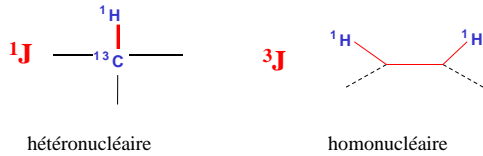


Structures fines : le couplage scalaire (1)

- 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.



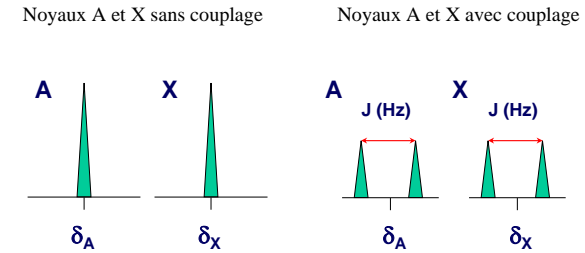
- nJ est la constante de couplage ($n=1,2,3,4,5$)
- Elle s'exprime en Hertz
- Indépendante de B_0

C3/MAAP

1

Structures fines : le couplage scalaire (2)

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



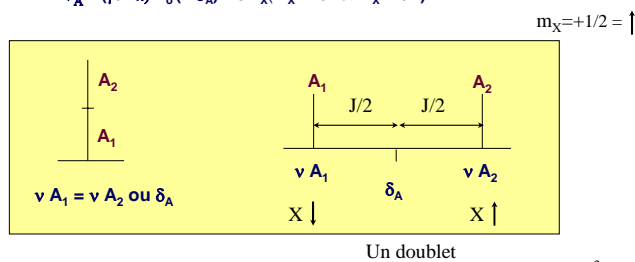
- L'amplitude totale (concentration de noyaux) est conservée

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

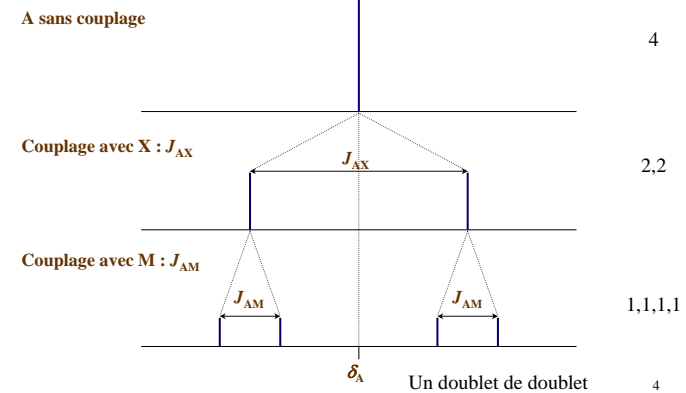


C3/MAAP

3

Formes des multiplets (1)

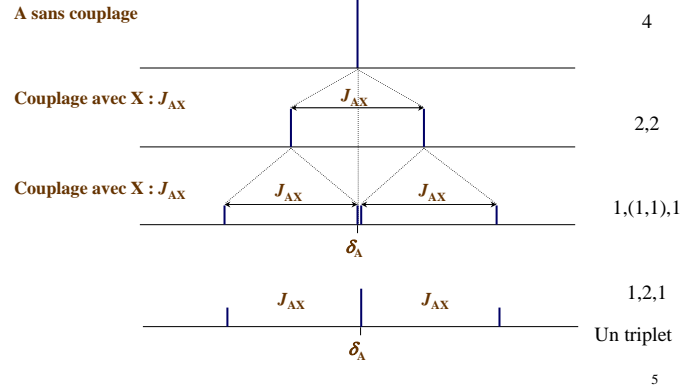
A couplé à deux noyaux équivalents et différents M et X de spin $I=1/2$ (AMX)



C3/MAAP

Formes des multiplets (2)

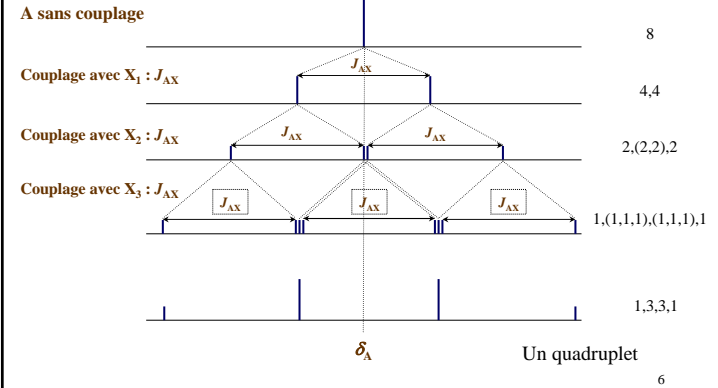
A couplé à deux noyaux équivalents X de spin $I=1/2$ (AX_2)



