

**Alkenil Oksiranların Organoborlar ile Paladyum Katalizli
Tepkimeleri: 4-Aril ya da 4-Alkenil Sübstitüye Allil
Alkollerin Sentezinde Regio ve Stereo Seçimli bir Yöntem**

Proje Kodu: 1001

Proje No: 114Z228

Proje Yürütücüsü
Prof. Dr. Levent ARTOK

Bursiyer(ler):
Dr. Melih Kuş
Yasemin Bilgi
Ahmet Eren

Aralık 2016
İZMİR

Önsöz

Bu proje kapsamında allilik pozisyonunda epoksit halkası bulunan alkenil epoksitlerin organoborlar ile paladyum katalizli arilatif ve alkenilatif tepkimeleri ile stereo- ve regio-seçimli olarak allil alkoller oluşturulmuştur.

Proje TÜBİTAK (114Z228) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 GİRİŞ.....	1
2 LİTERATÜR ÖZETİ.....	1
2.1 Alkenil Oksiranların Organoborlar ile Tepkimeleri.....	1
2.2 Alkenil Oksiranların Çeşitli Metal Katalizli Tepkimeleri.....	3
3 ARAÇ VE GEREÇ.....	4
3.1 Genel.....	4
3.2 Organoboronik Asit Neopentilglikol Esterin (ArBneop) Sentezi.....	5
3.3 Organoboronik Asit Pinakol Esterin (ArBpin) sentezi.....	7
3.4 (E)-Vinil Oksiranların Sentezi.....	7
3.4.1 Vinil Oksiran 1a-h Bileşiklerinin Sentezi (Şekil 13).....	7
3.4.2 Vinil oksiran 1i-k bileşiklerinin sentezi (Şekil 14).....	13
3.4.3 (E)-2,2-Dimetil-3-(pent-1-en-1-il)oksiran (1l) Bileşiğinin Sentezi (Şekil 15).....	15
3.4.4 (E)-2-Butil-3-(hegz-1-en-1-il)oksiran Bileşiğinin (1m) Sentezi (Şekil 16).....	16
3.4.5 1,3-Siklohegzadien Monoepoksit 1n Bileşiğinin Sentezi (Şekil 17).....	16
3.5 Vinil Oksiranların Organoborlar ile Metal Katalizli Tepkimelerinin Genel Yöntemi.....	17
3.6 Enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş alkenil oksiran bileşiğinin sentezi.....	17
3.7 Metal Katalizli Tepkime Ürünlerinin Karakterizasyonu.....	18
4 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	34
4.1 Rodyum Katalizli Tepkimelerin Optimizasyon Çalışmaları.....	34

4.3	Paladyum Katalizli Tepkimelerin Optimizasyon Çalışmaları	36
4.4	Paladyum Katalizli Yöntemin Çeşitli Alkenil Epoksit ve Organoboronik Asit Neopentadiol Esterleri üzerinde Uygulanabilirliği.....	44
4.5	Yöntemin Enantiyomerik Aktarım Uygulamaları	49
5	SONUÇ	52
	KAYNAKLAR	53
	EKLER.....	55

Şekil Listesi

Şekil 1. Alkenil oksiranın reaktif bölümleri	1
Şekil 2. 3,4-Epoksi-1-butenin alkenilboron bileşikleri ile paladyum ve nikel katalizli tepkimeleri..	1
Şekil 3. Terminal alkenil gruba sahip vinil oksiranların organoboronlar ile Pd-pincer katalizli tepkimeleri.....	2
Şekil 4. 1,3-Siklohegzadien monoepoksitin fenilboronik asit ile Pd-pincer katalizli tepkimesi	2
Şekil 5. Montabufin sentezinde kullanılan bir endosiklik alkenil epoksit yapısının bir organoboronik asit ile paladyum katalizli arillenmesi.....	3
Şekil 6. Vinil oksiranların epoksit halkasının organoboronik asitler ile paladyum katalizli açılma tepkimesi.	3
Şekil 7. Alkenil epoksitlerin Grignard reaktifleri ile bakır katalizli tepkimeleri.....	3
Şekil 8. 1,3-Siklohegzadien monoepoksitin Grignard reaktifleri ile bakır katalizli asimetric tepkimeleri.....	4
Şekil 9. γ,δ -Epoksi- α,β -doymamış ester ve amitlerin Grignard reaktifleri ile demir katalizli tepkimeleri.....	4
Şekil 10. Çalışmada kullanılan ligandların bir kısmı	5
Şekil 11. Organoboronik asitlerin neopentilglikol ester (RBneop) türevlerine dönüştürülmesi	6
Şekil 12. Fenilboronik asitin pinakol ester (PhBpin) türevine dönüştürülmesi	7
Şekil 13. Vinil oksiran 1a-h bileşiklerinin sentez işlemleri	10
Şekil 14. Vinil oksiran 1i-k bileşiklerinin sentez işlemleri	14
Şekil 15. Vinil oksiran 1l bileşiğinin sentez işlemleri	15
Şekil 16. (<i>E</i>)-2-butil-3-(hegz-1-en-1-il)oksiran (1m) bileşiğinin sentez işlemleri.....	16
Şekil 17. 1,3-Cyclohegzadien monoepoksit 1n bileşiğinin sentez işlemleri.....	17
Şekil 18. Vinil oksiran 1e bileşiğinin Organoborlar ile rodyum katalizli tepkimesi	35
Şekil 19. Alkenil oksiran 1a bileşiğinin fenilboronik asitin pinakol esteri ile paladyum katalizli tepkimesi.	43
Şekil 20. 3,4-Epoksisiklohekzenil (1n) bileşiğinin PhBneop ile paladyum katalizli tepkimesi	49
Şekil 21. Sharpless yöntemi ile enantiyomerik zenginleşmiş alkenil epoksit 1a bileşiğinin sentezi	50
Şekil 22. Kiralite transfer testi: Enantiyo saf 1a bileşiğinin Phneop ile paladyum katalizli tepkimesi	50

Şekil 23. Alkenil epoksitlerin organoborlar ile paladyum katalizli tepkimenin ön görülen mekanizması.....	51
--	-----------

Tablo Listesi

Tablo 1. Vinil oksiran 1b nin organoborlar ile rodyum katalizli tepkimeleri. ^a	35
Tablo 2. Alkenil epoksit 1b nin arilbor bileşikleri ile paladyum katalizli tepkimeleri. ^a	37
Tablo 3. Alkenil epoksit 1a nın PhBneop ile paladyum katalizli tepkimelerine ligand etkisi.	39
Tablo 4. Alkenil epoksit 1a bileşiğinin PhBneop ile paladyum katalizli tepkimesine çözgen etkisi.	42
Tablo 5. Alkenil epoksit 1a bileşiğinin PhBneop 2a ile çeşitli paladyum katalizörleri ile tepkimleri.....	44
Tablo 6. Alkenil epoksit 1a bileşiğinin çeşitli boronik asit neopentil glikol esterleri (RBneop) ile Paladyum katalizli tepkimeleri.....	46
Tablo 7. Çeşitli alkenil epoksitli bileşiklerinin PhBneop ile paladyum katalizli tepkimeleri.....	48

Özet

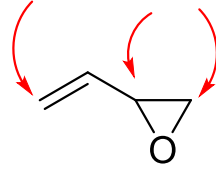
Bu proje kapsamında laboratuvarında sentezlenen alkenil epoksitlerin organoborlar ile rodyum ve paladyum katalizli tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Paladyum katalizli tepkimeler yüksek regio-seçimlilikte gerçekleşerek başlıca 1,4 katılma ürünü olan arillenmiş ya da alkenillenmiş allil alkol (**3**) türevlerini oluşturmuştur. 1,2 Katılma ürünü olan homoallil alkol (**4**) türevleri ise genellikle düşük miktarlarda oluşan yan ürünlerdir. Her iki regio-izomer tipi kolon kromatografisi ile ayrılabilir. Ayrıca tepkimeler yüksek stereo-seçimlilik göstermiştir. Genellikle ürünlerin diastereomerik oranı >20:1 olarak saptanmıştır. Epoksit uç karbonunun serbest ve korunmasız bir karbinol grubunun bulunmasının tepkime regio-seçimliliği için gerekli olduğu saptanmıştır. Ayrıca literatürde nadir olarak uygulama alanı olan trifenil arsin ligandının yöntemin regio ve stereo seçimliliğinde fosfin ligandlarına kıyasla çok daha etkin olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte rodyum katalizörü ile de yüksek seçimlilikte arzu edilen ürün elde edilse de tepkime verimliliği yeterli bir mertebeye ulaşamamıştır.

Abstract

Within the context of this project, the laboratory-synthesized alkenyl epoxides were subjected to rhodium- and palladium-catalyzed reactions with organoborons. The palladium-catalyzed reactions proceeded with good regio-selectivities leading to arylated- or alkenylated-allyl alcohol (**3**) derivatives as the major 1,4-addition products. As the 1,2-addition products, homoallyl alcohol (**4**) derivatives were the by-products of the method, which were generally produced with minor yields. Both regio-isomers could effectively be isolated from each other by column chromatography. Diastereomeric ratios of the products were typically determined to be >20:1. It was interesting to observe that the presence of free and unprotected carbinol group on the epoxide terminus is beneficial for the regio- and stereo-selectivity of the method. Furthermore triphenyl arsine compound, which has found relatively rare application as a ligand in the literature, was determined to be more effective for the regio- and stereo-selectivity of the method as compared to commonly used phosphine ligands. On the other hand, although the desired product could be obtained with high selectivities, the yields obtained were not satisfactory in the presence of a rhodium catalyst.

1 Giriş

Vinil epoksit bileşikleri organik sentezde geniş kullanım alanı olan önemli yapı taşlarıdır (He, 2014). Vinil epoksit bileşiklerinin sahip olduğu iki reaktif unsur gergin bir epoksit halkası ve bu halkaya konjuge karbon-karbon çift bağının bulunmasıdır (Şekil 1).



Şekil 1. Alkenil oksiranın reaktif bölümleri.

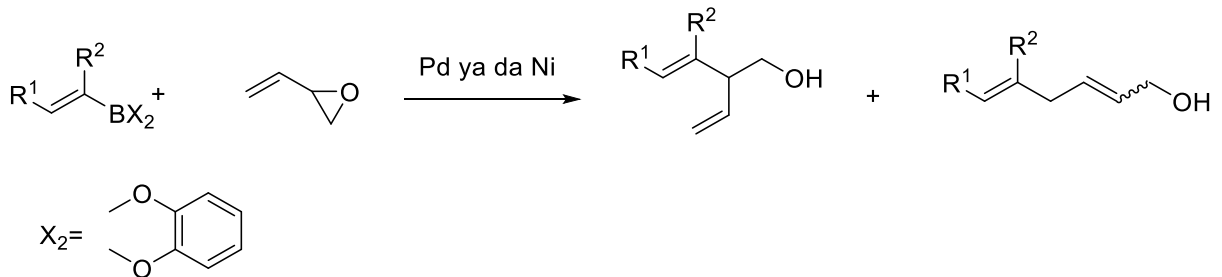
Bu reaktif unsurlar göz önüne alındığında vinil oksiranların özellikle nükleofilik organometaller ile tepkimelerinde ikisi S_N2 tarzında ve biri S_N2' olabilecek üç farklı regio-izomerik seçimlilik söz konusudur. Bunlar içerisinde özellikle S_N2' tarzında gerçekleşecek tepkimeler sonucu oluşabilecek alil alkolde organik sentezde yaygın olarak kullanılan ara yapılarıdır (Bandini, 2011; Ma, 2008).

Bu proje kapsamında geliştirilen paladyum katalizli yöntem ile tepkime 1,4-katılma şeklinde gerçekleşerek arillenmiş ve alkenillenmiş alil alkol ürünlerin sentezleri mümkün olmaktadır.

2 Literatür Özeti

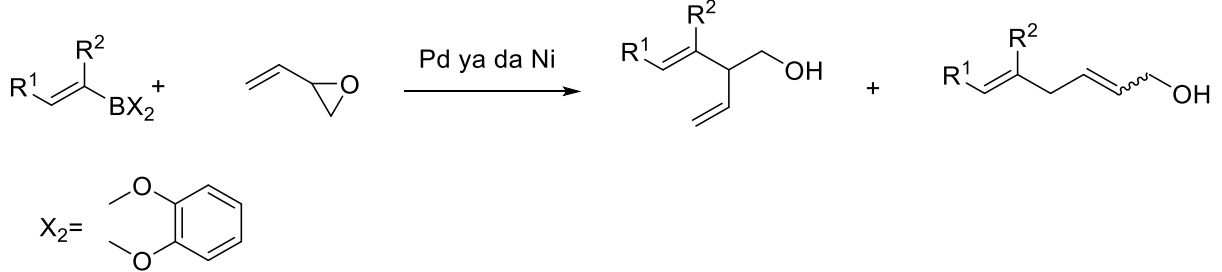
2.1 Alkenil Oksiranların Organoborlar ile Tepkimeleri

Organoboronların kullanıldığı paladyum ya da nikel katalizli Suzuki tepkimeleri karbon-karbon kenetlenmesini sağlayan en yararlı araçlardan biridir. Bu yöntem vinil oksiranlar üzerinde ilk defa Miyaura ve Suzuki tarafından gerçekleştirilmiştir (Miyaura, 1982). Çalışmalarında 3,4-Epoksi-1-buten ve alkenilboron bileşiklerinin paladyum ve nikel katalizli tepkimeleri ile düşük regio- ve stereo-seçimliliklerde lineer' ve dallanmış katılma ürünleri elde etmişlerdir (Şekil 2).



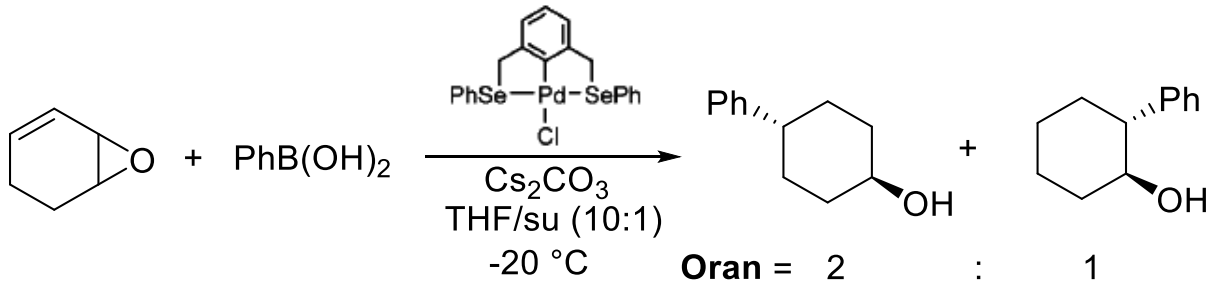
Şekil 2. 3,4-Epoksi-1-butenin alkenilboron bileşikleriyle paladyum ve nikel katalizli tepkimeleri.

Szabó ve grubu da terminal alkenil içeren vinil oksiranların paladyum pincer yapısına sahip katalizörler ile allilik alkenilasyon ve arilasyon tepkimelerini gerçekleştirmişlerdir (Kjellgren, 2005). Terminal alkenil oksiranlar ile gerçekleşen tepkimeler yüksek regio-seçimlilikte meydana gelerek lineer yapıda allil alkol ürünleri oluşturmuştur (Şekil 3).



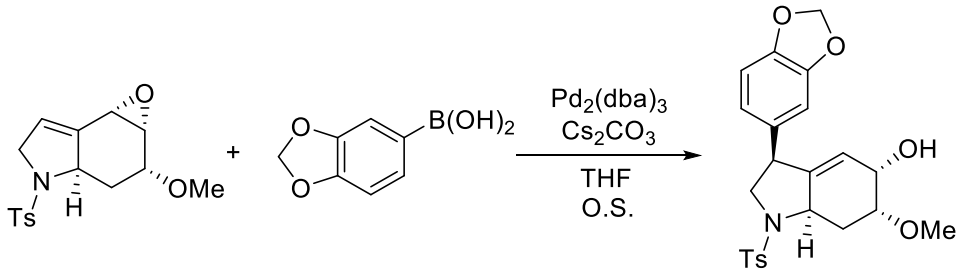
Şekil 3. Terminal alkenil gruba sahip vinil oksiranların organoboronlar ile Pd-pincer katalizli tepkimeleri.

Bununla birlikte yöntemlerini endosiklik bir çift bağ içeren bir halkalı alkenil oksiran üzerinde denediklerinde arilasyonun yüksek diastereo-seçimlilikte olmasına rağmen oldukça düşük regio-seçimlilikte gerçekleşerek her iki 1,4- ve 1,2- fenil sübstitüye ürünlerin 2:1 oranında oluştuğunu saptamışlardır (Şekil 4).



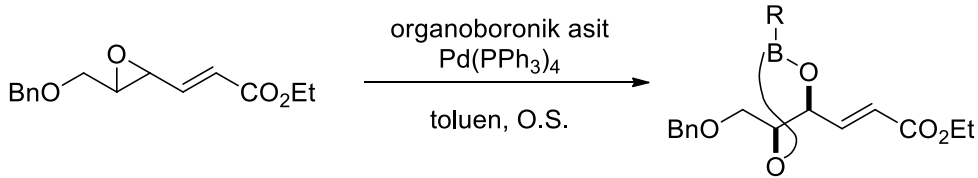
Şekil 4. 1,3-Siklohegzadien monoepoksinin fenilboronik asit ile Pd-pinser katalizli tepkimesi

Doğal bileşik montabufin sentezinde, Zhang ve grubu bir halkalı alkenil oksiran ara yapısının bir arilboronik asit ile tepkimesinde Szabó'nun metodunu uyguladıklarında ancak < %3 kenetlenme ürünleri elde edebilmişlerdir (Guan, 2012). Muhtemelen hacimli liganda sahip Pd sübstitüye alkenil grubuna aril aktarımında sterik nedenlerden dolayı zorlanmıştır. Bununla birlikte Pd₂(dba)₃ katalizli kenetlenme tepkimesi arzu edilen 1,4-katılma ürününü verebilmiştir (Şekil 5).



Şekil 5. Montabufin sentezinde kullanılan bir endosiklik alkenil epoksit yapısının bir organoboronik asit ile paladyum katalizli arillenmesi

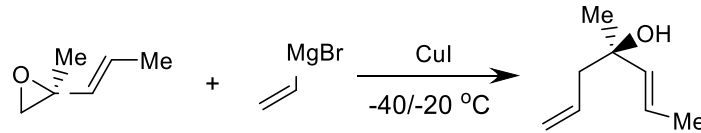
Bir Japon grubu tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ise vinil oksiranlardan her hangi bir arilatif kenetlenme ürünü oluşmamıştır (Hirai, 2003). Uyguladıkları yöntem yalnızca epoksit halkasının açılmasına neden olmuştur (Şekil 6).



Şekil 6. Vinil oksiranların epoksit halkasının organoboronik asitler ile paladyum katalizli açılma tepkimesi.

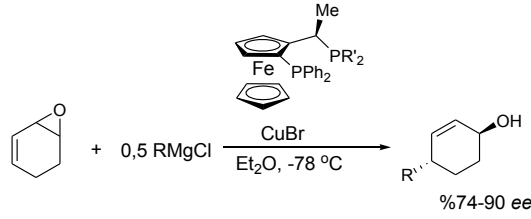
2.2 Alkenil Oksiranların Çeşitli Metal Katalizli Tepkimeleri

Allil epoksitlerin Grignard reaktifleri ile S_N2' tepkimeleri ile ilgili az sayıda çalışma mevcuttur (Falciola vd., 2008). Bunun en önemli nedeni bir "hard" bazik reaktif olan Grignard reaktiflerinin S_N2 tepkimelerine yatkınlıklarından kaynaklanabilmektedir (Hyoung vd., 2008) (Şekil 7).



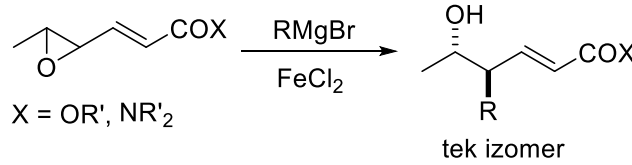
Şekil 7. Alkenil epoksitlerin Grignard reaktifleri ile bakır katalizli tepkimeleri

Bununla birlikte Millet ve Alexakis bakır katalizli olarak kirral ferrosen ligandı yardımı ile yüksek enantiyosafılıkta S_N2' tepkimeleri gerçekleştirebilmiştir (2007) (Şekil 8).



Şekil 8. 1,3-Siklohegzadien monoepoksitin Grignard reaktifleri ile bakır katalizli asimetrik tepkimeleri

Hata vd. (2010) γ,δ -Epoksi- α,β -doymamış ester ve amitlerin Grignard reaktifleri ile demir katalizli tepkimelerini gerçekleştirmişlerdir. Tepkimelerde epoksitlerin regio- ve stereoseçimli süstitüsüyonu sonucu δ -hidroksi- γ -alkil ya da aril α,β -doymamış esterleri veya amitleri oluşturmuştur (Şekil 9).



Şekil 9. γ,δ -Epoksi- α,β -doymamış ester ve amitlerin Grignard reaktifleri ile demir katalizli tepkimeleri

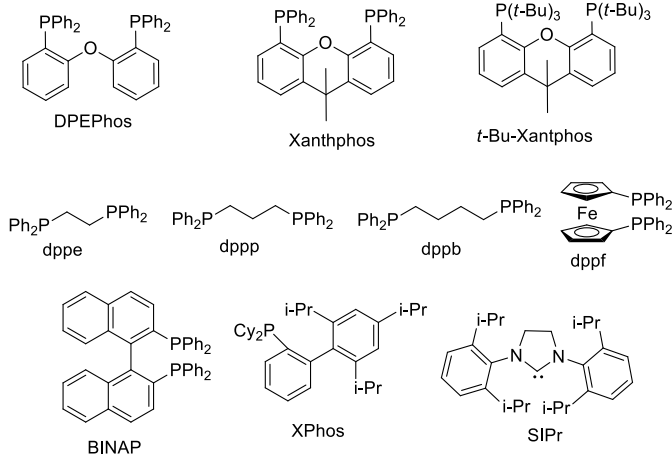
3 Araç ve Gereç

3.1 Genel

Tetrahidrofuran (THF), dioksan ve Et₂O kullanım öncesi benzofenon-ketil üzerinden argon altında damıtılmıştır. Diklorometan (DKM) ve toluene moleküler elek 4A kullanılarak kurutulmuştur. Dimetilformamit (DMF) çözgen saflaştırma sisteminde (MBRAUN SPS-800) saflaştırıldı ya da CaH₂ (%5 w/v) ile gece süresince geri soğutucu altında inört gaz ortamında kaynatılarak ve destile edilerek saflaştırılmış ve moleküler elek 4A üzerinde saklanılmıştır. Dimetoksietan (DME) sodyum teli üzerinde bekletilerek kurutulmuştur. Asetonitril P₂O₅ (%5 ağırlık/hacim) ile gece süresince inört gaz ortamında geri soğutucu altında kaynatılmış ve sonrasında destile edilmiştir.

Sentezlenmiş tepkenler ve tepkime ürünleri hegzan/etil asetat çözgen karışımı kullanılarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Sentezlenen enin oksiranlar 200 mesh boyutuna sahip Silika jel 60 içeren kolonlarda saflaştırılmıştır. NMR spektrumları CDCl₃ ve/veya C₆D₆ çözgeni kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Genel olarak diastereomerik sinyaller C₆D₆ ile daha belirgin olarak ayrılmaktadır. Havaya karşı hassas trialkil fosfin ligandları ya

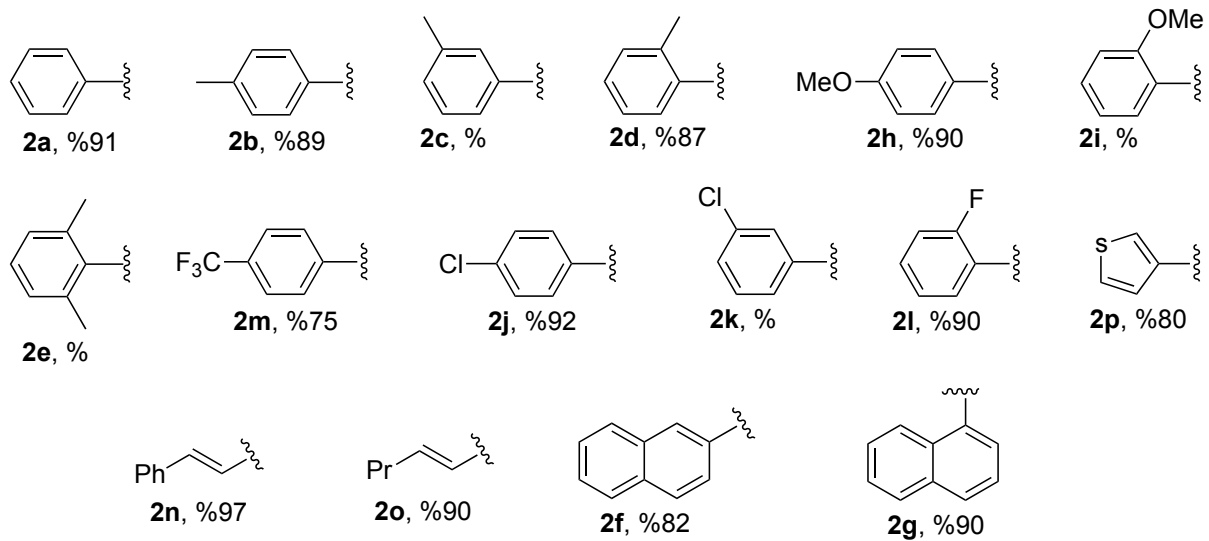
$[R_3PH]BF_4$ formuna dönüştürüldükten sonra (Netherton, 2002) kullanılmıştır ya da tepkime kabına eldivenli kutu içerisinde N_2 gazı altında tartılarak eklenmiştir. $Pd_2(dba)_3CHCl_3$ (Ukai, 1974), $Pd(PPh_3)_4$ (Malatesta, 1957), $[RhCl(cod)]_2$ (Giordano, 1990; Artok, 2010) ve $[RhOH(cod)]_2$ (Uson, 1985) kompleksleri laboratuvarında sentezlenmiştir. Çalışmada kullanılan ticari kod isimleri ile belirtilmiş ligandlar yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 10):



Şekil 10. Çalışmada kullanılan ligandların bir kısmı

3.2 Organoboronik Asit Neopentilglikol Esterin (ArBneop) Sentezi

Ar gazı altında ve oda sıcaklığında bulunan, kuru THF (15mL) içerisindeki organoboronik asit türevinin (10 mmol) çözeltisine magnezyum sülfat (14 mmol, 1,7 g) eklendi. Oluşan karışıma 2,2-dimetil propan-1,3-diol (11 mmol, 1,2 g) eklendi ve karışım gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan ürün vakum altında deriştirildi ve silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile (hekzan/etil asetat) saflaştırılarak bor ester bileşiği elde edildi. (Matthew, 2014) (Şekil 11).



Şekil 11. Organoboronik asitlerin neopentilglikol ester (RBneop) türevlerine dönüştürülmesi

2a: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,80 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H), 7,46-7,39 (m, 1H), 7,38-7,32 (m, 2H), 3,77 (d, $J = 0,8$ Hz, 4H), 1,02 (s, 6H).

2b: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,71 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H), 7,19 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 3,77 (s, 4H), 2,37 (s, 3H), 1,03 (s, 6H).

2c: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,24-7,62 (m, 4H), 3,77 (s, 4H), 2,35 (s, 3H), 1,02 (s, 6H).

2d: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,77 – 7,69 (m, 1H), 7,31 – 7,25 (m, 1H), 7,19 - 7,11 (m, 2 H), 3,78 (s, 4H), 2,52 (s, 3H), 1,04 (s, 6H)

2e: $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 7,10 (t, $J = 7,0$ Hz, 1 H), 6,94 (d, $J = 7,4$ Hz, 2 H), 3,89 - 3,70 (m, 4 H), 2,39 (s, 6 H), 1,22 - 1,00 (m, 6 H).

2f: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,35 (s, 1H), 7,80-7,89 (m, 4H), 7,44-7,51 (m, 2H), 3,84 (s, 4H), 1,06 (s, 6H).

2g: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 8,0 (dd, $J = 8,4, 1,2$ Hz, 1H), 8,08 (dd, $J = 6,9, 1,4$ Hz, 1H), 7,93 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,86 (dd, $J = 8,1, 1,5$ Hz, 1H), 7,59-7,42 (m, 3H), 3,91 (s, 4H), 1,11 (s, 6H).

2h: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,76 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 6,90 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 3,83 (s, 3H), 3,76 (s, 4H), 1,02 (s, 6H).

2i: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,65 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,36 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 6,94 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 6,86 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 3,84 (s, 3H), 3,79 (s, 4H), 1,04 (s, 6H).

2j: $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3) δ : 7,75 – 7,67 (m, 2 H), 7,35 – 7,29 (m, 2 H), 3,76 (s, 4H), 1,02 (s, 6H).

2k: $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7,77 (s, 1H), 7,66 (d, 1H), 7,39 (m, 1H), 7,27 (t, 1H), 3,78 (s, 4H), 1,03 (s, 6H).

2l: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7,75 – 7,69 (m, 1H), 7,43 – 7,35 (m, 1H), 7,12 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 7,00 (t, J = 8,6 Hz, 1H), 3,80 (s, 4H), 1,12 – 0,99 (m, 6H).

2m: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,91 (d, J = 7,7 Hz, 2H), 7,60 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 3,79 (s, 4H), 1,03 (s, 6H).

2n: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,48 (d, J = 7,2 Hz, 2H), 7,40-7,16 (m, 4H), 6,11 (d, J = 18,3 Hz, 1H), 3,69 (s, 4H), 1,00 (s, 6H).

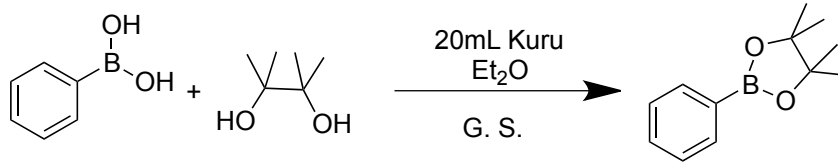
2o: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ : 6,60 - 6.46 (m, 1H), 5,34 (d, J = 17,6 Hz, 1H), 3,63 (s, 4H), 2,11 (dq, J = 1,6, 6,7 Hz, 2H), 1,43 (sxt, J = 7,4 Hz, 2H), 0,97 (s, 7H), 0,90 (t, J = 7,2 Hz, 3H).

2p: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,84 (dd, J = 2,6, 0,8 Hz, 1H), 7,38 (dd, J = 4,8, 0,9 Hz, 1H), 7,31 (dd, J = 4,8, 2,7 Hz, 1H), 3,75 (s, 4H), 1,02 (s, 6H).

3.3 Organoboronik Asit Pinakol Esterin (ArBpin) sentezi

Fenilboronik asit (610 mg, 5 mmol) ve 2,3-dimetil-2,3-butandiol (590 mg, 5 mmol) 20 mL kuru dietil eter içerisinde gece süresince karıştırıldı. Oluşan karışım deriştirildi ve kolon kromatografi yardımıyla saflaştırıldı (hegzan/etil asetat, %90, 910 mg).

2a': ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7,77 – 7,86 (m, 2H), 7,46 (tt, J = 7,40, 1,60 Hz, 1H) 7,37 (t, J = 7,80 Hz, 2H), 1,35 (s, 12H).



Şekil 12. Fenilboronik asitin pinakol ester (PhBpin) türevine dönüştürülmesi

3.4 (E)-Vinil Oksiranların Sentezi

3.4.1 Vinil Oksiran 1a-h Bileşiklerinin Sentezi (Şekil 13)

Trietil fosfonoastat (4,8 mL, 24 mmol) NaH (525 mg, 22 mmol) içeren 50 mL THF içerisine eklendi ve karışım 1 saat oda sıcaklığında (O.S.) karıştırıldı. Karışım $-78\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa soğutulduktan sonra yaklaşık 20 mmol *trans*-alkenil aldehit (**S1**) (**S1g** kullanıldığında 8,1 mmol) yavaşça eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Tepkime doymun NH_4Cl çözeltisi eklenerek sonlandırıldı ve Et_2O ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi. Elde edilen ham dien ester **S2** ürünü saflaştırılmaksızın bir sonraki adımda kullanıldı.

Diizopropil alimünyum hidrürün (DIBALH) DKM çözeltisi (~30 mmol, 1,0 M) -78 °C sıcaklığa soğutulmuş ham **S2** bileşiğinin 80 mL DKM çözeltisine damlalar halinde eklendi. Tekpkime karışımı 3 saat karıştırıldıktan sonra 1 M HCl(aq) çözeltisi ile nötrale edildi ve DKM ile ekstrakte edildi. Birleştirilmiş ekstraktlar MgSO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi. Silika jel üzerinde kolon kromatografi ile saflaştırılması (hegzan/etil asetat taşıyıcı çözen) ile dienol **S3** yapıları elde edilmiştir (verim: R: Pr, 1,64 g, %65; Ph, 1,92 g, %60; Me, 1,08 g, %55; siklohegzil, 780 mg, %58).

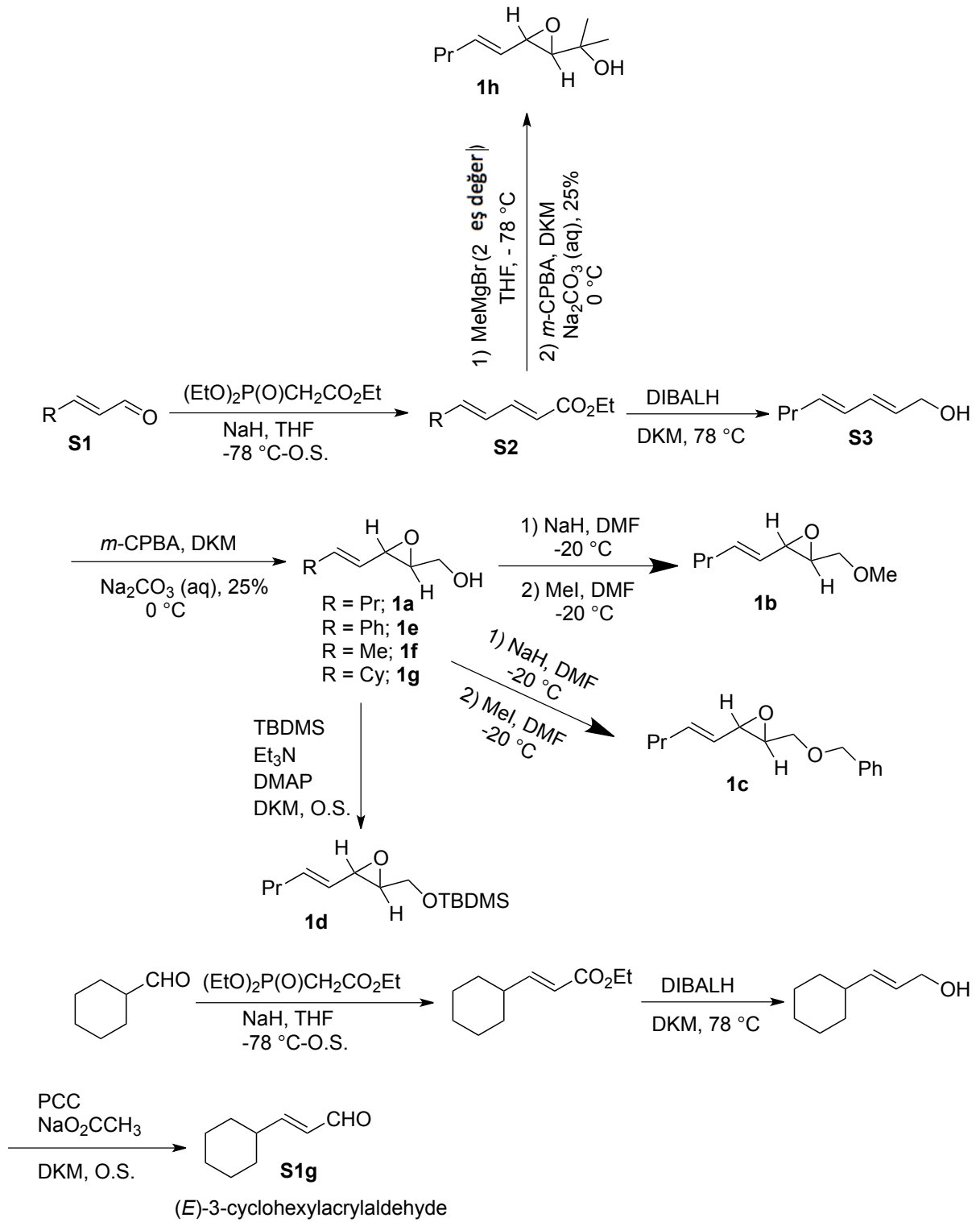
Dienol **S3** bileşiğinin (~3 mmol, S3g için 4,63 mmol) 50 mL DKM çözeltisi ve 16 mL sulu Na₂CO₃ (25%) çözeltisi karıştırıldıktan sonra 0 °C sıcaklığa soğutuldu ve bu karışıma 5,1 mmol (880 mg) *m*-cloroperoksibenzoik asitin (*m*-CPBA) DKM çözeltisi Argon altında damlalar halinde eklendi. Karışım ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilerek tepkime süreci izlendi. İşlem sonunda DKM ile ekstrakte edildi, MgSO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi. Ham karışım NEt₃ ile muamele edilmiş silika jel üzerinde kolon kromatografi ile saflaştırılarak (hegzan/etil asetat taşıyıcı çözen) vinil oksiranlar elde edildi. (verim: **1a**, 234 mg, %55; **1e**, 306 mg, %58; **1f**, 110 mg, %30; **1g**, 379 mg %45).

Vinil epoksit **1a** bileşiğinin 1 M derişimindeki 1 mL dimetilformamit (DMF) çözeltisine NaH nin (2,2 mmol) DMF (1 mL) süspansiyonu -20 °C sıcaklıkta eklendi. Karışım tüm katı NaH çözüne kadar karıştırıldıktan sonra metil iyodür (2,4 mmol) ya da benzyi bromür (2,4 mmol) eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 4 saat karıştırıldıktan sonra tepkime MeOH (5 mL) ve tuzlu su (5 mL) eklenerek sonlandırıldıktan sonra DKM ile ekstrakte edildi, MgSO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi. Ham karışım NEt₃ ile muamele edilmiş silika jel üzerinde kolon kromatografi ile saflaştırılarak (hegzan/etil asetat taşıyıcı çözen) metillenmiş (**1b**) ya da benzillenmiş (**1c**) vinil oksiranlar elde edildi (verim: **1b**: 278 mg, %90, **1c**: 334 mg, %77).

DKM (30 mL) içerisindeki **1a** (285 mg, 2 mmol), Et₃N (0,36 mL, 2,6 mmol), *t*-butildimetilsilil klorür (TBDMSCl) (400 mg, 2,6 mmol), ve 4-dimetilaminopridin (DMAP) (30 mg, 0,24 mmol) karışımı oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra su ile ekstrakte edildi. Su fazı DKM ile ekstrakte edildikten sonra birleştirilen organik fazlar MgSO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi. Karışım NEt₃ ile muamele edilmiş silika jel üzerinde kolon kromatografi ile saflaştırılarak (hegzan/etil asetat taşıyıcı çözen) silillenmiş vinil oksiran **1d** elde edilmiştir (hegzan/etil asetat, verim: 500 mg, 97%).

S2 bileşiğinin 15 mL THF çözeltisine 3,5 mL MeMgBr (3 M, THF) -78 °C sıcaklıkta damlalar halinde eklendi. Karışımın yavaşça oda sıcaklığına ılması sağlandıktan sonra yarım saat karıştırıldı. Karışıma 10 mL doygun NH₄Cl(aq) çözeltisi eklendi ve Et₂O ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakum altında

deriştirildi. Dienol içeren kalıntı saflaştırılma işlemleri yapılmadan bir sonraki aşamada kullanılmıştır. Elde edilen dienolun (~5 mmol) DKM (70 mL) çözeltisinin 25 mL Na₂CO₃(aq) (%25) ile karışımına DKM içerisindeki 7 mmol (1,2 g) *m*-CPBA 0 °C sıcaklıkta damlalar halinde Argon altında eklendi ve tepkime süreci ince tabaka kromatografisi ile izlendi. İşlem sonunda DKM ile ekstrakte edildi, MgSO₄ üzerinden kurutuldu, süzöldü ve vakum altında deriştirildi. Ham karışım NEt₃ ile muamele edilmiş silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak (hegzan/etil asetat taşıyıcı çözgen) vinil oksiran **1h** elde edildi (verim: 485 mg, 57%) (Kuş and Artok, 2015).



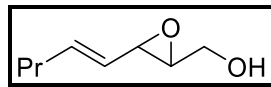
Şekil 13. Vinil oksiran **1a-h** bileşiklerinin sentez işlemleri

Çalışmada kullanılan alkenil aldehit bileşiklerinden (*E*)-3-Siklohegzilakrilaldehit **S1g** bileşiği aşağıda verilen yöntem ile sentezlenmiştir (Şekil 13). Diğer **S1** bileşikleri ise ticari yollardan elde edilmiştir.

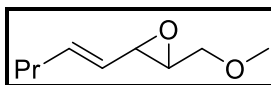
Etil-2-(dietoksifosforil)asetat (4,8 mL, 24 mmol) 0 °C sıcaklıktaki NaH (525 mg, 22 mmol) içeren kuru THF (50 mL) çözeltisine damla damla eklendi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra -78 °C sıcaklığa soğutulan karışıma siklohegzankarbaldehit (20 mmol) damla damla eklendi ve oda koşullarında 1 saat karıştırılıp doymuş NH₄Cl(aq) çözeltisi ile sonlandırıldı, eter ile ekstrakte edildi, MgSO₄ ile kurutuldu ve çözgen vakum altında uzaklaştırıldı. Oluşan α,β doymamış ester ürünü saflaştırılmadan bir sonraki basamakta kullanıldı.

