

UN TP DE CHIMIE ORGANIQUE OU LES ETUDIANTS CHOISISSENT LEURS EXPERIENCES...

EN CLASSE CPGE SECONDE ANNEE OPTION PC

PAR Nicolas CHEYMOL et les étudiants de CPGE, option PC, promotion 2008-2009, ENCPB, Paris 13^e

Merci à Filip Decaster et Franck Xavier, techniciens à l'ENCPB pour leur aide durant ce TP

1- OBJECTIF DU TP

Sensibiliser les étudiants à la démarche du chimiste organicien et à la recherche bibliographique. Les étudiants choisissent eux-mêmes un thème de travail, réalisent une recherche bibliographique dans des livres de travaux pratiques, adaptent les protocoles expérimentaux en fonction des produits disponibles au laboratoire, réalisent les expériences et les analysent.

2- LE CONTEXTE

Par groupe de quatre étudiants, rechercher un projet de TP en chimie organique à réaliser en 4h autour d'un thème rencontré dans vos cours de chimie organique.

La contrainte : chaque groupe doit avoir un projet différent.



3- COMPETENCES MISES EN JEU

- Choisir et mettre en œuvre un protocole expérimental
- Adapter un protocole expérimental
- Effectuer une recherche bibliographique
- Analyser, justifier les modalités choisies
- Valider et présenter correctement les résultats obtenus

4- TEMPS MIS A DISPOSITION

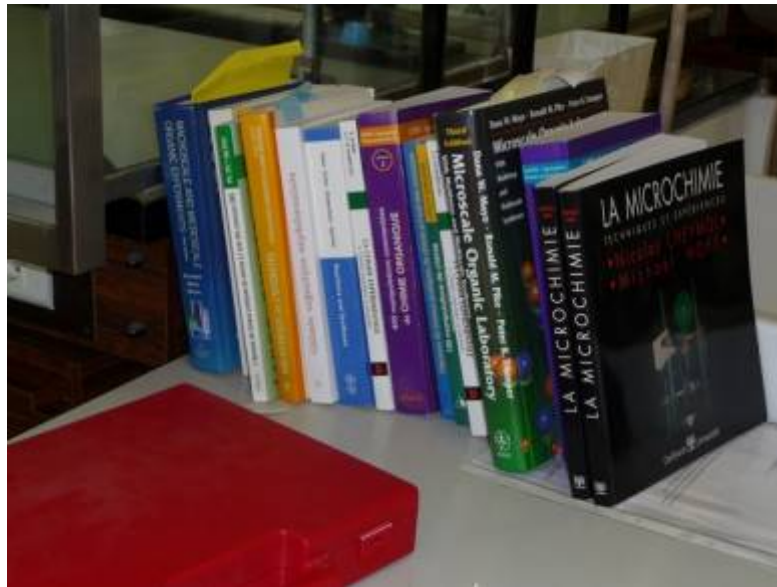
→ 2 séances de 4h

5- DOCUMENTS A DISPOSITION

- Ouvrages de travaux pratiques en chimie organique (voir la liste en fin d'article)
- Cours de première et seconde année de CPGE
- Quelques articles issus du *Bulletin de l'UDPPC*, de *l'Actualité Chimique* et du *Journal of Chemical Education*
- Handbook CRC Press
- Catalogues de produits chimiques
- Fiches de sécurité INRS

OUVRAGES MIS A DISPOSITION DES ETUDIANTS

DUNOD	La chimie expérimentale (tome 2 : chimie organique et minérale)	Le Marechal
DE BOECK Université	Manipulations commentées de chimie organique	Drouin
BELIN	Chimie organique expérimentale	Chavanne
HERMANN	Chimie organique expérimentale	Blanchard
ELLIPSE	400 manipulations commentées de Chimie organique. Tome 1	Bayle
ELLIPSE	400 manipulations commentées de Chimie organique. Tome 2	Bayle
HERMANN	Florilège de chimie pratique (Capes-Agrégation)	Daumarie
Wiley	Microscale organic laboratory	Mayo, Pike et Trumper
Houghton Mifflin	Macroscale and microscale organic experiments	Williamson, Minard et Masters
De Boeck	La microchimie, techniques et expériences	Cheymol et Hoff
Wiley VCH	Reactions and syntheses	Tietze, Eicher, Diederichsen et Speicher



→ Quelques articles issus du *Bulletin de l'UDPPC*, de *l'Actualité Chimique* et du *Journal of Chemical Education*

6- MISE EN PLACE

a) SEANCE 1 (4 HEURES) RECHERCHE ET APPROPRIATION DE PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Durant cette première séance, les étudiants recherchent un projet et des protocoles expérimentaux l'illustrant, vérifient la disponibilité des produits, la faisabilité (temps, danger, le coût, les techniques d'analyse nécessaires).

