

L'extraction de l'eugénol du clou de girofle

Depuis plus d'un siècle, la vanilline est essentiellement produite artificiellement. La première étape de sa synthèse consiste à extraire l'eugénol du clou de girofle. Le clou de girofle est un bouton floral séché qui contient une grande quantité d'huile essentielle très riche en eugénol et en acétyleugénol.

Données :

Nom	Formule	Solubilité			Réaction acido basique avec l'ion hydroxyde
		Dans l'eau	Dans l'eau salée	Dans l'éther	
Eugénol	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ noté R-OH	Peu soluble	Insoluble	Très soluble	Oui
Ion eugénate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{O}^-)$ noté R-O ⁻	Très soluble	Très soluble	insoluble	Non
Acétyleugénol	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{OCOCH}_3)$	Peu soluble	Insoluble	Très soluble	Non
Chlorure de sodium	NaCl	Très soluble	-----	insoluble	Non

Densité de l'eau : $d_{\text{eau}} = 1$

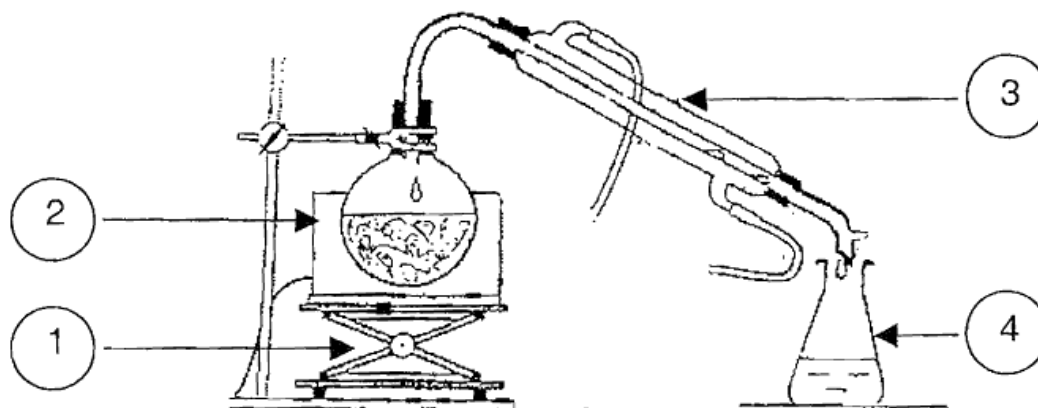
Éther : solvant organique non miscible à l'eau de densité $d_E = 0,71$

Couple acide / base : R-OH / R-O⁻

L'extraction de l'eugénol du clou de girofle nécessite plusieurs étapes.

1 - Première étape

De la poudre de clou de girofle est introduite dans un ballon, avec 250 mL d'eau distillée et quelques grains de pierre ponce. Le ballon est ensuite placé dans le montage suivant :



1.1 Quel nom porte ce montage ?

1.2 Nommer, sur la feuille annexe, les éléments numérotés du montage.

1.3 Indiquer, sur la feuille annexe, le sens de circulation de l'eau dans la verrerie n°3. Quel est le rôle de cette verrerie ?

1.4 Expliquer l'utilité de la pierre ponce.

2 - Deuxième étape : le relargage

Le distillat obtenu est une émulsion d'huile essentielle du clou de girofle et d'eau. On y ajoute du chlorure de sodium solide. On agite jusqu'à dissolution complète du sel. On laisse décanter.

2.1 Écrire l'équation de dissolution du chlorure de sodium dans l'eau.

2.2 Expliquer le principe de cette opération de relargage.

3 - Troisième étape : extraction liquide – liquide

Le mélange précédent est introduit dans une ampoule à décanter avec 30 mL d'éther. On agite et on laisse décanter. Représenter l'ampoule à décanter ; indiquer les phases organique et aqueuse ; justifier la position des deux phases.

4 - Quatrième étape : séparation de l'eugénol et de l'acétyl'eugénol

La phase organique récupérée à l'étape précédente contient un mélange d'eugénol et d'acétyl'eugénol dans l'éther. Cette solution organique est à nouveau mise dans une ampoule à décanter, avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 2 mol.L^{-1} . On agite, on laisse décanter et on récupère la phase aqueuse.

La phase organique restante est lavée encore deux fois par la solution d'hydroxyde de sodium.

Les phases aqueuses sont rassemblées dans un bécher propre.

