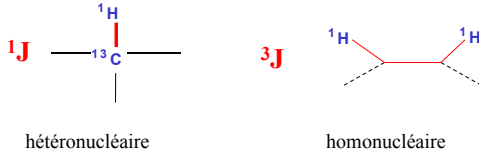


Structures fines : le couplage scalaire (1)

- 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

1

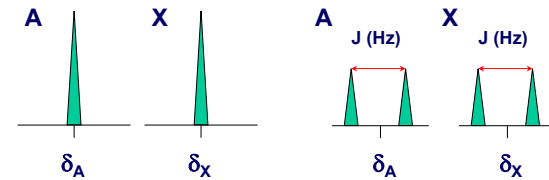
C3/LSPUE3

Structures fines : le couplage scalaire (2)

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

Noyaux A et X sans couplage

Noyaux A et X avec couplage



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

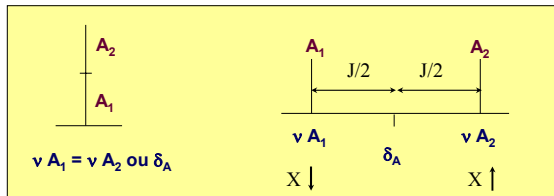
2

C3/LSPUE3

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
 - $\nu_A = (\gamma / 2\pi) B_0 (1 - \sigma_A) + J m_X (m_X = +1/2 \text{ et } m_X = -1/2)$

$m_X = +1/2 \uparrow$



Un doublet

3

C3/LSPUE3

Formes des multiplets (1)

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

A sans couplage

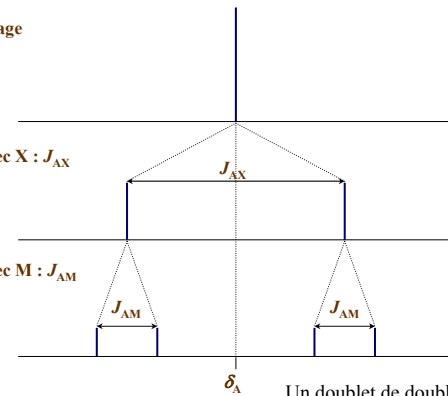
4

Couplage avec X : J_{AX}

2,2

Couplage avec M : J_{AM}

1,1,1,1



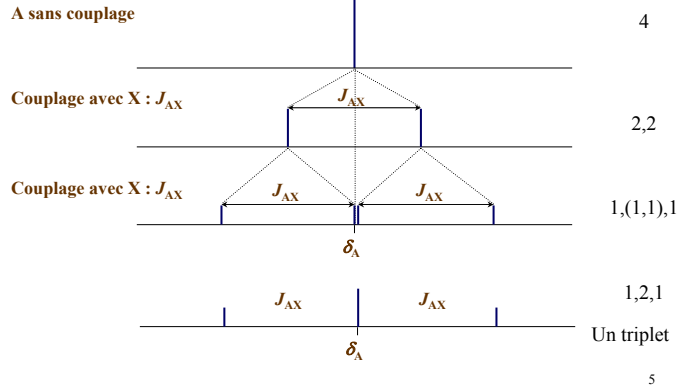
Un doublet de doublet

4

C3/LSPUE3

Formes des multiplets (2)

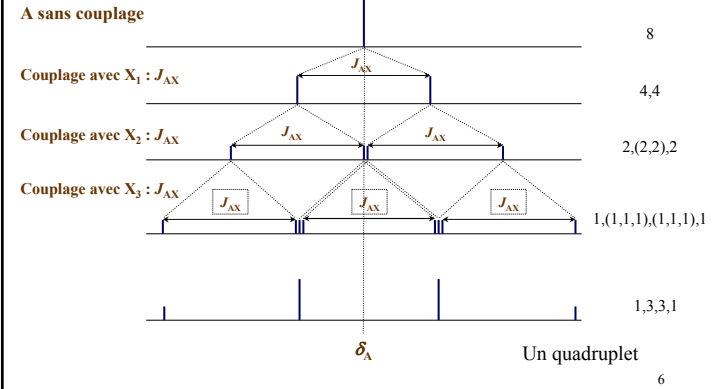
A couplé à deux noyaux équivalents X de spin $I=1/2$ (AX_2)



C3/LSPUE3

Formes des multiplets (3)

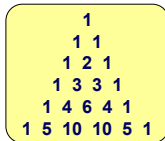
A couplé à trois noyaux équivalents X de spin $I=1/2$ (AX_3)



C3/LSPUE3

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 éclaté en (n+1) raies également espacées de J_{AX}
 - L'intensité des raies est donnée par les coefficients du binôme (triangle de Pascal)

