



HAL
open science

Etude de l'environnement du vanadium dans les fractions lourdes du pétrole

Christine Berthé

► **To cite this version:**

Christine Berthé. Etude de l'environnement du vanadium dans les fractions lourdes du pétrole. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1983. Français. NNT : 1983METZ008S . tel-01775656

HAL Id: tel-01775656

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775656>

Submitted on 24 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

présentée

A L'U.E.R. "SCIENCES EXACTES ET NATURELLES"

DE L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE SPECIALITE (III Cycle)

Mention Chimie Moléculaire

par

Christine BERTHÉ

Maître ès Sciences

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1983 016S
Cote	S1M3 83/8
Loc	Magasin



ETUDE DE L'ENVIRONNEMENT DU VANADIUM DANS LES FRACTIONS LOURDES DU PETROLE

Soutenue le 10 octobre 1983 devant la Commission d'Examen

Président : Mme D. CAGNIANT, Professeur à l'Université de METZ.

Examineurs : M. J.J. BASSELIER, Professeur à l'Université
Pierre et Marie Curie de PARIS

M. J.P. BONNELLE, Professeur à l'Université
des Sciences et Techniques de LILLE

M. J. GOULON, Maître de Recherche au C.N.R.S.

M. J.F. MULLER, Professeur à l'Université de METZ

M. B. NEFF, Ingénieur de Recherche, Société ELF

A VOUS...

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Carbochimie et Synthèse Organique de Madame le Professeur CAGNIANT que j'admire pour avoir su concilier sa vie de femme et de chercheur. Qu'elle trouve ici mes remerciements pour m'avoir permis de vivre cette expérience dans son Laboratoire.

Que mon Directeur de thèse, Monsieur J.F. MULLER, Professeur à l'UNIVERSITE de METZ, reçoive l'expression de ma profonde gratitude pour les nombreuses heures qu'il a su consacrer à ce travail.

Cette thèse a pu être réalisée grâce à l'aide financière de la Société ELF. A cette occasion, je remercie Messieurs ESCALIER et NEFF, Ingénieurs de Recherche de la Société ELF, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux au cours de nos réunions.

Je suis heureuse de remercier Monsieur J.P. BONNELLE, Professeur à l'UNIVERSITE de LILLE et Monsieur J. GRIMBLot, Maître Assistant à l'UNIVERSITE de LILLE, pour leur amicale et fructueuse collaboration ainsi que pour leur accueil chaleureux au sein de leur Laboratoire.

Que Monsieur J. GOULON, Maître de Recherche au C.N.R.S. soit vivement remercié pour l'analyse et l'interprétation des spectres EXAFS de nos produits, ainsi que l'équipe de recherche de l'accélérateur linéaire d'ORSAY (L.U.R.E.) qui ont permis cette réalisation.

Que Monsieur BASSELIER, Professeur à l'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE de PARIS, daigne accepter mes sincères remerciements pour m'avoir fait l'honneur de participer au Jury de cette thèse.

Que Monsieur GUILARD, Professeur à l'UNIVERSITE de DIJON, trouve ici mes remerciements pour sa collaboration.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur G. KRIER, Technicien du Service LAMMA, pour sa gentillesse et les services qu'il m'a rendus avec une constante bonne humeur.

Il m'est agréable de remercier Monsieur L. GENGEMBRE, Ingénieur C.N.R.S., qui s'est chargé de l'analyse ESCA de nos échantillons.

Je suis très reconnaissante à Mesdames A. CAPELLE, R. HUMBERT, B. DOMINIAK, pour avoir accepté de frapper cette thèse.

A ces remerciements, j'associe Monsieur J.F. TONNELIER pour sa collaboration technique ; Madame V. PODDIG, Technicienne du Service de micro-analyse de METZ, ainsi que le personnel du Laboratoire d'Analyse des charbons de MARIENAU.

Je ne saurais oublier tous les membres du Laboratoire, chercheurs, personnels techniques et administratifs avec qui j'ai partagé tout au long de ces années, les joies et les découragements que procure la recherche. Qu'ils soient assurés de ma sympathie.

PLAN DE TRAVAIL

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
PREAMBULE	- 3 -
 <u>PARTIE A</u> : ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE LAMMA, ESCA, EXAFS DE CERTAINS COMPLEXES DE VANADIUM ET DE NICKEL.	
 - Introduction	 - 7 -
 I Description des méthodes spectroscopiques utilisées.	 - 10 -
 II Complexes de la bipyridine.	 - 29 -
 III Complexes de l'hydroxyquinoline.	 - 4 -
 IV Complexes de la thénoyltrifluoroacétone et de la thiothénoyltrifluoroacétone.	 - 59 -
 - Conclusion.	 - 90 -
 Annexes	 - 92 -

PARTIE B : INCLUSION DE CERTAINS COMPLEXES DANS LES
ASPHALTÈNES ET ETUDE DES VARIATIONS SPECTRALES.

	<u>Pages</u>
- Introduction	- 103 -
<u>I Caractérisation des asphaltènes</u>	
1) asphaltènes Cabimas et Aramco	- 108 -
2) extraction de l'asphalte Boscan	- 110 -
3) dosage des porphyrines.	- 119 -
<u>II Caractérisation spectroscopique</u>	
1) analyse des fractions lourdes par spectrométrie de masse à impact laser : <u>Lamma</u>	- 128 -
2) analyse des asphaltènes et Maltènes par spectroscopie photoélectronique <u>ESCA</u>	- 135 -
3) spectres <u>EXAFS</u>	- 147 -
<u>III Inclusions</u>	
1) inclusions CH_2Cl_2	- 160 -
2) inclusions dans alcool	- 181 -
CONCLUSION GENERALE.	- 189 -
ANNEXES	- 193 -
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	- 206 -

PREAMBULE

Les asphaltènes sont les résidus lourds du pétrole, obtenus selon la norme AFNOR, par précipitation des asphaltes par le n-heptane. De nombreuses études ont été entreprises pour cerner la structure de ces composés et nous rappellerons brièvement quelques résultats essentiels (2),(77).

La fraction asphalténique contient la majeure partie des métaux tels que le nickel et le vanadium, lesquels seraient chelatés. Ces complexes sont insérés dans un système bidimensionnel composé de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques formant des feuillets. Ces derniers sont liés dans des mailles structurales qui peuvent s'associer pour former des édifices micellaires (5).

Le nickel et le vanadium sont à la fois des poisons de catalyseurs et des agents de corrosion lors du traitement ou de l'utilisation des fractions lourdes du pétrole. C'est pourquoi il est nécessaire de connaître leur environnement au sein des asphaltènes afin d'améliorer les procédés d'extraction.

Ces métaux sont, en partie, chelatés par l'azote de molécules hétérocycliques de haute masse, pour former des complexes très connus que l'on appelle des porphyrines. Le nickel et le vanadium non porphyriniques pourraient être liés à d'autres hétéroatomes (S,O) pour former

des complexes dont la structure n'est pas vraiment définie à l'heure actuelle. Contrairement aux pétroporphyrines, ils n'ont pas encore été isolés, et c'est pourquoi nous nous y intéressons plus particulièrement.⁽¹⁾

Nous avons tenté une approche de ce problème en synthétisant des complexes non porphyriniques simples. Nous les avons inclus dans certains asphaltènes en suivant les variations de leurs spectres Lamma, Esca, Exafs, ces techniques spectroscopiques modernes étant parfaitement adaptées à la caractérisation de l'état solide.

* * *

PARTIE A :

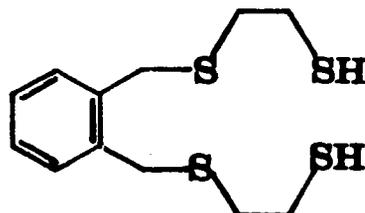
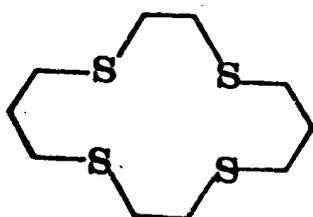
ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE LAMMA, ESCA, EXAFS
DE CERTAINS COMPLEXES DE VANADIUM ET DE NICKEL

INTRODUCTION

CHOIX DES LIGANDS

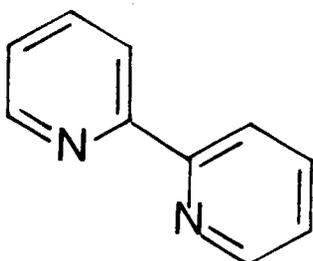
Pour choisir les ligands de nos complexes nous avons essayé de reproduire, en les simplifiant, les types de complexes non-porphyriniques supposés ⁽²⁾ présents dans les pétroles. Pour cela, il nous fallait des molécules avec des hétéroatomes (N,O,S) et des cycles aromatiques, si possible hétérocycliques.

C'est dans cette optique que J.M. MAGAR ^{(3), (4)}, dans notre laboratoire, a synthétisé les ligands tétrasulfurés suivants :



Nous avons cherché d'autres combinaisons d'hétéroatomes :
(N,N)₂ ; (N,O)₂ ; (O,O)₂ ; (O,S)₂ ; parmi les ligands connus pour leurs complexes de nickel et de vanadium tels que :

- 2,2' - bipyridine (N,N)₂



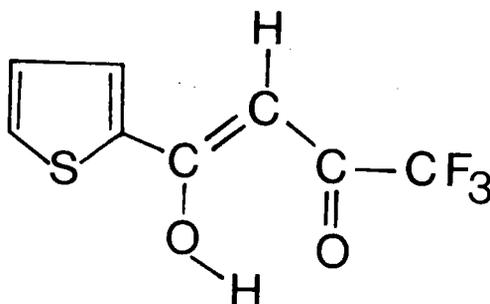
(I)

- 8 - hydroxyquinoline (N,O)₂



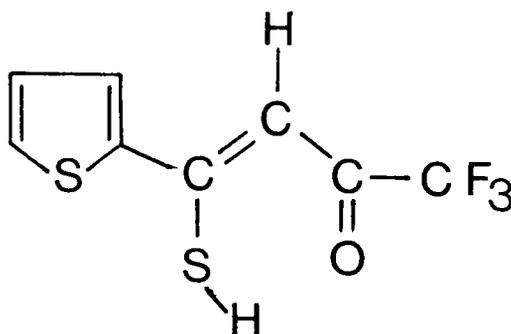
(II)

- thényltrifluoroacétone (O,O)₂



(III)

- thiothényltrifluoroacétone (O,S)₂



(IV)

Ces deux derniers sont particulièrement intéressants du fait de la présence d'atomes de fluor qui nous serviront de "traceurs" dans l'analyse spectrale Lamma et Esca de ces produits.

* * *

AI DESCRIPTION DES METHODES SPECTROSCOPIQUES

	<u>Pages</u>
1) LAMMA	- 10 -
a) instrumentation	- 11 -
b) données analytiques	- 13 -
c) applications	- 14 -
2) ESCA	
a) principe de base de l'ESCA	- 17 -
b) appareillage	- 18 -
c) interprétation spectrale	- 19 -
3) EXAFS	
a) généralités	- 22 -
b) spectroscopie EXAFS	- 22 -
c) données analytiques	- 24 -
d) exemple d'application : spectre de l'octaéthylporphyrine de Vanadyl.	- 26 -

Nous avons choisi ces différentes techniques d'analyse spectroscopique, d'une part parce qu'elles sont relativement nouvelles et d'autre part parce qu'elles présentent l'avantage de pouvoir étudier des échantillons solides ou visqueux non volatils.

1) LAMMA (LASER MICROPROBE MASS ANALYSER) (6, 7, 8, 9)

Cette technique réunit, comme son nom l'indique, un spectromètre de masse à temps de vol et un faisceau laser pour l'ionisation ponctuelle des échantillons.

a) INSTRUMENTATION (fig. A₁)

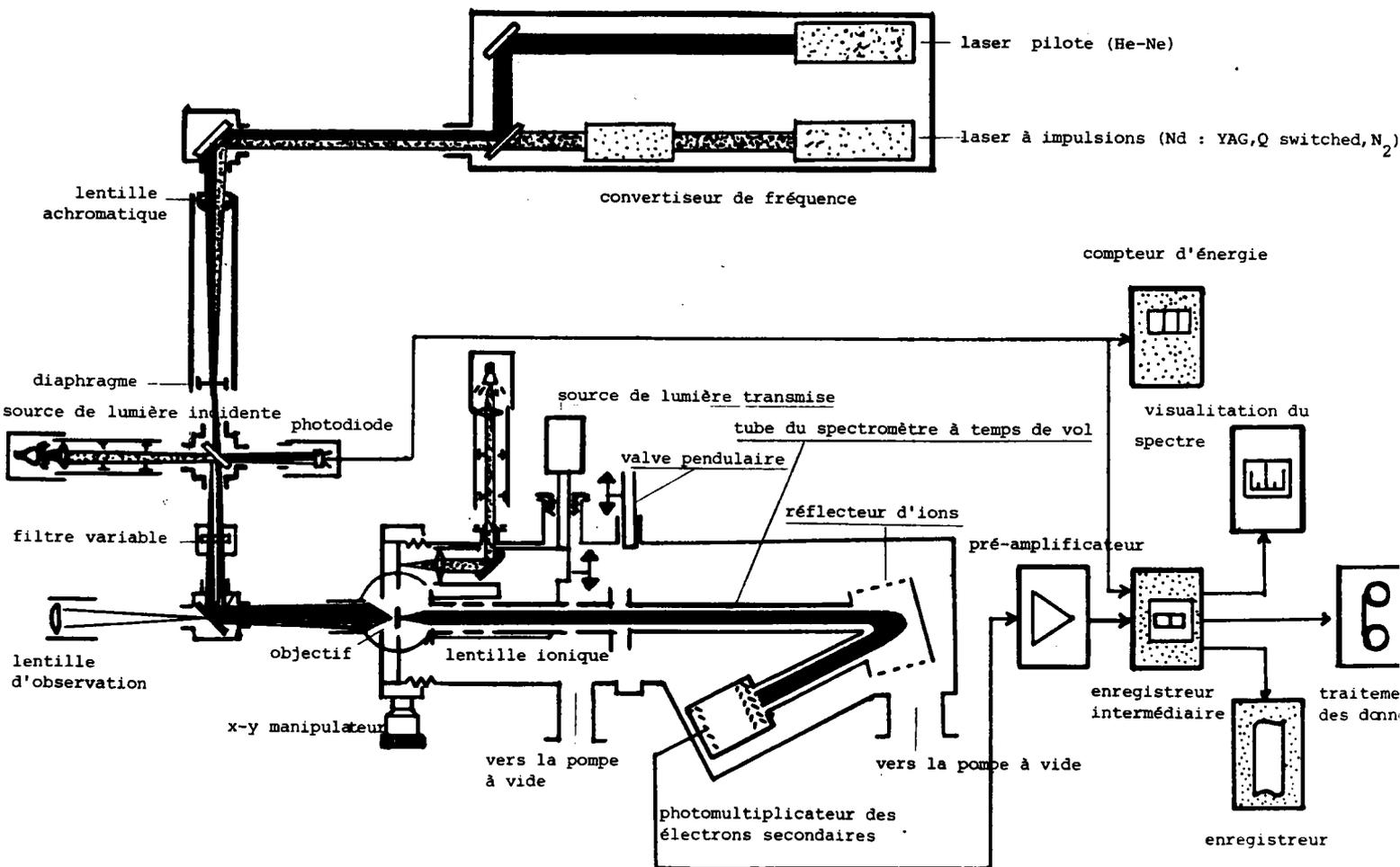


Figure A.1: Schéma de principe de l'appareil LAMMA.

Le système est composé de deux lasers. Le premier (laser pilote) est un laser He-Ne, de faible puissance (2mW, $\lambda = 623 \text{ nm}$). Le second est un laser de puissance pulsé Nd-Yag, dont la fréquence est quadruplée ($\lambda : 265 \text{ nm}$, durée des pulsations : 15ns), qui vaporise et ionise la partie à analyser repérée par le laser pilote. La puissance de ce laser peut être atténuée jusqu'à 0,4 % par un jeu de filtres.

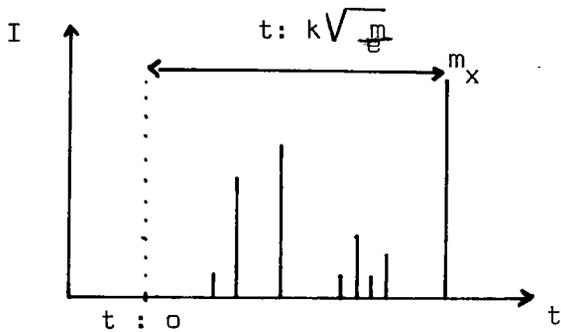
Un microscope optique, transparent aux U.V. permet de visualiser l'échantillon et focalise les deux faisceaux laser dont les trajets optiques doivent être rigoureusement colinéaires.

Pendant l'analyse, la chambre de mesure et le spectromètre doivent être maintenus sous un vide compris entre 10^{-6} et 10^{-7} Torr.

La quantité de matière irradiée (10^{-12} g) par le laser pulsé est immédiatement vaporisée et transformée en un microplasma qui comporte un taux variable (10^{-3} , 10^{-4}) d'ions atomiques ou moléculaires dont l'énergie cinétique varie entre 0 et 60 eV. Ceux-ci sont accélérés par une lentille ionique (3 kV) et parcourent un spectromètre de masse à temps de vol à haut coefficient d'extraction (environ 50 % des ions produits sont collectés sur le photomultiplicateur).

Les ions formés provoquent l'éjection d'électrons en arrivant sur la plaque en Cu-Be du photomultiplicateur. Les signaux électriques émis sont stockés dans un enregistreur transitoire rapide à mémoire. Les spectres de masse sont visualisés sur un oscilloscope et éventuellement traités par ordinateur.

b) : DONNEES ANALYTIQUES



Soit t le temps de vol du spectromètre de masse de longueur l , et U son potentiel d'accélération. L'énergie cinétique d'un ion x de masse m et de charge e s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = 2 eU.$$

$$v = \sqrt{\frac{2 eU}{m}} = \frac{l}{t}$$

$$\text{d'où } t = l \sqrt{\frac{m}{2eU}}$$

Fig. A₂ : Spectre Lamma

$$t = K \sqrt{\frac{m}{e}}$$

Chaque pic correspond au rapport masse (en Dalton) d'un ion.
charge

La masse est calculée à partir de l'équation ci-dessus, K étant la constante de temps du spectre,* évaluée à partir de pics de masse connue.

La résolution $\frac{M}{\Delta M}$ de l'appareil dépend de l'énergie initiale des ions formés. Grâce à un réflecteur d'ions, la résolution est d'environ 850 pour l'isotope 208 du plomb : il est possible ainsi de distinguer les isotopes stables de tous les éléments du tableau périodique.

* Remarque : la constante k dépend de la valeur des potentiels

$U_{\text{accélération}} = U_{\text{TOF}}$, du potentiel de la lentille électrostatique U_{lens} et du potentiel du réflecteur U_{ref} .

C) APPLICATIONS

L'intérêt de la microsonde laser consiste en l'analyse spatiale de microparticules ou de lames minces déposées sur une grille de microscope électronique recouverte d'un film polymère (Formvar). Le champ d'application de cette microsonde est très vaste : biologie, médecine, environnement, géologie, minéralogie, métallurgie, archéologie, criminologie.

De plus, en chimie minérale ou organique, il est possible de l'utiliser comme un simple spectromètre de masse à ionisation laser. Cette technique permet alors l'analyse rapide (de haute sensibilité) de très petites quantités de matière solide non volatile tels que les complexes organométalliques ou les fractions lourdes du pétrole.

L'énergie laser étant variable, on peut se placer soit en régime de plasma (haute énergie, $E > 1 \mu\text{j}$), soit en régime de désorption laser (basse énergie, $E < 1 \mu\text{j}$)

- A HAUTE ENERGIE, c'est l'une des techniques les plus probantes pour l'étude des traces, la détection limite étant, pour les alcalins, de 0,1 ppm. Cette méthode permet une analyse qualitative et semi-quantitative, à la fois des éléments et de la matrice d'un échantillon. Il est possible de connaître la composition chimique et les espèces moléculaires présentes dans un composé hétérogène. (fig. A₃)

Enfin, les produits non volatils de structure complexe tels que les charbons ou les fractions lourdes du pétrole, conduisent à des spectres comparables à ceux obtenus par ionisation thermique ultra-rapide (point Curie). Ce sont des spectres du type "empreinte digitale".

*
Energie mesurée juste avant l'objectif

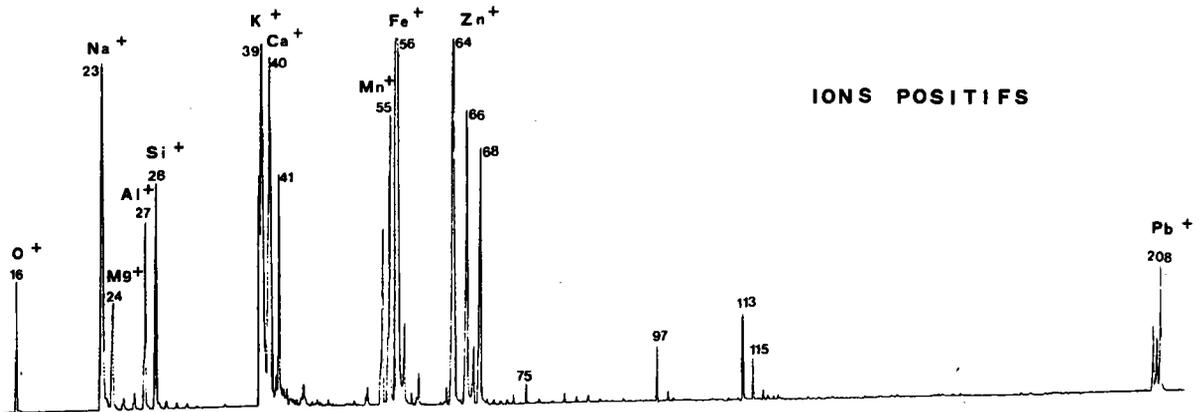
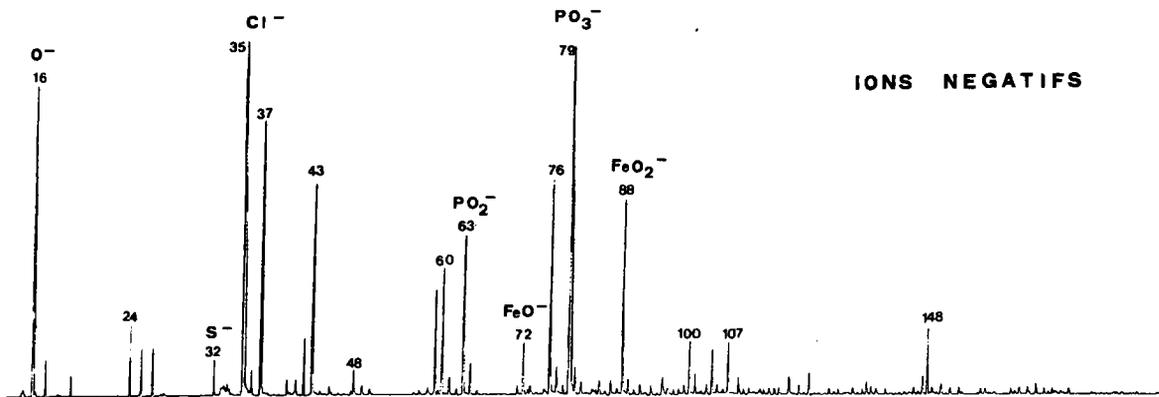


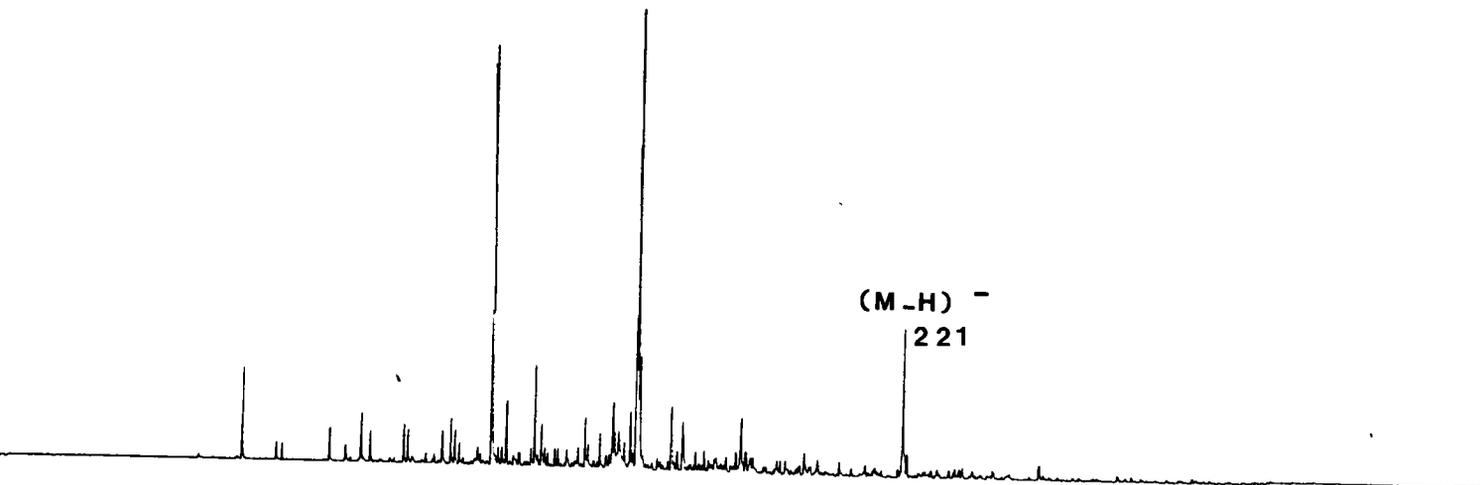
Figure A₃ : Spectres de poussières relevées près d'une usine métallurgique.

- A BASSE ENERGIE, le lamma fonctionne comme un spectromètre de masse à ionisation photonique.

Le taux de fragmentation des composés peut varier en fonction de l'intensité du faisceau laser par l'intermédiaire des différents filtres. On applique cette méthode notamment dans le cas des composés peu ou non volatils. Le rendement des ions négatifs est dans la plupart des cas supérieur à celui des ions positifs. On obtient en général les ions quasimoléculaires $(M + H)^+$ et $(M - H)^-$, typiques des phénomènes liés au processus de désorption. ⁽⁹¹⁾ (fig. A₄)

Figure A₄ : Spectre négatif de la thénoyltrifluoroacétone.

TA -



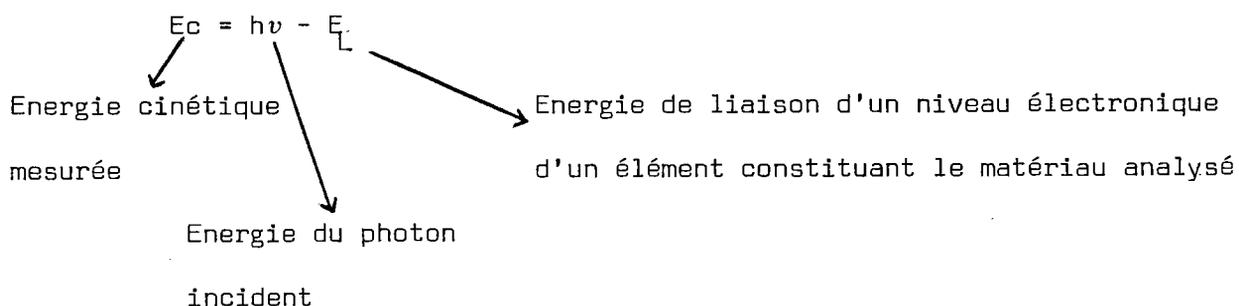
* * *

2) ESCA (ELECTRON SPECTROSCOPY FOR CHEMICAL ANALYSIS)^(10,11,12)

a) PRINCIPE DE BASE DE L'ESCA

Lorsqu'on irradie un solide, liquide ou gaz, par un faisceau de photons X monoénergétiques, on éjecte des électrons dont l'énergie cinétique est représentative de l'élément analysé.

D'après le principe de conservation de l'énergie, nous avons :



On recueille donc tous les électrons issus de niveaux atomiques ou moléculaires dont l'énergie est telle que $E_L \ll h\nu$

Les niveaux internes sont légèrement perturbés par les liaisons chimiques auxquelles prennent part les atomes. La mesure de la variation d'énergie des photopics de coeur (déplacement chimique), de l'ordre de quelques électrons volts, permet d'évaluer l'environnement et le degré d'oxydation des atomes étudiés.

Pour les solides, l'analyse ne concerne que quelques couches superficielles (20 - 30 Å en général). C'est donc une méthode d'analyse des surfaces.

L'énergie de liaison augmente avec la charge. On associe à l'élément étudié une charge formelle, q , qui dépend de ses liaisons avec les autres atomes environnants. Il a été démontré la relation suivante :

$$\Delta E_i = Kq_i + \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{R_{ij}} + 1$$

q_i étant la charge sur l'atome i , q_j les charges sur les atomes j voisins, R_{ij} leur distance de l'atome i , 1 une constante caractéristique du composé de référence. K est une constante proportionnelle à l'intégrale de répulsion Coulombienne entre l'orbitale k étudiée et une orbitale de valence pour l'atome i seul.

b) APPAREILLAGE (fig. A₅)

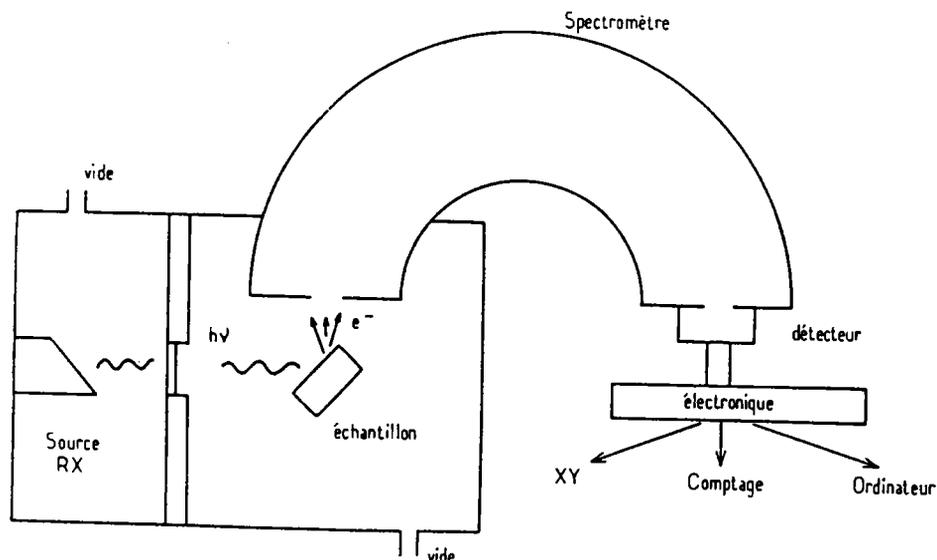


figure A₅ : schéma d'un spectromètre ESCA

Les radiations les plus utilisées sont les transitions $k\alpha$ émises par des anodes en aluminium ou en magnésium.

L'échantillon peut être solide, liquide ou gazeux. Dans notre cas, les complexes organométalliques et les asphaltènes ont été analysés sous forme de poudre finement broyée et pressée sur un support en indium qui assure le contact avec le spectromètre.

L'échantillon est maintenu à une température que l'on peut faire varier (de -190°C à $+660^{\circ}\text{C}$) selon sa nature ou selon les objectifs du type d'analyse (congélation de liquide, pyrolyse in situ, réaction d'oxydation ou de réduction superficielle ...).

c) INTERPRETATION SPECTRALE

Si l'on considère un atome isolé à N électrons, $E_0(N)$ est son énergie dans l'état fondamental. Lorsque cet atome est irradié par des photons X , des électrons peuvent être éjectés.

Chaque électron ainsi éjecté d'une orbitale est repéré par le numéro de cette orbitale, précédé du nom de l'élément auquel elle appartient. Ex : 0_{1s} : électron éjecté de la couche $1s$ de l'oxygène.

Certaines couches p , d , ou f , présentent des niveaux dégénérés ; lorsqu'il se crée un trou de coeur dans une des sous couches, l'interaction magnétique due au couplage spin-orbite entre le moment cinétique orbital et le moment cinétique de spin, lève la dégénérescence et subdivise chaque couche en $J = l \pm 1/2$ composantes. Ex : $2p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, $5d_{3/2}$, $5d_{5/2}$.

En premier lieu, on assimile l'énergie de liaison d'un photoélectron à son énergie d'ionisation en admettant que les (N-1) autres électrons restent passifs (théorème de Koopmanns) (les niveaux d'énergie des (N-1) électrons sont considérés comme non perturbés.)

Cependant, le système réagit à la nouvelle situation créée par le "trou" photoélectronique. L'état ionisé qui en résulte subit une modification ultra rapide des niveaux orbitaux suivie soit de l'excitation (effet shake up) soit de l'éjection (effet shake off) d'un autre électron.

Cela se traduit, dans les spectres X.P.S. par une ligne intense d'énergie E^j (1) (pic ESCA), suivie d'un spectre d'excitation de l'état final (bandes satellites) (2) vers les hautes énergies de liaison (fig. A

Il se produit ensuite les processus de désexcitation : fluorescence X ou éjection d'un électron Auger.

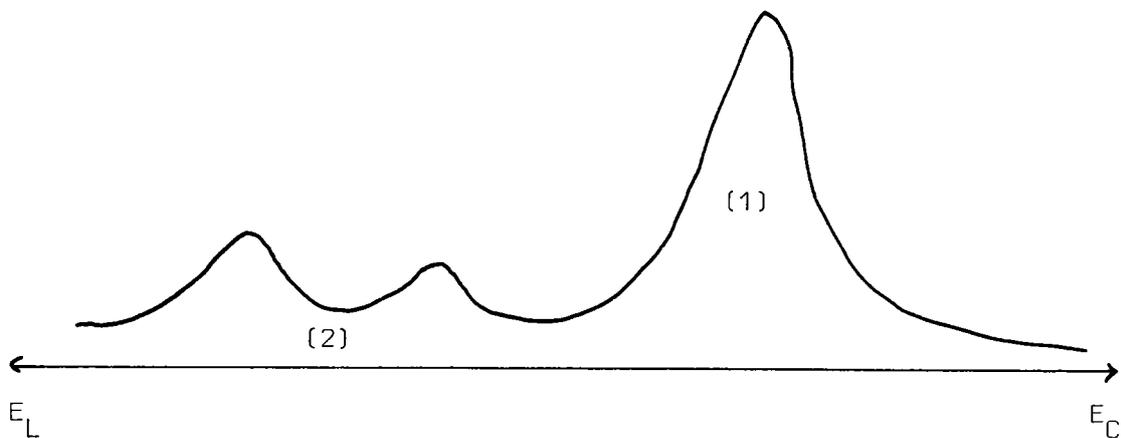


fig. A₆ : photopic d'un électron 1s d'un élément z.

On s'intéresse particulièrement à l'énergie de liaison et à la surface du pic (1), mais l'étude des pics satellites (2) peut être utile pour cerner la structure du composé analysé.(cf. Ni(TTA) A IV_{5b})

* * *

3) EXAFS (EXTENDING X. RAY ABSORPTION FINE STRUCTURE) (13,14,15,16)

a) GENERALITES

L'absorption de photons X par la matière peut entraîner l'éjection d'un électron de la couche K ou L d'un atome vers un niveau électronique inoccupé (effet photoélectrique).

Le phénomène Exafs réside dans la modification de l'état final d'un photoélectron émis, créée par les atomes voisins de l'atome excité. En effet, l'onde associée au photoélectron éjecté interfère avec l'onde associée au photoélectron rétrodiffusé par les potentiels des atomes voisins. Le système d'ondes stationnaires qui en découle dépend de l'énergie du photon X incident. La phase et l'amplitude de l'onde émise puis rétrodiffusée dépendent du type et de la longueur des liaisons entre l'atome et ses voisins.

b) SPECTROSCOPIE EXAFS

La spectroscopie Exafs consiste à mesurer le coefficient d'absorption linéaire μ en fonction de l'énergie du photon. Ce coefficient est déterminé par la mesure de l'atténuation des R.X. à travers la matière. Pour une épaisseur de matière x , μx nous est donné par la loi de Beer-Lambert :

$$\mu x = \text{Log } \frac{I_0}{I}$$

où I_0 et I sont respectivement les intensités des rayonnements incidents et transmis.

Si un atome est isolé, μ décroît monotonement au delà du seuil d'absorption (ex : gaz monoatomique : Kr, fig. A₇ (a) et (c)).

Dans le cas d'un gaz diatomique (ex Br₂, fig. A₇ (b) et (d)), on voit des oscillations d'exafs dues à l'interférence des ondes émises et rétrodiffusées.

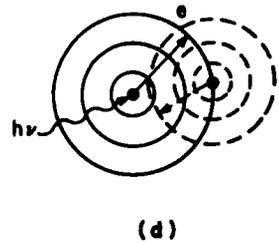
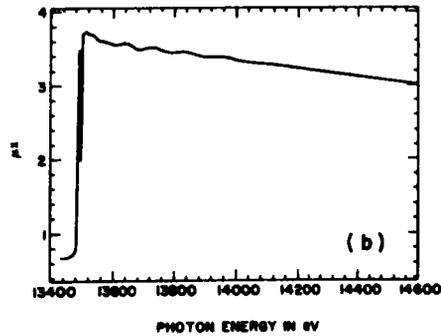
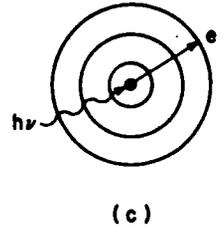
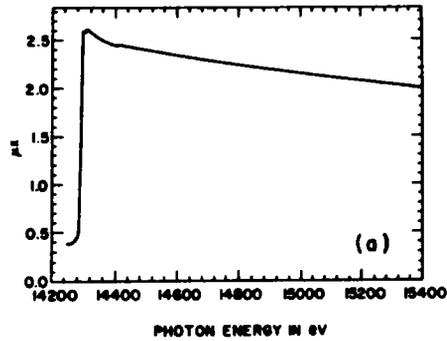
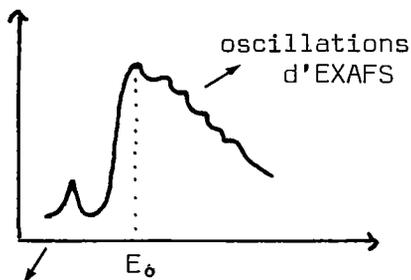


figure A₇ : spectres d'absorption RX.



prépic

seuil d'absorption

le prépic éventuel nous informe sur la configuration électronique et le type de symétrie du site de l'atome absorbeur.

La position du seuil (XANES)* contient des informations sur le degré d'oxydation et la charge de l'atome. (fig. A₈)

figure A₈ : spectre d'absorption

* XANES : X Ray ABSORPTION NEAR EDGE STRUCTURE

c) DONNEES ANALYTIQUES

On définit le taux de modulation $\chi(k)$ d'un spectre Exafs

par :
$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0}$$

μ_0 = coefficient d'absorption de l'atome isolé.

μ = coefficient d'absorption observé.

Le vecteur d'onde du photoélectron $k = \sqrt{\frac{2m}{h^2} (E - E_0)}$

E étant l'énergie du photon incident et E_0 le zéro en énergie du spectre Exafs.

Après diverses approximations, on obtient $\chi(k)$ pour un atome (d'indice i) séparé de N_i atomes voisins identiques par une distance R_i .

$$\chi(k) = \sum_i \frac{|f_i(k, \pi)|}{k R_i^2} A_0(k) e^{-\frac{2\Gamma R_i}{k}} \sin [2k R_i + \varphi_0(k) + \varphi_i(k; \pi)] e^{-2k^2 \sigma_i^2}$$

$f_i(k, \pi)$ = amplitude complexe de rétrodiffusion de l'atome i .

$A_0(k) e^{-\frac{2\Gamma R_i}{k}}$ = facteur correctif qui rend compte des pertes d'énergie qui résultent des processus inélastiques d'émission et de diffusion du photoélectron.

$\varphi_0(k)$ = déphasage de l'onde émise.

$\varphi_i(k, \pi)$ = déphasage de l'onde rétrodiffusée.

$e^{-2k^2 \sigma_i^2}$ = terme de Debye-Waller où σ_i^2 , la variance, représente la somme des contributions au désordre de la structure (agitation thermique)

N_i = nombre d'atomes voisins

Γ = constante qui dépend de l'atome diffuseur

La phase $\varphi_i(k, \pi) = 2kR_i + \varphi_o(k) + \varphi_i(k, \pi)$ nous permet d'accéder aux valeurs des R_i tandis que l'amplitude $f_i(k, \pi)$ nous donne les (N_i, σ_i) .

La fonction phase est transférable pour chaque couple d'atomes A - B, tandis que la fonction amplitude est transférable pour chaque type de diffuseur B.

Connaissant les $f_i(k, \pi)$ et $\varphi_i(k, \pi)$ pour un composé de référence de structure connue (choisi pour sa similitude avec l'échantillon étudié), on peut transférer ces paramètres et obtenir les R_i, N_i , dans l'échantillon de structure inconnue.

Pour extraire les valeurs structurales contenues dans $\chi(k)$, il faut en calculer la transformée de Fourier : $\tilde{\chi}(R)$ (pseudo distribution radiale d'Exafs). Celle-ci s'obtient après diverses opérations car la phase et l'amplitude ne varient pas linéairement, notamment dans le cas des éléments lourds.

Il est cependant nécessaire de déterminer la valeur de E_o pour connaître les déphasages. Ceux-ci ont été répertoriés par P. A Lee (17, 18, 19) ; il propose une méthode semi empirique de détermination de E_o : il convient de choisir une valeur de E_o au seuil d'absorption d'un composé connu puis d'affiner cette valeur en faisant coïncider les positions du maximum du module $|\tilde{\chi}(R)|$ et de la partie imaginaire $(\text{Im}(\tilde{\chi}(R)))$.

Le dispositif expérimental de L.U.R.E. (Laboratoire pour Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay où ont été faits les spectres de nos produits, a été décrit par J. Goulon et coll (20).

Les composés les plus concentrés ont été étudiés par un montage en transmission. Dans le cas des échantillons plus dilués, J. Goulon et son équipe ont mis au point un montage en fluorescence (13).

d) EXEMPLE D'APPLICATION : SPECTRE DE L'OCTAETHYLPORPHYRINE DE VANADYL (13,14)

Les porphyrines sont des molécules rigides de grande symétrie (fig. A₉) dont l'étude cristallographique est connue. Les spectres Exafs des vanadyles porphyrines, au seuil du Vanadium sont clairs et s'interprètent facilement, car le E₀ a pu être déterminé. (fig. A₁₀)

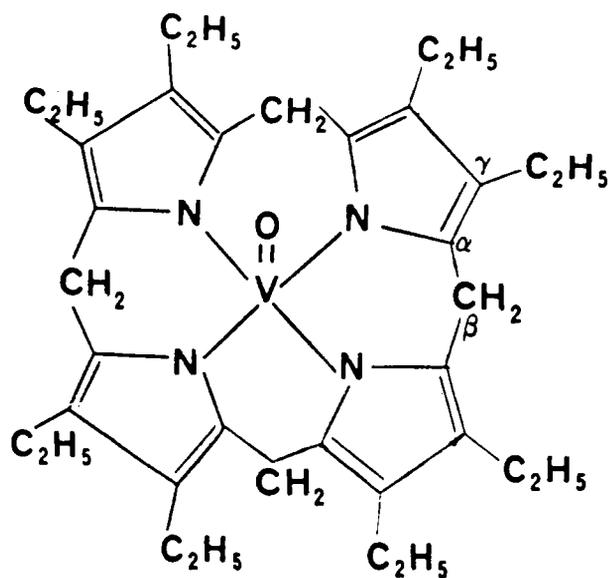


figure A₉ = octaéthylporphyrine de vanadyl

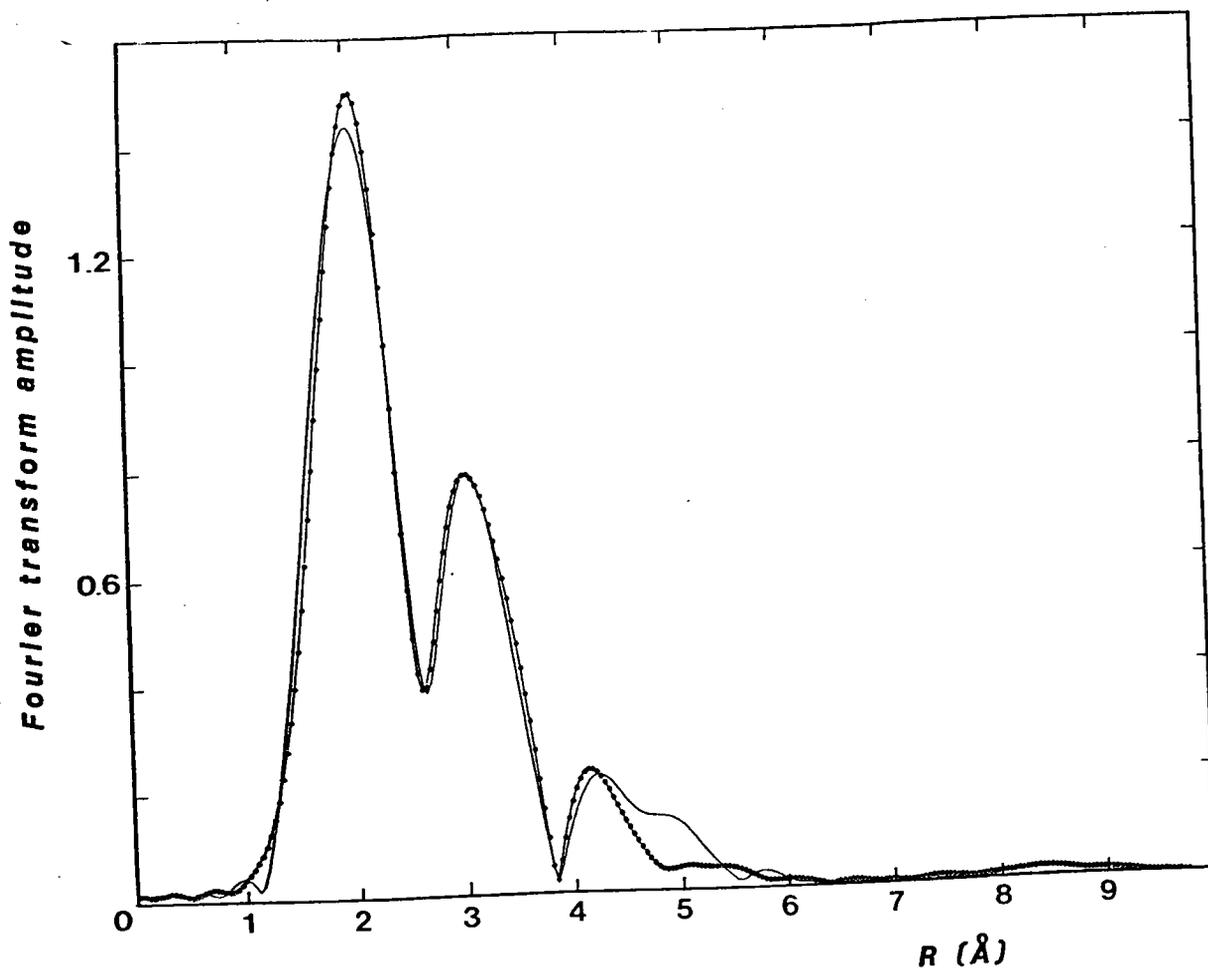
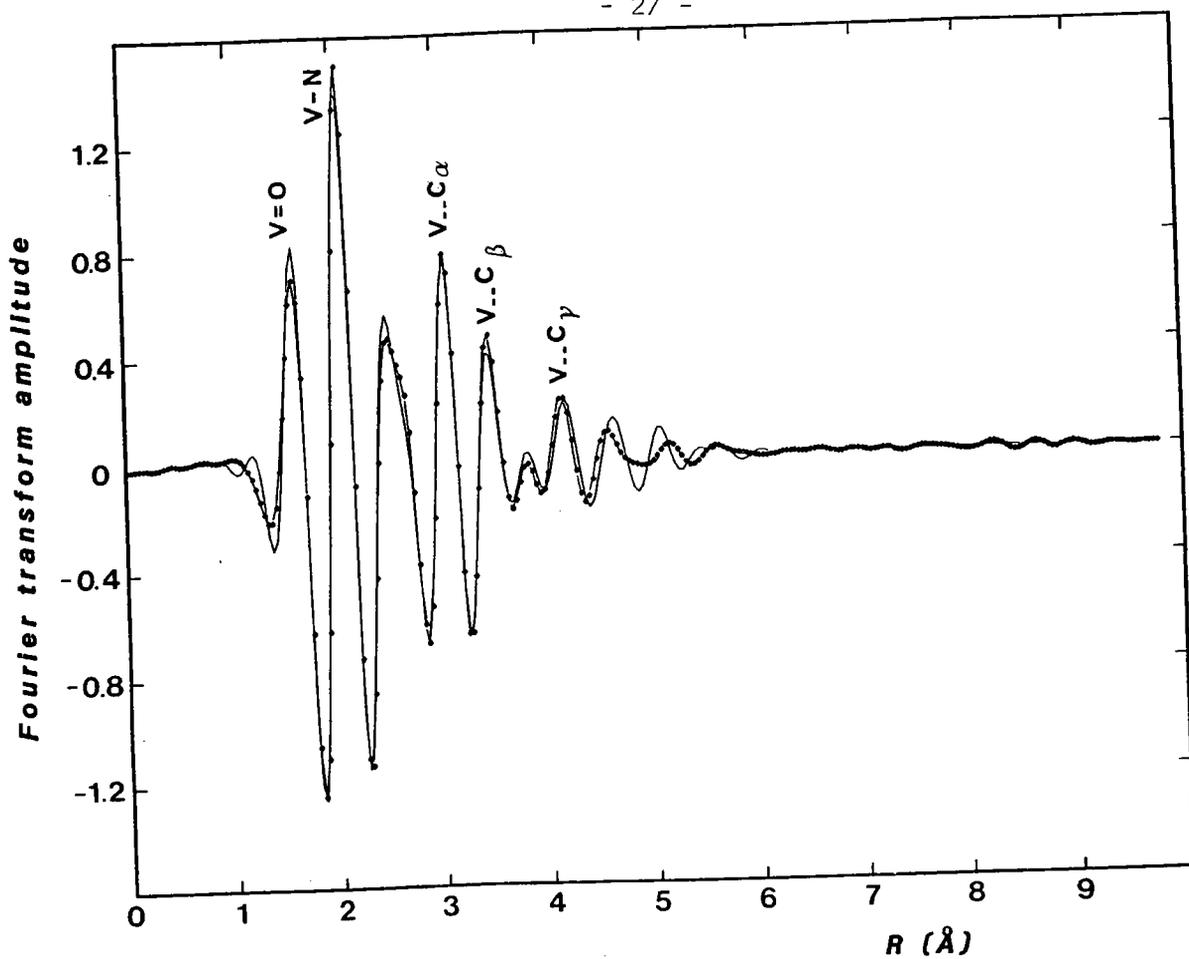


figure A₁₀ = a) spectre de l'octaéthylporphyrine de vanadyl (partie imaginaire)
b) comparaison des spectres $\chi_N(R)$ obtenus par un montage en absorption (pointillés) et en fluorescence (ligne pleine)

Le premier pic correspond aux distances	V-O	$R_1 = 1,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$
	V-N	$R_2 = 2,08 \pm 0,02 \text{ \AA}$
Le deuxième pic correspond aux distances	V-C $_{\alpha}$	$R_3 = 3,12 \text{ \AA}$
	V-C $_{\beta}$	$R_4 = 3,40 \text{ \AA}$
Le troisième pic correspond aux distances	V-C $_{\gamma}$	$R_5 = 4,20 \text{ \AA}$

Le montage en fluorescence a été testé en enregistrant le spectre Exafs d'une solution de vanadyl porphyrine à 5000 ppm de vanadium.

Les spectres obtenus par transmission et par fluorescence se superposent parfaitement. (fig. A₁₀)

C'est ce montage qui servira pour l'enregistrement des spectres des asphaltènes, au seuil du vanadium.

L'Exafs est une excellente méthode comparative. C'est pourquoi les spectres de certains de nos complexes ont été faits et analysés par J. Goulon dans le but de les comparer avec ceux des asphaltènes.

Ces spectres n'ont pas été dépouillés dans le but de déterminer les paramètres structuraux des complexes organométalliques et leur interprétation n'a de sens qu'en tant qu'élément de comparaison.

* * *

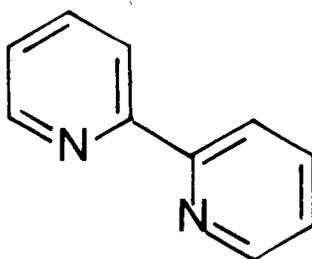
A II COMPLEXES DE LA BIPYRIDINE.

	<u>Pages</u>
1) INTRODUCTION.	- 30 -
2) SPECTRES IR.	- 31 -
3) SPECTRES LAMMA.	- 33 -
4) SPECTRES ESCA.	- 38 -

II COMPLEXES DE LA BIPYRIDINE.

1) INTRODUCTION.

La bipyridine



(I)

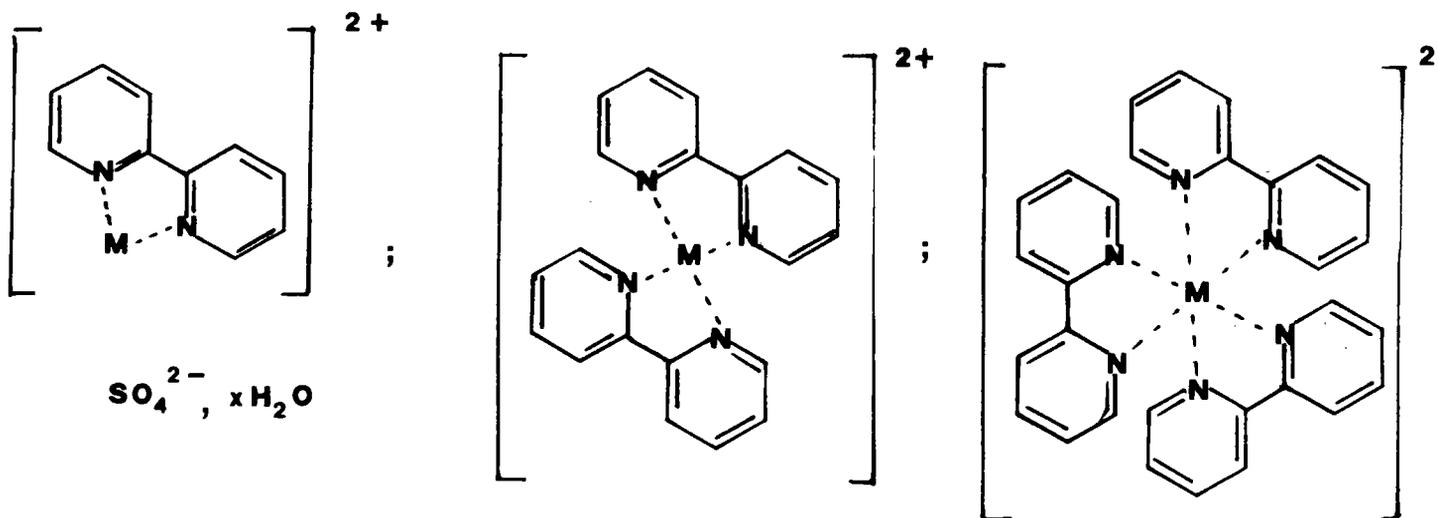
est extrêmement connue pour former avec tous les métaux, des complexes colorés, de stoechiométrie variable.

La synthèse de certains de ces complexes a été faite dans le but d'évaluer les renseignements structuraux que peuvent apporter les spectres Lamma et Esca vis à vis de composés organométalliques de structure connue ainsi que l'évolution de ces spectres en fonction de la stoechiométrie des chélates.

