



CHRISTIAN BELLEC

# Chimie organique

2<sup>e</sup>  
édition

LICENCE 2 & 3 CHIMIE  
CAPES PHYSIQUE-CHIMIE

- Cours complet
- Exercices et sujets de concours
- Tous les corrigés détaillés

deboeck **B**  
SUPÉRIEUR

# Table des matières

Les parties de cours habituellement traitées dans l'année L3 de licence plutôt qu'au cours de l'année L2 sont surlignées en gris.

<b>Avant-propos</b> .....	1
<b>Chapitre 1. Généralités</b> .....	5
1. Notions de fonction chimique et de groupe fonctionnel .....	5
2. Nécessité de quelques rappels de chimie physique .....	5
3. Les différents modèles atomiques .....	7
4. Les quatre nombres quantiques .....	8
5. Formes des orbitales atomiques .....	9
6. La méthode V.S.E.P.R ou méthode de Gillespie .....	10
7. La théorie de l'hybridation des orbitales .....	12
7-1. Hybridation $sp^3$ du carbone .....	12
7-2. Hybridation $sp^2$ du carbone .....	14
7-3. Hybridation $sp$ du carbone .....	15
<b>Chapitre 2. Effets électroniques</b> .....	17
1. Polarisation d'une liaison covalente – Notion d'électronégativité – Coupure hétérolytique d'une liaison .....	17
2. Effets électroniques inductif et mésomère .....	19
2-1. L'effet inductif .....	19
2-2. L'effet mésomère .....	21
3. Notions d'électrophile et de nucléophile .....	26
4. Principe général d'une réaction chimique ionique .....	27
5. Les grands types de réactions de la chimie organique .....	27
<b>Énoncés des exercices 30 – Solutions des exercices 32</b>	
<b>Chapitre 3. Stéréochimie</b> .....	39
1. Notion d'isomères et d'isomérisation : généralités .....	39
2. Les différentes représentations conventionnelles des molécules .....	41
2-1. La représentation de CRAM .....	42
2-2. La représentation de NEWMAN .....	43
2-3. La représentation de FISCHER .....	44
3. Notion de chiralité – Pouvoir rotatoire – Énantionères .....	46
4. Les règles de priorité de Cahn-Ingold-Prélog (C.I.P) .....	47
5. Notion de configuration absolue d'un carbone asymétrique .....	48
5-1. Descripteur $R, S$ .....	48
5-2. Représentation de Fischer et configurations absolues .....	49

6. Cas d'une molécule possédant deux carbones asymétriques . . . . .	50
6-1. Cas général . . . . .	50
6-2. Cas d'une molécule possédant deux carbones asymétriques et un élément de symétrie . . . . .	51
6-3. Cas d'un sucre : un tétrose possédant 2 carbones asymétriques . . . . .	53
6-4. Molécules possédant plus de deux carbones asymétriques . . . . .	54
7. Isomérisie <i>cis</i> – <i>trans</i> cyclanique . . . . .	54
8. Isomérisie de configuration des alcènes – Descripteur <i>Z</i> – <i>E</i> . . . . .	55
9. Notion de conformations et de conformères . . . . .	56
9-1. Conformations de l'éthane . . . . .	57
9-2. Conformations du butane . . . . .	58
9-3. Conformations du 1,2-dichloroéthane . . . . .	59
9-4. Conformations du cyclohexane . . . . .	60
9-5. Conformations de cyclohexanes substitués . . . . .	63

