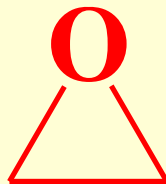


# **CH 9. ETHERS -EPOXYDES - THIOETHERS**

**ROR'**  
**Ethers**

**RSR'**  
**Thioéthers**

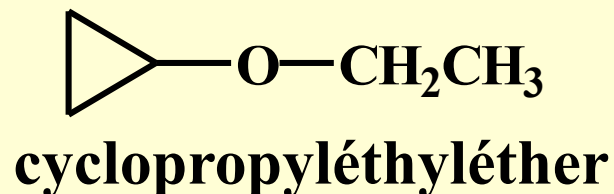
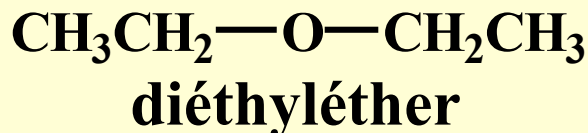
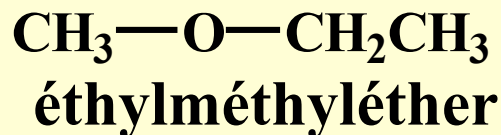


**Epoxyde**  
**(Ether cyclique à 3 pièces)**

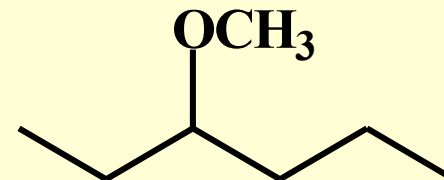
# CH 9. ETHERS -EPOXYDES -THIOETHERS

## 1. Nomenclature

## Ethers

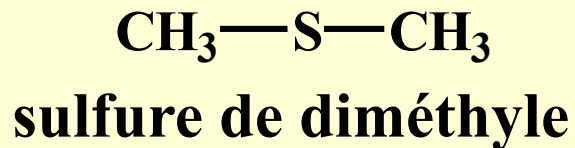


**RO : groupe alcoxy**

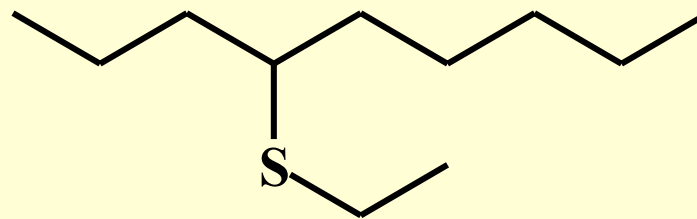


3-méthoxyhexane

## Thioéthers



**RS groupe alkylthio**

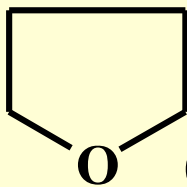


4-éthylthiononane

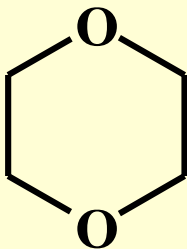
## Ethers cycliques



oxyde d'éthylène  
(oxiranne)

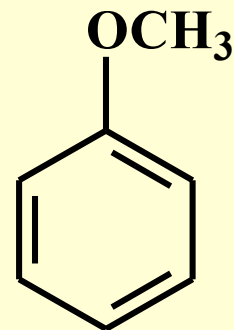


(**THF**)  
tétrahydrofuranne

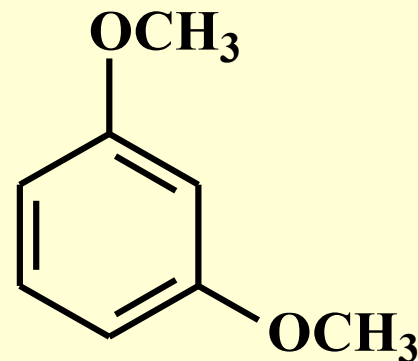


1,4-dioxanne

## Alcoxyaromatiques



Anisole  
(Méthylphényléther)



m-diméthoxybenzène

# **CH 9. ETHERS -EPOXYDES -THIOETHERS**

**1. Nomenclature**

**2. Propriétés physiques**

Composés incolores, **volatiles** (point Eb° < alcools)  
(point Eb° similaire aux alcanes)

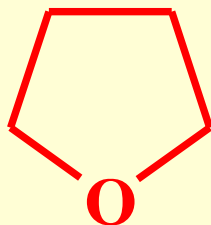
**Peu réactionnels** vis-à-vis des acides ou bases diluées.

**Peu réactionnels** vis-à-vis des réducteurs et oxydants.

Excellents **solvants** de nombreux composés.

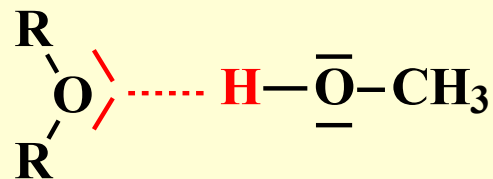
Très inflammables.

Sensibles à la formation de **peroxydes**, surtout le THF



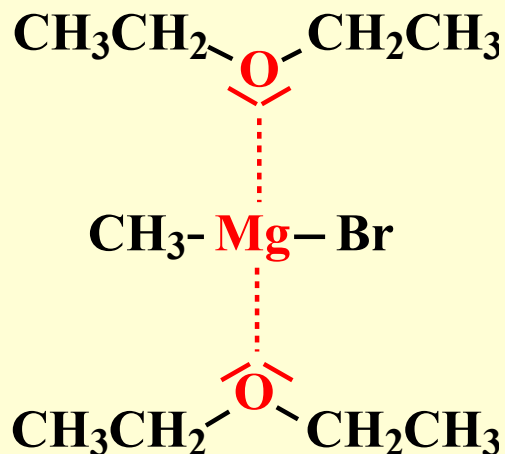
Les paires d'électrons libres sur l'oxygène :

- peuvent **s'associer par pont hydrogène**.



