

Utjecaj strukturnih i solvatacijskih efekata na nukleofugalnost nekih izlaznih skupina

Matić, Mirela

Doctoral thesis / Disertacija

2013

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:163:755007>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

MIRELA MATIĆ

**UTJECAJ STRUKTURNIH I SOLVATACIJSKIH
EFEKATA NA NUKLEOFUGALNOST NEKIH
IZLAZNIH SKUPINA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2013



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF SCIENCE

MIRELA MATIĆ

**THE IMPACT OF STRUCTURAL AND
SOLVATION EFFECTS ON NUCLEOFUGALITY
OF SOME LEAVING GROUPS**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2013



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

MIRELA MATIĆ

**UTJECAJ STRUKTURNIH I SOLVATACIJSKIH
EFEKATA NA NUKLEOFUGALNOST NEKIH
IZLAZNIH SKUPINA**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Dr. sc. OLGA KRONJA, red. prof.
Dr. sc. BERNARD DENEGRİ, doc.

Zagreb, 2013



Sveučilište u Zagrebu

FACULTY OF SCIENCE

MIRELA MATIĆ

**THE IMPACT OF STRUCTURAL AND
SOLVATION EFFECTS ON NUCLEOFUGALITY
OF SOME LEAVING GROUPS**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Dr. OLGA KRONJA, Professor

Dr. BERNARD DENEGRİ, Asst. Professor

Zagreb, 2013

Zahvale

Zahvaljujem mojoj mentorici prof. Olgi Kronji na pruženoj prilici i susretljivosti. Također, zahvaljujem na pomoći i svim korisnim savjetima u toku izrade ovog rada.

Posebna zahvala upućena je mom mentoru doc. Bernardu Denegriju, bez čije bi bezuvjetne pomoći izrada ovog rada bila neusporedivo teža.

Zahvaljujem na ogromnoj pomoći pruženoj u svim stupnjevima rada, od sinteza, preko kinetičkih mjerenja, do pisanja ove disertacije.

Zahvaljujem također na brojnim strpljivim objašnjavanjima, konstruktivnim raspravama i savjetima tijekom svih ovih godina, a posebno u par zadnjih stresnih mjeseci.

Zahvaljujem i svojim kolegama sa Zavoda za organsku kemiju FBF-a na bilo kojem obliku pružene pomoći.

Hvala i mojim roditeljima na podršci u cijelom nizu ovih godina, kao i sestri Renati koja je nastavila s ulogom mog “dežurnog psihologa“ još od diplomskog studija.

Zahvaljujem i ostalim kolegama i prijateljima s kojima je sve prošlo neusporedivo bolje.

U Zagrebu, 01.07. 2013.

Mirela

SADRŽAJ	
SAŽETAK	XV
ABSTRACT	XVII
1. UVOD	1
Cilj i svrha rada	3
2. LITERATURNI PREGLED	5
2.1. Uvod	5
2.2. Reaktivnost supstrata u S_N1 -reakcijama	7
2.2.1. Ljestvice nukleofugalnosti i elektrofugalnosti	8
2.3. Hammett-Brown-ova korelacijska jednačba	14
2.3.1. Usporedba Hammett-Brownove i Mayrove korelacijske jednačbe	16
2.4. Utjecaj solvatacijskih efekata na konstantu reakcije - s_f	18
3. EKSPERIMENTALNI DIO	22
3.1. Priprava spojeva	22
3.1.1. Otapala	22
3.1.2. Reagensi	22
3.1.3. Analize spojeva	22
3.2. Sinteze	23
3.2.1. Priprava različito supstituiranih benzhidrola	23
3.2.1.1. 4,4'-Dimetoksibenzhidrol	23
3.2.1.2. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidrol	23
3.2.1.3. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidrol	24
3.2.1.4. 4-Metoksibenzhidrol	24
3.2.1.5. 4,4'-Dimetilbenzhidrol	24
3.2.1.6. 4-Fenoksibenzhidrol	25
3.2.1.7. 4-Metilbenzhidrol	25
3.2.1.8. 4-Fluorbenzhidrol	25
3.2.2. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih pentafluorbenzoata	26
3.2.2.1. 4-Metilbenzhidrilpentafluorbenzoat	26
3.2.2.2. 4-Fenoksibenzhidrilpentafluorbenzoat	26
3.2.2.3. 4-Metoksibenzhidrilpentafluorbenzoat	26
3.2.2.4. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidrilpentafluorbenzoat	27
3.2.2.5. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidrilpentafluorbenzoat	27
3.2.2.6. 4,4'-Dimetoksibenzhidrilpentafluorbenzoat	27
3.2.3. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih 2,4,6-trifluorbenzoata	28
3.2.3.1. 4-Fenoksibenzhidril 2,4,6-trifluorbenzoat	28
3.2.3.2. 4-Metoksibenzhidril 2,4,6-trifluorbenzoat	28
3.2.3.3. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril 2,4,6-trifluorbenzoat	29
3.2.3.4. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril 2,4,6-trifluorbenzoat	29
3.2.3.5. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 2,4,6-trifluorbenzoat	29
3.2.4. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih 2-nitrobenzoata	30
3.2.4.1. 4-Metoksibenzhidril 2-nitrobenzoat	30
3.2.4.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril 2-nitrobenzoat	30
3.2.4.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril 2-nitrobenzoat	31
3.2.4.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 2-nitrobenzoat	31
3.2.5. Priprava različitih 4,4'-dimetoksibenzhidrilnih benzoata	31
3.2.5.1. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 3-nitrobenzoat	31
3.2.5.2. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 4-cijanobenzoat	32
3.2.5.3. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 2-(trifluormetil)benzoat	32
3.2.5.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 3,5-di(trifluormetil)benzoat	32

3.2.5.5. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 3,5-diklorbenzoat	33
3.2.5.6. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 2-metoksibenzoat	33
3.2.5.7. 4,4'-Dimetoksibenzhidril benzoat	33
3.2.5.8. 4,4'-Dimetoksibenzhidril 2,4,6-trimetilbenzoat	34
3.2.6. Priprava 4-metoksibenzhidril 3-nitrobenzoata	34
3.2.7. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih fluoracetata	35
3.2.7.1. 4-Metoksibenzhidri-fluoracetat	35
3.2.7.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-fluoracetat	35
3.2.7.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-fluoracetat	36
3.2.7.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-fluoracetat	36
3.2.8. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih kloracetata	36
3.2.8.1. 4-Metoksibenzhidril-kloracetat	36
3.2.8.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-kloracetat	37
3.2.8.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-kloracetat	37
3.2.8.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-kloracetat	37
3.2.9. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih bromacetata	38
3.2.9.1. 4-Metoksibenzhidril-bromacetat	38
3.2.9.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-bromacetat	38
3.2.9.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-bromacetat	38
3.2.9.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-bromacetat	39
3.2.10. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih dikloracetata	39
3.2.10.1. 4-Metilbenzhidril-dikloracetat	39
3.2.10.2. 4,4'-Dimetilbenzhidril-dikloracetat	39
3.2.10.3. 4-Metoksibenzhidril-dikloracetat	40
3.2.10.4. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-dikloracetat	40
3.2.11. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih trikloracetata	40
3.2.11.1. Benzhidril-trikloracetat	40
3.2.11.2. 4-Fluorbenzhidril-trikloracetat	41
3.2.11.3. 4-Metilbenzhidril-trikloracetat	41
3.2.11.4. 4,4'-Dimetilbenzhidril-trikloracetat	41
3.2.12. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih formijata	42
3.2.12.1. 4-Metoksibenzhidril-formijat	42
3.2.12.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-formijat	42
3.2.12.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-formijat	42
3.2.12.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-formijat	42
3.2.13. Priprava 4,4'-dimetoksibenzhidril-2-metilpropanoat	43
3.2.14. Priprava 4,4'-dimetoksibenzhidril-2,2-dimetilpropanoat	43
3.2.15. Priprava različito supstituiranih benzhidril-2,4-dinitrofenil-etera	44
3.2.15.1. 4-Fluorbenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter	44
3.2.15.2. 4-Metilbenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter	44
3.2.15.3. 4,4'-Dimetilbenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter	45
3.2.15.4. 4-Metoksibenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter	45
3.2.15.5. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter	45
3.2.16. Priprava različito supstituiranih benzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-etera	46
3.2.16.1. 4-Metoksibenzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-eter	46
3.2.16.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-eter	46
3.2.16.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-eter	47
3.2.16.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-eter	47
3.3. Kinetička mjerenja	48

4. REZULTATI.....	55
5. RASPRAVA	75
5.1. Uvod.....	75
5.2. Reaktivnosti benzoata	75
5.2.1. Model za procjenu reaktivnosti ostalih benzoata.....	79
5.2.2. Procjena nukleofugalnosti raznih benzoata	82
5.2.3. Efekti supstituenata na benzoatima	84
5.3. Reaktivnost karboksilata	87
5.3.1. Model za procjenu reaktivnosti ostalih karboksilata.....	90
5.4. Reaktivnost fenolata	96
5.4.1. Inverzija reaktivnosti izlaznih skupina	98
5.4.2. Mogućnost procjenjivanja relativnih reaktivnosti izlaznih skupina na temelju pK_a -vrijednosti	100
5.4.3. Značenje konstanti reakcije za solvolizu	102
6. ZAKLJUČAK	105
7. LITERATURNI VRELA	107
8. DODATAK.....	XIX
9. ŽIVOTOPIS	XLVII

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

UTJECAJ STRUKTURNIH I SOLVATACIJSKIH EFEKATA NA NUKLEOFUGALNOST NEKIH IZLAZNIH SKUPINA

MIRELA MATIĆ

Zavod za organsku kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb,
Hrvatska

Na temelju prethodno konstruirane ljestvice elektrofugalnosti, temeljene na benzhidrilnome sustavu, te izmjerenih konstanti brzine solvolize, a prema LFER jednadžbi reaktivnosti $\log k = s_f(N_f + E_f)$, određene su nukleofugalnosti raznih izlaznih skupina. Pri tome parametar elektrofugalnosti, E_f , definira heterolitičku reaktivnost kationskog dijela supstrata, a parametri nukleofugalnosti, N_f i s_f , definiraju reaktivnost izlazne skupine u kombinaciji s otapalom u kojem se provodi solvoliza. Različito supstituiranim fenolatima, benzoatima i alifatskim karboksilatima određena je nukleofugalnost u raznim otapalima, čime je nadopunjena postojeća ljestvica nukleofugalnosti novim izlaznim skupinama.

Nadalje, istraženi su utjecaji strukturnih i solvatacijskih efekata na reaktivnost izlaznih skupina. Tako je utvrđeno da supstituenti utječu na solvolitičku reaktivnost benzoata induktivnim efektom i efektom polja te da polarnost otapala može uvjetovati relativne doprinose ovih elektronskih efekata za različita mjesta supstitucije na prstenu.

Unatoč razlikama u strukturama i stabilizacijskim efektima koji utječu na solvolitičku reaktivnost istraženih supstrata, ovaj LFER model pokazuje održivost i konzistentnost u koreliranju solvolitičke reaktivnosti i strukture.

Uz eksperimentalne metode pokazana je i mogućnost proširenja ljestvice nukleofugalnosti na temelju korelacije eksperimentalnih i kvantno-kemijskih podataka reaktivnosti.

(110 stranica, 38 slika, 12 tablica, 74 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, Zagreb te u Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: elektrofugalnost/nukleofugalnost/reaktivnost/korelacija/ solvoliza

Mentori: Dr. sc. Olga Kronja, red. prof. Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta
Dr. sc. Bernard Denegri, doc. Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta

Ocjenitelji: Dr. sc. Zlatko Mihalić, red. prof. Prirodoslovno-matematičkog fakulteta
Dr. sc. Olga Kronja, red. prof. Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta
Dr. sc. Mladen Biruš, red. prof. Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta

Rad prihvaćen: 19. lipnja 2013.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

**THE IMPACT OF STRUCTURAL AND SOLVATION EFFECTS ON
NUCLEOFUGALITY OF SOME LEAVING GROUPS**

MIRELA MATIĆ

Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of
Zagreb, Zagreb, Croatia

On the basis of the established electrofugality scale developed for the benzhydrylium system and measured solvolytic rate constants, it is possible to define nucleofugalities of various leaving groups according to the LFER equation $\log k = s_f(N_f + E_f)$. Electrofugality parameter (E_f) defines heterolytic reactivity of the cationic part of substrates, whereas nucleofugality parameters (N_f and s_f) define the reactivity of a leaving group in the combination with employed solvent.

Following syntheses of benzhydrylium derivatives, nucleofugalities of variously substituted phenolates, benzoates and other carboxylates in combinations with different solvents have been determined. Hereby, the existing nucleofugality scale is supplemented with new leaving groups different in type and structure.

In addition, impacts of structural and solvation effects on both nucleofugalities of leaving groups and overall heterolytic reactivities of substrates undergoing solvolysis have been investigated. Despite the differences in the structures and stabilization effects that govern the solvolytic reactivities of investigated substrates, this LFER model demonstrates both sustainability and consistency in relating the solvolytic reactivity with a structure.

In order to supplement the nucleofugality scale with new data, the possibilities of correlating the experimental free energies of activation with activation energies afforded by quantum-chemical models have been investigated.

(110 pages, 38 figures, 12 tables, 74 references, original in Croatian)

Thesis deposited at the Central Chemical Library, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a, Zagreb; and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Keywords: electrofugality/nucleofugality/reactivity/correlation/solvolysis

Supervisors: Dr. Olga Kronja, Professor; Faculty of Pharmacy and Biochemistry
Dr. Bernard Denegri, Asst. Professor; Faculty of Pharmacy and
Biochemistry

Reviewers: Dr. Zlatko Mihalić, Professor; Faculty of Science
Dr. Olga Kronja, Professor; Faculty of Pharmacy and Biochemistry
Dr. Mladen Biruš, Professor; Faculty of Pharmacy and Biochemistry

Thesis accepted: 19. lipnja 2013.

1. UVOD

Reakcije alifatskih nukleofilnih supstitucija široko su zastupljene u organskoj kemiji. Za njihovo razumijevanje od velikog je značenja poznavanje reaktivnosti nukleofila – nukleofilnosti, kao i reaktivnosti izlaznih skupina – nukleofugalnosti.^{1,2,3} Za razliku od nukleofilnosti koja je već opsežno istraжена te je konstruirana ljestvica s velikim brojem strukturno različitih nukleofila na temelju LFER jednadžbe 1.1,^{4,5,6,7,8,9} nukleofugalnost je u udžbenicima i knjigama iz organske kemije često svedena tek na kvalitativno pravilo prema kojemu reaktivnosti izlaznih skupina rastu s povećanjem kiselosti njihovih konjugiranih kiselina, uz primjedbu da to pravilo ne vrijedi za strukturno različite tipove izlaznih skupina.^{1,2,3} S obzirom da je heterolitičko cijepanje veze ključan stupanj u mnogim kemijskim transformacijama, bilo je važno posvetiti veću pažnju kvantificiranju reaktivnosti izlaznih skupina, kao i utjecajima strukture i drugih čimbenika reakcije na reaktivnost izlaznih skupina. Jedna od prvih konstruiranih ljestvica nukleofugalnosti temeljila se na konstantama brzine solvolize 1-feniletilnih supstrata u 80 % etanolu. Međutim, na taj način se moglo usporediti reaktivnost tek manjeg broja izlaznih skupina, a budući da su brzine solvolize određene u samo jednom otapalu, u obzir nisu uzeti niti solvatacijski efekti koji također značajno utječu na reaktivnost izlaznih skupina.¹⁰

Po uzoru na postojeću jednadžbu (1.1) koja se odnosi na reakcije kombinacije različitih tipova nukleofila (n , σ , π) s elektrofilima (benzhidrilni kationi) utemeljena je jednadžba linearnog odnosa slobodnih energija (LFER) koja kvantitativno opisuje korelaciju strukture i heterolitičke reaktivnosti, a odnosi se na solvolitičke reakcije benzhidrilnih supstrata (1.2).

$$\log k = s(N + E) \quad (1.1)$$

$$\log k = s_f(N_f + E_f) \quad (1.2)$$

Pri tome su N_f i s_f -parametri nukleofugalnosti, koji određuju heterolitičku reaktivnost neke izlazne skupine u određenom otapalu, dok je E_f -parametar elektrofugalnosti koji kvantitativno određuje heterolitičku reaktivnost kationskog dijela supstrata. Na ovaj su način razdvojeni doprinosi elektrofuga i nukleofuga ukupnoj heterolitičkoj reaktivnosti nekog supstrata koji solvolizira S_N1 -mekanizmom.

Na temelju jednadžbe 1.2 konstruirana je ljestvica elektrofugalnosti, a kao referentni elektrofuzi odabrani su različito supstituirani benzhidrilni kationi koji pokrivaju reaktivnost

od 19 redova veličine.^{11,12} Nadalje, ljestvica elektrofugalnosti i jednadžba 1.2 temelji su na kojim se $\log k / E_f$ korelacijom izgrađuje i nadopunjava ljestvica nukleofugalnosti. Prednost benzhidrilnih supstrata u konstruiranju ljestvice nukleofugalnosti je u tome što benzhidrilni supstrati solvoliziraju graničnim S_N1 mehanizmom (bez nukleofilne participacije otapala),^{13,14,15,16} a osim toga, variranjem supstituenata na dva fenilna prstena može se utjecati na reaktivnosti supstrata u vrlo širokom području njihove reaktivnosti. Zbog toga je uporabom konvencionalnih kinetičkih metoda moguće odrediti nukleofugalnost izlaznih skupina iz širokog područja reaktivnosti i strukturne varijabilnosti. Uporabom pak jednog elektrofuga pri određivanju reaktivnosti izlaznih skupina,¹⁰ ljestvica nukleofugalnosti je ograničena tek na usko područje reaktivnosti, koje određuje taj elektrofug.

Solvatacijski efekti, koji značajno doprinose solvolitičkoj reaktivnosti supstrata, vezani su za parametre nukleofugalnosti – s_f i N_f , zajedno s reaktivnosti izlazne skupine. U praksi, koreliranjem logaritama konstanti brzine solvolize serije benzhidrilnih supstrata s istom izlaznom skupinom u nekom otapalu s neovisnim parametrima elektrofugalnosti – E_f , dobije se $\log k / E_f$ korelacijski pravac čiji nagib s_f i negativan odsječak na apscisi, N_f (pri čemu je $N_f = -E_f$), prema jednadžbi 1.2, definiraju nukleofugalnost određene izlazne skupine u kombinaciji s otapalom.^{11,12}

Tako je uz korištenje referentnih benzhidrilnih elektrofuga s definiranom elektrofugalnosti (iz postojeće ljestvice elektrofugalnosti),¹² a na temelju $\log k / E_f$ korelacija definiranim jednadžbom 1.2, konstruirana ljestvica nukleofugalnosti koju za sada sačinjavaju različiti halogenidi, karboksilati, karbonati i sulfonati u raznim protičnim otapalima i binarnim otapalima s vodom.

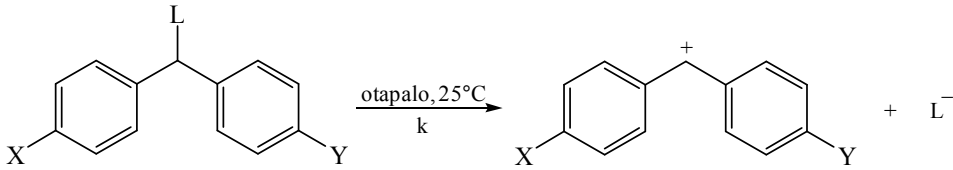
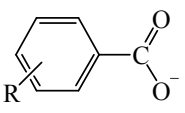
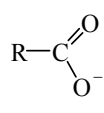
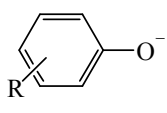
Osim konstrukcije ljestvice nukleofugalnosti koja pruža dobar uvid u reaktivnosti raznih izlaznih skupina, druga bitna prednost, ali i svrha, ovog modela jest procjena solvolitičkih reaktivnosti supstrata u raznim otapalima jednostavnom uporabom jednadžbe 1.2 te podataka iz ljestvica nukleofugalnosti i elektrofugalnosti.¹¹ Stoga je poželjno nadopunjavanje i jedne i druge ljestvice. Također, ovaj model otvara dodatne mogućnosti u ispitivanju utjecaja raznih reakcijskih čimbenika na mehanizam i reaktivnost solvolitičkih reakcija.

Cilj i svrha rada

Postojeća ljestvica nukleofugalnosti obuhvaća različite izlazne skupine s područjem reaktivnosti od približno 14 redova veličine (od $N_f = 9,73$ za tosilatnu skupinu u trifluoretanolu do $N_f = -3,92$ za acetate u metanolu).¹² Jedan od ciljeva ovog istraživanja jest proširivanje te ljestvice novim izlaznim skupinama različitih struktura primjenom jednadžbe 1.2 i postojeće ljestvice elektrofugalnosti temeljene na benzhidrilnim elektrofuzima. Zahvaljujući opsežnosti ljestvice elektrofugalnosti moguće je odrediti reaktivnosti raznih tipova izlaznih skupina širokog područja reaktivnosti. Tako će se ovim radom ljestvica nukleofugalnosti nadopuniti s reaktivnostima raznih alifatskih i aromatskih karboksilata te supstituiranim fenolatima (Tablica 1) u većem broju otapala. Ispitat će se također i utjecaj strukturnih i solvacijskih efekata na reaktivnost navedenih izlaznih skupina.

Budući da je poznavanje reaktivnosti izlaznih skupina, odnosno mogućnost procjenjivanja trajanja neke solvolitičke reakcije, od velikog značenja u svakodnevnoj sintetičkoj laboratorijskoj praksi, cilj je odrediti nukleofugalnost što većeg broja izlaznih skupina. Međutim, taj postupak zahtijeva puno vremena kao i značajna materijalna sredstva. Zbog toga su istražene i druge mogućnosti za jednostavnije i brže popunjavanje ljestvice nukleofugalnosti. Naime, ispitat će se mogućnosti koreliranja izmjerenih solvolitičkih reaktivnosti benzhidrilnih derivata (koje su određene za potrebe ove disertacije) s izračunatim reaktivnostima nekih modeliranih supstrata (čije se heterolize odvijaju uz participaciju susjedne skupine). Sama tehnika modeliranja takvih reakcija kvantno-kemijskim računima nije problematika ove doktorske disertacije. Međutim, disertacija se uz sve gore navedeno bavi i postavljanjem računalno-eksperimentalnih modela temeljenih na korelaciji kvantno-kemijskih i izmjerenih podataka te interpretacijom njihovih rezultata na temelju kojih je moguće ljestvicu nukleofugalnosti nadopuniti i proširiti velikim brojem novih izlaznih skupina.

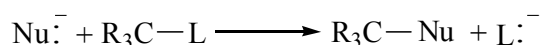
Tablica 1. Popis elektrofuga i izlaznih skupina korištenih za potrebe ovog rada.

			
Elektrofuzi	Izlazne skupine		
X, Y			
	R		
1 (X = MeO, Y = MeO)	2,4,6-tri-F	-CH ₂ F	2,4-di-NO ₂
2 (X = MeO, Y = PhO)	penta-F	-CH ₂ Cl	penta-F
3 (X = MeO, Y = Me)	2-NO ₂	-CH ₂ Br	
4 (X = MeO, Y = H)	3-NO ₂	-CHCl ₂	
5 (X = Me, Y = Me)	3,5-di-NO ₂	-CCl ₃	
6 (X = PhO, Y = H)	4-CN	-CHO	
7 (X = Me, Y = H)	2-CF ₃	-CH(CH ₃) ₂	
8 (X = F, Y = H)	3,5-di-CF ₃	-C(CH ₃) ₃	
9 (X = H, Y = H)	3,5-di-Cl		
	2-OCH ₃		
	2,4,6-tri-CH ₃		
	H		

2. LITERATURNI PREGLED

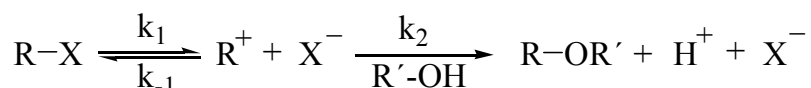
2.1. Uvod

Nukleofilne supstitucije na zasićenom ugljikovom atomu predstavljaju proces zamjene atoma ili skupine atoma s atomom ili skupinom koja sa svojim slobodnim elektronskim parom stvara novu vezu s ugljikom. Ova heterolitička reakcija zamjene izlazne skupine (L:) nukleofilom (Nu:) općenito je prikazana Shemom 2.1.



Shema 2.1. Nukleofilna supstitucija na zasićenom ugljikovom atomu

Nukleofilne supstitucije mogu se odvijati u jednom ili više stupnjeva i s obzirom na mehanizam u pravilu se dijele na $\text{S}_{\text{N}}1$ i $\text{S}_{\text{N}}2$ -reakcije. $\text{S}_{\text{N}}2$ -supstitucija, koja je bimolekulska, odvija se u jednom stupnju i općenito se može prikazati Shemom 2.1. S druge se strane $\text{S}_{\text{N}}1$ -supstitucija odvija u najmanje dva stupnja (Shema 2.2). Prvi, heterolitički stupanj $\text{S}_{\text{N}}1$ je monomolekulski i budući da je najsporiji, određuje ukupnu brzinu reakcije. Obično nakon njega slijedi brza reakcija nastalog kationa s nukleofilom. Često pri nukleofilnoj supstituciji otapalo ujedno ima i ulogu nukleofila te se takva reakcija naziva solvolizom.



Shema 2.2. $\text{S}_{\text{N}}1$ nukleofilna supstitucija

Osim dvama prethodno spomenutim dominantnim mehanizmima nukleofilne supstitucije na zasićenom ugljiku, kinetički je utvrđeno da se supstitucija može odvijati i nešto drugačijim tijekom. Tako su Ingold i suradnici 50-ih godina prošlog stoljeća uočili da karbokationi mogu nastajati u brzom stupnju ionizacije, nakon čega slijedi spori stupanj reakcije s prisutnim nukleofilom.^{17,18} Budući da u sporom stupnju sudjeluju karbokation i nukleofil, reakcija je bimolekulska i označava se kao $\text{S}_{\text{N}}2\text{C}^+$. Kasnije je utvrđeno kako se oba koraka $\text{S}_{\text{N}}2\text{C}^+$ -reakcije mogu pratiti spektrofotometrijski s obzirom da karbokationi nastaju gotovo kvantitativno prije nego stupe u reakciju s otapalom.^{18,19,20} $\text{S}_{\text{N}}2\text{C}^+$ -mehanizam predstavlja

vezu između S_N1 -reakcija, kod kojih karbokation nastaje kao kratkoživući međuprodukt, i područja kemije stabilnih karbokationa koji dugo žive.

Kinetička istraživanja hidrolize supstituiranih tritilnih karboksilata u acetonitrilnim i acetonskim binarnim smjesama s vodom otkrila su širi kinetičko-mehanistički spektar solvolitičkih reakcija.²⁰ Kombinacijom supstituenata na tritilu uvjetovane su brzine pojedinih stupnjeva hidrolize. Tako je prvi od uočenih mehanizama, kada supstituenti na tritilu nisu jaki elektron-donori ili je prisutna tek jedna metoksi skupina, S_N1 -reakcija, kod koje, kao što je već navedeno, spori stupanj ionizacije prati brza reakcija karbokationa s otapalom ($k_1 \ll k_2$) (Shema 2.2). Pri tome je pokazano da je k_1 općenito dobra aproksimacija ukupne solvolitičke konstante brzine, koja može biti određena konduktometrijski ili titrimetrijski. U drugom uočenom tipu solvolize nastajanje ionskog međuprodukta odvija se otprilike jednakom brzinom kao i njegova reakcija s otapalom ($k_1 \approx k_2$). U ovom slučaju detektirane su male koncentracije tritilnih karbokationa tijekom reakcije. Treći je tip solvolize već spomenuti S_N2C^+ -mehanizam kojim karbokationi nastaju u brzom ionizacijskom koraku te reagiraju s otapalom u sporom drugom koraku ($k_1 \gg k_2$). Obzirom da karbokationi nastaju gotovo kvantitativno prije njihove reakcije s otapalom, oba koraka ove reakcije moguće je pratiti spektrofotometrijski. Četvrti tip solvolize javlja se kad su na tritilu vrlo jaki rezonantni elektron-donorski dimetilamino-supstituenti. Pri hidrolizi ovih supstrata heteroliza je vrlo brza, a do reakcije supstituiranoga tritilnog karbokationa s otapalom dalje ne dolazi uslijed velike stabilnosti nastalog tritilnog karbokationa.

Ipak, treba naglasiti da se ovi scenariji solvolize javljaju u slučajevima kada postoje uvjeti nastanka vrlo stabilnih karbokationa u protičnim otapalima, što je vrlo rijetko.

Također, često se solvolize ne odvijaju graničnim S_N1 ili S_N2 -mehanizmima, već ovisno o stupnju sudjelovanja otapala bliže su jednom od dva krajnja mehanizma, a zapravo se odvijaju međumehanizmom.^{21,22,23} S obzirom da je u solvolizama nukleofil samo otapalo, prema zakonu brzine nije moguće razlikovati ova dva mehanizma. Raznim drugim metodama (stereokemijska analiza produkata, izotopni efekti, razni tipovi koreliranja kinetičkih podataka) moguće je utvrditi relativan stupanj sudjelovanja otapala.^{13,23-29} Kao primjer supstrata koji solvolizira graničnim S_N1 mehanizmom može se navesti adamantil-tosilat, kod kojeg nemogućnost pristupa nukleofila sa suprotne strane u odnosu na izlaznu skupinu uvjetuje neometanu heterolitičku disocijaciju i nastanak kratkoživućeg karbokationa.²² Također, i veća stabilnost karbokationa, koji nastaje u heterolitičkom stupnju, dovodi do graničnog S_N1 -mehanizma. Zbog toga tritilni i benzhidrilni supstrati solvoliziraju tim mehanizmom. Druga krajnost su primarni supstrati poput metil-tosilata,²² koji nisu u

moгуćnosti heterolizom dati dovoljno stabilan kation pa pri nukleofilnoj supstituciji podliježu izravnom napadu nukleofila. Između ovih krajnosti mnogi sekundarni, pa i terciarni (*tert*-butil) supstrati solvoliziraju s različitim stupnjem nukleofilne participacije otapala u kontinuumu koji se može okarakterizirati kao S_N1 - S_N2 spektar.^{21,22,23}

2.2. Reaktivnost supstrata u S_N1 -reakcijama

Od prije je poznato da na brzinu heterolize supstrata R-X utječu razni strukturni faktori, kao što su struktura i stabilnost nastajućeg karbokationa R^+ , priroda izlazne skupine X^- kao i s druge strane priroda otapala. Međutim, često je teško odvojiti međudjelovanje ovih čimbenika. Tako kod solvoliza koje se odvijaju S_N1 -mekhanizmom, veličina izlazne skupine utječe na brzinu reakcije kod terciarnih supstrata uslijed steričkih napetosti u reaktantu.³⁰ Nevezna odbijanja u supstratu, između supstituenata na reakcijskom centru elektrofuga također utječu na reaktivnost supstrata.^{31,32} Utjecaj otapala na heterolitičku reaktivnost supstrata najviše se uočava pri usporedbi solvoliza neutralnih s pozitivno nabijenim supstratima (organskim solima),³³ pri čemu se npr. pri promjeni volumnog sastava otapala od 100 % do 20 % etanola brzina solvolize 1-adamantil-klorida povećava za gotovo sedam redova veličine (pri 25,0 °C)³⁴, dok se za istu promjenu polarnosti otapala brzina solvolize 1-adamantil-dimetilsulfonijevih iona povećava za faktor 1,7 (pri 70,4 °C).^{33e}

Koliki će biti elektrostatski utjecaj otapala ovisi i o stupnju separacije naboja u prijelaznoj strukturi te su u slučaju manje separacije naboja smanjeni i solvacijski efekti otapala.^{35,36} Primjerice, kod terciarnih supstrata s velikim steričkim naprežanjima u području reakcijskog centra promjena otapala ima manji utjecaj na reaktivnost zbog ranih prijelaznih stanja reakcija ovakvih supstrata. S druge strane i mogućnost delokalizacije pozitivnog naboja u prijelaznoj strukturi također može umanjiti utjecaj elektrostatskih solvacijskih efekata na reaktivnost.^{13,29,37,38,39}

Vrlo bitan utjecaj otapala na reaktivnost supstrata pokazuje se i u vidu specifičnih solvacijskih efekata, tj. u mogućnosti tvorbe vodikovih veza otapala s atomima izlaznih skupina na kojima se u heterolitičkom procesu generira negativan naboj. Protivna otapala uspostavljaju jače vodikove veze s elektronegativnijim atomima na reakcijskom centru, što uslijed povećane stabilizacije prijelaznog stanja dovodi do porasta u reaktivnosti supstrata.^{26b,40,41}

Poznavanje gore navedenog rezultat je iscrpnoga proučavanja mehanizma reakcija solvolize te pruža mogućnost uspoređivanja brzina solvoliza različitih supstrata u raznim

reakcijskim uvjetima, ali ne omogućuje i procjenu trajanja pojedinih solvolitičkih reakcija, a upravo je taj podatak često potreban u sintetičkoj laboratorijskoj praksi. Tako je primjerice procjenjivanje konstanti brzine solvoliza vrlo korisno pri postupku pročišćavanja spojeva jer taj podatak omogućava izbjegavanje uporabe otapala u kojem do solvolize, tj. raspadanja supstrata, dolazi brže od vremena trajanja postupka pročišćavanja (prekristalizacija, kromatografija). Osim toga, poznavanjem apsolutnih reaktivnosti supstrata dobiva se uvid u trajanje solvolitičkih reakcija, što je bitno pri odabiru fragmenata u strukturi supstrata kod planiranja samih sinteza.

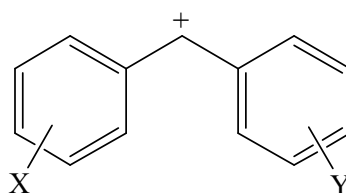
2.2.1. Ljestvice nukleofugalnosti i elektrofugalnosti

Budući da relativne reaktivnosti izlaznih skupina nije moguće odvojiti od utjecaja otapala, tj. solvatacijskih efekata, kao ni od strukture kationskog dijela supstrata – elektrofuga, Noyce je konstruirao ljestvicu nukleofugalnosti temeljenu na solvolitičkim konstantama brzine serije supstrata sa zajedničkim elektrofugom u 80 % etanolu. Na temelju solvolitičkih konstanti brzine 1-feniletilnih supstrata izmjerenih pri 75 °C sastavio je ljestvicu nukleofugalnosti raspona reaktivnosti šest redova veličine koja je sadržavala osam izlaznih skupina.¹⁰ Kako bi proširio područje reaktivnosti te uključio dodatne izlazne skupine preračunavao je konstante brzine supstituiranih 1-feniletilnih derivata iz različitih otapala, podrazumijevajući konstantne omjere reaktivnosti. Tako je konstruirao ljestvicu od sveukupno 20 izlaznih skupina koja je obuhvatila područje reaktivnosti od 14 redova veličine. Međutim, na ovaj način zanemareni su utjecaji solvatacijskih efekata na reaktivnost izlaznih skupina, s obzirom da su solvolitičke konstante brzine, koje sačinjavaju njegovu ljestvicu, određene samo u jednom otapalu – 80 % etanolu. Osim toga, usko reakcijsko područje koje se može obuhvatiti s istim tipom supstrata, tj. istim elektrofugom u supstratu, omogućuje uspoređivanje reaktivnosti malog broja izlaznih skupina.

Upravo da bi se značajno proširilo područje reaktivnosti izlaznih skupina koje se može istraživati, odnosno da bi se proširila ljestvica nukleofugalnosti, osmišljen je model utemeljen na jednadžbi linearnog odnosa slobodnih energija $\log k = s_f(N_f + E_f)$ (1.2).^{11,12,42} Ova korelacijska jednadžba analogna je prethodno utemeljenoj jednadžbi linearnog odnosa slobodnih energija: $\log k = s(N + E)$ (1.1) koja se odnosi na reakcije kombinacije nukleofila i elektrofila. U toj jednadžbi E je parametar koji karakterizira reaktivnost elektrofila, a s i N su parametri koji opisuju reaktivnost nukleofila. Na temelju jednadžbe 1.1 konstruirane su do sada najsveobuhvatnije ljestvice nukleofilnosti i elektrofilnosti.^{4,5,6,8,9}

Ljestvice elektrofugalnosti i nukleofugalnosti konstruirane su na analogan način kao i prije toga ljestvice elektrofilnosti i nukleofilnosti. U ovom slučaju primijenjena je LFER jednadžba $\log k = s_f(N_f + E_f)$ (1.2), koja se odnosi na reakcije heterolize, a s kojom se rastavlja reaktivnost supstrata na doprinose reaktivnosti strukturnih cjelina između kojih u solvolitičkoj reakciji puca kemijska veza. Kako je već navedeno, E_f opisuje reaktivnost kationskog dijela supstrata – elektrofuga, a N_f i s_f opisuju reaktivnost izlazne skupine – nukleofuga u određenom otapalu.

Kao referentni elektrofuzi, a prije toga i elektrofilni, odabrani su supstituirani benzhidrilni kationi (Slika 2.1.) širokog područja reaktivnosti.



Slika 2.1. Struktura benzhidrilnog karbokationa

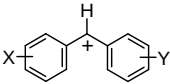
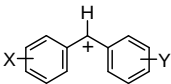
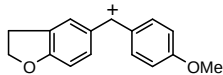
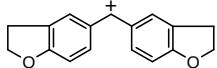
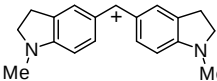
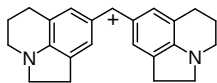
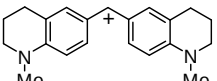
Njihova prednost u odnosu na druge potencijalne elektrofuge je u tome što, kako je prethodno utvrđeno, solvoliziraju granočnim S_N1 -mehanizmom, bez nukleofilne participacije otapala.^{13,14,15,16} Osim toga, prednost je i mogućnost variranja supstituenata na različitim položajima dvaju fenilnih prstenova čime se može značajno utjecati na reaktivnost benzhidrilnih supstrata, a da se pri tome ne mijenjaju sterički uvjeti u neposrednoj blizini reakcijskog centra. Supstituenti su kod benzhidrilnih elektrofuga smješteni u *meta* i *para*-položajima što je dovoljno daleko od reakcijskog centra benzhidrilnih karbokationa. Na taj je način reakcijski centar ovih sekundarnih supstrata očuvan od steričkih utjecaja supstituenata, što je bitno s obzirom da se žele istražiti utjecaji elektronskih i solvatacijskih efekata na reaktivnost izlaznih skupina. Položaj supstituenata u *orto*-položaju benzhidrilnih elektrofuga izbjegava se upravo zbog potencijalno mogućih steričkih utjecaja na reaktivnost supstrata, ali i samih izlaznih skupina.

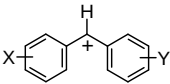
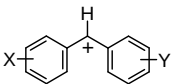
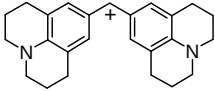
Prije konstruiranja ljestvice elektrofugalnosti kako bi se ista fiksirala, predefinirane su vrijednosti parametra elektrofugalnosti, za 4,4'-dimetoksibenzhidrilni elektrofug – $E_f = 0$, te vrijednost s_f parametra nukleofugalnosti, za kloridnu izlaznu skupinu u 100 % etanolu (tj. nagib $\log k / E_f$ korelacijskog pravca za etanolizu serije supstituiranih benzhidrilnih klorida), $s_f = 1$.^{11,12} Parametri elektrofugalnosti za seriju benzhidrilnih elektrofuga (E_f) i

nukleofugalnosti (N_f i s_f) za seriju izlaznih skupina u kombinaciji s raznim otapalima podvrgnuti su procesu utočnjavanja parametara na temelju 628 konstanti brzine solvolize različitih benzhidrilnih derivata u raznim otapalima izmjerenih na 25 °C.¹² Parametri elektrofugalnosti i nukleofugalnosti utočnjavani su minimiziranjem zbroja kvadrata odstupanja logaritama solvolitičkih konstanti brzine ($\Sigma\Delta^2$) na 25 °C prema jednadžbi 2.1. Pri tome je dobiveno 39 parametara elektrofugalnosti (Tablica 2.1), koji pokrivaju područje reaktivnosti 18 redova veličine, kao i parametri nukleofugalnosti za 101 kombinaciju izlaznih skupina i otapala, područja reaktivnosti od 15 redova veličine (Tablica 2.2).¹²

$$\Sigma\Delta^2 = \Sigma (\log k - \log k_{\text{rač}})^2 = \Sigma (\log k - s_f(E_f + N_f))^2 \quad (2.1.)$$

Tablica 2.1. Referentni elektrofuzi.¹²

Elektrofuzi				Elektrofuzi			
							
No.	X =	Y =	Elektro- fugalnost E_f	No.	X =	Y =	Elektro- fugalnost E_f
E1	3,5-Cl ₂	3,5-Cl ₂	-12,93	E24	4-OMe	4-OPh	-0,86
E2	3,5-F ₂	3,5-F ₂	-12,60	E25	4-OMe	4-OMe	0
E3	3,5-Cl ₂	3-Cl	-11,20	E26			0,61
E4	3,5-F ₂	3-F	-10,88	E27			1,07
E5	3-Cl	3-Cl	-9,55	E28	4-N(Ph) ₂	4-N(Ph) ₂	1,78
E6	3-F	3-F	-9,26	E29	4-N(CH ₂ CF ₃)(Ph)	4-N(CH ₂ CF ₃)(Ph)	1,79
E7	4-NO ₂	H	-9,20	E30	4-N(CH ₃) ₂	H	2,38
E8	3-Cl	4-Cl	-8,15	E31	4-N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	4-N(CH ₂ CH ₂) ₂ O	3,03
E9	3-Cl	H	-7,69	E32	4-N(CH ₂ CF ₃)(CH ₃)	4-N(CH ₂ CF ₃)(CH ₃)	3,13
E10	3-F	H	-7,53	E33	4-N(Ph)(CH ₃)	4-N(Ph)(CH ₃)	3,46
E11	4-Cl	4-Cl	-6,91	E34			4,83
E12	4-Br	H	-6,62	E35	4-N(CH ₃) ₂	4-N(CH ₃) ₂	4,84
E13	4-Cl	H	-6,44	E36			5,05
E14	H	H	-6,03	E37			5,22
E15	3-Me	H	-5,73	E38	4-N(CH ₂) ₄	4-N(CH ₂) ₄	5,35
E16	4-F	H	-5,72				
E17	4-OPh	4-NO ₂	-5,60				
E18	3,5-Me ₂	H	-5,43				
E19	4-Me	H	-4,63				
E20	4-OPh	H	-3,52				

Elektrofuzi				Elektrofuzi			
							
No.	X =	Y =	Elektro- fugalnost E_f	No.	X =	Y =	Elektro- fugalnost E_f
E21	4-Me	4-Me	-3,44	E39			5,61
E22	4-OMe	H	-2,09				
E23	4-OMe	4-Me	-1,32				

Tablica 2.2. Referentni nukleofuzi.¹²

No.	Izlazna skupina	Otapalo	N_f/s_f	No.	Izlazna skupina	Otapalo	N_f/s_f
N1	OTs	TFE	9,73/0,94	N52	PhOCO2	70A30W	1,23/0,88
N2		M	7,33/0,82	N53		80A20W	0,65/0,88
N3		80E20W	7,45/0,80	N54		90A10W	0,21/0,97
N4		E	6,09/0,78	N55		80M20W	-0,33/0,81
N5		60AN40W	7,97/0,82	N56		90M10W	-0,61/0,85
N6		80A20W	6,00/0,83	N57		M	-0,95/0,90
N7		90A10W	5,38/0,89	N58		60E40W	-0,40/0,81
N8	OMs	80E20W	7,49/0,84	N59	DNB	70E30W	-0,57/0,85
N9		E	5,82/0,80	N60		80E20W	-0,74/0,90
N10		60AN40W	7,70/0,83	N61		90E10W	-0,91/0,96
N11	Br	80A20W	5,85/0,84	N62		50A50W	-1,06/0,77
N12		TFE	6,19/0,95	N63		60A40W	-1,39/0,83
N13		M	4,23/0,99	N64		70A30W	-1,73/0,88
N14		80E20W	4,36/0,95	N65		80E20W	-1,43/0,98
N15		E	2,93/0,93	N66		E	-2,05/1,09
N16		60AN40W	5,23/0,99	N67		60AN40W	-2,06/0,97
N17		80A20W	3,01/0,90	N68		60A40W	-2,20/0,90
N18	Cl	90A10W	2,29/1,01	N69	MeOCO2	80A20W	-2,34/1,10
N19		TFE	5,54/0,85	N70		90A10W	-2,68/1,13
N20		M	2,91/0,99	N71		80M20W	-1,43/0,94
N21		80E20W	3,24/0,99	N72		90M10W	-1,66/0,97
N22		E	1,82/1,00	N73		M	-2,00/1,01
N23		60AN40W	3,84/0,96	N74		60E40W	-1,59/0,89
N24		80AN20W	2,96/1,00	N75		70E30W	-1,74/0,93
N25	HFB	90AN10W	2,23/1,08	N76	PNB	80E20W	-1,96/0,95
N26		60A40W	3,30/0,97	N77		90E10W	-2,20/0,98
N27		80A20W	2,03/1,05	N78		50A50W	-2,13/0,86
N28		90A10W	1,14/1,11	N79		60A40W	-2,56/0,88
N29		60M40W	3,06/0,84	N80		70A30W	-2,83/0,94
N30		70M30W	2,71/0,84	N81		80E20W	-2,78/0,95
N31		80M20W	2,33/0,84	N82		60AN40W	-3,30/0,91
N32		90M10W	2,09/0,89	N83		80AN20W	-3,41/0,98
N33		M	1,52/0,90	N84	iBuOCO2	60A40W	-2,79/1,11
N34		60E40W	2,30/0,86	N85		80A20W	-3,40/1,16
N35		70E30W	1,99/0,86	N86		90A10W	-3,70/1,17
N36		80E20W	1,80/0,88	N87		60E40W	-2,04/0,89
N37		90E10W	1,37/0,88	N88		90E10W	-2,46/0,98

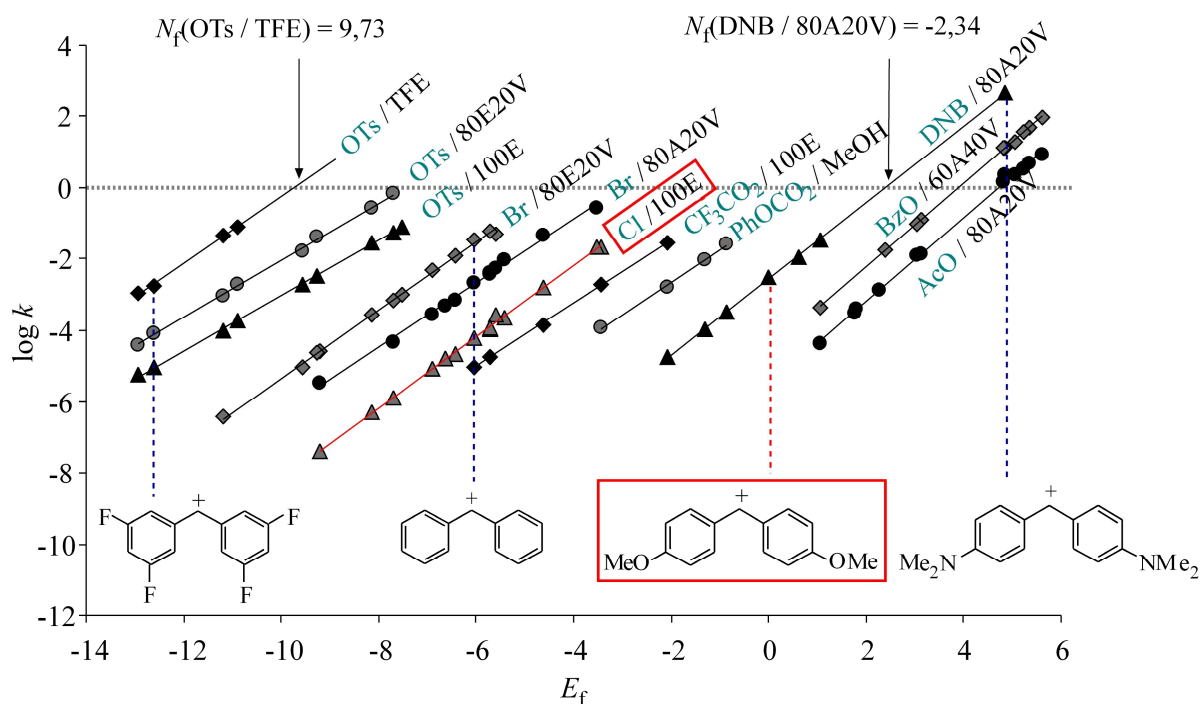
No.	Izlazna skupina	Otapalo	N_f/s_f	No.	Izlazna skupina	Otapalo	N_f/s_f
N38		E	0,77/0,93	N89		50A50W	-2,51/0,87
N39		50A50W	2,31/0,87	N90	tBuOCO2	60E40W	-2,91/0,89
N40		60A40W	1,86/0,88	N91		80E20W	-3,12/0,96
N41		70A30W	1,52/0,91	N92		60AN40W	-3,28/0,96
N42		80A20W	1,01/0,91	N93		60A40W	-3,62/0,94
N43	TFA	70M30W	2,47/0,81	N94	BzO	60AN40W	-3,92/1,02
N44		80M20W	2,13/0,83	N95		80AN20W	-4,19/1,12
N45		90M10W	1,75/0,84	N96		60A40W	-3,89/1,15
N46		60E40W	2,11/0,82	N97		80A20W	-4,46/1,17
N47		70E30W	1,83/0,84	N98	AcO	60AN40W	-4,18/1,08
N48		80E20W	1,42/0,82	N99		80AN20W	-4,52/1,11
N49		E	0,34/0,89	N100		60A40W	-4,05/1,17
N50		50A50W	2,03/0,81	N101		80A20W	-4,73/1,18
N51		60A40W	1,66/0,86				

U jednadžbi korelacije 1.2, u obliku u kojem je prikazana, s_f predstavlja nagib pravca, dok je N_f definiran kao negativni odsječak na apscisi ($N_f = -E_f$) (Slika 2.2). Na taj je način mjesto definicije nukleofugalnosti za određenu izlaznu skupinu u $\log k / E_f$ korelaciji ($\log k = 0$) dovedeno blizu ili unutar područja reaktivnosti u kojem se provode kinetička mjerenja, čime su izbjegnute dugačke ekstrapolacije za određivanje vrijednosti N_f , a s njima i moguće popratne pogreške. Upravo je činjenica da je N_f definiran kao negativni odsječak na apscisi prednost jednadžbe 1.2 u odnosu na klasičan oblik LFER jednadžbe 2.2, kojom se nukleofugalnost definira kao sjecište korelacijskog pravca s ordinatom ($E_f = 0$).^{11,12}

$$\log k (25^\circ \text{C}) = s_f E_f + N_f' \quad (2.2.)$$

$$N_f' = s_f N_f$$

Prema definiciji vrijednost N_f' jednaka je $\log k (25^\circ \text{C})$ za solvolizu dianisilmetilnog supstrata za čiji je elektrofug, kao što je navedeno, predefinirana vrijednost $E_f = 0$. S obzirom na područje reaktivnosti koje obuhvaćaju uobičajene kinetičke metode mjerenja ($10^{-5} - 10^2$), definiranje nukleofugalnosti kao odsječka na ordinati zahtjevalo bi dulju ekstrapolaciju $\log k / E_f$ korelacijskih pravaca, što bi posebno došlo do izražaja u području većih nukleofugalnosti (Slika 2.2).

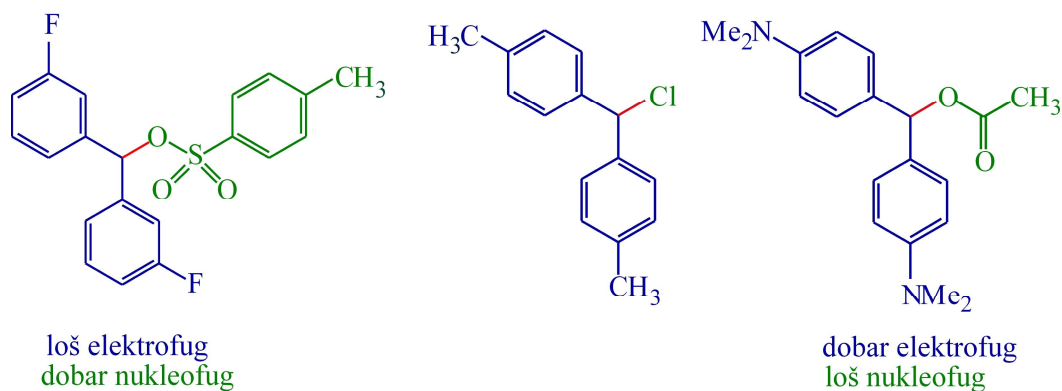


Slika 2.2. Korelacije solvolitičkih konstanti brzine $\log k$, benzhidrilnih halogenida i estera, i elektrofugalnosti benzhidrilnih iona (N_f -parametri korelacije definirani su negativnom vrijednosti odsječka na apscisi, a s_f kao nagibi korelacijskih pravaca). Navedeni udjeli otapala su volumni (v/v) ; A = aceton, E = etanol, TFE = trifluoretanol, V = voda. (Prema slici iz reference 12).

Mjerenjem konstanti brzine solvolize različito supstituiranih benzhidrilnih supstrata te uvrštavanjem vrijednosti parametra elektrofugalnosti, prema jednadžbi 1.2, moguće je odrediti reaktivnosti izlaznih skupina širokog područja reaktivnosti. Pri odabiru supstrata potrebno je voditi računa o tome da njihova reaktivnost bude u području koji se može izmjeriti uobičajenim metodama. Tako je najveći broj konstanti brzine pronađenih u literaturi u području reaktivnosti 10^{-2} do 10^{-5} , što spada u područje mjerljivo konduktometrijskom ili titrimetrijskom metodom. Danas se zahvaljujući “stopped-flow“ tehnikama mogu mjeriti konstante brzine ionizacije čija su poluvremena reakcija reda veličine milisekunda.

Kombiniranjem supstrata stabilnih benzhidrilnih iona (dobri elektrofuzi) sa slabim izlaznim skupinama (slabi nukleofuzi) kao i obrnuto, kombiniranjem destabiliziranih benzhidrilnih iona (slabi elektrofuzi) s dobrim izlaznim skupinama (dobri nukleofuzi), mogu se konstruirati supstrati koji solvoliziraju brzinama koje su mjerljive uobičajenim kinetičkim metodama i pri 25 °C (Slika 2.3).^{12,42}

Prednost ove korelacijske metode može se vidjeti na slici 2.2. Primjenom različitih referentnih elektrofuga moguće je pri 25 °C izravno odrediti nukleofugalnost izlaznih skupina koje se značajno razlikuju po reaktivnosti, kao npr. tosilatnu i acetatnu izlaznu skupinu između kojih je razlika u reaktivnosti otprilike 14 redova veličine.