#### Énoncés des exercices 65 – Solutions des exercices 71

<b>Chapitre 4. Alcènes et époxydes – Alcynes . . . . .</b>	<b>79</b>
1. Généralités – Réactivité . . . . .	79
2. Les réactions d'addition électrophile . . . . .	80
2-1. Généralités . . . . .	80
2-2. Addition des hydracides H–X . . . . .	82
2-3. Addition d'eau . . . . .	83
2-4. Addition des dihalogènes : X <sub>2</sub> . . . . .	84
2-5. Addition des acides hypohalogéneux : X–OH . . . . .	85
2-6. Addition des peracides : synthèse d'époxydes . . . . .	86
3. Les réactions de <i>cis</i> -addition ou <i>syn</i> -addition sur les alcènes . . . . .	88
3-1. Addition de dihydrogène H <sub>2</sub> gazeux . . . . .	88
3-2. Addition de KMnO <sub>4</sub> dilué et froid ou de OsO <sub>4</sub> . . . . .	89
3-3. Réaction d'hydroboration des alcènes . . . . .	91
4. Les réactions de coupures oxydantes . . . . .	93
4-1. Addition de KMnO <sub>4</sub> concentré et chaud . . . . .	93
4-2. Action de l'ozone O <sub>3</sub> – réaction dite d'ozonolyse . . . . .	93
5. Les réactions d'ouverture des époxydes . . . . .	94
5-1. Ouverture des époxydes en milieu basique . . . . .	94
5-2. Ouverture des époxydes en milieu acide . . . . .	96
6. Les carbènes : synthèse et réactivité . . . . .	98
6-1. Préparation des carbènes ; structure . . . . .	98
6-2. Réactivité des carbènes selon leur structure . . . . .	99
7. Les alcynes . . . . .	100
7-1. Structure – Réactivité . . . . .	100
7-2. Addition de dihalogène X <sub>2</sub> . . . . .	102
7-3. Addition de l'eau . . . . .	102
7-4. Hydrogénation catalytique . . . . .	103

7-5. Réduction des alcynes par les métaux dissous .....	104
7-6. Réaction de migration de la triple liaison .....	105
<b>Énoncés des exercices 106 – Solutions des exercices 110</b>	
<b>Chapitre 5. Benzène et composés aromatiques : Arènes</b> .....	125
1. Généralités sur la molécule de benzène .....	125
1-1. Structure électronique et géométrie .....	125
1-2. Réactivité de la molécule de benzène .....	126
1-3. La réaction de substitution électrophile aromatique : aspect énergétique .....	127
2. Quelques exemples de $S_EAr$ sur le benzène .....	128
2-1. Halogénéation du benzène .....	128
2-2. Nitration du benzène .....	129
2-3. Sulfonation du benzène .....	129
3. Les réactions de $S_EAr$ dites de Friedel et Crafts .....	130
3-1. Les réactions d'alkylation du benzène .....	130
3-2. Les réactions d'acylation du benzène .....	132
4. Substitution électrophile aromatique sur un benzène déjà substitué .....	133
5. La réaction de substitution nucléophile aromatique ( $S_NAr$ ) .....	136
5-1. La réaction d'addition-élimination et son mécanisme .....	137
5-2. La réaction d'élimination-addition et son mécanisme .....	138
5-3. Application de la $S_NAr$ à l'analyse séquentielle des acides aminés .....	139
6. Réaction d'oxydation de la chaîne latérale .....	140
<b>Énoncés des exercices 141 – Solutions des exercices 145</b>	
<b>Chapitre 6. Diènes conjugués</b> .....	153
1. Généralités .....	153
2. Additions électrophiles .....	154
3. Réduction par les métaux alcalins .....	155
4. La réaction de cycloaddition de Diels-Alder .....	156
4-1. Généralités .....	156
4-2. Mécanisme .....	157
4-3. La réaction de « Rétro-Diels-Alder » .....	160
<b>Énoncés des exercices 161 – Solutions des exercices 163</b>	
<b>Chapitre 7. Dérivés halogénés : R-X</b> .....	167
1. Généralités – Réactivité .....	167
2. La réaction de substitution nucléophile ( $S_N$ ) .....	168
2-1. La réaction de substitution nucléophile $S_N2$ .....	168
2-2. La réaction de substitution nucléophile $S_N1$ .....	171
2-3. Mécanisme $S_N1$ ou $S_N2$ : quand et pourquoi ? .....	173
2-4. Rôle et influence du solvant dans un mécanisme $S_N1$ et $S_N2$ .....	174
2-5. Rôle du solvant dans les réactions $S_N1$ et $S_N2$ vu sous l'angle des diagrammes énergétiques de chaque processus .....	177

