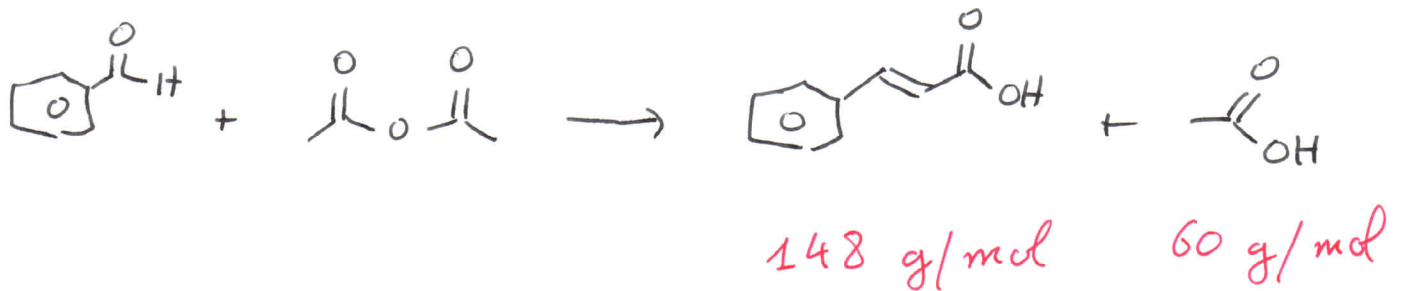


Synthèse de l'acide cinnamique

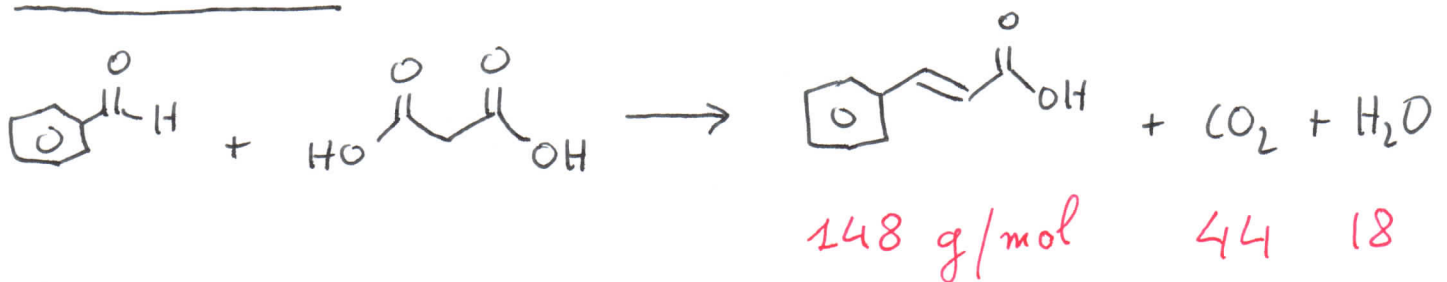
Exercice 1 : réaction de Perkin



$$VA = \frac{148}{148 + 60} = \frac{148}{208} = 0,71 \xrightarrow{\times 100} \boxed{71\%}$$

$$\text{Facteur } E = \frac{60}{148} = \boxed{0,40}$$

Exercice 2 : réaction de Knævenagel



$$VA = \frac{148}{148 + 44 + 18} = \frac{148}{210} = 0,70 \xrightarrow{\times 100} \boxed{70\%}$$

$$\text{Facteur } E = \frac{44 + 18}{148} = \boxed{0,42}$$

le départ de CO_2 du milieu réactionnel contribue à déplacer la suite des équilibres vers le produit final.

