

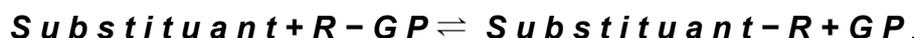
Réaction de substitution

1) Réaction de substitution

Une réaction de substitution est une réaction organique dans laquelle un atome ou groupe d'atomes (groupe fonctionnel) d'un composé chimique est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes (le substituant)

2) Mécanisme général de la substitution

Les réactions de substitution mettent en jeu initialement deux espèces: le substituant, et la molécule qui va subir la substitution, constituée d'une partie qui ne va pas être directement affectée par la réaction (si ce n'est, dans certains cas, par un changement de configuration relative), et un groupe partant (GP) qui va être détaché du reste de la molécule.



Au niveau réactionnel, il existe deux mécanismes limites permettant d'effectuer une substitution:

- un mécanisme en deux étapes. La première est le départ du groupe partant, réaction monomoléculaire et étape cinétiquement limitante, la seconde étant l'attaque du substituant sur le reste de la molécule. Ce type de substitution sera qualifiée de «**monomoléculaire**», comme la substitution nucléophile monomoléculaire, notée en abrégé S_N1 ;
- un mécanisme à une étape, dans laquelle l'attaque du substituant est simultanée avec le départ du groupe partant. Cette unique étape implique deux molécules, elle est donc **bimoléculaire**, et les substitutions fonctionnant sur ce mécanisme seront appelées «**bimoléculaire**», comme la substitution nucléophile bimoléculaire, notée en abrégé S_N2 .

3) Nature de la substitution

Les réactions de substitution se classent d'abord selon la nature du substituant qui attaque le produit initial, et sont qualifiées en fonction de cette nature:

- dans les substitutions électrophiles, le substituant est un électrophile, c'est-à-dire pauvre en électron, et attiré par des composés riches en électrons (composés comportant des doublets libres, des liaisons multiples, comme les alcènes, alcynes, composés aromatiques, anions...);
- dans les substitutions nucléophiles, le substituant est un nucléophile, c'est-à-dire riche en électron, et attiré par des composés en déficit d'électrons (alcane ou composé aromatique substitué où le carbone est lié à un atome plus électronégatif comme dans les halogénoalcane, composé carbonylé, cations...);
- dans les substitutions radicalaires, le substituant est un radical libre.

a) Substitution nucléophile

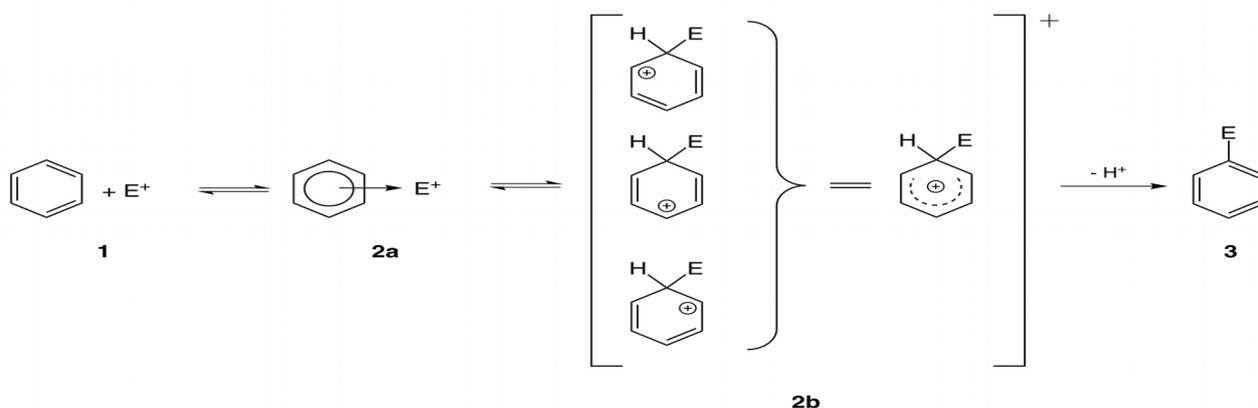
Une substitution nucléophile est donc une substitution dans laquelle le substituant est un **nucléophile**, c'est-à-dire un atome ou une molécule *riche en électrons*. Ce type de substitution peut avoir lieu sur différents types de composés:

- sur un composé aliphatique insaturé, on parle alors de substitution nucléophile aliphatique, voire simplement de substitution nucléophile. Cette réaction possède deux mécanismes limites, la substitution nucléophile monomoléculaire (SN_1) et la substitution nucléophile bimoléculaire (SN_2). La première résulte en un mélange d'énantiomères, le second en un produit unique, de configuration inverse par rapport au réactif initial (inversion de Walden);
- sur un composé aromatique, on parle alors substitution nucléophile aromatique;
- sur un dérivé d'acide carboxylique (ester, amide, halogénure d'acyle...), on parle alors de substitution nucléophile d'acyle.

Les réactions de substitution nucléophile sont en général concurrencées par les réactions d'élimination analogues. Il suffit que les conditions de réactions soient un peu plus «rudes» (présence de base forte, chauffage) pour favoriser ces dernières.

b) Substitution électrophile

Une réaction de substitution électrophile est donc la réaction de substitution où le substituant est un électrophile. Ce genre de réactions de substitutions se produit majoritairement sur des composés aromatiques, on parle alors de substitution électrophile aromatique.



Substitution électrophile aromatique

Les réactions électrophiles sur d'autres composés insaturés que les arènes mènent en général plus à des additions électrophiles que des substitutions.

c) Substitution radicalaire

Une substitution radicalaire est une substitution impliquant un radical. On peut citer par exemple la réaction de Hunsdiecker.

