1,00	2,00	2,3
4	OCO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	0,57	1,97	2,33
8	SO ₂ t.Bu	0,87	1,95	2,35
5	OH	0,94	1,25	2,25
7	Cl	0,86	1,17	1,89
10	SO ₃ R	0,96	1,10	2,02
11	SOt.Bu	0,68	1,10	2,05
9	Br	0,79	1,08	1,23
2	CN	0,71	1,05	2,21
16	I	0,68	0,96	1,15
14	S ₂ R	0,84	0,95	1,80
12	SCN	0,55	0,93	1,95
15	S ₃ R	0,62	0,74	1,62
17	DTPZn	0,36	0,63	1,05

TESTS SUR MACHINE 4 BILLES
(Additifs soufrés)

PROPRIETES EXTREME-PRESSION

- Selon la norme ASTM D 2783-71
- Critères d'évaluation : ICU et charge de soudure

N°	Additifs étudiés Z	ICU da.N.	Charge de soudure Kgf
1	Huile de base	21,3	126
4	OCO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	21,4	126
3	OCOEt	22,5	160
8	SO ₂ t.Bu	26,9	160
10	SO ₃ R	27,2	160
2	CN	27,3	160
6	H	27,3	200
13	SR	28,5	160
5	OH	28,9	200
7	Cl	29,1	200
12	SCN	30,8	250
11	SOt.Bu	36,8	200
9	Br	38,4	250
14	S ₂ R	40,4	250
17	DTPZn	44,2	200
15	S ₃ R	46,2	250
16	I	48,7	250

TESTS SUR MACHINE 4 BILLES **(Additifs phosphorés)**

PROPRIETES ANTI-USURE

Selon la norme NF E 48 617 dans laquelle la charge de 40 Kg est complétée par deux charges de 60 et 80 Kg.

Critère d'évaluation : diamètre moyen en mm des 3 billes inférieures.

N° ACP	Additifs étudiés	diamètre d'empreinte en mm sur 1 h		
		40 Kg	60 Kg	80Kg
9	DTPZn	0,38	0,73	1,18
6	(EtO) ₂ P(S)SSP(S)(OEt) ₂	0,39	0,61	2,24
8	(EtO) ₂ P(S)OP(S)(OEt) ₂	0,49	0,86	1,06
2	(EtO) ₂ P(S)S(CH ₂) ₃ OH	0,64	0,80	0,82
3	(EtO) ₂ POP(OEt) ₂	0,69	1,40	2,16
5	(EtO) ₂ P(O)OP(O)(OEt) ₂	0,88	0,96	1,96
7	(EtO) ₂ P(O)CH ₂ P(O)(OEt) ₂	1,16	2,12	2,36
1	Huile pure	1,58	2,32	2,51
4	(EtO) ₂ P(O)(CH ₂) ₂ Br	0,82	0,95	1,14

TESTS SUR MACHINE 4 BILLES
(Additifs phosphorés)

PROPRIETES EXTREME-PRESSION

- Selon la norme ASTM D 2783-71
- Critères d'évaluation : ICU et charge de soudure

N°	Additifs étudiés Z	ICU da.N.	Charge de soudure Kgf
1	Huile pure	17,90	126
8	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{OP}(\text{S})(\text{OEt})_2$	34,20	200
3	$(\text{EtO})_2\text{POP}(\text{OEt})_2$	40,00	160
2	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	41,60	200
9	DTPZn	43,00	200
7	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$	48,90	160
6	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{S})\text{SSP}(\text{S})(\text{OEt})_2$	54,20	250
5	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{OP}(\text{O})(\text{OEt})_2$	40,80	160
4	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{Br}$	61,5	200

TABLE DE DISTRIBUTION DU COEFFICIENT DE CORRÉLATION R

ddl	P	0,10	0,05	0,02	0,01
1		0,9877	0,9969	0,9995	0,9999
2		0,9000	0,9500	0,9800	0,9900
3		0,8054	0,8783	0,9343	0,9587
4		0,7293	0,8114	0,8822	0,9172
5		0,6694	0,7545	0,8329	0,8745
6		0,6215	0,7067	0,7887	0,8343
7		0,5822	0,6664	0,7498	0,7977
8		0,5494	0,6319	0,7155	0,7646
9		0,5214	0,6021	0,6851	0,7348
10		0,4973	0,5760	0,6581	0,7079
11		0,4762	0,5529	0,6339	0,6835
12		0,4575	0,5324	0,6120	0,6614
13		0,4409	0,5139	0,5923	0,6411
14		0,4259	0,4973	0,5742	0,6226
15		0,4124	0,4821	0,5577	0,6055
16		0,4000	0,4683	0,5425	0,5897
17		0,3887	0,4555	0,5285	0,5751
18		0,3783	0,4438	0,5155	0,5614
19		0,3687	0,4329	0,5034	0,5487
20		0,3598	0,4227	0,4921	0,5368
25		0,3233	0,3809	0,4451	0,4869
30		0,2960	0,3494	0,4093	0,4487
35		0,2746	0,3246	0,3810	0,4182
40		0,2573	0,3044	0,3578	0,3932
45		0,2428	0,2875	0,3384	0,3721
50		0,2306	0,2732	0,3218	0,3541
60		0,2108	0,2500	0,2948	0,3248
70		0,1954	0,2319	0,2737	0,3017
80		0,1829	0,2172	0,2565	0,2830
90		0,1726	0,2050	0,2422	0,2673
100		0,1638	0,1946	0,2301	0,2540

ddl = nombre de couples d'observations moins 2.

P = probabilité pour r d'être dépassé en valeur absolue.

Exemple : pour 37 observations (ddl = 35), on obtient un coefficient de corrélation de 0,33. On voit que ce coefficient est significatif avec P = 0,05 (5 % d'erreur) puisque r calculé (0,33) > 0,3246. Mais ce n'est plus vrai pour P = 0,02.

ANNEXE III

**- RESULTATS COMPLETS DE L'ANALYSE EN COMPOSANTES
PRINCIPALES**

ACP DERIVES SOUFRES

FICHIERS POUR ANALYSE DES DONNEES

Référence: ACP composés soufrés
Date : 09-12-1993

Fichier des individus actifs : A:Z1
Fichier des noms des individus actifs : A:ZINN
Fichier des noms des variables des individus actifs : A:VARNH

INDIVIDUOUS ACTIFS :

17 INDIVIDUOUS actifs dans A:Z1

VARIABLES :

	1:40	2:60	3:80	4:ICU	5:Soud.	6:Corr.	7:\$S
INDIVIDUOUS	40	60	80	ICU	Soud.	Corr.	\$S
1 huile	0.865	2.265	2.390	21.250	126.000	1.000	0.000
2 CN	0.710	1.050	2.210	27.300	160.000	1.000	20.400
3 OCOHe	0.800	2.070	2.320	22.500	160.000	1.000	16.900
4 OCOC10Me	0.570	1.370	2.330	21.400	126.000	1.000	9.700
5 OH	0.940	1.250	2.250	28.900	200.000	1.000	21.500
6 H	1.000	2.000	2.300	27.500	200.000	1.000	24.200
7 Cl	0.360	1.170	1.390	29.100	200.000	1.000	19.200
8 S02t8u	0.370	1.950	2.350	25.900	160.000	1.000	25.400
9 Br	0.790	1.080	1.230	38.400	250.000	1.000	15.100
10 S03R	0.960	1.100	2.020	27.200	160.000	1.000	28.100
11 S0t8U	0.680	1.100	2.050	36.300	200.000	1.000	27.100
12 SCN	0.550	0.930	1.950	30.300	250.000	1.000	33.900
13 SR	0.720	2.050	2.220	28.500	160.000	1.000	32.500
14 S2R	0.840	0.950	1.800	40.400	250.000	1.000	39.300
15 S3R	0.620	0.740	1.620	46.200	250.000	4.000	44.600
16 I	0.680	0.960	1.150	48.700	250.000	2.000	12.400
17 O7PZn	0.350	0.615	1.015	43.350	200.000	2.000	25.700

ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

Référence: AC2 composés soufrés
Date : 09-12-1993

PARAMETRES DE L'ANALYSE

Fichier principal : a:zl
Nombre total de variables dans ce fichier: 7
Nombre de variables actives : 7
Nombre d'axes principaux considérés : 5

METRIQUE NORMEE

Rangs des variables principales dans le fichier a:zl

VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG
1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6
7	7										

Fichier des noms des individus: a:zlmm
Fichier des noms des variables: a:varmm

PAS DE VARIABLES SUPPLEMENTAIRES
PAS D'INDIVIDUS SUPPLEMENTAIRES

ETUDE UNIVARIEE

VARIABLE	MOYENNE	ECART-TYPE	VARIANCE
40	7.5324E-01	1.5379E-01	2.5826E-02
60	1.3676E+00	5.2795E-01	2.7873E-01
80	1.7468E+00	4.3184E-01	1.3649E-01
ICU	3.2059E+01	8.3559E+00	6.9822E+01
Soud.	1.9424E+02	4.2625E+01	1.3169E+03
Corr.	1.5294E+00	9.1508E-01	3.3737E-01
%S	2.3306E+01	1.0683E+01	1.1412E+02

MATRICE DE CORRELATION

	40	60	80	ICU	Soud.	Corr.	%S
40	1.000						
60	0.421	1.000					
80	0.504	0.742	1.000				
ICU	-0.424	-0.769	-0.868	1.000			
Soud.	-0.175	-0.719	-0.690	0.812	1.000		
Corr.	-0.333	-0.537	-0.416	0.743	0.531	1.000	
%S	-0.143	-0.475	-0.146	0.429	0.503	0.571	1.000

DIAGONALISATION

INERTIE TOTALE: 7.00000E+00

Valeur propre	% Inertie	% cumulé
4.25327	60.90	60.90
1.08595	15.51	76.42
0.78356	11.19	87.61
0.45288	6.47	94.08
0.23860	3.41	97.49

VECTEURS PROPRES (EN COLONNES)

VP 1	VP 2	VP 3	VP 4	VP 5
-0.2489	-0.5216	0.7144	-0.2022	-0.2466
-0.4244	-0.0541	-0.1039	-0.3935	0.7752
-0.4040	-0.4238	-0.2672	0.0086	-0.0851
0.4622	0.0655	0.1358	-0.2952	0.1207
0.4100	-0.1498	0.4224	0.1368	0.4927
0.3675	-0.2996	-0.3292	-0.7046	-0.2034
0.2791	-0.5550	-0.3198	0.4494	0.1798

VARIABLES PRISES EN COMPTE

Pour chaque axe:

colonne N°1: coordonnées des variables sur les axes principaux (cercle de corrélation)

colonne N°2: cosinus carrés

N°	VARIABLE	AXE 1		AXE 2		AXE 3		AXE 4		AXE 5	
		X 1	cos²	X 2	cos²	X 3	cos²	X 4	cos²	X 5	cos²
1	40	-0.514	0.264	-0.544	0.295	0.532	0.400	-0.136	0.019	-0.120	0.015
2	60	-0.376	0.768	-0.056	0.003	-0.092	0.008	-0.265	0.070	0.379	0.143
3	80	-0.834	0.696	-0.442	0.195	-0.237	0.056	0.006	0.000	-0.042	0.002
4	ICU	0.954	0.911	0.068	0.005	0.120	0.014	-0.199	0.039	0.059	0.003
5	Soud.	0.847	0.717	-0.156	0.024	0.374	0.140	0.092	0.008	0.241	0.058
6	Corr.	0.759	0.576	-0.312	0.097	-0.291	0.085	-0.474	0.225	-0.099	0.010
7	%S	0.576	0.332	-0.683	0.466	-0.283	0.080	0.302	0.091	0.088	0.008

RESUME DE LA DESCRIPTION DES VARIABLES PAR LES 5 AXES PRINCIPAUX RETENUS

N°	VARIABLE	MEILLEUR PLAN	E cos² POUR CE PLAN	E cos² POUR LES 5 AXES PRINCIPAUX
1	40	3 - 2	0.695	0.992
2	60	1 - 5	0.911	0.993
3	80	1 - 2	0.891	0.949
4	ICU	1 - 4	0.950	0.973
5	Soud.	1 - 3	0.957	0.947
6	Corr.	1 - 4	0.801	0.993
7	%S	2 - 1	0.798	0.977