Ethers solubles dans les alcools

- peuvent **complexer et solubiliser** des composés organométalliques.

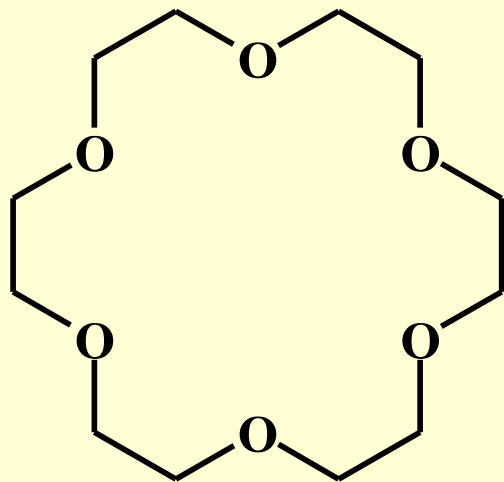


Il y a stabilisation du  $Mg^{++}$  dans le réactif de Grignard par coordination avec le solvant.

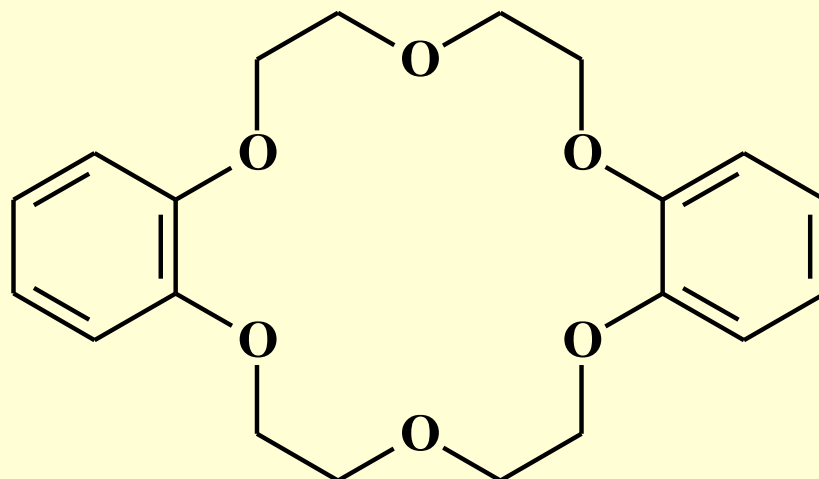


Les paires d'électrons libres sur l'oxygène :

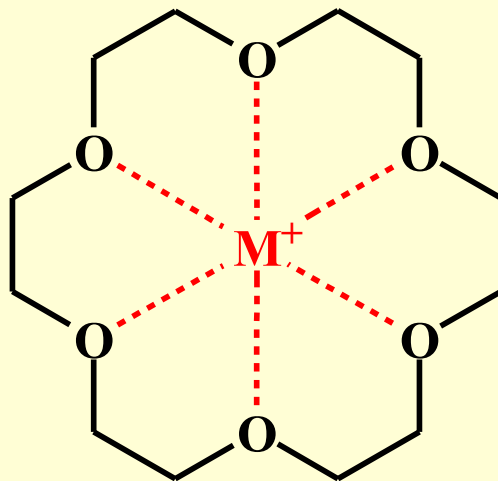
- peuvent **complexer des cations**



**(18) couronne 6**



**dibenzo (18) couronne 6**



**Formation de complexes avec les cations ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ...)**

La taille de l'éther-couronne déterminera quel cation est le mieux complexé (“**host-guest interaction**”) :  
**la complexation est sélective.**

Des applications de cette propriété:

- **extraction sélective** :  $\text{KMnO}_4$  ne se dissout pas dans le benzène, mais peut passer dans le solvant organique en présence d'éther couronne.

- **exaltation de réactivité** : la réactivité d'un anion associé à un cation peut être augmentée si un éther-couronne complexe le cation, exaltant ainsi la nucléophilie de l'anion séparé de son cation.