Slika 2.3. Supstrati s prilagođenim reaktivnostima elektrofuga i nukleofuga

Osim usporedbe relativnih reaktivnosti izlaznih skupina, kao i elektrofuga, glavna praktična primjena modela utemeljenog na LFER jednadžbi 1.2 i pripadajućih ljestvica nukleofugalnosti i elektrofugalnosti jest procjena solvolitičkih reaktivnosti supstrata u raznim otapalima, odnosno procjena vremena trajanja solvolitičkih reakcija raznih supstrata sastavljenih iz mnogobrojnih kombinacija nukleofuga i elektrofuga za koje postoje odgovarajući parametri.

2.3. Hammett-Brownova korelacijska jednadžba

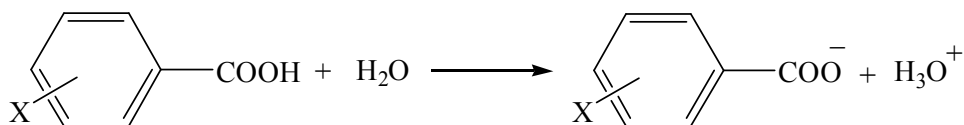
Hammettova korelacijska jednadžba⁴³ također je primjer jednadžbe linearnog odnosa slobodnih energija kojom se korelira struktura s termodinamičkom ravnotežom i reaktivnosti reakcija (Jednadžbe 2.3 i 2.4).

$$\log (K/K_0) = \rho\sigma \quad (2.3.)$$

$$\log (k/k_0) = \rho\sigma \quad (2.4.)$$

Parametri supstituenata (σ) temelje se na referentnoj ravnotežnoj reakciji disocijacije supstituiranih benzojevih kiselina u vodi (Shema 2.3) i korelacijskoj jednadžbi 2.3. Pri tome je zadano da konstanta reakcije ρ iznosi jedan. K_0 predstavlja konstantu disocijacije

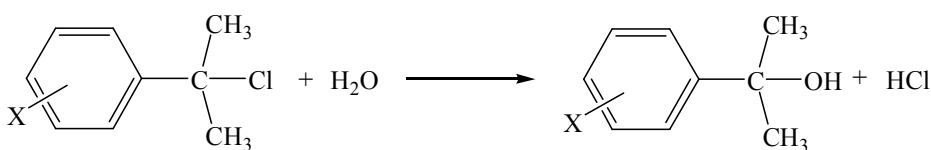
nesupstituirane benzojeve kiseline, a K konstante disocijacije *meta* i *para* supstituiranih benzojevih kiselina.



Shema 2.3. Ionizacija supstituiranih benzojevih kiselina u vodi

S vremenom se ustanovilo kako doprinosi pojedinih supstituenata u *para*-položaju, odnosno pripadajuće σ , ne koreliraju dobro s reaktivnostima nekih arilnih supstrata, a razlog tome je što originalni Hammettovi σ -parametri, određeni prema referentnoj reakciji ionizacije benzojeve kiseline, kvantitativno opisuju samo induktivne efekte supstituenata u *meta* i *para*-položajima. Naime, u supstituiranoj benzojevoj kiselini supstituenti ne dolaze rezonancijom u konjugaciju s reakcijskim centrom tj. karboksilnom skupinom. Stoga supstituenti u *para*-položaju, koji pridonose rezonantnim elektronskim efektom, odstupaju od $\log k / \sigma$ korelacijskog pravca.^{25,44} Brown je iz tog razloga modificirao Hammettovu jednadžbu u novu varijantu (2.5) i konstruirao novu ljestvicu σ^+ -parametara na temelju nove referentne reakcije – solvolize supstituiranih α -kumil-klorida u 90 % acetonu (Shema 2.4).

$$\log (k/k_0) = \rho^+ \sigma^+ \quad (2.5.)$$



Shema 2.4. Solvoliza supstituiranih α -kumil-klorida

U ovoj referentnoj reakciji nevezni elektronski par supstituenata u *para*-položaju u konjugaciji su s reakcijskim centrom. Modificirane su samo σ -vrijednosti supstituenata u *para*-položaju jer kod supstituenata u *meta*-položaju ne dolazi do promjena s obzirom da oni mogu samo induktivno djelovati na reakcijski centar. Slično je i s ljestvicom σ^- -vrijednosti koja je konstruirana na temelju reakcije ionizacije *para*-supstituiranih fenola te se primjenjuje u korelacijama ukoliko se na reakcijskom centru, koji je u rezonantnoj konjugaciji sa supstituentima na aromatskom prstenu, razvija negativni naboj.³

Hammett-Brownovom korelacijskom analizom ne razmatraju se supstituenti u *orto*-položaju zbog mogućih steričkih utjecaja supstituenata na reakcijski centar čiji se doprinosi ne mogu razdvojiti od elektronskih i solvatacijskih efekata.²

2.3.1. Usporedba Hammett-Brownove i Mayrove korelacijske jednadžbe

Mayrov tip korelacije strukture i reaktivnosti, prilagođen benzhidrilnom sustavu i sadržan u korelacijskoj jednadžbi reaktivnosti 1.2, ima iste temelje kao i Hammett-Brownova korelacija opisana LFER jednadžbom (2.5).⁴⁵

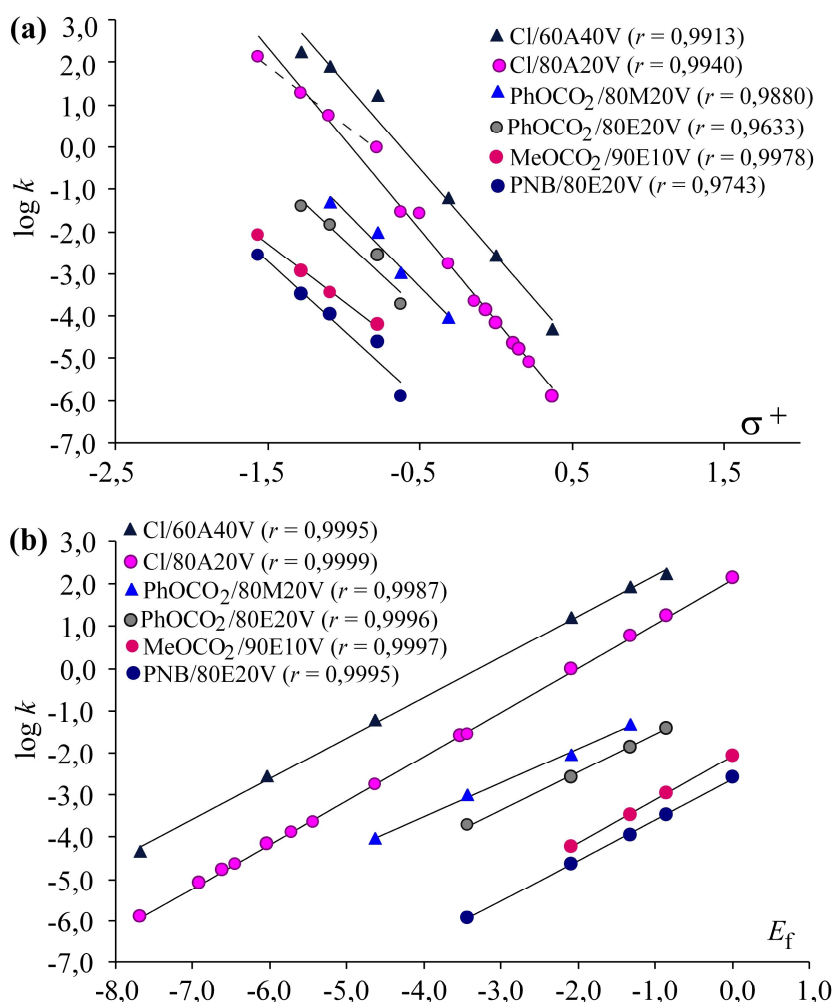
Tako σ^+ -parametri,^{25,44} kao što je navedeno, karakteriziraju doprinose supstituenata na aromatskom prstenu supstrata reaktivnosti aromatskih supstrata, dok E_r -parametri iz LFER jednadžbe 1.2. određuju doprinose benzhidrilnih dijelova u supstratu ukupnoj solvolitičkoj reaktivnosti.^{11,12,42} S druge strane, vrijednost konstante reakcije ρ^+ predstavlja osjetljivost reaktivnosti aromatskog supstrata na utjecaj supstituenata na prstenu, koja se može tumačiti kao pokazatelj relativnog stupnja razvijenosti naboja u prijelaznim stanjima serije supstituiranih aromatskih supstrata s istom izlaznom skupinom.^{2,3,44} Pokazano je da osim kvalitativnog opisa položaja prijelaznog stanja na reakcijskoj koordinati S_N1 -reakcija (rano ili kasno prijelazno stanje), ρ^+ može ukazati i na relativan stupanj nukleofilne participacije otapala ili nukleofilne participacije susjedne skupine, koje dovode do manjeg utjecaja supstituenata na reaktivnost, a time i do manjih vrijednosti reakcijske konstante.^{25c,44,45}

Koreliranjem $\log k / \sigma^+$ vrijednosti, odnosno $\log k / \Sigma\sigma^+$ u slučajevima kada je na obje fenilne skupine vezan supstituent, za solvolizu asimetrično supstituiranih diarilnih supstrata – benzhidrila, uočena su odstupanja od linearnosti. Do njih dolazi kod $\log k / \Sigma\sigma^+$ korelacija za solvolizu diarilnih supstrata s rezonantnim elektron-donorskim supstituentima (npr. $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$) u *para*-položaju.^{14,46,47,48} Razlog odstupanja je nepostojanje aditivnosti σ^+ -parametara zbog različitih diedarskih kuteva između pojedinih supstituiranih fenilnih skupina benzhidrilnog kationa i nastajuće *p*-orbitale na karbokationskom reakcijskom centru.⁴⁶ Dok s jedne strane postoji težnja povećanja diedarskih kuteva zbog steričkih odbijanja dvaju fenilnih prstenova, s druge strane potreba za elektronskom stabilizacijom sustava rezonantnom delokalizacijom nastalog pozitivnog naboja u prijelaznoj strukturi smanjuje kuteve jer se tako postiže bolje preklapanje prazne *p*-orbitale s aromatskim π -sustavom. Pri tome manji diedarski kut zauzima fenilni prsten s jačim elektron-donorskim supstituentom. Kako doprinosi pojedinih supstituenata na benzhidrilnim prstenima delokalizaciji pozitivnog naboja, a time i reaktivnosti supstrata, ovise upravo o diedarskim kutevima, jednostavnim se

zbrajanjem iznosa σ^+ -parametara ne dobiva ukupan efekt s jednakim udjelima doprinosa supstituenata i u tom slučaju dolazi do odstupanja u $\log k / \Sigma\sigma^+$ korelaciji (Slika 2.4 (a)).

Do takvih odstupanja, s druge strane, ne dolazi primjenom $\log k / E_f$ korelacija, što je u ovom slučaju prednost Mayrove korelacije. Naime, za razliku od σ^+ -parametara, u E_f -parametrima sadržan je ukupan doprinos cijelog supstituiranog benzhidrilnog elektrofuga reaktivnosti nekog supstrata, tako da je u samom parametru elektrofugalnosti već uključena ukupna delokalizacija pozitivnog naboja.

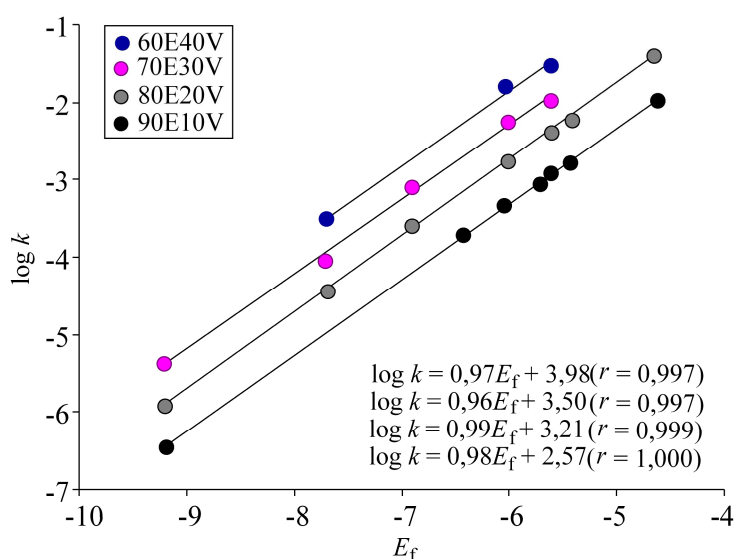
S druge strane, Hammett-Brownova korelacijska jednadžba ima prednost u tome što se može primjeniti na različite aromatske supstrate, dok je Mayrova za sada ograničena na benzhidrilne i tritilne supstrate,⁴⁹ uz daljnju mogućnost proširivanja i na druge sustave.



Slika 2.4. Usporedba Hammett-Brownove korelacije (a) i Mayrove korelacije prema jednadžbi 1.2. (b) serija benzhidrilnih supstrata s različitim izlaznim skupinama u različitim otapalima.

2.4. Utjecaj solvatacijskih efekata na konstantu reakcije – s_f

Usporedbom $\log k / E_f$ korelacijskih pravaca serije benzhidrilnih klorida (Slika 2.5) s jedne strane, i fenil-karbonata (Slika 2.6) te DNB s druge strane, može se uočiti kako s_f -parametri klorida ostaju gotovo podjednaki za sva korištena otapala (binarne smjese etanola i vode), te se stoga korelacijski pravci smatraju paralelnima. Paralelnost pravaca za seriju klorida posljedica je izražene solvatacije nastajućeg kloridnog iona u prijelaznom stanju, s obzirom da je ukupan negativni naboj koji se razvija smješten na jednom atomu. Uslijed toga znatno manje do izražaja dolazi solvatacija nastajućih benzhidrilnih kationa (Slika 2.5).^{50,51}



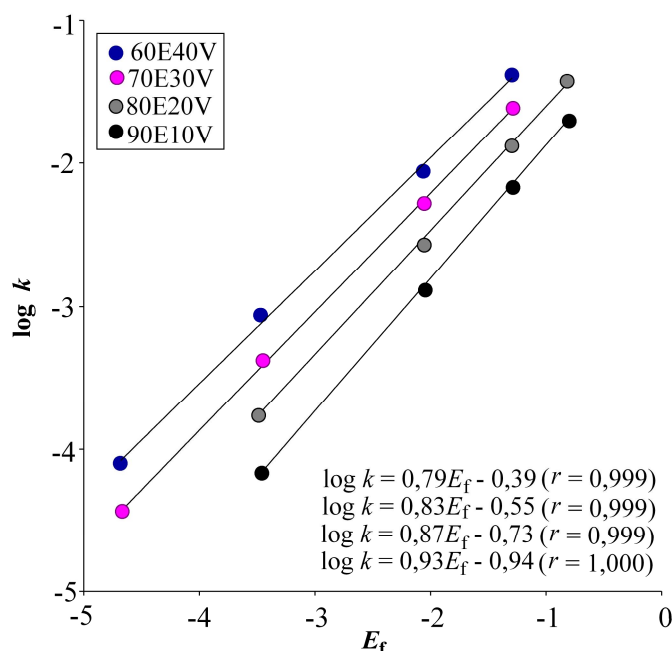
Slika 2.5. Korelacijski pravci $\log k / E_f$ za kloride u binarnim smjesama etanola i vode.

S druge strane benzhidrilni fenil-karbonati kao i 3,5-dinitrobenzoati pokazuju stanoviti trend promjene s_f -parametara u seriji binarnih otapala s različitim udjelima vode.^{50,51} Na Slici 2.6 može se vidjeti kako se vrijednosti s_f -parametara postupno smanjuju s povećanjem polarnosti otapala.⁵⁰

Ove razlike utjecaja otapala na s_f -parametre različitih izlaznih skupina objašnjene su različitim intenzitetima utjecaja elektrostatskih solvatacijskih efekata na benzhidrilni dio u heterolitičkim prijelaznim stanjima serije supstrata. Naime, kod nastajućeg karbonatnog aniona u prijelaznim stanjima serije benzhidrilnih karbonata dolazi do rezonantne delokalizacije naboja preko tri kisikova atoma karbonatne skupine, pa je solvatacija anionskog dijela prijelaznoga stanja smanjena u usporedbi s nastajućim kloridom u heterolitičkim prijelaznim stanjima benzhidrilnih klorida.⁵¹ Uslijed toga, u slučaju solvolize

benzhidrilnih karbonata različita veličina delokalizacije naboja u kationskom benzhidrilnom dijelu supstrata, ovisno o supstituentima, dobiva na važnosti u induciranju solvatacijskih efekata u prijelaznom stanju. Razlog smanjivanja s_f -parametara za solvolizu benzhidrilnih karbonata u polarnijim otapalima, uslijed čega ujedno dolazi i do konvergencije korelacijskih pravaca prema području većih elektrofugalnosti (Slika 2.6), jest smanjivanje prirasta brzine solvoliza supstrata s reaktivnijim elektrofuzima pri povećanju polarnosti otapala, koje je posljedica smanjenih elektrostatskih solvatacijskih efekata prema većim elektrofugalnostima.

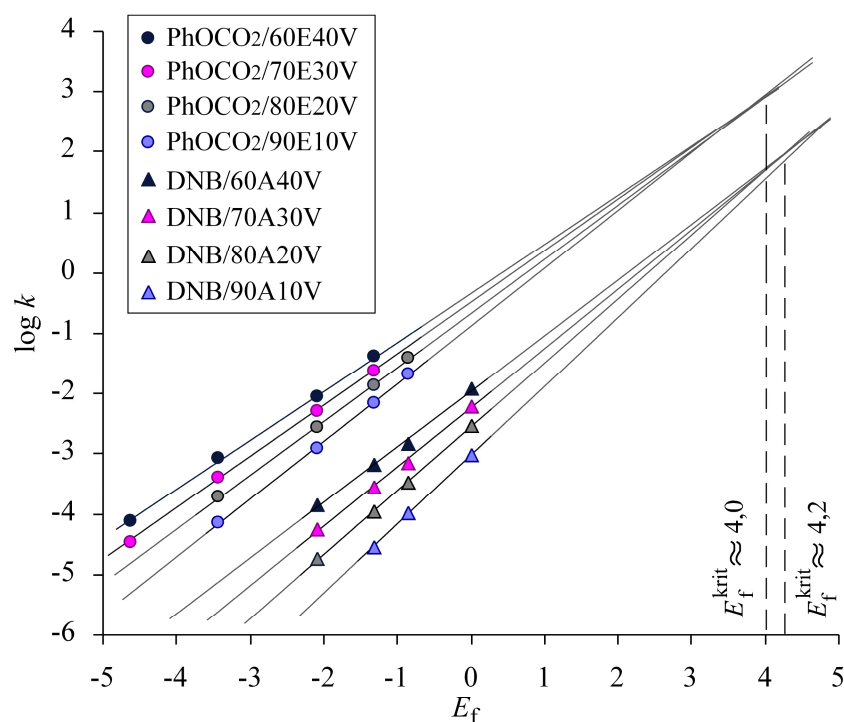
45,51



Slika 2.6. Korelacijski pravci $\log k / E_f$ za fenil-karbonate u binarnim smjesama etanola i vode.

Konvergencija $\log k / E_f$ pravaca hipotetski dovodi do mogućnosti presijecanja ili spajanja korelacijskih pravaca u području većih elektrofugalnosti, tj. stabilnijih elektrofuga. Slika 2.7 prikazuje ekstrapolirane pravce za solvolizu supstituiranih benzhidrilnih fenil-karbonata u seriji binarnih otapala acetona i vode kao i korelacijske pravce za solvolizu supstituiranih benzhidrilnih 3,5-dinitrobenzoata u seriji binarnih otapala etanola i vode. Ovaj model predviđa da u području elektrofugalnosti u kojem dolazi do presijecanja pravaca, tzv. kritična elektrofugalnost, brzina solvolize u binarnim serijama otapala više ne ovisi o udjelu vodene komponente, odnosno polarnosti otapala. Tako se na slici 2.7 vidi da je vrijednost hipotetske kritične elektrofugalnosti za fenil-karbonate $E_f^{\text{krit}} \approx 4$. Iz toga proizlazi da supstrat koji

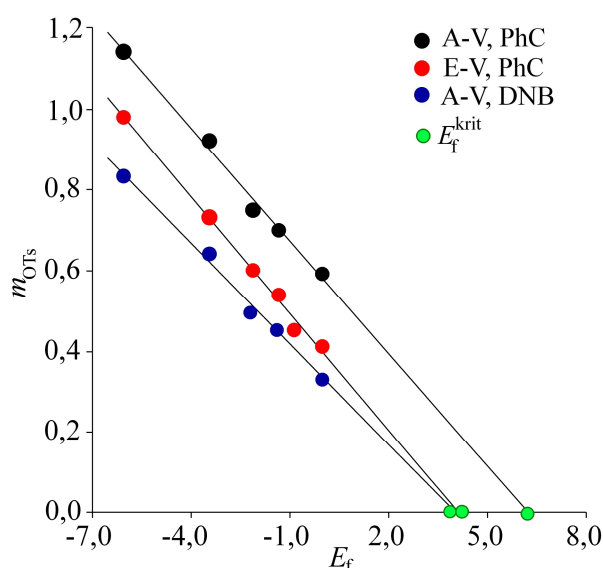
solvolizom daje karbokation te vrijednosti elektrofugalnosti solvolizira jednakom brzinom u svim ispitanim otapalima iz serije binarnih smjesa etanol-voda. Isto vrijedi i za dinitrobenzoate kod kojih je za seriju binarnih smjesa aceton-voda $E_f^{\text{krit}} \approx 4,2$ (Slika 2.7).^{45,51}



Slika 2.7. Ekstrapolirani pravci $\log k / E_f$ korelacija reakcija solvolize X, Y-supstituiranih benzhidril-fenilkarbonata i 3,5-dinitrobenzoata. (Slika iz reference 45)

Grunwald-Winsteinove korelacije dobar su pokazatelj utjecaja solvatacijskih efekata na solvolitičke brzine reakcija. Stoga su Grunwald-Winsteinovi m_{OTS} -parametri poslužili kao dodatna potvrda smanjivanja solvolitičke osjetljivosti DNB i fenil-karbonata prema promjeni polarosti otapala s promjenom elektrofuga u seriji supstrata. Tako primjerice vrijednost m_{OTS} -parametra najmanje reaktivnog 4,4'-dimetilbenzhidril-fenilkarbonata (**5-PhC**) 0,64 za seriju binarnih smjesa etanol-voda, dok je za najreaktivniji 4,4'-dimetoksibenzhidril-fenilkarbonat (**1-PhC**) $m_{\text{OTS}} = 0,33$; što ukazuje na značajan pad u utjecaju solvatacijskih efekata na reaktivnost supstrata prema većim elektrofugalnostima.⁵¹ S druge strane, serija benzhidrilnih klorida ne pokazuju varijabilnost u m_{OTS} parametrima. Kritične elektrofugalnosti dobivene iz m_{OTS} / E_f korelacija za fenil-karbonate i DNB, ekstrapolacijom pravaca do vrijednosti $m_{\text{OTS}} = 0$, u kojoj brzina solvolitičke reakcije hipotetskog supstrata ne ovisi o polarosti otapala, pokazuju praktički iste vrijednosti kao i one dobivene ekstrapolacijom pravaca iz $\log k / E_f$ korelacije (4,0 za fenil-karbonat u binarnoj smjesi etanola s vodom i 4,2

za DNB u binarnoj smjesi acetona s vodom) (Slika 2.8).⁵¹ Uzimajući u obzir mogućnost postojanja kritične elektrofugalnosti, može se pretpostaviti da prilikom solvolize 3,5-dinitrobenzoata s npr. 4-N(Me)₂-benzhidrilnim elektrofugom (Tablica 2.2, E30) ($E_f = 2,38$) u binarnim smjesama acetona i vode brzina solvolize još uvijek raste s porastom polarnosti otapala, dok se brzina dinitrobenzoata u čijem je sastavu elektrofug s $E_f = 4,84$ (Tablica 2.2, E35) (supstituenti na benzhidrilu su 4-N(Me)₂, 4'-N(Me)₂) više ne mijenja s polarnošću otapala. Ipak, treba naglasiti kako pretpostavka da supstrati s vrlo stabilnim elektrofuzima solvoliziraju jednakom brzinom neovisno o udjelu vode u organskom otapalu još nije eksperimentalno potvrđena.



Slika 2.8. m_{OTs}/E_f korelacijski pravci fenil-karbonata i 3,5-dinitrobenzoata u binarnim smjesama etanola i acetona s vodom. (Prema slici iz reference 51)

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Priprava spojeva

Svi sintetizirani spojevi dobiveni su iz benzhidrilnih alkohola koji se razlikuju po supstituentima u *para*-položajima jednog ili oba fenilna prstena. Alkoholi su prethodno dobiveni ili redukcijom supstituiranog benzofenona ili Grignardovom reakcijom iz supstituiranog benzaldehida i odgovarajućeg arilnog halogenida kako je navedeno u samom postupku sinteze.

3.1.1. Otapala

Otapala korištena u sintezama dodatno su pročišćavana, tako su benzen i dietil-eter, nakon sušenja iznad bezvodnog kalcijeva klorida, destilirani i dodatno sušeni iznad natrija. Tetrahidrofuran, kao i diklormetan, dodatno su sušeni samo stavljanjem na molekulska sita (tip 4A).

3.1.2. Reagensi

Sve ostale komercijalno dostupne kemikalije (Aldrich, Alfa Aesar, Fluka, Kemika, Lancaster i ABCR) korištene za sinteze bile su visoke čistoće i nisu dodatno pročišćavane. Piridin je sušen refluksiranjem iznad natrijeva hidroksida, nakon čega je destiliran i dalje čuvan iznad molekulskih sita (tip 4A).

3.1.3. Analize spojeva

Analize i identifikacije provedene su spektroskopskom metodom nuklearne magnetske rezonancije pri čemu je većina spektara snimljena *Varian Gemini 300* spektrometrom uz računalnu podršku *Sun Blade 150* radne stanice te uz računalnu podršku *Varian VNMR 6.1* paketa u Zavodu za organsku kemiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta. Manji dio NMR spektara snimljen je *Bruker Avance 600* spektrometrom na Institutu Ruđer Bošković. Kao otapalo korišten je deuterirani kloroform (Aldrich i CIL).

Elementarne analize (C, H, N) provedene su u Zavodu za fizičku kemiju, Laboratorij za sintezu i procese samoorganizacije organskih molekula na Institutu Ruđer Bošković.

Masene spektroskopske analize provedene su na MALDI-TOF/TOF masenom spektrometru na Institutu Ruđer Bošković

3.2. Sinteze

3.2.1. Priprava različito supstituiranih benzhidrola

3.2.1.1. 4,4'-Dimetoksibenzhidrol (1-OH)

4,4-dimetoksibenzofenonu (5,0 g; 20,6 mmol) dodan je metanol (150 mL) u kojem se keton nije u potpunosti otopio. Smjesi je u dva navrata, postepeno, dodan natrijev borhidrid (1,5 g; 39,6 mmol) nakon čega se keton u potpunosti otopio. Reakcijska smjesa miješana je 2 h na sobnoj temperaturi, a tankoslojnom kromatografijom provjereno je da li je sav keton reduciran. Nakon toga otopini je dodano 200 mL vode te je nakon 1 h miješanja smjesa neutralizirana 5 % otopinom HCl. Produkt je ekstrahiran 3 puta diklormetanom, a potom sušen iznad bezvodnoga natrijeva sulfata. Nakon sušenja diklormetan je uparen u vakuumu pri čemu je u tikvici preostalo svijetložuto ulje koje s vremenom kristalizira. Prekristalizacijom iz smjese petroletera i dietil-etera (5:1) dobiveno je 4,0 g produkta (16,4 mmol; 79,5 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,36 (s; 1H; Ar_2CHOH); 3,76 (s; 6H; Ar-OCH_3); 5,72 (s; 1H; Ar_2CHOH); 6,84 (d; 4H; J = 8,5 Hz; ArH); 7,25 (d; 4H; J = 8,5 Hz; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,6 (Ar-OCH_3); 75,7 (Ar_2CHOH); 114,2; 128,1; 136,8; 159,3 (Ar).

3.2.1.2. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidrol (2-OH)

Magneziju (1,24 g; 51,0 mmol) je dodano par kristalića joda te je nakon nekoliko minuta započeto polagano dokapavanje eterske otopine (30 mL) 4-bromdifenil-etera (8,52 g; 34,2 mmol). Reakcija je egzotermna te se provodi uz povratno hladilo. Nakon 1 h miješanja polagano je dokapana prethodno pripravljena eterska otopina (30 mL) 4-metoksibenzaldehida (3,24 g; 23,9 mmol) te je ostavljeno da se smjesa miješa 1 h. Nakon toga postepeno je dodano 30 mL vode pri čemu se stvara bijeli talog. Smjesi je potom dodavana 5 % otopina kloridne kiseline do neutralnog. Nakon 1 h miješanja u lijevku za odijeljivanje odvojeni su slojevi, a eterski sloj je dodatno ispran s vodom (2 ×). Nakon sušenja iznad natrijeva sulfata eter je uparen pri čemu je dobiveno žuto ulje iz kojeg prekristalizacijom iz smjese petroleter/dietil-eter (4:1) nastaju bijeli kristali (3,7 g; 50,8 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,33 (s; 1H; Ar_2CHOH); 3,77 (s; 3H; Ar-OCH_3); 5,75 (s; 1H; Ar_2CHOH); 6,86 (d; 2H; J = 8,7 Hz; ArH); 6,93-6,99 (m; 4H; ArH); 7,08 (t; 1H; J = 14,2 Hz; ArH); 7,26-7,33 (m; 6H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,6 (Ar-OCH_3); 75,8 (Ar_2CHOH); 114,3; 119,1; 119,3; 123,6; 128,2; 128,3; 130,1; 136,6; 139,4; 157,0; 157,6; 159,5 (Ar).

3.2.1.3. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidrol (3-OH)

Alkohol je pripravljen jednakim postupkom kao i 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrol pri čemu su uz magnezij (1,50 g; 61,7 mmol) korišteni 4-bromtoluen (8,0 g; 46,8 mmol) i 4-metoksibenzaldehid (4,50 g; 33,1 mmol). Prekristalizacijom svijetložutog sirovog produkta iz smjese petroleter/dietil-eter (4:1) nastaju bijeli kristali (5,7 g; 76,0 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,21 (s; 1H; Ar_2CHOH); 2,32 (s; 3H; Ar-CH_3); 3,77 (s; 3H; Ar-OCH_3); 5,75 (s; 1H; Ar_2CHOH); 6,85 (d; 2H; J = 8,8 Hz; ArH); 7,13 (d; 2H; J = 7,8 Hz; ArH); 7,22-7,28 (m; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,4 (Ar-CH_3); 55,6 (Ar-OCH_3); 76,0 (Ar_2CHOH); 114,2; 126,7; 128,1; 129,4; 136,8; 137,4; 141,7; 159,4 (Ar).

3.2.1.4. 4-Metoksibenzhidrol (4-OH)

Redukcija 4-metoksibenzofenona (5,0 g; 23,6 mmol) provedena je na jednak način kao i redukcija 4,4'-dimetoksibenzofenona. Prekristalizacijom sirovoga produkta dobiveno je 3,79 g bijelog produkta (75,0 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,45 (s; 1H; Ar_2CHOH); 3,74 (s; 3H; Ar-OCH_3); 5,73 (s; 1H; Ar_2CHOH); 6,83 (d; 2H; J = 8,4 Hz; ArH); 7,22-7,32 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,6 (Ar-OCH_3); 76,1 (Ar_2CHOH); 114,3; 126,8; 128,3; 128,7; 136,8; 144,5; 159,4 (Ar).

3.2.1.5. 4,4'-Dimetilbenzhidrol (5-OH)

Alkohol je pripravljen redukcijom na jednak način kao i 4,4'-dimetoksibenzhidrol. Iz 4,4'-dimetilbenzofenona (5,0 g; 23,8 mmol) nakon uparavanja diklormetana dobiven je bezbojan uljast produkt koji nakon kratkog vremena kristalizira dajući bijeli produkt (4,20 g; 83,2 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,31 (s; 7H; Ar_2CHOH + Ar-CH_3); 5,73 (s; 1H; Ar_2CHOH); 7,12 (d; 4H; J = 7,7 Hz; ArH); 7,23 (d; 4H; J = 7,7 Hz; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,0 (Ar-CH_3); 75,8 (Ar_2CHOH); 126,3; 129,0; 137,0; 141,0 (Ar).

3.2.1.6. 4-Fenoksibenzhidrol (6-OH)

Alkohol je dobiven Grignardovom reakcijom na jednak način kao i 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrol. Za reakciju su korišteni magnezij (1,2 g; 51,2 mmol), 4-bromdifenil-eter (8,5 g; 34,1 mmol) i benzaldehid (2,5 g; 23,9 mmol). Prekristalizacijom svijetlosmeđeg sirovog uljastog produkta iz smjese petroleter/dietil-eter dobiveno je 8,85 g bijela produkta (iskorištenje 94,0 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,22 (s; 1H; Ar_2CHOH); 5,81(s; 1H; Ar_2CHOH); 6,95-7,40 (m; 14H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 75,7 (Ar_2CHOH); 118,6; 118,8; 123,2; 126,3; 127,5; 127,9; 128,4; 129,6; 138,6; 143,7; 156,6; 157,0 (Ar).

3.2.1.7. 4-Metilbenzhidrol (7-OH)

4-Metilbenzhidrol dobiven je redukcijom 4-metilbenzofenona (5,0 g; 25,5 mmol) prema postupku za pripravu 4,4'-dimetoksibenzhidrola. Dobiven je bijel kristalni produkt (4,30 g; 85,1 %)

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,31 (s; 4H; Ar_2CHOH + Ar- CH_3); 5,75 (s; 1H; Ar_2CHOH); 7,12 (d; 2H; J = 7,7 Hz; ArH); 7,22-7,35 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,0 (Ar- CH_3); 76,0 (Ar_2CHOH); 126,3; 126,4; 127,3; 128,3; 129,0; 137,2; 140,9; 143,9 (Ar).

3.2.1.8. 4-Fluorbenzhidrol (8-OH)

Alkohol je dobiven redukcijom 4-fluorbenzofenona (Aldrich; 5,0 g; 25,0 mmol) s natrijevim borhidridom (Aldrich; 1,2 g; 31,7 mmol) prema postupku za pripravu 4,4'-dimetoksibenzhidrola pri čemu je dobiveno 3,60 g bijelog produkta (71,3 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,50 (s; 1H; Ar_2CHOH); 5,73 (s; 1H; Ar_2CHOH); 6,97 (t; 2H; J_{HHF} = 17,5 Hz; ArH); 7,21-7,32 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 75,9 (Ar_2CHOH); 115,5; 115,8; 126,8; 128,1; 128,5; 128,7; 128,9; 139,9; 144,0; 160,9; 164,1 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = - 115,1 (Ar-F).

3.2.2. Priprava različito supstituiranih benzhidrilnih pentafluorbenzoata

3.2.2.1. 4-Metilbenzhidril-pentafluorbenzoat (7-PFB)

4-Metilbenzhidrol (0,6 g; 3,0 mmol) otopi se u piridinu (0,53 g; 6,7 mmol) te se doda 30 mL suhog benzena. Posebno se u 10 mL benzena otopi pentafluorbenzoil-klorid (0,77 g; 3,3 mmol) te se dokapavanjem dodaje u otopljeni alkohol. Smjesa se ostavi miješati na sobnoj temperaturi 12 h. Nakon što se odfiltrira istaloženi piridini-klorid, organskom sloju doda se voda te se smjesa miješa 1 h. Nakon odjeljivanja slojeva, organski se sloj još jednom ispere s malo vode, a onda mu se doda 1M HCl. Nakon toga organski se sloj još dva puta ispere s vodom, suši iznad Na_2SO_4 , a potom se benzen upari u vakuumu. Prekristalizacijom s petroleterom iz svijetložute uljaste smjese dobiju se bijeli kristali produkta (0,96 g; 81%).

t_f 91,1-91,7 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,33 (s; 3H; Ar- CH_3); 7,09–7,42 (m; 10H; Ar_2CH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,3 (Ar CH_3); 79,9 (Ar $_2\text{CH}$); 127,2; 127,4; 128,4; 128,8; 129,5; 136,3; 138,4; 139,3 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -137,8; -148,5; -160,5 (F_5Ar) ppm.

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{F}_5\text{O}_2$ [$\text{M}+\text{K}^+$]: 431,0467; nađeno: 431,0486.

3.2.2.2. 4-Fenoksibenzhidril-pentafluorbenzoat (6-PFB)

Sinteza je provedena kao i kod prethodnog spoja. U reakciji su korišteni 4-fenoksibenzhidrol (0,75 g; 2,7 mmol), piridin (0,47 g; 6 mmol) i pentafluorbenzoil-klorid (0,6 g; 3 mmol). Dobiveni su bijeli kristali produkta (0,8 g; 59 %).

t_f 76,7-77,6 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 6,96–7,44 (m; Ar_2CH + ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 79,5 (Ar $_2\text{CH}$); 118,7; 119,5; 123,7; 127,1; 128,5; 128,9; 129,1; 130,0; 133,9; 139,2; 156,7; 157,8 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -137,7; -148,2; -160,3 (F_5Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli $\text{C}_{26}\text{O}_3\text{F}_5\text{H}_{15}$ (470,38): C, 66,38 %; H, 3,21 %; nađeno: C, 66,38 %; H, 3,00 %.

3.2.2.3. 4-Metoksibenzhidril-pentafluorbenzoat (4-PFB)

Postupak je isti kao i kod prethodnih spojeva. Korišteni su 4-metoksibenzhidrol (0,93 g; 4,34 mmol), piridin (0,76 g; 9,55 mmol) i pentafluorbenzoil-klorid (1,1 g; 4,77 mmol). Dobiveni su bijeli kristali produkta (1,26 g; 71%).

t_f 85,1-86,4 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 3H; Ar- OCH_3); 6,89 (d; J = 8,8 Hz; 2H; ArH); 7,09 (s; 1H; Ar $_2\text{CH}$); 7,30–7,42 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,4 (ArOCH_3); 79,4 (Ar_2CH); 114,2; 121,7; 127,0; 128,4; 128,8; 129,0; 139,1; 158,8 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ = -137,9; -148,5; -160,5 (F_5Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli $\text{C}_{21}\text{O}_3\text{F}_5\text{H}_{13}$ (408,30): C, 61,77 %; H, 3,21 %; nađeno: C, 61,55 %; H, 3,26 %.

3.2.2.4. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-pentafluorbenzoat (3-PFB)

Postupak je isti kao i kod prethodnih spojeva. Korišteni su 4-metoksi-4'-metilbenzhidrol (1,0 g; 4,38 mmol), piridin (0,76 g; 9,64 mmol) i pentafluorbenzoil-klorid (1,11 g; 4,82 mmol). Dobiveni su bijeli kristali produkta (1,33 g; 71,9%).

t_f 114,6-116,9 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,34 (s; 3H; Ar-CH_3); 3,79 (s; 3H; Ar-OCH_3); 6,88 (d; J = 8,0 Hz; 2H; ArH); 7,06 (s; 1H; Ar_2CH); 7,16-7,36 (m; 6H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,3 (ArCH_3); 55,4 (ArOCH_3); 79,7 (Ar_2CH); 114,1; 127,1; 128,9; 129,5; 131,4; 136,4; 138,3; 159,6 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -137,9; -148,6; -160,5 (F_5Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli $\text{C}_{22}\text{O}_3\text{F}_5\text{H}_{15}$ (422,34): C, 62,56 %; H, 3,58 %; nađeno: C, 60,60 %; H, 3,47 %.

3.2.2.5. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-pentafluorbenzoat (2-PFB)

Postupak je isti kao i kod prethodnih spojeva. Korišteni su 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrol (0,80 g; 2,61 mmol), piridin (0,45 g; 5,74 mmol) i pentafluorbenzoil-klorid (0,66 g; 2,87 mmol). Dobiveni su svijetlosmeđi kristali produkta (1,14 g; 87%).

t_f 73,6-75,8 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,80 (s; 3H; Ar-OCH_3); 6,88-7,37 (m; 14H; $\text{Ar}_2\text{CH} + \text{ArH}$).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH_3); 79,3 (Ar_2CH); 114,2; 118,7; 119,4; 123,8; 128,8; 130,0; 131,4; 134,0; 156,8; 157,7; 159,8 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -137,8; -148,4; -160,4 (F_5Ar).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{F}_5\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{Na}^+$]: 523,0939; nađeno: 523,0945.

3.2.2.6. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-pentafluorbenzoat (1-PFB)

Postupak je isti kao i kod prethodnih spojeva. Korišteni su 4,4'-dimetoksibenzhidrol (1 g; 4,1 mmol), piridin (0,71 g; 9 mmol) i pentafluorbenzoil-klorid (1,04 g; 4,5 mmol). Dobiveni su svijetlosmeđi kristali produkta (1,17 g; 65%).

t_f 106,7-108,5 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,89 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,06 (s; 1H; Ar₂CH); 7,32 (d; J = 8,7 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,4 (ArOCH₃); 79,5 (Ar₂CH); 114,1, 128,7; 131,4; 159,8 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ = -138,1; -148,6; -160,6 (F₅Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli C₂₂O₄F₅H₁₅ (438,34): C, 60,28 %; H, 3,45 %; nađeno: C, 60,43 %; H, 3,31 %.

3.2.3. Priprava razliĉio supstituiranih benzhidril-2,4,6-trifluorbenzoata

Procedura je sliĉna kao i za prethodno navedene pentafluorbenzoate osim ŝto se umjesto pentafluorbenzoilnog koristi 2,4,6-trifluorbenzoil-klorid.

3.2.3.1. 4-Fenoksibenzhidril-2,4,6-trifluorbenzoat (6-TFB)

Dobiven je iz fenoksibenzhidrola (0,70 g; 2,5 mmol), piridina (0,44 g; 5,6 mmol) i trifluorbenzoil-klorida (0,54 g; 2,8 mmol) pri ĉemu je dobiveno 0,77 g svijetloŝutog uljastog produkta (iskoriŝtenje je 70,0 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 6,70-7,45 (Ar₂CH + ArH + F₂ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 78,3 (Ar₂CH); 101,4 (t; J = 26,2; 2C; F₃ArH); 118,7; 119,4; 123,8; 127,2; 128,3; 128,8; 129,0; 130,0; 134,4; 139,6; 156,9; 157,5 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -101,6; -105,5 (F₃Ar).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato C₂₆H₁₇F₃O₃ [M+K⁺]: 473,0761; nađeno: 473,0774.

3.2.3.2. 4-Metoksibenzhidril-2,4,6-trifluorbenzoat (4-TFB)

Reakcija je provedena s 4-metoksibenzhidrolom (0,60 g; 2,8 mmol), piridinom (0,49 g; 6,2 mmol) i trifluorbenzoil-kloridom (0,60 g; 3,1 mmol) te je dobiveno 0,74 g bijelih kristala (iskoriŝtenje je 71,2 %).

t_f 85,7-87,9 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,73 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,67 (t; J = 8,4 Hz; 2H; F₃ArH); 6,84 (d; J = 8,7 Hz; 2H; ArH); 7,04 (s; 1H; Ar₂CH); 7,24-7,39 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,4 (ArOCH₃); 78,6 (Ar₂CH); 101,4 (t; J = 26,2; 2C; F₃ArH); 114,1; 121,8; 127,1; 128,2; 128,7; 129,0; 131,9; 139,9; 159,6 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -101,9; -105,7 (F₃Ar).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato C₂₁H₁₅F₃O₃ [M+K⁺]: 411,0605; nađeno: 411,0623.

3.2.3.3. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-2,4,6-trifluorbenzoat (3-TFB)

Ovaj benzoat dobiven je iz 4-metoksi-4'-metilbenzhidrola (0,60 g; 2,6 mmol), piridina (0,46 g; 5,8 mmol) i trifluorbenzoil-klorida (0,56 g; 2,9 mmol) pri čemu je dobiven bijel krut produkt (0,73 g; 71,6 %).

t_r 76,8–78,8 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,28 (s; 3H; Ar-CH₃); 3,73 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,66 (t; J = 8,4 Hz; 2H; F₃ArH); 6,81 (d; J = 8,8 Hz; 2H; ArH); 7,01 (s; 1H; Ar₂CH); 7,10–7,31 (m; 6H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,3 (ArCH₃); 55,4 (ArOCH₃); 78,7 (Ar₂CH); 101,3 (t; J = 26,1; 2C; F₃ArH); 114,1; 127,1; 128,9; 129,4; 132,1; 137,0; 137,9; 159,6 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -102,0; -105,7 (F₃Ar).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato C₂₂H₁₇F₃O₃ [M+K⁺]: 425,0761; nađeno: 425,0768.

3.2.3.4. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-2,4,6-trifluorbenzoat (2-TFB)

Za sintezu su korišteni 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrol (0,70 g; 2,3 mmol), piridin (0,40 g; 5,1 mmol) te trifluorbenzoil-klorid (0,49 g; 2,5 mmol) pri čemu je dobiven svijetložut uljast produkt (0,86 g; 81,1 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,69–7,38 (m; F₃ArH + Ar₂CH + ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,4 (ArOCH₃); 78,4 (Ar₂CH); 101,4 (t; J = 26,1; 2C; F₃ArH); 114,1; 118,7; 119,4; 123,7; 128,8; 130,0; 132,0; 134,8; 157,0; 157,3; 159,5 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -101,7; -105,7 (F₃Ar).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato C₂₇H₁₉F₃O₄ [M+H⁺]: 465,1308; nađeno: 465,1298.

3.2.3.5. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-2,4,6-trifluorbenzoat (1-TFB)

Ovaj benzoat dobiven je iz 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,60 g; 2,5 mmol), piridina (0,43 g; 5,4 mmol) i trifluorbenzoil-klorida (0,53 g; 2,7 mmol) pri čemu je dobiven bijel krut produkt (0,75 g; 75,8 %).

t_r 98,5–99,9 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,78 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,71 (t; J = 8,4 Hz; 2H; F₃ArH); 6,89 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,05 (s; 1H; Ar₂CH); 7,34 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,4 (ArOCH₃); 78,5 (Ar₂CH); 101,3 (t; J = 26,6; 2C; F₃ArH); 114,1; 128,7; 132,1; 159,5 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): $\delta/\text{ppm} = -102,1; -105,8$ (F_3Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli $\text{C}_{22}\text{O}_4\text{F}_3\text{H}_{17}$ (402,36): C, 65,67 %; H, 4,26 %; nađeno: C, 65,59 %; H, 4,42 %.

3.2.4. Priprava različito supstituiranih benzhidril-2-nitrobenzoata

3.2.4.1. 4-Metoksibenzhidril-2-nitrobenzoat (4-2- NO_2)

Otopina 2-nitrobenzoil-klorida (0,61 g; 3,3 mmol) u benzenu (10 mL) dokapava se u prethodno pripremljenu smjesu 4-metoksibenzhidrola (0,50 g; 2,3 mmol) i piridina (0,52 g; 6,5 mmol) u benzenu (30 mL). Smjesa se miješa preko noći pri sobnoj temperaturi u atmosferi argona. Istaloženi piridinijev klorid ukloni se filtracijom, a višak piridina ukloni se ispiranjem s 10 % otopinom HCl u lijevku za odjeljivanje. Benzenski sloj je odvojen i ispran s vodom nakon čega se suši iznad bezvodnog natrijeva sulfata, a nakon sušenja benzen se uklanja uparavanjem u vakuumu. Sirovi produkt potom se otopi u dietil-eteru (30 mL) te mu se doda otprilike 30 mL koncentrirane vodene otopine NaOH. Smjesa se ostavi miješati 1 h, nakon čega se organski sloj odvaja i ispire s vodom. Nakon sušenja otapalo se uklanja uparavanjem te se dobiva svijetložut uljast produkt (0,60 g; 70,6 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): $\delta/\text{ppm} = 3,79$ (s; 3H; Ar-OCH_3); 6,89 (d; $J = 8,7$ Hz; 2H; ArH); 7,08 (s; 1H; Ar_2CH); 7,29–7,45 (m; 7H; ArH); 7,58–7,67 (m; 2H; $\text{O}_2\text{N-ArH}$); 7,74 (d; $J = 6,7$ Hz; 1H; O_2NArH); 7,87 (d; $J = 6,4$ Hz; 1H; $\text{O}_2\text{N-ArH}$).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): $\delta/\text{ppm} = 55,6$ (ArOCH_3); 79,4 (Ar_2CH); 114,3; 121,8; 124,2; 127,4; 128,4; 128,9; 129,3; 130,4; 131,7; 132,3; 133,1; 139,8; 148,6; 159,9 (Ar); 164,7 (C=O).

3.2.4.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-2-nitrobenzoat (3-2- NO_2)

Dobiven je na prethodno opisan način uz korištenje 4-metoksi-4'-metilbenzhidrola (0,50 g; 2,2 mmol), piridina (0,49 g; 6,1 mmol) i 2-nitrobenzoil-klorida (0,57 g; 3,1 mmol). Nakon uparavanja preostane svijetložut uljast produkt (0,63 g; 75,9 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): $\delta/\text{ppm} = 2,34$ (s; 3H; Ar-CH_3); 3,79 (s; 3H; ArOCH_3); 6,88 (d; $J = 7,0$ Hz; 2H; ArH); 7,06 (s; 1H; Ar_2CH); 7,17 (d; $J = 7,9$ Hz; 2H; ArH); 7,18–7,32 (m; 4H; ArH); 7,58–7,67 (m; 2H; $\text{O}_2\text{N-ArH}$); 7,74 (d; $J = 7,3$ Hz; 1H; $\text{O}_2\text{N-ArH}$); 7,88 (d; $J = 6,9$ Hz; 1H; O_2NArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): $\delta/\text{ppm} = 21,5$ (ArCH_3); 55,6 (ArOCH_3); 79,4 (Ar_2CH); 114,3; 124,2; 127,4; 127,8; 128,7; 129,2; 129,6; 130,4; 131,9; 132,2; 133,0; 136,8; 138,2; 159,8 (Ar); 164,6 (C=O).

3.2.4.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-2-nitrobenzoat (2-2-NO₂)

Također je sintetiziran na prethodno opisan način, korištenjem 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrola (0,50 g; 1,6 mmol), piridina (0,36 g; 4,6 mmol) i 2-nitrobenzoil-klorida (0,42 g; 2,3 mmol). Dobiva se svijetložut uljast produkt (0,63 g; 75,9 %).

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 20 °C): δ/ppm = 3,81 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,91 (d; *J* = 8,5 Hz; 2H; ArH); 6,97–7,13 (m; 6H; Ar₂CH + ArH); 7,30–7,37 (m; 6H; ArH); 7,60–7,69 (m; 2H; O₂N-ArH); 7,75 (d; *J* = 6,9 Hz; 1H; O₂N-ArH); 7,90 (d; *J* = 6,7 Hz; 1H; O₂N-ArH).

¹³C NMR (75 MHz; CDCl₃; 20 °C): δ/ppm = 55,6 (ArOCH₃); 79,0 (Ar₂CH); 114,3; 118,9; 119,6; 123,9; 124,2; 127,7; 129,1; 130,1; 130,4; 131,7; 132,3; 133,1; 134,4; 148,6; 157,1; 157,6; 159,9 (Ar); 164,7 (C=O).

3.2.4.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-2-nitrobenzoat (1-2-NO₂)

Spoj je pripravljen na gore opisani način korištenjem 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol), piridina (0,45 g; 5,7 mmol) i 2-nitrobenzoil-klorida (0,53 g; 2,9 mmol). Dobiva se svijetložut uljast produkt (0,60 g; 74,5 %).

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 20 °C): δ/ppm = 3,73 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,84 (d; *J* = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,00 (s; 1H; Ar₂CH); 7,25 (d; *J* = 8,6 Hz; 4H; ArH); 7,51–7,61 (m; 2H; O₂N-ArH); 7,68 (d; *J* = 6,9 Hz; 1H; O₂N-ArH); 7,81 (d; *J* = 6,7 Hz; 1H; O₂N-ArH).

¹³C NMR (75 MHz; CDCl₃; 20 °C): δ/ppm = 55,4 (ArOCH₃); 79,0 (Ar₂CH); 114,1; 124,0; 127,6; 128,8; 130,2; 131,7; 132,0; 132,9; 159,6 (Ar); 164,5 (C=O).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato C₂₂H₁₉NO₆ [M+(e⁻)]: 393,1207; nađeno: 393,1210.

3.2.5. Priprava različitih 4,4'-dimetoksibenzhidrilnih benzoata**3.2.5.1. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-3-nitrobenzoat (1-3-NO₂)**

Procedura za sintezu ovog benzoata slična je kao i za sintezu 4,4'-dimetoksi-2-nitrobenzoata osim što se uz 4,4'-dimetoksibenzhidrol (0,50 g; 2,1 mmol) i piridin (0,47 g; 5,9 mmol) koristi 3-nitrobenzoil-klorid (0,54 g; 2,9 mmol) te se također dobiva svijetložut uljast produkt (0,55 g; 70,5 %).

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,90 (d; *J* = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,10 (s; 1H; Ar₂CH); 7,35 (d; *J* = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,64 (t; *J* = 8,1 Hz; 1H; O₂N-ArH); 8,38–8,64 (m; 2H; O₂N-ArH); 8,91 (s; 1H; O₂N-ArH).

¹³C NMR (75 MHz; CDCl₃; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH₃); 78,2 (Ar₂CH); 114,2; 124,8; 127,7; 128,7; 129,9; 132,1; 132,3; 135,6; 148,5; 159,6 (Ar); 163,8 (C=O).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $C_{22}H_{19}NO_6$ $[M+(e^-)]$: 393,1207; nađeno: 393,1204.

3.2.5.2. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-4-cijanobenzoat (1-4-CN)

I u ovom slučaju postupak je jednak kao i za 4,4'-dimetoksibenzhidril-2-nitrobenzoat. Korišteni su 4,4'-dimetoksibenzhidrol (0,50 g; 2,1 mmol), piridin (0,47 g; 5,9 mmol) i 4-cijanobenzoil-klorid (0,49 g; 2,9 mmol), a dobiva se bijel krut produkt (0,43 g; 55,1 %).

t_r 128,1-130,0 °C; 1H NMR (300 MHz; $CDCl_3$; 20 °C): δ/ppm = 3,73 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,84 (d; J = 8,2 Hz; 4H; ArH); 7,01 (s; 1H; Ar₂CH); 7,28 (d, J = 8,7 Hz; 4H; ArH); 7,68 (d; J = 8,8 Hz; 2H; NC-ArH); 8,15 (d; J = 8,8 Hz; 2H; NC-ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; $CDCl_3$; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH₃); 78,1 (Ar₂CH); 114,2; 116,6; 118,2; 127,9; 128,7; 130,4; 132,4; 134,4; 159,6 (Ar); 164,3 (C=O).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $C_{23}H_{19}NO_4$ $[M+(e^-)]$: 373,1309; nađeno: 373,1299.

3.2.5.3. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-2-(trifluormetil)benzoat (1-2-CF₃)

Postupak je jednak kao i prethodno opisani. Benzoat je dobiven iz 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol), piridina (0,47 g; 5,9 mmol) i 2-(trifluormetil)benzoil-klorida (0,61 g; 2,9 mmol), kao svijetložut uljast produkt (0,69 g; 79,3 %).

1H NMR (300 MHz; $CDCl_3$; 20 °C): δ/ppm = 3,75 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,84 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,03 (s; 1H; Ar₂CH); 7,28 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,51-7,55 (m; 2H; F₃C-Ar); 7,67-7,75 (m; 2H; F₃C-Ar).

