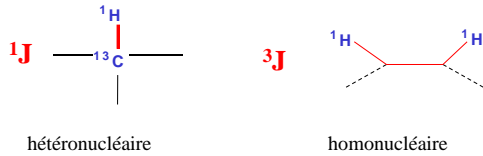


## Structures fines : le couplage scalaire (1)

- Les niveaux d'énergie d'un noyau peuvent être affectés par l'état de spin d'un noyau voisin. Deux noyaux dans cette situation sont **couplés**. Ce couplage est "transporté" par les électrons de liaisons.



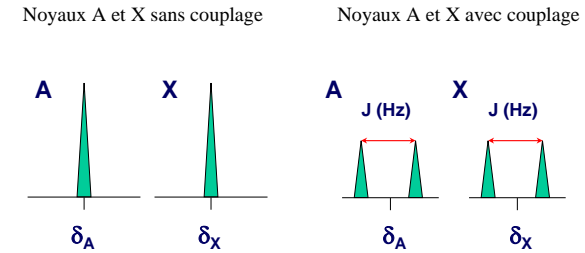
- $nJ$  est la constante de couplage ( $n=1,2,3,4,5$ )
- Elle s'exprime en Hertz
- Indépendante de  $B_0$

C3/MAAP

1

## Structures fines : le couplage scalaire (2)

- Modification de l'aspect des spectres: pour un noyau, plusieurs pics (éclatement)



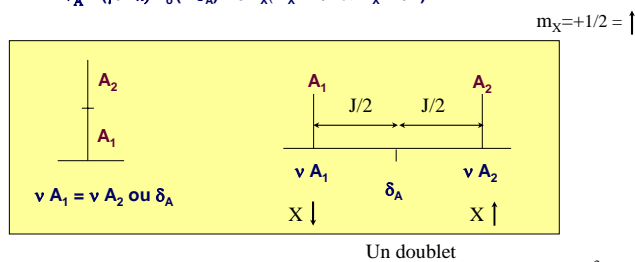
- L'amplitude totale (concentration de noyaux) est conservée

C3/MAAP

2

## Niveau d'énergie et fréquences dans les systèmes couplés

- Considérons un noyau A (spin  $I_A$ ) couplé à un noyau X (spin  $I_X=1/2$ )
- niveaux du système AX
  - $E_{(A)} = (\gamma / 2\pi) h B_0 m_A (1-\sigma_A)$ ,  $E_{(X)} = (\gamma / 2\pi) h B_0 m_X (1-\sigma_X)$
  - $E = h J m_X m_A$
- fréquences de résonance de A en présence de couplage avec X
  - $\nu_A = (\gamma / 2\pi) B_0 (1-\sigma_A) + J m_X (m_X=+1/2 \text{ et } m_X=-1/2)$

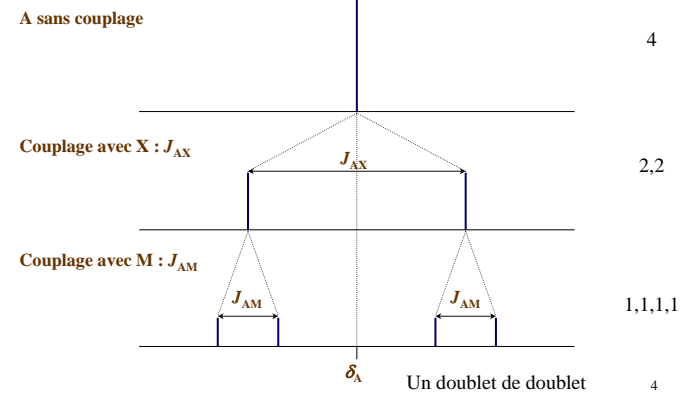


C3/MAAP

3

## Formes des multiplets (1)

A couplé à deux noyaux équivalents et différents M et X de spin  $I=1/2$  (AMX)