Exercice 3 : réaction de Wittig Horner

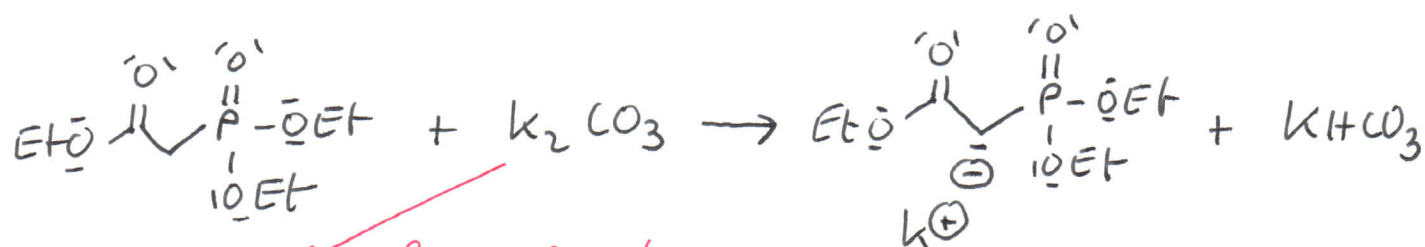
pK_a $H_2CO_3 (= CO_2, H_2O) / HCO_3^-$: 6,4

pK_a HCO_3^- / CO_3^{2-} : 10,5

pK_a phosphonoacétate de triéthyle / sa base conjuguée : 11,1

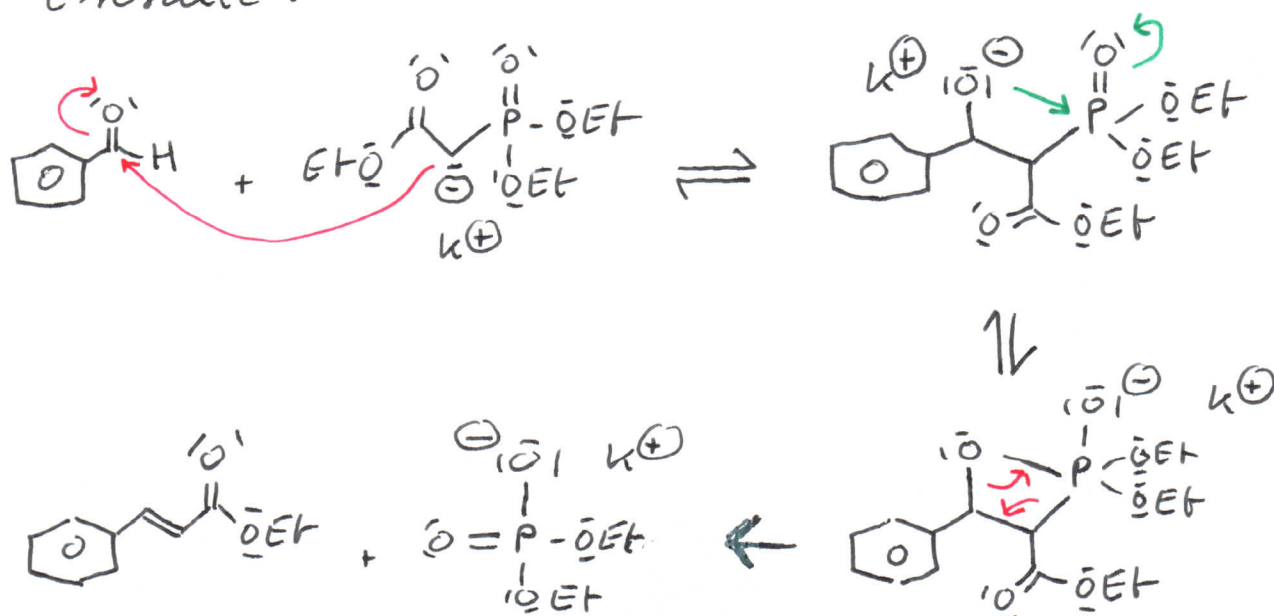
On voit que CO_3^{2-} peut arracher le proton du phosphonoacétate en α du P et du C=O (un peu limite mais les équilibres seront déplacés) alors que HCO_3^- ne peut pas -

Donc CO_3^{2-} sera transformé en HCO_3^-

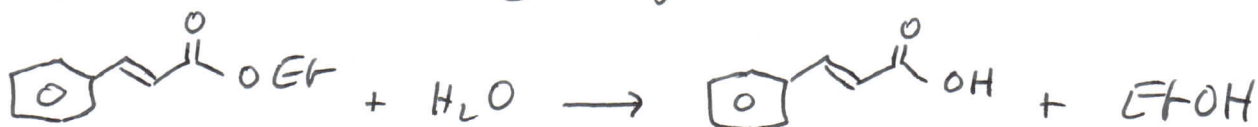


remarque : il ne faut pas oublier que pour le bilan à la fin, la réaction doit être complète !

