

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Centre Universitaire Belhadj Bouchaib - Ain Témouchent  
Institut des Sciences de la matière



Mémoire pour l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Thème :

***Préparation des coupleurs de chaines en vue de leur utilisation dans le domaine de recyclage des huiles industrielles***

Présenté en Juin 2018 par :

**BAKADA OUAHIBA et AMRAOUI BEHRIYA**

Devant le Jury composé de :

**Président BOUSSALEM SMAIN**

*Professeur UNV BBAT*

**Examinatrice RAMDANI NASSIMA**

*Docteure UNV BBAT*

**Examinatrice BERRICHI AMINA**

*Docteure UNV BBAT*

**Encadreur BELARBI LAHCENE**

*Professeur UNV BBAT*

## *Remerciements*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée au niveau du centre universitaire Belhadj Bou Chaib Ain Temouchent sous la direction de Monsieur le Professeur L.BELARBI ; On tient à lui exprimer nos profonde gratitude pour nous avoir fait bénéficier de son grand savoir et pour la confiance qu'il nous a témoignée tout au long de ce travail. Qu'il soit assuré de nous profonde reconnaissance.*

*Nous tient à remercier également les enseignants ayant contribués à notre formation rendant ainsi ce cursus très bénéfique à plus d'un titre.*

*Enfin nous remercions les membres du jury Pr BOUSSALEM smaine, Dr RAMDANI nassima, Dr BERICHI Amina de nous avoir honorés en acceptant de juger ce travail*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à la mémoire de ma chère mère, que Dieu ait pitié de son âme. À mon cher père, à mes chers frères et sœurs, à ma très chère nièce et surtout à mon cher mari ainsi qu'à mes très chers enfants Housseem et Lyad.*

*À toute ma belle famille*

*À tous mes amis*

*Behriya.*

## **DEDICACES**

**Je dédie ce modeste travail:**

- **A mon père que Dieu ait pitié de son âme,**
- **A mon cher mari,**
- **A mes chères mères,**
- **A mon cher frère,**
- **A mes chères sœurs pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,**
- **A toute ma belle famille**
- **A mes amies**
- **A toute mes amies de la promotion 2017/2018.**

**Merci d'être toujours là pour moi.**

**Ouahiba**

# Sommaire

## Principales Abréviations

## Liste des Figures

## Liste des Tableaux

## Introduction Générale 01

### *Chapitre I : Bibliographie*

## I- Bisoxazolines 02

### I-1 Généralité

I-1-1 Composés à liaisons multiples

I-1-2 Composés hétérocycliques 03

I-1-3 Coupleurs de type oxazoline 06

### I-2 Méthodes de synthèse des oxazolines 09

I-2-1 Par déshydratation de  $\beta$  ou  $\gamma$  hydroxyalkylamides

I-2-2 Par déshydrohalogénéation des  $\beta$ -halogéno-alkylamides 11

I-2-3 Par réaction d'un acide carboxylique avec aminoalcool

I-2-4 A partir d'un nitrile 14

I-2-4-1 Nitrile avec un époxyde

I-2-4-2 Nitrile avec un aminoalcool 15

### I-3 Réaction d'ouverture des oxazolines 17

I-3-1 Par des acides carboxyliques

I-3-2 Par des diacides carboxyliques 19

### I-4 Les applications de bisoxazoline 22

## II- Les huiles industrielles 24

### II-1 Généralité

II-1-1 Les huiles minérales

II-1-2 Les huiles de synthèse

II-1-2-1 Les diesters 25

II-1-2-2 Les polyalphaoléfines (PAO)

II-1-2-3 Les huiles de fluorées

II-1-2-4 Les polyglycols

II-1-3 Les huiles de semi synthèse	26
<b>III- Les caractéristiques des huiles industrielles</b>	
III-1 L'inflammabilité	
III-2 L'indice d'acide	27
III-3 Le point d'aniline	
III-4 La viscosité	
III-5 L'indice de viscosité	28
<b>V- Dégradation des l'huiles</b>	
V-1- Les principales origines de la dégradation de l'huile de lubrification	

## *Chapitre II : partie expérimentale*

<b>Partie I : Synthèse de la bisoxazoline</b>	<b>30</b>
<b>1- Préparation de la 1,2-bis (2-oxazolinyl-2) éthane (EBO) et de la 1,2-bis(2-oxazolinyl-2)buthane BBO</b>	
1-1 Partie Expérimentale	31
1-1-1 Produits Chimiques et réactifs	
<b>2-Résultat et discussion</b>	<b>35</b>
2-1 Caractérisation de l'EBO par Spectrométrie Infrarouge	
2-2 Test de solubilités	38
<b>Partie II : Applications de bisoxazoline</b>	<b>39</b>
1-Réaction de l'EBO et de la BBO avec l'acide acétique	
1 -1 Etude de dosage des groupes carboxy	
2- Application de l'EBO sur les huiles dégradés	41
2-1 traitements d'huile par l'acide	
2-2 traitements avec le bisoxazoline (EBO)	46
2-3 les caractéristiques des huiles traitées	47
<b>Conclusion générale</b>	<b>49</b>
<b>Annexe</b>	
<b>Références bibliographiques</b>	

## *Principales Abréviations*

**AS** : acide succinique

**EA** : Éthanolamine

**EBO** : 1,2-bis (2-oxazoliny-2) éthane

**IR** : infra rouge

**AA** : acide adipique

**BBO** : 1,2-bis (2-oxazoliny-2) butane

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1 :</b> Structure des groupes à liaison multiples	02
<b>Tableau 2 :</b> Structure des composés hétérocycliques pouvant être utilisés dans les réactions de couplage avec les extrémités carboxyliques	05
<b>Tableau 3:</b> Rendement en oxazoline suivant les différents substituants	11
<b>Tableau 4:</b> Structure des oxazolines préparés à partir des nitriles	14
<b>Tableau 5 :</b> Solubilité de l'EBO dans différents solvants usuels	32
<b>Tableau 6 :</b> Variation de la teneur en groupe carboxy avec le temps de réactions de couplage d'acide acétique avec la (EBO) et l'acide acétique avec la (BBO)	33
<b>Tableau 7 :</b> les caractéristiques des huiles	36

## Liste des Figures

<b>Figure 1</b> : ouverture d'hétérocycle par un groupe carboxylique	04
<b>Figure 2</b> : Réaction de cycles iminoethers avec un acide carboxylique	07
<b>Figure 3</b> : Différents cycles oxazolines	08
<b>Figure 4</b> : formation de cycle oxazoline par déshydratation d'un hydroxyethylamide	09
<b>Figure 5</b> : Obtention de l'oxazoline par déshydratation du composé $\beta$ -hydroxyalkylamide en présence de $\text{SOCl}_2$	10
<b>Figure 6</b> : Réaction de déshydrohalogénéation d'un $\beta$ -halogéno-alkylamide	11
<b>Figure 7</b> : réaction d'un acide carboxylique avec aminoalcool	11
<b>Figure 8</b> : Réaction d'acide carboxylique avec l' aminoalcool en présence de triphénylphosphine	12
<b>Figure 9</b> : Réaction de diacides avec un aminoalcool	13
<b>Figure 10</b> : formation d'oxazoline par réaction d'un nitrile avec un époxyde	14
<b>Figure 11</b> : Réaction d'un nitrile avec un aminoalcool	15
<b>Figure 12</b> : Différentes réactions d'ouverture de cycle iminoether	17
<b>Figure 13</b> : Ouverture de la p-nitrophényl(2-oxazoline) par l'acide benzoïque	18
<b>Figure 14</b> : Réaction entre le copolymère (éthène-co-acide méthacrylique) et différentes oxazolines	19
<b>Figure 15</b> : Réaction du para phényl-bisoxazoline avec l'acide adipique	20
<b>Figure 16</b> : Extension des chaînes de polymères par réaction de « prépolymères » à terminaison acide avec des bis-2-oxazolines	21
<b>Figure 17</b> : Bilan général de la réaction de formation de l'EBO	30
<b>Figure 18</b> : Bilan général de la réaction de formation de BBO	31

<b>Figure 19</b> : Montage de synthèse de la bisoxazoline	33
<b>Figure 20</b> :Montage distillation sous vide	34
<b>Figure 21</b> : Spectre IR de l'EBO	36
<b>Figure 22</b> : Spectre IR de la BBO	37
<b>Figure 23</b> : Réaction entre l'acide acétique et la EBO	39
<b>Figure 24</b> : Réaction entre l'acide acétique et la BBO	40
<b>Figure 25</b> : filtration sou vide	42
<b>Figure 26</b> : Apres l'ajout de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43
<b>Figure 27</b> : Apres 48h d'ajout de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43
<b>Figure 28</b> : Apres l'ajout de NaOH	44
<b>Figure 29</b> : Apres lavage deux fois avec l'eau	45
<b>Figure 30</b> : Distillation sous vide	45
<b>Figure 31</b> : Montage de traitements avec l'EBO	46
<b>Figure 32</b> : Mesure de viscosité par le viscosimètre	47



*Introduction  
Générale*

## **Introduction générale**

Les huiles lubrifiantes sont des liquides visqueux utilisées pour la lubrification des parties mobiles des moteurs et des machines. Ce sont des produits pétroliers qui se dégradent après un certain temps d'utilisation, par contamination avec des éléments polluants, tels que les métaux lourds, les PCB (polychlorobiphényles) et autres composés halogénés. Les huiles usées peuvent contaminer l'eau et le sol et poser un risque élevé pour la santé humaine. Cette huile usée nécessite une gestion appropriée pour en faire un produit à valeur ajoutée en réduisant la quantité de l'huile rejetée, et en réduisant le fardeau environnemental de l'huile usée. Par conséquent, le traitement des huiles usagées a un grand intérêt dans l'élimination de la pollution et la préservation des réserves de pétrole brut.

L'idée est centrée principalement sur l'obtention d'une huile de haute qualité à partir d'une huile de lubrification usagée par traitement, réduisant ainsi la pollution de l'environnement.

Les Oxazolines sont parmi les coupleurs de chaîne connues depuis plus d'un siècle [1] mais seulement au cours des dernières années ont montré une activité considérable. Les 2-oxazolines sont des imino éthers cycliques simples contenant la fonction-N=C-O grâce à leur grande réactivité ils apparaissent comme les plus utilisés dans plusieurs applications tels que le domaine de revêtement des surfaces et dans les systèmes aqueux comme émulsifiants ou agents tensio-actifs, plastifiants.

Ce travail de mémoire a donc pour objectif la synthèse de bisoxazoline à partir d'éthanolamine et deux différents diacides carboxyliques (l'acide succinique et adipique). Il est réparti en deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui s'intéresse à l'oxazoline, leurs méthodes de synthèses et les réactions d'ouverture ainsi que des généralités sur les huiles industrielles et leur dégradation. Le deuxième chapitre à caractère expérimental consiste en synthèse de la 1,2-bis (2-oxazolinyl-2) éthane (EBO) et 1,2-bis (2-oxazolinyl-2) butane (BBO), les caractérisations et leurs applications dans le domaine de recyclage des huiles usagées.



# *Chapitre I*

## I- Bisoxazolines

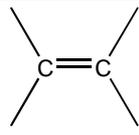
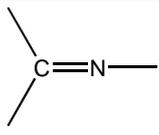
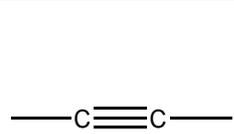
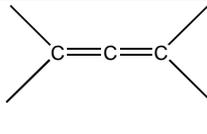
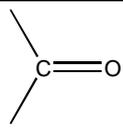
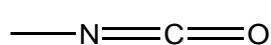
### I-1 Généralité

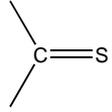
Les coupleurs de chaîne sont des composés difonctionnels, stables entre 150 et 250°C , très réactifs vis-à-vis des groupes carboxyles et ne donnant pas de réaction avec élimination de sous produits. Une dernière condition est imposée par une éventuelle application industrielle : les coupleurs doivent pouvoir être préparés sans difficultés excessives. Deux types de composés peuvent répondre à la question : les composés linéaires à liaisons multiples et les composés cycliques, principalement hétérocycliques.

#### I-1-1 Composés à liaisons multiples

De nombreux composés à liaisons multiples peuvent donner des réactions d'addition avec les acides carboxyliques (Tab. 1)

**Tableau 1** : Structure des groupes à liaison multiples

	Alcène		Imine
	Alcyne		Cétènes
	carbonyle		isocyanates

	thiocarbonyle	$\text{—N}=\text{C}=\text{S}$	Thioisocyanates
$\text{—C}\equiv\text{N}$	Nitrile	$\text{—N}=\text{C}=\text{N—}$	carbodiimides

Les deux premiers types de composés, alcynes et alcènes peuvent réagir avec les groupes carboxyliques mais leur application comme coupleurs de chaînes se trouve limitée car ces composés peuvent facilement dimériser ou polymériser thermiquement.