^{13}C NMR (75 MHz; $CDCl_3$; 20 °C): δ/ppm = 55,4 (ArOCH₃); 78,4 (Ar₂CH); 114,0; 121,7; 125,3; 126,8 (q; J = 5,4 Hz, 1C; F₃C-Ar); 127,9; 128,8; 130,4; 131,3; 131,9; 132,1; 159,5 (Ar); 165,9 (C=O).

^{19}F NMR (282 MHz; $CDCl_3$; 20 °C): δ/ppm = -59,8 (F₃C-Ar).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $C_{23}H_{19}F_3O_4$ $[M+H^+]$: 417,1308; nađeno: 417,1304.

3.2.5.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-3,5-di(trifluormetil)benzoat (1-3,5-di-CF₃)

Postupak je jednak kao i prethodno opisani. Supstrat je dobiven iz 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol), piridina (0,45 g; 5,7 mmol) i 3,5-di(trifluormetil)benzoil-klorida (0,79 g; 2,9 mmol), kao svijetložut uljast produkt (0,71 g; 71,7 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,80 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,91 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,11 (s; 1H; Ar₂CH); 7,34 (d; J = 8,7 Hz; 4H; ArH); 8,07 (s; 1H; (CF₃)₂-ArH); 8,52 (s; 2H; (CF₃)₂-ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH₃); 78,6 (Ar₂CH); 114,2; 121,2; 126,6 (F₃C-Ar); 128,8; 129,9; 131,8; 132,2; 132,7; 159,7 (Ar); 163,3 (C=O).

3.2.5.5. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-3,5-diklorbenzoat (1-3,5-di-Cl)

I u ovom slučaju postupak je jednak kao i za 4,4'-dimetoksibenzhidril-2-nitrobenzoat. Korišteni su 4,4'-dimetoksibenzhidrol (0,50 g; 2,1 mmol), piridin (0,47 g; 5,9 mmol) i 3,5-diklorbenzoil-klorid (0,61 g; 2,9 mmol), a dobiva se bijel krut produkt (0,71 g; 80,7 %).

t_f 91,8-93,8 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,74 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,85 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 6,99 (s; 1H; Ar₂CH); 7,27 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,49 (t; J = 2,0 Hz; 1H; 3,5-di-Cl-ArH); 7,91 (d; J = 2,0 Hz; 2H; 3,5-di-Cl-ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH₃); 78,1 (Ar₂CH); 114,1; 128,3; 128,7; 132,1; 133,0; 133,4; 135,5; 159,6 (Ar); 163,6 (C=O).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{H}^+$]: 417,0655; nađeno: 417,0642.

3.2.5.6. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-2-metoksibenzoat (1-2-MeO)

Za sintezu su korišteni, prema prethodno opisanom postupku, 4,4'-dimetoksibenzhidrol (0,50 g; 2,1 mmol), piridin (0,47 g; 5,9 mmol) i 2-metoksibenzoil-klorid (0,49 g; 2,9 mmol), a dobiva se svijetložut uljast produkt (0,60 g; 75,9 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,73 (s; 6H; Ar-OCH₃); 3,84 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,83 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 6,92 (q; J = 6,3 Hz; 2H; Ar-OCH₃); 7,00 (s; 1H; Ar₂CH); 7,32 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,41 (t; J = 9,1 Hz; 1H; Ar-OCH₃); 7,84 (d; J = 8,0 Hz; 1H; Ar-OCH₃).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,4 (ArOCH₃); 56,1 (ArOCH₃); 76,8 (Ar₂CH); 112,3; 114,0; 120,3; 128,0; 128,7; 132,0; 133,2; 133,8; 159,3; 159,7 (Ar); 165,3 (C=O).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_5$ [$\text{M}+\text{K}^+$]: 417,1099; nađeno: 417,1098.

3.2.5.7. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-benzoat (1-H)

Postupak je jednak kao i prethodno opisani. Produkt je dobiven iz 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol), piridina (0,45 g; 5,7 mmol) i benzoil-klorida (0,41 g; 2,9 mmol), a dobiva se svijetložut uljast produkt (0,49 g; 67,1 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,77 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,88 (d; J = 8,7 Hz; 4H; ArH); 7,06 (s; 1H; Ar₂CH); 7,35 (d; J = 8,3 Hz; 4H; ArH); 7,44 (t; J = 7,8 Hz; 2H; ArH); 7,55 (t; J = 7,5 Hz; 1H; ArH); 8,12 (d; J = 6,9 Hz; 2H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH₃); 77,0 (Ar₂CH); 114,1; 127,9; 128,7; 129,9; 130,6; 132,9; 133,2; 159,4 (Ar); 165,8 (C=O).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{K}^+$]: 387,0993; nađeno: 387,0975.

3.2.5.8. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-2,4,6-trimetilbenzoat (1-2,4,6-tri-Me)

I u ovom slučaju postupak je kao i za 4,4'-dimetoksibenzhidril-2-nitrobenzoat osim što se umjesto benzena kao reakcijskog otapala koristi diklormetan. Produkt je dobiven iz 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol), piridina (0,45 g; 5,7 mmol) i 2,4,6-trimetilbenzoil-klorida (0,54 g; 2,9 mmol), a dobiva se bijel krut produkt (0,68 g; 82,9 %).

t_f 71,6-73,2 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 2,12 (s; 6H; (CH₃)₃ArH); 2,22 (s; 3H; (CH₃)₃ArH); 3,74 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,78-6,84 (s; 2H; (CH₃)₃ArH + d; J = 8,8 Hz; 4H; Ar-OCH₃); 7,06 (s; 1H; Ar₂CH); 7,29 (d; J = 8,6 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 19,8; 21,3 ((CH₃)₃ArH); 55,4 (ArOCH₃); 77,1 (Ar₂CH); 114,0; 128,5; 128,9; 131,2; 132,7; 135,2; 139,4; 159,4 (Ar); 170,0 (C=O).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_4$ [$\text{M}+\text{K}^+$]: 429,1462; nađeno: 429,1474.

3.2.6. Priprava 4-metoksibenzhidril-3-nitrobenzoata (4-3-NO₂)

I ovaj benzoat dobiven je na jednak način kao i 4,4'-dimetoksibenzhidril-2-nitrobenzoat. Korišteni su 4-metoksibenzhidrol (0,50 g; 2,3 mmol), piridin (0,51 g; 6,4 mmol) i 3-nitrobenzoil-klorid (0,60 g; 3,2 mmol) pri čemu se dobiva svijetložut uljast produkt (0,61 g; 72,8 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,90 (d; J = 8,8 Hz; 2H; ArH); 7,13 (s; 1H; Ar₂CH); 7,31-7,45 (m; 7H; ArH); 7,66 (t; J = 8,1 Hz; 1H; O₂N-ArH); 8,40-8,45 (m; 2H; O₂N-ArH); 8,93 (s; 1H; O₂N-ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH₃); 78,4 (Ar₂CH); 114,2; 124,8; 127,1; 127,7; 128,3; 128,8; 129,0; 129,9; 131,9; 132,2; 135,6; 139,9; 148,5; 159,7 (Ar); 163,8 (C=O).

MALDI-TOF/TOF MS izračunato $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_5$ [$\text{M}+\text{K}^+$]: 402,0738; nađeno: 402,0746.

4,4'-dimetoksibenzhidril 4-nitrobenzoat i 4-metoksibenzhidril 4-nitrobenzoat sintetizirani su prema proceduri opisanoj u ref.11.

3.2.7. Priprava različito supstituiranih benzhidril-fluoracetata

3.2.7.1. 4-Metoksibenzhidril-fluoracetat (4-FAc)

U otopinu 4-metoksibenzhidrola (0,70 g; 3,3 mmol) i piridina (0,78 g; 9,9 mmol) u suhom benzenu (30 mL) dokapan je fluoracetil-klorid (0,41 g; 4,3 mmol) pomiješan sa suhim benzenom (10 mL). Smjesa se miješala preko noći, u atmosferi argona, pri sobnoj temperaturi. Istaloženi piridinijev klorid odvojen je filtriranjem, a višak piridina uklonjen je ispiranjem s 10 % otopinom HCl. Benzenski sloj je odvojen i ispran s vodom. Nakon sušenja iznad natrijeva sulfata otapalo je uklonjeno uparavanjem u vakuumu te je dobiveno svijetložuto ulje (0,75 g; 83,3 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,78 (s; 3H; ArOCH_3); 4,91 (d; J = 47,0 Hz; 2H; CH_2F); 6,87 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 6,99 (s; 1H; Ar_2CH); 7,25-7,35 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,6 (ArOCH_3); 77,4 (d; $^1J_{\text{CF}}$ = 85,8 Hz; $\text{CH}_2\text{-F}$); 79,2 (Ar_2CH); 114,3; 127,2; 128,4; 128,9; 129,2; 131,8; 139,8; 159,9; 167,2 (Ar); 167,3 (d; $^2J_{\text{CF}}$ = 21,9 Hz; $\text{O=C-CH}_2\text{F}$).

3.2.7.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-fluoracetat (3-FAc)

Dobiven je iz 4-metoksi-4'-metilbenzhidrola (0,70 g; 3,1 mmol), piridina (0,74 g; 9,3 mmol) i fluoracetil-klorida (0,39 g; 4,0 mmol) prema gore opisanoj proceduri, u obliku svijetložutog uljastog produkta iz kojeg prekrizacijom pomoću petroletera nastaje bijel krut produkt (0,69 g; 77,5 %).

t_f 79,4-80,9 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,33 (s; 3H; ArCH_3); 3,78 (s; 3H; ArOCH_3); 4,90 (d; J = 47,0 Hz; 2H; CH_2F); 6,87 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 6,97 (s; 1H; Ar_2CH); 7,14-7,28 (m; 6H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,3 (ArCH_3); 55,5 (ArOCH_3); 77,2 (d; $^1J_{\text{CF}}$ = 82,1 Hz; $\text{CH}_2\text{-F}$); 79,1 (Ar_2CH); 114,1; 127,1; 128,9; 129,4; 131,8; 136,7; 138,1; 159,7; 167,0 (Ar); 167,2 (d; $^2J_{\text{CF}}$ = 21,9 Hz; $\text{O=C-CH}_2\text{F}$).

3.2.7.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-fluoracetat (2-FAc)

Dobiven je iz 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrola (0,70 g; 2,3 mmol), piridina (0,55 g; 6,9 mmol) i fluoracetil-klorida (0,29 g; 3,0 mmol), u obliku svijetložutog uljastog produkta (0,60 g; 71,4 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 3H; ArOCH_3); 4,90 (d; J = 47,0 Hz; 2H; CH_2F); 6,86-7,35 (m; 1H; Ar_2CH + 13H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH_3); 77,0 (d; $^1J_{\text{CF}}$ = 59,1 Hz; $\text{CH}_2\text{-F}$); 79,1 (Ar_2CH); 114,2; 118,7; 119,4; 123,8; 128,8; 130,0; 131,5; 134,3; 156,9; 157,5; 159,7; 167,0 (Ar); 167,2 (d; $^2J_{\text{CF}}$ = 21,9 Hz; $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$).

3.2.7.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-fluoracetat (1-FAc)

Dobiven je iz 4-metoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol), piridina (0,50 g; 6,3 mmol) i fluoracetil-klorida (0,26 g; 2,7 mmol), u obliku svijetložutog uljastog produkta (0,40 g; 64,5 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,78 (s; 6H; ArOCH_3); 4,89 (d; J = 47,0 Hz; 2H; CH_2F); 6,87 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 6,96 (s; 1H; Ar_2CH); 7,26 (d; J = 8,9 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,5 (ArOCH_3); 77,1 (d; $^1J_{\text{CF}}$ = 68,0 Hz; $\text{CH}_2\text{-F}$); 79,1 (Ar_2CH); 114,1; 128,7; 131,8; 159,6; 167,0 (Ar); 167,2 (d; $^2J_{\text{CF}}$ = 21,9 Hz; $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$).

3.2.8. Priprava različito supstituiranih benzhidril-kloracetata

3.2.8.1. 4-Metoksibenzhidril-kloracetat (4-ClAc)

Otopina anhidrida kloroctene kiseline (0,75 g; 4,6 mmol) u suhom benzenu (10 mL) dokapavana je postepeno u prethodno pripremljenu otopinu 4-metoksibenzhidrola (0,50 g; 2,3 mmol) i piridina (0,73 g; 9,2 mmol) u suhom benzenu (30 mL). Reakcijska smjesa je miješana 12 h, u atmosferi argona, pri sobnoj temperaturi. Nakon toga, višak piridina uklonjen je ispiranjem s 10 % otopinom HCl. Benzenski sloj je odvojen i ispran s vodom. Nakon sušenja iznad natrijeva sulfata otapalo je uklonjeno uparavanjem u vakuumu te je dobiveno svijetložuto ulje (0,57 g; 86,6 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,77 (s; 3H; Ar-OCH_3); 4,12 (s; 2H; $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$); 6,87 (d; J = 8,8 Hz; 2H; ArH); 6,91 (s; 1H; Ar_2CH); 7,25-7,34 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 41,5 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$); 55,6 (ArOCH_3); 78,8 (Ar_2CH); 114,3; 127,2; 128,4; 128,9; 129,2; 131,8; 139,9; 159,9 (Ar); 166,7 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.8.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-kloracetat (3-ClAc)

Za sintezu su korišteni, prema prethodno opisanom postupku, 4-metoksi-4'-metilbenzhidrol (0,50 g; 2,2 mmol), piridin (0,70 g; 8,8 mmol) i anhidrid kloroctene kiseline (0,75 g; 4,4 mmol), a dobiva se svijetložut uljast produkt (0,54 g; 80,6 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,33 (s; 3H; Ar-CH_3); 3,78 (s; 3H; ArOCH_3); 4,12 (s; 2H; $\text{O=C-CH}_2\text{Cl}$); 6,85-6,89 (m, 1H; Ar_2CH + 2H; $\text{CH}_3\text{O-ArH}$); 7,14-7,28 (m; 6H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,5 (ArCH_3); 41,5 ($\text{O=C-CH}_2\text{Cl}$); 55,6 (ArOCH_3); 78,8 (Ar_2CH); 114,3; 127,3; 129,0; 129,6; 132,0; 136,9; 138,3; 159,8 (Ar); 166,7 (C=O).

3.2.8.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-kloracetat (2-ClAc)

Postupak je jednak kao i prethodno opisani. Ovaj kloracetat dobiven je iz 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrola (0,50 g; 1,6 mmol), piridina (0,51 g; 6,4 mmol) i anhidrida kloroctene kiseline (0,55 g; 3,2 mmol), kao svijetložut uljast produkt (0,44 g; 71,0 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,78 (s; 3H; ArOCH_3); 4,12 (s; 2H; $\text{O=C-CH}_2\text{Cl}$); 6,86-7,35 (m, 1H; Ar_2CH + 2H; ArH + 11H; Ar).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 41,5 ($\text{O=C-CH}_2\text{Cl}$); 55,7 (ArOCH_3); 78,4 (Ar_2CH); 114,4; 118,9; 119,6; 124,0; 128,9; 129,0; 130,2; 131,8; 134,5; 157,1; 157,7; 159,9 (Ar); 166,8 (C=O).

3.2.8.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-kloracetat (1-ClAc)

Postupak je jednak kao i prethodno opisani. Supstrat je dobiven iz 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol), piridina (0,66 g; 8,4 mmol) i anhidrida kloroctene kiseline (0,72 g; 4,2 mmol), u obliku svijetložutog uljastog produkta (0,48 g; 72,7 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,74 (s; 6H; ArOCH_3); 4,07 (s; 2H; $\text{O=C-CH}_2\text{Cl}$); 6,83 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 6,84 (s; 1H; Ar_2CH); 7,22 (d; J = 8,6 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 41,4 ($\text{O=C-CH}_2\text{Cl}$); 55,5 (ArOCH_3); 78,4 (Ar_2CH); 114,1; 128,7; 131,8; 159,6 (Ar); 166,6 (C=O).

3.2.9. Priprava različito supstituiranih benzhidril-bromacetata

3.2.9.1. 4-Metoksibenzhidril-bromacetat (4-BrAc)

4-Metoksibenzhidrolu (0,50 g; 2,3 mmol) otopljenom u piridinu (0,46 g; 5,8 mmol) dodano je 30 mL suhog benzena te je nakon toga smjesi dokapan bromacetil-klorid (0,37 g; 2,4 mmol) koji je prethodno pomiješan s 10 mL benzena. Reakcijska smjesa je miješana 12 h, u atmosferi argona, pri sobnoj temperaturi. Istaloženi piridinijev klorid odvojen je filtriranjem, a smjesi je dodano još piridina (0,20 g; 2,5 mmol) te je ostavljena da se miješa daljnjih 2 h, a višak piridina uklonjen je ispiranjem s 10 % otopinom HCl. Benzenski sloj je odvojen i ispran s vodom. Nakon sušenja iznad natrijeva sulfata otapalo je uklonjeno uparavanjem u vakuumu te je dobiveno svijetložuto ulje (0,40 g; 51,3 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,78 (s; 3H; ArOCH_3); 4,13 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$); 6,87 (d; J = 8,8 Hz; 2H; ArH); 6,91 (s; 1H; Ar_2CH); 7,25-7,35 (m; 7H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 41,5 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$); 55,6 (ArOCH_3); 78,8 (Ar_2CH); 114,3; 127,2; 128,4; 128,9; 129,2; 131,8; 139,8; 159,9 (Ar); 166,7 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.9.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-bromacetat (3-BrAc)

Postupak za sintezu jednak je kao i prethodno opisani za 4-metoksibenzhidril-bromacetat. Korišteni su 4-metoksi-4'-metilbenzhidrol (0,5 g; 2,2 mmol), piridin (0,43 g; 5,5 mmol) te bromacetil-klorid (0,35 g; 2,2 mmol). Dobiven je produkt u obliku svijetložutog ulja (0,37 g; 48,7 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,32 (s; 3H; $\text{Ar}-\text{CH}_3$); 3,77 (s; 3H; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$); 4,11 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$); 6,84-6,88 (m; 1H; Ar_2CH + 2H; ArH); 7,13-7,27 (m; 6H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,5 (ArCH_3); 41,5 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$); 55,6 (ArOCH_3); 78,8 (Ar_2CH); 114,3; 127,3; 129,0; 129,6; 132,0; 136,9; 138,3; 159,8 (Ar); 166,7 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.9.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-bromacetat (2-BrAc)

Postupak je jednak kao i za 4-metoksibenzhidril-bromacetat. Korišteni su 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrol (0,50 g; 1,6 mmol), piridin (0,32 g; 4,1 mmol) te bromacetil-klorid (0,26 g; 1,7 mmol). Dobiven je produkt u obliku žutog ulja (0,39 g; 55,7 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 3H; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$); 4,13 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$); 6,89 (d; J = 8,9 Hz; 2H; ArH); 6,90 (s; 1H; Ar_2CH); 6,95-7,36 (m; 11H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 41,5 ($\text{O}=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$); 55,6 (ArOCH_3); 78,4 (Ar_2CH); 114,4; 118,9; 119,6; 124,0; 128,7; 128,9; 130,2; 131,8; 134,5; 157,1; 157,6; 159,9 (Ar); 166,7 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.9.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-bromacetat (1-BrAc)

Na jednak način kao i prethodna tri bromacetata dobiven je i ovaj. Pri tome su korišteni 4,4'-dimetoksibenzhidrol (0,50 g; 2,1 mmol), piridin (0,42 g; 5,3 mmol) te bromacetil-klorid (0,33 g; 2,1 mmol). Dobiven je produkt u obliku svijetložutog ulja (0,45 g; 60,0 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 6H; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$); 4,11 ($\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$); 6,87 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 6,88 (s; 1H; Ar_2CH); 7,26 (d; J = 8,4 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 41,5 ($\text{O}=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$); 55,6 (ArOCH_3); 78,6 (Ar_2CH); 114,3; 128,9; 132,0; 159,8 (Ar); 166,7 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.10. Priprava različito supstituiranih benzhidril-dikloracetata

Procedura je slična kao i za sintezu kloracetata samo što se umjesto anhidrida kloroctene kiseline koristi dikloracetil-klorid i to u drugačijim omjerima (odgovarajući benzhidrol:piridin:dikloracetil klorid = 1,0:3,0:1,2). 4-Metilbenzhidril-dikloracetat je dobiven kao bijel kristalni produkt, dok su svi ostali dobiveni kao svijetložuti uljasti produkti.

3.2.10.1. 4-Metilbenzhidril-dikloracetat (7-di-ClAc)

Dobiven je iz 4-metilbenzhidrola (0,50 g; 2,5 mmol), piridina (0,59 g; 7,5 mmol) i dikloracetil-klorida (0,44 g; 3,0 mmol), a dobiva se bijel krut produkt (0,57 g; 73,1 %).

t_f 52,6-53,7 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,33 (s; 3H; $\text{Ar}-\text{CH}_3$); 6,00 ($\text{O}=\text{C}-\text{CHCl}_2$); 6,89 (s; 1H; Ar_2CH); 7,17 (d; J = 7,7 Hz; 2H; ArH); 7,24-7,36 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,5 (ArCH_3); 64,9 ($\text{O}=\text{C}-\underline{\text{C}}\text{HCl}_2$); 80,4 (Ar_2CH); 127,3; 127,5; 128,7; 129,0; 129,7; 136,0; 138,7; 139,1 (Ar); 163,8 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.10.2. 4,4'-Dimetilbenzhidril-dikloracetat (5-di-ClAc)

Dobiven je iz 4,4'-dimetilbenzhidrola (0,50 g; 2,4 mmol), piridina (0,57 g; 7,2 mmol) i dikloracetil-klorida (0,43 g; 2,9 mmol), a dobiva se svijetložut uljast produkt (0,60 g; 78,9 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,29 (s; 6H; $\text{Ar}-\text{CH}_3$); 5,96 ($\text{O}=\text{C}-\text{CHCl}_2$); 6,83 (s; 1H; Ar_2CH); 7,12 (d; J = 8,0 Hz; 4H; ArH); 7,20 (d; J = 8,1 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,3 (ArCH_3); 64,7($\text{O}=\text{C}-\underline{\text{CHCl}}_2$); 80,3(Ar_2CH); 127,2; 129,5; 136,0; 138,4 (Ar); 163,6 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.10.3. 4-Metoksibenzhidril-dikloracetat (4-di-ClAc)

Dobiven je iz 4-metoksibenzhidrola (0,50 g; 2,3 mmol), piridina (0,55 g; 6,9 mmol) i dikloracetil-klorida (0,41 g; 2,8 mmol), a dobiva se svijetložut uljast produkt (0,62 g; 81,6 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,78 (s; 3H; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$); 6,00 ($\text{O}=\text{C}-\text{CHCl}_2$); 6,88 (d; J = 8,9 Hz; 2H; ArH); 6,89 (s; 1H; Ar_2CH); 7,23-7,36 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,64 (ArOCH_3); 64,92 ($\text{O}=\text{C}-\underline{\text{CHCl}}_2$); 80,28 (Ar_2CH); 114,41; 127,17; 128,64; 128,97; 129,18; 131,06; 139,16; 160,09 (Ar); 163,77 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.10.4. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-dikloracetat (3-di-ClAc)

Dobiven je iz 4-metoksi-4'-metilbenzhidrola (0,50 g; 2,2 mmol), piridina (0,52 g; 6,6 mmol) i dikloracetil-klorida (0,38 g; 2,6 mmol), a dobiva se svijetložut uljast produkt (0,65 g; 87,8 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,33 (s; 3H; $\text{Ar}-\text{CH}_3$); 3,78 (s; 3H; $\text{Ar}-\text{OCH}_3$); 5,99 ($\text{O}=\text{C}-\text{CHCl}_2$); 6,86-6,88 (m; 1H; Ar_2CH + 2H; ArH); 7,14-7,28 (m; 6H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,51 (ArCH_3); 55,63 (ArOCH_3); 64,95 ($\text{O}=\text{C}-\underline{\text{CHCl}}_2$); 80,29 (Ar_2CH); 114,37; 127,24; 129,04; 129,65; 131,24; 136,23; 138,51; 160,02 (Ar); 163,79 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.11. Priprava različito supstituiranih benzhidril-trikloracetata

I trikloracetati su sintetizirani prema propisu navedenom za kloracetate, osim što se umjesto anhidrida kloroctene kiseline koristi trikloracetil-klorid, a omjeri reaktanata su – odgovarajući benzhidrol:piridin:trikloracetil klorid = 1,0:3,0:1,3. Svi su produkti dobiveni kao svijetložuta ulja.

3.2.11.1. Benzhidril-trikloracetat (9-tri-ClAc)

Dobiven je iz nesupstituiranog benzhidrola (0,50 g; 2,7 mmol), piridina (0,64 g; 8,1 mmol) i trikloracetil-klorida (0,64 g; 3,5 mmol), u obliku svijetložutog uljastog produkta (0,72 g; 80,9 %).

t_f 51,9-52,6 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 6,92 (s; 1H; Ar_2CH); 7,31-7,40 (m; 10H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 82,4 (Ar_2CH); 127,4; 129,1; 138,6 (Ar); 161,2 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.11.2. 4-Fluorbenzhidril-trikloracetat (8-tri-ClAc)

Dobiven je iz 4-fluorbenzhidrola (0,50 g; 2,5 mmol), piridina (0,59 g; 7,5 mmol) i trikloracetil-klorida (0,59 g; 3,3 mmol), u obliku svijetložutog uljastog produkta (0,65 g; 75,6 %).

t_{f} 56,9-57,9 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 6,91 (s; 1H; Ar_2CH); 7,06 (t; J_{HHF} = 17,4 Hz; 2H; ArH); 7,34-7,39 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 81,7 (Ar_2CH); 115,1 (d; $^2J_{\text{CF}}$ = 21,8 Hz); 127,2; 129,1; 129,1; 129,5 (d; $^3J_{\text{CF}}$ = 8,4 Hz); 134,4 (d; $^4J_{\text{CF}}$ = 3,3 Hz); 138,3 (ArH); 161,1 ($\text{C}=\text{O}$); 163,1 (d; $^2J_{\text{CF}}$ = 248,1 Hz).

3.2.11.3. 4-Metilbenzhidril-trikloracetat (7-tri-ClAc)

Dobiven je iz 4-metilbenzhidrola (0,50 g; 2,5 mmol), piridina (0,59 g; 7,5 mmol) i trikloracetil-klorida (0,59 g; 3,3 mmol), u obliku svijetložutog uljastog produkta (0,70 g; 80,5 %).

t_{f} 45,3-46,2 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,34 (s; 3H; Ar- OCH_3); 6,90 (s; 1H; Ar_2CH); 7,16-7,38 (m; 9H, ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,4 (ArCH_3); 82,2 (Ar_2CH); 127,1; 127,3; 128,7; 128,9; 129,6; 135,4; 138,6 (Ar); 161,0 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.11.4. 4,4'-Dimetilbenzhidril-trikloracetat (5-tri-ClAc)

Dobiven je iz 4,4'-dimetilbenzhidrola (0,50 g; 2,4 mmol), piridina (0,57 g; 7,2 mmol) i trikloracetil-klorida (0,56 g; 3,1 mmol), u obliku svijetložutog uljastog produkta (0,53 g; 63,1 %).

t_{f} 52,3-53,7 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,33 (s; 3H; Ar- OCH_3); 6,87 (s; 1H; Ar_2CH); 7,17 (d; J = 8,0 Hz; 4H; ArH); 7,27 (d; J = 8,2 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,54 (ArCH_3); 82,46 (Ar_2CH); 127,35; 129,71; 135,80; 138,74 (Ar); 161,19 ($\text{C}=\text{O}$).

3.2.12. Priprava različito supstituiranih benzhidril-formijata

3.2.12.1. 4-Metoksibenzhidril-formijat (4-Form)

4-Metoksibenzhidrol (0,50 g) otopljen je u 15 mL formijatne kiseline. Nakon 1 minute smjesi se doda 20 mL benzena uz snažno miješanje kako bi se zaustavila reakcija. Benzenski sloj je nakon toga prvo izmučkan s 10 % otopinom natrijeva hidrogenkarbonata, a onda i s vodom. Nakon sušenja iznad natrijeva sulfata, benzen je uparen u vakuumu pri čemu je dobiven svijetložut uljast produkt (0,57 g; 70,2 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,77 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,87 (d; J = 8,7 Hz; 2H; ArH); 6,97 (s; 1H; Ar₂CH); 7,26–7,35 (m; 7H; ArH); 8,20 (s; 1H; O=C-H).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,6 (ArOCH₃); 76,7 (Ar₂CH); 114,3; 127,3; 128,3; 128,9; 129,1; 132,1; 140,1; 159,8 (Ar); 160,5 (C=O).

3.2.12.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-formijat (3-Form)

Postupak dobivanja jednak je prethodno opisanom. Reakcijom 4-metoksi-4'-metilbenzhidrola (0,50 g) s formijatnom kiselinom dobiven je svijetložut uljast produkt (0,45 g; 80,4 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 2,32 (s; 3H; Ar-CH₃); 3,77 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,86 (d; J = 8,8 Hz; 2H; ArH); 6,94 (s; 1H; Ar₂CH); 7,13–7,28 (m; 6H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 21,5 (ArCH₃); 55,6 (ArOCH₃); 76,6 (Ar₂CH); 114,3; 127,3; 129,0; 129,6; 132,3; 137,2; 138,1; 159,8 (Ar); 160,5 (C=O).

3.2.12.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-formijat (2-Form)

Kao i prethodna dva formijata, dobiven je kratkim miješanjem 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrola (0,50 g) s formijatnom kiselinom pri čemu je dobiven svijetložut krut produkt (0,38 g; 69,1 %).

t_f 63,5–64,2 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,79 (s; 3H; Ar-OCH₃); 6,89 (d; J = 9,2 Hz; 2H; ArH); 6,95–7,36 (m; 6H; Ar₂CH + ArH); 8,21 (s; 1H; O=C-H).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,6 (ArOCH₃); 76,3 (Ar₂CH); 114,3; 118,9; 119,5; 123,9; 128,9; 130,1; 132,0; 134,8; 157,2; 157,5; 159,8 (Ar); 160,4 (C=O).

3.2.12.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-formijat (1-Form)

Iz 0,50 g 4,4'-dimetoksibenzhidrola dobiven je, na jednak način kao i prethodni formijati, svijetložut uljast produkt 4,4'-dimetoksibenzhidril formijata (0,35 g; 62,5 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 3,78 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,87 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 6,94 (s; 1H; Ar₂CH); 6,35 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 8,19 (s; 1H; O=C-H).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 55,6 (ArOCH₃); 76,4 (Ar₂CH); 114,2; 128,8; 132,3; 133,2; 159,7 (Ar); 160,5 (C=O).

3.2.13. Priprava 4,4'-dimetoksibenzhidril-2-metilpropanoata (4-izoBut)

Izopropilacetil-klorid (0,31 g; 2,9 mmol) pomiješan s 10 mL benzena dodan je prethodno pripremljenoj smjesi 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol) i piridina (0,49 g; 6,2 mmol) u benzenu (30 mL). Smjesa je miješana pri sobnoj temperaturi preko noći u atmosferi argona. Nakon filtracije, pri čemu se uklanja nastali piridinijev klorid, smjesa je miješana s vodom 1 h, nakon čega je isprana s 10 % otopinom HCl te ponovno s vodom. Sušenjem iznad bezvodnog Na₂SO₄ te uparavanjem otapala dobiveno je svijetlo žuto ulje (0,52 g; 78,8 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 1,19 (d; J = 7,0 Hz; 6H; -C(CH₃)₂); 2,56-2,70 (m; 1H; O=C-CH-); 3,77 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,80 (s; 1H; Ar₂CH); 6,86 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH); 7,25 (d; J = 8,8 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 19,3 (CH(CH₃)₂); 34,6 (CH(CH₃)₂); 55,6 (ArOCH₃); 76,3 (Ar₂CH); 114,2; 128,7; 133,3; 159,5 (Ar); 176,3 (C=O).

3.2.14. Priprava 4,4'-dimetoksibenzhidril-2,2-dimetilpropanoata (4-triMeAc)

Trimetilacetil-klorid (0,35 g; 2,9 mmol) otopljen u 10 mL benzena postupno je dokapan prethodno pripremljenoj smjesi 4,4'-dimetoksibenzhidrola (0,50 g; 2,1 mmol) i piridina (0,49 g; 6,2 mmol) u benzenu (30 mL). Smjesa je miješana 2 dana, na sobnoj temperaturi, u atmosferi argona. Nakon uklanjanja piridinijeva klorida filtriranjem, smjesi je dodano 30 mL vode te je ostavljeno da se miješa 1h. Tada je ekstrahirana 10 % otopinom HCl te je isprana vodom. Sušenjem iznad bezvodnog natrijeva sulfata te uparavanjem otapala dobiveno je svijetlo žuto ulje iz kojeg se prekrizacijom s petroleterom dobiva bijel krut produkt (0,56 g; 81,2 %).

t_f 43,9-44,7 °C; ^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 1,23 (s; 9H; C(CH₃)₃); 3,78 (s; 6H; Ar-OCH₃); 6,76 (s; 1H; Ar₂CH); 6,86 (d; J = 8,7 Hz; 4H; ArH); 7,24 (d; J = 8,5 Hz; 4H; ArH).

^{13}C NMR (75 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = 27,5 (C(CH₃)₃); 39,2 (C(CH₃)₃); 55,6 (ArOCH₃); 76,3 (Ar₂CH); 114,1; 128,5; 133,40; 159,4 (Ar); 177,7 (C=O).

3.2.15. Priprava različito supstituiranih benzhidril-2,4-dinitrofenil-etera

3.2.15.1. 4-Fluorbenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter (8-DNF)

U 30 mL suhog benzena otopi se 4-fluorbenzhidrol (5,0 g; 24,7 mmol), doda se kalij (0,97 g; 24,7 mmol) te se otopina miješa 2h, u atmosferi argona, na ledenoj kupelji. Potom se smjesi dokapa 2,4-dinitro-1-fluorbenzen (9,2 g; 49,4 mmol) otopljen u benzenu te se otopina miješa još 1h. Nakon filtracije nastalog taloga i uklanjanja benzena u vakuumu, dobivena uljasta smjesa otopljena je u suhom dietil-eteru te joj je dodana otopina NaOH (16,7 mol/dm³). Takva smjesa miješana je na sobnoj temperaturi 12h. Potom je, nakon odjeljivanja slojeva, u lijevku za odjeljivanje, ispirana do neutralnog. Nakon sušenja benzenskog sloja iznad bezvodnog natrijeva sulfata otapalo je uklonjeno u vakuumu, pri čemu je dobiven svijetložut uljast produkt iz kojeg prekrizacijom s dietil-eterom/petroleterom nastanu svijetložuti kristali (3,01 g; 30,6 %).

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃): δ/ppm = 6,48 (s; 1H; Ar₂CH); 7,07–7,48 (m; 10H; ArH + (O₂N)₂-ArH); 8,29 (d; 1H; *J* = 9,3 Hz; (O₂N)₂-ArH); 8,75 (s; 1H; (O₂N)₂-ArH).

¹³C NMR (150 MHz; CDCl₃): δ/ppm = 83,9 (Ar₂CH); 116,0; 116,3; 116,4; 121,7; 126,5; 128,4; 128,6; 128,9; 129,3; 135,1; 138,8; 155,5; 161,4; 164,6 (Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli C₁₉H₁₃N₂FO₅ (368,29): C, 61,96 %; H, 3,56 %; N, 7,60 %; nađeno: C, 62,66 %; H, 3,70 %; N, 7,56 %.

3.2.15.2. 4-Metilbenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter (7-DNF)

Sinteza je provedena kao i kod prethodnog spoja. U reakciji su korišteni 4-metilbenzhidrol (4,0 g; 20,2 mmol), kalij (0,8 g; 20,2 mmol) i 2,4-dinitro-1-fluorbenzen (7,52 g; 40,4 mmol). Dobiven je svijetložut krut produkt (2,93 g; 39,8 %).

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃): δ/ppm = 2,30 (s; 3H; Ar-CH₃); 6,44 (s; 1H; Ar₂CH); 7,15–7,46 (m; 10H; ArH + (O₂N)₂-ArH); 8,22 (d; 1H; *J* = 9,3 Hz; (O₂N)₂-ArH); 8,70 (s; 1H; (O₂N)₂-ArH).

¹³C NMR (150 MHz; CDCl₃): δ/ppm = 20,8 (ArCH₃); 83,7 (Ar₂CH); 115,8; 121,3; 125,8; 125,9; 128,0; 128,1; 128,6; 129,3; 135,4; 138,1; 138,6; 155,0 (Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli C₂₀H₁₆N₂O₅ (364,33): C, 65,93 %; H, 4,43 %; N, 7,69 %; nađeno: C, 65,89 %; H, 4,57 %; N, 7,58 %.

3.2.15.3. 4,4'-Dimetilbenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter (5-DNF)

Postupak je isti kao i kod prethodnih spojeva. Korišteni su 4,4'-dimetilbenzhidrol (4,0 g; 18,8 mmol), kalij (0,74 g; 18,8 mmol) i 2,4-dinitro-1-fluorbenzen (7,0 g; 37,6 mmol). Dobiven je svijetložut krut produkt (2,70 g; 38,0 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 2,31 (s; 6H; Ar-CH_3); 6,42 (s; 1H; Ar_2CH); 7,15–7,19 (m; 4H ArH + 1H $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$); 7,34 (d; 4H; J = 8,0 Hz; ArH); 8,25 (d; 1H; J = 9,3 Hz; $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$); 8,71 (s; 1H; $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$).

^{13}C NMR (150 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 21,1 (ArCH_3); 84,1 (Ar_2CH); 116,4; 121,7; 126,3; 128,6; 129,7; 136,2; 138,5; 155,7 (Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ (378,35): C, 66,66 %; H, 4,80 %; N, 7,40 %; nađeno: C, 66,91 %; H, 5,08 %; N, 7,24 %;

3.2.15.4. 4-Metoksibenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter (4-DNF)

Postupak je isti kao i kod prethodnih spojeva. Korišteni su 4-metoksibenzhidrol (5,0 g; 23,3 mmol), kalij (0,9 g; 23,3 mmol) i 2,4-dinitro-1-fluorbenzen (8,6 g; 46,2 mmol). Dobiven je svijetložut krut produkt (2,82 g; 31,8 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 3,76 (s; 3H; Ar-OCH_3); 6,44 (s; 1H; Ar_2CH); 6,88 (d; 2H; J = 8,7 Hz; ArH); 7,17–7,46 (m; 8H; ArH + $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$); 8,24 (d; 1H; J = 9,3 Hz; $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$); 8,70 (s; 1H; $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$).

^{13}C NMR (150 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 54,8 (ArOCH_3); 83,5 (Ar_2CH); 114,2; 115,9; 121,3; 125,8; 127,5; 128,0; 128,1; 128,7; 130,4; 138,7; 155,0; 159,5 (Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (380,33): C, 63,16 %; H, 4,24 %; N, 7,36 %; nađeno: C, 63,25 %; H, 4,31 %; N, 7,22 %;

3.2.15.5. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-2,4-dinitrofenil-eter (3-DNF)

U 30 mL suhog etera otopi se 4-metoksi-4'-metilbenzhidrol (5,0 g; 21,9 mmol), doda se kalij (0,86 g; 21,9 mmol) te se otopina miješa 2h, u atmosferi argona, na ledu. Potom se smjesi dokapa 2,4-dinitro-1-fluorbenzen (8,15 g; 43,8 mmol) otopljen u eteru te se otopina miješa još 1h. Nakon filtracije dodana joj je otopina NaOH ($16,7\text{mol/dm}^3$) te je smjesa miješana na sobnoj temperaturi 12h. Potom je u lijevku za odjeljivanje ispirana do neutralnog. Nakon sušenja organskog sloja iznad bezvodnog natrijeva sulfata otapalo je uklonjeno u vakuumu, pri čemu je dobiven svijetložut uljast produkt iz kojeg prekrizacijom iz dietil-etera/petroletera nastanu svijetložuti kristali (1,68 g; 19,5 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 2,31 (s; 3H; Ar- CH_3); 3,76 (s; 3H; Ar- OCH_3); 6,42 (s; 1H; Ar_2CH); 6,88 (d; 2H; J = 8,7 Hz; ArH); 7,16–7,38 (m; 7H; ArH + $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$); 8,23 (d; 1H; J = 9,3 Hz; $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$); 8,68 (s; 1H; $(\text{O}_2\text{N})_2\text{-ArH}$).

^{13}C NMR (150 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 21,1 (Ar CH_3); 55,3 (Ar OCH_3); 84,0 (Ar $_2\text{CH}$); 114,7; 116,4; 121,7; 126,3; 127,9; 128,6; 129,7; 131,1; 136,4; 138,4; 155,6; 159,8 (Ar).

Elementarna analiza: izračunato prema formuli $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (394,35): C, 63,96 %; H, 4,60 %; N, 7,10 %; nađeno: C, 64,03 %; H, 4,69 %; N, 6,88 %.

3.2.16. Priprava različito supstituiranih benzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-etera

3.2.16.1. 4-Metoksibenzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-eter (4-PFF)

Heksafluorbenzen (0,87 g; 4,7 mmol) otopi se u suhom tetrahidrofuranu (20 mL), doda se komadić kalija (0,17 g; 4,6 mmol) te se smjesa zagrijava oko 1,5 h u atmosferi argona. Tada se smjesi dokapa 4-metoksibenzhidrol (1,0 g; 4,7 mmol) otopljen u tetrahidrofuranu te se nastavi zagrijavati dok se ne prestanu razvijati mjehurići ili izreagira sav kalij. Višak kalija ukloni se filtriranjem, smjesi doda 15 mL dietil-etera te se promućka s vodom (2 $\times$). Nakon sušenja iznad bezvodnog natrijeva sulfata te uparavanja otapala dobivenom svijetložutom ulju doda se heksan te se smjesa preko noći ostavi u hladnjaku. Dobiveni kristali se odvoje, pri čemu je dobiveno 0,98 g svijetložutog uljastog produkta (iskorištenje 54,7%).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 3,74 (s; 3H; Ar- OCH_3); 6,30 (s; 1H; Ar $_2\text{CH}$); 6,81 (d; 2H; J = 8,8 Hz; ArH); 7,26–7,41 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (150 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 52,4 (Ar OCH_3); 84,1 (Ar $_2\text{CH}$); 111,0; 124,2; 125,5; 125,7; 126,1; 128,6; 137,0; 140,9; 157,0 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): δ/ppm = -157,3 (d; 2F; J_{FF} = 21,2 Hz; F_5Ar); -165,9 (t; 1F; J_{FF} = 41,8 Hz; F_5Ar); -166,7 (t; 2F; J_{FF} = 45,4 Hz; F_5Ar).

3.2.16.2. 4-Metoksi-4'-metilbenzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-eter (3-PFF)

Ovaj fenolat dobiven je na prethodno opisani način. Korišteni su 4-metoksi-4'-metilbenzhidrol (1,0 g; 4,4 mmol), komadić kalija (minimalno 0,17 g; 4,4 mmol) te heksafluorbenzen (0,82 g; 4,4 mmol). Dobiveni produkt je također svijetložuto ulje (0,85 g; 48,9 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 2,32 (s; 3H; Ar- CH_3); 3,77 (s; 3H; Ar- OCH_3); 6,30 (s; 1H; Ar $_2\text{CH}$); 6,85 (d; 2H; J = 8,7 Hz; ArH); 7,13–7,32 (m; 7H; ArH).

^{13}C NMR (150 MHz; CDCl_3): δ/ppm = 21,2 (Ar CH_3); 55,2 (Ar OCH_3); 86,9 (Ar $_2\text{CH}$); 113,8; 126,4; 127,0; 128,7; 129,2; 131,7; 136,8; 138,2; 159,7 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): $\delta/\text{ppm} = -154,4$ (d; 2F; $J_{\text{FF}} = 20,6$ Hz; F_5Ar); $-163,2$ (t; 1F; $J_{\text{FF}} = 43,6$ Hz; F_5Ar); $-163,8$ (t; 2F; $J_{\text{FF}} = 40,3$ Hz; F_5Ar).

3.2.16.3. 4-Metoksi-4'-fenoksibenzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-eter (2-PFF)

Prema prethodno opisanom postupku dobiven je i ovaj pentafluorfenolat. U sintezi su korišteni 4-metoksi-4'-fenoksibenzhidrol (0,80 g; 2,6 mmol), komadić kalija (minimalno 0,10 g; 2,6 mmol) te heksafluorbenzen (0,49 g; 2,6 mmol). Nastalo je svijetložuto ulje (0,61 g; 51,3 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3,78$ (s; 3H; Ar-OCH_3); 6,21 (s; 1H; Ar_2CH); 6,82–7,35 (m; 13H; ArH).

^{13}C NMR (150 MHz; CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 55,2$ (ArOCH_3); 86,3 (Ar_2CH); 100,0; 113,7; 118,4; 119,1; 123,5; 128,7; 128,8; 129,8; 131,6; 134,6; 134,7; 156,8; 157,3; 159,6 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): $\delta/\text{ppm} = -154,4$ (d; 2F; $J_{\text{FF}} = 20,6$ Hz; F_5Ar); $-162,8$ (t; 1F; $J_{\text{FF}} = 44,0$ Hz; F_5Ar); $-163,6$ (t; 2F; $J_{\text{FF}} = 43,6$ Hz; F_5Ar).

3.2.16.4. 4,4'-Dimetoksibenzhidril-2,3,4,5,6-pentafluorfenil-eter (1-PFF)

4,4'-Dimetoksibenzhidrol (1,0 g; 4,1 mmol) se otopi u tetrahidrofuranu, doda komadić kalija (minimalno 0,16 g; 4,1 mmol), upuhne argon te se smjesa zagrijava 5 h. Kad se smjesa prohladi, ukloni se višak kalija te se doda heksafluorbenzen pomiješan s tetrahidrofuranom (15 mL). Smjesa se ostavi miješati 30 minuta na sobnoj temperaturi. Nakon filtracije smjesi se doda 15 mL benzena (zbog miješanja tetrahidrofurana i vode) te se ispere 2 × s vodom. Nakon sušenja iznad bezvodnog natrijeva sulfata te uparavanja otapala dobivenom svijetložutom ulju doda se heksan te se smjesa ostavi preko noći u hladnjaku. Kristalizirani dio se odvoji te se dobije produkt u obliku svijetložutog ulja (0,90 g; 53,6 %).

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 3,79$ (s; 6H; Ar-OCH_3); 6,29 (s; 1H; Ar_2CH); 6,86 (d; 2H; $J = 8,8$ Hz; ArH); 7,32 (d; 2H; $J = 8,7$ Hz; ArH).

^{13}C NMR (150 MHz; CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 55,4$ (ArOCH_3); 86,8 (Ar_2CH); 114,0; 128,8; 131,9; 159,8 (Ar).

^{19}F NMR (282 MHz; CDCl_3 ; 20 °C): $\delta/\text{ppm} = -154,4$ (d; 2F; $J_{\text{FF}} = 25,4$ Hz; F_5Ar); $-163,1$ (t; 1F; $J_{\text{FF}} = 44,1$ Hz; F_5Ar); $-163,8$ (t; 2F; $J_{\text{FF}} = 40,1$ Hz; F_5Ar).

3.3. Kinetička mjerenja

Sva su kinetička mjerenja provedena konduktometrijskom metodom. Pri tome je korišten *WTW LF 530* konduktometar s *Radiometer two-pole* (CDC641T) elektrodom te *Pt LTA 1/NS* elektrodom. Konduktometar je povezan s računalom preko *Meilhaus Electronic 2600 PCI* kartice. Za sakupljanje i obradu podataka (vodljivost kao funkcija vremena) korištena je aplikacija *Conductivity* koja radi u *HP VEE 4.0* okruženju. Izračunavanje konstanti brzine nelinearnom regresijom i statistička obrada podataka provedeni su programskim paketima *Statistica* te *Origin*. U pojedinim slučajevima za provjeru točnosti konstante primjenjena je i titrimetrijska metoda. Mjerenja su u tom slučaju provedena analitičkom stanicom *Radiometer TIM856* s pripadajućom programskom podrškom. Korištena je kombinirana pH elektroda *Red Rod* (pHC2401-8).

Mjerenja su provedena na način da se prvo u reakcijskoj tikvici pripremi odgovarajuće otapalo (30 mL) te se termostatiralo s *Julabo FP40* temostatom. Ispitivani supstrat (10-60 mg) otopi se u otprilike 0,10 mL diklormetana te se nakon postignute odgovarajuće temperature injektira u prethodno pripremljeno otapalo.

Nakon završetka mjerenja dobiveni rezultati (vodljivost u ovisnosti o vremenu) podvrgnuti su nelinearnoj regresiji pri čemu se prvih desetak sekunda mjerenja isključuju iz nelinearne regresije. To je vrijeme potrebno za miješanje supstrata i stabiliziranje temperature u reakcijskoj smjesi. Osim toga za nelinearnu regresiju korišteni su podaci dobiveni u periodu mjerenja od četiri poluvremena.

Konstante brzine solvolitičkih reakcija dobivene su iz eksperimentalnih podataka (vodljivost otopine, G , i vrijeme, t) metodom najmanjih kvadrata prema jednadžbi kinetike prvog reda:

$$G = a(1 - e^{-k t}) + b \quad (3.1)$$

Za svaki supstrat izmjereno je više konstanti brzine te je konačna konstanta izračunata kao srednja vrijednost barem triju individualnih konstanti (Tablica 4.1) kada su mjerenja izvršena na 25 °C. Ukoliko su konstante brzine prespore ili prebrze ekstrapolirane su s viših ili nižih temperatura pomoću Eyringove jednadžbe. U tom slučaju konačne konstante brzine dobivaju se iz barem dviju individualnih konstanti (Tablica 4.1).

Solvolizom benzhidrilnih supstrata dolazi do oslobađanja kiseline (konjugirana kiselina izlazne skupine) zbog čega se povećava vodljivost elektrolita s vremenom prema zakonu kinetike prvog reda. S obzirom da se mjerio porast vodljivosti elektrolita, kao posljedica porasta koncentracije produkta, eksponencijalna jednadžba 3.1, iz koje se izračunavala konstanta brzine, ima oblik rastuće eksponencijalne funkcije.

Kod većine korištenih supstrata solvolizom nastaju izlazne skupine koje su konjugirane baze slabih kiselina te, kao što je utvrđeno kalibriranjem, ne postoji linearna ovisnost između vodljivosti otopine i koncentracije oslobođene kiseline (to je slučaj kod pentafluor- i 2,4-dinitrofenolata, kod svih izmjerenih benzoata, te gotovo svih karboksilata osim trikloracetata). To znači da elektroda ne daje vjerodostojnu informaciju o koncentraciji oslobođene kiseline u vremenskoj koordinati. Tijekom mjerenja to se moglo uočiti iz izgleda krivulje (ovisnost vodljivosti o vremenu) koja nije imala odgovarajući oblik reakcije prvog reda. Kako bi se oslobođena slaba kiselina u potpunosti ionizirala (ili u toj mjeri da daje linearnu ovisnost) mjerenja su provedena uz dodatak organske baze. Organske baze korištene u solvolitičkim mjerenjima takvih supstrata su 2,6-dimetilpiridin (2,6-lutidin), trietilamin i 1,8-bis(dimetilamino)naftalen ("Proton Sponge Base", protonska spužva, PSB). Raspon koncentracije odabrane baze za neke ispitivane sustave izlazna skupina/otapalo utvrđen je kalibriranjem vodljivosti otapala s koncentracijom kiseline, tako da se dobije linearna ovisnost. Konstante brzine solvolize dobivene unutar takvog raspona, za određeni sustav supstrat/otapalo, nisu se mijenjale izvan raspona eksperimentalne pogreške. Ukoliko nisu napravljene kalibracije, raspon korištenih baza utvrđen je na način da su uzete u obzir one konstante brzine kod kojih promjenom omjera baza/supstrat ne dolazi do značajne promjene konstante brzine, tj. da se konstante brzine kreću unutar granica eksperimentalne pogreške.

Koncentracije organskih baza u ispitivanim otapalima, za tipove supstrata prema izlaznim skupinama, dane su u Tablici 3.1.

Solvolizom trikloracetata, nastaje kiselina koja je u potpunosti disocirana (tj. u mjeri da kalibracijom daje linearan odnos koncentracije oslobođenih iona i vodljivosti solvolitičke otopine) te su ti supstrati solvolizirani bez nazočnosti baze u otapalu.

Konstante brzine za solvolizu supstituiranih benzhidrilnih derivata u različitim otapalima na 25 °C prikazane su u Tablici 4.1. Solvolitičke konstante brzine na ostalim temperaturama prikazane su u Tablici 4.3. Njihova je svrha ekstrapolacija na 25 °C u slučajevima slabo reaktivnih supstrata kao i izračunavanje reakcijskih parametara. Aktivacijski parametri solvolize benzhidrilnih derivata prikazani su u Tablici D1 u Dodatku.

Tablica 3.1. Koncentracije baza i omjeri baza/supstrat korišteni prilikom konduktometrijskih kinetičkih mjerenja solvolize benzhidrilnih supstrata.

