

Elektrofugalnost fenilferocenilmetilnih kationa

Marijan, Marijan

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:139397>

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

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



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marijan Marijan

ELEKTROFUGALNOST FENILFEROCENILMETILNIH KATIONA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET

Marijan Marijan

ELEKTROFUGALNOST FENILFEROCENILMETILNIH KATIONA

DOKTORSKI RAD

Mentorica:
izv. prof. dr. sc. Sandra Jurić

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

FACULTY OF SCIENCE

Marijan Marijan

ELECTROFUGALITY OF FERROCENYLPHENYLMETHYL CATIONS

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Dr. Sandra Jurić, Associate Professor

Zagreb, 2020.

Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Sandri Jurić na odabiru teme, stručnom vodstvu, korisnim savjetima i raspravama te uloženom trudu i vremenu tijekom izrade ove doktorske disertacije.

Posebno zahvaljujem prof. emeriti Olgi Kronji na trudu, strpljenju, savjetima i pomoći prilikom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se svim članovima Zavoda za organsku kemiju, prof. dr. sc. Valeriju Vrčeku, doc. dr. sc. Mireli Matić, izv. prof. dr. sc. Bernardu Denegriju i Gordani Krajini na pruženoj nesebičnoj pomoći, savjetima i podršci.

Zahvaljujem prof. dr. sc. Ines Primožić na pomoći, strpljenju i dobroj volji.

Zahvaljujem se svim članovima Zavoda za kemiju Agronomskog fakulteta, na podršci, strepljenju, ugodnoj radnoj atmosferi i pruženoj prilici.

Od srca zahvaljujem svim prijateljima i kolegama s Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta na mnogim lijepim trenucima, dobrom društvu i podršci.

Zahvaljuje svim članovima komisije koji su odvojili svoje vrijeme i trud kako bi pregledali i ocijenili ovu disertaciju.

Na kraju, najviše se zahvaljujem svojoj obitelji, a posebno Kristini, koji su bili uz mene kada sam mislio da ovu disertaciju neću nikada napisati, na ljubavi, podršci i razumjevanju.

Marijan M.

Sadržaj

SAŽETAK.....	XIII
ABSTRACT	XV
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Uvod	1
1.2. Cilj rada	3
§ 2. LITERATURNI PREGLED	5
2.1. Nukleofilna supstitucija	5
2.2. Ljestvice nukleofugalnosti i elektrofugalnosti	8
2.3. Hammett-Brownova i Mayrova korelacijska jednadžba	17
2.4. Reaktivnost ferocenilmetilnih kationa	21
§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO	30
3.1. Materijali i metode	30
3.2. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih ketona Fc-CO-(X-Ph)	31
3.2.1. 3-klorfenilferocenilmetil-ke-ton (1).....	31
3.2.2. 4-klorfenilferocenilmetil-ke-ton (2).....	32
3.2.3. 3-bromfenilferocenilmetil-ke-ton (3).....	32
3.2.4. 4-bromfenilferocenilmetil-ke-ton (4).....	32
3.2.5. 3-fluorfenilferocenilmetil-ke-ton (5).....	33
3.2.6. 4-fluorfenilferocenilmetil-ke-ton (6).....	33
3.2.7. 4-metilfenilferocenilmetil-ke-ton (7)	33
3.2.8. 4-etilfenilferocenilmetil-ke-ton (8)	34
3.2.9. 3,5-diklorfenilferocenilmetil-ke-ton (9).....	34
3.2.10. Fenilferocenilmetil-ke-ton (10).....	34
3.2.11. 4-t-butilfenilferocenilmetil-ke-ton (11)	35
3.3. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih alkohola Fc-HCOH-(X-Ph)	35
3.3.1. 3-klorfenilferocenilmetanol (12).....	35
3.3.2. 4-klorfenilferocenilmetanol (13).....	36
3.3.3. 3-bromfenilferocenilmetanol (14).....	36
3.3.4. 4-bromfenilferocenilmetanol (15).....	36
3.3.5. 3-fluorfenilferocenilmetanol (16).....	37
3.3.6. 4-fluorfenilferocenilmetanol (17).....	37
3.3.7. 4-metilfenilferocenilmetanol (18).....	37

3.3.8. 4-etilfenilferocenilmetanol (19)	38
3.3.9. 3,5-diklorfenilferocenilmetanol (20)	38
3.3.10. Fenilferocenilmetanol (21)	38
3.3.11. 4-t-butilfenilferocenilmetanol (22)	39
3.4. Priprava različito supstituuiranih fenilferocenilmetilnih estera	39
3.4.1. Acetati $Fc-HCOCOCH_3-(n-X-Ph)$	39
3.4.1.1. 3-klorfenilferocenilmetil-acetat (23)	40
3.4.1.2. 4-klorfenilferocenilmetil-acetat (24)	40
3.4.1.3. 3-bromfenilferocenilmetil-acetat (25)	40
3.4.1.4. 4-bromfenilferocenilmetil-acetat (26)	41
3.4.1.5. 3-fluorfenilferocenilmetil-acetat (27)	41
3.4.1.6. 3,5-diklorfenilferocenilmetil-acetat (28)	42
3.4.1.7. Fenilferocenilmetil-acetat (29)	42
3.4.2. Benzoati $Fc-HCOCOC_6H_5-(n-X-Ph)$	42
3.4.2.1. 3-klorfenilferocenilmetil-benzoat (30)	43
3.4.2.2. 4-klorfenilferocenilmetil-benzoat (31)	43
3.4.2.3. 3-bromfenilferocenilmetil-benzoat (32)	43
3.4.2.4. 4-bromfenilferocenilmetil-benzoat (33)	43
3.4.2.5. 3-fluorfenilferocenilmetil-benzoat (34)	44
3.4.2.6. 3,5-diklorfenilferocenilmetil-benzoat (35)	45
3.4.2.7. Fenilferocenilmetil-benzoat (36)	45
3.4.3. Karboksilati (butanoati, izobutanoati, pentanoati, izopentanoati)	45
3.4.3.1. 3-klorfenilferocenilmetil-butanoat (37)	46
3.4.3.2. 4-klorfenilferocenilmetil-butanoat (38)	47
3.4.3.3. 3-bromfenilferocenilmetil-butanoat (39)	47
3.4.3.4. 4-bromfenilferocenilmetil-butanoat (40)	47
3.4.3.5. 3-fluorfenilferocenilmetil-butanoat (41)	48
3.4.3.6. 4-fluorfenilferocenilmetil-butanoat (42)	48
3.4.3.7. 4-metilfenilferocenilmetil-butanoat (43)	49
3.4.3.8. 4-etilfenilferocenilmetil-butanoat (44)	49
3.4.3.9. Fenilferocenilmetil-butanoat (45)	49
3.4.3.10. 4-t-butilfenilferocenilmetil-butanoat (46)	50
3.4.3.11. 3-klorfenilferocenilmetil-izobutanoat (47)	50
3.4.3.12. 4-klorfenilferocenilmetil-izobutanoat (48)	51
3.4.3.13. 3-bromfenilferocenilmetil-izobutanoat (49)	51

3.4.3.14. 4-bromfenilferocenilmetil-izobutanoat (50)	51
3.4.3.15. 3-fluorfenilferocenilmetil-izobutanoat (51)	52
3.4.3.16. 4-fluorfenilferocenilmetil-izobutanoat (52)	52
3.4.3.17. 4-metilfenilferocenilmetil-izobutanoat (53)	53
3.4.3.18. 4-etilfenilferocenilmetil-izobutanoat (54)	53
3.4.3.19. Fenilferocenilmetil-izobutanoat (55)	53
3.4.3.20. 4-t-butilfenilferocenilmetil-izobutanoat (56)	54
3.4.3.21. 3-klorfenilferocenilmetil-pentanoat (57)	54
3.4.3.22. 4-klorfenilferocenilmetil-pentanoat (58)	55
3.4.3.23. 3-bromfenilferocenilmetil-pentanoat (59)	55
3.4.3.24. 4-bromfenilferocenilmetil-pentanoat (60)	55
3.4.3.25. 3-fluorfenilferocenilmetil-pentanoat (61)	56
3.4.3.26. 4-fluorfenilferocenilmetil-pentanoat (62)	56
3.4.3.27. 4-metilfenilferocenilmetil-pentanoat (63)	57
3.4.3.28. 4-etilfenilferocenilmetil-pentanoat (64)	57
3.4.3.29. Fenilferocenilmetil-pentanoat (65)	58
3.4.3.30. 4-t-butilfenilferocenilmetil-pentanoat (66)	58
3.4.3.31. 3-klorfenilferocenilmetil-izopentanoat (67)	59
3.4.3.32. 4-klorfenilferocenilmetil-izopentanoat (68)	59
3.4.3.33. 3-bromfenilferocenilmetil-izopentanoat (69)	59
3.4.3.34. 4-bromfenilferocenilmetil-izopentanoat (70)	60
3.4.3.35. 3-fluorfenilferocenilmetil-izopentanoat (71)	60
3.4.3.36. 4-fluorfenilferocenilmetil-izopentanoat (72)	61
3.4.3.37. 4-metilfenilferocenilmetil-izopentanoat (73)	61
3.4.3.38. 4-etilfenilferocenilmetil-izopentanoat (74)	62
3.4.3.39. Fenilferocenilmetil-izopentanoat (75)	62
3.4.3.40. 4-t-butilfenilferocenilmetil-izopentanoat (76)	63
3.5. Priprava različito supstituiranih benzhidril-acetata	63
3.5.1. α -(2,3-dihidro-5-benzofuranil)-2,3-dihidro-5-benzofuranmetil-acetat	63
3.5.1.1. 2,4-dibromo-1-(2-brometoksi)benzen (77)	63
3.5.1.2. 5-brom-2,3-dihidro-benzofurana (78)	64
3.5.1.3. α -(2,3-dihidro-5-benzofuranil)-2,3-dihidro-5-benzofuranmetanol (79)	64
3.5.1.4. α -(2,3-dihidro-5-benzofuranil)-2,3-dihidro-5-benzofuranmetil-acetat (80)	65
3.5.2. Sinteza 2,3-dihidro- α -(4-metoksifenil)-5-benzofuranmetil-acetata	65
3.5.2.1. (2,3-dihidro-5-benzofuranil)-(4-metoksifenil)metanon (81)	65
3.5.2.2. 2,3-dihidro- α -(4-metoksifenil)-5-benzofuranmetanol (82)	65

3.5.2.3. 2,3-dihidro- α -(4-metoksifenil)-5-benzofuranmetil-acetat (83).....	66
3.5.3. Sinteza 4-fenoksi-4'-metoksibenzhidril-acetata (84)	66
3.5.4. Sinteza 4-metoksi-4'-metilbenzhidril-acetata (85)	66
3.6. Kinetička mjerenja	67
§ 4. REZULTATI I RASPRAVA	69
4.1. Uvod	69
4.2. Određivanje nukleofugalnosti acetatnih aniona	70
4.3. Određivanje elektrofugalnosti kationa F1 – F7	73
4.4. Određivanje nukleofugalnosti butanoata, izobutanoata, pentanoate i izopentanoata	84
4.5. Hammett-Brownove korelacije kod fenilferocenilmetilnih supstrata	91
§ 5. ZAKLJUČAK	97
§ 6. POPIS OZNAKA, KRATICA I SIMBOLA.....	99
§ 7. LITERATURNI IZVORI.....	101
§ 8. DODATAK.....	XVII
§ 9. ŽIVOTOPIS	XXVIII



Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Kemijski odsjek

Doktorska disertacija

SAŽETAK

ELEKTROFUGALNOST FENILFEROCENILMETILNIH KATIONA

Marijan Marijan

Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zavod za organsku kemiju, Ante Kovačića 1, 10000 Zagreb, Hrvatska

Određivanje solvolitičke reaktivnosti niza različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih karboksilata korištenjem LFER jednadžbe kako bi se odredila mogućnost fenilferocenilmetilnih kationa da napuste supstrat, tj. njihova elektrofugalnost, bio je glavni cilj ove doktorske disertacije. Određena je elektrofugalnost derivata raznih fenilferocenilmetilnih kationa upotrebom ljestvice elektrofugalnosti i nukleofugalnosti koja se temelji na solvolitičkoj reaktivnosti različitih benzhidrilnih derivata u različitim otapalima. Prema tom pristupu se konstanta heterolize nekog supstrata može prikazati i predvidjeti kao linearna kombinacija triju faktora u LFER jednadžbi $\log k = s_f (N_f + E_f)$ gdje je k konstanta brzine reakcije prvog reda pri 25 °C, s_f predstavlja nagib pravca i vezan je za nukleofugalnost, N_f je nukleofugalnost u zadanom otapalu te E_f nezavisni parametar elektrofugalnosti. Kinetička mjerenja su pokazala da prisutnost ferocenilne skupine u α -položaju s obzirom na reakcijski centar povećava reaktivnost supstrata u solvolitičkim reakcijama koje se odvijaju S_N1 mehanizmom za oko 8 redova veličine u odnosu na benzhidrilne derivate te stabilizira nastali kation delokalizacijom naboja na atom željeza. Parametri elektrofugalnosti za fenilferocenilmetilne katione uspoređeni su s literaturno dostupnim E_f vrijednostima slično supstituiranih kationa.

(105 stranica, 24 slika, 14 tablica, 8 shema, 112 literaturnih navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Rad je pohranjen u Središnjoj kemijskoj knjižnici, Horvatovac 102a, Zagreb i Nacionalnoj i sveučilišnoj knjižnici, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb.

Ključne riječi: elektrofugalnost/fenilferocenilmetilni kationi/reaktivnost/solvoliza

Mentor: izv. prof. dr. sc. Sandra Jurić

Rad prihvaćen: 03. lipnja. 2020.

Ocjenitelji:

1. prof. dr. sc. Ines Primožič
2. prof. emerita Olga Kronja
3. doc. dr. sc. Ivan Kodrin



University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Chemistry

Doctoral Thesis

ABSTRACT

ELECTROFUGALITY OF FERROCENYLPHENYLMETHYL CATIONS

Marijan Marijan

University of Zagreb, Faculty of Pharmacy and Biochemistry, Department of Organic Chemistry, Ante Kovačića 1, 10000 Zagreb, Croatia

The main aim of this dissertation was to examine the solvolytic behavior of the series of ferrocenylphenylmethyl carboxylates using LFER equation and by determining the abilities of the ferrocenylphenylmethyl cations to leave the substrate, i.e., by defining their electrofugality. The electrofugality of 11 ferrocenylphenylmethyl cation derivatives with different substituents was determined by using an electrofugality and nucleofugality scale based on the solvolytic reactivity of different benzhydryl derivatives in different solvents. Accordingly, the heterolysis rate constant of any substrate in a given solvent can be predicted by using the following three-parameter LFER equation $\log k = s_f(N_f + E_f)$ in which k is first-order rate constant at 25 °C, s_f is the nucleofuge-specific slope parameter, N_f is the nucleofugality in a given solvent, and E_f is the independent variable referring to electrofugality. Kinetic studies established that the ferrocenyl group (Fc) in α -position to the reaction center enhances the S_N1 solvolytic reactivity of the substrate for almost 8 orders of magnitude. Also, stabilizing effect of the ferrocenyl group in comparison with that of less reactive substrates were examined to make feasible comparison of reactivities of the series of ferrocenylphenylmethyl cations with numerous electrofuges with known E_f values.

(105 pages, 24 figures, 14 tables, 8 schemes, 112 references, original in Croatian)

Thesis deposited in Central Chemical Library, Horvatovac 102A, Zagreb, Croatia and National and University Library, Hrvatske bratske zajednice 4, Zagreb, Croatia.

Keywords: electrofugality/ferrocenylphenylmethyl cations /reactivity/solvolysis

Supervisor: Dr. Sandra Jurić, Associate Professor

Thesis accepted: 3rd June 2020.

Reviewers: 1. Dr. Ines Primožič, Professor
2. Dr. Olga Kronja, Prof. Emerita
3. Dr. Ivan Kodrin, Assistant Professor

§ 1. UVOD

1.1. Uvod

Reakcije alifatskih nukleofilnih supstitucija pripadaju skupini veoma važnih reakcija u organskoj kemiji. Za njihovo razumijevanje od velikog je značaja poznavanje reaktivnosti elektrofila, odnosno parametra elektrofilnosti (E), kao i sposobnost karbokationa da napusti molekulu pri heterolizi – elektrofugalnosti (E_f).¹⁻³ Dok je elektrofilnost veoma dobro opisana i kvantificirana u literaturi preko jednadžbe (1) koja pokazuje linearni odnos slobodnih energija (engl. *linear free energy relationship*, LFER), pojmu elektrofugalnosti je pridavano puno manje pažnje.⁴ Usporedbom elektrofugalnosti i elektrofilnosti može se utvrditi aproksimativni izraz prema kojem je $E \approx -E_f$.^{5,6} Navedeni izraz dobro opisuje odnos elektrofilnosti i elektrofugalnosti osim u slučaju jako dobro stabiliziranih, odnosno visoko reaktivnih kationa ($E < -2$).⁵

U cilju kvantifikacije elektrofugalnosti, određene su E_f vrijednosti niza različito supstituiranih benzhidrilnih i tritilnih kationa. Po uzoru na postojeću jednadžbu (1) koja opisuje reakcije kombinacija različitih tipova nukleofila, tj. spojeva čija se nukleofilnost temelji na prisutnosti σ veza, π veza ili slobodnog elektronskog para, s elektrofilima (benzhidrilni kationi), ispitana je valjanost jednadžbe (2) linearnog odnosa slobodnih energija (LFER) koja kvantitativno opisuje korelaciju strukture i heterolitičke reaktivnosti, a odnosi se na solvolitičke reakcije benzhidrilnih supstrata.

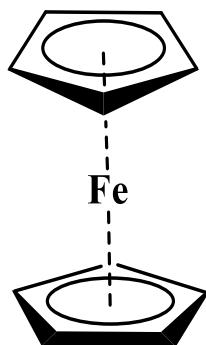
$$\log k (20\text{ }^{\circ}\text{C}) = s (N + E) \quad (1)$$

$$\log k (25\text{ }^{\circ}\text{C}) = s_f (N_f + E_f) \quad (2)$$

Parametri N_f i s_f definiraju reaktivnost izlazne skupine u kombinaciji s otapalom u kojem se provodi solvoliza, E_f opisuje reaktivnost kationskog dijela supstrata – elektrofuga, dok je konstanta brzine solvolize, k , eksperimentalno određena vrijednost.¹⁻³ Na ovaj način su razdvojeni doprinosi elektrofuga i nukleofuga ukupnoj heterolitičkoj reaktivnosti nekog supstrata koji solvolizira S_N1 mehanizmom.

Na temelju jednadžbe (2) konstruirana je ljestvica elektrofugalnosti, a kao referentni elektrofuzi odabrani su različito supstituirani benzhidrilni kationi koji pokrivaju područje reaktivnosti od 19 redova veličine.^{5,7} Prednost benzhidrilnih kationa u odnosu na neke druge moguće elektrofuge je to što solvoliziraju krajnjim S_N1 mehanizmom, tj. bez nukleofilne asistencije otapala.⁸⁻¹⁰ Također, kod benzhidrilnih kationa postoji mogućnost varijacije različitih supstituenata na fenilnim prstenima čime se može znatno utjecati na reaktivnost supstrata, a da se pri tome ne mijenjaju sterički uvjeti u neposrednoj blizini reakcijskog centra. Prilikom ispitivanja elektrofuga supstituenti su smješteni u *meta*- i *para*-položajima što je dovoljno daleko od reakcijskog centra benzhidrilnog karbokationa. Kako su sterički utjecaji supstituenata na reakcijski centar smanjeni, omogućeno je praćenje uglavnom elektronskih i solvatacijskih efekata.

Trenutno postoji vrlo malo literaturno dostupnih podataka o elektrofugalnosti različito supstituiranih fenilferocenilnilmetilnih kationa što bi moglo biti zanimljivo s obzirom na široku primjenu ferocena i njegovih derivata. Ferocen (Fc) je aromatski "sendvič"-spoj u čijoj se strukturi nalazi 18 elektrona, koji se odlikuje velikom stabilnošću i reakcijama elektrofilne supstitucije (Slika 1).¹¹



Slika 1. Ferocen (Fc).

Zbog mogućnosti rotacije oko Cp–Fe–Cp veze, kao i mogućeg gubitka koplanarnosti Cp-prstenova riječ je o vrlo fleksibilnoj molekuli.¹¹ Feroceni i njegovi derivati imaju veoma široku primjenu u raznim aspektima svakodnevnog života. Poznato je da se ferocenski spojevi koriste kao aditivi gorivima kod motora s unutarnjim izgaranjem, kao antimalarici (npr. ferokin), kao katalizator prilikom pripreme karbonskih nanocijevčica, a postoji i određeni broj eksperimentalnih lijekova koji pokazuju potencijalna antitumorska svojstva.¹²⁻¹⁴ Također,

ferocenski derivati se koriste kao analozi bioaktivnih benzenoidnih molekula te se primjenjuju u biokemiji, mikrobiologiji, medicini itd.¹¹

U cilju kvantifikacije doprinosa α -ferocenilne skupine brzini solvolize različitih ferocenilnih supstrata koristila se LFER jednadžba (2) koja se temelji na X,Y-supstituiranim benzhidrilnim derivatima. Poznati podatci o solvolitičkim konstantama brzine pojedinih supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa su relativno rijetki i većinom su mjereni uz dodatak pojedinih reagensa i pri nižim temperaturama.

1.2. Cilj rada

U okviru ove doktorske disertacije određivana je elektrofugalnost, E_f , različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa u cilju proširenja ljestvice poznatih elektrofuga. Vrijednosti elektrofugalnosti različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa određene su korištenjem LFER jednadžbe (2) u koju su uvrštavane eksperimentalne vrijednosti konstanti brzine solvolize k supstrata koji su kombinacija fenilferocenilmetilnih kationa i nukleofuga poznatih parametara nukleofugalnosti N_f i s_f .

Osim određivanja E_f vrijednosti različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa cilj ovoga rada bio je i usporedba dobivenih E_f s vrijednostima drugih, ranije određenih, benzhidrilnih i tritilnih analoga.^{5,15} Analizom dobivenih rezultata stekao se uvid u elektronske efekte kojima ferocenski dio molekule utječe na solvolitičku reaktivnost supstrata. Svrha dobivenih podataka je bolja mogućnost procjene konstante brzine solvolize prvog reda k za supstrate koji sadrže α -ferocenilnu skupinu te izlaznu skupinu poznatih parametara nukleofugalnosti, N_f i s_f , korištenjem LFER jednadžbe (2).

Eksperimentalni dio rada je podijeljen u nekoliko faza. U prvoj fazi su određeni parametri nukleofugalnosti acetatne izlazne skupine u nekoliko otapala mjerenjem konstanti brzine solvolize k te korištenjem literaturno dostupnih podataka.¹⁶ U literaturi je postojao ograničen broj podataka za nukleofugalnost acetata u raznim otapalima pa je ljestivca proširena da bi se omogućilo određivanje E_f ferocenilnih derivata. Navedeno je bilo potrebno napraviti jer se pokazalo da su konstante brzine solvolize k za kombinaciju fenilferocenilmetilnih elektrofuga i acetatnog nukleofuga prebrze, odnosno ne uklapaju se u instrumentalna ograničenja. U tu svrhu pripremljeni su benzhidril-acetati s reaktivnim benzhidrilnim

elektrofuzima iz serije referentnih elektrofuga čija se efektofugalnost E_f kreće u rasponu od $-1,37$ do $1,07$.⁵

Sljedeća faza je uključivala određivanje E_f , vrijednosti niza fenilferocenilmetilnih derivata s elektron-odvlačućim skupinama na fenilnoj jezgri. Kao nukleofuzi korišteni su acetatne i benzoatne izlazne skupine te su konstante brzine solvolize k određene u nekoliko kombinacija čistih i binarnih otapala.

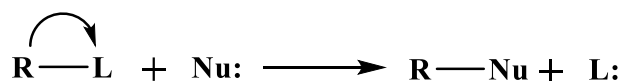
Nakon toga, određene su vrijednosti parametara nukleofugalnosti N_f i s_f za niz alifatskih karboksilata (pentanoata, izopentanoata, butanoata i izobutanoata) u različitim kombinacijama otapala korištenjem E_f vrijednosti fenilferocenilmetilnih kationa određenih u prethodnoj fazi. To je učinjeno radi nedostatka dovoljno sporih referentnih nukleofuga koji će u sljedećoj fazi poslužiti za određivanje efektofugalnosti novih fenilferocenilmetilnih elektrofuga. Pri tome se odstupilo od uobičajene procedure prema kojoj se novi elektrofuzi određuju isključivo s referentnim benzhidrilnim elektrofuzima. Naime, sinteza benhidrilnih estera alifatskih karboksilata zahtijevala bi rad s dosta reaktivnim benzhidrilnim elektrofuzima ($E_f \geq 0$) koji su se pokazali nestabilnim u danim laboratorijskim uvjetima.

Završna faza rada uključivala je određivanje efektofugalnosti različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih elektrofuga s elektron-donirajućim skupinama na fenilnom prstenu koji su nadopunili ljestvicu do sada poznatih elektrofuga.

§ 2. LITERATURNI PREGLED

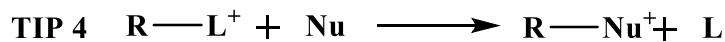
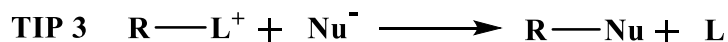
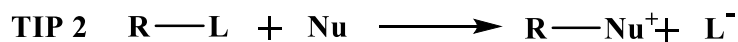
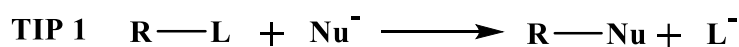
2.1. Nukleofilna supstitucija

Nukleofilna supstitucija na zasićenom ugljiku ima posebno važnu ulogu u razvoju teorije mehanizama organskih reakcija. Razlika u elektronegativnosti između ugljika i pojedinih izlaznih skupina objašnjava zašto nukleofil reagira sa zasićenim ugljikom koji je elektrofilan. Stoga, nukleofilnu supstituciju na zasićenom ugljikovom atomu definiramo kao reakciju zamjene atoma ili skupine atoma s atomom ili skupinom koja sa svojim slobodnim elektronskim parom stvara novu vezu s ugljikom kao što je prikazano na shemi 1. Nukleofil (Nu) sa svojim elektronskim parom napada zasićeni ugljikov atom dok izlazna skupina (L) s parom elektrona odlazi sa zasićenog ugljikovog atoma.



Shema 1. Nukleofilna supstitucija na zasićenom ugljikovom atomu.¹⁷

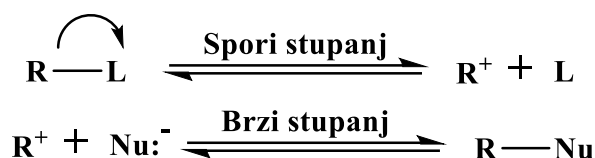
Nukleofil može biti neutralna ili negativno nabijena skupina dok supstrat R-L može biti neutralan ili pozitivno nabijen pa prema tome postoje četiri moguća slučaja nukleofilne supstitucije (Shema 2).¹⁷



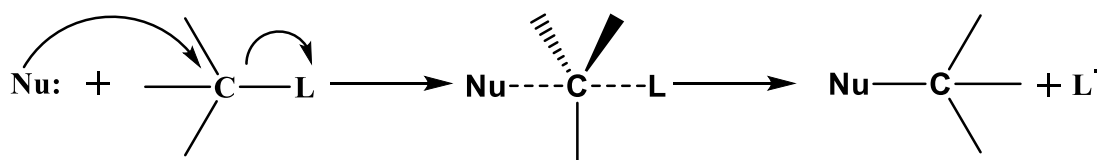
Shema 2. Vrste nukleofilne supstitucije.¹⁷

Mehanistički gledano nukleofilne supstitucijske reakcije mogu se podijeliti na S_N1 i S_N2, gdje S predstavlja supstituciju, N nukleofilnu, a broj definira molekularnost reakcije. Reakcije S_N1 tipa (monomolekulske) odvijaju se u dva stupnja (Shema 3), dok se reakcije S_N2

tipa (bimolekulske) odvijaju u jednom stupnju (Shema 4). Kod S_N1 mehanizma, u prvom stupnju reakcije događa se spora ionizacija pri čemu se izlazna skupina odcijepi od supstrata te nastaje karbokationski međuprodukt. U drugom stupnju dolazi do brze adicije pri čemu dolazi do napada nukleofila na nastali karbokation. Ionizacija je izrazito endotermna i njezina velika energija aktivacije određuje brzinu reakcije. Stoga je, brzina cijele reakcije ovisna samo o koncentraciji polaznog spoja (brzina = $k [R-L]$). S_N1 reakcije se odvijaju preko dva prijelazna stanja. Ipak, u nekim slučajevima monomolekularne supstitucije ne slijede kinetiku prvog reda te je za potpuni opis potrebno uzeti u obzir povratni stupanj ionizacije te drugi stupanj kada dolazi do napada nukleofila na međuprodukt. Vrlo često samo otapalo ima ulogu neutralnog nukleofila i tada se reakcije nukleofilne supstitucije definiraju kao solvolize.



Shema 3. Prikaz mehanizma S_N1 reakcije.¹⁷

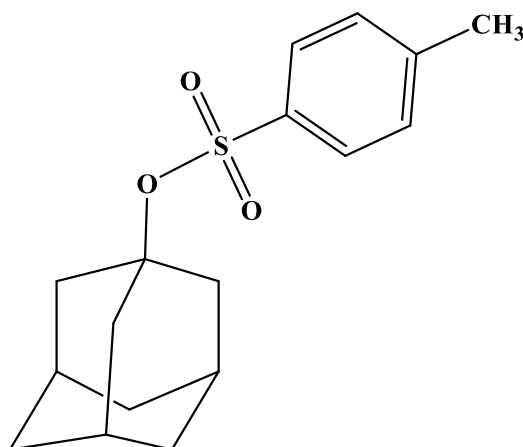


Shema 4. Prikaz mehanizma S_N2 reakcije.¹⁷

Kod S_N2 reakcija, nukleofil napada ugljikov atom dok je on još vezan s izlaznom skupinom. Brzina reakcije prati kinetiku drugoga reda te ovisi o koncentraciji polaznog spoja i koncentraciji nukleofila (brzina = $k [R-L][Nu]$). S_N2 reakcije odvijaju se preko jednog prijelaznog stanja. Međutim, ukoliko je nukleofil zastupljen u velikom suvišku u odnosu na supstrat, kao u slučaju kada otapalo ima ulogu nukleofila, kinetika reakcije postaje pseudo-prvog reda i ovisi isključivo o koncentraciji supstrata.

U solvolitičkim reakcijama prema zakonu brzine nije moguće razlikovati S_N1 ili S_N2 mehanizam jer je nukleofil otapalo koje se nalazi u velikom suvišku s obzirom na supstrat.¹⁸⁻²⁰ Ipak, raznim drugim metodama (izotopni efekti, stereokemijska analiza produkata, razne vrste koreliranja kinetičkih podataka) moguće je utvrditi relativan stupanj asistencije otapala.²⁰⁻²⁵

1-Adamantil-tosilat (Slika 2) je dobar primjer supstrata koji solvolizira bez nukleofilne asistencije otapala, tj. graničnim S_N1 mehanizmom. U ovom slučaju zbog steričkih smetnji nukleofil nema mogućnost pristupa sa suprotne strane u odnosu na izlaznu skupinu što rezultira neometanom heterolitičkom disocijacijom i nastankom relativno stabilnog karbokationa, koji nastaje u heterolitičkom stupnju reakcije.



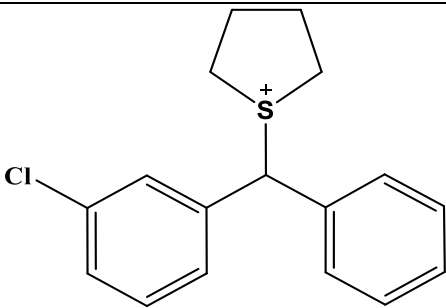
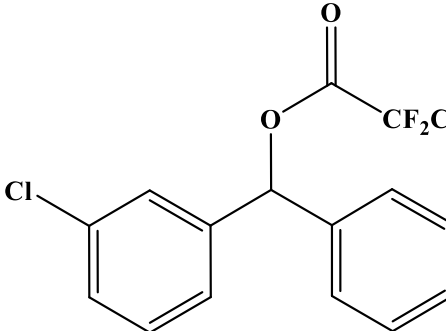
Slika 2. 1-Adamantil-tosilat.

Također, tritilni i benzhidrilni supstrati solvoliziraju tim mehanizmom. Graničnim S_N2 mehanizmom solvoliziraju primarni supstrati poput metil-tosilata, koji nisu u mogućnosti heterolizom dati dovoljno stabilan kation pa pri nukleofilnoj supstituciji podliježu izravnom napadu nukleofila. Između ovih krajnosti mnogi sekundarni, pa i tercijarni supstrati solvoliziraju s različitim stupnjem nukleofilne asistencije otapala u kontinuumu koji se može okarakterizirati kao S_N1 - S_N2 spektar.^{18–20}

Na brzinu heterolize supstrata također utječu razni strukturni faktori, kao što su struktura i stabilnost nastajućeg karbokationa, priroda izlazne skupine te priroda otapala. Kod solvoliza koje se odvijaju S_N1 mehanizmom, veličina izlazne skupine posebno utječe na brzinu solvolize kod tercijarnih supstrata uslijed steričkih naprezanja u osnovnom stanju.^{26–28} Na reaktivnost supstrata također utječu nevezna odbijanja unutar molekule supstrata, između supstituenata na reakcijskom centru elektrofuga.^{29–31} Utjecaj otapala na reaktivnost je veoma složen, te se posebno uočava pri usporedbi solvoliza neutralnih supstrata kod kojih brzina solvolize raste s povećanjem polarnosti otapala s pozitivno nabijenim supstratima (organskim solima) kod kojih brzina solvolize pada s porastom polarnosti (Tablica 1).^{32–36} Nadalje, utjecaj otapala jako ovisi o stupnju separacije naboja u prijelaznoj strukturi te su u slučaju manje separacije naboja

smanjeni i solvatacijski utjecaji otapala.^{37,38} S delokalizacijom pozitivnog naboja u prijelaznoj strukturi solvatacijski stabilizirajući efekti općenito se smanjuju.^{25,39–42} Specifični solvatacijski efekti odnose se na uspostavu vodikovih veza otapala s atomima izlaznih skupina na kojima se u heterolitičkom procesu stvara negativan naboj. Protična otapala uspostavljaju jače vodikove veze s elektronegativnijim atomima na reakcijskom centru, što uslijed povećane stabilizacije prijelaznog stanja dovodi do porasta reaktivnosti supstrata.^{43,44}

Tablica 1. Utjecaj otapala na konstantu brzine solvolize k za soli i neutralne supstrate.

Supstrat	Otapalo	k [s ⁻¹]
	100E	$3,89 \times 10^{-5}$ ⁴⁵
	80E20V	$2,00 \times 10^{-5}$ ⁴⁵
	60E40V	$1,34 \times 10^{-5}$ ⁴⁵
	80M20V	$3,61 \times 10^{-5}$ ³⁶
	70M30V	$7,36 \times 10^{-5}$ ³⁶
	60M40V	$1,28 \times 10^{-4}$ ³⁶

E = etanol, M = metanol i V = voda.

2.2. Ljestvice nukleofugalnosti i elektrofugalnosti

Lapworth je prvi u svojim istraživanjima zapazio da se polarni reagensi mogu svrstati u dvije skupine, kationsku i anionsku.⁴⁶ Kasnije je Ingold predložio nazive „elektrofil“ i „nukleofil“ kao alternativnu oznaku reagensa u kemijskim organskim reakcijama.⁴⁷ Elektrofil stvara vezu

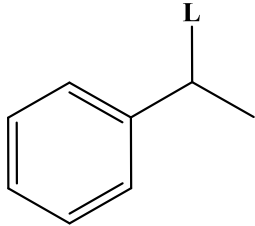
s nukleofilom tako što prihvaća njegova dva vezna elektrona, dok nukleofil stvara vezu s elektrofilom donirajući svoja dva vezna elektrona.⁴⁸ Reaktivnost elektrofila i nukleofila opisujemo pojmovima elektrofilnost, odnosno nukleofilnost. Skupine se također mogu podijeliti na elektrofuge i nukleofuge. Izlazna skupina koja odnosi elektronski par se naziva nukleofugom, a ona koja odlazi s pozitivnim nabojem elektrofugom.⁴⁸ Nukleofugalnost i elektrofugalnost su kinetički parametri koji opisuju reaktivnost izlaznih skupina. Poznavanje reaktivnosti izlaznih skupina omogućava bolje razumijevanje reakcija nukleofilne supstitucije i u određenom stupnju predviđanje vremena potrebnog za odvijanje takvih reakcija.

Tijekom 20. stoljeća provedena su brojna istraživanja nukleofilnosti, dok su istraživanja na području nukleofugalnosti i njena kvantifikacija bili od manjeg interesa.^{49,50} Odvajanje izlazne skupine pokazalo se kao složen proces koji uključuje brojne međusobno povezane faktore kao što su: elektrofilnost nukleofuga, bazičnost nukleofila, utjecaj otapala, polarizabilnost, interakcije nukleofil-nukleofug i reakcijski mehanizam.⁵¹

Brojna istraživanja su provedena s ciljem određivanja nukleofugalnosti različitih izlaznih skupina i formiranju ljestvice nukleofugalnosti. Stirling je među prvima ispitivao nukleofugalnost pojedinih izlaznih skupina na temelju reakcija eliminacije.⁵² Kao glavni zahtjev u određivanju ljestvice nukleofugalnosti na temelju kinetičkih ispitivanja koji Stirling postavlja je da izlazna skupina mora biti uključena u spori reakcijski korak, odnosno korak koji određuje brzinu reakcije. Nedostatak takvog zahtjeva je nemogućnost formiranja opće ljestvice nukleofugalnosti neovisne o supstratu. Prvi pokušaj da se teorijski definira koncept nukleofugalnosti na primjeru reakcija eliminacije i supstitucije proveli su Ayers i suradnici.⁵³ Navedeni autori su povezali nukleofugalnost, ionizacijski potencijal i elektronski afinitet s ciljem dobivanja hijerarhije nukleofugalnosti temeljene na indeksu nukleofugalnosti ν , koji je neovisan o supstratu.

