

TP26

Extraction de l'eugénole des clous de girofle

► Du giroflier à l'eugénole, puis à la vanilline...

Le **giroflier** est un arbre de 12 à 15 m de haut, à feuillage persistant, exigeant un climat doux et humide. Les clous de girofle sont les bourgeons séchés, non éclo, du giroflier.

Des clous de girofle, on peut extraire *une huile essentielle** contenant de l'**eugénole** (entre 75 et 85 % en masse) et de l'**acétyl'eugénole** (de 4 à 10 % en masse),

L'eugénole a de nombreuses propriétés médicinales : il est anti-inflammatoire, antiseptique ; c'est également un anesthésiant local.



En dehors des usages pharmaceutiques de l'essence de girofle, l'eugénole est utilisée dans l'hémisynthèse industrielle de la vanilline.

La vanille est l'épice la plus utilisée au monde. La vanilline est l'arôme principal des gousses de vanillier. Les gousses contiennent peu de vanilline : 1 kg de gousses de vanille donne 25 g de vanilline. Compte-tenu du prix de revient élevé de la vanille, la vanilline naturelle est très souvent remplacée par la vanilline de synthèse (dont le prix de revient est environ 300 fois moins élevé).

**Les huiles essentielles sont un mélange de composés organiques peu solubles dans l'eau qui confèrent aux plantes leur odeur. Elles sont employées en aromathérapie, comme ingrédient en parfumerie ou comme agent de saveur dans l'alimentation.*

► L'extraction liquide-liquide

Le chimiste cherche souvent à isoler, de façon aussi sélective que possible, une espèce chimique. Pour cela, l'extraction liquide-liquide est l'une des opérations les plus fréquemment réalisées en chimie.

Cette méthode consiste à faire passer, par solubilisation, un composé d'un solvant dans un autre.

Le composé est alors plus facile à isoler en solution dans le solvant extracteur. Les deux solvants doivent être non miscibles et le composé à extraire plus soluble dans le solvant extracteur.

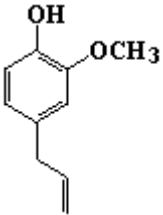
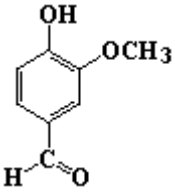
► Principe de l'hydrodistillation

L'hydrodistillation est une méthode de séparation qui permet de distiller des composés peu ou pas solubles dans l'eau en les faisant bouillir avec celle-ci.

Initialement mélangées à de l'eau, l'huile essentielle se vaporise par chauffage en même temps que l'eau, puis elle est entraînée par la vapeur d'eau vers un réfrigérant où elle se condense (ainsi que l'eau).

A la sortie du réfrigérant on recueille un liquide, le distillat : Il est en général formé de 2 liquides non miscibles encore appelés phases :

- **La phase aqueuse**, la plus abondante, est constituée d'eau dans laquelle sont dissoute très peu d'espèces odorantes
- **La phase organique** (l'huile essentielle) est constituée des espèces odorantes.

<p>L'eugéno</p>  <p>$C_{10}H_{12}O_2$ $M = 164,21 \text{ g.mol}^{-1}$ $d = 1,065$ $T_f = -7,5^\circ\text{C}$ $T_{eb} = 253^\circ\text{C}$</p>	<p>La vanilline :</p> 
--	--

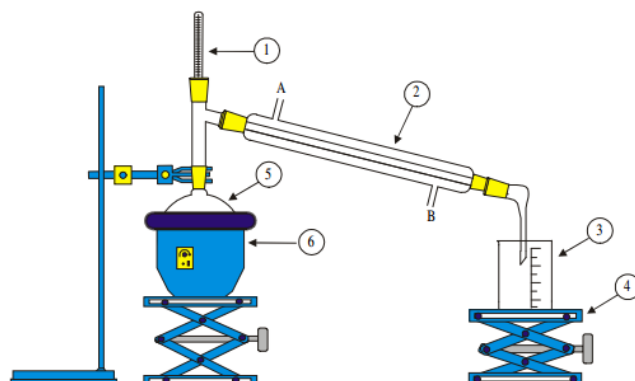
Solubilité de l'eugéno				
Dans l'eau	Dans l'eau salée	Dans le cyclohexane	Dans le dichlorométhane	Dans l'éthanol
Faible et décroît avec la température	très faible	forte	forte	forte

