

Université en Ligne : « des ressources pour un premier cycle sur mesure en sciences »



Les spectroscopies infrarouge, masse, RMN du ^1H et du ^{13}C

Michel Rouillard, Stéphane Le Saint et Jean-Pierre Rabine

| | |
|------------------|--|
| Résumé | Cet article présente l'Université en Ligne, et plus particulièrement le module sur les spectroscopies disponible sur son site. |
| Mots-clés | Université en Ligne, enseignement, spectroscopie, RMN ^1H et ^{13}C, infrarouge, masse, tutoriel, exercices. |
| Abstract | University on Line: infrared, mass, NRM ^1H and ^{13}C spectroscopies This article presents the "University on Line", and more particularly the module on the spectroscopies available on its website. |
| Keywords | University on Line, teaching, spectroscopy, NMR ^1H and ^{13}C, infrared, mass, tutorial, exercices. |

L'Université en Ligne (UeL) est « un ensemble cohérent de ressources multimédias en sciences destiné aux étudiants des premiers cycles de l'enseignement supérieur et aux enseignants. [C'est] une réalisation du Réseau Universitaire des Centres d'Autoformation (RUCA) soutenue [à l'origine] par le Ministère de l'Éducation nationale et le Ministère de la Recherche pour développer de nouvelles formes d'apprentissage par les technologies de l'information et de la communication et participer à une large diffusion du savoir. » Telle est la définition de l'UeL donnée sur la page d'accueil de son site⁽¹⁾.

En ce qui concerne la chimie, dix modules sont actuellement en ligne : Thermodynamique chimique ; Cinétique chimique ; Structure microscopique de la matière ; Introduction à la nomenclature en chimie organique ; Stéréoisomérie ; Chimie en solution aqueuse ; Effets électroniques ; Les spectroscopies ; Chimie des éléments *d* ; Chimie des éléments *p*. D'autre part, un module de chimie organique est en cours de réalisation. Chaque module correspond à un volume de 30 à 50 heures de formation.

Ces ressources ont été produites par plusieurs universités (Aix Marseille, Bordeaux 1, Grenoble 1, La Rochelle, Lille 1, Nancy 1, Nice, Paris 6, Paris 7, Paris 11, Toulouse 3 et Tours).

La diffusion de l'ensemble des ressources est gratuite pour tous les établissements d'enseignement publics francophones moyennant la signature d'une convention d'utilisation avec le CERIMES⁽²⁾ qui est chargé de la diffusion. Cette convention autorise l'installation des modules sur le site Intranet de l'établissement et leur diffusion auprès des étudiants régulièrement inscrits. Une consultation directe gratuite en totale liberté est également disponible sur le site de l'UeL⁽¹⁾ (sélectionner le bouton « accès ressources », puis « chimie »).

Chaque module peut comprendre cinq activités principales : apprendre, observer, simuler, s'exercer et

s'évaluer, présentées sur l'ensemble des productions de l'UeL par des icônes bien identifiées et systématisées. Parallèlement à ces différentes activités, des outils d'accompagnement sont offerts à l'utilisateur : lexicque, documents, cahiers.

L'enseignant a plusieurs façons d'utiliser un module :

- soit en isoler des éléments pour les présenter dans son propre cours,
- soit en intégrer certaines parties dans d'autres environnements d'une plate-forme d'enseignement,
- soit en modifier certaines parties avec l'accord des auteurs du module.

Quant à l'étudiant, il utilisera le module en complément de cours, pour une remise à niveau ou une formation initiale.

Dans ce qui suit, seul le module sur les spectroscopies est présenté.

Les spectroscopies

L'enseignement des méthodes spectroscopiques appliquées à l'élucidation des structures chimiques (infrarouge, résonance magnétique nucléaire, spectrométrie de masse) pose un problème pédagogique difficile à surmonter dans les conditions usuelles d'enseignement. En effet, la compréhension des bases théoriques de ces méthodes suppose un bagage en physique qui n'est généralement pas acquis par les étudiants. Il faut également souligner que certains modèles théoriques permettent de prévoir le spectre des composés les plus simples, mais peu d'outils « automatiques » sont vraiment disponibles pour l'opération inverse, à savoir : déterminer une structure inconnue à partir de ses spectres. Cette opération est encore largement empirique et il n'existe pas de solution systématique ; elle fait appel à des approches heuristiques⁽³⁾ souvent implicites qui reposent sur l'expérience accumulée par l'analyste. Sur le

plan cognitif, cette expérience met en œuvre plusieurs niveaux de connaissances :

- connaissances factuelles des corrélations entre caractéristiques spectrales et éléments structuraux,
- connaissances procédurales des méthodes de déduction à appliquer dans des cas identifiables,
- connaissances heuristiques servant de guide à la recherche d'hypothèses et à leur mise à l'épreuve.

Compte tenu des remarques précédentes concernant les modèles théoriques, il est nécessaire de développer une présentation simplifiée de la théorie qui soit accessible au public concerné et néanmoins opératoire par rapport aux problèmes posés par l'interprétation spectrale. C'est dans cet esprit que nous avons développé depuis plusieurs années divers moyens d'enseignement de la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton [1-2] et de la spectroscopie infrarouge [3-5]. Nous avons repris ces réalisations pour les adapter et les mettre à disposition dans l'Université en Ligne. Nous avons parallèlement développé la spectroscopie de RMN du carbone-13 ainsi que la spectrométrie de masse. Cinq modules ont été développés : quatre correspondant à chacune de ces techniques, le cinquième servant d'introduction à la spectroscopie. Ils sont présentés ci-dessous.

Introduction aux spectroscopies

La chimie s'intéresse à la structure, aux propriétés et aux transformations de la matière. Sous ses aspects macroscopiques, la matière est visible ; il en est tout autrement à l'échelle microscopique, c'est-à-dire atomique et moléculaire. On ne peut pas voir directement les molécules mais les spectroscopies sont les « yeux du chimiste ».

Cette introduction présente les notions nécessaires à la compréhension des différentes spectroscopies. On y traite de niveaux d'énergie, des ondes électromagnétiques, d'interaction onde/matière..., ce qui permet de présenter les différents types de spectroscopies : photoélectroniques, électroniques, vibrationnelles, rotationnelles, magnétique et spectrométrie de masse. Cette introduction ne comporte qu'une partie « apprendre ».