Kuru DKM (80 mL) içerisinde çözünmüş α,β -doymamış ester bileşiğine -78 °C sıcaklıkta DIBALH reaktifinin 30 mL DKM çözeltisi (30 mmol, 1 M) damlalar halinde eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra üzerine su eklenerek sonlandırıldı, eter ile ekstrakte edildi, MgSO₄ ile kurutuldu ve oluşan ürün silikadan süzöldükten sonra bir sonraki basamakta kullanıldı.

DKM (20 mL) içerisinde çözünmüş (*E*)-3-sikloheksilprop-2-en-1-ol bileşiği 0 °C sıcaklıktaki DKM (150 mL) içerisindeki pridinyum kloro kromat (PCC) (11 gr, 52 mmol) ve sodyum asetat (10 g, 120 mmol) karışımına damla damla eklendi. Oluşan karışım TLC ile takip edildi. Reaktant tükendiğinde yaklaşık 100 mL dietil eter eklendi ve celite üzerinden süzöldü. Oluşan (*E*)-3-Siklohegzilakrilaldehit **S1g** ürün silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (hekzan/etil asetat 6:1; verim: 1,1 g, %40,).

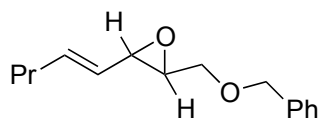


1a: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5,96 (td, $J = 6,7, 15,5$ Hz, 1H), 5,20 (tdd, $J = 1,4, 8,3, 15,5$ Hz, 1H), 3,94 (d, $J = 12,5$ Hz, 1H), 3,73–3,63 (m, 1H), 3,38 (dd, $J = 2,3, 8,2$ Hz, 1H), 3,08 (td, $J = 2,3, 3,9$ Hz, 1H), 2,06 (q, $J = 6,7$ Hz, 2H), 1,42 (sxt, $J = 7,4$ Hz, 2H), 0,91 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 137,7, 126,4, 61,3, 59,9, 55,9, 34,4, 22,0, 13,6; MS (EI, m/z): 111(22), 99(24), 83(78), 69(98), 55(100).

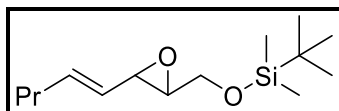


1b: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 5,94 (td, $J = 6,7, 15,5$ Hz, 1H), 5,18 (dd, $J = 8,2, 15,7$ Hz, 1H), 3,66 (dd, $J = 3,1, 11,3$ Hz, 1H), 3,44–3,41 (m, 1H), 3,40 (s, 3H), 3,24 (dd, $J = 2,0, 8,2$

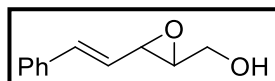
Hz, 1H), 3,05 (td, $J = 2,7, 5,5$ Hz, 1H), 2,05 (q, $J = 7,0$ Hz, 1H), 1,41 (sxt, $J = 7,4$ Hz, 2H), 0,91 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 137,5, 126,7, 72,4, 59,2, 58,4, 56,1, 34,4, 22,0, 13,6. MS (EI, m/z): 123(4), 113(34), 83(24), 81(38), 71(40), 58(80), 45(100).



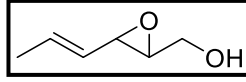
1c: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,40 - 7,26$ (m, 5H), 5,93 (td, $J = 6,9, 15,5$ Hz, 1H), 5,17 (dd, $J = 8,4, 15,5$ Hz, 1H), 4,60 (d, $J_{AB} = 11,7$, Hz 1H), 4,56 (dd, $J_{AB} = 11,7$ Hz, 1H), 3,75 (dd, $J_{AB} = 11,3$ Hz, $J_{AX} = 5,5$ Hz, 1H), 3,51 (dd, $J_{AB} = 11,3$ Hz, $J_{BX} = 3,1$ Hz, 1H), 3,25 (dd, $J = 2,3, 8,2$ Hz, 1H), 3,10 (td, $J = 2,6, 5,4$ Hz, 1H), 2,04 (q, $J = 6,7$ Hz, 2H), 1,41 (sxt, $J = 7,4$ Hz, 2H), 0,90 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 137,8, 137,6, 128,4, 127,8, 127,8, 126,7, 73,3, 70,0, 58,7, 56,2, 34,4, 22,0, 13,7$; MS (EI, m/z) 232 (1^+ , M^+), 126 (11), 111(2), 107 (8), 91 (100), 83 (41), 68 (5), 65 (12), 55 (25), 41 (15).



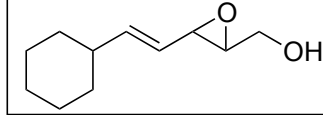
1d: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 5,92$ (td, $J = 6,7, 15,5$ Hz, 1H), 5,19 (tdd, $J = 1,6, 8,3, 15,6$ Hz, 1H), 3,85 (dd, $J_{AB} = 11,9$ Hz, $J_{AX} = 4,5$ Hz, 1H), 3,70 (dd, $J_{AB} = 11,9$ Hz, $J_{BX} = 3,3$ Hz, 1H), 2,99 (ddd, $J = 1,6, 2,6, 3,6$ Hz, 1H), 2,08 – 2,00 (m, $J = 1,4, 8,0$ Hz, 2H), 1,41 (sxt, $J = 7,4$ Hz, 2H), 0,89 (s, 9 H), 0,90 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H), 0,07 (d, $J = 3,1$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 137,1, 126,9, 63,2, 60,3, 56,3, 34,4, 25,9, 22,1, 13,6, -5,3$. MS (EI, m/z) 256 (1^+ , M^+), 199 (24), 185 (2), 169 (8), 157 (9), 143 (23), 129 (13), 117 (14), 113 (22), 107 (16), 101 (33), 89 (18), 83 (22), 79 (15), 75 (99), 59 (38), 55 (100), 41 (33).



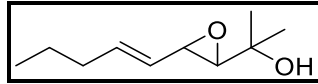
1e: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7,42 - 7,36$ (m, 2H), 7,35 – 7,30 (m, 2H), 7,29 – 7,26 (m, 1H), 6,81 (d, $J = 16,0$ Hz, 1H), 5,94 (dd, $J = 8,0, 15,8$ Hz, 1H), 4,06 – 3,97 (m, 1H), 3,81 – 3,70 (m, 1H), 3,60 (dd, $J = 2,2, 8,0$ Hz, 1H), 3,21 (td, $J = 2,3, 3,9$ Hz, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 135,9, 135,0, 128,7, 128,2, 126,5, 125,7, 61,1, 60,4, 55,9$; MS (EI, m/z) 176 (12^+ , M^+), 145 (22), 127 (16), 117 (100), 115 (60), 91 (31), 77 (10), 65 (12), 51 (12).



1f: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 5.96 (qd, J = 7,0, 14,9 Hz, 1H), 5,22 (qdd, J = 1,6, 8,2, 15,3 Hz, 1H), 3,93 (dd, J = 2,2, 12,7 Hz, 1H), 3,66 (dd, J = 3,7, 12,7 Hz, 1H), 3,37 (dd, J = 2,2, 8,4 Hz, 1H), 3,09 – 3,04 (m, 1H), 1,74 (td, J = 1,6, 6,7 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 132,5, 127,6, 61,3, 59,9, 55,8, 17,9.



1g: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 5.91 (dd, J = 6.7, 15.7 Hz, 1H), 5.21 - 5.07 (m, 1H), 3.95 (dd, J = 2.7, 12.5 Hz, 1H), 3.68 (dd, J = 3.9, 12.5 Hz, 1H), 3.37 (dd, J = 2.3, 8.6 Hz, 1H), 3.08 (td, J = 2.3, 3.9 Hz, 1H), 2.05 - 1.93 (m, 1H), 1.91 - 1.55 (m, 6H), 1.37 - 0.94 (m, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 143.6, 123.8, 61.3, 60.0, 56.2, 40.4, 32.5, 32.4, 26.1, 25.9.



1h: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 5,93 (td, J = 6,9, 15,5 Hz, 1H), 5,20 (dd, J = 8,2, 15,7 Hz, 1H), 3,40 (dd, J = 2,3, 8,2 Hz, 1H), 2,84 (dd, J = 0,8, 2,3 Hz, 1H), 2,04 (q, J = 6,8 Hz, 2H), 1,84 (br. s, 1H), 1,41 (sxt, J = 7,4 Hz, 2H), 1,30 (s, 3H), 1,24 (s, 3H), 0,90 (t, J = 7,4 Hz, 3 H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 137,4, 126,6, 67,8, 66,2, 55,8, 34,4, 27,7, 24,9, 22,0, 13,6.

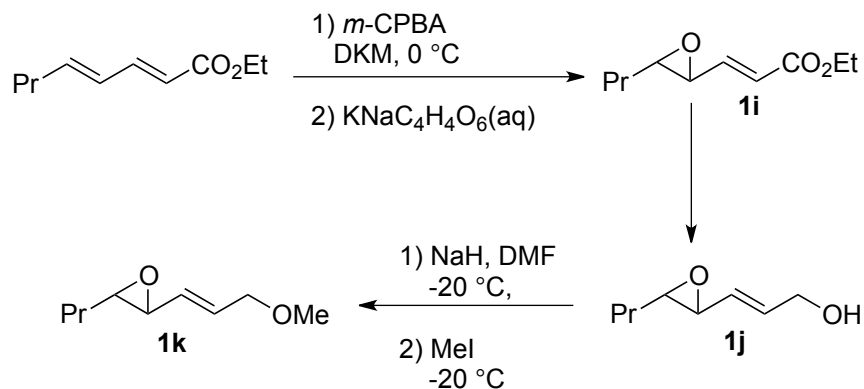
3.4.2 Vinil oksiran 1i-k bileşiklerinin sentezi (Şekil 14)

Etil-(2*E*,4*E*)-okta-2,4-dienoat (840 mg, 5 mmol) (**S2a**) bileşiğinin 0 °C sıcaklıktaki 15 mL DKM çözeltisine 6 mmol *m*-CPBA (1,7 g) argon altında bir seferde eklendi. Ham karışım doygun $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ çözeltisi ve DKM ile sırasıyla ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi. Substrat **1i** silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (hegzan/etil asetat, verim: 698 mg, %76) (Dieter, 2012).

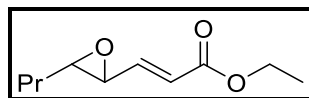
Vinil oksiran **1i** (920 mg, 5 mmol) bileşiğinin DKM (9,0 mL) çözeltisine 11,0 mL, 1,0 M DIBALH (5.2 mmol) çözeltisi -78 °C sıcaklıkta damlalar halinde eklendi ve aynı sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldı. Tepkime 4,5 mL MeOH eklenerek sonlandırıldı ve ortam sıcaklığına ılıtıldı. Sonrasında 15 mL sodyum potasyum tartaratin (Rochelle tuzu, 1,0 M) sulu çözeltisi eklendi ve karışım oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Sulu faz etil asetat ile ekstrakte edildi, birleştirilmiş organik fazlar Na_2SO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi.

Enin oksiran **1j** silika jel üzerinde kolon kromatografi ile saflaştırıldı (hegzan/etil asetat; verim: 575 mg, %80) (Tortosa 2011).

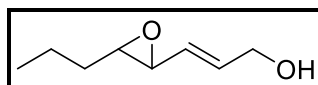
Enin oksiran **1k** bileşiği Bölüm 3.4.1 açıklandığı şekilde enin oksiran **1j** bileşiğinin eterik metillenmesi ile elde edilmiştir (verim: 562 mg, %90).



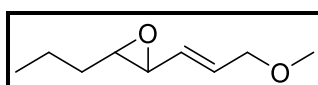
Şekil 14. Vinil oksiran **1i-k** bileşiklerinin sentez işlemleri



1i: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 6,68 (dd, J = 7,0, 15,7 Hz, 1H), 6,12 (d, J = 15,7 Hz, 1H), 4,20 (q, J = 7,0 Hz, 2H), 3,20 (dd, J = 1,6, 7,0 Hz, 1H), 2,89 (dt, J = 2,2, 5,6 Hz, 1H), 1,68 - 1,38 (m, 4H), 1,29 (t, J = 7,2 Hz, 3H), 1,00 - 0,94 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 165,7, 144,8, 123,5, 61,3, 60,5, 56,3, 33,9, 19,1, 14,2, 13,8.



1j: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 6,06 (td, J = 5,5, 15,7 Hz, 1H), 5,48 (tdd, J = 1,9, 7,8, 15,5 Hz, 1H), 4,17 (dd, J = 1,4, 5,3 Hz, 2H), 3,12 (dd, J = 2,3, 7,8 Hz, 1H), 2,84 (dt, J = 2,0, 5,5 Hz, 1H), 1,63 - 1,41 (m, 4H), 0,99-0,92 (m, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 133,9, 129,0, 62,7, 60,4, 57,9, 34,0, 19,2, 13,9.



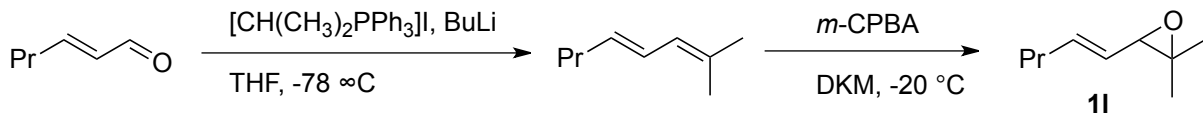
1k: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 5,96 (td, J = 5,6, 15,8 Hz, 1H), 5,47 (tdd, J = 1,4, 7,8, 15,6 Hz, 1H), 3,93 (dd, J = 1,6, 5,9 Hz, 2H), 3,34 (s, 3H), 3,11 (dd, J = 2,3, 7,8 Hz, 1H), 2,83

(dt, $J = 2,3, 5,5$ Hz, 1H), 1,60 – 1,41 (m, 4H), 0,95 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 131,2, 130,5, 72,1, 60,3, 58,1, 57,9, 3,0, 19,2, 13,9$.

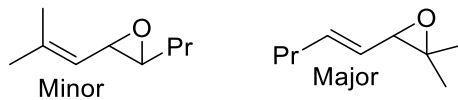
3.4.3 (*E*)-2,2-Dimetil-3-(pent-1-en-1-il)oksiran (1I) Bileşiğinin Sentezi (Şekil 15)

Hegzan içerisindeki BuLi (4,8 mL, 12 mmol, 2,5 M) çözeltisi izopropil(trifenil)-fosfonyum iyodürün (4,32 g, 10 mmol) THF (30 mL) çözeltisine 0 °C sıcaklıkta damlalar halinde eklendikten sonra 1 saat karıştırıldı. Karışım -78 °C sıcaklığa soğutulduktan sonra, karışıma 1,1 mL *trans*-2-hegzanal (10 mmol) yavaşça eklendi. Tepkime karışımı α,β doymamış aldehit molekülü TLC ile bittiği anlaşılana kadar karıştırıldı. Tepkime sonrası karışım sırasıyla doymun NH_4Cl (aq) çözeltisi ve Et_2O ile ekstrakte edildi. Birleştirilmiş organik fazlar MgSO_4 üzerinden kurutuldu, süzüldü ve 0 °C sıcaklıkta vakum altında deriştirildi. Silika kolon kromatografisi ile saflaştırılma işlemi ile dialkil dien bileşiği (*E*)-2-metilokta-2,4-dien elde edilmiştir (hegzan/etil asetat; verim: 920 mg, %74).

DKM (30 mL) içerisindeki -20 °C deki *m*-CPBA (7,5 mmol) süspansiyonuna (*E*)-2-metilokta-2,4-dien bileşiğinin 50 mL DKM içerisindeki çözeltisi damlalar halinde eklendi. Çözelti iki saat karıştırıldıktan sonra karışım sırası ile su ve DKM ile ekstrakte edildi. Organik faz MgSO_4 üzerinde kurutuldu ve 25 °C sıcaklıkta vakum altında deriştirildi. Silika jel kolon kromatografisi ile saf vinil oksiran **1I** 9,6:1 regio-seçimlilikte elde edilmiştir (hegzan/etil asetat, 365 , %52).



Şekil 15. Vinil oksiran **1I** bileşiğinin sentez işlemleri

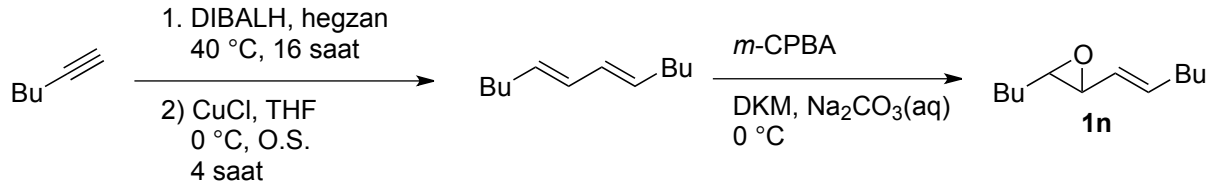


1I: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 5.90$ (td, $J = 7.0, 15.7$ Hz, 1H), 5.31 (dd, $J = 7.8, 15.7$ Hz, 1H) (Major), 4.85 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H) (Minor), 3.28 (dd, $J = 2.3, 9.0$ Hz, 1H) (Minor), 3.17 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H) (Major), 2.53 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H) (Minor) 2.07 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H) (Major), 1.42 (sxt, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.80 (s, 1H) (Minor), 1.75 (s, 3H) (Major), 1.34 (s, 3H), 1.28 (s, 3H), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 137.5, 125.2$ (Major), 110.0 (Minor),

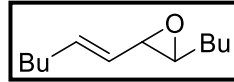
64.4, 60.0, 34.6(Major), 34.2 (Minor), 25.9 (Minor) 24.6 (Major), 22.2, 18.9 (Major), 18.2 (Minor) 13.6.

3.4.4 (E)-2-Butil-3-(hegz-1-en-1-il)oksiran Bileşiğinin (1m) Sentezi (Şekil 16)

1-Hegzin (2,05 g, 25,0 mmol) bileşiğinin 0 °C sıcaklıktaki hegzan (15 mL) çözeltisine diizobutilalüminyum hidrür (1 M in DKM, 25 mL, 25,0 mmol) eklendikten sonra 40 °C sıcaklığa ısıtıldı ve 16 saat karıştırıldı. Daha sonra 2,25 g CuCl (27,5 mmol) bölümler halinde 10 dakika içerisinde eklendi ve oluşan süspansiyon oda sıcaklığına indirildi ve 4 saat karıştırıldı. Siyah süspansiyon H₂SO₄(aq) (%5, 100 mL) ve (100 mL) karışımına aktarıldı. Bir süre karıştırıldıktan sonra fazlar ayrıldı ve sulu faz Et₂O ile ekstrakte edildi. Oluşan (5E,7E)-dodeka-5,7-dien silika jel kolon kullanılarak saflaştırıldı (hegzan,1,6 g, %79) (Farthing and Koc, 1998). Son olarak epoksidasyon işlemi yukarıda bölüm 3.3.3 de belirtildiği şekilde yapılarak vinil epoksit 1m (verim: 1,05 g, %58) sentezlendi.



Şekil 16. (E)-2-butil-3-(hegz-1-en-1-il)oksiran (**1m**) bileşiğinin sentez işlemleri

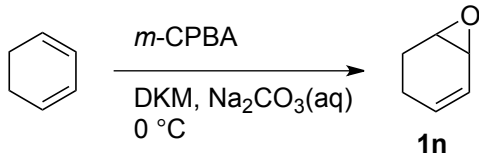


1m: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5,89 (td, *J* = 7,0, 14,5 Hz, 1H), 5,16 (ddd, *J* = 1,2, 8,0, 15,5 Hz, 1H), 3,05 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 2,80 (t, *J* = 5,5 Hz, 1H), 2,05 (q, *J* = 6,9 Hz, 2H), 1,59 – 1,23 (m, 10H), 0,89 (q, *J* = 7,4 Hz, 6H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 136,6, 127,5, 60,4, 58,8, 32,0, 31,7, 31,0, 28,0, 22,5, 22,2, 14,0, 13,9.

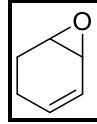
3.4.5 1,3-Siklohegzadien Monoepoksit 1n Bileşiğinin Sentezi (Şekil 17)

Bir cam balona sırası ile 1 mL 1,3-siklohegzadien (10 mmol), 50 mL DKM ve %25 lik Na₂CO₃(aq) çözeltisi eklendi. Karışım 0 °C sıcaklığa soğutulduktan sonra 2,0 g *m*-CPBA eklendi ve tepkime süreci TLC ile takip edildi. 1,3-Siklohegzadien tamamen tükendikten sonra çözelti DKM ile ekstrakte edildi, MgSO₄ üzerinde kurutuldu ve kısa bir silika jel

kolondan süzüldü. Çözgen vakum altında 0 °C sıcaklıkta dikkatlice buharlaştırılarak **1n** saf formda kazanıldı (verim: 430 mg, %45) (Ramesh, et al. 1992).



Şekil 17. 1,3-Cyclohegzadien monoepoksit **1n** bileşiğinin sentez işlemleri



1n: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6,07 – 5,81 (m, 2H), 3,51 (td, *J* = 1,4, 2,7 Hz, 1H), 3,24 (dt, *J* = 1,8, 4,0 Hz, 1H), 2,31 – 2,17 (m, 1H), 2,13 – 1,99 (m, 2H), 1,68 – 1,57 (m, 1H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 133,1, 123,1, 55,2, 47,1, 20,8, 20,6.

3.5 Vinil Oksiranların Organoborlar ile Metal Katalizli Tepkimelerinin Genel Yöntemi

Sırasıyla, katalizör, ligand, ve kuru çözgen (gereken hacmin yarısı) etüvde kurutulmuş ve Argon altında soğutulmuş bir Schlenk' e eklendi ve bu karışım 25 °C sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldı. Sonrasında organoboron, baz ve çözgenin diğer yarısında çözünmüş epoksit bileşiği ve belirli bir miktar degaze edilmiş su karışımına eklendi ve ısıtılmış bir su ya da yağ banyosunda manyetik olarak karıştırıldı. Tepkime süreci TLC ile takip edilen tepkime tamamlandığında karışım vakum altında deriştirildi. Tecrübelerimize göre tepkime çözeltisinin rengi tepkime döngüsü tamamlandığında sarıdan koyu kahverengine dönüşmektedir. Kalıntı silika jel kolon kromatografisi saflaştırılarak allil alkol ürünü izole edilmiştir.

Sentezlenmiş ürünler GC-MS, FTIR, HRMS ve 400 MHz NMR teknikleri ile analiz edilmiştir. NMR analizlerinde CDCl₃ ya da C₆D₆ çözgenleri kullanılmıştır. Diastereomerik sinyallerin ayırımın C₆D₆ kullanıldığında daha belirgin olduğu görünmüştür.

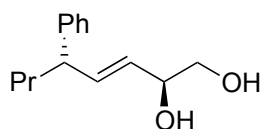
3.6 Enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş alkenil oksiran bileşiğinin sentezi

Enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş **1a** bileşiği Sharpless yöntemi uygulanarak sentezlenmiştir (Tanaka vd., 1974; Takamura vd., 2011).

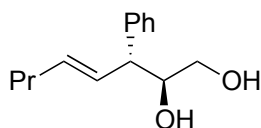
DKM (40 mL) içerisindeki tozlaştırılmış moleküler elek 4A (400 mg) içerisindeki süspansiyona (+)-diizopropil tartarat (DIPT) (0,27 mL, 1,32 mmol), Ti(Oi-Pr)₄ (0,26 mL, 0,877 mmol) ve (TBHP) (2,2,4-trimetilpentan toluen içerisinde 4,0 6,0 M, 2,9 mL, 17,4 mmol) –25

°C sıcaklıkta eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 30 dakika karıştırıldıktan sonra dienol **3g** (2,00 g, 8,77 mmol bileşiğinin CH₂Cl₂ çözeltisi bölümler (5.0 mL + 3.0 mL + 2.0 mL) halinde eklendi. Oluşan karışım -25 °C sıcaklıkta 4 saat karıştırıldıktan sonra tepkime 3 M sulu NaOH (mL) çözeltisi ile sonlandırıldı ve bir saat daha karıştırıldı. Celite üzerinden filtre edildikten sonra etil asetat (100 mL) ile ekstrakte edildi. Karışım su (50 mL) ile ve tuzlu su ile (50 mL) yıkandıktan sonra Na₂SO₄ üzerinden kurutuldu. Vakum altında deriştirilmesi ve silika jel kolon kromatografisi sonucu enantio-zengin (**2R,3R**)-**1a** bileşiği (901 mg, %42) elde edilmiştir. Örneğin enantiyomerik aşırılığı gaz kromatografisi ile Hydodex-β-3P kolon (25 m, 0.25 mm ID) kullanılarak saptanmıştır [α]_D²⁵ = -22,1 (c 0,10, CHCl₃), %83 ee).

3.7 Metal Katalizli Tepkime Ürünlerinin Karakterizasyonu

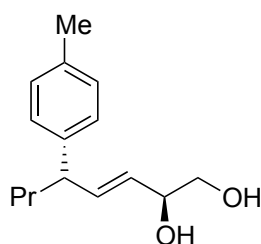


3aa: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.31–7.26 (m, 2H), 7.22–7.13 (m, 3H), 5.91 (dd, $J = 7.8$, 15.7 Hz, 1H), 5.46 (dd, $J = 6.5$, 15.7 Hz, 1H), 4.20 (dt, $J = 3.5$, 6.5 Hz, 1H), 3.61 (dd, $J = 3.5$, 11.3 Hz, 1H), 3.49–3.42 (m, 1H), 3.26 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 2.16 (br, s, 2H), 1.68 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.31–1.20 (m, 2H), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 144.3, 137.6, 128.5, 127.8, 127.5, 126.2, 73.0, 66.5, 48.3, 37.9, 20.6, 14.0, ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆) δ : 7.20–7.16 (m, 2H), 7.12–7.02 (m, 3H), 5.81 (ddd, $J = 1.4$, 7.8, 15.5 Hz, 1H) (major), 5.78 (ddd, $J = 1.4$, 7.8, 15.5 Hz, 1H) (minor), 5.34 (ddd, $J = 15.5$, 6.6, 1.2 Hz, 1H) (major), 5.31 (ddd, $J = 15.5$, 6.6, 1.2 Hz, 1H) (minor), 3.99–3.93 (m, 1H), 3.36 (dd, $J_{AB} = 11.2$ Hz, $J_{AX} = 7.7$ Hz, 1H), 3.35 (dd, $J_{AB} = 11.2$ Hz, $J_{BX} = 3.6$ Hz, 1H), 3.11 (q, $J = 8.6$ Hz, 1H), 2.27–1.92 (m, 2H), 1.57 (q, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.25–1.14 (m, 2H), 0.83 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, C₆D₆) δ : 144.5, 136.3, 128.4, 128.4, 127.5, 126.1, 72.7, 66.5, 48.4, 37.9, 20.6, 13.8; MS (EI, m/z): 220 (M⁺, 1), 202 (2), 189 (56), 171 (23), 134 (12), 129 (57), 115 (33), 91 (100), 77 (8); FTIR (ν_{\max} /cm⁻¹): 3398, 2925, 1724, 1601, 1453, 1343, 1030, 879, 700.

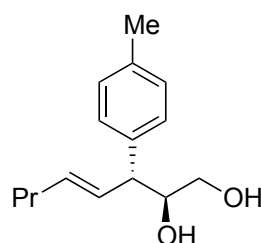


4aa: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 7.35–7.28 (m, 2H), 7.25–7.18 (m, 3H), 5.72 (dd, $J_{AB} = 15.3$ Hz, $J_{AX} = 8.0$ Hz, 1H), 5.66 (dd, $J_{AB} = 15.3$ Hz, $J_{BX} = 5.9$ Hz, 1H), 3.84 (ddd, $J = 2.9$, 5.9, 8.6 Hz, 1H), 3.52 (dd, $J = 2.9$, 11.5 Hz, 1H), 3.39–3.31 (m, 2H), 2.05 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.40 (sxt, $J = 7.2$ Hz, 2H), 0.89 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ : 134.8, 129.5,

128.8, 128.6, 127.8, 126.8, 74.3, 64.2, 52.7, 34.7, 22.4, 13.7, ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 7.15–6.94 (m, 5H), 5.68 (dd, $J = 8.6, 15.5$ Hz, 1H), 5.42 (td, $J = 6.7, 15.5$ Hz, 1H), 3.68 (ddd, $J = 3.1, 6.7, 7.9$ Hz, 1H), 3.40 (dd, $J = 3.1, 11.3$ Hz, 1H), 3.28 (dd, $J = 6.5, 11.3$ Hz, 2H), 1.85 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.22 (sxt, $J = 7.2$ Hz, 2H), 0.79 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ : 141.8, 133.4, 130.1, 128.5, 128.0, 126.4, 74.4, 64.3, 52.4, 34.6, 22.4, 13.4, MS (EI, m/z): 220 (M^+ , 29), 205 (100), 145 (11), 105 (9), 91 (5); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3393, 2925, 1724, 1601, 1453, 1343, 1030, 879, 700.

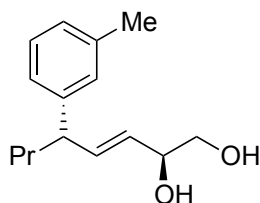


3ab: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.15 - 7.08$ (m, 2H), 7.08 – 7.02 (m, 2H), 5.89 (ddd, $J = 1.2, 7.8, 15.7$ Hz, 1H), 5.43 (ddd, $J = 1.0, 6.4, 15.4$ Hz, 1H), 4.22 – 4.13 (m, 1H), 3.58 (dd, $J_{AB} = 11.3$ Hz, $J_{AX} = 7.5$ Hz, 1H), 3.43 (dd, $J_{AB} = 11.3$ Hz, $J_{BX} = 3.5$ Hz, 1H), 3.22 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 2.60 (br, s., 2H), 2.32 (s, 3H), 1.66 (q, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.35 – 1.18 (m, 2H), 0.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 141.3, 137.7, 135.7, 129.2, 127.6, 127.4, 73.0, 66.5, 47.9, 37.9, 21.0, 20.7, 14.0$; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.09 - 6.98$ (m, 4H), 5.91 (ddd, $J = 1.2, 7.7, 15.4$ Hz, 1H), 5.43 (ddd, $J = 1.2, 6.0, 15.6$ Hz, 1H), 4.19 – 4.09 (m, 1H), 3.54 – 3.31 (br, s., 2H), 3.48 (dd, $J_{AB} = 11.1$ Hz, $J_{AX} = 8.1$ Hz, 1H), 3.39 (dd, $J_{AB} = 11.1$ Hz, $J_{BX} = 2.8$ Hz, 1H), 3.17 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 2.15 (s, 3H), 1.64 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.34 – 1.16 (m, 2H), 0.86 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 141.5, 136.7, 135.2, 129.1, 128.1, 127.5, 72.9, 66.7, 48.0, 38.1, 20.7, 20.6, 13.9$; MS (EI, m/z) 234 (4, M^+), 204 (3), 185 (39), 160 (5), 147 (14), 143 (100), 131 (38), 105 (98), 91 (25), 77 (10), 55 (15), 41 (18); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3362, 2924, 2870 1513, 1457, 1378, 1075, 1021, 971, 874, 812, 721.

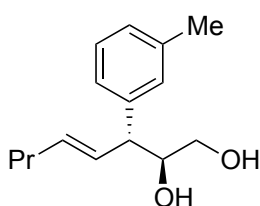


4ab: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.17 - 7.05$ (m, 4H), 5.75 - 5.60 (m, 2H), 3.81 (ddd, $J = 3.1, 6.1, 8.8$ Hz, 1H), 3.50 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 3.36 (dd, $J = 6.3, 11.3$ Hz, 1H), 3.30 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.07 - 2.00 (m, 2H), 1.65 - 1.51 (m, 2H), 1.40 (qd, $J = 7.1, 14.6$ Hz, 2H), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); MS (EI, m/z) 234 (1, M^+), 174 (45), 143 (6), 131 (100), 118

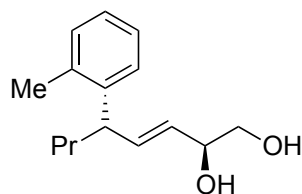
(14), 91 (23), 77 (58), 61 (79), 43 (58). FTIR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3385, 2924, 2856, 1514, 1457, 1378, 1261, 1075, 1022, 878, 721.



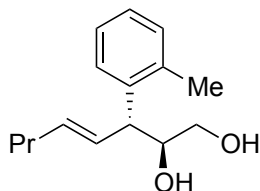
3ac: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.17 (t, J = 8.6 Hz, 1H), 7.03 - 6.90 (m, 3H), 5.88 (ddd, J = 1.2, 8.0, 15.5 Hz, 1H), 5.43 (ddd, J = 1.0, 6.3, 15.5 Hz, 1H), 4.22 - 4.11 (m, 1H), 3.57 (dd, J = 3.3, 11.2 Hz, 1H), 3.41 (dd, J = 7.6, 11.2 Hz, 1H), 3.20 (q, J = 7.4 Hz, 1H), 2.67 (br. s., 2H), 2.32 (s, 3H), 1.65 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.31 - 1.20 (m, 2H), 0.88 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 144.4, 138.0, 137.6, 128.3, 128.3, 127.7, 126.9, 124.5, 73.0, 66.5, 48.3, 38.0, 21.5, 20.7, 14.0; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.14 - 7.11 (m, 2H), 7.05 - 7.02 (m, 2H), 5.74 (ddd, J = 1.6, 7.6, 15.5 Hz, 1H), 5.29 (ddd, J = 1.2, 5.9, 15.7 Hz, 1H), 3.96 - 3.90 (m, 1H), 3.40 (q, J = 7.4 Hz, 1H), 3.32 (dd, J_{AB} = 11.0 Hz, J_{AX} = 7.9 Hz, 1H), 3.21 (dd, J_{AB} = 11.0 Hz, J_{BX} = 3.5 Hz, 1H), 2.24 (s, 3H) (Minor) 2.17 (s, 3H) (Major), 1.94 (br. s., 2H), 1.59 (q, J = 7.7 Hz, 2H), 1.28 - 1.13 (m, 2H), 0.83 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 142.4, 135.9, 130.3, 128.4, 126.4, 126.3, 125.9, 72.7, 66.5, 43.4, 37.5, 20.6, 19.4, 13.9; MS (EI, m/z) 234 (2, M^+), 216(1), 203(44), 185(63), 173(5), 143 (100), 131 (40), 105 (95), 91 (29), 77 (10), 55 (10), 41 (10); FTIR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3368, 2925, 2870, 1606, 1458, 1378, 1075, 1030, 971, 876, 704.



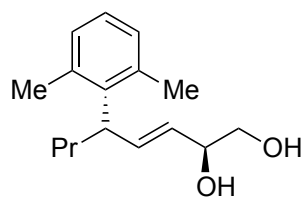
4ac: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.23 - 7.17 (m, 1H), 7.08 - 6.95 (m, 3H), 5.78 - 5.60 (m, 2H), 3.83 (ddd, J = 2.9, 6.1, 8.6 Hz, 1H), 3.52 (dd, J = 3.1, 11.3 Hz, 1H), 3.36 (dd, J = 6.3, 11.3 Hz, 1H), 3.29 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.23 (br. s., 1H), 2.04 (q, J = 5.9 Hz, 2H), 1.94 (br. s., 1H), 1.41 (sxt, J = 7.8 Hz, 2H), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 141.0, 134.7, 129.6, 128.6, 128.5, 127.5, 124.8, 74.3, 64.2, 52.7, 34.7, 29.7, 22.4, 21.5, 13.7; MS (EI, m/z) 216(<1), 203(46), 159(7), 145(7), 115 (14), 105 (22), 91 (15), 77 (6), 55 (4), 43 (4); FTIR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3385, 2923, 2854, 1606, 1460, 1378, 1076, 1038, 970, 877, 783, 705.



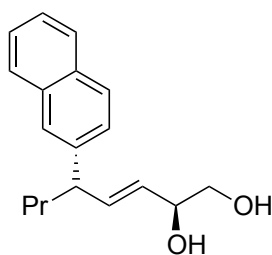
3ad: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.20 – 7.06 (m, 4H), 5.86 (ddd, J = 1.2, 7.5, 15.6 Hz, 1H), 5.42 (ddd, J = 1.2, 6.5, 15.5 Hz, 1H), 4.23 – 4.16 (m, 1H), 3.60 (dd, J_{AB} = 11.2 Hz, J_{AX} = 7.5 Hz, 1H), 3.52 (q, J = 7.6 Hz, 1H), 3.45 (dd, J_{AB} = 11.2 Hz, J_{BX} = 3.5 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 1.76 – 1.59 (m, 2H), 1.40 – 1.16 (m, 2H), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 142.2, 137.2, 135.7, 130.4, 127.8, 126.3, 126.2, 125.9, 73.0, 66.5, 43.3, 37.5, 20.7, 19.6, 14.1; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.18 – 7.07 (m, 2H), 7.06 – 6.98 (m, 2H), 5.80 (ddd, J = 1.6, 7.6, 15.5 Hz, 1H), 5.34 (ddd, J = 1.2, 6.1, 15.5 Hz, 1H), 4.08 – 4.01 (m, 2H), 3.43 (q, J = 7.0, 1H), 3.41 (dd, J_{AB} = 13.4 Hz, J_{AX} = 6.9 Hz, 1H), 3.31 (dd, J_{AB} = 13.4 Hz, J_{AX} = 4.4 Hz, 1H), 2.92 (br. s, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.61 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.30 – 1.18 (m, 2H), 0.84 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 142.5, 136.0, 135.6, 130.4, 128.4, 126.5, 126.4, 125.9, 72.9, 66.7, 43.5, 37.6, 20.7, 19.5, 14.0; MS (EI, m/z) 234 (4, M^+), 203 (45), 191 (8), 185 (66), 143 (100), 173 (4), 147 (13), 143 (100), 105 (90), 91 (32), 77 (10), 55 (10), 41 (10); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3364, 2926, 2870, 1460, 1378, 1074, 972, 874, 756, 726.



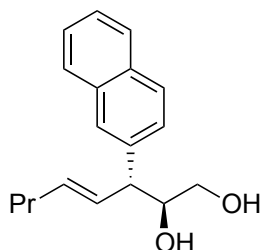
4ad: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.21 - 7.08 (m, 4H), 5.70 - 5.58 (m, 2H), 3.96 - 3.85 (m, 1H), 3.64 - 3.58 (m, 1H), 3.55 (d, J = 11.0 Hz, 1H), 3.38 - 3.27 (m, 1H), 2.34 (s, 3 H), 2.08 - 1.99 (m, 2H), 1.39 (sxt, J = 7.3 Hz, 2H), 0.88 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 139.4, 135.9, 134.8, 130.7, 129.8, 126.7, 126.3, 126.3, 74.1, 64.0, 47.6, 34.6, 22.4, 19.8, 13.7, MS (EI, m/z) 234 (1, M^+), 174 (47), 159 (5), 145 (6), 131 (100), 119 (11), 115 (13), 105 (22), 91 (17), 77 (5), 65 (2), 55 (3), 43 (3); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3364, 2922, 2853, 1660, 1463, 1377, 969, 755, 724.



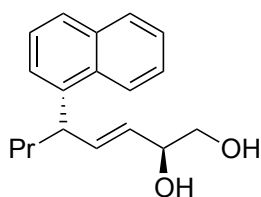
3ae: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.04 - 6.92 (m, 3H), 6.06 (dd, J = 5.1, 15.7 Hz, 1H), 5.35 (ddd, J = 2.0, 6.6, 15.7 Hz, 1H), 4.22 (dt, J = 3.7, 6.9 Hz, 1 H), 3.85 (q, J = 7.4 Hz, 1H), 3.61 (dd, J = 3.5, 11.3 Hz, 1H), 3.45 (dd, J = 7.6, 11.2 Hz, 1H), 2.35 - 2.26 (m, 6H), 1.88 - 1.73 (m, 2H), 1.33 (s, 1H), 1.24 - 1.12 (m, 1H), 0.89 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.03 - 6.91 (m, 3 H), 5.91 (ddd, J = 1.4, 5.1, 15.8 Hz, 1H), 5.25 (ddd, J = 2.0, 6.2, 15.7 Hz, 1 H), 3.97 - 3.88 (m, 1H), 3.75 (q, J = 6.3 Hz, 1H), 3.29 (dd, J = 3.5, 11.0 Hz, 1H), 3.16 (dd, J = 7.6, 10.8 Hz, 1 H), 2.22 (s, 6H), 1.69 (q, J = 7.8 Hz, 3 H), 1.27 - 1.07 (m, 2H), 0.81 (t, J = 7.4 Hz, 3H); MS (EI, m/z) 248 (4, M^+), 247 (5), 220 (28), 205 (70), 177 (26), 170 (18), 161 (17), 133 (32), 105 (26), 91 (18), 57 (92), 41 (100); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3368, 2923, 2854, 1465, 1378, 1075, 973, 874, 767.



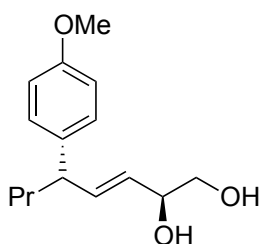
3af: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.84 - 7.74 (m, 3H), 7.60 (s, 1H), 7.52 - 7.39 (m, 2H), 7.31 (dd, J = 1.8, 8.4 Hz, 1H), 5.98 (ddd, J = 1.2, 7.4, 15.7 Hz, 1H), 5.48 (ddd, J = 1.2, 6.3, 15.7 Hz, 1H), 4.23 - 4.14 (m, 1H), 3.58 (dd, J_{AB} = 11.2 Hz, J_{AX} = 7.5 Hz, 1H), 3.43 (dd, J_{AB} = 11.2 Hz, J_{BX} = 3.5 Hz, 1H), 3.42 (q, J = 7.4 Hz, 1H), 2.54 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 1.78 (q, J = 7.6 Hz, 1H), 1.37 - 1.18 (m, 2H), 0.91 (q, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 141.7, 137.4, 133.6, 132.2, 128.1, 128.1, 127.6, 127.6, 126.1, 126.0, 125.9, 125.4, 73.0, 66.5, 48.4, 37.7, 20.7, 14.0; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.66 (dd, J = 8.2, 17.6 Hz, 3H), 7.56 (s, 1H), 7.31 - 7.22 (m, 3H), 5.95 (ddd, J = 1.2, 7.5, 15.6 Hz, 1H), 5.44 (ddd, J = 1.0, 6.0, 15.4 Hz, 1H), 4.13 (m, 1H), 3.47 (dd, J_{AB} = 11.3 Hz, J_{AX} = 8.1 Hz, 1H), 3.38 (dd, J_{AB} = 11.3 Hz, J_{BX} = 3.2 Hz, 1H), 3.29 (q, J = 7.3 Hz, 1H), 1.72 - 1.63 (m, 2H), 1.34 - 1.13 (m, 3H), 0.85 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 142.0, 136.2, 133.9, 132.5, 128.6, 128.1, 127.6, 126.2, 126.0, 125.8, 125.2, 72.9, 66.6, 48.5, 37.8, 20.7, 13.9; MS (EI, m/z) 270 (36, M^+), 239 (18), 221 (42), 209 (10), 195 (10), 179 (100), 167 (54), 152 (20), 141 (56), 128 (19), 115 (10), 55 (4), 41 (4), 31 (4); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3365, 2927, 2870, 1600, 1457, 1377, 1260, 1024, 815, 746.



