

Journal of Organometallic Chemistry, 186 (1980) 389–400
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

ETUDE DE SUBSTANCES MODELES SUSCEPTIBLES DE COMPLEXER LES METAUX DE TRANSITION DANS LES FRACTIONS LOURDES DU PETROLE

I. CARACTERISATION PAR ESCA ET LAMMA DE COMPLEXES AU NICKEL, COBALT ET RHODIUM AVEC DES LIGANDES SULFURES

J.F. MULLER*, J.M. MAGAR, D. CAGNIANT

Laboratoire de chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de Metz, 57000-Metz (France)

J. GRIMBLOT et J.P. BONNELLE

Laboratoire de Catalyse et Physicochimie des Surfaces, ERA 458, Université des Sciences et Techniques de Lille, 59650-Villeneuve D'Ascq (France)

(Reçu le 11 mai 1979)

Summary

Treatment of nickel(II) tetrafluoroborate with some open-structured ligands of type 1,4,8,11-tetrathiaundecane (TTU) gives complexes which are characterised by laser microprobe mass analyses (LAMMA) and photoelectron spectroscopy (ESCA).

Résumé

Les complexes obtenus par action du tétrafluoroborate de nickel(II) sur des ligandes de structure ouverte, du type tétrathia-1,4,8,11 undécane (TTU) sont caractérisés par spectrométrie de masse à impact laser LAMMA et spectroscopie photoélectronique ESCA.

Introduction

La caractérisation des composés organo-métalliques contenus dans les pétroles s'est avérée depuis toujours particulièrement délicate. La plupart de ces substances se trouvent dans les asphaltènes ou les bitumes. Parmi les métaux complexés et identifiés (V, Ni, Cu, Na, Ca et Fe), le vanadium et le nickel sont de loin les plus importants. En particulier, les vanadyles porphyrines ont été depuis longtemps mises en évidence dans les asphaltènes par diverses méthodes spectro-

scopiques: spectroscopie UV-Vis [1], spectroscopie IR [2], résonance paramagnétique électronique [3] et spectroscopie de masse [4].

Cependant la part la plus importante (70%) du nickel et du vanadium contenus dans les asphaltènes n'est pas engagée sous forme de vanadyles porphyrines mais se trouve liée à des hétéro-atomes tels que l'oxygène, le soufre ou l'azote, soit sous forme de complexes de structure hypothétique [5], soit par inclusion au sein de structures polymériques appelées "micelles" [6].

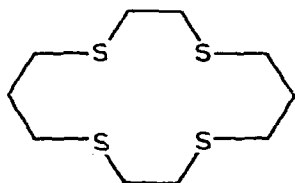
Dans ce contexte, notre objectif a été de synthétiser et de caractériser des modèles sulfurés susceptibles de complexer soit le nickel soit le vanadium. Plusieurs résultats publiés ont guidé notre approche du problème:

- (a) les composés sulfurés présents dans les asphaltènes seraient pour 40% de nature non thiophénique (thioethers, disulfures) et pour plus de 50% de nature thiophénique polycondensée [7];
- (b) les bruts à teneur élevée en vanadium sont plus particulièrement riches en soufre tandis que ceux à teneur élevée en nickel le sont en azote [8,9];
- (c) à l'heure actuelle peu de complexes soufre-vanadium sont connus. Ils ont une structure soit pyramidale [10] soit trigonale prismatique [11];
- (d) par contre de nombreux thioethers macrocycliques complexant le nickel ont été étudiés et constituent par conséquent d'excellents modèles [12].

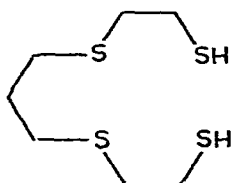
Parmi ces derniers, le tetrathia-1,4,8,11 cyclotetradécane (TTP) (I) a été choisi comme composé de référence. Malheureusement, si ce ligande complexe aisément le nickel, le cobalt, le cuivre et le rhodium [13,14], il s'est avéré, malgré de nombreux essais, inapte à complexer le vanadium sous quelque degré d'oxydation que ce soit [15]. Par contre en faisant agir sur le tetrathia-1,4,8,11 undécane (II), soit le tetrafluoroborate de nickel, soit l'ethylate de vanadyle, on obtient dans le premier cas un complexe rouge brique, dans le deuxième cas un complexe gris vert très sensible à l'air [15]. L'investigation structurale de ce dernier est en cours [16].

Nous avons étendu notre étude à des ligandes de ce type comportant soit un noyau aromatique (type III), soit des chaînes aliphatiques relativement longues (type IV) de façon à approcher le plus possible le taux d'un atome de soufre pour une masse moléculaire voisine de 500. Ce rapport a été défini à partir des mesures de la masse moléculaire et de la concentration en soufre des diverses fractions obtenues par chromatographie par perméation de gel des asphaltènes [17].

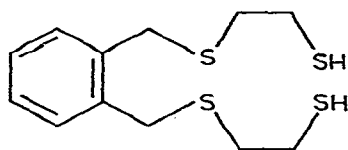
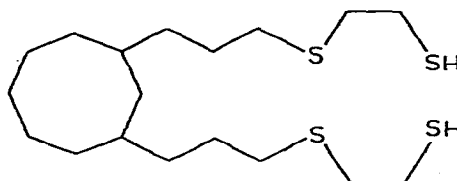
Dans ce travail, nous caractérisons plus particulièrement par ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) les complexes du nickel obtenus à partir des ligandes I-IV. Les résultats obtenus complètent ceux de l'analyse centésimale et de l'étude en micro-sonde à impact-laser LAMMA (laser microprobe mass analysis) [18,19]. Cette dernière technique s'est révélée particulièrement adaptée à l'étude des composés organo-métalliques [20].



