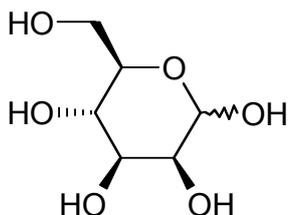


Olympiades de chimie, Strasbourg 2009-03-23

PROTECTION DU D-(+)-MANNOSE

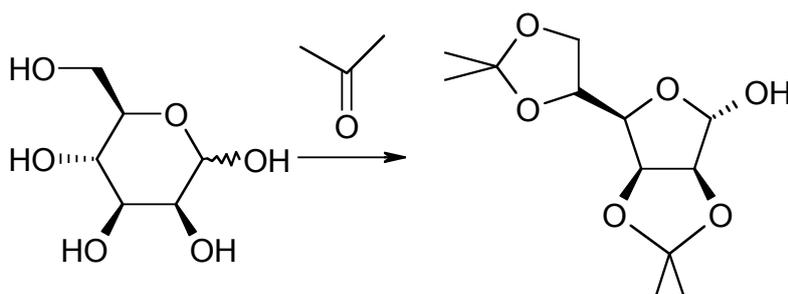
1) Généralités

Le mannose est un sucre qui existe énantiomériquement pur à l'état naturel. Comme tel c'est donc un produit intéressant pour préparer des substances chirales. L'ensemble des molécules chirales énantiomériquement pures que la nature met à notre disposition s'appelle le « pool chiral ».



Le D-mannose

La présence de 5 groupements hydroxyles pose un problème de régiosélectivité ultérieur. Il est donc intéressant de protéger certains groupements avant de procéder à la fonctionnalisation du sucre.



Le mannose ainsi protégé s'appelle le 2.3.5.6-di-O-isopropylidène- α -D-mannofuranose. On le caractérisera par sa température de fusion.

2) Synthèse

Dans un ballon à fond plat introduire environ exactement 1 g de mannose finement broyé, 50 mg de chlorure de fer anhydre (attention à bien reboucher le flacon après usage et à replacer ce dernier dans le dessiccateur).

On ajoute alors un barreau aimanté et 20 mL d'acétone.

On adapte un réfrigérant muni d'un tube de garde à CaCl_2 et on chauffe à reflux au bain marie pendant 30 min.

Remarque : l'eau détruisant l'activité catalytique du chlorure ferrique, il est évident que la verrerie doit être parfaitement sèche.

On laisse alors le ballon revenir à température ambiante, on enlève le barreau aimanté et on ajoute 5 mL d'une solution de K_2CO_3 à 10% tout en agitant à la main. On notera soigneusement les phénomènes observés qui seront consignés dans le rapport avec l'interprétation.

L'acétone en excès est alors chassé à l'évaporateur rotatif. La phase aqueuse est récupérée et placée dans une ampoule à décanter dans laquelle on ajoute 10 mL de dichlorométhane.

Extraire et recueillir la phase organique dans un erlenmeyer. Sécher sur sulfate de sodium anhydre, filtrer dans un ballon à évaporateur rotatif préalablement taré. Chasser le solvant. On obtient un solide blanc dont on détermine la masse et la température de fusion.

3) Exploitation.

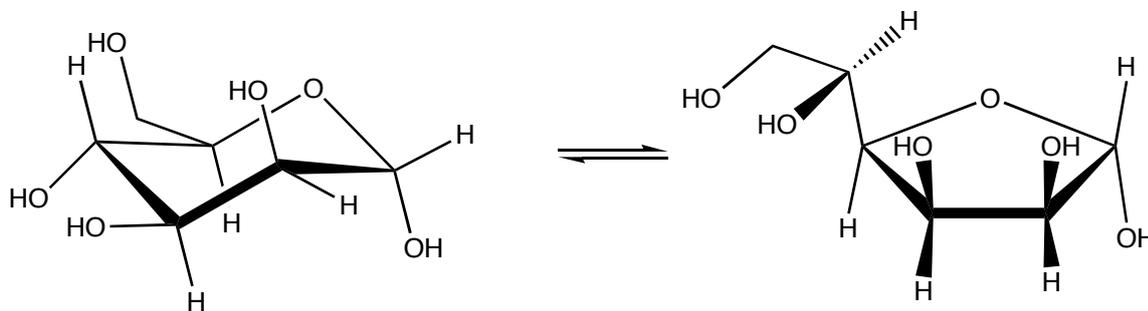
Quelle(s) fonction(s) est (sont) présente(s) sur la mannose.

Comparer le mannose au glucose.