Première demi-heure :

Les étudiants se mettent par groupe de 4. Ensemble, ils doivent proposer un sujet de travail autour de la chimie organique de synthèse. Pour cela ils doivent réfléchir aux grandes idées rencontrées dans leur cours de chimie organique afin d'essayer d'en illustrer une. Ils ne disposent d'aucun document dans cette phase. Ils ont une contrainte supplémentaire sur le choix du sujet : ils ne peuvent pas choisir un thème du type les colorants, les molécules odorantes, etc. Le choix du projet est nécessairement lié à une problématique de la chimie organique comme par exemple la mise en évidence de la régiosélectivité d'une réaction, de la stéréosélectivité, etc. L'ambition de ce travail était de permettre aux étudiants de s'approprier ces notions souvent difficiles à leurs yeux faute de passer assez de temps ou de ne pas les rendre suffisamment concrètes. Ce travail permet aussi de leur montrer toute la difficulté du travail de laboratoire pour parvenir à des résultats exploitables. En effet il n'est pas toujours facile de passer de l'exposé au tableau sur telle ou telle notion à la réalisation à la paillasse d'expériences qui prouvent ce qui a été dit. Ce type de séance permet de sensibiliser fortement les étudiants sur la démarche du chimiste à la paillasse.

Dés qu'ils ont une idée, nous en discutons. Ils doivent être capable de justifier et d'argumenter leur choix :

- Pourquoi cette idée de projet ?
- Quelle problématique ?
- Quels réactifs faudra-t-il utiliser ?
- Quelle type d'analyse pour valider ou non la problématique ?
- Quels dangers ?
- ...

Au cours de la discussion, certains projets ne sont pas retenus (danger excessif, produits trop coûteux, difficulté de réalisation en 4h, non disponibilité des réactifs ou technique d'analyse non disponible). Le rôle du professeur dans cette phase est de ne pas être trop directif. Il faudra, par un questionnement adapté, les amener à constater que même si le projet est intéressant on n'a pas les moyens de le réaliser. Par exemple un groupe d'étudiant souhaitait étudier la stéréosélectivité lors d'une substitution nucléophile sur un dérivé halogéné en comparant les processus S_N1 et S_N2 . N'ayant pas de polarimètre satisfaisant ainsi que de dérivé halogéné chiraux nous avons renoncé. Mais se sont les étudiants qui ont compris pourquoi il n'était pas possible de retenir ce sujet et ont naturellement cherché un autre thème.

Dans le cas où le projet semble intéressant, on le retient, il est proposé au tableau afin que les autres groupes ne choisissent pas le même.

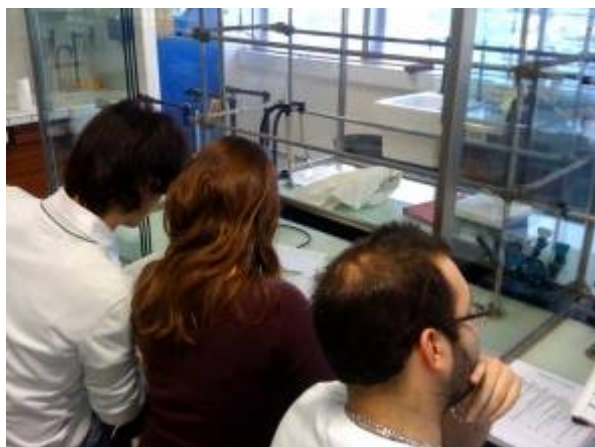


Pendant les 3h30 restant :

Une fois le projet validé, il reste à rechercher dans les ouvrages des protocoles expérimentaux à leur disposition. Les étudiants avaient la liberté d'adapter ou de modifier certains paramètres du protocole retenu (choix des réactifs, du solvant par exemple).

