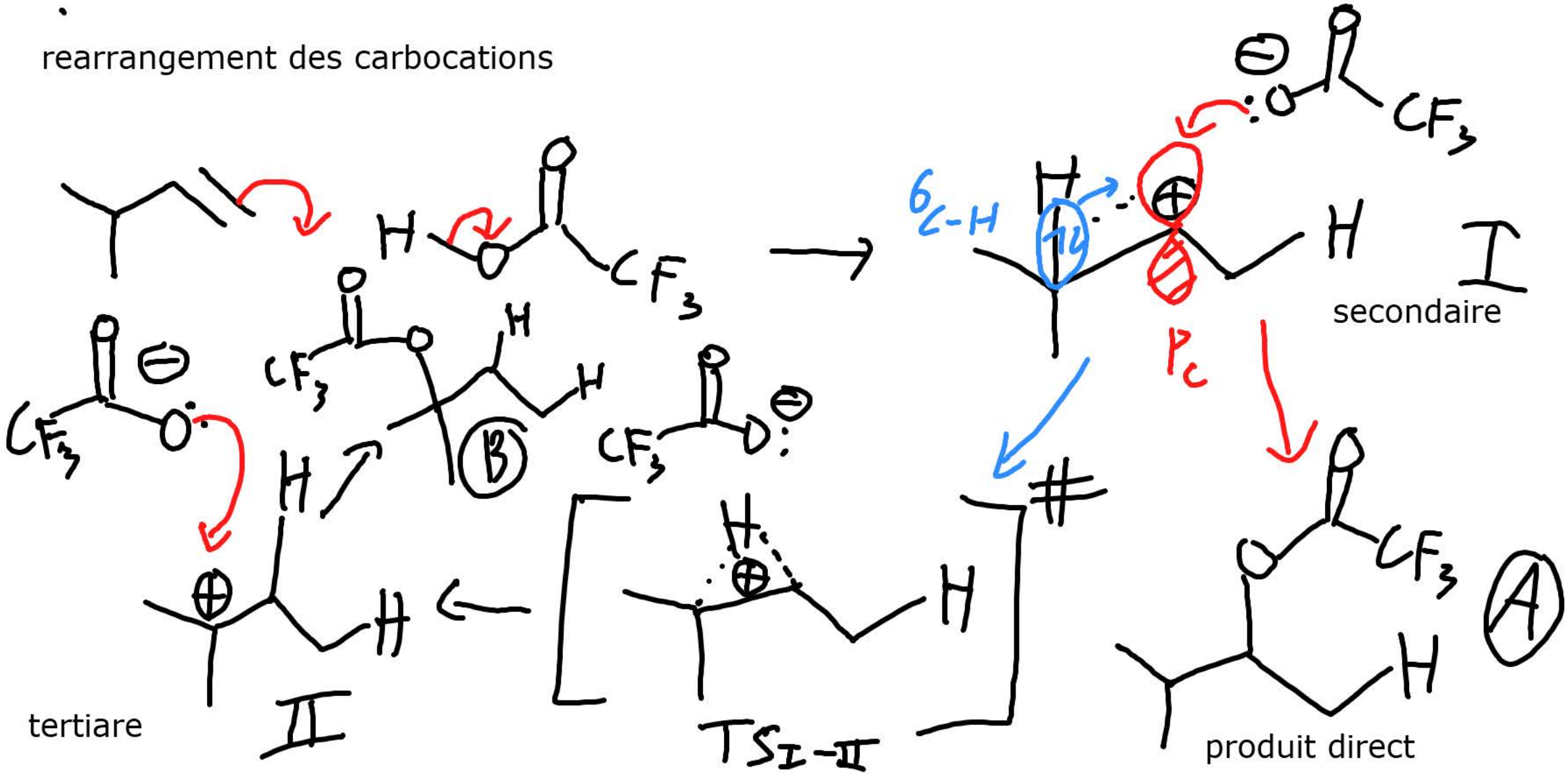
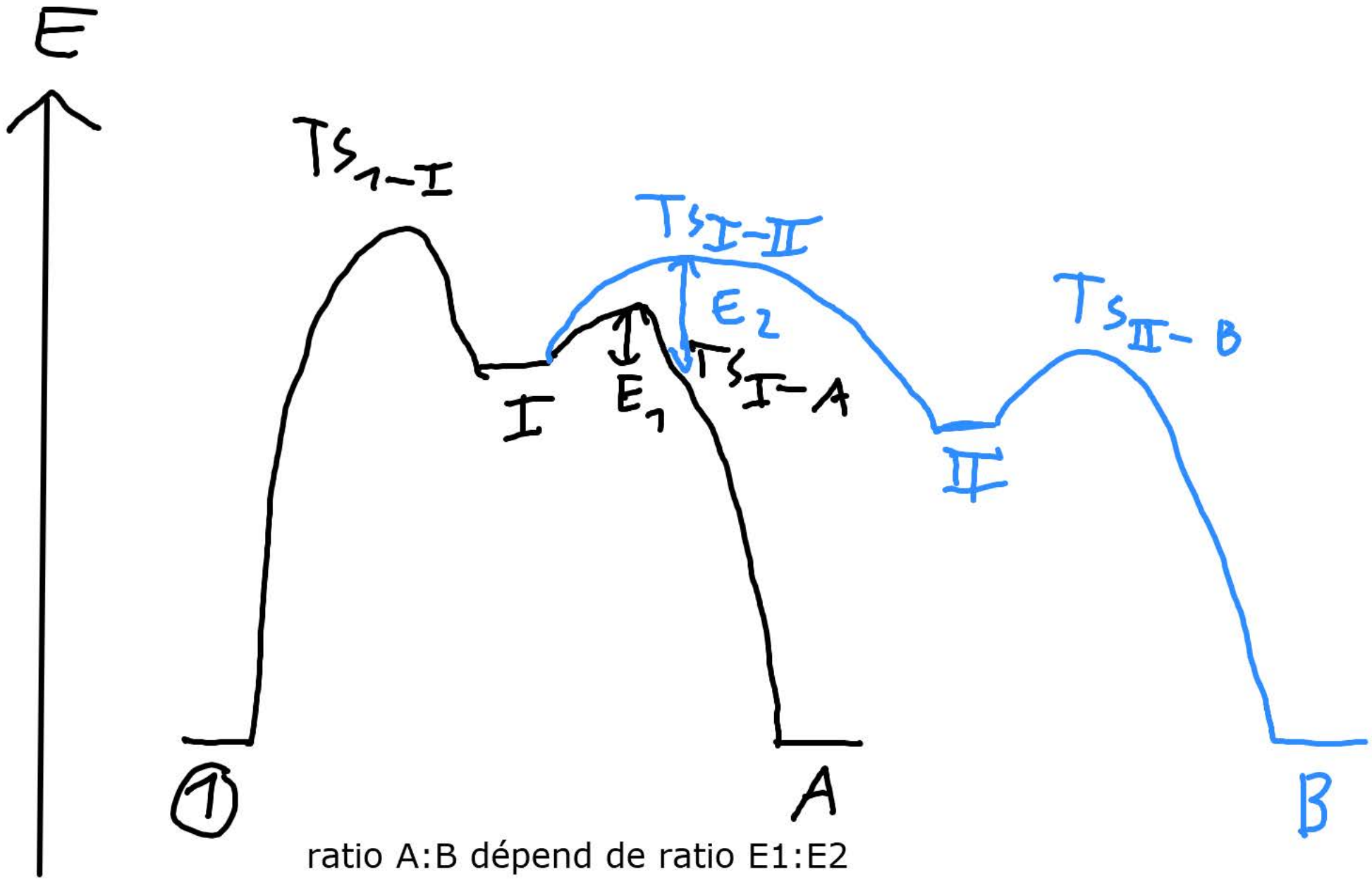