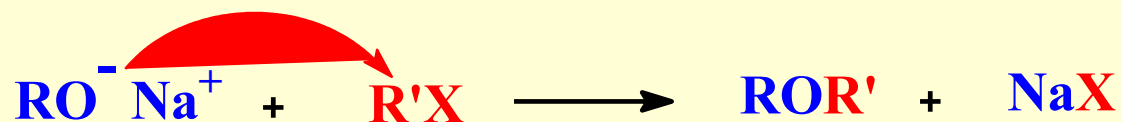
# CH 9. ETHERS -EPOXYDES -THIOETHERS

**1. Nomenclature**

**2. Propriétés physiques**

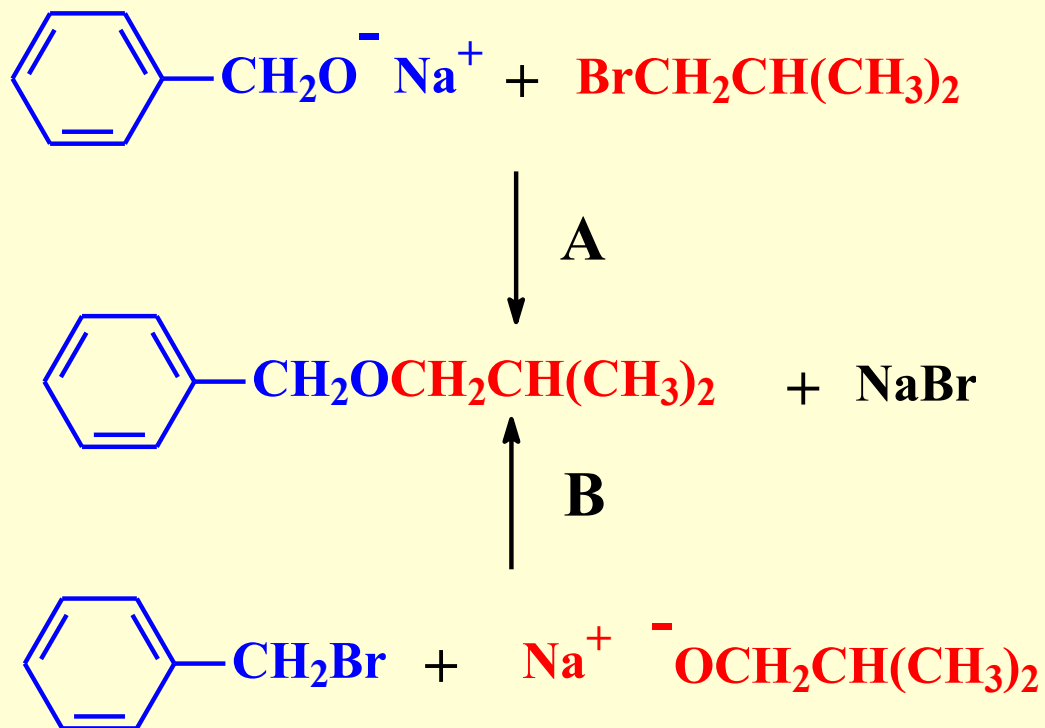
**3. Synthèses d'éthers**

## Ethers non symétriques : synthèse de Williamson



Substitution par  $\text{S}_{\text{N}}2$  sur  $\text{RX}$  primaire

La **compétition avec l'élimination** impose dans certains cas de faire le choix approprié des réactifs

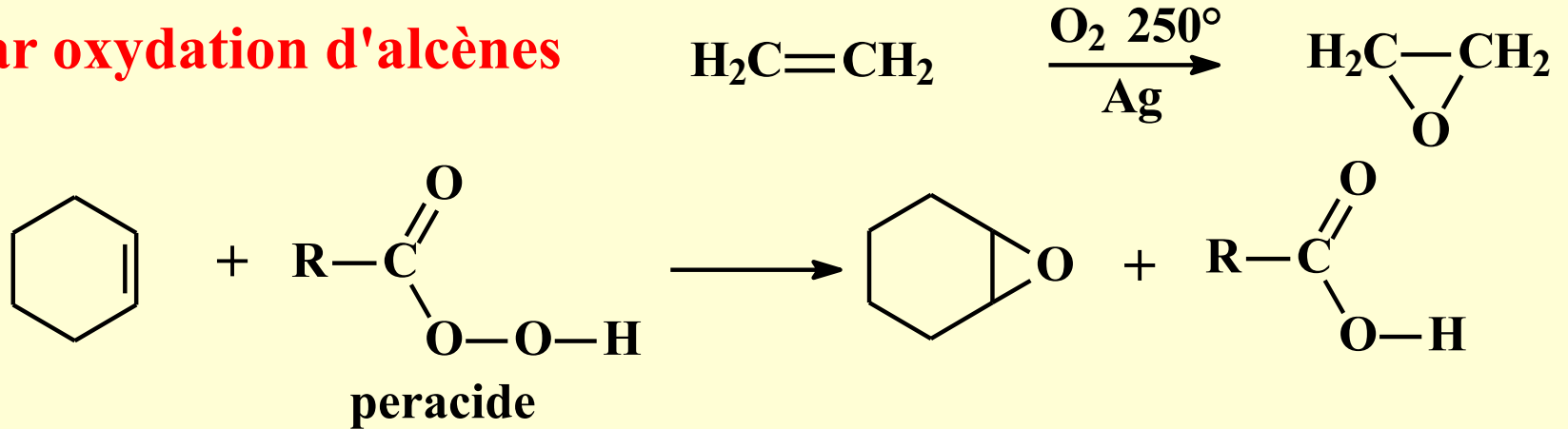


La méthode A va donner une forte proportion d'isobutène par élimination.

