REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité :Chimie Organique Par :

Mr EL HASSAR Samir Younes

Sur le thème

Etude quantitative de copolymères par RMN compacte

Soutenu publiquement le 20 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr Kajima Mulengi	*Professeur*	*Université de Tlemcen*	*Président*
Mr Ziani-Cherif Chewki	*Professeur*	*Université de Tlemcen*	*Encadrant*
Mr Choukchou Braham Noureddine	*Professeur*	*Université de Tlemcen*	*Examinateur*
Mme Benzerjeb Salima	*Maitre conference B*	*Université de Tlemcen*	*Examinatrice*

Année : 2021/2022

Résumé

- *Le but de ce mémoire consiste à analyser le degré de copolymérisation par RMN de deux copolymères.*

- *Dans le chapitre 1 nous allons voir par le biais de quelques exemples l'intérêt grandissant de la RMN de paillasse.*
- *Dans le chapitre 2 la détermination par RMN du rapport de monomères dans un copolymère obtenu à partir de deux monomères, à savoir l'acrylate d'isobornyle IBoa et l'acrylate de 2-ethylhéxyle 2-EHA.*

- *Cette étude est réalisée en utilisant la RMN compacte SpinSolve 60 qui est dotés d'uncertain nombred'applications.*

Abstract

- *The purpose of this thesis is to analyze the degree of copolymerization by NMR of two copolymers.*

- *In chapter we see through a few examples the growing interest of benchtopNMR.*

- *In chapter 2 the determination by NMR of the ratio of monomers in a copolymer obtained from two monomers, namely isobornyl acrylate IBoa and 2-ethylhexyl acrylate 2-EHA.*

- *This study is realise out using the SpinSolve 60 compact NMR which has a number of applications.*

ملخص

- الغرض من هذه الرسالة هو تحليل درجة البلمرة المشتركة بواسطة الرنين المغناطيسي النووي الثنين من البوليمرات المشتركة.

- في الفصل ألول سنرى من خالل بعض ألمثلة االهتمام المتزايد بالرنين المغناطيسي النووي. - في الفصل 2 ، سيتكون عملنا من تحديد نسبة المونومرات في بوليمر مشترك من مونومرين ، وهما إيزوبورنيل أكريليت إيبوا و 2-إيثيل هكسيل أكريالت 2-EHA.

سيتم إجراء هذه الدراسة باستخدام SpinSolve 60 NMR المضغوط الذي يحتوي على عدد من التطبيقات.

Remerciements

Mes sincères remerciements au directeur de laboratoires Professeur N.Braham Noureddin ,pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

Je tiens à remercier tout d'abord mon encadrant Professeur ZIANI CHERIF Chewki, pour sa patience, et surtout pour sa confiance, ses remarques et ses conseils, sa disponibilité et sa bienveillance.

Je voudrais également remercier les membres du jury, Monsieur le Professeur Kajima Mulengi entant que président de jury, Monsieur le Professeur Choukchou Braham Noureddin et Madame Docteur S.Benzerjeb pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques etcritiques.

Ainsi que le personnel et tous les doctorants du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

A tous mes enseignants qui m'ont initié aux valeurs authentiques et m'ont toujours encouragé à aller de l'avant.

Merci à vous tous

Sommaire

REMERCIEMENTS ..... **II**

SOMMAIRE ..... **III**

ABREVIATIONS ..... **V**

INTRODUCTION GENERALE **1**

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE **3**

1. INTRODUCTION *4*
2. TYPES DE RMN *5*
3. EXEMPLES D'APPLICATION DE LA RMN COMPACTE *6*
4. DETERMINATION DU POIDS MOLECULAIRE DES POLYMERES PAR ANALYSE DES GROUPES TERMINAUX *6*
5. DETERMINATION DE COEFFICIENTS DE SELF-DIFFUSION PAR RMN COMPACTE *9*

CHAPITRE 2 : RESULTATS ET DISCUSSIONS **11**

1. INTRODUCTION *12*
2. DIVERSES APPLICATIONS PROTON *12*
1D PROTON *12*
D PROTON+ *13*
3. COMPARAISON DES MODES AUTOMATIQUE ET MANUEL *15*
4. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE MODE MANUEL ET AUTOMATIQUE DANS L'INTEGRATION *17*
5. ETUDE COMPARATIVE EN VARIANT LES TEMPS D'ACQUISITION ET TEMPS DE REPETITION *19*
6. CONCLUSION *19*
7. ETUDE DU RAPPORT MONOMERIQUE *20*
Mélange de monomères IBOA ET 2-EHA à 50/50(m/m) *20*
Mélange de monomères IBOA ET 2-EHA à 70/30 (m/m) *22*
Mélange du copolymère IBOA ET 2-EHA à 50/50 (m/m) *23*
Mélange du copolymère IBOA ET 2-EHA à 70/30 (m/m) *23*
8. CONCLUSION *24*

CONCLUSION GENERAL ET PERSPECTIVES **26**

CHAPITRE 3 : PARTIEEXPERIMENTALE **28**

1. MATERIELS ET METHODES *29*
Résultats pour la N,N-dimethylacrylamide *32*
Résultats pour l'Acrylate de Benzyle *32*

REFERENCES **37**

Liste des Figures

FIGURE 1 : ELUCIDATION DE STRUCTURE ORGANIQUE PAR RMN 4
FIGURE 2 : ETUDE DE LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES PROTEINES 4
FIGURE 3 : APPLICATION AU DOMAINE MEDICAL 5
FIGURE 4 : EXEMPLES DES DEUX MODELES DE SPECTROMETRES RMN RETROUVES SUR LE MARCHE MONDIAL 5
FIGURE 5 : SPECTRE RMN REALISE AVEC UN SPINSOLVE 60 7
FIGURE 6: SPECTRES 1D 1H DE L'EXTREMITE POLY(E-CAPROLACTONE) FONCTIONNALISE AVEC UN GROUPE TOSYLE SUR CHAQUE EXTREMITE DE LA CHAINE (DP CALCULE DE 36, POIDS MOLECULAIRE DE 4104 G/MOL) ACQUIS SUR UN SPINSOLVE 60 MHZ. R1 DEPEND DE L'INITIATEUR BI FONCTIONNEL UTILISE POUR LA POLYMERISATION 9
FIGURE 7 : COMPARAISON DES DOSYS DU PS, PMMA ET LE COPOLYMERE PS-B-PMMA 10
FIGURE 8 :APPLICATION 1D PROTON DU LOGICIEL SPINSOLVE 12
FIGURE 9 : APPLICATION 1D PROTON+ DU LOGICIEL SPINSOLVE 13
FIGURE 10 : AUTRES PARAMETRES AYANT UN IMPACT SUR LA FIABILITE DES RESULTATS 14
FIGURE 11 16
FIGURE 12 : RMN H1 DU MELANGE AB ET DMA (1GTE PLUS 1 GTE) PAR 1D PROTON 16
FIGURE 13 : RMN H1 DU MELANGE AB ET DMA (1GTE PLUS 1 GTE) PAR 1D PROTON+ 17
FIGURE 14 : INTEGRATION DES SIGNAUX EN MODE AUTOMATIQUE 18
FIGURE 15 : INTEGRATION DES SIGNAUX EN MODE MANUEL 18
FIGURE 16 : STRUCTURE DE IBOA ET 2-EHA 20
FIGURE 17 : SPECTRE PROTON DU MELANGE 50/50 DE IBOA ET 2-EHA PAR 1D PROTON. 21
FIGURE 18 : SPECTRE PROTON DU MELANGE 70/30 DE IBOA ET 2-EHA PAR 1D PROTON. 22
FIGURE 19 : SPECTRE PROTON DU COPOLYMERE 50/50 DE IBOA ET 2-EHA PAR 1D PROTON. ... 23
FIGURE 20 : SPECTRE PROTON DU COPOLYMERE 70/30 DE IBOA ET 2-EHA PAR 1D PROTON. 24

Abréviations

DCM : *Dichloromethane*

DIPEA : *N, N-diisopropyléthylamine*

RMN : *Résonance Magnétique Nucléaire*

Rf : *Rapport frontal*

Rdt : *Rendement*

PEG : *Poly éthylène glycol*

DP : *Degré de Polymérisation*

PMMA : Poly(méthyle methacrylate)

DOSY : *Diffusion Ordered Spectroscopy*

PS : *Polystyréne*

IBOA : *acrylate d'isobornyle*

2-EHA : *2-ethylhexyle*

DMA : *N-N-dimethylacrylamide*

AB : *Acrylate de benzyle*

gte : *Goutte*

UV : *Ultra Violet*

Introduction générale

Les polymères occupent une place prépondérante dans notre vie quotidienne. On les retrouve dans divers produits (sacs en plastique, textiles, peintures, adhésif, etc, …) mais également dans des applications avancées comme le système de délivrance des médicaments. Il existe une forte affinité entre la structure moléculaire de ces polymères et leurs propriétés et fonctionnalités. Ainsi, la maitrise de certains paramètres au cours d'un processus de synthèse comme la composition moléculaire ou leurs poids est essentiel dans la conception réussie des matériaux optimisés pour des applications définies.

Pour le chimiste, d'habitude, les méthodes de choix pour l'analyse des polymères et des copolymères ainsi que la détection de traces sont les méthodes chromatographiques, couplées à des méthodes spectroscopiques telles que la spectrométrie infrarouge, spectrométrie RAMAN, chromatographie en phase gazeuse, et la spectrométrie de masse. La RMN s'est cependant imposée récemment comme un outil privilégié et puissant, qui a trouvé des applications diversifiées en chimie, biochimie, biologie ou médecine et qui permet en autres la détermination structurale d'un produit purifié afin d'obtenir des informations précieuses.

- *Le but de ce mémoire consiste à analyser le degré de copolymérisation par RMN de deux copolymères.*

- *Le principe consiste à analyser par RMN Spinsolve 60MHz les 2 monomères qui seront utilisés dans la copolymérisation, d'identifier les pics représentatifs de chacun de ces monomères, et ensuite d'analyser les spectres de ces copolymères synthétisés. Ceci nous permettrait en principe de déduire le pourcentage de chaque monomère dans le polymère par intégration.*

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

1. Introduction :

La spectroscopie RMN est une technique d'analyse principalement qualitative mais aussi quantitative des molécules organiques naturelles et synthétiques, allant de simples à très compliquées dans leur structure.

La Résonance Magnétique Nucléaire a été décrite pour la première fois en 1945 par Felix Blochde Stanford et Edward Purcell de Harvard.

Depuis, un intérêt considérable a été porté à cette méthode d'analyse, de sorte que les premiers instruments furent commercialisés en 1953 par Varian.

La spectrométrie RMN permet de réaliser plusieurs applications, à savoir :

1) *Elucidation des Structures Covalentes (Figure 1a)*
2) *Détermination de concentration*
3) *Détermination du pH*
4) *Détermination de liaisons Hydrogène*
5) *Etude du Paramagnétisme*
6) *Etude de la Diffusion moléculaire en solution*
7) *Etude de la Dynamique Moléculaire des Protéines y compris les mesures des vitesses d'échange et vitesses de rotation à diverses périodes de temps (nsec-heures)(Figure 1b)*
8) *Domaine médical, notamment l'IRM (Figure 1c).*

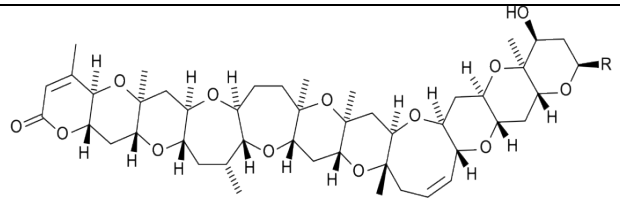


Figure 1a : élucidation de structure organique par RMN

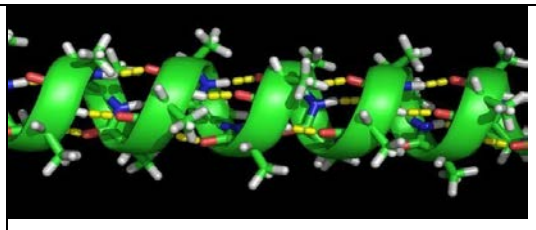


Figure 1b : Etude de la Dynamique Moléculaire des Protéines

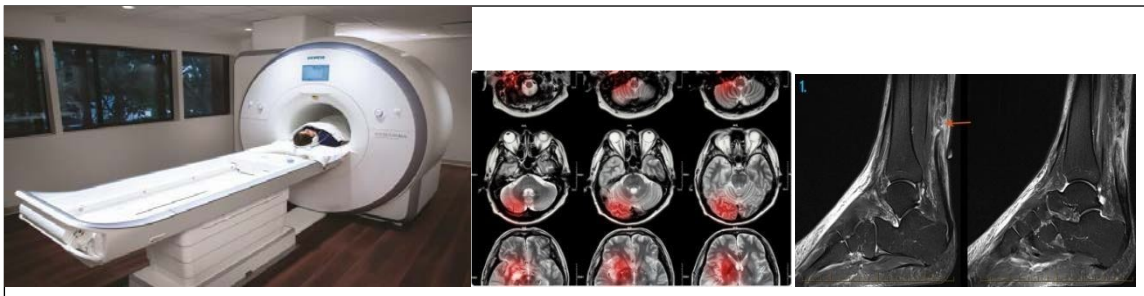


Figure 1c : ***Application au domaine médical***

2. Types de RMN :

Aujourd'hui, on peut classer les spectromètres RMN en deux catégories : le cryogéniques, à base de supraconductivité et qui utilisent entre autres l'hélium et l'azote liquide, et puis les non-cryogéniques, qui ne fonctionnent pas à base de supraconductivité et qui n'utilisent pas d'hélium ou d'azote liquide. Ce dernier type est couramment appelé RMN compacte ou de paillasse (Figure 2).

RMN Cryogénique BrukerAscend 600	*RMN Compacte MagritekSpinSolve 60*

Figure 2 : Exemples des deux modèles de spectromètres RMN retrouvés sur le marché mondial

La RMN cryogénique *qui est basée sur la supraconductivité et qui fait appel à un champ très fort ; on parle donc de RMN de : 200MHz, 300MHz, 400MHz, 500MHz, 600MHz, 700MHz, 950MHz, 1GHz.*

La RMN à champ élevé permet d'étudier de grandes biomolécules avec de nombreuses résonances à faible intensité. Des exemples sont les protéines, les peptides et les acides aminés. Ce type de RMN est caractérisé par un champ très homogène et stable.

