

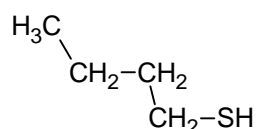
LES THIOLS

1. Structure et nomenclature

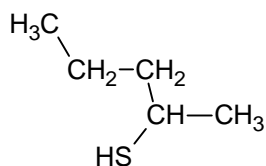
1.1 Structure

Les thiols sont les analogues soufrés des alcools. Les thiols RSH sont caractérisés par la présence du groupement sulfhydryle (-SH)

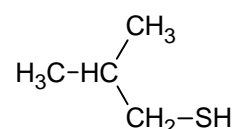
1.2 Nomenclature



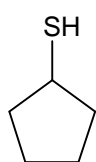
butan-1-thiol



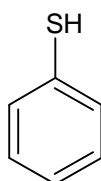
pentan-2-thiol



2-méthylpropan-1-thiol



cyclopentanethiol



phénylthiol

2. Réactivité chimique

L'atome de soufre S est électronégatif, mais moins que l'atome d'oxygène. La liaison S-H est donc polarisée, mais moins que la liaison O-H.

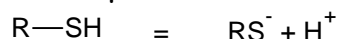
Les liaisons hydrogènes établies à partir d'un thiol sont donc moins fortes que celles établies à partir d'un alcool.

La polarité de la liaison S-H entrainera des réactions acido-basiques et de substitutions nucléophiles. On observera également des réactions d'oxydation

2.1 Propriétés acido-basiques

a) Propriétés acides

Les thiols sont acides. On considère donc le couple acide base suivant : RSH (thiol)/ RO⁻ (thiolate). En effet, ils peuvent subir la dissociation suivante :



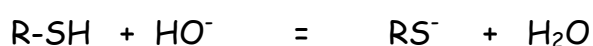
Cette réaction est peu spontanée. Le thiol est tout de même plus acide qu'un alcool.

b) Propriétés basiques

La très forte nucléophilie du soufre alliée à sa basicité très faible fait que les propriétés basiques des thiols sont quasi-inéxistantes.

c) Réaction acide-base

On peut préparer les ions thiolates facilement par une réaction de type acide-base (action des ions hydroxydes)

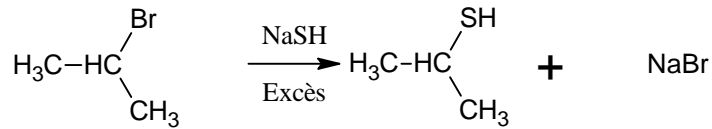


2.2 Réactions nucléophiles : formation des thiols ou des sulfures

a) Action des sulfures sur un dérivé halogéné

- Aspect expérimental : On utilise un sulfure de sodium (NaSH) en excès pour éviter la formation des ponts disulfures.

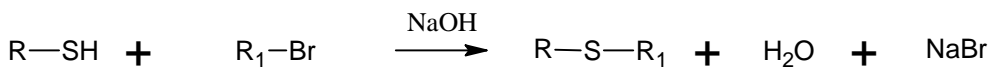
- L'équation bilan s'écrit :



b) Action des thiols sur un dérivé halogéné

- Aspect expérimental : La réaction se déroule en milieu basique

- L'équation bilan s'écrit :



2.3 Oxydations

L'oxydation ménagée à l'aide d'oxydant doux tels que le dioxygène de l'air ou le diiode conduit à un disulfure d'alkyle. Ce dernier peut redonner le thiol de départ par réduction par un métal alcalin.

a) Oxydation des thiols

- Aspect expérimental : On réalise les réactions d'oxydoréduction à l'aide d'un oxydant doux comme le diiode ou le dioxygène de l'air. Il se forme un pont disulfure.

- L'équation bilan s'écrit :

Les couples oxydant /réducteur présents sont :

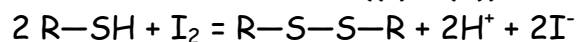
- Diiode / ion iodure : I_2 / I^-

Demi équation : $\text{I}_2 + 2 e^- = 2\text{I}^-$ (1)

- Disulfure d'alkyle / thiol : $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R} / \text{R}-\text{SH}$

Demi équation : $2 \text{R}-\text{SH} = \text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ (2)

L'addition membre à membre ((1) + (2)) donne l'équation d'oxydation



De nombreux peptides et protéines contiennent des groupes -SH libres qui peuvent donner des disulfures par oxydation.

b) Réduction des disulfures d'alkyle

- Aspect expérimental : La réaction de réduction se produit par action d'un métal alcalin dans NH_3 liquide.

- L'équation bilan s'écrit :