Ensuite :

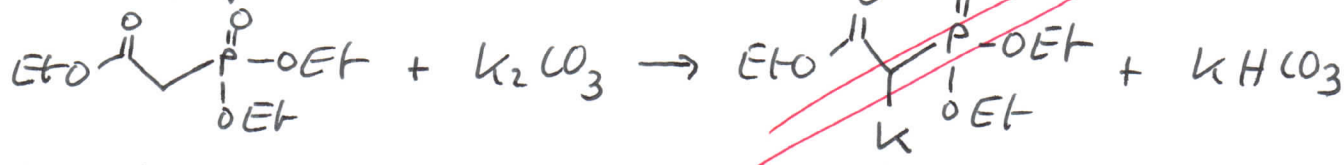


Pour finir, l'hydrolyse de l'ester :

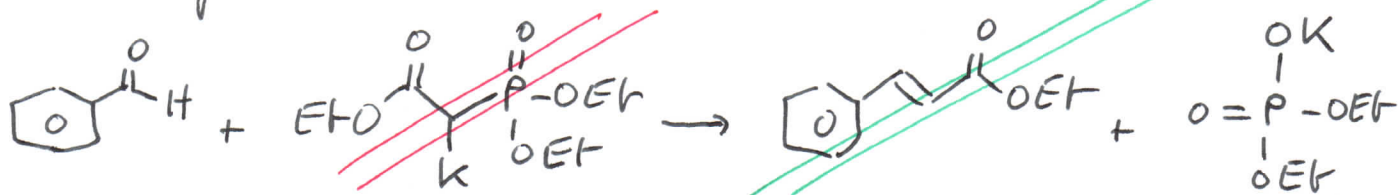


les 3 étapes et le bilan :

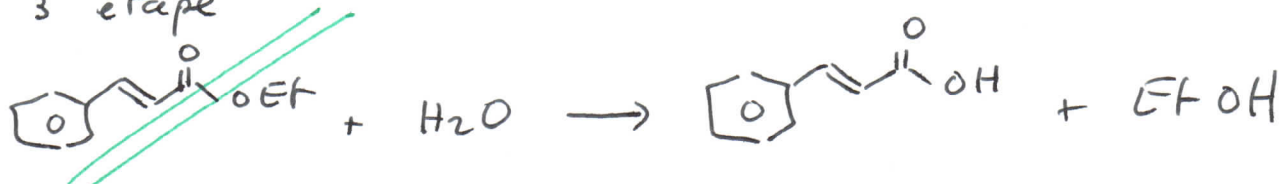
1^{re} étape :



2^e étape :

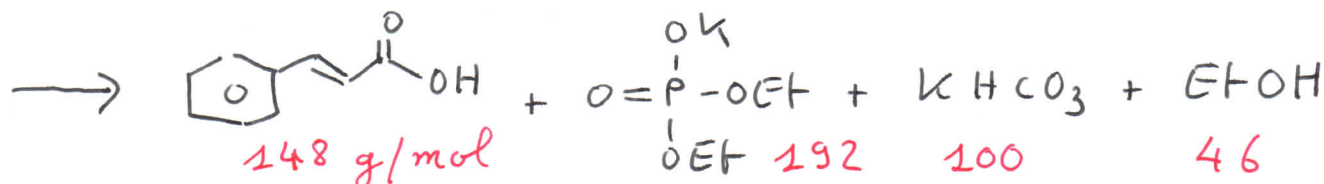
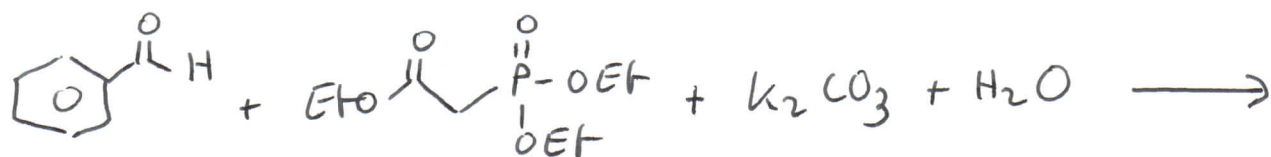