La RMN non cryogénique *aussi appelée RMN compacte (ou RMN de paillasse)qui n'a rien à voir avec la supraconductivité. Ces spectromètres contiennent des aimants permanents donnant des montées à des fréquences RMN du proton comprises entre 40 et 90 MHz.*

Elle permet l'analyse de petites molécules, de molécules de complexité moyenne et de polymères synthétiques. Elle permet aussi de suivre des réactions en temps réels, d'étudier la diffusion moléculaire entre autres. De nouvelles applications sont quotidiennement publiées utilisant la RMN compacte [1].

Les spectromètres RMN de paillasse ne nécessitent pas l'utilisation de solvants deutérés, ce qui offre donc un choix plus large de solvants à faible coût et une économie financière importante.

Par ailleurs, ce type de RMN requiert un minimum de maintenance comparativement aux RMNs cryogéniques, et ne demande pas d'Hélium ou d'azote liquide pour son fonctionnement, ce qui rend les RMNs compactes très économes, d'où l'intérêt renaissant pource type d'appareils.

3. Exemples d'application de la RMN compacte

Dans ce qui suit, nous présenterons quelques exemples pour mieux comprendre l'intérêt grandissant de la RMN compacte.

4. Détermination du poids moléculaire des polymères par analyse des groupes terminaux:

Dans ce travail, Hélène Freichels et coll ont réalisé une série de polymères portant en bout de chaine un ou plusieurs groupes terminaux uniques [2].

Dans la première série, un PEG a été synthétisé portant en bout de chaine un groupe méthoxy (Figure 3).

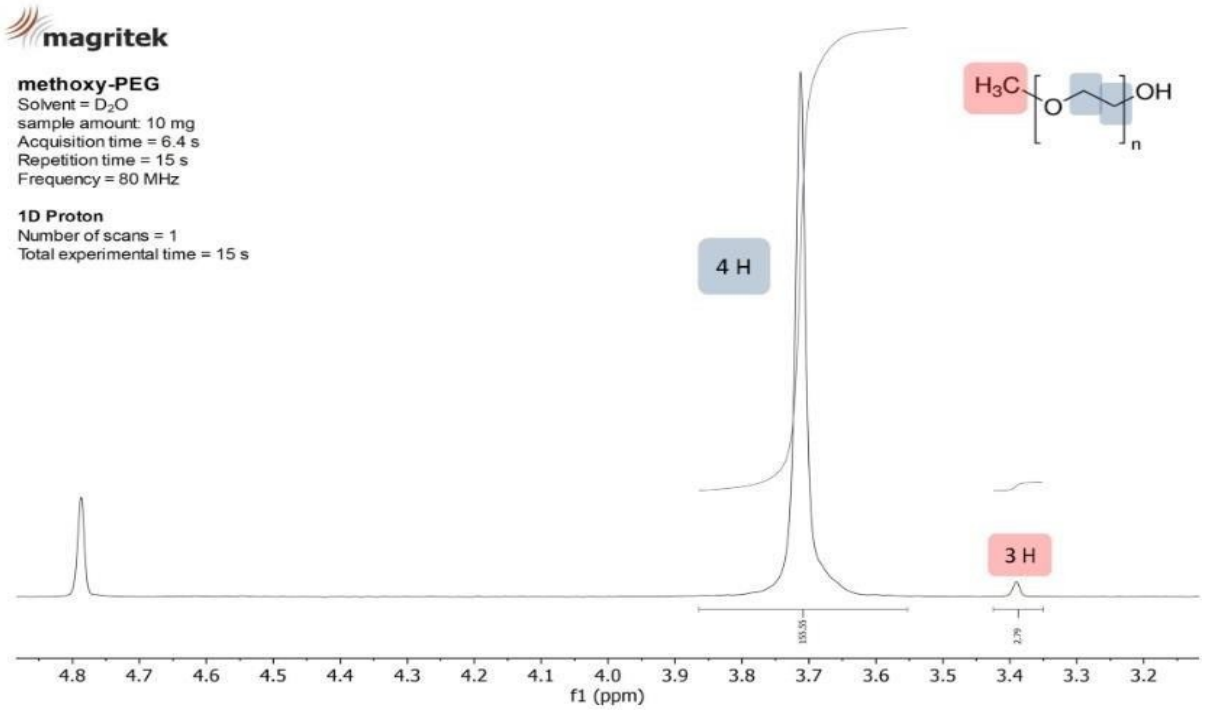


Figure 3 : spectre RMN réalisé avec un Spinsolve 60

Les auteurs ont sélectionné les signaux à 3.7 ppm (intégration 155.24H)et à 3.4 ppm (intégration 3H) du groupe terminal méthoxy pour déterminer la masse moléculaire de ce polymère. Ceci a été réalisé en utilisant la formule suivante, sachant que DP représente le Degré de Polymérisation :

$$DP = \frac{\textbf{Integration de l'unitée répétitive}}{\textbf{Nombre de protons de l'unitée répétitive}} \times \frac{\textbf{Nombre de protons du groupe terminal}}{\textbf{Integration du groupe final}}$$

$$DP = \frac{155.24}{4} \times \frac{3}{3} = 38.8$$

Poids Moléculaire

$$Mn = DP \times M\ unité\ repetitive$$

Dans le cas présent, la masse molaire du PEG est : 44g/mol, et donc :

Mn= $DP \times M\ unité\ repetitive = 38.8 \times 44 \frac{g}{mol} = 1707 \frac{g}{mol}$

Par application de ces formules, ils ont trouvé une masse de 1707 g/mol.

Dans la seconde série, un polymère poly ε-caprolactone représenté en Figure 4 a été synthétisé par le groupe de Freichels[2] avec la particularité représentée en la présence de deux groupes Tosyles dans ses extrémités. L'introduction de ces groupes fonctionnels a pour but la détermination du poids moléculaire ou la post-fonctionnalisation.

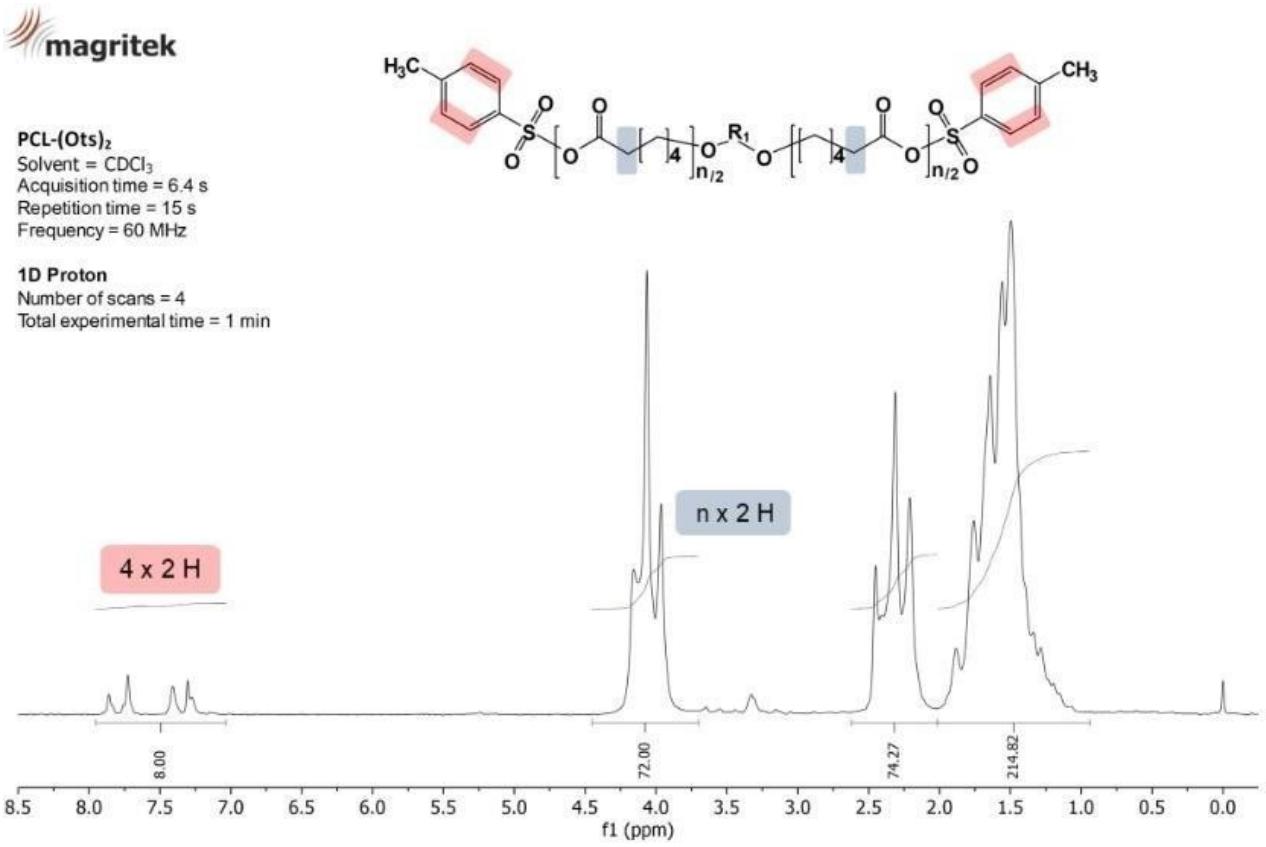


Figure 4: Spectres 1D 1H de l'extrémité poly(ε-caprolactone) fonctionnalisé avec un groupe tosyle sur chaque extrémité de la chaîne (DP calculé de 36, poids moléculaire de 4104 g/mol) acquis sur un Spinsolve 60 MHz. R1 dépend de l'initiateur bi fonctionnel utilisé pour la polymérisation.

$$M_n = \frac{72.00}{2} \text{ x } \frac{8}{8} \text{ x } 114.14 \frac{g}{mol} = 4104 \frac{g}{mol}$$

En utilisant les mêmes formules que précédemment, les auteurs ont déterminé le poids moléculaire comme étant 4104 g/mol.

5. Détermination de coefficients de self-diffusion par RMN compacte

Dans ce travail, le groupe de Freichelset coll [2] a présenté une étude comparative en utilisant une RMN compacte à 80 MHz afin de déterminer les coefficients de self-diffusion d'homopolymères et de copolymères. Ceci fait appel à la DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy).

Dans cette étude, les auteurs ont pris comme modèles le polystyrène PS et le poly(méthyl méthacrylate) PMMA, qui sont connus pour leur immiscibilité. Ce facteur important signifie que typiquement, les homopolymères devraient avoir une diffusion différente et donc leurs coefficients de diffusion seraient aussi différents.

Ainsi, la DOSY du copolymère PS-b-PMMA montre deux signaux qui ont pratiquement le même coefficient de diffusion, équivalent à 1.06 x 10^{-10} m^2 s^{-1} (Figure 5a), tandis que le mélange des deux homopolymères produits deux signaux bien différents en termes de coefficients de diffusion, à savoir D = 5.41 x 10^{-11} m^2 s^{-1} pour le PS et D = 3.28 x 10^{-10} m^2 s^{-1} pour le PMMA (Figure 5b).

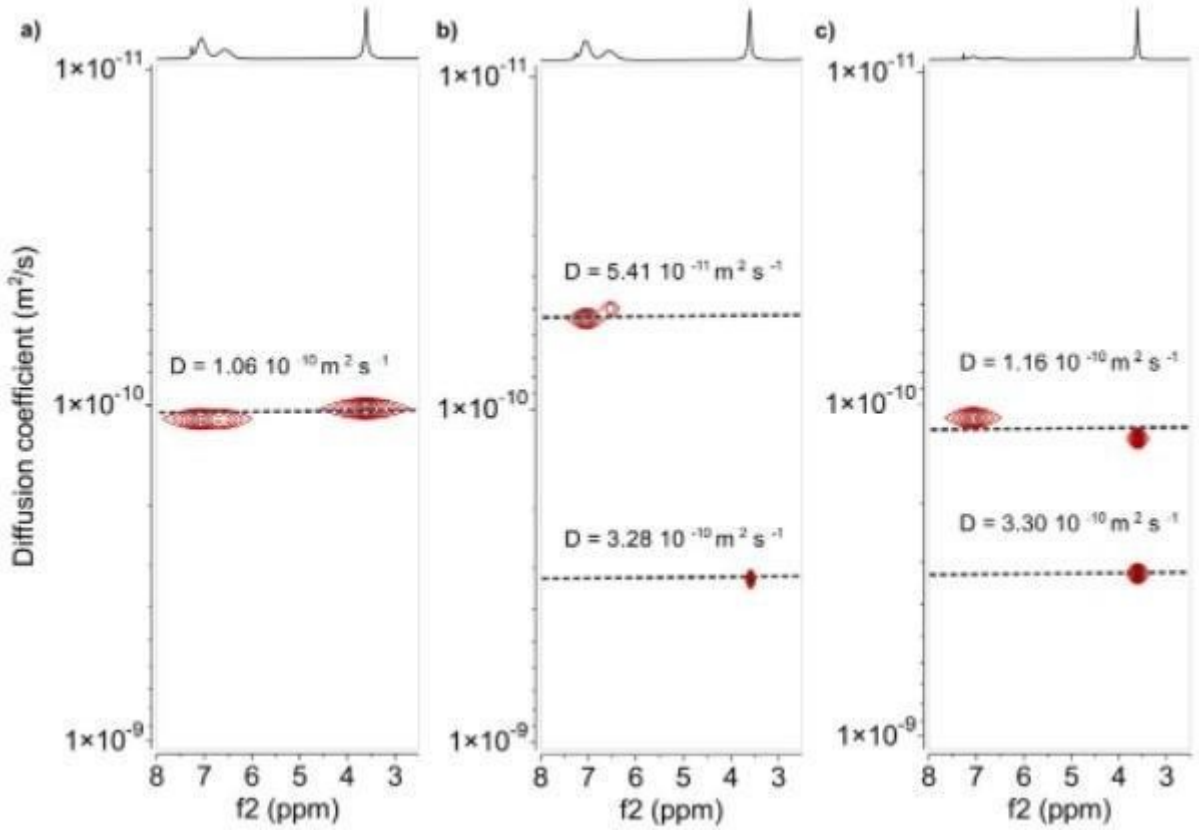


Figure 5 : Comparaison des DOSYs du PS, PMMA et le copolymère PS-b-PMMA.

Il est intéressant de noter que le mélange PS + PMMA + copolymère PS-b-PMMA produit trois signaux par DOSY, confirmant encore une fois si et quand il ya liaison covalenteentre deux homopolymères (Figure 5c).

La RMN compacte trouve aujourd'hui de plus en plus d'applications. On peut suivre des réactions par RMN [4], on peut réaliser de la RMN quantitative [5]. On peut l'utiliser dans la pétrochimie [6, 7], tout comme dans le domaine forensique [8], etc…

De notre coté, nous nous sommes intéressés dans ce travail à évaluer le rapport de monomères présents dans un copolymère, afin de déterminer le degré de copolymérisation. Ceci représentera notre prochain chapitre.