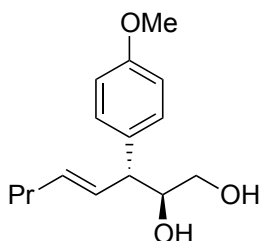
4af: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.85 – 7.75 (m, 3H), 7.66 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.51 – 7.42 (m, 3H), 7.35 (dd, J = 1.6, 8.6 Hz, 1 H), 5.82 (tdd, J = 1.2, 8.6, 15.3 Hz, 1H), 5.71 (td, J = 6.3, 15.3 Hz, 1H), 3.97 (ddd, J = 2.9, 6.0, 8.7 Hz, 1H), 3.55 (dd, J_{AB} = 11.4 Hz, J_{AX} = 6.3 Hz, 1H), 3.53 (t, J = 8.6 Hz, 1 H), 3.40 (dd, J_{AB} = 11.4 Hz, J_{BX} = 3.1 Hz, 1H), 2.06 (q, J = 7.7 Hz, 2H), 1.41 (qd, J = 7.4, 14.7 Hz, 2H), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 138.6, 135.0, 133.6, 130.6, 129.4, 128.5, 127.6, 127.6, 126.4, 126.2, 126.1, 125.7, 74.3, 64.2, 52.7, 34.7, 22.4, 13.7; MS (EI, m/z) 270 (1, M^+), 253 (1), 236 (1), 210 (54), 193 (6), 178 (20), 167 (100), 152 (20), 141 (22), 128 (15), 115 (13), 81 (6), 44 (8), 32 (10); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3385, 2924, 2854, 1724, 1600, 1463, 1377, 1260, 1075, 971, 816, 746.



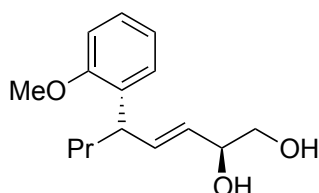
3ag: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 8.08 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.67 (dd, J = 1.0, 7.6 Hz, 1H), 7.59 – 7.52 (m, 1H), 7.40 – 7.22 (m, 3H), 7.16 (s, 1H), 5.96 (dd, J = 7.4, 15.3 Hz, 1H), 5.43 (dd, J = 5.7, 15.5 Hz, 1H), 4.07 (m, 1H), 4.02 (q, J = 7.8, 1H), 3.44 – 3.36 (m, 1H), 3.35 – 3.14 (m, 3H), 1.84 – 1.66 (m, 2H), 1.38 – 1.15 (m, 2H), 0.82 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 140.7, 135.9, 134.3, 131.9, 129.0, 128.8, 126.7, 125.6, 125.6, 125.3, 124.1, 123.4, 72.9, 66.6, 42.7, 37.7, 20.9, 14.0; MS (EI, m/z) 270 (25, M^+), 239 (13), 221 (35), 179 (100), 167 (88), 165 (96), 152 (53), 141 (78), 41 (56); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3361, 2928, 2870, 1596, 1509, 1457, 1365, 1074, 1027, 972, 875, 777.



3ah: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.12 – 7.03 (m, 2H), 6.88 – 6.79 (m, 2H), 5.88 (ddd, J = 1.2, 7.6, 15.5 Hz, 1H), 5.42 (ddd, J = 1.2, 6.4, 15.6 Hz, 1H), 4.23 – 4.15 (m, J = 3.5 Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.59 (dd, J_{AB} = 11.3 Hz, J_{AX} = 7.9 Hz, 1H), 3.36 (dd, J_{AB} = 11.3 Hz, J_{BX} = 3.5 Hz, 1H), 3.21 (q, J = 7.4 Hz, 1H), 2.31 (br, s, 2H), 1.72 – 1.56 (m, 2H), 1.32 – 1.15 (m, 2H), 0.88 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 157.9, 137.9, 136.3, 128.4, 127.5, 113.8, 73.0, 66.5, 55.2, 47.4, 38.0, 20.6, 14.0; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.06 – 6.99 (m, 2H), 6.86 – 6.79 (m, 2H), 5.86 (dd, J = 7.6, 15.5 Hz, 1H), 5.38 (dd, J = 6.1, 15.5 Hz, 1H), 4.08 – 4.01 (m, 1H), 3.42 (dd, J_{AB} = 10.7 Hz, J_{AX} = 7.5 Hz, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.32 (dd, J_{AB} = 10.7 Hz, J_{BX} = 3.5 Hz, 1H), 3.13 (q, J = 7.4 Hz, 1 H), 2.45 (br, s, 2 H), 1.60 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.33 – 1.15 (m, 2H), 0.86 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 158.3, 136.9, 136.4, 128.5, 128.0, 113.9, 72.8, 66.6, 54.4, 47.5, 38.1, 20.7, 13.9; MS (EI, m/z) 250 (16, M^+), 232 (3), 219 (5), 207 (35), 201 (24), 189 (10), 176 (6), 171 (8), 159 (100), 147 (38), 135 (10), 128 (7), 121 (54), 115 (17), 77 (10), 65 (5), 55 (7), 41 (7), 31 (7).

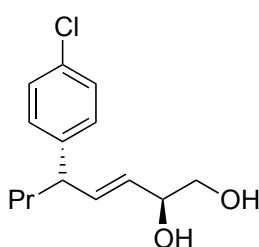


4ah: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.15 – 7.10 (m, 2H), 6.89 – 6.82 (m, 2H), 5.69 (dd, J_{AB} = 15.3 Hz, J_{AX} = 8.1 Hz, 1H), 5.64 (dd, J_{AB} = 15.3 Hz, J_{BX} = 5.2 Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.83 – 3.75 (m, 1H), 3.52 (dd, J_{AB} = 11.4 Hz, J_{AX} = 6.5 Hz, 1H), 3.36 (dd, J_{AB} = 11.4 Hz, J_{BX} = 2.9 Hz, 1H), 3.30 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 2.04 (q, J = 7.2, 2H), 1.40 (sxt, J = 6.7 Hz, 2H), 0.89 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.04 – 6.99 (m, 2H), 6.78 – 6.73 (m, 2H), 5.68 (tdd, J = 1.5, 8.8, 15.3 Hz, 1H), 5.44 (td, J = 7.0, 15.3 Hz, 1H), 3.71 – 3.65 (m, 1H), 3.46 (dd, J = 3.1, 11.3 Hz, 1H), 3.36 – 3.26 (m, 2H), 3.30 (s, 3H), 1.87 (q, J = 6.7 Hz, 2H), 1.24 (sxt, J = 7.4 Hz, 2H), 0.80 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

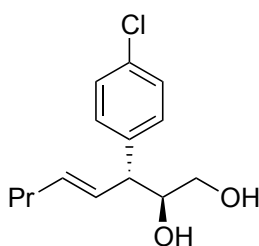


3ai: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.20 - 7.10 (m, 2 H), 6.91 (dt, J = 1.2, 7.4 Hz, 1H), 6.85 (dd, J = 0.8, 8.2 Hz, 1H), 5.95 (ddd, J = 1.2, 7.8, 15.7 Hz, 1H), 5.46 (ddd, J = 1.2, 6.5, 15.5 Hz, 1H), 4.24 - 4.16 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.75 (q, J = 7.8 Hz, 1H), 3.65 - 3.55 (m, 1H), 3.53 -

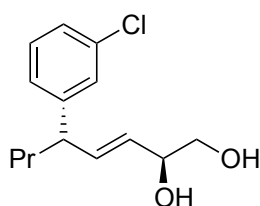
3.41 (m, 1H), 1.97 (br. s., 1H), 1.88 (br. s., 1H), 1.67 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.33 - 1.19 (m, 2H), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.20 - 7.13$ (m, 1H), 7.07 (dt, $J = 2.0, 7.8$ Hz, 1H), 6.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6.57 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 5.93 (dd, $J = 7.8, 15.7$ Hz, 1H), 5.44 (dd, $J = 6.1, 15.5$ Hz, 1H), 3.98 - 3.89 (m, 2H), 3.32 (s, 3H), 3.32 (dd, $J_{AB} = 10.7$ Hz, $J_{AX} = 7.3$ Hz, 1H), 3.22 (dd, $J_{AB} = 10.7$ Hz, $J_{BX} = 3.3$ Hz, 1H), 3.22 (dd, $J = 7.0, 11.3$ Hz, 1H), 1.70 (qd, $J = 6.6, 9.3$ Hz, 2H), 1.42 - 1.20 (m, 2H), 0.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 157.0, 136.0, 132.9, 128.5, 126.9, 120.7, 110.6, 72.8, 66.5, 54.6, 54.6, 40.8, 37.2, 20.8, 13.9$. MS (EI, m/z) 250 (5, M^+), 219 (12), 201 (31), 159 (62), 121 (100), 91 (61), 77 (22), 43 (63), 41 (76). FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3372, 2925, 1491, 1240, 1029, 874, 752.



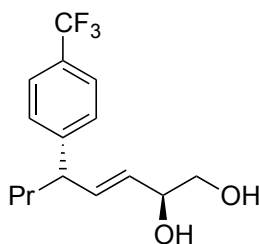
3aj: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.34 - 7.18$ (m, 2H), 7.13 - 7.03 (m, 2H), 5.86 (ddd, $J = 1.2, 7.6, 15.5$ Hz, 1H), 5.42 (ddd, $J = 1.2, 6.3, 15.7$ Hz, 1H), 4.23 - 4.15 (m, 1H), 3.59 (dd, $J_{AB} = 11.3$ Hz, $J_{AX} = 8.1$ Hz, 1H), 3.43 (dd, $J_{AB} = 11.3$ Hz, $J_{BX} = 3.3$ Hz, 1H), 3.23 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 2.48 (br. s., 2H), 1.72 - 1.56 (m, 2H), 1.33 - 1.12 (m, 2H), 0.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.8, 136.9, 131.8, 128.9, 128.6, 128.2, 72.9, 66.5, 47.6, 37.8, 20.5, 13.9$; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.19 - 7.11$ (m, 2H), 6.86 - 6.77 (m, 2H), 5.77 (ddd, $J = 1.2, 7.8, 15.7$ Hz, 1H), 5.34 (ddd, $J = 1.0, 5.9, 15.5$ Hz, 1H), 4.12 (m, 1H), 3.47 (dd, $J_{AB} = 11.2$ Hz, $J_{AX} = 7.9$ Hz, 1H), 3.36 (dd, $J_{AB} = 11.2$ Hz, $J_{BX} = 3.1$ Hz, 1H), 3.01 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 1.56 - 1.40 (m, 2H), 1.24 - 1.04 (m, 2H), 0.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 142.9, 135.8, 131.8, 128.9, 128.5, 128.5, 72.8, 66.6, 47.6, 37.7, 20.5, 13.8$; MS (EI, m/z) 254 (4, M^+), 236 (1), 223 (72), 218 (1), 205 (22), 193 (5), 179 (8), 163 (42), 151 (30), 139 (18), 125 (100), 115 (42), 103 (6), 89 (6), 77 (6), 57 (14), 41 (8), 31 (8); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3363, 2926, 2870, 1491, 1365, 1090, 1014, 821, 719.



4aj: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.31 – 7.26 (m, 2H), 7.18 – 7.12 (m, 2H), 5.67 (dd, J_{AB} = 15.6 Hz, J_{AX} = 15.6 Hz, 1H), 5.64 (dd, J_{AB} = 15.6 Hz, J_{AX} = 6.9 Hz, 1H), 3.80 (ddd, J = 3.1, 6.0, 8.5 Hz, 1 H), 3.53 (dd, J_{AB} = 11.4 Hz, J_{AX} = 6.1 Hz, 1H), 3.48 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 3.34 (dd, J_{AB} = 11.4 Hz, J_{BX} = 2.9 Hz, 1H), 3.37 – 3.31 (m, 2H), 2.08 – 2.00 (m, 2H), 1.40 (sxt, J = 7.4 Hz, 2H), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, 3H); MS (EI, m/z) 223 (1), 194 (54), 177 (1), 159 (16), 151 (100), 138 (24), 125 (42), 115 (40), 99 (3), 91 (6), 77 (7), 61 (10), 55 (8), 43 (8); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3361, 2922, 2853, 1463, 1377, 1074, 774.

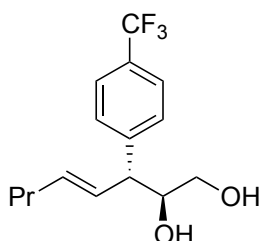


3ak: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.23 - 7.12 (m, 2 H), 7.08 - 7.02 (m, 1 H), 6.91 - 6.79 (m, 2 H), 5.73 (tdd, J = 1.2, 7.8, 16.0 Hz, 1 H), 5.33 (ddd, J = 1.2, 5.9, 15.3 Hz, 1 H), 4.09 - 4.00 (m, 1 H), 3.42 (ddd, J = 0.8, 3.1, 11.0 Hz, 1 H), 3.31 (dt, J = 1.2, 9.6 Hz, 1 H), 3.19-3.66 (br. s, 2 H), 2.99 (q, J = 7.4 Hz, 1 H), 1.46 (q, J = 7.4 Hz, 2 H), 1.24 - 1.02 (m, 2 H), 0.79 (t, J = 7.2 Hz, 3 H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 146.9, 135.4, 134.3, 129.7, 128.9, 127.7, 126.3, 125.7, 72.7, 66.5, 48.1, 37.6, 20.5, 13.7; MS (EI, m/z) 254 (1>, M^+), 223 (23), 205 (7), 167 (20), 125 (70), 115 (100), 103 (19), 89 (6), 77 (36), 57 (58), 43 (60), 41 (90); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3354, 2926, 2871, 1595, 1571, 1077, 1028, 971, 874, 782, 696.

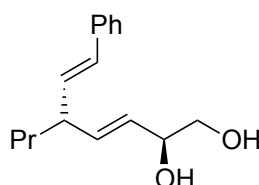


3am: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.54 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 5.89 (ddd, J = 1.4, 7.7, 15.6 Hz, 1H), 5.47 (ddd, J = 1.2, 6.3, 15.7 Hz, 1H), 4.24 – 4.17 (m, 1H), 3.61 (dd, J_{AB} = 11.1 Hz, J_{AX} = 7.7 Hz, 1H), 3.45 (dd, J_{AB} = 11.1 Hz, J_{BX} = 3.3 Hz, 1H), 3.33 (q, J = 7.6 Hz, 1 H), 2.28 (br. s, 2H), 1.76 – 1.61 (m, 2H), 1.35 – 1.12 (m, 2H), 0.88 (t, J = 7.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 148.4, 148.4, 136.4, 128.6, 128.4, 127.9, 125.4, 72.8, 66.5, 48.2, 37.7, 20.6, 13.9; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.38 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 7.4 Hz, 2H), 5.78 – 5.67 (m, 1H), 5.36 – 5.26 (m, 1H), 4.10 – 3.98 (m, 1H), 3.46 – 3.36 (m, 1H), 3.34 – 3.25 (m, 1 H), 3.02 (q, J = 7.4 Hz, 1H), 1.45 (td, J = 7.5, 15.5 Hz, 2H), 1.20 – 0.99 (m, 2H), 0.80 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 148.6, 135.2, 129.0, 128.9, 127.8, 125.3, 123.4, 72.6, 66.5, 48.1, 37.6, 20.5, 13.7; MS (EI, m/z) 269 (11),

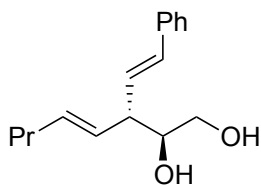
257 (100), 237 (11), 213 (7), 201 (43), 181 (18), 165 (10), 159 (71), 145 (12), 127 (12), 115 (12), 95 (1), 87 (10), 71 (5), 57 (30), 43 (10), 31 (8); FTIR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3381, 2926, 1324, 1120, 1067, 972, 835.



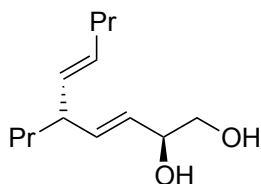
4am: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.32 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.93 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 5.56 (tdd, J = 1.5, 8.8, 15.3 Hz, 1H), 5.35 (td, J = 6.7, 15.5 Hz, 1H), 3.51 (dt, J = 3.5, 6.8 Hz, 1H), 3.25 (dd, J_{AB} = 10.8 Hz, J_{AX} = 6.9 Hz, 1H), 3.18 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 3.11 (dd, J_{AB} = 10.8 Hz, J_{BX} = 2.5 Hz, 1H), 1.85 (dq, J = 1.6, 6.7 Hz, 2H), 1.23 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 0.80 (t, J = 7.4 Hz, 3H); MS (EI, m/z) 228 (70), 208 (65), 185 (100), 172 (93), 165 (35), 159 (54), 145 (11), 129 (20), 103 (4), 91 (6), 69 (12), 61 (54), 55 (18), 43 (20), 31 (6); FTIR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3388, 2925, 2854, 1464, 1326, 1125, 1068, 836.



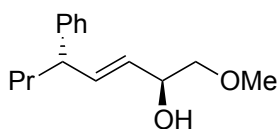
3an: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.33 – 7.24 (m, 2H), 7.20 – 7.11 (m, 2H), 7.09 – 7.01 (m, 1H), 6.45 (d, J = 16.0 Hz, 1H) (minor), 6.36 (d, J = 16.0 Hz, 1H) (major), 6.19 (dd, J = 7.8, 16.0 Hz, 1H) (minor), 6.05 (dd, J = 7.8, 16.0 Hz, 1H) (major), 5.75 (ddd, J = 1.2, 7.4, 15.7 Hz, 1H), 5.48 (ddd, J = 1.2, 6.0, 15.6 Hz, 1H), 4.29 – 4.16 (m, 1H), 3.57 (dd, J_{AB} = 11.3 Hz, J_{AX} = 8.1 Hz, 1H), 3.46 (dd, J_{AB} = 11.3 Hz, J_{BX} = 3.2 Hz, 1H), 2.78 (quin, J = 7.3 Hz, 1H), 1.45 – 1.36 (m, 2H), 1.36 – 1.24 (m, 2H), 0.89 (t, J = 6.7 Hz, 3H) (major), 0.86 (t, J = 6.7 Hz, 3H) (minor); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 135.2, 132.9, 129.8, 128.6, 128.4, 127.0, 126.3, 126.2, 73.0, 66.7, 45.7, 37.1, 20.4, 13.9; MS (EI, m/z) 228 (2), 215 (6), 197 (10), 185 (78), 167 (18), 155 (30), 143 (65), 129 (60), 115 (50), 107 (20), 91 (100), 77 (15), 55 (10), 43 (10); FTIR ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$): 3378, 2924, 2852, 1464, 1260, 1092, 1025, 799.



4an: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.39 – 7.28 (m, 4H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 6.47 (d, J = 16.0 Hz, 1H), 6.14 (dd, J = 8.2, 16.0 Hz, 1H), 5.66 (td, J = 6.7, 15.3 Hz, 1H), 5.50 (dd, J = 8.6, 15.3 Hz, 1H), 3.76 (d, J = 11.3 Hz, 1H), 3.67 (t, J = 8.6 Hz, 1H), 3.64 – 3.57 (m, 1H), 3.04 (q, J = 7.8 Hz, 1H), 2.07 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.43 (sxt, J = 7.4 Hz, 2H), 0.92 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 137.0, 134.6, 131.8, 128.6, 128.5, 128.2, 127.4, 126.2, 110.0, 73.7, 64.5, 50.1, 34.8, 22.4, 13.7; MS (EI, m/z) 246 (1, M^+), 215 (2), 185 (72), 165 (4), 155 (10), 143 (95), 129 (66), 115 (42), 105 (12), 91 (100), 77 (12), 65 (8), 55 (10), 43 (10), 31 (4).

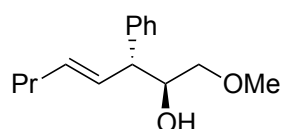


3ao: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 5.67 (ddd, J = 1.2, 7.4, 14.5 Hz, 1H), 5.43 (q, J = 6.3 Hz, 1 H), 5.39 (t, J = 6.3 Hz, 1H), 5.30 (dd, J = 7.8, 15.7 Hz, 1H), 4.15 – 4.06 (m, 1H), 3.48 (dd, J_{AB} = 11.0 Hz, J_{AX} = 7.9 Hz, 1H), 3.37 (dd, J_{AB} = 11.0 Hz, J_{BX} = 3.5 Hz, 1H), 3.17 (q, J = 7.4 Hz, 1H), 2.65 (td, J = 6.8, 13.7 Hz, 1H), 2.55 (br, s, 2H), 1.96 (q, J = 6.8 Hz, 2H), 1.42 – 1.25 (m, 6H), 0.98 – 0.81 (m, 6H); ^{13}C NMR (101MHz, C_6D_6) δ = 136.1, 133.1, 130.0, 128.1, 73.0, 66.7, 45.3, 37.3, 34.7, 22.7, 20.4, 13.9, 13.5; MS (EI, m/z) 195 (1), 181 (26), 151 (27), 107 (29), 95 (38), 91 (22), 81 (43), 67 (79), 55 (66), 43 (79), 41 (100); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3368, 2926, 2871, 1458, 1378, 1074, 1029, 970, 874.

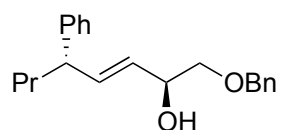


3ba: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.32–7.26 (m, 2H), 7.22–7.14 (m, 3H), 5.92 (dd, J = 7.8, 15.7 Hz, 1H), 5.44 (dd, J = 6.3, 15.7 Hz, 1H), 4.32–4.24 (m, 1H), 3.41–3.36 (m, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.29–3.21 (m, 2 H), 2.37 (br, s., 1H), 1.68 (q, J = 7.4 Hz, 2H), 1.31–1.22 (m, 2H), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 144.5, 137.2, 128.4, 127.6, 127.6, 126.1, 76.7, 71.1, 59.0, 48.3, 38.0, 20.6, 14.0; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 7.21–7.16 (m, 2H), 7.13–7.01 (m, 3 H), 5.93 (ddd, J = 1.4, 7.8, 15.5 Hz, 1H) (major), 5.92 (ddd, J = 1.4, 7.8, 15.5

Hz, 1H) (minor), 5.45 (ddd, $J = 0.8, 6.3, 15.3$ Hz, 1H), 4.22 (m, 1H), 3.16 (q, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.08 (dd, $J_{AB} = 8.6$ Hz, $J_{AX} = 6.2$ Hz, 1H), 3.10 (dd, $J_{AB} = 8.6$ Hz, $J_{BX} = 2.4$ Hz, 1H), 3.00 (s, 3H) (minor), 2.99 (s, 3 H) (major), 2.29 (br, s., 1H), 1.60 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.28–1.17 (m, 2H), 0.83 (t, $J = 7.5$ Hz, 3 H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ : 144.7, 136.1, 128.4, 128.4, 127.6, 126.0, 76.8, 70.7, 58.2, 48.5, 38.1, 20.6, 13.8; MS (EI, m/z): 234 (M^+ , 1), 216 (1), 189 (54), 171 (29), 145 (15), 134 (24), 129 (44), 115 (32), 105 (20), 101 (18), 91 (100), 77 (7), 69 (6), 57 (13), 45 (26); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3435, 2926, 1601, 1452, 1120, 969, 699, 614.

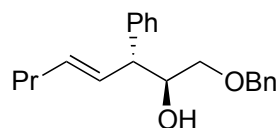


4ba: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.34–7.28 (m, 3H), 7.25–7.19 (m, 2H), 5.76 (dd, $J = 9.8, 15.3$ Hz, 1H), 5.61 (td, $J = 6.6, 15.3$ Hz, 1H), 3.98–3.91 (m, 1H), 3.36 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 3.33–3.26 (m, 4 H), 3.14 (dd, $J = 6.8, 9.6$ Hz, 1H), 2.04 (q, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.39 (sxt, $J = 7.2$ Hz, 2H), 0.88 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 141.8, 134.0, 129.4, 128.6, 127.9, 126.6, 74.5, 73.2, 59.0, 52.4, 34.7, 22.4, 13.7; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ : 7.22–7.03 (m, 5H), 5.94 (dd, $J = 8.4, 15.4$ Hz, 1H) (major), 5.68 (dd, $J = 8.4, 15.4$ Hz, 1H) (minor), 5.48 (td, $J = 7.0, 15.4$ Hz, 1H), 4.04 (m, 1H) (minor), 3.99 (m, 1H) (major), 3.43 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 3.18 (dd, $J_{AB} = 9.4$ Hz, $J_{AX} = 7.1$ Hz, 1H), 3.10 (dd, $J_{AB} = 9.4$ Hz, $J_{BX} = 3.4$ Hz, 1H), 3.03 (s, 3H) (minor), 2.97 (s, 3 H) (major), 2.25 (br, s., 1H), 1.93 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.28 (qd, $J = 7.2, 14.6$ Hz, 2H), 0.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ : 142.5, 132.7, 130.3, 128.4, 128.2, 126.3, 74.8, 73.2, 58.2, 52.2, 34.7, 22.4, 13.4; MS (EI, m/z): 217 (48), 199 (5), 185 (15), 173 (26), 159 (34), 119 (52), 113 (7), 104 (100), 91 (11), 81 (8), 67 (7), 53 (10), 45 (20); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3447, 2923, 2852, 1733, 1454, 1123, 971, 700.

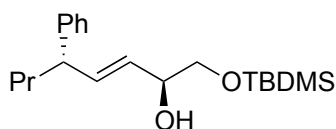


3ca: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.42 – 7.27 (m, 7H), 7.25 – 7.16 (m, 3H), 5.94 (dd, $J = 7.8, 15.7$ Hz, 1H), 5.47 (dd, $J = 6.5, 15.5$ Hz, 1H), 4.57 (s, 2H), 4.38 – 4.30 (m, 1H), 3.51 (dd, $J_{AB} = 9.5$ Hz, $J_{AX} = 8.2$ Hz, 1H), 3.37 (dd, $J_{AB} = 9.5$ Hz, $J_{BX} = 3.5$ Hz, 1H), 3.28 (q, $J = 7.2$ Hz, 1H), 2.55 (br, s., 1H), 1.70 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.40 – 1.17 (m, 2H), 0.91 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101MHz, CDCl_3) δ = 144.5, 137.9, 137.2, 128.5, 128.4, 127.8, 127.8, 127.7, 127.6, 126.2, 74.3, 73.3, 71.3, 48.4, 38.0, 20.7, 14.1; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.21 – 7.12 (m, 6H), 7.12 – 7.03 (m, 4H), 5.93 (ddd, $J = 1.2, 7.8, 15.7$ Hz, 1H), 5.45 (ddd, $J = 1.2, 5.9, 15.7$ Hz, 1H), 4.29 – 4.24 (m, 1H), 4.22 (s, 2H), 3.23 (dd, $J_{AB} = 9.4$ Hz, $J_{AX} = 8.1$ Hz, 1H), 3.19 (dd,

$J_{AB} = 9.4$ Hz, $J_{BX} = 3.6$ Hz, 1H), 3.15 (q, $J = 7.4$ Hz, 1 H), 2.39 (br, s., 1H), 1.59 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.31 – 1.12 (m, 2H), 0.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 144.7$, 138.3, 136.0, 128.5, 128.4, 128.2, 127.6, 127.5, 126.0, 74.5, 72.8, 70.9, 48.5, 38.1, 20.7, 13.8; MS (EI, m/z) 310 (1^+ , M^+), 189 (14), 177 (15), 133 (22), 91 (100); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3436, 2925, 2857, 1453, 1103, 970, 698.

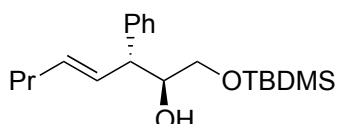


4ca: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.38 - 7.27$ (m, 8H), 7.25 – 7.17 (m, 2H), 5.77 (dd, $J = 9.0$, 15.3 Hz, 1H), 5.58 (td, $J = 6.8$, 15.3 Hz, 1H), 4.49 (d, $J_{AB} = 11.9$ Hz, 1 H), 4.45 (d, $J_{AB} = 11.9$ Hz, 1H), 4.04 – 3.96 (m, 1H), 3.45 – 3.37 (m, 2H), 3.27 (dd, $J = 6.7$, 9.8 Hz, 1H), 2.03 (dq, $J = 1.2$, 7.0 Hz, 2H), 1.38 (qd, $J = 7.4$, 14.7 Hz, 2H), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 141.9$, 138.0, 133.9, 129.5, 128.6, 128.4, 128.0, 127.7, 127.7, 126.6, 73.3, 73.3, 72.2, 52.3, 34.7, 22.5, 13.7; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.22 - 7.12$ (m, 8H), 7.11 – 7.02 (m, 2H), 5.92 (tdd, $J = 1.4$, 8.4, 15.4 Hz, 1H), 5.46 (dtd, $J = 1.2$, 6.7, 15.7 Hz, 1H), 4.21 (d, $J_{AB} = 11.7$ Hz, 1H), 4.18 (d, $J_{AB} = 11.7$ Hz, 1H), 4.01 (dt, $J = 3.5$, 6.7 Hz, 1H), 3.46 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 3.33 (dd, $J_{AB} = 9.7$ Hz, $J_{AX} = 6.5$ Hz, 1H), 3.24 (dd, $J_{AB} = 9.7$ Hz, $J_{BX} = 3.7$ Hz, 1H), 2.22 (br, s., 1H), 1.92 (dq, $J = 1.2$, 7.0 Hz, 2H), 1.27 (qd, $J = 7.2$, 14.8 Hz, 2H), 0.81 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 142.5$, 138.5, 132.8, 130.2, 128.4, 128.3, 128.2, 126.3, 73.4, 72.9, 72.5, 52.2, 34.7, 22.4, 13.4; MS (EI, m/z) 310 (1^+ , M^+), 160 (60), 159 (53), 117 (100), 104 (27), 91 (99); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3453, 2924, 2857, 1453, 1364, 1260, 1099, 734, 698.

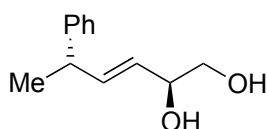


3da: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.33 - 7.27$ (m, 2H), 7.23 – 7.15 (m, 3H), 5.91 (dd, $J = 7.8$, 15.7 Hz, 1H), 5.42 (dd, $J = 6.5$, 15.5 Hz, 1H), 4.18 – 4.09 (m, 1H), 3.60 (dd, $J_{AB} = 9.9$ Hz, $J_{AX} = 7.6$ Hz, 1H), 3.41 (dd, $J_{AB} = 9.9$ Hz, $J_{BX} = 3.7$ Hz, 1H), 3.26 (q, $J = 7.6$ Hz, 1H), 1.69 (dq, $J = 2.7$, 6.7 Hz, 2H), 1.39 – 1.14 (m, 2H), 0.90 (s, 6H), 0.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.06 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 144.5$, 137.2, 128.4, 127.8, 127.6, 126.1, 72.7, 67.2, 48.4, 38.0, 25.9, 20.7, 18.3, 14.0, -5.3, -5.4; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.21 - 7.14$ (m, 2H), 7.13 – 7.02 (m, 3H), 5.96 (ddd, $J = 1.4$, 7.8, 15.5 Hz, 1H), 5.48 (ddd, $J = 1.2$, 5.9, 15.3 Hz, 1H), 4.19 – 4.11 (m, 1H), 3.47 (dd, $J_{AB} = 10.0$ Hz, $J_{AX} = 7.1$ Hz, 1H), 3.38 (dd, $J_{AB} = 10.0$

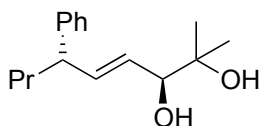
Hz, $J_{BX} = 3.8$ Hz, 1H), 3.18 (q, $J = 7.4$ Hz, 1H), 2.39 – 2.29 (bs., 1H), 1.62 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.23 (sptd, $J = 7.0, 28.6$ Hz, 2H), 0.89 (s, 9H), 0.83 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), -0.04 (d, $J = 1.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 136.2, 128.7, 128.4, 127.6, 126.0, 72.5, 67.5, 48.6, 38.1, 25.7, 20.7, 18.1, 13.8, -5.7, -5.7$; MS (EI, m/z) 275 (5), 186 (11), 185 (50), 159 (27), 143 (78), 129 (64), 117 (41), 91 (90), 75 (100), 73 (82); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3453, 2926, 2855, 1463, 1108, 836, 777, 699.



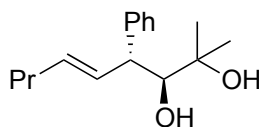
4da: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.35 - 7.27$ (m, 2H), 7.25 – 7.16 (m, 3H), 5.79 (dd, $J = 8.6, 15.3$ Hz, 1H), 5.53 (td, $J = 6.7, 15.3$ Hz, 1H), 3.85 (spt, $J = 3.5$ Hz, 1H), 3.48 (dd, $J = 3.5, 10.2$ Hz, 1H), 3.34 (dd, $J = 7.0, 9.8$ Hz, 2H), 2.02 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.38 (sxt, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.97 – 0.76 (m, 12H), -0.01 (s, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.1, 133.2, 129.8, 128.5, 128.0, 126.5, 74.6, 65.0, 51.8, 34.8, 30.3, 25.9, 22.5, 18.2, 13.7, 1.0, -5.4, -5.4$; ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.21 - 7.27$ (m, 2H), 7.13 – 7.20 (m, 2H), 7.07 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 5.97 (ddt, $J = 15.3, 8.3, 1.5$ Hz, 1H), 5.51 (dt, $J = 15.3, 6.8$ Hz, 1H), 3.86 – 3.93 (m, 1H), 3.55 (dd, $J_{AB} = 10.1$ Hz, $J_{AX} = 6.5$ Hz, 1H), 3.48 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 3.44 (dd, $J_{AB} = 10.1$ Hz, $J_{BX} = 3.7$ Hz, 1H), 1.94 (q, $J = 6.7$ Hz, 4H), 1.28 (sxt, $J = 7.4$ Hz, 4H), 0.92 (s, 9H), 0.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), -0.02 ppm (d, $J = 1.6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 142.6, 132.7, 130.4, 128.4, 128.3, 126.3, 74.6, 65.3, 51.9, 34.7, 25.7, 22.5, 18.1, 13.5, 1.0, -5.7, -5.7$; MS (EI, m/z) 277 (5), 117 (72), 105 (70), 103 (32), 75 (100), 73 (62); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3483, 2927, 2857, 1463, 1256, 1116, 835, 777, 700.



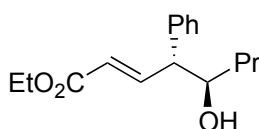
3fa: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) $\delta = 7.21 - 7.14$ (m, 2H), 7.11 - 7.03 (m, 3H), 5.79 (ddd, $J = 1.6, 6.8, 15.5$ Hz, 1H), 5.31 (ddd, $J = 1.4, 6.1, 15.7$ Hz, 1H), 3.95 - 3.87 (m, 1H), 3.36 - 3.30 (m, 1H), 3.29 - 3.17 (m, 2H), 1.21 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 145.9, 137.6, 128.9, 127.6, 126.6, 73.1, 66.9, 42.5, 21.4$; MS (EI, m/z): 192 (M^+ , 1>), 174 (10), 161 (22), 143 (100), 128 (32), 115 (31), 105 (27), 91 (55), 77 (40), 55 (26), 43 (23).



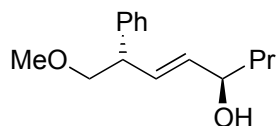
3ha: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.22 - 7.15 (m, 2H), 7.13 - 7.03 (m, 3H), 5.80 (ddd, J = 1.2, 7.8, 15.7 Hz, 1H), 5.51 (ddd, J = 1.2, 7.0, 15.7 Hz, 1H), 3.77 (dd, J = 1.0, 6.8 Hz, 1H), 3.17 (q, J = 7.7 Hz, 1H), 2.42 (br. s, 2H), 1.61 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.32 - 1.16 (m, 2H), 1.10 (d, J = 1.2 Hz, 6 H), 0.84 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 144.7, 137.0, 128.6, 128.4, 127.5, 126.0, 79.2, 72.5, 48.4, 37.9, 26.2, 23.5, 20.7, 13.8; MS (EI, m/z): 231 (1 $>$), 214 (1 $>$), 145 (2), 133 (6), 129 (6), 115 (19), 91 (20), 77 (2), 59 (100), 43 (17); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3401, 2928, 2871, 1453, 1164, 972, 699.



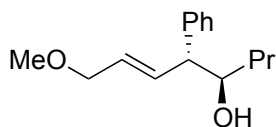
4ha: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.34 - 7.24 (m, 4H), 7.24 - 7.17 (m, 1H), 5.81 (dd, J = 9.4, 15.3 Hz, 1H), 5.62 (td, J = 6.7, 15.6 Hz, 1H), 3.68 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 3.49 (dd, J = 5.9, 9.4 Hz, 1H), 2.30 (br. s., 1H), 2.16 (br. s., 1H), 2.03 (q, J = 6.9 Hz, 2H), 1.39 (sxt, J = 7.4 Hz, 2H), 1.22 - 1.19 (m, 3H), 1.08 - 1.02 (m, 3H), 0.88 (t, J = 7.2 Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 143.2, 134.5, 130.0, 128.7, 127.9, 126.5, 79.7, 51.7, 34.7, 29.7, 27.1, 25.3, 22.4, 13.7; MS (EI, m/z): 248 (M^+ , 1 $>$), 160 (36), 117 (41), 104 (22), 91 (21), 77 (7), 71 (10), 59 (100), 43 (37); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3422, 2926, 2858, 1453, 1378, 1160, 973, 700.



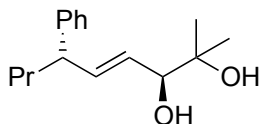
4ia: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.55 (ddd, J = 1.4, 8.8, 15.7 Hz, 1H), 7.12 - 6.95 (m, 5H), 5.96 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 4.02 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 3.57 (br. s., 1H), 3.21 - 3.11 (m, 1H), 1.48 - 1.30 (m, 2H), 1.24 - 1.13 (m, 3H), 0.96 (t, J = 7.0 Hz, 3H), 0.73 (t, J = 7.0 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) δ = 165.9, 148.5, 140.7, 128.6, 128.2, 126.7, 123.3, 73.7, 59.9, 55.6, 37.1, 18.8, 13.9, 13.7; MS (EI, m/z) 218 ($>$ 1), 190 (33), 162 (20), 148 (82), 117 (100), 91 (27), 77 (13), 55 (53), 43 (45); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3476, 2926, 2873, 1739, 1465, 1380, 1221, 1139, 701.



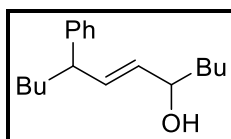
3ka: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.22 - 7.12 (m, 4H), 7.11 - 7.02 (m, 1H), 5.85 (ddd, J = 1.2, 7.4, 15.7 Hz, 1H), 5.54 (ddd, J = 1.2, 6.7, 15.7 Hz, 1H), 3.97 (q, J = 5.5 Hz, 2H), 3.57 (q, J = 6.3 Hz, 2H), 3.46 (dd, J_{AB} = 9.2 Hz, J_{AX} = 7.5 Hz, 1H), 3.42 (dd, J_{AB} = 9.2 Hz, J_{BX} = 6.6 Hz, 1H), 3.05 (s, 3H), 1.53 - 1.26 (m, 4H), 0.83 (t, J = 7.2 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 142.2, 135.4, 131.0, 128.4, 128.1, 126.5, 76.5, 72.2, 58.2, 48.5, 39.6, 18.8, 13.9. MS (EI, m/z) 172 (6), 130 (31), 129 (16), 115 (10), 91 (17), 77 (6), 71 (44), 45 (100), 43 (57), 41 (34). FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3422, 2928, 2971, 1453, 1111, 968, 699.



4ka: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.35 - 7.28 (m, 2H), 7.25 - 7.17 (m, 3H), 6.03 (ddd, J = 0.8, 9.0, 15.7 Hz, 1H), 5.70 (td, J = 5.9, 15.3 Hz, 1H), 3.93 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 3.81 (q, J = 7.0 Hz, 1H), 3.36 - 3.24 (m, 1H), 3.31 (s, 3H), 1.54 - 1.47 (m, 1H), 1.37 - 1.28 (m, 3H), 0.85 (t, J = 6.8 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 141.8, 133.1, 129.7, 128.7, 128.0, 126.6, 74.0, 72.8, 57.9, 55.9, 36.7, 18.9, 14.0.

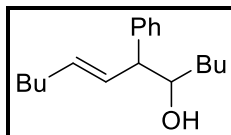


3ha: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.36 - 7.25 (m, 2H), 7.22 - 7.13 (m, 3H), 5.75 (dd, J = 7.4, 15.3 Hz, 1H), 5.61 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 3.22 (q, J = 7.7 Hz, 1H), 1.66 (q, J = 7.6 Hz, 2H), 1.35 - 1.14 (m, 2H), 1.29 (d, J = 3.1 Hz, 6H) 0.88 (t, J = 7.4 Hz, 3H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ = 145.0, 137.5, 130.9, 128.4, 127.5, 126.0, 70.7, 48.1, 38.2, 29.9, 29.8, 20.7, 14.0; MS (EI, m/z) 218 (1^+ , M^+), 175 (4), 157 (6), 149 (12), 115 (10), 91 (14), 77 (7), 71 (8), 59 (19), 43 (100); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3368, 2959, 2927, 2871, 1453, 1149, 970, 910, 760, 698.



