



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>

THÈSE

Présentée à l'Université de Metz
en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
Option Chimie Moléculaire

par

Patricia HIVER

**SYNTHESE ET ETUDE D'ADDITIFS BIFONCTIONNELS
EXTREME-PRESSION ET TENSIOACTIFS
POUR LUBRIFIANTS**

Soutenue le 11 Septembre 1995 devant la commission d'examen :

M. MESLIN J.C.	Rapporteur, professeur Université de Nantes
M. MIDOUX N.	Rapporteur, professeur INPL, Nancy
M. DELMOTTE C.	Ingénieur recherche et développement, SOLLAC Montataire
M. SCHWENDIMANN C.	Ingénieur principal, SOLLAC Florange
M. PAQUER D.	Professeur, Université de Metz
M. DICKO A.	Maître de conférences, Université de Metz

Membre invité :

M. HOFFERT F. Ingénieur en chef, SOLLAC Florange

THÈSE

Présentée à l'Université de Metz
en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE METZ
Option Chimie Moléculaire

par

Patricia HIVER

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19950205
Cote	S/M3 95/11
Loc	Magasin

**SYNTHESE ET ETUDE D'ADDITIFS BIFONCTIONNELS
EXTREME-PRESSION ET TENSIOACTIFS
POUR LUBRIFIANTS**

Soutenue le 11 Septembre 1995 devant la commission d'examen :

M. MESLIN J.C.	Rapporteur, professeur Université de Nantes
M. MIDOUX N.	Rapporteur, professeur INPL, Nancy
M. DELMOTTE C.	Ingénieur recherche et développement, SOLLAC Montataire
M. SCHWENDIMANN C.	Ingénieur principal, SOLLAC Florange
M. PAQUER D.	Professeur, Université de Metz
M. DICKO A.	Maître de conférences, Université de Metz

Membre invité :

M. HOFFERT F.	Ingénieur en chef, SOLLAC Florange
----------------------	------------------------------------

à Maman,

à Pascal,

à Jean-Christophe.

Avant d'entreprendre l'exposé de ce travail, je voudrais remercier ici les personnes qui ont participé à l'élaboration de cette recherche.

J'exprime tout d'abord ma profonde gratitude à M. Amadou Dicko, Maître de conférences, qui a dirigé mes travaux et qui a assuré ma formation de chercheur. Je le remercie vivement pour ces précieux conseils et la constante attention qu'il a porté à la rédaction de ce mémoire.

Je remercie également M. le professeur Paquer pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir accepté la présidence de ce jury. Je le remercie aussi d'avoir entrepris les démarches nécessaires à l'élaboration du contrat CIFRE dont j'ai bénéficié.

J'adresse mes sincères remerciements à M. Hoffert, ingénieur en chef du laboratoire central d'analyse de SOLLAC, pour m'avoir accueillie chaleureusement au sein de son laboratoire, pour son aide au cours des nombreuses démarches administratives et pour sa participation au jury de thèse.

Ma reconnaissance s'adresse aussi à M. Schwendimann, ingénieur principal à SOLLAC, qui a suivi l'ensemble de ces travaux et qui a bien voulu corriger ce manuscrit. Je le remercie vivement pour sa disponibilité, ses précieux conseils et pour m'avoir permis de nouer de nombreux contacts à SOLLAC, au CRFB et au LEDEPP.

J'adresse également mes remerciements à M. Delmotte, ingénieur R&D au CED, et à M. Hocquaux, responsable de l'unité chimie minérale et organique de l'IRSID, qui ont participé activement à la création du contrat CIFRE et qui ont suivi l'ensemble de ses travaux.

Je suis aussi reconnaissante à M. Paris de SOLLAC pour sa disponibilité et l'aide précieuse qu'il m'a apportée dans l'étude de la composition des huiles de laminage.

Je voudrais aussi remercier M. Dunant et M. Wannemacher de l'IRSID Maizières ainsi que M. Fousse et M. Schroeder du CRFB de Thionville pour les analyses MEB-EDS et SIMS qu'ils ont gracieusement effectué. Je tiens aussi à remercier vivement M. Cartier du laboratoire de Chimie Théorique de Nancy avec qui nous avons réalisé des calculs de modélisation moléculaire.

J'exprime mes remerciements à M. Meslin, Professeur à l'Université de Nantes ainsi qu'à M. Midoux, Professeur à l'INPL de Nancy, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je voudrais terminer en remerciant toutes les personnes du laboratoire et j'adresse tout particulièrement mes salutations à Bruno, Tuan, Momo et Latifa qui m'ont soutenue et supportée tout au long de ces trois années.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Abréviations	
INTRODUCTION	1
LA LUBRIFICATION	3
1-La lubrification : aspects physiques	3
2-La lubrification : aspects chimiques	4
2-1-Fraction minérale	5
2-2-Esters	5
2-3-Additifs anti-usure et extrême-pression	7
<i>Additifs anti-usure</i>	
<i>Additifs extrême-pression</i>	
2-4-Emulgateurs	11
<i>Généralités</i>	
<i>Notion de HLB</i>	
<i>Les émulsions dans le milieu sidérurgique</i>	
2-5-Autres additifs	15
<i>Additifs anti-oxydants</i>	
<i>Additifs anti-corrosion</i>	
<i>Additifs bactéricides</i>	
<i>Additifs anti-carbone</i>	
SYNTHÈSE ORGANIQUE	17
1-Synthèse de monosulfures	17
1-1-Voie A	17
<i>Formation du thiol à partir d'un sel d'isothioronium</i>	
<i>Formation du thiol à partir d'un intermédiaire acide thiophosphorique</i>	
1-2-Voie B	20
<i>Protection de la fonction hydroxylique</i>	
<i>Bromation</i>	
<i>Thioalkylation</i>	
2-Synthèse de disulfures	23
2-1-Présentation des données bibliographiques	23
<i>Utilisation de composés sulphényles R-S-SCN et R-S-Cl</i>	
<i>Utilisation du chlorure de méthoxy carbonyl sulfényl Cl-S-CO-OMe</i>	
<i>et de diéthyl azocarboxylate C₂H₅-O₂C-N=N-CO₂-C₂H₅</i>	
<i>Utilisation de sulphénamides R-S-N-[C(O)-R']₂</i>	
<i>Utilisation de composés phosphorés</i>	
<i>Utilisation de la catalyse par transfert de phase</i>	
<i>Utilisation de composés silylés</i>	
<i>Utilisation de soufre en fleur et de thiosulfate de sodium</i>	

2-2-Résultats	28
<i>Méthode de Kuliev</i>	
<i>Méthode de Footner</i>	
2-3-Choix du mode de protection	29
<i>Protection méthyle</i>	
<i>Protection diméthyl t.butyl silyle</i>	
<i>Protection par l'ester benzoïque</i>	
2-4-Préparation de l'halogénure	31
2-5-Application de la méthode A	31
2-6-Choix du solvant	32
<i>Isopropanol-Eau</i>	
<i>Dioxanne-Eau</i>	
<i>Diméthylsulfoxyde</i>	
<i>Catalyse par transfert de phase (CTP)</i>	
<i>Résumé</i>	
3-Influence de la nature du groupement en <i>para</i>	38
3-1-Présentation générale	38
3-2-Résultats	38
<i>Méthode A : Milieu homogène méthanol-eau</i>	
<i>Méthode B : Milieu homogène DMSO</i>	
<i>Méthode C : Milieu hétérogène</i>	
3-3-Discussion	40
4-Branchement de motifs éthoxylés	42
4-1-Substitution d'un dérivé halogéné par un alcoolate	42
4-2-Utilisation d'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur	44
4-3-Synthèse de sulfures polyéthoxylés	48
5-Conclusion	50
TESTS TRIBOLOGIQUES	57
1-Choix des machines d'essai	57
1-1-Tribomètre	57
<i>Présentation de la machine "quatre billes"</i>	
<i>Mesures effectuées habituellement en huile pure</i>	
<i>Mise au point du protocole d'étude</i>	
1-2-Contrôle de la taille des particules	59
2-Formulation de l'émulsion	60
2-1-Détermination de la quantité d'additif à introduire dans la phase huileuse	60
2-2-Minimisation du test multisizer	61
3-Programme d'étude	61
4-Résultats	62
4-1-Tests de l'huile de base	62
4-2-Tests d'additifs soufrés	62

4-3-Tests des sulfures synthétisés au laboratoire	64
<i>Influence du nombre d'atomes de soufre</i>	
<i>Influence de la nature de la chaîne alkyle</i>	
<i>Influence des motifs éthoxylés</i>	
<i>Evaluation du nombre HLB de nos produits</i>	
<i>Etude en fonction de la proportion d'huile dans l'émulsion</i>	
5-Conclusion	74
<i>Emulsions à 10% d'huile</i>	
<i>Emulsions à 3 et 1% d'huile</i>	
<i>Essais de modélisation moléculaire</i>	
ANALYSES DE SURFACE ET PROPOSITIONS DE MÉCANISMES	76
1-Bibliographie	76
1-1-Méthodes de détermination des films de surface	76
1-2-Mécanisme de formation des films Elastohydrodynamiques (EHD)	76
2-Analyses de surface	78
2-1-Techniques d'analyse de surface utilisées	78
<i>MEB-EDS</i>	
<i>SIMS</i>	
2-2-Produits analysés	81
3-Résultats	81
3-1-MEB-EDS	81
3-2-SIMS-D	86
3-3-SIMS-S	90
4-Conclusion	97
5-Mécanismes	97
5-1-Bibliographie	97
<i>Mécanismes en huile pure</i>	
<i>Mécanismes en émulsion</i>	
5-2-Proposition de mécanismes	101
6-conclusion	105
CONCLUSION GÉNÉRALE	106
PARTIE EXPÉRIMENTALE	108
SYNTHÈSE ORGANIQUE	108
1-Protection de la fonction hydroxylique	108
1-1-Protection par une fonction silylée	108
<i>Groupement triméthylsilyle</i>	
<i>Groupement diméthyl t.butyl silyle</i>	
1-2-Protection par une fonction éther	110
1-3-Protection par une fonction ester	111
2-Bromation	112
3-Synthèse de thiols	114
4-Chlorométhylation	115

5-Synthèse de monosulfures	115
5-1-Composés aromatiques	116
5-2-Composés "aliphatiques"	123
6-Synthèse de disulfures	126
6-1-Sulfures en mélange	126
6-2-Disulfures purs	127
<i>Composés aromatiques</i>	
<i>Composés "aliphatiques"</i>	
7-Synthèse d'alkyl thiosulfates par catalyse par transfert de phase	138
8-Ethoxylation	141
8-1-Condensation d'halohydrines	141
8-2-Polymérisation de l'oxyde d'éthylène	142
PROTOCOLE DE MISE EN ÉMULSION	146
1-Préparation des émulsions	146
2-Protocole de préparation des billes pour l'analyse de surface	146
ANNEXES	
Annexe I	145
Annexe II	162
Annexe III	191
Annexe IV	193
LISTE DES FIGURES	201
LISTE DES TABLEAUX	203
RÉFÉRENCES ET NOTES	205

GLOSSAIRE

AIBN : Azo bis iso butyronitrile

AU : Anti-usure

Bz : Benzyle

Bu : Butyle

CCl₄ : Tétrachlorure de carbone

CDCl₃ : Chloroforme deutéré

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

CIFRE : Conventions industrielles de formation par la recherche

CRFB : Centre de recherche du fer blanc

CTMS : Chlorotriméthylsilane

CTP : Catalyse par transfert de phase

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

D₂O : Eau deutérée

Dod : Dodécyle

Eb : Point d'ébullition

EDS : Spectroscopie par sélection d'énergie

E / H, H / E : Emulsions eau dans huile ou huile dans eau

EP : Extrême-pression

IRSID : Institut de recherche sidérurgique

F : Point de fusion

HLB : Hydrophile lipophile balance

HMDS : 1,1,1,3,3,3-Hexaméthylidisilazane

IFP : Institut français du pétrole

IR : Infra rouge

LAM : Laboratoire d'analyse des matériaux

LCO : Laboratoire de chimie organique

MEB : Microscopie électronique à balayage

Na₂S₂O₃ : Thiosulfate de sodium

NBS : N-bromosuccinimide

(OE)_n : Nombre de motifs d'oxyde d'éthylène

Ph : Phenyle

Rdt : Rendement

RMN : Spectroscopie magnétique de résonance nucléaire

SOLLAC : Société lorraine du laminage de l'acier

SIMS : Spectroscopie de masse à ions secondaires

SM : Spéctrométrie de masse

TA : Tensioactif

t.Bu : *tertio*-butyle

t.Dod : *tertio*-dodécyle

t.Non : *tertio*-nonyle

TMS : Tétraméthylsilane

Uma : Unité de masse atomique

INTRODUCTION

Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur la mise au point de nouveaux additifs bifonctionnels pour laminage à froid de tôles minces. Cette recherche, financée par un contrat CIFRE, a été menée au Laboratoire de Chimie Organique de Metz en collaboration avec la Société Lorraine du Laminage de l'Acier (SOLLAC Florange et Montataire) ainsi que l'Institut de Recherche Sidérurgique (IRSID Maizières).

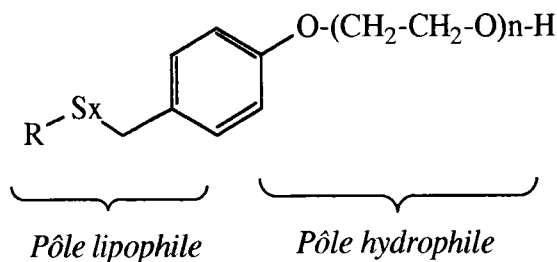
L'amélioration de la qualité de surface et des propriétés d'utilisation des produits sidérurgiques est un souci constant des producteurs. Lors de la mise en forme des matériaux, des émulsions sont utilisées dans le but de réduire le frottement et d'assurer le refroidissement de l'emprise.

L'optimisation des performances du lubrifiant passe nécessairement par une additivation adéquate. Les deux principales qualités recherchées lors de la formulation d'un lubrifiant sont de lui conserver son pouvoir de lubrification même à grande vitesse sous fort taux de réduction des tôles et d'assurer une certaine stabilité à l'émulsion. Les deux familles de composés qui interviennent pour répondre à ces exigences sont entre autres les additifs extrême-pression et les émulseurs.

Dans le but d'améliorer les performances du lubrifiant, nous avons mis au point une nouvelle famille d'additifs présentant simultanément les fonctions extrême-pression et émulsifiantes. Pour satisfaire aux besoins de l'industriel, les produits devront répondre aux critères suivants :

- présenter une fonction émulgatrice non ionique pour ne pas être trop sensibles aux variations de pH et aux sels lors de leur utilisation et de leur stockage,
- permettre un contrôle des tailles de particules de l'émulsion tout en maintenant un bon étalement de l'huile (*plate out*),
- être doués de propriétés extrême-pression (notées EP) afin d'améliorer les capacités de charge de l'émulsion,
- être liposolubles et stables dans le produit commercialisé.

Le cahier des charges étant ainsi défini, nous avons synthétisé une famille de composés répondant à la structure générale suivante :



avec :

R = chaîne hydrocarbonée

x = 1 ou 2,

n = 0 à 8

Le pôle hydrophile des molécules est constitué de motifs polyéthoxylés [1] dont la longueur de chaîne a été limitée à 8 motifs afin de ne pas nuire au *plate out*. Le pôle lipophile contenant un ou plusieurs atomes de soufre confère à la molécule les propriétés EP requises [2], le choix de leur position benzylique visant à accentuer leur effet EP [3].

Après avoir présenté dans le premier chapitre des généralités concernant la lubrification, nous nous intéresserons dans le second aux méthodes de synthèse utilisées pour préparer les additifs bifonctionnels. Au cours de cette étude, nous développerons plus particulièrement la synthèse des disulfures dissymétriques.

Le troisième chapitre rassemble les résultats des tests tribologiques effectués à partir de nos produits et de sulfures commerciaux employés dans des formulations habituelles pour lubrifiants ainsi qu'une étude structure-activité.

Enfin, dans le dernier chapitre, l'activité de ce type de produits sera confirmée par des analyses de surface réalisées à l'issue des tests tribologiques et leur mode d'action sera expliqué par différents mécanismes possibles.

LA LUBRIFICATION

1-LA LUBRIFICATION : ASPECTS PHYSIQUES [4-6]

La lubrification intervient dans les processus de mise en forme des matériaux. Lubrifier recouvre un ensemble de procédés qui visent à réduire la friction et l'usure dues à la mise en contact de deux corps en mouvement l'un par rapport à l'autre. Le film de lubrifiant formé évite le contact direct des deux surfaces et permet ainsi de réduire l'usure des matériaux et d'améliorer la qualité des surfaces des produits finis, tout en limitant l'énergie dissipée.

La lubrification consiste à intercaler entre deux surfaces antagonistes en frottement un troisième corps, le lubrifiant. Les vitesses relatives de glissement cylindre-tôle varient de façon très importante dans l'emprise d'un laminoir : dans l'entrée de l'emprise, la vitesse des cylindres est supérieure à celle de la tôle, au point neutre, ces vitesses sont égales et, à la sortie, la vitesse de la tôle est supérieure à celle des cylindres. Selon la vitesse de glissement des surfaces antagonistes et l'épaisseur du film lubrifiant dans le contact, il convient de distinguer trois régimes de lubrification.

Dans l'entrée de l'emprise, les vitesses relatives étant grandes et la charge faible, le régime de lubrification est du type *hydrodynamique*. L'efficacité du lubrifiant dépend de ses propriétés rhéologiques. A ce régime, la lubrification est assurée par la présence entre les surfaces métalliques d'une pellicule de lubrifiant d'épaisseur suffisante pour éviter tout contact métal / métal.

Au fur et à mesure que l'écart entre les vitesses diminue et que la charge augmente, le film d'huile devient de plus en plus mince et le régime de lubrification est alors dit *mixte* ou *partiel* (zone de lubrification onctueuse). Le film d'huile est très dépendant des contraintes auxquelles il se trouve soumis. Ainsi, lorsque la température engendrée par les frottements devient trop importante, les propriétés rhéologiques de l'huile seule ne suffisent plus à empêcher l'apparition de contacts métal / métal et à prévenir, par voie de conséquence, l'usure rapide voire la destruction des outils. Ces conditions correspondent au domaine d'action des additifs anti-usure.

Enfin, au voisinage du point neutre, les vitesses de glissement sont faibles et les pressions augmentent, le régime devient *limite*. Les températures au niveau des contacts métal / métal sont très élevées et les qualités physiques du lubrifiant ne suffisent plus à assurer la protection des surfaces. Les performances du lubrifiant dépendent alors de la chimie des surfaces et de l'action chimique des additifs extrême-pression.

Au sortir du point neutre, les contraintes chutent rapidement et les vitesses relatives tôle / cylindre s'accroissent de nouveau.

Le régime de lubrification en laminage est du type mixte (présence de poches de lubrifiant et de plateaux) ou limite (film mince), ce qui implique l'utilisation de molécules qui réagissent chimiquement avec le métal afin de former des couches chimisorbées (figure (I-1)).

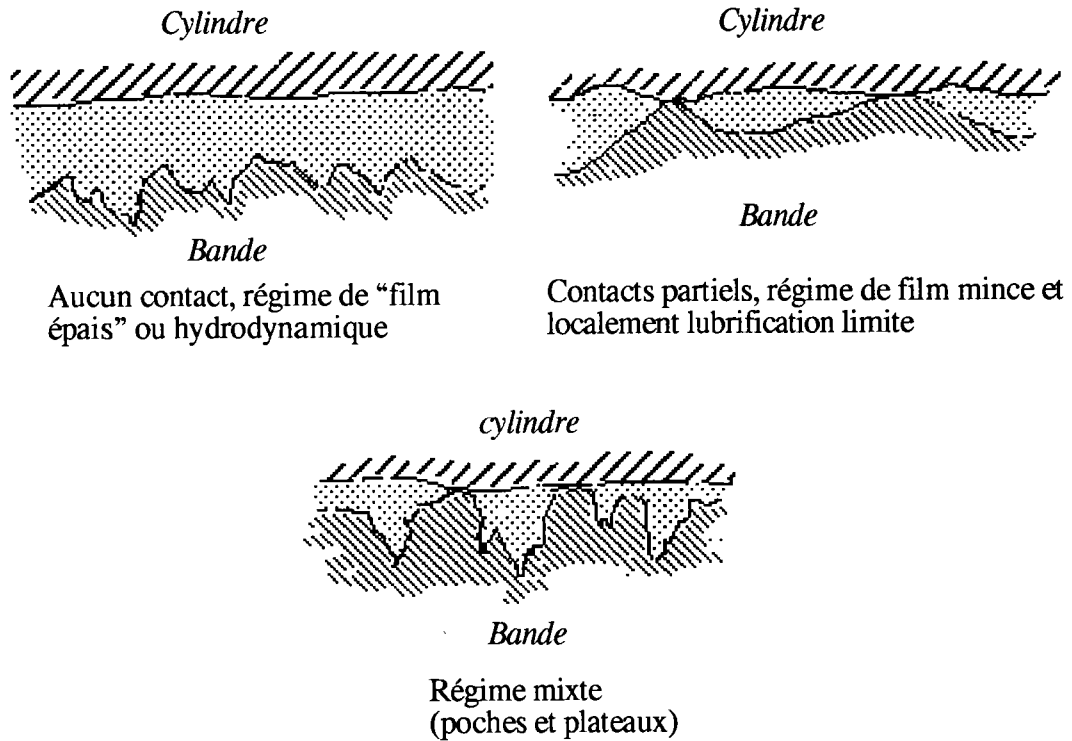


Figure (I-1) : Les différents régimes de lubrification

Pour le laminage à froid, le rôle du lubrifiant est double : il doit, d'une part, éliminer les calories produites par l'important travail mécanique effectué au cours de la déformation du métal et, d'autre part, diminuer les coefficients de frottement dans l'emprise. Pour assurer simultanément la fonction réfrigérante et lubrifiante, on utilise généralement des émulsions d'huile dans l'eau.

2-LA LUBRIFICATION : ASPECTS CHIMIQUES [6,7]

Les huiles de laminage sont des mélanges complexes de produits organiques et, comme tout produit placé dans des conditions extrêmes de température et de pression, leurs performances sont affectées par des réactions d'oxydation, de décomposition, de condensation, de polymérisation et de vieillissement.

Pour pallier à ces inconvénients, on introduit dans les formulations de base de nombreux additifs ayant chacun un rôle particulier à jouer dans l'amélioration des qualités de l'huile et de ses performances.

2-1-Fraction minérale

Les bases minérales sont obtenues à partir de coupes pétrolières provenant de la distillation des pétroles bruts et elles sont constituées de composés naphthéniques, paraffiniques et aromatiques.

Leur rôle principal est de servir d'agent porteur, c'est-à-dire de solvant pour les autres composés. La proportion de cette fraction minérale varie entre 0 et 50% dans les huiles de laminage (ex : 35 à 45% pour une huile utilisée pour la tôle de carrosserie). L'huile minérale présente un intérêt certain pour la lubrification hydrodynamique mais elle est sans grande utilité lorsque le régime est limite car ce sont des molécules chimiquement peu actives. L'utilisation des bases minérales est limitée aux basses températures par le figeage de l'huile et aux hautes températures par l'inflammabilité des vapeurs, ce qui est un sérieux handicap. Elles présentent cependant une très bonne résistance à l'oxydation.

2-2-Esters

Lorsque la pression et la température augmentent au cours de l'avancement de la tôle dans l'emprise, un autre type de molécule intervient alors dans le processus. Ce sont des acides gras résultant de l'hydrolyse des esters (communément appelés bases) qui réagissent en recouvrant les surfaces métalliques d'un film protecteur et qui permettent ainsi un frottement plus aisé qu'avec de l'huile minérale seule. Ces acides gras adhèrent à la surface par l'extrémité du radical COOH et s'orientent perpendiculairement à la surface (figure (I-2)).

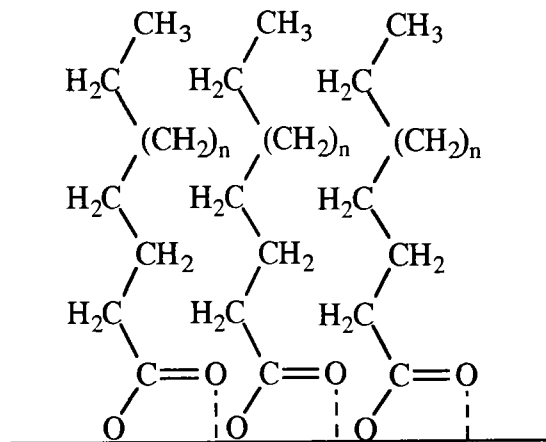


Figure (I-2) : Orientation des acides gras sur la surface métallique [8]

Les acides gras forment avec les particules métalliques arrachées de la tôle des savons de fer qui sont présents à toutes les étapes du laminage et particulièrement après recuit car les liaisons acide gras-métal sont suffisamment stables pour résister aux opérations de recuit. Ces savons de fer peuvent être nuisibles à la propreté de la tôle.

On utilise fréquemment des corps gras d'origine végétale ou animale mais également des esters de synthèse. Les bases naturelles végétales ou animales, en général peu onéreuses, sont des mélanges complexes dont la constance de la composition est difficilement assurée. C'est la raison

pour laquelle la tendance actuelle donne la préférence aux bases synthétiques, plus chères, mais pouvant être élaborées sur mesure dont la composition peut être garantie. De plus, elles sont moins sujettes à des attaques bactériennes et conduisent généralement à une tôle plus propre après recuit. Leur pouvoir lubrifiant est souvent moindre, elles sont utilisées en lubrification recirculée.

Pour des raisons essentiellement économiques, la matière grasse la plus fréquemment utilisée pour le laminage est le suif de boeuf [9]. Ce suif peut être utilisé en mélange avec de l'huile minérale en proportion variable suivant le taux de réduction de la tôle désiré [10]. En fait, le suif devient nécessaire lorsque la réduction devient sévère. Ainsi, pour une réduction de 10%, il faut utiliser 15% de suif alors que pour des conditions extrêmes correspondant au laminage du fer noir, la proportion de suif peut atteindre 80% [6].

De nombreuses études ont été menées afin d'étudier l'influence des chaînes hydrocarbonées des glycérides sur les propriétés lubrifiantes. Ainsi, Tabor et Bowden [11] ont montré que le coefficient de frottement tendait vers une valeur minimale lorsque les chaînes alkyles possédaient plus de 14 chaînons (figure (I-3)).

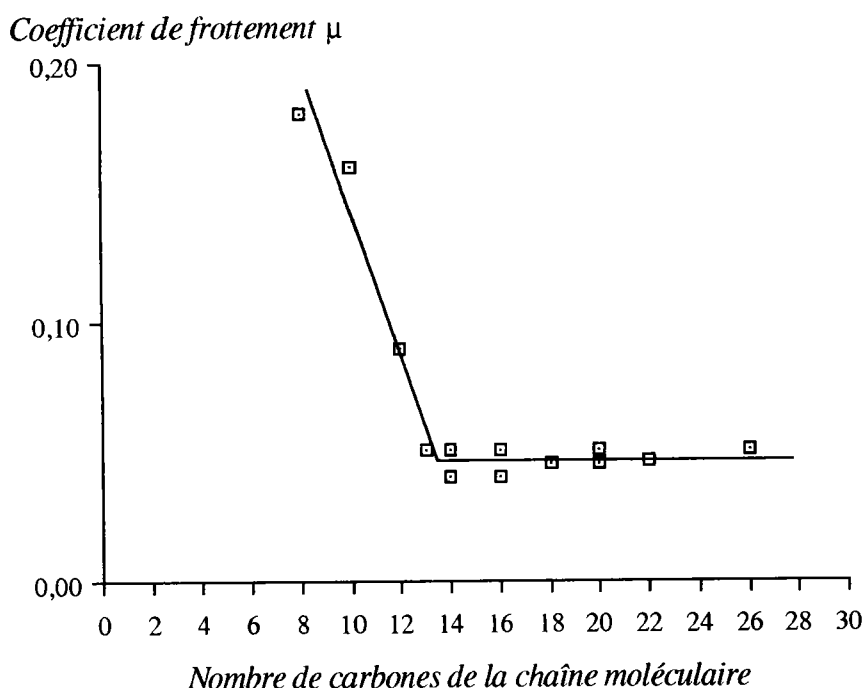


Figure (I-3) : Influence de la chaîne hydrocarbonée sur le coefficient de frottement

La présence d'insaturations au niveau des chaînes alkyles joue également un rôle important pour la structure du film en surface car la gêne qu'elle induit au niveau de la cohésion intermoléculaire conduit à un abaissement de la consistance. D'autre part, ces molécules insaturées sont moins bonnes réductrices de frottement et ont une forte tendance à s'oxyder et à polymériser sous l'action de la chaleur.

La base utilisée depuis de nombreuses années sur le site de Sollac Florange est la soprolamine 25. C'est une huile d'origine animale dont la fiche technique complète est jointe en annexe. Des

dosages réalisés au laboratoire nous ont montré que les chaînes majoritaires étaient essentiellement des chaînes myristiques (C₁₄), palmitiques (C₁₆) et stéariques (C₁₈) et que le taux d'insaturation était très faible.

2-3-Additifs anti-usure et extrême-pression

C'est en ayant recours à la chimie que les problèmes d'usure ont pu être résolus puisque la lubrification en régime limite est réalisée en incorporant aux huiles des additifs qui forment, par réaction chimique au niveau des contacts, un film caractérisé par une grande résistance à l'écrasement.

Ces additifs sont communément appelés additifs "extrême-pression" (EP) ou "anti-usure" (AU). Leur mode d'action est dû à la présence d'hétéroatomes tels que le soufre ou le phosphore et le paramètre physique qui gouverne leur réactivité est probablement la température élevée générée localement par le frottement. Elle serait de l'ordre de 350 à 375°C [12-15]. A ces températures, la molécule se décompose au contact de la surface et conduit à la formation d'un film réactionnel plus ou moins stable.

Il est difficile de délimiter avec précision le domaine qui appartient aux additifs AU de celui revenant aux additifs EP puisque le passage d'un domaine à l'autre s'effectue progressivement en fonction des pressions exercées sur les mécanismes lubrifiés. On s'accorde cependant à reconnaître qu'aucun additif ne peut, à lui seul, couvrir les deux domaines considérés et qu'il faut pour y parvenir, avoir recours à des combinaisons de ces deux types d'additifs.

Parmi les éléments les plus souvent utilisés, on rencontre le soufre, le phosphore et le chlore. Le tableau (I-1) donne les principales familles de composés EP et AU comprenant ces atomes. Les structures à base de chlore ont été longtemps utilisées mais sont de moins en moins employées dans la sidérurgie à cause des problèmes de toxicité qu'elles entraînent.

Soufre	Elémentaire, mono, di et polysulfures, graisses soufrées hydrocarbures soufrés, dithiocarbonates
Phosphore	Organophosphates, organophosphites organophosphonates, organophosphinates,
Chlore	Alkyl et aryl chlorés, graisses chlorées silicones chlorés
Brome, iode, sélénium, Plomb, étain, molybdène, zinc, nickel, manganèse	Divers composés organiques et complexes de coordination

Tableau (I-1) : Principaux éléments chimiques et type de molécules formant des films réactionnels

Additifs anti-usure

Cette famille d'additifs est composée de deux principales structures, les composés à base de phosphore et/ou les composés à base de soufre. Les esters phosphoriques et les dithiophosphates sont les composés phosphorés les plus souvent employés pour leurs propriétés AU et parmi eux, les plus couramment utilisés sont les dithiophosphates de zinc [3, 16, 17].

La formation des films réactionnels en surface dépend de la facilité avec laquelle certaines liaisons de l'additif se coupent. Le mécanisme généralement admis pour expliquer l'activité des additifs disoufrés dans le domaine anti-usure se décompose en deux étapes. Dans la première, l'additif s'adsorbe à la surface grâce aux doublets disponibles du soufre puis dans une deuxième étape, la rupture de la liaison S-S conduit à la formation d'une couche organo-soufrée (figure (I-4)).

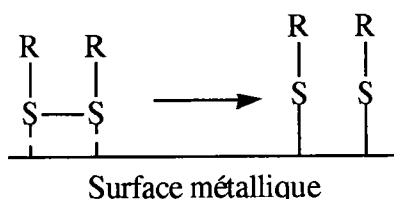


Figure (I-4) : Mécanisme d'action des disulfures dans le domaine AU

Les premiers travaux concernant la détermination des énergies des liaisons S-S ont été menés en 1952 par Franklin et Lumpkin [18] et en 1963 par Mackle [19, 20]. Mackle [19] a montré par des mesures calorimétriques que comparativement aux liaisons O-O de peroxydes relativement instables, les liaisons S-S de disulfures étaient plus solides à cause du recouvrement électronique de type $p\pi-d\pi$ entre les deux atomes de soufre [21] (tableau (I-2)).

Produit	E(S-S) (kcal / mol)	Produit	E(O-O) (kcal / mol)
Me-S-S-Me	67	Me-O-O-Me	37
Et-S-S-Et	69	Et-O-O-Et	32
n.Pr-S-S-n.Pr	68	nPr-O-O-nPr	35

Tableau (I-2) : Comparaison des énergies des liaisons S-S et O-O [19]

La différence d'énergie entre les deux types de liaison reflète de la plus grande stabilité thermique des disulfures [18]. L'instabilité des époxydes amène à ce que ce type de composé ne soit pas utilisable dans les processus de laminage.

La dissociation de la liaison S-S s'opère généralement avec une énergie de l'ordre de 65 kcal / mol variable selon le nombre d'atomes de soufre associés dans la molécule. Ainsi, la liaison se fragilise au fur et à mesure que la chaîne soufrée s'allonge comme l'indique le tableau (I-3) [22].

Type de structure	Structure	Energie de dissociation (kcal / mol)
Soufre élémentaire	S ₈	30
Polysulfure	R-S-S-S-S-R	36
Disulfure	R-S-S-R	65
Monosulfure	R-S-R	72

Tableau (I-3) : Energies de dissociation de différentes structures soufrées [22]

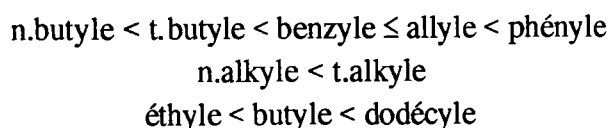
Allum et Forbes [23] ont montré à l'aide de tests tribologiques que comparativement aux monosulfures, les disulfures possédaient de meilleures propriétés AU. En fait, plus les composés sont polysoufrés, plus leurs capacités AU sont importantes. Cependant, l'utilisation de polysulfures est généralement proscrite étant donné la facilité avec laquelle ils perdent un ou plusieurs atomes de soufre lors de leur stockage et la corrosion qu'ils provoquent en surface [16, 21].

Comme nous l'avons mentionné, la rupture de la liaison S-S d'un disulfure détermine ses propriétés AU. La rupture de cette liaison dépend de la nature des groupements attachés aux atomes de soufre. Ainsi, Anand *et al.* [24] ont montré que la liaison S-S était plus fragile dans le cas du diphenyl disulfure que dans celui du dibutyl disulfure (tableau (I-4)).

Type de structure	E(S-S) (kcal / mol)
Ph-SS-Ph	55
Bz-SS-Bz	65
Bu-SS-Bu	74

Tableau (I-4) : Energies de dissociation de la liaison S-S de composés disoufrés [24]

Il apparaît donc que l'énergie de la liaison S-S est fonction du radical hydrocarboné attaché au soufre. Des tests effectués sur machine quatre billes sous 15 kgf à partir de composés disoufrés confirment ces résultats et l'ordre de réactivité établi est le suivant [3, 23] :



Cependant, il faut noter qu'en utilisant la procédure préconisée par la norme française (norme NF.E.48-617) dans laquelle la charge appliquée est de 60 et 80 kgf, le diphenyl disulfure ne possède plus aucun caractère AU [25]. Il est bien évident que dans ces conditions, l'additif testé

sous plus forte charge est sollicité en usure sévère c'est-à-dire quasiment dans des conditions EP. Un autre facteur pouvant modifier de manière significative les résultats des tests tribologiques est le choix du tribomètre lui même. En effet, il s'est avéré qu'en utilisant une machine Timken ou FZG sous des conditions AU, l'ordre de classement des additifs pouvait aussi être modifié [26, 27].

Additifs extrême-pression

Lorsque les contraintes exercées sur les surfaces deviennent plus importantes, l'additif est sollicité dans le domaine extrême-pression. Les conditions de température au niveau des surfaces entraînent la rupture des liaisons C-S de la couche organo-soufrée initialement formée durant l'étape AU et il se forme alors en surface une couche de sulfure de fer (figure (I-5)).

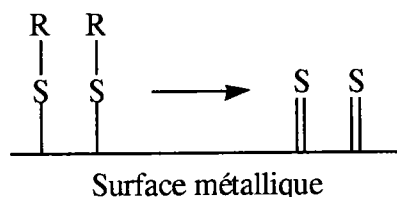


Figure (I-5) : Mécanisme d'action des disulfures dans le domaine EP

Depuis 1965, il est admis que les disulfures possèdent de meilleures capacités EP que les monosulfures et que l'énergie de la liaison C-S de ces composés régit leur réactivité envers le métal [25, 28]. Les énergies des liaisons C-S de monosulfures et de disulfures déterminées par calorimétrie [19, 20] et spectrométrie de masse par impact électronique [18] sont rassemblées dans les tableaux (I-5) et (I-6).

Produit	E(R-SMe) (kcal / mol)	
	Impact électronique (*)	Calorimétrie (**)
n.Bu-SMe	-	74
t.Bu-SMe	67	64
Ph-SMe	68	77
Allyl-SMe	51,9	-
Bz-SMe	-	51

Tableau (I-5) : Energies de dissociation de différentes structures monosoufrées
(*) : [18], (**) : [19, 20]

Les énergies des liaisons C-S de monosulfures rapportées dans le tableau (I-5) évoluent en fonction du groupement attaché sur le soufre selon :

Phényle > n.butyle > t.butyle > benzyle > allyle

Produit	E(C-S) (kcal / mol)
Ph-S-S-Ph	88
Bz-S-S-Bz	68

Tableau (I-6) : Energies de dissociation de différentes structures disoufrées [24]

De la même manière que pour les monosulfures, l'énergie de la liaison C-S de disulfures dépend fortement de la nature du radical hydrocarboné attaché au soufre et le classement qui en découle est le suivant [3, 23, 25, 28, 29] :

phényle < n.butyle < benzyle < allyle
 mono << di < tri < tetra < octa.
 n.alkyle < t.alkyle
 dodécyle < butyle < éthyle

Cependant, comme l'ont mentionné Allum et Forbes [30], ce classement diffère largement suivant le tribomètre employé.

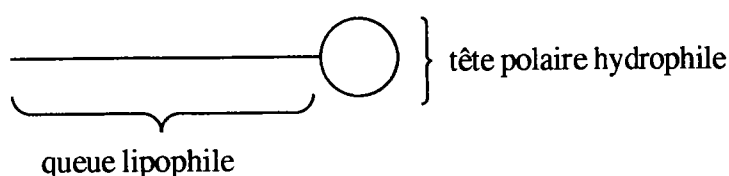
2-4-Emulgateurs

Généralités [1, 31-38]

Une émulsion biphasée est un système composé de deux liquides non miscibles tels que l'huile et l'eau, l'un étant dispersé dans l'autre sous forme de gouttelettes. Les deux types d'émulsion que l'on rencontre sont soit de l'huile dispersée dans de l'eau (H / E), soit de l'eau dispersée dans de l'huile (E / H).

A cause de la différence d'énergie interfaciale $\Delta\gamma$ existant entre la phase aqueuse (72,8 mJ / m² à 20°C) et la phase huileuse (30 à 40 mJ / m² dans les mêmes conditions), une émulsion constituée d'huile et d'eau est par définition instable. Pour maintenir un système huile / eau en émulsion, il faut, soit lui apporter de l'énergie par agitation mécanique, soit abaisser $\Delta\gamma$ par l'ajout dans la solution d'un tensioactif.

Un tensioactif est un composé qui schématiquement présente deux parties de nature chimique différentes :



- une partie polaire portant une ou deux charges électriques (tensioactif ionique) ou possédant au moins un moment dipolaire permanent (tensioactif non ionique),
- une partie apolaire en général constituée par une ou deux chaînes hydrocarbonées.

Notion de HLB

Les propriétés tensioactives d'une molécule dépendent de l'importance relative des parties lipophile et hydrophile, de la structure de la queue lipophile et de la structure de la tête polaire. Une des méthodes les plus couramment employées pour chiffrer l'aptitude tensioactive d'une molécule est de déterminer son nombre HLB (Hydrophile Lipophile Balance). Cette méthode, imaginée par Griffin en 1949 [39], consiste à attribuer à chaque agent de surface, une valeur illustrant sa balance hydrophile / lipophile sur une échelle variant de 0 à 20, 0 étant attribué à un produit totalement hydrophobe et 20 à un produit totalement hydrophile. La connaissance du nombre HLB permet de savoir quelle sera la propriété principale du tensioactif (figure (I-6)).

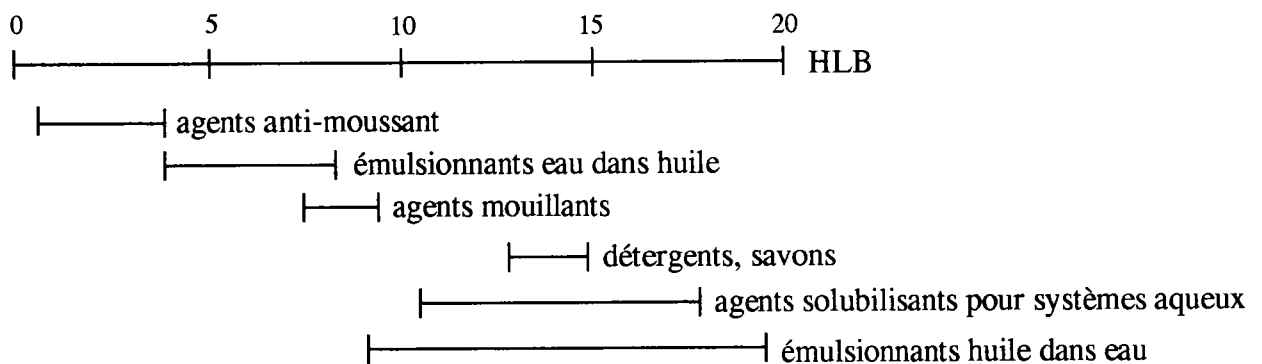


Figure (I-6) : HLB et propriétés des tensioactifs

La détermination du HLB peut se faire par des méthodes expérimentales ou par des méthodes de calcul. La méthode initialement proposée par Griffin [39, 40] pour la détermination du HLB nécessite une procédure longue et laborieuse.

Lorsque la partie hydrophile de l'émulsifiant est constituée uniquement d'oxyde d'éthylène condensé avec un reste d'alcool gras, la valeur HLB correspond à une valeur particulière : elle est égale au cinquième du pourcentage en poids de la partie hydrophile :

$$HLB = \frac{MH}{MH + ML} * \frac{1}{5} * 100$$

avec :

MH : masse de la partie hydrophile,
ML : masse de la partie lipophile.

Ainsi, lorsque des surfactants ont des HLB de 5, 10 ou 15, cela signifie que la masse moléculaire de la partie hydrophile de la molécule est égale respectivement à 25, 50 et 75% de la masse moléculaire totale.

La valeur propre des groupements hydrophiles et lipophiles est influencée par différents facteurs. Ainsi, l'encombrement stérique ou les interactions entre groupements actifs modifient d'une façon assez importante leur polarité. Partant de cette constatation, Davies [41] a montré qu'il était nécessaire d'attribuer à chaque groupement de la molécule un coefficient d'hydrophilie bien déterminé.

Ce coefficient, appelé "nombre de groupe" par Davies, est négatif pour les groupements lipophiles et positifs pour les groupements hydrophiles. Pour un même groupement, la valeur du nombre HLB est liée en particulier à la place qu'il occupe dans la molécule (tableau (I-7)).

Le HLB d'un surfactant est alors calculé en additionnant les nombres de groupe des différents fragments constituant la molécule selon :

$$HLB = 7 + \sum \text{des nombres de groupes hydrophiles} + \sum \text{des nombres de groupes hydrophobes}$$

Pour des surfactants dépourvus de groupements oxyde d'éthylène, il y a similitude entre les HLB de Griffin et les HLB de Davies. En revanche, pour des surfactants contenant des quantités importantes d'oxyde d'éthylène, les valeurs de Davies sont très différentes de celles de Griffin.

Groupes hydrophiles	Nombre de groupe
COOK	21,1
COONa	19,1
N tertiaire	9,4
COO	2,4
COO (sorbitane)	6,0
COOH	2,1
OH	0,5
OH (sorbitane)	1,3
O	1,3
Groupes lipophiles	
-CH<	-0,475
-CH ₂ -	-0,475
-CH ₃	-0,475
-CH=	-0,475
Groupes dérivés	
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	0,33
-(CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O)-	-0,15

Tableau (I-7) : HLB de groupements calculés par Davies [41]

Un des inconvénients majeur de cette méthode est que l'auteur attribue la même contribution lipophile pour les groupements CH, CH₂ et CH₃. Une méthode plus récente proposée par Mc. Gowan [42-44] consiste à calculer les nombres HLB à partir des volumes atomiques et permet ainsi de faire la distinction entre ces différents groupements. Le calcul du nombre HLB s'effectue alors selon la relation :

$$HLB_M - 7 = - 0,337 \cdot 10^5 V_x + 1,50 \cdot n$$

avec :

V_x : volume molaire atomique obtenu par addition des volumes atomiques de tous les atomes (tableau (I-8)) et par soustraction de la valeur 0,656 pour chaque liaison (simple, double ou triple),

n : nombre de molécules d'eau impliquées dans la solvation du surfactant.

L'auteur prend en compte la solvation du surfactant en définissant l'indice n comme le nombre de molécules d'eau entourant chaque atome.

Atome	$V_x \cdot 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
H	0,871
C	1,635
O	1,243
S	2,291
N	1,439
Cl	2,095
Br	2,621

Tableau (I-8) : Volumes atomiques de différents atomes selon Mc. Gowan [44, 45]

Cette méthode permet aisément de calculer les nombres HLB de groupements (tableau (I-9)).

Groupement	$V_x \cdot 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$- 0,337 \cdot 10^5 V_x$	n	HLB du groupe
CH ₃ -	1,952	- 0,658	0	- 0,658
CH ₂ -	1,409	- 0,475	0	- 0,475
-CH<	0,866	- 0,292	0	- 0,295
-C-	0,323	- 0,109	0	- 0,109
-OH	1,13	- 0,381	1	+ 1,119
-CO ₂ -	2,153	- 0,726	2	+ 2,28
-S-	1,635	- 0,551	1	+ 0,949
-O-	0,587	- 0,198	1	+ 1,302
-(CH ₂ -CH ₂ -O)-	3,405	- 1,147	1	+ 0,353

Tableau (I-9) : Nombre HLB selon Mc. Gowan [43]

La détermination de la valeur HLB peut aussi se faire par des méthodes expérimentales (temps de rétention en chromatographie sur colonne, constantes diélectriques, stabilité des émulsions... [31, 46, 47]) mais il demeure délicat de prédire les propriétés émulsifiantes de molécules nouvelles uniquement par l'attribution d'un nombre HLB.

Les émulsions dans le milieu de la sidérurgie

Les lubrifiants utilisés en laminage à froid sont des émulsions ayant pour rôle de diminuer la température au sein de l'emprise. Au cours de ces dernières années, leur évolution s'est axée principalement sur la modification de la structure des esters et sur la chimie des émulseurs mais l'objectif visé est principalement d'améliorer la propreté des surfaces après recuit. Les modes d'utilisation des lubrifiants sur les laminoirs sont de deux types : un mode de recirculation et une application directe.

L'émulsion recirculée est composée d'une émulsion d'huile dans de l'eau (de 0,5 à 5%). La formulation de ces huiles est plus complexe qu'en application directe car elles sont en situation d'hydrolyse et subissent les conditions thermiques de l'emprise de manière répétée. Lorsque l'émulsion est utilisée en recirculation, sa stabilité est un facteur prédominant. Il faut s'assurer que la stabilité adéquate à une bonne lubrification soit maintenue malgré l'échauffement de l'émulsion, l'ajout d'huiles étrangères et l'agitation subie. La tendance actuelle consiste à ajouter aux formulations des colloïdes qui permettent de mieux contrôler la stabilité des émulsions [48].

Dans le cas d'une application directe, le lubrifiant peut être appliqué pur ou sous forme d'un mélange aqueux (émulsion instable d'huile dans l'eau). Ce mode de lubrification est utilisé pour le laminage de tôles de faibles épaisseurs (< 0,45 mm). Il présente l'avantage d'une très grande souplesse d'utilisation car la préparation de l'émulsion s'effectue dans des cuves en amont du train ce qui permet d'ajuster régulièrement les quantités d'huile et d'eau.

La contamination des bains par les huiles étrangères est un phénomène bien connu, difficilement contournable et qui affecte les qualités de surface de la tôle. Pour diminuer ces effets négatifs, il est possible soit de se placer en régime surabondant, soit d'introduire des émulseurs [7]. Alors que la première proposition entraîne un coût de production beaucoup trop élevé, la seconde permet effectivement de diminuer les défauts de surface à moindre coût. Les inconvénients liés à une stabilisation trop importante de l'émulsion peuvent être compensés par l'ajout d'additifs formant des films réactionnels.

2-5-Autres additifs

Additifs anti-oxydants

Dans de mauvaises conditions d'utilisation et de stockage, une huile se décompose progressivement par oxydation en aldéhydes, alcools, cétones... La suppression ou le ralentissement des phénomènes d'oxydation est obtenu par trois types d'additifs : les capteurs de radicaux libres (phénols et dérivés), les destructeurs de peroxydes (dithiophosphates) et les

désactivateurs d'ions métalliques (azoles).

Additifs anti-corrosion

Ce sont des molécules polaires qui forment un film protecteur en surface et qui protègent les bandes métalliques produites contre la corrosion au cours d'un stockage plus ou moins prolongé.

Additifs bactéricides

Ces additifs sont utilisés afin d'éviter la prolifération des bactéries qui conduisent à une perte des propriétés lubrifiantes de l'huile et à des odeurs désagréables.

Additifs anti-carbone

Ces additifs, à base de soufre, limitent les phénomènes de graphitisation lors du recuit. Leur rôle est de désactiver l'effet catalytique du métal et d'inhiber l'oxydation et le craking thermique du lubrifiant.

1-SYNTÈSE DE MONOSULFURES

Pour accéder à nos produits, il faut tout d'abord préparer des 4-hydroxy benzyl thio alcanes en prévision de leur éthoxylation future. Pour les synthétiser, deux stratégies sont possibles (figure (II-1)) : soit condenser le thiolate du dérivé benzylique sur un dérivé halogéné (voie A), soit condenser un thiolate sur le dérivé halogéné benzylique (voie B).

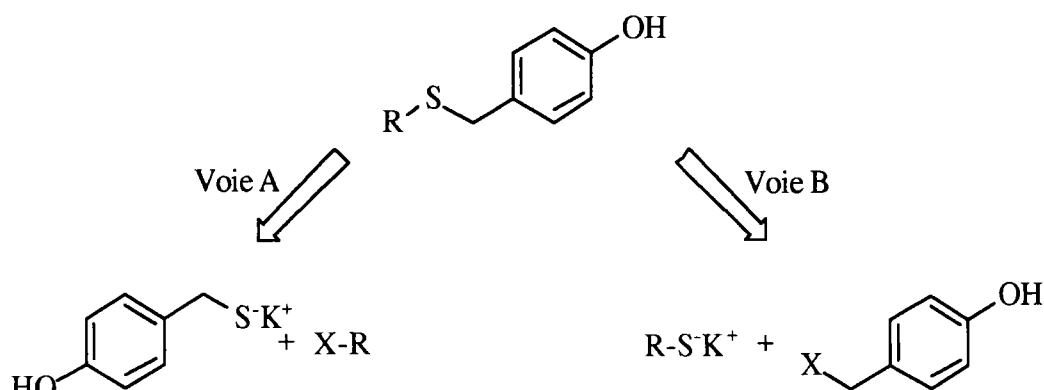


Figure (II-1) : Voies A et B

1-1-Voie A

Les méthodes de formation des mercaptans sont nombreuses [49] mais nous avons choisi d'utiliser des méthodes facilement transposables en milieu industriel et nécessitant des réactifs peu onéreux.

Formation du thiol à partir d'un sel d'isothioronium

Cette méthode consiste à faire réagir un dérivé halogéné avec de la thiourée pour former un sel d'isothioronium qui, par hydrolyse, conduit au thiol attendu. Une méthode récente préconise l'utilisation d'un solvant à haut point d'ébullition (triéthylène glycol) dans lequel la synthèse du sel intermédiaire puis sa décomposition par une amine à haut point d'ébullition (tétraéthylène pentamine) sont possibles (figure (II-2)) [50]. Le thiol est finalement extrait du milieu réactionnel par distillation.

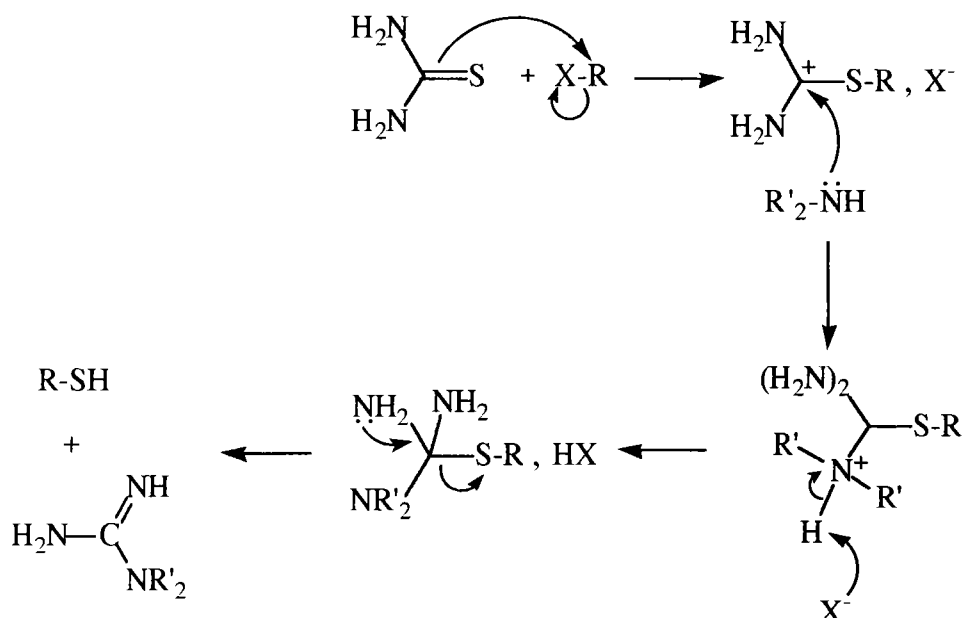
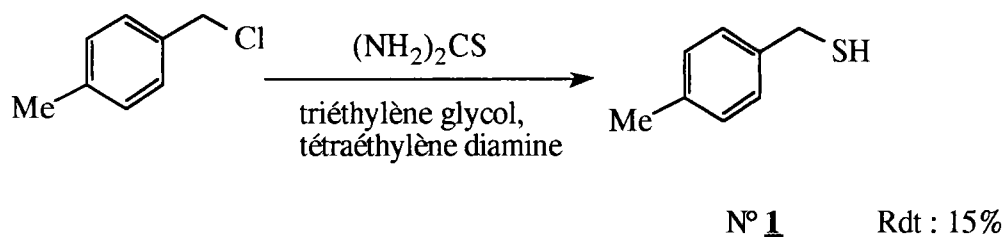
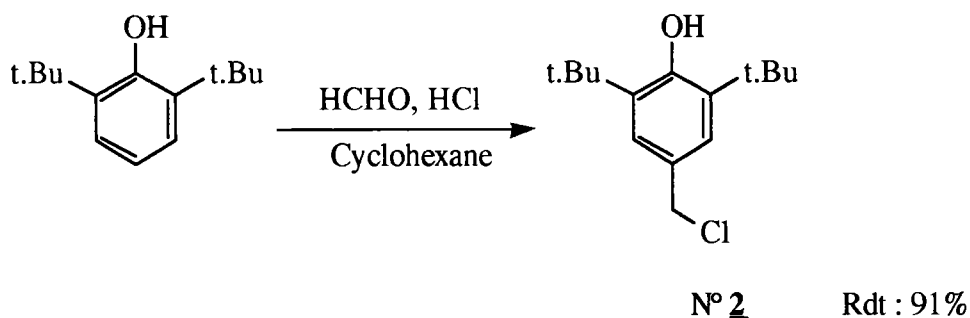


Figure (II-2) : Réaction de formation d'un thiol à partir d'un dérivé halogéné par condensation de thiourée

En appliquant cette méthode au 4-méthyl chlorure de benzyle, nous avons réussi à isoler par distillation 15% de 4-méthyl benzyl mercaptan **1**.



Nous avons donc envisagé de préparer par cette voie un thiol benzylique porteur d'une fonction hydroxylique en *para*. Notre choix s'est porté sur un phénol encombré en ortho afin d'orienter la chlorométhylation en *para* par rapport au groupement OH [51]. Pour cela, nous avons appliqué sur le 2,6-di-*t*.butyl phénol la réaction de chlorométhylation de Blanc [52].



A partir du 2,6-di-*t*.butyl phénol, nous avons isolé le 4-chlorométhyl 2,6-di-*t*.butyl phénol **2** avec un rendement de 91% dont la structure est confirmée par RMN ^1H .

Le mécanisme de la chlorométhylation décrit par Ogata et Okano [53] consiste à former *in situ* l'entité $^+\text{CH}_2\text{-OH}$ par protonation du méthanal. Le carbocation réagit par substitution électrophile sur le noyau aromatique. L'alcool benzylique ainsi formé subit une substitution nucléophile en présence d'un hydruide pour conduire au composé chloré (figure (II-3)).

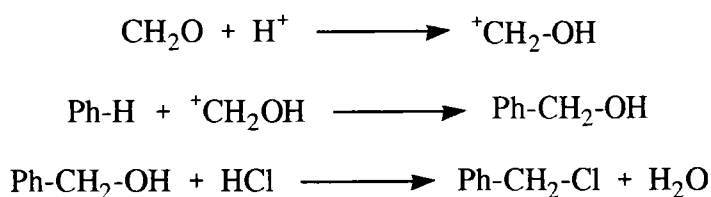


Figure (II-3) : Mécanisme de chlorométhylation

Le traitement par la thiourée de l'halogénure **2** dans les conditions décrites par Cossar *et al.* [50] n'a cependant pas permis d'isoler le produit attendu car malgré les basses pressions utilisées, il se forme un magma.

Formation du thiol à partir d'un intermédiaire acide thiophosphorique

La condensation du réactif de Lawesson (2,4-bis(*para*-méthoxy phenyl) 1,3-dithia phosphetane 2,4-disulfure) sur un alcool permet la formation du thiol correspondant [54]. La réaction nucléophile de l'alcool avec l'entité dipolaire du réactif de Lawesson conduit dans une première étape à la formation d'un acide thiophosphorique intermédiaire. Un réarrangement intramoléculaire amène à la formation du thiol attendu et à un ylure O,S phosphine. La réaction procède suivant le mécanisme représenté dans la figure (II-4) :

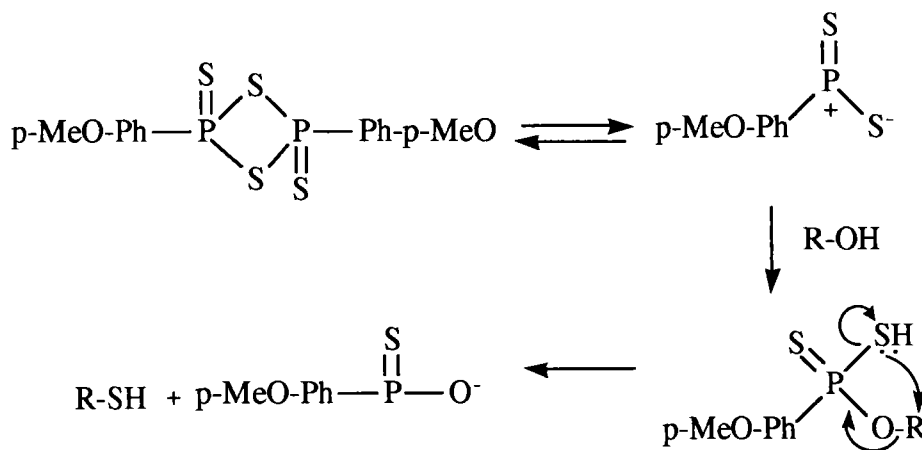
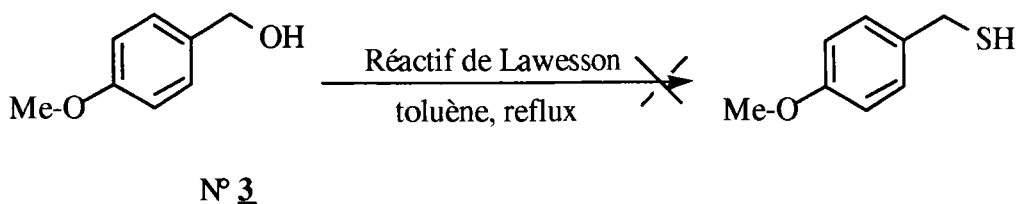


Figure (II-4) : Mécanisme de transformation d'un alcool en thiol par addition du réactif de Lawesson

Cette méthode appliquée au 4-méthoxy benzyl alcool **3** (initialement préparé par condensation d'iodure de méthyle sur du 4-hydroxy benzyl alcool) ne nous a pas permis d'isoler le produit attendu.



Les difficultés que nous avons rencontrées lors de la préparation des thiols benzyliques par la voie A nous ont conduit à l'abandonner et à développer la voie B.

1-2-Voie B

Pour accéder aux 4-hydroxybenzyl thio alcane par la méthode B, il est nécessaire de préparer un intermédiaire bromé à partir du 4-méthyl phénol (*para*-crésol) pour le substituer ensuite par un thiolate. La fonctionnalisation du méthylène aromatique s'effectue par bromation radicalaire d'où la nécessité de protéger la fonction hydroxylique libre. La condensation ultérieure de différents thiolates mène aux composés monosoufrés correspondants. L'ensemble de cette séquence réactionnelle est représentée dans la figure (II-5).

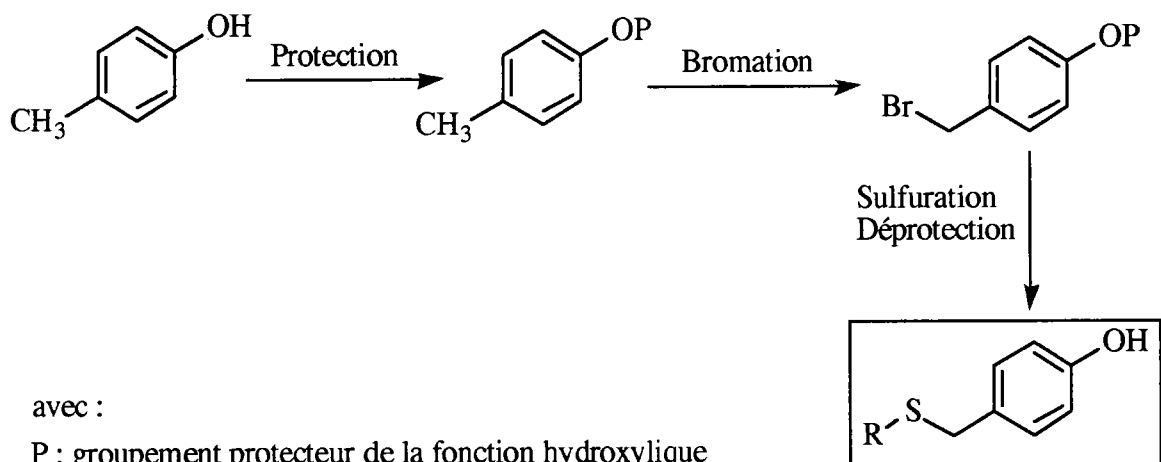
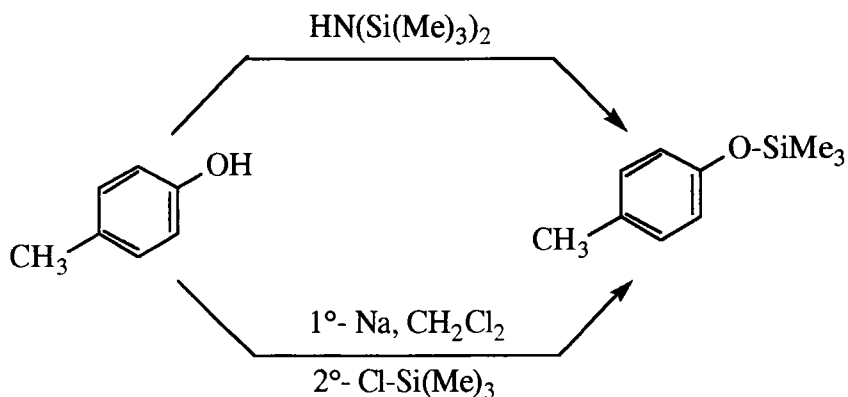


Figure (II-5) : Voie B

Protection de la fonction hydroxylique

Pour effectuer la protection de la fonction hydroxylique, nous avons choisi parmi les groupements protecteurs des phénols [55] le groupement triméthylsilane. Il a comme intérêt majeur de se former facilement et de restituer en fin de séquence réactionnelle l'alcool de départ par simple hydrolyse acide.

Les agents de silylation les plus utilisés sont le 1,1,1,3,3,3-Héxaméthylidisilazane (HMDS) [56], le chloro triméthyl silane (CTMS) [57], ou même un mélange des deux [58]. La silylation du groupement hydroxylique du *para*-crésol par le HMDS ou le CTMS est quantitative.

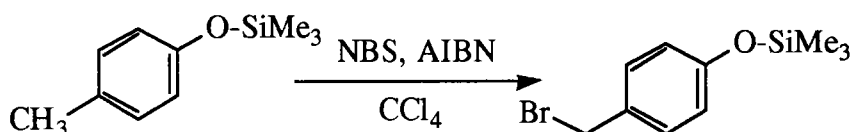


N° 4 Rdt : 100%

Dans les deux cas, le produit est isolé par distillation sous pression réduite puis identifié par les moyens spectroscopiques usuels.

Bromation [59]

La substitution radicalaire du méthylène aromatique est réalisée par de la N-bromosuccinimide (NBS) dans une solution de tétrachlorure de carbone en présence d'une quantité catalytique d'azodisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur de radicaux libres.



N° 4

N° 5

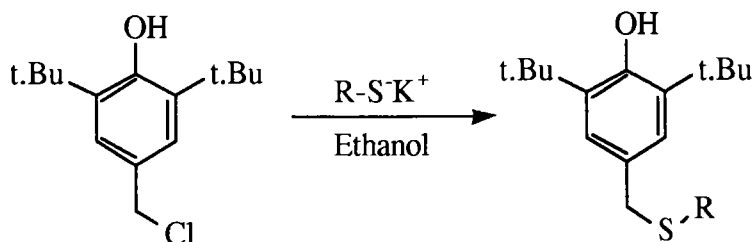
Rdt : 100%

L'halogénure 5 est obtenu avec des rendements quantitatifs et sa structure est confirmée par RMN ¹H. Les signaux des protons du CH₃ se déplacent vers les champs faibles de 2,2 ppm à 4,2 ppm pour ceux de CH₂-Br.

Ce produit est sensible à l'air, ce qui nous oblige à ne pas le purifier et à le stocker sous gaz inerte ou à le conserver en solution dans du CCl₄.

Thioalkylation

La méthode que nous avons choisi d'utiliser consiste à faire réagir un thiolate sur un dérivé halogéné en solution éthanolique [60]. Dans un premier temps, nous avons appliqué cette méthode au 4-chlorométhyl 2,6-di-t.butyl phénol 2.

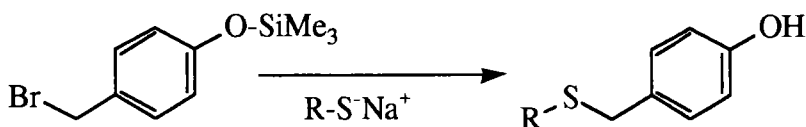


N° 2

R = Bz	N° <u>6</u>	Rdt : 55%
R = t.Bu	N° <u>7</u>	Rdt : 78%
R = Dod	N° <u>8</u>	Rdt : 52%
R = Ph	N° <u>9</u>	Rdt : 76%

Les sulfures 6 à 9 sont obtenus avec des rendements variant de 55 à 78%. Les sous-produits sont essentiellement des sulfures symétriques provenant de l'oxydation des thiols à l'air. Suite à ces résultats, nous avons décidé d'appliquer cette méthode à la formation des monosulfures correspondant aux produits désirés.

Avec le bromo méthyl 4-(triméthylsilyloxy) benzène 5, nous nous sommes aperçus qu'il y avait formation du composé soufré et simultanément déprotection de la fonction hydroxylique. Ceci est très intéressant en ce qui nous concerne étant donné que nous désirons récupérer le groupement hydroxylique afin de brancher ultérieurement des motifs polyéthoxylés.



N° 5

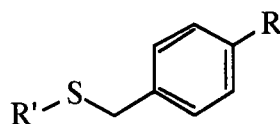
R = Bz	N° <u>10</u>	Rdt : 72%
R = t.Bu	N° <u>11</u>	Rdt : 85%
R = Dod	N° <u>12</u>	Rdt : 78%
R = Ph	N° <u>13</u>	Rdt : 78%
R = t.Non	N° <u>14</u>	Rdt : 30%
R = Bu	N° <u>15</u>	Rdt : 89%

Les produits sont purifiés soit par recristallisation soit par chromatographie sur colonne de silice et sont isolés avec des rendements de l'ordre de 70 à 80% sauf pour le produit 14 qui n'a pu être isolé qu'à 30%. L'identification des produits en RMN ¹H montre un déplacement des protons du CH₂-Br de 4,2 ppm à 3,6-4 ppm pour ceux du CH₂-S.

Les sous-produits récupérés en fin de séquence réactionnelle sont du *para*-crésol n'ayant pas réagi (environ 5%) et des disulfures symétriques issus de l'oxydation des thiols (environ 15%).

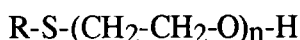
L'identification des disulfures soufrés symétriques est difficile en RMN ¹H mais est plus aisée en RMN ¹³C. En effet en RMN ¹H, il n'y a quasiment pas de différence entre le déplacement des protons situés en α d'un ou de deux atomes de soufre. Pour la RMN ¹³C, le déplacement du

carbone situé en α d'un disulfure avoisine les 45 ppm alors qu'il n'est que de 38 ppm dans le cas d'un monosulfure. L'écart entre le déplacement d'un carbone en α d'un disulfure et d'un monosulfure est d'environ 7,0 ppm pour un composé aliphatique et 7,5 ppm pour un composé benzylique [26]. Nous avons aussi synthétisé par cette méthode d'autres monosulfures qui seront nécessaires pour les tests tribologiques que nous présenterons dans le prochain chapitre.



R = OMe	R' = t.Bu	N° 16	Rdt : 78%
R = Me	R' = t.Bu	N° 17	Rdt : 67%
R = NO ₂	R' = t.Bu	N° 18	Rdt : 36%
R = H	R' = Bz	N° 19	Rdt : 38%
R = OMe	R' = Bz	N° 20	Rdt : 28%
R = NO ₂	R' = Bz	N° 21	Rdt : 50%
R = NO ₂	R' = Ph	N° 22	Rdt : 21%

De la même manière, nous avons préparé une série de produits soufrés porteurs d'une chaîne éthoxylée directement branchée sur l'atome de soufre.