Pour chaque axe:

colonne N°1: coordonnées des individus sur les axes principaux

colonne N°2: cosinus carrés

N°	INDIVIDU	AXE 1		AXE 2		AXE 3		AXE 4		AXE 5	
		X 1	cos²	X 2	cos²	X 3	cos²	X 4	cos²	X 5	cos²
1	huile	-3.3816	0.332	0.3743	0.056	0.0729	0.000	-1.2080	0.106	-0.1576	0.002
2	CN	-0.3063	0.298	0.3464	0.055	-0.4281	0.084	0.6390	0.187	-0.3489	0.330
3	OCOMe	-2.2229	0.942	0.0242	0.000	-0.2776	0.015	-0.2079	0.008	0.3633	0.025
4	OCOC1OMe	-2.3784	0.596	1.3093	0.181	-1.4065	0.209	-0.2223	0.005	0.9307	0.000
5	OH	-0.8494	0.305	-0.6474	0.177	0.3974	0.341	0.3291	0.046	-0.4038	0.069
6	H	-1.5108	0.513	-1.1364	0.255	0.3767	0.152	-0.1371	0.004	0.6179	0.075
7	Cl	-0.3733	0.118	0.1176	0.011	0.3621	0.615	0.3723	0.115	-0.3673	0.112
8	SO2t8u	-1.7955	0.307	-0.7025	0.123	-0.1502	0.006	-0.0021	0.000	0.2824	0.020
9	3r	1.3061	0.270	1.1461	0.208	1.7523	0.486	0.1721	0.005	0.3793	0.023
10	SO3R	-0.3530	0.214	-0.7413	0.162	0.5378	0.085	0.6167	0.112	-0.9863	0.236
11	SOt8U	1.2373	0.430	-0.5378	0.081	-0.3390	0.198	-0.3297	0.193	-0.4309	0.052
12	SCN	1.1886	0.268	0.0068	0.000	-0.3969	0.030	1.6539	0.518	0.5852	0.065
13	SR	-1.2497	0.388	-0.5364	0.071	-0.9332	0.216	0.3524	0.031	0.9251	0.169
14	S2R	2.3475	0.644	-1.5820	0.331	0.2318	0.006	-0.3738	0.016	-0.0075	0.000
15	S3R	3.3799	0.314	-1.3901	0.105	-0.9992	0.054	-0.7011	0.027	0.0017	0.000
16	I	2.5454	0.579	1.5061	0.203	1.2341	0.136	-0.3516	0.065	0.2656	0.006
17	OTPZn	3.0211	0.612	2.0431	0.280	-1.0344	0.072	0.3983	0.011	-0.1488	0.001

RESUME DE LA DESCRIPTION DES INDIVIDUS PAR LES 5 AXES PRINCIPAUX RETENUS

N°	INDIVIDU	MEILLEUR PLAN	Σ cos² POUR CE PLAN	Σ cos² POUR LES 5 AXES PRINCIPAUX
1	huile	1 - 4	0.939	0.996
2	CN	5 - 1	0.628	0.955
3	OCOMe	1 - 5	0.967	0.990
4	OCOC1OMe	1 - 3	0.805	0.991
5	OH	3 - 1	0.546	0.938
6	H	1 - 2	0.768	0.999
7	Cl	3 - 1	0.733	0.971
8	SO2t8u	1 - 2	0.930	0.956
9	3r	3 - 1	0.756	0.992
10	SO3R	5 - 1	0.500	0.959
11	SOt8U	1 - 3	0.627	0.954
12	SCN	4 - 1	0.786	0.980
13	SR	1 - 3	0.604	0.975
14	S2R	1 - 2	0.975	0.998
15	S3R	1 - 2	0.919	0.999
16	I	1 - 2	0.782	0.989
17	OTPZn	1 - 2	0.892	0.976

ACP DERIVES PHOSPHORES

FICHIERS POUR ANALYSE DES DONNEES

Référence: ACP additifs phosphorés

Date : 09-12-1993

Fichier des individus actifs : A:ZI

Fichier des noms des individus actifs : A:ZINM

Fichier des noms des variables des individus actifs : A:VARNM

INDIVIDUS ACTIFS :

9 INDIVIDUS actifs dans A:ZI

VARIABLES :

1:ICU 2:Soud 3:40 4:50 5:80 6:Corr 7:SP

INDIVIDUS

	ICU	Soud	40	50	80	Corr	%P	%S
1 HP	17.900	126.000	1.580	2.320	2.510	1.000	0.000	0.000
2 P-S(OH)	41.500	200.000	0.540	0.300	0.320	2.000	12.700	26.230
3 POP	40.000	160.000	0.690	1.400	2.160	1.000	24.030	0.000
4 POBr	61.500	200.000	0.320	0.950	1.140	1.000	12.650	0.000
5 OPOP0	40.800	160.000	0.380	0.960	1.960	1.000	21.370	0.000
6 P2S2	54.200	250.000	0.390	0.610	2.240	4.000	16.760	34.590
7 PCP	48.900	160.000	1.160	2.120	2.360	3.000	21.520	0.000
8 SPOPS	34.200	200.000	0.490	0.360	1.060	2.000	19.250	19.380
9 OTPZn	43.000	200.000	0.380	0.730	1.180	2.000	12.450	25.700

ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES

Référence: ACP additifs phosphorés

Date : 09-12-1993

PARAMETRES DE L'ANALYSE

Fichier principal : a:zl
 Nombre total de variables dans ce fichier: 8
 Nombre de variables actives : 3
 Nombre d'axes principaux considérés : 5

METRIQUE NORMEE

Rangs des variables principales dans le fichier a:zl

VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG	VARIABLE	RANG
1	1	2	2	3	3	4	4	5	5	6	6
7	7	8	8								

Fichier des noms des individus: a:zlnm
 Fichier des noms des variables: a:varnm

PAS DE VARIABLES SUPPLEMENTAIRES
 PAS D'INDIVIDUS SUPPLEMENTAIRES

ETUDE UNIVARIEE

VARIABLE	MOYENNE	ECART-TYPE	VARIANCE
ICU	: 4.2456E+01	1.1658E+01	1.3590E+02
Soud	: 1.3400E+02	3.4111E+01	1.1636E+03
40	: 7.8111E-01	3.6816E-01	1.3554E-01
60	: 1.1944E+00	5.3739E-01	3.4502E-01
80	: 1.7144E+00	6.1722E-01	3.8096E-01
Corr	: 1.3889E+00	9.9381E-01	9.8765E-01
%P	: 1.5637E+01	6.3674E+00	4.7162E+01
%S	: 1.1822E+01	1.3672E+01	1.8692E+02

MATRICE DE CORRELATION

	ICU	Soud	40	60	80	Corr	%P	%S
ICU	1.000							
Soud	0.646	1.000						
40	-0.483	-0.833	1.000					
60	-0.494	-0.823	0.908	1.000				
80	-0.243	-0.454	0.571	0.668	1.000			
Corr	0.379	0.649	-0.379	-0.209	0.142	1.000		
%P	0.443	0.196	-0.456	-0.283	0.020	0.206	1.000	
%S	0.163	0.818	-0.736	-0.680	-0.422	0.562	-0.057	1.000

DIAGONALISATION

INERTIE TOTALE: 3.00000E+00

Valeur propre	% inertie	% cumulé
4.43474	55.43	55.43
1.37881	17.24	72.67
1.25393	15.67	88.34
0.60125	7.52	95.86
0.24646	3.08	98.94

VECTEURS PROPRES (EN COLONNES)

VP 1	VP 2	VP 3	VP 4	VP 5
-0.2984	0.3451	-0.3133	-0.7209	-0.0269
-0.4546	0.0468	0.1521	-0.2049	-0.1768
0.4451	0.0584	0.1320	-0.3163	0.1712
0.4289	0.2233	0.1762	-0.0838	0.4582
0.2739	0.3719	0.2546	0.1362	-0.7081
-0.2669	0.4752	0.3125	-0.0121	0.4034
-0.1668	0.5011	-0.5323	0.5115	0.2499
-0.3849	-0.1462	0.4685	0.2254	0.0463

VARIABLES PRISEES EN COMPTE

Pour chaque axe:

colonne N°1: coordonnées des variables sur les axes principaux (cercle de corrélation)

colonne N°2: cosinus carrés

N°	VARIABLE	AXE 1		AXE 2		AXE 3		AXE 4		AXE 5	
		X 1	cos²	X 2	cos²	X 3	cos²	X 4	cos²	X 5	cos²
1	ICU	-0.628	0.395	0.405	0.164	-0.351	0.123	-0.559	0.313	-0.013	0.000
2	Soud	-0.957	0.916	0.055	0.003	0.170	0.029	-0.159	0.025	-0.088	0.008
3	40	0.937	0.879	0.069	0.005	0.148	0.022	-0.245	0.060	0.085	0.007
4	60	0.903	0.816	0.262	0.069	0.197	0.039	-0.065	0.004	0.227	0.052
5	80	0.577	0.333	0.672	0.451	0.285	0.081	0.106	0.011	-0.352	0.124
6	Corr	-0.562	0.316	0.558	0.311	0.574	0.329	-0.009	0.000	0.200	0.040
7	%P	-0.351	0.123	0.588	0.346	-0.596	0.355	0.397	0.157	0.124	0.015
8	%S	-0.311	0.097	-0.172	0.029	0.525	0.275	0.175	0.031	0.023	0.001

RESUME DE LA DESCRIPTION DES VARIABLES PAR LES 5 AXES PRINCIPAUX RETENUS

N°	VARIABLE	MEILLEUR PLAN	E cos² POUR CE PLAN	E cos² POUR LES 5 AXES PRINCIPAUX
1	ICU	1 - 4	0.708	0.995
2	Soud	1 - 3	0.945	0.981
3	40	1 - 4	0.939	0.973
4	60	1 - 2	0.884	0.979
5	80	2 - 1	0.784	1.000
6	Corr	3 - 1	0.645	0.997
7	%P	3 - 2	0.702	0.998
8	%S	1 - 3	0.932	0.993

INDIVIDUS PRIS EN COMPTE

Pour chaque axe:

colonne N°1: coordonnées des individus sur les axes principaux

colonne N°2: cosinus carrés

N°	INDIVIDU	AXE 1		AXE 2		AXE 3		AXE 4		AXE 5	
		X 1	cos²	X 2	cos²	X 3	cos²	X 4	cos²	X 5	cos²
1	HP	4.4935	0.338	-0.9543	0.038	1.7018	0.120	-0.1534	0.001	-0.2759	0.003
2	P-S(OH)	-1.4110	0.471	-1.3197	0.412	0.3351	0.027	-0.0456	0.000	0.5589	0.074
3	POP	0.9881	0.228	0.6848	0.109	-1.3423	0.420	0.8844	0.182	-0.3585	0.030
4	POBr	-0.4430	0.035	-0.5500	0.053	-1.3688	0.330	-1.3057	0.574	-0.1500	0.004
5	OPOP0	0.8519	0.230	0.1919	0.012	-1.3040	0.540	0.4922	0.077	-0.4826	0.074
6	P2S2	-3.0819	0.637	1.4890	0.149	1.5618	0.185	-0.1539	0.002	-0.6350	0.027
7	PCP	1.4667	0.263	2.2551	0.623	0.1114	0.002	-0.3398	0.014	0.8922	0.097
8	SPOPS	-1.2329	0.443	-0.7715	0.173	-0.1280	0.005	0.9685	0.273	0.4946	0.071
9	OTPZn	-1.6315	0.659	-1.0252	0.260	0.3330	0.027	0.1533	0.006	-0.0438	0.000

RESUME DE LA DESCRIPTION DES INDIVIDUS PAR LES 5 AXES PRINCIPAUX RETENUS

N°	INDIVIDU	MEILLEUR PLAN	$\Sigma \cos^2$ POUR CE PLAN	$\Sigma \cos^2$ POUR LES 5 AXES PRINCIPAUX
1	HP	1 - 1	0.958	1.000
2	P-S(OH)	1 - 2	0.383	0.983
3	POP	3 - 1	0.648	0.970
4	POBr	4 - 3	0.905	0.996
5	OPOP0	3 - 1	0.770	0.933
6	P2S2	1 - 3	0.322	0.999
7	PCP	2 - 1	0.886	0.999
8	SPOPS	1 - 4	0.716	0.956
9	OTPZn	1 - 2	0.919	0.952

ANNEXE IV

- **TABLEAUX D'ANALYSES RMN ^{13}C ET ^{31}P**
- **TABLEAUX D'ANALYSES SPECTROMETRIE DE MASSE**

RESULTATS OBSERVES EN RMN ^{13}C .