Les différents complexes synthétisés comportent tous le même contreion afin d'établir une comparaison valable pour les résultats IR, Lamma et Esca. Selon la méthode de Jaeger et Van Djick⁽²²⁾, nous avons essayé d'obtenir pour chaque métal, toutes les stoechiométries de complexes possibles, c'est à dire : une, deux ou trois molécules de ligand pour un atome métallique (notées respectivement 1/1, 1/2, 1/3).

Nous ne reviendrons pas ici sur la discussion de ces complexes dont la bibliographie est très vaste⁽²¹⁾.

Nous avons synthétisé les complexes de formule générale suivante :



avec M = Fe, Co, Ni, V, Cu. * (cf Annexe AII)

2) SPECTRES IR.

Les résultats IR de complexes aussi connus ont fait l'objet de nombreuses publications (23,24,25,26,27). Nous avons refait les spectres IR de nos produits dans le but de contrôler la complexation de ces métaux ainsi que la pureté des complexes (traces éventuelles de ligand ou de sel métallique). Sans faire une étude détaillée, nous allons donner les bandes caractéristiques de tous les spectres IR des complexes.

- La bande très large à 3400 cm^{-1} , due à la fréquence de vibration de valence de la liaison (O-H) témoigne de l'hydratation des complexes.

* NOTE : Les complexes de nickel 1/2, vanadium 1/3, cuivre 1/3, n'ont pas été obtenus.

- Les fréquences de vibration de valence $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ sont 1580 et 1560 cm^{-1} dans le spectre de la bipyridine libre. Ces bandes sont déplacées d'environ 30 cm^{-1} vers les hautes fréquences, dans les spectres des complexes.

- Dans ceux-ci, on retrouve la bande caractéristique de la bipyridine coordonnée ^(23,24) entre 1315 et 1310 cm^{-1} selon les métaux.

- le contreanion SO_4^{--} , intervient dans la sphère de coordination de tous les complexes. C'est pourquoi tous les spectres comportent une large bande vers 1100 cm^{-1} . La largeur de cette bande varie en fonction de la stoechiométrie des composés. Ainsi, elle est plus importante pour les complexes : 1/1 que pour les 1/2 et 1/3. Si l'on compare entre eux les spectres des complexes de (I) de différentes stoechiométries avec le même atome métallique, on s'aperçoit que, mis à part la zone des 1100 cm^{-1} et un très léger déplacement de certaines bandes, ils sont très semblables.

Il est donc pratiquement impossible d'établir une corrélation entre les spectres IR des complexes et leur stoechiométrie. (1/1, 1/2 ou 1/3).

REMARQUE : Pour les complexes de vanadium la vibration de valence de V=O est à 980 cm^{-1} pour 1/1 et 960 cm^{-1} pour 1/2.

* * *

3) SPECTRES LAMMA. (figures A₁₁ et A₁₂)

La spectrométrie Lamma s'avère indiquée pour l'analyse de ce type de composés peu solubles et non volatils

Les spectres Lamma sont enregistrés de telle manière que $l = k\sqrt{m}$ (l est la distance qui sépare un pic de l'origine, k est la constante de temps du spectromètre à temps de vol (cf AI 1_b)). Une soigneuse calibration est nécessaire pour obtenir les masses exactes et retracer les spectres tels que $l = m$. De plus, il est recommandé de faire plusieurs spectres d'un même échantillon afin d'évaluer le taux de reproductibilité des intensités relatives de chacun des pics.

En ions positifs, la fragmentation des complexes de (I) s'opère de façon similaire quel que soit le métal complexé : Fe, Ni, Co, V, Cu et la stoechiométrie du complexe. Outre les pics du sodium et du potassium omniprésents*, les pics caractéristiques du ligand sont toujours observés : $(L+H)^+$, $(L/2 = \text{pyridine})^+$, et un pic $m/e = 130$ qui provient de la décomposition de la bipyridine (soit $(L-CN)^+$, soit $(L-2N+2H)^+$: les atomes d'azote seraient remplacés par deux atomes d'hydrogène).

* NOTE : Le seuil de détection du sodium et du potassium étant environ de 0,1 ppm, il est normal d'observer les pics de ces métaux avec une telle intensité relative.

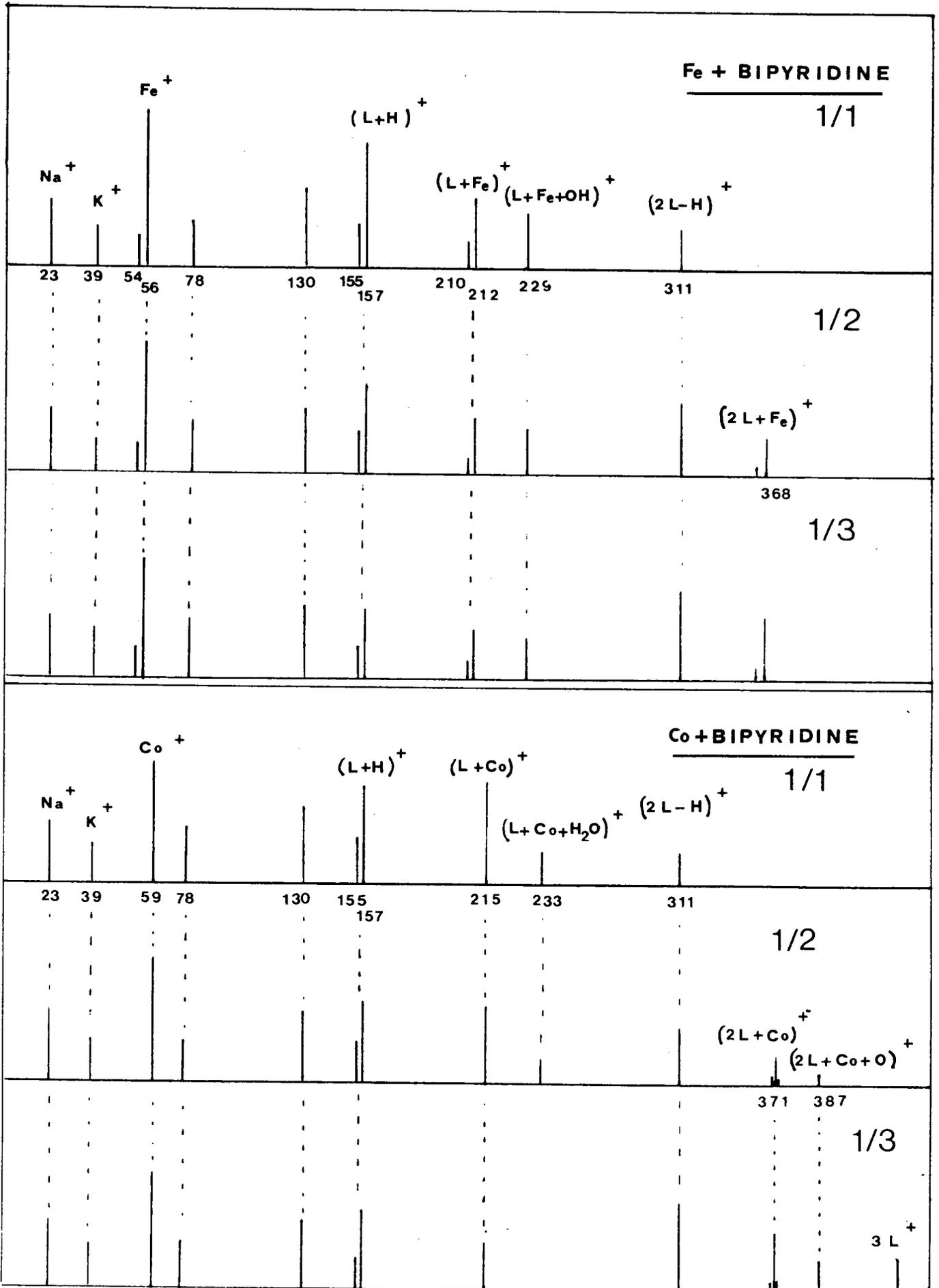


figure A₁₁ = spectres Lamma positifs des complexes du fer et du cobalt avec la

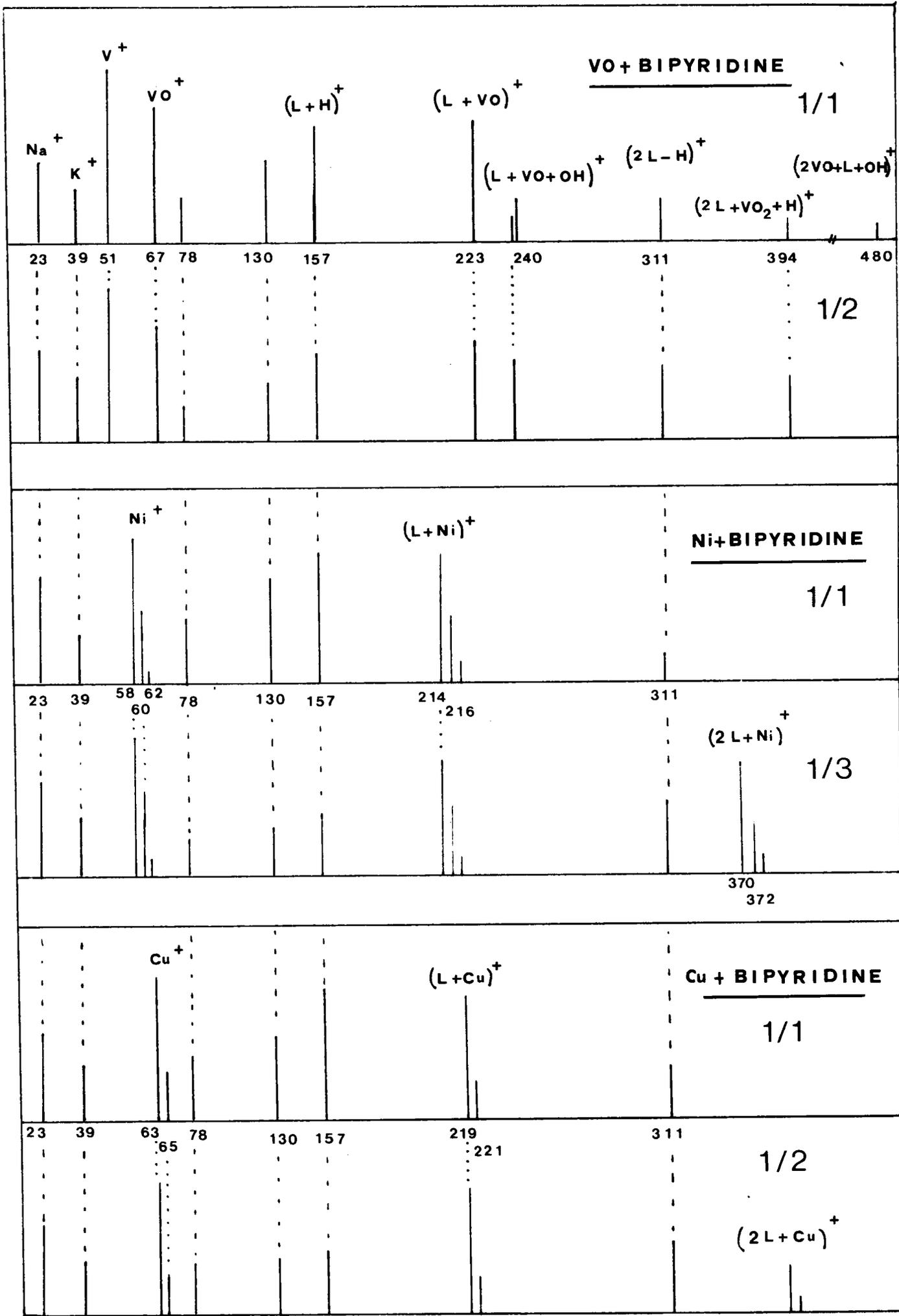


figure A₁₁ = spectres Lamma positifs des complexes de Ni, Cu, VO avec la bipyridine.

Chaque métal est détecté avec une intensité relative importante et les rapports isotopiques sont conservés pour le fer, le cuivre et le nickel.

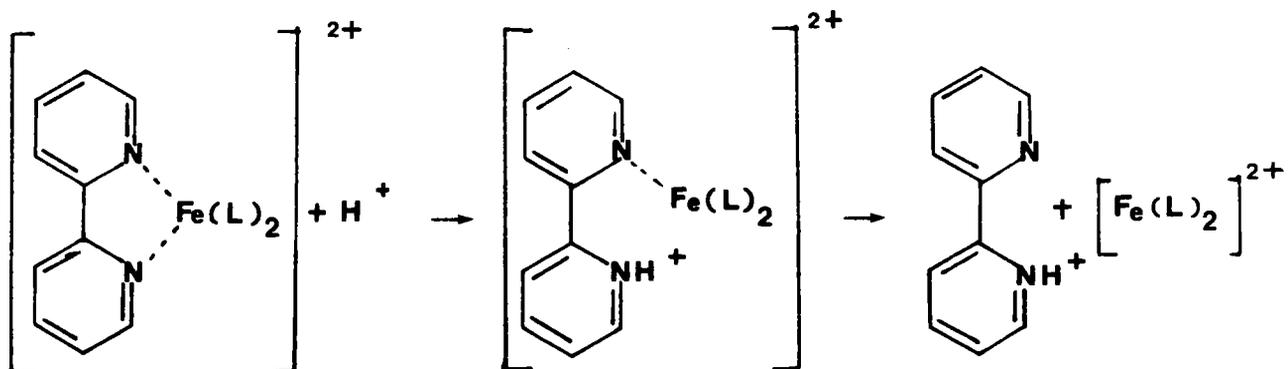
- Les spectres des complexes 1/1 sont caractérisés par la présence du pic moléculaire $(L+M)^+$ suivi, pour certains métaux des pics $(L+M+OH)^+$ ou $(L+M+H_2O)^+$. (M représente le métal)

Deux molécules de bipyridine se combinent pour donner lieu au pic $(2L-H)^+$, de faible intensité mais néanmoins reproductible.

Dans le cas particulier du complexe de vanadium, on note la présence de deux clusters ($m/e > M^+$) : les pics $(2L+VO+OH)^+$ et $2 (VO+L+OH)^+$, de faibles intensités relatives.

- Les spectres des complexes 1/2 ne se différencient des précédents que par l'apparition du pic moléculaire $(2L+M)^+$.

- Par contre, le pic moléculaire $(3L+M)^+$ n'est jamais détecté dans les spectres Lamma des complexes de stoechiométrie 1/3. F. Basolo⁽²⁸⁾, a montré que le complexe $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ se dissocie en milieu acide, de la façon suivante :



On pourrait supposer qu'il se produit le même phénomène au niveau de l'impact laser : les complexes 1/3 se dissocieraient après capture d'un proton. Ceci expliquerait, premièrement l'absence de pic moléculaire, et deuxièmement l'importance des intensités relatives des pics $(L+H)^+$ et $(2L+M)^+$ remarquables dans ces spectres.

Les spectres négatifs de tous ces spectres ne sont pas significatifs. Cependant la série caractéristique relative à l'ion sulfate : $(SO_4^-, SOH_2^-, SO_2^-, SO_3^-, SO_4^-, HSO_4^-)$ est toujours observée.

Dans le cas du complexe de vanadium, le métal et l'oxygène forment une série de combinaisons : V_nO_{2n} et V_nO_{2n+1} , $n \geq 2$, que l'on observe aussi avec d'autres ligands (cf hydroxyquinoline).

Dans les spectres positifs de ces complexes obtenus avec d'autres anions $(ClO_4^-, BF_4^-, NO_3^-)$ (21,29), la fragmentation est similaire à celle représentée dans les fig. A₁₁ et A₁₂. De même, les pics moléculaires des composés de type 1/3 n'ont jamais été détectés, quelque soit le contreanion et aussi basse l'énergie laser soit-elle.

* * *

4) SPECTRES ESCA.

Le degré d'oxydation du cuivre des complexes de (I) évolue (réduction) rapidement sous l'effet des R.X.⁽⁹⁰⁾, ce qui se traduit par l'apparition d'un pic nouveau correspondant à Cu^+ . De ce fait, il est difficile de tirer des conclusions des spectres de la figure A₁₃.

Dans le tableau A_a sont réunis les principaux résultats d'analyse Esca des complexes de fer, cobalt, nickel et vanadium avec (I). (spectres respectifs figures A₁₄, A₁₅, A₁₆, A₁₇.)

Dans tous les cas l'énergie de liaison du métal diminue et celle de l'azote augmente, ce qui est la preuve d'une réelle complexation des métaux par les atomes d'azote. La présence de soufre, dont l'énergie de liaison diminue, témoigne chaque fois de l'existence du contreion sulfate. Le fait que la différence ($E_{\text{O}1s} - E_{\text{S}2p}$) reste constante dans tous les complexes serait en faveur, soit d'une réoxydation azote \rightarrow métal \rightarrow contreion, soit d'une interaction électronique entre des électrons π du ligand et l'ion sulfate.

Quelle que soit la stoechiométrie, pour un métal donné, le rapport $\frac{I(\text{S}_{2p})}{I(\text{M}_{2p3/2})}$ est à peu près constant et correspond à un ion SO_4^{--} par molécule de complexe.

Le rapport $\frac{I(\text{N}_{1s})}{I(\text{M}_{2p3/2})}$ permet d'évaluer la stoechiométrie des

complexes. Ainsi, quelque soit le métal, ce rapport est multiplié par 2 lorsque la stoechiométrie passe de 1/1 à 1/2.

Tableau A_a = Résultats ESCA des complexes de la bipyridine (énergies de liaisons en ev)

Metal	$\Delta E_{M_{2p3/2}}$	$\Delta E_{N_{1s}}$	$\Delta E_{S_{2p}}$	$\Delta E_{(O_{1s}-S_{2p})}$	$\frac{I(S_{2p})}{I(M)}$	$\frac{I(N_{1s})}{I(M)}$	Stoech M-bipy
Fe ²⁺	-2,1	+0,75	-0,9	363,2	0,31	0,42	1/1
	-2,3	+0,75	-1,2	363,15	0,37	0,79	1/2
	-2,1	+0,9	-1,3	363,1	0,38 0,46	0,99 1,24	1/3
Co ²⁺	-0,9	+0,45	-0,9	363,4	0,47	0,59	1/1
	-0,8	+1	-1,6	363,5	0,36	1,07	1/2
	-0,5	+0,9	-1,5	363,3	0,47 0,76	1,27 2,15	1/3
Ni ²⁺	-1	+0,6	-0,9	363,5	0,58	0,73	1/1
	-1,4	+0,7	-1,9	363,2	0,52 0,6	1,48 2,37	1/3
VO ²⁺	-0,7	+0,4	-0,7	363,15	0,7	0,86	1/1
	-1,1	+0,8	-1,4	363,3	0,77 0,68	1,52 1,64	1/2

① mesures reprises en basse température (-35 -40°C).

Bipyridine : N_{1s} = 399 ev <1,5>

$$\Delta E_M = E_{L \text{ complexe}} - E_{L \text{ sel métallique}}$$

$$\Delta E_{N_{1s}} = E_{L \text{ complexe}} - E_{L \text{ bipyridine}}$$

$$\Delta E_{S_{2p}} = E_{L \text{ complexe}} - E_{L \text{ SO}_4}$$

$$I(M) = \text{Aire des photopics } 2p_{3/2}$$

FIG A₁₃ : COMPLEXES DE LA BIPYRIDINE AVEC LE CUIVRE

Cu_{2p3/2}

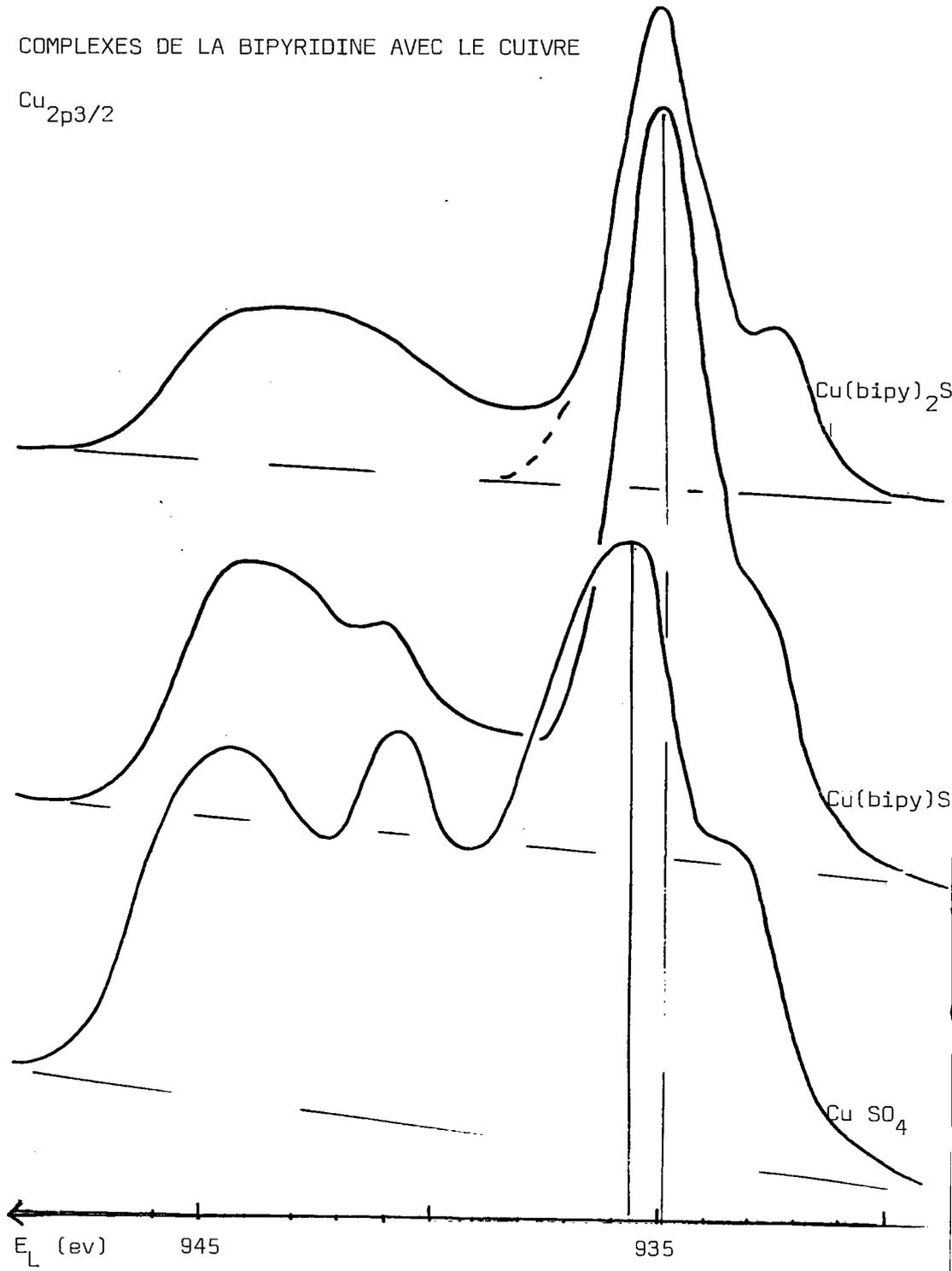


FIG A₁₄ : COMPLEXE DE LA BIPYRIDINE AVEC LE FER

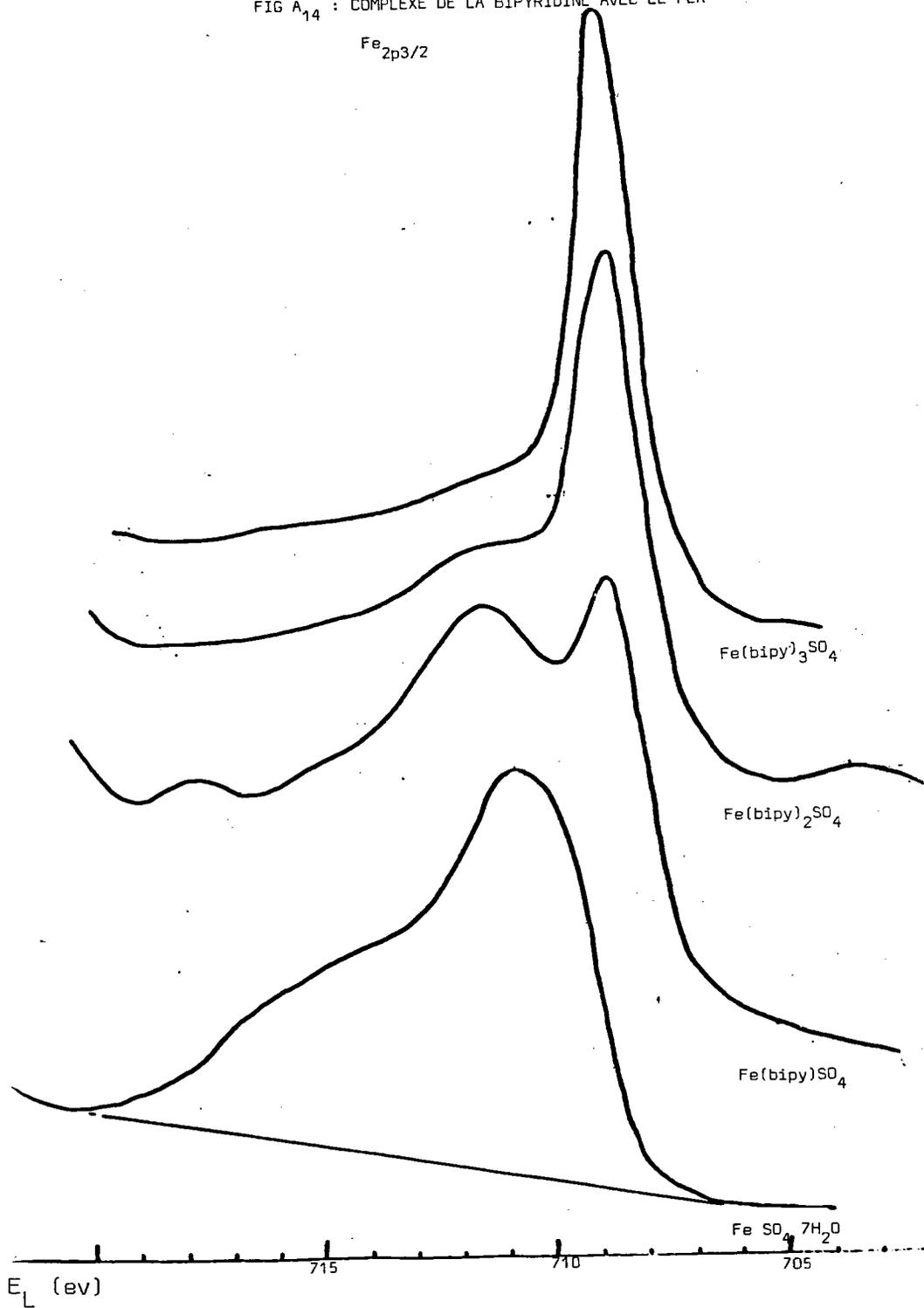


FIG A₁₅ : COMPLEXES DE LA BIPYRIDINE AVEC LE NICKEL

Ni_{2p3/2}

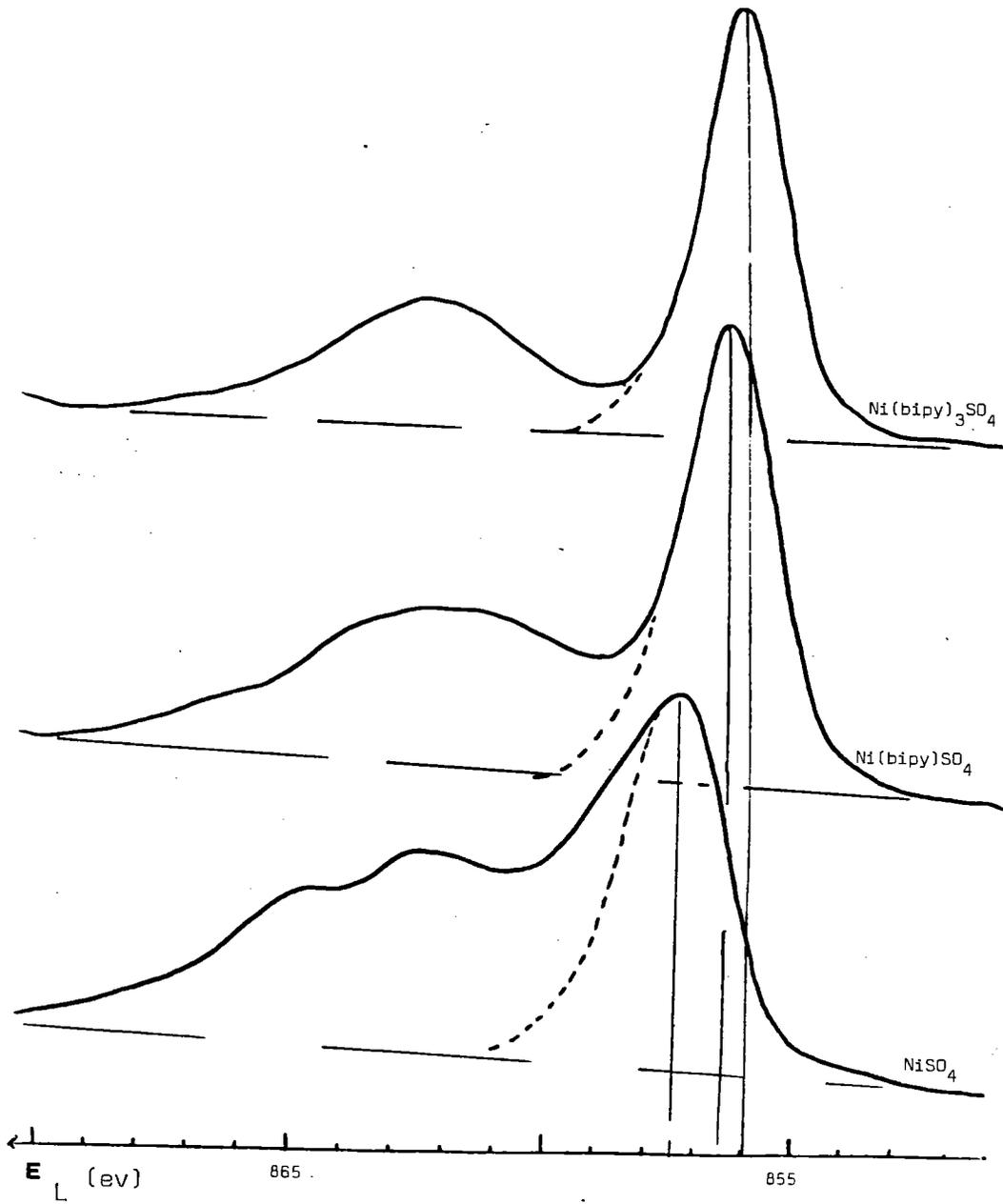


FIG A₁₆ : COMPLEXE DE LA BIPYRIDINE AVEC LE COBALT

Co_{2p3/2}

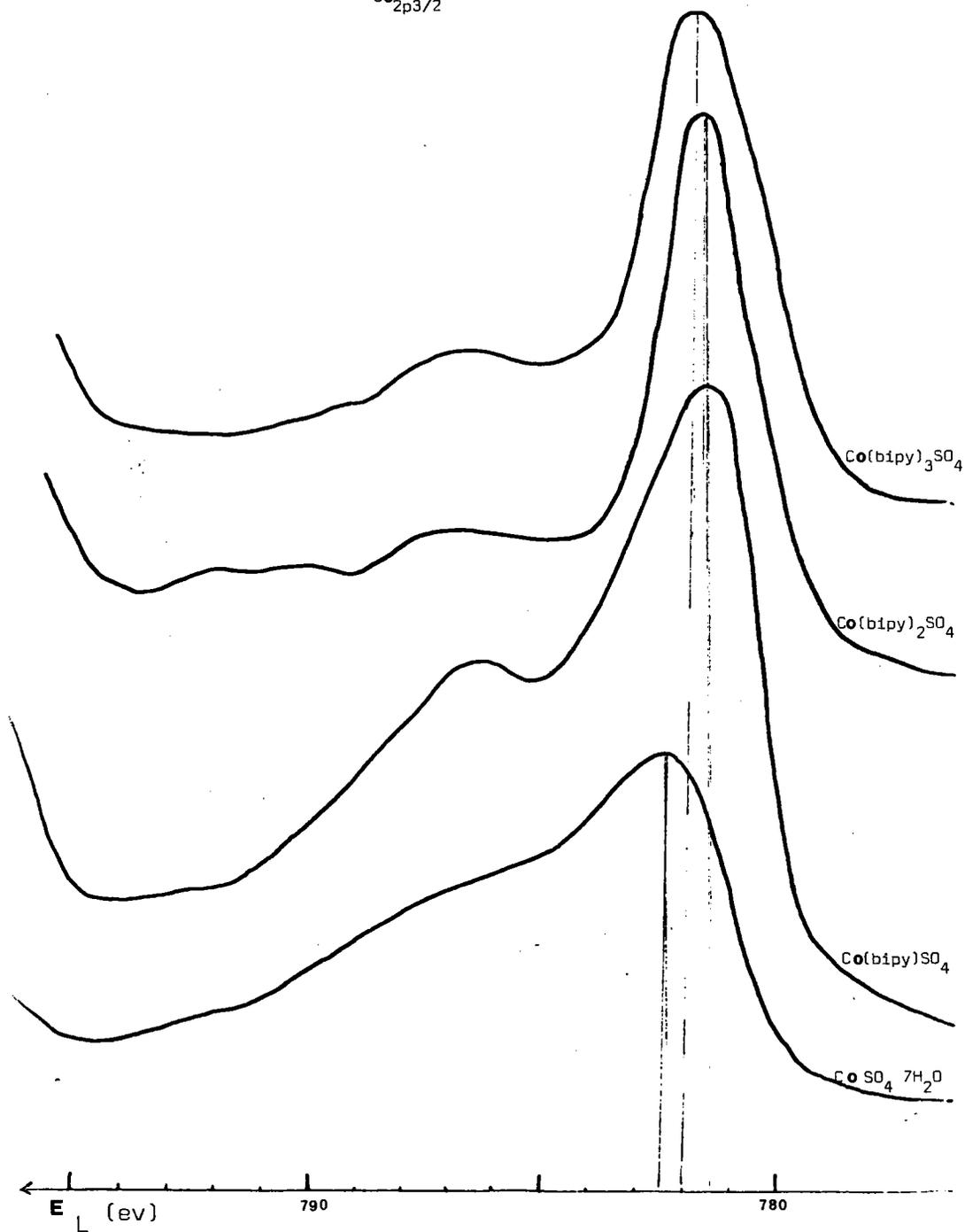
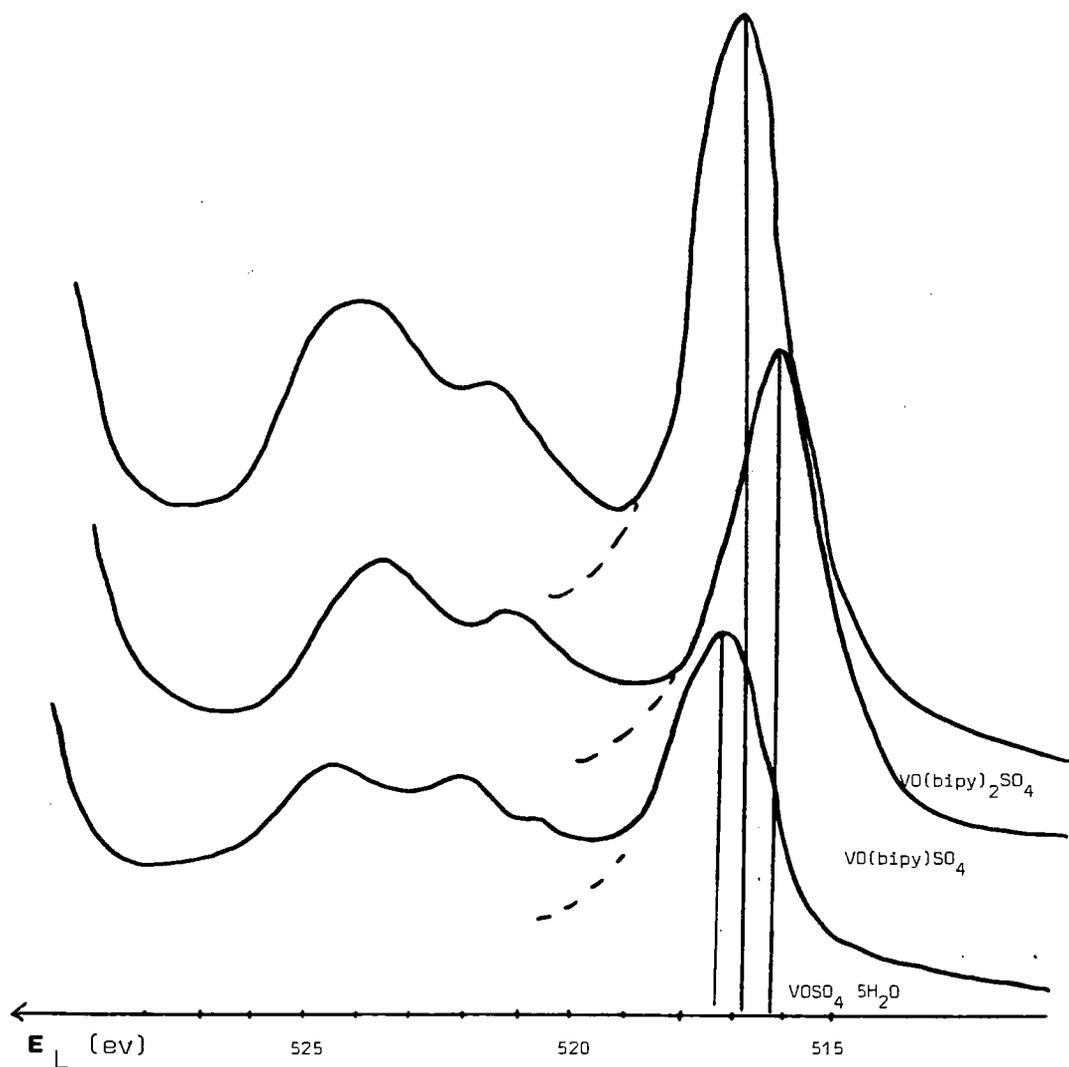


FIG A₁₇ : COMPLEXES DE LA BIPYRIDINE AVEC LE VANADIUM

$V_{2p3/2}$



Par contre, dans les mêmes conditions opératoires, ce rapport n'est pas multiplié par trois pour les composés 1/3. Sous l'effet des R.X., il se produit le même phénomène qu'en spectrométrie Lamma ($A II_3$): les complexes 1/3 ont une forte tendance à se décomposer pour donner un composé 1/2. L'analyse de ces complexes 1/3 a donc été faite à basse température dans le but de les stabiliser. On retrouve alors la valeur attendue pour le rapport $\frac{I(N_{1s})}{I(M_{2p3/2})}$ pour le fer et le nickel (la valeur obtenue pour le cobalt étant un peu forte). Cependant, dans ces conditions, le rapport $\frac{I(S_{2p})}{I(M_{2p3/2})}$ est plus élevé que dans les composés 1/1 et 1/2.

Ceci tend à prouver que le métal serait moins détecté lorsque la sphère de coordination augmente autour de l'atome métallique.

Par ailleurs, l'intensité relative des pics des structures satellites shake up (cf $A III_6$) décroît quand le nombre de ligand augmente. Ceci est très net dans le cas du fer (cf composé 1/3, fig A_{14}). La nature des liaisons métal-ligand évolue (augmentation du caractère covalent) en fonction de la stoechiométrie des complexes.

* * *

A III COMPLEXES DE L'HYDROXYQUINOLINE.

	<u>Pages</u>
1) <u>VANADIUM.</u>	
a) Rappels bibliographiques.	- 47 -
b) Résultats expérimentaux.	- 49 -
c) Spectres IR.	- 49 -
d) Spectres Lamma.	- 51 -
e) Spectres Esca et Exafs.	- 53 -
2) <u>NICKEL.</u>	
a) Introduction.	- 57 -
b) Spectre IR.	- 57 -
c) Spectres Lamma.	- 57 -

III HYDROXYQUINOLINE.

Des sept hydroxyquinolines, la 8-hydroxyquinoline :



(II)

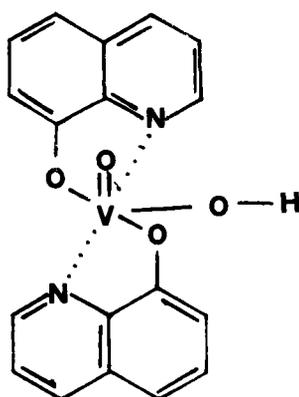
est la seule capable de former des complexes avec les ions métalliques.⁽³⁰⁾
Celle-ci complexe en effet tous les métaux dont le vanadium et le nickel.

1) VANADIUM.

a) Rappels bibliographiques.

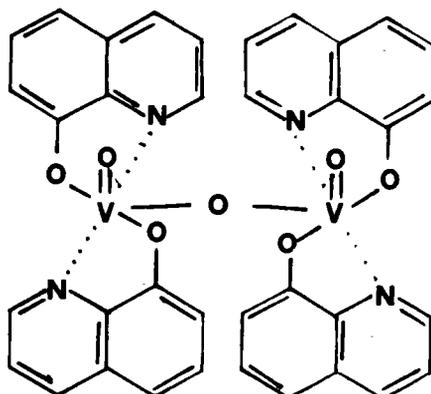
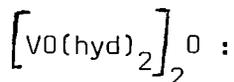
Le complexe de vanadium IV, de couleur jaune, est instable en présence d'oxygène et s'oxyde rapidement en un produit noir^(31,32,33,38), dont la structure est controversée.

- en 1932, R. Montequi^(39,40) prétend que ce produit, suffisamment stable pour être considéré comme un composé "organovanadique", serait l'anhydride de l'acide : $VO(hyd)_2OH$ (II_{1a}).



(II_{1a})

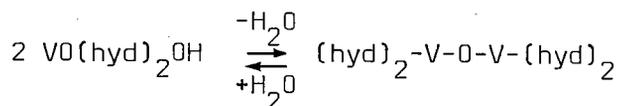
Il correspondrait à la formule :



(II_{1b})

- en 1950, M. Borrelet R. Pâris⁽³⁸⁾, démontrent par analyse thermogravimétrique que ce complexe existe sous la forme (II_{1a}) jusqu'à 240°C, puis sous la forme (II_{1b}) de 240°C à 270°C. Au delà de 270°C il commence à se décomposer pour donner du V₂O₅.

- en 1957, A.J. Blair⁽³³⁾ et Coll font une étude complète des réactions chimiques de l'acide (II_{1a}), en particulier celle qui fait passer de (II_{1a}) à (II_{1b}) par perte d'une molécule d'eau.



Les auteurs proposent des modes opératoires différents pour la synthèse de (II_{1a}) et (II_{1b}).

b) Résultats expérimentaux.

Nous avons fait la synthèse du complexe de vanadium avec la 8-hydroxyquinoline (Annexe AIII). En prenant soit VO_2SO_4 soit NH_4VO_3 comme sel de vanadium, nous obtenons le même produit noir. D'après les résultats d'analyse, nous pensons avoir obtenu un mélange des 2 formes (II_{1a}) et (II_{1b}). Ce produit sera noté (II_1). En prenant $\text{VO}(\text{OEt})_3$ nous obtenons le complexe rouge très foncé $\text{VO}(\text{hyd})_2\text{OEt}$ noté (II_2).

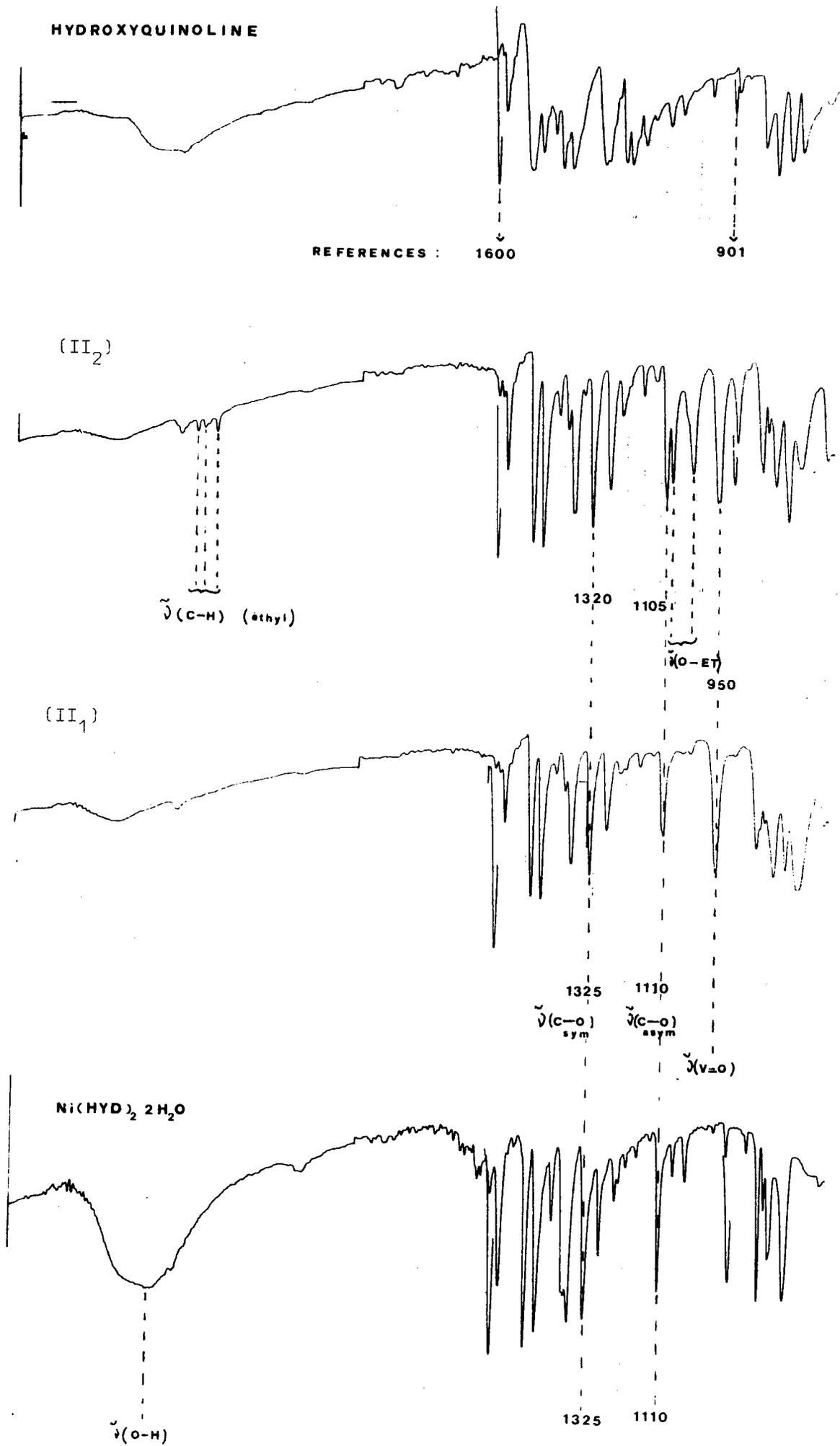
c) Spectres IR. (fig. A₁₈)

Le spectre IR du complexe noir (II_1) ne permet pas de distinguer les formes (II_{1a}) et (II_{1b}). En effet, la petite bande à 3400 cm^{-1} n'est pas significative : elle peut provenir du KBr utilisé pour faire la pastille et l'on ne peut pas conclure à la présence de la liaison O-H de (II_{1a}).

Ce spectre comporte les bandes caractéristiques de l'hydroxyquinoline complexée par un métal^(36,43), c'est à dire les bandes à 1325 cm^{-1} $\tilde{\nu}(\text{C-O})$ asymétrique, et 1100 cm^{-1} $\tilde{\nu}(\text{C-O})$ symétrique. La fréquence varie légèrement avec le poids atomique des métaux chélatés.

La bande due à V=O se trouve à 950 cm^{-1} , c'est à dire à une fréquence un peu plus basse que pour un complexe de vanadium IV ($\approx 990 \text{ cm}^{-1}$). La densité électronique sur le vanadium est plus faible dans le complexe de vanadium V que dans celui du vanadium IV. A. Doadrio et J. Martinez⁽³¹⁾ explique que l'électron d^1 de l'orbitale dxy du vanadium intervient dans la liaison V-OH ou V-OR en position trans de la liaison V = O et libère ainsi une orbitale d. Celle ci peut intervenir dans les liaisons $P_\pi-d_\pi$

figure A₁₈ : BANDES IR (FREQUENCES en cm⁻¹)



des atomes donneurs des ligands. La liaison V - N, dans notre cas, devient plus forte, ce qui entraîne la diminution de la force de la liaison $V = O$ et le déplacement de la bande IR vers les basses fréquences.

Cette même fréquence de vibration (950 cm^{-1}) pour la liaison $V = O$ se retrouve aussi dans le spectre IR de (II_{1b}) .

Outre les bandes de vibration du groupement OEt (fig. A₁₈), le spectre de (II_2) est identique à celui de (II_1) .

d) Spectres Lamma.

α) Ions positifs.

Nous avons fait les spectres Lamma de (II_1) et de (II_2) afin d'étudier la différence de comportement entre un complexe monomère (II_2) et un complexe qui semble être en partie dimère (II_1) . (fig. A₁₉)

Dans les spectres positifs des deux composés, le ligand n'est pas fragmenté mais combiné avec des atomes de vanadium et d'oxygène.

Mis à part le pic $(L+VO+OEt)^+$, (II_1) et (II_2) sont fragmentés de façon similaire jusqu'au pic $(2L+VO)^+$ qui est le pic quasimoléculaire $(M-OEt)^+$ de (II_2) .

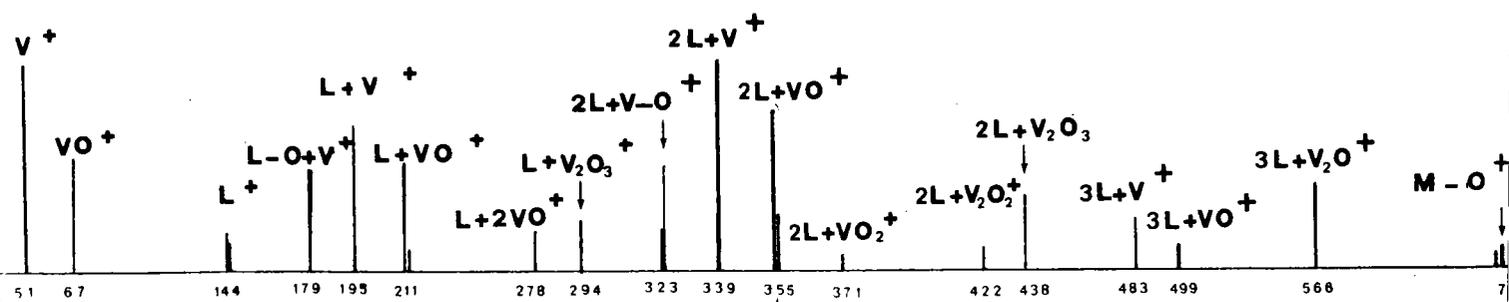
Puisqu'aucun cluster tel que $m/e > (M-OEt)^+$ n'est observé dans le spectre positif de (II_2) , nous pouvons supposer que les fragments $m/e > 355$, détectés dans le spectre de (II_1) , proviennent de la décomposition de la forme (II_{1b}) .

COMPLEXE DE VANADIUM AVEC L'HYDROXYQUINOLINE

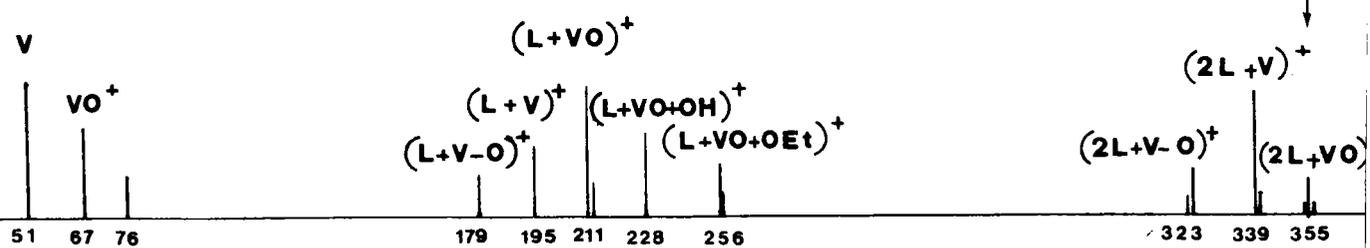
figure A₁₉ :

SPECTRE POSITIF

II₁



II₂



De plus, il est fréquent d'obtenir le pic $(M-O)^+$ avec une intensité relative supérieure à celle de M^+ pour les complexes de vanadyl ⁽²⁹⁾. Dans notre cas, le pic moléculaire n'est pas détecté. En effet, à ce niveau de masse, le rendement en ions détectés, proportionnel à $1/\sqrt{M}$, est faible.

Ceci serait en accord avec la forme (II_{1b}) . Cependant, étant donné l'importance des intensités relatives des pics $(2L+V)^+$ et $(2L+VO)^+$ [qui correspond à $(M-OH)^+$ pour la forme (II_{1a})], nous pensons en accord avec nos résultats d'analyse, que le complexe II_1 est d'un mélange de la forme (II_{1a}) et de la forme (II_{1b}) .

β) Ions négatifs.

Les spectres négatifs de (II_1) et (II_2) sont identiques. Outre le pic moléculaire du ligand L^- , ils sont constitués par une série de recombinaisons du vanadium avec l'oxygène du type $V_n O_{2n}$ et $V_n O_{2n+1}$ avec $n \geq 2$, et n'apportent aucune information structurale complémentaire.

e) Spectres Esca et Exafs.

L'énergie de liaison du vanadium, dans les spectres Esca est de 517,2 ev pour (II_1) et 517,5 ev pour (II_2) . Ces valeurs témoignent du degré d'oxydation V pour le vanadium, l'énergie de liaison dans un complexe de vanadium IV étant plus faible (par exemple 516,4 ev pour $VO(bipy)SO_4$.) (tableau A_b)
2

Pics Esca Echantillon	O _{1s}	N _{1s}	V _{2p3/2}	S _{2p}
VOSO ₄ · 5H ₂ O	532,2 <2,1>	-	517,4 <1,8>	169,7
VO(OEt) ₃	530,9 <2,6>	-	517,4 <1,8>	-
Hydroxyquinoline	532,9 <2,7>	399,3	-	-
II ₁ : VOSO ₄ + Hydroxyquinoline	531,2 <2,5>	399,5 <1,9>	517,2 <2,7>	-
II ₂ : VO(OEt) ₃ + Hydroxyquinoline	531,4 <2,0>	399,6 <1,5>	517,5 <2,3>	-

Tableau A_b

ENERGIES DE LIAISON DES COMPLEXES DE VANADIUM

AVEC L'HYDROXYQUINOLINE.

<-> : largeur à mi hauteur

Il est à noter que l'énergie de liaison de (II_1) est identique à celle du vanadium dans $VO(TTA)_2$ (AIV 5_b) qui comporte des associations $:V=O...V=O..$. De plus, la largeur à mi-hauteur (2,7) du pic du vanadium dans (II_1) laisse supposer l'existence de plusieurs espèces de vanadium, néanmoins très proches. Ceci serait plutôt en faveur d'un mélange des deux formes pour (II_1) .

D'après ces résultats, il est difficile de se prononcer sur la prépondérance d'une forme par rapport à l'autre.

Le spectre Exafs, par contre, confirme l'existence de la forme (II_{1b}) . En effet, si l'on compare le spectre Exafs de (II_1) avec celui de V_2O_5 , on note une grande similitude entre les deux, avec notamment le même pic de grande amplitude qui correspond à la distance V-V, aux alentours de $3\overset{\circ}{\text{A}}$. (Une étude cristallographique⁽⁴⁴⁾ de V_2O_5 , donne cette distance égale à $3,10\overset{\circ}{\text{A}}$). (fig. A₂₀)

Or la structure la plus analogue à celle de V_2O_5 est bien celle du dimère (II_{1b}) avec la liaison V-O-V.

CONCLUSION.

L'analyse Exafs nous a confirmé l'existence du dimère (II_{1b}) à une température bien inférieure à 240°C, contrairement aux résultats bibliographiques (cf & 1).