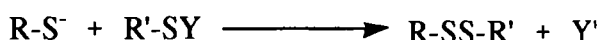


R = t.Bu	n = 1	N° 23	Rdt : 64%
R = t.Bu	n = 2	N° 24	Rdt : 76%
R = Bz	n = 2	N° 25	Rdt : 34%
R = Dod	n = 2	N° 26	Rdt : 52%
R = Ph-(CH ₂) ₂ -	n = 2	N° 27	Rdt : 43%

2-SYNTÈSE DE DISULFURES

2-1-Présentation des données bibliographiques

Les méthodes de synthèse de disulfures symétriques sont nombreuses [61] et les plus couramment utilisées consistent à oxyder des thiols par du DMSO [62], de l'iode [60], ou à effectuer une réaction de substitution d'un dérivé halogéné par du sulfure de sodium [63]. En revanche, les méthodes d'accès aux disulfures dissymétriques qui nous intéressent plus particulièrement sont rares. Elles procèdent généralement par une réaction de substitution par un thiolate d'un dérivé soufré porteur d'un groupement partant Y.



Utilisation de composés sulfényles *R-S-SCN* et *R-S-Cl*

Hiskey *et al.* [64] ont proposé d'utiliser des alkyls sulfényles thiocyanates porteurs d'un groupement partant du type cyano. Ces intermédiaires sont formés par condensation d'un mercaptan sur du thiocyanogène, l'addition ultérieure d'un thiol amenant à la formation du disulfure.

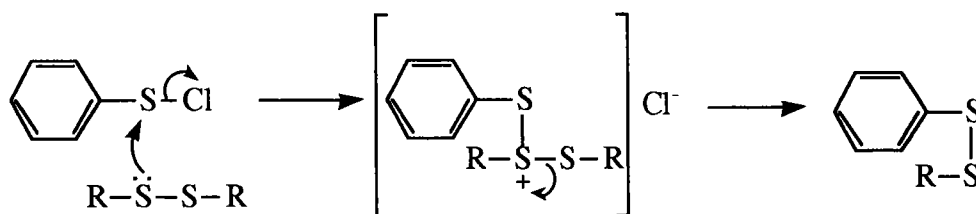


Les alkyls sulfényles thiocyanates intermédiaires sont rarement isolés à cause de leur instabilité et leur caractère volatil. Dans ces conditions, les sulfures sont obtenus avec des rendements variant de 30 à 70%.

Dans le même ordre d'idée, des chlorures de sulfényle peuvent être utilisés comme intermédiaires réactionnels. Ils sont obtenus par chloration de thiols et/ou de disulfures dans des solvants aromatiques, saturés ou chlorés. Lorsque des thiols sont utilisés comme réactifs de départ, la chloration les convertit dans une première étape exothermique en disulfures symétriques. Ensuite, dans une seconde étape, les chlorures de sulfényle sont formés par rupture de la liaison S-S en présence d'un excès de chlore.

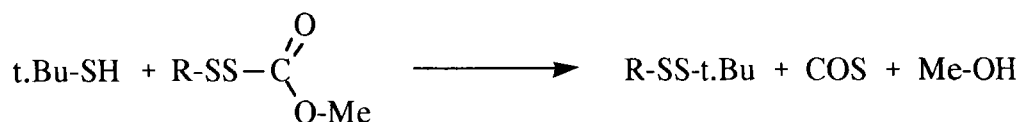
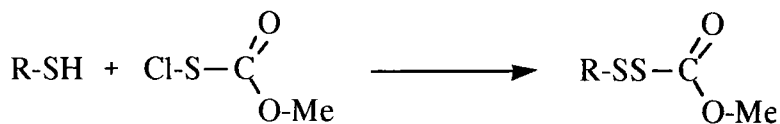


L'utilisation de ces intermédiaires réactionnels demande des conditions particulières de solvant et de température du milieu réactionnel surtout pour les chlorures de sulfényle aliphatiques [65]. En revanche, les effets de délocalisation électronique des sulfényles aromatiques leur confèrent une plus grande stabilité qui autorise des conditions d'utilisation moins drastiques. Moore et Porter [66] ont tiré parti de cette stabilité en effectuant une réaction d'échange entre des chlorures d'arène sulfényle et des disulfures symétriques. Le mécanisme proposé par les auteurs repose sur la scission de la liaison S-Cl par le disulfure nucléophile.



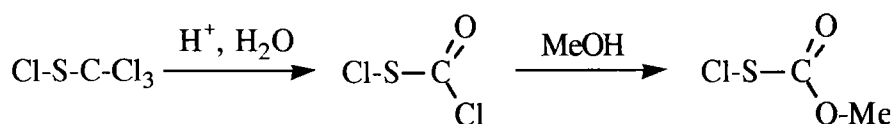
Utilisation du chlorure de méthoxy carbonyl sulfényle *Cl-S-C(O)OMe* ou de diethyl azocarboxylate $C_2H_5-O_2C-N=N-CO_2-C_2H_5$

L'intermédiaire réactionnel peut porter deux groupements partants, ce qui autorise l'attaque de deux thiols. Field et Ravichandran [67] ont préconisé l'utilisation de méthoxy carbonyl sulfényle pour préparer des disulfures dissymétriques tertiaires.



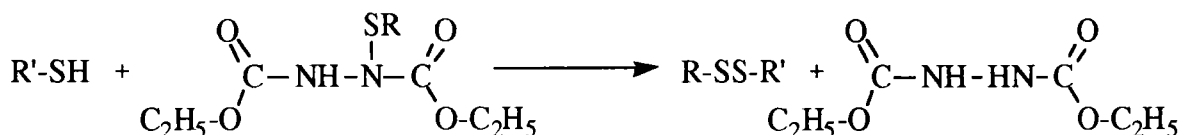
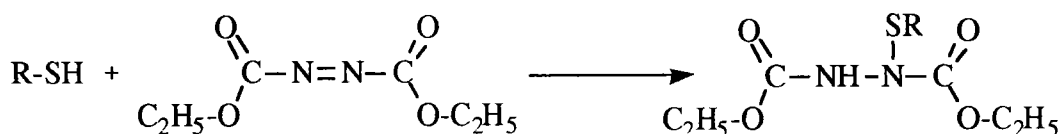
La condensation du premier thiol mène à la formation d'un disulfure d'alkoxycarbonyl qui peut être isolé et purifié. Le disulfure dissymétrique final est ensuite obtenu par addition du second thiol généralement tertiaire.

Le chlorure de (méthoxy carbonyl) sulfényle n'est pas commercialisé et il est nécessaire de le préparer en deux étapes à partir du chlorure de trichlorométhane sulfényle.



Bien que les disulfures soient isolés avec de très bons rendements par cette méthode, son utilisation reste cependant limitée à des essais en laboratoire car le prix d'achat du chlorure de trichlorométhane sulfényle est relativement élevé.

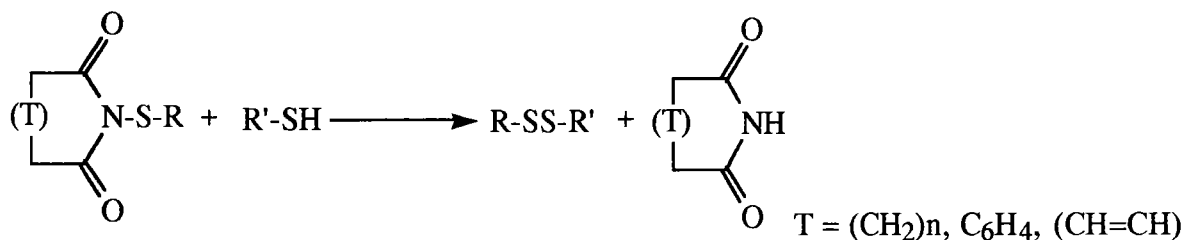
Mukaiyama et Takahashi [68] ont proposé un autre type d'intermédiaire réactionnel : le diéthyl azodicarboxylate. La formation du disulfure s'effectue en deux étapes. Dans la première, l'addition d'un mercaptan au diéthyl azocarboxylate conduit à la formation de diéthyl n.alcane sulfényl hydrazo dicarboxylate. Dans la seconde étape, la coupure de la liaison azote-soufre par le deuxième thiol amène la formation du disulfure dissymétrique.



Les conditions opératoires préconisées par l'auteur sont relativement douces (éther à 20°C pendant 2 heures) cependant, une baisse de rendement significative est observée dans le cas où les azocarboxylates sont utilisés en présence de traces d'humidité [69].

Utilisation de sulphenamides $R-S-N-[C(O)-R']_2$

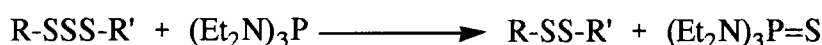
Des imides peuvent être aussi utilisés pour préparer des sulfures dissymétriques (disulfures [70] ou trisulfures [71]). Les plus couramment employées sont les phtalimides, les succinimides ou les maleimides.



Les conditions de température et de solvant autorisent la préparation de nombreux sulfures avec de très bons rendements sauf pour des composés diarylés où seuls des mélanges de sulfures symétriques et dissymétriques sont isolés en fin de séquence réactionnelle [72].

Utilisation de composés phosphorés

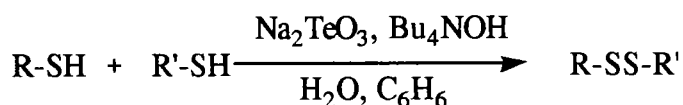
Une autre façon d'appréhender le problème est d'utiliser des polysulfures comme réactifs de départ. C'est ainsi que Harpp *et al.* [73] ont préconisé une désulfuration de trisulfures par des amino phosphines tertiaires.



Cette voie de synthèse présente l'avantage de mener aux disulfures dissymétriques en l'absence de sulfures symétriques mais elle nécessite dans un premier temps la préparation du trisulfure.

Utilisation de la catalyse par transfert de phase

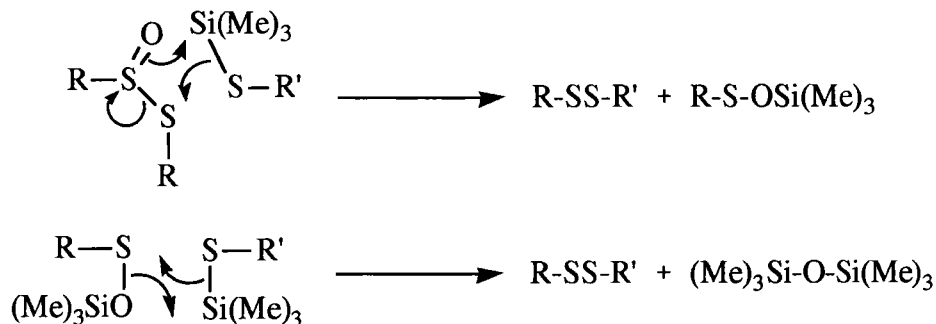
Récemment, Suzuki *et al.* [74] ont utilisé la Catalyse par Transfert de Phase pour préparer des disulfures dissymétriques. Les auteurs ont proposé une méthode basée sur l'oxydation sélective des thiols en disulfure dissymétrique à l'aide du tellurite de sodium.



Cependant, cette voie de synthèse ne permet pas d'isoler les disulfures avec des rendements suffisamment représentatifs et les temps de réaction utilisés sont souvent beaucoup trop longs.

Utilisation de composés silylés

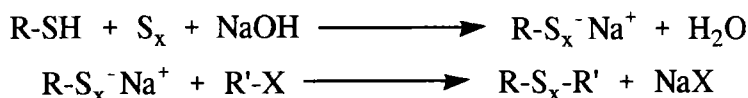
Afin de limiter les sous produits du type sulfures symétriques, Capozzi *et al.* [75] ont réalisé la synthèse de disulfures dissymétriques par substitution de dérivés silylés par des thiosulfates.



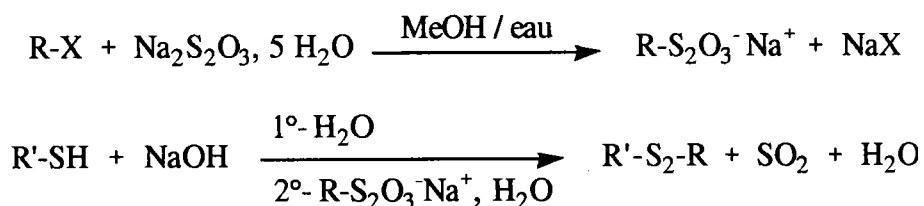
Le disulfure et le composé silylé formés lors de la première étape réactionnelle ne peuvent pas interagir puisque dans une seconde étape, deux composés silylés se recombinent pour donner de nouveau du sulfure dissymétrique. Dans ces conditions, les auteurs n'observent aucune formation de sulfures symétriques.

Utilisation de soufre en fleur et de thiosulfate de sodium

En 1978, Kuliev *et al.* [76] ont proposé une méthode facilement réalisable permettant d'accéder à un mélange de polysulfures. Elle consiste à préparer un polythiolate à partir de soufre en fleur et de thiol puis de le condenser sur un dérivé halogéné.



Footner et Smiles [77] et plus récemment Alonso [78] ont présenté une méthode de préparation de disulfures dissymétriques en deux étapes à partir du thiosulfate de sodium. Dans une première étape, l'alkyl thiosulfate (encore appelé sel de Bunte [79]) est préparé par condensation de thiosulfate de sodium sur un dérivé halogéné dans une solution méthanol-eau. Dans une seconde étape, sa substitution par un mercaptate conduit au disulfure dissymétrique.

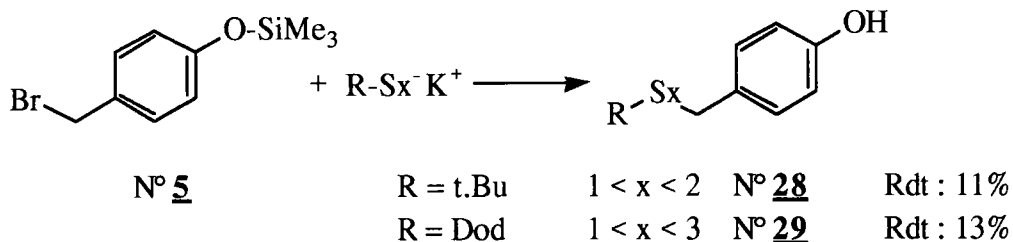


Parmi ces différentes voies d'accès aux disulfures dissymétriques, nous nous sommes orientés vers celles proposées par Kuliev [76] et Footner [77] qui semblent présenter le moins d'inconvénients vis à vis d'une application à grande échelle. En effet, ces deux voies de synthèse utilisent des réactifs de faible coût (soufre en fleur et thiosulfate de sodium) et ne nécessitent pas de conditions opératoires drastiques.

2-2-Résultats

Méthode de Kuliev

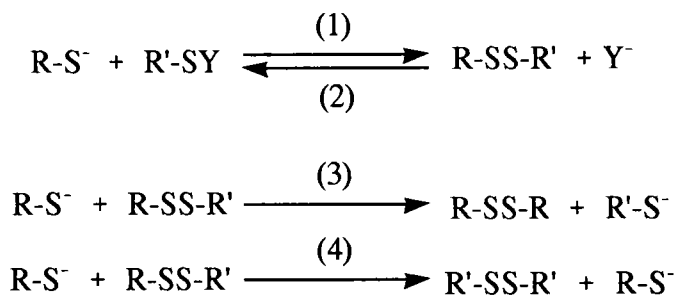
A partir du dérivé silylé **4**, nous avons préparé les sulfures **28** et **29**.



L'identification des produits de réaction après chromatographie sur colonne de silice révèle une faible proportion de polysulfures dissymétriques (environ 10%). En revanche, nous notons majoritairement des mono et disulfures symétriques provenant des réactions de couplage entre thiols (50% R-Sx-R et 20% R'-Sx-R').

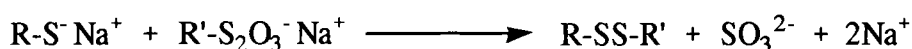
Méthode de Footner

Les réactions de formation des disulfures dissymétriques s'accompagnent de nombreuses réactions d'échange [80].



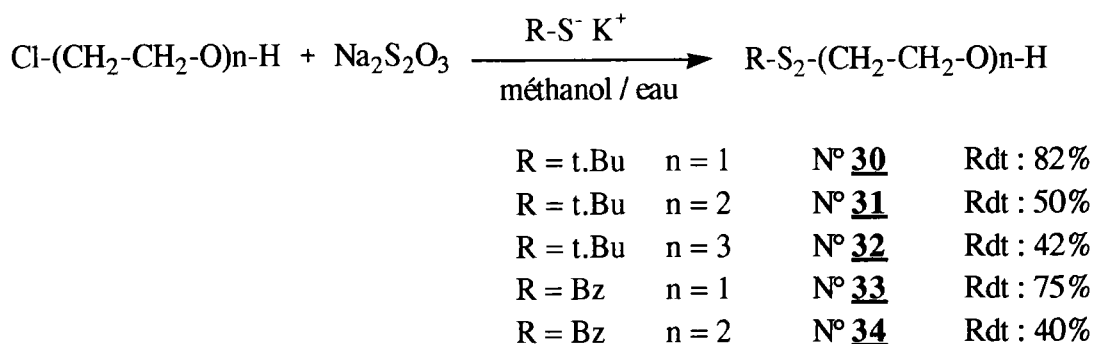
Généralement, les disulfures dissymétriques sont préparés par substitution nucléophile d'un dérivé soufré porteur d'un groupement partant par un thiolate (étape 1). Cependant l'entité Y⁻ libérée, elle-même nucléophile, peut engendrer une réaction d'échange sur le disulfure pour libérer un nouveau thiolate (étape 2). De même des réactions d'échange entre les thiols et le dérivé soufré peuvent ensuite intervenir selon les étapes réactionnelles 3 et 4.

Afin de limiter ces réactions parasites, il faut déplacer l'équilibre vers la formation du disulfure symétrique (étape 1). Nous avons choisi d'utiliser un composé R'SY permettant la libération d'une entité qui ne soit pas nucléophile. Pour cela, nous avons exploité la réaction de Footner [77] qui se déroule de la manière suivante :



L'ion sulfite, peu nucléophile [81], ne peut pas effectuer de réactions d'échange sur des disulfures et de ce fait, la réaction 2 ne peut pas avoir lieu ni la réaction 4 par voie de conséquence.

En utilisant la méthode de Footner [77], nous avons tenté la synthèse de disulfures dissymétriques à partir d'halohydrines.



Tous les disulfures sont purifiés par distillation sous vide. Nous observons que plus la longueur de la chaîne éthoxylée augmente, moins les composés sont isolés avec de bons rendements. L'hydrophilie des composés augmentant progressivement, il est possible qu'une partie des disulfures se solubilise en phase aqueuse.

Ces résultats encourageants nous ont conduit à retenir cette méthode pour le reste de notre étude. D'autre part, le thiosulfate de sodium utilisé pour synthétiser l'intermédiaire alkyl thiosulfate est un réactif largement répandu dans le commerce, ce qui justifie d'autant plus notre choix pour cette méthode. Plus généralement, il s'avère que les sulfures préparés selon cette méthode sont généralement obtenus avec de bons rendements et dans des délais assez courts [82, 83].

⇒ Cette méthode de synthèse sera retenue pour le reste de notre étude et sera appelée par la suite *méthode A*.

L'étape déterminante de la préparation des disulfures par cette voie étant la préparation de l'alkyl thiosulfate, nous avons décidé de l'étudier plus en détail afin de l'optimiser.

2-3-Choix du mode de protection

L'application directe de la méthode A au dérivé bromé silylé 4 ne nous a pas permis d'isoler le produit attendu car dans un mélange méthanol-eau, nous avons observé la formation d'un résidu visqueux impossible à analyser par les méthodes spectroscopiques usuelles. Il semble que dans ces conditions, la protection silylée ne résiste pas aux conditions protiques du milieu réactionnel. Nous avons donc envisagé trois autres modes de protection (méthyle, di-t.butyl silyle et ester benzoïque) connus pour être plus résistants face à l'hydrolyse [55].

Protection méthyle

La protection du groupement hydroxylique libre s'effectue par simple condensation d'iodure de méthyle dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) [84].

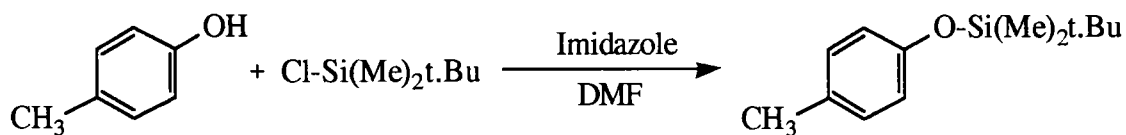


position ortho	N° <u>35</u>	Rdt : 70%
position <i>para</i>	N° <u>36</u>	Rdt : 55%

A partir du *para*-crésol, nous avons isolé 70% de 4-méthoxy toluène et à partir de l'ortho crésol, nous avons obtenu 55% de 2-méthoxy toluène. Cette baisse de réactivité peut être attribuée à la gêne stérique apportée par le groupement méthyle.

Protection diméthyl t.butyl silyle

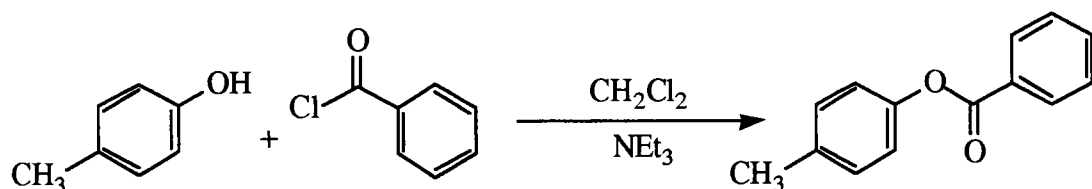
Nous avons appliqué la méthode de Kendall *et al.* [85] pour préparer le composé silylé 37. Elle consiste à condenser du chlorure de diméthyl t.butyl silane dans une solution de diméthylformamide (DMF) en présence d'une base (imidazole).



N° 37 Rdt : 71%

Protection par l'ester benzoïque

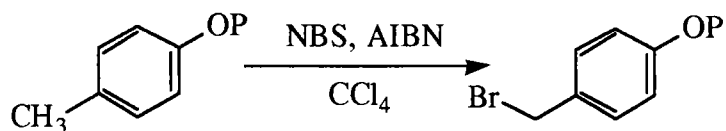
La condensation du chlorure de benzoyle sur du *para*-crésol dans du dichlorométhane et en présence de triéthylamine permet d'isoler le produit attendu.



N° 38 Rdt : 98%

2-4-Préparation de l'halogénure

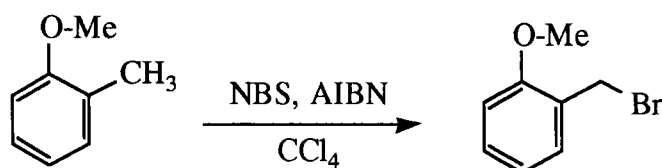
Nous avons effectué la bromation des composés **39**, **40** et **41** par la méthode préconisée par Kalir [59].



P = Me	N° 39	Rdt : 40%
P = Si(Me) ₂ t.Bu	N° 40	Rdt : 90%
P = C(O)-Ph	N° 41	Rdt : 100%

Contrairement au composé bromé **4** porteur de la protection triméthylsilyle, le dérivé bromé **40** est stable et peut être distillé sous pression réduite. La stabilité observée pour les deux produits **39** et **41** confirme que la destruction du dérivé silylé **4** porteur de la fonction triméthyl silyle provient bien de la déprotection inopinée de la fonction hydroxylique.

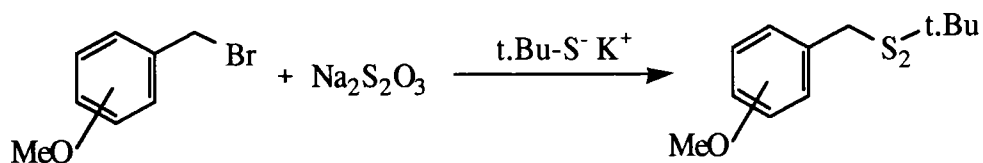
La bromation du composé **35** porteur de la fonction méthoxy en ortho du méthylène, nous a conduit à 71% de produit **42**.



N° 35	N° 42	Rdt : 71%
--------------	--------------	-----------

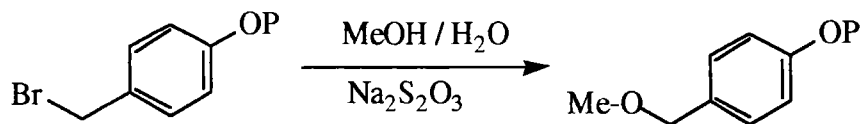
2-5-Application de la méthode A

Nous avons appliqué cette méthode à des composés aromatiques substitués par des groupements méthoxy.



N° 42	position ortho	N° 43	Rdt : 5%
	position <i>para</i>		Rdt : 0%

Nous nous sommes aperçus que dans ce cas, nous n'obtenions pratiquement pas de composé disoufré et que la réaction majoritaire était la solvolysé des réactifs de départ. Ce comportement, nous l'avons aussi observé pour les composés **40** et **41** porteurs d'un groupement siloxane ou ester.



avec P = -Si(Me)₂t.Bu, -C(O)-Ph

2-6-Choix du solvant

Quelques travaux ont été effectués sur l'étude de l'influence du solvant dans la synthèse des sels de Bunte [86, 87]. Nambury [86], en faisant varier les proportions d'eau et de méthanol, a étudié la formation du *S*-benzyl thiosulfate de sodium à partir du chlorure de benzyle. Dans un mélange à 30% d'alcool, le sel de Bunte est isolé avec un rendement de 95%, dans l'eau pure, le rendement chute à 42% et dans le méthanol anhydre, aucune réaction n'est observée. En conséquence, le mélange réactionnel doit être absolument constitué de deux solvants : de l'eau pour dissoudre le thiosulfate de sodium et un solvant organique pour dissoudre le dérivé halogéné, la nécessaire miscibilité des deux solvants permettant le bon déroulement de la réaction.

Dans le même ordre d'idée, Fuchs [88] a étudié la cinétique de formation des sels de Bunte. Les vitesses de réaction de quatre composés ont été étudiées dans deux solvants différents, diglyme / eau et éthanol / eau. Les résultats sont reportés dans le tableau (II-1).

Y-C ₆ H ₄ -CH ₂ -Cl	KD * 10 ³ l. mole ⁻¹ s ⁻¹	KE * 10 ³ l. mole ⁻¹ s ⁻¹	KD / KE
Y =	60% Diglyme	60% éthanol	
NO ₂	26,0	9,61	2,71
Cl	12,0	7,31	1,64
H	7,1	5,35	1,33
(CH ₃) ₂ CH	7,95	8,34	0,95

Tableau (II-1) : Constantes de vitesse d' α chloro toluènes para substitués avec le thiosulfate de sodium

Au vu de ces résultats, il apparaît que pour les substituants attracteurs la réaction est favorisée dans un solvant peu polaire (diglyme) alors que pour le substituant donneur, elle est améliorée dans un solvant polaire (éthanol). En effet, le rapport des constantes KD / KE est supérieur à 1 dans le cas des groupements attracteurs et inférieur à 1 pour le substituant isopropyle. Bien que le mécanisme de formation du sel de Bunte soit identique pour les quatre produits testés, la nature de l'état de transition diffère entre chacun d'eux (figure (II-6)).

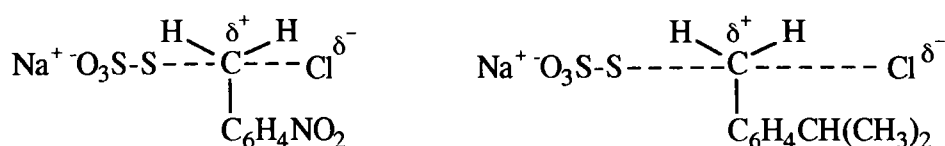


Figure (II-6) : Etats de transition du composé nitré et isopropylique

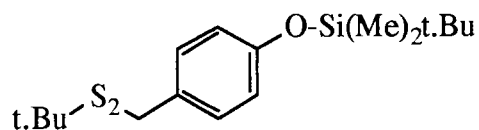
L'état de transition du composé nitré est relativement serré, c'est à dire que les liaisons C-S et C-Cl possèdent un caractère covalent et une répartition diffuse de la charge sur l'ensemble de la molécule n'autorise que très peu de solvation. A l'inverse, l'état de transition du composé isopropylique est caractérisé par des liaisons C-S et C-Cl relativement faibles et une forte solvation.

L'évolution d'un état de transition à l'autre s'effectue essentiellement en fonction du caractère donneur ou attracteur du groupement situé en *para*.

Suite à ces résultats, nous avons suivi la formation du sel de Bunte dans quatre types de solvants. Pour les trois premiers (isopropanol-eau, dioxanne-eau et DMSO), la réaction est réalisée en milieu homogène. Pour le dernier (Catalyse par Transfert de Phase), la réaction est réalisée en milieu hétérogène liquide-liquide. Dans tous les cas, la réaction est suivie par détermination des rendements en produits disoufrés dissymétriques isolés en fin de séquence réactionnelle.

Isopropanol-Eau

Parmi les solvants polaires protonants, nous avons choisi d'utiliser l'isopropanol qui est miscible à l'eau et qui présente une nucléophilie plus faible que celle du méthanol. Dans ces conditions, en utilisant le produit silylé **40**, nous avons isolé 10% de disulfure **44**. Cependant, l'identification des sous-produits montre la présence majoritaire du composé résultant de la solvolysse du produit de départ.



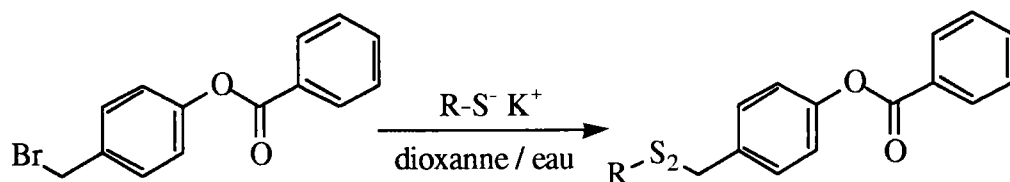
N° **44** Rdt : 10%

Il apparaît donc que l'utilisation d'isopropanol comme solvant n'annule pas la solvolysse du dérivé halogéné de départ.

Dioxanne-Eau

L'utilisation d'un mélange dioxanne-eau permet d'éviter la formation de produits résultants de la solvolysse. En effet, à partir du composé silylé **40**, aucune trace de produit étheré n'est décelée et nous isolons 25% de disulfure dissymétrique dont 10% de silylé **44** et 15% de sulfure déprotégé. Les 75% restants sont essentiellement du dérivé bromé de départ et des sulfures symétriques à parts égales. La déprotection partielle de la fonction hydroxylique nous a amené à renouveler nos essais en utilisant une protection ester.

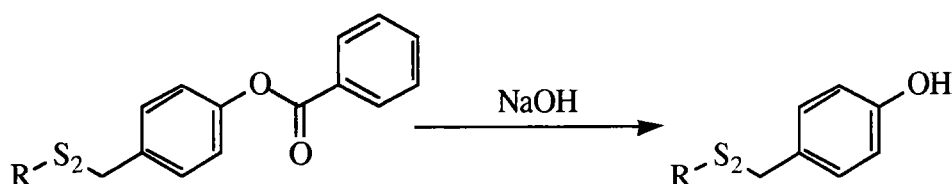
Avec le dérivé bromé **41**, nous avons préparé une série de disulfures dissymétriques où aucune déprotection n'a été observée.



N° **41**

R = t.Bu	N° 45	Rdt : 41%
R = Bz	N° 46	Rdt : 30%
R = Dod	N° 47	Rdt : 44%
R = t.Dod	N° 48	Rdt : 45%

Un traitement basique des disulfures **45** et **46** précédents nous a permis d'isoler les produits **49** et **50** attendus porteurs de la fonction hydroxylique libre avec des rendements de 30 et 35% respectivement par rapport à l'ester.



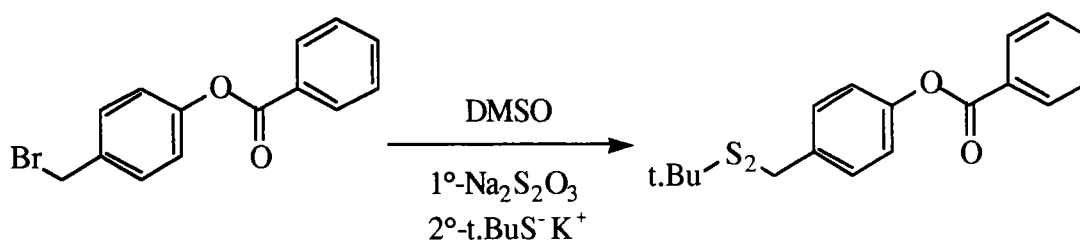
R = t.Bu	N° 49	Rdt : 30%
R = Bz	N° 50	Rdt : 35%

Afin de diminuer les effets négatifs liés à la solvation du nucléophile, nous avons cherché un solvant qui permette la dissolution du thiosulfate de sodium en absence d'eau.

Diméthylsulfoxyde

Le DMSO est le seul solvant organique capable de dissoudre à la fois le thiosulfate de sodium et le dérivé halogéné. De plus, son faible pouvoir solvatant comparé à celui de l'eau et sa forte polarité ne peuvent que favoriser les réactions de substitutions nucléophiles.

Les résultats que nous obtenons à partir du dérivé halogéné **41** protégé par une fonction ester donnent 51% de disulfure dissymétrique **45** et nous n'observons pas dans ces conditions la formation de produits de solvolèse.



N° **41**

N° **45** Rdt : 51%

L'utilisation du DMSO comme solvant réactionnel améliore sensiblement le rendement de la réaction. Contrairement aux solvants précédents, il a pour originalité de mener aux disulfures dissymétriques sans avoir besoin d'éliminer le solvant organique puisque la condensation du thiolate sur le sel de Bunte se déroule *one pot*.

Pour des raisons encore mal expliquées, en présence de la fonction triméthylsiloxane (**4**), nous n'avons isolé que 8% de disulfure dissymétrique.

⇒ Cette méthode sera appelée par la suite *méthode B*.

Catalyse par Transfert de Phase (CTP)

Principe général

La réaction de formation des sels de Bunte s'effectuant habituellement en milieu homogène, procède par un mécanisme de type SN_2 [89]. Dans ces conditions, comme nous l'avons constaté, la réaction est souvent ralentie à cause de la solvation de l'anion [90, 91].

En conséquence, nous avons réalisé des essais complémentaires en utilisant la CTP, connue pour améliorer les réactions du type SN_2 [92]. Cette voie de synthèse s'adresse aux réactions qui se passent entre un sel dissout dans l'eau et une substance dissoute dans un solvant organique en présence d'un catalyseur, dont le rôle est de transférer le nucléophile de la phase aqueuse vers la phase organique où se trouve le substrat à substituer. Les catalyseurs de transfert de phase les plus souvent utilisés sont les sels quaternaires d'ammonium et de phosphonium.

Bien que certains auteurs aient présentés la synthèse de disulfures symétriques par CTP [74, 93], nous rapportons ici pour la première fois la synthèse de disulfures dissymétriques par cette méthode.

Avec un milieu homogène méthanol-eau, nous avons vu que le dérivé halogéné **4** protégé par la fonction triméthylsilyle se détruisait au contact de solvants protiques. Pour des composés benzyliques *para* substitués de groupements diméthyl t.butyl silyloxy et esters, nous avons observé des réactions de solvolysse. C'est durant l'étape de formation des sels de Bunte que se déroulent ces réactions secondaires. L'utilisation de la CTP devrait permettre de les éviter.

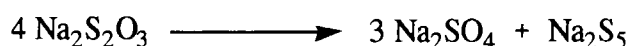
Mise au point de la méthode

Les phases organiques utilisées sont le toluène et le chloroforme. Quant aux catalyseurs, nous avons testé le tétrabutyl ammonium hydrogéné sulfate (A), le chlorure de benzyl triéthyl ammonium (B) et le bromure d'hexadécyl tributyl phosphonium (C).

Nos premiers essais réalisés à partir du catalyseur A, bien que peu satisfaisants, ils nous ont cependant permis de mieux comprendre le mécanisme de la réaction et donc d'envisager l'emploi

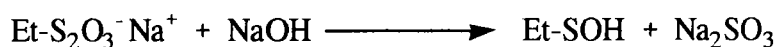
d'autres catalyseurs. Nous notons tout d'abord que l'addition du catalyseur A dans une solution aqueuse de thiosulfate de sodium entraîne une décoloration du milieu réactionnel conséquence de sa dégradation. Un dosage à l'iode [88] du thiosulfate de sodium nous a d'ailleurs confirmé ce phénomène. Malgré cette dégradation rapide du thiosulfate de sodium, nous avons poursuivi la réaction par addition sur la phase aqueuse d'une solution organique renfermant une quantité stochiométrique de dérivé halogéné. En fin de séquence réactionnelle, nous avons récupéré des mono, di et trisulfures symétriques mais aucun sel de Bunte.

La formation de ces sous-produits étant probablement liée au caractère acide que présente le catalyseur A, nous avons tenté des essais similaires avec le catalyseur B neutre. Ce dernier, mis en solution avec du thiosulfate de sodium n'entraîne plus de dégradation du réactif (dosage à l'iode après 15h). Cependant, après une nuit à reflux dans du toluène, nous isolons également des traces de sulfures symétriques en phase organique. Une des raisons pouvant expliquer cette formation de sulfures serait la dégradation du thiosulfate de sodium à la chaleur comme l'ont indiqué Moreau et Rouessac [57], selon la réaction :



La libération progressive de pentasulfure de sodium dans le milieu réactionnel conduit à la formation de dérivés symétriques que nous récupérons finalement.

Pour accroître la réactivité des sels de Bunte, Bändström [94] a montré que la saturation de la phase aqueuse favorisait le *salting out* c'est-à dire le relarguage de la paire d'ions. Les agents de saturation les plus couramment utilisés sont le chlorure de sodium ou la soude. Bien que Milligan et Swan [82] aient rapporté l'obtention de sels de Bunte à pH 8, nous n'avons pas retenu la soude comme agent de saturation car Snyder et Handrick [95] ont indiqué que dans ces conditions, le catalyseur de transfert de phase pouvait se combiner au sel de Bunte et entraîner sa destruction. D'autre part, Milligan et Swan [87] ont montré que les sels de Bunte eux-mêmes pouvaient se décomposer en milieu basique :



Nos essais réalisés dans une phase aqueuse saturée en chlorure de sodium ne montrent aucune amélioration de la réactivité de la paire d'ions. En effet, nous récupérons toujours des sulfures symétriques en phase organique. Cependant, des essais en milieu tamponné à pH 7,2 nous ont tout de même permis d'isoler le sel de Bunte à partir du bromure de benzyl dans le toluène aussi bien en utilisant le catalyseur A que le catalyseur B.

Les essais effectués à partir du catalyseur phosphonium C nous ont permis d'isoler les sels de Bunte à faible température et en absence de sulfures symétriques. Ce catalyseur sera donc retenu pour la suite de notre travail.

Application

En utilisant les mécanismes généralement admis pour les réactions menées par CTP [92], la synthèse des sels de Bunte se déroule de la manière suivante (figure (II-7)) :

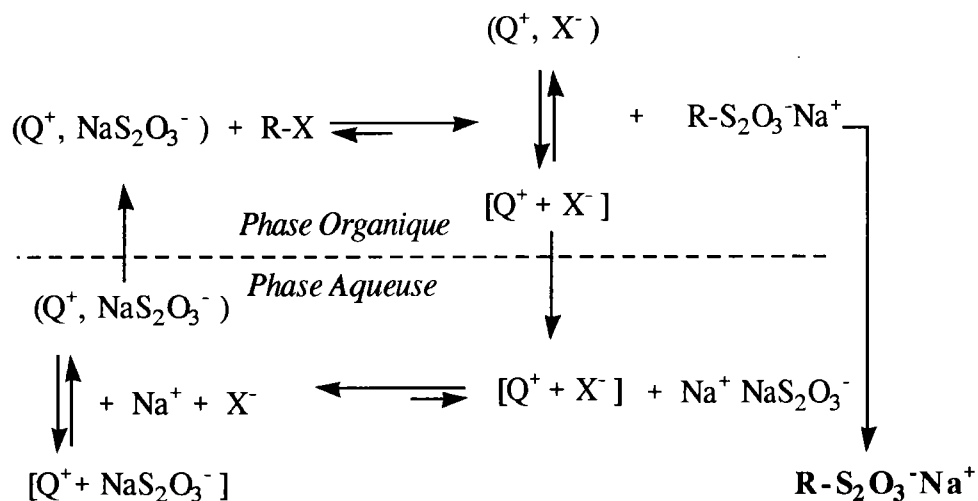
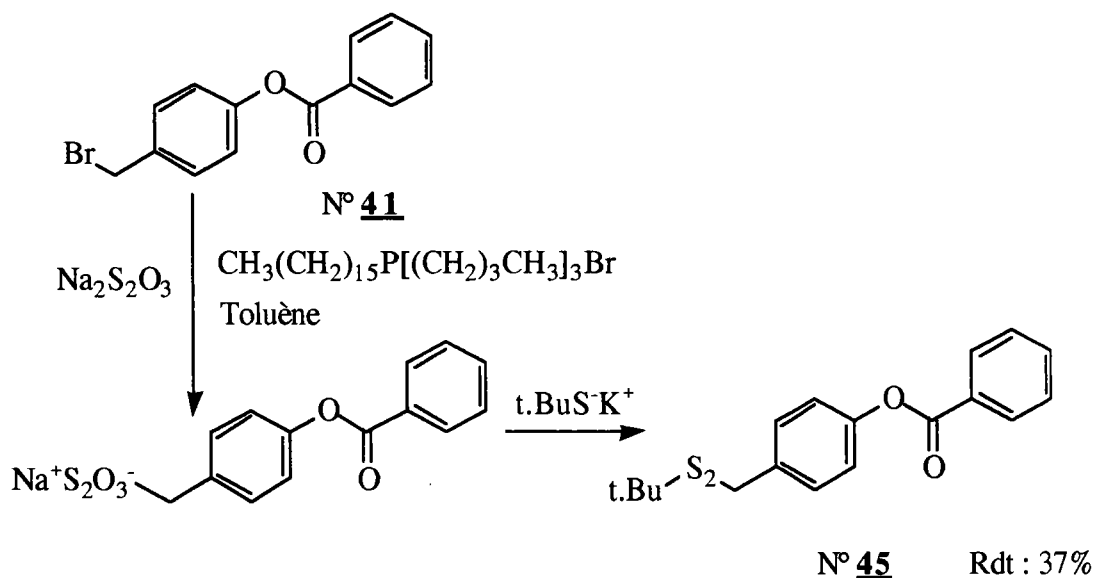


Figure (II-7) : Schéma de la catalyse par transfert de phase appliquée à la synthèse de sels de Bunte

L'agent de transfert se combine avec le thiosulfate de sodium en phase aqueuse pour former une paire d'ions. Cette paire d'ions passe en phase organique et réagit avec le dérivé halogéné pour former l'alkyl thiosulfate qui retourne finalement en phase aqueuse.

En utilisant des conditions de solvants et de catalyseurs préconisées par Landini *et al.* [96] et par Caubère [97], nous avons réalisé la réaction de formation du disulfure **45** à partir du 1-benzoyloxy 4-(bromo méthyl) benzène **41**.



⇒ L'utilisation de la CTP pour préparer les sels de Bunte sera appelée par la suite *méthode C*.

Ces quelques résultats montrent très bien l'importance du milieu réactionnel sur le déroulement d'une réaction de substitution nucléophile. Pour parfaire notre étude de la réaction de formation des sels de Bunte, il était important pour nous d'étudier aussi la réactivité de ce type de composé en fonction de la nature des groupements situés en *para*.

3-INFLUENCE DU GROUPEMENT EN *PARA*

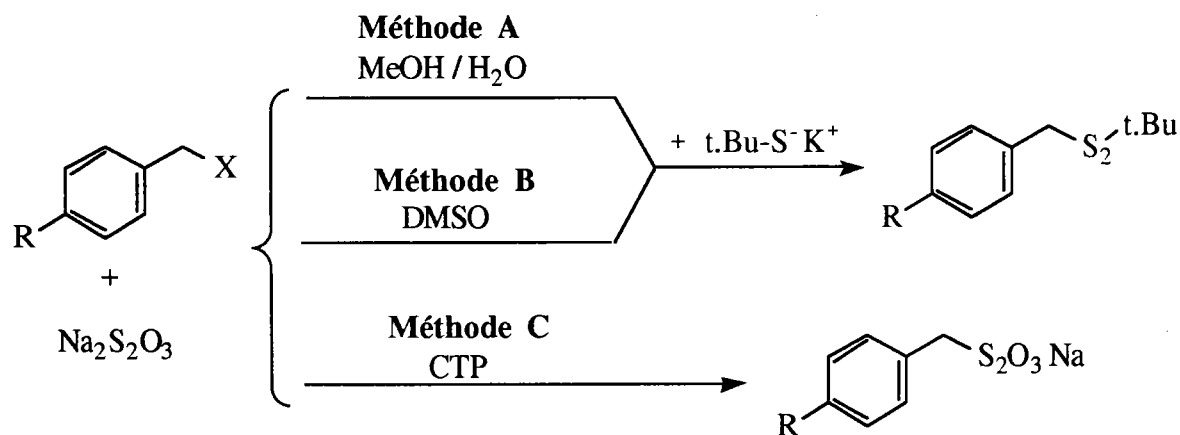
3-1-Présentation générale

Afin de refléter le comportement des composés benzyliques en fonction du caractère donneur ou attracteur d'électrons du substituant fixé en *para*, nous avons mené une étude comparative de leur réactivité dans 3 milieux réactionnels différents (figure (II-8)) :

Méthode A : Milieu homogène méthanol-eau

Méthode B : Milieu homogène DMSO

Méthode C : Milieu hétérogène biphasique toluène-eau et chloroforme-eau



R = H, NO₂, Br, Me, OMe, O-C(O)-Ph

X = Br, Cl

Figure (II-8) : Voies de synthèse utilisées pour la préparation des disulfures et des sels de Bunte

3-2-Résultats

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (II-2) suivant :

Réactif		Disulfures			Sels de Bunte		
		N°	Méthode A	Méthode B	N°	Méthode C	
Gpt. R	Gpt. X		Méthanol-eau	DMSO		Chloroforme	Toluène
H	Br	51	70 (*)	24	56	100	100
NO ₂	Br	52	100	62	57	86	100
Br	Br	53	37 (*)	62	58	56	100
CH ₃	Br	54	68	75	59	-	84
O-C(O)-Ph	Br	45	0	51	-	-	-
H	Cl	51	-	-	56	-	70
NO ₂	Cl	52	-	-	57	-	70
CH ₃	Cl	54	68	-	59	43	45
MeO	Cl	55	0	66	60	46	46

Tableau (II-2) : Synthèse de disulfures selon les méthodes A et B et synthèse de sels de Bunte selon la méthode C. (*) : [86]

Méthode A : Milieu homogène méthanol-eau

Les travaux effectués par Alonso [78] à partir d'halogénures aliphatiques ont permis à l'auteur d'isoler les disulfures dissymétriques correspondants avec de bons rendements (environ 60%). En revanche, nos résultats montrent que pour des halogénures benzyliques *para* substitués, la réactivité est totalement différente et le caractère donneur ou attracteur du groupement situé en *para* influe considérablement sur le rendement de la réaction. En effet, les sulfures **55** et **45** porteurs de groupements méthoxy ou ester ne sont pas isolés et nous notons la formation majoritaire de produits résultants de la solvolysse du dérivé halogéné de départ. Nous arrivons tout de même à préparer le sulfure **54** porteur d'un groupement méthyle avec un rendement de 68%.

De ces résultats, il semble que la présence d'un groupement donneur d'électrons par effet mésomère entraîne majoritairement la formation d'éthers dûs à des réactions de solvolysse.

L'influence du groupement situé en *para* est confirmé par les composés porteurs des groupements nitré et bromé. Pour le composé **53**, il est obtenu avec un rendement de 37%. Dans ce cas, la contribution électronique entraîne une baisse de réactivité du composé halogéné initial. Pour le composé **52**, le dérivé halogéné correspondant n'étant pas soluble dans le milieu homogène méthanol-eau, nous ne pouvons utiliser ce résultat. Pour le composé **53** non substitué en *para*, le rendement reste tout à fait correct à 70%.

Méthode B : Milieu homogène DMSO

Dans ce solvant, nous notons une sensible amélioration des rendements notamment pour les substituants donneurs d'électrons et nous isolons les disulfures attendus sans formation de sous-

produits. En effet, les sulfures **55** et **45** *para* substitués de groupements méthoxy et ester sont obtenus avec des rendements respectivement de 66 et 51%. L'obtention du sulfure **55** *para* substitué du groupement méthyle est aussi amélioré puisqu'il est isolé avec un rendement de 75%.

Pour les groupements attracteurs d'électrons, les rendements atteignent 62% dans le cas des composés **52** et **53** *para* substitués des groupements nitré et bromé.

Méthode C : Milieu hétérogène

- α -halogéno toluènes *para* substitués de groupements attracteurs (NO₂, Br).

Avec des α -bromo toluènes, l'utilisation du toluène, qui est un solvant aprotique peu polaire, conduit à la formation des sels de Bunte **57** et **58** avec des rendements quantitatifs. En revanche, avec le chloroforme légèrement plus polaire, le rendement n'est plus que de 56% pour le dérivé **58** et 86% pour le dérivé **57** même en utilisant des temps de réaction plus importants.

- α -halogéno toluènes *para* substitués de groupements donneurs (Me, MeO).

L'utilisation d' α -chloro toluènes en milieu aprotique conduit aux sels de Bunte **59** et **60** avec des rendements beaucoup plus faibles que ceux observés pour le composé **57** attracteur et cela quelque soit le solvant utilisé (chloroforme ou toluène).

- influence du groupement partant (Br, Cl).

Pour suivre son effet, nous avons effectué une série d'essais dans le toluène. Pour les composés **56**, **57** et **59**, la comparaison des résultats entre les halogénures chlorés et bromés porteurs de substituants identiques montre que ces derniers conduisent toujours aux sels de Bunte avec de meilleurs rendements.

Les conditions de la CTP ne semblent donc pas modifier l'ordre de polarisabilité des halogénures. Le bromure étant connu pour être meilleur groupement partant que le chlorure, il conduit donc en fin de processus réactionnel à la formation du sel de Bunte correspondant avec des rendements plus élevés.

- influence du temps de réaction.

L'obtention des sels de Bunte dans le chloroforme nécessite des temps de réaction plus longs que dans le toluène. La prolongation de ces temps de réaction au-delà de 12h dans le toluène et de 24h dans le chloroforme n'améliore plus les rendements, mais a pour effet de décomposer les alkyls thiosulfates en leurs polysulfures symétriques correspondants.

3-3-Discussion

Les conditions homogènes préconisées par Alonso [78] ne permettent pas d'isoler les composés benzyliques *para* substitués des groupements méthyle et méthoxy. D'autre part,

l'obtention du sulfure correspondant au composé *para* substitué de brome s'effectue avec un rendement modeste. Dans le cas de groupements attracteurs, l'utilisation des conditions homogènes préconisées pour la méthode A ne permet pas d'isoler les produits attendus avec de bons rendements.

A l'inverse, les conditions aprotiques du DMSO stabilisent l'état de transition de la substitution nucléophile tout en évitant les phénomènes de solvolysse du nucléophile. Dans ces conditions, il apparaît de nos résultats que l'obtention des sulfures se déroule avec de bons rendements quelque soit la nature du groupement situé en *para*.

L'utilisation de la CTP nous a permis d'isoler les sels de Bunte des composés *para* substitués de groupements attracteurs avec de meilleurs rendements que ceux substitués de groupements donneurs.

Des travaux de Slator [89] ont montré que la réaction de formation des sels de Bunte suivait généralement une loi du type SN₂. Selon Parker [98], les états de transition intervenants dans cette réaction sont de deux types (figure (II-9)).

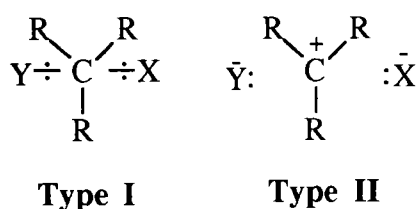


Figure (II-9) : Etats de transition selon Parker [90]

Le type I, appelé "état serré", existe dans le cas où le composé est porteur de groupements attracteurs. La délocalisation des charges électroniques sur l'ensemble de la molécule favorise sa réactivité dans des solvants aprotiques polaires. Cet état de transition entraîne donc une réaction du type SN₂ vraie. A l'inverse, le type II "lâche" est caractéristique d'une molécule substituée de groupements donneurs. La localisation des charges sur les atomes favorise sa réactivité dans des solvants protiques polaires. Dans ce cas, la réaction évolue vers une SN₁.

A ce propos, Brown et Hudson [99] en étudiant la vitesse de solvolysse de chlorure de benzoyle, ont signalé que lorsque les groupements situés en *para* étaient donneurs d'électrons, la réaction n'obéissait plus aux conditions d'une SN₂ mais évoluait vers une SN₁.

De plus, Fuchs [88] puis Ko [100] ont montré clairement que les halogénures benzyliques *para* substitués de groupements méthoxy et isopropyle possédaient des états de transition plus lâches que ceux du composé *para* substitué d'un groupement nitré.

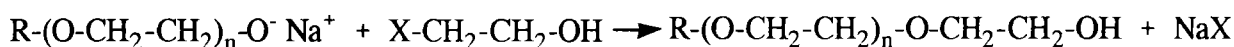
Les résultats que nous obtenons sur nos molécules sont en accord avec ceux de Parker [98] qui montrent que, suivant la nature des groupements situés en *para* de la molécule, l'état de

transition évolue vers une structure de type 1 ou de type 2. Ainsi, les composés *para* substitués de groupements donneurs conduisent plus facilement aux sels de Bunte dans un milieu homogène alcool-eau puisqu'ils passent par un état de transition du type 2. En revanche, les composés *para* substitués de groupements attracteurs évoluant par un état de transition de type 1, voient leur réactivité accrue dans les solvants aprotiques. C'est en effet ce que nous observons pour les composés **57** et **58** qui, dans les conditions de la CTP (solvants aprotiques), conduisent aux sels de Bunte avec des rendements quantitatifs en passant par des états de transition serrés.

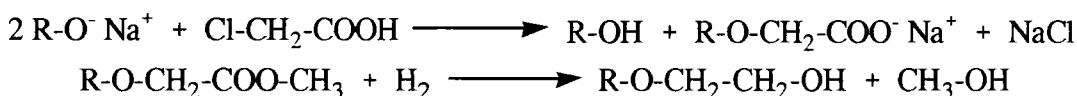
4-BRANCHEMENT DE MOTIFS ÉTHOXYLÉS

Les méthodes de préparation des produits polyéthoxylés peuvent être de plusieurs types [101] :

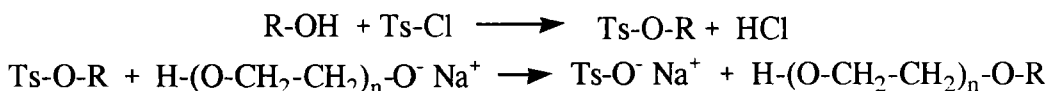
a) à partir d'un alcoolate polyéthoxylé et d'une halohydrine



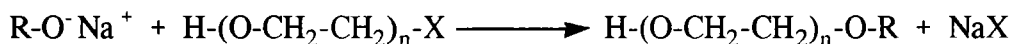
b) à partir d'un alcoolate et d'un acide monochloroacétique



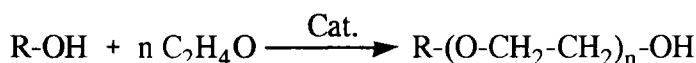
c) par réaction d'un alcool *para* toluènesulfonate et d'un dérivé monosodé d'éthylène glycol



d) par substitution d'un dérivé halogéné par un alcoolate



e) à partir d'un alcool et d'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur

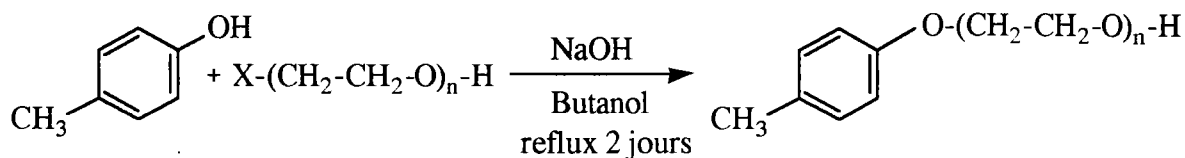


Nous avons retenu les méthodes d et e qui présentent l'avantage d'être facilement applicables en milieu industriel.

4-1-Substitution d'un dérivé halogéné par un alcoolate

La première méthode permet d'accéder à des composés à longueur de chaînes éthoxylées déterminée. Le branchement des motifs polyéthoxylés s'effectue par condensation d'halohydrines sur des alcoolates. Nous avons adapté les travaux de Lohr et Vogtle [102] en utilisant le *para*-

crésol comme réactif de départ et des halohydrines disponibles dans le commerce à 1, 2 et 3 motifs éthoxylés.



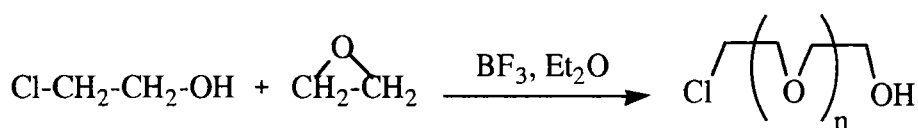
$n = 1$ N° **61** Rdt : 50%
 $n = 2$ N° **62** Rdt : 30%
 $n = 3$ N° **63** Rdt : 15%

Les essais que nous avons réalisés nous ont montré que cette réaction conduisait aux produits attendus avec des rendements modestes. Ils ont ensuite été protégés selon les voies usuelles en vue de leur bromation ultérieure (tableau (II-3)).

N°	Produits	Rdt (%)
98	CH ₃ -Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -O-Si(Me) ₃	78
65	CH ₃ -Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -O-Si(Me) ₂ t.Bu	51
66	CH ₃ -Ph-O-CH ₂ -CH ₂ -O-CO-Ph	39
67	CH ₃ -Ph-O-(CH ₂ -CH ₂) ₂ -O-CO-Ph	46

Tableau (II-3) : Protection de la fonction hydroxylique

L'utilisation de chlorhydrines commerciales ne permet pas l'application de cette méthode d'éthoxylation à des composés polyéthoxylés à nombre de motifs élevé. Pour préparer des halohydrines possédant un plus grand nombre de motifs éthoxylés, il est possible de polymériser de l'oxyde d'éthylène sur une halohydrine commerciale [103, 104]. Cependant, cette voie de synthèse conduit à un mélange de chlorhydrines difficilement purifiables et possédant un nombre de motifs éthoxylés variable.



Une autre méthode proposée récemment par Gartiser [105] consiste à activer une fonction d'un glycol de manière sélective sous forme de sel d'oxyphosphonium (figure (II-10)). Cependant, cette voie de synthèse s'applique difficilement à des diols de longueur de chaîne supérieure à 6 motifs.

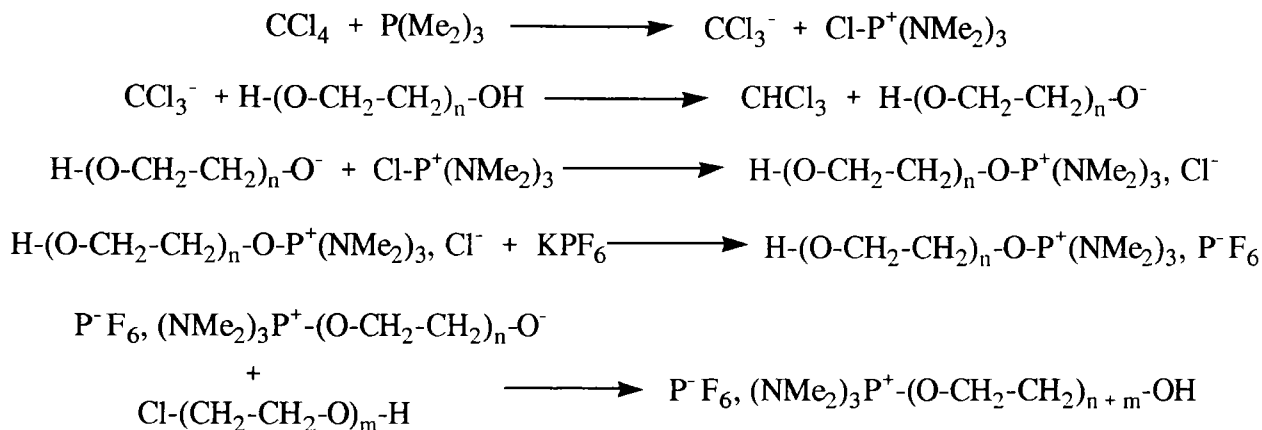


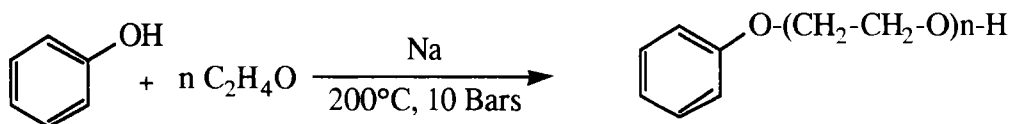
Figure (II-10) : Protection sélective d'un glycol

Etant donné les difficultés rencontrées pour préparer les composés à longueur de chaîne éthoxylée définie et la limitation apportée par le manque d'halohydrines de longueur supérieure à trois motifs, nous nous sommes tournés vers la seconde méthode consistant à polymériser de l'oxyde d'éthylène.

4-2-Utilisation d'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur

La polymérisation d'oxyde d'éthylène par catalyse est l'une des méthodes les plus employées industriellement pour préparer des tensioactifs non ioniques. Cette réaction conduit à des produits dont la distribution statistique de la longueur de la chaîne éthoxylée suit une courbe de Gauss. La méthode couramment utilisée consiste à polymériser l'oxyde d'éthylène en présence d'une quantité catalytique de base. Il est aussi possible d'utiliser une catalyse acide mais de nombreux sous-produits sont isolés en fin de réaction tels que des polyéthylènes glycols, du dioxanne et du 2-méthyl dioxolane [106]. Nous avons donc tout naturellement opté pour la catalyse basique.

Des travaux effectués par Satkowski et Hsu [107] ont montré que la nature de la base utilisée et la température du milieu réactionnel étaient des paramètres déterminants pour la réaction. Ainsi, les auteurs ont mentionné que les catalyseurs du type carbonates de potassium et de sodium étaient inefficaces à 200°C. Pour nos produits, nous avons choisi d'utiliser le sodium comme catalyseur de la réaction. Nous avons alors appliqué la méthode de Miller *et al.* [108].



Des travaux réalisés par Wrigley *et al.* [109] ont montré que les vitesses de polymérisation d'oxyde d'éthylène étaient différentes suivant que le composé était acide ou non (figure (II-11)). Ainsi, les auteurs ont remarqué que pour l'octadécanol, la consommation d'oxyde l'éthylène était linéaire. En revanche, pour l'acide stéarique, il y a déjà consommation d'une mole d'oxyde d'éthylène avant la polymérisation.

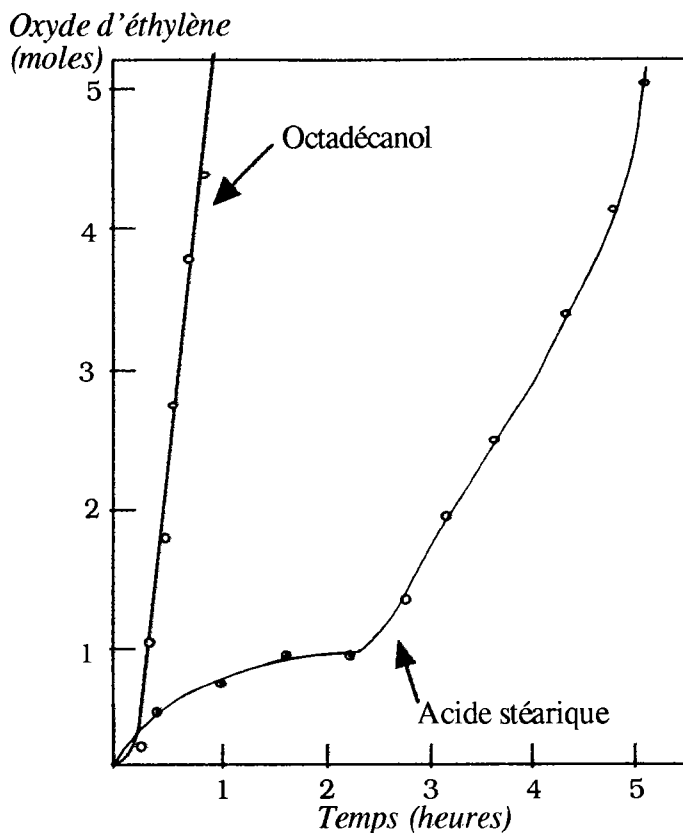
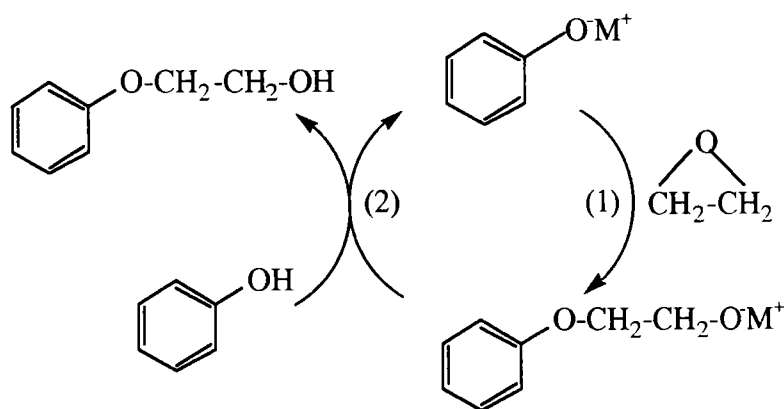
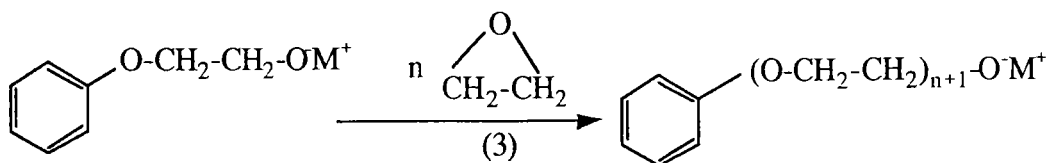


Figure (II-11) : Vitesse de polyéthoxylation de l'acide stéarique et de l'octadécanol à 185°C [109]

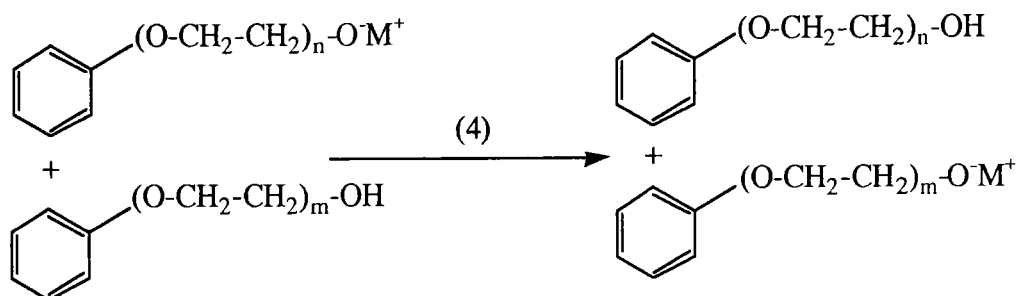
D'une manière générale, l'étape déterminante est celle de l'attaque du nucléophile sur le cycle époxyde (étape 1). La vitesse de la réaction dépendant des concentrations en phénolate et en oxyde d'éthylène, c'est une substitution nucléophile du second ordre. Dans le cas de produits phénoliques, le processus est identique à celui observé pour l'acide stéarique [108]. L'acidité du phénol étant supérieure à celle du phénoxyéthanol, un processus rapide d'échange protonique intervient ensuite entre ces deux molécules (étape 2) à l'issue duquel, il ne restera plus que du phénoxyéthanol. Les étapes ultérieures ne débuteront qu'à partir du moment où il ne restera plus de phénol disponible.



La polymérisation de l'oxyde d'éthylène sur le phénoxyéthanolate s'effectue ensuite par une succession de réaction d'ouverture de cycles époxydes (étape 3).



Chaque addition d'oxyde d'éthylène intervient alors cinétiquement avec la même probabilité puisque des échanges protoniques peuvent intervenir entre composés de même acidité (étape 4).



Cette méthode s'applique rigoureusement de la même manière pour le *para*-crésol qui nous intéresse et nous avons isolé le produit **64** avec des rendements quantitatifs.

Le nombre moyen de motifs est déterminé à l'aide du spectre de RMN ^1H par étude du rapport des aires entre le groupement méthyle à 2,1 ppm et le massif correspondant aux motifs éthoxylés à 4 ppm. La répartition statistique des motifs éthoxylés est estimée par analyse des chromatogrammes obtenus par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (figures (II-12) et (II-13)).