3^e étape



le bilan :

on additionne
membre à membre
et on simplifie :



$$\text{UA} = \frac{148}{148 + 192 + 100 + 46} = \frac{148}{486} = 0,30 \times 100 = \boxed{30 \%}$$

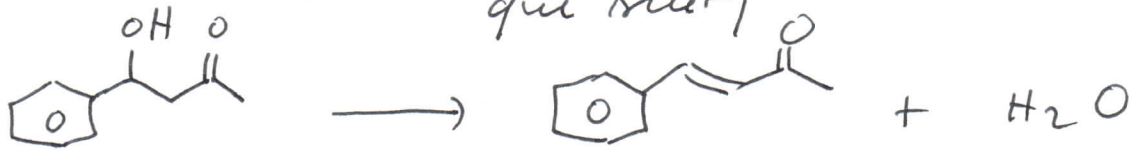
$$\text{Facteur E} = \frac{192 + 100 + 46}{148} = \frac{338}{148} = \boxed{2,28}$$

Exercice 4 : aldolisation
crotonisation
puis réaction haloforme

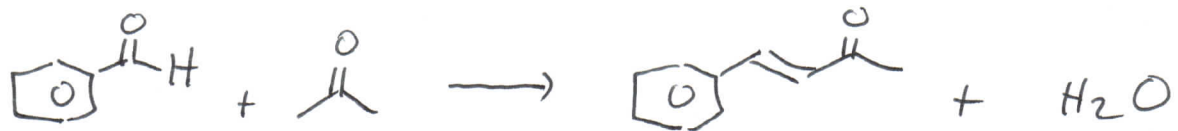
- aldolisation en milieu basique
(voir le mécanisme)



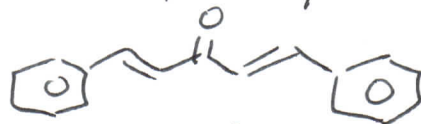
- crotonisation (c'est la déshydratation qui suit)



- le bilan aldolisation - crotonisation est donc :



remarque : il convient d'éviter la même séquence sur l'autre CH_3 de la propanone, ce qui conduirait à :



$\Rightarrow$ pour cela, le benzaldéhyde doit être en défaut par rapport à la propanone.

- la réaction haloforme :

c'est la réaction des méthyl cétones avec les halogènes en milieu basique : elle conduit à un carboxylate :