Supstrat	Baza ^a	Otapalo ^b	$c_o(\text{base})/\text{mmol dm}^{-3}$	$c_o(\text{base})/c_o(\text{S})$
PFB-Bh	PSB	100E	20,0-67,1	5,0-15,0
	PSB	90E10V	5,3-32,7	2,0-8,0

Supstrat	Baza ^a	Otapalo ^b	$c_o(\text{base})/\text{mmol dm}^{-3}$	$c_o(\text{base})/c_o(\text{S})$
TFB-Bh	PSB	80E20V	5,3-28,6	2,0-7,0
	PSB	70E30V	5,7-13,6	2,0-4,0
	PSB	80AN20V	4,0-7,3	2,0-3,0
	PSB	60AN40V	2,6-3,7	1,5
	PSB	90A10V	30,4-45,6	8,0-12,0
	PSB	80A20V	13,1-32,0	4,0-8,0
	PSB	70A30V	6,8-19,6	2,0-4,0
	PSB	60A40V	4,0-8,2	2,0
	PSB	100E	24,9-67,1	5,0-15,0
	PSB	90E10V	17,9-44,8	5,0-10,0
	PSB	80E20V	10,7-31,3	3,0-7,0
	PSB	70E30V	7,5-17,9	3,0-5,0
	PSB	80AN20V	6,5-13,4	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	3,2-5,4	1,5-2,0
	PSB	90A10V	25,9-57,4	10,0-20,0
	PSB	80A20V	17,9-33,1	5,0-8,0
	PSB	70A30V	14,3-28,7	4,0-8,0
	PSB	60A40V	4,3-6,6	2,0
H(Bz)-Bh	PSB	90E10V	38,3-57,4	10,0-15,0
	PSB	80E20V	23,0-38,3	6,0-10,0
	PSB	70E30V	16,7-23,4	5,0-7,0
	PSB	80AN20V	13,4-23,0	7,0-12,0
	PSB	60AN40V	5,7-8,6	2,0-3,0
2-NO ₂ -Bh	PSB	90E10V	17,0-23,7	4,0-7,0
	PSB	80E20V	6,8-10,2	2,0-3,0
	PSB	70E30V	3,8-5,1	1,5-2,0
	PSB	80AN20V	4,4-8,3	2,0-3,0
	PSB	60AN40V	3,3-4,1	1,5
3-NO ₂ -Bh	PSB	60A40V	3,7-10,2	2,0-3,0
	PSB	90E10 V	33,9-47,5	10,0-14,0
	PSB	80E20 V	10,2-33,9	3,0-10,0
	PSB	70E30 V	6,8-10,2	2,0-3,0
	PSB	80AN20V	7,6-12,7	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	3,8-5,1	1,5-2,0
	PSB	60A40V	5,9-8,9	2,0-3,0

Supstrat	Baza ^a	Otapalo ^b	$c_o(\text{base})/\text{mmol dm}^{-3}$	$c_o(\text{base})/c_o(\text{S})$
4-NO ₂ -Bh	PSB	90E10V	33,9-47,5	10,0-14,0
	TEA	70E30V	3,4-5,5	2,0-3,0
	PSB	80AN20V	7,6-12,7	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	3,8-5,1	1,5-2,0
3,5-di-NO ₂ -Bh	PSB	80AN20V	6,0-12,2	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	3,0-4,9	1,5-2,0
4-CN-Bh	PSB	90E10V	35,7-50,0	10,0-14,0
	PSB	80E20V	17,9-35,7	5,0-10,0
	PSB	70E30V	5,4-10,7	2,0-4,0
	PSB	80AN20V	8,0-21,4	3,0-8,0
	PSB	60AN40V	4,0-5,4	1,5-2,0
	PSB	60A40V	9,4-12,4	3,0-4,0
2-CF ₃ -Bh	PSB	90E10V	22,4-32,0	7,0-10,0
	PSB	80E20V	9,6-16,0	3,0-5,0
	PSB	70E30V	6,4-9,6	2,0-3,0
	PSB	80AN20V	7,2-12,0	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	3,6-4,8	1,5-2,0
	PSB	60A40V	6,4-9,6	2,0-3,0
3,5-di-CF ₃ -Bh	PSB	80AN20V	6,2-10,3	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	3,1-4,1	1,5-2,0
	PSB	60A40V	4,8-9,6	2,0-4,0
3,5-di-Cl-Bh	PSB	90E10V	31,9-44,7	10,0-14,0
	PSB	80E20V	16,0-31,9	5,0-10,0
	PSB	70E30V	3,6-7,2	1,5-3,0
	PSB	80AN20V	7,2-19,2	3,0-8,0
	PSB	60AN40V	3,6-4,8	1,5-2,0
	PSB	60A40V	5,6-11,2	2,0-4,0
2-MeO-Bh	PSB	90E10V	35,2-52,9	10,0-15,0
	PSB	80E20V	17,6-35,2	5,0-10,0
	PSB	70E30V	10,6-17,6	3,0-5,0
	PSB	80AN20V	18,5-31,7	7,0-12,0
	PSB	60AN40V	5,3-7,9	2,0-3,0
	PSB	60A40V	14,1-21,1	4,0-6,0
2,4,6-tri-Me-Bh	PSB	90E10V	51,2-71,7	10,0-14,0
	PSB	80E20V	15,4-35,9	3,0-7,0

Supstrat	Baza ^a	Otapalo ^b	$c_o(\text{base})/\text{mmol dm}^{-3}$	$c_o(\text{base})/c_o(\text{S})$
FAc-Bh	PSB	70E30V	11,9-15,4	2,0-3,0
	PSB	80AN20V	7,7-12,8	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	3,8-5,1	1,5-2,0
	PSB	60A40V	5,1-7,7	2,0-3,0
	PSB	90E10V	13,6-27,3	5,0-10,0
	Lutidin		25,5	7,0
	PSB	80E20V	8,2-24,3	3,0-7,0
	Lutidin		25,5-36,4	7,0-10,0
	PSB	70E30V	5,4-13,9	2,0-4,0
	Lutidin		10,9-25,5	4,0-7,0
	Lutidin	60E40V	6,6-13,9	2,0-4,0
	PSB	80AN20V	9,9-16,4	3,0-5,0
ClAc-Bh	PSB	60AN40V	4,9-9,9	1,5-3,0
	PSB	60A40V	6,6-9,9	2,0-3,0
	PSB	90E10V	21,8-52,0	7,0-10,0
	PSB	80E20V	7,8-36,4	3,0-7,0
	Lutidin		24,1-34,4	7,0-10,0
	PSB	70E30V	5,2-13,1	2,0-3,0
	Lutidin		17,2-24,0	5,0-7,0
	PSB	60E40V	5,7-6,6	1,5-2,0
	Lutidin		3,5-1,4	2,0-4,0
	PSB	80AN20V	6,2-10,4	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	3,1-4,2	1,5-2,0
	PSB	60A40V	6,2-9,3	2,0-3,0
BrAc-Bh	PSB	90E10V	25,6-36,5	7,0-10,0
	PSB	80E20V	10,9-27,4	3,0-10,0
	PSB	70E30V	5,5-8,2	2,0-3,0
	PSB	60E40V	4,1-5,5	1,5-2,0
	PSB	80AN20V	5,5-9,1	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	2,7-3,7	1,5-2,0
	PSB	60A40V	5,5-8,2	2,0-3,0
	PSB	90E10V	4,8-14,4	2,0-6,0
	Lutidin		17,2-49,5	8,0-12,0
	Lutidin	80E20V	8,9-41,2	3,0-10,0
	Lutidin	70E30V	8,9-21,8	3,0-7,0
diClAc-Bh				

Supstrat	Baza ^a	Otapalo ^b	$c_o(\text{base})/\text{mmol dm}^{-3}$	$c_o(\text{base})/c_o(\text{S})$
Form-Bh	Lutidin	60E40V	6,0-12,9	2,0-4,0
	Lutidin	80AN20V	4,3-24,6	4,0-8,0
	Lutidin	60AN40V	2,1-6,0	2,0-6,0
	Lutidin	60A40V	7,2-21,8	3,0-7,0
	PSB	90E10V	36,7-73,4	10,0-20,0
	PSB	80E20V	18,4-36,7	5,0-15,0
	PSB	70E30V	9,8-24,5	4,0-10,0
	PSB	60E40V	4,9-9,8	2,0-4,0
	PSB	80AN20V	9,8-17,1	4,0-7,0
	PSB	60AN40V	4,9-7,3	2,0-3,0
izoBut-Bh	PSB	60A40V	4,9-9,8	2,0-4,0
	PSB	90E10V	36,5-44,7	18,0-22,0
	PSB	80E20V	24,4-32,5	12,0-16,0
	PSB	70E30V	18,6-25,4	7,0-10,0
	PSB	60E40V	3,7-4,9	3,0-4,0
	PSB	80AN20V	10,1-15,2	10,0-15,0
	PSB	60AN40V	4,0-6,1	4,0-6,0
	PSB	60A40V	3,2-5,3	3,0-5,0
	PSB	90E10V	46,7-60,9	23,0-30,0
	PSB	80E20V	32,5-44,7	16,0-22,0
triMeAc-Bh	PSB	70E30V	20,3-24,4	10,0-12,0
	PSB	60E40V	3,0-5,1	3,0-5,0
	PSB	60AN40V	4,0-8,1	4,0-8,0
	PSB	100M	12,4-15,6	4,0-7,0
	PSB	90M10V	7,8-26,3	4,0-10,0
	PSB	80M20V	2,6-3,7	1,5-2,0
	PSB	100E	84,5-137,2	20,0-30,0
	PSB	90E10V	13,1-52,9	5,0-20,0
	PSB	80E20V	11,0-52,6	5,0-15,0
	PSB	70E30V	8,7-22,9	5,0-10,0
DNF-Bh	PSB	90A10V	31,1-54,4	20,0-25,0
	PSB	80A20V	31,1-46,7	12,0-18,0
	PSB	70A30V	14,9-23,3	4,0-8,0
	PSB	60A40V	9,3	2,0-6,0
	PSB	50A50V	2,3-3,1	1,5-2,0

Supstrat	Baza ^a	Otapalo ^b	$c_o(\text{base})/\text{mmol dm}^{-3}$	$c_o(\text{base})/c_o(\text{S})$
PFF-Bh	PSB	100E	52,9-101,4	25,0-40,0
	PSB	90E10V	25,4-87,6	15,0-30,0
	PSB	80E20V	14,1-39,4	10,0-15,0
	PSB	70E30V	7,1-25,4	5,0-10,0
	PSB	90A10V	52,9-88,8	25,0-35,0
	PSB	80A20V	31,7-85,3	15,0-35,0
	PSB	70A30V	8,8-60,9	5,0-25,0
	PSB	60A40V	4,2-20,3	3,0-10,0

^a PSB = 1,8-bis(dimetilamino)naftalen ("Proton Sponge Base", TEA = trietilamin, lutidin = 2,6-dimetilpiridin). ^b Sastav otapala izražen je volumnim udjelima (v/v) na 25 °C; A = acetone, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol, V = voda.

4. REZULTATI

Sintetizirani različito supstituirani benzoati, karboksilati i fenolati podvrgnuti su reakcijama solvolize u različitim otapalima (binarne smjese etanola, metanola, acetonitrila i acetona s vodom, kao i čistih etanola i metanola). U većini slučajeva supstrati su tako konstruirani da izlazna skupina s odabranim elektrofugom čini spoj čija se konstanta brzine solvolize može izmjeriti konduktometrijskom metodom pri 25 °C. Na taj način izbjegavaju se pogreške do kojih dolazi prilikom ekstrapolacije konstanti, izmjerenih pri višim ili nižim temperaturama, na temperaturu od 25 °C. U slučajevima kada to ipak nije bilo moguće konstante brzine solvolize dobivene su ekstrapolacijom s viših temperatura. Ukupno je za potrebe ovog rada izmjereno 368 konstanti brzine solvolize benzhidrilnih supstrata u različitim otapalima.

Izmjerene konstante brzine solvolize (Tablica 4.1) korelirane su s odgovarajućim elektrofugalnostima (Tablice 1 i 2.1 u Literaturnom pregledu) te su iz korelacijskih pravaca, prema jednadžbi 1.2, izračunate vrijednosti N_f i s_f parametara za 80 kombinacija izlaznih skupina i otapala (Tablica 4.2). Pri tome je s_f vrijednost nagiba pravca, a N_f se izračuna kao kvocijent odsjeka na ordinati i nagiba pravca. U najvećem broju slučajeva korelacijski pravac $\log k / E_f$ sačinjavaju četiri točke.

Na navedeni način određeni su parametri nukleofugalnosti 2,3,4,5,6-pentafluorbenzoata te 2,4,6-trifluorbenzoata (100-70 % etanol, 90-60 % aceton, 60 % i 80 % acetonitril), 2-nitrobenzoata (60 % aceton te 60 % i 80 % acetonitril), 3,5-dinitrobenzoata (60 % i 80 % acetonitril), fluoracetata (90-60 % etanol), kloracetata (90-60 % etanol), bromacetata (90-60 % etanol), dikloracetata (90-60 % etanol, 80 % i 60 % acetonitril, 60 % aceton), trikloracetata (90-60 % etanol, 80 % i 60 % acetonitril, 60 % aceton), formijata (90-60 % etanol), 2,4-dinitrofenolata (100-80 % metanol, 100-70 % etanol, 90-50 % aceton) te 2,3,4,5,6-pentafluorfenolata (100-70 % etanol, 90-60 % aceton).

Osim prethodno navedenih benzoata (kod kojih su za svaku izlaznu skupinu izmjerene konstante brzine minimalno četiri supstrata s različitim elektrofuzima), izmjerene su također i konstante brzine solvolize za još sedam strukturno različito supstituiranih benzoata s 4,4'-dimetoksibenzhidrilnim elektrofugom. Odabrane izlazne skupine sadržavale su jedan ili više elektron-akceptorskih (2-NO₂, 3-NO₂, 4-CN, 2-CF₃, 3,5-di-CF₃, 3,5-di-Cl) i elektron-donorskih (2-MeO, 2,4,6-tri-Me) supstituenata smještenih na različite položaje fenilnog prstena benzoatnog dijela molekule. Također su izmjerene konstante brzine i dodatnih karboksilata, 2-metilpropanoata i 2,2-dimetilpropanoata. Kako bi se utvrdio doprinos entalpije

aktivacije kao i entropije aktivacije na ukupnu reaktivnost odabranih supstrata izmjerene su za pojedine supstrate i konstante brzine solvoliza na tri različite temperature (Tablica 4.3) te su iz njih ekstrapolacijom dobiveni aktivacijski parametri (Tablica D1 u Dodatku).

Tablica 4.1. Solvolitičke konstante brzine X,Y-supstituiranih benzhidrilnih derivata u raznim otapalima na 25 °C.

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
TFB	100E	4 (4-MeO, H)	-2,09	$2,08 \times 10^{-5}$ ^d
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,20 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(4,60 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,97 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	90E10V	6 (4-PhO, H)	-3,52	$3,60 \times 10^{-6}$ ^d
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(7,63 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(5,10 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,77 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,25 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
	80E20V	6 (4-PhO, H)	-3,52	$7,92 \times 10^{-6}$ ^d
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(1,55 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(9,49 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(3,04 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,06 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
	70E30V	6 (4-PhO, H)	-3,52	$1,39 \times 10^{-5}$ ^d
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(2,52 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,48 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(3,91 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,86 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
	80AN20V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$(3,35 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,29 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(6,40 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,14 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
	60AN40V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$(1,19 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(6,79 \pm 0,20) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,79 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,14 \pm 0,03) \times 10^{-2}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
PFB	90A10V	3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$6,89 \times 10^{-6}$ ^d
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(2,72 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,29 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
	80A20V	3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(3,70 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,13 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(9,76 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
	70A30V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$2,03 \times 10^{-5}$ ^d
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,14 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(3,19 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,55 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(6,33 \pm 0,06) \times 10^{-3}$ ^h
	100E	6 (4-PhO, H)	-3,52	$1,87 \times 10^{-5}$ ^d
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(3,16 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,06 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(7,69 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	90E10V	7 (4-Me, H)	-4,63	$5,65 \times 10^{-6}$ ^d
		6 (4-PhO, H)	-3,52	$(7,74 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(1,51 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(9,21 \pm 0,20) \times 10^{-3}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(2,95 \pm 0,07) \times 10^{-2}$
	80E20V	7 (4-Me, H)	-4,63	$1,60 \times 10^{-5}$ ^d
		6 (4-PhO, H)	-3,52	$(1,69 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(3,08 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,70 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(3,93 \pm 0,09) \times 10^{-2}$
	70E30V	7 (4-Me, H)	-4,63	$(2,86 \pm 0,01) \times 10^{-5}$
		6 (4-PhO, H)	-3,52	$(2,71 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(4,71 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,21 \pm 0,07) \times 10^{-2}$
	80AN20V	6 (4-PhO, H)	-3,52	$(3,25 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(5,61 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(3,21 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(8,45 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$5,00 \times 10^{-2}$ ^f

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
H(Bz)	60AN40V	6 (4-PhO, H)	-3,52	$(8,92 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(1,51 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(7,72 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,84 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$1,06 \times 10^{-1f}$
	90A10V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$(4,58 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,58 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(8,64 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(7,23 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
	80A20V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$(1,59 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(9,45 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(2,88 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,32 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
	70A30V	6 (4-PhO, H)	-3,52	$1,96 \times 10^{-5d}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(4,47 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,51 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(6,64 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,55 \pm 0,10) \times 10^{-2}$
	60A40V	6 (4-PhO, H)	-3,52	$(4,91 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(1,10 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(5,70 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,30 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$8,75 \times 10^{-2f, h}$
	90E10V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(7,00 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
	80E20V			$(1,26 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
	70E30V			$(1,81 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	80AN20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$2,55 \times 10^{-5d}$
	60AN40V			$(6,77 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
	60A40V			$3,36 \times 10^{-5e, f}$
2-NO ₂ -Bz	90E10V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(9,10 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	80E20V			$(1,49 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
	70E30V			$(2,18 \pm 0,05) \times 10^{-2}$
	80AN20V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$(2,07 \pm 0,06) \times 10^{-5}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,20 \pm 0,01) \times 10^{-4}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
3-NO ₂ -Bz	60AN40V	2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(3,50 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,60 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(7,55 \pm 0,10) \times 10^{-5}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(4,05 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(9,67 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(7,19 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(2,95 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,64 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(4,06 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,43 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
	90E10V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$1,02 \times 10^{-5 \text{ d}}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,53 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	80E20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,78 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
	70E30V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$3,86 \times 10^{-5 \text{ d}}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,89 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
	80AN20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,16 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	60AN40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,13 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(9,66 \pm 0,20) \times 10^{-4}$
4-NO ₂ -Bz	90E10V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$8,13 \times 10^{-6 \text{ d}}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,44 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	70E30V	4 (4-MeO, H)	-2,09	$3,83 \times 10^{-5 \text{ d}}$
		1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,38 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
	80AN20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,15 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	60AN40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,17 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,07 \pm 0,01) \times 10^{-3 \text{ e}}$
4-CN-Bz	90E10V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,00 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	80E20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,95 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
	70E30V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,04 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(7,26 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
2-CF ₃ -Bz	90E10V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,79 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	80E20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,17 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	70E30V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,50 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
	80AN20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(5,42 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
	60AN40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,66 \pm 0,04) \times 10^{-3}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
3,5-di-CF ₃ -Bz	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(6,79 \pm 0,14) \times 10^{-4}$
	80AN20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,02 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	60AN40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,29 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
3,5-di-Cl-Bz	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,63 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	90E10V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,88 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	80E20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,11 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
	70E30V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,51 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
	80AN20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,20 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
2-MeO-Bz	60AN40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,06 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(9,98 \pm 0,20) \times 10^{-4}$
	90E10V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(9,41 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
	80E20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,80 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
	70E30V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,72 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
	80AN20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,90 \pm 0,10) \times 10^{-5}$
	60AN40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,23 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
2,4,6-tri-Me-Bz	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,92 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
	90E10V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,95 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	80E20V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,83 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
	70E30V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(5,39 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
	80AN20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(5,18 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
	60AN40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,14 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
	60A40V	1 (4-MeO, 4'-MeO)	0	$(7,12 \pm 0,10) \times 10^{-5}$
FAc	90E10V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(6,86 \pm 0,10) \times 10^{-5}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(3,78 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,23 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(9,83 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
	80E20V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(1,55 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(9,18 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(2,59 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,91 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
	70E30V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(2,95 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,69 \pm 0,00) \times 10^{-3}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(4,11 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,05 \pm 0,05) \times 10^{-2}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
ClAc	60E40V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(5,46 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,94 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(6,16 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,80 \pm 0,05) \times 10^{-2}$
	80AN20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,06 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	60AN40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(7,20 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
	60A40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(6,09 \pm 0,09) \times 10^{-3}$
	90E10V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(4,34 \pm 0,10) \times 10^{-5}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,09 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(6,99 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(5,34 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
	80E20V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(8,03 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(5,21 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,46 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,05 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
	70E30V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(1,47 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(9,50 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(2,30 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,65 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
	60E40V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(2,64 \pm 0,00) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,60 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(3,20 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,28 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
BrAc	80AN20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,32 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	60AN40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,30 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
	60A40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,48 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	90E10V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(3,27 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,18 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(7,37 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(5,02 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
	80E20V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(7,77 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(4,77 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,43 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(9,97 \pm 0,10) \times 10^{-3}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
diClAc	70E30V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(1,46 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(8,49 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(2,21 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,65 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	60E40V	4(4-MeO, H)	-2,09	$(2,61 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,42 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(3,27 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,51 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
	80AN20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,28 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	60AN40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,19 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
	60A40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,36 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
	90E10V	7 (4-Me, H)	-4,63	$5,64 \times 10^{-6 d}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(7,88 \pm 0,10) \times 10^{-5}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(1,56 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(8,87 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
	80E20V	7 (4-Me, H)	-4,63	$1,77 \times 10^{-5 d}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(2,05 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(3,43 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,89 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
	70E30V	7 (4-Me, H)	-4,63	$(3,31 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(4,15 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(5,99 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(3,18 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	60E40V	7 (4-Me, H)	-4,63	$(6,98 \pm 0,01) \times 10^{-5}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(8,18 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(9,90 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$4,84 (\pm 0,05) \times 10^{-2}$
	80AN20V	5(4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(5,85 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(9,19 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(5,06 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,38 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	60AN40V	7 (4-Me, H)	-4,63	$2,24 \times 10^{-5 d}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(2,37 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(2,95 \pm 0,02) \times 10^{-3}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
triFAc	60A40V	3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,47 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
		5 (4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(1,17 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		4 (4-MeO, H)	-2,09	$(1,77 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		3 (4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(8,76 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
		2 (4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,98 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	90E10V	9 (H, H)	-6,03	$(6,70 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
		8 (4-F, H)	-5,72	$(1,41 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		7 (4-Me, H)	-4,63	$(1,05 \pm 0,00) \times 10^{-3}$
		5 (4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(1,20 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
		9 (H, H)	-6,03	$2,06 \times 10^{-5 d}$
triClAc	90E10V	8 (4-F, H)	-5,72	$(3,83 \pm 0,01) \times 10^{-5}$
		7 (4-Me, H)	-4,63	$(3,56 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		5 (4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(4,53 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	80E20V	9 (H, H)	-6,03	$(4,24 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
		8 (4-F, H)	-5,72	$(8,49 \pm 0,01) \times 10^{-5}$
		7 (4-Me, H)	-4,63	$(7,98 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		5 (4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(9,48 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	70E30V	9 (H, H)	-6,03	$(8,36 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
		8 (4-F, H)	-5,72	$(1,66 \pm 0,00) \times 10^{-4}$
		7 (4-Me, H)	-4,63	$(1,50 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		5 (4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(1,72 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	60E40V	9 (H, H)	-6,03	$(1,69 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		8 (4-F, H)	-5,72	$(3,26 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		7 (4-Me, H)	-4,63	$(2,86 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		5 (4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(3,05 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
	80AN20V	9 (H, H)	-6,03	$(5,00 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
		8 (4-F, H)	-5,72	$(7,65 \pm 0,01) \times 10^{-5}$
		7 (4-Me, H)	-4,63	$(6,29 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
		5 (4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(7,09 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	60AN40V	9 (H, H)	-6,03	$(9,21 \pm 0,01) \times 10^{-5}$
		8 (4-F, H)	-5,72	$(1,74 \pm 0,00) \times 10^{-4}$
		7 (4-Me, H)	-4,63	$(1,69 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		5 (4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(1,84 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	60A40V	9 (H, H)	-6,03	$(5,52 \pm 0,01) \times 10^{-5}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
Form	90E10V	8(4-F, H)	-5,72	$(1,04 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		7(4-Me, H)	-4,63	$(8,47 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,44	$(9,65 \pm 0,00) \times 10^{-3}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$1,73 \times 10^{-5}$ ^d
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,04 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(3,67 \pm 0,07) \times 10^{-4}$
	80E20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,77 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(4,01 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(2,68 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(7,68 \pm 0,09) \times 10^{-4}$
	70E30V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(6,11 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(8,47 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(5,29 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(1,30 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	60E40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,10 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
		4(4-MeO, H)	-2,09	$(1,74 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		3(4-MeO, 4-Me)	-1,32	$(1,03 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		2(4-MeO, 4-PhO)	-0,86	$(2,18 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	80AN20V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(1,75 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
		1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(7,96 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
	60AN40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,59 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	60A40V	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(2,47 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
izoBut	90E10W	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$1,36 \times 10^{-5}$ ^c
	80E20W	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$2,73 \times 10^{-5}$ ^c
	70E30W	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(3,32 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
	60E40W	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$(4,58 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
	90E10W	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$4,73 \times 10^{-6}$ ^c
triMeAc	80E20W	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$9,48 \times 10^{-6}$ ^c
	70E30W	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$1,35 \times 10^{-5}$ ^c
	60E40W	1(4-MeO, 4'-MeO)	0	$2,09 \times 10^{-5}$ ^d
DNF	100M	7(4-Me, H)	-4,68	$8,20 \times 10^{-6}$ ^d
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(1,81 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(4,15 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,29	$(2,86 \pm 0,04) \times 10^{-2}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
	90M10V	7(4-Me, H)	-4,68	$(3,04 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(5,70 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(1,04 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
	80M20V	7(4-Me, H)	-4,68	$(7,94 \pm 0,13) \times 10^{-5}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(1,44 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(2,35 \pm 0,03) \times 10^{-2}$
	100E	7(4-Me, H)	-4,68	$1,78 \times 10^{-6}$ ^d
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(3,23 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(9,76 \pm 0,21) \times 10^{-4}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,29	$(7,26 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
	90E10V	7(4-Me, H)	-4,68	$1,22 \times 10^{-5}$ ^d
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(1,91 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(5,05 \pm 0,12) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,29	$(3,45 \pm 0,06) \times 10^{-2}$
	80E20V	8(4-F, H)	-5,78	$1,75 \times 10^{-6}$ ^d
		7(4-Me, H)	-4,68	$(2,89 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(5,23 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(1,17 \pm 0,21) \times 10^{-2}$
	70E30V	8(4-F, H)	-5,78	$3,90 \times 10^{-6}$ ^d
		7(4-Me, H)	-4,68	$(6,08 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(1,02 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(1,82 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
	90A10V	5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$9,65 \times 10^{-6}$ ^d
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(4,52 \pm 0,12) \times 10^{-4}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,29	$(3,16 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	80A20V	5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(4,13 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(1,50 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,29	$(1,00 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
	70A30V	7(4-Me, H)	-4,68	$6,78 \times 10^{-6}$ ^d
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(1,23 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		4(4-OMe, H)	-2,06	$(3,46 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,29	$(1,93 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
	60A40V	7(4-Me, H)	-4,68	$(1,77 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(3,15 \pm 0,05) \times 10^{-4}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
PFF	50A50V	4(4-OMe, H)	-2,06	$(7,29 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,29	$(3,76 \pm 0,09) \times 10^{-2}$
		7(4-Me, H)	-4,68	$(4,97 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
		5(4-Me, 4'-Me)	-3,47	$(7,34 \pm 0,23) \times 10^{-4}$
	100E	4(4-OMe, H)	-2,06	$(1,21 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
		1(4-OMe, 4'-OMe)	0	$(3,47 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		2(4-OMe, 4'-OPh)	-0,86	$(2,89 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,32	$(5,24 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
	90E10V	4(4-OMe, H)	-2,09	$5,41 \times 10^{-6 d}$
		1(4-OMe, 4'-OMe)	0	$(2,24 \pm 0,06) \times 10^{-2}$
		2(4-OMe, 4'-OPh)	-0,86	$(1,88 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,32	$(3,65 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	80E20V	4(4-OMe, H)	-2,09	$(4,01 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
		1(4-OMe, 4'-OMe)	0	$(5,44 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
		2(4-OMe, 4'-OPh)	-0,86	$(4,92 \pm 0,09) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,32	$(1,08 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	70E30V	4(4-OMe, H)	-2,09	$(1,15 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
		2(4-OMe, 4'-OPh)	-0,86	$(7,42 \pm 0,10) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,32	$(2,19 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
		4(4-OMe, H)	-2,09	$(2,49 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	90A10V	1(4-OMe, 4'-OMe)	0	$(8,91 \pm 0,11) \times 10^{-4}$
		2(4-OMe, 4'-OPh)	-0,86	$(6,05 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,32	$1,52 \times 10^{-5 d}$
	80A20V	1(4-OMe, 4'-OMe)	0	$(5,78 \pm 0,09) \times 10^{-3}$
		2(4-OMe, 4'-OPh)	-0,86	$(4,22 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,32	$(9,76 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
		4(4-OMe, H)	-2,09	$9,13 \times 10^{-6 d}$
	70A30V	1(4-OMe, 4'-OMe)	0	$(1,74 \pm 0,02) \times 10^{-2}$
		2(4-OMe, 4'-OPh)	-0,86	$(1,38 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,32	$(3,45 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
		4(4-OMe, H)	-2,09	$(4,08 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
	60A40V	1(4-OMe, 4'-OMe)	0	$(4,44 \pm 0,07) \times 10^{-2}$
		2(4-OMe, 4'-OPh)	-0,86	$(4,10 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
		3(4-OMe, 4'-Me)	-1,32	$(1,12 \pm 0,02) \times 10^{-3}$

Izlazna skupina	Otapalo ^a	Elektrofug (X, Y)	E_f ^b	k ^c / s ⁻¹
		4(4-OMe, H)	-2,09	$(1,30 \pm 0,04) \times 10^{-4}$

^a Sastav otapala izražen je volumnim udjelima (v/v) na 25 °C; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol, V = voda. ^b Vrijednosti elektrofugalnosti iz reference 12. ^c Prosječne vrijednosti solvolitičkih konstanti brzine dobivene su iz barem dva konduktometrijska mjerenja na 25 °C. Prikazane pogreške su standardne devijacije. ^d Ekstrapolirano s viših temperatura. ^e Izračunato iz korelacijske jednadžbe 1.2.

Tablica 4.2. Parametri nukleofugalnosti N_f i s_f .

Izlazna skupina ^a	Otapalo ^b	N_f ^c	s_f ^c
TFB	100E	$-2,19 \pm 0,10$	$1,10 \pm 0,03$
	90E10V	$-1,90 \pm 0,08$	$1,01 \pm 0,02$
	80E20V	$-1,75 \pm 0,07$	$0,98 \pm 0,02$
	70E30V	$-1,68 \pm 0,06$	$0,94 \pm 0,02$
	80AN20V	$-2,36 \pm 0,10$	$1,00 \pm 0,03$
	60AN40V	$-2,05 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,01$
	90A10V	$-3,18 \pm 0,19$	$1,17 \pm 0,06$
	80A20V	$-2,80 \pm 0,01$	$1,08 \pm 0,01$
	70A30V	$-2,60 \pm 0,06$	$1,00 \pm 0,02$
	60A40V	$-2,30 \pm 0,07$	$0,97 \pm 0,02$
PFB	100E	$-1,41 \pm 0,19$	$0,97 \pm 0,05$
	90E10V	$-0,76 \pm 0,06$	$0,97 \pm 0,02$
	80E20V	$-0,68 \pm 0,03$	$0,90 \pm 0,01$
	70E30V	$-0,58 \pm 0,01$	$0,87 \pm 0,01$
	80AN20V	$-1,43 \pm 0,07$	$0,91 \pm 0,02$
	60AN40V	$-1,12 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,01$
	90A10V	$-2,04 \pm 0,07$	$1,06 \pm 0,02$
	80A20V	$-1,58 \pm 0,02$	$1,04 \pm 0,01$
	70A30V	$-1,41 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,01$
	60A40V	$-1,15 \pm 0,07$	$0,92 \pm 0,02$
2-NO ₂	80AN20V	$-2,58 \pm 0,02$	$1,01 \pm 0,01$
	60AN40V	$-2,30 \pm 0,08$	$0,94 \pm 0,02$
	60A40V	$-2,53 \pm 0,11$	$0,98 \pm 0,03$
3,5-di-NO ₂	80AN20V	$-2,31 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,01$
	60AN40V	$-2,16 \pm 0,10$	$0,90 \pm 0,03$

Izlazna skupina ^a	Otapalo ^b	N_f ^c	s_f ^c
FAc	90E10V	$-1,94 \pm 0,06$	$1,04 \pm 0,02$
	80E20V	$-1,72 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$
	70E30V	$-1,59 \pm 0,06$	$0,96 \pm 0,02$
	60E40V	$-1,47 \pm 0,11$	$0,92 \pm 0,04$
ClAc	90E10V	$-2,27 \pm 0,11$	$1,01 \pm 0,03$
	80E20V	$-1,95 \pm 0,04$	$1,01 \pm 0,01$
	70E30V	$-1,84 \pm 0,07$	$0,97 \pm 0,02$
	60E40V	$-1,81 \pm 0,13$	$0,91 \pm 0,04$
BrAc	90E10V	$-2,16 \pm 0,08$	$1,05 \pm 0,03$
	80E20V	$-1,93 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,01$
	70E30V	$-1,83 \pm 0,04$	$0,98 \pm 0,01$
	60E20V	$-1,72 \pm 0,09$	$0,94 \pm 0,03$
diClAc	90E10V	$-0,79 \pm 0,02$	$0,97 \pm 0,01$
	80E20V	$-0,59 \pm 0,04$	$0,91 \pm 0,01$
	70E30V	$-0,37 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,01$
	60E40V	$-0,24 \pm 0,06$	$0,85 \pm 0,01$
	80AN20V	$-1,18 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,01$
	60AN40V	$-0,87 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,01$
	60A40V	$-1,07 \pm 0,04$	$0,87 \pm 0,01$
triFAc	90E10V	$1,19 \pm 0,08$	$0,86 \pm 0,02$
	80AN20V	$1,49 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$
	60AN40V	$1,90 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,01$
triClAc	90E10V	$0,84 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,01$
	80E20V	$1,21 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,01$
	70E30V	$1,46 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,01$
	60E40V	$1,70 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,01$
	80AN20V	$0,86 \pm 0,12$	$0,84 \pm 0,02$
	60AN40V	$1,49 \pm 0,02$	$0,89 \pm 0,01$
	60A40V	$1,09 \pm 0,04$	$0,86 \pm 0,01$
HFBut	80AN20V	$1,84 \pm 0,10$	$0,94 \pm 0,02$
	60AN40V	$2,16 \pm 0,06$	$0,89 \pm 0,02$
Form	90E10V	$-2,41 \pm 0,07$	$1,06 \pm 0,02$
	80E20V	$-2,13 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,01$
	70E30V	$-1,96 \pm 0,08$	$1,01 \pm 0,03$

Izlazna skupina ^a	Otapalo ^b	N_f ^c	s_f ^c
Ac ^d	60E40V	$-1,87 \pm 0,12$	$0,95 \pm 0,04$
	90E10V	$-3,79$	$1,15$
	80E20V	$-3,61$	$1,12$
	70E30V	$-3,60$	$1,06$
izoBut ^d	60E40V	$-3,63$	$1,00$
	90E10V	$-4,16$	$1,17$
	80E20V	$-3,97$	$1,15$
	70E30V	$-4,11$	$1,09$
triMeAc ^d	60E40V	$-4,25$	$1,02$
	90E10V	$-4,42$	$1,20$
	80E20V	$-4,29$	$1,17$
	70E30V	$-4,43$	$1,10$
DNF	60E40V	$-4,54$	$1,03$
	100M	$-0,22 \pm 0,07$	$1,03 \pm 0,02$
	90M10V	$0,04 \pm 0,17$	$0,97 \pm 0,05$
	80M20V	$0,37 \pm 0,18$	$0,94 \pm 0,05$
	100E	$-0,75 \pm 0,04$	$1,06 \pm 0,01$
	90E10V	$-0,18 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,01$
	80E20V	$0,22 \pm 0,09$	$1,03 \pm 0,02$
	70E30V	$0,36 \pm 0,13$	$0,99 \pm 0,03$
	90A10V	$-0,85 \pm 0,06$	$1,16 \pm 0,02$
	80A20V	$-0,53 \pm 0,03$	$1,10 \pm 0,01$
	70A30V	$-0,37 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,01$
	60A40V	$-0,14 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,01$
	50A50V	$-0,03 \pm 0,12$	$0,91 \pm 0,03$
	100E	$-1,80 \pm 0,09$	$1,36 \pm 0,04$
	90E10V	$-1,24 \pm 0,06$	$1,33 \pm 0,03$
	80E20V	$-0,97 \pm 0,04$	$1,29 \pm 0,02$
PFF	70E30V	$-0,91 \pm 0,04$	$1,20 \pm 0,02$
	90A10V	$-2,27 \pm 0,03$	$1,34 \pm 0,01$
	80A20V	$-1,66 \pm 0,01$	$1,34 \pm 0,01$
	70A30V	$-1,41 \pm 0,03$	$1,26 \pm 0,02$
	60A40V	$-1,11 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,01$

^a TFB = 2,4,6-trifluorbenzoat, PFB = 2,3,4,5,6-pentafluorbenzoat, 2-NO₂ = 2-nitrobenzoat, 3,5-di-NO₂ = 3,5-dinitrobenzoat, FAc = fluoracetat, ClAc = kloracetat, BrAc = bromacetat, diClAc = dikloracetat, triFAc = trifluoracetat, triClAc = trikloracetat, HFBut = heptafluorbutanoat, Form = formijat, izoBut = 2-metilpropanoat, triMeAc = 2,2-dimetilpropanoat, DNF = 2,4-dinitrofenolat, PFF = 2,3,4,5,6-pentafluorfenolat. ^b A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol, V = voda. Navedeni udjeli otapala su volumni (v/v). ^c Prikazane pogreške su standardne pogreške. ^d Vrijednosti s_f -parametara procijenjene iz korelacije $\log / s_f$, slike 5.5, D11-D13.

Tablica 4.3. Solvolitičke konstante brzine X, Y-supstituiranih benzhidrilnih derivata u raznim otapalima na različitim temperaturama.

Supstrat	Otapalo ^a	X, Y	t/°C	$k^{b,c} / s^{-1}$
TFB	100E	(4-MeO, H)	50	$(3,02 \pm 0,00) \times 10^{-4}$
			60	$(8,10 \pm 0,00) \times 10^{-4}$
			70	$(1,96 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	90E10V	(4-PhO, H)	50	$(6,27 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
			60	$(1,73 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			70	$(4,58 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
	80E20V	(4-PhO, H)	50	$(1,40 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			60	$(4,02 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			70	$(1,04 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	70E30V	(4-PhO, H)	50	$(2,54 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			60	$(7,18 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			70	$(1,92 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	90A10V	(4-MeO, 4'-Me)	35	$(2,24 \pm 0,00) \times 10^{-5}$
			40	$(4,11 \pm 0,06) \times 10^{-5}$
			50	$(1,18 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
	70A30V	(4-MeO, H)	35	$(6,93 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
			40	$(1,24 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			50	$(3,80 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
PFB	100E	(4-PhO, H)	50	$(3,40 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			60	$(9,74 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
			70	$(2,57 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	90E10V	(4-Me, H)	50	$(1,15 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			60	$(3,41 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
			70	$(9,39 \pm 0,13) \times 10^{-4}$
	80E20V	(4-Me, H)	50	$(2,88 \pm 0,00) \times 10^{-4}$

Supstrat	Otapalo ^a	X, Y	t/°C	$k^{b,c} / s^{-1}$
			60	$(8,16 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			70	$(2,16 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	70A30V	(4-PhO, H)	35	$(7,12 \pm 0,06) \times 10^{-5}$
			40	$(1,30 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			50	$(4,23 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
H(Bz)	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	35	$(2,15 \pm 0,00) \times 10^{-4}$
			55	$(1,56 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
2-NO ₂	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	16	$(3,48 \pm 0,00) \times 10^{-3}$
			35	$(2,27 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
3-NO ₂	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	17	$(6,27 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			35	$(4,43 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		(4-MeO, H)	40	$(5,70 \pm 0,10) \times 10^{-5}$
			50	$(1,68 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			60	$(4,51 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
	70E30V	(4-MeO, H)	40	$(2,24 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
			50	$(6,49 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			60	$(1,82 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
4-NO ₂	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	17	$(5,81 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
			35	$(4,18 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		(4-MeO, H)	40	$(4,84 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
			50	$(1,56 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			60	$(4,17 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
	70E30V	(4-MeO, H)	40	$(2,23 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
			50	$(6,59 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
			60	$(1,83 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
3,5-di- NO ₂	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	15	$(3,48 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
			30	$(3,48 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
4-CN	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	35	$(2,95 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
			45	$(7,87 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
2-CF ₃	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	35	$(5,11 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
			45	$(1,27 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
3,5-di-Cl	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	35	$(5,27 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
			45	$(1,37 \pm 0,00) \times 10^{-2}$
2-MeO	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	40	$(4,86 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
			60	$(3,14 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
2,4,6-tri-Me	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	35	$(5,93 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
			45	$(1,62 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
ClAc	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	15	$(1,88 \pm 0,01) \times 10^{-3}$

Supstrat	Otapalo ^a	X, Y	t/°C	$k^{b,c} / s^{-1}$
			35	$(1,44 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
	80E20V	(4-Me, 4'-Me)	50	$(9,99 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
			60	$(2,98 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
			70	$(8,49 \pm 0,09) \times 10^{-4}$
diClAc	80E20V	(4-Me, 4'-Me)	45	$(2,08 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
			55	$(5,81 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
triClAc	80E20V	(4-Me, 4'-Me)	15	$(2,92 \pm 0,02) \times 10^{-3 d}$
			35	$(2,78 \pm 0,01) \times 10^{-2 d}$
	80E20V	(4-H, 4'-H)	55	$(1,47 \pm 0,02) \times 10^{-3 d}$
			65	$(4,29 \pm 0,00) \times 10^{-3 d}$
FAc	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	5	$(1,12 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
			15	$(3,43 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
triFAc	80E20V	(4-Me, 4'-Me)	5	$(2,41 \pm 0,03) \times 10^{-3 d}$
			15	$(8,20 \pm 0,04) \times 10^{-3 d}$
	80E20V	(4-H, 4'-H)	45	$(1,41 \pm 0,01) \times 10^{-3 d}$
			55	$(3,95 \pm 0,04) \times 10^{-3 d}$
BrAc	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	15	$(1,80 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
			35	$(1,40 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
Form	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	15	$(9,64 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			35	$(7,45 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
Ac	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	35	$(1,33 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
			65	$(2,12 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
izoBut	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(1,71 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			60	$(4,26 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
			70	$(1,00 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	80E20V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(3,43 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			60	$(8,48 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			70	$(2,00 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	80AN20V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(4,18 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
			60	$(1,11 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
			70	$(2,74 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	60AN40V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(2,01 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
			60	$(5,78 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
			70	$(1,54 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
	60A40V	(4-MeO, 4'-MeO)	35	$(2,25 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
			40	$(4,09 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
			50	$(1,25 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
triMeAc	90E10V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(6,56 \pm 0,20) \times 10^{-5}$

Supstrat	Otapalo ^a	X, Y	t/°C	$k^{b,c} / s^{-1}$
			60	$(1,71 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			70	$(4,11 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
	80E20V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(1,28 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
			60	$(3,37 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
			70	$(7,90 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	70E30V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(1,94 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			60	$(5,24 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
			70	$(1,25 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
	60E40V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(2,90 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
			60	$(7,67 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
			70	$(1,82 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
	60AN40V	(4-MeO, 4'-MeO)	50	$(7,88 \pm 0,30) \times 10^{-5}$
			60	$(2,42 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			70	$(6,64 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
DNF	100M	(4-Me, H)	35	$(3,38 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
			45	$(1,37 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			55	$(4,59 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	80M20V	(4-F, H)	35	$(1,58 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
			45	$(6,51 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
			55	$(2,29 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
	100E	(4-Me, H)	50	$(5,62 \pm 0,08) \times 10^{-5}$
			60	$(1,92 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			70	$(6,20 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
	90E10V	(4-Me, H)	50	$(2,81 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
			60	$(8,46 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
			70	$(2,48 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
	80E20V	(4-F, H)	50	$(5,01 \pm 0,06) \times 10^{-5}$
			60	$(1,64 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			70	$(5,16 \pm 0,08) \times 10^{-4}$
	70E30V	(4-F, H)	50	$(1,06 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
			60	$(3,51 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
			70	$(1,06 \pm 0,00) \times 10^{-3}$
	90A10V	(4-Me, 4'-Me)	35	$(3,81 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
			40	$(7,13 \pm 0,01) \times 10^{-5}$
			50	$(2,51 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
	70A30V	(4-Me, H)	35	$(2,78 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
			40	$(5,75 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
			50	$(2,03 \pm 0,05) \times 10^{-4}$

Supstrat	Otapalo ^a	X, Y	t/°C	$k^{b,c} / s^{-1}$
PFF	100E	(4-OMe, H)	50	$(8,78 \pm 0,09) \times 10^{-5}$
			60	$(2,47 \pm 0,02) \times 10^{-4}$
			70	$(6,16 \pm 0,05) \times 10^{-4}$
	90A10V	(4-OMe, 4'-Me)	35	$(4,39 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
			40	$(7,47 \pm 0,04) \times 10^{-5}$
			50	$(1,93 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	80A20V	(4-OMe, H)	35	$(2,91 \pm 0,05) \times 10^{-5}$
			40	$(5,17 \pm 0,03) \times 10^{-5}$
			50	$(1,47 \pm 0,07) \times 10^{-4}$

^a Sastav otapala izražen je volumnim udjelima (v/v) na 25 °C; A = aceton, E = etanol, M = metanol, V = voda. ^b Prosječne vrijednosti solvolitičkih konstanti brzine dobivene su iz barem dvaju konduktometrijskih mjerenja. Prikazane pogreške su standardne devijacije. ^c Solvolitička mjerenja provedena su u nazočnosti 1,8-bis(dimetilamino)naftalena ("Proton Sponge Base", PSB) ako nije drugačije navedeno. ^d Mjerenja su provedena bez prisustva baze.

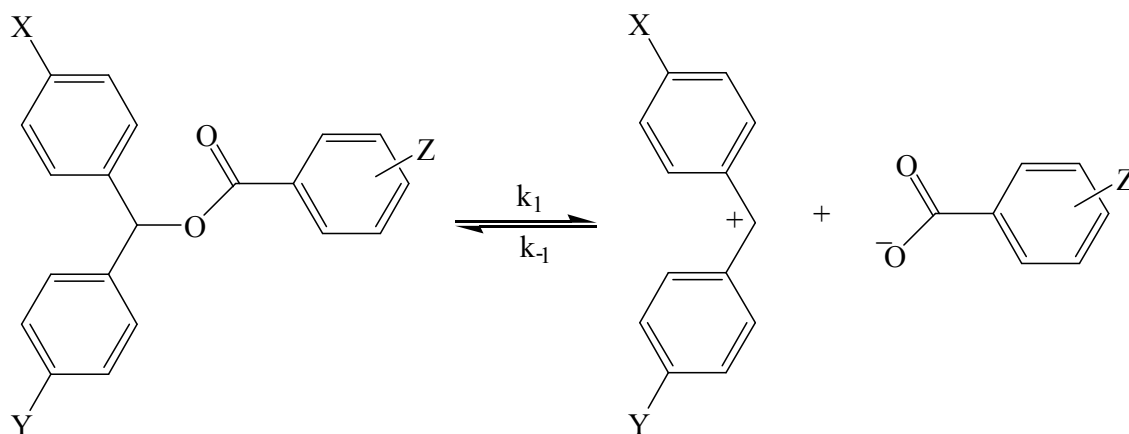
5. RASPRAVA

5.1. Uvod

Ljestvica nukleofugalnosti, u kojoj reaktivnosti izlaznih skupina ne bi ovisile niti o strukturi elektrofuga niti o solvacijskim efektima, ne može postojati, zbog već navedenih razloga (Literaturni pregled). Stoga je konstruirana ljestvica temeljena na konstantama brzina solvoliza benzhidrilnih derivata, u kojoj je reaktivnost izlaznih skupina (nukleofugalnost) definirana za kombinaciju izlazne skupine i otapala. Navedena ljestvica već sadrži brojne nukleofugalnosti izlaznih skupina različitih struktura i funkcionalnosti te za sada obuhvaća područje reaktivnosti od 15 redova veličine. Uloga ove ljestvice je dvojaka, s jedne strane daje uvid u relativne reaktivnosti izlaznih skupina raznih struktura širokoga područja reaktivnosti, a s druge omogućuje procjenu solvolitičkih reaktivnosti raznih supstrata, u mnogim otapalima, prema jednadžbi 1.2. Ovim je radom ljestvica proširena za 80 eksperimentalnih parametara nukleofugalnosti (Tablica 4.2) različito supstituiranih benzoata, karboksilata te fenolata u kombinaciji s raznim otapalima. Također, ispitana je mogućnost primjene kvantno-kemijskih računa u određivanju parametara nukleofugalnosti na temelju korelacije izmjerenih i izračunatih podataka te je ljestvica nukleofugalnosti dodatno nadopunjena i izračunatim parametrima nukleofugalnosti.

5.2. Reaktivnosti benzoata

Kod solvolize benzhidrilnih benzoata, heterolitički korak koji određuje brzinu S_N1 -reakcije, uključuje cijepanje α -C-OC(O)Ar veze i nastajanje benzhidrilnog karbokationa i benzoatnog aniona (Shema 5.1). Navedena se reakcija koristi za određivanje nukleofugalnosti benzoatnih izlaznih skupina.

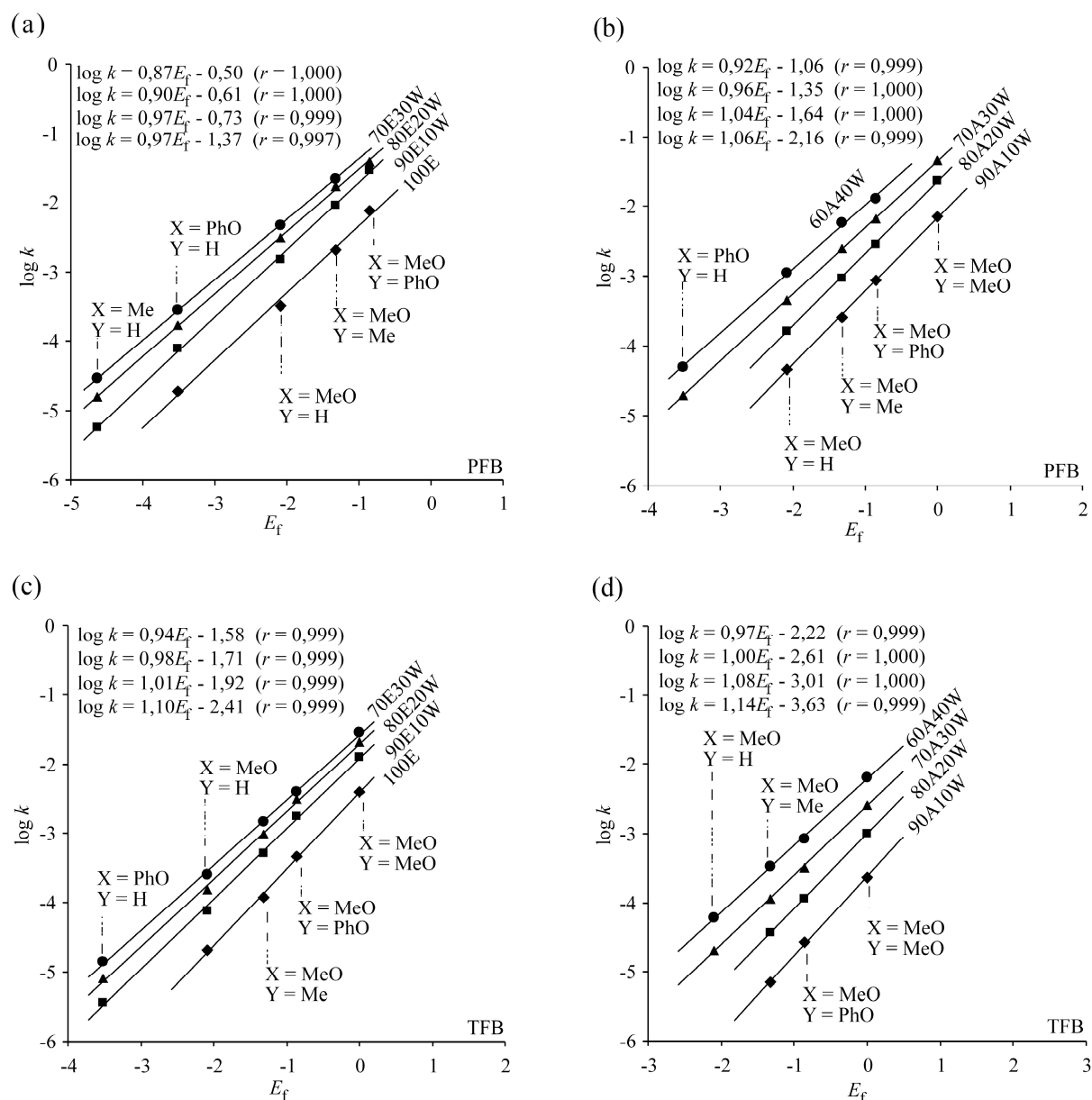


Shema 5.1. Heterolitički stupanj solvolize benzhidrilnih benzoata.

Do sada su u ljestvicu nukleofugalnosti (Tablica 2.2 u Literaturnom pregledu) uvrštene reaktivnosti *para*-nitro i 3,5-dinitrobenzoata (u binarnim smjesama etanola, acetonitrila i acetona s različitim volumnim udjelima vode) kao i nesupstituiranoga benzoata (u binarnim smjesama acetonitrila i acetona s vodom). U ovom je radu, s ciljem daljnjeg proširenja ljestvice i istraživanja reaktivnosti izlaznih skupina, najviše pažnje posvećeno S_N1 solvolitičkim reakcijama benzhidrilnih fluoriranih benzoata, i to pentafluorbenzoata i 2,4,6-trifluorbenzoata. Konduktometrijski su im izmjerene konstante brzine solvolize u etanolu, binarnim smjesama etanola i vode (90-70 %), binarnim smjesama acetonitrila s vodom (60 % i 80 %) te u 60 % acetonu. Izmjerene su i konstante brzine solvolize serije benzhidrilnih 2-nitrobenzoata u binarnim vodenim smjesama acetonitrila (60 % i 80 %) te 60 % acetonu kao i 3,5-dinitrobenzoata u binarnim vodenim smjesama acetonitrila (60 % i 80 %). Parametri nukleofugalnosti (N_f i s_f) dobiveni su koreliranjem logaritama konstanti brzine prvog reda ($\log k$) (Tablica 4.1) i odgovarajućih E_T -parametara iz postojeće ljestvice elektrofugalnosti.¹² Korelacijski pravci za solvolizu serije benzhidrilnih pentafluorbenzoata (PFB) i 2,4,6-trifluorbenzoata (TFB) u etanolnim i acetonskim binarnim smjesama s vodom prikazani su na slici 5.1 (Ostali korelacijski pravci nalaze se u Dodatku, Slika D1). Kao što je već navedeno, parametar N_f u tim korelacijama predstavlja negativni odsječak na apscisi ($N_f = -E_T$), dok je parametar s_f nagib pravca.

Dobivene vrijednosti nukleofugalnosti pokazuju da su pentafluorbenzoati (PFB) za jedan red veličine reaktivniji od 2,4,6-trifluorbenzoata (TFB), pri čemu su TFB po reaktivnosti bliski prethodno ispitanim 3,5-dinitrobenzoatima (DNB).^{11,12} S druge strane, uvidom u postojeću ljestvicu nukleofugalnosti može se vidjeti kako je tosilatna izlazna skupina (OTs) reaktivnija od PFB za čak sedam redova veličine, dok su kloridi reaktivniji za otprilike tri reda veličine (Tablica 2.2 u Literaturnom pregledu i Slika 5.12). Usporedbom s gore navedenim benzoatima (DNB, TFB i PFB), 2-nitrobenzoat je najmanje reaktivan, pri čemu je od DNB sporiji za otprilike tri puta.

Kao što je već spomenuto, s_f -parametri, koji su po definiciji srodni Hammett-Brownovim konstantama reakcije, ρ^+ , ukazuju na relativan stupanj razvijenosti naboja u prijelaznim stanjima serije supstrata u heterolitičkom koraku solvolize. Više vrijednosti reakcijske konstante (s_f) u svim otapalima za manje reaktivnu TFB izlaznu skupinu potvrđuju da TFB solvoliziraju preko prijelaznih stanja kod kojih je razdvajanje naboja više izraženo (kasnije prijelazno stanje) u odnosu na PFB.