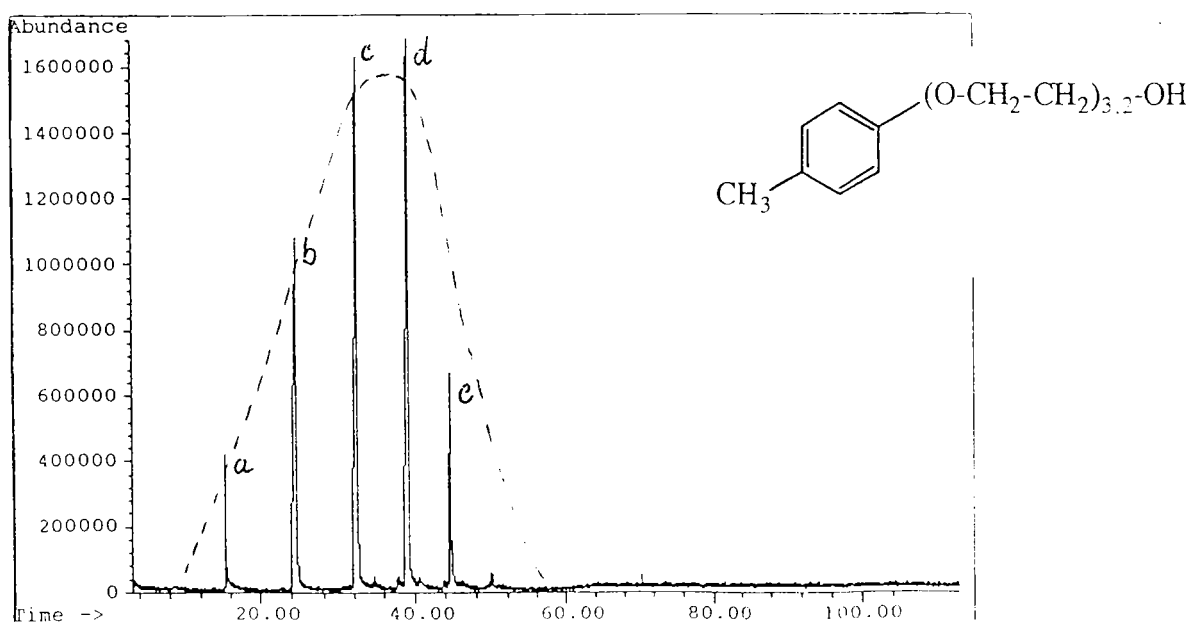
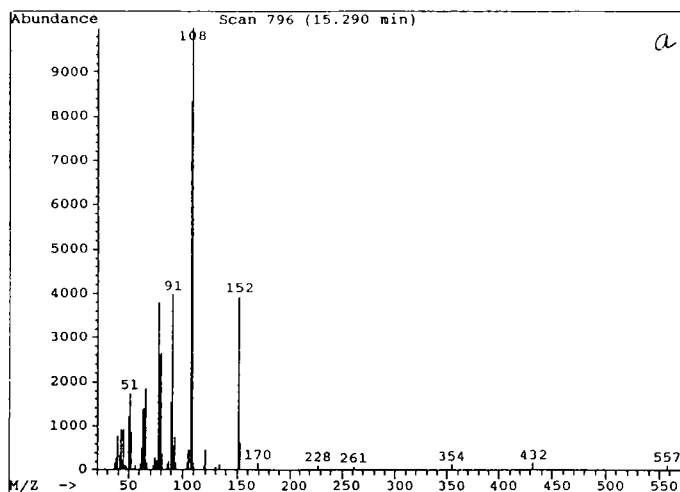
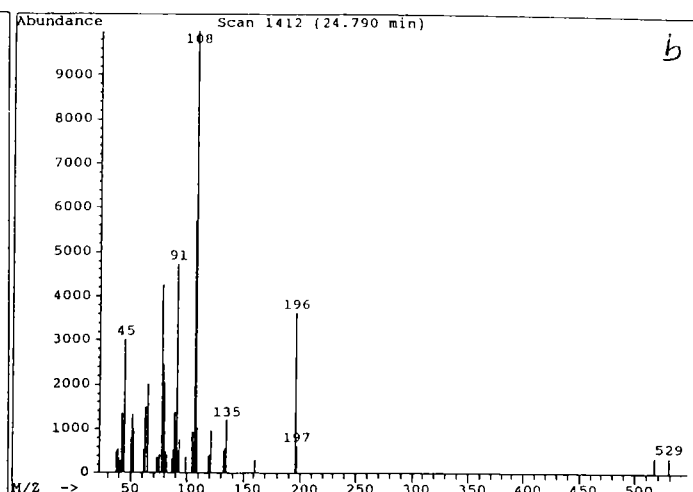


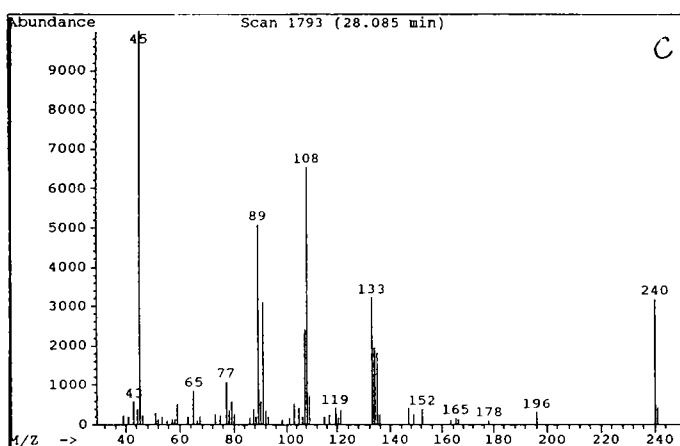
Figure (II-12) : Chromatogramme du *para*-crésol polyéthoxylé



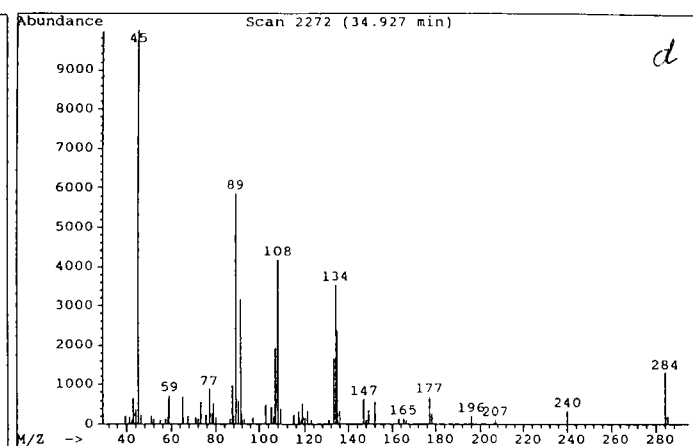
CH3-Ph-O-CH2-CH2-OH



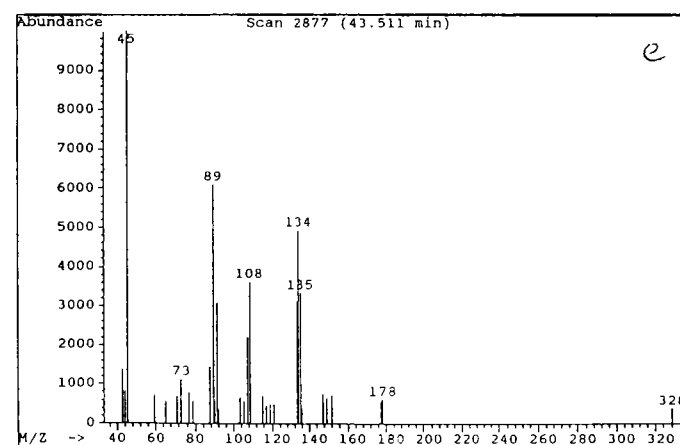
CH3-Ph-(O-CH2-CH2)2-OH



CH3-Ph-(O-CH2-CH2)3-OH



CH3-Ph-(O-CH2-CH2)4-OH

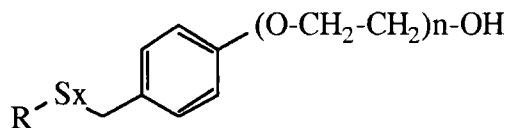


CH3-Ph-(O-CH2-CH2)5-OH

Figure (II-13) : Spectres de masse des différents composés polyéthoxylés

4-3-Synthèse de sulfures polyéthoxylés

Nous avons exploité les deux méthodes (condensation d'halohydrines et polymérisation d'oxyde d'éthylène) pour préparer les produits soufrés polyéthoxylés.



En utilisant la méthode de condensation d'halohydrines, nous avons isolé les produits rassemblés dans le tableau (II-4).

N°	Groupement	Atome de soufre	Motifs éthoxylés	Rendement
	R	x	n	%
68	t.Nonyle	1	1	25
69	t.Butyle	1	1	26
70	t.Butyle	1	2	20

Tableau (II-4) : Monosulfures polyéthoxylés par condensation d'halohydrines

Les monosulfures obtenus par la méthode de polymérisation d'oxyde d'éthylène sont rassemblés dans le tableau (II-5).

N°	Groupement	Atome de soufre	Motifs éthoxylés	Rendement
	R	x	n	%
71	Dodécyle	1	2,1	35
70	t.Butyle	1	2	20
72	Benzyle	1	1,5	75
73	Benzyle	1	2	84
74	Benzyle	1	3,5	65
75	Benzyle	1	4,8	63
76	Benzyle	1	5,4	63
77	Phényle	1	1,5	46

Tableau (II-5) : Monosulfures polyéthoxylés par polymérisation d'oxyde d'éthylène

Il faut noter qu'une autre voie de synthèse est possible. Elle consiste dans un premier temps à polymériser l'oxyde d'éthylène sur le *para*-crésol et dans un deuxième temps à former le sulfure (figure (II-14)).

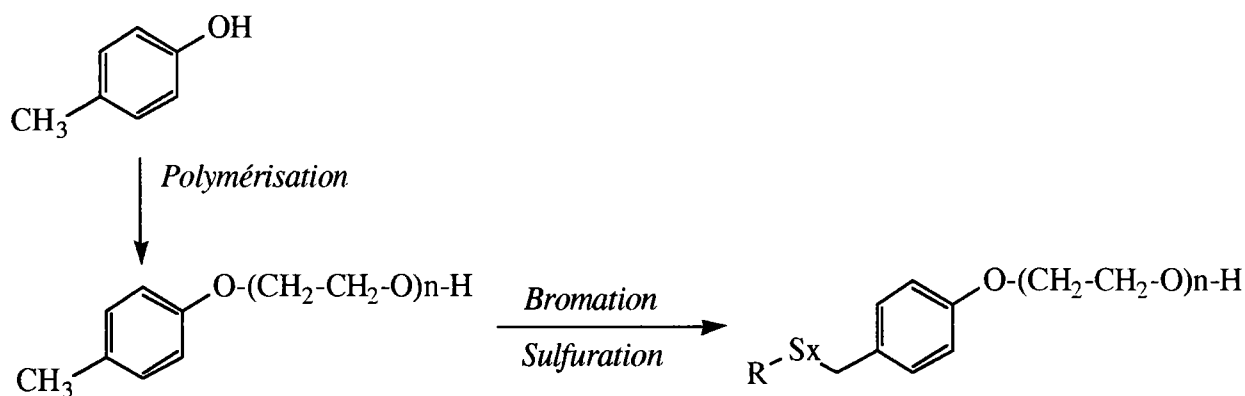


Figure (II-14) : Synthèse des composés monosoufrés par polymérisation d'oxyde d'éthylène puis par sulfuration

Cette autre voie de synthèse présente l'avantage d'éviter l'étape de protection de la fonction hydroxylique. En revanche, le principal défaut est que la synthèse des sulfures s'effectue sans étape intermédiaire de purification. En effet, la greffe des motifs éthoxylés intervenant dans la première étape, il est impossible d'effectuer une purification ultérieure des produits sur colonne sans risque de modifier la proportion statistique des produits polyéthoxylés. Dans ces conditions, les produits finalement obtenus contiennent une faible proportion de sulfures symétriques (20%).

Nous avons particulièrement appliqué cette autre voie de synthèse à la préparation des composés disoufrés (tableau (II-6)).

N°	Groupement	Atome de soufre	Motifs éthoxylés	Rendement
	R	x	n	%
78	Benzyle	2	1,5	70
79	Benzyle	2	3	65
80	Benzyle	2	4,2	73
81	Benzyle	2	4,8	57
82	Benzyle	2	7,5	82
83	t.Dodécyle	2	2,9	59
84	t.Butyle	2	1	66
85	t.Butyle	2	2	52

Tableau (II-6) : Disulfures polyéthoxylés par polymérisation d'oxyde d'éthylène

5-CONCLUSION

L'étude rétro synthétique des produits soufrés éthoxylés que nous voulons préparer nous a conduit à envisager deux voies de synthèse pour les monosulfures (figure (II-15)). La voie A n'ayant pas donné de résultats satisfaisants (figure (II-16)), nous nous sommes concentrés particulièrement sur la préparation des monosulfures selon la voie B. Elle consiste en une série d'étapes réactionnelles simples à partir du *para*-crésol comme produit de départ (figure (II-16)). La succession des étapes de protection de la fonction hydroxylique, bromation du méthylène aromatique, thioalkylation et éthoxylation conduit aux produits attendus avec des rendements tout à fait corrects.

Alors que la synthèse des monosulfures ne nous a posé aucun problème particulier, la préparation des homologues disoufrés s'est avérée beaucoup plus délicate. En effet, les difficultés rencontrées lors de la préparation des thiols benzyliques nous ont conduit à choisir la méthode de Footner. L'application de cette méthode à nos composés nous a conduit à étudier leur réactivité en fonction de la nature du groupement protecteur, du solvant de réaction et du groupement situé en *para* (figure (II-17)).

Nature du groupement protecteur

Nos premiers essais réalisés dans le milieu homogène méthanol-eau (méthode A) préconisé par Footner nous ont conduit à travailler avec différents groupements protecteurs de la fonction hydroxylique libre (figure (II-17)). Avec une protection triméthyl silyle, le dérivé bromé s'est détruit et toute réaction ultérieure s'est donc avérée impossible. En revanche, avec les protections diméthyl t.butyl silyle, méthyle et ester benzoïque, la destruction du dérivé bromé n'est plus observée mais une réaction de solvolysse l'emporte sur celle de substitution par le thiosulfate de sodium.

Nature du solvant de réaction

Nous avons montré que les composés silylés étaient sensibles au caractère protique du solvant et que les conditions de la méthode A ne permettaient pas d'accéder aux produits attendus. Bien que l'utilisation du dioxane améliore les rendements de cette réaction, nous les avons sensiblement optimisés en utilisant le DMSO (méthode B) (figure (II-17)). L'application de la CTP (méthode C) à cette synthèse permet la préparation des disulfures dissymétriques. Ces deux méthodes (B et C) permettent la synthèse des sels de Bunte intermédiaires et des disulfures avec de meilleurs rendements que ceux observés en milieu homogène méthanol-eau (méthode A).

Influence du groupement en para

Nous avons étudié la réactivité de différents composés *para* substitués de groupements donneurs ou attracteurs d'électrons dans les conditions de réaction A, B et C (figure (II-18)). Nous avons montré que dans les conditions de la méthode A, les disulfures *para* substitués de groupements donneurs d'électrons ne pouvaient être isolés car les réactions de solvolysse étaient largement prédominantes. De plus, dans ces conditions, les composés porteurs de groupement

attracteurs étaient obtenus avec de très faibles rendements. L'utilisation du DMSO comme solvant de réaction nous a permis d'isoler les sulfures correspondants aux produits substitués de groupements donneurs ou attracteurs avec de bons rendements. L'utilisation de la CTP nous a permis d'isoler les sels de Bunte des composés *para*substitués de groupements attracteurs avec de bien meilleurs rendements que ceux obtenus avec le milieu réactionnel de la méthode A.

Le branchement des motifs éthoxylés sur les composés soufrés précédents a été effectué en utilisant deux méthodes : l'utilisation d'halohydrines ou la polymérisation d'oxyde d'éthylène (figure (II-19)). La non disponibilité d'halohydrines à plus de trois motifs éthoxylés nous a conduit à utiliser préférentiellement l'oxyde d'éthylène car cette méthode permet le branchement d'un grand nombre de motifs éthoxylés avec de très bons rendements.

L'utilisation du DMSO comme solvant de réaction et la Catalyse par Transfert de Phase comme voie de synthèse de disulfures dissymétriques ont fait l'objet de deux publications à Tetrahedron Letters [110] et à Sulfur Letters [111].

Deux brevets ont été déposés par Sollac en ce qui concerne les molécules elles-mêmes [112] et la synthèse des disulfures dans du DMSO [113].

Ces documents sont fournis en annexes I et II.

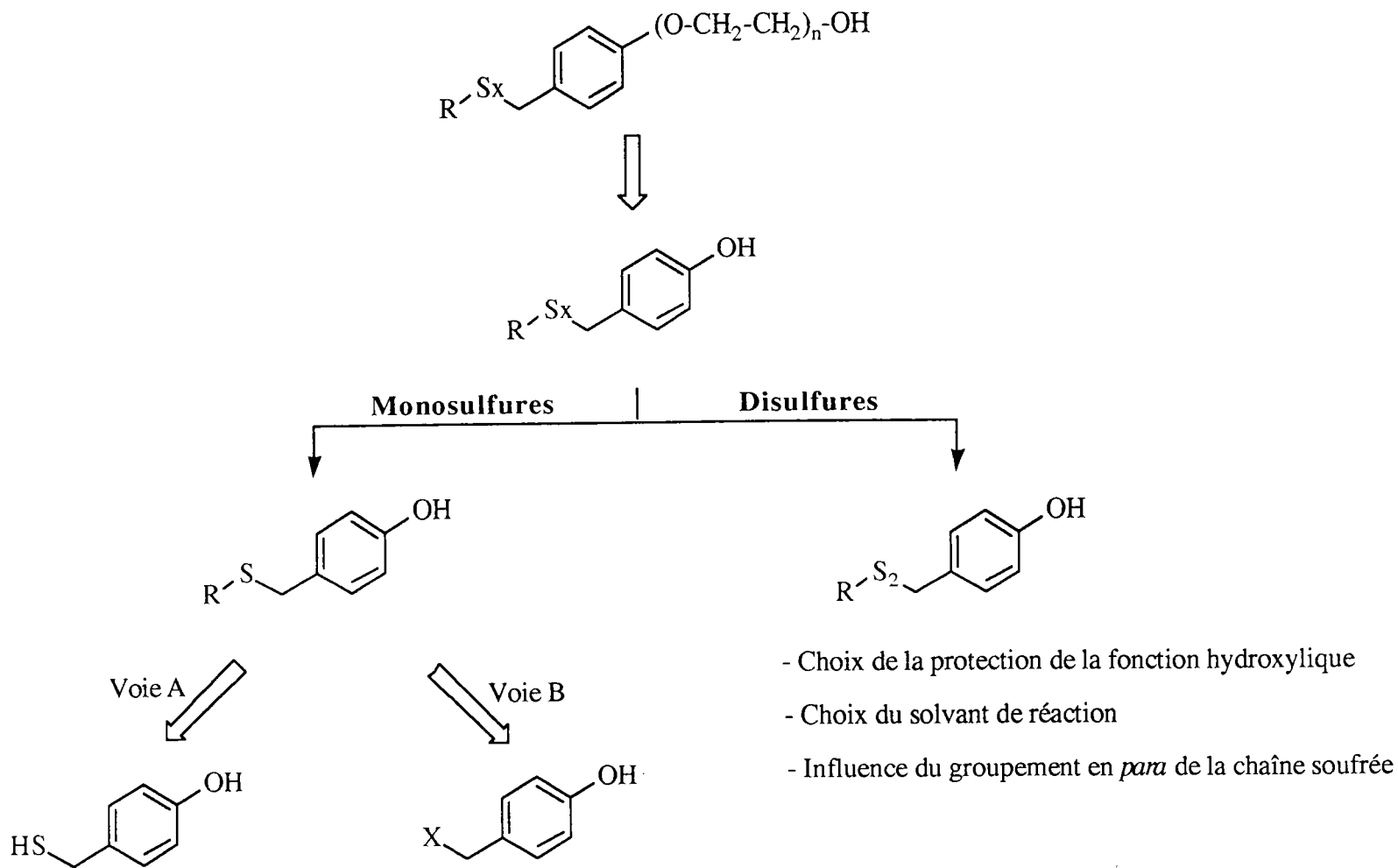
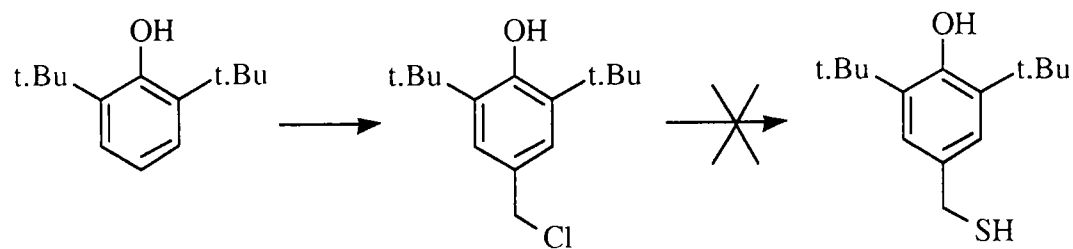
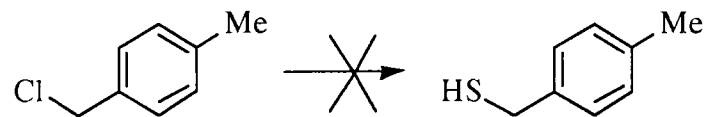


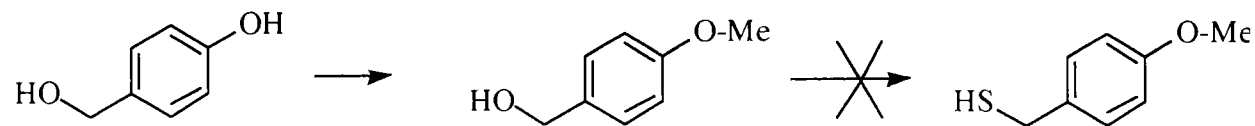
Figure (II-15) : Schéma général de rétrosynthèse des mono et disulfures

Voie A

Traitement par la thiourée :



Traitement par le réactif de Lawesson :



Voie B

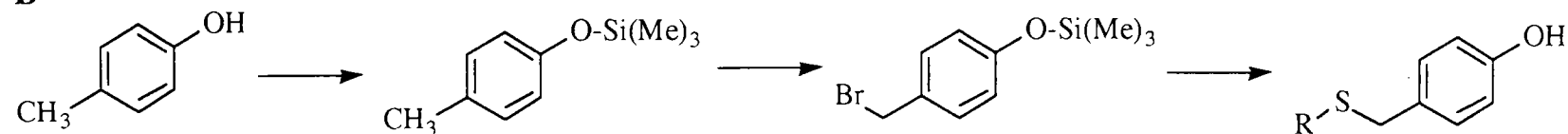
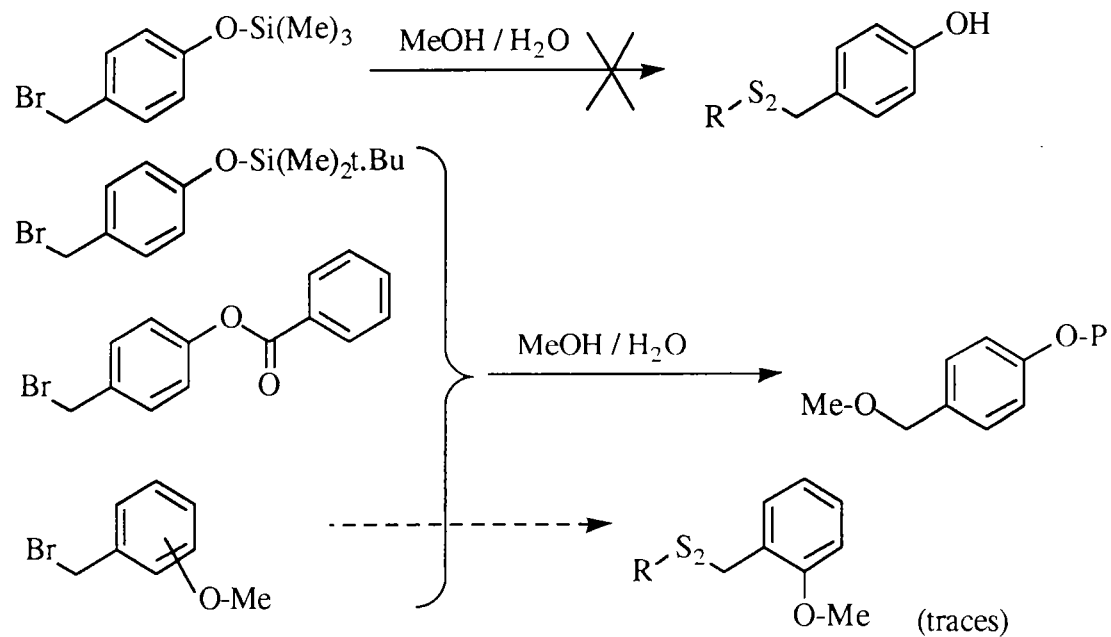


Figure (II-16) : Résumé des voies A et B

Choix du mode de protection :



Choix du solvant de réaction :

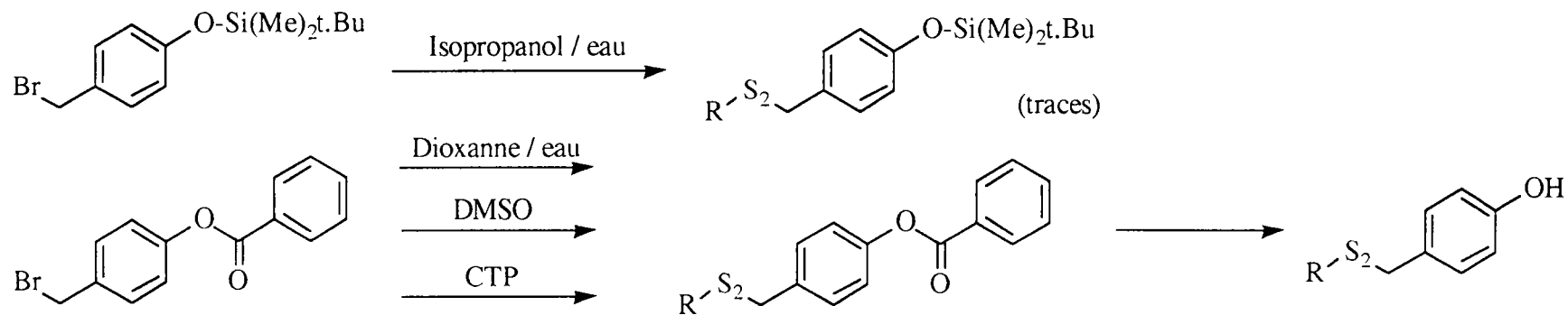


Figure (II-17) : Choix du mode de protection et du solvant de réaction

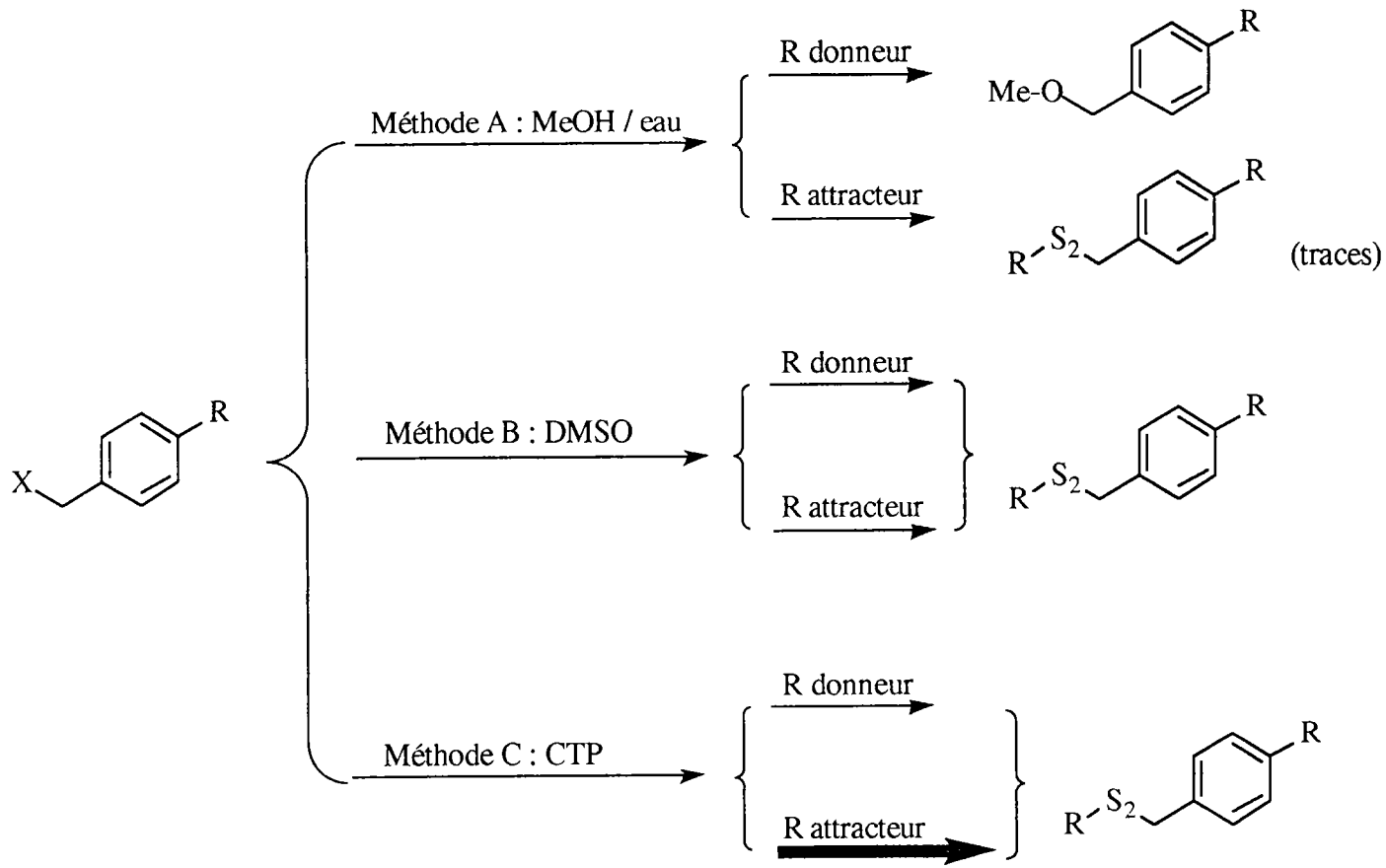
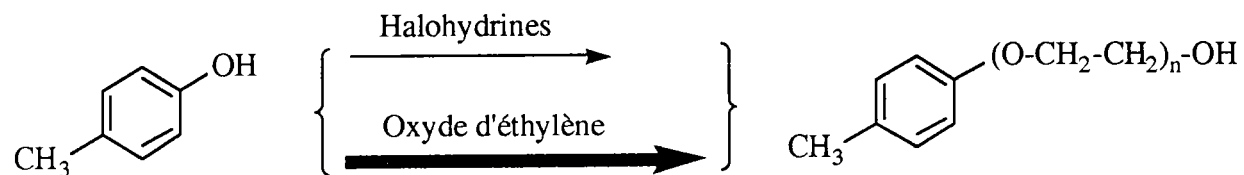
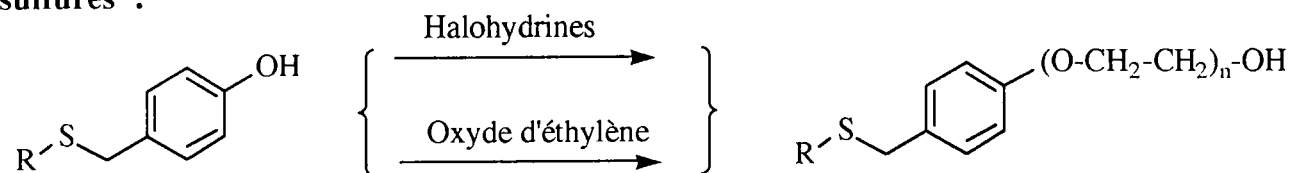


Figure (II-18) : Influence du groupement en para de la chaîne soufrée



Monosulfures :



Disulfures :

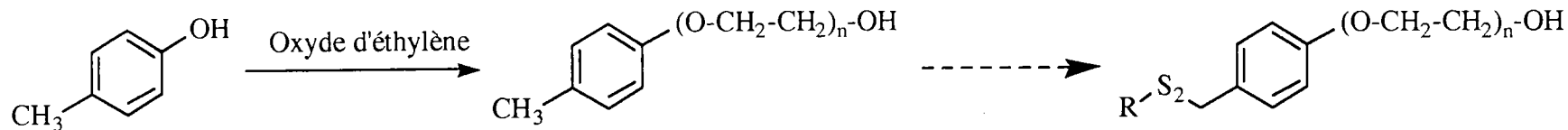


Figure (II-19) : Ethoxylation par condensation d'halohydrines et polymérisation d'oxyde d'éthylène

1-CHOIX DES MACHINES D'ESSAI

Afin de déterminer les propriétés extrême-pression et tensioactives de nos produits, nous avons choisi d'effectuer un test permettant de caractériser leurs capacités de charge et une détermination de la stabilité de l'émulsion par mesure de la répartition des micelles d'huile.

1-1-Tribomètre

Le tribomètre qui a été utilisé pour effectuer les essais de capacité de charge est une machine quatre billes. Cette machine est la plus répandue dans les laboratoires de recherche sur les lubrifiants, elle permet de caractériser et de classer ces derniers en fonction de leurs propriétés de capacité de charge dans des conditions d'utilisation prédéterminées et fixées par des méthodes normalisées. D'autres tribomètres tels que la FZG, la Timken peuvent être utilisés mais ils simulent plutôt des mouvements d'engrenage des boîtes de vitesses et des ponts arrières automobiles.

Présentation de la machine quatre billes

La machine utilisée est une quatre billes fonctionnant en régime élasto-hydrodynamique-rugueux (E.H.R.D.) et caractéristique d'un contact hertzien ponctuel (glissement pur, très fortes contraintes). Seule la machine quatre billes reproduit les pressions de laminage d'où ce choix préférentiel.

La machine d'essai comporte quatre billes en acier à roulement disposées en tétraèdre à l'intérieur d'une coupelle contenant l'huile à étudier, la bille supérieure sur laquelle on applique des charges croissantes tourne sur les trois autres fixes (figure (III-1)). A mesure que la machine tourne, les billes inférieures s'usent. L'empreinte laissée sur ces trois billes est ensuite mesurée à l'aide d'un microscope.

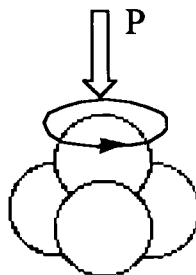


Figure (III-1) : Disposition des billes dans la coupelle

Les pressions testées sont égales ou supérieures à celles du laminage et les temps de séjour dans l’empreinte sont voisins, cela explique le choix effectué.

Mesures effectuées habituellement en huile pure

L’essai “extrême-pression” renseigne sur la résistance d’un lubrifiant aux fortes charges. La norme ASTM D278 371 généralement utilisée consiste à appliquer des charges variables pendant une durée de dix secondes sur les billes plongées dans l’huile pure. Après chaque séquence de charge, le diamètre d’empreinte mesuré sur les billes inférieures permet de déterminer la charge de grippage et la charge de soudure. Le diagramme d’usure typique obtenu en fonction de la charge appliquée sur l’huile montre quatre évolutions nettes des diamètres d’usure (figure (III-2)) :

- à faibles charges, les diamètres d’usure sont très faibles, la zone est dite de non grippage,
- lorsque la charge augmente, le grippage commence avec augmentation rapide du diamètre d’empreinte,
- ensuite, intervient une brève période durant laquelle les diamètres d’usure se stabilisent,
- puis enfin, lorsque l’usure est vraiment trop forte, la soudure des billes intervient.

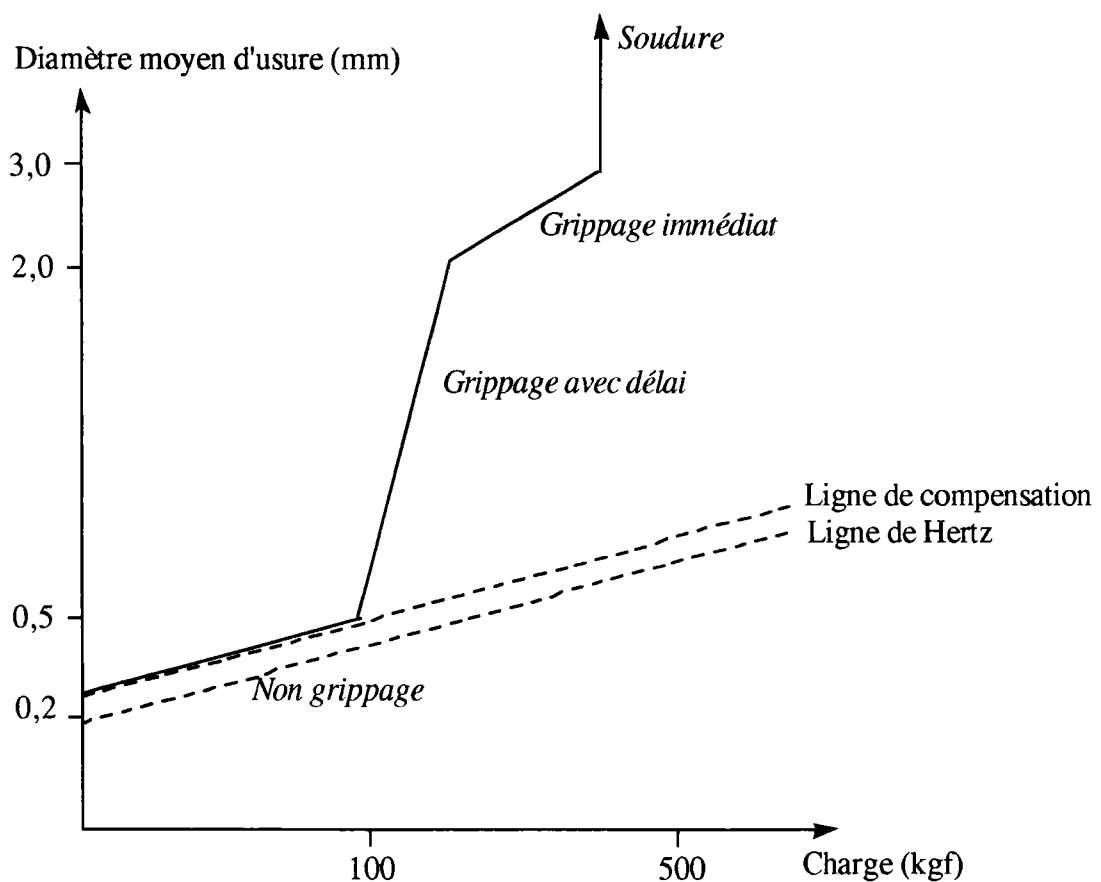


Figure (III-2) : Diagramme d’usure des billes testées sur machine quatre billes en huile pure

L’essai “quatre billes usure” permet d’évaluer les propriétés anti-usure du film lubrifiant interposé entre deux surfaces en mouvement (norme NF.E. 48-617).

Le test consiste à appliquer une charge de 40 kgf sur les billes pendant une durée d'une heure. Le diamètre d'usure résultant est d'autant plus faible que le film est résistant et anti-usure.

Mise au point du protocole d'étude

L'application du test quatre billes à l'étude d'émulsions n'est pas encore appliquée systématiquement au laboratoire des lubrifiants de Sollac, il nous a donc fallu mettre au point un protocole d'étude. Les charges généralement requises pour les tests en huiles pures n'ont pu être utilisées dans le cas d'émulsions et nous avons donc adapté une gamme évoluant progressivement de 10 en 10 kgf jusqu'à la soudure des billes.

Des essais de détermination des propriétés AU d'un lubrifiant testé en émulsion nous ont montré que les émulsions pouvaient évoluer durant la période préconisée par la norme (1 heure). En effet, les diamètres d'usure déterminés dans ces conditions ne sont pas du tout reproductibles car les émulsions "se cassent" durant la période du test. Dans ces conditions, et après accord de la Sollac, nous avons volontairement choisi d'abandonner la détermination du caractère AU de nos produits et nous nous sommes focalisé uniquement sur les propriétés EP.

A partir de produits soufrés commerciaux vendus pour leurs propriétés EP (dibenzyl et di-t-butyl disulfures), nous avons effectué des mesures en émulsion de ces produits en faisant varier progressivement la charge. Nous nous sommes aperçus que durant la phase de non grippage, c'est à dire à faible charge, nos empreintes ne suivaient pas la ligne de Hertz et fluctuaient d'une mesure à l'autre. D'autre part, nous avons constaté que la phase de grippage avec délai était quasiment inexistante et que le passage à la soudure intervenait immédiatement après le grippage. Dans ces conditions, nous nous sommes limités à la détermination de la charge de grippage (obtention d'un diamètre d'usure inférieur à 1 mm) et de la charge de soudure qui se sont révélées reproductibles. La répétitivité de nos mesures s'applique avec une erreur de 10 kgf.

1-2-Contrôle de la taille des particules

La pratique industrielle montre que la stabilité des émulsions employées est un paramètre essentiel de la lubrification en laminage. La mesurer, c'est se trouver confronté à deux problèmes :

- mesurer une répartition de gouttelettes dispersées dans un liquide,
- mesurer un phénomène dynamique qui évolue dans le temps.

Les deux méthodes les plus usuelles pour déterminer la stabilité d'une émulsion de manière quantitative sont la mesure de la répartition granulométrique de la taille des gouttelettes de l'émulsion et la détermination de l'indice de stabilité de l'émulsion (ESI) [31].

Des travaux réalisés par Valkenburg et Kruijer en 1992 [48] ont montré que la stabilité d'une émulsion pouvait être associée à la taille des gouttelettes d'huile. Vucich et Vitellas [10] confirment cette hypothèse en proposant une corrélation entre la taille des gouttelettes et le temps moyen de déstabilisation (noté t_m) (figure (III-3)).

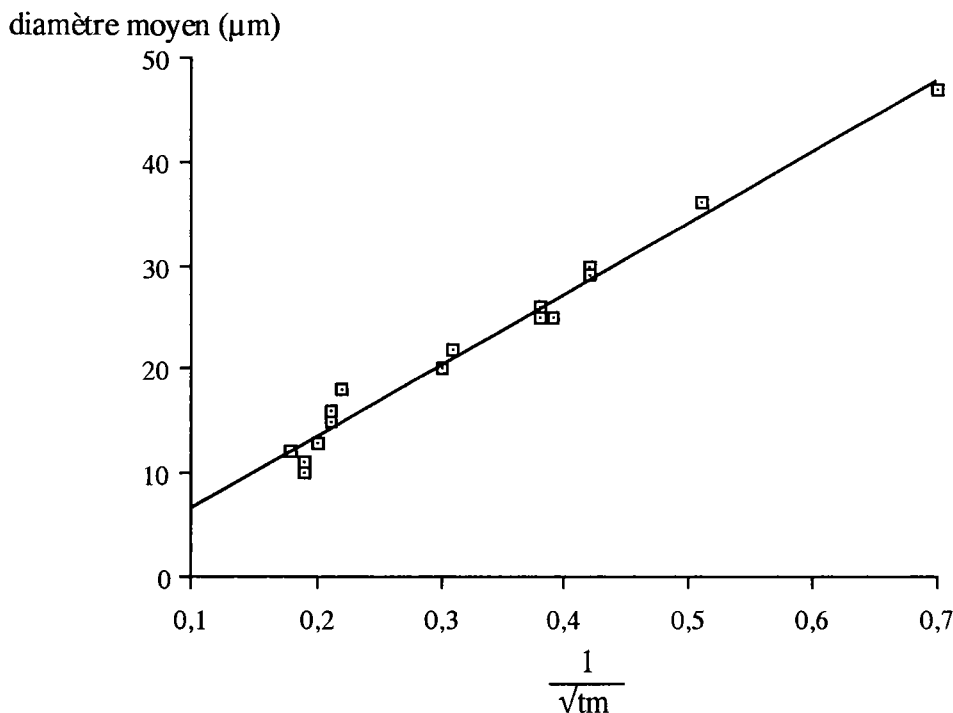


Figure (III-3) : Relation entre temps moyen de déstabilisation et diamètre moyen des particules selon Vucich et Vitellas [10]

La relation qui lie les deux paramètres est : $D = [66,59 / (\sqrt{t_m})] + 3,63$ avec un coefficient de corrélation linéaire de 0,978. Dans ces conditions, nous avons pris comme critère de stabilité de l'émulsion la mesure des tailles des gouttelettes.

Les principales techniques utilisées pour mesurer la taille des particules d'une émulsion sont la microscopie électronique directe, le compteur Coulter, la diffraction de la lumière et la diffusion laser. Nous avons choisi de déterminer la répartition granulométriques à l'aide d'un Coulter Multisizer (que nous nommerons par la suite uniquement multisizer) étant donné la facilité de mise en oeuvre de la méthode. La taille des particules est définie par mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes. La courbe de Gauss obtenue donne le nombre de particules (en % par volume) en fonction de leurs tailles.

2-FORMULATION DE L'ÉMULSION

2-1-Détermination de la quantité d'additif à introduire dans la phase huileuse

Etant donné que nos produits doivent être analysés aussi bien au niveau des capacités de charge que du caractère tensioactif, il nous a fallu choisir un protocole permettant de corréler les additifs entre eux en fonction de ces deux paramètres. Il nous est apparu judicieux de fixer le pourcentage en masse de soufre constant dans toutes les émulsions et d'étudier ensuite les variations de taille de particules de l'émulsion.

Dans un premier temps, nous avons réalisé une série d'essais en additivant l'huile à 0,4% en soufre cela dans le but de rester cohérent avec les essais tribologiques habituellement effectués au laboratoire. Par la suite, en accord avec les responsables scientifiques du projet et conformément aux formulations proposées dans le commerce, nous avons fixé le pourcentage de soufre en phase huileuse à 1%.

2-2-Minimisation du test multisizer

La norme habituellement utilisée à la Sollac pour préparer les émulsions est la norme ASTM D.3342-74. L'huile de laminage est dispersée dans de l'eau déminéralisée à l'intérieur d'un récipient type, suivant des conditions précises de temps d'agitation (30 minutes), de concentration (10% d'huile), de température (70°C), de volume (4,5 litres) et de vitesse de rotation (6000 tr/min) de l'appareil de cisaillement (Ultra-Turrax).

Afin de représenter fidèlement les conditions de laminage, nous travaillons à partir d'émulsions à 10% d'huile. En appliquant les conditions du test normalisé, cela signifie que la quantité d'huile doit être de 450 ml et celle d'additif de l'ordre des 10 g. Ces quantités de produits étant difficilement accessibles par les moyens de synthèse disponibles au laboratoire (quantités de produits initiales trop importantes, verrerie et matériel inadéquats à la synthèse de grandes quantités, etc.), nous avons choisi de minimiser ce test.

Des essais en laboratoire ont été menés afin de réduire la quantité d'huile de 450 ml à 30 ml, les autres facteurs étant maintenus constants (température, vitesse et durée d'agitation). Dans ces conditions, la taille de particules obtenue à partir de la soprolamine seule est de 23,4 μm alors que dans les conditions du test normalisé, elle est de 23,5 μm . Ces résultats montrent que la miniaturisation est tout à fait possible et permet de retrouver des tailles de particules identiques à celles obtenues dans les conditions de la norme. Nous utiliserons donc ces conditions opératoires pour tester nos produits.

3-PROGRAMME D'ÉTUDE

Les mesures que nous avons effectuées tant par machine quatre billes que par multisizer vont nous permettre de développer une étude structure-activité en suivant les performances de nos produits en fonction de la nature des chaînes alkyles, le nombre de soufre, la longueur de la chaîne éthoxylée.

De plus, afin de déterminer le seuil d'activité de nos produits, nous avons effectué des dilutions successives de la solution mère (10% d'huile) à des émulsions comprenant respectivement 3 et 1% d'huile.

4-RÉSULTATS

4-1-Tests de l'huile de base

Dans un premier temps, nous avons effectué des tests en émulsion sur machine quatre billes de différentes bases afin de situer les performances de la soprolamine 25 actuellement utilisée à la Sollac. Ainsi, nous avons testé une huile minérale non additivée (Base shell 2889), une huile minérale additivée à 1,2 % de soufre (N204 M) et la soprolamine 25 (tableau (III-1)).

N°	Produits	Charge Limite (kgf)	Soudure (kgf)
86	Base shell 2889	< 80	130
87	N204 M	100	120
88	Soprolamine 25	80	115

Tableau (III-1) : Tests quatre billes à partir d'huiles minérales et animales

Nos résultats montrent qu'une huile additivée en soufre telle la N204 M induit une amélioration de la charge limite puisque nous passons d'une charge limite inférieure à 80 kgf pour la base shell 2889 à 100 kgf pour l'huile minérale additivée. De plus, ces résultats montrent l'intérêt du choix de la Soprolamine 25 comme base de laminage puisqu'elle permet d'atteindre une charge limite supérieure à celle de la base minérale. L'utilisation de cette huile pour le laminage à froid entraîne un coût de revient relativement faible étant donné qu'il s'agit de suif de boeuf.

4-2-Tests d'additifs soufrés

Avant d'entreprendre la mesure des capacités EP de nos produits, nous avons entrepris une étude des capacités de charge de produits soufrés commerciaux généralement utilisés pour l'additivation des lubrifiants (tableaux (III-2) et (III-3)). Les produits TPS et IFP provenant de Sollac et de l'Institut Français du Pétrole sont des polysulfures symétriques porteurs de chaînes ramifiées. Le chiffre mentionné après les sigles "TPS" et "IFP" indique le pourcentage de soufre contenu dans l'additif.

Tous les additifs ont été testés en émulsion à 10% de soprolamine 25. Des essais préliminaires effectués à partir de produits industriels (**89** à **91**) ont été réalisés en additivant l'huile à 0,4% en soufre afin de respecter le protocole habituellement utilisé au laboratoire pour le test d'huiles pures. Cependant, étant donné que nos essais sont réalisés en émulsion et que les quantités d'additifs habituellement contenues dans les formulations de laminage affichent des pourcentages de soufre plus élevés, nous avons réalisé les essais ultérieurs et en particulier les essais **92** à **98** en fixant le pourcentage de soufre dans l'huile à 1%.

N°	Produits	Charge Limite (kgf)	Soudure (kgf)
88	Soprolamine 25	80	120
89	TPS 32	110	120
90	IFP 47	100	115
91	IFP 62	115	120

Tableau (III-2) : Tests quatre billes de produits soufrés industriels

Nos résultats montrent que dans des conditions d'utilisation en émulsion, les huiles additivées TPS et IFP permettent d'atteindre des charges limites convenables pour une application sur train (110 à 120 kgf).

N°	Produits	Charge Limite (kgf)	Soudure (kgf)
88	Soprolamine 25	80	120
92	Bz-SS-Bz	140	150
93	t.Bu-SS-t.Bu	120	135
94	Bz-S-Bz	80	120
95	t.Bu-S-t.Bu	80	120

Tableau (III-3) : Tests quatre billes de sulfures symétriques commerciaux

Pour les sulfures testés à 1% de soufre en phase huileuse, il s'avère que dans le cas des composés monosoufrés, aucune amélioration des charges limite n'est observée que ce soit pour le composé **94** benzylique ou le composé **95** t.butylique. En revanche, pour les produits disoufrés, l'efficacité du composé benzylique (140 kgf) est supérieure à celle du composé t.butylique (120 kgf) et nettement supérieure à celle de la soprolamine non additivée.

Une des raisons invoquée dans la littérature, à partir de tests tribologiques effectués en huile pure [25] est la fragilisation de la liaison C-S du composé benzylique. Des données thermodynamiques sont disponibles sur un certain nombre de composés. Les énergies des liaisons C-S et S-S pour le dibenzyl disulfure et le di-t.butyl disulfure sont rassemblées dans le tableau (III-4).

Additif	Energie de liaison (kcal / mole)	
	C-S	S-S
Bz-SS-Bz	50	65
t.Bu-SS-t.Bu	66	-

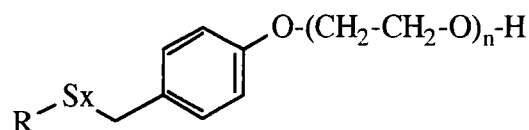
Tableau (III-4) : Energie de dissociation des liaisons C-S et S-S pour le dibenzyl et le di-t.butyl disulfure [24]

Ces résultats montrent que la liaison C-S est beaucoup plus fragile pour le composé benzyle que pour le composé t. butylique.

4-3-Tests des sulfures synthétisés au laboratoire

Emulsions à 10% d'huile

Les produits testés ont la structure générale suivante :



R = benz, t.butyl, dodécyl, t.nonyl

x = 1,2

0 ≤ n ≤ 7,5

Les résultats des tests quatre billes et multisizer effectués à partir d'émulsions à 10% contenant 1% de soufre en phase huileuse sont rassemblés dans le tableau (III-5).

N°	R	n	Sx	Charge Limite (kgf)	Soudure (kgf)	Taille de particules (µm)
88	Soprolamine 25	-	-	80	120	22
10	benzyle	0	1	150	160	27,6
73	benzyle	2	1	130	150	18,9
74	benzyle	3,5	1	150	160	11,1
69	t.butyle	1	1	110	130	24,6
70	t.butyle	2	1	100	120	-
12	dodécyle	0	1	120	130	28,7
71	dodécyle	2,1	1	110	120	12,1
68	t.nonyle	1	1	100	120	27
50	benzyle	0	2	160	170	33,9
78	benzyle	1,5	2	150	160	30,2
79	benzyle	3	2	130	140	30,2
80	benzyle	4,2	2	120	130	15,3
81	benzyle	4,8	2	120	130	13,2
82	benzyle	7,5	2	120	130	9,18
49	t.butyle	0	2	130	130	-
83	t.dodécyle	2,9	2	150	160	28,3

Tableau (III-5) : Résultats des tests quatre billes et multisizer des produits synthétisés.

Pour la suite de notre travail et par soucis de clarté, la longueur de la chaîne éthoxylée sera mentionnée par le sigle OE(n).

Nos résultats montrent que les principaux paramètres qui influent de manière significative sur le comportement de nos additifs sont le nombre d'atomes de soufre, la nature de la chaîne alkyle et le nombre de motifs éthoxylés.

Influence du nombre d'atomes de soufre

L'examen du tableau de résultats (III-5) montre que quelque soit le produit testé, les capacités de charge sont toujours nettement supérieures à celle de la sopolamine 25 non additivée. Les charges limites obtenues pour nos produits oscillent entre 100 et 160 kgf et sont de toute manière toujours plus importantes que celles obtenues avec des sulfures commerciaux.

En effet, nos dérivés monosoufrés confèrent aux émulsions des charges limites élevées du même ordre de grandeur que celles des dérivés disoufrés commerciaux contrairement aux monosulfures commerciaux qui se sont avérés totalement inefficaces. L'originalité de nos molécules repose sur le fait que pour la première fois, une famille de produits monosoufrés est doué de propriétés EP.

Dans le cas de nos composés disoufrés, nous notons que les charges limites obtenues sont identiques à celles obtenues pour les disoufrés commerciaux.

Influence de la nature de la chaîne alkyle

Pour les monosulfures **70**, **71** et **73** porteurs respectivement de groupements t.butyle, dodécyle et benzyle, on observe que les charges limites obtenues varient de 100 à 130 kgf. Il en est de même pour les disulfures **50** et **49** qui n'entraînent aucune diminution de taille des particules, permettent d'obtenir un classement similaire :

benzyle > dodécyle > t.butyle

Nous observons que même en émulsion, les composés benzyliques sont toujours en tête de classement qu'ils soient mono ou disoufrés. Ces résultats sont conformes à ceux présentés par différents auteurs [3, 28, 25] à partir de sulfures commerciaux testés en huile pure.

Influence des motifs éthoxylés

Que ce soit pour les monosulfures ou les disulfures, les capacités de charge sont généralement élevées lorsque ces composés ne possèdent pas de chaîne éthoxylée. En effet, la charge limite est de 150 kgf pour le composé **10** monosoufré et de 160 kgf pour le composé **50** disoufré.

La présence d'une fonction hydroxylique en *para* induit une amélioration des capacités de charge du lubrifiant comparativement aux mêmes produits non substitués. En effet, alors que les

composés monosoufrés commerciaux ne possèdent aucune propriété additivante et que leurs homologues disoufrés possèdent des charges limites de l'ordre de 120 et 140 kgf, nos produits autorisent toujours une meilleure protection de la surface contre l'usure.

Nous avons effectué des mesures complémentaires pour essayer de comprendre ce comportement particulier. Ainsi, nous avons préparé une série de composés similaires porteurs de différentes fonctions en *para*. Les substituants ont été choisis de telle manière que le caractère donneur ou attracteur varie de manière significative. Les résultats du test EP mené sur machine quatre billes sont représentés dans le tableau (III-6).

N°	Produit	Charge limite (kgf)
16	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-OMe	100
17	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-Me	90
18	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-NO ₂	110
94	Bz-S-Bz	80
20	Bz-S-CH ₂ -Ph-OMe	120
21	Bz-S-CH ₂ -Ph-NO ₂	120

Tableau (III-6) : Tests quatre billes de composés *para* substitués de groupements donneurs ou attracteurs d'électrons

Le caractère donneur ou attracteur du substituant a pour effet de renforcer ou d'affaiblir la liaison C-S, or nos résultats montrent clairement que, quelque soit la nature du substituant positionné en *para*, un effet EP se manifeste toujours comparativement à un composé non substitué. Il semblerait que l'efficacité EP de ces produits ne soit pas uniquement fonction de la force de la liaison C-S, comme le mentionne la littérature [25, 28], mais qu'elle dépende aussi de la présence d'hétéroatomes riches en électrons. Les doublets ainsi disponibles sur le substituant améliorent sensiblement la charge limite des produits indépendamment de la force de la liaison C-S.

Par ailleurs, Kajdas [114, 115] a montré que des alcools possédaient des potentialités lubrifiantes et que leur affinité avec la tôle peut être comparée à celle des acides carboxyliques.

Dans le cas du monosulfure benzylique, l'allongement de la chaîne éthoxylée jusqu'à 3,5 motifs entraîne une diminution linéaire de la taille de particule. La valeur de 11 µm obtenue pour le composé **74** étant suffisante pour les besoins de notre étude, il n'était pas nécessaire d'accroître le nombre de motifs (figure (III-4)). Dans ce cas, nous observons une perte progressive de la capacité de charge entre 0 et 2 motifs puis un regain de l'activité EP jusqu'à 3,5 motifs.

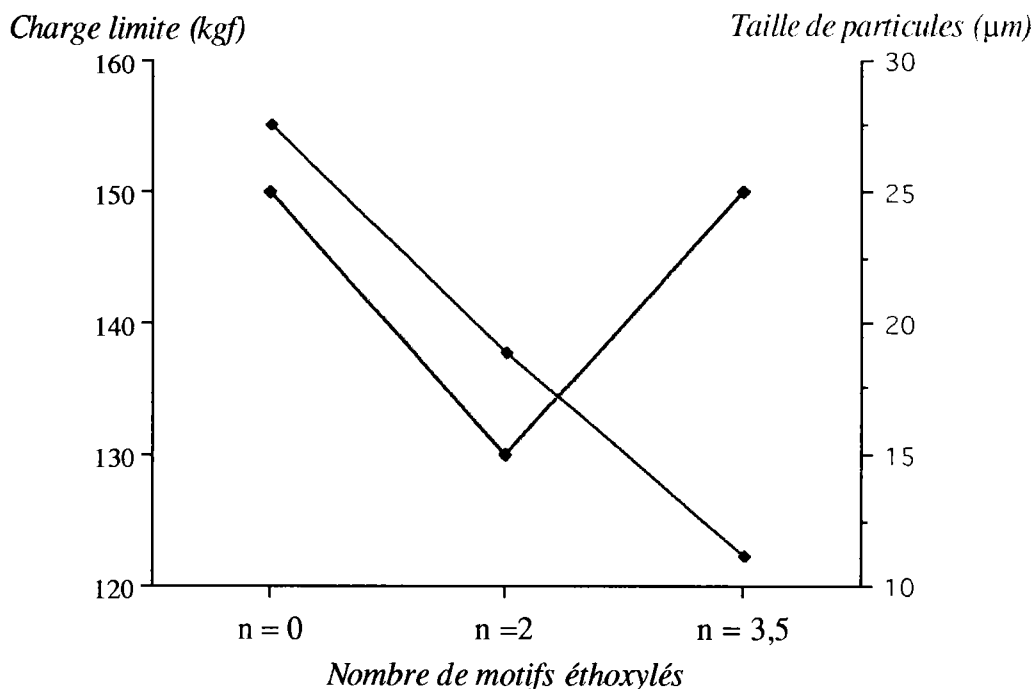


Figure (III-4) : Taille de particules et charge limite d'émulsions contenant des additifs du type $Bz-S-CH_2-Ph-OE(n)$

Dans le cas des disulfures benzylques, l'allongement de la chaîne éthoxylée de 0 à 4 motifs est pratiquement sans effet sur la taille de particules qui varie alors de 34 à 30 µm. Ce premier pallier est suivi d'une chute rapide de 30 µm à 9 µm entre 4 et 5 motifs puis la taille de particules se stabilise de nouveau autour de 9 µm malgré un allongement de chaîne jusqu'à 7,5 motifs éthoxylés (figure (III-5)). Contrairement au cas du monosulfure, la baisse de la taille de particules dans ce cas a pour conséquence une diminution sensible des capacités de charge du produit qui passe de 160 kgf à un niveau pallier de 120 kgf correspondant à celui déjà observé sur la courbe des tailles de particules entre 5 et 7,5 motifs éthoxylés.

Ce comportement est similaire à celui observé pour des émulsions additivées avec des disulfures commerciaux en présence d'un tensioactif commercial (tableau (III-7)).

N°	Produit	Charge limite (kgf)	Taille de particules (µm)
92	Bz-SS-Bz	150	22
96	Bz-SS-Bz + 4% TA	120	9,6
93	t.Bu-SS-t.Bu	126	22
97	t.Bu-SS-t.Bu + 4% TA	100	9,6

Tableau (III-7) : Tests du dibenzyl disulfure commercial en présence de tensioactif

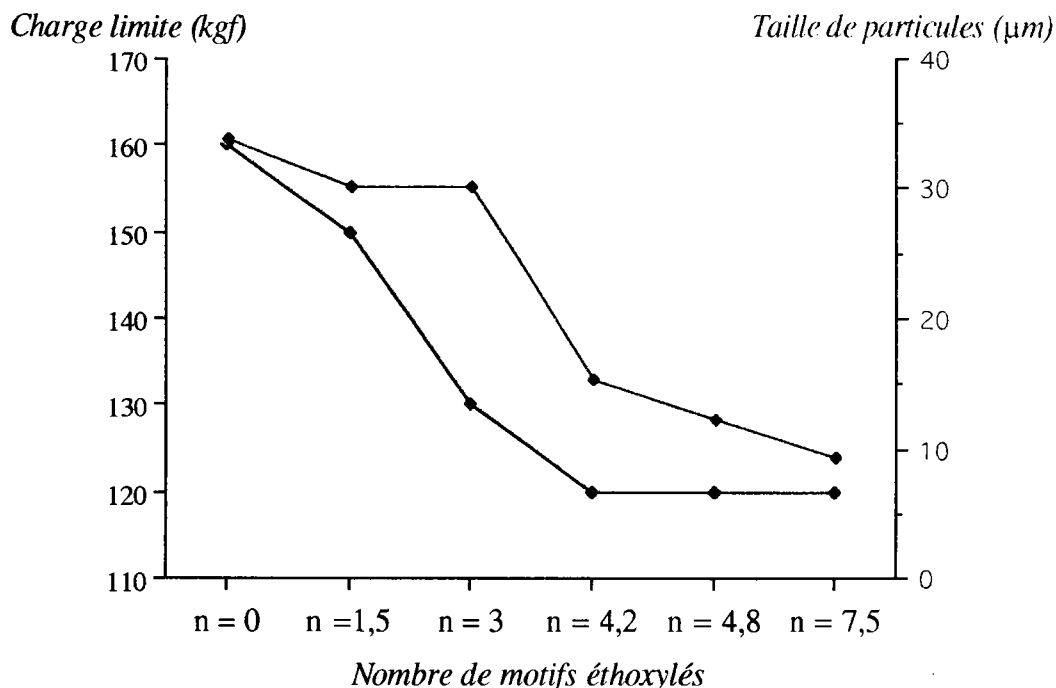


Figure (III-5) : Taille de particules et charge limite d'émulsions possédant des additifs du type $Bz-SS-CH_2-Ph-OE(n)$

La baisse de la taille de particules de 22 à 10 µm rapportée dans le tableau (III-7)) conduit à une diminution des propriétés EP de l'émulsion de manière similaire à ce qui a été présenté précédemment pour les disulfures synthétisés (figure (III-5)). Les capacités de charge de l'émulsion contenant le dibenzyl disulfure passent de 150 kgf à 120 kgf après l'ajout de 4% de tensioactif commercial (essai **96**).

Evaluation du nombre HLB de nos produits

Pour tenter de corréliser ces résultats au caractère émulsifiant de nos produits, nous avons calculé leur nombre HLB par la méthode de Mc. Gowan [42] :

$$HLB_M - 7 = - 0,337 \cdot 10^5 V_x + 1,50 \cdot n$$

avec :

V_x : volume molaire atomique,

n : nombre de molécules d'eau impliquées dans la solvatisation du surfactant.

Afin de faciliter les calculs, nous avons déterminé dans un premier temps, les nombres HLB de différents groupements caractéristiques de nos molécules (tableau (III-8)).

Groupement	$V_x \cdot 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$- 0,337 \cdot 10^5 V_x$	HLB du groupe
benzyle	11,31	- 3,81	- 3,811
t.butyle	6,179	- 2,082	- 2,082
dodécyle	17,451	- 5,88	- 5,880
nonyle	13,224	- 4,456	- 4,456

Tableau (III-8) : Nombre HLB de groupements calculés selon la méthode de Mc. Gowan [42]

Les HLB de nos structures calculées selon la méthode de Mc. Gowan sont répertoriés dans le tableau (III-9). Nous nous apercevons que le nombre HLB de nos produits correspond en fait à une classe de tensioactifs de type E / H. Cependant, l'aptitude de nos produits à former des émulsions H/E peut se justifier en fonction de leur concentration comme le mentionne Griffin [46]. En effet, l'auteur indique que dans une émulsion à 30% d'huile, un tensioactif de nombre HLB égal à 4 peut donner une émulsion du type E/H suffisamment stable.

N°	Produit	HLB calculé
10	Bz-S-CH ₂ -Ph-OH	2,07
73	Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(2)	2,78
74	Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(3,5)	3,31
69	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-OE(1)	4,16
70	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-OE(2)	4,51
12	Dod-S-CH ₂ -Ph-OH	0,03
71	Dod-S-CH ₂ -Ph-OE(2,1)	0,36
68	t.Non-S-CH ₂ -Ph-OE(1)	1,78
50	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OH	3,02
78	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(1,5)	3,55
79	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(3)	4,08
80	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(4,2)	4,51
81	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(4,8)	4,72
82	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(7,5)	5,67
49	t.Bu-SS-CH ₂ -Ph-OH	4,75
83	t.Dod-SS-CH ₂ -Ph-OE(2,9)	3,92

Tableau (III-9) : HLB des produits synthétisés

Il n'est malheureusement pas possible de corréler l'efficacité de nos produits à leur nombre HLB car nous avons choisi de travailler à pourcentage en masse de soufre constant ce qui implique des concentrations différentes de nos produits dans l'émulsion.

Etude en fonction de la proportion d'huile dans l'émulsion

Afin de déterminer le seuil d'activité de nos produits, nous avons fait varier la proportion d'huile dans l'émulsion en effectuant des dilutions de la solution mère à 10 % successivement à 3 et 1%. Les produits ayant fait l'objet de cette étude sont des sulfures synthétisés au laboratoire et des disulfures benzyliques et t.butyliques commerciaux testés en présence ou non de tensioactifs (tableau (III-10)). De manière générale, la dilution d'une émulsion a pour effet de diminuer sa taille de particules. Ce comportement particulier est en effet bien connu pour tous les systèmes dispersés [31].

N°	R	n	Sx	Charge Limite (kgf)		
				10%	3%	1%
88	Soprolamine 25	-	-	80	63	< 63
74	benzyle	3,5	1	150	120	130
12	dodécyle	0	1	120	140	130
71	dodécyle	2,1	1	110	110	110
68	t.nonyle	1	1	100	140	150
50	benzyle	0	2	160	160	140
78	benzyle	1,5	2	150	120	140
79	benzyle	3	2	130	120	130
49	t.butyle	0	2	130	130	-
83	t.dodécyle	2,9	2	150	150	-
93	t.Bu-SS-t.Bu			126	100	90
97	t.Bu-SS-t.Bu + 4% TA			100	90	70
92	Bz-SS-Bz			140	100	90
96	Bz-SS-Bz + 4% TA			120	100	80

Tableau (III-10) : Effet de la dilution de la phase huileuse

Monosulfures

• Composés **12** et **71**

Les composés **12** et **71** sont des monosulfures porteurs d'un groupement dodécyle. Nous constatons que pour le composé **12** sans motif éthoxylé, les charges limites s'améliorent légèrement et tendent vers une valeur moyenne de 130 kgf. Pour le composé **71** possédant en moyenne 2,1 motifs éthoxylés, les charges limites obtenues aux différentes dilutions sont constantes (figure (III-6)).

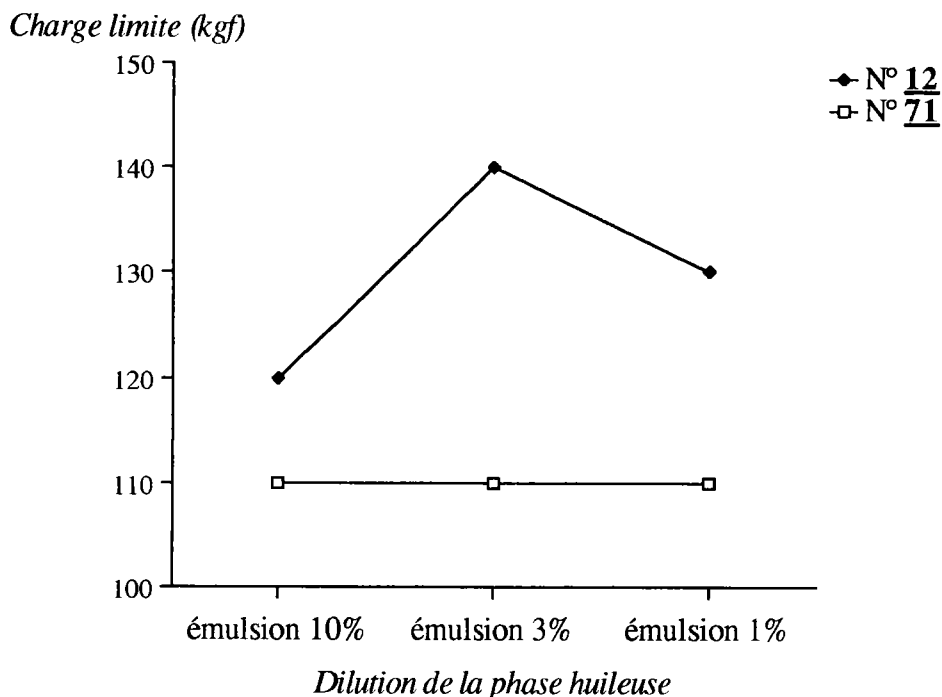


Figure (III-6) : Influence de la dilution de la phase huileuse sur la charge limite

N°12 : $\text{Dod-S-CH}_2\text{-Ph-OH}$

N°71 : $\text{Dod-S-CH}_2\text{-Ph-OE}(2,1)$

• Composés **68** et **74**

Pour le composé **68** porteur d'un groupement t.nonyle, la figure (III-7) montre que l'abaissement de la taille de particules est induite par les effets de dilution plutôt que par le caractère émulsifiant de la molécule. Cette diminution de la taille des gouttelettes entraîne une augmentation de la charge limite. En effet, lorsqu'elle évolue de 27 à 16 μm , la charge limite passe de 100 à 150 kgf.

En ce qui concerne le composé **74** porteur de la fonction benzylique, le comportement est totalement différent (figure (III-8)). En effet, le caractère émulsifiant initial du composé et la diminution sensible de la taille des particules observée au fur et à mesure de la dilution entraîne une légère diminution de la charge limite. La taille de particule inialement à 11,1 μm chute à 8 μm pour la dilution à 1% et en conséquence, la charge limite passe de 150 à 130 kgf.