Chapitre 2 : RESULTATS ET DISCUSSION

1. INTRODUCTION

Comme mentionné plus haut, notre travail consiste en la détermination par RMN du rapport de monomères dans un copolymère obtenu à partir de deux monomères, à savoir l'acrylate d'isobornyle IBoa et l'acrylate de 2-ethylhéxyle 2-EHA.

Cette étude est réalisée en utilisant la RMN compacte SpinSolve 60 qui est dotés d'un certain nombre d'applications. Ceux qui concernent cette étude seront présentés dans ce qui suit.

2. Diverses applications PROTON

1D PROTON :

Cette application représente un mode automatique, utilisant une pulsation unique d'excitation de 90°.Il couvre une échelle de 46 à -37ppm, et donne un contrôle sur le temps uniquement, et donc sur le nombre de scans de facto **(Figure 8).**

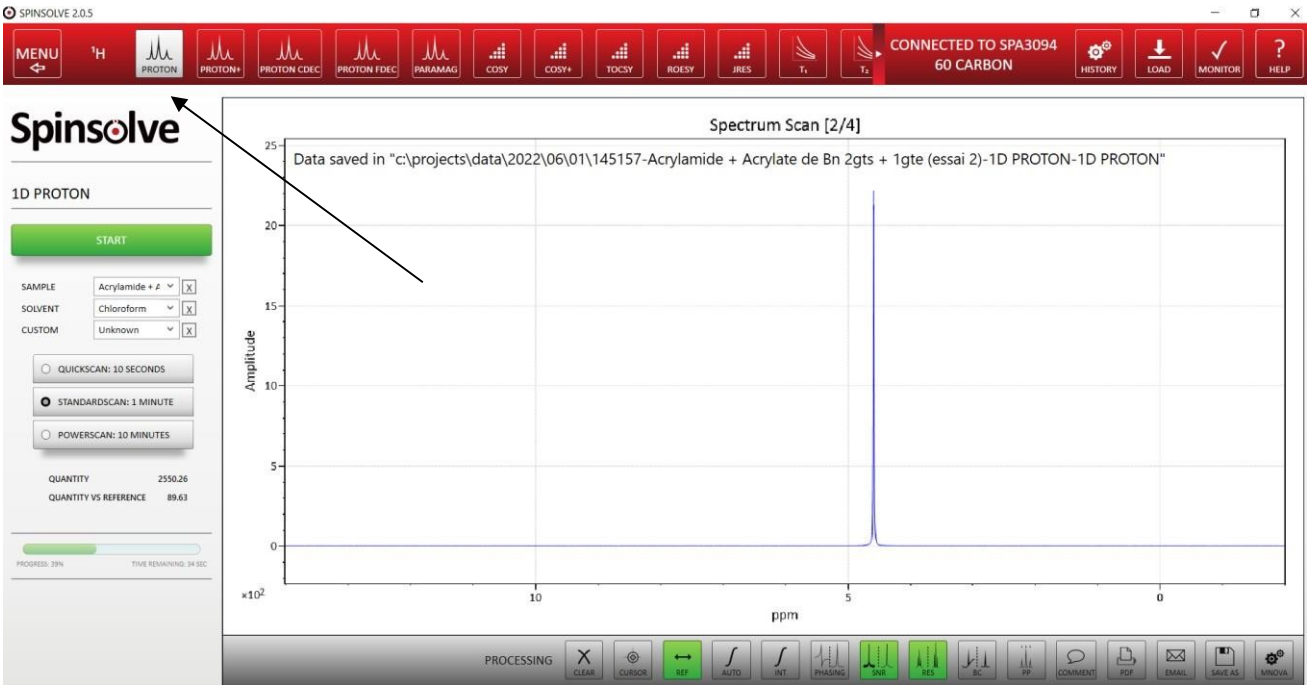


Figure 6 :Application 1D PROTON du logiciel Spinsolve.

D PROTON+ :

C'est un mode manuel **(figure 9)** *qui est similaire au 1D PROTON, mais qui donne le contrôle sur les paramètres suivants :*

- *Le temps d'acquisition*
- *Le nombre de scan*
- *Le temps de répétition*
- *L'angle de pulsation*

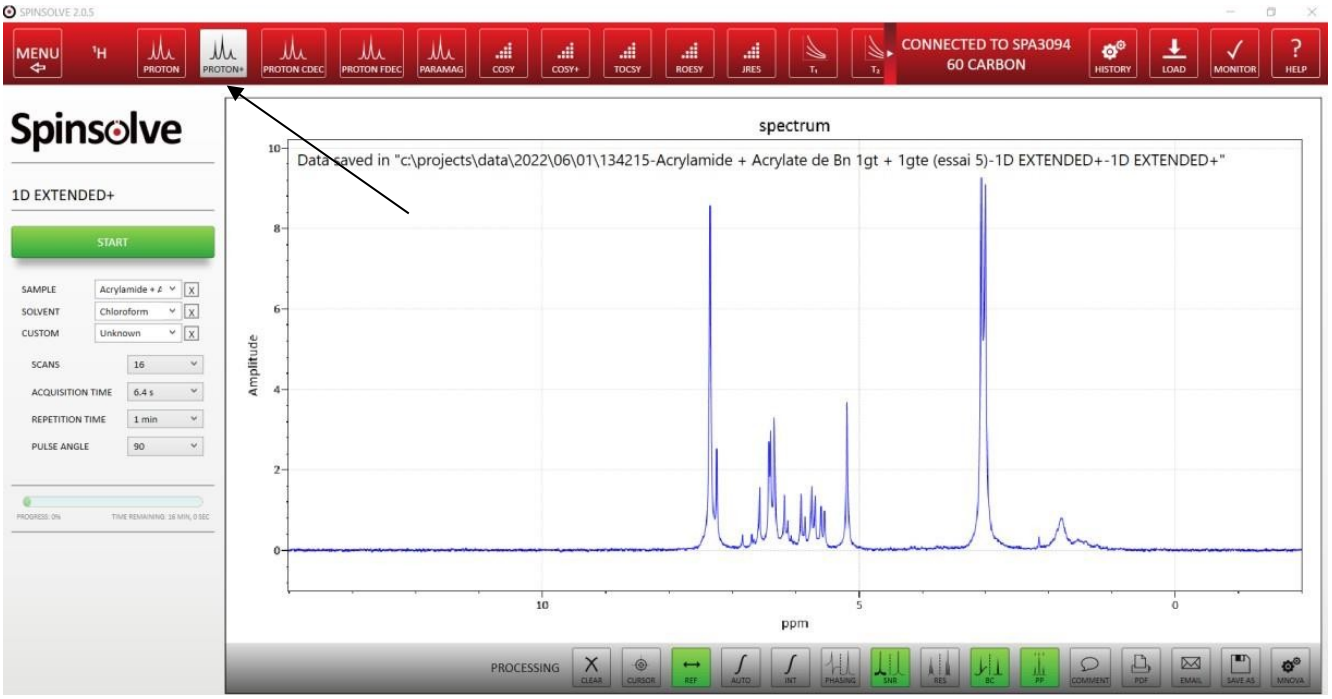


Figure 7 : Application 1D PROTON+ du logiciel Spinsolve

Clairement, ces deux applications existent car il est important de réaliser que parfois, pour obtenir un spectre appréciable, on doit avoir la possibilité de changer les paramètres, de calibrer l'appareil.

C'est pour cela que ces deux applications ont été mises à portée de l'utilisateur.

Par ailleurs il existe d'autres paramètres qui ont un impact sur la fiabilité des résultats et qu'on retrouve en **Figure 10** *à savoir :*

- *Température de l'aimant*
- *Température de la boite*
- *Température de la chambre*
- *Fréquence de verrouillage*
- *Contrôle du voltage de l'aimant*
- *Commande de tension Peltier.*

Ces paramètres ne seront pas discutés dans ce mémoire car elles concernent principalement les paramètres internes de l'appareil et son bon fonctionnement.

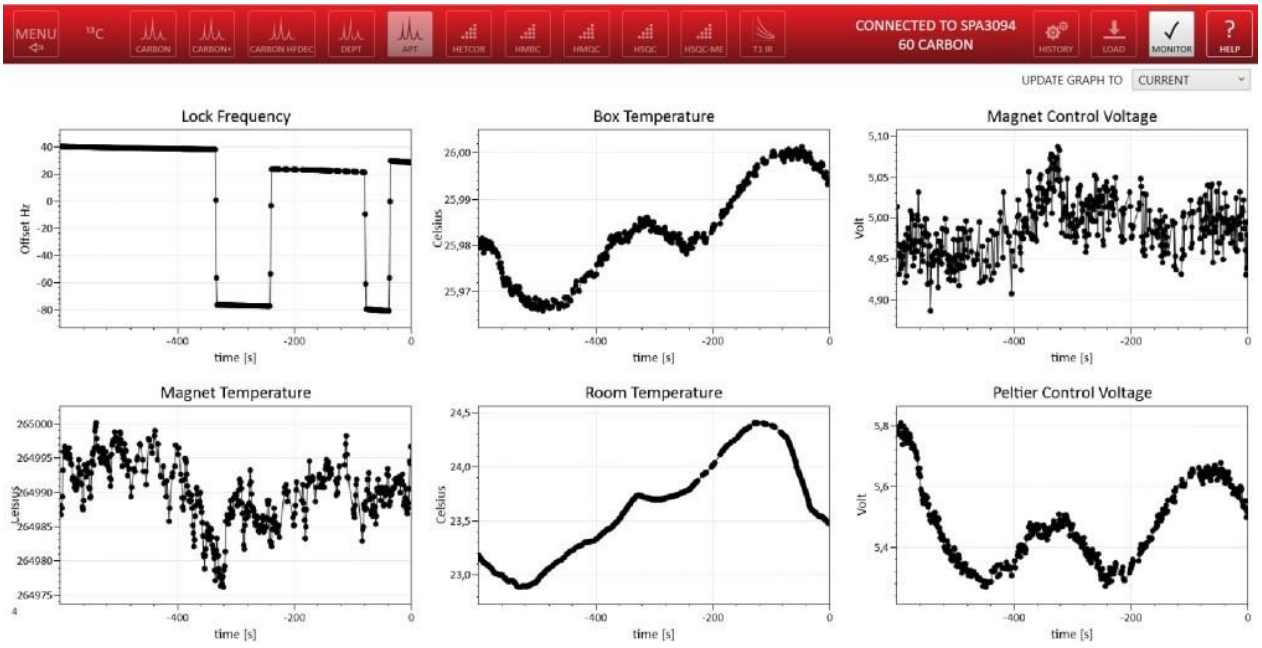


Figure 8 : Autres paramètres ayant un impact sur la fiabilité des résultats

3. COMPARAISON DES MODES AUTOMATIQUE ET MANUEL

Afin de pouvoir sélectionner la bonne application PROTON, nous avons décidé de les tester tous les deux et d'étudier l'impact de chacun sur les résultats.

Dans ce cadre, nous avons préparé une solution mélange de N-N-dimethylacrylamide DMA et d'acrylate de benzyle AB (1goutte/1goutte) dans le chloroforme deuteré.

Nous avons d'abord estimé le volume, puis la masse et finalement le nombre de moles dans une goutte de chacun des composés préalablement cités. Ainsi, on a trouvé que :

Pour la N,N-dimethylacrylamide **:**

- *Masse d'une goutte:0,00231g*
- *Volume d'une goutte: 0,0024ml (V = m/d)*
- *Nombre de moles :2,3302*10^{-5} mole (n = m/M)*

Résultats pour l'Acrylate de Benzyle **:**

- *Masse d'une goutte: 0,00246g*
- *Volume d'une goutte:0,00232 ml*
- *Nombre de moles : 1,3960*10^{-5} mole*
- *Ceci signifie que si l'on prend 1 goutte de chaque composé, on devrait avoir 2,3302*10^{-5} mole de DMA et 1,3960*10^{-5} mole de AB.*
- *Cela veut aussi dire qu'en terme de protons H1 et H2* **(Figure 11),** *on devrait avoir 2.79 pour H1 pour 13.98 pour H2. Ce rapport de 13.98/2.79 sera considéré commenotre référence théorique.*

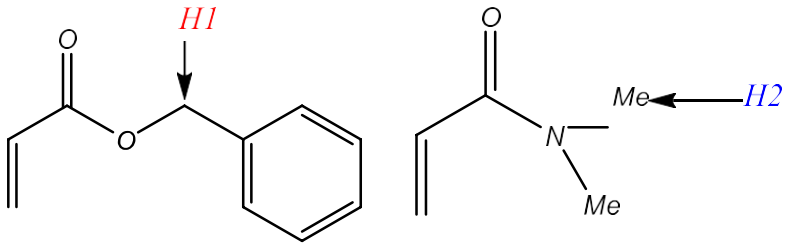


Figure 9

Ainsi, nous avons ensuite soumis cette solution à analyse en utilisant successivement l'application 1DPROTON puis l'application 1D PROTON+.

