

TP01 : EXTRACTION DE L'EUGENOL**OBJECTIFS**

- Extraire l'huile essentielle contenue dans des clous de girofle.
- Identifier l'espèce extraite par chromatographie sur couche mince.

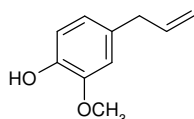
I. PROPRIETES DE L'EUGENOL

Le giroflier, *eugenia caryophyllata* (nom donné par Pline, du grec *phullon* : feuille et *karyon* : noyau, noix) est un bel arbre de 12 à 15 m de haut, de la famille des Myrtacées à feuillage persistant, exigeant un climat doux et humide. Les clous de girofle, *pimenta dioica*, sont les bourgeons séchés, non éclos, du giroflier et sont parmi les plus anciennes épices et drogues décrites dans l'histoire. Le clou de girofle est connu en Chine au III^e siècle avant notre ère, en Europe seulement au XII^e siècle, mais peu consommé en raison de son prix élevé ; la consommation se généralise au XVI^e siècle. Ce sont les Portugais qui, parvenus au pays du girofle, l'ont expédié par cargaisons à Lisbonne. En 1605 les Hollandais prennent possession des Moluques et ont le monopole commercial. Sous Louis XV, Pierre Poivre réussit à se procurer des pieds de girofliers et de muscadiers et les introduit en France et aux îles Bourbon (aujourd'hui La Réunion et Maurice). Les deux grands pays exploitants sont la république Malgache et la Tanzanie.

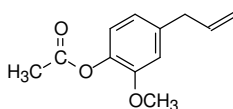
De nos jours, ils sont utilisés principalement comme épice. En Indonésie, ce produit est largement consommé dans le tabac : cigarettes Kretek, 60 % de tabac, 40 % de girofle.

L'huile essentielle des clous de girofle contient principalement de l'eugénol, de 75 à 85 %, de l'acétate d'eugénol, 1,4 à 10 %, du β -caryophyllène, de 7 à 10 % et de faibles quantités d'autres produits (dont un peu de vanilline).

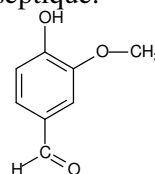
L'eugénol, extrait de l'huile essentielle des clous de girofle ou des feuilles de giroflier, est utilisé dans certains produits des domaines médical et dentaire en raison de ses propriétés antalgique et antiseptique.



eugénol



acétate d'eugénol



vanilline

DONNEES PHYSICO-CHIMIQUES**Eugénol** ou 4-allyl-2-méthoxyphénol

Liquide pratiquement incolore, brunissant à l'air

Formule brute : $C_{10}H_{12}O_2$

Masse molaire : $168 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Température d'ébullition : $252\text{--}253 \text{ }^\circ\text{C}$

Température de fusion : $-9 \text{ }^\circ\text{C}$

Densité à $25 \text{ }^\circ\text{C}$: 1,06

Très peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'eau salée

Soluble dans l'alcool, cyclohexane (Densité 0,78), dichlorométhane (Densité 1,33)

Questions

1. Que signifie la terminaison *ol* du nom eugénol ?
2. Quel est l'état de l'eugénol à 100°C ?
3. Quel est l'aspect d'un mélange eugénol -eau ?

II. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Matériels

Dispositif d'hydrodistillation : ballon de 250mL, tête de distillation, réfrigérant, chauffe-ballon, fiole pour recueillir le distillat.

Eprouvette graduée de 100 mL[®]

Mortier+pilon ou mixer

2 béchers de 100 mL

Ampoule à décanter

Compte-goutte, pipette 1mL et 5 mL

Gants

Produits

Clous de girofle entiers ou moulus

Eugénol commercial

Huile essentielle de clous de girofle

Acétylèugénol commercial

Sulfate de magnésium anhydre

Chlorure de sodium

Cyclohexane

Graines de pierre ponce

Matériels et produits pour chromatographie (CCM) : cuve, pique apéritif

Éluant : mélange 5 mL cyclohexane/1 mL éthanoate d' éthyle Lampe à UV, diode.

1. Entraînement à la vapeur (Hydrodistillation)

a) Principe de l' hydrodistillation

Initialement mélangées à de l' eau, l'huile essentielle se vaporise par chauffage en même temps que l' eau et sont entraînées par la vapeur d' eau vers un réfrigérant où elles se condensent (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

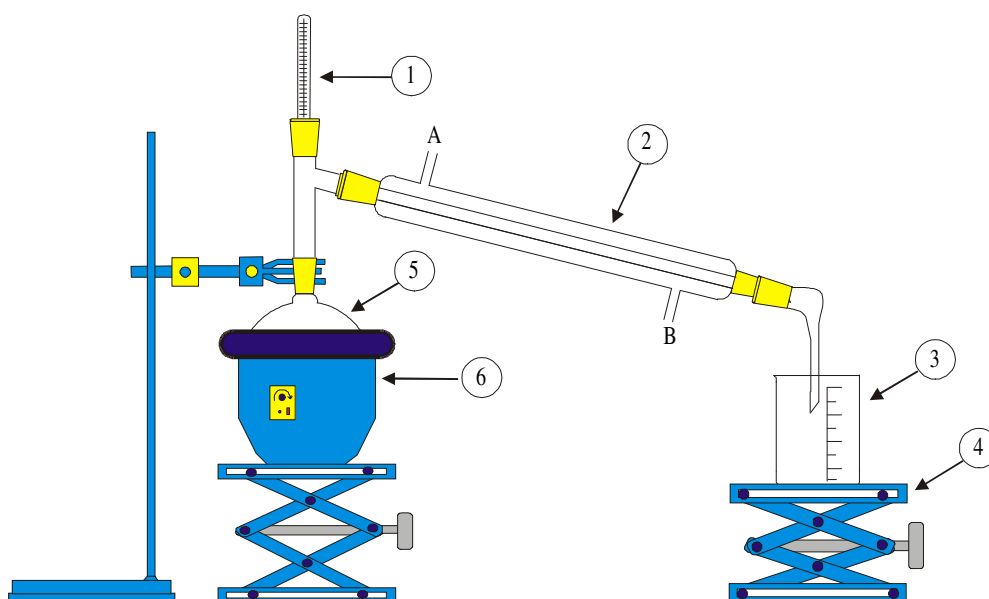
- La phase aqueuse, la plus abondante, est constituée d' eau dans laquelle sont dissoute très peu d' espèces odorantes
- La phase organique (l' huile essentielle) est constituée des espèces odorantes.

