Formation à la détermination des structures chimiques[1]

par Jean-Pierre RABINE, Michel ROUILLARD
et Daniel CABROL-BASS
Laboratoire de Recherches sur la Représentation et
le Traitement de l'Information Chimique (LARTIC)
Université de Nice Sophia-Antipolis - 06108 Nice Cedex 02

1 - Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du Proton

Le nouveau programme des classes préparatoires précise que les méthodes spectroscopiques infrarouge et de résonance magnétique nucléaire du proton doivent dorénavant être enseignées dans la filière PC [1] (en deuxième année), TPC (technologie, physique et chimie) [2] et seulement la spectroscopie RMN (en seconde année) dans la filière BCPST (biologie, chimie, physique et sciences de la terre) [3]. Globalement, le texte [4] indique que ces méthodes spectroscopiques ne pourront en aucun cas faire l'objet de questions de cours à l'écrit comme à l'oral, mais qu'elles doivent être considérées comme des outils nécessaires à la détermination des structures et devront être utilisées tout au long de l'année.

En ce qui concerne l'infrarouge, il est précisé que l'on étudiera les notions qualitatives sur les modes normaux de vibration moléculaire et que les bandes caractéristiques des principaux groupes seront présentées. Pour la résonance magnétique nucléaire, on étudiera les notions de déplacement chimique, de constante de couplage, de courbe d'intégration. Bien évidemment, des tables de données (fréquences IR, déplacements chimiques en RMN) seront utilisées pour la détermination de structures simples.

LE PROBLÈME DE L'APPRENTISSAGE D'UNE SPECTROMÉTRIE

Comme chacun sait, la formation à toute technique spectroscopique repose à la fois sur une connaissance théorique et sur l'analyse répétée

1. *N.D.L.R. :* Un deuxième article portant sur la spectroscopie infrarouge paraîtra dans un prochain bulletin.

et régulière de spectres. On ne devient pas «expert» dans une spectroscopie en consultant uniquement des livres théoriques mais par l'étude répétée d'une multitude de spectres après assimilation préalable d'un minimum de connaissances théoriques et pratiques sur la technique spectroscopique. Malheureusement, quelle que soit la spectroscopie considérée, il n'y a pas de méthodologie systématique pour interpréter un spectre. En effet, l'interprétation associe des étapes d'analyse, d'hypothèse, de déduction et enfin de synthèse. Une pratique prolongée basée sur l'interprétation de nombreux spectres est donc essentielle à l'acquisition des connaissances d'une spectroscopie. L'idéal serait de pouvoir interpréter un grand nombre de spectres représentatifs en bénéficiant des conseils d'un spécialiste... qui pourrait guider l'étudiant dans son apprentissage. Ceci est malheureusement difficile du fait du manque de disponibilité des spécialistes. C'est encore plus difficile en classes préparatoires où les spécialistes de la technique ne sont malheureusement pas présents près du professeur de chimie.

Apprendre à interpréter un spectre nécessite pourtant un contrôle des déductions qui sont faites en regard de telle ou telle observation portant sur le spectre. Si le spécialiste n'est pas disponible, il faut donc mettre en œuvre des moyens d'auto-apprentissage qui permettent à l'étudiant de se prendre en charge et développent son autonomie.
C'est dans ce but que nous avons réalisé deux ensembles d'auto-formation à la spectrométrie de résonance magnétique nucléaire du proton et à la spectrométrie infrarouge. Ces deux formations sont indépendantes de toute instrumentation et sont principalement orientées vers l'acquisition du «savoir interpréter» des spectres.

SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Dès 1978, nous avons développé un ensemble d'auto-formation à la résonance magnétique nucléaire du proton [5] qui comprend un montage de diapositives sonorisées et un logiciel (REMANO) permettant de s'entraîner à la prévision des spectres de RMN du proton au vu de la formule développée du composé. Si cet ensemble a eu un certain succès dans les années 1980, il faut admettre que le diaporama constituait une transposition du cours magistral que nous pensions être nécessaire comme pré-requis à la phase d'apprentissage d'interprétation des spectres... Malheureusement, l'ordre immuable de la présentation des diapositives commandée par une cassette audio ne permettait aucune déviation dans le défilement des séquences ni aucun retour en arrière. De par sa conception, ce diaporama constitue un environnement

directif, d'utilisation totalement rigide. Bien que satisfaisant à l'époque, il est maintenant obsolète et il n'est plus envisageable d'utiliser ce diaporama qui nécessite une installation et une gestion lourde en matériel : appareil de projection de diapositives, dix paniers de diapositives, écran, magnétophone, cinq cassettes de commentaires audio, divers câbles de connexions...

A la demande de nombreux étudiants, nous avons entrepris la transposition de ce multimédia sur support informatique. A cette occasion, si nous avons conservé les grandes lignes du contenu de la présentation audiovisuelle qui avait été déjà validée pédagogiquement, nous avons profité de cette médiatisation pour en approfondir certains points et la compléter avec de nouveaux et nombreux exercices. Nous ne nous sommes pas contentés d'un simple transfert du diaporama mais nous avons utilisé largement les possibilités d'interaction pour apporter un plus grand confort d'utilisation. L'aspect contraignant du déroulement séquentiel des phases tutorielles a ainsi été éliminé par une présentation totalement contrôlée par l'étudiant. Sauf dans l'auto-évaluation, aucune contrainte n'est imposée dans l'utilisation des modules. L'étudiant fait ce qu'il veut quand il veut, accepte ou refuse de faire un exercice, répond ou ne répond pas à une question, peut obtenir directement la solution à une question posée, etc. Il est ici considéré comme un individu entièrement maître et responsable de sa formation. A lui d'organiser son travail comme il l'entend et de prendre la décision de faire ou ne pas faire telle ou telle activité.

Parallèlement à ce véritable ensemble d'auto-formation à la RMN du proton, notre ancien programme REMANO reste un outil performant pour effectuer des séries d'exercices de prévisions de spectres. Néanmoins, ce dernier programme ne peut pas être utilisé sans avoir préalablement reçu tout un enseignement sur la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton.

1. L'ENSEMBLE DE FORMATION À LA RMN DU PROTON

Il s'articule autour de trois modules :

1 -	les bases théoriques de la RMN	logiciel RMN Théorie
2 -	les déplacements chimiques	logiciel RMN H Delta
3 -	et les couplages spin-spin	logiciel RMN H Couplages.