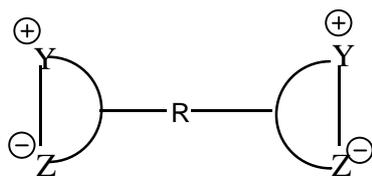
Les quatre derniers composés cétones, thiocétones, nitriles et imines ne sont pas assez réactifs vis-à-vis des groupes carboxyliques dans des réactions d'addition.

Les cétènes, les isocyanates et les isothiocyanates et les carbodiimides sont des composés très réactifs vis-à-vis des acides carboxyliques mais ils sont peu stables à haute température et la réaction d'addition serait inévitablement accompagnée de réactions secondaires.

Il est donc difficile de trouver des coupleurs de chaînes à liaisons multiples répondant au problème posé.

### I-1-2 Composés hétérocycliques

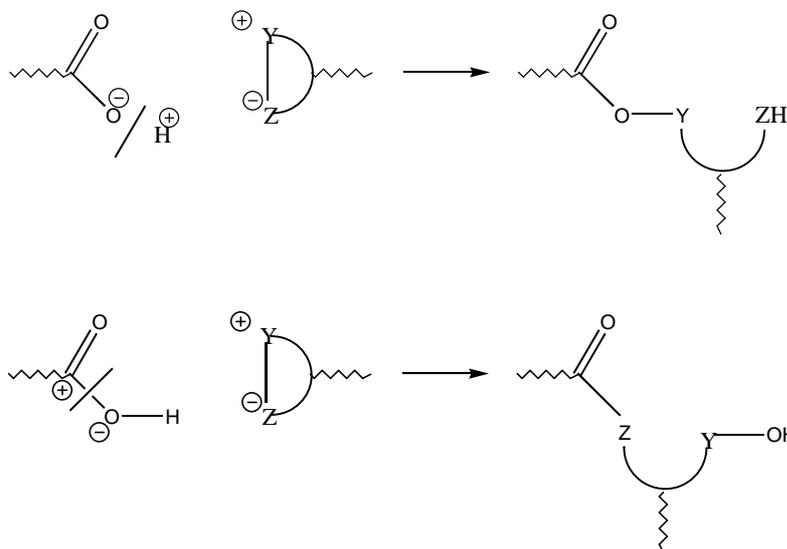
De nombreux composés hétérocycliques peuvent donner des réactions d'addition avec les groupes carboxyliques. Un coupleur difonctionnel hétérocycliques peut s'écrire schématiquement :



Z : O, NH ou S

La réaction d'addition se fait par ouverture du cycle entre l'hétéroatome attracteur Z (Z = O, NH, S par exemple) et l'atome Y (Y = C).

Deux enchaînements différents peuvent être obtenus selon que le groupe carboxy réagira comme nucléophile ou comme électrophile respectivement :

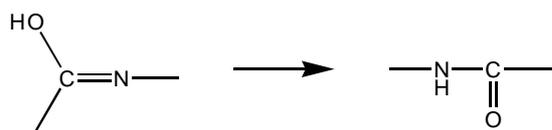
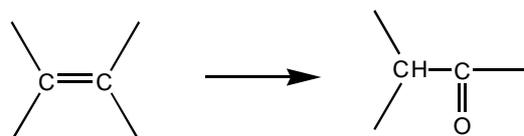


Y, Z étant respectivement des atomes accepteurs et donneurs d'électrons

**Figure 1** : ouverture d'hétérocycle par un groupe carboxylique

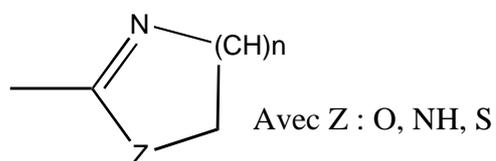
L'enchaînement résultant possède donc dans tous les cas des groupes latéraux OH, SH ou NH<sub>2</sub>, peu stables ou susceptible de conduire à des branchements par réaction à haute température avec les groupes carboxy.

Cependant s'ils sont attachés à un carbone ayant une double liaison, ces groupes se convertissent immédiatement en fonctions plus stables par exemple :



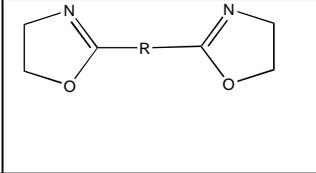
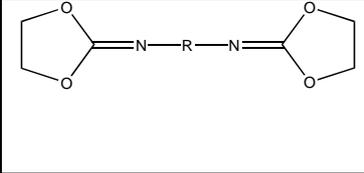
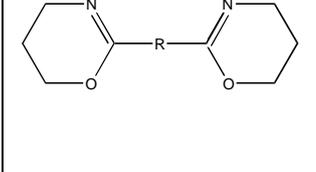
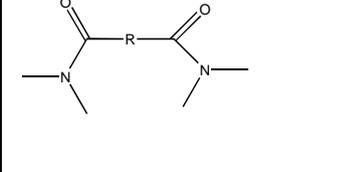
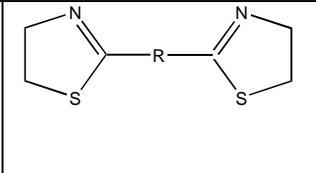
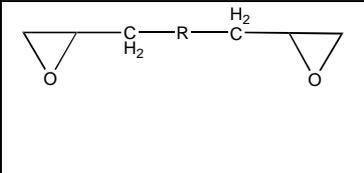
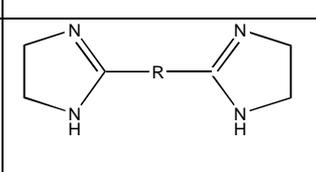
Dans le premier cas, le coupleur de départ doit posséder un groupe peu stable éther ou thioéther vinylique.

Dans le dernier cas, en revanche les coupleurs seront de type imine  $-C=N-$  :



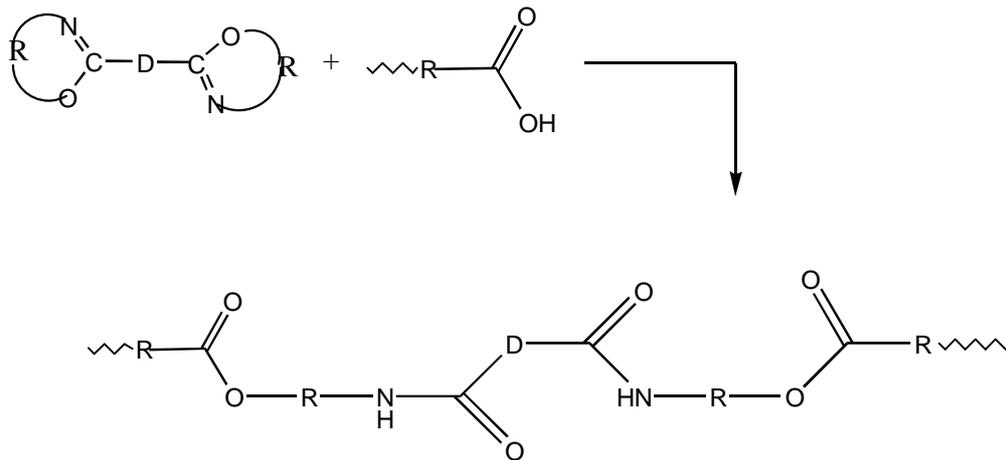
Ces groupes sont thermiquement stables, réactifs vis à vis des groupes carboxyliques et relativement faciles à préparer. Ils sont donc particulièrement intéressants.

**Tableau 2 :** Structure des composés hétérocycliques pouvant être utilisés dans les réactions de couplage avec les extrémités carboxyliques.

Bisoxazoline		Bis iminocarborate	
Bisoxazine		Bis aziridine	N-acyl- 
Bisthiazoline		Bisépoxy	
Bisimidazoline			

### I-1-3 Coupleurs de type oxazoline

D'une façon générale, les cycles iminoether réagissent avec les groupes carboxyliques par ouverture de l'hétérocycle entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène ou l'atome de soufre, les groupes carboxyliques réagissent comme nucléophiles.

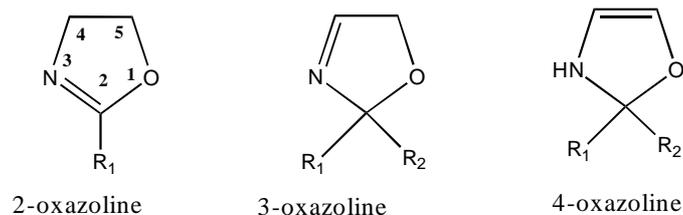


**Figure 2 :** Réaction de cycles iminoethers avec un acide carboxylique

La stœchiométrie est nécessaire pour qu'une augmentation de la masse molaire et qu'une diminution de la teneur en groupes carboxy soient élevées.

Dans le cas de polyamides qui contient des groupements terminaux acides carboxylique et amines, les coupleurs de chaînes tels que les époxydes, les isocyanates, les carbomides et les oxazolines peuvent réagir [2].

Les oxazolines sont des composés hétérocycliques à cinq membres contenant une double liaison. La double liaison peut être localisée dans l'une des trois positions, donc la possibilité d'existence de trois différents cycles oxazolines.



**Figure 3 :** Différents cycles oxazolines

Dans la suite de ce travail, nous nous intéressons exclusivement à la structure 2-oxazoline, la plus usuelle et qui permet d'atteindre la structure amide-ester dans la chaîne principale par réaction d'ouverture de cycle avec un acide carboxyle.

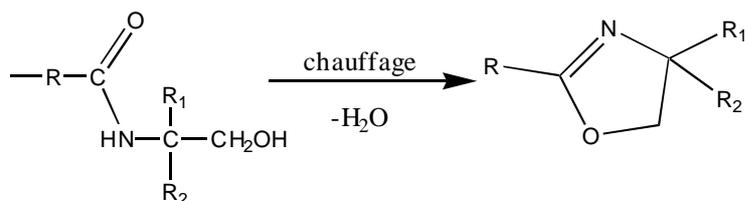
Les oxazolines sont préparées à partir de différents composés, des revues détaillées de chacune des méthodes de synthèse sont proposées par Elderfield <sup>[3]</sup> et Frump <sup>[4]</sup>. Ces différentes méthodes peuvent être résumées en quatre synthèses principales :

- Déshydratation de  $\beta$ -hydroxyalkylamides.
- déshydrohalogénéation des composées de  $\beta$ -halogénoalkylamides.
- A partir d'un acide avec un aminoalcool avec les deux groupes hydroxyle et amine sur deux atomes de carbone adjacents.
- Réaction de nitriles, soit avec un époxyde, soit avec un aminoalcool.

## I-2 Méthodes de synthèse des oxazolines :

### I-2-1 Synthèse par déshydratation de $\beta$ ou $\gamma$ hydroxyalkylamides :

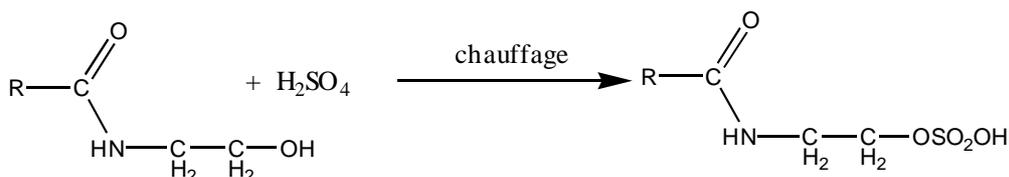
La conversion des hydroxyethylamides en oxazoline ou en oxazines peut également se faire par déshydratation selon la réaction suivante :



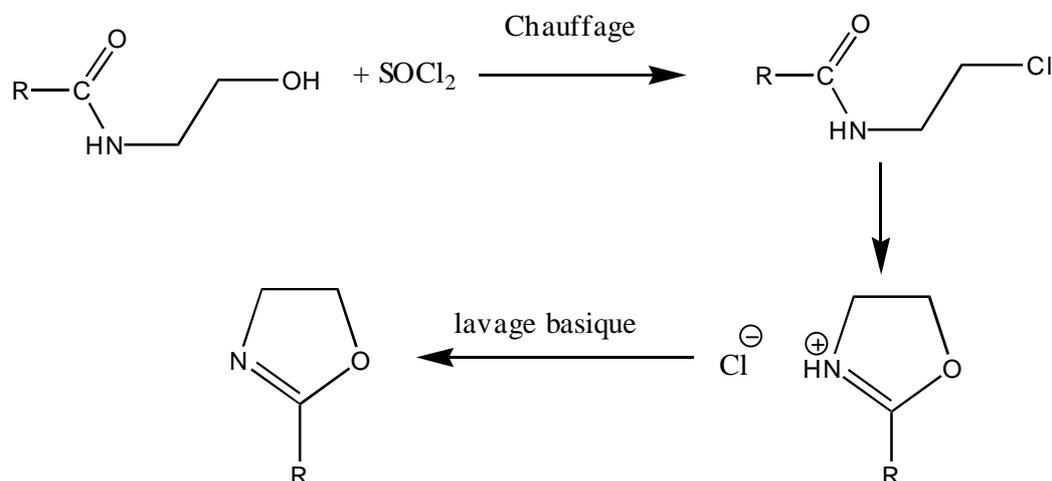
**Figure 4 :** Formation de cycle oxazoline par déshydratation d'un hydroxyethylamide.

