

## EXTRACTION DE L'EUGENOL DES CLOUS DE GIROFLE

### I- Les huiles essentielles

De nombreux végétaux contiennent des substances odorantes, volatiles et peu solubles dans l'eau appelées « huiles essentielles ». Les principaux constituants des huiles essentielles responsables de l'odeur appartiennent aux différentes fonctions de la chimie organique. La volatilité des huiles essentielles les oppose aux huiles fixes qui sont des lipides. Ces huiles essentielles sont des mélanges de constituants plus ou moins nombreux, généralement liquides. Leurs propriétés physiques rendent leur extraction par entraînement à la vapeur particulièrement aisée.

### II- Les clous de girofle



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<sup>e</sup> siècle avant notre ère, en Europe seulement au XII<sup>e</sup> siècle, mais peu consommé en raison de son prix élevé ; la consommation se généralise au XVI<sup>e</sup> 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 grands pays exploitants sont la république Malgache, la Tanzanie, l'Indonésie et le Sri Lanka.

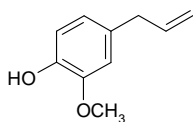
Les clous de girofle sont principalement utilisés comme épice. (En Indonésie, ce produit est largement utilisé dans la fabrication de cigarettes 60 % de tabac, 40 % de girofle).

### III- L'eugénol

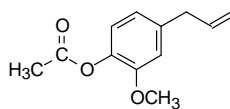
L'huile essentielle des clous de girofle contient principalement de l'eugénol (75 à 85 %), de l'acétate d'eugénol ou acétyl'eugénol (4 à 10 %), un peu d'hydrocarbures et de petites quantités de dérivés cétoniques et d'esters. L'eugénol, extrait de l'huile essentielle des clous de girofle ou des feuilles de giroflier, est utilisé dans certains produits des domaines médical et dentaire en raison de ses propriétés antalgique et antiseptique.

Caractéristiques de l'eugénol (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>):

T<sub>f</sub> = - 9°C    T<sub>éb</sub> = 253° C    d = 1,06    Très peu soluble dans l'eau    Insoluble dans l'eau salée  
Très soluble dans le dichlorométhane (d = 1,33) ou dans l'éther (d = 0,71)



eugénol



acétate d'eugénol (acétyl'eugénol)

### IV- Manipulation

#### 1- Hydrodistillation :

Introduire dans un ballon de 250 mL, 10 g de clous de girofle broyés, quelques grains de pierre ponce et 120 mL d'eau environ. Réaliser le montage d'hydrodistillation et chauffer (ébullition modérée) jusqu'à recueillir environ 80 mL de distillat.

- Faire un schéma et expliquer en quelques lignes cette technique d'extraction par entraînement à la vapeur.
- Quelle température indique le thermomètre lors de l'hydrodistillation ?
- Expliquer le trouble du distillat.

## 2- Extraction liquide-liquide :

\* Ajouter au distillat une spatule de chlorure de sodium. Agiter jusqu'à dissolution. Verser le distillat dans une ampoule à décanter. Agiter et laisser décanter.

Pourquoi ajoute-t-on du chlorure de sodium au distillat?

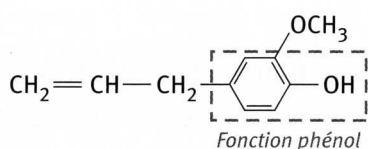
\* Ajouter 15 mL de dichlorométhane dans l'ampoule à décanter. Agiter en effectuant, de temps à autre, un dégazage. Laisser décanter.

- Représenter l'ampoule à décanter en précisant les phases.

\* Extraire la phase organique (cette solution contient de l'eugénol et de l'acétyl'eugénol).

## 3- Séparation de l'eugénol et de l'acétyl'eugénol :

\* Verser dans l'ampoule à décanter vide la phase organique. Ajouter à cette phase 15 mL de solution de soude de concentration  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Agiter, laisser décanter et récupérer la phase aqueuse.



L'eugénol est un phénol qui se transforme en ion eugénolate sous l'action de la solution de soude.

- En notant Ar-OH l'eugénol, écrire l'équation de la réaction qui se produit et justifier le fait qu'alors la phase organique ne contient plus d'eugénol.

\* Dans la phase aqueuse précédente, introduire une solution d'acide chlorhydrique concentré ( $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ) jusqu'à obtenir un pH acide (3-4 environ); évaluer avec un papier pH. Une émulsion se forme alors.

- Décrire brièvement la technique du contrôle du pH avec le papier pH.

- L'eugénol est régénéré par action de la solution d'acide chlorhydrique ; écrire l'équation de la réaction qui se produit avec l'ion eugénolate.

- Interpréter l'émulsion observée.

- Quel est le but des 2 réactions acido-basique effectuées?

\* Utiliser l'ampoule à décanter pour extraire la phase organique avec 15 mL de dichlorométhane.

## 4- Identification de l'eugénol extrait :

Réaliser cette identification par CCM.

L'éluant est un mélange de toluène et d'éthanol dans les proportions 94/6.

Identifier l'eugénol extrait en le comparant à de l'eugénol pur.

Les taches seront révélées sous UV (254 nm).

*Remarque* : L'eugénol extrait étant mélangé à du dichlorométhane, il sera nécessaire de faire plusieurs dépôts successifs en un même point, en faisant évaporer le dichlorométhane entre chaque dépôt, pour que la quantité d'eugénol déposé soit suffisante. ( $T_{\text{éb}}(\text{dichlorométhane}) = 39,8^\circ \text{C}$ )

- Faire un schéma du chromatogramme, calculer les rapports frontaux et conclure.