1.1. **Fonctionnement des modules**

Chaque module est conçu pour pouvoir être utilisé en auto-formation, sans imposer de mode de parcours rigide. Dès l'entrée dans le module, l'étudiant doit donner son nom ou un pseudonyme. Tout le travail est enregistré sur le disque dur de l'ordinateur. Il est possible de quitter le travail en cours à tout moment. De ce fait, si l'étudiant utilise le même ordinateur la fois suivante et s'il entre le même nom ou pseudonyme, il retrouvera son travail dans l'état où il l'a laissé la fois précédente.

Après cette phase d'identification, le système affiche toutes les activités offertes (figure 1) : le tutoriel, les exercices, l'auto-évaluation et la rubrique «A propos...» pour obtenir des renseignements complémentaires non seulement sur les différentes activités, mais aussi sur les auteurs, le système-auteur DruiD[2] avec lequel ont été conçus les modules, etc.

L'étudiant peut commencer son étude du tutoriel par le chapitre de son choix. Il peut parcourir les pages de ce chapitre à la fois en avant mais également en arrière comme on le ferait avec un livre classique... sauf que ce dernier n'offre aucun aspect interactif... On peut donc revenir en arrière, revoir l'ensemble du chapitre... A tout moment, il peut revenir au sommaire général du tutoriel pour accéder au chapitre de son choix. De nombreuses parties comportent des exercices qui lui permettent de contrôler l'acquis des concepts présentés. Ces exercices peuvent être refaits.

Lors du parcours du tutoriel, la séquence de présentation des différents chapitres se poursuit automatiquement. On part d'un chapitre et on poursuit directement par le chapitre suivant sans repasser par le menu général du choix des chapitres. L'étude d'un ensemble cohérent se fait donc sans interruption. Une grille de progression dans le tutoriel

2. Ce didacticiel a été médiatisé à l'aide du système-auteur DruiD conçu et réalisé au Laboratoire d'Ingénierie Didactique, U.F. de Didactique des Disciplines - Université PARIS VII Denis DIDEROT - Tour 45-46 - premier étage - 2, place Jussieu - 75251 PARIS Cedex 05 - Tél : 01.44.27.61.32 - Fax : 01.44.27.57.40 - email: dubreuil@lid.jussieu.fr.
Le système-auteur DruiD est un système d'application professionnel fonctionnant sur micro-ordinateurs PC compatibles. Il est composé d'un ensemble d'outils logiciels qui permettent la création, la mise au point et la validation de produits de formation multimédia.

est automatiquement actualisée et l'étudiant peut se situer en permanence dans son parcours. Sur cette grille, un voyant rouge indique la position du chapitre en cours d'étude et un voyant vert marque ceux déjà explorés. De même, dans la présentation du menu du tutoriel, les chapitres déjà parcourus sont indiqués par une marque en regard du titre du chapitre. L'étudiant peut suivre ainsi sa progression dans le tutoriel à chaque fois qu'il revient au menu général du module. Bien entendu, un chapitre peut être revu à volonté.

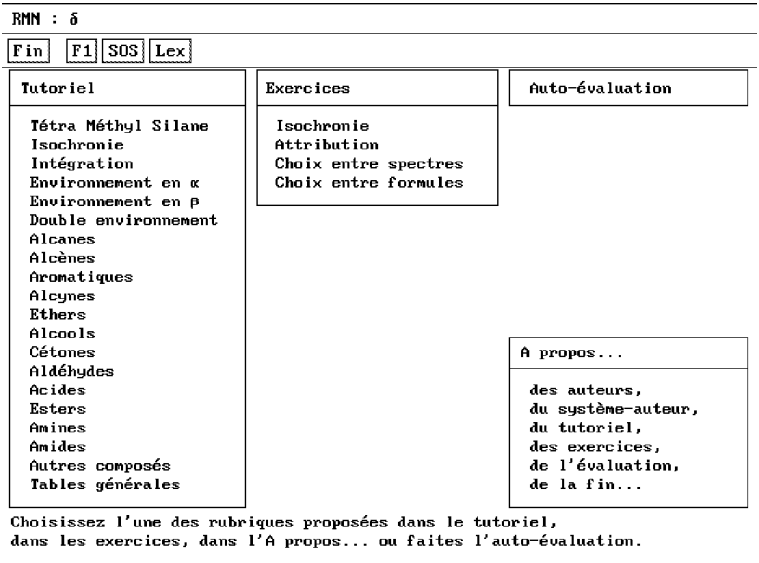

Figure 1 : Sommaire général de RMN H Delta.

Dans les séries d'exercices, la présentation d'un exercice se fait d'une manière aléatoire si bien que deux étudiants, travaillant côte à côte, n'obtiendront pas la même séquence d'exercices. L'ordre de présentation de chaque série d'exercices est tiré une fois pour toutes dès l'entrée dans la séquence et conservé en mémoire pendant toute la durée d'utilisation du module. De ce fait, si la séquence proposée n'est pas terminée, on la retrouvera telle qu'on l'a laissée lorsqu'on reprendra le travail.

Pour tous les exercices, l'étudiant dispose de ressources qui sont proposées dans la barre du menu.

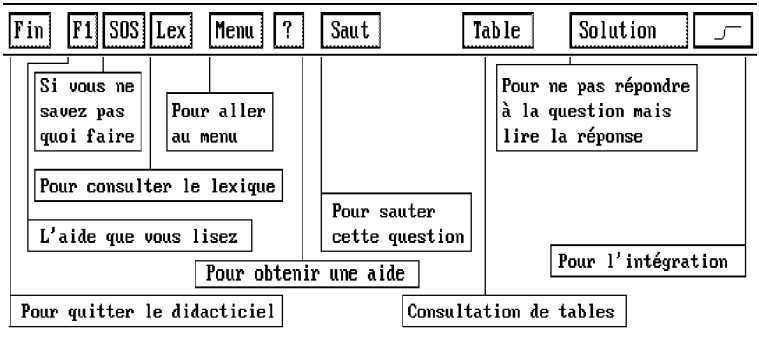

Figure 2 : Barre des icônes et boutons offerts.

Fin : permet, après confirmation, de quitter la série d'exercices en cours de réalisation et, dans la grille d'activité, cette icône permet de quitter le didacticiel.