C3/MAAP

Formes des multiplets (3)

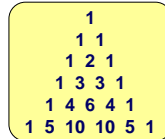
A couplé à trois noyaux équivalents X de spin $I=1/2$ (AX_3)



C3/MAAP

Formes des multiplets (4)

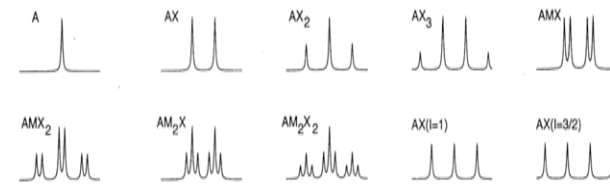
- A couplé à n noyaux équivalents X de spin $I=1/2$ (AX_n)
 - La résonance de A (sa raie) est éclatée en $(n+1)$ raies également espacées de J_{AX}
 - L'intensité des raies est donnée par les coefficients du binôme (triangle de Pascal)



- 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

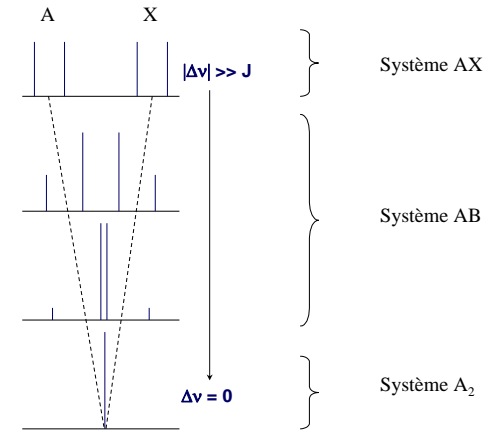
Couplage faible : spectre au premier ordre
Couplage fort : spectre au second ordre

- 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):

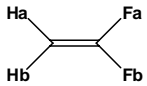
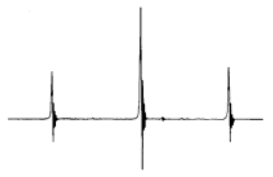
$$J_{az} = J_{bz} = J_{cz} = \dots$$
- Les couplages entre noyaux magnétiquement équivalent n'apparaissent pas dans les spectres

Equivalence Magnétique (2)

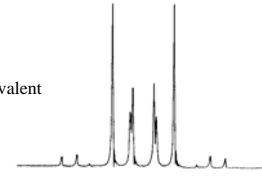
Exemples



- Chimiquement équivalent
- Magnétiquement équivalent
- Système A_2X_2



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



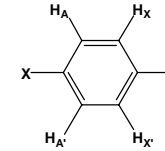
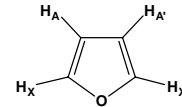
chimiquement équivalent
magnétiquement inéquivalent

13

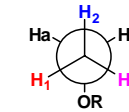
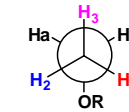
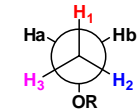
C3/MAAP

Equivalence Magnétique (3)

les cycles aromatiques



Cas des motifs CH_2 , CH_3



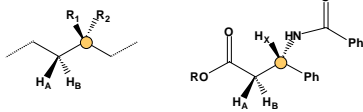
Chimiquement et magnétiquement équivalent si il y a libre rotation

14

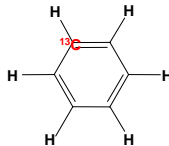
C3/MAAP

Equivalence magnétique : les pièges

Présence voisine d'un carbone asymétrique



Autres cas



15

C3/MAAP

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"

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

16

C3/MAAP

Couplages : relation avec la structure

2J

 (-12) à (-20) Hz 0 à 3,5 Hz.

-3 à -1 Hz
 J(ortho) = 7 à 10 Hz
 J(méta) = 2 à 3 Hz
 J(para) = 0.1 à 1 Hz

2 à 3 Hz

2 à 9 Hz

6 à 14 Hz

11 à 18 Hz

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

4 à 10 Hz

3 à 7 Hz

C3/MAAP 17

Couplages : relation avec la structure

$J_{H,H}(\text{Hz})$ vs φ
 (—) courbe théorique : (---) résultat expérimental

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)

