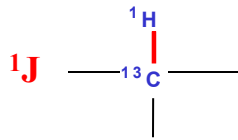
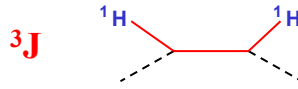


Le couplage scalaire : interaction entre deux spins (1)

- 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.



hétéronucléaire



homonucléaire

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

1

C3/SV2

Couplage Scalaire: qui avec qui ? (2)

- Entre quels noyaux trouvent on un couplage scalaire J ?
 - entre les isotopes de spins $\frac{1}{2}$ (${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{19}\text{F}$, ${}^{31}\text{P}$) si ils sont reliés par des liaisons chimiques (au plus 4).
 - avec le deutérium (spin 1)
- Entre quels noyaux le couplage scalaire est invisible ?
 - Avec la plupart des isotopes de spin $> \frac{1}{2}$ par exemple ${}^{14}\text{N}$, le Chlore, le Brome, L'iode
 - Évidemment avec les isotopes qui ne possèdent pas de spin nucléaire (non actif en RMN) : ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$

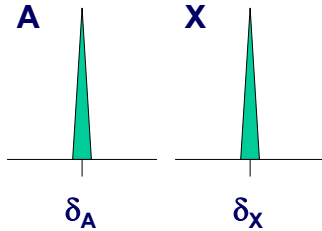
2

C3/SV2

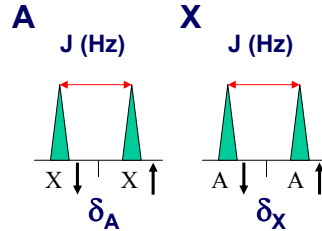
Le couplage scalaire : effet sur les spectres (3)

- 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

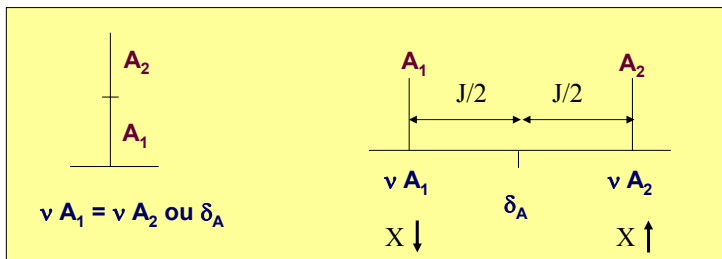
3

C3/SV2

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

4

C3/SV2

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

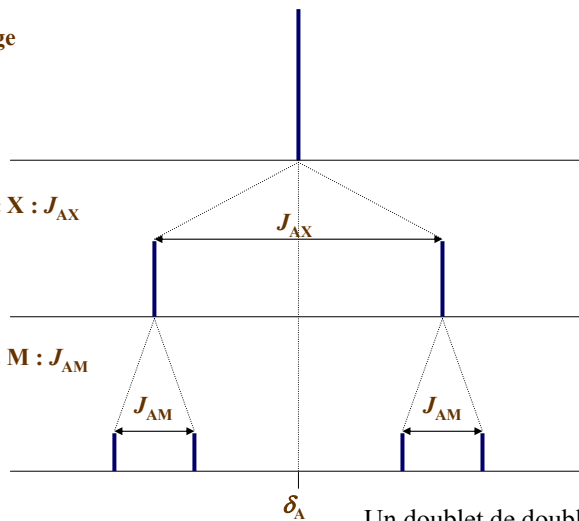
Couplage avec M : J_{AM}

1,1,1,1

Un doublet de doublet

5

C3/SV2



Formes des multiplets (2)

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

A sans couplage

4

Couplage avec X : J_{AX}

2,2

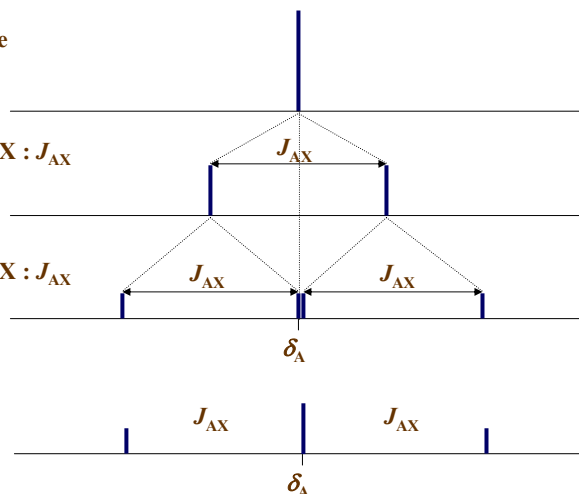
Couplage avec X : J_{AX}

1,(1,1),1

1,2,1
Un triplet

6

C3/SV2



Formes des multiplets (3)

