

« Les carottes sont cuites ! »

Démarche d'investigation en travaux pratiques de chimie organique

par **Émilie RAMEL**

Lycée Notre-Dame « Les Oiseaux » - 78480 Verneuil-sur-Seine

emilieramel@yahoo.fr

RÉSUMÉ

La démarche d'investigation est devenue une pratique pédagogique incontournable à tous les niveaux d'enseignement. En effet, elle permet aux élèves d'élaborer, d'une manière motivante, la démarche à suivre pour résoudre un problème tiré d'une situation réelle. La séance décrite ici est une séance d'investigation en travaux pratiques de chimie organique s'adressant à des étudiants de cycle terminal ou post-bac. L'objectif des étudiants est de comparer deux protocoles de réduction d'un composé carbonyle, l'acétophénone : le protocole classique dit « chimique » est fourni et l'autre protocole dit « biochimique », plus original, est à élaborer. La séance est donc décrite pas à pas, de l'élaboration du protocole et de leurs réalisations à l'analyse des résultats. Enfin, les résultats obtenus par la classe et le rôle du professeur dans ce type d'exercice sont commentés. L'originalité de la séance proposée repose sur l'utilisation de réactifs peu communs en laboratoire (les carottes râpées) et sur la réflexion menée autour de sujets peu abordés dans les examens et concours : la synthèse asymétrique et la chimie verte.

INTRODUCTION

La démarche d'investigation, largement pratiquée en collège, se développe à présent en lycée et dans les classes d'enseignement supérieur : CPGE (Classes préparatoires aux grandes écoles) et BTS (Brevet de technicien supérieur).

La séance décrite dans cet article est une séance de travaux pratiques d'investigation en chimie organique qui répond à la question suivante : quel protocole mettre en place afin de réduire l'acétophénone grâce à des carottes râpées ? Au cours de la séance, les élèves vont donc être amenés à élaborer, réaliser et comparer deux protocoles. L'un des protocoles, dit « chimique », fait appel à des réactifs classiques de la chimie organique. L'autre protocole, dit « biochimique », est plus original puisqu'il suggère l'utilisation de carottes râpées dans l'esprit « chimie verte ».

Cette séance a été réalisée avec une classe d'étudiants en BTS Chimiste (en début de deuxième année) et est transposable, après quelques aménagements, à d'autres filières et d'autres niveaux d'études, en particulier en terminale S puisqu'elle répond tout à fait à certaines exigences du nouveau programme mis en place à la rentrée 2012.

1. PRÉSENTATION DE LA SÉANCE

Quelques jours avant la séance, les élèves ont reçu deux documents avec lesquels ils devaient se familiariser : la première partie d'un sujet de BTS Chimiste de 2009 à propos de la réduction « chimique » de la phényléthanone (acétophénone) [2] ainsi qu'un article issu d'une publication anglophone traitant de la réduction « biochimique » d'une cétone à l'aide de carottes râpées [1].

Les objectifs de la séance étaient nombreux :

- réaliser la réduction « chimique » de la phényléthanone (acétophénone) en suivant le protocole du sujet de 2009 (partie supérieure de la figure 1) ;
- élaborer un protocole de réduction de l'acétophénone, par la voie « biochimique » avec des carottes râpées et le réaliser (partie inférieure de la figure 1) ;
- à partir d'analyses judicieusement choisies, comparer les deux protocoles et rendre compte de son expérimentation par la rédaction d'un compte-rendu informatisé sous forme de diaporama.

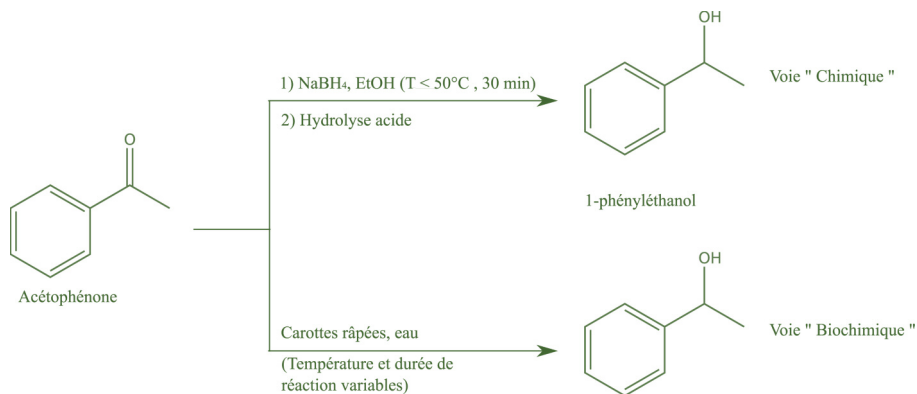


Figure 1 : Les deux voies de synthèses du 1-phényléthanol à partir de l'acétophénone.