Noyce je napravio ljestvicu nukleofugalnosti temeljenu na solvolitičkim konstantama brzine 1-feniletilnih supstrata sa zajedničkim elektrofugom u 80 %-tnom vodenom etanolu pri temperaturi od 75 °C. Ljestvica je sadržavala 8 izlaznih skupina te je imala raspon reaktivnosti šest redova veličine (Tablica 2).⁵⁰

Tablica 2. Konstante brzine solvolize različitih supstituiranih 1-etilfenilnih estera i halogenida u 80 %-tnom vodenom etanolu. k_x/k_{Cl^-} označava omjer konstanti brzine solvolize različitih supstrata i 1-etilfenil-klorida.⁵⁰

Supstrat	L	$k [s^{-1}]$	k_x/k_{Cl^-}
	CH_3COO^-	$3,1 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-6}$
	$p\text{-NO}_2C_6H_5COO^-$	$1,2 \times 10^{-8}$	$5,5 \times 10^{-6}$
	F^-	$2,0 \times 10^{-8}$	$9,0 \times 10^{-6}$
	$((CH_3)_2CH)_2POO^-$	$2,3 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-5}$
	$(C_6H_5)_2POO^-$	$5,73 \times 10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-2}$
	Cl^-	$2,2 \times 10^{-3}$	1,0
	CF_3COO^-	$5,54 \times 10^{-3}$	2,5

Kako bi uključio dodatne izlazne skupine i proširio područje reaktivnosti te samim time i praktičnu upotrebljivost takve ljestvice, preračunavao je konstante brzine supstituiranih 1-feniletilnih derivata iz različitih otapala, podrazumijevajući konstantne omjere reaktivnosti. Tako je konstruirana ljestvica koja je sadržavala ukupno 20 izlaznih skupina koja je obuhvatila područje reaktivnosti od 14 redova veličine. Međutim, korištenjem ove metode zanemareni su utjecaji solvatacijskih efekata na reaktivnost izlaznih skupina, s obzirom da su solvolitičke konstante brzine, koje sačinjavaju ljestvicu, određene samo u 80 %-tnom vodenom etanolu. Također, problem je bio relativno uski reakcijski spektar koji se može obuhvatiti ovom metodom koja koristi uvijek isti elektrofug u supstratu, što omogućuje uspoređivanje reaktivnosti malog broja izlaznih skupina.⁵⁰

Da bi se proširilo područje reaktivnosti koje se može kvantificirati, osmišljen je model utemeljen na jednadžbi linearnog odnosa slobodnih energija LFER.^{5,7} Korelacijska jednadžba linearnog odnosa slobodnih energija odnosi se na reakcije kombinacije nukleofila i elektrofila, a osnovni set elektrofila su bili različito supstituirani benzhidrilni kationi. Korištenjem te jednadžbe, konstruirane su do sada najopsežnije ljestvice nukleofilnosti i elektrofilnosti.^{4,6,54–56}

$$\log k (20\text{ }^\circ\text{C}) = s (N + E) \quad (1)$$

U jednadžbi E je parametar koji karakterizira reaktivnost elektrofila, a s i N su parametri koji opisuju reaktivnost nukleofila. Korištenjem spomenute jednadžbe u kombinaciji s literaturno dostupnim ili izmjerenim konstantama brzina reakcije konstruirana je veoma opsežna ljestvica elektrofila i nukleofila temeljena na benzhidrilnim derivatima.⁴ Također, pokazalo se da je navedena jednadžba primjenjiva na veliki broj različitih kombinacija elektrofila i nukleofila.^{54,57}

Slično tome, ljestvice elektrofugalnosti i nukleofugalnosti konstruirane su primjenom LFER jednadžbe (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.

$$\log k (25\text{ }^{\circ}\text{C}) = s_f (N_f + E_f) \quad (2)$$

U jednadžbi k je konstanta brzine solvolize, E_f opisuje reaktivnost kationskog dijela supstrata – elektrofuga, a N_f i s_f opisuju reaktivnost izlazne skupine – nukleofuga u korištenom otapalu. Parametri N_f i s_f definiraju se za svaku određenu kombinaciju izlazne skupine i otapala dok parametar E_f ovisi samo o supstituentima na karbokationu i neovisan je o otapalu.^{5,58}

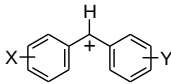
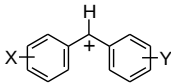
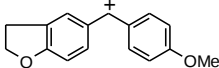
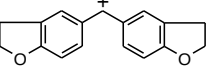
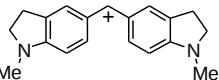
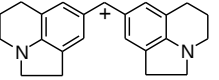
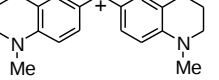
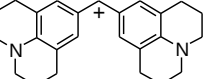
Kao referentni elektrofuzi, a prije toga i elektrofil, odabrani su supstituirani benzhidrilni kationi širokog područja reaktivnosti. Njihova prednost u odnosu na druge potencijalne elektrofuge je u tome što solvoliziraju krajnjim S_N1 mehanizmom, bez nukleofilne asistencije otapala.^{8,25,59–63} Stoga možemo proučavati odnose između ljestvice nukleofilnosti i ljestvice nukleofugalnosti, tj. između nukleofila i nukleofuga.^{54–56,64}

Kako bi se ljestvica elektrofugalnosti fiksirala, odabrane su referentne vrijednosti parametra elektrofugalnosti, za 4,4'-dimetoksibenzhidrilni elektrofug E_f iznosi 0, te vrijednost s_f parametra nukleofugalnosti, za kloridnu izlaznu skupinu s_f iznosi 1 u čistom etanolu.^{5,64} 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 pri 25 °C.⁵ Također, utočnjavani su minimiziranjem zbroja kvadrata odstupanja logaritama solvolitičkih konstanti brzine ($\sum \Delta^2$) pri 25 °C na temelju jednadžbe (3).

$$\sum \Delta^2 = \sum (\log k - \log k_{\text{rač}})^2 = \sum (\log k - s_f (E_f + N_f))^2 \quad (3)$$

Na ovaj način određeno je 39 parametara elektrofugalnosti (Tablica 3), koji pokrivaju područje reaktivnosti 18 redova veličine, kao i parametri nukleofugalnosti za 101 kombinaciju izlaznih skupina i otapala, područja reaktivnosti od 25 redova veličine (Tablica 4).⁵

Tablica 3. Referentni elektrofuzi **E1 – E39**.⁵

Elektrofuzi				Elektrofuzi			
							
Broj	X	Y	Elektro- fugalnost E_f	Broj	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	E39			5,61
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				
E21	4-Me	4-Me	-3,44				
E22	4-OMe	H	-2,09				
E23	4-OMe	4-Me	-1,32				

Tablica 4. Referentni nukleofuzi N1 – N101.⁵

Broj	Izlazna skupina	Otapalo	N_f/S_f	Broj	Izlazna skupina	Otapalo	N_f/S_f
N1	OTs	TFE	9,73/0,94	N52	PhOCO ₂	70A30V	1,23/0,88
N2		M	7,33/0,82	N53		80A20V	0,65/0,88
N3		80E20V	7,45/0,80	N54		90A10V	0,21/0,97
N4		E	6,09/0,78	N55		80M20V	-0,33/0,81
N5		60AN40V	7,97/0,82	N56		90M10V	-0,61/0,85
N6		80A20V	6,00/0,83	N57		M	-0,95/0,90
N7		90A10V	5,38/0,89	N58		60E40V	-0,40/0,81
N8	OMs	80E20V	7,49/0,84	N59	DNB	70E30V	-0,57/0,85
N9		E	5,82/0,80	N60		80E20V	-0,74/0,90
N10		60AN40V	7,70/0,83	N61		90E10V	-0,91/0,96
N11	Br	80A20V	5,85/0,84	N62		50A50V	-1,06/0,77
N12		TFE	6,19/0,95	N63		60A40V	-1,39/0,83
N13		M	4,23/0,99	N64		70A30V	-1,73/0,88
N14		80E20V	4,36/0,95	N65		80E20V	-1,43/0,98
N15		E	2,93/0,93	N66		E	-2,05/1,09
N16	Cl	60AN40V	5,23/0,99	N67	MeOCO ₂	60AN40V	-2,06/0,97
N17		80A20V	3,01/0,90	N68		60A40V	-2,20/0,90
N18		90A10V	2,29/1,01	N69		80A20V	-2,34/1,10
N19		TFE	5,54/0,85	N70		90A10V	-2,68/1,13
N20		M	2,91/0,99	N71		80M20V	-1,43/0,94
N21		80E20V	3,24/0,99	N72		90M10V	-1,66/0,97
N22		E	1,82/1,00	N73		M	-2,00/1,01
N23		60AN40V	3,84/0,96	N74		60E40V	-1,59/0,89
N24		80AN20V	2,96/1,00	N75	PNB	70E30V	-1,74/0,93
N25		90AN10V	2,23/1,08	N76		80E20V	-1,96/0,95
N26	HFB	60A40V	3,30/0,97	N77		90E10V	-2,20/0,98
N27		80A20V	2,03/1,05	N78		50A50V	-2,13/0,86
N28		90A10V	1,14/1,11	N79		60A40V	-2,56/0,88
N29		60M40V	3,06/0,84	N80		70A30V	-2,83/0,94
N30		70M30V	2,71/0,84	N81		80E20V	-2,78/0,95
N31		80M20V	2,33/0,84	N82		60AN40V	-3,30/0,91
N32		90M10V	2,09/0,89	N83		80AN20V	-3,41/0,98
N33		M	1,52/0,90	N84		60A40V	-2,79/1,11
N34		60E40V	2,30/0,86	N85		80A20V	-3,40/1,16
N35		70E30V	1,99/0,86	N86	iBuOCO ₂	90A10V	-3,70/1,17
N36	TFA	80E20V	1,80/0,88	N87		60E40V	-2,04/0,89
N37		90E10V	1,37/0,88	N88		90E10V	-2,46/0,98
N38		E	0,77/0,93	N89	tBuOCO ₂	50A50V	-2,51/0,87
N39		50A50V	2,31/0,87	N90		60E40V	-2,91/0,89
N40		60A40V	1,86/0,88	N91		80E20V	-3,12/0,96
N41		70A30V	1,52/0,91	N92	BzO	60AN40V	-3,28/0,96
N42		80A20V	1,01/0,91	N93		60A40V	-3,62/0,94
N43		70M30V	2,47/0,81	N94		60AN40V	-3,92/1,02
N44		80M20V	2,13/0,83	N95	AcO	80AN20V	-4,19/1,12
N45		90M10V	1,75/0,84	N96		60A40V	-3,89/1,15
N46		60E40V	2,11/0,82	N97		80A20V	-4,46/1,17
N47		70E30V	1,83/0,84	N98		60AN40V	-4,18/1,08
N48		80E20V	1,42/0,82	N99		80AN20V	-4,52/1,11
N49		E	0,34/0,89	N100		60A40V	-4,05/1,17
N50		50A50V	2,03/0,81	N101		80A20V	-4,73/1,18
N51		60A40V	1,66/0,86				

Do danas su, zahvaljujući jednadžbi (2), konstruirane opširne ljestvice elektrofugalnosti i nukleofugalnosti koje uključuju različita otapala.⁵ Međutim, zbog povećane reaktivnosti nije moguće uvijek odrediti parametre nukleofugalnosti u svim otapalima.⁵⁸ Razlozi mogu biti povećana reaktivnost supstrata na povišenoj temperaturi, problemi s topljivošću na nižoj temperaturi te slaba topljivost organskih supstrata s porastom sadržaja vode u otapalu.

Zbog toga se jednadžba (2) može modificirati u jednadžbu (4):

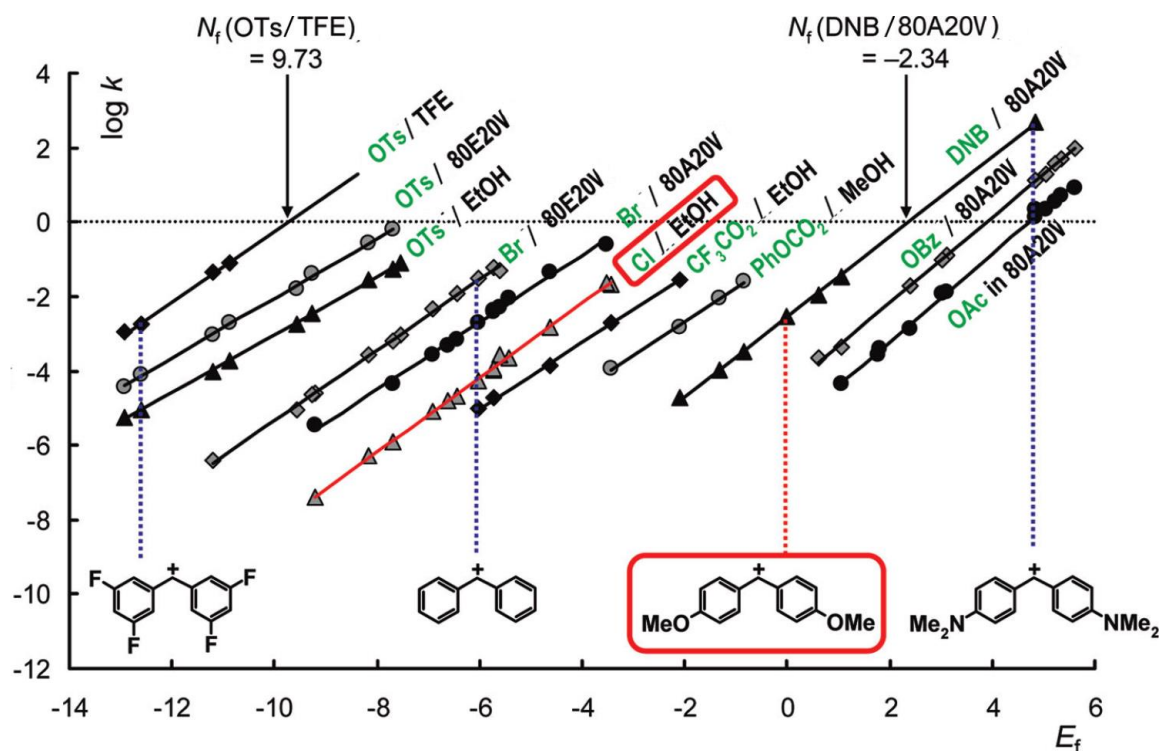
$$\begin{aligned}\log k (25\text{ }^{\circ}\text{C}) &= s_f E_f + N_f^{\text{'}} & (4) \\ N_f^{\text{'}} &= s_f N_f\end{aligned}$$

U jednadžbi (2) N_f definiran je kao negativni odsječak na apscisi, dok u jednadžbi (4) kao odsječak na ordinati.⁵ Pouzdanije je definirati N_f kao odsječak na apscisi ($N_f = -E_f$) jer se na taj način mjesto definicije nukleofugalnosti za određenu izlaznu skupnu u $\log k/E_f$ korelaciji ($\log k = 0$) nalazi blizu ili unutar područja eksperimentalnih mjerenja i ne zahtijeva veliku ekstrapolaciju do koje bi došlo kada bi se N_f definirao kao odsječak na ordinati (Slika 3).⁷

Analogno tome, jednadžba (2) se može prikazati u obliku jednadžbe (5):

$$\log k (25\text{ }^{\circ}\text{C})/s_f = N_f + E_f \quad (5)$$

Usporedbom jednadžbe (5) s eksplicitnim oblikom jednadžbe pravca ($y = ax + b$) parametar elektrofugalnosti, E_f , se definira kao odsječak na osi ordinata u linearnoj korelacijskoj ovisnosti $\log k/s_f$ o parametru nukleofugalnosti N_f . Također, navedena jednadžba pokazuje da bi nagib takvog korelacijskog pravca trebao biti 1.

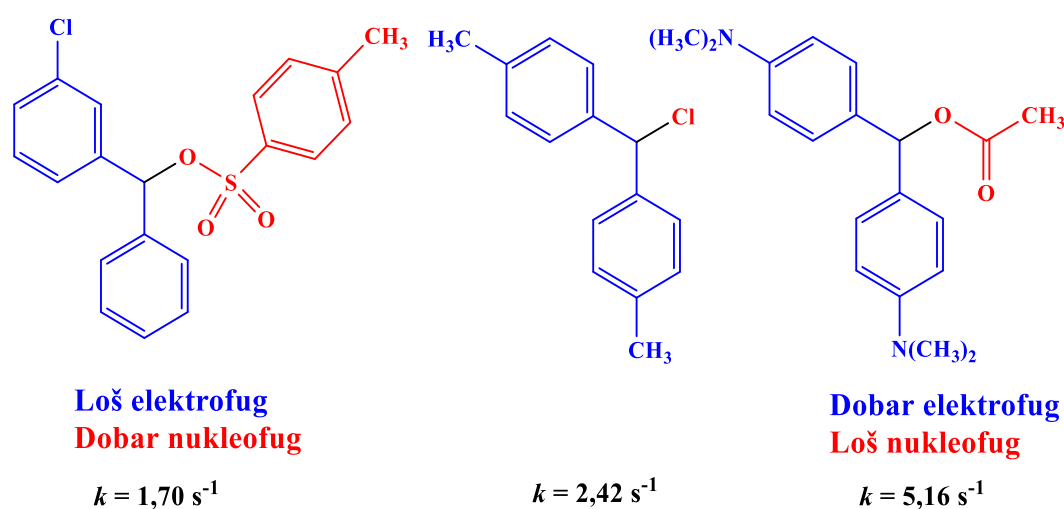


Slika 3. Korelacije solvolitičkih konstanti brzine $\log k$, benzhidrilnih halogenida i estera, i elektrofugalnosti benzhidrilnih iona (N_f parametri korelacije definirani su negativnom vrijednosti odsječka na apscisi, a s_f kao nagibi korelacijskih pravaca). Binarne smjese otapala su prikazani kao volumni udjeli. A = aceton, E = etanol, M = metanol, TFE = trifluoretanol i V = voda.⁵

Mjerenjem konstanti brzine solvolize k različito supstituiranih benzhidrilnih supstrata te primjenom ljestvice elektrofugalnosti moguće je odrediti reaktivnosti izlaznih skupina širokog spektra reaktivnosti. Pri odabiru supstrata potrebno je voditi računa o tome da supstrat koji se mjeri po reaktivnosti bude u području koji se može izmjeriti uobičajenim eksperimentalnim metodama. Najveći broj literaturno dostupnih konstanti brzine se nalazi u području reaktivnosti od 10^{-2} do 10^{-5} s^{-1} , što spada u područje mjerljivo konduktometrijskom ili titrimetrijskom metodom. Zbog činjenice da se otapalo i supstrat moraju izmiješati kako bi se provelo mjerenje, konduktometrijski je teško mjeriti kinetike koje su kraće od 20 sekundi, dok je kod titrimetrijskih tehnika minimalno trajanje reakcije oko 10 minuta, ovisno o vrsti korištene elektrode. Moderne metode zaustavljenog protoka (engl. *stopped-flow*) omogućuju mjerenja konstanti brzini ionizacije gdje je ukupno trajanje reda veličine nekoliko milisekunda.

S druge strane, spojevi čija je konstanta brzine manja od 10^{-6} s^{-1} oduzimaju previše vremena za mjerenje, otapalo hlapi pa se sastav višekomponentnih otapala mijenja, što povećava pogrešku mjerenja.⁵ Ukoliko su reakcije solvolize prebrze ili prespore, kinetika se može mjeriti na nižoj ili višoj temperaturi pa potom ekstrapolirati pri 25 °C pomoću Eyringove jednadžbe.⁶⁴

Sintezom supstrata koji su kombinacija slabih elektrofuga (destabilizirani benzhidrilni ioni) i jakih nukleofuga (dobra izlazna skupina) ili jakih elektrofuga (stabilni benzhidrilni ioni) i slabih nukleofuga (loša izlazna skupina) može se mjeriti brzina solvolize pri 25 °C uobičajenim kinetičkim metodama. Također, primjenom različitih referentnih elektrofuga moguće je odrediti nukleofugalnosti različitih izlaznih skupina koje se razlikuju u reaktivnosti (Slika 4).^{5,64} Primjerice, loš elektrofug **E9** ($E_f = -7,69$) i dobar elektrofug **E35** ($E_f = 4,85$) se međusobno razlikuju u reaktivnosti za oko 14 redova veličina. Kada ih uparimo s dobrim nukleofugom **N5** ($N_f = 7,97$, $s_f = 0,82$) i lošim nukleofugom **N95** ($N_f = -4,18$, $s_f = 1,08$) u 60 %-tnom vodenom acetonitrilu kako je prikazano na slici 4, dobivamo konstante brzine solvolize koje su istog reda veličine.



Slika 4. Supstrati s prilagođenim reaktivnostima elektrofuga i nukleofuga. Konstante solvolize k izračunate su iz jednadžbe (2) korištenjem E_f , N_f i s_f parametara iz tablica 3 i 4. Kao primjer otapala izabran je 60 %-tni vodeni acetonitril.⁵

Praktična primjena modela utemeljenog na LFER jednadžbi i pripadajućih ljestvica nukleofugalnosti i elektrofugalnosti jest procjena solvolitičke 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. Procjenjivanje konstante brzine solvolize vrlo je korisno primjerice pri postupku pročišćavanja spojeva, jer taj podatak omogućava izbjegavanje uporabe otapala u kojima do solvolize, odnosno raspadanja supstrata, dolazi brže od vremena trajanja postupka pročišćavanja (prekristalizacija, kromatografija itd.). Također, poznavanje parametara elektrofugalnosti, primjerice derivata tritila, može se koristiti u organskoj sintezi prilikom određivanja vremena koje je potrebno za skidanje tritilne zaštitne skupine s određenih molekula.⁶⁵ Ljestvice elektrofugalnosti i nukleofugalnosti daju uvid u relativne reaktivnosti izlaznih skupina i kationa raznih struktura i područja reaktivnosti.

2.3. Hammett-Brownova i Mayrova korelacijska jednadžba

Hammettova jednadžba (i njezini prošireni oblici) jedna je od često korištenih metoda za proučavanje i tumačenje organskih reakcija i njihovih mehanizama. Iako je Hammettova metodologija kritizirana od strane teoretičara zbog svojih empirijskih temelja, pokazalo se da konstante dobivene solvolizom jednostavnih organskih kiselina u otopini često mogu predvidjeti iznos konstante ravnoteže za cijeli niz različitih reakcija u otopinama.^{1,66}

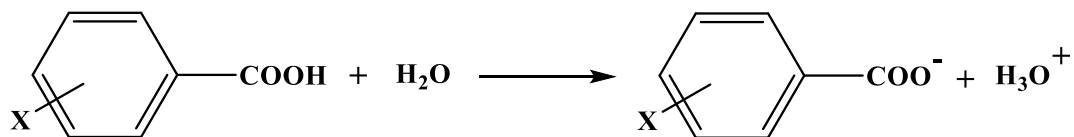
Hammett-ova korelacijska jednadžba je prikaz linearnog odnosa slobodnih energija kojom se korelira struktura s termodinamičkom ravnotežom ili reaktivnosti reakcija.⁶⁷

$$\log (K/K_0) = \rho\sigma \quad (6)$$

$$\log (k/k_0) = \rho\sigma \quad (7)$$

Kao polazna točka Hammetovih korelacija izabrana je ionizacija nesupstituirane benzojeve kiseline (referentna reakcija) u vodi pri 25 °C (Shema 5) definirajući da vrijednosti parametara σ i ρ za tu reakciju iznose 1. Konstanta supstituenata sigma (σ) mjera je za utjecaj supstituenata na kiselost benzojeve kiseline i predstavlja sumu svih elektronskih efekata, uključujući i rezonantne efekte, do koji dolazi kada se supstituent X nalazi na benzenskoj jezgri. Supstituent koji u usporedbi s nesupstituiranom benzojevom kiselinom povećavaju kiselost imaju pozitivnu konstantu ($\sigma > 0$). Konstanta proporcionalnosti ρ , odnosno konstanta reakcije, je mjera osjetljivosti pojedine reakcije na promjenu supstituenta. K_0 predstavlja konstantu ionizacije nesupstituirane benzojeve kiseline, a K konstante disocijacije benzojevih kiselina sa

supstituentima u *meta*- i *para*-položaju. Konstante supstituenta σ_p i σ_m su određene za svaki pojedinačni supstituent na benzenskoj jezgri. Nakon dobivenih odgovarajućih σ vrijednosti za supstituent X, ρ parametar se može odrediti i za druge reakcije određivanjem konstanti disocijacije za barem dva ili više različitih X-supstituiranih spojeva. Na ovaj način određeni su ρ parametri za veliki broj reakcija u različitim reakcijskim uvjetima.^{68,69}

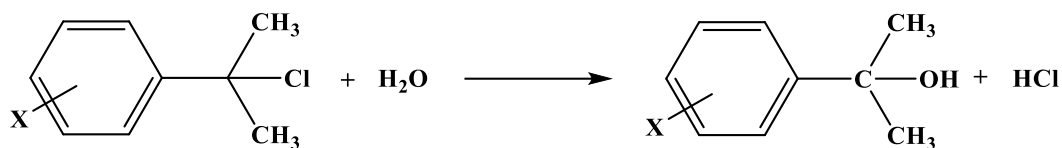


Shema 5. Ionizacija X-supstituiranih benzojevih kiselina u vodi.

Originalni Hammettovi σ parametri kvantitativno opisuju samo induktivne efekte supstituenata u *meta*- i *para*-položajima. Međutim, supstituenti u *para*-položaju, koji pridonose rezonantnim elektronskim efektom pokazuju odstupanje od korelacijskog pravca ovisnosti $\log k$ o σ parametru.²²⁻²⁴ Prema tome, σ parametri nekih supstituenata u *para*-položaju pokazali su se neadekvatnim za koreliranje s reaktivnostima arilnih supstrata.

Brown je modificirao Hammettovu jednadžbu u novu jednadžbu (8) te definirao novu ljestvicu σ^+ parametara. Brownova korelacijska jednadžba temelji se na novoj referentnoj reakciji solvolize supstituiranih α -kumil-klorida u 90 %-tnom vodenom acetonu (Shema 6).

$$\log (k/k_0) = \rho^+ \sigma^+ \quad (8)$$



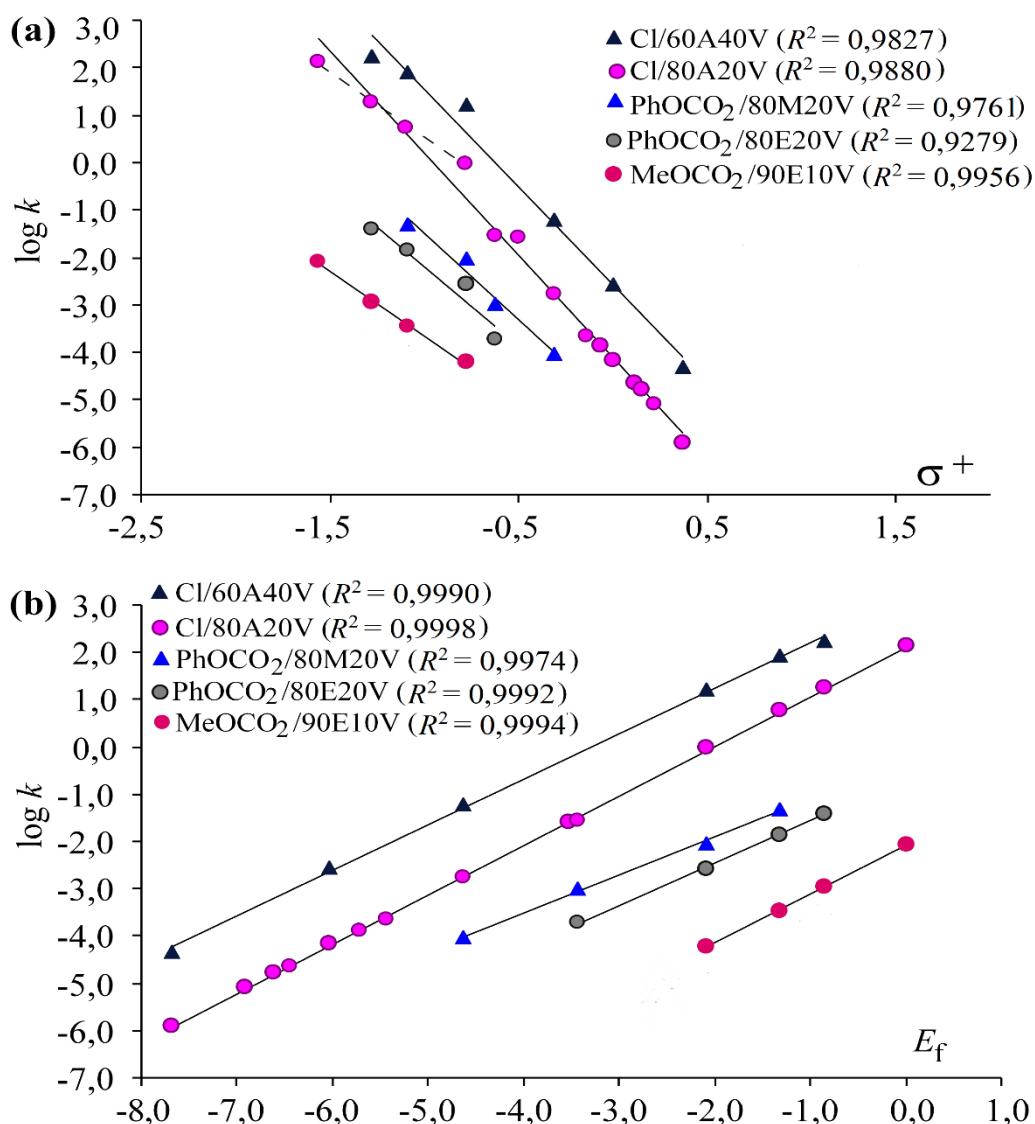
Shema 6. Solvoliza supstituiranih α -kumil-klorida.

Supstituenti u *para*-položaju su u konjugaciji 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.

Na temelju reakcije ionizacije *para*-supstituiranih fenola definirana je ljestvica σ^+ vrijednosti. Ona se primjenjuje u korelacijama ukoliko se na reakcijskom centru, koji je u rezonantnoj konjugaciji sa supstituentima na aromatskom prstenu, razvija pozitivni naboj.³

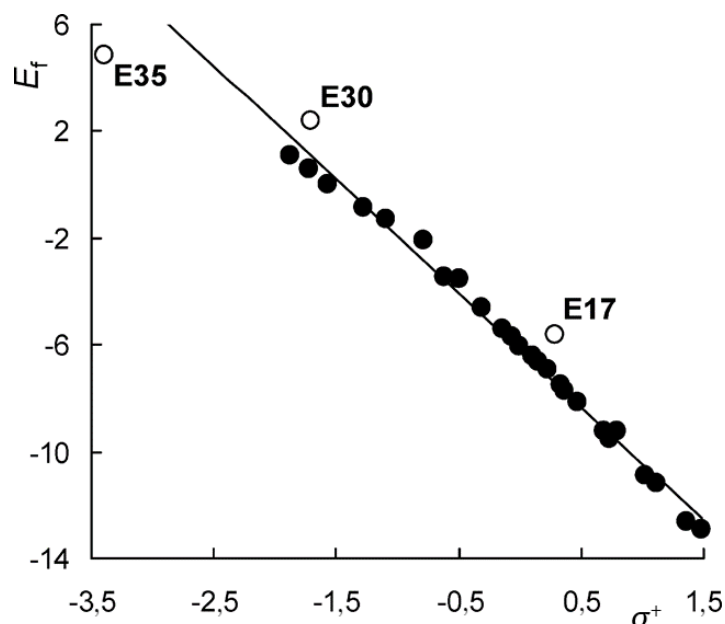
Mayrov tip korelacije strukture i reaktivnosti ima iste temelje kao i Hammett-Brownova korelacija opisana LFER jednadžbom (7).⁷⁰ U jednadžbi σ^+ parametri prikazuju doprinose supstituenata na fenilnoj skupini supstrata, dok E_f parametri pokazuju doprinos supstituenata na obje fenilne jezgre benzhidrilne skupine.^{5,7,22,24} Vrijednost konstante reakcije ρ^+ predstavlja osjetljivost reaktivnosti aromatskog supstrata na utjecaj supstituenata na prstenu. Također, ρ^+ može ukazati i na relativan stupanj nukleofilne asistencije otapala ili nukleofilne participacije susjedne skupine, koje dovode do manjeg utjecaja supstituenata na reaktivnost, a time i do manjih vrijednosti reakcijske konstante.^{22,70}

Odstupanja od linearnosti kod Hammett-Brownove korelacije uočena su u slučajevima disupstitucije i to za solvolizu asimetrično supstituiranih diarilnih supstrata (benzhidrida). Do njih dolazi kada promatramo $\log k/\Sigma\sigma^+$ korelaciju za solvolizu benzhidrilnih supstrata s jakim elektron-donirajućim supstituentima (npr. $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_6\text{H}_5$) u *para*-položaju.^{59–61,71–73} Razlog odstupanja je neprimjenjivost aditivnosti σ^+ parametara zbog različitih diedarskih kuteva između pojedinih supstituiranih fenilnih skupina benzhidrilnog kationa i nastajuće *p*-orbitale na karbokationskom reakcijskom centru, tj. u ovom slučaju dolazi do interakcije pozitivnog naboja na reakcijskom centru s elektron-donirajućim supstituentom što stabilizira nastali kation.⁷¹ U tom slučaju jednostavnim zbrajanjem iznosa σ^+ parametara se ne dobiva ukupan efekt jer postoji dodatna stabilizacija kationa pa dolazi do odstupanja od korelacijskog pravca ($R^2 = 0,9279 - 0,9956$) (Slika 5a). S druge strane, do takvih odstupanja ne dolazi primjenom $\log k/E_f$ korelacija koje pokazuju skoro potpunu linearnost ($R^2 = 0,9974 - 0,9998$), što je u ovom slučaju prednost Mayrove korelacije (Slika 5b). 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.



Slika 5. Usporedba Hammett-Brownove korelacije (a) i Mayrove korelacije prema jednadžbi (2) (b).⁷⁴

Sličan se zaključak može donijeti na temelju korelacije parametra elektrofugalnosti E_f i Hammett-Brownova parametra $\Sigma\sigma^+$ (Slika 6). Koeficijent korelacije R^2 iznosi 0,9916 što pokazuje visoki stupanj linearnosti navedenog odnosa. U skladu s literaturno dostupnim podacima elektrofuzi **E17** i **E30** ne leže na pravcu što se može objasniti činjenicom da su to jako nesimetrično supstituirani supstrati kod kojih je jedan supstituent slabiji elektron-donor od drugog, pri čemu dolazi do svijanja arilnog prstena izvan ravnine te bolji elektron-donor ostvaruje punu konjugaciju s reakcijskim centrom.⁵



Slika 6. Korelacija parametra elektrofugalnosti E_f referentnih benzhidrilnih elektrofuga i Hammett-Brownova parametra σ^+ . Elektrofuzi **E17**, **E30** i **E35** su izuzeti iz korelacije.⁵

Prednost Hammett-Brownove korelacijske jednadžbe je u tome što se može primijeniti na različite aromatske supstrate, ali s nešto manjom preciznošću u usporedbi s Mayrovom korelacijom. S druge strane, Mayrova jednadžba dobro opisuje sustave za koje je konstruirana, ali je za sada ograničena na benzhidrilne i tritilne supstrate, uz potencijalnu mogućnost proširenja na nove sustave.⁷⁵

2.4. Reaktivnost ferocenilmetilnih kationa

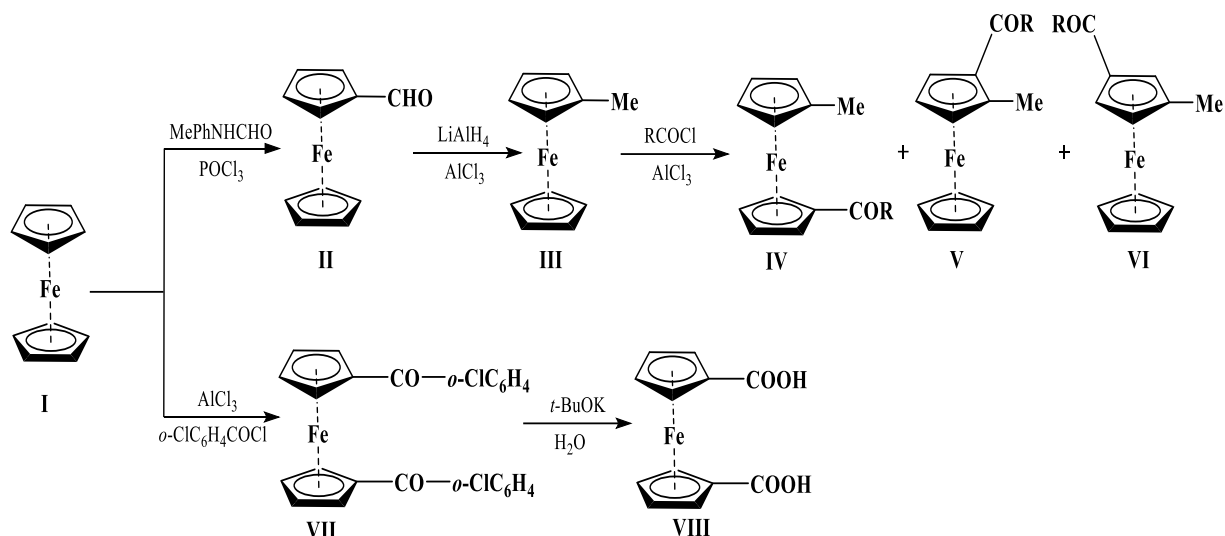
Strukture mnogih organometalnih spojeva koje grade metali *s*- i *p*-grupe u periodnom sustavu objašnjena je početkom 20. stoljeća. Pri tome metali Ia i IIa skupine grade ionske spojeve, a oni koji pripadaju IIIa – VIIa skupini spajaju se s organskim molekulama preko kovalentnih veza dajući hlapljive produkte.¹¹ Najjednostavniji među njima (MR_n) sadrže *n* σ -kovalentnih veza ugljik-metal pri čemu je parametar *n* tipična valencija metala. Organometalni spojevi prijelaznih metala obično sadrže mnogo složenije veze (δ , π i σ).¹¹ Usavršavanje analitičkih identifikacijskih tehnika potaknulo je razvitak novih tipova sintetskih organometalnih spojeva, te je omogućilo određivanje strukture nekih složenih prirodnih spojeva toga tipa (npr. vitamin B₁₂).^{76,77} Ferocenski derivati se, u dobroj mjeri kao analozi bioaktivnih benzenoidnih molekula,

primjenjuju u kemiji, biokemiji, mikrobiologiji, medicini te u znanosti o materijalima (kompleksi s prijenosom naboja, termotropni tekući kristali, ferocenski polimeri i dendrimeri, elektro-optički materijali, ferocenski senzori itd.).^{78,79}

Metalni kompleksi arena (metalloceni) počeli su se intenzivno istraživati nakon otkrića njihova najvažnijeg predstavnika – ferocena (Kealy, Pauson, 1951.), u kojem se javlja novi tip Fe–Cp veze, a koja je opisana od strane Fischera i Wilkinsona za što su dobili Nobelovu nagradu 1973. godine.⁸⁰ Ferocen je građen od formalno stabilnog 6 π -elektronskog ciklopentadienilnog aniona (Cp^-) koji je vezan na željezov(II) ion.¹¹ Smatra se da je riječ o delokaliziranoj vezi u kojoj sudjeluju svi atomi liganada, pa se kompleks može označiti kao $(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Fe}$.⁵ U vezi sudjeluje ukupno 18 elektrona (po 6 iz Cp i 6 iz Fe); navedeni broj je svojstven za strukturu plemenitoga plina, što ukazuje na stabilnost ferocena.¹¹ Skupina pentahapto- $(\eta^5)\text{C}_5\text{H}_5^-$ se može istodobno smatrati kao donor elektrona njegovih popunjenih a_1 (σ -veza) i e_1 (π -veza) molekulskih orbitala i kao akceptor elektrona iz d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$ željezovih e_2 -orbitala (δ -povratno doniranje).¹¹

Važno je naglasiti da se Cp-ligandi u ferocenu ponašaju kao da su zadržali elektronsku strukturu, te se na taj način tumači „superaromatičnost” ferocena koja objašnjava njegovu stabilnosti i reakcije elektrofilne supstitucije.⁸¹

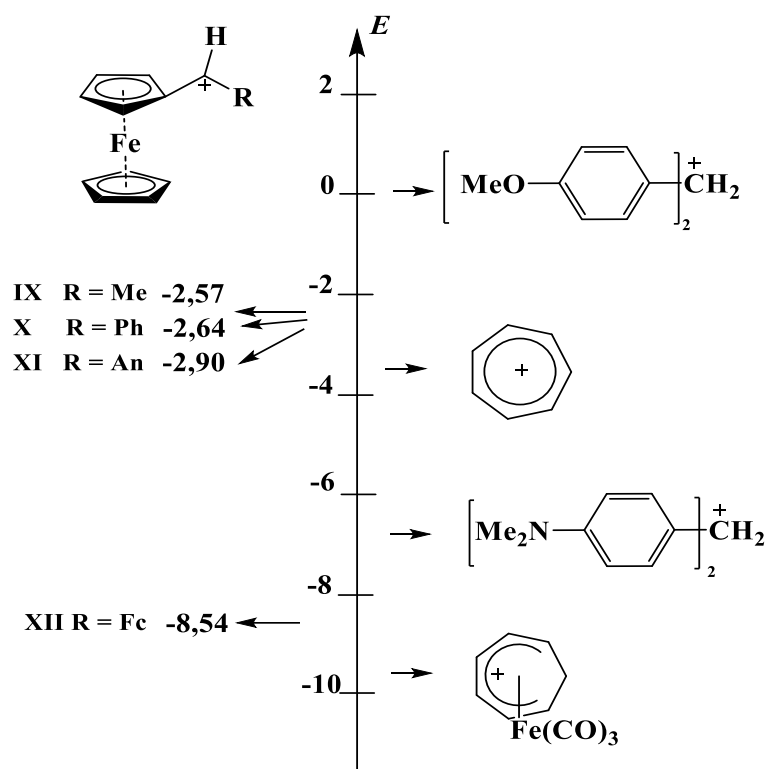
U prva tri desetljeća nakon otkrića ferocena, na njemu su provedene brojne elektrofilne supstitucije.^{82,83} U usporedbi s benzenom ferocen je reaktivniji te je sklon protoniranju i reakcijama s Lewisovim kiselinama te reverzibilnoj oksidaciji željeza u fericenijev ion, što može biti limitirajući faktor u sintezi zbog mogućih neželjenih kompeticijskih reakcija. Neke karakteristične reakcije ferocena (**I**) kao i reakcije derivata ferocena (**II** – **VIII**) prikazani su na shemi 7.⁸⁴



Shema 7. Priprava i pretvorbe supstitucijskih produkata ferocena.¹¹

Kao što se vidi na shemi 7 kemijske reakcije na ferocenu su reakcije elektrofilne aromatske supstitucije kao i kod ostalih aromatskih spojeva. Disupstitucija derivata s aktivirajućom skupinom (npr. metilom, **III**) odvija se u položajima 2- (α -položaj, **V**), 3- (β -položaj, **VI**) (homoanularna supstitucija) i 1'- (heteroanularna supstitucija, **IV**). Pri tome položajna reaktivnost ovisi o steričkim i elektronskim svojstvima već prisutnoga supstituenta. Sterički zahtjevne alkilne skupine smanjuju, a maleni snažni elektron-donirajući supstituenti, povećavaju reaktivnost α -položaja. Deaktivirajuće skupine (npr. acetili, **VII**) rezultiraju gotovo isključivo hetero-disupstitucijom u visokom iskorištenju (**VIII**).⁸⁵

Nedugo nakon otkrića uočena je mogućnost ferocenilne skupine da stabilizira pozitivno nabijene ione djelomičnom delokalizacijom pozitivnog naboja na atom željeza u svojoj strukturi.⁸⁶ Kao posebno interesantna skupina ferocenskih derivata pokazali su se ferocenilmetilni kationi, koji su izolirani kao stabilne soli tetrafluoroborata.⁸⁷ Mjerenjem konstanti brzina reakcije različito supstituiranih ferocenilmetilnih kationa s π nukleofilima i neutralnim hidridnim donorima te korištenjem jednadžbe (1) [$\log k = s(E + N)$] određena je elektrofilnost različito supstituiranih ferocenilmetilnih kationa **IX** – **XIII** te je uspoređena s drugim ugljikovim kationima (Slika 7).⁸⁸

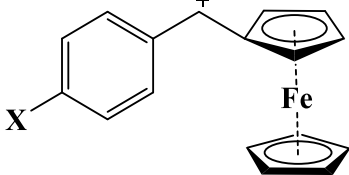
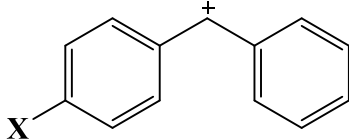
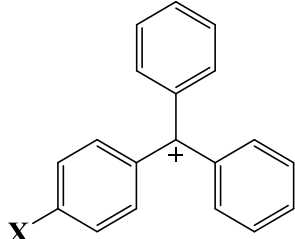


Slika 7. Usporedba parametra elektrofilnosti E ferocenilmetilnih kationa **IX** – **XII** s drugim ugljikovim kationima. An = 4-C₆H₄OCH₃, Fc = ferocen, Me = CH₃ i Ph = C₆H₅.⁸⁸

Reaktivnost dobivenih kationa pokazuje da zamjena vodika na reakcijskom centru fenilferocenilmetilnih iona s metilnom, fenilnom ili *para*-anisilnom skupinom smanjuje reaktivnost za nešto manje od dva reda veličina. Navedeno pokazuje da uvođenje različitih skupina relativno slabo utječe na α -C kation na kojemu se nalazi pozitivni naboj, odnosno da ferocenski dio molekule ima prevladavajući utjecaj na reaktivnost supstrata. Potvrda navedene tvrdnje može se dobiti zamjenom atoma vodika s još jednom ferocenskom skupinom, pri čemu dolazi do pada reaktivnosti za nešto više od 7 redova veličina. Dobiveni rezultati se mogu objasniti pregledom struktura kationa **IX** – **XI** (Slika 7). Röntgenskom analizom difenilferocenilkarbenijevih tetrafluoroborata utvrđena je udaljenost α -C atoma od 271,5 pm te nagib od 20,7 stupnjeva s obzirom na ferocensko željezo te direktna interakcija α -C kationskog ugljika i željeza stabilizira ferocenilmetilni kation.⁸⁹ Smanjenjem količine naboja na α -C atomu, smanjuje se i utjecaj različitih supstituenata na reaktivnost cijelog kationa. Slabi utjecaj supstituenata na fenilnom prstenu kod fenilferocenilmetilnih kationa se može primijetiti usporedbom elektrofilnosti nesupstituiranih i 4-metoksi-supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa s elektrofilnosti benzhidrilnih i tritilnih analoga (Tablica 5). Pokazalo se da uvođenjem

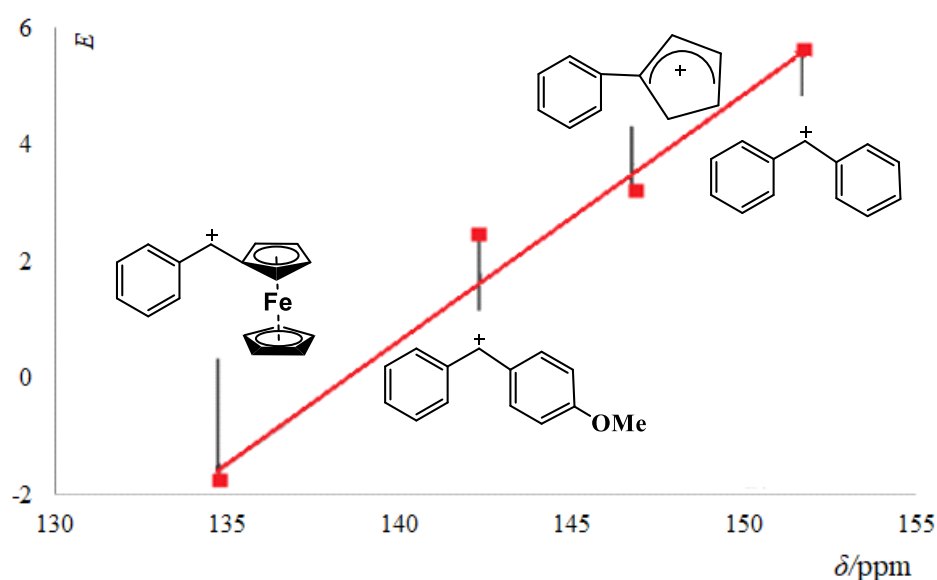
supstiuenta u *para*-položaj u odnosu na reakcijski centar kod fenilferocenilmetilnih kationa elektrofilnost opada za 0,26, što je značajno manje nego kod tritilnih (2,10) i benzhidrilnih (3,36) kationa.

