

EXERCICES DE REVISION : LES THIOLS

Capacités exigibles :

- Oxydation des thiols
- Formation des ponts disulfure

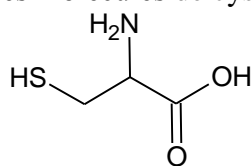
Exercice 1 (Synthèse des mercaptans)

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. Ecrire la réaction de synthèse du butan-1-thiol par action de l'hydrogénosulfure de sodium sur le 1-chlorobutane.
2. Attribuer deux qualificatifs à cette réaction : addition, substitution, élimination, oxydation, réduction, acide-base, nucléophile, électrophile, radicalaire.
3. Les thiols ont une odeur infecte. Par exemple, pour se défendre le scone projette des composés volatils comme le 3-méthylbutan-1-thiol et le E-but-2-èn-1-thiol. Donner les formules semi-développées de ces molécules.
4. Comment appelle-t-on les deux stéréoisomères précédents ?

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

L'insuline est une hormone peptidique constituée de deux chaînes polypeptidiques comportant respectivement 21 et 30 acides aminés. Ces deux chaînes sont reliées entre elles par deux ponts disulfures. Les ponts disulfures s'observent au niveau des molécules de cystéine dont la formule est donnée ci-dessous :



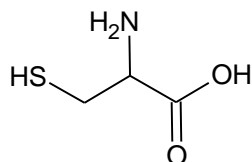
- 1 Recopier la formule de la cystéine. Entourer les différents groupes fonctionnels qu'elle comporte et les nommer.
2. La formation d'un pont disulfure est modélisée par la demi-équation suivante :
$$2\text{R-SH} = \text{R-S-S-R} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$$
Justifier que la formation de pont disulfure se fasse en conditions oxydantes.
3. Deux molécules de cystéine s'unissent par un pont disulfure pour former la cystine. Ecrire la formule topologique de la molécule de cystine.

Exercice 3 (La cystine et la cystéine)

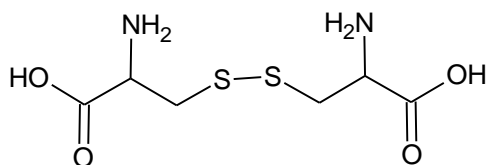
La cystine et la cystéine sont utilisées comme produits fortifiants. On s'intéresse ici à un médicament ne contenant que la cystéine comme fortifiant.

- 1 Étude des structures :

On donne la formule de la cystéine :



- 1.1 Justifier que cette molécule se présente sous forme de deux énantiomères.
- 1.2 Comment qualifie-t-on une telle molécule ?
- 1.3 Représenter l'énantiomère R de cette molécule.
2. La cystéine s'oxyde facilement, par exemple en présence d'une solution aqueuse de diiode, en cystine de formule :



2.1 Écrire les deux demi-équations correspondantes ainsi que l'équation associée à la réaction (Pour simplifier, on écrira la cystéine R-SH et la cystine R-S-S-R).

2.2 Quel est le nom de la liaison formée au cours de cette réaction ?

2.3 Pour doser le produit fortifiant, on fait réagir la cystéine avec une solution aqueuse de diiode de concentration molaire $2,50 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Quel volume de la solution de diiode faut-il verser pour oxyder complètement 11 mg de cystéine ?

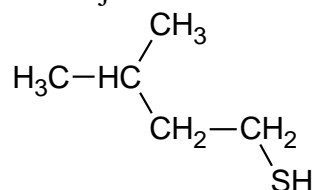
Données : Masse molaire (en g.mol^{-1}) : M(H) = 1 M(C) = 12 M(O) = 16 M(N) = 14
M(S) = 32
Couple ox/red : I_2/I^- et cystine/cystéine

Exercice 4 (Le disulfure de bis 3-méthylbutyle)

Les dérivés thioorganiques ont, en général, une activité biologique marquée. L'odeur de l'ail et les propriétés lacrymogènes de l'oignon sont dues à plusieurs composés soufrés, également responsables des vertus thérapeutiques (fluidité du sang et diminution du taux du cholestérol sanguin) attribuées à ces deux légumes. Un de ces composés est le disulfure de bis 3-méthylbutyle. On réalise sa synthèse en utilisant un dérivé monohalogéné noté A :

1. Réaction d'addition

On réalise la réaction entre le 3-méthylbut-1-ène et le sulfure d'hydrogène noté H-SH. Il se forme deux produits A et A'. Le produit A est majoritaire. La formule de A' est :



1.1 Ecrire la réaction entre le 3-méthylbut-1-ène et le sulfure d'hydrogène formant le produit majoritaire A.

1.2 Donner le nom du produit minoritaire A'.

1.3 Quel est le nom de la règle utilisée permettant d'expliquer la formation majoritaire de A.

2. Synthèse du disulfure de bis 3-méthylbutyle.

Le produit A' est traité par du diiode I_2 . Pour simplifier, on écrit A' sous la forme R-SH. On donne les couples oxydant réducteur suivants : I_2/I^- et $\text{R-S-S-R}/\text{R-SH}$

2.1 Ecrire les demi-équations relatives à ces deux couples.

2.2 Ecrire l'équation bilan de cette réaction en utilisant les notations avec R.

2.3 Donner la formule du disulfure de bis 3-méthylbutyle.

2.4 Donner le nom de la liaison qui s'est formée au cours de cette réaction.

2.5 Quel autre oxydant peut-on utiliser pour réaliser cette réaction ?