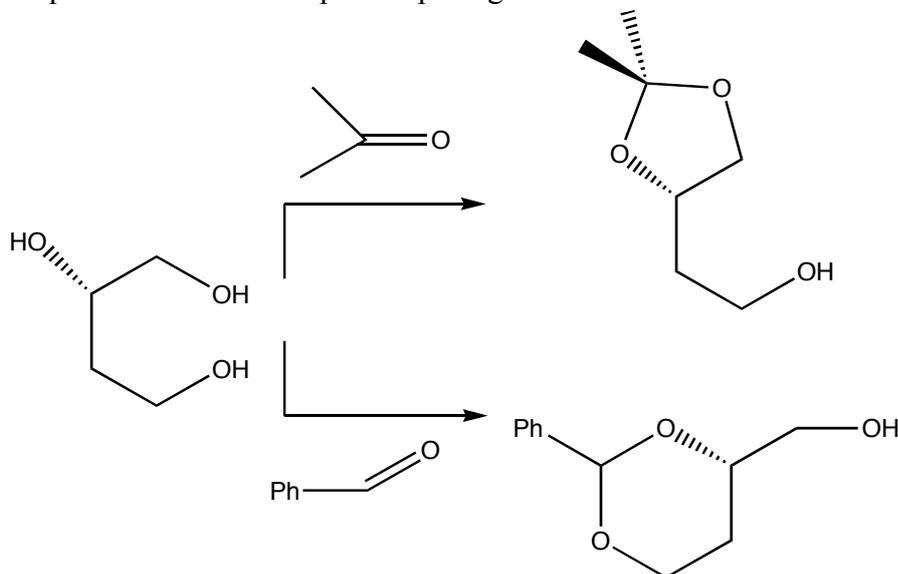
Donner le descripteur stéréographique des carbones asymétriques.

Pourquoi y a-t-il un carbone dans la configuration n'est pas connue ?

Le D-mannose peut exister sous deux formes, l'une furanosique, l'autre pyranosique :



Proposer un mécanisme pour le passage d'une forme à l'autre.



Le triol issu de l'acide malique donne très majoritairement avec l'acétone un céta cyclique à 5 chaînons alors que traité par le benzaldéhyde il donne uniquement un acétal cyclique à 6 chaînons.

Proposer une explication pour cette observation expérimentale.

À l'aide des questions précédentes, proposer un mécanisme pour la réaction mise en jeu dans votre synthèse.

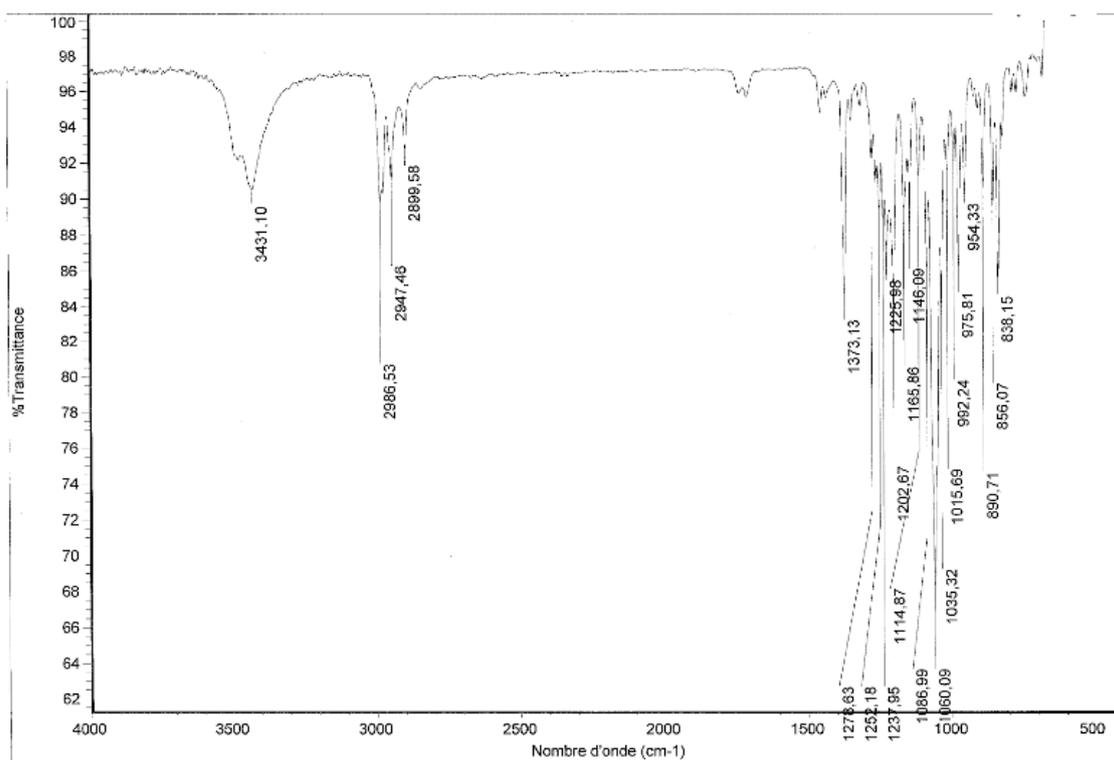
Quel est le rôle du chlorure de fer ? Pourquoi doit-il être anhydre ?

Comment fonctionne un dessiccateur ?

Préciser ce que l'on retrouve dans les différentes phases (eau/dichlorométhane).

Comment fonctionne un desséchant ? Qu'obtient-on dans le cas du sulfate de sodium ?

Le spectre IR du produit est donné en annexe. Le comparer au spectre du mannose. Comment peut-on suivre la réaction ?



Spectre IR du produit final