Tablica 5. Parametri elektrofilnosti E različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih, benzhidrilnih i tritilnih kationa.

Supstrat	X	E
	H	-2,64 ⁶
	OCH ₃	-2,90 ⁵⁵
	H	5,47 ⁹⁰
	OCH ₃	2,11 ⁶
	H	0,51 ⁹¹
	OCH ₃	-1,59 ¹⁵

Prema tome, povećana reaktivnost supstrata koji sadrže ferocenilne skupine je posljedica stabilnosti ferocenilnog kationa, koja je posljedica veoma učinkovite delokalizacije pozitivnog naboja u prijelaznom stanju.⁸⁷ Stabilnost kationa koji sadrže ferocen se može vidjeti usporedbom pK_{R+} vrijednosti za fenilferocenilmetilni kation ($pK_{R+} = 0,49$ na 0 °C) i pK_{R+} za tritilni ion ($pK_{R+} = -6,63$ na 0 °C) u kiselom vodenom mediju kao i postojanje stabilnih ferocenilmetilnih soli (tetrafluoroborata) na sobnoj temperature.^{75,76} Radi delokalizacije pozitivnog naboja fenilferocenilmetilni kation je za 8 redova veličina manje reaktivan u usporedbi sa sličnim benzhidrilnim i 3 reda veličine manje u usporedbi s analognim tritilnim kationom te promjena supstituenata na benzenskoj jezgri također manje utječe na njihovu reaktivnost. Relativna količina pozitivnog naboja na α -C atomu fenilsupstituiranih derivata može se odrediti ¹³C NMR spektroskopijom. Pokazalo se da smanjena količina pozitivnog

naboja na reakcijskom centru kationa uzrokuje smanjenje vrijednosti kemijskog pomaka δ (ppm) za ugljikove atome benzenske jezgre u *para*-položaju. Navedeno se može vidjeti usporedbom kemijskih pomaka α -C atoma fenilferocenilmetilnog ($\delta/\text{ppm} \approx 134$), 4-metoksibenzhidrilnog ($\delta/\text{ppm} \approx 141$) i benzihidrilnog ($\delta/\text{ppm} \approx 151$) kationa (Slika 8). Takav efekt se može objasniti činjenicom da manja količina naboja na reakcijskom centru slabije odvlači elektrone s *para*-C atoma što uzrokuje njihovo zasjenjenje te pomak prema nižim rezonancijskim frekvencijama, tj. nižim kemijskim pomacima. Postoji relativno dobra korelacija ($R^2 = 0,9534$) između elektrofilnosti E i ^{13}C kemijskog pomaka za *para*-ugljikove atome (Slika 8).⁸⁸ Smanjena količina pozitivnog naboja na reakcijskom centru odgovara literaturno dostupnim podacima prema kojima je naboj puno bolje delokaliziran kod kationa koji sadrže α -ferocenilne skupine.^{92–94}



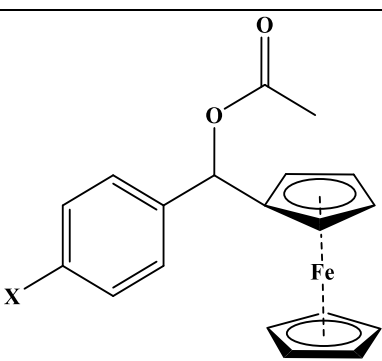
Slika 8. Korelacija parametra elektrofilnosti E s vrijednosti kemijskog pomaka δ (ppm) u ^{13}C NMR spektroskopiji za *para*-C atome benzenske jezgre fenilsupstituiranih kationa.⁸⁸

Ljestvica referentnih elektrofuga, kao što je prije pokazano, određena je solvolizom različito supstituiranih benzhidrila u binarnim smjesama otapala. Na sličan način određena je i elektrofugalnost pojedinih derivata tritila uz određene probleme u primjeni dobivenih vrijednosti zbog velikog utjecaja steričkih efekata koje stvaraju tri fenilne skupine tritilnog kationa.⁷⁵ Navedena činjenica čini tritile nepogodnim za određivanje nukleofugalnosti većih izlaznih skupina gdje sterički efekti posebno dolaze do izražaja. Uzimajući u obzir sličnost

između fenilferocenilmetilnih i benzhidrilnih kationa, barem gledajući stabilne i ne pretjerano jake steričke efekte na potencijalne izlazne skupine, određivanje eletrofugalnosti ovih kationa pokazuje određeni potencijal. Također, poznato je da fenilferocenilmetilni derivati solvoliziraju S_N1 mehanizmom slično kao derivati benzhidrila te da općenito prisutnost ferocenilne skupine u α -položaju s obzirom na reakcijski centar daje prednost solvolizama koje se odvijaju S_N1 mehanizmom.^{9,95} Kao dobar primjer može se navesti solvoliza ferocenilmetil-acetata koja je oko 12 brža od solvolize tritil-acetata u 80 %-tnom vodenom acetonu na 0 °C što pokazuje da je utjecaj jedne ferocenilne skupine na reaktivnost izraženija od tri fenilne skupine.^{9,10}

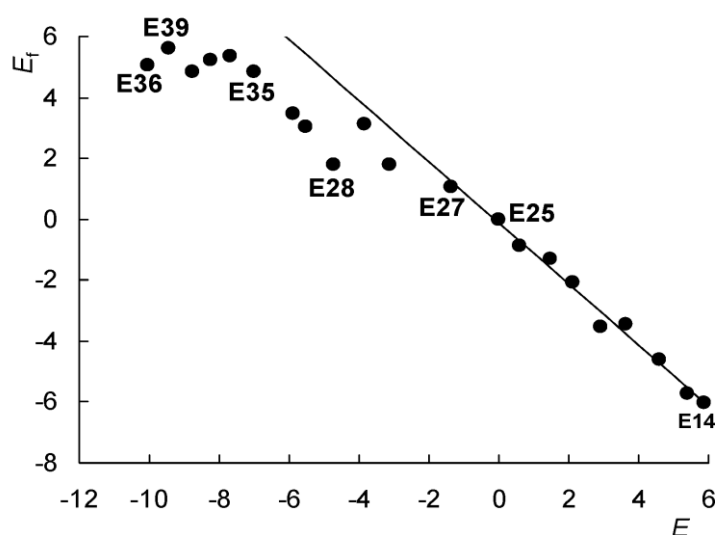
Literaturno je dostupan mali broj kinetičkih podataka koji se odnose na solvolize fenilferocenilmetilnih derivata, a koji bi poslužili kao osnova za konstruiranje ljestvice eletrofugalnosti bazirane na fenilferocenilmetilnim kationima (Tablica 6).^{10,96} Radi usporedbe, u tablici 6 su pokazani kinetički podatci za benzhidrilni, tritilni i ferocenilmetilni acetat dostupni u literaturi.

Tablica 6. Konstante solvolize fenilferocenilmetilnih, tritilnih, benzhidrilnih i ferocenilmetilnih acetata u 80 %-tnom vodenom acetonu, na 0 °C uz pripadajuće pK_R^+ vrijednosti.

Supstrat	X	k (s ⁻¹)	pK_R^+
	H ⁹	$7,41 \times 10^{-5}$	0,49
	Me ⁹	$1,60 \times 10^{-4}$	0,80
	OMe ⁹	$1,11 \times 10^{-3}$	1,37
	Cl ¹⁰	$4,20 \times 10^{-5}$	0,15
	Br ¹⁰	$3,30 \times 10^{-5}$	0,05
Benzhidril-acetat ¹⁰ [a]		$3,00 \times 10^{-12}$	-13,3
Tritil-acetat ¹⁰ [a]		$4,00 \times 10^{-7}$	-6,63
Ferocenilmetil-acetat ⁹⁷ [b]		$8,63 \times 10^{-6}$	-0,66

[a] Ekstrapolirane vrijednosti na 0 °C.¹⁰ [b] pri 25 °C.

Dostupni kinetički podatci za fenilferocenilmetil-acetate pokazuju da prisutnost supstituenta X na fenilnom dijelu molekule relativno umjereno utječe na brzinu solvolize takvog supstrata, pogotovo u usporedbi s utjecajem α -ferocenilnog dijela supstrata. Navedeno se pokazuje i smanjenjem apsolutne vrijednosti Hammet-Brownova parametra $\rho^+ = -1,40$ (0 °C u 80A20V) u usporedbi s ρ^+ vrijednostima sličnih sustava ($\rho^+ = -5,63$ za X-supstituirane derivate benzhidrila i $\rho^+ = -3,98$ za X-supstituirane derivate tritila u istim uvjetima).¹⁰ Navedene konstante su određene titrimetrijski na 0 °C što znači da bi trebalo barem još dvije konstante na različitim temperaturama kako bi se odredila konstanta pri 25 °C koju zahtijeva Mayrova jednadžba (2). Također, s obzirom na nisku temperaturu, u pojedinim slučajevima su dodavane razrijeđene otopine kiseline u reakcijsku smjesu kako bi se povećala topljivost supstrata što onemogućuje korištenje tako izmjerenih konstanti u određivanju elektrofugalnosti.¹⁰ Prema tome, pri određivanju približne vrijednosti elektrofugalnosti fenilferocenilmetilnih kationa uglavnom je korišten aproksimativni odnos između elektrofilnosti i elektrofugalnosti ($E \approx -E_f$) koji pokazuje određena odstupanja od linearnosti, posebno za dobro stabilizirane ione ($E < -2$) (Slika 9) u koje, s obzirom na svoju elektrofilnost, pripadaju i fenilferocenilmetilni kationi.^{5,6}



Slika 9. Odnos elektrofilnosti i elektrofugalnosti referentnih benzhidrilnih kationa. Strukture E14 do E39 se odnose na referentne elektrofuge u tablici 3.⁵

Razlog odstupanja od linearnosti je činjenica da jako stabilizirani karbokationi generiraju relativno malo naboja u prijelaznom stanju, pa Gibbsova aktivacijska energija $\Delta G^\ddagger$ za takve ionizacijske procese nije samo pod utjecajem faktora koji utječu na stabilnost karbokationa, nego intrinzične barijere, čiju je relativnu veličinu veoma teško predvidjeti.⁵

Intrinsična barijera reakcije definirana je kao slobodna energija aktivacije termoneutralne reakcije, tj. reakcije kod koje je $\Delta_r G^0 = 0$. Prema Markusu, iznos barijere u kemijskim reakcijama određena je zbrojem promjene standardne slobodne energije reakcije ($\Delta_r G^0$) i veličine intrinzične barijere (Λ).⁹⁸

§ 3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i metode

Sve kemikalije korištene u sintezi bile su analitičke čistoće, dok su otapala korištena u radu pročišćena prema standardnim propisima. Otapala korištena u sintezama dodatno su pročišćavana, tako su benzen i dietil-eter, nakon sušenja iznad bezvodnog kalcijeva klorida, destilirani i dodatno sušeni te čuvani iznad natrija. Ostala otapala nisu dodatno pročišćavana uslijed nedostatnih uvjeta za pročišćavanje ili korištenje u pročišćenom obliku. Polazni spojevi su komercijalno dostupne supstance.

Svi sintetizirani ketoni dobiveni su Friedel-Craftsovom reakcijom između različito *meta*- i *para*-supstituiranih benzoil-klorida i ferocena uz aluminijev klorid kao katalizator. Alkoholi su dobiveni redukcijom sintetiziranih ketona s litijevim aluminijevim hidridom. Benzhidrilni alkoholi sintetizirani su posebno opisanim postupcima (poglavlje 3.5). Reakcijom alkohola s različitim acil-kloridima dobiveni su esteri koji su podvrgnuti solvolizi u različitim binarnim smjesama organskih otapala (etanol, metanol, aceton i acetonitril) i vode.

Karakterizacija svih sintetiziranih spojeva provedena je pomoću nuklearne magnetske rezonance (NMR), masene spektrometrije (HRMS, MS-ESI), te određivanjem temperature tališta.

NMR spektri snimljeni su na spektrometrima Varian Gemini 300 i Varian Inova 400 na Zavodu za organsku kemiju Farmaceutsko-biokemijskog fakulteta. NMR spektri spojeva snimljeni su u deuteriranom kloroformu stabiliziranim sa srebrnom folijom (δ (H) = 7,26 ppm, δ (C) = 77,16 ppm) pri sobnoj temperaturi. Kemijski pomaci (δ) izraženi su prema tetrametilsilanu (TMS) u ppm vrijednostima. Konstante sprege (J) izražene su u hercima (Hz). Spektri su asignirani na temelju jednodimenzijskih ^1H , ^{13}C , APT (engl. *Attached Proton Test*) i ^{19}F NMR eksperimenata korištenjem programskog paketa MestReNova.⁹⁹

Spektri masa visoke rezolucije snimljeni su na instrumentu MALDI-TOF/TOF 4800 Plus analyzer. Uzorci su analizirani MALDI TOF/TOF spektrometrijom masa koristeći pozitivnu ionizaciju na Institutu Ruđer Bošković. Za snimanje MALDI metodom otopljen je mala količina uzorka u CHCA matrici i dodana na pločicu.

Točka tališta (t.t.) određena je na Tottoli (Buchu) aparatu i nije korigirana.

Tijek reakcija i kontrola čistoće sintetiziranih ketona i alkohola ispitani su tankoslojnom kromatografijom (TLC) koja je provedena na pločicama silikagela Kieselgel 60 GF254 (Merk) i NMR spektroskopijom. Čistoća dobivenih estera ispitana je isključivo spektroskopskom metodom NMR zbog osjetljivosti navedenih spojeva na silikagel.

3.2. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih ketona Fc-CO-(X-Ph)

Pripremljena je otopina različito supstituiranih benzoil-klorida (1 ekv.) i aluminijska klorida (1 ekv.) u 100 mL diklormetana uz miješanje na 0 °C kako je prikazano na shemi D6 (Dodatak). Otopina ferocena (1 ekv.) u 100 mL diklormetana lagano se dokapava u otopinu. U tijeku dokapavanja ferocena otopina u tikvici mijenja boju u tamnoplavu. Cijela reakcija se odvija u inertnoj atmosferi argona. Nakon 3 sata miješana na 0 °C, tikvica se izvadi iz leda te se ostavi miješati na sobnoj temperaturi preko noći. U otopinu se doda 160 mL hladne vode te se tako miješa oko 60 minuta. Otopina se prelije u lijevak za odjeljivanje te se organski sloj odvoji, nakon čega slijedi ekstrakcija vodenog sloja diklormetanom i organskog sloja 3 × 100 mL vode nakon koje nastaje tamnocrvena otopina koja se suši od oko 20 minuta na Na₂SO₄, te upari na rotacionom uparivaču. Nastali produkti su tamno-crveni kristali. Dobivenim kristalima doda se *n*-heksan te se snažno miješaju oko 1–3 sata kako bi se uklonili tragovi neizreagiranih ferocena pri čemu se dobiva čisti produkt.

3.2.1. 3-klorfenilferocenilmetil-ke-ton (1)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 3-klorbenzoil-klorida (7,00 g, 40 mmol) i aluminijska klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (8,90 g, 27,42 mmol, M_r = 324,60, η = 68,6 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 4,21 (s, 5H; C₅H₅), 4,61 (m, 2H; C₅H₄), 4,88 (m, 2H; C₅H₄), 7,35 (t, J = 7,8 Hz, 1H; Ar), 7,50 (d, J = 7,8 Hz, 1H; Ar), 7,76 (d, J = 7,6 Hz, 1H; Ar), 7,91 (s, 1H; Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 70,46 (C₅H₅), 71,60, 73,01 (C₅H₄), 77,78 (Fc), 126,32, 128,38, 129,76, 131,57, 134,43, 141,42 (Ar), 197,75 (C=O).

3.2.2. 4-klorfenilferocenilmetil-keon (2)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 4-klorbenzoil-klorida (7,00 g, 40 mmol) i aluminijeva klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (10,34 g, 31,85 mmol, $M_r = 324,60$, $\eta = 79,6 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 4,20 (s, 5H; C_5H_5), 4,60 (m, 2H; C_5H_4), 4,87 (m, 2H; C_5H_4), 7,44 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H; Ar), 7,86 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 70,39 (C_5H_5), 71,60, 71,55 (C_5H_4), 77,90 (Fc), 128,62, 129,62, 137,82, 138,09 (Ar), 197,86 (C=O).

3.2.3. 3-bromfenilferocenilmetil-keon (3)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 3-brombenzoil-klorida (8,78 g, 40 mmol) i aluminijeva klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (10,30 g, 27,90 mmol, $M_r = 369,07$, $\eta = 69,8 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 4,17 (s, 5H; C_5H_5), 4,62 (m, 2H; C_5H_4), 4,88 (m, 2H; C_5H_4), 7,35 (t, $J = 7,7$ Hz, 1H; Ar), 7,67 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H; Ar), 7,81 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H; Ar), 8,09 (s, 1H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 70,45 (C_5H_5), 71,59, 73,03 (C_5H_4), 77,68 (Fc), 122,44, 126,74, 130,02, 131,28, 134,47, 141,54 (Ar), 197,68 (C=O).

3.2.4. 4-bromfenilferocenilmetil-keon (4)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 4-brombenzoil-klorida (8,78 g, 40 mmol) i aluminijeva klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (11,20 g, 30,35 mmol, $M_r = 369,07$, $\eta = 75,9 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 4,19 (s, 5H; C_5H_5), 4,61 (m, 2H; C_5H_4), 4,88 (m, 2H; C_5H_4), 7,26 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H; Ar), 7,46 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 70,39 (C_5H_5), 71,60, 71,55 (C_5H_4), 77,90 (Fc), 121,96, 129,02, 131,55, 139,46 (Ar), 197,78 (C=O).

3.2.5. 3-fluorfenilferocenilmetil-keton (5)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 3-fluorbenzoil-klorida (6,34 g, 40 mmol) i aluminijska klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (9,51 g, 30,66 mmol, $M_r = 308,17$, $\eta = 76,7\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 4,21 (s, 5H; C_5H_5), 4,61 (m, 2H; C_5H_4), 4,89 (m, 2H; C_5H_4), 7,24 – 7,26 (m, 1H; Ar), 7,59 – 7,62 (m, 1H; Ar), 7,67 – 7,69 (m, 2H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : –112,17 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 70,40 (C_5H_5), 71,53, 72,90 (C_5H_4), 77,69 (Fc) 115,08 (d, $J = 22,5$ Hz; Ar), 118,46 (d, $J = 21,3$ Hz; Ar), 123,83 (d, $J = 2,9$ Hz; Ar), 129,96 (d, $J = 7,8$ Hz; Ar), 141,72 (d, $J = 6,3$ Hz; Ar), 162,39 (d, $J = 247,4$ Hz; Ar), 197,73 (C=O).

3.2.6. 4-fluorfenilferocenilmetil-keton (6)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 4-fluorbenzoil-klorida (6,34 g, 40 mmol) i aluminijska klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (10,29 g, 33,18 mmol, $M_r = 308,17$, $\eta = 83,0\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 4,20 (s, 5H; C_5H_5), 4,59 (m, 2H; C_5H_4), 4,88 (m, 2H; C_5H_4), 7,13 – 7,17 (m, 2H; Ar), 7,95 – 7,96 (m, 2H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : –107,71 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 70,36 (C_5H_5), 71,60, 72,73 (C_5H_4), 78,14 (Fc) 115,41 (d, $J = 21,7$ Hz; Ar), 130,65 (d, $J = 8,7$ Hz; Ar), 136,04 (d, $J = 2,4$ Hz; Ar), 164,87 (d, $J = 252,3$ Hz; Ar), 197,61 (C=O).

3.2.7. 4-metilfenilferocenilmetil-keton (7)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 4-metilbenzoil-klorida (6,18 g, 40 mmol) i aluminijska klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (10,06 g, 33,07 mmol, $M_r = 304,17$, $\eta = 82,6\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 2,42 (s, 3H; CH_3Ar), 4,19 (s, 5H; C_5H_5), 4,56 (m, 2H; C_5H_4), 4,90 (m, 2H; C_5H_4), 7,26 (d, $J = 7,6$, 2H; Ar), 7,82 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 21,71 (CH_3Ar), 70,30 (C_5H_5), 71,62, 72,48 (C_5H_4), 78,52 (Fc), 128,39, 128,99, 137,15, 142,14 (Ar), 198,78 (C=O).

3.2.8. 4-etilfenilferocenilmetil-ke-ton (8)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 4-etilbenzoil-klorida (6,18 g, 40 mmol) i aluminijska klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (9,90 g, 31,11 mmol, $M_r = 318,21$, $\eta = 77,8\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,29 (t, $J = 7,5$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 2,72 (q, $J = 7,4$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 4,20 (s, 5H; C_5H_5), 4,56 (m, 2H; C_5H_4), 4,91 (m, 2H; C_5H_4), 7,29 (d, $J = 7,6$, 2H; Ar), 7,85 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 15,36 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 28,95 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 70,25 (C_5H_5), 71,60, 72,43 (C_5H_4), 78,50 (Fc), 127,75, 128,44, 137,33, 148,29 (Ar), 198,82 (C=O).

3.2.9. 3,5-diklorfenilferocenilmetil-ke-ton (9)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 3,5-diklorbenzoil-klorida (8,38 g, 40 mmol) i aluminijska klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (3,00 g, 8,36 mmol, $M_r = 359,04$, $\eta = 20,9\%$). Reakcija se odvija na sobnoj temperaturi uz miješanje u trajanju od 72 sata te nastaje uljasti produkt koji se miješa s 50 mL NaOH (1/4 konc.) kroz 2 sata čime se uklanjaju ostaci 3,5-diklorbenzoil-klorida. Uljasti produkt se smrzne sa tekućim dušikom te se krutina razbije na sitne komadiće. Tikvica se stavi u miješavinu etanola i dušika te se dodaje prethodno ohlađeni *n*-heksan uz miješanje (oko 2 – 3 sata) pri čemu se izlučuju crveni kristali.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 4,23 (s, 5H; C_5H_5), 4,65 (m, 2H; C_5H_4), 4,87 (m, 2H; C_5H_4), 7,53 – 7,54 (m, 1H; Ar), 7,79 – 7,80 (m, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 70,58 (C_5H_5), 70,58, 71,58 (C_5H_4), 77,26 (Fc), 126,75, 131,37, 135,21, 142,20 (Ar), 196,41 (C=O).

3.2.10. Fenilferocenilmetil-ke-ton (10)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), benzoil-klorida (5,62 g, 40 mmol) i aluminijska klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (9,59 g, 33,05 mmol, $M_r = 290,15$, $\eta = 82,6\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 4,20 (s, 5H; C_5H_5), 4,58 (m, 2H; C_5H_4), 4,90 (m, 2H; C_5H_4), 7,48 – 7,44 (m, 2H; Ar), 7,52 – 7,56 (m, 1H; Ar), 7,89 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 70,30 (C_5H_5), 71,60, 72,67 (C_5H_4), 78,18 (Fc), 128,12, 128,29, 131,56, 139,84 (Ar), 199,25 (C=O).

3.2.11. 4-*t*-butilfenilferocenilmetil-eton (11)

Reakcijom ferocena (7,44 g, 40 mmol), 4-*t*-butilbenzoil-klorida (7,87 g, 40 mmol) i aluminijska klorida (5,32 g, 40 mmol) nastaju crveni kristali produkta (11,30 g, 32,63 mmol, $M_r = 346,26$, $\eta = 81,6 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,37 (s, 9H; $(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 4,21 (s, 5H; C_5H_5), 4,57 (m, 2H; C_5H_4), 4,92 (m, 2H; C_5H_4), 7,48 (d, $J = 8,0$, 2H; Ar), 7,87 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 31,29 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 35,10 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 70,30 (C_5H_5), 71,66, 72,45 (C_5H_4), 78,57 (Fc), 125,26, 128,25, 137,08, 155,13 (Ar), 198,89 (C=O).

3.3. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih alkohola Fc-HCOH-(X-Ph)

Kristali različito supstituiranih ketona (1 ekv.) se otope u 80 – 100 mL suhog etera, a zatim se u otopinu, u malim obrocima, dodaje LiAlH_4 (1,5 – 2,0 ekv.) kako je prikazano na shemi D7 (Dodatak). Prilikom dodavanja LiAlH_4 otopina mijenja boju iz tamno-crvene u žuto-smeđu. Otopina se miješa 1,5 sati na sobnoj temperaturi. Zatim se u otopinu dodaje oko 150 mL hladne vode u malim obrocima uslijed čega otopina mijenja boju iz žute u narančastu. Otopina hidrolizira uz miješanje oko 10-tak minuta, ekstrahira se eterom, nakon čega se prikupljeni organski slojevi ekstrahiraju s vodom. Dobiveni organski ekstrakti se suše oko 20 minuta na Na_2SO_4 te se otapalo upari na rotacionom uparivaču. Nastali uljasti produkt je smjesa alkohola i neizreagiranog ketona koja s vremenom prelazi u žuto-narančaste kristale (moguće je dodati i *n*-heksan da bi se ubrzala kristalizacija). Dobiveni kristali se pročišćavaju s *n*-heksanom uz snažno miješanje oko 2 sata. Produkt se odvoji filtracijom preko Buchnerova lijevka.

3.3.1. 3-klorfenilferocenilmetanol (12)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (6,00 g, 18,48 mmol) i litijeva aluminijska hidrida (1,05 g, 27,72 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (4,80 g, 14,70 mmol, $M_r = 326,60$, $\eta = 79,5 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 2,54 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H; OH), 4,16 – 4,20 (m, 4H; C_5H_4), 4,23 (s, 5H; C_5H_5), 5,41 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H; CH), 7,23 – 7,40 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 65,88, 67,59, 68,04, 68,43 (C_4H_5), 68,64 (C_5H_5), 71,46 (ArCHFc), 94,00 (Fc), 124,48, 126,47, 127,62, 129,59, 134,19, 145,43 (Ar).

3.3.2. 4-klorfenilferocenilmetanol (13)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (10,20 g, 31,42 mmol) i litijeva aluminijeva hidrida (1,79 g, 47,13 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (7,75 g, 23,72 mmol, $M_r = 326,60$, $\eta = 75,5\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 2,52 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H; OH), 4,15 – 4,19 (m, 4H; C_5H_4), 4,21 (s, 5H; C_5H_5), 5,40 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; CH), 7,26 – 7,32 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 65,87, 67,47, 68,37, 68,40 (C_4H_5), 68,60 (C_5H_5), 71,36 (ArCHFc), 94,06 (Fc), 127,66, 128,41, 133,40, 141,82 (Ar).

3.3.3. 3-bromfenilferocenilmetanol (14)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (8,00 g, 21,68 mmol) i litijeva aluminijeva hidrida (1,23 g, 32,52 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (6,80 g, 18,32 mmol, $M_r = 371,07$, $\eta = 84,5\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 2,50 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H; OH), 4,14 – 4,21 (m, 4H; C_5H_4), 4,24 (s, 5H; C_5H_5), 5,40 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H; CH), 7,16 – 7,56 (m, 4H; Ar).

^{13}C 3Br ALKOHOL

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 65,91, 67,61, 68,45, 68,47 (C_4H_5), 68,66 (C_5H_5), 71,41 (ArCHFc), 94,06 (Fc), 122,45, 124,95, 129,40, 129,90, 130,56, 145,66 (Ar).

3.3.4. 4-bromfenilferocenilmetanol (15)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (9,80 g, 26,55 mmol) i litijeva aluminijeva hidrida (1,51 g, 39,83 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (7,49 g, 20,18 mmol, $M_r = 371,07$, $\eta = 76,0\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 2,47 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; OH), 4,17 – 4,20 (m, 4H; C_5H_4), 4,23 (s, 5H; C_5H_5), 5,41 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; CH), 7,26 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H; Ar), 7,44 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 65,91, 67,57, 68,44, 68,47 (C_4H_5), 68,66 (C_5H_5), 71,44 (ArCHFc), 94,15 (Fc), 121,31, 128,04, 131,40, 142,38 (Ar).

3.3.5. 3-fluorfenilferocenilmetanol (16)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (7,00 g, 22,72 mmol) i litijeva aluminijeva hidrida (1,29 g, 34,08 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (6,00 g, 19,34 mmol, $M_r = 310,12$, $\eta = 85,1$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 2,55 (d, $J = 2,9$ Hz, 1H; OH), 4,17 – 4,20 (m, 4H; C_5H_4), 4,22 (s, 5H; C_5H_5), 5,42 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; CH), 6,90 – 6,94 (m, 1H; Ar), 7,10 – 7,13 (m, 2H; Ar), 7,25 – 7,28 (m, 1H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: –113,05 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 65,82, 67,56, 68,36, 68,38 (C_4H_5), 68,61 (C_5H_5), 71,42 (ArCHFc), 93,99 (Fc), 113,18 (d, $J = 22,0$ Hz; Ar), 114,29 (d, $J = 21,3$ Hz; Ar), 121,91 (d, $J = 2,8$ Hz; Ar), 129,75 (d, $J = 8,1$ Hz; Ar), 146,01 (d, $J = 6,7$ Hz; Ar), 162,84 (d, $J = 245,6$ Hz; Ar).

3.3.6. 4-fluorfenilferocenilmetanol (17)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (6,00 g, 19,47 mmol) i litijeva aluminijeva hidrida (1,11 g, 29,20 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (5,10 g, 16,45 mmol, $M_r = 310,12$, $\eta = 84,4$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 2,55 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; OH), 4,14 – 4,18 (m, 4H; C_5H_4), 4,19 (s, 5H; C_5H_5), 5,41 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; CH), 6,96 – 7,01 (m, 2H; Ar), 7,31 – 7,34 (m, 2H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: –115,17 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 65,87, 67,41, 68,26, 68,32 (C_4H_5), 68,57 (C_5H_5), 71,42 (ArCHFc), 94,10 (Fc), 115,05 (d, $J = 21,3$ Hz; Ar), 127,92 (d, $J = 8,0$ Hz; Ar), 139,13 (d, $J = 3,1$ Hz; Ar), 162,10 (d, $J = 245,2$ Hz; Ar).

3.3.7. 4-metilfenilferocenilmetanol (18)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (8,00 g, 26,30 mmol) i litijeva aluminijeva hidrida (2,00 g, 52,60 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (6,20 g, 20,25 mmol, $M_r = 306,17$, $\eta = 77,0$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 2,31 (s, 3H; CH_3Ar), 2,46 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H; OH), 4,15 – 4,18 (m, 4 H; C_5H_4), 4,21 (s, 5H; C_5H_5), 5,43 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H; CH), 7,12 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H; Ar), 7,26 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 21,19 (CH_3Ar), 65,98, 67,40, 68,07, 68,14 (C_5H_4), 68,51 (C_5H_5), 71,91 (ArCHFc), 94,33 (Fc), 126,19, 128,91, 137,05, 140,38 (Ar).

3.3.8. 4-etilfenilferocenilmetanol (19)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (8,00 g, 25,14 mmol) i litijeva aluminijska hidrida (1,91 g, 50,28 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (6,20 g, 19,36 mmol, $M_r = 320,17$, $\eta = 77,0$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 1,21 (t, $J = 7,6$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 2,41 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H; OH), 2,62 (q, $J = 7,6$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 4,16 – 4,19 (m, 4 H; C_5H_4), 4,22 (s, 5H; C_5H_5), 5,45 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; CH), 7,15 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H; Ar), 7,29 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 15,72 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 28,65 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 66,01, 67,54, 68,15, 68,22 (C_5H_4), 68,60 (C_5H_5), 72,03 (ArCHFc), 94,34 (Fc), 126,32, 127,81, 140,67, 143,53 (Ar).

3.3.9. 3,5-diklorfenilferocenilmetanol (20)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (1,50 g, 4,18 mmol) i litijeva aluminijska hidrida (0,24 g, 6,27 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (1,20 g, 3,32 mmol, $M_r = 361,04$, $\eta = 79,4$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 2,53 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; OH), 4,13 – 4,20 (m, 4H; C_5H_4), 4,25 (s, 5H; C_5H_5), 5,36 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; CH), 7,18 – 7,31 (m, 3H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 65,59, 67,72, 68,60, 68,65 (C_4H_5), 68,69 (C_5H_5), 70,95 (ArCHFc), 93,71 (Fc), 124,81, 127,54, 134,81, 146,74 (Ar).

3.3.10. Fenilferocenilmetanol (21)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (8,00 g, 27,57 mmol) i litijeva aluminijska hidrida (1,57 g, 41,36 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (6,50 g, 22,24 mmol, $M_r = 292,16$, $\eta = 80,7$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 2,48 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H; OH), 4,16 – 4,19 (m, 4H; C_5H_4), 4,21 (s, 5H; C_5H_5), 5,46 (d, $J = 3,0$ Hz, 1H; CH), 7,24 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H; Ar), 7,32 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H; Ar), 7,38 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 66,16, 67,58, 68,26, 68,32 (C_4H_5), 68,65 (C_5H_5), 72,15 (ArCHFc), 94,37 (Fc), 126,38, 127,59, 128,37, 143,39 (Ar).

3.3.11. 4-*t*-butilfenilferocenilmetanol (22)

Reakcijom odgovarajućeg ketona (4,00 g, 11,55 mmol) i litijeva aluminijeva hidrida (0,88 g, 23,10 mmol) u suhom eteru nastaju žuti kristali produkta (3,1 g, 8,90 mmol, $M_r = 348,26$, $\eta = 77,1$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 1,29 (s, 9H; $(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 2,42 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H; OH), 4,17 – 4,22 (m, 4 H; C_5H_4), 4,23 (s, 5H; C_5H_5), 5,45 (d, $J = 3,1$ Hz, 1H; CH), 7,27 – 7,36 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 31,49 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 34,62 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 65,93, 67,64, 68,16, 68,23 (C_5H_4), 68,63 (C_5H_5), 72,03 (ArCHFc), 94,41 (Fc), 125,27, 126,06, 140,43, 150,42 (Ar).

3.4. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih estera

3.4.1. Acetati Fc-HCOCOCH₃-(*n*-X-Ph)

Alkohol, Fc-HCOH-(*n*-X-Ph), (1 ekv.) se otopi u piridinu (0,5 g, 6,32 mmol) te se pomiješa sa 7 mL benzena. Acetil-klorid (2 ekv.) se otopi u 7 mL benzena te se lagano dokapava u otopinu alkohola i piridina pri čemu nastaje žuta otopina kako je prikazano na shemi D8 (Dodatak). Nakon dokapavanja, reakcijska smjesa se miješa 20-tak minuta. Sirovi produkt se ekstrahira s 10 mL HCl (3 %) čime se uklanja piridin te s 20 mL vode, čime hidrolizira neizreagirani acetil-klorid te otopina suši 20 minuta na Na_2SO_4 . Nakon sušenja, preostali benzen se upari te nastaje tamnocrveni uljasti produkt koji s vremenom može kristalizirati.

3.4.1.1. 3-klorfenilferocenilmetil-acetat (23)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), acetil-klorida (0,24 g, 3,04 mmol) i piridina u benzenu nastaju crveno-žuti kristali produkta (0,48 g, 1,29 mmol, $M_r = 368,60$, $\eta = 84,9 \%$, t.t. = 123 – 125 °C).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $C_{19}H_{17}ClFeO_2[M]^+$ (368,0267); nađeno: 368,0251.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ/ppm : 2,13 (s, 3H; CH_3COOR), 4,01 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,67 (s, 1H; $ArCHFc$), 7,28 – 7,41 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ/ppm : 21,37 (CH_3COOR), 67,59, 67,70, 68,46, 68,62 (C_5H_4), 69,01 (C_5H_5), 73,72 ($ArCHFc$), 87,53 (Fc), 125,50, 127,40, 128,26, 129,68, 134,27, 142,25 (Ar), 170,05 ($COOR$).

3.4.1.2. 4-klorfenilferocenilmetil-acetat (24)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), acetil-klorida (0,24 g, 3,04 mmol) i piridina u benzenu nastaju crveno-žuti kristali produkta (0,44 g, 1,18 mmol, $M_r = 368,60$, $\eta = 77,6 \%$, t.t. = 83 – 85 °C).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $C_{19}H_{17}ClFeO_2[M]^+$ (368,0267); nađeno: 368,0276.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ/ppm : 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 4,15 – 4,40 (m, 4H; C_5H_4), 6,93 (s, 1H; $ArCHFc$), 7,31 – 8,13 (m, 9H; Ar + Ar-Cl).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ/ppm : 67,42, 67,62, 68,38, 68,59 (C_5H_4), 69,03 (C_5H_5), 74,24 ($ArCHFc$), 87,87 (Fc), 128,61, 128,63, 128,65, 129,83, 130,25, 133,32, 133,91, 138,95 (Ar + Ar-Cl), 165,56 ($COOR$).

3.4.1.3. 3-bromfenilferocenilmetil-acetat (25)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), acetil-klorida (0,21 g, 2,68 mmol) i piridina u benzenu nastaju crveno-žuti kristali produkta (0,43 g, 1,04 mmol, $M_r = 411,07$, $\eta = 77,6 \%$, t.t. = 114 – 115 °C).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $C_{19}H_{17}BrFeO_2[M]^+$ (411,9761); nađeno: 411,9751.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 4,18 – 4,40 (m, 4H; C_5H_4), 6,91(s, 1H; ArCHFc), 7,35 – 8,13 (m, 9H; Ar + Ar–Br).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 67,41, 67,62, 68,38, 68,60 (C_5H_4), 69,02 (C_5H_5), 74,28 (ArCHFc), 87,77 (Fc), 122,09, 128,61, 128,94, 129,82, 130,22, 131,59, 133,32, 139,45(Ar), 165,58 (COOR).