* Les spectres de RMN ^{13}C sont regroupés dans les tableaux **C13/1** à **C13/8**.

* Les analyses ont été réalisées sur un appareil fonctionnant à 400 MHz avec comme solvant le CDCl_3 (bande centrale à 77,0 ppm).

* Les composés qui portent un numéro compris entre **400** et **600** ont été préalablement préparés par des autres chercheurs du LCO (O. ABERKANE et J.M. NDONG MEBAH). Ils sont proposés ici afin d'avoir tous les produits proches dans un même mémoire.

* Dans les tableaux **C13/1** à **C13/8** ne sont pas classés en fonction de leur numéro, mais en fonction de la "famille" à laquelle, ils appartiennent.

Nous avons globalement 4 familles :

- Les composés qui possèdent un groupement : $\text{t.Bu-S-(CH}_2)_3\text{O-}$
- Les composés qui possèdent un groupement : EtO-
- Les composés qui possèdent un groupement : i.PrO-
- Les composés "divers".

* Le sigle \$ implique que les couplages $J(\text{P-C})$ sont perçus mais ne sont pas mesurables avec précision.

* Tous les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode PS105a-f.

Tableau C13/1 : RMN C13 des principaux composés sulfurés										
Z = t.Bu-S-(CH2)3		Tous les calculs sont réalisés avec la méthode PS (*) .								
Les calculs sont inutiles pour le groupe t.Bu. (toujours les mêmes valeurs)										
Pour des raisons de commodité la numérotation du carbone C1 est uniforme.										
		C1	C2	C3	C4/5	C=O		Et	Et	Me
		CH2-O	CH2	CH2-S	t.Bu			CH2	CH3	
		CH2-Cl				Cl'		C2'	C3'	
2	Z-OH	61,8	32,4	24,9	42,0					
					30,8					
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	49,0	9,1	9,4		-3,4		0,3	62,1	
C2	-2,3	9,1	9,1	10,1	9,6	-2,5		0,9	34,0	
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-6,2	-7,5		22,7	
14	Z-Cl	43,4	32,3	24,9	41,6					
					30,5					
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	31,0	9,1	9,4		-3,4		0,3	44,1	
C2	-2,3	9,1	9,1	10,0	9,6	-2,5		0,9	33,9	
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-5,1	-7,5		23,8	
18	Z-OCO-Et									
		62,7	27,1	24,3	41,4	173,3		28,7	8,7	
					30,5					
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	51,8	9,1	9,4		-3,4		0,3	64,9	
C2	-2,3	9,1	9,1	6,7	9,6	-2,5		0,9	30,6	
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-6,0	-7,5		22,9	
C2'	-2,3	9,1	22,2						29,0	
C3'	-2,3	9,1	2,3						9,1	
19	Z-OCO-(CH2)10-Me							CH2	CH2	CH2
		62,8	29,2	24,7	41,9	173,3	34,3	29,5	29,2	14,0
					30,9			C2'	29,4	C4'/5'
								31,8	C7'/6'	C8'
								C9'		24,9
									C3'	
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	51,8	9,1	9,4		-3,4		0,3	64,9	
C2	-2,3	9,1	9,1	6,7	9,6	-2,5		0,9	30,6	
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-6,0	-7,5		22,9	
C2'	-2,3	9,1	22,2		9,4	-2,5		0,3	36,2	
C3'	-2,3	9,1	9,1	2,3	9,4	-2,5		0,3	25,4	
C4'	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,4	0,3	30,1	
C5'	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0	
C6'	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3	
C7'	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,6	30,3	
C8'	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0	
C9'	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,4	-2,5		0,3	32,5	
C10'	-2,3	9,1	9,1	9,4		-2,5		0,3	23,1	
C11'	-2,3	9,1		9,4		-2,5		0,3	14,0	

Tableau C13/1(suite 1) : RMN C13 des principaux composés sulfurés										
		C1	C2	C3	C4/5	C=O		Et	Et	Me
		CH2-O	CH2	CH2-S	t.Bu			CH2	CH3	
		CH2-Cl				C1'		C2'	C3'	
21	[Z-O]2-SO									
		60,9	29,7	24,3	41,9					
					30,8					
Calculs impossibles car ce produit sert de base pour la										
Détermination des incréments Zi du groupe -O-SO-										
	δ(exp)	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
Z(a)	60,9	2,3	-9,1		-9,4		3,4		-0,3	47,8
Z(β)	29,7	2,3	-9,1	-9,1	-9,6		2,5		-0,9	5,8
Z(g)	24,3	2,3	-9,1	-10,8	-9,4	-9,4	7,5			-4,6
		CH2-Sx	CH2	CH2S	t.Bu					
37	[Z]2-S									
		29,7	31,2	27,2	42,0					
					31,0					
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-3,4	-2,5	0,6	31,1	
C2	-2,3	9,1	9,1	9,6	9,6	-2,5	-2,5	1,2	31,3	
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-3,4	-7,5	0,3	25,8	
38	[Z]2-S2									
		37,8	29,1	26,8	42,0					
					31,0					
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	20,8	9,1	9,4	9,4	-3,4	-2,5	0,6	41,1	
C2	-2,3	9,1	9,1	6,9	9,6	-2,5	-2,5	1,2	28,6	
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-4,0	-7,5	0,3	25,2	

Tableau C13/1 (suite 2) : RMN C13 des principaux composés sulfurés**Z = t.Bu-S-(CH₂)₃**

		C2	C3	C4	C5/6	C1			
		CH ₂ -CN	CH ₂	CH ₂ -S	t.Bu	CN			
		CH ₂ -SCN							
31	Z-CN								
		15,9	26,5	25,4	42,0	118,8			
					30,6				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
C2	-2,3	3,1	9,1	9,4		-3,4		0,3	16,2
C3	-2,3	9,1	9,1	2,4	9,6	-2,5		0,9	26,3
C4	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-3,3	-7,5		25,6
32	Z-SCN								
		32,8	29,7	26,0	42,3	111,8			
					30,9				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
C2	-2,3	19,1	9,1	9,4		-3,4		0,3	32,2
C3	-2,3	9,1	9,1	6,0	9,6	-2,5		0,9	29,9
C4	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-5,4	-7,5		23,5

Tableau C13/1 (suite 3) : RMN C13 des principaux composés sulfurés**Z = t.Bu-SO_x-(CH₂)₃**

		C1	C2	C3	t.Bu	t.Bu			
		CH ₂ -SO _x	CH ₂	CH ₂ -S	S	SO _x			
28	t.Bu-S-(CH₂)₃-SO-t.Bu								
		44,4	23,9	27,2	42,1	52,7			
					30,8	22,7			
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
C1	-2,3	32,2	9,1	9,4	9,4	-3,4	-7,5	0,3	47,2
C2	-2,3	9,1	9,1	2,1	9,6	-2,5	-2,5	1,8	24,4
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-3,3	-7,5	0,3	25,9
29	t.Bu-S-(CH₂)₃-SO₂-t.Bu								
		44,5	21,3	27,3	42,3	58,9			
					30,9	23,3			
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total
C1	-2,3	32,9	9,1	9,4	9,4	-3,4	-7,5	0,3	47,9
C2	-2,3	9,1	9,1	2,1	9,6	-2,5	-2,5	1,8	24,4
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-3,6	-7,5	0,3	25,6

Tableau C13/1 (suite 4) : RMN C13 des principaux composés sulfurés										
Alcools divers avec Z = R-S-(CH ₂) _n -										
	CH ₂ =	C=	CH ₂ -O	CH ₂ -S	CH ₂ -S	t.Bu	CH ₂	CH ₂	Me	Me
	Ar	Ar	CH-O	CH ₂	de R					
	C1'/C2'	C3'/C4'	CH ₂ -Cl							
			C1							
5	n.Bu-S-(CH₂)₂-OH									
			60,2	35,1	31,1		31,5	21,6		13,3
			C1	C2	C3		C4	C5		C6
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	49,0	9,1	9,6		-2,5		0,3	63,2	
C2	-2,3	9,1	10,8	10,1	9,4	-2,5		0,3	34,9	
C3	-2,3	10,8	9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5		31,4	
C4	-2,3	9,1	9,1	9,4	9,6	-2,5		0,3	32,7	
C5	-2,3	9,1	9,1	9,4		-3,4		0,3	22,2	
C6	-2,3	9,1		9,4		-2,5		-0,1	13,6	
1	t.Bu-S-(CH₂)₂-OH									
			61,5	31,9		42,3				
						31,1				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	49,0	9,1	9,6		-2,5		0,9	63,8	
C2	-2,3	9,1	10,8	10,1	9,4	-7,5			29,6	
3	CH₂=C(Me)-CH₂-S-(CH₂)₂-OH									
	113,2	140,5	60,0	38,4	33,3				20,0	
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	49,0	9,1	9,6		-2,5		0,4	63,3	
C2	-2,3	9,1	10,8	9,4	10,1	-2,1			35,0	
C3	-2,3	19,5	10,8	9,4		-2,5			34,9	
4	CH₂=C(Me)-CH₂-S-(CH₂)₃-OH									
	113,1	140,9	61,4	27,4	<--C3				20,0	
			C1	31,6	<--C2					
					39,1	<--C4				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	49,0	9,1	9,4		-3,4		0,3	62,1	
C2	-2,3	9,1	9,1	10,1	10,6	-2,5		0,4	34,5	
C3	-2,3	9,1	10,8	9,4	9,4	-2,1	-6,2		28,1	
C4	-2,3	19,5	10,8	9,4		-2,5		0,3	35,2	
6	Ph-S-(CH₂)₂-OH									
	135,0	128,9	60,3	36,1						
	129,8	126,4								
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	49,0	9,1	9,6		-2,6		0,9	63,7	
C2	-2,3	10,8	9,1	9,3	10,1				37,0	
9	[t.Bu-S-CH₂]₂-CH-OH									
			69,8	34,9	42,3					
					30,9					

Tableau C13/1 (suite 5) : RMN C13 des principaux composés sulfurés										
Chlorures divers avec Z = R-S-(CH ₂) _n -										
	CH ₂ =	C=	CH ₂ -O	CH ₂ -S	CH ₂ -S	t.Bu	CH ₂	CH ₂	Me	Me
	Ar	Ar	CH-O	CH ₂	de R					
	C1'/C2'	C3'/C4'	CH ₂ -Cl							
13	t.Bu-S-(CH₂)₂-Cl									
			43,2	30,7		42,5				
						30,8				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	31,0	9,1	9,6		-2,5		0,9	45,8	
C2	-2,3	9,1	10,8	10,0	9,4	-7,5			29,5	
15	CH₂=C(Me)-CH₂-S-(CH₂)₂-Cl									
	113,6	140,6	42,4	39,3	32,6				20,1	
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	31,0	9,1	9,6		-2,5		0,4	45,3	
C2	-2,3	9,1	10,8	9,4	10,0	-2,1			34,9	
C3	-2,3	19,5	10,8	9,4		-2,5		-0,5	34,4	
16	CH₂=C(Me)-CH₂-S-(CH₂)₃-Cl									
	113,3	140,8	43,3	27,6	<--C3				20,3	
			C1	31,7	<--C2					
					39,1	<--C4				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	31,0	9,1	9,4		-3,4		0,3	44,1	
C2	-2,3	9,1	9,1	10,0	9,6	-2,5		0,4	33,4	
C3	-2,3	9,1	10,8	9,4	9,4	-2,1	-5,1		29,2	
C4	-2,3	19,5	10,8	9,4		-2,5		0,3	35,2	
22	t.Bu-SO-(CH₂)₃-Cl									
			41,1	42,6		53,4				
				26,9		22,6				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	31,0	9,1	9,4		-3,3		0,3	44,2	
C2	-2,3	9,1	9,1	10,0	2,1	-2,5		0,9	26,4	
C3	-2,3	9,1	32,2	9,4	9,4	-7,5	-5,1		45,2	
23	t.Bu-SO₂-(CH₂)₃-Cl									
			40,9	42,4		58,8				
				23,6		23,1				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
C1	-2,3	31,0	9,1	9,4		-3,6		0,3	43,9	
C2	-2,3	9,1	9,1	10,0	2,1	-2,5		0,9	26,4	
C3	-2,3	9,1	32,9	9,4	9,4	-7,5	-5,1		45,9	