(I) (L_1)



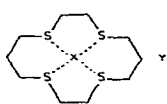
(II) (L_2)

(III) (L_3)(IV) (L_4)

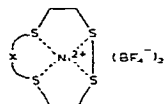
Résultats

Les complexes de nickel obtenus par action du tétrafluoroborate de nickel sur les ligandes II–IV sont tous de couleur rouge-orangé foncé et solubles dans le nitrométhane. Leurs spectres UV-visible présentent dans tous les cas une bande de faible intensité à 490–500 nm. (ϵ 2300 $\pm$ 150) et une bande plus intense à 408–420 nm (ϵ 4300 pour VIII et ϵ 5550 pour IX). Ils ressemblent donc à celui de Ni(TTP)(BF₄)₂ (V). La différence réside dans la valeur et l'inversion du coefficient d'extinction moléculaire des deux bandes citées (493 nm (ϵ 265) et 416 nm (ϵ 100) pour V). Ils sont typiques de complexes de nickel(II) à bas spin de la structure plan carré [14] de V, cette dernière ayant été déterminée par cristallographie [22]. Les spectres IR sont également très similaires à celui de V où l'on retrouve en particulier les bandes d'absorption caractéristiques de BF₄, elles mêmes compatibles avec une stéréochimie plan carré [14].

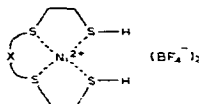
Les résultats de l'analyse centésimale (Tableau 1) ne sont pas en accord avec une structure comportant un ligande II–IV pour un atome de nickel (type VI ou VII). Par contre dans les trois cas, ils correspondent à un rapport de deux ligandes pour trois atomes de nickel (type VIII) en tenant compte, comme pour V, de la présence de deux contre-ions BF₄[–]. Des structures d'un type similaire (XI) ont d'ailleurs été mentionnées par Busch [23,24]. Par ailleurs nous avons pu faire réagir le complexe VIII avec l' α,α -dibromo-*o*-xylène dans le nitrométhane et obtenir aussi après hydrolyse le benzo-13,14 tétrathiacyclopentadécane (XIV) [14]. Une telle réaction, très similaire à celle mentionnée par Busch [12], montre qu'il n'y a pas de liaison S–S entre les deux ligandes constitutifs des VIII (ou de IX et de X) et permet d'exclure les structures de type VI. Les spectres de masse par impact d'électrons (à 12 eV et à 70 eV) n'ont pas permis d'évaluer la masse moléculaire des complexes (absence de pic parent). En effet, afin de pouvoir observer un spectre, il a fallu élever la température de la chambre d'ionisation jusqu'à 200°C. A cette température, les complexes ont du se dissocier. De fait, on observe dans chaque spectre le pic parent des ligandes dont ils sont issus (L^+ pour V, ($L_2 - 2H$)⁺ pour VIII, ($L_3 - 2H^+$) pour IX, et



(V), $x = Ni^{2+}$, $y = 2 BF_4^-$;
 (VIII), $x = Co^{2+}$, $y = BF_4^-$;
 (IX), $x = RhCl_2^+$, $y = Cl^-$



(VII)



(IX)

TABLEAU 1
CARACTERISTIQUES ANALYTIQUES ET SPECTRALES DES COMPOSES V, VIII, IX ET X

Produit	Formule	Analyse: (Tr. (calc.) (%))		M^a	M^b	Spectres de masse (Impact electr.) 12 eV (m/e)	LAMMA (m/e)	UV (nm)	IR (cm ⁻¹)
		C	H						
V	<chem>C10H20NiB2F8</chem>	24.08	3.88	326.7	500.34	263 (L ₁) ⁺	326 M ⁺⁺	493	1430
		(23.98)	(4.02)			134 106			1300 1050
VIII	<chem>C14H28S8Ni3B2F8</chem>	20.70	3.56	628.1	801.72	226 (L ₂ - 2 H) ⁺	626 M ⁺⁺	494	1430
		(20.96)	(3.52)			134 106		408	1412 1283 1050
IX	<chem>C7H16S4NiB2F8</chem>	(18.36)	(3.05)	762.1	927.72	282 (L ₃ - 2 H) ⁺		508	1420
		31.03	3.49			196 134 135		412	1280 1050
	<chem>C24H32S8Ni3B2F8</chem> <chem>C12H16S4NiB2F8</chem>	(31.09) (27.67)	(3.45) (3.07)	936	1109.62	378 (L ₄ - 2 H) ⁺			539 529
		38.60	6.60					500	1445
X	<chem>C36H72S8Ni3B2F8</chem> <chem>C18H36S4NiB2F8</chem>	(38.91) (35.27)	(6.53) (5.87)					419	1412
									1280 1050 539 526

^a $M' = M - 2 BF_4$.

^b Les résultats de la détermination des masses moléculaires par osmométrie ne sont pas concluants. Ils dépendent de la concentration de la solution analysée (Pour V: $M = 230$ avec $c = 3.59 \times 10^{-3}$ mol/l, $M = 268$ avec $c = 2 \times 10^{-2}$ mol/l). Les valeurs reportées ici sont des valeurs théoriques.