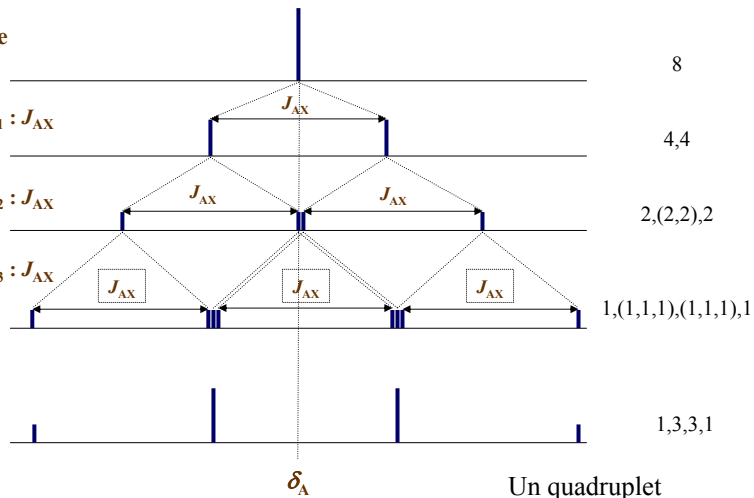
A couplé à trois noyaux équivalents X de spin $I = 1/2$ (AX_3)

A sans couplage

Couplage avec $X_1 : J_{AX}$

Couplage avec $X_2 : J_{AX}$

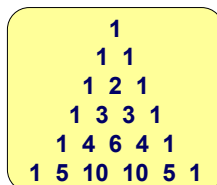
Couplage avec $X_3 : J_{AX}$



C3/SV2

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)

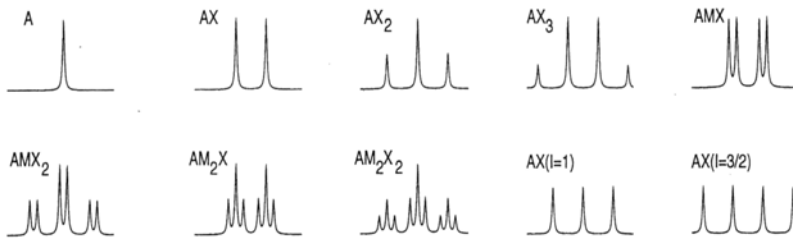


- A couplé à n noyaux équivalents X de spin I
 - La résonance de A (sa raie) est éclaté en $(2nI+1)$ raies également espacées de J_{AX}

C3/SV2

8

Exemples de multiplets



Spectre de la partie A des systèmes de spins

9

C3/SV2

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 :

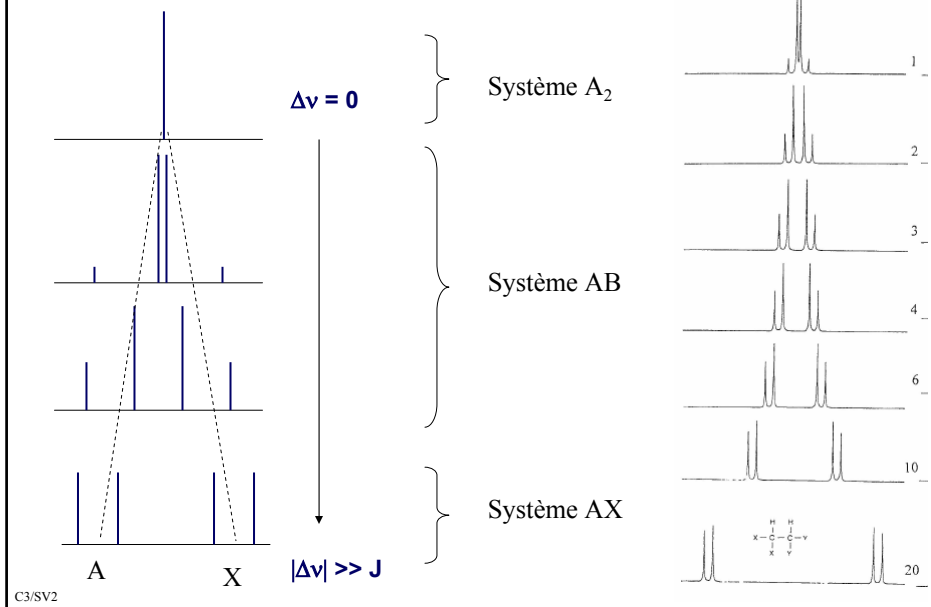
$$|\nu_A - \nu_X| \gg J_{AX} \quad (\text{au moins } 5 \times)$$