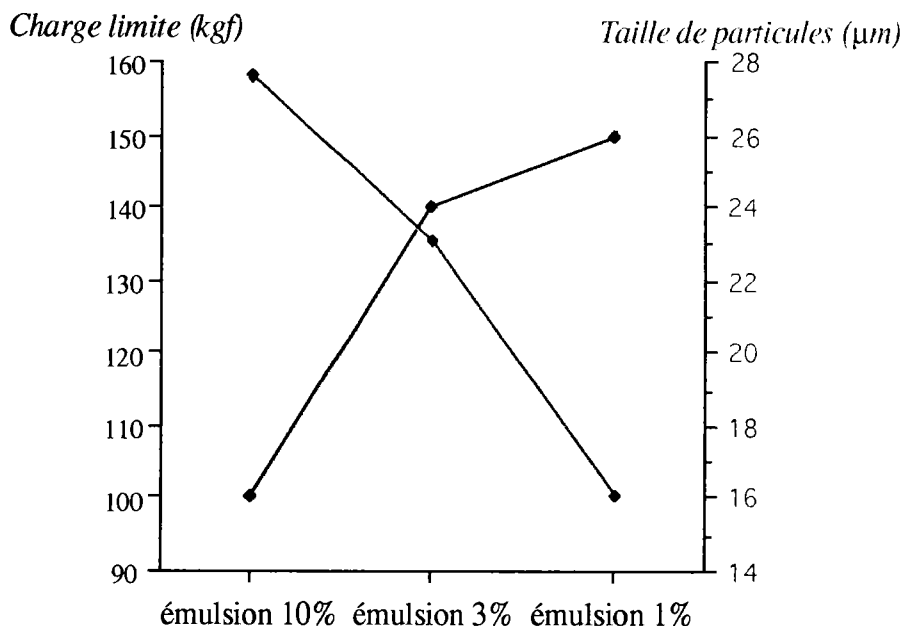


Figure (III-7) : Influence de la dilution sur la charge limite et sur les tailles de particules N°68 : tNon-S-CH₂-Ph-OE(1)

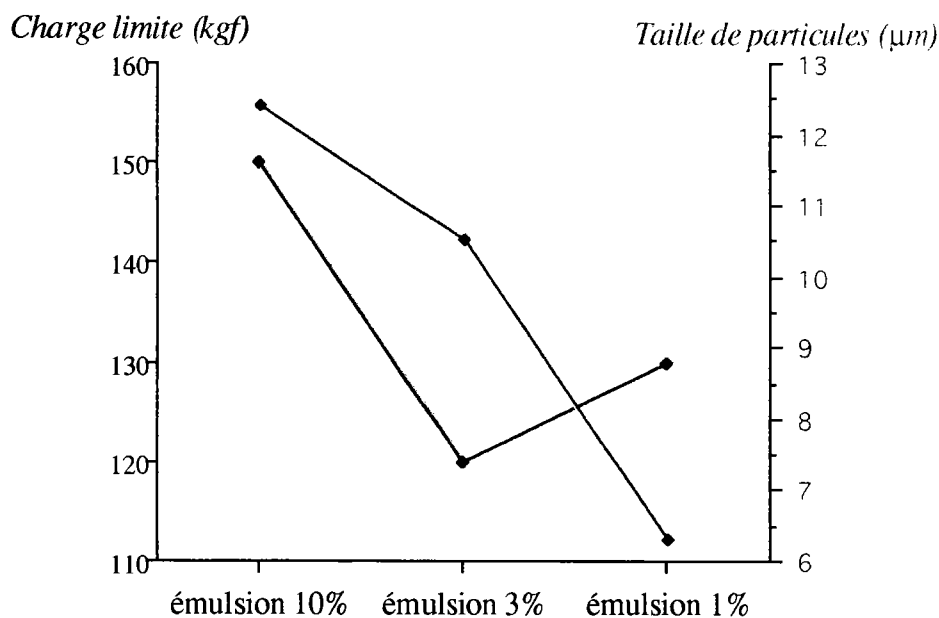


Figure (III-8) : Influence de la dilution sur la charge limite et sur les tailles de particules N°74 : Bz-S-CH₂-Ph-OE(3,5)

Cependant, en comparaison avec le composé **68** précédent pour lequel il n'y avait quasiment pas de stabilisation de l'émulsion ni à 10% d'huile ni à 1%, le composé **74** permet d'obtenir une meilleure homogénéisation des tailles de particules et une charge limite constante à 130 kgf.

Les capacités de charge de cette émulsion sont largement supérieures à celle de la Soprolamine 25 et devraient permettre un bon déroulement du process de laminage.

Disulfures

• Disulfures LCO

De nos résultats, il apparaît que tous les disulfures testés possèdent des capacités de charges nettement supérieures à celle de la soprolamine 25. A titre d'exemple, nous avons regroupé dans la figure (III-9) les résultats obtenus pour les disulfures porteurs d'un groupement benzylique.

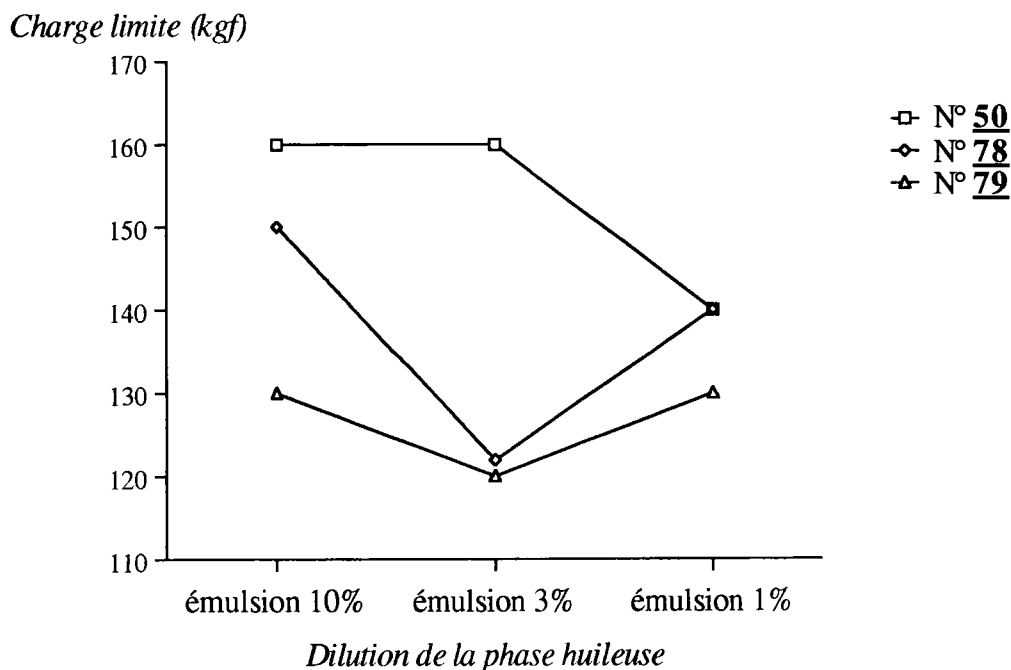


Figure (III-9) : Influence de la dilution sur la charge limite

N°50 : $Bz-SS-CH_2-Ph-OH$

N°78 : $Bz-SS-CH_2-Ph-OE(1,5)$

N°79 : $Bz-SS-CH_2-Ph-OE(3)$

Le composé 50 non éthoxylé possède une charge limite constante pour les deux émulsions à 10 et 3% alors que les composés 78 et 79 entraînent une diminution de la charge limite lorsque l'émulsion est à 3%.

• Disulfures commerciaux

Nous avons rassemblé dans la figure (III-10) les résultats des tests effectués aux différentes dilutions sur des disulfures commerciaux en présence ou non d'émulgateurs.

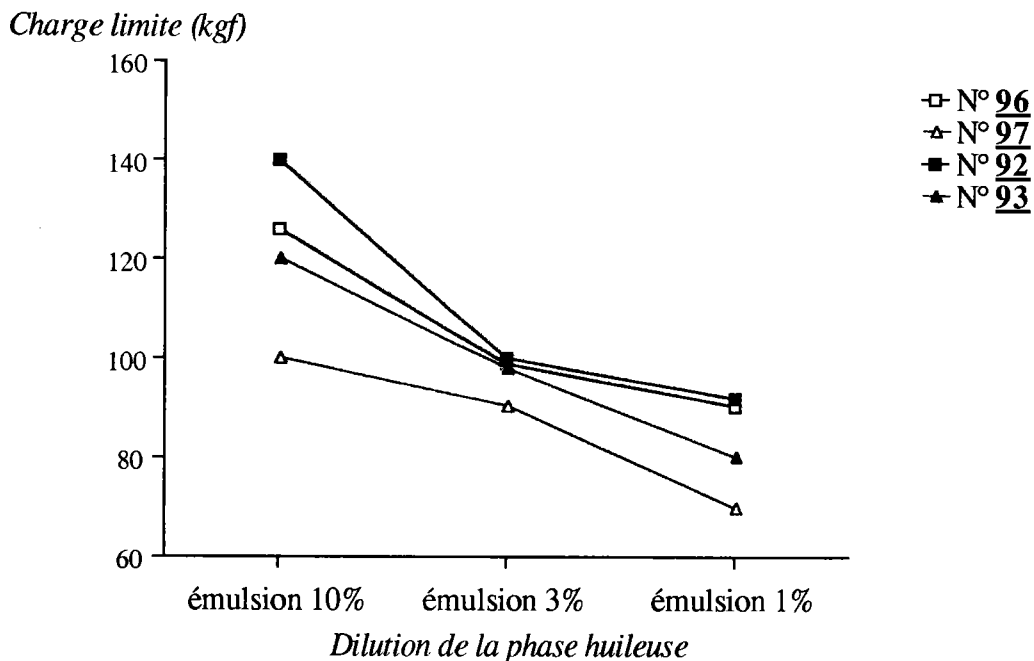


Figure (III-10) : Influence de la dilution sur la charge limite

N°93 : *t.Bu-SS-t.Bu*

N°97 : *t.Bu-SS-t.Bu + 4% TA*

N°92 : *Bz-SS-Bz*

N°96 : *Bz-SS-Bz + 4% TA*

Nos résultats montrent que la dilution d'émulsions contenant des sulfures commerciaux ne permet aucune amélioration des charges limites. De plus, il apparaît que l'addition de tensioactifs aux émulsions entraîne systématiquement une baisse des capacités de charge du lubrifiant comparé aux essais effectués avec l'additif soufré seul.

5-CONCLUSION

Emulsions à 10% d'huile

Les résultats que nous avons obtenus au cours des tests sur machine quatre billes en émulsion à 10% d'huile nous conduisent aux constatations suivantes :

- L'ordre de classement observé en fonction de la nature de la chaîne alkyle ainsi que l'efficacité des composés possédant un groupement hydroxylique libre en position *para* sont identiques que se soit pour les monosulfures ou les disulfures.

- L'effet de la longueur de la chaîne éthoxylée sur les capacités de charge du lubrifiant diffère suivant que l'additif soit du type monosulfure ou disulfure. En effet, les émulsions contenant des monosoufrés voient leurs potentialités EP s'améliorer dès que la taille des particules diminue. Tandis que pour les composés disoufrés, l'allongement de la chaîne éthoxylée entraîne une baisse des propriétés EP du lubrifiant.

- La compréhension de ces résultats fait appel aux mécanismes d'action des additifs qui seront détaillés dans le chapitre suivant. Dès à présent, étant donné les faibles capacités de charge observées pour les disulfures synthétisés, nous avons choisi de nous intéresser dans la suite de notre travail uniquement aux monosulfures et à leur comportement particulier.

Emulsions à 3 et 1% d'huile

Lorsque nos produits sont utilisés dans des émulsions à 3 et 1% d'huile, nous avons observé les points suivants :

- Nos résultats indiquent clairement que même à des dilutions très faibles, des émulsions additivées avec nos produits possèdent des capacités de charge intéressantes. En effet, quelque soit la dilution, toutes les charges limites demeurent largement supérieures à 80 et 63 kgf.

- Les capacités de charge dans le cas des monosulfures demeurent stables ou s'améliorent à l'inverse des sulfures commerciaux qui ont toujours tendance à perdre leur efficacité.

Essais de modélisation moléculaire

Avec le développement des méthodes de modélisation moléculaire et de chimie quantique, les études de relation structure-activité ou structure-propriété sont de plus en plus fréquentes. Il s'agit d'une voie de recherche originale et pour laquelle il faut disposer d'un matériel informatique très performant. Aussi, nous avons pris contact avec M. Cartier du laboratoire de Chimie théorique de Nancy pour effectuer quelques essais à partir de nos produits [116].

S'agissant d'une étude préliminaire, les techniques employées ainsi que les premiers résultats sont présentés en annexe IV.

ANALYSES DE SURFACE ET PROPOSITIONS DE MÉCANISMES

1-BIBLIOGRAPHIE

1-1-Méthodes de détermination des films de surface

Les premières analyses de surface ont été menées en 1920 par Hardy et Boubleday [117]. Plus tard, Trillat à l'aide de l'analyse par rayons X [118, 119] et en s'inspirant des travaux de Müller et Shearer [120] a indiqué que des acides gras chauffés sur une surface de verre s'orientaient en structure smectique. Par la suite, d'autres techniques ont été employées pour caractériser la composition et l'épaisseur des films en surface telles que la conductivité électrique [121], l'interférométrie optique [122], la fluorescence X [121, 122, 125], les mesures isotopiques [124], la spectroscopie Infra-Rouge [126-130], la microscopie électronique à balayage et à transmission [16, 30], la spectrométrie du photoelectron (ESCA) [131], la spectrométrie Auger [27, 132, 133] et la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) [134].

En plus de ces moyens spectroscopiques, des modèles mathématiques de calcul de l'épaisseur des films de surface ont aussi été proposés par certains auteurs [135-139]. Cependant, il est à noter que ces modélisations ne sont pas toujours en accord avec les résultats expérimentaux à cause du grand nombre de paramètres qui entrent en jeu.

1-2-Mécanisme de formation des films Elastohydrodynamiques (EHD)

Pour comprendre comment l'émulsion peut lubrifier efficacement (l'eau ne servant pas à réduire le frottement) il faut s'intéresser à la formation du film lubrifiant. La lubrification hydrodynamique repose sur le principe que le lubrifiant est un fluide continu homogène. Dans le cas d'émulsions, le mélange n'étant plus homogène, il devient important de déterminer la nature et l'épaisseur du fluide.

Les premiers travaux concernant les propriétés élastohydrodynamiques des films formés par des émulsions ont été menés par le groupe de Spikes [140, 141]. Les auteurs rapportent que la composition et l'épaisseur du film protecteur dépendent de la composition de l'émulsion dans la zone comprise juste avant l'emprise, zone où débutent les variations de pression, de viscosité et de température. En fait, c'est au voisinage immédiat de cette zone que commencent à apparaître les phénomènes de désémulsification. Au fur et à mesure de l'avancement de la tôle dans l'emprise, la solution s'enrichit progressivement en huile.

En général, on s'accorde à dire que seule l'huile pénètre dans l'emprise. Ainsi, Kimura et Okada [142] et Nakahara *et al.* [143] ont montré que seules des gouttelettes inférieures à une certaine dimension pouvaient passer dans l'emprise pour former le film protecteur. Le modèle proposé par Kimura et Okada [144] repose sur l'hypothèse selon laquelle la concentration de l'émulsion augmente continuellement de sa concentration initiale C_0 à 1 lorsque l'huile seule est piégée par les cylindres (figure (IV-1)).

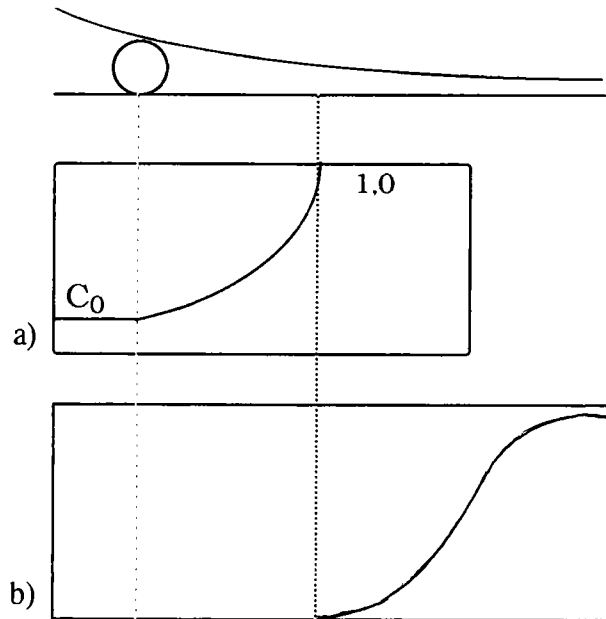


Figure (IV-1) : Représentation de la zone de piégeage des gouttes d'huile par les cylindres [144] a) concentration de l'émulsion, b) pression

En fait, pour une application sur train de laminage à Sollac, les rampes de pulvérisation déposent instantanément un film d'huile en surface par *plate out*, l'eau étant le fluide porteur [145].

Hamagushi *et al.* [141] ont montré que l'épaisseur du film en surface formé à partir d'émulsions E/H était semblable à celle obtenue en huile pure. Wan *et al.* [140] ont précisé qu'aux abords de l'emprise, l'épaisseur moyenne des films EHD était comprise entre 40 à 150 nm et ont noté que plus une émulsion était instable, plus le film EHD formé était épais. Dans les conditions d'utilisation des trains de Sollac, l'épaisseur du film résiduel est de l'ordre de 100 à 800 nm [145].

Kimura et Okada [142] ont observé que l'addition d'émulgateurs entraînait toujours une diminution de l'épaisseur du film EHD. Nakahara *et al.* [143] à partir d'émulsions H/E ont étudié ce phénomène en fonction de la vitesse. A faible vitesse l'émulsion s'inverse en devenant E/H et l'addition d'émulgateurs entraîne une diminution de l'épaisseur du film en surface. En revanche, à grande vitesse, une émulsion E/H constituée de très petites gouttelettes passe dans l'emprise et dans ces conditions, l'addition d'émulgateurs entraîne une augmentation du film EHD. Les autres paramètres pouvant aussi influencer de manière significative sur la coalescence des gouttelettes sont la température [146], la pression [147, 148], la composition chimique de la surface [149], l'hydrophobicité des surfaces métalliques [138] et la composition chimique du lubrifiant, à savoir la nature [150] et la concentration des émulsifiants [140, 141, 143].

2-ANALYSE DE SURFACE

Les résultats des tests tribologiques nous ont montré un certain nombre de points intéressants non mentionnés dans la littérature et il nous a semblé indispensable d'approfondir notre étude par des analyses de surface. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'analyse qualitative du film de surface.

2-1-Techniques d'analyse de surface utilisées

Microscopie Electronique à Balayage couplée à un Spectromètre à Dispersion d'Energie (MEB-EDS) [151]

Le principe consiste à soumettre un échantillon à un bombardement par un faisceau d'électrons balayant la surface puis à analyser le flux d'électrons secondaires émis et la diffraction des rayons X (figure (IV-2)).

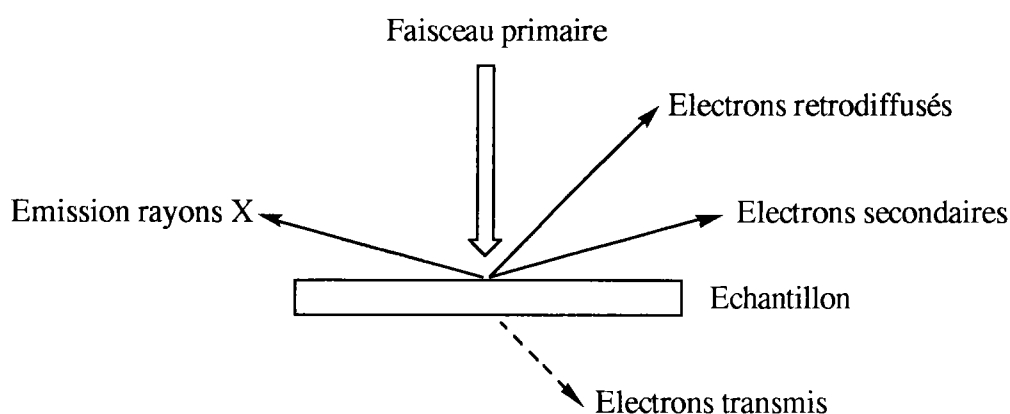


Figure (IV-2) : Effet du bombardement électronique

Le flux d'électrons secondaires de faible énergie (< 50 eV) émis par la surface (épaisseur entre 10 et 200 Å) sous l'impact du faisceau incident permet de visualiser la topographie de l'échantillon. L'émission de rayons X résultants de l'interaction du faisceau incident avec la matière permet d'établir une cartographie (plus connue sous le nom d'image X) d'un ou de plusieurs éléments répartis à la surface de l'échantillon (sur une épaisseur de $1\mu\text{m}$). Dans notre cas, nous nous sommes focalisés sur la raie caractéristique du soufre.

Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires (SIMS) [152, 153].

La Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires est une technique d'analyse qui consiste à pulvériser la surface d'un échantillon par un faisceau d'ions de quelques keV d'énergie. Parmi les différentes particules éjectées de la matrice pendant le bombardement, seuls les ions diffusés (ou ions secondaires) sont pris en compte (figure (IV-3)). Ces émissions sont caractéristiques de la nature des éléments qui composent la surface et présentent donc un intérêt analytique certain.

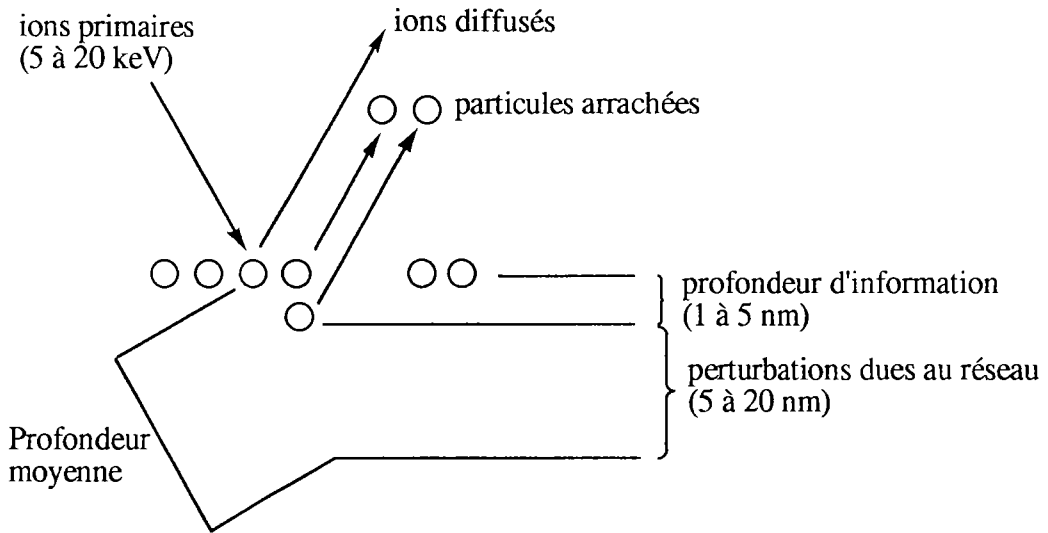


Figure (IV-3) : Représentation schématique de l'interaction d'ions avec la surface d'un solide

Ces ions de masses différentes (dits ions secondaires) sont caractéristiques des éléments ou des molécules présents à la surface et peuvent être utilisés pour l'analyse des échantillons solides après leur identification. Il existe deux types de SIMS : la SIMS statique et la SIMS dynamique qui se différencient essentiellement par le type d'analyseur de masse utilisé.

La SIMS dynamique à analyseur quadripolaire (figure (IV-4)) permet une séparation des masses par des oscillations dans un champ électrique de haute fréquence quadripôle : le flux d'ions est guidé dans le sens de la longueur entre quatre barres de métal parallèles ; entre deux barres opposées est appliquée une tension continue dont les phases sont décalées de 180° et à laquelle est superposé un champ de haute fréquence. Le spectre de masse de la surface est enregistré en faisant varier le potentiel au niveau des électrodes. Généralement, la SIMS dynamique permet la détection d'ions ou de molécules jusqu'à 200 uma.

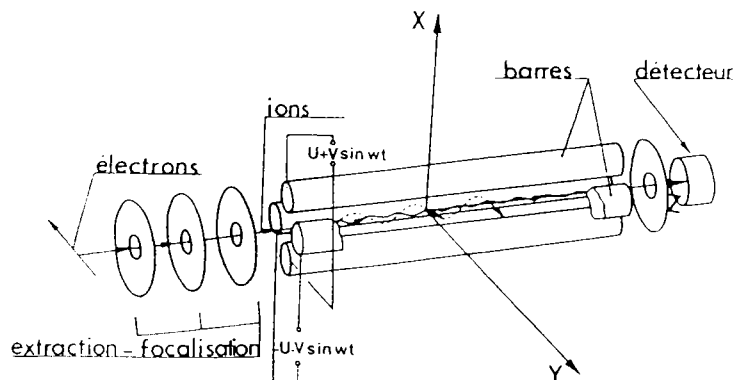


Figure (IV-4) : Analyseur quadripolaire

La SIMS statique, aussi appelée SIMS à temps de vol, utilise un analyseur à temps de vol. Les ions sont produits dans la source d'ions à impact électronique, extraits et introduits dans le tube analyseur (figure (IV-5)). Les ions de masse différente sont séparés en fonction de leurs différents temps de vol pour une longueur de parcours donné. Les ions accélérés pénètrent dans le tube de vol, dans lequel les ions les plus légers atteignent la sortie plus rapidement que les ions lourds.

La haute résolution en masse de l'analyseur permet la mise en évidence de tous les éléments. La faible énergie du bombardement permet de conserver un processus d'émission moléculaire (jusqu'à 400 uma).

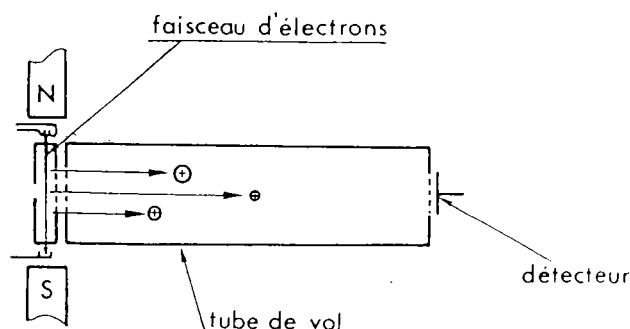


Figure (IV-5) : Analyseur à temps de vol

Les caractéristiques générales de ces deux techniques sont rassemblées dans le tableau (IV-1).

	MEB-EDS		SIMS	
			SIMS-D	SIMS-S
Matériel	MEB JEOL 840	EDS Série II Tracor	6 600 Perkin Elmer	Ion ToF SIMS II
Site	IRSID		CRFB	LAM
Domaine d'application	analyse élémentaire de microvolumes		analyse élémentaire de surface	analyse de fragments de molécules en surface
Rés. en profondeur	1 μm		10 nm	0,1 à 0,5 nm
Rés. spatiale	0,1 μm		0,1 μm à 2 mm	1 μm à 1 mm
Energies des ions	15 KeV		20 KeV	10 à 25 KeV

Tableau (IV-1) : Caractéristiques des techniques d'analyses MEB-EDS et SIMS

L'utilisation de la technique MEB-EDS permet une analyse quantitative de la surface sur une épaisseur de l'ordre du micron. L'analyse quantitative est plus difficile par SIMS mais cette technique présente l'avantage de pouvoir déterminer la composition des couches superficielles d'un échantillon. Les différences fondamentales entre les deux types de SIMS relèvent principalement du mode de détection utilisé et de l'énergie du bombardement initial.

L'utilisation de ces techniques pour l'étude de nos échantillons nous permet de déterminer la topographie de la surface, le pourcentage de soufre en surface et sa répartition à l'aide d'une cartographie.

2-2-Produits analysés

Etant donné le coût élevé des analyses et le temps relativement faible dont nous disposions, nous avons restreint le champ de cette étude à trois additifs. Un additif commercial disoufré (additif A) et deux additifs issus de nos recherches, l'un porteur d'un groupement hydroxylique libre (additif B) et l'autre polyéthoxylé (additif C). En ce qui concerne les deux additifs B et C, notre choix s'est porté vers des composés du type benzyliques car il se sont révélés efficaces dans tous les cas de figure. Les produits ainsi sélectionnés pour cette étude sont les suivants :

Additif A :	Benz-S ₂ -Benz	(N° <u>92</u>)
Additif B :	Benz-S-CH ₂ -Ph-OH	(N° <u>10</u>)
Additif C :	Benz-S-CH ₂ -Ph-OE(3,5)	(N° <u>74</u>)

Les analyses ont été menées sur les billes provenant du test quatre billes. Pour les trois additifs, nous avons déterminé les caractéristiques de la surface à deux charges (80 et 120 kgf) afin de déterminer les variations de composition en fonction de la contrainte exercée. Le choix de ces deux charges nous permet de travailler dans les deux régimes AU et EP.

3-RÉSULTATS

Les analyses MEB-EDS ont été effectuées sur la totalité de la surface de l'empreinte. Pour les analyses SIMS, elles ont été menées sur une surface de 200 μm^2 pour la dynamique et de 100 μm^2 pour la statique.

3-1-MEB-EDS

Les résultats des analyses effectuées sur MEB-EDS sont répertoriés dans le tableau (IV-2) pour le test réalisé à 80 kgf et dans le tableau (IV-3) pour celui réalisé à 120 kgf. Nous avons rassemblé dans ces deux tableaux des informations relatives à la topographie des empreintes et les pourcentages de soufre enregistrés au cours d'analyses ponctuelles.

Les photos correspondantes sont rassemblées dans les figures (IV-6) et (IV-7).

	Additif A	Additif B	Additif C
Taille de l'empreinte	0,38 mm	0,40 mm	0,40 mm
Topographie	Stries apparentes	Peu strié	Stries apparentes
Dispersion du soufre	Homogène	Homogène	Non homogène
zone riche	13,5 à 26,4%	20,5 à 27,1%	11,8 à 21%
zone pauvre	0,6 à 11,6%	0,7%	0,7%

Tableau (IV-2) : Analyses MEB-EDS des additifs testés à 80 kgf

	Additif A	Additif B	Additif C
Taille de l'empreinte	0,45 mm	0,46 mm	0,47 mm
Topographie	Stries apparentes	Stries apparentes	Peu strié
Dispersion du soufre	Zones riches	Zones riches	Non homogène
zone riche	11,8 à 21%	8,3 à 19,1%	7,7 à 12,8%
zone pauvre	0,7%	0,1 à 2,7%	2,5%

Tableau (IV-3) : Analyses MEB-EDS des additifs testés à 120 kgf

En ce qui concerne la topographie des billes testées à 80 kgf (figure (IV-6)), la surface des empreintes des trois billes présente des stries parallèles. Elles sont nombreuses et profondes pour l'additifs A tandis que dans le cas des additifs B et C, elles sont plus éparses et plus fines. En fait, la surface semble avoir beaucoup moins souffert dans le cas des additifs B et C que dans le cas de l'additif A.

Les cartographies X indiquent que la répartition du soufre sur la surface est régulière pour les billes A et B alors qu'elle l'est légèrement moins pour la bille C. Des analyses ponctuelles effectuées dans les zones riches en soufre montrent que la proportion de soufre est plus forte dans le cas des additifs A et B alors qu'elle est moindre pour la bille C (tableau (IV-2))

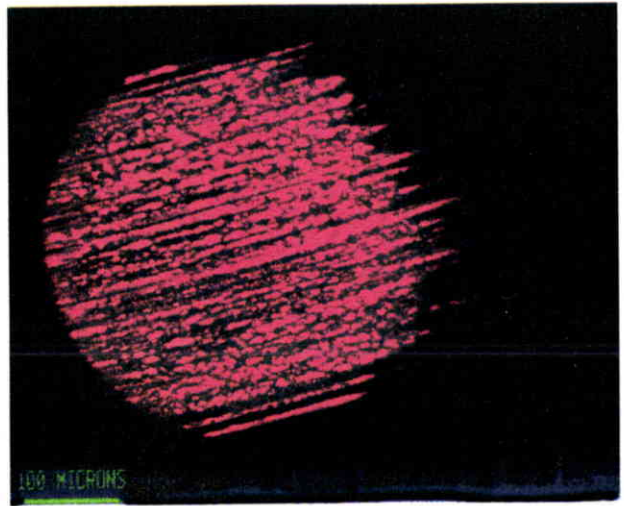
A 120 kgf, la topographie des trois échantillons est striée (figure (IV-7)). Cependant, la profondeur et le nombre des stries sont plus importantes dans le cas de l'échantillons A par rapport à ce qui peut être observé sur les échantillons B et C. Les clichés correspondant aux billes B et C montrent en effet une empreinte qui n'aurait pratiquement pas souffert malgré la charge élevée. Ces additifs semblent apporter une réelle protection de la surface.

Par image X, il apparaît clairement que la répartition du soufre diffère selon l'échantillon. Dans le cas de l'échantillon A, le soufre se retrouve uniquement en bordure de l'empreinte tandis que pour l'échantillon C, on observe que l'essentiel du soufre est dans une zone striée située au centre de l'empreinte. Pour l'échantillon B, des zones riches en soufre s'accumulent sur toute la surface de l'empreinte. Bien que les analyses ponctuelles effectuées dans les zones riches de l'échantillon

A révèlent une proportion de soufre plus élevée (tableau (IV-3)), la meilleure répartition de ce dernier sur l'ensemble de la surface dans le cas des échantillons B et C conduit à une meilleure protection de la surface.

En résumé, ces clichés nous ont montré les points suivants :

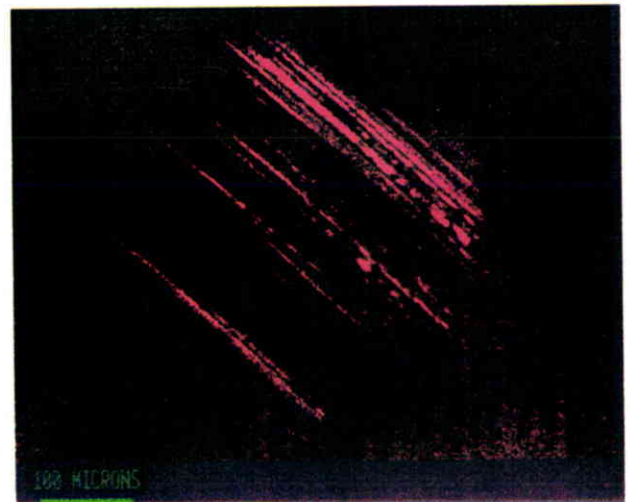
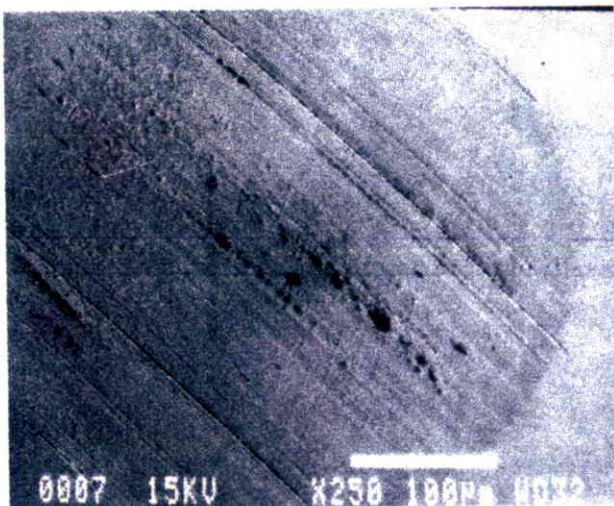
- à 80 kgf et à 120 kgf, le soufre se dispose toujours dans l'empreinte des billes,
- les proportions de soufre sont généralement plus importantes à 80 kgf qu'à 120 kgf,
- à forte charge, le soufre se dispose moins homogènement sur la surface,
- les diamètres des empreintes d'usure sont plus importants à 120 kgf,
- l'aspect granuleux des billes à 80 kgf s'estompe à 120 kgf,
- les billes testées à 120 kgf sont plus perturbées qu'à 80 kgf sauf pour les additifs B et C qui induisent une usure moindre de la surface.



Additif A

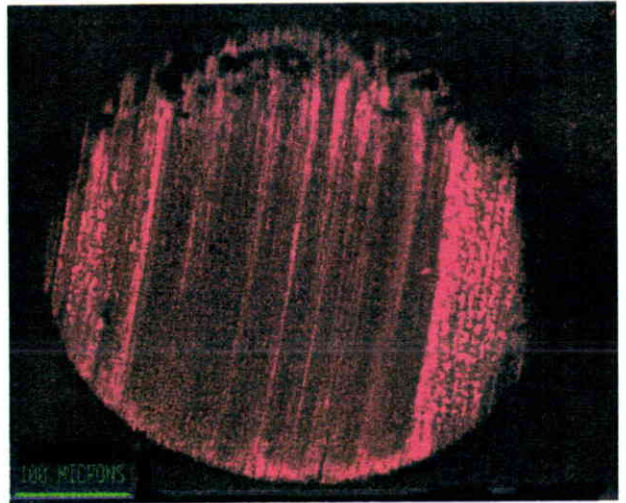
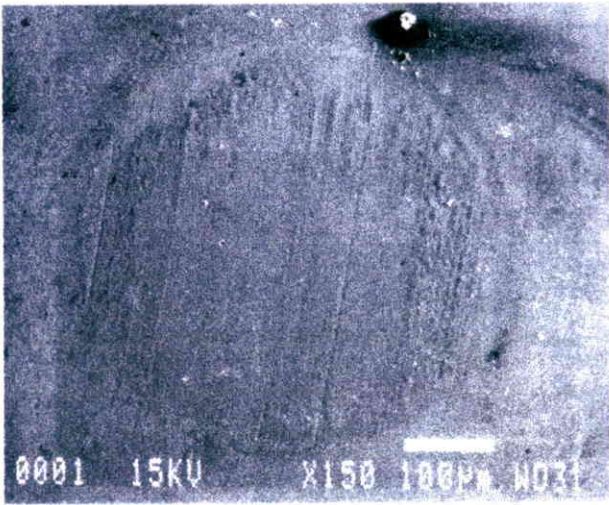


Additif B

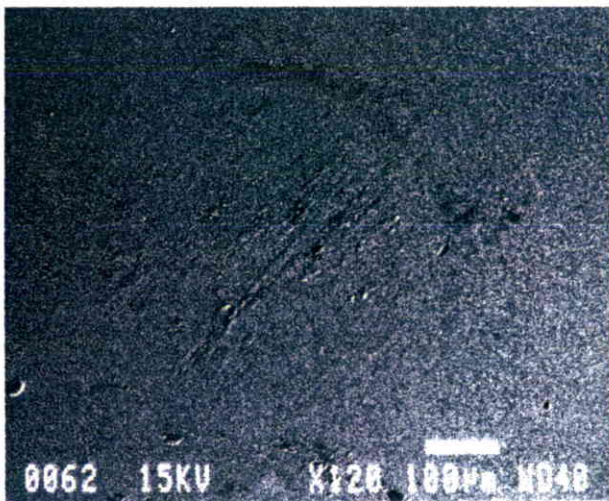


Additif C

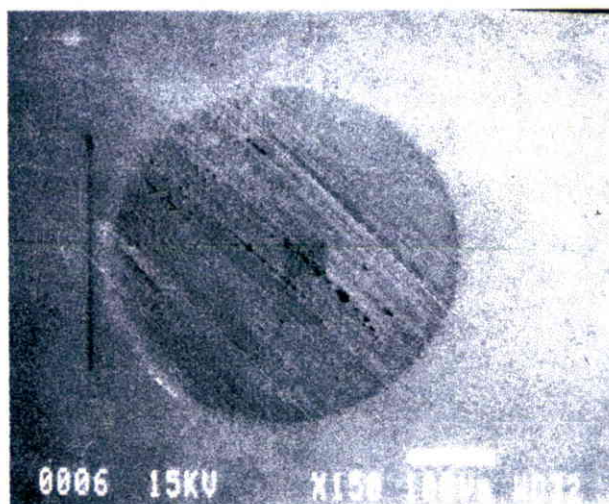
Figure (IV-6) : Analyses MEB-EDS des billes testées à 80 kgf



Additif A



Additif B



Additif C

Figure (IV-7) : Analyses MEB-EDS des billes testées à 120 kgf

3-2-SIMS-D

Les résultats des analyses sont rassemblés dans le tableau (IV-4) pour le test effectué à 80 kgf et dans le tableau (IV-5) pour celui à 120 kgf. Les clichés correspondants sont rapportés dans les figures (IV-8) et (IV-9).

	Additif A	Additif B	Additif C
Topographie	Stries	Zones	Zones
Dispersion du soufre	Importante	Importante	Moyenne
Disposition du soufre	Le long des stries	En paquet	En paquet

Tableau (IV-4) : Analyses SIMS-D des additifs testés à 80 kgf

	Additif A	Additif B	Additif C
Topographie	Strié	Strié	Zones
Dispersion du soufre	Importante	Moyenne	Importante
Disposition du soufre	Le long des stries	Le long des stries	En paquet

Tableau (IV-5) : Analyses SIMS-D des additifs testés à 120 kgf

Les images que nous enregistrons peuvent s'interpréter selon les zones de recouvrement des éléments les uns par rapport aux autres. Il est important de noter que malgré l'efficacité de cette méthode d'analyse, elle ne permet en aucun cas de déterminer le pourcentage des différents éléments de manière quantitative.

Les images à 80 kgf indiquent que le soufre se dispose dans des zones complémentaires à celles du carbone et sa répartition évolue de manière significative suivant l'échantillon testé (figure (IV-8)). Alors que pour l'additif C, le soufre se dispose sous forme de taches entourées de carbone, sa proportion dans l'échantillon A est plus importante car la quantité de carbone en surface est nettement plus faible. Pour l'additif B, il s'agit en fait d'une situation intermédiaire où le soufre s'étale régulièrement autour d'une zone de carbone.

A 120 kgf, on note que le comportement des trois additifs diffère également d'un échantillon à l'autre. Ainsi pour l'additif A, la surface apparaît très striée avec une alternance de zones de carbone et de soufre. Pour l'échantillon B, l'attaque de la surface est plus importante mais une meilleure répartition du soufre apparaît clairement. Le dernier échantillon C révèle un étalement du carbone et du soufre beaucoup plus homogène.

A partir de ces informations, l'un des intérêts du SIMS-D par rapport au MEB-EDS est de pouvoir mettre en évidence des associations particulières d'éléments. Compte tenu de la complexité des différentes interactions qui interviennent entre les éléments dans la formation des films

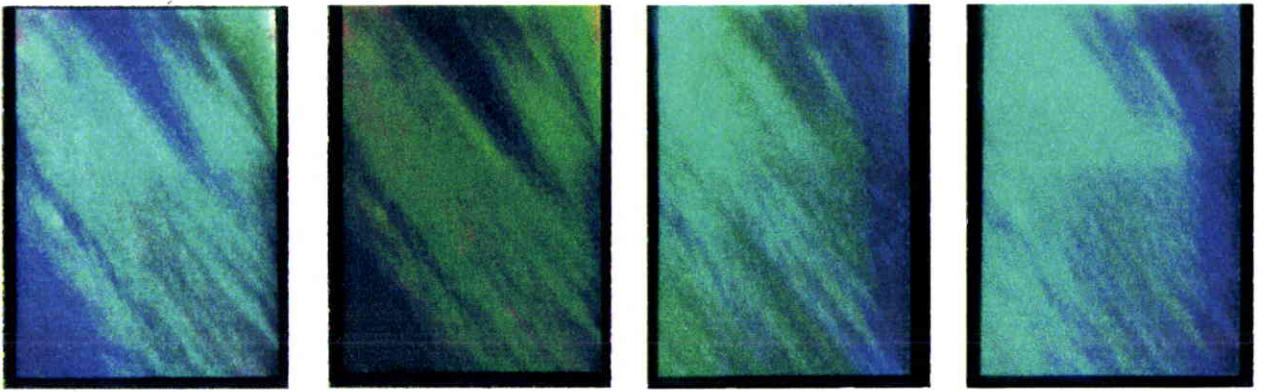
réactionnels, pour clarifier notre analyse, nous poserons comme hypothèse que deux éléments présents simultanément dans une même zone seront considérés comme associés. Dans ces conditions, nous avons relevé les associations reportées dans le tableau (IV-6).

Type d'associations	80 kgf			120 kgf		
	Add. A	Add. B	Add. C	Add. A	Add. B	Add. C
S / O	+	+	+	+	+	+
Fe / S	+	+	+			+
Fe / C			+	+	+	+

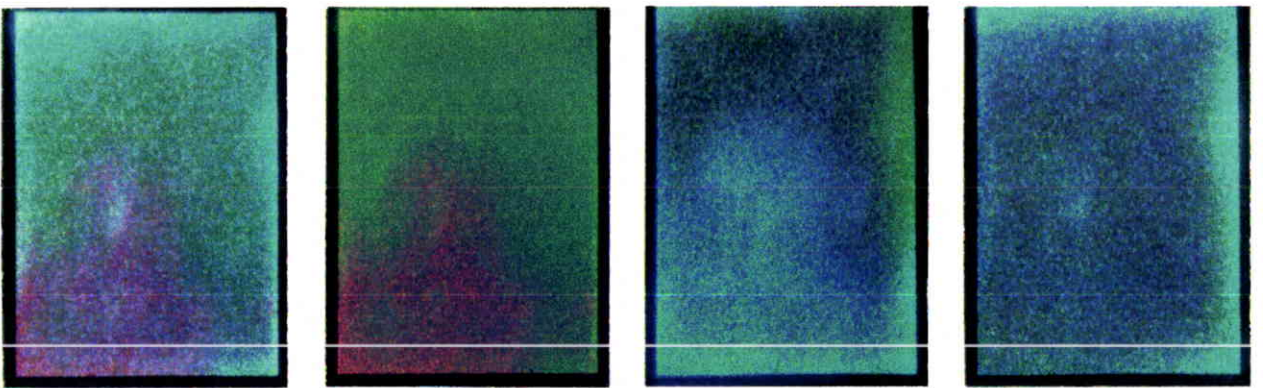
Tableau (IV-6) : Associations d'éléments par SIMS-D

Les résultats du tableau (IV-6) montrent que certaines zones de recouvrement apparaissent dans tous les échantillons. Ainsi, on trouve du S / O aux deux charges, du Fe / S à 80 kgf et du Fe / C à 120 kgf. En revanche, l'échantillon C manifeste un comportement différent car contrairement aux deux autres échantillons, il révèle une association Fe / C à 80 kgf et une autre Fe / S à 120 kgf. Ces résultats sont en accord avec ceux du MEB-EDS qui montraient une répartition plus homogène du soufre dans le cas de l'échantillon C à 120 kgf.

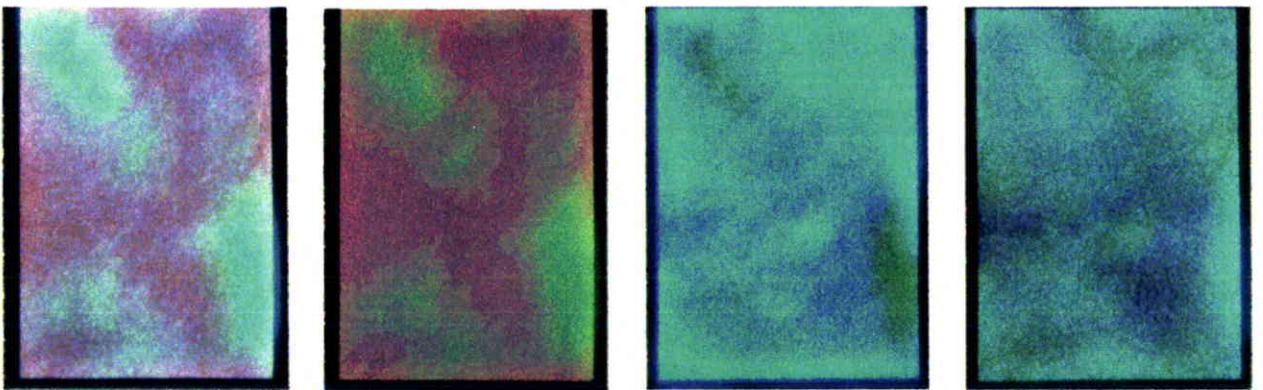
De plus, parmi les associations que la SIMS-D permet d'établir, il semblerait que le soufre se combine toujours à l'oxygène provenant sans doute de l'oxyde de fer présent à la surface.



Additif A



Additif B



Additif C

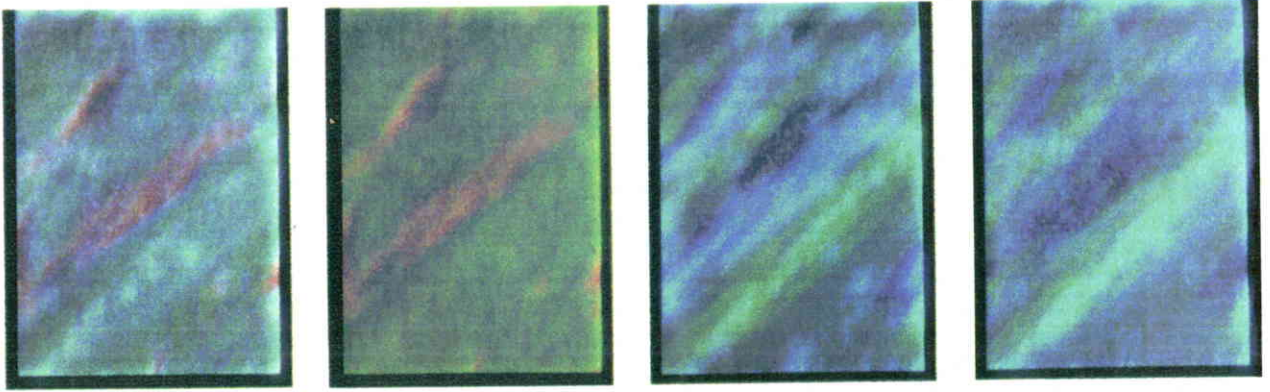
Vert : O
Rouge : C
Bleu : S

Vert : O
Rouge : C

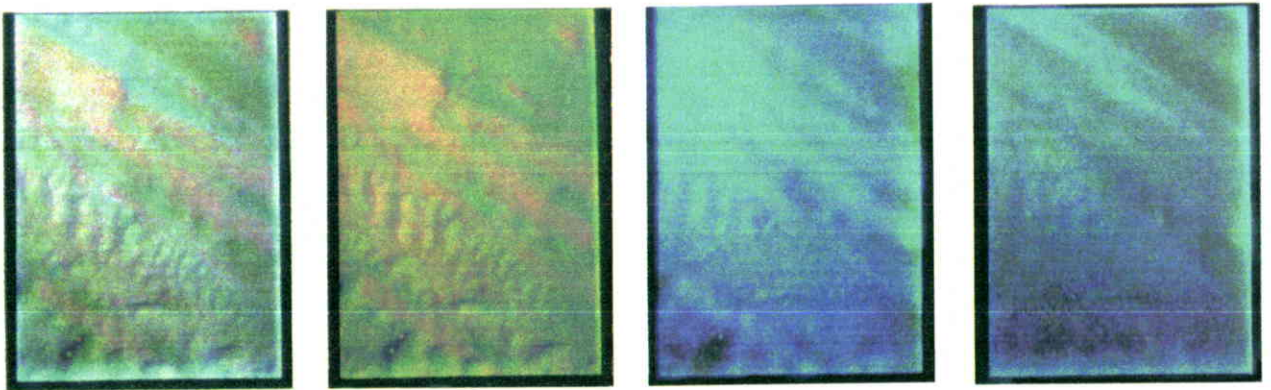
Vert : Fe
Bleu : C

Vert : Fe
Bleu : S

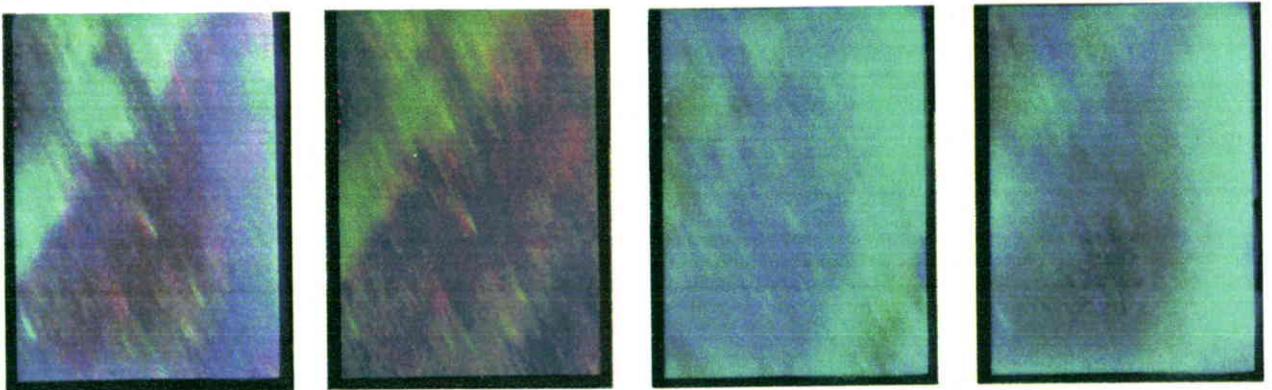
Figure (IV-8) : Analyses SIMS-D des billes testées à 80 kgf



Additif A



Additif B



Additif C

Vert : O
Rouge : C
Bleu : S

Vert : O
Rouge : C

Vert : Fe
Bleu : C

Vert : Fe
Bleu : S

Figure (IV-9) : Analyses SIMS-D des billes testées à 120 kgf

3-3-SIMS-S

Les figures (IV-10) et (IV-11) rassemblent les spectres de masse obtenus à 80 et 120 kgf respectivement. Les spectres obtenus après pulvérisation de la surface de la bille testée à 120 kgf sont reportés dans la figure (IV-12). Les figures (IV-13) et (IV-14) regroupent les différentes cartographies réalisées.

Les analyses par SIMS-S des deux billes ont laissé apparaître une contamination de la surface par du polydiméthylsiloxane (PDMS) caractérisé par sa signature en ions secondaires positifs (147, 207, 221). Malgré cette contamination quasiment inévitable dans ce type d'analyse étant donné les pollutions ambiantes des laboratoires de synthèse et la forte réponse du silicium, ces analyses restent cependant suffisamment fiables. La sensibilité de la technique nous a aussi permis d'identifier la présence de brome en surface provenant d'intermédiaires réactionnels issus de la synthèse de l'additif.

Les analyses ponctuelles effectuées sur les billes montrent des pics de faibles masses correspondants à des fragments hydrocarbonés issus de glycérides. Bien que leur pic moléculaire ne soit pas décelé, les glycérides peuvent être caractérisés par leur fragmentation entre 190 et 300 uma en mode négatif et en mode positif pour les masses plus élevées (figures (IV-10) et (IV-11)). En mode négatif, les pics 281, 255, 241, 227 et 199 uma sont caractéristiques de la fragmentation des chaînes alkyles et correspondent à la perte progressive de groupements méthylènes. En mode positif, les trois pics majoritaires à 550, 578 et 604 uma dénotent essentiellement la présence de polymères et de composés de condensation résultant de la recombinaison d'acides gras.

Comparé au SIMS-D, le SIMS-S a l'avantage de caractériser aussi bien les éléments, les groupements fonctionnels ou les liaisons interatomiques. Ainsi, nous avons choisi pour caractériser la surface de nos échantillons de nous focaliser sur : C, CH, CH₃, O, OH, C₂, C₂H, S, SO, Br, FeO₂ (figures (IV-13) et (IV-14)).

Pour plus de simplicité, nous avons analysé la surface de nos billes en la divisant en deux zones pour la bille à 80 kgf et en trois pour la bille à 120 kgf :

- 80 kgf : à l'intérieur des stries (zone 1) et hors des stries (zones 2),
- 120 kgf : en haut à gauche (zone 1), en haut à droite (zone 2) et dans la partie basse (zone 3).

Les résultats de nos analyses sont reportés dans le tableau (IV-7).

	80 kgf	120 kgf
Topographie	Stries	Zones
Dispersion du soufre	Importante	Moyenne
Recouvrements		
zone 1	S, O, OH, Br, FeO ₂	S, SO, O, OH, Br, FeO ₂ , C, C ₂ , CH, C ₂ H
zone 2	C, C ₂ , CH, C ₂ H, CH ₃ , SO	C, C ₂ , CH, C ₂ H, CH ₃ , O
zone 3	-	C, C ₂ , CH, C ₂ H, CH ₃

Tableau (IV-7) : Analyses SIMS-S de l'additif C testé à 80 et 120 kgf

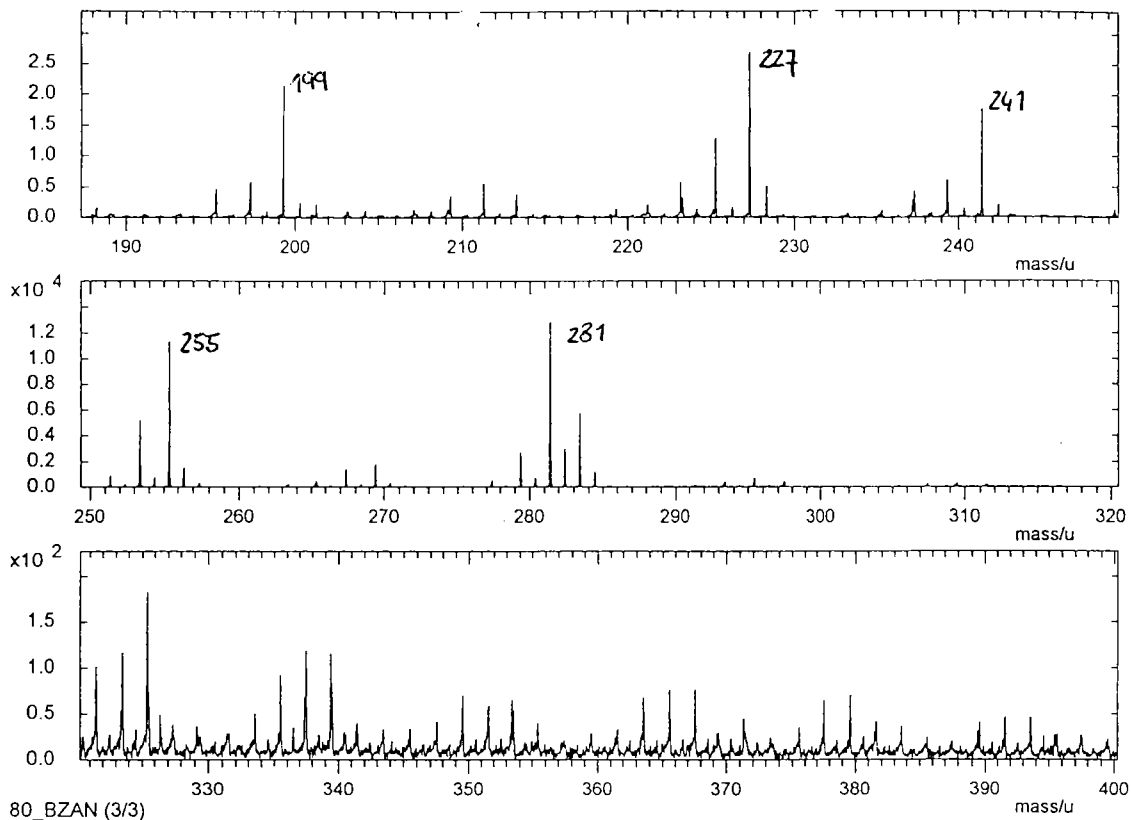
Du point de vue de la topographie (figures (IV-13) et (IV-14)), l'état de la surface diffère selon la charge appliquée ; à 80 kgf elle est plus striée qu'à 120 kgf comme nous l'avons déjà constaté en MEB-EDS. De même, le SIMS-S nous confirme la meilleure répartition du soufre à faible charge.

Par rapport au MEB-EDS, le SIMS-S permet de quantifier la proportion de soufre. Ainsi, dans la zone analysée, la proportion en soufre mentionnée en "nombre de coup" est légèrement plus important pour la bille à 80 kgf ($3,067e+5$) que pour celle à 120 kgf ($2,488e+5$).

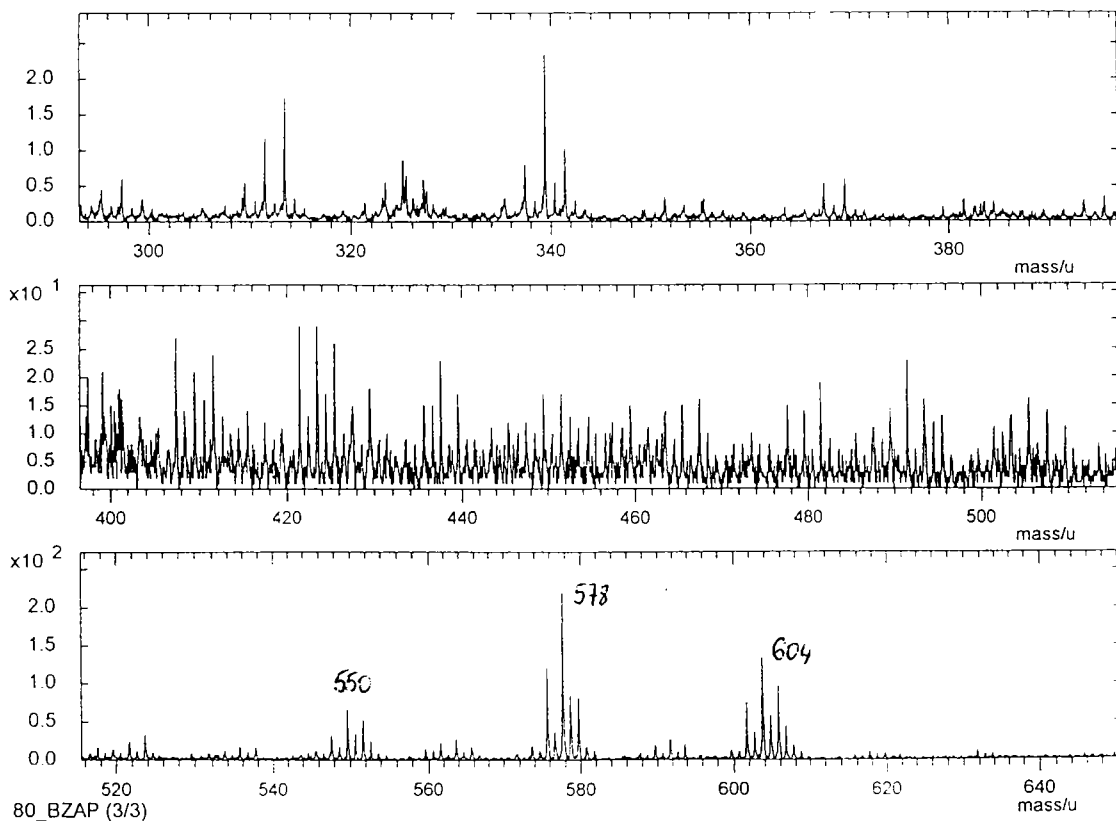
Comme précédemment avec le SIMS-D, nous allons considérer que deux éléments présents dans une même zone sont associés. Pour la bille testée à 80 kgf, compte tenu de la similitude des clichés se rapportant au carbone, à l'oxygène et au soufre, on observe dans la zone 1 que les trois éléments sont associés. De même, les clichés correspondants à O, OH identiques à celui de FeO₂ indiquent que l'essentiel de l'oxygène proviendrait de l'oxyde de fer. A l'inverse, la différence d'aspect des clichés visualisant le S et le SO révèle que l'intégralité du soufre n'est pas sous forme SO. Dans le cas de la zone 2, les principaux recouvrements qui apparaissent montrent que cette zone est essentiellement constituée de groupements hydrocarbonés.

Pour la bille testée à 120 kgf, tous les éléments sont présents en forte proportion dans la zone 1 tandis que la zone 3 semble moins riche en éléments oxygénés et soufrés. Parmi les éléments que nous avons choisis, les seuls composés détectés dans la zone 2 sont quelques traces de composés hydrocarbonés. Au vu de la dispersion identique du S, du SO et du FeO₂, une liaison du type FeO₂-S semble probable.

Une abrasion a été effectuée sur la bille testée à 120 kgf afin de définir l'évolution de la composition du film réactionnel en fonction de la profondeur d'analyse (figure (IV-12)). La pulvérisation des couches atomiques est réalisée avec les deux sources réglées en mode non pulsé (Gallium) ou pulsé long (Argon). L'intensité en courant primaire plus importante permet de pulvériser plusieurs couches atomiques en quelques minutes. Les abrasions effectuées sont de 20, 60 et 200 Å. L'évolution des spectres montre que l'on passe d'une surface totalement organique (fragments caractéristiques) à une surface où le soufre devient l'élément majeur.

