Supplementary Material for Organic & Biomolecular Chemistry

Nucleophilicities of Amino Acids and Peptides

Frank Brotzel and Herbert Mayr*

Department Chemie und Biochemie, Ludwig-Maximilians-Universität München,

Butenandtstr. 5-13 (Haus F), 81377 München, Germany

Herbert.Mayr@cup.uni-muenchen.de

– Electronic Supporting Information (ESI) –

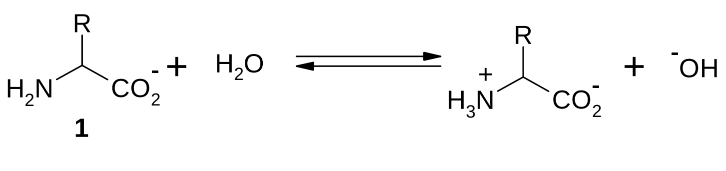
Content

1. General

1.1. Determination of rate constants in water

The amino acid anions **1** were used as aqueous stock solutions. When the sodium salt of an amino acid **1** is dissolved in water, the concentration of hydroxide increases by protolysis. For that reason we have to calculate the concentration of the free amino acid anions $[Nu]_{eff}$ and of hydroxide $[OH^-]$ from the pK_B of the amino acids. The pK_B values of the amino acids are taken from ref 1 and refer to the α-NH_2 group unless otherwise stated.

Scheme 1



(1)

$$K_B = \frac{[\text{zwitterion}]\,[\text{OH}^-]}{[\text{amino acid anion}]_{eff}} \tag{2}$$

[amino acid anion]$_0$ = [amino acid anion]$_{eff}$ + [zwitterion] = [amino acid anion]$_{eff}$ + [OH$^-$] (3)

(3) in (2)

$$K_B = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{amino acid anion}]_0 - [\text{OH}^-]} \tag{4}$$

Solving the quadratic equation (4) leads to one logic solution for [OH$^-$] (The one with the "+" in the numerator).

$$[\text{OH}^-] = -\frac{K_B}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_B}{2}\right)^2 + K_B[\text{amino acid anion}]_0} \tag{5}$$

In cases where OH^- was used in exess over the amino acids H_2A (Scheme 2), the equilibrium concentration of the deprotonated amino acid A^{2-} (= [Nu]$_{eff}$) was calculated by equation (9) and the concentration of OH^- by equation (7). In these cases (**1m**, **1n**, **1o**) the starting concentrations of OH^- are given in the tables in an additional column.

Scheme 2

$$\text{H}_2\text{A} \underset{-\,\text{H}_2\text{O}}{\overset{+\,\text{OH}^-}{\rightleftharpoons}} \text{HA}^- \underset{-\,\text{H}_2\text{O}}{\overset{+\,\text{OH}^-}{\rightleftharpoons}} \text{A}^{2-} \qquad K_B = \frac{[\text{HA}^-]\,[\text{OH}^-]}{[\text{A}^{2-}]}$$

[H_2A]$_0$ = [HA^-] + [A^{2-}]; [OH^-]$_0$= [OH^-] + [HA^-] + 2 [A^{2-}] (6)

Rearrangement of (6) gives

[OH]$^-$ = [OH^-]$_0$ - [H_2A]$_0$ - [A^{2-}] (7)

The concentration of the deprotonated amino acids A^{2-} was calculated by solving the quadratic equation (8), which gives one logic solution (9).

$$K_\text{B} = \frac{([\text{H}_2\text{A}]_0 - [\text{A}^{2-}])([\text{OH}^-]_0 - [\text{H}_2\text{A}]_0 - [\text{A}^{2-}])}{[\text{A}^{2-}]} \tag{8}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{[\text{OH}^-]_0 + K_\text{B}}{2} - \sqrt{\left(\frac{[\text{OH}^-]_0 + K_\text{B}}{2}\right)^2 - [\text{H}_2\text{A}]_0[\text{OH}^-]_0 + [\text{H}_2\text{A}]_0^2} \tag{9}$$

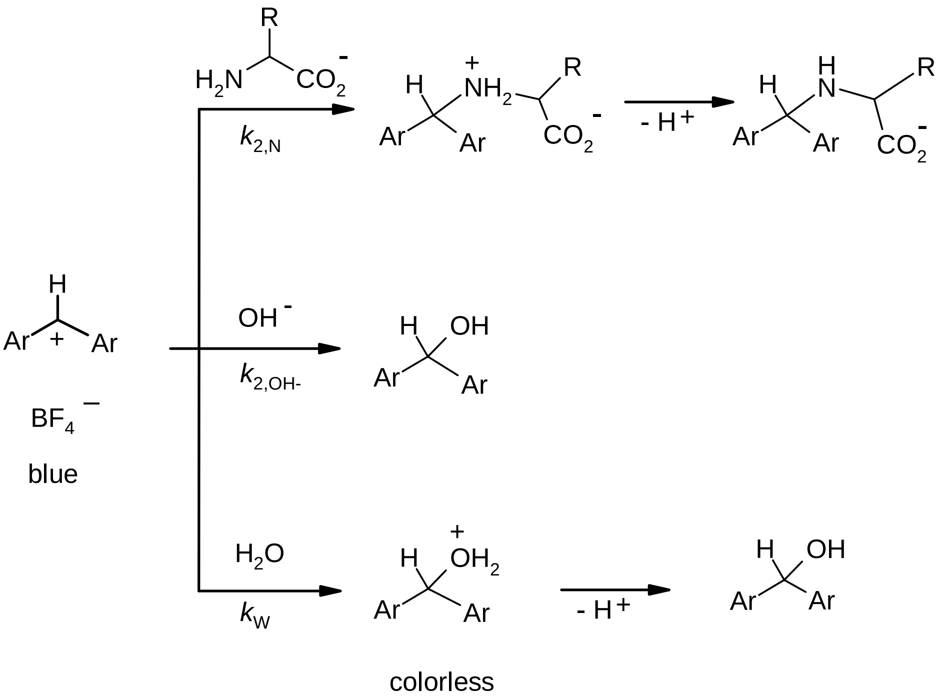
The rates of the combination reactions were determined by mixing the colored aqueous solutions of the benzhydrylium salts with aqueous solutions of the amino acid anions (usually >10 equivalents).

Because the products are colorless, the rates of the reactions were determined by UV-Vis spectroscopic monitoring of the absorbances with time.

$$-\frac{d[\mathrm{R}^+]}{dt} = k_{\mathrm{obs}}[\mathrm{R}^+] \tag{10}$$

The consumption of the benzhydrylium ions may be due to the reaction with the amino acids, hydroxide ions and the solvent water (Scheme 3).

Scheme 3



$k_{obs} = k_{2,N}$ [amino acid anion]$_{eff}$ + $k_{2,OH-}$ [OH^-] + k_W (11)

= $k_{1\Psi}$ + $k_{2,OH-}$ [OH^-] , with $k_{1\Psi} = k_{2,N}$ [amino acid anion]$_{eff}$ + k_W and [OH^-] from eq. (5) or eq.(7)

The amino acid anions are usually used in more than 10-fold excess over the benzhydrylium cations in order to arrive at pseudo first-order conditions. It can therefore, be assumed that the concentrations of the amino acid anions as well as that of hydroxide remain constant during the reactions. With the already published second-order rate constants $k_{2,OH-}$ for the reactions of hydroxide with benzhydrylium ions and the first-order rate constants k_W for the reactions of water with benzhydrylium ions,(*2*) we get the second-order rate constants for the reactions of the amino acid anions with the benzhydrylium ions $k_{2,N}$ from a plot of $k_{1\Psi}$ versus [amino acid anion]$_{eff}$.

2. Glycine (1a)

2.1. Rate constants in water

Typical procedure:

Glycine (42.2 mg, 0.562 mmol) was dissolved in 1.117 mL of aqueous KOH (0.5033 mol L^{-1}), then the solution was filled up to 25 mL with water ($c_{glycine}$ = 0.0225 mol L^{-1}). 3 mL of this solution was diluted with water to 10 mL. Ten parts of this solution were combined with one part of a solution of [$(mor)_2CH^+$] in CH_3CN (4.85×10^{-4} mol L^{-1}) in the stopped-flow instrument to give the final concentrations listed in the table.

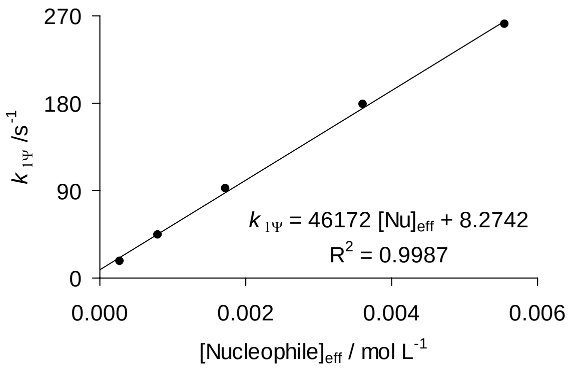
2.1.1. Reaction of glycine (**1a**) with $(mor)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 607 nm)

No.	$[(mor)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb24.1	4.41×10^{-5}	6.13×10^{-3}	5.55×10^{-3}	5.78×10^{-4}	126	2.62×10^{2}	0.613	2.61×10^{2}
fb24.2	4.41×10^{-5}	4.08×10^{-3}	3.61×10^{-3}	4.67×10^{-4}	82	1.79×10^{2}	0.495	1.79×10^{2}
fb24.3	4.41×10^{-5}	2.04×10^{-3}	1.72×10^{-3}	3.22×10^{-4}	39	92.1	0.341	91.8
fb24.4	4.41×10^{-5}	1.02×10^{-3}	8.00×10^{-4}	2.20×10^{-4}	18	44.8	0.233	44.6
fb24.5	4.41×10^{-5}	4.08×10^{-4}	2.78×10^{-4}	1.30×10^{-4}	6	17.6	0.137	17.5

$k_{2,N} = 4.62 \times 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 1060$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.22$



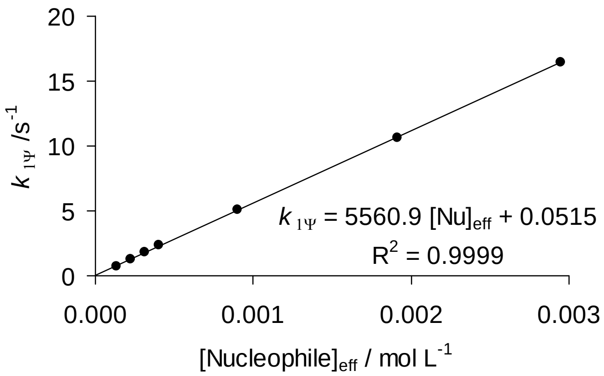
2.1.2. Reaction of glycine (**1a**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 604 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb19.1	2.21×10^{-5}	3.37×10^{-3}	2.95×10^{-3}	4.22×10^{-4}	133	16.5	5.52×10^{-2}	16.4
fb19.2	2.21×10^{-5}	2.25×10^{-3}	1.91×10^{-3}	3.39×10^{-4}	86	10.7	4.44×10^{-2}	10.7
fb19.3	2.21×10^{-5}	1.13×10^{-3}	8.97×10^{-4}	2.33×10^{-4}	41	5.11	3.05×10^{-2}	5.08
fb19.4	2.21×10^{-5}	5.60×10^{-4}	4.04×10^{-4}	1.56×10^{-4}	18	2.37	2.04×10^{-2}	2.35
fb19.5	2.21×10^{-5}	4.50×10^{-4}	3.13×10^{-4}	1.37×10^{-4}	14	1.85	1.80×10^{-2}	1.83
fb19.6	2.21×10^{-5}	3.37×10^{-4}	2.21×10^{-4}	1.16×10^{-4}	10	1.25	1.51×10^{-2}	1.23
fb19.7	2.21×10^{-5}	2.25×10^{-4}	1.35×10^{-4}	9.01×10^{-5}	6	7.55×10^{-1}	1.18×10^{-2}	7.43×10^{-1}

$k_{2,N} = 5.56 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 131$ M^{-1}s^{-1}

p$K_B = 4.22$



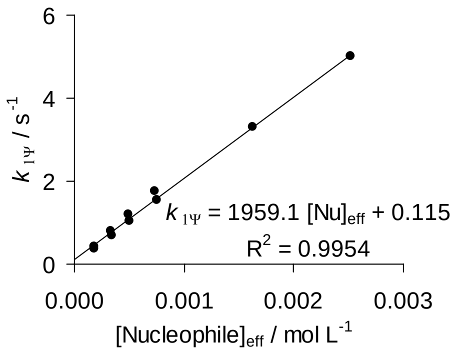
2.1.3. Reaction of glycine (**1a**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 611 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy16.1	2.53×10^{-5}	2.91×10^{-3}	2.52×10^{-3}	3.90×10^{-4}	100	5.03	1.89×10^{-2}	5.01
ccy16.2	2.53×10^{-5}	1.94×10^{-3}	1.63×10^{-3}	3.13×10^{-4}	64	3.31	1.52×10^{-2}	3.29
ccy15.3	1.25×10^{-5}	9.46×10^{-4}	7.35×10^{-4}	2.11×10^{-4}	59	1.78	1.02×10^{-2}	1.77
ccy15.4	1.25×10^{-5}	6.62×10^{-4}	4.90×10^{-4}	1.72×10^{-4}	39	1.20	8.33×10^{-3}	1.19
ccy16.3	2.53×10^{-5}	9.70×10^{-4}	7.56×10^{-4}	2.14×10^{-4}	30	1.57	1.04×10^{-2}	1.56
ccy15.5	1.25×10^{-5}	4.73×10^{-4}	3.32×10^{-4}	1.41×10^{-4}	27	8.15×10^{-1}	6.86×10^{-3}	8.08×10^{-1}
ccy16.4	2.53×10^{-5}	6.79×10^{-4}	5.05×10^{-4}	1.74×10^{-4}	20	1.06	8.46×10^{-3}	1.05
ccy15.6	1.25×10^{-5}	2.84×10^{-4}	1.80×10^{-4}	1.04×10^{-4}	14	4.37×10^{-1}	5.05×10^{-3}	4.32×10^{-1}
ccy16.5	2.53×10^{-5}	4.85×10^{-4}	3.42×10^{-4}	1.43×10^{-4}	13	7.05×10^{-1}	6.96×10^{-3}	6.98×10^{-1}
ccy16.6	2.53×10^{-5}	2.91×10^{-4}	1.85×10^{-4}	1.06×10^{-4}	7	3.71×10^{-1}	5.13×10^{-3}	3.66×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.96 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.22$



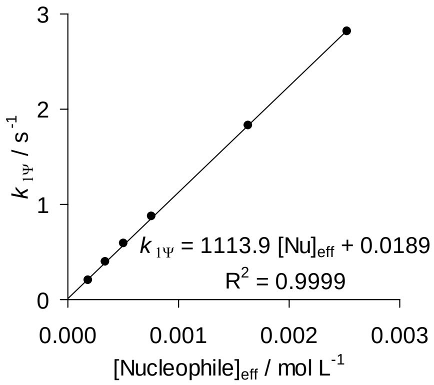
2.1.4. Reaction of glycine (**1a**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 615 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy17.1	1.58×10^{-5}	2.91×10^{-3}	2.52×10^{-3}	3.90×10^{-4}	160	2.83	9.20×10^{-3}	2.82
ccy17.2	1.58×10^{-5}	1.94×10^{-3}	1.63×10^{-3}	3.13×10^{-4}	103	1.84	7.39×10^{-3}	1.83
ccy17.3	1.58×10^{-5}	9.70×10^{-4}	7.56×10^{-4}	2.14×10^{-4}	48	0.881	5.04×10^{-3}	0.876
ccy17.4	1.58×10^{-5}	6.79×10^{-4}	5.05×10^{-4}	1.74×10^{-4}	32	0.592	4.12×10^{-3}	0.588
ccy17.5	1.58×10^{-5}	4.85×10^{-4}	3.42×10^{-4}	1.43×10^{-4}	22	0.402	3.39×10^{-3}	0.399
ccy17.6	1.58×10^{-5}	2.91×10^{-4}	1.85×10^{-4}	1.06×10^{-4}	12	0.211	2.49×10^{-3}	0.209

$k_{2,N} = 1.11 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.22$



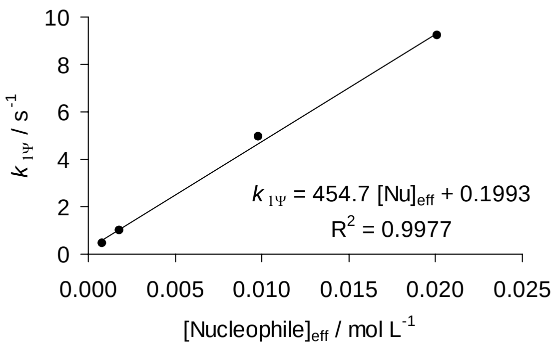
2.1.5. Reaction of glycine (**1a**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 614 nm)

No.	$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb13.2	1.39×10^{-5}	2.12×10^{-2}	2.01×10^{-2}	1.10×10^{-3}	1446	9.22	1.19×10^{-2}	9.21
fb13.3	1.39×10^{-5}	1.06×10^{-2}	9.83×10^{-3}	7.70×10^{-4}	707	4.96	8.31×10^{-3}	4.95
fb13.4	1.39×10^{-5}	2.12×10^{-3}	1.79×10^{-3}	3.29×10^{-4}	129	9.88×10^{-1}	3.55×10^{-3}	9.84×10^{-1}
fb13.5	1.39×10^{-5}	1.06×10^{-3}	8.36×10^{-4}	2.24×10^{-4}	60	4.59×10^{-1}	2.42×10^{-3}	4.57×10^{-1}

$k_{2,N} = 4.55 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 10.8$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.22$



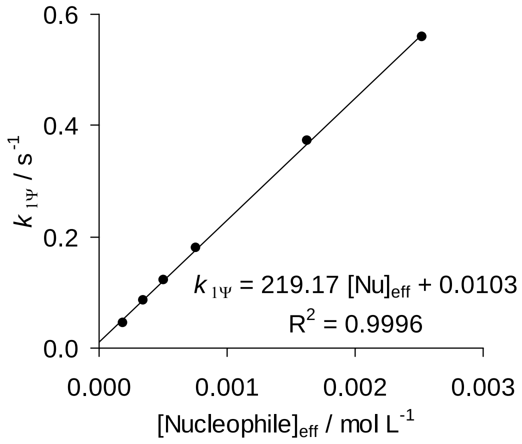
2.1.6. Reaction of glycine (**1a**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 630 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy18.1	1.26×10^{-5}	2.91×10^{-3}	2.52×10^{-3}	3.90×10^{-4}	200	0.560	1.34×10^{-3}	0.559
ccy18.2	1.26×10^{-5}	1.94×10^{-3}	1.63×10^{-3}	3.13×10^{-4}	129	0.373	1.08×10^{-3}	0.372
ccy18.3	1.26×10^{-5}	9.70×10^{-4}	7.56×10^{-4}	2.14×10^{-4}	60	0.180	7.34×10^{-4}	0.179
ccy18.4	1.26×10^{-5}	6.79×10^{-4}	5.05×10^{-4}	1.74×10^{-4}	40	0.123	6.00×10^{-4}	0.122
ccy18.5	1.26×10^{-5}	4.85×10^{-4}	3.42×10^{-4}	1.43×10^{-4}	27	8.52×10^{-2}	4.93×10^{-4}	8.47×10^{-2}
ccy18.6	1.26×10^{-5}	2.91×10^{-4}	1.85×10^{-4}	1.06×10^{-4}	15	4.62×10^{-2}	3.64×10^{-4}	4.58×10^{-2}

$k_{2,N} = 2.19 \times 10^2\ M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 3.44\ M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.22$



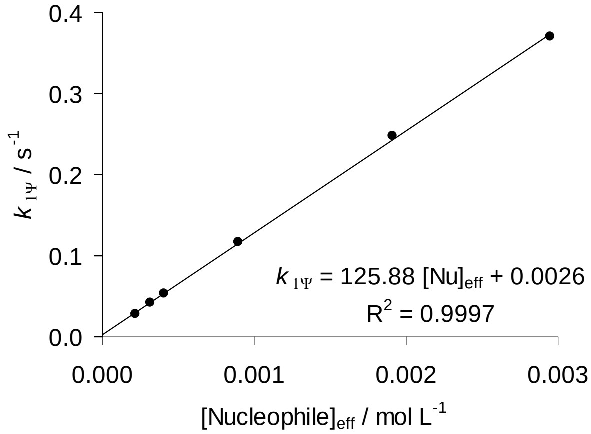
2.1.7. Reaction of glycine (**1a**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 630 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb21.1	8.84×10^{-6}	3.37×10^{-3}	2.95×10^{-3}	4.22×10^{-4}	334	3.72×10^{-1}	9.10×10^{-4}	3.71×10^{-1}
fb21.2	8.84×10^{-6}	2.25×10^{-3}	1.91×10^{-3}	3.39×10^{-4}	216	2.48×10^{-1}	7.33×10^{-4}	2.47×10^{-1}
fb21.3	8.84×10^{-6}	1.13×10^{-3}	8.97×10^{-4}	2.33×10^{-4}	102	1.17×10^{-1}	5.02×10^{-4}	1.16×10^{-1}
fb21.4	8.84×10^{-6}	5.60×10^{-4}	4.04×10^{-4}	1.56×10^{-4}	46	5.35×10^{-2}	3.37×10^{-4}	5.32×10^{-2}
fb21.5	8.84×10^{-6}	4.50×10^{-4}	3.13×10^{-4}	1.37×10^{-4}	35	4.24×10^{-2}	2.97×10^{-4}	4.21×10^{-2}
fb21.6	8.84×10^{-6}	3.37×10^{-4}	2.21×10^{-4}	1.16×10^{-4}	25	2.88×10^{-2}	2.50×10^{-4}	2.86×10^{-2}

$k_{2,N} = 1.26 \times 10^2\ M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 2.16\ M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.22$

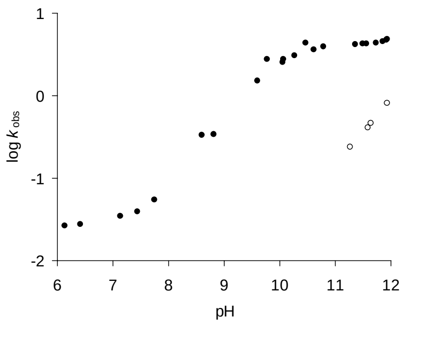


2.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of glycine (**1a**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (phosphate buffer, at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol % CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, pH measured, No. fn289 and fn298)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$[HPO_4^{2-}]$ / mol L^{-1}	$[H_2PO_4^-]$ / mol L^{-1}	pH	k_{obs} / s^{-1}
3.36×10^{-5}		9.18×10^{-3}			11.93	8.18×10^{-1}
3.36×10^{-5}		4.59×10^{-3}	2.30×10^{-3}		11.64	4.64×10^{-1}
3.36×10^{-5}		4.59×10^{-3}	4.59×10^{-3}		11.58	4.09×10^{-1}
3.36×10^{-5}		2.30×10^{-3}	4.59×10^{-3}		11.27	2.40×10^{-1}
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}	9.18×10^{-3}			11.93	4.80
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}	9.18×10^{-3}	9.18×10^{-4}		11.92	4.78
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}	9.18×10^{-3}	4.59×10^{-3}		11.85	4.56
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}	9.18×10^{-3}	9.18×10^{-3}		11.73	4.33
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}	4.55×10^{-3}	9.07×10^{-3}		11.56	4.24
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}	4.59×10^{-3}	9.18×10^{-3}		11.49	4.27
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}	2.73×10^{-3}	9.07×10^{-3}		11.36	4.18
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}	9.18×10^{-4}	9.18×10^{-3}		10.79	3.92
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}	4.55×10^{-4}	9.07×10^{-3}		10.62	3.62
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}	9.09×10^{-4}	9.07×10^{-3}		10.46	4.39
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}	9.09×10^{-5}	9.07×10^{-3}		10.26	3.07
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}		9.07×10^{-3}		10.06	2.79
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}		9.07×10^{-3}	$9.18\ 10^{-5}$	10.05	2.54
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.18×10^{-3}		9.78	2.77
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}		9.07×10^{-3}	$4.59\ 10^{-4}$	9.60	1.50
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}		9.07×10^{-3}	$9.18\ 10^{-4}$	8.81	3.39×10^{-1}
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.18×10^{-3}	$9.18\ 10^{-4}$	8.60	3.30×10^{-1}
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}		9.07×10^{-3}	$2.75\ 10^{-3}$	7.75	5.45×10^{-2}
4.09×10^{-5}	9.06×10^{-4}		9.07×10^{-3}	$4.59\ 10^{-3}$	7.44	3.97×10^{-2}
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.18×10^{-3}	$9.18\ 10^{-3}$	7.14	3.44×10^{-2}
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.18×10^{-4}	$9.18\ 10^{-3}$	6.42	2.79×10^{-2}
3.36×10^{-5}	9.05×10^{-4}			$9.18\ 10^{-3}$	6.14	2.64×10^{-2}

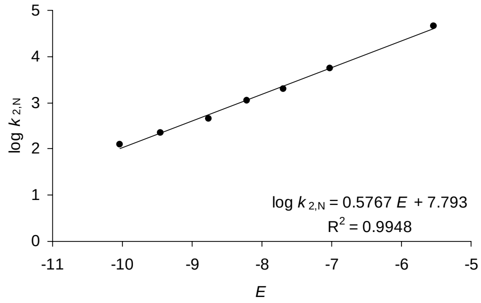
dots: with glycine

circles: without glycine



2.3. Reactivity parameters for glycine (**1a**) in water: N = 13.51; s = 0.58

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(mor)_2CH^+$	-5.53	4.62×10^4
$(dma)_2CH^+$	-7.02	5.56×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.96×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	1.11×10^3
$(ind)_2CH^+$	-8.76	4.55×10^2
$(jul)_2CH^+$	-9.45	2.19×10^2
$(lil)_2CH^+$	-10.04	1.26×10^2



3. Alanine (1b)

3.1. Rate constants in water

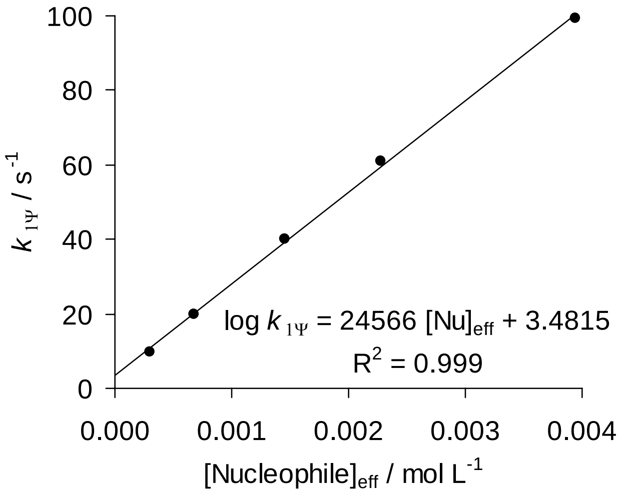
3.1.1. Reaction of alanine (**1b**) with $(mor)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(mor)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb196.1	1.50×10^{-5}	4.49×10^{-3}	3.95×10^{-3}	5.41×10^{-4}	263	1.00×10^2	5.74×10^{-1}	99.4
fb196.2	1.50×10^{-5}	2.69×10^{-3}	2.28×10^{-3}	4.11×10^{-4}	152	61.5	4.36×10^{-1}	61.1
fb196.3	1.50×10^{-5}	1.79×10^{-3}	1.46×10^{-3}	3.29×10^{-4}	97	40.4	3.49×10^{-1}	40.1
fb196.4	1.50×10^{-5}	8.97×10^{-4}	6.74×10^{-4}	2.23×10^{-4}	45	20.1	2.37×10^{-1}	19.9
fb196.5	1.50×10^{-5}	4.49×10^{-4}	3.00×10^{-4}	1.49×10^{-4}	20	9.96	1.58×10^{-1}	9.80

