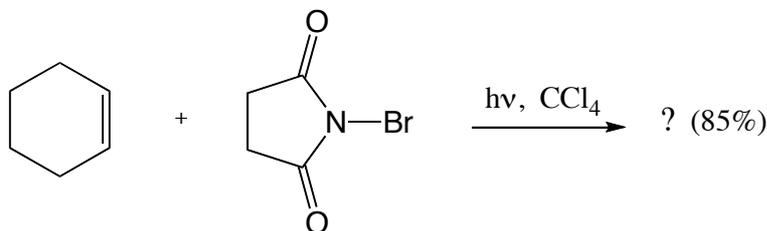


1°) a) Le cyclohexène réagit avec 1 équivalent de N-brosuccinimide (NBS), dans CCl_4 avec activation lumineuse, pour donner un produit avec 85% de rendement. Déterminer sa structure et donner un mécanisme réactionnel.



b) Dans les mêmes conditions que précédemment, l'oct-1-ène donne deux produits isomères ; déterminer leurs structures, en expliquant.

2°) L'hydrolyse d'un halogénure d'alkyle conduit normalement à un alcool, selon la réaction $\text{R-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-OH} + \text{HCl}$. Cependant, l'hydrolyse soit du 1-chlorobut-2-ène, soit du 3-chlorobut-1-ène, conduit au même mélange de 2 alcools isomères. Déterminer la structure de ces 2 alcools, en partant du mécanisme réactionnel.

Un alcène est d'autant plus stable que la double liaison est substituée (cad qu'il y a moins d'H). Dans le cas présent, lorsqu'on opère à température peu élevée, l'alcool obtenu majoritairement est le but-3-én-2-ol.

En déduire un diagramme d'énergie pour l'ensemble du système réactionnel. Donner le nom de l'autre alcool obtenu.

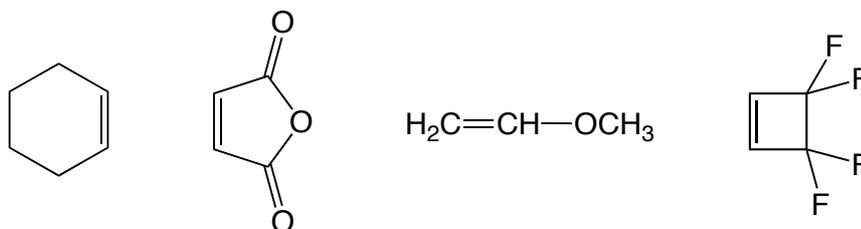
3°) a) Parmi les deux dérivés chlorés hydrolysés en 2°), quel est celui qui est chiral ?

b) Lorsque l'on part de l'énantiomère *R* du 3-chlorobut-1-ène, on obtient par hydrolyse le mélange d'alcools analysés en 2°). Y-a-t-il un alcool chiral dans ce mélange ? si oui lequel, et que peut-on dire de son pouvoir rotatoire.

4°) Le spectre d'absorption ultraviolet d'une solution 2×10^{-4} M de pent-3-én-2-one placée dans une cellule de 1cm d'épaisseur montre deux bandes d'absorption : l'une $\pi \rightarrow \pi^*$ à $\lambda_{\text{max}} = 224$ nm avec une absorbance $A = 1,95$ et l'autre $n \rightarrow \pi^*$ à $\lambda_{\text{max}} = 314$ nm avec $A = 0,008$.

Calculer les coefficients d'extinction molaires ϵ_{max} de ces deux bandes.

5°) Quels sont les bons diénophiles pour une réaction de Diels-Alder avec le cyclopentadiène parmi les alcènes suivants ; justifier votre choix.



6°) On considère l'addition nucléophile de l'hydroxylamine $\text{H}_2\text{N-OH}$ sur la 4-méthylpent-3-ène-2-one. Déterminer les produits d'addition possibles sur cette cétone conjuguée, suivie d'une cyclisation intramoléculaire avec déshydratation ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$). L'analyse RMN du produit obtenu indique la présence d'un groupe CH_2 . Y-a-t-il eu addition 1,2 ou 1,4 ?