Tableau C13/1 (suite 6) : RMN C13 des principaux composés sulfurés										
Sulfoxydes et sulfones divers										
	CH2=	C=	CH2-O	CH2-S	CH2-S	t.Bu	CH2	CH2	Me	Me
	Ar	Ar	CH-O	CH2	de R					
	C1'/C2'	C3'/C4'	CH2-Cl							
24	t.Bu-SO-CH2-CH=CH2									
	122,0	127,6		50,1		51,5				
						22,5				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
CH2	-2,3	19,5	32,2	9,4		-7,5			51,3	
25	t.Bu-SO2-CH2-CH=CH2									
	123,6	125,0		51,5		59,5				
						23,7				
Calcul	base	α	α	β	β	γ	γ	δ	Total	
CH2	-2,3	19,5	32,9	9,4		-7,5			52,0	

Tableau C13/2 : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés											
[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O]2-P(S)-S-R noté [R'O]2-P(S)-SR											
Précisions											
Pour des raisons de commodité le carbone du Me du groupe t.Bu porte le N° 1 .											
Les calculs sont identiques pour les C3, C4, C5 des esters ; ils ne sont portés qu'une seule fois											
	C=O	Me	C	SCH ₂	CH ₂	CH ₂ -O	CH-O	SCH ₂	CH ₂	Me	Me
	CN	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	CH-Cl		CH		
45	[R'-O]2-P(S)-SH										
		30,9	42,1	24,3	30,2	67,1					
					J=8,5	J=6,1					
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	10,8		9,1	9,4	9,4	-7,5	-4,5		24,4	
C4	-2,3	9,1		9,1	9,6	7,6	-2,5		0,9	31,5	
C5	-2,3	9,1		54,5	9,4		-3,4		0,3	67,6	
59	[R'-O]2-P(S)-S-CH₂-CH(Me)-OH										
		31,0	42,3	24,4	30,5	66,8	67,0	42,4			22,2
					\$	J=5,9		J=4,3			
calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	9,1		18,8	9,4	10,1				45,1	
C7	-2,3	18,2		49,0	5,7					70,6	
C8	-2,3	9,1			9,4	10,1	-2,5			23,8	
74	[R'-O]2-P(S)-S-CH₂-CH(Me)-CN										
	120,6	30,7	41,9	24,0	30,1	66,9		36,5	27,1	17,2	
	C8				J=7,8	J=6,4		J=3,4	J=3,4		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	9,1		18,8	9,4	2,4				37,4	
C7	-2,3	18,2		3,1	5,7					24,7	
C9	-2,3	9,1			9,4	2,4	-2,5			16,1	
81	[R'-O]2-P(S)-S-CH₂-CH(Me)-Cl										
		31,0	42,1	24,4	30,5	67,0	45,7	43,7			23,9
					\$	\$		\$			
calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	9,1		18,8	9,4	10,0				45,0	
C7	-2,3	18,2		31,0	5,7				-3,7	48,9	
C8	-2,3	9,1			9,4	10,0	-2,5		-1,1	22,6	
79	[R'-O]2-P(S)-S-CH₂-CH(Me)-O-CO-Me										
	169,9	31,0	42,1	24,4	30,5	66,9	69,5	42,0		19,3	21,0
	C8				\$	\$	\$			C9	C10
										COMe	
calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	9,1		18,8	9,4	6,7				41,7	
C7	-2,3	18,2		51,6	5,7					73,2	
C9	-2,3	22,2								19,9	
C10	-2,3	9,1			9,4	6,7	-2,5			20,4	

Tableau C13/2 (suite 1) : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés

[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O]2-P(S)-S-R noté [R'O]2-P(S)-SR											
	C=O	Me	C	SCH ₂	CH ₂	CH ₂ -O	CH-O	SCH ₂	CH ₂	Me	Me
	CN	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	CH-Cl		CH		
61	[R'-O]2-P(S)-S-CH(Me)-CH₂-O-CH₂-CH₃										
		30,6	41,6	24,0	30,0	66,2	74,2	44,0	66,0	14,7	19,4
					J=7,8	J=6,3	J=5,9	C6	C8	C9	J=6,0
							C7	\$			C10
calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	18,2		18,8	10,1		-2,5		0,3	42,6	
C7	-2,3	49,0		9,1	5,7	18,8	-2,5			77,8	
C8	-2,3	49,0		9,1	9,4		-2,5		0,3	63,0	
C9	-2,3	9,1			10,1		-2,5		0,3	14,7	
C10	-2,3	9,1			9,4	5,7	-6,2		0,3	16,0	
62	[R'-O]2-P(S)-S-CH(Me)-CH₂-S-CH₃										
		30,7	41,8	24,1	30,1	66,5		44,6	42,1	16,0	20,8
					J=7,7	J=6,5		C6	J=5,2	C8	J=7,5
								\$	C7		C9
calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	18,2		18,8	9,6		-2,5			41,8	
C7	-2,3	10,8		9,1	5,7	18,8				42,1	
C8	-2,3			10,8	9,4		-2,5		0,3	15,7	
C9	-2,3	9,1			9,4	5,7	-3,4		0,3	18,8	
63	[R'-O]2-P(S)-S-CH(Me)-CH₂-CN										
	116,5	30,7	41,9	24,0	30,1	66,8		40,3	26,7	21,4	
	C8				J=8,2	J=6,4		J=3,3	J=4,2	J=8,7	
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	18,2		18,8		2,4				37,1	
C7	-2,3	9,1		3,1	9,4	5,7				25,0	
C9	-2,3	9,1			9,4	5,7	-2,5			19,4	
69	[R'-O]2-P(S)-S-CH(Me)-(CH₂)₅-CH₃										
		30,8	41,9	24,3	30,3	66,4	37,9	45,9	31,5	23,0	13,9
					J=7,9	J=6,5	C7	J=0,7	C10	22,9	C12
							26,7	<--C8	22,4	J=8,5	
							28,8	<--C9	C11	C13	
Pour ce composé il est très difficile de déterminer les J.											
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	18,2		18,8	9,4		-2,5		0,3	41,9	
C7	-2,3	9,1		9,1	18,8	5,7	-2,5		0,3	38,2	
C8	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-5,0	-2,5	0,3	27,5	
C9	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0	
C10	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5		0,3	32,5	
C11	-2,3	9,1		9,1	9,4		-2,5		0,3	23,1	
C12	-2,3	9,1			9,4		-2,5		0,3	14,0	
C13	-2,3	9,1			9,4	5,7	-2,5		0,3	19,7	

Tableau C13/2 (suite 2) : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés											
	[t.Bu-S-(CH2)3-O]2-P(S)-S-R noté [R'O]2-P(S)-SR										
	C=O	Me	C	SCH2	CH2	CH2-O	CH-O	SCH2	CH2	Me	Me
	CN	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	CH-Cl		CH		
73	[[t.Bu-S-(CH2)3-O]2-P(S)-X-CH2-CH=CH2								X = O et S		
	On a deux composés : [J difficilement discernables à cause du mélange]										
	[[t.Bu-S-(CH2)3-O]2-P(S)-S-CH2-CH=CH2									50%	
	[[t.Bu-S-(CH2)3-O]2-P(S)-O-CH2-CH=CH2									50%	
	Les δ sont parfois discernables [pour chaque C, on ignore laquelle est la forme 1]										
	[[t.Bu-S-(CH2)3-O]2-P(S)-S-CH2-CH=CH2										
	118,2	30,7	41,9	24,2	30,2	66,6	36,1				
	133,1						SCH2				
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	δ/TC	Total	
C6	-2,3	18,8		19,5						36,0	
	[[t.Bu-S-(CH2)3-O]2-P(S)-O-CH2-CH=CH2										
	118,1	30,7	41,9	24,2	30,2	66,6	67,7				
	132,9						OCH2				
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	δ/TC	Total	
C6	-2,3	54,6		19,5						71,8	
86	[[t.Bu-S-(CH2)3-O]3-P(S)										
	Le produit visé était [[t.Bu-S-(CH2)3-O]2-P(S)]2 S on a un mélange										
	[[t.Bu-S-(CH2)3-O]2-P(S)]2 S									12%	
	[[t.Bu-S-(CH2)3-O]3-P(S)					Seul produit visible en C13			88%		
		30,7	41,8	24,1	30,3	66,7					
					J=7,5	J=5,7					

Tableau C13/3 : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés											
	[Et-O]2-P(S)-S-R										
	Pour des raisons de commodité le carbone du Me du groupe Et porte le N° 1 .										
	C=O	Ar	Ar	Me	CH2	SCH2	OCH2	CH2	CH2	Me	Me
	CN	C1/C2	C3/C4	EtO	EtO	SCH		CH			
43	[(Et-O)2-P(S)-S-H										
				15,6	64,1						
				J=8,5	J=6,0						
78	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH2-CH2-OH										
				15,8	64,0	30,0	60,3	33,0			
				J=8,3	J=6,1	J=3,7		J=4,5			
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4		-6,2			28,8	
C4	-2,3	9,1		9,1	5,7	10,1				31,7	
C5	-2,3	9,1		49,0	9,4		-2,5			62,7	
80	[(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-O-CO-Me										
	170,4			15,5	63,6	29,7	62,1	29,1		20,5	
	C6			J=8,4	J=6,0	J=3,7		J=4,5			
	Inversion possible entre SCH2 et CH2 . Le couplage plaide pour notre proposition .										
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4		-6,9			28,1	
C4	-2,3	9,1		9,1	5,7	6,7				28,3	
C5	-2,3	9,1		51,6	9,4		-2,5			65,3	
C7	-2,3	22,2								19,9	
84	[(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-O-Ts										
		132,3	129,7	15,6	63,8	29,1	68,0	29,4		21,4	
		127,6	144,8	J=8,3	J=6,1	J=3,8		J=4,0			
	Le C1(Ar) est porteur du SO2										
85	(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-S-P(S)-(O-Et)2										
				15,7	63,8	31,8	30,6				
				J=8,2	J=5,9	J=3,4					
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4		-2,5			32,5	
C4	-2,3	9,1		9,1	5,7	5,7				27,3	
89	[(Et-O)2-P(S)-S-S-P(S)(O-Et)2										
				15,6	64,7						
				J=8,7	J=5,3						

Tableau C13/3 (suite 1) : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés

[illegible]

Tableau C13/3 (suite 2) : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés											
[Et-O]2-P(S)-S-R											
Obtentions de mélanges (2 produits principaux, en général)											
Pour des raisons de commodité le carbone du Me du groupe Et porte le N° 1 .											
	C=O	Ar	Ar	Me	CH2	SCH2	OCH2	CH2	CH2	Me	Me
	CN	C1/C2	C3/C4	EtO	EtO	SCH		CH			
70	La réaction est : (EtO)P(S)SH + CH2=CH-(CH2)5-Me .										
(conditions radicalaires) . On a 2 composés perceptibles [voir hypothèses ci-dessous]											
132 a	70%										
132 b	30%										
Pour ce mélange il est très difficile de déterminer les J .											
70a	[R'-O]2-P(S)-S-CH(Me)-(CH2)5-CH3										
				15,6	63,4	45,4	37,8	26,5	28,7	22,8	13,7
				J=8,5	J=5,5	J=3,7	J=7,3	C5	C6	J=4,2	C9
								32,5	22,3		
						C3	C4	C7	C8	C10	
Le J du Me (C10) semble faible .											
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	18,2		18,8	9,4		-2,5		0,3	41,9	
C4	-2,3	9,1		9,1	18,8	5,7	-2,5		0,3	38,2	
C5	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-5,0	-2,5	0,3	27,5	
C6	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0	
C7	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5		0,3	32,5	
C8	-2,3	9,1		9,1	9,4		-2,5		0,3	23,1	
C9	-2,3	9,1			9,4		-2,5		0,3	14,0	
C10	-2,3	9,1			9,4	5,7	-2,5		0,3	19,7	
70b	[R'-O]2-P(S)-S-CH(Et)-(CH2)4-CH3										
				15,9	64,0	33,3	31,4	30,1	28,7		13,7
				J=7,5	J=5,7	J=3,7	C8	30,0	C4		C10
								C5/C6	23,1		
						C3		C7	C9		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	9,1		18,8	9,4		-2,5		0,3	32,8	
C4	-2,3	9,1		9,1	9,4	5,7	-2,5		0,3	28,8	
C5	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0	
C6	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0	
C7	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5	0,3	30,0	
C8	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5		0,3	32,5	
C9	-2,3	9,1		9,1	9,4		-2,5		0,3	23,1	
C10	-2,3	9,1			9,4		-2,5		0,3	14,0	