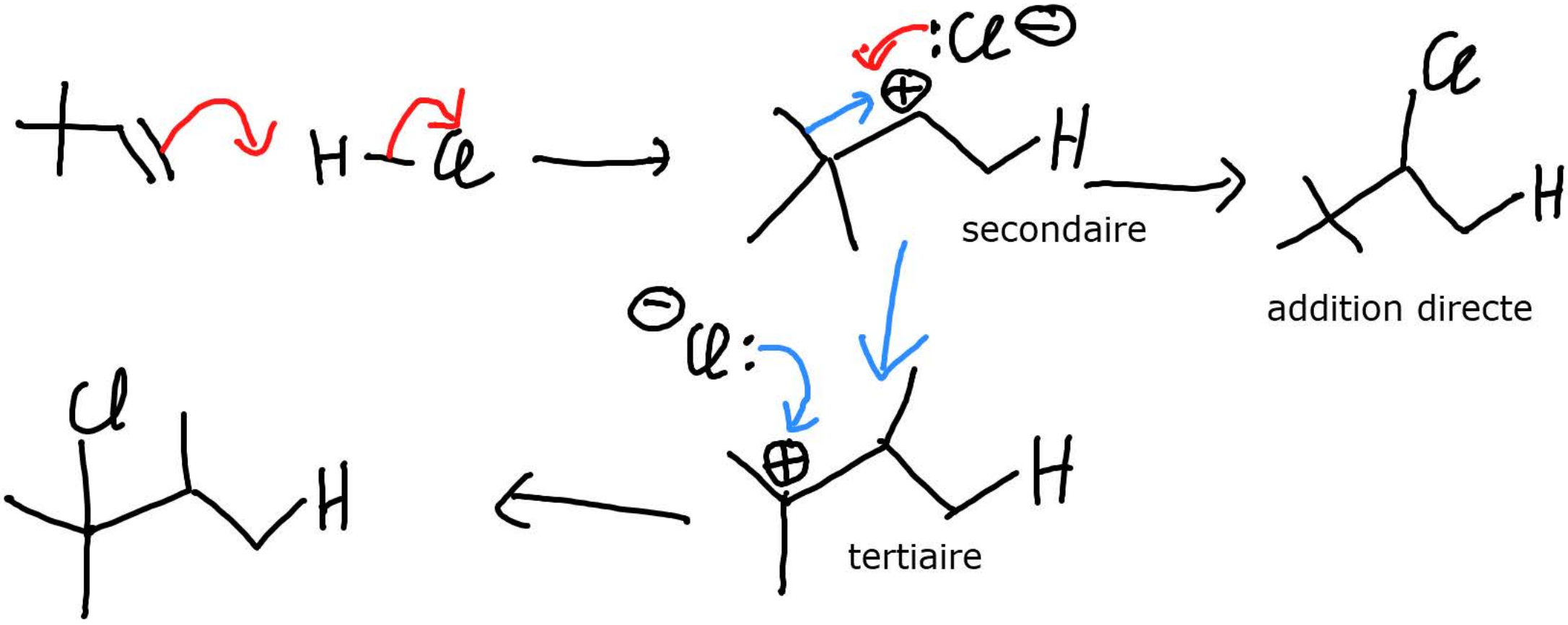
rearrangement des carbocations