$k_{2,N} = 2.46 \times 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$

k_{2,OH^-} = 1060 $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 4.13



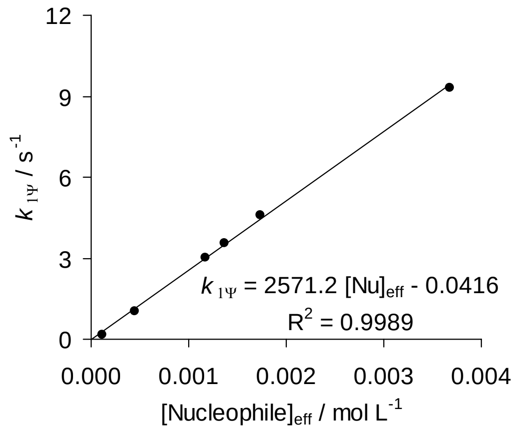
3.1.2. Reaction of alanine (**1b**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy88.1	1.56×10^{-5}	4.20×10^{-3}	3.68×10^{-3}	5.22×10^{-4}	236	9.38	6.84×10^{-2}	9.31
ccy88.2	1.56×10^{-5}	2.10×10^{-3}	1.74×10^{-3}	3.59×10^{-4}	112	4.62	4.71×10^{-2}	4.57
ccy88.3	1.56×10^{-5}	1.68×10^{-3}	1.36×10^{-3}	3.18×10^{-4}	87	3.59	4.16×10^{-2}	3.55
ccy88.4	1.56×10^{-5}	1.47×10^{-3}	1.17×10^{-3}	2.95×10^{-4}	75	3.07	3.87×10^{-2}	3.03
ccy88.5	1.56×10^{-5}	6.30×10^{-4}	4.48×10^{-4}	1.82×10^{-4}	29	1.07	2.39×10^{-2}	1.05
ccy88.6	1.56×10^{-5}	2.10×10^{-4}	1.17×10^{-4}	9.31×10^{-5}	7	0.160	1.22×10^{-2}	0.148

$k_{2,N} = 2.57 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 131$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.13



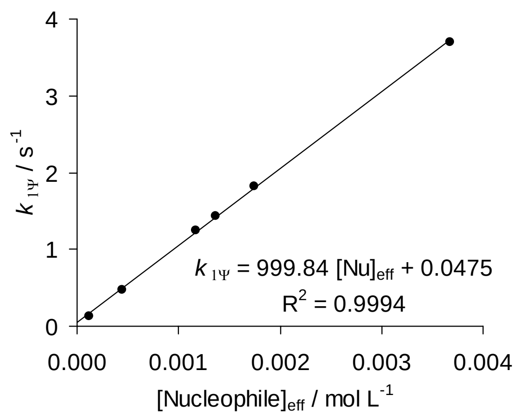
3.1.3. Reaction of alanine (**1b**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy86.1	1.56×10^{-5}	4.20×10^{-3}	3.68×10^{-3}	5.22×10^{-4}	236	3.72	2.53×10^{-2}	3.69
ccy86.2	1.56×10^{-5}	2.10×10^{-3}	1.74×10^{-3}	3.59×10^{-4}	112	1.84	1.74×10^{-2}	1.82
ccy86.3	1.56×10^{-5}	1.68×10^{-3}	1.36×10^{-3}	3.18×10^{-4}	87	1.45	1.54×10^{-2}	1.43
ccy86.4	1.56×10^{-5}	1.47×10^{-3}	1.17×10^{-3}	2.95×10^{-4}	75	1.26	1.43×10^{-2}	1.25
ccy86.5	1.56×10^{-5}	6.30×10^{-4}	4.48×10^{-4}	1.82×10^{-4}	29	0.489	8.84×10^{-3}	0.480
ccy86.6	1.56×10^{-5}	2.10×10^{-4}	1.17×10^{-4}	9.31×10^{-5}	7	0.131	4.52×10^{-3}	0.126

$k_{2,N} = 1.00 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.13



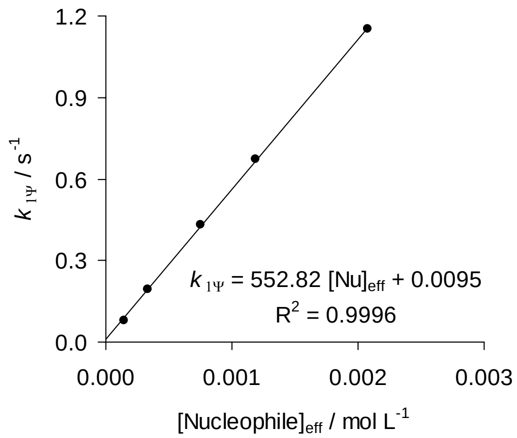
3.1.4. Reaction of alanine (**1b**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb197.1	1.15×10^{-5}	2.47×10^{-3}	2.08×10^{-3}	3.92×10^{-4}	181	1.16	9.26×10^{-3}	1.15
fb197.2	1.15×10^{-5}	1.48×10^{-3}	1.18×10^{-3}	2.96×10^{-4}	103	6.80×10^{-1}	6.99×10^{-3}	6.73×10^{-1}
fb197.3	1.15×10^{-5}	9.87×10^{-4}	7.51×10^{-4}	2.36×10^{-4}	65	4.38×10^{-1}	5.57×10^{-3}	4.32×10^{-1}
fb197.4	1.15×10^{-5}	4.94×10^{-4}	3.36×10^{-4}	1.58×10^{-4}	29	1.99×10^{-1}	3.73×10^{-3}	1.95×10^{-1}
fb197.5	1.15×10^{-5}	2.47×10^{-4}	1.44×10^{-4}	1.03×10^{-4}	13	8.20×10^{-2}	2.44×10^{-3}	7.96×10^{-2}

$k_{2,N} = 5.53 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.13



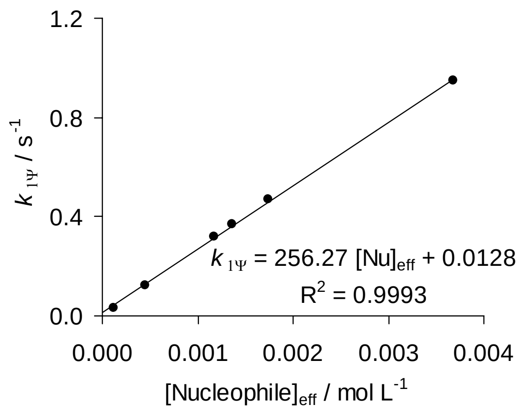
3.1.5. Reaction of alanine (**1b**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy87.1	1.56×10^{-5}	4.20×10^{-3}	3.68×10^{-3}	5.22×10^{-4}	236	0.953	5.64×10^{-3}	0.947
ccy87.2	1.56×10^{-5}	2.10×10^{-3}	1.74×10^{-3}	3.59×10^{-4}	112	0.473	3.88×10^{-3}	0.469
ccy87.3	1.56×10^{-5}	1.68×10^{-3}	1.36×10^{-3}	3.18×10^{-4}	87	0.371	3.43×10^{-3}	0.368
ccy87.4	1.56×10^{-5}	1.47×10^{-3}	1.17×10^{-3}	2.95×10^{-4}	75	0.323	3.19×10^{-3}	0.320
ccy87.5	1.56×10^{-5}	6.30×10^{-4}	4.48×10^{-4}	1.82×10^{-4}	29	0.125	1.97×10^{-3}	0.123
ccy87.6	1.56×10^{-5}	2.10×10^{-4}	1.17×10^{-4}	9.31×10^{-5}	7	3.45×10^{-2}	1.01×10^{-3}	3.35×10^{-2}

$k_{2,N} = 2.56 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 10.8$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.13



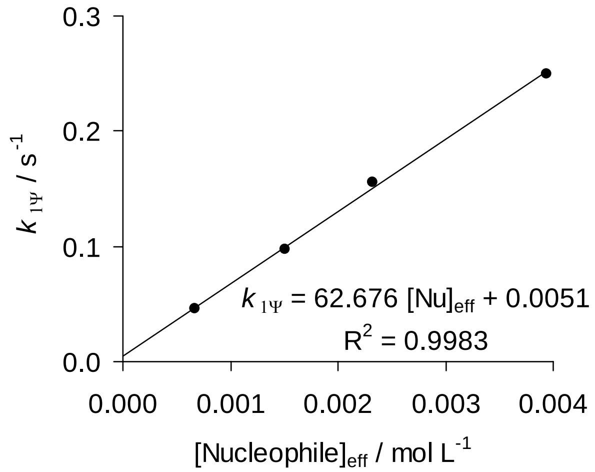
3.1.6. Reaction of alanine (**1b**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, J&M, detection at 630 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb174.5	1.97×10^{-5}	4.48×10^{-3}	3.94×10^{-3}	5.40×10^{-4}	200	2.51×10^{-1}	1.17×10^{-3}	2.50×10^{-1}
fb174.4	2.01×10^{-5}	2.74×10^{-3}	2.32×10^{-3}	4.15×10^{-4}	116	1.57×10^{-1}	8.97×10^{-4}	1.56×10^{-1}
fb174.3	2.02×10^{-5}	1.84×10^{-3}	1.51×10^{-3}	3.34×10^{-4}	75	9.81×10^{-2}	7.22×10^{-4}	9.74×10^{-2}
fb174.2	1.97×10^{-5}	8.99×10^{-4}	6.75×10^{-4}	2.24×10^{-4}	34	4.68×10^{-2}	4.83×10^{-4}	4.63×10^{-2}

$k_{2,N}$ = 62.7 $M^{-1}s^{-1}$

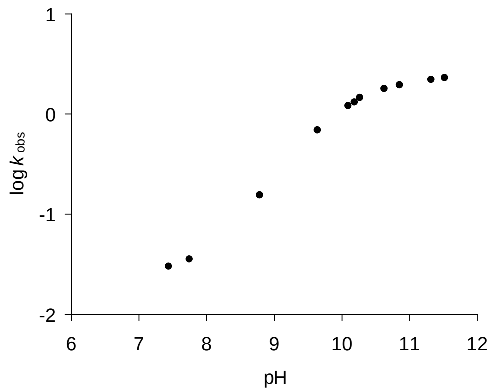
k_{2,OH^-} = 2.16 $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 4.13



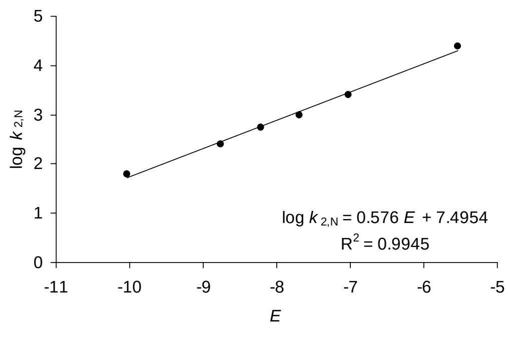
3.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of alanine (**1b**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (phosphate buffer, at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol % CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, pH measured, No. fn299)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$[HPO_4^{2-}]$ / mol L^{-1}	$[H_2PO_4^-]$ / mol L^{-1}	pH	k_{obs} / s^{-1}
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	4.55×10^{-3}	9.98×10^{-3}		11.52	2.28
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	2.73×10^{-3}	9.98×10^{-3}		11.32	2.22
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-4}	9.98×10^{-3}		10.86	1.96
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	4.55×10^{-4}	9.98×10^{-3}		10.63	1.78
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-5}	9.98×10^{-3}		10.27	1.45
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.98×10^{-3}		10.18	1.32
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.98×10^{-3}	1.01×10^{-4}	10.09	1.21
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.98×10^{-3}	5.05×10^{-4}	9.64	6.86×10^{-1}
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.98×10^{-3}	1.01×10^{-3}	8.79	1.53×10^{-1}
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.98×10^{-3}	3.03×10^{-3}	7.74	3.58×10^{-2}
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.98×10^{-3}	5.05×10^{-3}	7.44	2.99×10^{-2}



3.3. Reactivity parameters for alanine (**1b**) in water: N = 13.01; s = 0.58

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(mor)_2CH^+$	-5.53	2.46×10^4
$(dma)_2CH^+$	-7.02	2.57×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.00×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	5.53×10^2
$(ind)_2CH^+$	-8.76	2.56×10^2
$(lil)_2CH^+$	-10.04	62.7



4. Valine (1c)

4.1. Rate constants in water

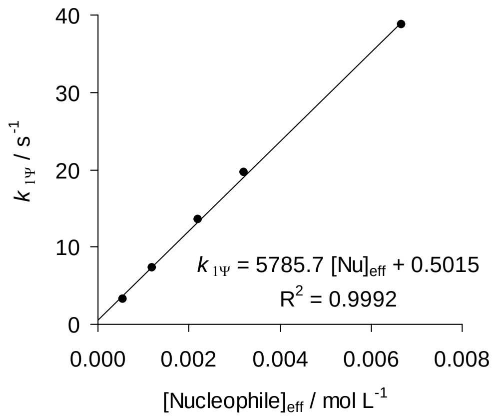
4.1.1. Reaction of valine (**1c**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy163.1	5.95×10^{-5}	7.28×10^{-3}	6.67×10^{-3}	6.06×10^{-4}	112	38.9	7.93×10^{-2}	38.8
ccy163.2	5.95×10^{-5}	3.64×10^{-3}	3.22×10^{-3}	4.21×10^{-4}	54	19.7	5.51×10^{-2}	19.6
ccy163.3	5.95×10^{-5}	2.55×10^{-3}	2.20×10^{-3}	3.48×10^{-4}	37	13.6	4.56×10^{-2}	13.6
ccy163.4	5.95×10^{-5}	1.46×10^{-3}	1.20×10^{-3}	2.57×10^{-4}	20	7.38	3.37×10^{-2}	7.35
ccy163.5	5.95×10^{-5}	7.28×10^{-4}	5.54×10^{-4}	1.74×10^{-4}	9	3.31	2.28×10^{-2}	3.29

$k_{2,N} = 5.79 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 131$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.26$



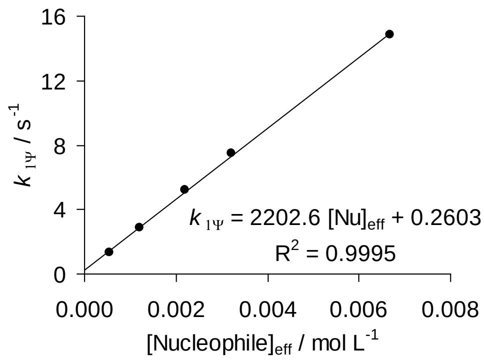
4.1.2. Reaction of valine (**1c**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.1 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy164.1	1.13×10^{-5}	7.28×10^{-3}	6.67×10^{-3}	6.06×10^{-4}	591	14.9	2.94×10^{-2}	14.9
ccy164.2	1.13×10^{-5}	3.64×10^{-3}	3.22×10^{-3}	4.21×10^{-4}	285	7.53	2.04×10^{-2}	7.51
ccy164.3	1.13×10^{-5}	2.55×10^{-3}	2.20×10^{-3}	3.48×10^{-4}	195	5.22	1.69×10^{-2}	5.20
ccy164.4	1.13×10^{-5}	1.46×10^{-3}	1.20×10^{-3}	2.57×10^{-4}	106	2.89	1.25×10^{-2}	2.88
ccy164.5	1.13×10^{-5}	7.28×10^{-4}	5.54×10^{-4}	1.74×10^{-4}	49	1.36	8.46×10^{-3}	1.35

$k_{2,N} = 2.20 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.26$



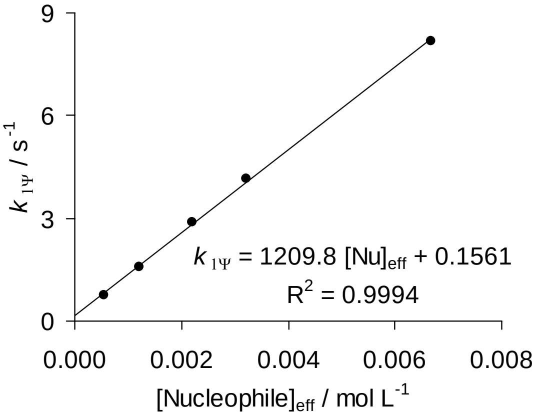
4.1.3. Reaction of valine (**1c**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy165.1	3.14×10^{-5}	7.28×10^{-3}	6.67×10^{-3}	6.06×10^{-4}	213	8.19	1.43×10^{-2}	8.18
ccy165.2	3.14×10^{-5}	3.64×10^{-3}	3.22×10^{-3}	4.21×10^{-4}	103	4.16	9.93×10^{-3}	4.15
ccy165.3	3.14×10^{-5}	2.55×10^{-3}	2.20×10^{-3}	3.48×10^{-4}	70	2.88	8.21×10^{-3}	2.87
ccy165.4	3.14×10^{-5}	1.46×10^{-3}	1.20×10^{-3}	2.57×10^{-4}	38	1.60	6.07×10^{-3}	1.59
ccy165.5	3.14×10^{-5}	7.28×10^{-4}	5.54×10^{-4}	1.74×10^{-4}	18	0.752	4.12×10^{-3}	0.748

$k_{2,N} = 1.21 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.26



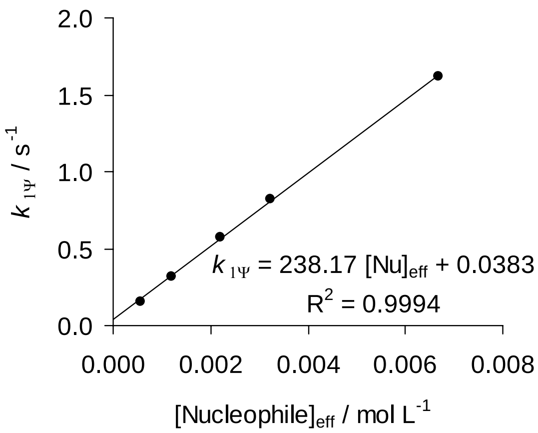
4.1.4. Reaction of valine (**1c**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy166.1	3.14×10^{-5}	7.28×10^{-3}	6.67×10^{-3}	6.06×10^{-4}	213	1.62	2.08×10^{-3}	1.62
ccy166.2	3.14×10^{-5}	3.64×10^{-3}	3.22×10^{-3}	4.21×10^{-4}	103	0.823	1.45×10^{-3}	0.822
ccy166.3	3.14×10^{-5}	2.55×10^{-3}	2.20×10^{-3}	3.48×10^{-4}	70	0.576	1.20×10^{-3}	0.575
ccy166.4	3.14×10^{-5}	1.46×10^{-3}	1.20×10^{-3}	2.57×10^{-4}	38	0.322	8.84×10^{-4}	0.321
ccy166.5	3.14×10^{-5}	7.28×10^{-4}	5.54×10^{-4}	1.74×10^{-4}	18	0.156	6.00×10^{-4}	0.155

$k_{2,N} = 2.38 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

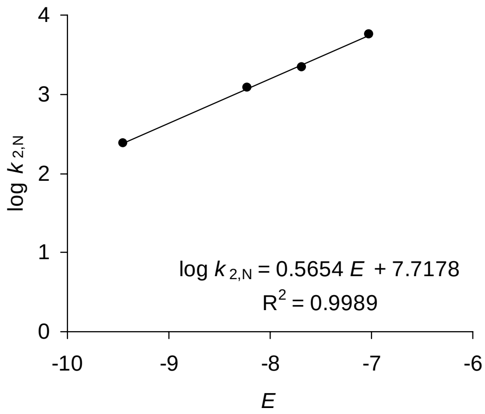
$k_{2,OH^-} = 3.44$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.26



4.2. Reactivity parameters for valine (**1c**) in water: N = 13.65; s = 0.57

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	5.79×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	2.20×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	1.21×10^3
$(jul)_2CH^+$	-9.45	2.38×10^2



5. Leucine (1d)

5.1. Rate constants in water

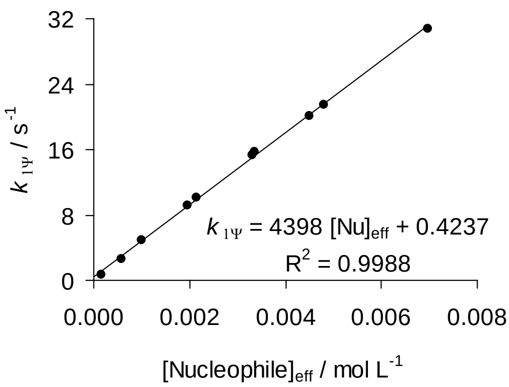
5.1.1. Reaction of leucine (**1d**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb378.1	2.32×10^{-5}	5.00×10^{-3}	4.50×10^{-3}	4.97×10^{-4}	194	20.2	6.52×10^{-2}	20.1
fb378.2	2.32×10^{-5}	3.75×10^{-3}	3.32×10^{-3}	4.27×10^{-4}	143	15.4	5.60×10^{-2}	15.3
ccy171.1	5.95×10^{-5}	7.60×10^{-3}	6.98×10^{-3}	6.19×10^{-4}	117	30.8	8.11×10^{-2}	30.7
fb378.3	2.32×10^{-5}	2.50×10^{-3}	2.16×10^{-3}	3.44×10^{-4}	93	10.2	4.51×10^{-2}	10.2
ccy171.2	5.95×10^{-5}	5.32×10^{-3}	4.81×10^{-3}	5.14×10^{-4}	81	21.6	6.73×10^{-2}	21.5
ccy171.3	5.95×10^{-5}	3.80×10^{-3}	3.37×10^{-3}	4.30×10^{-4}	57	15.8	5.64×10^{-2}	15.7
fb378.4	2.32×10^{-5}	1.25×10^{-3}	1.01×10^{-3}	2.36×10^{-4}	44	4.98	3.09×10^{-2}	4.95
ccy171.4	5.95×10^{-5}	2.28×10^{-3}	1.95×10^{-3}	3.28×10^{-4}	33	9.23	4.29×10^{-2}	9.19
ccy171.5	5.95×10^{-5}	7.60×10^{-4}	5.81×10^{-4}	1.79×10^{-4}	10	2.63	2.34×10^{-2}	2.61
fb378.5	2.32×10^{-5}	2.50×10^{-4}	1.57×10^{-4}	9.29×10^{-5}	7	$7.25\ 10^{-1}$	1.22×10^{-2}	7.13×10^{-1}

$k_{2,N} = 4.40 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

k_{2,OH^-} = 131 $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 4.26



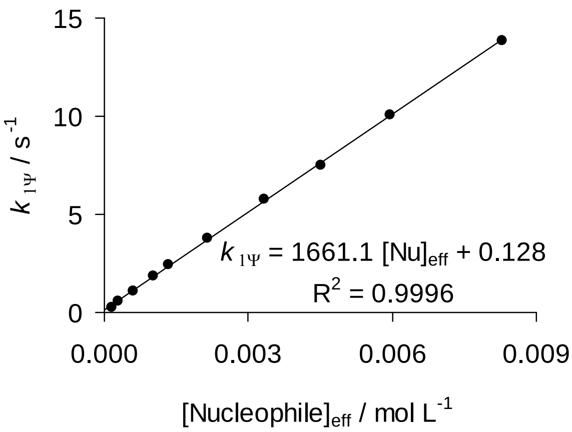
5.1.2. Reaction of leucine (**1d**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.3 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy168.1	1.13×10^{-5}	8.98×10^{-3}	8.30×10^{-3}	6.76×10^{-4}	735	13.9	3.28×10^{-2}	13.9
ccy168.2	1.13×10^{-5}	6.53×10^{-3}	5.96×10^{-3}	5.72×10^{-4}	527	10.1	2.78×10^{-2}	10.1
fb379.1	1.56×10^{-5}	5.00×10^{-3}	4.50×10^{-3}	4.97×10^{-4}	289	7.53	2.41×10^{-2}	7.51
fb379.2	1.56×10^{-5}	3.75×10^{-3}	3.32×10^{-3}	4.27×10^{-4}	213	5.77	2.07×10^{-2}	5.75
fb379.3	1.56×10^{-5}	2.50×10^{-3}	2.16×10^{-3}	3.44×10^{-4}	138	3.79	1.67×10^{-2}	3.77
ccy168.3	1.13×10^{-5}	1.60×10^{-3}	1.33×10^{-3}	2.70×10^{-4}	118	2.48	1.31×10^{-2}	2.47
fb379.4	1.56×10^{-5}	1.25×10^{-3}	1.01×10^{-3}	2.36×10^{-4}	65	1.85	1.14×10^{-2}	1.84
ccy168.4	1.13×10^{-5}	7.93×10^{-4}	6.10×10^{-4}	1.83×10^{-4}	54	1.13	8.88×10^{-3}	1.12
ccy168.5	1.13×10^{-5}	4.12×10^{-4}	2.87×10^{-4}	1.25×10^{-4}	25	5.54×10^{-1}	6.09×10^{-3}	5.48×10^{-1}
fb379.5	1.56×10^{-5}	2.50×10^{-4}	1.57×10^{-4}	9.29×10^{-5}	10	2.55×10^{-1}	4.51×10^{-3}	2.50×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.66 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.26$



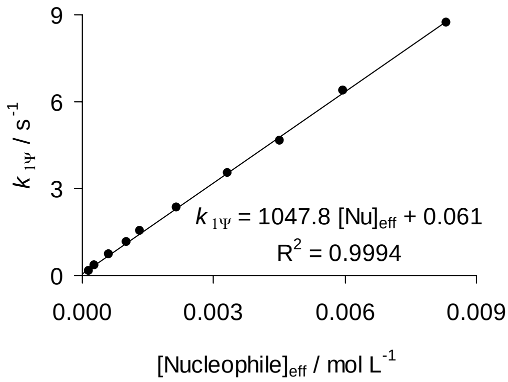
5.1.3. Reaction of leucine (**1d**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy169.1	3.14×10^{-5}	8.98×10^{-3}	8.30×10^{-3}	6.76×10^{-4}	264	8.76	1.59×10^{-2}	8.74
ccy169.2	3.14×10^{-5}	6.53×10^{-3}	5.96×10^{-3}	5.72×10^{-4}	190	6.41	1.35×10^{-2}	6.40
fb380.1	3.70×10^{-5}	5.00×10^{-3}	4.50×10^{-3}	4.97×10^{-4}	122	4.66	1.17×10^{-2}	4.65
fb380.2	3.70×10^{-5}	3.75×10^{-3}	3.32×10^{-3}	4.27×10^{-4}	90	3.56	1.01×10^{-2}	3.55
fb380.3	3.70×10^{-5}	2.50×10^{-3}	2.16×10^{-3}	3.44×10^{-4}	58	2.34	8.12×10^{-3}	2.33
ccy169.3	3.14×10^{-5}	1.60×10^{-3}	1.33×10^{-3}	2.70×10^{-4}	42	1.56	6.38×10^{-3}	1.55
fb380.4	3.70×10^{-5}	1.25×10^{-3}	1.01×10^{-3}	2.36×10^{-4}	27	1.15	5.57×10^{-3}	1.14
ccy169.4	3.14×10^{-5}	7.93×10^{-4}	6.10×10^{-4}	1.83×10^{-4}	19	7.16×10^{-1}	4.32×10^{-3}	7.12×10^{-1}
ccy169.5	3.14×10^{-5}	4.12×10^{-4}	2.87×10^{-4}	1.25×10^{-4}	9	3.46×10^{-1}	2.96×10^{-3}	3.43×10^{-1}
fb380.5	3.70×10^{-5}	2.50×10^{-4}	1.57×10^{-4}	9.29×10^{-5}	4	1.52×10^{-1}	2.19×10^{-3}	1.50×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.05 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.26



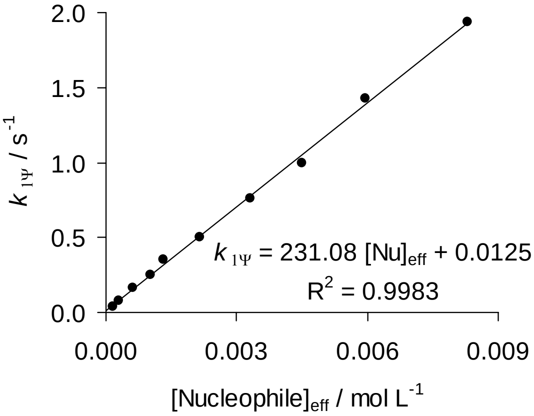
5.1.4. Reaction of leucine (**1d**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 1.0 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 630 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy170.1	8.55×10^{-6}	8.98×10^{-3}	8.30×10^{-3}	6.76×10^{-4}	971	1.94	2.32×10^{-3}	1.94
ccy170.2	8.55×10^{-6}	$6.53\ 10^{-3}$	5.96×10^{-3}	5.72×10^{-4}	697	1.43	1.97×10^{-3}	1.43
fb381.1	1.69×10^{-5}	5.00×10^{-3}	4.50×10^{-3}	4.97×10^{-4}	266	1.00	1.71×10^{-3}	9.98×10^{-1}
fb381.2	1.69×10^{-5}	3.75×10^{-3}	3.32×10^{-3}	4.27×10^{-4}	197	7.60×10^{-1}	1.47×10^{-3}	7.59×10^{-1}
ccy170.3	8.55×10^{-6}	1.60×10^{-3}	1.33×10^{-3}	2.70×10^{-4}	156	3.51×10^{-1}	9.30×10^{-4}	3.50×10^{-1}
fb381.3	1.69×10^{-5}	2.50×10^{-3}	2.16×10^{-3}	3.44×10^{-4}	128	5.06×10^{-1}	1.18×10^{-3}	5.05×10^{-1}
ccy170.4	8.55×10^{-6}	7.93×10^{-4}	6.10×10^{-4}	1.83×10^{-4}	71	1.63×10^{-1}	6.30×10^{-4}	1.62×10^{-1}
fb381.4	1.69×10^{-5}	1.25×10^{-3}	1.01×10^{-3}	2.36×10^{-4}	60	2.51×10^{-1}	8.12×10^{-4}	2.50×10^{-1}
ccy170.5	8.55×10^{-6}	4.12×10^{-4}	2.87×10^{-4}	1.25×10^{-4}	34	8.25×10^{-2}	4.32×10^{-4}	8.21×10^{-2}
fb381.5	1.69×10^{-5}	2.50×10^{-4}	1.57×10^{-4}	9.29×10^{-5}	9	4.06×10^{-2}	3.20×10^{-4}	4.03×10^{-2}

