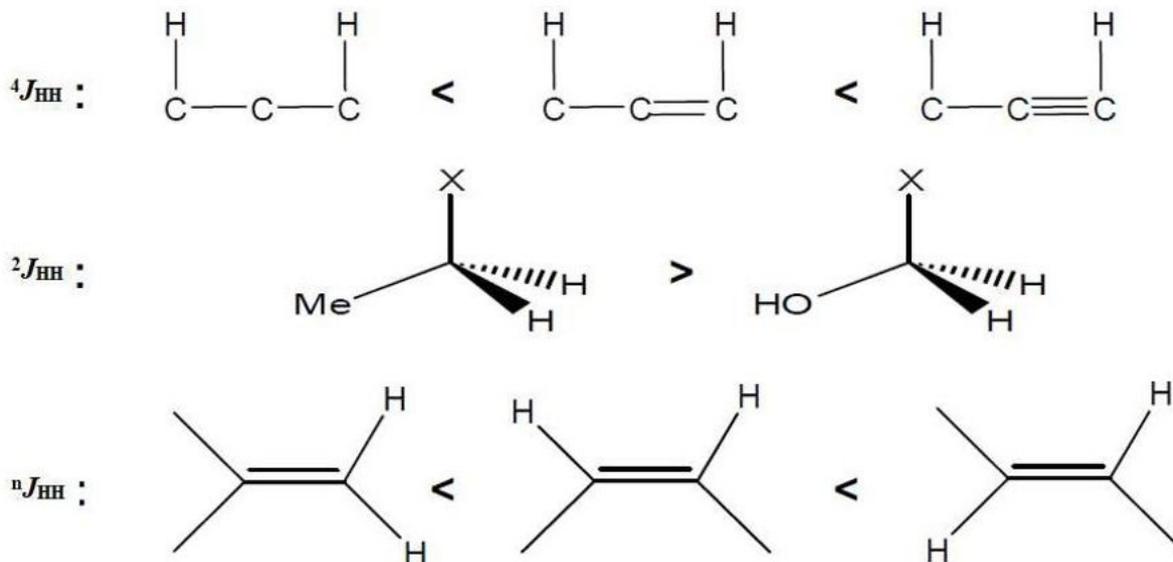




• Stéréospécificité des couplages

Plus la densité électronique entre 2 noyaux sera grande plus J sera grand



• Les différents couplages

On appelle couplage homonucléaire, le couplage associant deux noyaux de même espèce, dans tout ce que nous avons reporté jusque-là, il s'agissait des 1H .

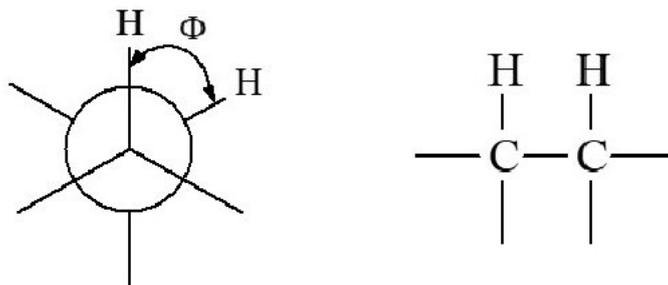
Ce couplage est caractérisé par le nombre n de liaisons qui séparent les noyaux couplés

Le couplage a lieu par les électrons de liaisons et ne se produit en général pas au-delà de trois liaisons, sauf dans quelques cas particuliers.

On distingue :

- Le couplage géminale 2J : les 2 H couplés sont portés par le même C
- Le couplage vicinale 3J : les 2 H couplés sont portés par 2 C voisins

C'est le plus courant car des protons portés par des carbones voisins ne sont pas isochrones sauf si la molécule présente une symétrie particulière. Ce couplage varie avec la longueur de la liaison C-C et avec la valeur de l'angle dièdre Φ .





- **Couplage hétéronucléaire**

On peut observer des couplages protons et noyaux autres que proton si ces noyaux ont un spin non nul.

