

S_N: Einfluss des Substrats

Das organische Substrat hat einen erheblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution, wie folgende Tabelle zeigt:

Substrat	Geschwindigkeit S _N 2	Geschwindigkeit S _N 1
H ₃ C-X	schnell	vernachlässigbar
R-H ₂ C-X	schnell	langsam
R ₂ -HC-X	gemäßig	gemäßig
R ₃ C-X	langsam	schnell

Primäre Substrate R-H₂C-X reagieren bevorzugt nach dem S_N2-Mechanismus, **tertiäre** R₃C-X eher nach dem S_N1-Mechanismus. Bei **sekundären** Halogenalkanen R₂-HC-X kommt es auch auf die anderen Einflussfaktoren an, welcher Mechanismus eingeschlagen wird.

Erklärung: Die Substituenten, die am positiv polarisierten C-Atom des Substrats sitzen, haben einen wichtigen Einfluss auf die Elektronendichte dieses C-Atoms. Alkylgruppen sind +I-Substituenten und stabilisieren das Carbenium-Ion, das sich bei der S_N1 als Zwischenprodukt bildet. Halogen-Atome, OH-Gruppen und andere -I-Substituenten erniedrigen die Elektronendichte und hemmen dadurch sowohl die S_N1- wie auch die S_N2-Reaktion. Große Substituenten behindern das angreifende Nucleophil sterisch und begünstigen so die S_N1-Reaktion.

Abgangsgruppen in **Allylstellung** R-CH=CH-CH₂-X reagieren nach dem S_N1-Mechanismus, obwohl sie an einem primären C-Atom sitzen. Das Gleiche gilt für Abgangsgruppen in **Benzylstellung** Phe-CH₂-X. Die p_z-Orbitale der Carbenium-Ionen überlappen mit den p_z-Orbitalen der C=C-Doppelbindung oder des aromatischen Systems.