$k_{2,N} = 2.31 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

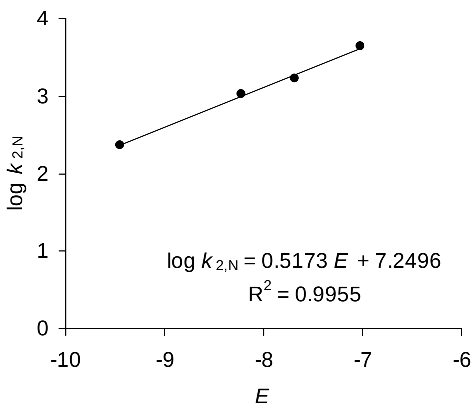
$k_{2,OH^-} = 3.44$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.26$



5.2. Reactivity parameters for leucine (**1d**) in water: $N = 14.01$; $s = 0.52$

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	4.40×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.66×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	1.05×10^3
$(jul)_2CH^+$	-9.45	2.31×10^2



6. Phenylalanine (1e)

6.1. Rate constants in water

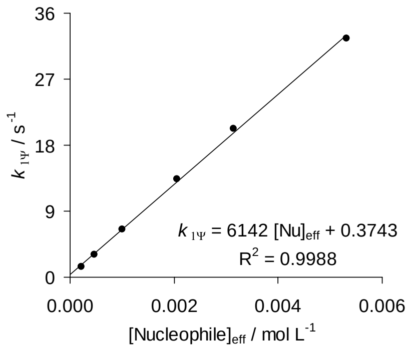
6.1.1. Reaction of phenylalanine (**1e**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn272.1	1.12×10^{-5}	5.60×10^{-3}	5.32×10^{-3}	2.84×10^{-4}	475	32.6	3.72×10^{-2}	32.6
fn272.2	1.12×10^{-5}	3.36×10^{-3}	3.14×10^{-3}	2.18×10^{-4}	281	20.3	2.86×10^{-2}	20.3
fn272.3	1.12×10^{-5}	2.24×10^{-3}	2.06×10^{-3}	1.77×10^{-4}	184	13.4	2.31×10^{-2}	13.4
fn272.4	1.12×10^{-5}	1.12×10^{-3}	9.97×10^{-4}	1.23×10^{-4}	89	6.58	1.61×10^{-2}	6.56
fn272.5	1.12×10^{-5}	5.60×10^{-4}	4.75×10^{-4}	8.48×10^{-5}	42	3.14	1.11×10^{-2}	3.13
fn272.6	1.12×10^{-5}	2.80×10^{-4}	2.22×10^{-4}	5.80×10^{-5}	20	1.38	7.59×10^{-3}	1.37

$k_{2,N} = 6.14 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 131$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.82$



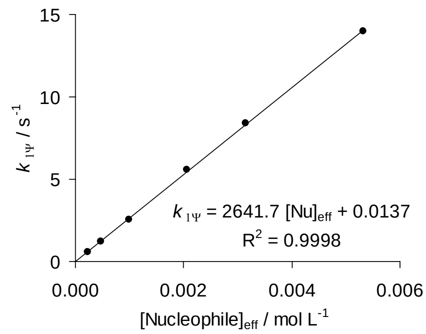
6.1.2. Reaction of phenylalanine (**1e**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn271.1	6.02×10^{-6}	5.60×10^{-3}	5.32×10^{-3}	2.84×10^{-4}	883	13.7	1.38×10^{-2}	13.7
fn271.2	6.02×10^{-6}	3.36×10^{-3}	3.14×10^{-3}	2.18×10^{-4}	522	8.40	1.06×10^{-2}	8.39
fn271.3	6.02×10^{-6}	2.24×10^{-3}	2.06×10^{-3}	1.77×10^{-4}	343	5.59	8.57×10^{-3}	5.58
fn271.4	6.02×10^{-6}	1.12×10^{-3}	9.97×10^{-4}	1.23×10^{-4}	166	2.57	5.96×10^{-3}	2.56
fn271.5	6.02×10^{-6}	5.60×10^{-4}	4.75×10^{-4}	8.48×10^{-5}	79	1.25	4.11×10^{-3}	1.25
fn271.6	6.02×10^{-6}	2.80×10^{-4}	2.22×10^{-4}	5.80×10^{-5}	37	5.89×10^{-1}	2.81×10^{-3}	5.86×10^{-1}

$k_{2,N} = 2.64 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.82$



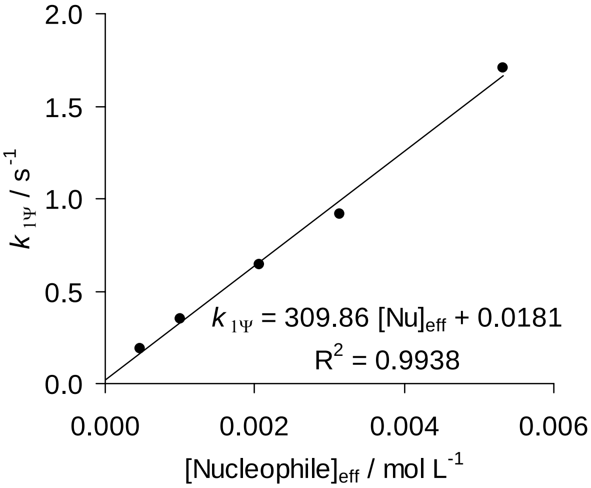
6.1.3. Reaction of phenylalanine (**1e**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn273.1	2.37×10^{-5}	5.60×10^{-3}	5.32×10^{-3}	2.84×10^{-4}	224	1.71	9.76×10^{-4}	1.71
fn273.2	2.37×10^{-5}	3.36×10^{-3}	3.14×10^{-3}	2.18×10^{-4}	133	9.16×10^{-1}	7.50×10^{-4}	9.15×10^{-1}
fn273.3	2.37×10^{-5}	2.24×10^{-3}	2.06×10^{-3}	1.77×10^{-4}	87	6.47×10^{-1}	6.08×10^{-4}	6.46×10^{-1}
fn273.4	2.37×10^{-5}	1.12×10^{-3}	9.97×10^{-4}	1.23×10^{-4}	42	3.47×10^{-1}	4.23×10^{-4}	3.47×10^{-1}
fn273.5	2.37×10^{-5}	5.60×10^{-4}	4.75×10^{-4}	8.48×10^{-5}	20	1.90×10^{-1}	2.92×10^{-4}	1.90×10^{-1}

$k_{2,N} = 3.10 \times 10^2\ M^{-1}s^{-1}$

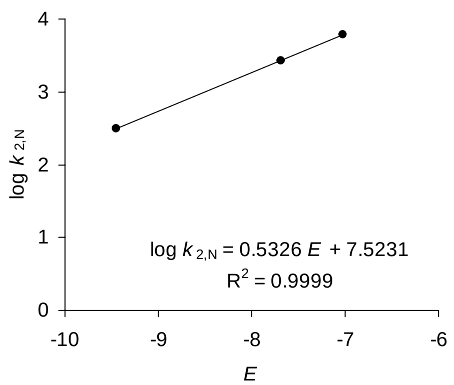
$k_{2,OH^-} = 3.44\ M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.82$



6.2. Reactivity parameters for phenylalanine (**1e**) in water: N = 14.12; s = 0.53

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / $M^{-1}\ s^{-1}$
$(dma)_2CH^+$	-7.02	6.14×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	2.64×10^3
$(jul)_2CH^+$	-9.45	3.10×10^2



7. Proline (1f)

7.1. Rate constants in water

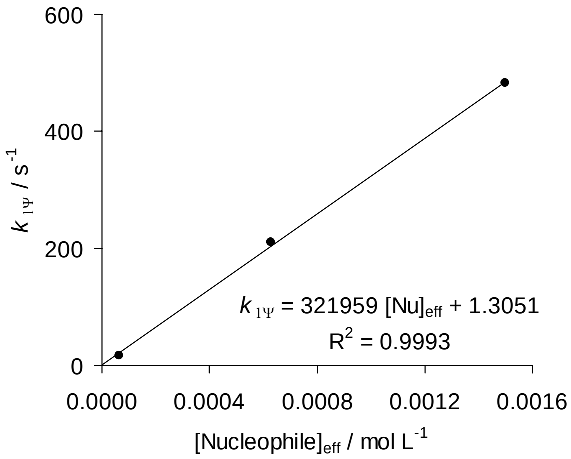
7.1.1. Reaction of proline (**1f**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.3 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb382.3	1.16×10^{-5}	2.32×10^{-3}	1.50×10^{-3}	8.19×10^{-4}	129	4.82×10^{2}	1.07×10^{-1}	4.82×10^{2}
fb382.4	1.16×10^{-5}	1.16×10^{-3}	6.30×10^{-4}	5.30×10^{-4}	54	2.11×10^{2}	6.95×10^{-2}	2.11×10^{2}
fb382.5	1.16×10^{-5}	2.32×10^{-4}	6.35×10^{-5}	1.68×10^{-4}	5	17.6	2.21×10^{-2}	17.6

$k_{2,N} = 3.22 \times 10^5$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 131$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 3.35$



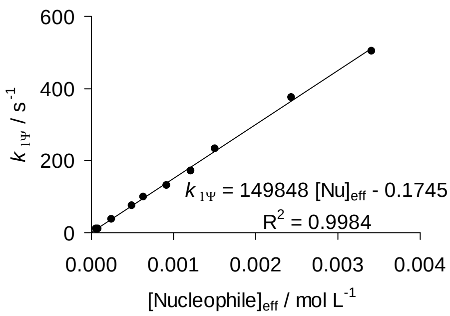
7.1.2. Reaction of proline (**1f**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.3 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb383.1	1.57×10^{-5}	4.64×10^{-3}	3.41×10^{-3}	1.23×10^{-3}	217	5.03×10^{2}	5.98×10^{-2}	5.03×10^{2}
fb383.2	1.57×10^{-5}	3.48×10^{-3}	2.44×10^{-3}	1.04×10^{-3}	155	3.76×10^{2}	5.06×10^{-2}	3.76×10^{2}
fb383.3	1.57×10^{-5}	2.32×10^{-3}	1.50×10^{-3}	8.19×10^{-4}	96	2.33×10^{2}	3.97×10^{-2}	2.33×10^{2}
ccy4.1	1.25×10^{-5}	1.94×10^{-3}	1.21×10^{-3}	7.34×10^{-4}	96	1.71×10^{2}	3.56×10^{-2}	1.71×10^{2}
ccy4.2	1.25×10^{-5}	1.55×10^{-3}	9.12×10^{-4}	6.38×10^{-4}	73	1.31×10^{2}	3.10×10^{-2}	1.31×10^{2}
fb383.4	1.57×10^{-5}	1.16×10^{-3}	6.30×10^{-4}	5.30×10^{-4}	40	99.2	2.57×10^{-2}	99.2
ccy4.3	1.25×10^{-5}	9.71×10^{-4}	4.99×10^{-4}	4.72×10^{-4}	40	73.7	2.29×10^{-2}	73.7
ccy4.4	1.25×10^{-5}	5.83×10^{-4}	2.49×10^{-4}	3.34×10^{-4}	20	36.4	1.62×10^{-2}	36.4
ccy4.5	1.25×10^{-5}	2.72×10^{-4}	8.14×10^{-5}	1.91×10^{-4}	7	11.4	9.25×10^{-3}	11.4
fb383.5	1.57×10^{-5}	2.32×10^{-4}	6.35×10^{-5}	1.68×10^{-4}	4	9.92	8.17×10^{-3}	9.91

$k_{2,N} = 1.50 \times 10^{5}$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.35



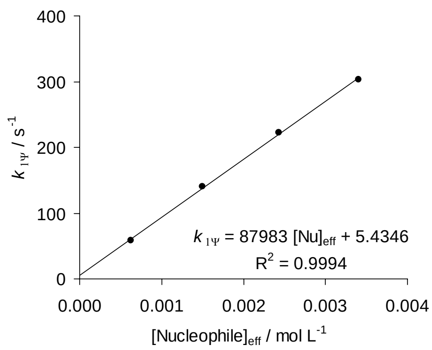
7.1.3. Reaction of proline (**1f**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb384.1	3.70×10^{-5}	4.64×10^{-3}	3.41×10^{-3}	1.23×10^{-3}	92	3.03×10^{2}	2.91×10^{-2}	3.03×10^{2}
fb384.2	3.70×10^{-5}	3.48×10^{-3}	2.44×10^{-3}	1.04×10^{-3}	66	2.22×10^{2}	2.46×10^{-2}	2.22×10^{2}
fb384.3	3.70×10^{-5}	2.32×10^{-3}	1.50×10^{-3}	8.19×10^{-4}	41	1.40×10^{2}	1.93×10^{-2}	1.40×10^{2}
fb384.4	3.70×10^{-5}	1.16×10^{-3}	6.30×10^{-4}	5.30×10^{-4}	17	58.4	1.25×10^{-2}	58.4

$k_{2,N} = 8.80 \times 10^{4}$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.35



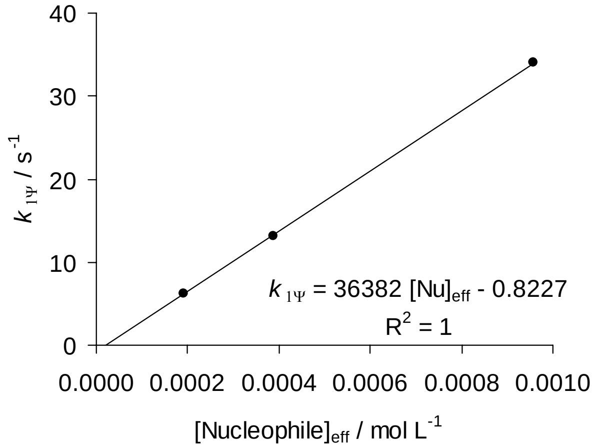
7.1.4. Reaction of proline (**1f**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 608 nm)

No.	$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb104.2	1.76×10^{-5}	1.61×10^{-3}	9.56×10^{-4}	6.54×10^{-4}	54	34.0	7.06×10^{-3}	34.0
fb104.3	1.76×10^{-5}	8.04×10^{-4}	3.88×10^{-4}	4.16×10^{-4}	22	13.2	4.49×10^{-3}	13.2
fb104.4	1.76×10^{-5}	4.82×10^{-4}	1.90×10^{-4}	2.92×10^{-4}	11	6.17	3.15×10^{-3}	6.17

$k_{2,N} = 3.64 \times 10^4$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 10.8$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.35



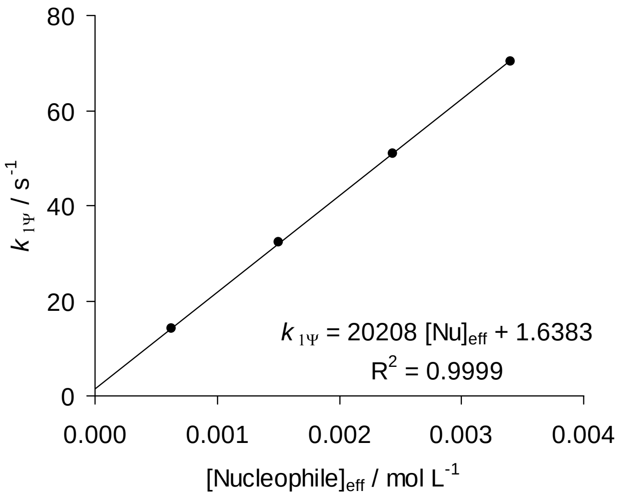
7.1.5. Reaction of proline (**1f**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 1.0 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 630 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fb385.1	1.69×10^{-5}	4.64×10^{-3}	3.41×10^{-3}	1.23×10^{-3}	202	70.3	4.24×10^{-3}	70.3
fb385.2	1.69×10^{-5}	3.48×10^{-3}	2.44×10^{-3}	1.04×10^{-3}	144	51.0	3.59×10^{-3}	51.0
fb385.3	1.69×10^{-5}	2.32×10^{-3}	1.50×10^{-3}	8.19×10^{-4}	89	32.3	2.82×10^{-3}	32.3
fb385.4	1.69×10^{-5}	1.16×10^{-3}	6.30×10^{-4}	5.30×10^{-4}	37	14.1	1.82×10^{-3}	14.1

$k_{2,N} = 2.02 \times 10^4$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 3.44$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.35



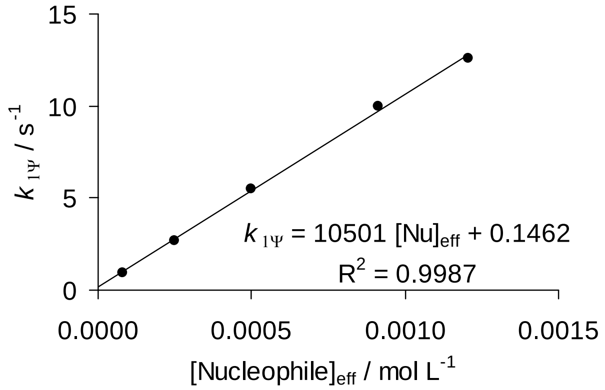
7.1.6. Reaction of proline (**1f**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 620 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy3.1	1.32×10^{-5}	1.94×10^{-3}	1.21×10^{-3}	7.34×10^{-4}	91	12.6	1.59×10^{-3}	12.6
ccy3.2	1.32×10^{-5}	1.55×10^{-3}	9.12×10^{-4}	6.38×10^{-4}	69	9.98	1.38×10^{-3}	9.98
ccy3.3	1.32×10^{-5}	9.71×10^{-4}	4.99×10^{-4}	4.72×10^{-4}	38	5.47	1.02×10^{-3}	5.47
ccy3.4	1.32×10^{-5}	5.83×10^{-4}	2.49×10^{-4}	3.34×10^{-4}	19	2.71	7.21×10^{-4}	2.71
ccy3.5	1.32×10^{-5}	2.72×10^{-4}	8.14×10^{-5}	1.91×10^{-4}	6	9.28×10^{-1}	4.12×10^{-4}	9.28×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.05 \times 10^4$ M^{-1}s^{-1}

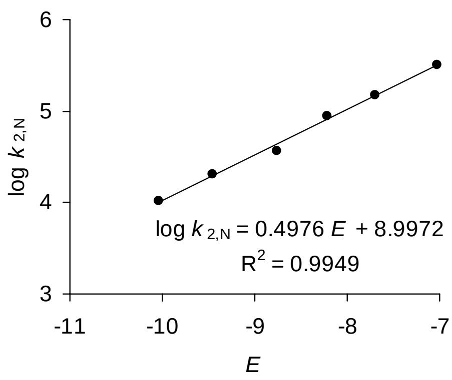
$k_{2,OH^-} = 2.16$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.35



7.2. Reactivity parameters for proline (**1f**) in water: N = 18.08; s = 0.50

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	3.22×10^5
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.50×10^5
$(thq)_2CH^+$	-8.22	8.80×10^4
$(ind)_2CH^+$	-8.76	3.64×10^4
$(jul)_2CH^+$	-9.45	2.02×10^4
$(lil)_2CH^+$	-10.04	1.05×10^4



8. Serine (1g)

8.1. Rate constants in water

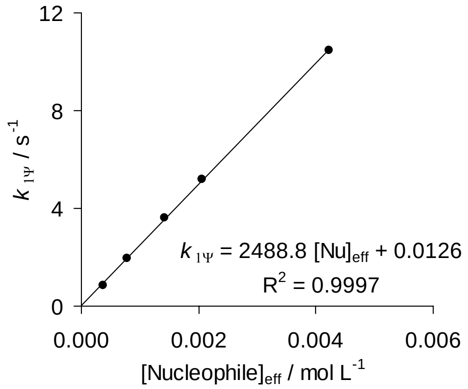
8.1.1. Reaction of serine (**1g**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy125.1	5.95×10^{-5}	4.48×10^{-3}	4.22×10^{-3}	2.62×10^{-4}	71	10.5	3.43×10^{-2}	10.5
ccy125.2	5.95×10^{-5}	2.24×10^{-3}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-4}	35	5.23	2.39×10^{-2}	5.21
ccy125.3	5.95×10^{-5}	1.57×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.52×10^{-4}	24	3.62	1.99×10^{-2}	3.60
ccy125.4	5.95×10^{-5}	8.96×10^{-4}	7.83×10^{-4}	1.13×10^{-4}	13	1.96	1.48×10^{-2}	1.95
ccy125.5	5.95×10^{-5}	4.48×10^{-4}	3.70×10^{-4}	7.75×10^{-5}	6	0.877	1.02×10^{-2}	0.867

$k_{2,N} = 2.49 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 131$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.79$



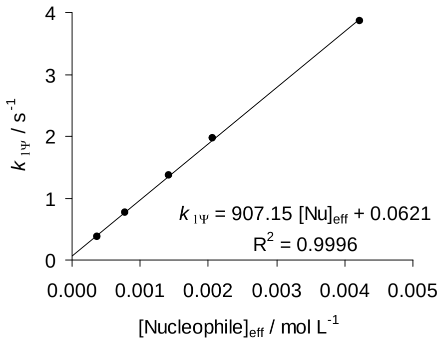
8.1.2. Reaction of serine (**1g**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy126.1	2.12×10^{-5}	4.48×10^{-3}	4.22×10^{-3}	2.62×10^{-4}	199	3.88	1.27×10^{-2}	3.87
ccy126.2	2.12×10^{-5}	2.24×10^{-3}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-4}	97	1.98	8.86×10^{-3}	1.97
ccy126.3	2.12×10^{-5}	1.57×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.52×10^{-4}	67	1.37	7.36×10^{-3}	1.36
ccy126.4	2.12×10^{-5}	8.96×10^{-4}	7.83×10^{-4}	1.13×10^{-4}	37	0.769	5.47×10^{-3}	0.764
ccy126.5	2.12×10^{-5}	4.48×10^{-4}	3.70×10^{-4}	7.75×10^{-5}	17	0.376	3.76×10^{-3}	0.372

$k_{2,N} = 9.07 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.79$



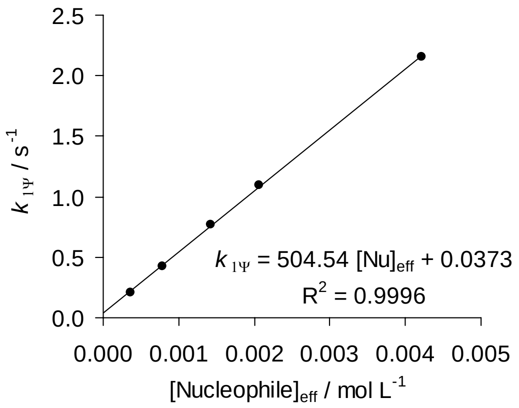
8.1.3. Reaction of serine (**1g**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy127.1	1.57×10^{-5}	4.48×10^{-3}	4.22×10^{-3}	2.62×10^{-4}	269	2.16	6.17×10^{-3}	2.15
ccy127.2	1.57×10^{-5}	2.24×10^{-3}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-4}	131	1.10	4.31×10^{-3}	1.10
ccy127.3	1.57×10^{-5}	1.57×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.52×10^{-4}	90	0.769	3.58×10^{-3}	0.765
ccy127.4	1.57×10^{-5}	8.96×10^{-4}	7.83×10^{-4}	1.13×10^{-4}	50	0.430	2.66×10^{-3}	0.427
ccy127.5	1.57×10^{-5}	4.48×10^{-4}	3.70×10^{-4}	7.75×10^{-5}	24	0.210	1.83×10^{-3}	0.208

$k_{2,N} = 5.05 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 23.6$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.79$



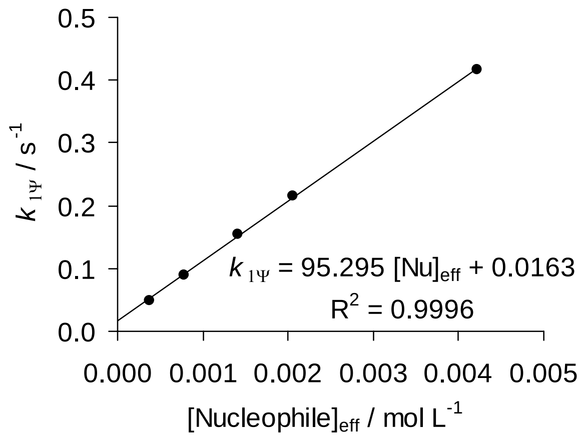
8.1.4. Reaction of serine (**1g**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy128.1	8.55×10^{-6}	4.48×10^{-3}	4.22×10^{-3}	2.62×10^{-4}	493	0.417	9.00×10^{-4}	0.416
ccy128.2	8.55×10^{-6}	2.24×10^{-3}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-4}	241	0.217	6.28×10^{-4}	0.216
ccy128.3	8.55×10^{-6}	1.57×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.52×10^{-4}	166	0.154	5.22×10^{-4}	0.153
ccy128.4	8.55×10^{-6}	8.96×10^{-4}	7.83×10^{-4}	1.13×10^{-4}	92	8.97×10^{-2}	3.88×10^{-4}	8.93×10^{-2}
ccy128.5	8.55×10^{-6}	4.48×10^{-4}	3.70×10^{-4}	7.75×10^{-5}	43	4.95×10^{-2}	2.67×10^{-4}	4.92×10^{-2}

$k_{2,N} = 95.3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 3.44$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.79$



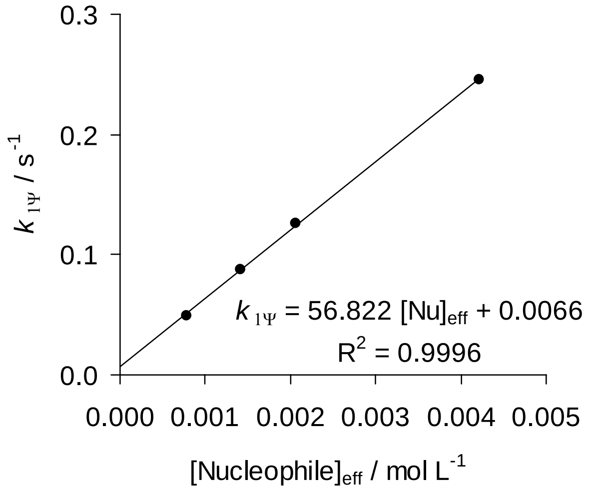
8.1.5. Reaction of serine (**1g**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy129.1	1.02×10^{-5}	4.48×10^{-3}	4.22×10^{-3}	2.62×10^{-4}	414	0.246	5.65×10^{-4}	0.245
ccy129.2	1.02×10^{-5}	2.24×10^{-3}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-4}	202	0.126	3.95×10^{-4}	0.126
ccy129.3	1.02×10^{-5}	1.57×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.52×10^{-4}	139	8.77×10^{-2}	3.28×10^{-4}	8.74×10^{-2}
ccy129.4	1.02×10^{-5}	8.96×10^{-4}	7.83×10^{-4}	1.13×10^{-4}	77	4.98×10^{-2}	2.43×10^{-4}	4.96×10^{-2}

$k_{2,N} = 56.8\ M^{-1}s^{-1}$

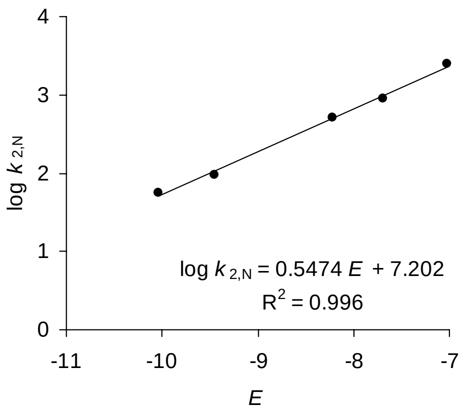
$k_{2,OH^-} = 2.16\ M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.79$



8.2. Reactivity parameters of serine (**1g**) in water: $N = 13.16$; $s = 0.55$

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / $M^{-1}\ s^{-1}$
$(dma)_2CH^+$	-7.02	2.49×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	9.07×10^2
$(thq)_2CH^+$	-8.22	5.05×10^2
$(jul)_2CH^+$	-9.45	95.3
$(lil)_2CH^+$	-10.04	56.8