L'élimination de l'eau se fait soit par azéotrope (toluène ou le xylène) ; soit par distillation sous vide <sup>[5]</sup>. Cette déshydratation peut aussi être réalisée en présence d'agents de déshydratation <sup>[6,7]</sup> comme l'acide sulfurique, le chlorure de thionyle, le pentoxyde, de phosphore et l'oxychlorure de phosphore.

Ces agents de déshydratation permettent de passer par une forme activée du  $\beta$ -hydroxyamide, ce composé intermédiaire n'est pas isolé. Par exemple l'action de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  donne un sulfate de  $\beta$ -halogénoalkylamide qui, par lavage basique donne l'oxazoline correspondante.



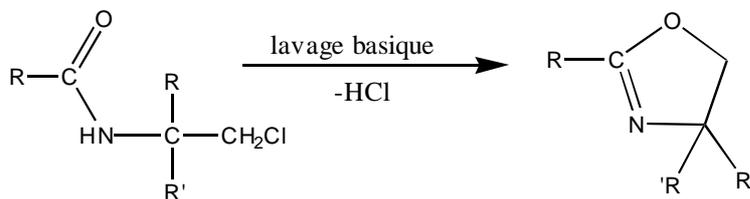
Dans le cas de la déshydratation par  $\text{SOCl}_2$ , le composé intermédiaire attendu est le  $\beta$ -hydrogéoalkylamide, mais c'est le sel chloré de l'oxazoline qui est observé.



**Figure 5** : Obtention de l'oxazoline par déshydratation du composé  $\beta$ -hydroxyalkylamide en présence de  $\text{SOCl}_2$ .

Généralement les dérivés hydroxylamide sont traités par  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{RSO}_2\text{Cl}$ ,  $\text{COCl}_2$  ou  $\text{PO}(\text{OR}_2)\text{Cl}$  afin de remplacer le groupement hydroxyle par un groupement halogéné qui peut être plus facilement éliminé [6].

### I-2-2 Synthèse par déshydrohalogénéation des composés $\beta$ -halogéno-alkylamides.

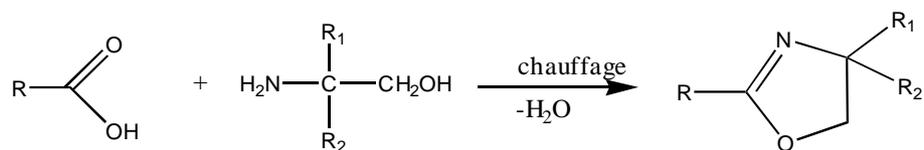


**Figure 6** : Réaction de déshydrohalogénéation d'un  $\beta$ -halogéno-alkylamide.

Le dérivé chloré est obtenu par action de  $\text{SOCl}_2$  sur l'hydroxylamide dans certaines conditions [4, 8, 9, 10] ; puisque cette voie conduit également au sel chloré. (Fig. 6). La formation de dérivé chloré est favorisée quand le mélange réactionnel est porté à reflux alors que l'obtention du sel est favorisée en présence d'un large excès de  $\text{SOCl}_2$  à basse température.

La déshydrohalogénéation se fait dans la majorité des cas en milieu basique soit en solution aqueuse, soit en milieu alcoolique.

### I-2-3 Par réaction d'un acide carboxylique avec aminoalcool

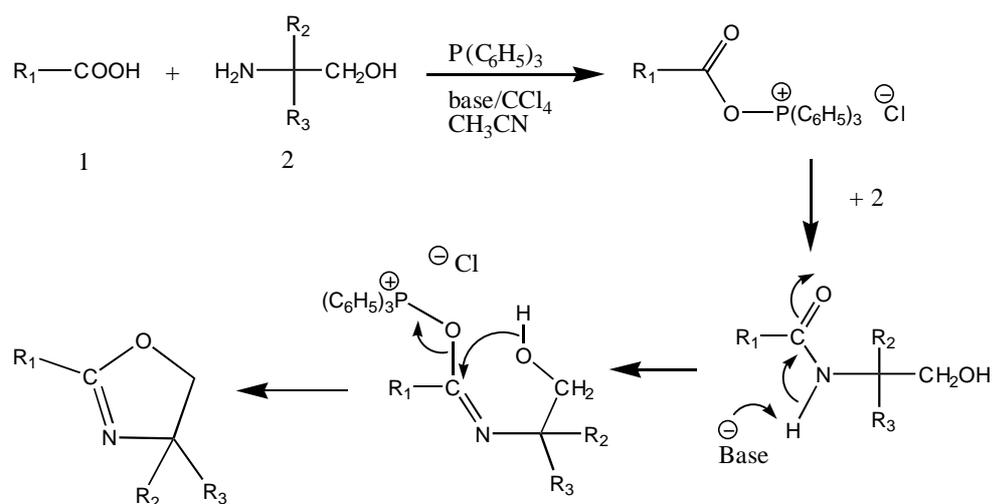


**Figure 7** : réaction d'un acide carboxylique avec aminoalcool

L'élimination de l'eau se fait soit par azéotrope, soit par distillation sous vide<sup>[4,11]</sup>. Quand l'ainoalcool est disubstitué sur le carbone porteur du groupe amino, la cyclisation devient facile<sup>[3,5]</sup>, La réaction est douce et le composé intermédiaire (hydroxyamide) n'est pas isolé. Par contre, si l'ainoalcool est non- substitué, la cyclisation n'aura pas lieu spontanément et le dérivé hydroxyamide est obtenu (Fig. 7).

Cette déshydratation à haute température ne peut être réalisée pour les composés qui ont des fonctions sensibles à la chaleur. La cyclisation peut se faire alors dans des conditions plus douces décrite par Verbruggen<sup>[12]</sup> c'est à dire en présence de triphénylphosphine. Soit directement à partir de l'ainoalcool et de l'acide, soit à partir du dérivé hydroxyamide.

Quelques résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant.

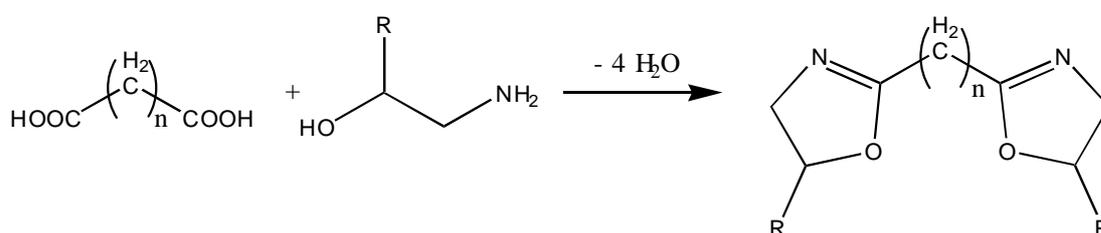


**Figure 8** : Réaction d'acide carboxylique avec l'ainoalcool en présence de triphénylphosphine<sup>[12]</sup>

**Tableau 3:** Rendement en oxazoline suivant les différents substituants <sup>[12]</sup>.

R 1	R 2	R 3	Rdt en %
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	71
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	64
Benzyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	68,7
3- pyridyl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	73,8

Les acides carboxyliques peuvent être transformés en oxazoline en seule étape, par chauffage à reflux, donnant des rendements variant entre 50 et 75%. Cette méthode a permis de synthétiser des bis (2-oxazolines) à partir d'acides dicarboxyliques et d'aminoalcools secondaires <sup>[13]</sup> en une seule étape par chauffage à reflux. Une fois que toute l'eau a distillée, le résidu fluide est distillé sous pression réduite pour conduire à la bis- oxazoline avec des rendements élevés. Le schéma réactionnel peut s'écrire de la façon suivante (Fig. 9).



**R** : peut être un groupe phényl ou alkyle et n est compris entre 4 et 8

**Figure 9** : Réaction de diacides avec un aminoalcool

Les acides dicarboxyliques utilisés pour cette synthèse sont l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide azélique et l'acide sébacique.

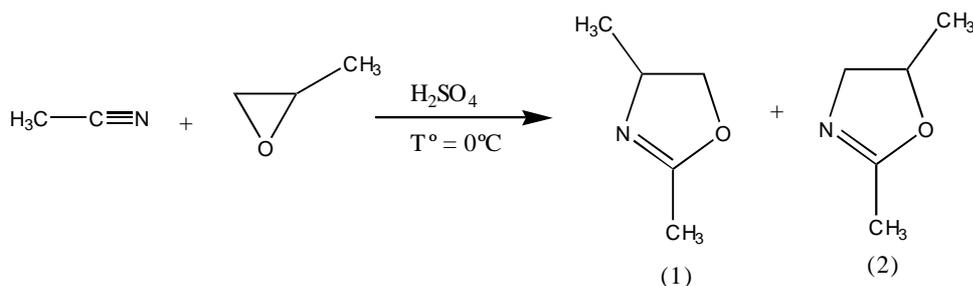
#### I-2-4 Synthèse à partir d'un nitrile :

La formation de 2-oxazoline à partir d'un dérivé nitrile se fait par condensation de ce dernier avec, soit un époxyde [4, 14,15], soit un aminoalcool [8,11,16]. Seeliger et al. [8,17,18] ont fait de nombreuses études sur ces deux méthodes d'obtention des oxazolines à partir de nitriles.

La voie à partir des aminoalcools est moins complexe que celle à partir des époxydes et de meilleurs rendements sont obtenus.

##### I-2-4-1 Réaction d'un nitrile avec époxyde

Les rendements obtenus par cette voie sont très faibles [14], de plus quand l'époxyde est substitué, un mélange d'isomères est obtenu.



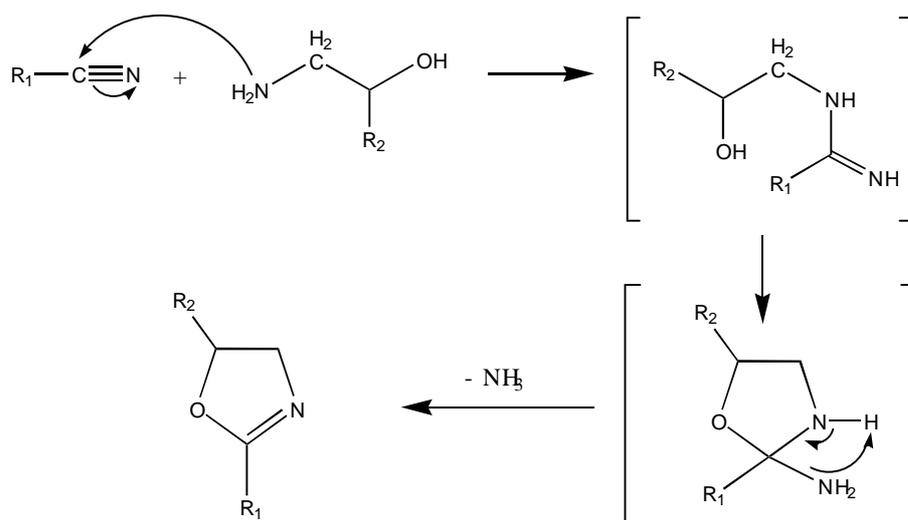
(1) : 2,4-diméthyl-2-oxazoline

(2) : 2,5-diméthyl-2-oxazoline

**Figure 10** : formation d'oxazoline par réaction d'un nitrile avec un époxyde

### I-2-4-2 Réaction d'un nitrile avec un aminoalcool

C'est la plus utilisée actuellement. Cela s'explique par un rendement de la réaction plus élevée que celui obtenu par les méthodes précédentes et par l'utilisation de matériaux peu onéreux [19]. Le mécanisme réactionnel est le suivant :



**Figure 11 :** Réaction d'un nitrile avec un aminoalcool

La réaction est réalisée en masse et en chauffant à 100-130°C, des meilleurs rendements sont obtenus avec une quantité catalytique de sel métallique [8]. Les principaux catalyseurs sont le chlorure de zinc  $ZnCl_2$ , l'acétate de cadmium  $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ , l'acétate de zinc  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  et le sulfate de cuivre  $CuSO_4$ .

Dans le cas des nitriles aromatiques l'ajout de chlorobenzène peut être envisageable. Les rendements sont supérieurs à 60% alors que ceux obtenus par la voie des époxydes sont nettement inférieurs, de plus, la formation d'isomères est évitée.