Les résultats sont présentés en **Figures 12 et 13.**

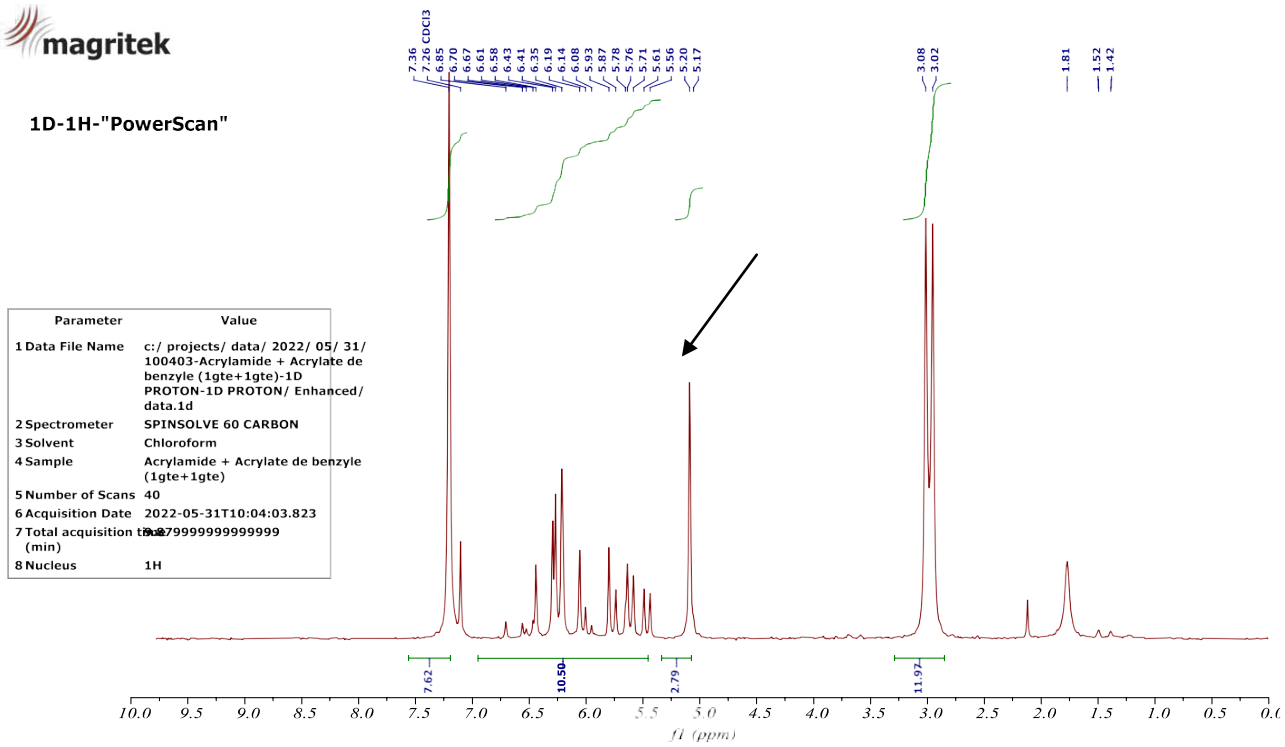


Figure 10 : RMN H1 du mélange AB et DMA (1gte plus 1 gte) par 1D PROTON.

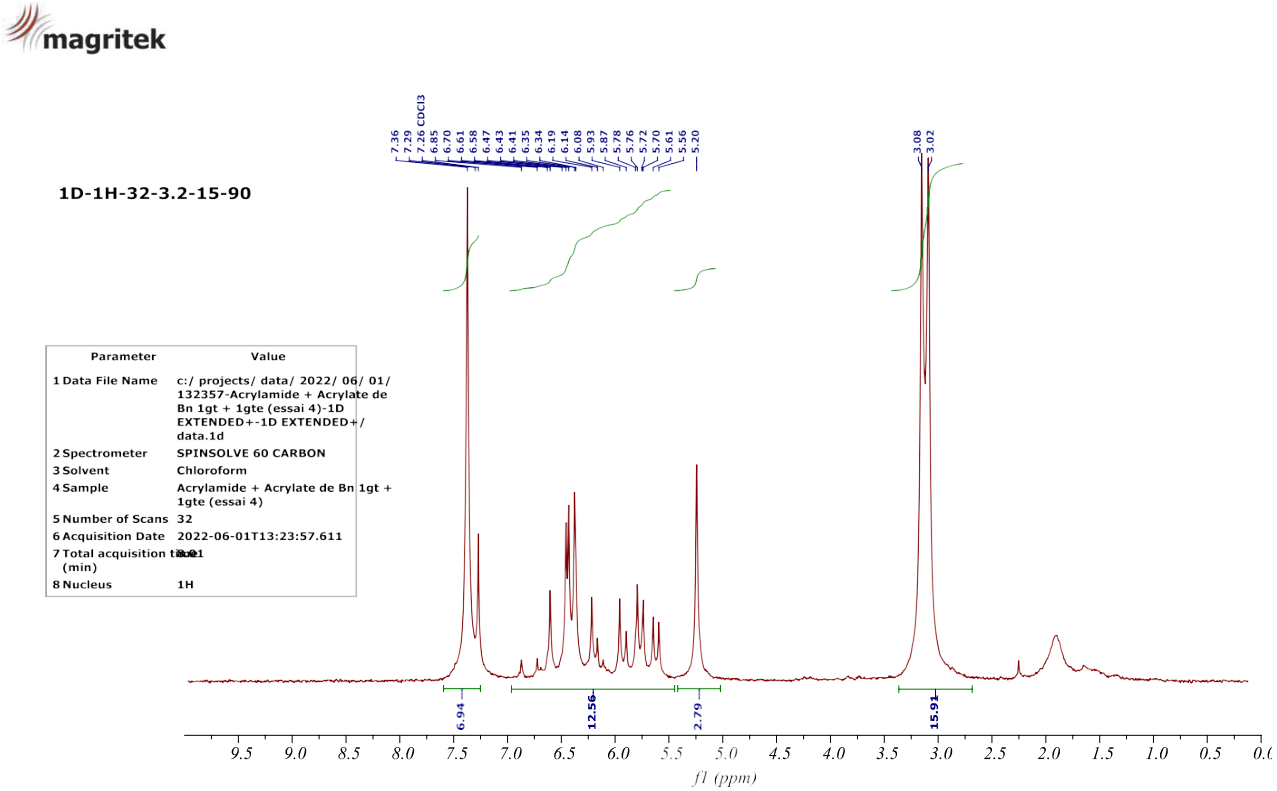


Figure 11 : RMN H1 du mélange AB et DMA (1gte plus 1 gte) par 1D PROTON+.

Comme l'on peut le voir sur les spectres, le rapport d'intégration de H2/H1 est de 11.97/2.79 en mode1D PROTON, représentant un léger écart par rapport au théorique.

En mode 1D PROTON+ cependant, le rapport est monté à 15.91/2.79.

On ne peut donc rien conclure quant au meilleur mode vu que l'écart par rapport au rapport théorique qui est de 2.79/13.98 est pratiquement le même, mais on peut déjà constater que les deux modes donnent des résultats différents. Comme on peut le constater sur les deux spectres, la surface du signal de H2 a augmenté considérablement en passant du mode 1D PROTON au mode 1D PROTON+.

4. ETUDE COMPARATIVE ENTRE LE MODE MANUEL ET AUTOMATIQUE DANSL'INTEGRATION :

Dans cette étude, nous allons étudier l'impact du mode automatique et manuel de l'intégration sur les résultats, car l'appareil nous permet de réaliser le traitement du spectre et en l'occurrence l'intégration des signaux soit en mode automatique, soit en mode manuel.

Les Figures 14 et 15 *représentent l'analyse du mélange de 1gte /1gte de AB et DMA dans le CDCl3, en réalisant l'intégration des signaux en mode automatique* **(Figures 14)** *puis en mode manuel* **(Figures 15).**

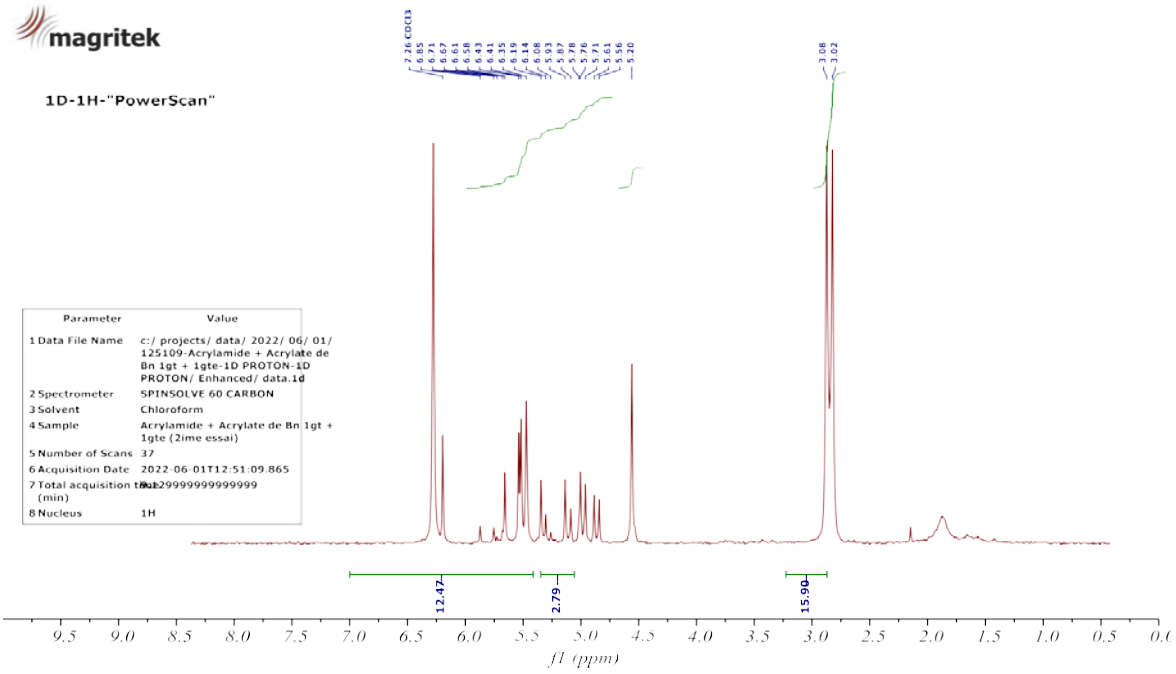


Figure 12 : intégration des signaux en mode automatique

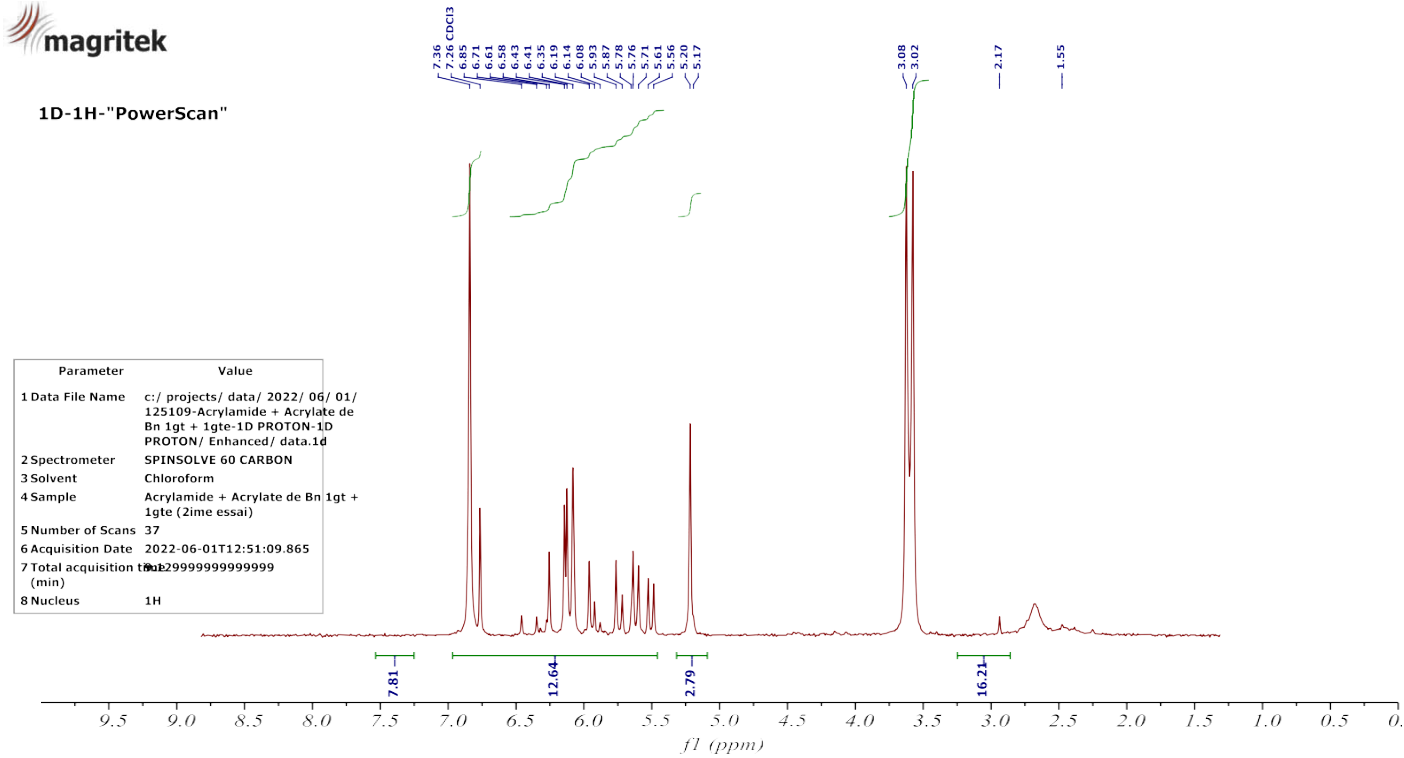


Figure 13 : intégration des signaux en mode Manuel

Comme l'on peut le constater, en passant du mode automatique au mode manuel, on passe d'un rapport de 15.90/2.79 à un rapport de 16.21/2.79.

Cette différence est considérable et souligne bien l'importance du bon choix du mode d'intégration.

***Conclusion** : Par comparaison au rapport théorique qui est de 13.98/2.79, on a opté pour l'intégration automatique qui montre un écart plus petit que l'intégration manuelle.*

5. ETUDE COMPARATIVE EN VARIANT LES TEMPS D'ACQUISITION ET TEMPS DEREPETITION :

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à voir l'impact du temps d'acquisition et temps de répétition sur les résultats. De ce fait, 3 essais ont été réalisés, en modifiant à chaque fois le temps d'acquisition et le temps de répétition **(Tableau 1).**

Paramètres	*Essai 3*	*Essai 4*	*Essai 5*
Temps d'acquisition	*6.4*	*3.2*	*0.8*
Temps de répétition	*1min*	*30s*	*7s*

Les spectres ne seront pas montrés ici par manque d'espace, mais les résultats obtenus sont les suivants :

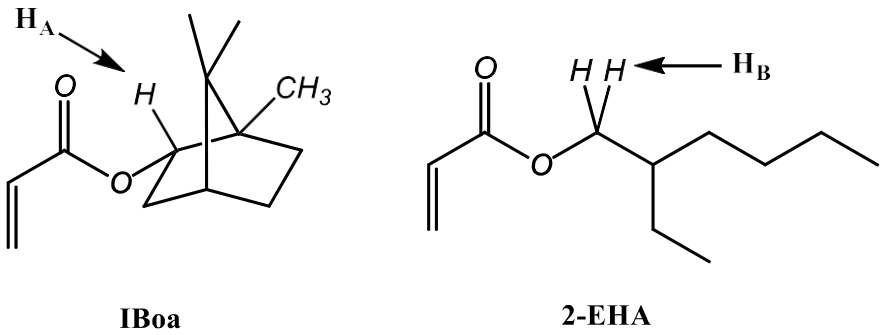
Essai	*Application*	*Rapport H1/H2*
1	*1D PROTON*	*2.79/11.97*
3	*1D PROTON +*	*2.79/15.61*
4	*1D PROTON +*	*2.79/15.91*
5	*1D PROTON +*	*2.79/16.35*

6. Conclusion :

Comme on peut le constater, plus les temps d'acquisition et de répétition diminuent, plus le rapport H1/H2 tend à des valeurs défavorables. De ce fait, notre choix portera soit sur l'utilisation de 1D PROTON, soit l'utilisation de 1D PROTON+ avec des temps d'acquisition et de répétition élevés. En tout état de cause, le mode d'intégration automatique sera utilisé pour la suite de nos expériences.