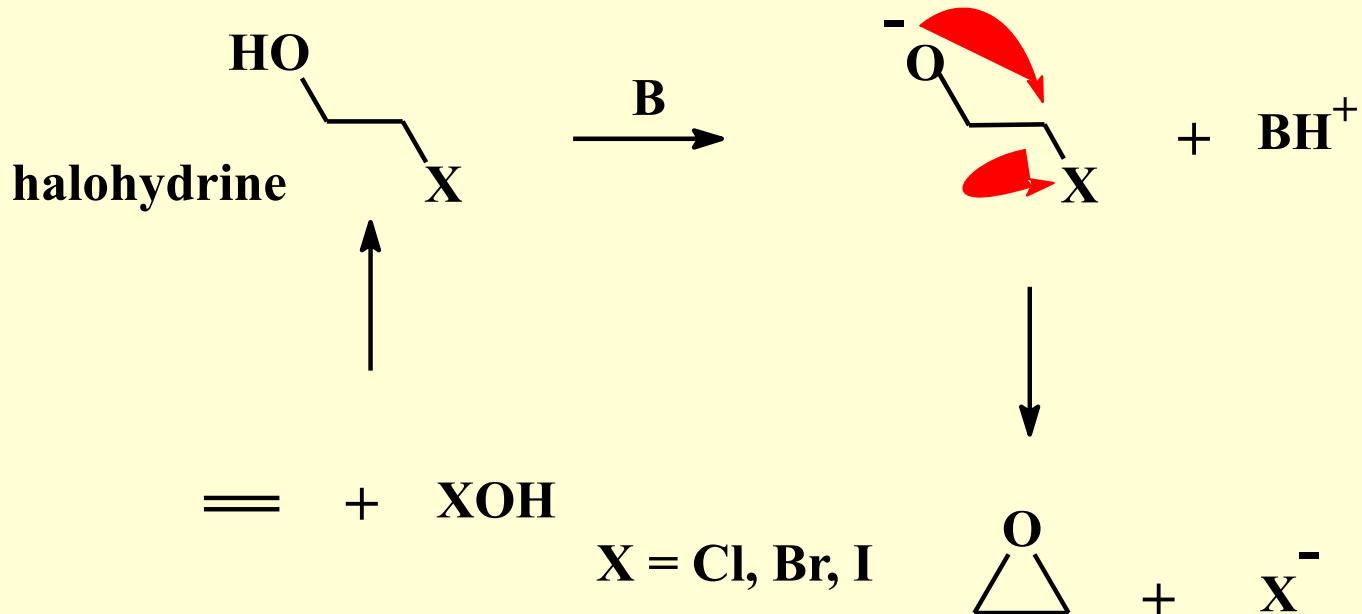
La méthode B est la stratégie correcte

# Epoxydes

## -Par oxydation d'alcènes



## -Par élimination au départ d'halohydrines



# **CH 9. ETHERS -EPOXYDES -THIOETHERS**

**1. Nomenclature**

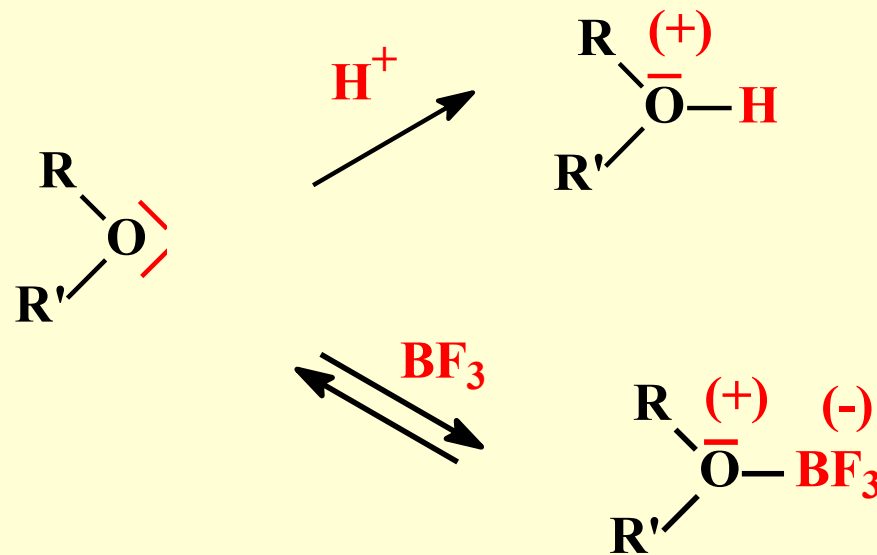
**2. Propriétés physiques**

**3. Synthèses d'éthers**

**4. Clivage d'éthers et ouverture d'époxydes (SN)**

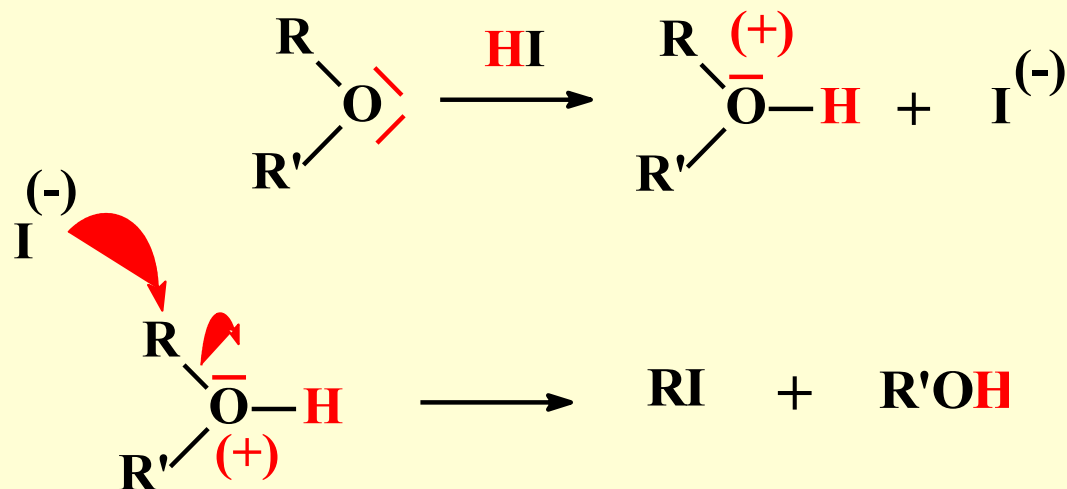
Le clivage d'un éther est une réaction difficile : le groupe RO n'est pas un bon groupe sortant et, comme OH, il doit être activé.

Les paires d'électrons libres sur l'oxygène donnent à l'éther les propriétés d'une base faible de Lewis, d'où les possibilités d'**activation par réaction avec les acides forts**.

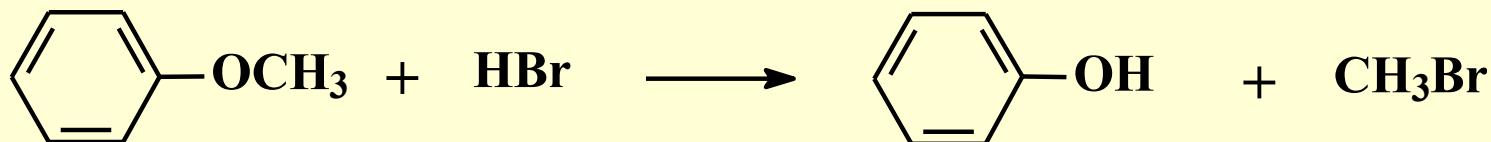




Si l'acide comporte un bon nucléophile, l'éther peut être clivé par l'anion: **substitution nucléophile** par activation du groupe sortant.