Slika 5.1. Korelacijski dijagrami $\log k / E_f$ za solvolizu supstituiranih X,Y-benzhidrilnih pentafluorbenzoata u serijama otapala etanol-voda (a), aceton-voda (b) i supstituiranih benzhidrilnih 2,4,6-trifluorbenzoata u serijama otapala etanol-voda (c), aceton-voda (d). N_f i s_f -vrijednosti prikazane su u Tablici 4.2.

Nadalje, vrijednosti s_f -parametara smanjuju se za oba ispitana nukleofuga s porastom udjela vode u seriji binarnih otapala, odnosno s porastom polarnosti otapala (Slika 5.1, Tablica 4.2). Prethodna kinetička ispitivanja benzhidrilnih derivata poput bromida, klorida, trifluoracetata i heptafluorbutirata pokazala su da promjena udjela vodene komponente u seriji binarnih otapala (promjena polarnosti) ne dovodi do značajnih promjena nagiba korelacijskih pravaca $\log k / E_f$. Promjene vrijednosti s_f -parametara u tim slučajevima kreću se u granicama

eksperimentalne pogreške, stoga se pravci mogu smatrati paralelnima.^{12,52} Međutim, u nekim drugim slučajevima pokazalo se da se s_f -parametri smanjuju kako se udio vode u danoj seriji binarnih otapala povećava dovodeći tako do konvergencije $\log k / E_f$ korelacijskih pravaca (za istu izlaznu skupinu u seriji otapala) u smjeru većih reaktivnosti supstrata, odnosno većih elektrofugalnosti. To je prethodno uočeno kod karbonata (fenil i metil-karbonata),⁵⁰ dinitrobenzoata,⁵¹ a sada i kod oba fluorirana benzoata.

Konvergencija $\log k / E_f$ korelacijskih pravaca ukazuje na to da rastuća polarnost u seriji binarnih otapala ima veći utjecaj na reaktivnost supstrata koji u heterolitičkom koraku daju manje stabilne benzhidrilne ione, odnosno utjecaj polarnosti otapala na reaktivnost supstrata opada s porastom reaktivnosti. Tako npr. 7-PFB ($X = \text{Me}$, $Y = \text{H}$; $E_f = -4,63$) solvolizira 5,1 puta sporije u 90 % etanolu nego u 70 % etanolu, dok je taj omjer, u spomenuta dva otapala, za 3-PFB (stabilniji elektrofug) ($X = \text{MeO}$, $Y = \text{Me}$; $E_f = -1,32$) 2,4. Slično, 2-TFB ($X = \text{PhO}$, $Y = \text{H}$; $E_f = -3,52$) solvolizira 3,9 puta brže u 70% etanolu nego u 90 %, dok 1-TFB ($X = Y = \text{MeO}$; $E_f = 0$) solvolizira samo 2,3 puta brže (Slika 5.1).

Kod stabiliziranih benzhidrilnih elektrofuga, tj. elektrofuga s rezonantnim elektron-donorskim oksid-supstituentima (**1-4**, Tablice 1 i 4.1) ($-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$), pozitivni naboj u heterolitičkom prijelaznom stanju dodatno je rezonantno delokaliziran na supstituente benzhidrilne skupine, tj. povećana je površina preko koje je delokaliziran naboj, čime su stabilizirajući solvatacijski utjecaji otapala umanjeni u odnosu na manje stabilne elektrofuge tj. one bez oksid-supstituenata (**1-4** iz Tablice 1). Manje izražena solvatacija prijelaznoga stanja uzrok je manjeg porasta brzine solvolize kod supstrata s boljim elektrofuzima u otapalima s većim udjelom vode (polarnija otapala), stoga dolazi do konvergencije $\log k / E_f$ pravaca iz iste binarne serije otapala s vodom u području većih reaktivnosti.^{45,51} Usprkos tomu, linearnost korelacije ostaje očuvana i kada su u nju uključena oba tipa elektrofuga (sa i bez oksid-supstituenata), kao što je to u slučaju solvolize benzhidrilnih PFB u binarnoj seriji otapala etanol-voda (Slika 5.1a). Smanjivanje s_f -parametara kod ovih izlaznih skupina s porastom polarnosti otapala u seriji moglo bi se tumačiti i kao indikator pomaka prijelaznih stanja na reakcijskoj koordinati prema reaktantima uslijed porasta solvolitičke reaktivnosti u polarnijim otapalima. Međutim, tada bi se očekivalo i da ostale serije benzhidrilnih supstrata, neovisno o izlaznoj skupini u svojim strukturama, pokazuju isto ponašanje, što, kako je gore navedeno i kako će se vidjeti u narednom poglavlju, nije slučaj. Halogenidi i neki karboksilati ne pokazuju svojstvo varijabilnosti s_f -parametra za različita otapala.^{11,12,52}

Kao što je već pokazano u slučaju karbonata i dinitrobenzoata,⁵¹ ovaj model predviđa da u području većih reaktivnosti postoji elektrofug koji u kombinaciji s PFB ili TFB daje supstrat

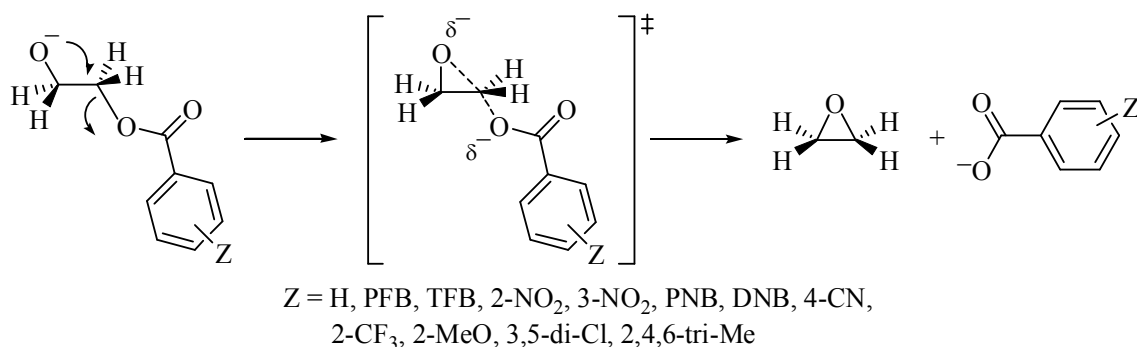
čija reaktivnost nije osjetljiva na promjenu polarnosti otapala. Elektrofugalnost takvoga elektrofuga definira se kao kritična elektrofugalnost^{45,51} (Slika D2 u Dodatku).

5.2.1. Model za procjenu reaktivnosti ostalih benzoata

S obzirom na veliki broj mogućih kombinacija supstituenata na benzoatnom prstenu, eksperimentalno bi određivanje nukleofugalnosti raznih benzoata primjenom $\log k / E_f$ korelacije zahtijevalo i dosta laboratorijskog vremena i materijalnih ulaganja. Uz to, dobar dio benzoata nije niti moguće eksperimentalno izmjeriti konduktometrijskom ili titrimetrijskom metodom zbog njihovih reaktivnosti ili loše topljivosti u nekim otapalima kao i zbog poteškoća u sintetiziranju samih supstrata. Zato je ispitana mogućnost primjene odgovarajućeg teorijskog modela za procjenjivanje reaktivnosti raznih benzoata.

Odgovarajući teorijski model bio bi onaj kod kojeg bi heterolitičke reakcijske barijere neke modelne reakcije dobivene kvantno-kemijskim računima dobro korelirale s izmjerenim barijerama solvolize benzhidrilnih derivata, što bi omogućilo procjenu reaktivnosti i drugih supstituiranih benzoata. Međutim, da bi se uopće mogla provesti korelacija reaktivnosti s teorijskim modelom te da bi ona bila što vjerodostojnija potrebno je imati dovoljnu količinu izmjerenih podataka. U tu svrhu, odabrani su benzoati s različitim brojem elektron-akceptorskih i elektron-donorskih supstituenata, smještenih na različite položaje fenilnog prstena benzoata, kako bi se obuhvatila što veća različitost u strukturi i što šire područje reaktivnosti. Tako je formiran skup od 12 referentnih benzoata koji uključuje elektron-akceptorske skupine ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CF}_3$) i atome ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$) kao i elektron-donorske skupine ($-\text{MeO}$, $-\text{Me}$). Broj supstituenata na prstenu referentnih benzoata varira od 0 do 5. Kao benzhidrilni dio referentnih supstrata odabran je *para*-dianisilmetilni elektrofug ($\text{X} = \text{Y} = \text{MeO}$) čija je vrijednost $E_f = 0$.

Budući da se potpunom optimizacijom čisto heterolitičko prijelazno stanje neutralnog supstrata ne može optimizirati, kao modelna reakcija primijenjena je reakcija zatvaranja epoksidnog prstena (Shema 5.2) različito supstituiranih 2-oksietilnih benzoata (iz reference 53), u kojoj uz participaciju neveznog elektronskog para s negativno nabijenoga kisika dolazi do heterolize $\alpha\text{-C-O}$ veze i izdvajanja benzoatnoga aniona. Ovom se modelnom reakcijom održavaju konstantni sterički i solvatacijski utjecaji u području reakcijskoga centra bez obzira na supstituent na fenilnom prstenu, pa se očekuje da bi elektronski efekti trebali imati presudan utjecaj na izračunatu reaktivnost.



Shema 5.2. Modelna reakcija zatvaranja epoksi-prstena.

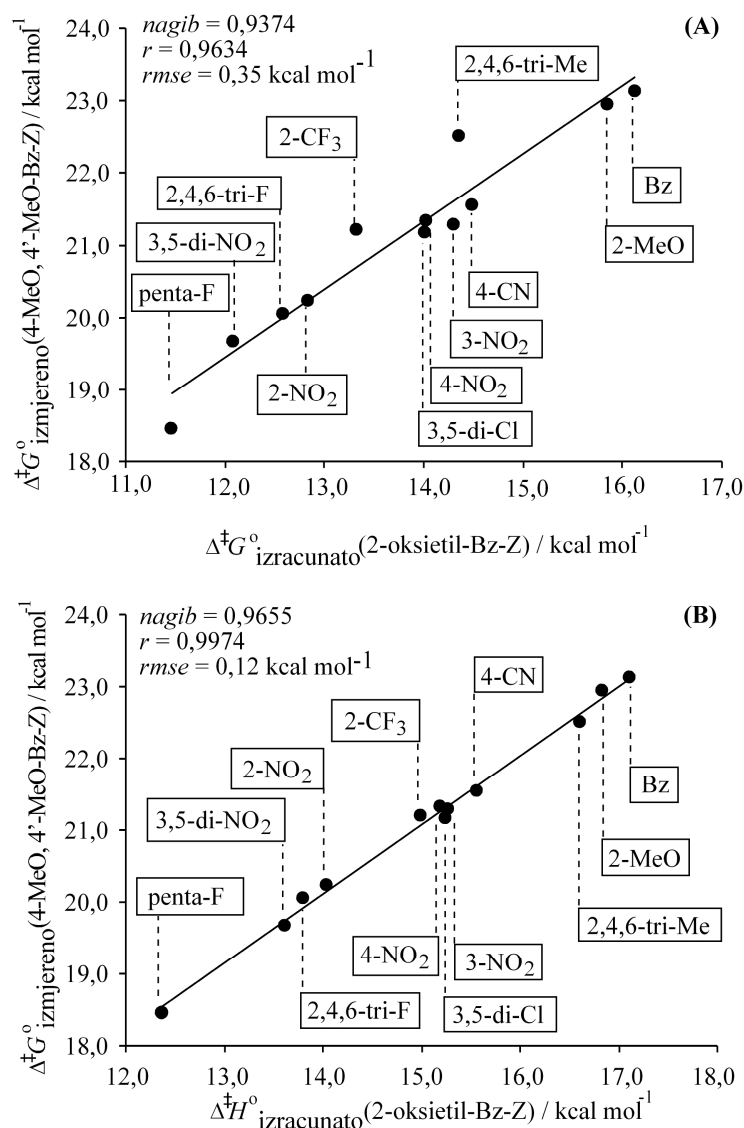
Osnovni kriterij vezan za primjenu ovog modela jest da postoji linearna korelacija između izmjerenih solvolitičkih slobodnih energija aktivacije referentnih dianisilmetilnih benzoata i izračunatih heterolitičkih barijera odgovarajućih 2-oksietilnih benzoata.

Tako su korelirane izmjerene barijere solvoliza 12 referentnih dianisilmetilnih benzoata ($\Delta^\ddagger G^\circ$), pri 25 °C u 90 % etanolu, s izračunatim slobodnim energijama aktivacije reakcije zatvaranja epoksidnog prstena (iz reference 53) dobivenim kvantno-kemijskom B3LYP/6-311+G(2d,p) metodom uz korištenje IEFPCM metode za modeliranje solvatacijskih efekata. Pri tome je dobivena relativno dobra korelacija ($r = 0,963$; $rmse = 0,35$). Također, vrijednost nagiba korelacijskog pravca je oko jedan, ukazujući tako da su izračunate relativne reaktivnosti izlaznih skupina podjednake izmjerenim relativnim reaktivnostima izlaznih skupina, što opravdava korištenje odabranog modela (Slika 5.2 (A)).

Dobra linearna korelacija ključna je kako bi se njezinom primjenom kasnije dobile što točnije solvolitičke konstante brzine drugih benzhidrilnih benzoata iz izračunatih heterolitičkih reaktivnosti odgovarajućih 2-oksietil-benzoata. Uočeno je tako da se bolja korelacija dobije ukoliko se koreliraju izmjerene $\Delta^\ddagger G^\circ$ i izračunate entalpije aktivacije ($\Delta^\ddagger H^\circ$) u korištenom otapalu ($r = 0,997$ naspram 0,963 u 90 % etanolu) (Slika 5.2), pri čemu je i u ovom slučaju iznos nagiba korelacijskog pravca oko 1 (Slika 5.2 (B)). Nadalje, kinetička su mjerenja pokazala da dominantan utjecaj na relativnu reaktivnost u seriji dianisilmetilnih benzoata ima entalpija aktivacije, dok se entropija aktivacije ne mijenja značajno u seriji (Tablica D1 u Dodatku). Može se pretpostaviti da je korelacija $\Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izmjereno}}/\Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izračunato}}$ lošija od $\Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izmjereno}}/\Delta^\ddagger H^\circ_{\text{izračunato}}$ zbog problema u teorijskom računanju entropijskih doprinosa relativnim reaktivnostima serije modelnih 2-oksietil-benzoata.

Osim za 90 % etanol, korelirane su izmjerene slobodne energije aktivacije solvoliza referentnih dianisilmetilnih benzoata i za binarna otapala etanola (80 % i 70 %), acetonitrila (80 % i 60 %) te 60 % acetona i vode s izračunatim slobodnim energijama aktivacije i

entalpijama aktivacije, pri čemu su dobivene podjednako dobre korelacije (Slike D3-D5 u Dodatku).



Slika 5.2. Korelacije izmjerenih slobodnih energija aktivacije solvolize dianisilmetilnih benzoata u 90 % etanolu pri 25 °C s izračunatim slobodnim energijama aktivacije (A), i izračunatim entalpijama aktivacije (B) heterolize 2-oksietilnih benzoata.

Iz dobivenih $\Delta^{\ddagger}G^{\circ}_{\text{izmjereno}}/\Delta^{\ddagger}H^{\circ}_{\text{izracunato}}$ korelacijskih pravaca izračunate su slobodne energije aktivacije za solvolizu referentnih dianisilmetilnih benzoata u navedenim otapalima, a iz njih su izračunate pripadajuće konstante brzine. Iz konstanti brzine su potom izračunati parametri nukleofugalnosti (N_F) prema jednadžbi 1.2. U Tablici D2 u Dodatku prikazane su izračunate konstante brzine kao i N_F -vrijednosti, iz kojih se vidi da su odstupanja između izmjerenih i izračunatih vrijednosti unutar granica eksperimentalne pogreške, što dodatno

potvrđuje primjenljivost opisanoga modela za procjenu parametara reaktivnosti supstituiranih benzoata.

5.2.2. Procjena nukleofugalnosti raznih benzoata

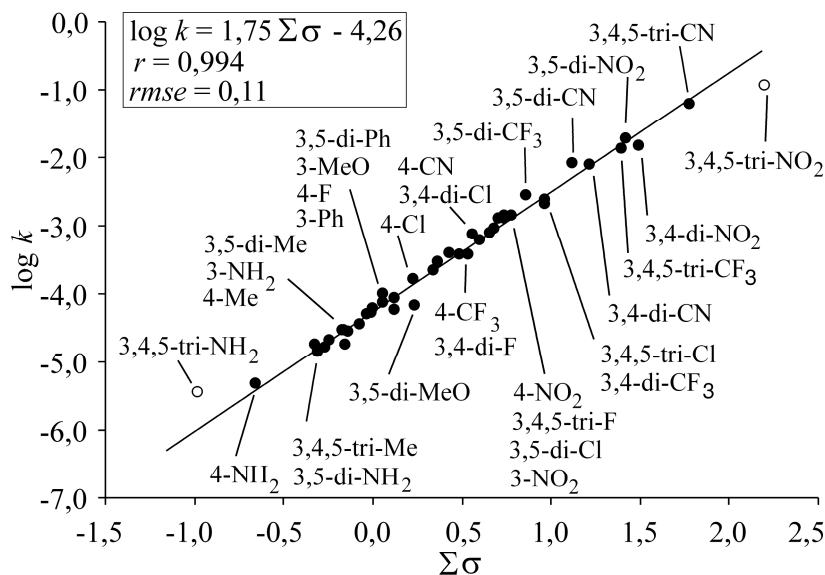
Na temelju svega navedenoga, vrlo dobre linearne korelacije između izmjerenih solvolitičkih $\Delta^\ddagger G^\circ$ referentnih benzoata i izračunatih heterolitičkih $\Delta^\ddagger H^\circ$ modelnih benzoata omogućuju procjenu solvolitičkih konstanti brzine bilo kojeg dianisilmetilnog benzoata u navedenim otapalima primjenom kvantno-kemijskih računa. Nadalje, N_f -parametar za pojedinu izlaznu skupinu može se izračunati iz jednadžbe 1.2, uz pretpostavku da benzoati sličnih struktura imaju slične vrijednosti s_f -parametara. Usporedbe izračunatih N_f -vrijednosti s izmjerenim vrijednostima ukazuju na to da su odstupanja unutar granica eksperimentalne pogreške (Tablica D2 u Dodatku). Ovakav pristup može znatno nadopuniti ljestvicu nukleofugalnosti, koja je nužna za semikvantitativno predviđanje brzine S_N1 solvolize bilo koje kombinacije benzhidrilnog elektrofuga i benzoata u nekom otapalu, za koje postoje odgovarajući parametri, jednostavnom primjenom jednadžbe 1.2.

Kako bi se odredile reaktivnosti većeg broja benzoata, nadalje su optimizirane strukture 67 različitih 2-oksietil-benzoata i odgovarajućih heterolitičkih prijelaznih stanja.⁵³ Iz izračunatih aktivacijskih entalpija modelne reakcije, primjenom gore opisanih $\Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izmjereno}}/\Delta^\ddagger H^\circ_{\text{izračunato}}$ korelacija za sva ispitana otapala, izračunate su konstante brzine za solvolizu odabranih dianisilmetilnih benzoata u svim navedenim otapalima te odgovarajući N_f -parametri nukleofugalnosti.

Ovim putem (mjerenjima i računalno) ljestvica nukleofugalnosti nadopunjena je parametrima nukleofugalnosti za 80 izlaznih skupina u kombinaciji s više otapala, čime je pokrivena reaktivnost izlaznih skupina od 7 redova veličine (Tablica D3 u Dodatku). Također, postojeće $\Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izmjereno}}/\Delta^\ddagger H^\circ_{\text{izračunato}}$ korelacije omogućuju izračunavanje reaktivnosti drugih benzoata u danim otapalima primjenom kvantno-kemijskog modeliranja. Najreaktivniji ispitani benzoat obuhvaćen ovim radom je pentacijanobenzoat ($N_f = 2,10$ u 70 % etanolu), dok je najmanje reaktivan 3,4,5-triaminobenzoat ($N_f = -5,56$ u 90 % etanolu). Primjenom jednadžbe 1.2 i postojeće ljestvice elektrofugalnosti^{12,54} moguće je na jednostavan način procijeniti brzinu solvolize za širok spektar strukturno različitih benzoata.

Primjenljivost prethodno opisanog računalno-eksperimentalnog modela za predviđanje reaktivnosti različitih dianisilmetilnih benzoata dodatno je ispitana Hammettovom korelacijom, u kojoj su logaritmi izračunatih solvolitičkih konstanti brzine različitih dianisilmetilnih benzoata korelirani sa σ -vrijednostima (odnosno sa sumom σ -vrijednosti za

višesupstituirane benzoate). Dobra korelacija dobivena je za sva ispitana otapala. Slika 5.3 prikazuje Hammettovu korelaciju u 90 % etanolu, dok su slike za ostala otapala dane u Dodatku (D7-D9).



Slika 5.3. Hammettova korelacija izračunatih konstanti brzine solvolize dianisilmetilnih benzoata u 90 % etanolu pri 25 °C. Točke označene praznim kružićima nisu uključene u korelaciju. σ -parametri uzeti su iz ref. 2.

Pri tome su dobiveni Hammettovi ρ -parametri: 1,75 (90 % etanol), 1,68 (80 % etanol), 1,65 (70 % etanol), 1,72 (80 % acetonitril). Ti su podaci u skladu s ρ -vrijednostima dobivenim za supstrate koji solvoliziraju graničnim S_N1-mehanizmom. Tako su za etanolizu 2-adamantil i 1-adamantil-benzensulfonata, supstrata koji solvoliziraju graničnim S_N1-mehanizmom, vrijednosti Hammettovih ρ -parametara 1,86 i 1,76.⁵⁵

Iako se ovom računalno-eksperimentalnom modelu može prigovoriti da je utemeljen na korelaciji različitih tipova aktivacijskih energija, upravo ta korelacija pokazuje, a Hammettova korelacija potvrđuje, kako postoji kvalitetan linearan odnos između izmjerenih solvolitičkih slobodnih energija aktivacije dianisilmetilnih benzoata i izračunatih heterolitičkih entalpija aktivacije modelne epoksidacije 2-oksietilnih benzoata. Takva dobra korelacija aktivacijskih energija omogućuje vjerodostojnu interpolaciju i ekstrapolaciju podataka, a s time i dobru procjenu reaktivnosti raznih benzoata, što je cilj i svrha ovoga modela. Upravo zbog zanemarivanja utjecaja entropije aktivacije na relativnu reaktivnost benzoata, koja niti prema izmjerenim podacima nema značajan utjecaj na relativnu reaktivnost benzhidrilnih benzoata (Tablica D1 u Dodatku), ovaj se model vjerovatno može

primijeniti isključivo na benzoate. Međutim, on pokazuje metodologiju za razvoj modela temeljenih na linearnom odnosu aktivacijskih energija, izmjerenih i izračunatih, koji bi trebali omogućiti procjenu heterolitičke reaktivnosti velikog broja strukturno različitih supstrata u raznim otapalima.

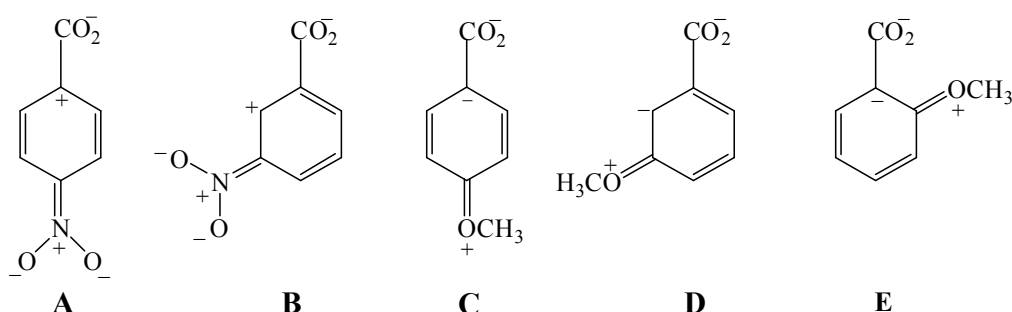
5.2.3. Efekti supstituenata na benzoatu

Veliki broj izmjerenih i izračunatih konstanti brzine solvolize koje su sada dostupne za različite benzoate omogućuje detaljnije istraživanje utjecaja supstituenata na solvolitičku reaktivnost benzoata, kao i ispitivanje utjecaja otapala na efekte supstituenata. Kevill je već prije opazio da 1-adamantilni i 2-adamantilni *meta*-nitrosulfonati solvoliziraju brže od odgovarajućeg *para*-nitrosulfonata u etanolu, što nije u skladu s vrijednostima Hammettovih σ -parametara određenih u reakcijama disocijacije supstituiranih benzojevih kiselina ($\sigma_{\text{p-NO}_2} = 0,78$; $\sigma_{\text{m-NO}_2} = 0,71$).^{2,55} Takav je utjecaj na reaktivnost pripisan solvatacijskim efektima.

Rezultati dobiveni ovdje prikazanim mjerenjima pokazuju da relativna reaktivnost *meta* i *para*-nitrobenzoata ovisi o polarnosti otapala (Tablica 4.1). Štoviše, uočena je i inverzija njihovih reaktivnosti s promjenom polarnosti serije binarnih otapala s vodom. Tako dianisilmetilni *para*-nitrobenzoat solvolizira brže u 70 % etanolu (≈ 11 %), dok u 80 i 90 % etanolu *meta*-nitrobenzoat solvolizira brže (5-6 %). Slično je uočeno i pri solvolizi anisilmetilnih *para* i *meta*-nitrobenzoata ($X = \text{OMe}$, $Y = \text{H}$). Dok u 70 % etanolu *para* i *meta*-nitrobenzoati solvoliziraju podjednakim brzinama, u 90 % *meta*-nitrobenzoat solvolizira osjetno brže (≈ 20 %). Sveukupno, u polarnijim otapalima binarne serije *para*-nitrobenzoati solvoliziraju brže, što je u skladu s relativnim odnosom Hammettovih σ -parametara određenima u vodi, dok su u manje polarnim otapalima *meta*-nitrobenzoati reaktivniji. Veća reaktivnost *para*-supstituiranog benzoata ne može se objasniti stabilizirajućim djelovanjem induktivnog efekta budući da je taj položaj udaljeniji od *meta*-položaja, a poznato je da induktivni efekt opada s povećanjem broja veza između reakcijskoga centra i elektron-akceptorskog supstituenta. Ovi se efekti također ne mogu objasniti niti rezonantnim efektom jer negativni naboj razvijen na karboksilatnoj skupini ne može stupiti u rezonantnu interakciju s π -elektronskim sustavom u prstenu benzoata.

Wiberg je kvantno-kemijskim metodama ispitivao utjecaj supstituenata na kiselost supstituiranih benzojevih kiselina u plinovitoj fazi i pokazao kako su različiti doprinosi efekta polja različito supstituiranih benzoata glavna varijabla koja određuje kiselost u plinovitoj fazi.⁵⁶ Primjenom Wibergovog pristupa i pod pretpostavkom da su efekti stabilizacije različito supstituiranih benzoata koji su dominantni u slobodnim anionima ujedno dominantni i u

prijelaznim stanjima, inverzija relativnih reaktivnosti *para* i *meta*-nitrobenzoata u različitim otapalima može se objasniti na način da nitro-skupina (koja je općenito jak elektron-akceptorski supstituent), separira naboj u prstenu rezonantnim djelovanjem. Na taj način elektron-akceptorski nitro-supstituent u *para*-položaju rezonantno inducira parcijalni pozitivan naboj na ipso-ugljiku, tj. u neposrednom susjedstvu negativno nabijene karboksilatne skupine, što ima stabilizirajući učinak na slobodni anion i na prijelazno stanje – kao što to prikazuje rezonantna struktura A na Shemi 5.3. Kod *meta*-nitrobenzoata inducirani parcijalni pozitivni naboj usmjeren je u *orto*-položaj (struktura B), što nije u neposrednom susjedstvu negativno nabijene karboksilatne skupine, pa je time i utjecaj efekta polja na stabilizaciju prijelaznog stanja manji (Shema 5.3).



Shema 5.3. Rezonantna separacija naboja u supstituiranim benzoatima

Budući da polarnija otapala općenito više pogoduju separaciji naboja u odnosu na manje polarna otapala, može se pretpostaviti da je efekt polja u njima izraženiji, zbog čega *para*-nitrobenzoat postaje reaktivniji supstrat od *meta*-nitrobenzoata. U manje polarnim otapalima unutarnja rezonantna separacija naboja u fenilnom dijelu benzoata manje je izražena, povoljan efekt polja je umanjen, čime induktivni efekt *meta*-nitro skupine više dolazi do izražaja, pa *meta*-nitrobenzoati pod takvim uvetima solvoliziraju brže od *para*-nitrobenzoata. Budući da su Hammettovi σ -parametri određeni na temelju disocijacija supstituiranih benzojevih kiselina u vodi – najpolarnijem otapalu, oni iskazuju relativne energijske odnose za disocijaciju nitrobenzoata (kao i svih ostalih benzoata) u polarnijim otapalima. Zbog toga su relativne reaktivnosti *meta* i *para*-nitrobenzoata u polarnijim otapalima u skladu sa σ -parametrima. U *orto*-položaju nitro-skupina znatno povećava brzinu reakcije u odnosu na *para* i *meta*-položaj supstitucije (≈ 7 puta) i zbog induktivnog efekta i zbog efekta polja, koji zajednički djeluju u smjeru stabilizacije solvolitičkoga prijelaznog stanja (kao i slobodnog aniona).

Nadalje, prema gore navedenom, može se očekivati da jaki elektron-akceptorski supstituenti u polarnijim otapalima iz *para*-položaja djeluju na negativni naboj, koji se razvija heterolizom, efektom polja. U manje polarnim otapalima induktivni efekt je dominantan, čime *meta*-položaj postaje povoljniji za stabilizaciju nastajućeg aniona u prijelaznom stanju, kao i slobodnog aniona.

Izračunate konstante brzine solvolize *para* i *meta*-nitrobenzoata pokazuju veću reaktivnost *para*-nitrobenzoata (12 %) u svim otapalima (90-70 % etanol), što odgovara izmjerenim reaktivnostima nitrobenzoata u polarnijim otapalima. Iz toga proizlazi da primjenjeni kvantno-kemijski model favorizira efekt polja u odnosu na induktivni efekt. S druge strane, izračunate konstante brzine solvolize benzoata supstituiranih s nešto slabijim elektron-akceptorskim supstituentima (cijano i formil) pokazuju podjednaku solvolitičku reaktivnost u sva tri otapala.

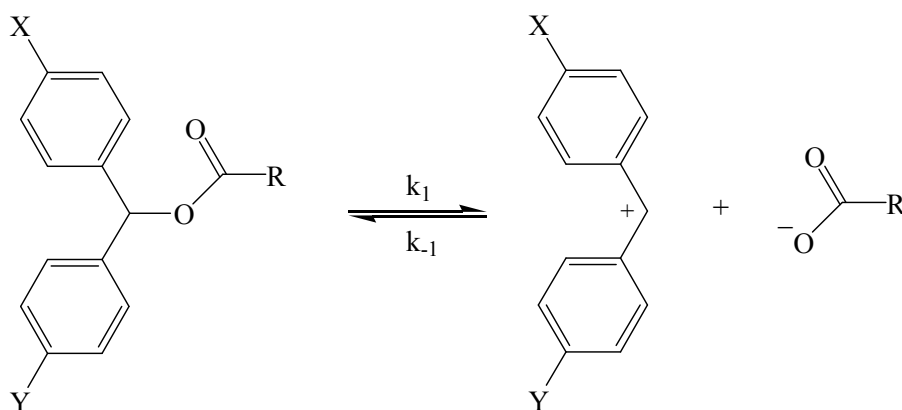
S obzirom na ograničen broj izmjerenih konstanti brzine solvolize supstituiranih benzoata, za dodatno istraživanje efekata supstituenata razmatrane su i izračunate konstante brzine. Za supstituente čiji utjecaj na stabilnost benzoatnog iona dolazi samo od elektron-akceptorskog induktivnog efekta, kao npr. za halogene, reaktivnost se mijenja tako da opada u nizu: *orto*-supstituirani-Bz > *meta*-supstituirani-Bz > *para*-supstituirani-Bz. Tako prema tablici D3 u Dodatku izračunate relativne reaktivnosti dianisilmetilnih *orto*, *meta* i *para*-Cl-benzoata, u 90 % etanolu iznose 8,3 : 1,8 : 1,0. Kada bi dominantan bio efekt polja, *para*-F i *para*-Cl bi svojim djelovanjem na reakcijski centar destabilizirali prijelazno stanje i usporili reakciju u odnosu na nesupstituirani benzoat. S obzirom da prema izračunatim konstantama brzina i *para*-F- i *para*-Cl-benzoat solvoliziraju brže od nesupstituiranog benzoata, može se zaključiti da halogeni rezonantno ne separiraju naboj u prstenu, pa onda i ne djeluju efektom polja na reakcijski centar.

Metoksi-skupina primjer je supstituenta koji kod benzoata može djelovati induktivnim stabilizirajućim efektom, ali i destabilizirajućim efektom polja uslijed rezonantnog razdvajanja naboja u prstenu (strukture C, D i E u Shemi 5.3). Prema izračunatim konstantama brzine može se zaključiti da su u *meta*-metoksibenzoatu (Shemu 5.3 D) oba efekta zanemariva, tako da je izračunata solvolitička konstanta brzine *meta*-metoksibenzoata u binarnim smjesama etanol-voda gotovo jednaka kao i brzina nesupstituiranog benzoata (Tablica D3 u Dodatku). Nadalje, izračunate konstante brzine, prema kojima je *para*-metoksibenzoat sporiji za otprilike 3,5 puta od nesupstituiranog benzoata kao i od *meta*-metoksibenzoata, pokazuju da je u *para*-metoksibenzoatu induktivni efekt supstituenta na udaljenom položaju još manje izražen nego kod *meta*-metoksibenzoata, pa do izražaja dolazi

nepovoljni efekt polja. Naime, *para*-metoksi skupina razdvaja naboj u prstenu i distribuira parcijalni negativni naboj u *ipso*-položaj, tj. u neposredno susjedstvo negativno nabijene karboksilatne skupine (rezonantna struktura C na Shemi 5.3). Sama činjenica da je *para*-metoksibenzoat manje reaktivan od nesupstituiranog benzoata potvrđuje da nepovoljni efekt polja postoji. Ako je pak metoksi-skupina smještena u *orto*-položaj, povoljan induktivni efekt je dovoljno jak da nadvlada destabilizirajući efekt polja (rezonantna struktura E na Shemi 5.3), dovodeći do blagog povećanja reaktivnosti u odnosu na nesupstituirani benzoat (1,5 puta u 80 % etanolu). Za usporedbu, klor za koji nije utvrđeno da u benzoatu djeluje efektom polja na reakcijski centar, u *orto*-položaju ubrzava solvolizu 19 puta u odnosu na nesupstituirani benzoat.

5.3. Reaktivnost karboksilata

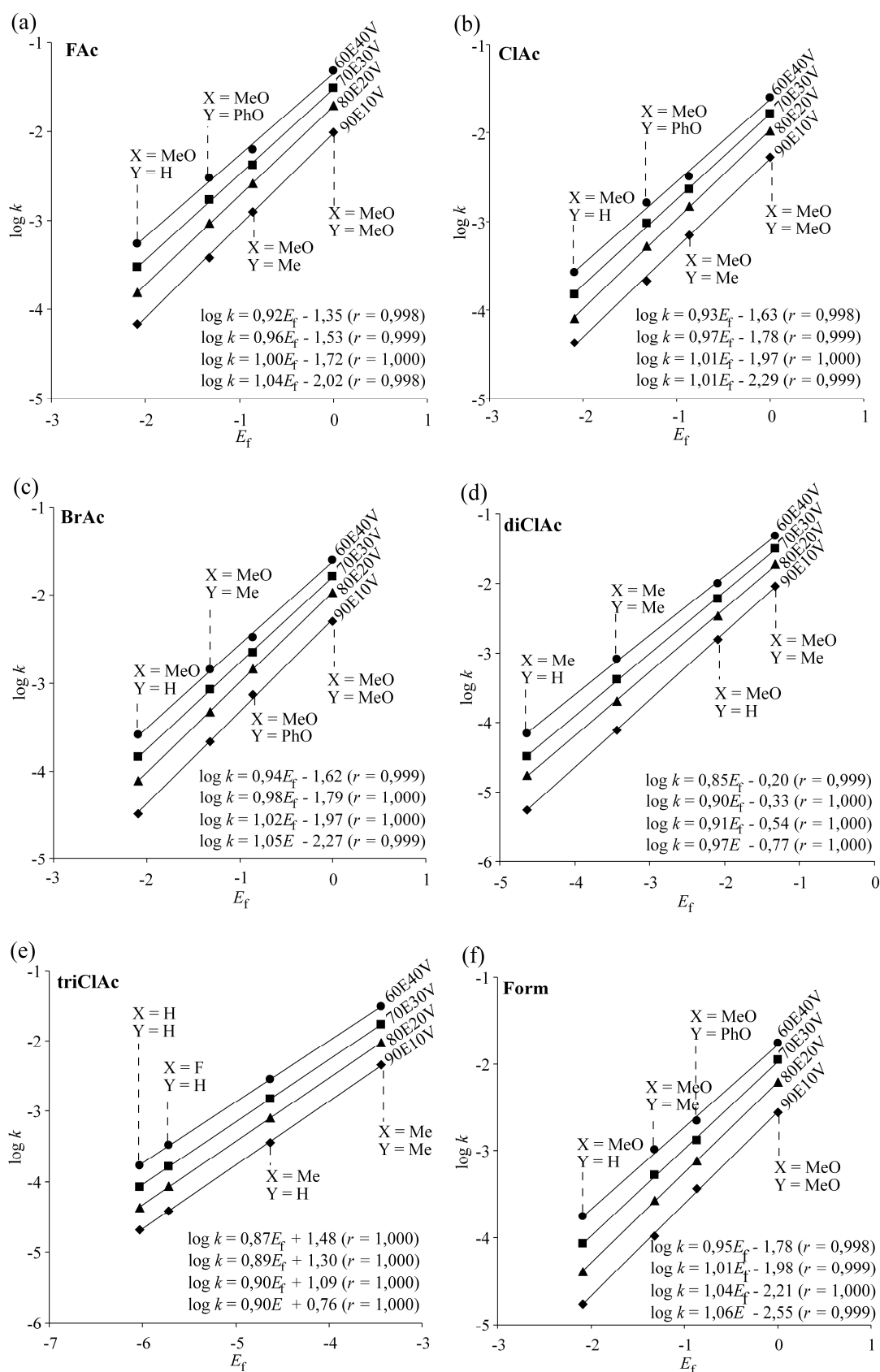
Benzhidrilni alifatski karboksilati jednako kao i aromatski (benzoati) solvoliziraju na način da dolazi do heterolitičkog cijepanja α -C-OC(O)R veze uz nastajanje karboksilatnog aniona i benzhidrilnog kationa (Shema 5.4).



Shema 5.4. Heterolitički stupanj solvolize benzhidrilnih karboksilata

Iz izmjerenih solvolitičkih konstanti brzine fluoracetata, kloracetata (mono- di- i tri-), bromacetata i formijata, korištenjem $\log k / E_f$ korelacija, prema jednadžbi 1.2, određeni su parametri nukleofugalnosti (N_f i s_f) (Tablica 4.2) u binarnim smjesama etanola (90-60 %), acetonitrila (80 % i 60 % otopina) te acetona (60 %) s vodom (Tablica 4.2). Neki od korelacijskih pravaca prikazani su na Slici 5.4, dok se ostali nalaze na Slici D18 u Dodatku.

Uspoređujući dobivene N_f -vrijednosti navedenih karboksilata vidljivo je kako se reaktivnost izlaznih skupina smanjuje u nizu $\text{triClAc} > \text{diClAc} > \text{FAc} > \text{BrAc} \approx \text{ClAc} > \text{Form}$.



Slika 5.4. Korelacijski dijagrami $\log k / E_f$ u serijama otapala etanol-voda za solvolizu supstituiranih fluoracetata (a), kloracetata (b), bromacetata (c), dikloracetata (d), trikloracetata (e), formijata (f). N_f i s_f -vrijednosti prikazane su u Tablici 4.2.

Smanjivanje reaktivnosti u tom smjeru u skladu je sa smanjivanjem intenziteta induktivnog efekta koji je glavni stabilizirajući efekt kod karboksilata u otopini.

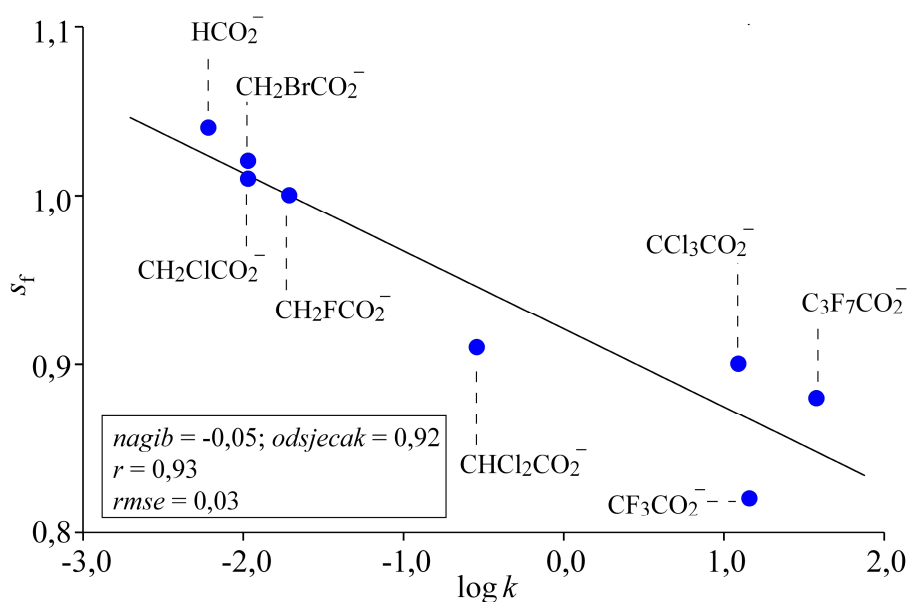
Usporedbom s pK_a -vrijednostima konjugiranih kiselina ovih izlaznih skupina (vrijednosti su navedene u Tablici D6 u Dodatku), vidljivo je da njihove reaktivnosti prate povećanje stabilnosti slobodnih aniona u otopini (Slika 5.11). Prethodno je utvrđeno da je u plinovitoj fazi polarizabilnost glavni stabilizirajući efekt kod halogeniranih karboksilnih aniona.^{57,58,59,60} Stoga je redoslijed stabilnosti obrnut od navedenog redoslijeda stabilnosti i reaktivnosti izlaznih skupina u otopini. Naime, veći atomi broma i klora imaju veću sposobnost raspršiti negativan naboj od manjeg atoma flora, što dovodi do veće stabilizacije bromiranih i kloriranih acetatnih aniona.

Slično vrijedi i za nesupstituirane karboksilate 2,2-dimetilpropanoat, 2-metilpropanoat, acetat i formijat (Tablica 4.1). U plinovitoj fazi kiselost nesupstituiranih karboksilnih kiselina, odnosno stabilnost karboksilatnih aniona, općenito raste kako se povećava volumen alkilne skupine vezane za karbonilni ugljik zbog stabilizirajućeg efekta polarizabilnosti, koji nadjačava destabilizirajući induktivni elektron-donorski efekt alkilne skupine.^{57,58,60,61} Međutim, u otopini je obrnuto. Tamo se pozitivni induktivni efekt alkilne skupine povećava s povećanjem njezina volumena, što dovodi do smanjivanja stabilnosti karboksilatnog aniona,³ a s time i solvolitičke reaktivnosti karboksilata, što se vidi u Tablici 4.1.

Vrijednosti se s_F -parametara triju monohalogeniranih acetata, koji imaju sličnu reaktivnost, mijenjaju unutar granica eksperimentalne pogreške (Tablica 4.2). Međutim, sa značajnijim povećanjem reaktivnost izlaznih skupina, od kloracetata preko dikloracetata do trikloracetata, uočava se smanjivanje njihovih s_F -vrijednosti. Takav trend u skladu je s manjom separacijom naboja u heterolitičkim prijelaznim stanjima reaktivnijih izlaznih skupina, odnosno pomaka prijelaznih stanja na reakcijskoj koordinati prema reaktantima. Formijatna, kao najmanje reaktivna izlazna skupina u nizu ujedno ima i najveće s_F -parametre za sva ispitana otapala. Slika 5.5 prikazuje korelaciju s_F -vrijednosti osam karboksilata s $\log k$ vrijednostima odgovarajućih 4,4'-dimetoksibenzhidrilnih karboksilata u 80 % etanolu iz koje se vidi da iako se radi o malim iznosima, trend promjene s_F -parametara ipak postoji. Standardne devijacije (od regresijskog pravca) ovih korelacija kreću u granicama standardne pogreške eksperimentalno određenih s_F -vrijednosti (Tablica 4.2). ($s_F / \log k$ korelacije u ostalim otapalima nalaze se u Dodatku, Slike D11 – D13).

Nadalje, kao i kod benzoata, u slučaju većine karboksilata s_F -vrijednosti smanjuju se s povećanjem polarnosti u seriji binarnih otapala s vodom. Do konvergencije $\log k / E_F$ korelacijskih pravaca (prema području većih elektrofugalnosti) dolazi u slučaju manje

reaktivnih karboksilata (FAc, ClAc, BrAc, diClAc, Form), koji u strukturi supstrata imaju oksisupstituirane benzhidrilne elektrofuge (**1-4**, Tablice 1 i 4.1).



Slika 5.5. Korelacija izmjerenih s_f -vrijednosti karboksilata i $\log k$ solvoliza dianisilmetilnih karboksilata u 80 % etanolu.

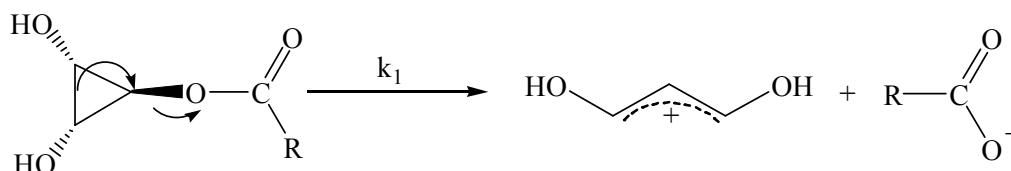
Stoga i u slučaju navedenih karboksilata ovaj model predviđa da u području većih elektrofugalnosti postoji elektrofug koji u kombinaciji s navedenim nukleofuzima daje supstrat čije solvolitičke reaktivnosti nisu osjetljive na promjenu polarosti otapala (Slika D14 u Dodatku, E_{krit} za formijate), kao što je to prethodno uočeno za karbonate i DNB.^{45,51} S druge strane, trikloracetat, kao i prethodno ispitani, trifluoracetat i heptafluorbutirat,^{12,53} ne pokazuje trend promjene s_f -parametra s promjenom polarosti otapala, tj. korelacijski pravci za serije binarnih otapala s vodom su paralelni. Posljedica konvergencije $\log k / E_f$ pravaca u području većih reaktivnosti elektrofuga, manja je osjetljivost N_f -vrijednosti manje reaktivnih karboksilata na promjenu polarosti otapala. Naime, $\log k / E_f$ korelacijski pravci za istu izlaznu skupinu u različitim otapalima približavaju se u području definicije nukleofugalnosti ($\log k = 0$).

5.3.1. Model za procjenu reaktivnosti ostalih karboksilata

S obzirom na veliki broj različitih karboksilata, određivanje njihove reaktivnosti eksperimentalnim putem zahtijevalo bi mnogo laboratorijskog vremena i materijalnih

ulaganja. Zbog toga je i kod karboksilata istražena mogućnost primjene odgovarajućeg teorijskog modela s ciljem procjenjivanja njihovih reaktivnosti.

Kao modelna reakcija, koja bi vjerodostojno opisivala relativne reaktivnosti raznih karboksilata, ispitana je reakcija disrotacijskog otvaranja supstituiranoga ciklopropilnog prstena *cis*-2,3-dihidroksiciklopropilnih karboksilata (Shema 5.5). U navedenoj reakciji uz participaciju σ -veze dolazi do heterolitičkoga cijepanja ciklopropil–karboksilatne veze.

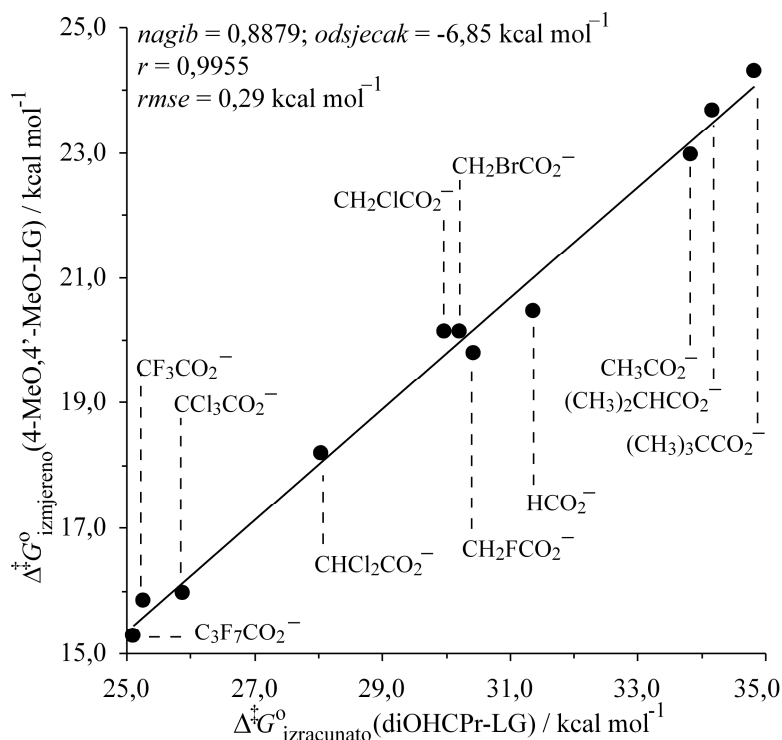


Shema 5.5. Modelna reakcija otvaranja ciklopropilnog prstena

Za potrebe koreliranja izmjerenih s izračunatim reaktivnostima, odabrano je 11 referentnih karboksilata (formijat, nesupstituirani acetat, mono- i trifluoracetat, heptafluorbutirat, mono- di- i trikloracetat, bromacetat, 2-metilpropanoat i 2,2-dimetilpropanoat), a kao kationski dio supstrata odabran je *para*-dianisilmetilni elektrofug ($X = Y = \text{MeO}$), čija je vrijednost $E_f = 0$.

Izmjerene slobodne energije aktivacije solvoliza referentnih dianisilmetilnih karboksilata ($\Delta^\ddagger G^0$), pri 25 °C u 80 % etanolu, korelirane su s izračunatim slobodnim energijama aktivacije reakcije otvaranja *cis*-2,3-dihidroksiciklopropilnog prstena,⁶² dobivenim kvantno-kemijskom M06-2X/AUG-cc-pVTZ metodom uz korištenje IEFPCM metode za modeliranje solvatacijskih efekata. Pri tome je dobivena dobra korelacija ($r = 0,995$; $rmse = 0,30 \text{ kcal mol}^{-1}$), a vrijednost nagiba korelacijskog pravca (0,89) ukazuje na to da odabrani teorijski model vjerodostojno opisuje relativne reaktivnosti karboksilatnih izlaznih skupina, čime su zadovoljeni uvjeti primjene odabranog modela. Kao što je to bio slučaj i s modelnom reakcijom za benzoate, i ovom se modelnom reakcijom održavaju konstantni sterički i solvatacijski utjecaji u području reakcijskoga centra u seriji karboksilata, pa se očekuje da elektronski efekti imaju dominantan utjecaj na izračunate relativne reaktivnosti karboksilatnih izlaznih skupina.

Korelacija izmjerenih solvolitičkih reaktivnosti referentnih dianisilmetilnih karboksilata (u 80 % etanolu) s heterolitičkim reaktivnostima modeliranih karboksilata prikazana je na Slici 5.6. Osim reaktivnosti izmjerenih u 80 % etanolu, s istim izračunatim podacima korelirani su i podaci za druga otapala (90 %, 70 % i 60 % etanol) te su dobivene jednako dobre korelacije (Slike D15 – D17 u Dodatku).



Slika 5.6. Korelacija izmjerenih slobodnih energija aktivacije solvolize dianisilmetilnih karboksilata u 80 % etanolu pri 25 °C s izračunatim aktivacijskim slobodnim energijama heterolize *cis*-2,3-dihidroksiciklopropilnih karboksilata.

Iz dobivenih $\Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izmjereno}}/\Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izračunato}}$ korelacijskih pravaca izračunate su slobodne energije aktivacije za solvolizu referentnih dianisilmetilnih karboksilata u navedenim otapalima, a iz njih su izračunate pripadajuće konstante brzine. Iz konstanti brzine su potom izračunati parametri nukleofugalnosti (N_f) prema jednadžbi 1.2. Prethodno su korelacije $\log k / s_f$ primjenjene za izračunavanje s_f i N_f -vrijednosti nesupstituiranih referentnih karboksilata (acetata, 2-metilpropanoata i 2,2-dimetilpropanoata) (Tablica 4.2) na temelju izmjerenih solvolitičkih konstanti brzine njihovih dianisilmetilnih derivata, prema jednadžbi 1.2. U Tablici D4 u Dodatku navedene su izračunate konstante brzine i N_f -vrijednosti s odstupanjima od eksperimentalnih vrijednosti, iz kojih se vidi da su s obzirom na raspon reaktivnosti odstupanja prihvatljiva, odnosno po veličini su blizu eksperimentalnim pogreškama za nukleofugalnost (Tablica 4.2), što dodatno potvrđuje primjenljivost opisanoga modela za procjenu parametara reaktivnosti karboksilata.

