

# Esterification catalysée par le diiode

**Biblio :** 400 manipulations tome 1, Bayle p 452

**Montages :** MC1, MC2, MC9

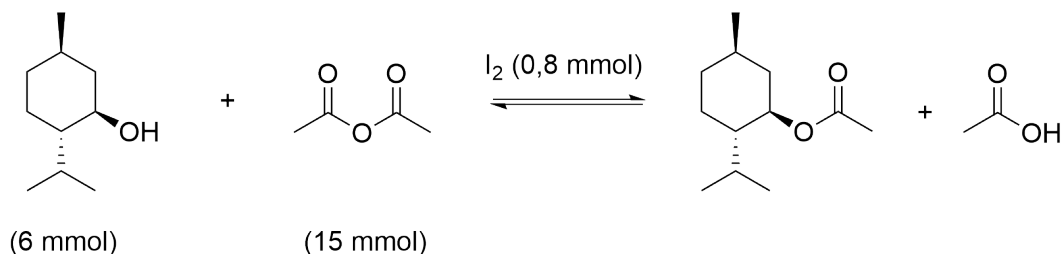


Figure 1: Schéma réactionnel de l'acylation

## 1 Produits :

- menthol
- Anhydride ethanoïque (corrosif et volatil, à prélever sous la hotte et neutraliser par de l'eau avant de jeter)
- diiode (nocif et volatil, refermer rapidement les récipients)
- thiosulfate de sodium 5%
- éther diéthylique
- sulfate de magnésium anhydre
- Acétate d'éthyle
- Éther de pétrole
- Soude 0,50 M
- acétyl menthol pour les caractérisations

## 2 Matériel :

pH-mètre, burette de 25 mL

## 3 Phases de manipulation :

- CCM
- lavage
- Titrage
- IR
- Indice de réfraction
- RMN

## 4 Mode opératoire :

### 4.1 Réaction

Dans deux ballon monocols de 50 mL, introduire environ exactement 6 mmol (0,938 g) de menthol. Dans un des deux ballons, introduire une masse de diiode voisine de 0,2 g. Puis ajouter sous hotte 1,4 mL d'anhydride acétique dans chacun des deux ballons.

Placer les ballons bouchés sous agitation magnétique à température ambiante pendant 30 min.

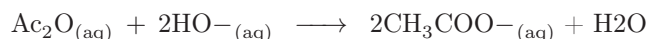
Prélever une goutte de chaque mélange réactionnel après 10 min pour réaliser une chromatographie sur couche mince (éluant Acétate d'éthyle/éther de pétrole 20/80, révélation  $\text{KMnO}_4$  ou acide phosphomolybdique) en diluant la goutte dans un peu d'éluant. Faire de même après 30 min.

A la fin de la réaction, verser les mélanges réactionnels dans deux erlenmeyers de 250 mL en ajoutant un volume total d'eau voisin de 100 mL. Ajouter sous agitation une solution de thiosulfate de sodium à 5% jusqu'à disparition de la coloration jaune caractéristique du diiode.

Transférer ces solutions dans des fioles jaugées de 200,0 mL et compléter à l'eau distillée.

## 4.2 Titrages

Doser 50,0 mL de chaque mélange par NaOH 0,50 M en suivant l'évolution du pH. On relèvera les deux volumes équivalents (Veq attendus à 11 mL et 15 mL). Superposer les deux courbes  $\text{pH} = f(V)$ .



## 4.3 Caractérisation

Pour isoler l'esther, on recommence la réaction en présence de  $\text{I}_2$ .

Après l'ajout d'eau, séparer le brut réactionnel en deux.

Neutraliser le diiode par le thiosulfate, puis ajouter par petites portions 1,2 g de  $\text{NaHCO}_3$  solide. Extraire le mélange par deux portions de 15 mL d'éther diéthylique, laver les phases organiques réunies avec 30 mL d'eau. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre et évaporer le solvant.

Caractériser le produit par spectroscopie IR (menthol et brut), indice de réfraction ( $n_{25^\circ\text{C}, \text{menthol}}^d = 1,458$ ,  $n_{20^\circ\text{C}, \text{acetylmenthol}}^d = 1,4468$  et RMN (menthol et produit,  $\text{CDCl}_3$ ).

## 5 Interprétation :

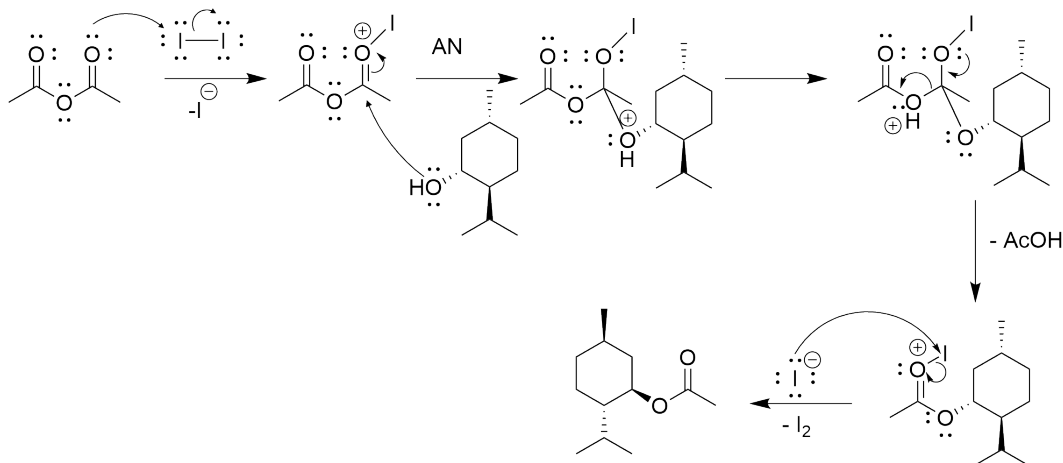


Figure 2: Mécanisme de l'acylation du menthol catalysé par  $\text{I}_2$