Questions : Rappeler les définitions du vocabulaire suivant : condensation et miscible.

b) Montage de l' hydrodistillation

Ecraser dans un mortier et avec un pilon (si les clous de girofle ne sont pas fournis à l'état de poudre) 5 g de clous de girofle. Introduire la poudre dans un ballon avec environ 100 ml d' eau .Mettre en place le montage d'entraînem~~at~~ à la vapeur (*Attention au sens de la circulation de l'eau dans le réfrigérant*). Porter à ébullition et faire fonctionner l'hydrodistillation jusqu'à recueillir 30 à 40 mL de distillat. Observer.

Relargage : Transvaser le distillat dans un bécher et y ajouter une spatule de chlorure de sodium. Agiter



Questions

- Légender le montage ci-dessus (Préciser l'alimentation en eau du réfrigérant).
- Quel est le rôle des grains de pierre ponce ?
- Quel est le rôle du réfrigérant ?
- Expliquer l'aspect trouble et blanchâtre du distillat.
- Pourquoi a-t-on procédé à un relargage ? Quel est le rôle du chlorure de sodium ajouté ?

2. Extraction par solvant

Sécurité : solvant toxique ; extraction réalisée sous hotte et manipulation avec gants.

Transvaser le distillat dans une ampoule à décanter et y ajouter 5 ml de cyclohexane .

Agiter durant 3 minutes en dégazant de temps en temps. Poser l' ampoule sur support et laisser décanter quelques minutes.

Deux phases apparaissent. Recueillir la phase inférieure dans le bécher 1 et la phase supérieure dans le bécher 2.

Effectuer une seconde extraction par 5 ml de cyclohexane sur la phase aqueuse et l'ajouter à la phase organique.

Séchage : Ajouter du sulfate de magnésium anhydre dans le bécher 2.

Reconnaître l'eugénol, constituant principal de l'huile essentielle obtenue, à son odeur caractéristique.

Questions

- Décrire les étapes de l'utilisation de l'ampoule à décanter. Faire un schéma annoté.
- Dans l'extraction, quelle phase faut-il conserver ? Justifier.
- Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

3. Caractérisation des espèces par chromatographie sur couche mince CCM

- Préparation de la cuve à chromatographie

L' éluant à utiliser sera constitué d' un mélange de 5 mL cyclohexane et 1 mL éthanoate d' éthyle. 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 aux vapeurs d' éluant.

- Préparation de la plaque à chromatographie

Attention, en manipulant la plaque, ne pas mettre les doigts sur la silice, tenir la plaque par la tranche. Tracer un trait au crayon à 1 cm du bas et repérer par des lettres les points de dépôt. Déposer sur la plaque, à l' aide d' un pique apéritif, les espèces chimiques à tester.

Placer délicatement la plaque, presque verticale, dans l' éluant et remettre le couvercle.

- Etude du chromatogramme

Quand l' éluant est à environ 1 cm du haut, retirer la plaque et refermer la cuve. Repérer immédiatement avec un trait de crayon la position atteinte par le front de l' éluant. Sécher la plaque en l' agitant à l' air ou avec un sèche cheveux

Préparer deux cuves environ une demi-heure à l'avance :

Cuve n° 1 : verser l'éluant sur 2 cm (5 mL cyclohexane/1 mL éthanoate d' éthyle)

Cuve n° 2 : placer quelques cristaux de diiode sur du gel de silice au fond de la cuve ou sable de Fontainebleau (**travailler sous la hotte**).

Mettre 1mL de cet éluant dans 4 tubes à essais T_1, T_2, T_3 et T_4 et ajouter dans :

Tube n° 1 : 1 goutte d'huile essentielle extraite ;

Tube n° 2 : 1 goutte d'huile essentielle commerciale ;

Tube n° 3 : 1 goutte d'eugénol commercial ;

Déposer les échantillons sur une plaque.

Réaliser l'élution puis révéler au diiode ou avec une lampe UV .

Questions

Dessiner le chromatogramme, déterminer les rapports frontaux (R_f). Conclure.

A propos de la CCM :

La plaque pour chromatographie est constituée d' une feuille d' aluminium sur laquelle est déposée une couche mince de silice poreuse. Cette mince couche constitue la phase stationnaire. La partie inférieure de cette plaque est plongée dans un solvant liquide ou un mélange de solvants appelé éluant. Le solvant s' élève par capillarité le long de la couche mince : il constitue la phase mobile. La chromatographie est basée sur la différence d' adsorption des constituants du mélange sur la phase fixe balayée par l' éluant. Une substance, soluble dans l' éluant, est entraînée le long de la couche mince, ce phénomène est appelé élution. Plus la solubilité de la substance dans l' éluant est grande, plus la distance parcourue par elle le long de la couche mince est grande. On définit pour une espèce chimique donnée, le rapport frontal (R_f) par le rapport de la distance parcourue par l' espèce chimique (milieu de la tache) sur celle parcourue par l' éluant (front).