7. ETUDE DU RAPPORT MONOMERIQUE :

De même que précédemment, on convertit le rapport massique en rapport molaire et sur cette base on effectue une comparaison entre le rapport HA/HB théorique et la valeur obtenue après analyse par RMN **(Figure 16).**



IBoa **2-EHA**

Figure 14 : structure de IBoa et 2-EHA

Mélange de monomères IBOA ET 2-EHA à 50/50(m/m) :

Ce mélange de 50/50 en masse entre les deux composés veut dire que l'on a un rapport de 5.42/4.8(2-EHA/IBoa)en terme molaire, et donc un rapport molaire de 1.13. En termes de protons H_A et H_B, cela veut dire qu'on devrait avoir un rapport de 2.26(H_B) / 1(H_A).

L'analyse par RMN en utilisant l'application 1D PROTON nous fournit un rapport de 2.07/1, très proche de la valeur théorique **(Figure 17).** *Nous attribuons la différence à l'erreur experimentale.*

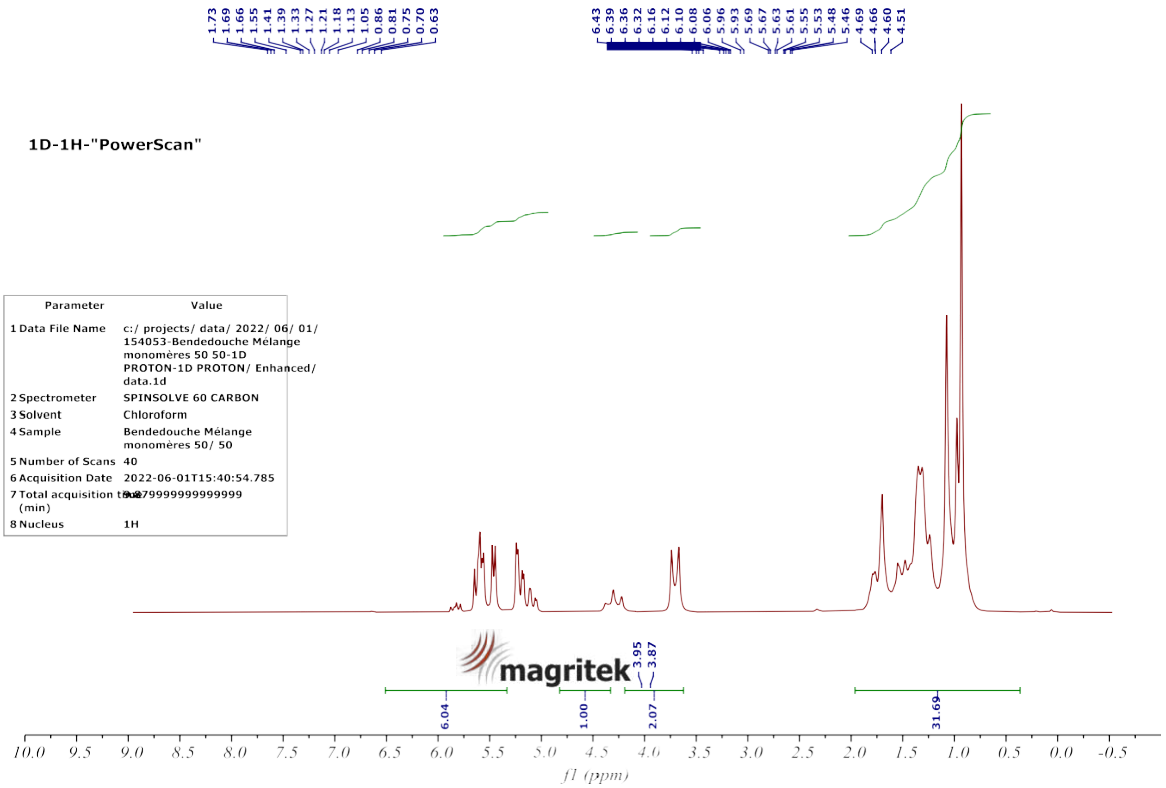


Figure 15 : Spectre proton du mélange 50/50 de IBoa et 2-EHA par 1D PROTON.

Mélange de monomères IBOA ET 2-EHA à 70/30 (m/m) :

*Dans ce cas, le rapport molaire devrait être de 1.62/3.36 = 0.482 (2-EHA/IBoa). En termes de protons, on devrait obtenir un rapport de (2*1.62)(HB)/ 1(HA) = 0.964.*

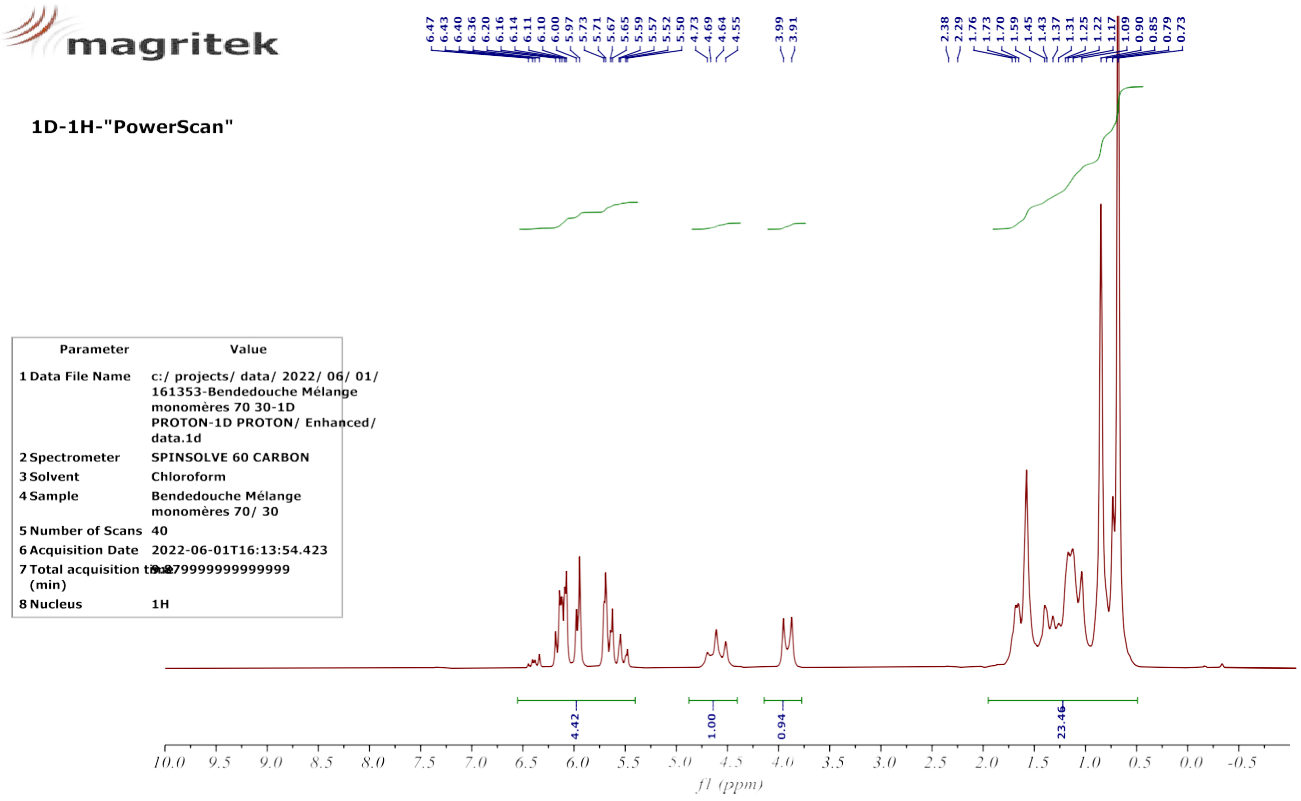


Figure 16 : Spectre proton du mélange 70/30 de IBoa et 2-EHA par 1D PROTON.

Le rapport observé par RMN est de 0.94/1 = 0.94, identique à la valeur théorique (Figure 16).Ceci montre bien la fiabilité de la méthode et la quantification.

Mélange du copolymère IBOA ET 2-EHA à 50/50 (m/m) :

Tout comme dans le cas du mélange de monomères 50/50, on devrait obtenir un rapport de protons de rapport de 2.26(H_B) / 1(H_A). Le spectre de ce copolymère, représenté en Figure 17, montre un rapport de protons de 2.12 H_B/1 H_A.

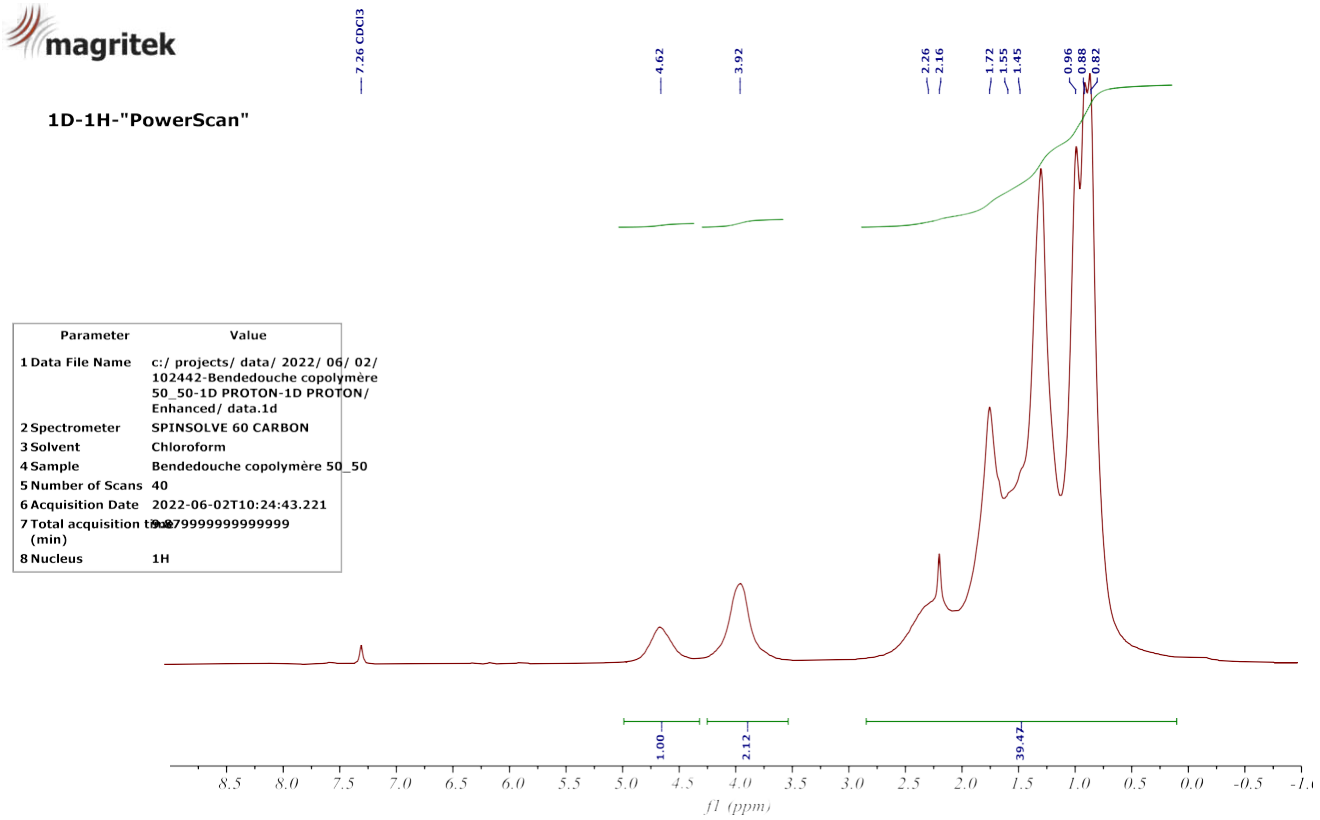


Figure 17 : Spectre proton du copolymère 50/50 de IBoa et 2-EHA par 1D PROTON.

Mélange du copolymère IBOA ET 2-EHA à 70/30 (m/m) :

Tout comme dans le cas du mélange de monomères 70/30, on devrait obtenir un rapport de protons de rapport de 0.964(H_B) / 1(H_A). Le spectre de ce copolymère, représenté en Figure 18, montre un rapport de protons de 0.98 H_B/1 H_A, encore une fois très proche de la valeur théorique.