Spectrométrie infrarouge

L'ensemble d'apprentissage développé avec le Conservatoire National des Arts et Métiers (CNAM, Paris) [4-5] n'étant plus distribué, nous avons repris une grande partie de son contenu pour réaliser ce module.

La partie « apprendre » comporte cinq chapitres : une présentation de l'infrarouge, les vibrations moléculaires, les vibrations d'élongation, les fonctions, et les méthodes d'interprétation. A la différence d'un livre qui est un support statique, nous avons essayé d'apporter un élément de plus à la compréhension des phénomènes en incluant (quand cela était possible) des animations qui permettent de mieux appréhender les concepts. Concernant l'infrarouge, des simulations de vibrations sont proposées. Certaines parties comportent également des exercices interactifs qui attirent l'attention de l'utilisateur sur les conséquences de tel ou tel concept (comme le modèle de l'oscillateur harmonique).

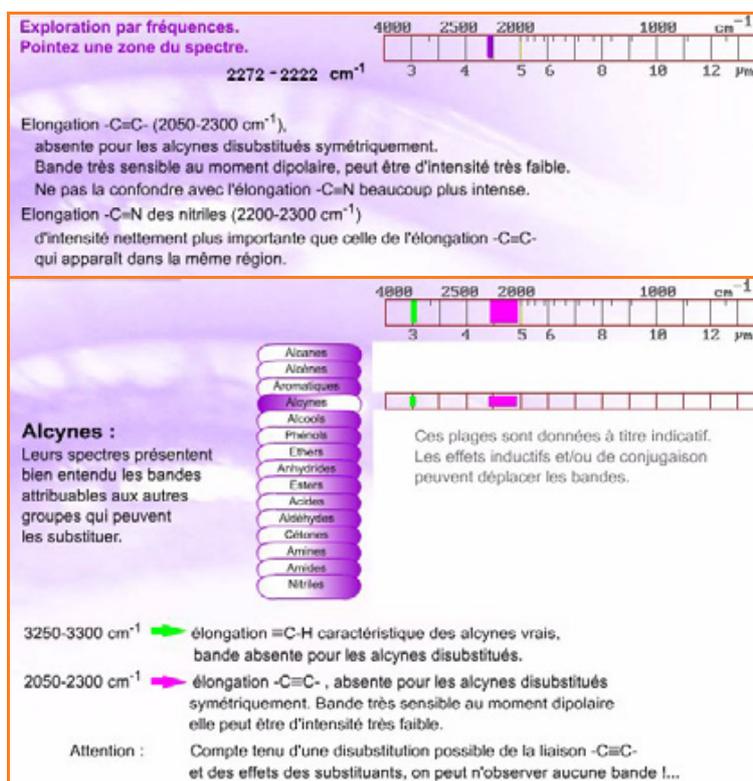


Figure 1 - En haut, l'exploration par fréquences ; en bas, l'exploration par groupes.

La partie « observer » permet d'explorer à sa guise la base de données IR utilisée dans le module (figure 1) :

- Consultation par fréquences : on pointe une région du spectre à l'aide de la souris et l'ensemble des attributions possibles correspondant à la plage de fréquences est affiché.

- Consultation par groupes : on choisit un groupe fonctionnel dans la liste proposée et les plages des bandes caractéristiques de ce groupe sont affichées.

Cette partie permet également de consulter l'ensemble des spectres IR étudiés dans le module regroupés par familles chimiques dans une « spectrothèque ». Enfin, « A voir... » comprend quatre séries de vingt-cinq spectres présentés aléatoirement. Pour chaque spectre, la formule développée du composé correspondante est affichée.

Aspects techniques

D'un point de vue technique, l'UeL constitue un site web qui peut être installé sur tout type de serveurs, par exemple : serveur Web IIS4 sous NT4, serveur Web Apache sous Linux ou Unix. Certains modules nécessitent l'installation de « plug-in » (Flash d'Adobe, Quicktime d'Apple pour les vidéos). Le module sur les spectroscopies ne contient pas de vidéos.

Dans le module sur les spectroscopies, toutes les phases interactives, animations, exercices, autoévaluation, ont été réalisées avec le logiciel Flash d'Adobe qui permet de générer des fichiers lisibles sur tous les ordinateurs et utilisables avec tous les navigateurs et la majorité des plates-formes actuelles. Pour se servir de ce module, l'utilisateur doit donc charger le « plugin flash » (gratuit) nécessaire à la lecture des fichiers. Un système de détection de la présence du plug-in est mis en place sur la page de garde du module et avertit donc l'utilisateur de la nécessité de charger ou non cet utilitaire.

Certaines parties de la formule, certaines bandes du spectre sont « sensibles » : en glissant la souris sur ces zones, des commentaires sont affichés qui mettent en valeur la correspondance entre la partie de la formule qui provoque l'apparition de bandes à tel ou tel endroit. L'utilisateur peut ainsi mieux se rendre compte de la raison de la présence de telle ou telle bande à tel endroit en regard avec la formule du composé. Ainsi, dans l'exemple présenté *figure 2*, en positionnant la souris sur l'oxygène ou en la situant sur une des bandes désignées par une flèche violette, il fait apparaître le commentaire relatif aux caractéristiques des bandes des fonctions époxydes.

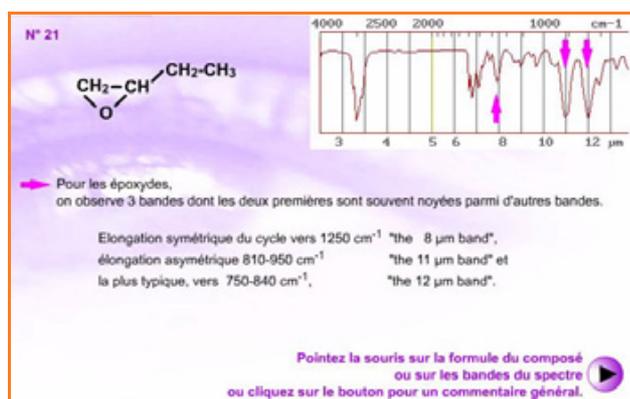


Figure 2 - Exploration interactive du spectre IR d'une époxyde.