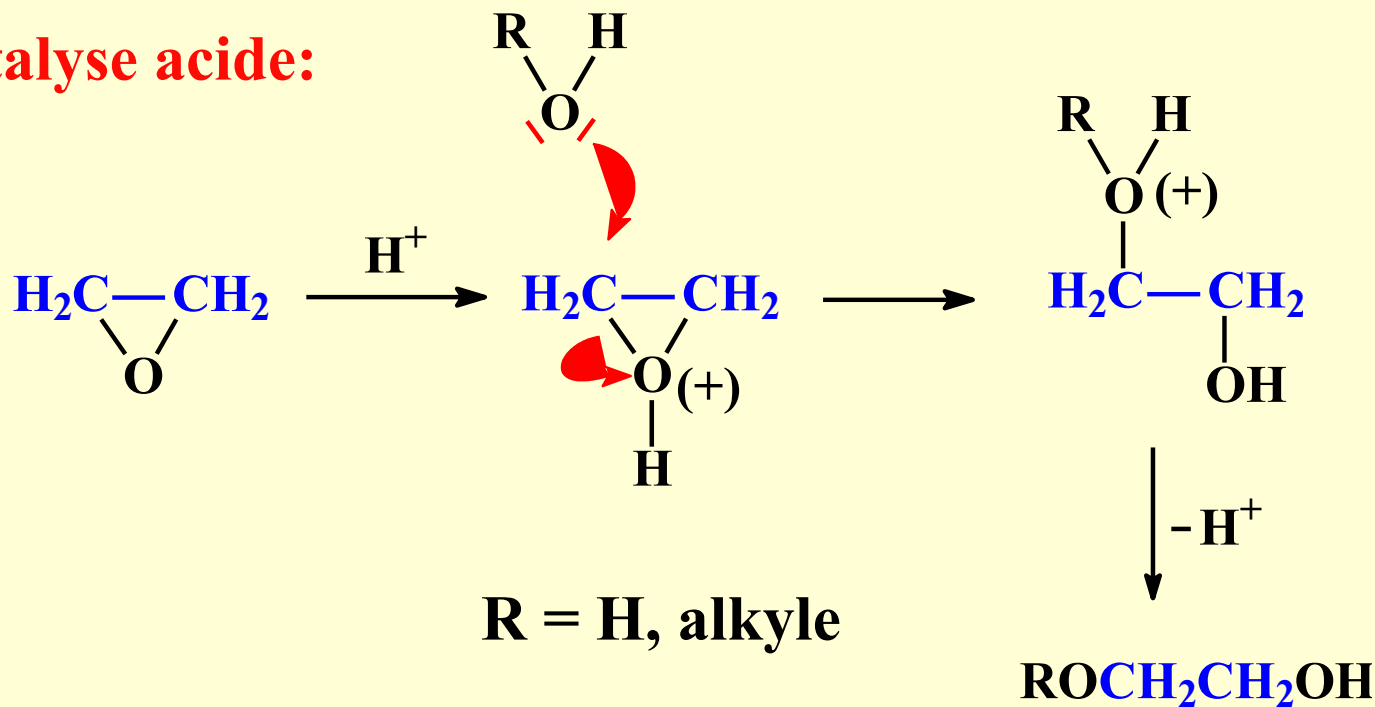
Dans les éthers alkylaromatiques, le clivage libère le composé phénolique sélectivement.



Dans le cas des époxydes, le cycle tendu offre plus de réactivité que les éthers et on retrouve une réactivité élevée en substitution nucléophile.

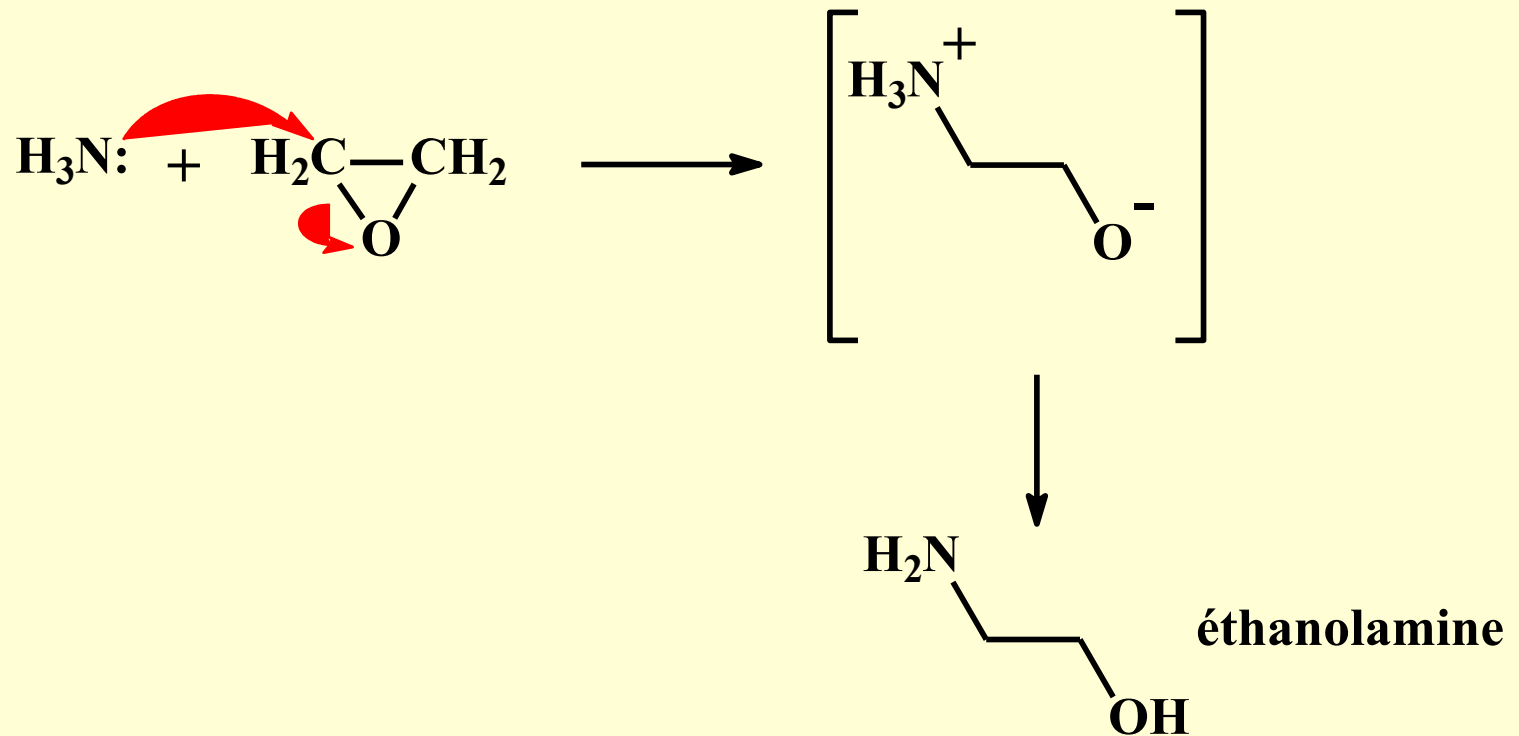
La catalyse acide peut activer l'ouverture du cycle lorsque cette réactivité n'est pas suffisante.