C'était la première fois qu'ils étaient confrontés au travail de recherche et d'adaptation d'un protocole expérimental. Au début cela les déstabilise un peu (où chercher ? Comment trouver le protocole que l'on désire ? Comment sont structurés les différents ouvrages ? Si une même expérience est décrite dans deux ouvrages différents avec de

petites variantes, comment faire un choix ? etc. Ils peuvent aussi ne pas trouver ce qu'ils cherchent et donc il faut rechercher un protocole similaire que l'on peut adapter...Où alors adapter son projet...



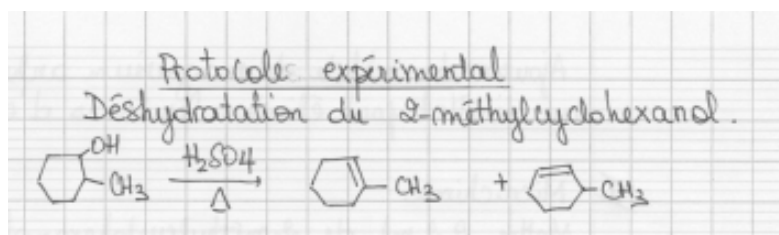
Une fois les protocoles trouvés, les étudiants vérifient la disponibilité des produits et le danger associé. Direction la salle des produits chimiques où Filipe, notre technicien en charge des produits chimiques, renseigne les étudiants sur la disponibilité des produits et leurs dangers et les risques associés à leur manipulation (c'est une très bonne façon de faire prendre conscience aux étudiants du danger des substances chimiques que l'on manipule...). Dans le cas où un des produits n'est pas disponible il faut soit trouver un produit de remplacement, soit changer de protocole, voir adapter une nouvelle fois son projet, avec un retour à la recherche bibliographique... Il faut aussi réfléchir aux quantités utilisées en fonction des coûts en matière première et des dangers associés à certain produit (dibrome par exemple)...

DOCUMENTS A REDIGER :

A la fin de la première séance, 3 documents sont à rédiger. Un document qui sera conservé par les étudiants et deux autres qui seront remis au professeur et à l'équipe technique.

Premier document : les protocoles expérimentaux issus des ouvrages sont rédigés (les étudiants gardent ainsi une trace de leur travail et ils pourront préparer chez eux la séance 2, qui se déroulera 15 jours plus tard). Le but était qu'ils s'approprient les protocoles en les réécrivant pour bien en comprendre chaque phase et éventuellement l'adapter en fonction des produits réellement utilisés et des quantités mises en œuvre. Ils indiquaient les risques associés à un produit ou une étape de la manipulation,... Ils ont aussi pu faire une réécriture du protocole en comprenant le sens de chacun des termes.

EXEMPLE :



I Matériel : - ballon de 100 ml
- colonne à distiller + réfrigérant
- olive

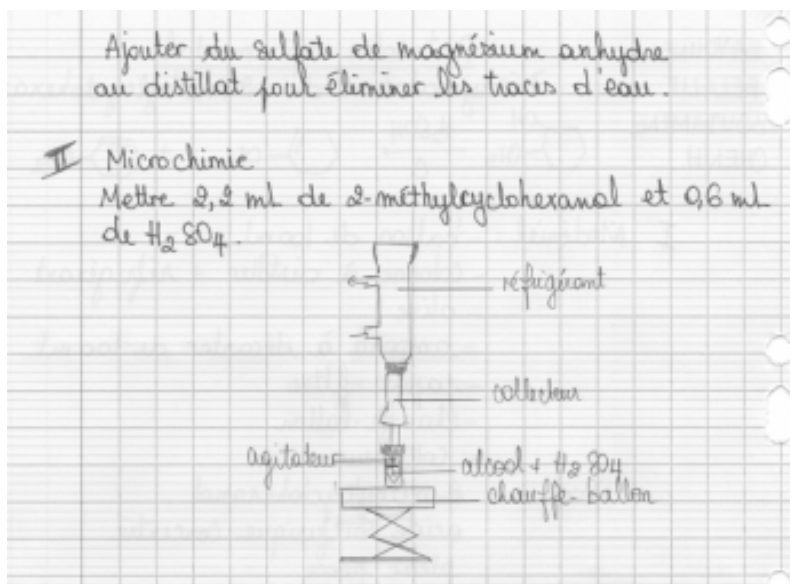
- chauffe-ballon
- collecteur

Produit : 2-méthylcyclohexanol
acide sulfurique concentré
pièce ponce

Sulfate de magnésium anhydre.