3ma: ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6) δ = 7.23 - 7.11 (m, 5H), 7.10 - 7.04 (m, 1H), 5.72 (dd, J = 7.6, 15.5 Hz, 1H), 5.45 (dd, J = 6.5, 15.5 Hz, 1H), 3.88 (q, J = 5.9 Hz, 1H), 3.16 (q, J = 7.4 Hz,

1H), 1.66 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.49 - 1.13 (m, 10H), 0.87 - 0.81 (m, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, C_6D_6) $\delta = 144.9, 134.2, 133.3, 128.4, 127.5, 126.0, 72.2, 48.6, 37.2, 35.6, 29.8, 27.6, 22.7, 22.6, 13.9, 13.8$; MS (EI, m/z) 203 (2), 185 (3), 145 (6), 118 (18), 91 (42), 85 (40), 57 (62), 41 (100); FTIR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): 3420, 2928, 2975, 1445, 1098, 967, 704.



4ma: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.35 - 7.27$ (m, 2H), 7.24 - 7.16 (m, 3H), 5.76 - 5.57 (m, 2H), 3.78 - 3.67 (m, 1H), 3.18 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 2.06 (q, $J = 6.7$ Hz, 2H), 1.84 (br. s., 1H), 1.49 - 1.17 (m, 10H), 0.86 (td, $J = 7.0, 15.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) $\delta = 142.4, 134.7, 129.5, 128.6, 127.9, 126.4, 74.0, 56.4, 34.0, 32.3, 31.5, 27.9, 22.6, 22.2, 14.0, 13.9$.

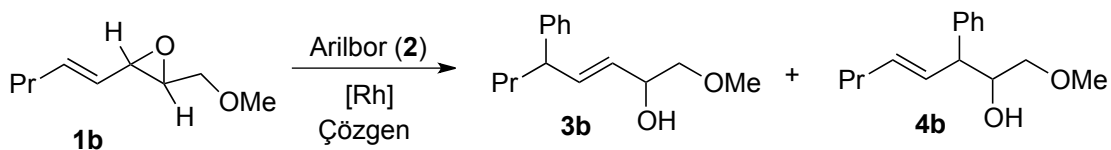
4 Bulgular ve Tartışma

4.1 Rodyum Katalizli Tepkimelerin Optimizasyon Çalışmaları

Çalışmalarımız **1b** yapısına sahip bir alkenil epoksit reaktifi ile başlamıştır. Bu reaktifin NaBPh_4 ile $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ rodyum kompleksi üzerinde, THF/su karışımı içerisinde ve 50°C sıcaklıkta gerçekleştirilen tepkimesi arzu edilen $\text{S}_{\text{N}}2'$ katılma ürünü **3b** nin yüksek diastereomerik oranda (dr, <30:1) ve %65 verimlilikte elde edilmesine neden olmuştur. (Tablo 1, No 1). Ancak bu oluşumla birlikte henüz yapısı aydınlatılamamış bir ürün de %22 oranında meydana gelmiştir. Kolon kromatografisi yöntemi ile bu yan ürünün **3b** den ayrıştırılması mümkün olamamıştır. Tepkimelerde farklı çözgen sistemlerinin, rodyum komplekslerinin ve organobor bileşiklerinin kullanılması **3b** ürününün çok daha az miktarlarda oluşmasına ve tanımlanamayan ürün oluşumunun bazı durumlarda %50 oranına kadar artmasına neden olmuştur (No 2-5). Tepkime ortamına baz ve fosfin ligantlarının eklenmesi de tepkime optimizasyonunu olumlu yönde etkilememiştir (No 6-8). Tablo 1 de gösterilenlerden başka çok sayıda fosfin ligandları denenmiştir. Ancak tüm bu denemeler fosfinlerin rodyum aktivitesi açısından uygun olmadıklarını göstermiştir.

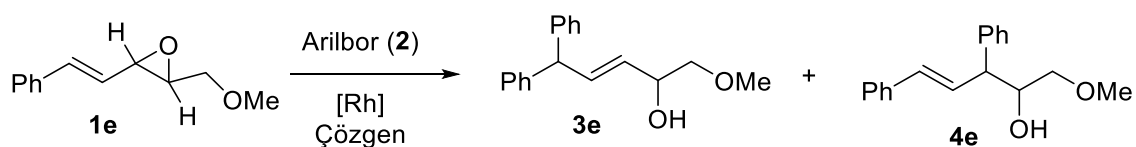
Ayrıca terminal alkenil karbonun fenil grubu taşıdığı alkenil epoksit **1e** bileşiği üzerinde de rodyum katalizli tepkimeler denenmiştir (Şekil 18). Ancak bu reaktif ile de pek tatmin edici sonuçlar elde edilememiştir. Bu reaktife Tablo 1de belirtilen koşullar uygulandığında genel olarak <%30 **3e** oluşumu yanında %20-30 oranlarında değişen regio-izomerik ürün **4e** de elde edilmiştir.

Tablo 1. Vinil oksiran **1b** nin organoborlar ile rodyum katalizli tepkimeleri.^a



No	Rh bileşiği	Bor bileşiği	Çözgen	Katkı reaktifleri	T, °C	% 3b ^b	% 4b ^b
1	[Rh(cod)Cl] ₂	NaBPh ₄	THF/Su (4:1)	-	50	65	-
2	[Rh(cod)Cl] ₂	NaBPh ₄	THF/MeOH (4:1)	-	50	30	-
3	[Rh(cod)Cl] ₂	NaBPh ₄	THF/MeOH (4:1)	-	50	15	12
4 ^a	[Rh(cod)Cl] ₂	NaBPh ₄	THF/MeOH (4:1)	-	25	<10	<5
5	[Rh(cod)OH] ₂	PhBneop	THF/Su (4:1)	-	50	15	-
6	[Rh(cod)OH] ₂	PhBneop	THF/Su (4:1)	Cs ₂ CO ₃ ^c	25	<5	-
7	[Rh(cod)Cl] ₂	PhBneop	THF/Su (4:1)	PPh ₃ ^d / Cs ₂ CO ₃ ^c	50	<5	-
8	[Rh(cod)Cl] ₂	PhBneop	THF/Su (4:1)	P(OET) ₃ ^d / Na ₂ CO ₃ ^d	50	<5	-

^aRh: %6, **1b**: 0,1 mmol, fenilboron: 3 eşdeğer., THF: 2 mL, ^bizole verimler. ^c2 eşdeğer. ^d%12.



Şekil 18. Vinil oksiran **1e** bileşiğinin Organoborlar ile rodyum katalizli tepkimesi

Rodyumun katalitik aktivitesinin bir ligand yardımı ile ürün seçimliliği açısından arzu edilen doğrultuda ayarlanabilmesi bu tepkime tipi için zor görünmektedir. Bu nedenle geniş spektrumdaki bir çok fosfin yapılarına daha uyumlu olan, rodyuma kıyasla daha düşük

maliyete sahip paladyum bileşikleri üzerinde de tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda tartışılmıştır.

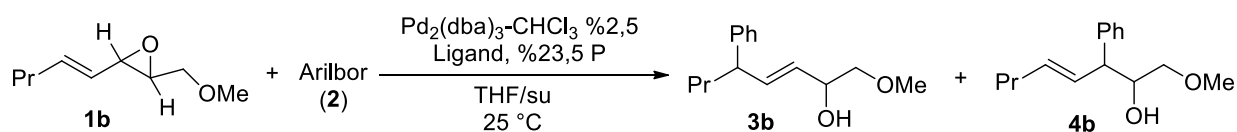
4.3 Paladyum Katalizli Tepkimelerin Optimizasyon Çalışmaları

Paladyum katalizli olarak gerçekleştirdiğimiz ilk tepkimedeki halkalı bir yapı ile regio- ve stereo-seçimli olduğu iddia edilen tepkime koşulları kullanılmıştır (Şekil 5). Uygulanan bu koşulda paladyum bileşiği olarak Pd₂(dba)₃-CHCl₃, baz olarak Cs₂CO₃ kullanılmış ve tepkime anhidroz THF içerisinde 25 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Zhang ve grubunun bulgularının aksine (Guan, 2012) bu tepkime koşulunda **1b** nin fenilboronik asit ile tepkimesi düşük regio- ve stereo-seçimli olarak gerçekleşerek her iki regio-izomerlerin **3b** ve **4b** düşük diastereomerik oranlarında (dr) oluşmalarına neden olmuşlardır (Tablo 2, No 1). Arillenmiş ürünler **3b** ve **4b** kolon kromatografisi ile ayrılabilirler. Aynı koşullarda arilbor kaynağı olarak NaBPh₄ kullanıldığında regio-seçimlilik daha da bozulmuştur (No 2). Fenilboroksin (PhBO)₃ ile tepkime oldukça düşük verimlilikte gerçekleşirken (No 3), PhBF₃K kullanıldığında tepkime sonunda hiç bir ürün oluşumu gözlenmemiş ve reaktif **1b** olduğu gibi tekrar kazanılmıştır (No 4). Tepkime regio-seçimliliği açısından PhBneop bileşiğinin daha uygun bir organobor reaktifi olduğu görünmektedir; bu bileşik ile arzu edilen **3b** ürünü %82 oranında oluşur iken **4b** oluşumu %13 oranına azalmıştır (No 5). Buna karşın tepkime çok daha yavaş gerçekleşerek tam dönüşüm için 21 saatlik bir süre gerekmiştir. Bu bor reaktifi ile de dr seviyesi istenen seviyede olmasa da ilginç olarak **3b** ürünün diastereomerik seçimliliği önemli ölçüde farklılaşmıştır (No 1 ile kıyaslayınız).

Tepkimedeki bir organik baz kullanılması ((*i*-Pr)₂NEt) tepkime süresini kısaltarak bir saatin altına inmesine neden olmasına rağmen tepkime seçimliliklerini arzu edilen noktaya getirememiştir (No 6). Tepkime ortamında su bulunması tepkimenin stereo-seçimliliğini mükemmel bir düzeye getirerek ürünlerin yüksek dr seviyelerinde elde edilmelerine neden olmuştur (No 7). Buna karşın sulu ortamda **3b:4b** oranı daha da azalmıştır. Sulu ortamda PhB(OH)₂ ile de benzer bir sonuç elde edilmiştir (No 8).

Tepkime ortamına bir fosfin ligandı olarak DPEPhos bileşiğinin bulunmasının her iki PhB(OH)₂ ve PhBneop için tepkime kinetiğine olumsuz etkide bulunmasına rağmen **3b** oluşumunu bir miktar arttırmıştır (No 9 ve 10). Ancak susuz ortamda katalitik aktivite gözlenmemiş ve dolayısıyla bir dönüşüm gerçekleşmemiştir (No 11). DPEphos ligandı ile Cs₂CO₃ ve NEt₃ bazlarının bulunduğu ortamda da tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar organik bazların **3b** verimliliği için daha uygun bazlar olduğunu göstermektedir (12 ve 13).

Tablo 2. Alkenil epoksit **1b** nin arilbor bileşikleri ile paladyum katalizli tepkimeleri.^a



No	Ligand	Bor bileşiği (eş-değer miktar)	THF/Su (mL)	Baz (eş- değer miktar)	t, saat	% 3b (dr)	% 4b (dr)
1	-	PhB(OH)_2 (2)	2,5:0	Cs_2CO_3 (2)	0,83	55 (1:4,7)	29 (7:1)
2	-	NaBPh_4 (2)	2,5:0	Cs_2CO_3 (2)	0,83	55 (TE)	45 (TE)
3	-	$(\text{PhBO})_3$ (2)	2,5:0	Cs_2CO_3 (2)	G.S.	30 (TE)	(TE)
4	-	PhBF_3K (2)	2,5:0	Cs_2CO_3 (2)	G.S.	-	-
5	-	PhBneop (2)	2,5:0	Cs_2CO_3 (2)	21	82 (3:1)	13 (3:1)
6	-	PhBneop (2)	2,5:0	$(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ (4)	<1	65 (6,6:1)	16 (1,1:1)
7	-	PhBneop (3)	2:0,5	$(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ (4)	0,25	53 (1:20)	22 (35:1)
8	-	PhB(OH)_2 (3)	2:0,5	$(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ (4)	0,33	53 (1:15)	31 (8:1)
9	DPEPhos	PhBneop (3)	2:0,5	$(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ (4)	8<>24	62 (1:18)	26 (34:1)
10	DPEPhos	PhB(OH)_2 (3)	2:0,5	$(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ (4)	7,5	58 (1:29)	22 (23:1)
11	DPEPhos	PhBneop (3)	2:0	$(i\text{-Pr})_2\text{NEt}$ (4)	24	-	-
12	DPEPhos	PhBneop (3)	2:0,5	Cs_2CO_3 (2)	G.S.	56 (1:30)	21 (>40:1)
13	DPEPhos	PhBneop (3)	2:0,5	N(Et)_3 (2)	7	61 (1:32)	20 (>40:1)

^aG.S.: Tüm gece süresince devam etmiş tepkimeler. ^bTE: Tespit edilmedi.

Şu ana kadar uygulanan tepkimelerde kullanılan alkenil epoksit yapıları metoksi grubu içermektedir. Oksijenli gruplar paladyum ile koordine olarak metalin katalitik aktivitesini etkileyebilirler. Bu koordinasyonun etkinliği de oksijenli grubun yapısına göre farklılık gösterecektir. Bu düşünceden yola çıkarak metoksi grubu içeren alkenil epoksit reaktifi yerine paladyum ile daha güçlü etkileşebilecek hidroksil grubu taşıyan bir alkenil epoksit ile de denemeler gerçekleştirmeye karar verdik. Nitekim hidroksil fonksiyonel gruba sahip alkenil epoksit **1a** ile tepkimenin 1,4-katılma yönünde seçimliliği artar iken 1,2-katılma ürünü **4a** bileşiğinin oluşumu önemli ölçüde azalmıştır (Tablo 3, No 1). Ayrıca bu reaktif ile tepkime daha hızlı gerçekleşmektedir. Alkenil epoksit **1b** ile aynı koşullarda gerçekleşen tepkimede tam dönüşüm için 7 saatlik bir süre gerekirken (Tablo 2, No 13) **1a** bileşiğin tam dönüşümü 3 saat içerisinde gerçekleşebilmiştir. Her iki **3a** ve **4a** regio-izomerler kolon kromatografisi ile birbirinden ayrılabilirdiği gibi **3a** nın diastereomerlerini de ayırtmak mümkün olabilmıştır. Ancak **3a** nın bulunduğu fraksiyon %5 oranında tanımlanmamış bir yan ürün içermektedir.

Bu aşamaya kadar gerçekleştirilen çalışmalar ile yöntemin yüksek stereo-seçimlilik göstermesi sağlanabilmiştir. Korunmamış karbinol gruplu bir reaktif kullanıldığında ise yüksek 1,4-/1,2- oranında katılma ürünleri elde etmek mümkün olabilmıştır. Ayrıca bu aşamaya kadar gerçekleştirilen tüm tepkime ürünlerinin verimleri kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırma işlemi ile saptanmıştır. Optimizasyon çalışmalarının süresini kısaltmak amacı ile sonraki aşamada verimler çoğunlukla zaman harcamaya neden olan izolasyon işlemi yerine NMR yöntemi ile saptanmasına karar verilmiştir. Ham ürünün ¹H NMR spektrumunda piklerin çakışmaları nedeni ile oluşan **4a** miktarını saptamak mümkün olamamıştır. Bu nedenle ¹H NMR yöntemi ile yalnızca **3a** miktarındaki değişim takip edilebilmiştir.

Eklenen DPEPhos ligandın daha az miktarlarda tepkime ortamında bulunması **3a** oluşumunun azalmasına neden olmuştur (No 2 ve 3). Bu nedenle tepkime verimliliği açısından en ideal P/Pd oranının en az 4:1 civarında olması gerekmektedir.

Optimizasyon çalışmasının bir sonraki aşamasında ligand taramasına geçilmiştir. Bu amaçla ilk olarak DPEPhos gibi iki dişli fosfin ligandları taranmıştır. DPEPhos gibi diaril eter yapısında olan Xantphos ile kompleks bir karışım elde edilmiştir (No 4). Buna karşın *t*-butyl grupları içeren Xantphos ligandı ile katalitik aktivite gözlemlenebilmiştir (No 5). Denenen difenil fosfino alkan ve BINAP çift dişli fosfinler bu yöntem için uygun ligandlar olamamıştır (No 6-8, 10). Ancak 1,1'-bis(difenilfosfino)ferrosen (dppf) ligandı ile paladyum iyi bir aktivite gösterebilmiştir (No 9).

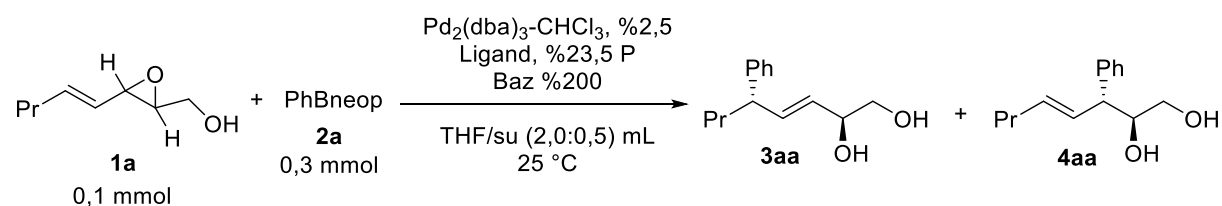
Paladyum tepkimelerinde yaygın olarak kullanılan PPh₃ ligandı (No 11) ile ve önceden hazırlanmış Ph(PPh₃)₄ katalizörü (No 12) ile başarılı bir sonuçlar elde edilememiştir.

Gerçekte bu çalışmada kullanılan tüm elektronca zengin ve fakir diaril fosfin ligandları ile başarılı olunamamıştır (No 13-16).

Trialkil fosfin (No 17-22) ve trialkoksi fosfin (No 23 ve 24) ligandları ile nispeten daha iyi sonuçlar elde edilse de DPEPhos bileşiğinden daha iyi bir aktivite göstermemişlerdir.

DPEPhos bileşiğinden daha iyi bir aktivite gösterebilecek fosfin ligandı tespit edemediğimiz için son olarak fosfor içermeyen bir kaç ligand aktivitesi de incelenmiştir. 2,2'-Bipridil ile kısmen düşük düzeyde ürün elde edilmiştir (No 25). Bir N-heterokarben ligandı ile de iyi düzeyde sayılabilecek verimlilikte **3a** elde edilebilmiştir (No 26). Ancak en umut verici gelişme Ph₃As kullanımıyla sağlanmıştır; bu ligand ile tanımlanamayan yan ürün oluşumu tamamen sıfırlanmış olup **3a** %78 verimde temiz olarak izole edilebilmiştir (No 27). Ph₃As ligandının bulunduğu ortamda baz yapısındaki farklılıkların katalizör aktivitesine çok önemli etkisi olmamasına rağmen (No 28-34), tepkimelerde baz kullanımı gereklidir. Çünkü bu ligand ile en düşük verim bazsız ortamda gerçekleşmiştir (No 35). Son olarak tepkimede ligand kullanımının elzem olduğu anlaşılmaktadır (No 36).

Tablo 3. Alkenil epoksit **1a** nın PhBneop ile paladyum katalizli tepkimelerine ligand etkisi.



No	Ligand	Baz	t, saat	% 3a ^a (dr)	% 4a
1	DPEPhos	N(Et) ₃	3	77-69 ^b (30:1)	6 ^b
2	DPEPhos ^c	N(Et) ₃	1	66	TE
3	DPEPhos ^d	N(Et) ₃	1	71	TE
4	Xantphos	N(Et) ₃	3		kompleks
5	<i>t</i> -Bu-Xantphos	N(Et) ₃	1	63	TE
6	dppe	N(Et) ₃	5 gün	44	TE
7	dppp	N(Et) ₃	20	-	-

8	dppb	N(Et) ₃	1		kompleks
9	dppf	N(Et) ₃	2	77	TE
10	±BINAP	N(Et) ₃	20	22	TE
11	PPh ₃	N(Et) ₃	1,5		kompleks
12	Pd(PPh ₃) ₄	N(Et) ₃	2,5		kompleks
13	P(4-MeOC ₆ H ₄) ₃	N(Et) ₃	2,5		kompleks
14	P(2-MeOC ₆ H ₄) ₃	N(Et) ₃	20	-	-
15	P(4-CF ₃ C ₆ H ₄) ₃	N(Et) ₃	2,5		kompleks
16	Ph(2-furil) ₃	N(Et) ₃	1,5		kompleks
17	[(<i>t</i> -Bu) ₃ PH]BF ₄	N(Et) ₃	4,5	56	TE
18	[Cy ₃ PH]BF ₄	N(Et) ₃	8	69	TE
19	P(Bu) ₃	N(Et) ₃	1,5	44	TE
20	P(Ph ₂ Bn) ₃	N(Et) ₃	20	49	TE
21	P(Ph ₂ Me) ₃	N(Et) ₃	20	32	TE
22	Xphos	N(Et) ₃	3 gün	57	TE
23	P(OBu) ₃	N(Et) ₃	1,75	62	TE
24	P(OPh) ₃	N(Et) ₃	3 gün	54	TE
25	2,2'-Bipridil	N(Et) ₃	5 gün	38	TE
26	SIPr	N(Et) ₃	1	68	TE
27	Ph₃As	N(Et)₃	2,5	84-78^b	6^b
28	Ph ₃ As	K ₃ PO ₄	3	80	TE

29	Ph ₃ As	Cs ₂ CO ₃	2,75	83	TE
30	Ph ₃ As	K ₂ CO ₃	3,5	78	TE
31	Ph ₃ As	KF	3,5	80	TE
32	Ph ₃ As	KOH	1,5	82	TE
33	Ph₃As	(i-Pr)₂NH	2	84-79^b	10^b
34	Ph ₃ As	(i-Pr) ₂ NEt	4	82	TE
35	Ph ₃ As	-	3	72	TE
36	-	(i-Pr) ₂ NEt	1.5	33-30 ^b	N.D.

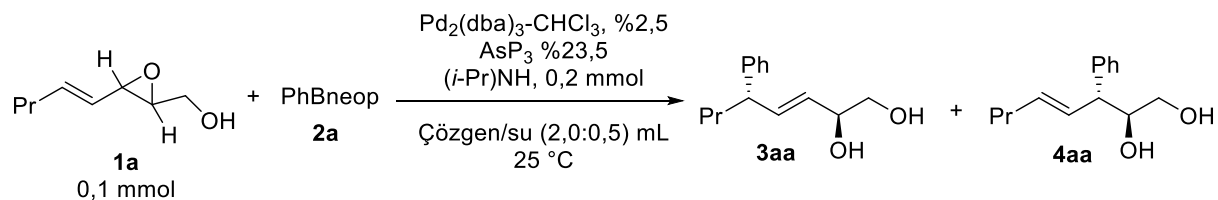
^a*p*-Anisaldehyt internal standartı kullanılarak ¹H NMR analizi ile saptandı. ^bİzole ürünler. ^c%10 P. ^d%15 P.

Çözelti derişiminin tepkime verimliliğine etkisinin önemli olduğu görünmektedir. Oksiran **1a** bileşiminin derişiminin yarıya düşürülmesi ya da iki katına çıkarılması verimi düşürmüştür (Tablo 4, No 1 ve 2). Deney ortamındaki su miktarının tepkime hızı üzerinde etkisi olsa da tepkimenin NMR verimi üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır (No 3 ve 4). Bu bulguların ışığında 0,1mmol reaktif için uygun çözgen derişimi ve çözgen oranı 2 mL THF/0,5 mL su olarak karar verilmiştir.

Çözgen/su oranı değiştirilmeden çeşitli organik çözücüler de denenmiştir (No 5–12) ve aseton dışında diğer organik çözücüler tepkime verimini olumsuz bir şekilde olumsuz etkilemiştir. Ancak aseton kullanılmasının tepkime süresini oldukça uzattığı gözlemlenmiştir (No 9). Asetonitrilin çözücü olarak kullanıldığı tepkimede ise diğer çözgenler ile olan tepkimelerden farklı olarak **1a** dönüşümü tamamlanmadan tepkime süreci durmuş olup ancak %48 NMR oranında **3aa** oluşumu sağlanabilmiştir (No 11).

Tepkime sıcaklığının 50 °C sıcaklığa çıkartılması tepkimeyi oldukça hızlandırırsa da verimin bir miktar düşmesine neden olmuştur (No 13). Tepkimenin daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesi (10 °C) tepkimeyi yavaşlatsa da tepkime verimliliğine ve seçimliliğine önemli bir etkisi olmamıştır (No 14). Metod tepkime sıkalasının iki katına arttırılmasını tolere edebildiği görünmektedir (No 15). Daha az eş değer miktarlarda PhBneop kullanılması verimin önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur (No 16 ve 17).

Tablo 4. Alkenil epoksit **1a** bileşiminin PhBneop ile paladyum katalizli tepkimesine çözüen etkisi.

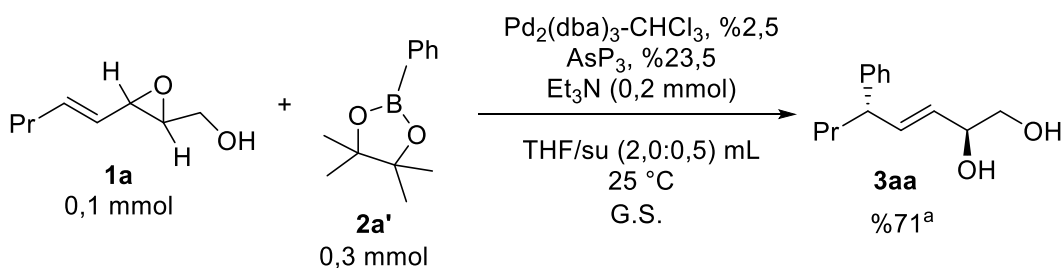


No	Çözüen	Çözüen/Su (mL)	PhBneop (eş değer miktar)	T °C	t, saat	% 3aa ^a	% 4aa
1	THF	4/1	3	25	5,5	66	T. E. ^f
2	THF	1/0,25	3	25	2,5	58	T. E.
3	THF	2/0,25	3	25	5	80	T. E.
4	THF	2/1	3	25	2,25	82	T. E.
5	DCM	2/0,5	3	25	5,2	36	T. E.
6	Toluen	2/0,5	3	25	5,2	50	T. E.
7	DMF	2/0,5	3	25	G. S.	65	T. E.
8	İzopropil ^g	2/0,4	3	25	G. S.	74	T. E.
9 ^c	Aseton ^g	2/0,4	3	25	2 gün	82	T. E.
10 ^c	1,4-Dioksan	2/0,5	3	25	5,5	73	T. E.
11	Asetonitril	2/0,5	3	25	G.S.	48 ^e	T. E.
12	DME ^g	2/0,5	3	25	G. S.	76	T. E.
13	THF	2/0,5	3	50	<1	78	T. E.
14	THF	2/0,5	3	10	G. S.	83	T. E.
15 ^d	THF	4/1	3	25	3	83-76 ^b	12 ^b

16 ^d	THF	4/1	2	25	3,5	70	T. E.
17 ^d	THF	4/1	1,5	25	5	51	T. E.

^a*p*-Anisaldehyt internal standartı kullanılarak ¹H NMR analizi ile saptandı. ^bİzole ürünler. ^cÇözgenler kurutulmadan kullanılmıştır. ^dTepkimeler 0,2 mmol **1a** reaktifi ile gerçekleştirilmiştir. ^eTam dönüşüm sağlanmamıştır. ^fT. E. Tespit edilememiştir. ^gBaz olarak NEt₃ kullanılmıştır.

Tepkimede fenilbor reaktifi olarak PhNeop yerine fenilboronik asit pinakol esteri de (Phpin) denenmiştir. Ancak beklenmedik bir şekilde pinakol ester türevi ile tepkime kinetiği çok yavaşlamış ve daha düşük verimlilikte arzu edilen ürün elde edilmiştir (Şekil 19).

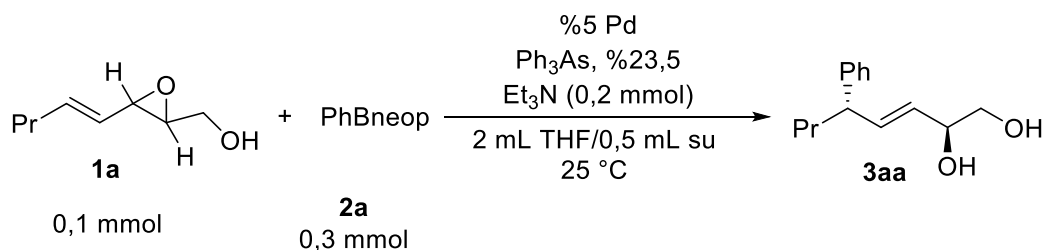


^a*p*-Anisaldehyt internal standart kullanılarak ¹H NMR analizi ile saptandı.

Şekil 19. Alkenil oksiran **1a** bileşiğinin fenilboronik asitin pinakol esteri ile paladyum katalizli tepkimesi.

Arilasyon tepkimesinde diğer bazı paladyum bileşiklerinin de katalitik etkileri incelenmiştir. Pd(II) bileşikleri olan paladyum asetat ve π -allil paladyum klorür dimerinin katalitik aktivitelerinin paladyum(0) bileşikleri kadar etkili olmadığı gözlemlenmiştir ve bu Pd bileşikleri ile tam dönüşüm için tepkime süreleri oldukça uzamış ve daha düşük verimler elde edilmiştir (Tablo 2, No 1 ve 2). Pd(0) bileşikleri içerisinde de Pd₂(dba)₃ bileşiği koordine çözügen içerisinde sentezlenmiş olan Pd₂(dba)₃-CHCl₃ yapısına oranla daha düşük katalitik aktivite göstermiştir (No 3).

Tablo 5. Alkenil epoksit **1a** bileşiğinin PhBneop **2a** ile çeşitli paladyum katalizörleri ile tepkimeleri.



No	Pd	Süre	% 3aa ^a
1	Pd(OAc) ₂	2 gün	66
2	[PdCl(C ₃ H ₅) ₂]	2 gün	51
3	Pd ₂ (dba) ₃	G. S.	77

^a*p*-Anisaldehyt internal standartı kullanılarak ¹H NMR analizi ile saptandı.

4.4 Paladyum Katalizli Yöntemin Çeşitli Alkenil Epoksit ve Organoboronik Asit Neopentadiol Esterleri üzerinde Uygulanabilirliği

Optimizasyon çalışması tamamlandıktan sonra çeşitli organobor neopentadiol ve allenil epoksit bileşikleri üzerinde yöntemin uygulanabilirliği araştırılmaya başlanmıştır. Tepkimenin regio-steromerik ürünleri **3** ve **4** yapıları kolon kromatografisi ile birbirlerinden ayrılabilirler.

Tablo 6 da çeşitli RBneop bileşiklerinin alkenil epoksit **1a** ile tepkimelerinin sonuçlarını içermektedir. Yöntemin elektronca zengin arilbor (No 1-3, 7,8) ve naftilbor (No 5,6) türevlerine uygun olduğu görünmektedir. Bu organobor reaktifleri ile arzu edilen **3a** ürünleri yüksek verimlilikte ve diastereomerik oranlarda (dr) elde edilebilmiştir. Sterik olarak engelli reaktifler *orto*-metil (**2d**) ve metoksi (**2i**) gruplu organoborlar ve 1-naftilbor **2g** bileşikleri ile olan tepkimeler daha uzun süreler gerektirse de izomerlerine kıyasla benzer oranlarda allilik süstitüsyon ürünlerini (**3ad**, **3ai** ve **3ag**) oluşturmuşlardır.

Sterik olarak son derece engelli bir yapı olan 2,6-dimetilfenilboronik asit esteri (**2e**) ile olan tepkimede düşük verimlilikte gerçekleşerek yalnızca %12 oranında ilgili ürün **3ae** oluşmuştur (No 4).

Elektronca fakir organobor reaktiflerinin daha az aktivite gösterdikleri görünmektedir. Bu reaktifler ile tepkime süresi uzamış ve orta mertebede **3a** verimleri elde edilebilmiştir (No 9-12). Bu fark π -allilpaladyum ara yapısının elektronca fakir organoborlar ile transmetallasyon adımının daha düşük aktivitede gerçekleşmesinden kaynaklanmış olmalıdır. Bununla birlikte tepkime stereo seçimliliğinde herhangi bir fark gözlenmemiştir. Bir elektron çekici grubunun

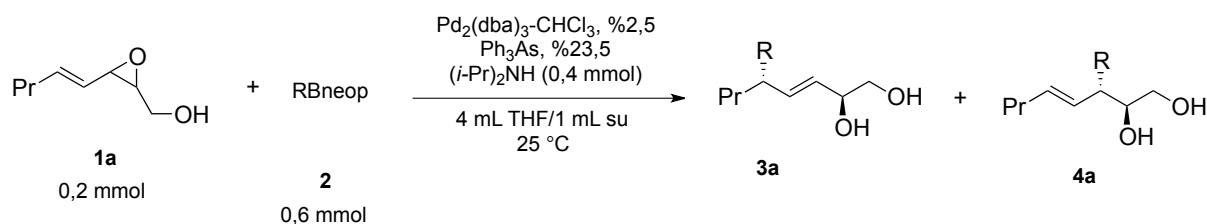
orto pozisyonunda olduğu organobor ise düşük reaktivite göstererek düşük oranda **3al** ürünü oluşmuştur (No 11).

Alkil gruplu bir alkenilbor bileşigi **2k** ise düşük aktivite göstermiş ve ancak %30 oranında **3ak** ürünü elde edilebilmiştir.

Tepkimeler alkenilbor bileşikleri ile de gerçekleştirilmiştir (No 13,14). Stirilbor **2n** bileşigi ile olan tepkime 2 saat içerisinde tamamlanarak yüksek seçicilikte %80 oranında **3an** ürününün oluşmasına neden olmuştur.. Ancak ürün dr değeri kısmen düşse de halen sentetik açıktan iyi bir mertebededir (10:1). Bununla birlikte çalışmada kullanılan diğer bir alkenilbor bileşigi 1-pentenilbor bileşigi ile sürpriz olarak tepkime yavaşlamıştır ve dolayısıyla düşük oranda arzu edilen ürün **3ao** oluşmuştur.

Tiyofenilbor **2p** bileşigi ile gerçekleştirilen tepkimenin ilk 1 saatlik süresi içerisinde paladyum siyahı oluştuğu gözlemlenmiş ve tepkimede katalitik döngünün tamamlanmamasından dolayı beklenen kenetlenme ürünü oluşmamıştır (No 15). Sülfür atomu üzerinden paladyum metaline koordinasyonu muhtemelen paladyumun katalitik aktivitesi olmayan paladyum siyahına dönüşmesine neden olmuştur.

Tablo 6. Alkenil epoksit **1a** bileşiğinin çeşitli boronik asit neopentil glikol esterleri (RBneop) ile Paladyum katalizli tepkimeleri



No	R	t, saat ^c	% 3a ^a (dr) ^b	% 4a ^a
1	2b 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1,75	76 (>20)	6
2	2c 3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	1,67	75 (>20)	2
3	2d 2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	G.S.	79 (9:1)	-
4	2e 2,6- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$	G.S.	12 (>20)	-
5	2f 2-naftil	3,75	74 (>20)	10
6	2g 1-naftil	G.S.	75 (>20)	7
7	2h 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	3,75	80 (>20)	8
8	2i 2- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	G.S.	78 (>20)	4
9	2j 4- ClC_6H_4	G.S.	56 (>20)	2
10	2k 3- ClC_6H_4	G.S.	53 (>20)	-
11	2l 2- FC_6H_4	4 gün	23 ^d (>20)	-
12	2m 4- $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	G.S.	51 (>20)	5
13	2n Stiril	2	80 (10:1)	7
14	2o 1-pentenil	G.S.	30 (>20)	<1
15	2p 3-tienil	G.S.	-	-

^a İzole ürün. ^b diastereometrik oran. ^c Tüm gece süresince. ^d ¹H-NMR ile tespit edilmiştir.

Yöntemin çeşitli alkenil epoksit bileşikleri için uygulanabilirliği Tablo 7 de gösterilmektedir. Yöntemin alkenil karbonunun aril grubu içerdiği allil oksiran için uygun olmadığı anlaşılmaktadır; R¹ fenil olduğunda allil oksiran **1e** bileşiğinin optimum koşullardaki tepkimesi kısmen düşük hızda gerçekleşerek karmaşık bir ürün karışımı oluşturmuştur ve arzu edilen **3ea** ürünü izole edilememesine karşın 1,2-katılma ürünü olan **4ea** %30 verimlilikte elde edilmiştir (Tablo 7, No 1). Ligand olarak DPEphos kullanılması da ürün oluşumu açısından bir gelişme sağlayamamıştır (No 2). 1,2-Katılma ürünü **4ea** yapısının fazla genişlemiş bir π konjugasyonuna sahip olması esas ürün olarak oluşmasına neden olmuştur.

Hidroksil grubunun benzil (**1c**) ya da silil (**1d**) grupları ile korunması **3:4** ürün oranlarını düşürmüştür (No 3 ve 4). Muhtemelen bu oksijenli grubun metal ile koordinasyonu

tepkimenin regio seçimliliğinde önem arz etmektedir. Daha güçlü koordinasyon özelliğine sahip hidroksil grubu bu anlamda daha fazla seçimlilik sağlamıştır. Buna karşın her üç oksijen formunda da >20 diastereomerik oran ile ürünler elde edilmiştir.

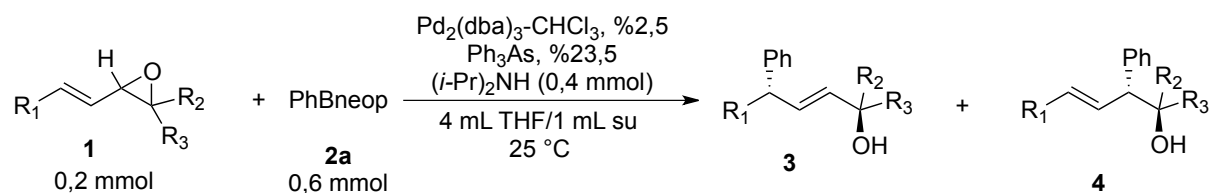
Alkenil uca daha düşük hacimli metil grubunun bağlanmış olması sonucu yalnızca arzu edilen allilik sübstitüsyon ürünü **3fa** bileşiği izole edilebilmiştir. Diğer **4fa** izomerinin oluşumu saptanamamıştır (No 5).

Sübratın uç hidroksil grubunun tersiyer formda olması halinde de yöntem başarılı bir şekilde uygulanabilmiştir. Arzu edilen ürün **3ha** %79 oranında izole edilirken, regio-izomer **4ha** yapısı da %10 oranında oluşmuştur (No 6). R¹ de esterik bir grup bulunduğu ise beklendiği şekilde yalnızca 1,2 katılma **4ia** ürünü izole edilmiştir (No 7).

Sübratın epoksit tarafında yer alan serbest hidroksil grubunun bulunmasının tepkime seçimliliği açısından önemli rolü olduğu aşikar iken hidroksil grubunun alkenil tarafta yer almasının bu açıdan bir avantajı olmadığı anlaşılmaktadır. Karbinol grubunun alkenil tarafta olduğu (R¹ = CH₂OH) alkenil epoksit **1j** bileşiğinin fenilbor **2a** ile olan tepkimesi düşük regio-seçimlilik ile gerçekleşmiş (No 8) ve oluşan her iki **3ja** ve **4ja** orgaborondan oluşan neopentildiol yapısından kolon kromatografisi ile ayırlanamamıştır. Bununla birlikte bu reaktif için de hidroksil grubunun korunmuş olması bu seçimliliği daha da aşağılara çekmiştir. Örneğin R¹ grubunun metoksimetil olduğu **1k** için yalnızca %22 ve %10 oranlarında **3ka** ve **4ka** ürünleri izole edilebilmiştir (No 9).

Uç epoksit karbonunun dimetil içerdiği sübrat ile düşük bir tepkime hızı gözlemlenmesine ve serbest hidroksil grubu içermemesine rağmen istenen arilasyon ürünü **3la** tek ürün olarak izole edilmiştir (No 10). Bu sonuç tepkime reaktivitesinin ve seçimliliğinin sterik faktörlere duyarlı olduğu fikrini vermektedir. Her iki alkenil ve epoksit tarafının bir alkil grubu ile işgal edildiği sübrat (**1i**) ile de tepkimenin düşük regio-seçimlilikte gerçekleşmesi epoksi tarafında serbest hidroksil grubunun varlığının önemini tekrar göstermektedir (No 11). R¹ grubu olarak hacimli siklohegzil bulunduğu da yöntemin sterik koşullara duyarlılığı ile uyumlu olarak %59 oranında 1,4-katılma ürünü **3ga** elde edilmiş iken **4ga** ürününe rastlanması sürpriz olmuştur. Ayrıca diğer tepkimelerin aksine **3ga** dr seviyesi 11:1 oranına azalmıştır ve bu diastereomerik formlar kolon kromatografisi ile ayrılabilirler.

Tablo 7. Çeşitli alkenil epoksitli bileşiklerinin PhBneop ile paladyum katalizli tepkimeleri

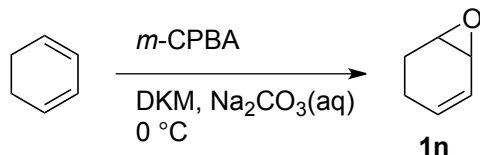


No	t, saat	Ürün 3 (%) ^a	Ürün 4 (%) ^a
1	G.S.	 3ea (T.E.)	 4ea (%30) ^b
2 ^c	G.S.	 3ea (%3)	 4ea (%12) ^b
3	7	 3ca (%66)	 4ca (%25)
4	5,3	 3da (%65)	 4da (%18)
5	1,5	 3fa (%84) ^b	 4fa (-)
6	4,7	 3ha (%79)	 4ha (%10)
7	2 gün	 3ia (-)	 4ia (%51)
8	6	 3ja (%51) ^b	 4ja (%25) ^b
9	10	 3ja	 4ja

10	G.S.	<p>3ka (%22)</p>	<p>4ka (%10)</p>
11	4	<p>3la (%65)</p>	<p>4la (-)</p>
12	20	<p>3ma (%44)</p>	<p>4ma (16)</p>
		<p>3ga (%59)^d</p>	<p>4ga (-)</p>

^a İzole verim. ^b *p*-Anisaldehit internal standartı kullanılarak ¹H NMR analizi ile saptandı. ^c Tepkime DPEPhos ligandı (22,5 P) kullanılarak gerçekleştirildi. ^d Diastereomerik oran 11:1 olarak gerçekleşmiştir.