4.1 Donner la formule de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

4.2 En considérant les données physico-chimiques de l'acétyl'eugénol, indiquer si l'acétyl'eugénol se trouve dans la phase aqueuse ou la phase organique. Justifier.

4.3 Écrire l'équation chimique modélisant la transformation de l'eugénol R-OH en ion eugénate R-O^- .

4.4 Dans la phase aqueuse recueillie, on introduit une solution concentrée d'acide chlorhydrique jusqu'à obtenir un $\text{pH} = 1$.

4.4.1 Donner la formule de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

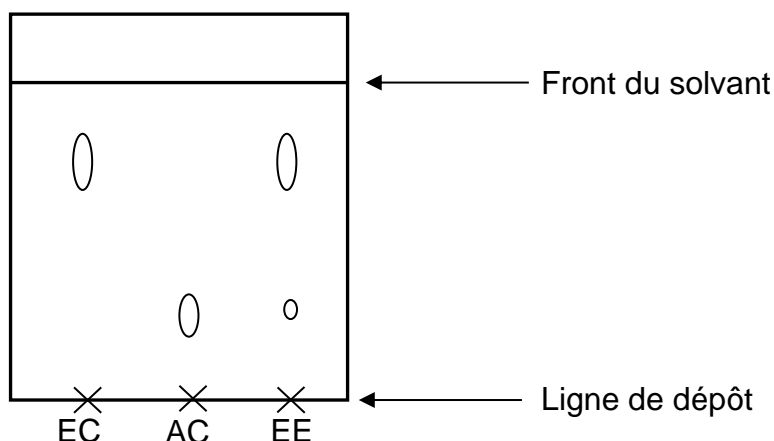
4.4.2 Écrire les deux équations chimiques modélisant les transformations qui ont lieu dans le bécher.

4.4.3 Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique ?

5 Une nouvelle extraction liquide-liquide est réalisée avec l'éther, dans une ampoule à décanter. Quelle phase doit-on récupérer ? Pourquoi ?

6 - Identification de l'eugénol

Une analyse qualitative de l'eugénol extrait est réalisée par chromatographie sur couche mince. On dépose, sur une plaque, une goutte d'eugénol commercial (EC), une goutte d'acétyl'eugénol commercial (AC) et une goutte d'eugénol extrait (EE). On observe, après élution et révélation, le chromatogramme ci-dessous. Interpréter en justifiant le chromatogramme obtenu.



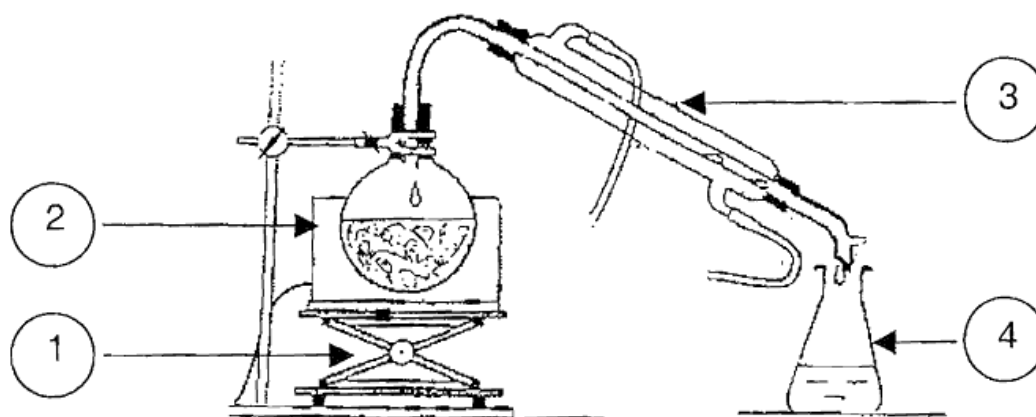
ANNEXE

L'extraction de l'eugénol du clou de girofle

Question 1.2 Nommer, dans le tableau suivant, la verrerie numérotée :

N°	NOM
1	
2	
3	
4	

Question 1.3 Indiquer, ci-dessous, le sens de circulation de l'eau dans la verrerie n°3.