F1 : permet d'afficher des bulles d'aide indiquant l'action des différentes icônes (figure 2).

SOS : permet de savoir ce qu'il est possible de faire à un moment donné et indique ce que l'on attend de l'étudiant pour cette interaction.

Menu : permet de quitter la série d'exercices en cours et de retourner à la grille d'activités.

? : permet l'affichage d'une aide contextuelle en fonction de la nature de l'exercice et du problème particulier à résoudre.

Saut : permet de ne pas faire l'exercice proposé et de passer directement au suivant sans voir la solution.

Lex : donne l'accès à un lexique regroupant les définitions de termes spécifiques souvent utilisés en spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton. Le menu du lexique (figure 3) ainsi que les définitions apparaissent toujours en bas de l'écran de telle sorte que l'étudiant ait présent à l'écran le texte de l'exercice à résoudre ou le début du texte du chapitre du tutoriel qu'il parcourt.

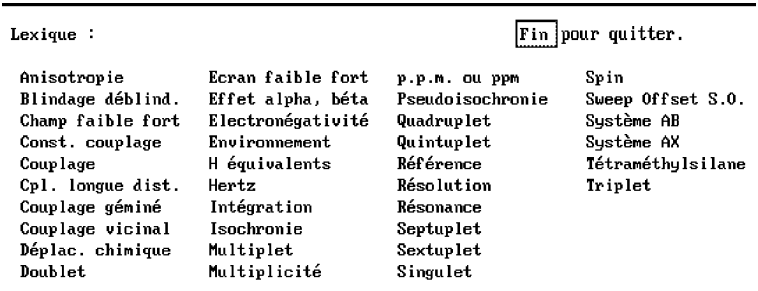

Figure 3 : Lexique : termes proposés en consultation.

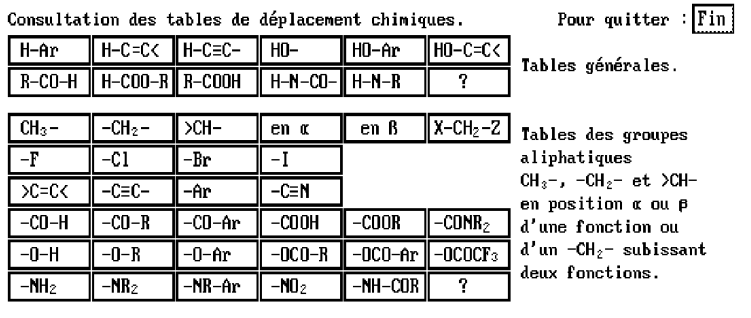

Figure 4 : Exemple de tables de déplacements chimiques.

Tables : permet d'accéder aux déplacements chimiques. Une série de boutons (figure 4) permet de sélectionner soit une donnée générale concernant un proton lié à une fonction chimique, soit un CH_3-, un -CH_2- ou un -CH< attaché en position α ou β d'une fonction chimique. Ainsi, par simple clic sur les trois boutons CH_3-, α et -CO-R, l'étudiant pourra obtenir la valeur du déplacement chimique du groupement méthyle d'une méthyle cétone CH_3-CO-R. Un bouton particulier X-CH_2-Y permet d'atteindre la table des groupes méthylènes -CH_2- subissant un double environnement. Le calcul des déplacements chimiques de ces groupements s'effectue à l'aide des règles de Shoolery qui ne sont pas explicitées dans le module. Il s'agit de règles faisant appel aux valeurs des constantes d'écran des différents groupements. Pour pouvoir estimer soi-même les déplacements chimiques des méthylènes subissant un double environnement, X-CH_2-Y, nous don-

nons une règle empirique que nous avons mise au point et qui permet d'obtenir un ordre de grandeur de la valeur attendue :

La valeur du déplacement chimique du X-CH_2-Y est égale à la valeur du déplacement chimique du -CH_2- en position α *du groupement X, additionnée de la valeur du déplacement chimique du -CH_2- en position* α *du groupement Y, diminuée de la valeur du déplacement chimique généralement observé pour un -CH_2- appartenant à un alcane, c'est-à-dire 1,4 ppm.*

Le résultat obtenu par cette méthode simple, qui utilise les données des tables d'environnement α, est une estimation satisfaisante du déplacement chimique expérimentalement observé. Toutes les tables sont affichées dans la partie basse de l'écran de telle sorte que les spectres (affichés dans la partie haute de l'écran) restent visibles lors de la consultation. Dans le cas des exercices portant sur le choix parmi trois spectres, une copie des lignes de base des trois spectres est affichée dans le haut de l'écran, de telle manière que l'on puisse y lire les déplacements chimiques des signaux pour lesquels on consulte les tables.

Solution : permet d'obtenir la réponse à l'exercice proposé... L'étudiant n'est jamais contraint de répondre sauf dans la phase d'auto-évaluation.

Intégration : permet de faire afficher la courbe d'intégration. Une fois affichée, on peut la faire disparaître en cliquant de nouveau sur cette icône qui agit en bascule.

Notons que certaines de ces ressources (Fin, F1, Lex, etc.) sont également offertes dans la partie tutorielle.

Accès direct aux exercices sur les couplages spin-spin

Dans la mesure où les exercices sur les couplages demandent plus d'efforts de réflexion que ceux sur les déplacements chimiques, et pour permettre une discussion avec l'enseignant ou avec un autre étudiant, nous avons mis en place un bouton particulier dans lequel est affiché le numéro de l'exercice en cours. Le numéro de l'exercice en cours peut donc être relevé à tout moment. Par ailleurs, en cliquant sur ce bouton, on peut accéder directement à un exercice de numéro donné pour le faire en groupe ou avec l'aide d'un autre étudiant ou en bénéficiant des commentaires d'un enseignant. Cette option permet également de noter quels sont les numéros des exercices qui ont été effectués. Chaque

numéro d'exercice est en effet précédé d'une étoile * quand il a été résolu.

L'auto-évaluation

C'est la seule partie directive du module. Dès que cette option est choisie, on est obligé de répondre aux questions posées...
Dans le cas du module sur la théorie simplifiée, l'auto-évaluation consiste à résoudre quelques exercices qui permettent d'évaluer si l'étudiant a acquis correctement les concepts nécessaires à l'étude de la résonance magnétique nucléaire du proton. On s'assure ainsi qu'il peut accéder au module qui traite des déplacements chimiques avec une connaissance suffisante des prérequis nécessaires.