Les composés pouvant être préparés à partir de nitriles sont regroupés dans le tableau suivant :

**Tableau 4:** Structure des oxazolines préparés à partir des nitriles

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Catalyseur	Rendement %
CH <sub>3</sub>	H	A	73
Cyclohexane	H	B	62
n-C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>	H	A	77
n-C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	H	A	77
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	A	85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C	76
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C	72

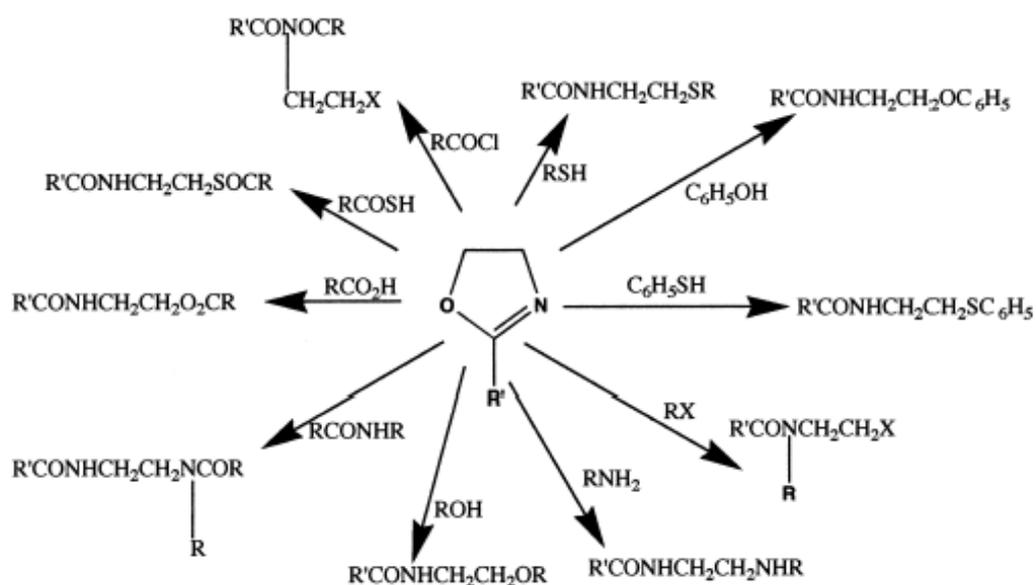
**A:** Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; **B:** Zn (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O; **C:** ZnCl<sub>2</sub>

Pour obtenir des bis-oxazolines, la synthèse est réalisée dans les mêmes conditions opératoires mais à partir d'une mole de dinitrile avec deux moles d'aminoalcool toujours en présence d'un catalyseur.

Une autre publication [20] fait référence à ces travaux [8] mais pour éviter l'obtention de bisimidines observées avec le 1,2 phtalonitrile, la synthèse de bis-oxazoline a été réalisée en présence d'excès d'éthanolamine.

### I-3 Réactions d'ouverture des oxazolines :

Les oxazolines peuvent réagir avec de nombreux composés comme les acides, les anhydrides, les aldéhydes, les isocyanates, les époxydes, les amines et les thiols [21].

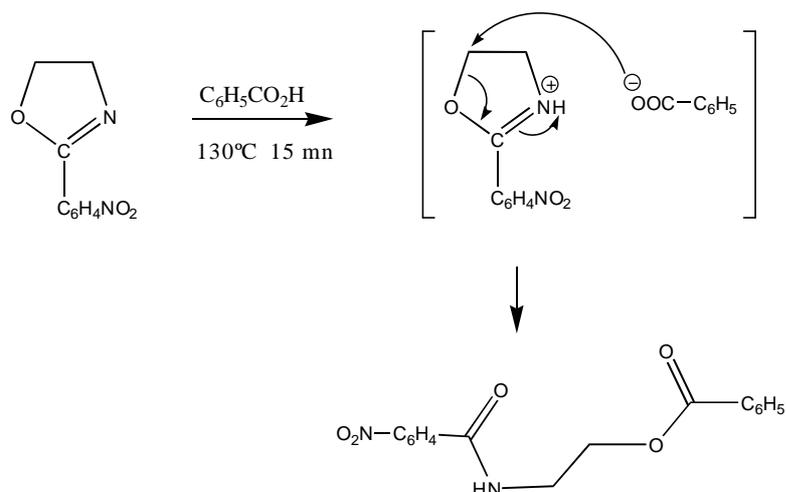


**Figure 12 :** Différentes réactions d'ouverture de cycle iminoether

Nous allons plus particulièrement nous intéresser à la réaction d'ouverture des oxazolines par les acides carboxyliques.

#### I-3-1 Ouverture par des acides carboxyliques :

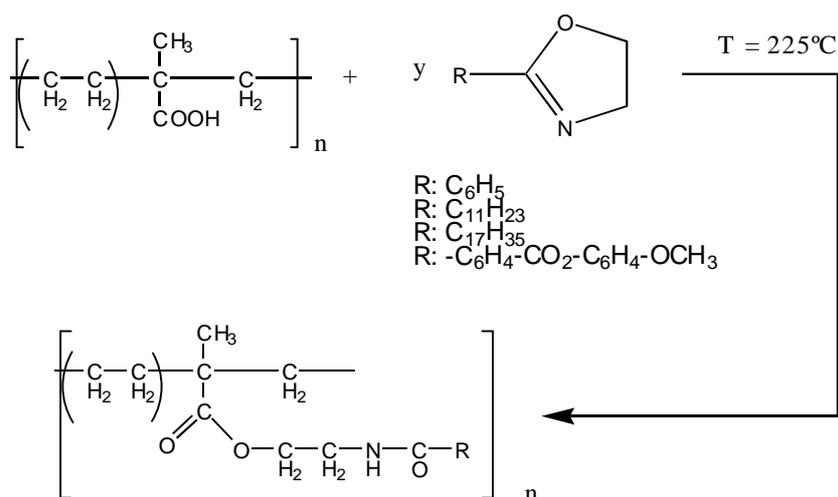
Les oxazolines donnent par réactions d'ouverture avec des acides carboxyliques ; un enchaînement de type esteramide [4, 24,25].



**Figure 13** : Ouverture de la p-nitrophényl(2-oxazoline) par l'acide benzoïque<sup>[20]</sup>

La réaction d'ouverture du cycle 2-oxazolines par les acides carboxyliques se fait par la rupture de la liaison C<sub>5</sub>-O (Fig. 13). Elle passe aussi par un intermédiaire de type ammonium et tout comme la réaction d'hydrolyse les conditions opératoires sont à modifier selon le type et le degré de substitution. En effet plus les deux positions 4 ou 5 de l'oxazoline sont substituées, plus la température de la réaction sera élevée.

Dans un autre travail <sup>[26]</sup>, il a été montré que cette réaction d'ouverture peut se faire aussi à partir de polymères possédant des groupements acide en chaîne latérale. Ces résultats montrent que la réactivité des cycles oxazolines vis-à-vis des acides carboxyliques est très importante à haute température.



**Figure 14 :** Réaction entre le copolymère (éthène-co-acide méthacrylique) et différentes oxazolines [25]

La réaction a été réalisée en masse à  $225^{\circ}\text{C}$  pendant quelques minutes. Des modélisations avaient été effectuées au préalable sur les mêmes oxazolines mais avec des monoacides comme l'acide caproïque et l'acide benzoïque. L'évolution de la réaction a été suivie par titrage des groupes oxazolines par une solution de  $\text{HClO}_4 / \text{AcOH}$ , et les résultats expérimentaux montrent que 90 à 100% de l'oxazoline de départ disparaît en moins de 5 minutes. La réactivité des cycles oxazoline vis-à-vis des acides carboxyliques, à haute température, semble donc très importante.

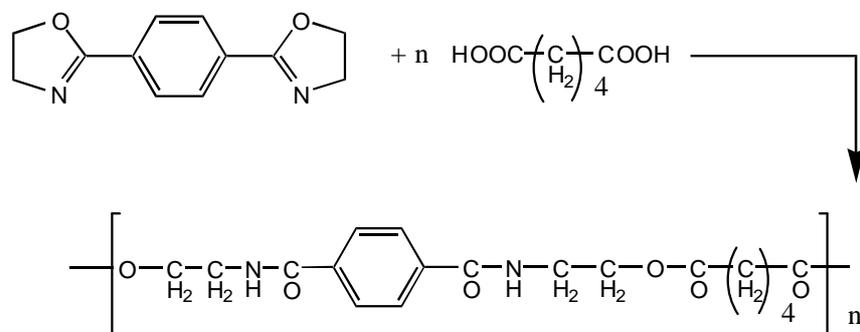
### I-3-2 Ouverture de bis-oxazoline par des diacides carboxyliques :

Tout comme les 2-oxazolines, les bis-oxazolines donnent par réaction d'ouverture de cycle avec les diacides, des poly (ester- amide) linéaires<sup>[4]</sup>.

Ces polymères à enchaînement ester-amide dans la chaîne principale ont fait l'objet de nombreuses publications.

La première étude de cette réaction de polycondensations a été réalisée à la fin des années 50 par A. Jaeger<sup>[27]</sup>, la réaction a été réalisée en masse à  $230\text{-}240^{\circ}\text{C}$  pendant 45 min, entre la

1,4 – bis(2 – oxazolines –2 yl) benzène et l'acide adipique. Aucune caractéristique du polymère n'est donnée.



**Figure 15** : Réaction du para phényl-bisoxazoline avec l'acide adipique [26]

Ces travaux ont été suivis de deux autres publications en 1966 [27] et en 1989 [28]. En 1966 le polycondensat est caractérisé par quelques bandes en IR et la viscosité intrinsèque donnée est seulement de  $0,07 \text{ dl g}^{-1}$ . La réaction avait été réalisée en solution dans le DMF à  $120^\circ\text{C}$  et pendant 10 heures.

En 1989, l'auteur estime que la viscosité obtenue ne représente pas la viscosité d'un polymère mais plutôt d'un mélange d'oligomères. Il a refait la polycondensation en masse entre 1,4-bis(2-oxazoline-yl) benzène avec l'acide sébacique  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ , tout en étudiant l'influence de différents paramètres comme la pression, la température et le temps de réaction, sur la polycondensation. Les résultats montrent que le pourcentage de l'acide résiduel est toujours vers les environs de 3,5 %.

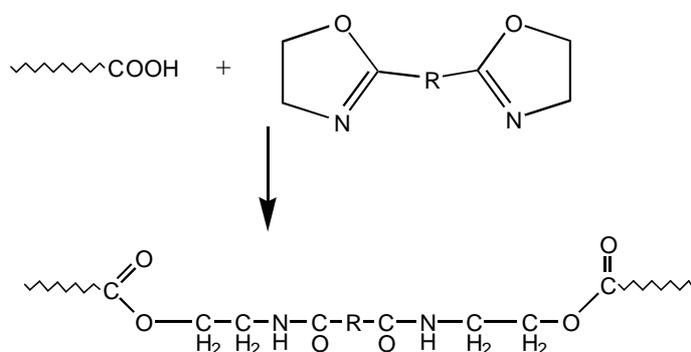
Les résultats tirés de ce travail sont les suivants :

- le pourcentage de l'acide résiduel est d'environ 3,5%

- les masses molaires des polymères sont de l'ordre de 6000
- les viscosités obtenues sont dix fois plus importantes que celles obtenues en 1966.

La réaction étant effectuée en solution à 120°C . Donc pour obtenir des poly(esteramide)s de masse molaire plus élevée, les réactions de polycondensation doivent être réalisées à haute température et en masse.

Depuis, d'autres travaux ont été menés sur la réaction des bisoxazolines utilisées comme réactifs pour l'extension des chaînes des polymères à extrémités réactives carboxyles.(Fig. 16) [30, 31].



**Figure 16:** Extension des chaînes de polymères par réaction de « prépolymères » à terminaison acide avec des bis-2-oxazolines,

Avec  $\sim\sim\sim$  = chaîne de polymères.

Cette méthode a permis d'obtenir des polymères de masse molaires élevées dans des conditions relativement douces et en minimisant les réactions secondaires. Ces extensions de chaînes par réaction d'addition de bis - oxazolines sont réalisées en masse et à des températures  $t > 200^\circ\text{C}$ . L'évolution des masses des polymères peut être suivie par Chromatographie en exclusion stérique « CES », par viscosité, par dosage des fonctions acides...

La réaction d'ouverture des bis (2-oxazoline)s par un diacide permet d'aboutir à des structures macromoléculaires possédant à la fois des fonctions ester et amide dans la chaîne principale. De plus, cette voie de polycondensation ne fait appel à aucune élimination de sous produits (H<sub>2</sub>O, HCl,...). Les deux étapes sont la synthèse d'oxazolines et leur ouverture par un acide carboxylique.