Pour mener leur mission à bien, les étudiants se sont organisés en binômes. D'un point de vue pratique, ils disposaient d'environ quatre heures et d'un large éventail de verrerie, de matériel et de techniques d'analyse bien connues.

2. DÉMARCHE D'INVESTIGATION : ÉLABORATION DU PROTOCOLE

2.1. Analyse de la littérature

La séance débute par une phase de questionnement visant à s'assurer que les protocoles décrits dans les documents fournis [1-2] ont été compris. Les principales spécificités de chaque protocole sont résumées dans le tableau 1 (cf. page ci-contre).

	Voie chimique	Voie biochimique
Réactifs	Acétophénone (25 g). Tétrahydroborate de sodium (2,8 g).	2-méthylcyclohexanone (mélange racémique, 1 g). Carottes râpées (200 g).
Solvant	Éthanol à 95 % (45 mL).	Eau (500 mL).
Température	Inférieure à 50 °C.	Ambiante.
Durée de réaction	30 min.	40 à 58 h.
Solvant d'extraction	Dichlorométhane.	Acétate d'éthyle.
Méthodes d'analyses	CCM, CPG, IR, indice de réfraction.	Polarimétrie, RMN ^1H et ^{13}C , CPG (colonne chirale).

Tableau 1 : Analyse des deux protocoles.

Cette analyse est suivie de l'énoncé des objectifs de la séance et de la mise au travail des élèves.

2.2. Première phase : choix des conditions de réactions

Après observation des réactifs à leur disposition sur les paillasses, les élèves ont rapidement proposé, pour la voie de synthèse biochimique, un protocole proche de celui décrit dans l'article [1] en utilisant les proportions décrites dans le tableau 1 : 500 mL d'eau (le solvant), 1 g de cétone et 200 g de carottes râpées.

Deux conditions expérimentales d'intérêt majeur nécessitaient néanmoins quelques instants de réflexion : la température et la durée de réaction.

La durée de réaction a naturellement été fixée par les différents binômes en fonction du temps imparti pour la séance et a donc varié entre 45 min et 1 h 15.

Une fois la durée de réaction fixée, une première interrogation a très vite émergé. Dans l'article [1], la réaction de réduction se déroulait en plusieurs heures et à température ambiante, alors que les étudiants ne disposaient que de quatre heures. Les élèves ont rapidement fait le lien entre ce problème et le cours de cinétique abordé à la même période en chimie générale et ont donc proposé d'augmenter la température de réaction. Ainsi, dans la classe, les températures de réaction fixées ont été très disparates : entre 37 °C (« puisque l'on parle de biocatalyse, il faut rester dans un domaine de température proche de celle du corps humain ») et 95 °C (« il faut beaucoup chauffer pour réduire significativement le temps de réaction »).

En se basant sur les connaissances des élèves et les séances de travaux pratiques réalisées précédemment, l'enseignant s'attendait à ce que certains binômes proposent de

suivre la réaction grâce à la CCM afin d'en estimer au mieux la durée. Cela n'a pas été le cas, mais cela peut faire l'objet d'une autre séance sur ce même thème, comme lors d'une épreuve des Olympiades Nationales de la Chimie en 2010 [3].

2.3. Deuxième phase : choix du solvant d'extraction

La deuxième phase de réflexion concernait le choix du solvant d'extraction utilisé pour la voie « biochimique ».

Plusieurs binômes, par mimétisme de l'article [1] ont proposé l'acétate d'éthyle pour extraire le 1-phényléthanol, alors que rien dans les tableaux de données de l'énoncé du BTS [2] ne laissait entendre que l'alcool synthétisé (ni l'acétophénone) était soluble dans ce solvant. L'enseignant a donc orienté les élèves vers le choix du dichlorométhane en accord avec les données à leur disposition.

Ce choix pour le solvant d'extraction s'avère être un choix de l'enseignant car, de fait, l'acétate d'éthyle convenait tout à fait pour réaliser cette extraction. Cependant, d'un point de vue pratique, il est plus simple d'évaporer du dichlorométhane à la fin des extractions que de l'acétate d'éthyle (la température d'ébullition du dichlorométhane est de 40 °C contre 77 °C pour l'acétate d'éthyle). Dans un souci de gestion de la séance et afin de ne pas multiplier les difficultés pour les élèves, le dichlorométhane a finalement été imposé comme solvant d'extraction.