Mode opératoire : Mettre 18 ml de 2-méthylcyclohexanol et 5 ml de H₂SO₄ dans le ballon du montage de distillation. Puis chauffer en agitant la solution.

The diagram shows a distillation setup. On the left, a beaker containing 'réfrigérant à eau' (water) sits on a 'bain de glace' (ice bath). A 'collecteur' (receiver) is connected to the condenser. On the right, a 'ballon' (flask) containing 'Alcool + H₂SO₄' sits on a 'chauffe-ballon' (heating mantle). The flask contains a 'pièce ponce' (boiling stone). A 'thermomètre' (thermometer) is inserted into the neck of the flask. A 'colonne à distiller' (distillation column) is attached to the top of the flask, leading to a condenser that is connected to the receiver.



Second document : la liste des produits, du matériel nécessaires pour réaliser leur projet et les techniques d'analyses utilisées (éventuellement associées aux conditions d'analyse (cas de la CPG)) à destination de l'équipe technique.

EXEMPLES :

Groupe 1 : S_EAR : QUELLE EST L'INFLUENCE DE LA MESOMERIE SUR LA REGIOSELECTIVITE ?

MATERIEL	PRODUITS
2 Ballon bicol 100 mL 2 Ampoules à additionner 2 réfrigérants 2 gards à $CaCl_2$ 2 olives 6 pipettes graduées de 10 mL 4 plaques de CCM 2 cuves pour chromatographie 1 ampoule à décanter	Acétanilide 5g Toluène 20 mL Nitrobenzène 5 mL Méthoxybenzène (CH_3OPh) Dibrome Acide acétique glacial Hydrogénosulfite de sodium 50 g Ether de pétrole 100 mL Ether diéthylique 100 mL

IR, CG – MS

Groupe 2 : HBR SUR UN ALCENE : ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE

MATERIEL	PRODUITS
2 flacons laveurs 2 bicol de 250 mL 3 bicols de 100 mL 2 ampoules à additionner 2 réfrigérants 2 ampoules à décanter 2 olives	NaBr 100g présent au niveau 10 Acide sulfurique concentré 150 mL Cyclohexane 200 mL Hex-1-ène 50 mL Soude en pastille 20 g Sulfate de magnésium anhydre HBr à 48% 100 mL

CPG : 1-bromohexane + 2-bromohexane + hex-1-ène

Troisième document : une fiche « professeur » : le sujet choisi, une argumentation pour justifier ce choix, la problématique associée, le choix des expériences justifiées, le temps associé, les références bibliographiques de ces protocoles et le choix des techniques d'analyse et conditions.

EXEMPLE :

ES
INE
r

Vérification de la règle de Zaitsev dans deux cas différents (p-élimination, déshydratation d'un alcool)

à partir d'alcool ou de dérivés halogés

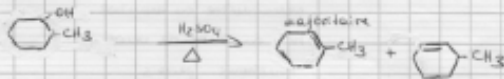
Lors de la synthèse des alcènes, la règle de Zaitsev nous a été introduite. Elle nous indique que lors de cette réaction l'alcène le plus stable, c'est à dire l'alcène le plus substitué, sera formé majoritairement. Nous avons donc décidé de vérifier la validité de cette règle à l'aide d'une p-élimination ainsi que de la déshydratation d'un alcool.

Problématique:

Obtient-on bien expérimentalement l'alcène le plus substitué de manière majoritaire?