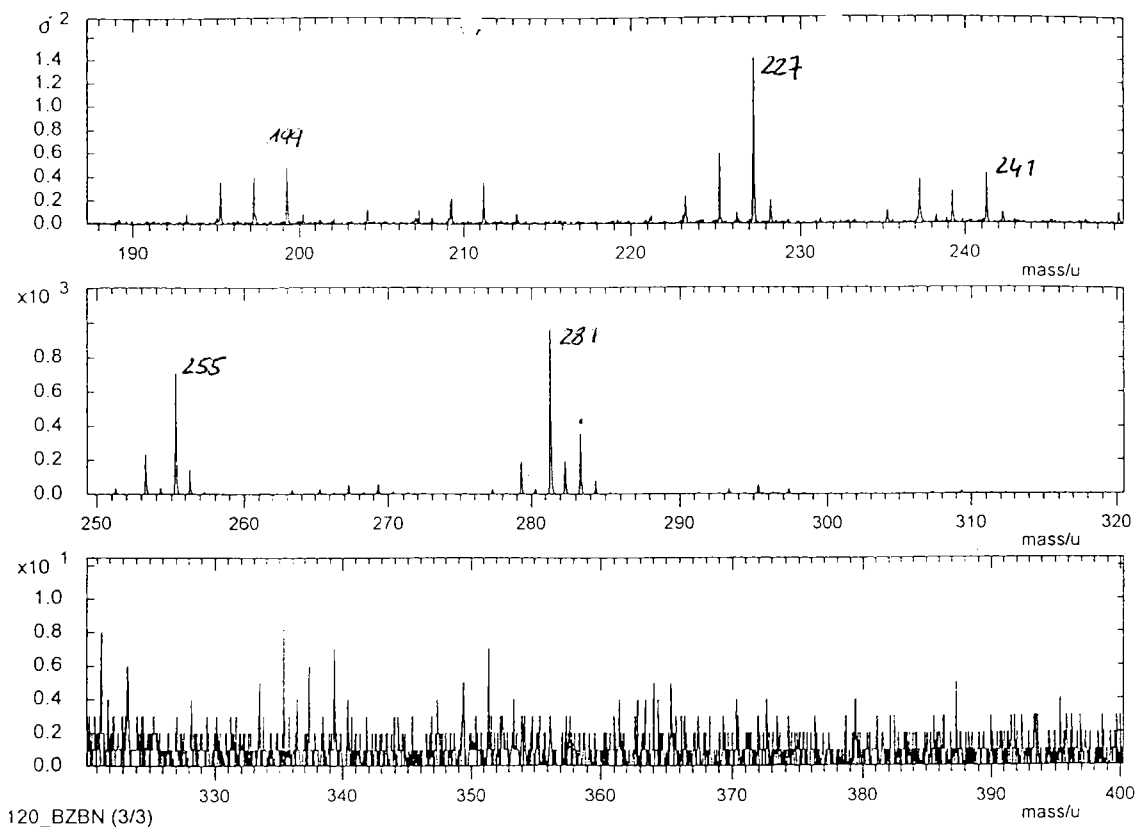


Mode négatif

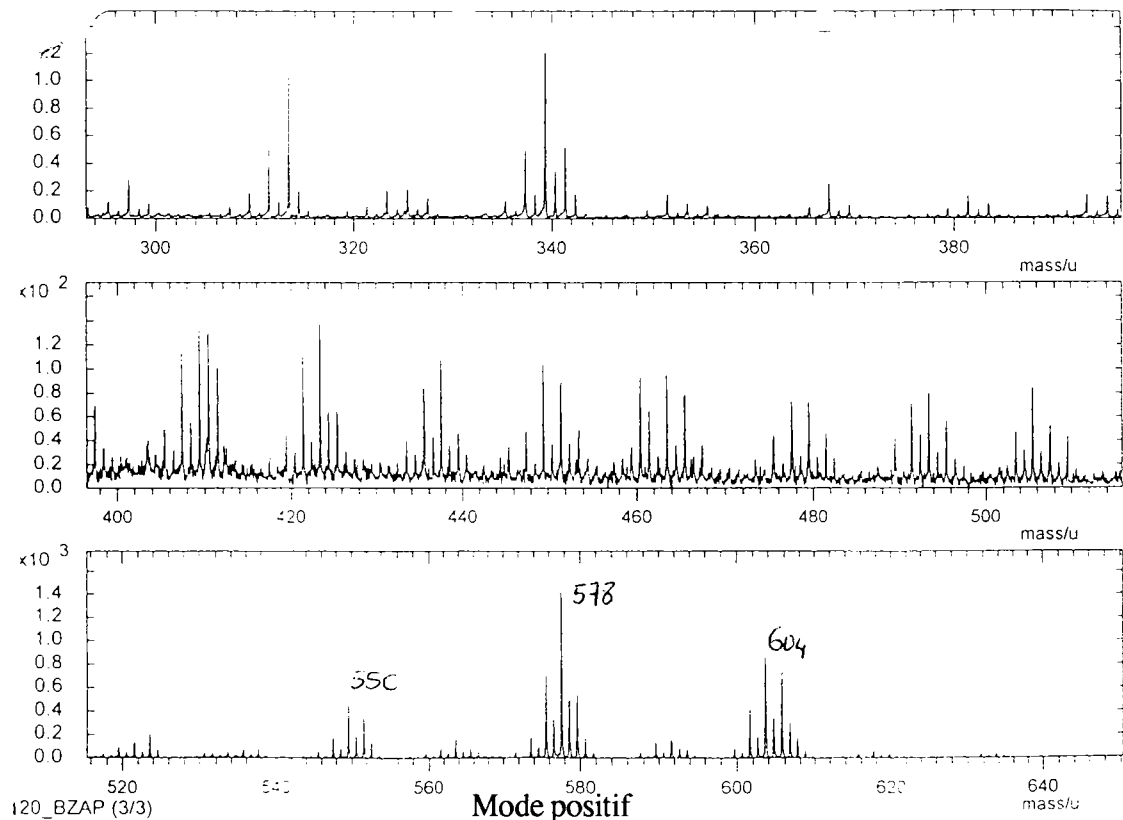


Mode positif

Figure (IV-10) : Spectre de masse de la bille C testée à 80 kgf



Mode négatif



Mode positif

Figure (IV-11) : Spectre de masse de la bille C testée à 120 kgf

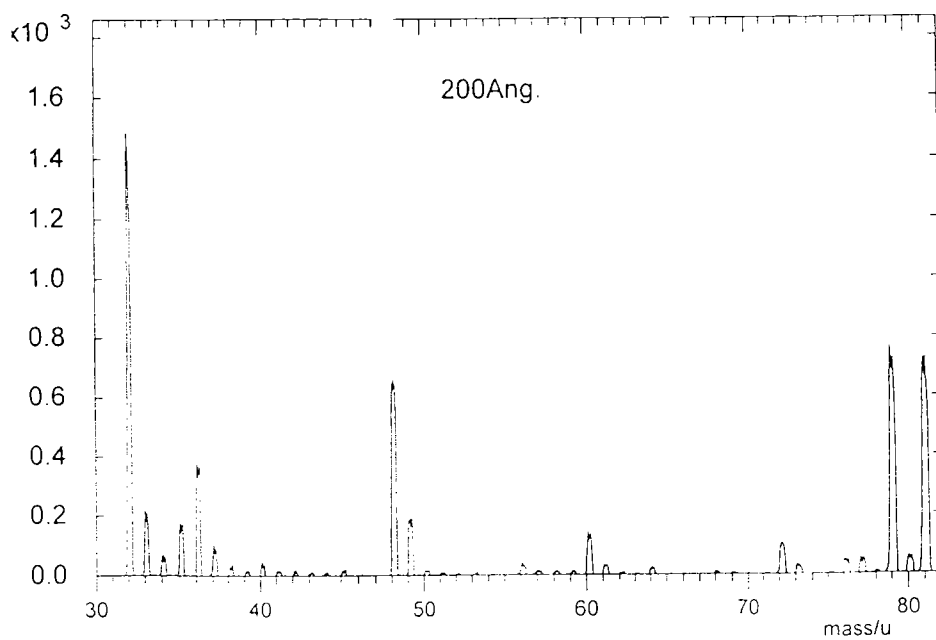
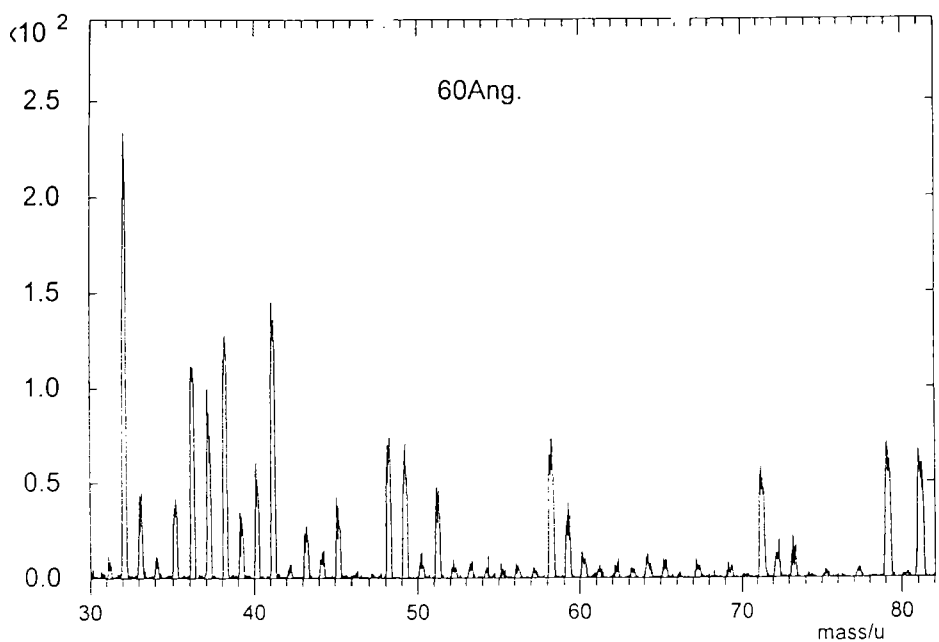
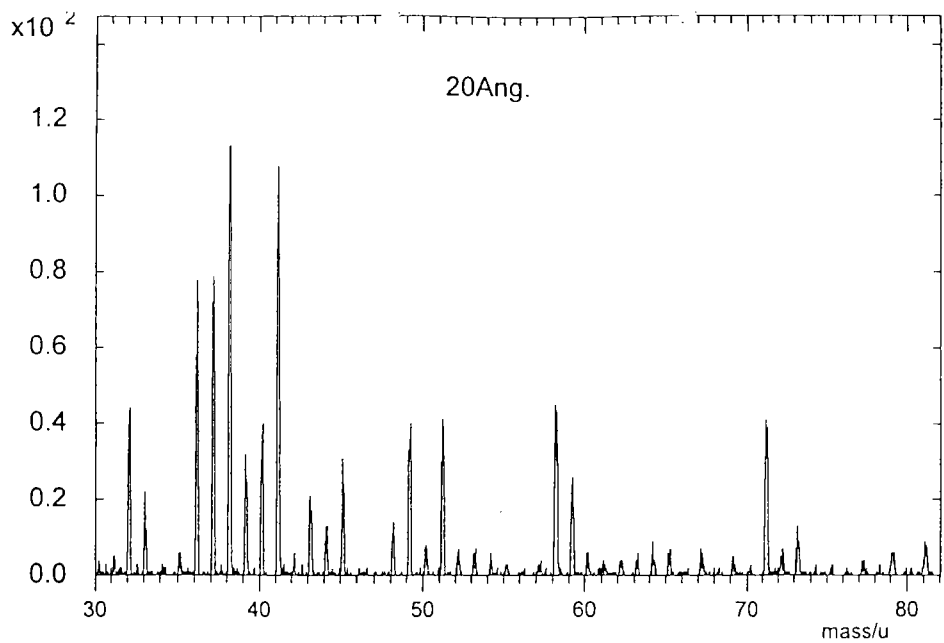
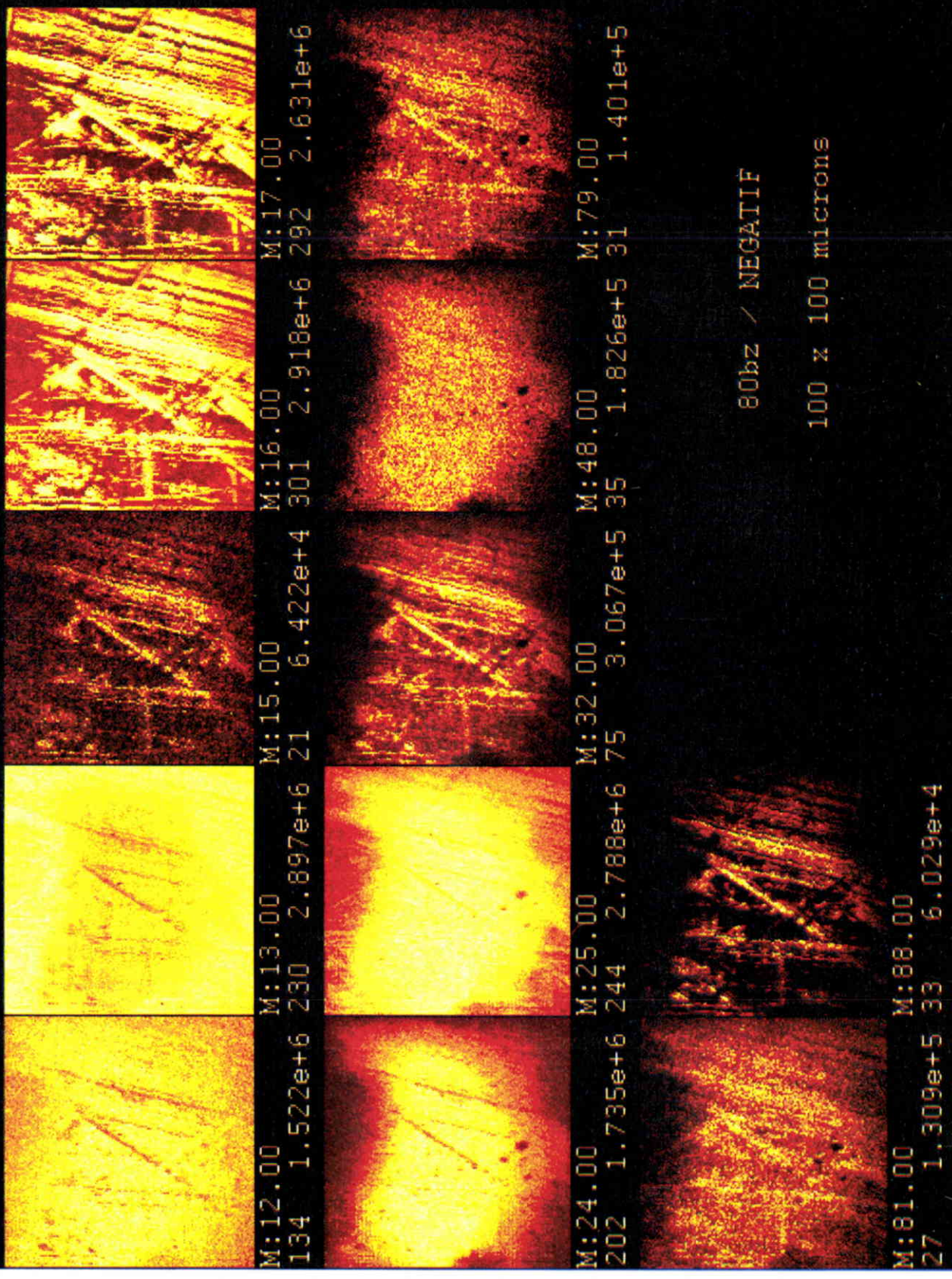


Figure (IV-12) : Abrasion de la bille C testée à 120 kgf

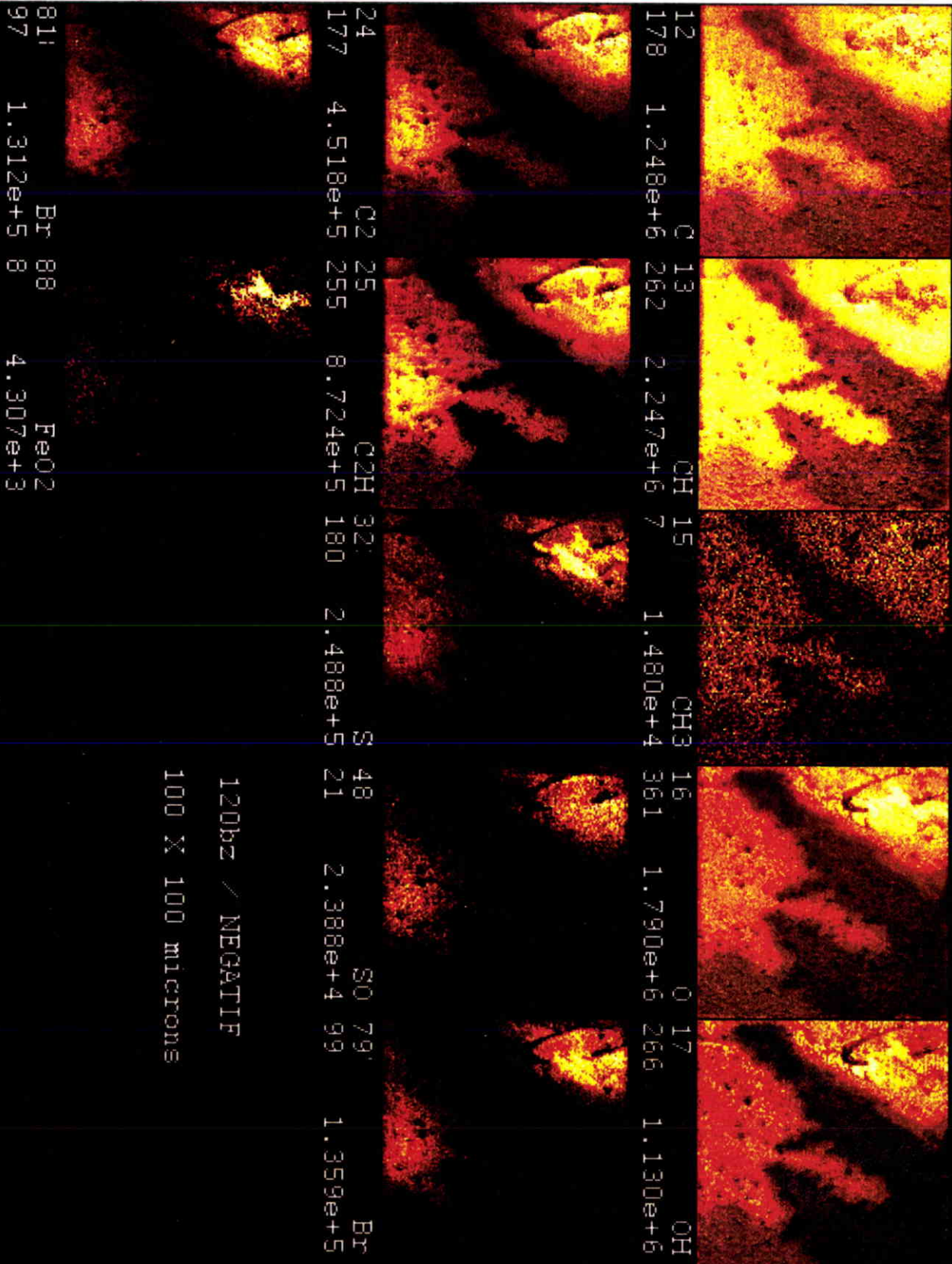
Pulses/Pixel: 300



80bz / NEGATIF

100 x 100 microns

Figure (IV-13) : Cartographie à 80 kgf



120bz / MEGATIF
100 X 100 microns

Figure (IV-14) : Cartographie à 120kgf

4-CONCLUSION

Les analyses de surface menées avec les trois procédés MEB-EDS, SIMS-D et SIMS-S nous ont montré que quelque soit l'échantillon analysé, le soufre était décelé uniquement dans l'empreinte. Ceci signifie qu'il y a bien réaction des additifs avec la surface métallique comme l'ont déjà mentionnés de nombreux auteurs [3, 154, 155]. L'absence de soufre à l'extérieur de l'empreinte nous conforte dans le choix de la méthode d'échantillonnage choisi. En effet, l'utilisation de deux solvants de polarités différentes (voir partie expérimentale) permet la désorption des additifs de la surface métallique.

Des différences importantes au niveau de la composition de la surface aussi bien en terme d'aspect physique que de nature chimique ont été constatées pour les trois additifs mais particulièrement pour l'additif C. En effet, nous nous sommes aperçus que dans le cas de l'additif A, les surfaces analysées étaient plus perturbées à 120 kgf qu'à 80 kgf. A l'inverse, pour l'additif C, la surface de la bille à 120 kgf est homogène et exempte de défauts majeurs.

Les proportions de soufre déterminées sur les billes testées avec les trois additifs sont plus élevées à 80 kgf qu'à 120 kgf. L'abrasion de la surface de la bille C à 120 kgf nous a montré que le soufre était présent dans les couches profondes du film réactionnel, tandis que l'extrême surface était plutôt constituée de produits organiques.

Manifestement, nos additifs monosoufrés B et C possèdent un comportement particulier qui entraîne une protection de la surface. Pour tenter de l'expliquer, une étude du mécanisme d'action des composés soufrés est nécessaire.

5-MECANISMES

5-1 -Bibliographie

Mécanismes en huile pure

La compréhension des phénomènes de la lubrification passe par la proposition de mécanismes d'action des additifs sur la tôle. Les nombreux travaux présentés dans la littérature s'accordent à dire que dans des conditions extrêmes de pression, les additifs à base de soufre protègent la tôle en formant un film soufré du type sulfure de fer inhibant toute réaction entre les aspérités du métal [3, 5]. Il est clair que le comportement des composés soufrés en tant qu'additifs AU et EP est connecté à leur réactivité envers le métal mais bien que la notion de film soufré soit quasiment admise, très peu d'informations existent quant à la chimie de formation de ce film.

Le mécanisme généralement admis pour le mode d'action des disulfures sur une surface métallique se décompose en deux étapes, l'une anti-usure et l'autre extrême-pression (figure (IV-15)).

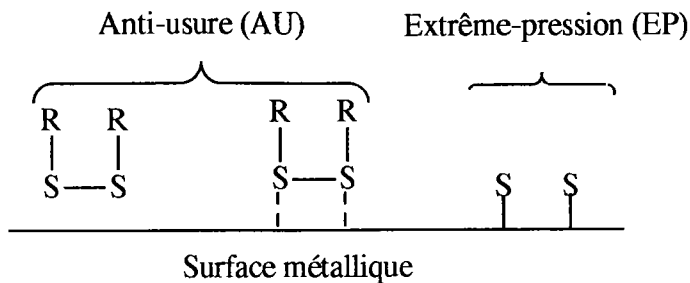


Figure (IV-15) : Les deux étapes AU et EP de fixation des additifs disoufrés [3]

Dans une première étape, l'additif s'adsorbe sur la surface et la coupure de la liaison S-S permet la formation d'une couche organo-soufrée dont le rôle est essentiellement d'assurer une protection anti-usure. La réactivité des sulfures et en particulier des disulfures est corrélée à la fragilisation de la liaison S-S [23]. Lorsque les charges atteignent les conditions EP, les températures au niveau de l'emprise deviennent plus importantes. Ainsi dans une seconde étape, les liaisons C-S se rompent et la surface se recouvre d'une couche de sulfure de fer qui protège les surfaces en contact contre le grippage. L'ordre de réactivité des composés EP s'exprime alors en terme de facilité de rupture de la liaison C-S [25].

Cependant comme nous allons le voir, les mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer les deux étapes AU et EP diffèrent selon les auteurs. Généralement, trois types de mécanismes sont proposés.

Mécanisme 1

Selon ce mécanisme, l'additif s'adsorbe à la surface puis, sous l'effet des contraintes de plus en plus sévères, il y subit une modification chimique. En 1957, à partir de tests effectués sur machine quatre billes, Davey *et al.* [154] ont proposé le schéma réactionnel suivant pour expliquer le mode d'action des disulfures :

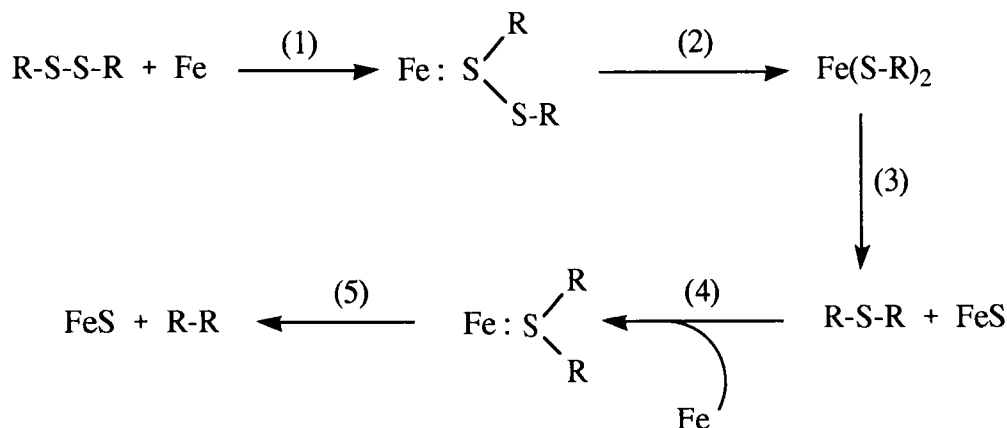


Figure (IV-16) : Mécanisme d'action des disulfures selon Davey *et al.* [154]

Ce mécanisme passe par une étape d'adsorption du disulfure sur le fer (1) entraînant la formation d'un film organo-soufré à la surface (2). Sous la contrainte, ce film se rompt et se transforme en sulfure de fer à la surface et libère du monosulfure (3). Dans une seconde étape, le monosulfure réagit de manière similaire sur le métal conduisant à la formation d'hydrocarbures et de sulfure de fer (4, 5).

Malheureusement, ce mécanisme ne peut sans ambiguïté s'appliquer dans son intégralité. En effet, la deuxième étape donne aux monosulfures des capacités de charge égales à celles des disulfures, or l'expérience montre qu'elles sont toujours beaucoup plus faibles [3]. De plus, il est généralement admis que l'énergie de la liaison S-S détermine l'efficacité des additifs [30]. Cependant, cette hypothèse est remise partiellement en question par les travaux de Forbes et Reid [155] qui montrent que le facteur déterminant est la nature des groupements rattachés au soufre.

Malgré ses insuffisances, ce mécanisme n'est pas sans intérêt comme le montrent des travaux plus récents de Kajdas *et al.* [115]. Les auteurs ont pour la première fois présenté des composés monosoufrés comme additifs pour lubrifiants. A l'aide de la méthode du fil chaud de Barcroft [155], ils ont testé les capacités de charge de ferrocényls et ont montré que ces composés pouvaient interagir à la surface grâce à la stabilisation du carbocation ferrocényl induite par la délocalisation électronique sur les cycles aromatiques (figure (IV-17)). La formation d'un carbocation stabilisé contribuerait donc à la fragilisation de la liaison C-S.

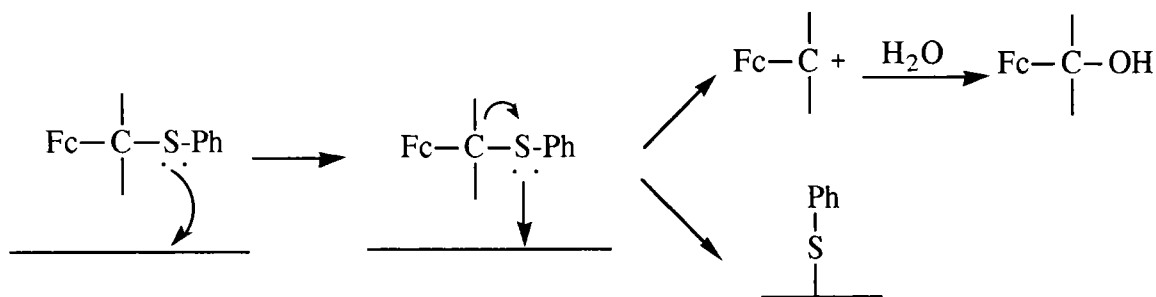


Figure (IV-17) : Mécanisme d'action des ferrocényls alcools et sulfures selon Kajdas *et al.* [115]

Mécanisme 2

Selon ce mécanisme, l'additif subit d'abord une ionisation sous l'effet des exoélectrons émis par le métal avant de se chimisorber à la surface. Comme le décrit la littérature, un métal soumis à des contraintes émet des exoélectrons par effet Kramer [157, 158]. L'émission de ces électrons aussi appelés exoélectrons nécessite la présence d'oxyde en surface [157] et atteint immédiatement un maximum puis décroît avec le temps [158, 159].

L'énergie de ces électrons est très faible (2 à 3 eV) mais selon Kajdas [160], elle est suffisante pour ioniser le composé soufré. Son modèle repose sur la formation d'anions selon le modèle suivant (figure (IV-18)) :

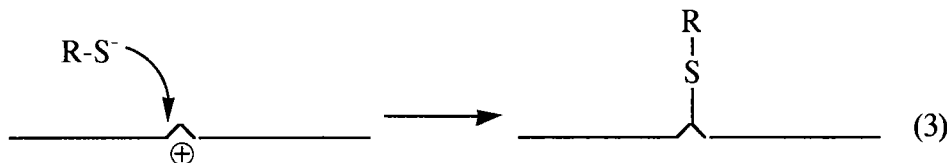
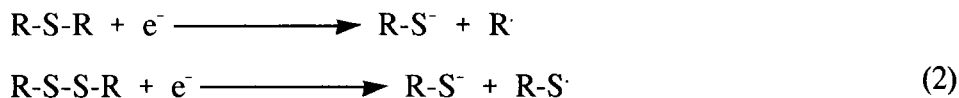


Figure (IV-18) : Mécanisme d'action des additifs soufrés selon Kajdas [160]

L'auteur précise que la formation de l'anion R-S⁻ est plus favorable à partir de disulfures car elle nécessite moins d'énergie.

Ce mécanisme anionique déjà mentionné par Goldblatt en 1971 [161] permet à Kajdas d'expliquer les mécanismes de lubrification par des composés aromatiques [162], des alcools [116] et des composés organométalliques [163].

Mécanisme 3

Les années 90 voient l'apparition d'un nouveau concept de la lubrification basé sur des phénomènes de polymérisation consistant à former un film polymère continu sur les surfaces en contact à l'aide de composés ayant la possibilité de polymériser *in situ*. Ainsi, Furey *et al.* [164], à partir de solutions contenant des mélanges d'acides en C₃₆ et de glycols, a montré par infra rouge que ces composés assuraient une protection AU de la surface.



Les auteurs ont proposé un mécanisme d'action possible de ce polymère en C₃₆ sur des surfaces d'aluminium en 1994 [165]. La fonction acide du monomère s'accrocherait tout d'abord sur la surface métallique et la polymérisation débiterait sur la fonction hydroxylique disponible (figure (IV-19)).

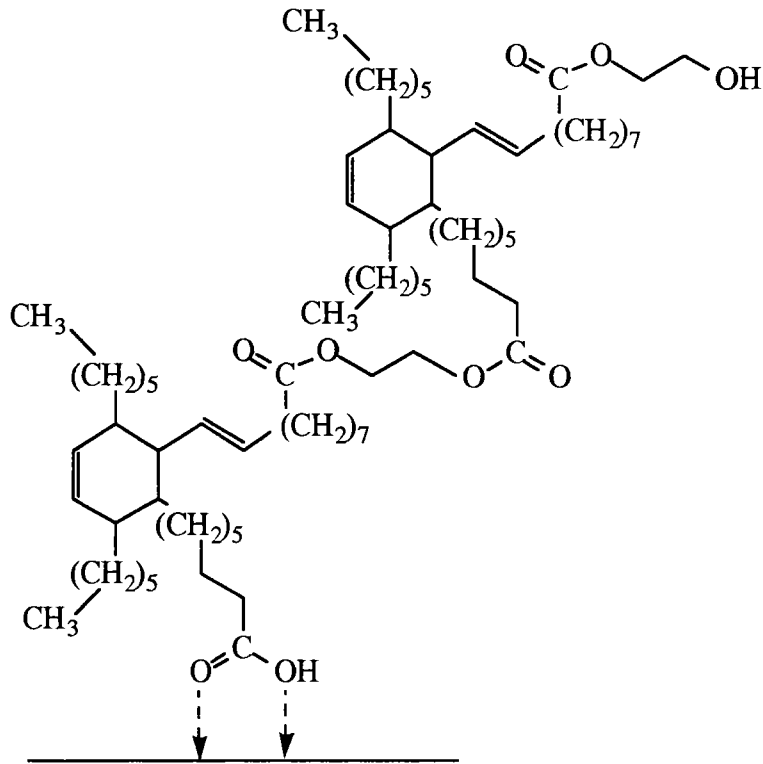


Figure (IV-19) : Mécanisme de polymérisation du dimère acide-glycol

Mécanismes en émulsion

Des études menées sur l'influence des émulseurs ont montré que l'ajout de détergents aux émulsions [142, 166] pouvait modifier les propriétés des lubrifiants en interagissant sur la couche protectrice de surface. Spikes et Cameron [167] et plus récemment Han et Qiong [133] ont montré que l'ajout de sulfonate de calcium entraînait une diminution des capacités de charge de l'émulsion. En revanche, Hironaka *et al.* en 1978 [168] ont observé que l'acide stéarique contribuait à la diminution de l'usure par formation des structures du type Fe-S-AS. Kurachi *et al.* [169] ont généralisé cette information en indiquant que le caractère lipophile ou hydrophile des surfactants intervenaient sur la formation des films de surface.

Bien que la littérature soit abondante dans le domaine des mécanismes des additifs soufrés en huile pure, très peu de travaux sont publiés sur leurs mécanismes d'action en émulsion.

5-2-Proposition de mécanismes

L'additif A disoufré (dibenzyl disulfure) suit le mécanisme de Davey *et al.* [154] dans sa première étape c'est-à-dire une adsorption suivie de la libération dans la solution de monosulfure et formation d'une couche protectrice de sulfure de fer en surface. En revanche, le monosulfure libéré en solution ne s'adsorbe pas contrairement à ce que prévoyait Davey [154] comme nous le montrent les images X du soufre que nous enregistrons à 80 et 120 kgf.

Ainsi, à 120 kgf, charge à laquelle l'additif manifeste son caractère EP, la quantité de soufre en surface est plus faible qu'à 80 kgf où l'additif est simplement adsorbé en surface et possède toujours ses deux atomes de soufre. En effet, à 120 kgf, il y a élimination de soufre sous forme de dibenzyl monosulfure qui ne réagit pas sur la surface car rappelons que lors des tests tribologiques, nous avons montré que ce composé ne présentait aucune propriété EP. Ainsi, le mécanisme que nous proposons pour expliquer la réactivité du dibenzyl disulfure serait le suivant (figure (IV-20)) :

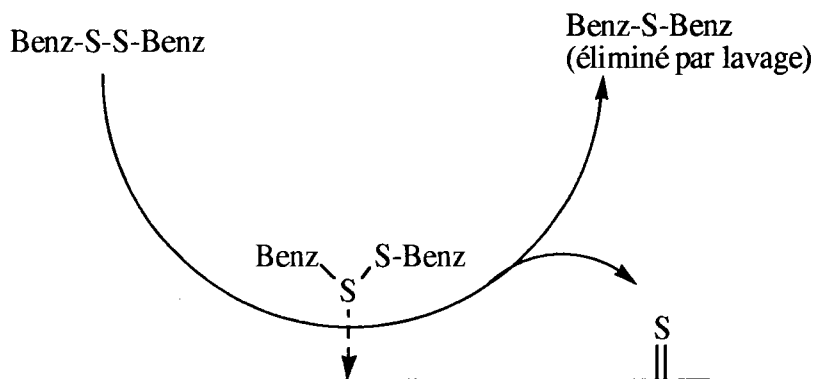


Figure (IV-20) : Réaction du dibenzyl disulfure

Avec ce mécanisme, il est donc normal de trouver moins de soufre en surface à 120 kgf qu'à 80 kgf.

La question est maintenant de comprendre pourquoi les deux autres composés (B et C) pourtant monosoufrés ont la capacité de réagir sur la surface. En nous basant sur les mécanismes de Kajdas concernant la chimisorption d'alcools [115] et de ferrocényls soufrés [114], nos résultats obtenus à partir de molécules soufrées et oxygénées nous incitent à proposer le mécanisme suivant (figure (IV-21)) :

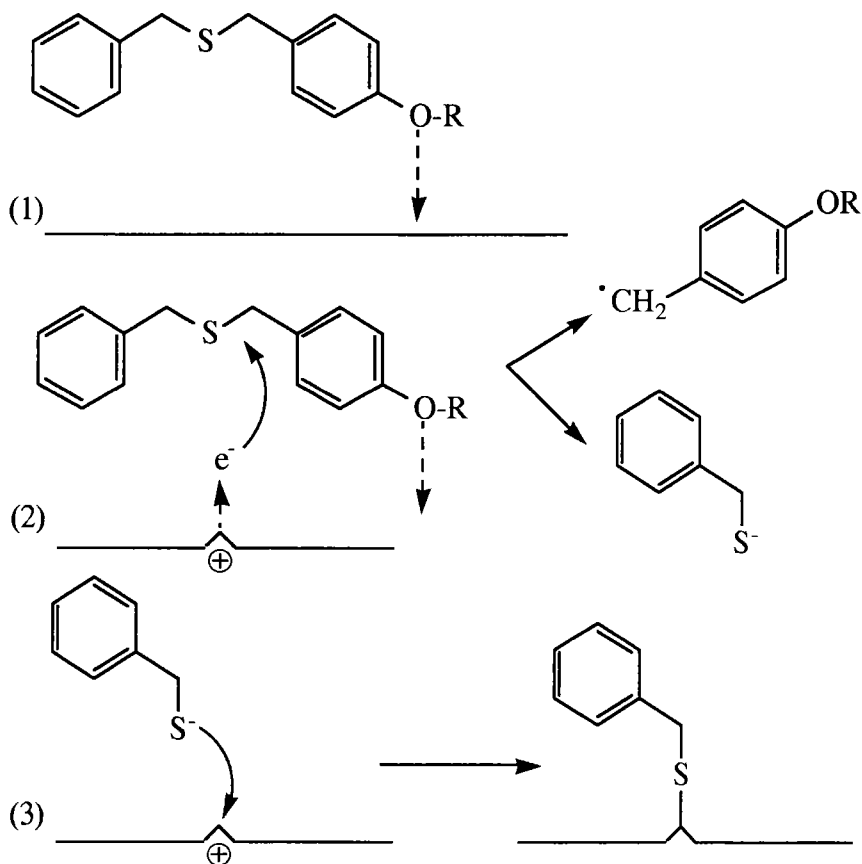


Figure (IV-21) : Mécanisme d'action des monosulfures synthétisés

Ce mécanisme évolue en trois étapes :

1-Dans la première étape, le composé s'adsorbe sur la surface par les doublets de l'oxygène comme l'ont déjà montré Kajdas *et al.* [115].

2-Dans la seconde, la capture d'un exoélectron par le dérivé monosoufré entraîne la rupture de la liaison C-S libérant ainsi un thiolate et un radical.

3-Dans une dernière étape, le thiolate se fixe sur les aspérités métalliques chargées positivement pour former une couche organo-soufrée.

La transformation ultérieure de cette couche en sulfure de fer sous des conditions plus sévères a été largement décrite dans la littérature [23, 28].

Ce mécanisme repose sur la fragilisation de la liaison C-S, fragilisation d'autant plus importante que cette liaison porte un groupement benzylique *para* hydroxy comme nous le montre la spectrométrie de masse en impact électronique menée sur l'additif B (figures (IV-22 et IV-23)).

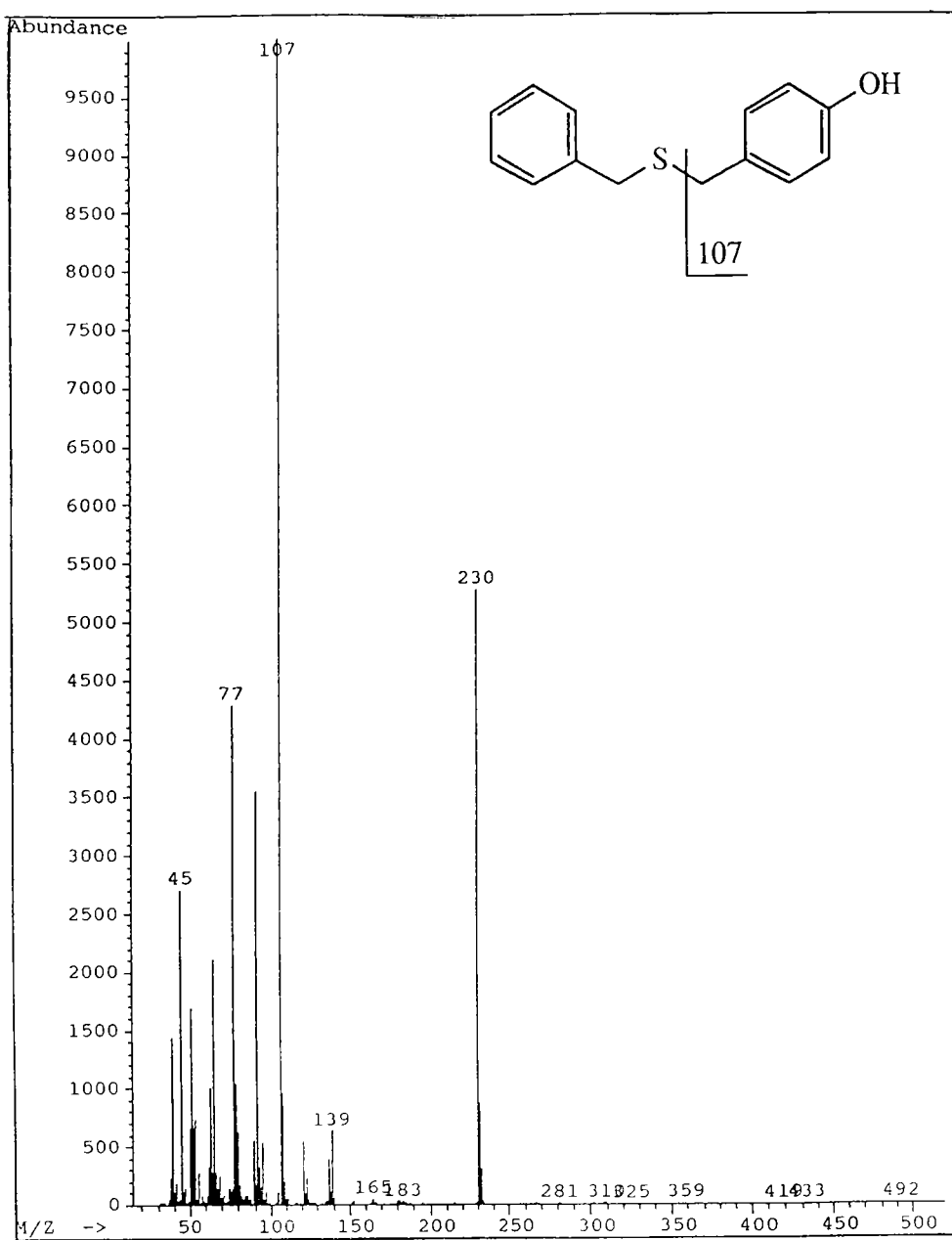


Figure (IV-22) : Spectre de masse du produit B

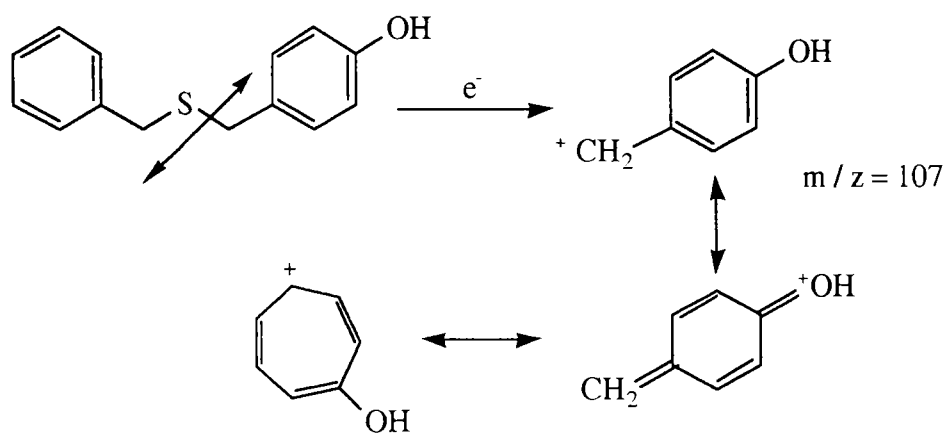


Figure (IV-23) : Coupure majoritaire du composé B

Comme l'a mentionné Kajdas [114], la coupure majoritaire est celle qui permet la formation du carbocation le plus stabilisé. Dans notre cas, un ion hydroxytropylium stabilisé se forme par réarrangement électronique [170]. La présence d'un groupement hydroxy ou éthoxy sur le noyau aromatique en position *para* entraîne une stabilisation du carbocation benzylique et induit ainsi une fragilisation de la liaison C-S. En revanche pour le dibenzyl monosoufré, l'absence de groupement en *para* diminue la stabilité de l'ion tropylium et limite ainsi la réactivité de cet additif.

6-CONCLUSION

Les mécanismes généralement proposés dans la littérature pour expliquer la réactivité des composés polysoufrés en huile pure reposent sur la faible énergie des liaisons S-S. En revanche, très peu de renseignements sont fournis dans le cas d'additifs monosoufrés dont les propriétés EP n'avaient jamais été mises en évidence.

Nos résultats montrent que des composés monosoufrés peuvent dans certaines conditions posséder des potentialités EP intéressantes. Cette réactivité repose exclusivement dans ce cas sur la fragilisation de la liaison C-S. En effet, des analyses menées par SM nous ont montrées que cette liaison était nettement amoindrie quand un groupement hydroxy ou éthoxy était positionné en *para* de la chaîne soufrée.

L'ensemble de ces travaux présentant les produits ainsi que les propositions mécanistiques fait l'objet d'une publication [171] (voir annexe I).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Pour améliorer la productivité des trains de laminoirs, les grands groupes sidérurgiques s'intéressent de plus en plus à l'additivation des lubrifiants. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail et plus particulièrement dans le domaine du laminage à froid de tôles minces, process au cours duquel le lubrifiant est utilisé sous forme d'émulsion huile dans eau.

Pour assurer de bonnes capacités de charge et une certaine stabilité aux émulsions, les lamineurs emploient généralement des additifs extrême-pression et des émulseurs. Pour satisfaire à ces deux critères, nous avons proposé une nouvelle famille d'additifs dont la particularité est de présenter simultanément les deux propriétés.

Dans la première partie de ce mémoire consacrée à leur préparation, nous avons recherché des voies de synthèse simples et facilement transposables en milieu industriel. Cette étude nous a permis de trouver deux nouvelles voies d'accès aux disulfures dissymétriques ainsi qu'aux sels de Bunte. En effet, jusqu'à présent, l'usage du thiosulfate de sodium dans la préparation des disulfures s'effectuait en milieu homogène polaire protonant par substitution nucléophile d'un sel de Bunte par un thiolate. Dans notre cas, cette réaction se trouve fortement perturbée par une réaction parasite due à la solvolysse du réactif halogéné de départ. Nous avons réussi à contourner cette difficulté soit en préparant le sel de Bunte intermédiaire par CTP, soit en choisissant comme milieu réactionnel un mélange dioxane / eau ou du DMSO. Ce dernier permet de travailler sans apport d'eau pour dissoudre le thiosulfate de sodium et ainsi de réaliser la réaction one pot.

Dans la seconde partie, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés de nos produits sur machine quatre billes et sur multisizer. Nos résultats indiquent que leur efficacité dépend de la nature de la chaîne alkyle attachée au soufre, du nombre d'atomes de soufre et de la présence de la chaîne éthoxylée. Il en découle que sous certaines conditions, des dérivés monosoufrés peuvent être doués de propriétés EP aussi bonnes voire meilleures que celles de composés disoufrés. Il apparaît en fait que la présence d'un groupement hydroxylique ou éthoxylé en position *para* d'un sulfure de benzyle a pour effet d'accroître considérablement les capacités de charge de ce dernier.

D'autre part, nos résultats indiquent clairement que nos additifs polyéthoxylés abaissent effectivement la taille de particules de l'émulsion tout en lui conservant des capacités de charge importantes. Ce phénomène est totalement différent de ce que l'on observe lorsque des émulseurs et des composés EP sont mis en solution puisque dans ces conditions, la diminution de la taille des particules induit une perte sensible des propriétés EP.

Pour mieux comprendre le mode d'action de nos composés monosoufrés, dans la troisième partie de ce mémoire, nous avons réalisé des analyses de surface sur des billes issues des tests tribologiques. Les trois procédés employés ; MEB-EDS, SIMS-D et SIMS-S montrent que les additifs réagissent en surface sous la contrainte et que l'empreinte est toujours recouverte d'une couche polymérique provenant de la dégradation des triglycérides. Nous observons toutefois une différence nette entre les sulfures commerciaux et nos produits car pour ces derniers, la surface est moins striée et la dispersion du soufre y est plus homogène. Nous avons expliqué ce comportement particulier à l'aide d'un mécanisme reposant essentiellement sur la fragilité des liaisons C-S induite par la présence de groupements donneurs d'électrons situés en *para* sur le noyau aromatique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

SYNTHÈSE ORGANIQUE

Les analyses RMN ^1H et RMN ^{13}C ont été effectuées sur un appareil fonctionnant à 250 Mhz. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport à la référence interne qui est le tétraméthylsilane (TMS) dans le chloroforme deutéré et l'acide 3-(triméthylsilyl) propionique dans l'eau lourde. Les abréviations employées pour caractériser les signaux sont : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet) et m (multiplet). Les composés aromatiques *para* substitués présentent pour les 4 hydrogènes aromatiques le système habituel AA' XX' [172] qui sera noté m' dans la suite du document. Les calculs des incréments en RMN ^{13}C ont été réalisés à l'aide de la méthode mise au point au laboratoire [173].

Les analyses en spectrométrie de masse sont effectuées sur un Hewlett Packard 5890 par ionisation chimique ou impact électronique.

Les analyses IR sont faites en film sur un spectromètre Perkin Elmer et les nombres d'ondes sont exprimés en cm^{-1} .

Les analyses centésimales sont effectuées à Metz et au CNRS de Vernaison.

Les réactions sont, dans la mesure du possible, suivies par chromatographie gazeuse munie d'un catharomètre et de deux types de colonnes : une OV 17 et une SE 30.

1-PROTECTION DE LA FONCTION HYDROXYLIQUE

1-1-Protection par une fonction silylée

Groupement triméthylsilyle

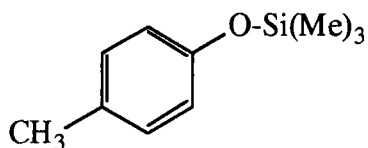
A : Méthode par HMDS

0,1 mole de composé hydroxylé sont introduits dans un tricol de 250 ml muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant et d'une agitation magnétique suivie de 24,3 g (0,15 mole) d'hexaméthylsilazane. Le mélange est ensuite porté à reflux pendant 2 heures.

B : Méthode par ClSi(Me)₃

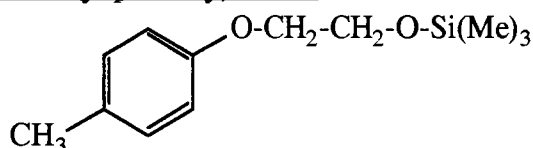
0,1 mole de composé hydroxylé, 100 ml de dichlorométhane et 2,3 g (0,1 mole) de sodium sont introduit dans un ballon de 250 ml. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 30 minutes puis 10,8 (0,1 mole) de chlorotriméthylsilane sont additionnés et la solution est laissée sous agitation à température ambiante pendant 1 heure.

1-méthyl 4-(triméthyl silyloxy) benzene



N° :	<u>4</u>
Rdt :	Quantitatif (A)
Aspect :	Liquide incolore
Caractérisation :	Eb : 75°C / 46,8 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	0,3 (s, 9H Si(Me) ₃), 2,1 (s, 3H CH ₃), 7 (m', 4H Ph)
IR :	Absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹ , ν Si(Me) ₃ à 1250 cm ⁻¹

2-(triméthyl silyloxy) 1-(4-méthyl phénoxy) éthane

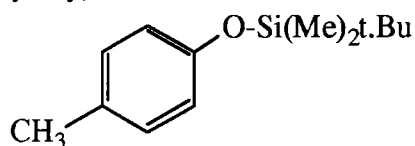


N° :	<u>98</u>
Rdt :	78% (B)
Aspect :	Liquide incolore
Caractérisation :	Eb : 120°C / 7,8 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	0,2 (s, 9H Si(Me) ₃), 2,2 (s, 3H CH ₃), 3,9 (m, 4H CH ₂ -CH ₂), 7 (m', 4H Ph)
IR :	Absence de ν OH à 3100 cm ⁻¹

Groupement diméthyl t.butyl silyle

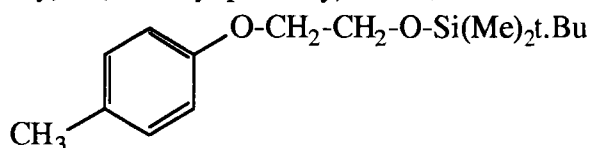
13,6 g (0,2 mole) d'imidazole sont additionnés à 0,093 mole de composé hydroxylé et à 16,9 g (0,112 mole) de chloro diméthyl t.butyl silane en solution dans 100 ml de N,N-diméthyl formamide (DMF). La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 3 heures puis diluée par 250 ml d'une solution à 5% de NaHCO₃. Le produit est extrait au dichlorométhane, séché sur sulfate de sodium et le solvant évaporé sous pression réduite.

1-méthyl 4-(diméthyl t.butyl silyloxy) benzene



N° :	37
Rdt :	71%
Aspect :	Liquide incolore
Caractérisation :	Eb : 110°C / 14,3 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	0,2 (s, 6H Si(CH ₃) ₂), 0,9 (s, 9H Si(t.Bu)), 2,2 (s, 3H CH ₃), 6,9 (m', 4H Ph)

2-(diméthyl t.butyl silyloxy) 1-(4-méthyl phénoxy) éthane

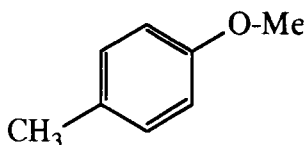


N° :	65
Rdt :	51%
Aspect :	Liquide
Caractérisation :	Eb : 100°C / 1,3 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	0,1 (s, 6H Si(CH ₃) ₂), 1,1 (s, 9H Si(t.Bu)), 2,1 (s, 3H CH ₃), 4,0 (s, 4H CH ₂ -CH ₂), 7,0 (m', 4H Ph)

1-2-Protection par une fonction éther

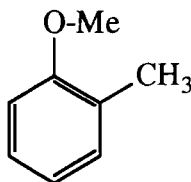
A 200 ml de DMSO sont additionnés 2,24 g (0,4 mole) de potasse et 0,1 mole de composé phénolique. Après agitation pendant 15 minutes, 28,8 g (0,2 mole) d'iodure de méthyle sont introduits et la solution est laissée sous agitation pendant 1 heure. Le mélange est ensuite additionné à 300 ml d'eau et extrait au dichlorométhane (3 * 100 ml). Les phases organiques sont lavées à l'eau (3 * 100 ml), séchées sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite.

1-méthyl 4-méthoxy benzène



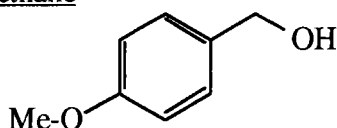
N° :	36
Rdt :	70%
Aspect :	Liquide incolore
Caractérisation :	Eb : 70°C / 23,4 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	2,2 (s, 3H CH ₃), 3,8 (s, 3H CH ₃ -O), 6,8 (m', 4H Ph)
IR :	Absence de ν OH à 3400 cm ⁻¹

1-méthyl 2-méthoxy benzène



N° :	<u>35</u>
Rdt :	55%
Aspect :	Liquide incolore
Caractérisation :	Eb : 110°C / 23,4 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	2,2 (s, 3H CH ₃), 3,9 (s, 3H CH ₃ -O), 7,0 (m', 4H Ph)

((4-méthoxy) phényl) hydroxy méthane

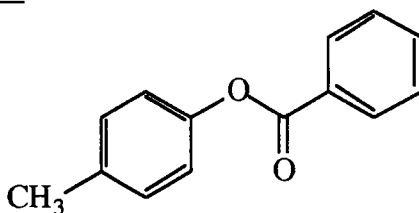


N° :	<u>3</u>
Rdt :	20%
Aspect :	Liquide incolore
Caractérisation :	Eb : 100°C / 2,6 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	3,8 (s, 3H CH ₃ -O), 4,3 (s, 2H CH ₂ -OH), 7,1 (m', 4H Ph)

1-3-Protection par une fonction ester

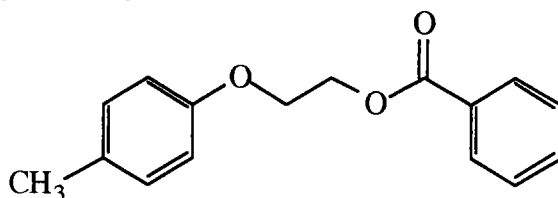
0,1 mole de composé hydroxylé, 100 ml de triéthylamine et 200 ml de dichlorométhane sont introduits dans un tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique. Après homogénéisation de la solution, 14 g (0,1 mole) de chlorure de benzoyle sont additionnés lentement et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le sel d'ammonium formé est ensuite éliminé par filtration et le solvant évaporé sous pression réduite.

1-méthyl 4-benzoyloxy benzène



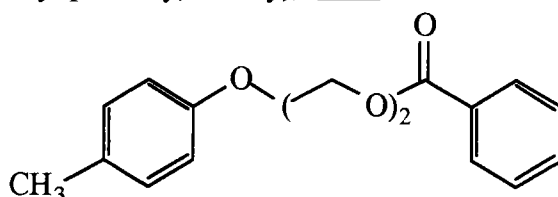
N° :	<u>38</u>
Rdt :	98%
Aspect :	Cristaux blancs
Purification :	Recristallisation dans le cyclohexane
Caractérisation :	F : 72°C
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	2,1 (s, 3H CH ₃), 7,1 (m', 4H Ph), 7,3 (s, 5H Ph)
IR :	ν CO à 1710 cm ⁻¹

1-benzoyloxy 2-(4-méthyl phénoxy) éthane



N° :	66
Rdt :	39%
Aspect :	Liquide jaune
Caractérisation :	Eb : 150°C / 23,4 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	2,1 (s, 3H CH ₃), 4,1 (t, 2H CH ₂ -O-CO), 4,5 (t, 2H CH ₂ -O-Ph), 7,1 (m', 4H Ph), 7,4 (s, 5H Ph)
IR :	ν CO à 1710 cm ⁻¹
SM :	m / z = 256

1-benzoyloxy 2-(2-(4-méthyl phénoxy) éthoxy) éthane

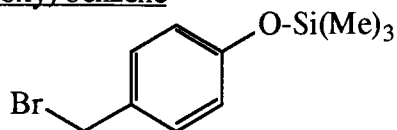


N° :	67
Rdt :	46%
Aspect :	Liquide jaune
Caractérisation :	Chromatographie sur colonne de silice (cyclohexane)
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	1,2 (s, CH ₃), 4,0 (m, 6H 3CH ₂), 4,5 (t, 2H CH ₂ -O-CO), 7,2 (m', 4H Ph), 7,4 (s, 5H Ph)
SM :	m / z = 300

2-BROMATION

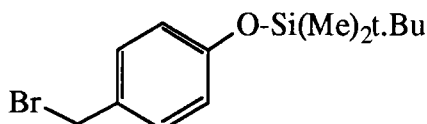
17,7 g (0,01 mole) de NBS et 200 ml de tétrachlorure de carbone anhydre sont introduits dans un tricol de 250 ml muni d'une agitation magnétique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant. Après homogénéisation du milieu, 0,1 mole du composé à bromer est additionné. Un léger courant d'azote est installé dans le montage et, après 10 minutes, l'AIBN est additionné à la solution qui est ensuite portée progressivement à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, la succinimide formée est éliminée par filtration et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Bromo méthyl 4-(triméthylsilyloxy) benzène



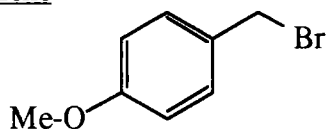
N° : **5**
Rdt : 85 %
Aspect : Liquide jaune
Caractérisation : Ne se distille pas
RMN ¹H (δ CDCl₃) : 0,2 (s, 9H Si(Me)₃), 4,2 (s, 2H CH₂), 7,0 (m', 4H Ph)

2-(4-(bromo méthyl) phénoxy) 1-(diméthyl t.butyl silyloxy) éthane



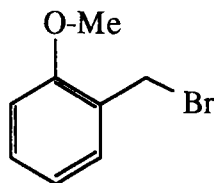
N° : **40**
Rdt : 90 %
Aspect : Liquide jaune
Caractérisation : Eb : 130°C / 23,4 10² Pa
RMN ¹H (δ CDCl₃) : 0,1 (s, 6H Si(CH₃)₂), 1,1 (s, 9H Si(t.Bu)), 4,3 (s, 2H CH₂), 7,0 (m', 4H Ph)

1-(bromo méthyl) 4-méthoxy benzène



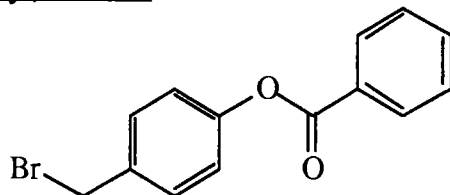
N° : **39**
Rdt : 40 %
Aspect : Liquide
Caractérisation : Eb : 120°C / 23,4 10² Pa
RMN ¹H (δ CCl₄) : 3,8 (s, 3H CH₃), 4,4 (d, 2H CH₂), 7,1 (m', 4H Ph)

1-(bromo méthyl) 2-méthoxy benzène



N° : **42**
Rdt : 71 %
Aspect : Liquide jaune
Caractérisation : Eb : 110°C / 23,4 10² Pa
RMN ¹H (δ CDCl₃) : 3,8 (s, 3H CH₃), 4,0 (s, 2H CH₂), 7-7,5 (m, 4H Ph)

1-benzoyloxy 4-(bromo méthyl) benzène

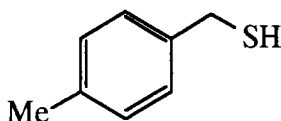


N° :	41
Rdt :	Quantitatif
Aspect :	Cristaux jaunâtres
Caractérisation :	F : 126°C
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	4,5 (s, 2H CH ₂), 7,2 (m', 4H Ph), 7,4 (s, 5H Ph)

3-SYNTHESE DE THIOLS

Un mélange de 65 ml de triéthylène glycol et de 41,8 g (0,55 mole) de thiourée sont introduits dans un tricol muni d'un thermomètre et d'une colonne de distillation. La température du milieu est amenée à 75°C puis après que le milieu soit devenu homogène, 47,3 g (0,25 mole) de tétraéthylène pentamine sont additionnés goutte à goutte. Le mélange est ensuite chauffé et le thiol est récupéré par distillation.

4-méthyl benzyl mercaptan



N° :	1
Rdt :	15%
Aspect :	Liquide incolore
Purification :	Eb : 92°C / 13 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	1,8 (t, 1H SH), 2,2 (s, 3H CH ₃), 3,8 (d, 2H CH ₂), 7,1 (m', 4H Ph)

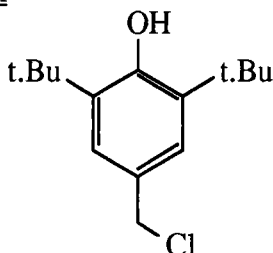
RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

Ph	Ph					
Ph / 1 est le carbone porteur de CH ₂				CH ₂ -S	Me	
C1 / C2	C3 / C4					
138,0	127,7			28,5	20,9	
129,2	136,4					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	12,5			-3,0	138,0
Ph / C2	128,5		0,8	-0,1		129,2
Ph / C3	128,5		0,7	-1,5		127,7
Ph / C4	128,5	9,2			-1,3	136,4

4-CHLOROMETHYLATION

41,2 g (0,2 mole) de 2,6-di t.butyl phénol dissous dans 200 ml de cyclohexane sont introduits dans un ballon de 500 ml muni d'une agitation magnétique et d'un réfrigérant. 500 ml d'acide chlorhydrique concentré et 250 ml d'une solution à 38% de formaldéhyde sont ensuite additionnés au mélange. La température est amenée à 80°C et la solution est ainsi laissée sous agitation pendant 24 heures. Après refroidissement de la solution, le mélange est lavé plusieurs fois à l'eau jusqu'à ce que les eaux de rinçage soient neutres. Après décantation, la phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous vide.

4-chlorométhyl 2,6-di t.butyl phénol



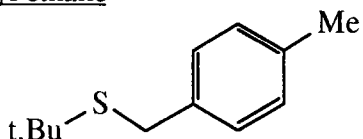
N° :	<u>2</u>
Rdt :	85%
Aspect :	Liquide jaunâtre
Purification :	Eb : 170°C / 2,6 10 ² Pa
RMN ¹ H (δ CDCl ₃) :	1,5 (s, 18H 2t.Bu), 4,5 (s, 2H CH ₂ -Cl), 5,1 (s, 1H OH), 7,1 (s, 2H Ph)

5-SYNTHESE DE MONOSULFURES

1,2 g (0,02 mole) de potasse dans 150 ml d'éthanol est introduit dans un tricol de 250 ml. Après dissolution, 0,02 mole de thiol est additionné à la solution et le mélange est porté à 50°C pendant 30 minutes. 0,02 mole de dérivé halogéné dissous dans 50 ml d'éthanol est ajouté goutte à goutte au mélange et la solution est maintenue à 60°C pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, le sel formé est éliminé par filtration et le solvant évaporé sous pression réduite. Le produit est ensuite extrait au dichlorométhane, séché sur sulfate de sodium et le solvant évaporé sous pression réduite.

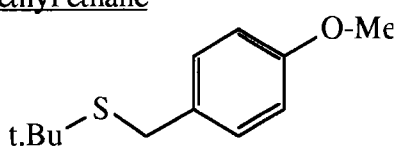
5-1 -Composés aromatiques

4-méthyl benzyl thio 1,1-diméthyl éthane



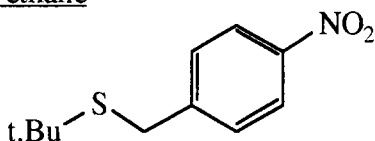
N°:	<u>17</u>
Rdt :	67%
Aspect :	Liquide incolore
Caractérisation :	Eb : 123°C / 9,1 10 ² Pa
RMN ¹ H (CCl ₄) :	1,1 (s, 3H CH ₃), 1,2 (s, 9H CH ₃), 3,8 (s, 2H CH ₂), 7,0 (m', 4H Ph)

4-méthoxy benzyl thio 1,1-diméthyl éthane



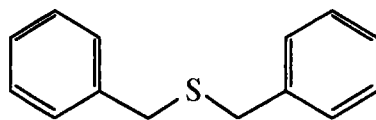
N°:	<u>16</u>
Rdt :	35%
Aspect :	Liquide
Caractérisation :	Se dégrade en cours de distillation
RMN ¹ H (CCl ₄) :	1,2 (s, 9H CH ₃), 3,8 (s, 2H CH ₂), 3,9 (s, 3H CH ₃), 7,1 (m', 4H Ph)

4-nitro benzyl thio 1,1-diméthyl éthane



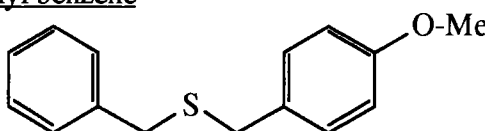
N°:	<u>18</u>
Rdt :	38%
Aspect :	Cristaux jaunes
Purification :	Recristallisation dans cyclohexane
Caractérisation :	F : 69°C
Exp. / Th. :	C (58,28 / 58,66), H (6,60 / 6,66), S (13,80 / 14,22), N (6,26 / 6,22)
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	1,2 (s, 9H CH ₃), 3,8 (s, 2H CH ₂), 7,9 (m', 4H Ph)

dibenzyl monosulfure



N° : **19**
Rdt : 38%
Aspect : Cristaux blancs
Purification : Recristallisation dans le cyclohexane
Caractérisation : F : 48°C
RMN ¹H (CDCl₃) : 3,8 (s, 4H 2CH₂), 7,2 (s, 10H Ph)

4-méthoxy benzyl thio méthyl benzene

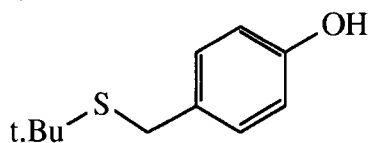


N° : **20**
Rdt : 28%
Aspect : Cristaux blancs
Caractérisation : F : 51°C
Exp. / Th. : C (71,44 / 73,77), H (6,34 / 6,55), S (13,1 / 13,11)
RMN ¹H (CDCl₃) : 3,8 (s, 3H CH₃), 3,9 (m, 4H 2(CH₂-S)), 7,1 (m', 4H Ph), 7,3 (s, 5H Ph)

RMN ¹H (CDCl₃) :

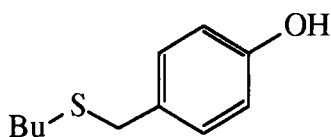
Ph	Ph			CH2-S	Me	
Ph / 1 est le carbone porteur de CH ₂						
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4					
138,1	128,3			35,3	55,1	
128,8	126,8			34,8		
C1' / C2'	C3' / C4'					
158,4	129,9					
113,7	129,9					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	10,1				138,6
Ph / C2	128,5		0,8			129,3
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-1,4		127,1
Ph / C1'	128,5	31,4		-1,4		158,5
Ph / C2'	128,5		-14,4		0,1	114,2
Ph / C3'	128,5		0,8		1,0	130,3
Ph / C4'	128,5	10,1				130,9

4-hydroxy benzyl thio 2,2-diméthyl éthane



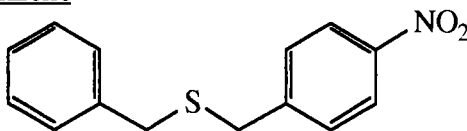
N° :	<u>11</u>
Rdt :	85%
Aspect :	Cristaux
Purification :	Recristallisation dans le cyclohexane
Caractérisation :	F : 92°C
Exp. / Th. :	C (69,35 / 67,34), H (9,56 / 8,16), S (16,82 / 16,32)
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	1,5 (s, 9H t.butyl), 3,8 (s, 2H CH ₂), 4,2 (s, 1H OH), 7,0 (m', 4H Ph)

4-hydroxy benzyl thio butane



N° :	<u>15</u>
Rdt :	89%
Aspect :	Masse visqueuse
Purification :	Chromatographie sur colonne de silice (CH ₂ Cl ₂)
Exp. / Th. :	C (67,19 / 67,34), H (8,24 / 8,16), S (15,80 / 16,32)
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	1,5 (s, 9H Bu), 3,8 (s, 2H CH ₂), 5,2 (s, 1H OH), 7,1 (m', 4H Ph)

4-nitro benzyl thio méthylbenzene

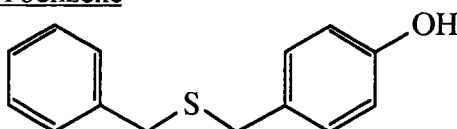


N° :	<u>21</u>
Rdt :	50%
Aspect :	Cristaux blancs
Caractérisation :	F : 51°C
Exp. / Th. :	C (64,13 / 64,86), H (4,88 / 5,01), S (12,30 / 12,35), N (5,39 / 5,40)
RMN ¹ H (CDCl ₃) :	3,9 (m, 4H 2(CH ₂ -S)), 7,1 (s, 5H Ph), 7,8 (m', 4H Ph)

RMN ¹H (CDCl₃) :

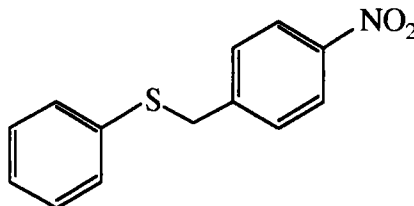
Ph	Ph			CH2-S		
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2						
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4					
137,1	128,3			35,5		
128,7	127,0			34,6		
C1' / C2'	C3' / C4'					
145,8	129,5					
123,4	144,0					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	10,1				138,6
Ph / C2	128,5		0,8			129,3
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-1,4		127,1
Ph / C1'	128,5	19,9		-1,4		147,0
Ph / C2'	128,5		-4,9		0,1	123,7
Ph / C3'	128,5		0,8		0,9	130,2
Ph / C4'	128,5	10,1		6,1		144,7

4-hydroxy benzyl thio méthyl benzene



N° : **10**
 Rdt : 72%
 Aspect : Liquide
 Caractérisation : Eb : 110°C / 2,6 10² Pa
 Exp. / Th. : C (67,19 / 67,34), H (8,24 / 8,16), S (15,80 / 16,32)
 SM : m / z = 230
 RMN ¹H (CDCl₃) : 3,6 (2s, 4H 2CH₂), 6,1 (m, 1H OH), 7,0 (m', 4H Ph), 7,2 (s, 5H Ph)

4-nitro benzyl thio benzene



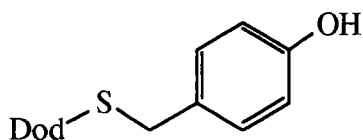
N° : **22**
 Rdt : 21%
 Aspect : Cristaux jaunes
 Purification : Recristallisation dans le cyclohexane
 Caractérisation : F : 38°C
 Exp. / Th. : C (64,17 / 63,67), H (4,23 / 4,48), S (12,93 / 13,06), N (5,70 / 5,71)

RMN ¹H (CDCl₃) : 4,0 (s, 2H CH₂), 7,3 (s, 5H Ph), 7,5 (m', 4H Ph)

RMN ¹³C (CDCl₃) :

Ph	Ph			CH2-S		
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2						
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4					
138,0	128,8			35,4		
128,9	127,3			34,8		
C1' / C2'	C3' / C4'					
154,3	130,1					
115,2	129,9					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	10,1				138,6
Ph / C2	128,5		0,8			129,3
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-1,4		127,1
Ph / C1'	128,5	26,9		-1,4		154,0
Ph / C2'	128,5		-12,8		0,1	115,8
Ph / C3'	128,5		0,8		1,4	130,7
Ph / C4'	128,5	10,1		-7,4		131,2

4-hydroxy benzyl thio dodécane



N° :

12

Rdt :

78%

Aspect :

Cristaux

Purification :

Recristallisation dans cyclohexane

Caractérisation :

F : 68°C

Exp. / Th. :

C (73,33 / 74,02), H (9,30 / 10,38), S (10,10 / 10,38)

SM :

m / z = 308

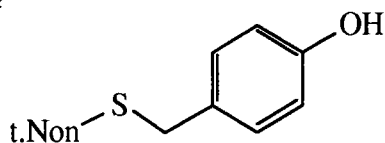
RMN ¹H (CDCl₃) :

1,5 (m, 23H Dod), 2,5 (m, 2H CH₂-S), 3,8 (s, 2H CH₂-Ph),
7,0 (m', 4H Ph)

RMN ¹³C (CDCl₃) :

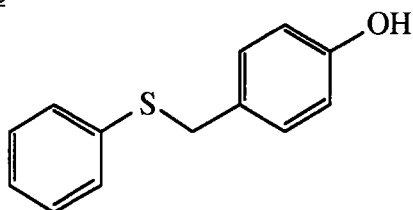
Ph	Ph	CH2-S	CH2	CH2	Me
Ph / 1 est le carbone porteur de OH					
C1 / C2	C3 / C4	35,5	31,7	28,7	13,9
154,3	129,9		31,2	22,4	
115,1	130,5		29,4		
C1' / C2'	C3' / C4'		29,4		
154,3	130,1		29,3		
115,2	129,9		29,1		

4-hydroxy benzyl thio t.nonane



N° : **14**
Rdt : 30%
Aspect : Masse visqueuse
Purification : Chromatographie sur Colonne de silice (CH₂Cl₂)
Caractérisation : Ne se distille pas
RMN ¹H (CCl₄) : 1,5 (m, 19H t.Non), 3,6 (s, 2H CH₂-S), 7,0 (m', 4H Ph)

4-hydroxy benzyl thio benzene

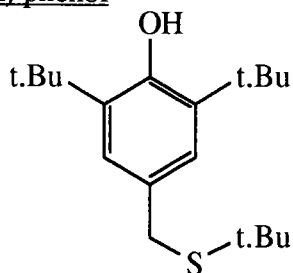


N° : **13**
Rdt : 78%
Aspect : Cristaux blancs
Purification : Recristallisation dans le cyclohexane
Caractérisation : F : 118°C
Exp. / Th. : C (69,98 / 72,22), H (5,33 / 5,55), S (14,06 / 14,81)
RMN ¹H (CDCl₃) : 4,0 (s, 2H CH₂), 5,1 (m, 1H OH), 7,2 (m', 4H Ph), 7,3 (s, 5H Ph)

RMN ¹³C (CDCl₃) :

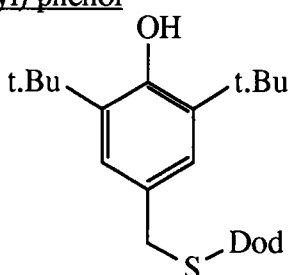
Ph	Ph	CH ₂ -S				
Ph / 1 est le carbone porteur de -S-						
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4					
136,1	128,2		37,6			
128,7	125,4					
C1' / C2'	C3' / C4'					
155,9	129,3					
114,9	127,0					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	7,0				135,5
Ph / C2	128,5		0,9			129,4
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-2,4		126,1
Ph / C1'	128,5	26,9		-1,6		153,8
Ph / C2'	128,5		-12,8		0,1	115,8
Ph / C3'	128,5		-0,3		1,4	129,6
Ph / C4'	128,5	8,7		-7,4		129,8

2,6-di-t.butyl 4-(t.butyl thio méthyl) phénol



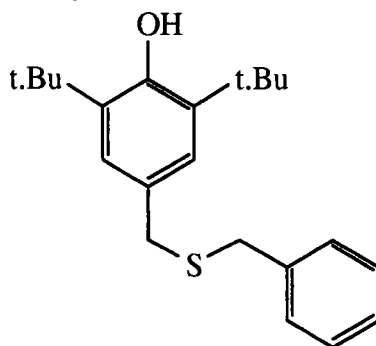
N°: **7**
Rdt : 78%
Aspect : Masse visqueuse
RMN ¹H (CCl₄) : 1,5 (s, 27H 3t.butyl), 3,8 (s, 2H CH₂-S), 5,3 (s, 1H OH), 7,1 (m, 7H Ph)

2,6-di-t.butyl 4-(dodécyl thio méthyl) phénol



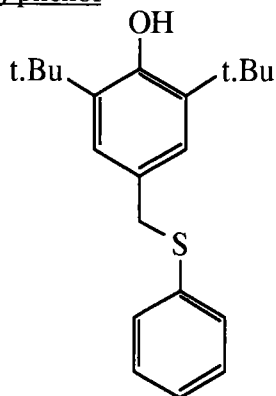
N°: **8**
Rdt : 52%
Aspect : Liquide visqueux
Caractérisation : Ne se distille pas
Exp. / Th. : C (79,37 / 77,10), H (11,47 / 11,40)
RMN ¹H (CCl₄) : 1,5 (m, 41H Dod, 2t.butyl), 1,6 (s, 18H), 2,5 (m, 2H CH₂-S), 3,9 (s, 2H CH₂-S), 5,1 (s, 1H OH), 7,2 (m, 7H Ph)

2,6-di-t.butyl 4-(2-thia 3-benzyl propyl) phénol



N°: **6**
Rdt : 55%
Aspect : Liquide visqueux
Caractérisation : Ne se distille pas
RMN ¹H (CCl₄) : 1,6 (s, 18H 2 t.butyl), 3,8 (2s, 4H CH₂-S), 5,2 (s, 1H OH), 7-7,4 (m, 7H Ph)
SM : m / z = 328

2,6-di-t.butyl 4-(phényl thio méthyl) phénol



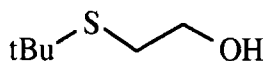
N° : **9**
Rdt : 76%
Aspect : Liquide jaune visqueux
Caractérisation : Eb : 150°C / 3,9 10² Pa
Exp. / Th. : C (71,61 / 73,77), H (7,58 / 6,55), S (12,24 / 13,11)
RMN ¹H (CDCl₃) : 1,6 (s, 18H CH₃), 4,2 (s, 2H CH₂-S), 5,2 (s, 1H OH), 7,2-7,5 (m, 7H Ph)

RMN ¹³C (CDCl₃) :

Ph	Ph	CH2-S	C	Me		
Ph / 1 est le carbone porteur de -S-			t.Bu	t.Bu		
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4					
152,9	125,5	39,4	34,2	30,1		
135,7	127,6					
C1' / C2'	C3' / C4'					
136,7	128,7					
130,0	126,1					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	7,7				136,2
Ph / C2	128,5		1,2			129,7
Ph / C3	128,5				0,0	128,5
Ph / C4	128,5			-2,6		125,9

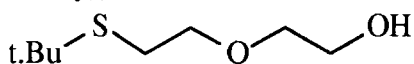
5-2-Composés "aliphatiques"

2-(2,2-di méthyl thio) éthanol



N° : **23**
Rdt : 64%
Aspect : Liquide
Caractérisation : Eb : 100°C / 19,5 10² Pa
RMN ¹H (CDCl₃) : 1,6 (s, 9H t.butyl), 2,6 (t, 2H CH₂-S), 3,7 (t, 2H CH₂-OH)

2-(2,2-diméthyl éthane thio 2-(éthoxy)) éthanol

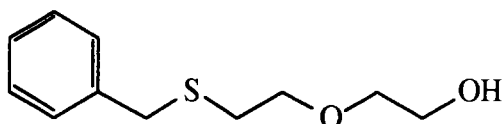


N° : **24**
 Rdt : 76%
 Aspect : Liquide incolore
 Caractérisation : Eb : 129°C / 9,1 10² Pa
 RMN ¹H (CDCl₃) : 1,5 (s, 9H t.butyl), 2,9 (t, 2H CH₂-S),
 3,5 (m, 7H 3CH₂-O, OH)

RMN ¹³C (CDCl₃) :

	CH2-OH	CH2-O	CH2-S	C	Me
	C1	C2 / C3	C4 / C5	t.Bu	t.Bu
Le N° 1 est le CH2 porteur du OH					
	61,0	72,0	27,7	41,7	30,7
		70,5			

2-(benzyl thio 2-(éthoxy)) éthanol

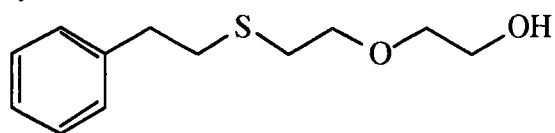


N° : **25**
 Rdt : 34%
 Aspect : Liquide incolore
 Caractérisation : Eb : 170°C / 9,1 10² Pa
 Exp. / Th. : C (62,35 / 62,26), H (11,07 / 7,54), S (14,20 / 15,09)
 RMN ¹H (CDCl₃) : 2,5 (t, 2H CH₂-S), 3,5 (m, 8H 3CH₂-O, CH₂-Ph),
 7,1 (s, 5H Ph)

RMN ¹³C (CDCl₃) :

		CH2-OH	CH2-O	CH2-S	
		C1	C2 / C3	C4 / C5	
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2					
Le N° 1 est le CH2 porteur du OH					
C1 / C2	C3 / C4	60,5	71,4	29,9	
137,6	127,7		69,4	35,6	
128,1	126,2				
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)
Ph / C1	128,5	10,1			138,6
Ph / C2	128,5		0,8		129,3
Ph / C3	128,5				128,6
Ph / C4	128,5			-1,4	127,1

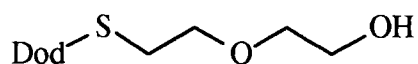
2-(phenethyl thio 2-(éthoxy)) éthanol



N° : **27**
 Rdt : 43%
 Aspect : Liquide jaunâtre
 Caractérisation : Eb : 162°C / 7,8 10² Pa
 Exp. / Th. : C (58,43 / 63,71), H (7,01 / 7,96), S (14,37 / 14,15)
 RMN ¹H (CDCl₃) : 2,5-3 (m, 6H 2CH₂-S, CH₂-Ph), 3,5 (m, 7H 3CH₂-O, OH),
 7,1 (s, 5H Ph)
 RMN ¹³C (CDCl₃) :

		CH ₂ -OH	CH ₂ -O	CH ₂ -S	CH ₂	
		C1	C2 / C3	C4 / C5	C6	
Ph / 1 est le carbone porteur de CH ₂						
Le N° 1 est le CH ₂ porteur du OH						
C1 / C2	C3 / C4	61,7	72,1	34,1	36,4	
140,4	128,5		70,5	31,9		
129,0	126,4					
Calculs	base	α	β	γ	δ	Total
C1	-2,3	9,1		-2,5	0,3	63,7
		49,0				
C2	-2,3	9,1	9,4	-2,5	-0,1	72,7
		49,0	10,1			
C3	-2,3	9,1	9,4	-2,5	0,3	70,1
		49,0	9,6	-2,5		
C4	-2,3	9,1	9,4	-2,5	0,6	32,7
		10,8	10,1	-2,5		
C5	-2,3	9,1	9,3	-2,5	0,0	33,8
		10,8	9,4			
C6	-2,3	22,1	9,6		0,3	36,3
		9,1	-2,5			

2-(dodécyl thio 2-(éthoxy)) éthanol



N° : **26**
 Rdt : 52%
 Aspect : Liquide
 Caractérisation : Eb : 200°C / 14,3 10² Pa
 SM : m / z = 289
 RMN ¹H (CDCl₃) : 1,5 (m, 23H CH₃-(CH₂)₁₀-), 2,5 (m, 4H 2CH₂-S),
 3,7 (m, 7H 3CH₂-O,OH)

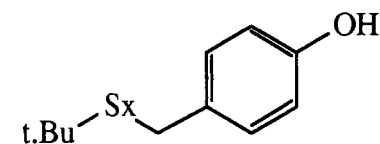
RMN ¹³C (CDCl₃) :

	CH2-OH C1	CH2-O C2 / C3	CH2-S C4	CH2	CH2	Me
Le N° 1 est le CH2 porteur du OH						
	61,7	72,1	?	32,6	29,5	14,1
		70,5		31,9	29,3	
				31,7	29,2	
				29,8	28,9	
				29,6	22,7	
				29,6		

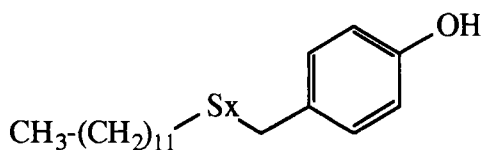
6-SYNTHESE DE DISULFURES

6-1-Sulfures en mélange

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, 3,4 g (0,085 mole) de soude sont additionnés dans 150 ml d'éthanol absolu. Un équivalent de mercaptate est additionné et le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes. Après refroidissement de la solution, 2,72 g (0,085 mole) de soufre en fleur sont introduits dans le mélange qui est laissé sous agitation pendant 30 minutes. 0,085 mole de dérivé halogéné est ensuite additionné et la solution est portée à reflux pendant une période de 4 à 5 heures. En fin de réaction, la solution est filtrée sur büchner et le solvant évaporé sous vide.