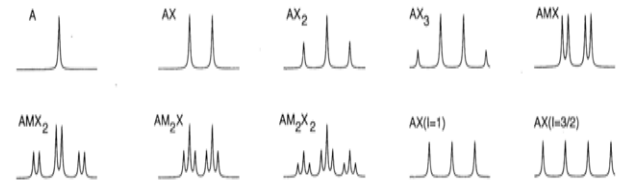


- A couplé à n noyaux équivalents X de spin I
 - La résonance de A (sa raie) est éclaté en $(2nI+1)$ raies également espacées de J_{AX}

7

C3/LSPUE3

Exemples de multiplets



Spectre de la partie A des systèmes de spins

8

C3/LSPUE3

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 :

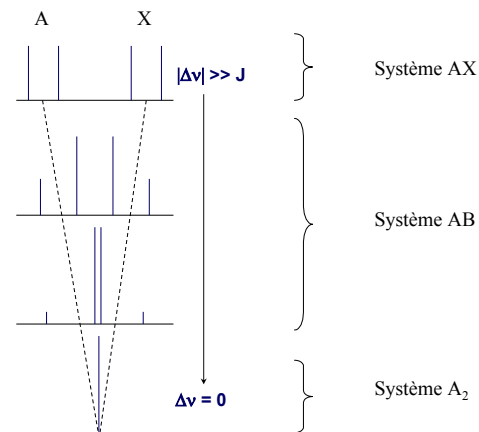
$$|v_A - v_X| \gg J_{AX} \quad (\text{au moins } 5 \times)$$

- 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

9

C3/LSPUE3

Du premier au second ordre



10

C3/LSPUE3

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

11

C3/LSPUE3

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 équivalents n'apparaissent pas dans les spectres

12

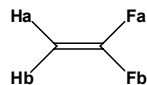
C3/LSPUE3

Equivalence Magnétique (2)

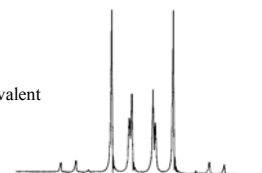
Exemples



- Chimiquement équivalent
- Magnétiquement équivalent
- Système A_2X_2



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



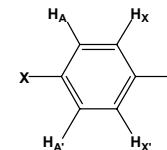
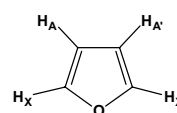
' chimiquement équivalent
magnétiquement inéquivalent

13

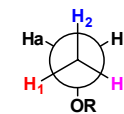
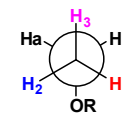
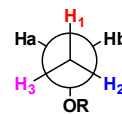
C3/LSPUE3

Equivalence Magnétique (3)

les cycles aromatiques



Cas des motifs CH_2 , CH_3



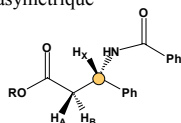
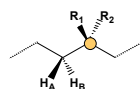
Chimiquement et magnétiquement équivalent si il y a libre rotation

14

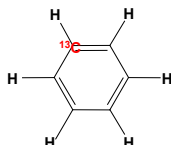
C3/LSPUE3

Equivalence magnétique : les pièges

Présence voisine d'un carbone asymétrique



Autres cas



15

C3/LSPUE3

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 π)
 - configuration en "zig-zag"

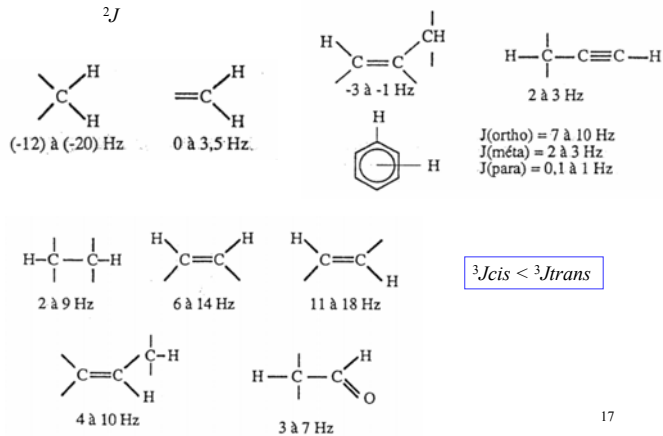
Tableau Classification des couplages spin-spin