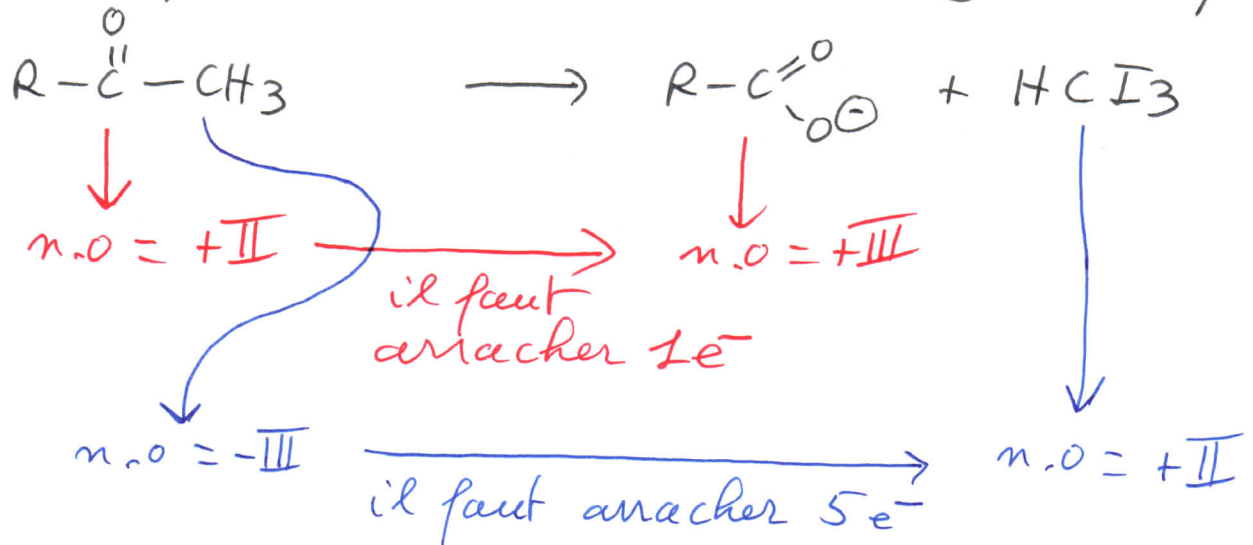
$\Rightarrow$ c'est une oxydation

$\Rightarrow$ à revoir

réaction haloforme :

demi-équations électroniques
et bilan redox (avec halogène = iode)

(remarque : n.o = nombre d'oxydation)

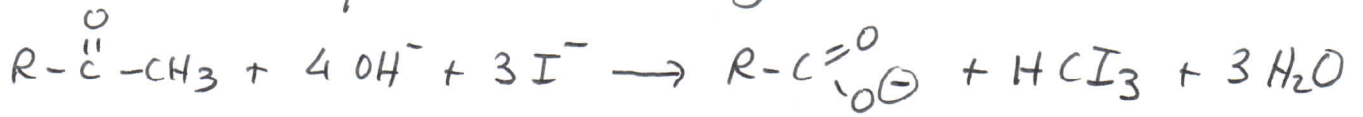


⇒ donc, en tout, il faut arracher $6e^-$
⇒ donc $6e^-$ à mettre du côté droit.

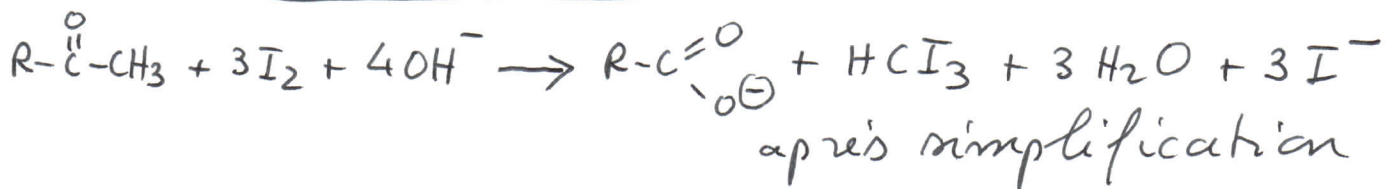
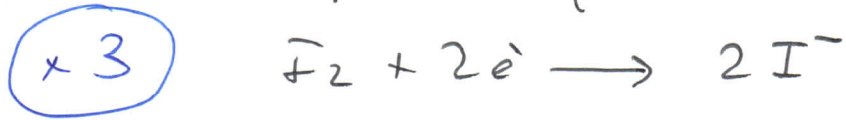
Dans $\text{HC}\overset{\ominus}{\text{I}}_3$, $\overset{\ominus}{\text{I}}$ est au n.o = $-I$; il faut donc mettre $3 \overset{\ominus}{\text{I}}$ du côté gauche.