- Déshydratation d'un alcool : le 2-méthylcyclohexanol

équation de la réaction:

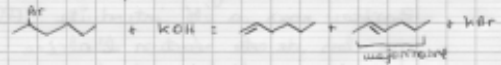


- Matériel:
- ballon de 100 ml
 - colonne à distiller
 - réfrigérant à eau
 - extenseur
 - chauffe-ballon
 - ampoule à décanter de 100 ml
- Produits:
- CPG
 - méthyl-2-cyclohexanol
 - acide sulfurique concubré
 - pierres ponce
 - solution aqueuse de soude à 10%

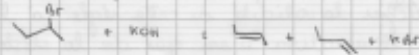
- sulfate de sodium anhydre

p-élimination d'un dérivé halogé

Nous pouvons réaliser une p-élimination sur la dérivé bromé formé par le groupe Stallivier-Toung. dans ce cas l'équation de la réaction serait:



- nous réaliserif au avec l'équation suivante:



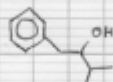
Matériel

- ballon ballon de 100 ml
 - réfrigérant
 - ampoule à décanter de 100 ml
 - éprouvette graduée de 500 ml
 - thermomètre
 - chauffe-ballon avec support elevateur
 - seringue
 - chauffe-eau ou water
 - be' au tube de verre
 - bouchons ponce
 - tube de verre
 - tuyau double
 - ballon à jupé
- Produits:
- chloroforme
 - potasse
 - 2-bromocyclohexane

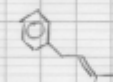
Bibliographie

- déshydratation : Chimie organique expérimentale p193
- élimination : Chimie organique expérimentale p198.

Nous aurions aimé faire une autre déshydratation avec un alcool présentant un cycle benzénique de la forme suivante :



Notre but était ainsi de montrer une limitation de la règle de Zaitsev par la mésomérie. Mais aucun produit en labo ne le permet. On aurait obtenu les produits suivants :



Zaitsev.



Effet mésomère possible.

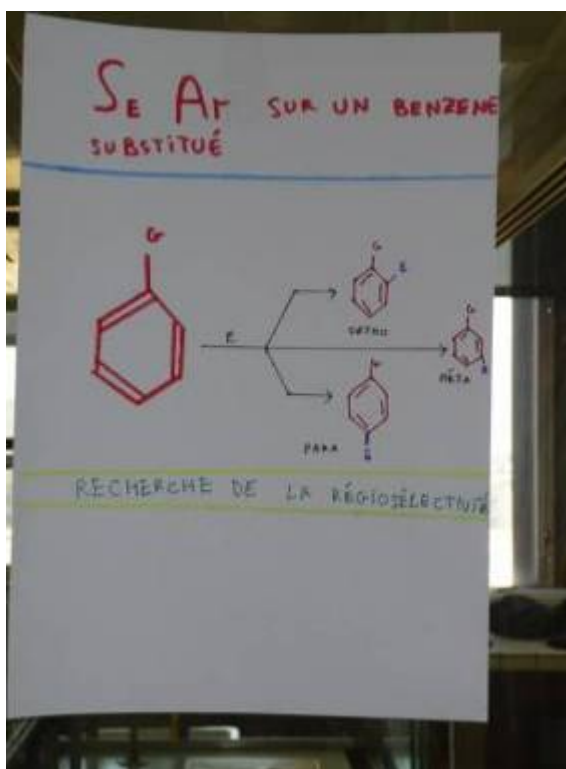
Nous aurions aimé faire une élimination avec un dérivé halogéné possédant une chaîne carbonée suffisamment longue pour obtenir un alcène liquide à température ambiante. Il n'y en a pas en laboratoire mais on espère obtenir un dérivé halogéné par l'introduction du groupe Stallivier.

b) SEANCE 2 (4 HEURES) MISE EN ŒUVRE DES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX, ANALYSE, CONCLUSION ET PRESENTATION DES RESULTATS

En arrivant dans la salle de TP, chaque groupe de 4 s'installe sur une paillasse, se répartit les tâches (entre deux et trois expériences par groupes). Le matériel spécifique et les produits se trouvent soit sous la hotte soit répartis dans des bacs afin de faciliter l'identification.



Les différents groupes affichent leur projet devant leur paillasse pour permettre à chacun de savoir sur quoi travaillent les autres et pour faciliter la gestion du labo pour le professeur et l'équipe technique.