2.4. Troisième phase : choix des méthodes d'analyses

La dernière étape de réflexion fut le choix des techniques d'analyse pour caractériser et comparer les produits obtenus. Les méthodes d'analyses à disposition au laboratoire sont nombreuses : CCM, CPG, IR, indice de réfraction et polarimétrie. Le sujet de BTS [2] proposait quatre méthodes d'analyses : IR, indice de réfraction, CCM et CPG alors que l'article [1] suggérait d'utiliser la polarimétrie et la CPG sur colonne chirale (non disponible dans l'établissement). Les élèves ont donc proposé des méthodes d'analyses à leur portée : certains groupes ont choisi de réaliser une CCM et une analyse CPG comme dans le sujet de BTS [2]. Certains étudiants ont proposé de ne réaliser que l'analyse CPG en justifiant leur choix : la CCM n'apporte rien de plus à une analyse CPG. Deux binômes ont réalisé un spectre IR, et deux binômes ont mesuré l'indice de réfraction.

3. DÉROULEMENT DE LA SÉANCE ET RÉSULTATS OBTENUS

3.1. Déroulement de la séance

La séance s'est déroulée dans l'ensemble sans problème majeur. Une fois la première partie du protocole « biochimique » établie, les élèves du binôme se sont répartis les tâches et ont mené parallèlement les deux synthèses. Les temps morts au cours de la séance

(chauffage, filtration) ont ensuite été utilisés pour poursuivre l'élaboration du protocole « biochimique ».

La réduction « chimique » de l'acétophénone s'est déroulée conformément au sujet de BTS. Elle conduit à de très bons résultats : les rendements oscillent entre 50 et 95 % et l'analyse CPG ne montre plus de traces d'acétophénone dans la majorité des cas.

Concernant la réduction « biochimique », l'aspect du mélange réactionnel est présenté figure 2. Quelques difficultés d'ordre pratique sont apparues au cours de la séance. En effet, avant les extractions, la filtration des carottes râpées s'est avérée un peu longue. De plus au cours des extractions, les étudiants ont rencontré des difficultés dues au volume de filtrat obtenu. Les élèves ont été contraints de réaliser les extractions sur la moitié du volume obtenu et d'utiliser de plus grandes quantités de solvant. Enfin, la voie « biochimique » conduit à de très faibles rendements (inférieurs à 5 %) d'un mélange de produits qui contient majoritairement le réactif, mais aussi l'alcool souhaité.



Figure 2 : Le mélange réactionnel au cours de la synthèse.

Le faible rendement en alcool synthétisé par la voie biochimique n'a rien d'étonnant si l'on compare les durées de réaction de la littérature (cf. tableau 1) avec celles effectivement choisies par les élèves. De plus, aucune conclusion quant aux conditions expérimentales choisies par les binômes n'a pu être dégagée : la température n'a pas eu une influence significative sur un temps de réaction aussi court.

Les résultats détaillés ci-dessous concernent donc principalement la voie biochimique.

3.2. Analyses qualitatives

Le produit obtenu par les différents binômes se présente sous la forme d'une huile colorée de jaune à orange, comme le montre la figure 3.



Figure 3 : Aspect des produits obtenus par la voie biochimique par deux binômes.

En chromatographie sur couche mince (plaque de silice, révélation UV à 254 nm, éluant cyclohexane : acétate de butyle 60/40), le produit synthétisé par la voie biochimique présente nettement une tache à la même hauteur que le 1-phényléthanol commercial (*cf.* figure 4). Cependant, la présence d'acétophénone (le réactif) indique que la conversion n'est pas complète. Enfin, une tache orange (de rapport frontal très élevé) visible à l'œil nu, semble correspondre au bêta-carotène extrait par le dichlorométhane du jus obtenu.