Les spectres Esca et Lamma sont en faveur d'un mélange des deux formes (II_{1a}) et (II_{1b}) sans pour cela être en mesure d'évaluer exactement leurs proportions relatives. D'après les résultats d'analyses il semblerait que ce taux varie d'une synthèse à l'autre.

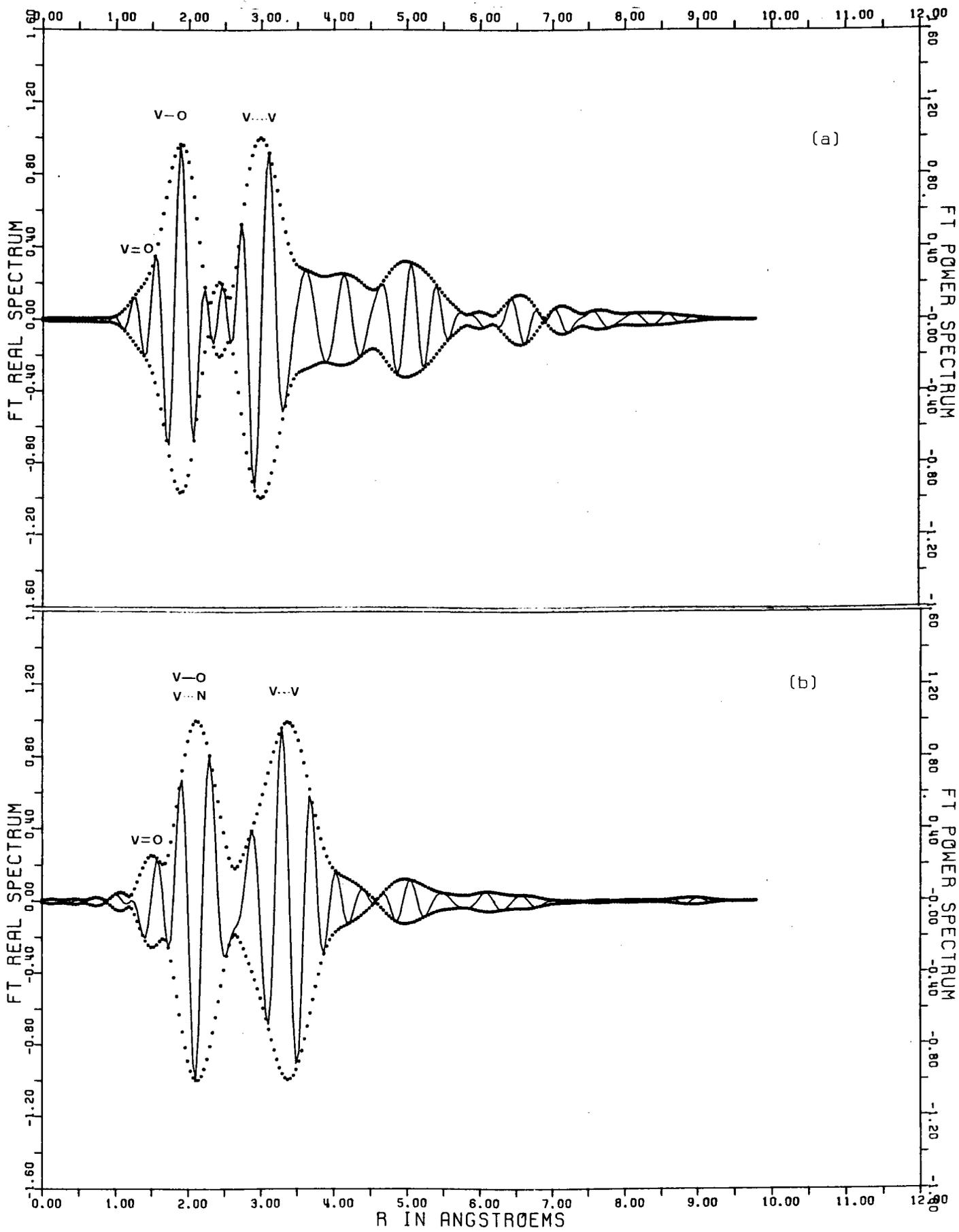


figure A 20 : Spectres EXAFS de V_2O_5 (a) et de $VO(hyd)_2OH$ (b)

2) NICKEL.

a) Introduction.

Le nickel II forme avec la 8-hydroxyquinoline un complexe vert jaune dont la stoechiométrie n'est pas contestée.

En accord avec la bibliographie, nous obtenons le complexe $\text{Ni}(\text{hyd})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(41)}$ (II₃) qui se déshydrate partiellement après un chauffage sous vide pour donner $\text{Ni}(\text{hyd})_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}^{(34)}$.

b) Spectre IR.

Le spectre IR (fig. A₁₈) de ce composé présente les caractéristiques^(34,37,41) des spectres des complexes de l'hydroxyquinoline, c'est à dire les bandes $\tilde{\nu}(\text{C-O})$ symétriques et antisymétriques respectivement à 1335 cm^{-1} et 1105 cm^{-1} .

La bande large $\tilde{\nu}(\text{O-H})$ témoigne de l'hydratation de ce complexe.

c) Spectres Lamma.

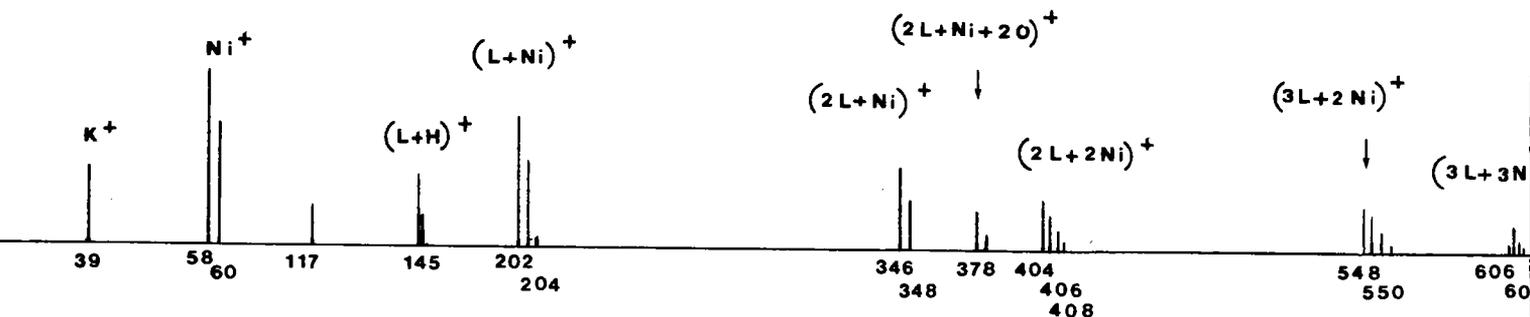
Le pic moléculaire $(2\text{L} + \text{Ni})^-$ est très nettement détecté dans le spectre d'ions négatifs ainsi que le pic du ligand $(\text{L-H})^-$. Les autres pics observés ne sont pas significatifs.

Le pic moléculaire est aussi obtenu dans le spectre positif (fig. A₂₁) mais alors il est suivi par d'autres pics de recombinaison du nickel avec plusieurs ligands.

Ce phénomène se reproduit dans le cas du complexe Ni(TTA)₂·3H₂O (AIV_{4b}) et s'expliquerait par le caractère relativement ionique de complexe mentionné par Kôzô Sone⁽⁴¹⁾.

COMPLEXE DU NICKEL AVEC L'HYDROXYQUINOLINE : figure A₂₁

SPECTRE POSITIF

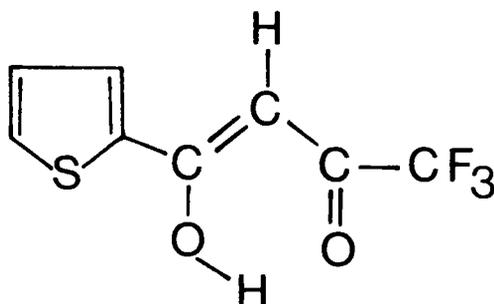


* * *

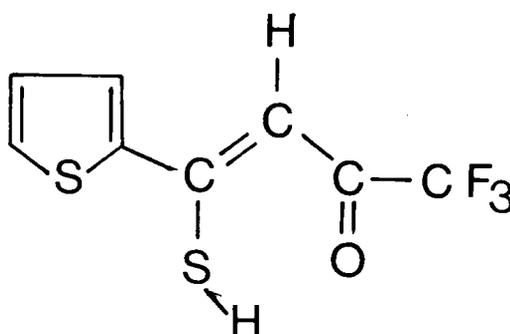
A IV COMPLEXES DE TTA ET STTA

	<u>Pages</u>
1) <u>RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</u>	
a) Ligands.	- 61 -
b) Complexes de nickel.	- 62 -
c) Complexes de vanadium.	- 62 -
α) VO(STTA) ₂	- 62 -
β) VO(TTA) ₂	- 64 -
γ) VO(TTA) ₂ OH	- 65 -
δ) VO(TTA)(Phen)	- 65 -
2) <u>RESULTATS OBTENUS</u>	- 66 -
3) <u>ETUDE DES SPECTRES IR</u>	- 67 -
4) <u>SPECTRES LAMMA</u>	
a) Ligands	- 72 -
α) ions positifs	- 72 -
β) ions négatifs	- 75 -
b) complexes de nickel	- 75 -
c) complexes de vanadium	- 78 -
5) <u>SPECTRES ESCA</u>	
a) les Ligands	- 80 -
b) les complexes	- 84 -
6) CONCLUSION	- 89 -

La thényltrifluoroacétone



la thiothényltrifluoroacétone



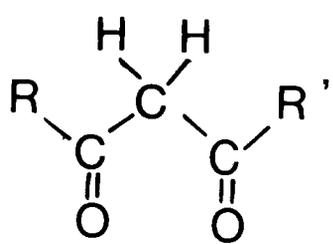
et leurs complexes avec les sels métalliques dont ceux du nickel et du vanadium ont fait l'objet de nombreux travaux dont nous allons faire une brève synthèse.

Nous compléterons la caractérisation de ces produits par l'analyse de leurs spectres ESCA, LAMMA et IR.

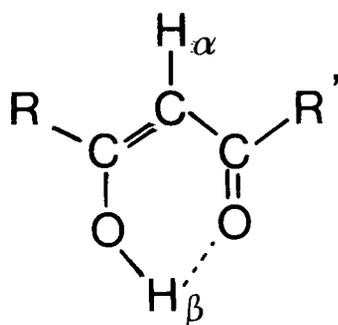
1) RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.

a) Les ligands

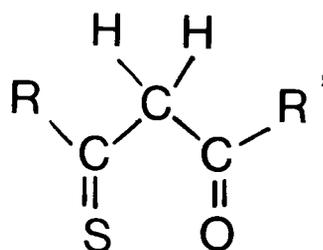
Le pouvoir complexant des β dicétones est prouvé depuis longtemps. Ces composés existent en équilibre tautomérique entre la forme dicétone (forme a) et la forme énol (forme b)⁽⁴⁵⁾ ;



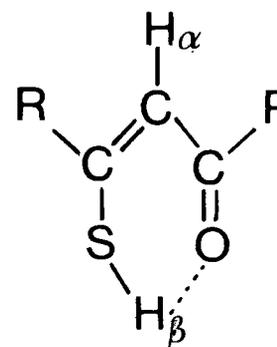
(forme a)
(IIIa)



(forme b)
(IIIb)



(forme a)
(IVa)



(forme b)
(IVb)

M. Das, S.E. Livingstone, S.H.H. Chaston^(45,46,47) ont beaucoup étudié ces produits avec, en particulier, $R =$ thiophène et $R' = CF_3$. ((III) et (IV)). Les ligands (III) et (IV) seraient exclusivement sous la forme b

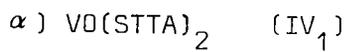
(dans leurs spectres RMN les protons H_α et H_β sont respectivement à 6,47 et 14,76 ppm pour (III) et à 6,95 et 14 ppm pour (IV)⁽⁴⁸⁾

(cf. IR A IV₃). Ils réagissent sous cette forme pour donner des complexes avec les ions Ni^{2+} et VO^{2+} .

b) Complexes de nickel

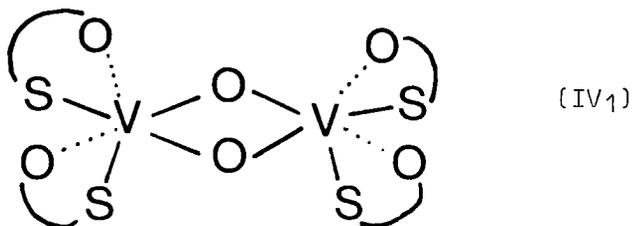
(IIIb) forme des complexes cristallins stables avec certains ions métalliques divalents dont le nickel ^(45,46,56,57). Ce complexe est paramagnétique (type : haut spin). Le passage d'un oxygène à un soufre (III → IV) provoque un changement de la nature des liaisons du nickel avec le ligand. En effet, le complexe du nickel avec (IVb) est diamagnétique (type : bas spin) ; il a une structure plan carré ^(47,55). D'après les auteurs, c'est un solide brun foncé, soluble dans les solvants organiques, ayant un point de fusion de 237°C.

c) Complexes de vanadium



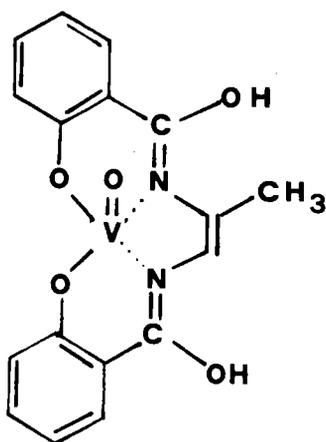
K.R. Solanke et K.H. Khopkar ⁽⁵⁴⁾ ont extrait un complexe de vanadium avec (IVb) dont le spectre UV a un maximum à 450 nm, mais ils ne proposent aucune structure pour ce produit.

Dans une étude antérieure R.K.Y. HO et S.E. Livingstone avaient isolé un composé brun jaune, paramagnétique (PF = 215°C). Ils proposaient une structure dimère pour ce complexe à l'état solide : ⁽⁴⁹⁾



Par la suite, les chercheurs qui se sont intéressés à ce problème montrent par une étude Infra Rouge (cf AlV_3) qu'en réalité il se produit une association entre un oxygène d'un groupement vanadyl avec un vanadium d'un autre groupement : - ... V = O ... V = O ...

L'étude cristallographique d'un complexe [N,N'-propylène-bis(salicylaldiminato)-vanadyl] noté $VO(sal)_2 \cdot tn$, où l'on retrouve les mêmes associations, a montré qu'il était disposé par couches superposées, permettant ainsi ces associations intermoléculaires⁽⁵⁹⁾. (fig. A₂₂)



(VI₁) $VO(sal)_2 \cdot tn$

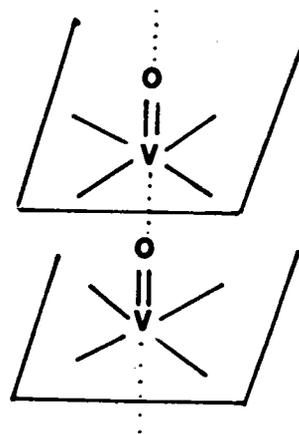
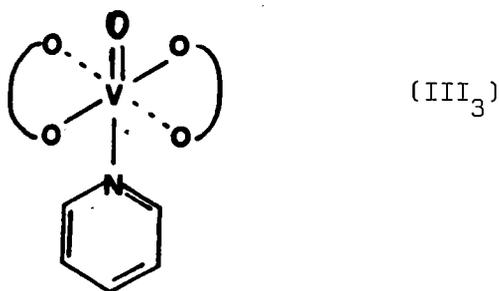


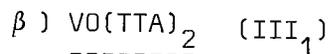
fig. A₂₂: liaisons intermoléculaires

Ce phénomène s'expliquerait car le caractère attracteur du CF_3 diminue globalement la densité électronique du vanadium et rend ce type de liaison possible.

En étudiant toujours la fréquence de vibration de la liaison $V = O$ (cf AIV₃) les auteurs remarquent que le complexe strictement monomère existe en solution dans un solvant non donneur (ex $CHCl_3$). Par contre, dans le cas d'un solvant donneur comme la pyridine, une molécule de solvant serait liée pour donner un complexe de coordinance six :

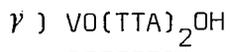


La solution des complexes $VO(STTA)_2$ et $VO(TTA)_2$ dans la pyridine est alors brun rouge.

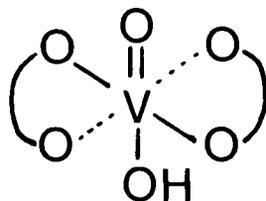


Le complexe $VO(TTA)_2$, de couleur ocre, a déjà été synthétisé et étudié plusieurs fois^(56,61). K.S. Patel⁽⁵⁸⁾ propose, de la même manière que pour $VO(STTA)_2$, une structure polymérique pour ce complexe à l'état solide avec des associations $\dots V = O \dots V = O$.

Pour notre part, nous avons trouvé un point de fusion $> 260^\circ C$.

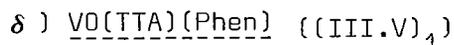


Ce complexe du vanadium (V) :

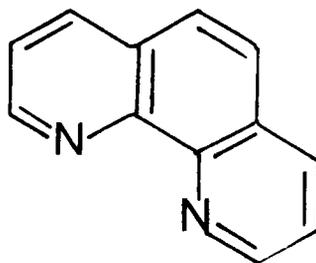


(III₄)

a été synthétisé par A. Doadrio et C. Molina⁽⁵¹⁾. Ce composé, qui comporte donc une vraie liaison V - OH est un solide rouge foncé dont le spectre IR est différent de celui de VO(TTA)₂. Les auteurs donnent le point de fusion à 67,5°C.



Le vanadium forme avec l'orthophénanthroline



(V)

(72)
des complexes verts, semblables à ceux de la bipyridine, tout en étant plus stables.

Le complexe mixte du vanadium avec (IIIb) et (V), synthétisé par L.I. Kononenko et M.A. Tishchenko⁽⁶⁶⁾, est un modèle intéressant pour l'inclusion dans les asphaltènes.

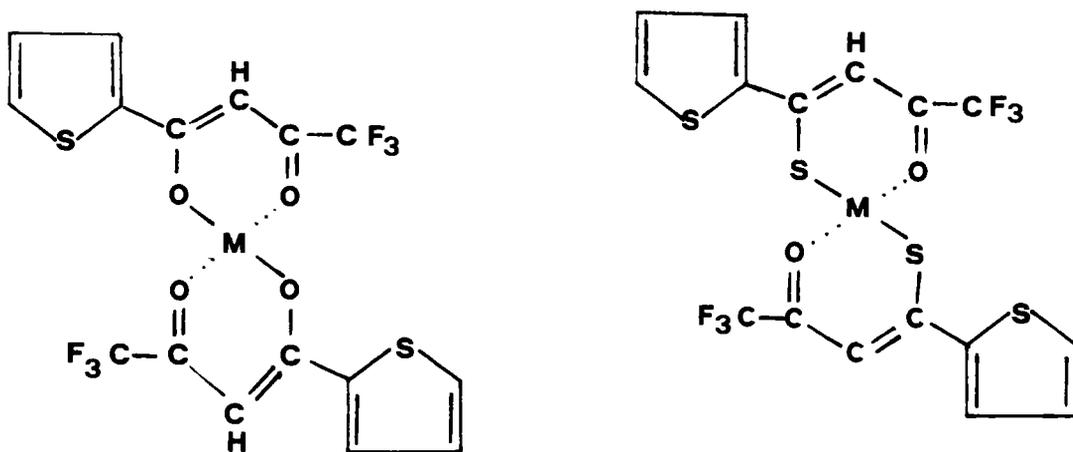
Les auteurs obtiennent un produit brun, de stoechiométrie :
VO(TTA)(Phen)H₂O, qui se décompose vers 110°C.

* * *

2) RESULTATS OBTENUS.

Nous avons obtenu (IV) à partir de (III) d'après la synthèse de E.W. Berg et K.P. Reed⁽⁴⁸⁾. Celle-ci s'est avérée délicate car (IV) a tendance à se dimériser spontanément à l'air. Son rendement est très faible car la séparation de (IV) nécessite plusieurs sublimations successives. (cf. annexe AII)

Nous avons synthétisé les complexes suivants : $VO(STTA)_2$, $VO(TTA)_2$, $Ni(STTA)_2$, $Ni(TTA)_2 \cdot 3H_2O$, $VO(TTA)_2OH^*$. En ce qui concerne le complexe $VO(TTA)Phen$, sa stoechiométrie varie d'une préparation à l'autre.



M = Ni ou VO

figure A₂₃ : formule générale des complexes de (III) et (IV)

* Note : Ce complexe n'est stable à l'air que quelques heures, il se transforme pour donner le complexe $VO(TTA)_2$ cité ci-dessus.

3) ETUDE DES SPECTRES INFRA-ROUGE. (fig. A₂₄ et A₂₅)

Les résultats concernant l'analyse I.R. de nos produits étaient déjà connus. Nous avons cependant refait cette étude dans le but, d'une part de contrôler et comparer nos complexes avec ceux de la littérature, et d'autre part d'obtenir des valeurs de référence pour la suite de notre travail (inclusion des complexes dans les asphaltènes).

Tous les produits ont été analysés, à l'état solide, dans une matrice de KBr.

a) Les ligands

Dans les spectres I.R. de (IIIb) et (IVb), on ne voit pas la bande (C = O) attendue à 1700 cm⁻¹ mais à 1650 cm⁻¹ pour (IIIb) et 1625 cm⁻¹ pour (IVb). De plus, l'absence de bandes nettes à 3400 cm⁻¹ ($\tilde{\nu}$ (O-H)) est en accord avec la présence de liaisons hydrogène . Ceci confirme l'interprétation des spectres R.M.N. quant à la forme (b) des ligands (III) et (IV) (cf IV1,a).

b) Les complexes

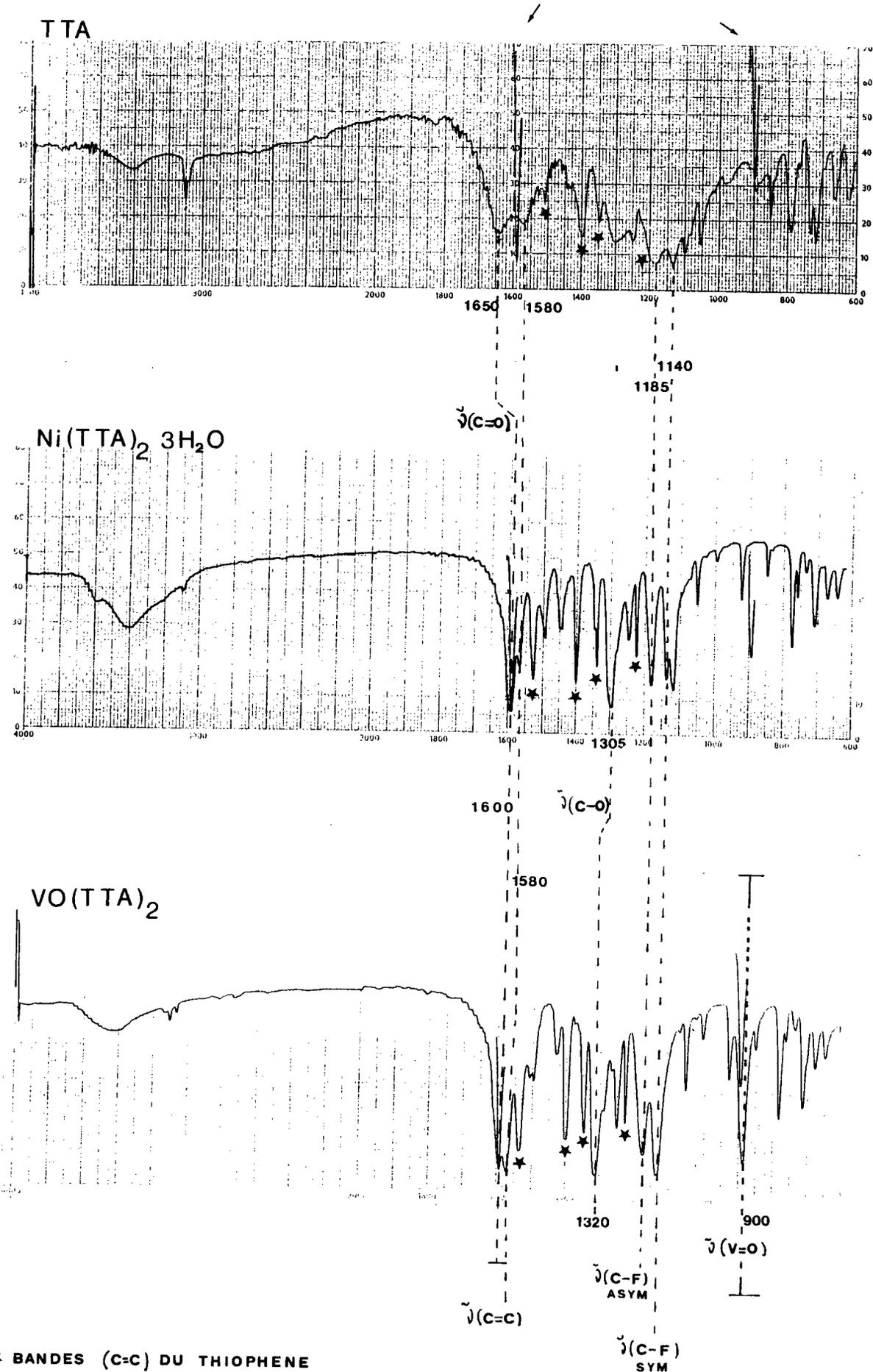
Comme cela était prévisible, les bandes (C = C) du thiophène⁽⁶⁹⁾ ne sont pas perturbées par la complexation du nickel et du vanadium par les ligands (IIIb) et (IVb). Il en est de même pour les bandes $\tilde{\nu}$ (C-F) symétrique et antisymétrique.

Par contre, la fréquence de vibration du groupement carbonyle $\tilde{\nu}$ (C = O) diminue de 50 cm⁻¹ pour les complexes de nickel et de vanadyl avec

figure A₂₄ :

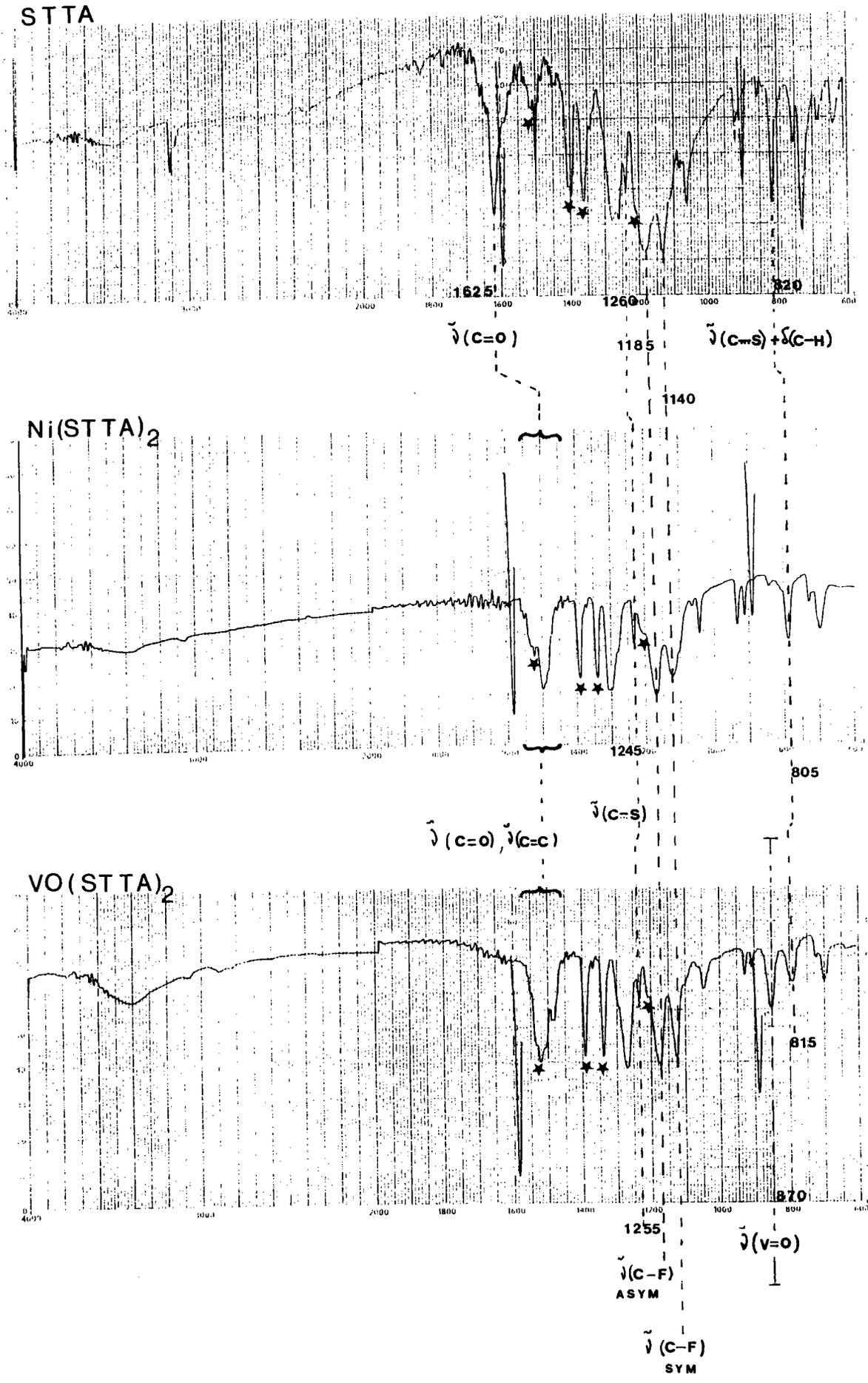
BANDES I. R.

(FREQUENCES EN cm^{-1} . REFERENCES A 1600 ET 901 cm^{-1})



* BANDES (C=C) DU THIOPHENE

figure A₂₅ : spectres IR



(IIIb) et de 125 cm^{-1} pour ceux de (IVb). La complexation provoque donc au niveau des ligands, une forte délocalisation des électrons , surtout pour $\text{Ni}(\text{STTA})_2$ et $\text{VO}(\text{STTA})_2$.

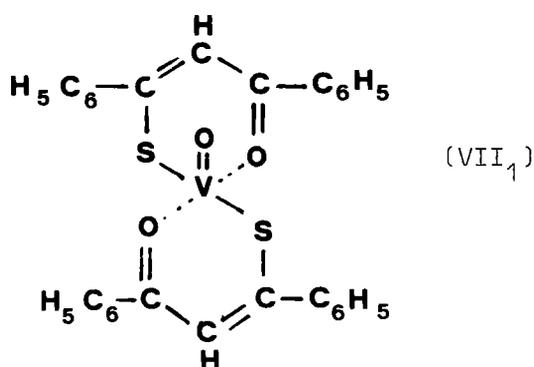
La nouvelle bande à 1305 cm^{-1} dans le complexe $\text{Ni}(\text{TTA})_2$ a été attribuée à $\tilde{\nu}(\text{C-O-Ni})$ ⁽⁵⁰⁾ et par analogie nous assignons la bande à 1320 cm^{-1} à la fréquence de vibration $\tilde{\nu}(\text{C-O-V})$ dans le complexe $\text{VO}(\text{TTA})_2$ ^(50,51).

La fréquence de vibration de la liaison (C = S) diminue lors de la chélation : de 15 cm^{-1} pour $\text{Ni}(\text{STTA})_2$ et de 5 cm^{-1} pour $\text{VO}(\text{STTA})_2$.

D'après le déplacement des différentes bandes I.R., nous voyons que les atomes métalliques sont liés aux atomes d'oxygène dans les complexes de (IIIb) et aux atomes de soufre et d'oxygène dans les complexes de (IVb).

c) Etude de la fréquence de vibration de la liaison V = O

La fréquence de vibration $\tilde{\nu}(\text{V} = \text{O})$ pour un complexe de vanadium IV est attendue vers 990 cm^{-1} . Or nous obtenons $\tilde{\nu}(\text{V} = \text{O}) = 870 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{VO}(\text{STTA})_2$ et 900 cm^{-1} pour $\text{VO}(\text{TTA})_2$. Ces fréquences anormalement basses ont été expliquées ^(59,60,61) par l'existence de l'association ... V = O ... V = O ... favorisée par la présence du groupement électro-attracteur CF_3 du ligand.(cf AIV₁) En effet, le complexe (VII₁), qui ne comporte pas de tel groupement, est monomérique ⁽⁶⁷⁾, ce qui, au niveau de l'I.R. se traduit par une bande d'absorption $\tilde{\nu}(\text{V} = \text{O})$ à 992 cm^{-1} .



Lorsque ces complexes polymériques sont mis en solution, le phénomène d'association disparaît. Si le solvant n'est pas donneur d'électrons, on obtient le complexe monomère et l'on retrouve une fréquence de vibration "normale" pour la liaison V = 0 (par exemple $\tilde{\nu} (V = 0) = 991 \text{ cm}^{-1}$ pour $\text{VO}(\text{Sal})_2\text{-tn} (VI_1)$ dans le chloroforme).⁽⁶⁴⁾

Si le solvant est donneur d'électrons (pyridine ou diméthylformamide), la bande V = 0 se déplace à 965 cm^{-1} ⁽⁶⁴⁾ car une molécule de solvant est liée au vanadium (cf AIV_1).

Pour notre part, nous vérifions que la bande V = 0 se situe à 970 cm^{-1} pour le complexe $\text{VO}(\text{TTA})_2$ en solution dans la D.M.F. ce qui est conforme à la bibliographie, d'autant plus que le complexe $\text{VO}(\text{TTA})_2\text{OH}$ se caractérise par une bande V = 0 à 970 cm^{-1}

* * *

4) SPECTRES LAMMA.

a) Les ligands

α) Ions positifs

Le passage d'un oxygène à un soufre (III \rightarrow IV) ne modifie pas la fragmentation des ligands. Il est rare d'observer autant de fragments dans un spectre d'ions positifs, par ionisation laser. (fig. A₂₆)

Au cours d'études ~~préalables~~ par spectrométrie de masse par impact électronique, plusieurs auteurs^(55,52) ont proposé des mécanismes de fragmentation pour (III) et (IV) (fig. A₂₇).

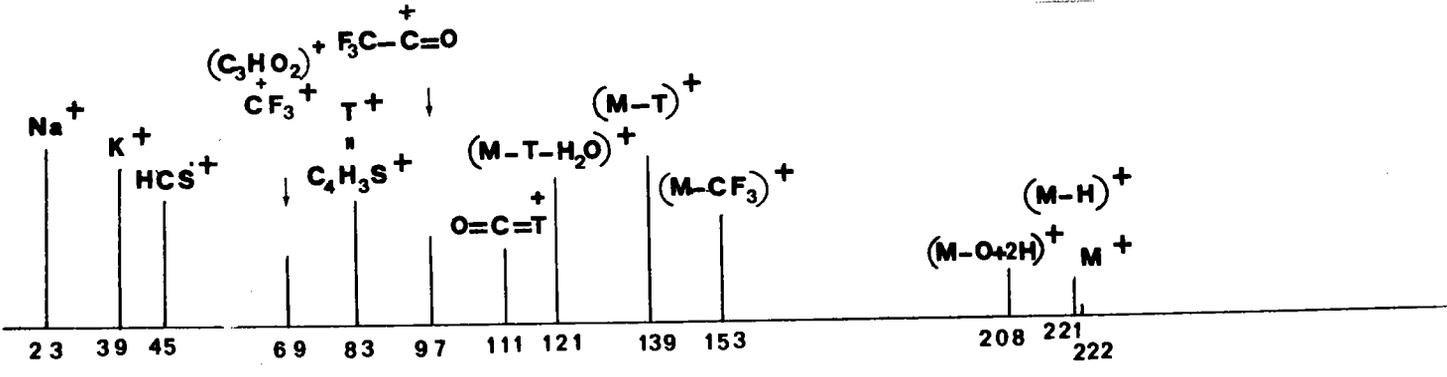
Curieusement, l'ionisation laser conduit aux mêmes fragments, cependant les intensités relatives des pics obtenus sont différentes.

En particulier, le pic moléculaire M⁺ de (III) et de (IV) est faiblement détecté par spectrométrie Lamma alors qu'il est prépondérant par spectrométrie de masse par impact électronique. Il faut remarquer que l'énergie du faisceau Laser utilisée pour l'obtention des spectres des ligands est légèrement plus forte que pour l'ionisation des complexes. On se trouverait alors en régime transitoire* (mixte) entre la désorption Laser et l'ionisation par plasma, d'où la fragmentation de ces composés.

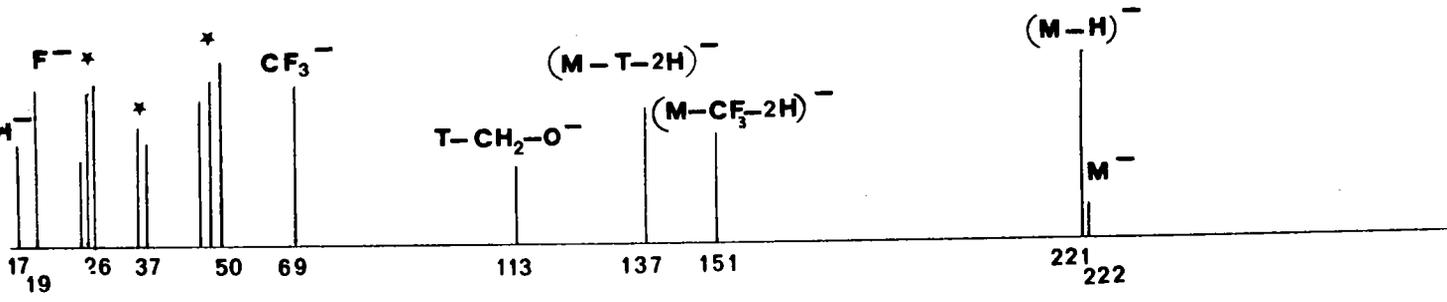
* note : En principe, à très faible énergie, seul le pic moléculaire est détecté. Dans le cas présent, l'ion moléculaire et des fragments ionisés apparaissent simultanément.

TTA⁺

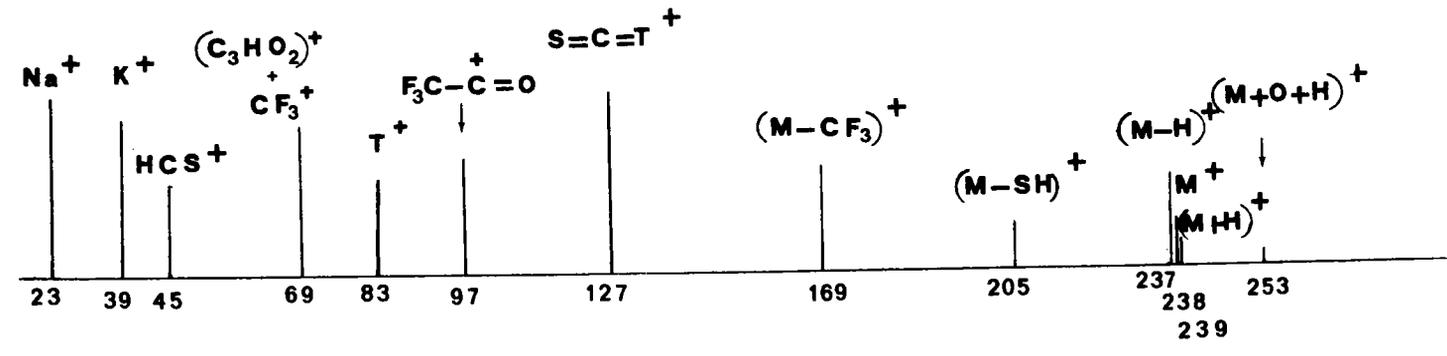
* = MATRICE CARBONÉE



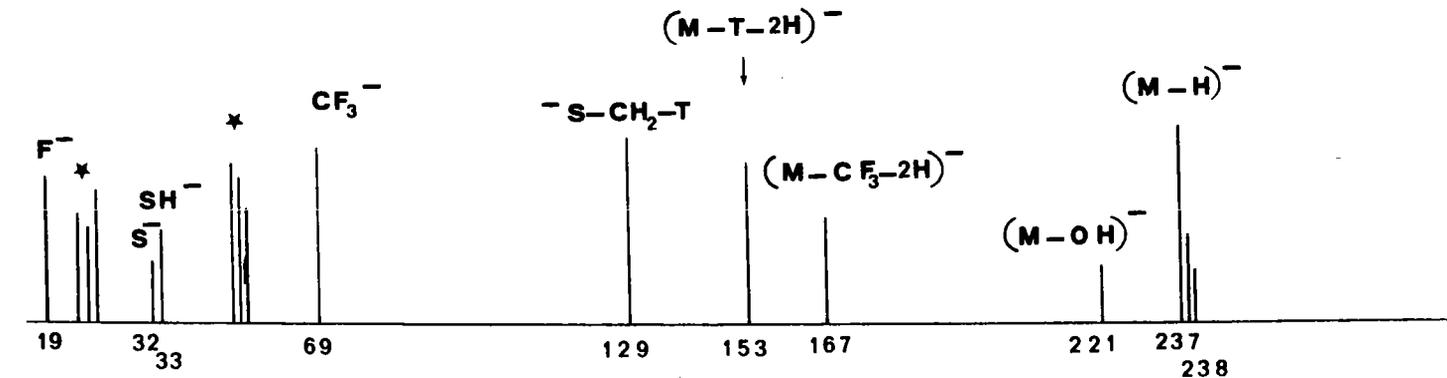
TTA⁻



STTA⁺



STTA⁻



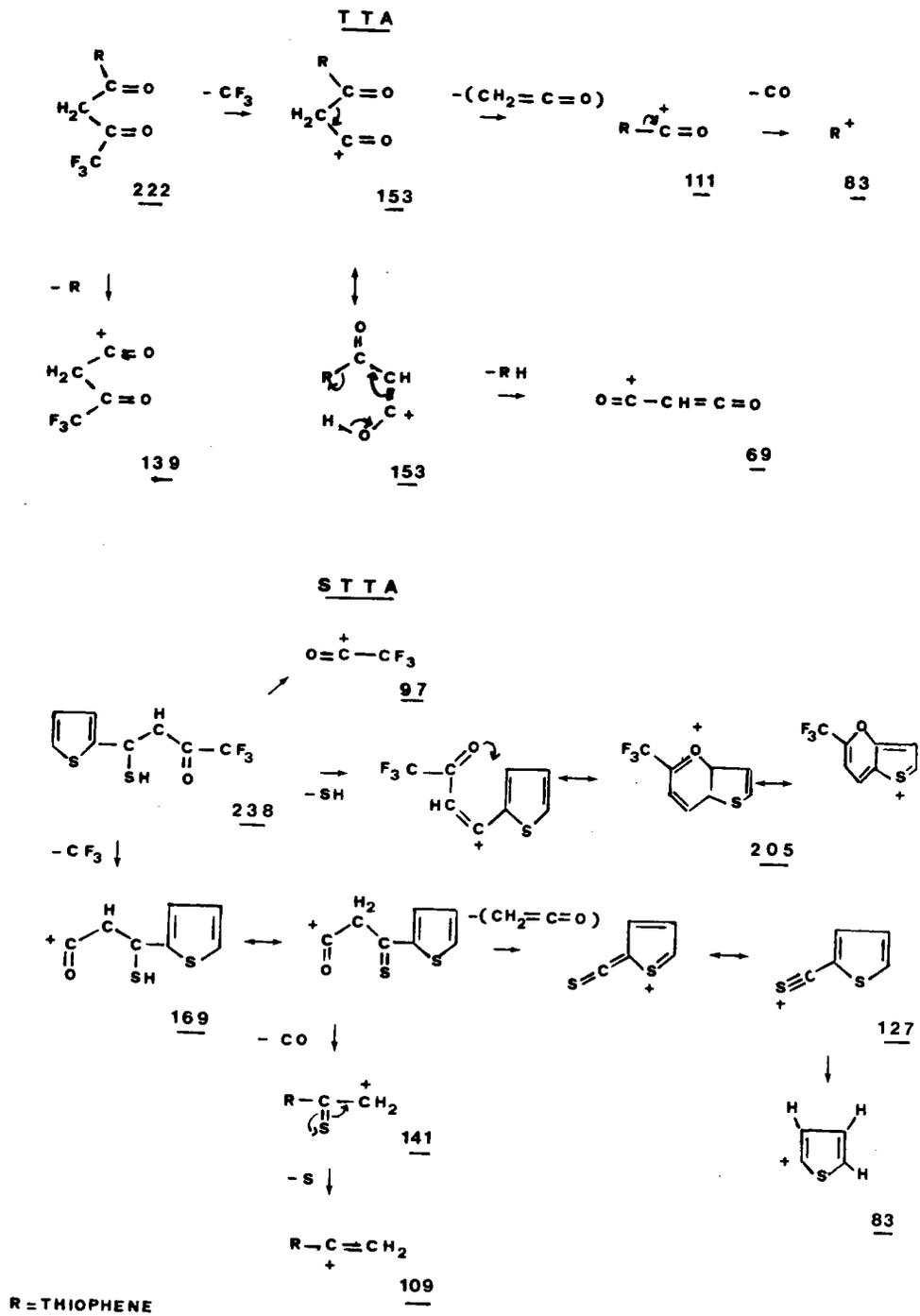


Fig. A₂₇ : Schéma des mécanismes de fragmentation par impact électronique.

β) Ions négatifs

Dans les spectres négatifs de (III) et (IV), on retrouve les mêmes fragments que dans les spectres positifs, à la différence d'un ou deux atomes d'hydrogène.

Les composés comportant des hydrogènes labiles tels que (III) et (IV), ayant une tendance naturelle à perdre un proton, la désorption Laser conduit, en ions négatifs, aux molécules déprotonées : $(M-H)^-$. De ce fait, ces pics quasimoléculaires sont prépondérants.

b) Les complexes de nickel

Le pic moléculaire $M^- [(2L + Ni - 2H)^-]$ de $Ni(TTA)_2$ est obtenu en ions négatifs alors qu'aucun pic moléculaire ou quasimoléculaire n'est détecté en ions positifs. (fig. A₂₈).

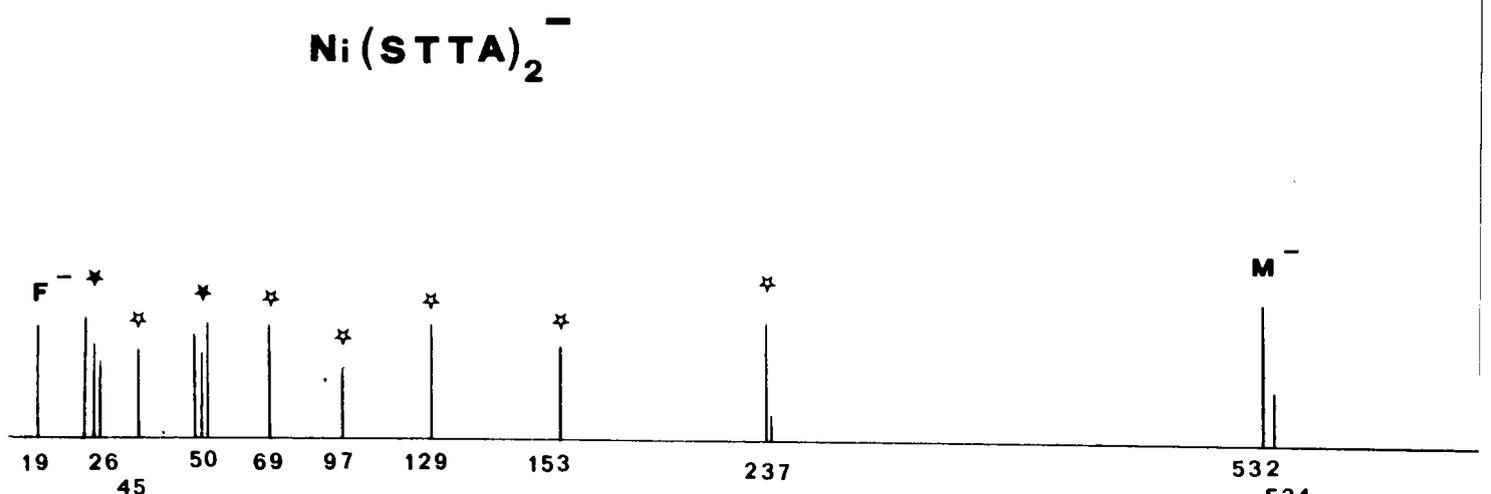
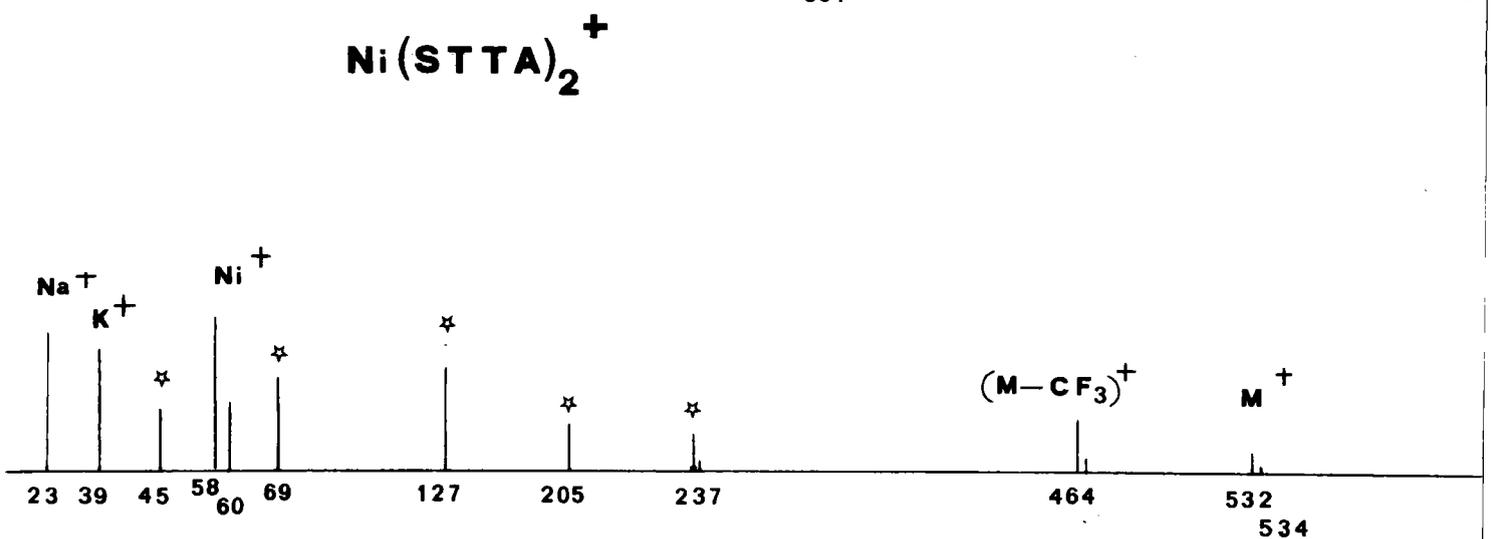
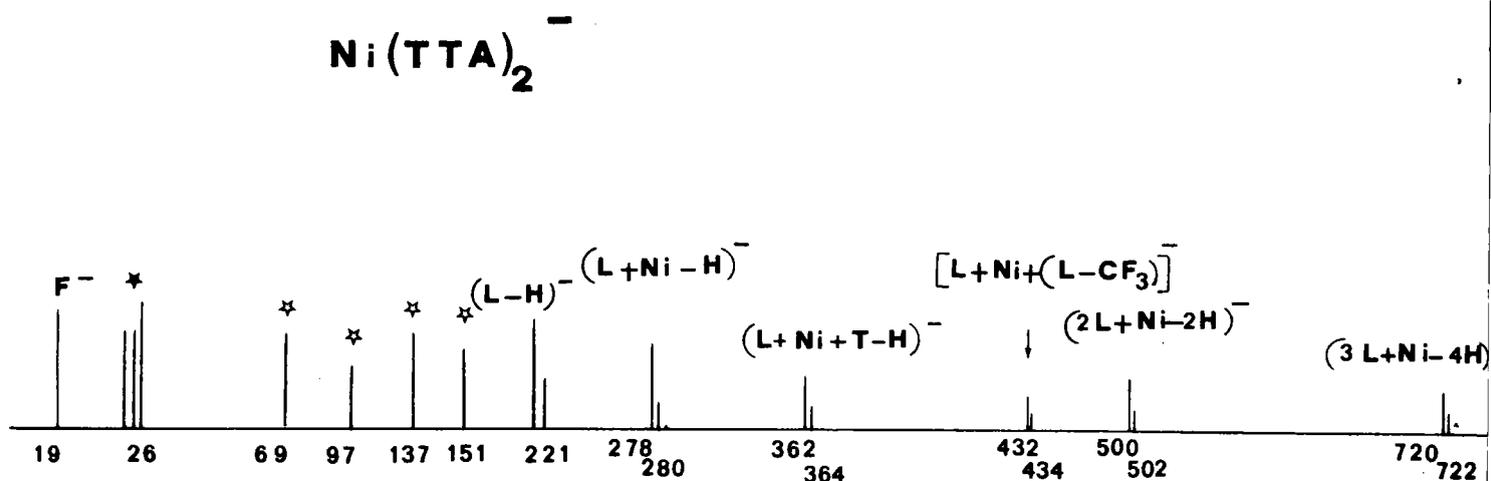
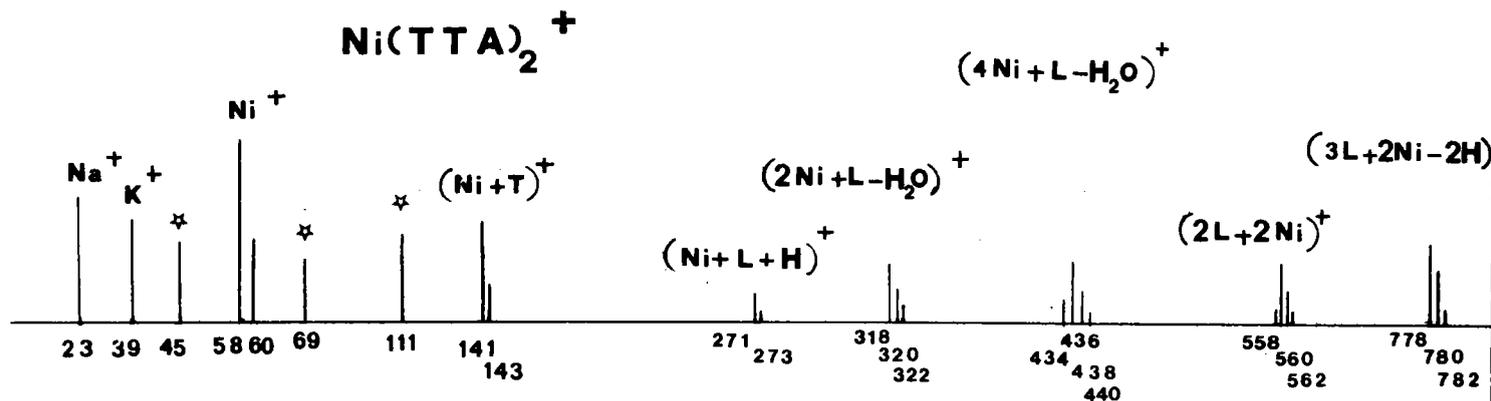
Par contre, on observe un phénomène propre aux composés salins,⁽⁶⁸⁾ c'est à dire la tendance à former facilement des clusters du type $[Ni_m L_n]^+$ et $[Ni_n L_m]^-$ avec $m \geq n$, dans lesquels les amas isotopiques correspondent au nombre d'atomes de nickel.

Ce type de recombinaison n'est pas signalé dans les spectres de masse par impact électronique de ce complexe.^(62,63)

Le complexe $Ni(STTA)_2$ se comporte différemment vis à vis de l'ionisation Laser. Peu d'ions sont issus de la fragmentation de ce complexe et le pic moléculaire est détecté en ions positifs (faiblement) comme en ions négatifs (pic prépondérant).