9. Threonine (1h)

9.1. Rate constants in water

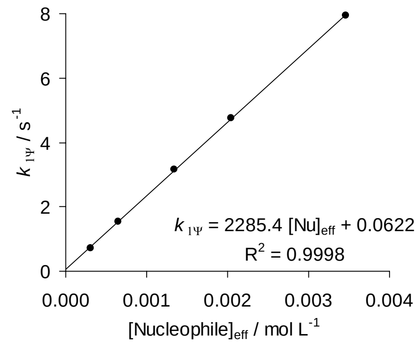
9.1.1. Reaction of threonine (**1h**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn267.2	3.47×10^{-5}	3.67×10^{-3}	3.46×10^{-3}	2.09×10^{-4}	100	7.97	2.73×10^{-2}	7.94
fn267.3	3.47×10^{-5}	2.20×10^{-3}	2.04×10^{-3}	1.60×10^{-4}	59	4.77	2.10×10^{-2}	4.75
fn267.4	3.47×10^{-5}	1.47×10^{-3}	1.34×10^{-3}	1.30×10^{-4}	39	3.19	1.70×10^{-2}	3.17
fn267.5	3.47×10^{-5}	7.34×10^{-4}	6.44×10^{-4}	9.00×10^{-5}	19	1.55	1.18×10^{-2}	1.54
fn267.6	3.47×10^{-5}	3.67×10^{-4}	3.05×10^{-4}	6.20×10^{-5}	9	7.20×10^{-1}	8.12×10^{-3}	7.12×10^{-1}

$k_{2,N} = 2.29 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 131$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.90



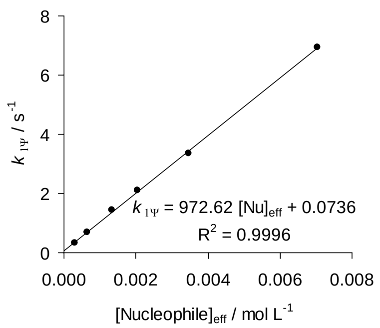
9.1.2. Reaction of threonine (**1h**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.8 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn268.1	2.47×10^{-5}	7.34×10^{-3}	7.04×10^{-3}	2.98×10^{-4}	285	6.95	1.44×10^{-2}	6.94
fn268.2	2.47×10^{-5}	3.67×10^{-3}	3.46×10^{-3}	2.09×10^{-4}	140	3.38	1.01×10^{-2}	3.37
fn268.3	2.47×10^{-5}	2.20×10^{-3}	2.04×10^{-3}	1.60×10^{-4}	83	2.11	7.77×10^{-3}	2.10
fn268.4	2.47×10^{-5}	1.47×10^{-3}	1.34×10^{-3}	1.30×10^{-4}	54	1.44	6.30×10^{-3}	1.43
fn268.5	2.47×10^{-5}	7.34×10^{-4}	6.44×10^{-4}	9.00×10^{-5}	26	7.08×10^{-1}	4.37×10^{-3}	7.04×10^{-1}
fn268.6	2.47×10^{-5}	3.67×10^{-4}	3.05×10^{-4}	6.20×10^{-5}	12	3.26×10^{-1}	3.01×10^{-3}	3.23×10^{-1}

$k_{2,N} = 9.73 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.90



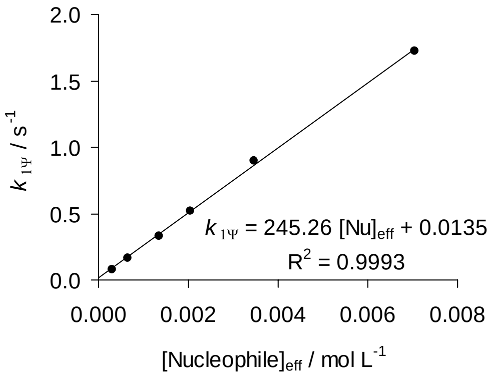
9.1.3. Reaction of threonine (**1h**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn269.1	1.05×10^{-5}	7.34×10^{-3}	7.04×10^{-3}	2.98×10^{-4}	671	1.73	3.22×10^{-3}	1.73
fn269.2	1.05×10^{-5}	3.67×10^{-3}	3.46×10^{-3}	2.09×10^{-4}	330	8.96×10^{-1}	2.25×10^{-3}	8.94×10^{-1}
fn269.3	1.05×10^{-5}	2.20×10^{-3}	2.04×10^{-3}	1.60×10^{-4}	194	5.19×10^{-1}	1.73×10^{-3}	5.17×10^{-1}
fn269.4	1.05×10^{-5}	1.47×10^{-3}	1.34×10^{-3}	1.30×10^{-4}	128	3.34×10^{-1}	1.40×10^{-3}	3.33×10^{-1}
fn269.5	1.05×10^{-5}	7.34×10^{-4}	6.44×10^{-4}	9.00×10^{-5}	61	1.68×10^{-1}	9.72×10^{-4}	1.67×10^{-1}
fn269.6	1.05×10^{-5}	3.67×10^{-4}	3.05×10^{-4}	6.20×10^{-5}	29	8.20×10^{-2}	6.69×10^{-4}	8.13×10^{-2}

$k_{2,N} = 2.45 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 10.8$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.90$



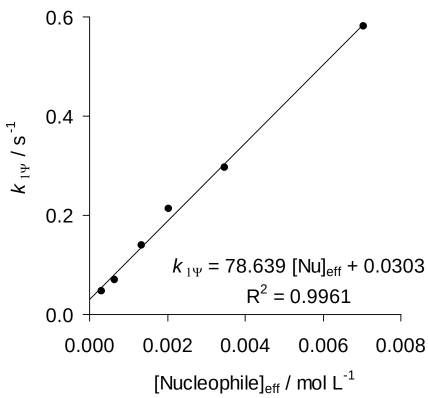
9.1.4. Reaction of threonine (**1h**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 620 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn270.1	2.37×10^{-5}	7.34×10^{-3}	7.04×10^{-3}	2.98×10^{-4}	297	5.82×10^{-1}	1.02×10^{-3}	5.81×10^{-1}
fn270.2	2.37×10^{-5}	3.67×10^{-3}	3.46×10^{-3}	2.09×10^{-4}	146	2.97×10^{-1}	7.18×10^{-4}	2.96×10^{-1}
fn270.3	2.37×10^{-5}	2.20×10^{-3}	2.04×10^{-3}	1.60×10^{-4}	86	2.14×10^{-1}	5.51×10^{-4}	2.13×10^{-1}
fn270.4	2.37×10^{-5}	1.47×10^{-3}	1.34×10^{-3}	1.30×10^{-4}	57	1.41×10^{-1}	4.47×10^{-4}	1.41×10^{-1}
fn270.5	2.37×10^{-5}	7.34×10^{-4}	6.44×10^{-4}	9.00×10^{-5}	27	7.00×10^{-2}	3.10×10^{-4}	6.97×10^{-2}
fn270.6	2.37×10^{-5}	3.67×10^{-4}	3.05×10^{-4}	6.20×10^{-5}	13	4.75×10^{-2}	2.13×10^{-4}	4.73×10^{-2}

$k_{2,N} = 78.6$ $M^{-1}s^{-1}$

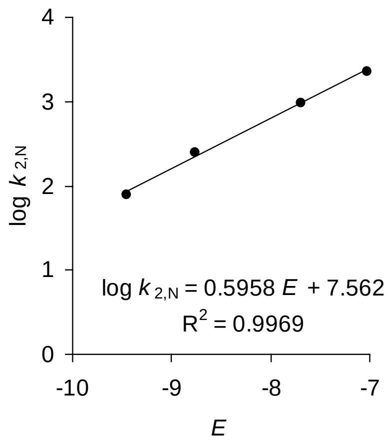
$k_{2,OH^-} = 3.44$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.90$



9.2. Reactivity parameters of threonine (**1h**) in water: N = 12.69; s = 0.60

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	2.29×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	9.73×10^2
$(ind)_2CH^+$	-8.76	2.45×10^2
$(jul)_2CH^+$	-9.45	78.6



10. Asparagine (1i)

10.1. Rate constants in water

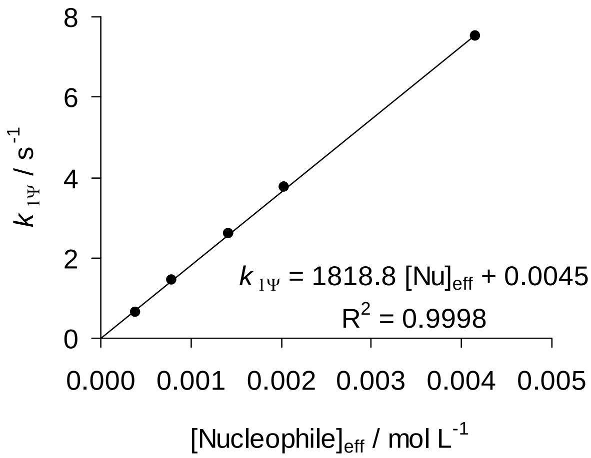
10.1.1. Reaction of asparagine (**1i**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy150.1	5.95×10^{-5}	4.32×10^{-3}	4.15×10^{-3}	1.69×10^{-4}	70	7.55	2.22×10^{-2}	7.53
ccy150.2	5.95×10^{-5}	2.16×10^{-3}	2.04×10^{-3}	1.19×10^{-4}	34	3.78	1.56×10^{-2}	3.76
ccy150.3	5.95×10^{-5}	1.52×10^{-3}	1.42×10^{-3}	9.91×10^{-5}	24	2.62	1.30×10^{-2}	2.61
ccy150.4	5.95×10^{-5}	8.64×10^{-4}	7.90×10^{-4}	7.39×10^{-5}	13	1.45	9.69×10^{-3}	1.44
ccy150.5	5.95×10^{-5}	4.32×10^{-4}	3.81×10^{-4}	5.13×10^{-5}	6	0.665	6.72×10^{-3}	0.658

$k_{2,N} = 1.82 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 131$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 5.16$



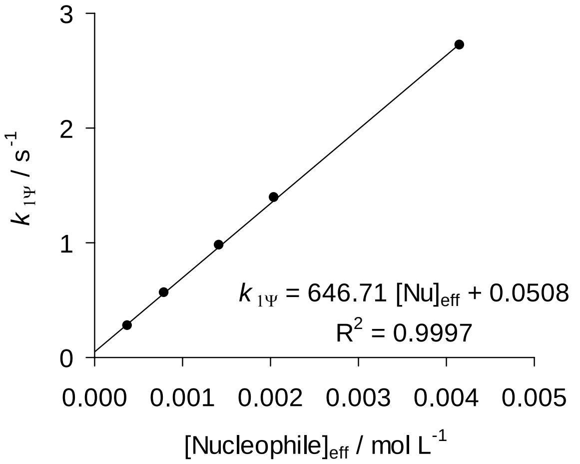
10.1.2. Reaction of asparagine (**1i**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.1 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy151.1	1.14×10^{-5}	4.32×10^{-3}	4.15×10^{-3}	1.69×10^{-4}	364	2.73	8.22×10^{-3}	2.72
ccy151.2	1.14×10^{-5}	2.16×10^{-3}	2.04×10^{-3}	1.19×10^{-4}	179	1.40	5.76×10^{-3}	1.39
ccy151.3	1.14×10^{-5}	1.52×10^{-3}	1.42×10^{-3}	9.91×10^{-5}	125	0.985	4.81×10^{-3}	0.980
ccy151.4	1.14×10^{-5}	8.64×10^{-4}	7.90×10^{-4}	7.39×10^{-5}	69	0.565	3.59×10^{-3}	0.561
ccy151.5	1.14×10^{-5}	4.32×10^{-4}	3.81×10^{-4}	5.13×10^{-5}	33	0.279	2.49×10^{-3}	0.277

$k_{2,N} = 6.47 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 5.16$



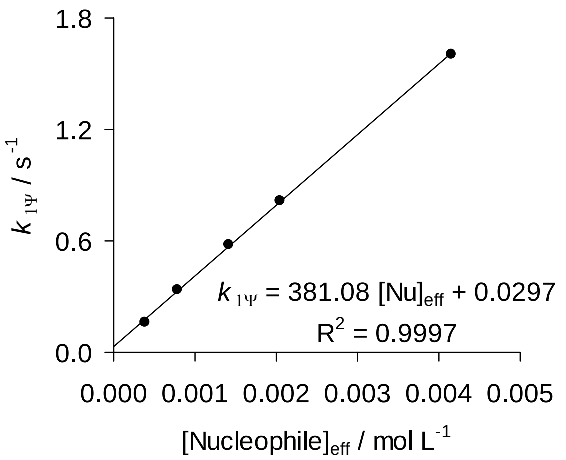
10.1.3. Reaction of asparagine (**1i**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy152.1	3.14×10^{-5}	4.32×10^{-3}	4.15×10^{-3}	1.69×10^{-4}	132	1.61	4.00×10^{-3}	1.61
ccy152.2	3.14×10^{-5}	2.16×10^{-3}	2.04×10^{-3}	1.19×10^{-4}	65	0.817	2.80×10^{-3}	0.814
ccy152.3	3.14×10^{-5}	1.52×10^{-3}	1.42×10^{-3}	9.91×10^{-5}	45	0.581	2.34×10^{-3}	0.579
ccy152.4	3.14×10^{-5}	8.64×10^{-4}	7.90×10^{-4}	7.39×10^{-5}	25	0.337	1.74×10^{-3}	0.335
ccy152.5	3.14×10^{-5}	4.32×10^{-4}	3.81×10^{-4}	5.13×10^{-5}	12	0.163	1.21×10^{-3}	0.162

$k_{2,N} = 3.81 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 5.16$



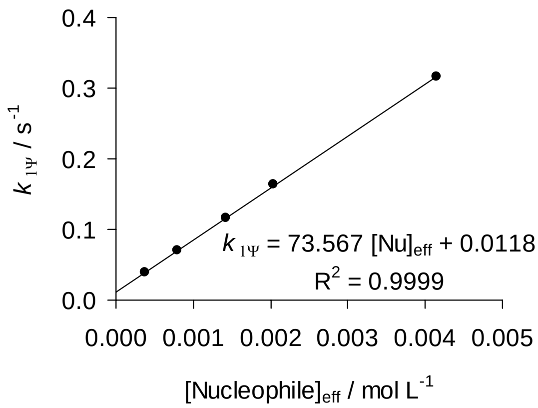
10.1.4. Reaction of asparagine (**1i**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy153.1	8.56×10^{-6}	4.32×10^{-3}	4.15×10^{-3}	1.69×10^{-4}	485	0.317	5.83×10^{-4}	0.316
ccy153.2	8.56×10^{-6}	2.16×10^{-3}	2.04×10^{-3}	1.19×10^{-4}	238	0.164	4.09×10^{-4}	0.164
ccy153.3	8.56×10^{-6}	1.52×10^{-3}	1.42×10^{-3}	9.91×10^{-5}	166	0.117	3.41×10^{-4}	0.117
ccy153.4	8.56×10^{-6}	8.64×10^{-4}	7.90×10^{-4}	7.39×10^{-5}	92	7.00×10^{-2}	2.54×10^{-4}	6.97×10^{-2}
ccy153.5	8.56×10^{-6}	4.32×10^{-4}	3.81×10^{-4}	5.13×10^{-5}	44	3.91×10^{-2}	1.77×10^{-4}	3.89×10^{-2}

$k_{2,N}$ = 73.6 M^{-1}s^{-1}

k_{2,OH^-} = 3.44 M^{-1}s^{-1}

pK_B = 5.16



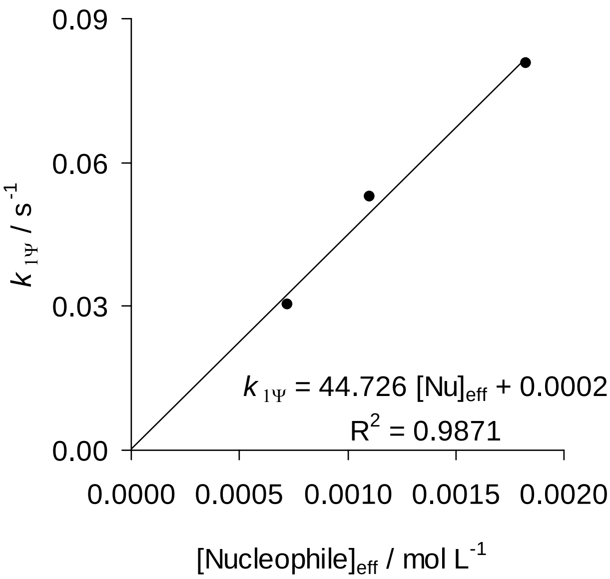
10.1.5. Reaction of asparagine (**1i**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, J&M, detection at 630 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn265.2	1.34×10^{-5}	1.94×10^{-3}	1.83×10^{-3}	1.12×10^{-4}	136	8.11×10^{-2}	2.43×10^{-4}	8.09×10^{-2}
fn265.3	1.38×10^{-5}	1.19×10^{-3}	1.10×10^{-3}	8.73×10^{-5}	80	5.30×10^{-2}	1.89×10^{-4}	5.28×10^{-2}
fn265.4	1.38×10^{-5}	7.94×10^{-4}	7.23×10^{-4}	7.07×10^{-5}	52	3.06×10^{-2}	1.53×10^{-4}	3.04×10^{-2}

$k_{2,N}$ = 44.7 M^{-1}s^{-1}

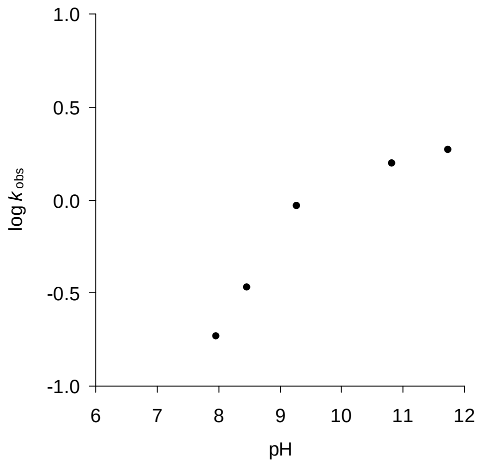
k_{2,OH^-} = 2.16 M^{-1}s^{-1}

pK_B = 5.16



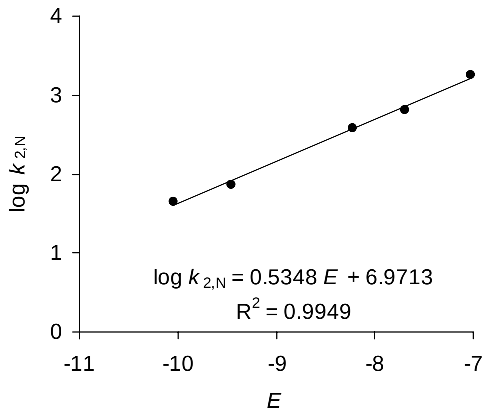
10.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of asparagine (**1i**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (phosphate buffer, at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol % CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, pH measured, No. fn321)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$[HPO_4^{2-}]$ / mol L^{-1}	$[H_2PO_4^-]$ / mol L^{-1}	pH	k_{obs} / s^{-1}
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}	9.09×10^{-3}		11.73	1.87
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}		10.82	1.58
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.09×10^{-3}	1.82×10^{-4}	9.27	9.25×10^{-1}
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.09×10^{-3}	9.09×10^{-4}	8.46	3.40×10^{-1}
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.09×10^{-3}	1.82×10^{-3}	7.96	1.85×10^{-1}



10.3. Reactivity parameters of asparagine (**1i**) in water: $N = 13.03$; $s = 0.53$

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	1.82×10^{3}
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	6.47×10^{2}
$(thq)_2CH^+$	-8.22	3.81×10^{2}
$(jul)_2CH^+$	-9.45	73.6
$(lil)_2CH^+$	-10.04	44.7



11. Glutamine (1j)

11.1. Rate constants in water

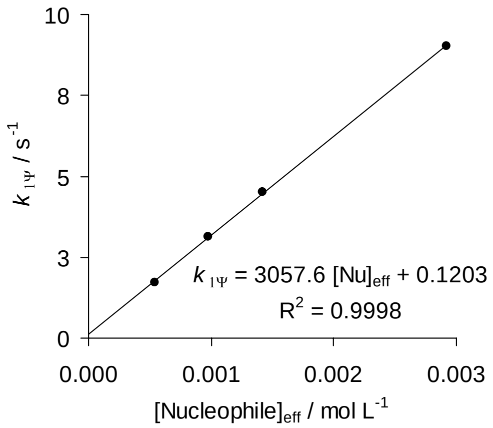
11.1.1. Reaction of glutamine (**1j**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy115.1	1.08×10^{-4}	3.12×10^{-3}	2.92×10^{-3}	1.99×10^{-4}	27	9.06	2.60×10^{-2}	9.03
ccy115.2	1.08×10^{-4}	1.56×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.38×10^{-4}	13	4.52	1.81×10^{-2}	4.50
ccy115.3	1.08×10^{-4}	1.09×10^{-3}	9.75×10^{-4}	1.15×10^{-4}	9	3.15	1.50×10^{-2}	3.13
ccy115.4	1.08×10^{-4}	6.24×10^{-4}	5.39×10^{-4}	8.52×10^{-5}	5	1.73	1.12×10^{-2}	1.72

$k_{2,N} = 3.06 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 131$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.87$



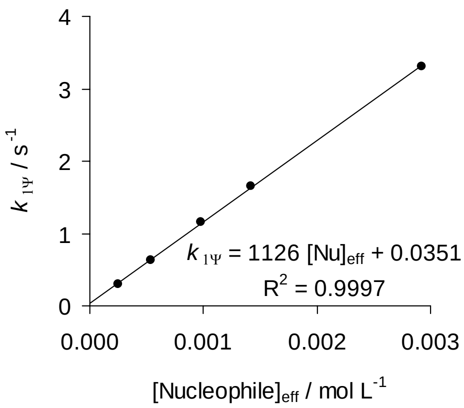
11.1.2. Reaction of glutamine (**1j**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy116.1	2.16×10^{-5}	3.12×10^{-3}	2.92×10^{-3}	1.99×10^{-4}	135	3.32	9.63×10^{-3}	3.31
ccy116.2	2.16×10^{-5}	1.56×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.38×10^{-4}	66	1.66	6.72×10^{-3}	1.65
ccy116.3	2.16×10^{-5}	1.09×10^{-3}	9.75×10^{-4}	1.15×10^{-4}	45	1.16	5.56×10^{-3}	1.15
ccy116.4	2.16×10^{-5}	6.24×10^{-4}	5.39×10^{-4}	8.52×10^{-5}	25	0.643	4.13×10^{-3}	0.639
ccy116.5	2.16×10^{-5}	3.12×10^{-4}	2.54×10^{-4}	5.85×10^{-5}	12	0.300	2.84×10^{-3}	0.297

$k_{2,N} = 1.13 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.87$



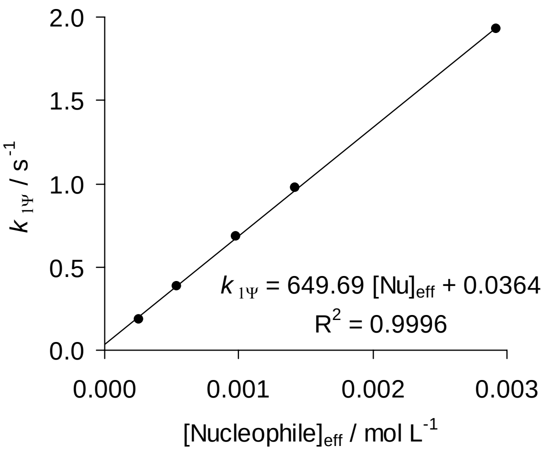
11.1.3. Reaction of glutamine (**1j**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy117.1	1.57×10^{-5}	3.12×10^{-3}	2.92×10^{-3}	1.99×10^{-4}	186	1.93	4.69×10^{-3}	1.93
ccy117.2	1.57×10^{-5}	1.56×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.38×10^{-4}	91	0.975	3.27×10^{-3}	0.972
ccy117.3	1.57×10^{-5}	1.09×10^{-3}	9.75×10^{-4}	1.15×10^{-4}	62	0.688	2.71×10^{-3}	0.685
ccy117.4	1.57×10^{-5}	6.24×10^{-4}	5.39×10^{-4}	8.52×10^{-5}	34	0.387	2.01×10^{-3}	0.385
ccy117.5	1.57×10^{-5}	3.12×10^{-4}	2.54×10^{-4}	5.85×10^{-5}	16	0.186	1.38×10^{-3}	0.185

$k_{2,N} = 6.50 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.87



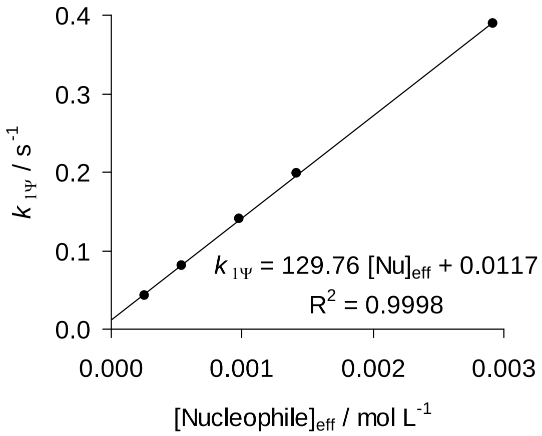
11.1.4. Reaction of glutamine (**1j**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy118.1	8.55×10^{-6}	3.12×10^{-3}	2.92×10^{-3}	1.99×10^{-4}	342	0.390	6.83×10^{-4}	0.389
ccy118.2	8.55×10^{-6}	1.56×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.38×10^{-4}	166	0.199	4.76×10^{-4}	0.199
ccy118.3	8.55×10^{-6}	1.09×10^{-3}	9.75×10^{-4}	1.15×10^{-4}	114	0.141	3.95×10^{-4}	0.141
ccy118.4	8.55×10^{-6}	6.24×10^{-4}	5.39×10^{-4}	8.52×10^{-5}	63	8.09×10^{-2}	2.93×10^{-4}	8.06×10^{-2}
ccy118.5	8.55×10^{-6}	3.12×10^{-4}	2.54×10^{-4}	5.85×10^{-5}	30	4.28×10^{-2}	2.01×10^{-4}	4.26×10^{-2}

$k_{2,N} = 1.30 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 3.44$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.87



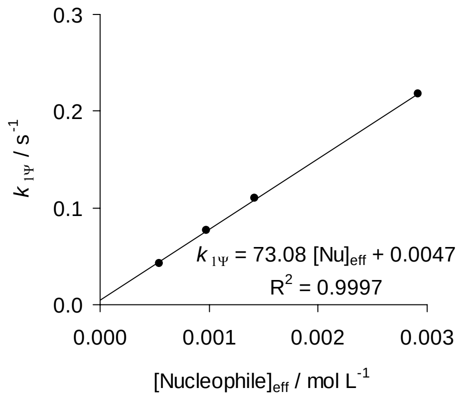
11.1.5. Reaction of glutamine (**1j**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy119.1	1.02×10^{-5}	3.12×10^{-3}	2.92×10^{-3}	1.99×10^{-4}	286	0.218	4.29×10^{-4}	0.218
ccy119.2	1.02×10^{-5}	1.56×10^{-3}	1.42×10^{-3}	1.38×10^{-4}	139	0.110	2.99×10^{-4}	0.110
ccy119.3	1.02×10^{-5}	1.09×10^{-3}	9.75×10^{-4}	1.15×10^{-4}	96	7.70×10^{-2}	2.48×10^{-4}	7.68×10^{-2}
ccy119.4	1.02×10^{-5}	6.24×10^{-4}	5.39×10^{-4}	8.52×10^{-5}	53	4.28×10^{-2}	1.84×10^{-4}	4.26×10^{-2}

$k_{2,N}$ = 73.1 M^{-1}s^{-1}

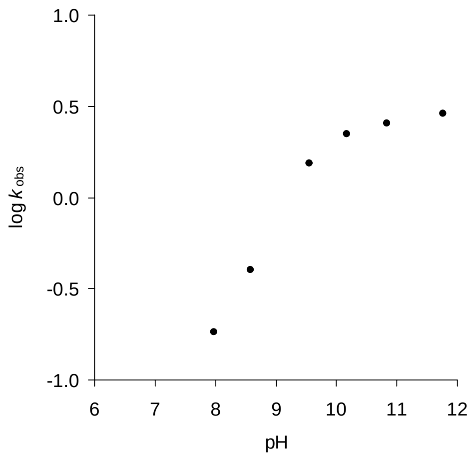
k_{2,OH^-} = 2.16 M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.87



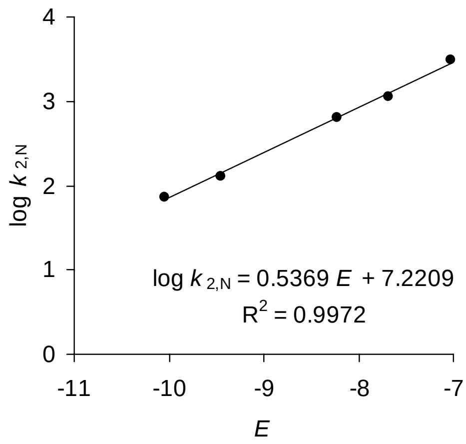
11.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of glutamine (**1j**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (phosphate buffer, at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol % CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, pH measured, No. fn320)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$[HPO_4^{2-}]$ / mol L^{-1}	$[H_2PO_4^-]$ / mol L^{-1}	pH	k_{obs} / s^{-1}
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}	9.09×10^{-3}		11.77	2.87
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}		10.83	2.54
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}	1.82×10^{-4}	9.09×10^{-3}		10.17	2.22
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.09×10^{-3}	1.82×10^{-4}	9.56	1.54
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.09×10^{-3}	9.09×10^{-4}	8.58	4.03×10^{-1}
4.27×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.09×10^{-3}	1.82×10^{-3}	7.97	1.84×10^{-1}



11.3. Reactivity parameters of glutamine (**1j**) in water: N = 13.45; s = 0.54

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	3.06×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.13×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	6.50×10^2
$(jul)_2CH^+$	-9.45	1.30×10^2
$(lil)_2CH^+$	-10.04	73.1



12. Arginine (1k)

12.1. Rate constants in water

Typical procedure:

L-Arginine monohydrochloride (318.1 mg, 1.510 mmol) was dissolved in 3 mL of aqueous KOH (0.5033 mol L^{-1}), then the solution was filled up to 10 mL with water ($c_{arginine}$ = 0.151 mol L^{-1}). 2 mL of this solution was combined with 600 µL of aqueous KOH (0.5033 mol L^{-1}) and diluted with water to 25 mL. Equal volumes of this solution were combined with a solution of $[(dma)_2CH^+]$ (1.19×10^{-4} mol L^{-1}) in the stopped-flow instrument to give the final concentrations listed in the table.

