

## Exercice 4 – SPÉCIALITÉ – HUILE ESSENTIELLE et GIROFLE – 4 points sur 16

Une brochure sur les essences naturelles végétales indique que l'huile essentielle de girofle est extraite des boutons floraux séchés du giroflier ou clous de girofle, alors que l'huile essentielle de giroflier est extraite des feuilles et rameaux du giroflier. Le giroflier est un arbuste cultivé à Madagascar, en Afrique et en Indonésie. Le clou de girofle est une épice qui possède aussi des vertus médicinales variées.

La brochure précise aussi que ces deux huiles, utilisées en parfumerie et en pharmacie, diffèrent par leur composition : elles contiennent toutes deux de l'eugénol, mais celle dite de girofle contient aussi 12 à 15 % d'un ester de l'eugénol, l'acétate (ou éthanoate) d'eugényle.

On se propose de vérifier les informations de la brochure sur la composition des huiles de girofle et de giroflier. Pour ce faire on extrait les essences naturelles du clou de girofle et du giroflier et on les compare à l'eugénol et l'acétate d'eugényle. On peut se procurer de l'eugénol, mais l'acétate d'eugényle n'est pas un produit commercialisé. On se propose donc de réaliser aussi sa synthèse.

La première partie décrit l'extraction de l'huile essentielle de clou de girofle. L'huile essentielle de giroflier est obtenue de manière similaire. La deuxième partie décrit la synthèse de l'acétate d'eugényle à partir d'eugénol. On compare tous ces produits dans la dernière partie.

### 1. Extraction de l'huile essentielle du clou de girofle

#### Mode opératoire

Étape 1 : on réduit en poudre quelques clous de girofle, puis on les introduit dans un ballon. On y ajoute 100 mL d'eau distillée et quelques morceaux de pierre ponce. On met le ballon en place dans le montage, on ajuste le réfrigérant. On vérifie la circulation d'eau et on porte à ébullition. Quand la température se stabilise, on commence à recueillir le distillat dans un erlenmeyer. Lorsque la température varie de nouveau, on remplace l'erlenmeyer par un bécher et on arrête le chauffage. On recueille environ 70 mL de distillat d'aspect trouble.

Étape 2 : on ajoute environ 50 g de chlorure de sodium au distillat, on agite jusqu'à dissolution, puis on transvase dans une ampoule à décanter.

Étape 3 : sous hotte, on ajoute 10 mL de dichlorométhane. On agite l'ampoule puis on laisse décanter. On récupère la phase inférieure dans un bécher. On effectue une seconde extraction sur la phase supérieure avec 10 mL de dichlorométhane supplémentaire.

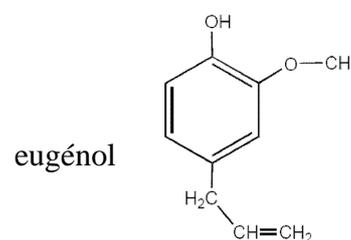
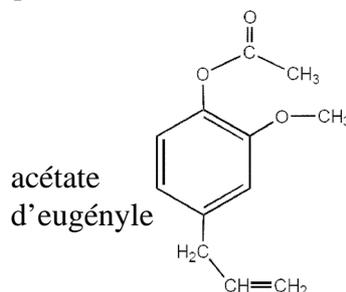
Étape 4 : on sèche le produit avec un peu de sulfate de magnésium anhydre. A ce stade, on a obtenu l'huile essentielle de girofle.

#### Données

<b>Solvant</b>	eau	eau salée	dichlorométhane
<b>Solubilité de l'eugénol</b>	très faible	insoluble	très soluble
<b>Densité</b>	1,0	≈ 1,1	1,33

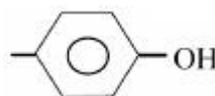
#### Questions

- 1.1. Pour chacune des trois premières étapes, quel est le nom de la technique mise en œuvre ?
- 1.2. Quelles sont les précautions à respecter lorsque l'on agite l'ampoule à décanter à l'étape 3 ?
- 1.3. Schématiser l'ampoule à décanter et son contenu à l'issue de l'une des deux décantations. Justifier. Dans quelle phase se trouve l'huile essentielle ?



## 2. Synthèse de l'ester : l'acétate d'eugényle

NOM :  
Classe :



L'eugénol est un phénol : il possède le groupe "caractéristique" :

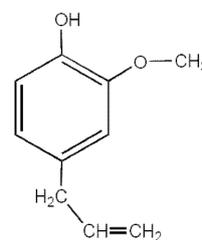
Il peut conduire, comme les alcools, à la formation d'un ester et possède aussi les propriétés d'un acide. Sa base conjuguée est l'ion eugénate (voir ci-dessous).