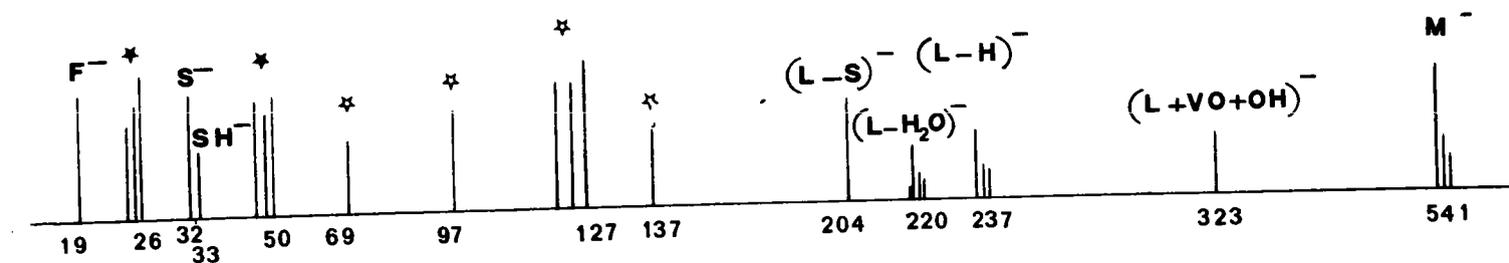
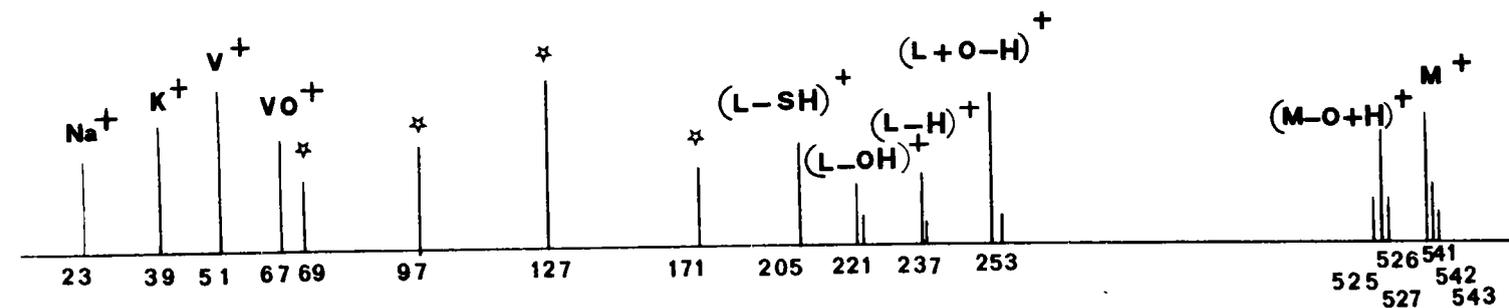
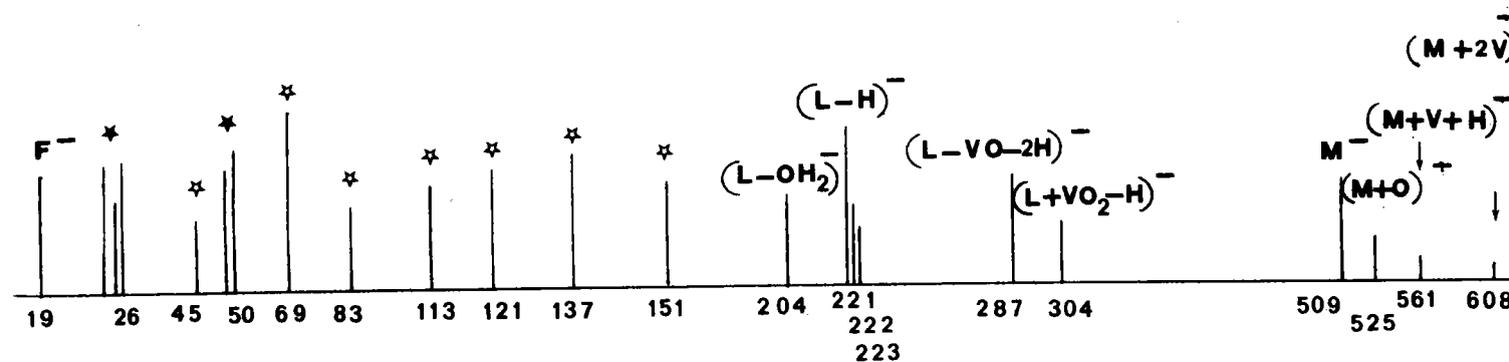
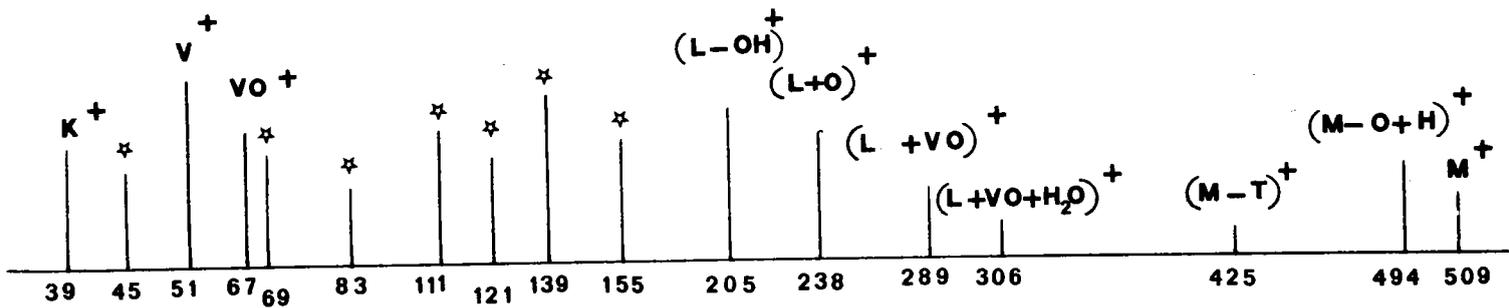
☆ pics du Ligand

★ matrice carbonée





☆ pics du Ligand
★ matrice carbonée



Ceci serait en accord avec la formation de liaisons fortes entre le nickel et les hétéroatomes de (IV), à caractère plus covalent que celles du complexe précédent.

c) Complexes de vanadium

Dans les spectres positifs (fig A₂₉) de VO(TTA)₂ et de VO(STTA)₂, on retrouve les caractéristiques des complexes de vanadyl : les pics V⁺, VO⁺, (M+H-O)⁺⁽⁷⁰⁾, ainsi que des combinaisons de ligand avec l'oxygène et le vanadium.

Les différences entre VO(TTA)₂ et VO(STTA)₂ sont beaucoup moins nettes qu'entre Ni(TTA)₂ et Ni(STTA)₂. Cependant, on note pour VO(TTA)₂, l'apparition de quelques pics de recombinaison (m/e > M) qui ne sont pas observés pour VO(STTA)₂ dont la fragmentation est similaire à celle de Ni(STTA)₂.

Il faut remarquer l'importance de l'intensité relative du pic du fluor, présent dans tous les spectres d'ions négatifs. Dans la suite de notre travail, il nous servira de traceur.

VO(TTA)(Phen)

$L_1 = \text{TTA}$, $L_2 = \text{PHEN}$

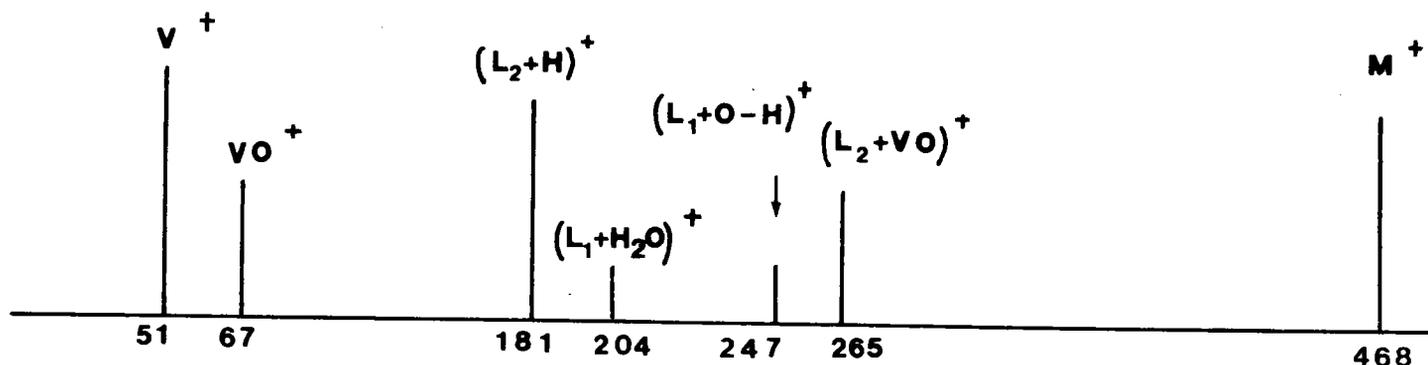


figure A₃₀: spectre LAMMA positif de VO(TTA)(Phen)

D'après les résultats d'analyse centésimale, ce complexe n'a pas été obtenu très pur (cf annexe AIV). Cependant le spectre d'ions positifs (fig A₃₀) confirme la stoechiométrie proposée par les auteurs (cf A IV₁₈) : l'ion moléculaire $[VO(TTA)(Phen)]^+$ semble très stable.

Mis à part le pic du fluor (dont l'intensité relative est plus faible que dans les spectres des complexes de (III b) et (IV b), le spectre d'ions négatifs n'est pas significatif.

* * *

5) SPECTRES ESCA.

Le tableau A_c présente les résultats les plus caractéristiques obtenus par spectroscopie XPS pour (III), (IV) et leurs complexes de nickel et de vanadium correspondants. Il est à noter que nous n'avons pas considéré le pic O_{1s} car il est très large, à cause d'une contamination probable par l'eau.

A la précision expérimentale près, l'énergie de liaison du niveau 1s du fluor reste inchangée : 688,4 ± 0,1 ev dans les deux ligands et dans leurs complexes. Cet atome servira de référence dans la suite des analyses Esca (inclusion des complexes dans les asphaltènes). De plus les rapports des intensités entre le pic du fluor et ceux du soufre ou des métaux $\frac{I(S_{2p})}{I(F_{1s})}$ et $\frac{I(F_{1s})}{I(M_{2p3/2})}$ sont des paramètres semi-quantitatifs qui permettent de vérifier la stoechiométrie des composés.

a) Les ligands

Les signaux du soufre sont reportés dans la figure (A₃₁). La position du pic du soufre 2p à 164,7 ev pour (III) correspond à un soufre de type thiophénique. Dans le spectre de (IV) le pic du soufre présente, outre un maximum à 164,7 ev, un épaulement à 162,5 ev dû à la présence d'un soufre type sulfure : ceci confirme la forme (b) = (énethiol) pour (IV).

Tableau A_c : Energies de liaison de TTA, STTA et leurs complexes.

($\langle \rangle$: largeur à mi-hauteur.)

Echantillon	S _{2p}	F _{1s}	(a) M _{2p3/2}	(b) I(S _{2p}) / IF _{1s}	(c) I(F _{1s}) / I(M) 2p3/2	O _{1s}
TTA	164,7 $\langle 2,3 \rangle$	688,5 $\langle 2,2 \rangle$	-	0,251	-	533
STTA	164,4 $\langle 2,5 \rangle$ 162,5 $\langle 2,5 \rangle$	688,4 $\langle 2,1 \rangle$	-	0,496	-	533,3
Ni(TTA) ₂	164,4 $\langle 2,6 \rangle$ + ε Sulfate	688,4 $\langle 2,3 \rangle$	856,7	0,28 ou 0,26	2,2	532,5
Ni(STTA) ₂	164,1 $\langle 3,2 \rangle$ + 163	688,3 $\langle 2,2 \rangle$	855,3 $\langle 1,8 \rangle$	0,52	2,7	532,2
VO(TTA) ₂	164,6 $\langle 2,9 \rangle$	688,4 $\langle 2,5 \rangle$	517,2 $\langle 2,6 \rangle$	0,27	5,38	531,9
VO(STTA) ₂	164,3 $\langle 2,4 \rangle$ +162,7	688,4 $\langle 2,0 \rangle$	516,9 $\langle 2,8 \rangle$	0,44	5,22	532
VO(TTA)(Phen)	164,3 + tracesSO ₄	688,1	516,6	$\frac{N_{1s}}{399,8}$	2,86	531,5

(a) Pour le nickel, seul le pic principal est indiqué.

(b) Rapport entre l'aire du pic 2p du soufre et l'aire du pic 1s du fluor.

(c) Rapport entre l'aire du pic 1s du fluor et l'aire du pic 2p3/2 du nickel ou du vanadium.

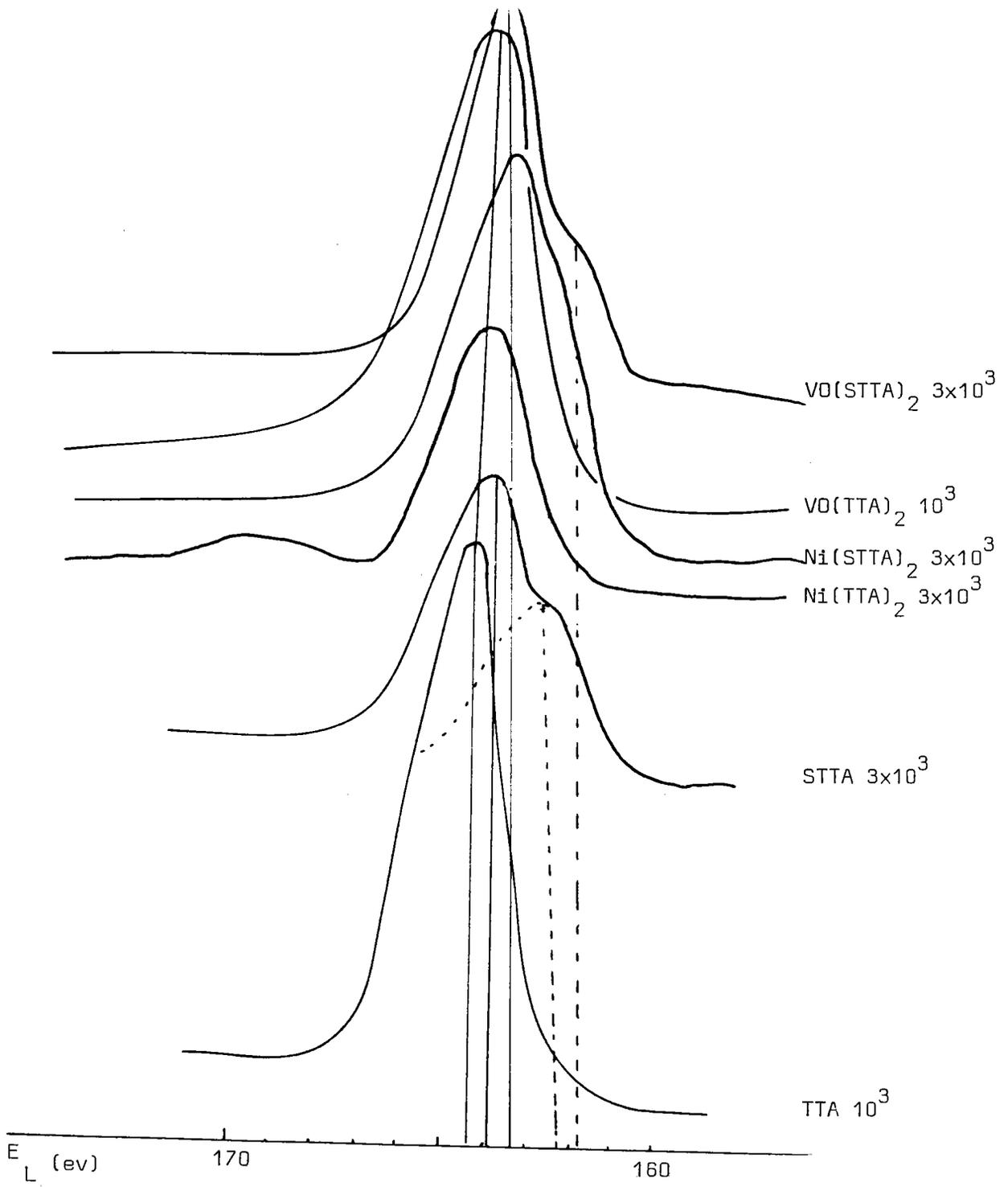


FIG A₃₁ : DETECTION DU SOUFRE S_{2p}

Le rapport des aires des pics du soufre et du fluor $\frac{I(S_{2p})}{I(F_{1s})}$ est environ deux fois plus grand pour (IV) que pour (III).

Le rapport des nombres d'atomes peut être évalué à partir du rapport des intensités relatives des photopics correspondants en utilisant l'équation (1)

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A}{n_B} \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \frac{T_A(E)}{T_B(E)} \frac{\lambda_A(E)}{\lambda_B(E)} \quad (1) \quad \text{où :}$$

I_A et I_B sont les aires des pics Esca, n_A et n_B les nombres atomiques, et σ_A σ_B les sections de capture efficaces des espèces A et B.

T et λ (respectivement le facteur de transmission de l'analyseur et le libre parcours moyen des électrons éjectés) dépendent de l'énergie cinétique.

Il a été montré⁽⁷¹⁾ que $\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A}{n_B} \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \left(\frac{E_A}{E_B}\right)^{1+n*}$

d'où $\frac{n_A}{n_B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{\sigma_B}{\sigma_A} \left(\frac{E_B}{E_A}\right)^{1,7*}$ (2)

Pour (III) $\frac{n_S}{n_F} = 0,28$ (théoriquement 0,33)* c'est à dire de l'ordre

de 1/3 : on retrouve bien un atome de soufre pour 3 atomes de fluor ; et pour (IV) $\frac{n_S}{n_F} = 0,55$ (théoriquement 0,66)* 2 atomes de soufre pour 3 atomes de fluor.

* Note : Les calculs ont été faits avec $n = 0,7$. Or ce facteur empirique peut varier de 0,5 à 0,77⁽⁷¹⁾ : les valeurs obtenues par l'équation sont semi-quantitatives.

b) Les complexes

Le maximum du pic du soufre thiophénique est inchangé au cours de la complexation. Par contre on observe un léger déplacement du soufre type sulfure : 0,2 ev pour $\text{VO}(\text{STTA})_2$ et 0,5 ev pour $\text{Ni}(\text{STTA})_2$ vers les énergies positives : il intervient dans la complexation. J.M. Magar^(3, 4) avait déjà remarqué dans les spectres Esca de complexes de vanadium par des ligands sulfurés, une très faible variation de l'énergie de liaison du soufre 2p.

Les spectres $\text{Ni}_{2p3/2}$ et $\text{V}_{2p3/2}$ sont reportés sur les figures A32 A33 . Par rapport aux sels de départ (NiSO_4 et VOSO_4) il apparaît un déplacement vers les faibles énergies de liaison de 0,7 ev pour $\text{Ni}(\text{TTA})_2$, 2,1 ev pour $\text{Ni}(\text{STTA})_2$, 0,3 ev pour $\text{VO}(\text{TTA})_2$ et 0,6 ev pour $\text{VO}(\text{STTA})_2$. Ces déplacements, ainsi que l'absence de soufre type sulfate ($E_2 = 168$. 169 ev), témoignent d'une réelle complexation des métaux. En outre, en ce qui concerne le signal $\text{Ni}_{2p3/2}$, la structure satellite associée, vers les hautes énergies de liaison (shake up et multiplets) est fortement modifiée par complexation.

L'effet multiplet est dû au couplage entre l'électron restant au niveau de coeur (qui intervient dans la photoémission) et les électrons de valence non appariés ($S \neq 0$, composés paramagnétiques). L'effet shake up, pour sa part, résulte d'un transfert électronique Métal-Ligand (ou inversement) qui se produit lors de la photoémission. L'effet multiplet a tendance, pour le niveau 2p3/2 des composés métalliques de la première série de transition , à élargir le pic XPS (épaulement à 1,5 ev pour le sel NiSO_4 par exemple). La structure shake up se caractérise par l'apparition de pics séparés du pic photoélectronique principal par quelques ev (5,1 et 7,6 ev pour NiSO_4). La structure shake up reste bien marquée pour

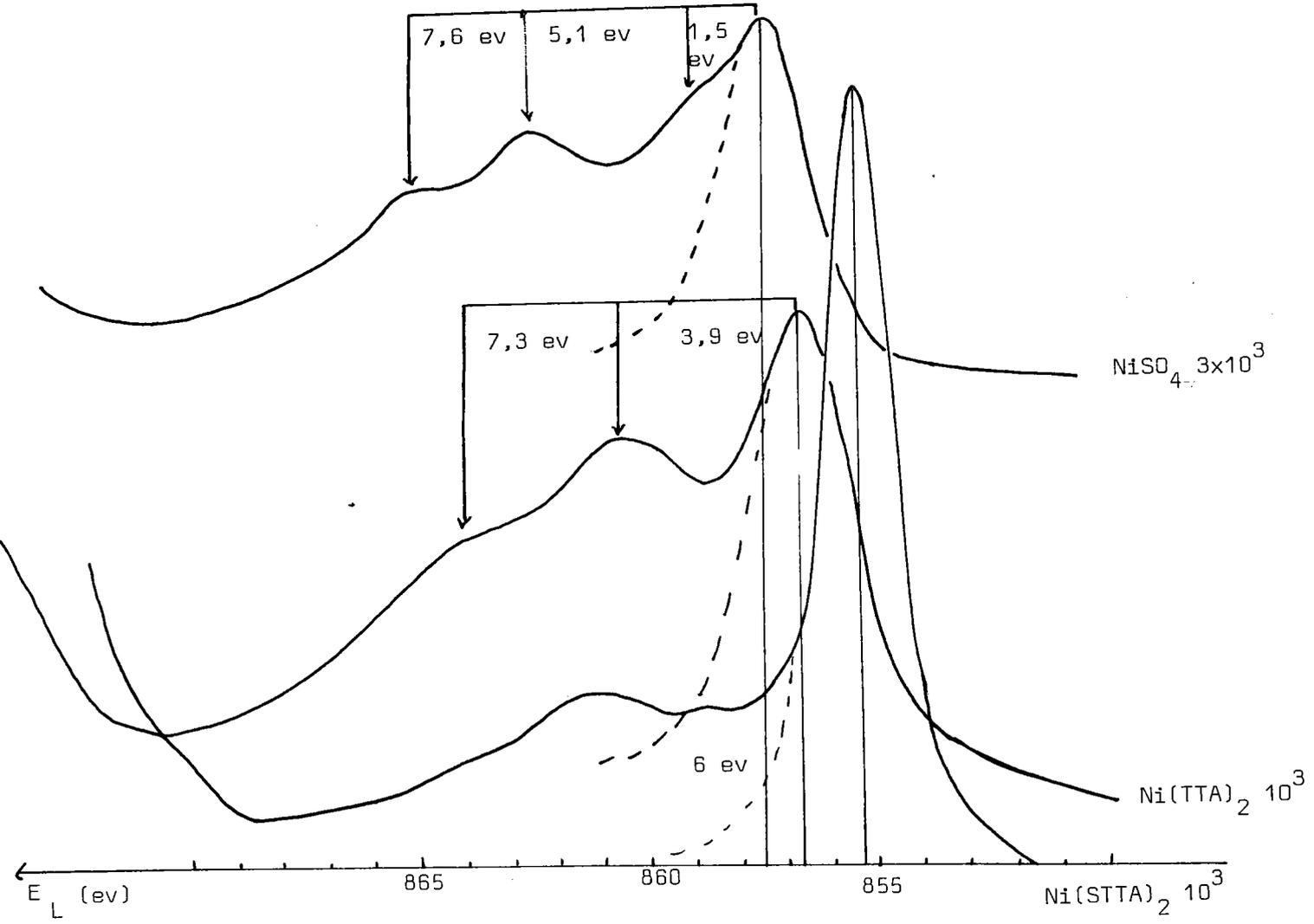


FIG A₃₂ : DETECTION DU NICKEL

Ni_{2p3/2}

Ni(TTA)₂ alors qu'elle est beaucoup plus faible pour Ni(STTA)₂. De plus, pour ce dernier, l'affinement du pic principal indique l'absence d'effet multiplet, ce qui est en accord avec le comportement diamagnétique (bas spin) de ce complexe de structure plan carré^(47,55). Par conséquent, d'après les spectres Ni_{2p3/2}, on constate un mode de liaison différent entre Ni(STTA)₂ et Ni(TTA)₂.

Compte tenu des résultats IR et Lamma, nous confirmons le caractère salin de Ni(TTA)₂ dont le spectre ressemble beaucoup à celui de NiSO₄ alors que Ni(STTA)₂ est un complexe comportant une faible structure satellite shake up.

Dans le cas du vanadium on ne peut pas tirer de conclusions sur la structure satellite car si elle existait, elle serait masquée par le pic de l'oxygène.

L'énergie de liaison du vanadium 2p_{3/2} dans VO(TTA)₂ et VO(STTA)₂ est plus élevée que dans les complexes de vanadium IV (par exemple dans VO(bipy)SO₄ E_LV_{2p3/2} = 516,4 ev). Ceci s'explique par le phénomène d'associations intermoléculaires par les groupements vanadyls.

Les rapports des intensités $\frac{I(S_{2p})}{I(F_{1s})}$ pour les complexes de nickel

et de vanadium sont en accord avec le nombre d'atomes de fluor et de soufre présents dans chaque composé.

Le rapport $\frac{n(F_{1s})}{n(Ni_{2p3/2})}$ a été obtenu selon l'équation (2). Confor-

mément à la stoechiométrie du complexe, ce rapport est de l'ordre de 6 pour Ni(STTA)₂. Dans le cas de Ni(TTA)₂ la valeur de ce même rapport est légèrement plus faible : ceci pourrait être mis en relation avec la présence de traces de sulfate (≈ 169 ev) (ces traces ne sont pas détectables par l'analyse).

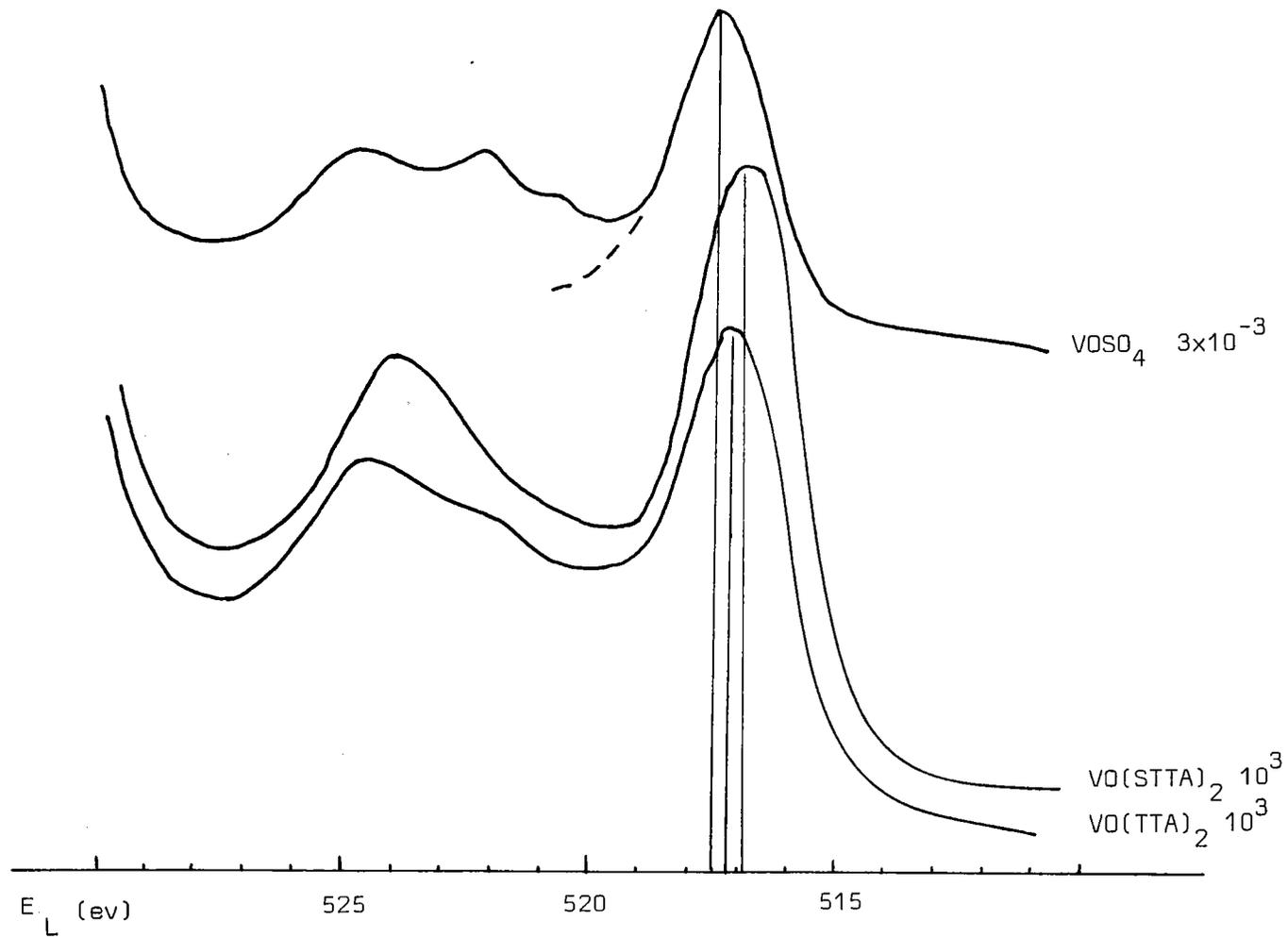


FIG A₃₃ : DETECTION DU VANADIUM $V_{2p_{3/2}}$

Pour les complexes de vanadium le rapport $\frac{n(F_{1s})}{n(V_{2p3/2})}$ est environ

de 11 au lieu de 6, ce qui indiquerait un déficit en vanadium. Cependant ce même déficit a été observé lors de l'analyse Esca de composés de stoechiométrie connue.

$$\frac{n(S_{2p})}{n(V_{2p3/2})} = 2,4 \text{ pour } VO SO_4 \text{ au lieu de } 1.$$

$$\frac{n(S_{2p})}{n(V_{2p3/2})} = 1,6 \text{ pour } VO(bipy)SO_4 \text{ au lieu de } 1.$$

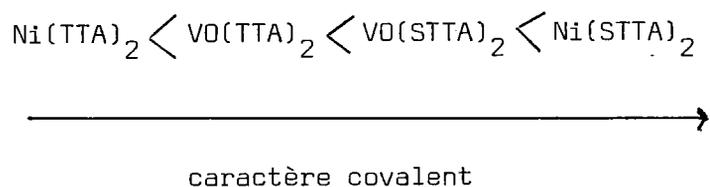
$$\frac{n(S_{2p})}{n(V_{2p3/2})} = 1,7 \text{ pour } VO(bipy)_2SO_4 \text{ au lieu de } 1.$$

$$\frac{n(F_{1s})}{n(V_{2p3/2})} = 5,8 \text{ pour } VO(TTA)(Phen) \text{ au lieu de } 3.$$

Ce déficit systématique semble indiquer que la sphère de coordination du vanadium ne permette pas la détection de tout le métal présent comme dans le cas du nickel. (cf complexes 1/3 avec la bipyridine AII₄).

6) CONCLUSION.

D'après les résultats IR, Lamma, Esca, on pourrait classer les complexes de nickel et du vanadium avec (III_b) et (IV_b) par ordre croissant du caractère covalent de leurs liaisons métal - ligand.



Il est également possible de contrôler leur structure et leur degré de pureté.

* * *

CONCLUSION DE LA PARTIE A

Mis à part les complexes de la bipyridine 1/3, les spectres Lamma (observation des pics moléculaires) et les résultats d'Esca (rapport des intensités $\frac{I(N_{1s})}{I(M_{2p3/2})}$) confirment la stoechiométrie des différents complexes étudiés.

La spectroscopie IR permet d'étudier la variation de la fréquence de la liaison $V = O$ en fonction du degré de coordination du vanadium, des éventuelles associations intermoléculaires ou des effets de solvants.

Les complexes de la bipyridine avec différents métaux nous ont permis de tester la réponse des méthodes spectroscopiques vis-à-vis de composés organométalliques. Cependant, leur insolubilité dans la majeure partie des solvants organiques rend impossible leur inclusion dans les matrices asphalténiques.

Par contre, en ce qui concerne les complexes de la thénoyltrifluoroacétone et la thiothénoyltrifluoroacétone, leur stabilité dans les conditions atmosphériques, leur relative bonne solubilité dans les solvants organiques et la présence de fluor (comme traceur en spectrométrie Lamma et comme référence en spectroscopie Esca) font de ceux-ci d'excellents modèles d'inclusion dans les asphaltènes.

* * *

ANNEXES DE LA PARTIE A

	<u>Pages</u>
ANNEXE A I ANALYSES ELEMENTAIRES.	- 93 -
ANNEXE A II SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE LA BIPYRIDINE	- 94 -
ANNEXE A III SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE L'HYDROXYQUINOLINE	- 96 -
ANNEXE A IV SYNTHÈSE DES COMPLEXES DE TTA et STTA	- 98 -

ANNEXE AI

DOSAGES ELEMENTAIRES [C, H, N]

1) DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGENE.

- a) Appareil Carlo-Erba.^{*} (Laboratoire de microanalyse du L.C.S.O.)

La combustion est réalisée à 1080° C dans un courant d'oxygène et avec du bi-oxyde de manganèse comme catalyseur.

Les produits de la combustion sont entraînés par un gaz vecteur (hélium) vers une colonne chromatographique.

Par référence à une substance étalon (acétamide), on déduit de la hauteur des pics correspondants aux gaz CO₂, H₂O et N₂, le pourcentage des éléments C, H et N.

- b) Appareil Herrmann-Moritz. (Laboratoire d'analyse des Charbons - Marienau)

L'appareil (MACANAL 10) est normalisé (AFNOR M03-032 et ASTM D 271) pour analyser le carbone et l'hydrogène.

L'échantillon est brûlé sous oxygène à environ 1250° C, l'hydrogène est converti en eau et le carbone en bi-oxyde de carbone.

Ces produits sont ensuite piégés dans des absorbeurs à garnissage (perchlorate de magnésium et amiante sodée).

La mesure est réalisée par différence de poids des absorbeurs.

Les oxydes de soufre et le chlore sont retenus par un rouleau de toile d'argent pur placé à la sortie du tube dans un four annexe à environ 500° C.

Cette méthode dérive de la méthode LIEBIG dans laquelle la combustion s'effectue à une température plus basse, environ 800° C.

*

Les taux d'hydrogène obtenus avec l'appareil Carlo-Erba se sont avérés fluctuants

ANNEXE A II

MODE OPERATOIRE GENERAL POUR LES COMPLEXES I₁ ET I₁₂

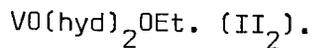
A une solution aqueuse de x molécules de sel métallique (sulfate), on ajoute x, 2x ou 3x moles de bipyridine selon la stoechiométrie désirée, en solution alcoolique. La solution se colore intensément et dans certains cas, il se forme instantanément un précipité. D'autres complexes précipitent dans une grande quantité d'éther, sinon, le produit cristallisé est obtenu par évaporation lente du solvant. (tableau A_d)

TABLEAU Ad COMPLEXES DE LA BIPYRIDINE

SELS METALLIQUES	STOECHIOMETRIE	COULEUR DU COMPLEXE	POINT DE FUSION	ANALYSE EXPERIMENTALE			FORMULE THEORIQUE	ANALYSE THEORIQUE		
				C	H	N		C	H	N
FE SO ₄	7 H ₂ O 1/1	ROUGE	PF 260° C	32,00 31,32	3,27 3,20	7,36 7,15	Fe SO ₄ bipy 4 H ₂ O	31,59	4,21	7,37
FE SO ₄	7 H ₂ O 1/2	ROUGE	PF 260° C	48,36 48,23	4,05 3,90	11,22 11,38	Fe SO ₄ (bipy) ₂ 2H ₂ O	48,01	4,80	11,20
FE SO ₄	7 H ₂ O 1/3	ROUGE	PF 260° C	53,40	4,43	12,64	Fe SO ₄ (bipy) ₃ 3H ₂ O	53,42	4,45	12,46
Cu SO ₄	5 H ₂ O 1/1	BLEU PALE	PF 260° C	32,89 32,25	3,36 3,24	7,53 7,57	Cu SO ₄ bipy 3H ₂ O	32,52	3,79	7,58
Cu SO ₄	5 H ₂ O 1/3	BLEU	PF 260° C	49,15 50,50	4,17 4,16	11,42 11,76	Cu SO ₄ (bipy) ₂ H ₂ O	49,07	3,68	11,45
CO SO ₄	7 H ₂ O 1/1	ROSE PALE	PF 260° C	34,29 34,78	3,45 3,40	7,83 7,89	Co SO ₄ bipy 2H ₂ O	34,58	3,45	8,07
CO SO ₄	7 H ₂ O 1/2	ROSE BRUN	PF 260° C	46,58 46,08	3,95 3,95	10,34 10,22	Co SO ₄ (bipy) ₂ 3H ₂ O	46,07	4,22	10,75
CO SO ₄	7 H ₂ O 1/3	OCRE	PF 260° C	49,42 49,08	4,15 3,98	11,25 11,19	Co SO ₄ (bipy) ₃ 3H ₂ O	49,25	4,92	11,49
NI SO ₄	7 H ₂ O 1/1	BLEU PALE	PF 260° C	32,99 31,85	3,52 3,45	7,35 7,24	Ni SO ₄ bipy 3H ₂ O	32,90	3,83	7,67
NI SO ₄	7 H ₂ O 1/3	ROSE	vert à 250° C	53,26	4,60	12,82	Ni SO ₄ (bipy) ₃ 3H ₂ O	53,19	4,43	12,41
VO SO ₄	5 H ₂ O 1/1	VERT CLAIR	PF 260° C	36,69 36,17	2,61 2,59	8,41 8,37	VO SO ₄ bipy 2H ₂ O	36,58	2,74	8,53
VO SO ₄	5 H ₂ O 1/2	VERT BRUN	PF 260° C	48,48 49,34	3,53 3,46	11,45 11,54	VOSO ₄ (bipy) ₂ H ₂ O	48,68	3,65	11,35

ANNEXE A III

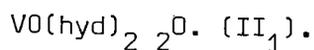
SYNTHESE DES COMPLEXES DE LA 8-HYDROXYQUINOLINE



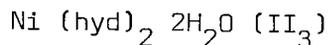
Cette synthèse doit se faire strictement à l'abri de l'air car le complexe VO(OEt)₃ se transforme instantanément en V₂O₅.

Dans un ballon où circule un courant d'azote, on dissout 3,40 g d'hydroxyquinoline dans de l'éther anhydre (préalablement dégazé). Puis on introduit 2 ml de VO(OEt)₃ à l'aide d'une seringue que l'on pique dans un bouchon à jupe. Le complexe se forme aussitôt, la solution devient rouge foncé.

Le précipité n'apparaît que lorsque l'on ajoute une grande quantité d'éther.* Le complexe rouge, presque noir est filtré, et séché sous vide. Il est stable à l'air.



A une solution aqueuse de x moles de sel de vanadium (VOSO₄ 5H₂O ou NH₄VO₃), on ajoute une solution alcoolique de 2x moles d'hydroxyquinoline. Le précipité jaune formé devient rapidement noir au cours de sa filtration. Il est lavé et séché.



même mode opératoire que (II₁)

*

Ether anhydre et dégazé

tableau A_e = TABLEAU DES RESULTATS D'ANALYSE.

Complexes	Analyses expérimentales			Couleur et point de fusion	Formule	Analyses théoriques		
	C	H	N			C	H	N
NH ₄ VO ₃ ou VOSO ₄ hydroxy- quinoline II ₁	58,93	3,39	7,63	noir PF > 260°C	VO(hyd) ₂ OH VO(hyd) ₂ 2 ⁰	58,06	3,49	7,52
	58,97	3,66	7,49					
	58,49	3,48	7,50					
VO(OEt) ₃ hydroxy- quinoline II ₂	59,97	4,07	7,01	rouge foncé PF ≈ 80°C	VO(hyd) ₂ OEt	60,00	4,25	7,00
NiSO ₄ ou NiBF ₄ hydroxy- + quinoline II ₃	56,20	4,23	7,15	jaune vert PF > 260°C	Ni(hyd) ₂ 2H ₂ O	56,44	4,18	7,31

ANNEXE A IV

SYNTHESE DE STTA.

Nous avons obtenu (IV) à partir de (III) d'après la synthèse de E.W. Berg et K. Reed. Celle-ci est délicate car, elle a tendance à former des dimères et le rendement est très faible.

On dissout 11g (0,05 mole) de (III) dans 200 ml d'alcool absolu refroidi à 0°C. En maintenant cette température, on sature la solution par HCl gazeux. On fait alors passer de l'H₂S pendant 4 heures. L'agitation reste permanente pendant l'addition des deux gaz. La solution, devenue rouge orange, est versée sur de la glace pilée. Un solide rouge se forme avec la fonte de la glace. Il est filtré, lavé, séché.

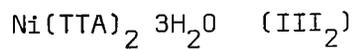
La purification de ce produit nécessite de nombreuses sublimations successives à 45°C sous 1 mm de pression.

Les aiguilles rouges obtenues ont un point de fusion de 72 - 74°C.

	C	H
Analyse théorique pour STTA	40,34	2,10
Analyse expérimentale	40,00	2,09

Tableau A_f

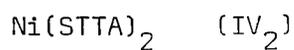
SYNTHESE DES COMPLEXES DE TTA ET STTA.



A 1,26 g de NiSO₄ 7H₂O en solution aqueuse, on ajoute 1 g de TTA en solution alcoolique. Il se forme un précipité vert pâle, insoluble dans les solvants organiques. Le produit formé est filtré, lavé puis séché sous vide. PF > 260°C.

	C	H
Analyse théorique pour Ni(TTA) ₂ 3H ₂ O	34,46	2,51
Analyse expérimentale	34,30	2,21

tableau A_g



Le mode opératoire est identique pour le ligand STTA, avec une mole de sel métallique pour 2 moles de ligand. On obtient des aiguilles brun chocolat, très solubles dans les solvants organiques.

PF ≈ 240°C.

	C	H
Analyse théorique pour Ni(STTA) ₂	35,88	1,49
Analyse expérimentale	35,88	1,66

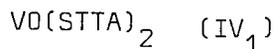
tableau A_h



Selon la même méthode, avec VOSO₄ · 5 H₂O, il se forme avec TTA un produit solide ocre dont le point de fusion est supérieur à 260°C. il est plus difficilement soluble dans certains solvants organiques.

	C	H
Analyse théorique pour VO(TTA) ₂	37,69	1,57
Analyse expérimentale	37,82	1,30

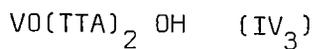
tableau A_i



Avec un excès de VOSO₄ en solution aqueuse ajouté à une solution alcoolique de STTA, il se forme un complexe jaune vert solide, assez soluble dans les solvants organiques. PF ≈ 240°C.

	C	H
Analyse théorique pour VO(STTA) ₂	35,23	1,47
Analyse expérimentale	35,24	1,44

tableau A_j



On dissout 0,525 g de NH₄VO₃ dans de l'eau chaude et l'on ajoute une solution alcoolique de 1 g de TTA. On ajoute de l'HCl jusqu'à obtenir un PH de 3 environ. Il se forme alors des cristaux rouge foncé. Le complexe

formé n'est pas stable: au bout de quelques jours, il se transforme en une poudre brune pour donner le complexe $VO(TTA)_2$. Toutes les caractéristiques spectrales sont en accord avec celles de la bibliographie.

$VO(TTA)(Phen)$ (III. V)₁

La synthèse de ce complexe a été faite selon L.I. KONONENKO et M.A. TISHCHENKO⁽²²⁾. Nous obtenons un produit gris brun qui devient pâteux vers 180°C. Les résultats sont assez variables selon les préparations. Les analyses centésimales indiquent que nous n'avons jamais obtenu ce complexe rigoureusement pur.

	C	H	N
Analyse théorique pour $VO(TTA)(Phen)H_2O$	49,38	2,88	5,76
Analyses expérimentales	46,31	2,81	3,80
	44,71	1,99	3,61
	43,94	2,06	3,60

PARTIE B

INCLUSION DE CERTAINS COMPLEXES DANS LES ASPHALTENES
ET ETUDE DES VARIATIONS SPECTRALES

I N T R O D U C T I O N

Dans le but de valoriser les fractions lourdes du pétrole, des études ont été menées au Laboratoire de Chimie Organique de METZ, pour identifier d'éventuelles structures macrocycliques renfermant du soufre et de l'azote, qui "emprisonneraient" le nickel et le vanadium. Nous rappellerons les résultats essentiels de ces travaux^(3,80,81,83,84)

- Les asphaltènes obtenus par extraction des asphaltes au nC₇ renferment 70 % du vanadium des résidus bruts dont ils sont issus.

- Une méthode de fractionnement de ces asphaltènes par extraction sélective au N, N' diméthylformamide a été mise au point par J.M. Mouchot⁽⁸¹⁾. Ce procédé permet d'isoler une fraction "hexanique" non polaire, une fraction "chloroformique" polaire dans laquelle sont concentrées les pétroporphyrines, et un résidu très riche en vanadium.

- Une corrélation a été établie entre la teneur en vanadium* et les masses molaires (les fractions les plus lourdes contiennent plus de vanadium) par chromatographie liquide haute performance (perméation de gel). Par contre la teneur en soufre reste à peu près constante dans toutes les fractions (il y aurait environ un atome de soufre par masse moléculaire de 500).

* Remarque : Les asphaltènes étudiés : Aramco, buzurghan, Souédié et leurs fractions contiennent relativement peu de vanadium (entre 100 et 800 ppm).

- Il a été remarqué qu'au cours du temps, les fractions subissent une transformation. Le vieillissement s'accompagne d'un accroissement des masses molaires, traduisant des phénomènes d'association (polymérisation ou agrégation micellaire)⁽⁵⁾.

- L'étude des déplacements chimiques en Esca a montré qu'il semblait exister deux sortes de vanadium dans les asphaltènes étudiés : un vanadium sous forme $V=0$ (degré d'oxydation +4) et un vanadium dont l'énergie pourrait correspondre à celle du métal.

- L'analyse des composés sulfurés des asphaltènes en relation avec le vanadium a été complétée par la synthèse de complexes modèles par J.M. Magar⁽³⁾, où les atomes métalliques (nickel ou vanadium) sont liés à quatre atomes de soufre (cfA: introduction). L'analyse Esca de ces composés montre que l'énergie de liaison du soufre S_{2p} varie très légèrement lors de la complexation du vanadium. Dans les spectres Esca des asphaltènes, le pic du soufre S_{2p} est très large, on ne peut pas différencier les types de soufre thiophénique et thioester.⁽⁷⁰⁾ Il est en tout cas impossible de tirer des conclusions sur la complexation du vanadium par le soufre à partir des énergies de liaison du soufre.

Nous avons poursuivi ce travail en essayant de cerner plus particulièrement l'environnement des métaux non porphyriques. Cette étude portera essentiellement sur le vanadium car le nickel, étant proportionnellement en faible quantité dans les fractions lourdes, n'est pas ou très peu détecté par certaines des techniques spectroscopiques que nous avons utilisées pour ce travail.

L'environnement du vanadium peut tout d'abord être étudié directement "in situ", par des techniques spectroscopiques adaptées à l'analyse des fractions lourdes : Lamma, Esca, Exafs.

Une autre technique d'approche consiste à fractionner les asphaltènes (par des extractions successives par des solvants sélectifs) afin d'isoler les complexes non porphyriques.

Enfin, on peut inclure dans les asphaltènes, certains des complexes de vanadium précédemment analysés afin d'étudier les éventuelles variations spectrales qui en découlent.

Mais auparavant il est nécessaire de caractériser les asphaltènes par des techniques analytiques plus couramment employées (analyses centésimales, masses molaires, dosage du vanadium ...) afin de permettre une meilleure interprétation des résultats spectroscopiques.

Les asphaltènes étudiés sont d'une part les asphaltènes Cabimas et Boscan dont la forte teneur en vanadium permet une étude plus précise par Esca et Exafs et d'autre part les asphaltènes Aramco, pauvres en vanadium, ce qui présente un intérêt lors des inclusions de complexes.

* * *

B I CARACTERISATION DES ASPHALTENES

	<u>Pages</u>
1) <u>ASPHALTENES CABIMAS ET ARAMCO</u>	
a) résultats d'analyses	- 108 -
b) discussion	- 110 -
2) <u>EXTRACTION DE L'ASPHALTE BOSCAN</u>	
a) résultats d'analyses	- 112 -
b) discussion	- 112 -
α) bilans massiques	- 115 -
β) bilans en vanadium	- 117 -
γ) masses molaires	- 118 -
3) <u>DOSAGE DES PORPHYRINES</u>	- 119 -

I CARACTERISATION DES ASPHALTENES.

1) ASPHALTENES CABIMAS ET ARAMCO.

Les asphaltènes Cabimas ont été obtenus à partir de l'asphalte Cabimas, fourni par la société ELF (n° 15 - 101), selon la norme d'extraction (AFNOR NFT n° 60-115) légèrement modifiée (cf annexe BIV)^(80,81). Cette extraction a été réalisée plusieurs fois, soit à l'abri de l'air, sous azote, soit sans précautions particulières (cf B II₃). Les asphaltènes Aramco ont été préparés à l'IFP selon une technique particulière⁽⁸²⁾.*

a) Résultats d'analyse.

Fraction	Bilan massique d'extraction	Masse molaire \overline{M}_n VPO	C	H	N	S	Ni	V
Asphalte Cabimas		1700 + 100	85,95	8,93	1,02	3,44	160 +20	1500 +100
Asphaltènes Cabimas	22 %	4500 + 700	86,40	7,50	1,55	3,79	380 +35	5000 +300
Maltènes Cabimas	78 %	1300 + 100	85,55	9,37	0,85	3,26	70 +15	800 +30
Asphaltènes Aramco		3000 + 300	86,16	7,58	0,84	6,12	130 +20	280 +30
Asphalte Aramco		2620 + 100	85,73	7,60	0,54	6,12		** 327

Tableau B_a : analyse des fractions Cabimas et Aramco

* Remarque : Les asphaltènes Aramco avaient été préparés à METZ⁽⁸¹⁾ selon la norme. A partir du même asphalte J.M. Ubrich⁽⁸²⁾ a obtenu à l'IFP les asphaltènes Aramco par centrifugation (après passage aux ultra sons de la solution d'asphalte dans l'heptane). D'un point de vue analytique, les asphaltènes préparés selon cette dernière technique présentent les mêmes caractéristiques que ceux préparés selon la norme.

* * Ces résultats ont été obtenus par spectrométrie d'absorption atomique de flamme. Ils sont dans ce cas plus délicats (risque d'explosion) et moins précis que ceux réalisés dans un four (cf annexe BII). Ceci peut expliquer le fait que la valeur obtenue pour l'asphalte soit légèrement supérieure à celle des asphaltènes correspondants.

b) Discussion.

Les bilans massiques et les bilans en vanadium de l'extraction de l'asphalte Cabimas sont corrects. Par ces analyses, il est vérifié que les maltènes contiennent plus d'hydrogène et moins de carbone que les asphaltènes. Ils sont plus saturés et par conséquent moins aromatiques que les asphaltènes correspondants.

Dans les asphaltènes Cabimas, les métaux : nickel et vanadium et les hétéroatomes : azote et soufre sont en plus forte concentration que dans les fractions "asphalte" et "maltènes".

Les asphaltènes Aramco sont 18 fois moins riches en vanadium que les asphaltènes Cabimas et contiennent beaucoup moins d'azote. Par contre, ils ont une forte teneur en soufre. Néanmoins, il est difficile d'établir une relation directe avec la quantité de vanadium car il y a un écart trop important entre le taux de soufre et la teneur en vanadium.

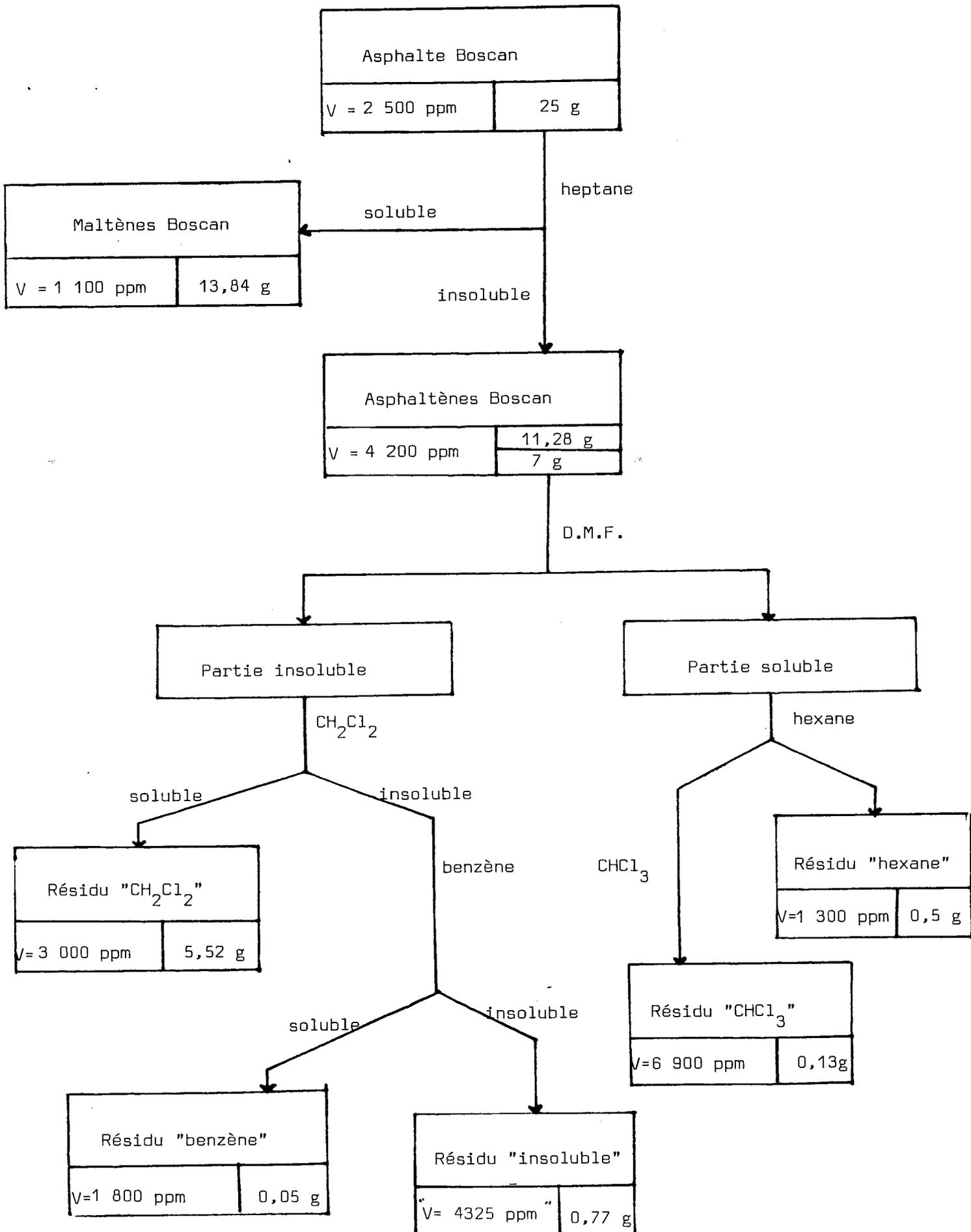
2) EXTRACTION DE L'ASPHALTE BOSCAN. (fourni par ELF n° 15 - 790)

Cet asphalte est connu pour contenir beaucoup de vanadyl porphyrines^(73,74,75,76) dont la teneur exacte est encore à l'heure actuelle controversée. Notre but est d'en effectuer une extraction sélective afin d'isoler d'une part, une fraction riche en vanadyl porphyrines et, d'autre part, des fractions très pauvres en porphyrines. L'étude de ces dernières permettrait d'obtenir des indications sur l'environnement du vanadium non porphyrinique.