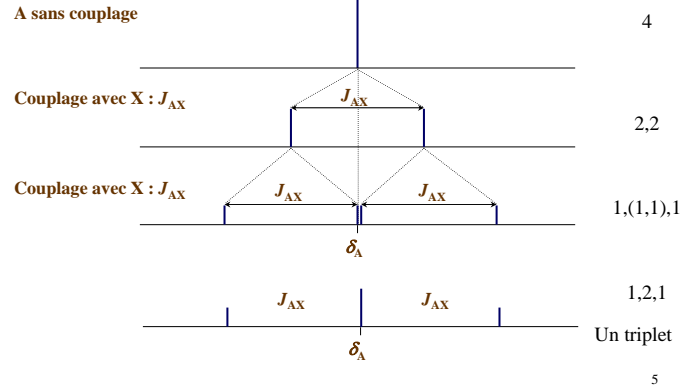


C3/MAAP

4

## Formes des multiplets (2)

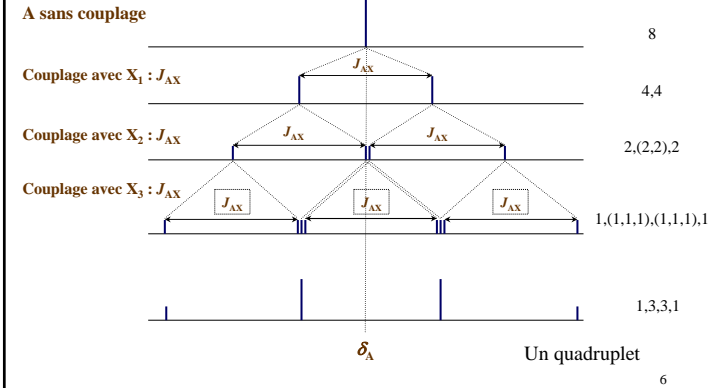
A couplé à deux noyaux équivalents X de spin  $I=1/2$  ( $AX_2$ )



C3/MAAP

## Formes des multiplets (3)

A couplé à trois noyaux équivalents X de spin  $I=1/2$  ( $AX_3$ )



C3/MAAP

## Formes des multiplets (4)

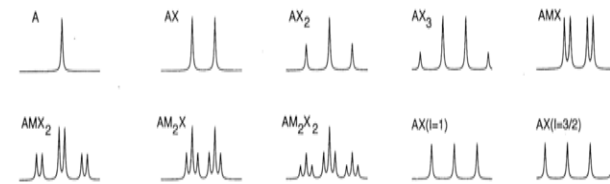
- A couplé à  $n$  noyaux équivalents X de spin  $I=1/2$  ( $AX_n$ )
  - La résonance de A (sa raie) est éclatée en  $(n+1)$  raies également espacées de  $J_{AX}$
  - L'intensité des raies est donnée par les coefficients du binôme (triangle de Pascal)

1
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1

- A couplé à  $n$  noyaux équivalents X de spin  $I$ 
  - La résonance de A (sa raie) est éclatée en  $(2nI+1)$  raies également espacées de  $J_{AX}$

C3/MAAP

## Exemples de multiplets



Spectre de la partie A des systèmes de spins

C3/MAAP

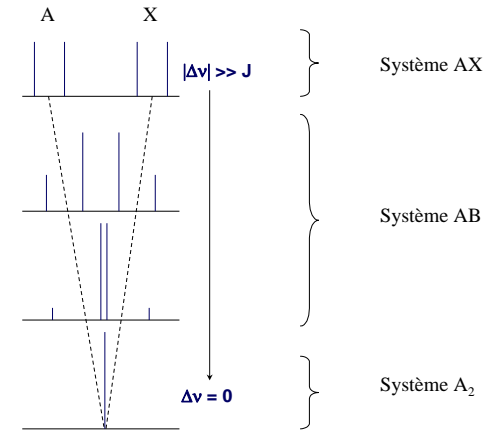
**Couplage faible : spectre au premier ordre**  
**Couplage fort : spectre au second ordre**

- Pour l'instant nous nous sommes placés dans l'approximation dites de noyaux couplés faiblement à savoir :

$$|v_A - v_X| \gg J_{AX} \quad (\text{au moins } 5 \times)$$

- Si cette condition n'est pas respectée nous sommes alors en présence de noyaux en couplage fort
  - modifications des intensités des raies
  - modifications du nombre de raies
  - l'analyse requiert des calculs théoriques