3.4.1.4. 4-bromfenilferocenilmetil-acetat (26)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), acetil-klorida (0,21 g, 2,68 mmol) i piridina u benzenu nastaju crveno-žuti kristali produkta (0,39 g, 0,94 mmol, M_r = 411,07, η = 70,1 %, t.t. = 85 – 86 °C).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{BrFeO}_2[\text{M}]^+$ (411,9761); nađeno: 411,9751.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 2,11 (s, 3H; CH_3COOR), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 3,97 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 6,67 (s, 1H; ArCHFc), 7,29 (d, 2H, J = 8,4 Hz; Ar), 7,48 (d, 2H, J = 8,4 Hz; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 21,38 (CH_3COOR), 67,56, 67,75, 68,44, 68,65 (C_5H_4), 68,99 (C_5H_5), 73,80 (ArCHFc), 87,43 (Fc), 122,05, 129,03, 131,52, 139,22 (Ar), 170,06 (COOR).

3.4.1.5. 3-fluorfenilferocenilmetil-acetat (27)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), acetil-klorida (0,25 g, 3,20 mmol) i piridina u benzenu nastaju crveno-žuti kristali produkta (0,48 g, 1,36 mmol, M_r = 352,12, η = 84,7 %, t.t. = 113 – 115 °C).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 2,13 (s, 3H; CH_3COOR), 4,02 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,69 (s, 1H; ArCHFc), 6,97 – 7,36 (m, 4H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: –112,80 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 21,39 (CH_3COOR), 67,60, 67,69, 68,43, 68,62 (C_5H_4), 69,01 (C_5H_5), 73,71 (ArCHFc), 87,51 (Fc), 114,18 (d, J = 22,2 Hz; Ar), 115,03 (d, J = 21,2 Hz; Ar), 123,00 (d, J = 2,9 Hz; Ar), 129,91 (d, J = 8,1 Hz; Ar), 142,73 (d, J = 7,1 Hz; Ar), 162,76 (d, J = 246,0 Hz; Ar), 170,08 (COOR).

3.4.1.6. 3,5-diklorfenilferocenilmetil-acetat (28)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,20 g, 0,54 mmol), acetil-klorida (0,09 g, 1,10 mmol) i piridina u benzenu nastaju crveno-žuti kristali produkta (0,16 g, 0,40 mmol, $M_r = 403,10$, $\eta = 71,7 \%$, t.t. = 115 – 116 °C).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 2,15 (s, 3H; CH_3COOR), 4,01 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,12 (s, 5H; C_5H_5), 6,61 (s, 1H; ArCHFc), 7,28 (m, 3H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 21,30 (CH_3COOR), 67,48, 67,52, 68,60, 68,76 (C_5H_4), 69,08 (C_5H_5), 73,15 (ArCHFc), 87,16 (Fc), 125,79, 128,25, 135,00, 143,70 (Ar), 169,90 (COOR).

3.4.1.7. Fenilferocenilmetil-acetat (29)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,70 mmol), acetil-klorida (0,27 g, 3,40 mmol) i piridina u benzenu nastaju crveno-žuti kristali produkta (0,44 g, 1,31 mmol, $M_r = 334,21$, $\eta = 77,1 \%$, t.t. = 78 – 80 °C).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 2,10 (s, 3H; CH_3COOR), 4,09 (s, 5H; C_5H_5), 4,01 – 4,33 (m, 4H; C_5H_4), 6,73 (s, 1H; ArCHFc), 7,29 – 7,42 (m, 5H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 21,43 (CH_3COOR), 67,68, 67,87, 68,28, 68,45 (C_5H_4), 68,93 (C_5H_5), 74,38 (ArCHFc), 87,94 (Fc), 127,31, 128,07, 128,32, 140,10 (Ar), 170,12 (COOR).

3.4.2. Benzoati $\text{Fc-HCOH-C}_6\text{H}_5\text{-(n-X-Ph)}$

Alkohol, Fc-HCOH-(n-X-Ph) , (1 ekv.) se otopi u 0,5 g piridina te se pomiješa sa 8 mL benzena. Benzoil-klorid (2 ekv.) se otopi u 8 mL benzena te se lagano dokapava u otopinu alkohola i piridina pri čemu nastaje žuta otopina kako je prikazano na shemi D9 (Dodatak). Cijela reakcija se odvija u atmosferi argona. Nakon dokapavanja, reakcijska smjesa se miješa preko noći pri čemu mijenja boju u tamnocrvenu. Sirovom produktu se dodaje oko 5 mL benzena te se nakon toga ekstahira s 15 mL HCl -a (5 %) (uklanja se piridin). U organski ekstrakt se dodaje 15 mL koncentrirane otopine NaOH te se miješa 2,5 – 3 sata. Nakon obrade produkt se suši 20 minuta na Na_2SO_4 te se preostali benzen upari uz nastanak tamnocrvenog uljastog produkta.

3.4.2.1. 3-klorfenilferocenilmetil-benzoat (30)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,3 g, 0,91 mmol), benzoil-klorida (0,26 g, 1,84 mmol) i piridina u benzenu nastaje tamno crveno ulje iz kojeg se s vremenom izlučuju tamno crveni kristali produkta (0,19 g, 0,44 mmol, $M_r = 430,73$, $\eta = 48,3$ %, t.t. = 86 – 88 °C).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $C_{24}H_{19}ClFeO_2[M]^+$ (430,0424); nađeno: 430,0439.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ /ppm: 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 4,12 – 4,40 (m, 4H; C_5H_4), 6,92 (s, 1H; ArCHFc), 7,26 – 8,15 (m, 9H; Ar + Ar-Cl).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ /ppm: 67,32, 67,64, 68,40, 68,58 (C_5H_4), 69,04 (C_5H_5), 74,17 (ArCHFc), 87,82 (Fc), 125,41, 127,30, 128,30, 128,64, 129,75, 129,87, 130,18, 133,36, 134,30, 142,43 (Ar + Ar-Cl), 165,54 (COOR).

3.4.2.2. 4-klorfenilferocenilmetil-benzoat (31)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,3 g, 0,91 mmol), benzoil-klorida (0,26 g, 1,84 mmol) i piridina u benzenu nastaje tamno crveno ulje iz kojeg se vremenom izlučuju tamno crveni kristali produkta (0,22 g, 0,51 mmol, $M_r = 430,73$, $\eta = 56,0$ %, t.t. = 99 – 101 °C).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $C_{24}H_{19}ClFeO_2[M]^+$ (430,0424); nađeno: 430,0442.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ /ppm: 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 4,15 – 4,40 (m, 4H; C_5H_4), 6,93 (s, 1H; ArCHFc), 7,31 – 8,13 (m, 9H; Ar + Ar-Cl).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ /ppm: 67,42, 67,62, 68,38, 68,59 (C_5H_4), 69,03 (C_5H_5), 74,24 (ArCHFc), 87,87 (Fc), 128,61, 128,63, 128,65, 129,83, 130,25, 133,32, 133,91, 138,95 (Ar + Ar-Cl), 165,56 (COOR).

3.4.2.3. 3-bromfenilferocenilmetil-benzoat (32)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,3 g, 0,81 mmol), benzoil-klorida (0,23 g, 1,63 mmol) i piridina u benzenu nastaje tamno crveno ulje produkta (0,19 g, 0,40 mmol, $M_r = 475,17$, $\eta = 49,4$ %).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $C_{24}H_{19}BrFeO_2[M]^+$ (473,9918); nađeno: 473,9916.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 4,16 – 4,40 (m, 4H; C_5H_4), 6,90 (s, 1H; ArCHFc), 7,19 – 8,15 (m, 9H; Ar + Ar–Br).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 67,33, 67,62, 68,40, 68,58 (C_5H_4), 69,03 (C_5H_5), 74,10 (ArCHFc), 87,80 (Fc), 122,46, 125,86, 128,63, 129,85, 130,04, 130,15, 130,21, 131,21, 133,35, 142,65 (Ar + Ar–Br), 165,52 (COOR).

3.4.2.4. 4-bromfenilferocenilmetil-benzoat (33)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,3 g, 0,81 mmol), benzoil-klorida (0,23 g, 1,63 mmol) i piridina u benzenu nastaje tamno crveno ulje iz kojeg se vremenom izlučuju tamno crveni kristali produkta (0,22 g, 0,46 mmol, $M_r = 475,17$, $\eta = 56,8 \%$, t.t. = 88 – 90 °C).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{BrFeO}_2[\text{M}]^+$ (473,9918); nađeno: 473,9925.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 4,18 – 4,40 (m, 4H; C_5H_4), 6,91(s, 1H; ArCHFc), 7,35 – 8,13 (m, 9H; Ar + Ar–Br).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 67,41, 67,62, 68,38, 68,60 (C_5H_4), 69,02 (C_5H_5), 74,28 (ArCHFc), 87,77 (Fc), 122,09, 128,61, 128,94, 129,82, 130,22, 131,59, 133,32, 139,45(Ar), 165,58 (COOR).

3.4.2.5. 3-fluorfenilferocenilmetil-benzoat (34)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,3 g, 0,97 mmol), benzoil-klorida (0,27 g, 1,92 mmol) i piridina u benzenu nastaje tamno crveno ulje iz kojeg se vremenom izlučuju tamno crveni kristali produkta (0,22 g, 0,53 mmol, $M_r = 413,26$, $\eta = 54,6 \%$, t.t. = 66 – 68 °C).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{FFeO}_2[\text{M}]^+$ (414,0719); nađeno: 414,0716.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 4,11 – 4,41 (m, 4H; C_5H_4), 6,94 (s, 1H; ArCHFc), 6,98 – 8,15 (m, 9H; Ar + Ar–F).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: –112,62 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 67,65, 67,31, 68,36, 68,57(C_5H_4), 69,04 (C_5H_5), 74,17 (ArCHFc), 87,85 (Fc), 114,09 (d, $J = 22,2$ Hz; Ar–F), 115,05 (d, $J = 21,1$ Hz; Ar–F), 122,88 (d, $J = 2,9$ Hz; Ar–F), 129,98 (d, $J = 8,2$ Hz; Ar–F), 142,93 (d, $J = 7,1$ Hz; Ar–F), 162,77 (d, $J = 246,2$ Hz; Ar–F), 128,63, 129,85, 130,20, 133,34 (Ar), 165,56 (COOR).

3.4.2.6. 3,5-diklorfenilferocenilmetil-benzoat (35)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,3 g, 0,83 mmol), benzoil-klorida (0,23 g, 1,66 mmol) i piridina u benzenu nastaje tamno crveno ulje produkta (0,21 g, 0,45 mmol, $M_r = 462,17$, $\eta = 54,2 \%$).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $C_{24}H_{19}Cl_2FeO_2[M]^+$ (464,0034); nađeno: 464,0036.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ/ppm : 4,13 (s, 5H; C_5H_5), 4,13 – 4,40 (m, 4H; C_5H_4), 6,86 (s, 1H; ArCHFc), 7,27 – 8,16 (m, 8H; Ar + Ar- Cl_2).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ/ppm : 67,10, 67,60, 68,56, 68,74 (C_5H_4), 69,12 (C_5H_5), 73,62 (ArCHFc), 87,45 (Fc), 123,83, 125,72, 128,31, 128,75, 129,93, 130,00, 133,54, 143,90 (Ar + Ar- Cl_2), 165,47 (COOR).

3.4.2.7. Fenilferocenilmetil-benzoat (36)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,3 g, 1,00 mmol), benzoil-klorida (0,29 g, 2,04 mmol) i piridina u benzenu nastaje tamno crveno ulje iz kojeg se vremenom izlučuju tamno crveni kristali produkta (0,21 g, 0,53 mmol, $M_r = 396,28$, $\eta = 53,0 \%$, t.t. = 99 – 101).

Masena spektroskopija visoke rezolucije (MALDI TOF/TOF); izračunato prema formuli $C_{24}H_{20}FeO_2[M]^+$ (396,0813); nađeno: 396,0806.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ/ppm : 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 4,12 – 4,42 (m, 4H; C_5H_4), 6,97 (s, 1H; ArCHFc), 7,28 – 8,15 (m, 10H; Ar + Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) δ/ppm : 67,57, 67,76, 68,25, 68,44 (C_5H_4), 69,00 (C_5H_5), 74,93 (ArCHFc), 88,34 (Fc), 127,25, 128,14, 128,44, 128,55, 129,85, 130,48, 133,17, 140,36 (Ar), 165,68 (COOR).

3.4.3. Karboksilati (butanoati, izobutanoati, pentanoati, izopentanoati)

Alkohol, Fc-HCOH-(*n*-X-Ph), (1 ekv.) se otopi u 0,5 g piridina te se pomiješa s 8 mL benzena. Alkil-klorid (Tablica 7) se otopi u 8 mL benzena te se lagano dokapava u otopinu alkohola i piridina (Shema D10, Dodatak). Nakon dokapavanja, reakcijska smjesa se miješa preko noći pri čemu nastaje tamnocrvena otopina. Sirovom produktu se dodaje oko 5 mL benzena te se nakon toga ekstrahira s 15 mL HCl-a (5 %) pri čemu se uklanja piridin. Nakon toga, u otopinu se doda 15 mL NaOH te se miješa (Tablica 7). Vodeni sloj se odvoji, a benzenski

sloj se ispere s 10 mL vode koja se nakon toga odvoji te se otopina suši 20 minuta na Na_2SO_4 . Nakon sušenja, preostali benzen se upari te nastaje tamnocrveni uljasti produkt.

Tablica 7. Reakcijski uvjeti za sintezu različitih alkilnih estera.

Acil-klorid	Ekv. acil-klorida	Koncentracija NaOH	Vrijeme reakcije (h)
Butanoil-klorid	2,0	konc.	2,0
Izobutanoil-klorid	1,8	1/3 konc.	2,5
Pentanoil-klorid	2,0	konc.	1,5
Izopentanoil-klorid	1,5	konc.	1,5

3.4.3.1. 3-klorfenilferocenilmetil-butanoat (37)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), butanoil-klorida (0,33 g, 3,10 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,44 g, 1,11 mmol, $M_r = 396,69$, $\eta = 72,5\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,95 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,66 – 1,72 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,36 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 4,00 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,68 (s, 1H; ArCHFc), 7,22 – 7,39 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,83 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,59 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 36,52 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,45, 67,56, 68,40, 68,51 (C_5H_4), 68,99 (C_5H_5), 73,39 (ArCHFc), 87,67 (Fc), 125,43, 127,33, 128,18, 129,65, 134,21, 142,45 (Ar), 172,64 (COOR).

3.4.3.2. 4-klorfenilferocenilmetil-butanoat (38)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), butanoil-klorida (0,33 g, 3,10 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,38 g, 0,96 mmol, $M_r = 396,69$, $\eta = 62,7\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,93 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,65 – 1,68 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,34 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 3,97–4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,70 (s, 1H; ArCHFc), 7,30 – 7,35 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,83 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,59 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 36,53 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,44, 67,63, 68,38, 68,53 (C_5H_4), 68,97 (C_5H_5), 73,45 (ArCHFc), 87,70 (Fc), 128,55, 128,67, 133,78, 138,94 (Ar), 172,66 (COOR).

3.4.3.3. 3-bromfenilferocenilmetil-butanoat (39)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), butanoil-klorida (0,28 g, 2,67 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,39 g, 0,88 mmol, $M_r = 441,15$, $\eta = 65,2\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,95 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,67–1,72 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,37 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 4,00–4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,67 (s, 1H; ArCHFc), 7,19–7,56 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,85 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,61 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 36,55 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,46, 67,61, 68,43, 68,53 (C_5H_4), 69,01 (C_5H_5), 73,37 (ArCHFc), 87,70 (Fc), 122,41, 125,91, 129,96, 130,28, 131,13, 142,71 (Ar), 172,65 (COOR).

3.4.3.4. 4-bromfenilferocenilmetil-butanoat (40)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), butanoil-klorida (0,28 g, 2,67 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,45 g, 1,02 mmol, $M_r = 441,15$, $\eta = 75,6\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,94 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,65–1,68 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,34 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 3,97–4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,68 (s, 1H; ArCHFc), 7,28 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H; Ar), 7,47 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,84 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,59 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 36,53 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,45, 67,63, 68,40, 68,54 (C_5H_4), 68,98 (C_5H_5), 73,51 (ArCHFc), 88,43 (Fc), 121,98, 129,00, 131,51, 139,45(Ar), 172,67 (COOR).

3.4.3.5. 3-fluorfenilferocenilmetil-butanoat (41)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), butanoil-klorida (0,27 g, 2,56 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,38 g, 1,00 mmol, M_r = 380,24, η = 62,1 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,95 (t, J = 7,4 Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,66 – 1,72 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,36 (t, J = 7,3 Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 4,01 – 4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,71 (s, 1H; ArCHFc), 6,96 – 7,36 (m, 4H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : –112,74 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,83 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,59 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 36,52 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,45, 67,53, 68,36, 68,50 (C_5H_4), 68,99 (C_5H_5), 73,40 (ArCHFc), 87,68 (Fc), 114,10 (d, J = 22,2 Hz; Ar–F), 114,95 (d, J = 21,1 Hz; Ar–F), 122,93 (d, J = 2,9 Hz; Ar–F), 129,87 (d, J = 8,1 Hz; Ar–F), 142,94 (d, J = 7,1 Hz; Ar–F), 162,73 (d, J = 246,3 Hz; Ar–F), 172,64 (COOR).

3.4.3.6. 4-fluorfenilferocenilmetil-butanoat (42)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), butanoil-klorida (0,27 g, 2,56 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,38 g, 1,00 mmol, M_r = 380,24, η = 62,1 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,93 (t, J = 7,4 Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,65 – 1,71 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,34 (t, J = 7,5 Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 3,98 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,73 (s, 1H; ArCHFc), 7,00 – 7,40 (m, 4H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : –114,06 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,82 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,60 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 36,57 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,44, 67,63, 68,34, 68,45 (C_5H_4), 68,96 (C_5H_5), 73,46 (ArCHFc), 88,01 (Fc), 115,24 (d, J = 21,5 Hz; Ar–F), 129,06 (d, J = 8,1 Hz; Ar–F), 136,37 (d, J = 3,3 Hz; Ar–F), 162,40 (d, J = 246,5 Hz; Ar–F), 172,69 (COOR).

3.4.3.7. 4-metilfenilferocenilmetil-butanoat (43)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,63 mmol), butanoil-klorida (0,35 g, 3,28 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,46 g, 1,22 mmol, $M_r = 376,28$, $\eta = 74,8 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,93 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,64 – 1,70 (m, 5H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR} + \text{CH}_3\text{Ar}$), 2,34 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 4,0 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 4,09 (s, 5H; C_5H_5), 6,72 (s, 1H; ArCHFc), 7,13 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H; Ar), 7,29 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,84 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,58 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 21,29 (CH_3Ar), 36,61 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,54, 67,69, 68,16, 68,27 (C_5H_4), 68,97 (C_5H_5), 73,98 (ArCHFc), 88,36 (Fc), 127,23, 128,97, 137,47, 137,66 (Ar), 172,68 (COOR).

3.4.3.8. 4-etilfenilferocenilmetil-butanoat (44)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,56 mmol), butanoil-klorida (0,30 g, 2,82 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,46 g, 1,18 mmol, $M_r = 390,30$, $\eta = 75,6 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,94 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,23 (t, $J = 7,6$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 1,65 – 1,71 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,34 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,64 (q, $J = 7,6$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 4,02 – 4,31 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,73 (s, 1H; ArCHFc), 7,16 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H; Ar), 7,31 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,88 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 15,59 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 18,62 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 28,68 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 36,67 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,60, 67,69, 68,18, 68,28 (C_5H_4), 68,95 (C_5H_5), 74,01 (ArCHFc), 88,47 (Fc), 127,30, 127,80, 137,72, 144,03 (Ar), 172,77 (COOR).

3.4.3.9. Fenilferocenilmetil-butanoat (45)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,71 mmol), butanoil-klorida (0,37 g, 3,47 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,37 g, 1,02 mmol, $M_r = 362,25$, $\eta = 59,6 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 0,93 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,67 – 1,71 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,34 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 4,00 – 4,31 (m, 4H; C_5H_4), 4,09 (s, 5H; C_5H_5), 6,74 (s, 1H; ArCHFc), 7,28 – 7,42 (m, 5H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 13,84 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,60 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 36,60 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,58, 67,77, 68,25, 68,36 (C_5H_4), 68,95 (C_5H_5), 74,12 (ArCHFc), 88,19 (Fc), 127,28, 128,02, 128,32, 140,36 (Ar), 172,64 (COOR).

3.4.3.10. 4-*t*-butilfenilferocenilmetil-butanoat (46)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,44 mmol), butanoil-klorida (0,30 g, 2,82 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,42 g, 1,00 mmol, $M_r = 418,36$, $\eta = 69,4$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 0,95 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,31 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 1,67 – 1,72 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,35 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 4,04 – 4,31 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,74 (s, 1H; ArCHFc), 7,29 – 7,39 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 13,78 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 18,49 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 31,55 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 34,55 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 36,55 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,48, 67,50, 68,02, 68,11 (C_5H_4), 68,83 (C_5H_5), 73,74 (ArCHFc), 88,43 (Fc), 125,10, 126,84, 137,36, 150,73(Ar), 172,66 (COOR).

3.4.3.11. 3-klorfenilferocenilmetil-izobutanoat (47)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), izobutanoil-klorida (0,30 g, 2,82 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,44 g, 1,11 mmol, $M_r = 396,69$, $\eta = 72,5$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 1,20 – 1,24 (d+d, $J = 7,0$ Hz + $J = 7,0$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 2,60 – 2,65 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 4,00 – 4,27 (m, 4H; C_5H_4), 4,12 (s, 5H; C_5H_5), 6,67 (s, 1H; ArCHFc), 7,25 – 7,38 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 19,06 + 19,11 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 34,28 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,26, 67,28, 68,36, 68,40 (C_5H_4), 68,99 (C_5H_5), 73,31 (ArCHFc), 87,86 (Fc), 125,31, 127,23, 128,16, 129,68, 134,23, 142,62 (Ar), 175,93 (COOR).

3.4.3.12. 4-klorfenilferocenilmetil-izobutanoat (48)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), izobutanoil-klorida (0,30 g, 2,82 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,46 g, 1,16 mmol, $M_r = 396,69$, $\eta = 75,8$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,18 – 1,22 (d+d, $J = 7,0$ Hz + $J = 7,0$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 2,58 – 2,65 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 3,97 – 4,27 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,68 (s, 1H; ArCHFc), 7,29 – 7,37 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 19,08 + 19,11 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 34,30 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,30, 67,35, 68,36, 68,43 (C_5H_4), 68,98 (C_5H_5), 73,38 (ArCHFc), 87,86 (Fc), 128,57, 128,59, 133,78, 139,13 (Ar), 176,00 (COOR).

3.4.3.13. 3-bromfenilferocenilmetil-izobutanoat (49)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), izobutanoil-klorida (0,22 g, 2,06 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,51 g, 1,16 mmol, $M_r = 441,15$, $\eta = 85,9$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,20 – 1,24 (d+d, $J = 7,0$ Hz + $J = 7,0$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 2,60 – 2,67 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 4,00 – 4,27 (m, 4H; C_5H_4), 4,12 (s, 5H; C_5H_5), 6,66 (s, 1H; ArCHFc), 7,19 – 7,54 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 19,08 + 19,13 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 34,31 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,31, 67,34, 68,39, 68,43 (C_5H_4), 69,01 (C_5H_5), 73,28 (ArCHFc), 87,88 (Fc), 122,43, 125,79, 130,00, 130,19, 131,11, 142,87 (Ar), 175,97 (COOR).

3.4.3.14. 4-bromfenilferocenilmetil-izobutanoat (50)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), izobutanoil-klorida (0,22 g, 2,06 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,50 g, 1,13 mmol, $M_r = 441,15$, $\eta = 83,7$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,18 – 1,22 (d+d, $J = 7,0$ Hz + $J = 7,0$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 2,58 – 2,65 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 3,97 – 4,27 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,66 (s, 1H; ArCHFc), 7,27 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H; Ar), 7,47 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 19,09 + 19,12 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 34,30 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,30, 67,35, 68,37, 68,45 (C_5H_4), 68,99 (C_5H_5), 73,44 (ArCHFc), 87,82 (Fc), 121,97, 128,90, 131,55, 139,64 (Ar), 176,01 (COOR).

3.4.3.15. 3-fluorfenilferocenilmetil-izobutanoat (51)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), izobutanoil-klorida (0,21 g, 1,97 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,45 g, 1,18 mmol, $M_r = 380,24$, $\eta = 73,3\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,20 – 1,24 (d+d, $J = 7,0\text{ Hz} + J = 7,0\text{ Hz}$, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 2,60 – 2,67 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 4,02 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,13 (s, 5H; C_5H_5), 6,69 (s, 1H; ArCHFc), 6,95 – 7,33 (m, 4H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : -112,82 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 19,09 + 19,11 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 34,32 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,31, 67,36, 68,40, 68,46 (C_5H_4), 69,06 (C_5H_5), 73,36 (ArCHFc), 87,95 (Fc), 114,0 (d, $J = 22,1\text{ Hz}$; Ar-F), 114,94 (d, $J = 21,2\text{ Hz}$; Ar-F), 122,83 (d, $J = 3,0\text{ Hz}$; Ar-F), 129,91 (d, $J = 8,2\text{ Hz}$; Ar-F), 143,13 (d, $J = 7,0\text{ Hz}$; Ar-F), 162,78 (d, $J = 246,1\text{ Hz}$; Ar-F), 175,98 (COOR).

3.4.3.16. 4-fluorfenilferocenilmetil-izobutanoat (52)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), izobutanoil-klorida (0,21 g, 1,97 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,43 g, 1,13 mmol, $M_r = 380,24$, $\eta = 70,2\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,18 – 1,22 (d+d, $J = 7,0\text{ Hz} + J = 7,0\text{ Hz}$, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 2,58 – 2,65 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 3,98 – 4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,71 (s, 1H; ArCHFc), 7,00 – 7,38 (m, 4H; Ar).

NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta/\text{ppm} = -114,15$ (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 19,06 + 19,09 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 34,31 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,29, 67,34, 68,31, 68,35 (C_5H_4), 68,96 (C_5H_5), 73,38 (ArCHFc), 88,19 (Fc), 115,26 (d, $J = 21,5\text{ Hz}$; Ar-F), 128,94 (d, $J = 8,1\text{ Hz}$; Ar-F), 136,54 (d, $J = 3,2\text{ Hz}$; Ar-F), 162,39 (d, $J = 246,3\text{ Hz}$; Ar-F), 176,01 (COOR).

3.4.3.17. 4-metilfenilferocenilmetil-izobutanoat (53)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,63 mmol), izobutanoil-klorida (0,35 g, 3,28 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,42 g, 1,12 mmol, $M_r = 376,28$, $\eta = 68,7\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,18 – 1,22 (d+d, $J = 7,0\text{ Hz} + J = 7,0\text{ Hz}$, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 2,33 (s, 3H; CH_3Ar), 2,57 – 2,64 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 4,00 – 4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,70 (s, 1H; ArCHFc), 7,13 (d, $J = 8,0\text{ Hz}$, 2H; Ar), 7,27 (d, $J = 8,0\text{ Hz}$, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 18,97 + 19,01 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 21,19 (CH_3Ar), 34,24 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,29, 67,31, 68,04, 68,08 (C_5H_4), 68,82 (C_5H_5), 73,81 (ArCHFc), 88,48 (Fc), 127,01, 128,91, 137,56, 137,59 (Ar), 175,96 (COOR).

3.4.3.18. 4-etilfenilferocenilmetil-izobutanoat (54)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,56 mmol), izobutanoil-klorida (0,27 g, 2,53 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,42 g, 1,08 mmol, $M_r = 390,30$, $\eta = 69,2\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,18 – 1,24 (m, 9H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 2,60 – 2,66 (m, 3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 4,01 – 4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,71 (s, 1H; ArCHFc), 7,16 (d, $J = 7,9\text{ Hz}$, 2H; Ar), 7,30 (d, $J = 8,0\text{ Hz}$, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 15,57 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 19,10 + 19,16 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 28,68 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 34,37 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,38, 67,43, 68,14, 68,17 (C_5H_4), 68,93 (C_5H_5), 73,90 (ArCHFc), 88,69 (Fc), 127,15, 127,82, 137,31, 143,96 (Ar), 176,08 (COOR).

3.4.3.19. Fenilferocenilmetil-izobutanoat (55)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,71 mmol), izobutanoil-klorida (0,33 g, 3,10 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,47 g, 1,30 mmol, $M_r = 362,25$, $\eta = 76,0\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,18 – 1,22 (d+d, $J = 7,0\text{ Hz} + J = 7,0\text{ Hz}$, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 2,58 – 2,65 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 4,00 – 4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,72 (s, 1H; ArCHFc), 7,28 – 7,40 (m, 5H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 19,08 + 19,11 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 34,32 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 67,41, 67,45, 68,19, 68,25 (C_5H_4), 68,94 (C_5H_5), 74,00 (ArCHFc), 88,40 (Fc), 127,14, 127,98, 128,34, 140,53 (Ar), 176,03 (COOR).

3.4.3.20. 4-*t*-butilfenilferocenilmetil-izobutanoat (56)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,44 mmol), izobutanoil-klorida (0,21 g, 1,97 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,43 g, 1,03 mmol, $M_r = 418,36$, $\eta = 71,5\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 1,21 – 1,25 (d+d, $J = 7,0\text{ Hz} + J = 7,0\text{ Hz}$, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 1,31 (s, 9H; $(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 2,60 – 2,67 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 4,04 – 4,31 (m, 4H; C_5H_4), 4,12 (s, 5H; C_5H_5), 6,73 (s, 1H; ArCHFc), 7,29 – 7,36 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 19,12 + 19,19 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 31,47 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 34,38 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOR}$), 34,63 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 67,28, 67,45, 68,10, 68,12 (C_5H_4), 68,94 (C_5H_5), 73,76 (ArCHFc), 88,78 (Fc), 125,24, 126,79, 137,67, 150,79 (Ar), 176,09 (COOR).

3.4.3.21. 3-klorfenilferocenilmetil-pentanoat (57)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), pentanoil-klorida (0,37 g, 3,07 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,50 g, 1,22 mmol, $M_r = 410,72$, $\eta = 79,7\%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,91 (t, $J = 7,3\text{ Hz}$, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,32 – 1,37 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,61 – 1,66 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,38 (t, $J = 7,3\text{ Hz}$, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 4,00 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,68 (s, 1H; ArCHFc), 7,25 – 7,39 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,87 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 22,38 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 27,14 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 34,36 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,45, 67,55, 68,40, 68,51 (C_5H_4), 68,99 (C_5H_5), 73,40 (ArCHFc), 87,67 (Fc), 125,43, 127,32, 128,18, 129,65, 134,21, 142,43 (Ar), 172,79 (COOR).

3.4.3.22. 4-klorfenilferocenilmetil-pentanoat (58)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), pentanoil-klorida (0,37 g, 3,07 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,51 g, 1,24 mmol, $M_r = 410,72$, $\eta = 81,0$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,90 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,31 – 1,36 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,59 – 1,65 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,36 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 3,97 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,69 (s, 1H; ArCHFc), 7,31 – 7,35 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,86 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 22,38 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 27,15 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 34,39 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,45, 67,63, 68,39, 68,54 (C_5H_4), 68,99 (C_5H_5), 73,48 (ArCHFc), 87,73 (Fc), 128,56, 128,67, 133,80, 138,96 (Ar), 172,55 (COOR).

3.4.3.23. 3-bromfenilferocenilmetil-pentanoat (59)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), pentanoil-klorida (0,33 g, 2,74 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,44 g, 0,97 mmol, $M_r = 455,17$, $\eta = 71,9$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,92 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,32 – 1,38 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,61 – 1,66 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,38 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 3,99 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,67 (s, 1H; ArCHFc), 7,19 – 7,55 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,88 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 22,39 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 27,16 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 34,38 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,46, 67,59, 68,43, 68,53 (C_5H_4), 69,01 (C_5H_5), 73,37 (ArCHFc), 87,69 (Fc), 122,40, 125,91, 129,96, 130,26, 131,12, 142,68 (Ar), 172,81 (COOR).

3.4.3.24. 4-bromfenilferocenilmetil-pentanoat (60)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), pentanoil-klorida (0,33 g, 2,74 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,48 g, 1,05 mmol, $M_r = 455,17$, $\eta = 77,8$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 0,90 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,30 – 1,36 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,59 – 1,64 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,35 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 3,96 – 4,27 (m, 4H; C_5H_4), 4,09 (s, 5H; C_5H_5), 6,67 (s, 1H; ArCHFc), 7,27 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H; Ar), 7,46 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 13,84 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 22,34 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 27,10 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 34,33 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,41, 67,57, 68,36, 68,50 (C_5H_4), 68,95 (C_5H_5), 73,46 (ArCHFc), 87,60 (Fc), 121,94, 128,95, 131,46, 139,42 (Ar), 172,75 (COOR).

3.4.3.25. 3-fluorfenilferocenilmetil-pentanoat (61)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), pentanoil-klorida (0,40 g, 3,32 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,50 g, 1,27 mmol, $M_r = 394,27$, $\eta = 78,9$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 0,91 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,31 – 1,37 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,62 – 1,66 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,38 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 4,01 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,70 (s, 1H; ArCHFc), 6,96 – 7,30 (m, 4H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: -112,74 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 13,85 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 22,37 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 27,13 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 34,35 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,44, 67,51, 68,36, 68,49 (C_5H_4), 68,98 (C_5H_5), 73,39 (ArCHFc), 87,68 (Fc), 114,09 (d, $J = 22,1$ Hz; Ar-F), 114,94 (d, $J = 21,1$ Hz; Ar-F), 122,92 (d, $J = 2,9$ Hz; Ar-F), 129,87 (d, $J = 8,2$ Hz; Ar-F), 142,94 (d, $J = 7,0$ Hz; Ar-F), 162,73 (d, $J = 246,1$ Hz; Ar-F), 172,79 (COOR).

3.4.3.26. 4-fluorfenilferocenilmetil-pentanoat (62)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), pentanoil-klorida (0,40 g, 3,32 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,40 g, 1,01 mmol, $M_r = 394,27$, $\eta = 62,7$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 0,90 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,30 – 1,36 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,61 – 1,64 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,36 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 3,98 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,72 (s, 1H; ArCHFc), 7,00 – 7,39 (m, 4H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : -114,10 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,86 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 22,38 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 27,16 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 34,42 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,45, 67,63, 68,35, 68,46 (C_5H_4), 68,97 (C_5H_5), 73,48 (ArCHFc), 88,02 (Fc), 115,25 (d, J = 21,5 Hz; Ar-F), 129,06 (d, J = 8,1 Hz; Ar-F), 136,38 (d, J = 3,0 Hz; Ar-F), 162,41 (d, J = 246,3 Hz; Ar-F), 172,88 (COOR).

3.4.3.27. 4-metilfenilferocenilmetil-pentanoat (63)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,63 mmol), pentanoil-klorida (0,39 g, 3,23 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,37 g, 0,95 mmol, M_r = 390,30, η = 58,3 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,90 (t, J = 7,3 Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,32 – 1,36 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,61 – 1,65 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,33 – 2,38 (m, 5H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$ + CH_3Ar), 4,00 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 4,09 (s, 5H; C_5H_5), 6,71 (s, 1H; ArCHFc), 7,14 (d, J = 8,0 Hz, 2H; Ar), 7,29 (d, J = 8,0 Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,87 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 21,31 (CH_3Ar), 22,39 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 27,17 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 34,47 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 67,57, 67,71, 68,19, 68,30 (C_5H_4), 68,94 (C_5H_5), 74,02 (ArCHFc), 88,40 (Fc), 127,25, 129,00, 137,49, 137,71 (Ar), 172,91 (COOR).

3.4.3.28. 4-etilfenilferocenilmetil-pentanoat (64)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,56 mmol), pentanoil-klorida (0,37 g, 3,07 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,48 g, 1,19 mmol, M_r = 404,33, η = 76,3 %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,92 (t, J = 7,3 Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,24 (t, J = 7,6 Hz, 3H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 1,32 – 1,38 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 1,61 – 1,67 (m, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,37 (t, J = 7,3 Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 2,65 (q, J = 7,6 Hz, 2H; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 4,03 – 4,32 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,74 (s, 1H; ArCHFc), 7,18 (d, J = 8,0 Hz, 2H; Ar), 7,33 (d, J = 8,1 Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 13,76 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 15,47 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Ar}$), 22,29 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 27,06 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOR}$), 28,57

(CH₃CH₂Ar), 34,37 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 67,48, 67,56, 68,06, 68,16 (C₅H₄), 68,83 (C₅H₅), 73,89 (ArCHFc), 88,36 (Fc), 127,18, 127,68, 137,61, 143,91 (Ar), 172,81 (COOR).

3.4.3.29. Fenilferocenilmetil-pentanoat (65)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,71 mmol), pentanoil-klorida (0,42 g, 3,48 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,47 g, 1,25 mmol, $M_r = 376,28$, $\eta = 73,1\%$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 0,90 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H; CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 1,31 – 1,36 (m, 2H; CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 1,60 – 1,65 (m, 2H; CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 2,37 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 4,00 – 4,30 (m, 4H; C₅H₄), 4,10 (s, 5H; C₅H₅), 6,74 (s, 1H; ArCHFc), 7,29 – 7,42 (m, 5H; Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 13,88 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 22,40 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 27,17 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 34,46 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 67,60, 67,78, 68,26, 68,38 (C₅H₄), 68,96 (C₅H₅), 74,15 (ArCHFc), 88,22 (Fc), 127,30, 128,04, 128,34, 140,38 (Ar), 172,93 (COOR).

3.4.3.30. 4-*t*-butilferocenilmetil-pentanoat (66)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,44 mmol), izobutanoil-klorida (0,35 g, 2,90 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,46 g, 1,06 mmol, $M_r = 432,39$, $\eta = 73,6\%$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 0,91 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H; CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 1,31 – 1,38 (m, 11H; CH₃CH₂CH₂CH₂COOR + (CH₃)₃CAr), 1,61 – 1,67 (m, 2H; CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 2,38 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H; CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 4,04 – 4,32 (m, 4H; C₅H₄), 4,10 (s, 5H; C₅H₅), 6,74 (s, 1H; ArCHFc), 7,31 – 7,36 (m, 4H; Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 13,90 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 22,43 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 27,19 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 31,47 ((CH₃)₃CAr), 34,52 (CH₃CH₂CH₂CH₂COOR), 34,69 ((CH₃)₃CAr), 67,60, 67,64, 68,16, 68,24 (C₅H₄), 68,96 (C₅H₅), 73,89 (ArCHFc), 88,56 (Fc), 125,23, 126,97, 137,49, 150,88 (Ar), 172,97 (COOR).

3.4.3.31. 3-klorfenilferocenilmetil-izopentanoat (67)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), izopentanoil-klorida (0,24 g, 1,99 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,47 g, 1,14 mmol, $M_r = 410,72$, $\eta = 74,5$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,94 – 0,95 (d+d, $J = 2,7$ Hz + $J = 2,7$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,10 – 2,17 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,26 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 3,99 – 4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,68 (s, 1H; ArCHFc), 7,26 – 7,40 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 22,56 + 22,59 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 25,89 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 43,70 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 67,44, 67,71, 68,43, 68,53 (C_5H_4), 69,02 (C_5H_5), 73,46 (ArCHFc), 87,64 (Fc), 125,51, 127,42, 128,21, 129,65, 134,22, 142,42 (Ar), 172,14 (COOR).

3.4.3.32. 4-klorfenilferocenilmetil-izopentanoat (68)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,53 mmol), izopentanoil-klorida (0,27 g, 2,24 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,45 g, 1,10 mmol, $M_r = 410,72$, $\eta = 71,9$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,92 – 0,94 (d+d, $J = 3,2$ Hz + $J = 3,2$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,10 – 2,15 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,24 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 3,96 – 4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,70 (s, 1H; ArCHFc), 7,30 – 7,36 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 22,55 + 22,58 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 25,88 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 43,71 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 67,43, 67,76, 68,41, 68,54 (C_5H_4), 68,99 (C_5H_5), 73,50 (ArCHFc), 87,67 (Fc), 128,55 128,73, 133,80, 138,91 (Ar), 172,17 (COOR).

3.4.3.33. 3-bromfenilferocenilmetil-izopentanoat (69)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), izopentanoil-klorida (0,33 g, 2,74 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,53 g, 1,16 mmol, $M_r = 455,17$, $\eta = 85,9$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 0,94 – 0,95 (d+d, $J = 2,6 \text{ Hz} + J = 2,6 \text{ Hz}$, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,10 – 2,17 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,26 (d, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 2H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 3,98 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,67 (s, 1H; ArCHFc), 7,19 – 7,56 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 22,52 + 22,55 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 25,83 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 43,63 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 67,39, 67,67, 68,40, 68,48 (C_5H_4), 68,97 (C_5H_5), 73,33 (ArCHFc), 87,57 (Fc), 122,32, 125,90, 129,90, 130,27, 131,07, 142,60 (Ar), 172,03 (COOR).