La partie « s'exercer » propose des exercices portant sur les fonctions et sur l'interprétation des spectres (reconnaissance de fonctions, utilisation des données de la formule brute du composé et de son spectre IR, choix entre isomères). Plus de 150 spectres sont offerts à l'étude. Ces exercices ont pour objet de consolider les acquisitions de la partie tutorielle en montrant de nombreux exemples complémentaires. L'étudiant fait les exercices pour s'entraîner et de fait, la séquence d'exercices n'est pas contraignante. Des aides et des requêtes (comme la consultation de la base de données IR) sont mises à sa disposition pour lui permettre de ne pas rester « bloqué » sur la recherche d'une réponse.

En ce qui concerne le traitement des réponses, tout est fait pour que les commentaires soient pertinents et circonstanciés de manière à remédier à l'erreur détectée. L'erreur à une question donnée est l'occasion de nouvelles explications sur un concept qui a été mal assimilé. A partir de ce principe, l'étudiant se rend vite compte que l'erreur n'est pas sanctionnée mais qu'elle est également pour lui un moyen efficace de consolider ses connaissances et/ou de les parfaire... Cette constatation l'amène à se sentir libre de s'exprimer sans crainte d'une quelconque notation.

Trois séries d'exercices sur l'interprétation des spectres sont proposées :

- Reconnaissance d'une fonction : d'un seul coup d'oeil, l'étudiant doit être capable de dire que le composé présente telle ou telle fonction...
- Un spectre et la formule brute... : il faut savoir utiliser cette dernière à bon escient. Trois manières de faire ces exercices sont proposées qui diffèrent par le nombre de ressources et l'aide offertes.
- Un spectre et six formules développées possibles : à quel isomère correspond le spectre ? Il s'agit de reconnaître la fonction chimique du composé entre plusieurs possibilités.

D'autre part, on trouve des exercices traditionnels : un spectre et la formule brute du composé correspondant sont affichés, il faut trouver la formule développée du composé. La consultation de la base de données IR est possible. Un bouton permet d'accéder à la solution qui est accompagnée de commentaires sur ce qu'il fallait « voir » dans le spectre. Ces exercices sont également réunis dans un cahier que l'étudiant peut imprimer pour travailler « hors réseau ». Un autre cahier contenant toutes les tables de données IR peut également être imprimé.

« L'autoévaluation » comporte trois épreuves, chacune d'entre-elles comportant dix exercices tirés au hasard parmi la collection des trois séries sur l'interprétation des spectres précédents. La consultation des tables de données IR est permise. Seule la première réponse fournie compte. A la fin des exercices, un bilan affiche le nombre d'exercices correctement résolus dans la série. Nous avons pris le parti de ne pas juger l'apprenant en lui attribuant une note définitive. Nous lui affichons le bilan de son évaluation et considérons qu'il est « assez grand » et « responsable » pour en tirer les conséquences sur le résultat de son apprentissage, se juger lui-même et s'évaluer à nouveau s'il le désire.

Spectrométrie de masse

Ce module inédit sur la spectrométrie de masse contient également les mêmes activités que les autres modules. L'utilisateur ne sera pas perturbé en passant d'un module à un autre, il retrouvera les mêmes points de repères dans chacune de ses études. On distingue toujours la partie tutorielle, la partie exercices et l'autoévaluation, chaque partie pouvant offrir également des ressources permettant de faire des recherches de données.

La partie « apprendre » présente quatre grandes parties : Principe et appareillage ; Le pic parent (un formidable laboratoire de statistiques...); La fragmentométrie (faire ou défaire le puzzle... ou le « Lego » moléculaire); Échelles de fragments (généralement observés pour telle ou telle famille organique).

Principe et appareillage

Dès le début de ce module, l'attention de l'apprenant est attirée sur le parti pris de ne traiter essentiellement que de l'interprétation du spectre de masse (par ionisation électronique), l'objectif principal de cet ensemble d'apprentissage étant l'élucidation structurale. Il est difficile de parler de spectre de masse sans un minimum de connaissances relatives aux ions, aux fragmentations, et sans aborder le principe de la séparation et du comptage des ions. Après avoir évoqué l'explosion des techniques, toujours actuelle en spectrométrie de masse, nous avons choisi d'illustrer pas à pas la réalisation d'un spectre à partir du schéma classique de l'analyseur électromagnétique qui se prête à des simulations accessibles et pédagogiques et dont le paramétrage est saisi par l'utilisateur (choix des intensités du champ électrique d'accélération et de l'induction magnétique). Quelques recherches d'accord entre ces deux valeurs pour l'obtention d'une détection, appliquées à des masses différentes, donnent une bonne approche du phénomène et préparent au principe du balayage également illustré (*figure 3*). Il est évident qu'un produit didactique présentant l'ensemble des techniques

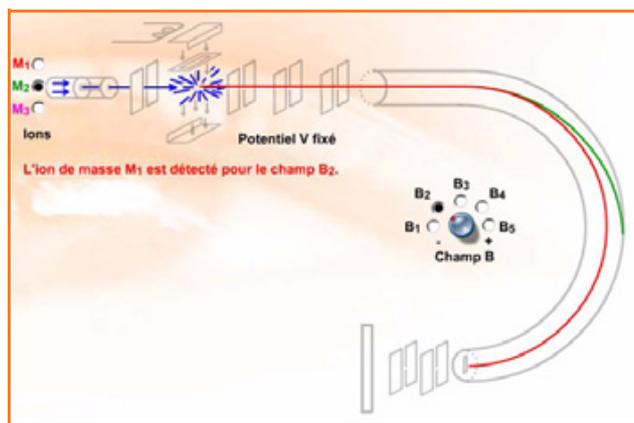


Figure 3 - Apprentissage interactif du principe du balayage.

d'introduction et d'analyse des ions, avec des animations adéquates lorsque c'est possible, serait le bienvenu.

Après avoir assisté à la réalisation d'un spectre obtenu par balayage du champ magnétique, l'utilisateur peut plus aisément passer à l'étude des spectres de masse. Pour tous les spectres présentés, la liste des valeurs m/z des pics observés et leur pourcentage relatif sont affichés (figure 4).

Après avoir assisté à la réalisation d'un spectre obtenu par balayage du champ magnétique, l'utilisateur peut plus aisément passer à l'étude des spectres de masse. Pour tous les spectres présentés, la liste des valeurs m/z des pics observés et leur pourcentage relatif sont affichés (figure 4).