**Du premier au second ordre**



**spectre au second ordre**  
**(conséquences et remède)**

- **Conséquences :**
  - il n'est plus possible de mesurer  $J$  directement
  - source d'erreur dans l'interprétation des spectres
  - analyse obligatoire par le calcul
- **Remède :**
  - analyser l'échantillon avec un champ magnétique plus élevé
    - $\Delta\nu$  dépend de  $B_0$
    - $J$  est indépendant de  $B_0$

**Equivalence Magnétique (1)**

- Deux noyaux sont magnétiquement équivalents si et seulement si :
  - ils sont chimiquement équivalents (et donc isochrones)
  - ils possèdent les mêmes couplages scalaires avec leurs voisins
- **Autre définition:**
  - un ensemble de noyaux isochrones (même déplacement chimique)  $\{a,b,c,\dots\}$  est magnétiquement équivalent si la propriété suivante est vérifiée avec tous les autres noyaux de la molécule (noté  $z$ ):  

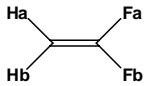
$$J_{az} = J_{bz} = J_{cz} = \dots$$
- Les couplages entre noyaux magnétiquement équivalent n'apparaissent pas dans les spectres

## Equivalence Magnétique (2)

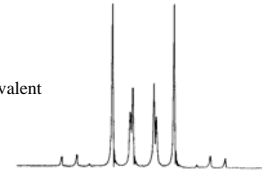
### Exemples



- Chimiquement équivalent
- Magnétiquement équivalent
- Système  $A_2X_2$



- Chimiquement équivalent
- Magnétiquement non équivalent
- $J_{HaFa} \neq J_{HbFa}$
- $J_{HaFb} \neq J_{HbFb}$
- Système  $AA'XX'$



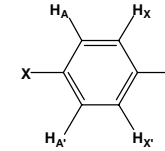
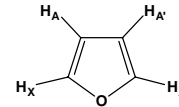
chimiquement équivalent  
magnétiquement inéquivalent

C3/MAAP

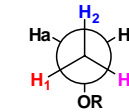
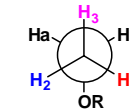
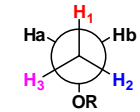
13

## Equivalence Magnétique (3)

### les cycles aromatiques



### Cas des motifs $CH_2$ , $CH_3$



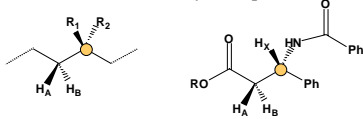
Chimiquement et magnétiquement équivalent si il y a libre rotation

C3/MAAP

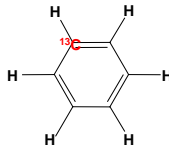
14

## Equivalence magnétique : les pièges

Présence voisine d'un carbone asymétrique



Autres cas



C3/MAAP

15

## Propriétés des couplages scalaires (protons-protons)

- Ils dépendent du chemin de liaison entre les deux atomes
  - couplage de deux à trois liaisons :  $^2J$ ,  $^3J$
  - couplage lointains:  $^4J$ ,  $^5J$ ,  $^7J$ 
    - systèmes aromatiques
    - chaînes conjugués (liaisons  $\pi$ )
    - configuration en "zig-zag"

Type de couplage	Description	n	Symbole
	géminal	2	$^2J$
	vicinal	3	$^3J$
	vicinal	3	$^3J_{cis}$
	vicinal	3	$^3J_{trans}$
	allylique	4	$^4J$
	homoallylique	5	$^5J$

C3/MAAP

16

### Couplages : relation avec la structure

$^2J$   
  
 $(-12) \text{ à } (-20) \text{ Hz}$      $0 \text{ à } 3,5 \text{ Hz}$      $-3 \text{ à } -1 \text{ Hz}$

$^3J$   
  
 $J(\text{ortho}) = 7 \text{ à } 10 \text{ Hz}$   
 $J(\text{meta}) = 2 \text{ à } 3 \text{ Hz}$   
 $J(\text{para}) = 0,1 \text{ à } 1 \text{ Hz}$