- Les couplages geminés ${}^2J_{\text{H},19\text{F}}$ peuvent atteindre 50 Hz. Leurs variations suivent les propriétés déjà signalées pour les couplages géminés homonucléaires.
- Les couplages vicinaux ${}^3J_{\text{H},19\text{F}}$ sont également caractérisés par de plus fortes valeurs : 45 Hz et plus. Ces couplages suivent aussi les règles de Karplus.
- Les couplages à longue distance sont aussi observés à travers 4 et 5 liaisons.

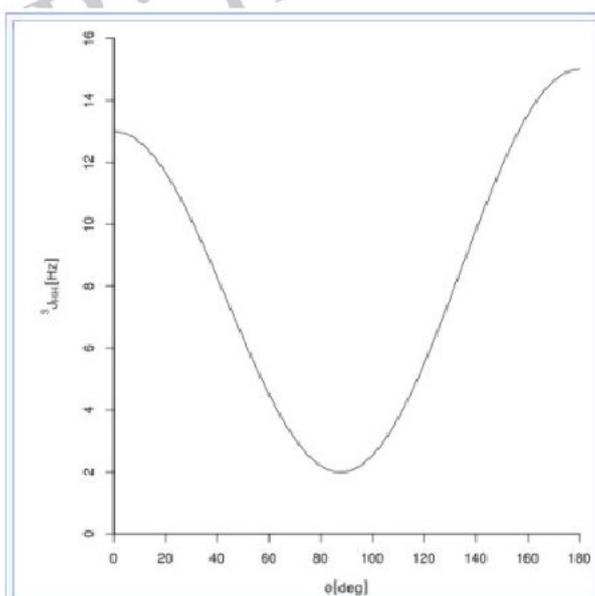
La nomenclature des systèmes de spins est la même que pour les protons.

Dans le cas des 3J entre protons à travers trois liaisons simples, la constante de couplage est reliée à l'angle dièdre Φ par la relation semi-empirique dite de Karplus :

$${}^3J_{\text{HH}} = A \cos^2 \Phi + B \cos \Phi + C$$

A, B et C dépendent des atomes portant les H couplés.

La courbe relative à cette équation peut permettre l'évaluation de 3J en fonction de la valeur de l'angle Φ .

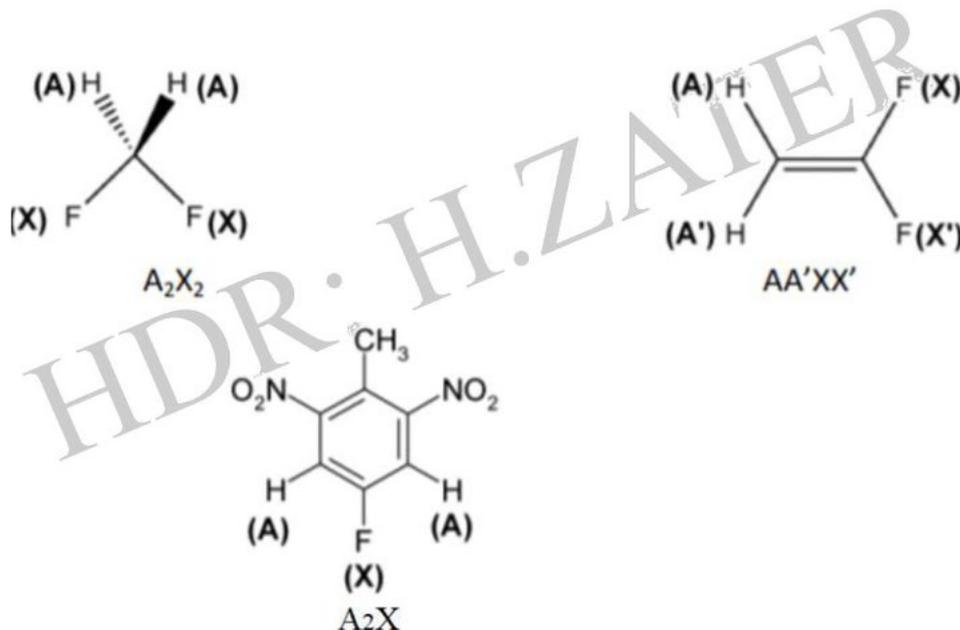


- **Cas où il n'y a pas couplage**

Le couplage a lieu par les électrons de liaisons et ne se produit en général pas au-delà de trois liaisons, sauf dans quelques cas particuliers.