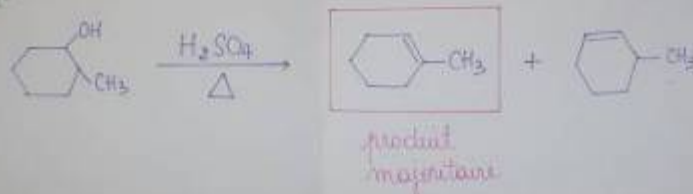


BOUTAMINE Nouvelle
CHEJH Clotilde

Zaitsev ... or not?

Problématique: Obtient-on majoritairement l'alcène le plus substitué conformément à la règle de Zaitsev?

Réaction 1:



Problématique du TP (29.01.09):

Prouver la stéréospécificité d'une réaction de dihalogénéation

Type de réaction: addition du tribromure de pyridinium ou du dibrome sur le E-stilbène et le Z-stilbène.

Produits:

E-stilbène (1,2-diphényléthène)

Z-stilbène

Brome Dibrome

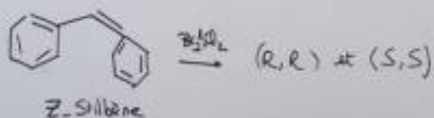
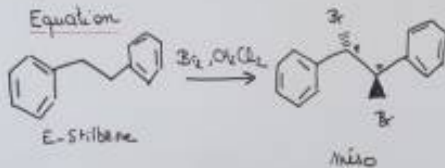
Dichlorométhane

Toluène

Techniques expérimentales envisagées:

- filtration sous vide
- mesure de température de fusion avec le banc köfler
- polarimètre

Equation



PROTECTION DE LA FONCTION ALCOOL : L'ESTERIFICATION

INTERET : - REACTION RENVERSABLE → HYDROLYSE
 - L'ESTERIFICATION EST CHIMIOSELECTIVE.



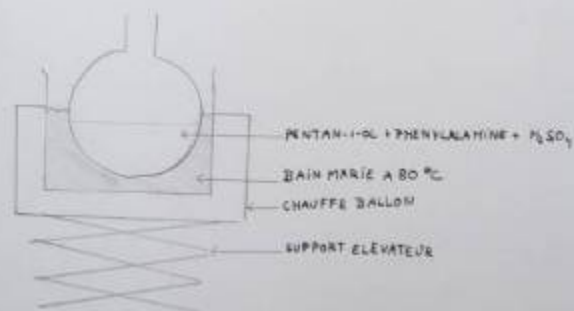
JUSTIFICATION : LA PHENYLAMINE EST UN ACIDE AMINE C'EST À DIRE UNE MOLECULE DIFONCTIONNELLE CONTENANT - UNE AMINE

- UN ACIDE CARBOXYLIQUE

→ ON VÉRIFIE QUE SEULES LES FONCTIONS ALCOOL ET ACIDE CARBOXYLIQUE VONT RÉAGIR ENSEMBLE

• À L'AIDE D'UNE ANALYSE ON VÉRIFIE SUR LES FONCTIONS ALCOOL ET ACIDE CARBOXYLIQUE NE SONT PLUS PRÉSENTES ET QUE LA FONCTION ESTER EST APPARUE.

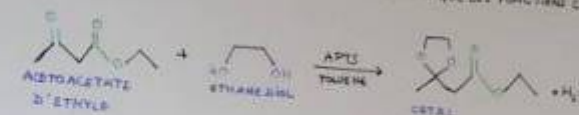
MONTAGE :



PROTECTION DE LA FONCTION CÉTONNE : LA CÉTALISATION

INTERET : - REACTION RENVERSABLE

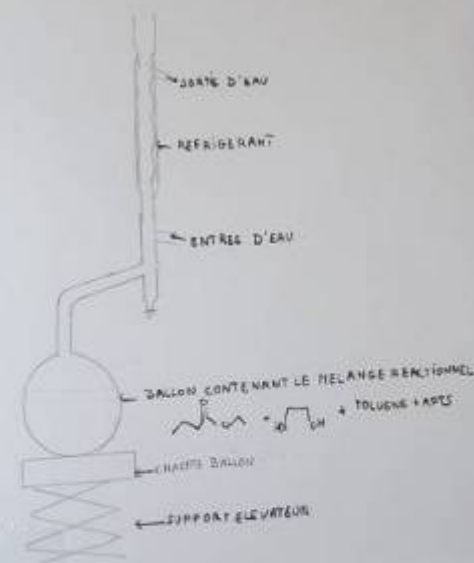
- LA CÉTALISATION EST CHIMIOSELECTIVE, ELLE NE TOUCHÉ QUE LES FONCTIONS CARBONYLES