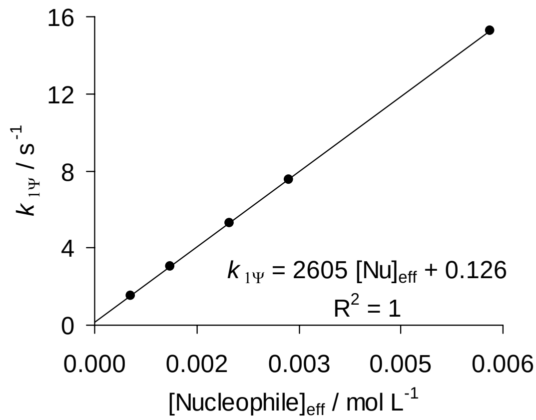
12.1.1. Reaction of arginine (**1k**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy159.1	5.95×10^{-5}	6.05×10^{-3}	5.81×10^{-3}	2.38×10^{-4}	98	15.3	3.12×10^{-2}	15.3
ccy159.2	5.95×10^{-5}	3.03×10^{-3}	2.86×10^{-3}	1.67×10^{-4}	48	7.57	2.19×10^{-2}	7.55
ccy159.3	5.95×10^{-5}	2.12×10^{-3}	1.98×10^{-3}	1.39×10^{-4}	33	5.34	1.82×10^{-2}	5.32
ccy159.4	5.95×10^{-5}	1.21×10^{-3}	1.11×10^{-3}	1.04×10^{-4}	19	3.04	1.36×10^{-2}	3.03
ccy159.5	5.95×10^{-5}	6.05×10^{-4}	5.33×10^{-4}	7.22×10^{-5}	9	1.50	9.45×10^{-3}	1.49

$k_{2,N} = 2.61 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 131$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 5.01



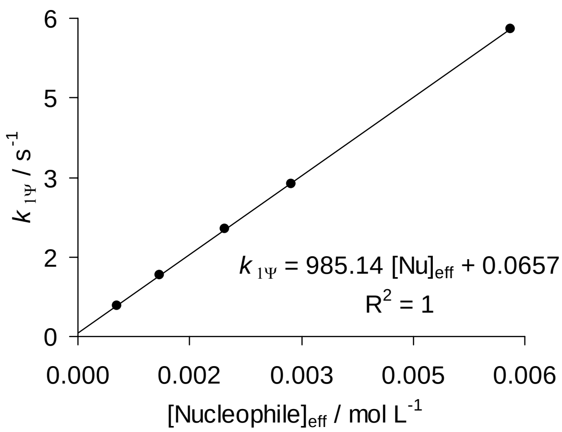
12.1.2. Reaction of arginine (**1k**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.1 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy160.1	1.13×10^{-5}	6.05×10^{-3}	5.81×10^{-3}	2.38×10^{-4}	514	5.80	1.16×10^{-2}	5.79
ccy160.2	1.13×10^{-5}	3.03×10^{-3}	2.86×10^{-3}	1.67×10^{-4}	253	2.89	8.11×10^{-3}	2.88
ccy160.3	1.13×10^{-5}	2.12×10^{-3}	1.98×10^{-3}	1.39×10^{-4}	175	2.04	6.75×10^{-3}	2.03
ccy160.4	1.13×10^{-5}	1.21×10^{-3}	1.11×10^{-3}	1.04×10^{-4}	98	1.16	5.04×10^{-3}	1.15
ccy160.5	1.13×10^{-5}	6.05×10^{-4}	5.33×10^{-4}	7.22×10^{-5}	47	0.585	3.50×10^{-3}	0.582

$k_{2,N} = 9.85 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 5.01



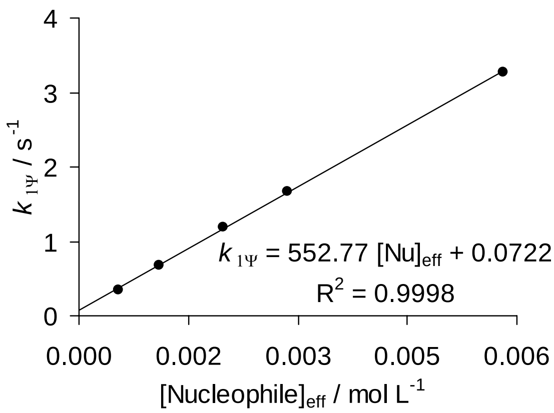
12.1.3. Reaction of arginine (**1k**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy161.1	3.14×10^{-5}	6.05×10^{-3}	5.81×10^{-3}	2.38×10^{-4}	185	3.28	5.62×10^{-3}	3.28
ccy161.2	3.14×10^{-5}	3.03×10^{-3}	2.86×10^{-3}	1.67×10^{-4}	91	1.67	3.95×10^{-3}	1.67
ccy161.3	3.14×10^{-5}	2.12×10^{-3}	1.98×10^{-3}	1.39×10^{-4}	63	1.19	3.28×10^{-3}	1.19
ccy161.4	3.14×10^{-5}	1.21×10^{-3}	1.11×10^{-3}	1.04×10^{-4}	35	0.686	2.45×10^{-3}	0.686
ccy161.5	3.14×10^{-5}	6.05×10^{-4}	5.33×10^{-4}	7.22×10^{-5}	17	0.348	1.70×10^{-3}	0.348

$k_{2,N} = 5.53 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 5.01



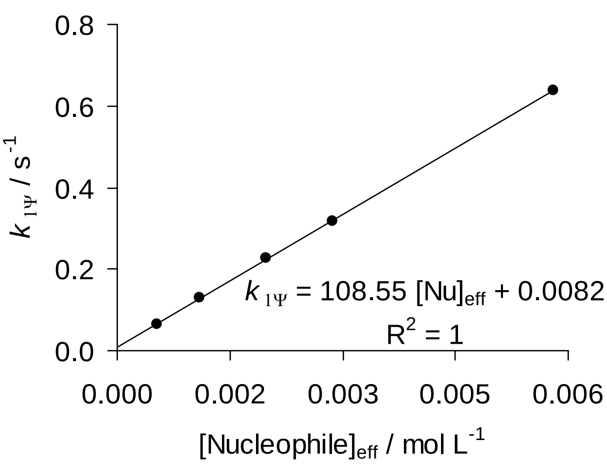
12.1.4. Reaction of arginine (**1k**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
ccy162.1	8.55×10^{-6}	6.05×10^{-3}	5.81×10^{-3}	2.38×10^{-4}	680	0.640	8.20×10^{-4}	0.639
ccy162.2	8.55×10^{-6}	3.03×10^{-3}	2.86×10^{-3}	1.67×10^{-4}	335	0.318	5.75×10^{-4}	0.317
ccy162.3	8.55×10^{-6}	2.12×10^{-3}	1.98×10^{-3}	1.39×10^{-4}	232	0.226	4.79×10^{-4}	0.226
ccy162.4	8.55×10^{-6}	1.21×10^{-3}	1.11×10^{-3}	1.04×10^{-4}	129	0.129	3.58×10^{-4}	0.129
ccy162.5	8.55×10^{-6}	6.05×10^{-4}	5.33×10^{-4}	7.22×10^{-5}	62	6.53×10^{-2}	2.48×10^{-4}	6.51×10^{-2}

$k_{2,N} = 1.09 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 3.44$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 5.01



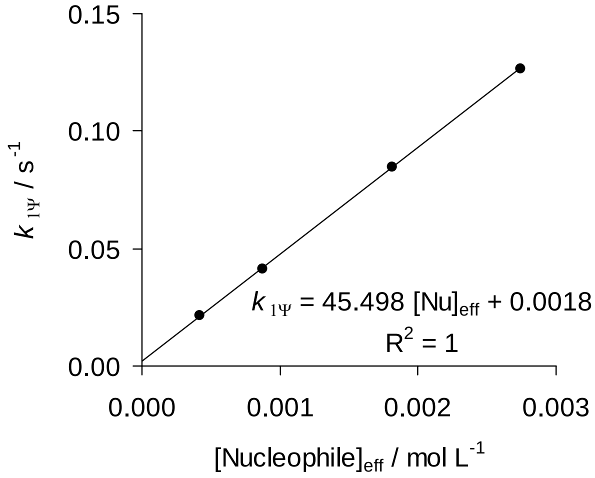
12.1.5. Reaction of arginine (**1k**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, J&M, detection at 630 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn264.2	1.37×10^{-5}	2.91×10^{-3}	2.75×10^{-3}	1.64×10^{-4}	200	1.27×10^{-1}	3.54×10^{-4}	1.27×10^{-1}
fn264.3	1.38×10^{-5}	1.95×10^{-3}	1.82×10^{-3}	1.33×10^{-4}	132	8.49×10^{-2}	2.88×10^{-4}	8.46×10^{-2}
fn264.4	1.37×10^{-5}	9.69×10^{-4}	8.76×10^{-4}	9.25×10^{-5}	64	4.16×10^{-2}	2.00×10^{-4}	4.14×10^{-2}
fn264.5	1.38×10^{-5}	4.88×10^{-4}	4.24×10^{-4}	6.43×10^{-5}	31	2.13×10^{-2}	1.39×10^{-4}	2.12×10^{-2}

$k_{2,N}$ = 45.5 M^{-1}s^{-1}

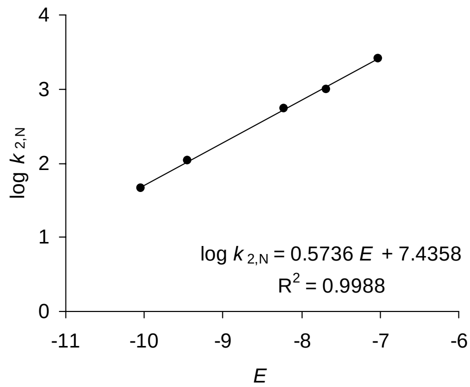
k_{2,OH^-} = 2.16 M^{-1}s^{-1}

pK_B = 5.01



12.2. Reactivity parameters of arginine (**1k**) in water: N = 12.96; s = 0.57

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	2.61×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	9.85×10^2
$(thq)_2CH^+$	-8.22	5.53×10^2
$(jul)_2CH^+$	-9.45	1.09×10^2
$(lil)_2CH^+$	-10.04	45.5



13. Histidine (1l)

13.1. Rate constants in water

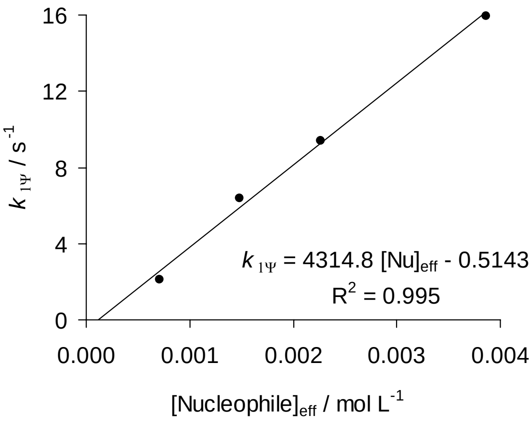
13.1.1. Reaction of histidine (**1l**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn281.1	3.36×10^{-5}	4.15×10^{-3}	3.86×10^{-3}	2.87×10^{-4}	115	16.0	3.76×10^{-2}	16.0
fn281.2	3.36×10^{-5}	2.49×10^{-3}	2.27×10^{-3}	2.20×10^{-4}	68	9.44	2.89×10^{-2}	9.41
fn281.3	3.36×10^{-5}	1.66×10^{-3}	1.48×10^{-3}	1.78×10^{-4}	44	6.41	2.33×10^{-2}	6.39
fn281.4	3.36×10^{-5}	8.29×10^{-4}	7.06×10^{-4}	1.23×10^{-4}	21	2.10	1.61×10^{-2}	2.08

$k_{2,N} = 4.31 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 131$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.67$



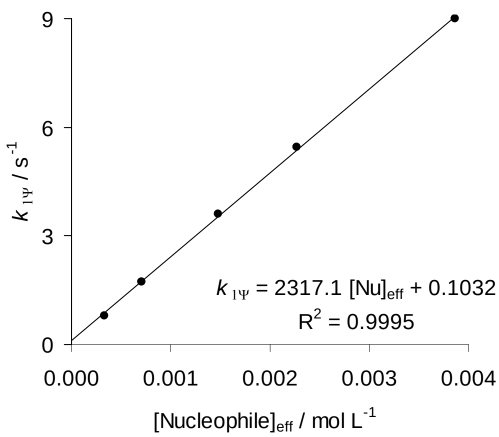
13.1.2. Reaction of histidine (**1l**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn282.1	1.20×10^{-5}	4.15×10^{-3}	3.86×10^{-3}	2.87×10^{-4}	322	9.00	1.39×10^{-2}	8.99
fn282.2	1.20×10^{-5}	2.49×10^{-3}	2.27×10^{-3}	2.20×10^{-4}	189	5.46	1.07×10^{-2}	5.45
fn282.3	1.20×10^{-5}	1.66×10^{-3}	1.48×10^{-3}	1.78×10^{-4}	123	3.61	8.63×10^{-3}	3.60
fn282.4	1.20×10^{-5}	8.29×10^{-4}	7.06×10^{-4}	1.23×10^{-4}	59	1.73	5.96×10^{-3}	1.72
fn282.5	1.20×10^{-5}	4.15×10^{-4}	3.31×10^{-4}	8.41×10^{-5}	28	8.05×10^{-1}	4.08×10^{-3}	8.01×10^{-1}

$k_{2,N} = 2.32 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.67$



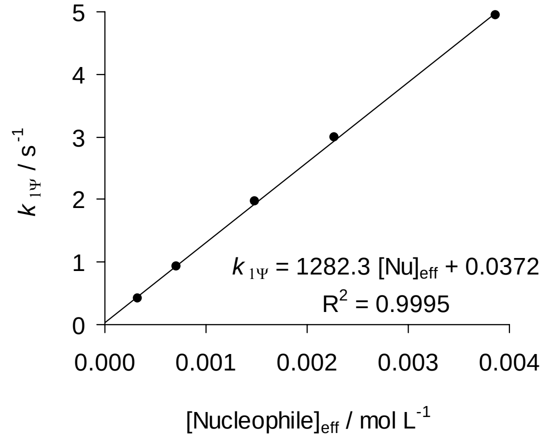
13.1.3. Reaction of histidine (**1l**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.7 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn283.1	2.41×10^{-5}	4.15×10^{-3}	3.86×10^{-3}	2.87×10^{-4}	160	4.96	6.78×10^{-3}	4.95
fn283.2	2.41×10^{-5}	2.49×10^{-3}	2.27×10^{-3}	2.20×10^{-4}	94	3.00	5.20×10^{-3}	2.99
fn283.3	2.41×10^{-5}	1.66×10^{-3}	1.48×10^{-3}	1.78×10^{-4}	61	1.98	4.20×10^{-3}	1.98
fn283.4	2.41×10^{-5}	8.29×10^{-4}	7.06×10^{-4}	1.23×10^{-4}	29	9.35×10^{-1}	2.90×10^{-3}	9.32×10^{-1}
fn283.5	2.41×10^{-5}	4.15×10^{-4}	3.31×10^{-4}	8.41×10^{-5}	14	4.26×10^{-1}	1.98×10^{-3}	4.24×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.28 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.67



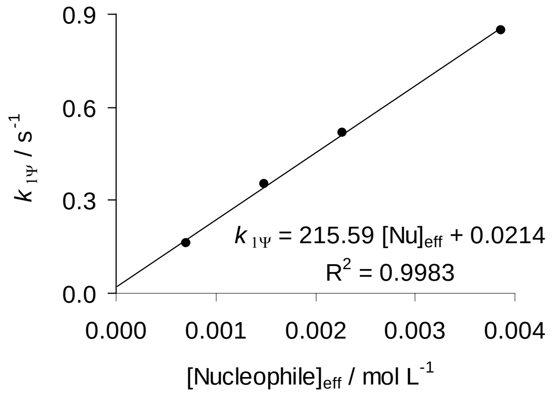
13.1.4. Reaction of histidine (**1l**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn284.1	1.19×10^{-5}	4.15×10^{-3}	3.86×10^{-3}	2.87×10^{-4}	325	8.49×10^{-1}	9.89×10^{-4}	8.48×10^{-1}
fn284.2	1.19×10^{-5}	2.49×10^{-3}	2.27×10^{-3}	2.20×10^{-4}	191	5.17×10^{-1}	7.58×10^{-4}	5.16×10^{-1}
fn284.3	1.19×10^{-5}	1.66×10^{-3}	1.48×10^{-3}	1.78×10^{-4}	125	3.55×10^{-1}	6.12×10^{-4}	3.54×10^{-1}
fn284.4	1.19×10^{-5}	8.29×10^{-4}	7.06×10^{-4}	1.23×10^{-4}	59	1.61×10^{-1}	4.23×10^{-4}	1.61×10^{-1}

$k_{2,N} = 2.16 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

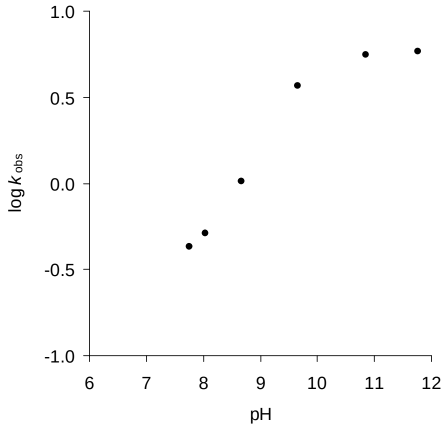
$k_{2,OH^-} = 3.44$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.67



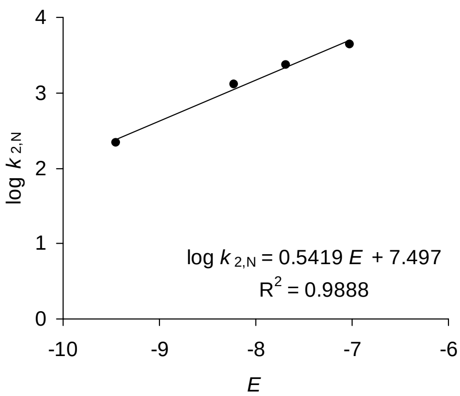
13.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of histidine (**1l**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (phosphate buffer, at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol % CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, pH measured, No. fn312)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$[HPO_4^{2-}]$ / mol L^{-1}	$[H_2PO_4^-]$ / mol L^{-1}	pH	k_{obs} / s^{-1}
4.27×10^{-5}	9.08×10^{-4}	9.09×10^{-3}	9.09×10^{-3}		11.76	5.87
4.27×10^{-5}	9.08×10^{-4}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}		10.85	5.60
4.27×10^{-5}	9.08×10^{-4}		9.09×10^{-3}	1.82×10^{-4}	9.65	3.69
4.27×10^{-5}	9.08×10^{-4}		9.09×10^{-3}	9.09×10^{-4}	8.67	1.03
4.27×10^{-5}	9.08×10^{-4}		9.09×10^{-3}	1.82×10^{-3}	8.04	5.11×10^{-1}
4.27×10^{-5}	9.08×10^{-4}		9.09×10^{-3}	2.73×10^{-3}	7.75	4.30×10^{-1}



13.3. Reactivity parameters of histidine (**1l**) in water: N = 13.83; s = 0.54

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	4.31×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	2.32×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	1.28×10^3
$(jul)_2CH^+$	-9.45	2.16×10^2



14. Aspartate (1m)

14.1. Rate constants in water

Typical procedure:

L-Aspartic acid (232.7 mg, 1.75 mmol) was dissolved in 4.760 mL of aqueous KOH (0.5033 mol L^{-1}), then the solution was filled up to 11 mL with water (c_{Nu} = 0.159 mol L^{-1}, $c_{0,OH}$ = 0.218 mol L^{-1}). 1 mL of this solution was combined with 1 mL of aqueous KOH (0.5033 mol L^{-1}) and diluted with water to 25 mL. Equal volumes of this solution were combined with a solution of [$(dma)_2CH^+$] (2.16×10^{-4} mol L^{-1}) in the stopped-flow instrument to give the final concentrations listed in the table.

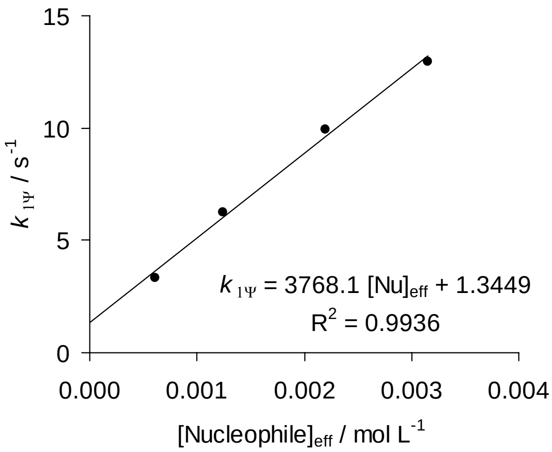
14.1.1. Reaction of aspartate (**1m**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. ccy77)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.08×10^{-4}	3.18×10^{-3}	3.15×10^{-3}	1.44×10^{-2}	8.10×10^{-3}	29	14.0	1.06	12.9
1.08×10^{-4}	2.23×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.01×10^{-2}	5.68×10^{-3}	20	10.7	7.44×10^{-1}	9.96
1.08×10^{-4}	1.27×10^{-3}	1.24×10^{-3}	5.77×10^{-3}	3.26×10^{-3}	11	6.69	4.27×10^{-1}	6.26
1.08×10^{-4}	6.36×10^{-4}	6.07×10^{-4}	2.89×10^{-3}	1.65×10^{-3}	6	3.54	2.16×10^{-1}	3.32

$k_{2,N} = 3.77 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

k_{2,OH^-} = 131 $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 4.10



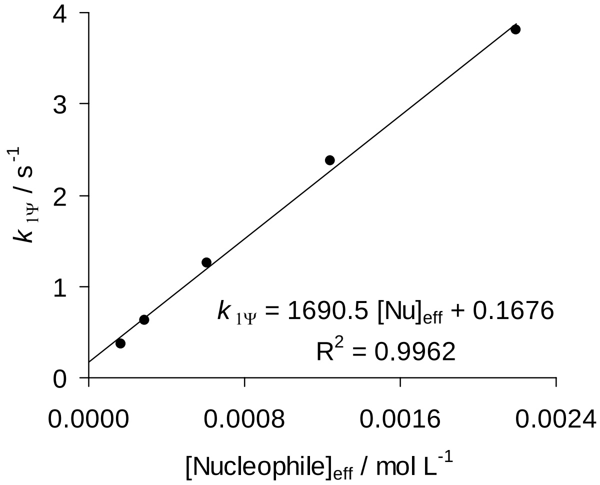
14.1.2. Reaction of aspartate (**1m**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. ccy75)

$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.56×10^{-5}	2.23×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.01×10^{-2}	5.68×10^{-3}	141	4.08	2.75×10^{-1}	3.80
1.56×10^{-5}	1.27×10^{-3}	1.24×10^{-3}	5.77×10^{-3}	3.26×10^{-3}	80	2.54	1.58×10^{-1}	2.38
1.56×10^{-5}	6.36×10^{-4}	6.07×10^{-4}	2.89×10^{-3}	1.64×10^{-3}	39	1.34	7.97×10^{-2}	1.26
1.56×10^{-5}	3.18×10^{-4}	2.90×10^{-4}	1.44×10^{-3}	8.34×10^{-4}	19	6.73×10^{-1}	4.05×10^{-2}	6.33×10^{-1}
1.56×10^{-5}	1.91×10^{-4}	1.65×10^{-4}	8.66×10^{-4}	5.10×10^{-4}	11	3.89×10^{-1}	2.47×10^{-2}	3.64×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.69 \times 10^3$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 48.5$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.10



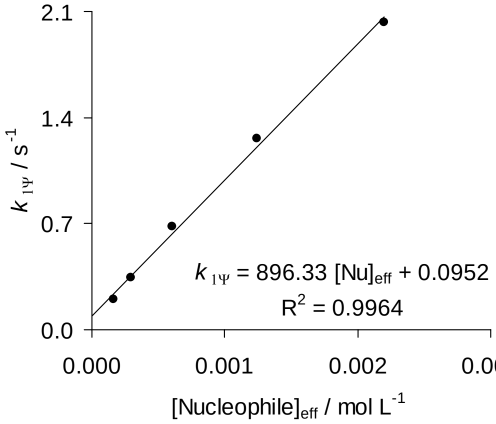
14.1.3. Reaction of aspartate (**1m**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. ccy74)

$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.61×10^{-5}	2.23×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.01×10^{-2}	5.68×10^{-3}	136	2.16	1.34×10^{-1}	2.03
1.61×10^{-5}	1.27×10^{-3}	1.24×10^{-3}	5.77×10^{-3}	3.26×10^{-3}	77	1.34	7.69×10^{-2}	1.26
1.61×10^{-5}	6.36×10^{-4}	6.07×10^{-4}	2.89×10^{-3}	1.64×10^{-3}	38	7.17×10^{-1}	3.88×10^{-2}	6.78×10^{-1}
1.61×10^{-5}	3.18×10^{-4}	2.90×10^{-4}	1.44×10^{-3}	8.34×10^{-4}	18	3.62×10^{-1}	1.97×10^{-2}	3.42×10^{-1}
1.61×10^{-5}	1.91×10^{-4}	1.65×10^{-4}	8.66×10^{-4}	5.10×10^{-4}	10	2.11×10^{-1}	1.20×10^{-2}	1.99×10^{-1}

$k_{2,N} = 8.96 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.10



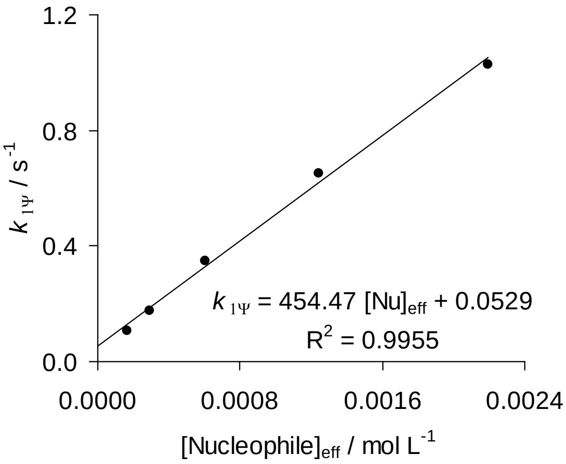
14.1.4. Reaction of aspartate (**1m**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. ccy76)

$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.32×10^{-5}	2.23×10^{-3}	2.20×10^{-3}	1.01×10^{-2}	5.68×10^{-3}	166	1.09	6.13×10^{-2}	1.03
1.32×10^{-5}	1.27×10^{-3}	1.24×10^{-3}	5.77×10^{-3}	3.26×10^{-3}	94	6.87×10^{-1}	3.52×10^{-2}	6.52×10^{-1}
1.32×10^{-5}	6.36×10^{-4}	6.07×10^{-4}	2.89×10^{-3}	1.64×10^{-3}	46	3.65×10^{-1}	1.77×10^{-2}	3.47×10^{-1}
1.32×10^{-5}	3.18×10^{-4}	2.90×10^{-4}	1.44×10^{-3}	8.34×10^{-4}	22	1.86×10^{-1}	9.01×10^{-3}	1.77×10^{-1}
1.32×10^{-5}	1.91×10^{-4}	1.65×10^{-4}	8.66×10^{-4}	5.10×10^{-4}	13	1.10×10^{-1}	5.50×10^{-3}	1.04×10^{-1}