**Catalyse acide:**



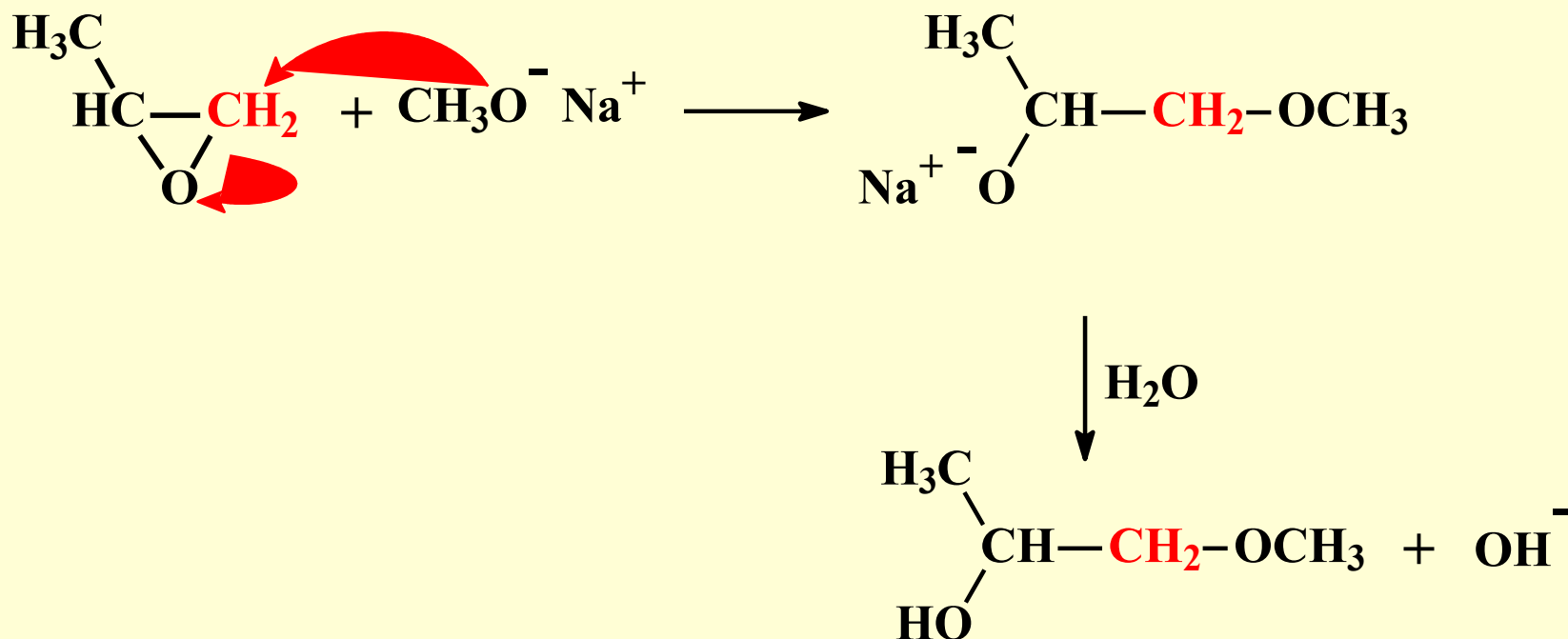
## Sans catalyse:

En absence de catalyse acide, les nucléophiles plus forts ouvrent les époxydes :