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

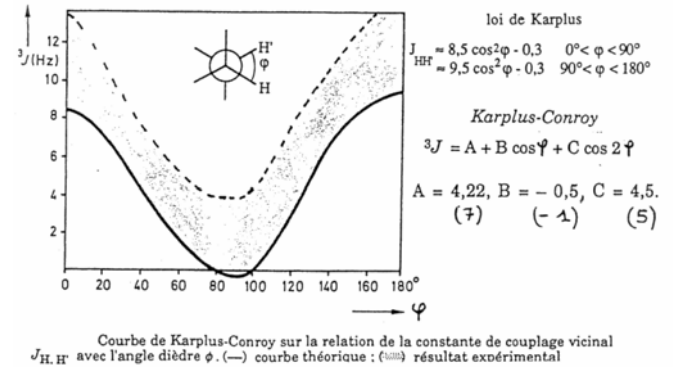
16

C3/LSPUE3

Couplages : relation avec la structure

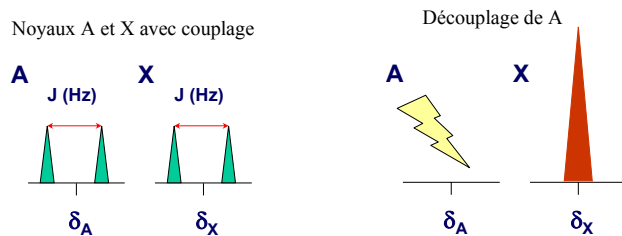


Couplages : relation avec la structure



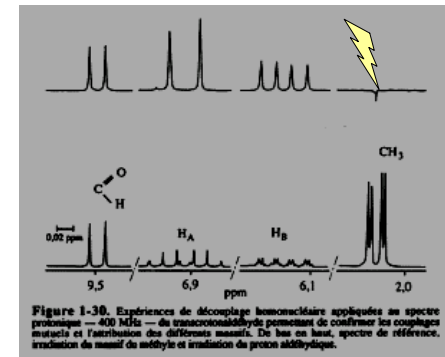
Peut on éliminer les couplages ?

- 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



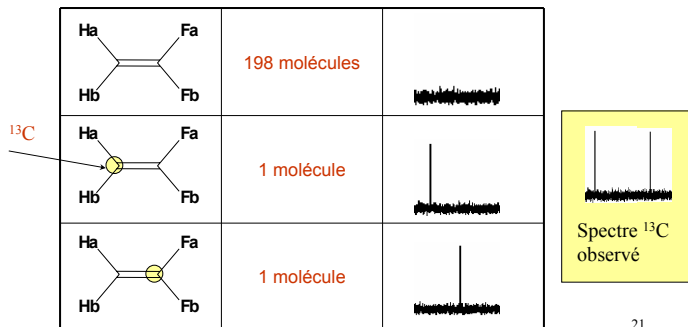
- Le spectre de X découplé de A n'est plus quantitatif. De l'aimantation de A se transfère vers X (effet Overhauser nucléaire)

Découplage Homonucléaire (^1H - ^1H)



Découplage Hétéronucléaire (1)

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

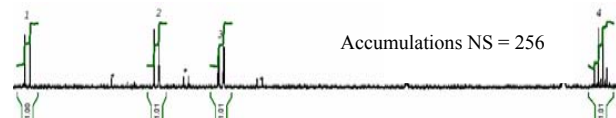


21

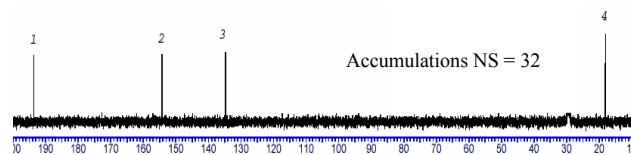
C3/LSPUE3

Découplage Hétéronucléaire (2)