Na temelju svega navedenoga, linearne korelacije između izmjerenih $\Delta^\ddagger G^\circ$ dianisilmetilnih karboksilata i izračunatih $\Delta^\ddagger G^\circ$ odgovarajućih modeliranih *cis*-2,3-dihidroksiciklopropilnih karboksilata mogu se primijeniti za procjenu solvolitičkih konstanti brzine raznih dianisilmetilnih karboksilata u ispitanim otapalima, optimiziranjem struktura reaktanta i

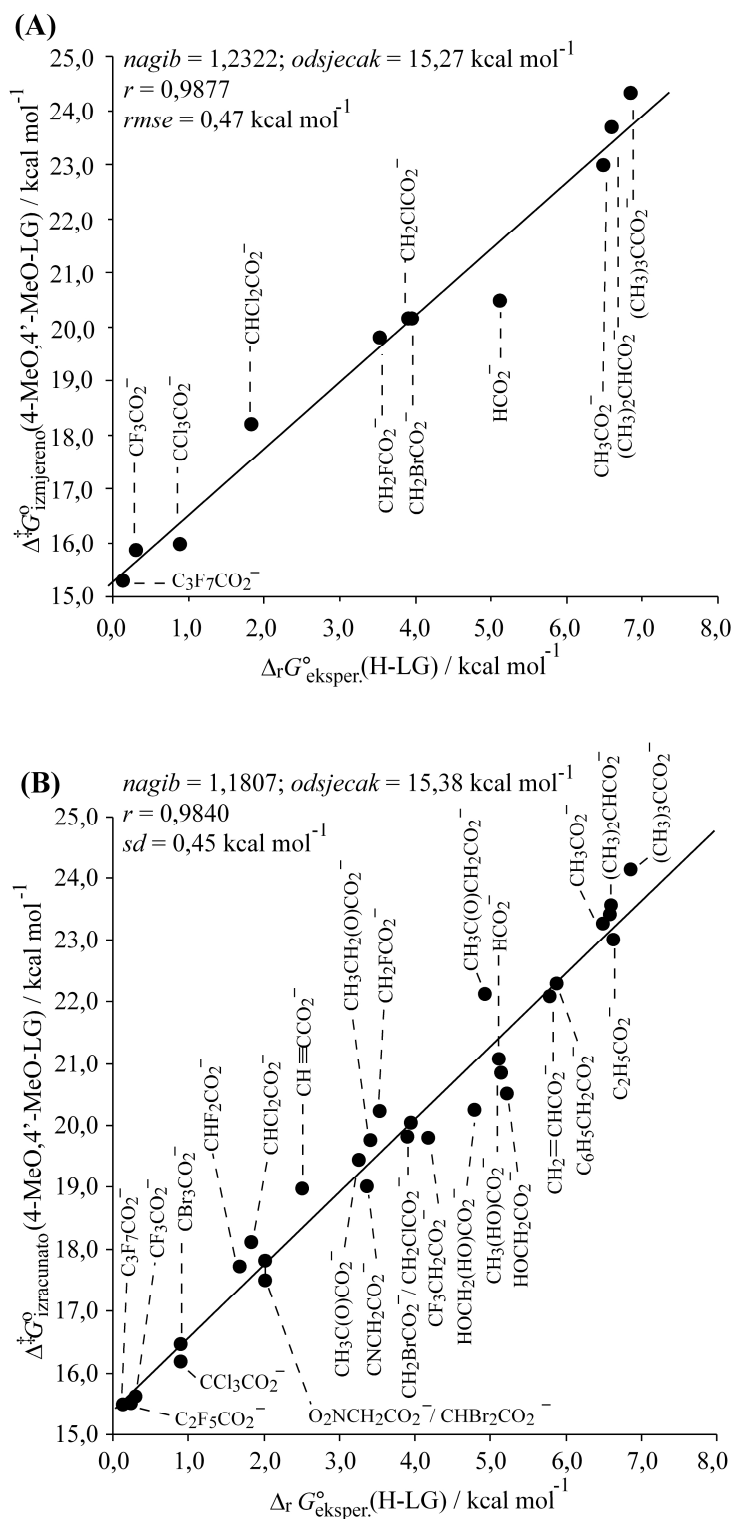
heterolitičkog prijelaznog stanja modelne reakcije te računanjem njihovih Gibbsovih slobodnih energija.⁶² Nadalje, N_f -parametar za pojedinu karboksilatnu izlaznu skupinu može se izračunati iz jednadžbe 1.2 uz primjenu s_f -vrijednosti procijenjenih iz $s_f / \log k$ korelacija (Slika 5.5 i Slike D11 – D13 u Dodatku). Na takav način određeni su parametri nukleofugalnosti za dodatnih 37 karboksilata u binarnim smjesama etanola i vode, čime je pokrivena reaktivnost od oko 12 redova veličine. Rezultati su dani u Tablici D5 u Dodatku i na Slici 5.12. Također, postojeće $\Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izmjereno}} / \Delta^\ddagger G^\circ_{\text{izračunato}}$ korelacije omogućuju i daljnje izračunavanje reaktivnosti raznih karboksilata u danim otapalima primjenom kvantno-kemijskog modeliranja. Treba naglasiti da metoda nije ograničena samo na navedena otapala, nego se može primjeniti za procjenu reaktivnosti dianisilmetilnih karboksilata u raznim drugim otapalima.

Najreaktivniji ispitani (modelirani) karboksilat obuhvaćen ovim radom je trinitroacetat ($N_f = 7,49$ u 80 % etanolu), koji je uz tosilatnu izlaznu skupinu¹² najreaktivnija izlazna skupina u postojećoj ljestvici nukleofugalnosti, dok je najmanje reaktivan malonat ($N_f = -4,59$ u 80 % etanolu). Kao što je prethodno navedeno za druge izlazne skupine, primjenom jednadžbe 1.2 i postojeće ljestvice elektrofugalnosti^{12,54} moguće je na jednostavan način procijeniti brzinu solvolize za širok spektar strukturno različitih karboksilata.

Budući da se reaktivnost izlaznih skupina često dovodi u vezu s pK_a -vrijednostima odgovarajućih konjugiranih kiselina, korelirane su postojeće izmjerene Gibbsove energije aktivacije dianisilmetilnih karboksilata za solvolizu u 80 % etanolu s Gibbsovim energijama disocijacije odgovarajućih Brønstedovih kiselina u vodi (dobivenih iz literaturnih pK_a -vrijednosti) (Slika 5.7 A). Dobivena korelacija relativno je dobra ($r = 0,988$, $rmse = 0,47$), što je i očekivano s obzirom da se koreliraju kiseline iste funkcionalne skupine. Na slici 5.7 B prikazana je korelacija izračunatih solvolitičkih Gibbsovih energija aktivacije dianisilmetilnih karboksilata (80 % etanol) s eksperimentalnim Gibbsovim energijama disocijacije odgovarajućih Brønstedovih kiselina u vodi. Iako je u korelaciju sada uključen znatno veći broj karboksilata, među kojima neki imaju i dodatne funkcionalnosti, očigledno je da su nagib i odsječak na ordinati, kao i parametri koji opisuju kvalitetu korelacije, podjednaki s onima u korelaciji prikazanoj na Slici 5.7 A. To je dodatni pokazatelj primjenljivosti opisanoga eksperimentalno-teorijskog modela u određivanju reaktivnosti karboksilata.

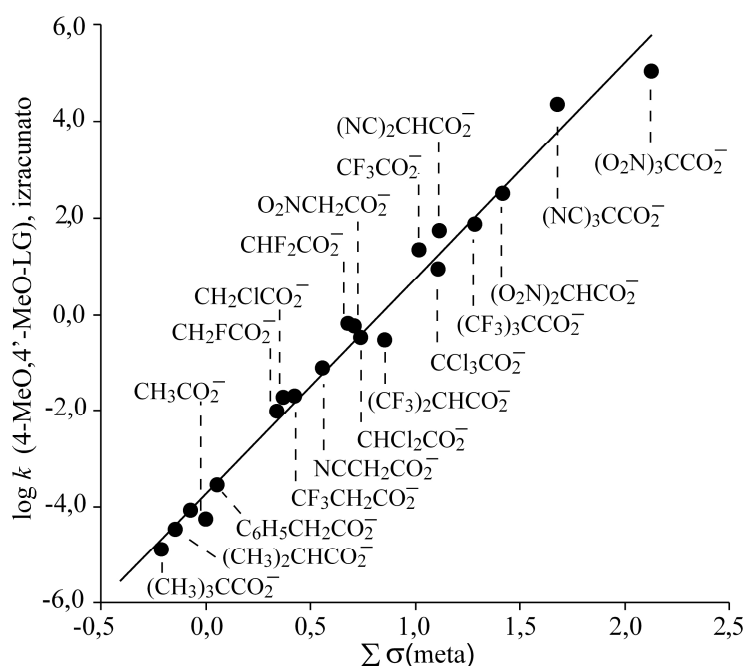
Nadalje, korelirani su logaritami izračunatih solvolitičkih konstanti brzine solvolize dianisilmetilnih X-supstituiranih acetata, sa σ -vrijednostima za *meta*-supstituciju ($\log k / \sum \sigma_{\text{meta}}$). Na ovaj se način pokušalo testirati primjenljivost σ_{meta} -parametara (koji kvantitativno

opisuju relativne utjecaje induktivnih efekata u aromatskim sustavima) na nearomatske supstrate. Također, testirana je i aditivnost ovih parametara na nearomatski sustav.



Slika 5.7. Korelacija izmjerenih (A) i izračunatih (B) slobodnih energija aktivacije za solvolizu dianisilmetilnih karboksilata, u 80 % etanolu na 25 °C, i standardnih slobodnih energija disocijacije odgovarajućih karboksilnih kiselina u vodi. Tablica s pK_a -vrijednostima i pripadajućim referencama dana je u Dodatku.

Korelacija na Slici 5.8, koja obuhvaća reaktivnost od 10 redova veličine, pokazuje da postoji kvalitetan linearan odnos između izračunatih logaritama konstanti brzine solvolize dianisilmetilnih supstituiranih acetata i odgovarajućih σ -parametara za *meta*-položaj. Prema tome, sa σ_{meta} -parametrima mogu se dobro opisati induktivni utjecaji supstituenata na relativnu reaktivnost supstituiranih acetata. Ova korelacija također dodatno potvrđuje i primjenljivost ciklopropilnog modela za određivanje apsolutne reaktivnosti karboksilata.



Slika 5.8. Korelacija izračunatih konstanti brzine solvolize dianisilmetilnih X-acetata i Hammettovih σ (*meta*) vrijednosti, u 80 % etanolu pri 25 °C. ($\log k = 4,46\Sigma\sigma_m - 3,72$; $r = 0,991$; $rmse = 0,38$)

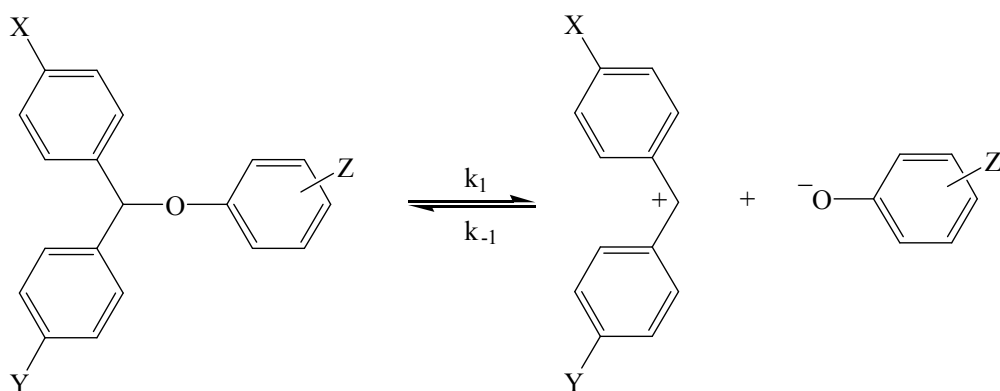
Budući da nema znatnijih devijacija od korelacijskog pravca, može se zaključiti da svi ispitani supstituenti na acetatu djeluju induktivnim efektom na negativni naboj koji se razvija u prijelaznim stanjima solvolize dianisilmetilnih X-acetata. Osim toga, korelacija pokazuje da je doprinos istovrsnih supstituenata na relativne reaktivnosti supstituiranih acetata aditivan.

U usporedbi s ρ -vrijednostima dianisilmetilnih benzoata ($\rho = 1,68$)⁵³ supstituirani acetati daju znatno veću vrijednost konstante reakcije ($\rho = 4,46$). Ovakva razlika ne ukazuje na to da je separacija naboja kod heterolitičkih prijelaznih stanja karboksilata znatno veća u odnosu na benzoate, što je klasično tumačenje konstante reakcije, već pokazuje da je utjecaj induktivnog efekta na relativnu reaktivnost karboksilata 2,5 do 3 puta izraženiji nego u slučaju supstituiranih benzoata. To je i očekivano budući da su supstituenti kod acetata izravno vezani za α -ugljik.

5.4. Reaktivnost fenolata

U odnosu na do sada istražene izlazne skupine, fenolati predstavljaju novi tip ispitivanih izlaznih skupina s drukčijim tipom stabilizacije nastajućega negativnog naboja u prijelaznom stanju i u anionu. Solvolizom benzhidrilnih aromatskih etera u neutralnoj sredini, S_N1 -mehanizmom, dolazi do heterolitičkog cijepanja α -C–OPh veze, pri čemu u sporom stupnju nastaje benzhidrilni kation i fenolati anion (Shema 5.6). Za razliku od benzoatnih izlaznih skupina, kod kojih se rezonantna delokalizacija negativnoga naboja u prijelaznim stanjima i slobodnim anionima zadržava na karboksilnoj skupini, kod fenolatih izlaznih skupina negativni se naboj s reakcijskog centra – atoma kisika – rezonantno delokalizira u fenilni prsten.

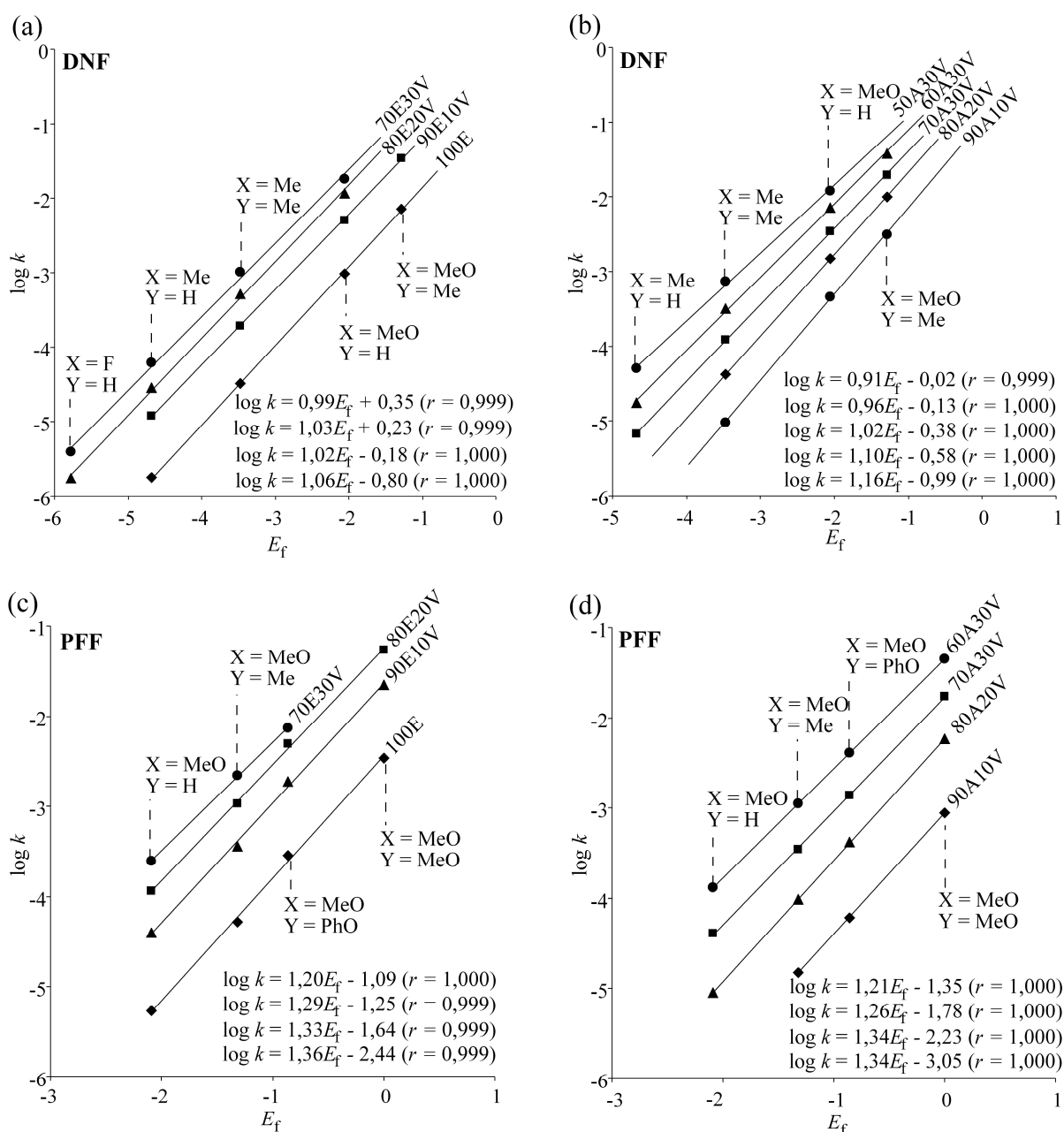
Za ispitivanje solvolitičke reaktivnosti fenolata odabrani su supstituirani benzhidril-2,4-dinitrofenil-eteri i benzhidril-pentafluorfenil-eteri. Solvolitičke konstante brzine izmjerene su u metanolu (samo 2,4-dinitrofenolati), etanolu, njihovim binarnim smjesama s vodom te u seriji binarnih otapala aceton-voda. Iz korelacije logaritama solvolitičkih konstanti brzine s parametrima elektrofugalnosti (Slika 5.9 i D18 u Dodatku) prema jednadžbi 1.2 dobiveni su parametri nukleofugalnosti (Tablica 4.2).



Shema 5.6. Heterolitički stupanj solvolize benzhidrilnih fenolata

Kod 2,4-dinitrofenolata dvije jake elektron-akceptorske nitro-skupine smještene u *orto* i *para*-položaj dodatno rezonantno stabiliziraju negativni naboj s reakcijskog centra u prijelaznom stanju. Nitro-skupina u *orto*-položaju također uslijed mogućih steričkih naprezanja u supstratu dodatno pridonosi reaktivnosti 2,4-dinitrofenolatne izlazne skupine. N_F -vrijednosti dinitrofenolata kreću se oko nule za sva korištena otapala. Uspoređujući dinitrofenolatnu ($N_F/s_F = 0,22/1,03$) s kloridnom izlaznom skupinom ($N_F/s_F = 3,24/0,99$)¹¹ u 80

% etanolu, vidi se kako je kloridna bolja izlazna skupina od dinitrofenolatne za približno tri reda veličine, dok s druge strane, usporedba nukleofugalnosti dinitrofenolata s pentafluorbenzoatom ($N_F/s_F = -0,68/0,90$) upućuje na veću reaktivnost fenolata za red i pol veličine. Što se tiče pentafluorfenolata, vrijednosti N_F -parametara za sva otapala su otprilike za jedan red veličine manja od N_F -vrijednosti dinitrofenolata (Tablica 4.2), ukazujući tako na manju reaktivnost pentafluorfenolata.



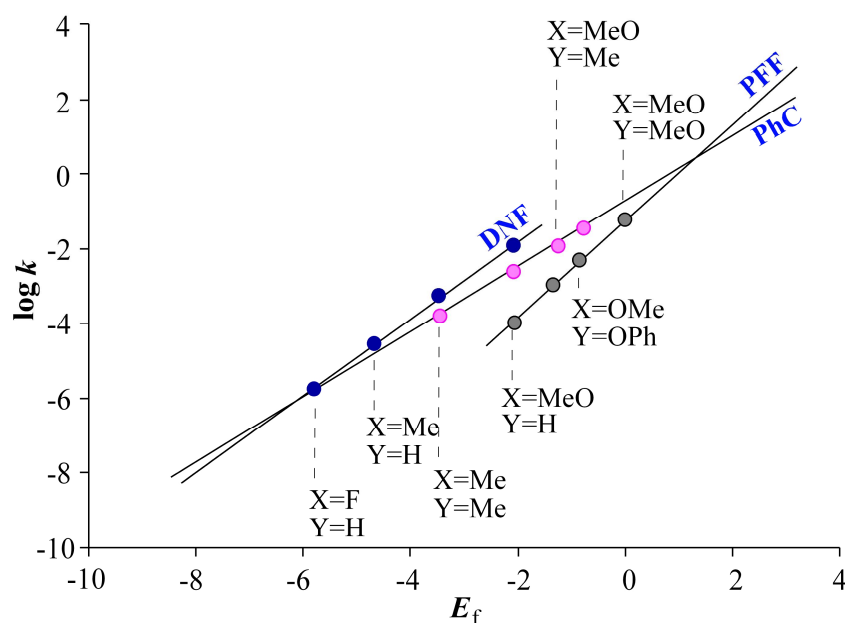
Slika 5.9. Korelacijski dijagrami $\log k / E_f$ za solvolizu 2,4-dinitrofenolata u serijama otapala etanol-voda (a), aceton-voda (b) i pentafluorfenolata u serijama otapala etanol-voda (c), aceton-voda (d). N_F i s_F -vrijednosti prikazane su u Tablici 4.2.

Analiza drugog parametra nukleofugalnosti – s_f -parametra, pokazuje da se za pentafluorfenolat u binarnoj seriji otapala etanol-voda (100-70 % etanol) njegove vrijednosti mijenjaju u rasponu od 1,36 do 1,20 (Tablica 4.2.) te da su veće u odnosu na dinitrofenolate čije se vrijednosti s_f mijenjaju od 1,06 do 0,99 (Tablica 4.2), ukazujući tako na općenito veću separaciju naboja u prijelaznom stanju pentafluorfenolata, uslijed njegove manje reaktivnosti. Vrijednosti s_f -parametara za 2,4-dinitrofenolate u seriji binarnih otapala etanol-voda gotovo su konstantne, dok u seriji aceton-voda vrijednosti opadaju kako polarnost binarnog otapala raste (Tablica 4.2, Slika 5.9). Za solvolize pentafluorfenolata vidljiv je trend smanjivanja s_f -vrijednosti s porastom polarnosti otapala u obje binarne serije – etanol-voda i aceton-voda (Tablica 4.2, Slika 5.9). Konvergencija $\log k / E_f$ korelacijskih pravaca, koji za neku izlaznu skupinu pripadaju istoj seriji binarnih otapala s različitim volumnim udjelima vode, uslijed smanjivanja s_f -vrijednosti, uočena je prethodno kod benzoata (Tablica 4.2, Slika 5.1) i nekih karboksilata (Tablica 4.2, Slika 5.4). To je opažanje objašnjeno smanjenim solvatacijskim efektima u prijelaznom stanju uzrokovanim delokalizacijom pozitivnoga naboja u kationskom (benzhidrilnom) dijelu supstrata koja je izraženija u području stabilnijih elektrofuga (elektrofuzi s oksisupstituentima **1-4**, Tablice 1 i 4.1).^{45,51}

5.4.1. Inverzija reaktivnosti izlaznih skupina

Iako je N_f -parametar ključan parametar koji određuje reaktivnost neke izlazne skupine u kombinaciji s danim otapalom te kao takav može poslužiti za usporedbu njihovih relativnih reaktivnosti, za samu procjenu solvolitičke reaktivnosti nekog supstrata prema jednadžbi 1.2, drugi parametar nukleofugalnosti – s_f – pokazuje se kao bitan čimbenik. Također, kad se uspoređuju reaktivnosti izlaznih skupina s bliskim N_f -vrijednostima, s_f -parametar može igrati ključnu ulogu u međusobnom odnosu relativnih reaktivnosti. Tako se važnost uzimanja u obzir i parametra s_f kod uspoređivanja nukleofugalnosti izlaznih skupina vidi na primjeru uspoređivanja reaktivnosti 2,4-dinitrofenolata ($N_f/s_f = 0,22/1,03$) s fenil-karbonatima ($N_f/s_f = -0,84/0,87$)⁵⁰ u različitim područjima elektrofugalnosti. U 80 % etanolu, 4-metoksibenzhidril-2,4-dinitrofenil eter (**4-DNF**) četiri je puta reaktivniji od odgovarajućeg fenil-karbonata (**4-fenil-karbonat**), što je u skladu s većom N_f -vrijednosti 2,4-dinitrofenolata. Međutim, prema manje stabilnim elektrofuzima (niže vrijednosti E_f) reaktivnosti benzhidrilnih derivata ovih dvaju tipova supstrata se približavaju po iznosu solvolitičkih konstanti brzine te se kod nesupstituiranih benzhidrilnih derivata ($E_f = -6,03$) izjednačuju (Slika 5.4). Prema još manje stabilnim elektrofuzima, ekstrapolacijom podataka prema 1.2 LFER jednadžbi, očekuje se inverzija reaktivnosti, pri čemu fenil-karbonati postaju reaktivniji za isti elektrofug u

supstratima. Prema tome, DNF je bolja izlazna skupina od fenil-karbonata kada se koriste stabilniji elektrofuzi ($E_f > -5,72$), dok fenil-karbonati pokazuju veću solvolitičku reaktivnost kod manje reaktivnih supstrata, tj. onih s manje stabilnim elektrofuzima u svojoj strukturi ($E_f < -5,72$). U ovom slučaju pouzdanost navedenih promjena u relativnim reaktivnostima izlaznih skupina povećava činjenica da do presijecanja pravaca, tj. inverzije reaktivnosti ovih dviju izlaznih skupina, dolazi u području eksperimentalnih podataka, a ne nakon duže ekstrapolacije. Slična situacija postoji i pri usporedbi pentafluorfenolata ($N_f/s_f = -0,97/1,29$ u 80% etanolu) s fenil-karbonatima, samo što je u ovom slučaju sjecište pravaca, koje definira inverziju reaktivnosti ovih izlaznih skupina, pomaknuto prema stabilnijim elektrofuzima i do presijecanja pravaca dolazi nakon nešto duže ekstrapolacije u odnosu na prethodni primjer (Slika 5.10). Ovi primjeri ukazuju na važnost uključivanja obaju parametara nukleofugalnosti – N_f i s_f – pri uspoređivanju reaktivnosti izlaznih skupina, naročito ako su bliske u reaktivnosti. Također, ovime je uočena i još jedna prednost korištenog LFER modela utemeljenog na jednadžbi 1.2, u usporedbi s određivanjem reaktivnosti izlaznih skupina primjenom supstrata jednog elektrofuga i različitih izlaznih skupina.



Slika 5.10. Usporedba $\log k / E_f$ pravaca 2,4-dinitrofenolata, pentafluorfenolata i fenil-karbonata u 80 % etanolu pri 25 °C.

Na taj način, osim što se, kao što je već navedeno u Literaturnom pregledu, ne bi mogle uspoređivati reaktivnosti izlaznih skupina šireg područja reaktivnosti, također ne bi se mogla

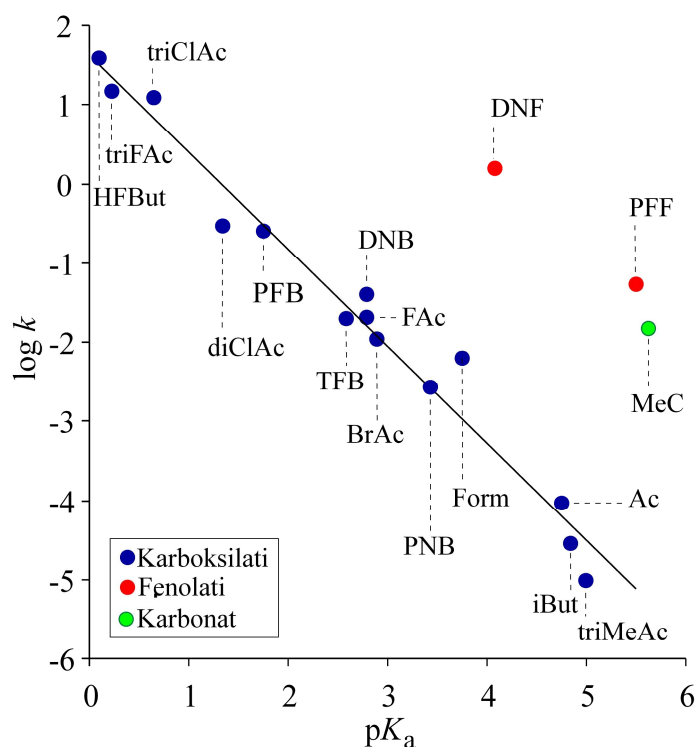
uočiti niti inverzija reaktivnosti izlaznih skupina koja je uvjetovana reaktivnošću kationskoga dijela supstrata – elektrofuga.

5.4.2. Mogućnosti procjenjivanja relativnih reaktivnosti izlaznih skupina na temelju pK_a -vrijednosti

Reaktivnosti izlaznih skupina općenito se povezuju s njihovim bazičnostima, odnosno kiselostima njihovih konjugiranih kiselina. Tako se usporedba reaktivnosti izlaznih skupina često vrši uspoređivanjem njihovih Brønstedovih bazičnosti, na način da izlazna skupina koja je slabija baza kao slobodni anion čini bolji nukleofug (tj. izlazna skupina čija je konjugirana kiselina kiselija ujedno je i bolja izlazna skupina).

Relativno dobre $\log k / pK_a$ korelacije postoje kada se radi o istoj klasi izlaznih skupina.³ Međutim, ukoliko se u korelaciju uzimaju izlazne skupine različitih struktura, uočeno je kako reaktivnosti izlaznih skupina ne koreliraju s pK_a -vrijednostima njihovih konjugiranih kiselina. Na Slici 5.11 korelirane su $\log k$ solvolize raznih dianisilmetilnih karboksilata, karbonata i fenolata u 80 % etanolu s literaturnim pK_a -vrijednostima konjugiranih kiselina izlaznih skupina. Može se vidjeti kako postoji relativno dobra korelacija između reaktivnosti benzhidrilnih derivata i Brønstedovih kiselosti konjugiranih kiselina izlaznih skupina kada su u korelaciju uključeni supstrati s istom funkcionalnom skupinom tako da brzine solvolize linearno rastu sa smanjivanjem pK_a -vrijednosti konjugiranih kiselina izlaznih skupina. Međutim, ukoliko se u postojeću korelaciju pokušaju uključiti podaci za druge tipove izlaznih skupina, odnosno supstrati s drukčijim funkcionalnim skupinama u strukturi, kao npr. fenolati i metil-karbonat, tada dolazi do značajnih odstupanja novih podataka od karboksilatnog $\log k / pK_a$ korelacijskoga pravca, odnosno može se ustvrditi da korelacije niti nema.

Markus je ukazao kako je općenito barijera u kemijskim reakcijama određena promjenom standardne slobodne energije reakcije ($\Delta_r G^0$) i intrinzičnom barijerom (Λ).^{63,64,65,66,67} Intrinzična barijera reakcije definirana je kao slobodna energija aktivacije termoneutralne reakcije, tj. reakcije kod koje je $\Delta_r G^0 = 0$. Općenito, do odstupanja podataka kod $\log k / pK$ korelacija za razne tipove organskih reakcija dolazi jer je u takvim korelacijama intrinzični faktor u potpunosti zanemaren.^{65a,68} Analogno, upravo se isključivanje intrinzičnoga faktora može navesti kao razlog odstupanja podataka i u korelaciji prikazanoj na Slici 5.11. Zbog toga se relativna reaktivnost izlaznih skupina s različitim funkcionalnim karakteristikama ne može procijeniti na temelju relativnih bazičnosti izlaznih skupina.³



Slika 5.11. Korelacija $\log k / pK_a$ dianisilmetilnih karboksilata, fenolata i karbonata u 80% etanolu ($r = 0,986$). pK_a -vrijednosti su uzete iz referenci navedenih u Tablici D6 u Dodatku. (MeC – metil-karbonat; Opis ostalih kratica naveden je u Tablici 4.2)

Izmjereni podaci pokazuju (Slika 5.11) značajno odstupanje podataka za karbonatnu i fenolatne izlazne skupine s korelacijskog pravca $\log k / pK_a$ kojeg sačinjavaju podaci za karboksilate (alifatski i aromatski). Može se vidjeti kako je dianisilmetilni 2,4-dinitrofenolat (DNF) znatno reaktivniji od dianisilmetilnog 3,5-dinitrobenzoata (DNB) i 4-nitrobenzoata (PNB), iako je njegova izlazna skupina, kao slobodni anion, bazičnija u odnosu na 3,5-dinitrobenzoatni i 4-nitrobenzoatni anion. Isto vrijedi i ako se usporede dianisilmetilni metil-karbonat (MeC) ili pentafluorfenolat (PFF) s acetatom (Ac) gdje su metil-karbonat i pentafluorfenolat reaktivniji za nekoliko redova veličine, no ujedno i jače baze od acetatnog aniona.

Činjenica da prikazani fenolati kao i karbonat solvoliziraju brže nego što bi se na kvalitativnoj razini to moglo predvidjeti iz bazičnosti, odnosno stabilnosti slobodne izlazne skupine-aniona u otopini, upućuje na to da i fenolati i metil-karbonat općenito solvoliziraju preko znatno nižih intrinzičnih barijera od karboksilata čije su izlazne skupine-anioni sličnih stabilnosti u otopini.

Različiti tipovi efekata stabilizacije kod nastajućih aniona u solvolizi očigledno u različitoj mjeri utječu na relativne visine intrinzičnih barijera, koje su uz termodinamičku komponentu

reakcije značajan čimbenik koji određuje brzinu reakcije.^{63,64,65b,67} Utjecaji intrinzičnih barijera na reaktivnost solvolitičkih reakcija nisu istraženi u dovoljnoj mjeri, vjerojatno zbog eksperimentalnih poteškoća povezanih s mjerenjem povratnih reakcija. Međutim, i na ovdje prikazanoj kvalitativnoj razini mogu se razmatrati njihovi učinci na ukupnu reaktivnost različitih tipova supstrata.

5.4.3. Značenje konstanti reakcije za solvolizu

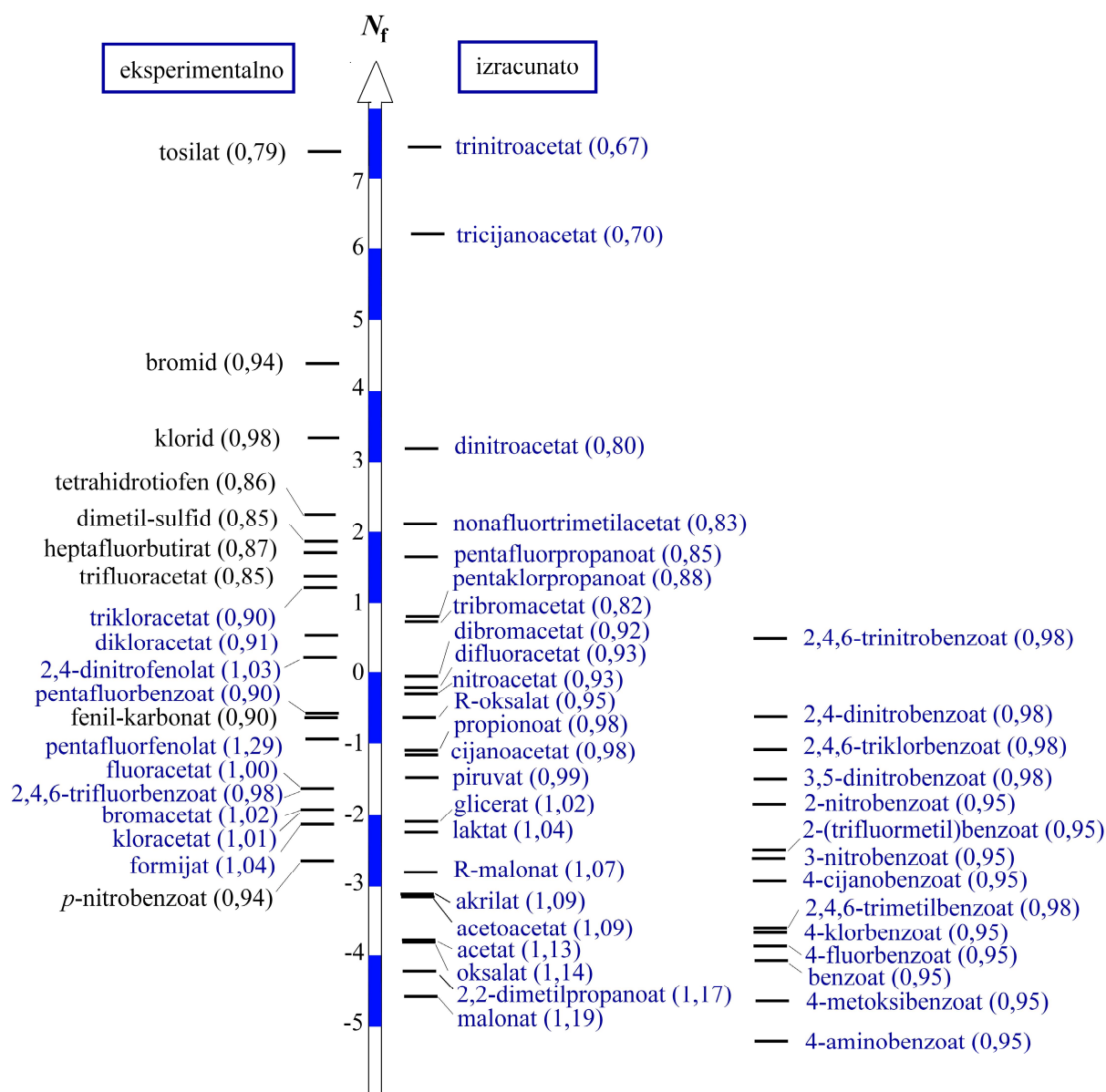
Kao što je već navedeno, konstante reakcije Hammett-Brownove i Mayrove korelacije (ρ^+ i s_f) imaju iste temelje. Općenito ih se koristi kao kvalitativne pokazatelje relativne separacije naboja u prijelaznim stanjima.^{3,15,35,36,44} Uspoređujući s_f -parametre izlaznih skupina istoga tipa u nekom otapalu (npr. serija karboksilata) utvrđeno je da u svim slučajevima s_f -parametar raste sa smanjivanjem reaktivnosti supstrata, odnosno izlazne skupine. Primjeri za to sažeti su u $s_f / \log k$ korelacijama (Slike 5.5, D11-D13). Za isto otapalo, izlazne skupine s manjim N_f -parametrom imaju veće s_f -vrijednosti. Budući da veći s_f -parametar ukazuje na veći utjecaj supstituenata (na benzhidrilu) na reaktivnost supstrata, to ujedno znači da je kod solvolitičkih prijelaznih stanja serije benzhidrilnih supstrata s manje reaktivnom izlaznom skupinom izražen veći stupanj separacije naboja. Takvo je ponašanje u skladu s Hammondovim postulatom koji na kvalitativnoj razini, u seriji srodnih supstrata, predviđa kasnija prijelazna stanja (veća separacija naboja) za supstrate s manje reaktivnom izlaznom skupinom. Osim kod svih tipova supstrata ispitanih za potrebe ove disertacije, isto je uočeno i kod karbonata.⁵⁰ Međutim, uočeno je da se s_f i ρ^+ -parametri, kao kvalitativni pokazatelji relativne separacije naboja u prijelaznim stanjima, mogu primijeniti samo u slučajevima kada su izlazne skupine koje se uspoređuju srodne po strukturi (odnosno funkcionalnosti) i efektima stabilizacije u slobodnom anionu. Naime, kada se uspoređuju supstrati u kojima se cijepa veza između istog para atoma (npr. C–O), ali u čijim se izlaznim skupinama tijekom solvolize javljaju različiti tipovi efekata stabilizacije uslijed različite funkcionalnosti u strukturama (npr. usporedba karboksilata i fenolata), zbog znatnih razlika u intrinzičnim barijerama Hammondov se postulat ne može primijeniti za kvalitativnu procjenu relativnih položaja prijelaznih stanja na reakcijskoj koordinati. U tom slučaju manja s_f -vrijednost za neku izlaznu skupinu, koja bi trebala ukazivati i na manju separaciju naboja u solvolitičkim prijelaznim stanjima, ne znači ujedno i veću solvolitičku reaktivnost supstrata koji sadrže tu izlaznu skupinu.

Tako npr. pentafluorfenolatna izlazna skupina daje za sva otapala najviše vrijednosti s_f -parametara uopće ($s_f = 1,29$ u 80 % etanolu). Prema tome bi se moglo očekivati da benzhidril-pentafluorfenoksidni eteri imaju najmanju solvolitičku reaktivnost od svih ispitanih

benzhidrilnih supstrata do sada. Međutim, solvolitičke konstante brzine, a s time i N_f -parametri ($N_f = -0,97$ za 80E), ukazuju da su ovi eteri tek nešto manje reaktivni od odgovarajućih benzhidrilnih fenil-karbonata ($N_f = -0,84$ za 80E)⁵⁰ (Slika 5.12), a znatno reaktivniji od formijata ($N_f = -2,13$; $s_f = 1,04$ za 80E), PNB ($N_f = -2,78$; $s_f = 0,95$ za 80E) kao i od metil-karbonata ($N_f = -1,84$; $s_f = 0,99$ za 80E), koji redom imaju manje s_f -vrijednosti.

Drugi primjer u nekonzistentnosti konstanti reakcije kao pokazatelja relativnog stupnja separacije naboja u prijelaznim stanjima uočen je pri usporedbi solvoliza supstrata u kojima se cijepaju veze između različitih parova atoma (npr. C–O i C–X; X = Br, Cl). Primjerice, takav se slučaj susreće usporedbom solvoliza serija benzhidrilnih bromida ($N_f = 4,36$; $s_f = 0,95$) i pentafluorfenolata ($N_f = -0,97$; $s_f = 1,29$) u 80 % etanolu. Iako Hammondov postulat predviđa manje vrijednosti konstanti reakcije (s_f) za solvolitički reaktivnije bromide, što je u skladu s prikazanim rezultatima, Hammondov postulat ujedno predviđa i veću separaciju naboja u solvolitičkim prijelaznim stanjima PFF. Međutim, takav zaključak ne stoji budući da je bromid nukleofilniji anion od PFF-aniona.^{69,70} Naime, sa serijom benzhidrilnih elektrofila ($E \approx 2 - 3$)⁷⁰ s kojima bromid u povratnoj reakciji solvolize reagira bez barijere, PFF-anion će reagirati s barijerom, što u ovom slučaju znači da je u solvolitičkim prijelaznim stanjima bromida separacija potpuna, dok kod pentafluorfenolata nije. Analogni zaključci mogu se izvesti usporedbom s_f -parametara bromida i klorida s jedne te benzoata ili karbonata s druge strane (izlaznih skupina-aniona čije su nukleofilnosti određene).^{71,72}

Navedeni primjeri usporedbi solvoliza serija benzhidrilnih supstrata s različitim izlaznim skupinama pokazuju slučajeve u kojima Hammondov postulat ne vrijedi, pa stoga niti konstante reakcije nisu pokazatelji relativnih separacija naboja u prijelaznim stanjima. U takvim slučajevima konstante reakcija tek su pokazatelj relativnih energijskih odnosa u heterolitičkim barijerama serije supstrata s istom izlaznom skupinom, odnosno pokazuju veličinu disperzije barijera u seriji, što im je inače i temeljno svojstvo. Pri usporedbi s_f -parametara koji potječu od solvoliza serija supstrata u kojima se cijepaju veze između različitih parova atoma, njihove vrijednosti vrlo vjerojatno odražavaju i različite raspone Lewisovih kiselosti serije karbokationa u odnosu na izlazne skupine – anione.



Slika 5.12. Ljestvica nukleofugalnosti eksperimentalnih i izračunatih N_f -vrijednosti nekih izlaznih skupina u 80 % etanolu (s_f -vrijednosti navedene su u zagradama). Plavo su označene izlazne skupine ispitivane u sklopu ovog rada (^a iz reference 12, ^b iz reference 73). Izračunatih karboksilata prikazano je 23 od ukupno 37, a benzoata 14 od 80.

6. ZAKLJUČAK

1. Primjenom korelacijske LFER jednadžbe $\log k = s_f(N_f + E_f)$ i postojeće ljestvice elektrofugalnosti benzhidrilnih elektrofuga, na temelju izmjerenih konstanti brzine solvolize, proširena je postojeća ljestvica nukleofugalnosti s novim N_f i s_f -parametrima za 80 kombinacija izlaznih skupina i otapala. Istraženi su različito supstituirani benzoati, karboksilati i fenolati. Vrlo kvalitetne $\log k / E_f$ korelacije za različite tipove izlaznih skupina dodatno su potvrdile primjenljivost postojećeg modela.

2. Pokazalo se da se vrijednosti s_f -parametara (konstanti reakcije) pojedinih izlaznih skupina smanjuju kako se polarnost otapala, odnosno udio vode u danom binarnom otapalu povećava, dovodeći tako do konvergencije $\log k / E_f$ korelacijskih pravaca u području većih elektrofugalnosti.

Konvergencija $\log k / E_f$ pravaca ukazuje na to da u seriji benzhidrilnih supstrata s istom izlaznom skupinom porast polarnost otapala ima veći utjecaj na reaktivnost supstrata koji u heterolitičkom koraku daju manje stabilne benzhidrilne katione.

To je opažanje objašnjeno smanjenim solvatacijskim efektima u heterolitičkom prijelaznom stanju uslijed povećane delokalizacije pozitivnoga naboja u kationskom (benzhidrilnom) dijelu supstrata, koja je izraženija kod stabilnijih elektrofuga (elektrofuga s oksisupstituentima).

3. Koreliranjem solvolitičkih konstanti brzine dianisilmetilnih derivata (određenih za potrebe ove disertacije) i literaturnih pK_a -vrijednosti odgovarajućih Brønstedovih kiselina utvrđena je relativno kvalitetna korelacija za seriju alifatskih karboksilata i benzoata te značajno odstupanje podataka za aromatske etere (fenolate) od $\log k / pK_a$ korelacijskog pravca. Činjenica da ispitani fenolati, kao i prethodno ispitani metil-karbonat,⁵⁰ solvoliziraju brže nego što bi se na kvalitativnoj razini to moglo predvidjeti iz stabilnosti slobodnih izlaznih skupina-aniona u otopini, upućuje na to da i fenolati i metil-karbonat solvoliziraju preko nižih intrinzičnih barijera od karboksilata čije su izlazne skupine-anioni sličnih stabilnosti.

Tipovi efekata stabilizacije kod nastajućih aniona u solvolitičkim prijelaznim stanjima, odnosno slobodnim anionima, očigledno utječu na relativne visine intrinzičnih barijera koje su uz termodinamičku komponentu reakcije drugi čimbenik koji određuje brzine reakcija.

4. Istražena je mogućnost koreliranja izmjerenih solvolitičkih reaktivnosti dianisilmetilnih derivata (koje su određene za potrebe ove disertacije) s izračunatim reaktivnostima nekih modeliranih supstrata, čija se heteroliza odvija uz participaciju susjedne skupine. Budući da su dobivene kvalitetne korelacije izračunatih i izmjerenih podataka, te su korelacije dalje korištene za izračunavanje solvolitičkih konstanti brzine dianisilmetilnih derivata iz aktivacijskih energija odgovarajućih modelnih heterolitičkih reakcija. Nadalje, iz tako dobivenih solvolitičkih konstanti brzine, primjenom jednadžbe $\log k = s_f(N_f + E_f)$, određeni su parametri nukleofugalnosti (N_f) za veliki broj izlaznih skupina, čime je kod benzoata pokrivena reaktivnost od 7 redova veličine, dok je kod drugih strukturno različitih nearomatskih karboksilata obuhvaćena reaktivnost od čak 12 redova veličine.

5. Istraženi su i elektronski utjecaji supstituenata na reaktivnost benzoata kao i utjecaj polarnosti otapala na efekte supstituenata. Tako je eksperimentalnim putem utvrđeno da relativna reaktivnost ispitanih benzhidrilnih *meta* i *para*-nitrobenzoata ovise o polarnosti otapala. Uočena je i inverzija njihovih reaktivnosti s promjenom polarnosti u binarnoj seriji otapala etanol-voda. U polarnijim otapalima *para*-nitrobenzoati solvoliziraju brže, što je u skladu s relativnim odnosom Hammettovih σ -parametara određenima u vodi, dok su u manje polarnim otapalima *meta*-nitrobenzoati reaktivniji.

Utvrđeno je da supstituenti utječu na solvolitičku reaktivnost benzoata induktivnim efektom i efektom polja te da polarnost otapala može uvjetovati relativne jakosti ovih elektronskih efekata za različita mjesta supstitucije na prstenu.

6. Utvrđeno je da je za usporedbu reaktivnosti izlaznih skupina, kada su te reaktivnosti relativno bliske, potrebno uzeti u obzir oba parametra nukleofugalnosti (N_f i s_f) zbog moguće inverzije reaktivnosti izlaznih skupina. Naime, pokazano je da relativne reaktivnosti izlaznih skupina mogu ovisiti i o području elektrofugalnosti, odnosno heterolitičkoj reaktivnosti karbokationskog dijela supstrata. Tako je inverzija relativnih reaktivnosti izlaznih skupina uočena prilikom uspoređivanja 2,4-dinitrofenolata (DNF) ($N_f/s_f = 0,22/1,03$) i fenil-karbonata ($N_f/s_f = -0,84/0,87$). Uzimanjem u obzir samo N_f -parametra dinitrofenolat je bolja izlazna skupina. Međutim, DNF je bolja izlazna skupina od fenil-karbonata kada su u strukturi supstrata stabilniji elektrofuzi, dok fenil-karbonati pokazuju veću solvolitičku reaktivnost kod manje reaktivnih supstrata tj. onih s manje stabilnim elektrofuzima u svojoj strukturi.

7. LITERATURNA VRELA

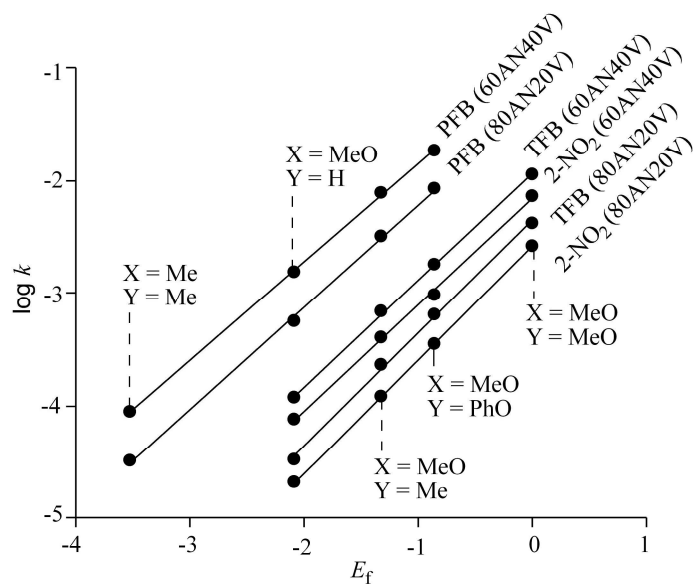
1. M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*, 6. izd., A John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, New Jersey, 2007.
2. T. H. Lowry, K. S. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3. izd., Harper & Row, New York, 1987.
3. E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, California, 2004.
4. H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 938-957.
5. H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta i ostali, *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 9500-9512.
6. H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **36** (2003) 66-77.
7. S. Minegishi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 286-295.
8. S. Minegishi, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 5174-5181.
9. H. Mayr, A. R. Ofial, *Pure. Appl. Chem.* **77** (2005) 1807-1821.
10. D. S. Noyce, J. A. Virgilio, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2643-2647.
11. (a) B. Denegri, A. Streiter, S. Jurić, A. R. Ofial, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 1648-1656; (b) Ispravak: B. Denegri, A. Streiter, S. Jurić, A. R. Ofial, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 5415-5415.
12. N. Streidl, B. Denegri, O. Kronja, H. Mayr, *Acc. Chem. Res.* **43** (2010) 1537-1549.
13. S. Winstein, A. H. Fainberg, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4146-4155.
14. a) S. Nishida, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2692-2695. b) H. S. Nishida, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2695-2697. c) S. Nishida, *J. Org. Chem.* **32** (1967) 2697-2701.
15. (a) D. J. McLennan, P. L. Martin, *Aust. J. Chem.* **32** (1979) 2361-2370. (b) D. J. McLennan, P. L. Martin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1982) 1091-1097. (c) D. J. McLennan, P. L. Martin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* (1982) 1099-1105.
16. H. L. Goering, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 1224-1230.
17. E. Gelles, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* (1954) 2918-2929.
18. H. Mayr, S. Minegishi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41** (2002) 4493-4495.
19. H. F. Schaller, H. Mayr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47** (2008) 3958-3961.
20. M. Horn, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 7469-7477.
21. T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7658-7666.
22. F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7667-7674.

23. T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer, *Adv. Phys. Org. Chem.* **14** (1977) 1-67.
24. E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 846-854.
25. (a) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1913-1917. (b) H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 4979-4987. (c) Y. Okamoto, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 485-494.
26. (a) A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 2770-2777. (b) A. H. Fainberg, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 1608-1612.
27. V. J. Schiner, Jr., *Isotope Effects in Chemical Reactions* (ur: C. J. Collins i N. S. Bowman), Van Nostrand-Reinhold, New York, 1970.
28. S. G. Shafer, J. M. Harris, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2164-2169.
29. T. W. Bentley, G. Llewellyn, *Prog. Phys. Org. Chem.* **17** (1990) 121-159.
30. (a) J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. M. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2538-2540. (b) R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3189-3199. (c) J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1969-1970.
31. H. C. Brown, R. S. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 1845-1854.
32. (a) K.-T. Liu, S.-J. Hou, M.-L. Tsao, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 1360-1362. (b) K.-T. Liu, M.-L. Tsao, *J. Org. Chem.* **63** (1998) 9552-9554.
33. (a) D. N. Kevill, G. M. L. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3916-3919. (b) D. N. Kevill, S. W. Anderson, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 5029-5032. (c) D. N. Kevill, S. W. Anderson, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 1845-1850. (d) D. N. Kevill, S. W. Anderson, N. H. J. Ismail, *J. Org. Chem.* **61** (1996) 7256-7262. (e) D. N. Kevill, S. W. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 1579-1585.
34. T. W. Bentley, G. E. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5741-5747.
35. J. S. Lomas, J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 3303-3304.
36. J. S. Lomas, *Tetrahedron Lett.* **20** (1978) 1783-1786.
37. C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2. izd., Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1969.
38. K.-T. Liu, H.-C. Sheu, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 3021-3025.
39. T. W. Bentley, J.-P. Dau-Schmidt, G. Llewellyn, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **57** (1992) 2387-2392.
40. T. W. Bentley, G. E. Carter, K. Roberts, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 5183-5189.
41. T. W. Bentley, K. Roberts, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 4821-4828.