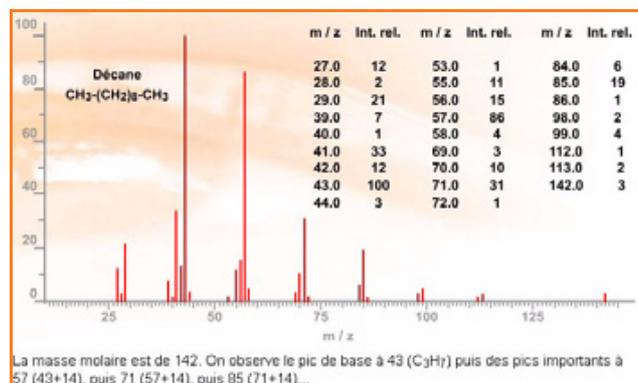


Figure 4 - Le spectre du décane.

Le pic parent

Pour le pic parent, une attention particulière est portée à l'analyse des ions les plus lourds : d'une part, celle-ci est décisive dans l'étude des fragments, notamment des non chargés issus du pic parent, et d'autre part, elle permet d'éviter certains pièges comme l'absence de pic moléculaire ou la présence d'impuretés. Les combinaisons isotopiques sont longuement développées et un mode de calcul accessible est donné (distribution binomiale) permettant d'accéder aux combinaisons isotopiques les plus complexes et les plus spectaculaires (plusieurs Cl et Br), illustrées à chaque fois par des spectres. On peut contourner ce « laboratoire de statistiques » et utiliser directement des tables, mais ce serait dommage car cette approche peut atténuer quelques allergies aux mathématiques en les illustrant par des exemples naturels.

La haute résolution est abordée et un traitement en parallèle des notions de masse moléculaire en u et de masse molaire en g/mol est donné pour bien ancrer ces deux notions souvent confondues par nos étudiants. Des tableaux d'accès faciles permettent les calculs soit de la masse moléculaire de P, ion parent constitué des seuls isotopes légers en u, soit de la masse molaire en gramme.

Le cas des pics parents absents est également traité et illustré, avec une méthode de calcul de la vraie masse moléculaire (à condition de disposer d'une microanalyse).

La fragmentométrie

L'étude des ions est introduite par l'énoncé de règles de stabilité et l'exposé des modes de coupures les plus classiques. L'approche de ces mécanismes de coupure est abordée, à mi-chemin des tendances extrêmes qui consistent à prétendre tout expliquer par des mécanismes ou à s'en dispenser totalement. Les formalismes classiques sont introduits, avec la notion de cation radicalaire et de cation, associés aux règles de parité soit électronique soit de masse, qui ne sont pas toujours aisées à enseigner.

Après cette introduction générale à la fragmentation, suivent des descriptions des tendances les plus observées dans les grandes familles de la chimie organique. Nous avons choisi d'insister fortement sur l'apprentissage de l'échelle des ions remarquables des hydrocarbures, « colonne vertébrale » des molécules saturées, représentant les groupes alkyles. Par la suite, pour tout ion observé, une approche se référant à ces quelques valeurs de base est introduite. Pour chaque famille fonctionnelle, les fragments caractéristiques sont ainsi associés à ceux de l'échelle saturée de référence. Des tableaux permettent d'obtenir une génération automatique des décompositions en combinaisons atomiques des masses observées, mais l'apprentissage raisonné par incrémentation nous a paru utile lors de l'apprentissage. Ainsi dans le cas des groupements carbonyles, l'ajout d'un oxygène (+ 2u) est neutralisé par la présence de l'insaturation (- 2u), ce qui conduit à l'observation des mêmes masses (à faible résolution) que pour les alcanes. Les règles d'intensité et les mécanismes de Mac Lafferty trouvent alors tout leur intérêt. Concernant ces mécanismes, un tableur est proposé qui permet de jouer sur la nature de la fonction contenant le groupement carbonyle concerné et les ramifications possibles sur les différentes chaînes envisageables (figure 5). Par simple choix (à la souris) dans les cases proposées, on peut faire défiler les fragments de base toujours pairs, sauf en présence d'azote, puis les incrémenter modulo 14u (correspondant à l'ajout d'un CH_2) en choisissant d'allonger ou de ramifier les chaînes.

La partie « observer » permet de consulter la spectrothèque qui regroupe l'ensemble des 170 spectres de masse étudiés dans le module. Comme précédemment, les images des formules chimiques et des spectres sont téléchargeables et utilisables directement pour les besoins de l'enseignement.

Pour la partie « s'exercer », il est relativement difficile de faire des exercices sur les spectres de masse « seuls » ; ces spectres étant en effet souvent utilisés pour conforter une hypothèse émise lors de l'examen des données d'autres spectroscopies. Dans la mesure où les modules de spectroscopie (IR, RMN et masse) peuvent être étudiés indépendamment les uns des autres, nous avons conçu trois

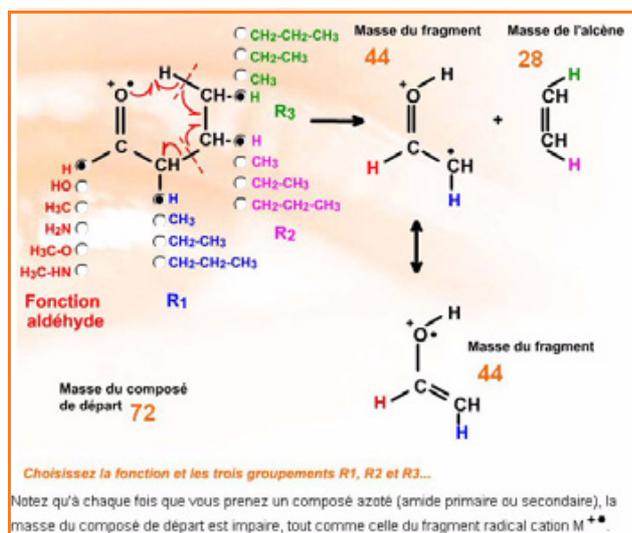


Figure 5 - Réarrangement de Mac Lafferty : un tableau permet de jouer sur la nature de la fonction contenant le groupement carbonyle concerné et les ramifications possibles sur les différentes chaînes envisageables.

types d'exercices concernant uniquement les spectres de masse :

- Quinze exercices d'attribution : trois formules développées et trois « parties finales » de leurs spectres de masse sont affichées. En regardant les intensités relatives des pics P, P + 1, P + 2..., il s'agit de dire à quelle formule correspond tel ou tel spectre (figure 6).
- Quinze exercices de choix de spectres : une formule développée et trois spectres de masse sont présentés. Il faut trouver auquel des trois spectres peut correspondre la formule affichée.
- Quinze exercices de choix de formules : un seul spectre de masse et trois formules développées sont affichées. Il faut attribuer le spectre à l'une de ces trois formules.