3.4.3.34. 4-bromfenilferocenilmetil-izopentanoat (70)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,35 mmol), izopentanoil-klorida (0,24 g, 1,99 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,46 g, 1,01 mmol, $M_r = 455,17$, $\eta = 74,8 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 0,92 – 0,94 (d+d, $J = 3,3 \text{ Hz} + J = 3,3 \text{ Hz}$, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,10 – 2,15 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,24 (d, $J = 7,2 \text{ Hz}$, 2H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 3,95 – 4,28 (m, 4H; C_5H_4), 4,09 (s, 5H; C_5H_5), 6,68 (s, 1H; ArCHFc), 7,29 (d, $J = 8,4 \text{ Hz}$, 2H; Ar), 7,47 (d, $J = 8,3 \text{ Hz}$, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 22,54 + 22,56 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 25,85 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 43,67 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 67,40, 67,72, 68,39, 68,52 (C_5H_4), 68,98 (C_5H_5), 73,51 (ArCHFc), 87,58 (Fc), 121,96, 129,03, 131,47, 139,40 (Ar), 172,10 (COOR).

3.4.3.35. 3-fluorfenilferocenilmetil-izopentanoat (71)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), izopentanoil-klorida (0,29 g, 2,41 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,43 g, 1,09 mmol, $M_r = 394,27$, $\eta = 67,7 \%$).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 0,93 – 0,95 (d+d, $J = 2,8 \text{ Hz} + J = 2,8 \text{ Hz}$, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,10 – 2,17 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,26 (d, $J = 6,9 \text{ Hz}$, 2H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 4,00 – 4,29 (m, 4H; C_5H_4), 4,11 (s, 5H; C_5H_5), 6,71 (s, 1H; ArCHFc), 6,96 – 7,31 (m, 4H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: -112,79 (m).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 22,42 + 22,46 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 25,75 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 43,46 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 67,31, 67,55, 68,27, 68,38 (C_5H_4), 68,88 (C_5H_5), 73,32 (ArCHFc), 87,51 (Fc), 114,05 (d, $J = 22,1$ Hz; Ar–F), 114,84 (d, $J = 21,1$ Hz; Ar–F), 122,88 (d, $J = 2,9$ Hz; Ar–F), 129,74 (d, $J = 8,2$ Hz; Ar–F), 142,78 (d, $J = 7,0$ Hz; Ar–F), 162,60 (d, $J = 248,3$ Hz; Ar–F), 172,01 (COOR).

3.4.3.36. 4-fluorfenilferocenilmetil-izopentanoat (72)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,61 mmol), izopentanoil-klorida (0,29 g, 2,41 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,37 g, 0,94 mmol, $M_r = 394,27$, $\eta = 58,4$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,92 – 0,94 (d+d, $J = 3,0$ Hz + $J = 2,8$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,10 – 2,15 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,24 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 3,97 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,72 (s, 1H; ArCHFc), 7,01 – 7,40 (m, 4H; Ar).

^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : –114,10 (m)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 22,54 + 22,57 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 25,89 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 43,75 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 67,44, 67,77, 68,38, 68,47 (C_5H_4), 68,98 (C_5H_5), 73,52 (ArCHFc), 87,96 (Fc), 115,24 (d, $J = 21,5$ Hz; Ar–F), 129,13 (d, $J = 8,1$ Hz; Ar–F), 136,35 (d, $J = 3,3$ Hz; Ar–F), 162,42 (d, $J = 246,4$ Hz; Ar–F), 172,20 (COOR).

3.4.3.37. 4-metilfenilferocenilmetil-izopentanoat (73)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,63 mmol), pentanoil-klorida (0,39 g, 3,23 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,37 g, 0,95 mmol, $M_r = 390,30$, $\eta = 58,3$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,92 – 0,94 (d+d, $J = 3,1$ Hz + $J = 3,0$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,09 – 2,16 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,23 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,34 (s, 3H; CH_3Ar), 3,99 – 4,30 (m, 4H; C_5H_4), 4,09 (s, 5H; C_5H_5), 6,71 (s, 1H; ArCHFc), 7,15 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H; Ar), 7,30 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 21,35 (CH_3Ar), 22,61 + 22,62 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 25,87 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 43,84 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 67,57,

67,87, 68,23, 68,33 (C₅H₄), 68,97 (C₅H₅), 74,09 (ArCHFc), 88,37 (Fc), 127,32, 129,00, 137,45, 137,73 (Ar), 172,28 (COOR).

3.4.3.38. 4-etilfenilferocenilmetil-izopentanoat (74)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,56 mmol), pentanoil-klorida (0,28 g, 2,32 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,28 g, 0,69 mmol, $M_r = 404,33$, $\eta = 44,2\%$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 0,93 – 0,94 (d+d, $J = 3,1$ Hz + $J = 3,1$ Hz, 3H+3H; (CH₃)₂CHCH₂COOR), 1,23 (t, $J = 7,6$ Hz, 3H; CH₃CH₂Ar), 2,09 – 2,16 (m, 1H; (CH₃)₂CHCH₂COOR), 2,24 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H; (CH₃)₂CHCH₂COOR), 2,64 (q, $J = 7,6$ Hz, 2H; CH₃CH₂Ar), 4,00 – 4,31 (m, 4H; C₅H₄), 4,10 (s, 5H; C₅H₅), 6,67 (s, 1H; ArCHFc), 7,17 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz; Ar), 7,32 (d, 2H, $J = 8,0$ Hz; Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 15,59 (CH₃CH₂Ar), 22,60 + 22,63 ((CH₃)₂CHCH₂COOR), 25,85 ((CH₃)₂CHCH₂COOR), 28,69 (CH₃CH₂Ar), 43,83 ((CH₃)₂CHCH₂COOR), 67,59, 67,83, 68,20, 68,29 (C₅H₄), 68,96 (C₅H₅), 74,06 (ArCHFc), 88,44 (Fc), 127,35, 127,78, 137,68, 144,02 (Ar), 172,27 (COOR).

3.4.3.39. Fenilferocenilmetil-izopentanoat (75)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,71 mmol), pentanoil-klorida (0,31 g, 2,57 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,34 g, 0,90 mmol, $M_r = 376,28$, $\eta = 52,6\%$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 0,92 – 0,93 (d+d, $J = 2,9$ Hz + $J = 2,9$ Hz, 3H+3H; (CH₃)₂CHCH₂COOR), 2,09 – 2,16 (m, 1H; (CH₃)₂CHCH₂COOR), 2,24 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H; (CH₃)₂CHCH₂COOR), 3,99 – 4,30 (m, 4H; C₅H₄), 4,09 (s, 5H; C₅H₅), 6,74 (s, 1H; ArCHFc), 7,28 – 7,42 (m, 4H; Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 22,54 + 22,57 ((CH₃)₂CHCH₂COOR), 25,84 ((CH₃)₂CHCH₂COOR), 43,75 ((CH₃)₂CHCH₂COOR), 67,55, 67,88, 68,36, 68,94 (C₅H₄), 68,94 (C₅H₅), 74,15 (ArCHFc), 88,12 (Fc), 127,33, 128,01, 128,29, 140,30 (Ar), 172,17 (COOR).

3.4.3.40. 4-*t*-butilfenilferocenilmetil-izopentanoat (76)

Reakcijom odgovarajućeg alkohola (0,50 g, 1,44 mmol), izobutanoil-klorida (0,26 g, 2,16 mmol) i piridina u benzenu nastaje uljasti produkt tamnocrvene boje (0,49 g, 1,13 mmol, $M_r = 432,39$, $\eta = 78,5$ %).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 0,93 – 0,95 (d+d, $J = 3,0$ Hz + $J = 3,0$ Hz, 3H+3H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 1,30 (s, 9H; $(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 2,10 – 2,17 (m, 1H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 2,24 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 4,02 – 4,31 (m, 4H; C_5H_4), 4,10 (s, 5H; C_5H_5), 6,74 (s, 1H; ArCHFc), 7,31 – 7,36 (m, 4H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 22,61 + 22,64 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 25,81 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 31,47 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 34,68 ($(\text{CH}_3)_3\text{CAr}$), 43,82 ($(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOR}$), 67,61, 67,73, 68,16, 68,23 (C_5H_4), 68,96 (C_5H_5), 73,91 (ArCHFc), 88,50 (Fc), 125,19, 127,00, 137,43, 150,85 (Ar), 172,27 (COOR).

3.5. Priprava različito supstituiranih benzhidril-acetata

Postupak sinteze benzhidril-acetata prikazan je na shemi D11 (Dodatak).

3.5.1. Sinteza bis(2,3-dihidrobenzofuran-5-il)metil-acetata⁹⁰

Cijeli postupak sinteze prikazan je na shemama D11 i D12 (Dodatak).

3.5.1.1. 2,4-dibromo-1-(2-brometoksi)benzen (77)

2,4-dibromfenol (9,87 g, 39,2 mmol), 1,2-dibrometan (4,49 mL, 52,1 mmol) i natrijev hidroksid (1,93 g, 48,3 mmol) se otope u 200 mL te se miješaju 25 sati uz refluks. Nakon hlađenja, u otopinu se dodaje 200 mL diklormetana pri čemu dolazi do razdvajanja slojeva. Vodeni sloj se ekstrahira s 2×50 mL diklormetana. Spojeni organski slojevi se isperu s 2×50 mL otopine NaOH (2 mol/L) i 2×100 mL vode te se suši 20 minuta na Na_2SO_4 . Uparavanjem otapala dobije se produkt u obliku zelenkastih kristala (11,4 g, 31,8 mmol, $M_r = 344,83$, $\eta = 81$ %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ/ppm : 3,66 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H; CH_2Br), 4,31 (t, $J = 6,4$ Hz, 2H; OCH_2), 6,78 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H; Ar), 7,37 (dd, $J = 8,7$ Hz, $J = 2,3$ Hz, 1H; Ar), 7,69 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H; Ar).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 28,23 (t, CH_2Br), 69,39 (t, OCH_2), 113,59 (s), 114,06 (s), 115,20 (d), 131,28 (d), 135,79 (d), 153,96 (s).

3.5.1.2. 5-brom-2,3-dihidro-benzofuran (78)

Otopina 2,4-dibromo-1-(2-brometoksi)benzena (11,4 g, 31,8 mmol) u suhom tetrahidrofuranu ohladi se na -70°C (miješavina etanol/dušik) te se dokapava *n*-butil-litij u *n*-heksanu (21,5 mL, 34,4 mmol, 1,6 mol/L). Temperatura reakcijske smjese održava se oko -65°C i odvija se inertoj atmosferi 20 minuta uz miješanje. Nakon 20 minuta smjesa se zagrije do 0°C te se oprezno hidrolizira dodatkom 30 mL vode. Vodeni sloj se ekstrahira s 2×100 mL etera. Spojeni organski slojevi suše se 20 minuta na Na_2SO_4 . Otapalo se upari te nastaje smeđe ulje (6,14 g, 30,8 mmol, $M_r = 199,05$, $\eta = 97\%$) koje se dalje koristi bez pročišćavanja.

3.5.1.3. α -(2,3-dihidro-5-benzofuranil)-2,3-dihidro-5-benzofuranmetanol (79)

Otopina 5-brom-2,3-dihidrobenezofurana (6,14 g, 30,8 mmol 97 %) u suhom tetrahidrofuranu se ohladi na -70°C (miješavina etanol/dušik) te se dokapava *n*-butil-litij u *n*-heksanu (21,2 mL, 33,9 mmol, 1,6 M). Temperatura reakcijske smjese održava se oko -67°C i odvija se u inertoj atmosferi 60 minuta uz miješanje. Nakon 1 sata u otopinu se oprezno dokapava otopina etil-metanoata (1,14 mL, 15,4 mmol) u 20 mL suhog tetrahidrofurana pri čemu otopina poprima narančasto-smeđu boju. Otopina se zagrije te se miješa 15 sati na sobnoj temperaturi te se hidrolizira s 100 mL vode. Vodeni sloj se ekstrahira s 2×100 mL etera. Spojeni organski ekstrakti se suše 20 minuta na Na_2SO_4 . Otapalo se upari te nastaje žućkasto ulje iz kojeg dodatkom *n*-pentana nastaju bijeli kristali (2,83 g, 10,56 mmol, $M_r = 268,31$, $\eta = 69\%$).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 2,26 (s, 1H; OH), 3,15 (t, $J = 8,7$ Hz, 4H; OCH_2CH_2), 4,53 (t, $J = 8,7$ Hz, 4H; OCH_2CH_2), 5,70 (s, 1H; CHOH), 6,71 (d, $J = 8,3$ Hz; 2H), 7,04 – 7,13 (m, 2H; Ar), 7,18 (s, 2H; Ar).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ /ppm: 29,65 (OCH_2CH_2), 71,28 (OCH_2CH_2), 75,81 (CHOH), 108,87, 123,11, 126,39, 127,20, 136,59, 159,41 (Ar).

3.5.1.4. *bis(2,3-dihidrobenzofuran-5-il)metil-acetat*¹⁰⁰ (80)

Prema postupku 3.4.1. miješanjem *bis(2,3-dihidrobenzofuran-5-il)metanola* (0,2 g, 0.75 mmol), piridina (0,3 g, 3.79 mmol) i acetil-klorida (0,12 g, 1,50 mmol) nastaje svjetložuto ulje (0,18 g, 0,58 mmol, $M_r = 310,34$, $\eta = 77,3$ %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ /ppm = 2,13 (s, 3H; CH₃COOR), 3,16 (t, $J = 8,7$ Hz, 4H; OCH₂CH₂), 4,54 (t, $J = 8,7$ Hz, 4H; OCH₂), 6,73 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H; Ar), 6,77 (s, 1H; ArCHAr), 7,07 – 7,15 (m, 4H; Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ /ppm = 21,50 (CH₃COOR), 29,75 (OCH₂CH₂), 71,46 (OCH₂), 76,93 (ArCHAr), 109,12, 123,95, 127,20, 127,36, 132,88, 159,86 (Ar), 170,17 (COOR).

3.5.2. *Sinteza 2,3-dihidro- α -(4-metoksifenil)-5-benzofuranmetil-acetata*⁹⁰

Cijeli postupak sinteze prikazan je na shemi D11 i D13 (Dodatak).

3.5.2.1. *(2,3-dihidro-5-benzofuranil)-(4-metoksifenil)metanon* (81)

Prema postupku 3.2. miješanjem *para*-anisol-klorida (0.62 g, 10,0 mmol), aluminijska klorida (1,33 g, 10,0 mmol) i 2,3 dihidrobenzofurana (1,44 g, 9,5 mmol) nastaju prozirni kristali (2,2 g, 8,66 mmol, $M_r = 254,29$, $\eta = 87$ %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 3,27 (t, $J = 9$ Hz, 2H; OCH₂CH₂), 3,88 (s, 3H, OCH₃), 4,66 (t, $J = 9$ Hz, 2H; OCH₂CH₂), 6,92 – 7,02 (m, 3H; Ar), 7,70 – 7,79 (m, 4H; Ar).

3.5.2.2. *2,3-dihidro- α -(4-metoksifenil)-5-benzofuranmetanol* (82)

Prema postupku 3.3. miješanjem 2,3-dihidro-5-benzofuranil-(4-metoksifenil)metanona (2,2 g, 8,66 mmol), LiAlH₄ (0,49 g, 12,99 mmol) nastaju bijeli kristali (1,14 g, 4,5 mmol, $M_r = 256,30$, $\eta = 52$ %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 2,21 (s, 1H; OH), 3,16 (t, $J = 9$ Hz, 2H; OCH₂CH₂), 3,79 (s, 3H; OCH₃), 4,54 (t, $J = 9$ Hz, 2H; OCH₂CH₂), 5,77 (s, 1H; CHOH), 6,90 – 6,96 (m, 3H; Ar), 7,02 – 7,31 (m; 4H, Ar).

3.5.2.3. 2,3-dihidro- α -(4-metoksifenil)-5-benzofuranmetil-acetat¹⁰⁰ (83)

Prema postupku 3.4.1. miješanjem 2,3-dihidrobenzofuran-5-il-4-metoksi-fenilmetanola (0,2 g, 0,78 mmol), piridina (0,3 g, 3,79 mmol) i acetil-klorida (0,12 g, 1,50 mmol) nastaje svjetložuto ulje (0,17 g, 0,57 mmol, $M_r = 298,33$, $\eta = 73,1$ %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 2,12 (s, 3H; CH₃COOR), 3,16 (t, $J = 8,7$ Hz, 2H; OCH₂CH₂), 3,78 (s, 3H; OCH₃), 4,54 (t, $J = 8,7$ Hz, 2H; OCH₂), 6,79 (s, 1H; ArCHAR), 6,73 – 7,26 (m, 7H; Ar-Fur + Ar-OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 21,51 (CH₃COOR), 29,77 (OCH₂CH₂), 55,38 (OCH₃), 71,51 (OCH₂), 76,67 (ArCHAR), 109,17, 113,93, 124,11, 127,41, 128,39, 128,45, 132,74, 132,91, 159,24, 159,93 (Ar-Fur + Ar-OCH₃), 170,25 (COOR).

3.5.3. Sinteza 4-fenoksi-4'-metoksibenzhidril-acetata¹⁶ (84)

Prema postupku 3.4.1. miješanjem 4-fenoksi-4'-metoksibenzhidrola (0,5 g, 1,63 mmol), piridina (0,5 g, 6,32 mmol) i acetil-klorida (0,26 g, 3,26 mmol) nastaje svjetložuto ulje (0,30 g, 0,86 mmol, $M_r = 348,39$, $\eta = 52,8$ %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 2,13 (s, 3H; CH₃COOR), 3,77 (s, 3H; OCH₃), 6,84 (s, 1H; ArCHAR), 6,86 – 7,34 (m, 13H; Ar-OC₆H₅ + Ar-OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 21,41 (CH₃COOR), 55,37 (OCH₃), 76,27 (ArCHAR), 114,03, 118,66, 119,21, 123,56, 128,62, 128,63, 129,87, 132,54, 135,33, 157,03, 157,06, 159,43 (Ar-OC₆H₅ + Ar-OCH₃), 170,12 (COOR).

3.5.4. Sinteza 4-metoksi-4'-metilbenzhidril-acetata¹⁶ (85)

Prema postupku 3.4.1. miješanjem 4-metoksi-4'-metilbenzhidrila (0,3 g, 1,31 mmol), piridina (0,3 g, 3,79 mmol) i acetil-klorida (0,21 g, 2,63 mmol) nastaje svjetložuto ulje (0,17 g, 0,63 mmol, $M_r = 270,32$, $\eta = 48,1$ %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 2,12 (s, 3H; CH₃COOR), 2,32 (s, 3H; CH₃), 3,77 (s, 3H; OCH₃), 6,82 – 6,86 (s, 3H; ArCHAR + Ar), 7,12 – 7,26 (m, 6H; Ar-CH₃ + Ar-OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ /ppm: 21,17 (CH₃COOR), 21,35 (CH₃), 55,28 (OCH₃), 76,56 (ArCHAR), 113,91, 126,96, 128,62, 123,56, 129,19, 132,69, 137,53, 159,30 (Ar-CH₃ + Ar-OCH₃), 170,10 (COOR).

3.6. Kinetička mjerenja

Konstante ravnoteže određene su titrimetrijski na uređaju TIM 856 (Radiometer Analytical SASVilleurbanne Cedex, France) uz korištenje Red Rod Ag/AgCl kombinirane pH elektrode (Radiometer Analytical SASVilleurbanne Cedex, France). Mjerno područje korištenog instrumenta je u rasponu od $k = 1 \times 10^{-2}$ do $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (poluvrijeme ($t_{1/2}$) od 2 minute do 8 dana). Solvolize su inicirane dodavanjem otopine estera (20 – 50 mg estera u 0,10 – 0,20 mL diklormetana) u čista otapala te binarne smjese vode i otapala (acetona, metanola, etanola i acetonitrila) koje su održavane na konstantnoj temperaturi ($\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$). Kod određivanja elektrofugalnosti kationa obavezno su korištene konstante brzine solvolize k različitih supstrata u aprotionskim (acetonitril i aceton) i protionskim otapalima (etanol, metanol). Oslobođena kiselina se titrirala 0,016 – 0,032 molarnom otopinom natrijeva hidroksida u zadanom otapalu ili binarnoj smjesi otapala u pH području od 7,20 – 8,50. Izračunavanje konstanti brzine nelinearnom regresijom i statistička obrada podataka provedeni su programskim paketom Origin 6.1.¹⁰¹

Mjerenja su provedena na način da se prvo pripremilo odgovarajuće otapalo ili binarna smjesa vode i organskog otapala (30 mL) te se termostatiralo s *Julabo FP40* termostatom. Otopina ispitivanog supstrata (10 – 60 mg) u diklormetanu se nakon postignute odgovarajuće temperature injektirao u prethodno pripremljeno otapalo (0,1 – 0,3 mL diklometanske otopine). Konstante brzine solvolitičkih reakcija dobivene su iz eksperimentalnih podataka (ovisnost volumena dodanog NaOH o vremenu, t) metodom najmanjih kvadrata prema jednadžbi (9) kinetike prvog reda:

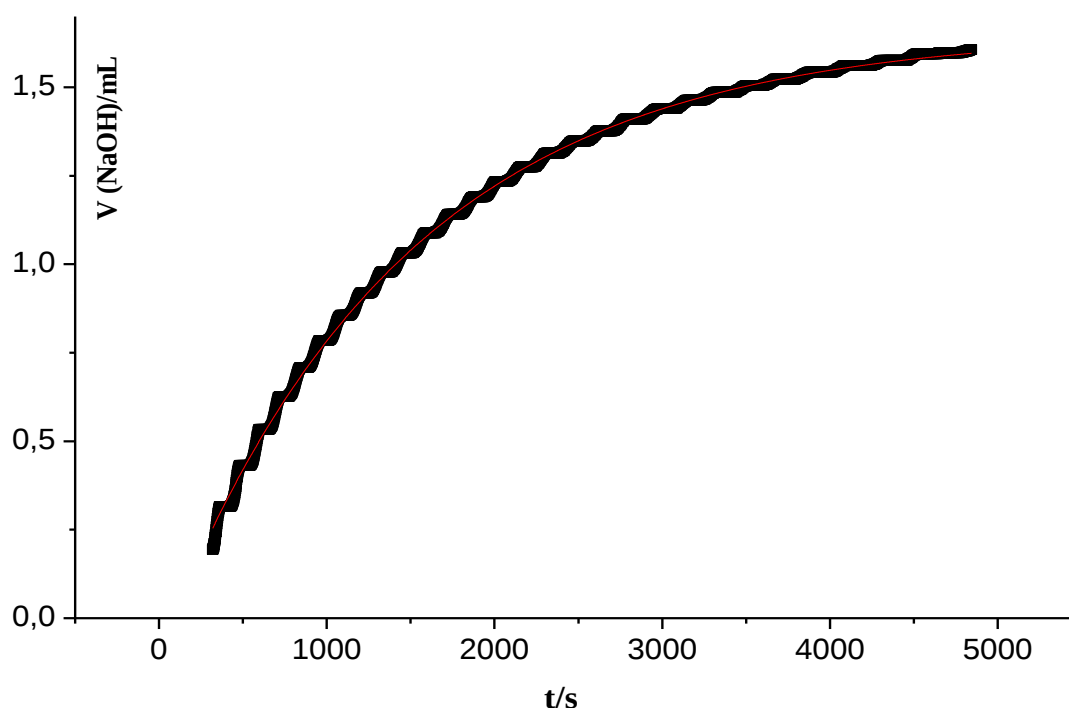
$$V(\text{NaOH}) = a \times (1 - e^{-kt}) + b \quad (9)$$

Nakon završetka mjerenja dobiveni rezultati (volumen natrijeva hidroksida u ovisnosti o vremenu) podvrgnuti su nelinearnoj regresiji pri čemu se prvih deset do dvadeset sekundi mjerenja isključuju iz nelinearne regresije jer je to vrijeme potrebno za miješanje supstrata i stabiliziranje temperature u reakcijskoj smjesi. Osim toga za nelinearnu regresiju korišteni su podatci dobiveni u periodu mjerenja od četiri poluvremena $t_{1/2}$. Poluvrijeme trajanja reakcije se računa iz konstante brzine reakcije k prema jednadžbi (10):

$$t_{1/2} = \ln 2 / k \quad (10)$$

Za svaki supstrat izmjereno je više konstanti brzine te je konačna konstanta izračunata kao srednja vrijednost najmanje triju konstanti kada su mjerenja izvršena pri 25 °C. Ukoliko su konstante brzine solvolize premale ili prevelike ekstrapolirane su s viših ili nižih temperatura pomoću Eyringove jednadžbe. U tom slučaju konačne konstante brzine dobivaju se iz barem dviju individualnih konstanti koje su određene na barem tri različite temperature mjerenja.

Solvolizom fenilferocenilmetilnih supstrata dolazi do oslobađanja kiseline (konjugirana kiselina izlazne skupine) zbog čega se smanjuje pH otopine. Kada se pH vrijednost spusti ispod zadane vrijednosti otopina se titrira s otopinom natrijeva hidroksida te dobivena krivulja odgovara krivulji kinetike prvog reda. S obzirom na jednadžbu (9), iz koje se izračunavala konstanta brzine solvolize, dobivene krivulje imaju oblik rastuće eksponencijalne funkcije kao što je prikazano na primjeru za solvolizu 4-klorfenilferocenilmetil-acetata u 80 %-tnom vodenom acetonitrilu (Slika 10).



Slika 10. Ovisnost volumena NaOH o vremenu pri solvolizi 4-klorfenilferocenilmetil-acetata (24) u 80 %-tnom vodenom acetonitrilu pri 15 °C. $k = 6,9594 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $R^2 = 0,9992$.

§ 4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Uvod

Rezultati rada mogu se podijeliti na četiri dijela koji su uvjetovani instrumentalnim ograničenjima mjernog uređaja te logičkim slijedom dobivanja podataka koji ovise jedni o drugima. Kako bi odredili elektrofugalnost različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa najprije je bilo potrebno odrediti, odnosno upotpuniti postojeće literaturno dostupne parametre nukleofugalnosti (N_f i s_f) acetata u određenim otapalima.¹⁶ U tu svrhu pripremljen je niz benzhidril-acetata (**80**, **83**, **84** i **85**) s referentnim benzhidrilnim elektrofuzima **E24** – **E27** (Slika 11) prema prije navedenim procedurama (Shema D11, Dodatak). Dobiveni parametri nukleofugalnosti acetata u različitim čistim otapalima i vodenim smjesama otapala poslužili su u sljedećem stupnju za određivanje elektrofugalnosti različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa **F1** – **F7** (Tablica 9), koji na fenilnom prstenu u *meta*- ili *para*-položaju u odnosu na reakcijski centar imaju supstituirane halogene atome (Br, Cl i F).

Uobičajena procedura pri određivanju parametara nukleofugalnosti, N_f i s_f , novih izlaznih skupina je priprema spojeva koji su kombinacija referentnih elektrofuga (Tablica 3) i izlaznih skupina čiji se parametri žele odrediti. U ovom slučaju, to bi značilo sintezu karboksilata reaktivnih benzhidrilnih elektrofuga (**E26** – **E28**), koji su se pokazali kao nestabilni u danim laboratorijskim uvjetima. Kao alternativa, izabrani su fenilferocenilmetilni kationi **F1** – **F7**, kao elektrofuzi za određivanje nukleofugalnosti alifatskih karboksilata; butanoata (butirata), izobutanoata (izobutirata), pentanoata (valerata) i izopentanoata (izovalerata) koji su prema procjeni lošije tj. slabije izlazne skupine od acetata. Parametri nukleofugalnosti navedenih karboksilata korišteni su u završnom koraku istraživanja za određivanje elektrofugalnosti fenilferocenilmetilnih elektrofuga **F8** – **F10** koji posjeduju alkilne elektron-donirajuće skupine u *para*-položaju fenilnog prstena u odnosu na reakcijski centar kao i u određivanju elektrofugalnosti 4-fluorfenilferocenilmetilnog kationa **F11**. Zasebno određivanje elektrofugalnosti kationa **F8** – **F11** od kationa **F1** – **F7** uvjetovano je prvenstveno instrumentalnim ograničenjima korištenog pH-stata kako je to navedeno u poglavlju 3.6. Naime, na temelju dostupnih podataka za benzhidrilne analoge proizlazi da su benzhidrilni kationi s alkilnim elektron-donirajućim skupinama na fenilnom prstenu reaktivniji od

benzhidrilnih kationa s halogenim atomima kao supstituentima na benzenskoj jezgri. Prema tome, pretpostavilo se da se i fenilferocenilmetilni analozi slično ponašaju, odnosno da su elektrofuzi **F8 – F10** reaktivniji od elektrofuga **F1 – F7**. Pregled spojeva elektrofuga **F1 – F11** i različitih izlaznih skupina prikazan je u tablici D1 (Dodatak).

Minimalno trajanje kinetike potenciometrijskom metodom ograničeno je zbog tromosti elektrode na vrijednosti konstanta brzine solvolize k oko $5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Zbog toga je prije samog određivanja elektrofugalnosti kationa **F8 – F11** bilo potrebno odrediti nukleofugalnost lošijih izlaznih skupina od acetata kako bi u kombinaciji jak elektrofug – slab nukleofug zadovoljili navedena ograničenja.

Osim toga, instrumentalna ograničenja uvjetovana su i konstrukcijom reaktora u kojemu se kinetike odvijaju tako da zbog hlapljenja organskih otapala maksimalno trajanje kinetike je ograničeno na konstante brzine solvolize od približno $1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

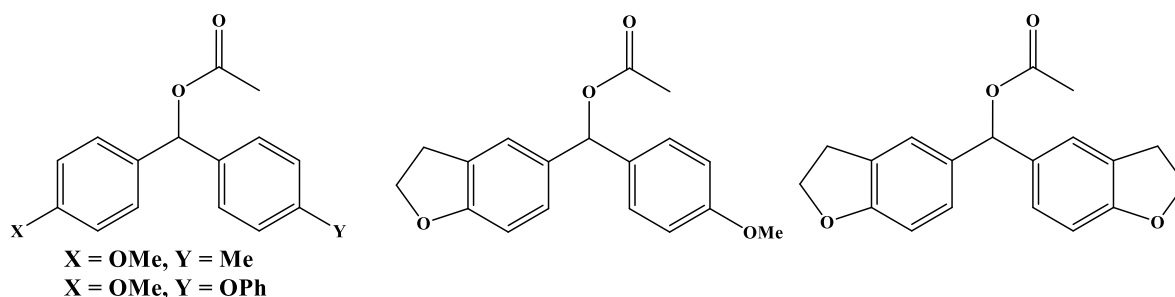
Dodatni problem u titrimetrijskoj metodi predstavljaju solvolize u smjesama aceton-voda. Naime, aceton u prisustvu natrijeva hidroksida koji se koristi kao lužina za titraciju podliježe reakciji aldolne kondenzacije. Prema literaturno dostupnim podacima, ionizacijska snaga (Y) binarne smjese acetona i vode je manja u usporedbi s vodenim smjesama drugih korištenih otapala (etanol, metanol i acetonitril), pa su reakcije solvolize sporije.¹ Prema tome, aceton je veoma dobro otapalo za mjerenje konstanti brzine reakcije supstrata koji sadrže dobre elektrofuge poput fenilferocenilmetilnih kationa, uzimajući u obzir prije navedena instrumentalna ograničenja.

Spomenuti problemi su dosta smanjili izbor kako izlaznih skupina s poznatim parametrima nukleofugalnosti tako i izbor potencijalnih supstituenata na elektrofuzima čiji su parametri trebali biti određeni. U većini slučajeva supstrati su konstruirani tako da izlazna skupina s odgovarajućim elektrofugom čini spoj čija se konstanta brzine solvolize može izmjeriti potenciometrijski pri 25 °C. Međutim, u slučajevima kada to nije bilo moguće konstante brzine solvolize dobivene su ekstrapolacijom na višim ili nižim temperaturama od 25 °C korištenjem Eyringove jednadžbe.

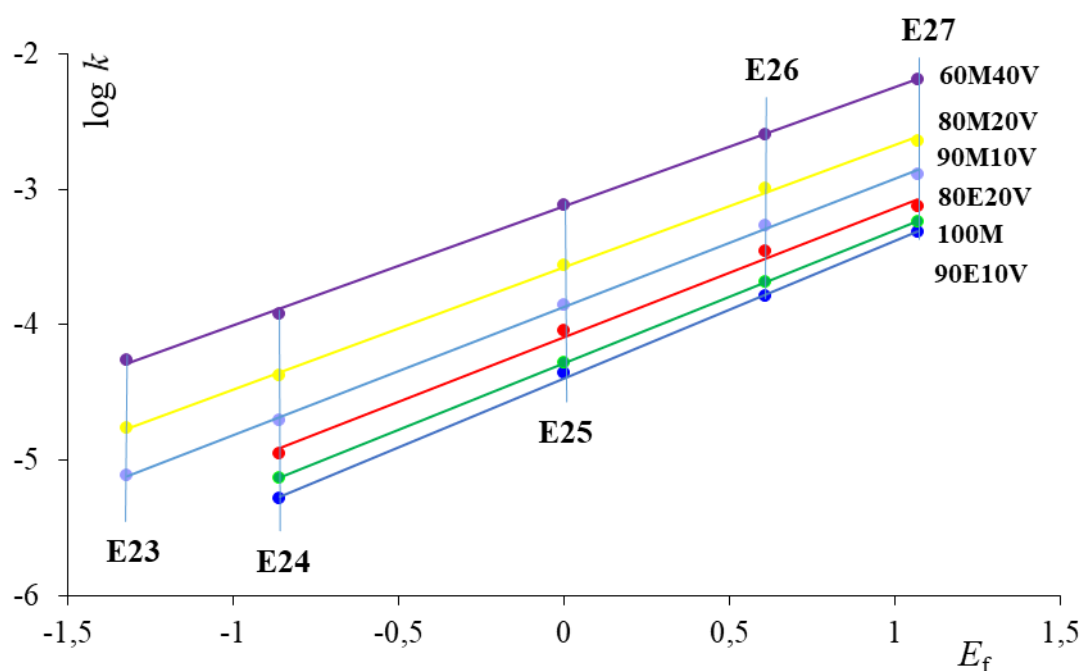
4.2. Određivanje nukleofugalnosti acetatnih aniona

Izmjerene konstante brzine solvolize benzhidril-acetata **80, 83, 84 i 85** (Slika 11) (Tablica D2, Dodatak) korelirane su s odgovarajućim elektrofugalnostima referentnih benzhidrilnih

elektrofuga te su iz korelacijskih pravaca (Slika 12), prema jednadžbi (2), izračunate vrijednosti N_f i s_f parametara za acetate u različitim otapalima (Tablica 8).



Slika 11. Benzhidril-acetati (**80** i **83–85**) korišteni za određivanje parametara nukleofugalnosti (N_f i s_f) acetatnih aniona u različitim otapalima.⁵



Slika 12. Korelacijski pravac $\log k$ i E_f za solvolizu supstituiranih benzhidril-acetata u čistim i binarnim kombinacijama organskih otapala i vode. Strukture **E23–E27** su prikazane u tablici 3. A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol i V = voda. Vrijednosti konstante brzine solvolize $k^{74,102}$ i $E_f^{7,64}$ za dianisilmetil-acetat ($X = Y = 4\text{-OMe}$) su preuzete iz literature.

Prema jednadžbi (2), N_f predstavlja negativan odsječak na osi apscisa, dok je s_f parametar definiran kao nagib pravca. Reakcijski s_f parametri po definiciji odgovaraju

Hammett-Brownovim konstantama reakcije ρ^+ i ukazuju na relativan stupanj razvijenosti naboja u prijelaznom stanju heterolitičke reakcije. Više vrijednosti reakcijske konstante (s_f) uglavnom odgovaraju prijelaznim stanjima kod kojih je razdvajanje naboja jače izraženo, odnosno upućuju na kasnije prijelazno stanje. Općenito, ako gledamo parametar nukleofugalnosti s_f , nukleofuge prema utjecaju otapala možemo podijeliti u dvije skupine.¹⁶ Prva je skupina nukleofuga kod kojih parametar slabo ovisi o sastavu binarne smjese otapala (korelacijski pravci ovisnosti $\log k$ i E_f su praktički paralelni) dok u drugu skupinu ulaze nukleofuzi kod kojih otapalo jako utječe na nagib pravca s_f , tj. povećani udio vode u binarnoj smjesi otapala smanjuje vrijednost parametra nukleofugalnosti.⁵⁸ Gledano kroz delokalizaciju naboja nukleofuzi prve skupine umjereno delokaliziraju naboj u prijelaznom stanju, dok nukleofuzi druge skupine jako dobro delokaliziraju naboj u prijelaznom stanju na barem tri atoma zbog čega je utjecaj otapala puno manji nego u prvom slučaju (npr. negativan naboj kod karbonata je praktički uniformno raspodijeljen na tri kisikova atoma).^{36,103} Dobivene vrijednosti s_f parametara (Tablica 8) su u skladu s literaturno dostupnim podacima te pokazuju da acetati prema parametru nukleofugalnosti pripadaju u prvu skupinu nukleofuga te su pravci praktički paralelni, dok prosječni nagib pravca s_f iznosi oko 0,94.¹⁶

Tablica 8. Parametri nukleofugalnosti N_f i s_f za acetatne anione u različitim otapalima.

Otapalo	N_f	s_f
60M40V	-3,55	0,88
80M20V	-3,97	0,90
90M10V	-4,11	0,94
100M	-4,38	0,98
80E20V	-4,31	0,95
90E10V	-4,35	1,01

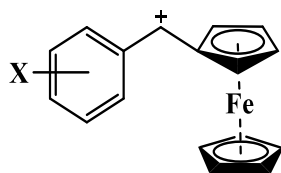
Binarne smjese otapala pri 25 °C; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol i V = voda.

4.3. Određivanje elektrofugalnosti kationa F1 – F7

Dobiveni parametri nukleofugalnosti za acetate te literaturno dostupni parametri za benzoate su korišteni za određivanje E_f parametara različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih supstrata **F1 – F7**. Literaturno dostupna oznaka za elektrofuge **E** (Tablica 3) zamijenjena je oznakom **F** (Tablica 9) kako se elektrofuzi određeni u ovoj disertaciji ne bi miješali s referentnim benzidrilnim elektrofuzima.

Prema prije pokazanoj proceduri pripremljena je serija različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih acetata (spojevi **23 – 29**) i benzoata (spojevi **30 – 36**) (Shema D8 i D9, Dodatak) te su izmjerene konstante brzine solvolize u različitim otapalima. Solvolitičke konstante brzine k su određene titrimetrijski u seriji čistih i binarnih otapala pri 25 °C ili su određene konstante na barem tri različite temperature te su vrijednosti ekstrapolirane pri 25 °C koristeći Eyringovu jednadžbu (Tablica 10). Konstante solvolize dobivene pri nižim temperaturama i odgovarajući aktivacijski parametri (entalpija aktivacije i entropija aktivacije) prikazani su u tablici D4 (Dodatak).

Elektrofugalnosti serije fenilferocenilmetilnih kationa (**F1 – F7**) su određene kao odsječak na osi ordinata linearne ovisnosti $\log k/s_f$ o N_f (Slika 13). Prosječni nagib sedam korelacijskih pravaca na slici 13 iznosi približno 1 ($1,009 \pm 0,005$) kako to sugerira jednadžba (5), dok je prosječni koeficijent korelacije $R^2 = 1,00 \pm 0,02$, što pokazuje opravdanost LFER pristupa [jednadžba (2)] i opravdava korištenje odabranog modela u određivanju elektrofugalnosti fenilferocenilmetilnih kationa.

Tablica 9. Strukture i oznake fenilferocenilmetilnih kationa **F1 – F11**.**F1,** X = H**F2,** X = 4-Br**F3,** X = 4-Cl**F4,** X = 3-F**F5,** X = 3-Br**F6,** X = 3-Cl**F7,** X = 3,5-Cl₂**F8,** X = 4-Et**F9,** X = 4-Me**F10,** X = 4-*t*-But**F11,** X = 4-FEt = etil, Me = metil i *t*-But = *terc*-butil**Tablica 10.** Solvolitičke konstante brzine reakcije supstituiranih fenilferocenilmetilnih acetata i benzoata pri 25 °C.