ratio A:B dépend de ratio E1:E2

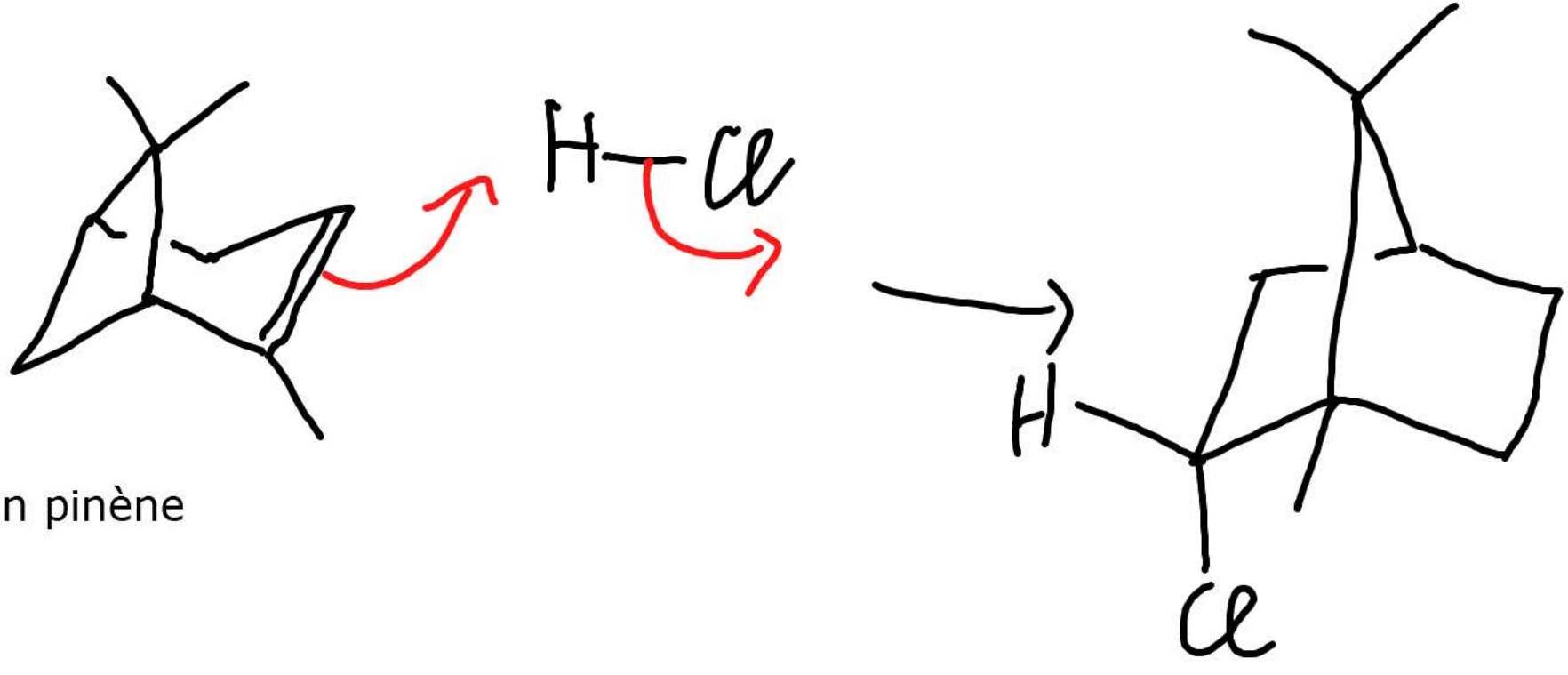


réarrangement

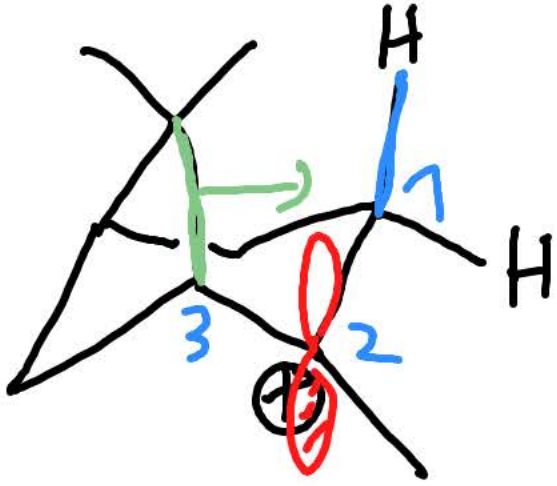
réarrangement favorable si le carbocation obtenu est plus stable