« L'évaluation » consiste en une série de trois fois quatre exercices tirés aléatoirement dans les trois séries d'exercices de la collection précédente.

Spectrométrie de RMN du proton

Dès 1978, nous avons développé un ensemble d'autoformation à la RMN du ^1H [1]. Ce module est la transposition de ce multimédia sur support informatique.

Dans la section « apprendre », on trouve trois parties distinctes : la théorie simplifiée, les déplacements chimiques et les couplages spin-spin. Il est fortement conseillé à l'utilisateur qui ne connaît pas la RMN d'aborder les différentes parties dans cet ordre. Bien entendu, en seconde lecture, il pourra aborder n'importe quel chapitre, sous-chapitre ou paragraphe de son choix. Tous les modules sont conçus sans imposer de mode de parcours rigide.

La théorie simplifiée 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 l'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 est très apprécié par les étudiants qui la préfèrent à une présentation plus abstraite utilisant les constantes d'écran.

La section sur les déplacements chimiques regroupe une vingtaine de pages dans lesquelles sont introduites toutes les notions nécessaires à la détermination de 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, l'étudiant devra être capable d'estimer la valeur du déplacement chimique d'un proton ou d'un groupe de protons en fonction de son environnement. Pour toutes ces déterminations, l'étudiant peut et doit utiliser les tables de déplacements chimiques. Elles sont mises à sa disposition dans le module à chaque fois que nécessaire et une version imprimable est incluse dans le cahier de ressources.

La partie tutorielle du module sur les couplages spin-spin offre également un choix d'une vingtaine de pages. 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, AX₂, AX₃, AX₆, A₂X₂, etc. sont expliquées.

Le tutoriel permet finalement d'explorer un spectre d'apparence assez difficile à interpréter : celui du système allylique. On arrive ici à la limite de l'interprétation au premier ordre. Les derniers chapitres sont d'ailleurs consacrés à ce sujet et à l'examen de cas particuliers comme celui du couplage hétéronucléaire H---F. 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.

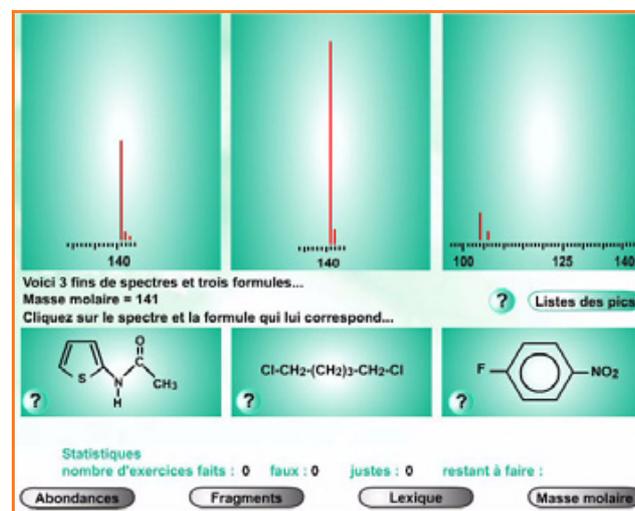


Figure 6 - Exemple d'exercice d'attribution.

La partie « simuler » permet d'explorer à sa guise la base de données des déplacements chimiques utilisée dans le module. Il est possible de consulter :

- les tables générales des fonctions chimiques (protonées),
- les tables des groupes CH_3 -, $-\text{CH}_2$ - et $>\text{CH}$ - subissant un effet d'environnement d'une fonction chimique située en position alpha ou bêta,
- les tables des $-\text{CH}_2$ - subissant un double environnement de fonctions chimiques situées en alpha,
- les tables des déplacements chimiques des protons aromatiques. Le déplacement chimique de ces protons peut être estimé également en fonction des différents substituants du noyau. Il suffit de cliquer sur un proton pour le substituer par un groupe fonctionnel et les déplacements chimiques des protons restants sur le noyau aromatique sont affichés (figure 7).

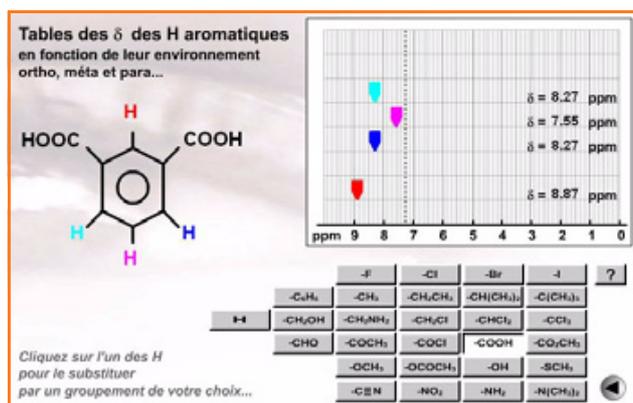


Figure 7 - Les déplacements chimiques des protons aromatiques sont donnés en fonction des substituants du noyau.

On peut aussi simuler les différentes multiplicités des signaux en fonction des valeurs des couplages qui affectent le groupe de protons considéré (simulation au premier ordre). Bien entendu, ces ressources (les tables et le simulateur de multiplicités) sont accessibles dans cette partie « simuler », mais également dans d'autres parties du module.

La partie « observer » nous montre quarante spectres ne présentant aucun couplages spin-spin ou quarante autres spectres présentant au moins un couplage spin-spin. La formule développée d'un composé organique et son spectre RMN sont affichés. En survolant les différents groupes de protons de la formule développée avec la souris, on observe les signaux correspondants. Réciproquement, en survolant les différents signaux du spectre, on observe les groupes de protons qui correspondent. Un commentaire général sur l'interprétation du spectre est donné pour chaque spectre.

Enfin, dans la spectrothèque, nous avons regroupé l'ensemble des 170 spectres étudiés dans ce module. L'utilisateur peut s'accaparer toutes les images (formules développées et spectres) au format jpeg et s'en servir pour illustrer ses notes ou son cours. Dans cette spectrothèque, les composés sont rangés en fonction de leur formule brute. Dès la fin de l'étude des déplacements chimiques, il est possible de faire des exercices sans avoir appréhendé la notion de couplage spin-spin. Dans ces séries, la présentation d'un exercice peut se faire d'une manière aléatoire, si bien que deux étudiants travaillant côte à côte n'obtiendront pas

la même séquence d'exercices. On peut accéder également directement à un exercice en précisant son numéro.