$k_{2,N} = 4.54 \times 10^2\ M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 10.8\ M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.10$

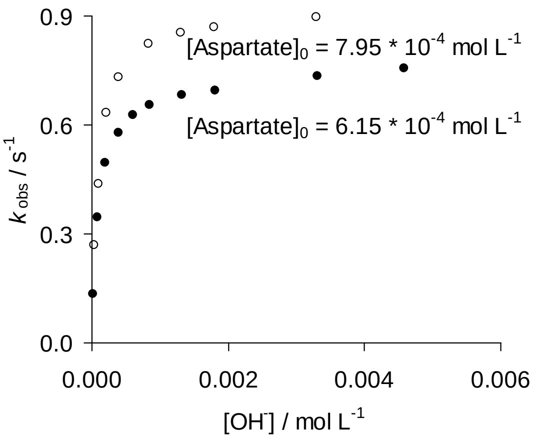


14.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of aspartate (**1m**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$: (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. ccy73 and ccy78)

$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	3.13×10^{-4}	1.01×10^{-3}	8.22×10^{-5}	19	3.46×10^{-1}	1.94×10^{-3}	3.44×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	4.42×10^{-4}	1.26×10^{-3}	2.03×10^{-4}	27	4.97×10^{-1}	4.79×10^{-3}	4.92×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	5.10×10^{-4}	1.51×10^{-3}	3.85×10^{-4}	32	5.79×10^{-1}	9.09×10^{-3}	5.70×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	5.43×10^{-4}	1.76×10^{-3}	6.02×10^{-4}	34	6.27×10^{-1}	1.42×10^{-2}	6.13×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	5.62×10^{-4}	2.02×10^{-3}	8.43×10^{-4}	35	6.55×10^{-1}	1.99×10^{-2}	6.35×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	5.80×10^{-4}	2.52×10^{-3}	1.32×10^{-3}	36	6.82×10^{-1}	3.13×10^{-2}	6.51×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	5.89×10^{-4}	3.02×10^{-3}	1.82×10^{-3}	37	6.96×10^{-1}	4.29×10^{-2}	6.53×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	6.01×10^{-4}	4.53×10^{-3}	3.31×10^{-3}	37	7.36×10^{-1}	7.82×10^{-2}	6.58×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	6.05×10^{-4}	5.80×10^{-3}	4.58×10^{-3}	38	7.56×10^{-1}	1.08×10^{-1}	6.48×10^{-1}
1.61×10^{-5}	6.15×10^{-4}	1.21×10^{-4}	7.55×10^{-4}	1.94×10^{-5}	7	1.34×10^{-1}	4.57×10^{-4}	1.34×10^{-1}
1.61×10^{-5}	7.95×10^{-4}	2.57×10^{-4}	1.09×10^{-3}	3.80×10^{-5}	16	2.70×10^{-1}	8.96×10^{-4}	2.69×10^{-1}
1.61×10^{-5}	7.95×10^{-4}	4.45×10^{-4}	1.34×10^{-3}	1.01×10^{-4}	28	4.38×10^{-1}	2.39×10^{-3}	4.36×10^{-1}
1.61×10^{-5}	7.95×10^{-4}	5.82×10^{-4}	1.59×10^{-3}	2.17×10^{-4}	36	6.35×10^{-1}	5.11×10^{-3}	6.30×10^{-1}
1.61×10^{-5}	7.95×10^{-4}	6.60×10^{-4}	1.84×10^{-3}	3.90×10^{-4}	41	7.31×10^{-1}	9.19×10^{-3}	7.22×10^{-1}
1.61×10^{-5}	7.95×10^{-4}	7.25×10^{-4}	2.35×10^{-3}	8.28×10^{-4}	45	8.25×10^{-1}	1.95×10^{-2}	8.05×10^{-1}
1.61×10^{-5}	7.95×10^{-4}	7.49×10^{-4}	2.85×10^{-3}	1.31×10^{-3}	47	8.54×10^{-1}	3.08×10^{-2}	8.23×10^{-1}
1.61×10^{-5}	7.95×10^{-4}	7.61×10^{-4}	3.35×10^{-3}	1.80×10^{-3}	47	8.69×10^{-1}	4.24×10^{-2}	8.27×10^{-1}
1.61×10^{-5}	7.95×10^{-4}	7.76×10^{-4}	4.86×10^{-3}	3.29×10^{-3}	48	8.96×10^{-1}	7.77×10^{-2}	8.18×10^{-1}

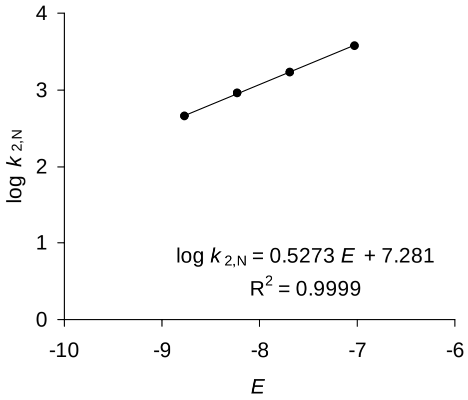
$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 4.10



14.3. Reactivity parameters of aspartate (**1m**) in water: N = 13.81; s = 0.53

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	3.77×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.69×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	8.96×10^2
$(ind)_2CH^+$	-8.76	4.54×10^2



15. Glutamate (1n)

15.1. Rate constants in water

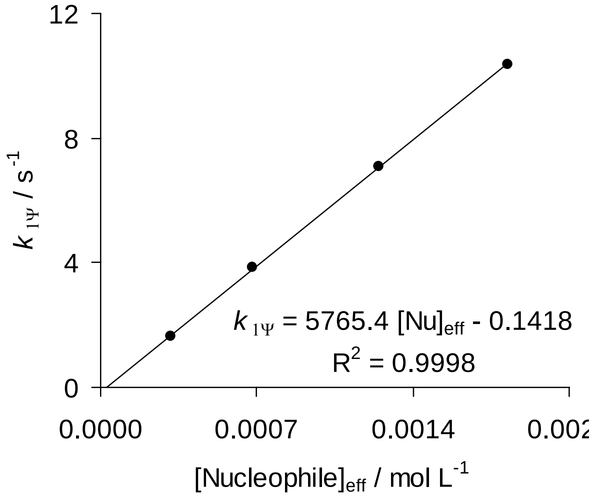
15.1.1. Reaction of glutamate (**1n**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. ccy182)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
5.95×10^{-5}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-3}	4.12×10^{-3}	2.32×10^{-4}	31	10.4	3.04×10^{-2}	10.4
5.95×10^{-5}	1.44×10^{-3}	1.25×10^{-3}	2.88×10^{-3}	1.92×10^{-4}	21	7.10	2.51×10^{-2}	7.07
5.95×10^{-5}	8.24×10^{-4}	6.83×10^{-4}	1.65×10^{-3}	1.43×10^{-4}	11	3.87	1.87×10^{-2}	3.85
5.95×10^{-5}	4.12×10^{-4}	3.16×10^{-4}	8.24×10^{-4}	9.65×10^{-5}	5	1.64	1.26×10^{-2}	1.63

$k_{2,N} = 5.77 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 131$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.53$



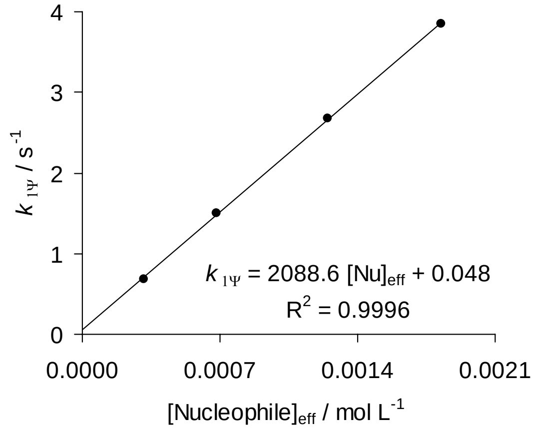
15.1.2. Reaction of glutamate (**1n**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.1 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. ccy183)

$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.12×10^{-5}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-3}	4.12×10^{-3}	2.32×10^{-4}	163	3.86	1.13×10^{-2}	3.85
1.12×10^{-5}	1.44×10^{-3}	1.25×10^{-3}	2.88×10^{-3}	1.92×10^{-4}	111	2.68	9.31×10^{-3}	2.67
1.12×10^{-5}	8.24×10^{-4}	6.83×10^{-4}	1.65×10^{-3}	1.43×10^{-4}	61	1.51	6.93×10^{-3}	1.50
1.12×10^{-5}	4.12×10^{-4}	3.16×10^{-4}	8.24×10^{-4}	9.65×10^{-5}	28	6.84×10^{-1}	4.68×10^{-3}	6.79×10^{-1}

$k_{2,N} = 2.09 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.53$



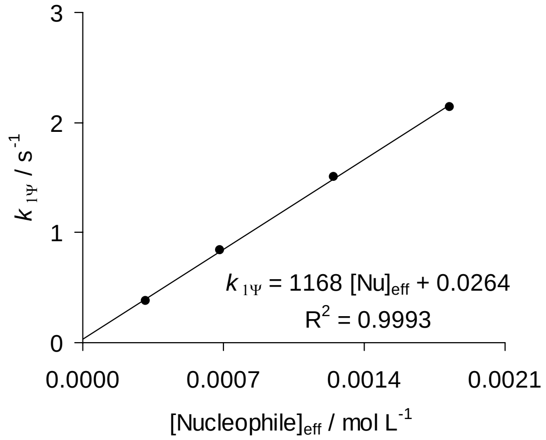
15.1.3. Reaction of glutamate (**1n**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. ccy184)

$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.91×10^{-5}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-3}	4.12×10^{-3}	2.32×10^{-4}	96	2.15	5.48×10^{-3}	2.14
1.91×10^{-5}	1.44×10^{-3}	1.25×10^{-3}	2.88×10^{-3}	1.92×10^{-4}	65	1.51	4.53×10^{-3}	1.51
1.91×10^{-5}	8.24×10^{-4}	6.83×10^{-4}	1.65×10^{-3}	1.43×10^{-4}	36	8.42×10^{-1}	3.37×10^{-3}	8.39×10^{-1}
1.91×10^{-5}	4.12×10^{-4}	3.16×10^{-4}	8.24×10^{-4}	9.65×10^{-5}	17	3.78×10^{-1}	2.28×10^{-3}	3.76×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.17 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 23.6$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.53$



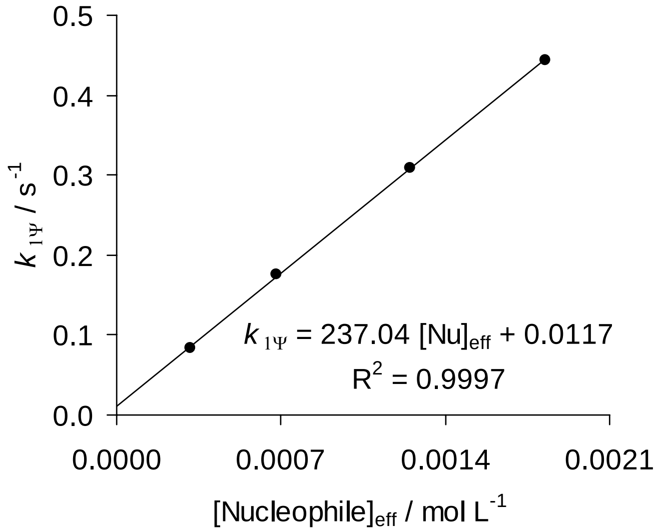
15.1.4. Reaction of glutamate (**1n**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm, No. ccy185)

$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
8.55×10^{-6}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-3}	4.12×10^{-3}	2.32×10^{-4}	214	4.44×10^{-1}	7.99×10^{-4}	4.43×10^{-1}
8.55×10^{-6}	1.44×10^{-3}	1.25×10^{-3}	2.88×10^{-3}	1.92×10^{-4}	146	3.10×10^{-1}	6.60×10^{-4}	3.09×10^{-1}
8.55×10^{-6}	8.24×10^{-4}	6.83×10^{-4}	1.65×10^{-3}	1.43×10^{-4}	80	1.77×10^{-1}	4.92×10^{-4}	1.77×10^{-1}
8.55×10^{-6}	4.12×10^{-4}	3.16×10^{-4}	8.24×10^{-4}	9.65×10^{-5}	37	8.40×10^{-2}	3.32×10^{-4}	8.37×10^{-2}

$k_{2,N} = 2.37 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 3.44$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.53$



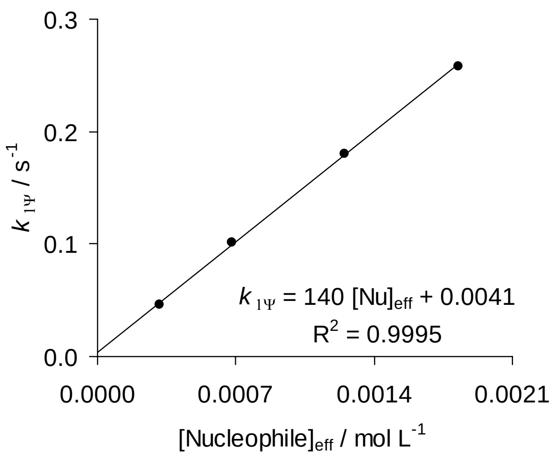
15.1.5. Reaction of glutamate (**1n**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.1 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm, No. ccy186)

$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
9.35×10^{-6}	2.06×10^{-3}	1.83×10^{-3}	4.12×10^{-3}	2.32×10^{-4}	195	2.59×10^{-1}	5.02×10^{-4}	2.58×10^{-1}
9.35×10^{-6}	1.44×10^{-3}	1.25×10^{-3}	2.88×10^{-3}	1.92×10^{-4}	133	1.81×10^{-1}	4.15×10^{-4}	1.81×10^{-1}
9.35×10^{-6}	8.24×10^{-4}	6.83×10^{-4}	1.65×10^{-3}	1.43×10^{-4}	73	1.02×10^{-1}	3.09×10^{-4}	1.02×10^{-1}
9.35×10^{-6}	4.12×10^{-4}	3.16×10^{-4}	8.24×10^{-4}	9.65×10^{-5}	34	4.64×10^{-2}	2.08×10^{-4}	4.62×10^{-2}

$k_{2,N} = 1.40 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

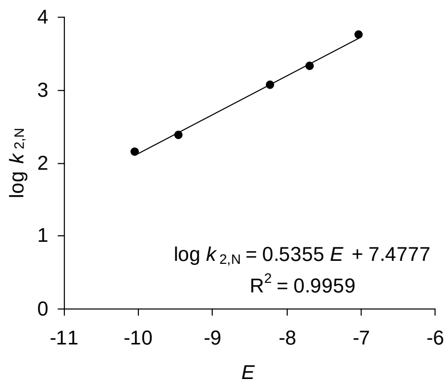
$k_{2,OH^-} = 2.16$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.53$



15.2. Reactivity parameters of glutamate (**1n**) in water: N = 13.96; s = 0.54

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / $M^{-1} s^{-1}$
$(dma)_2CH^+$	-7.02	5.77×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	2.09×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	1.17×10^3
$(jul)_2CH^+$	-9.45	2.37×10^2
$(lil)_2CH^+$	-10.04	1.40×10^2



16. Cysteine (1o)

16.1. Rate constants in water

Typical procedure:

L-Cysteine (131.6 mg, 1.086 mmol) was dissolved in 2.170 mL of aqueous KOH (0.5033 mol L^{-1}), then the solution was filled up to 10 mL with water (c_{Nu} = 0.109 mol L^{-1}, $c_{0,OH}$ = 0.109 mol L^{-1}). 200 µL of this solution was combined with 400 µL of aqueous KOH (0.5033 mol L^{-1}) and diluted with water to 25 mL. Equal volumes of this solution were combined with a solution of [$(ind)_2CH^+$] (3.95×10^{-5} mol L^{-1}) in the stopped-flow instrument to give the final concentrations listed in the table.

16.1.1. Reaction of cysteine (**1o**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. fb170)

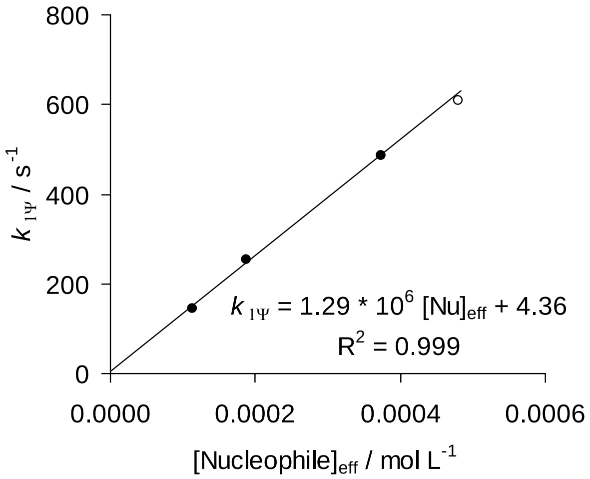
$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	4.80×10^{-4}	5.60×10^{-3}	4.58×10^{-3}	24	6.09×10^{2}	4.94×10^{-2}	6.09×10^{2}
1.98×10^{-5}	4.36×10^{-4}	3.74×10^{-4}	4.46×10^{-3}	3.65×10^{-3}	19	4.86×10^{2}	3.94×10^{-2}	4.86×10^{2}
1.98×10^{-5}	2.18×10^{-4}	1.88×10^{-4}	4.24×10^{-3}	3.83×10^{-3}	10	2.55×10^{2}	4.14×10^{-2}	2.55×10^{2}
1.98×10^{-5}	1.31×10^{-4}	1.13×10^{-4}	4.15×10^{-3}	3.91×10^{-3}	6	1.46×10^{2}	4.22×10^{-2}	1.46×10^{2}

$k_{2,N} = 1.29 \times 10^6$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 10.8$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.22

One data point from an independent measurement of the cysteine reactivity at different pH (No. fb169.10, first row in the table) is included in the figure on the right. This data has not been used for the derivation of the correlation equation shown in the figure



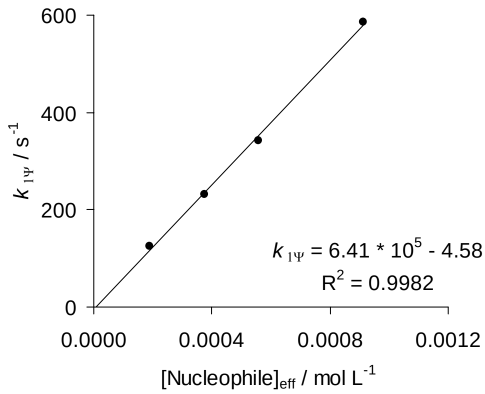
16.1.2. Reaction of cysteine (**1o**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm, No. fb171)

$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
2.70×10^{-5}	1.09×10^{-3}	9.12×10^{-4}	5.10×10^{-3}	3.10×10^{-3}	34	5.86×10^{2}	1.07×10^{-2}	5.86×10^{2}
2.70×10^{-5}	6.55×10^{-4}	5.58×10^{-4}	4.68×10^{-3}	3.47×10^{-3}	21	3.43×10^{2}	1.19×10^{-2}	3.43×10^{2}
2.70×10^{-5}	4.36×10^{-4}	3.74×10^{-4}	4.46×10^{-3}	3.65×10^{-3}	14	2.31×10^{2}	1.26×10^{-2}	2.31×10^{2}
2.70×10^{-5}	2.18×10^{-4}	1.88×10^{-4}	4.24×10^{-3}	3.83×10^{-3}	7	1.24×10^{2}	1.32×10^{-2}	1.24×10^{2}

$k_{2,N} = 6.41 \times 10^5$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 3.44$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.22



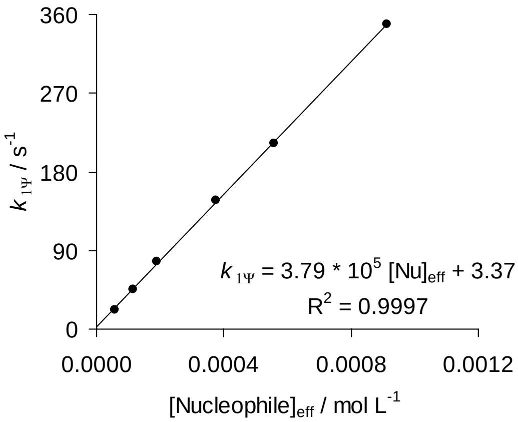
16.1.3. Reaction of cysteine (**1o**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm, No. fb172)

$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.20×10^{-5}	1.09×10^{-3}	9.12×10^{-4}	5.10×10^{-3}	3.10×10^{-3}	76	3.49×10^{2}	6.69×10^{-3}	3.49×10^{2}
1.20×10^{-5}	6.55×10^{-4}	5.58×10^{-4}	4.68×10^{-3}	3.47×10^{-3}	47	2.13×10^{2}	7.49×10^{-3}	2.13×10^{2}
1.20×10^{-5}	4.36×10^{-4}	3.74×10^{-4}	4.46×10^{-3}	3.65×10^{-3}	31	1.47×10^{2}	7.88×10^{-3}	1.47×10^{2}
1.20×10^{-5}	2.18×10^{-4}	1.88×10^{-4}	4.24×10^{-3}	3.83×10^{-3}	16	7.75×10^{1}	8.28×10^{-3}	7.75×10^{1}
1.20×10^{-5}	1.31×10^{-4}	1.13×10^{-4}	4.15×10^{-3}	3.91×10^{-3}	9	4.59×10^{1}	8.44×10^{-3}	4.59×10^{1}
1.20×10^{-5}	6.55×10^{-5}	5.69×10^{-5}	4.09×10^{-3}	3.97×10^{-3}	5	2.26×10^{1}	8.57×10^{-3}	2.26×10^{1}

$k_{2,N} = 3.79 \times 10^5$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 2.16$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.22

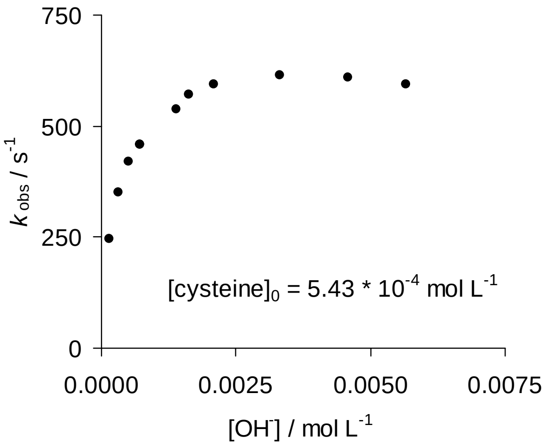


16.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of cysteine (**1o**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$: (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, No. fb169)

$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]_0$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	1.06×10^{-4}	7.95×10^{-4}	1.46×10^{-4}	5	2.47×10^{2}	1.58×10^{-3}	2.47×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	1.88×10^{-4}	1.05×10^{-3}	3.19×10^{-4}	9	3.50×10^{2}	3.45×10^{-3}	3.50×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	2.49×10^{-4}	1.30×10^{-3}	5.08×10^{-4}	13	4.21×10^{2}	5.49×10^{-3}	4.21×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	2.94×10^{-4}	1.55×10^{-3}	7.13×10^{-4}	15	4.58×10^{2}	7.70×10^{-3}	4.58×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	2.94×10^{-4}	1.55×10^{-3}	7.13×10^{-4}	15	4.58×10^{2}	7.70×10^{-3}	4.58×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	3.79×10^{-4}	2.31×10^{-3}	1.39×10^{-3}	19	5.37×10^{2}	1.50×10^{-2}	5.37×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	3.96×10^{-4}	2.56×10^{-3}	1.62×10^{-3}	20	5.70×10^{2}	1.75×10^{-2}	5.70×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	4.22×10^{-4}	3.06×10^{-3}	2.10×10^{-3}	21	5.95×10^{2}	2.26×10^{-2}	5.95×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	4.60×10^{-4}	4.32×10^{-3}	3.32×10^{-3}	23	6.14×10^{2}	3.58×10^{-2}	6.14×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	4.80×10^{-4}	5.60×10^{-3}	4.58×10^{-3}	24	6.09×10^{2}	4.94×10^{-2}	6.09×10^{2}
1.98×10^{-5}	5.43×10^{-4}	4.91×10^{-4}	6.70×10^{-3}	5.67×10^{-3}	25	5.95×10^{2}	6.12×10^{-2}	5.95×10^{2}

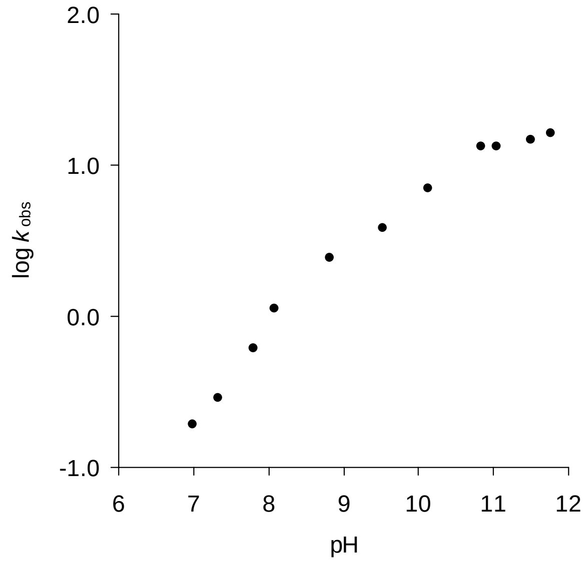
k_{2,OH^-} = 10.8 $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 3.22



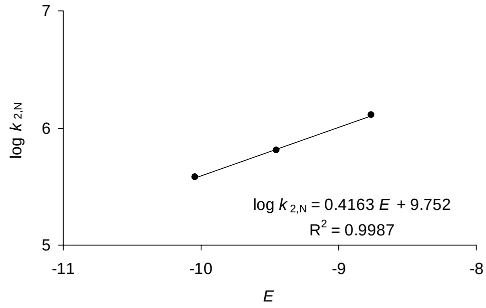
16.3. pH Dependance of rate constants for the reaction of cysteine (**1o**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$:
(phosphate buffer, at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 630 nm, pH measured, No. fn310)

$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$[HPO_4^{2-}]$ / mol L^{-1}	$[H_2PO_4^-]$ / mol L^{-1}	pH	k_{obs} / s^{-1}
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}	9.09×10^{-3}	9.09×10^{-3}		11.76	1.63×10^{1}
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}	4.55×10^{-3}	9.09×10^{-3}		11.50	1.48×10^{1}
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}	1.36×10^{-3}	9.09×10^{-3}	1.82×10^{-3}	11.04	1.33×10^{1}
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}		10.84	1.34×10^{1}
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}	1.82×10^{-4}	9.09×10^{-3}		10.13	7.04
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}		9.09×10^{-3}		9.52	3.84
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}		9.09×10^{-3}	1.82×10^{-4}	8.81	2.43
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}		9.09×10^{-3}	9.09×10^{-4}	8.08	1.12
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}		9.09×10^{-3}	9.09×10^{-3}	7.80	6.19×10^{-1}
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}		9.09×10^{-3}	4.55×10^{-3}	7.32	2.88×10^{-1}
7.43×10^{-6}	7.32×10^{-5}		9.09×10^{-3}	9.09×10^{-3}	6.99	1.94×10^{-1}



16.4. Reactivity parameters of cysteine (**1o**) in water: N = 23.43; s = 0.42

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(ind)_2CH^+$	-8.76	1.29×10^6
$(jul)_2CH^+$	-9.45	6.41×10^5
$(lil)_2CH^+$	-10.04	3.79×10^5