N° : **28** ($1 < x < 2$)
 Rdt (brut) : 11%
 Aspect : Solution visqueuse
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,2 (s, 9H t.butyl), 4,0 (m, 2H CH₂-S), 7,0 (m', 4H Ph)



N° : **29** ($1 < x < 3$)
 Rdt (brut) : 13%
 Aspect : Solution visqueuse
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,3 (m, 23H CH₃-(CH₂)₁₀-), 2,2 (m, 2H CH₂-S), 4,0 (m, 2H CH₂-S), 5,8 (m, 1H OH), 7,0 (m', 4H Ph)

6-2-Disulfures purs

La synthèse des disulfures se déroule en trois étapes successives :

1. Synthèse du thiolate
2. Synthèse du sel de Bunte
3. Synthèse du disulfure

Dans tous les cas de figure, il est nécessaire dans un premier temps de préparer un thiolate. Les deux séquences ultérieures diffèrent d'une méthode à l'autre.

La synthèse du thiolate s'effectue de la manière suivante :

Dans un ballon de 150 ml, 2 g (0,05 mole) de soude sont introduits en solution dans 20 ml d'eau. 0,05 mole de thiol est introduit goutte à goutte et le mélange est porté à 50°C pendant 30 minutes. Après retour à température ambiante, la solution est stockée dans un bain de glace.

Méthode A : Méthanol / eau ou dioxanne / eau

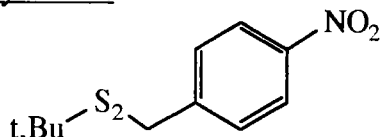
12,4 g (0,05 mole) de thiosulfate de sodium dans 60 ml d'eau sont introduits dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome. Après dissolution, 0,05 mole de dérivé halogéné dissous dans 150 ml de méthanol (ou de dioxanne) est additionné au mélange et la solution est maintenue à 70°C pendant 4 heures. Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est repris par une solution de dichlorométhane et d'eau et la phase aqueuse est placée dans un bain de glace. Le thiolate est ensuite ajouté dans la solution glacée d'alkyl thiosulfate précédente et le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 20 minutes. Le produit est extrait au chloroforme, séché sur sulfate de sodium et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Méthode B : DMSO

5 g (0,02 mole) de thiosulfate de sodium et 200 ml de DMSO sont introduits dans un tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique. Le mélange est porté à 80°C jusqu'à dissolution du thiosulfate de sodium. Après retour à température ambiante, 1 équivalent de dérivé halogéné est additionné goutte à goutte à la solution qui est ensuite portée à 80°C pendant 4 heures. La solution aqueuse du mercaptate est ensuite additionnée et le mélange est laissé sous agitation durant 1 heure. Après refroidissement, 300 ml de chloroforme sont additionnés et la solution est lavée plusieurs fois à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de sodium et le solvant évaporé.

Composés aromatiques

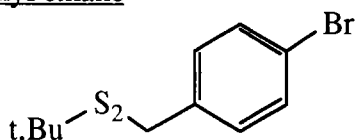
4-nitro benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane



N°: **52**
 Rdt : 62% (B)
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,5 (s, 9H t.butyl), 4,0 (s, 2H CH₂), 7,6 (m', 4H Ph)
 RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

Ph	Ph	CH2-S	C	Me		
			t.Bu	t.Bu		
Ph / 1 est le carbone porteur de NO2						
C1 / C2	C3 / C4					
146,7	129,7	43,8	48,0	29,6		
123,3	145,0					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	19,9		-1,3		147,1
Ph / C2	128,5		-4,9		0,1	123,7
Ph / C3	128,5		0,8		0,9	130,2
Ph / C4	128,5	7,7		6,1		142,3

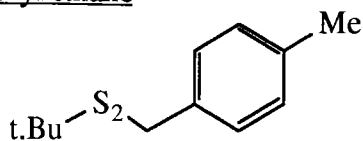
4-brome benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane



N°: **53**
 Rdt : 37% (A), 62% (B)
 Aspect : Liquide
 Caractérisation : Eb : 176°C / 2,6 10² Pa
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,2 (s, 9H t.butyl), 3,8 (s, 2H CH₂), 7,3 (m', 4H Ph)
 RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

Ph	Ph	CH2-S	C	Me		
			t.Bu	t.Bu		
Ph / 1 est le carbone porteur de Br						
C1 / C2	C3 / C4					
121,0	130,7	44,5	47,8	29,8		
131,3	136,2					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	-5,8		-1,3		121,4
Ph / C2	128,5		3,2		0,1	131,8
Ph / C3	128,5		0,8		1,6	130,9
Ph / C4	128,5	7,7		-1,6		134,6

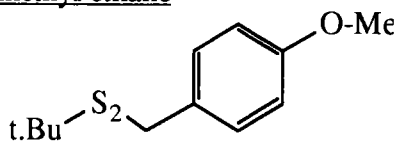
4-méthyl benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane



N°: **54**
Rdt : 68% (A), 75% (B)
Aspect : Liquide
Caractérisation : Eb : 162°C / 2,6 10² Pa
Exp. / Th. : C (64,10 / 63,71), H (8,18 / 7,96), S (28,10 / 28,31)
SM : m / z = 226
RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,3 (s, 9H t.butyl), 2,3 (s, 3H CH₃), 3,9 (s, 2H CH₂), 7,1 (m', 4H Ph)
RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

Ph	Ph	CH2-S	C	Me	Me	
			t.Bu	t.Bu		
Ph / 1 est le carbone porteur de Me						
C1 / C2	C3 / C4					
137,0	129,2	45,6	48,0	30,2	21,3	
129,3	134,0					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	9,2		-1,3		136,4
Ph / C2	128,5		0,7		0,1	129,3
Ph / C3	128,5		0,8		-0,1	129,2
Ph / C4	128,5	7,7		-3,0		133,2

4-méthoxy benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane

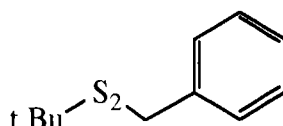


N°: **55**
Rdt : 66% (B)
Aspect : Ne se distille pas
SM : m / z = 243
RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,2 (s, 9H t.butyl), 3,8 (s, 3H CH₃O), 4,1 (s, 2H CH₂), 7,0 (m', 4H Ph)

RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

Ph	Ph	CH ₃ -O	CH ₂ -S	C	Me	
				t.Bu	t.Bu	
Ph / 1 est le carbone porteur de O-Me						
C1 / C2	C3 / C4					
158,3	129,8	54,5	44,6	47,3	30,0	
113,3	128,7					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	31,4		-1,3		158,6
Ph / C2	128,5		-14,4		0,1	114,2
Ph / C3	128,5		0,8		1,0	130,3
Ph / C4	128,5	7,7		-7,7		128,5

Benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane

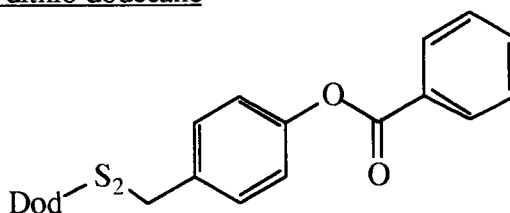


N° : **51**
 Rdt : 70% (A), 24% (B)
 Aspect : Liquide incolore
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,3 (s, 9H t.butyl), 3,9 (s, 2H CH₂), 7,2 (s, 5H Ph)

RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

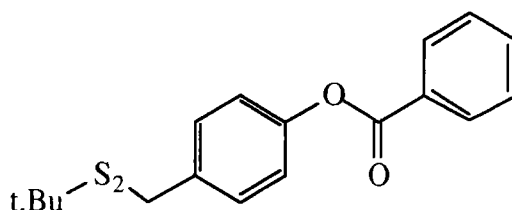
Ph	Ph	CH ₂ -S	C	Me		
			t.Bu	t.Bu		
Ph / 1 est le carbone porteur de CH ₂						
C1 / C2	C3 / C4					
136,0	128,8	45,2	47,9	29,7		
129,0	127,0					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	7,7				136,2
Ph / C2	128,5		0,8			129,3
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-1,3		127,2

4-(carboxy benzyl) benzyl dithio dodécane



N° : **47**
 Rdt : 44% (A dioxanne)
 Aspect : Masse visqueuse
 Caractérisation : Se décompose en cours de distillation
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,6 (m, 23H CH₃-(CH₂)₁₀-), 2,2 (m, 2H CH₂-S), 4,1 (s, 2H CH₂-S), 7,1 (m', 4H Ph), 7,4 (s, 5H Ph)

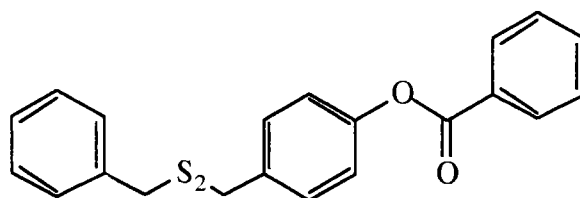
4-(carboxy benzyl) benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane



N°: **45**
 Rdt : 41% (A dioxanne), 51% (B)
 Aspect : Cristaux
 Purification : Chromatographie sur colonne (40/50, Cyclohexane / CH₂Cl₂)
 Caractérisation : F : 160°C
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,5 (s, 9H t. butyl), 4,0 (s, 2H CH₂), 7,2 (m', 4H Ph), 7,5 (s, 5H Ph)
 RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

Ph	Ph	CO	CH ₂ -S	C t.Bu	Me t.Bu	
Ph / 1 est le carbone porteur de -O-						
Ph / 1' est le carbone porteur de CO						
C1 / C2	C3 / C4					
150,0	130,0	164,9	44,8	47,9	29,9	
121,6	134,9					
C1' / C2'	C3' / C4'					
130,2	128,4					
130,1	133,5					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	22,4		-1,3		149,6
Ph / C2	128,5		-7,1		0,1	121,5
Ph / C3	128,5		0,8		0,4	129,7
Ph / C4	128,5	7,7		-3,2		133,0
Ph / C1'	128,5	2,1				130,6
Ph / C2'	128,5		1,0			129,5
Ph / C3'	128,5				-0,5	128,0
Ph / C4'	128,5			3,9		132,4

4-(carboxy benzyl) benzyl dithio méthyl benzene

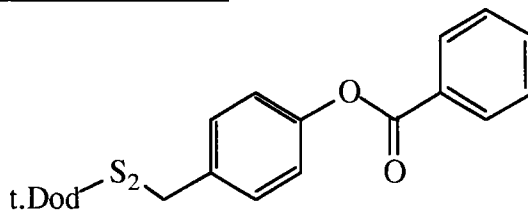


N°: **46**
 Rdt : 30% (A dioxanne)
 Purification : Chromatographie sur colonne de silice (cyclohexane)
 SM : m / z = 366
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 3,8-4 (2s, 2H 2CH₂-S), 7,2 (m', 4H Ph), 7,3-7,4 (m, 10H Ph)

RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

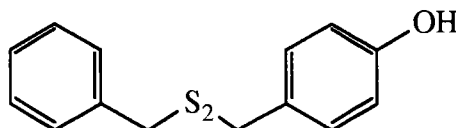
Ph	Ph	Ph	Ph		CH ₂ -S	CO
Ph / I est le carbone porteur de CH ₂						
Ph / I' est le carbone porteur de -O-						
Ph / I'' est le carbone porteur de CO-O						
C1	C2	C3	C4		42,8	164,5
134,6	129,1	127,0	128,1		42,0	
C1'	C2'	C3'	C4'			
149,8	121,4	130,1	129,0			
C1''	C2''	C3''	C4''			
128,4	129,8	128,2	133,2			
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	7,7				136,2
Ph / C2	128,5		0,8			129,3
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-1,3		127,2
Ph / C1'	128,5	22,4		-1,3		149,6
Ph / C2'	128,5		-7,1		0,1	121,5
Ph / C3'	128,5		0,8		0,4	129,7
Ph / C4'	128,5	7,7		-3,2		133,0
Ph / C1''	128,5	2,0				130,5
Ph / C2''	128,5		1,2			129,7
Ph / C3''	128,5				-0,1	128,4
Ph / C4''	128,5			4,3		132,8

4-(carboxy benzyl) benzyl dithio t.dodécane



N°: **48**
 Rdt : 45% (A dioxanne)
 Aspect : Masse visqueuse
 Caractérisation : Se décompose en cours de distillation
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,2 (m, 25H t.Dod), 4,0 (s, 2H CH₂-S), 7,2 (m', 4H Ph)
 7,3 (s, 5H Ph)

4-hydroxy benzyl dithio méthyl benzene

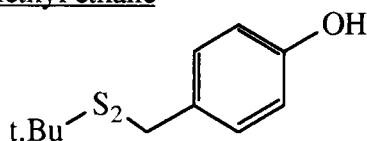


N°: **50**
 Rdt : 35%
 Aspect : Masse visqueuse
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 3,6 (2s, 4H 2CH₂), 5,4 (m, 1H OH), 7,2 (m', 4H Ph),
 7,3 (s, 5H Ph)

RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

Ph	Ph	CH2-S				
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2						
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4					
138,0	128,4					
128,9	127,3					
C1' / C2'	C3' / C4'					
154,6	130,2					
115,3	129,3					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	7,7				136,2
Ph / C2	128,5		0,8			129,3
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-1,3		127,2
Ph / C1'	128,5	26,9		-1,3		154,1
Ph / C2'	128,5		-12,8		0,1	115,8
Ph / C3'	128,5		0,8		1,4	130,7
Ph / C4'	128,5	7,7		-7,4		128,8

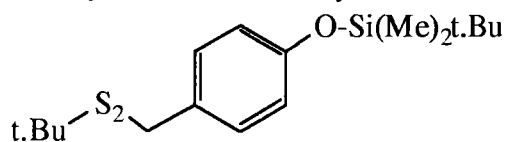
4-hydroxy benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane



N°: **49**
 Rdt : 30%
 Aspect : Cristaux
 Purification : Recristallisation dans cyclohexane
 SM : m / z = 228
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,5 (s, 9H t.butyl), 4,1 (s, 2H CH₂), 7-8 (m', 4H Ph)
 RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

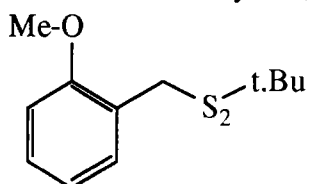
Ph	Ph	CH2-S	C	Me		
			t.Bu	t.Bu		
Ph / 1 est le carbone porteur de -OH						
C1 / C2	C3 / C4					
155,5	130,4	45,2	48,0	30,0		
115,6	128,7					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	26,9		-1,3		154,1
Ph / C2	128,5		-12,8		0,1	115,8
Ph / C3	128,5		0,8		1,4	130,7
Ph / C4	128,5	7,7		-7,4		128,8

4-(diméthyl t.butyl silyloxy) benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane



N°: **44**
 Rdt: 10%
 Aspect: Liquide
 Purification: Eb : 110°C / 14,3 10² Pa
 RMN ¹H (δ CDCl₃): 0,2 (s, 6H Si (CH₃)₂), 1,1 (2s, 9H Si(t.Bu)),
 1,4 (m, 9H t.Bu), 3,8 (s, 2H CH₂-S), 7,0 (m', 4H Ph)

2-(diméthyl t.butyl silyloxy) benzyl dithio 2,2-diméthyl éthane

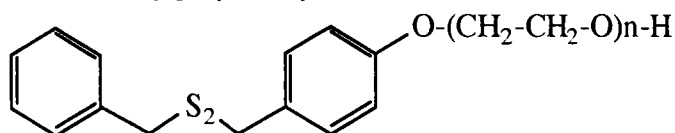


N°: **43**
 Rdt: 5%
 Aspect: Liquide
 RMN ¹H (CDCl₃): 1,4 (s, 9H t.Bu), 3,8 (s, 3H Me), 3,9 (s, 2H CH₂-S),
 6,8-7,3 (m, 4H Ph)

RMN ¹³C (CDCl₃):

Ph	Ph	CH3-O	CH2-S	C	Me
Ph / 1 est le carbone porteur de CH ₂				t.Bu	t.Bu
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-					
C1	C2	C3	55,5	40,6	47,7
157,4	125,9	130,8			
C4	C5	C6			
120,4	128,8	110,7			
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)
Ph / C1	128,5	31,4	0,8		
Ph / C2	128,5	7,7	-14,4		
Ph / C3	128,5		0,8		1,0
Ph / C4	128,5			-7,7	0,1
Ph / C5	128,5			-1,3	1
Ph / C6	128,5		-14,4		0,1
					Total
					160,7
					121,8
					130,3
					120,9
					128,2
					114,2

4-(benzyl dithio méthyl) phénoxy polyéthoxy éthanol



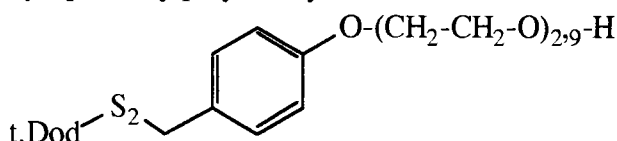
RMN ¹H (CDCl₃): 3,6 (m, 4nH -(CH₂-CH₂-O)_n-), 3,9 (s, 2H CH₂-S),
 6,9 (m', 4H Ph), 7,1 (s, 5H Ph)

RMN ¹³C (CDCl₃) :

Ph	Ph	CH ₂ -S	CH ₂ -O	CH ₂ -O	CH ₂ -OH	
Ph / 1 est le carbone porteur de CH ₂						
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4	43,2	72,6	70,2	61,5	
133,6	129,4	42,6	72,5	69,6	61,1	
130,5	127,4		72,0	67,7		
C1' / C2'	C3' / C4'		70,7	67,4		
158,1	132		70,4	64,5		
114,6	128,6					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	7,7				136,2
Ph / C2	128,5		0,8			129,3
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-1,3		127,2
Ph / C1'	128,5	29,9		-1,3		157,1
Ph / C2'	128,5		-14		0,1	114,6
Ph / C3'	128,5		0,8		1,0	130,3
Ph / C4'	128,5	7,7		-7,5		128,7

n	N°	Rdt brut (%)	Aspect
1,5	78	70	Masse visqueuse
3	79	73	Masse visqueuse
4,2	80	57	Masse visqueuse
4,8	81	82	Masse visqueuse
7,5	82	59	Masse visqueuse

4-(t.dodécyl dithio méthyl) phénoxy polyéthoxy éthanol



N° :

83

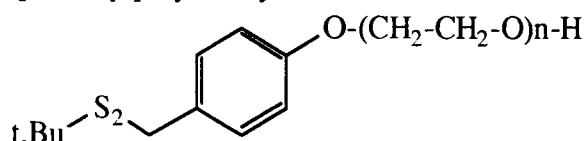
Rdt :

59%

RMN ¹H (δ CDCl₃) :

1,6 (m, 25H t.Dod), 3,8-4,3 (m, 14H 3(CH₂-CH₂-O), CH₂-S), 7,0-7,3 (m', 4H Ph)

4-(t.butyl dithio méthyl) phénoxy polyéthoxy éthanol



RMN ¹H (CDCl₃) :

1,3 (m, 9H t.butyl), 3,6-4 (m, 4n+2H -(CH₂-CH₂-O)n-, CH₂-S), 7,1 (m', 4H Ph)

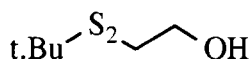
RMN ¹³C (CDCl₃) :

Ph	Ph	CH ₂ -S	CH ₂ -O	CH ₂ -O	CH ₂ -OH	C	Me
						t.Bu	t.Bu
Ph / 1 est le carbone porteur de -O-							
C1 / C2	C3 / C4	45,0	72,5	67,3	61,5	47,9	29,9
157,9	130,3		69,5				
114,5	129,4						
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total	
Ph / C1	128,5	29,9		-1,3		157,1	
Ph / C2	128,5		-14,0		0,1	114,6	
Ph / C3	128,5		0,8		1,1	130,4	
Ph / C4	128,5	7,7		-7,5		128,7	

n	N°	Rdt brut (%)	Aspect
1	84	66	Liquide
2	85	52	Liquide visqueux

Composés "aliphatiques"

2-(2,2-diméthyl dithio) éthanol

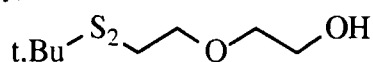


N° : **30**
 Rdt : 82%
 Aspect : Liquide incolore
 Caractérisation : Eb : 150°C / 23,4 10² Pa
 SM : m / z = 166
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,2 (s, 9H t.butyl), 2,9 (t, 2H CH₂-S), 3,9 (t, 2H CH₂-S), 4,1(m, 1H OH)

RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

				CH ₂ -OH	CH ₂ -S	C	Me
Le N° 1 est le CH ₂ porteur du OH				C1	C2	t.Bu	t.Bu
				60,6	42,6	47,7	29,8
Calculs	base	α	β	γ	δ	Total	
C1	-2,3	49,0	6,9	-2,5	0,9	61,1	
		9,1					
C2	-2,3	20,8	9,4	-7,5	0,1	39,6	
		6,9	10,1				

2-(2-(2,2-diméthyl dithio) éthoxy) éthanol

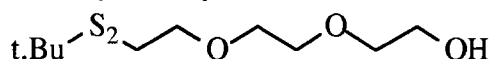


N° : **31**
 Rdt : 50%
 Aspect : Liquide incolore
 Caractérisation : Eb : 110°C / 0,58 10² Pa
 RMN ¹H (δ CDCl₃) : 1,5 (s, 9H t.butyl), 2,9 (t, 2H CH₂-S), 3,8 (m, 7H 3CH₂-O, OH)

RMN ^{13}C (δ CDCl_3) :

				CH2-OH	CH2-O	CH2-S	C	Me
Le N° 1 est le CH2 porteur du OH				C1	C2 / C3	C4	t.Bu	t.Bu
				61,7	72,0	40,0	47,9	29,9
					69,6			
Calculs	base	α	β	γ	δ	Total		
C1	-2,3	49,0	10,1	-2,5	0,3	63,7		
		9,1						
C2	-2,3	49,0	9,4	-2,5	-0,6	72,2		
		9,1	10,1					
C3	-2,3	49,0	6,9	-2,5	0,9	68,0		
		9,1	9,4	-2,5				
C4	-2,3	20,8	9,4	-7,5	0,3	37,4		
		9,1	10,1	-2,5				

2-(2-(2-(2,2-diméthyl dithio) éthoxy) éthoxy) éthanol

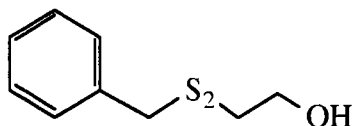


N° : 32
 Rdt : 42%
 Aspect : Liquide incolore
 Caractérisation : Eb : $135^\circ\text{C} / 0,58 \cdot 10^2 \text{ Pa}$
 RMN ^1H (δ CDCl_3) : 1,5 (s, 9H t.butyl), 2,9 (t, 2H $\text{CH}_2\text{-S}$), 3,1 (m, 1H OH), 3,8 (m, 10H $5\text{CH}_2\text{-O}$)

RMN ^{13}C (δ CDCl_3) :

				CH2-OH	CH2-O	CH2-S	C	Me
Le N° 1 est le CH2 porteur du OH				C1	C2 / C3	C6	t.Bu	t.Bu
				61,5	72,5	42,6	47,7	29,8
					70,5			
					C4 / C5			
					70,2			
					69,8			

2-(benzyl dithio) éthanol

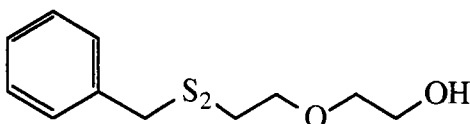


N° : 33
 Rdt : 75%
 Aspect : Liquide incolore
 Caractérisation : Eb : $165^\circ\text{C} / 3,9 \cdot 10^2 \text{ Pa}$
 RMN ^1H (δ CDCl_3) : 2,6 (t, 2H $\text{CH}_2\text{-S}$), 3,8 (t, 2H $\text{CH}_2\text{-OH}$), 4,0 (s, 2H $\text{CH}_2\text{-Ph}$), 7,2 (s, 5H Ph)

RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

Ph	Ph			CH2-OH	CH2-S	
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2				C1	C2 / C3	
Le N° 1 est le CH2 porteur du OH						
C1 / C2	C3 / C4			60,2	40,9	
137,1	128,5				43,5	
129,2	127,4					
Calculs	base	α	β	γ	δ	Total
C1	-2,3	49,0	6,9	-2,5	0,3	62,8
		9,1				
C2	-2,3	20,8	10,1	-2,6		46,8
		9,1	9,4			
C3	-2,3	22,1	9,4	-2,5		49,8
		20,8				

2-(2-(benzyl dithio) éthoxy) éthanol



N° :

34

Rdt :

40%

Aspect :

Liquide

Caractérisation :

Eb : 140°C / 0,52 10² Pa

RMN ¹H (δ CDCl₃) :

2,8 (t, 2H CH₂-S), 3,8 (m, 7H 3CH₂-O, OH),
4,0 (s, 2H CH₂-Ph), 7,2 (s, 5H Ph)

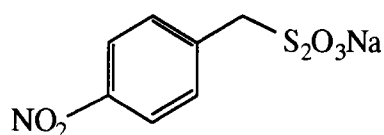
RMN ¹³C (δ CDCl₃) :

		CH2-O	CH2-S	CH2-OH	C	Me
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2					t.Bu	t.Bu
C1 / C2	C3 / C4	72,0	36,6	61,7	47,9	29,9
138,3	128,5	70,2	43,3			
128,9	127,1					

7-SYNTHESE D'ALKYL THIOSULFATE DE SODIUM PAR CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

2,5 g (0,1 mole) de thiosulfate de sodium dans 20 ml d'eau sont additionnés dans un tricol de 250 ml. Après dissolution, une spatulée de catalyseur est ajoutée suivie de 0,1 mole de dérivé halogéné en solution dans 200 ml de toluène (A) ou de chloroforme (B). Le mélange est maintenu sous vive agitation et est porté à reflux pendant une nuit. Après refroidissement, les deux phases sont séparées par décantation et la phase aqueuse est concentrée sous pression réduite.

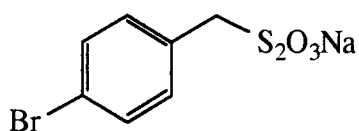
S-p-nitrobenzyl thiosulfate de sodium



N° : **57**
Rdt : Quantitatif (A), 70-100% (B)
Aspect : Cristaux blancs
Purification : Recristallisation dans éthanol / éther
Exp. / Th. : C (28,8 / 30,9), H (2,5 / 2,2), N (4,7 / 5,2), S (21,8 / 23,8)
RMN ¹H (D₂O) : 4,6 (s, 2H CH₂), 8,1 (m', 4H Ph)
RMN ¹³C (D₂O) :

		CH2-S					
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2							
C1 / C2	C3 / C4	40,9					
147,9	126,2						
132,4	149,0						
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total	
Ph / C1	128,5	11,1		6,1		145,7	
Ph / C2	128,5		3,4		0,9	132,8	
Ph / C3	128,5		-4,9		3,2	126,8	
Ph / C4	128,5	19,9		2,1		150,5	

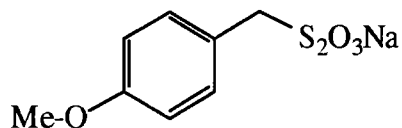
S-p-bromobenzyl thiosulfate de sodium



N° : **58**
Rdt : 37% (A), 56-100% (B)
Aspect : Cristaux blancs
Purification : Recristallisation dans éthanol / éther
Exp. / Th. : C (27,52 / 27,54), H (1,81 / 1,96), S (18,59 / 20,9),
Na (7,47 / 7,54)
RMN ¹H (D₂O) : 4.4 (s, 2H CH₂), 7,6 (m', 4H Ph)
RMN ¹³C (D₂O) :

		CH2-S					
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2							
C1 / C2	C3 / C4	40,7					
138,6	134,0						
133,3	123,3						
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total	
Ph / C1	128,5	11,1		-1,6		138,0	
Ph / C2	128,5		3,4		1,6	133,5	
Ph / C3	128,5		3,2		3,2	134,9	
Ph / C4	128,5	-5,8		2,1		124,8	

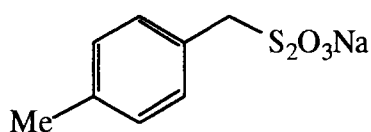
S-p-méthoxybenzyl thiosulfate de sodium



N° : **60**
 Rdt : 46% (A), 46% (B)
 Aspect : Cristaux blancs
 Purification : Recristallisation dans éthanol / éther
 RMN ¹H (D₂O) : 4,0 (s, 3H CH₃), 4,4 (s, 2H CH₂), 7,4 (m', 4H Ph)
 RMN ¹³C (D₂O) :

		CH2-S	Me			
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2						
C1 / C2	C3 / C4	40,9	57,8			
131,0	116,6					
132,9	160,7					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	11,1		-7,7		131,9
Ph / C2	128,5		3,4		1,0	132,9
Ph / C3	128,5		-14,4		3,2	117,3
Ph / C4	128,5	31,4		2,1		162,0

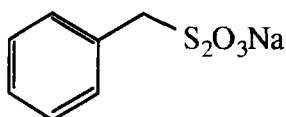
S-p-méthylbenzyl thiosulfate de sodium



N° : **59**
 Rdt : 68% (A), 43-84% (B)
 Aspect : Cristaux blancs
 Purification : Recristallisation dans éthanol / éther
 Exp. / Th. : C (40,58 / 40,00), H (3,78 / 3,75), S (25,56 / 26,66), Na (10,26 / 9,58)
 RMN ¹H (D₂O) : 2,6 (s, 3H CH₃), 4,4 (s, 2H CH₂), 7,6 (m', 4H Ph)
 RMN ¹³C (D₂O) :

		CH2-S	Me			
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2						
C1 / C2	C3 / C4	41,1	22,7			
135,9	131,9					
131,5	140,2					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	11,1		-3,0		136,6
Ph / C2	128,5		3,4		-0,1	131,8
Ph / C3	128,5		3,2		0,7	132,4
Ph / C4	128,5	9,2		2,1		139,8

S-benzyl thiosulfate de sodium



N° :	56
Rdt :	70% (A), 70-100% (B)
Aspect :	Cristaux blancs
Purification :	Recristallisation dans éthanol / éther
Exp. / Th. :	C (36,09 / 37,17), H (3,09 / 3,10), S (27,20 / 28,32), Na (9,91 / 10,18)
RMN ¹ H (D ₂ O) :	4,6 (s, 2H CH ₂), 7,6 (s, 5H Ph)
RMN ¹³ C (D ₂ O) :	

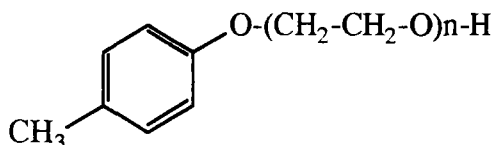
		CH ₂ -S	
Ph / 1 est le carbone porteur de CH ₂			
C1 / C2	C3 / C4	41,8	
135,9	131,9		
131,5	140,2		
Composé permettant de proposer les Zi pour le substituant S ₂ C			
Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)
11,1	3,4	3,2	2,1

8-ETHOXYLATION

8-1-Condensation d'halohydrines

4 g (0,1 mole) de soude dans 150 ml de butanol sont introduits dans un tricol de 250 ml puis après dissolution, 10,8 g (0,1 mole) de *para*-crésol sont ajoutés au mélange. La solution est portée à 60°C pendant 30 minutes puis 0,1 mole d'halohydrine sont additionnés et le mélange est porté à reflux pendant deux jours. Après refroidissement, le solvant est évaporé sous pression réduite et le résidu est lavé plusieurs fois par une solution de soude. Le produit est extrait au dichlorométhane, séché sur sulfate de sodium et le solvant évaporé sous pression réduite.

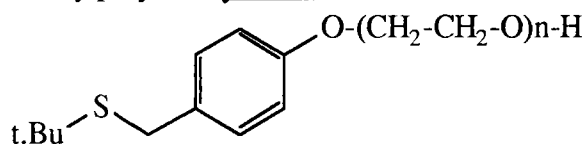
4-méthyl phénoxy polyéthoxy éthanol



RMN ¹ H (CDCl ₃) :	2,1 (s, 3H CH ₃), 4,1 (m, 4nH -(CH ₂ -CH ₂ -O) _n -), 7,0 (m', 4H Ph)
---	--

n	N°	Rdt (%)	Aspect	Purification	SM (m / z)
1	61	50	Cristaux	Recristallisation cyclohexane (F : 48°C)	152
2	62	30	Liquide	Eb : 120°C / 1560 Pa	196
3	63	15	Liquide	Eb : 153°C / 910 Pa	-

4(t.butyl thio méthyl) phénoxy polyéthoxy éthanol



Caractérisation :

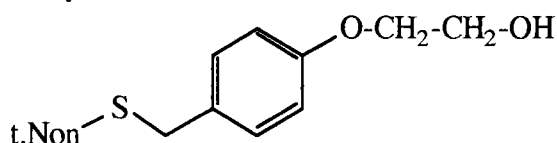
Ne se distille pas

RMN ¹H (CDCl₃) :

1,3 (s, 9H t.butyl), 4 (m, 4nH -(CH₂-CH₂-O)_n-, CH₂-S),
7 (m', 4H Ph)

n	N°	Rdt (%)	Aspect
1	69	26	Masse visqueuse
2	70	20	Liquide orange

4(t.nonyl thio méthyl)phénoxy éthanol



N° :

68

Rdt (brut) :

25%

Aspect :

Liquide noir

Caractérisation :

Se dégrade en cours de distillation

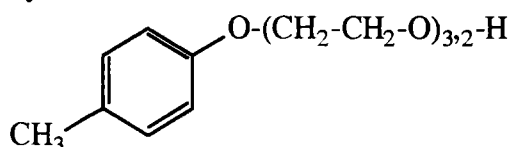
RMN ¹H (CDCl₃) :

0,8-1,5 (m, 19H t.Non), 3,5-4,0 (m, 6H CH₂-CH₂-O-,
CH₂-S), 7,1 (m', 4H Ph)

8-2-Polymérisation de l'oxyde d'éthylène

Dans un autoclave de 250 ml muni d'un manomètre, d'une arrivée d'argon, d'une agitation mécanique et d'un robinet de sortie, 21,6 g (0,2 mole) de *para*-crésol et 0,08 g (0,03 mole) de sodium sont introduits. Après fermeture de l'autoclave, le mélange est porté à 100°C et sous une pression de 5 bars pendant 1 heure. Après retour à température ambiante, le système est purgé sous argon puis refroidi à -5°C. La quantité d'oxyde d'éthylène désirée est ensuite additionnée dans le réacteur. Le système est ensuite porté à 200°C sous une pression de 15 bars pendant 4 heures. En fin de réaction, le produit est acidifié par une solution à 5% d'acide sulfurique et extrait au chloroforme.

4-méthyl phénoxy polyéthoxy éthanol



N° :

64

Rdt :

Quantitatif

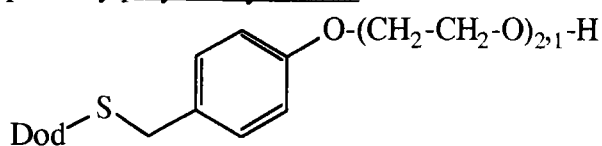
Aspect :

Liquide incolore

RMN ¹H (CDCl₃) :

2,2 (s, 3H CH₃), 3,8 (m, 12H -(CH₂-CH₂)₃-),
6,8 (m', 4H Ph)

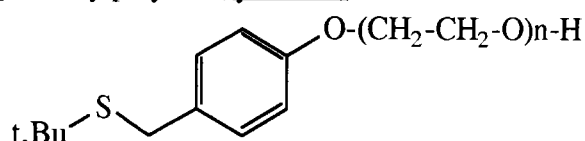
4(dodécyl thio méthyl) phénoxy polyéthoxy éthanol



N°: **71**
 Rdt: 35%
 Aspect: Masse jaunâtre
 RMN ¹H (CDCl₃): 1,2 (m, 25H Dod), 4,0 (m, 10H CH₂-S, -(CH₂-CH₂)₂-O-),
 7,0 (m', 4H Ph)
 RMN ¹³C (CDCl₃):

Ph	Ph	CH ₂ -S	CH ₂ -O	CH ₂ -OH	CH ₂	CH ₂	Me
Ph / 1 est le carbone porteur de -O-							
C1 / C2	C3 / C4	38,9	72,5	61,3	31,6	29	13,8
157,4	129,6	ou	69,3		31,1	28,6	
114,3	130,7	35,4	67,2		29,4	28,2	
					29,3	22,4	
					29,1		

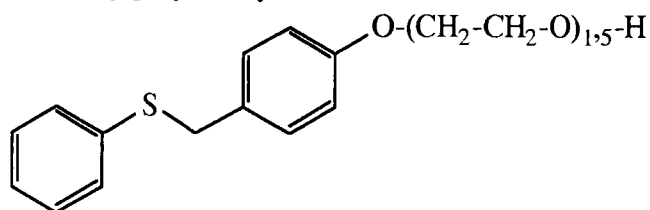
4-(t.butyl thio méthyl) phénoxy polyéthoxy éthanol



N°: **70**
 Rdt: 20%
 RMN ¹H (CDCl₃): 1,3 (m, 9H t.butyl), 3,6-4,0 (m, 4n+2H -(CH₂-CH₂-O)_n-,
 CH₂-S), 7,1 (m', 4H Ph)
 RMN ¹³C (CDCl₃):

Ph	Ph	CH ₂ -S	CH ₂ -O	CH ₂ -O	CH ₂ -OH	C	Me
						t.Bu	t.Bu
Ph / 1 est le carbone porteur de -O-							
C1	C2	32,7	72,7	69,8	60,7	42,7	30,9
158,3	130,0		72,6	69,7	61,2		
157,7	129,9		72,3	69,4	61,3		
	129,4		70,7	67,8	63,2		
	129,2		70,4	67,4			
C3	C4		70,1				
114,9	130,8						
114,6	130,6						

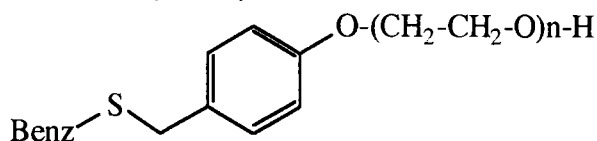
4(phényl thio méthyl) phénoxy polyéthoxy éthanol



N°: 77
 Rdt : 46%
 Aspect : Masse visqueuse
 RMN ¹H (CDCl₃) : 3,8-4,0 (m, 6H -(CH₂-CH₂)_{1,5}-O-), 6,9 (m', 4H Ph),
 7,1 (s, 5H Ph)
 RMN ¹³C (CDCl₃) :

Ph	Ph	CH2-S	CH2-O	CH2-OH		
Ph / 1 est le carbone porteur de -S-						
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4	37,7	69,1	61,3		
136,2	128,5	39,8	68,7			
129,7	125,9		61,1			
C1' / C2'	C3' / C4'		60,6			
157,4	129,3					
114,2	129,3					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	7,7				136,2
Ph / C2	128,5		1,2			129,7
Ph / C3	128,5				0,0	128,5
Ph / C4	128,5			-2,6		125,9
Ph / C1'	128,5	29,9		1,6		156,8
Ph / C2'	128,5		-14,0		0,1	114,6
Ph / C3'	128,5		-0,3		0,8	129,0
Ph / C4'	128,5	8,7		-7,5		129,7

4-(benzyl thio méthyl) phénoxy polyéthoxy éthanol



RMN ¹H (CDCl₃) : 3,6 (m, 4nH -(CH₂-CH₂-O)_n-), 3,9 (s, 2H CH₂-S),
 7,1 (m', 4H Ph), 7,3 (s, 5H Ph)

RMN ¹³C (CDCl₃) :

Ph	Ph		CH2-O	CH2-O	CH2-OH	CH2-S
Ph / 1 est le carbone porteur de CH2						
Ph / 1' est le carbone porteur de -O-						
C1 / C2	C3 / C4		72,3	60,2	35,4	34,2
137,0	128,3		71,0	62,3		
128,8	127,3		70,4	61,6		
C1' / C2'	C3' / C4'		70,3	69,0		
154,0	129,3		69,3			
113,1	131,8					
Calculs	base	Z porteur	Z(o)	Z(p)	Z(m)	Total
Ph / C1	128,5	10,1				138,6
Ph / C2	128,5		0,8			129,3
Ph / C3	128,5				0,1	128,6
Ph / C4	128,5			-1,4		127,1
Ph / C1'	128,5	29,9		-1,4		157
Ph / C2'	128,5		-14,0		0,1	114,6
Ph / C3'	128,5		0,8		0,8	130,1
Ph / C4'	128,5	10,1		-7,5		131,1

n	N°	Rdt (%)	Aspect
1,5	<u>72</u>	75	Liquide visqueux
2	<u>73</u>	84	Liquide orange
3,5	<u>74</u>	65	Liquide
4,8	<u>75</u>	63	Liquide
5,4	<u>76</u>	68	Liquide

PROTOCOLE DE MISE EN ÉMULSION

1-PRÉPARATION DES ÉMULSIONS

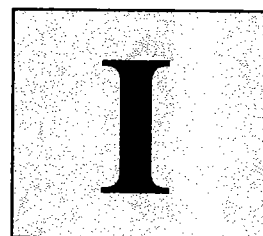
Dans un bécher de 500 ml de forme haute, introduire 30 ml de Soprolamine 25 et la quantité d'additif nécessaire pour additiver cette phase huileuse à 1% en soufre. Porter le mélange à 70°C au bain marie jusqu'à ce que la solution soit homogène. Additionner ensuite 270 ml d'eau déminéralisée et laisser la solution à 70°C pendant 10 minutes. Lorsque la température est correcte, mélanger à l'aide d'un Ultra Turrax pendant 30 minutes à 6000 tours / min.

Les dilutions à 3% sont effectuées en récupérant le reste de l'émulsion à 10% et en ajoutant la quantité d'eau déminéralisée nécessaire. Avant d'effectuer les tests, le mélange est mis sous agitation à l'Ultra Turrax pendant 30 minutes. L'opération est identique pour la préparation des émulsions à 1%.

2-PROTOCOLE DE PRÉPARATION DES BILLES POUR L'ANALYSE DE SURFACE

Durant toute la durée des tests, les billes sont manipulées avec des pinces afin d'éviter ou du moins limiter toute contamination.

A l'issu du test 10 secondes de la machine quatre billes, l'une des trois billes inférieures est prélevée de la coupelle et est lavée successivement dans deux bains d'éther de pétrole et d'acétone. Son séchage s'effectue ensuite sous étuve pendant 30 minutes à 80°C. Pour le transport, les billes sont enveloppées dans de l'aluminium.



Medium Effects in Unsymmetrical Disulfides Compounds Synthesis from Bunte Salts

Patricia Hiver*, Amadou Dicko*, Daniel Paquer

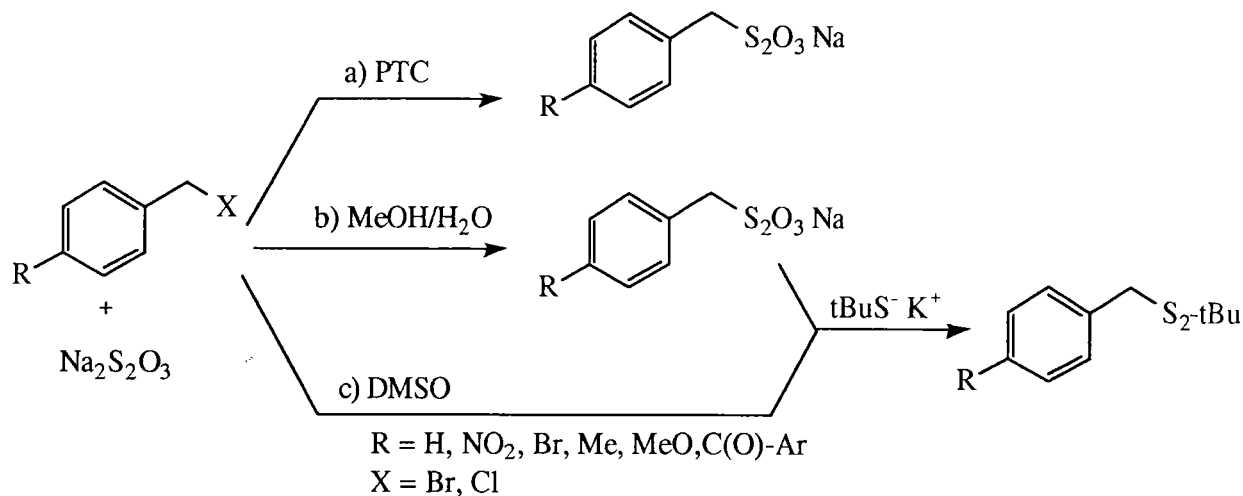
Laboratoire de Chimie Organique,
Université de Metz, Ile du Saulcy
57045 Metz (France)

Abstract : The present study allows us to show the influence of the polarity of the reaction medium as well as the electron-donating and withdrawing character of para substituents of α -halogeno toluenes in the preparation of unsymmetrical disulfides using the Bunte salt method. The use of DMSO as a reaction solvent permits not only to dissociate the sodium salt, but also to synthesise unsymmetrical disulfides from compounds which are inadequate using conventional methods.

The increasing interest for sulfur-containing compounds in various fields varying from biology^{1,2}, biomedical chemistry³⁻⁵ to lubrication⁶⁻⁸ is at the origin of the development of new active molecules. Although preparation methods are well documented⁹⁻¹³, the synthesis of alkyl benzyl disulfides from sodium thiosulfate is more complex because of the low solubility of this salt in organic solvents¹⁴.

In the present work, we studied the influence of the reaction medium and the nature of the para substituent in the preparation of benzylic unsymmetrical disulfides using Footner's method¹⁴. Our study led us to use DMSO as reaction solvent, a solvent that turns out to be original in its ability to dissociate sodium thiosulfate. This synthesis, not yet described in the literature, seems to be particularly efficient for the preparation of unsymmetrical disulfides, especially in the case of alkyl benzyl compounds substituted by electron-donating groups in the *para* position.

Therefore, among the different methods proposed in the literature, we used and adapted Footner's method¹⁴ which consists in adding, in a homogeneous medium, a thiolate and an alkyl thiosulfate also known as Bunte salt¹⁵. Although the aliphatic halides lead always to Bunte salts in good yields¹⁶, our results show that for some benzylic *para*-substituted halides, these salts are not formed. In a homogeneous medium (methanol/water), the strong solvation of the nucleophile would slow down and even prevent the reaction process. In order to ascertain this assumption, we have chosen to synthesise the Bunte salts from *para* substituted benzylic compounds in a heterogeneous medium by PTC¹⁷ and the disulfides in homogeneous medium.



The results are reported in Table 1.

starting materials		N ^o (d)	Bunte salts	Unsymmetrical disulfides	
R	X		PTC Yield (%) (a)	Methanol/water Yield (%)	DMSO Yield (%) (c)
H	Br	1	100	70 (b)	-
NO ₂	Br	2	100	-	62
Br	Br	3	100	37 (b)	62
Me	Br	4	45	68	75
MeO	Cl	5	46	0	66
O-C(O)-Ar	Br	6	0	0	51

Table 1 : Synthesis of Bunte salts of *para*-substituted- α -halogeno toluenes in heterogeneous medium (PTC) and of unsymmetrical disulfides in homogeneous medium (methanol/water and DMSO).

(a) : [17], (b) : [14], (c) : experimental results, [d] : [18].

Heterogeneous medium :

Phase Transfer Catalysis (toluene/water) :

In order to carry out the reaction in a non protic solvent (the sodium thiosulfate salt being completely insoluble in this case), we have proceeded by PTC. Under these conditions, our results show that the reaction is sensitive to the nature of the *para*-substituent (donating or withdrawing character) : for the electron-withdrawing groups (**2**) and even for the unsubstituted derivative (**1**), we obtain the corresponding disulfide in quantitative yields while the yield slow down in case of **4** and **5**, and no reaction occurs for **6**.

Homogeneous medium :

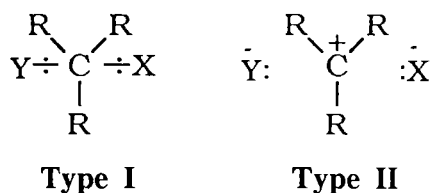
Dipolar protic solvent (methanol/water) :

In mixed dipolar protic solvent (methanol/water), Nambury¹⁹ has shown that the presence of an electron-withdrawing group leads to an important decrease of the yield compared to the unsubstituted benzylic derivative. With methyl electron-donating groups, our results produce a satisfactory yield. Some limitations have been encountered with methoxy and carboxylic ester groups giving rise to solvolysis of the halides.

Dipolar aprotic solvent (DMSO) :

With DMSO, we observed a notable yields improvement, especially for the electron-donating groups. Moreover, we obtain the expected disulfides with no by-products.

The essential step for the synthesis of unsymmetrical disulfides is the formation of Bunte salts probably from an SN_2 reaction²⁰. Parker²¹ clearly shows that the structure of the transition state is dependent on the electron-withdrawing or donating character of the substituent. With electron-withdrawing groups, the transition state leads to an undissociated conformation (type I), whereas for electron-donating groups, the transition state adopts a dissociated structure (type II), which confers to the reaction a behaviour close to SN_1 .



These inquiries lead to a better understanding of the yield variations of the reaction.

- A heterogeneous medium which favors the SN_2 ²² explains the quantitative yields obtained with the electron-withdrawing groups.

- A homogeneous polar medium leads to a improvement of the yield of the reactions which go through a type II intermediate. In a protic polar medium however, the strong nucleophile solvation leads to a decrease of its reactivity and proves the absence of results. On the other hand, our aprotic conditions which stabilise the intermediate and do not solvate the nucleophile, explains the better yields obtained even in presence of methoxy or ester substituents.

The importance of the solvent polarity and the nature of the *para* groups in the synthesis of Bunte salts or unsymmetrical disulfides from *para*-substituted- α -halogeno toluenes have been clearly shown. The use of DMSO as a reaction solvent leads to the total dissociation of the sodium thiosulfate and to the formation of unsymmetrical benzylic disulfides whatever the nature of the substituent in the *para* position. Moreover, the reaction proceeds by a *one pot* synthesis.

Typical procedure

The starting materials are commercially available except for the compound with the carboxylic ester substituent we have prepared according to usual procedures (protection of the hydroxylic group by carboxylic ester group and bromation).

Bunte salt synthesis :

In a 500 ml round bottomed flask equipped with stirrer and reflux condenser, 5 g (20 mmol) of sodium thiosulfate is dissolved in the presence of 200 ml of DMSO. The mixture is heated to 80°C until the sodium thiosulfate dissolved. After cooling, 20 mmol of the halide is added dropwise. The mixture is stirred at 80°C during 4 hours.

Thiolate synthesis :

A mixture of 1.2 g (20 mmol) of potassium hydroxide in 20 ml of water and 1.8 g (20 mmol) of 2-methyl-2-propanethiol is refluxed for 30 minutes. The resulting thiolate is maintained at 0°C.

Disulfide synthesis :

The aqueous mixture of the thiolate is added to the aqueous solution of alkyl thiosulfate and the mixture is stirred during one hour. 200 ml of chloroform is added to the residue and the organic layer is washed several times with water. The organic layer is dried on sodium sulfate and the solvent was removed under vacuum.

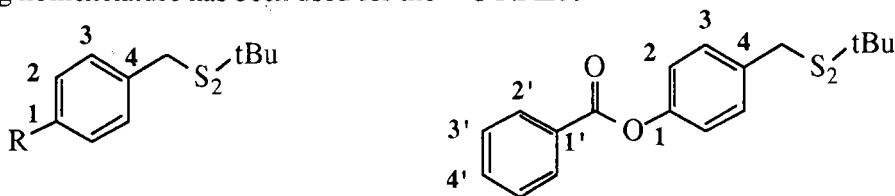
Acknowledgements

The financial support provided by SOLLAC (Florange), CED (Montataire) and IRSID (Unieux) is gratefully acknowledged.

References and notes

1. Von Sonntag, C.; Zhang, X.; Schuchmann, H. P. *J. Chim. Phys.* **1991**, *88*, 6, 987-92.
2. Harpp, D. N.; Ash, D. K.; Back, T. G.; Gleason, J. G.; Orwig, B. A.; Vanhorn, W. F.; Snyder, J. P. *Tetrahedron Lett.* **1970**, *41*, 3551-54.
3. Field, L.; Ravichandran, R. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2624-29.
4. Hiskey, R. G.; Carroll, T. I.; Babb, R. M.; Bledsoe, J. U.; Puckett, R. T.; Roberts, B. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *26*, 1152-55.
5. Field, L.; Owen, T. C.; Crenshaw, R. R.; Bryan, A. W. *J. Org. Chem.* **1961**, *83*, 4414-17.
6. Hiley, R. W.; Spikes, H. A.; Cameron, A. *Lubrication Engineering* **1981**, *37*, 732-37.
7. Davey, W.; Edwards, E. D. *Wear* **1957**, *1*, 291-304.
8. Born, M.; Parc, G.; Paquer, D. *J. Chim. Phys.* **1987**, *84*, 315-24.
9. Kharasch, N. *Organic sulfur compounds*. Vol 1. Ed. Pergamon Press **1961**.
10. Moore, C. G.; Porter, M. *J. Chem. Soc.* **1958**, 2890-92.
11. Mukaiyama, T.; Takahashi, K. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *56*, 5907-08.
12. Capozzi, G.; Capperucci, A.; Del Duce, R.; Menichetti, S. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *41*, 30, 2995-98.
13. Kuliev, A. B.; Zeinalova, G. A.; Gasanov, M. S.; Yu Aliev, F. *J. Org. Chem. of the USSR* **1978**, *14*, 611, C.A : 52, 10930a, **1958**.
14. Footner, H. B.; Smiles, S. *J. Chem. Soc.* **1925**, 2887-91.
15. Bunte, H. Z. *Angew. Chem.* **1925**, *38*, 977.
16. Milligan, B.; Swan, J. M. *J. Chem. Soc.* **1963**, 6008-12.
17. Hiver, P.; Dicko, A.; Paquer, D. to be published.
18. Spectroscopic data.

The ^1H NMR and ^{13}C NMR analyses of the disulfides **1-6** have been obtained on a Bruker AC 250. The solvent used is CDCl_3 and the chemical shifts are measured in ppm in relation to the internal standard (TMS). The following nomenclature has been used for the ^{13}C NMR :



[1] : ^{13}C NMR : 136.0 (C1) ; 129.0 (C2) ; 128.0 (C3) ; 127.0 (C4) ; 45.2 (CH₂-S₂) ; 47.9 (C) ; 29.7 (CH₃). ^1H NMR : 7.2 (m, 4H) ; 3.9 (s, 2H) ; 1.3 (s, 9H). [2] : ^{13}C NMR : 146.7 (C1) ; 123.3 (C2) ; 129.7 (C3) ; 145.0 (C4) ; 43.8 (CH₂-S₂) ; 48.0 (C) ; 29.6 (CH₃). ^1H NMR : 7.6 (m, 4H) ; 4 (s, 2H) ; 1.5 (s, 9H). [3] : ^{13}C NMR : 121.0 (C1) ; 131.3 (C2) ; 130.7 (C3) ; 136.2 (C4) ; 44.5 (CH₂-S₂) ; 47.8 (C) ; 29.8 (CH₃). ^1H NMR : 7.3 (m, 4H) ; 3.8 (s, 2H) ; 1.2 (s, 9H). [4] : ^{13}C NMR : 137.0 (C1) ; 129.3 (C2) ; 129.2 (C3) ; 134.0 (C4) ; 45.6 (CH₂-S₂) ; 21.3 (CH₃) ; 48.0 (C) ; 30.2 (CH₃). ^1H NMR : 7.1 (m, 4H) ; 3.9 (s, 2H) ; 1.3 (s, 9H) ; 2.3 (s, 3H). [5] : ^{13}C NMR : 158.3 (C1) ; 113.3 (C2) ; 129.8 (C3) ; 128.7 (C4) ; 44.6 (CH₂-S₂) ; 54.5 (CH₃) ; 47.3 (C) ; 30.0 (CH₃). ^1H NMR : 7 (m, 4H) ; 4 (s, 2H) ; 1.2 (s, 9H) ; 3.8 (s, 3H). [6] : ^{13}C NMR : 150.0 (C1) ; 121.6 (C2) ; 130.0 (C3) ; 134.9 (C4) ; 164.9 (CO) ; 44.8 (CH₂-S₂) ; 47.9 (C) ; 29.9 (CH₃) ; 130.2 (C1') ; 130.1 (C2') ; 128.4 (C3') ; 133.5 (C4'). ^1H NMR : 7-8 (m, 4H) ; 4 (s, 2H) ; 1.5 (s, 9H).

19. Nambury, C. N. V. *J. Sci. Banaras Hindu Univ.* **1956**, *7*, 254-61, C.A : 89, 113555r, **1978**.

20. Slator, A. *J. Chem. Soc.* **1904**, 1286-1304.

21. Parker, A.J. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 1-32.

22. Dehmlow, E. V.; Dehmlow, S. S. *Phase transfert catalysis*. Monographs in modern chemistry. Vol. 11. Ed. Verlag Chemie, Weinheim **1980**.

SYNTHESE DE SELS DE BUNTE PAR CATALYSE PAR TRANSFERT DE PHASE

Patricia Hiver, Amadou Dicko, Daniel Paquer
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Metz, F-57045 Metz, France

Abstract: The synthesis of Bunte salts has been achieved by reaction of benzyl halides with sodium thiosulfate under phase transfer conditions. For the same leaving group, with compounds bearing electron withdrawing groups on the aromatic ring, high yields were attained. In contrast, compounds with electron donating substituents led to moderate yields.

Key words: Bunte salts, PTC, sodium thiosulfate.

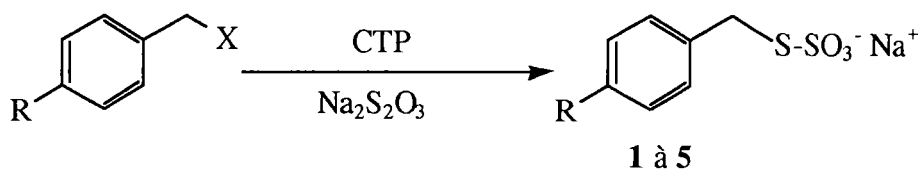
RESUME

Nos résultats montrent que pour des groupements attracteurs portés par les noyaux aromatiques d'halogénures benzyliques, la synthèse par CTP augmente sensiblement le rendement des sels de Bunte comparé aux rendements obtenus dans un milieu homogène.

RESULTATS

La méthode proposée dans la littérature¹ pour préparer les sels de Bunte² consiste à réaliser une substitution nucléophile d'un halogénure d'alkyle par le thiosulfate de sodium en milieu polaire homogène (alcool/eau). Les réactions de substitution nucléophiles effectuées en milieu protique sont généralement ralenties voire inhibées à cause de la solvatation du nucléophile. Aussi avons nous envisagé d'exploiter les avantages qu'offre la C.T.P. en milieu biphasique liquide/liquide pour limiter ces effets négatifs. Comme le mentionnent Dehmlow *et al.*,³ cette voie de synthèse s'adresse aux réactions se déroulant entre un sel dissous dans l'eau et une substance dissoute dans un solvant organique en présence d'un catalyseur, dont le rôle est de transférer le nucléophile de la phase aqueuse vers la phase organique où se trouve le substrat à substituer.

La littérature ne proposant aucun exemple de préparation des sels de Bunte par cette méthode, nous avons mené une étude de la réactivité du thiosulfate de sodium vis à vis d'halogénures benzyliques *para* substitués en fonction du caractère attracteur ou donneur d'électrons du substituant (schéma 1).



X = Cl, Br et R = NO₂, Br, H, Me, MeO

Schéma 1

En nous inspirant des travaux de Landini *et al.*⁴ pour le choix de la phase organique et de ceux de Dehmlow *et al.*³ et de Caubère⁵ pour le choix du catalyseur de transfert de phase, nous avons préparé les sels de Bunte rassemblés dans le tableau I. La dernière colonne de ce tableau rassemble les résultats obtenus en milieu homogène méthanol-eau.

Tableau I : Synthèse des sels de Bunte.

a : C. N. V. Nambury, *J. Sci. Banaras Hindu Univ.* 7, 254 (1956)

b : Résultats expérimentaux selon protocole de Alonso¹

c : Insoluble

d : récupération uniquement du produit résultant de la solvolyse

Halogénures		N°	Toluène		Chloroforme		Méthanol
R	X		Temps (h)	Rdt (%)	Temps (h)	Rdt (%)	Rdt (%)
H	Br	1	12	100	24	100	70 (a)
NO ₂	Br	2	12	100	18	86	100 (b)
Br	Br	3	12	100	24	56	37 (a)
Me	Br	4	12	84	-	-	-
H	Cl	1	12	70	-	-	-
NO ₂	Cl	2	12	70	-	-	-
Me	Cl	4	12	45	24	43	68 (b)
MeO	Cl	5	12	46	18	46	51 (b)

Le chlorure d'hexadécyl tributyl phosphonium a été choisi comme catalyseur pour son efficacité à transférer un sel de la phase aqueuse vers la phase organique.

SYNTHESE DES SELS DE BUNTE PAR CTP

Comme phase organique, nous avons utilisé deux solvants de polarités différentes :⁶ toluène et chloroforme. Les réactions sont menées à 60 °C et la disparition du dérivé halogéné est suivie par CPV.

Les sels de Bunte ainsi préparés sont récupérés en phase aqueuse, purifiés par recristallisation et identifiés par spectroscopie RMN (¹H et ¹³C) et microanalyse.

DISCUSSION

Les résultats reportés dans le tableau I indiquent les points suivants :

- α -halogéno toluènes *para* substitués de groupements attracteurs (NO₂, Br).

Avec des α -bromo toluènes, l'utilisation du toluène, qui est un solvant aprotique peu polaire, conduit à la formation des sels de Bunte **2** et **3** avec des rendements quantitatifs. En revanche, avec le chloroforme légèrement plus polaire, le rendement n'est plus que de 56% pour le dérivé **3** et 86% pour le dérivé **2** même en utilisant des temps de réaction plus importants.

- α -halogéno toluènes *para* substitués de groupements donneurs (Me, MeO).

L'utilisation d' α -chloro toluènes en milieu aprotique conduit aux sels de Bunte **4** et **5** avec des rendements semblables quelque soit le temps de réaction et le solvant utilisé. De plus, ils sont beaucoup plus faibles (70%) que ceux observés pour les composés **1** et **2** attracteurs.

- influence du groupement partant (Br, Cl).

Pour suivre son effet, nous avons effectué une série d'essais dans le toluène. Pour les composés **1**, **2** et **4**, la comparaison des résultats entre les halogénures chlorés et bromés porteurs de substituants identiques montre que ces derniers conduisent toujours aux sels de Bunte avec de meilleurs rendements.

Les conditions de la CTP ne semblent donc pas modifier l'ordre de polarisabilité des halogénures. Le bromure étant connu pour être meilleur groupement partant que le chlorure, il conduit donc en fin de processus réactionnel à la formation du sel de Bunte correspondant avec des rendements plus élevés.

- Temps de réaction.

Nous constatons que dans le chloroforme, l'obtention des sels de Bunte nécessite des temps de réaction plus longs que dans le toluène. Il est important de signaler que la prolongation de ces temps de réaction au-delà de 12 h dans le toluène et de 24 h dans le chloroforme n'améliore plus les rendements, mais à pour effet de décomposer les alkyls thiosulfates en leur polysulfure symétrique correspondant.

- Milieu homogène.

A titre comparatif, nous avons rassemblés sous la colonne Méthanol du tableau I, les essais réalisés en milieu homogène polaire (méthanol-eau). Les résultats obtenus montrent que dans une certaine mesure, le caractère donneur du substituant améliore le rendement de la réaction. En effet, le composé **4** porteur d'un groupement méthyle est obtenu à 68%, tandis que Nambury⁷ n'isole que 37% du composé **3** porteur d'un brome électroattracteur. Cependant, il est important de noter que le composé **5** porteur également d'un groupement donneur, n'a pu être synthétisé dans ces conditions. En fait, le composé obtenu en fin de séquence réactionnelle correspond au produit de la solvolysse du réactif halogéné de départ. L'incapacité de l'halogénure nitré à se dissoudre dans le solvant méthanol-eau, nous a conduit à exclure du tableau de résultats la préparation du composé **3** en milieu homogène, bien qu'elle soit réalisable malgré le caractère hétérogène du milieu réactionnel.