### Données :

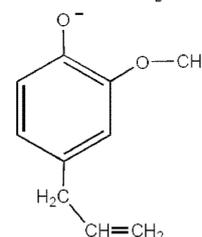
	Densité	Solubilité dans l'eau	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
eugénol	1,07	très peu soluble	164
ion eugénate	-	très soluble	163
acétate d'eugényle	1,08	insoluble	206
anhydride acétique	1,08	peu soluble, s'hydrolyse	102
acide acétique	1,05	soluble	60
ion acétate	-	très soluble	59

Couple acide/base	pKa
acide acétique / ion acétate	4,8
eugénol / ion eugénate	10

eugénol



ion eugénate



L'équation-bilan de la synthèse est eugénol + anhydride acétique = acétate d'eugényle + acide acétique.

### Mode opératoire

Étape 1 : on introduit dans un ballon 6,2 mL d'eugénol, un excès d'anhydride acétique et quelques grains de pierre ponce. On réalise un montage à reflux et on chauffe pendant 30 minutes.

Étape 2 : on arrête le chauffage et on additionne lentement, par le haut du réfrigérant et par petites quantités, environ 15 mL d'eau à température ambiante. On agite et on laisse refroidir ; l'anhydride acétique s'est complètement hydrolysé en acide acétique. On transvase le mélange dans une ampoule à décanter.

Étape 3 : on récupère la phase organique que l'on lave deux fois avec 15 mL d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (ou soude) à 2 mol.L<sup>-1</sup>.

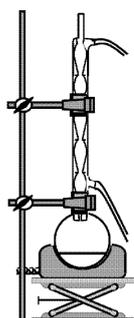
Étape 4 : après un dernier lavage avec une petite quantité d'eau, on récupère la phase organique et on la sèche avec du sulfate de magnésium anhydre. Soit O la phase organique obtenue.

### Questions

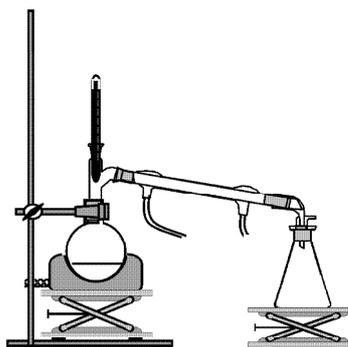
#### Montage

- 2.1. Lequel des deux montages présentés ci-après est un montage à reflux ? Justifier la réponse.
- 2.2. Indiquer le sens de circulation de l'eau dans les réfrigérants.
- 2.3. Pourquoi avoir placé le chauffe-ballon sur support élévateur ?

Montage 1



Montage 2



### Protocole

2.4. Fin de l'étape 1. Nommer les espèces présentes dans le ballon après le chauffage à reflux, sachant que la réaction de formation de l'acétate d'eugényle n'est pas totale.

2.5. Fin de l'étape 2. Faire le schéma de l'ampoule à décanter et de son contenu. Justifier. Préciser le contenu de chaque phase.

2.6. Étape 3.

- Lors des lavages de la phase organique avec la solution de soude à froid dans l'étape 3, y a-t-il des espèces susceptibles de réagir ? Les citer. Donner les bases conjuguées.
- On agite l'ampoule et on laisse décanter. Dans quelle phase trouve-t-on les bases conjuguées ?
- Que devrait alors contenir la phase organique à la fin de l'étape 3 ? Justifier.
- Justifier le terme de lavage pour désigner cette étape.

### Rendement

2.7. Dans cette réaction de synthèse, quel est le réactif limitant ? Justifier.

2.8. Calculer le rendement de la synthèse sachant que l'on a obtenu 5,7 g d'acétate d'eugényle.

## 3. Analyse par chromatographie sur couche mince des essences de girofle et de giroflier

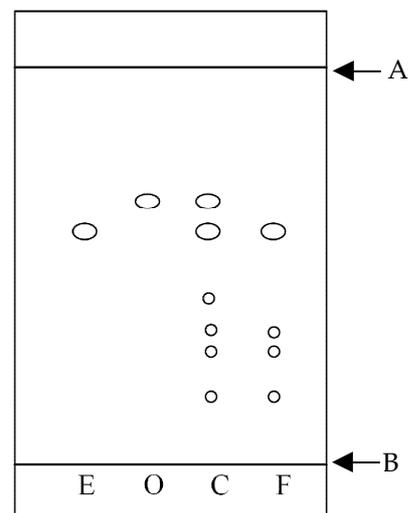
### Mode opératoire

Sur une plaque de silice sensible aux UV, on effectue les dépôts de quatre solutions dans le dichlorométhane :

- une d'eugénol : E ;
- une de la phase organique contenant l'acétate d'eugényle préparé : O ;
- une de l'essence de girofle obtenu à partir des clous de girofle : C ;
- une de l'essence de giroflier obtenue à partir des feuilles et rameaux du giroflier : F.

L'éluant est un mélange de toluène et d'éthanol.

Après révélation, on obtient le chromatogramme ci-contre :



### Questions

3.1. Le chromatogramme confirme-t-il la réponse à la question 2.6.c ?

3.2. Les affirmations concernant la composition des deux essences, données en début d'énoncé, sont-elles vérifiées ?



Les trois parties  
(et les trois sous-parties du 2)  
sont indépendantes,  
à l'exception de la question 3.10.

Calculatrice autorisée

Si vous avez répondu à la question 2.2  
sur la deuxième page de cet énoncé,  
pensez bien à la rendre.