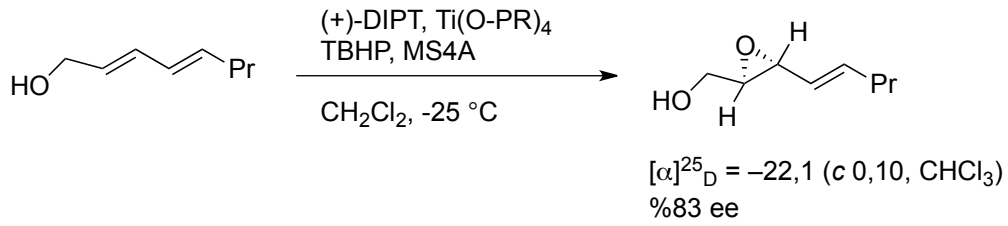
Yöntemin endosiklik bir alkenil epoksit için de uygun olmadığı anlaşılmaktadır. 3,4-Epoksisiklohekzenil (**1n**) kullanılarak gerçekleştirilen deneyde tepkime 1 saatte tamamlanmasına rağmen kompleks bir karışım elde edilmiş ve dolayısıyla beklenen arilatif ürünler elde edilememiştir.



Şekil 20. 3,4-Epoksisiklohekzenil (**1n**) bileşiğinin PhBneop ile paladyum katalizli tepkimesi

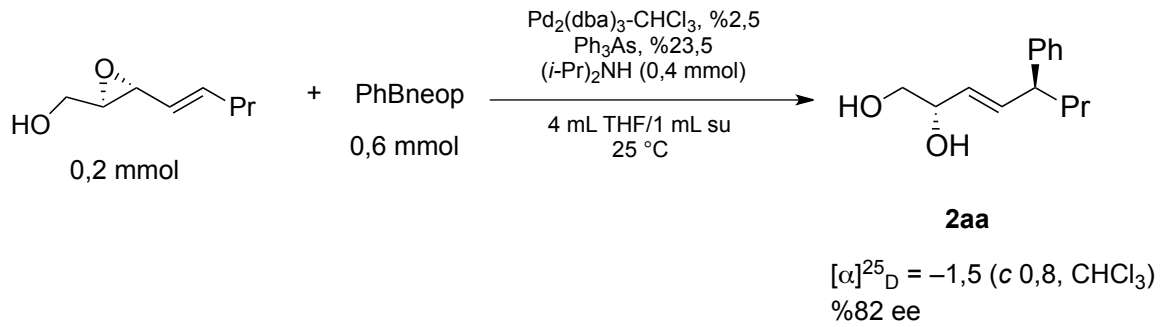
4.5 Yöntemin Enantiyomerik Aktarım Uygulamaları

Tepkimede kullanılan alkenil epoksitler kiral bileşiklerdir. Enantiyomerik olarak zenginleştirilmiş bir alkenil epoksit bileşiği kullanılarak yöntemin enantiyomerik aktarım özelliği de incelenmiştir. Bu amaçla **1a** bileşiği Sharpless yöntemi ile enantiyomerik olarak %90 saflıkta sentezlenmiştir (Şekil 21):



Şekil 21. Sharpless yöntemi ile enantiyomerik zenginleşmiş alkenil epoksit **1a** bileşiğinin sentezi

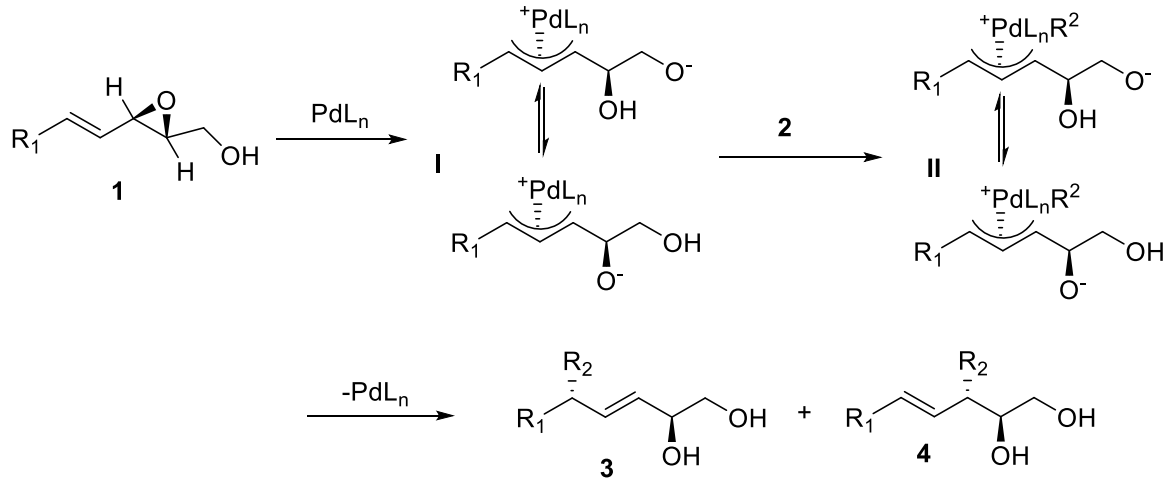
Sentezlenen enantiyo-zenginleştirilmiş (2R,3R)-1a bileşiği Tablo 7 de verilen optimum koşullarda fenilbor 2a bileşiği ile olan tepkimesi sonucu elde edilen fenillenmiş allil alkol 3aa bileşiğinin de OJ-H kiral kolonda HPLC analizi ile tespit edildiği şekilde %82 enantiyo saflıkta izole edilmiştir. Bu sonuç yöntemin kiralite aktarımının nicel olduğunu göstermektedir (Şekil 22).



Şekil 22. Kiralite transfer testi: Enantiyo saf **1a** bileşiğinin Phneop ile paladyum katalizli tepkimesi

4.6 Tepkime Mekanizması

Tepkime paladyumun yapıya *anti* pozisyonundan yaklaşarak oksiran halkasının açılması ile başladığı düşünülmektedir (Şekil 23). Paladyumun allilik bileşiklere *anti* pozisyonundan katıldığı genel olarak bilinmektedir. Oluşan π -allilpaladyum ara yapısı sonraki adımda transmetallasyona uğramakta ve sonunda indirgen ayrılma ile kenetlenme 1,4- ya da 1,2-katılma tarzında gerçekleşmektedir.



Şekil 23. Alkenil epoksitlerin organoborlar ile paladyum katalizli tepkimenin ön görülen mekanizması

Alkenil epoksitin epoksit tarafında bulunan hidroksil grubunun tepkime seçiciliğine olumlu katkısının nedenleri henüz bilinmemektedir. Potansiyel olarak hidroksil grubu paladyum merkezi ile ve Lewis asidik bor üzerinden koordine olması mümkündür. Ancak bu koordinatif etmenlerin regio-seçiciliği nasıl etkileyebileceği açık değildir.

5 Sonuç

Proje kapsamında alkenil epoksitlerin organoborlar ile rodyum ve paladyum katalizli tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları rodyum katalizli ortamda başlatılan araştırmada yüksek regio- ve seçicilik sağlanmasına rağmen arzu edilen düzeyde ürün verimliliğine ulaşılamamasından dolayı farklı ligand türevlerine daha fazla uyum sağlayabilen paladyum kullanılarak çalışmalar devam etmiştir. Optimize koşullarda paladyum katalizli tepkimeler genellikle tam stereo-seçicilikte (ürünler >20:1 diastereomerik oranda izole edilebilmiştir) ve yüksek regio-seçicilik ile yürümüştür. Tepkimeler 1,4- ve 1,2- arilatif ya da alkenilatif katılma ürünleri olan allilik (3) ve homoallilik (4) alkoller üretmektedir. Ancak ayrıntılı optimizasyon çalışmaları sonucu yöntemin seçiciliğinin 3 yapısı lehine yüksek mertebede geliştirilmesi mümkün olabilmektedir.

Yöntemin verimliliğine ve seçiciliğine çeşitli paladyum bileşiklerinin, ligandların, bazların, çözügen bileşimlerinin, organobor yapısının ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Optimum koşullar paladyum bileşiği olarak $Pd_2(dba)_3-CHCl_3$, ligand olarak Ph_3As , $(i-Pr)_2NH$ baz, THF/su karışımı kullanılmasını gerektirmektedir ve 25 °C sıcaklığının en uygun tepkime sıcaklığı olduğu saptanmıştır. Organoboronik asitin neopentil bileşiği yöntem için en uygun organobor yapısı olduğu görülmektedir. Ayrıca epoksit uç karbonunun serbest korunmasız bir karbinol grubunun bulunmasının tepkime regio-seçiciliği için gerekli olduğu saptanmıştır.

Literatürde paladyum katalizli kenetlenme tepkimelerde ağırlıklı olarak fosfin daha az oranda da N-heterosiklik karben ligandlarının kullanılmaktadır. Bu ligandlar ticari kaynaklardan geniş çeşitlilikte bulunabilmektedir. Laboratuvarda da sentezleri mümkündür. Arsin bileşiklerinin kullanıldığı yöntemler nadirdir. Çalışmamızda ticari olarak bulunabilen tek arsin ligandı olarak $AsPh_3$ kullanılabilmiştir. Çeşitli yapılarda arsin türevlerini sentezleyip kullanmayı arzu ederdik. Ancak bu sentezlerin çıkış maddesi $AsCl_3$ bileşiğinin ithalinin yasak olması bu konuda bizi bağlamıştır.

Bu proje kapsamında geliştirilen yöntem ile alkenil epoksitlerden arillenmiş ve alkenillenmiş allil alkollerin stereo-seçimli olarak sentez mümkün olabilmektedir. Ancak diğer minör regio-izomeri homoallilik alkollerde (4) işlevsel organik moleküllerin sentezinde kullanılabilen önemli bir ara kimyasaldır. Bu nedenle 4 yapısının seçimli oluşumu için metal katalizli bir yöntemin geliştirilmesi önemlidir ve bunu üzerine de ileride çalışmalarımız başlatılacaktır.

Kaynaklar

- Artok, L., Kuş, M., Ürer, B. N., Türkmen, G., Aksın-Artok, Ö. 2010 “Rhodium catalysed chemo- and stereoselective arylation and alkenylation cyclisation reactions of unsymmetric diynes containing a terminal alkyne moiety with organoboronic acids”, *Org. Biomol. Chem.*, 8, 2060-7.
- Bandini, M. 2011 “Allylic Alcohols: Sustainable Sources for Catalytic Enantioselective Alkylation Reactions”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 994-5.
- Dieter, R. Karl, Yaxin Huang, and Fenghai Guo. 2012. “Regio- and Stereoselectivity in the Reactions of Organometallic Reagents with an Electron-Deficient and an Electron-Rich Vinyloxirane: Applications for Sequential Bis-Allylic Substitution Reactions in the Generation of Vicinal Stereogenic Centers.” *J. Org. Chem.* 77 (11): 4949–67.
- Giordano, G., Crabtree, R. H. 1990. “Di- μ -chloro-bis(η^4 -1,5-cyclooctadiene)dirhodium(I)” *Inorg. Synth.*, 28, 88-90.
- Guan, Y., Zhang, H. Pan, C., Wang, J., Huang, R., Li, Q. 2012 “Flexible synthesis of montanine-like alkaloids: revisiting the structure of montabuphine”, *Org. Biomol. Chem.*, 10, 3812-4.
- Hata, T., Bannai, R., Otsuki, M., Urabe, H. 2010. “Iron-Catalyzed Regio- and Stereoselective Substitution of γ,δ -Epoxy- α,β -unsaturated Esters and Amides with Grignard Reagents”, *Org. Lett.*, 12, 1012–14.
- He, J., Ling, J., Chiu, P. 2012 “Vinyl Epoxides in Organic Synthesis”, *Chem. Rev.*, 114, 8037-128.
- Hirai, A., Yu, X.-Q., Tonooka, T., Miyashita, M. 2003 “ γ,δ -Palladium-catalyzed stereospecific epoxide-opening reaction of γ,δ -epoxy- γ,β -unsaturated esters with an alkylboronic acid leading to γ,δ -vicinal diols with double inversion of the configuration”, *Chem. Commun.*, 2482-3.
- Hyoung, C. K., Sung, H. K., Youn, J.-H. 2008. “Synthesis of L-cladinose using enantioselective desymmetrization”, *Synlett*, 2526–8.
- Lu, Z., Ma, S. 2008 “Metal-Catalyzed Enantioselective Allylation in Asymmetric Synthesis” *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, 258-97.
- Matthew, S C, B W Glasspoole, P Eisenberger, and C M Crudden. 2014. “Synthesis of Enantiomerically Enriched Triarylmethanes by Enantiospecific Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions.” *J. Am. Chem. Soc.* ,136, 5828–31. doi:10.1021/ja412159g.

Malatesta, L., Arngoletta, M. 1957 "Palladium(0) Compounds. Part II. Compounds with Triarylphosphinas, Triaryl Phosphites, and Triarylsarsines" 1186-8.

Millet, R., Alexakis, A. 2007. "Copper-Catalyzed Kinetic Resolution of 1,3-Cyclohexadiene Monoepoxide with Grignard Reagents", *Synlett*, 435–8.

Miyaura, N., Tanabe, Y., Suginome, H., Suzuki, A. 1982 "Cross Coupling Reactions of 1-Alkenylboranes with 3,4-Epoxy-1-butene Catalyzed by Palladium or Nickel Complexes", *J. Organomet. Chem.*, 233, C13-6.

Netherton, M., Fu, G. 2001 "Air-Stable Trialkylphosphonium Salts: Simple, Practical, and Versatile Replacements for Air-Sensitive Trialkylphosphines. Applications in Stoichiometric and Catalytic Processes", *Org. Lett.*, 26, 4295-8.

Kjellgren, J., Aydin, J., Wallner, O. A., Saltanova, I. V., Szabó, K. J. 2005 "Palladium Pincer Complex Catalyzed Cross-Coupling of Vinyl Epoxides and Aziridines with Organoboronic Acids", *Chem. Eur. J.*, 11, 5260-8.

Kuş, M., Artok, L., Aygün, M. 2015 "Palladium-Catalyzed Alkoxyacylation of Conjugated Enyne Oxiranes: A Diastereoselective Method for the Synthesis of 7-Hydroxy-2,3,5-trienoates", *J. Org. Chem.*, 80, 5494–506.

Ramesh, K., Wolfe, M. S., Lee, Y., Velde, D.V., Borchardt, R.T. 1992. "Synthesis of Hydroxylated Cyclohexenyl and Cyclohexanyl adenines as Potential Inhibitors of S-Adenosyl HomoCystein Hydrolase", *J. Org. Chem.*, 57, 5861-8.

Takamura, H., Wada, H., Lu, N., Kadota, I. 2011. "Total Synthesis and Absolute Configuration of (-)-Gummiferol", 13, 3644-7.

Tanaka, S., Yamamoto, H., Nozaki, H., Sharpless, K.B., Michaelson, R.C., Cutting, J.D. 1974. "Stereoselective Epoxidations of Acyclic Allylic Alcohols by Transition Metal-Hydroperoxide Reagents. Synthesis of *dl*-C₁₈ *Cecropia* Juvenile Hormone from Farnesol", *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5254-5.

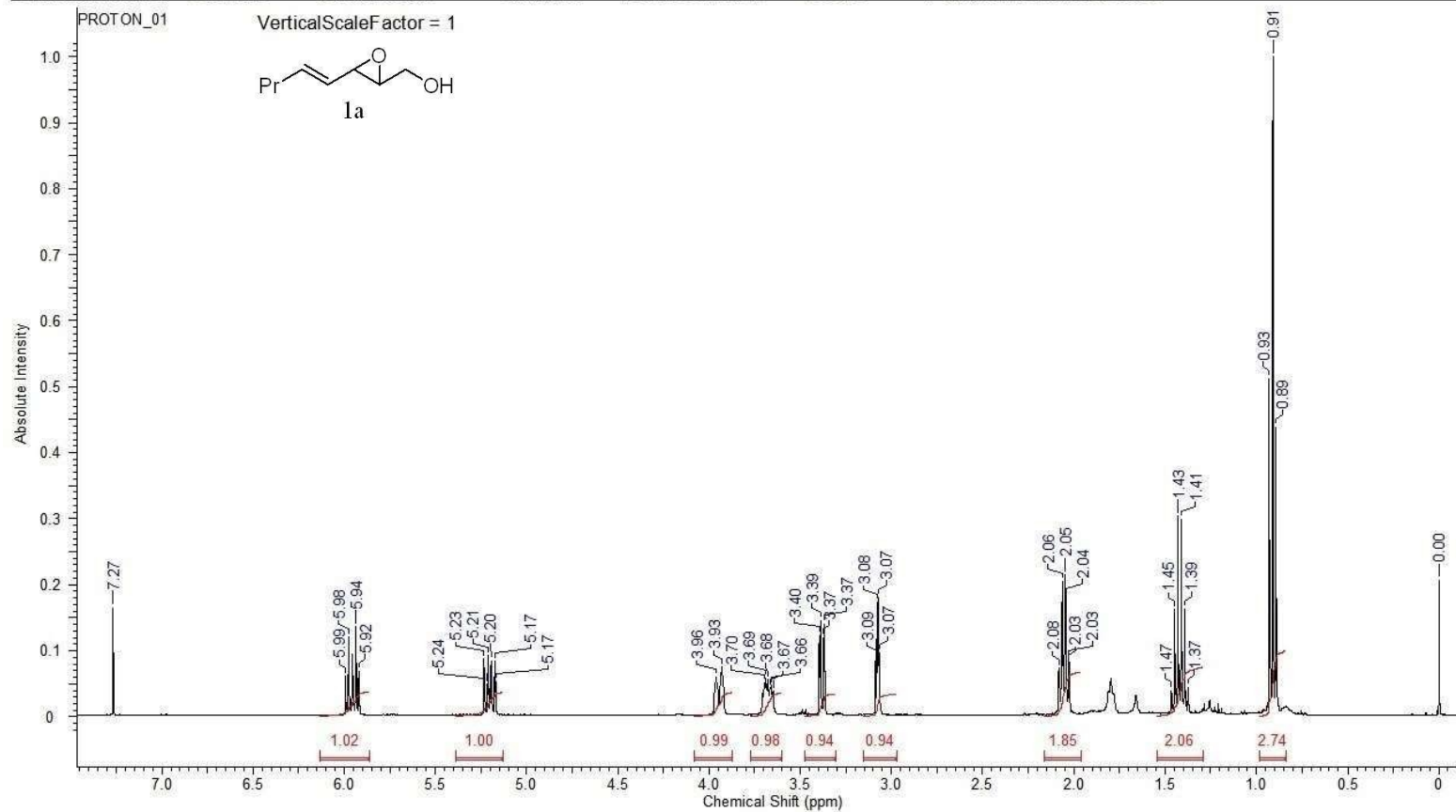
Tortosa, M. 2011. "Synthesis of Syn and Anti 1,4-Diols by Copper-Catalyzed Boration of Allylic Epoxides." *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 3950–53.

Ukai, T., Kawazura, H., Ishii, Y., Bonnet, J. J., Ibers, J. A. 1974. "Chemistry of Dibenzylideneacetone Palladium(0) Complexes: Novel Tris(dibenzylideneacetone) dipalladium(solvent) Complexes and their Reactions with Quinones", *J. Organomet. Chem.*, 65, 253-66.

EKLER

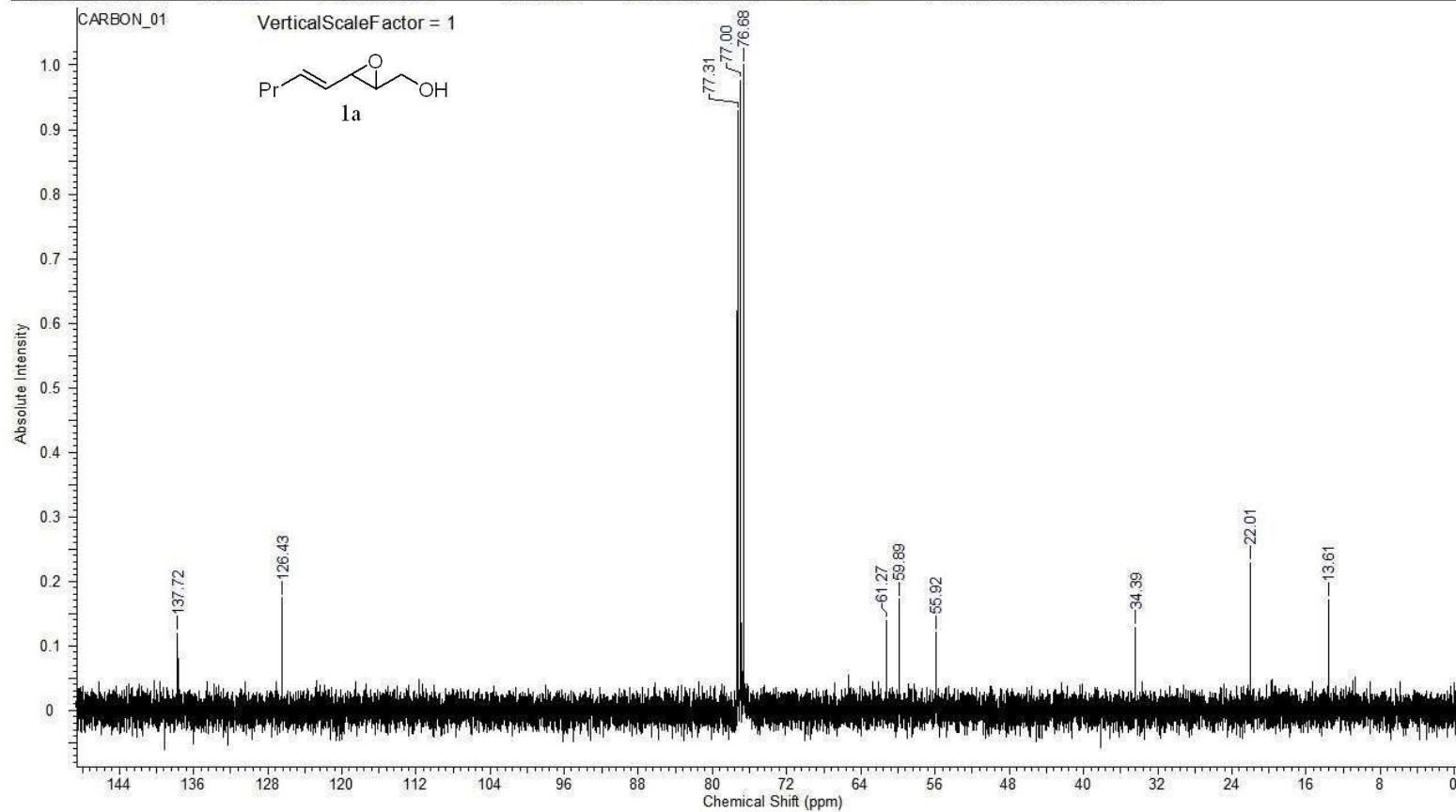
10.10.2015 03:02:50

Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-STZ-PR-ENEPO-OH		Date	Sep 10 2015	
Date Stamp	Sep 10 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-STZ-PR-ENEPO-OH_20150910_01\PROTON_01.fid				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	32	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2401.8408	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-STZ-PR-ENEPO-OH_20150910_01\PROTON_01

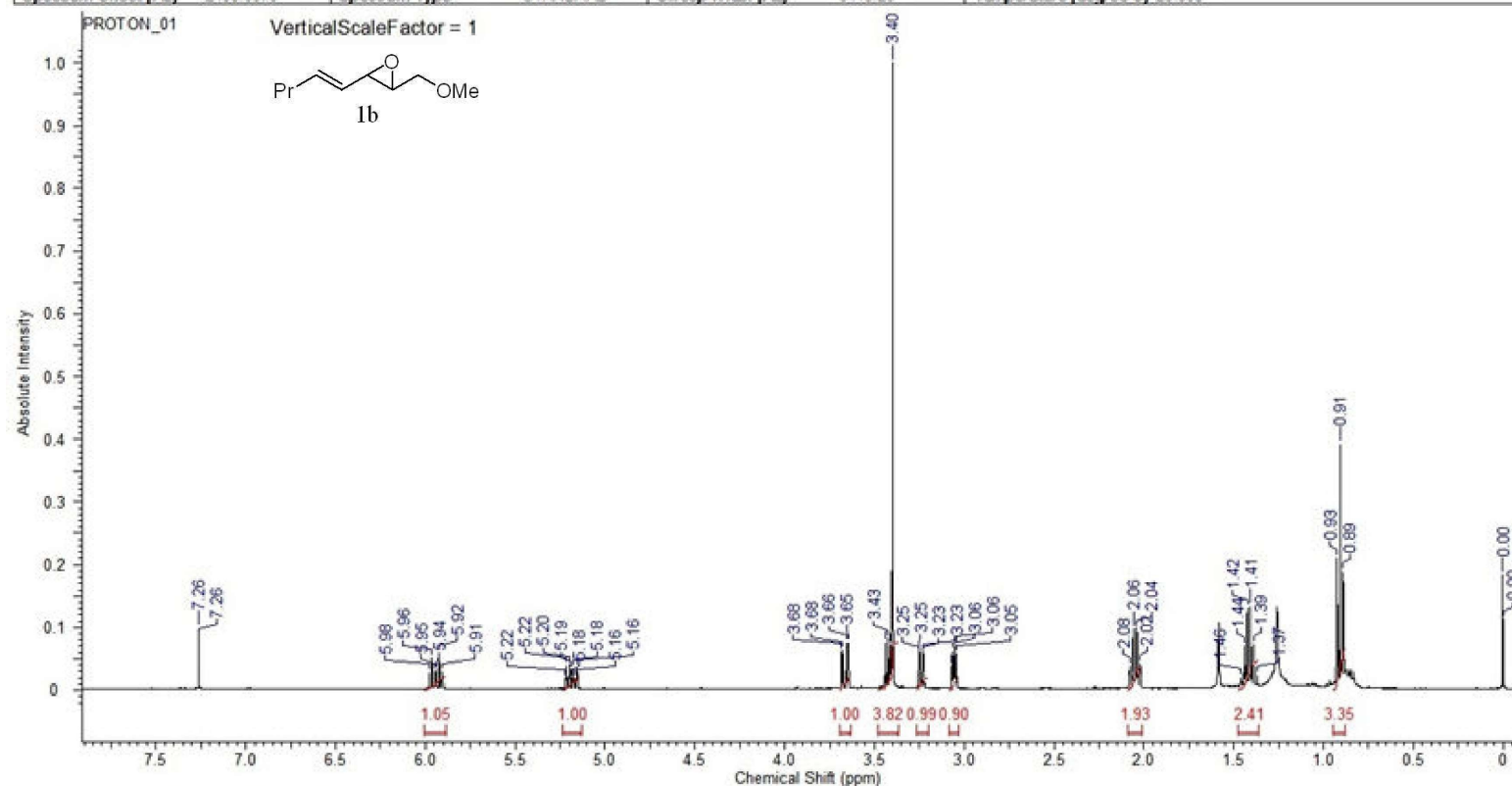
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-STZ-PR-EPO-OH		Date	Aug 12 2015	
Date Stamp	Aug 12 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-STZ-PR-EPO-OH_20150812_01\CARBON_01.fidfid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-STZ-PR-EPO-OH_20150812_01\CARBON_01

12.10.2015 13:18:01
1b

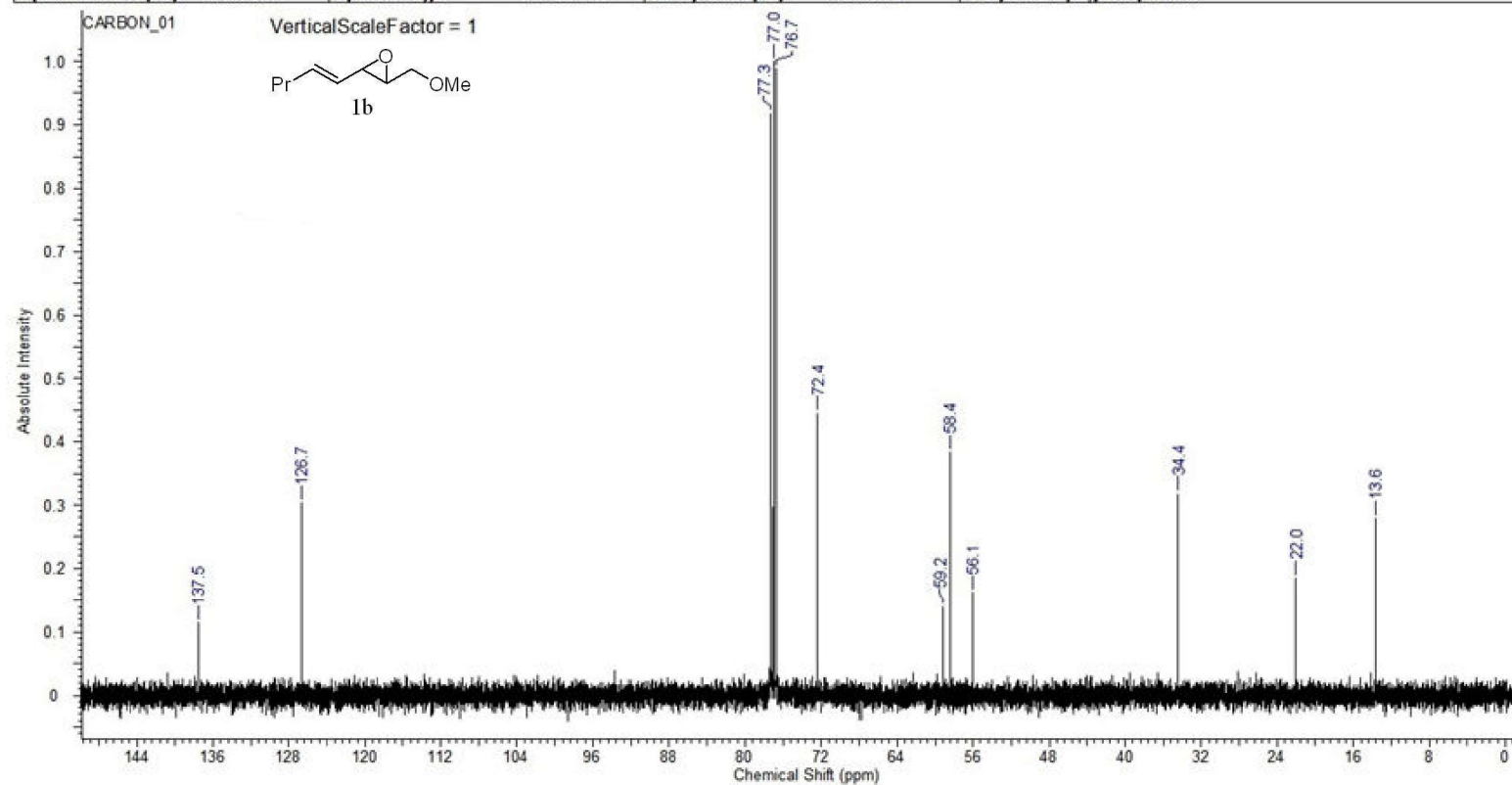
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-STZ-ENEPO-OME		Date	Aug 4 2015	
Date Stamp	Aug 4 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-STZ-ENEPO-OME_20150804_01\PROTON_01.fid				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2400.6670	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-STZ-ENEPO-OME_20150804_01\PROTON_01

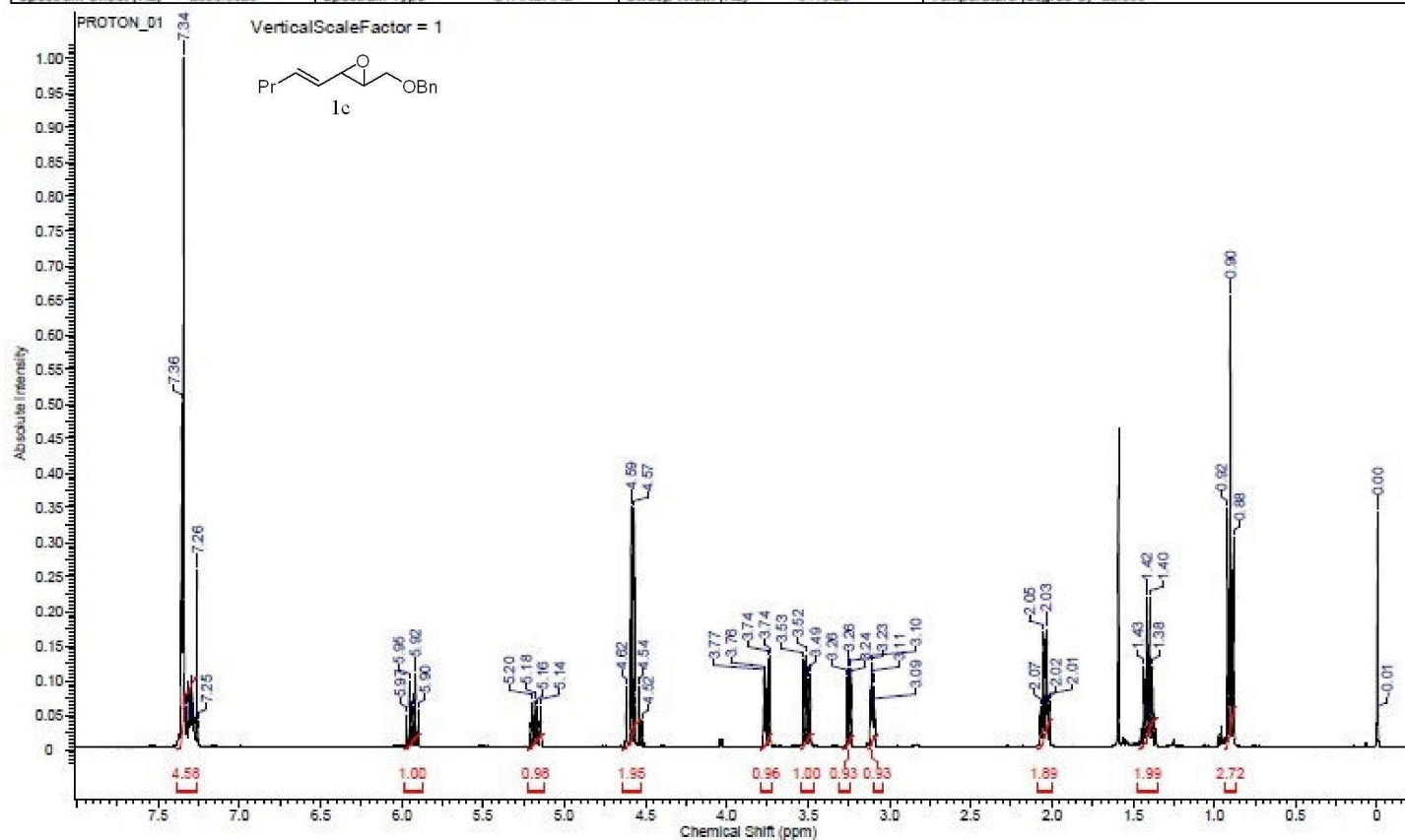
12.10.2015 13:21:26
1b

Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEPO-OME		Date	Mar 16 2015	
Date Stamp	Mar 16 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEPO-OME_20150316_01\CARBON_01.fid.fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000

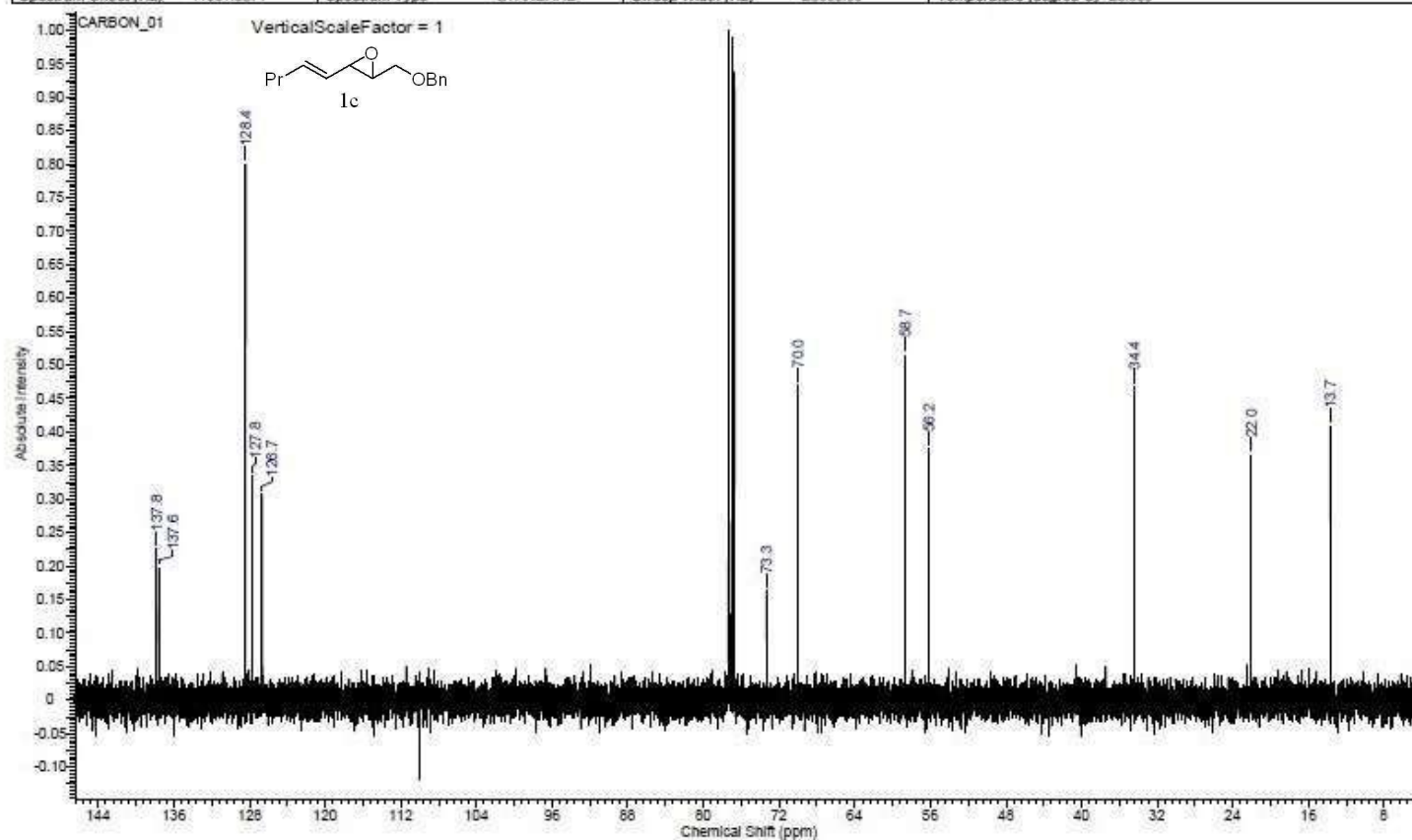


C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEPO-OME_20150316_01\CARBON_01

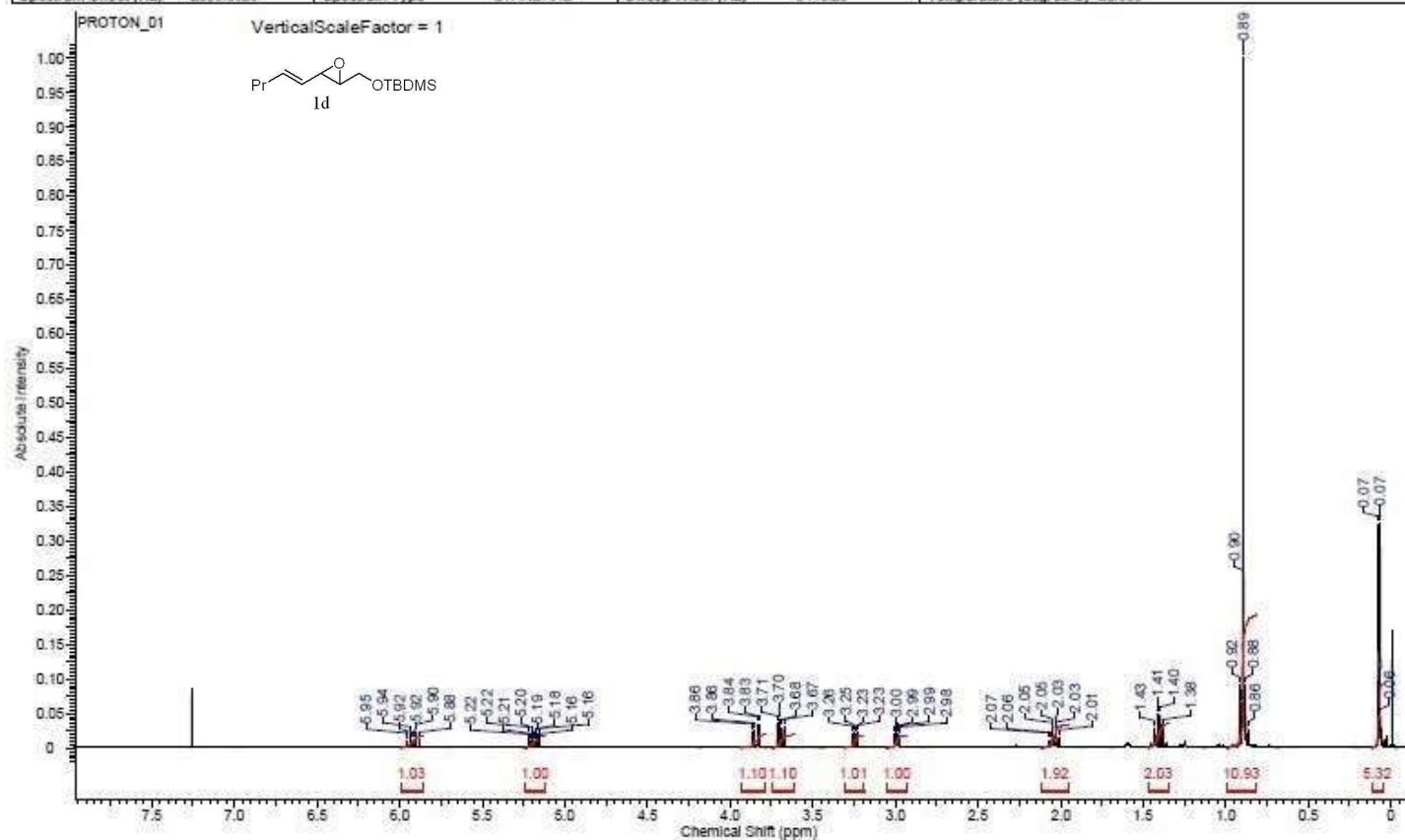
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-STZ-PR-ENEP-OBN	Date	Jan 4 2016
Date Stamp	Jan 4 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-STZ-PR-ENEP-OBN_20160104_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pu1	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Temperature (degree C)	25.000