Tableau C13/3 (suite 3) : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés											
	[Et-O]2-P(S)-S-R										
Obtentions de mélanges (2 produits principaux, en général)											
	Pour des raisons de commodité le carbone du Me du groupe Et porte le N° 1 .										
	C=O	Ar	Ar	Me	CH2	SCH2	OCH2	CH2	CH2	Me	Me
	CN	C1/C2	C3/C4	EtO	EtO	SCH		CH			
71	La réaction est (RO)2P(S)SH + (CH2=CH-CH2)2S										
	On a 2 formes visibles en RMN P31 et pour le CH2 en RMN C13 (60%/40%).										
	On ignore quel est le composé qui correspond à 60% [voir hypothèses ci-dessous].										
	Il est très difficile de déterminer les J sur ce mélange										
71a	[(Et-O)2-P(S)-S-CH(Me)-CH2]2-S										
				15,9	64,0	45,2			40,9	21,3	
				J=8,3	J= 7,0	C3			C4		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	18,8		18,2	9,6		-2,5		0,3	42,1	
C4	-2,3	9,1		10,8	5,7	18,8	-2,5		0,3	39,9	
C5	-2,3	9,1			5,7	9,4	-3,4		0,3	18,8	
71b	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH(Me)-S-P(S)(OEt)2										
				15,9	64,0	41,2		41,1		21,3	
				J=8,3	J= 7,0	C3		C4			
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4	5,7				40,7	
C4	-2,3	18,2		18,8	5,7					40,4	
C5	-2,3	9,1			5,7	9,4	-2,5			19,4	

Tableau C13/3 (suite 5) : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés											
Produits divers comportant [Et-O]2-P											
Pour des raisons de commodité le carbone du Me du groupe Et porte le N° 1 .											
	C=O	Ar	Ar	Me	CH2	SCH2	OCH2	CH2	CH2	Me	Me
	CN	C1/C2	C3/C4	EtO	EtO	SCH		CH	C		
52	(Et-O)2-P(O)-Cl										
				15,8	66,1						
				J=7,5	J=6,7						
53	(Et-O)2-P(S)-Cl										
				15,7	66,2						
				J=8,8	J=7,0						
57	(Et-O)2-P(O)-H										
				16,4	61,9						
				J=6,0	J=5,2						
93	(Et-O)2-P(O)-O-P(O)-(O-Et)2										
				16,2	63,8						
				J=7,1	J=5,9						
94	(Et-O)2-P(S)-O-P(S)-(O-Et)2										
				16,2	65,8						
				\$	\$						

Tableau C13/4 : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés										
[i.Pr-O]2-P(S)-S-R et divers										
Pour des raisons de commodité le carbone du Me du groupe i.Pr porte le N° 1 .										
			Me	Me	CH	SCH2	CH-O			Me
			i.Pr	i.Pr	i.Pr					
44	[i.Pr-O]2-P(S)-S-H									
				23,3	73,5					
				J=4,7	J=6,2					
54	[i.Pr-O]2-P(O)-Cl					A vérifier (voir P31)				
				23,1	75,3					
				J= 5,0	J= 6,8					
55	[i.Pr-O]2-P(S)-Cl					A vérifier (voir P31)				
				23,1	79,6					
				J=5,6	J=10,1					
87	[i.Pr-O]2-P(S)-S-P(S)-[O-i.Pr]2									
				23,5	23,2	72,8				
				J=4,6	J=5,3	J=7,2				
	On a une impureté importante (voir H1 ; 25 %)									
90	[i.Pr-O]2-P(S)-S-S-P(S)-[O-i.Pr]2									
				23,6	23,4	74,6				
				J=4,5	J=5,5	J=6,9				

Tableau C13/5 : RMN C13 de composés cycliques phospho-soufrés

Tableau C13/5 : RMN C13 de composés cycliques phospho-soufrés									
	Cycle-P(S)-SH								
	Avec cycle =								
51	-O-CH2-C(Me)2-CH2-O-								
		CH2-O	C	Me					
		Cycle	Cycle	Cycle					
		71,8	35,8	21,3					
				21,2					
75	Cycle-P(S)-S-CH2-CH2-COO-Me								
	Avec cycle =								
	-O-CH2-C(Me)2-CH2-O-								
		CH2-O	C	Me	C=O	CH2	CH2	Me	
		Cycle	Cycle	Cycle					
		71,6	35,8	21,1	171	34,7	28,1	51,5	
				20,9					
76	Cycle-P(S)-S-CH2-CH(Me)-CN								
	Avec cycle =								
	-O-CH2-C(Me)2-CH2-O-								
		CH2-O	C	Me	CN	CH2	CH	Me	
		Cycle	Cycle	Cycle					
		71,9	36,7	21,8	120,8	35,9	27,2	17,4	
				21,8					
Pour tous ces produits les couplages ne sont pas déterminables .									

Tableau C13/6 : RMN C13 des principaux composés phospho-soufré

[t.Bu-S-(CH ₂) _x -O]2-P(S)-S-H										
	C=O	Me	C	SCH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂ -O	
	CN	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	
401	[t.Bu-S-(CH₂)₄-O]2-P(S)-SH									
		30,9	41,8	25,8	27,6	31,6			67,2	
				C3	C4	C5			J=6,0	
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	10,8		9,1	9,4	9,4	-7,5	-2,5	-0,9	25,5
C4	-2,3	9,1		9,1	9,6	9,4	-4,5	-2,5	0,9	28,8
C5	-2,3	9,1		9,1	7,6	9,4	-3,4		0,3	29,8
C6	-2,3	54,5		9,1	9,4		-2,5		-0,1	68,1
402	[t.Bu-S-(CH₂)₅-O]2-P(S)-SH									
		30,9	41,7	25,0	29,2	27,9	29,6		68,0	
				C3	C4	C5	C6		J=6,0	
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	10,8		9,1	9,4	9,4	-7,5	-2,5	0,3	26,7
C4	-2,3	9,1		9,1	9,6	9,4	-2,5	-2,5	0,0	29,9
C5	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-4,5	-3,4	0,3	27,1
C6	-2,3	9,1		9,1	9,4	7,6	-2,5		-0,1	30,3
C7	-2,3	54,5		9,1	9,4		-2,5		0,3	68,5
403	[t.Bu-S-(CH₂)₆-O]2-P(S)-SH									
		30,9	41,6	25,1	29,8	28,5	28,0	29,5	68,1	
				C3	C4	C5	C6	C7	J=6,1	
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	10,8		9,1	9,4	9,4	-7,5	-2,5	0,3	26,7
C4	-2,3	9,1		9,1	9,6	9,4	-2,5	-2,5	1,2	31,1
C5	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-3,4	-0,6	28,2
C6	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-4,5	-0,1	27,6
C7	-2,3	9,1		9,1	9,4	7,6	-2,5		0,3	30,7
C8	-2,3	54,5		9,1	9,4		-2,5		0,3	68,5

Tableau C13/7 : RMN C13 des principaux composés phospho-soufré											
	[t.Bu-S-(CH ₂) _x -O]2-P(S)-S-R										
	C=O	Me	C	SCH ₂	CH ₂	CH ₂ -O	CH ₂ -O	CH ₂ -S			
	CN	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z					
411	[R'-O]2-P(S)-S-CH₂-CH₂-OH										
		30,8	42,0	24,2	30,2	66,7	61,5	36,4			
					J=8,1	J=6,6	J=4,2	J=4,0			
calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	10,8		9,1	9,4	9,4	-7,5	-4,4		24,5	
C4	-2,3	9,1		9,1	9,6	7,0	-2,5		0,9	30,9	
C5	-2,3	9,1		54,6	9,4		-3,4		0,3	67,7	
C6	-2,3	9,1		18,8		10,1				35,7	
C7	-2,3	9,1		49,0	5,7					61,5	
412	[R'-O]2-P(S)-S-CH₂-CH₂-O-CO-Et										
	173,5	30,8	42,0	24,2	30,2	66,7	61,5	36,4	27,2		8,2
	C8				J=7,0	J=6,0	J=4,0	\$	COEt		COEt
calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C6	-2,3	9,1		18,8		6,7				32,3	
C7	-2,3	9,1		51,6	5,7					64,1	
C9	-2,3	9,1		22,2						29,0	
C10	-2,3	9,1		2,3						9,1	
	C=O	Me	C	SCH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₂ -O	SCH ₂	OCH ₂
	CN	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z	t.Bu-Z		
413	[t.Bu-S-(CH₂)₅-O]2-P(S)-S-CH₂-CH₂-OH										
		30,8	41,6	25,0	29,1	27,9	29,6		67,7	34,6	61,6
									J=6,6	J=2,0	J=4,0
				C3	C4	C5	C6		C7	C8	C9
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	10,8		9,1	9,4	9,4	-7,5	-2,5	0,3	26,7	
C4	-2,3	9,1		9,1	9,6	9,4	-2,5	-2,5	-0,2	29,7	
C5	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-4,4	-3,4	0,3	27,2	
C6	-2,3	9,1		9,1	9,4	7,0	-2,5		-0,1	29,7	
C7	-2,3	54,6		9,1	9,4		-2,5		0,3	68,6	
C8	-2,3	18,8		9,1		10,1				35,7	
C9	-2,3	49,0		9,1		5,7				61,5	
414	[t.Bu-S-(CH₂)₆-O]2-P(S)-S-CH₂-CH₂-OH										
		30,8	41,5	25,1	29,4	28,4	27,9	29,8	67,8	36,0	61,5
									J=6,0	J=6,0	J=4,2
				C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total	
C3	-2,3	10,8		9,1	9,4	9,4	-7,5	-2,5	0,3	26,7	
C4	-2,3	9,1		9,1	9,6	9,4	-2,5	-2,5	1,2	31,1	
C5	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-3,4	-0,8	28,0	
C6	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-4,4	-0,1	27,7	
C7	-2,3	9,1		9,1	9,4	7,0	-2,5		0,3	30,1	
C8	-2,3	54,6		9,1	9,4		-2,5		0,3	68,6	
C9	-2,3	18,8		9,1		10,1				35,7	
C10	-2,3	49,0		9,1		5,7				61,5	

Tableau C13/7 (suite 1) : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés

	(Et-O)2-P(S)-SR									
505	(Et-O-2-P(S)-S-CH2-CH(Me)-COOH									
	180,3			15,7	64,0		35,6	40,5	16,8	
	C5			J=8,2	J=6,2		J= 3,7	J=4,1	J=2,9	
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4	2,0				37,0
C4	-2,3	18,2		20,1	5,7					41,7
C6	-2,3	9,1			9,4	2,0	-2,5			15,7
506	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH(Me)-COO-CH2-CH=CH2									
	173,8	118,2		15,7	64,0	65,3	36,1	40,6	16,8	
	C5	131,9		J=8,2	J=6,3		J=3,8	J=4,3		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4	2,3				37,3
C4	-2,3	18,2		22,2	5,7					43,8
C6	-2,3	51,6		19,5						68,8
C9	-2,3	9,1			9,4	2,3	-2,5			16,0
507	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH(Me)-COO-CH2-C(Me)=CH2									
	173,9	113,6		15,7	64,0	66,2	36,1	40,4	16,8	20,4
	C5	140,7		J=8,2	J=6,3		J=3,8	J=4,1		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4	2,3				37,3
C4	-2,3	18,2		22,2	5,7					43,8
C6	-2,3	51,6		19,5						68,8
C9	-2,3	9,1			9,4	2,3	-2,5			16,0
508	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH(Me)-COO-CH2-Ph									
	C=O	Ar	Ar	Me	CH2	CH2-O	CH2-S	CH	Me	
		C1/C2	C3/C4	Et-O	Et-O					
	173,5	135,3	128,1	15,6	63,5	66,0	35,6	40,2	16,5	
	C5	127,7	128,0	J=8,1	J=6,6	J=3,6	\$	J=3,4		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4	2,3				37,3
C4	-2,3	18,2		22,2	5,7					43,8
C6	-2,3	51,6		22,1						71,4
"C7"	-2,3	9,1			9,4	2,3	-2,5			16,0
509	(Et-O-2-P(S)-S-CH2-CH(Me)-COO-DCPD									
	174,0	132,6	131,6	15,8	63,8				16,8	
	C5	132,3	130,6	15,7	63,7				16,8	
		CH=	CH=							
	Les CH	45,7		54,6	50,6	45,7	42,7	41,6	40,6	40,5
	Les CH2	38,9		39,2	39,0	38,9	36,0	36,0	28,7	28,7
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1	9,4	2,3				37,3
C4	-2,3	18,2		22,2	5,7					43,8
"Me"	-2,3	9,1			9,4	2,3	-2,5			16,0
Pour ce produit on a plusieurs isomères ; J non discernables .										