D'après la littérature, les méthodes d'obtention des oxazolines et leur réactivité sont fonction de la substitution, plus elles sont substituées en position 4, plus elles sont faciles à obtenir mais elles sont difficiles à ouvrir.

#### **I-4 Les applications de bisoxazoline<sup>[32]</sup> :**

##### **I-4-1 Enduits protecteurs**

Des oxazolines sont employées dans le grand volume dans le domaine des enduits extérieurs. Elles sont employées dans les systèmes aqueux comme émulsifiants ou agents tensio-actifs. Un agent de dispersion efficace pour le colorant en aluminium métallique en peintures à base d'eau tel que 2-heptadecenyl-4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline.

Les esters de Vinyloxazoline, préparés à partir des alcools aminés, acides gras insaturés de long chaîne, et le formaldéhyde, sont de bonnes huiles de séchage pour les enduits extérieurs.

##### **I-4-2 Agents tensio-actifs**

Les sels d'acide organique de 2-oxazolines à longue chaîne sont de bons agents tensio-actifs cationiques dans les systèmes aqueux, avec du sel acide laurique, lactique, tartrique, ou citrique

Des compositions tensio-actives contenant 2-substitué-4,4- substitué-2-oxazolines sont employées comme lubrifiant et agent libérant entre les pipes dédorage et les solides bons.

### **I-4-3 Essence et additifs d'huile lubrifiante**

L'addition des oxazolines substituées, telles que 2-heptadec- **enyl-4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline**, à l'essence réduit l'allumage extérieur et le carburateur encrassant et glaçant.

Les produits de réaction des oxazolines substituées, telles qu'**2-heptadecenyl-4,4-bis(hydroxyméthyl)-2-oxazoline**, et l'élasticité d'acide borique ont amélioré la propreté de carburateur, agir comme les agents anti-givrage, et suppriment l'allumage extérieur une fois supplémentaires à l'essence.

Des produits de réaction des oxazolines avec des diesters de phosphite ont été employés en tant qu'additifs anti-givrage et antidétonants pour des carburants.

### **I-4-4 Inhibiteurs de corrosion**

Les oxazolines solubles dans l'huile, en combinaison avec les phosphates et les sels organiques de sulfonate, sont efficaces comme agents antirouille une fois supplémentaires aux huiles. La combinaison de 2-heptadecenyl-4,4-diméthyl- 2-oxazoline et de phosphate de dilauryl avec du sulfonate de pétrole de sodium empêche l'acier de se rouiller en atmosphère ou eau salée humide.

### **I-4-5 Agents d'anti-mousse**

Les oxazolines sont les agents efficaces d'anti-mousse et ont été employées pour commander écumer pendant la fermentation. Les oxazolines substituées ayant un C1 à C7 groupe en position 2 sont les plus en activité.

## **II- Les huiles industrielles :**

### **II-1 Généralité**

L'huile minérale provient du raffinage du pétrole brut, lequel, à l'état naturel, est un mélange complexe d'hydrocarbures dont les molécules présentent une grande variété de caractéristiques de lubrification, il est incolore et contient principalement de la paraffine cyclique et alcanes (Les alcanes sont des hydrocarbures saturés. Ils ne sont constitués que d'atomes de carbone (C) et d'hydrogène (H), liés entre eux par des liaisons simples, les atomes de carbone sont reliés à un nombre maximal d'atomes d'hydrogène (d'où le nom de "saturé").

Les chaînes d'hydrocarbures qui composent l'huile minérale varient en longueur (c'est ce qui détermine sa viscosité) et leurs molécules sont reliées par des liens chimiques risquant de s'oxyder à haute température. Il faut donc ajouter des additifs pour éliminer ou diminuer les effets néfastes des impuretés sur le lubrifiant. Le produit final contient d'ailleurs entre 10 et 25% d'additifs <sup>[33]</sup>.

### **II-1 Les différents types des huiles de base :**

#### **II-1-1 Les huiles minérales :**

Les huiles minérales proviennent de la distillation du pétrole brut (raffinage). D'un prix peu élevé, elles présentent des performances "moyennes" Les huiles minérales sont les plus utilisées aussi bien dans les applications automobiles qu'industrielles.

#### **II-1-2 Les huiles de synthèse :**

Les huiles de synthèse sont des produits obtenus par réaction chimique de plusieurs composants. Elles ne sont utilisées que pour des applications spéciales à des températures de fonctionnement supérieures à 90 °C, ou à des très basses températures. Ces huiles, obtenues

par des procédés chimiques complexes sont plus chères mais elles offrent des performances supérieures : indice de viscosité plus élevé, meilleure tenue thermique, meilleure résistance à l'oxydation, une stabilité thermique exceptionnelle. Les huiles de synthèse les plus importantes sont :

**II-1-2-1 Les diesters :**

Ils ont une faible viscosité et sont utilisés dans une plage de température de -60 à 120°C et offrent souvent une excellente résistance à la corrosion. Ils sont utilisés généralement dans l'industrie aérospatiale.

**II-1-2-2 Les polyalphaoléfines (PAO) :**

Ce sont des hydrocarbures synthétiques, ils sont utilisés dans une plage de température de -20 à 160°C. Ils peuvent être utilisés à des grandes vitesses et sous forte charge.

**II-1-2-3 Les huiles de fluorées :**

Appelées aussi éthers alcoyliques, Elles ont une bonne résistance à l'oxydation et de bonnes propriétés extrême pression.

**II-1-2-4 Les polyglycols :**

Ce groupes d'huiles est utilisé en lorsque les températures de fonctionnement dépassent 90 °C. Leur stabilité à l'oxydation est excellente, leur durée de service peut atteindre dix fois celle des huiles minérales. Les polyglycols n'épaississent pas et ne forment pas des dépôts carbonisés. Leur densité est supérieure à 1 donc si on a des fuites d'eau, l'eau flotte à la surface de l'huile.

### **II-1-3 Les huiles de semi synthèse :**

Les huiles de semi synthèse s'obtiennent à partir d'un mélange d'huiles minérales et d'huiles de synthèse (généralement 70 à 80% d'huile minérale et 20 à 30% d'huile de synthèse).

### **III- Les caractéristiques des huiles industrielles :**

Les huiles sont des produits chimiques complexes travaillant dans des conditions excessivement variées sur lesquels on est amené à rechercher, à mesurer, de nombreuses caractéristiques : Caractéristiques physico-chimiques de laboratoire, d'identification, caractéristiques d'utilisation, de performance.

#### **III-1 L'inflammabilité :**

Les hydrocarbures chauffés émettent des vapeurs qui, mélangées à l'air, donnent un mélange explosif. On effectue trois mesures d'inflammabilité :

- Le point éclair est la température à laquelle dans un essai standard une huile émet suffisamment de vapeur pour qu'en présence d'une flamme se produise une explosion
- Le point de combustion est la température à laquelle dans les mêmes conditions la combustion dure au minimum 5 secondes.
- Le point d'auto-inflammation est la température à laquelle un hydrocarbure chauffé s'enflamme spontanément.

### **III-2 L'indice d'acide :**

L'indice d'acide, qui se mesure en milligrammes de potasse, permet de déterminer :

- Si une huile mal raffinée conserve des traces d'acide minéral.
- Si dans une huile usée l'oxydation a formé des acides organiques.

Il convient de noter cependant que certains additifs peuvent donner à l'huile un indice d'acide apparent, c'est alors seulement l'évolution de cette caractéristique qu'il est intéressant de suivre. Il reste à noter qu'une huile est dite stable si son indice d'acide est égal à 0.

### **III-3 Le point d'aniline :**

Le point d'aniline est la température à laquelle un mélange d'huile et d'aniline se sépare en deux phases. Il donne une indication sur la teneur en aromatiques des huiles et leur comportement vis-à-vis des différents types de caoutchouc employés dans les joints.

### **III-4 La viscosité :**

La viscosité est la force qui s'oppose au glissement des différentes couches composant le film lubrifiant.

Elle est fonction des forces de cohésion entre les molécules du lubrifiant. Plus ces forces seront importantes, plus grande sera la viscosité de l'huile. En effet il existe deux types de viscosités : la viscosité dynamique (exprimée en Poise) et la viscosité cinématique (exprimée en Stokes)

### **III-5 L'indice de viscosité :**

L'indice de viscosité donne la relation entre la viscosité et la température. Une huile moins sensible à la température a un indice de viscosité élevé, tandis qu'une huile plus sensible à la température a un indice de viscosité faible.

Les huiles ont été classées pour chaque viscosité à 100°C par rapport à deux huiles de base :

- Une dont la viscosité varie le plus avec la température et à laquelle on a donné l'indice 0.

### **V- Dégradation des l'huiles :**

Lors du fonctionnement moteur, l'huile de lubrification subit plusieurs transformations physico-chimiques dues aux divers phénomènes qui s'y reproduisent. Ces transformations qui font perdre à l'huile les qualités qui lui permettent d'assurer la fonction requise, entraînent alors sa dégradation.

#### **V-1- Les principales origines de la dégradation de l'huile de lubrification :**

- La contamination : C'est toute présence d'éléments polluants dans l'huile tels que le combustible, éthylène glycol, l'eau et la suie.
- L'intrusion de particules : Les particules métalliques générées par usure et la poussière peuvent intégrer facilement le circuit de graissage et être ainsi conduites par l'huile vers le carter.
- La biodégradation : Les conditions sévères du fonctionnement moteur favorisent des réactions chimiques notamment l'oxydation qui fait perdre à l'huile sa structure initiale.

- La consommation de l'huile : La consommation de l'huile par évaporation augmente la concentration des éléments polluants et lève la teneur en partie inorganique des additifs et en molécules à masse molaire élevée. De plus, la consommation de l'huile par fuite réduit la quantité d'additifs présents dans le circuit de lubrification.



*Chapitre II*

---

Partie I : Synthèse de bisoxazoline

1- Préparation de la 1,2-bis (2-oxazolinyl-2) éthane (EBO) et de la 1,2-bis(2-oxazolinyl-2)butane BBO:

Dans l'étude bibliographique nous avons montré les différentes méthodes de préparation des cycles imino-éther. Dans ce travail, nous nous intéressons exclusivement à la structure 2-oxazoline, la plus usuelle et qui permet d'atteindre la structure amide-ester dans la chaîne principale par réaction d'ouverture de cycle avec un acide carboxylique.

La bisoxazoline a été préparé par deux différents diacide carboxyliques (l'acide succinique et adipique)

A-Préparation de la 1,2-bis (2-oxazolinyl-2) éthane (EBO) :

Bilan Général :

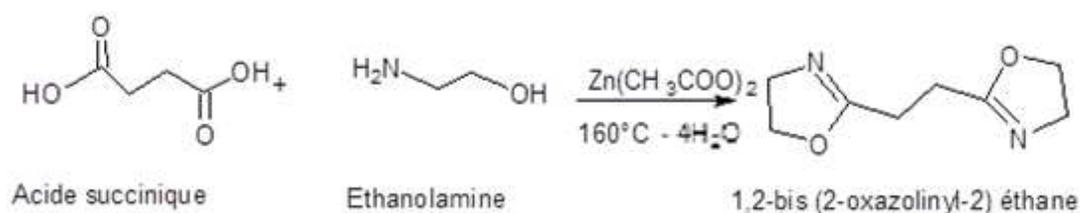


Figure 17 : Bilan général de la réaction de formation de l'EBO

**B-Préparation de la 1,2-bis (2-oxazolinyl-2)butane (BBO) :**

**Bilan Général :**



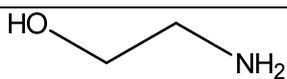
**Figure 18** : Bilan général de la réaction de formation de BBO

**1-1 Partie Expérimentale**

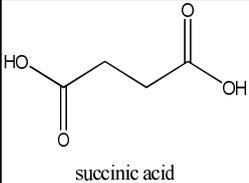
**1-1-1 Produits Chimiques et réactifs**

Les produits chimiques commerciaux qui ont été utilisés dans cette partie de travail sont :

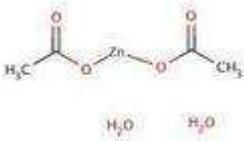
- Éthanolamine EA : 2-hydroxyéthylamine ,2aminoethanol

Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et références
formule brute : $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$ formule semi développée: $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	 ethanolamine	Masse molaire : 61 ,1 g /mol Référence : Prolabo 99 ,9% Densité : 1.02. Point de fusion :10°C Point d'ébullition : 171 °C

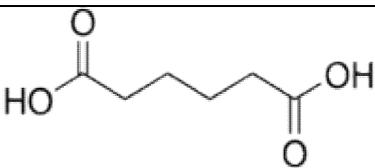
➤ Acide succinique

Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et références
formule brute : $C_4H_6O_4$	 <p>succinic acid</p>	<p>Masse molaire : 118,09 g/mol</p> <p>Point de fusion : 186,5-188,5°C</p> <p>Référence: BIOCHEM</p> <p>Chemopharma.</p>

➤ Acétate de zinc di hydraté

Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et références
Formule brute : $C_4H_6O_4Zn (H_2O)$		<p>Masse molaire : 213,5g/mol</p> <p>Référence : Fluka</p> <p>Densité : 1.84</p> <p>PH= 6.0</p> <p>Point de fusion : 237°C</p> <p>Solution dans l'eau : 430 g/l (20°C)</p>

➤ Acide adipique :

Formule chimique	Structure chimique	Caractéristiques et références
Formule brute : $C_6H_{10}O_4$		Masse molaire : 146.1412 g/mol Point de fusion : 152.1 °C Référence : BIOCHEM Chemopharma

### 1-1-2 Mode Opérateur :



Figure 19 : Montage de synthèse de la bisoxazoline

### **1-1-2-A- synthèse de l'EBO :**

0,1 mole de AS est dissoutes dans 0,3 moles d'EA on ajoute 0.025 mole d'acétate de Zinc di-hydraté, le mélange est menu d'un montage dean stark (Fig 19) (160°C) pendant 6 heures dans le solvant toluène.