La partie « s'exercer » propose des exercices sur les déplacements chimiques et sur le couplage spin-spin, ainsi que des cahiers.

• *Exercices sur les déplacements chimiques :*

- Série d'exercices sur la notion d'isochronie : une formule est affichée, il faut trouver le nombre de signaux que l'on peut attendre pour ce composé. Une aide contextuelle est offerte. Si la réponse est bonne, le spectre du composé est affiché et les signaux avec les groupes de protons correspondant sont affichés en couleurs.
- Série d'exercices sur les attributions : une formule et son spectre sont affichés. Il faut mettre en regard chaque signal avec le groupe de protons qui lui correspond. L'utilisateur clique sur un signal puis sur le groupe de protons correspondant (ou inversement). En cas de mauvaise attribution, un message circonstancié est affiché.
- Choix d'une formule : un seul spectre et six formules sont présentés. Il s'agit de trouver la bonne formule.
- Choix d'un spectre : une formule développée et trois spectres sont présentés. Il faut trouver auquel des trois spectres peut correspondre la formule affichée (figure 8).

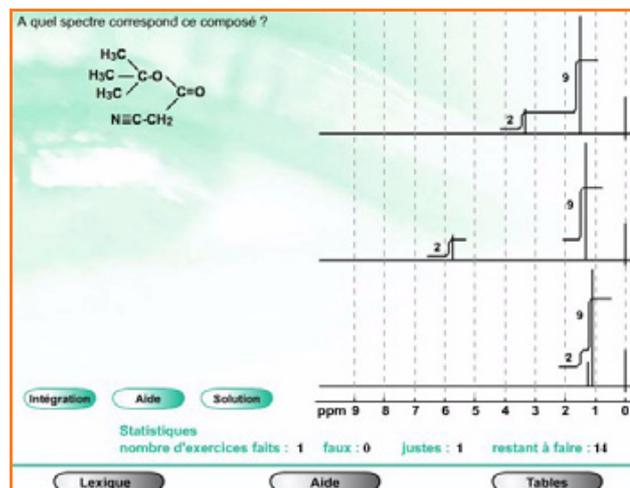


Figure 8 - Saurez-vous retrouver le spectre qui correspond à la formule affichée ?

- Et quatre séries de vingt exercices traditionnels dans lesquels on présente le spectre et la formule brute d'un composé. Le but est alors de trouver la formule développée. Aucun commentaire n'est fait.

• *Exercices sur les couplages spin-spin :*

Le nouveau paramètre proposé ici est le couplage, et une initiation à l'étude des multiplicités est donc introduite par des exercices sur le nombre de raies. Une formule développée est affichée. Un groupe de protons est encadré et les valeurs des différents couplages auxquels il est soumis sont données. En fonction de celles-ci, l'utilisateur doit indiquer le nombre de raies qui composera le signal. Puis les mêmes types d'exercices vus précédemment pour l'apprentissage du déplacement chimique seul sont proposés : exercices sur les attributions, choix de formule, choix de spectre (figure 9) et 90 exercices traditionnels présentés en quatre séries.

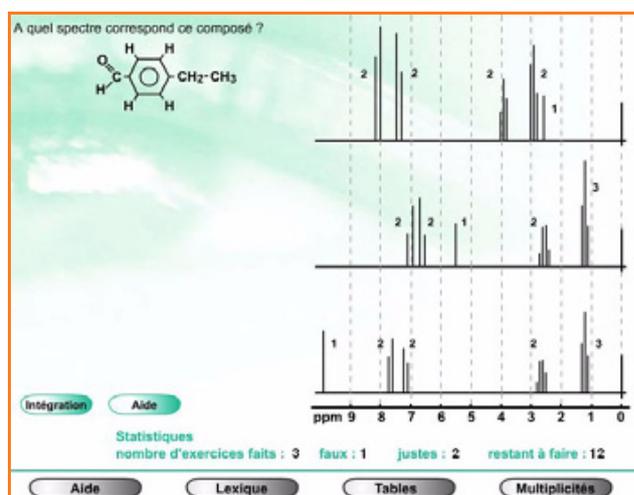


Figure 9 - Quelle multiplicité de raies correspond à la formule ?

• Les cahiers :

Pour que l'utilisateur puisse travailler « hors ligne », trois cahiers peuvent être imprimés :

- un cahier de ressources contenant la base de données des déplacements chimiques avec les différentes tables générales, influences en alpha, en bêta ou les tables de double influence en alpha, ainsi que les tables des principales valeurs de constantes de couplage ;
- un cahier regroupant les 80 exercices traditionnels sur les spectres ne présentant pas de couplages spin-spin ;
- un cahier comprenant les 90 exercices traditionnels sur des spectres comprenant au minimum deux signaux affectés d'au moins un type de couplage.

Deux « évaluations » sont possibles : la première concerne l'étude des déplacements chimiques (avec des spectres sans couplages spin-spin), et la seconde est relative aux spectres comportant au moins deux signaux affectés par un couplage spin-spin. Dans les deux cas, l'évaluation consiste en douze exercices à faire tirés parmi les quatre séries détaillées précédemment. De ce fait, si l'utilisateur a effectué l'ensemble des exercices proposés auparavant, il n'aura aucune mauvaise surprise dans ces évaluations.

Spectrométrie de RMN du carbone-13

Le module de RMN du ^{13}C se présente de manière analogue à celui sur la RMN du ^1H et les mêmes activités y sont développées. Il est évident que pour une meilleure compréhension du cours sur le ^{13}C , l'utilisateur a intérêt à avoir déjà appréhendé et terminé sa formation à la RMN du ^1H . En effet, toute la partie du cours sur la « théorie simplifiée » de la RMN développée précédemment n'est pas reprise dans ce module mais s'applique bien entendu également à la RMN du ^{13}C .