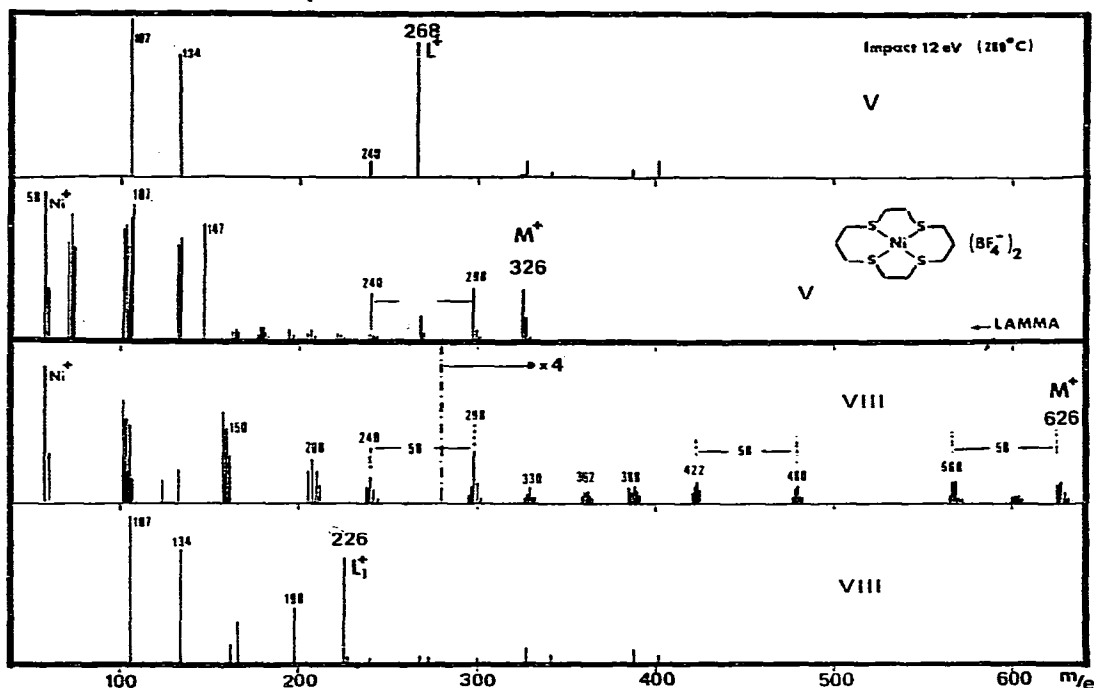


Fig. 1. Spectres de masse (impact électronique 12 eV, 200°C) et spectres de masse LAMMA (λ 266 nm; 15 ns; 3% de l'énergie totale) de Ni · TTP (V) et de VIII.

$(L_4 - 2H)^+$ pour X) ainsi que les pics de fragmentation caractéristiques de ces mêmes ligandes.

Par contre l'utilisation d'une toute nouvelle technique de spectrométrie de masse (LAMMA, spectromètre de masse à temps de vol couplé à une micro-sonde à impact laser) a permis d'obtenir dans ce domaine des résultats satisfaisants. Cette méthode s'est révélée particulièrement adaptée pour enregistrer les spectres de masse de complexes de coordination ou de systèmes organo-metalliques, soit difficilement vaporisables, soit facilement décomposables thermiquement [20].

Dans le cas présent, les spectres LAMMA de $NiTTP(BF_4)_2$ (V), $CoTTP(BF_4)_2$ (XII) et $(Rh(TTP)Cl_2)$ (XIII) comportent un pic parent correspondant à la partie du complexe chargée positivement (M^{++} dans le Tableau 1). Si l'intensité du faisceau laser est augmentée, seuls les ions du métal de transition (Ni^+ , Co^+ et Rh^+) sont observés. Le contre ion BF_4^- (ou Cl^-) est pour sa part mis en évidence lors de l'enregistrement des fragments ionisés négatifs. (Les plaques de focalisation du spectromètre de masse à temps de vol changent alors de polarité). Un pic parent à m/e 626 (plus les satellites dus à la présence des trois atomes de nickel, lequel comporte deux isotopes 58 (74%) et 60 (26%)), est observé dans le cas de $Ni(NiTTP)_2(BF_4)_2$ (VIII) (Fig. 1). Par contre les spectres LAMMA de IX et X ne présentent pas de pics parents correspondants à leur structure. Cela est vraisemblablement dû au fait que ces systèmes, de poids moléculaire plus élevé, soient plus sensibles à la fragmentation au sein du micro-plasma. Les essais effectués en diminuant l'intensité du faisceau laser se sont soldés par des échecs, car

dans ce cas, l'émission d'ions du micro-plasma est trop faible pour être amplifiée correctement et enregistrée de façon significative. Ces éléments sont en faveur d'un édifice structurale comportant trois atomes de nickel pour deux ligandes (structure du type VIII). On ne peut cependant exclure dans l'état actuel de notre étude d'autres édifices (études cristallographiques et par EXAFS (extended X-ray absorption Fine structure spectroscopy)).

Resultats ESCA

(a) Ligandes libres TTP—TTU

La Fig. 2 montre que le multiplet $S(2p_{1/2} - 2p_{3/2})$ semble mieux résolu dans le cas du TTP que dans le cas du TTU. Ceci provient du fait que la largeur à mi-hauteur de la raie $S2p_{3/2}$ du TTP est plus faible (1.3 eV) que celle du TTU (1.45 eV). Dans ce dernier cas, la largeur un peu plus importante est probablement due à la présence de deux types de soufre légèrement différents dans la molécule. Cependant, la précision obtenue par ESCA est insuffisante pour pouvoir résoudre ces pics. Nous ne prendrons donc qu'une position moyenne.