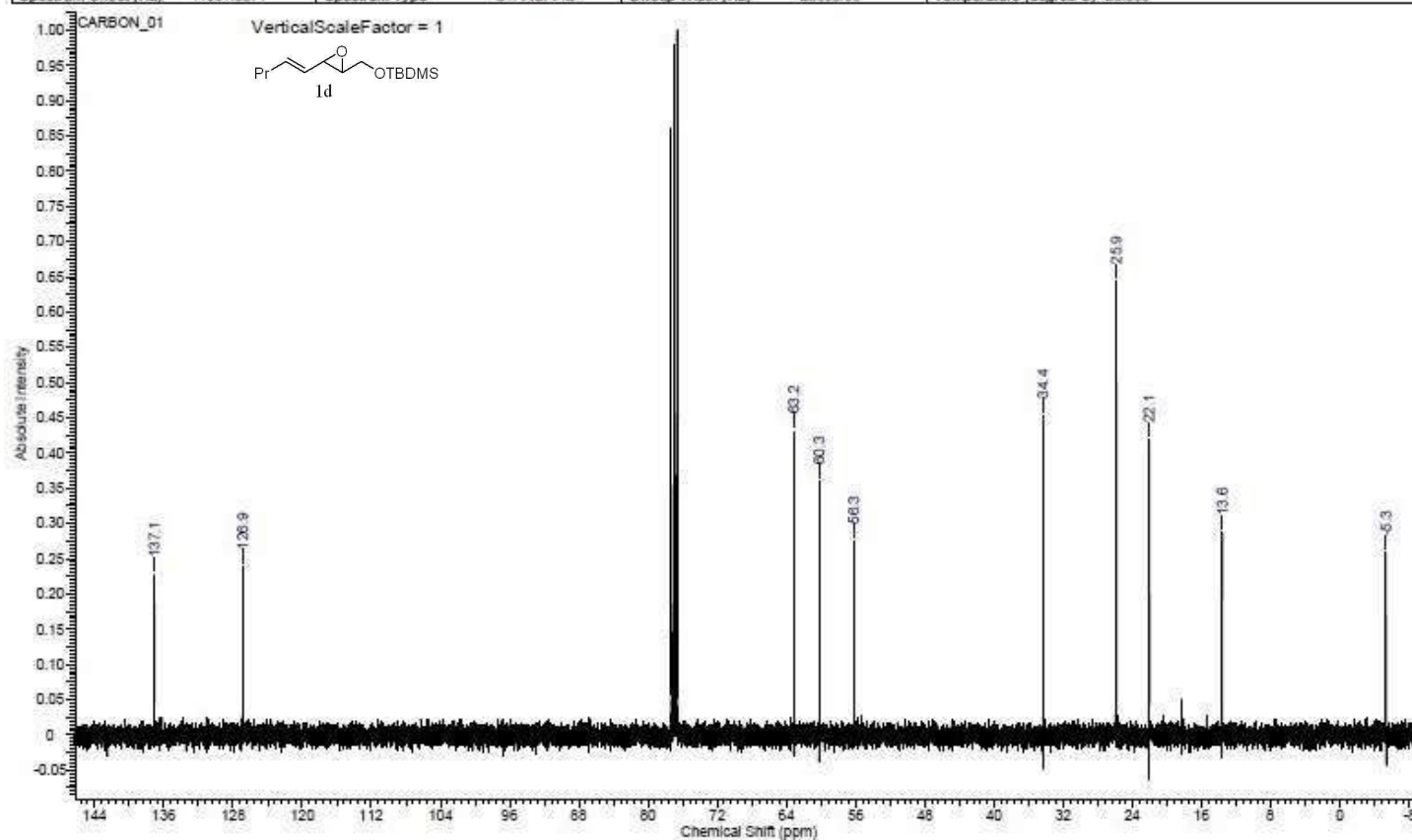
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-STZ-PR-ENEP-OBn		Date	Jan 4 2016	
Date Stamp	Jan 4 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-STZ-PR-ENEP-OBn_20160104_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



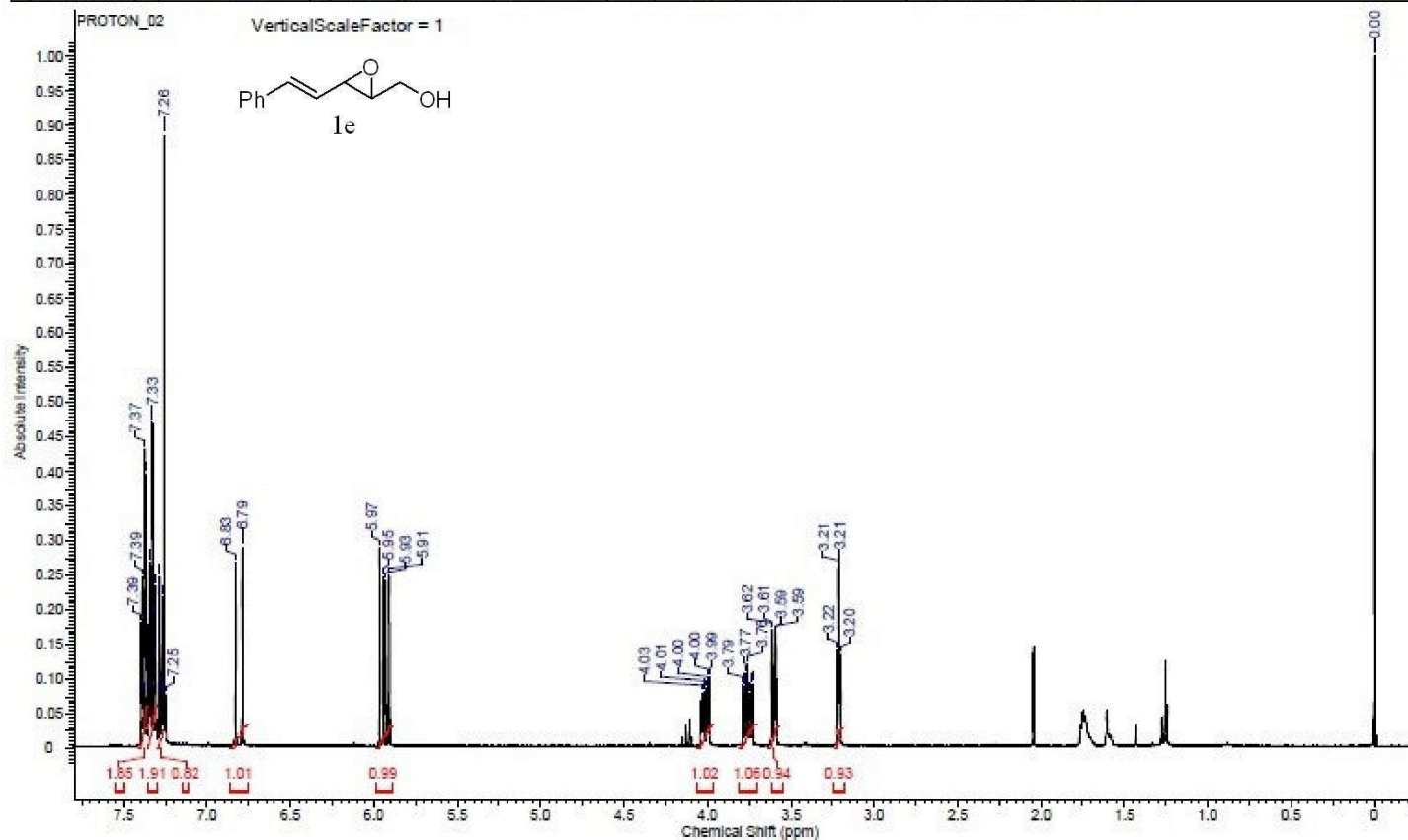
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-STZ-PR-OTDMBS		Date	Dec 18 2015	
Date Stamp	Dec 18 2015	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-STZ-PR-OTDMBS_20151218_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



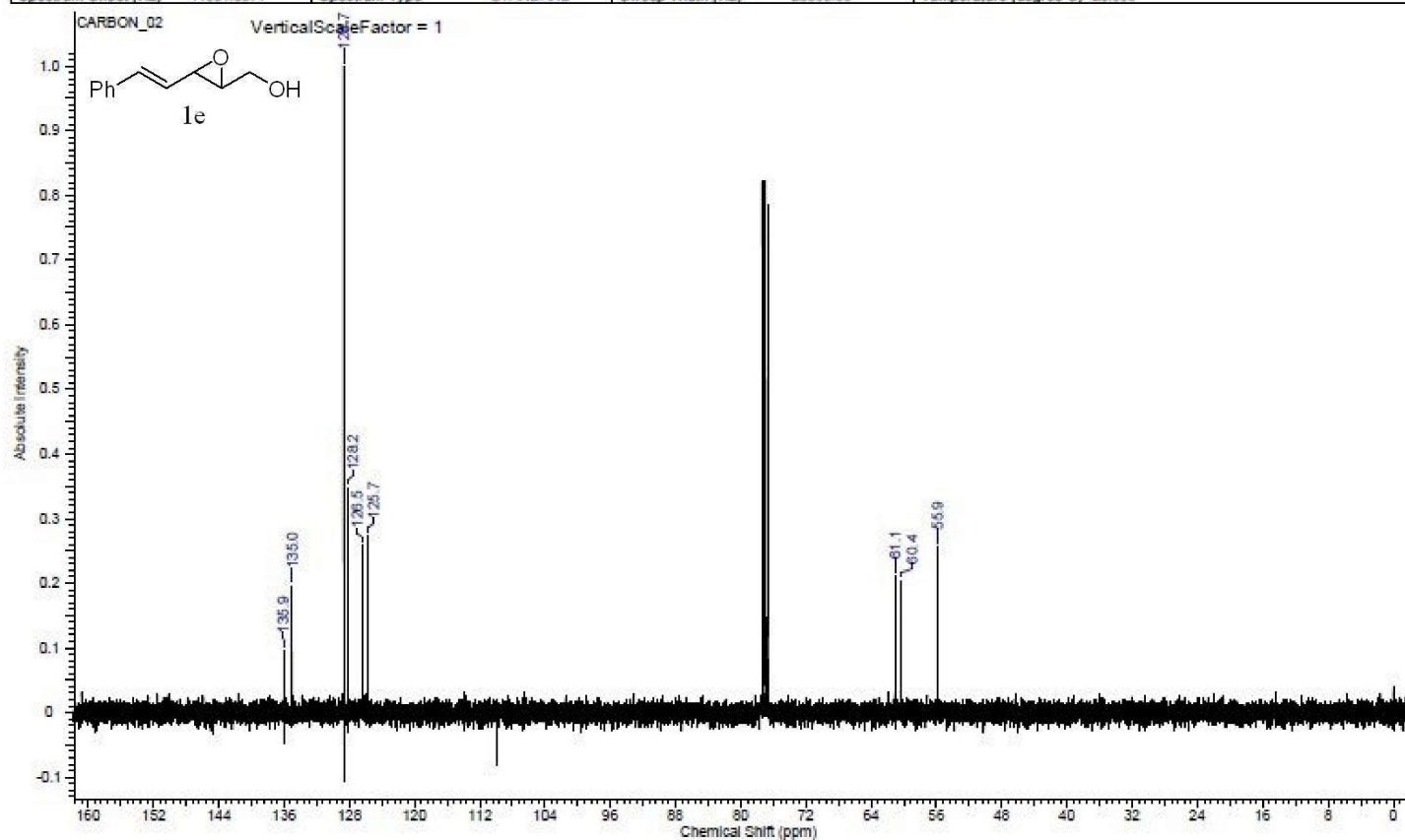
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-STZ-PR-OTDMS	Date	Dec 18 2015
Date Stamp	Dec 18 2015	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-STZ-PR-OTDMS_20151218_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



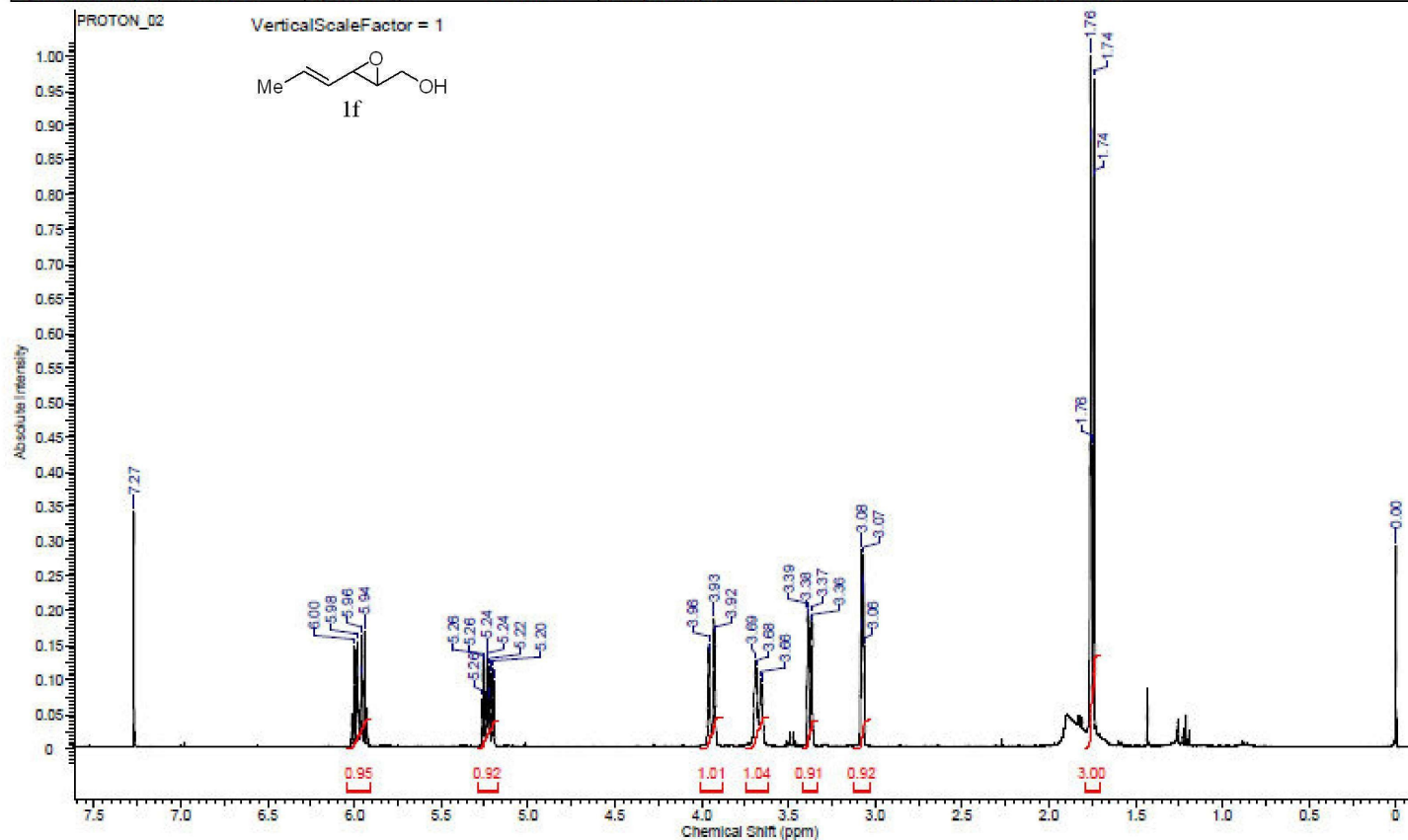
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-PH-ENEP-OH		Date	Jan 18 2016	
Date Stamp	Jan 18 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-PH-ENEP-OH_20160118_01\PROTON_02.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2ou1	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



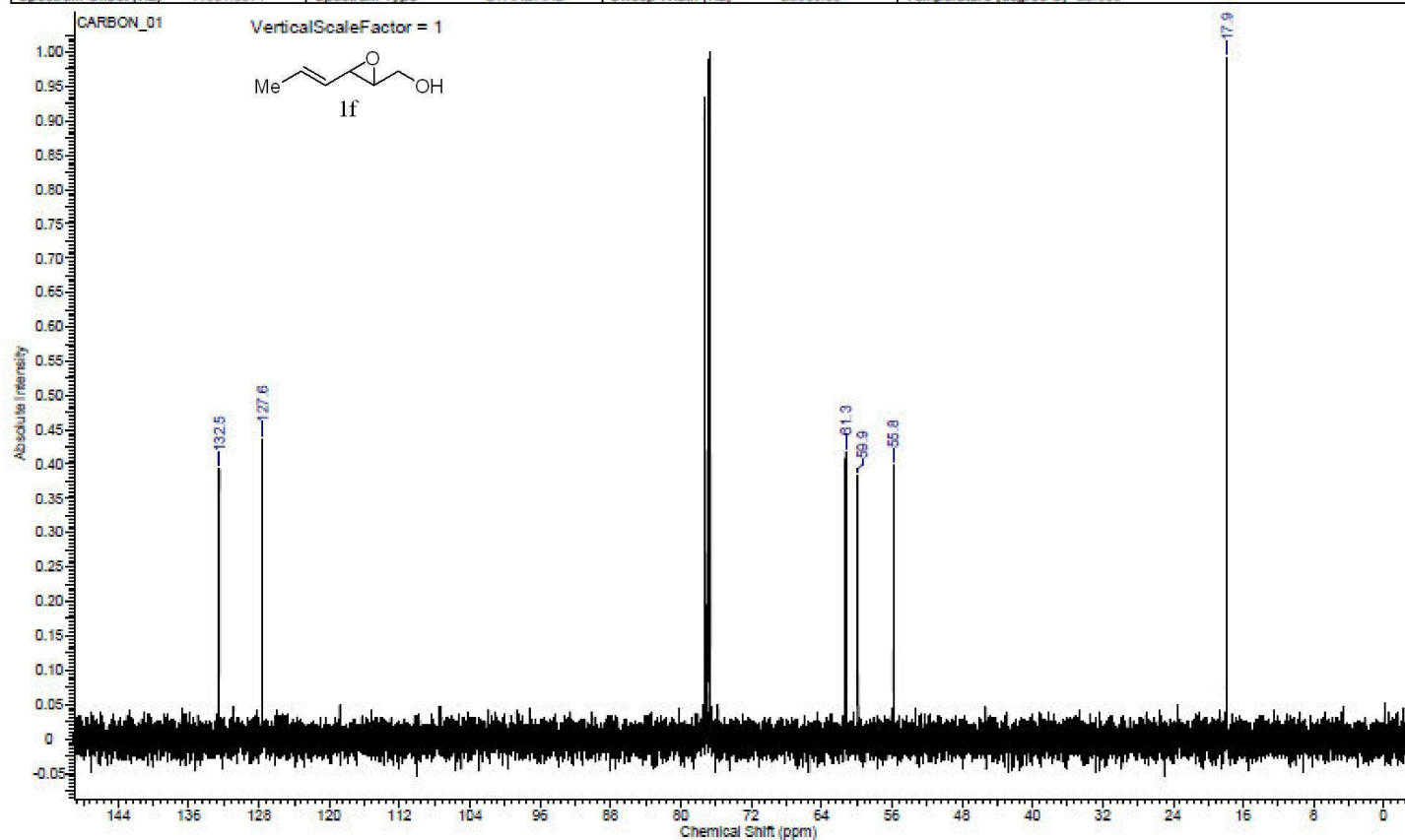
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-PH-ENEP-OH		Date	Jan 18 2016	
Date Stamp	Jan 18 2016	File Name	C:\USERS\ERM\N\GOOGLE DRIVE\ERM\ERM-PH-ENEP-OH_20160118_01\CARBON_02.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



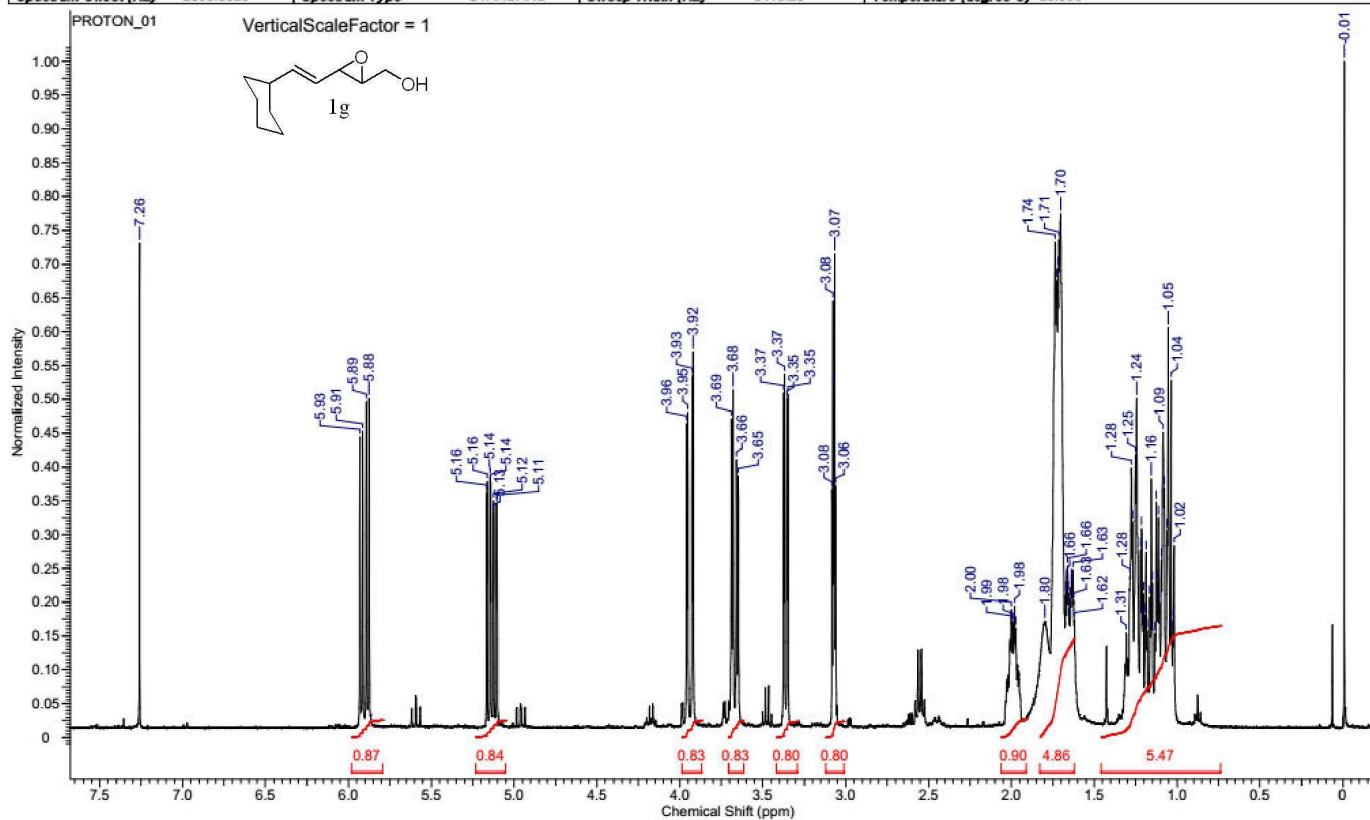
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-STZ-ME-ENEP-OH		Date	May 31 2016	
Date Stamp	May 31 2016	File Name	E:\UNTITLED FOLDER\ERM-STZ-ME-ENEP-OH_20160531_01\PROTON_02\FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2403.0146	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



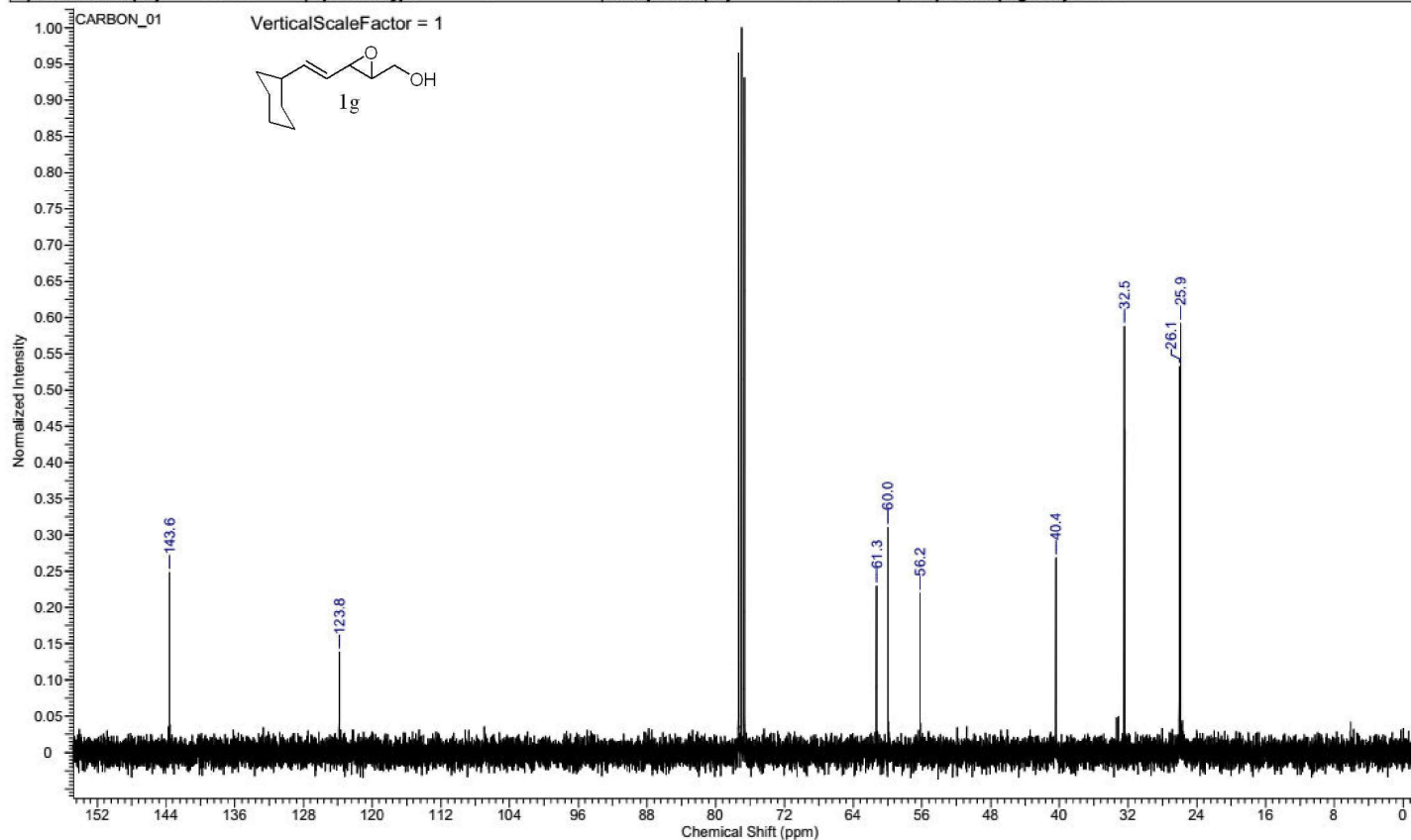
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-STZ-ME-ENEP-OH	Date	May 31 2016
Date Stamp	May 31 2016	File Name	F:\UNTITLED FOLDER\ERM-STZ-ME-ENEP-OH_20160531_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



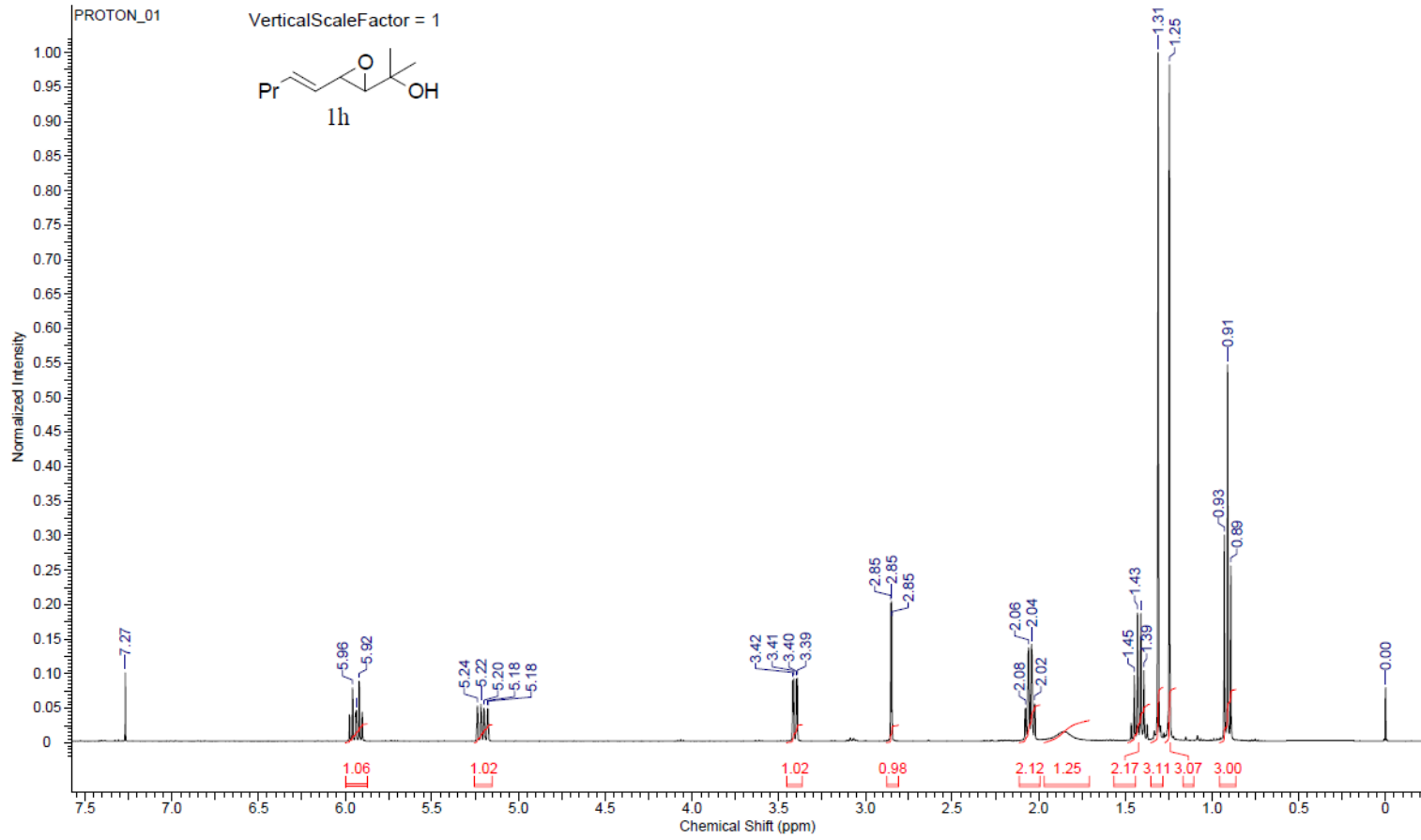
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-STZ-CYENEPOOH		Date	Nov 11 2016	
Date Stamp	Nov 11 2016	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERM-STZ-CYENEPOOH_20161111_01\PROTON_01.fid				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



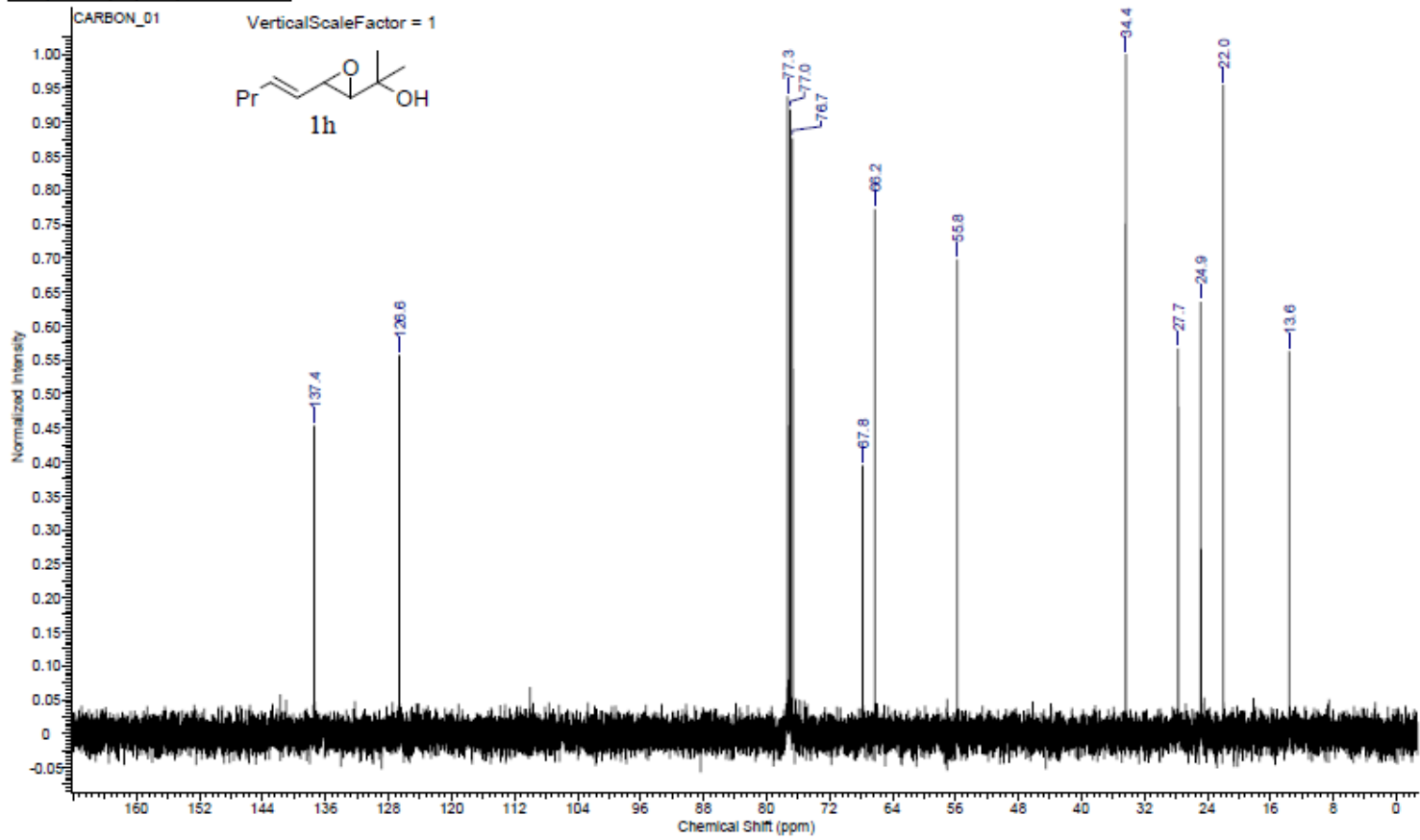
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-STZ-CYENEPOOH		Date	Nov 11 2016	
Date Stamp	Nov 11 2016	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERM-STZ-CYENEPOOH_20161111_01\CARBON_01.fid\fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



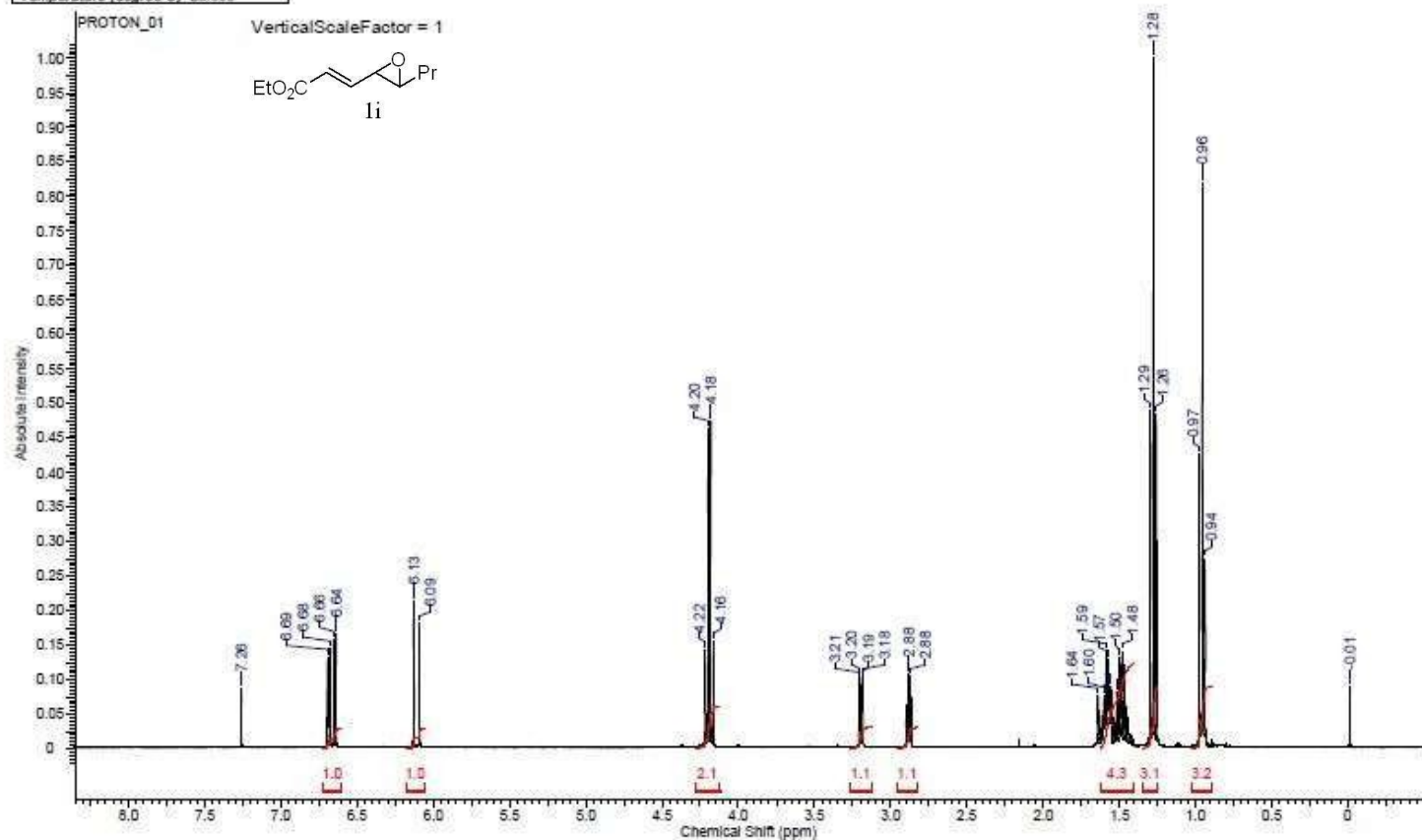
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	erm-stz-pr-enepe-dime-oh	Date	Jun 6 2016
Date Stamp	Jun 6 2016	File Name	F:\ERM-STZ-PR-ENEPE-DIME-OH_20160606_01\PROTON_01.FID\FID	Original Points Count	16384
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2403.0146	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



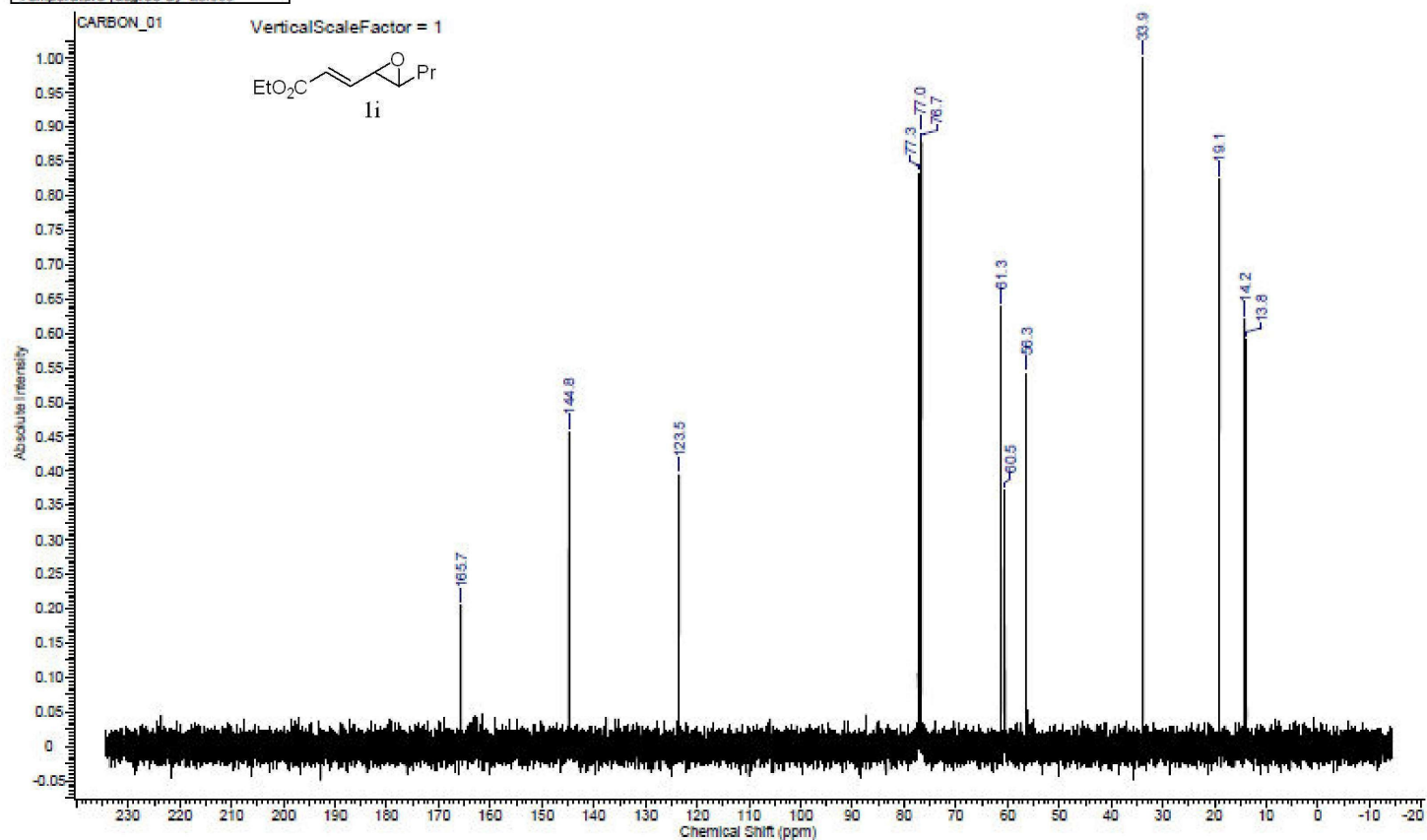
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	em-stz-pr-enepe-dlme-oh	Date	Jun 6 2016	Date Stamp	Jun 6 2016
File Name	F:\em-stz-pr-enepe-dlme-oh_20160606_01\CARBON_01.fid	Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C		
Number of Transients	256	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	szpu
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Receiver Gain	30.00
Temperature (degree C)	25.000	Sweep Width (Hz)					25000.00