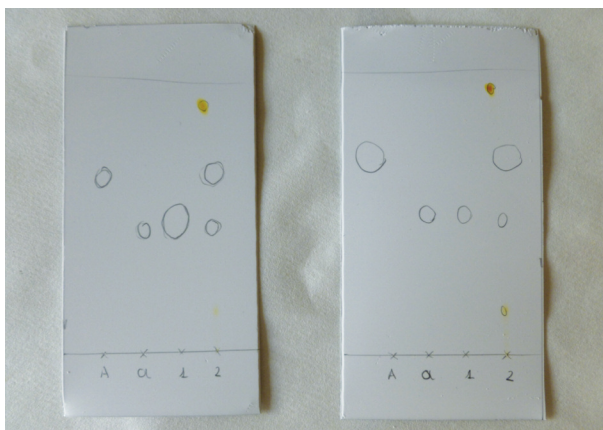


Figure 4 : CCM de deux binômes

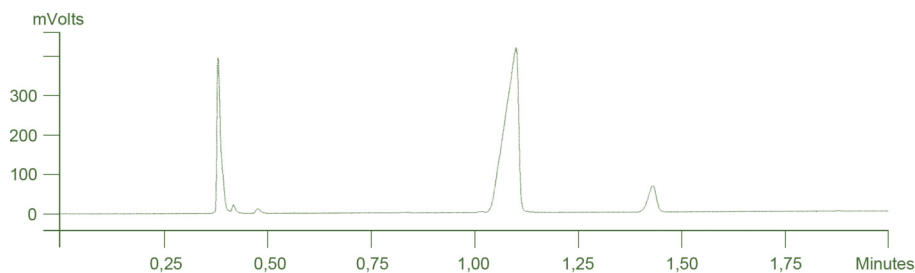
(A : acétophénone commerciale, ol : 1-phényléthanol commercial, 1 : produit obtenu par la voie de synthèse chimique, 2 : produit obtenu par la voie de synthèse biochimique).

En IR, les deux bandes des vibrations d'élongation de la liaison double C=O et de la liaison O-H sont présentes respectivement sous forme d'un pic fin et intense à 1686 cm^{-1} et d'une bande large vers 3350 cm^{-1} , ce qui est cohérent avec les conclusions issues de l'analyse CCM. Les binômes ayant réalisé un spectre IR ont conclu, à l'analyse de leurs résultats, que cette méthode n'était pas adaptée pour analyser des mélanges de produits.

3.3. Analyses quantitatives

Le chromatogramme obtenu en CPG (colonne polaire carbowax, $T_{\text{injecteur}} : 205\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{détecteur}} : 205\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{four}} : \text{de } 160 \text{ à } 180\text{ }^{\circ}\text{C}$) confirme la présence de plusieurs espèces chimiques dans le produit obtenu par la voie de synthèse « biochimique » (cf. figure 5) :

- le pic à 0,384 min correspond au dichlorométhane restant après évaporation du solvant ;
- le pic à 1,096 min permet d'affirmer que le produit contient encore une part non négligeable de réactif, l'acétophénone ;
- le pic à 1,429 min montre la présence de l'alcool synthétisé, le 1-phényléthanol dans des proportions variables et relativement faibles (entre 2 et 12 % selon les binômes).



Numéro du pic	Temps de rétention (min)	Pourcentage d'aire
1	0,384	20,41 %
2	1,096	72,40 %
3	1,429	7,19 %

Figure 5 : Chromatogramme du produit obtenu par la voie biochimique.

Les chromatogrammes (CCM et CPG) apportent donc un résultat important : grâce aux carottes râpées, les étudiants sont parvenus à synthétiser l'alcool souhaité. Cependant, la conversion n'est pas complète et l'alcool est obtenu en très petite quantité.

Certains binômes ont mesuré l'indice de réfraction, mais ils ont conclu, à l'analyse de leurs résultats, que cette méthode n'était pas adaptée pour analyser des mélanges de produits.

La mesure du pouvoir rotatoire est une analyse qui était très attendue des étudiants : les différentes fractions obtenues par tous les binômes ont été mises en commun et diluées dans le dichlorométhane de façon à remplir une cuve de 10 cm de longueur. La mesure

du pouvoir rotatoire s'est révélée non exploitable vu la précision de l'appareil (polari-mètre manuel Atago). En effet, les mesures effectuées montrent une déviation légère de quelques degrés vers la gauche, ce qui correspondrait à une espèce chimique lévogyre (ce qui est cohérent avec l'article proposé en conclusion aux élèves [4]). Nous pouvons raisonnablement penser que la quantité d'alcool obtenue (et quantifiée grâce à l'analyse CPG) n'est pas suffisante pour obtenir un pouvoir rotatoire significatif.