- A ce stade, on a 7 charges - à droite et on a 3 charges - à gauche
⇒ on ajuste les charges - avec OH^- car on est en milieu basique.
⇒ donc 4 OH^- du côté gauche.
- Pour finir, on ajuste les atomes avec H_2O : si on fait le compte, il faut 3 H_2O du côté droit.

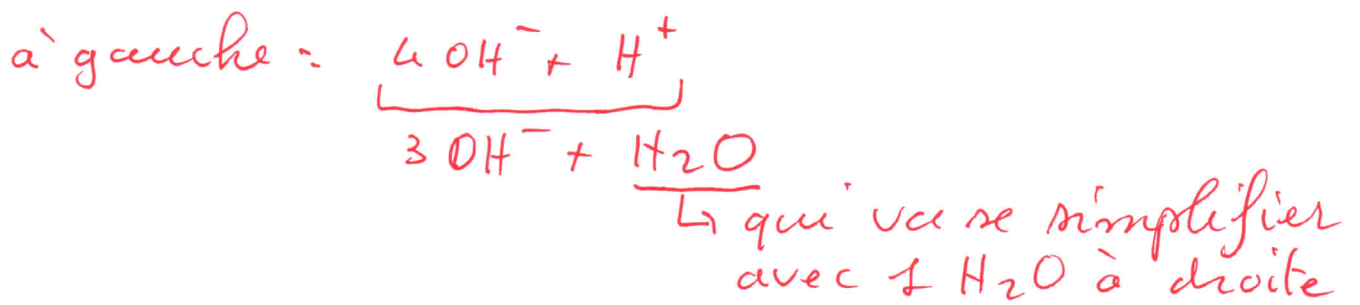
La demi-équation d'oxydation est donc:



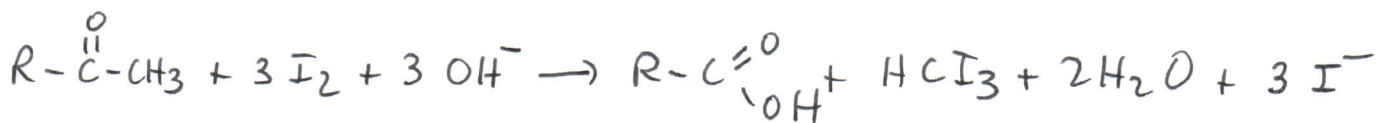
l'autre demi-équation (pour la réduction)



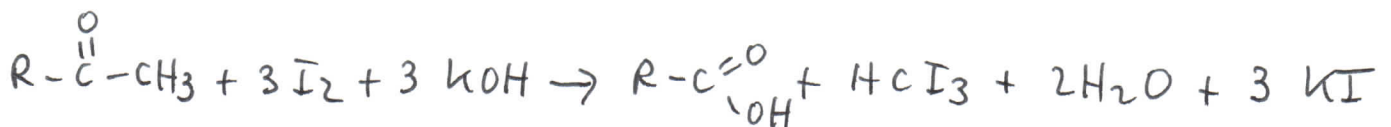
le retour en milieu acide nécessite un H^+ :
(on ajoute H^+ de chaque côté)