Tableau C13/7 (suite 2) : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés										
	(Et-O)2-P(S)-SR									
		Ar	Ar	Me	CH2	CH2-O	CH2-S	CH2	CH2	Me
		C1/C2	C3/C4	Et-O	Et-O		CHS			
521	(Et-O)2-P(S)-S-CH(Me)-n.Bu									
				15,8	63,6		45,7	37,8	29,0	23,0
				J=8,3	J=6,1		J=4,0	J=7,3	22,4	13,8
							C3	C4	C5/6	
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂ /TC	Total
C3	-2,3	18,8		18,2	9,4		-2,5		0,3	41,9
C4	-2,3	9,1		9,1	18,8	5,7	-2,5			37,9
C5	-2,3	9,1		9,1	9,4	9,4	-2,5	-2,5		29,7
C6	-2,3	9,1		9,1	9,4		-2,5		0,3	23,1
C7	-2,3	9,1			9,4		-2,5		0,3	14,0
C8	-2,3	9,1			9,4	5,7	-2,5		0,3	19,7
522	(Et-O)2-P(S)-S-CH(Me)-S-Ph									
		133,0	128,9	15,7	64,0		53,1			24,7
		133,4	128,2	J=8,5	J=6,0		J=4,7			\$
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂ /TC	Total
C3	-2,3	18,8		19,9	9,3					45,7
"Me"	-2,3	9,1			9,6	5,7	-2,6			19,5
523	(Et-O)2-P(S)-S-CH(Me)-CH2-S-Ph									
		135,3	128,9	15,7	63,9		43,9	41,9		21,0
		129,8	126,4	J=8,7	J=6,3		J=3,4	J=4,6		J=6,7
							CH-S	CH2-S		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂ /TC	Total
C3	-2,3	18,8		18,2	9,6		-2,6			41,7
C4	-2,3	9,1		10,8	18,7	5,7				42,0
"Me"	-2,3	9,1			9,4	5,7	-3,4		0,3	18,8
524	(Et-O)2-P(S)-S-cyclohexyle									
							C1'	C2'	C3'/C4'	
				15,8	63,4		48,3	34,8	25,8	
				J=8,4	J=6,3		J=3,7	J=5,7		

Tableau C13/8 : RMN C13 des principaux composés phospho-soufrés										
(Et-O)2-P(S)-SR										
Précision										
Composés préparés par J.M. NDONG à partir de dérivés acryliques										
Ils ont été publiés ; ils ne sont pas brevetés (voir la scission d'ORKEM)										
	C=O	CH2=		Me	CH2	CH2-O	CH2-S	CH2	Me	Me
	CN	C(Y)=		Et-O	Et-O			CH		
501	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH2-COO-CH3									
	171,2			15,6	63,8		28,0	34,8	51,5	
	C5			J=8,3	J=6,1		J=3,8	J=3,9		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1		2,3				27,9
C4	-2,3	9,1		22,2	5,7					34,7
C6	-2,3	51,6								49,3
502	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH2-COO-CH2-CH=CH2									
	170,5	118,2		15,6	63,8	65,2	28,1	35,0		
	C5	131,7		J=8,1	J=6,2		J=3,8	J=3,7		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1		2,3				27,9
C4	-2,3	9,1		22,2	5,7					34,7
C6	-2,3	51,6		19,5						68,8
503	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH2-COO-CH2-C(Me)=CH2									
	170,8	117,0		15,6	63,8	66,0	35,2	28,0		20,5
	C5	133,8		J=8,1	J=6,2		J=3,6	J=3,8		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1		2,3				27,9
C4	-2,3	9,1		22,2	5,7					34,7
C6	-2,3	51,6		19,5						68,8
504	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH2-CN									
	117,3			15,6	64,4		28,8	19,2		
	C5			J=8,1	J=6,5		J=3,8	J=3,2		
Calcul	base	α		α	β	β	γ	γ	∂/TC	Total
C3	-2,3	18,8		9,1		2,4				28,0
C4	-2,3	9,1		3,1	5,7					15,6

RESULTATS OBSERVES EN RMN ^{31}P .

* Les spectres de RMN ^{31}P sont regroupés dans les tableaux **P31/1** à **P31/3**.

* Les analyses ont été réalisées sur un appareil fonctionnant à 400 MHz avec H_3PO_4 comme référence externe.

* Les composés qui portent un numéro compris entre **400** et **600** ont été préalablement préparés par des autres chercheurs du LCO (O. ABERKANE et J.M. NDONG MEBAH). Ils sont proposés ici afin d'avoir tous les produits proches dans un même mémoire.

* Dans les tableaux **P31/1** à **P31/3** ne sont pas classés en fonction de leur numéro, mais en fonction de la "famille" à laquelle, ils appartiennent.

Nous avons globalement 4 familles :

- Les composés qui possèdent un groupement : $\text{t.Bu-S-(CH}_2\text{)}_3\text{O-}$
- Les composés qui possèdent un groupement : EtO-
- Les composés qui possèdent un groupement : i.PrO-
- Les composés "divers".

* Dans les tableaux cités nous proposons des δ et des pourcentages au niveau de la pureté.

Il est impératif de noter que les spectre de RMN ^{31}P , ont généralement été enregistrés 8 jours après la préparation de l'échantillons et que ce dernier a été conservé à 20°C durant ce laps de temps. Ceci peut expliquer les pourcentages importants d'impuretés isolés. Le sigle "composé analysé tardivement" implique une mesure en RMN ^{31}P au minimum 15 jours après la préparation de l'échantillon.

Tableau P31/1 : Composés comportant le groupe					
	(t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O) ₂				
			δ	%	Notes
45	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-H				
			85,9	>95%	
59	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH ₂ -CH(Me)-OH				
	Composé analysé très tardivement		96,2	70%	
			96,8	10%	
			95,7	10%	
			divers	10%	
61	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH(Me)-CH ₂ -O-Et				
	Composé analysé très tardivement		94,9	40%	
			85,4	40%	acide
			63,7	20%	
62	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH(Me)-CH ₂ -SMe				
			94,5	85%	
			63,3	15%	
63	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH(Me)-CH ₂ -CN				
			93,5	90%	
			93,8	4%	
			69,3	4%	
69	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH(Me)-(CH ₂) ₅ -Me				
			95,5	80%	
			95,9	18%	
			divers	2%	
74	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH ₂ -CH(Me)-CN				
			94,1	90%	
			94,5	10%	
73	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH ₂ -CH=CH ₂		95,7	50%	
	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-O-CH ₂ -CH=CH ₂		70,6	50%	
79	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH ₂ -CH(Me)-OCO-Me				
			96,3	82%	
			divers	18%	
81	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)-S-CH ₂ -CH(Me)-Cl				
			95,2	90%	
			95,5	10%	
86	[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₃ -P(S)		67,6	88%	
	[[t.Bu-S-(CH ₂) ₃ -O] ₂ -P(S)] ₂ S		95,7	12%	

Tableau P31/2 : Composés comportant le groupe						
	(Et-O)2			δ	%	Notes
57	(Et-O)2-P(O)-H			8,4	85%	
				divers	15%	14 produits
52	(Et-O)2-P(O)-Cl			5,1	69%	
				-12,4	23%	
				-13,1	7%	
53	(Et-O)2-P(S)-Cl			69,4	>95%	
43	[(Et-O)2-P(S)-S-H			84,7	>95%	
60	Pour cet essai on peut séparer par chromatographie 2 composés					
60a	[(Et-O)2-P(S)-S-CH2-thiiran					
				93,2	90%	
				67,1	10%	(Et-O)3-P(S)
60b	[(Et-O)2-P(O)-S-CH2-Thiiran					
				27,6	96%	
				-1,1	4%	(Et-O)3-P(O)
65	(Et-O)2-P(S)-S-CH(Me)-CH2-CN					
				92,3	91%	
				95,9	2%	
				70,4	6%	
				divers	2%	
66	(Et-O)2-P(S)-S-CH(Me)-CH2-S-t.Bu					
				93,1	93%	
				93,9	7%	
70	Pour l'essai 250 on isole 2 composés					
	Essai : (EtO)2-P(S)-SH + CH2=CH-(CH2)5-Me					
70a	(Et-O)2-P(S)-S-CH(Me)-(CH2)5-Me				66%	
70b	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH2-(CH2)5-Me				33%	
				96,4	28%	71b
				95,9	57%	71a
				86,2	4%	acide
				70,0	7%	(Et-O)3-P(S)
				Divers	4%	
71a	[(Et-O)2-P(S)-S-CH(Me)-CH2]2-S					
	et					
71b	[(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH(Me)-S-P(S)(OEt)2					
	On a "2 formes" [voir H1 et C13] parfaitement visibles en P31 .					
				94,7	60%	
				94,6	40%	
72	[(Et-O)2-P(S)-X-CH2-CH=CH2				X = O et S	
	On a deux composés (avec les impuretés dues à la dégradation)					
72a	[(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH=CH2			95,0	50%	
72b	[(Et-O)2-P(S)-O-CH2-CH=CH2			70,4	50%	
				68,8	traces	(Et-O)3-P(S)

Tableau P31/2 (suite 1) : Composés comportant le groupe						
	(Et-O)2					
				δ	%	Notes
78	(Et-O)2-P(S)-S-CH2-CH2-CH2-OH					
				100,3	12%	
				96,3	86%	
				95,9	2%	
80	[(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-O-CO-Me					
				95,7	83%	
				100,7	3%	
				96,3	6%	(EtO)2-P(S)SEt
				95,9	5%	
				70,3	1%	? (RO)P(S)-O
				68,8	2%	(Et-O)3-P(S)
84	[(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-O-Ts					
	soit p.Me-Ar-SO2-O-(CH2)3-...					
				95,1	96%	
				68,9	4%	(Et-O)3-P(S)
85	(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-S-P(S)-(O-Et)2					
				95,5	93%	
				95,8	4%	
				69,0	3%	(Et-O)3-P(S)
89	[(Et-O)2-P(S)-S-S-P(S)(O-Et)2					
				85,9	87%	
				85,3	2%	
				85,1	8%	
				68,8	3%	(Et-O)3-P(S)
93	(Et-O)2-P(O)-O-P(O)-(O-Et)2					
				-12,2	57%	
				-0,2	24%	
				0,1	19%	
94	(Et-O)2-P(S)-O-P(S)-(O-Et)2					
				53,6	> 95%	

Tableau P31/3 : Composés comportant le groupe						
	(i.Pr-O)2					
				∂	%	
44	[i.Pr-O]2-P(S)-SH					
				81,7	>95%	
87	[i.Pr-O]2-P(S)-S-P(S)-[O-i.Pr]2					
				92,6	95%	
				93,8	4%	
				divers	1%	
90	[i.Pr-O]2-P(S)-S-S-P(S)-[O-i.Pr]2					
				82,9	95%	
				95,7	1%	
				83,8	2%	
				83,6	2%	
				77,0	1%	
Tableau P31/4 : Composé cyclique						
				∂	%	
75	Cycle-P(S)-S-(CH2)2-COO-Me					
	Cycle = -O-CH2-C(Me)2-CH2-O					
				95,4	93%	
				94,6	7%	

RESULTATS OBSERVES EN SPECTROMETRIE DE MASSE.

* Les spectres de masse sont regroupés dans les tableaux **GC/MS1** à **GC/MS 3**.

* Les spectres sont réalisés en ionisation chimique (tension d'ionisation 70 eV).

* Dans les tableaux nous avons mentionné les temps de rétention de chaque impuretés ainsi que les pourcentages relatifs.