3. La réaction d'élimination (E) . . . . .	179
3-1. Généralités . . . . .	179
3-2. La réaction d'élimination E1 . . . . .	180
3-3. La réaction d'élimination E2 . . . . .	182
4. Compétition Substitution / Élimination : quels facteurs orientent la réaction plutôt vers l'une ou vers l'autre ? . . . . .	184
5. Une réaction d'élimination particulière : la réaction E1cb . . . . .	186
6. Les réactions de substitution ou d'élimination avec évolution du carbocation . . . . .	186
7. Quelques réactions de Substitution Nucléophile particulières . . . . .	189
7-1. Substitution avec participation ou « anchimérique » . . . . .	189
7-2. Substitution nucléophile intramoléculaire : S <sub>N</sub> i . . . . .	191
7-3. Substitution nucléophile sur composé allylique : S <sub>N</sub> 2' . . . . .	191
8. La synthèse des organomagnésiens R-Mg-X . . . . .	192
<b>Énoncés des exercices 196 – Solutions des exercices 200</b>	
<b>Chapitre 8. Alcools : R-O-H</b> . . . . .	211
1. Généralités – Réactivité . . . . .	211
1-1. Caractère acide des alcools : coupure de la liaison O-H . . . . .	212
1-2. Caractère basique des alcools . . . . .	213
1-3. Coupure de la liaison C-O : limitation et contraintes . . . . .	213
2. Réaction de déshydratation d'un alcool . . . . .	214
2-1. Généralités – Mécanisme . . . . .	214
2-2. Régiosélectivité de la formation de l'alcène : règle de Zaitsev . . . . .	215
2-3. Réaction de déshydratation avec transposition du carbocation . . . . .	216
2-4. Réaction de déshydratation intermoléculaire : synthèse d'éther-oxydes . . . . .	217
3. Réaction sur un hydracide H-X : synthèse d'halogénoalcanes . . . . .	219
4. Les limites des substitutions nucléophiles sur un alcool . . . . .	220
4-1. Principe – Problématique . . . . .	220
4-2. Remplacement du mauvais nucléofuge par un bon : les tosylates . . . . .	221
4-3. Les bons groupes partant en milieu biologique . . . . .	223
5. Les réactions dues au caractère nucléophile d'un alcool . . . . .	224
5-1. Formation d'esters avec les acides carboxyliques . . . . .	224
6. Les différentes réactions de protection d'une fonction alcool . . . . .	225
6-1. Principe . . . . .	225
6-2. Protection sous forme d'éther-oxyde . . . . .	226
6-3. Protection sous forme d'acétal . . . . .	227
6-4. Un cas particulier de protection sous forme d'acétal : le dihydropyranne DHP : synthèse de composés R-OTHP . . . . .	228
7. Les réactions d'oxydation des alcools . . . . .	229
7-1. Les systèmes oxydants à base de chrome . . . . .	230
7-2. Les systèmes oxydants utilisant le DMSO . . . . .	231
8. Les réactions spécifiques des α-diols ou 1,2-diols . . . . .	232
8-1. Les réactions de coupure oxydante . . . . .	232

8-2. La transposition pinacolique .....	235
8-3. Cas des dérivés cyclohexaniques .....	237
<b>Énoncés des exercices 239 – Solutions des exercices 243</b>	

<b>Chapitre 9. Amines</b> .....	257
1. Généralités – Réactivité .....	257
1-1. Nomenclature – Géométrie .....	257
1-2. Basicité, acidité et nucléophilie d'une amine .....	258
2. Les réactions d'addition nucléophile .....	259
2-1. Addition sur un halogénoalcane : condensation d'Hoffmann .....	259
2-2. Addition sur un composé carbonyle : synthèse d'imines .....	261
3. Méthodes de synthèse sélective d'amines primaires .....	262
3-1. Réaction de Gabriel .....	262
3-2. Utilisation des azotures alcalins .....	263
4. Une méthode de synthèse sélective d'amines secondaires .....	264
5. Méthodes de synthèse sélective d'amines tertiaires méthylées .....	265
5-1. Réaction du diazométhane .....	265
5-2. Réaction de Clark-Eschweiler .....	266
6. La réaction de Mannich .....	266
7. La réaction d'élimination d'Hoffman .....	267
8. La réaction de nitrosation des amines .....	269
<b>Énoncés des exercices 272 – Solutions des exercices 274</b>	