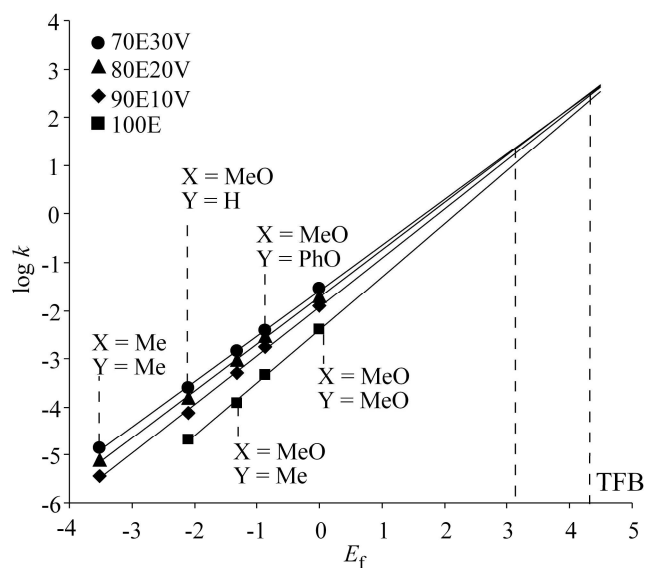
42. B. Denegri, A. R. Ofial, S. Jurić, A. Streiter, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 1657–1666.
43. L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 96-103.
44. H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Org. Chem.* **22** (1957) 485-494.
45. M. Matić, S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012) 2012-2024.
46. Y. Tsuno, M. Fujio, *Adv. Phys. Org. Chem.* **32** (1999) 267-385.
47. J. R. Fox, G. Kohnstam, *Proc. Chem. Soc.* (1964) 115-116.
48. C. Schade, H. Mayr, *Tetrahedron*, **44** (1988) 5761-5770.
49. M. Horn, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 7478-7487.
50. B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **72** (2007) 8427–8433.
51. B. Denegri, O. Kronja, *J. Phys. Org. Chem.* **22** (2009) 495–503.
52. B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **74** (2009) 5927–5933.
53. M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 8986–8998.
54. B. Denegri, A. R. Ofial, S. Jurić, A. Streiter, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. Eur. J.* **12** (2006) 1657–1666.
55. D. N. Kevill, K. C. Kolwyck, D. M. Shold, C. B. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6022-6027.
56. K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **67** (2002) 4787–4794.
57. G. Caldwell, R. Renneboog, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **67** (1989) 611-618.
58. C. Jinfenf, R. D. Topsom, A. D. Headley, I. Koppel, M. Mishima, R. W. Taft, S. Veji, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **168** (1988) 141-146.
59. R. Yamdagni, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **52** (1974) 861.
60. J. B. Cumming, P. Kebarle, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 1-9.
61. R. Yamdagni, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4050.
62. M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, *nepublicirani rezultati*.
63. R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **72** (1968) 891-899.
64. C. F. Bernasconi, *Acc. Chem. Res.* **20** (1987) 301-308.
65. (a) J. P. Richard, *Tetrahedron*, **51** (1995) 1535-1573. (b) J. P. Richard, T. L. Amyes, K. B. Williams, *Pure & Appl. Chem.* **70** (1998) 2007-2014. (c) J. P. Richard, T. L. Amyes, M. M. Toteva, *Acc. Chem. Res.* **34** (2001) 981-988.
66. J. P. Guthrie, *Chemphyschem*, **4**, (2003) 809-816.
67. H. Mayr, M. Breugst, A. R. Ofial, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 2-38.
68. T. L. Amyes, I. W. Stevens, J. P. Richard, *J. Org. Chem.* **58** (1993) 6057-6066.
69. T. B. Phani, H. Mayr, *Can. J. Chem.* **83** (2005) 1554-1560.

70. S. Minegishi, R. Loos, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 2641 – 2649.
71. H. F. Schaller, A. A. Tishkov, X. Feng, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2007) 3012-3022.
72. N. Streidl, R. Branzan, H. Mayr, *Eur. J. Org. Chem.* (2010) 4205-4210.
73. S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, *J. Phys. Org. Chem.* **25** (2012) 147–152.
74. M. Matic, B. Denegri, O. Kronja, *Croat. Chem. Acta.* **85** (2012) 585-594.

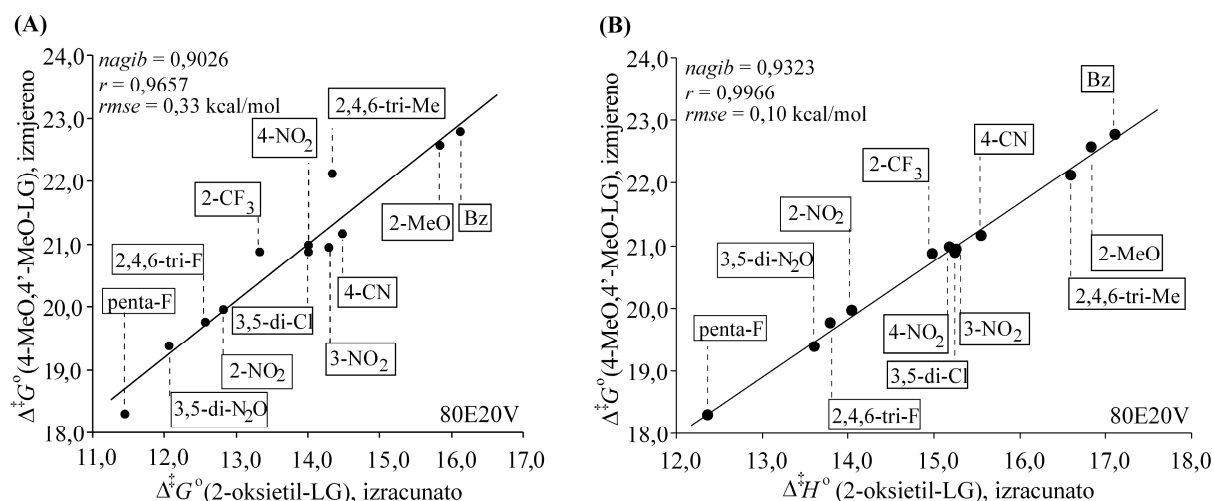
8. DODATAK



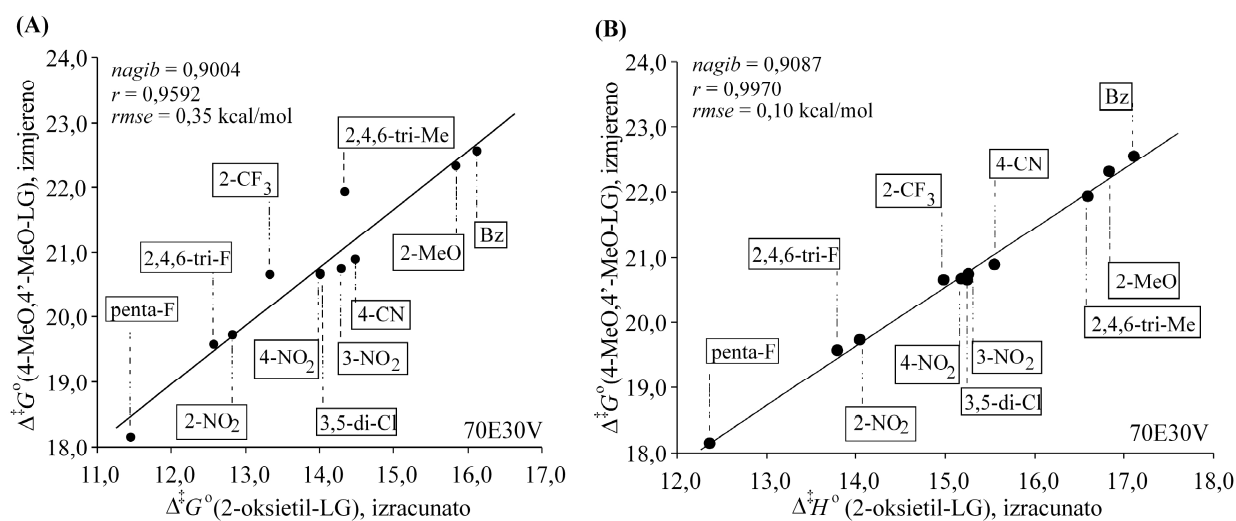
Slika D1. Korelacijski dijagrami $\log k / E_f$ za solvolizu: supstituiranih pentafluorbenzoata, trifluorbenzoata i 2-nitrobenzoata u 60 % i 80 % acetonitrilu. N_f i s_f -vrijednosti prikazane su u Tablici 4.2. Korelacijski pravci nalaze se u referenci 74.



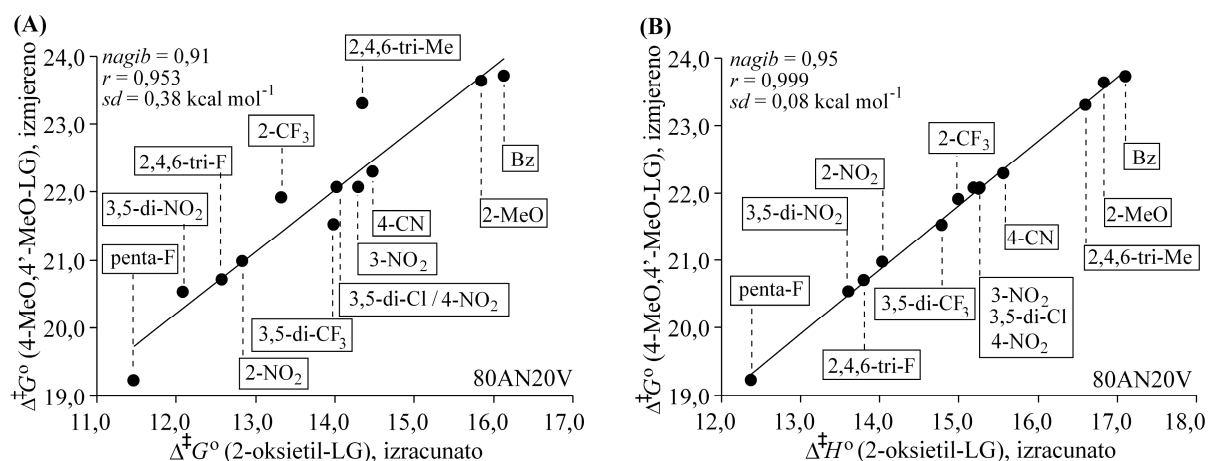
Slika D2. Ekstrapolirana $\log k / E_f$ korelacija za solvolizu benzhidrilnih trifluorbenzoata u seriji otapala etanol-voda.



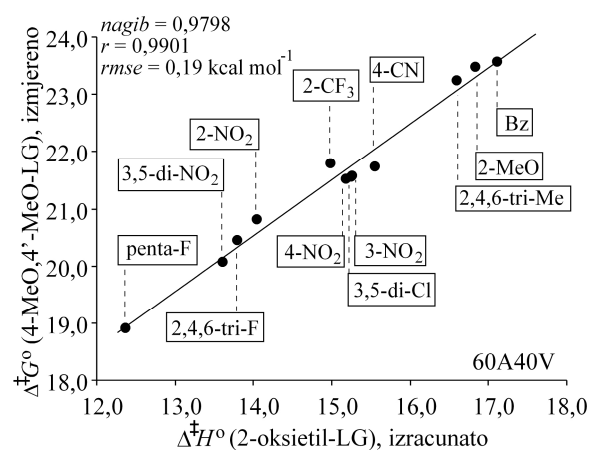
Slika D3. Korelacije izmjerenih slobodnih energija aktivacije, (kcal mol^{-1}), solvolize dianisilmetilnih benzoata u 80 % etanolu pri 25 °C s izračunatim aktivacijskim slobodnim energijama (A), i izračunatim aktivacijskim entalpijama (B) heterolize 2-oksietilnih benzoata.



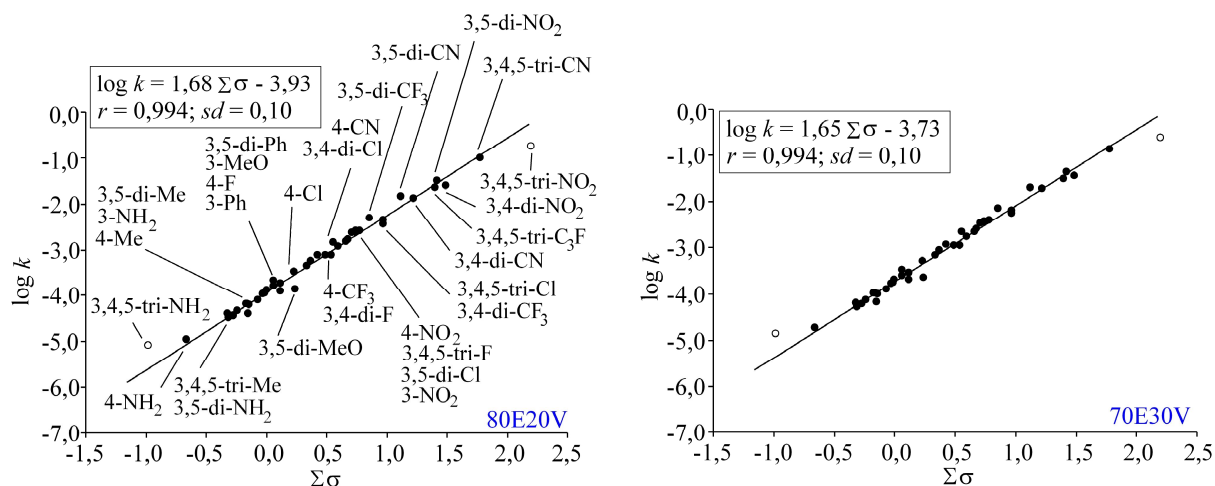
Slika D4. Korelacije izmjerenih slobodnih energija aktivacije, (kcal mol^{-1}), solvolize dianisilmetilnih benzoata u 70 % etanolu pri 25 °C s izračunatim aktivacijskim slobodnim energijama (A), i izračunatim aktivacijskim entalpijama (B) heterolize 2-oksietilnih benzoata.



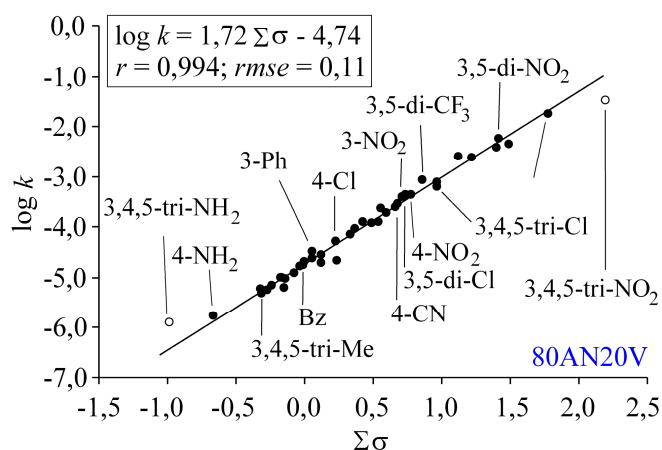
Slika D5. Korelacije izmjerenih slobodnih energija aktivacije, (kcal mol^{-1}), solvolize dianisilmetilnih benzoata u 80 % acetonitrilu pri 25 °C s izračunatim aktivacijskim slobodnim energijama (A), i izračunatim aktivacijskim entalpijama (B) heterolize 2-oksietilnih benzoata.



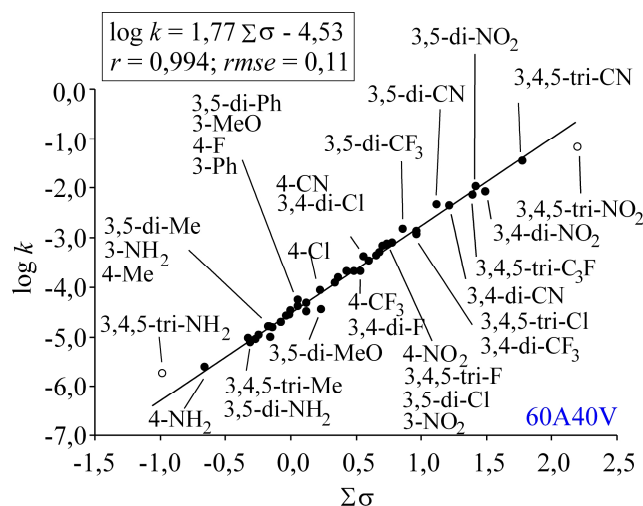
Slika D6. Korelacija izmjerenih slobodnih energija aktivacije, (kcal mol^{-1}), solvolize dianisilmetilnih benzoata u 60 % acetonu pri 25 °C s izračunatim aktivacijskim entalpijama heterolize 2-oksietilnih benzoata.



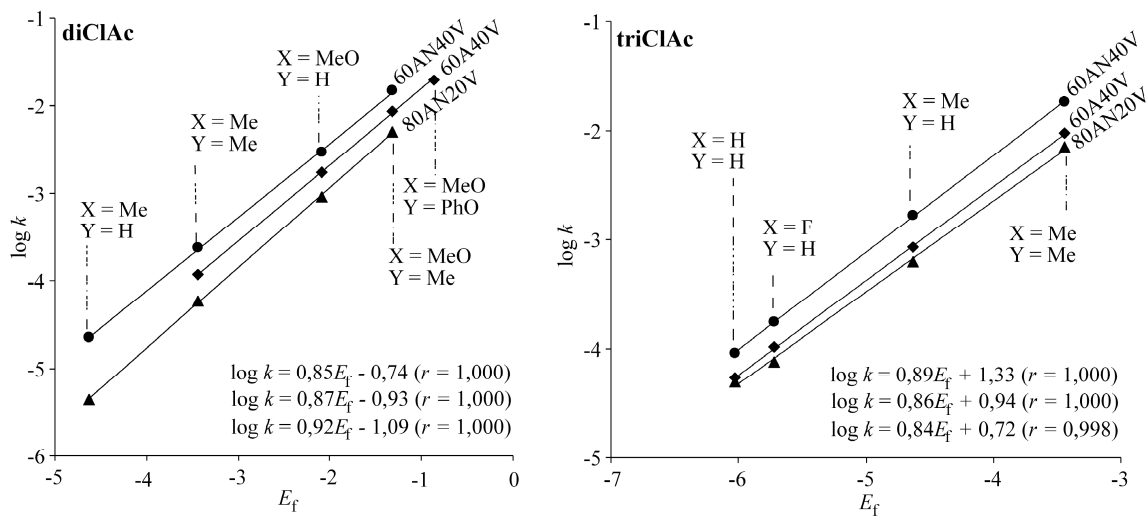
Slika D7. Hammettove korelacije izračunatih konstanti brzine solvolize dianisilmetilnih benzoata u 80 i 70 % etanolu pri 25 °C. Točke označene praznim kružićima nisu uključene u korelaciju. σ -parametri uzeti su iz ref. 2.



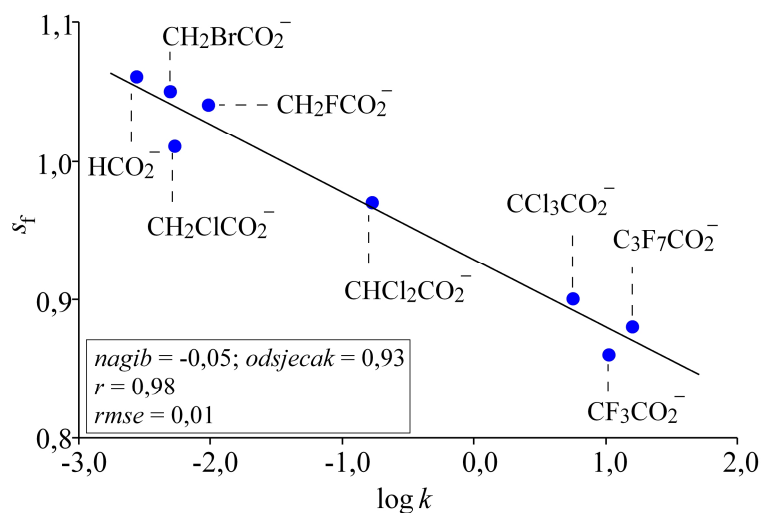
Slika D8. Hammettova korelacija izračunatih konstanti brzine solvolize dianisilmetilnih benzoata u 80 % acetonitrilu pri 25 °C. Točke označene praznim kružićima nisu uključene u korelaciju. σ -parametri uzeti su iz ref. 2.



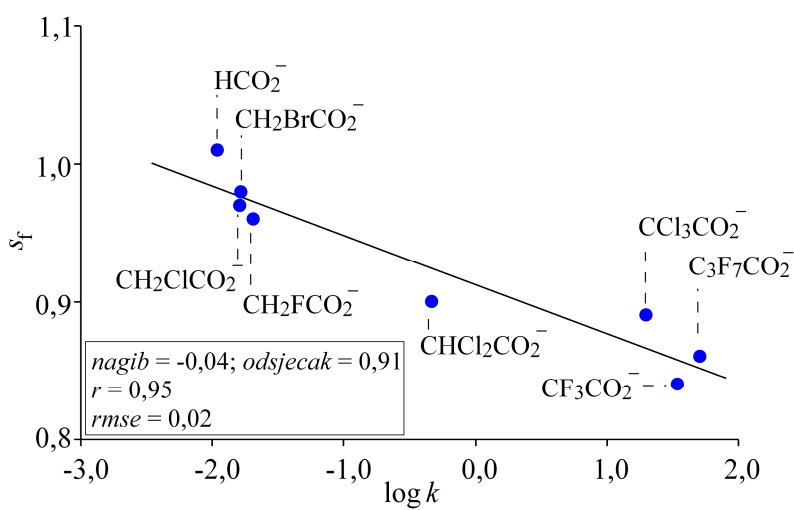
Slika D9. Hammettova korelacija izračunatih konstanti brzine solvolize dianisilmetilnih benzoata u 60 % acetonu pri 25 °C. Točke označene praznim kružićima nisu uključene u korelaciju. σ -parametri uzeti su iz ref. 2.



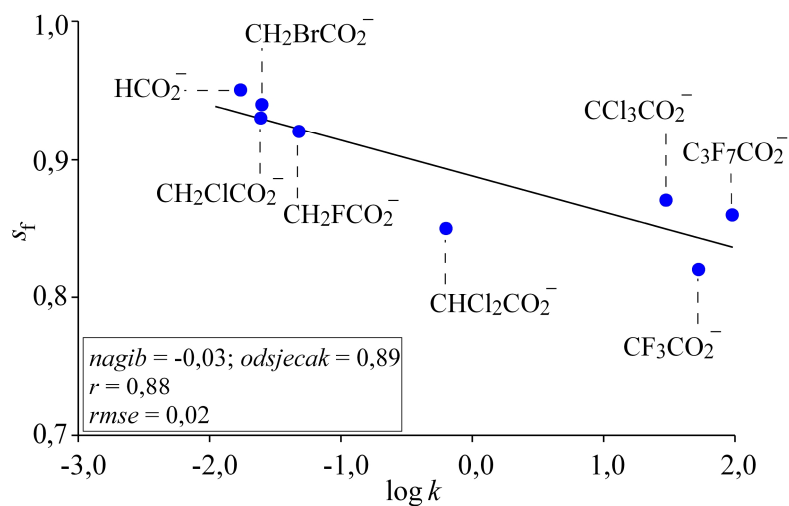
Slika D10. Korelacijski dijagrami $\log k / E_f$ za solvolizu: supstituiranih dikloracetata i trikloracetata i u 60 % i 80 % acetonitrilu te 60 % acetonu. N_f i s_f -vrijednosti prikazane su u Tablici 4.2.



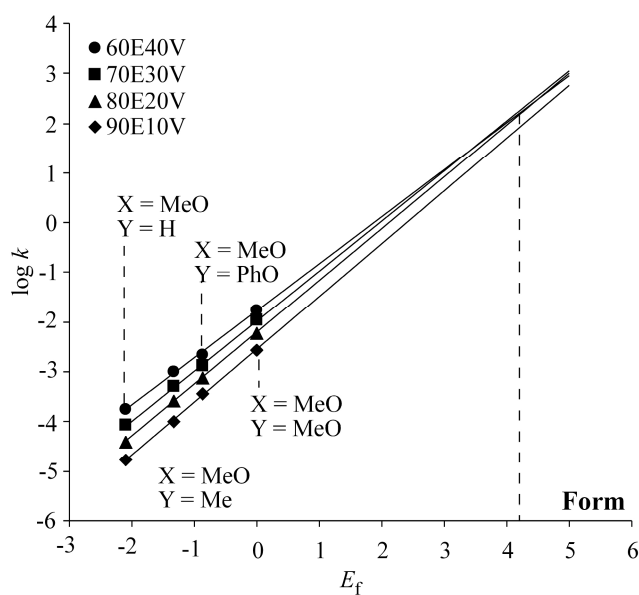
Slika D11. Korelacija izmjerenih s_f -vrijednosti karboksilata i $\log k$ solvoliza dianisilmetilnih karboksilata u 90 % etanolu.



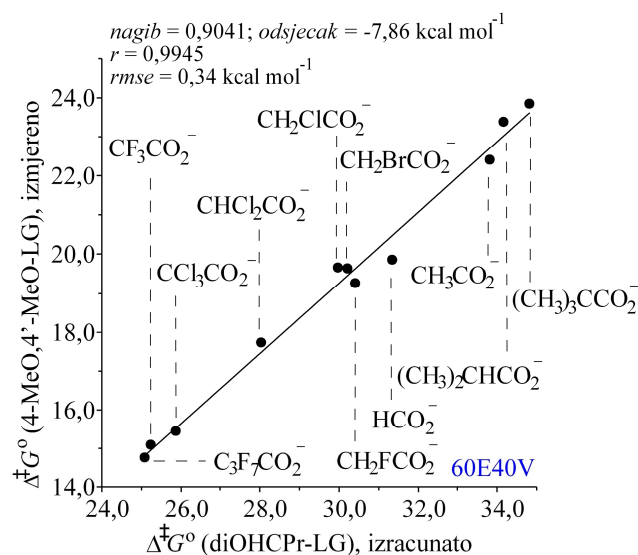
Slika D12. Korelacija izmjerenih s_f -vrijednosti karboksilata i $\log k$ solvoliza dianisilmetilnih karboksilata u 70 % etanolu.



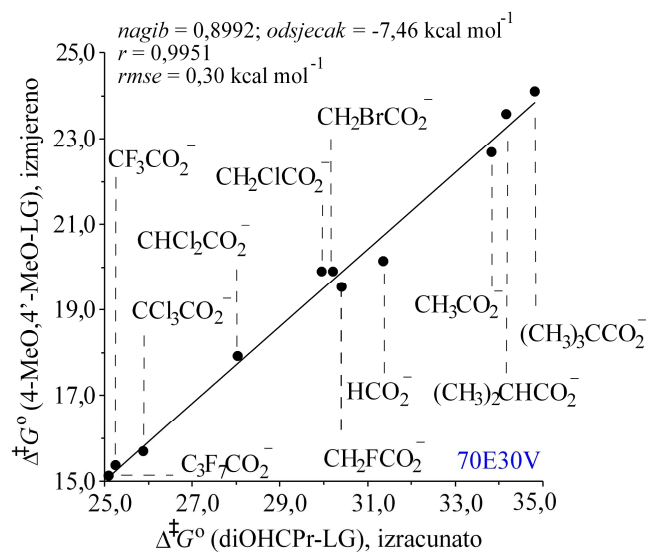
Slika D13. Korelacija izmjerenih s_f -vrijednosti karboksilata i $\log k$ solvoliza dianisilmetilnih karboksilata u 60 % etanolu.



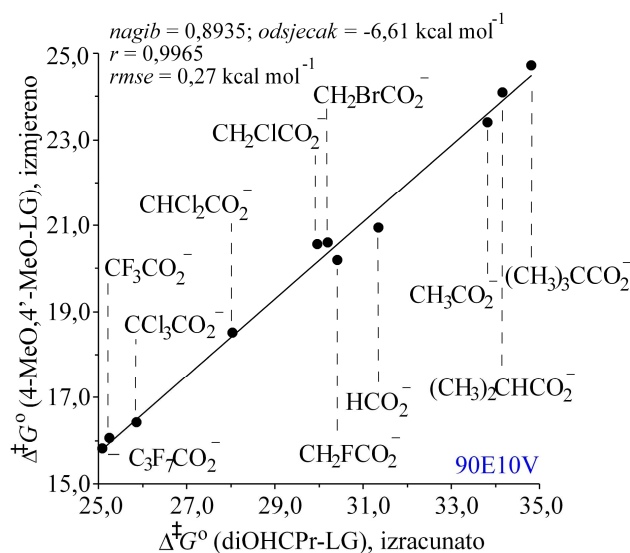
Slika D14. Ekstrapolirana $\log k / E_f$ korelacija za solvolizu benzhidrilnih formijata u seriji otapala etanol-voda.



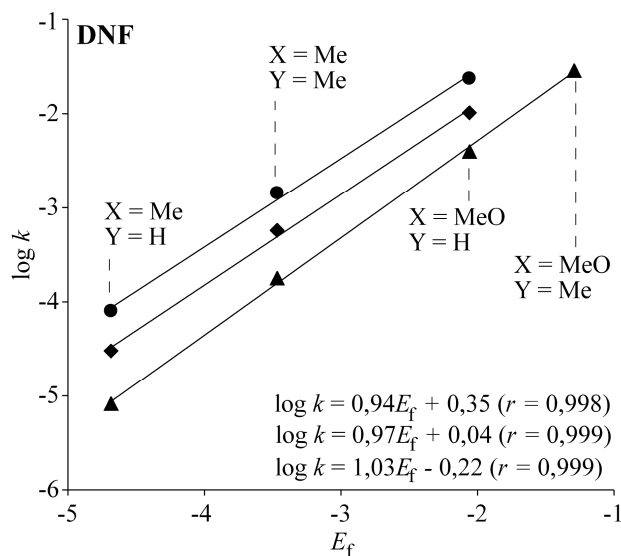
Slika D15. Korelacija izmjerenih slobodnih energija aktivacije (kcal mol^{-1}) solvolize dianisilmetilnih karboksilata u 60 % etanolu pri 25 °C s izračunatim aktivacijskim slobodnim energijama heterolize cis-2,3-dihidroksiciklopropilnih karboksilata (kcal mol^{-1}).



Slika D16. Korelacija izmjerenih slobodnih energija aktivacije (kcal mol^{-1}) solvolize dianisilmetilnih karboksilata u 70 % etanolu pri 25 °C s izračunatim aktivacijskim slobodnim energijama heterolize cis-2,3-dihidroksiciklopropilnih karboksilata (kcal mol^{-1}).



Slika D17. Korelacija izmjerenih slobodnih energija aktivacije (kcal mol^{-1}) solvolize dianisilmetilnih karboksilata u 90 % etanolu pri 25 °C s izračunatim aktivacijskim slobodnim energijama heterolize cis-2,3-dihidroksiciklopropilnih karboksilata (kcal mol^{-1}).



Slika D18. Korelacijski dijagram $\log k / E_f$ za solvolizu supstituiranih benzhidrilnih 2,4-dinitrofenolata u seriji otapala metanol-voda. N_f i s_f -vrijednosti prikazane su u Tablici 4.2.

Tablica D1. Aktivacijski parametri solvoliza supstituiranih benzhidrilnih derivata u raznim otapalima.^a

Supstrat	Otapalo	$\Delta^\ddagger H^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta^\ddagger S^\circ/\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	R^b
(4-MeO, H)/3-NO ₂ -Bz	70E10V	21,1 ± 0,2	-8,1 ± 0,6	0,999921
(4-MeO, H)/PNB	70E10V	21,2 ± 0,1	-7,7 ± 0,1	1,000000
(4-MeO, H)/3-NO ₂ -Bz	90E10V	20,8 ± 0,2	-11,6 ± 0,6	0,999924
(4-MeO, H)/PNB	90E10V	21,7 ± 0,7	-9,1 ± 2,3	0,998880
(4,4'-MeO)/H-Bz	90E10V	19,5 ± 0,2	-12,2 ± 0,5	0,999936
(4,4'-MeO)/2-NO ₂ -Bz	90E10V	16,9 ± 0,5	-11,3 ± 1,6	0,999227
(4,4'-MeO)/3-NO ₂ -Bz	90E10V	18,7 ± 0,1	-8,7 ± 0,2	0,999988
(4,4'-MeO)/PNB	90E10V	18,9 ± 0,1	-8,2 ± 0,1	0,999999
(4,4'-MeO)/3,5-di-NO ₂ -Bz	90E10V	17,8 ± 0,1	-6,4 ± 0,4	0,999964
(4,4'-MeO)/4-CN-Bz	90E10V	18,8 ± 0,2	-9,1 ± 0,6	0,999900
(4,4'-MeO)/2-CF ₃ -Bz	90E10V	17,9 ± 0,4	-11,2 ± 1,3	0,999464
(4,4'-MeO)/3,5-di-Cl-Bz	90E10V	18,1 ± 0,1	-10,3 ± 0,2	0,999987
(4,4'-MeO)/TFB	90E10V	16,8 ± 0,3	-11,0 ± 0,9	0,999763
(4,4'-MeO)/2-MeO-Bz	90E10V	19,1 ± 0,3	-12,7 ± 0,9	0,999776
(4,4'-MeO)/2,4,6-tri-Me-Bz	90E10V	19,4 ± 0,2	-10,6 ± 0,7	0,999876
(4,4'-MeO)/3,5-di-CF ₃	90E10V	17,8 ± 0,2	-8,6 ± 0,6	0,999903
(4,4'-MeO)/FAc	90E10V	17,3 ± 0,1	-9,6 ± 0,1	0,999995
(4,4'-MeO)/ClAc	90E10V	17,4 ± 0,1	-10,7 ± 0,3	0,999980
(4,4'-MeO)/BrAc	90E10V	17,5 ± 0,3	-10,3 ± 1,2	0,999613
(4,4'-MeO)/Ac	90E10V	18,7 ± 0,2	-15,7 ± 0,7	1,000000
(4,4'-MeO)/Form	90E10V	17,5 ± 0,1	-11,7 ± 0,1	1,000000
(4,4'-Me)/ClAc	80E20V	22,9 ± 0,1	-6,1 ± 0,3	0,999977
(4,4'-Me)/dClAc	80E20V	21,1 ± 0,1	-4,7 ± 0,4	0,999961
(4,4'-Me)/tFAc	80E20V	18,8 ± 0,1	-2,9 ± 0,4	0,999970
(4,4'-Me)/tClAc	80E20V	19,3 ± 0,1	-3,1 ± 0,5	0,999948
(H, H)/tFAc	80E20V	20,6 ± 0,1	-6,9 ± 0,1	0,999997
(H, H)/tClAc	80E20V	22,5 ± 0,1	-3,2 ± 0,3	0,999976
(4-Me, H)/DNF	100M	107,06 ± 2,7	16,79 ± 8,4	0,9994
(4-Me, H)/DNF	100E	107,90 ± 0,0	6,92 ± 1,2	0,9999
(4-Me, H)/DNF	90E10V	97,60 ± 1,0	-11,60 ± 3,0	0,9999
(4-F, H)/DNF	80E20V	104,72 ± 0,8	-3,88 ± 2,4	0,9999
(4-F, H)/DNF	70E30V	103,39 ± 0,6	-1,71 ± 1,9	0,9999
(4,4'-Me)/DNF	90A10V	101,67 ± 1,3	0,07 ± 4,2	0,9998

Supstrat	Otapalo	$\Delta^\ddagger H^\circ/\text{kcal mol}^{-1}$	$\Delta^\ddagger S^\circ/\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	R^b
(4-Me, H)/DNF	70A30V	$106,64 \pm 2,7$	$13,78 \pm 8,4$	0,9994
(4-OMe, H)/PFF	100E	$20,81 \pm 0,4$	$-12,84 \pm 1,2$	0,9998
(4-MeO, 4'-Me)/PFF	90A10V	$18,9 \pm 0,3$	$-17,36 \pm 1,1$	0,9998
(4-MeO, H)/PFF	80A20V	$20,7 \pm 0,3$	$-12,19 \pm 0,8$	0,9999

^a Aktivacijski parametri dobiveni su iz solvolitičkih konstanti brzine izmjerenih na tri različite temperature prema Eyringovoj jednadžbi. ^b Koeficijenti Eyringove korelacije.

Tablica D2. Izračunate konstante brzine solvoliza referentnih dianisilmetilnih benzoata s izračunatim nukleo fugalnostima.

Otapalo ^a	X-Bz benzoati	$k^{izr} (25^\circ\text{C})/\text{s}^{-1} \text{ }^b$	$N_f^{izr} \text{ izračunato } ^c$	$s_f (\text{LG/otapalo}) \text{ }^d$
90E10V	H (Bz)	$6,14 \times 10^{-5} (-12\%)$	-4,43	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2-NO ₂	$9,32 \times 10^{-3} (+2\%)$	-2,14	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-NO ₂	$1,25 \times 10^{-3} (-18\%)$	-3,06	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-NO ₂ (PNB)	$1,42 \times 10^{-3} (-1\%)$	-3,00	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-NO ₂ (DNB)	$1,90 \times 10^{-2} (-21\%)$	-1,76 (-0,22)	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	4-CN	$7,83 \times 10^{-4} (-22\%)$	-3,27	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2-CF ₃	$1,97 \times 10^{-3} (+9\%)$	-2,85	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Cl	$1,30 \times 10^{-3} (-31\%)$	-2,95	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,4,6-tri-F (TFB)	$1,39 \times 10^{-2} (+10\%)$	-1,90 ($\pm 0,00$)	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-F (PFB)	$1,46 \times 10^{-1} (-20\%)$	-0,93 (-0,17)	0,90 (penta-F/80E)
	2-MeO	$9,61 \times 10^{-5} (+2\%)$	-4,23	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4,6-tri-Me	$1,41 \times 10^{-4} (-28\%)$	-3,93	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
80E20V	H (Bz)	$1,30 \times 10^{-4} (+3\%)$	-4,09	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2-NO ₂	$1,60 \times 10^{-2} (+7\%)$	-1,89	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-NO ₂	$2,34 \times 10^{-3} (-16\%)$	-2,77	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-NO ₂ (PNB)	$2,65 \times 10^{-3} (\pm 0\%)$	-2,71 (+0,07)	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-NO ₂ (DNB)	$3,18 \times 10^{-2} (-19\%)$	-1,53 (-0,10)	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	4-CN	$1,49 \times 10^{-3} (-24\%)$	-2,97	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2-CF ₃	$3,61 \times 10^{-3} (+12\%)$	-2,57	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Cl	$2,43 \times 10^{-3} (-22\%)$	-2,67	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,4,6-tri-F (TFB)	$2,35 \times 10^{-2} (+12\%)$	-1,66 (+0,09)	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-F (PFB)	$2,24 \times 10^{-1} (-8\%)$	-0,72 (-0,04)	0,90 (penta-F/80E)
	2-MeO	$2,00 \times 10^{-4} (+10\%)$	-3,89	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4,6-tri-Me	$2,89 \times 10^{-4} (-25\%)$	-3,61	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
70E30V	H (Bz)	$2,06 \times 10^{-4} (+12\%)$	-3,88	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2-NO ₂	$2,29 \times 10^{-2} (+5\%)$	-1,73	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-NO ₂	$3,48 \times 10^{-3} (-11\%)$	-2,59	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-NO ₂ (PNB)	$3,93 \times 10^{-3} (-10\%)$	-2,53	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-CN	$2,24 \times 10^{-3} (-26\%)$	-2,79	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2-CF ₃	$5,33 \times 10^{-3} (+16\%)$	-2,39	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Cl	$3,61 \times 10^{-3} (-20\%)$	-2,49	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)

Otapalo ^a	X-Bz benzoati	k^{izr} (25 °C)/s ^{-1 b}	$N_f^{izračunato c}$	s_f (LG/otapalo) ^d
80AN20V	2,4,6-tri-F (TFB)	$3,33 \times 10^{-2}$ (+14%)	-1,51 (+0,17)	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-F (PFB)	$3,02 \times 10^{-1}$ (-4%)	-0,58 ($\pm 0,00$)	0,90 (penta-F/80E)
	2-MeO	$3,13 \times 10^{-4}$ (+13%)	-3,69	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4,6-tri-Me	$4,50 \times 10^{-4}$ (-17%)	-3,42	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	H (Bz)	$2,02 \times 10^{-5}$ (-21%)	-4,19 ($\pm 0,00$)	1,12 (Bz/80AN) ^e
	2-NO ₂	$2,77 \times 10^{-3}$ (+6%)	-2,53 (+0,05)	1,01 (2-NO ₂ /80AN)
	3-NO ₂	$3,87 \times 10^{-4}$ (-7%)	-3,48	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-NO ₂ (PNB)	$4,40 \times 10^{-4}$ (+6%)	-3,43 (-0,02)	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	3,5-di-NO ₂ (DNB)	$5,57 \times 10^{-3}$ ($\pm 0\%$)	-2,30 (+0,01)	0,98 (3,5-di NO ₂ /80AN)
	4-CN	$2,45 \times 10^{-4}$ (-14%)	-3,68	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	2-CF ₃	$6,04 \times 10^{-4}$ (+10%)	-3,19	1,01 (2-NO ₂ /80AN)
	3,5-di-CF ₃	$8,36 \times 10^{-4}$ (-18%)	-3,14	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,5-di-Cl	$4,02 \times 10^{-4}$ (-4%)	-3,47	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	2,4,6-tri-F (TFB)	$4,09 \times 10^{-3}$ (-1%)	-2,39 (-0,03)	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	penta-F (PFB)	$4,09 \times 10^{-2}$ (-18%)	-1,53 (-0,10)	0,91 (penta-F/80AN)
60AN40V	2-MeO	$3,14 \times 10^{-5}$ (+8%)	-4,46	1,01 (2-NO ₂ /80AN)
	2,4,6-tri-Me	$4,57 \times 10^{-5}$ (-12%)	-4,34	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	H (Bz)	$8,18 \times 10^{-5}$ (+17%)	-4,01 (-0,09)	1,02 (Bz/60AN) ^e
	2-NO ₂	$7,79 \times 10^{-3}$ (+8%)	-2,24 (+0,06)	0,94 (2-NO ₂ /60AN)
	3-NO ₂	$1,26 \times 10^{-3}$ (+10%)	-3,19	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	4-NO ₂ (PNB)	$1,42 \times 10^{-3}$ (+18%)	-3,13 (+0,17)	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	3,5-di-NO ₂ (DNB)	$1,49 \times 10^{-2}$ (+19%)	-2,03 (+0,13)	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	4-CN	$8,24 \times 10^{-4}$ (-4%)	-3,39	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	2-CF ₃	$1,90 \times 10^{-3}$ (+13%)	-2,89	0,94 (2-NO ₂ /60AN)
	3,5-di-CF ₃	$2,57 \times 10^{-3}$ (+11%)	-2,88	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,5-di-Cl	$1,30 \times 10^{-3}$ (+18%)	-3,21	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	2,4,6-tri-F (TFB)	$1,12 \times 10^{-2}$ (-2%)	-2,05 ($\pm 0,00$)	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	penta-F (PFB)	$9,44 \times 10^{-2}$ (-11%)	-1,18 (-0,06)	0,87 (penta-F/60AN)
	2-MeO	$1,23 \times 10^{-4}$ ($\pm 0\%$)	-4,16	0,94 (2-NO ₂ /60AN)
	2,4,6-tri-Me	$1,74 \times 10^{-4}$ (-19%)	-3,96	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
60A40V	H (Bz)	$3,02 \times 10^{-5}$ (-10%)	-3,93 (-0,04)	1,15 (Bz/60A) ^e
	2-NO ₂	$4,82 \times 10^{-3}$ (+29%)	-2,36 (+0,17)	0,98 (2-NO ₂ /60A)
	3-NO ₂	$6,33 \times 10^{-4}$ (-34%)	-2,88	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-NO ₂ (PNB)	$7,23 \times 10^{-4}$ (-32%)	-2,83 (-0,04)	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	3,5-di-NO ₂ (DNB)	$9,92 \times 10^{-3}$ (-17%)	-2,23 (-0,03)	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	4-CN	$3,95 \times 10^{-4}$ (-46%)	-3,07	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	2-CF ₃	$1,00 \times 10^{-3}$ (+32%)	-3,06	0,98 (2-NO ₂ /60A)
	3,5-di-CF ₃	$1,40 \times 10^{-3}$ (-47%)	-3,17	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,5-di-Cl	$6,59 \times 10^{-4}$ (-34%)	-3,53	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	2,4,6-tri-F (TFB)	$7,21 \times 10^{-3}$ (+12%)	-2,21 (+0,09)	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	penta-F (PFB)	$7,75 \times 10^{-2}$ (-11%)	-1,21 (-0,06)	0,92 (penta-F/60A)
	2-MeO	$4,74 \times 10^{-5}$ (+17%)	-4,41	0,98 (2-NO ₂ /60A)
	2,4,6-tri-Me	$7,00 \times 10^{-5}$ (-2%)	-4,28	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)

^a Sastav otapala izražen je volumnim udjelima (v/v) na 25 °C. E = etanol, AN = acetonitril, A = aceton, V = voda. ^b Konstante brzine prvog reda izračunate iz $\Delta G^{\ddagger}_{\text{izr}}$ (kcal mol⁻¹). $\Delta^{\ddagger}G^{\circ}_{\text{izr}}$ su dobivene iz korelacija izmjerenih $\Delta^{\ddagger}G^{\circ}$ (25 °C) za solvolize dianisilmetilnih benzoata i izračunatih $\Delta^{\ddagger}H^{\circ}$ (25 °C) heteroliza 2-oksietilnih benzoata. Odstupanja od izmjerenih vrijednosti navedena su u zagradama. ^c Vrijednosti izračunate iz k_{izr} i odgovarajućeg s_f primjenom jednadžbe $\log k = s_f (E_f + N_f)$. Odstupanja od eksperimentalnih vrijednosti navedena su u zagradama. E_f -vrijednost dianisilmetilnog elektrofuga je 0,00. ^d Eksperimentalne s_f -vrijednosti primjenjene za izračunavanje N_f -vrijednosti. Kombinacija izlazne skupine i otapala za svaki s_f nalazi se u zagradama. ^e Vrijednosti s_f iz reference 3.

Tablica D3. Izračunate konstante brzine solvoliza raznih dianisilmetilnih X-supstituiranih benzoata (X-Bz) s izračunatim nukleofugalnostima.

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
90E10V	2,4-di-NO ₂	$1,92 \times 10^{-1}$	-0,73	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-NO ₂	$1,69 \times 10^{-1}$	-0,79	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-NO ₂ (DNB)	$1,90 \times 10^{-2}$	-1,76	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-NO ₂	$1,50 \times 10^{-2}$	-1,86	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-NO ₂	$1,18 \times 10^{-1}$	-0,95	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-NO ₂	2,41	0,39	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-CN	$1,72 \times 10^{-3}$	-2,91	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-CN	$7,61 \times 10^{-4}$	-3,28	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-CN	$1,78 \times 10^{-2}$	-1,79	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-CN	$2,21 \times 10^{-1}$	-0,67	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CN	$8,30 \times 10^{-3}$	-2,12	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-CN	$7,75 \times 10^{-3}$	-2,15	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-CN	$6,13 \times 10^{-2}$	-1,24	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-CN	2,09	0,33	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-CN	$5,43 \times 10^1$	1,93	0,90 (penta-F/80E)
	3-CHO	$4,56 \times 10^{-4}$	-3,52	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-CHO	$4,75 \times 10^{-4}$	-3,50	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CHO	$1,70 \times 10^{-3}$	-2,83	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3-CF ₃	$3,87 \times 10^{-4}$	-3,59	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-CF ₃	$3,84 \times 10^{-4}$	-3,59	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-CF ₃	$1,41 \times 10^{-2}$	-1,89	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-CF ₃	$2,75 \times 10^{-2}$	-1,59	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CF ₃	$2,74 \times 10^{-3}$	-2,61	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-CF ₃	$2,47 \times 10^{-3}$	-2,66	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-CF ₃	$1,31 \times 10^{-2}$	-1,92	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-CF ₃	$2,02 \times 10^{-1}$	-0,71	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-CF ₃	2,28	0,40	0,90 (penta-F/80E)
	2-Cl	$1,33 \times 10^{-3}$	-3,03	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Cl	$2,88 \times 10^{-4}$	-3,73	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-Cl	$1,61 \times 10^{-4}$	-3,99	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-Cl	$2,21 \times 10^{-3}$	-2,71	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
80E20V	2,6-di-Cl	$2,16 \times 10^{-2}$	-1,70	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-Cl	$6,09 \times 10^{-4}$	-3,28	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-Cl	$2,06 \times 10^{-3}$	-2,74	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-Cl	$4,83 \times 10^{-2}$	-1,34	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-Cl	$2,04 \times 10^{-1}$	-0,77	0,90 (penta-F/80E)
	3-F	$2,24 \times 10^{-4}$	-3,84	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-F	$1,01 \times 10^{-4}$	-4,21	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-F	$4,55 \times 10^{-4}$	-3,41	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-F	$1,37 \times 10^{-2}$	-1,90	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-F	$9,02 \times 10^{-4}$	-3,11	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-F	$3,83 \times 10^{-4}$	-3,49	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-F	$1,38 \times 10^{-3}$	-2,92	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-Ph	$1,45 \times 10^{-4}$	-4,04	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Ph	$7,45 \times 10^{-5}$	-4,34	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-Ph	$5,19 \times 10^{-5}$	-4,51	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Ph	$8,67 \times 10^{-5}$	-4,14	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3-OMe	$5,95 \times 10^{-5}$	-4,45	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-OMe	$1,66 \times 10^{-5}$	-5,03	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-MeO	$1,14 \times 10^{-5}$	-5,04	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-MeO	$2,14 \times 10^{-4}$	-3,74	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-MeO	$6,66 \times 10^{-5}$	-4,26	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-MeO	$1,82 \times 10^{-5}$	-4,84	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-MeO	$5,03 \times 10^{-5}$	-4,39	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-MeO	$9,35 \times 10^{-5}$	-4,11	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-Me	$3,23 \times 10^{-5}$	-4,73	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Me	$3,65 \times 10^{-5}$	-4,67	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-Me	$2,96 \times 10^{-5}$	-4,77	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-Me	$1,47 \times 10^{-5}$	-4,93	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-Me	$2,63 \times 10^{-4}$	-3,65	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Me	$2,85 \times 10^{-5}$	-4,64	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-Me	$2,07 \times 10^{-5}$	-4,78	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-Me	$1,44 \times 10^{-5}$	-4,94	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-Me	$8,37 \times 10^{-5}$	-4,53	0,90 (penta-F/80E)
	3-NH ₂	$3,00 \times 10^{-5}$	-4,76	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-NH ₂	$4,81 \times 10^{-6}$	-5,60	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-NH ₂	$1,78 \times 10^{-5}$	-4,85	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-NH ₂	$3,55 \times 10^{-6}$	-5,56	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4-di-NO ₂	$2,91 \times 10^{-1}$	-0,55	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-NO ₂	$2,58 \times 10^{-1}$	-0,60	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-NO ₂	$2,53 \times 10^{-2}$	-1,63	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-NO ₂	$1,83 \times 10^{-1}$	-0,75	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-NO ₂	3,30	0,53	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-CN	$3,17 \times 10^{-3}$	-2,63	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-CN	$1,45 \times 10^{-3}$	-2,99	0,95 (4-NO ₂ /80E)

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
	2,4-di-CN	$2,98 \times 10^{-2}$	-1,56	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-CN	$3,34 \times 10^{-1}$	-0,49	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CN	$1,44 \times 10^{-2}$	-1,88	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-CN	$1,34 \times 10^{-2}$	-1,91	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-CN	$9,76 \times 10^{-2}$	-1,03	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-CN	2,88	0,47	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-CN	$6,54 \times 10^1$	2,02	0,90 (penta-F/80E)
	3-CHO	$8,89 \times 10^{-4}$	-3,21	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-CHO	$9,24 \times 10^{-4}$	-3,19	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CHO	$3,14 \times 10^{-3}$	-2,55	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3-CF ₃	$7,59 \times 10^{-4}$	-3,28	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-CF ₃	$7,55 \times 10^{-4}$	-3,29	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-CF ₃	$2,38 \times 10^{-2}$	-1,66	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-CF ₃	$4,53 \times 10^{-2}$	-1,37	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CF ₃	$4,97 \times 10^{-3}$	-2,35	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-CF ₃	$4,49 \times 10^{-3}$	-2,40	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-CF ₃	$2,23 \times 10^{-2}$	-1,69	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-CF ₃	$3,06 \times 10^{-1}$	-0,52	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-CF ₃	3,13	0,55	0,90 (penta-F/80E)
	2-Cl	$2,48 \times 10^{-3}$	-2,74	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Cl	$5,72 \times 10^{-4}$	-3,41	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-Cl	$3,28 \times 10^{-4}$	-3,67	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-Cl	$4,04 \times 10^{-3}$	-2,44	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-Cl	$3,59 \times 10^{-2}$	-1,47	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-Cl	$1,17 \times 10^{-3}$	-2,99	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-Cl	$3,78 \times 10^{-3}$	-2,47	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-Cl	$7,76 \times 10^{-2}$	-1,13	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-Cl	$3,09 \times 10^{-1}$	-0,57	0,90 (penta-F/80E)
	3-F	$4,50 \times 10^{-4}$	-3,52	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-F	$2,09 \times 10^{-4}$	-3,87	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-F	$8,87 \times 10^{-4}$	-3,11	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-F	$2,32 \times 10^{-2}$	-1,67	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-F	$1,71 \times 10^{-3}$	-2,82	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-F	$7,52 \times 10^{-4}$	-3,19	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-F	$2,57 \times 10^{-3}$	-2,64	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-Ph	$2,97 \times 10^{-4}$	-3,71	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Ph	$1,57 \times 10^{-4}$	-4,01	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-Ph	$1,11 \times 10^{-4}$	-4,16	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Ph	$1,81 \times 10^{-4}$	-3,82	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3-MeO	$1,26 \times 10^{-4}$	-4,10	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-MeO	$3,71 \times 10^{-5}$	-4,66	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-MeO	$2,59 \times 10^{-5}$	-4,68	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-MeO	$4,30 \times 10^{-4}$	-3,44	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-MeO	$1,40 \times 10^{-4}$	-3,93	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
70E30V	3,4-di-MeO	$4,05 \times 10^{-5}$	-4,48	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-MeO	$1,07 \times 10^{-4}$	-4,05	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-MeO	$1,95 \times 10^{-4}$	-3,79	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-Me	$7,02 \times 10^{-5}$	-4,37	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Me	$7,90 \times 10^{-5}$	-4,32	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-Me	$6,45 \times 10^{-5}$	-4,41	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-Me	$3,30 \times 10^{-5}$	-4,57	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-Me	$5,24 \times 10^{-4}$	-3,35	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Me	$6,23 \times 10^{-5}$	-4,29	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-Me	$4,58 \times 10^{-5}$	-4,43	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-Me	$3,24 \times 10^{-5}$	-4,58	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-Me	$1,75 \times 10^{-4}$	-4,17	0,90 (penta-F/80E)
	3-NH ₂	$6,54 \times 10^{-5}$	-4,40	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-NH ₂	$1,13 \times 10^{-5}$	-5,21	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-NH ₂	$3,97 \times 10^{-5}$	-4,49	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-NH ₂	$8,47 \times 10^{-6}$	-5,18	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4-di-NO ₂	$3,91 \times 10^{-1}$	-0,42	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-NO ₂	$3,47 \times 10^{-1}$	-0,47	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-NO ₂	$3,57 \times 10^{-2}$	-1,48	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-NO ₂	$2,47 \times 10^{-1}$	-0,62	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-NO ₂	4,20	0,64	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-CN	$4,69 \times 10^{-3}$	-2,45	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-CN	$2,18 \times 10^{-3}$	-2,80	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-CN	$4,20 \times 10^{-2}$	-1,40	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-CN	$4,47 \times 10^{-1}$	-0,36	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CN	$2,05 \times 10^{-2}$	-1,72	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-CN	$1,93 \times 10^{-2}$	-1,75	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-CN	$1,34 \times 10^{-1}$	-0,89	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-CN	3,68	0,58	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-CN	$7,81 \times 10^1$	2,10	0,90 (penta-F/80E)
	3-CHO	$1,35 \times 10^{-3}$	-3,02	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-CHO	$1,40 \times 10^{-3}$	-3,00	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CHO	$4,64 \times 10^{-3}$	-2,38	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3-CF ₃	$1,16 \times 10^{-3}$	-3,09	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-CF ₃	$1,15 \times 10^{-3}$	-3,09	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-CF ₃	$3,37 \times 10^{-2}$	-1,50	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-CF ₃	$6,33 \times 10^{-2}$	-1,22	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-CF ₃	$7,27 \times 10^{-3}$	-2,18	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-CF ₃	$6,59 \times 10^{-3}$	-2,23	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-CF ₃	$3,16 \times 10^{-2}$	-1,53	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-CF ₃	$4,10 \times 10^{-1}$	-0,39	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-CF ₃	3,99	0,67	0,90 (penta-F/80E)
	2-Cl	$3,68 \times 10^{-3}$	-2,56	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Cl	$8,78 \times 10^{-4}$	-3,22	0,95 (4-NO ₂ /80E)