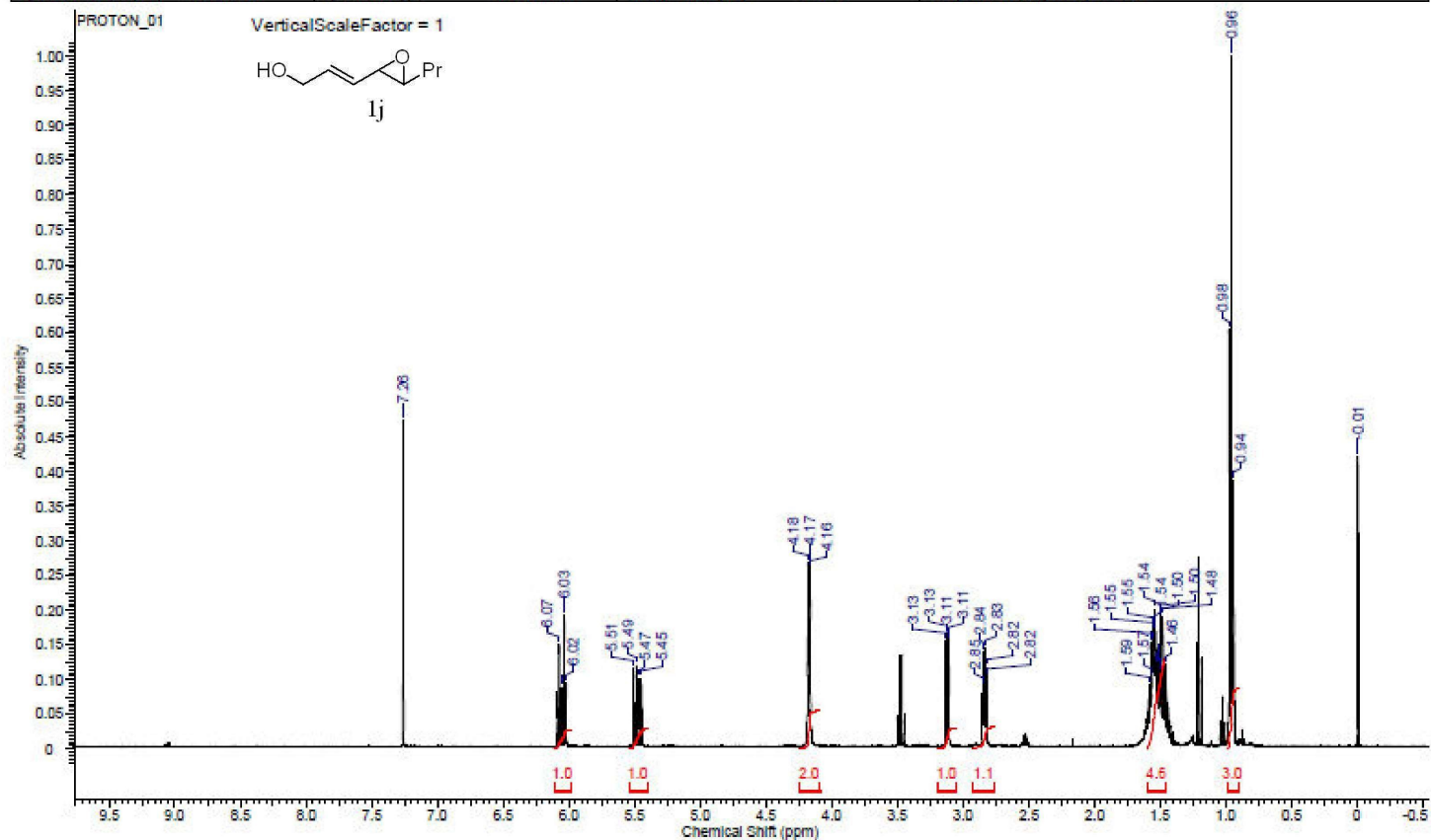
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	YB-30-reactant	Date	Aug 18 2016	Date Stamp	Aug 18 2016
File Name	D:\YB-30-REACTANT_20160818_01\PROTON_01.FID\FID			Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H
Number of Transients	16	Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2400.0332	Spectrum Type	STANDARD	Receiver Gain	54.00
Temperature (degree C)	25.000					Sweep Width (Hz)	6410.26



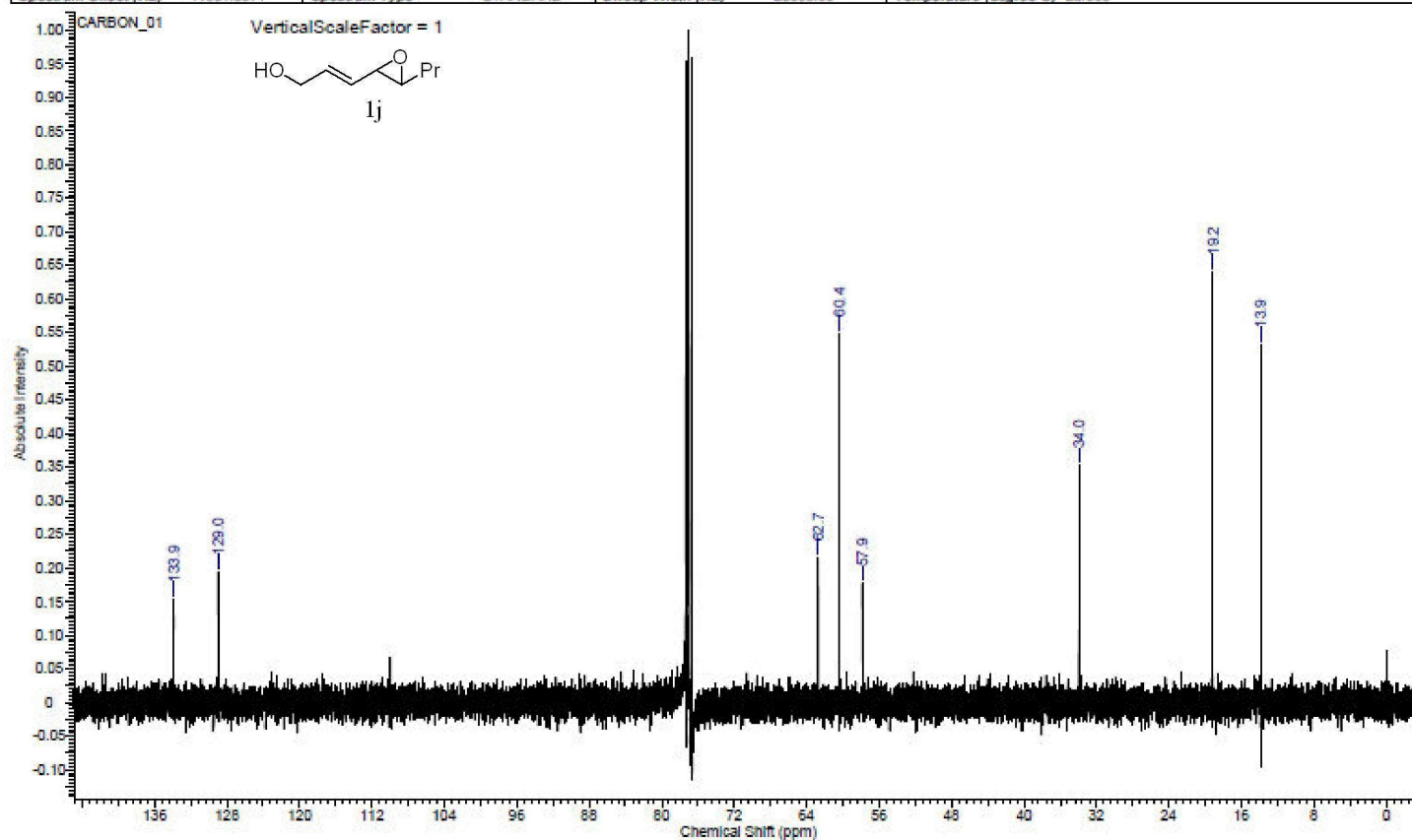
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	YB-030-reactnt	Date	Aug 17 2016	Date Stamp	Aug 17 2016
File Name	D:\YB-030-REACTNT_20160817_01\CARBON_01.FID\FID			Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	256	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Receiver Gain	30.00
Temperature (degree C)	25.000					Sweep Width (Hz)	25000.00



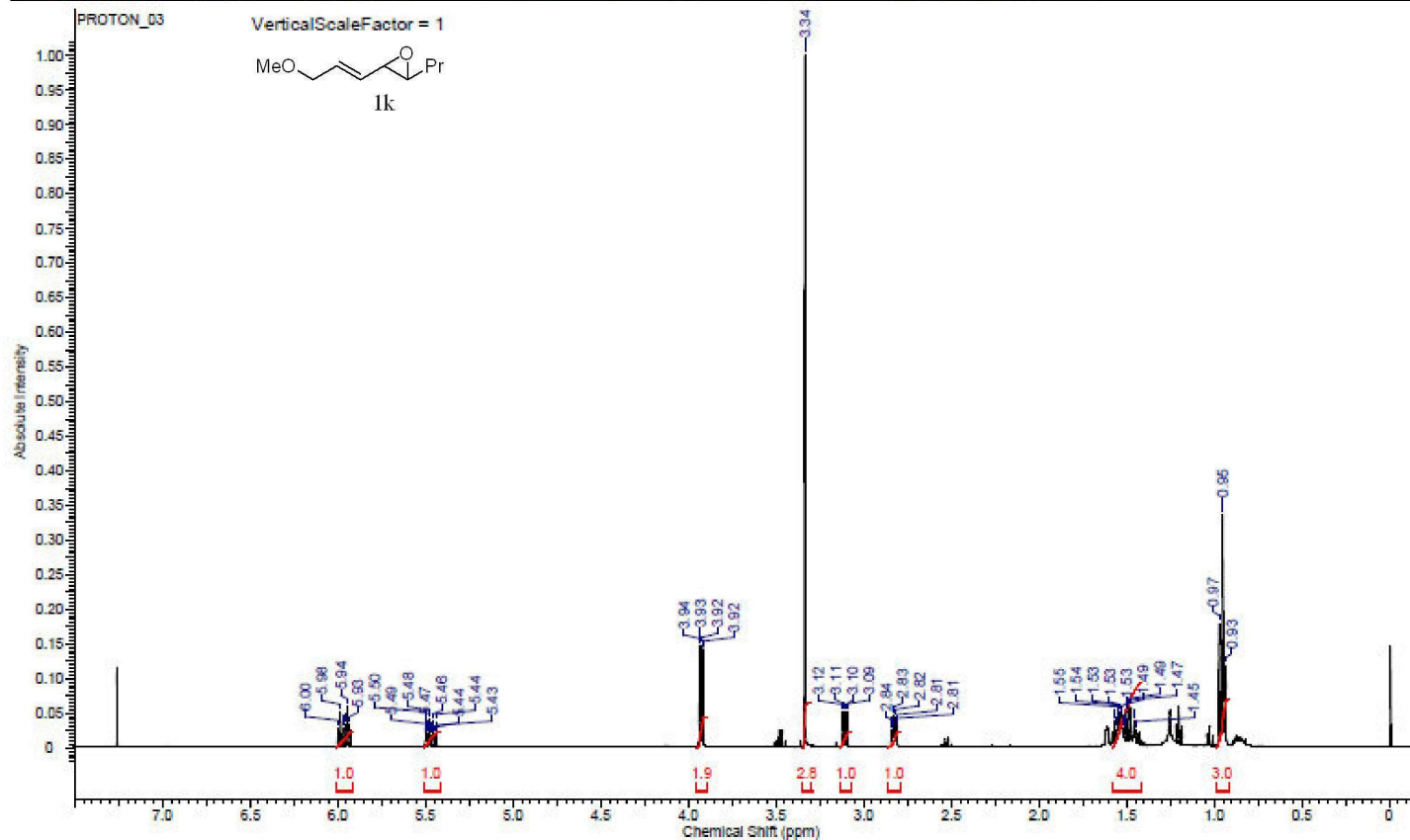
Acquisition Time (sec)	2.5569	Comment	erm-stz-ohch2enepr-tmz		Date	Jun 15 2016	
Date Stamp	Jun 15 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\WET\ERM-STZ-OHCH2ENEPR-TMZ_20160615_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



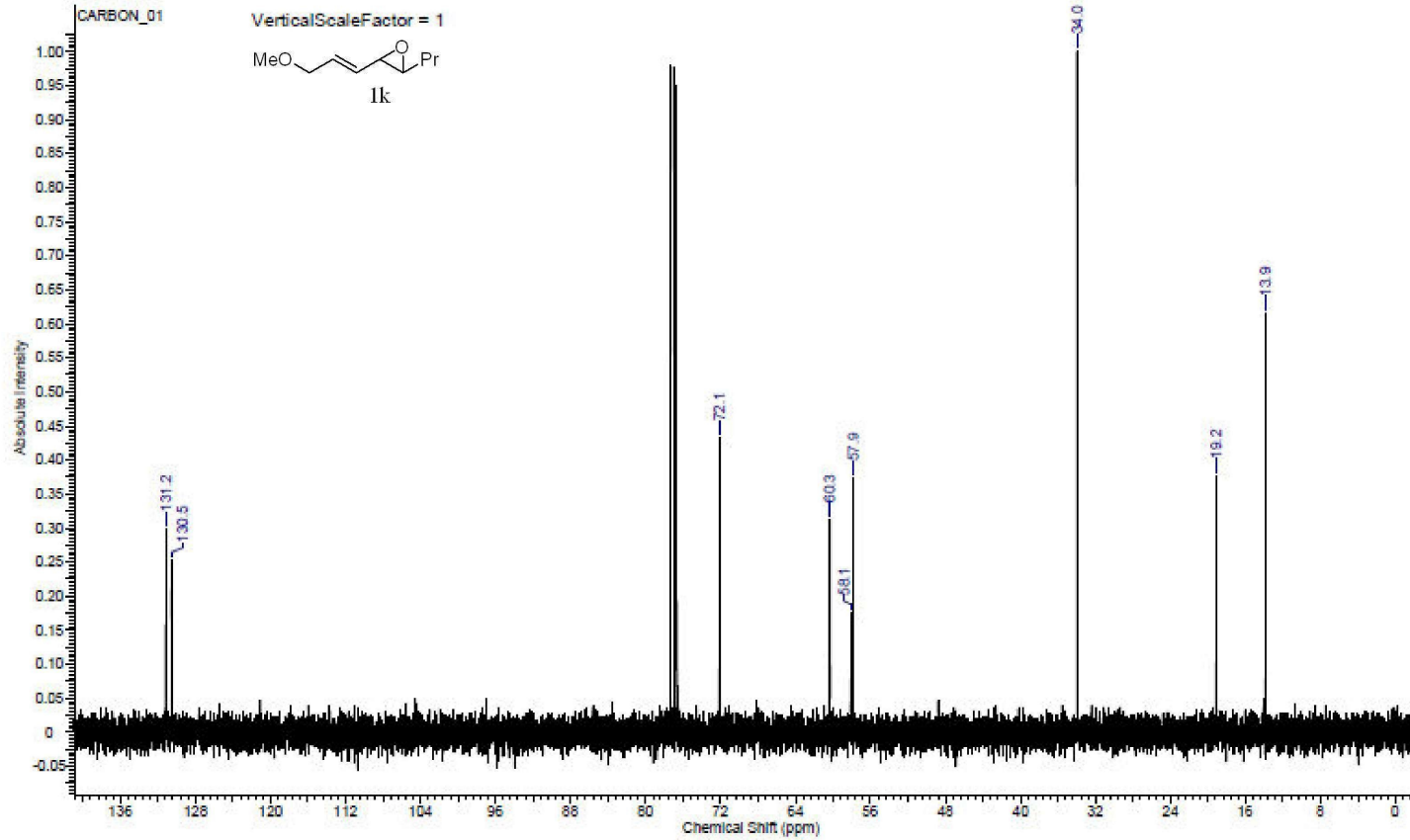
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	erm-stz-ohch2enepr-tmz		Date	Jun 15 2016	
Date Stamp	Jun 15 2016	File Name	F:\WETERM-STZ-OHCH2ENEPR-TMZ_20160615_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



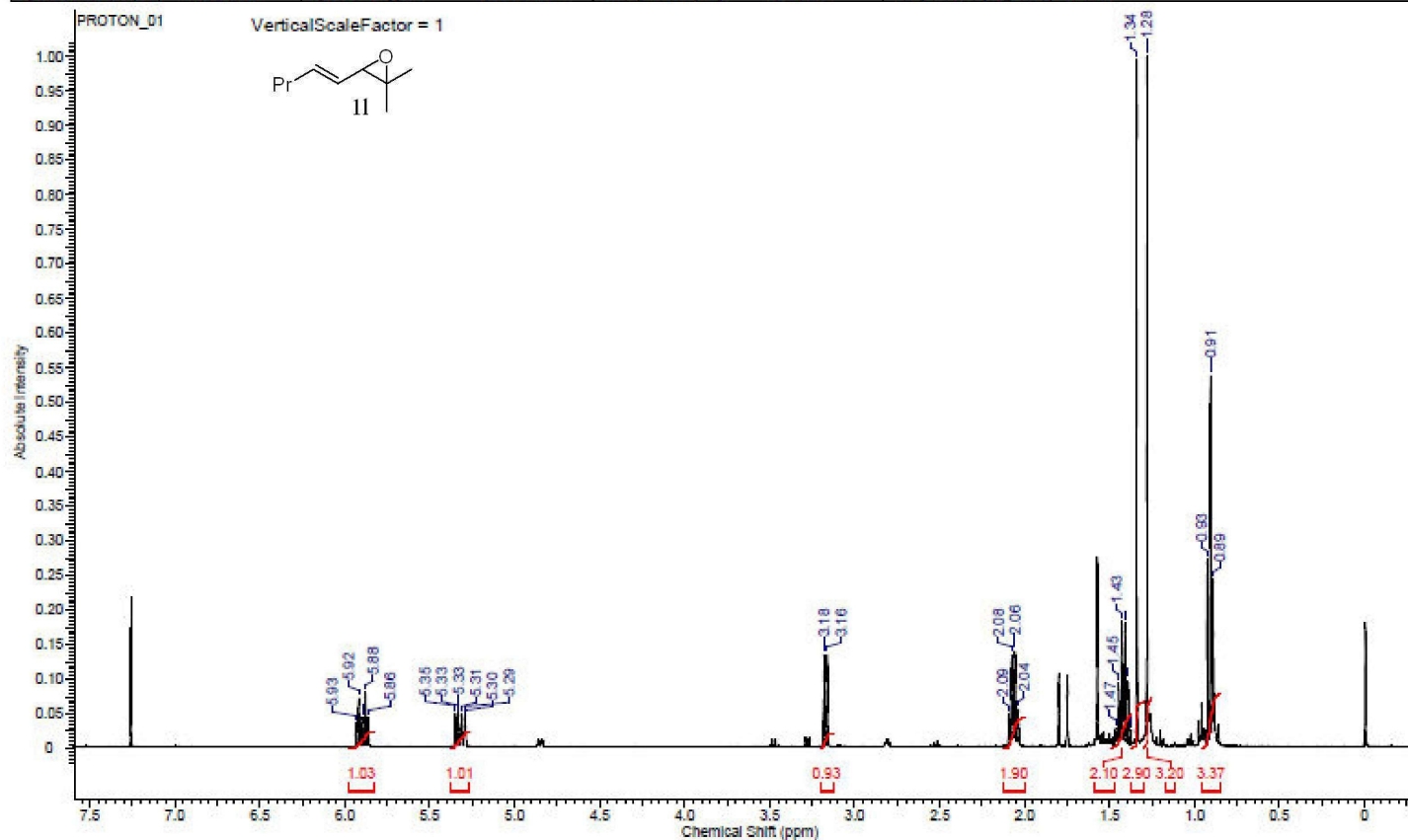
Acquisition Time (sec)	2.5569	Comment	ERM-STZ-MeOENEPPR	Date	Jun 17 2016
Date Stamp	Jun 17 2016	File Name	F:\WET\ERM-STZ-MEOENEPPR_20160617_01\PROTON_03.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



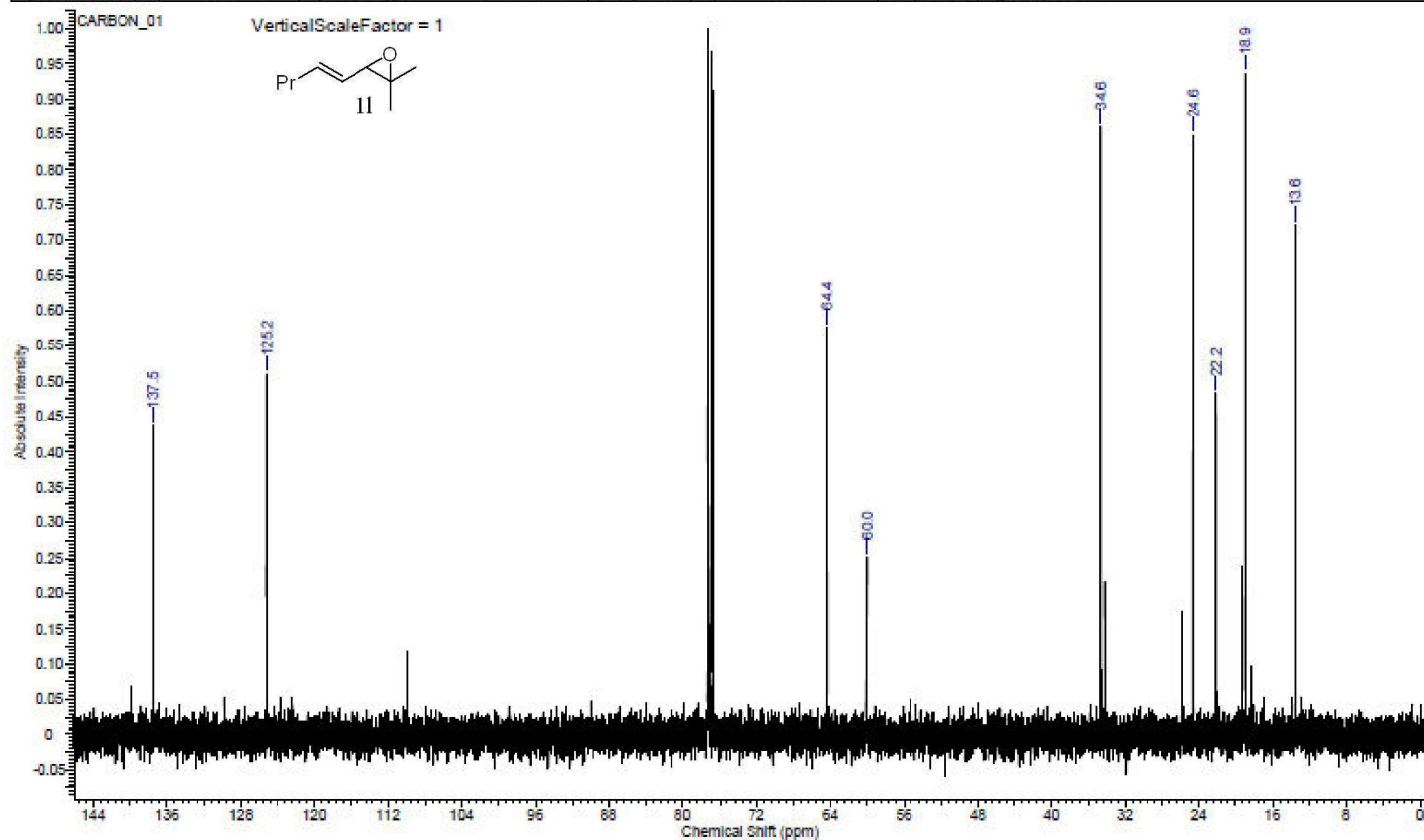
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-STZ-MeOENEPPR		Date	Jun 17 2016	
Date Stamp	Jun 17 2016	File Name	F:\WET\ERM-STZ-MEOENEPPR_20160617_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pu	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



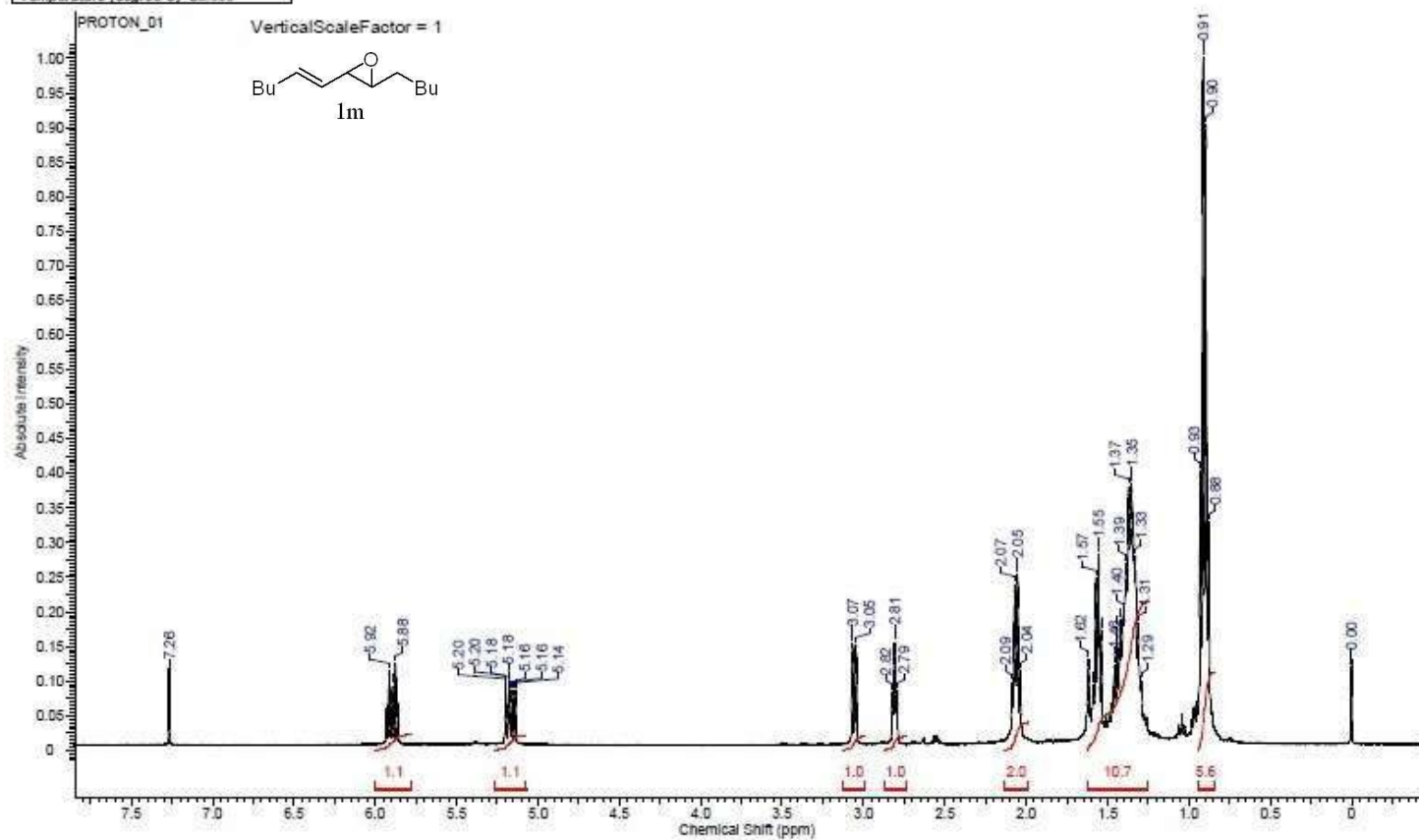
Acquisition Time (sec)	2.5569	Comment	ERM-STZ-PR-ENEPO-DIME-2		Date	Jun 10 2016	
Date Stamp	Jun 10 2016	File Name	F:\WETNRM-STZ-PR-ENEPO-DIME-2_20160610_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



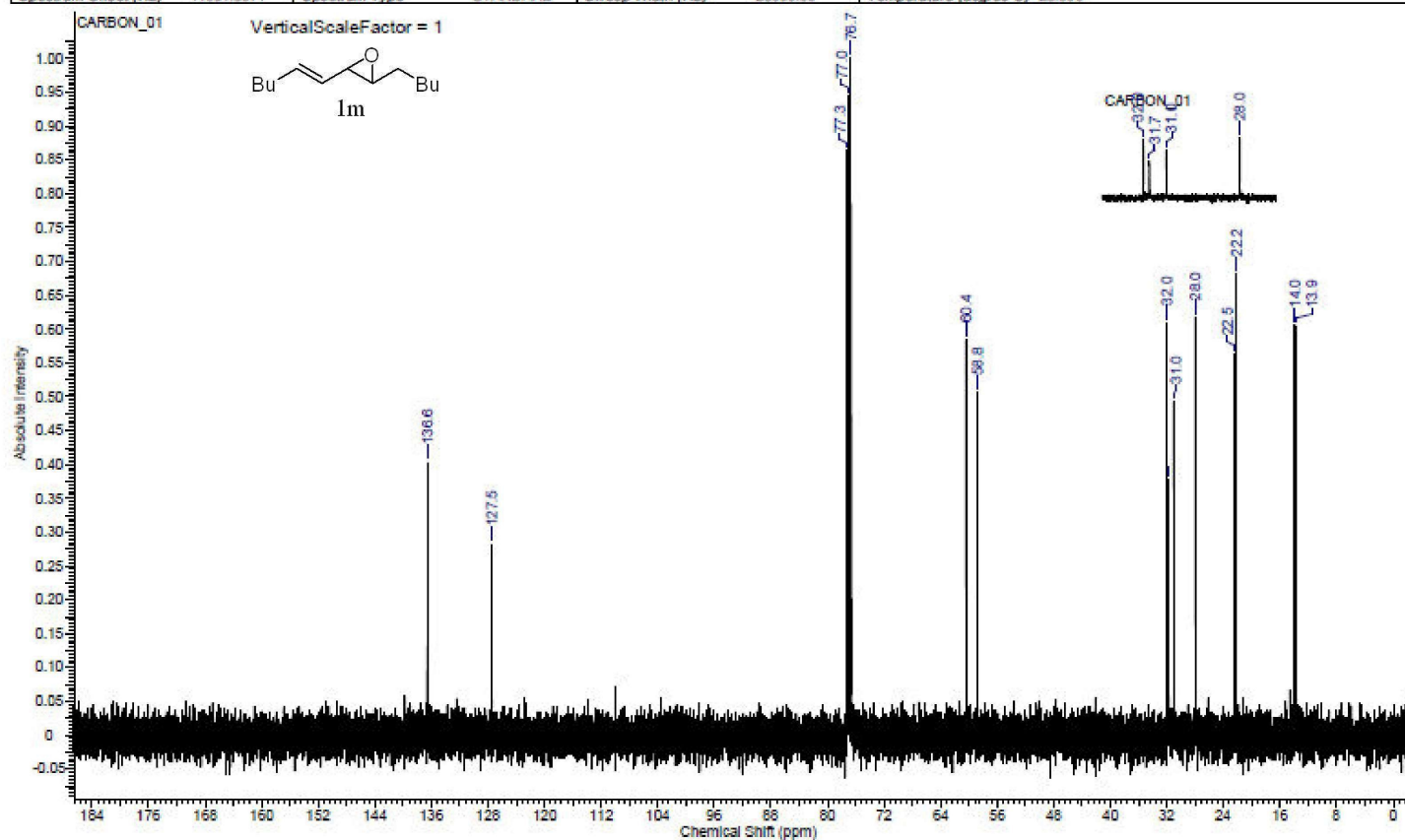
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	erm-stz-pr-eneo-dime		Date	Jun 1 2016	
Date Stamp	Jun 1 2016	File Name	F:\WET\ERM-STZ-PR-ENEPO-DIME_20160601_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



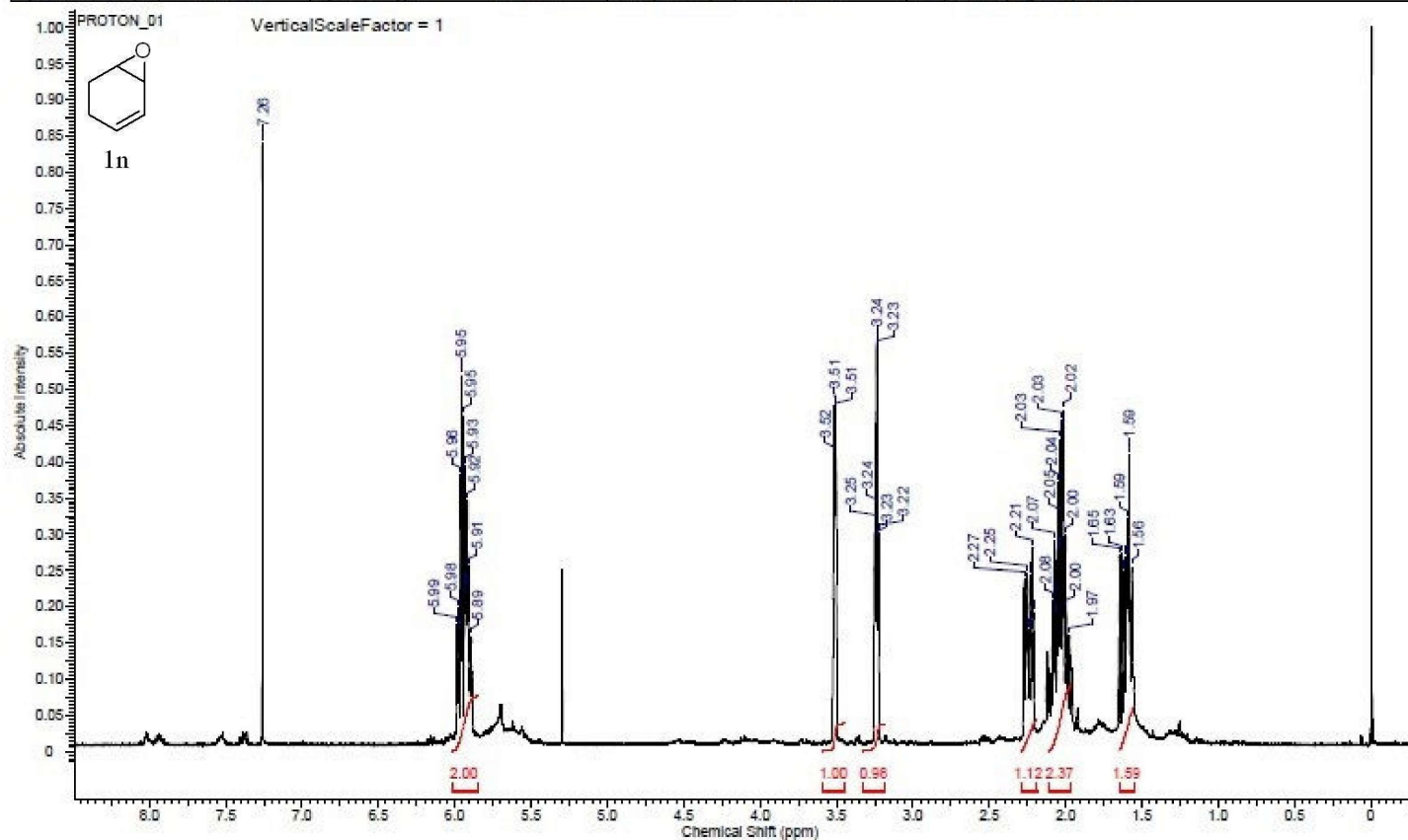
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-STZ-BUENEPBU	Date	Jul 19 2016	Date Stamp	Jul 19 2016
File Name	F:\ERM-STZ-BUENEPBU_20160719_01\PROTON_01\FID\FID			Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H
Number of Transients	8	Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence	zgpg30
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2403.4060	Spectrum Type	STANDARD	Receiver Gain	60.00
Temperature (degree C)	25.000					Sweep Width (Hz)	6410.26



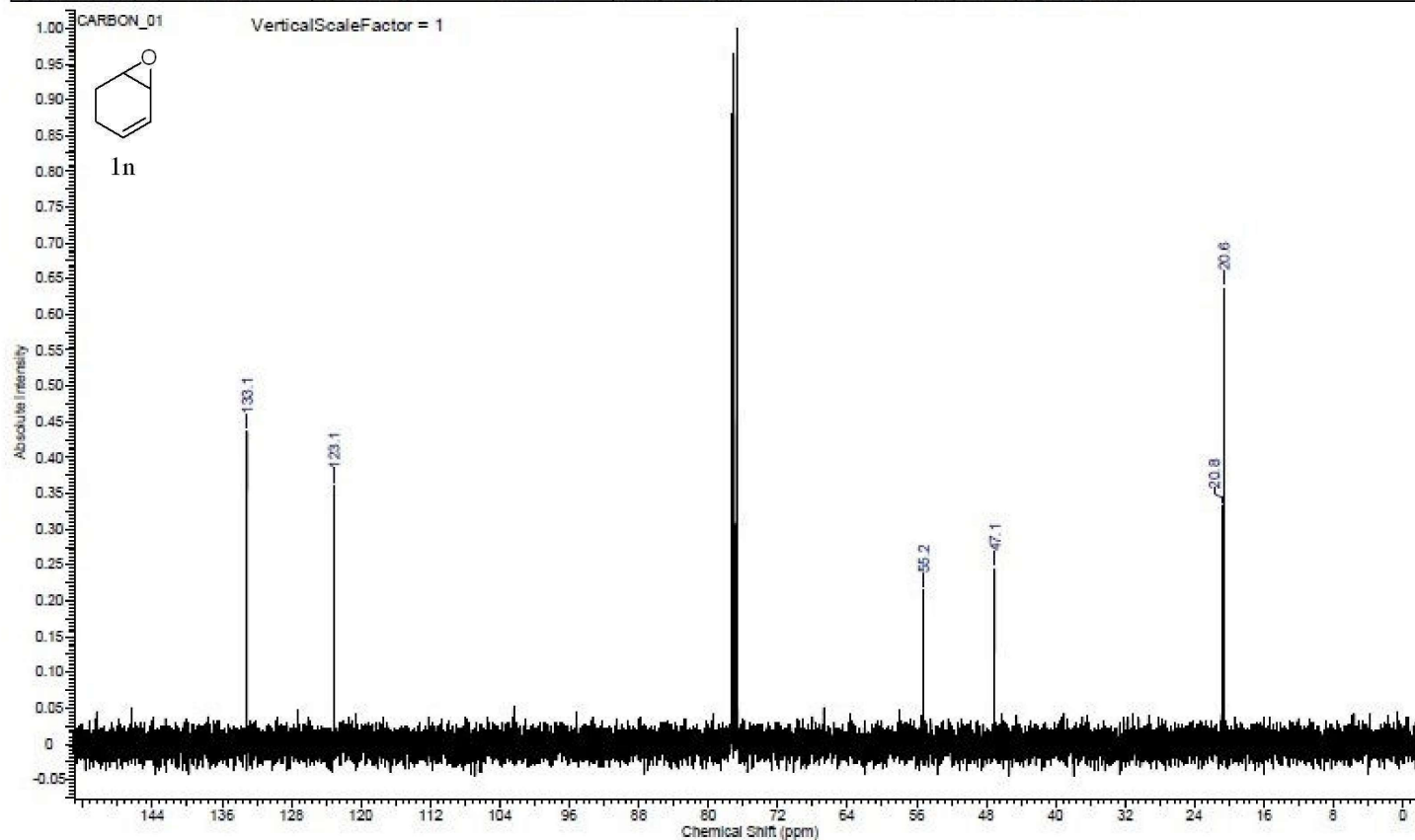
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-STZ-BUENEPBU	Date	Jul 19 2016
Date Stamp	Jul 19 2016	File Name	FAERM-STZ-BUENEPBU_20160719_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-STZ-CYCEPO		Date	Feb 1 2016	
Date Stamp	Feb 1 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\GOOGLE DRIVE\IERMAN\ERM-STZ-CYCEPO_20160201_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2ou1	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