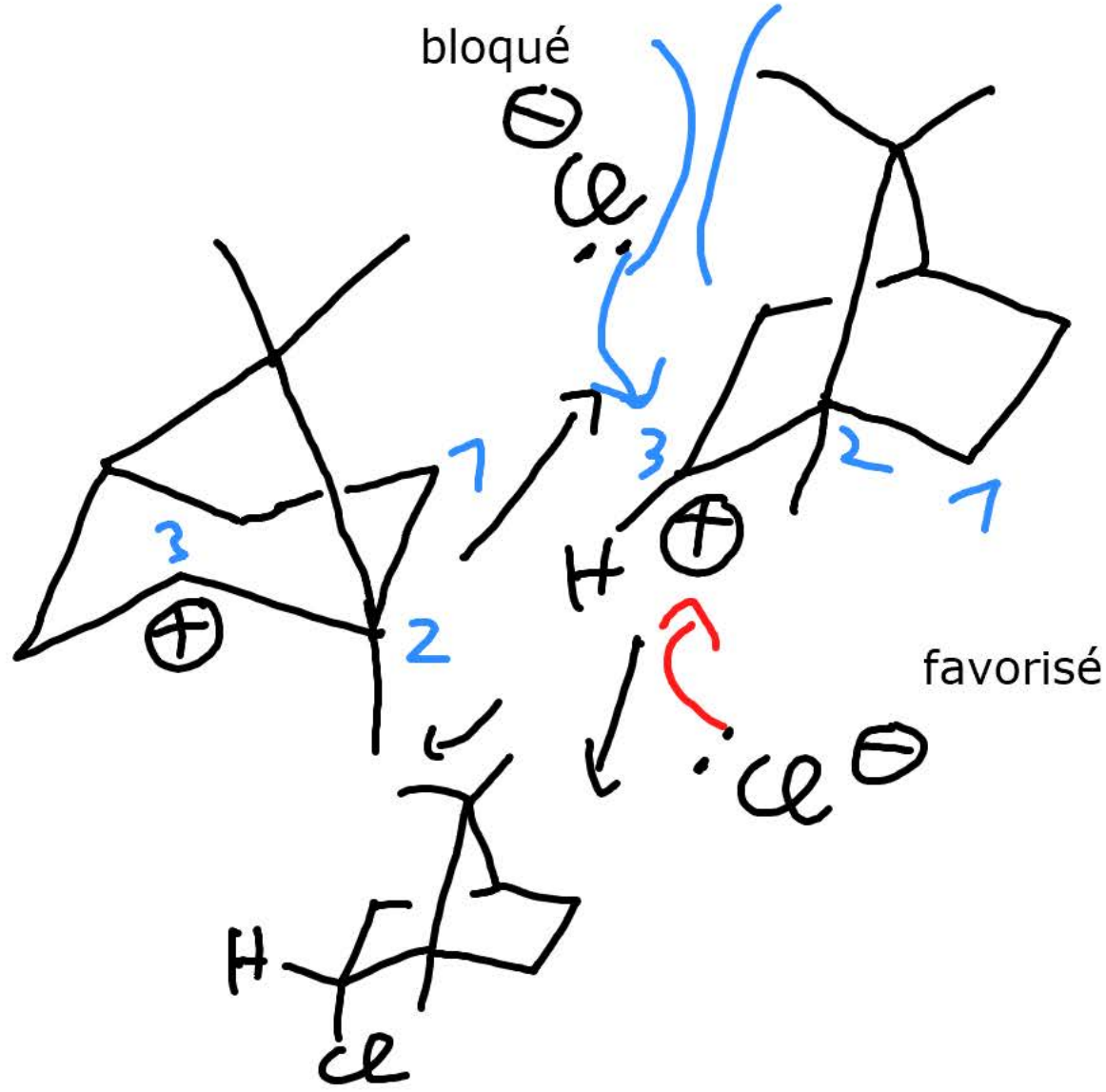
Le groupe qui stabilise le plus le carbocation va migrer
EN(H) < EN(C), donc H migre plus vite

découverte par Wagner-Meerwein (1899)



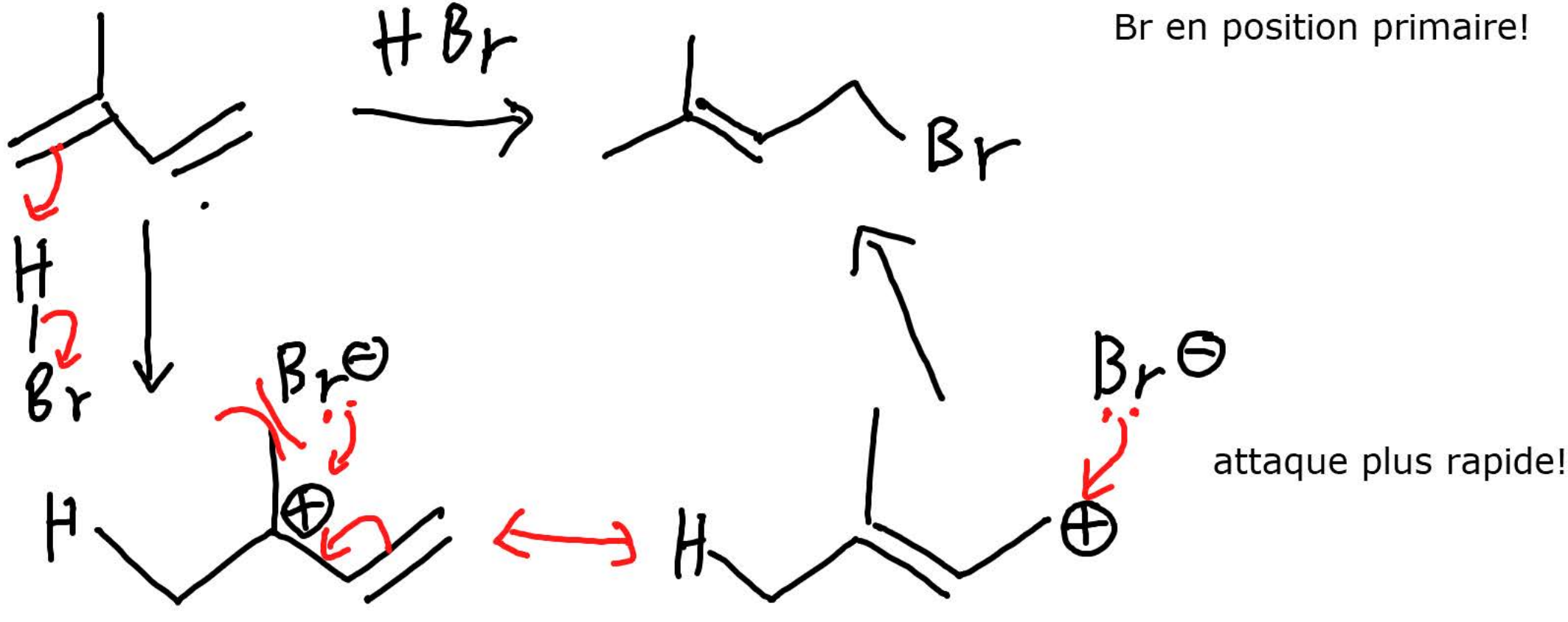
un pinène





En principe H migre plus vite, mais ici c'est C!
en migrant C, on passe d'un cycle à 4 à un cycle à 5 = plus stable