Tableau GC/MS 1 : Composés phospho-soufrés

Dans la colonne "Type" on a le composé visé et les impuretés isolées

Composé	Tr	m/z	% MS	Type
Visé				
78	(EtO)2P(S)-S-(CH2)3-OH			
	9,9	198	3	(EtO)2P(O)SEt
	12,2	212	6	
	15,9	214	8	(EtO)2P(S)SEt
	27,1	244	83	(EtO)2P(S)S-(CH2)3-OH
80	(EtO)2P(S)-S-(CH2)3-O-CO-Me			
	9,9	198	2	(EtO)2P(O)SEt
	12,2	212	3	?
	15,8	214	5	(EtO)2P(S)SEt
	21,7	?	5	?
	24,9	262	10	?
	29,6	286	75	(EtO)2P(S)S-(CH2)3-O-CO-Me
60				
Rappel : les composés 60a et 60b sont séparables par chromatographie.				
60a	(EtO)2P(S)-S-CH2-Thiiran			
	9,8	198	7	(EtO)2P(O)SEt
	15,7	214	2	(EtO)2P(S)SEt
	28,4	258	90	(EtO)2P(S)S-CH2-thiiran
60b	(EtO)2P(O)-S-CH2-Thiiran			
	26,5	242	100	(EtO)2P(O)S-CH2-thiiran

Tableau GC/MS 2 : Composés phospho-soufrés				
Relations entre Tr et m/z pour les produits caractérisés.				
	Tr	m/z	Formule	
	mn		Probable	
	7,9	150	t.Bu-S-(CH ₂) ₂ -SH	
	9,9	198	(EtO) ₂ -P(O)-S-Et	
	12,2	212	?	
	13,7	198	(EtO) ₃ -P(S)	
	15,9	214	(EtO) ₂ -P(S)-S-Et	
	21,7	? 262	?	
	24,9	262	?	
	25,5	262	(EtO) ₂ -P(S)-S-(CH ₂) ₃ -Cl	
	26,5	242	(EtO) ₂ -P(O)-S-CH ₂ -thiiran	
	27,1	244	(EtO) ₂ -P(S)-S-(CH ₂) ₃ -OH	
	28,4	258	(EtO) ₂ -P(S)-S-CH ₂ -thiiran	
	29,2	286	(EtO) ₂ -P(S)-O-(CH ₂) ₂ -S-t.Bu	
	29,6	286	(EtO) ₂ -P(S)-S-(CH ₂) ₃ -OCOMe	
	31,8	302	(EtO) ₂ -P(S)-S-(CH ₂) ₂ -S-t.Bu	
	35,7	?	?	

Tableau GC/MS 3 : Composés phospho-soufrés					
Détails des fragmentations					
			% GC/MS	type	Notes
t.Bu-S-CH₂-CH₂-SH					
	150		35	C ₆ H ₁₄ S ₂	M+•
	93		30	C ₂ H ₅ S ₂	M-(C ₄ H ₉)
	57		100	C ₄ H ₉	t.Bu
(Et-O)2-P(O)-S-Et					
	198		92	C ₆ H ₁₅ P O ₃ S	M+•
	170		15	C ₄ H ₁₁ P O ₃ S	ML (M-28)
	154		16		
	121		78	C ₄ H ₁₀ P O ₂	(Et-O)2P
	97		100	P H ₂ S ₂	acide
(Et-O)3-P=S					
	198		26	C ₆ H ₁₅ P O ₃ S	M+•
	170		35	C ₄ H ₁₁ P O ₃ S	ML (M-28)
	111		85		
	81		100		
(Et-O)2-P(O)-S-CH₂-thiiran					
	242		14	C ₇ H ₁₅ P O ₃ S ₂	M+•
	209		34		M-SH
	170		90	EtO)2P(S)OH	ML sur le P=O
	114		60		
	109		53		
	81		100		
(Et-O)2-P(S)-S-CH₂-thiiran					
	258		100	C ₇ H ₁₅ P O ₂ S ₃	M+•
	225		13		
	185		40	(EtO)2P(S)-S	
	153		37		acide
	125		11		
	97		10		acide

Tableau GC/MS 4 (suite 1) : Composés phospho-soufrés					
Détails des fragmentations					
			% GC/MS	type	Notes
(Et-O)2-P(S)-S-Et					
		214	38	C6 H15 P O2 S2	M+•
		186	100	C4 H11 P O2 S2	ML (M-28)
		158	17		ML à partir de 186
		142	24	C2 H7 P O S2	acide
		137	26		
		121	56	C4 H10 P O2	(Et-O)2P
		97	70	P H2 S2	acide
(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-OH					
		244	3	C7 H17 O3 P S2	M+•
		186	100		ML (M-58)
		142	34	C2 H7 P O S2	acide
		121	45		
		97	77	P H2 S2	acide
(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-OCO-Me					
		286	4	C9 H19 O4 P S2	M+•
		226	8		
		186	100	C4 H11 P O2 S2	acide
		153	24	C4 H10 P O2 S	acide
		142	24	C2 H7 P O S2	acide
		121	50	C4 H10 P O2	acide
		97	49	P H2 S2	acide
		93	49		

Détails des fragmentations					
			% GC/MS	type	Notes
(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-OSO2-Ph(pMe)					
Composé non pris en compte dans les Tr car conditions différentes					
		398	2	C14 H23 P O5 S3	M+•
		263	10		
		227	11	C7 H16 P O2 S2	(EtO)2P(S)S-(CH2)3
		199	100	M/2	
		171	34		pMe-Ph-SO3
		153	9	C4 H10 P O2 S	acide
(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-S-P(S)-(OEt)2					
Composé non pris en compte dans les Tr car conditions différentes					
		412	2		M+•
		259	24	(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-S-	
		227	37	(Et-O)2-P(S)-S-(CH2)3-	
		187	12		
		153	44	C4 H10 P O2 S	acide
		125	37		
		97	100	P H2 S2	acide

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. P.A. WILLERMET, L.A. MAHONEY, C.M.BISHOP
Asle Trans., **23**, 215 (1986).
2. J.M. PALACIOS
Wear, **114**, 41 (1987).
3. F.T. BARCROFT, D. PARK
Wear, **108**, 215 (1986).
4. A. CAMERON
Proc. Inst. Mech. Eng., 355 (1987).
5. F.G. ROUNDS
Asle Trans., **18**, 79 (1989).
6. G.W. KENNERLY, W.L. PATTERSON
Ind. and Eng. Chem., 48 (1956).
7. S.Q. RIZVI, S. AUGUSTIN
Brevet Américain, 308 179 (1989). **C.A.** : 26143J (1989).
- 7a. J. BRIANT, J. DENIS, G. PARC
"Propriétés rhéologiques des lubrifiants", Ed. Technip., (1985).
8. L.A. BENJAMIN, A.G. HORODYSKY, D.A. LAW
brevet Américain, 4 983 310 (1989). **C.A.** : 234498K (1989).
9. A. MANBA, K. MIYAMOTO
brevet Japonais, 26 794 (1991). **C.A.** : 231912N (1991).
- 9a. E.S. FORBES
Antiwear and Extrême-pressures additives for lubricants-tribology, Aug., (1970).
- 9b. W. DAVEY, E.D. EDWARDS
Wear, **1**, 291 (1957).

- 9c. A.G. DAVIE
"Organic peroxides" , Butterworths, London, 147 (1961).
- 9d. E.G.E. HAWKINS
"Organic peroxides", Spon, London, 90 (1961).
- 9e. E.T. CERNOVNIKOV, N.Y. KOLOMBO, A.O. STEINER
Scientific lubrication, London, **16**, 1219 (1964).
- 9f. K.G. ALLUM, E.S.FORBES
J. Inst. Petrol. **53**, 174 (1967).
- 9g. E.S. FORBES, A.S.D. REID
ASLE Trans., **16**, 50 (1973).
- 9h. K.G. ALLUM, E.S. FORBES
Tribologie convention, paper 2, Gothenburg (1969)
- 9i. G.J.J. JAYNE, J.S. ELLIOTT
Am. Chem. Soc. Preprint, A139-A149, Sept. (1969).
- 9j. T. SINGH, A. BHATTACHARYA, V.K. VERMA
Lubr. Eng., **46**, 681 (1990).
- 9k. T. SINGH, V. K. VERMA
J. Tribol., **112**, 614 (1990).
- 9l. A. BHATTACHARYA, V.K. VERMA
Lubr. Eng., **48**, 678 (1992).
- 9m. D. WEI, H. SONG
Lubr. Sci., **4**, 219 (1992).
- 10. J.S. ELLIOTT, G.J.J. JAYNE, R.J. BARBER
Inst. Petrol, London, **53**, 544 (1969).
- 11. P. BENCZE
Revue de l'IFP, 752 Juin (1970).
- 12. G.N. KENNERLY, W.L. PATTERSON
Ind. Eng. Chem., **48**, 1917 (1956).

13. K.S. ANAND, O.N. ANAND, M.M. SINGH
Ind. Lubr. and Tribol. **29**, 5/6, 100-105 et 140-145, (1977).
- 13a. R.F. HEDELWEG
"Salicylates as Detergent Additives for Engine lubricants" Paper n 9.2 of the Intern. Colloq. on Additives for lubricants and Operational Fluids. Esslingen. Ed. Bartz (1986).
14. R. DUMON
"Le phosphore et les composés phosphorés, propriétés et utilisations", (1980).
15. A. DARLINGTON, D. PARTOS, S. RATTIS
Toxicology and Applied pharmacology, **18**, 542 (1971).
16. O. BRIEN
"Toxic phosphorus esters", Academic Press N.Y., London (1960).
17. O. BRIEN
"Insecticides action and metabolism", Academic press N.Y., London (1967).
18. R.S. SCHRADER
"Die entwicklung neuer insektizider phosphorsaüreeester", 3 Auflage, Verlag chemie Weiheim (1963).
19. Y. KADO
brevet Américain, 3 274 051 (1966). **C.A.** : 19248E (1964).
20. T. LAEDRAM, J.L. WADE
brevet Américain, 3 133 859 (1964).
21. O. ABERKANE
thèse de doctorat de l'Université de Metz (1990).
22. M. BORN, G. PARC, D. PAQUER
J. Chim. Phys., **84**, 315 (1987).
23. K. GRIESBAUM
Angew. Chem. Intern. Ed., **9**, 273 (1970).
24. A. W. HERRIOTT, D. PICKER
Synthesis, 447 (1975).

25. Y. TAMURA, T. SAITO, H. ISHIBASHI, M. IKEDA
Synthesis, 641 (1975).
26. Y. TANIGAWA, H. HANAMURU, S. MURUHASHI
Tetrahedron Letters, 4655 (1975).
27. D.N.HARPP
J. Am. Chem. Soc., **90**, 4181 (1968).
28. H. C. BROWN, M.N. MIDLAND
J. Am. Chem. Soc., **93**, 3291 (1971).
29. E.E. REIDS
"Organic chemistry of bivalent sulfur", Chemical publishing CO,
N.Y., **1**, 118 (1958).
30. B.C. COSSAR, J.O. FOURNIER, D.L. FIELDS, D.D. REYNOLDS
J. Am. Chem. Soc., **27**, 93 (1962).
31. W.R. KIRNER, W. WINDUS
Org. Synt. Coll. Vol., **2**, 136 (1943).
32. L.F. ALLEN, F.W. SPRANGLER
Org. Synt. Coll. Vol., **3**, 203 (1955).
33. G.R. NOLLER, R. DINSMORE
Org. Synt. Coll. Vol., **2**, 358 (1943).
34. C.M. SUTTER, H.L. GERHARDT
Org. Synt. coll., *Vol.*, **2**, 112 (1943).
35. D.S. TARBELL, C. WEAVER
J. Am. Chem. Soc., **63**, 2939 (1941).
36. E.V. DEMLOV, S.S. DEMLOV
"Phase transfer catalysis", Verlag chemie Gmbh, 6940 WEINHEIM
(1980).
37. R.A. SMILLEY, C. ARNOLD
J. Org. Chem., **25**, 257 (1960).
38. P. GUY
"The chemistry of cyanate and their thio derivatives", Wiley N.Y.
(1977).

