

Analyses spectroscopiques



Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)	9
Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible (UV-Visible)	11
Spectroscopie infra- rouge (FTIR)	12
Exercice	14
Exercice	15

A. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

(δ) est caractéristique de l'environnement de chaque proton. Les protons de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ils ont le même δ . Un signal voisin à celui de la référence TMS est relative à un champ fort, l'élément dans ce cas est blindé. Inversement, si le signal sort à un déplacement chimique élevé, on dit alors qu'il sort à un champ faible et le noyau est donc déblindé [1] [1]. Nous avons utilisé la RMN1H pour la caractérisation de nos échantillons en vérifiant leurs structures chimiques et les pourcentages en monomères AM et 4VP.

1. Théorie et principe



Définition

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radios par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Tous les noyaux atomiques possèdent une charge en rotation, décrite par son terme de spin nucléaire. Certains noyaux ne sont pas observables en RMN car ils n'ont pas de propriétés magnétiques. La position des différentes raies du spectre RMN est déterminée par rapport aune référence. Dans le cas de proton RMN 1H on utilise le tetramethylsilane - TMS - $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.



Fondamental

le tetramethylsilane - TMS présente de nombreux avantages : les 12 protons ont le même environnement chimique et fournissent un seul signal. Il est généralement utilisable pour les faibles quantités d'échantillon à analyser car son signal est intense et sa résonance a lieu à champ plus fort que celui de la plupart des autres

cas, par conséquent son signal est bien séparé des autres et à l'extrême droite de l'enregistrement, par commodité on utilise une échelle de notation : le déplacement chimique noté (δ) exprimé en partie par million (ppm).

$$\delta = (V_i - V_{ref}) / V_0 \cdot 10^6$$



Rappel

V_i : fréquence de résonance de noyau i

V_{ref} : fréquence de résonance de la référence (TMS)

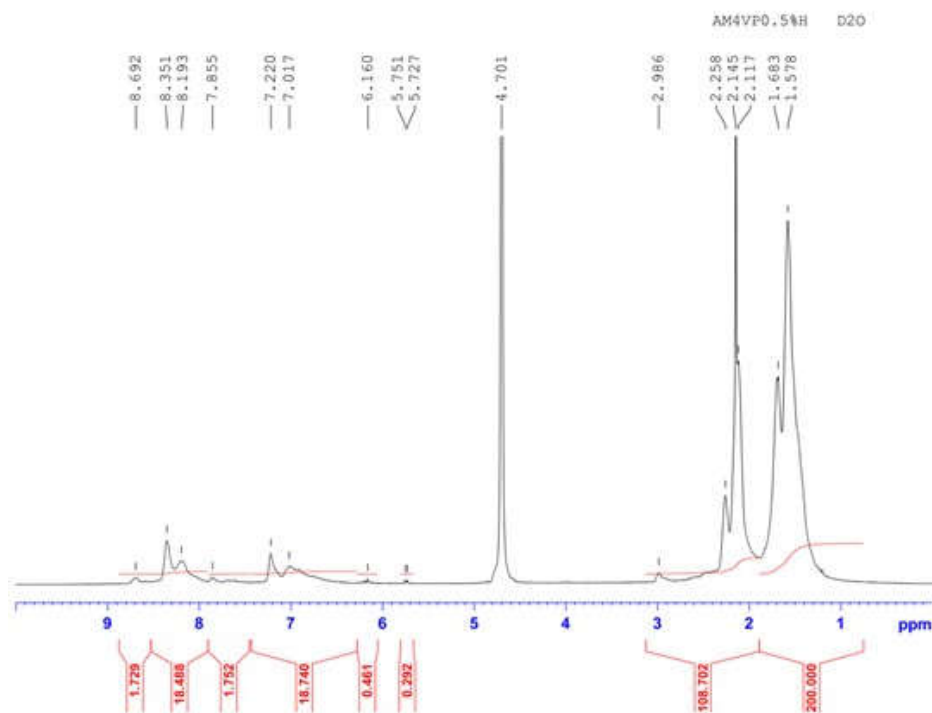
V_0 : fréquence de champ statique (H_0)

2. Analyse RMN

Nous utilisons un spectromètre Bruker (Germany) de fréquence 400 MHz. Les solvants utilisés sont des solvant deutérés tel que le D2O, DCI, le mélange (D2O/DCI).

a) Spectres RMN H de poly (AM-co-4VP)

Les spectres RMN 1H présentent plusieurs pics caractéristiques aux différents enchainements des motifs AM et 4VP et leurs groupements fonctionnels



Spectre RMN 1H du poly(AM-co-4VP(60/40)0,5%) dans D2O

Pour le poly(AM-co-4VP(60/40)0,1%) :

- Le pic de déplacement chimique à 1,63 ppm est propre aux protons de (-CH₂-) entre deux monomères identiques AM-AM [9,12].
- Le pic de déplacement chimique à 1,74 ppm est attribué aux protons de (-CH₂-) de diade AM-4VP.
- Le pic à 3 ppm représente les protons (-CH₂-) des diades 4VPquaternisé-4VPquaternisé

- Le pic qui apparaît à 2.77 ppm représente les protons de diade AM-4VPquaternisé
- Les protons (-CH-) du squelette liés aux différents motifs (AM, 4VP et 4VP quaternisé) figurent dans la zone 2,19-2,31ppm.