Cette extraction a été menée selon un mode opératoire mis au point par J.M. Mouchot⁽⁸¹⁾ au laboratoire de Chimie Organique de Metz (schéma B₁)

(cf annexe BIV)

Schéma B₁ : Extraction de l'asphalte Boscan.



a) Résultats d'analyse de l'extraction (cf tableaux B_b et B_c)

Les masses molaires ont été déterminées soit par osmométrie à tension de vapeur (VPO), soit par chromatographie liquide haute performance par perméation de gel (GPC)⁽⁸⁵⁾.

$$\begin{aligned} \bar{M}_n &= \text{masse moyenne en nombre} & \bar{M}_n &= \frac{\sum_{i=1}^8 NiMi}{\sum_{i=1}^8 Ni} \\ \bar{M}_w &= \text{masse moyenne en poids} & \bar{M}_w &= \frac{\sum_{i=1}^8 NiMi^2}{\sum_{i=1}^8 NiMi} \end{aligned}$$

$$I_p = \text{indice de polydispersité} \quad I_p = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Ni = nombre d'espèces présentes dans le polymère

Mi = masse de chaque espèce

b) Discussion.

Si l'on considère qu'au départ toute la fraction "asphaltènes" est soluble dans le toluène, l'obtention, en fin d'extraction, d'une fraction totalement insoluble, pose un problème.

Fraction	Bilan massique en g	Pourcentage massique	Vanadium en ppm	Carbone %	Hydrogène %	Azote %	Soufre %	Cendres %
Asphalte-Analyse ELF				82,43	8,46	1,08	7,04	
Asphalte	25		2 500 ± 200	82,42 *	8,32 *	0,96 *	6,28 *	0,68 *
Maltènes	13,84	55 %	1 100 ± 100	81,45 *	8,74 *	0,63 *	6,02 *	0,76 *
Asphaltènes	11,28	45 %	4 200 ± 300	81,46 *	7,64 *	1,35 *	6,20 *	1,04 *
Asphaltènes	7		4 200 ± 300	81,46	7,64	1,35	6,20	1,04
Hexane	0,5	7,2 %	1 300 ± 100	81,32 79,22	9,09 9,44	0,70		
CHCl ₃	0,13	1,8 %	69 00 ± 400	78,67 77,82	7,30 7,85	2,62 2,57		
CH ₂ Cl ₂	5,52	79,2 %	3 000 ± 200	81,15	7,73	1,14	6,15	0,84
Benzène	0,05	0,7 %	1 800 ± 200	80,23 80,50	8,89 9,45	0,89 0,88		
Insoluble	0,77	11,1 %	* *	77,51 78,89	6,86 7,12	1,62		

Tableau B_b : Bilan d'extraction, analyses centésimales et dosage du vanadium des fractions de l'asphalte Boscan.

* Analyses faites au laboratoire d'analyse des Charbons à Marienau

** Compte tenu de l'insolubilité de cette fraction les analyses de vanadium n'ont pu être faites par absorption atomique.

TABLEAU BC : MASSES MOLAIRES DES FRACTIONS DE L'ASPHALTE BOSCAN

ECHANTILLON	valeurs selon le polystyrène			(87) VALEURS CORRIGÉES		VPO
	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{I}_p	\overline{M}_n	\overline{M}_w	\overline{M}_n
CHCl ₃ FRACTION	633	1635	2.57	805	1989	1350 ± 150
HEXANE FRACTION	910	1893	2.08	1103	2342	/
MALTENES	1048	8065	7.69	1261	16361	1940 ± 60
ASPHALTE (**)	1236	9836	7.95	1484	22382	3000 ± 100
ASPHALTENES (**)	1815	17267	9.51	2233	57881	11000 ± 2000
RESIDU DMF-CH ₂ Cl ₂	1812	16835	9.04	2229	52775	15000 ± 2000

Lors d'une autre extraction, les asphaltènes Boscan sont restés plusieurs jours sous reflux dans le DMF ; le pourcentage de fraction "insoluble" obtenu est alors de 45 %. Ce phénomène s'expliquerait par la modification structurale de la matrice asphalténique par le N, N'- diméthylformamide, provoquant ainsi la floculation des structures asphalténiques.

Il faut noter quelques aberrations dans les résultats des analyses centésimales, notamment pour les taux de carbone des asphalte, asphaltènes et maltènes Boscan.

Le problème de la répétabilité et de la reproductibilité des analyses des fractions lourdes, qui nécessitent une très haute température de combustion (1300°C) avait déjà été mentionné (80,81).

Conformément aux résultats obtenus sur les autres asphaltes (81,83,84) le pourcentage de soufre varie très peu d'une fraction à l'autre.

Par contre, il existe une assez bonne corrélation entre la teneur en vanadium et la teneur en azote dans les différentes fractions. (cf schéma B₂). (Cependant on notera une différence entre l'analyse du soufre de l'asphalte communiquée par la Société ELF et celle de ce travail).

La pente de cette droite permet d'évaluer approximativement le nombre d'atomes d'azote présents par atome de vanadium soit 16 atomes d'azote pour un atome de vanadium.

α) Bilans massiques.

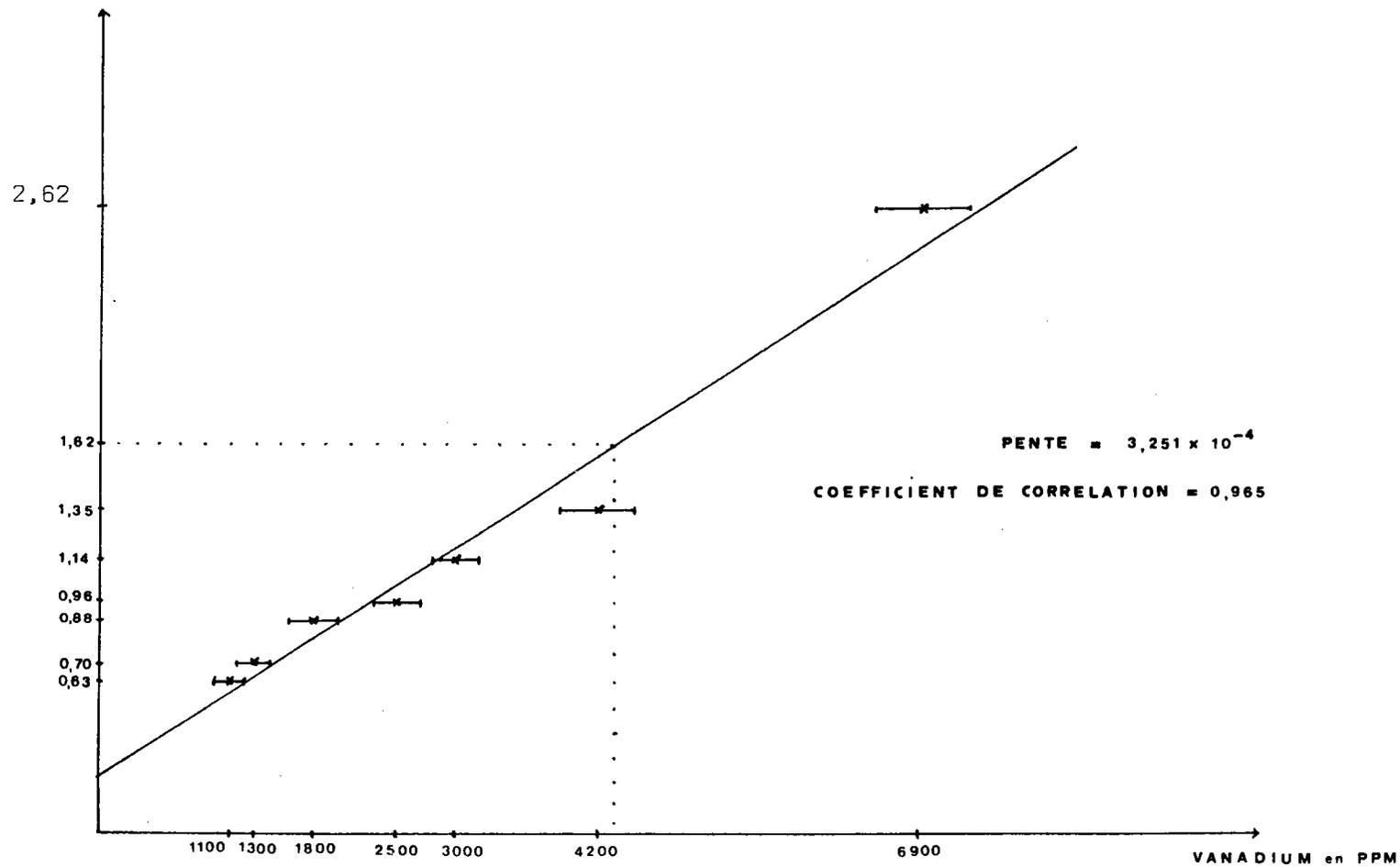
Pour le désasphaltage (cf schéma B₁) on obtient 25,12 g pour 25 g au départ. Cet excès de poids peut s'expliquer par la présence d'un peu de solvant résiduel, difficile à évaporer, notamment dans la fraction "maltènes".

%
AZOTE

SCHEMA B₂

$$N = f(V)$$

FRACTIONS DE L'ASPHALTE BOSCAN



En ce qui concerne l'extraction des asphaltènes (cf schéma B₁), il s'avère que le bilan massique est correct puisque l'on obtient 6,97 g pour 7 g au départ.

Les pertes survenues lors des lavages successifs à l'eau (pour éliminer le DMF) sont donc minimales.

β) Bilans en vanadium.

Le bilan pondéral du vanadium du désasphaltage est excellent puisque les 62,5 mg de vanadium de l'asphalte de Boscan se retrouvent partagés entre les fractions maltènes et asphaltènes.

Par contre, il est impossible de calculer le bilan pondéral du vanadium dans l'extraction des asphaltènes car la teneur en vanadium de la fraction "insoluble" n'a pu être déterminée par absorption atomique. Il serait cependant possible d'accéder à cette valeur par interpolation, en utilisant l'équation de la droite $N = f(V)$ (schéma B₂). Cette fraction contenant 1,62 % d'azote, sa teneur en vanadium serait voisine de 4325 ppm.

En considérant cette valeur, le bilan en vanadium obtenu dans les différentes fractions est de 21,4 mg pour 29,4 mg dans les 7 g d'asphaltènes au départ de l'extraction.

Alors que le bilan pondéral est correct, ce déficit en vanadium ne peut s'expliquer que par l'imprécision des dosages par absorption atomique (dans notre cas, il y aurait cumulation d'erreur et non compensation).

γ) Masses molaires.

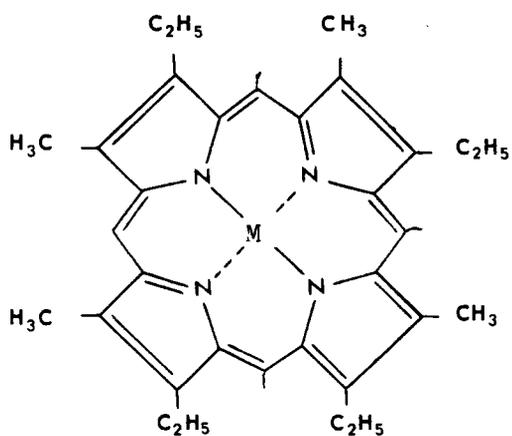
Les valeurs des masses moyennes en nombre \overline{M}_n calculées par V.P.O. sont très différentes de celles obtenues par G.P.C.

Cependant, il faut noter que les masses molaires les plus élevées concernent les fractions "asphaltènes" et " CH_2Cl_2 " tandis que les fractions "maltènes", "hexane" et " CHCl_3 " ont des masses beaucoup plus faibles.

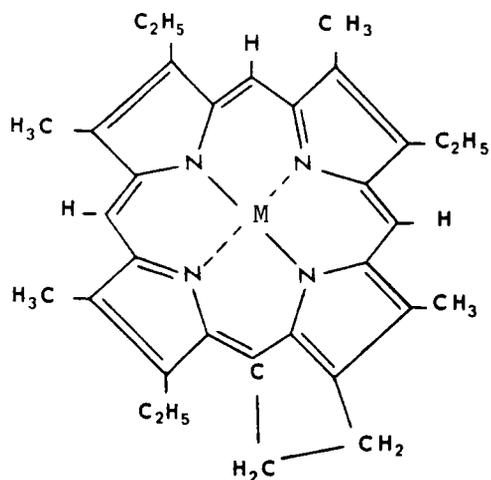
Le D.M.F. semble être un solvant relativement sélectif puisque la faible valeur de l'indice de polydispersité des fractions "hexane" et " CHCl_3 " (solubles DMF) indique qu'il existe peu d'espèces différentes dans ses fractions.

3) DOSAGE DES PORPHYRINES.

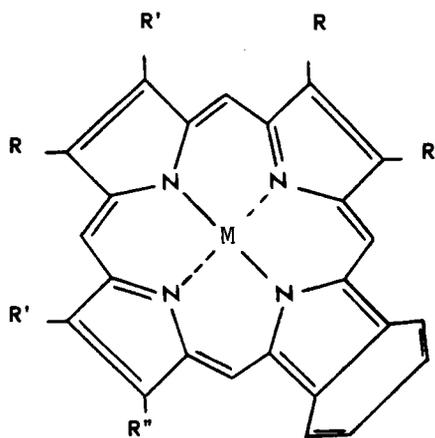
L'étude des porphyrines du pétrole, concentrées dans les fractions asphaltiques, a fait l'objet de nombreux travaux dont les résultats sont connus⁽⁷⁷⁾. Nous rappelons qu'il existe principalement trois classes de porphyrines (schéma B₃) :



B_{3a} : classe "Phyllo"



B_{3b} : Classe "Etio"



B_{3c} : Classe "Rhodo"

Les pétroporphyrines sont constituées par un mélange d'homologues de masses moléculaires variables de ce type de complexe (avec $M = VO$ ou Ni).

Le dosage des vanadyl porphyrines des fractions asphaltiques s'avère nécessaire afin d'évaluer la quantité de vanadium non porphyrinique. Ces vanadyl porphyrines, présentant un ensemble de bandes caractéristiques dans le visible (schéma B₄) 570-573 nm, 530-535 nm, 407-410 nm (bande de Soret), la spectroscopie uv-visible a été généralement utilisée pour les doser^{(78, (80,81,86)}.

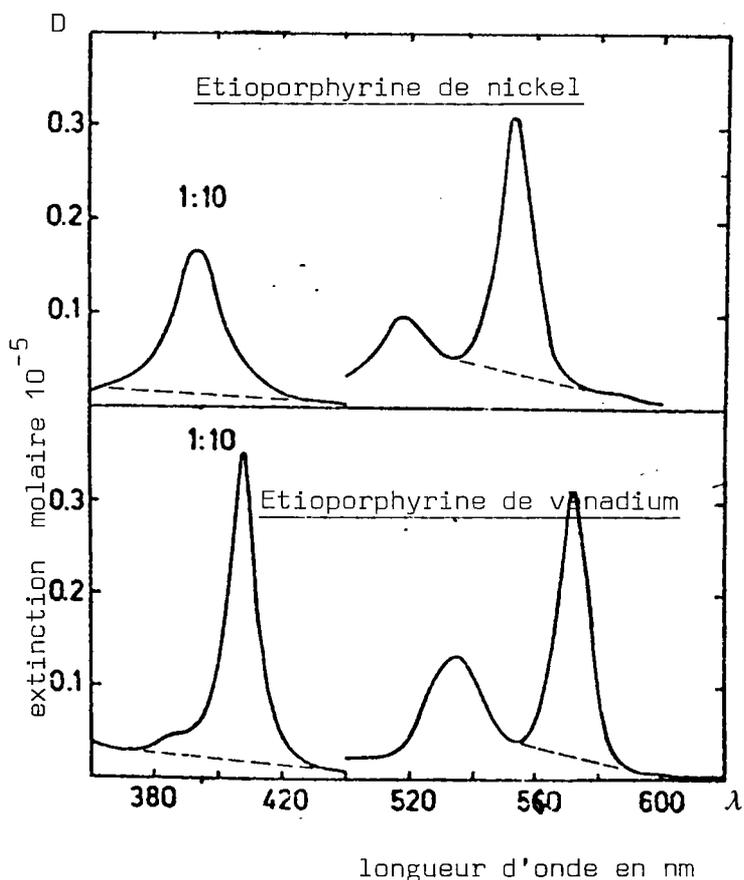


Schéma B₄ : Bandes caractéristiques dans le visible des nickel et vanadyl étioporphyrines dans l'orthoxylène.

La longueur d'onde des maximums des bandes d'absorption des porphyrines de nickel est suffisamment différente de celle des bandes des vanadyl porphyrines pour ne pas confondre ces deux types de complexes.*

Un problème réside cependant pour ces dosages par spectroscopie u v-visible : il s'agit du choix du coefficient d'extinction molaire ϵ qui varie selon la nature des porphyrines⁽⁷⁸⁾ et selon le solvant utilisé⁽⁸⁶⁾

Plusieurs hypothèses ont été émises à ce sujet :

a) D. Constantidines⁽⁸⁶⁾ a préconisé cette technique de dosage pour les vanadyl porphyrines. Il étudie plus particulièrement les bandes à 570 et 530 nm car la dérive due à l'absorption de la matrice asphaltique est moindre. Il choisit le coefficient d'absorption de l'étioporphyrine de vanadium $\epsilon = 29,3 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ (pour la bande à 573 nm) en solution dans le xylène et $\epsilon = 28,8 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ dans le D.M.F.

Cependant, la bande de Soret (410nm) est beaucoup plus intense que les autres bandes et apporte plus de précisions dans ces dosages. Pour l'étiovanadyl porphyrine, il prend $\epsilon = 330 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ dans le xylène et $\epsilon = 316 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ dans le D.M.F.

Ces dosages n'ont pas été effectués dans la chloroforme car selon lui les porphyrines se décomposeraient facilement dans ce solvant. Pour notre part, nous avons cependant utilisé ce solvant afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux d'autres équipes.

* Remarque : Les bandes d'absorption des porphyrines de nickel n'ont pas été détectées dans les spectres u v-visible de nos produits.

b) par chromatographies successives, Mr Guilard^(89,88) a extrait de l'asphalte Boscan un résidu cristallisé comportant un mélange de vanadyl porphyrines dont les masses moléculaires s'échelonnent de 500 à 650 (déterminées par spectrométrie de masse). Il a mesuré le coefficient d'extinction expérimental de la bande de Soret du mélange soit $\epsilon = 0,3755 \text{ mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

c) J.M. Novelli a séparé par chromatographie par perméation de gel de diverses fractions enrichies en pétroporphyrines trois catégories de celles-ci⁽⁷⁸⁾ :

(1) une partie dont les masses sont inférieures à 650

(2) une partie dont les masses sont comprises entre 650 et 1000

(3) une partie dont les masses sont supérieures à 1000

Faisant l'hypothèse que tout le vanadium de ses fractions est de nature porphyrinique, il calcule les coefficients d'extinction molaire correspondant à chaque catégorie pour la bande de Soret dans le CHCl_3 , soit $\epsilon = 316 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ pour (1), $\epsilon = 99,2 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ pour (2) et $\epsilon = 55,4 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ pour (3). Après avoir déterminé les pourcentages respectifs des différentes porphyrines (1), (2) et (3), et connaissant le coefficient d'extinction molaire correspondant à chaque catégorie, il est possible d'évaluer le coefficient d'extinction molaire moyen des pétroporphyrines.

Ainsi, pour l'asphalte Boscan dissous dans CHCl_3 il serait égal à $71,53 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$.

Les résultats de nos dosages seront exprimés à partir de la densité optique mesurée à 410 nm, en tenant compte des hypothèses (a), (b) et (c). Dans le cas de l'hypothèse (a) les dosages ont été faits dans le xylène et dans le chloroforme (en prenant la même valeur pour ϵ) afin de mettre en évidence les différences d'absorption pour un même produit dans divers solvants (cf tableau B_d).

(a) $\epsilon = 330 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$					(b) $\epsilon = 0,3755 \text{ cm}^{-1} \text{ mg}^{-1} \text{ l}$		(c) $\epsilon = 71,5 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$	
Xylène			Chloroforme		Chloroforme		Chloroforme	
Fractions	Vanadium porphyrinique en ppm	Pourcentage	Vanadium porphyrinique en ppm	Pourcentage	Vanadium porphyrinique en ppm	Pourcentage	Vanadium porphyrinique en ppm	Pourcentage
Asphalte	546 \pm 25	22 %	520 \pm 25	20 %	802 \pm 40	32 %	2148 \pm 110	86 %
Asphaltènes	457 \pm 20	11 %	429 \pm 20	10 %	740 \pm 37	17,5 %		
Maltènes	732 \pm 35	66 %	547 \pm 32	50 %	860 \pm 43	78 %		
CHCl ₃	2632 \pm 120	38 %	2372 \pm 120	34,4 %	4099 \pm 200	60 %		
Hexane			324 \pm 18	25 %	559 \pm 28	43 %		
CH ₂ Cl ₂	375 \pm 20	12,5 %	245 \pm 15	8,2 %	442 \pm 20	15 %		
Benzène	78 \pm 6	4,3 %	66 \pm 5	3,6 %	114 \pm 6	6,3 %		

Tableau B_d : Teneur en vanadium porphyrinique dans les fractions de l'asphalte Boscan, selon les hypothèses (a), (b) et (c).

L'hypothèse (c) ne peut être appliquée à nos fractions car J.M. Novelli a effectué l'extraction de l'asphalte Boscan selon un procédé différent du nôtre (cf schéma B₅).

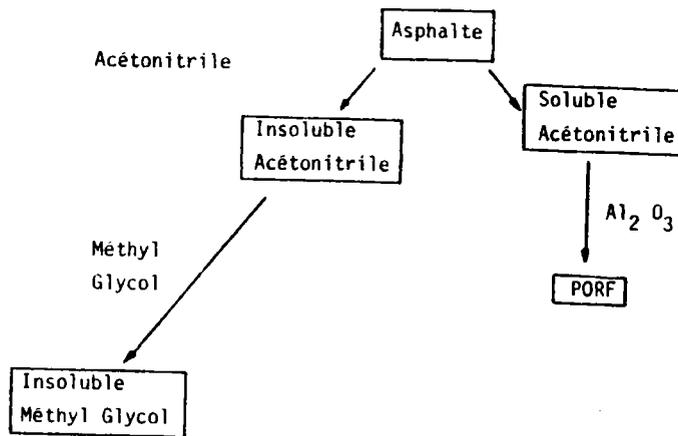


Schéma B₅ : extraction de l'asphalte Boscan selon J.M. Novelli (78)

La répartition des différentes catégories de porphyrines selon leurs masses moléculaires moyennes peut être très différente d'une fraction à l'autre.

L'hypothèse (c) ne peut donc être appliquée que pour la seule fraction commune : l'asphalte Boscan.

Par exemple, si l'on voulait appliquer la valeur de ϵ calculée pour l'asphalte Boscan $\epsilon = 71,53 \text{ cm}^2/\mu\text{mole}$ on trouverait un pourcentage de vanadium porphyrinique supérieur à 100 % pour les maltènes Boscan

Nous voyons par ces résultats très disparates que le choix d'un coefficient d'extinction molaire approprié reste un problème pour ces dosages par spectroscopie uv-visible.

Par exemple, le pourcentage de vanadium porphyrinique dans l'asphalte Boscan passe de 20 à 86 % d'une hypothèse à l'autre.

De plus, il est vérifié (notamment pour la fraction "maltènes" dans le xylène et le chloroforme) que le solvant joue un rôle non négligeable dans ces dosages.

Il est important de remarquer que la fraction "maltènes" est apparemment la fraction la plus riche en vanadium porphyrinique quelle que soit l'hypothèse de calcul. Ce même phénomène est observé dans le cas des fractions de l'asphalte Cabimas. (tableau B_e)

Tableau B_e : Teneur en vanadium porphyrinique des fractions de l'asphalte Cabimas.

(a) $\epsilon = 330 \text{ cm}^2 / \text{mole}$ - Chloroforme		
fraction	vanadium porphyrinique en ppm	pourcentage
Asphalte Cabimas	116 \pm 9	7,8 %
Asphaltènes Cabimas	90 \pm 7	1,8 %
Maltènes Cabimas	145 \pm 10	18 %

Les asphaltènes Cabimas semblent très pauvres en vanadyl porphyrines d'après l'hypothèse (a). Les hypothèses (b) et (c) ne peuvent être appliquées car elles concernent spécifiquement l'asphalte Boscan.

En conclusion, ces différents résultats montrent qu'il est impossible de calculer avec précision par spectroscopie uv-visible le taux de vanadyl porphyrines et bien évidemment en ce qui nous concerne le taux de vanadium non porphyrinique.

C'est pourquoi nous aurons recours aux méthodes spectroscopiques pour compléter et améliorer ces dosages de porphyrines dans les fractions lourdes.

* * *

B II CARACTERISATION SPECTROSCOPIQUE

	<u>Pages</u>
1) ANALYSE DES FRACTIONS LOURDES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE	
<u>A IMPACT LASER (LAMMA)</u>	
a) analyse d'ions positifs	- 128 -
b) analyse d'ions négatifs.	- 134 -
2) ANALYSE DES ASPHALTENES ET MALTENES PAR SPECTROSCOPIE	
<u>PHOTOELECTRONIQUE ESCA</u>	
a) analyses des photopics des éléments en grande proportion (oxygène, soufre, azote)	- 135 -
α)oxygène	- 135 -
β)soufre	- 138 -
γ)azote	- 139 -
b) analyse du photopic du Vanadium.	- 140 -
c) oxydation des asphaltènes.	- 145 -
3) SPECTRES EXAFS	
<u> a) introduction</u>	- 147 -
b) spectres EXAFS des porphyrines et asphaltènes	- 149 -
c) spectres EXAFS des autres complexes de référence	- 151 -
d) étude de seuils (XANES)	- 151 -
e) conclusion.	- 158 -

1) ANALYSE DES ASPHALTENES ET DES MALTENES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A IMPACT LASER (LAMMA).

L'analyse des fractions lourdes du pétrole par spectrométrie de masse à impact Laser peut être réalisée selon deux modes :

- Lorsque l'énergie est relativement élevée, il y a, au point d'impact, création d'un microplasma avec émission d'ions dont certains sont issus de réactions ions-molécules au sein même de celui-ci. Ce sont les agrégats moléculaires ou "clusters" dont les plus fréquents sont de la forme $C_n H_y$ avec $n \geq 2$, et $0 \leq y \leq 3$, parfois 4.

- Au-delà d'un certain seuil d'énergie ($E < 1 \mu J$) le mode d'ionisation est appelé désorption Laser. Surtout en ions négatifs, l'intensité relative des agrégats ionisés diminue considérablement et quelques ions de masse élevée peuvent être détectés.

a) Analyse d'ions positifs.

Dans le cas des fractions lourdes hydrocarbonées, les agrégats du type $C_n H_y$ sont donc caractéristiques d'une ionisation par microplasma et les spectres obtenus présentent certaines analogies avec ceux obtenus par ionisation thermique ultra rapide au point Curie⁽⁹²⁾.

Dans les spectres des asphaltènes Cabimas et Boscan riches en vanadium (5000 et 4200 ppm), des pics correspondant à d'autres agrégats ionisés sont observés. Ainsi, les spectres positifs des asphaltènes Boscan se caractérisent à la fois par un pic V^+ très intense (saturation du signal) et par la présence de pics significatifs tels que $m/e = 76, 100, 124$. Une élévation de l'énergie d'ionisation se traduit par une augmentation relative de ces signaux (fig B₆)

V⁺
51

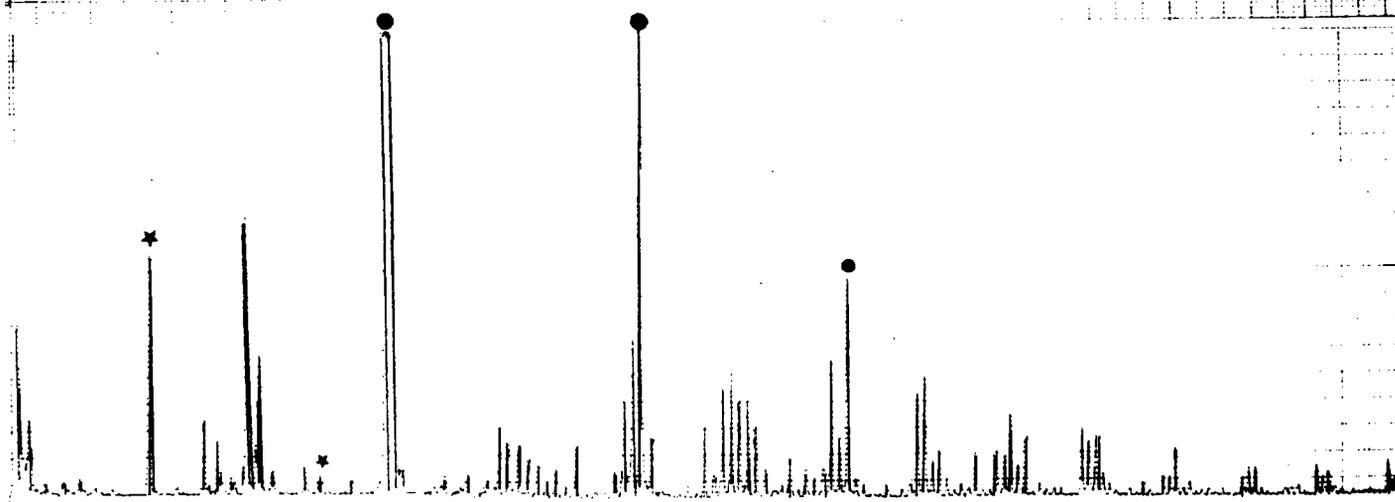
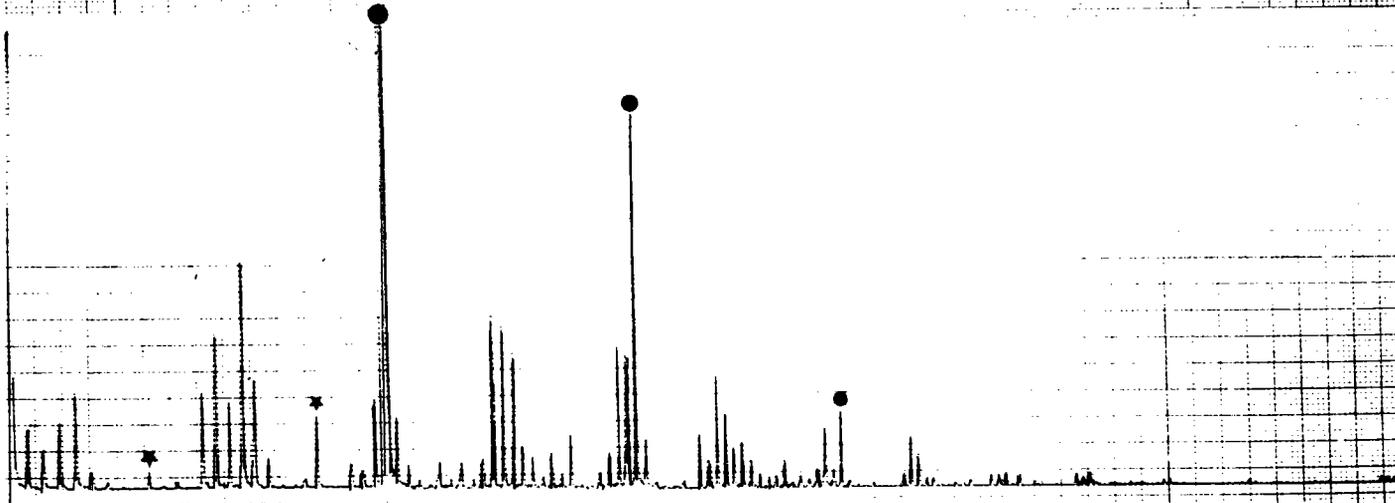
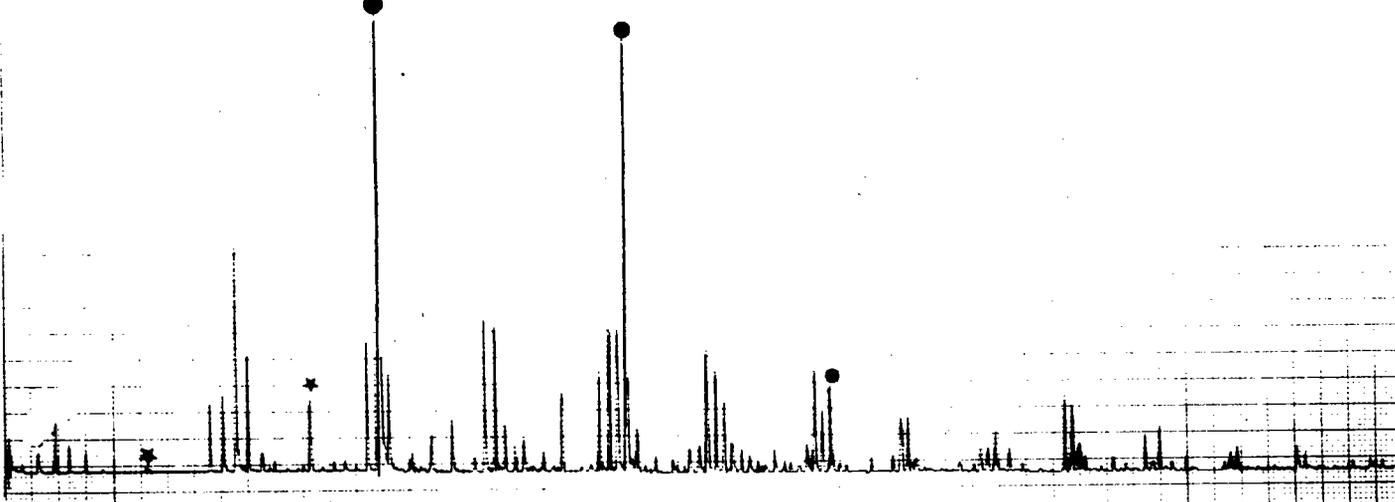
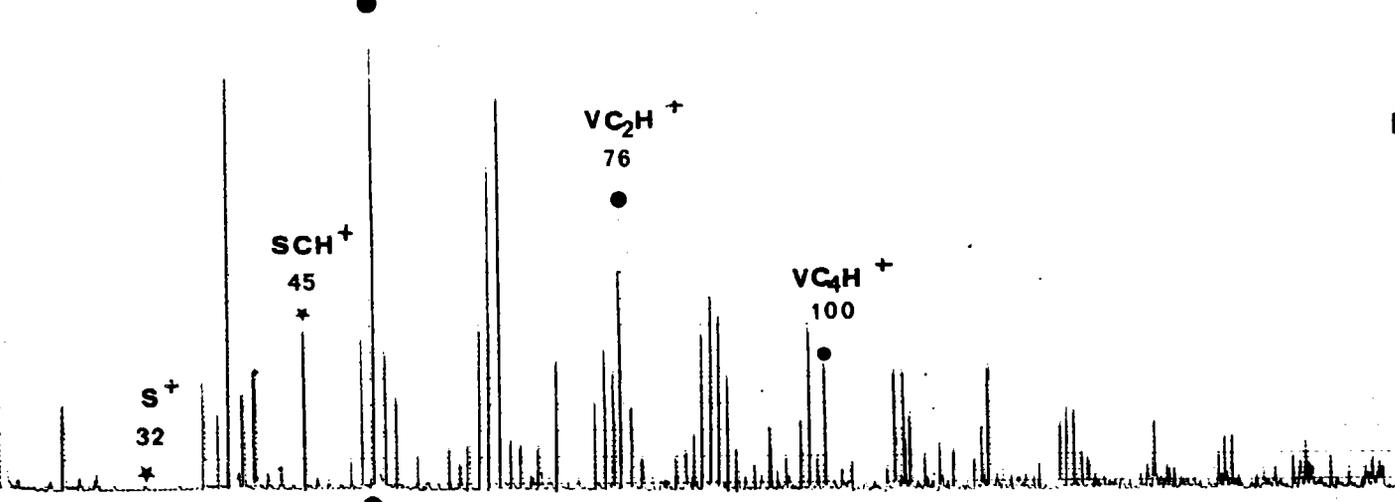
E 100

3%

7%

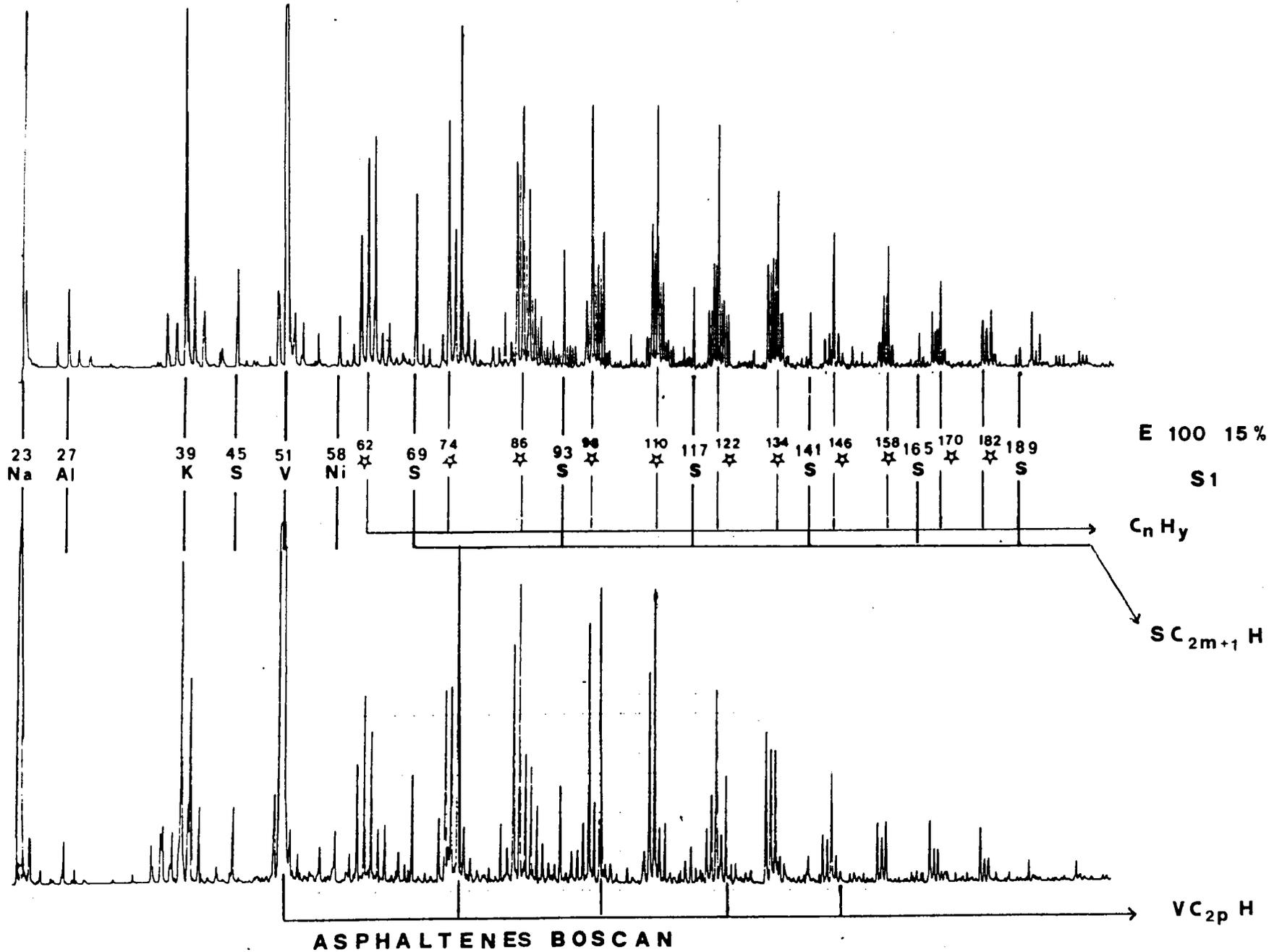
39%

100%



VARIATION DE L'IRRADIANCE

FIG B₇ : MALTENES BOSCAN IONS POSITIFS



Ils ont ainsi pu être attribués sans ambiguïté aux agrégats ionisés du type $VC_{2p}H$ $0 \leq p \leq 3$. Au-delà de $p = 4$, l'intensité du signal correspondant est trop faible pour que celui-ci soit significatif. De même, toute une série de signaux isolés tels que $m/e = 45, 69, 93, 117, 141, 165$ et 189 ont pu être attribués aux agrégats sulfurés du type $SC_{2m+1}H$ avec $0 \leq m \leq 6$. (fig B₇)

Le rapport de la somme des intensités des signaux relatifs à ces agrégats sulfurés ou vanadiés, sur la somme des signaux correspondants aux clusters carbonés est fonction de la concentration en soufre ou en vanadium (cf fig B₈).

Cette particularité est à la base d'une nouvelle méthode d'analyse semi quantitative du vanadium dans les fractions lourdes qui nécessite l'utilisation d'un ordinateur pour accumuler et traiter les spectres. (93)

Ce type d'analyse n'est possible que si l'on dispose d'un film d'asphaltènes ou de maltènes d'épaisseur constante (cf BIII_{1a}).

Enfin, la présence d'autres métaux en quantité notable (comme le calcium ou le baryum) se traduit par l'apparition d'agrégats ionisés du même type que les précédents . (93)

Par ailleurs, on peut noter que l'intensité relative du pic VO^+ est très faible par rapport à celle du pic V^+ . Ce point particulier sera discuté ultérieurement (BIII_{1a}).

Fig B₈ : fractions CPG des asphaltènes Aramco et Buzurghan

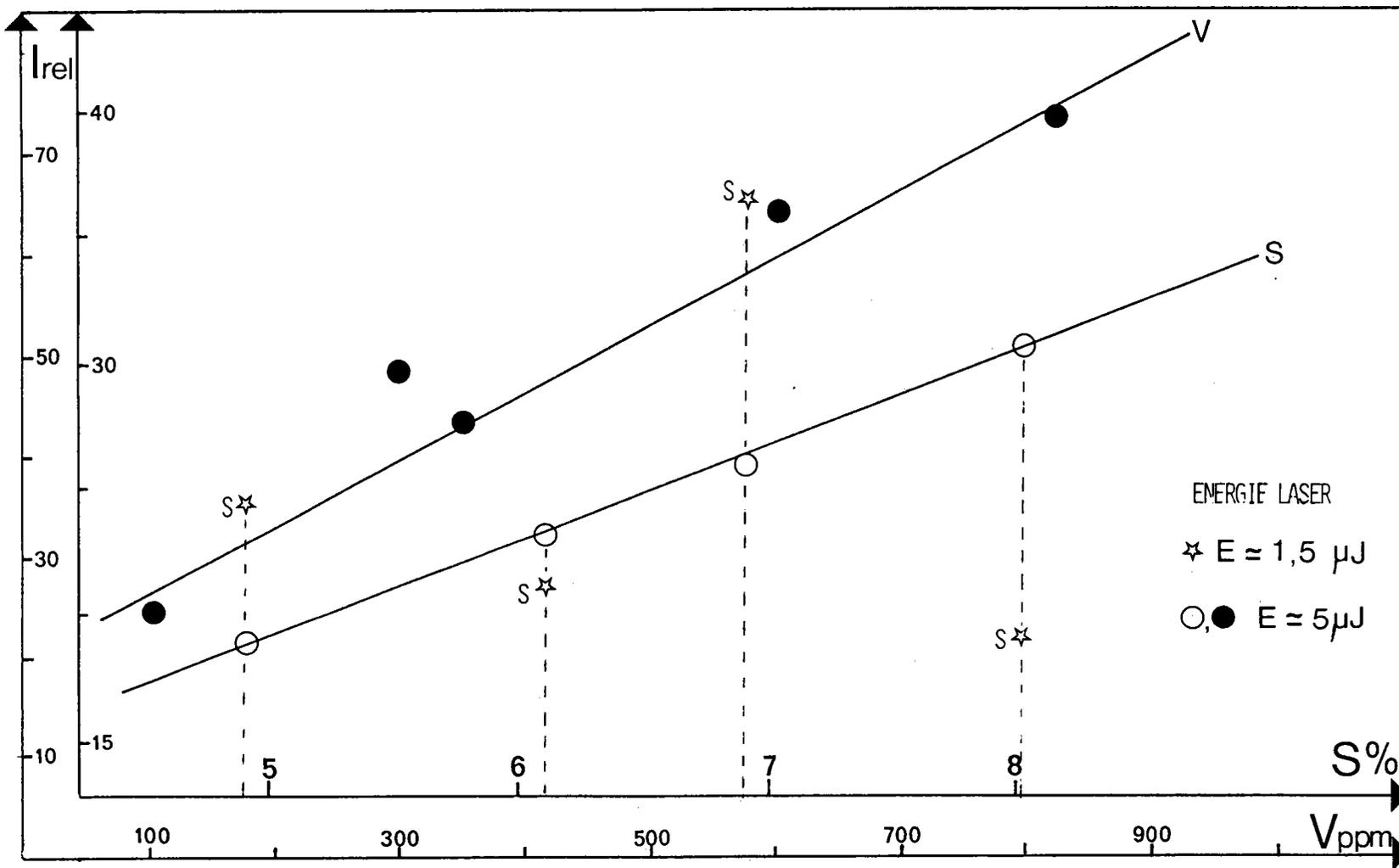
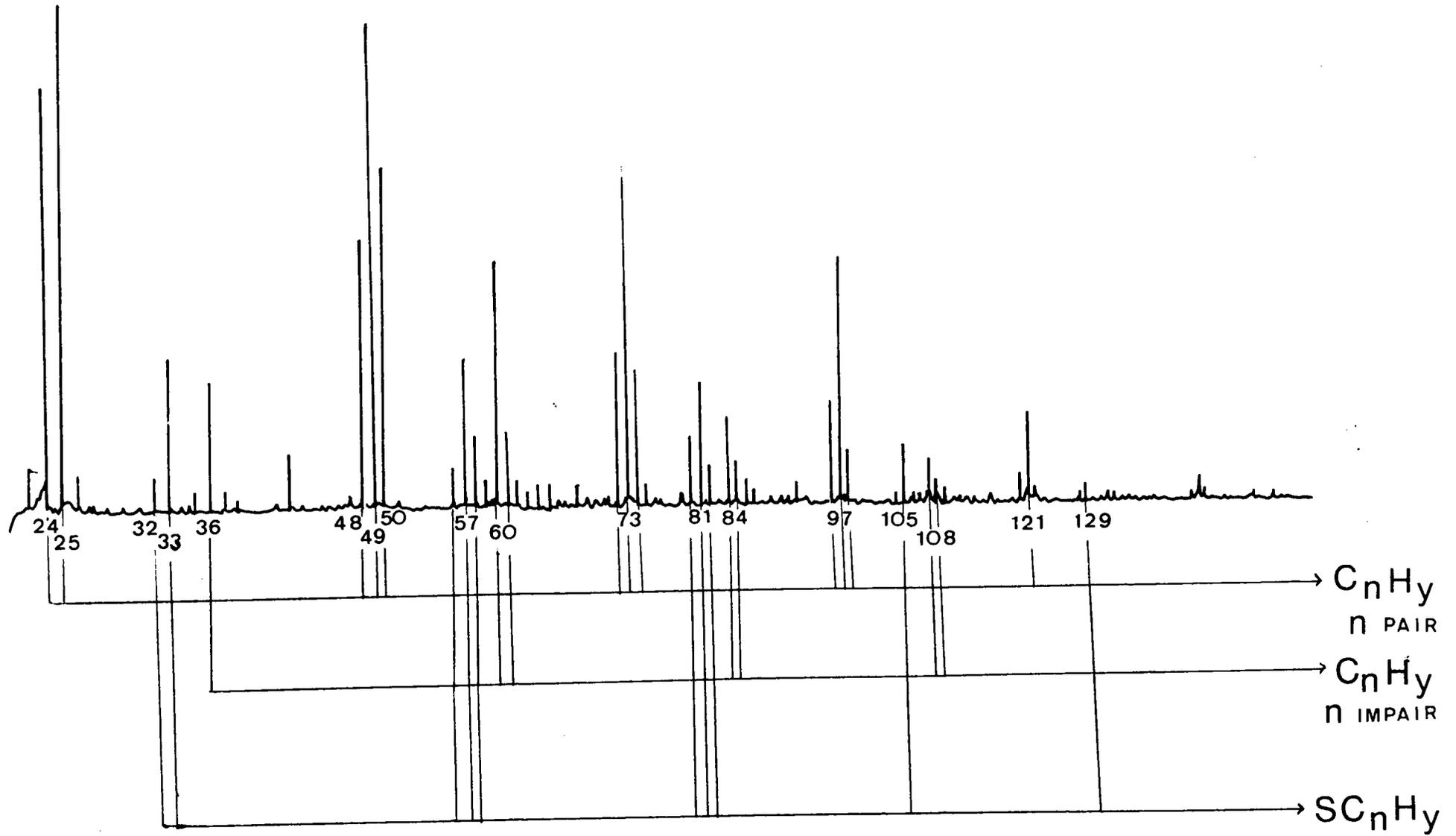


FIG B₉ : ASPHALTE BOSCAN IONS NEGATIFS



b) Analyse d'ions négatifs.

Comme le montre la figure B₉, à relativement haute énergie, des agrégats hydrocarbonés sont également détectés en ions négatifs de même que des agrégats sulfurés de la forme S C_n H_y (avec n = 0, 2, 4, 6, 8 et 1 ≤ y ≤ 3).

A faible énergie, dans les spectres positifs ou négatifs, les intensités relatives des pics diminuent considérablement. Dans la zone comprise entre m / e = 450 et 600, des signaux apparaissent de façon aléatoire (surtout dans le cas des asphaltènes Aramco). Ils ne peuvent, par conséquent, être attribués à une structure particulière.

Ces fragments ionisés de masse élevée sont-ils représentatifs de structures complexes qui seraient une illustration de la "brique élémentaire" dont D. Cagniant et Coll^(83,84) ont montré qu'elle avait une masse moléculaire de 500 ? Il est prématuré de l'affirmer pour l'instant. Il ne faut pas, toutefois, écarter cette hypothèse.

2) ANALYSE DES ASPHALTENES ET MALTENES PAR SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE ESCA.

La plupart des extractions ont été réalisées selon la norme (cf Annexe BIII) Afin d'être sûr qu'au cours de cette opération, il n'y ait pas de phénomènes d'oxydation, certaines extractions ont été conduites sous atmosphère inerte. C'est le cas des asphaltènes Cabimas et Boscan dont les extractions ont été effectuées soit à l'air, soit sous azote.

Les résultats rassemblés dans les tableaux B_f et B_g concernent les maltènes et les asphaltènes issus des asphaltes Cabimas et Boscan ainsi que les asphaltènes Aramco. Le taux de vanadium de ces fractions étant relativement faible ($0,1 \% \leq V \leq 0,5 \%$), chaque spectre Esca a nécessité plusieurs heures d'accumulation (environ 12 H en moyenne). Lorsqu'un produit avait été traité sous azote, son transfert à l'intérieur du spectromètre s'est effectué par l'intermédiaire d'une boîte à gants. Le photopic de référence est dans tous les cas le pic du niveau 1s du carbone (Energie de liaison du carbone 1s = 285 ev)

a) Analyse des photopics des éléments en grande proportion (oxygène, soufre, azote).

α) Oxygène.

Le signal de l'oxygène O_{1s} est très large (3,8 ev) et son énergie de liaison moyenne correspondrait à celle de l'oxygène de l'eau qui aurait contaminé le spectromètre. Cependant, aucune conclusion définitive ne peut être tirée quant à la nature de l'oxygène dans les asphaltènes.

Photopics Echantillons	C _{1s} E cinétique	S _{2p}	N _{1s}	O _{1s}	V _{2p3/2}	Ni _{2p3/2}
Asphaltènes Aramco (Air)	1196,6 <1,8>	164,2 <2,2>	400,1 399 <2,75>	533 <3,8>	-	-
Maltènes Cabimas (Air)	1196,1 <1,8>	164,2 <2,4>	400,4 398,6 <2,9>	533,3	-	-
Asphalte Cabimas (Air)	1196,2 <1,8>	164,2 <2,3>	400,3 399,5 398,8 <2,8>	532,6 <2,8>	516	-
Asphaltènes Cabimas (Air)	1196,7 <1,8>	164,2 <2,3>	400,5 399 <3,1>	533,2 <3>	516,1 <2,2>	-
Asphaltènes Cabimas (sous N ₂)	1196,7 <1,75>	164,1 <2,3>	400,5 398,9 <3,4>	533,5 <2,7>	516,1 <2,4>	-
Asphaltènes Cabimas * Sol. CH ₂ Cl ₂ sous N ₂	1197 <1,7>	164,2 <2,3>	400,3 399	532,6 <2>	516,2 <2,2> (513,3?)	-
Asphaltènes Boscan (sous N ₂)	1196,9 <1,75>	164 <2,5>	400,3 398,9 <3,2>	533,1 <2,7>	516,1 <2,3>	-

Tableau B_f : Fractions asphaltiques - Energies de liaison (ev) -

Référence C_{1s} à 285 ev.

(<-> largeur à mi-hauteur)

* Note : La fraction notée "Sol. CH₂Cl₂" a été préparée comme suit :

L'extraction a été effectuée sous azote et le solvant (CH₂Cl₂) n'a été évaporé, sous boîte à gants, qu'au moment d'introduire l'échantillon dans l'appareil.

Echantillons \ Intensité relative	$\frac{I(S_{2p})}{I(C_{1s})} (10^{-2})$	$\frac{I(N_{1s})}{I(C_{1s})} (10^{-2})$	$\frac{I(O_{1s})}{I(C_{1s})} (10^{-2})$	$\frac{I(V_{2p3/2})}{I(C_{1s})} (10^{-2})$
Asphaltènes Aramco (Air)	6,1	1,1	3,3	-
Maltènes Cabimas (Air)	3,1	1,1	6,8	-
Asphalte Cabimas (Air)	3	1,5	6,9	-
Asphaltènes Cabimas (Air)	4	2,1	8,2	0,18
Asphaltènes Cabimas (sous N ₂)	4	2,1	9,2	0,27
Asphaltènes Cabimas Sol. CH ₂ Cl ₂ (sous N ₂) *	4,1	2	14	0,12
Asphaltènes Boscan (sous N ₂)	6,8	2,3	8,8	0,36

Tableau B_g : Analyse quantitative - Intensité relative des signaux Esca-(10⁻²).

* Absence de Cl en Esca.

Curieusement, compte tenu des rapports des intensités $\frac{I(O_{1s})}{I(C_{1s})}$,

les échantillons préparés sous azote présentent, en surface, plus d'oxygène que ceux préparés à l'air.

β) Soufre.

Dans tous les cas, les photopics du soufre S_{2p} ont une énergie de liaison comprise entre 164 et 164,2 ev. Cette valeur moyenne correspond soit à un soufre de thioesters, soit à un soufre d'origine thiophénique. Les rapports des intensités $\frac{I(S_{2p})}{I(C_{1s})}$ sont en accord avec les résultats

d'analyse : les asphaltènes Aramco et Boscan contiennent plus de soufre que les asphaltènes Cabimas, ce qui est conforme aux données analytiques (cf tableaux B_a, B_b).

γ) Azote.

Le photopic qui correspond au niveau 1s de l'azote est complexe (fig B₁₀). Il existe donc plusieurs espèces d'azote dont les énergies de liaison sont comprises entre 399 et 400,5 ev. Il s'agit vraisemblablement d'azote de type pyridinique ou pyrrolique (400,5 ev) et d'azote correspondant à des amines plus ou moins substituées (399 ev). De même que pour le soufre, les rapports des intensités $\frac{I(N_{1s})}{I(C_{1s})}$ sont cohérents avec les analyses centésimales.