17. Methionine (1p)

17.1. Rate constants in water

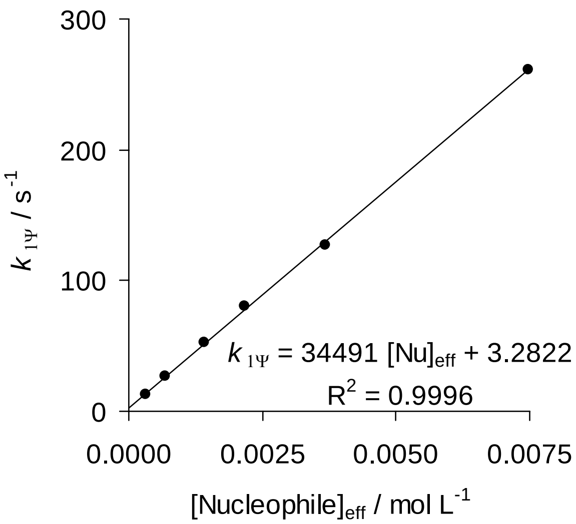
17.1.1. Reaction of methionine (**1p**) with $(mor)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(mor)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn276.1	1.73×10^{-5}	7.85×10^{-3}	7.47×10^{-3}	3.77×10^{-4}	432	2.62×10^2	4.00×10^{-1}	2.62×10^2
fn276.2	1.73×10^{-5}	3.93×10^{-3}	3.67×10^{-3}	2.64×10^{-4}	212	1.27×10^2	2.80×10^{-1}	1.27×10^2
fn276.3	1.73×10^{-5}	2.36×10^{-3}	2.16×10^{-3}	2.03×10^{-4}	125	8.05×10^1	2.15×10^{-1}	8.03×10^1
fn276.4	1.73×10^{-5}	1.57×10^{-3}	1.41×10^{-3}	1.64×10^{-4}	81	5.30×10^1	1.74×10^{-1}	5.28×10^1
fn276.5	1.73×10^{-5}	7.85×10^{-4}	6.72×10^{-4}	1.13×10^{-4}	39	2.65×10^1	1.20×10^{-1}	2.64×10^1
fn276.6	1.73×10^{-5}	3.93×10^{-4}	3.15×10^{-4}	7.75×10^{-5}	18	1.31×10^1	8.22×10^{-2}	1.30×10^1

$k_{2,N} = 3.45 \times 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$

k_{2,OH^-} = 1060 $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 4.72



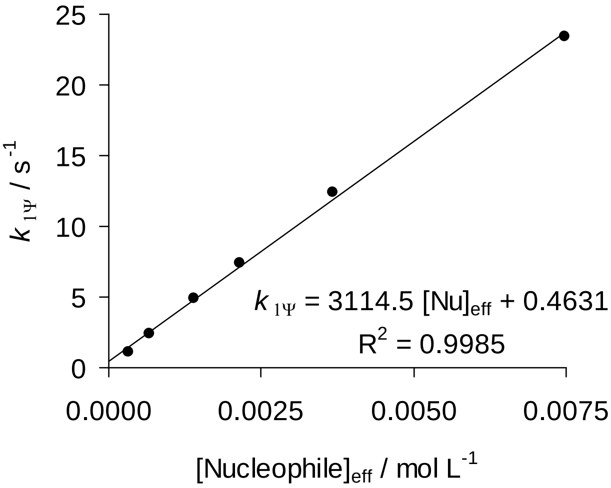
17.1.2. Reaction of methionine (**1p**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn277.1	3.37×10^{-5}	7.85×10^{-3}	7.47×10^{-3}	3.77×10^{-4}	222	2.35×10^{1}	4.94×10^{-2}	2.35×10^{1}
fn277.2	3.37×10^{-5}	3.93×10^{-3}	3.67×10^{-3}	2.64×10^{-4}	109	1.24×10^{1}	3.46×10^{-2}	1.24×10^{1}
fn277.3	3.37×10^{-5}	2.36×10^{-3}	2.16×10^{-3}	2.03×10^{-4}	64	7.43	2.66×10^{-2}	7.40
fn277.4	3.37×10^{-5}	1.57×10^{-3}	1.41×10^{-3}	1.64×10^{-4}	42	4.92	2.14×10^{-2}	4.90
fn277.5	3.37×10^{-5}	7.85×10^{-4}	6.72×10^{-4}	1.13×10^{-4}	20	2.44	1.48×10^{-2}	2.43
fn277.6	3.37×10^{-5}	3.93×10^{-4}	3.15×10^{-4}	7.75×10^{-5}	9	1.11	1.02×10^{-2}	1.10

$k_{2,N} = 3.11 \times 10^{3}$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 131$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.72$



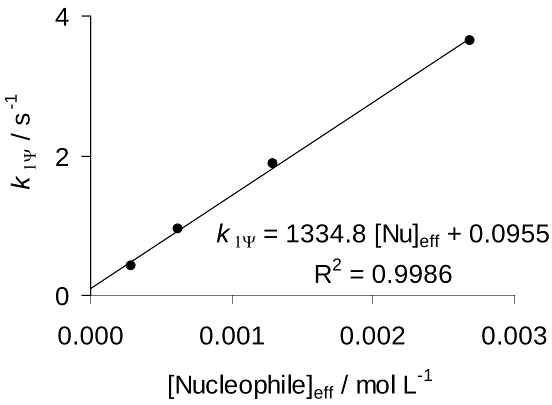
17.1.3. Reaction of methionine (**1p**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 611 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn274.3	1.20×10^{-5}	2.91×10^{-3}	2.68×10^{-3}	2.26×10^{-4}	224	3.66	1.10×10^{-2}	3.65
fn274.4	1.20×10^{-5}	1.45×10^{-3}	1.29×10^{-3}	1.57×10^{-4}	108	1.89	7.61×10^{-3}	1.88
fn274.5	1.20×10^{-5}	7.27×10^{-4}	6.18×10^{-4}	1.09×10^{-4}	52	9.51×10^{-1}	5.26×10^{-3}	9.46×10^{-1}
fn274.6	1.20×10^{-5}	3.64×10^{-4}	2.90×10^{-4}	7.43×10^{-5}	24	4.29×10^{-1}	3.60×10^{-3}	4.25×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.33 \times 10^{3}$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 4.72$



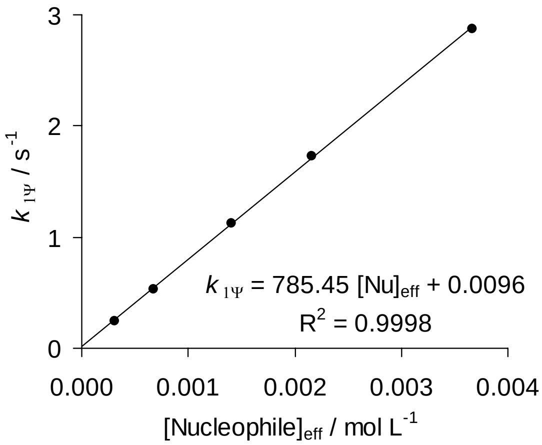
17.1.4. Reaction of methionine (**1p**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.8 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn278.2	2.41×10^{-5}	3.93×10^{-3}	3.67×10^{-3}	2.64×10^{-4}	152	2.88	6.24×10^{-3}	2.87
fn278.3	2.41×10^{-5}	2.36×10^{-3}	2.16×10^{-3}	2.03×10^{-4}	90	1.73	4.78×10^{-3}	1.73
fn278.4	2.41×10^{-5}	1.57×10^{-3}	1.41×10^{-3}	1.64×10^{-4}	58	1.13	3.86×10^{-3}	1.13
fn278.5	2.41×10^{-5}	7.85×10^{-4}	6.72×10^{-4}	1.13×10^{-4}	28	5.35×10^{-1}	2.67×10^{-3}	5.32×10^{-1}
fn278.6	2.41×10^{-5}	3.93×10^{-4}	3.15×10^{-4}	7.75×10^{-5}	13	2.46×10^{-1}	1.83×10^{-3}	2.44×10^{-1}

$k_{2,N} = 7.85 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.72$



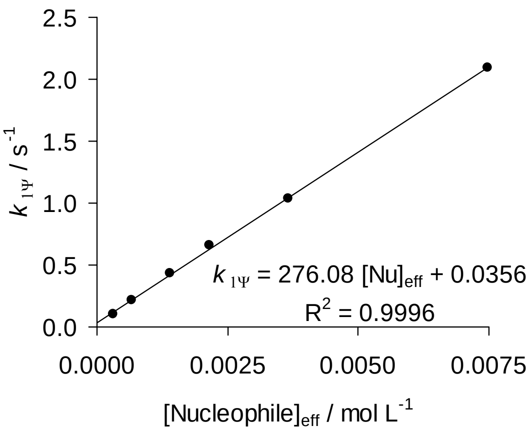
17.1.5. Reaction of methionine (**1p**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.8 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn279.1	1.95×10^{-5}	7.85×10^{-3}	7.47×10^{-3}	3.77×10^{-4}	383	2.10	4.08×10^{-3}	2.10
fn279.2	1.95×10^{-5}	3.93×10^{-3}	3.67×10^{-3}	2.64×10^{-4}	188	1.04	2.85×10^{-3}	1.04
fn279.3	1.95×10^{-5}	2.36×10^{-3}	2.16×10^{-3}	2.03×10^{-4}	111	6.58×10^{-1}	2.19×10^{-3}	6.56×10^{-1}
fn279.4	1.95×10^{-5}	1.57×10^{-3}	1.41×10^{-3}	1.64×10^{-4}	72	4.36×10^{-1}	1.77×10^{-3}	4.34×10^{-1}
fn279.5	1.95×10^{-5}	7.85×10^{-4}	6.72×10^{-4}	1.13×10^{-4}	34	2.16×10^{-1}	1.22×10^{-3}	2.15×10^{-1}
fn279.6	1.95×10^{-5}	3.93×10^{-4}	3.15×10^{-4}	7.75×10^{-5}	16	1.08×10^{-1}	8.37×10^{-4}	1.07×10^{-1}

$k_{2,N} = 2.76 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 10.8$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.72$



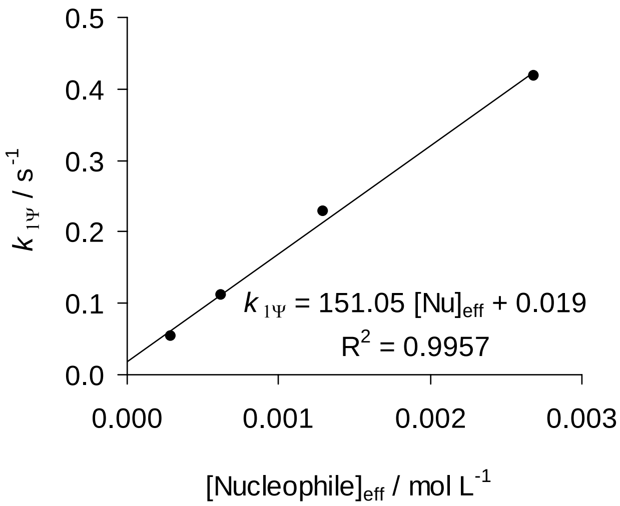
17.1.6. Reaction of methionine (**1p**) with $(jul)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 634 nm)

No.	$[(jul)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn275.3	2.37×10^{-5}	2.91×10^{-3}	2.68×10^{-3}	2.26×10^{-4}	113	4.19×10^{-1}	7.78×10^{-4}	4.18×10^{-1}
fn275.4	2.37×10^{-5}	1.45×10^{-3}	1.29×10^{-3}	1.57×10^{-4}	55	2.30×10^{-1}	5.40×10^{-4}	2.29×10^{-1}
fn275.5	2.37×10^{-5}	7.27×10^{-4}	6.18×10^{-4}	1.09×10^{-4}	26	1.12×10^{-1}	3.73×10^{-4}	1.12×10^{-1}
fn275.6	2.37×10^{-5}	3.64×10^{-4}	2.90×10^{-4}	7.43×10^{-5}	12	5.50×10^{-2}	2.56×10^{-4}	5.47×10^{-2}

$k_{2,N} = 1.51 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 3.44$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.72$



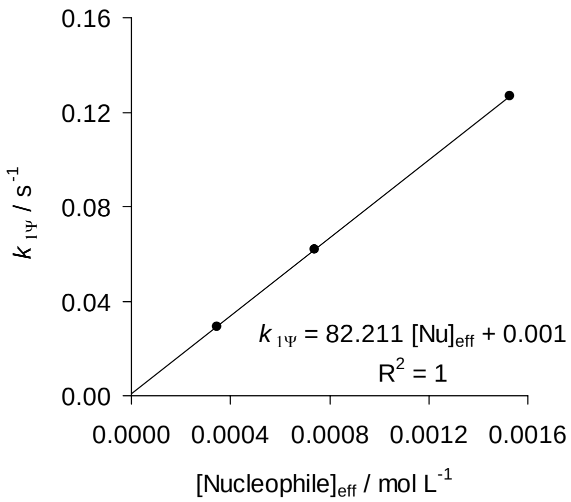
17.1.7. Reaction of methionine (**1p**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, J&M, detection at 630 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn280.3	1.51×10^{-5}	1.70×10^{-3}	1.53×10^{-3}	1.71×10^{-4}	101	1.27×10^{-1}	3.69×10^{-4}	1.27×10^{-1}
fn280.2	1.52×10^{-5}	8.57×10^{-4}	7.38×10^{-4}	1.19×10^{-4}	49	6.21×10^{-2}	2.56×10^{-4}	6.18×10^{-2}
fn280.6	1.52×10^{-5}	4.29×10^{-4}	3.48×10^{-4}	8.14×10^{-5}	23	2.96×10^{-2}	1.76×10^{-4}	2.94×10^{-2}

$k_{2,N} = 82.2$ M^{-1}s^{-1}

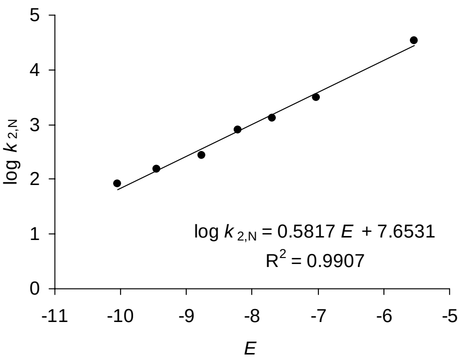
$k_{2,OH^-} = 2.16$ M^{-1}s^{-1}

$pK_B = 4.72$



17.2. Reactivity parameters of methionine (**1p**) in water: N = 13.16; s = 0.58

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(mor)_2CH^+$	-5.53	3.45×10^4
$(dma)_2CH^+$	-7.02	3.11×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.33×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	7.85×10^2
$(ind)_2CH^+$	-8.76	2.76×10^2
$(jul)_2CH^+$	-9.45	1.51×10^2
$(lil)_2CH^+$	-10.04	8.22×10^1



18. β-Alanine (1q)

18.1. Rate constants in water

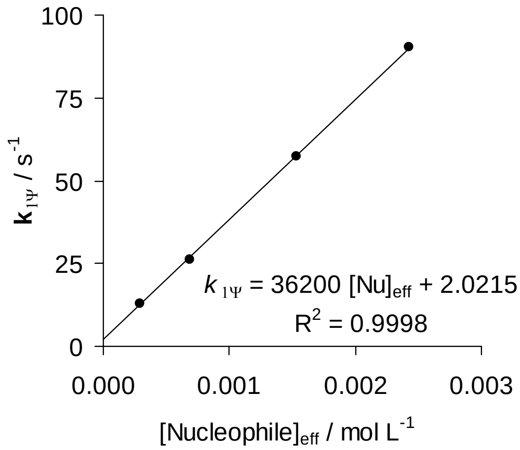
18.1.1. Reaction of β-alanine (**1q**) with $(mor)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(mor)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn224.3	1.93×10^{-5}	3.08×10^{-3}	2.43×10^{-3}	6.50×10^{-4}	126	9.09×10^1	6.89×10^{-1}	9.02×10^1
fn224.4	1.93×10^{-5}	2.05×10^{-3}	1.53×10^{-3}	5.16×10^{-4}	79	5.79×10^1	5.47×10^{-1}	5.74×10^1
fn224.5	1.93×10^{-5}	1.03×10^{-3}	6.85×10^{-4}	3.45×10^{-4}	35	2.66×10^1	3.66×10^{-1}	2.62×10^1
fn224.6	1.93×10^{-5}	5.14×10^{-4}	2.90×10^{-4}	2.24×10^{-4}	15	1.33×10^1	2.38×10^{-1}	1.31×10^1

$k_{2,N} = 3.62 \times 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$

k_{2,OH^-} = 1060 $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 3.76 (ref 3)



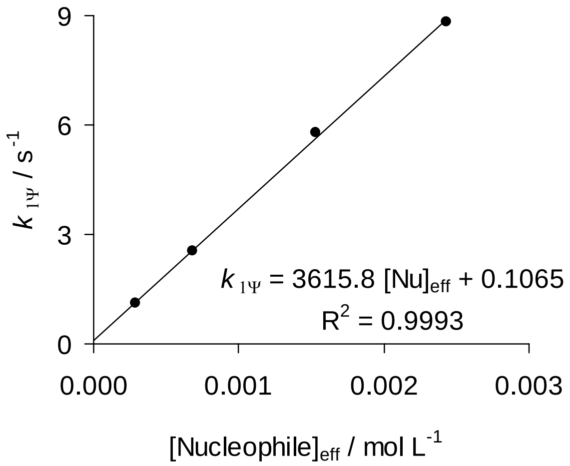
18.1.2. Reaction of β-alanine (**1q**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn225.3	2.18×10^{-5}	3.08×10^{-3}	2.43×10^{-3}	6.50×10^{-4}	111	8.91	8.51×10^{-2}	8.82
fn225.4	2.18×10^{-5}	2.05×10^{-3}	1.53×10^{-3}	5.16×10^{-4}	70	5.85	6.76×10^{-2}	5.78
fn225.5	2.18×10^{-5}	1.03×10^{-3}	6.85×10^{-4}	3.45×10^{-4}	31	2.59	4.52×10^{-2}	2.54
fn225.6	2.18×10^{-5}	5.14×10^{-4}	2.90×10^{-4}	2.24×10^{-4}	13	1.16	2.94×10^{-2}	1.13

$k_{2,N} = 3.62 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 131$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 3.76$ (ref 3)



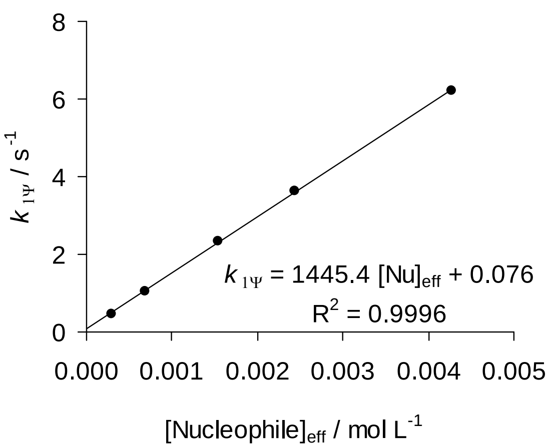
18.1.3. Reaction of β-alanine (**1q**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn226.2	2.14×10^{-5}	5.14×10^{-3}	4.28×10^{-3}	8.62×10^{-4}	200	6.26	4.18×10^{-2}	6.22
fn226.3	2.14×10^{-5}	3.08×10^{-3}	2.43×10^{-3}	6.50×10^{-4}	114	3.67	3.15×10^{-2}	3.64
fn226.4	2.14×10^{-5}	2.05×10^{-3}	1.53×10^{-3}	5.16×10^{-4}	72	2.37	2.50×10^{-2}	2.34
fn226.5	2.14×10^{-5}	1.03×10^{-3}	6.85×10^{-4}	3.45×10^{-4}	32	1.06	1.67×10^{-2}	1.04
fn226.6	2.14×10^{-5}	5.14×10^{-4}	2.90×10^{-4}	2.24×10^{-4}	14	4.67×10^{-1}	1.09×10^{-2}	4.56×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.45 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 3.76$ (ref 3)



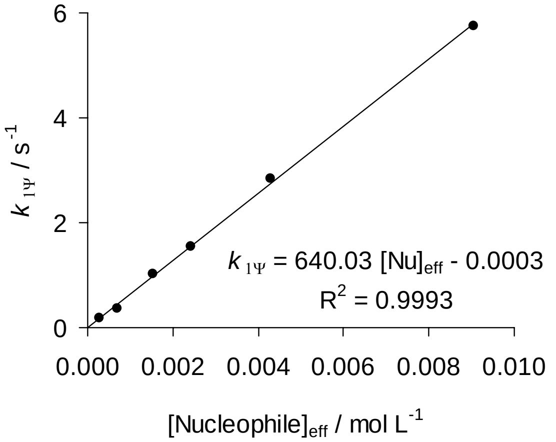
18.1.4. Reaction of β-alanine (**1q**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn227.1	1.85×10^{-5}	1.03×10^{-2}	9.05×10^{-3}	1.25×10^{-3}	489	5.78	2.96×10^{-2}	5.75
fn227.2	1.85×10^{-5}	5.14×10^{-3}	4.28×10^{-3}	8.62×10^{-4}	231	2.85	2.03×10^{-2}	2.83
fn227.3	1.85×10^{-5}	3.08×10^{-3}	2.43×10^{-3}	6.50×10^{-4}	131	1.55	1.53×10^{-2}	1.53
fn227.4	1.85×10^{-5}	2.05×10^{-3}	1.53×10^{-3}	5.16×10^{-4}	83	1.03	1.22×10^{-2}	1.02
fn227.5	1.85×10^{-5}	1.03×10^{-3}	6.85×10^{-4}	3.45×10^{-4}	37	3.83×10^{-1}	8.14×10^{-3}	3.75×10^{-1}
fn227.6	1.85×10^{-5}	5.14×10^{-4}	2.90×10^{-4}	2.24×10^{-4}	16	1.85×10^{-1}	5.29×10^{-3}	1.80×10^{-1}

$k_{2,N} = 6.40 \times 10^2$ M^{-1}s^{-1}

$k_{2,OH^-} = 23.6$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.76 (ref 3)



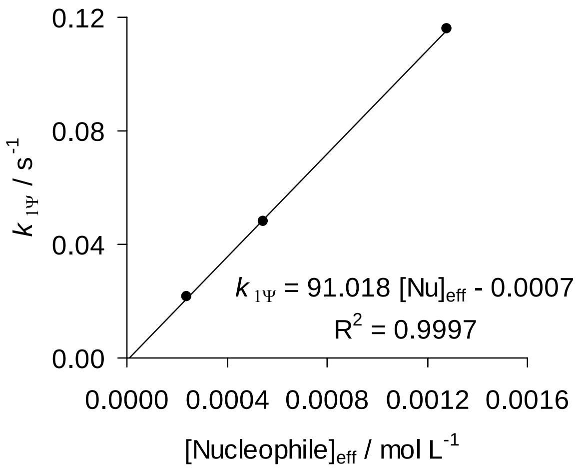
18.1.5. Reaction of β-alanine (**1q**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.8 vol-% CH_3CN, J&M, detection at 630 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn228.4	1.11×10^{-5}	1.75×10^{-3}	1.28×10^{-3}	4.71×10^{-4}	115	1.17×10^{-1}	1.02×10^{-3}	1.16×10^{-1}
fn228.5	1.08×10^{-5}	8.55×10^{-4}	5.47×10^{-4}	3.08×10^{-4}	51	4.88×10^{-2}	6.66×10^{-4}	4.81×10^{-2}
fn228.6	1.12×10^{-5}	4.43×10^{-4}	2.39×10^{-4}	2.04×10^{-4}	21	2.22×10^{-2}	4.40×10^{-4}	2.18×10^{-2}

$k_{2,N} = 9.10 \times 10^1$ M^{-1}s^{-1}

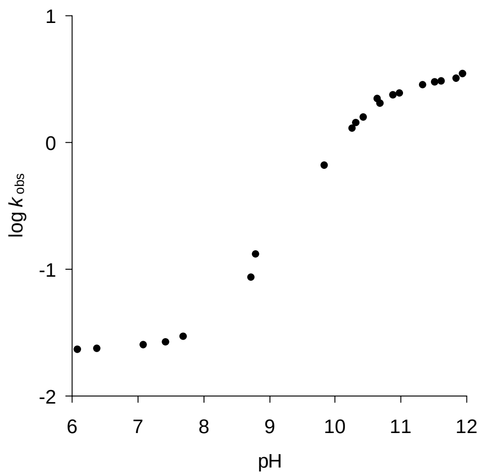
$k_{2,OH^-} = 2.16$ M^{-1}s^{-1}

pK_B = 3.76 (ref 3)



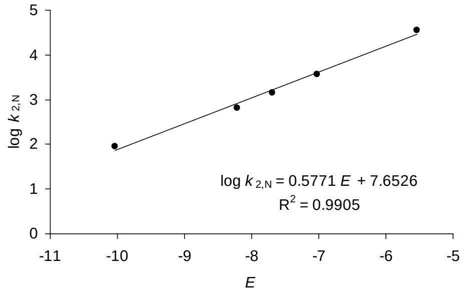
18.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of β-alanine (**1q**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (phosphate buffer, at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol % CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, pH measured, No. fn295 and fn300)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$[HPO_4^{2-}]$ / mol L^{-1}	$[H_2PO_4^-]$ / mol L^{-1}	pH	k_{obs} / s^{-1}
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}			12.03	3.63
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}	9.18×10^{-4}		12.01	3.56
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}	4.59×10^{-3}		11.95	3.44
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-3}	9.18×10^{-3}		11.85	3.19
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}	4.55×10^{-3}	9.18×10^{-3}		11.62	3.02
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	4.55×10^{-3}	9.07×10^{-3}		11.52	2.96
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	2.73×10^{-3}	9.07×10^{-3}		11.34	2.82
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-4}	9.18×10^{-3}		10.99	2.42
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-4}	9.07×10^{-3}		10.88	2.35
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	4.55×10^{-4}	9.07×10^{-3}		10.69	2.03
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}				10.64	2.22
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}	9.09×10^{-5}	9.07×10^{-3}		10.44	1.58
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.07×10^{-3}		10.32	1.42
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.07×10^{-3}	9.18×10^{-5}	10.26	1.28
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.07×10^{-3}	4.59×10^{-4}	9.84	6.52×10^{-1}
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.18×10^{-3}	9.18×10^{-4}	8.80	1.30×10^{-1}
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.07×10^{-3}	9.18×10^{-4}	8.73	8.59×10^{-2}
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.07×10^{-3}	2.75×10^{-3}	7.70	2.95×10^{-2}
4.09×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.07×10^{-3}	4.59×10^{-3}	7.42	2.64×10^{-2}
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.18×10^{-3}	9.18×10^{-3}	7.09	2.54×10^{-2}
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.18×10^{-4}	9.18×10^{-3}	6.38	2.37×10^{-2}
2.24×10^{-5}	9.09×10^{-4}		9.18×10^{-4}	9.18×10^{-3}	6.08	2.33×10^{-2}



18.3. Reactivity parameters of β-alanine (**1q**) in water: N = 13.26; s = 0.58

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(mor)_2CH^+$	-5.53	3.62×10^4
$(dma)_2CH^+$	-7.02	3.62×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.45×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	6.40×10^2
$(lil)_2CH^+$	-10.04	9.10×10^1



19. γ-Aminobutyric acid (1r)

19.1. Rate constants in water

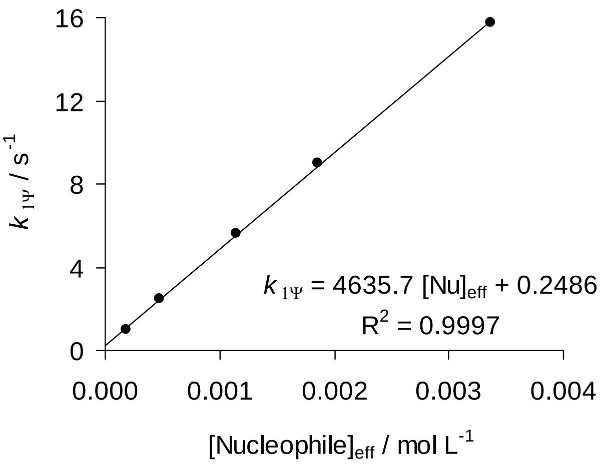
19.1.1. Reaction of γ-aminobutyric acid (**1r**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn242.2	9.64×10^{-6}	4.47×10^{-3}	3.36×10^{-3}	1.11×10^{-3}	349	1.59×10^1	1.45×10^{-1}	1.58×10^1
fn242.3	9.64×10^{-6}	2.68×10^{-3}	1.86×10^{-3}	8.21×10^{-4}	193	9.10	1.08×10^{-1}	8.99
fn242.4	9.64×10^{-6}	1.79×10^{-3}	1.15×10^{-3}	6.45×10^{-4}	119	5.72	8.45×10^{-2}	5.64
fn242.5	9.64×10^{-6}	8.94×10^{-4}	4.78×10^{-4}	4.16×10^{-4}	50	2.52	5.46×10^{-2}	2.47
fn242.6	9.64×10^{-6}	4.47×10^{-4}	1.87×10^{-4}	2.60×10^{-4}	19	1.03	3.41×10^{-2}	9.96×10^{-1}

$k_{2,N} = 4.64 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

k_{2,OH^-} = 131 $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 3.44 (ref 3)