B. Spectrophotométrie Ultra-Violet-Visible (UV-Visible)



Fondamental

connaissance de la lois de Beer-Lambert

1. Théorie et principe

L'absorption moléculaire dans l'UV-visible fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est :

- Ultraviolet : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$ et Visible : $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$



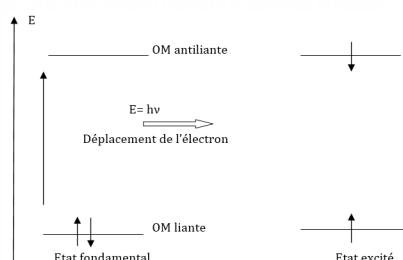
Fondamental

Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison.



Définition

Les groupes d'atomes qui absorbent sont appelés des groupes chromophores et ceux qui n'absorbent pas mais qui provoquent seulement des modifications de l'absorption par un chromophore sont dits auxochromes. Quand un chromophore est soumis à des influences électroniques, la bande d'absorption peut se déplacer vers les grandes longueurs d'onde, c'est l'effet bathochrome, ou vers les faibles longueurs d'onde, c'est l'effet hypsochrome. Si l'absorption lumineuse est augmentée, on dit qu'il y a un effet hyperchrome. Si elle est diminuée, il y a un effet hypochrome. Lors de l'absorption du quantum d'énergie, il y a transition électronique depuis l'orbitale moléculaire liante ou non liante remplie vers l'orbitale moléculaire anti-liante non remplie. On obtient ainsi un spectre électronique.



Les liaisons σ organiques sont caractérisées par un grand écart d'énergie entre les orbitales liantes et anti-liantes. Pour exciter les électrons de telles liaisons, il faut une radiation dont la longueur d'onde se situe bien en dessous de 200nm. C'est pourquoi cette technique est plutôt utilisée pour étudier les systèmes π les quels les orbitales remplies et non remplies sont beaucoup plus proches en énergie. L'excitation électronique conduit à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Cependant il est encore plus facile d'exciter des électrons non liants (n) vers des états plus élevés en

énergie : transition $n \rightarrow \pi^*$. Ces transitions se manifestent par des pics d'absorption. Dans le présent travail, la spectrophotométrie UV-Visible est utilisée pour la caractérisation qualitative des copolymères synthétisés et l'estimation de leur pouvoir flocculant dans le but d'éliminer un colorant industriel des eaux usées [2] [2].

2. Appareillage

Les spectres d'absorption UV-Visible ont été enregistrés dans une température ambiante en utilisant des cuves de quartz de distance optique de 1cm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible OPTIZEN 2120.

C. Spectroscopie infra- rouge (FTIR)



Rappel

utilisation des tableaux d'interprétation

1. Théorie et principe



Définition

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés.



Fondamental

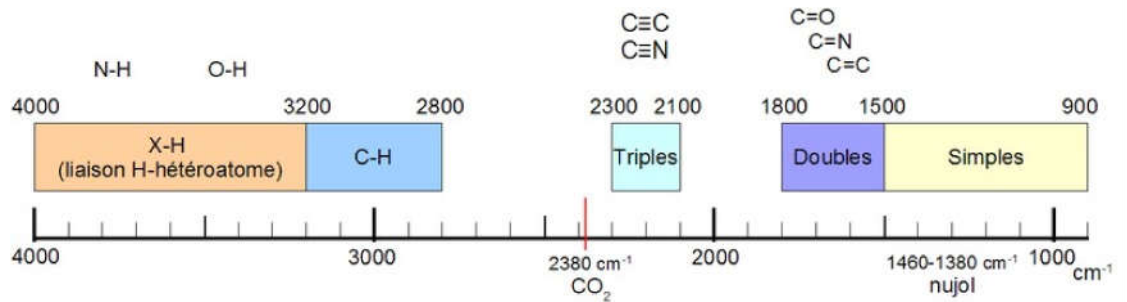
Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. **Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice**, qualitative et peut être quantitative. Les spectromètres mesurent les nombres d'onde (en cm^{-1}) et l'atténuation de l'énergie de la radiation que l'échantillon absorbe, permettant une identification des groupements chimiques et une évaluation de leur concentration. **Chaque bande (chaque absorption) est donc caractéristique d'un certain type de liaison.** Il existe différents types de vibrations :

- les vibrations d'élongation, généralement intenses
- les vibrations de déformation, où l'on distingue les déformations dans le plan, hors Plan.