<b>Chapitre 10. Aldéhydes – cétones et dérivés</b> .....	279
1. Généralités – Caractéristiques de la fonction .....	279
1-1. Electrophilie du carbone de la double liaison C=O .....	279
1-2. Acidité des protons en $\alpha$ de la double liaison C=O .....	280
2. La réaction d'addition nucléophile .....	281
2-1. Accroissement du caractère électrophile du carbone de la double liaison C=O par catalyse acide .....	281
2-2. Forme énol : tautomérie céto-énolique .....	282
2-3. Addition d'eau : formation d'hydrates .....	283
2-4. Addition d'alcool : formation d'hémiacétals et d'acétals .....	284
2-5. Addition d'amine primaire : formation d'imines .....	287
2-6. Addition d'amine secondaire : formation d'énamines, homologues des énols .....	289
2-7. Addition des ions cyanure : formation de cyanhydrines .....	293
2-8. Réduction par les hydrures alcalins : formation d'alcools .....	296
2-9. Addition d'organomagnésien : formation d'alcools .....	296
2-10. Le problème de la stéréosélectivité lors de l'addition nucléophile : Modèle de Cram – Modèle de Cram chélaté .....	298
3. Réduction en alcane : réactions de Clemmensen et Wolff-Kishner .....	301
4. Les réactions dues à la mobilité des protons en $\alpha$ du C = O .....	302
4-1. Carbanion ou énolate ? .....	302

4-2. Réaction d'alkylation en $\alpha$ par un dérivé halogéné	303
4-3. La régiosélectivité dans l'alkylation des énolates : contrôle cinétique et contrôle thermodynamique	304
4-4. Réaction d'halogénéation en $\alpha$ de la double liaison C=O	307
4-5. Réaction d'aldolisation et de cétoalisation en milieu basique	309
4-6. Réaction d'aldolisation et de cétoalisation en milieu acide	311
4-7. Déshydratation des $\beta$ -aldols et $\beta$ -cétols en milieu acide ou basique : réaction de crotonisation	312
4-8. Réaction due à la mobilité des protons en $\alpha$ d'une imine : alkylation des imines	314
5. La réaction de Wittig	315
5-1. Mécanisme	315
5-2. Stéréosélectivité de la réaction	317
6. Addition sur les systèmes $\alpha, \beta$ -insaturés : addition de Michaël	317
<b>Énoncés des exercices 320 – Solutions des exercices 325</b>	

<b>Chapitre 11. Acides carboxyliques et dérivés</b>	337
1. Généralités – Réactivité	337
1-1. Nomenclature des différentes fonctions trivalentes	337
1-2. Réaction d'addition-élimination	337
1-3. Réactions dues à la mobilité des protons en $\alpha$ du C=O	339
2. La réactivité des acides carboxyliques	339
2-1. Acidité	339
2-2. Réactions d'addition nucléophile sur le groupement fonctionnel C=O de l'acide	340
3. La réactivité des chlorures d'acyle (ou chlorures d'acide)	342
3-1. Réaction sur les alcools : synthèse d'esters	342
3-2. Réaction sur les amines : synthèse d'amides	343
3-3. Réaction sur les acides carboxyliques ou l'ion carboxylate	344
4. La réactivité des esters	345
4-1. Les réactions de type addition-élimination ou $A_N - D_N$	345
4-2. Les réactions dues à la mobilité des protons en $\alpha$ du C=O	351
5. La décarboxylation des $\beta$ -cétoacides	354
6. La réactivité des amides	356
6-1. Propriétés acido-basiques	356
6-2. Réarrangement d'Hoffman	357
6-3. Les réactions de réduction de la fonction amide	358
6-4. Les réactions de type addition-élimination ou $A_N - D_N$	358
7. La réactivité des nitriles	360
7-1. Réactions de réduction	361
7-2. Réactions d'hydrolyse des nitriles	361
7-3. Application : synthèse de Kiliani-Fischer	362
7-4. Réaction sur les composés organomagnésiens	362
<b>Énoncés des exercices 363 – Solutions des exercices 366</b>	