Dans la partie « apprendre », trois grandes parties sont développées :

- l'observation du carbone en RMN, sa complexité (sensibilité et rareté) et les différents spectres (principalement Broad Band ou BB, Off Resonance ou OR et DEPT) ;
- les paramètres du ^{13}C (déplacements chimiques, couplages, temps de relaxation) ;
- et enfin, nous avons particulièrement développé une partie sur une méthodologie d'interprétation qui reprend une

interprétation systématique (en plusieurs étapes) des spectres de six composés représentant des cas particuliers d'analyse.

Pour chaque composé, nous présentons toujours les trois types de spectre (BB, OR et DEPT) et quand cela est nécessaire, nous n'avons pas hésité à « jouer des couleurs » pour une meilleure vision et attribution des signaux. De plus, ces exemples d'interprétation permettent de montrer l'utilisation des différents simulateurs que nous avons mis au point pour l'estimation des déplacements chimiques des carbones en fonction de leur environnement.

Concernant la méthodologie d'interprétation des spectres, deux outils originaux sont introduits :

- le compteur d'atomes d'hydrogène (portés par les carbones) qui permet, une fois les problèmes d'isochronie réglés, de déduire la présence ou non d'hydrogènes fonctionnels de type OH, NH... ;

- le compteur d'insaturation qui, partant d'un séquençage standard des plages de déplacements chimiques associés à des hybridations du carbone, permet d'approcher et de compter les centres d'insaturation (apparement) concernés par ces hybridations et de détecter ainsi soit la présence de cycles, soit d'« intrus » tels que des carbones en général absents de la plage concernée.

La partie « simuler » est consacrée à la prévision des déplacements chimiques des carbones en fonction de leur environnement, large domaine d'étude qui a conduit à l'élaboration de systèmes incrémentaux permettant d'obtenir des valeurs proches de celles observées dans les spectres expérimentaux. Il en résulte un foisonnement de tables d'incrément mis à la disposition des utilisateurs. Dans le cadre de ce module, nous n'avons pas repris toutes les tables offertes, mais uniquement certaines qui nous ont semblé nécessaires à cette première approche pédagogique de la RMN du ^{13}C . Il va de soi que le spécialiste de la technique trouvera plus de précisions dans les données de la littérature scientifique traitant du sujet.

Afin de faciliter l'utilisation de ces données, nous avons construit différents simulateurs : alcanes mono- ou disubstitués par un groupe fonctionnel, alcènes, alcènes vinyliques, alcynes, aromatiques mono- ou polysubstitués, pyridines polysubstituées et des tables générales.

A titre d'exemple, le simulateur de déplacement chimique des carbones du cycle benzénique substitué est assez performant et d'une utilisation très souple (figure 10).

Tous les simulateurs de calcul des déplacements chimiques fonctionnent selon ces principes généraux. Il va de soi que les valeurs obtenues ne représentent que des situations moyennes et que certains effets stériques particuliers à la molécule considérée peuvent entrer en ligne de compte et affecter ces prévisions. A noter que nous avons principalement utilisé les tables d'incrément présentes dans l'ouvrage de Hans-Otto Kalinowski *et coll.* [6].

La partie « observer » contient une collection de cent spectres à voir en détails. En pointant la souris sur l'un des signaux des spectres Broad Band, Off Resonance ou DEPT, on fait apparaître le signal en couleur et le carbone de la formule correspondant apparaît également dans la même couleur. Il en est de même réciproquement. Parallèlement, un commentaire circonstancié est affiché.

La spectrothèque regroupe la collection des spectres étudiés dans le module qui sont classés par formule brute. Comme pour les autres modules, les images de la formule développée et des spectres sont réutilisables.

La partie « s'exercer » offre à l'utilisateur 160 exercices sur l'isochronie, les attributions, le choix de spectres ou de formules, et des exercices traditionnels dans lesquels on affiche les spectres BB, OR et DEPT et la formule brute du composé.

Comme dans les autres modules, l'utilisateur peut accéder aux ressources nécessaires pour résoudre la question posée (lexique, tables des déplacements...). Chacune de ses réponses donne lieu à l'affichage d'un commentaire circonstancié. Les commentaires ont été choisis de manière à tenir compte des erreurs prévisibles qui résultent de l'observation systématique des réponses des étudiants (figure 11).

Une seule évaluation offre une douzaine d'exercices tirés aléatoirement dans les quatre séries d'exercices précédents : isochronie, attributions, choix de spectres, choix de formules. Un bilan est affiché et l'apprenant peut faire cette évaluation le nombre de fois qu'il le désire, les mêmes « règles » précédentes étant appliquées.

Conclusions

Bien qu'il n'existe pas à proprement parler d'une méthodologie d'interprétation des spectres IR, RMN ou de masse, nous avons essayé dans cet ensemble d'apprentissage de montrer à l'apprenant ce qu'il était important de « voir » dans chacun des types de spectres qui lui sont offerts dans sa quête de détermination structurale.

Nous lui avons montré qu'il était tout aussi important de tirer profit de la présence que de l'absence d'une bande dans une région donnée du spectre, de l'existence de couplages affectant ou n'affectant pas tel ou tel signal.

Il était par ailleurs tout aussi important de l'avertir que chacune des techniques spectroscopiques prise indépendamment l'une de l'autre pouvait être complètement improductive dans sa démarche d'élucidation structurale, mais que ces techniques étaient complémentaires l'une de l'autre et que la convergence de sa démarche d'analyse structurale ne pouvait se faire qu'en combinant les informations tirées d'une spectroscopie, vérifiées et confortées par une autre.

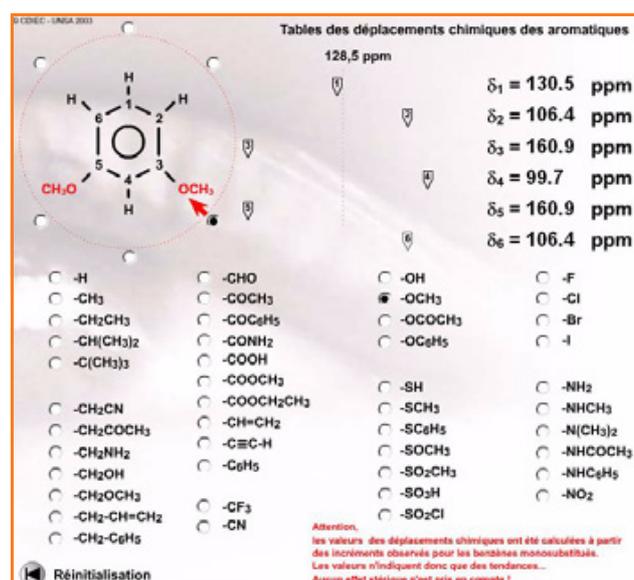


Figure 10 - Simulateur de déplacement chimique des carbones aromatiques.