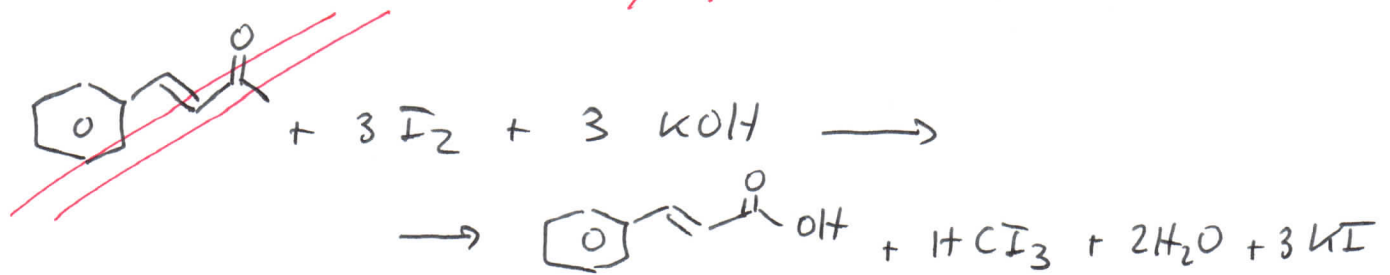
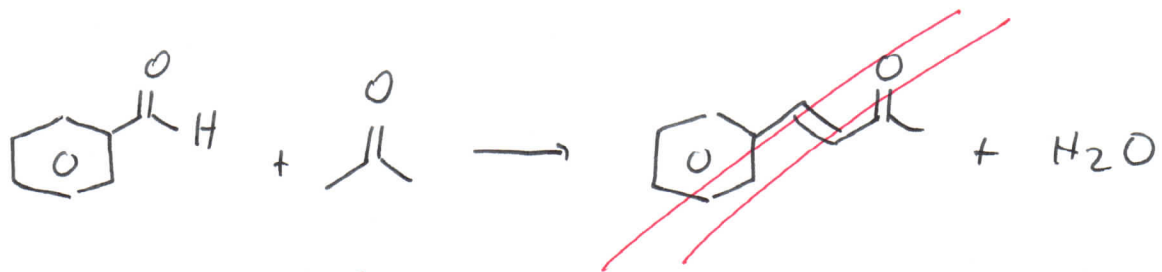
Donc le bilan devient:



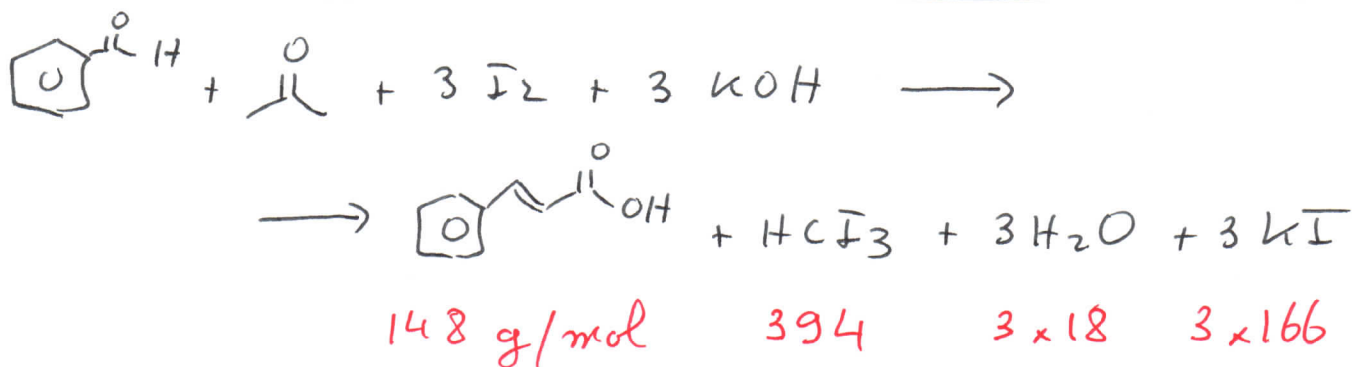
Pour calculer l'VA, il faut que la réaction soit complète: OH^- est apporté par NaOH ou KOH: on prend KOH ici:



Pour l'VA et le facteur F, on écrit les 2 étapes.



addition
membre à
membre et simplification



$$\text{UA} = \frac{148}{148 + 394 + 3(18) + 3(166)} = \frac{148}{1094} = 0,135$$

↓ × 100

13,5 %

$$\text{Facteur E} = \frac{394 + 3(18) + 3(166)}{148} = \boxed{6,39}$$

Remarque : on peut vérifier la relation

$$\text{UA} = \frac{1}{1 + \text{E}} \times 100$$

$$\frac{1}{1 + \text{E}} \times 100 = \frac{1}{1 + 6,39} \times 100 = 0,135 \times 100 = 13,5$$

(pas fait pour les autres exemples mais à vérifier) -