Complément

Les spectres sont obtenus à partir de molécules à l'état gazeux, liquide (à l'état pur ou en solution dans des solvants "transparents" - CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 ou huile de paraffine Nujol), ou solide (pastillage dans du KBr)



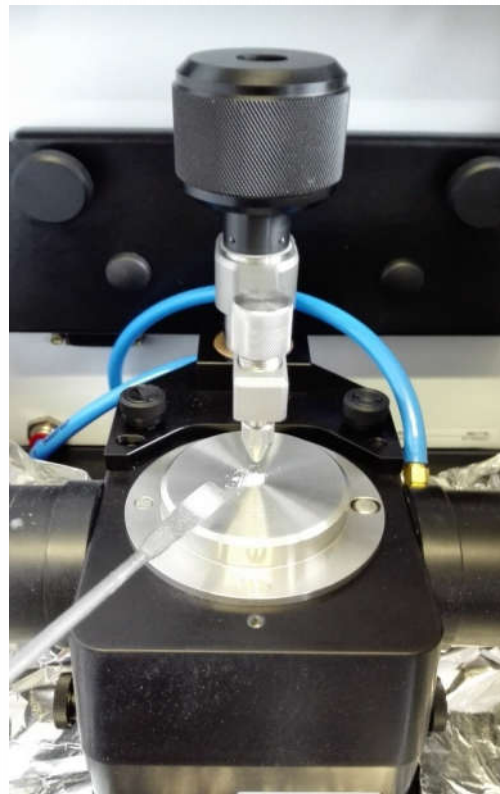
Exemples de valeurs des vibrations de valence de quelques fonctions

2. Appareillage



Méthode

Les spectres FTIR pour les différents polymères synthétisés sont enregistrés à l'état solide en utilisant un spectrophotomètre CARY 600 au **Laboratoire d'application des électrolytes et des polyélectrolytes organiques (LAEPO) de l'université de tlemcen**



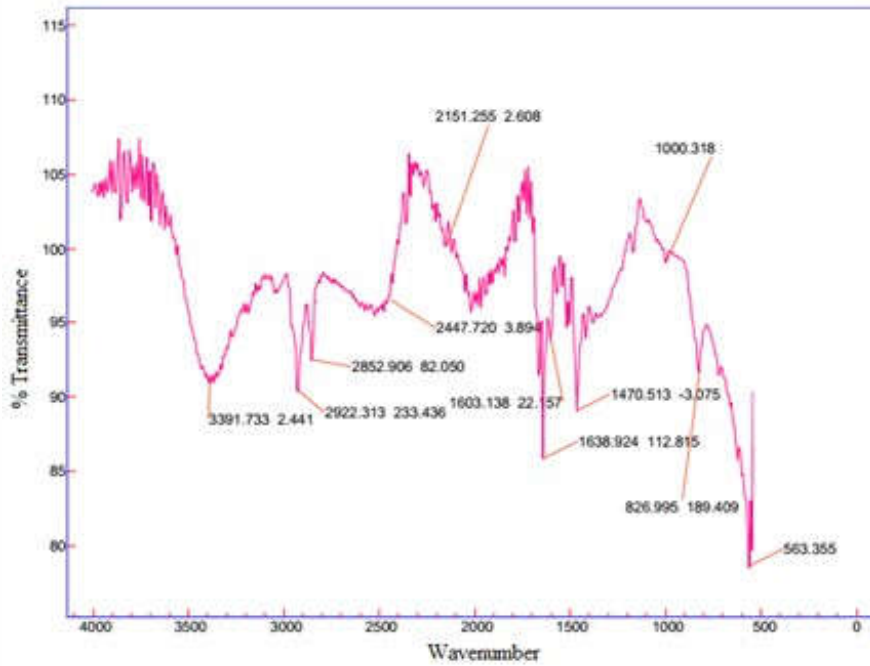
spectrophotomètre Infra-Rouge à transformée de fourrier (FTIR)

3. Caractérisation de poly(AM-co-4VP) par FTIR



Exemple

Le but principal de cette caractérisation par spectroscopie IR est de confirmer la structure des copolymères modifiés par quaternisation. Nous avons utilisé un spectromètre de type Agilente CARRY 600.



Spectre IRTF de poly(AM-co-4VP)

N° de bande	Attribution	Groupement
3391.733	Étirement	N-H étirement
2441	Étirement	C-H étirement
2852.906	Étirement	C-H étirement
2022.313	Étirement	C=O étirement
233.436	Étirement	C-H étirement
2151.255	Étirement	C≡N étirement
2.608	Étirement	C-H étirement
1603.138	Étirement	C=C étirement
22.57	Étirement	C-H étirement
1470.513	Étirement	C-H étirement
-3.075	Étirement	C-H étirement
1000.318	Étirement	C-H étirement
1638.924	Étirement	C=C étirement
112.815	Étirement	C-H étirement
826.995	Étirement	C-H étirement
180.409	Étirement	C-H étirement
563.355	Étirement	C-H étirement

Attribution des bandes caractéristiques de poly(AM-co-4VP(40/60))CTs

D. Exercice

[Solution n°1 p 29]

En spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire, la radiation absorbée correspond à

- Rayons X
- Ultra Violet
- Infra Rouge
- Ondes radios

E. Exercice

[Solution n°2 p 29]

le domaine de longueur d'onde utilisé dans la spectrophotométrie UV-Visible est

- inférieur à 200 nm
- supérieur à 800 nm
- entre 200 et 400 nm
- entre 200 et 800 nm
- entre 400 et 800 nm