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
	4-Cl	$5,09 \times 10^{-4}$	-3,47	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-Cl	$5,95 \times 10^{-3}$	-2,27	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-Cl	$5,04 \times 10^{-2}$	-1,32	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-Cl	$1,77 \times 10^{-3}$	-2,81	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-Cl	$5,56 \times 10^{-3}$	-2,30	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-Cl	$1,07 \times 10^{-1}$	-0,99	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-Cl	$4,14 \times 10^{-1}$	-0,43	0,90 (penta-F/80E)
	3-F	$6,93 \times 10^{-4}$	-3,33	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-F	$3,27 \times 10^{-4}$	-3,67	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-F	$1,35 \times 10^{-3}$	-2,93	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-F	$3,29 \times 10^{-2}$	-1,51	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-F	$2,56 \times 10^{-3}$	-2,64	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-F	$1,15 \times 10^{-3}$	-3,00	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-F	$3,82 \times 10^{-3}$	-2,47	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-Ph	$4,62 \times 10^{-4}$	-3,51	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Ph	$2,47 \times 10^{-4}$	-3,80	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-Ph	$1,76 \times 10^{-4}$	-3,95	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Ph	$2,84 \times 10^{-4}$	-3,62	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3-MeO	$2,00 \times 10^{-4}$	-3,89	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-MeO	$6,03 \times 10^{-5}$	-4,44	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-MeO	$4,24 \times 10^{-5}$	-4,46	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-MeO	$6,64 \times 10^{-4}$	-3,24	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-MeO	$2,22 \times 10^{-4}$	-3,73	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-MeO	$6,57 \times 10^{-5}$	-4,27	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-MeO	$1,71 \times 10^{-4}$	-3,84	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2,4,6-tri-MeO	$3,06 \times 10^{-4}$	-3,59	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	2-Me	$1,13 \times 10^{-4}$	-4,16	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3-Me	$1,26 \times 10^{-4}$	-4,10	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-Me	$1,04 \times 10^{-4}$	-4,19	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	2,4-di-Me	$5,37 \times 10^{-5}$	-4,36	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	2,6-di-Me	$8,06 \times 10^{-4}$	-3,16	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,5-di-Me	$1,00 \times 10^{-4}$	-4,08	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4-di-Me	$7,42 \times 10^{-5}$	-4,21	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-Me	$5,28 \times 10^{-5}$	-4,36	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
	penta-Me	$2,75 \times 10^{-4}$	-3,96	0,90 (penta-F/80E)
	3-NH ₂	$1,05 \times 10^{-4}$	-4,19	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	4-NH ₂	$1,89 \times 10^{-5}$	-4,97	0,95 (4-NO ₂ /80E)
	3,5-di-NH ₂	$6,45 \times 10^{-5}$	-4,28	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80E)
	3,4,5-tri-NH ₂	$1,42 \times 10^{-5}$	-4,95	0,98 (2,4,6-tri-F/80E)
80AN20V	2,4-di-NO ₂	$5,35 \times 10^{-2}$	-1,30	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	2,6-di-NO ₂	$4,72 \times 10^{-2}$	-1,35	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4-di-NO ₂	$4,40 \times 10^{-3}$	-2,40	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4,5-tri-NO ₂	$3,32 \times 10^{-2}$	-1,48	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	2,4,6-tri-NO ₂	$6,38 \times 10^{-1}$	-0,20	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
	2-CN	$5,28 \times 10^{-4}$	-3,24	1,01 (2-NO ₂ /80AN)
	3-CN	$2,38 \times 10^{-4}$	-3,70	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	2,4-di-CN	$5,22 \times 10^{-3}$	-2,33	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	2,6-di-CN	$6,16 \times 10^{-2}$	-1,24	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,5-di-CN	$2,47 \times 10^{-3}$	-2,66	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4-di-CN	$2,31 \times 10^{-3}$	-2,69	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4,5-tri-CN	$1,75 \times 10^{-2}$	-1,76	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	2,4,6-tri-CN	$5,57 \times 10^{-1}$	-0,25	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	penta-CN	$1,35 \times 10^1$	1,24	0,91 (penta-F/80AN)
	3-CHO	$1,44 \times 10^{-4}$	-3,92	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-CHO	$1,50 \times 10^{-4}$	-3,90	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	3,5-di-CHO	$5,23 \times 10^{-4}$	-3,35	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3-CF ₃	$1,23 \times 10^{-4}$	-3,99	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-CF ₃	$1,22 \times 10^{-4}$	-3,99	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	2,4-di-CF ₃	$4,14 \times 10^{-3}$	-2,43	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	2,6-di-CF ₃	$8,00 \times 10^{-3}$	-2,14	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4-di-CF ₃	$7,54 \times 10^{-4}$	-3,19	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4,5-tri-CF ₃	$3,87 \times 10^{-3}$	-2,41	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	2,4,6-tri-CF ₃	$5,63 \times 10^{-2}$	-1,25	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	penta-CF ₃	$6,06 \times 10^{-1}$	-0,24	0,91 (penta-F/80AN)
	2-Cl	$4,10 \times 10^{-4}$	-3,35	1,01 (2-NO ₂ /80AN)
	3-Cl	$9,19 \times 10^{-5}$	-4,12	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-Cl	$5,21 \times 10^{-5}$	-4,37	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	2,4-di-Cl	$6,78 \times 10^{-4}$	-3,23	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	2,6-di-Cl	$6,31 \times 10^{-3}$	-2,24	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4-di-Cl	$1,91 \times 10^{-4}$	-3,79	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4,5-tri-Cl	$6,32 \times 10^{-4}$	-3,20	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	2,4,6-tri-Cl	$1,39 \times 10^{-2}$	-1,86	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	penta-Cl	$5,68 \times 10^{-2}$	-1,37	0,91 (penta-F/80AN)
	3-F	$7,19 \times 10^{-5}$	-4,23	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-F	$3,28 \times 10^{-5}$	-4,57	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	2,4-di-F	$1,44 \times 10^{-4}$	-3,92	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	2,6-di-F	$4,04 \times 10^{-3}$	-2,44	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,5-di-F	$2,81 \times 10^{-4}$	-3,62	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4-di-F	$1,22 \times 10^{-4}$	-4,00	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4,5-tri-F	$4,27 \times 10^{-4}$	-3,37	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	2-Ph	$4,70 \times 10^{-5}$	-4,28	1,01 (2-NO ₂ /80AN)
	3-Ph	$2,45 \times 10^{-5}$	-4,71	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-Ph	$1,71 \times 10^{-5}$	-4,86	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	3,5-di-Ph	$2,84 \times 10^{-5}$	-4,64	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3-MeO	$1,96 \times 10^{-5}$	-4,80	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-MeO	$5,61 \times 10^{-6}$	-5,36	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	2,4-di-MeO	$3,89 \times 10^{-6}$	-5,52	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	2,6-di-MeO	$6,87 \times 10^{-5}$	-4,25	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
60AN40V	3,5-di-MeO	$2,19 \times 10^{-5}$	-4,75	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4-di-MeO	$6,15 \times 10^{-6}$	-5,32	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4,5-tri-MeO	$1,66 \times 10^{-5}$	-4,78	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	2,4,6-tri-MeO	$3,06 \times 10^{-5}$	-4,51	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	2-Me	$1,08 \times 10^{-5}$	-4,92	1,01 (2-NO ₂ /80AN)
	3-Me	$1,22 \times 10^{-5}$	-5,02	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-Me	$9,89 \times 10^{-6}$	-5,11	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	2,4-di-Me	$4,98 \times 10^{-6}$	-5,41	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	2,6-di-Me	$8,41 \times 10^{-5}$	-4,16	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,5-di-Me	$9,54 \times 10^{-6}$	-5,12	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4-di-Me	$6,98 \times 10^{-6}$	-5,26	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4,5-tri-Me	$4,89 \times 10^{-6}$	-5,31	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	penta-Me	$2,74 \times 10^{-5}$	-5,01	0,91 (penta-F/80AN)
	3-NH ₂	$1,00 \times 10^{-5}$	-5,10	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	4-NH ₂	$1,67 \times 10^{-6}$	-5,89	0,98 (4-NO ₂ /80AN) ^e
	3,5-di-NH ₂	$6,02 \times 10^{-6}$	-5,33	0,98 (3,5-di-NO ₂ /80AN)
	3,4,5-tri-NH ₂	$1,24 \times 10^{-6}$	-5,91	1,00 (2,4,6-tri-F/80AN)
	2,4-di-NO ₂	$1,21 \times 10^{-1}$	-1,02	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	2,6-di-NO ₂	$1,08 \times 10^{-1}$	-1,07	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4-di-NO ₂	$1,20 \times 10^{-2}$	-2,14	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4,5-tri-NO ₂	$7,78 \times 10^{-2}$	-1,17	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	2,4,6-tri-NO ₂	1,20	0,08	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	2-CN	$1,68 \times 10^{-3}$	-2,95	0,94 (2-NO ₂ /60AN)
	3-CN	$8,02 \times 10^{-4}$	-3,40	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	2,4-di-CN	$1,40 \times 10^{-2}$	-2,06	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	2,6-di-CN	$1,38 \times 10^{-1}$	-0,96	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,5-di-CN	$7,01 \times 10^{-3}$	-2,39	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4-di-CN	$6,60 \times 10^{-3}$	-2,42	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4,5-tri-CN	$4,30 \times 10^{-2}$	-1,44	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	2,4,6-tri-CN	1,06	0,03	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	penta-CN	$2,03 \times 10^1$	1,50	0,87 (penta-F/60AN)
	3-CHO	$5,05 \times 10^{-4}$	-3,62	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	4-CHO	$5,23 \times 10^{-4}$	-3,61	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	3,5-di-CHO	$1,66 \times 10^{-3}$	-3,09	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3-CF ₃	$4,35 \times 10^{-4}$	-3,69	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	4-CF ₃	$4,32 \times 10^{-4}$	-3,70	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	2,4-di-CF ₃	$1,13 \times 10^{-2}$	-2,16	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	2,6-di-CF ₃	$2,08 \times 10^{-2}$	-1,87	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4-di-CF ₃	$2,34 \times 10^{-3}$	-2,92	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4,5-tri-CF ₃	$1,06 \times 10^{-2}$	-2,08	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	2,4,6-tri-CF ₃	$1,27 \times 10^{-1}$	-0,94	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	penta-CF ₃	1,15	0,07	0,87 (penta-F/60AN)
	2-Cl	$1,33 \times 10^{-3}$	-3,06	0,94 (2-NO ₂ /60AN)
	3-Cl	$3,33 \times 10^{-4}$	-3,82	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
	4-Cl	$1,96 \times 10^{-4}$	-4,07	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	2,4-di-Cl	$2,12 \times 10^{-3}$	-2,97	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	2,6-di-Cl	$1,67 \times 10^{-2}$	-1,97	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4-di-Cl	$6,56 \times 10^{-4}$	-3,54	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4,5-tri-Cl	$1,98 \times 10^{-3}$	-2,84	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	2,4,6-tri-Cl	$3,47 \times 10^{-2}$	-1,54	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	penta-Cl	$1,28 \times 10^{-1}$	-1,03	0,87 (penta-F/60AN)
	3-F	$2,65 \times 10^{-4}$	-3,93	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	4-F	$1,28 \times 10^{-4}$	-4,28	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	2,4-di-F	$5,04 \times 10^{-4}$	-3,66	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	2,6-di-F	$1,11 \times 10^{-2}$	-2,17	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,5-di-F	$9,37 \times 10^{-4}$	-3,36	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4-di-F	$4,31 \times 10^{-4}$	-3,74	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4,5-tri-F	$1,38 \times 10^{-3}$	-3,01	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	2-Ph	$1,79 \times 10^{-4}$	-3,99	0,94 (2-NO ₂ /60AN)
	3-Ph	$9,76 \times 10^{-5}$	-4,41	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	4-Ph	$7,02 \times 10^{-5}$	-4,56	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	3,5-di-Ph	$1,12 \times 10^{-4}$	-4,39	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3-MeO	$7,95 \times 10^{-5}$	-4,50	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	4-MeO	$2,50 \times 10^{-5}$	-5,06	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	2,4-di-MeO	$1,78 \times 10^{-5}$	-5,28	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	2,6-di-MeO	$2,54 \times 10^{-4}$	-3,99	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,5-di-MeO	$8,81 \times 10^{-5}$	-4,51	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4-di-MeO	$2,71 \times 10^{-5}$	-5,07	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4,5-tri-MeO	$6,83 \times 10^{-5}$	-4,39	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	2,4,6-tri-MeO	$1,20 \times 10^{-4}$	-4,13	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	2-Me	$4,57 \times 10^{-5}$	-4,62	0,94 (2-NO ₂ /60AN)
	3-Me	$5,10 \times 10^{-5}$	-4,72	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	4-Me	$4,22 \times 10^{-5}$	-4,81	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	2,4-di-Me	$2,23 \times 10^{-5}$	-5,17	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	2,6-di-Me	$3,06 \times 10^{-4}$	-3,90	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,5-di-Me	$4,08 \times 10^{-5}$	-4,88	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4-di-Me	$3,05 \times 10^{-5}$	-5,02	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4,5-tri-Me	$2,20 \times 10^{-5}$	-4,90	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
	penta-Me	$1,08 \times 10^{-4}$	-4,56	0,87 (penta-F/60AN)
	3-NH ₂	$4,27 \times 10^{-5}$	-4,80	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	4-NH ₂	$8,12 \times 10^{-6}$	-5,59	0,91 (4-NO ₂ /60AN) ^e
	3,5-di-NH ₂	$2,66 \times 10^{-5}$	-5,08	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60AN)
	3,4,5-tri-NH ₂	$6,17 \times 10^{-6}$	-5,48	0,95 (2,4,6-tri-F/60AN)
60A40V	2,4-di-NO ₂	$1,02 \times 10^{-1}$	-1,10	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	2,6-di-NO ₂	$8,99 \times 10^{-2}$	-1,16	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4-di-NO ₂	$7,78 \times 10^{-3}$	-2,34	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4,5-tri-NO ₂	$6,25 \times 10^{-2}$	-1,24	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	2,4,6-tri-NO ₂	1,32	0,12	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
	2-CN	$8,73 \times 10^{-4}$	-3,12	0,98 (2-NO ₂ /60A)
	3-CN	$3,83 \times 10^{-4}$	-3,08	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	2,4-di-CN	$9,27 \times 10^{-3}$	-2,26	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	2,6-di-CN	$1,18 \times 10^{-1}$	-1,03	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,5-di-CN	$4,29 \times 10^{-3}$	-2,63	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4-di-CN	$4,00 \times 10^{-3}$	-2,66	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4,5-tri-CN	$3,23 \times 10^{-2}$	-1,54	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	2,4,6-tri-CN	1,15	0,06	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	penta-CN	$3,07 \times 10^1$	1,62	0,92 (penta-F/60A)
	3-CHO	$2,29 \times 10^{-4}$	-3,28	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-CHO	$2,38 \times 10^{-4}$	-3,26	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	3,5-di-CHO	$8,63 \times 10^{-4}$	-3,40	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3-CF ₃	$1,94 \times 10^{-4}$	-3,34	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-CF ₃	$1,92 \times 10^{-4}$	-3,35	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	2,4-di-CF ₃	$7,31 \times 10^{-3}$	-2,37	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	2,6-di-CF ₃	$1,44 \times 10^{-2}$	-2,05	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4-di-CF ₃	$1,26 \times 10^{-3}$	-3,22	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4,5-tri-CF ₃	$6,81 \times 10^{-3}$	-2,23	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	2,4,6-tri-CF ₃	$1,08 \times 10^{-1}$	-1,00	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	penta-CF ₃	1,25	0,11	0,92 (penta-F/60A)
	2-Cl	$6,73 \times 10^{-4}$	-3,24	0,98 (2-NO ₂ /60A)
	3-Cl	$1,44 \times 10^{-4}$	-3,46	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-Cl	$8,00 \times 10^{-5}$	-3,69	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	2,4-di-Cl	$1,13 \times 10^{-3}$	-3,27	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	2,6-di-Cl	$1,13 \times 10^{-2}$	-2,16	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4-di-Cl	$3,06 \times 10^{-4}$	-3,90	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4,5-tri-Cl	$1,05 \times 10^{-3}$	-3,07	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	2,4,6-tri-Cl	$2,54 \times 10^{-2}$	-1,64	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	penta-Cl	$1,09 \times 10^{-1}$	-1,05	0,92 (penta-F/60A)
	3-F	$1,12 \times 10^{-4}$	-3,56	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-F	$4,97 \times 10^{-5}$	-3,88	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	2,4-di-F	$2,28 \times 10^{-4}$	-4,05	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	2,6-di-F	$7,12 \times 10^{-3}$	-2,39	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,5-di-F	$4,56 \times 10^{-4}$	-3,71	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4-di-F	$1,92 \times 10^{-4}$	-4,13	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4,5-tri-F	$7,01 \times 10^{-4}$	-3,25	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	2-Ph	$7,20 \times 10^{-5}$	-4,23	0,98 (2-NO ₂ /60A)
	3-Ph	$3,67 \times 10^{-5}$	-4,00	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-Ph	$2,54 \times 10^{-5}$	-4,14	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	3,5-di-Ph	$4,27 \times 10^{-5}$	-4,85	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3-MeO	$2,92 \times 10^{-5}$	-4,08	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-MeO	$8,04 \times 10^{-6}$	-4,59	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	2,4-di-MeO	$5,50 \times 10^{-6}$	-5,84	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	2,6-di-MeO	$1,06 \times 10^{-4}$	-4,41	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e

Otapalo ^a	X-Bz	$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	N_f^{izr} ^c	s_f (LG/otapalo) ^d
	3,5-di-MeO	$3,27 \times 10^{-5}$	-4,98	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4-di-MeO	$8,82 \times 10^{-6}$	-5,62	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4,5-tri-MeO	$2,47 \times 10^{-5}$	-4,75	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	2,4,6-tri-MeO	$4,61 \times 10^{-5}$	-4,47	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	2-Me	$1,58 \times 10^{-5}$	-4,90	0,98 (2-NO ₂ /60A)
	3-Me	$1,78 \times 10^{-5}$	-4,28	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-Me	$1,44 \times 10^{-5}$	-4,36	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	2,4-di-Me	$7,10 \times 10^{-6}$	-5,72	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	2,6-di-Me	$1,31 \times 10^{-4}$	-4,31	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,5-di-Me	$1,39 \times 10^{-5}$	-5,40	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4-di-Me	$1,01 \times 10^{-5}$	-5,55	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4,5-tri-Me	$6,97 \times 10^{-6}$	-5,32	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)
	penta-Me	$4,13 \times 10^{-5}$	-4,77	0,92 (penta-F/60A)
	3-NH₂	$1,46 \times 10^{-5}$	-4,36	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	4-NH₂	$2,30 \times 10^{-6}$	-5,08	1,11 (4-NO ₂ /60A) ^e
	3,5-di-NH₂	$8,64 \times 10^{-6}$	-5,63	0,90 (3,5-di-NO ₂ /60A) ^e
	3,4,5-tri-NH₂	$1,70 \times 10^{-6}$	-5,95	0,97 (2,4,6-tri-F/60A)

^a Sastav otapala izražen je volumnim udjelima (v/v) na 25 °C. E = etanol, AN = acetonitril, A = aceton, V = voda. ^b Konstante brzine prvog reda izračunate iz $\Delta^\ddagger G_{\text{izr}}^0$ (kcal mol⁻¹). $\Delta^\ddagger G_{\text{izr}}^0$ su dobivene iz korelacija izmjerenih $\Delta^\ddagger G^0$ (25 °C) za solvolize dianisilmetilnih benzoata i izračunatih $\Delta^\ddagger H^0$ (25 °C) heteroliza 2-oksietilnih benzoata. ^c Vrijednosti izračunate iz $k_{\text{izr}}^{\text{izračunato}}$ i odgovarajućeg s_f primjenom jednadžbe $\log k = s_f (E_f + N_f)$. E_f vrijednost dianisilmetilnog elektrofuga je 0,00. ^d Eksperimentalne s_f -vrijednosti primjenjene za izračunavanje N_f -vrijednosti. Kombinacija izlazne skupine i otapala za svaki s_f nalazi se u zagradama. ^e Vrijednosti s_f iz reference 3.

Tablica D4. Izračunate konstante brzine solvoliza referentnih dianisilmetilnih karboksilata s izračunatim nukleofugalnostima karboksilatnih izlaznih skupina.

Otapalo ^a	Karboksilat		$k^{\text{izr}}/\text{s}^{-1}$ ^b	$s_f^{\text{procijenjeno}}$ ^c	N_f^{izr} ^d
90E10V	Formijat	HCO ₂ ⁻	$1,51 \times 10^{-3}$	1,07 (+0,01)	-2,64 (-0,23)
	Fluoracetat	CH ₂ FCO ₂ ⁻	$6,25 \times 10^{-3}$	1,04 (±0,00)	-2,12 (-0,18)
	Chloracetat	CH ₂ ClCO ₂ ⁻	$1,23 \times 10^{-2}$	1,03 (+0,02)	-1,86 (+0,41)
	Bromacetat	CH ₂ BrCO ₂ ⁻	$8,47 \times 10^{-3}$	1,03 (-0,02)	-2,01 (+0,15)
	Dikloracetat	CHCl ₂ CO ₂ ⁻	$2,20 \times 10^{-1}$	0,96 (-0,01)	-0,68 (+0,11)
	Trifluoracetat	CF ₃ CO ₂ ⁻	$1,47 \times 10^1$	0,87 (+0,01)	1,34 (+0,15)
	Trikloracetat	CCl ₃ CO ₂ ⁻	5,72	0,89 (-0,01)	0,85 (+0,01)
	Heptafluorbutanoat ^e	C ₃ F ₇ CO ₂ ⁻	$1,83 \times 10^1$	0,87 (-0,01)	1,45 (+0,08)
80E20V	Formijat	HCO ₂ ⁻	$2,27 \times 10^{-3}$	1,05 (+0,01)	-2,52 (-0,39)
	Fluoracetat	CH ₂ FCO ₂ ⁻	$9,37 \times 10^{-3}$	1,02 (+0,02)	-1,99 (-0,27)
	Chloracetat	CH ₂ ClCO ₂ ⁻	$1,84 \times 10^{-2}$	1,01 (-0,00)	-1,72 (+0,23)
	Bromacetat	CH ₂ BrCO ₂ ⁻	$1,27 \times 10^{-2}$	1,01 (-0,01)	-1,88 (+0,05)
	Dichloracetat	CHCl ₂ CO ₂ ⁻	$3,30 \times 10^{-1}$	0,94 (+0,03)	-0,51 (+0,08)
	Trifluoracetat ^e	CF ₃ CO ₂ ⁻	$2,21 \times 10^1$	0,85 (+0,03)	1,58 (+0,16)

Otapalo ^a	Karboksilat		k_{izr}/s^{-1} ^b	$s_f^{procijenjeno}$ ^c	N_f^{izr} ^d
70E30V	Trikloracetat	$CCl_3CO_2^-$	8,58	0,87 (-0,03)	1,07 (-0,14)
	Heptafluorbutanoat ^e	$C_3F_7CO_2^-$	$2,75 \times 10^1$	0,85 (-0,03)	1,69 (-0,11)
	Formijat	HCO_2^-	$3,77 \times 10^{-3}$	1,01 ($\pm 0,00$)	-2,40 (-0,44)
	Fluoracetat	$CH_2FCO_2^-$	$1,56 \times 10^{-2}$	0,98 (+0,02)	-1,85 (-0,26)
	Chloracetat	$CH_2ClCO_2^-$	$3,11 \times 10^{-2}$	0,97 ($\pm 0,00$)	-1,55 (+0,29)
	Bromacetat	$CH_2BrCO_2^-$	$2,14 \times 10^{-2}$	0,98 ($\pm 0,00$)	-1,70 (+0,13)
	Dikloracetat	$CHCl_2CO_2^-$	$5,76 \times 10^{-1}$	0,92 (+0,02)	-0,26 (+0,11)
	Trifluoracetat ^e	$CF_3CO_2^-$	$3,98 \times 10^1$	0,85 (+0,01)	1,88 (+0,05)
60E40V	Trikloracetat	$CCl_3CO_2^-$	$1,55 \times 10^1$	0,86 (-0,03)	1,38 (-0,08)
	Heptafluorbutanoat ^e	$C_3F_7CO_2^-$	$5,05 \times 10^1$	0,84 (-0,02)	2,03 (+0,04)
	Formijat	HCO_2^-	$7,40 \times 10^{-3}$	0,95 ($\pm 0,00$)	-2,24 (-0,37)
	Fluoracetat	$CH_2FCO_2^-$	$3,06 \times 10^{-2}$	0,94 (+0,02)	-1,61 (-0,14)
	Chloracetat	$CH_2ClCO_2^-$	$6,10 \times 10^{-2}$	0,93 ($\pm 0,00$)	-1,31 (+0,44)
	Bromacetat	$CH_2BrCO_2^-$	$4,21 \times 10^{-2}$	0,93 (-0,01)	-1,48 (+0,24)
	Dikloracetat	$CHCl_2CO_2^-$	1,13	0,89 (+0,04)	0,06 (+0,30)
	Trifluoracetat ^e	$CF_3CO_2^-$	$7,83 \times 10^1$	0,83 (+0,01)	2,28 (+0,17)
	Trikloracetat	$CCl_3CO_2^-$	$3,04 \times 10^1$	0,85 (-0,02)	1,74 (+0,04)
	Heptafluorbutanoat ^e	$C_3F_7CO_2^-$	$9,91 \times 10^1$	0,83 (-0,03)	2,40 (+0,10)

^a Sastav otapala izražen je volumnim udjelima (v/v) na 25 °C. E = etanol, V = voda. ^b Konstante brzine prvog reda izračunate iz $\Delta^\ddagger G_{izr}^0$ (kcal mol⁻¹). $\Delta^\ddagger G_{izr}^0$ su dobivene iz korelacija izmjerenih $\Delta^\ddagger G^0$ (25 °C) za solvolize dianisilmetilnih karboksilata i izračunatih $\Delta^\ddagger G^0$ (25 °C) heterolize *cis*-2,3-dihidroksiciklopropilnih karboksilata. ^c s_f -vrijednosti procijenjene iz $s_f / \log k$ korelacija za solvolize dianisilmetilnih karboksilata u odgovarajućem otapalu. Odstupanja od eksperimentalnih s_f -vrijednosti navedena su u zagradama. ^d Vrijednosti izračunate iz k_{izr} i odgovarajućeg $s_{fprocijenjeno}$ primjenom jednadžbe $\log k = s_f (E_f + N_f)$. E_f vrijednost dianisilmetilnog elektrofuga je 0.00. Odstupanja od eksperimentalnih vrijednosti navedena su u zagradama. ^e Eksperimentalni podaci navedeni su u referencama 3 i 4. Za sve ostale podaci se nalaze u Tablici 4.1.

Tablica D5. Izračunate konstante brzine solvoliza modeliranih dianisilmetilnih karboksilata s izračunatim nukleofugalnostima odgovarajućih karboksilatnih izlaznih skupina.

Otapalo ^a	Karboksilati		k_{izr}/s^{-1} ^b	s_f^{proc} ^c	N_f^{izr} ^d
90E10V	Acetat ^e	$CH_3CO_2^-$	$3,70 \times 10^{-5}$	1,15	-3,85
	2-Metilpropanoat (Izobutirat) ^e	$(CH_3)_2CHCO_2^-$	$2,23 \times 10^{-5}$	1,16	-4,01
	2,2-Dimetilpropanoat (Pivalat) ^e	$(CH_3)_3CCO_2^-$	$8,37 \times 10^{-6}$	1,18	-4,30
	Propanoat	$C_2H_5CO_2^-$	$5,73 \times 10^{-5}$	1,14	-3,72
	Butanoat (Butirat)	$C_3H_7CO_2^-$	$2,87 \times 10^{-5}$	1,16	-3,92
	Fenil-acetat	$C_6H_5CH_2CO_2^-$	$1,93 \times 10^{-4}$	1,12	-3,32
	Propenoat (Akrilat)	$CH_2=CHCO_2^-$	$2,71 \times 10^{-4}$	1,11	-3,21
	Propinoat (Propiolat)	$CH\equiv CCO_2^-$	$5,16 \times 10^{-2}$	0,99	-1,30
	Difluoracetat	$CHF_2CO_2^-$	$4,32 \times 10^{-1}$	0,95	-0,38
	Dibromacetat	$CHBr_2CO_2^-$	$6,16 \times 10^{-1}$	0,94	-0,22
	Tribromacetat	$CBr_3CO_2^-$	3,51	0,90	0,61

Otapalo ^a	Karboksilati	k^{izr}/s^{-1} ^b	s_f^{proc} ^c	N_f^{izr} ^d
	Pentafluorpropanoat	$C_2F_5CO_2^-$	$1,77 \times 10^1$	0,87 1,44
	Pentaklorpropanoat	$C_2Cl_5CO_2^-$	3,69	0,90 0,63
	Pentabrompropanoat	$C_2Br_5CO_2^-$	2,34	0,91 0,41
	Heptaklorbutanoat	$C_3Cl_7CO_2^-$	3,63	0,90 0,62
	3,3,3-Trifluorpropanoat	$CF_3CH_2CO_2^-$	$1,29 \times 10^{-2}$	1,02 -1,85
	Heksafluorizobutanoat	$(CF_3)_2CHCO_2^-$	$1,96 \times 10^{-1}$	0,97 -0,73
	Nonafluorimetilacetat	$(CF_3)_3CCO_2^-$	$4,80 \times 10^1$	0,85 1,98
	Cijanoacetat	$NCCH_2CO_2^-$	$4,90 \times 10^{-2}$	1,00 -1,31
	Dicijanoacetat	$(NC)_2CHCO_2^-$	$3,66 \times 10^1$	0,85 1,84
	Tricijanoacetat	$(NC)_3CCO_2^-$	$1,49 \times 10^4$	0,72 5,80
	Nitroacetat	$O_2NCH_2CO_2^-$	$3,71 \times 10^{-1}$	0,95 -0,45
	Dinitroacetat	$(O_2N)_2CHCO_2^-$	$2,08 \times 10^2$	0,81 2,86
	Trinitroacetat	$(O_2N)_3CCO_2^-$	$6,92 \times 10^4$	0,69 7,01
	2-Cijanopropenoat (Cijanoakrilat)	$CH_2=C(CN)CO_2^-$	$9,15 \times 10^{-2}$	0,98 -1,06
	2-Hidroksiethanoat (Glikolat)	$HOCH_2CO_2^-$	$3,90 \times 10^{-3}$	1,05 -2,29
	2-Hidroksipropenoat (Laktat)	$CH_3(HO)CHCO_2^-$	$2,20 \times 10^{-3}$	1,06 -2,51
	2,3-Dihidroksipropenoat (Glicerat)	$HOCH_2(HO)CHCO_2^-$	$5,94 \times 10^{-3}$	1,04 -2,14
	Oksietanoat (Gliksilat)	$OHCCO_2^-$	$3,65 \times 10^{-1}$	0,95 -0,46
	2-Oksopropenoat (Piruvat)	$CH_3C(O)CO_2^-$	$2,33 \times 10^{-2}$	1,01 -1,62
	3-Oksopropenoat (Formilacetat)	$OHCCCH_2CO_2^-$	$2,29 \times 10^{-4}$	1,11 -3,28
	2-Oksobutanoat (α -Ketobutirat)	$CH_3CH_2C(O)CO_2^-$	$1,36 \times 10^{-2}$	1,02 -1,83
	3-Oksobutanoat (Acetoacetat)	$H_3CC(O)CH_2CO_2^-$	$2,57 \times 10^{-4}$	1,11 -3,23
	Oksalat, 1, disocijacija	$RO_2CCCO_2^-$	$1,57 \times 10^{-1}$	0,97 -0,83
	Oksalat, 2, disocijacija	$^-O_2CCCO_2^-$	$3,07 \times 10^{-5}$	1,16 -3,89
	Malonat, 1, disocijacija	$RO_2CCH_2CO_2^-$	$6,85 \times 10^{-4}$	1,09 -2,90
	Malonat, 2, disocijacija	$^-O_2CCH_2CO_2^-$	$2,28 \times 10^{-6}$	1,21 -4,66
80E20V	Acetat ^e	$CH_3CO_2^-$	$5,54 \times 10^{-5}$	1,13 -3,77
	2-Metilpropanoat (Izobutirat) ^e	$(CH_3)_2CHCO_2^-$	$3,34 \times 10^{-5}$	1,14 -3,93
	2,2-Dimetilpropanoat (Pivalat) ^e	$(CH_3)_3CCO_2^-$	$1,25 \times 10^{-5}$	1,17 -4,19
	Propanoat	$C_2H_5CO_2^-$	$8,59 \times 10^{-5}$	1,12 -3,63
	Butanoat (Butirat)	$C_3H_7CO_2^-$	$4,30 \times 10^{-5}$	1,14 -3,83
	Fenil-acetat	$C_6H_5CH_2CO_2^-$	$2,90 \times 10^{-4}$	1,10 -3,22
	Propenoat (Akrilat)	$CH_2=CHCO_2^-$	$4,06 \times 10^{-4}$	1,09 -3,11
	Propinoat (Propiolat)	$CH\equiv CCO_2^-$	$7,73 \times 10^{-2}$	0,98 -1,13
	Difluoracetat	$CHF_2CO_2^-$	$6,48 \times 10^{-1}$	0,93 -0,20
	Dibromacetat	$CHBr_2CO_2^-$	$9,24 \times 10^{-1}$	0,92 -0,04
	Tribromacetat	$CBr_3CO_2^-$	5,26	0,88 0,82
	Pentafluorpropanoat	$C_2F_5CO_2^-$	$2,66 \times 10^1$	0,85 1,68
	Pentaklorpropanoat	$C_2Cl_5CO_2^-$	5,53	0,88 0,84
	Pentabrompropanoat	$C_2Br_5CO_2^-$	3,51	0,89 0,61
	Heptaklorbutanoat	$C_3Cl_7CO_2^-$	5,44	0,88 0,84
	3,3,3-Trifluorpropanoat	$CF_3CH_2CO_2^-$	$1,94 \times 10^{-2}$	1,01 -1,70
	Heksafluorizobutanoat	$(CF_3)_2CHCO_2^-$	$2,93 \times 10^{-1}$	0,95 -0,56
	Nonafluorimetilacetat	$(CF_3)_3CCO_2^-$	$7,19 \times 10^1$	0,83 2,24

Otapalo ^a	Karboksilati		k^{izr}/s^{-1} ^b	s_f^{proc} ^c	N_f^{izr} ^d
70E30V	Cijanoacetat	NCCH ₂ CO ₂ ⁻	$7,35 \times 10^{-2}$	0,98	-1,16
	Dicijanoacetat	(NC) ₂ CHCO ₂ ⁻	$5,49 \times 10^1$	0,83	2,10
	Tricijanoacetat	(NC) ₃ CCO ₂ ⁻	$2,23 \times 10^4$	0,70	6,21
	Nitroacetat	O ₂ NCH ₂ CO ₂ ⁻	$5,57 \times 10^{-1}$	0,93	-0,27
	Dinitroacetat	(O ₂ N) ₂ CHCO ₂ ⁻	$3,12 \times 10^2$	0,80	3,12
	Trinitroacetat	(O ₂ N) ₃ CCO ₂ ⁻	$1,04 \times 10^5$	0,67	7,49
	2-Cijanopropenoat (Cijanoakrilat)	CH ₂ =C(CN)CO ₂ ⁻	$1,37 \times 10^{-1}$	0,96	-0,90
	2-Hidroksiethanoat (Glikolat)	HOCH ₂ CO ₂ ⁻	$5,84 \times 10^{-3}$	1,03	-2,17
	2-Hidroksipropanoat (Laktat)	CH ₃ (HO)CHCO ₂ ⁻	$3,29 \times 10^{-3}$	1,04	-2,39
	2,3-Dihidroksipropanoat (Glicerat)	HOCH ₂ (HO)CHCO ₂ ⁻	$8,91 \times 10^{-3}$	1,02	-2,01
	Oksietanoat (Gliksilat)	OHCCO ₂ ⁻	$5,48 \times 10^{-1}$	0,93	-0,28
	2-Oksopropanoat (Piruvat)	CH ₃ C(O)CO ₂ ⁻	$3,50 \times 10^{-2}$	0,99	-1,47
	3-Oksopropanoat (Formilacetat)	OHCCCH ₂ CO ₂ ⁻	$3,43 \times 10^{-4}$	1,09	-3,18
	2-Oksobutanoat (α-Ketobutirat)	CH ₃ CH ₂ C(O)CO ₂ ⁻	$2,04 \times 10^{-2}$	1,00	-1,69
	3-Oksobutanoat (Acetoacetat)	H ₃ CC(O)CH ₂ CO ₂ ⁻	$3,86 \times 10^{-4}$	1,09	-3,13
	Oksalat, 1, disocijacija	RO ₂ CCO ₂ ⁻	$2,36 \times 10^{-1}$	0,95	-0,66
	Oksalat, 2, disocijacija	⁻ O ₂ CCO ₂ ⁻	$4,60 \times 10^{-5}$	1,14	-3,80
	Malonat, 1, disocijacija	RO ₂ CCH ₂ CO ₂ ⁻	$1,03 \times 10^{-3}$	1,07	-2,79
	Malonat, 2, disocijacija	⁻ O ₂ CCH ₂ CO ₂ ⁻	$3,42 \times 10^{-6}$	1,19	-4,59
	Acetat ^e	CH ₃ CO ₂ ⁻	$8,74 \times 10^{-5}$	1,07	-3,79
	2-Metilpropanoat (Izobutirat) ^e	(CH ₃) ₂ CHCO ₂ ⁻	$5,27 \times 10^{-5}$	1,08	-3,96
	2,2-Dimetilpropanoat (Pivalat) ^e	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻	$1,95 \times 10^{-5}$	1,10	-4,28
	Propanoat	C ₂ H ₅ CO ₂ ⁻	$1,36 \times 10^{-4}$	1,06	-3,65
	Butanoat (Butirat)	C ₃ H ₇ CO ₂ ⁻	$6,79 \times 10^{-5}$	1,08	-3,86
	Fenil-acetat	C ₆ H ₅ CH ₂ CO ₂ ⁻	$4,65 \times 10^{-4}$	1,04	-3,20
	Propenoat (Akrilat)	CH ₂ =CHCO ₂ ⁻	$6,51 \times 10^{-4}$	1,04	-3,06
	Propinoat (Propiolat)	CH≡CCO ₂ ⁻	$1,33 \times 10^{-1}$	0,95	-0,92
	Difluoracetat	CHF ₂ CO ₂ ⁻	1,13	0,91	0,06
	Dibromacetat	CHBr ₂ CO ₂ ⁻	1,64	0,90	0,24
	Tribromacetat	CBr ₃ CO ₂ ⁻	9,49	0,87	1,12
	Pentafluorpropanoat	C ₂ F ₅ CO ₂ ⁻	$4,88 \times 10^1$	0,84	2,01
	Pentaklorpropanoat	C ₂ Cl ₅ CO ₂ ⁻	9,98	0,87	1,15
	Pentabrompropanoat	C ₂ Br ₅ CO ₂ ⁻	6,33	0,88	0,91
	Heptaklorbutanoat	C ₃ Cl ₇ CO ₂ ⁻	9,82	0,87	1,14
	3,3,3-Trifluorpropanoat	CF ₃ CH ₂ CO ₂ ⁻	$3,27 \times 10^{-2}$	0,97	-1,53
	Heksafluorizobutanoat	(CF ₃) ₂ CHCO ₂ ⁻	$5,12 \times 10^{-1}$	0,92	-0,32
	Nonafluorimetilacetat	(CF ₃) ₃ CCO ₂ ⁻	$1,34 \times 10^2$	0,82	2,60
	Cijanoacetat	NCCH ₂ CO ₂ ⁻	$1,26 \times 10^{-1}$	0,95	-0,95
	Dicijanoacetat	(NC) ₂ CHCO ₂ ⁻	$1,01 \times 10^2$	0,83	2,41
	Tricijanoacetat	(NC) ₃ CCO ₂ ⁻	$4,39 \times 10^4$	0,72	6,45
Nitroacetat	O ₂ NCH ₂ CO ₂ ⁻	$9,89 \times 10^{-1}$	0,91	-0,01	
Dinitroacetat	(O ₂ N) ₂ CHCO ₂ ⁻	$5,93 \times 10^2$	0,80	3,47	
Trinitroacetat	(O ₂ N) ₃ CCO ₂ ⁻	$2,07 \times 10^5$	0,70	7,60	
2-Cijanopropenoat (Cijanoakrilat)	CH ₂ =C(CN)CO ₂ ⁻	$2,36 \times 10^{-1}$	0,94	-0,67	

Otapalo ^a	Karboksilati	k^{izr}/s^{-1} ^b	s_f^{proc} ^c	N_f^{izr} ^d
60E40V	2-Hidroksiethanoat (Glikolat)	HOCH ₂ CO ₂ ⁻	$9,70 \times 10^{-3}$	0,99 -2,03
	2-Hidroksipropanoat (Laktat)	CH ₃ (HO)CHCO ₂ ⁻	$5,46 \times 10^{-3}$	1,00 -2,26
	2,3-Dihidroksipropanoat (Glicerat)	HOCH ₂ (HO)CHCO ₂ ⁻	$1,48 \times 10^{-2}$	0,98 -1,87
	Oksietanoat (Gliksilat)	OHCCO ₂ ⁻	$9,56 \times 10^{-1}$	0,91 -0,02
	2-Oksopropanoat (Piruvat)	CH ₃ C(O)CO ₂ ⁻	$5,90 \times 10^{-2}$	0,96 -1,28
	3-Oksopropanoat (Formilacetat)	OHCCCH ₂ CO ₂ ⁻	$5,50 \times 10^{-4}$	1,04 -3,13
	2-Oksobutanoat (α -Ketobutirat)	CH ₃ CH ₂ C(O)CO ₂ ⁻	$3,44 \times 10^{-2}$	0,97 -1,51
	3-Oksobutanoat (Acetoacetat)	H ₃ CC(O)CH ₂ CO ₂ ⁻	$6,19 \times 10^{-4}$	1,04 -3,08
	Oksalat, 1, disocijacija	RO ₂ CCCO ₂ ⁻	$4,11 \times 10^{-1}$	0,93 -0,42
	Oksalat, 2, disocijacija	⁻ O ₂ CCCO ₂ ⁻	$7,26 \times 10^{-5}$	1,08 -3,83
	Malonat, 1, disocijacija	RO ₂ CCH ₂ CO ₂ ⁻	$1,68 \times 10^{-3}$	1,02 -2,72
	Malonat, 2, disocijacija	⁻ O ₂ CCH ₂ CO ₂ ⁻	$5,31 \times 10^{-6}$	1,12 -4,71
	Acetat ^e	CH ₃ CO ₂ ⁻	$1,72 \times 10^{-4}$	1,00 -3,77
	2-Metilpropanoat (Izobutirat) ^e	(CH ₃) ₂ CHCO ₂ ⁻	$1,03 \times 10^{-4}$	1,01 -3,95
	2,2-Dimetilpropanoat (Pivalat) ^e	(CH ₃) ₃ CCO ₂ ⁻	$3,82 \times 10^{-5}$	1,02 -4,33
	Propanoat	C ₂ H ₅ CO ₂ ⁻	$2,66 \times 10^{-4}$	1,00 -3,57
	Butanoat (Butirat)	C ₃ H ₇ CO ₂ ⁻	$1,33 \times 10^{-4}$	1,01 -3,84
	Fenil-acetat	C ₆ H ₅ CH ₂ CO ₂ ⁻	$9,13 \times 10^{-4}$	0,98 -3,10
	Propenoat (Akrilat)	CH ₂ =CHCO ₂ ⁻	$1,28 \times 10^{-3}$	0,98 -2,95
	Propinoat (Propiolat)	CH≡CCO ₂ ⁻	$2,61 \times 10^{-1}$	0,91 -0,64
	Difluoracetat	CHF ₂ CO ₂ ⁻	2,22	0,88 0,39
	Dibromacetat	CHBr ₂ CO ₂ ⁻	3,22	0,87 0,58
	Tribromacetat	CBr ₃ CO ₂ ⁻	$1,86 \times 10^1$	0,85 1,49
	Pentafluorpropanoat	C ₂ F ₅ CO ₂ ⁻	$9,58 \times 10^1$	0,83 2,39
	Pentaklorpropanoat	C ₂ Cl ₅ CO ₂ ⁻	$1,96 \times 10^1$	0,85 1,52
	Pentabrompropanoat	C ₂ Br ₅ CO ₂ ⁻	$1,24 \times 10^1$	0,86 1,27
	Heptaklorbutanoat	C ₃ Cl ₇ CO ₂ ⁻	$1,93 \times 10^1$	0,85 1,51
	3,3,3-Trifluorpropanoat	CF ₃ CH ₂ CO ₂ ⁻	$6,42 \times 10^{-2}$	0,93 -1,28
	Heksafluorizobutanoat	(CF ₃) ₂ CHCO ₂ ⁻	1,01	0,89 0,00
	Nonafluorimetilacetat	(CF ₃) ₃ CCO ₂ ⁻	$2,64 \times 10^2$	0,82 2,95
	Cijanoacetat	NCCH ₂ CO ₂ ⁻	$2,48 \times 10^{-1}$	0,91 -0,67
	Dicijanoacetat	(NC) ₂ CHCO ₂ ⁻	$1,98 \times 10^2$	0,82 2,79
	Tricijanoacetat	(NC) ₃ CCO ₂ ⁻	$8,62 \times 10^4$	0,74 6,67
	Nitroacetat	O ₂ NCH ₂ CO ₂ ⁻	1,94	0,88 0,33
	Dinitroacetat	(O ₂ N) ₂ CHCO ₂ ⁻	$1,17 \times 10^3$	0,80 3,83
	Trinitroacetat	(O ₂ N) ₃ CCO ₂ ⁻	$4,07 \times 10^5$	0,72 7,79
	2-Cijanopropenoat (Cijanoakrilat)	CH ₂ =C(CN)CO ₂ ⁻	$4,63 \times 10^{-1}$	0,90 -0,37
	2-Hidroksiethanoat (Glikolat)	HOCH ₂ CO ₂ ⁻	$1,90 \times 10^{-2}$	0,94 -1,83
	2-Hidroksipropanoat (Laktat)	CH ₃ (HO)CHCO ₂ ⁻	$1,07 \times 10^{-2}$	0,95 -2,07
	2,3-Dihidroksipropanoat (Glicerat)	HOCH ₂ (HO)CHCO ₂ ⁻	$2,90 \times 10^{-2}$	0,94 -1,64
	Oksietanoat (Gliksilat)	OHCCO ₂ ⁻	1,88	0,88 0,31
	2-Oksopropanoat (Piruvat)	CH ₃ C(O)CO ₂ ⁻	$1,17 \times 10^{-1}$	0,92 -1,01
	3-Oksopropanoat (Formilacetat)	OHCCCH ₂ CO ₂ ⁻	$1,08 \times 10^{-3}$	0,98 -3,03
	2-Oksobutanoat (α -Ketobutirat)	CH ₃ CH ₂ C(O)CO ₂ ⁻	$6,75 \times 10^{-2}$	0,93 -1,26

Otapalo ^a	Karboksilati	k^{izr}/s^{-1} ^b	s_f^{proc} ^c	N_f^{izr} ^d
3-Oksobutanoat (Acetoacetat)	$H_3CC(O)CH_2CO_2^-$	$1,22 \times 10^{-3}$	0,98	-2,97
Oksalat, 1, disocijacija	$RO_2CCCO_2^-$	$8,07 \times 10^{-1}$	0,89	-0,10
Oksalat, 2, disocijacija	$^-O_2CCCO_2^-$	$1,43 \times 10^{-4}$	1,01	-3,81
Malonat, 1, disocijacija	$RO_2CCH_2CO_2^-$	$3,29 \times 10^{-3}$	0,96	-2,59
Malonat, 2, disocijacija	$^-O_2CCH_2CO_2^-$	$1,04 \times 10^{-5}$	1,04	-4,79

^a Sastav otapala izražen je volumnim udjelima (v/v) na 25 °C. E = etanol, V = voda. ^b Konstante brzine prvog reda izračunate iz $\Delta^\ddagger G^0$ izračunato (kcal mol⁻¹). $\Delta^\ddagger G^0$ izračunato dobivene su iz korelacija izmjerenih $\Delta^\ddagger G^0$ (25 °C) za solvolize dianisilmetilnih karboksilata i izračunatih $\Delta^\ddagger G^0$ (25 °C) heterolize *cis*-2,3-dihidroksiciklopropilnih karboksilata. ^c s_f -vrijednosti procijenjene su iz $s_f / \log k$ korelacija za solvolize dianisilmetilnih karboksilata u odgovarajućem otapalu. Odstupanja od eksperimentalnih s_f -vrijednosti navedena su u zagradama. ^d Vrijednosti izračunate iz $k_{izračunato}$ i odgovarajućeg $s_{fprocijenjeno}$ primjenom jednadžbe $\log k = s_f (E_f + N_f)$. E_f -vrijednost dianisilmetilnog elektrofuga je 0.00. Odstupanja od eksperimentalnih vrijednosti navedena su u zagradama. ^e Eksperimentalni podaci navedeni su u referencama 3 i 4. Referentni karboksilati primijenjeni u $\Delta^\ddagger G^0$ izmjereno/ $\Delta^\ddagger G^0$ izračunato korelacijama za koje nisu određene eksperimentalne vrijednosti parametara nukleofugalnosti.

Tablica D6. Literaturne pK_a-vrijednosti konjugiranih kiselina izlaznih skupina.

Konjugirane kiseline izlaznih skupina	$\log k^a$	pK _a	Ref. (pK _a)
Heptafluorbutanoatna (HFBut)	1,58 ^b	0,1	a
Trifluoracetatna (tFAc)	1,16 ^b	0,2	b
Trikloracetatna (tClAc)	1,09	0,7	b
Dikloracetatna (diClAc)	-0,54	1,4	b
Fluoracetatna (FAc)	-1,71	2,6	b
Kloracetatna (ClAc)	-1,97	2,9	b
Bromacetatna (BrAc)	-1,97	2,9	b
Formijatna (Form)	-2,21	3,8	b
Octena (Ac)	-4,04 ^c	4,8	b
2-metilpropanoatna (iBut)	-4,56	4,8	b
2,2-dimetilpropanoatna (triMeAc)	-5,02	5,0	b
Pentafluorbenzoatna (PFB)	-0,61	1,8	c
2,4,6-Trifluorbenzoatna (TFB)	-1,69	2,3	d
3,5-Dinitrobenzoatna (DNB)	-1,41 ^d	2,8	e
4-Nitrobenzoatna (PNB)	-2,58 ^d	3,4	e
2,4-Dinitrofenolatna (DNF)	0,23	4,1	f
Pentafluorfenolatna (PFF)	-1,26	5,5	c
Metil-karbonatna (MeC)	-1,8 ^e	5,6	g

^a Konstante brzine solvolize iz tablice 4.1. (ako nije drugačije navedeno), za 80 % etanol. ^b Iz ref. 47. ^c Iz ref. 78 ^d Iz ref. 4. ^e Iz ref. 19.

Popis referenci iz kojih su uzete pK_a-vrijednosti:

(a) R. J. P. Cannell, *Natural Products Isolation*, Humana Press Inc., New Jersey, 1998, p.180.

- (b) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed.; CRC Press; 2006-2007.
- (c) E. P. Serjeant, B. Dempsey, *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Pergamon, Oxford, 1979.
- (d) C. F. Benson, R. S. Bowman, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **58** (1994) 1123-1129.
- (e) C. B. Aakeröy, J. Desper, J. F. Urbina, *Chem. Commun.* (2005) 2820-2822.
- (f) B. G. Tehan, E. J. Lloyd, M. G. Wong, W. R. Pitt, J. G. Montana, D. T. Manallack, E. Gancia, *Quant. Struct.-Act. Relat.* **21** (2002) 457-472.
- (g) R. J. Kazlauskas, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1069-1076.

9. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Mirela Matić
Datum i mjesto rođenja : 17. kolovoza 1977, Zagreb
E-mail/Tel: mmatic@pharma.hr / 01 6394 444

Obrazovanje:

2007 – Upisan Sveučilišni poslijediplomski doktorski studij na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu, područje prirodnih znanosti, polje kemija, smjer organska kemija.
2005 – Diploma Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu.
Studij kemije, smjer: diplomirani inženjer kemije.
Diplomski rad: “ Priprava i svojstva živinih (II) spojeva s pipekolinskom kiselinom“.
Voditeljica: prof. dr. sc. Zora Popović, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Zaposlenje:

Od 2007 – Znanstvena novakinja-asistentica; Zavod za organsku kemiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta.
2006-2007 – Vanjska suradnica u Praktikumu za opću i anorgansku kemiju, Zavod za opću i anorgansku kemiju, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

Članstvo:

- Hrvatsko kemijsko društvo
- Članica Organizacijskog odbora 23. Hrvatskog skupa kemičara i kemijskih inženjera, Osijek 2013.

Znanstveni radovi u časopisima:

1. M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 8986-8998.
2. M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, *Croat. Chem. Acta* **85** (2012) 585-594.
3. M. Matić, S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, *Int. J. Mol. Sci.* **13** (2012) 2012-2024.
4. B. Denegri, M. Matić, O. Kronja, *Eur. J. Org. Chem.* **803** (2010) 1440-1444.
5. M. Matić, B. Denegri, O. Kronja, *Eur. J. Org. Chem.* **2010** (2010) 6019-6024.

Priopćenja na znanstvenim skupovima:

1. Bernard Denegri, Mirela Matić, Olga Kronja: **“Determination of nucleofugalities for various benzoates”**, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka; Andrea Hadžiev, Zdenko Blažeković (ur.); Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2013. 168-168 (poster, sažetak, znanstveni).
2. Sandra Jurić, Mirela Matić, Bernard Denegri, Marijan Marijan, Olga Kronja: **“Nucleofugalities of pyridine in different solvents”**, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka; Andrea Hadžiev, Zdenko Blažeković (ur.); Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2013. 166-166 (poster, sažetak, znanstveni).
3. Mirela Matić, Bernard Denegri, Sandra Jurić, Olga Kronja: **“Solvolytic reactivity of various carboxylates”**, XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera - Knjiga sažetaka; Andrea Hadžiev, Zdenko Blažeković (ur.); Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2013. 167-167 (poster, sažetak, znanstveni).
4. Mirela Matić, Bernard Denegri, Sandra Jurić, Olga Kronja: **“Heterolytic reactivity of various organic leaving groups”**, IX. Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 2012. (poster, sažetak, znanstveni).
5. Mirela Matić, Bernard Denegri, Olga Kronja: **“Nucleofugality of Substituted Benzoates”**, The 13th European Symposium on Organic Reactivity (ESOR-13), Tartu, Estonia, 2011. (predavanje, sažetak, znanstveni).
6. Mirela Matić, Bernard Denegri, Sandra Jurić, Olga Kronja: **“Solvolitic reactivity of 2, 4-dinitrophenolates and fluorinated benzoates”**, XXII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera - Knjiga Sažetaka; Vesna Tomašić, Karolina Maduna Valkaj (ur.); Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2011. (poster, sažetak, znanstveni).