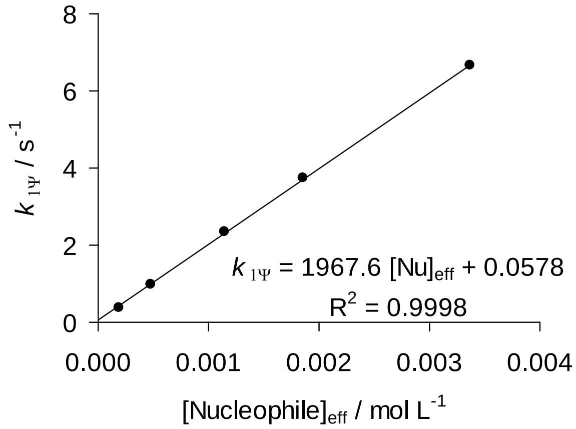
19.1.2. Reaction of γ-aminobutyric acid (**1r**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.7 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn243.2	1.48×10^{-5}	4.47×10^{-3}	3.36×10^{-3}	1.11×10^{-3}	227	6.71	5.36×10^{-2}	6.66
fn243.3	1.48×10^{-5}	2.68×10^{-3}	1.86×10^{-3}	8.21×10^{-4}	126	3.77	3.98×10^{-2}	3.73
fn243.4	1.48×10^{-5}	1.79×10^{-3}	1.15×10^{-3}	6.45×10^{-4}	77	2.39	3.13×10^{-2}	2.36
fn243.5	1.48×10^{-5}	8.94×10^{-4}	4.78×10^{-4}	4.16×10^{-4}	32	1.01	2.02×10^{-2}	9.90×10^{-1}
fn243.6	1.48×10^{-5}	4.47×10^{-4}	1.87×10^{-4}	2.60×10^{-4}	13	4.04×10^{-1}	1.26×10^{-2}	3.91×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.97 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 3.44$ (ref 3)



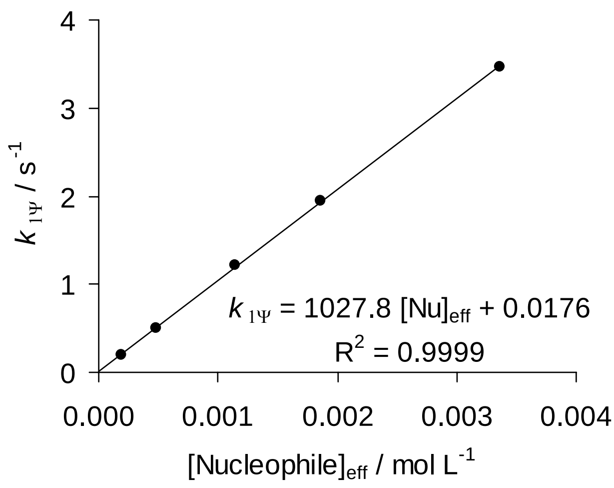
19.1.3. Reaction of γ-aminobutyric acid (**1r**) with $(thq)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(thq)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn244.2	1.74×10^{-5}	4.47×10^{-3}	3.36×10^{-3}	1.11×10^{-3}	193	3.49	2.61×10^{-2}	3.46
fn244.3	1.74×10^{-5}	2.68×10^{-3}	1.86×10^{-3}	8.21×10^{-4}	107	1.96	1.94×10^{-2}	1.94
fn244.4	1.74×10^{-5}	1.79×10^{-3}	1.15×10^{-3}	6.45×10^{-4}	66	1.23	1.52×10^{-2}	1.21
fn244.5	1.74×10^{-5}	8.94×10^{-4}	4.78×10^{-4}	4.16×10^{-4}	27	5.10×10^{-1}	9.83×10^{-3}	5.00×10^{-1}
fn244.6	1.74×10^{-5}	4.47×10^{-4}	1.87×10^{-4}	2.60×10^{-4}	11	2.03×10^{-1}	6.14×10^{-3}	1.97×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.03 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 23.6$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 3.44$ (ref 3)



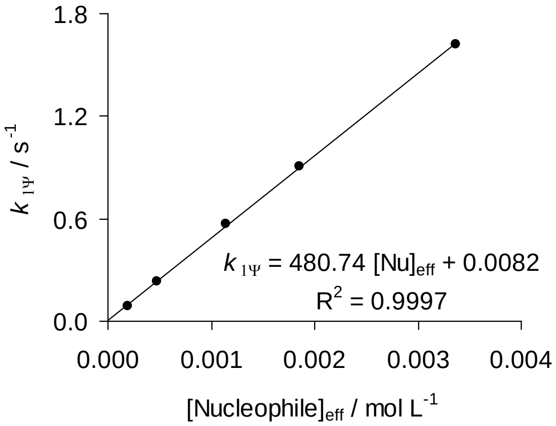
19.1.4. Reaction of γ-aminobutyric acid (**1r**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn245.2	5.24×10^{-6}	4.47×10^{-3}	3.36×10^{-3}	1.11×10^{-3}	642	1.63	1.19×10^{-2}	1.62
fn245.3	5.24×10^{-6}	2.68×10^{-3}	1.86×10^{-3}	8.21×10^{-4}	355	9.18×10^{-1}	8.87×10^{-3}	9.09×10^{-1}
fn245.4	5.24×10^{-6}	1.79×10^{-3}	1.15×10^{-3}	6.45×10^{-4}	219	5.79×10^{-1}	6.96×10^{-3}	5.72×10^{-1}
fn245.5	5.24×10^{-6}	8.94×10^{-4}	4.78×10^{-4}	4.16×10^{-4}	91	2.39×10^{-1}	4.50×10^{-3}	2.35×10^{-1}
fn245.6	5.24×10^{-6}	4.47×10^{-4}	1.87×10^{-4}	2.60×10^{-4}	36	9.08×10^{-2}	2.81×10^{-3}	8.80×10^{-2}

$k_{2,N} = 4.81 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

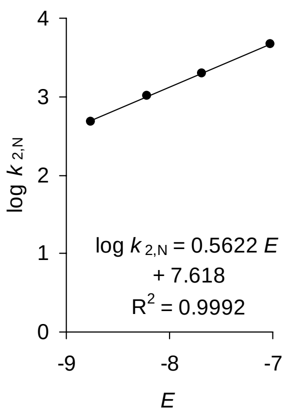
$k_{2,OH^-} = 10.8$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 3.44$ (ref 3)



19.2. Reactivity parameters of γ-aminobutyric acid (**1r**) in water: $N = 13.55$; $s = 0.56$

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(dma)_2CH^+$	-7.02	4.64×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	1.97×10^3
$(thq)_2CH^+$	-8.22	1.03×10^3
$(ind)_2CH^+$	-8.76	4.81×10^2



20. Gly-Gly (1s)

20.1. Rate constants in water

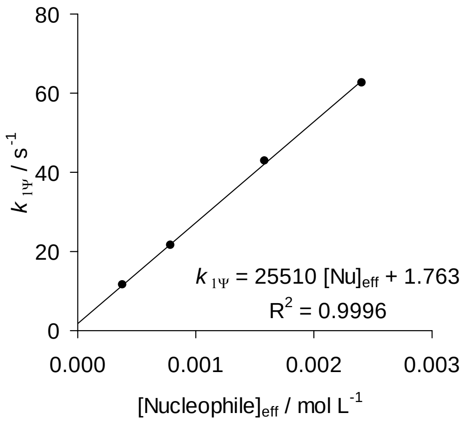
20.1.1. Reaction of Gly-Gly (**1s**) with $(mor)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(mor)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn234.2	1.93×10^{-5}	2.47×10^{-3}	2.40×10^{-3}	6.54×10^{-5}	125	6.28×10^{1}	6.93×10^{-2}	6.27×10^{1}
fn234.3	1.93×10^{-5}	1.64×10^{-3}	1.59×10^{-3}	5.31×10^{-5}	82	4.30×10^{1}	5.63×10^{-2}	4.29×10^{1}
fn234.4	1.93×10^{-5}	8.22×10-4	7.85×10^{-4}	3.74×10^{-5}	41	2.16×10^{1}	3.96×10^{-2}	2.16×10^{1}
fn234.5	1.93×10^{-5}	4.11×10^{-4}	3.85×10^{-4}	2.62×10^{-5}	20	1.15×10^{1}	2.77×10^{-2}	1.15×10^{1}

$k_{2,N} = 2.55 \times 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 1060$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 5.75$ (ref 3)



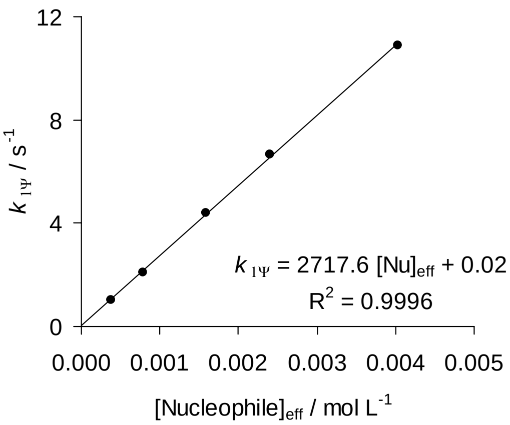
20.1.2. Reaction of Gly-Gly (**1s**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn235.1	2.14×10^{-5}	4.11×10^{-3}	4.03×10^{-3}	8.46×10^{-5}	188	1.09×10^{1}	1.11×10^{-2}	1.09×10^{1}
fn235.2	2.14×10^{-5}	2.47×10^{-3}	2.40×10^{-3}	6.54×10^{-5}	112	6.66	8.57×10^{-3}	6.65
fn235.3	2.14×10^{-5}	1.64×10^{-3}	1.59×10^{-3}	5.31×10^{-5}	74	4.41	6.96×10^{-3}	4.40
fn235.4	2.14×10^{-5}	8.22×10^{-4}	7.85×10^{-4}	3.74×10^{-5}	37	2.10	4.89×10^{-3}	2.10
fn235.5	2.14×10^{-5}	4.11×10^{-4}	3.85×10^{-4}	2.62×10^{-5}	18	1.03	3.43×10^{-3}	1.03

$k_{2,N} = 2.72 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 131$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 5.75$ (ref 3)



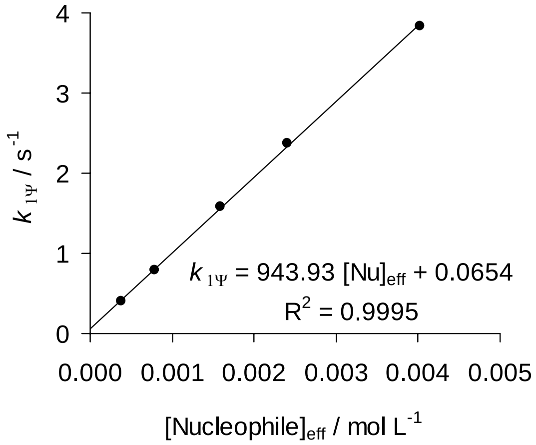
20.1.3. Reaction of Gly-Gly (**1s**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn236.1	2.14×10^{-5}	4.11×10^{-3}	4.03×10^{-3}	8.46×10^{-5}	188	3.84	4.10×10^{-3}	3.84
fn236.2	2.14×10^{-5}	2.47×10^{-3}	2.40×10^{-3}	6.54×10^{-5}	112	2.38	3.17×10^{-3}	2.38
fn236.3	2.14×10^{-5}	1.64×10^{-3}	1.59×10^{-3}	5.31×10^{-5}	74	1.59	2.58×10^{-3}	1.59
fn236.4	2.14×10^{-5}	8.22×10^{-4}	7.85×10^{-4}	3.74×10^{-5}	37	7.90×10^{-1}	1.81×10^{-3}	7.88×10^{-1}
fn236.5	2.14×10^{-5}	4.11×10^{-4}	3.85×10^{-4}	2.62×10^{-5}	18	4.11×10^{-1}	1.27×10^{-3}	4.10×10^{-1}

$k_{2,N} = 9.44 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 5.75$ (ref 3)



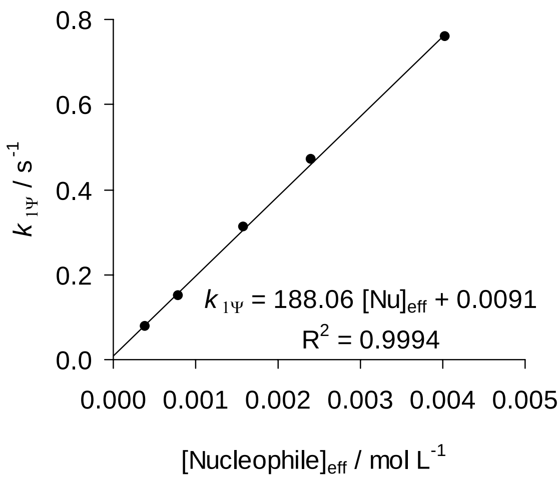
20.1.4. Reaction of Gly-Gly (**1s**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn237.1	2.14×10^{-5}	4.11×10^{-3}	4.03×10^{-3}	8.46×10^{-5}	188	7.61×10^{-1}	9.14×10^{-4}	7.60×10^{-1}
fn237.2	2.14×10^{-5}	2.47×10^{-3}	2.40×10^{-3}	6.54×10^{-5}	112	4.71×10^{-1}	7.06×10^{-4}	4.70×10^{-1}
fn237.3	2.14×10^{-5}	1.64×10^{-3}	1.59×10^{-3}	5.31×10^{-5}	74	3.13×10^{-1}	5.74×10^{-4}	3.12×10^{-1}
fn237.4	2.14×10^{-5}	8.22×10^{-4}	7.85×10^{-4}	3.74×10^{-5}	37	1.52×10^{-1}	4.03×10^{-4}	1.52×10^{-1}
fn237.5	2.14×10^{-5}	4.11×10^{-4}	3.85×10^{-4}	2.62×10^{-5}	18	7.90×10^{-2}	2.83×10^{-4}	7.87×10^{-2}

$k_{2,N} = 1.88 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 10.8$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 5.75$ (ref 3)



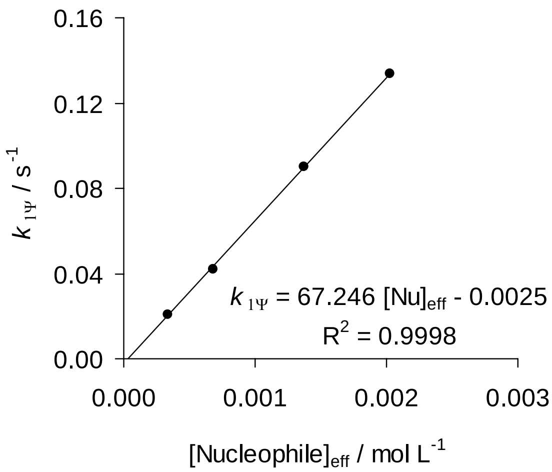
20.1.5. Reaction of Gly-Gly (**1s**) with $(lil)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, J&M, detection at 630 nm)

No.	$[(lil)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn229.2	1.09×10^{-5}	2.09×10^{-3}	2.03×10^{-3}	6.01×10^{-5}	186	1.34×10^{-1}	1.30×10^{-4}	1.34×10^{-1}
fn229.3	1.11×10^{-5}	1.42×10^{-3}	1.37×10^{-3}	4.94×10^{-5}	123	9.02×10^{-2}	1.07×10^{-4}	9.01×10^{-2}
fn229.4	1.12×10^{-5}	7.15×10^{-4}	6.80×10^{-4}	3.48×10^{-5}	61	4.23×10^{-2}	7.51×10^{-5}	4.22×10^{-2}
fn229.5	1.13×10^{-5}	3.59×10^{-4}	3.35×10^{-4}	2.44×10^{-5}	30	2.06×10^{-2}	5.27×10^{-5}	2.05×10^{-2}

$k_{2,N} = 6.72 \times 10^1$ $M^{-1}s^{-1}$

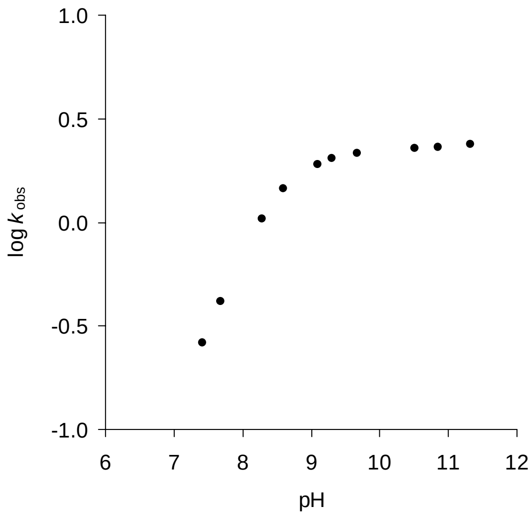
$k_{2,OH^-} = 2.16$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 5.75$ (ref 3)



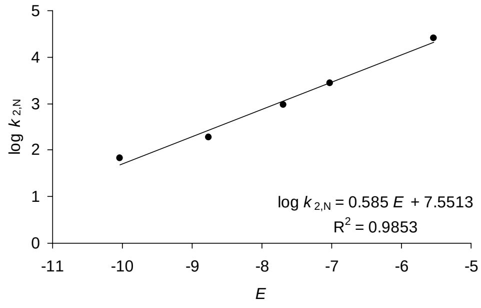
20.2. pH Dependance of rate constants for the reaction of Gly-Gly (**1s**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (phosphate buffer, at 20 °C, cosolvent: 0.5 vol % CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm, pH measured, No. fn301)

$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[PO_4^{3-}]$ / mol L^{-1}	$[HPO_4^{2-}]$ / mol L^{-1}	$[H_2PO_4^-]$ / mol L^{-1}	pH	k_{obs} / s^{-1}
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}	2.73×10^{-3}	9.07×10^{-3}		11.32	2.38
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}	9.09×10^{-3}	9.07×10^{-3}		10.85	2.30
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}	4.55×10^{-4}	9.07×10^{-3}		10.51	2.29
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}	9.09×10^{-5}	9.07×10^{-3}		9.67	2.15
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.07×10^{-3}		9.30	2.04
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.07×10^{-3}	9.18×10^{-5}	9.09	1.91
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.07×10^{-3}	4.59×10^{-4}	8.60	1.46
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.07×10^{-3}	9.18×10^{-4}	8.29	1.04
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.07×10^{-3}	2.75×10^{-3}	7.68	4.14×10^{-1}
4.09×10^{-5}	9.05×10^{-4}		9.07×10^{-3}	4.59×10^{-3}	7.41	2.63×10^{-1}



20.3. Reactivity parameters of Gly-Gly (**1s**) in water: N = 12.91; s = 0.59

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(mor)_2CH^+$	-5.53	2.55×10^4
$(dma)_2CH^+$	-7.02	2.72×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	9.44×10^2
$(ind)_2CH^+$	-8.76	1.88×10^2
$(lil)_2CH^+$	-10.04	6.72×10^1



21. Gly-Gly-Gly (1t)

21.1. Rate constants in water

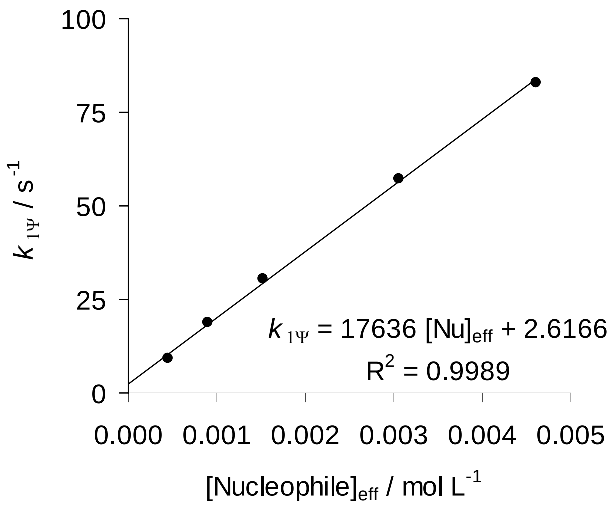
21.1.1. Reaction of Gly-Gly-Gly (**1t**) with $(mor)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(mor)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn251.1	4.07×10^{-5}	4.67×10^{-3}	4.61×10^{-3}	6.48×10^{-5}	113	8.31×10^1	6.87×10^{-2}	8.30×10^1
fn251.2	4.07×10^{-5}	3.11×10^{-3}	3.06×10^{-3}	5.28×10^{-5}	75	5.74×10^1	5.60×10^{-2}	5.73×10^1
fn251.3	4.07×10^{-5}	1.56×10^{-3}	1.52×10^{-3}	3.73×10^{-5}	37	3.06×10^1	3.95×10^{-2}	3.06×10^1
fn251.4	4.07×10^{-5}	9.34×10^{-4}	9.05×10^{-4}	2.87×10^{-5}	22	1.87×10^1	3.05×10^{-2}	1.87×10^1
fn251.5	4.07×10^{-5}	4.67×10^{-4}	4.47×10^{-4}	2.02×10^{-5}	11	9.33	2.14×10^{-2}	9.31

$k_{2,N} = 1.76 \times 10^4$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 1060$ $M^{-1}s^{-1}$

pK_B = 6.04 (ref 3)



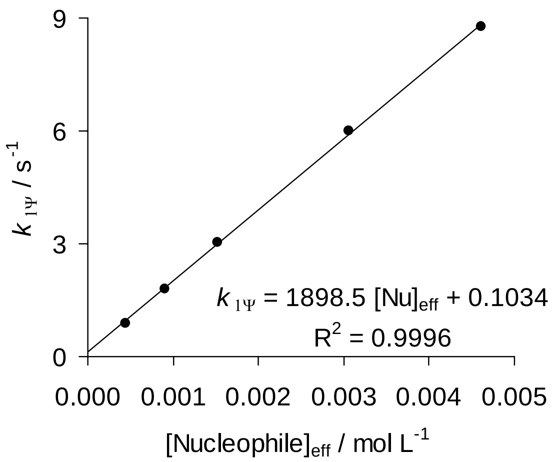
21.1.2. Reaction of Gly-Gly-Gly (**1t**) with $(dma)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.2 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(dma)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn252.1	9.64×10^{-6}	4.67×10^{-3}	4.61×10^{-3}	6.48×10^{-5}	478	8.79	8.49×10^{-3}	8.78
fn252.2	9.64×10^{-6}	3.11×10^{-3}	3.06×10^{-3}	5.28×10^{-5}	317	6.00	6.92×10^{-3}	5.99
fn252.3	9.64×10^{-6}	1.56×10^{-3}	1.52×10^{-3}	3.73×10^{-5}	158	3.05	4.88×10^{-3}	3.05
fn252.4	9.64×10^{-6}	9.34×10^{-4}	9.05×10^{-4}	2.87×10^{-5}	94	1.81	3.76×10^{-3}	1.81
fn252.5	9.64×10^{-6}	4.67×10^{-4}	4.47×10^{-4}	2.02×10^{-5}	46	8.99×10^{-1}	2.64×10^{-3}	8.96×10^{-1}

$k_{2,N} = 1.90 \times 10^3$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 131$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 6.04$ (ref 3)



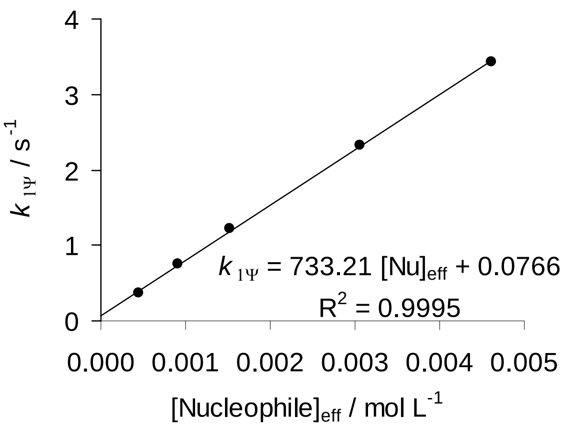
21.1.3. Reaction of Gly-Gly-Gly (**1t**) with $(pyr)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.9 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(pyr)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn253.1	1.85×10^{-5}	4.67×10^{-3}	4.61×10^{-3}	6.48×10^{-5}	249	3.44	3.14×10^{-3}	3.44
fn253.2	1.85×10^{-5}	3.11×10^{-3}	3.06×10^{-3}	5.28×10^{-5}	165	2.33	2.56×10^{-3}	2.33
fn253.3	1.85×10^{-5}	1.56×10^{-3}	1.52×10^{-3}	3.73×10^{-5}	82	1.23	1.81×10^{-3}	1.23
fn253.4	1.85×10^{-5}	9.34×10^{-4}	9.05×10^{-4}	2.87×10^{-5}	49	7.55×10^{-1}	1.39×10^{-3}	7.54×10^{-1}
fn253.5	1.85×10^{-5}	4.67×10^{-4}	4.47×10^{-4}	2.02×10^{-5}	24	3.64×10^{-1}	9.79×10^{-4}	3.63×10^{-1}

$k_{2,N} = 7.33 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

$k_{2,OH^-} = 48.5$ $M^{-1}s^{-1}$

$pK_B = 6.04$ (ref 3)



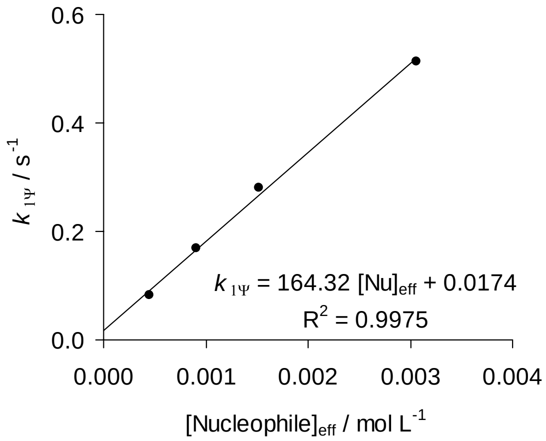
21.1.4. Reaction of Gly-Gly-Gly (**1t**) with $(ind)_2CH^+BF_4^-$ (at 20 °C, cosolvent: 0.4 vol-% CH_3CN, stopped-flow, detection at 610 nm)

No.	$[(ind)_2CH^+]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_0$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}$ / mol L^{-1}	$[OH^-]$ / mol L^{-1}	$[Nu]_{eff}/[El]_0$	k_{obs} / s^{-1}	$k_{1\Psi, OH^-}$ / s^{-1}	$k_{1\Psi}$ / s^{-1}
fn254.2	5.24×10^{-6}	3.11×10^{-3}	3.06×10^{-3}	5.28×10^{-5}	583	5.15×10^{-1}	5.70×10^{-4}	5.14×10^{-1}
fn254.3	5.24×10^{-6}	1.56×10^{-3}	1.52×10^{-3}	3.73×10^{-5}	291	2.80×10^{-1}	4.02×10^{-4}	2.80×10^{-1}
fn254.4	5.24×10^{-6}	9.34×10^{-4}	9.05×10^{-4}	2.87×10^{-5}	173	1.69×10^{-1}	3.10×10^{-4}	1.69×10^{-1}
fn254.5	5.24×10^{-6}	4.67×10^{-4}	4.47×10^{-4}	2.02×10^{-5}	85	8.20×10^{-2}	2.18×10^{-4}	8.18×10^{-2}

$k_{2,N} = 1.64 \times 10^2$ $M^{-1}s^{-1}$

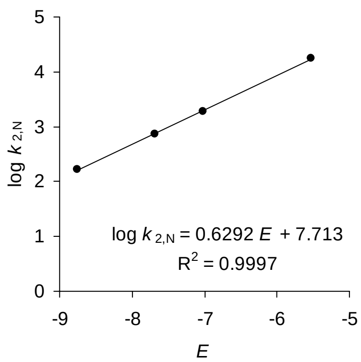
$k_{2,OH^-} = 10.8$ $M^{-1}s^{-1}$

$K_B = 6.04$ (ref 3)



21.2. Reactivity parameters of Gly-Gly-Gly (**1t**) in water: $N = 12.26$; $s = 0.63$

Reference electrophile	E parameter	$k_{2,N}$(20°C) / M^{-1} s^{-1}
$(mor)_2CH^+$	-5.53	1.76×10^4
$(dma)_2CH^+$	-7.02	1.90×10^3
$(pyr)_2CH^+$	-7.69	7.33×10^2
$(ind)_2CH^+$	-8.76	1.64×10^2



22. Materials

Glycine (Acros, > 99 %), DL-alanine (Acros, 99 %), L-valine (Fluka, 99 %), L-leucine (Acros, 99%), L-phenylalanine (Sigma-Aldrich, 98%), L-proline (Fluka, 99 %), L-serine (Acros, 99 %), L-threonine (Acros, 98 %), DL-asparagine monohydrate (Acros, 98 %), L-glutamine (Aldrich, 98 %), L-arginine monohydrochloride (Fluka, 99 %), L-histidine (Acros, 98 %), L-aspartic acid (Aldrich, 98 %), L-glutamic acid (AppliChem, 99 %), L-cysteine (Fluka, 99 %), L-methionine (Acros, 98 %), β-alanine (Fluka, 99 %), γ-aminobutyric acid (Acros, 99 %), gly-gly (Acros, 99 %), gly-gly-gly (Acros, 98 %)

23. Literature

1. Dawson, R.M. C.; Elliott, D. C.; Elliott, W. H.; Jones, K. M. *Data for Biochemical Research* (2nd ed.), Oxford University Press **1969**, 1-63

2. Minegishi, S.; Mayr, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 286-295.

3. Heo, C. K. M.; Bunting, J. W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2279-2290.