solvants	cyclohexane	dichlorométhane	éthanol
Miscibilité avec l'eau	non miscible	non miscible	miscible
densité	0,78	1,32	0,79
Température d'ébullition	80°C	40°C	79°C

Protocole expérimental

L'hydrodistillation

- *Ecraser dans un mortier à l'aide d'un pilon (ou dans un moulin à café) 5 g de clou de girofle.*
- *Placer la poudre grâce à l'entonnoir, dans un ballon de 250 mL avec 100 mL d'eau distillée*
- *Ajouter quelques grains de pierre ponce et mettre en place le dispositif de distillation.*
- *Allumer le chauffage (à fond au début puis le baisser au moment opportun) puis la circulation d'eau froide (à faible débit).*
- *recupérer le distillat dans un erlenmeyer*



Attention à bien gérer le chauffage, il y a une forte tendance à mousser !

→ Indiquer le nom des différents appareils numérotés sur le schéma ci-dessus. Où se situe l'arrivée puis la sortie de l'eau du réfrigérant ?

→ Expliquer en quelques lignes cette technique d'extraction par entraînement à la vapeur.

→ Observer le distillat. Quelle est sa couleur ? Son odeur ? Pourquoi le distillat obtenu n'est-il pas limpide ?

→ Quel est le rôle de la pierre ponce ?

Le relargage

- Placer l'erenmeyer dans un bain glacé
- Ajouter environ 4 g de chlorure de sodium dans l'erenmeyer et agiter jusqu'à dissolution complète

→ A l'aide des données, justifier l'emploi du bain glacé et de l'ajout de sel dans le protocole.

La séparation

- Introduire doucement (surtout ne pas verser l'excès solide de sel !!) le contenu de l'erenmeyer dans une ampoule à décanter. Ici il n'est pas nécessaire d'agiter.
- Ajouter 15 mL de cyclohexane dans l'ampoule à décanter. Agiter en effectuant, de temps à autre, un dégazage. Laisser décanter.

→ Quel est le rôle de l'ampoule à décanter ?

→ Représenter l'ampoule à décanter en précisant les phases. Si les densités n'étaient pas données, comment faire pour reconnaître la phase aqueuse ?

- Evacuer la phase aqueuse ; la jeter.
- Récupérer la solution organique dans un bécher.
- Verser dans le bécher, deux à trois spatulées de sulfate de magnésium anhydre. Agiter.
- Verser avec précaution la phase organique dans un tube à essai (sans y verser le sulfate de magnésium)

→ Expliquer le rôle du sulfate de magnésium anhydre.

Identification des constituants par chromatographie sur couche mince

- Placer l'éluant dans la cuve (1/2 cm en hauteur) et fermer celle-ci à l'aide de son couvercle afin de saturer la cuve en vapeurs d'éluant. Un papier filtre, plongeant dans l'éluant et appliqué verticalement contre la paroi, contribue à saturer l'atmosphère de la cuve en vapeur d'éluant.

- Dans un tube à essais, verser 1 mL de cyclohexane
- Rajouter une goutte d'eugénole du commerce ; mélanger et boucher le tube.

- sur une plaque CCM, tracer au crayon à papier une ligne de dépôts à 1 cm du bas ; faire 2 petites croix et y déposer

Une goutte d'eugénole du commerce (dans le cyclohexane)

Une goutte de l'eugénole extrait (dans le cyclohexane)

- sécher les gouttes afin de faire évaporer le cyclohexane
- Laisser éluer puis révéler la plaque avec une lampe UV

→ Reproduire le chromatogramme obtenu et le commenter.