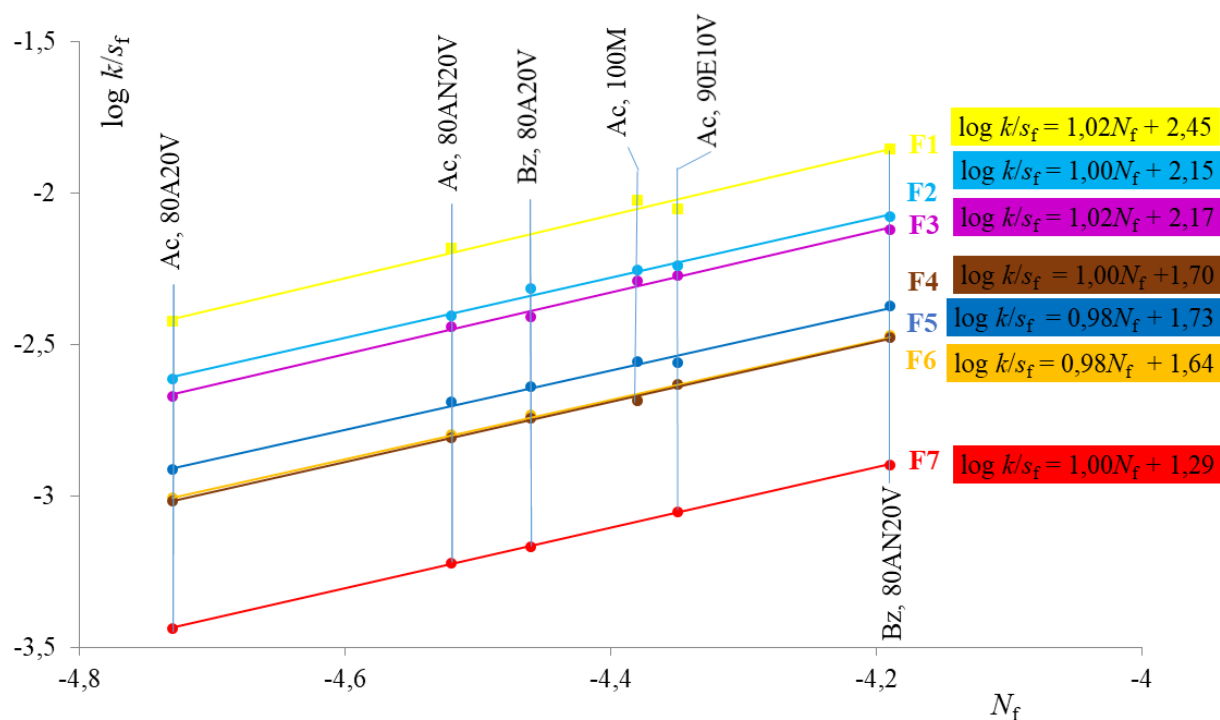
Elektrofug ^[a]	Izlazna skupina ^[b]	Otapalo ^[c]	k [s ⁻¹] ^[d]
F1 (PhFcCH ⁺)	Ac	100M	$1,04 \times 10^{-2[e]}$
		90E10V	$8,88 \times 10^{-3[e]}$
		80AN20V	$(3,78 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		80A20V	$(1,38 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
	Bz	80AN20V	$8,37 \times 10^{-3[e]}$
F2 (4-BrPhFcCH ⁺)	Ac	100M	$6,21 \times 10^{-3[e]}$
		90E10V	$5,47 \times 10^{-3[e]}$
		80AN20V	$(2,13 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		80A20V	$(8,24 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
	Bz	80AN20V	$(4,74 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
		80A20V	$(1,95 \pm 0,04) \times 10^{-3}$

F3 (4-ClPhFcCH ⁺)	Ac	100M	$5,71 \times 10^{-3[e]}$	
		90E10V	$5,08 \times 10^{-3[e]}$	
		80AN20V	$(1,95 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	
		80A20V	$(7,09 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
	Bz	80AN20V	$(4,21 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	
		80A20V	$(1,65 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	
F4 (3-FPhFcCH ⁺)	Ac	100M	$3,12 \times 10^{-3[e]}$	
		90E10V	$(2,60 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	
		80AN20V	$(1,03 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	
		80A20V	$(3,66 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
	Bz	80AN20V	$(2,21 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	
		80A20V	$(8,17 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
F5 (3-BrPhFcCH ⁺)	Ac	100M	$2,34 \times 10^{-3[e]}$	
		90E10V	$(2,21 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	
		80AN20V	$(7,66 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
		80A20V	$(2,76 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
	Bz	80AN20V	$(1,68 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	
		80A20V	$(6,19 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
F6 (3-ClPhFcCH ⁺)	Ac	100M	$2,36 \times 10^{-3[e]}$	
		90E10V	$(2,20 \pm 0,05) \times 10^{-3}$	
		80A20V	$(2,83 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
	Bz	80AN20V	$(1,71 \pm 0,04) \times 10^{-3}$	
F7 (3,5-Cl ₂ PhFcCH ⁺)	Ac	90E10V	$(8,24 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
		80AN20V	$(2,66 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	
		80A20V	$(8,81 \pm 0,02) \times 10^{-5}$	
	Bz	80AN20V	$(5,70 \pm 0,03) \times 10^{-4}$	
		80A20V	$(1,97 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	

^[a]Fc = ferocen. ^[b]Ac = CH₃COO⁻, Bz = C₆H₅CH₂COO⁻. ^[c] Smjesa otapala je prikazana kao volumni udio otapala u smjesi. A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol i V = voda. ^[d] Konstante brzine solvolize su prikazane kao prosječna vrijednost barem tri mjerenja pri 25 °C uz odgovarajuću standardno odstupanje. ^[e] Ekstrapolirane vrijednosti s različitih temperatura koristeći Eyringovu jednadžbu; greške aktivacijskih parametara su prikazane kao standardne greške (Tablica D3, Dodatak).

Elektrofugalnosti različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa **F1** – **F7** dobivene iz jednadžbi pravaca ovisnosti $\log k/s_f$ o N_f (Slika 13) su prikazane u tablici 11 u kojoj

su radi usporedbe navedene i vrijednosti elektrofugalnosti za slično supstituirane benzhidrilne katione i ferocenilmetilni kation.^{5,97}



Slika 13. Linearna korelacija $\log k/s_f$ o N_f za solvolizu supstituiranih fenilferocenilmetilnih acetata i benzoata u različitim otapalima. Strukture **F1** – **F7** su prikazane u tablici 9. Ac = CH_3COO^- , Bz = $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COO}^-$. Smjesa otapala je prikazana kao volumni udio otapala u smjesi; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol i V = voda.

Tablica 11. Parametri elektrofugalnosti E_f za supstituirane fenilferocenilmetilne katione **F1** – **F7** i analogne benzhidrilne katione.

Elektrofug	X	E_f	
		X-fenilferocenilmetilni kation	X-benzhidrilni kation ^[a]
F1	H	2,40	–6,03
F2	4-Br	2,15	–6,62
F3	4-Cl	2,13	–6,44
F4	3-F	1,77	–7,53
F5	3-Br	1,70	
F6	3-Cl	1,67	–7,69
F7	3,5-Cl ₂	1,30	
	Ferocenilmetilni kation ^[b]	0,17	

^[a] E_f parametri za različito supstituirane benzhidrilne katione^{7,64} ^[b] E_f parametar za ferocenilmetilni kation dobiven je korištenjem jednadžbe (2) iz konstanti brzine reakcije k za solvolizu ferocenilmetil-acetata u 80 %-tnom vodenom acetonu te N_f i s_f parametara nukleofugalnosti za acetatni anion.^{7,64,104}

Usporedbom vrijednosti elektrofugalnosti E_f između ispitivanih fenilferocenilmetilnih kationa **F1** – **F7** i analognih benzhidrilnih kationa uočeno je da zamjenom jedne fenilne skupine ferocenilnom dolazi do porasta elektrofugalnosti, odnosno do povećanja reaktivnosti fenilferocenilmetilnih kationa za otprilike osam redova veličine u usporedbi s analognim benzhidrilnim kationima (Tablica 11). Kako E_f vrijednost definira reaktivnost kationskog dijela supstrata koji je podvrgnut solvolizi znači da u prijelaznom stanju heterolitičke reakcije ferocenilna skupina u odnosu na fenilnu skupinu jače stabilizira pozitivan naboj na reakcijskom centru uzrokujući povećanje reaktivnosti fenilferocenilmetilnih derivata u odnosu na benzhidrilne derivate. Tako E_f vrijednost fenilferocenilmetilnog kationa iznosi 2,40 dok je E_f vrijednost analognog benzhidrilnog kationa –6,03. Uvođenjem jedne ili dvije elektron-odvlačeće skupine na benzenski prsten (Br, Cl ili F) smanjuje se reaktivnost fenilferocenilmetilnih kationa i benzhidrilnih kationa u odnosu na nesupstituirane derivate tako

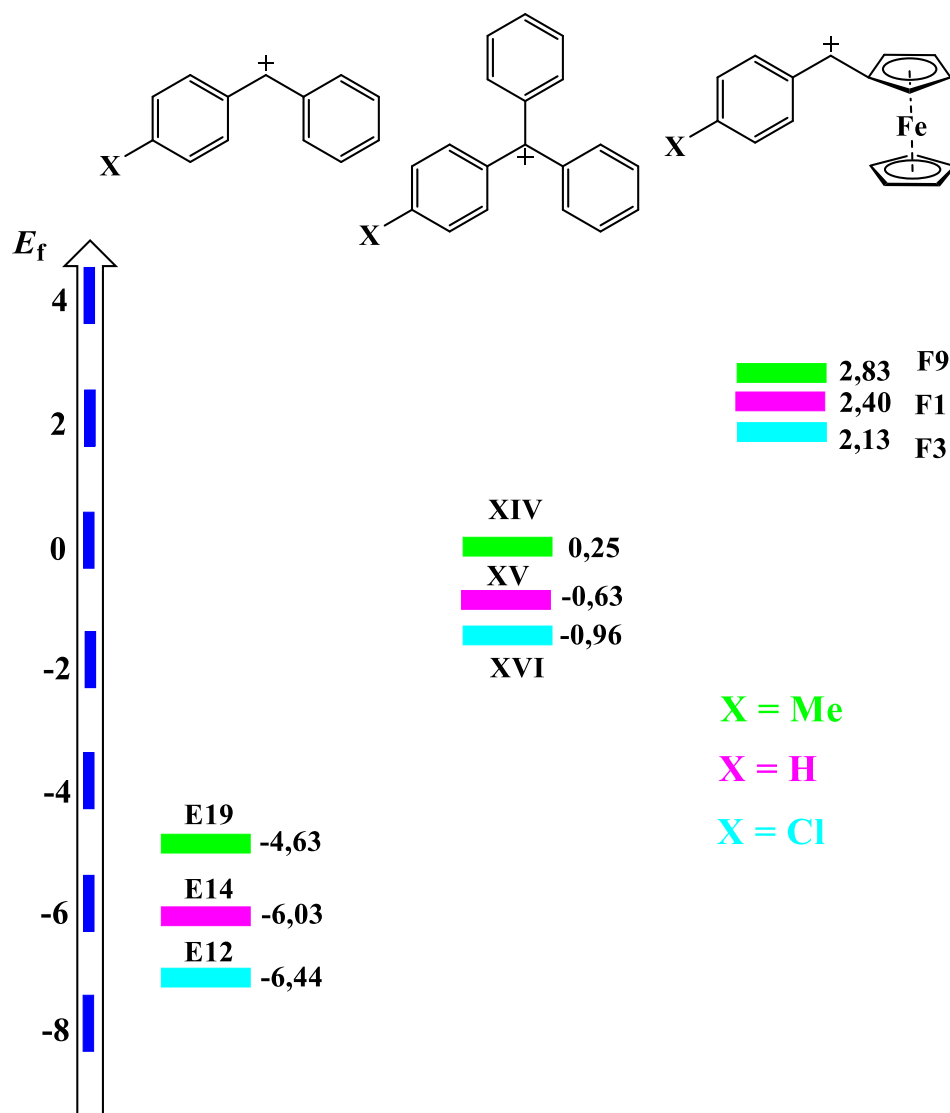
da E_f vrijednost za 3-klorfenilferocenilmetilni kation iznosi 1,67, a za 3-klorbenzhidrilni kation E_f je -7,69.⁵

Uzimajući u obzir da vrijedi aproksimativni odnos ($E_f \approx -E$), a poznavajući elektrofilnost diferocenilmetilnog kationa koja iznosi -8,5, proizlazi da uvođenjem još jedne ferocenilne umjesto fenilne skupine reaktivnost supstrata poraste za dodatnih šest redova veličina u odnosu na fenilferocenilmetilne katione.⁸⁸

Uvođenjem jedne fenilne skupine na benzhidrilni kation također se dodatno stabilizira pozitivan naboj na reakcijskom centru u prijelaznom stanju reakcije tako da su tritilni kationi koji su supstituirani s tri benzenska prstena za približno šest redova veličina reaktivniji od benzhidrilnih elektrofuga (Slika 14). Elektron-donirajuća skupina (metilna) na benzenskom prstenu povećava, dok elektron-odvlačeća skupina (klor) smanjuje reaktivnost u odnosu na nesupstituirani derivat tako da su E_f vrijednosti 4-metiltritilnog kationa 0,25, tritilnog kationa -0,63 i 4-klortritilnog kationa -0,96 dok su E_f vrijednosti analognih benzhidrilnih derivata -4,63, -6,03 i -6,44.¹⁵ Sterički utjecaj kod tritilnih kationa u odnosu na benzhidrilne katione također je bitan čimbenik koji utječe na reaktivnosti što je osobito primijećeno u solvolitičkim reakcijama supstrata koji su kombinacija tritilnih kationa i sterički zahtjevnih izlaznih skupina.¹⁵

Utjecaj steričkih efekata na reaktivnost sličan je i kod benzhidrilnih i fenilferocenilmetilnih derivata budući da se pozitivni naboj na reakcijskom centru oba kationa generira na sekundarnom ugljikovom atomu. Prema tome, sva se razlika u reaktivnosti između benzhidrilnih i fenilferocenilmetilnih derivata isključivo može pripisati elektronskim efektima u prijelaznom stanju heterolitičke reakcije, tj. većoj elektron-donirajućoj sposobnosti ferocenilne skupine da stabilizira pozitivan naboj na reakcijskom centru u odnosu na fenilnu skupinu.

Dodatna fenilna skupina kod tritilnog kationa kao i sterički efekt smanjuju razliku u reaktivnosti između fenilferocenilmetilnog i tritilnog kationa. Međutim, ferocenilna skupina je jači elektron-donor u odnosu na dvije fenilne skupine tako da još uvijek jače stabilizira pozitivan naboj reakcijskog centra uzrokujući veće vrijednosti elektrofugalnosti različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa u odnosu na analogne tritilne katione. E_f vrijednosti fenilferocenilmetilnih kationa u prosjeku su oko dva reda veličine veće od E_f vrijednosti odgovarajućih tritilnih analoga (Slika 14).



Slika 14. Usporedba elektrofugalnosti E_f različitih supstituiranih fenilferocenilmetilnih kationa (F1, F3 i F9) s odgovarajućim benzhidrilnim (E12, E14 i E19)⁵ i tritilnim (XIV, XV i XVI)¹⁵ analogima. E_f vrijednost za elektrofug F9 je određena u poglavlju 4.5.

Koliko su fenilferocenilmetilni derivati reaktivniji od analognih tritilnih i benzhidrilnih derivata najbolje se može ilustrirati na primjeru njihove stabilnosti u binarnim smjesama organskog otapala i vode. Imajući u vidu E_f vrijednosti ispitivanih fenilferocenilmetilnih kationa lako je zaključiti da supstrati kod kojih je navedeni kation elektrofug, nisu stabilni u smjesama otapala koja sadrže vodu pri sobnoj temperaturi neovisno o strukturi izlazne skupine. Na primjer, vrijeme poluživota supstrata koji se sastoji od najmanje reaktivnog fenilferocenilmetilnog kationa, 3,5-diklorfenilferocenilmetilnog kationa F7 ($E_f = 1,30$) i najlošije izlazne skupine (acetatni anion u 80A20V, $N_f = -4,52$, $s_f = 1,11$) je 40 minuta pri 25

°C.⁵ Nesupstituirani tritil-acetat u istim uvjetima ima vrijeme poluživota od oko 4 dana, a nesupstituirani benzhidril-acetat oko 800 godina što pokazuje da su benzhidril-acetati veoma stabilni spojevi u binarnim smjesama organskih spojeva i vode.^{5,16}

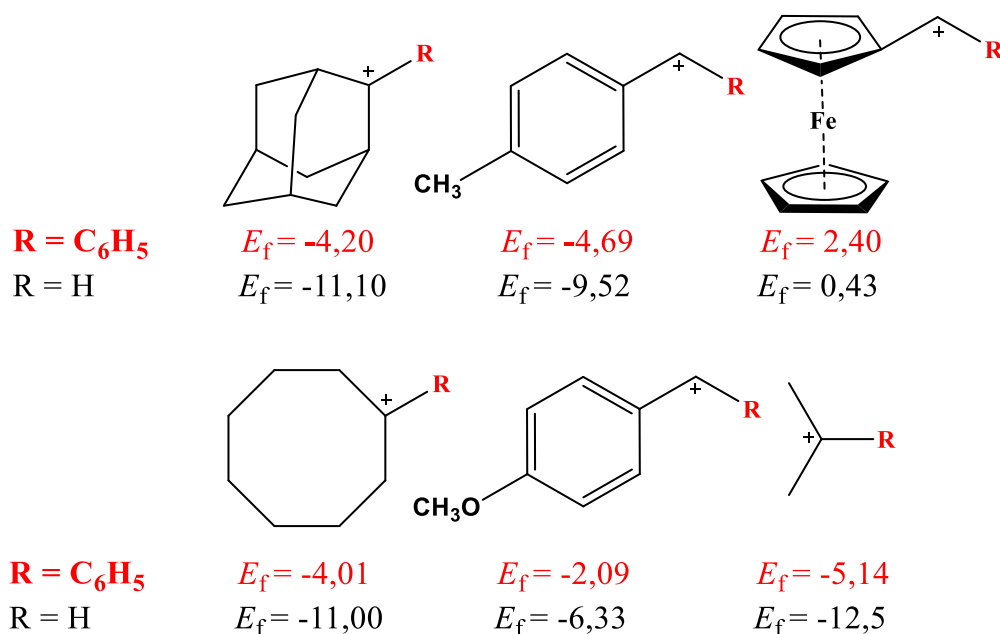
Kada se usporede razlike u elektrofugalnosti između analognih benzhidrilnih, fenilferocenilmetilnih i tritilnih kationa, uočava se da su razlike u elektrofugalnosti između 4-metilfenilferocenilmetilnog, fenilferocenilmetilnog i 4-klorfenilferocenilmetilnog kationa najmanje, odnosno da su fenilferocenilmetilni supstrati najmanje osjetljivi na promjenu supstituenta na benzenskoj jezgri. Iz toga možemo zaključiti da kod fenilferocenilmetilnog iona supstituenti na benzenskoj jezgri najmanje utječu na stabilizaciju pozitivnog naboja na reakcijskom centru jer je relativna količina naboja smanjena delokalizacijom na atom željeza ferocenskog dijela supstrata. Analogno tome, promjena supstituenta na benzenskoj jezgri slabije utječe na promjenu konstante brzine reakcije S_N1 heterolize.

Koliko je jači utjecaj ferocenilne u odnosu na fenilnu skupinu na stabilizaciju pozitivnog naboja na reakcijskom centru u prijelaznom stanju reakcije vidi se iz E_f vrijednosti za ferocenilmetilni kation (Tablica 11). Usporedbom E_f vrijednosti ferocenilmetilnog kationa ($E_f = 0,17$) i fenilferocenilmetilnog kationa ($E_f = 2,40$) pokazalo se da zamjena jednog atoma vodika s fenilnom skupinom rezultira umjerenim porastom reaktivnosti dobivenih fenilferocenilmetilnih kationa u usporedbi s izvornim supstratom. Brzine solvolize fenilferocenilmetil-acetata u 90 %-tnom vodenom etanolu iznosi $8,88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $1,38 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ u 80 %-tnom vodenom acetonu dok za ferocenilmetil-acetat konstante brzine u istim vodenim otapalima iznose $4,82 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ i $8,63 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ što pokazuje da fenilferocenilmetil-acetat solvolizira tek oko dva reda veličina brže od ferocenilmetil-acetata.

Kako bi ispitali utjecaj α -fenilne skupine na reaktivnost, odnosno elektrofugalnost ferocenilmetilnih kationa usporedili smo vrijednosti elektrofugalnosti E_f različitih karbokationa, tj. elektrofuga prikazanih na slici 15.⁶⁴ Supstitucija vodikova atoma s fenilnom skupinom u supstratima kod kojih se generira kation koji nije dodatno stabiliziran rezonancijskim efektima (npr. adamantilni, ciklooktilni i izopropilni kation) uzrokuje povećanje brzine nastajanja karbokationa u heterolitičkom koraku S_N1 reakcije za približno sedam redova veličine. Dakle, utjecaj dodane fenilne skupine na reaktivnost ovih kationa je osjetan. Tako su E_f vrijednosti adamantilnog, ciklooktilnog i izopropilnog kationa $-11,1$, $-11,0$ i $-12,5$ dok α -fenil-supstituirani analozi navedenih kationa imaju E_f vrijednosti $-4,2$, $-4,01$ i $-5,14$.¹⁰⁵

Međutim, ako na reakcijskom centru već postoji skupina koja stabilizira elektrofug, utjecaj dodatne fenilne skupine na reaktivnost osjetno opada i ovisi o tome koliko je već prisutna skupina dobar ili loš donor elektrona, odnosno elektron-donirajući efekt drugih skupina djelomično zasjenjuje efekt dodatne fenilne skupine.

Uvođenje fenilnog prstena u 4-tolilmetilni kation povećava solvolitičku reaktivnost za pet redova veličina. Kod 4-anisilmetilnih derivata reaktivnost se povećava za četiri reda veličine jer se snažan elektron-donirajući efekt metoksi-skupine rezonancijom preko aromatske jezgre prenosi na reakcijski centar. Dakle utjecaj dodatne fenilne skupine na reaktivnost nešto više dolazi do izražaja kod 4-metil- nego kod 4-metoksi-supstituiranog fenilmetilnog kationa. Tako uvođenjem fenilne skupine na reakcijski centar E_f vrijednost za 4-tolilmetilni kation poraste s $-9,52$ na $-4,69$ dok kod 4-anisilmetilnog kationa E_f vrijednost se promijeni s $-6,33$ na $-2,09$.¹⁰⁵



Slika 15. Utjecaj dodatne fenilne skupine na elektrofugalnost različitih kationa.¹⁰⁵

Kao što se pokazalo u tablici 11 i slici 15 veliko smanjenje utjecaja dodatne fenilne skupine, tj. povećanje reaktivnosti od samo dva reda veličina, vidljivo je kada se fenilna skupina uvede u ferocenilmetilne derivate pri čemu E_f vrijednost s $0,43$ za ferocenilmetilni kation poraste na svega $2,40$ za fenilferocenilmetilni kation.

Dakle, elektron-donirajući efekt α -ferocenilne skupine puno je jači u odnosu na 4-metilfenilnu i 4-metoksifenilnu skupinu, odnosno utjecaj fenilne skupine na stabilizaciju

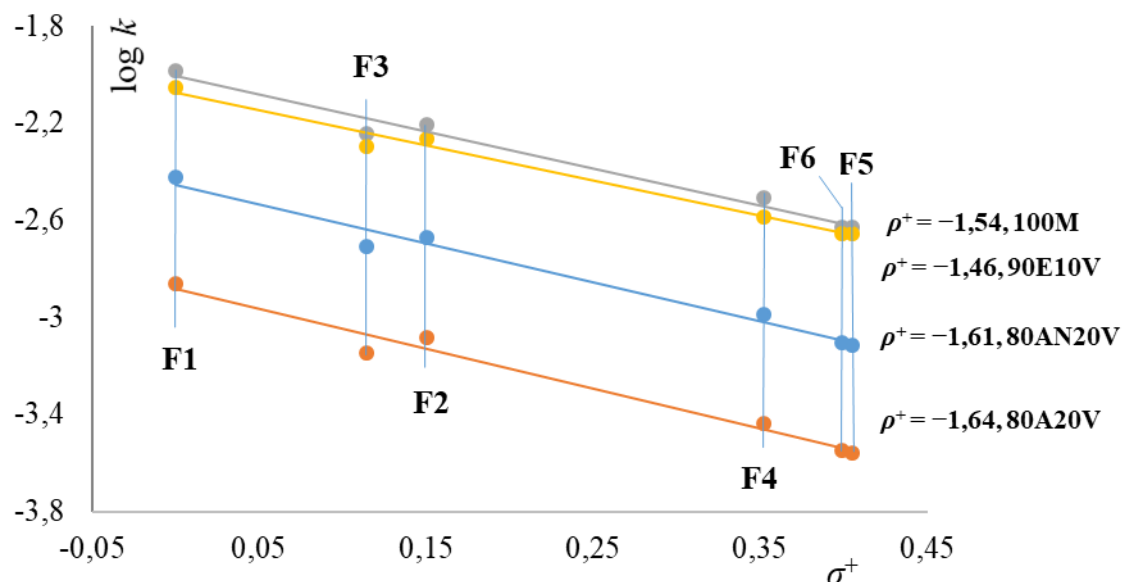
pozitivnog naboja na reakcijskom centru puno je manji. Sukladno tome, pokazalo se da promjena supstituenata na fenilnoj skupini relativno slabo utječe na reaktivnost fenilferocenilmetilnog kationa. E_f vrijednosti ispitivanih fenilferocenilmetilnih kationa **F1** – **F7** kreću se u uskom rasponu od 1,30 do 2,40 što je znatno manja razlika u elektrofugalnosti u odnosu na razlike u elektrofugalnosti koje su dobivene za supstituirane analoge benzhidrilnih kationa.

Koliko je slabi utjecaj supstituenata na fenilnoj jezgri ispitanih fenilferocenilmetilnih supstrata može se vidjeti i primjenom Hammett-Brownove korelacijske jednadžbe, $\log(k/k_o) = \rho^+ \sigma^+$ [jednadžba (8)]. Dobivene apsolutne vrijednosti ρ^+ parametra iz korelacijskih pravaca ovisnosti $\log k$ o σ^+ za solvolizu acetata (Slika 16) i benzoata (Slika 17) u svim ispitivanim otapalima i vodenim smjesama kreću se u rasponu od $-1,46$ do $-1,64$. Dobiveni pravci pokazuju visoki stupanj linearnosti s koeficijentom korelacije od 0,9762 do 0,9859 za acetate te od 0,9605 do 0,9767 za benzoate. Valja napomenuti da se ρ^+ vrijednosti tipične S_N1 reakcije sličnih sekundarnih supstrata obično kreću između -4 do -5 .^{68,69}

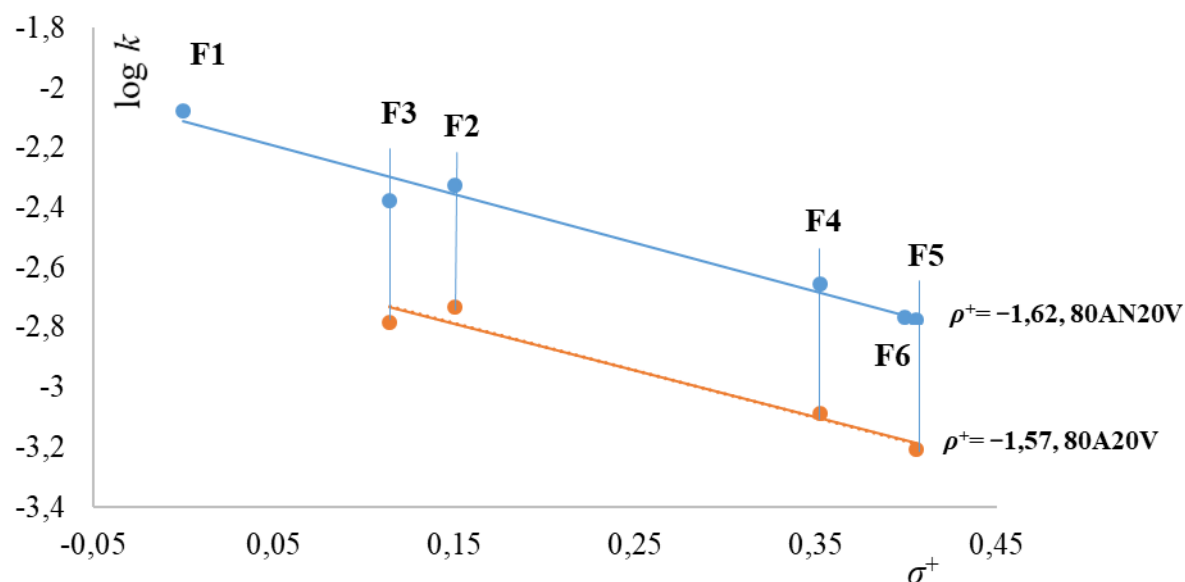
U Hammett-Brownovoj korelaciji [jednadžba (8)], σ^+ parametri karakteriziraju doprinose supstituenata na aromatskom prstenu dok vrijednost konstante reakcije ρ^+ predstavlja osjetljivost reaktivnosti aromatskog supstrata na utjecaj supstituenta na prstenu. Kako se zna da vrijednost Hammett-Brownovog ρ^+ parametra pokazuje koliko naboja reakcijski centar „osjeti“ u prijelaznom stanju reakcije, iz njegove vrijednosti može se zaključiti je li riječ o ranijem ili kasnijem prijelaznom stanju S_N1 reakcije.

Niske apsolutne vrijednosti ρ^+ parametra koje su dobivene za solvolizu različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih acetata i benzoata (Slika 16 i Slika 17) pokazuju da je u prijelaznom stanju razvijena mala količina pozitivnog naboja. Navedeno se može objasniti ranijim prijelaznim stanjem u heterolitičkom koraku solvolize te snažnom delokalizacijom pozitivnog naboja generiranog u prijelaznom stanju na α -ferocenilnu skupinu. Ferocenilni derivati općenito solvoliziraju brže od sličnih benzhidrila i tritila te imaju ranije prijelazno stanje u kojem se razvija manja količina pozitivnog naboja. Snažan elektron-donirajući efekt ferocenilne skupine također smanjuje količinu pozitivnog naboja u prijelaznom stanju. Oba spomenuta efekta, ranije prijelazno stanje i snažna delokalizacija pozitivnog naboja, pri solvolizi različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih acetata i benzoata kumulativno djeluju na smanjenje pozitivnog naboja na reakcijskom centru i smanjenju vrijednosti ρ^+ parametra. Dobivene ρ^+ vrijednosti (Slika 16) u skladu su s literaturno dostupnim podacima za solvolizu

X-fenilferocenilmetil-acetata u 80 %-tnom vodenom acetonu (na 0 °C dobivena je ρ^+ vrijednost -1,4).¹⁰

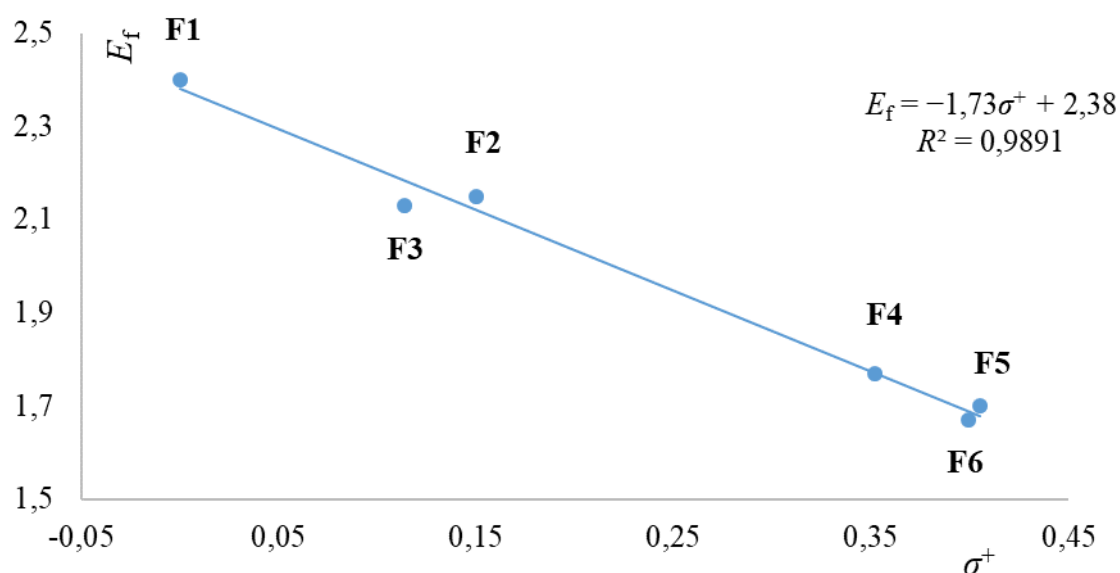


Slika 16. Hammett-Brownova korelacija za solvolizu fenilferocenilmetil-acetata u različitim otapalima pri 25 °C. Binarne smjese otapala su prikazani kao volumni udjeli. Strukture **F1** – **F6** su prikazane u tablici 9. A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol i V = voda.



Slika 17. Hammett-Brownova korelacija za solvolizu fenilferocenilmetil-benzoata u različitim otapalima pri 25 °C. Binarne smjese otapala su prikazane kao volumni udjeli. Strukture **F1** – **F6** su prikazane u tablici 9. A = aceton, AN = acetonitril i V = voda.

Korelacija Hammett-Brownovog σ^+ parametra i elektrofugalnosti E_f fenilferocenilmetilnih kationa **F1** – **F6** (Slika 18) pokazuje visoki stupanj linearnosti pri čemu koeficijent korelacije iznosi 0,9891. Unatoč visokim vrijednostima parametra elektrofugalnosti E_f fenilferocenilmetilnih kationa **F1** – **F6**, ne dolazi do bitnijih odstupanja od linearnosti prvenstveno zbog snažnog utjecaja ferocena na stabilizaciju pozitivnog naboja. Zbog snažne delokalizacije pozitivnog naboja od strane ferocenilne skupine, umanjuje se utjecaj supstituirane fenilne jezgre što smanjuje mogućnost odstupanja od linearnosti u korelaciji $\log k/\sigma^+$ koja je uočena ranije kod solvolize visoko reaktivnih asimetrično supstituiranih benzhidrilnih elektrofuga.



Slika 18. Korelacija parametra elektrofugalnosti E_f fenilferocenilmetilnih elektrofuga (**F1** – **F6**) i Hammett-Brownova parametra σ^+ . Strukture **F1** – **F6** su prikazane u tablici 9.

4.4. Određivanje nukleofugalnosti butanoata, izobutanoata, pentanoata i izopentanoata

U prijašnjem dijelu postojeće ljestvice elektrofugalnosti proširene su novim fenilferocenilmetilnim elektrofuzima **F1** – **F7**, prvenstveno onima s elektron-odvlačućim skupinama na fenilnom prstenu. Prilikom određivanja elektrofugalnosti nešto reaktivnijih fenilferocenilmetilnih derivata koji na fenilnom prstenu sadrže elektron-donirajuće skupine

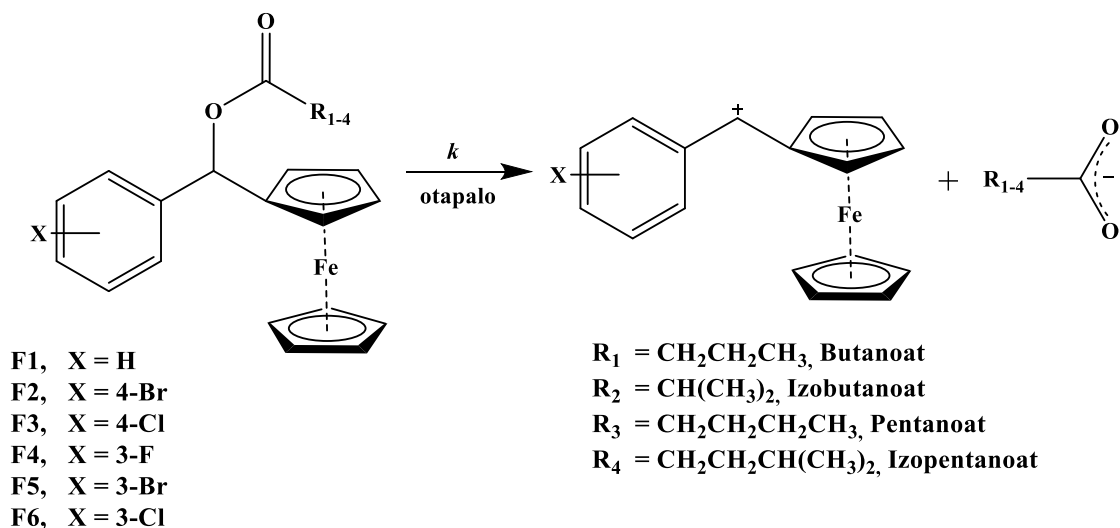
pojavi se problem nedostatka dovoljnog broja loših izlaznih skupina, odnosno skupina s niskom vrijednošću N_f parametra od postojećih koji bi u kombinaciji s reaktivnijim elektrofuzima bio pogodan supstrat za mjerenje.

Naime, preliminarna ispitivanju su pokazala da su konstante brzine reakcije solvolize k spojeva fenilferocenilmetilnih elektrofuga **F8** – **F11** i acetatnog aniona prebrze za titrimetrijsko određivanje te ne bi bilo moguće pouzdano određivanje njihovih E_f parametara. Imajući u vidu kvalitativni princip koji kaže da se nukleofugalnosti izlaznih skupina odnose kao kiselost njihovih konjugiranih Brönstedovih kiselina, procijenjeno je da bi N_f vrijednosti karboksilata s većim brojem ugljikovih atoma u usporedbi s acetatnim anionom trebale biti niže. Na temelju takve procjene izabrani su butanoati, izobutanoati, pentanoati i izopentanoati kao izlazne skupine koje bi u kombinaciji s reaktivnijim fenilferocenilmetilnim elektrofuzima **F8** – **F11** činili supstrate kojima bi bilo moguće odrediti solvolitičku konstantu brzine u zadanom intervalu mjerenja.

Iako se postojeće ljestvice nukleofugalnosti temelje uglavnom na benzhidrilnim derivatima u ovom su slučaju pri određivanju nukleofugalnosti navedenih karboksilata korišteni X-fenilferocenilmetilni elektrofuzi **F1** – **F6** zbog poteškoća koje su se pojavile prilikom pripreme supstrata koji u svojoj strukturi sadrže benzhidrilne elektrofuge čije su $E_f > 0$, odnosno problemi sa stabilnošću dobivenih spojeva u zadanim laboratorijskim uvjetima. Stoga su s ciljem određivanja reaktivnosti karboksilata (butanoata, izobutanoata, pentanoata, izopentanoata) i daljnjeg proširivanja ljestvice elektrofugalnosti s novim elektrofuzima **F8** – **F11** umjesto referentnih benzhidrilnih elektrofuga korišteni parametri elektrofugalnosti fenilferocenilmetilnih elektrofuga **F1** – **F6** (Tablica 11). Elektrofug **F7** nije korišten u određivanju parametara nukleofugalnosti karboksilata (butanoata, izobutanoata, pentanoata i izopentanoata) jer se sinteza prekursora (3,5-diklorfenilferocenilmetil-keton **9**, poglavlje 3.2.9) navedenog elektrofuga odvijala uz nisko iskorištenje ($\eta = 20,9\%$) u usporedbi s drugim spojevima.

Serijski X-supstituiranih fenilferocenilmetilnih butanoata (spojevi **37** – **46**), izobutanoata (spojevi **47** – **56**), pentanoata (spojevi **57** – **66**) i izopentanoata (spojevi **67** – **76**) pripremljena je prema prije navedenim procedurama (Shema D10, Dodatak) te je solvolizirana u binarnim smjesama organskih otapala i vode. Kod solvolize X-fenilferocenilmetil-karboksilata (butanoata, izobutanoata, pentanoata, izopentanoata) heterolitički korak koji određuje brzinu

S_N1 reakcije, uključuje cijepanje α -C–OCOR veze i nastajanje X-fenilferocenilmetilnog karbokationa i odgovarajućeg karboksilata (Shema 8).



Shema 8. Heterolitički stupanj solvolize X-fenilferocenilmetil-karboksilata.

Konstante brzine reakcije X-fenilferocenilmetil-karboksilata (butanoata, izobutanoata, pentanoata, izopentanoata) su određene titrimetrijski pri 25 °C ili kao srednja vrijednost najmanje tri mjerenja uz navođenje odgovarajuće standardne devijacije, isto kao kod prije određenih fenilferocenilmetil-acetata. Sve izmjerene konstante brzine solvolize spojeva **37 – 76** su prikazane u dodatku (Tablica D4, Dodatak).

Parametri nukleofugalnosti (N_f i s_f) navedenih karboksilata u različitim otapalima i binarnim smjesama otapala i vode (Tablica 12) dobiveni su koreliranjem logaritma konstanti brzina solvolize odgovarajućih X-fenilferocenilmetil-karboksilata (Tablica D4, Dodatak) i odgovarajućih E_f vrijednosti fenilferocenilmetilnih kationa **F1 – F6** (Tablica 11) pri čemu N_f predstavlja negativan odsječak na apscisi ($N_f = -E$), dok je parametar s_f nagib pravca.

Tablica 12. Parametri nukleofugalnosti N_f i s_f za butanoate, izbutanoate, pentanoate, izopentanoate u različitim otapalima i binarnim smjesama.