<b>Épreuves corrigées du CAPES externe de Physique-Chimie</b> . . . . .	375
<b>Avertissement</b> . . . . .	375
<b>Extraits de l'épreuve du CAPES externe 2014</b> . . . . .	375
B. Le goût . . . . .	375
... B.II. Le goût sucré . . . . .	375
D. L'odorat . . . . .	376
D.I. Étape n° 1 . . . . .	377
D.II. Étape n° 2 . . . . .	377
D.III. Étape n° 3 . . . . .	378
D.IV. Étape n° 4 . . . . .	378
D.V. Étapes n° 5, n° 6 et n° 7 . . . . .	379
D.VI. Étape n° 8 . . . . .	379
<b>Extraits de l'épreuve du CAPES externe 2016</b> . . . . .	380
Partie A : Le sélénium, un oligoélément . . . . .	380
Partie C : Le Calix-Dans <sub>4</sub> , un ligand pour la détection des cations polluants . . . . .	380
Partie D : Des isotopes de carbone pour détecter les fraudes . . . . .	383
<b>Corrigé de l'épreuve du CAPES externe 2014</b> . . . . .	385
B. Le goût . . . . .	385
B.II. Le goût sucré . . . . .	385
D. L'odorat . . . . .	387
D.I. Étape n° 1 . . . . .	387
D.II. Étape n° 2 . . . . .	389
D.III. Étape n° 3 . . . . .	390
D.IV. Étape n° 4 . . . . .	390
D.V. Étapes n° 5, n° 6 et n° 7 . . . . .	391
D.VI. Étape n° 8 . . . . .	393
<b>Corrigé de l'épreuve du CAPES externe 2016</b> . . . . .	394
Partie A : Le sélénium, un oligoélément . . . . .	394
Partie C : Le Calix-Dans <sub>4</sub> , un ligand pour la détection des cations polluants . . . . .	394
Partie D : Des isotopes de carbone pour détecter les fraudes . . . . .	397

# Chimie organique

**R**édigé à l'attention des étudiants en deuxième et troisième année de licence de chimie et des candidats au CAPES de physique-chimie, cet ouvrage couvre l'ensemble du programme de chimie organique.

Constitué d'un **cours complet** et d'**exercices intégralement corrigés**, chaque chapitre aborde une fonction particulière, formant un corpus indispensable à l'étudiant pour réussir son année.

Cette nouvelle édition accroît sensiblement le nombre d'exercices proposés – particulièrement ceux de niveau L3 – et intègre également des questions de chimie organique issues de **sujets du CAPES externe**.

## Sommaire

1. Généralités
  2. Effets électroniques
  3. Stéréochimie
  4. Alcènes et époxydes – Alcynes
  5. Benzène et composés aromatiques – Arènes
  6. Diènes conjugués
  7. Dérivés halogénés : R-X
  8. Alcool : R-O-H
  9. Amines
  10. Aldéhydes – Cétones et dérivés
  11. Acides carboxyliques et dérivés
- Épreuves corrigées du CAPES externe de physique-chimie

## LES PLUS

- **Notions de base et fondamentaux**
- **Plus de 100 exercices d'application intégralement corrigés et classés par niveaux**
- **Questions de chimie organique issues de sujets récents posés au CAPES de physique-chimie**

**Christian Bellec** est docteur ès sciences. Universitaire, enseignant-chercheur en chimie, ses travaux se sont partagés entre le domaine de la synthèse organique et celui de l'électrochimie. Il est l'auteur de nombreux manuels de référence en chimie.

ISBN : 978-2-8073-1317-0



deboeck **B**  
SUPERIEUR

[www.deboecksuperieur.com](http://www.deboecksuperieur.com)