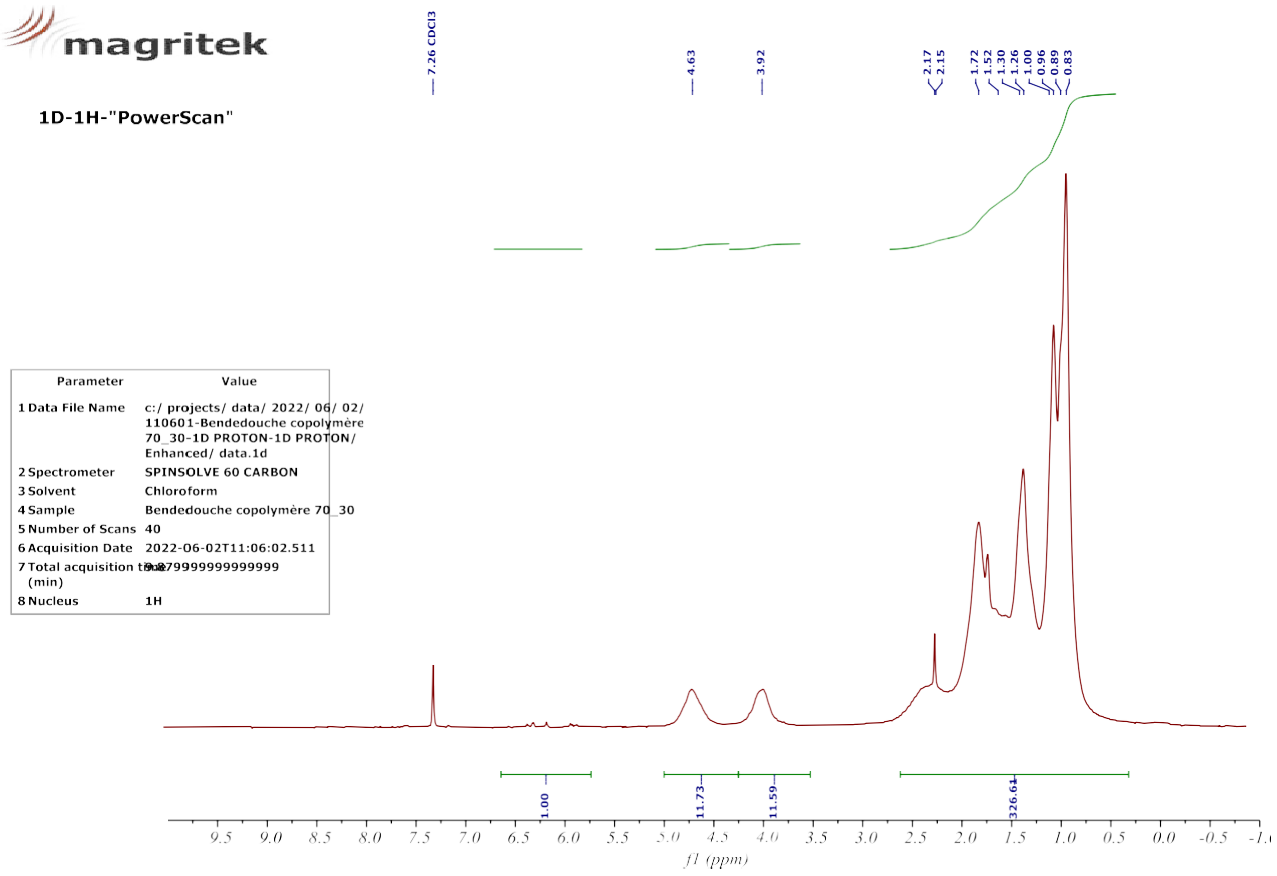


Figure 18 : Spectre proton du copolymère 70/30 de IBoa et 2-EHA par 1D PROTON.

8. Conclusion :

La comparaison des rapports de protons H1/H2 ou plus tard HA/HB ont montré clairement un rapprochement considérable entre les valeurs théoriques et celles obtenues expérimentalement par RMN, en utilisant l'application 1D PROTON. On peut donc conclure que la technique de RMN reste une méthode fiable pour la quantification de monomères dans un copolymère.

Une autre méthode décrite dans la littérature rapporte l'utilisation de la formule suivante pour déterminer le rapport monomérique dans le copolymère [2].

$$DP = \frac{\boldsymbol{Integration\ de\ l'unitée\ répétitive}}{\boldsymbol{Nombre\ de\ protons\ de\ l'unitée\ répétitive}} \times \frac{\boldsymbol{Nombre\ de\ protons\ du\ groupe\ terminal}}{\boldsymbol{Integration\ du\ groupe\ final}}$$

Nous jugeons cette autre méthode inadéquate dans notre cas car cette méthode repose la détermination du nombre total de H par intégration pour chaque monomère, chose qui nous est impossible car il y a chevauchement clair de signaux dans notre cas. Cette autre méthode a donc ses avantages, mais aussi ses inconvénients.

Conclusion Générale et Perspectives

Le domaine en développement des instruments RMN de paillasse compacts pour l'analyse chimique et biochimique, récemment connu une expansion rapide, tant en termes d'applications que de méthodologies avancées, Les applications vont désormais de la biomédecine à la recherche énergétique avancée et aux matériaux, Ce n'est qu'une question de temps, jusqu'à ce que des spectromètres RMN encore plus petits et moins chers puissent être fabriqués. Les composants électroniques ont déjà été réduits à la taille d'une puce mais pour être commercialement viable, le marché des spectromètres RMN bon marché doit être aussi grand que le marché de l'électronique grand public. L'un de ces marchés pourrait consister à collecter des empreintes métabiologiques d'urine à domicile par spectroscopie RMN au point de service pour suivre le fonctionnement et l'entretien du corps humain considéré comme un réacteur chimique qui convertit les aliments en énergie et en fonctions vitales et ainsi dépister des maladies à un stade précoce.

Potentiellement, les spectromètres RMN personnalisés pourraient devenir un outil de commodité personnelle pour faire passer la médecine curative à préventive

.

Chapitre 3 : PARTIE EXPERIMENTALE

1. Matériels et méthodes :

La chromatographie sur couche mince (CCM) a été réalisée sur plaques en aluminium de gel de silice 60F254 (Merck) (40-63 µm) avec révélateur pour UV (250nm).

Le Dichlorométhane a été distillé sur $CaSO_4$ anhydre et conservé sous Argon.

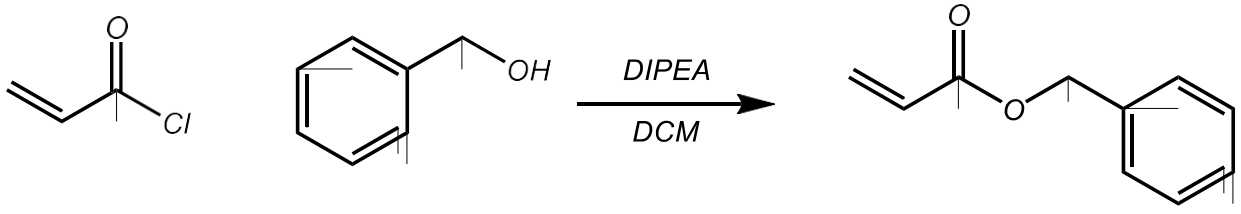
Les réactifs suivants ont été achetés de chez Sigma-Aldrich et ont été utilisés tels que : Chlorure d'Acryloyle, Alcool Benzylique, N,N-Diméthylacrylamide, Acrylate d'Isobornyle IBOA, Acrylate de 2- éthylhexyle (2-EHA).

Les polymères analysés ont été synthétisés au laboratoire des Macromolécules de l'Université de Tlemcen.

L'analyse RMN a été réalisée sur un spectroscope MagritekSpinSolve 60 Carbon, avec 90/10 D_2O /H_2O pris comme référence interne à 4,74ppm. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm, et les constantes de couplage sont données en Hz. Selon le cas, les spectres sont mesurés sous forme pure, sans solvant deutérié. Dans d'autres cas qui sont spécifiés, les spectres sont mesurés en utilisant le $CDCl_3$ comme solvant.

La mesure des masses et volumes de gouttes a été réalisée en utilisant des seringues jetables stériles de 0,5mL (KD-JECT®III) KD MEDICAL GMBH HOSPITAL PRODUCTS.

ACRYLATE DE BENZYLE:



Chlorure d'acryloyle Alcool Benzylique Acrylate de benzyle

Dans un ballon bicol muni d'un ballon baudruche rempli d'argon et refroidi à 0°C, on introduit à l'aide d'une seringue 1,3ml (0,0123mol) d'alcool benzylique, suivi de 5ml de DCM anhydre, 1,1ml de chlorure d'acryloyle (0,01353mol).Après 10 min, on ajoute 1,1ml de DIPEA goutte à goutte ; la réaction est agitée pendant 20min à 0 °C puis 30min à température ambiante. Cette solution est ensuite traitée en ajoutant 20ml d'une solution saturée en chlorure d'ammonium. On obtient une séparation en deux phases. La phase aqueuse est extraite 3 fois

avec 10ml de DCM. Les phases organiques combinées sont rassemblées, séchées sur MgSO4 puis concentrées sous agitateur rotatif pour obtenir à la fin une huile jaunâtre.

Aspect : huile jaunâtre

Formule brute : $C_{10}H_{10}O_2$

Masse molaire :162,18 g/mol

Densité :1,06

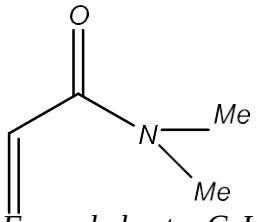
Rf : 0,86 (Hexane/AcOEt :90/10)

Rendement :88%

RMN H^1 *(CDCl3):*

δ(ppm) : 7,32 (s, 5H); 6,70-5,65 (m, 3H, ABX, J_{AB} *= 3.58Hz,* J_{AX} *=9.16Hz ,* J_{BX} *=16.45Hz); 5,16 (s, 2H).*

N,N-DIMETHYLACRYLAMIDE COMMERCIAL :

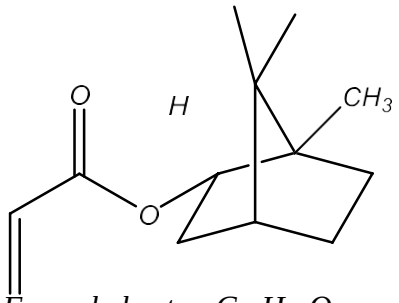


Formule brute : C_5H_9NO

Masse molaire : 99,13 g/mol
Densité:0,962.

RMN H^1 *(CDCl3) : δ (ppm) : 6,82-5,52 (m, 3H, ABX,* J_{AB} *= 3.36,* J_{AX} *=9.32 ,* J_{BX} *=16.61); 3,01 (d, 6H).*

ACRYLATE D'ISOBORNYLE IBOACOMMERCIAL :

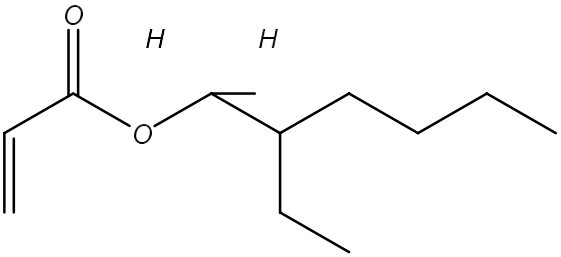


Formule brute : $C_{13}H_{20}O_2$
Masse molaire : 208.30 g/mol
Densité: 0.986

RMN H^1 (CDCl3):

δ(ppm) : 6.41-5.50 (m,3H,ABX, J_{AB} = 4.2Hz, J_{AX} =8.4Hz , J_{BX} =15.6Hz); 0.8(d,9H)

ACRYLATE DE 2-ETHYLHEXYLE (2-EHA)COMMERCIAL :



Formule brute : $C_{11}H_{20}O_2$

Masse molaire 184.279 g/mol

Densité :0.885

RMN H^1 (CDCl3):

δ(ppm) : 4.94-6.00 (m,3H,ABX, J_{AB} = 4.2Hz, J_{AX} =9Hz , J_{BX} =16.2Hz);3.5(d,2H)

DETERMINATION DE LA MASSE, VOLUME ET NOMBRE DE MOLES PAR GOUTTE

Dans cette partie nous avons decrit la procédure pour calculer le volume et la masse d'une goutte deN,N-Diméthylacrylamide commercial ainsi que l'acrylate de benzyle synthétisé et ceci afin de calculer le nombre de moles et connaitre le rapport entre ces derniers. Pour ce faire, nous avons procédé comme suit :

- *Un pilulier de 2mL est taré dans une balance analytique. On introduit ensuite de manière homogène et constante, à l'aide d'une seringue de 0,5ml, exactement 10 gouttes de N,N-dimethylacrylamide, sans toucher la paroi du pilulier. On note la*

masse indiquée.

- *Dans l'esprit de reproductibilité, l'expérience est réalisée deux fois.*

Résultats pour la N,N-dimethylacrylamide :

- *Masse du pilulier vide:2,7105g*
- *Masse du pilulier + 10gouttes:2,7336g*
- *Masse de 10 gouttes:0,0231g*
- *Masse d'une goutte:0,00231g*
- *Masse d'une goutte:0,0022g*
- *Volume d'une goutte: 0,0024ml (V = m/d)*
- *Nombre de moles :2.3302*10^{-5} mole (n = m/M)*

Résultats pour l'Acrylate de Benzyle :

La manipulation précédente est répétée avec l'Acrylate de benzyle.
Masse piluliervide:2,757g

Masse pilulier + 10gouttes :2,7793g

Masse de 10gouttes: 2,7793-2,7547=0,0246g

Masse d'une goutte: 0,00246g

Volume de 10 gouttes: V=0,0246/1,06=0,0232 ml

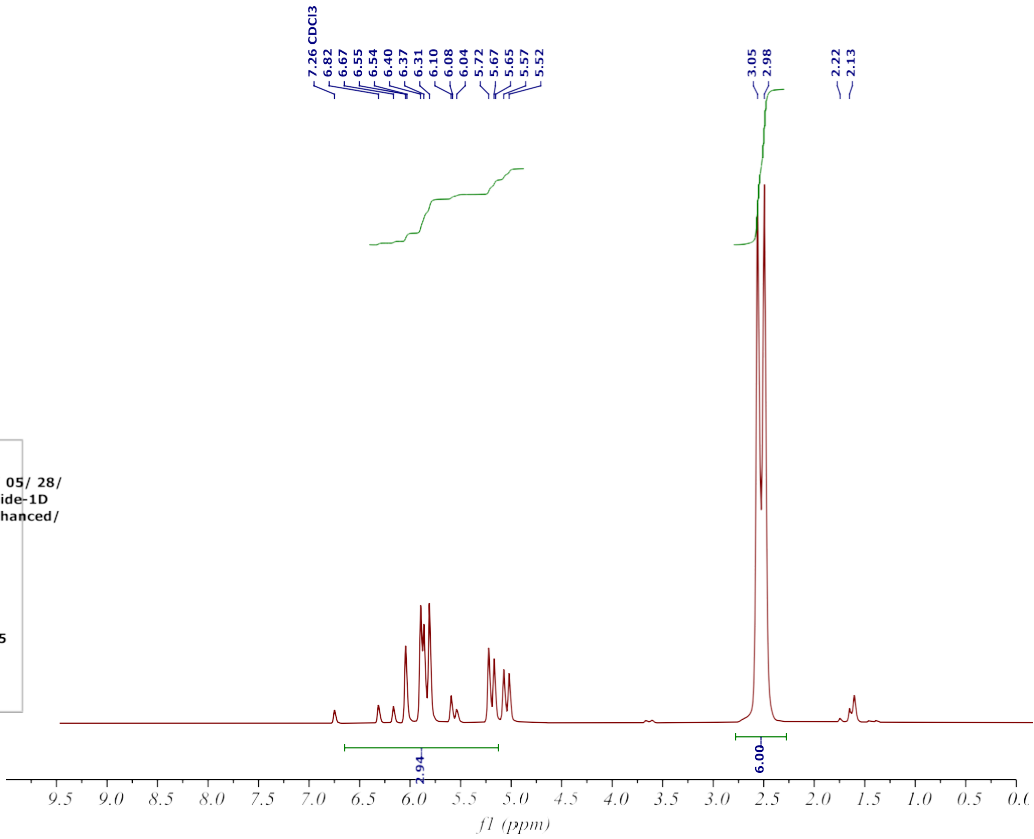
Volume d'une goutte d'Acylate de benzyle :0,00232 ml