(b) Pic $S2p$ dans les complexes

La Fig. 2 présente les spectres $S2p$ obtenus pour les différents complexes. Deux familles apparaissent:

Les complexes avec le ligande TTP où il n'apparaît qu'un seul type de soufre,

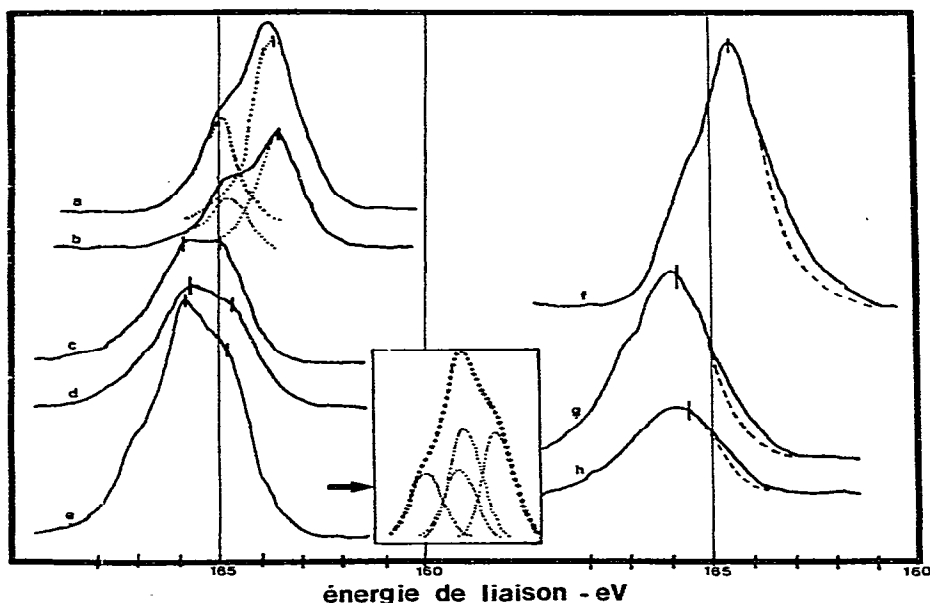


Fig. 2. Spectres ESCA de la raie $S2p_{1/2,3/2}$ de quelques ligandes libres et des complexes du nickel, cobalt et rhodium (a) TTU (II); (b) TTP (I); (c) X; (d) IX; (e) VIII.

Dans l'encadré la courbe déconvoluée, qui montre la présence de deux types de soufre différents, est présentée. Pour obtenir cette déconvolution, nous avons imposé un écart constant (1.3 eV) entre les deux composantes du doublet $2p_{1/2} - 2p_{3/2}$. (f) RhTTP (XIII); (g) NiTTP (V); (h) CoTTP (XII).

Les spectres f et g présentent un élargissement probablement dû à la présence d'un peu de ligande libre en excès.

TABLEAU 2

ENERGIE DE LIAISON (eV) DES DIFFERENTS COMPOSES ANALYSES

Composé	C_{1s}^a	$S2p_{3/2}$	$Ni2p_{3/2}$ + largeur à mi-hauteur	$Co2p_{3/2}$	$Rh3d_{5/2}$
TTU		163.6			
TTP		163.5			
Ni(BF ₄) ₂ · xH ₂ O			857.8 (1.7) ^b		
Ni ²⁺ (TTP), 2 BF ₄ ⁻ (V)		165.7	855.8 (1.8) ^b		
VIII	286.7 (1.5) ^b	165.7	855.4 (2.0) ^b		
		164.6			
IX	286.3 (1.9) ^b	165.6	855.3 (1.7) ^b		
		164.6			
X	286.3 (1.8) ^b	165.8	855.3 (2.2) ^b		
		164.9			
Co(BF ₄) ₂ · xH ₂ O				782.8	
Co ²⁺ (TTP), 2 BF ₄ ⁻ (XII)	286.3 (1.9) ^b	165.4		781.8	
RhCl ₂ (TTP), Cl ⁻ (XIII)		164.4			309.6 (1.7) ^b

^a Les raies sont référencées par rapport au pic de carbone de contamination situé à 285 eV. Pour certains complexes, apparaît un deuxième pic de carbone dont la position est indiquée dans le tableau. ^b Les valeurs entre parenthèses représentent la largeur des pics à mi-hauteur.

d'énergie de liaison de l'ordre de 2 eV plus important que dans le ligande libre (Tableau 2). (Dans le cas de complexes NiTTP, un peu de ligande libre TTP en léger excès vient perturber quelque peu le flanc droit du spectre.)