Pour les deux autres modules, l'auto-évaluation consiste en une série de huit (déplacements chimiques) ou dix (couplages spin-spin) exercices tirés aléatoirement dans la collection des séries d'exercices. Si l'étudiant n'a pas effectué l'ensemble des exercices, le tirage se fait dans la collection d'exercices non abordée. Si l'étudiant a résolu tous les exercices, il aura une série d'exercices déjà traités. Un bilan final est affiché. En cas d'échec, on peut recommencer cette évaluation. On aura de nouveaux exercices.

1.2. **Contenu des modules**

1.2.1. **La partie «tutorielle»**

La théorie simplifiée de la résonance magnétique nucléaire présente les propriétés magnétiques caractéristiques des noyaux, les moments cinétiques, magnétiques, le rapport gyromagnétique, le phénomène de précession, la fréquence de Larmor, les aspects énergétiques et finalement le phénomène de résonance et la relaxation nucléaire. Pour simplifier, en se basant sur un appareil dans lequel la fréquence est constante et où on ne modifie que le champ émis par l'aimant, on introduit la notion d'écran due aux électrons qui gravitent autour du noyau et le concept de déplacement chimique. Le choix d'un appareillage à fréquence constante et à champ variable nous a permis d'introduire une représentation vectorielle du champ, et donc une visualisation des différentes altérations ou contributions. Ce recours à une représentation vectorielle, déjà utilisée dans le cours audiovisuel, est très apprécié par les étudiants beaucoup moins sensibles à une présentation plus abstraite utilisant les constantes d'écran. Pour terminer le tutoriel, le choix de la référence du Tétra Méthyle Silane (TMS),

est expliqué et le jargon («blindage, déblindage, champ fort, champ faible») du spectroscopiste introduit.

Le tutoriel sur les déplacements chimiques offre un choix de vingt chapitres (les intitulés des chapitres offerts dans le module sur les déplacements chimiques RMN H Delta peuvent être lus dans le menu Tutoriel de la figure 1). Après l'étude de ces chapitres, l'étudiant doit être en mesure de déterminer l'environnement d'un proton ou d'un groupe de protons au vu du déplacement chimique du signal correspondant. Réciproquement, à partir de l'examen d'une formule développée, il sera capable de prévoir le déplacement chimique d'un proton ou d'un groupe de proton(s) en fonction de l'environnement. Pour toutes ces déterminations, l'étudiant peut et/ou doit utiliser les tables de déplacements chimiques qui sont dans le programme. Une forme imprimée de ces tables est incluse dans le mode d'emploi des programmes. La copie de ces tables et leur distribution est fortement encouragée.

La partie tutorielle du module sur les couplages spin-spin offre également un choix d'une vingtaine de chapitres. Après avoir mis en évidence les conséquences de l'interaction spin-spin, l'examen détaillé des effets de champs sur les spins des noyaux permet d'expliquer les modifications à apporter au champ magnétique émis par l'aimant pour l'observation de la résonance. Ces modifications de champs conduisent au dédoublement du signal dans le cas d'un couplage avec un seul autre proton. La nomenclature alphabétique utilisée en RMN est ensuite détaillée et les différentes multiplicités observées dans les systèmes AX, AB, AMX, AX_2, AX_3, AX_6, A_2X_2, etc., sont expliquées. Le tutoriel permet finalement d'explorer un spectre d'apparence assez difficile à interpréter... celui du système allylique, surtout quand on présente l'ensemble des signaux en noir et blanc... Dès que le chromatisme des différents signaux est défini, que les agrandissements sont faits, que les différents couplages sont appliqués, toute la complexité du spectre disparaît. Le spectre de l'allyle éthyle éther $CH_2 = CH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ illustre ce système. Si la multiplicité des signaux est clairement déterminée, il n'en est pas de même de l'intensité des raies qui ne peut pas s'expliquer nettement. Néanmoins, cette multiplicité des signaux est un bon exemple d'interprétation et d'application des différents types de couplages que l'on peut rencontrer puisque dans ce système allylique on rencontre à la fois de classiques couplages vicinaux, des couplages géminés et des couplages à longue distance. On arrive malgré tout à la limite de l'interprétation au premier ordre. Les derniers chapitres du tutoriel sont d'ailleurs consacrés à ce sujet et à l'examen de cas particuliers

comme celui du couplage hétéronucléaire H---F, proton----fluor. Il faut en effet alerter l'étudiant qu'il existe d'autres noyaux susceptibles de donner des signaux en RMN, et le cas du fluor est intéressant à ce propos puisque les couplages observés sont très caractéristiques.

1.2.2. **La partie «exercices»**

Il n'y a pas de partie «exercices» spécifique dans le module sur la théorie simplifiée de la résonance magnétique nucléaire du proton. Quelques-uns ont été directement inclus dans le tutoriel ou sont proposés dans l'auto-évaluation.

La partie exercices sur les déplacements chimiques

Elle offre cent dix exercices répartis en quatre groupes. Dans la mesure où les couplages spin-spin n'ont pas encore été logiquement étudiés, tous les spectres proposés dans ce module ne comportent que des signaux constitués de singulets.

- *Exercices sur la notion d'isochronie*

Une formule est affichée, l'étudiant doit trouver combien de signaux on peut attendre pour ce composé, compte tenu des isochronies dues aux symétries de la molécule, etc. Il s'agit ici d'appliquer les règles générales de détermination de l'isochronie des protons ou des groupes de proton(s). Chaque erreur conduit à l'affichage d'un message circonstancié. Cette étape est fondamentale puisque les protons isochrones ont le même déplacement chimique et ne sont pas couplés entre eux. Ce type d'exercice nécessite une bonne connaissance de la stéréochimie. En cas d'erreur, grâce aux différents commentaires correctifs qui sont affichés, cette partie contribue à améliorer la perception des géométries moléculaires.

- *Exercices d'attribution*

Le spectre et la formule du composé sont affichés. Il faut mettre en relation chaque signal et chaque groupe de protons. A l'aide de la souris, l'étudiant doit relier le proton ou le groupe de protons isochrones de la formule développée et le signal qui lui correspond sur le spectre. En cas d'échec, un message d'erreur est affiché et on doit alors choisir un autre signal sur le spectre. En cas de réussite d'attribution, le proton ou le groupe de protons isochrones sont alors affichés en couleurs. Ce chromatisme permet, à la fin des attributions, de bien voir la correspondance entre les protons ou groupes de protons isochrones et les

différents signaux présents sur le spectre. Dans ce type d'exercice, l'étudiant doit non seulement raisonner sur le spectre en fonction du déplacement chimique observé pour le signal, mais aussi sur l'intégration du signal et faire correspondre ces données spectrales aux différents sites protonés présents dans la formule développée.