exception à Markovnikov



Br en position primaire!

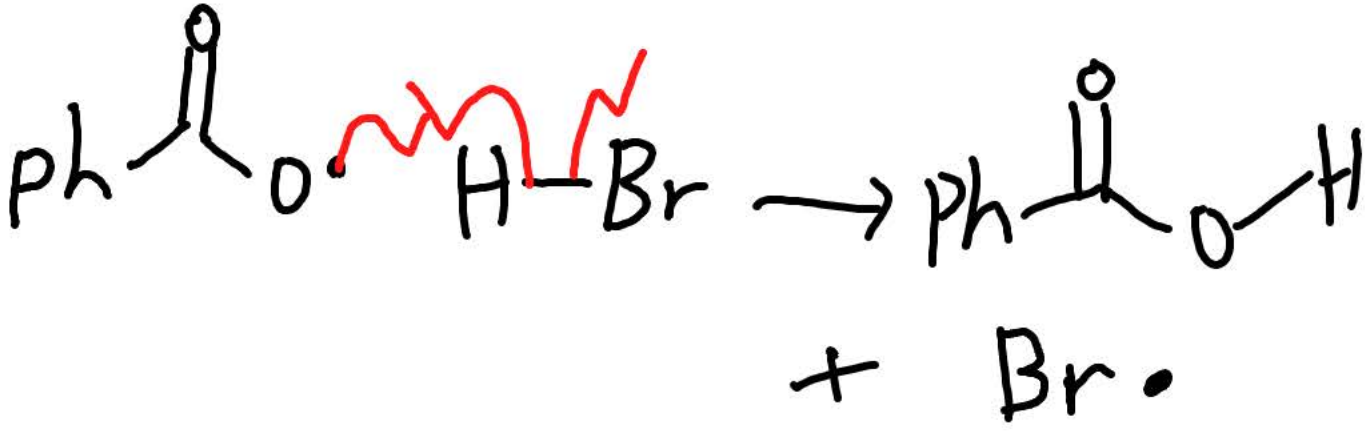
attaque plus rapide!

tertiaire

structure de résonance

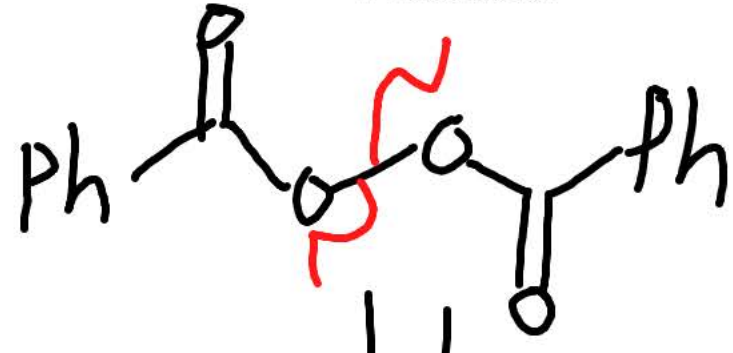
Comment synthétiser le produit anti-markovnikov: utiliser les radicaux