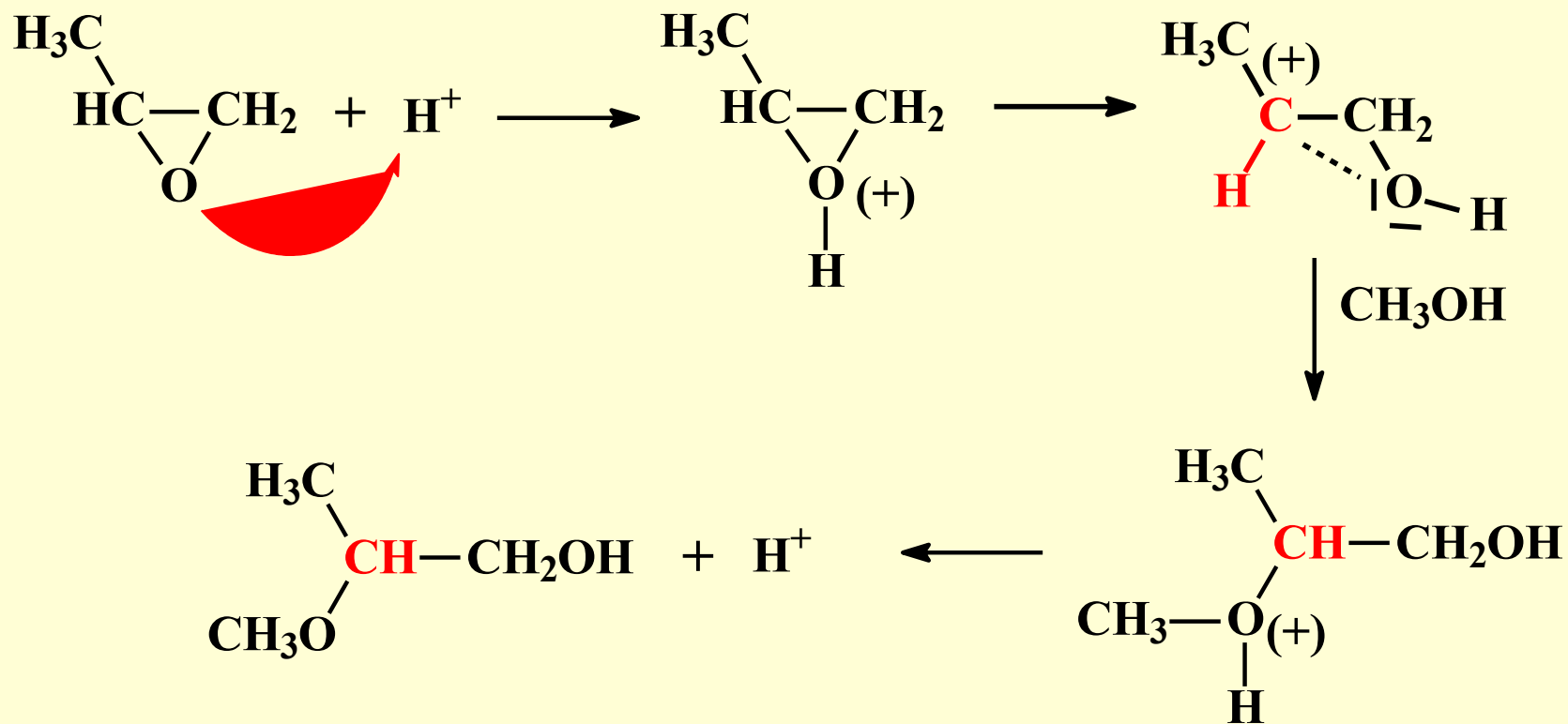


## La **régiochimie** de l'ouverture des époxydes :

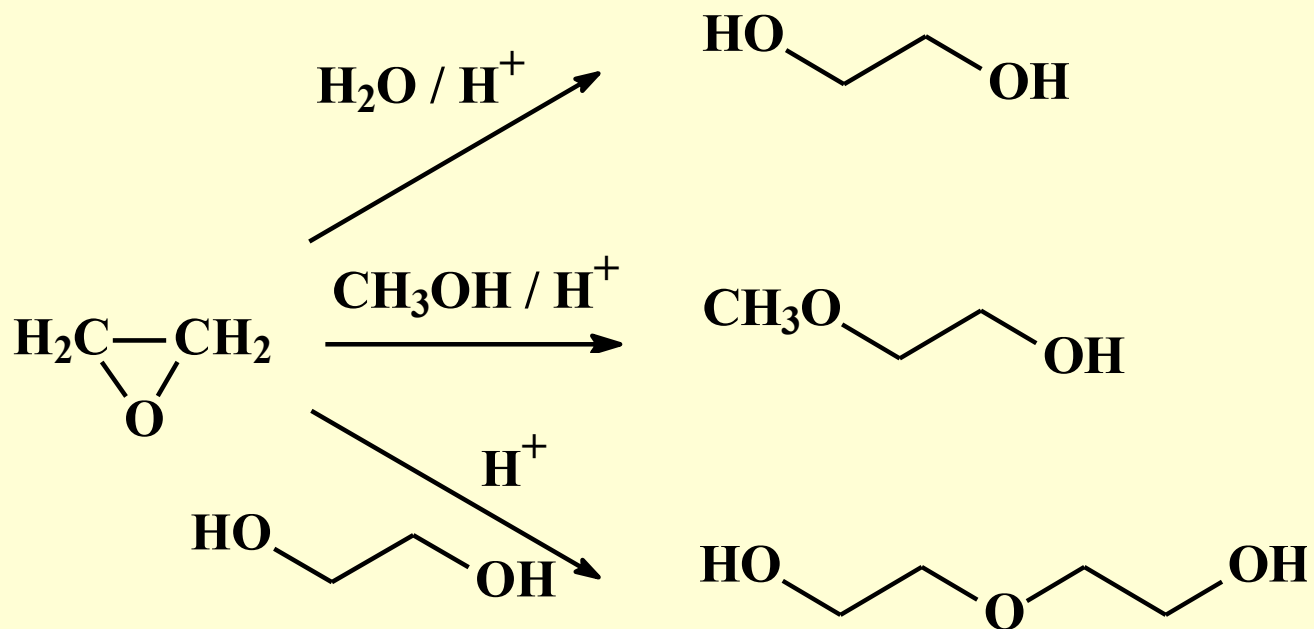
- en  $S_N2$  : attaque sur le C le moins encombré