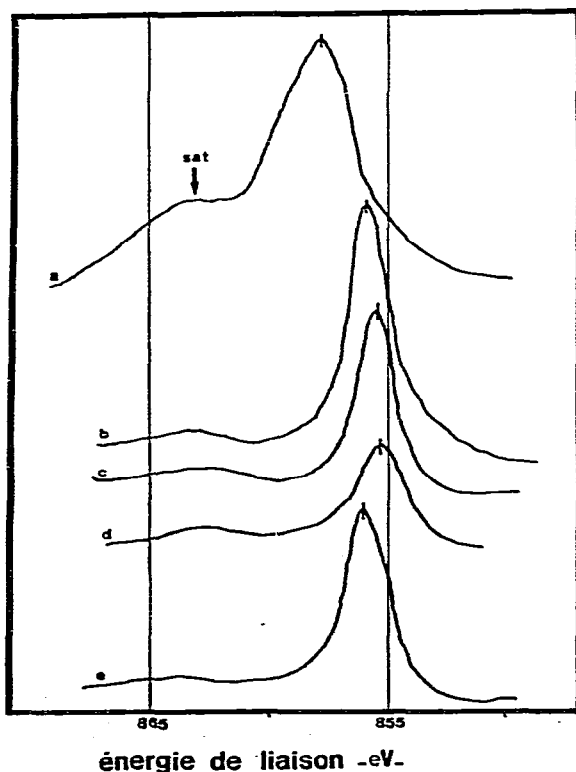
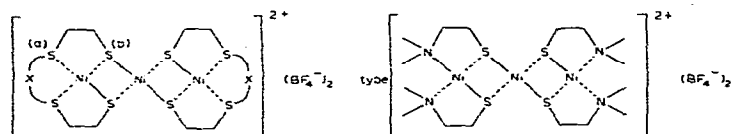


Fig. 3. Spectres ESCA de la raie $Ni2p_{3/2}$ des composés au nickel. (a) $Ni(BF_4)_2 \cdot xH_2O$. Notons la présence d'un pic satellite de type shake-up très intense; (b) VIII; (c) IX; (d) X; (e) NiTTP (V).



(VIII), $x = (\text{CH}_2)_3$; IX, $x = o-(\text{CH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$;

X, $x = (1,3-(\text{CH}_2)_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$

Les complexes avec les ligandes autres que le TTP présentent nettement deux types de soufre dont la déconvolution réalisée sur ordinateur pour $\text{Ni}(\text{NiTTU})_2(\text{BF}_4)_2$ (VIII) montre qu'ils sont d'égale intensité. Les valeurs des énergies de liaison, différentes de celles des ligandes libres témoins (TTU et TTP) sont répertoriées dans le Tableau 2.

(c) Pic du métal $\text{Ni}2p_{3/2}$ — $\text{Co}2p_{3/2}$ et $\text{Rh}3d_{5/2}$

$\text{Ni}2p_{3/2}$: La Fig. 3 montre clairement que la complexation de l'ion Ni^{2+} modifie le spectre $\text{Ni}2p_{3/2}$: d'une part, le pic satellite associé à la raie $\text{Ni}2p_{3/2}$, très intense dans le cas de $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, a considérablement diminué d'intensité et d'autre part un déplacement de l'ordre de -2 à -2.5 eV (Tableau 2) se manifeste sur le pic principal. Néanmoins cette valeur reste très supérieure à celle de $\text{Ni}2p_{3/2}$: 852.9 eV [30].

$\text{Co}2p_{3/2}$: Dans le cas du cobalt, s'il n'y a pas modification notable du pic satellite associé, il y a variation d'énergie de liaison entre la raie $\text{Co}2p_{3/2}$ du complexe et celle du sel de départ.

$\text{Rh}3d_{5/2}$: L'énergie de liaison de $\text{Rh}3d_{5/2}$ dans le complexe $(\text{RhTTPCl}_2)\text{Cl}$ (XIII) est légèrement inférieure à celle correspondante (310 eV) de RhCl_3 [28] ou de RhCl_6K_3 (310 eV) [29]. Le transfert électronique des atomes de soufre vers le métal central est inférieur à celui du soufre dans $\text{NiTTP}(\text{BF}_4)_2$ ou $\text{CoTTP}(\text{BF}_4)_2$; Ceci s'explique, dans le cas présent, par le fait que l'atome de rhodium est lié à deux atomes de chlore et que le contre ion (Cl^-) est moins polarisant.

Discussion

Complexes avec le TTP

La structure des complexes NiTTP [22], CoTTP et RhTTP est connue. Il s'agit de complexes plan carré dans lesquels le ligande TTP se comporte comme un tétradentate par ses quatre atomes de soufre qui seront donc équivalents chimiquement. C'est ce qu'on observe par ESCA pour ces complexes, il n'y a qu'un seul type de soufre. La structure plane a également des conséquences sur la levée de dégénérescence par le champ cristallin des orbitales d de l'atome central. L'ion Ni^{2+} ($3d^8$) libre ou en environnement tétraédrique, $(e)^4(t_2)^4$, sera paramagnétique. Dans un environnement plan carré $(a_1g)^2(eg)^4(b_2g)^2$, l'ion Ni^{2+} est diamagnétique. Or, il a déjà été observé de nombreuses fois [25,26] que la raie $\text{Ni}2p_{3/2}$ présente un pic satellite de type shake-up très intense et nettement séparé du pic principal lorsque l'ion Ni^{2+} est paramagnétique (complexes de structure tétraédrique par exemple). Par contre, s'il est diamagnétique, on n'observe pas de pic satellite intense. C'est ce que l'on constate dans ce présent travail (Fig. 3). On confirme donc par ESCA la structure plane du complexe NiTTP . Dans le cas du complexe CoTTP , la présence de pics satel-

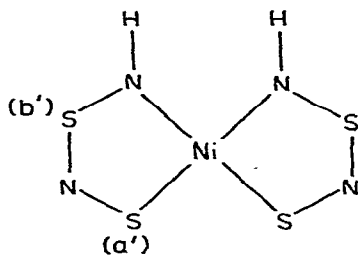
lites associés aux niveaux $\text{Co}2p_{1/2}$ et $\text{Co}2p_{3/2}$ et l'écart de 16 eV [31] caractéristique de complexes paramagnétiques entre les composantes principales du multiplet $\text{Co}2p_{1/2}$ — $\text{Co}2p_{3/2}$ démontre que le cobalt est paramagnétique. Cependant, la répartition électronique des 7 électrons d de l'ion Co^{2+} conduira à un composé paramagnétique quel que soit l'environnement. On ne peut donc conclure par ESCA à la structure plan carré.