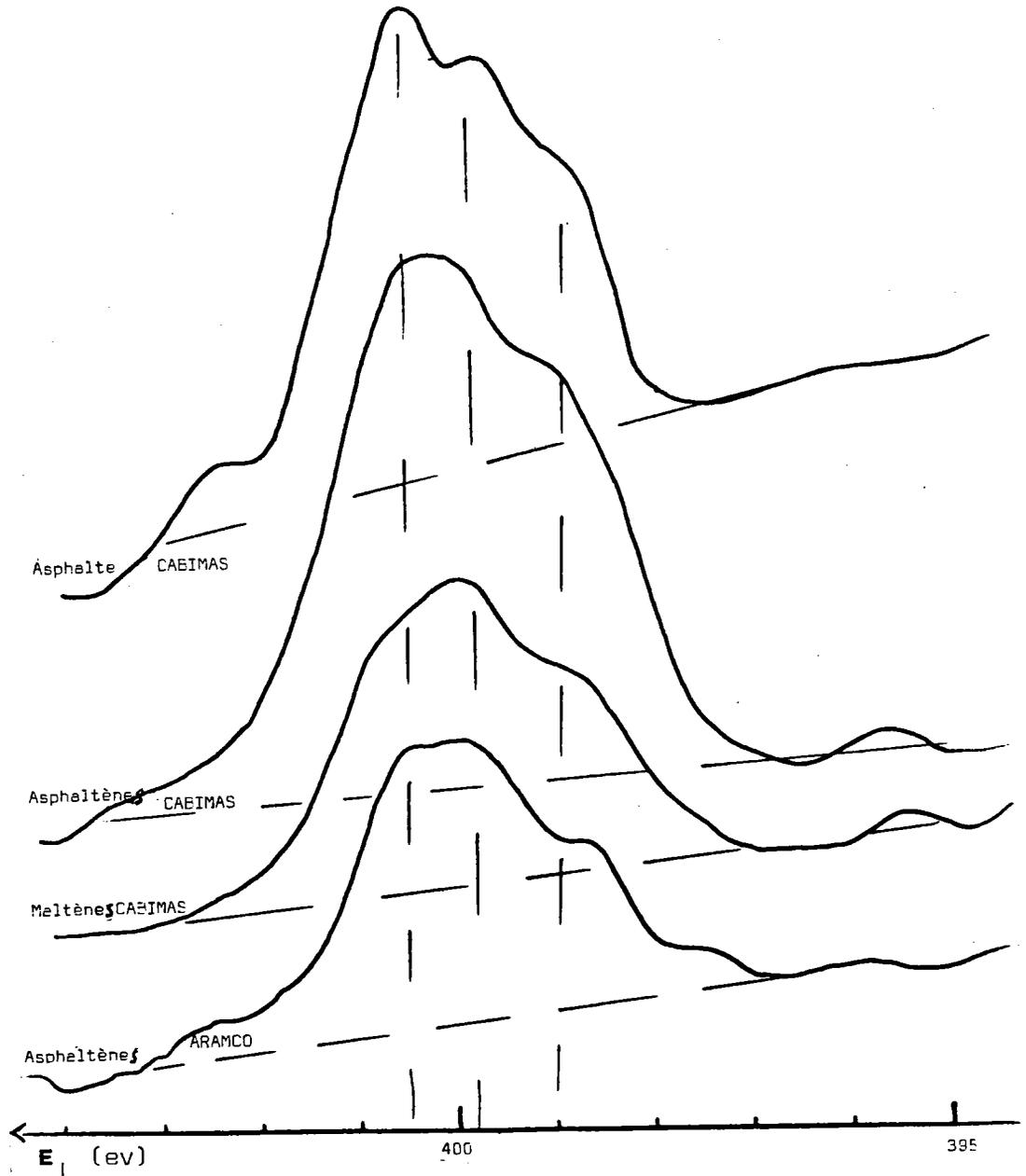


figure B₁₀ : détection de l'azote N_{1s}

b) Analyse du photopic du vanadium. (fig. B₁₁)

Curieusement, le vanadium n'a pu être détecté dans les maltènes Cabimas (qui contiennent pourtant 800 ppm de vanadium) ni dans les asphaltènes Aramco (V= 300 ppm). L'analyse XPS de ce dernier a été recommencée plusieurs fois, avec une plus longue accumulation mais le pic du vanadium n'est jamais observé bien qu'il apparaisse (faiblement) dans les spectres des asphaltènes Souédié et Burzurghan (500 à 800 ppm) ^(83,84).

La non détection du métal indiquerait, soit l'absence de vanadium dans les couches superficielles des échantillons, soit la complexité de la sphère de coordination du métal (cf AII₄, AIV_{5b})

Par rapport aux précédentes mesures sur d'autres asphaltènes ^(83,84) les photopics du vanadium V_{2p3/2} sont beaucoup plus nets (la concentration de ce métal étant en moyenne dix fois plus élevée). De ce fait, la mesure de l'énergie de liaison du vanadium V_{2p3/2} est plus précise, soit 516,1 ev pour les asphaltènes Boscan et Cabimas.

Cette valeur est proche de celle d'un complexe de vanadyl où VO²⁺ serait environné de quatre atomes d'azote (écart de 0,2 ev, cf fig B₁₂) et non pas quatre atomes de soufre (écart de 0,6 ev, cf fig B₁₂) contrairement aux précédentes mesures réalisées sur les asphaltènes Burzurghan et Souédié, aucun photopic correspondant au degré d'oxydation 0 ou 2 du vanadium n'a été détecté. Il est possible que ces premières mesures aient été entachées d'erreurs par une trop longue accumulation (prise en compte du bruit de fond).

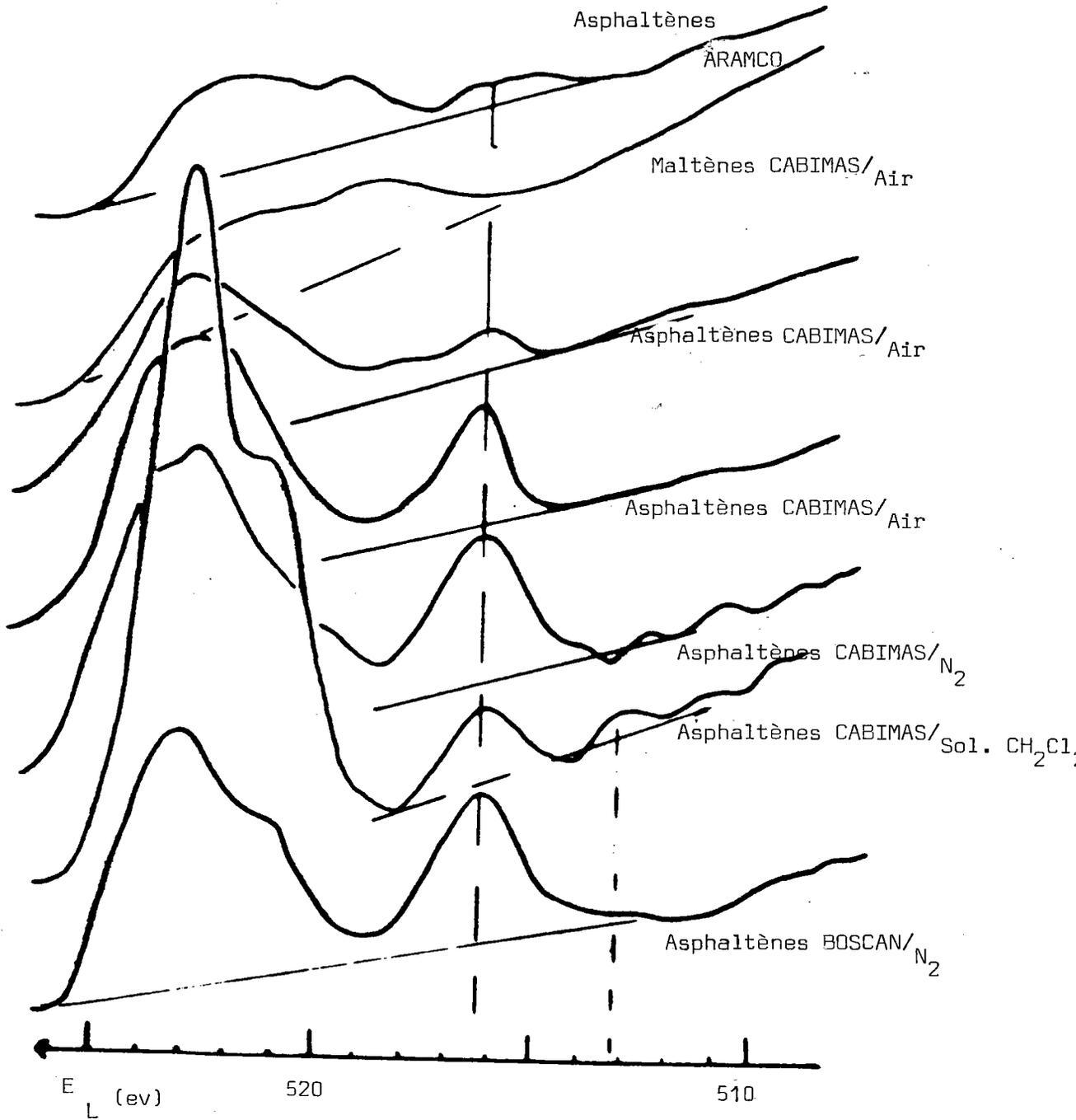


FIG B₁₁ : Détection du vanadium $V_{2p3/2}$

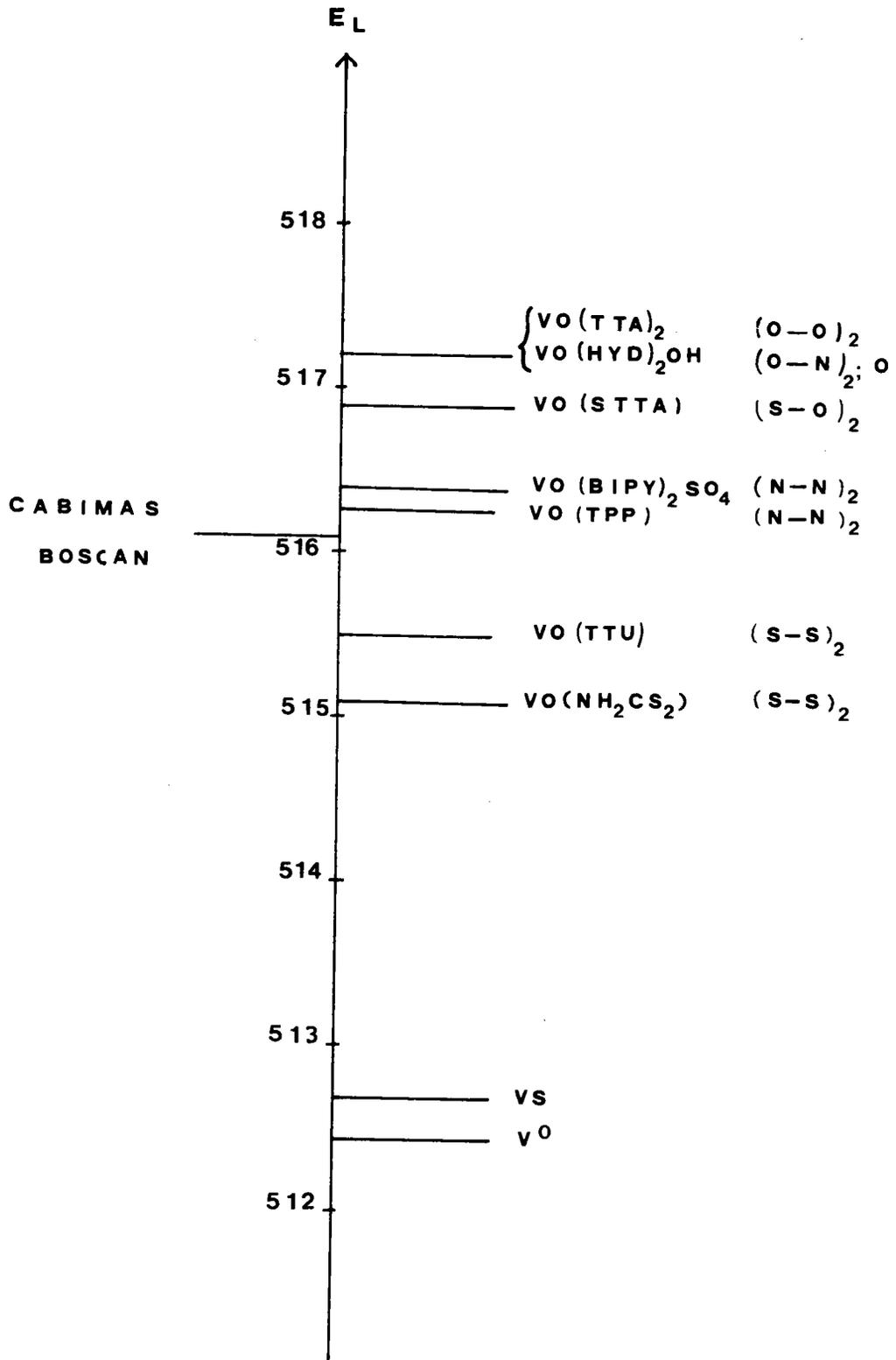


Fig. B₁₂ : Energie de liaison du vanadium dans les asphaltènes Cabimas et Roscan et dans certains complexes.

Selon l'équation (2) (cf AIV_{5b}) les rapports atomique $\frac{n(N_{1s})}{n(V_{2p3/2})}$
 et $\frac{n(S_{2p})}{n(V_{2p3/2})}$ sont calculés à partir des rapports des intensités $\frac{I(N_{1s})}{I(V_{2p3/2})}$
 et $\frac{I(S_{2p})}{I(V_{2p3/2})}$ (cf tableau B_f).

Nous avons vu (cf AII₄) que la totalité du vanadium n'était pas détectée lorsque la sphère de coordination devenait trop complexe. Nous donnons ces valeurs à titre indicatif. On peut considérer qu'il s'agit du rapport atomique maximum soufre/vanadium et azote/vanadium. (tableau B_h)

Echantillons	$\frac{n(N_{1s})}{n(V_{2p3/2})}$	Analyse de l'azote %	$\frac{n(S_{2p})}{n(V_{2p3/2})}$	Analyse du soufre %
Asphaltènes Cabimas	60	1,55	80	3,79
Asphaltènes Boscan	20	1,35	40	6,20

tableau B_h

On aurait donc au maximum 20 atomes d'azote pour un atome de vanadium à la surface des asphaltènes Boscan. Ceci est en accord avec la valeur de $16N_{1s}/V_{2p3/2}$ obtenue précédemment (cf BI_{2b})

La valeur du rapport $\frac{I(V_{2p3/2})}{I(C_{1s})}$ étant plus grande pour les asphaltènes Boscan que pour les asphaltènes Cabimas, contrairement aux analyses centésimales, il semblerait que le métal soit mieux détecté dans les asphaltènes Boscan.

L'analyse du résidu "insoluble Boscan" (tableaux B_i et B_j) a été faite dans le but d'évaluer sa teneur en vanadium.

Echantillon	C _{1s} énergie cinétique	S _{2p}	N _{1s}	V _{2p3/2}	Ni _{2p3/2}	O _{1s}
			400,2	516,1		533,5
Insoluble	197,2	164,2	398,8			531,3
Boscan	<1,7>	<2,4>	<3,3>	<2,5>		<3,7>

Tableau B_i : Energies de liaison "Insoluble Boscan"

Echantillon	$\frac{I(S_{2p})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(N_{1s})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(O_{1s})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(V_{2p3/2})}{I(C_{1s})}$
Insoluble Boscan	7×10^{-2}	$2,8 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}	$0,51 \times 10^{-2}$

Tableau B_j : Rapport des intensités relatives "Insoluble Boscan"

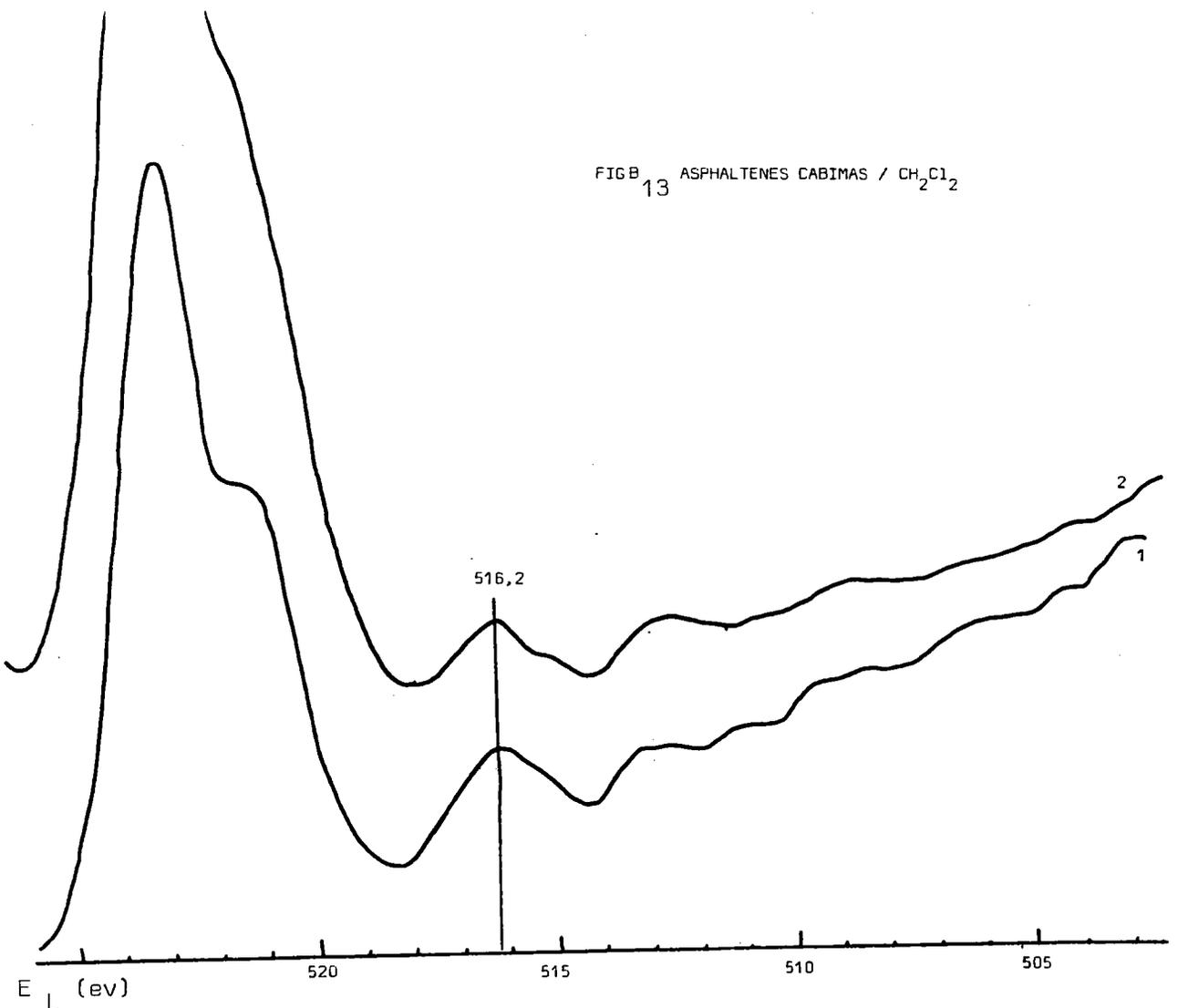
La position des photopics n'est pas modifiée par rapport aux autres fractions.

Les rapports des intensités relatives montrent de façon semi quantitative que cet échantillon contient effectivement plus d'azote que les asphaltènes correspondants et conformément aux résultats précédents (cf BI₂) sa teneur en vanadium est sensiblement plus importante.

c) Oxydation des asphaltènes.

Comme nous l'avons vu, aucune différence significative n'est observée entre les spectres XPS des asphaltènes extraits à l'air ou sous azote.

En vue d'étudier les variations des spectres Esca lors d'une oxydation plus poussée des asphaltènes, l'échantillon Cabimas a été chauffé à 70°C en présence d'oxygène pendant 30 mn puis laissé à l'air plusieurs jours (fig B₁₃)



Il s'avère alors que l'intensité du signal O_{1s} augmente tandis que celle de $V_{2p3/2}$ et de S_{2p} (il apparaît des traces de sulfate) diminuent légèrement.

Cependant, aucune variation de l'énergie des photopics C_{1s} , N_{1s} , $V_{2p3/2}$ n'est observée.

* * *

3) SPECTRES EXAFS.

a) Introduction.

Les spectres Exafs des fractions asphaltiques ont été étudiés au seuil du vanadium, dans le but de déterminer l'environnement du vanadium non porphyrinique. C'est la raison pour laquelle les fractions choisies pour cette étude sont les fractions "Asphaltènes" et "CH₂Cl₂" de l'asphalte Boscan car les résultats des dosages par spectroscopie UV-visible ont montré qu'elles étaient relativement plus pauvres en vanadyl porphyrines que les autres fractions (cf BI₃). Les spectres Exafs de ces fractions seront comparés à ceux de vanadyl porphyrines et parallèlement à ceux de complexes dans lesquels le vanadium a un environnement différent : VO(TTA)₂, VO(hyd)₂, VO(bipy)SO₄ et VO(bipy)₂SO₄.

L'analyse des spectres Exafs a été conduite selon la procédure numérique (cf AI₃). La transformée de Fourier de la distribution radiale $\tilde{X}(R)$ tient compte de la phase et de l'amplitude d'un couple d'atomes choisis arbitrairement : le vanadium étant l'atome absorbeur et l'azote l'atome diffuseur. Les valeurs standards de la distance de l'atome absorbeur à l'atome diffuseur $R_N = 2,09 \text{ \AA}$ ainsi que le nombre d'atomes d'azote $N_N = 4$ sont considérés comme des paramètres constants.

Le facteur de Debye Waller σ_{VN}^2 et les paramètres qui interviennent dans la détermination de $A_N(k)$ restent constants en vue d'une bonne comparaison entre tous les spectres : ils ont été obtenus selon les valeurs de la porphyrine pure (OEP) : V = 0. (octaéthylvanadyl porphyrine)

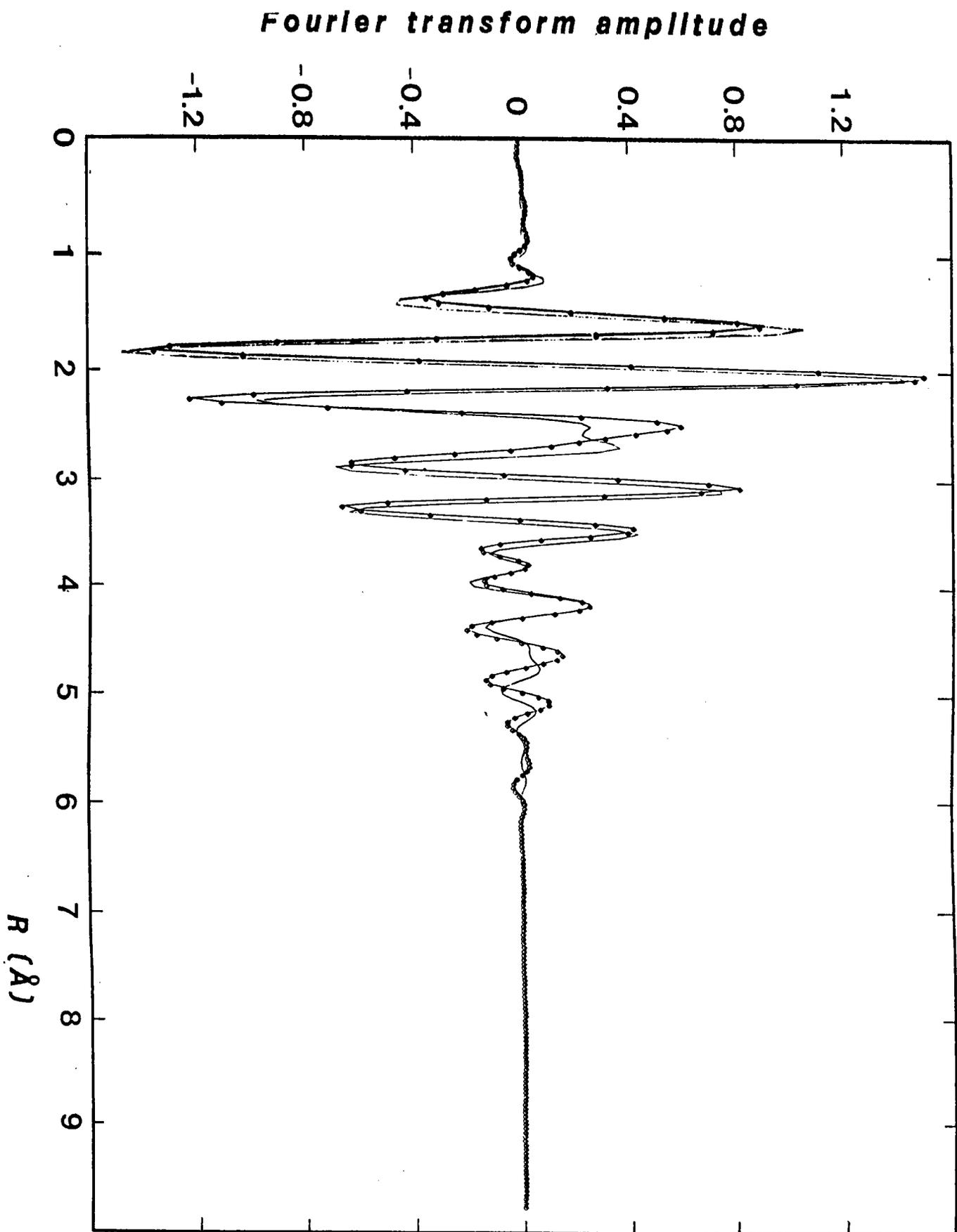


fig B₁₄ : spectres EXAFS des pétroporphyrines (ligne pleine) et de (OEP) V=0 (ligne en pointillés)

(88)

b) Spectres Exafs des porphyrines et des asphaltènes.

Des métalloporphyrines (constituées d'un mélange de porphyrines ont été extraites de l'asphalte Boscan⁽⁸⁹⁾ (cf BI₃).

Les spectres Exafs de ce mélange de porphyrines de l'octaéthyl porphyrine de vanadium [OEP] : V = 0] et des deux fractions de l'asphalte Boscan, en solution dans le toluène ont été réalisés à partir de l'émission RX de l'échantillon irradié (montage de fluorescence). Les solutions des porphyrines contiennent 3000 ppm de vanadium, la fraction asphaltène 4200 ppm et la fraction CH₂Cl₂ 3000 ppm.

Les spectres de la partie imaginaire $\text{Im}[\tilde{\chi}''(R)]$ des porphyrines extraites (fig B₁₄, ligne pleine)

et [OEP] : V = 0 (fig B₁₄, ligne en pointillés)

coïncident parfaitement jusqu'à une distance de 5 Å. On retrouve les distances $R_1(V=0) = 1,61 \pm 0,01 \text{ Å}$, $R_2(V...N) = 2,08 \pm 0,02 \text{ Å}$, $R_3(V-C) = 3,21 \text{ Å}$, $R_4(V-C_p) = 3,49 \text{ Å}$, $R_5(V-C) = 4,20 \text{ Å}$. (14)

On note une très grande similitude entre le spectre de $\text{Im}[\tilde{\chi}''(R)]$ de la fraction "Asphaltènes" (fig B_{15a}, ligne pleine)

et celui des porphyrines extraites (fig B_{15a}, ligne en pointillés)

De plus, le fait que les amplitudes des signaux (C_α et C_β) soient si voisines dans les deux spectres serait en faveur de la présence d'une très grande quantité de vanadyl porphyrines (>70 %) dans la fraction "Asphaltènes".

Le spectre $\text{Im}[\tilde{\chi}''(R)]$ de la fraction CH₂Cl₂ (fig B_{15b}, ligne pleine) est aussi très semblable à celui des pétroporphyrines (fig B_{15b} ligne en pointillés)

Cependant, les signaux V - C_α et V - C_β sont légèrement plus faibles pour cette fraction. Les porphyrines seraient en moindre concentration dans la fraction "CH₂Cl₂" comparée à la fraction "Asphaltènes".

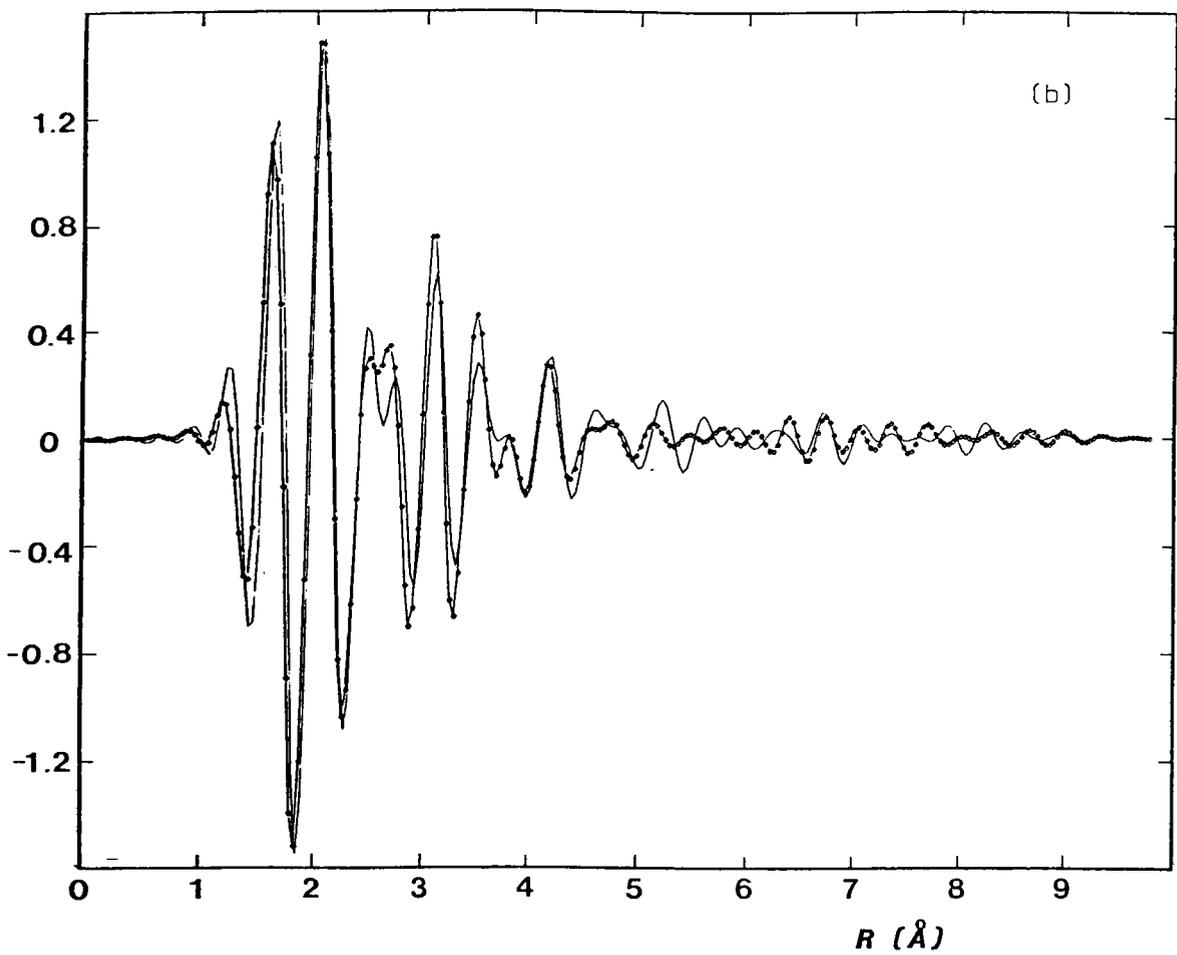
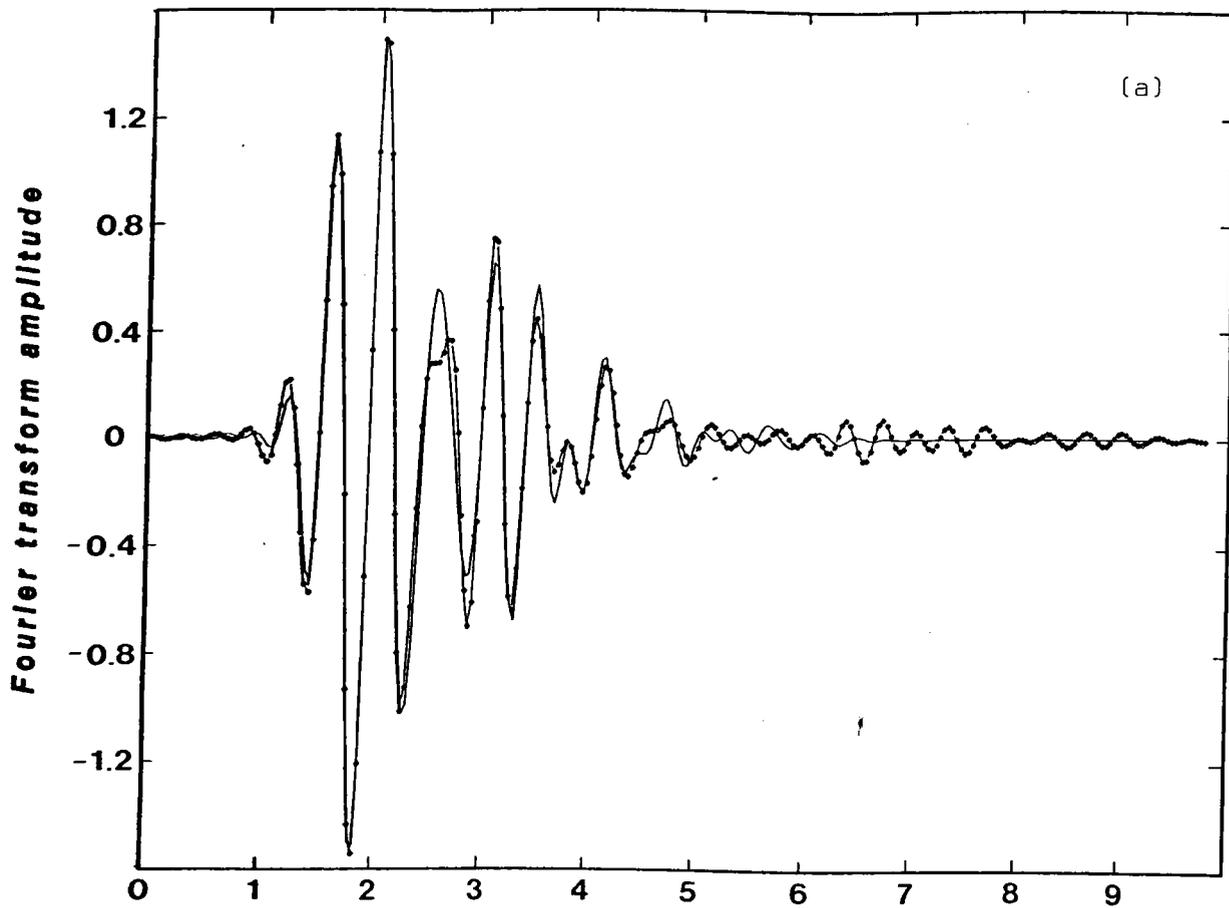


fig B₁₅ : spectre des pétroporphyrines (pointillés) comparé à celui de fraction "asphaltènes" (a) et CH₂Cl₂(b) (ligne pleine)

c) Spectres Exafs des autres complexes de référence.

Les spectres d'absorption ont été faits à l'aide d'un montage en transmission : des pastilles ont été préparées en broyant ces composés avec une poudre de cellulose.

Notons que la valeur de E_0 choisie est celle des vanadyl porphyrines. Ceci explique que dans les spectres Exafs des complexes, le maximum de la partie imaginaire $\text{Im}\{\tilde{\chi}(R)\}$ et le module $|\tilde{\chi}(R)|$ ne coïncident pas.

Nous rappelons que ces spectres n'ont pas été étudiés dans le but de déterminer les paramètres structuraux des différentes molécules mais de les comparer aux spectres des fractions asphalténiques.

Les spectres des fractions "Asphaltènes" et " CH_2Cl_2 " ne coïncident pas avec ceux des complexes $\text{VO}(\text{bipy})\text{SO}_4$ (deux atomes d'azote pyridinique et l'anion sulfate) et $\text{VO}(\text{bipy})_2\text{SO}_4$ (quatre atomes d'azote pyridinique et l'anion sulfate) (fig B_{16a, c, d})

La différence de stoechiométrie entre les deux complexes se traduit par une variation de l'amplitude du signal V-C α .

De même, ni le spectre de $\text{VO}(\text{TTA})_2$ (quatre atomes d'oxygène) (fig B₁₆) ni celui de $\text{VO}(\text{hyd})_2\text{OH}$ (trois atomes d'oxygène et deux atomes d'azote) ne correspondent à ceux des fractions asphalténiques. (cf fig A_{20b})

d) Etude de seuils (XANES).

L'amplitude relative et la position en énergie du prépic et du seuil d'absorption dépendent de l'environnement de l'atome étudié (cf AI₃). C'est la raison pour laquelle les spectres de seuil des composés suivants : V_2O_5 , $\text{VO}(\text{hyd})_2\text{OH}$, $\text{VO}(\text{TTA})_2$, $\text{VO}(\text{bipy})_2\text{SO}_4$ ont été comparés à celui de l'octaéthylvanadyl porphyrine.

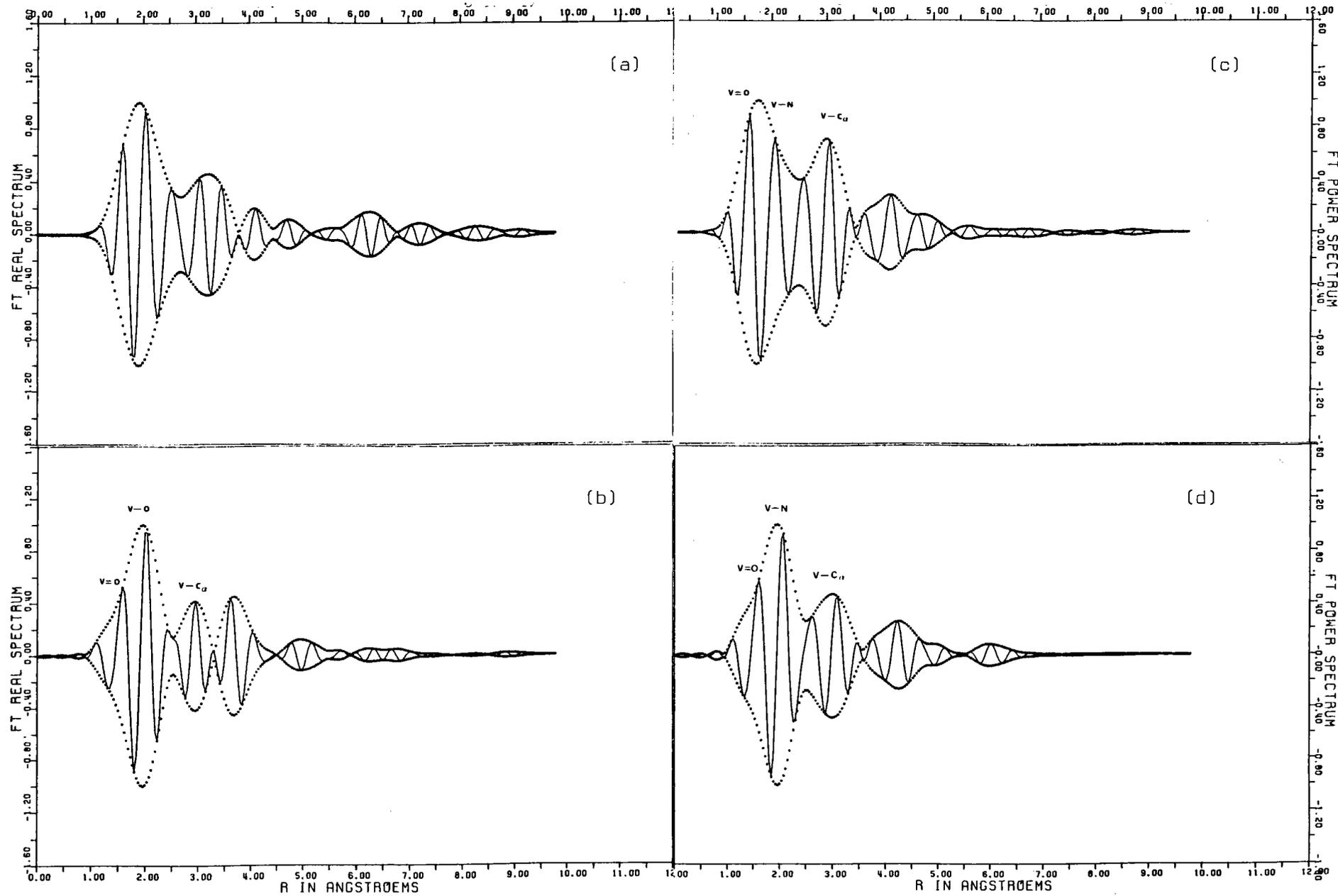


fig B₁₆ : spectres EXAFS (a) : asphaltènes Boscan, (b) : VO(TTA)₂, (c) : VO(bipy)₂SO₄

(d) : VO(bipy)SO

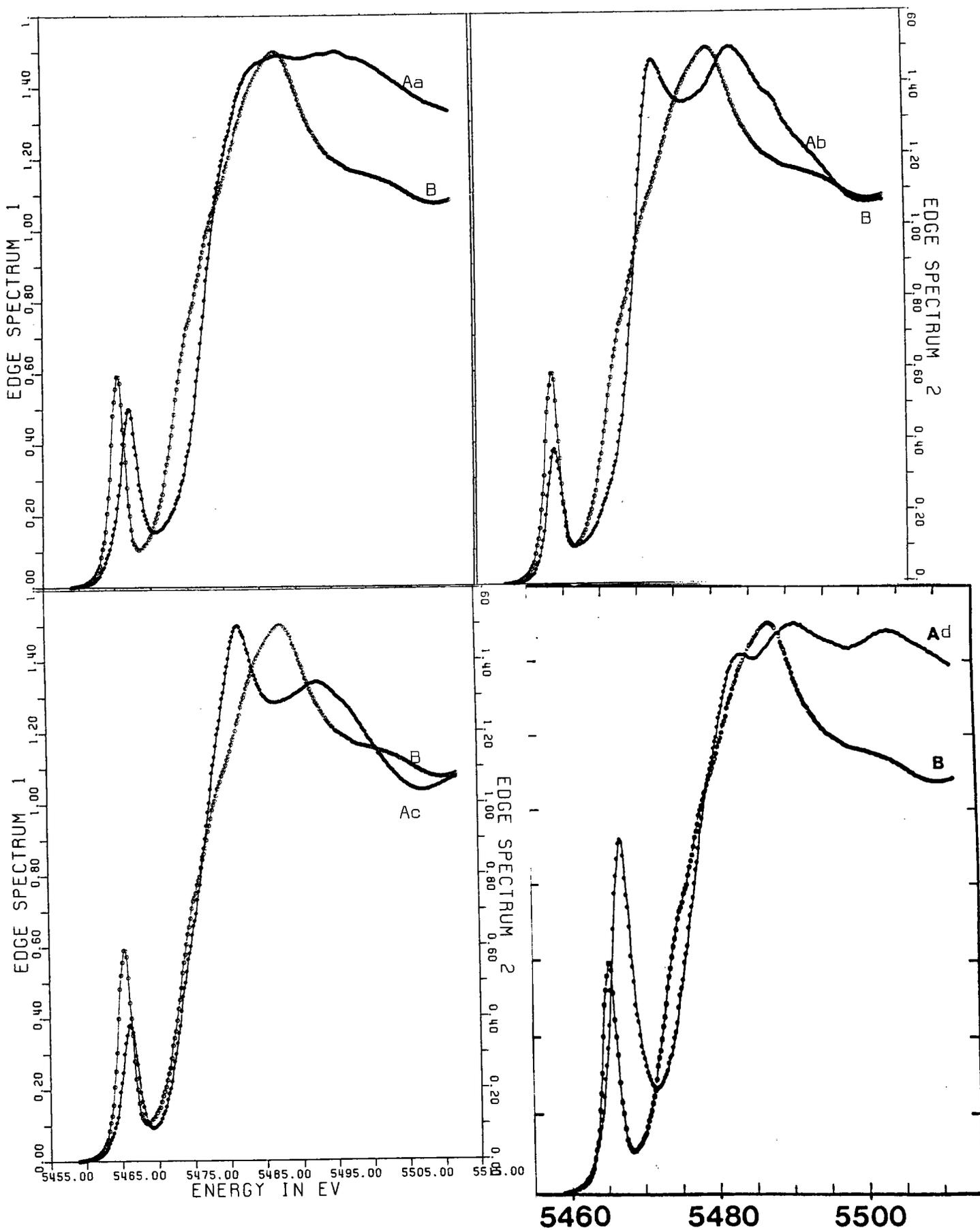


fig B 17 : spectres de seuil

Aa : $\text{VO}(\text{hyd})_2 \text{OH}$, Ab : $\text{VO}(\text{TTA})_2$, Ac : $\text{VO}(\text{bipy})_2 \text{SO}_4$, Ad : V_2O_5

B : $(\text{OEP})\text{V}=\text{O}$

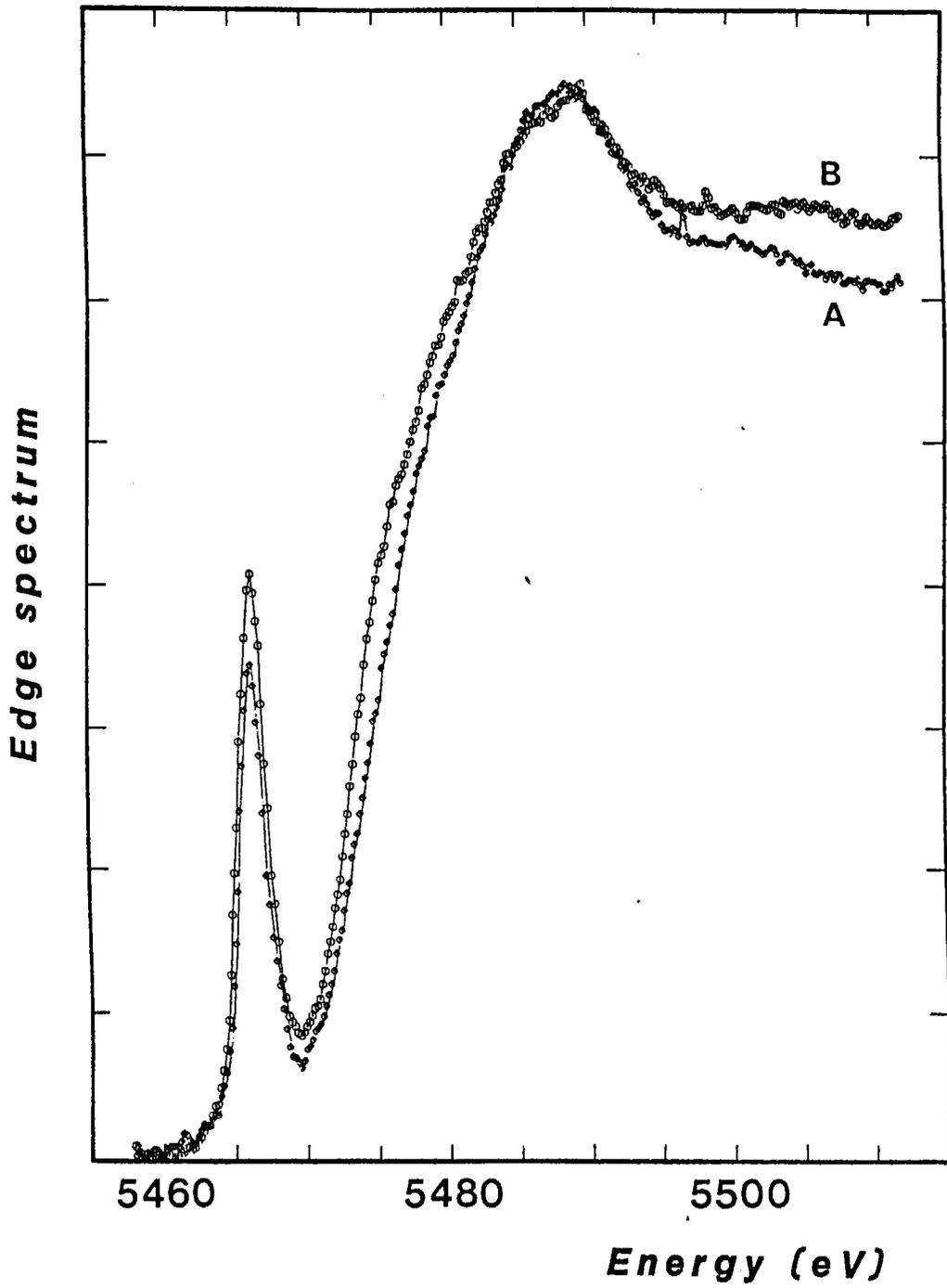


fig B₁₈: spectre de seuil de la fraction "asphaltènes" (A)
comparé à celui de : (OEP)V=0 (B)

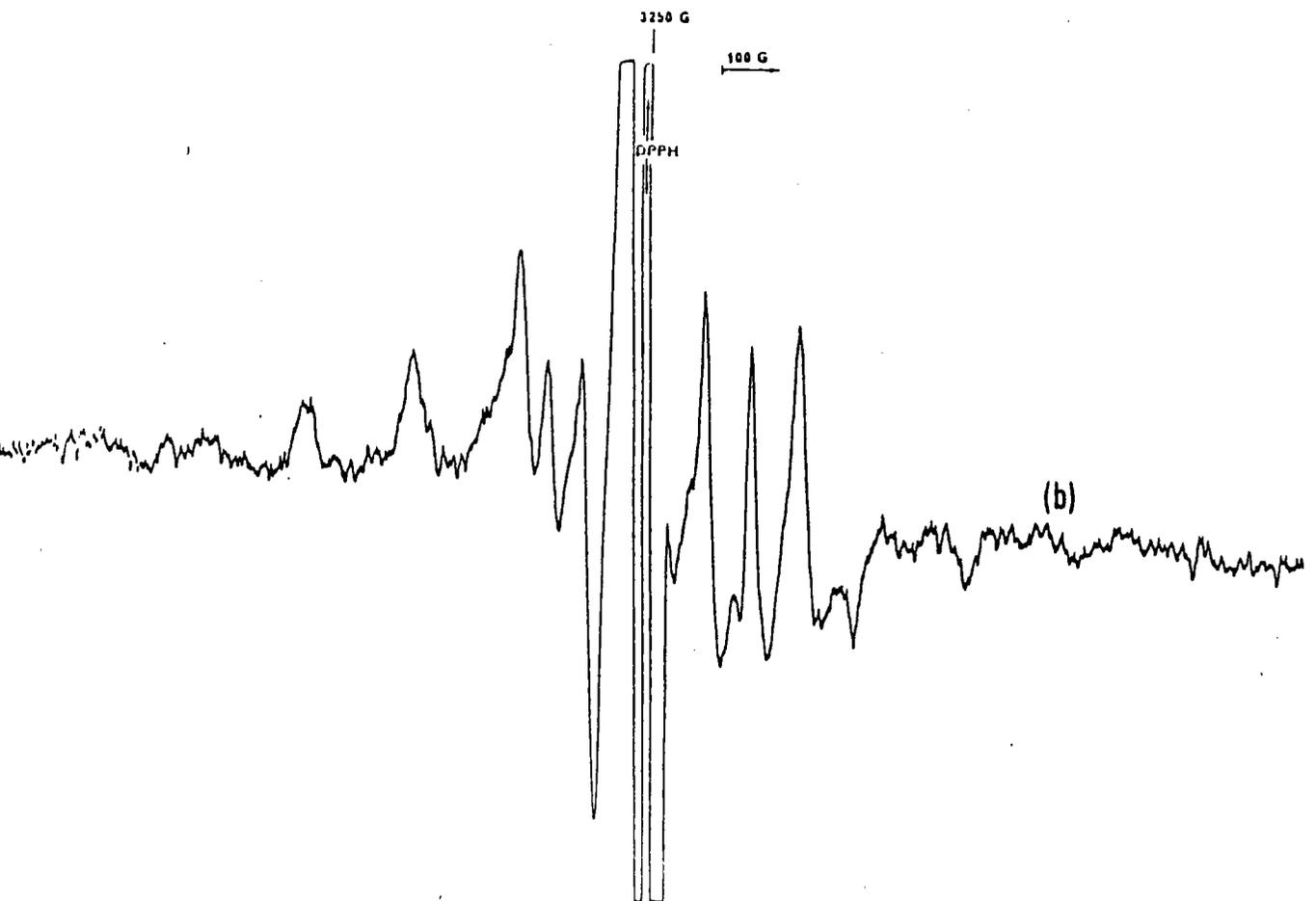
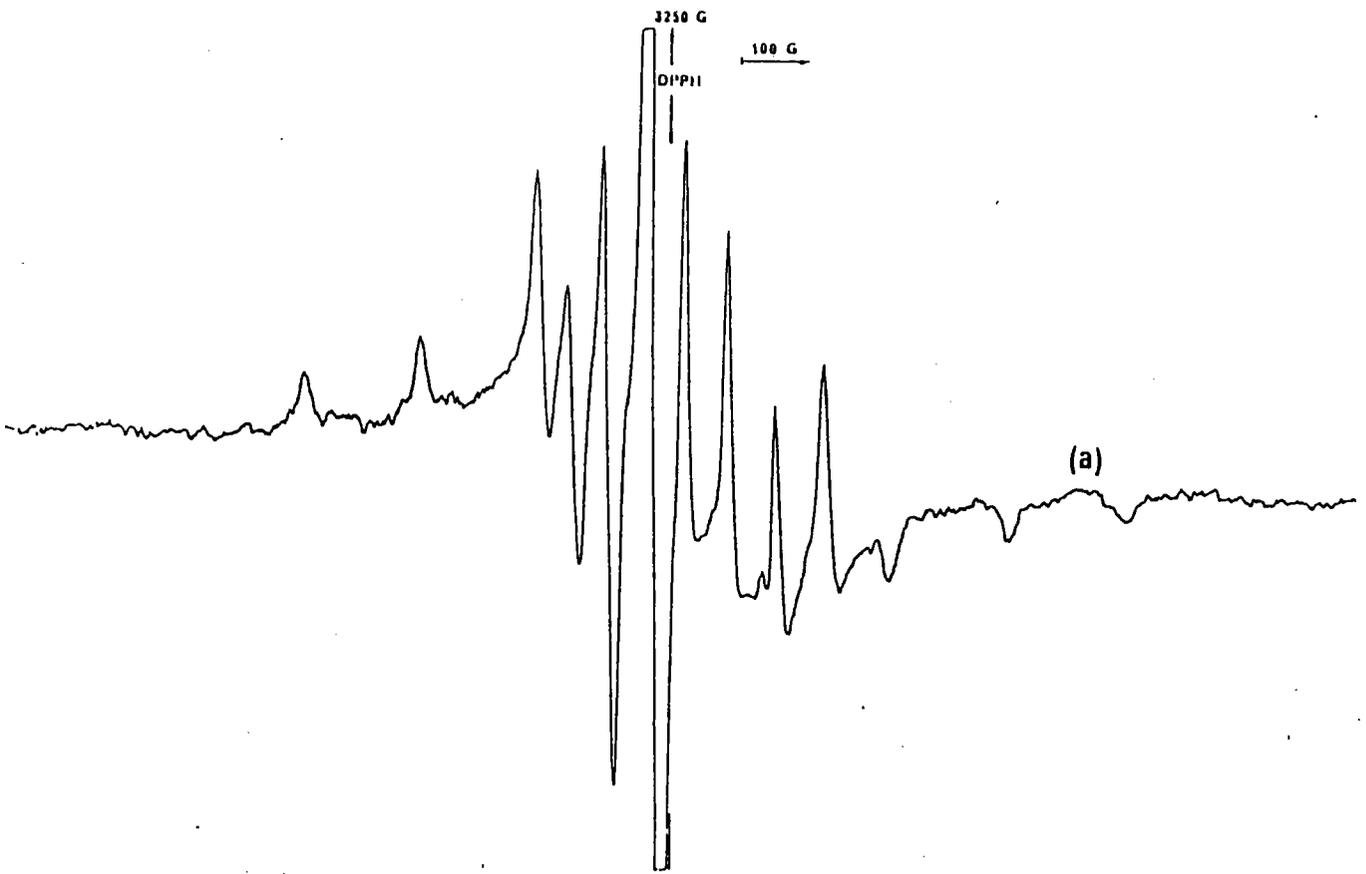
Tous ces complexes présentent des prépics différents en énergie et en amplitude et une distorsion des seuils par rapport à l'octaéthyl vanadyl porphyrine. (fig B₁₇)

Par contre, les spectres de seuil des fractions "Asphaltènes" et "CH₂Cl₂" sont pratiquement superposables à celui de cette même porphyrine (cf fig B₁₈). Les petites différences notées sur l'amplitude des prépics et sur la pente des seuils ont pour origine l'effet de matrice propre aux asphaltènes (distorsion structurale ou électronique).

