



CHRISTIAN BELLEC

Chimie organique

2^e
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.

Avant-propos	1
Chapitre 1. Généralités	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
Chapitre 2. Effets électroniques	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
Énoncés des exercices 30 – Solutions des exercices 32	
Chapitre 3. Stéréochimie	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 – Énantiomères	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

Chapitre 4. Alcènes et époxydes – Alcynes	79
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 ₂	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 ₂ gazeux	88
3-2. Addition de KMnO ₄ dilué et froid ou de OsO ₄	89
3-3. Réaction d'hydroboration des alcènes	91
4. Les réactions de coupures oxydantes	93
4-1. Addition de KMnO ₄ concentré et chaud	93
4-2. Action de l'ozone O ₃ – 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 ₂	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
Énoncés des exercices 106 – Solutions des exercices 110	
Chapitre 5. Benzène et composés aromatiques : Arènes	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
Énoncés des exercices 141 – Solutions des exercices 145	
Chapitre 6. Diènes conjugués	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
Énoncés des exercices 161 – Solutions des exercices 163	
Chapitre 7. Dérivés halogénés : R-X	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 _N i	191
7-3. Substitution nucléophile sur composé allylique : S _N 2'	191
8. La synthèse des organomagnésiens R-Mg-X	192
Énoncés des exercices 196 – Solutions des exercices 200	
Chapitre 8. Alcools : R-O-H	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'halogénoalcane	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
Énoncés des exercices 239 – Solutions des exercices 243	

Chapitre 9. Amines	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
Énoncés des exercices 272 – Solutions des exercices 274	

Chapitre 10. Aldéhydes – cétones et dérivés	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 α 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 α du C = O	302
4-1. Carbanion ou énolate ?	302

4-2. Réaction d'alkylation en α 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 α 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 β -aldols et β -cétols en milieu acide ou basique : réaction de crotonisation	312
4-8. Réaction due à la mobilité des protons en α 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 α, β -insaturés : addition de Michaël	317
Énoncés des exercices 320 – Solutions des exercices 325	

Chapitre 11. Acides carboxyliques et dérivés	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 α 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 α du C=O	351
5. La décarboxylation des β -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
Énoncés des exercices 363 – Solutions des exercices 366	

Épreuves corrigées du CAPES externe de Physique-Chimie	375
Avertissement	375
Extraits de l'épreuve du CAPES externe 2014	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
Extraits de l'épreuve du CAPES externe 2016	380
Partie A : Le sélénium, un oligoélément	380
Partie C : Le Calix-Dans ₄ , un ligand pour la détection des cations polluants	380
Partie D : Des isotopes de carbone pour détecter les fraudes	383
Corrigé de l'épreuve du CAPES externe 2014	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
Corrigé de l'épreuve du CAPES externe 2016	394
Partie A : Le sélénium, un oligoélément	394
Partie C : Le Calix-Dans ₄ , un ligand pour la détection des cations polluants	394
Partie D : Des isotopes de carbone pour détecter les fraudes	397

Chimie organique

Rédigé 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.