Si la chaîne comporte un hétéroatome $>HC-O-H$ ou $>HC-NH-$ ou $>HC-S-H$, on n'observe pas de couplage faisant intervenir le H lié à l'hétéroatome dans les conditions d'enregistrement de routine, ceci est associé à la labilité des liaisons $-O-H$, $>N-H$ et $S-H$; le signal du H lié à l'hétéroatome est alors sous forme d'un singulet large, la valeur du déplacement chimique est fortement influencée par l'existence de liaisons hydrogène. On peut confirmer l'existence de la liaison hétéroatome-H grâce à une réaction d'échange avec l'eau lourde, D_2O . On enregistre le spectre RMN 1H de façon habituelle puis on ajoute à l'échantillon quelques gouttes d'eau lourde et on enregistre à nouveau le spectre. Le signal correspondant au H lié à l'hétéroatome apparaît à une autre valeur du déplacement chimique sur le spectre avec une intensité plus faible voire même une intensité nulle. Cette réaction est en fait un échange isotopique $H \rightarrow D$.



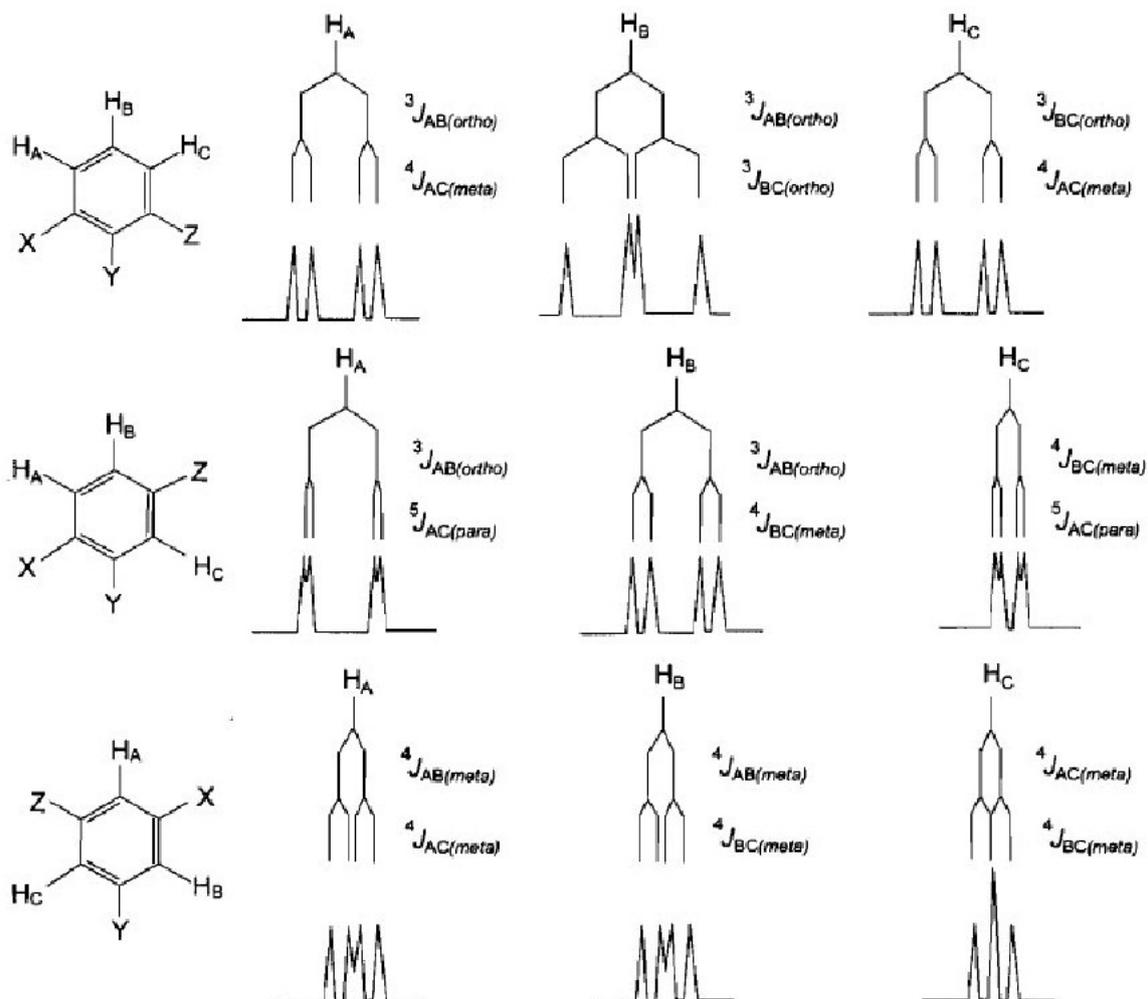
Pour le phosphore (^{31}P) la situation est similaire à celle observée pour les couplages. Les couplages ont des valeurs absolues plus importantes que les valeurs observées pour les couplages équivalents entre protons.