- 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

10

C3/SV2

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 équivalent 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):

$$J_{az} = J_{bz} = J_{cz} = \dots$$

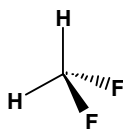
- Les couplages entre noyaux magnétiquement équivalent n'apparaissent pas dans les spectres

C3/SV2

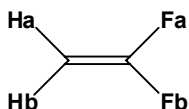
13

Equivalence Magnétique (2)

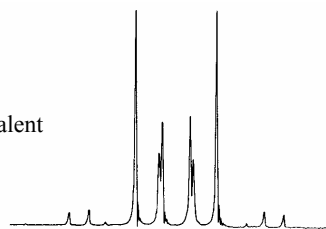
- Exemples



- Chimiquement équivalent
- Magnétiquement équivalent
- Système A_2X_2



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



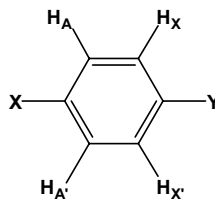
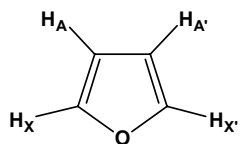
' chimiquement équivalent
magnétiquement inéquivalent

14

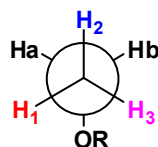
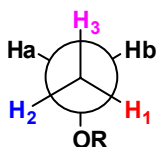
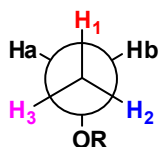
C3/SV2

Equivalence Magnétique (3)

- les cycles aromatiques



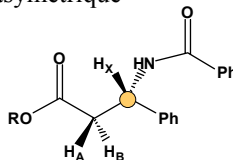
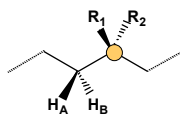
- Cas des motifs CH_2 , CH_3



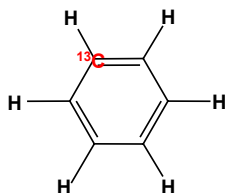
Chimiquement et magnétiquement équivalent si il y a libre rotation

Equivalence magnétique : les pièges

Présence voisine d'un carbone asymétrique



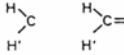
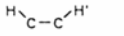
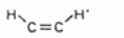
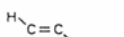
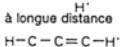
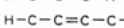
Autres cas



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"

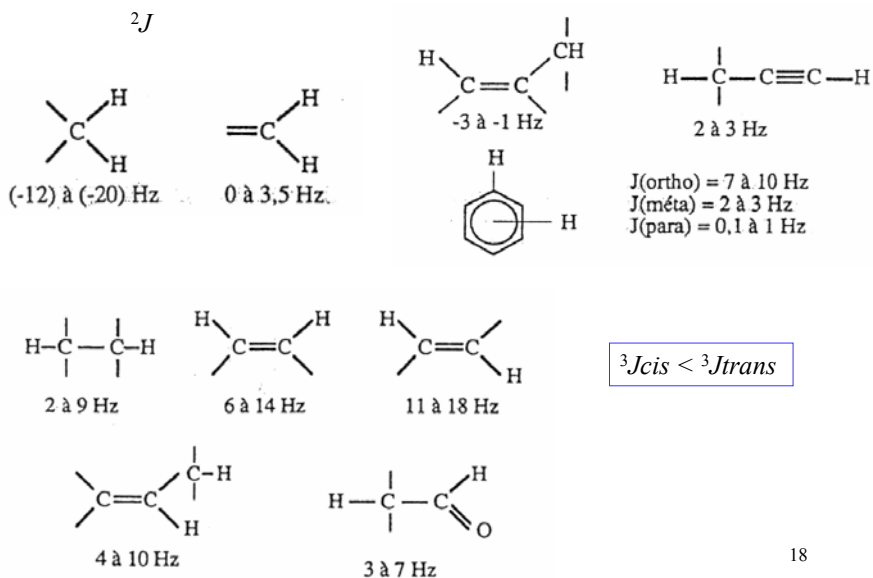
Tableau Classification des couplages spin-spin

