

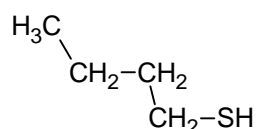
# LES THIOLS

## 1. Structure et nomenclature

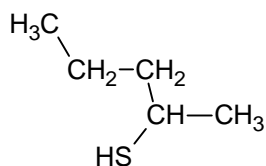
### 1.1 Structure

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

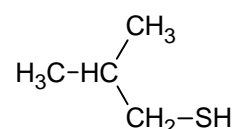
### 1.2 Nomenclature



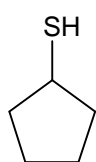
*butan-1-thiol*



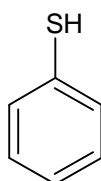
*pentan-2-thiol*



*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.

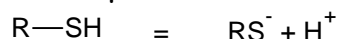
Les liaisons hydrogènes établies à partir d'un thiol sont donc moins fortes que celles établies à partir d'un alcool.

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<sup>-</sup> (thiolate). En effet, ils peuvent subir la dissociation suivante :



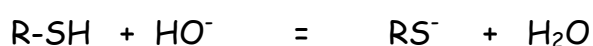
Cette réaction est peu spontanée. Le thiol est tout de même plus acide qu'un alcool.

#### 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)

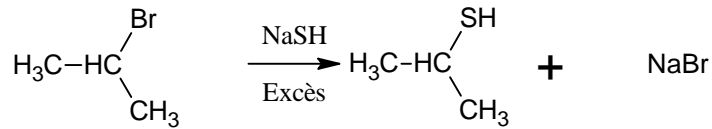


## 2.2 Réactions nucléophiles : formation des thiols ou des sulfures

### 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.

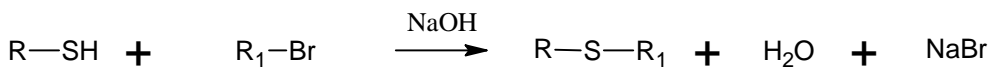
- L'équation bilan s'écrit :



### 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.

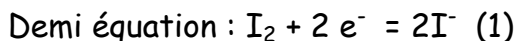
### a) Oxydation des thiols

- 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.

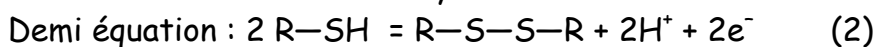
- L'équation bilan s'écrit :

Les couples oxydant /réducteur présents sont :

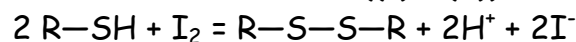
- Diiode / ion iodure :  $\text{I}_2 / \text{I}^-$



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



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  $\text{NH}_3$  liquide.

- L'équation bilan s'écrit :