JUSTIFICATION : L'ACÉTOACÉTATE D'ÉTHYLE CONTIENT DEUX C=O
 - CELUI DE LA CÉTONNE
 - CELUI DE L'ESTER

→ ON VÉRIFIE QUE SEULE LA CÉTONNE EST PROTÉGÉE ET LA LIASON C=O DE L'ESTER N'EST PAS ATTAQUÉE PAR LE DIOL

MONTAGE : JEAN STARK



PROTECTION DE LA FONCTION AMINE

PROTECTION DE LA FONCTION AMINE

INTERET: - REACTION REVERSIBLE
- CHIMIOSELECTIVITE

PHENYLALANINE + ANHYDRIDE ACETIQUE $\xrightarrow[\Delta]{H_2O}$ AMIDE

JUSTIFICATION: LA PHENYLALANINE EST DIFONCTIONNELLE. ON CHERCHE A PROTEGER UNIQUEMENT LA FONCTION AMINE
→ ON VERIFIE QUE LA FONCTION ACIDE CARBOXYLIQUE N'EST PAS TOUCHÉE TANDIS QUE L'AMINE DEVIENT UNE AMIDE.

MONTAGE

Sortie d'eau
Refrigerant à bords
Entrée d'eau
Ballon = mélange réactionnel + barreau aimanté + pierre ponce
Chauffe ballon

Les tests,
ou l'éternel combat des techniques d'analyse
modernes face aux tubes à essai

Le coût? la mise en place? la précision? la durée?
Qu'en disent les expériences?

ARNOULD Audrey BEN ARDALAN Youssam BARNOT Nicolas GANDUBERT Florian

Les réactions

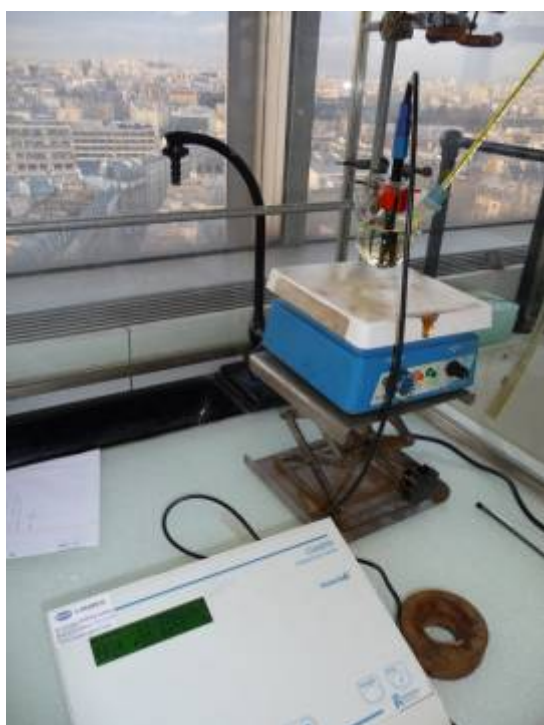
<ul style="list-style-type: none"> → Réactif de Lucas (alcool) → Test au nitrate d'argent (halogénure) → Test à l'ion ammoniac (amine) → quelques CPTs infrarouge 	<ul style="list-style-type: none"> → 2,4 DNPH (aldéhyde / cétone) → Test de SCHIFF (aldéhyde) → Test à la liqueur de Fehling → Test au Tollens (aldéhyde) → Test au VI / HClO₄ (alcools secondaires) → Test au dichromate (alcools) → Test au permanganate (alcools) → Test au sulfate de cuivre (alcools) → quelques autres tests...
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Les étudiants s'étant approprié le problème durant la première séance, la réalisation des différents montages ne pose aucun problème, chacun sait ce qu'il a à faire ! On peut noter que cette phase d'appropriation n'est pas toujours facile dans un TP où le protocole est directement donné par l'enseignant. S'ils font preuve de davantage d'efficacité et de motivation c'est qu'ils veulent réussir ! En effet, ils ont choisi un thème et ils veulent obtenir des résultats !



