

FINANCIRANJE PROJEKTA



NAZIV PROJEKTA

STRUKTURNA OBILJEŽJA KOJA ODREĐUJU NUKLEOFUGALNOST IZLAZNIH SKUPINA TE TEORIJSKI MODEL ZA PROCJENU SOLVOLITIČKE REAKTIVNOSTI

STRUCTURAL FEATURES THAT DETERMINE THE NUCLEOFUGALITY OF LEAVING GROUPS AND THEORETICAL MODEL FOR ESTIMATING THE SOLVOLYTIC REACTIVITY

TRAJANJE PROJEKTA:

1. srpnja 2014. – 31. lipnja 2018.

VODITELJICA PROJEKTA

Olga Kronja

SURADNICI NA PROJEKTU

Bernard Denegri, Sandra Jurić, Mirela Matić i Marijan Marijan

SAŽETAK

Istraživat će se utjecaj elektronskih efekata izlazne skupine (nukleofuga) na ukupnu reaktivnost. Analizirat će se važnost negativne hiperkonjugacije, utjecaja izlazne skupine na visinu intristične reakcijske barijere, važnost induktivnih i rezonantnih efekata kao i solvatacijskih efekata. Serija supstituiranih fenilkarbonata i alkilkarbonata, fosfata, fenolata, sulfata, fosfornih ilida, kvaternih amonijevih soli itd. će se podvrgnuti solvolizi u vodenim otapalima te će se konstante reakcija korelirati s elektrofugalnosti nastalog karbokationa primjenom sljedeće specijalne LFER jednadžbe: $\log k = s_f (N_f + E_f)$. Da bi se utvrdile promjene jakosti C—H veze u prijelaznom stanju, odredit će se sekundarni deuterijski izotopni efekti. U nekim slučajevima će se odrediti brzine povratne reakcije koja je kombinacija elektrofila i nukleofila, čime će se dobiti cjelokupni energijski profil reakcije. Izračunat će se i analizirat Marcusove intristične barijere. Uvođenjem korekcijskog faktora za brzine solvolize postojeća ljestvica elektrofugalnosti će se proširiti na druge aromatske sustave (npr. ferocenil) kao i na nearomatske elektrofuge. Takva proširena ljestvica, koja nije ograničena samo na aromatske derivate, omogućit će procjenu brzine heterolize za veliki broj spojeva.

Razvit će se kvantno-kemijski model koji imitira heterolitičku reakciju tako da kompjutacijski određene barijere koreliraju s eksperimentalnim barijerama solvolize odgovarajućih benzhidrilnih derivata ($\Delta G_{\text{calc}}^{\ddagger}$ vs $\Delta G_{\text{exp}}^{\ddagger}$). Primjenom te korelacije će se ljestvica nukleofugalnosti znatno proširiti, što će omogućiti procjenu konstante brzine $S_{\text{N}}1$ solvolize supstrata s brojnim izlaznim skupinama. Takva međudjelovanje teorijskih računa i eksperimenta će omogućiti određivanje reaktivnosti velikog broja novih nukleofuga koji ranije nisu upotrijebljeni, kao i dizajn supstrata sa zadanom reaktivnosti.

OBJAVLJENI RADovi PROIZAŠLI IZ PROJEKTA

1. Bernard Denegri, Mirela Matić, Olga Kronja: "A DFT-based model for calculating solvolytic reactivity. The nucleofugality of aliphatic carboxylates in terms of Nf parameters", *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 5698-5709.
2. Mirela Matić, Bernard Denegri, Olga Kronja, "Nucleofugality of Aliphatic Carboxylates in Mixtures of Aprotic Solvents and Water", *Croat. Chem. Acta* 2014, *87*, 375-384.
3. Sandra Jurić, Olga Kronja, "Solvolytic reactivity of pyridinium ions", *J. Phys. Org. Chem.* **2015**, *28*, 314-2015.
4. Sandra Jurić, Toni Portolan, Olga Kronja: "Nucleofugalities of Neutral Leaving Groups in 80 % Aqueous Acetonitrile" *Croat. Chem. Acta* **2016**, *87*, 375-384.
5. Bernard Denegri, Mirela Matić, Olga Kronja: "The Role of Negative Hyperconjugation in Decomposition of Bicarbonate and Organic Carbonate Anions" *Chemistry Select*, **2016**, *1*, 5250-5259.
6. Mirela Matić, Nives Bebek, Bernard Denegri, Olga Kronja: "Nucleofugality of Pentafluorophenolate in Various Solvents: Solvolytic Behavior of Phenolates" *Croat. Chem. Acta*, **2016**, *89*, 355-362.
7. Bernard Denegri, Mirela Matić, Olga Kronja: "The Impact of Electronic Effects on the Nucleofugality of Leaving Groups" *Synthesis*, **2017**, *49*, 000. (DOI: 10.1055/s-0036-1590792)
8. Mirela Matić, Matija Katić, Bernard Denegri, Olga Kronja: "Solvolytic Behavior of Aryl and Alkyl Carbonates. Impact of the Intrinsic Barrier on Relative Reactivities of Leaving Groups." *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 0000. (DOI: 10.1021/acs.joc.7b00885)

ZNANSTVENI SKUPOVI

M. Matić, B. Denegri i O. Kronja,
Nukleofugalnost karbonata/Nucleofugality of Carbonates,
XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, travnja 2015.

Marijan Marijan, Sandra Jurić, Mirela Matić, Bernard Denegri, Olga Kronja,
Elektrofugalnost nekih ferocenilbenzilnih kationa/Electrofugality of Some Ferrocenylbenzyl Cations,
XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, travnja 2015.

Sandra Jurić, Mirela Matić, Bernard Denegri, Marijan Marijan, Olga Kronja,
Nukleofugalnost neutralnih izlaznih skupina u 80% vodenom acetonitrilu/Nucleofugality of Neutral Leaving Groups in 80% Aqueous Acetonitrile,
XXIV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, travnja 2015.

Bernard Denegri, Mirela Matić, Olga Kronja
The Reaction Paths of the Decomposition of Carbonates, *Book of Abstract*,
European Symposium on Organic Reactivity, Kieh, Njemačka, 30.08.2015.-04.09.2015.

Mirela Matić, Bernard Denegri, Olga Kronja,
Nucleofugality of Some Aryl and Alkyl Carbonates, *Book of Abstract*,
European Symposium on Organic Reactivity, Kieh, Njemačka, 30.08.2015.-04.09.2015.

Marijan Marijan, Sandra Jurić, Olga Kronja,
Nucleofugalities of Acetate in 80% and 90% Aqueous Ethanol,
XI Susret mladih kemijskih inženjera, Zagreb, 18.-19. veljače, 2016.

Mirela Matić, Bernard Denegri, Olga Kronja
Negative Hyperconjugation in Organic Carbonate Anions
23rd IUPAC Conference on Physical Organic Chemistry (ICPOC23)
3.-8. srpnja 2016., Sydney, Australija

Mirela Matić, Bernard Denegri, Nives Bebek, Olga Kronja,
Solvolytic Reactivity of Pentafluorophenolates,
XXV. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, Hrvatska, 2017

Sandra Jurić, Marijan Marijan, O. Kronja,
Nucleofugalities of butyrate and isobutyrate in various solvents, XXV Hrvatski skup
kemičara i kemijskih inženjera, Poreč, Hrvatska, 2017