Cette nouvelle voie d'accès aux sels de Bunte, comparée aux méthodes plus anciennes¹, a pour avantage de limiter les inconvénients dus à la forte solvation du nucléophile en milieu homogène polaire.

Notre étude montre que la réaction de substitution nucléophile des halogénures benzyliques par le thiosulfate de sodium est sensible au caractère donneur ou attracteur du substituant porté par le noyau aromatique.

Avec des groupements attracteurs, le rendement de la réaction par CTP est généralement élevé, voire quantitatif, tandis que des groupements donneurs ont tendance à le réduire.

Ce comportement pourrait s'expliquer par l'allure qu'adopte l'état de transition. En présence de groupements attracteurs il est peu dissocié, favorisant ainsi la substitution en milieu aprotique peu polaire. Inversement, en présence de groupements donneurs, l'état de transition est plus dissocié et mieux stabilisé par un milieu polaire protonant⁸. Nos résultats, ainsi que ceux de Nambury,⁷ en milieu homogène tendent à confirmer cette hypothèse.

CONCLUSION

L'utilisation de la CTP appliquée pour la première fois à la synthèse des sels de Bunte benzyliques, nous a permis d'isoler ces composés avec des rendements d'autant plus grands que le substituant du noyau aromatique est électroattracteur.

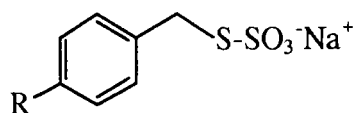
SYNTHESE DES SELS DE BUNTE PAR CTP

De plus, nos résultats indiquent clairement que pour ces derniers, les rendements obtenus par CTP sont quantitatifs et toujours supérieurs à ceux issus d'une réaction en milieu homogène, quand ils sont préparés à partir d'halogénures bromés.

DETAILS EXPERIMENTAUX

Dans un tricol de 500 ml contenant 5 g (0,02 mole) de thiosulfate de sodium en solution dans 100 ml d'eau, on introduit 0,1 g ($2 \cdot 10^{-4}$ mole) de chlorure d'hexadécyl tributyl phosphonium. Après agitation pendant 5 min, on additionne goutte à goutte 0,02 mole de dérivé halogéné en solution dans 150 ml de toluène ou de chloroforme. Le mélange est ainsi mis sous agitation et sous chauffage à 60 °C pendant 12 à 24 h. Le mélange est ensuite séparé par décantation et la phase aqueuse est évaporée sous vide. Le résidu est ensuite dissous à chaud dans du méthanol et la solution ainsi obtenue est filtrée afin d'éliminer toute trace de thiosulfate de sodium. L'ajout de quelques gouttes d'éther entraîne une lente recristallisation du sel de Bunte qui est ensuite isolé sous forme de cristaux blancs.

Les points de fusion n'ont pu être déterminés car les produits se décomposent au-delà de 250 °C. Les microanalyses sont réalisées au laboratoire du CNRS de Vernaison. Les analyses RMN ^1H et RMN ^{13}C sont effectuées sur un appareil de 250 MHz de chez Bruker. Le solvant utilisé est le D_2O et les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport à la référence interne (acide 3-(triméthylsilyl)propionique). En RMN ^{13}C , le carbone noté C-1 est le carbone porteur du groupement R.



S-benzyl thiosulfate de sodium, R = H [1] :

RMN ^{13}C : 139.6 (C-1), 131.9 (C-2), 131.7 (C-3), 130.6 (C-4), 41.8 (C-5).

RMN ^1H : 7.6 (m, 4H), 4.6 (s, 2H).

Exp. / Th. : C (36,09 / 37,17), H (3,09 / 3,10), S (27,20/ 28,32)

S-*p*-nitrobenzyl thiosulfate de sodium, R = NO_2 [2] :

RMN ^{13}C : 147.9 (C-1), 132.4 (C-2), 126.2 (C-3), 149.0 (C-4), 40.9 (C-5).

RMN ^1H : 8.1 (m, 4H), 4.6 (s, 2H).

Exp. / Th. : C (28,81 / 30,9), H (2,5 / 2,21), N (4,75 / 5,16), S (21,80 / 23,61)

S-*p*-bromobenzyl thiosulfate de sodium, R = Br [3] :

RMN ¹³C : 138.6 (C1), 133.3 (C2), 134.0 (C3), 123.3 (C4), 40.7 (C5).

RMN ¹H : 7.6 (m, 4H), 4.4 (s, 2H).

Exp. / Th. : C (27,52 / 27,54), H (1,81 / 1,96), S (18,59 / 20,9), Na (7,47 / 7,54)

S-*p*-méthylbenzyl thiosulfate de sodium, R = Me [4] :

RMN ¹³C : 135.9 (C1), 131.5 (C2), 131.9 (C3), 140.2 (C4), 41.1 (C5), 22.7 (C6).

RMN ¹H : 7.6 (m, 4H), 4.4 (s, 2H), 2.6 (s, 3H).

Exp. / Th. : C (40,58 / 40,00), H (3,78 / 3,75), S (25,56 / 26,66), Na (10,26 / 9,58)

S-*p*-méthoxybenzyl thiosulfate de sodium, R = MeO [5] :⁹

RMN ¹³C : 131.0 (C1), 132.9 (C2), 116.6 (C3), 160.7 (C4), 40.9 (C5), 57.8 (C6).

RMN ¹H : 7.4 (m, 4H), 4.4 (s, 2H), 4.0 (s, 3H).

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier SOLLAC Florange, le CED Montataire et l'IRSID Unieux qui supportent financièrement ce travail.

REFERENCES AND NOTES

1. M. E Alonso et H. Aragona, *Org. Synth.* **58**, 147 (1978).
2. H. Bunte, *Ber.* **7**, 646 (1874).
3. E. V. Dehmlow et S.S. Dehmlow, *Phase transfer catalysis*. Monographs in Modern Chemistry. Vol. 11. Verlag Chemie, Weinheim (1980).
4. D. Landini, A. Maia et F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2796 (1978).
5. P. Caubère, *Le transfert de phase et son utilisation en chimie organique*, Masson, Paris (1982).
6. C. Reichardt, *Solvent & Solvent Effects in Organic Chemistry*. VCH Pubs, New York (1985).
7. C. N. V. Nambury, *J. Sci. Banaras Hindu Univ.* **7**, 254 (1956), Chem. Abstr : **52**, 10930a, 1958.
8. A. J. Parker, *Chem. Rev.* **69**, 1 (1969).
9. La microanalyse du produit **5** n'a pu être effectuée car contrairement aux autres composés, il ne se consume pas correctement.

NEW BIFUNCTIONALISED ADDITIVES FOR COLD ROLLING EMULSIONS

HIVER P, DICKO A, PAQUER D

Laboratoire de Chimie Organique, Ile du Saulcy
Faculté des sciences de Metz, 57045 Metz, France

ABSTRACT

The synthesis of some bifunctionalised monosulfides and the assessment of their extreme-pressure ("EP") properties in emulsion are reported. They have been compared to commercial mono and disulfides tested under the same conditions.

KEY WORDS : Extreme-pressure, surfactant, emulsion, oil-in-water.

INTRODUCTION

Oil-in-water (o/w) emulsions are often used in circumstances where the high heat capacity of water is beneficial. In metal working processes such as cold rolling, oil-in-water emulsions are useful as lubricants due to their combined good cooling and lubricating properties. Complicated mixtures of additives improve the quality of final products and reduce the cost of manufacture [1]. Sulfur is one of the most widely used elements for extreme-pressure ("EP") lubricant additives [2]. An other type of additives, surfactants, are necessary to stabilise these emulsions [3].

We have therefore produced in our laboratory some new multipurpose additives with a specific functional group (monosulfide) in the hydrophobic chain of a surfactant. The hydrophilic part of these additives was constituted of an ethoxylated chain or an hydroxy group. These products were of great interest especially if the extreme-pressure properties could be improved. They could help to replace part of additives commonly used and by the way reduced the cost of the lubricant.

In order to evaluate both EP and emulsifying abilities of our products, we carried out some comparative additional tests with commercial EP additives and surfactants. Our results have shown that addition of a specific functional group in the surfactant did not modify emulsion stability. Moreover, load-carrying properties of the lubricant, e.g. resistance to load, have been improved compared to commercial monosulfide additives.

EXPERIMENTAL

Materials

The base stock was beef tallow with characteristics reported in Table I.

Table I : physical and chemical characteristics of the oil.

density at 50°C	0.885-0.895
Engler viscosity at 50°C	3.6-4.4
Pour point	30°C
flash point	230°C
saponification index	190-200
oleic acidity	2%
iodine index	53-58
water content	0.002
impurities	traces
ashes	0.002

Four commercial sulfides (Table II) and five unsymmetrical monosulfides (Table III) have been examined. Latest compounds were synthesised in our laboratory. Commercial EP additives were distributed by Aldrich and were 98 percent pure. Emulsifying agents used in addition to commercial EP additives were blend of polyethoxylated nonyl phenol. Sulfur additives were introduced to the mixture so that the sulfur content in oil was one percent.

Emulsion preparation and particle size determination

The emulsion was prepared using the following procedure. Additives were dissolved in 30 ml of oil and 270 ml of distilled water (warmed to 70°C) was added. The mixture was stirred with an Ultra-Turrax mixer at 6000 rev min⁻¹ during 30 minutes and the particle size distribution was determined by analysis of the Gauss curves obtained from a Coulter Multisizer.

Boundary friction measurements

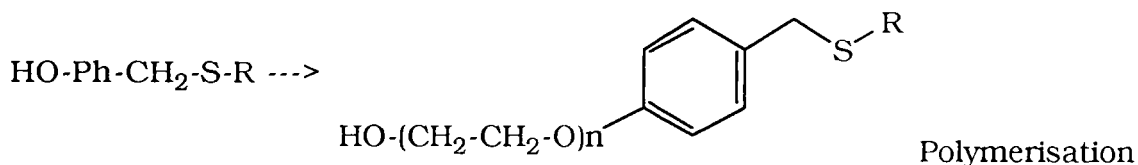
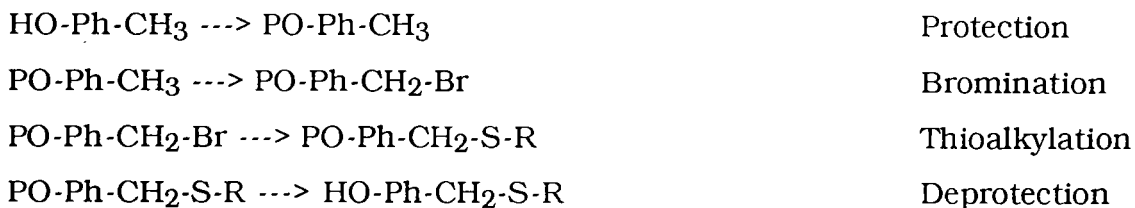
Friction tests were performed in emulsion using a Seta-Shell four-ball machine with ball bearings having a hardness of HCR 64 and a diameter of 12.7 mm. The composition of the steel balls used was (%w) : C : 0.95-1.10, Mn : 0.20-0.40, Si : 0.15-0.35, P : 0.03, S : 0.025, Cr : 1.36, 1.60, Mo : 0.1. The upper ball rotated with a constant speed of 1480 rev min⁻¹ equivalent to a sliding speed of 0.31 m s⁻¹. The test have been run during 10 seconds with a constant load applied to the balls. The initial temperature of the emulsion was 70°C.

Several tests were conducted in order to determine seizure and welding loads. The seizure load is obtained when the lubricant began to fail, indicating

the beginning of plastic deformation of the balls. At the welding load, the balls weld indicate complete failure of the lubricant. Four independent tests were run to ensure the reproductibility of each measure.

Synthesis of new additives

New unsymmetrical sulfides were produced from the following synthetic sequences [4].



Where P = protective group of hydroxylic function, R = t-butyl or benzyl radical, n = 0 to 3.5 ethylene oxide units.

RESULTS

The effectiveness of the products as EP additives was evaluated by seizure and welding loads. In addition, the mean particle size of emulsion droplets was determined. Results are reported in Table II for commercial additives and in Table III for synthesised products. In order to define the influence of emulsifying agents on load-carrying properties, we have also tested EP capacities of mixture of commercial additives and surfactants ("S").

Table II : Commercial additives with and without wetting agents

Test N°	Additives	Seizure load (N)	Welding load (N)	Particle size (10 ⁻⁶ m)
1	Base stock	784	1180	22
2	tBu-S-tBu	784	1180	22
3	Bz-S-Bz	784	1180	22
4	tBu-S-S-tBu	1235	1325	22
5	Bz-S-S-Bz	1370	1470	22
6	tBu-S-S-tBu + 4% "S"	980	1180	9.6
7	Bz-S-S-Bz + 4% "S"	1180	1275	9.6

According to the results reported in Table II, monosulfides have been ineffective to improve load-carrying capacities of emulsions since they led to a similar crude oil seizure load (test 1). On the other hand, disulfides tested in the same conditions have shown good EP properties and benzylic radicals have led to better seizure load compared to that of t-butylic ones. As expected, the particle

size was not affected by the EP additivation. The addition of 4 percent of wetting agents (tests 6 and 7) led to a particle size of 9,6 μm and involved a decrease of lubricant load-carrying capacities. Seizure load varies from 1235 to 980 N for the di-t-butyl disulfide and from 1370 to 1180 N for the di-benzyl disulfide.

Table III : Synthetised additives

Test N°	Additives	n	Seizure load (N)	Welding load (N)	Particle size (10 ⁻⁶ m)
8	tBu-S-CH ₂ -Ph-(OE) _n -H	1	1080	1180	24.5
9	tBu-S-CH ₂ -Ph-(OE) _n -H	2	1180	1180	24.5
10	Bz-S-CH ₂ -Ph-(OE) _n -H	0	1470	1570	27.5
11	Bz-S-CH ₂ -Ph-(OE) _n -H	2	1275	1470	19
12	Bz-S-CH ₂ -Ph-(OE) _n -H	3.5	1470	1570	11

Results reported in table III show that :

- load-carrying capacities of the lubricant increase in comparison to base stock additives free and benzylic additives are better than t-butylic ones,
- compounds with less than 3.5 units ethoxy chains lead to an average particle size of 25 μm similar to test 1,
- for benzylic groups, the same seizure load is obtained for tests 10 and 12. Furthermore, lengthening of the oxyde ethylene chain from 0 to 3.5 units lead to a 27.5 and 11 μm particle size respectively.

DISCUSSION

Comparison of monosulfide / disulfide

Commercial disulfides tested in emulsion have shown better load-carrying capacities than the corresponding monosulfides. This observation agreed with the better behaviour of disulfides already described in the literature [5-7]. When tested in pure oil, their effectiveness have been explained in term of the ease of formation of an iron mercaptide layer due to the ease of cleavage of the S-S bond.

Effect of wetting agents on load capacities

It is well known that the presence of bulk water reduce thermal effects [8]. However, the addition of surfactants in emulsions containing disulfides generates a fall of the particle size and seizure load of the lubricant. According to Kimura and Okada [9], a decrease of the particle size of an emulsion lead to a decrease of the elastohydrodynamic film thickness. Johnson *et al.* [10] have demonstrated that the film thickness of this film decreases when the emulsifier concentration increase. Moreover, Spikes and Cameron [11] and Hironaka *et al.* [12] have shown that the addition of wetting agents to EP lubricants induce a fall of load-carrying capacities of the lubricant tested in pure oil.

New bifunctionalised additives

Although other studies have underlined that monosulfides generally was not effective as EP additives, we have shown that our monosulfides generate EP capacities similar to those of corresponding commercial disulfides. In test 10, the mean particle size of emulsion was around 10 μm , and better capacities than emulsions containing a mixture of EP and surface-active wetting agents have been obtained.

The reasons why this kind of monosulfides have good EP capacities has never been described, but recently, Aserin *et al.* [13] have shown that chlorinated ethoxylated additives improved emulsion stability and performance of the lubricant in comparison to non-ethoxylated ones. It seems that the fact that the surfactant accomodates itself on the droplet interface, rather than being dissolved in the oil droplet, improves its affinity to the metal and increases its effectiveness.

However, this hypothesis cannot explain the effectiveness of non ethoxylated products. The mechanism of Kajdas *et al.* [14] explaining the stabilisation by resonance of cationic ferrocenyl sulfides can be used to better understand of the effectiveness of such products. Moreover, the masse spectroscopy by impact electronic of compound N°10 show that C-S² bond is weaker than C-S¹ one (fig 1).

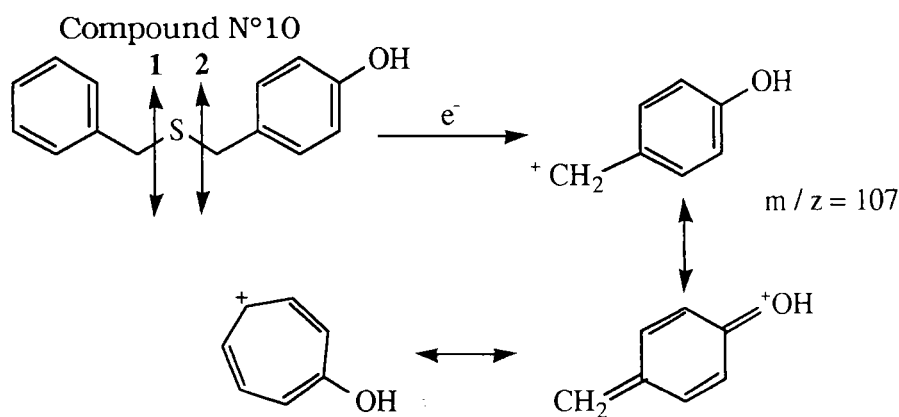


Fig. 1

The hydroxylic group in *para* position induces the hydroxytropylium stabilisation and explain the weakness of the C-S². Our results seems to show the same behaviour for monosulfides bearing ethoxylated chain. In fact, hydroxylic and ethoxylic functions are both donating groups and lead to a weak C-S bond. Then, the more stable the carbocation is, the easier the cleavage of carbon-sulfur bond to form an iron mercaptide layer is.

The action mechanism of disulfides described in pure oil is composed of two different steps [6]. It involves anti-wear action in stage 1 and extreme-pressure action in stage 2. During stage 1, the additive adsorbs on the surface and a mercaptide layer is formed by S-S bond cleavage, what protects the metal against wear. In stage 2, the C-S bond of the mercaptide is broken and the metal surface is covered with a ferrous sulfide layer which protects the mating elements against seizure.

A similar action mechanism could explain the disulfide behaviour in emulsion, since only the deposited oil phase is entrained into the roll strip interface in cold rolling to form thick oil films [9].

For our bifunctionalised additives, two cumulative effects can be suggested to explain the monosulfide effectiveness. The hydroxy or ethoxy group in the *para* position certainly induces a weakness of the C-S bond allowing the formation of the iron mercaptide layer. And for monosulfides carrying ethoxylated group, their location on the droplet interface makes their reaction on the metal surface easier.

CONCLUSION

Based on the studies reported herein, the following conclusions can be drawn :

- 1- The use of mixtures of EP and wetting agents induce a decrease of the performances of the emulsion,
- 2- Surfactants containing a sulfur atom in the lipophylic chain lead to a smaller particle size and have much better friction properties than commercial disulfides containing oil,
- 3- In contrast, additives with no effect on the particle size exhibit load carrying capacities similar to these of commercial disulfides.

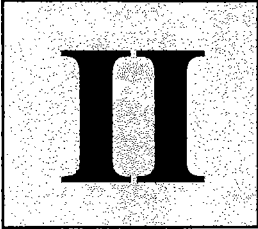
ACKNOWLEDGEMENTS

The financial support provided by Sollac (Florange), CED (Montataire) and IRSID (Maizieres) is gratefully acknowledged

REFERENCES

- 1 : Hancart J,
Synthèse de la politique suivie par les différents pays de la communauté européenne pour le contrôle des huiles de laminage à froid des tôles d'acier.
Ed. Commission des communautés européennes, Luxembourg (1992).

- 2 : Dorisson A, Ludema K.C,
Mechanics and chemistry in lubrication,
Tribology series, 9, Elsevier, New York (1985).
- 3 : Schick M.J,
Non ionic surfactants
Vol. 1. Surfactants sciences,
Ed. Marcel Dekker, Inc. New York (1967).
- 4 : Patent N° 94 11608.
- 5 : Allum K.G, Ford J.F,
The influence of chemical structure on the load-carrying properties of
certain organo-sulphur compounds,
J. Inst. Petrol. 51, 497, 145 (1965).
- 6: Forbes E.S,
The load-carrying action of organo-sulfur compounds / a review,
Wear, 15, 87 (1970).
- 7 : Hiley R.W, Spikes H.A, Cameron A,
Polysulfides as extreme-pressure lubricant additives,
Lubrication Engineering, 37, 12, 732 (1981).
- 8 : Yahagi Y.,
Sulfur lubricant additives in oils and emulsions,
Ph.D thesis, University of London (1979).
- 9 : Kimura Y, Okada K,
Elastohydrodynamic lubrication with oil in water emulsions,
Proceeding of the JLSE International Tribology Conference Tokyo, 937
(1985).
- 10 : Johnston G.J, Spikes H.A, Bunemann T.F,
EDH film formation and starvation of oil on water emulsions,
Tribo. Trans. 36, 4, 565-72 (1993).
- 11 : Spikes H.A, Cameron A,
Additive interference in dibenzyl disulfide extreme pressure lubrication,
Asle Trans. 17, 4, 283-9 (1974).
- 12 : Hironaka S, Yahagi Y, Sakurai T,
Effects on absorption of some surfactants on antiwear properties,
Asle Trans. 21, 3, 231 (1978).
- 13 : Aserin A, Garti N, Yanir E,
New surfactants for soluble extreme pressure cutting oils,
J. Dispersion Science and Technology, 10, 3, 251 (1989).
- 14 : Kajdas CZ, Dominiak M, Firkowski A, Dabrowski J.R, Misterkiewicz B,
Tribocchemistry of some ferrocene derivatives,
Asle Trans. 26, 1, 11 (1983).



FICHE DE DIFFUSION

NOUVELLE DEMANDE DE BREVET

EXPEDITEUR : TECHMETAL PROMOTION — Site : Maizières

DESTINATAIRES : G. SANZ (Sollac-Eld) R.F. BIZEC (TM-IdF)
 A. LECLERCQ (Sollac-Flo.)
 JG. MENARD (TM-IdF)
 R. VENTAVOLI (TM-IdF)

DEPOT PRIORITAIRE : FRANCE le 29.09.1994 , N° 94 11609

DATE PUBL. N° PUBL. DATE DLV. N° DLV.

DATE D'EXPIRATION : 29.09.2014

TITRE :

PROCEDE DE SYNTHESE DE DISULFURES DISSYMETRIQUES ET NOUVEAUX
 DISULFURES DISSYMETRIQUES BENZyliQUES OBTENUS PAR CE PROCEDE

RESUME :

L'invention a pour objet un procédé de synthèse de disulfures dissymétriques R- S2 - R', R et R' étant des radicaux carbonés fonctionnalisés ou non, selon lequel, à partir d'un composé R'-H, on prépare un composé du type R' - Br, puis on prépare un sel de Bunte R' -S2O3- Na+ par réaction dudit composé R' - Br avec du thiosulfate de sodium, puis on fait réagir ledit sel de Bunte avec un thiolate du type R - S- K+ pour former ledit disulfure, caractérisé en ce que la préparation dudit sel de Bunte est effectuée dans du diméthylsulfoxyde.

L'invention a également pour objets des disulfures dissymétriques benzylques du type R - S2 - CH2 - Ar, ou R est un radical carboné fonctionnalisé ou non, caractérisé en ce que le noyau aromatique est substitué par un groupement hydroxyle.

INVENTEUR(S)

DICKO Amadou
 HIVER Patricia
 PAQUER Daniel
 SCHWENDIMANN Christian

DOSSIER : 94 11609

N° ORIGINE : SOL 94.027

REFERENCE INTERNE : SOL 191

RESPONSABLE : Daniel NEYRET

TITULAIRE(S) DU DEPOT PRIORITAIRE

SOLLAC

PROPRIETAIRE(S)

SOLLAC

AFFECTATION(S) COMPTABLE(S)

SOLLAC

OBSERVATIONS :

CONTRAT(S)

N° M à J du 29.09.1994 avec JB

CONFIDENTIEL

REVENDEICATIONS

1) Procédé de synthèse de disulfures dissymétriques $R - S_2 - R'$, R et R' étant des radicaux carbonés fonctionnalisés ou non, selon lequel, à partir
5 d'un composé $R' - H$ on prépare un composé du type $R' - Br$, puis on prépare un sel de Bunte $R' - S_2O_3^{\ominus} Na^{\oplus}$ par réaction dudit composé $R' - Br$ avec du thiosulfate de sodium, puis on fait réagir ledit sel de Bunte avec un thiolate du type $R - S^{\ominus} K^{\oplus}$ pour former ledit disulfure,
10 caractérisé en ce que la préparation dudit sel de Bunte est effectuée dans du diméthylsulfoxyde.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le radical R' comprend un noyau aromatique.

3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en
15 ce que ledit noyau aromatique est substitué par un groupement hydroxyle, en ce que, préalablement à la préparation du composé $R' - Br$, on réalise une protection du groupement hydroxyle, et en ce que, après la réaction, on réalise la déprotection dudit groupement hydroxyle.

20 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite protection est effectuée par une fonction ester, et en ce que ladite déprotection est effectuée par saponification de ladite fonction ester.

25 5) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite protection est effectuée par une fonction silane.

6) Disulfures dissymétriques benzyliques du type $R - S_2 - CH_2 - Ar$, où R est un radical carboné fonctionnalisé ou non, caractérisés en ce que le noyau
30 aromatique est substitué par un groupement hydroxyle.

7) Disulfures dissymétriques benzyliques selon la revendication 6, caractérisés en ce que ledit groupement hydroxyle est placé en position para par rapport à la chaîne $R - S_2 - CH_2$.

PROCEDE DE SYNTHESE DE DISULFURES DISSYMETRIQUES ET
NOUVEAUX DISULFURES DISSYMETRIQUES BENZYLIQUES OBTENUS PAR
CE PROCEDE

Abrégé descriptif

L'invention a pour objet un procédé de synthèse de disulfures dissymétriques $R - S_2 - R'$, R et R' étant des radicaux carbonés fonctionnalisés ou non, selon lequel, à partir d'un composé $R' - H$, on prépare un composé du type $R' - Br$, puis on prépare un sel de Bunte $R' - S_2O_3^{\ominus} Na^{\oplus}$ par réaction dudit composé $R' - Br$ avec du thiosulfate de sodium, puis on fait réagir ledit sel de Bunte avec un thiolate du type $R - S^- K^+$ pour former ledit disulfure, caractérisé en ce que la préparation dudit sel de Bunte est effectuée dans du diméthylsulfoxyde.

L'invention a également pour objets des disulfures dissymétriques benzyliques du type $R - S_2 - CH_2 - Ar$, où R est un radical carboné fonctionnalisé ou non, caractérisé en ce que le noyau aromatique est substitué par un groupement hydroxyle.

PROCEDE DE SYNTHÈSE DE DISULFURES DISSYMETRIQUES ET
NOUVEAUX DISULFURES DISSYMETRIQUES BENZYLIQUES OBTENUS PAR
CE PROCEDE

5 L'invention concerne le domaine de la synthèse de molécules organiques disulfurées, et plus particulièrement de disulfures dissymétriques, notamment benzyliques.

On connaît dans la littérature de nombreuses méthodes de synthèse de disulfures dissymétriques.

10 L'une de ces méthodes consiste à réaliser cette synthèse par substitution nucléophile d'un thiolate du type $R - S^{\ominus} K^{\oplus}$ sur un alkyl thiosulfate (sel de Bunte) du type $R' - S_2O_3^{\ominus} Na^{\oplus}$, pour obtenir un composé $R - S_2 - R'$. Le sel de Bunte est lui-même obtenu par réaction de
15 thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ avec le dérivé bromé $R' - Br$. Cette préparation est avantageuse en ce qu'elle ne nécessite qu'un nombre d'étapes réactionnelles relativement réduit, et en ce que l'un des principaux réactifs (le thiosulfate de sodium) est un produit courant
20 et bon marché.

Cette méthode ne peut, toutefois, être appliquée lorsqu'on désire synthétiser un composé où le radical R' comprend un noyau aromatique substitué par une fonction hydroxylique. En effet, le dérivé bromé $Br - CH_2 - Ar - OH$, par exemple,
25 ne peut être synthétisé puisque la réaction de bromation du dérivé $CH_3 - Ar - OH$ est empêchée par la présence du groupement hydroxyle. On pourrait penser à synthétiser ce dérivé bromé en réalisant tout d'abord une protection de l'hydroxyle par une fonction ester ou par un groupement
30 triméthyl silane pour obtenir $CH_3 - Ar - O - (O)C - R''$ ou $CH_3 - Ar - O - Si(Me)_3$ puis en réalisant la bromation de ce dérivé pour obtenir $Br - CH_2 - Ar - O - (O)C - R'$ ou $Br - CH_2 - Ar - O - Si(Me)_3$. On formerait ensuite le sel de Bunte, puis le disulfure, et on réaliserait enfin la
35 déprotection de la fonction $-OH$ pour parvenir au composé recherché. Mais la synthèse du sel de Bunte ne pourrait être poursuivie à l'aide de thiosulfate de sodium dans un milieu au moins partiellement aqueux (par exemple :

méthanol - eau). Dans le cas où la protection du groupement hydroxyle a été assurée par une fonction ester, on assiste à une solvolysse, et la protection silane est détruite dans ce milieu aqueux.

5 On ne connaît donc actuellement pas de méthode qui permettrait de préparer par l'intermédiaire d'un sel de Bunte des disulfures benzyliques dissymétriques où le noyau aromatique serait substitué par un groupement hydroxyle.

10 Le but de l'invention est de rendre possible une telle préparation, et de donner ainsi accès à de nouveaux disulfures.

L'invention a pour objet un procédé de synthèse de disulfures dissymétriques $R - S_2 - R'$, R et R' étant des radicaux carbonés fonctionnalisés ou non, selon lequel, à
15 partir d'un composé $R' - H$, on prépare un composé du type $R' - Br$, puis on prépare un sel de Bunte $R' - S_2O_3^{\ominus} Na^{\oplus}$ par réaction dudit composé $R' - Br$ avec du thiosulfate de sodium, puis on fait réagir ledit sel de Bunte avec un
20 thiolate du type $R - S^{\ominus} K^{\oplus}$ pour former ledit disulfure, caractérisé en ce que la préparation dudit sel de Bunte est effectuée dans du diméthylsulfoxyde.

Ce procédé concerne plus particulièrement les cas où le radical R' comporte un noyau aromatique substitué par
25 un groupement hydroxyle, groupement qu'il est nécessaire de protéger avant la préparation du composé $R' - Br$ et de déprotéger pendant ou après la réaction du sel de Bunte avec le thiolate.

L'invention a également pour objets des disulfures
30 dissymétriques benzyliques du type $R - S_2 - CH_2 - Ar$, où R est un radical carboné fonctionnalisé ou non, caractérisé en ce que le noyau aromatique est substitué par un groupement hydroxyle.

Comme on l'aura compris, l'invention consiste à
35 réaliser la préparation du sel de Bunte non dans un milieu partiellement aqueux comme à l'habitude, mais dans du diméthylsulfoxyde, ce qui donne accès à la synthèse de nouveaux disulfures dissymétriques benzyliques.

Les inventeurs se sont rendus compte que le remplacement des solvant aqueux usuellement employés dans la préparation des sels de Bunte par du diméthylsulfoxyde (qui sera abrégé en DMSO dans la suite de la description) permettait de conserver intacte la protection du groupement hydroxyle pendant cette préparation.



On parvient ainsi à lever tous les obstacles à l'obtention finale d'un disulfure benzylique dont le noyau aromatique est substitué par un groupement hydroxyle. On citera plus loin des applications possibles pour ces nouveaux composés.

Le DMSO est un solvant qui autorise une dissociation totale du thiosulfate de sodium, sans qu'il soit besoin d'y adjoindre une certaine quantité d'eau. On notera que la présence d'eau lors de la préparation du sel de Bunte était jusqu'à présent préconisée par la littérature. Le caractère fortement polaire du DMSO lui permet de se substituer avantageusement à l'eau pour obtenir la dissociation totale du thiosulfate de sodium. Et lors de l'étape réactionnelle suivante, durant laquelle on introduit le dérivé bromé $\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{Ar} - \text{O} - (\text{O})\text{C} - \text{R}''$ ou $\text{Br} - \text{CH}_2 - \text{Ar} - \text{O} - \text{Si}(\text{Me})_3$, l'absence d'eau dans le milieu réactionnel permet d'éviter la destruction de la protection silane ou la solvolysse du composé ester. Cela est dû au caractère aprotique du DMSO. Par ailleurs, la dissociation totale du thiosulfate de sodium est favorable à un bon rendement de l'obtention du sel de Bunte.

Le sel de Bunte $\text{R}' - \text{S}_2\text{O}_3^\ominus \text{Na}^\oplus$ (où R' est un groupement $\text{CH}_2 - \text{Ar} - \text{O} - (\text{O})\text{C} - \text{R}''$ ou $\text{CH}_2 - \text{Ar} - \text{O} - \text{Si}(\text{Me})_3$) ainsi obtenu est ensuite, de manière connue, mis en présence d'un thiolate du type $\text{R} - \text{S}^\ominus \text{K}^\oplus$ pour former un disulfure $\text{R} - \text{S}_2 - \text{R}'$.

Si l'objectif final de la synthèse est l'obtention d'un disulfure benzylique dont le noyau aromatique est substitué par un groupement hydroxyle, il faut enfin réaliser la "déprotection" de la fonction hydroxylique. Dans le cas d'une protection ester, cette déprotection est effectuée par saponification de l'ester, et doit être

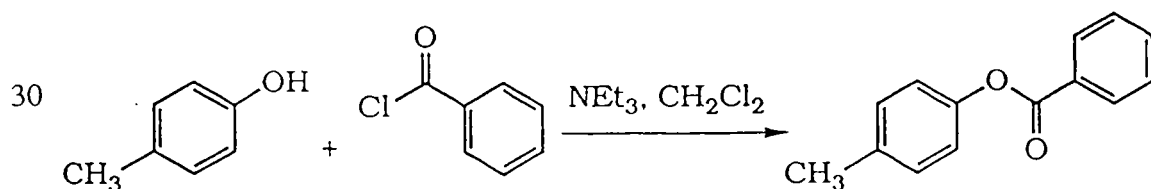
réalisée au cours d'une étape réactionnelle séparée, après
isolation du disulfure. En revanche, dans le cas d'une
protection silane, la déprotection a lieu simultanément à
la formation du disulfure. Cette protection se révèle donc
5 particulièrement avantageuse par rapport à la protection
ester, puisqu'elle permet d'économiser une étape
réactionnelle, d'où un gain de temps et un meilleur
rendement global de la synthèse. Les réactifs utilisés
10 pour la protection silane sont également moins coûteux que
ceux utilisés pour la protection ester. Toutefois, la
protection silane nécessite une plus grande rigueur dans
la réalisation des réactions, car le composé bromé ainsi
protégé est très instable en présence d'air ou d'eau.

Deux exemples de synthèses selon l'invention vont à
15 présent être décrits. Ils visent tous deux à l'obtention,
à partir de CH_3 --OH (p. crésol), d'un composé du
type $\text{R} - \text{S}_2 - \text{CH}_2$ --OH, et se distinguent par le type
de protection du groupement hydroxyle auquel ils font
appel.

20 Exemple 1 : utilisation d'une protection ester.

1) Protection de la fonction hydroxylique

Cette étape, comme on l'a dit, est indispensable
pour préparer ensuite le composé bromé par réaction
radicalaire. On utilise à cet effet l'ester benzoïque qui
25 permet une purification aisée des produits obtenus.



35

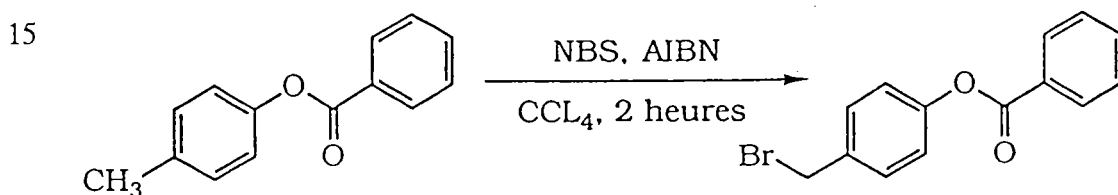
Dans un tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant,
d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on

introduit 10,8 g (0,1 mole) de p. crésol, 100 ml de triéthylamine et 200 ml de dichlorométhane.

Après homogénéisation, on additionne très lentement 14 g (0,1 mole) de chlorure de benzoyle. On laisse ainsi sous agitation à température ambiante pendant 1 heure. Le sel formé est ensuite filtré sur büchner et le solvant évaporé. On obtient des cristaux blancs de méthylène aromatique qui sont recristallisés dans du cyclohexane.

2) Bromation du méthylène aromatique

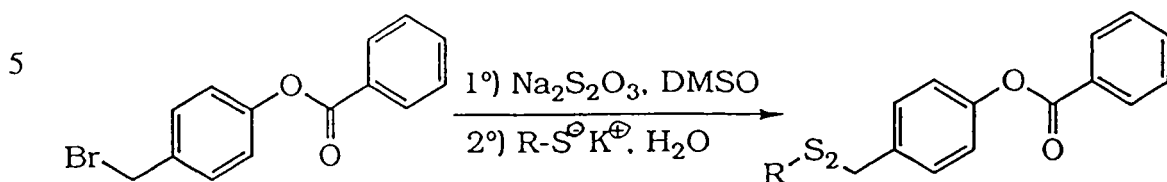
Elle s'effectue par réaction radicalaire, donc en milieu totalement anhydre (puisque'un groupement hydroxylique libre inhibe toute réaction radicalaire).



Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on dissout 15 g (0,07 mole) du méthylène aromatique obtenu à l'étape 1) dans 150 ml de tétrachlorure de carbone anhydre. On additionne ensuite lentement 13 g (0,073 mole) de N-bromo succinimide (NBS) et 1 g d'Azo (bis) isobutyronitrile (AIBN). On porte ensuite à reflux pendant 2 heures. En fin de réaction, la succinimide formée est filtrée sur büchner et le solvant est évaporé sous pression réduite.

3) Formation du disulfure

Selon l'invention, cette étape utilise du DMSO comme solvant pour la préparation des sels de Bunte.



10

Elle s'effectue en trois étapes :

a) Synthèse du sel de Bunte

Dans un tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 5 g (0,02 mole) de thiosulfate de sodium et 200 ml de DMSO. On porte le mélange à 80°C jusqu'à dissolution du thiosulfate.

On laisse revenir à température ambiante et on ajoute goutte à goutte un équivalent de dérivé bromé de l'étape 2). On porte le mélange à 80°C pendant 4 heures. On obtient ainsi un alkyl thiosulfate

b) Synthèse du thiolate

Parallèlement à l'étape a), dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 1,2 g (0,02 mole) de potasse et on ajoute 20 ml d'eau.

On ajoute ensuite un équivalent de mercaptan R - SH, et on porte le mélange à 50 °C pendant 30 minutes. R est un groupement carboné quelconque, par exemple, du type tertio-butyle, benzyle, dodécyle, tertiododécyle, fonctionnalisé ou non (dans la mesure où cette fonctionnalisation n'intervient pas défavorablement sur les réactions mises en jeu par cette synthèse).

On forme ainsi un mercaptate de potassium R - S[⊖] K[⊕].

35

c) Synthèse du disulfure

On ajoute lentement la solution aqueuse du mercaptate dans la solution contenant l'alkyl thiosulfate, et on laisse sous agitation durant 1 heure. Après

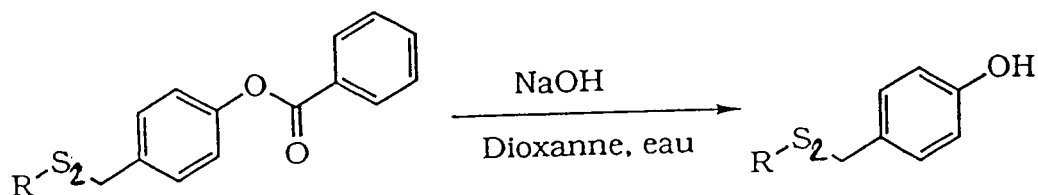
refroidissement, on ajoute du chloroforme et on lave la solution plusieurs fois à l'eau pour éliminer le DMSO.

On sèche ensuite la phase organique sur du sulfate de sodium et on évapore le solvant sous vide. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 60 %.

4) Déprotection de la fonction hydroxylique

Elle consiste en une saponification de la fonction ester:

10



15

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, on introduit 1,1 g (0,02 mole) de soude dans une solution de 50 ml de dioxanne et 50 ml d'eau.

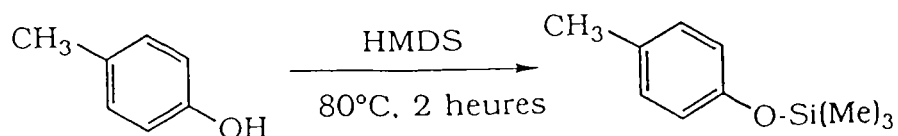
Après dissolution, on ajoute un équivalent du disulfure à déprotéger obtenu lors de l'étape 3), et on laisse ainsi sous agitation pendant 3 heures. On évapore ensuite le dioxanne sous vide, puis on extrait le résidu au dichlorométhane. On sèche la phase organique au sulfate de sodium et on évapore le solvant sous vide. Le rendement de la réaction varie généralement de 50 à 60 %, en fonction de la nature du radical R.

Exemple 2 : utilisation d'une protection silane

1) Protection de la fonction hydroxylique

L'agent de silylation utilisé dans cet exemple est l'hexaméthylidisilazane (HMDS).

35

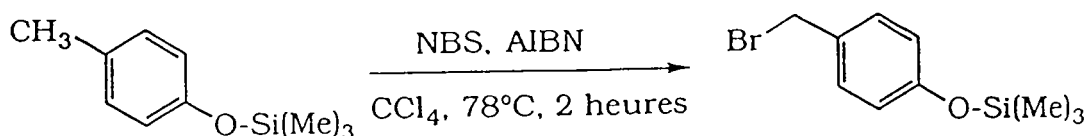


Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on introduit 10,8 g (0,1 mole) de p. crésol.

On additionne ensuite lentement 16,1 g (0,1 mole) de
5 HMDS et on porte le mélange à reflux pendant 2 heures à 80°C. L'excès de HMDS est évaporé sous vide, et le produit est distillé sous pression réduite.

2) Bromation du méthylène aromatique

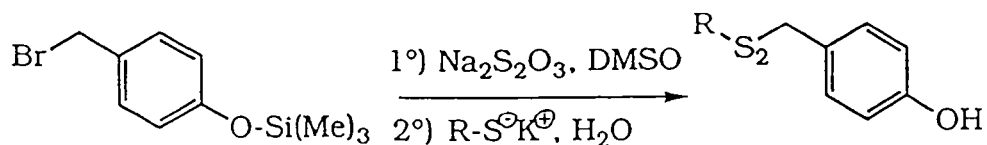
Elle s'effectue de manière identique à la réaction
10 correspondante à l'exemple 1.



15 On obtient après évaporation du solvant sous vide un liquide jaune instable susceptible de se décomposer à l'air. Des précautions particulières doivent donc être prises pour sa conservation, telles qu'un stockage sous gaz inerte.

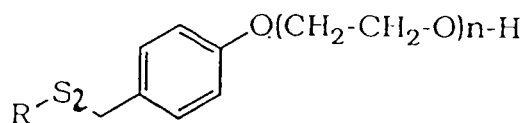
20 3) Formation du disulfure

Elle s'effectue de manière identique à la réaction correspondante de l'exemple 1, à cette différence près que l'on obtient directement un produit dont la fonction hydroxylique est déprotégée, donc sans nécessité d'isoler
25 un produit intermédiaire qu'il faudrait ensuite déprotéger.



30 Les disulfures dissymétriques benzyliques hydroxylés obtenus par cette synthèse peuvent avantageusement être utilisés comme produits intermédiaires pour synthétiser des composés présentant à la fois une fonction disulfure et une autre fonction qui viendrait se substituer à la
35 fonction hydroxylique.

Comme exemples de tels composés, on peut citer ceux du type :



5

obtenus par polyéthoxylation des produits intermédiaires précédents. Ils peuvent être utilisés comme additifs à des huiles de laminage, le motif soufré leur procurant des propriétés anti-usure et extrême pression, et le motif polyéthoxylé constituant un pôle hydrophile à propriétés tensio-actives.

10 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être décrits. En particulier, l'utilisation du DMSO comme solvant lors de la
15 préparation du sel de Bunte aboutissant au disulfure peut être appliquée lors de la synthèse de tout disulfure dissymétrique R - S₂ - R' et pas seulement des disulfures dissymétriques benzyliques

F I C H E D E D I F F U S I O N

NOUVELLE DEMANDE DE BREVET

EXPEDITEUR : TECHMETAL PROMOTION — Site : Maizières

DESTINATAIRES :

G. SANZ (SLC-EID)	JG. MENARD (TM-IdF)
A. LECLERCQ (SLC-Flo)	R. VENTAVOLI (TM-IdF)
C. SCHWENDIMANN (SLC-Flo)	R.F. BIZEC (TM-IdF)
D. QUANTIN (CED-Montat.)	

DEPOT PRIORITAIRE : FRANCE le 29.09.1994 , N° 94 11608

<u>DATE PUBL.</u>	<u>N° PUBL.</u>	<u>DATE DLV.</u>	<u>N° DLV.</u>
.	.	.	.

DATE D'EXPIRATION : 29.09.2014

TITRE :

NOUVEAUX ADDITIFS POUR COMPOSITIONS LUBRIFIANTES, NOTAMMENT POUR DES HUILES DE LAMINAGE DE PRODUITS METALLIQUES, ET LEURS PROCÉDES DE PREPARATION, ET COMPOSITIONS LUBRIFIANTES AINSI ADDITIVES.

RESUME :

L'invention concerne des composés de formule générale

dans laquelle R est un radical alkyle, tertioalkyle, benzyle ou allyle fonctionnalisé ou non, R' et R'', semblables ou différents sont un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou tertioalkyle fonctionnalisé ou non, x est un nombre de 1 à 5 et n est un nombre de 1 à 25. Ces composés peuvent être utilisés comme additifs pour des huiles telles que des huiles de laminage.

L'invention concerne également des procédés de préparation de ces composés, des compositions lubrifiantes ainsi additivées et des émulsions aqueuses de lubrification renfermant ces additifs.

INVENTEUR(S)
 DELMOTTE Christophe
 DICKO Amadou
 HIVER Patricia
 PAQUER Daniel

DOSSIER : 94 11608

N° ORIGINE : SOL 94.034

REFERENCE INTERNE : SOL 190

RESPONSABLE : Daniel NEYRET

TITULAIRE(S) DU DEPOT PRIORITAIRE

SOLLAC

PROPRIETAIRE(S)

SOLLAC

AFFECTATION(S) COMPTABLE(S)

SOLLAC

OBSERVATIONS :

CONTRAT(S)

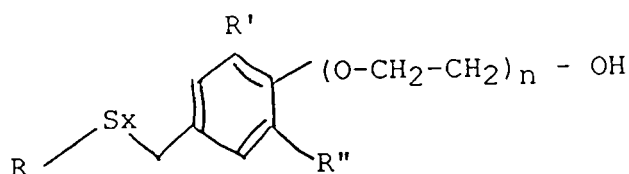
N° M à J du 29.09.1994 avec JB

CONFIDENTIEL

NOUVEAUX ADDITIFS POUR COMPOSITIONS LUBRIFIANTES, NOTAMMENT
 POUR DES HUILES DE LAMINAGE DE PRODUITS METALLURGIQUES ET
 LEURS PROCÉDES DE PREPARATION, ET COMPOSITIONS LUBRIFIANTES
 AINSI ADDITIVÉES

Abrégé descriptif

L'invention concerne des composés de formule générale



dans laquelle R est un radical alkyle, tertioalkyle, benzyle ou allyle fonctionnalisé ou non, R' et R'', semblables ou différents, sont un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou tertioalkyle fonctionnalisé ou non, x est un nombre de 1 à 5 et n est un nombre de 1 à 25. Ces composés peuvent être utilisés comme additifs pour des huiles telles que des huiles de laminage.

L'invention concerne également des procédés de préparation de ces composés, des compositions lubrifiantes ainsi additivées et des émulsions aqueuses de lubrification renfermant ces additifs.

NOUVEAUX ADDITIFS POUR COMPOSITIONS LUBRIFIANTES, NOTAMMENT
POUR DES HUILES DE LAMINAGE DE PRODUITS METALLURGIQUES, ET
LEURS PROCÉDES DE PRÉPARATION, ET COMPOSITIONS LUBRIFIANTES
AINSI ADDITIVÉES

5

L'invention concerne le domaine des lubrifiants, et plus particulièrement les lubrifiants utilisés lors du laminage à froid des produits métallurgiques, notamment sidérurgiques.

10 Pour laminer à froid à grande vitesse un produit métallurgique tel qu'une tôle d'acier, il est nécessaire de lubrifier abondamment et de refroidir l'emprise des cylindres. Une émulsion d'huile de laminage dans de l'eau est utilisée à cet effet. L'huile a pour fonction de
15 diminuer le frottement entre la tôle et le cylindre, et l'eau permet l'évacuation de la chaleur produite. Cette émulsion huile/eau, où la proportion d'huile est généralement de 5 à 12 %, est formée dans des cuves avoisinant le laminoir, d'où elle est extraite pour être
20 dispersée sur la tôle. Cette émulsion doit avoir une stabilité suffisante pour conserver ses propriétés lors de son transfert entre les cuves et le laminoir.

Lorsqu'on utilise une émulsion huile-eau pure, il n'est cependant pas possible de réaliser un laminage à
25 grande vitesse sans rencontrer des problèmes de qualité sur les produits. On constate en effet, dans ces conditions, l'apparition de défauts de surface tels que des griffes de chaleur, des rayures, des encrassements, des zones brillantes ou laiteuses... On peut assister également à une
30 augmentation du taux de carbone résiduel (après recuit) et du fer de surface (fines de fer), et à l'apparition d'un phénomène appelé "graphitisation".

L'adjonction d'un tensio-actif à une telle émulsion permet non seulement de maintenir l'émulsion, mais aussi
35 d'adapter la formation du film d'huile en surface de la tôle aux conditions de laminage et au type de produit

laminé. Cependant, ces tensioactifs tendent à diminuer le pouvoir lubrifiant de l'émulsion.

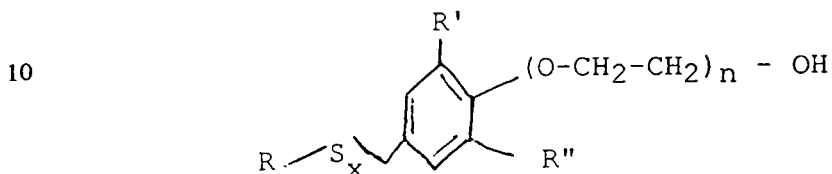
Il a été suggéré (article "The load-carrying mechanism of organic sulfur compounds", ASLE Trans., 11, 162-175) d'ajouter à l'émulsion un additif soufré, en l'occurrence un disulfure organique symétrique (par exemple le dibenzyle disulfure), présentant des propriétés extrême-pression. On forme ainsi un film protecteur soufré à la surface du métal qui limite l'apparition des défauts.

D'autres auteurs ont envisagé la possibilité d'utiliser comme additifs des composés organiques bifonctionnalisés, l'une de ces fonctions ayant des propriétés tensio-actives et l'autre ayant des propriétés extrême-pression. Il a été ainsi proposé (article "Effect of chemical composition of additives on the antiwear and extreme pressure properties of metalworking systems", Lubrication Challenges in Metalworking and Processing, Proceedings First International Conference, Chicago, 1978, pp 99-105) l'utilisation d'esters de phosphate alkyl polyéthoxylés. La fonction phosphorée a des propriétés anti-usure et extrême-pression, alors que la chaîne polyéthoxylée a des propriétés tensio-actives. Il a été aussi proposé (article "New surfactants for soluble extreme pressure cutting oil", J. Dispersion Science and Technology, 10(3), pp 251-264) d'utiliser des alcools polyéthoxylés chlorés ou bromés.

Les additifs bifonctionnalisés qui ont été proposés jusqu'ici ne peuvent cependant être considérés comme pleinement satisfaisants. En effet, certains d'entre eux, tels que les additifs phosphorés ioniques, ne sont pas solubles dans l'huile, et peuvent apporter à l'émulsion une conductivité électrique qui joue en défaveur de sa stabilité. Quant aux additifs chlorés ou bromés, leur utilisation risque de provoquer un début de corrosion de la tôle. De plus, l'incinération des résidus d'huile contenant de tels additifs lors des traitements thermiques ultérieurs de la tôle entraînerait la formation de gaz très polluants.

Le but de l'invention est de proposer de nouveaux additifs bifonctionnalisés pour huile de laminage ayant à la fois des propriétés tensioactives, anti-usure et extrême-pression, exempts des inconvénients des additifs ioniques et non agressifs pour les produits sidérurgiques, tout en demeurant d'un coût acceptable.

A cet effet, l'invention a pour objet des composés de formule générale



dans laquelle R est un radical alkyle, tertioalkyle, benzyle ou allyle fonctionnalisé ou non, R' et R'', semblables ou différents, sont un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou tertioalkyle fonctionnalisé ou non, x est un nombre de 1 à 5 et n est un nombre de 1 à 25.

L'invention a également pour objet des compositions lubrifiantes comprenant une huile de base et au moins un desdits composés, ledit composé conférant auxdites compositions lubrifiantes une teneur en soufre comprise entre 0,5 et 1,5 % en masse, et des émulsions huile-eau à 5 à 12 % en masse d'huile renfermant au moins l'un desdits composés.

L'invention a enfin pour objet des procédés de préparation desdits composés.

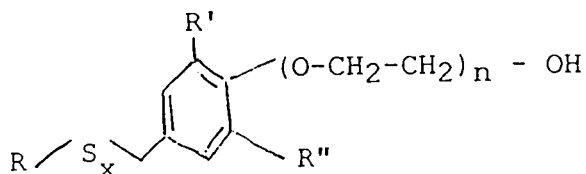
Comme on l'aura compris, les molécules de ces nouveaux additifs sont constituées par un noyau benzylique, substitué d'une part par un groupement polyéthoxylé, et, d'autre part, par une chaîne hydrocarbonée soufrée.

Ces molécules nouvelles comportent donc bien d'une part une fonction tensioactive assurée par le groupement polyéthoxylé et par le noyau benzylique, et d'autre part une fonction anti-usure et/ou extrême-pression assurée par la chaîne hydrocarbonée soufrée. Outre leurs bonnes performances en tant qu'additifs aux huiles de laminage, ces molécules présentent l'avantage d'être synthétisables à

partir de produits de base courants et par des méthodes peu onéreuses qui seront explicitées plus loin.

Selon la formule générale:

5



10 on a, par exemple, synthétisé les 15 composés figurant dans le tableau 1, où R' et R'' sont des atomes d'hydrogène (le nombre de motifs n est un nombre moyen):

Numéro	Groupement R	x	Motifs n
1	tButyle	1	10
2	tButyle	1	1
3	tButyle	1	7, 8
4	tButyle	1	2
5	tButyle	1	3, 8
6	Benzyle	1	2
7	Benzyle	1	3, 5
8	Phényle	1	1, 6
9	Nonyle	1	1
10	Dodécyle	1	2, 1
11	tButyle	2	1
12	tButyle	2	2
13	tButyle	2	3, 8
14	Benzyle	2	3, 7
15	tDodécyle	2	2, 9

Tableau 1

15

Les performances de certains de ces composés en tant qu'additifs de l'huile de laminage classique du type "Soprolamine 25" sont résumées dans le tableau 2. Les essais ont été réalisés sur des émulsions huile-eau à 10 % en masse d'huile. Dans le cas des huiles additivées selon l'invention, la proportion d'additif dans l'huile était telle qu'elle imposait à l'huile additivée une teneur de 1 % de soufre en masse. La taille des particules a été déterminée à l'aide d'un granulomètre, et les tests tribologiques ont été conduits sur une machine quatre billes selon les modalités classiques pour les essais

d'huiles pures. On a opéré à des pressions voisines des pressions de laminage habituelles, de l'ordre de 15 à 30 t/cm². Par "diamètre d'usure", on entend la mesure de l'usure engendrée pendant une heure sur les trois billes inférieures sous une charge de 40 kgf. Par "soudure", on entend la charge pour laquelle, au bout de 10 sec d'essai, on observe une soudure des billes les unes aux autres.

émulsion	taille des particules (µm)	diamètre d'usure (mm)	charge limite avant grippage (kgf)	soudure (kgf)
A: eau + soprolamine 25	22	0,7	80	115
B: eau + soprolamine 25 + additif 1	7	0,45	-	135
C: eau + soprolamine 25 + additif 5	11,1	0,95	150	160
D: eau + soprolamine 25 + additif 6	18,9	0,89	130	150

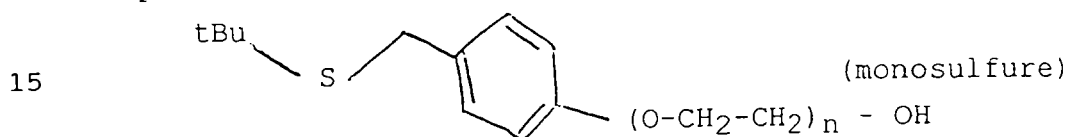
10 Tableau 2

On voit d'après la taille des particules de l'émulsion B que, du point de vue de la stabilité de l'émulsion, traduite par la plus ou moins faible taille des particules, l'additif 1 est le plus performant. C'est celui pour lequel la chaîne éthoxylée est la plus longue (n = 10) et qui présente donc les propriétés tensioactives les plus poussées. On constate également que les propriétés anti-usure, traduites par le diamètre d'usure, sont améliorées par rapport à l'émulsion A renfermant de l'huile non additivée. Les additifs 5 et 6, dont les chaînes éthoxylées sont plus courtes (respectivement n = 2 et n = 3,5) diminuent les propriétés anti-usure des émulsions C et D. En revanche, on voit d'après les valeurs de la charge de soudure des billes que ces additifs 5 et 6 améliorent

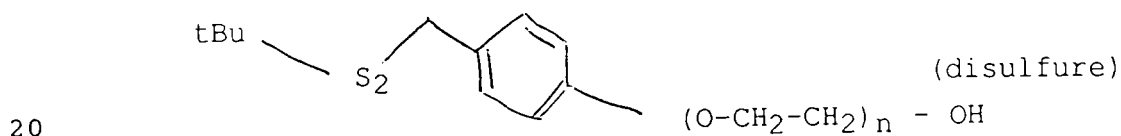
nettement le comportement extrême-pression des émulsions C et D par rapport aux émulsions A et B.

Ces additifs peuvent être ajoutés à l'huile de laminage avant la formation de l'émulsion dans des proportions telles qu'elles imposent à l'huile additivée une teneur de 0,5 à 1,5 % de soufre en masse. Du fait de leurs propriétés tensio-actives qui favorisent leur mélange à l'émulsion, ils peuvent également être introduits directement dans l'émulsion en cours de formation, séparément de l'huile non additivée, et dans les mêmes proportions que dans le cas précédent.

On va à présent décrire un exemple de synthèse de composés selon l'invention, à savoir les composés :



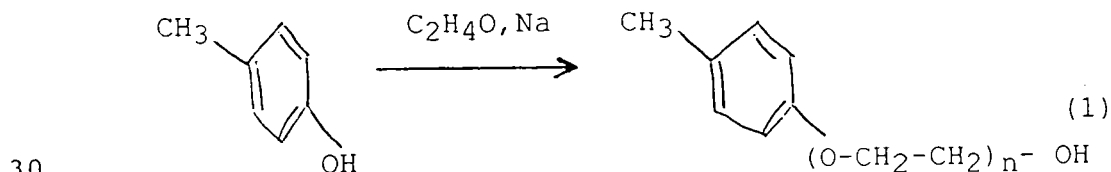
et



Ils sont réalisés à partir du p.crésol.

- étape 1 : condensation des motifs polyéthoxylés

Le branchement des motifs polyéthoxylés sur le p.crésol s'effectue par polymérisation d'oxyde d'éthylène en présence d'une quantité catalytique de sodium.



Le produit (1) est en fait un mélange statistique de produits polyéthoxylés répondant à une courbe de Gauss. n est en moyenne de 3,8 dans les conditions qui vont être décrites.

35 Dans un autoclave de 250 ml muni d'un manomètre, d'une arrivée d'argon, d'une arrivée d'oxyde d'éthylène, d'une agitation mécanique et d'un robinet de sortie, on introduit 10,8 g (0,1 mole) de p.crésol et 0,08 g (0,03

mole) de sodium. Le mélange est chauffé à 180°C pendant une heure. On refroidit ensuite à -5°C et on fait passer un courant d'argon. On condense ensuite la quantité d'oxyde d'éthylène voulue dans le réacteur.

5 L'autoclave est ensuite fermé et on applique une pression de 10 bars. Le milieu réactionnel est porté à une température de 200°C pendant trois heures. En fin de réaction, le produit (1) est acidifié par 50 ml d'une solution d'acide sulfurique à 10 %.

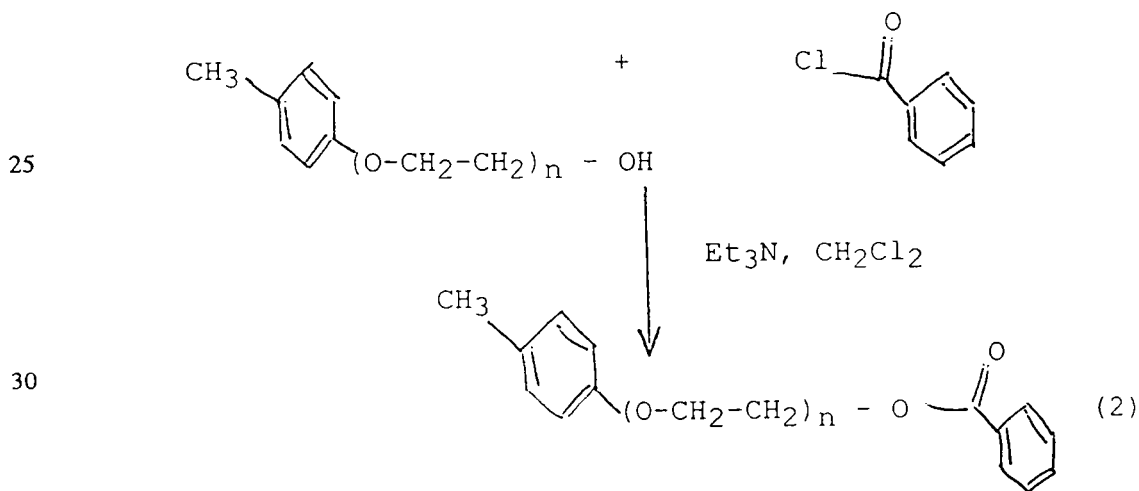
10 Le rendement de la réaction est de 100 %.
La longueur de la chaîne polyéthoxylée dépend de la quantité d'oxyde d'éthylène introduite.

- étape 2 : protection de la fonction hydroxylique

Cette étape vise à substituer de manière réversible
15 l'hydrogène du groupement hydroxyle de (1), afin d'éviter que lors des étapes ultérieures, les réactifs ne viennent attaquer cet hydroxyle de préférence aux sites réactionnels où on désire qu'ils agissent.

La protection utilisée est l'ester benzoïque.

20 La condensation du chlorure de benzoyle sur le composé (1) conduit au produit protégé (2).



35 Dans un tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, introduire 0,1 mole du produit précédent (1), 100 ml de triéthylamine et 200 ml de dichlorométhane. Après homogénéisation de la solution, additionner très lentement 14 g (0,1 mole) de

chlorure de benzoyle. Laisser ainsi sous agitation à température ambiante pendant 1 heure.

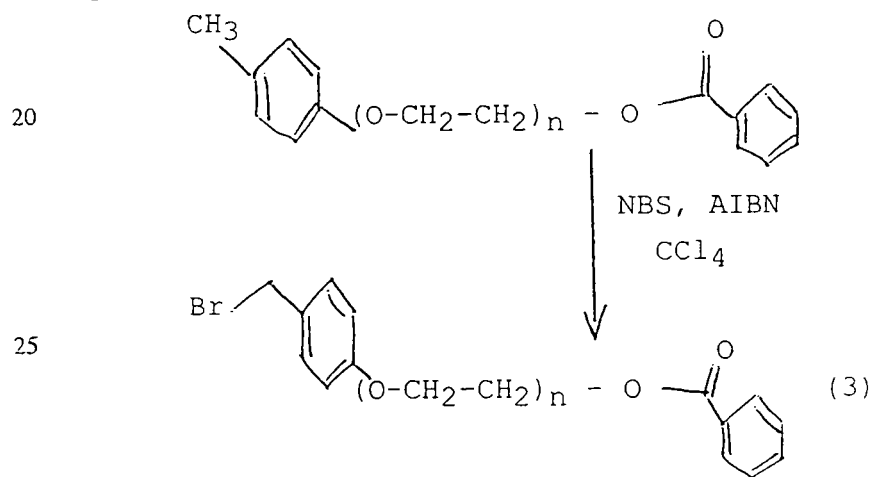
Le sel formé est éliminé par filtration et le solvant évaporé sous pression réduite.

5 Dans ces conditions, le rendement de la réaction est de 98 %. On peut noter que, de manière générale, ce type de réaction s'effectue avec des rendements de l'ordre de 70 % au moins, selon le type de substituant fixé sur le noyau aromatique.

10 - étape 3 : halogénéation du méthylène aromatique

L'halogénéation (ici une bromation) s'effectue par réaction radicalaire en condensant la N-bromo succinimide (NBS) sur le composé (2) dans une solution de tétrachlorure de carbone anhydre et en présence d'Azo-

15 (bis)isobutyronitrile (AIBN) comme initiateur. Le produit (3) est obtenu avec des rendements quantitatifs.



30 Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, dissoudre 0,07 mole du dérivé précédent (2) dans 150 ml de tétrachlorure de carbone anhydre. Additionner ensuite lentement 13 g (0,073 mole) de N-bromo succinimide et 1 g d'Azo-(bis)isobutyronitrile (AIBN). Porter ensuite à reflux

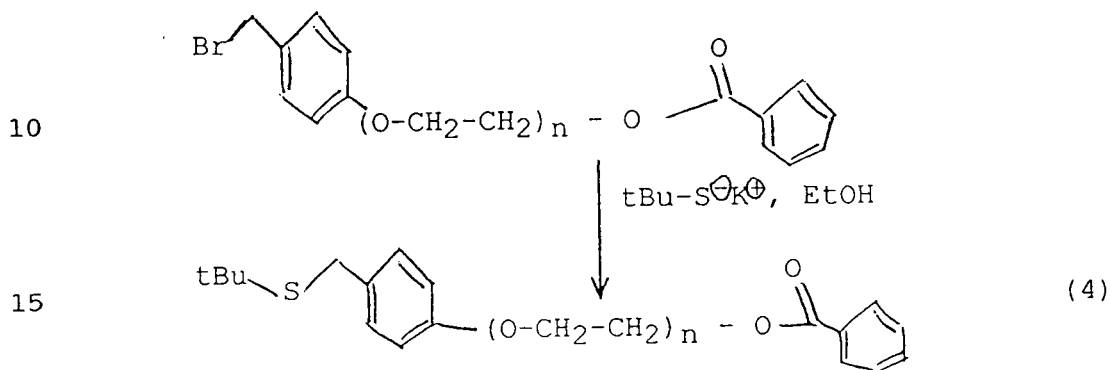
35 pendant 2 heures.

En fin de réaction, la succinimide formée est éliminée par filtration et le solvant est évaporé sous pression réduite.

- étape 4 : formation du sulfure

a) Cas du monosulfure

Le monosulfure est obtenu par condensation du
terbutylate de potassium sur le composé bromé précédent
5 (3). Le sulfure (4) ainsi obtenu peut être isolé avec des
rendements de l'ordre de 65 %.



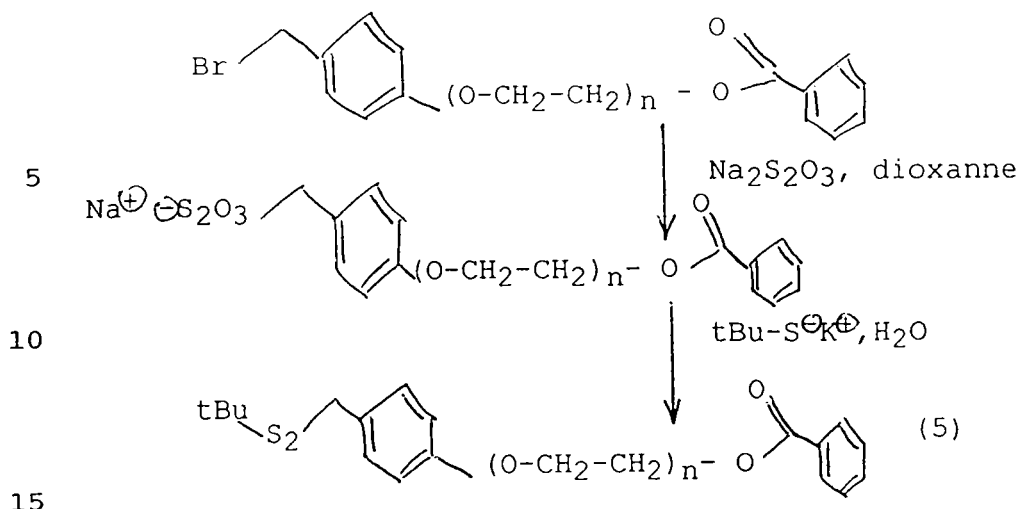
Dans un réacteur muni d'un réfrigérant, d'une ampoule
à brome et équipé d'une agitation magnétique, on dissout
20 1,1 g (0,02 mole) de potasse dans 100 ml d'éthanol. A 50°C,
on ajoute un équivalent de thiol et on maintient à cette
température pendant 30 minutes. La solution est ramenée à
température ambiante afin d'ajouter goutte à goutte
0,02 mole du dérivé halogéné (3). Le mélange est ensuite
25 porté à reflux pendant une nuit.

Après refroidissement, le sel formé est éliminé par
filtration. Le filtrat est neutralisé par de l'acide
chlorhydrique dilué (10 %) puis la phase organique est
extraite au dichlorométhane. Après lavage à l'eau, la phase
30 organique est séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est
éliminé par évaporation sous vide.

b) cas du disulfure

Pour accéder aux disulfures, dans une première étape
il faut préparer un sel de Bunte par condensation du
35 thiosulfate de sodium sur le dérivé (3). Ensuite le sel
ainsi formé est additionné sur le terbutylate de potassium
préalablement préparé.

Le disulfure (5) est obtenu avec un rendement de 52 %



Synthèse du sel de Bunte :

Dans un tricol de 500 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, introduire 5 g (0,02 mole) de thiosulfate de sodium 10 ml d'eau et 200 ml de dioxane. Homogénéiser et additionner goutte à goutte 0,02 mole de dérivé (3). Le mélange est porté à 80°C pendant 4 heures.

Synthèse du thiolate :

Dans un tricol de 100 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, introduire 1,2 g (0,02 mole) de potasse et additionner 20 ml d'eau. Additionner ensuite un équivalent de tertbutyl mercaptan et porter le mélange à 50°C pendant 30 minutes.