Le couplage ^{13}C 1H n'est pas observé en RMN 1H en raison de la très faible abondance isotopique du ^{13}C (1,1%).

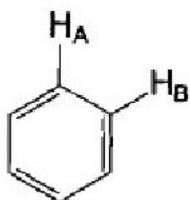
Systèmes de spins aromatiques



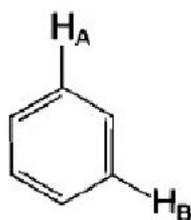
Dans les systèmes aromatiques, la valeur de la constante de couplage entre les protons attachés au noyau aromatique est caractéristique de la position relative des protons couplés, c'est-à-dire s'ils sont *ortho*, *méta* ou *para*.



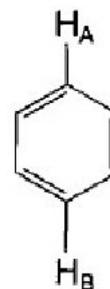
De même dans les composés aromatiques polynucléaires condensés et les composés hétérocycliques, les valeurs des constantes de couplage entre les protons du cycle aromatique reflètent la position relative des protons couplés.



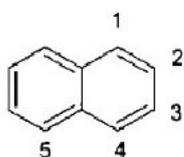
$${}^3J_{AB(\text{ortho})} = 6 - 10 \text{ Hz}$$



$${}^4J_{AB(\text{meta})} = 1 - 3 \text{ Hz}$$



$${}^5J_{AB(\text{para})} = 0 - 1.5 \text{ Hz}$$



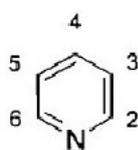
$${}^3J_{1,2} = 8.3 - 9.1 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{2,3} = 6.1 - 6.9 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{1,3} = 1.2 - 1.6 \text{ Hz}$$

$${}^5J_{1,4} = 0 - 1.0 \text{ Hz}$$

$${}^5J_{1,5} = 0 - 1.5 \text{ Hz}$$



$${}^3J_{2,3} = 4.0 - 5.7 \text{ Hz}$$

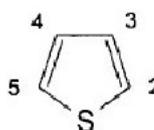
$${}^3J_{3,4} = 6.8 - 9.1 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{2,4} = 0.0 - 2.5 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{3,5} = 0.5 - 1.8 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{2,6} = 0.0 - 0.6 \text{ Hz}$$

$${}^5J_{2,5} = 0.0 - 2.3 \text{ Hz}$$

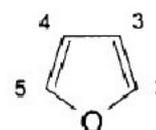


$${}^3J_{2,3} = 4.7 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{3,4} = 3.4 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{2,4} = 1.0 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{2,5} = 2.9 \text{ Hz}$$



$${}^3J_{2,3} = 1.8 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{3,4} = 3.5 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{2,4} = 0.8 \text{ Hz}$$

$${}^4J_{2,5} = 1.6 \text{ Hz}$$

Les diagrammes de couplage des protons dans la région aromatique du spectre de RMN ${}^1\text{H}$ sont fréquemment utilisés pour établir le modèle de substitution d'un cycle aromatique. Par exemple, dans un cycle aromatique trisubstitué. Il y a 3 dispositions possibles pour les 3 protons - ils peuvent avoir des positions relatives 1,2,3-; 1,2,4-; ou 1,3,5- et chacun de ces motifs admet des diagrammes de couplage caractéristiques.