A la fin de réaction et après élimination de l'excès de l'éthanol amine (EA) par distillation sous vide (Fig 20), une pâte de couleur jaune a été formée.

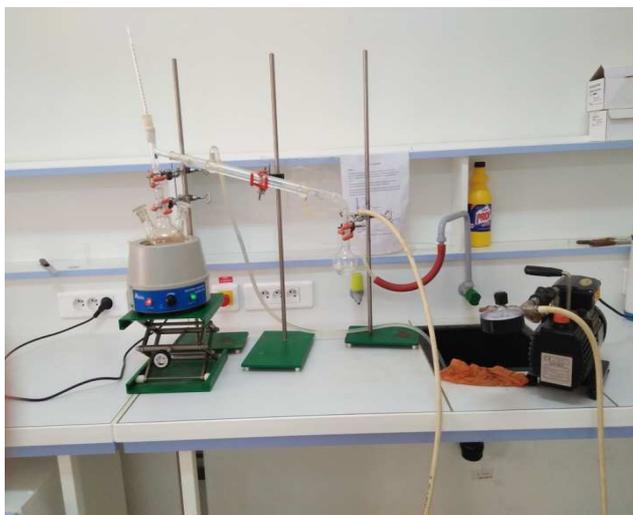
Cette dernière en suite séché a 100 °C pour obtenir enfin l'EBO avec un rendement de 45%

### **1-1-2-B- synthèse de la BBO :**

0,08 mole de AA est dissoutes dans 0,24 moles d'EA on ajoute 0.025 mole d'acétate de Zinc di- hydraté, le mélange est menu d'un montage dean stark (Fig 19) (180°C) pendant 8 heures dans le solvant toluène.

A la fin de réaction et après élimination de l'excès de l'éthanol amine (EA) par distillation sous vide (Fig 20), une pâte de couleur marron a été formée.

Cette dernière en suite séché a 100 °C pour obtenir enfin la BBO avec un rendement de 41%



**Figure 20:Montage distillation sous vide**

## **2- Résultats et discussion :**

### **2-1 Caractérisation de l'EBO et la BBO par Spectrométrie Infrarouge :**

La spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est une technique basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons chimiques d'un composé à une fréquence de vibration est associée. Un échantillon est traversé par des radiations électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 25  $\mu\text{m}$ ) (domaine du moyen infrarouge) et l'enregistrement de l'absorption de l'énergie infrarouge en fonction de la fréquence de la radiation incidente donne le spectre IR de l'échantillon. Le type de groupes fonctionnels présents dans la molécule correspondant aux fréquences auxquelles l'absorption est observée. Des informations peuvent être obtenues sur la géométrie moléculaire, les forces de liaisons et sur les interactions entre et intramoléculaires. Les spectres des produits obtenus sont effectués à partir d'échantillons solides réduits en poudre, mélangés au KBr (2 mg de produit pour 150 mg de KBr puis compactés sous forme de pastille ( $\Phi = 8\text{mm}$ , épaisseur=0,5mm) sur l'appareil FTIR au laboratoire de l'université de TELEMEN.

#### **A- Caractérisation de l'EBO par Spectrométrie Infrarouge :**

L'analyse du spectre FTIR (Fig N°21) de produit(EBO) montre :

- la disparition des bandes des réactifs 1100  $\text{cm}^{-1}$ , 1590  $\text{cm}^{-1}$  et 3000  $\text{cm}^{-1}$  correspond respectivement aux liaisons et fonctions (C-N), (N-H) et (O-H) de l'EA et l'absence de la bande 2995  $\text{cm}^{-1}$  de la fonction COOH de l'AS.
- L'apparition d'une nouvelle bande à 1635  $\text{cm}^{-1}$  met en évidence la présence d'une bande de valence de la fonction C=N
- L'apparition d'un pic à 1213  $\text{cm}^{-1}$  confirme la présence d'une liaison -C-O-C-.

- La présence de la bande  $1448\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre caractérisant les  $\text{CH}_2$  (s) de l'oxazoline.

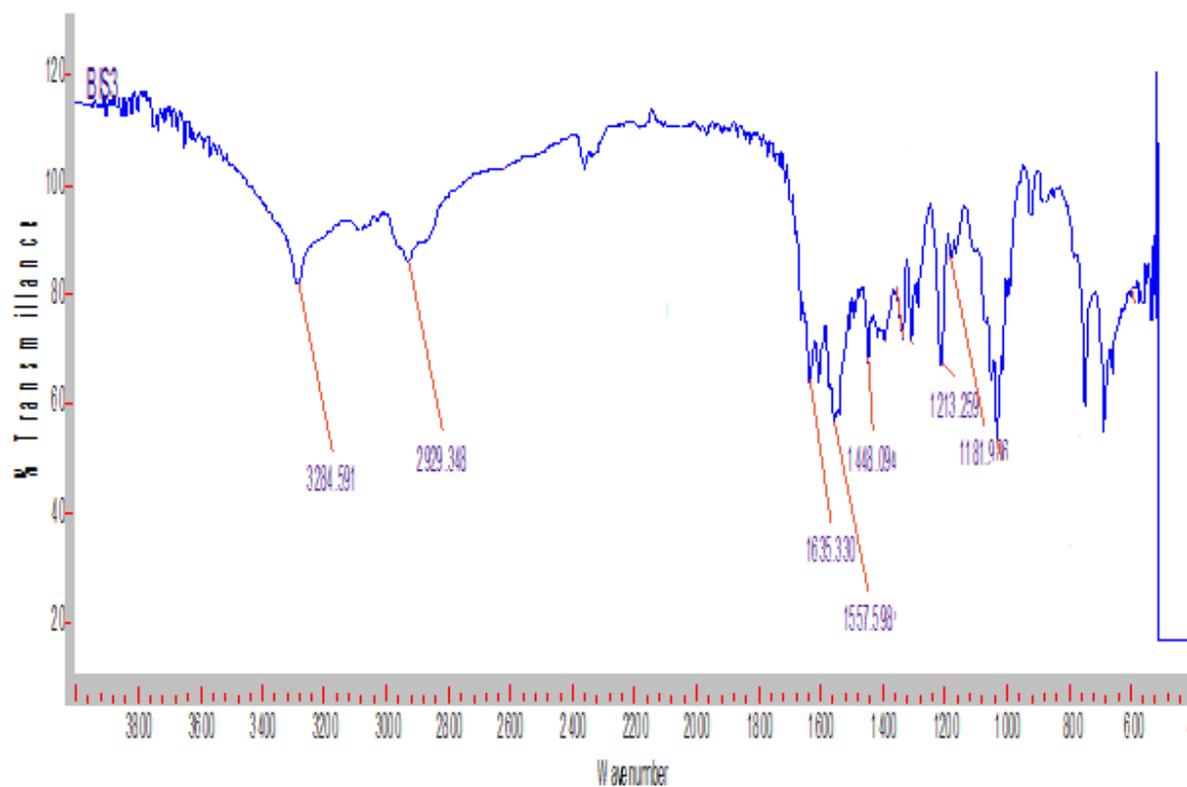
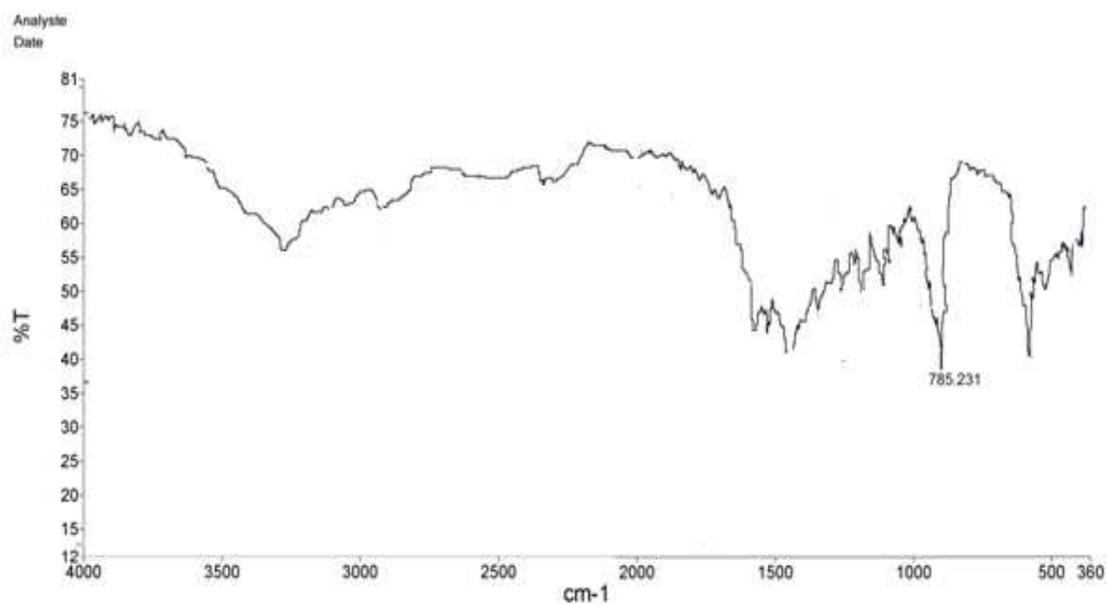


Figure 21 : Spectre IR de l'EBO

### B- Caractérisation de la BBO par Spectrométrie Infrarouge :

L'analyse du spectre FTIR (Fig N°22) de produit(BBO) montre la même allure que l'EBO juste que la bande  $785\text{ cm}^{-1}$  est plus intense par rapport le premier spectre qui caractérisant les  $\text{CH}_2$  (s) de la chaîne linéaire de l'acide adipique.



**Figure 22** : Spectre IR de la BBO

## 2-2 Test de solubilités :

La solubilité d'EBO préparé a été testée dans différents solvants disponibles au laboratoire.

Les résultats des tests de solubilité sont regroupés dans le tableau suivant,

**Tableau 05** : Solubilité de l'EBO dans différents solvants usuels :

Solvant	A froid	A chaud
Eau H <sub>2</sub> O distillé	(-)	(-)
Ethanol CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	(++)	(++)
Methanol	(++)	(++)
THF(Tetra hydro furane) C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	(-)	(-)
DMSO	(++)	(++)
CCl <sub>4</sub> tétrachloro de carbon	(-)	(-)
Heptane C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	(-)	(-)
Pentane	(-)	(-)
Chloroforme	(-)	(-)
Toluène	(-)	(-)
Acétone	(+)	(+)
Benzen	(-)	(-)

(-) : insoluble

(++) : Soluble

(+) : peu Soluble

Les résultats trouvés montrent que l'EBO est soluble dans des solvants polaires tels qu'Ethanol, Méthanol, DMSO, mais insoluble dans l'eau, THF et insoluble dans les solvants apolaires tels que le Toluène, Heptane, pentane tétrachlorure de carbone.

L'EBO soluble dans les solvants protiques tels que : Méthanol, Ethanol, Chloroforme et insoluble dans les solvants aprotiques tels que : THF, DMSO, tétrachlorure de carbone, Heptane, Pentane, Toluène.

## Partie II : Applications de bisoxazoline :

### 1- Réaction de l'EBO et de la BBO avec l'acide acétique :

#### 1-1 Etude de dosage des groupes carboxy

Cette étude permet de suivre l'évolution de la teneur en groupes carboxy lors de la réaction de polyaddition entre l'acide acétique AA et la EBO et en suite avec la BBO. pendant 120 min en effectuant des prélèvements au cours du temps pour suivre la disparition des groupes carboxy.