$2 \text{ à } 3 \text{ Hz}$

$2 \text{ à } 9 \text{ Hz}$

$6 \text{ à } 14 \text{ Hz}$

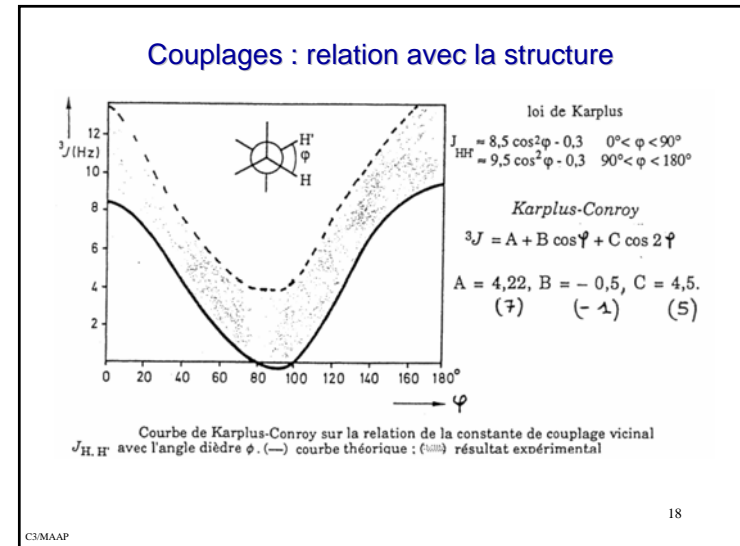
$11 \text{ à } 18 \text{ Hz}$

$^3J_{\text{cis}} < ^3J_{\text{trans}}$

$4 \text{ à } 10 \text{ Hz}$

$3 \text{ à } 7 \text{ Hz}$

C3/MAAP 17



### Peut on éliminer les couplages ?

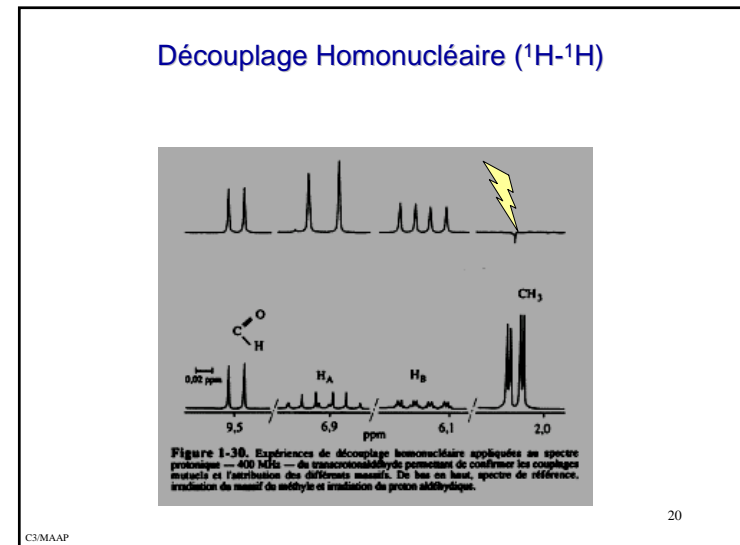
- La réponse est oui, la technique s'appelle le découplage.
- La méthode consiste à irradier le(s) noyau(x) A et à observer X.
- La méthode peut être sélective ou non sélective

Noyaux A et X avec couplage

Découplage de A

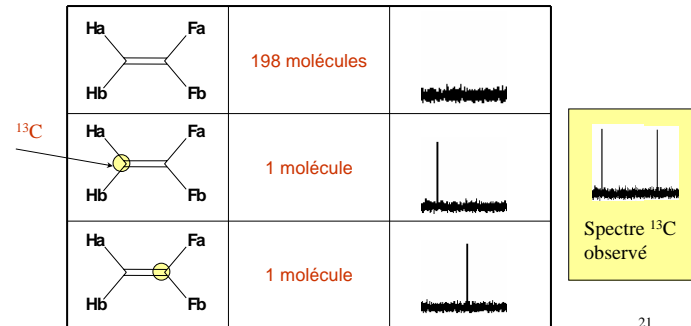
- Le spectre de X découplé de A n'est plus quantitatif. De l'aimantation de A se transfère vers X (effet Overhauser nucléaire)