- *Choix d'un spectre* (figure 5)

Une formule développée et trois spectres sont présentés. L'étudiant doit trouver auquel des trois spectres peut correspondre la formule affichée. Si le spectre sélectionné ne correspond pas à la formule affichée, le système explique pourquoi il y a un désaccord entre le spectre choisi et la formule affichée. Il y a dix jeux de trois spectres. Entre deux exercices, le système change automatiquement le jeu des trois spectres affichés, de telle manière que le même jeu de trois spectres ne soit présenté que tous les onze exercices.

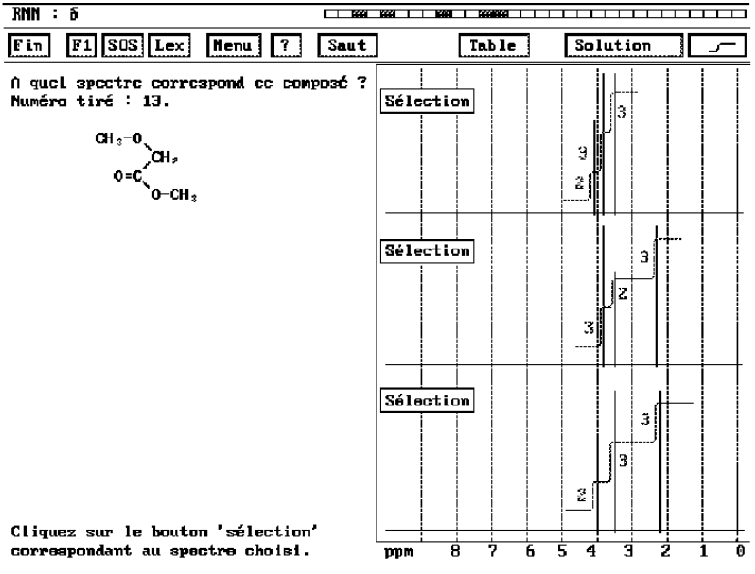

Figure 5 : RMN Delta - Choix d'un spectre.

- *Choix d'une formule* (figure 6)

Le principe de l'exercice est inverse de celui de la série précédente. Un seul spectre et six formules développées sont affichés. Il faut attribuer le spectre à l'une des six formules. Si le choix de la formule

ne correspond pas au spectre affiché, le système présente alors le spectre correspondant à la formule choisie en-dessous du spectre étudié, de telle sorte que l'on puisse comparer le spectre étudié à celui de la formule choisie. Des commentaires circonstanciés permettent de comprendre l'erreur commise dans le choix de la formule. Ce choix se fera parfois en fonction du nombre de signaux observés, de l'intégration, mais surtout en fonction des déplacements chimiques des signaux. Il y a cinq jeux de six formules. Entre deux exercices qui se suivent, le système change le jeu des formules proposées, de telle manière que le même jeu de formules ne soit présenté que tous les six exercices.

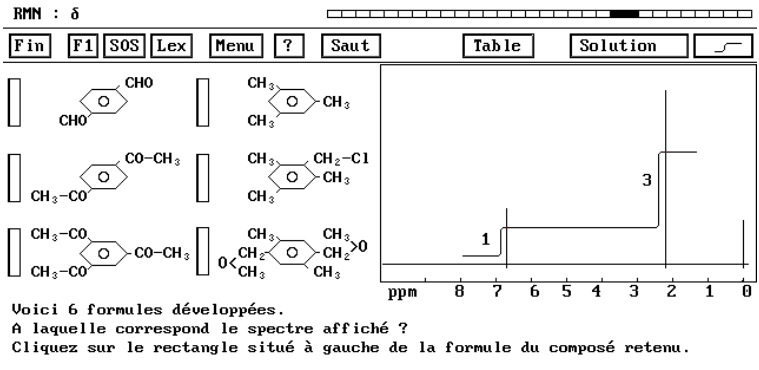

Figure 6 : RMN Delta - Choix d'une formule.

La partie «exercices» des couplages spin-spin

Elle offre cent cinquante exercices répartis en cinq sortes :

- *Exercices sur la multiplicité des signaux*

Une formule est affichée et un groupe de proton(s) de cette formule est encadré (figure 7). Les différents couplages affectant ce groupe de proton(s) sont indiqués avec les différentes valeurs expérimentales observées pour les couplages. L'étudiant doit trouver quelle sera la multiplicité observée pour le signal du proton ou du groupe de proton(s) encadré. Chaque erreur commise conduit à l'affichage d'un message circonstancié. Cet exercice n'est pas si évident qu'il y paraît. En effet, cette multiplicité dépend du recouvrement possible des raies qui peut s'effectuer en fonction des différentes valeurs des couplages. Si la règle des n + 1 raies observées est toujours vérifiée dans le cas de n couplages de valeurs identiques, la règle des 2^n raies observées dans le cas de n couplages différents n'est pas généralisable car, selon le nombre de fois

que sont appliquées les valeurs des constantes de couplage et s'il existe une relation numérique entre les valeurs des couplages (un couplage pouvant avoir une valeur double ou triple de l'autre, par exemple), cela induira automatiquement un recouvrement de raies et la règle des 2^n raies sera prise en défaut. Le système permet de gérer cette difficulté en acceptant les propositions de l'étudiant quant à la «multiplicité théorique» que l'on devrait observer par simple application de la règle grâce à des commentaires circonstanciés. Quand la bonne réponse est donnée, le système affiche la décomposition du signal en faisant un schéma qui respecte les valeurs des couplages expérimentalement observées. Il donne également les différentes intensités relatives que l'on devrait observer pour les différentes raies.