propagation

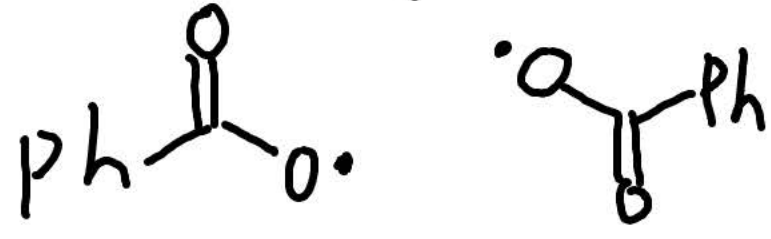


BPO: benzoylperoxide

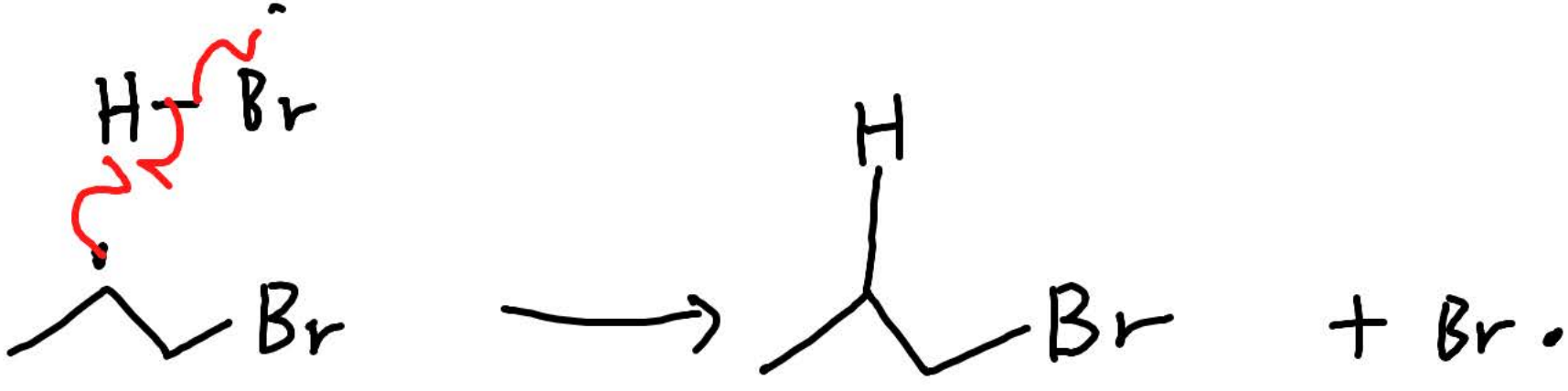
initiateur



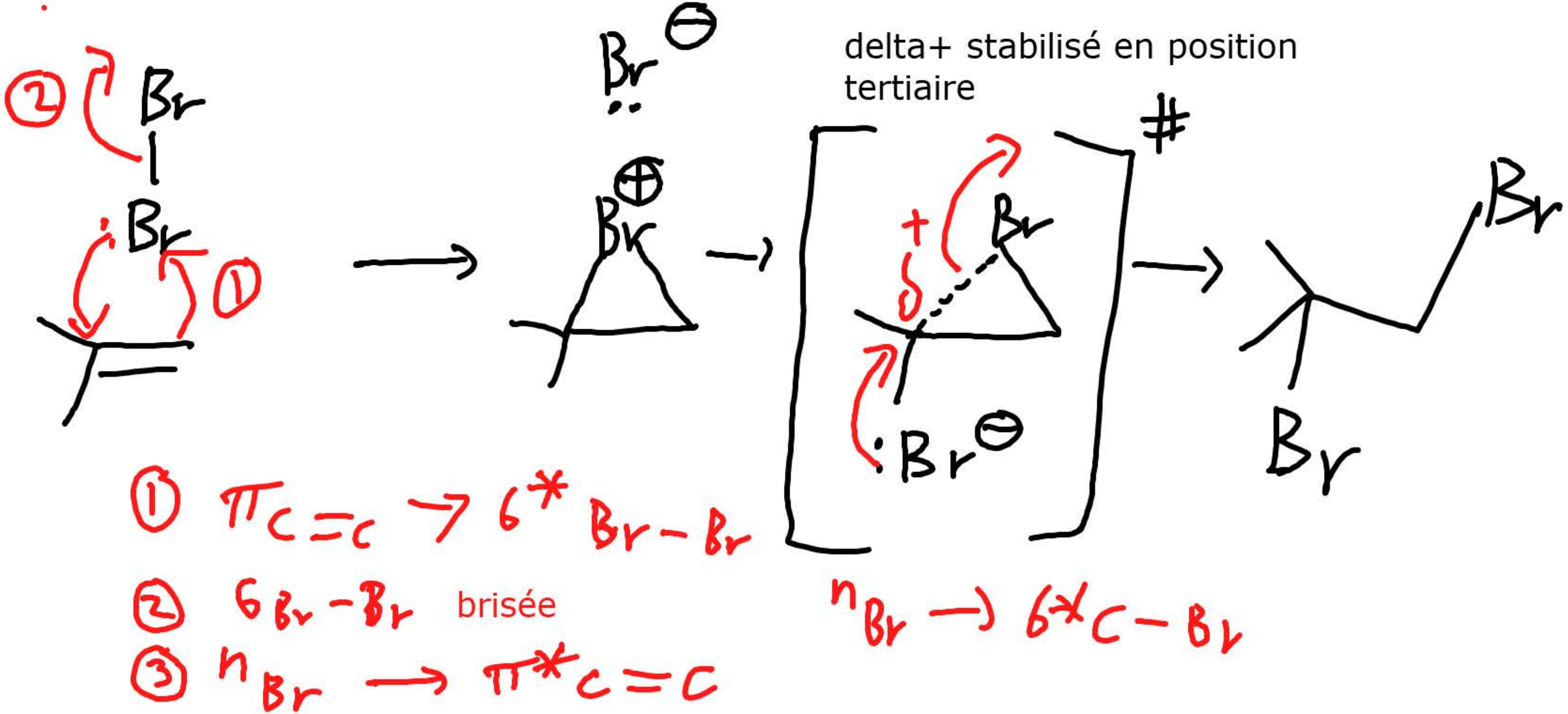
initiation



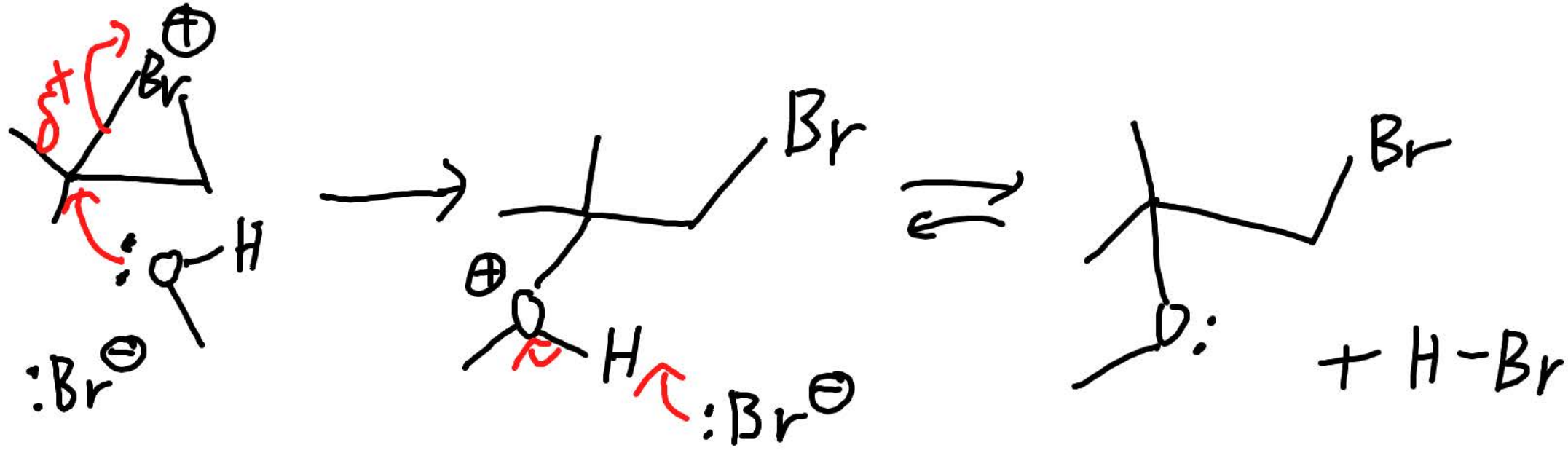
radical secondaire plus stable, favorisé



réaction des alcènes avec les "gros" électrophiles (Cl+, Br+, S+, etc..