C3/MAAP 19



## Découplage Hétéronucléaire (1)

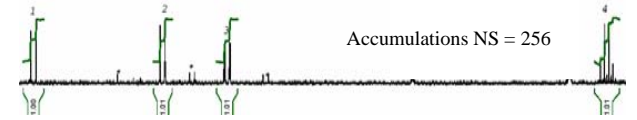
- Remarque préalable dans le cas de la RMN  $^{13}\text{C}$  du fait de la faible abondance naturelle du  $^{13}\text{C}$  (1%) les spectres obtenus sont la somme des spectres de tous les isotopomères possible de la molécule:



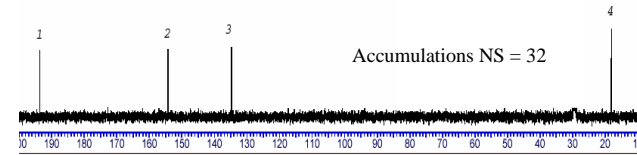
C3/MAAP

## Découplage Hétéronucléaire (2)

Spectre  $^{13}\text{C}$  non découplé  $^1\text{H}$



Spectre  $^{13}\text{C}$  découplé  $^1\text{H}$



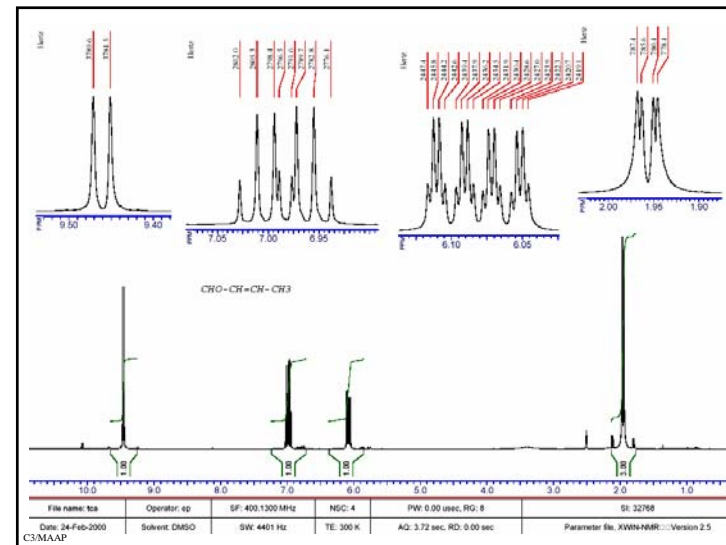
C3/MAAP

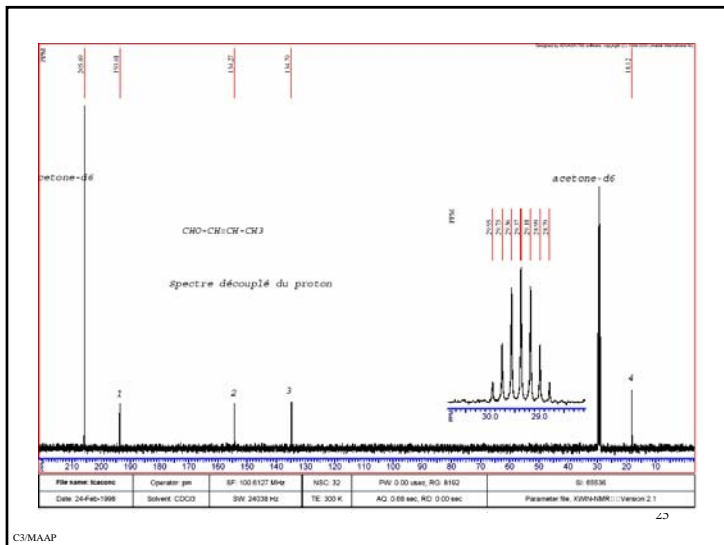
## Méthode d'analyse ou d'attribution des spectres (1)

- Quel noyau ?
    - A quelle fréquence ?
    - 1 ppm = ? Hz
  - Identifier les multiplets (DANGER)
    - Mesurer ou évaluer leur amplitude
    - Mesurer ou évaluer le déplacement chimique
- Remarques
    - la largeur d'un multiplet = la somme des constantes de couplage qui le compose
    - un multiplet a une largeur limitée