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

17

C3/SV2

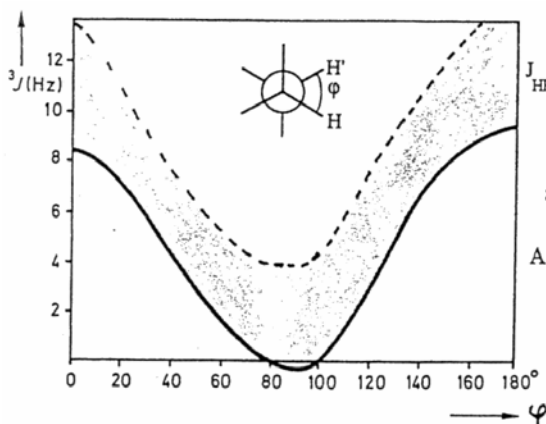
Couplages : relation avec la structure



18

C3/SV2

Couplages : relation avec la structure



loi de Karplus

$$J_{HH'} = 8,5 \cos^2 \varphi - 0,3 \quad 0^\circ < \varphi < 90^\circ$$

$$J_{HH'} = 9,5 \cos^2 \varphi - 0,3 \quad 90^\circ < \varphi < 180^\circ$$

Karplus-Conroy

$${}^3J = A + B \cos \varphi + C \cos 2 \varphi$$

$$A = 4,22, B = -0,5, C = 4,5.$$

(7) (-1) (5)

Courbe de Karplus-Conroy sur la relation de la constante de couplage vicinal $J_{H,H'}$ avec l'angle dièdre φ . (—) courbe théorique ; (.....) résultat expérimental

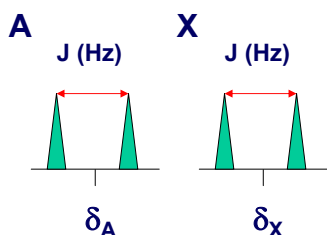
19

C3/SV2

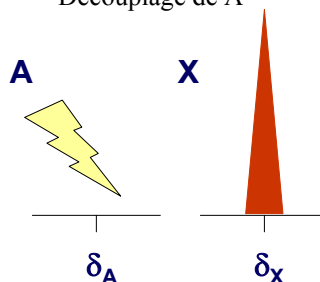
Peut on éliminer les couplages ?

- 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

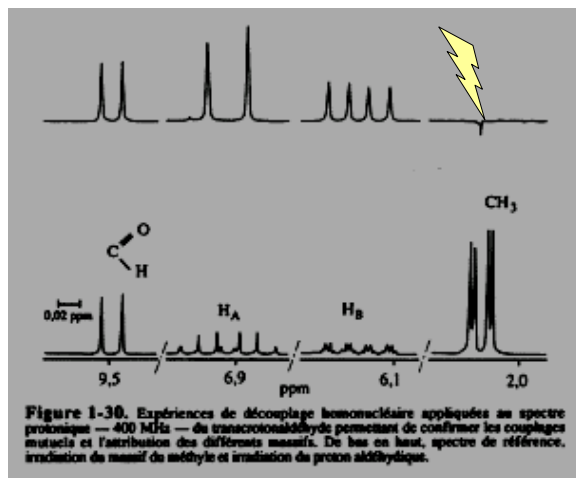


- Le spectre de X découplé de A n'est plus quantitatif. De l'aimantation de A se transfère vers X (effet Overhauser nucléaire)

20

C3/SV2

Découplage Homonucléaire (^1H - ^1H)