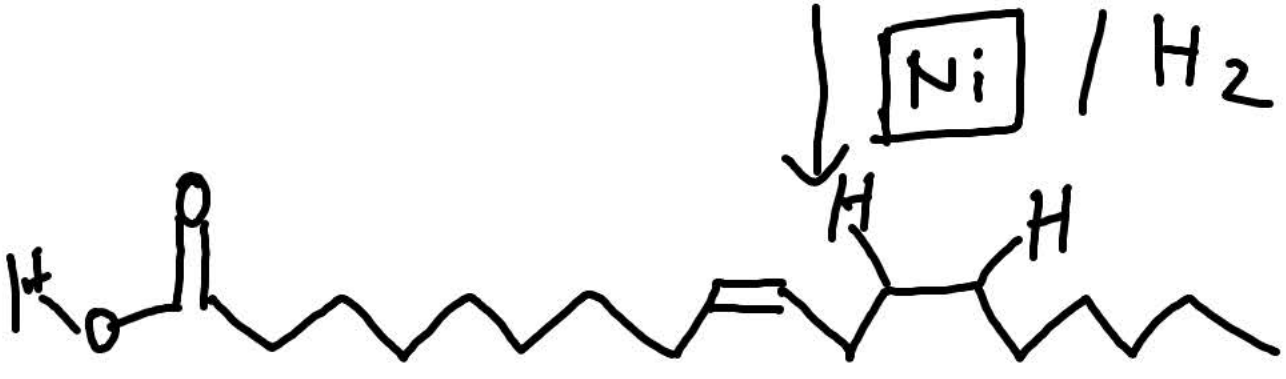
réaction dans le méthanol



compétition entre 2 nucléophiles: Br- et MeOH, Br- est meilleur, mais l'utilisation du méthanol comme solvant "surcompense"

example d'hydrogénation: les acides gras

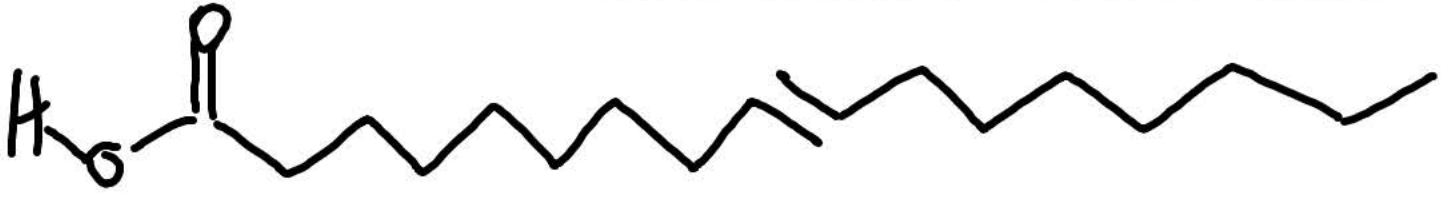
acide linoléique: abondant dans les huiles végétales (liquide visqueux)