3.4. Fin de la séance

En conclusion de la séance, un article décrivant la réduction biocatalysée de l'acétophénone par des carottes râpées [4] a été proposé aux étudiants comme prolongement de la réflexion. Cet article décrit la réduction biochimique de l'acétophénone en utilisant les carottes râpées dans un milieu de culture et l'acétate d'éthyle comme solvant d'extraction. En sept jours et à 27 °C, le 1-phényléthanol est synthétisé avec un rendement de 96 % (avec un excès énantiomérique de 98 % pour le stéréoisomère (S)). Cet article confirme que la durée de la séance de TP ne permettait pas d'obtenir de meilleurs résultats.

Les comptes-rendus informatisés ont été déposés sous forme de diaporama (dans le but de mettre l'accent sur l'aspect synthétique d'un tel document) sur l'espace numérique de travail (ENT) de l'établissement.

4. LE RÔLE DU PROFESSEUR

Le rôle du professeur change considérablement d'une séance de travaux pratiques classique et guidée à une séance d'investigation. Il est alors parfois difficile pour l'enseignant de trouver sa place dans ce type d'activité et d'intervenir à bon escient pour guider les élèves. Le rôle principal de l'enseignant fut en effet d'inviter les étudiants à réfléchir au choix des conditions opératoires et non d'imposer un protocole à suivre.

Le professeur a dû faire face en début de séance à des difficultés d'ordre théorique. Qu'est-ce qui dans le protocole biochimique, et donc dans les carottes, remplace le réducteur chimique (NaBH_4) ? À la lecture des articles [1, 4], il s'agirait d'une enzyme aux propriétés réductrices. Quoi qu'il en soit, ce point nécessitait d'être éclairci pour les étudiants : les carottes sont-elles un catalyseur ? Un réactif ? Remplacent-elles réellement le réducteur chimique ? Cela pose aussi la question suivante : peut-on associer une équation de réaction à toute transformation chimique ? Ce sont autant de questions qui peuvent faire l'objet d'une réflexion ultérieure avec les étudiants.

Au cours de la séance, le professeur a dû utiliser les temps morts (chauffage, filtration, évaporation) pour faire réfléchir les étudiants sur la suite de protocole à établir. De plus, il a dû surmonter certaines difficultés d'ordre pratique évoquées précédemment (filtration des carottes râpées, volumes utilisés lors de l'extraction). Ces difficultés rencontrées lors de la séance ont été source de réflexion pour quelques étudiants. Le professeur a en effet été agréablement surpris de constater que certains étudiants ont spontanément

proposé dans leur compte-rendu, quelques améliorations au protocole réalisé pendant la séance : utiliser au départ du jus de carottes à la place des carottes râpées, ou encore adapter le protocole à de plus petites quantités de solvant.

Ces améliorations à apporter aux protocoles proposés constituent les premières pistes de réflexion pour les séances futures : changer les quantités de réactifs et de solvant, changer le solvant d'extraction (acétate d'éthyle au lieu du dichlorométhane, par exemple), etc.

Au cours de la séance, le rôle du professeur peut être facilité par la mise en place d'un tableau à double entrée (*cf.* annexe) qui résume les différentes conditions expérimentales choisies par chaque binôme et lui permet d'avoir une vision globale de l'avancement de la séance. L'enseignant peut, de plus, évaluer assez facilement l'acquisition de certaines compétences lors de cette séance en choisissant quelques points de la grille d'évaluation proposée dans l'article [5].

Les objectifs des séances d'investigation en chimie organique comme en chimie générale et minérale sont multiples. Ils ont été largement décrits dans d'autres articles [5-6] :

- développer l'autonomie et la réflexion des étudiants ;
- comprendre une situation problème donnée et mettre en œuvre ses connaissances pour la résoudre ;
- réaliser les protocoles (proposés ou élaborés) ;
- analyser les résultats obtenus ;
- valider et critiquer les protocoles ;
- communiquer ses résultats.

Ici, l'accent a été mis sur la transdisciplinarité en proposant aux étudiants un article en anglais [1] et la rédaction d'un compte-rendu informatisé. À l'issue de la séance, tous ces objectifs ont été atteints avec succès. De plus, quelles que soient l'issue de la séance et les difficultés rencontrées, les étudiants font appel à leurs compétences expérimentales et préparent leur examen pratique aussi bien qu'au cours d'une séance plus classique.

La diversité des protocoles réalisés au cours de la séance a permis de mettre en évidence que de nombreux essais sont souvent nécessaires pour trouver les conditions optimales d'une réaction. Cette idée a été renforcée par la lecture de l'article proposé en fin de séance traitant de la réduction biocatalysée de l'acétophénone par des carottes râpées [4].