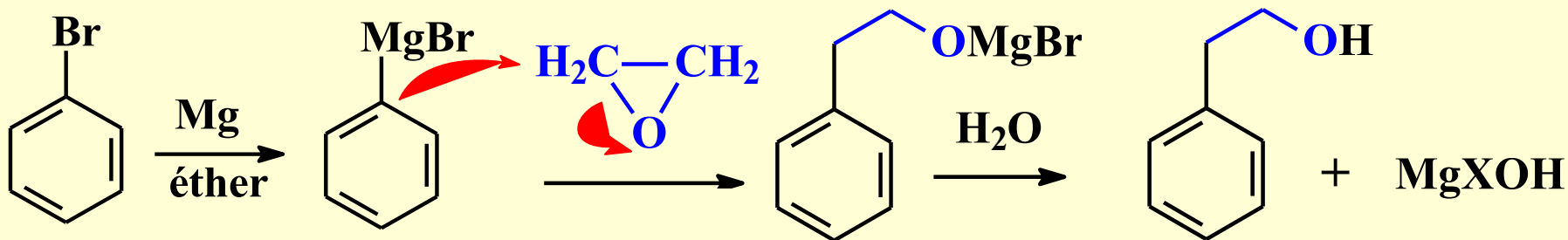
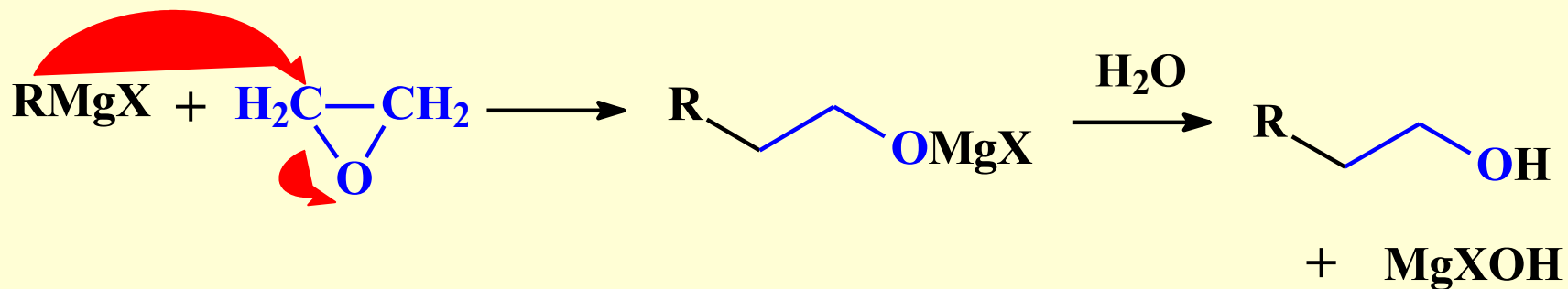
- en  $S_N1$  : le carbocation le plus stable est formé.



## Dérivés importants: glycol, éthers du glycol et glymes



Avec le réactif de Grignard comme nucléophile, l'oxyde d'éthylène ouvre l'accès aux alcools primaires comportant 2 carbones de plus que l'halogénure de départ :



# **CH 9. ETHERS -EPOXYDES -THIOETHERS**

**1. Nomenclature**

**2. Propriétés physiques**

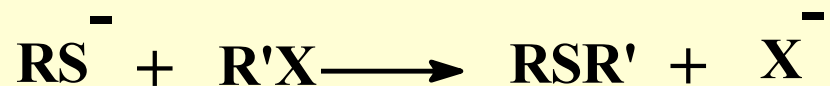
**3. Synthèses d'éthers**

**4. Clivage d'éthers et ouverture d'époxydes (SN)**

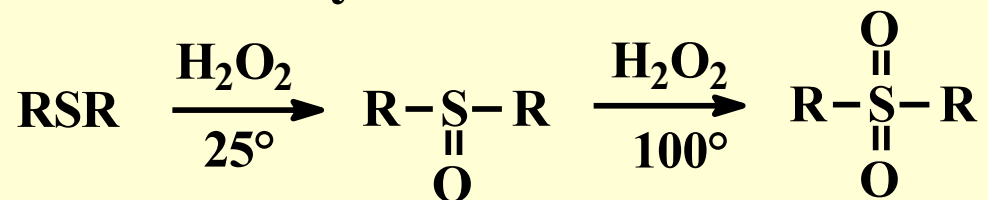
**5. Thioéthers**



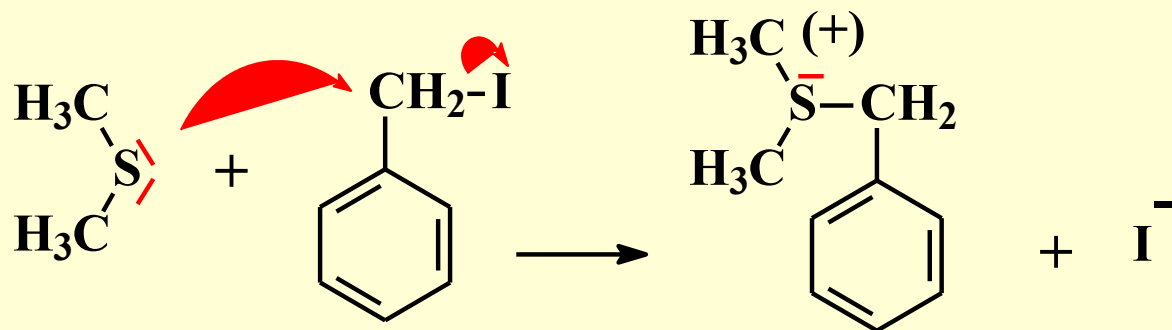
- Préparés par substitution nucléophile :



- Oxydables en sulfoxydes et sulfones :



- Donnent, par  $\text{S}_{\text{N}}2$  avec  $\text{RX}$ , des sels de sulfonium :



iodure de  
benzyldiméthylsulfonium