Tout comme les spectres Exafs, les études de seuils tendent à prouver l'existence d'une très large proportion de vanadyl porphyrines dans les fractions "Asphaltènes" et "CH₂Cl₂".

Si ces résultats sont admissibles, il y a contradiction avec les résultats des dosages de vanadyl porphyrines par spectroscopie UV-visible (cf BI₂). Le choix du coefficient d'extinction molaire serait remis en cause. La seule explication de ces différences réside dans la microhétérogénéité des solutions de fractions lourdes utilisées pour ces dosages. En effet, dans le cas des systèmes hétérogènes le coefficient d'extinction molaire dépend de la taille des particules⁽⁸⁸⁾. En particulier, la variation de ϵ peut être importante pour la bande de Soret (410 nm) où dans ce cas, le coefficient a une valeur très élevée pour les systèmes homogènes.

Ces mêmes solutions de fraction "Asphaltènes" et "CH₂Cl₂" ont été étudiées par RPE⁽⁸⁸⁾. Le spectre obtenu pour la fraction "CH₂Cl₂" est pratiquement identique à celui des pétroporphyrines solides avec $g_{//} = 1,962$, $g_{\perp} = 1,985$, $A_{//} = 156,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $A_{\perp} = 54,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. (fig B₁₉ a et b) ($g_{//}$ et g_{\perp} étant respectivement le facteur de Landé parallèle et perpendiculaire et $A_{//}$, A_{\perp} les constantes de couplage).



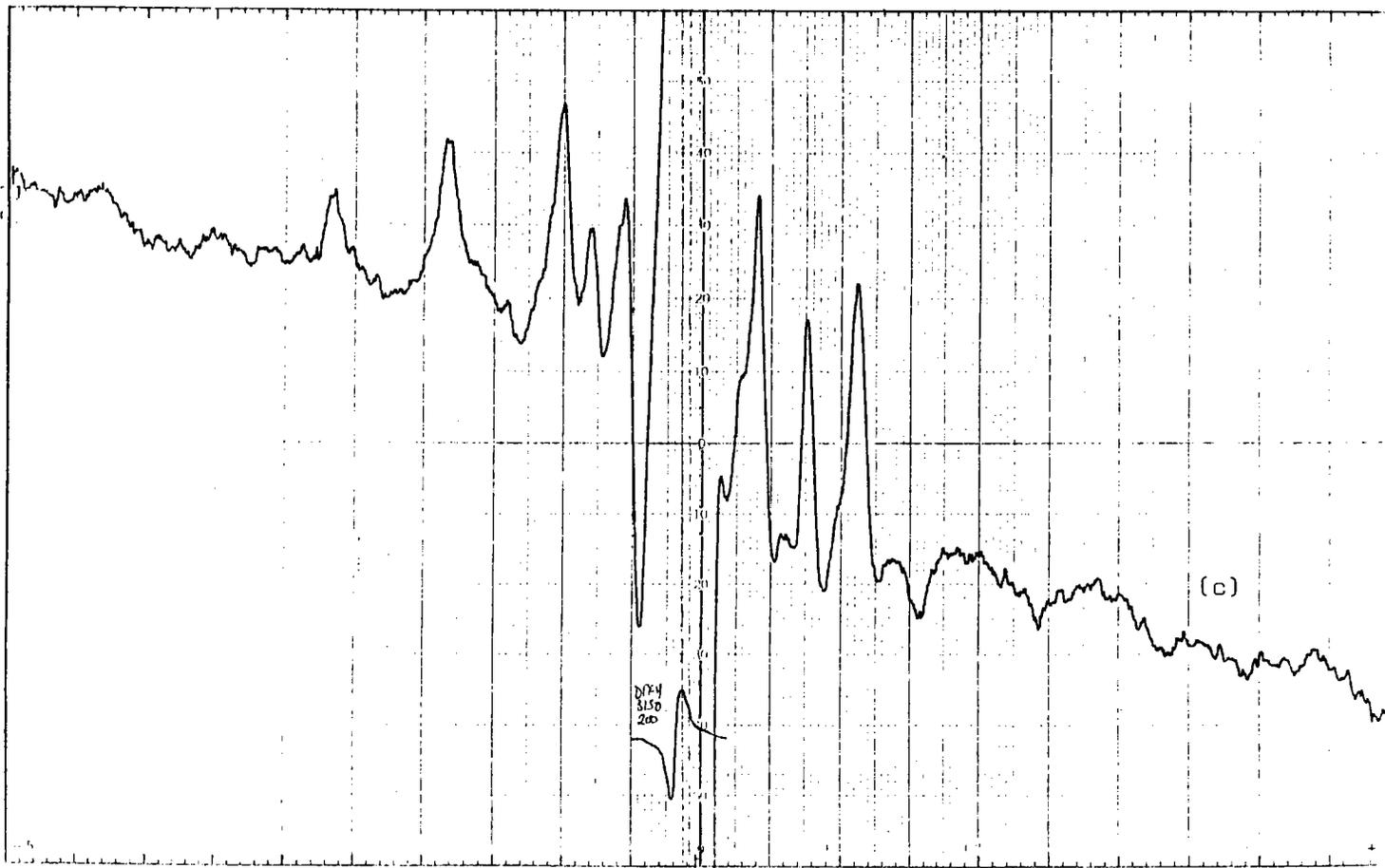


fig B₁₉ : spectres RPE

a) pétroporphyrines extraites

b) fraction CH₂Cl₂

c) fraction THF

L'existence de microparticules dans ces solutions de fractions asphalténiques semble confirmée par cette étude. Ces solutions ont été passées sur un filtre fluoropore en PTFE (polytetrafluoroéthylène) retenant les particules telles que $D > 0,5 \mu$. L'observation au microscope électronique de ces filtres après passage de ces solutions, ne révèle la présence d'aucune de ces particules. Elles seraient donc telles que $\underline{200 \text{ \AA}^{(90)} < D < 5000 \text{ \AA}}$.

Par ailleurs, une fraction de l'asphalte Cabimas, très appauvrie en vanadyl porphyrine (Annexe BIV) a été analysée par RPE. Bien que la densité optique mesurée à 410 nm soit très faible (cf Annexe BIV), le spectre RPE est aussi semblable à celui des pétroporphyrines solides (fig B_{19c})

e) Conclusion.

Tous ces résultats remettent en cause les valeurs du coefficient d'extinction molaire généralement employées pour les dosages par spectroscopie UV-visible de fractions lourdes du pétrole. Cette méthode ne permet donc pas une détermination quantitative des vanadyl porphyrines. Par contre, les résultats Exafs, Xanes et RPE montrent que la majorité du vanadium des fractions "Asphaltènes" et "CH₂Cl₂" est porphyrinique.

B III INCLUSIONS DE COMPLEXES DANS LES ASPHALTENES

	<u>Pages</u>
1) <u>INCLUSIONS DANS CH₂Cl₂</u>	- 160 -
a) résultats d'analyses spectroscopiques	- 161 -
Complexes de Vanadyl	
α) spectrométrie LAMMA	- 161 -
α ₁) préparation des échantillons	- 162 -
α ₂) rapport des intensités relatives des pics $\frac{VO^+}{V^+}$	- 163 -
α ₃) observation globale des spectres LAMMA	- 165 -
β) spectroscopie ESCA	- 167 -
γ) spectroscopie IR	- 175 -
δ) spectroscopie EXAFS	- 179 -
b) conclusion	- 180 -
2) <u>INCLUSIONS DANS L'ALCOOL</u>	- 181 -

Cette étude a été menée dans le but de déterminer la réaction des asphaltènes vis-à-vis de complexes organométalliques. Pour cela, nous avons inclus des complexes connus dans certaines fractions asphalténiques et étudié l'interaction complexe - asphaltènes à la température de solubilisation ($\approx 40^\circ \text{C}$) (annexe BVI), puis après chauffage du mélange à une température proche de celle du bas de colonne de distillation (atmosphérique ou sous vide).

Les échantillons sont préparés soit par inclusion homogène (mixage de solutions limpides de complexes et d'asphaltènes) soit par dépôt de complexes (en monocouche) à la surface des grains d'asphaltènes. Dans le premier cas, le solvant choisi doit solubiliser parfaitement les complexes et les asphaltènes (CH_2Cl_2) et dans le deuxième cas, il ne doit dissoudre que les complexes à inclure (alcool).

1) INCLUSION DANS CH_2Cl_2 .

Le choix du solvant impose une restriction dans le choix des complexes à inclure. En effet, les meilleurs solvants des asphaltènes sont le CH_2Cl_2 , le CHCl_3 , le toluène, le xylène. Par contre, les complexes de vanadyl avec la bipyridine ou l'orthophénanthroline sont totalement insolubles dans tous ces solvants.

Le chlorure de méthylène solubilise les complexes suivants : $\text{VO}(\text{TTA})_2$, $\text{VO}(\text{TTA})(\text{Phen})$ et $\text{VO}(\text{hyd})_2\text{OH}$. Ils seront inclus (cf annexe BII) dans les maltènes Cabimas et Boscan et les asphaltènes Aramco, Cabimas, Boscan (cf choix des asphaltènes, introduction de la partie B)

Les pourcentages reportés sur les mélanges homogènes correspondent au pourcentage en poids de vanadium. Par exemple, un échantillon d'asphaltènes dopés : 5 % de vanadium ($M_V = 51$, $M_{\text{VO}(\text{TTA})_2} = 509$) contient environ 50 % en poids de complexe $\text{VO}(\text{TTA})_2$.

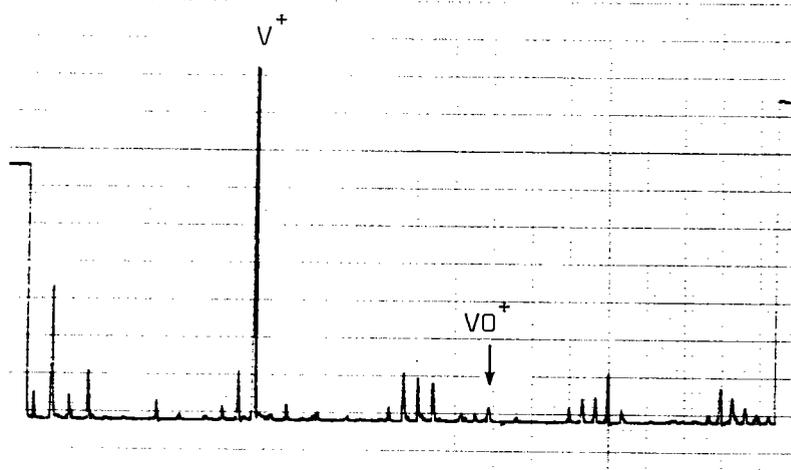
On a fait varier les concentrations de vanadium dans les mélanges en fonction des techniques spectroscopiques. Les échantillons les plus concentrés ($1 \% < V < 5 \%$) seront analysés par IR, Exafs et Lamma, et les moins concentrés ($V < 1 \%$) par Esca et Lamma.

Les inclusions sont chauffées (légère pyrolyse), sous argon, jusqu'à une température juste inférieure à la température de sublimation ou de décomposition des complexes inclus (en moyenne 300°C).

a) Résultats d'analyses spectroscopiques - Complexes de vanadyl.

a) Spectrométrie Lamma.

Dans les spectres Lamma positifs de fractions asphalténiques, l'intensité relative du pic VO^+ est très faible comparée à celle du pic V^+ (cf figure B_{20a}). Pourtant l'intensité relative du pic VO^+ est relativement importante dans les spectres des complexes de vanadyl (cf fig B_{20b})



(a) asphaltènes Boscan

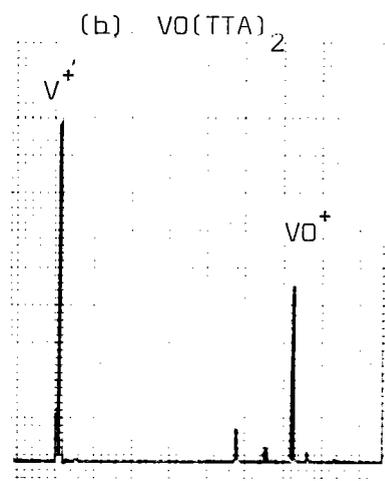


fig B₂₀ : pics V^+ et VO^+ dans les asphaltènes et dans $VO(TTA)_2$ à 0,5 μ j

Ceci semble être contraire au fait que tout le vanadium des asphaltènes soit sous forme vanadyl⁽⁷⁷⁾. Cependant, il ne peut être exclu que ce phénomène résulte d'un effet propre à la matrice asphalténique. C'est ce que nous avons voulu vérifier par cette étude.

α_1) Préparation des échantillons.

Une goutte de solution des produits à analyser, dans le toluène (2 mg/100 mg) est évaporée sur une grille support. L'avantage de cette méthode consiste à déposer un film d'épaisseur constante sur la grille, ce qui n'est pas le cas dans l'analyse directe des particules dont le diamètre est variable.

α_2) Rapports des intensités relatives des pics $\frac{VO^+}{V^+}$.

Nous avons calculé le rapport des intensités relatives des pics VO^+ et V^+ en faisant une moyenne sur une quinzaine de spectres, à énergie constante. Mais dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier la variation de ce rapport $\frac{VO^+}{V^+}$ en fonction de l'énergie Laser qui peut être modulée par l'action de différents filtres. Cette étude a été faite sur le complexe $VO(TTA)_2$ (cf fig B₂₁)

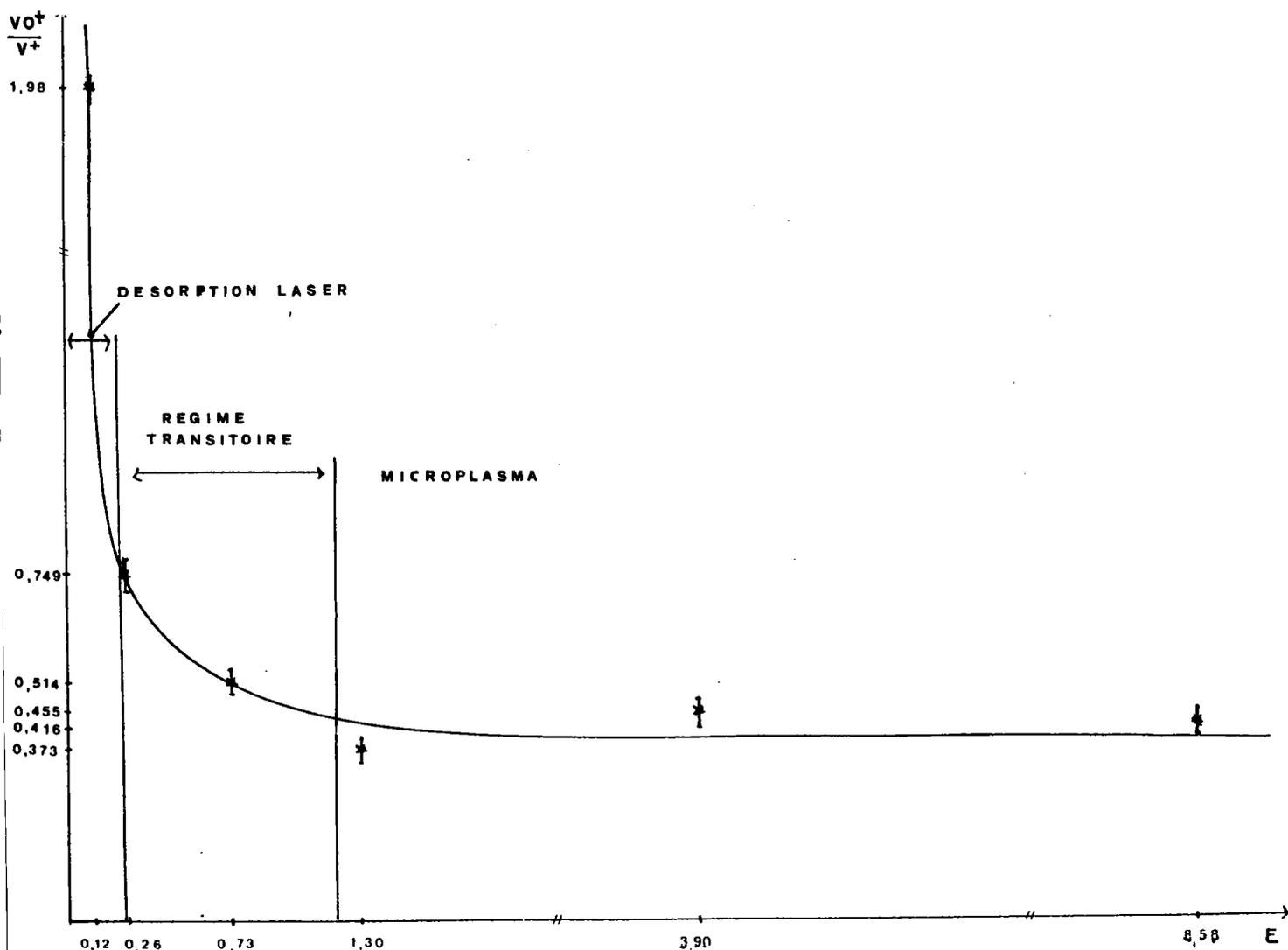


fig B₂₁: rapport des intensités $\frac{VO^+}{V^+}$ en fonction de l'énergie laser pour le complexe $VO(TTA)_2$

Pour la suite des analyses, on choisit une énergie moyenne de 0,5 - 0,6 μ j, c'est à dire une énergie légèrement inférieure à celle du régime microplasma car dans ce cas, pour les échantillons riches en vanadium, le pic de l'ion métallique V^+ est saturé.

Comme précédemment, le rapport $\frac{VO^+}{V^+}$ des différents produits : complexes, asphaltènes et inclusions à différentes concentrations a été déterminé en faisant la moyenne des intensités des pics sur plusieurs spectres.

Tout d'abord, si l'on considère les fractions de l'asphalte Boscan, il faut remarquer (tableau B_k) que l'ion VO^+ est mieux détecté dans les fractions solubles DMF ($CHCl_3$ et hexane). L'effet dû à la matrice asphalténique est moindre dans ces deux fractions dont les masses moléculaires moyennes sont peu élevées (cf tableau B_c).

fraction	asphalte	asphaltènes	maltènes	$CHCl_3$	hexane	insoluble	CH_2Cl_2
rapport des intensités $\frac{VO^+}{V^+}$	0,02+0,015	0,05+0,04	0,05+0,03	0,33+0,06	0,12+0,08	0,095+0,09	0,04+0,03

Tableau B_k : Rapport $\frac{VO^+}{V^+}$ des fractions de l'asphalte Boscan.

Lorsque les complexes sont inclus à forte concentration (50 %), le rapport $\frac{VO^+}{V^+}$ a la valeur attendue, compte tenu de la dilution des complexes dans les asphaltènes qui jouent alors le rôle de solvant solide (tableau B₁)

Quant aux inclusions à plus faible concentration de complexes (5 %) dans les asphaltènes Cabimas et Boscan, le rapport n'a pas augmenté. Cependant, étant donné l'importance de l'écart type, il est difficile de tirer des conclusions définitives (tableau B₁)

Dans le cas des inclusions de VO(TTA)₂ 0,5 % dans les asphaltènes Aramco, il est net que le rapport $\frac{VO^+}{V^+}$ obtenu ne correspond pas à la valeur attendue.

En effet, compte tenu de l'apport considérable en vanadium du complexe le signal de V⁺ est bien multiplié par 10 mais le rapport $\frac{VO^+}{V^+}$ n'a pas augmenté (fig B₂₂) comme pour les expériences précédentes.

α₃) Observation globale des spectres Lamma.

Les asphaltènes Boscan et Cabimas ont été dopés avec le complexe VO(TTA)₂ aux mêmes concentrations (4 % et 0,5 %) de vanadium : leurs spectres Lamma positifs et négatifs sont identiques.

Dans tous les cas, en ions positifs et négatifs, les clusters carbonés caractéristiques des asphaltènes (C_n H_m, 1 ≤ n ≤ 20, 0 ≤ m ≤ 3) sont observés.

TABLEAU B₁ : RAPPORTS $\frac{VO^+}{V^+}$ DANS LES COMPLEXES ASPHALTENES ET DANS LES MELANGES

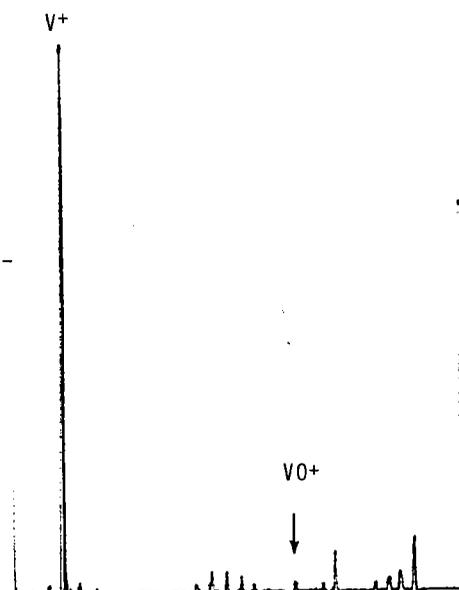
ECHANTILLON	RAPPORTS DES INTENSITES DES PICS $\frac{VO^+}{V^+}$
VO (TTA) ₂	0,52 ± 0,13
VO (TTA) (Phen)	0,59 ± 0,2
ASPHALTENES BOSCAN	0,05 ± 0,04
ASPHALTENES BOSCAN PYROLYSES	0,05 ± 0,02
ASPHALTENES CABIMAS	0,05 ± 0,028
ASPHALTENES ARAMCO	0,017 ± 0,01 *
ASPHALTENES BOSCAN + VO (TTA) ₂ 4%	0,25 ± 0,2
ASPHALTENES BOSCAN + VO (TTA) ₂ 4% PYROLYSES	irrégulier 0,1 ± 0,09
ASPHALTENES CABIMAS + VO (TTA) ₂ 4%	0,26 ± 0,15
ASPHALTENES CABIMAS + VO (TTA) ₂ 4% PYROLYSES	irrégulier 0,2 ± 0,15
ASPHALTENES CABIMAS + VO (TTA) ₂ 0,5%	0,05 ± 0,04
ASPHALTENES CABIMAS + VO (TTA) ₂ 0,5% PYROLYSES	0,02 ± 0,01
ASPHALTENES ARAMCO + 0,5 % de VO (TTA) ₂	0,015 ± 0,013
ASPHALTENES CABIMAS + VO (TTA) (Phen) 0,5%	0,04 ± 0,02

% en vanadium

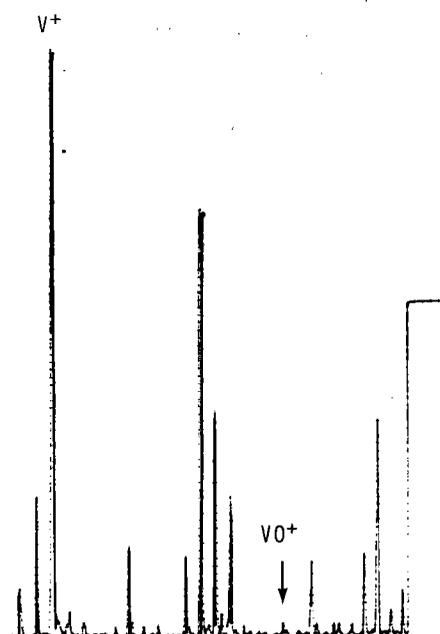
* L'analyse de ces asphaltènes nécessitent un préamplificateur : les intensités des signaux sont alors multipliées par 10

FIGURE B 22

ASPHALTENES ARAMCO
+ VO(TTA)₂ 0,5%



ASPHALTENES ARAMCO *



Quelque soit la concentration du complexe $VO(TTA)_2$ dans les asphaltènes le pic du fluor F^- (plus ou moins intense) témoigne de la présence de celui-ci.

En ce qui concerne les inclusions à 4 % en ions négatifs, outre les pics du ligand L^- et du fluor F^- , une série d'ions issus de recombinaisons du vanadium avec l'oxygène ($V_n O_n, V_n O_{2n+1}$) sont détectés. Ce phénomène, déjà observé pour les complexes de vanadyl avec l'hydroxyquinoline et la bipyridine ne s'était jamais produit dans les spectres négatifs ni de $VO(TTA)_2$ ni des asphaltènes.

En ions positifs, le seul pic caractéristique du complexe est $(L-O)^+$. Pourtant, à de telles concentrations (40 % de complexe) les pics moléculaires M^+ et M^- (509) devraient être détectés.

Dans les spectres Lamma des inclusions à 0,5 %, aucun pic relatif au complexe (mis à part le fluor) n'a été remarqué. Ainsi l'effet de matrice des asphaltènes se traduit non seulement par une diminution de la section efficace de VO^+ mais aussi par l'impossibilité de désorber les molécules organiques ou organométalliques incluses.

β) Spectroscopie Esca.

Nous avons vu précédemment (cf BII_3) que les asphaltènes Cabimas et Boscan avaient des spectres Esca identiques. De plus, ils se comportent de la même façon lors des inclusions de complexes ($BIII_{1a\alpha}$ et $BIII_{1a\gamma}$). C'est pourquoi seules les inclusions dans les asphaltènes Cabimas ont été étudiées (cf tableaux B_m et B_n)

Le pic photoélectronique du fluor F_{1s} témoigne de la présence des complexes $VO(TTA)_2$ et $VO(TTA)(Phen)$ dans les asphaltènes dopés. Le rapport des intensités relatives $\frac{I(F_{1s})}{I(V_{2p3/2})}$ permet de suivre la dilution des complexes ou leur éventuelle dégradation (cf inclusions dans l'alcool $BIII_2$).

ECHANTILLON \ PICS ESCA	C1S énergie, cinétique	S2P	N1S	O1S	V2P 3/2	F1S	Ni2P 3/2
ASPHALTENES CABIMAS	1196,7 <1,75>	164,1 <2,3>	<3,4>	533,5 <2,7>	516,1 <2,4>	/	/
VO (TTA) ₂	1196,7	164, <2,9>	/	531,9 <2,2>	517,2 <2,6>	688,4 <2,5>	/
VO (TTA) ₂ + A. CABIMAS 4,5%	1196,6 <1,8>	164,7 <2,5>	400,3 398,5 <3,5>	532,2 <2,5>	517,2 <2,5>	688,6 <2,1>	/
VO (TTA) ₂ + A.CABIMAS 4,5% pyrolysé	1197,2 <1,8>	164,5 <2,6>	400,3 398,9 <3,4>	532,2 <2,8>	517 <2,9>	688,5 <2,2>	trace Ni 853,4 852,6
VO(TTA) ₂ + A. CABIMAS 0,5% pyrolysé	1197,2 <1,7>	164,5 <2,6>	400,3 398,9 <3,4>	532,7 <2,8>	516,4 <2,6>	688,5 <2,2>	
VO (TTA) ₂ + ASPHALTENES CABIMAS 0,5%	1197,1 <1,7>	164,1 <2,4>	400,3 398,6 <3>	533,5 2,7	516,3 2,6	688,9 <2,4>	/
VO (TTA) ₂ + A.ARAMCO 0,5%					516,7	688,4	
VO (Hyd) ₂	1196,7 <2,6>	/	399,5 <1,9>	531,2 <2,5>	517,2 <2,7>	/	/
VO (Hyd) ₂ + A. CABIMAS 4,5%	1197,1 <1,85>	164,2 <2,3>	399,8 <2,5>	533 <2,1>	517 <2,6>	/	trace Ni <854,6>
VO (Hyd) ₂ + A. CABIMAS 4,5% pyrolysé	1197,8 1,75>	164,2 +ε168,8 <2,5>	400,9 399 <4,2>	531,3 <4,3>	517,4 <2>	/	/
VO (TTA) (Phen)	1196,25 <2,75>	164,3 + ε504 <2,6>	399,8 <1,8>	531,5 <2,4>	516,6 <2,5>	688,2 <2,37>	
VO (TTA) (Phen) + A. CABIMAS 0,5 %	1196,95 <1,7>	164,2 <2,4>	400,4 398,8	532,9 <2,55>	516,7 <2,6>	688,7 <2,3>	

TABLEAU Bm : ENERGIES DE LIAISON DES ASPHALTENES CABIMAS ET ARAMCO DOPES

Référence C1S = 285 ev

<-> : largeur à mi-hauteur

Pourcentages en poids de complexe

ECHANTILLON	RAPPORTS D'INTENSITE PICS		(S2P)	I(NIS)	I(OIS)	I(V2P3/2)	I(FIS)	I(FIS)	I(NIS)
	I(CIS)	I(CIS)	I(CIS)	I(CIS)	I(CIS)	I(CIS)	I(CIS)	I(V2P3/2)	I(V2P2/3)
ASPHALTENES CABIMAS	4	2,1	9,2	0,27	/	/	780		
VO (TTA) ₂	39	/	79	27	144	538	/		
VO (TTA) ₂ + A CABIMAS 4,5 % pyrolysé	6,9	1,4	15,6	3,8	14,2	375	37		
VO (TTA) ₂ + A. CABIMAS 4,5 %	5,5	1,7	26,7	2,5	8,67	347	68		
VO (TTA) ₂ + A. CABIMAS 0,5%	4,7	2,2	9	0,56	1,67	297	400		
VO (TTA) ₂ + A. CABIMAS 0,5% pyrolysé	4,1	2,2	10,7	0,41	1,26	307	536		
VO(TTA) ₂ + A. ARAMCO 0,5%	7,2	1,1	4,3	0,32	1,5-1,9	467	/		
VO (Hyd) ₂	/	14,4	39	18,4	/	/	125		
VO (Hyd) ₂ + A. CABIMAS 4,5%	4	3,75	14,6	2,3	/	/	163		
VO (Hyd) ₂ + A. CABIMAS 4,5% pyrolysé	2,65 0,85	4,8	31,4	91	/	/	53		
VO (TTA) (Phen)							286		52
VO (TTA) (Phen) + A. CABIMAS 0,5%	3,9	2,21	8,8	1,06	2,18	206	20,8		

TABLEAU n. : INTENSITE RELATIVE DES SIGNAUX ESCA DES ASPHALTENES CABIMAS ET ARAMCO DOPES

(à multiplier par 10^{-2})

Pourcentages en poids de vanadium

fig B₂₃

ASPHALTENES CABIMAS
DOPE VO(TTA)₂

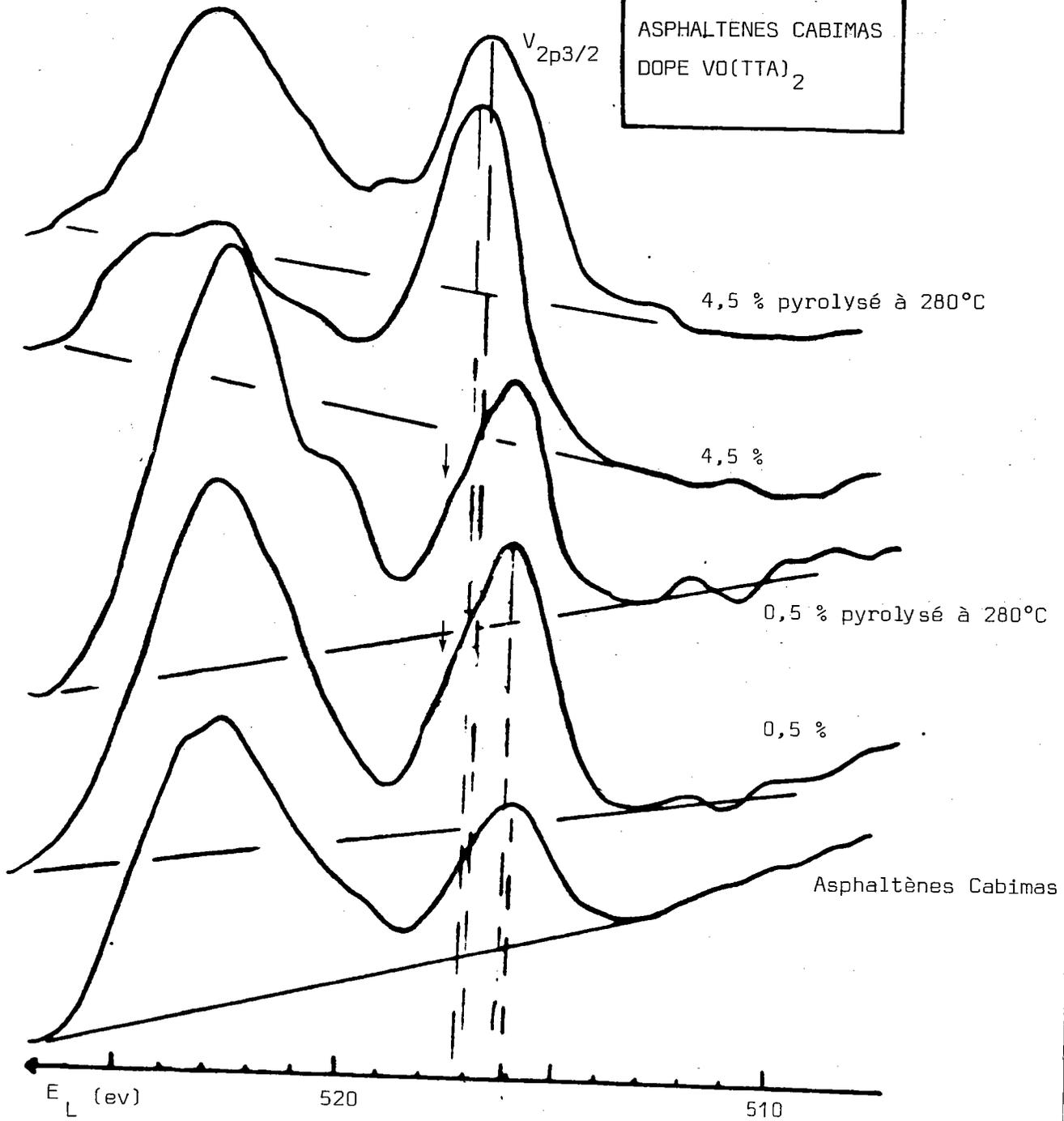
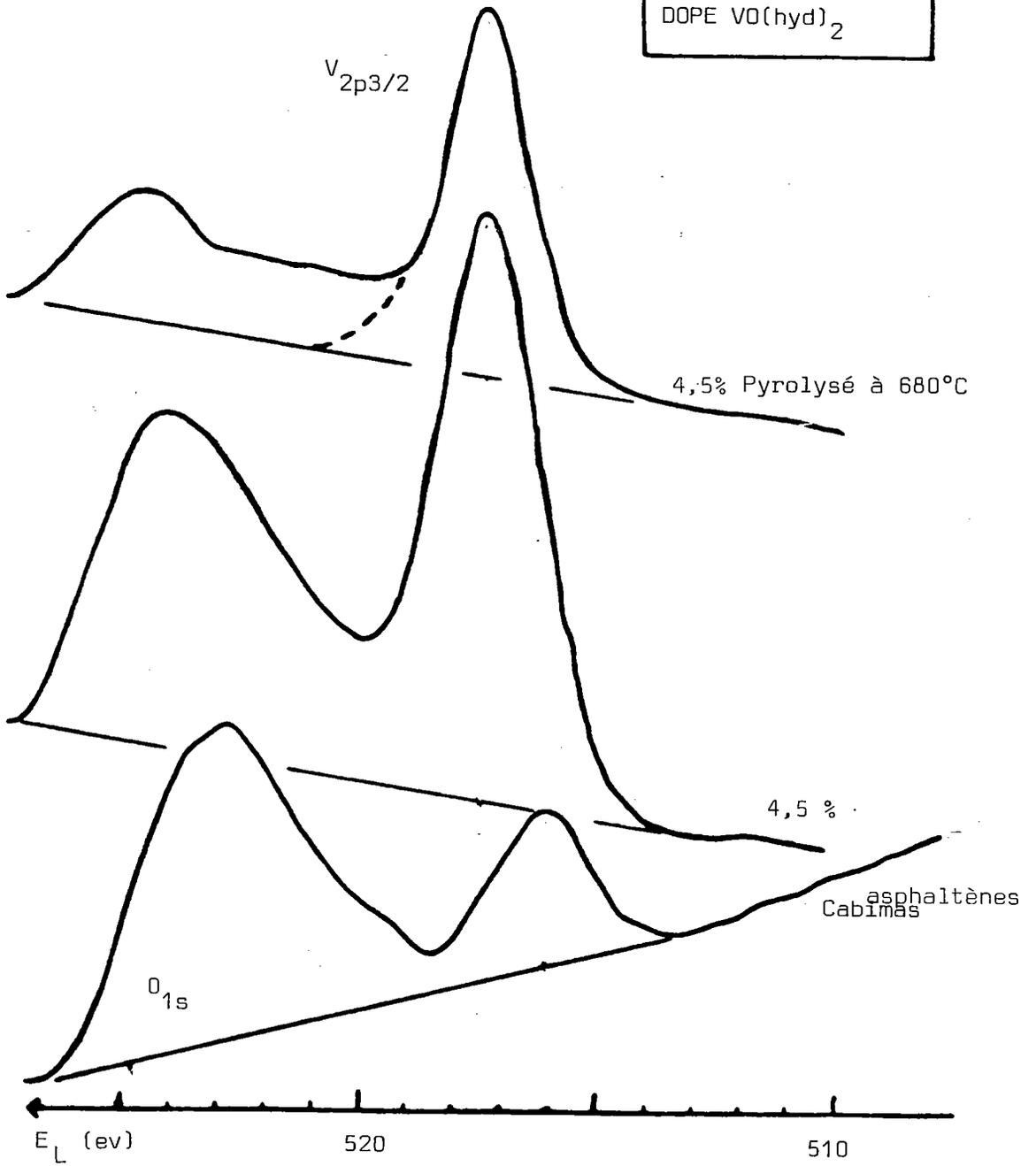


fig B₂₄

ASPHALTENES CABIMAS
DOPE VO(hyd)₂



Dans le cas des inclusions de $\text{VO}(\text{TTA})_2$ et $\text{VO}(\text{hyd})_2\text{OH}$ à 4,5 %, l'énergie de liaison du vanadium (fig B_{23,24}) correspond à celle des complexes. De même, les énergies de liaison du soufre et de l'azote n'ont pas évoluées. Compte tenu des concentrations des complexes dans les asphaltènes, ces résultats ne sont pas surprenants.

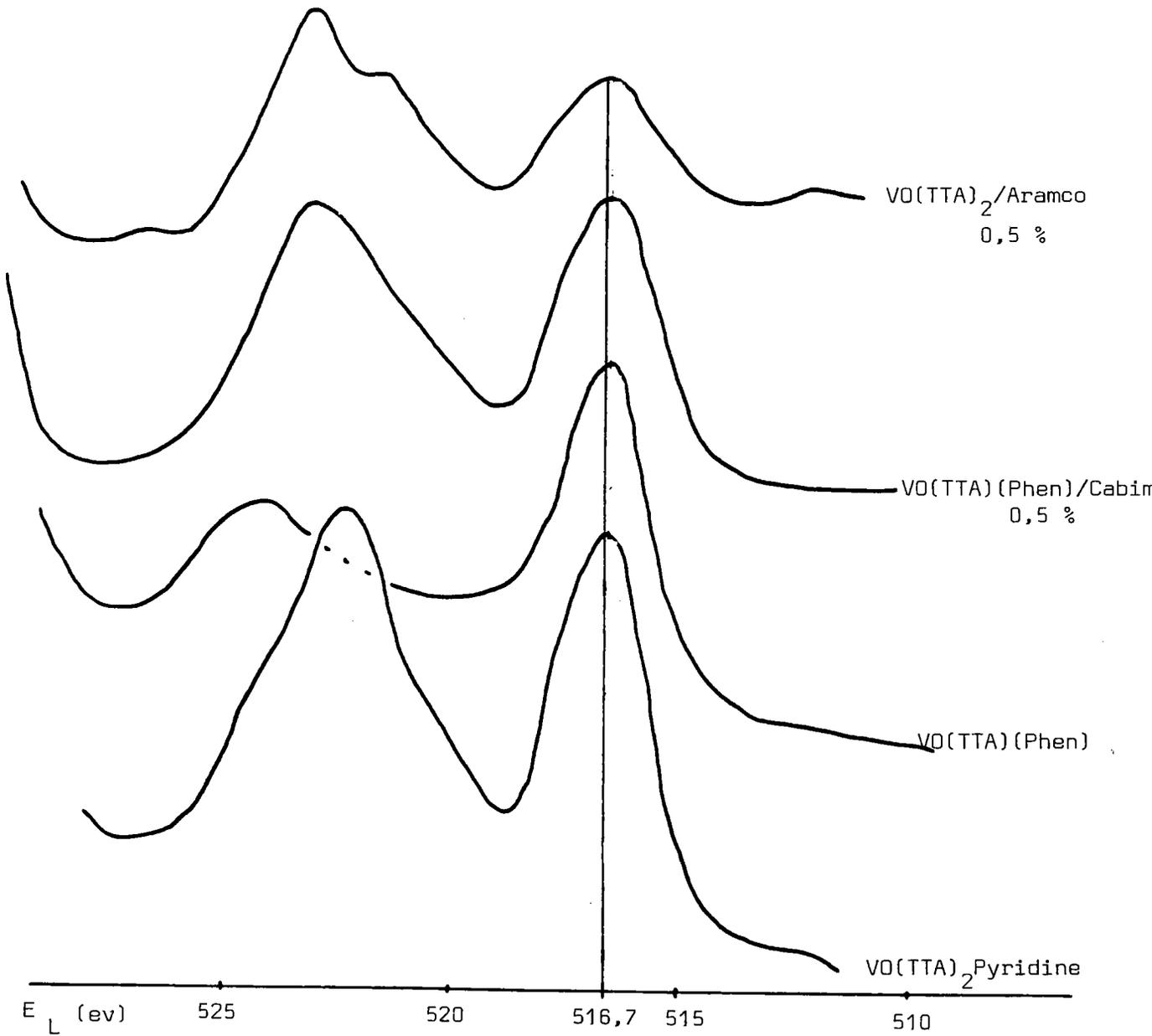
La pyrolyse de l'inclusion de $\text{VO}(\text{TTA})_2$ à 4,5 % ne semble pas affecter la position des photopics des éléments. Le complexe $\text{VO}(\text{hyd})_2\text{OH}$, inclus à 4,5 %, est porté à une température beaucoup plus élevée ($\approx 680^\circ \text{C}$), le vanadium se décompose alors en V_2O_5 ($E_L = 517,4 \text{ ev}$).

Dans ces deux cas, le taux d'inclusion de complexe dans les asphaltènes Cabimas est trop important pour pouvoir étudier l'interaction des deux composés. C'est pourquoi nous avons fait des inclusions à 0,5 % de vanadium (avec $\text{VO}(\text{TTA})_2$ et $\text{VO}(\text{TTA})(\text{Phen})$), (tableaux B_m et B_n)

Dans ce cas, les photopics de l'azote et du soufre n'évoluent pas. En ce qui concerne l'inclusion de $\text{VO}(\text{TTA})_2$ dans les asphaltènes Cabimas (5000 ppm soit 0,5 % de vanadium), l'addition d'une quantité équivalente de vanadium se traduit par un pic $\text{V}_{2p3/2}$ dont le maximum se situe à 516,3 ev. S'il n'y avait pas eu de modification, nous aurions dû observer deux pics d'intensité équivalente à 517,2 et 516,1 ev. Néanmoins, une observation attentive des photopics $\text{V}_{2p3/2}$ montre que celle-ci comporte un léger épaulement vers 517 ev (cf fig B₂₃)

Dans le cas des asphaltènes Aramco dont la quantité de vanadium natif est faible (300 ppm) et non détectable par Esca, le photopic du vanadium se situe à 516,6 ± 0,1 ev et le rapport des intensités $\frac{I(\text{F}_{1s})}{I(\text{V}_{2p3/2})}$ correspond alors à celui du complexe ajouté. (fig B₂₅)

FIG B₂₅ : V_{2p3/2} COMPLEXES ET ASPHALTENES DOPES.



Par conséquent, il est prouvé que l'énergie de liaison de $V_{2p3/2}$ a diminué, ce qui correspond à un abaissement de la charge de vanadium lorsque ce complexe est inclus dans les asphaltènes.

Parallèlement à cette étude, nous avons analysé par Esca, à basse température ($- 60^{\circ} C$), une solution du complexe $VO(TTA)_2$ dans la pyridine. Dans cette solution brun rouge, le complexe est sous la forme : $VO(TTA)_2$ pyridine (cf AIV_{1c}), (tableau B₀, figure B₂₅)

Echantillon	N_{1s}	F_{1s}	S_{2p}	$V_{2p3/2}$	$\frac{I(F_{1s})}{I(V_{2p3/2})}$	$\frac{I(S_{2p})}{I(F_{1s})}$	$\frac{I(N_{1s})}{I(V_{2p3/2})}$
$VO(TTA)_2$ + asphaltènes Aramco 0,5%		688,4		516,7	4,67		
$VO(TTA)_2$ dans la pyridine	399,8 1,8	688,3 2,3	164,5 2,3	516,7	4,93	0,32	0,63
Pyridine libre	399						
$VO(TTA)_2$ pour mémoire				517,2			

Tableau B₀ : Résultats Esca de $VO(TTA)_2$ dans les asphaltènes Aramco et dans la pyridine.

Les niveaux F_{1s} et S_{2p} ne sont pas modifiés par rapport au complexe de départ. Par contre, l'énergie de liaison de l'azote N_{1s} augmente (donneur d'électrons) et celle de $V_{2p3/2}$ diminue, confirmant l'existence de la liaison V - N.

Or, la valeur de l'énergie de liaison du vanadium 516,7 ev correspond à celle obtenue pour l'inclusion de VO(TTA)₂ dans les asphaltènes Aramco.

Cependant aucune modification de V_{2p3/2} n'a été observée dans le cas de l'inclusion de VO(TTA)(Phen) dans les asphaltènes.

Ainsi, vis-à-vis d'un complexe particulier VO(TTA)₂, les asphaltènes se comportent comme un solvant donneur d'électrons.

γ) Spectroscopie IR.

L'analyse des bandes IR (notamment $\tilde{\nu}(V=O)$) s'avère nécessaire afin d'observer d'éventuelles variations structurales des complexes lors de leurs inclusions. Dans ce cas, seuls les échantillons relativement concentrés seront analysés. En effet, pour une concentration inférieure à 1 % (10 % de complexe), les bandes IR des complexes ne sont pas nettement observées.

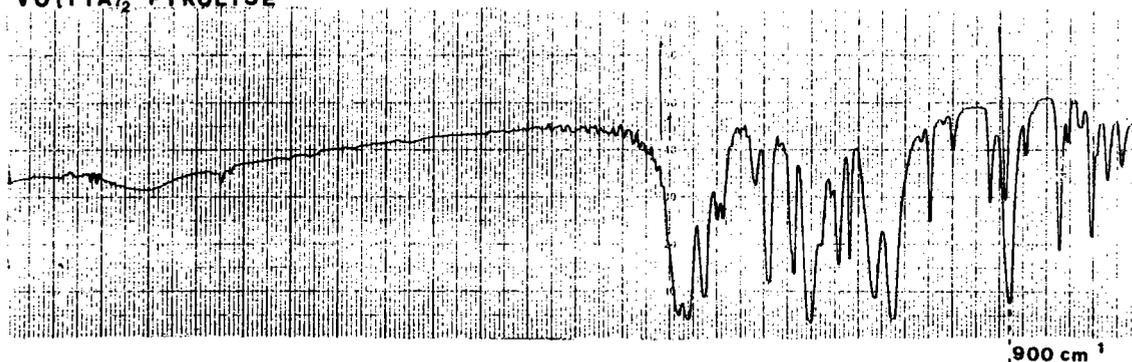
Les bandes IR des complexes VO(hyd)₂OH et Ni(STTA)₂ ne sont pas modifiées lors de leurs inclusions dans les asphaltènes, ni au cours de la pyrolyse.

Par contre, lorsque le complexe VO(TTA)₂ est inclus, soit dans les maltènes Cabimas et Boscan soit dans les asphaltènes Aramco, Cabimas et Bosca il se produit le même phénomène :

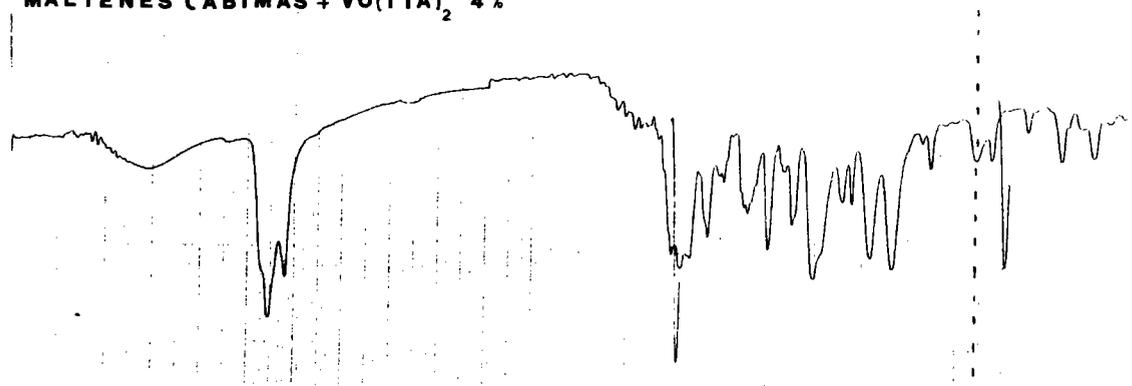
dans l'ensemble, le spectre IR n'est pas modifié mais la forte bande de $\tilde{\nu}(V=O)$ à 900 cm⁻¹ disparaît totallement au profit d'une nouvelle bande à 970 cm⁻¹ (fig B_{26b} et B_{26c})

VARIATION DE LA BANDE V=O LORS DES INCLUSIONS DE VO(TTA)₂

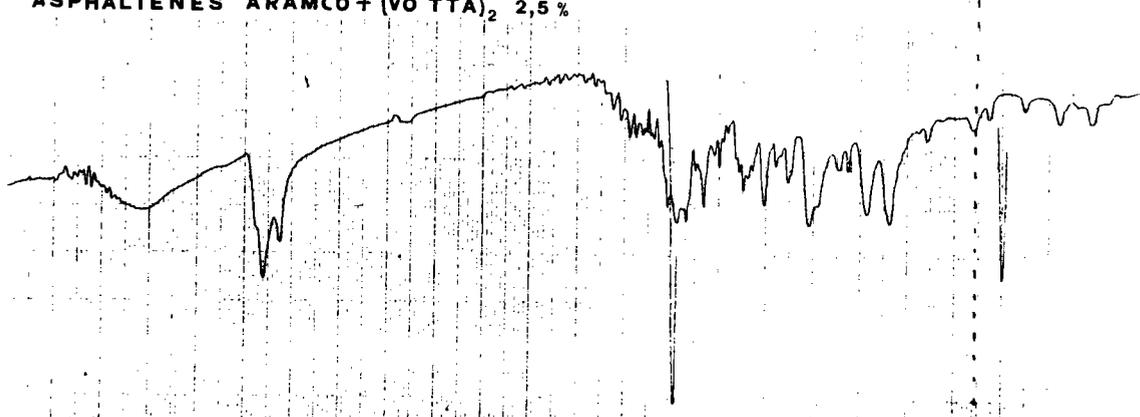
(a)

VO(TTA)₂ PYROLYSE

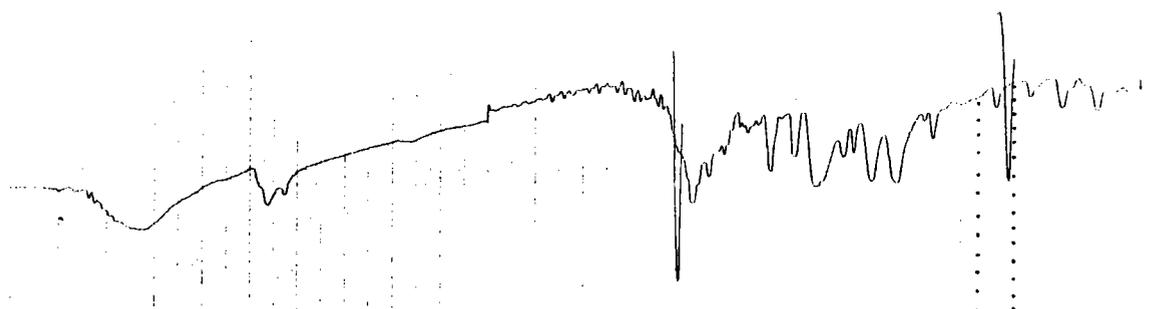
(b)

MALTENES CABIMAS + VO(TTA)₂ 4 %

(c)

ASPHALTENES ARAMCO + (VO TTA)₂ 2,5 %

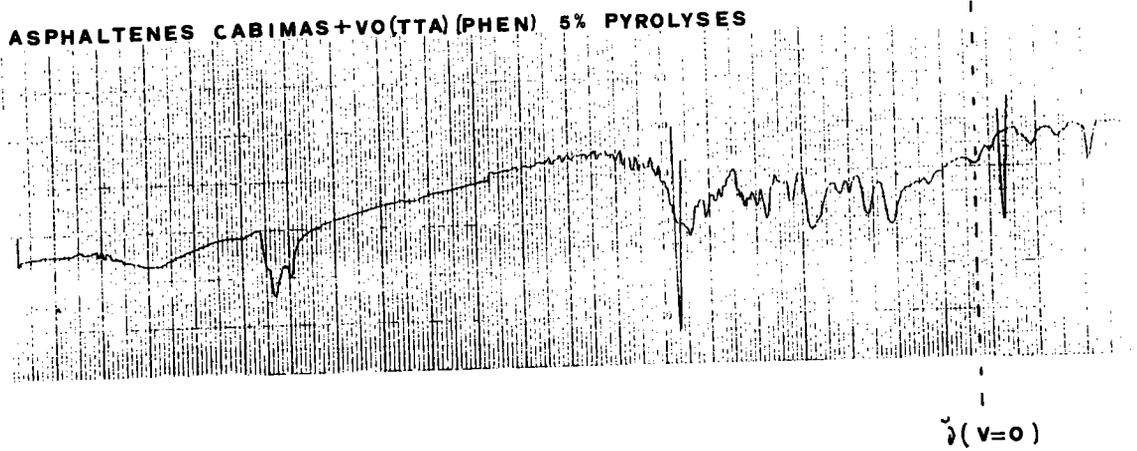
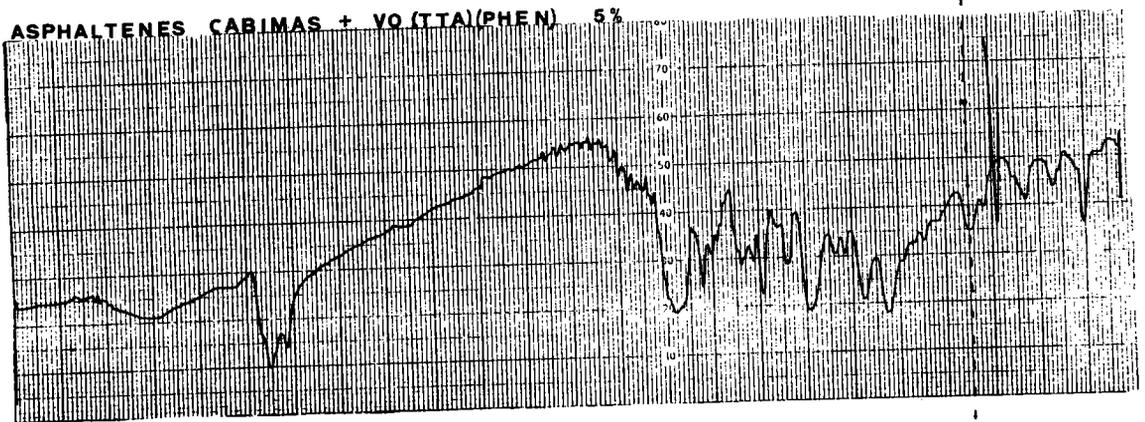
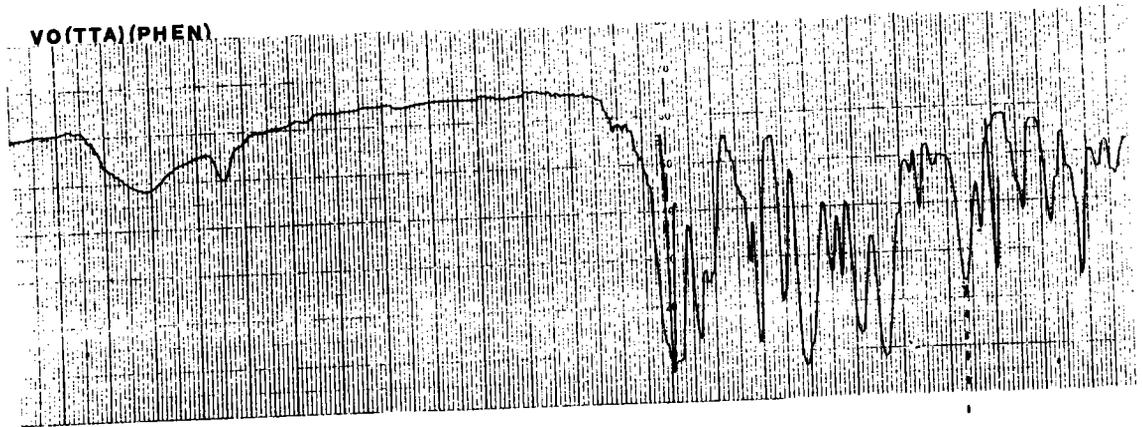
(d)

ASPHALTENES BOSCAN + VO(TTA)₂ 4% PYROLYSES

% EN VANADIUM

ABSENCE DE BANDE V=O

SPECTRE I.R. DE VO(TTA)(PHEN) ET DE SON INCLUSION DANS LES ASPHALTENES CABIMAS



Le déplacement de la bande ($V = 0$) de 900 à 970 cm^{-1} (qui est la fréquence de vibration de la liaison $V = 0$ dans les complexes $\text{VO}(\text{TTA})_2\text{OH}$ ou $\text{VO}(\text{TTA})_2$ pyridine (cf A IV_{1c})) indique la suppression des associations intermoléculaires des cristaux de $\text{VO}(\text{TTA})_2$ et la formation d'une nouvelle liaison avec le vanadium du complexe. Cette liaison se ferait soit par des atomes d'azote ou d'oxygène, soit plus généralement par des électrons π de la matrice asphalténique.