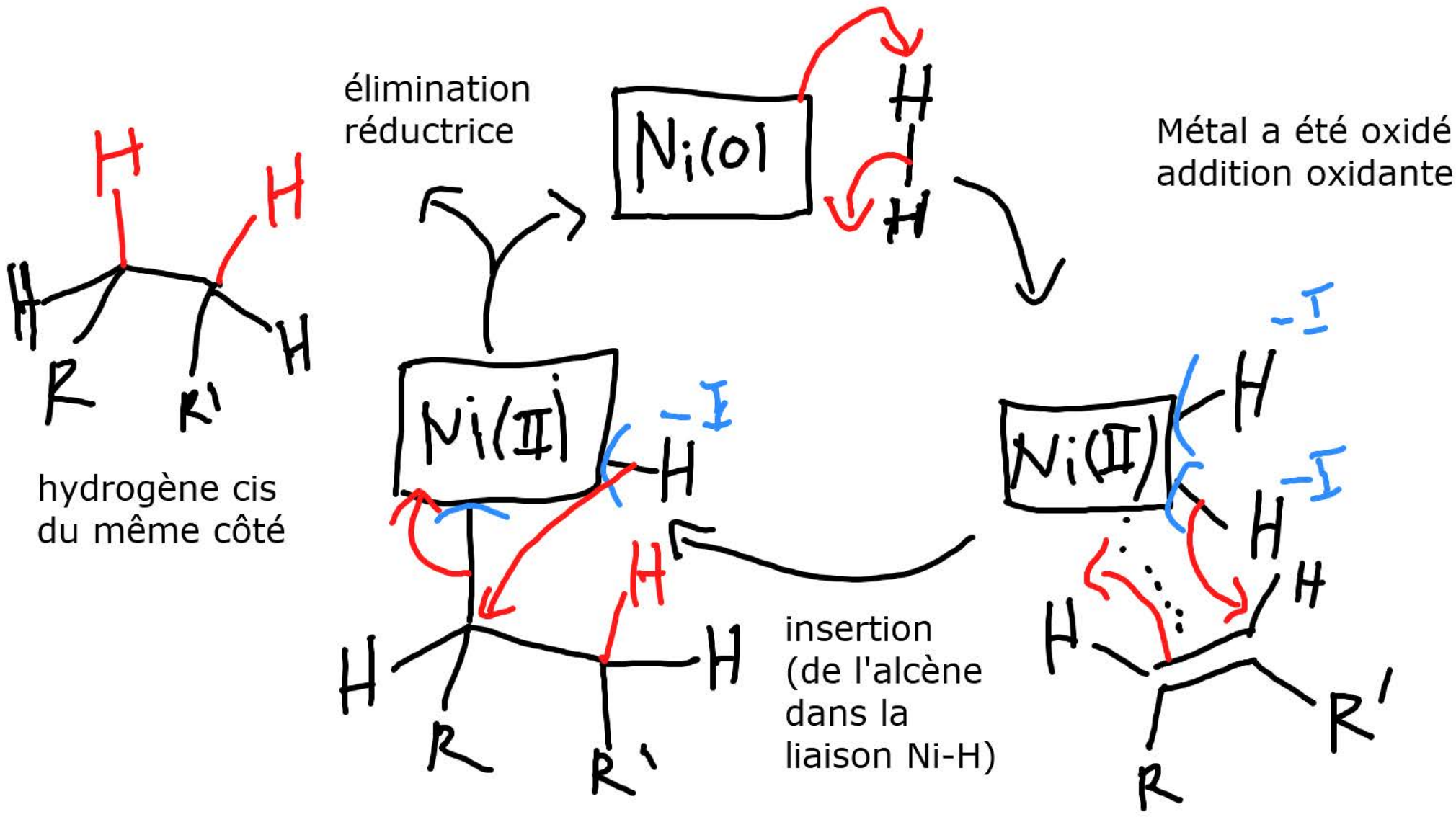
réduction partielle d'une alcènes parafine, solide (facile à utiliser)

produit secondaire:

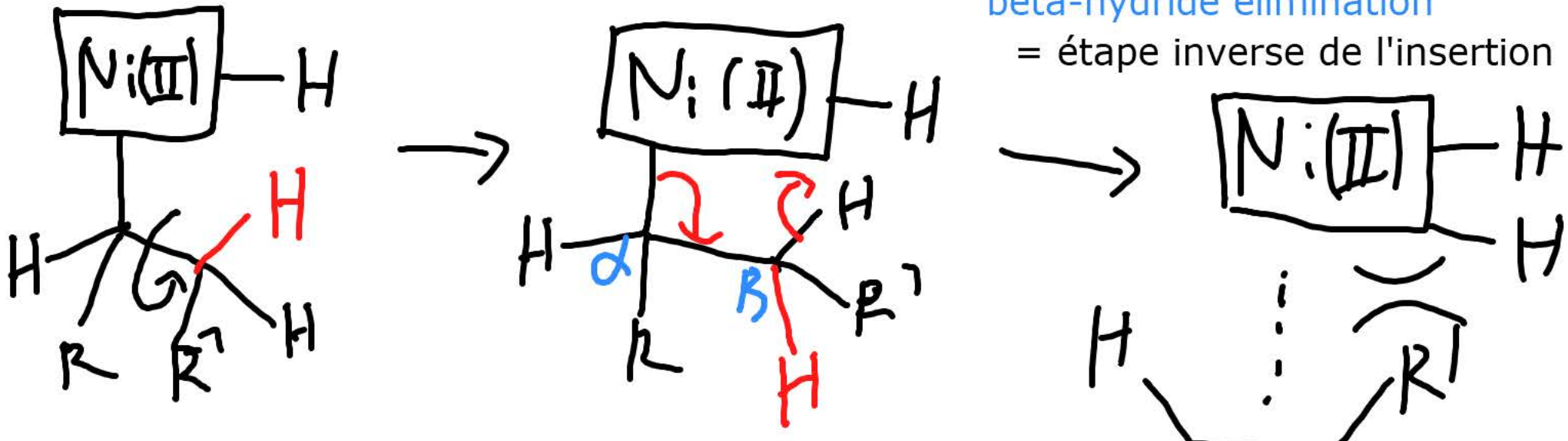
isomérisation de la double liaison



E/trans, trans-fat athériosclérose, problème vasculaire


élimination
réductrice
Ni(0)
Métal a été oxidé
addition oxidante
hydrogène cis
du même côté
Ni(II)
Ni(II)
insertion
(de l'alcène
dans la
liaison Ni-H)

réaction secondaire:
isomérisation



oléfine trans peut se dissocier et s'accumuler