*Nombre de moles : 0,00246/176,21=1,3960*10^{-5} mole*

Après avoir fait les calculs ci-dessus, on a procédé a un mélange d'une goutte deN,N-diméthylacrylamide avec une goutte d'acrylate de benzyle dans un pilulier qu'on complète jusqu'à 0,5mL de $CDCl_3$. Le mélange est analysé par RMN de paillasse afin de voir si les obtenus théoriquement s'accordent avec les résultats expérimentaux.

magritek

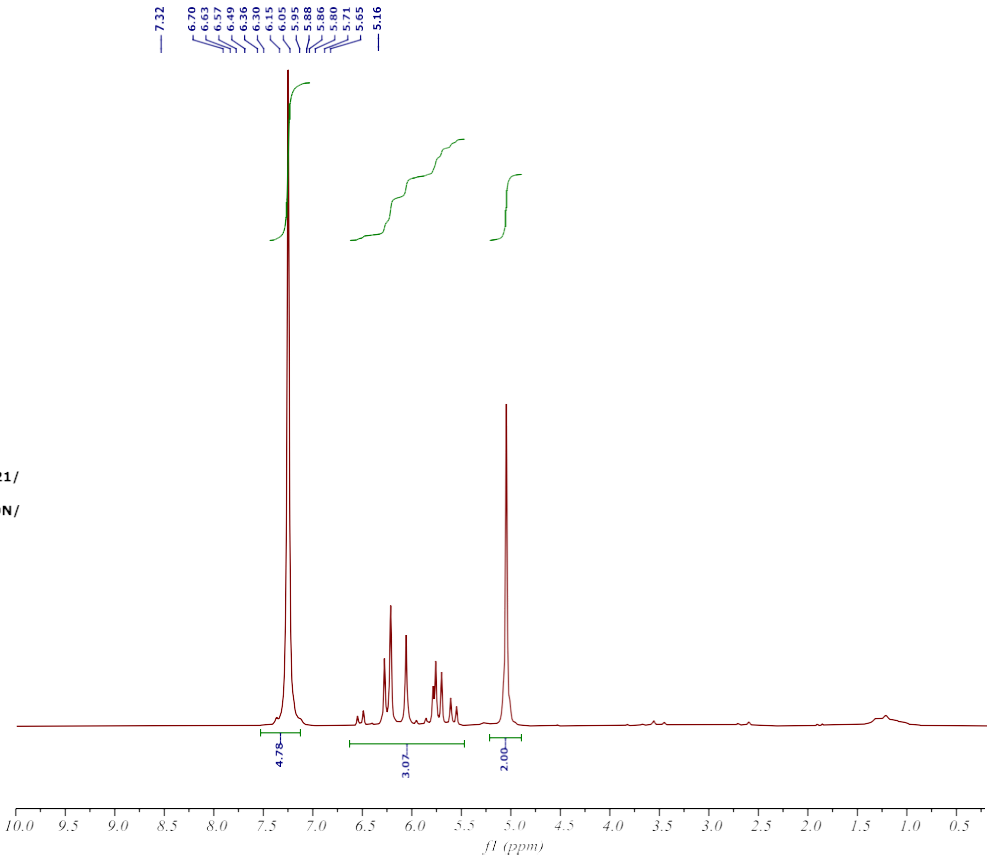
1D-1H-"PowerScan"



Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 05/ 28/ 125306-DiméthylAcrylamide-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	DiméthylAcrylamide
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2022-05-28T12:53:07.135
7 Total acquisition time (min)	9.279999999999999
8 Nucleus	1H

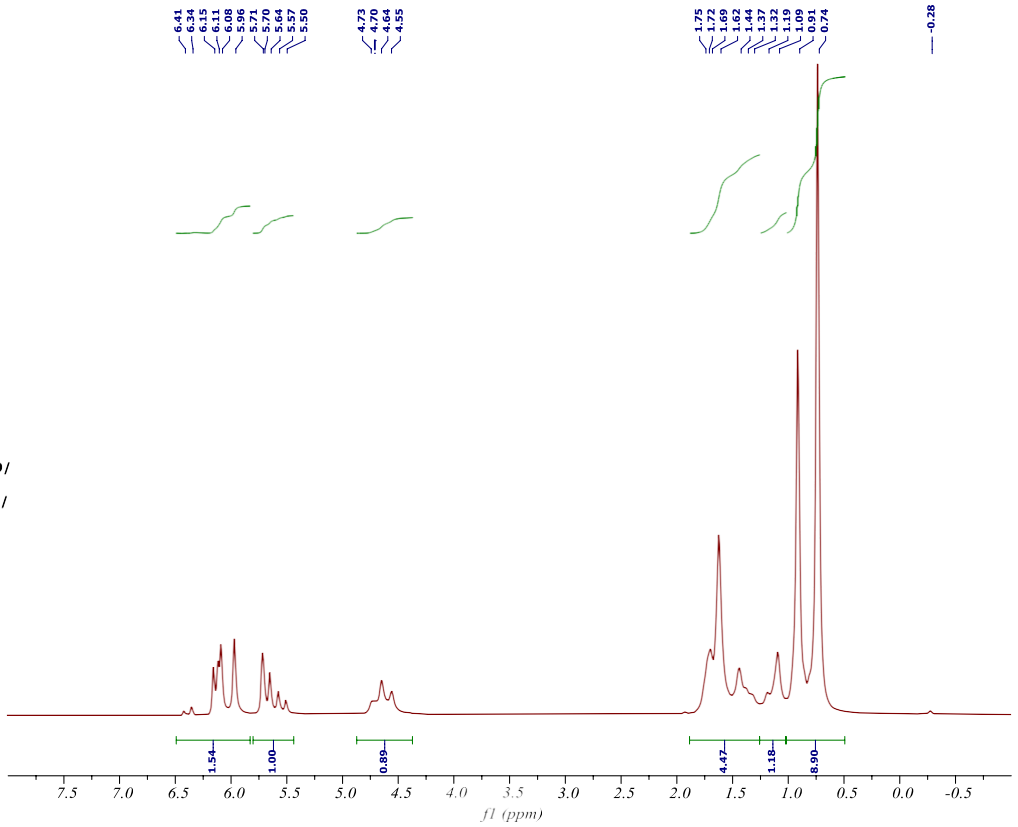
magritek

1D-1H-"PowerScan"



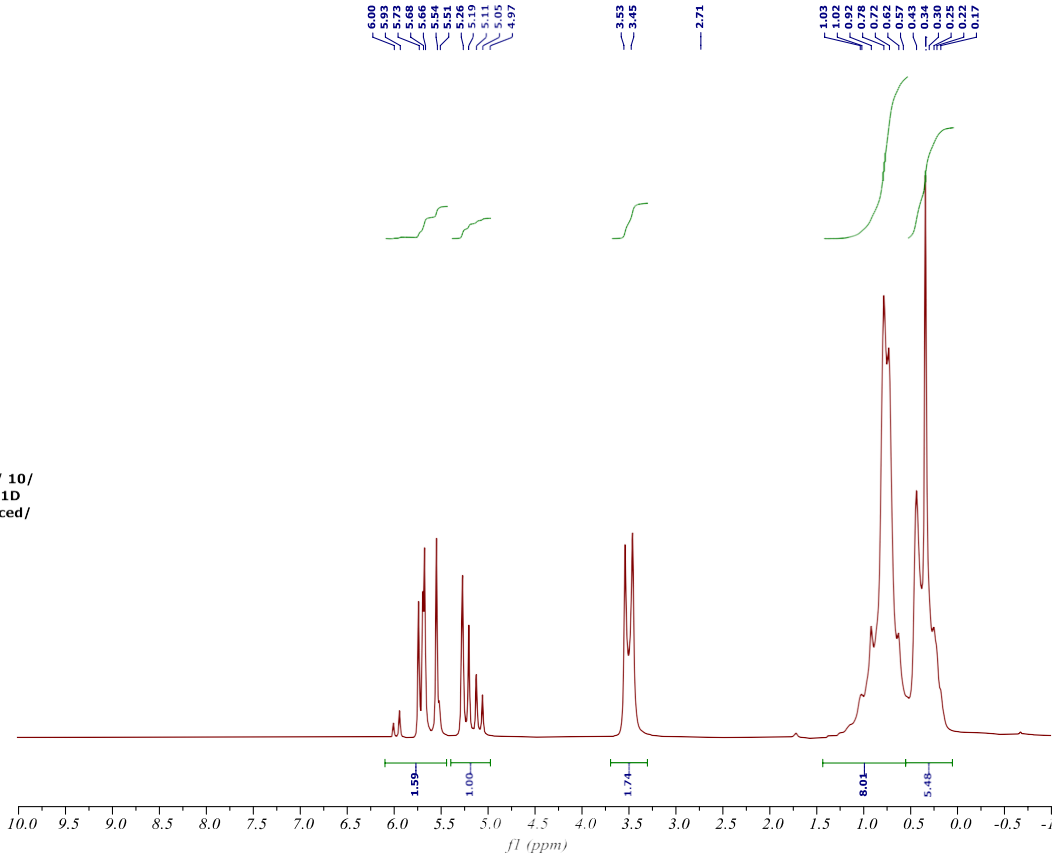
Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 05/ 21/ 122343-El-Hassar Acrylate de benzyle-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	El-Hassar Acrylate de benzyle
5 Number of Scans	28
6 Acquisition Date	2022-05-21T12:23:44.032
7 Total acquisition time (min)	6.28
8 Nucleus	1H

1D-1H-"PowerScan"