Le soufre du TTP, par complexation devient notablement positif puisque l'énergie de liaison $\text{S}2p_{3/2}$ est assez élevée dans les complexes. Il en est de même pour le carbone. Il y a donc un transfert électronique très net de l'ensemble du ligande vers l'ion nickel ou cobalt central qui lui se trouve beaucoup moins chargé positivement qu'il ne l'était dans le composé de départ $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ ou $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$. C'est probablement la présence d'un contre anion très électronégatif (BF_4^-) qui favorise cette polarisation des liaisons soufre—nickel et soufre—cobalt.

Complexes du nickel avec les autres ligandes

L'ESCA montre que l'ion nickel est réellement complexé, mais la complexation conduit à deux types de soufre chimiquement différents. Ceci complète les résultats de l'analyse centésimale et de la spectrométrie LAMMA (pour VIII). En effet dans de telles structures, on remarque que sur les huit atomes de soufre présents, quatre sont liés à deux atomes de nickel S_b et quatre autres ne sont liés qu'à un seul atome de nickel S_a .

Les atomes de type S_a ont un environnement semblable à ceux des atomes de soufre du complexe NiTTP . On peut donc raisonnablement penser que l'énergie de liaison la plus élevée correspond aux soufres de type a. Les atomes de soufre de type b, d'énergie de liaison de 1 eV plus faible que ceux du type a, sont donc moins chargés positivement; ceci implique que le ligande a perdu par complexation ses deux atomes d'hydrogène de la fonction thiol. La liaison S_b —Ni est donc plus fortement polarisée que la liaison S_a —Ni. Dans le complexe XII [27] on retrouve également deux énergies de liaison pour le soufre: 164.8 eV pour S_b , et 162.4 eV pour S_a' . Dans ce complexe la liaison S_a' —Ni est encore plus polarisée puisque S_a' est chargé négativement (E_{S}^0 164 eV). Par contre le Ni (854.3 eV) est moins chargé positivement, ce qui doit être dû au caractère plus fortement donneur des atomes d'azote.



(XII)

Par ailleurs, on peut, grâce au calcul du rapport R entre l'intensité du signal $\text{S}2p$ et celle du signal $\text{Ni}2p_{3/2}$ confirmer les résultats de l'analyse en LAMMA. En effet, pour NiTTP (V), ce rapport est égal à $R_{\text{TTP}} = 4.2$ (moyenne de deux analyses). Pour les complexes au nickel on a respectivement 3.1 (VIII), 2.5 (IX) et 3.2

(X), soit une valeur moyenne R' de 2.95. Or, la valeur de $R_{TTP/R'} = 4.2/2.95 \neq 1.42$ est proche du rapport des stoechiométries (4/1)/(8/3) soit 1.5. Notons cependant que la précision ESCA est insuffisante pour déterminer, à priori, la stoechiométrie de complexes mal connus.

Partie expérimentale

(A) Composés utilisés

(a) *Ligandes*. Le tétrathia-1,4,8,11 undécane (TTU) (II) et le tétrathia-1,4,8,11 cyclotétradécane (TTP) (I) ont été synthétisés selon [14].

Le benzo-6,7 tétrathia-1,4,9,12 dodécane (TTX) (III) a été obtenu par action de l' α,α -dithio-*o*-xylène sur le chloro-2 éthanol dans l'éthanolate de sodium. Le diol ainsi obtenu, est traité sous reflux par la thiourée en milieu HCl conc. On isole III avec 70% de rendement ($\nu(\text{SH})$ 2517 cm^{-1} ; RMN (δ , ppm): s 7.21 (4 H); s 3.89 (4 H); m 2.66 ± 0.15 (8 H); t 1.64 (2 H) échangeable avec D_2O). Son sel de sodium, condensé avec le dibromo-1,3 propane, conduit au benzo-13,14 tétrathia-1,4,8,11 cyclopentadécane [14].