Si un réactif utilisé est dangereux ou si une étape est délicate, j'interviens soit pour aider soit pour montrer la façon de procéder (utilisation du dibrome par exemple). La gestion de la classe c'est très bien passée malgré 5 groupes de TP sur des thèmes différents et donc environ 15 expériences différentes à gérer. Dans ce type de TP, les étudiants savaient parfaitement ce qu'ils faisaient et étaient très concentrés et efficaces.







Environ une heure trente avant la fin de la séance, les premières analyses commencent. A leur disposition : CCM, réfractomètre, banc Köfler, CPG, IR, CG-MS. Nul besoin de les « stresser » avec le temps qui passe, ils gèrent ! Chaque groupe s'organise pour obtenir ces différents produits, les analyses...

Puis vient la phase d'interprétation de leurs résultats qui se fait avec une grande rigueur scientifique – ce qui n'est pas toujours le cas dans des TP plus guidés –, ils cherchent à interpréter les résultats, vérifier si ils sont compatibles avec leur hypothèse ou ce qu'ils ont appris en cours. Ils sont même critiques envers leur propre travail (si un pic supplémentaire en CPG apparaît ils souhaitent savoir ce dont il pourrait s'agir, et du coup remettent en cause – comme tout bon scientifique leur certitudes...).

Il y a aussi les projets qui n'ont pas aboutis. Il fallait montrer à ces groupes que ce n'est pas pour autant « une expérience qui a raté ! ». Grâce à l'analyse on peut prouver par exemple qu'aucun produit n'a été formé, on peut ainsi conclure que le protocole n'a pas fonctionné, en chercher les raisons, réfléchir aux améliorations et donc avec plus de temps recommencer l'expérience et voir si les améliorations trouvées conduisent au produits souhaité... C'est donc en aucun cas un échec ; c'est la science !

Les étudiants semblent avoir pris plaisir au cours de ces deux séances à travailler sur leur propre projet, ils se sont investi très fortement et sont très reconnaissant envers le personnel technique qui les a accompagnés tout au long de la séance et aider à réaliser les analyses de leur produit...

7- LES DIX PROJETS RETENUS

Groupe 1 et 6 : S_EAR SUR UN BENZENE SUBSTITUE ; QUELLE REGIOSELECTIVITE ?

Groupe 2 : HBR SUR UN ALCENE ; EFFET KHARASCH, MARKOVNIKOV : ETUDE DE LA REGIOSELECTIVITE

Groupe 3 : SUBSTITUTIONS NUCLEOPHILES COMPETITIVES

Groupe 4 : LA SYNTHESE DE WILLIAMSON, INFLUENCE DE L'HALOGENOALCANE

Groupe 5 : ADDITION DE DIBROME OU D'UN DERIVE DU BROME SUR UN ALCENE : STEREOSPECIFICITE

GRUPE 7 : PROTECTION DE FONCTIONS

GRUPE 8 : TESTS CARACTERISTIQUES DE FONCTIONS

GRUPE 9 : VERIFICATION DE LA REGLE DE ZAÏTSEV

GRUPE 10 : LE SOLVANT : « COUP DE POUCE OU FREIN A MAINS » ?

Remarque : ces choix proviennent des étudiants eux mêmes. En aucun cas je leur ai donné telle ou telle idée.

8- TRACE ECRITE

Chaque groupe a une semaine pour rédiger une fiche bilan sur son projet. La compilation des fiches préparatoires et bilan est ainsi distribué à chaque étudiant.

9- CONCLUSION

Globalement ces deux séances ont permis de faire prendre conscience aux étudiants de la difficulté de passer du cours magistral où l'on exploite des données pour justifier telle ou telle sélectivité en chimie organique au travail de laboratoire pour obtenir ces données. Ils ont aussi appris à faire preuve d'esprit critique par rapport aux protocoles expérimentaux que l'on trouve dans les ouvrages : en effet souvent un protocole expérimental est vu par les étudiants comme une « recette de cuisine » où il suffirait de suivre toutes les étapes pour obtenir le produit. Et bien comme en cuisine cela ne fonctionne pas toujours du premier coup...

NOTE : vous trouverez en fichier annexe des exemples de comptes rendus d'étudiant.