Synthèse du disulfure :

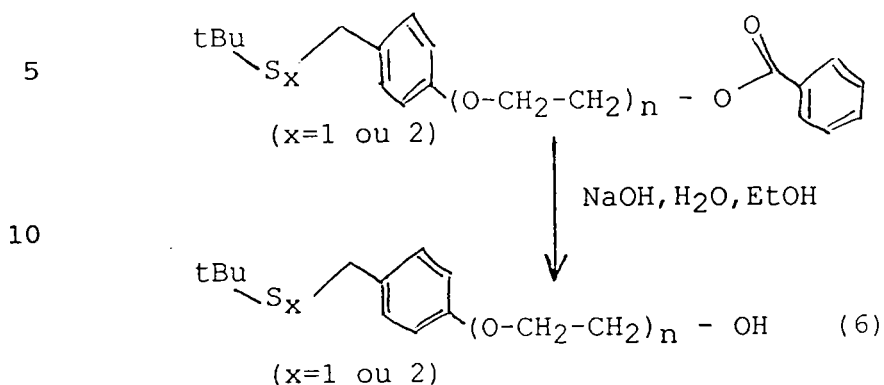
Additionner lentement la solution aqueuse du mercaptate dans la solution contenant l'alkyl thiosulfate. Laisser sous agitation durant 1 heure.

Après refroidissement, évaporer le solvant sous vide et laver le résidu au dichlorométhane. Sécher ensuite la phase organique sur du thiosulfate de sodium et évaporer le solvant sous vide.

- étape 4 : déprotection de la fonction hydroxylique

La déprotection de la fonction hydroxylique est effectuée par saponification dans une solution de soude.

40



15 Le produit (6) est isolé avec un rendement de 67 %.

Dans un tricol de 250 ml muni d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome et d'une agitation magnétique, introduire 1,1 g (0,02 mole) de potasse dans une solution de 50 ml de dioxanne et 50 ml d'eau. Après dissolution, additionner un équivalent de produit à déprotéger (4) ou (5). Laisser ainsi sous agitation pendant 3 heures.

Evaporer ensuite le dioxanne sous vide puis extraire le résidu au dichlorométhane. Sécher la phase organique au sulfate de sodium et évaporer le solvant sous vide.

25 Il est bien entendu que les synthèses qui viennent d'être décrites ne sont que des exemples susceptibles de connaître des variantes, notamment dans le choix du groupement protecteur de l'hydroxyde ou du mode de formation du sulfure.

30 L'une de ces variantes peut consister à débiter la synthèse par la protection de l'hydroxyde du p.crésol. On réalise ensuite la bromation du méthylène aromatique, puis la formation du sulfure, puis la déprotection de l'hydroxyle, et enfin seulement la condensation des motifs polyéthoxylés.

35 Si on désire obtenir une chaîne soufrée plus longue, on applique les méthodes de synthèse connues pour l'obtention de polysulfures.

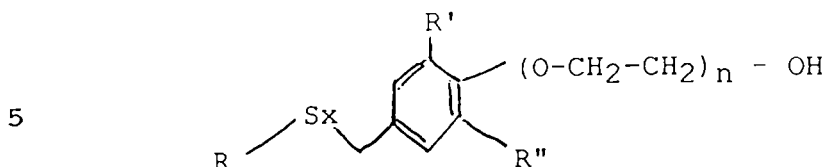
40 Comme on l'a vu, ces synthèses ne mettent en jeu que des réactifs courants et bon marché, et ne comportent qu'un nombre limité d'étapes réactionnelles. Les objectifs

économiques que les inventeurs s'étaient assignés sont donc atteints de manière satisfaisante.

L'invention n'est pas limitée aux composés qui viennent d'être décrits en détail. En particulier, le radical R peut être constitué par un groupement alkyle, tertioalkyl, benzyle ou allyle, éventuellement fonctionnalisé. De même, R' et R" qui peuvent être semblables ou différents, peuvent être constitués par un atome d'hydrogène, ou un groupement alkyle ou tertioalkyle, fonctionnalisé ou non. Le nombre n d'atomes de soufre peut varier de 1 à 5, et le nombre n de groupements éthoxy de 1 à 25. Les huiles ainsi additivées sont particulièrement destinées à être utilisées pour former des émulsions huile-eau pour les opérations de laminage à froid des produits sidérurgiques, mais il va de soi que d'autres utilisations de ces huiles additivées sont envisageables, à l'état pur ou en émulsion. Il va de soi également que les additifs de l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

REVENDEICATIONS

1) Composés de formule générale



dans laquelle R est un radical alkyle, tertioalkyle, benzyle ou allyle fonctionnalisé ou non, R' et R'', semblables ou différents, sont un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ou tertioalkyle fonctionnalisé ou non, x est un nombre de 1 à 5 et n est un nombre de 1 à 25.

2) Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que x est égal à 1 ou 2 et en ce que n est un nombre de 1 à 10.

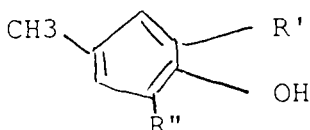
3) Compositions lubrifiantes, caractérisées en ce qu'elles comprennent une huile de base et au moins un composé selon la revendication 1 ou 2, ledit composé étant présent à une concentration telle qu'elle impose à ladite composition une teneur en soufre comprise entre 0,5 et 1,5 % en masse.

4) Emulsion aqueuse de lubrification pour le laminage de produits métallurgiques, caractérisée en ce qu'elle renferme une huile de base à raison de 5 à 12 % en masse de ladite émulsion et au moins un composé selon la revendication 1 ou 2, ledit composé étant présent à une concentration telle que la teneur en soufre de ladite émulsion est comprise entre 0,5 et 1,5 % en masse de sa teneur en huile de base.

5) Procédé de synthèse d'un composé ou d'un mélange de composés selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

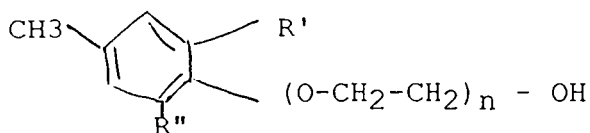
- on réalise une condensation de motifs polyéthoxylés sur un composé de formule

35



de manière à obtenir un composé intermédiaire ou un mélange de composés du type

5



- on réalise une protection du groupement hydroxyle dudit composé intermédiaire ;

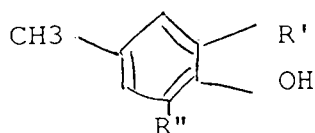
- on réalise une substitution du méthylène aromatique dudit composé intermédiaire par une chaîne soufrée du type R - S_x- ;

- on réalise la déprotection dudit groupement hydroxyle.

6) Procédé de synthèse d'un composé ou d'un mélange de composés selon la revendication 1, caractérisé en ce que:

- on réalise une protection du groupement hydroxyle d'un composé du type

20



25

- on réalise une substitution du méthylène aromatique dudit composé par une chaîne soufrée du type R-S_x- ;

- on réalise la déprotection dudit groupement hydroxyle ;

- on réalise une condensation de motifs polyéthoxylés sur ledit groupement hydroxyle.

7) Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que x est égal à 1 et qu'on réalise ladite substitution du méthylène aromatique par une chaîne soufrée par halogénéation dudit méthylène et condensation de R-S⁻K⁺ sur ledit méthylène halogéné.

35

8) Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que x est égal à 2 et qu'on réalise la substitution du méthylène aromatique par une chaîne soufrée par halogénéation dudit méthylène, on prépare un sel de Bunte du

composé ainsi obtenu, et on additionne ledit sel sur le composé $R-S^{\ominus}K^{\oplus}$ préalablement préparé.



TESTS TRIBOLOGIQUES ET HUILE DE BASE

1-PRÉSENTATION DE LA MACHINE QUATRE BILLES

La machine quatre billes utilisée pour nos tests est une Seta Shell.

Les billes utilisées pour les tests sont des billes normalisées AFNOR A 35565 de 12,7 mm de diamètre en acier 100 C6 dont la composition est la suivante : 0,95 à 1,10 % de C, 0,20 à 0,40 % de Mn, 0,15 à 0,35 % de Si, 0,03 % de P, 0,025 % de S, 1,35 % à 1,60 % de Cr, 0,1 % de Mo.

La vitesse de rotation de la machine quatre billes est de 1480 tpm soit 0,58 m / s.

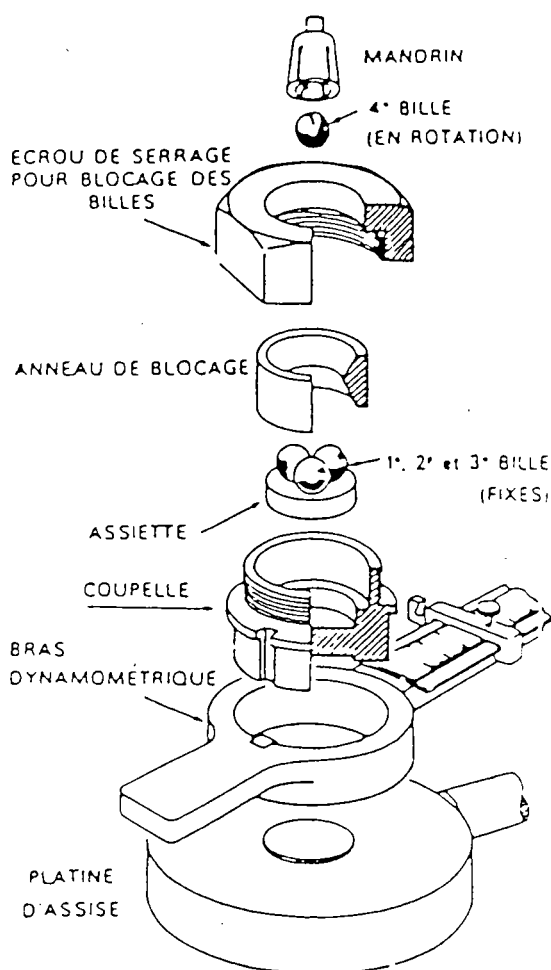


Figure (A-1) : Schéma de montage des billes

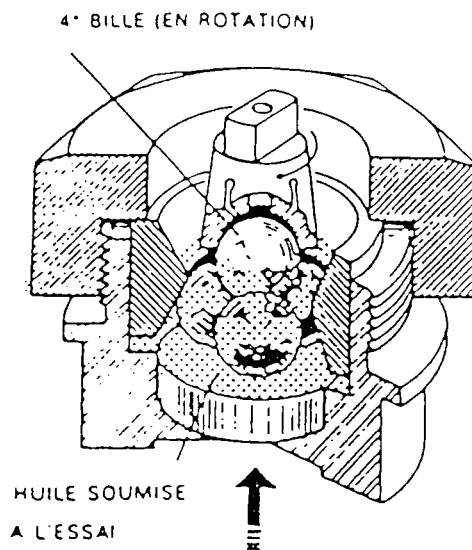


Figure (A-2) : Disposition des billes dans la coupelle

2-HUILE DE BASE

Indice de saponification	190-200
Acidité oléique	2%
Indice d'iode	53-58
Teneur en eau	0,2%
Impuretés	traces
Cendres	0,2%
Densité à 50°C	0,885-0,895
Viscosité Engler à 50°C	3,4-4,4
Point d'écoulement	30°C
Point éclair	230°C



MODÉLISATION MOLÉCULAIRE

Le chimiste dispose souvent d'une collection de molécules analogues étudiées pour une propriété particulière dont l'efficacité est expliquée par exemple en terme de nature des substituants ou de fonctions chimiques. Une autre approche consiste à utiliser les méthodes de la chimie théorique qui permettent de calculer un nombre important de grandeurs moléculaires et de les corréler à une activité ou une propriété physique. En d'autres termes, de telles relations ont pour but de relier des caractéristiques microscopiques définies à l'échelle de la molécule à des propriétés macroscopiques.

Bien sûr, les recherches de ce type occultent de nombreux phénomènes. On ne tient pas compte par exemple du mécanisme d'action, de l'environnement, des conditions opératoires et les méthodes utilisées dans le calcul des descripteurs comportent des approximations. Néanmoins, si les mêmes hypothèses sont utilisées pour toutes les molécules, les comparaisons entre différentes grandeurs ont une signification réelle. Il nous a donc semblé intéressant d'utiliser ce type d'étude pour voir ce qu'il pouvait apporter à notre problème.

1-Types de relations

Il existe différents types de relations mais dans notre cas, nous utilisons une régression linéaire multivariable qui s'écrit de la manière suivante :

$$P = K + \sum_{i=1}^p C_i D_i$$

où P est la propriété étudiée, D_i un descripteur, C_i le coefficient de pondération correspondant et K une constante. La somme sur i varie de 1 à p variables. Dans notre cas, la propriété étudiée pour chaque molécule est caractérisée par sa charge limite exprimée en kgf.

L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet d'établir des relations quantitatives, contrairement à d'autres, du type analyse discriminante, qui sont qualitatives.

Les descripteurs utilisés sont des caractéristiques moléculaires que l'on peut classer en deux familles distinctes : les descripteurs classiques et les descripteurs théoriques.

2-Les descripteurs

Descripteurs classiques

De tels descripteurs sont couramment utilisés dans les relations structure-activité ou structure-propriété. En effet, ils sont très faciles d'accès (en terme de temps de calcul) et ils sont intégrés dans des logiciels commerciaux.

Il peut s'agir d'indices numériques traduisant la topologie et la connectivité des molécules (indices de Wiener, de Balaban, de Kier ...), ou de données physicochimiques telles la réfractivité moléculaire ou la lipophilie. Ces dernières sont calculées au moyen de tables établies à l'aide de mesures expérimentales sur un grand nombre de molécules.

Descripteurs théoriques

Cette famille regroupe toutes les propriétés calculables grâce aux méthodes de la chimie quantique. Le premier travail pour obtenir de tels descripteurs est la détermination de la géométrie optimale des molécules et des orbitales moléculaires qui décrivent leurs électrons. Pour qu'elle soit la plus réaliste possible, plusieurs méthodes sont envisageables. Elles vont de la mécanique moléculaire aux méthodes *ab initio*. Ces derniers sont très précis mais nécessitent des temps de calculs considérables, aussi, nous avons choisi d'utiliser une méthode semi-empirique (PM3 [1]) moins coûteuse et présentant l'avantage de donner une description précise de la structure électronique de la molécule.

Dans la pratique, la première optimisation de géométrie est réalisée sur le motif de base de notre famille de molécules, ce qui donne ensuite un point de départ correct pour toutes les autres molécules. Ensuite, connaissant la géométrie et la fonction d'onde de chaque molécule, il est possible de calculer un grand nombre de descripteurs théoriques.

Parmi les grandeurs calculées, certaines sont des grandeurs moléculaires, comme le volume de Van der Waals, le moment dipolaire, la polarisabilité moyenne, l'anisotropie de polarisabilité, l'énergie des orbitales moléculaires HOMO et LUMO ...

L'influence de certains substituants ou atomes pouvant être déterminante, d'autres grandeurs peuvent être calculées sur toute la molécule ou au niveau sub-moléculaire ou atomique par détermination de sous-unités dans la molécule.

3-Analyse statistique

Son but est de mettre en évidence, pour l'ensemble de nos molécules, d'éventuelles corrélations entre les descripteurs et la propriété. Il s'agit d'un point important et une littérature très abondante existe sur le sujet. Nous n'explicitons ici que les grandeurs statistiques qui nous ont permis de valider ou non les corrélations.

Pour rappel, la relation théorique supposée est de la forme :

$$P = K + \sum_{i=1}^p C_i D_i$$

On cherche à déterminer les coefficients C_i et K de façon à minimiser la quantité S qui est la somme sur les n molécules des carrés des différences entre les valeurs prédites et vraies :

$$S = \sum_{i=1}^n (P_{\text{vrai}_i} - P_{\text{prédit}_i})^2$$

Différents tests permettent de vérifier la validité d'une corrélation.

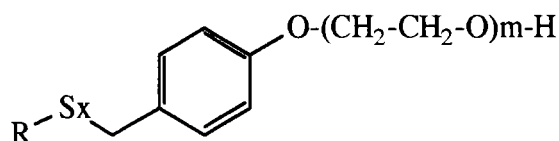
En premier, nous calculons la quantité r^2 : coefficient de corrélation multiple, qui est le rapport entre la variance prédite et la variance vraie. Bien que ce test permette d'apprécier la validité de l'ensemble de la régression, il n'est pas suffisant pour contrôler la validité du modèle.

Ainsi, la technique de cross-validation est généralement utilisée afin d'estimer le pouvoir prédictif du modèle. Le coefficient de cross-validation $r(\text{cv})^2$ est calculé en retirant une certaine fraction de données de façon systématique, le reste étant utilisé pour produire un nouveau modèle. Pour un bon modèle, cette valeur doit être proche de r^2 , au contraire, si elle est nulle ou proche de 0, le modèle n'a aucun pouvoir prédictif.

Enfin, la validité de la régression est vérifiée grâce au calcul de la variable F de Fischer-Snedecor, et par comparaison aux valeurs de F_0 tabulées. Si la valeur de F est supérieure à la valeur de F_0 , alors le test est valide.

4-Résultats

Les molécules utilisées dans cette étude ont toutes le motif de base suivant :



avec :

$x = 1$ ou 2

$0 < m < 4,8$

R = t.bu, Benz, dod, t.non, t.dod

Soit au total 17 molécules dont 10 monosulfures et 7 disulfures.

Des sous-unités ont été définies au sein de chaque additif afin de faciliter les calculs, il s'agit de :

G1 : -S-CH₂-Ph-

G2 : R-S-

G3 : -(O-CH₂-CH₂)_n-OH

G4 : -OH

G5 : -CH₂-S₂-CH₂-

Les descripteurs classiques ont été calculés à l'aide du logiciel TSAR [2] alors que les optimisations de géométrie et la détermination des descripteurs théoriques ont été réalisées par le programme GEOMOS [3].

Pour l'analyse statistique, nous avons utilisé le programme REGRE. Ce dernier, développé par M. Cartier, a l'avantage d'explorer automatiquement toutes les régressions à p variables (descripteurs) et d'isoler celles respectant des critères de validité définis par l'utilisateur. Ce nombre de variable p peut être très grand mais sa limite supérieure est bien sûr fonction du nombre d'observables (molécules). Dans la pratique, afin de conserver une signification au résultat, on se limite à $p < n / 3$.

Nous avons retenu deux corrélations : une régression à 4 variables pour la famille complète des mono et disulfures et une à 3 variables en se limitant aux molécules monosoufrées.

Famille complète

Pour cet ensemble de molécules (n = 17), nous nous sommes limités dans notre recherche à des relations à 5 variables au maximum. La meilleure corrélation a été obtenue avec 4 variables et s'écrit de la manière suivante :

$$P = 320,361 - 71,588.BALA + 0,055.I_Y - 1,579.R_X - 8,758.KPA2$$

Les tests statistiques qui ont permis de valider cette relation sont :

$$r^2 = 0,928,$$

$$r(cv)^2 = 0,747,$$

$$F = 41,52 ; \text{supérieur à } F_0 = 4,67 \text{ dans la table de Snedecor à } 99\%$$

Les variables corrélées sont par ordre décroissant d'importance :

BALA : Indice de Balaban

I_Y : Second axe principal d'inertie

KPA2 : Indice kappa alpha

R_X : Longueur de l'axe x de l'ellipsoïde

Il a été également vérifié que les variables n'étaient pas corrélées entre elles, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter artificiellement la valeur de r^2 . Ces coefficients sont donnés dans le tableau (A-1). Il faut noter que la première ligne permet de déterminer l'importance relative de chaque variable dans la corrélation finale.

	Propriété	I_Y	R_X	KPA2	BALA
Propriété	1,000	0,127	0,093	-0,014	-0,555
I_Y	0,127	1,000	0,643	0,862	-0,180
R_X	0,093	0,643	1,000	0,347	-0,200
KPA2	-0,014	0,862	0,347	1,000	-0,384
BALA	-0,555	-0,180	-0,200	-0,384	1,000

Tableau (A-1) : Matrice de corrélation entre les 4 variables et la propriété

Le tableau (A-2) présente les valeurs vraies prédites par le modèle ainsi que leurs différences. Lorsque le nombre de motifs éthoxylé n'est pas entier, des molécules notées primes ont été créées afin de faciliter les calculs.

Il est intéressant de noter qu'à l'exception de deux molécules (**70** et **79**), toutes les prédictions diffèrent de moins de 10 kgf et restent donc dans la marge d'erreur expérimentale.

N°		P vraie	P prédite	différence
69	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-OE(1)	110	103,41	6,59
70	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-OE(2)	100	110,14	-10,14
73	Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(2)	130	127,54	2,46
74	Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(3)	150	148,78	1,22
74'	Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(4)	150	146,85	3,15
12	Dod-S-CH ₂ -Ph-OH	120	120,03	-0,03
68	t.Non-S-CH ₂ -Ph-OE(1)	100	98,95	1,05
71	Dod-S-CH ₂ -Ph-OE(2,1)	110	111,5	-1,50
10	Bz-S-CH ₂ -Ph-OH	150	148,66	1,34
81	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(4,8)	120	116,31	3,69
78	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(1)	150	147,24	2,76
78'	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(2)	150	144,05	5,95
79	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(3)	130	142,71	-12,71
83	t.Dod-SS-CH ₂ -Ph-OE(2,9)	150	147,06	2,94
50	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OH	160	159,85	0,15
49	t.Bu-SS-CH ₂ -Ph-OH	130	126,95	3,05
11	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-OH	120	123,39	-3,39

Tableau (A-2) : Valeur de la propriété vraie, prédite et de leur différence pour chaque molécule (en kgf)

Sur la figure (A-1), nous avons représenté chaque valeur prédite en fonction de la valeur vraie correspondante. La droite tracée caractérise ce que donnerait un modèle parfait, c'est-à-dire un modèle qui prédirait exactement chaque valeur expérimentale.

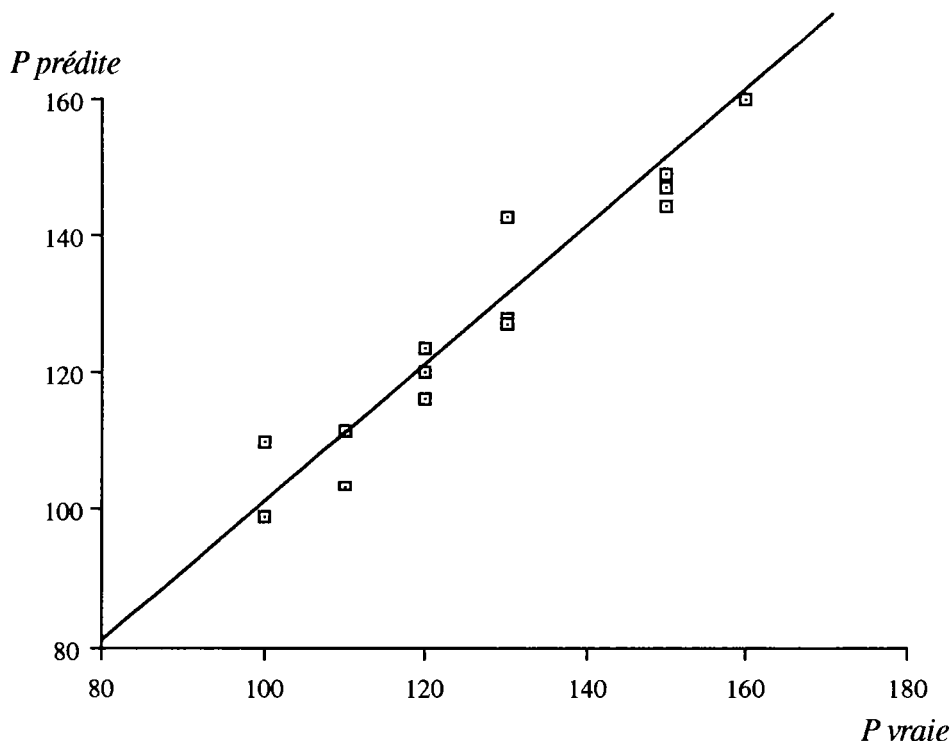


Figure (A-1) : Valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs vraies

Composés monosoufrés seuls

Les composés monosoufrés ayant présentés des propriétés tribologiques intéressantes, nous avons également recherché des corrélations sur cette famille restreinte de 10 molécules. Nous nous sommes limités à des corrélations à trois variables dont la meilleure a l'expression suivante :

$$P = 324,077 - 13,403.XIV2 + 192,903.SDH_G3 - 7,464.ANIS$$

Les tests de validité de la régression sont les suivants :

$$r^2 = 0,986,$$

$$r(cv)^2 = 0,95,$$

$$F = 158,94 ; \text{supérieur à } F_0 = 6,55 \text{ dans la table de Snedecor à } 99\%$$

Les variables corrélées sont, par ordre d'importance :

XIV2 : Indice de connectivité de Kier

SDH_G3 : Superdélocalisabilité électronique sur HOMO limité au groupe G3

ANIS : Anisotropie de polarisabilité

La corrélation que nous avons obtenue dans ce cas de figure est bien meilleure que celle présentée précédemment pour la famille complète. En effet, nous obtenons des coefficients de corrélation et de cross-validation très élevés. D'autre part, les variables ne sont pas corrélées entre elles comme le montre le tableau (A-3). La qualité de cette corrélation se traduit par des différences très faibles entre les valeurs prédites et vraies (3,51 kgf pour la molécule **74'**) (tableau (A-4)).

	Propriété	ANIS	SDH_G3	XIV2
Propriété	1,000	0,080	0,603	-0,683
ANIS	0,080	1,000	0,570	-0,340
SDH_G3	0,603	0,570	1,000	-0,017
XIV2	-0,683	-0,340	-0,167	1,000

Tableau (A-3) : Matrice de corrélation entre les 3 variables et la propriété

N°		P vraie	P prédite	différence
<u>69</u>	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-OE(1)	110	109,53	0,47
<u>70</u>	t.Bu-S-CH ₂ -Ph-OE(2)	100	97,25	2,75
<u>73</u>	Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(2)	130	132,6	-2,60
<u>74</u>	Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(3)	150	150,14	-0,14
<u>74'</u>	Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(4)	150	146,49	3,51
<u>12</u>	Dod-S-CH ₂ -Ph-OH	120	122,32	-2,32
<u>68</u>	t.Non-S-CH ₂ -Ph-OE(1)	100	102,98	-2,98
<u>71</u>	Dod-S-CH ₂ -Ph-OE(2,1)	110	108,31	1,69
<u>10</u>	Bz-S-CH ₂ -Ph-OH	150	148,95	1,05
<u>11</u>	Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(4,8)	120	119,74	0,26

Tableau (A-4) : Valeur de la propriété vraie, prédite et de leur différence pour chaque molécule (en kgf)

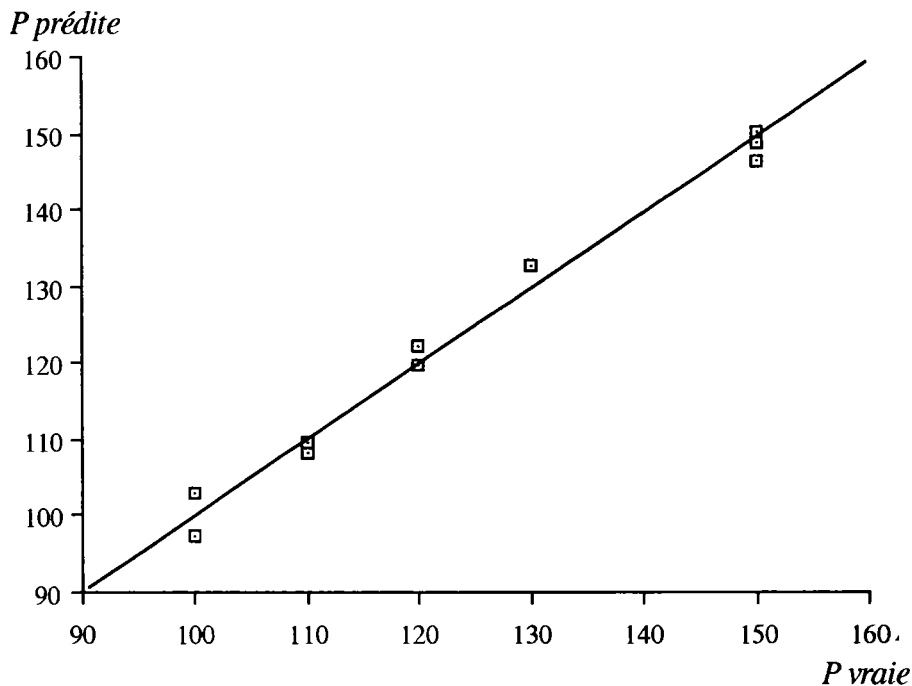


Figure (A-2) : Valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs vraies

6-Conclusion

Après cette étude, nous disposons de deux corrélations entre la propriété extrême-pression et les descripteurs moléculaires. Du point de vue de la synthèse de nouvelles molécules aux propriétés EP optimisées, ces résultats ne sont pas satisfaisants car les descripteurs corrélés n'indiquent pas directement les modifications à apporter aux structures. Avant d'entreprendre une nouvelle synthèse, nous pouvons cependant évaluer la performance qu'aura la molécule et ce, très rapidement.

S'agissant d'une étude préliminaire, ces résultats sont encourageants et montrent que ces techniques peuvent conduire à des résultats intéressants. Désormais, les modèles trouvés pourront être confrontés à toute nouvelle molécule synthétisée et s'enrichir ainsi d'informations supplémentaires. Il reste d'autre part de très nombreuses voies de recherche, comme utiliser des méthodes de calcul plus précises ou développer de nouveaux descripteurs.

7-Références

- [1] : STEWART J.J.P.,
Optimisation of parameters for semiempirical methods,
J. Comput. Chem., **10**, 209- (1989).
- [2] : Tsar version 2.22,
Oxford Molecular Ltd. (1994).
- [3] : RINALDI, D., HOGGAN P.E., CARTIER A.,
Geomos (Q.C.P.E.),
Q.C.P.E. Bull., **9**, 128 (1989).

LISTE DES FIGURES

	Pages
CHAPITRE I :	
Figure (I-1) : Les différents régimes de lubrification	4
Figure (I-2) : Orientation des acides gras sur la surface métallique	5
Figure (I-3) : Influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée sur le coefficient de frottement	6
Figure (I-4) : Mécanisme d'action des disulfures dans le domaine AU	8
Figure (I-5) : Mécanisme d'action des disulfures dans le domaine EP	10
Figure (I-6) : HLB et propriétés des tensioactifs	12
CHAPITRE II :	
Figure (II-1) : Voies A et B	17
Figure (II-2) : Réaction de formation d'un thiol à partir d'un dérivé halogéné par condensation de thiourée	18
Figure (II-3) : Mécanisme de chlorométhylation	19
Figure (II-4) : Mécanisme de transformation d'un alcool en thiol par addition du réactif de Lawesson	19
Figure (II-5) : Voie B	20
Figure (II-6) : Etats de transition du composé nitré et isopropylique	32
Figure (II-7) : Schéma de la catalyse par transfert de phase appliquée à la synthèse de sels de Bunte	37
Figure (II-8) : Voies de synthèse utilisées pour la préparation des disulfures et des sels de Bunte	38
Figure (II-9) : Etats de transition selon Parker	41
Figure (II-10) : Protection sélective d'un glycol	44
Figure (II-11) : Vitesse de polyéthoxylation de l'acide stéarique et de l'octadécanol à 185°C	45
Figure (II-12) : Chromatogramme du <i>para</i> -crésol polyéthoxylé	46
Figure (II-13) : Spectres de masse des différents composés polyéthoxylés	47
Figure (II-14) : Synthèse des composés monosoufrés par polymérisation d'oxyde d'éthylène puis par sulfuration	49
Figure (II-15) : Schéma général de rétrosynthèse des mono et disulfures	52
Figure (II-16) : Résumé des voies A et B	53
Figure (II-17) : Choix du mode de protection et du solvant de réaction	54
Figure (II-18) : Influence du groupement en <i>para</i> de la chaîne soufrée	55
Figure (II-19) : Ethoxylation par condensation d'halohydrines et polymérisation d'oxyde d'éthylène	56
CHAPITRE III :	
Figure (III-1) : Disposition des billes dans la coupelle	57
Figure (III-2) : Diagramme d'usure des billes testées sur machine quatre billes en huile pure	58
Figure (III-3) : Relation entre temps moyen de déstabilisation et diamètre moyen des particules selon Vucich et Vitellas	60

Figure (III-4) : Taille de particules et charge limite d'émulsions contenant des additifs du type Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(n)	67
Figure (III-5) : Taille de particules et charge limite d'émulsions possédant des additifs du type Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(n)	68
Figure (III-6) : Influence de la dilution de la phase huileuse sur la charge limite N° <u>12</u> : Dod-S-CH ₂ -Ph-OH, N° <u>71</u> : Dod-S-CH ₂ -Ph-OE(2,1)	71
Figure (III-7) : Influence de la dilution sur la charge limite et sur les tailles de particules N° <u>68</u> : tNon-S-CH ₂ -Ph-OE(1)	72
Figure (III-8) : Influence de la dilution sur la charge limite et sur les tailles de particules N° <u>74</u> : Bz-S-CH ₂ -Ph-OE(3,5)	72
Figure (III-9) : Influence de la dilution sur la charge limite N° <u>50</u> : Bz-SS-CH ₂ -Ph-OH, N° <u>78</u> : Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(3,5), N° <u>79</u> : Bz-SS-CH ₂ -Ph-OE(3)	73
Figure (III-10) : Influence de la dilution sur la charge limite N° <u>93</u> : tBu-SS-tBu, N° <u>97</u> : tBu-SS-tBu + 4% TA, N° <u>92</u> : Bz-SS-Bz, N° <u>96</u> : Bz-SS-Bz + 4% TA	74

CHAPITRE IV :

Figure (IV-1) : Représentation de la zone de piégeage des gouttes d'huile par les cylindres	77
Figure (IV-2) : Effet du bombardement électronique	78
Figure (IV-3) : Représentation schématisée de l'interaction d'ions avec la surface d'un solide	79
Figure (IV-4) : Analyseur quadripolaire	79
Figure (IV-5) : Analyseur à temps de vol	80
Figure (IV-6) : Analyses MEB-EDS des billes testées à 80 kgf	84
Figure (IV-7) : Analyses MEB-EDS des billes testées à 120 kgf	85
Figure (IV-8) : Analyses SIMS-D des billes testées à 80 kgf	88
Figure (IV-9) : Analyses SIMS-D des billes testées à 120 kgf	89
Figure (IV-10) : Spectre de masse de la bille C testée à 80 kgf	92
Figure (IV-11) : Spectre de masse de la bille C testée à 120 kgf	93
Figure (IV-12) : Abrasion de la bille C à 120 kgf	94
Figure (IV-13) : Cartographie à 80 kgf	95
Figure (IV-14) : Cartographie à 120 kgf	96
Figure (IV-15) : Les deux étapes AU et EP de fixation des additifs disouffrés	98
Figure (IV-16) : Mécanisme d'action des disulfures selon Davey	98
Figure (IV-17) : Mécanisme d'action des ferrocényls alcools et sulfures selon Kajdas <i>et al.</i>	99
Figure (IV-18) : Mécanisme d'action des additifs souffrés selon Kajdas	100
Figure (IV-19) : Mécanisme de polymérisation du dimère acide-glycol	101
Figure (IV-20) : Réaction du dibenzyl disulfure	102
Figure (IV-21) : Mécanisme d'action des monosulfures synthétisés	103
Figure (IV-22) : Spectre de masse du produit B	104
Figure (IV-23) : Coupure majoritaire du composé B	104

LISTE DES TABLEAUX

	Pages
CHAPITRE I :	
Tableau (I-1) : Principaux éléments chimiques et type de molécules formant des films réactionnels	7
Tableau (I-2) : Comparaison des énergies des liaisons S-S et O-O	8
Tableau (I-3) : Energie de dissociation de différentes structures soufrées	9
Tableau (I-4) : Energie de dissociation de la liaison S-S de composés disoufrés	9
Tableau (I-5) : Energie de dissociation de différentes structures monosoufrées	10
Tableau (I-6) : Energie de dissociation de différentes structures disoufrées	11
Tableau (I-7) : HLB de groupements calculés par Davies	13
Tableau (I-8) : Volumes atomiques de différents atomes selon Mc. Gowan	14
Tableau (I-9) : Nombre HLB selon Mc. Gowan	14
CHAPITRE II :	
Tableau (II-1) : Constantes de vitesse d' α chloro toluènes <i>para</i> substitués avec le thiosulfate de sodium	32
Tableau (II-2) : Synthèse de disulfures selon les méthodes A et B et synthèse de sels de Bunte selon la méthode C.	39
Tableau (II-3) : Protection de la fonction hydroxylique	43
Tableau (II-4) : Monosulfures polyéthoxylés par condensation d'halohydrines	48
Tableau (II-5) : Monosulfures polyéthoxylés par polymérisation d'oxyde d'éthylène	48
Tableau (II-6) : Disulfures polyéthoxylés par polymérisation d'oxyde d'éthylène	49
CHAPITRE III :	
Tableau (III-1) : Tests quatre billes à partir d'huiles minérales et animales	62
Tableau (III-2) : Tests quatre billes de produits soufré industriels	63
Tableau (III-3) : Tests quatre billes de sulfures symétriques commerciaux	63
Tableau (III-4) : Energie de dissociation des liaisons C-S et S-S pour le dibenzyl et le di-t. butyl disulfure	63
Tableau (III-5) : Résultats des tests quatre billes et multisizer des produits synthétisés	64
Tableau (III-6) : Tests quatre billes de composés <i>para</i> substitués de groupements donneurs et attracteurs d'électrons	66
Tableau (III-7) : Tests du dibenzyl disulfure commercial en présence de tensioactif	67
Tableau (III-8) : Nombre HLB de groupements calculés selon la méthode de Mc. Gowan	69
Tableau (III-9) : HLB des produits synthétisés	69
Tableau (III-10) : Effet de la dilution de la phase huileuse	70
CHAPITRE IV :	
Tableau (IV-1) : Caractéristiques des techniques d'analyses MEB-EDS et SIMS	80
Tableau (IV-2) : Analyses MEB-EDS des additifs testés à 80 kgf	82
Tableau (IV-3) : Analyses MEB-EDS des additifs testés à 120 kgf	82

Tableau (IV-4) : Analyses SIMS-D des additifs testés à 80 kgf	86
Tableau (IV-5) : Analyses SIMS-D des additifs testés à 120 kgf	86
Tableau (IV-6) : Associations d'éléments par SIMS-D	87
Tableau (IV-7) : Analyses SIMS-S de l'additif C testé à 80 et 120 kgf	91

RÉFÉRENCES ET NOTES

- [1] : SCHICK M.J.,
Non ionique surfactants,
Vol. 1, Surfactants sciences,
Ed. Marcel Dekker Inc., New York (1967).
- [2] : BOOSER E.R.,
CRC handbook of lubrication (theory and practice of tribology),
Vol. 2, Theory and design,
Ed. CRC Press, Floride (1988).
- [3] : FORBES E.S.,
The load-carrying action of organo-sulfur compounds / a review,
Wear, **15**, 87-96 (1970).
- [4] : DHERS J.,
Usure avaries corrosion : facteurs de destruction des matières industrielles,
Ed. Technique et Vulgarisation, Paris (1978).
- [5] : DORISSON A., LUDEMA K.C.,
Mechanisms and chemistry in lubrication,
Vol. 9, Tribology series,
Ed. Elsevier, New york (1985).
- [6] : HANCART J.,
Synthèse de la politique suivie par les différents pays de la communauté européenne pour
le contrôle des huiles de laminage à froid des tôles d'acier,
Ed. Commission des Communautés Européennes, Luxembourg (1992).
- [7] : GAY M.N.,
Contribution à l'étude de la tribologie du laminage : Formulation rationnelle d'une
émulsion et maîtrise du frottement en laminage à froid des aciers au carbone,
Thèse, Paris 6 (1990).
- [8] : TRILLAT J.J.,
Moments électriques, adsorption et lubrification,
Memorial des Sciences Physiques, **36**, 1-43 (1938).
- [9] : TOKAR I.K., CHAMIN I.A.,
New lubricants for the cold rolling of steel strip,
Metallurgist, **4**, 28-29 (1960).

- [10] : VUCICH M.G., VITELLAS M.X.,
Emulsion control and oil recovery on the lubricating system of double-reduction mills,
Iron and Steel Engineer, **53**, 12, 29-38 (1976).
- [11] : TABOR D., BOWDEN F.P.,
The friction and lubrication of solids,
Ed. Clarendon Press, New York (1964).
- [12] : NAIDU S.K., KLAUS E.E., DURA J.L.,
Thermal stability of esters under simulated boundary lubrication conditions,
Wear, **121**, 211 (1988).
- [13] : HSU S.M., KLAUS E.E.,
Estimation of the molecular junction temperature in four-ball contacts by chemical
reaction rate studies,
Asle Paper., **77**, Am. IA-2 (1977).
- [14] : HSU S.M., SHEN M.C., KLAUS E.E., CHENG H.S., LACEY P.I.,
Mechano-chemical model : reaction temperatures in a concentrated contact,
Wear, **175**, 209-218 (1994).
- [15] : MATVEEVSKY R.M., BUYANOVSKY I.A., KARAULOW A.K., MISCHUK D.A.,
NOSOVSKI O.I.,
Transition temperatures and tribochemistry of the surfaces under boundary lubrication,
Wear, **136**, 135-139 (1990).
- [16] : PALACIOS J.M.,
Films formed by antiwear additives and their incidence in wear and scuffing,
Wear, **114**, 41-49 (1987).
- [17] : MARTIN J.M., GEORGES J.M.,
Les dithiophosphates comme additifs anti-usure dans les lubrifiants,
Revue de l'IFP, **30**, 2, 333-350 (1975).
- [18] : FRANKLIN J.L., LUMPKIN H.E.,
Some C-S And S-S bond strenghts by the electron impact method,
J. Org. Chem. Soc., **74**, 1023-1026 (1952).
- [19] : MACKLE H.,
The thermochemistry of sulphur-containing molecules and radicals,
Tetrahedron, **19**, 1159-1170 (1963).
- [20] : MACKLE H., MAYRICK R.G.,
Studies in the thermochemistry of organic sulfides,
Trans. Faraday Soc., **58**, 33-39 (1962).

- [21] : PRICE C.C, OAE S.,
Sulfur bonding,
Ed. Ronald Press Company, New York (1962).
- [22] : De WERBIER P., BONNARD A., DELMOTTE C., DERULE H.,
Relation entre la composition chimique des huiles de laminage et les résidus organiques
surfaciques,
La revue de Métallurgie CIT, 283-294 (1992).
- [23] : ALLUM K.G., FORBES E.S.,
The load-carrying properties of organic sulphur compounds,
J. Inst. Petrol., **53**, 521, 173-185 (1967).
- [24] : ANAND O.N., KUMAR V., MALIK V.P., BIST R.P.S.,
Load-carrying characteristics of reaction films of alkyl aryl sulfides,
Wear, **154**, 349-359 (1992).
- [25] : BORN M., PARC G., PAQUER D.,
Structure chimique et propriétés extrême-pression de sulfures et de disulfures organiques,
J. Chim. Phys., **84**, 2, 315-324 (1987).
- [26] : ES SEDDIKI S.,
Synthèse et étude de polysulfures,
Thèse, Metz (1986).
- [27] : XIA H.,
A study on the antiwear behaviour of S-P-type gear oil additives in four-balls and falex
machines,
Wear, **112**, 355-361 (1986).
- [28] : ALLUM K.G., FORD J.F.,
The influence of chemical structure on the load-carrying properties of certain organo-
sulphur compounds,
J. Inst. Petrol., **51**, 497, 145-161 (1965).
- [29] : HILEY R.W., SPIKES H.A., CAMERON A.,
Polysulfides as extrême-pressure lubricant additives,
Lubrication Engineering, **37**, 12, 732-737 (1981).
- [30] : ALLUM K.G., FORBES E.S.,
The load-carrying mechanism of organic sulfur compounds, application of electron
probe microanalysis,
Asle Trans., **11**, 162-175 (1968).

- [31] : PUISIEUX F., SEILLER M.,
Agents de surface et émulsion,
Galénica, Vol. 5, les systèmes dispersés,
Ed. Technique et Documentation Lavoisier, Paris (1983).
- [32] : BECHER P.,
Emulsion : théorie and practice,
Ed. Marcel Dekker Inc., New York (1977).
- [33] : BECHER P.,
Encyclopedia of emulsion technology,
Vol. 1, Basic theory,
Ed. Marcel Dekker Inc., New York (1983).
- [34] : BECHER P.,
Encyclopedia of emulsion technology,
Vol. 3, Basic theory, measurement, applications,
Ed. Marcel Dekker Inc., New York (1983).
- [35] : TADROS Th.F.,
Surfactants,
Ed. Academic Press. Inc., London (1984).
- [36] : ROSEN M.J.,
Surfactants and interfacial phenomena,
Ed. John Wiley & Sons Inc., USA (1978).
- [37] : SHERMAN P.,
Emulsion science,
Ed. Academic Press, New york (1968).
- [38] : SCHICK M.J., FOWKES F.M.,
Emulsion and emulsion technology, Part 1,
Ed. Marcel Dekker Inc., New York (1974).
- [39] : GRIFFIN W.C.,
Classification of surface active agents by HLB,
J. Soc. Cosmet. Chem., **1**, 311-326 (1949).
- [40] : GRIFFIN W.C.,
Calculation of HLB values of non-ionic surfactants,
J. Soc. Cosmet. Chem., **5**, 249-256 (1954).
- [41] : DAVIES J.T.,
Proc.2, Intern. Congress on Surface activity. Vol. 1 ,
Butterworths, London (1957).

- [42] : Mc. GOWAN J.C.,
A new approach for the calculation of HLB values of surfactants,
Tenside Surf., **27**, 229-230 (1990).
- [43] : SOWADA R., Mc. GOWAN J.C.,
Calculation of HLB values,
Tenside Surf., **29**, 2, 109-113 (1992).
- [44] : Mc. GOWAN J.C., MELLORS A.,
Molecular volumes in chemistry and biology,
Ed. Ellis horwood limited, England (1986).
- [45] : Mc. GOWAN J.C.,
The physical toxicity of chemicals,
J. App. Chem., **4**, 41-47 (1954).
- [46] : GRIFFIN W.C.,
Clues to Surfactant Selection Offerd by the HLB System,
Official Digest., 447-455 (1956).
- [47] : GORMAN W.G., HALL G.D.,
Use of dielectric constants in the classification of surfactants,
J. Pharm. Sciences, **52**, 5, 442-446 (1963).
- [48] : VALKENBURG F.P., KRUIJER J.H.,
De nouveaux développements dans les huiles de laminage pour la sidérurgie,
l'expérience pratique,
La revue de Métallurgie CIT, 563-569 (1992).
- [49] : WARDELL J.L.,
The chemistry of the thiol groups,
Ed. S. Patai, New york (1974).
- [50] : COSSAR B.C., FOURNIER J.O., FIELDS D.L., REYNOLDS D.D.,
Preparation of thiols,
J. Org. Chem., **27**, 1, 93-95 (1962).
- [51] : KOLKA A.J., NAPOLITANO J.P., FILBEY A.H., ECKE G.G.,
The ortho alkylation of phenols,
J. Org. Chem., **22**, 6, 642-646 (1957).
- [52] : NEUREITER N.P.,
J. Org. Chim., **28**, 12 (1969).
- [53] : OGATA Y., OKANO M.,
Kinetics of the chloromethylation of mesitylene in aqueous acetic acid,
J. Am. Chem. Soc., **78**, 5423-5425 (1956).

- [54] : NISHIO T.,
A novel transformation of alcohols to thiols,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **4**, 205-206 (1989).
- [55] : GREENE T.W.,
Protective groups in organic synthesis,
Ed. John Wiley & Sons Inc., New York (1987).
- [56] : LANGER S.H., CONNELL S., WENDER I.,
Preparation and properties of trimethylsilyl ethers and related compounds,
J. Org. Chem., **23**, 50-58 (1958).
- [57] : MOREAU C., ROUESSAC F.,
La thermocyclisation des alcenylphenols,
Tetrahedron Letters, **40**, 3527-3528 (1970).
- [58] : COSSY J., PALE P.,
Silylation selective par l'hexamethyldisilazane,
Tetrahedron Letters, **28**, 48, 6039-6040 (1987).
- [59] : KALIR A.,
Org. Synth. Coll. Vol. V., 825-829 (1973).
- [60] : REID E.E.,
Vol. 1, Organic chemistry of bivalent sulfur,
Ed. Chemistry Publishing, New York (1958).
- [61] : KHARASCH N.,
Organic sulfur compounds, Vol 1,
Ed. Pergamon Press, New York (1961).
- [62] : PRICE C.C., STACY G.W.,
p-nitrophenyl disulfide, *p*-nitrophenyl sulfide and *p*-nitrophenol,
J. Am. Chem. Soc., **68**, 498-500 (1946).
- [63] : BOST R.W., CONN M.W.,
Org. Synth. Coll. Vol. II, 547-548 (1947).
- [64] : HISKEY R.G., CARROLL T.I., BABB R.M., BLEDSOE J.U., PUCKETT R.T.,
ROBERTS B.W.,
A synthesis of unsymmetrical aliphatic disulfides,
J. Org. Chem., **26**, 1152-1155 (1961).
- [65] : BEHFOROZ M., KERWOOD J.E.,
Alkyl and aryl sulfenimides,
J. Org. Chem., **34**, 1, 51-55 (1969).

- [66] : MOORE C.G., PORTER M.,
An exchange reaction of arenesulphenyl chlorides with organic disulphides,
J. Chem. Soc., 2890-2892 (1958).
- [67] : FIELD L., RAVICHANDRAN R.,
Organic disulfides and related substances. Synthesis and properties of some tertiary disulfides, especially involving penicillamine,
J. Org. Chem., **44**, 15, 2624-2629 (1979).
- [68] : MUKAIYAMA T., TALAHASHI K.,
A convenient method for the preparation of unsymmetrical disulfides by the use of diethyl azodicarboxylate,
Tetrahedron Letters, **56**, 5907-5908 (1968).
- [69] : YONEDA F., SUZUKI K., NITTA Y.,
A new hydrogen abstracting reaction with diethyl carboxylate,
J. Org. Chem., **32**, 3, 727-729 (1967).
- [70] : BOUSTANY K.S., SULLIVAN A.B.,
Chemistry of sulfur compounds VI : A novel method for the preparation of disulfides,
Tetrahedron Letters, **41**, 3547-3549 (1970).
- [71] : HARPP D.N., ASH D.K.,
The synthesis of unsymmetric trisulfides,
Inst. J. Sulfur Chem., **A**, **1**, 3, 211-214 (1971).
- [72] : HARPP D.N., ASH D.K., BACK T.G., GLEASON J.G., ORWIG B.A.,
VANHORN W.F., SNYDER J.P.,
A new synthesis of unsymmetrical disulfides,
Tetrahedron Letters, **41**, 3551-3554 (1970).
- [73] : HARPP D.N., ASH D.K., SMITH R.A.,
Desulfurization of organic trisulfides by tris(dialkylamino)phosphines,
J. Org. Chem., **45**, 25, 5155-5160 (1980).
- [74] : SUZUKI H., KAWATO S., NASU A.,
Sodium tellurite as a mild and selective oxidizing agent for thiols : its use in the one-pot synthesis of unsymmetrical disulfides,
Bull. Chem. Soc. Jpn., **65**, 2, 626-627 (1992).
- [75] : CAPOZZI G., CAPPERUCCI A., DEL DUCE R., MENICHETTI S.,
Silicon in organosulphur chemistry, Part 2, Synthesis of unsymmetrical disulphides,
Tetrahedron Letters, **30**, 22, 2995-2999 (1989).

- [76] : KULIEV A.B., ZEINALOVA G.A., GASANOV M.S., YU ALIEV F.,
Synthesis of unsymmetrical disulfides,
J. Org. Chem. of the USSR, **14**, 611 (1978).
- [77] : FOOTNER H.B., SMILES S.,
Reaction of organic thiosulphates,
J. Chem. Soc., 2887-2891 (1925).
- [78] : ALONSO M.E., ARAGONA H.,
Sulfide synthesis in preparation of unsymmetrical dialkyl disulfides,
Org. Synth., **58**, 147-151 (1978).
- [79] : BUNTE H.,
"sur la synthèse des alkyl thiosulfates",
Z. Angew. Chem., **38**, 977- (1925).
- [80] : MATTES K.C., CHAPMAN O.L.,
A convenient preparation of unsymmetrical disulfides,
J. Org. Chem., **42**, 10, 1814-1815 (1977).
- [81] : PARKER A.J., KHARASCH N.,
The scission of the sulfur-sulfur bond,
Chemical Reviews, **59**, 583-628 (1959).
- [82] : MILLIGAN B., SWAN J.M.,
Unsymmetrical dialkyl disulfides from Bunte salts,
J. Chem. Soc., 6008-6012 (1963).
- [83] : CHADBOURNE D.J., NUNN A.J.,
Some alkyl and substituted alkyl 2,4 dinitro benzene sulfonates and polymethylene bis-
2,4 dinitrobenzene sulfonates,
J. Chem. Soc., 4458-4463 (1965).
- [84] : JOHNSTONE R.A.W., ROSE M.E.,
A rapid, simple and mild procedure for alkylation of phenols, alcohols, amides and acids,
Tetrahedron, **35**, 2169-2173 (1979).
- [85] : KENDALL P.M., JOHNSON J.V., COOK C.E.,
Synthetic route to an aromatic analogue of strigol,
J. Org. Chem., **44**, 9, 1421-1423 (1979).
- [86] : NAMBURY C.N.V.,
Benzylation of the salts of certain oxyacids of sulfur,
J. Sci. Banaras Hindu Univ., **7**, 254-261 (1956).

- [87] : MILLIGAN B., SWAN J.M.,
Bunte salts R-S₂O₃Na,
Rev. Pure Appl. Chem., **12**, 6, 72-93 (1962).
- [88] : FUCHS R.,
Solvent effects in the reaction of *para*.substitued α -chlorotoluenes with thiosulfate,
J. Am. Chem. Soc., **79**, 6531-6533 (1957).
- [89] : SLATOR A.,
The chemical dynamics of the reactions between sodium thiosulfate and organic halogen compounds,
J. Chem. Soc., 1286-1304 (1904).
- [90] : PARKER A.J, MAYER U, SCHMID R, GUTMANN V,
Correlation of solvent effects on rates of solvolysis and S_N2 reactions,
J. Org. Chem., **43**, 10, 1843-1854 (1978).
- [91] : AMIS E.S.,
Solvent effects on reaction rates and mecanisms,
Ed. Academic Press., New York (1966).
- [92] : DEHMLow E.V., DEHMLow S.S.,
Phase transfer catalysis,
Vol. 11, Monographs in modern chemistry,
Ed. Verlag Chemie, Weinheim (1980).
- [93] : ALARIO F.,
Etude de la catalyse par transfert de phase appliquée à la synthèse d'additifs extrême-
pression soufrés pour lubrifiants,
Thèse, Paris 6 (1989).
- [94] : BRÄNDSTRÖM A.,
Preparative ion pair extraction,
Ed. Apotekarsocieten-Hassle, Stockholm (1976).
- [95] : SNYDER H.R., HANDRICK R.,
A novel product from the alkaline hydrolysis of a quaternary ammonium Bunte salt,
J. Am. Chem. Soc., **66**, 1860-1863 (1944).
- [96] : LANDINI D., MAIA A., MONTANARI F.,
Phase transfer catalysis : Nucleophilicity of anion in aqueous organic two phase reactions
catalysed by onium salts.
J. Am. Chem. Soc., **100**, 9, 2796-2801 (1978).

- [97] : CAUBERE P.,
Le transfert de phase et son utilisation en chimie organique,
Ed. Masson, Paris (1982).
- [98] : PARKER A.J.,
Protic-dipolar aprotic solvent effects on rates of bimolecular reactions,
Chem. Rev., **69**, 1, 1-32 (1969).
- [99] : BROWN D.A., HUDSON R.F.,
The mechanism of hydrolysis of acid chlorides,
J. Chem. Soc., 883-887 (1953).
- [100] : KO E.C.F., PARKER A.J.,
Solvation of ions,
J. Am. Chem. Soc., **90**, 23, 6447-6453 (1968).
- [101] : CHAKHOVSKOY N., MARTIN R.H., VAN NECHEL R.,
Contribution à l'étude des éthers monoalcoylés des (poly) éthylène glycols,
Bull. Soc. Chim. Belg., **65**, 453-473 (1956).
- [102] : LOHR H.G., VOGTLE F.,
Ber., **118**, 914 (1985).
- [103] : KUO P.L., MIKI M., IKEDA I., OKAHARA M.,
Long chain N-alkyl monoaza crown ethers,
J. Am. Oil Chem. Soc., 227-229 (1980).
- [104] : MANSFIELD R.C., LOCKE J.E.,
The preparation of a series of molecularly homogeneous *para*-t-octylphenoxy
poly(ethoxy) ethanols,
J. Am. Oil Chem. Soc., **41**, 267-272 (1964).
- [105] : GARTISER T.,
Synthèse de tensio-actifs non-ioniques de type polyoxyéthylèneglycols polyfluoroalkyl
ethers ou amides monodisperses, propriétés de ces surfactants, microémulsions de
fluorocarbones vecteurs potentiels des gaz respiratoires,
Thèse, Nancy (1982).
- [106] : PARKER R.E., ISAACS N.S.,
Mechanisms of epoxide reactions,
Chem. Rev., **59**, 737-799 (1959).
- [107] : SATKOWSKI W.D., HSU C.G.,
Polyethoxylation of alcohol,
Ind. Eng. Chem., **49**, 11, 1875-1878 (1957).

- [108] : MILLER S.A., BANN B., THROWER R.D.,
The reaction between phenol and ethylene oxyde,
Chem. Soc., 3623-3628 (1950).
- [109] : WRIGLEY A.N., SMITH F.D., STIRTON A.J.,
J. Am. Oil Chem. Soc., **34**, 181- (1957).
- [110] : HIVER P., DICKO A., PAQUER D.,
Medium effects in unsymmetrical disulfides compounds synthesis from Bunte salts,
Tetrahedron Letters, **35**, 51, 9569-9572 (1994).
- [111] : HIVER P., DICKO A., PAQUER D.,
Synthèse de sels de Bunte par Catalyse par Transfert de Phase,
Sulfur Letters, **18**, 6, 267-272 (1995).
- [112] : HIVER P., DICKO A., PAQUER D., DELMOTTE C.,
Nouveaux additifs pour compositions lubrifiantes, notamment pour des huiles de
laminage de produits métalliques, et leurs procédés de préparation, et compositions
lubrifiantes ainsi additivées,
Brevet N° 94 11608.
- [113] : HIVER P., DICKO A., PAQUER D., SCHWENDIMANN C.,
Procédé de synthèse de disulfures dissymétriques et nouveaux disulfures dissymétriques
benzyliques obtenus par ce procédé,
Brevet N° 94 11609.
- [114] : KAJDAS C.Z., DOMINIAK M., FIRKOWSKI A., DABROWSKI J.R.,
MISTERKIEWICZ B.,
Tribochemistry of some ferrocene derivatives,
Asle Trans., **26**, 1, 11-24 (1983).
- [115] : KAJDAS C.,
About an anionic-radical concept of the lubrication mechanism of alcohols,
Wear, **116**, 167-180 (1987).
- [116] : Modélisation moléculaire,
M. CARTIER, chargé de recherche au C.N.R.S.,
Laboratoire de Chimie Théorique,
Université de Nancy I-Henri Poincaré, BP 239,
54506 Vandoeuvre-lés-Nancy Cedex.
- [117] : HARDY H.B., DOUBLEDAY I.,
Boundary lubrication, the paraffin series,
Proc. Roy. Soc. Lond., **A100**, 550-557 (1922).

- [118] : TRILLAT J.J.,
Sur l'orientaion moléculaire des acides gras,
C.R. Académie des Sciences Paris, **180**, 280-281 (1925).
- [119] : TRILLAT J.J.,
Rayons X et composés organiques à longue chaîne, recherche spectrographique sur
leurs structures et leurs orientations,
Thèse d'état N°1885, Paris (1926).
- [120] : MULLER A., SHEARER G.,
Further X-ray measurements of long chain compounds and a note on their interpretation,
3157 (1925).
- [121] : SAKURAI T., SATO K., ISHIDA K.,
Reaction between sulfur compounds and metal surfaces at high temperatures,
Bull. Japan Petrol. Inst., **6**, 40-49 (1964).
- [122] : GREENHILL E.B.,
The lubrication of metals by compounds containing sulphur,
J. Inst. Pet., **34**, 659-669 (1948).
- [123] : ROUNDS F.G.,
Effects of additives on the friction of steel on steel. Surface topography and film
composition studies,
Asle Trans., **7**, 11-23 (1964).
- [124] : BORSOFF V.N., WAGNER C.D.,
Studies of formation and behaviour of an extreme-pressure film,
Lubrication Engineering, 91-99 (1957).
- [125] : KANNEL J.W., BELL J.C.,
Interpretations of the thickness of lubricant films in rolling contact,
J. Lubrication Technology ASME, **93**, 4, 478-484 (1971).
- [126] : FRANCIS S.A., ELLISON A.H.,
Reflection infrared studies of zinc dialkyl dithiophosphate films abdsorbed on metal
surfaces,
J. of Chemical and Engineering Data, **6**, 1, 83-86 (1961).
- [127] : SAKURAI T., IKEDA S., OKABE H.,
A kinetic study on the reaction of labeled sulfur compounds with steel surfaces during
boundary lubrication,
Asle Trans., **8**, 39-47 (1965).

- [128] : SAKURAI T., OKABE H., TAKAHASHI Y.,
A kinetic study of the reaction of labeled sulphur compounds in binary additive systems during boundary lubrication,
Asle Trans., **10**, 91-101 (1967).
- [129] : FUREY M.J., KUNC J.F.,
A radiotracer approach to the study of engine valve train lubrication,
Lubrication Engineering, **14**, 302-309 (1958).
- [130] : LOESER E.H., WIKUIST R.C., TWISS S.B.,
Cam and tappet lubrication. Radioactive study of phosphorus in the EP film,
Asle trans., **1**, 329-335 (1958).
- [131] : CORNU M.J., DRILLET P., GUTTMANN M., LOISON D., OGLE K.,
Analyse chimique et structurale des surfaces revêtues,
La Revue de Métallurgie CIT, 907-910 (1992).
- [132] : BUCKLEY D.H.,
Oxygen and sulfur interactions with a clean iron surface and the effect of rubbing contact on these interactions,
Asle Trans., **17**, 3, 206-212 (1974).
- [133] : HAN X., QIONG L.,
Characteristics of chemical reactivity, EP and AU properties of binary additive systems,
Tribology Trans., **36**, 2, 283-289 (1993).
- [134] : TREVERTON J.A., BALL J., FAIRLIE M.,
The reactions of oxidised aluminium surfaces with lubricant additives and related compounds,
Applied Surface Science, **52**, 107-124 (1991).
- [135] : ARCHARD J.F.,
The temperature of rubbing surfaces,
Wear, **2**, 455-454 (1959).
- [136] : FEIN R.S.,
Transition temperatures with four-ball machine,
Asle Trans., **3**, 34-39 (1960).
- [137] : POWELL D.G., EARLES S.W.E.,
An assessment of surface temperature predictions in the high speed sliding of unlubricated SAE 1113 steel surfaces,
Asle Trans., **15**, 2, 103-112 (1972).

- [138] : FRANCIS H.A.,
Interfacial temperature distribution within a sliding hertzian contact,
Asle Trans., **14**, 41-54 (1970).
- [139] : WILSON W.R.D., SAKAGUCHI Y., SCHMID S.T.,
A dynamic concentrated model for lubrication with oil in water emulsion,
Wear, **161**, 207-212 (1993).
- [140] : WAN G.T.Y., KENNY P., SPIKES H.A.,
Elastohydrodynamic properties of water-based fire-resistant hydraulic fluids,
Tribology International, **17**, 6, 309-315 (1984).
- [141] : HAMAGUCHI H., SPIKES H.A., CAMERON A.,
Elastohydrodynamic properties of W/O emulsion,
Wear, **43**, 17-24 (1977).
- [142] : KIMURA Y., OKADA K.,
Lubricating properties of oil-in-water emulsion,
Tribology Transactions, **32**, 4, 524-532 (1989).
- [143] : NAKAHARA T., MAKINO T., KYOGOKU K.,
Observation of liquid droplet behaviour and oil film formation in O/W emulsion
lubrication,
Trans. of the ASME, **110**, 348-253 (1988).
- [144] : KIMURA Y., OKADA K.,
Elastohydrodynamic lubrication with oil-in-water emulsions,
JLSE International Tribology Conference, Tokyo, 937-942 (1985).
- [145] : Communication personnelle de M. SCHWENDIMANN
- [146] : SCRIVEN L.E., STERNLING C.V.,
The Marangoni effects,
Nature, **187**, 186-187 (1960).
- [147] : GRUDEV A.P., RAZMAKHININ A.D.,
Principle of formation of lubricating film during cold rolling using emulsions,
Steel in the USSR, **15**, 125-126 (1985).
- [148] : GRUDEV A.P., RAZMAKHININ A.D.,
Lubricating action of emulsions during cold rolling,
Steel in the USSR, **15**, 228-230 (1985).
- [149] : LOCKWOOD F.E., BRIDGER K., TADROS M.E.,
Interaction between rolling oil emulsion and aluminium alloy surface,
Asle Trans., **27**, 3, 203- (1984).

- [150] : SCHATZBERG P.,
Influence of water and oxygene in lubricants on sliding wear,
Lubrication Engeneering, 301-305 (1970).
- [151] : MEB-EDS
M. DUNANT
IRSID,
Voie romaine, BP 320,
57214 Maizières-les-Metz
- [152] : a) SIMS-D
M. FOUSSE
CRFB,
2, Chaussée d'Europe,
57200 Thionville
- b) SIMS-S
M. MIGEON
CRP-CU, LAM, 162a, Av. de la faïencerie
L-1511 Luxembourg
- [153] : CONSTANTIN E., SCHNELL A.,
Spectrométrie de masse, principes et applications,
Ed. Technique et Documentation Lavoisier, Paris (1986).
- [154] : DAVEY W., EDWARDS E.D.,
The extreme-pressure lubricating properties of some sulphides and disulphides in
mineral oil as adressed by the four balls machine,
Wear, **1**, 4, 291-304 (1957).
- [155] : FORBES E.S., REID A.J.D.,
Liquid phase adsorption / reaction studies of organo-sulfur compounds and their load-
carrying mechanism,
Asle Trans., **16**, 1, 50-60 (1973).
- [156] : BARCROFT F.T.,
A technique for investiging reactions between EP additives and metal surfaces at high
temperatures,
Wear, **3**, 440-453 (1960).
- [157] : GRUNBERG L.,
A survey of exo-electron emission phenomena,
Brit. J. of Appl. Phys., **9**, 85-93 (1958).

- [158] : VEERMAN C.,
Registration and mapping of plastically deformed metal surfaces by means of photoelectrons,
Mater. Sci. Eng., **4**, 329-342 (1969).
- [159] : MARCH P.A., RABINOWICZ E.,
Exoelectron emission for the study of surface fatigue wear,
Asle Trans., **20**, 4, 315-320 (1977).
- [160] : KAJDAS C.Z.,
On a negative-ion concept of EP action of organo-sulfur compounds,
Asle Trans., **28**, 1, 21-30 (1985).
- [161] : GOLDBLATT I.J.,
Model for lubrication behaviour of polynuclear aromatics,
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., **10**, 3, 270-278 (1971).
- [162] : KAJDAS C.Z.,
About a negative-ion concept of the antiwear and antiseizure action of hydrocarbons during friction,
Wear, **101**, 1-12 (1985).
- [163] : KAJDAS C., FODOR J.,
Action mechanism of load-carrying performance of a new lubricant additive,
Tribo. Trans., **31**, 4, 176-180 (1988).
- [164] : FUREY M.J., KAJDAS C., WARD J.C., HELLGETH J.W.,
Thermal and catalytic effects on tribopolymerisation as a new boundary lubrication mechanism,
Wear, **136**, 85-97 (1990).
- [165] : FUREY M.J., CHASEMI H., TRIPATHY B.S., KADJAS C., KEMPINSKI R., HELLGETH J.W.,
Tribochemistry of the AU action of a dimer acid / glycol monoester on alumina,
Tribo. Trans., **37**, 1, 67-74 (1994).
- [166] : YAHAGI Y.,
Sulphur lubricant additives in oils and emulsions,
PhD thesis, London (1979).
- [167] : SPIKES H.A., CAMERON A.,
Additive interference in dibenzyl disulfide extreme pressure lubrication,
Asle Trans., **17**, 4, 283-289 (1974).

- [168] : HIRONAKA S., YAHAGI Y., SAKURAI T.,
Effects on absorption of some surfactants on antiwear properties,
Asle Trans., **21**, 3, 231-235 (1978).
- [169] : KURACHI T., YOSHIDA T., SUZUKI K.,
Influence of oil composition and emulsion properties on the rollcoating buildup during
hot rolling of aluminium,
Lubricating Engineering, **43**, 8, 660-665 (1987).
- [170] : BUDZIKIEWICZ H., DJERASSI C., WILLIAMS D.H.,
Mass spectrometry of organic compounds,
Ed. Holden-day Inc., San Francisco (1967).
- [171] : HIVER P., DICKO A., PAQUER D.,
New bifonctionalised additives for cold rolling emulsions,
Wear, acceptée le 08.95, sous presse
- [172] : GÜNTHER H.,
La spectroscopie de RMN,
Ed. Masson, Paris (1993).
- [173] : SCHNEIDER M., MIELOSZINSKI J.L., FORT Y., PAQUER D.,
Détermination des incréments Zi en RMN 13C pour les dérivés soufrés ; comparaison
avec les dérivés oxygénés,
Sulfur Letters, **14**, 175 (1992).

RÉSUMÉ

Ce mémoire comporte trois parties principales :

La première concerne la synthèse d'additifs soufrés polyéthoxylés possédant des propriétés extrême-pression et émulsifiantes. Les monosulfures ont été préparés à l'aide de méthodes de synthèse classiques. Pour les disulfures, nous avons mis au point deux voies de synthèse permettant de préparer des sulfures benzyliques à partir du thiosulfate de sodium en l'absence de réactions secondaires de solvolyses.

La seconde partie de ce mémoire consiste à évaluer les propriétés mécaniques sur machine quatre billes et les propriétés émulsifiantes sur multisizer. Nos résultats montrent que l'utilisation de composés soufrés polyéthoxylés entraîne simultanément une amélioration des propriétés extrême-pression et une baisse des tailles de particules. De plus, ces composés peuvent être utilisés dans des émulsions à très faible teneur en huile (1%).

Dans la troisième partie de ce document, des analyses de surface menées par MEB-EDS, SIMS-D et SIMS-S ont permis de visualiser le comportement particulier de ces produits. A l'issue de ce chapitre, un mécanisme d'action de ces produits reposant sur la fragilité de la liaison C-S est présenté.

ABSTRACT

In the first part concerning synthesis, we have prepared a new family of extrême-pressure and emulsifier additives for rolling oil lubricants. The monosulfides have been prepared by classical methods. But, for the unsymmetrical disulfides being more complicated compounds, we have proposed two new synthetical methods using sodium thiosulfate.

In the second part, we have tested on a four ball machine and a coulter multisizer their EP and TA properties. The results show clearly that our hydroxy or polyethoxylated sulfides improve the emulsion's behaviour by increasing their load capacity and decreasing the particle size. More over, our compounds retain their good properties even when they are used in a low oil level (1%) emulsion.

In the last part, to prove the particular behaviour of this new family of multipurpose additives, we have done surface analysis by SIMS-D, SIMS-S and MEB-EDS. These results in agreement with the tribological tests have led to a mechanism which could explain the good activities of our unsymmetrical monosulfides.