Otapalo	Butanoati		Izobutanoati		Pentanoati		Izopentanoati	
	N_f	s_f	N_f	s_f	N_f	s_f	N_f	s_f
100M	-4,61	0,99	-4,80	1,00	-4,71	0,95	-4,78	0,93
90M10V	-4,23	0,94	-4,55	0,89	-4,31	0,92	-4,60	0,81
90E10V	-4,58	1,03	-4,70	1,03	-4,61	0,97	-4,68	0,93
80AN20V	-5,15	1,01	-5,24	1,04	-5,28	0,97	-5,38	0,95
80A20V	-5,33	1,14	-5,67	1,11	-5,88	0,94	-	-

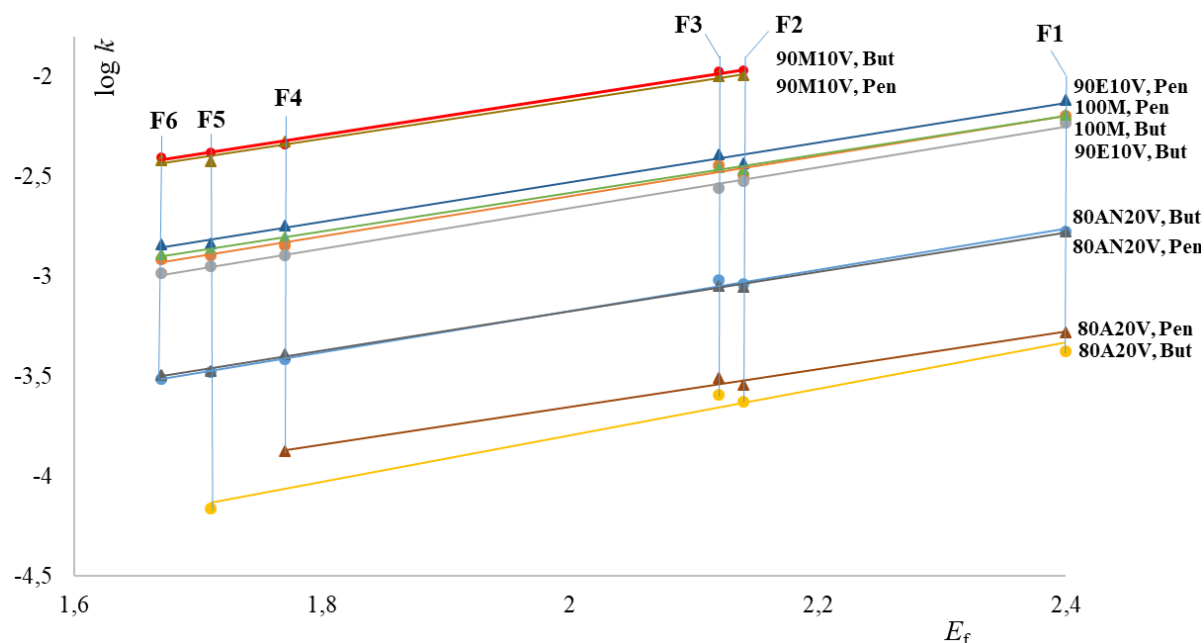
Smjesa otapala je prikazana kao volumni udio otapala u smjesi; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol i V = voda.

Budući da parametri nukleofugalnosti (N_f i s_f) daju uvid u relativne reaktivnosti izlaznih skupina analizom dobivenih vrijednosti (Tablica 12) može se vidjeti da su reaktivnosti, odnosno N_f vrijednosti ispitivanih karboksilata slične. Iako se radi o maloj razlici u reaktivnosti između ispitivanih karboksilata može se uočiti trend da su karboksilati s nerazgranatim bočnim lancima (butanoati, pentanoati) nešto reaktivniji od srodnih spojeva s razgranatim bočnim lancima (izobutanoati, izopentanoati). Kada se promatra utjecaj produljenja lanca za jedan ugljikov atom na reaktivnost izlaznih skupina uočava se da su u svim ispitivanim otapalima uglavnom pentanoati nešto reaktivniji od butanoata te su izopentanoati reaktivniji od izobutanoata budući da su konstante brzine solvolize za pentanoate nešto veće od konstanti brzina solvolize za butanoate, odnosno da su brzine solvolize za izopentanoate nešto veće od konstanti brzina za izobutanoate (Tablica D4).

S druge strane, uvidom u parametre nukleofugalnosti N_f proizlazi da su butanoati reaktivniji tj. bolje izlazne skupine od pentanoata budući da su N_f vrijednosti butanoata u svim ispitivanim otapalima nešto veće od N_f vrijednosti pentanoata (Tablica 12). Razlika u N_f vrijednostima između butanoata i pentanoata je najuočljivija u 80 %-tnom vodenom acetonu u kojemu je N_f vrijednost butanoata -5,33, a N_f vrijednost pentanoata -5,88. Iako je N_f parametar ključan parametar koji određuje reaktivnost izlazne skupine u kombinaciji s danim otapalom, u slučaju kada su reaktivnosti izlaznih skupina slične, u razmatranje procjene njihove solvolitičke

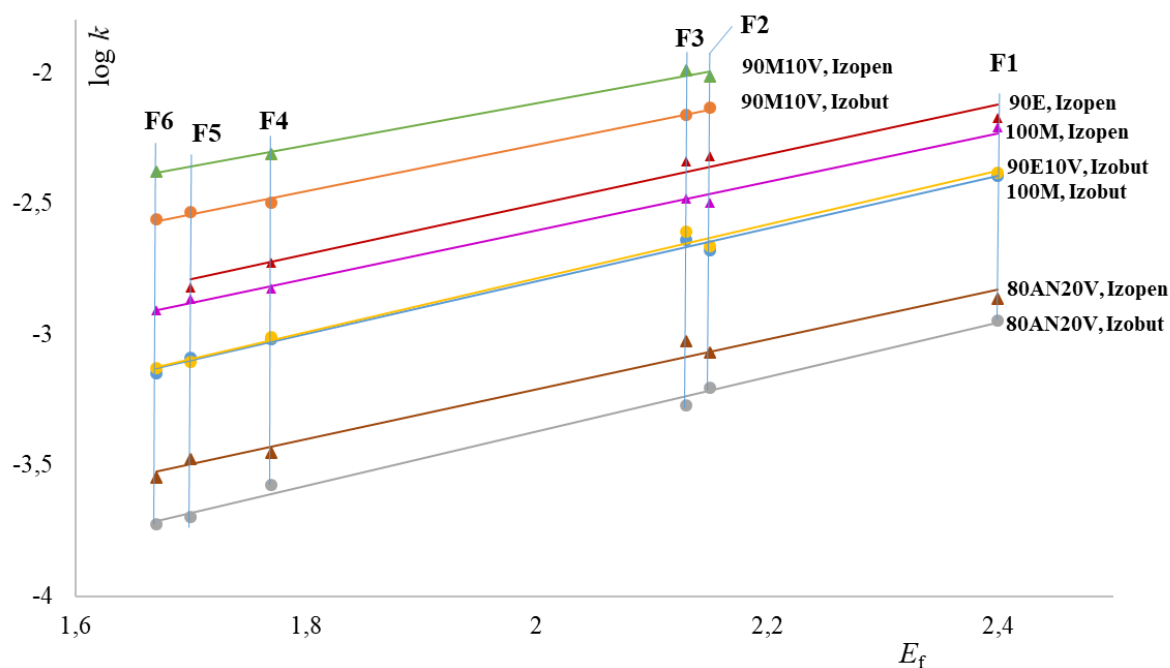
reaktivnosti potrebno je uzeti u obzir oba parametra nukleofugalnosti i promatrati umnožak N_f i s_f .

Kao što je već spomenuto s_f parametri ukazuju na relativan stupanj razvijenosti naboja u prijelaznim stanjima supstrata u heterolitičkom stupnju solvolize. Ono što je vidljivo iz tablice 12 je da su reakcijske konstante s_f butanoata u svim ispitivanim otapalima veće od s_f vrijednosti pentanoata, odnosno s_f vrijednosti izobutanoata su veće od s_f vrijednosti izopentanoata. Takvi rezultati bili bi u skladu s Hammondovim postulatom da slabije reaktivniji supstrati (u ovom slučaju butanoati i izobutanoati) solvoliziraju preko kasnijeg prijelaznog stanja tako da reakcijski centar nosi više pozitivnog naboja, tj. struktura prijelaznog stanja je u tom slučaju više nalik karbokationu. Kako s_f vrijednosti pokazuje stupanj pozitivnog naboja na reakcijskom centru to je kod manje reaktivnih supstrata s_f veći. Veći s_f znači da su pravci u $\log k/E_f$ grafu strmiji, te primjerice u 80 %-tnom vodenom acetonu dolazi do približavanja korelacijskih pravaca butanoata ($s_f = 1,14$) i pentanoata ($s_f = 0,94$). Uzimajući u obzir jednadžbe pravaca za butanoate u 80 %-tnom vodenom acetonu ($\log k = 1,14E_f - 6,12$) i pentanoate u 80 %-tnom vodenom acetonu ($\log k = 0,94E_f - 5,53$) može se ekstrapolirati vrijednost elektrofugalnosti $E_f = 2,95$ kao točka presjeka (Slika 19). To znači da butanoati u kombinaciji s elektrofugom čija je E_f vrijednost manja od 2,95 solvoliziraju sporije od odgovarajućih pentanoata, dok u kombinaciji s jačim elektrofugom, ($E_f > 2,95$) butanoati solvoliziraju brže. Prema tome, butanoati imaju nižu intrinzičnu barijeru od pentanoata te solvoliziraju preko kasnijeg prijelaznog stanja nalik karbokationu. Kako se ide prema jačim elektrofuzima reakcije postaju brže, prijelazna stanja postaju manje nalik karbokationu te intrinzične barijere postaju odlučujuća varijabla u određivanju brzina. Zato butanoati koji imaju nižu intrinzičnu barijeru u odnosu na pentanoate u kombinaciji s jače stabiliziranim elektrofuzima postaju reaktivniji. Dakle, u ovom slučaju dolazi do inverzije reaktivnosti izlaznih skupina koja ovisi o heterolitičkoj reaktivnosti karbokationskog dijela supstrata.



Slika 19. Ovisnost $\log k$ o E_f za solvolizu supstituiranih fenilferocenilmetilnih butanoata i pentanoata u različitim otapalima.¹⁰⁶ Butanoat = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, Pentanoat = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$. Smjesa otapala je prikazana kao volumni udio otapala u smjesi; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol i V = voda.

Usporedbom pravaca ovisnosti $\log k$ o E_f za solvolizu supstituiranih fenilferocenilmetilnih izobutanoata i izopentanoata u različitim otapalima možemo primijetiti sličan, ali mnogo slabiji efekt, u 80 %-tnom vodenom acetonitrilu (Slika 20). Uzimajući u obzir da su razlike u nagibima pravaca veoma male možemo zaključiti da su i razlike u veličini intrinzične barijere također minimalne, odnosno unutar razine očekivane eksperimentalne pogreške.



Slika 20. Ovisnost $\log k$ o E_f za solvolizu supstituiranih fenilferocenilmetilnih izobutanoata i izopentanoata u različitim otapalima.¹⁰⁶ Izobutanoat = $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-$, Izopentanoat = $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}^-$. Smjesa otapala je prikazana kao volumni udio otapala u smjesi; AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol, i V = voda.

Uvidom u postojeće ljestvice nukleofugalnosti (Tablica 13), može se vidjeti da je kloridna skupina reaktivnija od ispitivanih karboksilata za otprilike 8 redova veličina. U usporedbi s drugim karboksilatima koji u lancu imaju manji broj ugljikovih atoma (metanoati) ili halogeni atom (brom, klor i fluor), ispitivani karboksilati su manje reaktivni, odnosno imaju niže N_f vrijednosti uz slične nagibe pravca s_f .

Tablica 13. Parametri nukleofugalnosti N_f i s_f nekih izlaznih skupina u 80AN20V.

Izlazna skupina	N_f	s_f
Cl ⁵	2,96	1,00
F-Ac ¹⁰⁷	-2,77	0,98
Cl-Ac ¹⁰⁷	-2,86	1,01
Br-Ac ¹⁰⁷	-2,92	1,00
Ac ⁵	-4,73	1,18
But	-5,15	1,01
Pen	-5,28	0,97

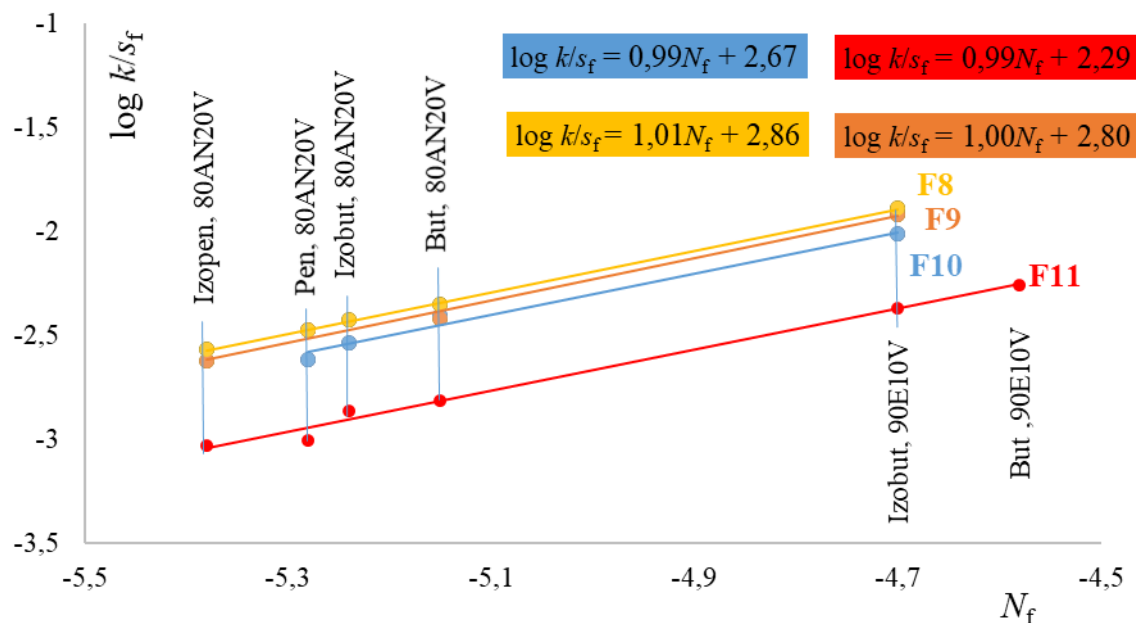
Binarna smjese otapala pri 25 °C; AN = aceton i V = voda. Ac = CH₃COO⁻, Br-Ac = BrCH₂COO⁻, But = CH₃CH₂CH₂COO⁻, Cl-Ac = ClCH₂COO⁻, F-Ac = FCH₂COO⁻ Pen = CH₃CH₂CH₂CH₂COO⁻, OTs = CH₃C₆H₄SO₂O⁻.

4.5. Hammett-Brownove korelacije kod fenilferocenilmetilnih supstrata

Nakon određivanja parametara nukleofugalnosti za seriju karboksilata u različitim otapalima pristupilo se određivanju elektrofugalnosti četiri nova fenilferocenilmetilna kationa: 4-etilfenilferocenilmetilni kation **F8**, 4-metilfenilferocenilmetilni kation **F9**, 4-*t*-butilfenilferocenilmetilni kation **F10** i 4-fluorfenilferocenilmetilni kation **F11**. U tu svrhu pripremljeni su spojevi X-fenilferocenilmetilni butanoati (spojevi **42 – 44, 46**), izobutanoati (spojevi **52 – 54, 56**), pentanoati (spojevi **62 – 64, 66**) i izopentanoati (spojevi **72 – 74, 76**) prema postupku prikazanom na shemi D9 (Dodatak). Solvolitičke konstante sintetiziranih spojeva su određene titrimetrijski u seriji čistih i binarnih vodenih otapala pri 25 °C ili su određene konstante na barem tri različite temperature te su vrijednosti ekstrapolirane pri 25 °C koristeći Eyringovu jednadžbu (Tablica D5, Dodatak).

Vrijednosti elektrofugalnosti fenilferocenilmetilnih kationa **F8 – F11** određena je iz jednadžbi pravaca ovisnosti $\log k/s_f$ o N_f karboksilata (Slika 21) korištenjem jednadžbe (2). Dobiveni korelacijski koeficijenti R^2 su u rasponu od 0,9840 do 0,9993 što upućuje na visoki stupanj linearnosti i potvrđuje opravdanost LFER pristupa. Dobivene vrijednosti

elektrofugalnosti X-fenilferocenilmetilnih kationa **F8** – **F11** su prikazane u tablici 12 zajedno s vrijednostima elektrofugalnosti analognih benzhidrilnih elektrofuga.



Slika 21. Ovisnost $\log k/s_f$ o N_f za solvolizu supstituiranih fenilferocenilmetilnih butanoata, izobutanoata, pentanoata i izopentanoata u različitim otapalima.¹⁰⁶ But = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, Izobut = $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-$, Pen = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, Izopen = $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COO}^-$, Smjesa otapala je prikazana kao volumni udio otapala u smjesi; AN = acetonitril, E = etanol, i V = voda.

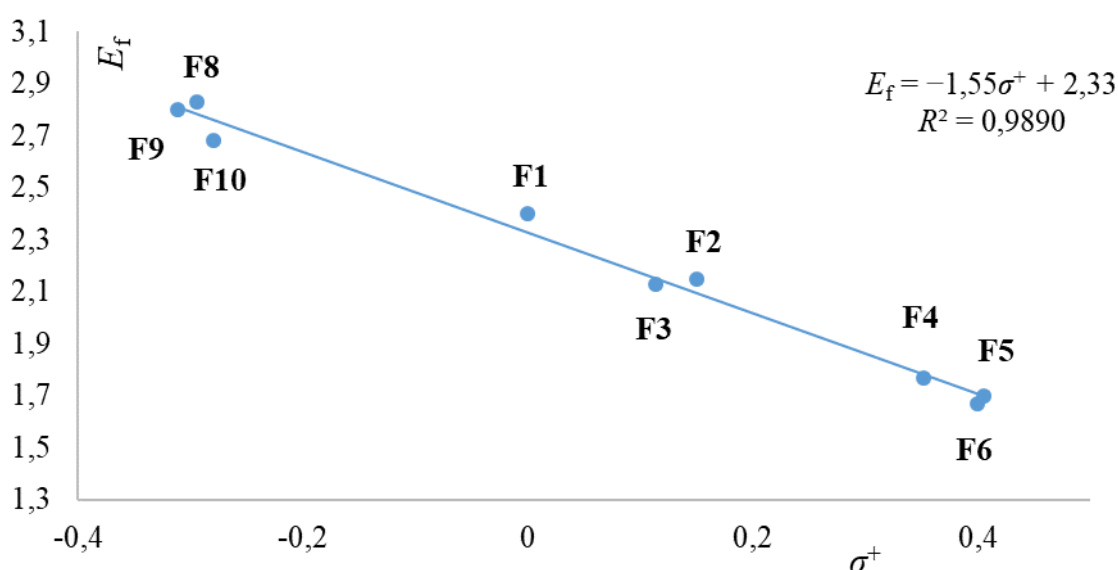
Tablica 14. Parametri elektrofugalnosti E_f za neke supstituirane fenilferocenilmetilne katione i analogne benzhidrilne katione.

Elektrofug	X	E_f	
		X-fenilferocenilmetilni kation	X-benzhidrilni kation ⁵
F8	4-Etil	2,83	
F9	4-Me	2,80	–4,63
F10	4- <i>t</i> -But	2,68	
F11	4-F	2,31	–5,72

Kako E_f parametri određuju doprinose kationskog dijela supstrata na ukupnu solvolitičku reaktivnost, veće E_f vrijednosti za novo pripremljene fenilferocenilmetilne katione

F8 – F11 u usporedbi s dostupnim analognim benzhidrilnim elektrofuzima (Tablica 14) upućuju na očekivano veću solvolitičku reaktivnost fenilferocenilmetilnih derivata. Uspoređujući parametre elektrofugalnosti novih fenilferocenilmetilnih kationa s analognim benzhidrilnim kationima ponovno se dolazi do zaključka da je utjecaj supstituenta na benzenskoj jezgri na stabilizaciju pozitivnog naboja na reakcijskom centru puno važniji za benzhidrilne nego za fenilferocenilmetilne katione. Tako zamjena elektron-odvlačećeg atoma fluora u *para*-poziciji fenilnog prstena fenilferocenilmetilnog kationa (**F11**) s metilnom skupinom (**F9**) uzrokuje malu promjenu E_f vrijednosti od 2,31 do 2,80. Ista zamjena kod benzhidrilnog kationa uzrokuje promjenu E_f vrijednosti od -5,72 do -4,63. Promatrajući E_f vrijednosti 3-klor i 4-metilbenzhidrilnih kationa vidi se da je 4-metilbenzhidrilni kation oko tisuću puta reaktivniji od 3-klorbenzhidrilnog kationa, dok kod fenilferocenilmetilnog sustava ista promjena supstituenata uzrokuje promjenu reaktivnosti za samo deset puta. Dakle, utjecaj elektron-donirajuće metilne skupine u stabilizaciji pozitivnog naboja benzhidrilnog kationa puno je veći nego kod fenilferocenilmetilnog kationa.

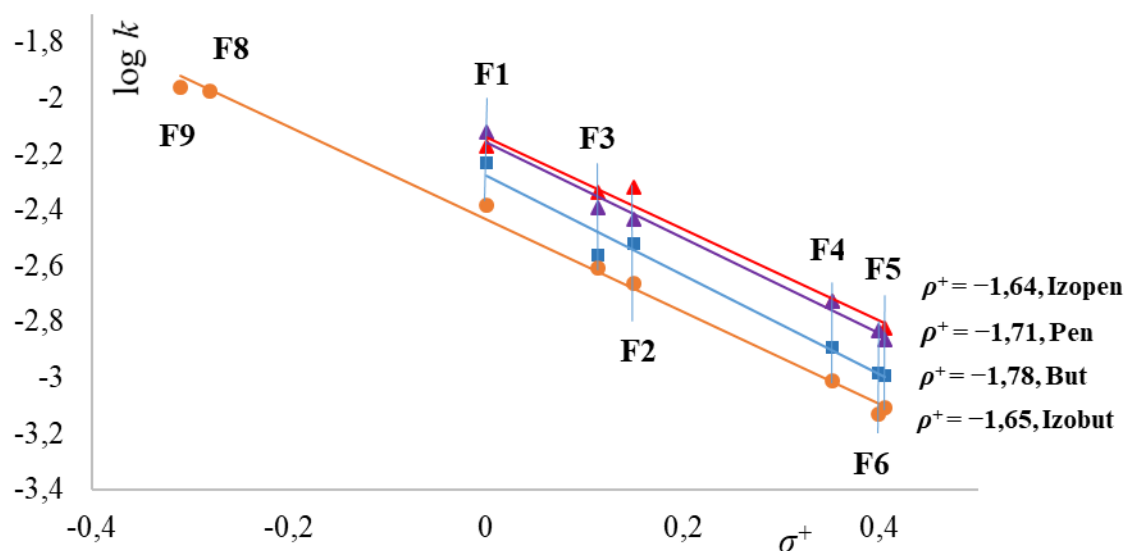
Kada se na pravac ovisnosti E_f o σ^+ koja je dobivena za fenilferocenilmetilne katione **F1 – F6** (Slika 18) dodaju E_f vrijednosti fenilferocenilmetilnih kationa s elektron-donirajućim skupinama **F8 – F10** dobije se relativno dobra korelacija (koeficijent korelacije $R^2 = 0,9890$, Slika 22) s nešto manjim apsolutnim iznosom nagiba pravca (1,55) u usporedbi s pravcem na slici 18 (1,73). Linearni odnos između elektrofugalnosti E_f i Hammett-Brownova parametra σ^+ može se djelomično objasniti jednostavnom supstitucijom benzenske jezgre, gdje i jedini disupstituirani sustav ima dva jednaka supstituenta pa je relativno simetričan. Također, takvom odnosu pridonosi i prevladavajući elektron-donoski utjecaj ferocenskog dijela molekule. Može se pretpostaviti da bi u slučaju nesimetrične supstitucije fenilnog prstena te njegovog svijanja izvan ravnine efekt odstupanja od linearnosti bio manji nego kod benzhidrilnih elektrofuga (Slika 9) zbog delokalizacije naboja na ferocenski dio supstrata pri čemu se smanjuje efekt konjugacije jednog od supstituenata s kationskim reakcijskim centrom.



Slika 22. Korelacija parametra elektrofugalnosti E_f fenilferocenilmetilnih elektrofuga (F1 – F6 i F8 – F10) i Hammett-Brownova parametra σ^+ .

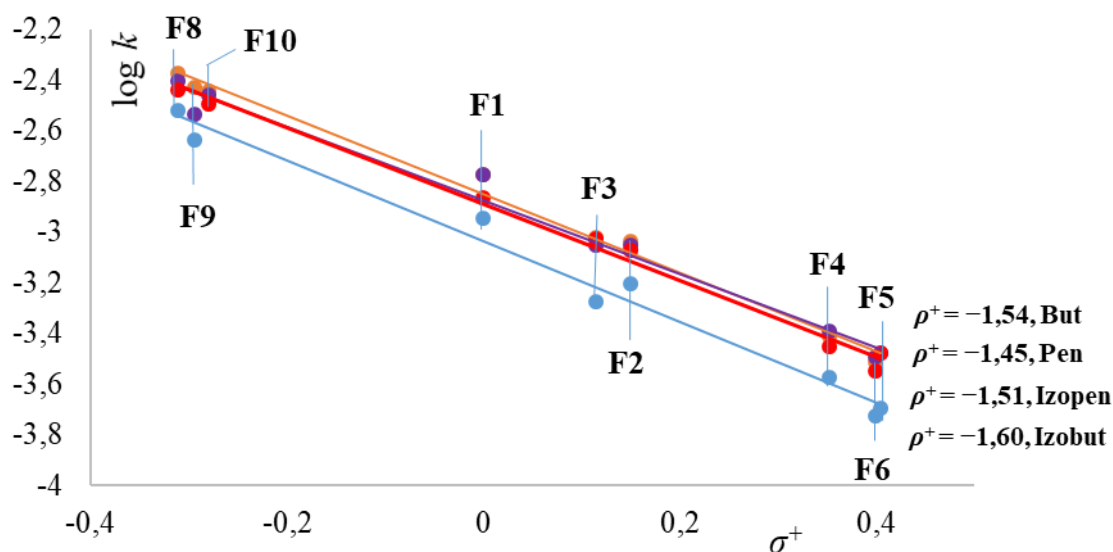
Kao što su kinetička mjerenja za seriju fenilferocenilmetilnih derivata F1 – F7 pokazala, efekt supstituenata na fenilnom prstenu je jako potisnut snažnim elektron-donirajućim efektom α -ferocenilne skupine.^{35,45,108,109} Postavlja se pitanje da li se navedena tvrdnja može primijeniti za sve supstituente X (3-Cl, 4-Cl, 3-Br, 4-Br, 3-F, 4-F, 4-Me, 4-Et, H i 4-*t*-But) na fenilferocenilmetilnim kationima ili je efekt puno izraženiji kod elektron-donirajućih supstituenata. Navedeno opažanje ispitano je pomoću Hammett-Brownove korelacije $\log k/\sigma^+$ u kojoj konstanta reakcije ρ^+ predstavlja osjetljivost reaktivnosti aromatskog supstrata na utjecaj supstituenata na prstenu, i koja se može isto kao s_f iz LFER jednadžbe (2) razmatrati kao pokazatelj relativnog stupnja razvijenosti naboja u prijelaznim stanjima serije supstituiranih aromatskih supstrata s istom izlaznom skupinom. U slučaju da je elektron-donirajući efekt supstituenata 4-Me, 4-Et, 4-*t*-But izraženiji, došlo bi do loma linearne ovisnosti $\log k$ o σ^+ parametru. Kao što je pokazano na slici 23 postoji linearna korelacija $\log k/\sigma^+$ za različito supstituirane fenilferocenilmetilne derivate u 90 %-tnom vodenom etanolu za cijeli set fenilferocenilmetilnih izobutanoata 47 – 56 ($\rho^+ = -1,65$, $R^2 = 0,9958$). Slični rezultati se mogu dobiti promatranjem ovisnosti $\log k$ o σ^+ parametru u istom otapalu za butanoate 37 – 41 i 45 ($\rho^+ = -1,78$, $R^2 = 0,9891$), pentanoate 57 – 61 i 65 ($\rho^+ = -1,71$, $R^2 = 0,9891$) i izopentanoate 67 – 71 i 75 ($\rho^+ = -1,64$, $R^2 = 0,9813$). Vrijednosti ρ^+ parametra za ove izlazne skupine pokazuje

približno istu osjetljivost na promjenu supstituenata na benzenskoj jezgri supstrata u usporedbi s izobutanoatima. Koeficijenti korelacije pokazuju visoki stupanj linearnosti te potvrđuju ispravnost navedenog pristupa. Pravci ne sadrže podatke za sve elektrofuge **F1** – **F11** jer nisu izmjerene konstante brzine solvolize k u svim otapalima ili su dobivene točke narušavale linearnost dobivenih pravaca te su izuzete iz razmatranja (spojevi **54** i **67**).



Slika 23. Hammett-Brownova korelacija za solvolizu X-supstituiranih fenilferocenilmetilnih butanoata, izobutanoata, pentanoata i izopentanoata u 90E10V pri 25 °C. E = etanol i V = voda.

Slične opservacije se mogu primijetiti promatranjem korelacije $\log k$ o σ^+ parametra za navedene karboksilate u acetonitrilu (Slika 24). Dobivene korelacije za butanoate **37** – **39** i **40** – **46** ($\rho^+ = -1,54$, $R^2 = 0,9915$), izobutanoate **47** – **55** ($\rho^+ = -1,60$, $R^2 = 0,9835$), pentanoate **57** – **66** ($\rho^+ = -1,45$, $R^2 = 0,9855$) i izopentanoate **67** – **74** i **76** ($\rho^+ = -1,51$, $R^2 = 0,9928$) pokazuju linearnu ovisnost pri čemu dobiveni ρ^+ parametri (pravci su približno paralelni) ukazuju na praktički jednaku osjetljivost supstrata na promjenu supstituenata na benzenskoj jezgri unutar ove skupine supstrata u 80 %-tnom vodenom acetonitrilu te veliku sličnost s rezultatima dobivenim u 90 %-tnom vodenom etanolu. Kao i u prethodnom slučaju iz korelacija su izostavljene točke koje bitno narušavaju linearnost korelacije (spojevi **39** i **74**).



Slika 24. Hammett-Brownova korelacija za solvolizu X-supstituiranih fenilferocenilmetilnih butanoata, izobutanoata, pentanoata i izopentanoata u 80AN20V pri 25 °C. AN = acetonitril i V = voda.

Rezultati Hammett-Brownove korelacije za solvolizu različito supstituiranih fenilferocenilmetil-karboksilata se mogu objasniti dominantnim utjecajem ferocenskog dijela supstrata koji svojim veoma jakim elektron-donirajućim djelovanjem za nekoliko redova veličina prelazi utjecaj supstituenata na fenilnom dijelu molekule. Slični nagibi pravaca u polarnom i nepolarnom otapalu rezultat su delokalizacije naboja u prijelaznom stanju pri čemu se veliki dio pozitivnog naboja nalazi na ferocenskom željezu, a manji dio na ugljikovom atomu reakcijskog centra pa moguća stabilizacija ugljikova kationa otapalom slabije dolazi do izražaja.

§ 5. ZAKLJUČAK

1. Primjenom korelacijske LFER jednadžbe $\log k = s_f(N_f + E_f)$ i postojećih nukleofuga poznatih parametara nukleofugalnosti (N_f i s_f), te određivanjem konstanti brzina solvolize k za različite supstrate, proširena je postojeća ljestvica elektrofuga s 11 novih fenilferocenilmetilnih elektrofuga. Također, određeni su parametri nukleofugalnosti za manji broj karboksilatnih izlaznih skupina. Visoki stupanj linearne ovisnosti parametara prilikom određivanja vrijednosti elektrofugalnosti i nukleofugalnosti različitih skupina pokazale su opravdanost korištenja LFER modela.

2. Ispitan je utjecaj α -ferocenilne skupine supstrata na solvolitičku reaktivnost. Pokazalo se da supstitucija jedne fenilne skupine u benzhidrilnom supstratu s ferocenilnom skupinom uzrokuje povećanje konstante brzine reakcije k za oko 8 redova veličina. Imajući u vidu da benzhidrilni i fenilferocenilmetilni kationi generiraju naboj na sekundarnom ugljikovom atomu te imaju usporedive steričke utjecaje na reakcijski centar, može se zaključiti da sva razlika u brzini reakcije dolazi od elektronskih efekata ferocenilne skupine. Fenilferocenilmetilni supstrati su osjetno reaktivniji od usporedivih tritilnih analoga. Detaljnija usporedba navedenih kationa je otežana zbog neusporedivo većeg utjecaja steričkih efekata na izlazne skupine kod tritilnih supstrata u usporedbi s fenilferocenilmetilnim supstratima i mogla bi se primijeniti za neke manje izlazne skupine.

3. Korelacijom dobivenih konstanti brzine solvolize k fenilferocenilmetilnih supstrata s Hammet-Brownovim σ^+ parametrom izvedeno je nekoliko zaključaka. Korelacije $\log k$ o σ^+ pokazale su visok stupanj linearnosti za sve korištene skupine i u većini korištenih otapala. Apsolutne veličine ρ^+ parametara pokazuju da je brzina solvolize slabo ovisna o promjeni supstituenata. Navedena činjenica se objašnjava prevladavajućim elektron-donirajućim utjecajem ferocena koji zasjenjuje utjecaj promjene supstituenata na benzenskoj jezgri. Također, niska vrijednost ρ^+ parametara pokazuje da se reakcija odvija preko prijelaznog stanja u kojem se razvija malo pozitivnog naboja na ugljikovu atomu reakcijskog centra što se može objasniti delokalizacijom pozitivnog naboja preko ferocenilnog dijela molekule.

4. Korelacijom dobivenih vrijednosti elektrofugalnosti E_f fenilferocenilmetilnih kationa s Hammet-Brownovim σ^+ parametrom dobivena je ovisnost koja, za razliku od iste korelacije kod reaktivnih benzhidrilnih kationa, ne gubi linearnost. Navedeno se može objasniti relativno jednostavnom supstitucijom fenilferocenilmetilnih kationa u ovoj disertaciji i veoma dobrom delokalizacijom naboja u prijelaznom stanju supstrata koji sadrže ferocen što smanjuje mogućnost pojave odstupanja u korelacijskom pravcu.

§ 6. POPIS OZNAKÂ, KRATICÂ I SIMBOLÂ

A - aceton

AN - acetonitril

APT - engl. *attached proton test*

Ar- aril

°C - Celzijev stupanj

CDCl₃ - deuterirani kloroform

CHCA - α -cijano-4-hidroksicimetna kiselina

d - dublet

E - etanol

E - elektrofilnost

E_f - elektrofugalnost

evk. - ekvivalent

ESI - ionizacija elektrosprejom

Fc - ferocen

k - konstanta brzine solvolize

K - konstanta ravnoteže

L - izlazna skupina

LFER - jednadžba linearnog odnosa slobodnih energija

J - konstanta sprege

HRMS - masena spektrometrija visoke rezolucije

M - metanol

m - multiplet

MALDI - matricom potpomognuta laserska desorpcija/ionizacija

mg - miligram

MHz - megaherc

mL - mililitar

mmol - milimol

Mr - molekulska masa

MS - spektrometrija mase (engl. *mass spectrometry*)

N - nukleofilnost

N_f - nukleofugalnost

NMR - nuklearna magnetska rezonancija

ppm - milijunti dio (engl. *parts per million*)

R^2 - koeficijent korelacije

s - singlet

S_N1 - supstitucija, nukleofilna, monomolekularna

S_N2 - supstitucija, nukleofilna, bimolekularna

Nu - nukleofil

t-But - *tert*-butil

t - triplet

TFE - trifluoretanol

TLC - tankoslojna kromatografija

TOF – engl. *time of flight*

t.t. - temperatura tališta

V - voda

X - supstituent

§ 7. LITERATURNI IZVORI

- 1 M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 7th ed. , John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2006**.
- 2 H. T. Lowry, S. K. Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3rd ed. , Harper & Row, New York, **1987**.
- 3 E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry*, University Science Books, California, **2004**.
- 4 H. Mayr, A. R. Ofial, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 1807–1821.
- 5 N. Streidl, B. Denegri, O. Kronja, H. Mayr, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1537–1549.
- 6 H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9500–9512.
- 7 B. Denegri, A. Streiter, S. Jurić, A. R. Ofial, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12, 1648–1656.
- 8 H. L. Goering, H. Hopf, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1224–1230.
- 9 N. Cully, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 99–103.
- 10 C. Lo Sterzo, G. Ortaggi, *Tetrahedron* **1984**, 40, 593–599.
- 11 V. Rapić, M. Č. Semenčić, *Kem. u Ind.* **2011**, 60, 61–79.
- 12 D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5931–5986.
- 13 D. Conroy, A. Moisala, S. Cardoso, A. Windle, J. Davidson, *Chem. Eng. Sci.* **2010**, 65, 2965–2977.
- 14 S. Top, A. Vessières, G. Leclercq, J. Quivy, J. Tang, J. Vaissermann, M. Huché, G. Jaouen, *Chem. - A Eur. J.* **2003**, 9, 5223–5236.
- 15 M. Horn, C. Metz, H. Mayr, *European J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 6476–6485.
- 16 B. Denegri, O. Kronja, *Croat. Chem. Acta* **2010**, 83, 223–226.
- 17 M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, 6th ed. , John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2007**.
- 18 T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7658–7666.
- 19 F. L. Schadt, T. W. Bentley, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7667–7675.
- 20 T. W. Bentley, P. von R. Schleyer, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press Inc., London, **1977**, pp. 1–67.

- 21 E. Grunwald, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 846–854.
- 22 H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1913–1917.
- 23 H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4979–4987.
- 24 Y. Okamoto, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 485–494.
- 25 S. Winstein, A. H. Fainberg, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 4146–4155.
- 26 J. L. Fry, C. J. Lancelot, L. K. M. Lam, J. M. Harris, R. C. Bingham, D. J. Raber, R. E. Hall, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2538–2540.
- 27 P. V. R. Schleyer, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 3189–3199.
- 28 J. Slutsky, R. C. Bingham, P. V. R. Schleyer, W. C. Dickason, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 1969–1970.
- 29 H. C. Brown, R. S. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 1845–1854.
- 30 K.-T. Liu, M.-L. Tsao, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9552–9554.
- 31 S. Jurić, M. Marijan, O. Kronja, *Croat. Chem. Acta* **2019**, 92, 307–313.
- 32 D. N. Kevill, G. M. L. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3916–3919.
- 33 D. N. Kevill, S. W. Anderson, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 5029–5032.
- 34 D. N. Kevill, S. W. Anderson, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1845–1850.
- 35 S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, 25, 147–152.
- 36 B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5927–5933.
- 37 J. S. Lomas, J. E. Dubois, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 3303–3304.
- 38 J. S. Lomas, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 19, 1783–1786.
- 39 T. W. Bentley, G. Llewellyn, in *Progress in Physical Organic Chemistry*, **1990**, pp. 121–159.
- 40 C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2nd ed., Cornell Univ. Press, New York, **1953**.
- 41 K. T. Liu, H. C. Sheu, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3021–3025.
- 42 T. W. Bentley, J. P. Dau-Schmidt, G. Llewellyn, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 2387–2392.
- 43 T. W. Bentley, G. E. Carter, K. Roberts, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5183–5189.
- 44 T. W. Bentley, K. Roberts, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4821–4828.
- 45 S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 3851–3854.
- 46 A. Lapworth, R. Robinson, *Nature* **1923**, 112, 722–722.
- 47 C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* **1933**, 48, 797–812.

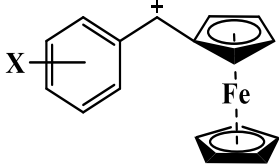
- 48 A. D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. , Blackwell Science, **1997**.
- 49 C. G. Swain, C. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 141–147.
- 50 D. S. Noyce, J. A. Virgilio, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 2643–2647.
- 51 S. Gronert, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 848–857.
- 52 C. J. M. Stirling, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 198–203.
- 53 P. W. Ayers, J. S. M. Anderson, L. J. Bartolotti, *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, 101, 520–534.
- 54 H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chemie* **1994**, 106, 990–1010.
- 55 H. Mayr, B. Kempf, A. R. Ofial, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 66–77.
- 56 S. Minegishi, S. Kobayashi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5174–5181.
- 57 H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, 33, 938–957.
- 58 B. Denegri, O. Kronja, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 495–503.
- 59 S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2692–2695.
- 60 S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2695–2697.
- 61 S. Nishida, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 2697–2701.
- 62 D. McLennan, P. Martin, *Aust. J. Chem.* **1979**, 32, 2361–2370.
- 63 D. J. McLennan, P. L. Martin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 1091–1097.
- 64 B. Denegri, A. R. Ofial, S. Jurić, A. Streiter, O. Kronja, H. Mayr, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, 12, 1657–1666.
- 65 M. S. Shchepinov, V. A. Korshun, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 170–180.
- 66 C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165–195.
- 67 L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 96–103.
- 68 H. H. Jaffe, *Chem. Rev.* **1953**, 53, 191–261.
- 69 P. R. Wells, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 171–219.
- 70 I. Malnar, K. Humski, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3041–3044.
- 71 Y. Tsuno, M. Fujio, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press., **1999**, pp. 267–385.
- 72 J. R. Fox, G. Kohnstam, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 115–116.
- 73 C. Schade, H. Mayr, *Tetrahedron* **1988**, 44, 5761–5770.
- 74 M. Matić, S. Jurić, B. Denegri, O. Kronja, *Int. J. Mol. Sci.* **2012**, 13, 2012–2024.
- 75 M. Horn, H. Mayr, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, 16, 7478–7487.