Le bis(dithio-1,4 *n*-heptyl)-1,3 cyclooctane (IV) a été synthétisé à partir du dicarbométhoxy-2,8 tétrahydro-4,5,6,10 cyclooctane [2,1-*b*: 6,7-*b'*] dithiophène [21]. 12.5 g de ce dernier ont été traités par 200 g de nickel de Raney en petite portion dans l'éthanol. Le bis(carbométhoxypropyl)-1,3 cyclooctane ainsi obtenu (rdt. 80%) est réduit par LiAlH_4 (rdt. 90%). Le dialcool résultant est bromé par PBr_3 dans l'éther anhydre en présence de quelques gouttes de pyridine à -5°C (rdt. 80%). Le dibromure obtenu ($M^+ m/e$ 352) est chauffé à reflux sous azote (4 h) dans une solution alcoolique de thiourée (7 g). L'alcool est évaporé, le résidu est chauffé sous azote dans une solution de soude (38.5 g pour 300 ml d'eau). Après acidification, extraction à l'éther et évaporation de ce dernier, on isole le bis(thio-4 *n*-butyl)-1,3 cyclooctane avec 70% de rendement (Analyse: Tr.: C, 64.63, H, 10.63. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{S}_2$ calc.: C, 64.58, H, 10.76%. $\bar{\nu}(\text{SH})$ 2520 cm^{-1} ; $M^+ m/e$ 260)). Ce dernier (11 g) est condensé sous reflux (16 h) en atmosphère d'azote à 7 g de chloro-2 éthanol dans une solution d'alcoolate de sodium préparée par dissolution de 2 g de sodium dans 200 ml d'alcool absolu. Après filtration et évaporation de l'alcool, le bis(thio-3 ol-1 *n*-hexyl)-1,3 cyclooctane est isolé sous forme d'une huile visqueuse (Eb. $215^\circ\text{C}/0.2$ mmHg. Analyse: Tr.: C, 61.50; H, 10.48. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{S}_2$ calc.: C, 61.50; H, 10.48%. $\bar{\nu}(\text{OH})$ 3300 cm^{-1} ; RMN (δ , ppm): s 4.1 (2 H) (échange avec D_2O), t 3.65 (4 H), q 2.6 (8 H), mult 0.9–2.1 (22 H)). Après traitement du diol par la thiourée (vide infra) on isole IV sous forme d'une huile jaune pâle très oxydable ($\bar{\nu}(\text{SH})$ 2521 cm^{-1} , $M^+ m/e$ 380; RMN (δ ppm): t 1.25 (2 H) (échange avec D_2O), mult 2.6 ± 0.2 (12 H); mult 1.5 ppm ± 0.5 (22 H)).

(b) *Synthèse des composés organométalliques*. Les complexes du nickel I–IV ont été synthétisés selon le mode opératoire décrit par Rosen et Busch [14], tandis que $\text{CoTTP}(\text{BF}_4)_2$ et $\text{RhTTPCl}_2\text{Cl}$ ont obtenus selon la technique de Travise et Busch [13].

0.25 g de $\text{Ni}(\text{TTU})(\text{BF}_4)_2$ II dissous dans 20 ml de nitrométhane sont chauffés 2 h sous reflux en présence 0.14 g d' α,α -dibromo-*o*-xylène. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est traité par un mélange méthanol/eau

(1/1), l'agitation étant maintenue 1 h jusqu'à ce qu'il y ait décoloration complète. Les cristaux blancs surnageants sont filtrés et recristallisés. Ils consistent en 50 mg de benzo-13,14 tétrathiacyclopentadécane (M^+ : m/e 330; RMN (CDCl_3) (δ , ppm): s 7.22 (4 H); s 3.92 (4 H); t 2.66 (12 H) et quint 1.88 (2 H). F. 92°C (Lit. [14] F. 86°C)).

(B) Analyse par ESCA

Le spectromètre utilisé (A.E.I. ES 200 B) est équipé d'une anticathode magnésium. Le vide, dans la chambre échantillons, est de l'ordre de 5×10^{-8} Torr lors de l'analyse. Pour les échantillons en poudre, pressés sur feuille d'indium, l'analyse est faite à température ambiante. Le ligande libre TTU, liquide à température ambiante, est gelé sous azote à -60°C , puis introduit dans le spectromètre. Pour tous les échantillons étudiés, aucun changement notable, au cours du temps, des pics caractéristiques n'a été observé: ceci signifie sans aucun doute qu'il n'y a pas décomposition des complexes dans les conditions de l'analyse ESCA. Toutes les énergies de liaison sont référencées par rapport au carbone de contamination dont l'énergie de liaison est égale à 285 eV. Le pic de carbone des ligandes libres se confond avec le pic de contamination, contrairement au cas des complexes de nickel et cobalt pour lesquels on détecte deux pics nettement séparés: le pic de contamination est cependant d'intensité toujours plus faible. Dans le cas où le contre anion BF_4^- est présent, on peut prendre également le pic bien défini F_{1s} comme référence car l'on constate qu'il y a un écart constant (401.3 eV) entre C_{1s} de contamination et F_{1s} .

(C) Analyse par LAMMA

La micro-sonde utilisée (LAMMA 500, Leybold-Heraeus) comporte comme source excitatrice un laser de puissance Neodym-YAG avec tripleur et quadrupleur de fréquence commuté par Q switch (3 mJ après le quadrupleur de fréquence, durée de l'impulsion: 15 ns). Le faisceau laser est focalisé au niveau de l'échantillon par un microscope Leitz avec objectifs interchangeables transparents aux UV. Les ions formés (+ ou -) au niveau du micro-plasma créé sont analysés par un spectromètre de masse à temps de vol de résolution 750 pour la masse 100. Le potentiel d'extraction varie continuellement de 1-5 kV. Les échantillons en poudre très fine sont placés sur une grille de microscope électronique laquelle est adaptée sur le porte échantillon. Le vide est de l'ordre de 5×10^{-7} Torr. Le faisceau laser (266 nm) est convenablement filtré (60% de mJ).

(D) Autres analyses

Les analyses centésimales (C, H, N) ont été effectuées sur l'analyseur Carlo-Erba 1106. Les spectres IR ont été enregistrés à partir de pastilles en KBr sur le spectroscopie Perkin-Elmer IR 457. Les spectres d'absorption électronique ont été obtenus avec le spectromètre Beckmann DBG7, les spectres RMN sur le spectromètre Perkin-Elmer R 12 et les spectres de masse sur le spectromètre de masse LKB 2091 de l'Université de Nancy I.