23

C3/MAAP





C3/MAAP

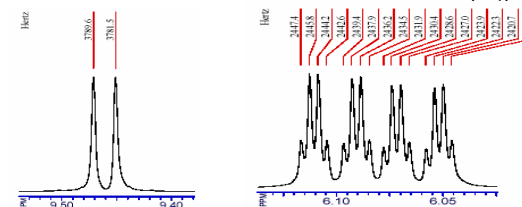
## Méthode d'analyse ou d'attribution des spectres (2)

3

- Identifier les déplacements chimiques à l'aide de la table de déplacement chimique
  - Nombre des insaturations dans une molécule

4

- Pour chaque multiplet
  - évaluer sa forme
  - évaluer les hauteurs relatives des pics
  - mesurer les constantes de couplages



C3/MAAP

26

## Méthode d'analyse ou d'attribution des spectres (2)

5

- Construire des molécules
  - utiliser les amplitudes
  - utiliser les déplacements chimiques
  - utiliser les couplages (nombre des voisins)
  - utiliser l'amplitude des couplages (cis/trans)

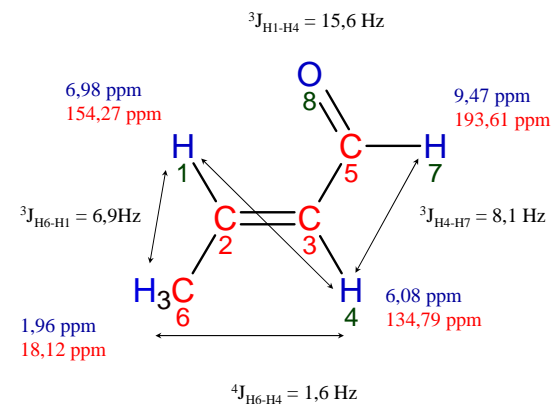
6

- Proposer des molécules compatibles avec le spectre
  - formule développée et numérotée
  - attribution des pics
  - attribution des constantes de couplage

C3/MAAP

27

## Méthode d'analyse ou d'attribution des spectres (fin)

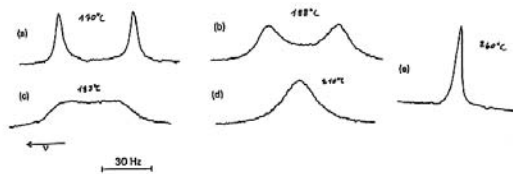


C3/MAAP

28

## Echanges chimiques

- Phénomènes d'échanges en RMN :
  - Protons échangeable (-OH, -NH) entre deux molécules
  - Rotation libre autour d'une liaison (-CH<sub>3</sub>), échange conformationnel
  - ...
- Si l'échange est très rapide on ne distingue qu'une position moyenne. Ceci peut dépendre de la température, du solvant ..

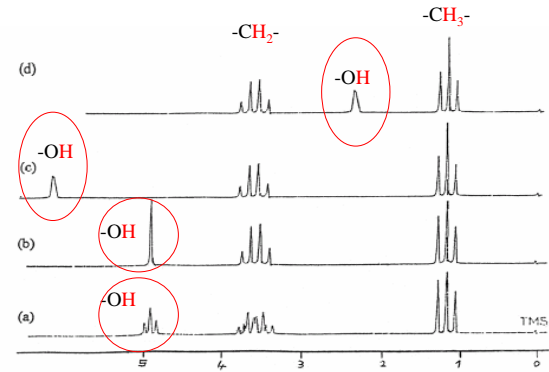


C3/MAAP

29

## Echanges Chimiques

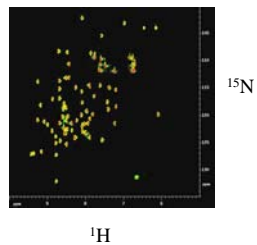
Variabilité du déplacement chimique, visibilité ou non des couplages



C3/MAAP

## Conclusion

- La RMN est une technique puissante d'investigation
- Nous avons vu les spectres unidimensionnelles, on peut obtenir des informations de corrélations (couplage entre deux noyaux, proximité de deux noyaux) dans ces expériences mais les techniques multidimensionnelles permettent de mieux les visualiser.



Corrélation <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N par couplage <sup>1</sup>J<sub>NH</sub> dans une petite protéine. Chaque tache (ou pic) correspond à un couple NH pour un AA donné

C3/MAAP

31