La réaction de l'acide acétique avec l'EBO s'écrit de la façon suivante :

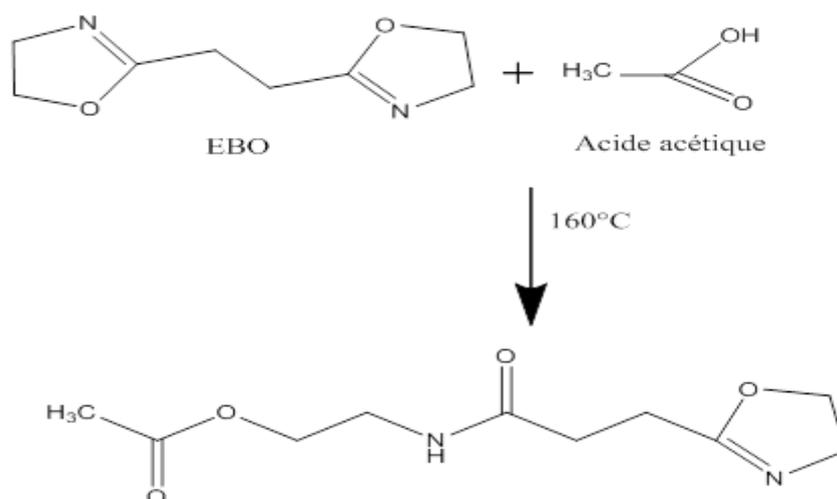
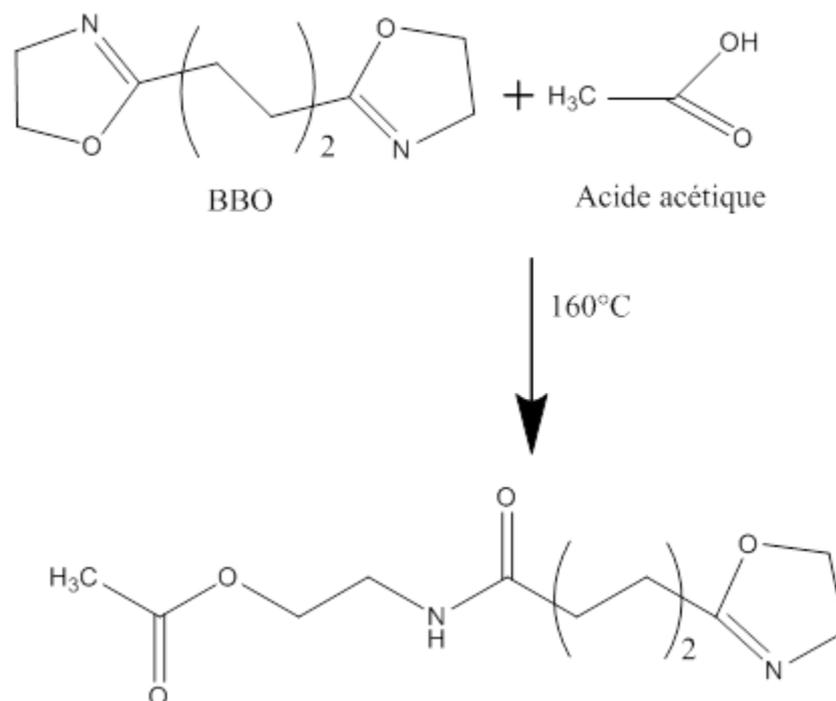


Figure 23 : Réaction entre l'acide acétique et la EBO

La réaction de l'acide acétique avec la BBO s'écrit de la façon suivante :



**Figure 24:** Réaction entre l'acide acétique et la BBO

**Protocole :**

Dans les deux montages a reflux à température  $200^\circ\text{C}$  on a prit 0,35mol d'acide acétique additionner a 0,069mol d'EBO et pour le deuxième 0,35 mol d'acide acétique additionner a 0,058 mol d' BBO. Le titrage par le KOH (0,5N).

**Tableau 6 :** Variation de la teneur en groupe carboxy avec le temps de réactions de couplage d'acide acétique avec la bisoxazoline (EBO) et l'acide acétique avec la bisoxazoline (BBO)

<b>Temps (min)</b>	<b>AA/EBO (mol)</b>	<b>AA/BBO (mol)</b>
0	0.35	0.35
60	0.32	0.33
120	0.30	0.31

On remarque la disparition de la fonction acide de presque la moitié de quantité de coupleur (EBO, BBO) dans 60min

## **2- Application de l'EBO sur les huiles dégradés :**

### **2-1 traitements d'huile par l'acide :**

#### **Protocole :**

Le traitement est réalisé sur des quantités d'une huile usée recueillies à partir de SKT (Sharekat Kahraba Terga).

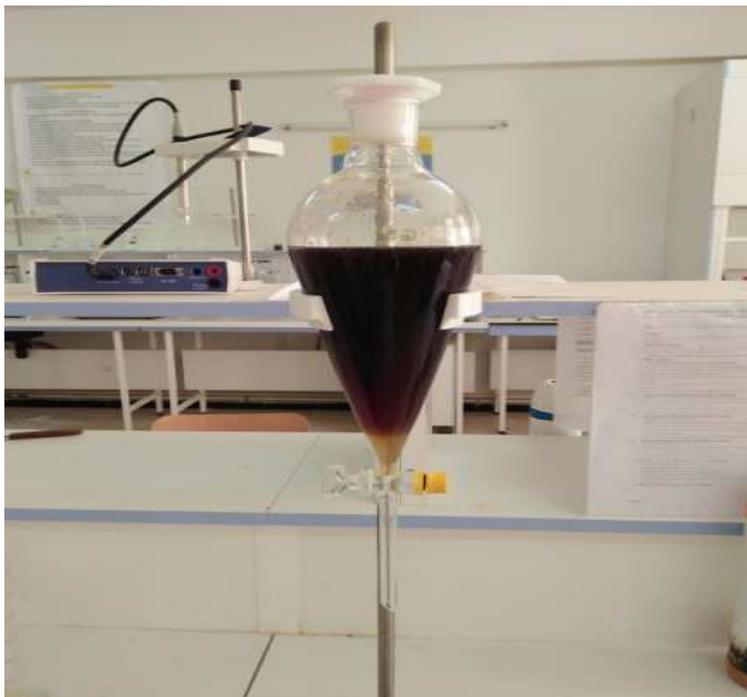
Avant de soumettre l'huile usée à un traitement à l'acide, l'huile subit une filtration pour éliminer les impuretés, telles que les copeaux métalliques, sable, poussière, particules et micro impuretés.

Cela est réalisé à l'aide d'un système de filtration sous vide (Figure 25). Un litre d'huile usagée a été filtrée.



**Figure 25** : filtration sou vide

Pour le procédé de traitement à l'acide, l'huile lubrifiante usée est agitée à fond pour favoriser l'homogénéité, à partir de ce stock 500 ml est traité avec 10 ml de  $H_2SO_4$  concentrée à 98 % dans l'ampoule à décantation avec une forte agitation du mélange (Figure 26). On laisse reposer pendant 48 heures, on constate ainsi la formation de deux couches/phases (Figure 27).



**Figure 26** : Apres l'ajout de  $H_2SO_4$

La boue est retirée du bas de l'ampoule à décanter.



**Figure 27** : Apres 48h d'ajout de  $H_2SO_4$

Après l'attaque de l'huile avec l'acide sulfurique concentré on procède à la neutralisation de la quantité de l'acide restant par l'ajout de 100 ml de solution de NaOH à 10 %.

On laisse ensuite décanter pendant 30 minutes sans agitation (Figure 28). La phase alcaline, qui est formée à la partie inférieure, est enlevée. Et la partie supérieure qui est l'huile neutralisé est récupérée.



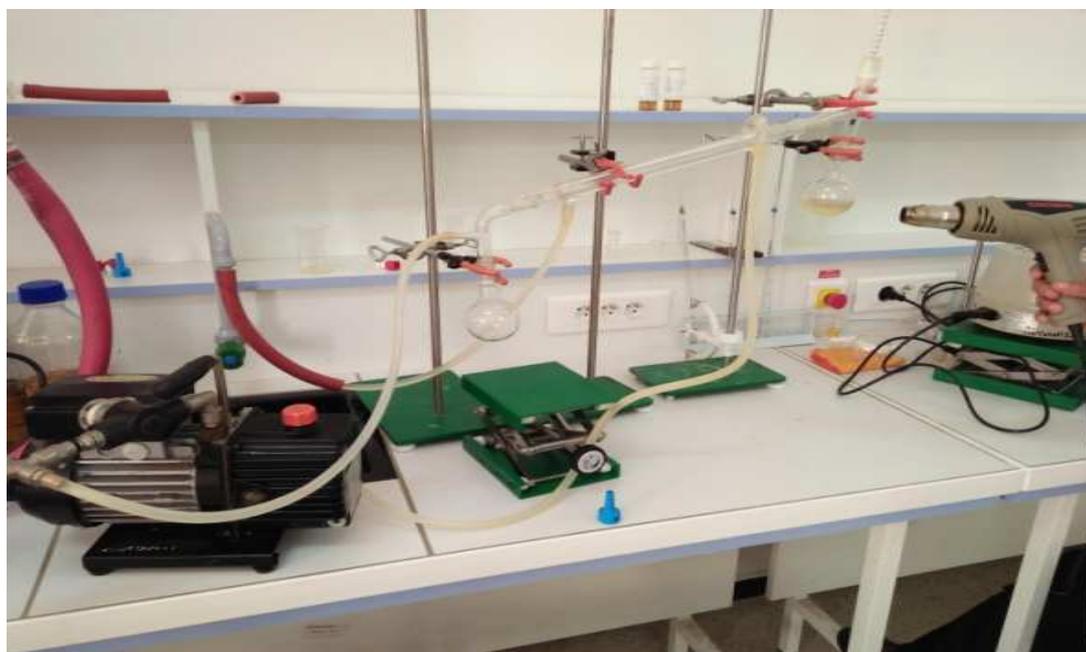
**Figure 28** : Apres l'ajout de NaOH

L'huile de lubrification (neutralisé) est lavée avec de l'eau chaude (15 ml) deux fois (Figure 29).



**Figure 29** : Apres lavage deux fois avec l'eau

L'huile est chauffée par un bruleur tout en étant connecté à une pompe à vide (Figure 30).



**Figure 30** : Distillation sous vide

## **2-2 Traitement par la bisoxazoline (EBO) :**

### **Protocole :**

25g de l'EBO est dissoutes dans 400mL d'huile filtrée, le mélange est menu d'un montage a reflux a une température 160°C (Figure 31).



**Figure 31 :** Montage de traitements avec l'EBO

## **2-3 les caractéristiques des huiles traitées :**

La viscosité est pris par le viscosimètre rotatif Fungilab (Figure 32). La densité par les densimètres universels et l'humidité par gravimétrie. Les résultats sont regroupés dans le tableau N°07

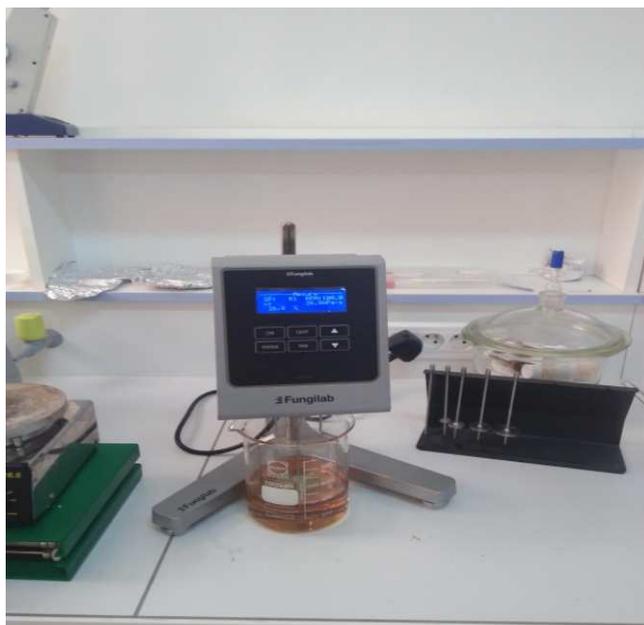


Figure 32: Mesure de viscosité par le viscosimètre

Tableau 7 : les caractéristiques des huiles

	Viscosité (mpaS)	Densité (g/ml)	Humidité (%)
<b>Huile usée</b>	91.2	0.826	0.0032
<b>Huile traitée par l'acide</b>	161.5	0.830	0.0027
<b>Huile traitée avec l'EBO</b>	101.3	0.827	0.0020

**Discussion :**

La viscosité d'huile usée était faible et cela est peut-être due à l'oxydation ensuite la coupure des chaînes de polymère (huile) et le traitement par l'acide permet d'augmenter sa viscosité, on remarque aussi une augmentation légère de viscosité d'huile traité par l'EBO.