Lorsque le complexe $\text{VO}(\text{TTA})_2$ est chauffé à 280°C , sous argon, il ne subit pas de modification, d'après son spectre IR (fig B_{26a}) . Les fractions lourdes dopées sont chauffées dans les mêmes conditions. Dans ce cas (fig B_{26d}) la bande à 970 cm^{-1} disparaît ainsi que celle à 1600 cm^{-1} ($C = 0$) alors que les autres bandes caractéristiques du complexe sont observées sans altération.

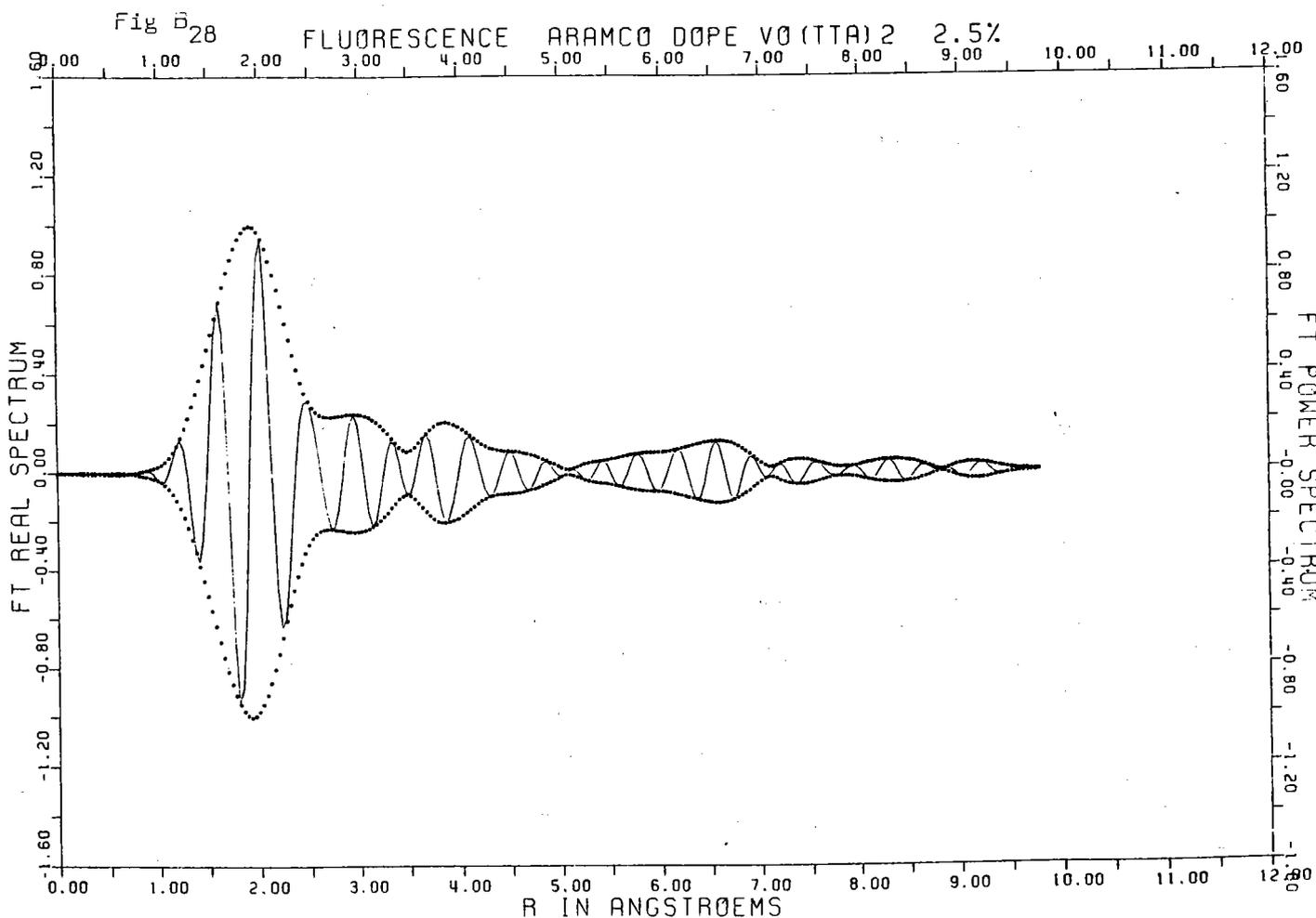
Le complexe $\text{VO}(\text{TTA})(\text{Phen})$ est inclus de façon identique (4 %) dans les asphaltènes Cabimas et Boscan. Aucune modification n'est notée dans la position des bandes IR. Cependant, l'intensité de la bande ($V = 0$) à 970 cm^{-1} semble diminuer légèrement, lors de son inclusion (fig B₂₇). Cette diminution d'intensité s'accroît lorsqu'on chauffe le mélange à 300°C .

La particularité du complexe $\text{VO}(\text{TTA})_2$ (associations intermoléculaires qui abaissent la fréquence ($V = 0$)) permet de confirmer, par cette étude IR, le caractère donneur d'électrons des asphaltènes, précédemment mis en évidence par les analyses Esca.

En ce qui concerne le complexe $\text{Ni}(\text{STTA})_2$, le spectre IR reste totalement inchangé après inclusion. Curieusement, les pics moléculaires $532, 534$ de ce complexe sont détectés dans les spectres Lamma des asphaltènes dopés.

δ) Spectres EXAFS

Lorsque le complexe $VO(TTA)_2$ est inclus dans les asphaltènes ARAMCO à 2,5% (compte tenu de la faible teneur en vanadium de ces asphaltènes, l'analyse EXAFS concerne essentiellement l'environnement du métal dans le complexe inclus) l'effet de la matrice asphalténique se traduit par une diminution significative des amplitudes du signal $V-C_{\alpha}$ ainsi que des signaux suivants (cf fig B₂₈ et pour comparaison B₁₈).



b) CONCLUSION

Dans les conditions d'étude, quelque soit le complexe inclus, aucun phénomène de décomplexation n'a été provoqué par les asphaltènes. Par contre, ceux-ci joueraient un rôle de solvant donneur d'électrons (tel que la pyridine) comme le montrent les expériences de solubilisation du complexe particulier $VO(TTA)_2$ dans différents asphaltènes.

Par ailleurs, en spectrométrie Lamma, l'effet de matrice des asphaltènes se traduit par plusieurs faits.

- Il est en général difficile de désorber les complexes organométalliques (non observation de pics moléculaires) insérés dans ces matrices asphalténiques.

- La section efficace d'ionisation de l'ion VO^+ est fortement diminuée.

- L'énergie moyenne nécessaire pour ioniser la matrice asphalténique est trop importante pour observer simultanément les phénomènes de désorption laser (non observation de pic moléculaire de haute masse).

* * *

2) INCLUSIONS DANS L'ALCOOL.

Le but de ces manipulations est de déposer une monocouche de complexe à la surface des asphaltènes (cf Annexe BVII) afin d'étudier par Esca, l'interaction des deux composés.

L'analyse IR ne permet pas de distinguer les bandes caractéristiques des complexes à si faible concentration (0,5 % de complexe).

Il en est de même pour les spectres Lamma de ces produits qui ne présentent aucuns des pics relatifs aux complexes, si ce n'est quelques traces de fluor qui confirment cependant leur présence.

Par contre, la spectroscopie ESCA, qui est une technique d'analyse de surface, semble très indiquée pour cette étude.

Les complexes $VO(TTA)_2$, $VO(STTA)_2$ et $VO(hyd)_2OH$ ont été déposés sur les asphaltènes Boscan (0,05 % en vanadium) et analysés par spectroscopie photoélectronique (cf tableaux B_p et B_q)

Dans ce cas, la majeure partie du vanadium des échantillons est apportée par les asphaltènes Boscan (4200 ppm), il est donc normal de retrouver l'énergie de liaison du vanadium à $516,1 \pm 0,1$ ev (cf fig B_{2g})

Cependant, les pics photoélectroniques $V_{2p3/2}$ sont larges et pourraient être déconvolués en deux pics dont l'un correspondrait à $V_{2p3/2}$ dans les asphaltènes et l'autre à $V_{2p3/2}$ dans les complexes. Mais l'imprécision de la déconvolution ne permet pas de tirer des conclusions quant à la véritable énergie de liaison du vanadium des complexes.

De même, le rapport des intensités $\frac{I(F_{1s})}{I(V_{2p3/2})}$ a très nettement diminué, mais ceci pourrait s'expliquer par l'apport considérable de vanadium par les asphaltènes.

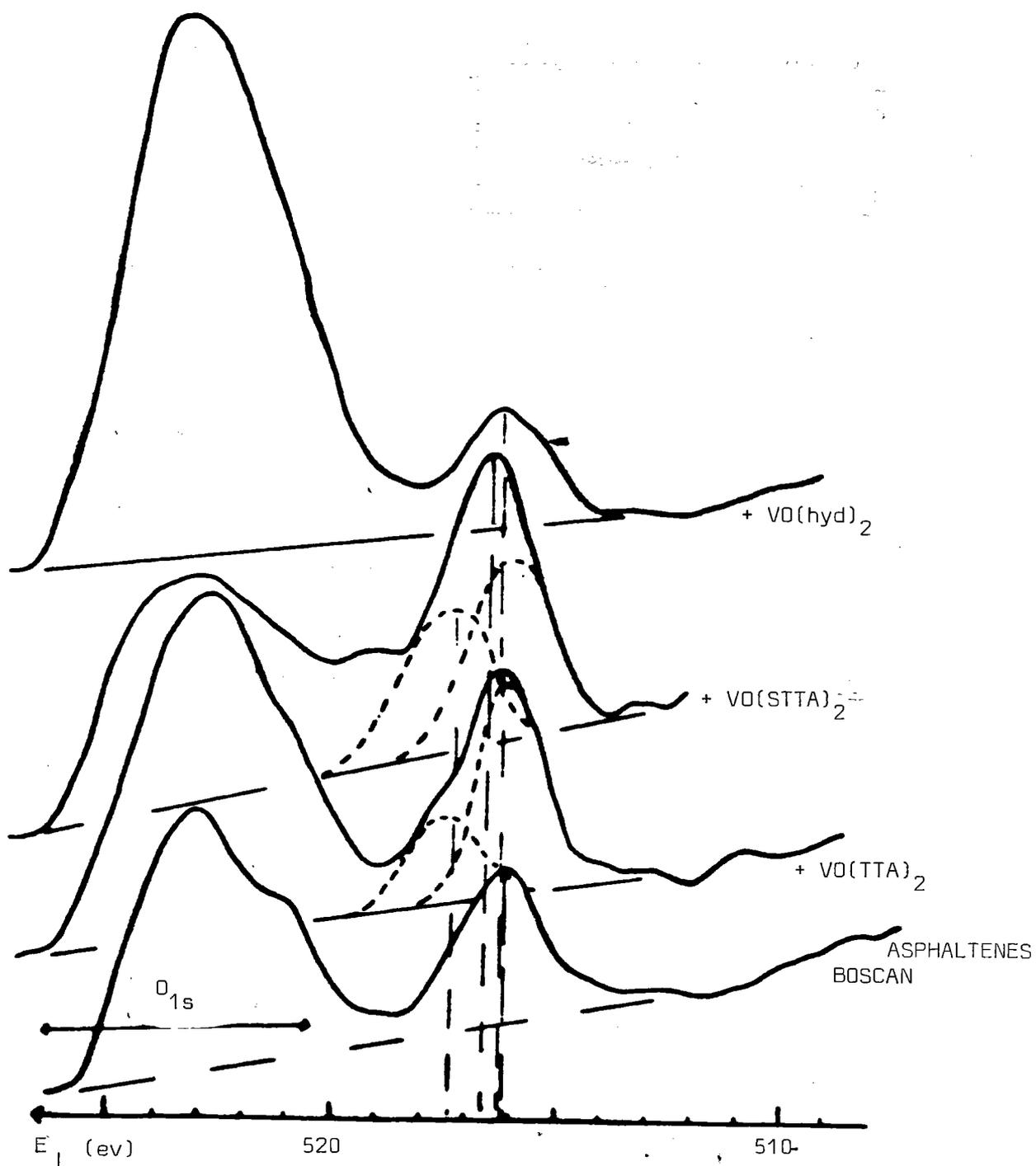


Fig B₂₉ : Enrobage des Asphaltènes Boscan des complexes de vanadium 0,05 %
 $V_{2p3/2}$

Pics ESCA ch.	C _{1s} E cinétique	S _{2p}	N _{1s}	O _{1s}	V _{2p3/2}	F _{1s}	Ni _{2p3/2}
Asphaltènes Boscan 2	1196,9 <1,75>	164 <2,5>	400,3 398,9 <3,2>	533,1 <2,7>	516,1 <2,3>	-	-
O(TTA) ₂	1196,7	164,6 <2,9>	-	531,9 <2,2>	517,2 <2,6>	688,4 <2,5>	-
O(TTA) ₂ Boscañ	1197 <1,7>	164,2 <2,2>	-	533,2 <3,2>	516,1 + 517,6 <2,3>	688,7 <2,5>	-
O(STTA) ₂	1197,5 <1,8>	164,3 + 162,7 <2,4>	-	532 <2,2>	516,9 <2,8>	688,4 <2>	-
O(STTA) ₂ Boscan	1197,2 <1,7>	164,2 <2,5>	400,2 398,8 <3,1>	533,2 <3,75>	516,5 <2,8>	688,7 <3>	-
O(hyd) ₂	1196,7 <2,6>	-	399,5 <1,9>	531,2 <2,5>	517,2 <2,7>	-	-
O(hyd) ₂ Boscañ	1196,6 <2,2>	164,2 2,7 + 169,9	400,5 398,9 3,5	533,3 3	516,2 2,6	-	-
i(STTA) ₂	1196,3 <2,5>	164,1 <3,2>	-	532,2 <2,3>	-	688,3 <2,25>	855,3 <1,8>
i(STTA) ₂ Boscan	1197 <1,75>	164 <2,4>	400,3 399 <3,1>	533,1 <3,5>	516,2 <2,8>	688,8 <2,5>	656-854,4 852,5 854,5 2,8

Tableau B : Asphaltènes Boscan dopés à 0,05% (métal dans l'alcool)

Energie de liaison - (référence C_{1s} à 285 ev).

(<-> largeur à mi-hauteur).

Int. Rel. Echantillon	$\frac{I(S_{2p})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(N_{1s})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(O_{1s})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(V_{2p3/2})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(F_{1s})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(F_{1s})}{I(V_{2p3/2})}$	$\frac{I(F_{1s})}{I(Ni_{2p})}$
Asphaltène/Boscan N ₂	6,8	2,3	8,8	0,36	-	-	-
VO(TTA) ₂	39	-	79	27	144	538	-
VO(TTA) ₂ + Boscan	4,6	-	8	0,43	0,7	163	-
VO(STTA) ₂	56	-	60	24	127	522	-
VO(STTA) ₂ + Boscan	4,8	2,1	4,6	0,53	1,18	220	-
VO(hyd) ₂	-	14,4	39	18,4	-	-	-
VO(hyd) ₂ + Boscan	4,1 3,6 0,5	2,6	17,2	0,18	-	-	-
Ni(STTA) ₂	53	-	30	38	104	-	271
Ni(STTA) ₂ + Boscan	4	2,1	7,8	0,2 1 0,26 1,36	2,05	1025 788	205 151

$$\uparrow \frac{I(Ni_{2p3/2})}{I(C_{1s})}$$

Tableau B_q : Asphaltènes Boscan dopés

Intensité relative des signaux Esca ($\times 10^{-2}$).

C'est pourquoi il s'avère nécessaire d'étudier la réponse XPS des dépôts de complexes de vanadium à la surface des asphaltènes Aramco dont le vanadium n'est pas détecté (cf BII₃).

Lorsque le complexe VO(TTA)₂ est déposé sur les asphaltènes Aramco à 0,05 % de vanadium (cf tableau B_r), les énergies de liaison F_{1s} et de V_{2p3/2} augmentent mais la différence E_L(V - F) reste identique au complexe pur.

Quant au rapport des intensités, sa valeur passe de 5,38 à 1,38 (même diminution observée pour les échantillons préparés avec les asphaltènes Boscan).

Mais dans ce cas, la faible quantité de vanadium contenu dans les asphaltènes Aramco ne justifie pas cette diminution. Par ailleurs, si l'on porte l'échantillon à une température de 85° C, à l'intérieur du spectromètre, la valeur de l'énergie de liaison du vanadium augmente tandis que le pic F_{1s} disparaît.

Le complexe semble s'être dégradé et le vanadium serait alors sous la forme V₂O₅.

Echantillons	$V_{2p3/2}$	F_{1s}	(V-F)	$\frac{I(F_{1s})}{I(V_{2p3/2})}$	$\frac{I(V_{2p})}{I(C_{1s})}$	$\frac{I(F)}{I(C)}$	$\frac{I(S)}{I(C)}$	$\frac{I(O)}{I(C)}$	$\frac{I(N)}{I(C)}$
VO(TTA) ₂	* 517,2	688,4	117,2	5,38	-	-	-	-	-
VO(TTA) [†]	* 517,8	689	171,2	1,38	0,64	0,9	5,9	5,6	-
Asphaltènes Aramco	517,2	688,4							
	** 517,4	688,8	171,4	1,27	0,82	0,97	-	5,4	1,1
	517	688,4							
VO(TTA) ⁺	** 517,15	-	-	-	0,82	-	5	5,6	1,2
Asphaltènes Aramco 85°C	517,45				0,97				
Asphaltènes Aramco	** -	-	-	-	-	-	6,1	3,3	1,1

tableau B_r : Energies de liaison et rapport des intensités VO(TTA)₂/Aramco 0,05 %.

Les intensités SPX sont à multiplier par 10⁻².

* Mesures sans accumulation.

** Mesures après accumulation.

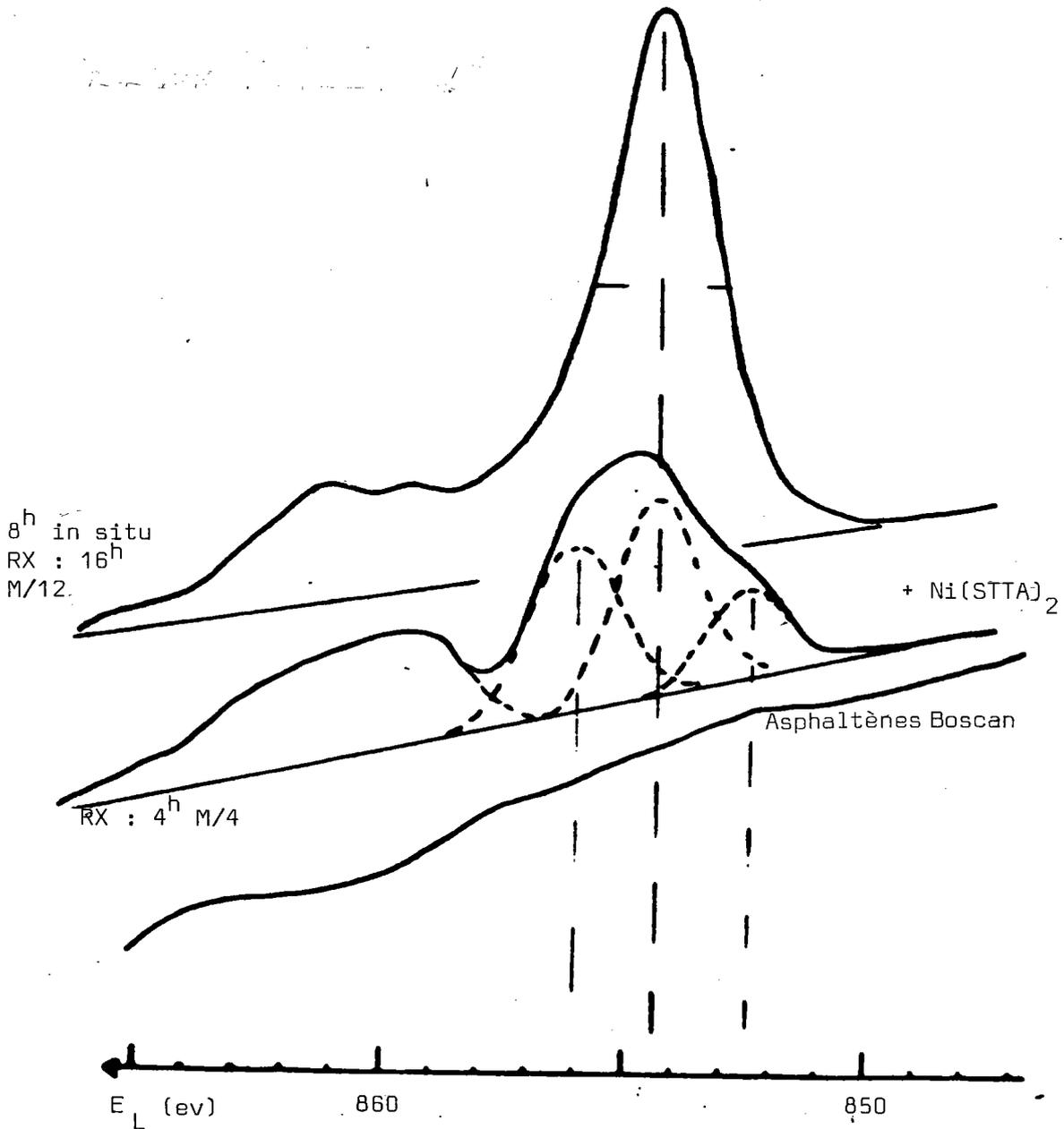


Fig B₃₀ : Enrobage des Asphaltènes Boscan par Ni(STTA)₂ - 0,05 %
Ni_{2p3/2}

En complément de cette étude, nous avons analysé par Esca l'enrobage des asphaltènes Boscan par le complexe $\text{Ni}(\text{STTA})_2$ (0,05 % en nickel) (tableaux B_p et B_q fig B_{30})

Au cours de l'accumulation, le photopic $\text{Ni}_{2p3/2}$ évolue pour donner lieu, en fin d'accumulation, à un pic dont l'énergie de liaison ($E_L = 854,5 \text{ ev}$) est inférieure à celle du complexe de départ (855,3 ev). De plus, le rapport des intensités $\frac{I(F_{1s})}{I(\text{Ni}_{2p3/2})}$ diminue de moitié, comme dans le cas

des complexes de vanadium. Le complexe $\text{Ni}(\text{STTA})_2$ se serait donc partiellement décomposé.

Ces expériences montrent que, quels que soient les complexes déposés à la surface des asphaltènes, ils ont tendance à se décomposer, sans doute sous l'effet des rayons X.

Lorsque la température s'élève, ces complexes sont complètement dégradés en surface.

* * *

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été effectué dans le but de déterminer l'environnement du vanadium dans les fractions lourdes du pétrole à l'aide de différentes méthodes spectroscopiques. L'application de ces techniques à certains complexes de vanadium modèles montre qu'il est possible de déterminer la stoechiométrie de ces composés (Lamma, Esca) ainsi que le proche environnement du métal (IR, Esca, Exafs).

Le fait que tout le vanadium des asphaltènes soit sous forme $V = 0$ n'a pas été démenti par les analyses Esca et Exafs ; la faible détection du pic VO^+ en spectrométrie Lamma résulte d'un effet propre aux matrices asphalténiques. Par aucune de ces méthodes il n'a été prouvé l'existence de la liaison $V = S$.

Les spectres Lamma de tous les asphaltes, asphaltènes et maltènes présentent des séries de clusters carbonés représentatifs des fractions lourdes (spectres "d'empreinte digitale"). La "personnalité" des différentes fractions s'exprime par la quantité de vanadium et de soufre (variation de l'intensité relative des pics V^+ et S^- , et des agrégats sulfurés et vanadiés) et par la présence de métaux autres que le nickel et le vanadium (Na, Mg, Al, K, Ca, Ba).

Dans les conditions du régime de désorption Laser (très faible énergie) aucun pic témoignant d'un fragment ionisé tel que $m/e > 500$ n'a pu être détecté de façon reproductible.

Les résultats d'Esca sur les asphaltènes Boscan et Cabimas ont montré, par comparaison avec une série de complexes de vanadium dont on a fait varier l'environnement, que l'énergie de liaison du vanadium correspond à un environnement de quatre atomes d'azote.

Par une extraction de l'asphalte Boscan par des solvants sélectifs, il a été isolé une fraction relativement pauvre en vanadyl porphyrines. Cependant, d'après les résultats d'analyse Exafs, Xanes et RPE de cette fraction, la majorité du vanadium serait de nature porphyrinique. Ceci remet en cause la validité des dosages par spectroscopie UV-visible dans les conditions généralement employées pour les fractions lourdes du pétrole (choix du coefficient d'extinction molaire).

L'hypothèse émise quant à l'existence de microparticules dans les solutions des fractions pétrolières utilisées pour ces dosages, reste encore à prouver en utilisant des filtres plus fins et des études par microscopie électronique.

Dans l'asphalte Boscan, environ 70 % du vanadium serait porphyrinique (aucun chiffre précis ne peut être avancé à partir de cette étude). Pour étudier les complexes de vanadium non porphyriniques, qui nous intéressent plus particulièrement, il est alors nécessaire d'obtenir une fraction encore plus appauvrie en vanadyl porphyrines que notre fraction "CH₂Cl₂".

Par ailleurs, l'inclusion homogène d'un complexe : VO(TTA)₂ a permis de mettre en évidence le caractère donneur d'électrons des matrices asphalténiques quelque soit la provenance du brut dont elles sont issues.

Cette étude pourrait être étendue aux complexes de nickel également présents dans les asphaltènes. Cependant, la faible teneur de ce métal rend peu aisées les analyses par les techniques spectroscopiques employées, en particulier en spectrométrie Lamma où le seuil de détection du nickel est nettement plus élevé que celui du vanadium (≈ 100 ppm). Cette anomalie devra être étudiée.

* * *

ANNEXES DE LA PARTIE B

	<u>Pages</u>
ANNEXE B I Dosage du soufre	- 194 -
ANNEXE B II Dosage du vanadium et du nickel	- 195 -
ANNEXE B III Extraction des asphaltènes	- 198 -
ANNEXE B IV Extraction de l'asphalte Boscan	- 199 -
ANNEXE B V Dosage des porphyrines	- 200 -
ANNEXE B VI Préparation d'une fraction pauvre en vanadylporphyrines	- 202 -
ANNEXE B VII Mode opératoire des inclusions	- 204 -

ANNEXE B I

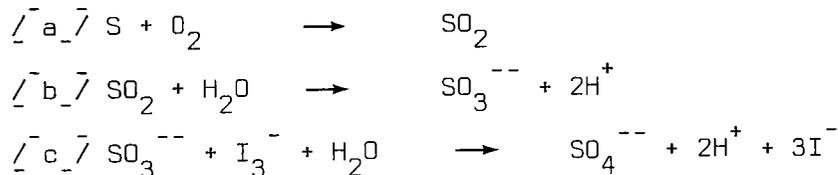
DOSAGE DU SOUFRE (METHODE DU FOUR A INDUCTION).

1) PRINCIPE.

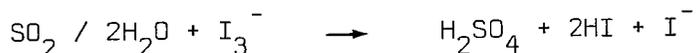
Le principe du dosage est le suivant : le soufre est oxydé par un courant d'oxygène \bar{a} (dans le four). Le dioxyde de soufre résultant est dissous dans l'eau \bar{b} , puis réduit par une solution de triiodure en excès \bar{c} .

Le dosage potentiométrique, à courant imposé, de l'excès de réducteur fournit la teneur en soufre de l'échantillon.

Les équations chimiques du processus sont :



Le bilan global obtenu est :



2) REMARQUE.

Cet analyseur $\bar{\text{COULOMAX SCL}}$ permet la mesure en soufre sur des quantités extrêmement faibles d'échantillon (de l'ordre de quelques mg).

La précision des mesures données par le constructeur est de $\pm 1\%$, cette valeur a été confirmée par nous-mêmes à la suite de plusieurs essais, l'écart relatif le plus important relevé ayant été de 1,5%.

Cet appareil effectue lui-même la correction $(\text{SO}_2 + \text{SO}_3) / \text{SO}_2$ à partir d'un résidu étalon injecté avant les dosages.

ANNEXE B II

DOSAGE DES METAUX [V, Ni].

1) APPAREILLAGE.

Les dosages ont été effectués par spectrométrie d'absorption atomique sur un appareil Perkin Elmer 305 B.

Ces appareils sont équipés de fours à programmation de température nécessaires en raison même de l'environnement des éléments à doser (effets de matrice : interférence du milieu, texture non homogène).

Cette programmation se décompose en quatre séquences (tableau B_S)

Séquences	Température °C	Temps(s)	
		Montée en température	Plateau isotherme
Préchauffage	100	25	30
Destruction	1000	60	15
Atomisation	2650	*	10
Balayage final	2650	*	5

Tableau B_S : Séquences de programmation du four.

(* : instantanée).

2) CHOIX DU SOLVANT.

Le solvant retenu a été le toluène, il était nécessaire d'éliminer tous les solvants à base de paraffines ou d'alcools dans lesquels les échantillons traités ne sont pas solubles.

Il faut noter que les risques d'absorption non spécifiques sont supprimés avec le toluène, les spectres (toluène pur et échantillon) étant semblables en tout point.

L'utilisation du four permet également d'éliminer les problèmes liés à la nébulisation ; (bouchages à l'aspiration de l'échantillon avec phénomène de "flash back" : explosion).

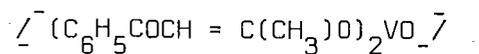
3) METHODE DE DOSAGE.

La méthode utilisée est celle des ajouts dosés.

Les ajouts ont été de l'ordre de 0,1 à 0,01 ml de solution étalon par ml de solution échantillon.

Les étalons utilisés sont :

- Bis (phényl-1, butane dionate 1-3) oxo vanadium IV.



- Perchlorate de nickel $\left[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \right]$

Les conditions opératoires sont rassemblées dans le tableau B_t

Dosages	V	Ni
Source	lampe à cathode creuse	
Intensité mA	10	3,5
Bande passante nm	0,2	0,2
Longueur d'onde nm	318,3	232
Gaz vecteur		Argon

Tableau B_t : Conditions opératoires.

Ces étalons, insolubles dans le toluène, sont mis en solution dans du méthanol. Les ajouts, en quantité négligeable (0,01 ml) par rapport aux solutions échantillons, ne perturbent pas la mesure.

ANNEXE B III

EXTRACTION DES ASPHALTENES.

1) DEFINITION ET PRINCIPE DE LA NORME AFNOR NFT 60-115.

Définition et principe extraits de la norme : "La teneur en asphaltènes d'un produit pétrolier est le pourcentage en masse des constituants, insolubles dans l'heptane normal dans les conditions de l'essai, mais solubles dans le benzène chaud."

La prise d'essai est traitée à l'ébullition par l'heptane normal puis les matières insolubles, constituées principalement par les asphaltènes et par certains constituants paraffiniques, sont séparés par filtration. Les asphaltènes sont ensuite extraits au benzène et isolés par évaporation de ce solvant.

2) PRECIPITATION DES ASPHALTENES.

Nous avons modifié le protocole de la norme de la façon suivante :

- la prise d'essai peut être supérieure à 10 g.
- on traite à l'ébullition par l'heptane normal en maintenant le rapport heptane/prise égal à 40.
- la filtration de la solution heptanique est réalisée directement dans une cartouche d'extraction.
- cette cartouche est ensuite extraite au kumagawa. à l'heptane jusqu'à l'obtention d'une solution incolore.
- puis on extrait les asphaltènes au toluène que l'on évapore ensuite pour obtenir le produit solide.

ANNEXE B IV

EXTRACTION DE L'ASPHALTE BOSCAN

Les asphaltènes initialement obtenus par désasphaltage de l'asphalte Boscan au n-heptane (ANNEXE B III) sont mis dans une cartouche de kumagawa et repris par du N,N'- diméthylformamide jusqu'à l'obtention du solvant incolore. La solution DMF est alors lavée à l'hexane (fraction hexane) pour éliminer les composés non polaires puis au chloroforme (fraction CHCl_3). Ces deux solutions sont lavées à l'eau de nombreuses fois pour éliminer le DMF puis séchées sur sulfate de sodium. Les solvants sont évaporés et les fractions séchées sous vide.

le résidu DMF est repris dans le kumagawa par du chlorure de méthylène puis par du benzène.

Les fractions solubles (CH_2Cl_2 et benzène) sont lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium et isolées par évaporation du solvant. Il reste alors dans la cartouche du kumagawa, un résidu insoluble dans tous les solvants organiques.

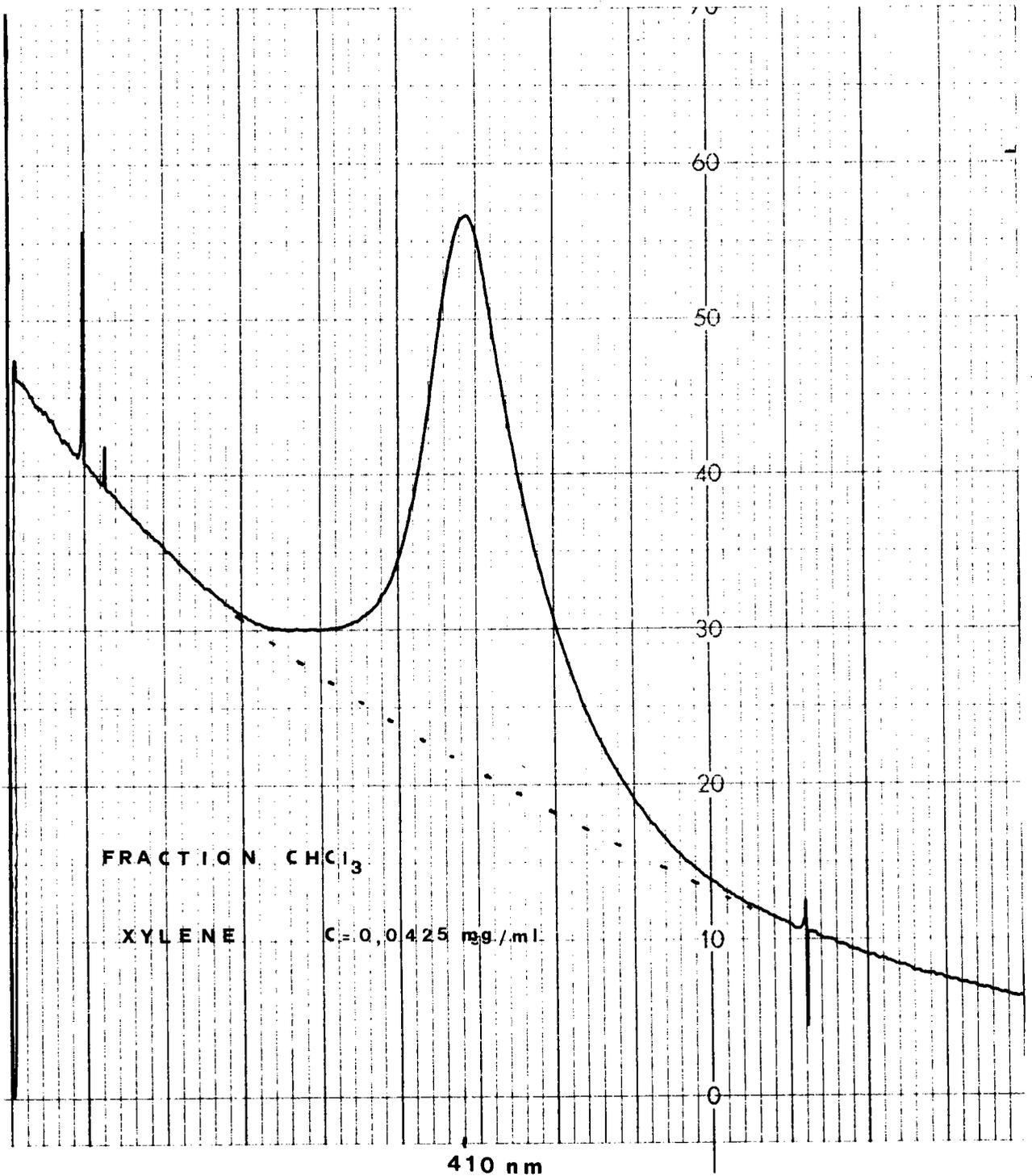


fig B₃₁ : spectre UV de la fraction CHCl₃

ANNEXE B VI

PREPARATION D'UNE FRACTION PAUVRE EN VANADYL PORPHYRINES.

Connaissant la propriété d'absorption des porphyrines sur l'alumine⁽⁷⁾, 522 mg d'asphaltènes Cabimas ont été mis en solution dans du CH_2Cl_2 avec 30 g d'alumine [oxyde d'aluminium d'activité neutre (merck I). 70-230 Mesh. activée pendant 12 heures à 100°C] dans un ballon sous agitation pendant plusieurs jours.

De la solution de CH_2Cl_2 récupérée par filtration et lavage de l'alumine, on isole une fraction (notée " CH_2Cl_2 ") qui présente une forte bande de Soret.

Un second lavage a été effectué à l'acétonitrile (fraction "acétonitrile").

L'alumine est ensuite lavée au THF après passage aux ultrasons. La fraction "THF" obtenue contient très peu de porphyrines. (fig B₃₂)

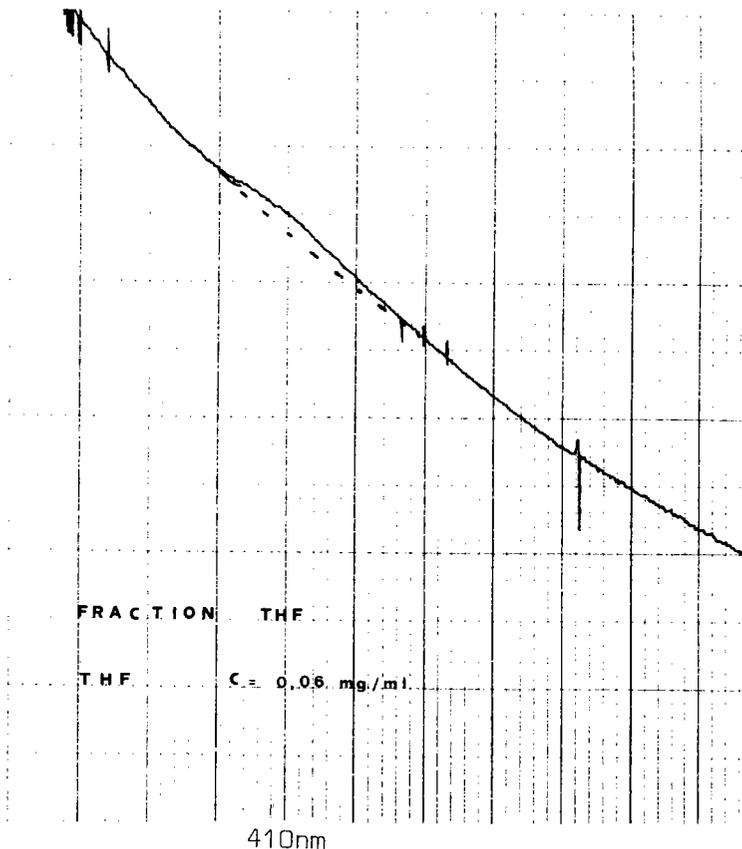


fig B₃₂ : spectre UV
de la fraction THF

fraction	bilan massique	vanadium porphyrinique
asphaltènes	522	104 ppm
CH ₂ Cl ₂	90	782 ppm
acétronitride	60	-
THF	160	35 ppm

Remarques : * On observe une perte de 110 mg de composés asphalténiques qui n'ont pu être désorbés de l'alumine.

** Le dosage de vanadium sur ces fractions n'a pas été fait.

ANNEXE B VII

MODE OPERATOIRE DES INCLUSIONS.

1) INCLUSIONS DANS CH₂Cl₂.

Les complexes sont dissous dans du CH₂Cl₂ à environ 40° C puis ajoutés à une solution d'asphaltènes dans CH₂Cl₂.

La mixture ainsi obtenue est agitée sous azote et sous léger reflux pendant plusieurs heures. Puis le solvant est évaporé afin d'obtenir un produit solide.

2) INCLUSION DANS L'ALCOOL ABSOLU.

La surface spécifique des asphaltènes Boscan a été mesurée par la méthode de BET, $s = 2m^2/g$. La surface du complexe VO(TTA)₂ (en admettant qu'il soit plan) a été évaluée à 60 Å.

La quantité de complexe nécessaire pour former une monocouche à la surface des asphaltènes est d'environ 0,0032 g/g d'asphaltènes. Afin d'être sûr d'avoir effectivement recouvert toute la surface des asphaltènes nous prendrons 0,005 g de complexe par gramme d'asphaltènes.

Le complexe est mis en solution dans l'alcool absolu où se trouve une suspension d'asphaltènes Boscan. Le solvant est ensuite évaporé après une longue agitation. Le produit obtenu contient 0,5 % de complexe soit 0,05 % de vanadium.

Selon ce même mode opératoire, on obtient les enrobages des asphaltènes Boscan par les complexes VO(STTA)₂ et Ni(STTA)₂ à 0,05 % de métal.

3) PYROLYSES.

Les pyrolyses ont été effectuées dans un four Eraly, sous un léger courant d'argon. A la sortie du four, un piège a été adapté pour récupérer les produits qui se seraient éventuellement sublimés.

Les échantillons sont portés à environ 280° C pour les asphaltènes dopés avec $\text{VO}(\text{TTA})_2$ ou $\text{VO}(\text{STTA})_2$ et $\text{Ni}(\text{STTA})_2$ et à environ 680° C avec $\text{VO}(\text{hyd})_2\text{OH}$.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) C. BERTHE, J.F. MULLER, D. CAGNIANT, J. GRIMBLLOT, J.P. BONNELLE, J. GOULON
R. GUILARD, J. L PONCET, J.C. ESCALIER et B. NEFF.
Nouveau J. de Chimie, soumis pour publication.
- (2) T.F. YEN
"The role of trace metal in petroleum" Ann Arbor Science (I975)
- (3) J.M. MAGAR
Thèse 3ème cycle, METZ (I979)
- (4) J.F. MULLER, J.M. MAGAR, D. CAGNIANT, J.P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT
J. Organo. Metal. (I980), I86, 389
- (5) J.P. DICKIE, T.F. YEN
Anal Chem (I967), 39, I847
- (6) F. HILLENKAMP, E. UNSOLD, R. KAUFMANN, R. NITSCHKE
App. Phys. (I975), 8, 34I
- (7) R. WECHSUNG, F. HILLENKAMP, R. KAUFMANN, R. NITSCHKE, E. UNSOLD, H. VOGT
Microscopica Acta (I978), Suppl 2, 28I
- (8) R. KAUFMANN, F. HILLENKAMP, R. WECHSUNG, R. NITSCHKE, M. SCHURMANN
Microscopica Acta (I978), Suppl 2, 297
- (9) E. DENOYER, R. VAN GRIEKEN, F. ADAMS, D.F.S. NATUSCH
Anal Chem (I982), 54 (I), 26-4I
- (IO) A. D'HUYSSER
Thèse de Docteur es Sciences Physiques, LILLE (I982)

- (II) J. TOUSSET
Analisis (1975), 3 (4), 221-235
- (I2) J. GRIMBLLOT
Thèse de Docteur es Sciences Physiques, LILLE (1977)
- (I3) P. FRIANT
D.E.A. de Chimie Moléculaire, NANCY I (1982)
- (I4) J. GOULON, C. GOULON, N. NIEDERCORN, C. SELVE, B. CASTRO
Tetrahedron (1981), 37 (21), 3707-12
- (I5) B.K. TEO; D.C. JOY
"EXAFS spectroscopy, techniques and applications" Plenum Press,
New York and London (1980)
- (I6) J.M. DUBOIS
Thèse de Docteur es Sciences Physiques, NANCY (1981)
- (I7) P.A. LEE, G. BENI
Phys_Rev (1977), B 15 (6), 2862
- (I8) P.A. LEE, B.K. TEO, A.L. SIMONS
J. Am Chem Soc (1977), 99 (II), 3856
- (I9) B.K. TEO, P.A. LEE
J. Am Chem Soc (1979), 101 (II), 2815
- (20) J. GOULON, M. LEMONNIER, R. CORTES, A. RETOURNARD, D. RAOUX
Nucl Instrum Methods (1983), in Press
- (21) C. BERTHE
D.E.A. de Chimie de l'Environnement (1980) METZ
- (22) F. M. JAEGER, J.A. VAN DJICK
Z. Anorg All Chem Band (1936) 273

- (23) S.P. SINHA
Spectrochim Acta (1964) 20, 879
- (24) J.P. SALA PALA, J. GUERCHAIS
J. Chem Soc A (1971), II32
- (25) J.P. SALA PALA, J. GUERCHAIS
Bull Soc Chim France (1971), 7, 2444
- (26) R.G. INSKEEP
J. Inorg Nucl Chem (1962), 24, 763-776
- (27) J.S. STRUKL, J.L. WALTER
Spectrochim Acta (1971), 27 A, 223-38
- (28) F. BASOLO
J Am Chem Soc (1954), 76, 3807
- (29) J.F. MULLER, C. BERTHE, J.M. MAGAR
Fresenius Z Anal Chem (1981), 308, 312-320
- (30) J.P. PHILLIPS
Chem Rev (1965) 56, 271
- (31) A. DOADRIO, J. MARTINEZ
Anales de quimica (1970), 325
- (32) MOTOO SHIRO, QUINTUS FERNANDO
Anal Chem (1971), 43 (10), I222
- (33) A.J. BLAIR, D.A. PANTONY
J. Inorg Nucl Chem (1958), 5, 316-31
- (34) YOSHIKI MORIGUCHI, KEIHEI UENO
Bull Chem Soc JAPON (1970), 43, I053-56

- (35) J.P. PHILLIPS, J.F. DEYE
Anal Chem Acta (1957), 17, 231
- (36) R.J. MAGEE, L. GORDON
Talanta (1963), 10, 85I-59
- (37) J.E. TACKETT, D.T. SAWYER
Inorg Chem (1964), 3, 692
- (38) M. BORREL, R. PARIS
Anal Chim Acta (1950), 4, 267
- (39) R. MONTEQUI
Anal Soc Esp Fis Quim (1932), 30, 567
- (40) R. MONTEQUI, M. GALLEGO
Anal Soc Esp Fis Quim (1934), 32, 134
- (41) KOZO SONE
J. Am Chem Soc (1953), 75, 5207
- (42) R. G. CHARLES, W.D. JOHNSTON
Spectrochim Acta (1956), 8, I-8
- (43) B.A. KULKARNI, A.J. MUKHEDKAR
J. Univ Poona (1964), 2I
- (44) H.G. BACHMAN, F.R. AHMED, W.H. BARNES
Z Krist (1961), B II5, 5110-3I
- (45) M. DAS, S.E. LIVINGSTONE
Org Mass Spectrom (1974), 9, 78I-8
- (46) S.H.H. CHASTON, S.E. LIVINGSTONE
Aust J Chem (1967), 20, 1065-77

- [47] S.H.M. CHASTON, S.E. LIVINGSTONE, T.N. LOCKYER, V.A. PICKLES,
JS. SHANNON
Aust J Chem (1965), 18, 673-89
- [48] E.W. BERG, K.P. REED
Anal Chim Acta (1966), 36, 372-82
- [49] R.K.Y. HO, S.E. LIVINGSTONE, T.N. LOCKYER
Aust J. Chem (1966), 19, 1179-85
- [50] K. OHWADA
J Inorg Nucl Chem (1967), 29, 833
- [51] A. DOADRIO, C. MOLINA
Anales de quimica (1970) 66 (3), 253-62
- [52] M. RUBESCH, A.L. CLOBES, M.L. MORRIS, R.D. KOOB
Org Mass Spectrom (1971), 5, 237-48
- [53] M. DAS, S.E. LIVINGSTONE
Aust J. Chem (1974), 27, 53-9
- [54] K.R. SOLANKE, S.M. KHOPKAR
Talanta (1974), 21, 245-8
- [55] T. YOSHIDA
Bull Sci Chem JAPAN (1981), 5 A, 935
- [56] P. JACQUELOT, G. THOMAS
C.R. Acad Sci Ser (1971), C 272 (5), 448-50
- [57] TAMIO MAITANI, TAKAYUKI KOBAYASHI, YUKATA SAITO, MASAHIKO CHIKUMA,
KAZUMI ARAISHI, HISASHI TANAKA
J Inorg Nucl Chem (1979), 41, 1689-95
- [58] K.S. PATEL
J Inor Nucl Chem (1981), 43, 667-9

- (59) DETLEF REHOREK, PHILIPP THOMAS
Z.Chem (I973), I3 (I), 22-3
- (60) B.J. Mc CORMICK, R.A. BOZIS
Inorg_Chem (I97I), IO (I2), 2806-8
- (6I) R. LUNQUIST, A.T. PANFILOV, N.B. KALINICHENKO, I.N.MAROV
Russian J Inorg_Chem (I976) 2I (I2), I788
- (62) J.K. TERLOW, W. HEERMA
Z Anal Chem (I97I), 257, I77-83
- (63) D.R. DAKTERNIEKS, I.W. FRASER, J.L. GARNETT, I.K. GREGOR
Org Mass Spectrom (I979), I4 (I2), 676-80
- (64) R.L. FARMER, F.L. URBACH
Chem Com (I970), I5I5-I6
- (65) R.A. BOZIS, B.J. Mc CORMICK
Chem Com (I968) I592
- (66) L.I. KONONENKO, M.A. TISCHENKO
Russian J Inorg_Chem (I968) I3 (8), II48
- (67) R.A. BOZIS, B.J. Mc CORMICK
Inorg_Chem (I970), 9 (6), I54I
- (68) H.J. HEINEN, S. MEIER, H. VOGT, R. WECHSUNG
Fresenius Z Anal Chem (I98I), 308, 290-6
- (69) A.R. KATRITSKY
"Advances in heterocyclic chemistry physical methods in heterocyclic chemistry" (I963), II, 202-7

- (70) J.F. MULLER, J.M. MAGAR, D. CAGNIANT, J.M. MOUCHOT, J. GRIMBLLOT,
J.P. BONNELLE
J. of Organo Metal 205 (I98I) 329, 34I
- (71) J.M. SCOFIELD
J. Electron Spectr (I976), 8, I29
- (72) C. BERTHE, J.F. MULLER
Travaux non publiés METZ
- (73) T.F. YEN, L.J. BOUCHER, J.P. DICKIE, E.C. TYNAN, G.B. VAUGHAN
J. Inst Petr (I969) 55 (542), 87 - 99
- (74) T.F. YEN, L.J. BOUCHER, J.P. DICKIE, E.C. TYNAN, G.B. VAUGHAN
ACS Dir Petr Chem Preprints (I968), I3 (I), 59-75
- (75) J.N. SUGIHARA, TOMIO OKADA, J.F. BRANTHAVER
J. Chem Engineering Data (I965), IO (2), I90-4
- (76) C. BERTI, A.M. ILARDI, M. NUZZI
Riv Combust (I968), 22 (2), 78-9I
- (77) Marguerite AMAT
Rapport S.N.E.A. Boussens (I976) 2. 2002. 6/329
- (78) J.M. NOVELLI
Thèse IIIème cycle I.P.S.O.A. AIX MARSEILLE (I982)
- (79) L.J. PANIOJA
Thèse (I979)
- (80) J.L. THIEBAUT
Thèse CNAM (I982) METZ
- (8I) J.M. MOUCHOT
Thèse CNAM (I978) METZ

- (82) J.M. UBRICH
Rapport de stage de maitrise I.F.P. (I982) METZ
- (83) D. CAGNIANT, J.F. MULLER, D. MULLER, J.M. MOUCHOT, J.M. MAGAR,
M. WANIOWSKI, J.P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT
Rapport ATP n° 233I (I978) METZ
- (84) D. CAGNIANT, J.F. MULLER, D. MULLER, C. BERTHE, J.M. MAGAR,
J.F. TONNELIER, M. WANIOWSKI, J.P. BONNELLE, J. GRIMBLLOT, B. BRULE
Rapport ATP n° 233I (I98I) METZ
- (85) J.V. WEBER, M. SCHNEIDER, J.F. TONNELIER, P. FALLER
Compte rendu du Congrès "informatique et génie chimique"
- (86) D. CONSTANTIDINES, G. ARICH
Section V paper II, 6th world petroleum congress Frankfurt Germany (I963)
- (87) B. BRULE
"Calibration curve for G.P.C. analyses of asphalts"
ACS preprints of the fuel division. Atlanta Avril (I98I)
- (88) J. GOULON, A. RETOURNARD, P. FRIANT, C. GOULON-GINET, C. BERTHE,
J.F. MULLER, J.L. PONCET, R. GUILARD, J.C. ESCALIER, B. NEFF.
J. chem. soc. Dalton transaction. in press.
- (89) J.L. PONCET
Thèse de IIIème cycle DIJON (sept I983)
- (90) M. THOMPSON
Anal Chem (I979) 5I (I3), 226I
- (9I) H.D. BECKEY
"Principle of fields ionisation and fields spectrometry" (I977) Pergamon Pre
- (92) H.L.C. MEUZELAAR, J. HANERKAMP, F.D. HILEMANN
"Pyrolysis mass spectrometry of recent and fossil biomaterials" (I982) Elsevi
- (93) J.F. MULLER, C. BERTHE, M. LAMBOULE, D. CAGNIANT
Publication en préparation METZ