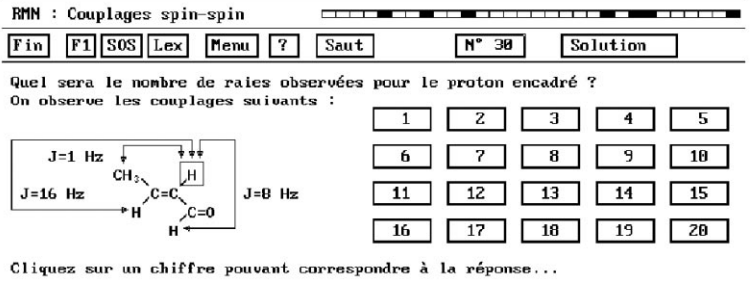

Figure 7 : RMN Couplages - Multiplicité des signaux.

- *Exercices d'attribution*

Comme dans le cas des exercices sur les déplacements chimiques, le spectre et la formule du composé sont affichés. Il faut mettre en relation chaque signal du spectre et chaque groupe de protons isochrones correspondant. Dans le cas présent, l'étudiant doit à la fois prendre en compte dans le spectre l'intégration du signal, son déplacement chimique mais également la multiplicité du signal. Il doit ensuite confronter ses déductions aux données de la formule développée. Ici aussi, le chromatisme est utilisé pour caractériser les isochronies et les signaux du spectre.

- *Exercice de reconnaissance de groupes*

Un spectre est affiché (figure 8). Il contient l'un des huit groupements aliphatiques ou aromatiques, qu'il faut reconnaître... Bien entendu il est clairement indiqué que le groupement ne subit aucun autre couplage. Cet exercice a pour objectif d'entraîner l'étudiant à identifier systématiquement des empreintes caractéristiques de signaux souvent

présentes dans les spectres des composés. Tout l'intérêt des couplages en RMN du proton réside dans cette reconnaissance d'enchaînements. Les experts utilisent beaucoup ces «impressions générales» qui sont la somme de plusieurs effets particuliers.

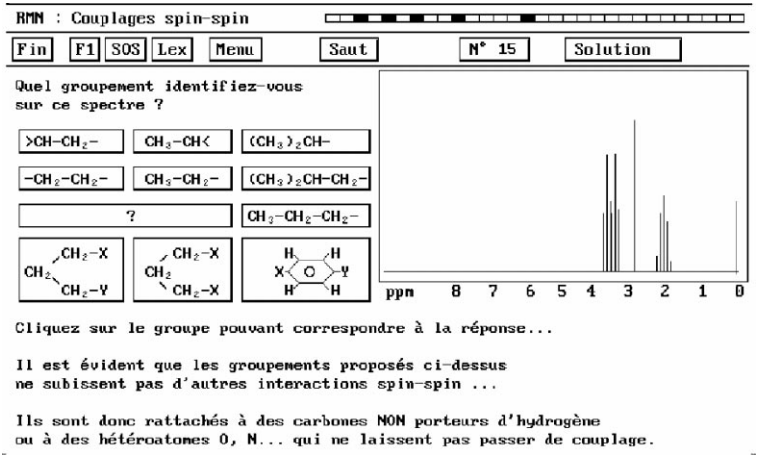

Figure 8 : RMN Couplages - Reconnaissance de groupes.

- *Choix d'une formule*

Exercice de principe identique à ceux sur les déplacements chimiques. Six formules développées mais un seul spectre sont présentés. On doit trouver la formule correspondant au spectre affiché. Quand on sélectionne une formule qui ne correspond pas au spectre affiché, le système affiche le spectre que l'on devait attendre pour cette formule et donne quelques explications. Le jeu des formules présentées est changé entre deux exercices.

- *Choix d'un spectre*

Principe inverse de la série précédente. Une seule formule et trois spectres sont affichés. On doit trouver le spectre qui correspond à la formule. Le choix se fera parfois en fonction de l'intégration mais surtout en fonction des déplacements chimiques et des multiplicités des signaux. Le jeu des spectres présentés est changé entre deux exercices.

Grâce à cet ensemble sur la théorie simplifiée de la RMN, les déplacements chimiques et les couplages spin-spin, il est possible d'appréhender l'étude de la spectroscopie de RMN du proton de manière entièrement autonome.

2. L'EXERCISEUR «REMANO»

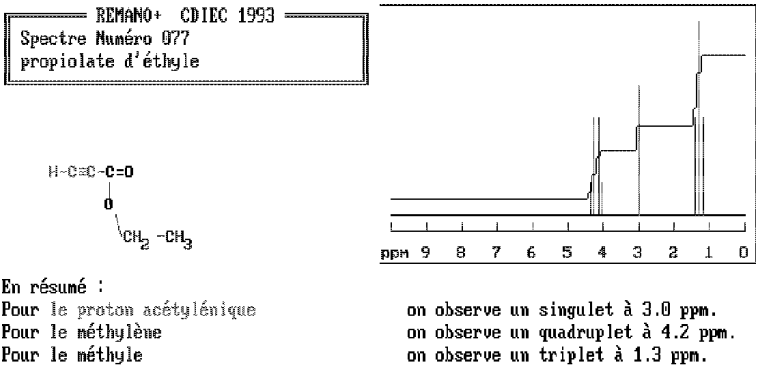

Figure 9 : REMANO.

L'utilisation du programme REMANO donne la possibilité de faire de nombreux exercices.

2.1. Fonctionnement de REMANO

En général, les enseignants de RMN présentent un spectre et la formule brute du composé et demandent à l'étudiant de trouver la formule développée.
Dans REMANO, nous avons fait l'inverse car, dans la pratique, l'examen d'un spectre de résonance magnétique nucléaire se situe souvent dans la phase finale d'un processus de synthèse, de séparation et de purification du composé dont on examine le spectre. A ce stade de l'analyse, le chimiste sait «a priori» ce qu'il a synthétisé et s'attend donc à obtenir le spectre d'un composé dont il connaît déjà la formule développée. Rien qu'en portant son échantillon au service de spectroscopie RMN, le chimiste a déjà la formule développée du composé en tête et prévoit donc mentalement le spectre RMN du composé dont il demande l'analyse. C'est ce processus de prévision que nous voulons développer chez les étudiants. Nous pouvons aussi dire que la gestion du problème inverse est très

complexe ; en général, une structure ne peut être facilement établie à partir d'une seule spectroscopie... Il est également peu aisé de «construire une structure» à partir des fragments identifiés sans avoir de connaissances préétablies sur les différentes fonctions chimiques du composé. Le mode d'exercice que nous avons retenu permet d'associer directement «structure et spectre», ce qui est une bonne méthode d'apprentissage pragmatique de la résonance magnétique nucléaire du proton.