Conclusion

L'utilisation conjointe de deux méthodes spectroscopiques modernes (ESCA et LAMMA) est particulièrement adaptée pour caractériser les complexes obtenus.

nus par action de thioéthers macrocycliques "ouverts" sur des sels de métaux de transition. La technique LAMMA permet d'obtenir les spectres de substances difficilement analysable par les autres méthodes de spectrométrie de masse étant donné leurs caractéristiques physiques particulières: instabilité thermique, non volatilité, insolubilité. Par ailleurs la mesure des déplacements chimiques des métaux de transition de complexes organométalliques permettra d'évaluer par comparaison le degré de complexation des métaux de transition lorsqu'ils sont inclus dans des structures plus complexes telles que celles des asphaltènes.

Remerciements

Les auteurs remercient très vivement le Dr. Wechsung et le Dr. Heine de la Société Leybold-Heraeus (Cologne RFA) pour l'aide et toutes les facilités qu'ils nous ont offertes pour l'enregistrement des spectres LAMMA.

Bibliographie

- 1 (a) V. Berti, A.M. Ilardi et M. Nuzzi, *Riv. Comb.*, 22 (1968) 78; (b) C. Costantinides et C. Arich, 6th World Petr. Congr., 1963, sec. V, paper 11, p. 65.
- 2 (a) E.W. Baker, T.F. Yen, J.P. Dickie, R.E. Rhodes et L.F. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3631; (b) F.F. Dickson et L. Petrakis, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2850. (c) R.V. Helm et J.C. Petersen, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 1100.
- 3 (a) F.E. Dickson et L. Petrakis, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 1129; (b) F.E. Dickson, C.J. Kunesch, E.L. McGinnis et L. Petrakis, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 978.
- 4 (a) E.W. Baker, T.F. Yen, J.P. Dickie, R.E. Rhodes et L.F. Clark, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3631; (b) J.R. Morandi et H.B. Jensen, *J. Chem. Eng. Data*, 11 (1966) 81.
- 5 T.F. Yen, *The Role of Trace Metal in Petroleum*, Ann Arbor Science, 1975.
- 6 J.P. Dickie et T.F. Yen, *Anal. Chem.*, 39 (1967) 1847.
- 7 T. Ignasiak, A.V. Kemp, Jones et O.P. Strausz, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 312.
- 8 J.M. Sugihara, Tomio Okaka et J.F. Branthaver, *J. Chem. Eng. Data*, 2 (1965) 190.
- 9 J.M. Sugihara, J.F. Branthaver, G.Y. Wu et C. Weatherbee, *Amer. Chem. Soc. Division of Petrol Chem.*, Preprints 15 (no. 2), 1970.
- 10 B.J. McCormick, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1965.
- 11 R. Eisenberg et H.B. Gray, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1844.
- 12 (a) L.F. Lyndoy et D.H. Busch, *Rep. Inorg. React.*, 6 (1971) 1; (b) P.H. Busch, *Helv. Chim. Acta*, Fas. A, Werner, (1967) 174.
- 13 K. Travis et D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2591.
- 14 W. Rosen et D.H. Busch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4694.
- 15 ATP: "Epargne d'Energie et Opérations Chimiques Industrielles", no. 2331, 1978.
- 16 J.F. Muller, J.M. Magar, D. Cagniant, J. Grimblot et J.P. Bonnelle, *J. Organometal. Chem.*, à paraître.
- 17 J.M. Mouchot, Thèse Ingénieur CNAM, Metz, 1978.
- 18 R. Wechsung, F. Hillenkamp, R. Kaufmann, R. Nitsche et H. Vogt, *Scanning Electron Microscopy Vol. 1* (1978) 611.
- 19 R. Kaufmann, F. Hillenkamp et R. Wechsung, *European Spectroscopy News*, 20 (1978).
- 20 J.F. Muller, *Tétrahedron Lett.*, à paraître.
- 21 J.M. Magar, J.F. Muller et D. Cagniant, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 286 (1978) 241.
- 22 P.H. Davis, L.K. White et R.L. Belford, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1753.
- 23 D.C. Jicha et D.H. Busch, *Inorg. Chem.*, 4 (1962) 872.
- 24 D.H. Busch, D.C. Jicha, M.C. Thompson, J.W. Wrathall et E. Blinn, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1974)) 3642.
- 25 J.L. Matienzo, L.I. Yin, S.O. Grim et W.E. Swartz, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2762.
- 26 C.A. Tolman, W.M. Riggs, W.J. Linn, C.M. King et R.C. Wendt, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2770.
- 27 M. Bossa, C. Furlani, G. Mattogno et E. Paparazzo, *Inorg. Chim. Acta*, 27 (1978) L117.
- 28 J.P. Contour, G. Mouvier, M. Hoogewys et C. Leclerc, *J. Catalysis*, 48 (1977) 217.
- 29 V.I. Nefedov, E.F. Shubochkina, J.S. Kolomnikov, I.B. Baranovskii, V.P. Kukolev, M.A. Golubnichaya, L.K. Shubochkin, M.A. Porai-Koshits et M.E. Vol'pin, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 18 (1973) 444.
- 30 K.S. Kim et N. Winograd, *Surface Sci.*, 43 (1974) 625.
- 31 (a) D.C. Frost, C.A. McDowell et F.S. Woolsey, *Mol. Phys.*, 27 (1974) 1473; (b) Y. Okamoto, H. Nakano, T. Imanaka et S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 48 (1975) 1163.