CONCLUSION

La séance décrite dans cet article illustre de façon concrète la démarche d'investigation dans l'enseignement supérieur.

À travers cette première séance de l'année proposée en investigation en chimie organique, les étudiants se sont réellement investis et imposés comme les acteurs princi-

paux de l'expérimentation. Malgré les difficultés rencontrées, ils se sont montrés déterminés à mener à bien la mission qui leur a été confiée et qu'ils se sont appropriée.

Du point de vue de l'enseignant, ce genre de séance permet de réinvestir les techniques classiques de chimie organique (synthèse, extraction, purification, analyse) dans un contexte plus ludique et d'apprécier une compétence rarement évaluée : la capacité d'adaptation des étudiants à s'approprier une situation problème et à s'adapter en temps réel aux difficultés rencontrées.

La démarche d'investigation décrite dans cet article a été orientée selon deux axes principaux : le choix des conditions expérimentales (température et durée de réaction) et la comparaison des protocoles chimiques et biochimiques. L'enseignant souhaitant adapter cette séance peut tout à fait la transposer à d'autres fins : suivre la transformation chimique grâce à la CCM ou laisser libres d'autres critères comme la nature du solvant d'extraction.

Les professeurs de terminale S y verront un très bel exemple de « chimie durable » tout à fait compatible avec le nouveau programme applicable à la rentrée de septembre 2012 et en particulier avec la compétence exigible suivante : « comparer les avantages et inconvénients de procédés de synthèse du point de vue de l'environnement ».

REMERCIEMENTS

L'auteur remercie les étudiants du BTS Chimiste (2^e année) du lycée Notre-Dame « Les Oiseaux » pour l'enthousiasme et l'intérêt qu'ils ont portés à cette séance.

L'auteur remercie également Mme LEGRAND-MARCQ, chef des travaux, pour l'aide apportée à la préparation de la séance, ainsi que M. VIGNERON, IA-IPR, pour ses remarques et conseils.

Enfin, l'auteur remercie Charlotte GARDAIS, Florence LAIBE, Caroline WILLAY et Xavier BATAILLE pour leur lecture attentive de cet article.

BIBLIOGRAPHIE ET NETOGRAPHIE

- [1] BALDASSARRE F., BERTONI G., CHIAPPE C. et MARIONI F. "Preparative synthesis of chiral alcohols by enantioselective reduction with *Daucus carota* root as biocatalyst". *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2000, vol. 11, p. 55-58.
- [2] Sujet n° 1 de l'épreuve de pratique expérimentale du BTS Chimiste. L'acétophénone : réduction et oxydation.
http://www.educnet.education.fr/rnchimie/bts_c/annales/09/01_EFC1-09.pdf
- [3] Sujet des Olympiades Nationales de la Chimie 2010. Réduction d'un groupement carbonyle : borohydrure de sodium ou carottes râpées ?
<http://www.olympiades-chimie.fr/Concours%202010/Orleans-Tours/r%C3%A9duction%20carottes.pdf>

- [4] CARON D., COUGHLAN A. P., SIMARD M., BERNIER J., PICHE Y. et CHENEVERT R. "Stereoselective reduction of ketones by *Daucus carota* hairy root cultures". *Biotechnology Letters*, 2005, vol. 27, p. 713-716.
- [5] BATAILLE X., BEAUVINEAU E., CHEYMOL N., MAS V. et VIGNERON M. « Investigation et analyse chimique, un TP-défi d'analyse qualitative et quantitative... sans aucune solution préparée ! ». *L'Actualité Chimique*, 2010, n° 337, p. 45-50.
- [6] BATAILLE X., BEAUVINEAU E., CHEYMOL N., MAS V. et VIGNERON M. « Un TP de chimie analytique en séquence d'investigation. *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, novembre 2009, vol. 103, n° 918 (1), p. 973-985.



Émilie RAMEL

Professeur

Lycée Notre-Dame « Les Oiseaux »
Verneuil-sur-Seine (Yvelines)

Annexe
Tableau d'aide au suivi de l'avancement des différents groupes

Binôme	Réactifs (masse ou quantité de matière)		Solvant (nature et quantité)	Montage réactionnel	Conditions expérimentales		Extractions (solvant)	Méthode de purification ?	Analyses			
									CCM	CPG	IR	n
Binôme 1					Durée de l'expérience	T (°C)						
Binôme 2												
Binôme 3												
Binôme 4												
Binôme 5												
Binôme 6												
Binôme 7												
Binôme 8												