- 76 P. Powell, *Principles of Organometallic Chemistry*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1988**.
- 77 D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford university press, New York, **2006**.
- 78 R. W. Heo, F. B. Somoza, T. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1621–1622.
- 79 N. Motohashi, R. Meyer, S. R. Gollapudi, K. R. Bhattiprolu, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, 205–217.
- 80 T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- 81 F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced inorganic chemistry*, A Wiley-Interscience publication, New York, **1999**.
- 82 M. Rosenblum, *Chemistry of the iron group metallocenes: ferrocene, ruthenocene, osmocene, u D. Seyferth (ur.), The Chemistry of Organometallic Compounds*, A Wiley-Interscience publication, New York, **1965**.
- 83 W. F. Little, *Survey of Progress in Chemistry, Metallocenes*, **1963**.
- 84 V. Rapić, M. Č. Semenčić, *Kem. u Ind. Chem. Chem. Eng.* **2011**, *60*, 61–79.
- 85 V. Rapić, K. Schlögl, B. Steinitz, *Monatshefte für Chemie* **1977**, *108*, 767–780.
- 86 C. A. Bunton, N. Carrasco, F. Davoudzadeh, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 1520–1528.
- 87 C. A. Bunton, N. Carrasco, W. E. Watts, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, C21–C25.
- 88 H. Mayr, D. Rau, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2493–2498.
- 89 U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 89–98.
- 90 J. Ammer, C. Nolte, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13902–13911.
- 91 S. Minegishi, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 286–295.
- 92 T. D. Turbitt, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 185–189.
- 93 W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1976**, 804–810.
- 94 T. S. Abram, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1977**, 1532.
- 95 J. H. Richards, E. A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 3484–3485.
- 96 E. A. Hill, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3840–3846.
- 97 D. N. Kevill, A. R. Pinhas, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 197–201.
- 98 R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 891–899.
- 99 *MestReNova*, Mestrelab Research, **2009**.
- 100 H. Schaller, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2008**.

-
- 101 *Origin*, OriginLab Corporation, **2000**.
- 102 M. Matic, B. Denegri, S. Jurić, O. Kronja, *Croat. Chem. Acta* **2017**, 90.
- 103 B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8427–8433.
- 104 R. Gleiter, R. Seeger, *Helv. Chim. Acta* **1971**, 54, 1217–1220.
- 105 H. Mayr, A. R. Ofial, *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 584–595.
- 106 S. Jurić, M. Marijan, O. Kronja, *Croat. Chem. acta* **2019**, 92, 307–313.
- 107 M. Matic, B. Denegri, O. Kronja, *Croat. Chem. Acta* **2014**, 87, 375–384.
- 108 S. Jurić, O. Kronja, *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, 28, 314–319.
- 109 S. Jurić, T. Portolan, O. Kronja, *Croat. Chem. Acta* **2016**, 89, 65–70.
- 110 M. Rousch, M. Vogel, H. Rosenberg, *J. Org. Chem.* **1957**, 22, 903–906.
- 111 R. L. Schaaf, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 107–111.
- 112 K. Schlögl, *Monatshefte für Chemie* **1957**, 88, 601–621.

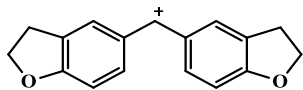
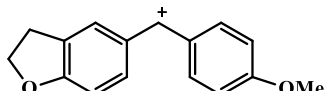
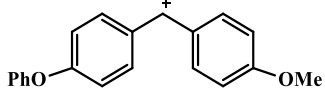
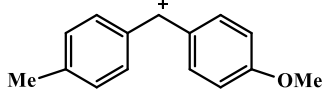
§ 8. DODATAK

Tablica D1. Pregled Spojeva elektrofuga **F1 – F11** i različitih izlaznih skupina. Brojevi u tablici se odnose na spojeve navedene u eksperimentalnom dijelu disertacije (Poglavlje 3).

		Izlazne skupine					
		Ac	Bz	But	Izobut	Pen	Izopen
 Elektrofuzi	F1 (H)	29	36	45	55	65	75
	F2 (4-Br)	26	33	40	50	60	70
	F3 (4-Cl)	24	31	38	48	58	68
	F4 (3-F)	27	34	41	51	61	71
	F5 (3-Br)	25	32	39	49	59	69
	F6 (3-Cl)	23	30	37	47	57	67
	F7 (3,5-Cl₂)	28	35	/	/	/	/
	F8 (4-Et)	/	/	44	54	64	74
	F9 (4-Me)	/	/	43	53	63	73
	F10 (4-<i>t</i>-But)	/	/	46	56	66	76
	F11 (4-F)	/	/	42	52	62	72

Ac = CH₃COO⁻, Bz = C₆H₅COO⁻, But = CH₃CH₂CH₂COO⁻, Izobut = (CH₃)₂CHCOO⁻, Pen = CH₃CH₂CH₂CH₂COO⁻, i Izopen = (CH₃)₂CHCH₂COO⁻.

Tablica D2. Solvolitičke konstante brzine reakcije k i aktivacijski parametri za supstituirane benzhidril-acetate u različitim otapalima pri 25 °C.

Elektrofug ^[a]	Otapalo ^[b]	k/s^{-1} ^[c]	$\Delta H^\ddagger/kJmol^{-1}$ ^[e]	$\Delta S^\ddagger/JK^{-1}mol^{-1}$ ^[e]
 $E_f = 1.07$	60M40V	$6,51 \pm \times 10^{-3[d]}$	$75,1 \pm 2,1$	$-34,9 \pm 7,3$
	80M20V	$(2,26 \pm 0,02) \times 10^{-3}$		
	90M10V	$(1,30 \pm 0,05) \times 10^{-3}$		
	100M	$(5,75 \pm 0,03) \times 10^{-4}$		
	80E20V	$(7,44 \pm 0,03) \times 10^{-4}$		
	90E10V	$(4,79 \pm 0,02) \times 10^{-4}$		
	60M40V	$6,51 \pm \times 10^{-3[d]}$		
 $E_f = 0.61$	60M40V	$(2,55 \pm 0,04) \times 10^{-3}$		
	80M20V	$(1,02 \pm 0,02) \times 10^{-3}$		
	90M10V	$(5,37 \pm 0,02) \times 10^{-4}$		
	100M	$(2,05 \pm 0,01) \times 10^{-4}$		
	80E20V	$(3,46 \pm 0,02) \times 10^{-4}$		
	90E10V	$(1,62 \pm 0,01) \times 10^{-4}$		
 $E_f = -0.86$	60M40V	$(1,21 \pm 0,02) \times 10^{-4}$		
	80M20V	$(4,19 \pm 0,03) \times 10^{-5}$		
	90M10V	$(1,99 \pm 0,05) \times 10^{-5}$		
	100M	$7,44 \times 10^{-6[d]}$	$84,8 \pm 2,7$	$-58,7 \pm 8,4$
	80E20V	$1,13 \times 10^{-5[d]}$	$76,5 \pm 2,4$	$-83,1 \pm 7,2$
	90E10V	$5,23 \times 10^{-6[d]}$	$82,8 \pm 0,7$	$-68,4 \pm 2,2$
 $E_f = -1.32$	60M40V	$(5,53 \pm 0,04) \times 10^{-5}$		
	80M20V	$(1,74 \pm 0,03) \times 10^{-5}$		
	90M10V	$7,69 \times 10^{-6[d]}$	$82,0 \pm 0,7$	$-67,8 \pm 2,2$

^[a] E_f parametri⁵ ^[b] Binarne smjese otapala pri 25°C; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol, i V = voda. ^[c] Prosječne vrijednosti konstanti brzine reakcije su kombinacije barem tri izmjerene konstante pri 25 °C uz odgovarajuće vrijednosti standardne devijacije. ^[d] Ekstrapolirane vrijednosti pri 25 °C preko Eyringove jednadžbe iz konstanti brzine reakcije k izmjerene na različitim temperaturama ^[e] Standardne greške.

Tablica D3. Solvolitičke konstante brzine reakcije i aktivacijski parametri fenilferocenilmetilnih acetata i benzoata u zadanim otapalima pri različitim temperaturama.

Elektrofug ^[a]	Izlazna skupina ^[b]	Otapalo ^[c]	k [s ⁻¹] ^[d]
F1 (PhFcCH ⁺)	Ac	100M	$1,04 \times 10^{-2[e]}$
		90E10V	$8,88 \times 10^{-3[e]}$
		80AN20V	$(3,78 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
		80A20V	$(1,38 \pm 0,04) \times 10^{-4}$
F2 (4-BrPhFcCH ⁺)	Bz	80AN20V	$8,37 \times 10^{-3[e]}$
		100M	$6,21 \times 10^{-3[e]}$
		90E10V	$5,47 \times 10^{-3[e]}$
		80AN20V	$(2,13 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
F3 (4-ClPhFcCH ⁺)	Ac	80A20V	$(8,24 \pm 0,06) \times 10^{-4}$
		Bz	$(4,74 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
		80AN20V	$(1,95 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
		80A20V	$5,71 \times 10^{-3[e]}$
F4 (3-FPhFcCH ⁺)	Ac	100M	$5,08 \times 10^{-3[e]}$
		90E10V	$(1,95 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		80AN20V	$(7,09 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		80A20V	$(4,21 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
F5 (3-BrPhFcCH ⁺)	Bz	80AN20V	$(1,65 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
		80A20V	$(1,12 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		100M	$(1,03 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		90E10V	$(3,66 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
F6 (3-ClPhFcCH ⁺)	Ac	80AN20V	$(2,21 \pm 0,07) \times 10^{-3}$
		80A20V	$(8,17 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		100M	$(2,34 \times 10^{-3[e]}$
		90E10V	$(2,21 \pm 0,06) \times 10^{-3}$
F7 (3-BrPhFcCH ⁺)	Ac	80AN20V	$(7,66 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		80A20V	$(2,76 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		100M	$(1,68 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
		90E10V	$(6,19 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
F8 (3-ClPhFcCH ⁺)	Ac	80AN20V	$2,36 \times 10^{-3[e]}$
		80A20V	$(2,20 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
		100M	$(2,83 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		90E10V	$(1,71 \pm 0,04) \times 10^{-3}$

F7 (3,5-Cl ₂ PhFcCH ⁺)	Ac	90E10V	$(8,24 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		80AN20V	$(2,66 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
		80A20V	$(8,81 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
	Bz	80AN20V	$(5,70 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
		80A20V	$(1,97 \pm 0,01) \times 10^{-4}$

^[a]Fc = ferocen, ^[b]Ac = CH₃COO⁻, Bz = C₆H₅COO⁻, ^[c] Binarne smjese otapala pri 25°C; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol, i V = voda. ^[d] Standardne greške.

Tablica D4. Solvolitičke konstante brzine reakcije k i aktivacijski parametri fenilferocenilmetilnih butanoata, izobutanoata, pentanoata i izopentanoata u zadanim otapalima.

Nukleofug ^[a]	Elektrofug	$E_t^{[b]}$	Otapalo ^[c]	$k [s^{-1}]^{[d]}$	$\Delta H^\ddagger kJmol^{-1}[f]$	$\Delta S^\ddagger / JK^{-1}mol^{-1}[f]$
Butanoat	PhFcCH ⁺	2,40	100M	$6,37 \times 10^{-3[e]}$	$75,8 \pm 1,2$	$-32,6 \pm 4,2$
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$3,22 \times 10^{-3[e]}$	$75,1 \pm 1,1$	$-40,8 \pm 3,8$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$3,58 \times 10^{-3[e]}$	$73,3 \pm 1,8$	$-45,8 \pm 6,2$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(1,43 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(1,28 \pm 0,07) \times 10^{-3}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(1,22 \pm 0,05) \times 10^{-3}$		
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15	90M10V	$1,07 \times 10^{-2[e]}$	$70,7 \pm 1,8$	$-45,5 \pm 6,3$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$1,06 \times 10^{-2[e]}$	$67,0 \pm 0,7$	$-58,1 \pm 2,3$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(4,55 \pm 0,04) \times 10^{-3}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(4,16 \pm 0,02) \times 10^{-3}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(3,93 \pm 0,04) \times 10^{-3}$		
	PhFcCH ⁺	2,40	90E10V	$5,85 \times 10^{-3[e]}$	$69,1 \pm 0,1$	$-56,0 \pm 0,1$
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$3,00 \times 10^{-3[e]}$	$53,6 \pm 0,1$	$-113,3 \pm 0,3$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$2,75 \times 10^{-3[e]}$	$49,8 \pm 2,9$	$-126,8 \pm 1,0$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(1,28 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(1,02 \pm 0,01) \times 10^{-3}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(1,04 \pm 0,01) \times 10^{-3}$		
	PhFcCH ⁺	2,40	80AN20V	$(1,68 \pm 0,02) \times 10^{-3}$		

	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$(9,15 \pm 0,04) \times 10^{-4}$		
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$(9,54 \pm 0,06) \times 10^{-4}$		
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(3,87 \pm 0,07) \times 10^{-4}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(3,31 \pm 0,07) \times 10^{-4}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(3,07 \pm 0,04) \times 10^{-4}$		
	PhFcCH ⁺	2,40	80A20V	$(4,23 \pm 0,08) \times 10^{-4}$		
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$(2,35 \pm 0,01) \times 10^{-4}$		
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$(2,54 \pm 0,06) \times 10^{-4}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(6,91 \pm 0,08) \times 10^{-5}$		
Izobutanoat	PhFcCH ⁺	2,40	100M	$4,03 \times 10^{-3 [e]}$	$74,1 \pm 3,1$	$-42,2 \pm 11,0$
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$2,09 \times 10^{-3 [e]}$	$75,7 \pm 3,8$	$-42,1 \pm 13,3$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$2,29 \times 10^{-3 [e]}$	$75,1 \pm 3,8$	$-43,7 \pm 13,2$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(9,61 \pm 0,06) \times 10^{-4}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(8,14 \pm 0,06) \times 10^{-4}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(7,11 \pm 0,07) \times 10^{-4}$		
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15	90M10V	$7,36 \times 10^{-3 [e]}$	$73,2 \pm 1,7$	$-40,0 \pm 5,9$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$6,88 \times 10^{-3 [e]}$	$75,4 \pm 3,8$	$-33,3 \pm 13,5$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$3,17 \times 10^{-3 [e]}$	$72,2 \pm 0,1$	$-50,7 \pm 1,8$
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(2,94 \pm 0,04) \times 10^{-3}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$2,75 \times 10^{-3 [e]}$	$71,7 \pm 3,7$	$-53,5 \pm 12,9$
	PhFcCH ⁺	2,40	90E10V	$4,16 \times 10^{-3 [e]}$	$71,6 \pm 2,3$	$-50,4 \pm 8,2$
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$2,17 \times 10^{-3 [e]}$	$64,4 \pm 1,2$	$-80,0 \pm 4,1$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$2,46 \times 10^{-3 [e]}$	$66,2 \pm 0,4$	$-72,7 \pm 1,3$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(9,74 \pm 0,03) \times 10^{-4}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(7,81 \pm 0,04) \times 10^{-4}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(7,41 \pm 0,07) \times 10^{-4}$		
	PhFcCH ⁺	2,40	80AN20V	$(1,13 \pm 0,01) \times 10^{-3}$		
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$(6,25 \pm 0,01) \times 10^{-4}$		
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$(5,33 \pm 0,04) \times 10^{-4}$		
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(2,67 \pm 0,03) \times 10^{-4}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(2,01 \pm 0,01) \times 10^{-4}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(1,89 \pm 0,04) \times 10^{-4}$		

Pentanoat	PhFcCH ⁺	2,40	80A20V	$(2,57 \pm 0,03) \times 10^{-4}$		
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$(1,13 \pm 0,07) \times 10^{-4}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(3,87 \pm 0,04) \times 10^{-5}$		
	PhFcCH ⁺	2,40	100M	$6,40 \times 10^{-3[e]}$	$76,4 \pm 0,7$	$-30,6 \pm 2,6$
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$3,44 \times 10^{-3[e]}$	$79,2 \pm 0,3$	$-26,7 \pm 0,9$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$3,49 \times 10^{-3[e]}$	$77,9 \pm 1,0$	$-30,8 \pm 3,4$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(1,57 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(1,37 \pm 0,02) \times 10^{-3}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(1,29 \pm 0,02) \times 10^{-3}$		
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15	90M10V	$1,01 \times 10^{-2[d]}$	$66,2 \pm 0,5$	$-61,1 \pm 1,8$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$1,00 \times 10^{-2[e]}$	$65,5 \pm 4,1$	$-63,6 \pm 4,1$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(4,71 \pm 0,05) \times 10^{-3}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(3,74 \pm 0,05) \times 10^{-3}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(3,80 \pm 0,06) \times 10^{-3}$		
	PhFcCH ⁺	2,40	90E10V	$7\ 58 \times 10^{-3[e]}$	$68,9 \pm 0,4$	$-54,6 \pm 1,4$
Izopentanoat	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$3,69 \times 10^{-3[e]}$	$52,0 \pm 0,6$	$-117,0 \pm 2,1$
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$4,06 \times 10^{-3[e]}$	$58,3 \pm 2,7$	$-95,2 \pm 9,6$
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(1,88 \pm 0,04) \times 10^{-3}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(1,36 \pm 0,01) \times 10^{-3}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(1,47 \pm 0,01) \times 10^{-3}$		
	PhFcCH ⁺	2,40	80AN20V	$(1,68 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$(8,88 \pm 0,05) \times 10^{-4}$		
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$(8,90 \pm 0,07) \times 10^{-4}$		
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(4,08 \pm 0,02) \times 10^{-4}$		
	3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(3,35 \pm 0,06) \times 10^{-4}$		
	3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(3,21 \pm 0,04) \times 10^{-4}$		
	PhFcCH ⁺	2,40	80A20V	$(5,23 \pm 0,05) \times 10^{-4}$		
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$(2,87 \pm 0,03) \times 10^{-4}$		
	4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$(3,10 \pm 0,03) \times 10^{-4}$		
	3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(1,34 \pm 0,10) \times 10^{-5}$		
Izopentanoat	PhFcCH ⁺	2,40	100M	$6,16 \times 10^{-3[e]}$	$68,8 \pm 0,5$	$-56,5 \pm 1,9$
	4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$3,18 \times 10^{-3[e]}$	$73,1 \pm 0,4$	$-47,5 \pm 1,5$

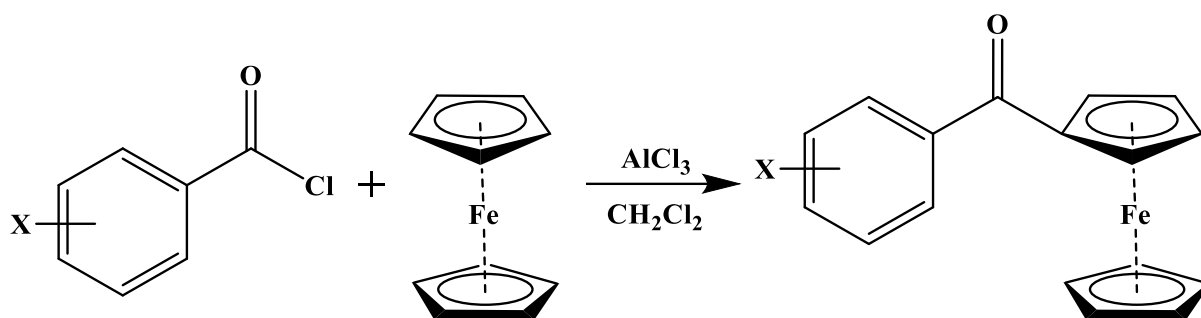
4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$3,31 \times 10^{-3[e]}$	$70,2 \pm 0,6$	$-57,0 \pm 2,0$
3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(1,50 \pm 0,02) \times 10^{-3}$		
3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(1,36 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(1,24 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
4-BrPhFcCH ⁺	2,15	90M10V	$9,64 \times 10^{-3[e]}$	$62,5 \pm 0,4$	$-73,9 \pm 1,3$
4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$1,02 \times 10^{-2[e]}$	$62,3 \pm 0,5$	$-73,9 \pm 1,8$
3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(4,89 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(4,18 \pm 0,0) \times 10^{-3}$		
PhFcCH ⁺	2,40	90E10V	$6,70 \times 10^{-3[e]}$	$61,6 \pm 3,6$	$-79,7 \pm 12,9$
4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$4,78 \times 10^{-3[e]}$	$61,4 \pm 1,3$	$-83,5 \pm 4,8$
4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$4,59 \times 10^{-3[e]}$	$60,0 \pm 0,2$	$-88,7 \pm 0,7$
3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(1,88 \pm 0,08) \times 10^{-3}$		
3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(1,51 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
PhFcCH ⁺	2,40	80AN20V	$(1,36 \pm 0,10) \times 10^{-3}$		
4-BrPhFcCH ⁺	2,15		$(8,52 \pm 0,10) \times 10^{-4}$		
4-ClPhFcCH ⁺	2,13		$(9,42 \pm 0,07) \times 10^{-4}$		
3-FPhFcCH ⁺	1,77		$(3,54 \pm 0,01) \times 10^{-4}$		
3-BrPhFcCH ⁺	1,70		$(3,34 \pm 0,02) \times 10^{-4}$		
3-ClPhFcCH ⁺	1,67		$(2,84 \pm 0,04) \times 10^{-4}$		

^[a] Butanoat = CH₃CH₂CH₂COO⁻, Izobutanoat = (CH₃)₂CHCOO⁻, Pentanoat = CH₃CH₂CH₂CH₂COO⁻, Izopentanoat = (CH₃)₂CHCH₂COO⁻. ^[b] **F1** = PhFcCH⁺, **F2** = 4-BrPhFcCH⁺, **F3** = 4-ClPhFcCH⁺, **F4** = 3-FPhFcCH⁺, **F5** = 3-BrPhFcCH⁺, **F6** = 3-ClPhFcCH⁺. ^[c] Binarne smjese otapala pri 25°C; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol, i V = voda. ^[d] Prosječne vrijednosti konstanti brzine reakcije su kombinacije barem tri izmjerene konstante pri 25 °C uz odgovarajuće vrijednosti standardne devijacije. ^[e] Ekstrapolirane vrijednosti pri 25 °C preko Eyringove jednadžbe iz konstanti brzine reakcije izmjerene na različitim temperaturama ^[f] Standardne greške.

Tablica D5. Konstante brzine solvolize fenilferocenilmetilnih butanoata, izobutanoata, pentanoata i izopentanoata pri 25 °C.

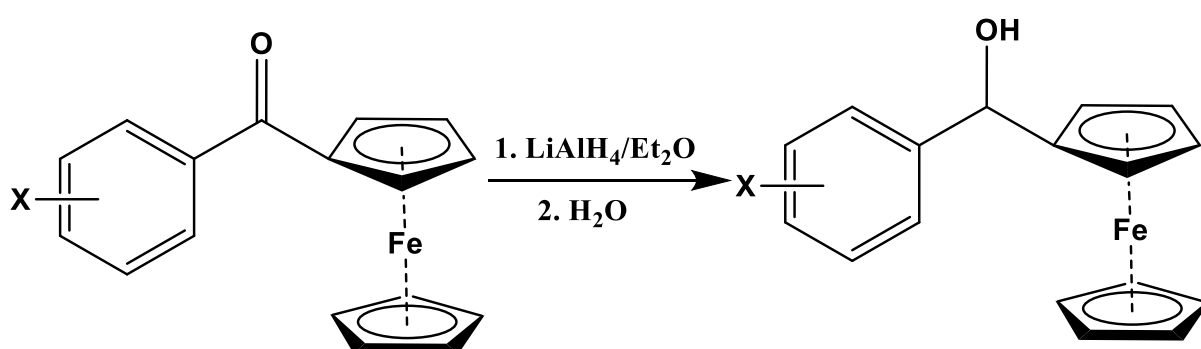
Elektrofug	Izlazna skupina	otapalo	k [s ⁻¹] ^[a]	$\Delta H^\ddagger$ kJmol ⁻¹ ^[e]	$\Delta S^\ddagger$ /JK ⁻¹ mol ⁻¹ ^[e]
F9 (4-MeC ₆ H ₅ FcCH ⁺)	But	80AN20V	$4,23 \times 10^{-3}$ ^[e]	66.0 ± 0.9	-68.9 ± 3.0
	Izobut	90E10W	$1,09 \times 10^{-2}$ ^[e]	71.3 ± 0.1	-43.3 ± 0.5
		80AN20V	$3,02 \pm 0,03 \times 10^{-3}$		
	Pen	80AN20V	$3,97 \times 10^{-3}$ ^[e]	69.5 ± 0.8	-58.0 ± 2.9
	Izopen	80AN20V	$(3,66 \pm 0,06) \times 10^{-3}$		
F10 (4-tButC ₆ H ₅ FcCH ⁺)	But	80AN20V	$(3,62 \pm 0,04) \times 10^{-3}$		
	Izobut	90E10V	$1,06 \times 10^{-2}$ ^[e]	73.3 ± 1.1	-36.9 ± 3.8
	Pen	80AN20V	$(3,46 \pm 0,02) \times 10^{-3}$		
	Izopen	80AN20V	$(3,21 \pm 0,06) \times 10^{-4}$		
F8 (4-EtC ₆ H ₅ FcCH ⁺)	But	80AN20V	$(3,73 \pm 0,05) \times 10^{-3}$		
	Izobut	90E10V	$8,47 \times 10^{-3}$ ^[e]	61.9 ± 3.2	-76.8 ± 11.6
		80AN20V	$(2,31 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
	Pen	80AN20V	$(2,91 \pm 0,01) \times 10^{-3}$		
F11 (4-FC ₆ H ₅ FcCH ⁺)	But	90E10V	$4,75 \times 10^{-3}$ ^[e]	51.3 ± 1.5	-117.4 ± 5.1
		80AN20V	$(1,45 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
	Izobut	90E10V	$(3,65 \pm 0,03) \times 10^{-3}$		
		80AN20V	$(1,05 \pm 0,01) \times 10^{-3}$		
	Pen	80AN20V	$(1,22 \pm 0,07) \times 10^{-3}$		
	Izopen	80AN20V	$(1,32 \pm 0,01) \times 10^{-3}$		

Fc = ferocen, But = CH₃CH₂CH₂COO⁻, Izobut = (CH₃)₂CHCOO⁻, Pen = CH₃CH₂CH₂CH₂COO⁻, i Izopen = (CH₃)₂CHCH₂COO⁻. Smjesa otapala je prikazana kao volumni udio otapala u smjesi; A = aceton, AN = acetonitril, E = etanol, M = metanol, i V = voda. ^[a] Konstante brzine reakcije su prikazane kao prosječna vrijednost barem tri mjerenja pri 25 °C uz odgovarajuću standardno odstupanje. ^[e] Ekstrapolirane vrijednosti s različitih temperatura koristeći Eyringovu jednadžbu; greške aktivacijskih parametara su prikazane kao standardne greške.



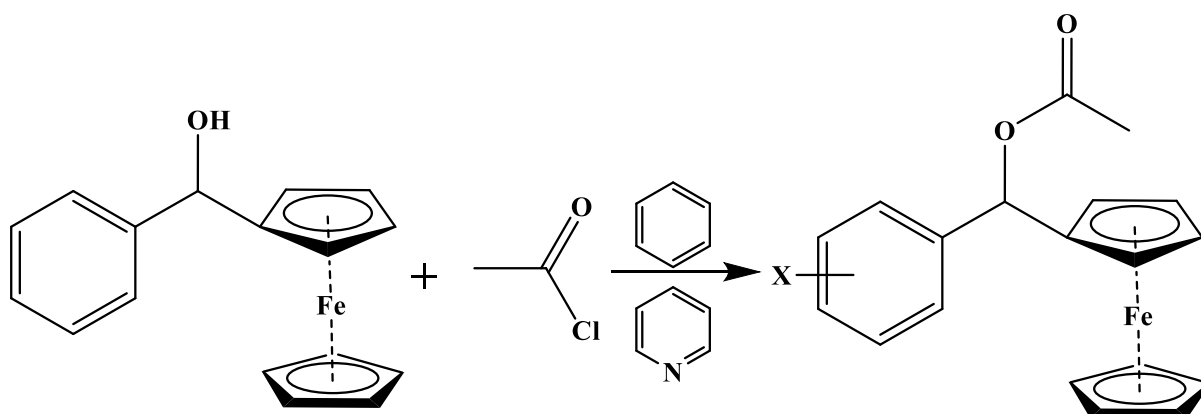
X = 3-Cl, 4-Cl, 3-Br, 4-Br, 3-F, 4-F, 4-Me, 4-Etil, 3,5-Cl₂, H, 4-*t*-But

Shema D6. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetil-ketona.^{110,111}



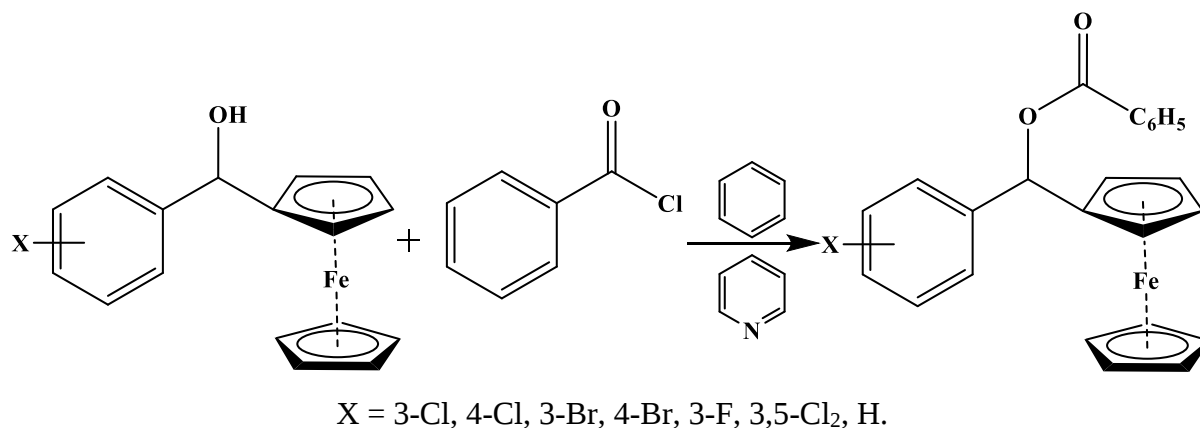
X = 3-Cl, 4-Cl, 3-Br, 4-Br, 3-F, 4-F, 4-Me, 4-Etil, 3,5-Cl₂, H, 4-*t*-But

Shema D7. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetilmetanola.¹¹²

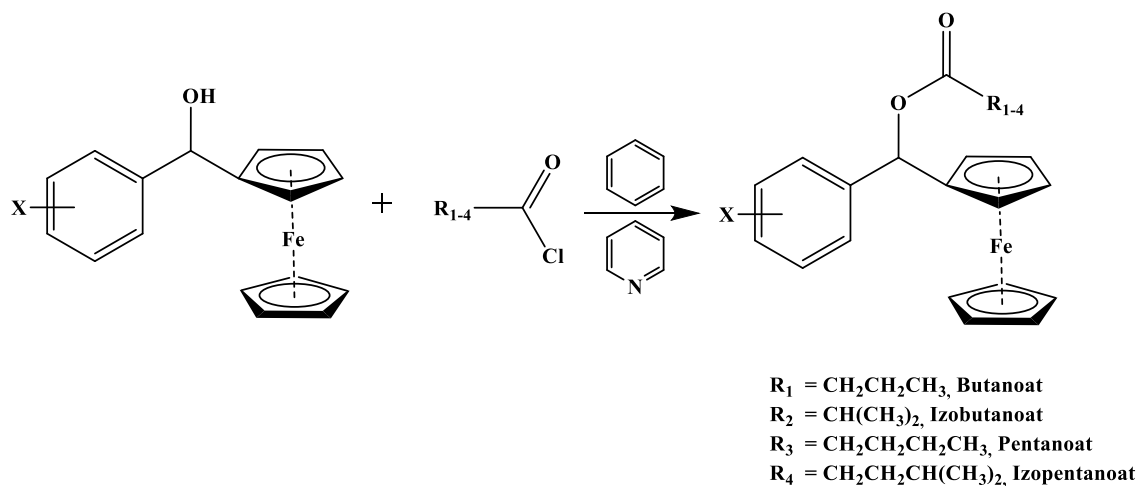


X = 3-Cl, 4-Cl, 3-Br, 4-Br, 3-F, 3,5-Cl₂, H

Shema D8. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetil-acetata.

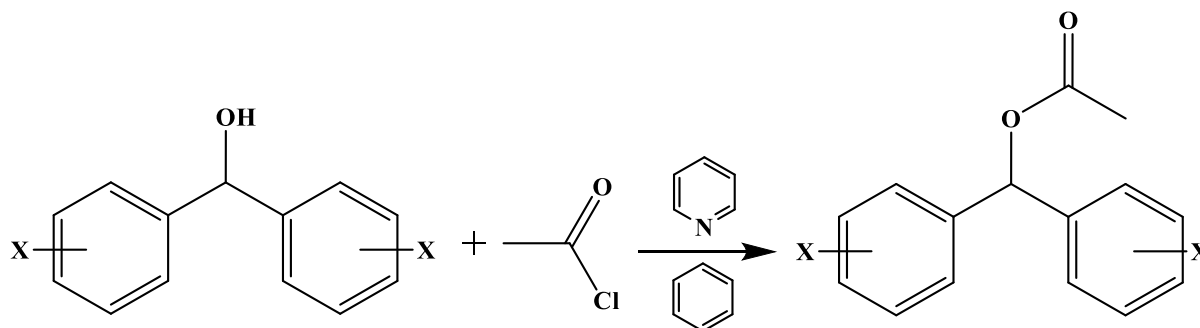


Shema D9. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetil-benzoata.

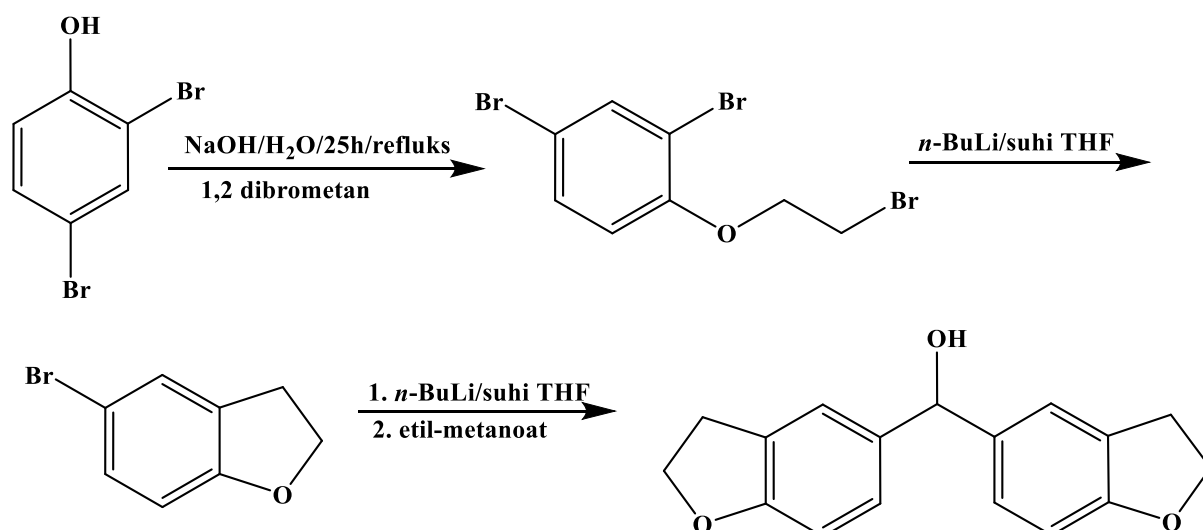


X = 3-Cl, 4-Cl, 3-Br, 4-Br, 3-F, 4-F, 4-Me, 4-Etil, H, 4-*t*-But.

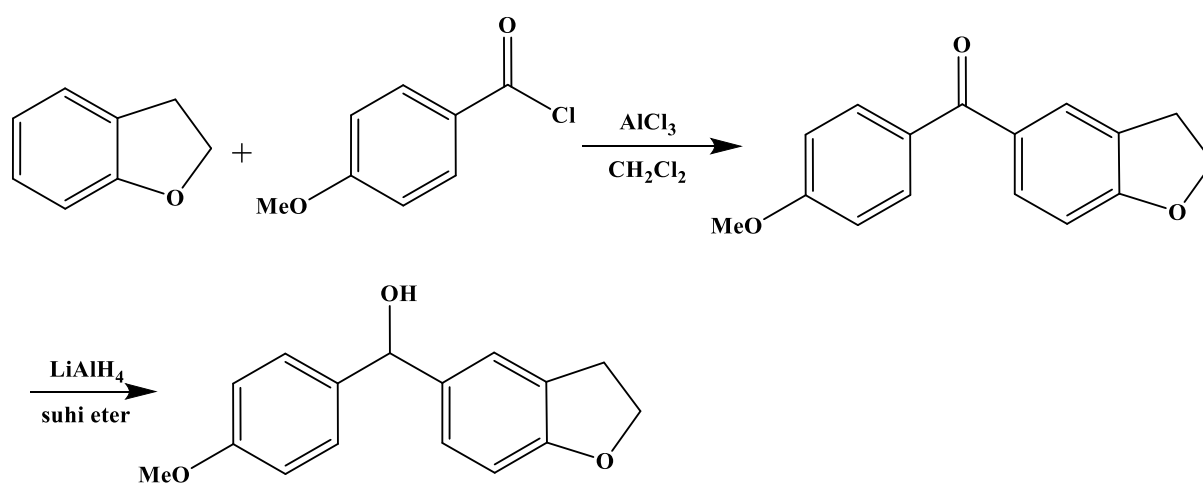
Shema D10. Priprava različito supstituiranih fenilferocenilmetilnih butanoata, izobutanoata, pentanoata i izopentanoata.



Shema D11. Priprava različito supstituiranih benzhidril-acetata.



Shema D12. Sinteza bis(2,3-dihidrobenzofuran-5-il)metil-acetata.⁹⁰



Shema D13. Sinteza bis(2,3-dihidrobenzofuran-5-il)metil-acetata.⁹⁰

§ 9. ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODATCI:

Ime i prezime: Marijan Marijan
Datum i mjesto rođenja: 26.09.1986, Zagreb, Hr
e-mail: u3ne86@gmail.com

RADNO MJESTO:

2019. – 2020. stručni suradnik, Agronomski fakultet u Zagrebu, Zavod za kemiju, Zagreb.
2012. – 2018. znanstveni novak/asistent, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Zavod za organsku kemiju, Zagreb.

OBRAZOVANJE:

2009. – 2012. magistar kemije; Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek, Zavod za organsku kemiju i analitičku kemiju.
Diplomski rad: „Određivanje temperature kristalizacije entakaponea Ramanovom spektroskopijom *in-line*“ pod vodstvom prof.dr.sc. Predraga Novaka.
2005. – 2009. prvostupnik kemije; Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Kemijski odsjek.
2001. – 2005. I. Gimnazija, Zagreb.
1993. – 2001. Osnovna škola Mladost, Zagreb.

ČLANSTVA U DRUŠTVIMA:

2012. – danas Hrvatsko kemijsko društvo

IZVORNI ZNANSTVENI I PREGLEDNI RADOVI U CC ČASOPISIMA :

1. S. Jurić, M. Marijan, O. Kronja, *Croat. Chem. Acta* **2019**, 307 – 313.
2. M. Marijan, S. Jurić, Z. Mihalić, O. Kronja, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 537 – 546.
3. T. Jednačak, A. Hodzic, O. Scheibelhofer, M. Marijan, J.G. Khinast, P. Novak, *Acta Pharm.*, **2014**, 1 – 13.

SUDJELOVANJE NA KONGRESIMA:

1. T. Jednačak, A. Hodzic, O. Scheibelhofer, M. Marijan, J. Khinast, P. Novak, *In-line and off-line characterization of entacapone crystallization* XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, Hrvatska, 2013. (Znanstveni skupovi i radionice, Poster).
2. S. Jurić, M. Matić, B. Denegri, M. Marijan, O. Kronja, *Nucleofugalities of pyridine in different solvents* XXIII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, Hrvatska, 2013. (Znanstveni skupovi i radionice, Poster).
3. M. Marijan, S. Jurić, O. Kronja, *Elektrofugalnost nekih ferocenilbenzilnih kationa* XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 2015. (Znanstveni skupovi i radionice, Poster).
4. S. Jurić, M. Marijan, O. Kronja, *Nukleofugalnosti butirata i izobutirata u različitim otapalima* XXV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, Hrvatska, 2017. (Znanstveni skupovi i radionice, Poster).
5. M. Marijan, S. Jurić, O. Kronja, *Nukleofugalnosti acetata u 80 % i 90 % vodenom etanolu* XI. susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, Hrvatska, 2016. (Znanstveni skupovi i radionice, Poster).
6. S. Jurić, M. Marijan, O. Kronja, *Electrofugalities and solvolytic behavior of some ferrocenylphenylmethyl cation* European Symposium on Organic Reactivity, Dubrovnik, Hrvatska, 2019. (Znanstveni skupovi i radionice, Poster).
7. S. Jurić, M. Marijan, O. Kronja, *Influence of chain length on the nucleofugality of aliphatic carboxylates* 26. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Šibenik, 2019. (Znanstveni skupovi i radionice, Poster).

SUDJELOVANJE U NASTAVI:

2012. – 2018. asistent u nastavi – Zavod za organsku kemiju, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu.

POPULARIZACIJA ZNANOSTI:

2016. – 2019. Festival znanosti

PROJEKTI

2014. – 2018. suradnik na projektu – HRZZ – „*Strukturna obilježja koja određuju nukleofugalnost izlaznih skupina te teorijski model za procjenu solvolitičke reaktivnosti*“, voditelj: dr.sc. Olga Kronja.
2012. – 2012. suradnik na projektu – „*Skala stabilnosti karbokationa, njihove strukture i biomimetska pregrađivanja*“, voditelj: dr.sc. Olga Kronja.