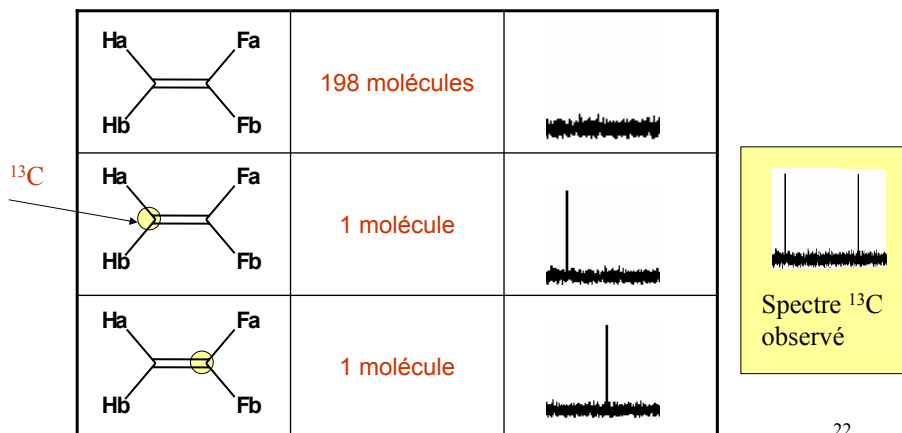


21

C3/SV2

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:

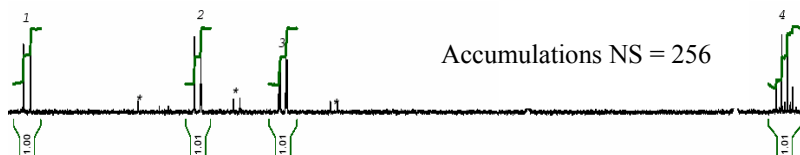


22

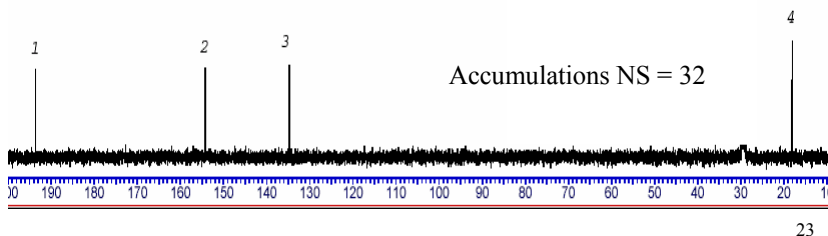
C3/SV2

Découplage Hétéronucléaire (2)

Spectre ^{13}C non découplé ^1H



Spectre ^{13}C découplé ^1H

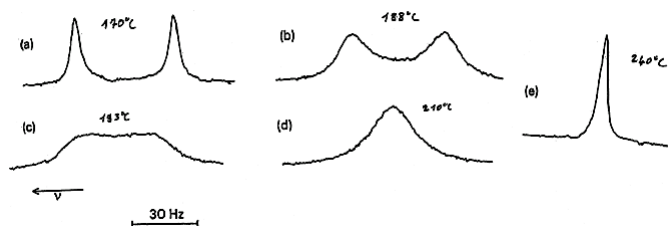


C3/SV2

23

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 ..