Dans REMANO, à partir de la formule développée d'un composé organique, l'étudiant doit donc décrire le spectre RMN du proton qui lui correspond. La description du spectre se fait interactivement en répondant aux questions posées par l'ordinateur sur :

– le nombre d'ensemble(s) de proton(s) isochrone(s) et, pour chacun de ces groupes,

– le déplacement chimique,

– le nombre de type(s) de couplage affectant le groupe et, selon le cas

– la valeur de la constante de couplage,

– la multiplicité du signal observé.

Chaque réponse fournie par l'étudiant est comparée avec la donnée expérimentale. Suivant l'écart, la valeur est considérée comme acceptable ou rejetée. Dans ce cas, elle donne lieu à l'affichage d'un commentaire circonstancié. Les commentaires ont été choisis de manière à tenir compte des erreurs prévisibles telles qu'elles résultent d'une observation systématique des réponses des étudiants. A chaque étape de la construction du spectre du composé, l'étudiant peut accéder à une base de données qui comporte :

– un lexique relatif à tous les termes spécifiques employés dans cette technique spectroscopique,

– des tables de déplacements chimiques (tables générales, d'un CH_3-, d'un -CH_2- situés en position α ou en β d'une fonction chimique, d'un -CH_2- subissant un double environnement),

– des tables de valeurs de constantes de couplage,

– un module de simulation de la multiplicité d'un signal en fonction du nombre et des valeurs des constantes de couplage pouvant l'affecter, etc.

REMANO permet la visualisation du spectre en cours de construction sous forme de spectre en «bâtonnets». A la fin de la description, le programme fournit le numéro du spectre que l'étudiant peut consulter dans le catalogue des spectres expérimentaux fourni dans le mode d'emploi du programme. Cet examen permet à l'étudiant de consulter des copies de

vrais spectres expérimentaux et de visualiser la largeur des raies qu'il n'est pas possible d'introduire dans nos représentations graphiques.

Deux modes de fonctionnement du programme sont possibles : soit en libre service, on choisit alors les exercices, soit en mode dirigé et, dans ce cas, on indique au programme le numéro de la série d'exercices que l'enseignant a conseillé d'effectuer. En effet, le choix des exercices peut suivre une stratégie pédagogique que l'enseignant peut facilement mettre en place grâce à un autre programme, REMEDIT. Cet éditeur permet d'attribuer une ou des catégories et un ou des niveaux de difficultés à chaque exercice en fonction de critères personnels à l'enseignant. Il facilite la construction de hiérarchies et de séries d'exercices.
Le travail de l'étudiant peut être libre ou enregistré. Lors de l'entrée dans le programme, il peut donner son nom ; s'il le fournit, tout son travail est alors enregistré. Dans ce dernier cas, l'enseignant peut (s'il le désire...) suivre le travail de chaque étudiant grâce au programme REMVER et savoir :

– combien d'erreurs ont été commises pour chaque question,

– si l'étudiant a demandé au système la valeur de la réponse attendue,

– s'il a consulté les diverses tables avant de répondre,

– s'il a abandonné l'exercice en cours de résolution, etc.

Le programme REMANO+ constitue un environnement évolutif en ce qui concerne le nombre d'exercices. L'étude des composés pour lesquels un groupe de proton(s) peut subir jusqu'à trois types de couplages différents a été rendue possible ! On peut étudier des systèmes du type $ABMX_2$ tels que le système allylique. Le programme REMEXO permet de créer de nouveaux exercices mais également de modifier tous les fichiers déjà créés.

2.2. **Contenu de REMANO**

Actuellement, dans la version distribuée du programme, une collection de cent cinquante exercices est disponible. Ils correspondent à des composés pour lesquels :

– aucun couplage n'intervient (cinquante exercices),

– un seul couplage classique vicinal ou à longue distance intervient (cinquante exercices),

– plusieurs couplages interviennent en même temps pour un (ou des) groupe(s) de proton(s)..., ou des couplages avec le fluor interviennent... (cinquante exercices).

3. AUTRES DÉVELOPPEMENTS ET PERSPECTIVES

Parallèlement à ces programmes, nous avons développé un partenaire de résolution de problème en RMN du proton. Cette étude a conduit à la mise au point d'un prototype [6] réalisé avec l'aide d'un système-auteur (le système DruiD utilisé précédemment) qui permet l'analyse des «réponses ouvertes». Au vu d'un spectre, le système offre différentes ressources à l'étudiant qui peut :

– émettre une proposition,
– voir des tables de déplacements chimiques,
– demander un historique de sa recherche,
– demander un conseil,
– appeler un expert pour obtenir une aide.

Afin de cerner la gestion de toutes ces possibilités et de mettre en place une interface de communication homme-machine efficace, nous nous sommes limités à la résolution d'un seul problème.
Si, d'un point de vue conceptuel, ce prototype s'est montré assez satisfaisant, il nous a permis de constater qu'il est extrêmement difficile de gérer les analyses de toutes les réponses des étudiants. Cette analyse étant basée sur une recherche de mots clefs avec une combinaison d'opérateurs booléens, il faut prévoir à l'avance toutes les réponses que pourraient faire les étudiants. Bien que le prototype ne soit restreint qu'à la résolution d'un seul problème, le nombre de possibilités de «propositions» est très important, car il nous a fallu les envisager toutes, à la fois les propositions positives mais également les propositions négatives (mais justifiées) que l'on est amené à faire en examinant un spectre.

Cette expérience nous a montré qu'il est difficile et surtout très long de construire un tel partenaire de résolution de problème en RMN du proton. S'il a été possible de mettre au point ce partenaire pour la résolution d'un problème particulier, pour que ce genre de produit soit utilisable et intéressant du point de vue de la formation, il aurait fallu en développer au moins une douzaine pour aborder des problèmes différents afin de faire analyser aux étudiants tous les cas typiques possibles qui se posent lors de l'interprétation d'un spectre. Faute de moyens humains ces développements n'ont pas été possibles.

Nous pensons par contre utiliser notre expertise pour développer un partenaire d'aide à l'interprétation des spectres de RMN du proton. Ce partenaire serait basé sur des règles relativement simples qui tiennent compte à la fois de l'intégration du signal, de son déplacement

chimique et de la multiplicité du signal. Une tentative de ce genre a déjà été faite au niveau recherche [7] mais pas pour l'enseignement de la spectroscopie. Il nous paraît pourtant fondamental d'inculquer aux étudiants ce genre de technique déductive.