Spectre ^{13}C non découplé ^1H



Spectre ^{13}C découplé ^1H



22

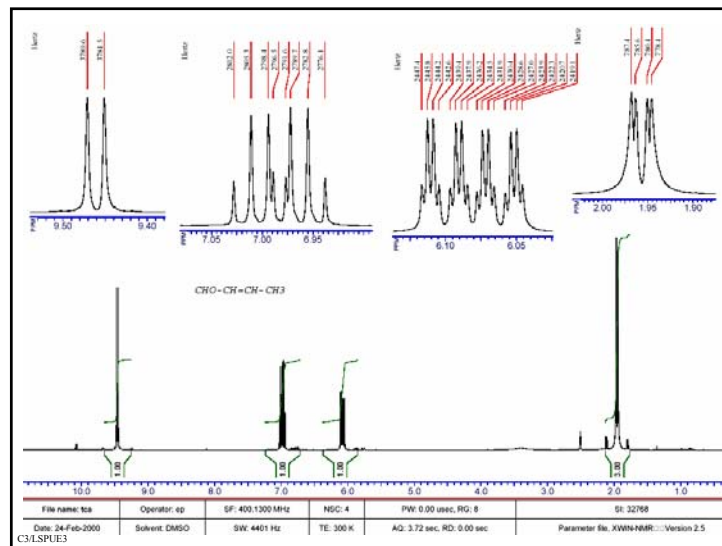
C3/LSPUE3

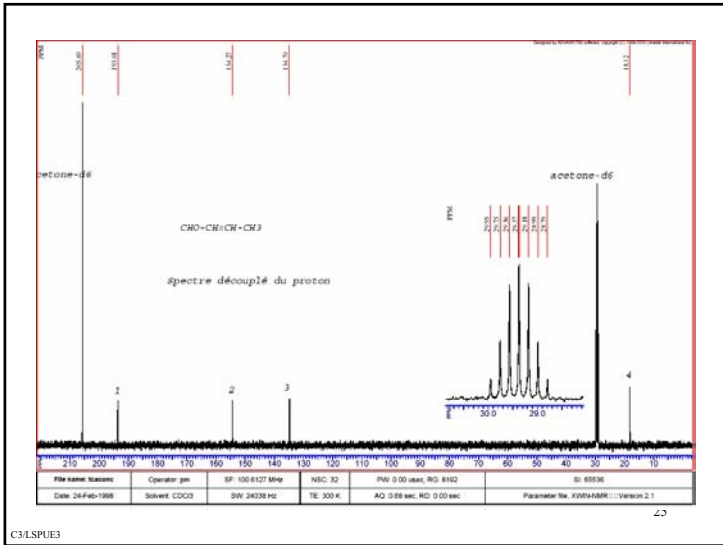
Méthode d'analyse ou d'attribution des spectres (1)

- 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/LSPUE3

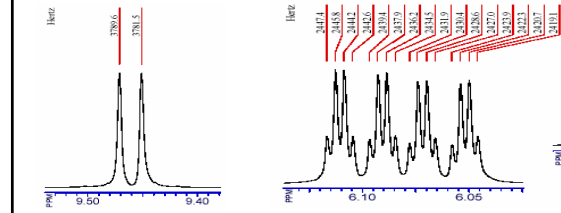




C3/LSPUE3

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/LSPUE3

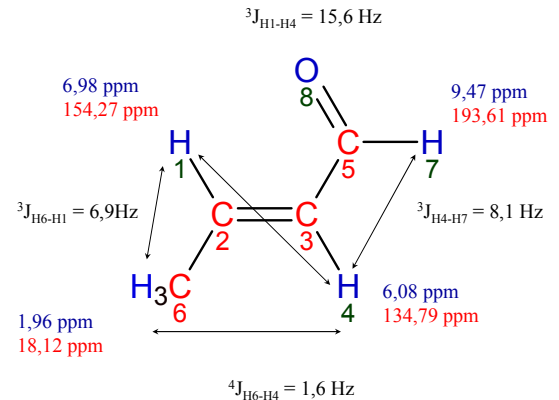
26

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

27

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

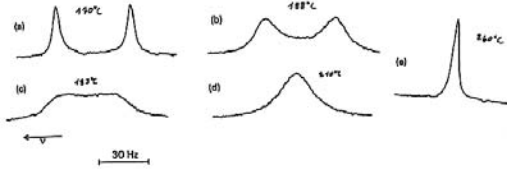


C3/LSPUE3

28

Echanges chimiques

- Phénomènes d'échanges en RMN :
 - Protons échangeable (-OH, -NH) entre deux molécules
 - Rotation libre autour d'une liaison (-CH₃), échange conformationnel
 - ...
- Si l'échange est très rapide on ne distingue qu'une position moyenne. Ceci peut dépendre de la température, du solvant ..

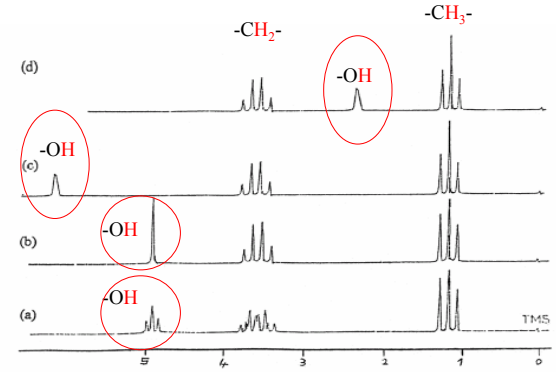


29

C3/LSPUE3

Echanges Chimiques

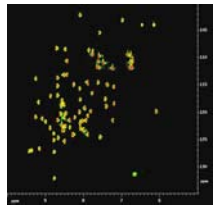
Variabilité du déplacement chimique, visibilité ou non des couplages



C3/LSPUE3

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.



¹⁵N

Corrélation ¹H-¹⁵N par couplage ¹J_{NH} dans une petite protéine.
Chaque tache (ou pic) correspond à un couple NH pour un AA donné

¹H

31

C3/LSPUE3