*Conclusion  
Générale*

## **Conclusion générale**

Dans ce travail, il a été réalisé la préparation de deux bisoxazolines : la 1,2-bis (2-oxazoliny1-2) éthane (EBO) et la 1,2-bis (2-oxazoliny1-2) butane (BBO) par condensation d'ethanolamine avec l'acide succinique et d'ethanolamine avec l'acide adipique. Les réactions sont faites en masse en présence d'acétate de zinc comme catalyseur afin de minimiser les réactions parasites.

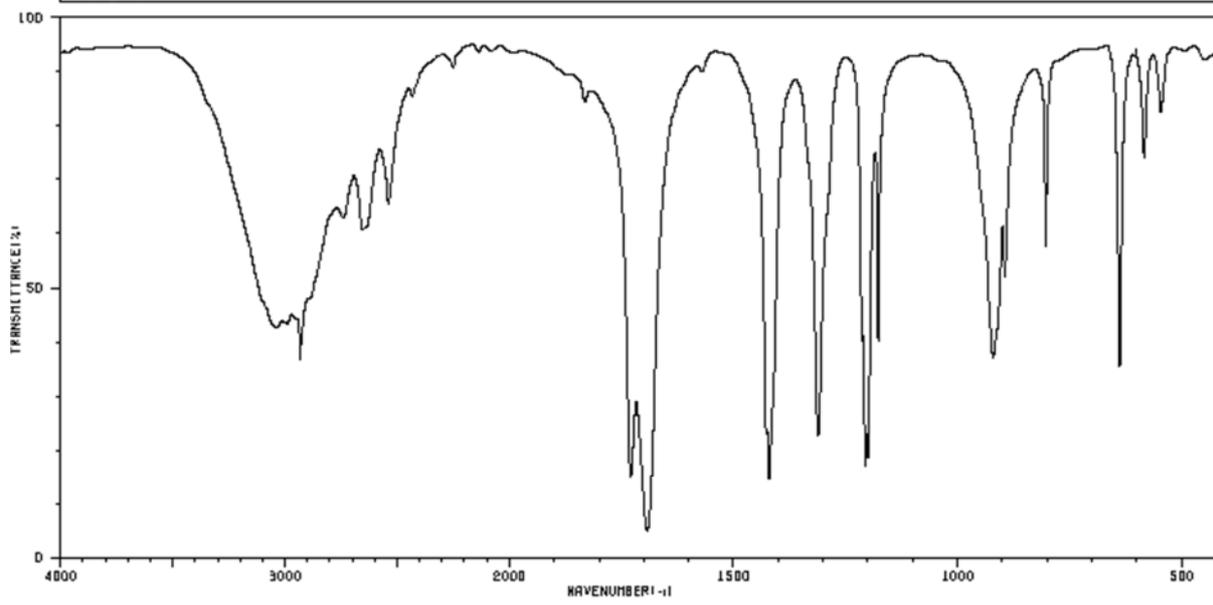
Les caractéristiques des produits, nous montre la bonne réactivité des réactifs (AS et AA) vis-à-vis l'ethanolamine. Les spectres Infra Rouge sont en faveur des structures admises.

Les réactions de couplage se produit quantitativement avec l'acide acétique, comme nous l'avons montré par dosage des groupes carboxy.

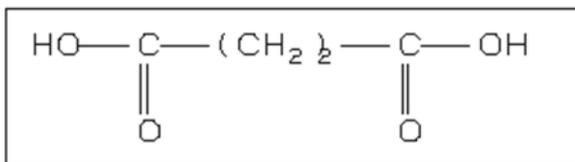
Le traitement des huiles avec l'acide nous a donné une nette amélioration de viscosité alors que le couplage avec l'EBO et huile nous a donné aussi amélioration de viscosité.

En perspective nous envisagerons de faire une oxydation forte par le  $KM_nO_4$  d'huile traité avec l'acide afin de crée des groupes carboxyliques pour assurer un bon couplage avec la (EBO).

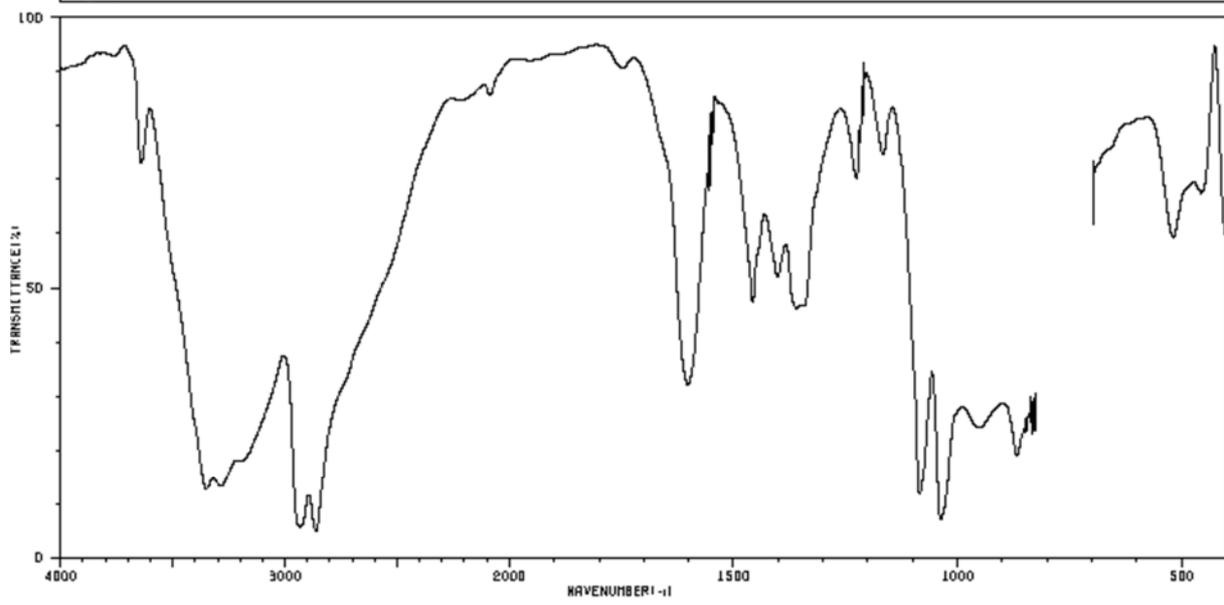
HIT-NO=2267	SCORE= ( )	SDBS-NO=3001	IR-NIDA-62138 : KBR DISC
SUCCINIC ACID			
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>			



3038	41	1729	14	1200	17	647	79
2933	35	1693	4	1178	38		
2739	80	1427	22	921	35		
2653	68	1421	19	894	60		
2538	62	1311	21	803	55		
2432	81	1213	38	839	34		
1831	81	1206	16	684	72		



HIT-NO=752	SCORE= ( )	SDBS-NO=1298	IR-NIDA-07990 : CCL4 SOLUTION
2-AMINOETHANOL			
C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO			



3642	70	1664	66	1226	68	868	18
3351	12	1549	74	1220	70	859	20
3286	12	1457	44	1212	79	847	22
2933	6	1402	60	1166	72	833	22
2863	4	1360	44	1085	11	696	66
2086	81	1354	44	1038	6	519	57
1601	31	1344	44	961	23	467	64



## *References*

- [1] H. Witte, W. Seeliger, Liebigs. Ann. Chem, (1974) 996.
- [2] S.B. Brown, Munich, Hanser Publishers Edited by M. Xanthos, 1992. 75 – 199.
- [3] R. C. Elderfield, Heterocyclic Compounds. New York, J. Wiley, 1977, 376- 391.
- [4] J. A. Frump, Chem. Rev, 1971, Vol 5. n°5, 483 – 505.
- [5] E.I. Valco., Chem. Abstr., 41.3823 (1947).
- [6] W. Seeliger, E. Autderhaar, W. Diepers, Feinaure, R. Nehring, W. Thier, H. Hellman, Angew. Chem. Int. Ed. 1966. 5. 875.
- [7] R. H. Welley, L. L. Benett., J. Chem. Rev; 1949, 44, 447.
- [8] H. Witte, W. Seeliger, Liebigs. Ann. Chem. 1974. 996.
- [9] A. Melikian, R. Borgegain, J. P. Khan, P. Soubrie, Eur. J. Med. Chem. 1990. 25. 267.
- [10] N. Steinhauser, R. Mulhaupt. Macromol. Rapid Commun, 1994. 15. 365
- [11] V. Rosnati, D. Misiti., Chem. Abstr. 1961. 55. 5463-Rend. Ist. Super Sanita: 1960. 23. 603.
- [12] H. Vorbruggen, K. Krohkiewicz; Tetrahedron. Lett; 1981, 22, 4471.
- [13] Brevet Américain; 2.569.428.25 septembre 1951.
- [14] R. Oda, M. Okano, S. Tokiura, F. Misumi; Chem. Abs; 1962, 57, 12.453
- [15] U. Junko, T. Osamu, F. Keizo; Tetrahedron Asymmetry; 1994, 5, 491.
- [16] J. V. Allen, J.M.J. William., Tetrahedron Asymmetry, 5. 491. 1994
- [17] H. Witte et W. Seeliger; Angew. Chem. Internat. Edit; 1972, 11, 287 – 288.
- [18] R. Feinauer. W. Seeliger; Liebigs. Ann. Chem; 1966, 174
- [19] R. A Wohl., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11. 287. 1972
- [20] T. Loontjens. W. Belt. D. Stanssens et P. Weerts; Polym. Bul; 1993, 30, 13 – 18.
- [21] B.M. Culbertson., Prog. Polym. Sci. 87 (2002) 579-626
- [22] E. M. Fry; J. Org. Chem; 1950, 15, 802.
- [23] U. Schollkopf, D. HOPPE. Angew. Chem. Int. Edit; 1970, 9, 456.
- [24] K.I. Lee, M.H. Lee; Polym. Preprints. Asc; 1990, 31 446.
- [25] U. Schollkopf, D. HOPPE. Angew. Chem. Int. Edit; 1970, 9, 456.
- [26] P. Muller, C. Worner, R. Mulhaupt; Macromol. Chem. Phys; 1995, 196, 1917.
- [27] A. Jaeger. Chem. Abstr; 1959, 55, 5040 – Ger; 1050, 540 (Feb. 12. 1959).
- [28] T. Kagiya, S. Narisawa; T. Maeda, K. Fukui; Polym. Lett; 1966, 4, 257.
- [29] Y. Sano; J. Polym. Sci; part A: Polym. Chem; 1989, 27, 2749.
- [30] H. Inata, S. Matsumura; J. Appl. Polym. Sci. 1985, 30, 3325.

**[31]** H. Inata , S Matsumara ; J Appl .Polym. . Sci . 1986 ,32 ,5193

**[32]** A.JOHN, Research and Development Division, Commercial Solvents Corporation,  
Terre Haute .Sci. 1970, 15, 1971

**[33]** <http://www.aoutrescmr-mp.com/2015/12/huile-minerale-1.html>

## RESUME

La 1,2 - bis (2-oxazoliny1-2) éthane (EBO) et La 1,2 - bis (2-oxazoliny1-2) buthane (BBO) ont été préparés par condensation de deux acides (succinique et adipique) avec l'éthanolamine. La réaction est réalisée dans le toluène à 160°C et 180°C respectivement en présence d'acétate de Zinc comme catalyseur. La EBO et le BBO ont été caractérisés par IR et appliquées a l'acide acétique puis a l'huile usagée afin d'essayer de récupérer.

**Mots clés:** Bisoxazoline, Coupleurs de chaines, Huile usagée.

## ABSTRACT

1,2 - bis (2 - oxazoliny1 - 2) ethane (EBO) and 1,2 - bis (2 - oxazoliny1 - 2) buthane (BBO) were prepared by condensation of two acids (succinic and adipic) with ethanolamine. The reaction is carried out in toluene at 160 ° C. and 180 ° C. respectively in the presence of zinc acetate as catalyst. EBO and BBO were characterized by IR and applied to acetic acid and then used oil to try to recover.

**Keywords:** Bisoxazoline, Chain couplers, Used oil.

## ملخص

تم تحضير 1.2 مكرر (2- أوكسازولينيل-2) ايثنان (EBO) و 1.2 مكرر (2- أوكسازولينيل-2) بوتان (BBO) بتكثيف حمضين ( سيكسينيك و أديبيك) مع ايثانولامين.

يتم التفاعل وسط التولوين في درجة حرارة 160م° و 180م° على التوالي في وجود أسيتات الزنك كمحفز.

تم التحقق من النتائج بإجراء الأشعة تحت الحمراء لـ (EBO , BBO) بتطبيقهما على حامض الخل ثم استخدمنا EBO على الزيت المستعمل محاولة لاسترجاعه.