3.1. **Aspects techniques et disponibilité**

Les programmes RMN H Delta, RMN H Couplages, REMANO sont uniquement disponibles pour compatibles PC version DOS. Ils sont néanmoins utilisables (en mode DOS) sous windows, que ce soit Windows 3.x ou Windows 95. Ils sont également utilisables avec d'anciens appareils équipés de processeurs 286. L'installation se fait uniquement sur disque dur. L'occupation du disque dépend du programme et est au maximum de trois Mégaoctets (pour RMN H Couplages).

Les programmes ne disposent pas de fonction pré-programmée permettant l'impression d'images d'écran. Néanmoins, il est possible de capter l'image d'écran à l'aide d'utilitaires tels que Pizazz Plus, PaintshopPro ou autres, pour procéder ensuite à l'impression de la page écran au format désiré. Les images d'écran qui illustrent ces articles ont été ainsi captées à l'aide de Pizazz Plus.

Dans l'ensemble de formation à la RMN du proton, les modules sur les déplacements chimiques et les couplages sont actuellement diffusés. Le module sur la théorie simplifiée devrait l'être après la rentrée 1996. REMANO et ses programmes annexes, REMEDIT, REMVER, REMREC, REMEXO sont déjà distribués depuis plusieurs années... la première version du programme datant de 1978 !

Ces programmes sont exclusivement distribués par le Centre Documentaire Informatique Enseignement Chimie (CDIEC[3]). Ils sont livrés sur disquettes dans un classeur contenant un manuel d'utilisation regroupant les textes et spectres de tous les exercices. Ils sont diffusés en version «établissement». Cette version (dédiée à l'usage exclusif de l'établissement acquéreur) permet l'installation du logiciel sur un nombre illimité d'appareils de l'établissement. A cette version est jointe une version «étudiant» et nous autorisons et

3. Centre Documentaire Informatique Enseignement Chimie (CDIEC) - Université de Nice Sophia-Antipolis - F 06108 NICE Cedex 2 - Tél. : 04.92.07.61.23 - Fax : 04.92.07.61.25 - email: rabine@unice.fr - http://www.unice.fr/cdiec/

encourageons la copie de cette version pour une distribution gratuite auprès des étudiants de l'établissement.
Dans le cas de ces versions «établissement», les programmes peuvent être utilisés en réseau.

Une version de démonstration des programmes RMN H Delta, RMN H Couplages et REMANO est disponible. Vous pouvez la télécharger gratuitement sur le réseau Internet à partir du serveur CDIEC à l'adresse **http://www.unice.fr/cdiec/** ou obtenir une disquette (par programme de démonstration) contre un carnet de timbres au tarif lettre en vigueur, ainsi que vos coordonnées au CDIEC.

BIBLIOGRAPHIE

[1] **Programme de Chimie de deuxième année de la filière PC.** Suite aux modifications annoncées en mai 1996. Communication personnelle de Jean-Michel LEFOUR, responsable des programmes. Parution de l'arrêté prévu en juillet 1996 au B.O.
II. Chimie organique et spectroscopie.
II.1. Notions des spectroscopie IR et RMN ; aide à la détermination des structures.

[2] **Programme technologie, physique et chimie.** Arrêté du 3 juillet 1995, J.O. du 12 juillet 1995, NOR:MENU9501300A, RLR:473-0, MEN-DGES-8, *Le* B.O. n° 2, 27 juillet 1995, pp. 435-483.
Première année, programme chimie, annexe III, *Le* B.O. n° 2, 27 juillet 1995, pp. 471-477.
III.1. Notions de spectroscopie IR et RMN ; aide à la détermination des structures.

[3] **Programme biologie, chimie, physique et sciences de la terre.** Arrêté du 3 juillet 1995, J.O. du 12 juillet 1995, NOR:MENU9501301A, RLR:473-0, MEN-DGES-8, *Le* B.O. n° 2, 27 juillet 1995, pp. 483-539.
Seconde année, programme chimie, annexe III, *Le* B.O. n° 2, 27 juillet 1995, pp. 507-515.
D - Chimie organique.
1 - Détermination des structures par spectroscopie de RMN du proton.

[4] **Préambule :** Ce paragraphe ne pourra en aucun cas faire l'objet d'une question de cours lors de l'évaluation des connaissances des étudiants. Les méthodes présentées doivent être considérées

comme des outils nécessaires à la détermination des structures et seront utilisées tout au long de l'année.

Programme
Principe de la spectroscopie IR :
Notions qualitatives sur les modes normaux de vibrations moléculaires.

Commentaires
Les bandes caractéristiques des principaux groupes fonctionnels seront présentées.

Programme
Principe de la spectroscopie RMN :
Notion de déplacement chimique du proton, constante de couplage, courbe d'intégration.

Commentaires
L'existence d'un spin nucléaire sera admise.
On se limitera à introduire la RMN comme l'interaction de moments magnétiques «classiques» avec le champ magnétique. Les équations de Bloch et la précession de Larmor sont strictement hors programme.
Toute notion de diastéréotopie est hors programme.
On se limitera à la RMN du proton et aux couplages du premier ordre AmXp.
On utilisera des tables de données (fréquences IR, déplacements chimiques en RMN) pour la détermination des structures simples. Aucune valeur caractéristique de déplacement chimique ou de couplage ne sera exigée.

[5] **Initiation pragamatique à la RMN du proton.**
Une expérience d'auto-formation basée sur des techniques audiovisuelles et informatiques par J.-P. RABINE, M. ROUILLARD, D. CABROL-BASS et R. LUFT, L'Actualité Chimique, 1984, mars, pp. 23-28.

[6] **A N.M.R. spectrum analysis : a problem solving partner based on the student's approach** par J.-P. RABINE, M. ROUILLARD, D. CABROL-BASS et F. DUBREUIL dans Proceeding of IFIP TC3 European Conference on *Computers in Education*, F. Lovis Ed., Elsevier, 1988, pp. 61-66.

[7] **ESSESA : An expert system for structure elucidation from spectra.**
5. Substructure constraints from analysis of firt-Order H-NMR spectra par Hong HUIXIAO et Xin XINQUAN in *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1994, 34, pp. 1259-1266.