CORRECTION

1 – Première étape

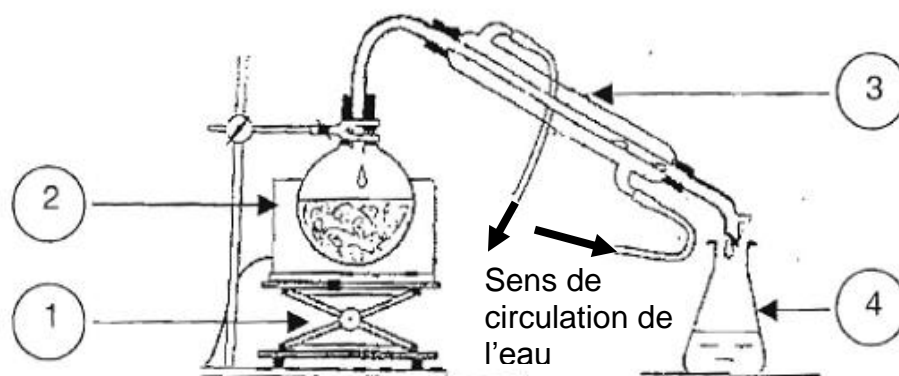
1.1 Il s'agit ici d'un montage d'**hydrodistillation**.

1.2

N°	NOM
1	Support élévateur
2	Chauffe-ballon
3	Réfrigérant droit
4	Erlenmeyer contenant le distillat

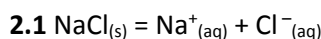
1.3 Sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant droit.

Rôle du réfrigérant :
Il permet de condenser
les vapeurs issues du
ballon.



1.4 La pierre ponce permet de **réguler** l'ébullition, elle limite les projections dans le ballon.

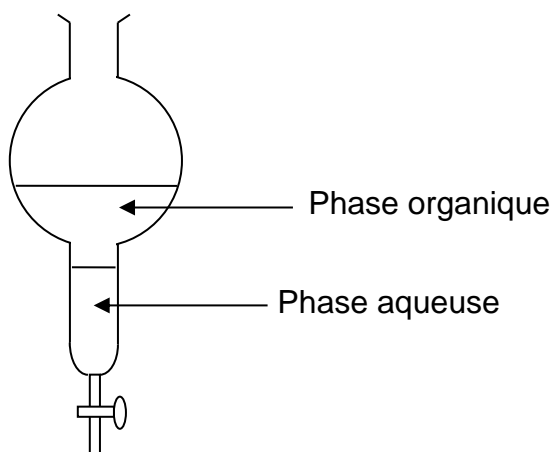
2 – Deuxième étape : le relargage



2.2 L'eugénol et l'acétyleugénol, contenus dans l'huile essentielle du clou de girofle, sont peu solubles dans l'eau, ce qui explique la formation de l'émulsion. Cependant il peut en rester en faible quantité dans l'eau. L'ajout de sel dans l'eau, diminue très fortement leur solubilité, on obtient alors deux phases bien distinctes permettant d'extraire totalement de la solution aqueuse l'huile essentielle.

3 – Troisième étape : extraction liquide – liquide

La densité de l'eau ($d_{\text{eau}} = 1$) est supérieure à celle de l'éther ($d_{\text{E}} = 0,71$) : la phase aqueuse se situe en-dessous de la phase organique.



4 – Quatrième étape : séparation de l'eugénol et de l'acétyleugénol

4.1 Formule de la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium : $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})})$

4.2 L'acétyleugénol est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'eau salée et très soluble dans l'éther. Donc l'acétyleugénol se trouve **dans la phase organique**.

4.3 $\text{R-OH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = \text{R-O}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

4.4.1 Formule de la solution aqueuse d'acide chlorhydrique : $(\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$

4.4.2 L'ion eugénate réagit avec les ions oxonium apportés par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique, il se forme de l'eugénol : $\text{R-O}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{R-OH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

L'excès d'ions hydroxyde réagit avec les ions oxonium apportés par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique : $\text{HO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

4.4.3 L'acide chlorhydrique permet de transformer les ions eugénate contenus dans la phase aqueuse en eugénol. L'eugénol étant insoluble dans l'eau salée, il se sépare de la phase aqueuse.

5 – On veut récupérer de l'eugénol qui est très soluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau. On récupère donc la phase organique.

6 – Identification de l'eugénol

On remarque que l'eugénol extrait (EE) présente deux tâches, il n'est pas pur :

- La plus large tache est située à la même hauteur que celle de l'eugénol commercial (EC).

On a bien extrait l'eugénol du clou de girofle.

- La plus petite tache est située à la même hauteur que celle de l'acétyleugénol commercial (AC). La séparation de l'eugénol et de l'acétyleugénol n'a pas été totale.