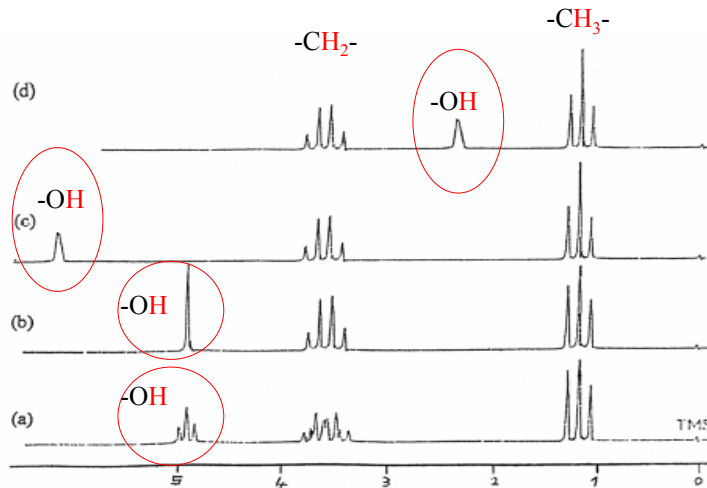


C3/SV2

24

Echanges Chimiques

Variabilité du déplacement chimique, visibilité ou non des couplages



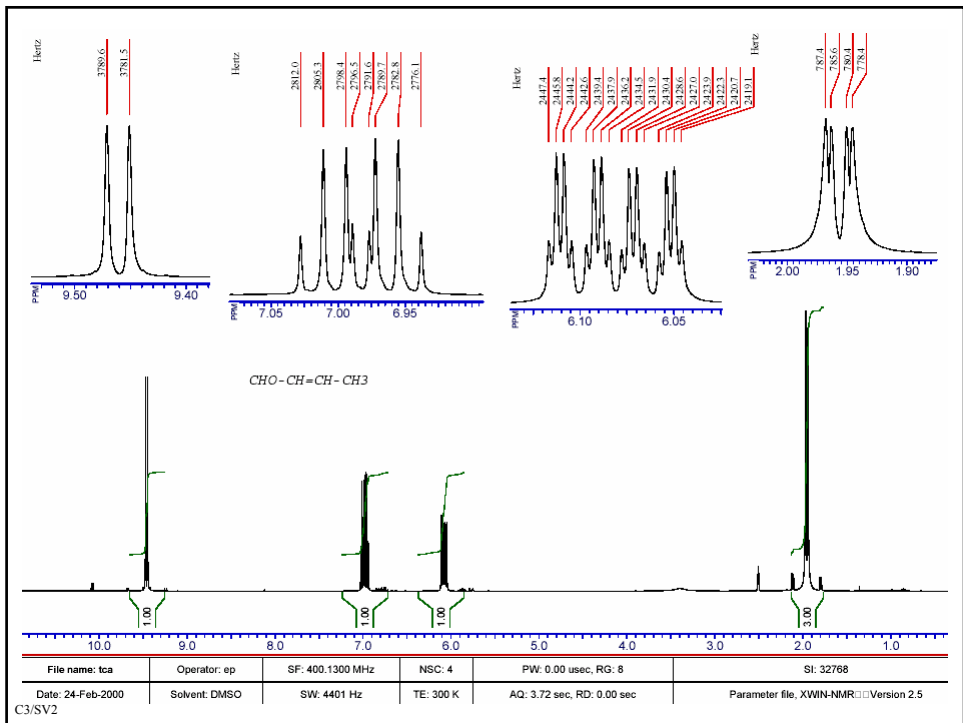
C3/SV2

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

- 1
 - Quel noyau ?
 - A quelle fréquence ?
 - 1 ppm = ? Hz

 - 2
 - 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

C3/SV2



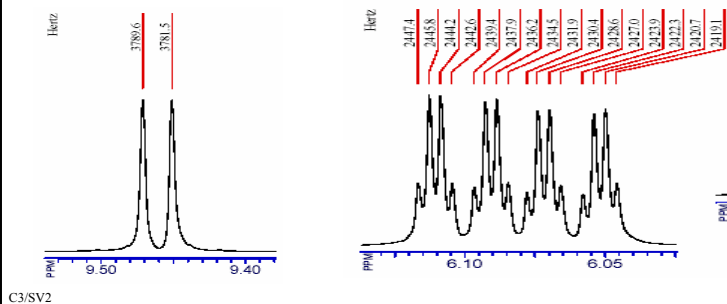
Méthode d'analyse ou d'attribution des spectres (2)

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



29

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)

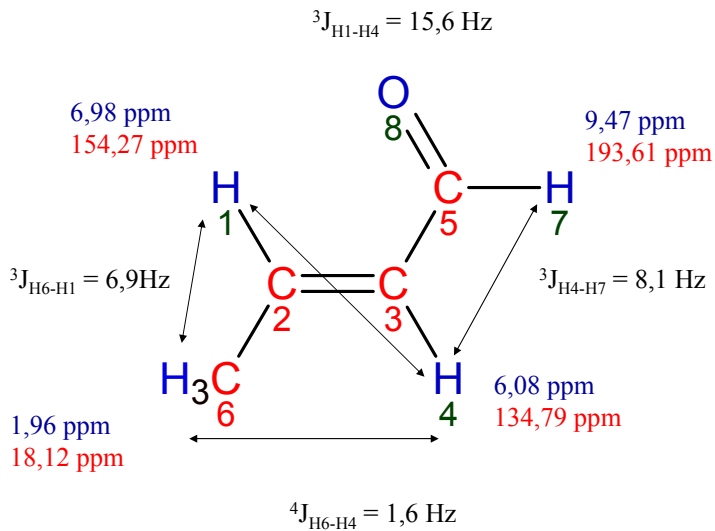
6

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

C3/SV2

30

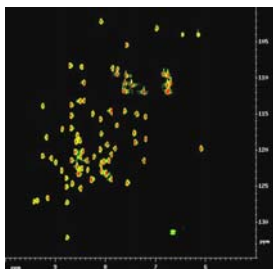
Méthode d'analyse ou d'attribution des spectres (fin)



31

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.



${}^{15}\text{N}$

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

${}^1\text{H}$

32