C3/MAAP 18

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

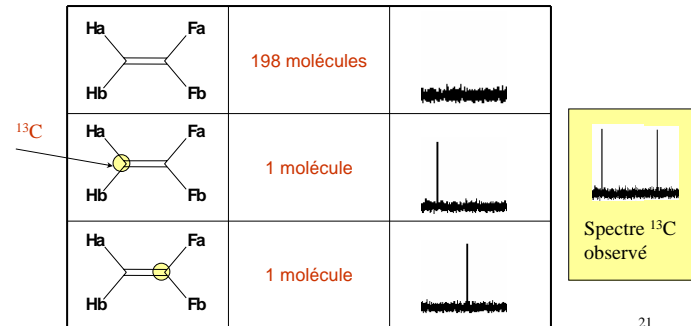
Découplage Homonucléaire (^1H - ^1H)

Figure 1-30. Expériences de découplage homonucléaire appliquées au spectre protonique — 400 MHz — du transconiféraldéhyde permettant de confirmer les couplages vicinaux et l'attribution des différents motifs. De bas en haut, spectre de référence, irradiation du massif de méthyle et irradiation du proton aldéhydique.

C3/MAAP 20

Découplage Hétéronucléaire (1)

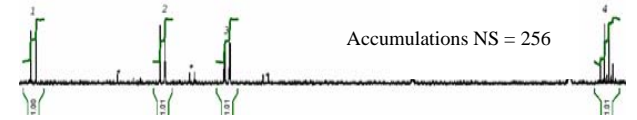
- Remarque préalable dans le cas de la RMN ^{13}C du fait de la faible abondance naturelle du ^{13}C (1%) les spectres obtenus sont la somme des spectres de tous les isotopomères possible de la molécule:



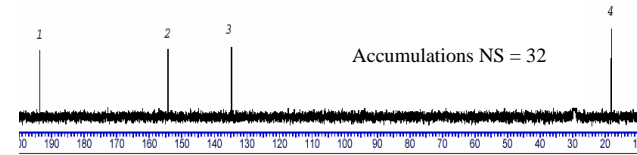
C3/MAAP

Découplage Hétéronucléaire (2)

Spectre ^{13}C non découplé ^1H



Spectre ^{13}C découplé ^1H



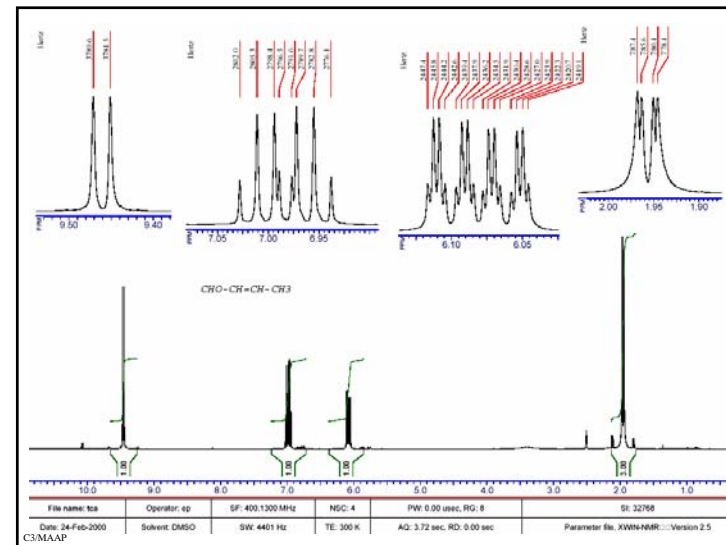
C3/MAAP

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

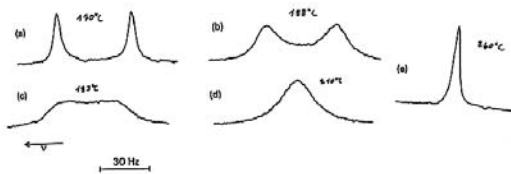
23

C3/MAAP



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 ..

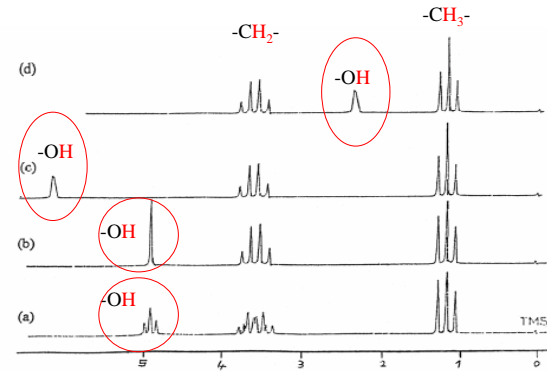


C3/MAAP

29

Echanges Chimiques

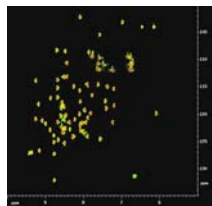
Variabilité du déplacement chimique, visibilité ou non des couplages



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

C3/MAAP

31