Enfin, si c'est en « forgeant que l'on devient forgeron », c'est aussi en analysant beaucoup de spectres que l'on peut approfondir son expertise et c'est la raison pour laquelle nous avons essayé de fournir à l'utilisateur un maximum de spectres à interpréter. Nous espérons que cet ensemble d'auto-apprentissage aux spectroscopies pourra apporter aux enseignants et aux étudiants des ressources pour approfondir cet enseignement si important pour l'élucidation structurale. Vous pouvez utiliser ces ressources directement depuis votre ordinateur en vous connectant sur le site de l'UeL⁽¹⁾.

A l'Université de Nice Sophia-Antipolis, en licences 2 et 3 de la filière chimie, ce cours est utilisé parallèlement aux enseignements de spectroscopie traditionnels, modifiés pour prendre en compte l'accompagnement de ce nouvel outil. En début de semestre de licence 3^e année, les étudiants reçoivent un cd-rom reprenant le cours complet de spectroscopie de l'Université en Ligne, ainsi que le module de cinétique chimique (également produit par le CDIEC*). Cela leur permet de travailler en tout lieu hors connexion réseau.

Si les conséquences sur les résultats restent à évaluer de manière objective, l'accueil de tels produits par les nouvelles générations d'étudiants « info-compatibles » est toujours très positif. Le travail personnel de ces mêmes étudiants reste pour sa part une interrogation pour tous les enseignants tant le poids de la note d'examen terminal pèse sur la gestion de leurs semestres. On peut dire cependant que les bons étudiants n'en sont que meilleurs, sans doute savent-ils mieux gérer leur temps, et que les « fous » d'informatique progressent nettement, aidés par leur engouement.

Remerciements

Les auteurs remercient le professeur Daniel Cabrol-Bass, directeur du CDIEC*, qui les a autorisés et encouragés dans la réalisation de ces modules d'autoformation aux spectroscopies.

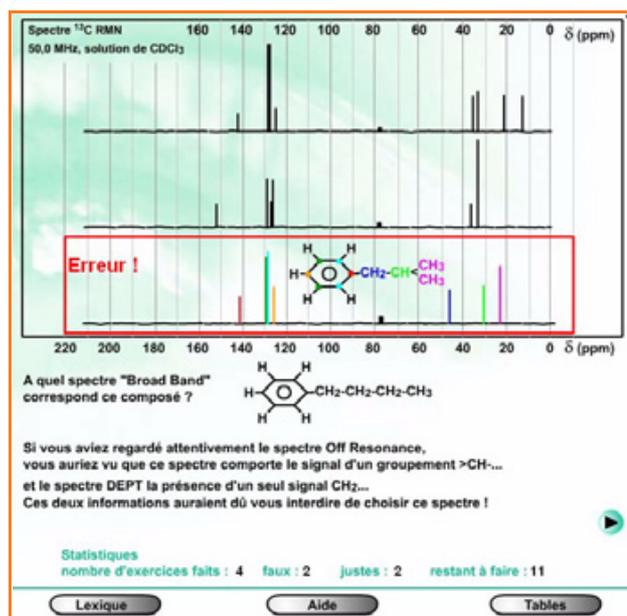


Figure 11 - En cas de mauvaise réponse, un message circonstancié s'affiche.

Notes et références

- (1) <http://www.uel.education.fr>
 (2) Centre de ressources et d'information sur les multimédias pour l'enseignement supérieur.
 CERIMES Sfrs, 6 avenue Pasteur, 92170 Vanves.
 Tél. : 01 41 23 08 80. Fax : 01 45 29 10 99.
 Courriel : info@sfrs.fr - <http://www.cerimes.education.fr>
 (3) Heuristique : servant à la découverte, notamment dans la recherche scientifique et épistémologique.
 [1] Rabine J.-P., Rouillard M., Cabrol-Bass D., Luft R., Initiation pragmatique à la RMN du proton. Une expérience d'autoformation basée sur des techniques audiovisuelles et informatiques, *L'Act. Chim.*, mars 1984, p. 23.
 [2] Rouillard M., Cabrol-Bass D., Formation à la détermination des structures chimiques. 1 - Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton, *Le Bup*, nov. 1996, n° 788, vol. 90, p. 1627.
 [3] Cabrol-Bass D., Rabine J.-P., Ricard D., Rouillard M., Forrest T.P., Irexpert, an infrared interpretation assistant, *J. of Chem. Educ.*, février 1993, 70(2), p. 120.
 [4] Cabrol-Bass D., Rabine J.-P., Ricard D., Rouillard M., Genty C., Arnaud B., Prigent A., Autoformation à l'analyse organique par spectrométrie d'absorption infrarouge, *L'Act. Chim.*, juin-juillet 1993, p. 43.
 [5] Rabine J.-P., Rouillard M., Cabrol-Bass D., Formation à la détermination des structures chimiques. 2 - Spectroscopie infrarouge, *Le Bup*, déc. 1996, n° 789, vol. 90, p. 1915.
 [6] *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun (eds), John Wiley & Sons, 1988.



M. Rouillard

Michel Rouillard¹ est professeur, Stéphane Le Saint² est ingénieur d'études et Jean-Pierre Rabine³ est ingénieur de recherches au Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie*.



S. Le Saint



J.-P. Rabine

* Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie (CDIEC), Université de Nice Sophia-Antipolis, Parc Valrose, 06108 Nice Cedex 2.
 Fax : 04 92 07 61 25.
<http://www.unice.fr/cdiec>

1 Tél. : 04 92 07 61 16.

Courriel : rouillard@unice.fr

2 Tél. : 04 92 07 61 23.

Courriel : lesaint@unice.fr

3 Tél. : 04 92 07 61 23.

Courriel : rabine@unice.fr



Depuis 1988

Les Editions D'Ile de France

Expérience,
la différence

102, avenue Georges Clemenceau
 94700 Maisons-Alfort
 Tél. : 01 43 53 64 00 • Fax : 01 43 53 48 00
 e-mail : edition@edif.fr

Votre contact : André BERDAH

Régisseur exclusif
de la revue *Actualité Chimique*

Web : www.edif.fr