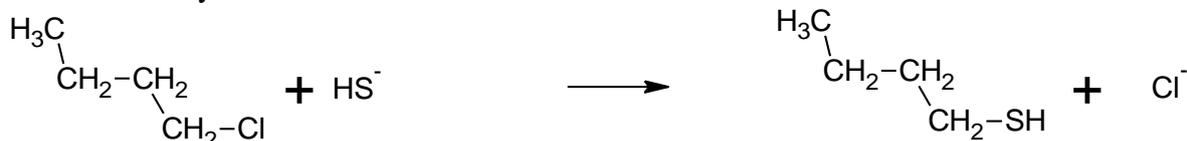


CORRECTION EXERCICES DE REVISION : LES THIOLS

Exercice 1 (Synthèse des mercaptans)

Une voie de synthèse des thiols est l'action de l'hydrogénosulfure de sodium ($\text{Na}^+ + \text{SH}^-$) en excès sur des dérivés halogénés (bromés par exemple).

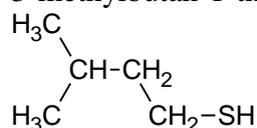
1. Réaction de synthèse du butan-1-thiol :



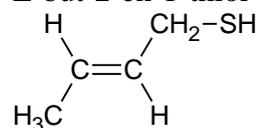
2. Il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile.

3. Formules semi-développées de ces molécules

3-méthylbutan-1-thiol :



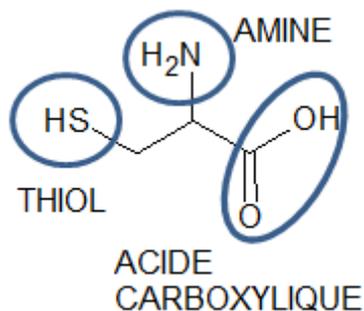
E-but-2-èn-1-thiol :



4. Ces deux stéréoisomères précédents sont des diastéréoisomères.

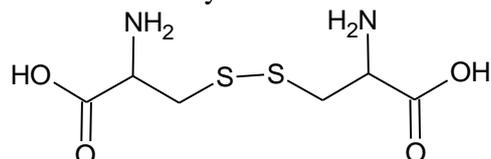
Exercice 2 (D'après BTS ABM 2014 L'insuline)

1 Différents groupes fonctionnels de la cystéine :



2. Deux molécules R-SH s'unissent en libérant deux électrons. RSH est donc un réducteur qui s'oxyde. La formation de pont disulfure se fait en conditions oxydantes (il faut utiliser un oxydant)

3. Formule topologique de la molécule de cystine :



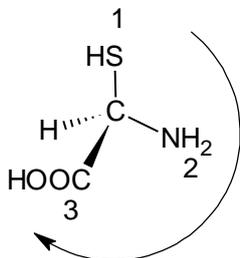
Exercice 3 (La cystine et la cystéine)

1 Étude des structures :

1.1 Cette molécule se présente sous forme de deux énantiomères car elle possède un carbone asymétrique.

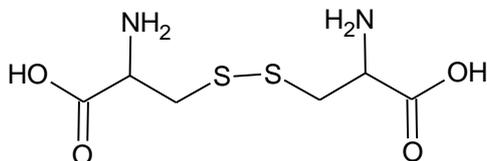
1.2 Il s'agit d'une molécule chirale

1.3 Représentation de l'énantiomère R de cette molécule :

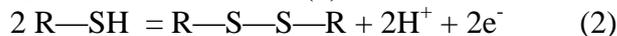


D'après les règles CIP, $\text{SH} > \text{NH}_2 > \text{COOH} > \text{H}$. On passe de 1 à 3 dans le sens des aiguilles d'une montre donc il s'agit du composé R.

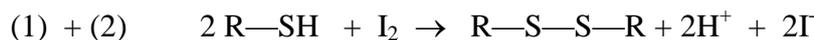
2. La cystéine s'oxyde facilement, par exemple en présence d'une solution aqueuse de diiode, en cystine de formule :



2.1 Demi-équations relatives à ces deux couples :



Equation bilan de cette réaction en utilisant les notations avec R :



2.2 La liaison formée au cours de cette réaction est un pont disulfure.

2.3 Calcul du volume de la solution de diiode pour oxyder complètement 11 mg de cystéine :

D'après l'équation bilan de la question 2.1, à l'équivalence, on a la relation :

$$\frac{n_{\text{R-SH}}}{2} = \frac{n_{\text{I}_2}}{1} \quad \text{donc} \quad n_{\text{R-SH}} = 2n_{\text{I}_2}$$

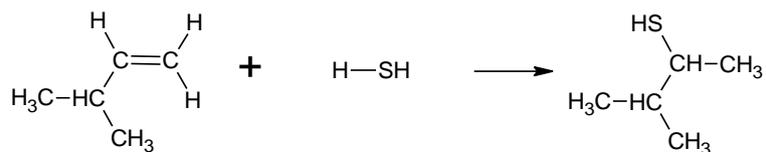
$$\frac{m_{\text{R-SH}}}{M_{\text{R-SH}}} = 2 \times C_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2}$$

$$V_{\text{I}_2} = \frac{m_{\text{R-SH}}}{2 \times C_{\text{I}_2} \times M_{\text{R-SH}}} = \frac{11 \times 10^{-3}}{2 \times 2,5 \times 10^{-3} \times 121} = 1,82 \times 10^{-2} \text{ l} = 18,2 \text{ mL}$$

Exercice 4 (Le disulfure de bis 3-méthylbutyle)

1. Réaction d'addition

1.1 Réaction entre le 3-méthylbut-1-ène et le sulfure d'hydrogène formant le produit majoritaire A :



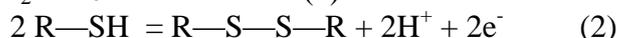
1.2 Nom du produit minoritaire A'.

Il s'agit du 3-méthylbutan-1-thiol

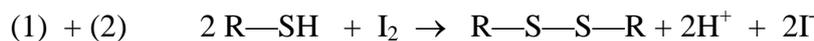
1.3 Le nom de la règle utilisée permettant d'expliquer la formation majoritaire de D est celle de Markovnikov.

2. Synthèse du disulfure de bis 3-méthylbutyle.

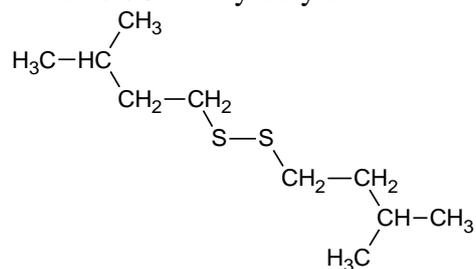
2.1 Demi-équations relatives à ces deux couples :



2.2 Equation bilan de cette réaction en utilisant les notations avec R :



2.3 Formule du disulfure de bis 3-méthylbutyle :



2.4 Il s'agit du pont disulfure qui s'est formé au cours de cette réaction.

2.5 On peut utiliser pour réaliser cette réaction le dioxygène de l'air.