39. J.M. CASTEX, J. F. ROUSSEL, G. PARC, J.L. MIELOSZYNSKI, G. KIRSCH,
D. PAQUER
Sulfur letters, **2**, 77 (1984).
40. W. WATANABE, M. OKANO, S. UEKUMA
Bull. Chem. Soc. Jpn., **47**, 2743 (1974).
- 40a. D. ROBERT, M. BORN, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Phosphorus, Sulfur and Silicon, sous presse
41. L. CARIUS
Ann., **119**, 189 (1861).
42. T. W. MARTIN, G.R. NORMAN, E.A. WEILMUENSTER
J. Am. Chem. Soc., **67**, 1662 (1945).
43. J. FLESTCHER
J. Am. Chem. Soc., **72**, 2461 (1950).
44. T. MALATESTA, F. LAVERONE
Gazz. Chim. Ital., **8**, 596 (1851).
45. L. CARIUS
Ann. Chem. Pharm., **112**, 190 (1889).
46. T. MALATESTA, I. PIZZOTI
Chem. Ind. (Milan), **27**, 6 (1945).
47. S. ZEMLYANSKII, T. DRACH
Zh. Obshch. Khim., **32**, 1962 (1962).
48. Z. MELNIKOV, H. ZEMLYANSKY
Zh. Obshch. Khim., **40**, 791 (1970).
49. R.S. EDMUNSON, L. LAMBIE
Chem. Ind. (London), 1048 (1959).
50. R.S. EDMUNSON
Chem. Ind. (London), 1770 (1962).
51. R.S. EDMUNSON, L. LAMBIE
J. Chem. Soc., 1997 (1966).

53. A.N. PUDOVIK, R.A. CHERKASOV, R.R. KONDRITA
Zh. Obshch. khim., **38**, 307 (1968).
54. R.S. EDMUNSON
Tetrahedron, **20**, 2781 (1964).
55. H. LANKAM
brevet Américain 759 334 (1956). **C.A.** : 87181 (1956).
56. A. DORINSON
Asle Trans., **22**, 190 (1979).
57. G.R. DUTTON, C.R. NOLLER
Org. Synt. Col. Vol., **2**, 109 (1943).
58. G. SOSNOSKY, E.H. ZARET
J. Org. Chem., **34**, 968 (1969).
59. H.C. COOK, J.D. ILETT, B.C. SAUNDERS, G.S. STACEY
J. Chem. Soc., **29**, 2921 (1949).
60. G. NORMAN, W.M. LESUER, D. MARTIN
J. Am. Chem. Soc., **74**, 161 (1952).
61. J. KALABINA, O. LYUMINI, V. ASALHAEVA
Zh. Obshch. Khim., **34**, 1113 (1964).
62. A. PUDOVIK, F. HUSAINOVA
Zh. Obshch. Khim., **36**, 1345 (1966).
- 62a. J.M. NDONG MEBAH, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **78**, 215 (1992).
- 62b. J.M. NDONG MEBAH, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **73**, 49 (1992).
63. W.E. BACON, W.M. LESUER
J. Am. Chem. Soc., **76**, 670 (1954).
64. T. OSWALD, R. GRIESBAUM, G. HUDSON
J. Chem. Soc., **28**, 1262 (1963).

65. Y. CREMLYN
J. Chem. Soc., **17**, 2475 (1964).
66. H.J. HOEGBERG, T. CASSADEY
J. Am. Chem. Soc., **73**, 557 (1951).
67. K. BERKELHAMMER, T. DUBREUIL, H. YOUNG
J. Org. Chem., **26**, 2281 (1961).
68. S. KABACHNIK, Y. MASTRYUKOVA, Z. ODNOCOVA
Zh. Obshch. Khim., **25**, 2274 (1955).
69. I. PETROV
Zh. Obshch. Khim., **11**, 991 (1966).
70. G. SALZBERG, H. WERNTS
brevet Americain, 2 063 629 (1936).
71. M. BORN, P. MARCHAND
"Activité anti-usure des DTPZn dans les moteurs à arbres à cammes en tête", conférence AFTD-SIA, Paris (1982).
72. D. ROBERT, M. CURCI, H. CHANTAR, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Phosphorus, Sulfur and Silicon (à paraître 1994)
73. A. NURETDINOVA
Zh. Obshch. Khim., **39**, 2141 (1969).
74. CYBA
brevet Americain, 3 291 809 (1967).
75. G. LEMOINE
J. Prakt. Chim., **92**, 373 (1964).
76. T. TABEAUD
Rapport de stage IFP, N° 34752 (1986).
77. D. SZEJA
Synthesis, 983 (1985).
78. J.E. CHO, D.Y. OH
Synth. commun., **21**, 1803 (1991).

79. J. SHIMADA, K. MUKAIYAMA
Bull. Chem. Soc. Jap. 1863 (1977).
80. G. SCHRADER, W. LORENZ, R. MULHLMANN
Angew. Chem., 1691 (1958).
81. S.A. HALL
Advances in chemistry series, 150 (1949).
82. R.A. McIVOR, G.D. McCARTHY, G.A. GRANT
Can. J. Chem., **34**, 1820 (1956).
83. J.H. BARTLETT, H.W. RUDEL, R. PARK, E.B. CYDERS
brevet Américain, 295 358 (1952). **C.A.** : 1759C (1952).
84. J. MICHALSKI, J. WASIAK
J. Chem. Soc., 5056 (1962).
85. D.G. COE, B.J. PERAY, R.K. BROWN
J. Chem. Soc., 3604 (1957).
86. D.F. TOY
J. Am. Chem. Soc., **70**, 3882 (1948).
87. J. MICHALSKY, B. IOTHOWSKA, A. SKOWRONSKA
J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 32 (1974).
88. A. SKOWRONSKA, R. DEMBINSKI, J. MICHALSKY
J. Chem. Soc. Perkin Trans I, 2197 (1988).
89. A.E. ARBUZOV, B.A. ARBUZOV
Zh. Obshch. Khim., **2**, 348 (1932).
90. G. SCHRADER,
brevet allemand, 896 644 (1955). **C.A.** : 4011C (1955).
91. J. MICHALSKY, M. MIKOLASCZYK, B. MLOTKOWSKA, J. OMELANCZUK
Tetrahedron, **25**, 1743 (1969).
92. H.J. HARWOOD, K.A. POLLART
J. Org. Chem., **28**, 3430 (1962).

- 92a. "Test pour huiles lubrifiantes (propriétés EP)"
NORME ASTM D 2782-82.
- 93. "Essais de capacité de charge"
Méthode PEUGEOT RENAULT N°1048.
- 94. "Evaluation des propriétés AU (Machine 4 billes), lubrifiants
liquides", Methode d'essai PEUGEOT-RENAULT N° 1078.
- 95. W. WIROMARTONO
Thèse d'Université PARIS VI (1985).
- 96. M. BORN
Thèse de docteur ingénieur MULHOUSE (1983).
- 97. L. CHARBONNIER
Diplôme d'ingénieur CNAM PARIS (1986).
- 98. S. ES SEDDIKI
thèse de Doctorat d'état METZ (1986).
- 98a. H. CHANTAR
Thèse de l'Université de CASABLANCA (1994).
- 99. Ce produit a été fourni par l'IFP.
- 100. J. DE LAGARDE
"Initiation à l'analyse des données", DUNOD Ed. (1983).
- 101. T. FOUCART
*"Analyse factorielle-programmation sur micro-ordinateur"
MASSON (1985).*
- 102. N.R. DRAPER, H. SMIT
"Applied regression analysis", WILEY (1981).
- 103. J.M. NDONG MEBAH
thèse de Doctorat de l'Université de Metz (1992).
- 104. D. ROBERT, O. ABERKANE, J.L. MIELOSZYNSKI, D. PAQUER
Phosphorus, Sulfur and Silicon, 79, 245 (1993).

- 105a. J.L. MIELOSZYNSKI, J.V. WEBER, M. SCHNEIDER, D. PAQUER, M. BORN,
G. PARC
Sulfur Letters, **8**, 27 (1988).
- 105b. J.L. MIELOSZYNSKI, O. ABERKANE, M. SCHNEIDER, D. PAQUER, M. BORN,
G. PARC
Sulfur Letters, **8**, 31 (1988).
- 105c. J.L. MIELOSZYNSKI, O. ABERKANE, M. SCHNEIDER, D. PAQUER, M. BORN,
G. PARC
Sulfur Letters, **8**, 115 (1988).
- 105d. J.M. POIRIER, C. VOTTERO, J.L. MIELOSZYNSKI, M. SCHNEIDER,
E. ACHOUR, D. PAQUER, Y. LABAT
Sulfur Letters, **9**, 169 (1989).
- 105e. M. SCHNEIDER, J.L. MIELOSZYNSKI, O. ABERKANE, D. PAQUER,
J.M. POIRIER, C. VOTTERO, Y. LABAT
Sulfur Letters, **9**, 175 (1989).
- 105f. M. SCHNEIDER, J.L. MIELOSZYNSKI, Y. FORT, D. PAQUER
Sulfur Letters, **14**, 175 (1992).
106. F. BUSNOT, M. BERNARD
Usuel de chimie, Dunod Ed. (1984).
107. E. PRETSCH, T. CLERC, J. SEIBL, W. SIMON
Spectro data for structure determination of organic compounds,
Springer-verlag Ed (1983).
108. D.F. EWING
Org. Mag. Resonance, **12**, 499 (1979).
109. E. BREITMAIR, W. VOELTER
Carbon-13 NMR Spectroscopy, VCH Ed (1990).
110. J.B. STOTHERS
Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press Ed (1972).
111. G.C. LEVY, G.L. NELSON
Carbon-13 NMR for organic chemists, Wiley Ed. (1972).

RESUME

Ce mémoire comporte deux parties principales.

La première concerne la synthèse de molécules soufrées et/ou phosphorées possédant des propriétés additivantes. Les dérivés soufrés ont été préparés selon des méthodes de synthèses organiques classiques. Nous avons ainsi préparé des alcools, des chlorures, des esters, des dérivés azotés et des polysulfures. Nous avons étudié la réactivité des acides O,O-dialkyldithiophosphoriques vis-à-vis de systèmes éthyléniques, des époxydes et des dérivés chlorés : ceci dans le but de synthétiser de nouvelles molécules phosphosoufrées. Ces réactions sont particulièrement intéressantes car elles ne font intervenir que des réactifs courants et, dans certains cas, aucun solvant ni catalyseur n'a été utilisé. Des dérivés possédant deux atomes de phosphore ont également été préparés. Ces travaux nous ont permis d'accéder à de nombreux dérivés (notamment des O,O,S-triesters des acides dithiophosphoriques), pouvant présenter de multiples applications industrielles en particulier comme additifs pour lubrifiants.

La seconde partie de ce mémoire a consisté à évaluer les propriétés mécaniques sur machine 4 billes, ainsi que l'indice de corrosion, de deux séries de molécules. Nous avons voulu établir des corrélations entre la structure chimique des additifs et leurs propriétés mécaniques. Grâce à l'analyse en composantes principales, nous avons mis en évidence que le pouvoir oxydant d'un additif augmente avec les propriétés mécaniques. Nous nous sommes aperçu que certains composés peu utilisés dans l'industrie des lubrifiants, comme les dérivés iodés ou les thiocyanates, possèdent de réelles qualités additivantes. Dans le cas des dérivés phosphorés, nous avons remarqué que les propriétés anti-usure augmentent lorsqu'on passe d'une liaison $P=O$ à une liaison $P=S$.

ABSTRACT

This report consists of two main parts

The first one relates to the synthesis of sulfurated and/or phosphorated molecules having additivating properties. The sulfurated derivatives have been prepared according to classical methods of organic synthesis. We thus prepared alcohols, chlorides, esters, nitro derivatives and polysulfides. We studied the reactivity of O,O-dialkyldithiophosphoric acids towards ethylenic systems, epoxides and chlorated derivatives, to synthesize new phosphosulfurated molecules. These reactions are very interesting because they only involve standard reagents and in a few cases none solvent nor catalyst have been used. Derivatives owning two phosphorus atoms have been prepared too. These studies made us get many derivatives (mostly O,O,S-triesters of dithiophosphoric acids) that could be industrially used especially as additives for lubricants.

The second part consisted of evaluating the mechanical properties on a four ball machine, as well as the corrosion index, for two series of molecules. We wanted to make correlations between the chemical structure of additives and their mechanical properties. Due to the analysis in main components, we showed that the oxidizing power of an additive increases with its mechanical properties. It appeared that several compounds not very used in industry, as lubricants, such as iodated derivatives or thiocyanates, have really good additivating properties. Regarding the phosphorated derivatives, we remarked that the anti-wear properties increase between a $P=O$ bond and a $P=S$ one.