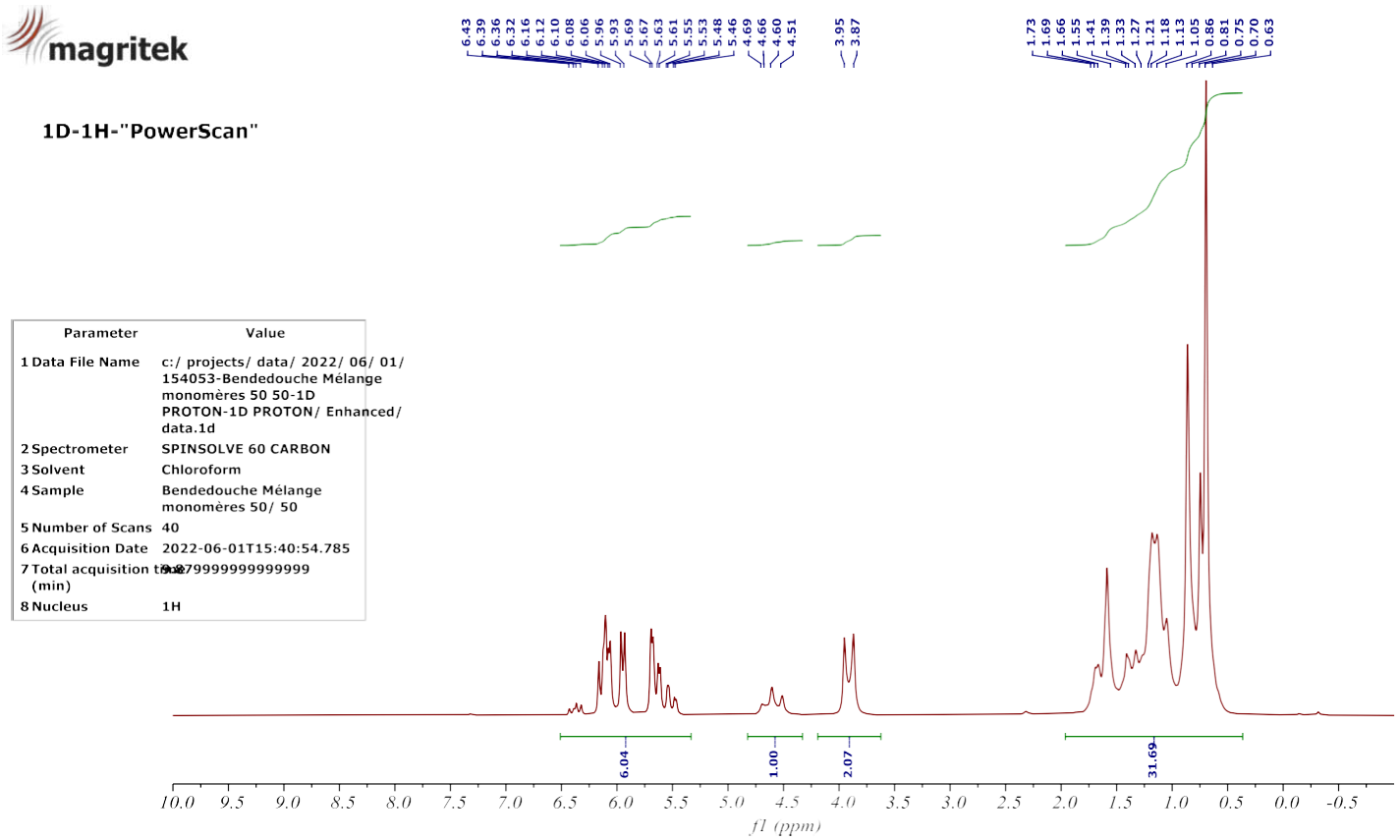


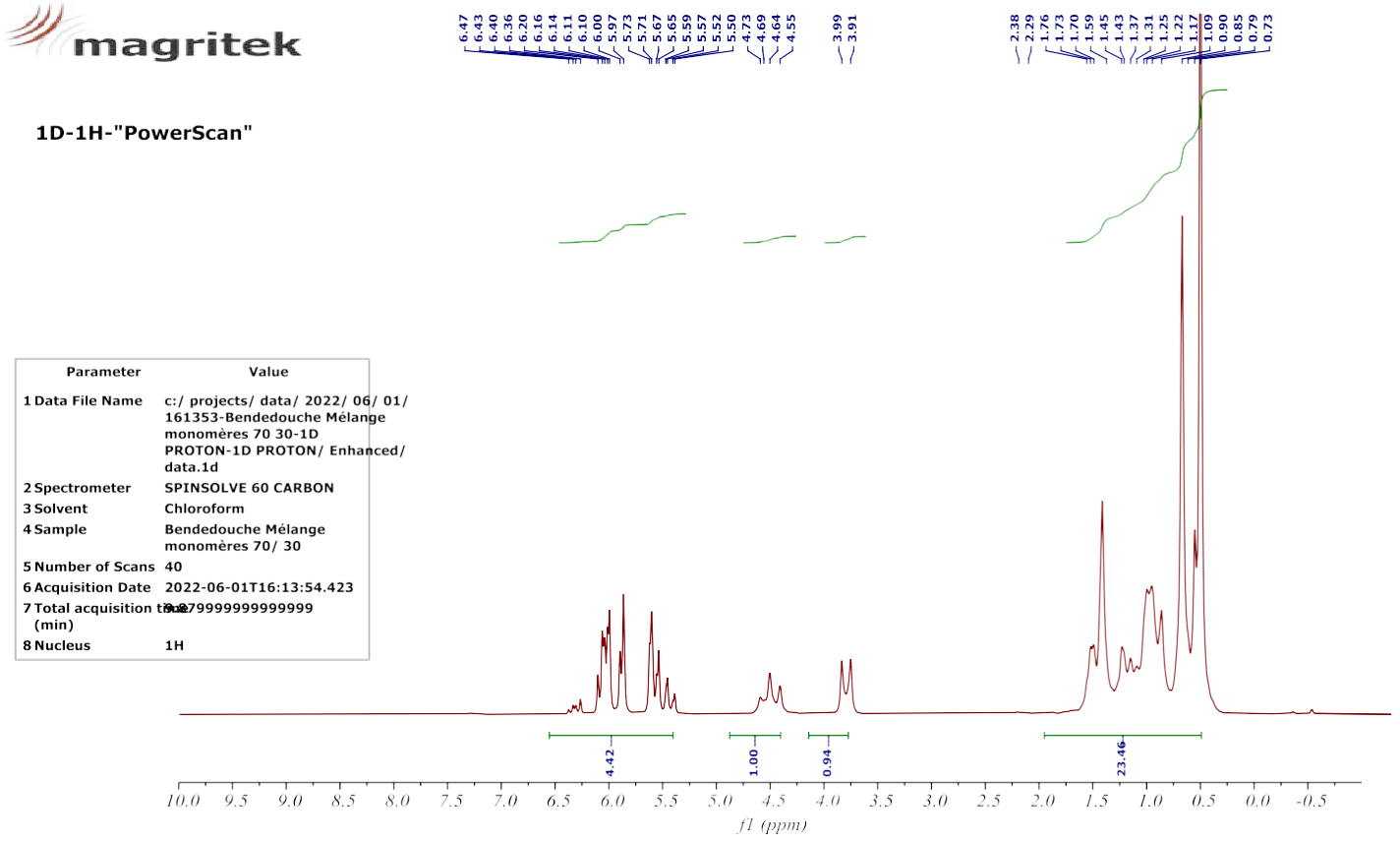
Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 04/ 09/ 131716-Bendedouche IBoa-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	None
4 Sample	Bendedouche IBoa
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2022-04-09T13:17:17.769
7 Total acquisition time (min)	9.279999999999999
8 Nucleus	1H

1D-1H-"PowerScan"



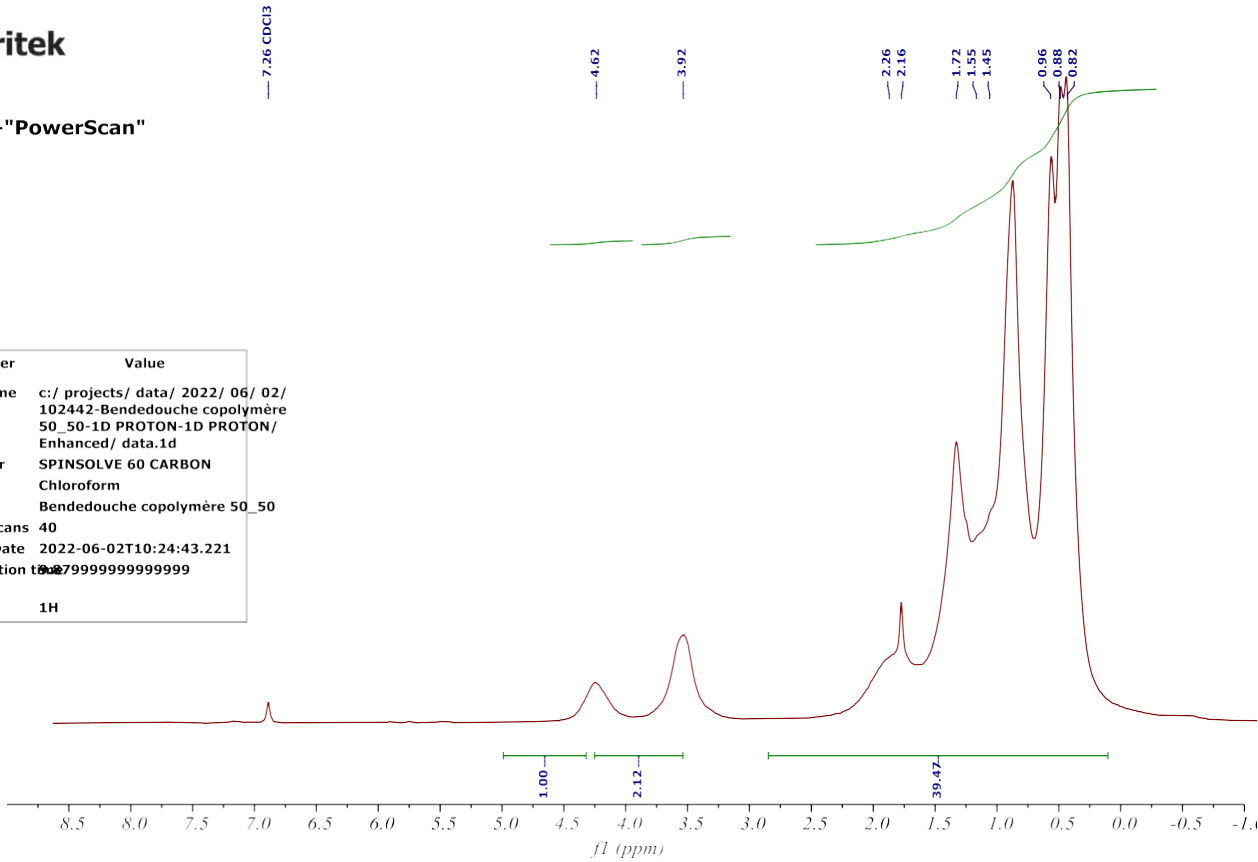
Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 05/ 10/ 114950-Bendedouche 2-EHA-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	None
4 Sample	Bendedouche 2-EHA
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2022-05-10T11:49:51.528
7 Total acquisition time (min)	9.279999999999999
8 Nucleus	1H


magritek
1D-1H-"PowerScan"
6.43 6.39 6.36 6.32 6.16 6.12 6.10 6.08 6.06 5.96 5.93 5.69 5.67 5.63 5.61 5.55 5.53 5.48 5.46 4.69 4.66 4.60 4.51 3.95 3.87
1.73 1.69 1.66 1.55 1.41 1.39 1.33 1.27 1.21 1.18 1.13 1.05 0.86 0.81 0.75 0.70 0.63
Parameter Value
1 Data File Name c:/ projects/ data/ 2022/ 06/ 01/ 154053-Bendedouche Mélange monomères 50 50-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent Chloroform
4 Sample Bendedouche Mélange monomères 50/ 50
5 Number of Scans 40
6 Acquisition Date 2022-06-01T15:40:54.785
7 Total acquisition time (min)
8 Nucleus 1H
6.04
1.00
2.07
31.69
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
f1 (ppm)


magritek
1D-1H-"PowerScan"
6.47 6.43 6.40 6.36 6.20 6.16 6.14 6.11 6.10 6.00 5.97 5.73 5.71 5.67 5.65 5.59 5.57 5.52 5.50 4.73 4.69 4.64 4.55 3.99 3.91
2.38 2.29 1.76 1.73 1.70 1.59 1.45 1.43 1.37 1.31 1.25 1.22 1.17 1.09 0.90 0.85 0.79 0.73
Parameter Value
1 Data File Name c:/ projects/ data/ 2022/ 06/ 01/ 161353-Bendedouche Mélange monomères 70 30-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent Chloroform
4 Sample Bendedouche Mélange monomères 70/ 30
5 Number of Scans 40
6 Acquisition Date 2022-06-01T16:13:54.423
7 Total acquisition time (min)
8 Nucleus 1H
4.42
1.00
0.94
23.46
10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
f1 (ppm)

magritek

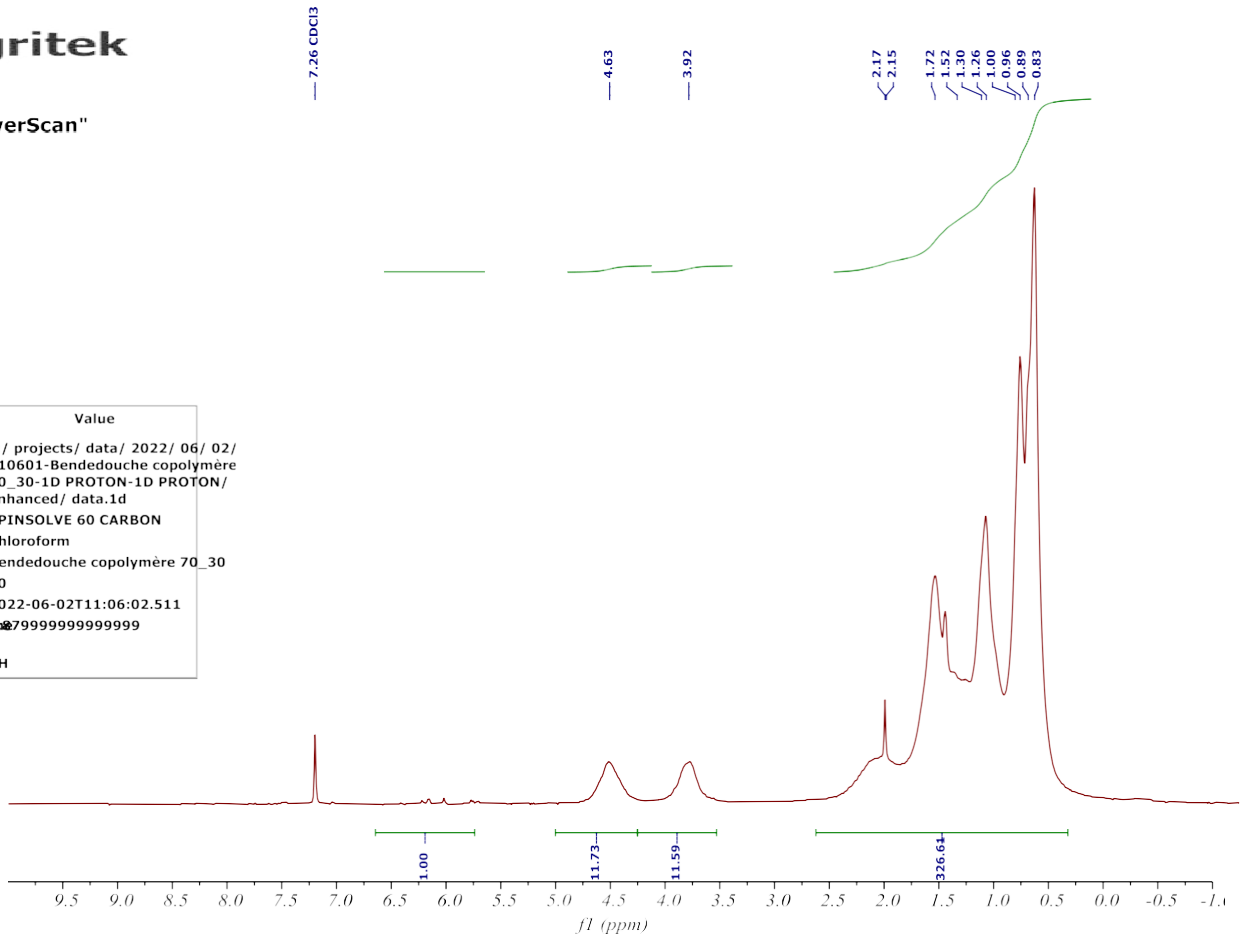
1D-1H-"PowerScan"



Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 06/ 02/ 102442-Bendedouche copolymère 50_50-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	Bendedouche copolymère 50_50
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2022-06-02T10:24:43.221
7 Total acquisition time (min)	9.879999999999999
8 Nucleus	1H

magritek

1D-1H-"PowerScan"



Parameter	Value
1 Data File Name	c:/ projects/ data/ 2022/ 06/ 02/ 110601-Bendedouche copolymère 70_30-1D PROTON-1D PROTON/ Enhanced/ data.1d
2 Spectrometer	SPINSOLVE 60 CARBON
3 Solvent	Chloroform
4 Sample	Bendedouche copolymère 70_30
5 Number of Scans	40
6 Acquisition Date	2022-06-02T11:06:02.511
7 Total acquisition time (min)	9.879999999999999
8 Nucleus	1H

REFERENCES

[1] site www.magritek.com/applications/. Consulté en dernier lieu le 10/06/2022.

[2] https://magritek.com/2020/10/30/determination-of-the-molecular-weight-of-polymers-by-end- group-analysis/. Affiché par Mauricio le 30 Octobre 2020. Consulté en dernier lieu le 12/06/2022.

[3] Rönnols, Jerk, Danieli, Ernesto, Freichels, Hélène and Aldaeus, Fredrik. "Lignin analysis with benchtopNMR spectroscopy" Holzforschung, vol. 74, no. 2, 2020, pp. 226-231. https://doi.org/10.1515/hf-2018-0282.

[4] Simon Kern, Klas Meyer, Svetlana Guhl, Patrick Gräßer, Andrea Paul, Rudibert King, MichaelMaiwald, Analytical and Bioanalytical Chemistry, (2018) DOI: 10.1007/s00216-018-1020-z.

[5] Simmler, C., Napolitano, J. G., McAlpine, J. B., Chen, S. N., & Pauli, G. F. (2014). Universal quantitative NMR analysis of complex natural samples. Current opinion in biotechnology, 25, 51–59. https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.08.004.

[6] https://magritek.com/wp-content/uploads/2020/08/App-Note-Hydrogen-content.pdf. Consulté endernier lieu le 10/06/2022.

[7] Imane Boumedine. Evaluation d'Aromatiques dans l'Essence et Diesel de Naftal. Potentiel d'exploitation. Thèse de master, Juin 2022. Université Abou-BekrBelkaid de Tlemcen.

[8] Ben Bogun, Sarah Moore. 1H and 31P benchtop NMR of liquids and solids used in and/or produced during the manufacture of methamphetamine by the HI reduction of pseudoephedrine/ephedrine. Forensic Science International, 2017, 278, Pages 68-77.https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2017.06.026.