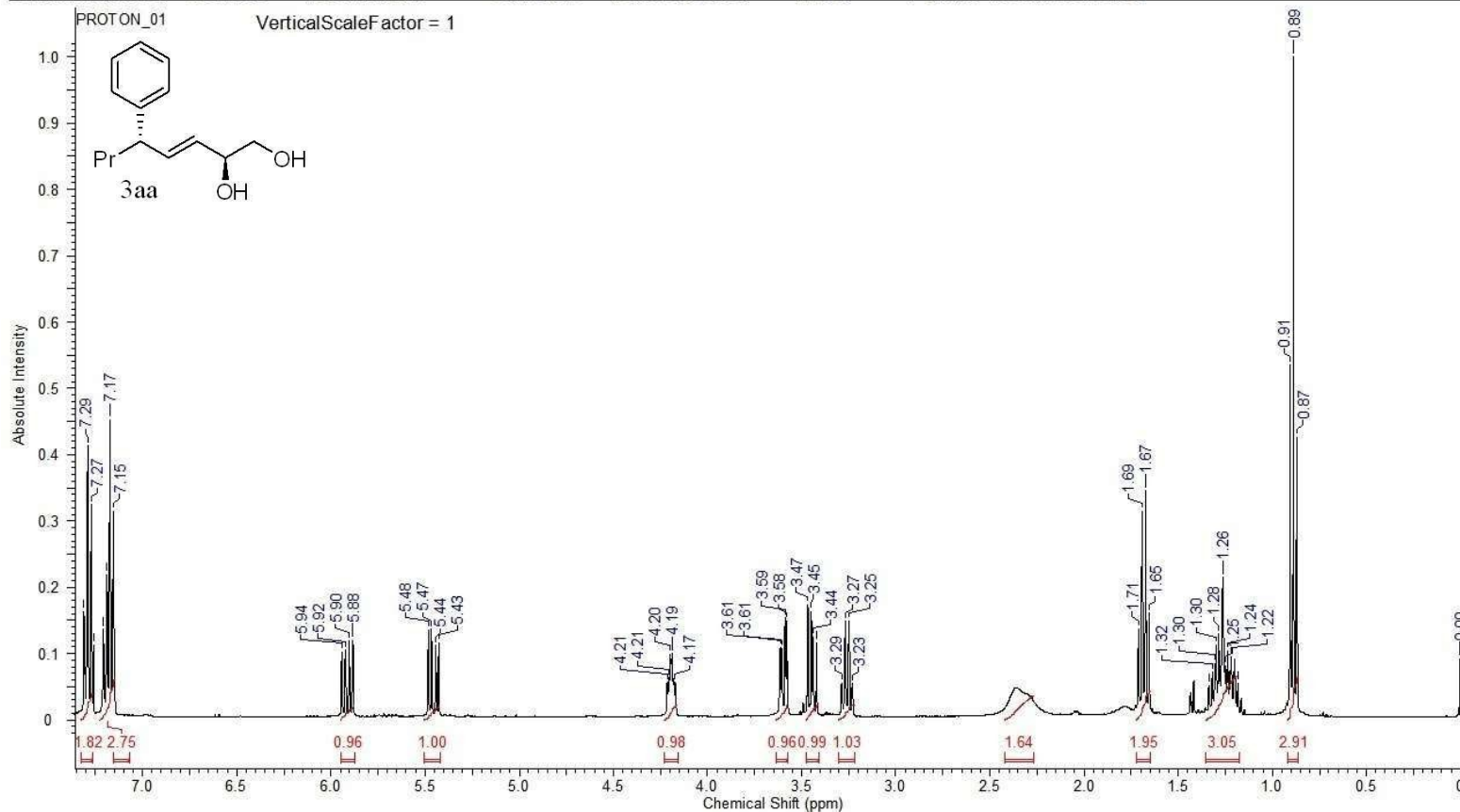
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-STZ-CYCEPO	Date	Feb 1 2016
Date Stamp	Feb 1 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-STZ-CYCEPO_20160201_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

10.10.2015 04:47:06

Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-138-1_3		Date	Sep 4 2015	
Date Stamp	Sep 4 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-138-1_3_20150904_02\PROTON_01.fid\fid				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	54.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000

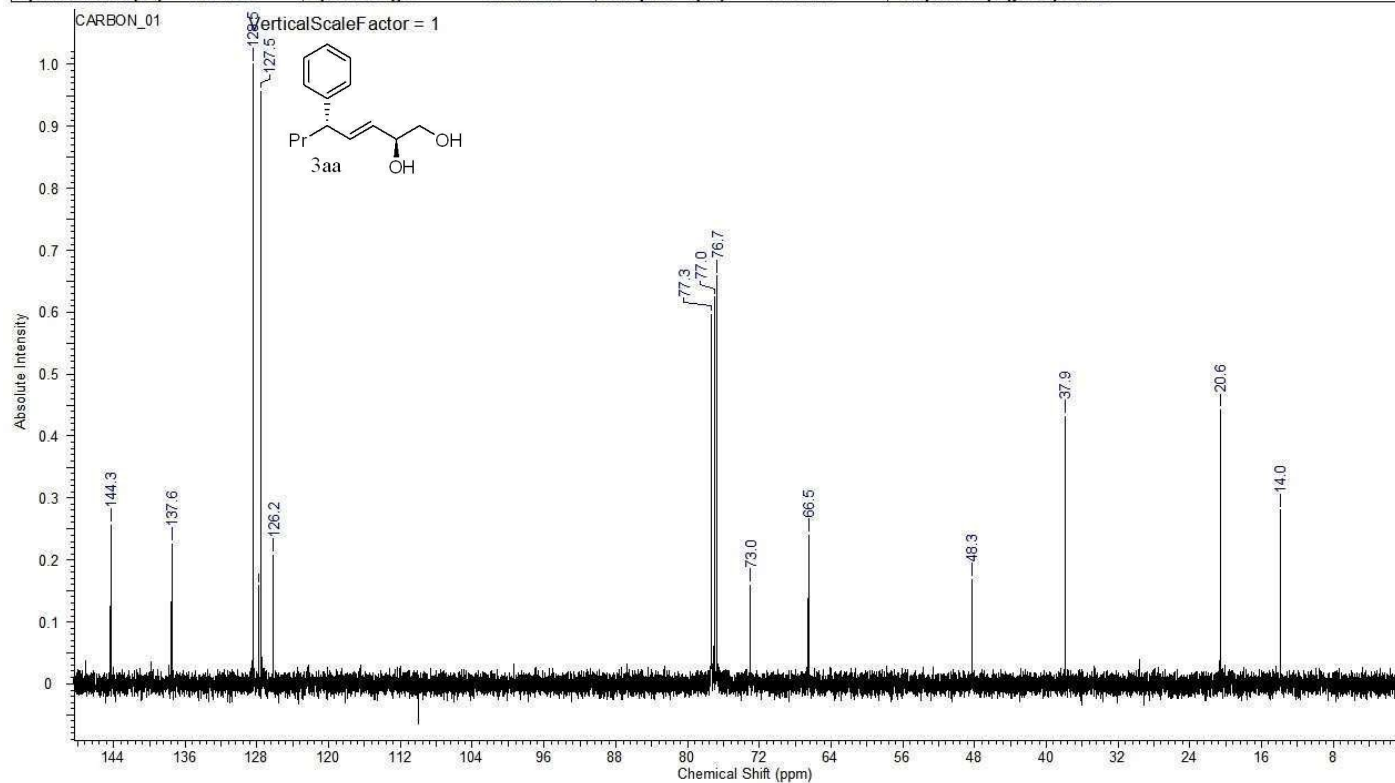


C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-138-1_3_20150904_02\PROTON_01

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

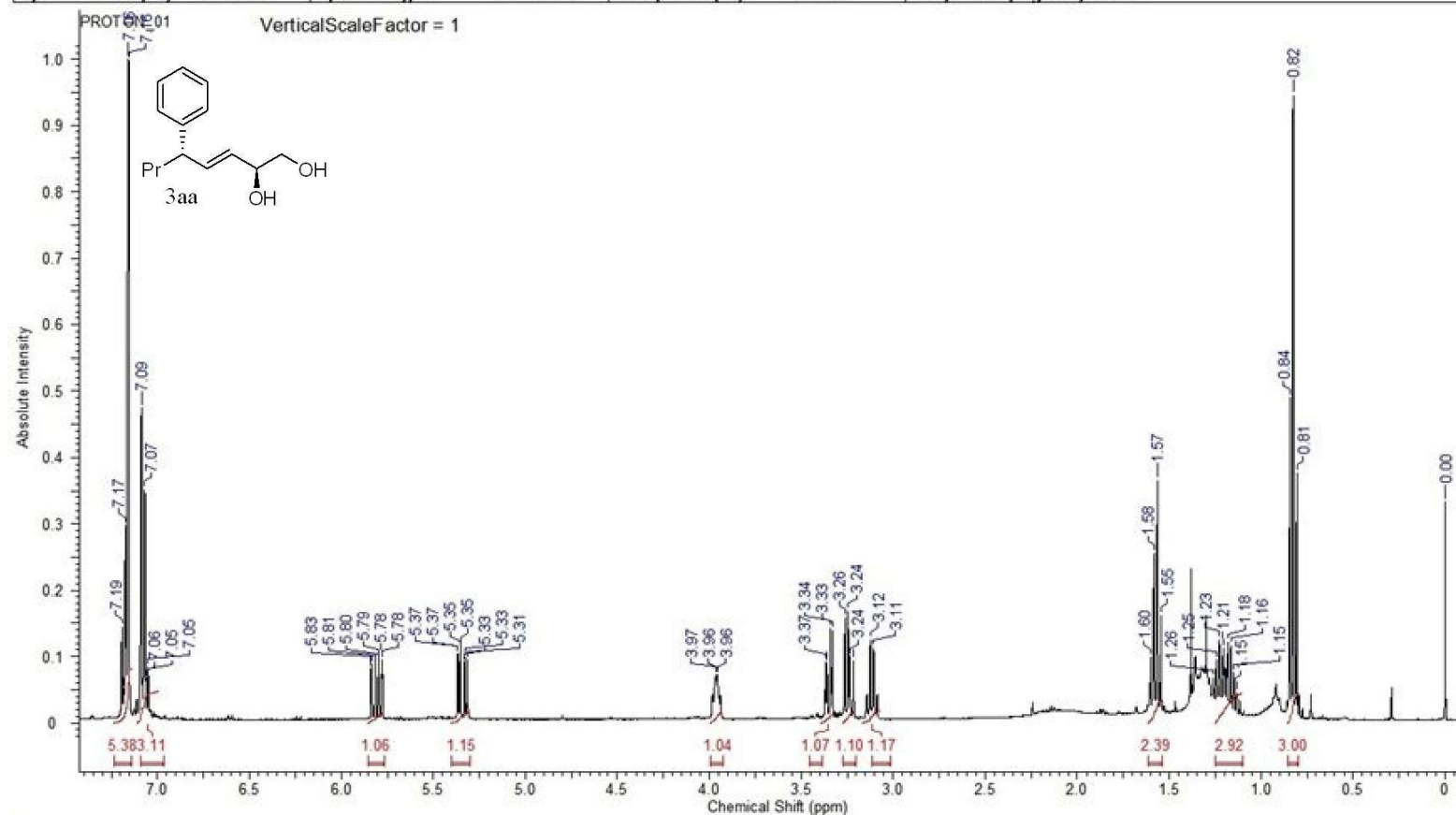
10.10.2015 03:59:46

Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-138-1_3		Date	Sep 4 2015	
Date Stamp	Sep 4 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-138-1_3_20150904_02\CARBON_01.fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-138-1_3_20150904_02\CARBON_01

Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-155-1_3		Date	Oct 6 2015	
Date Stamp	Oct 6 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_3_20151006_02\PROTON_01.fid\fid				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	32	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	58.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	2415.9268	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000

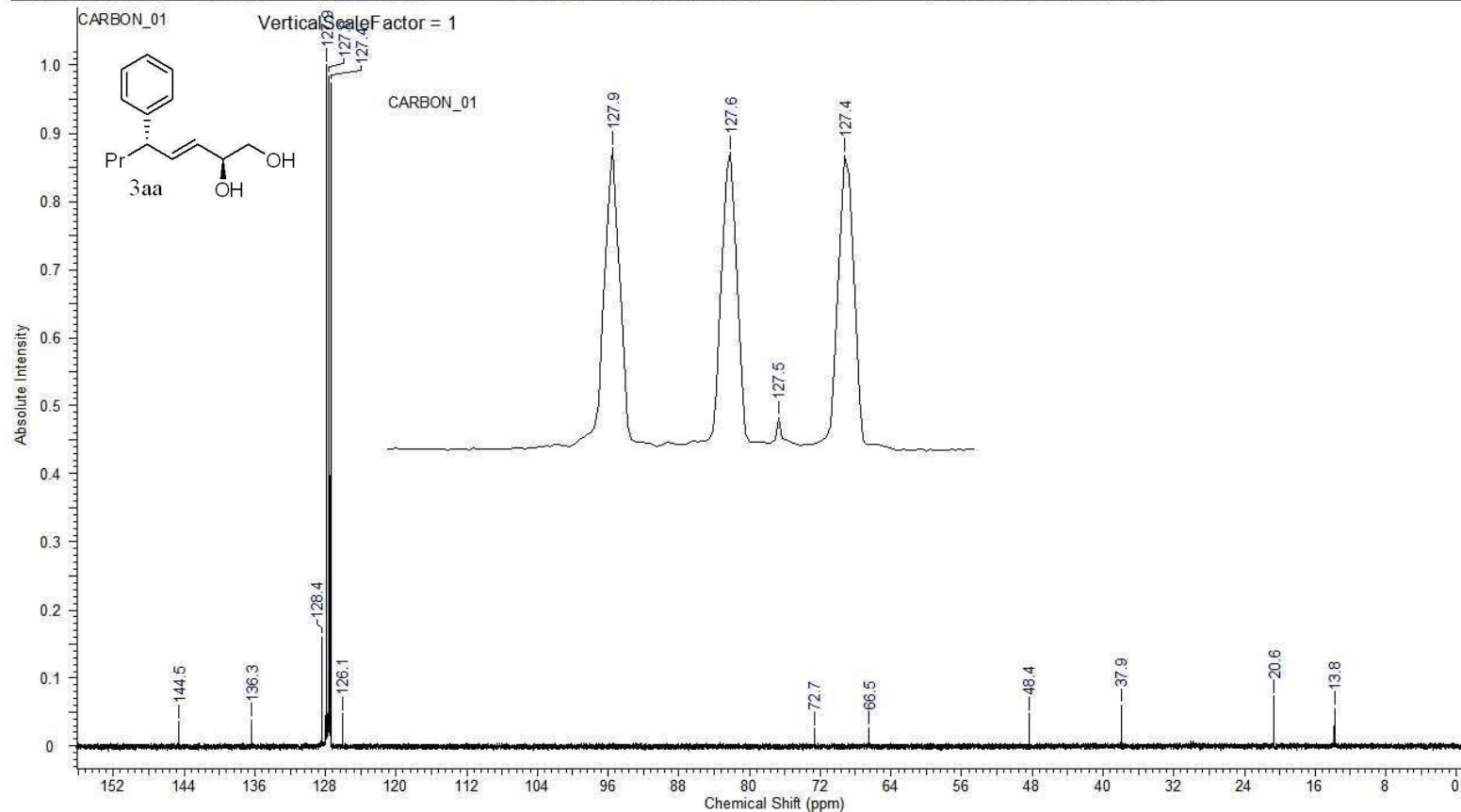


C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_3_20151006_02\PROTON_01

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

10.10.2015 04:12:51

Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-155-1_3-C-BNZ		Date	Oct 6 2015	
Date Stamp	Oct 6 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_3-C-BNZ_20151006_01\CARBON_01.fidfid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	512	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000

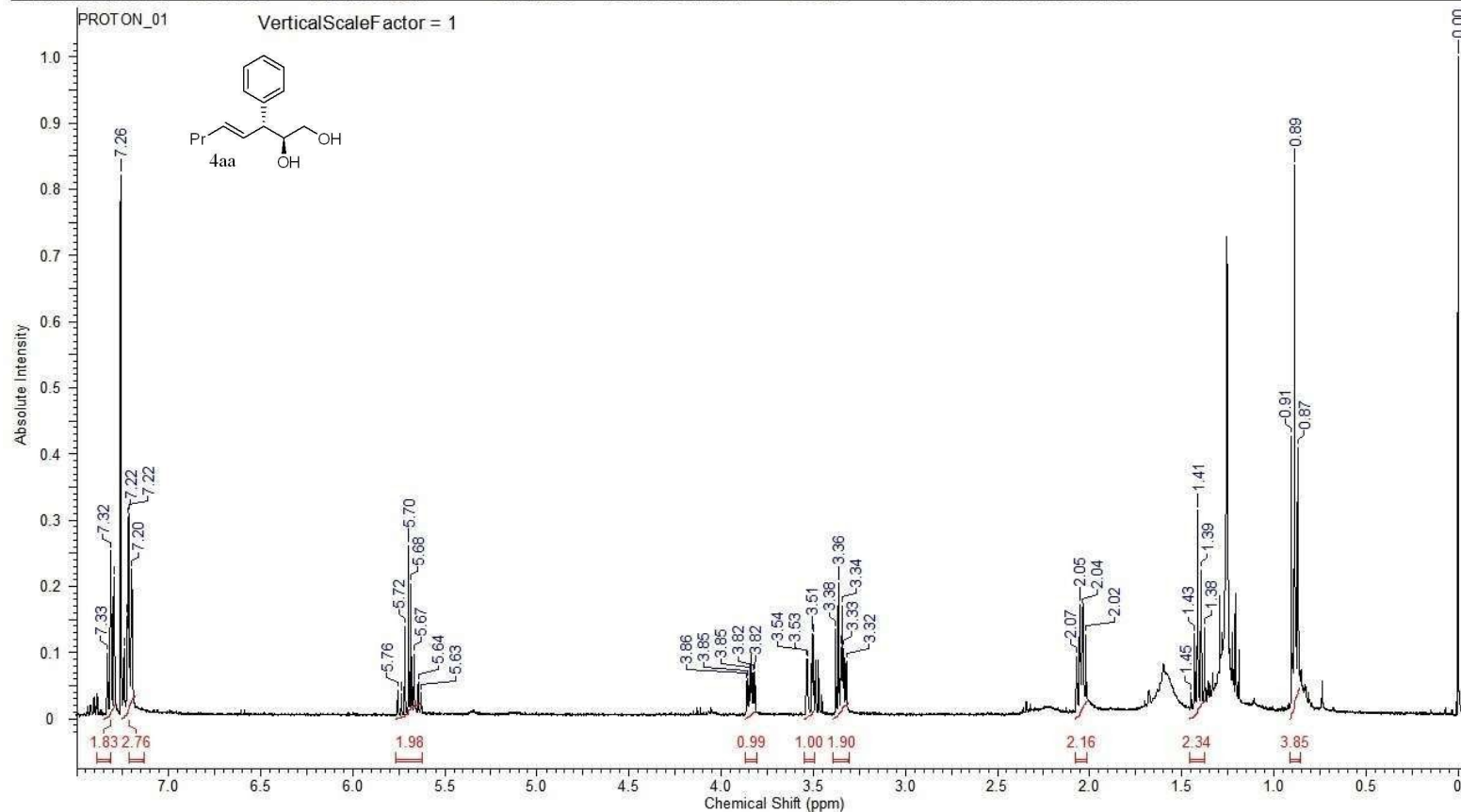


C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_3-C-BNZ_20151006_01\CARBON_01

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

10.10.2015 04:37:25

Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-155-1_1	Date	Oct 5 2015
Date Stamp	Oct 5 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_1_20151005_01\PROTON_01.fid		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000

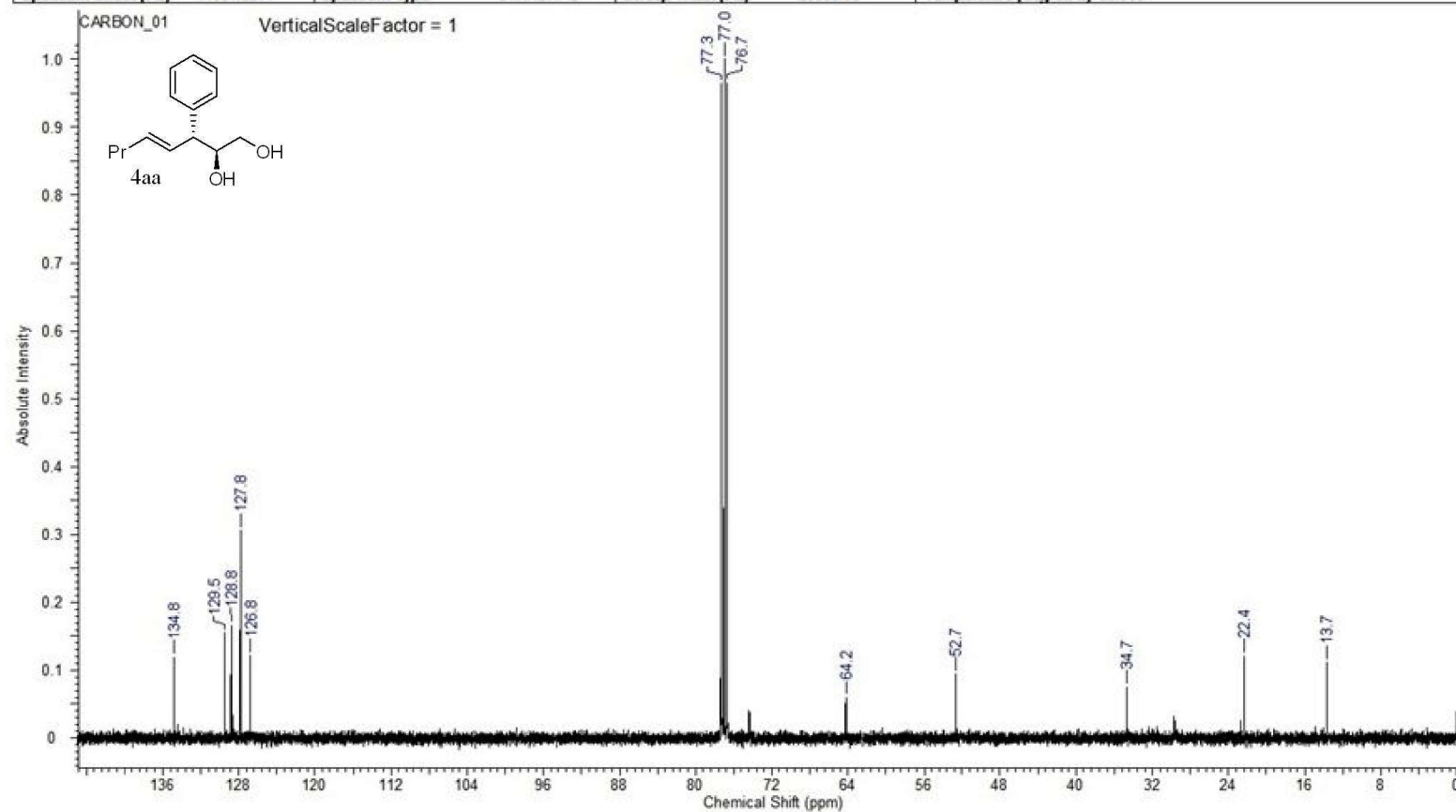


C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_1_20151005_01\PROTON_01

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

10.10.2015 03:49:58

Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-155-1_1		Date	Oct 6 2015	
Date Stamp	Oct 6 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_1_20151006_01\CARBON_01.fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	2500	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000

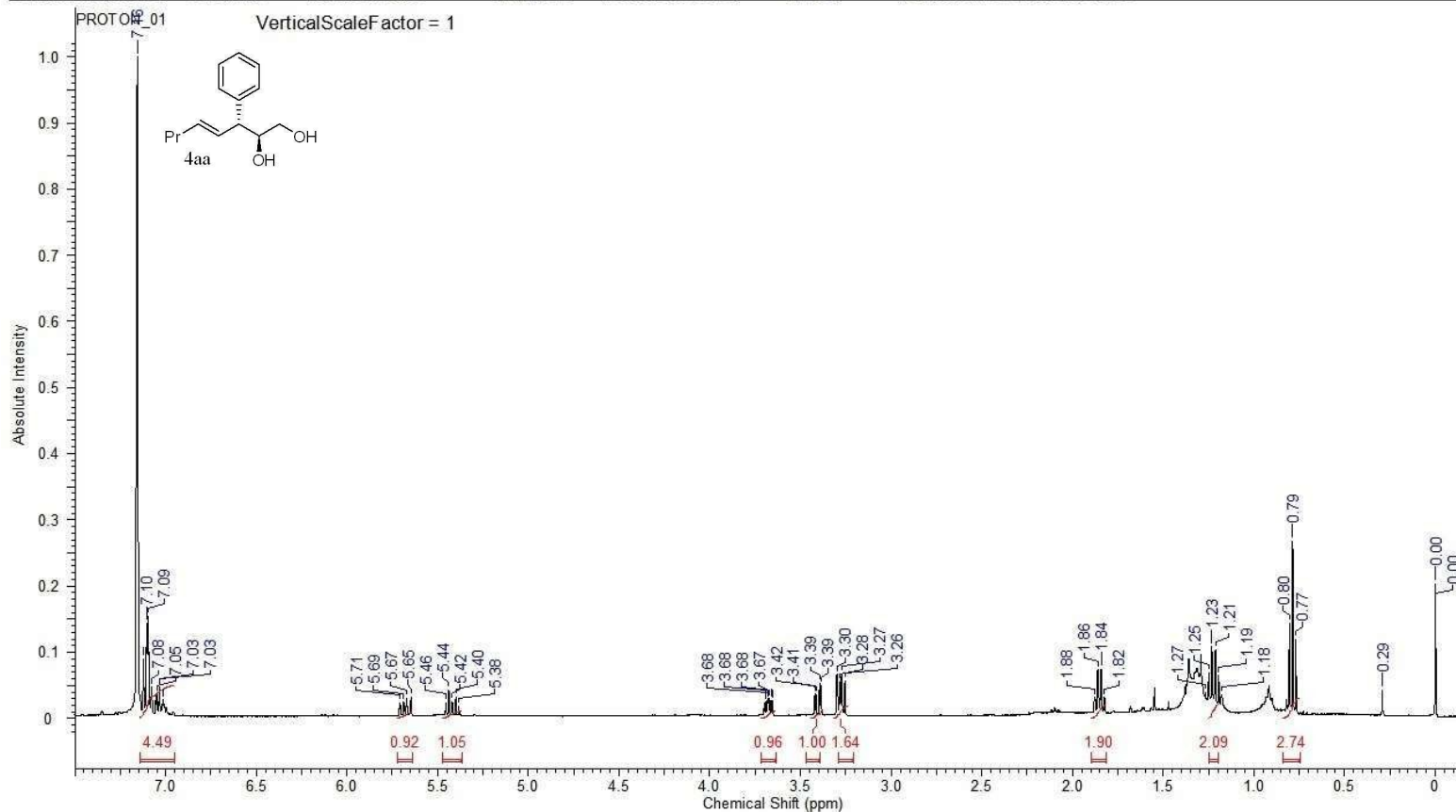


C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_1_20151006_01\CARBON_01

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

10.10.2015 04:27:23

Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-155-1_1	Date	Oct 6 2015
Date Stamp	Oct 6 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_1_20151006_02\PROTON_01.fid		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2415.1443	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000

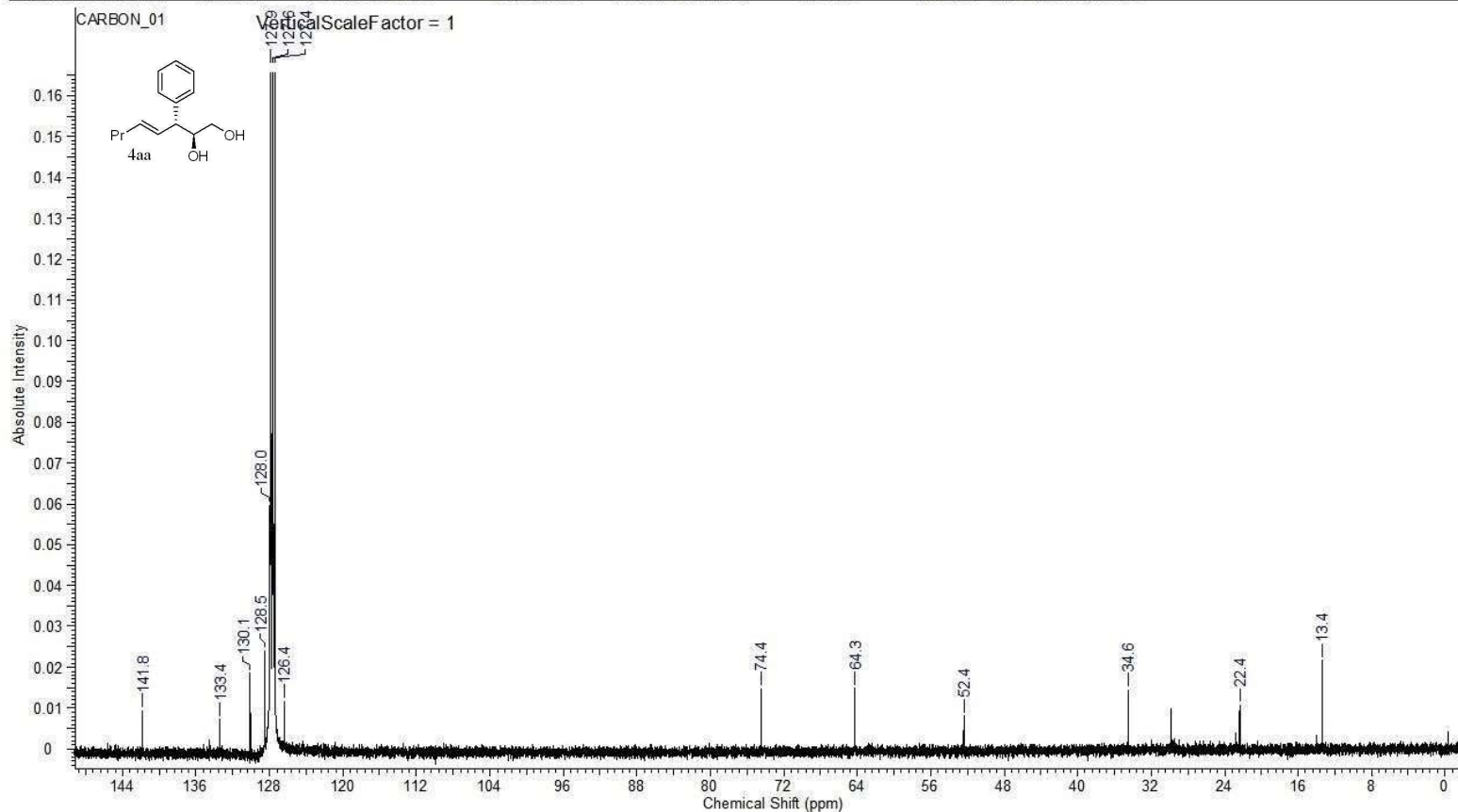


C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_1_20151006_02\PROTON_01

This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

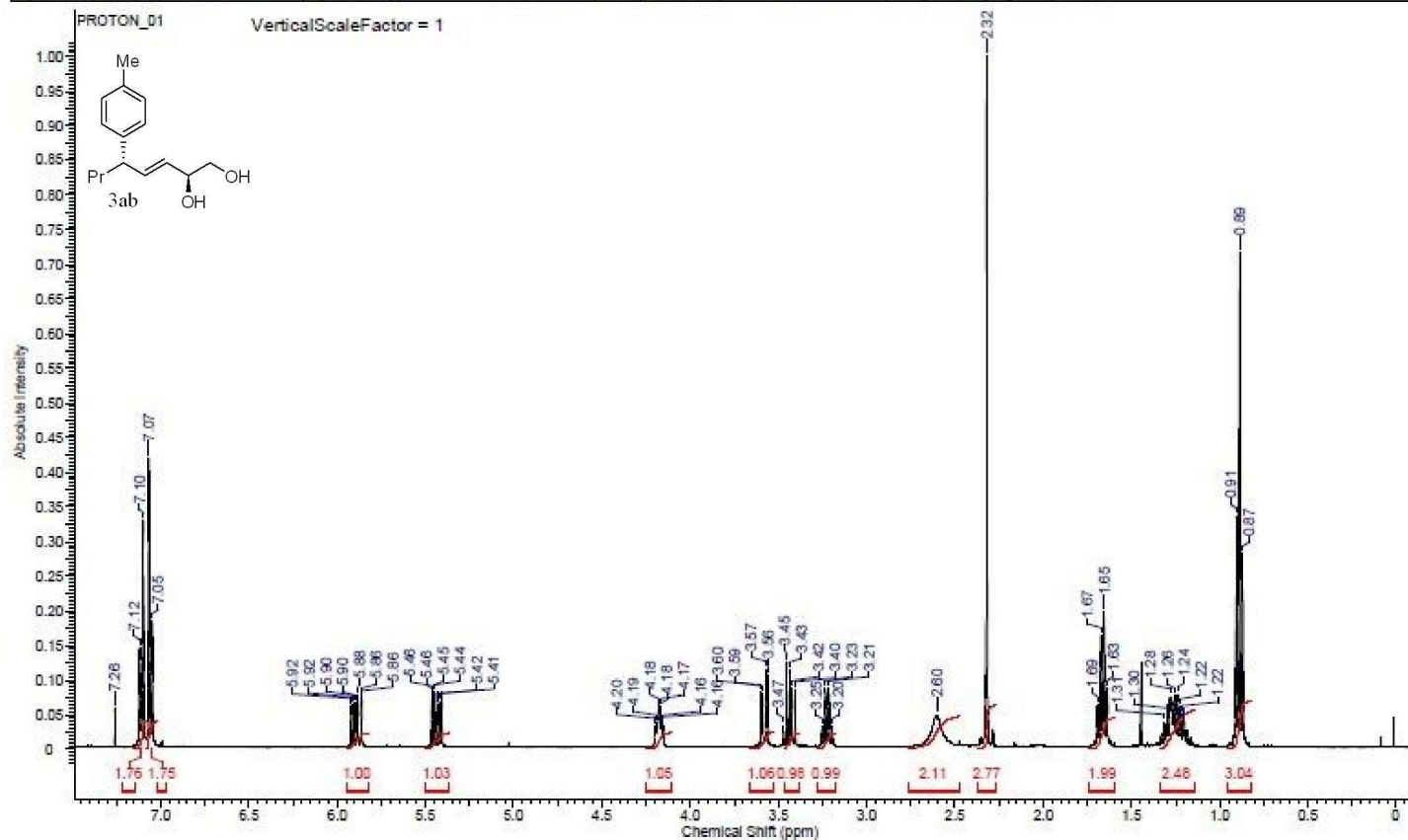
10.10.2015 03:42:22

Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-155-1_1-C		Date	Oct 6 2015	
Date Stamp	Oct 6 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_1-C_20151006_01\CARBON_01.fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	5000	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000

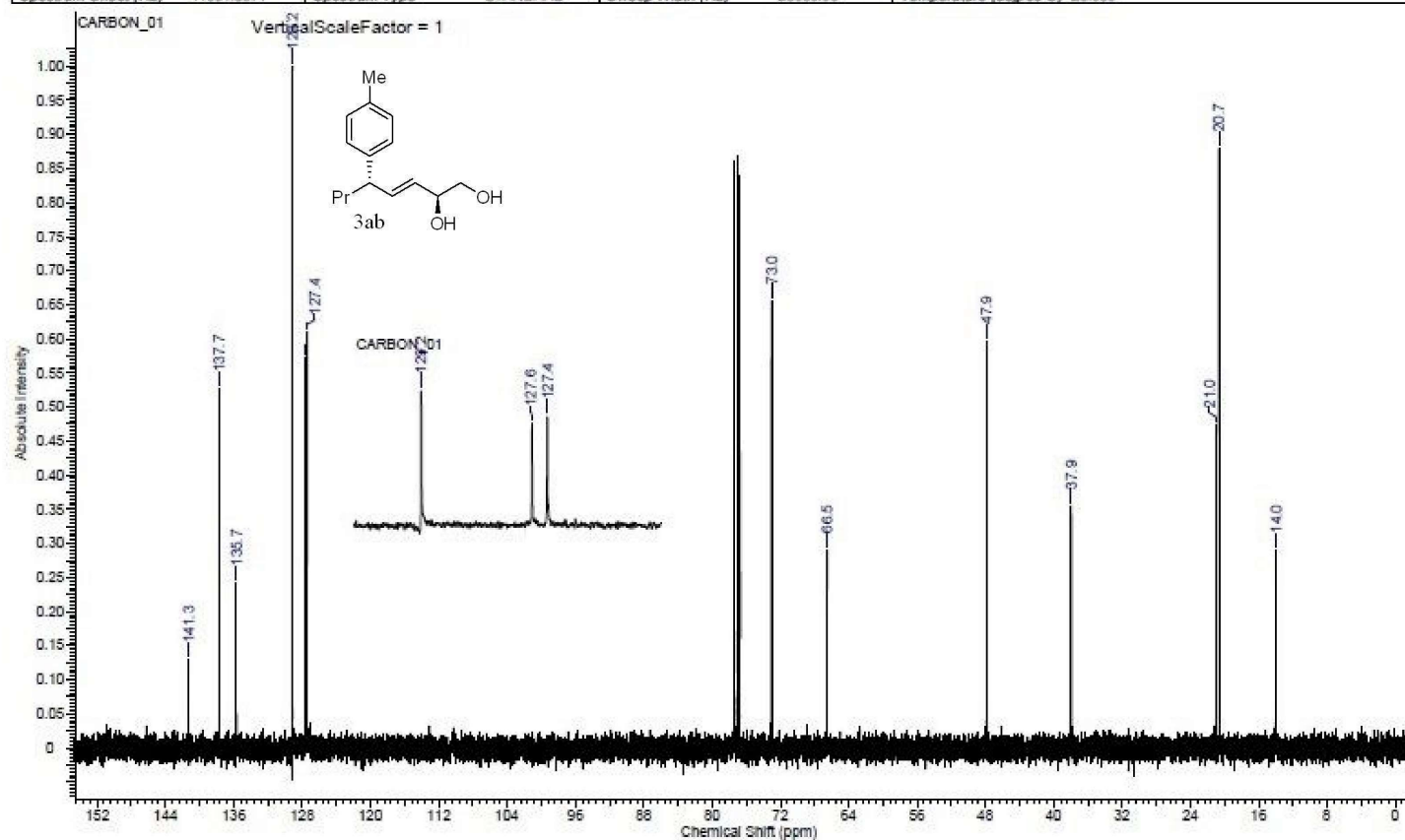


C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-155-1_1-C_20151006_01\CARBON_01

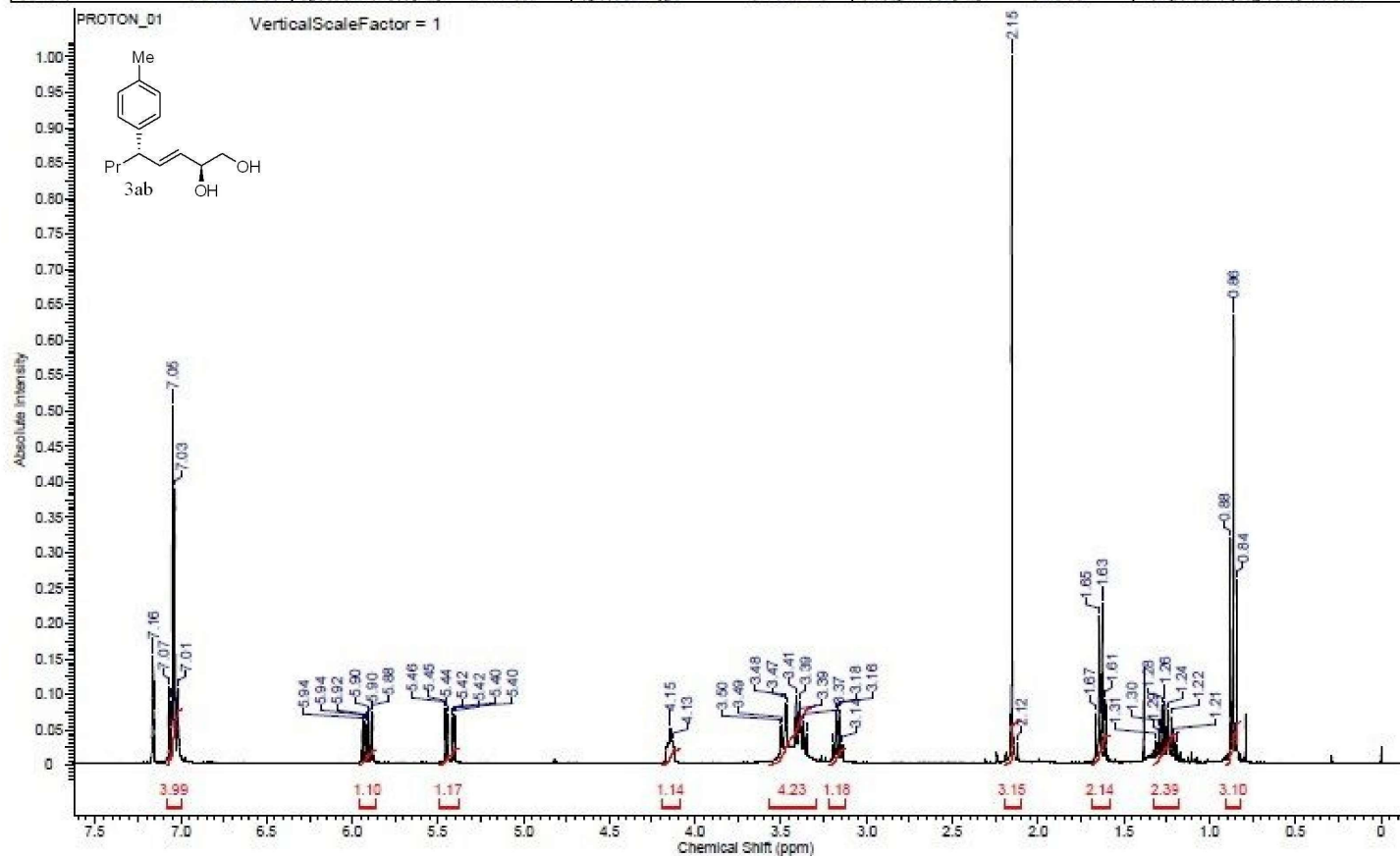
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-207-1 3-CDCL3		Date	Apr 5 2016	
Date Stamp	Apr 5 2016	File Name	D:\NMR\ENEP\ERM-ENEP-207-1 3-CDCL3 20160405 01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	50.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



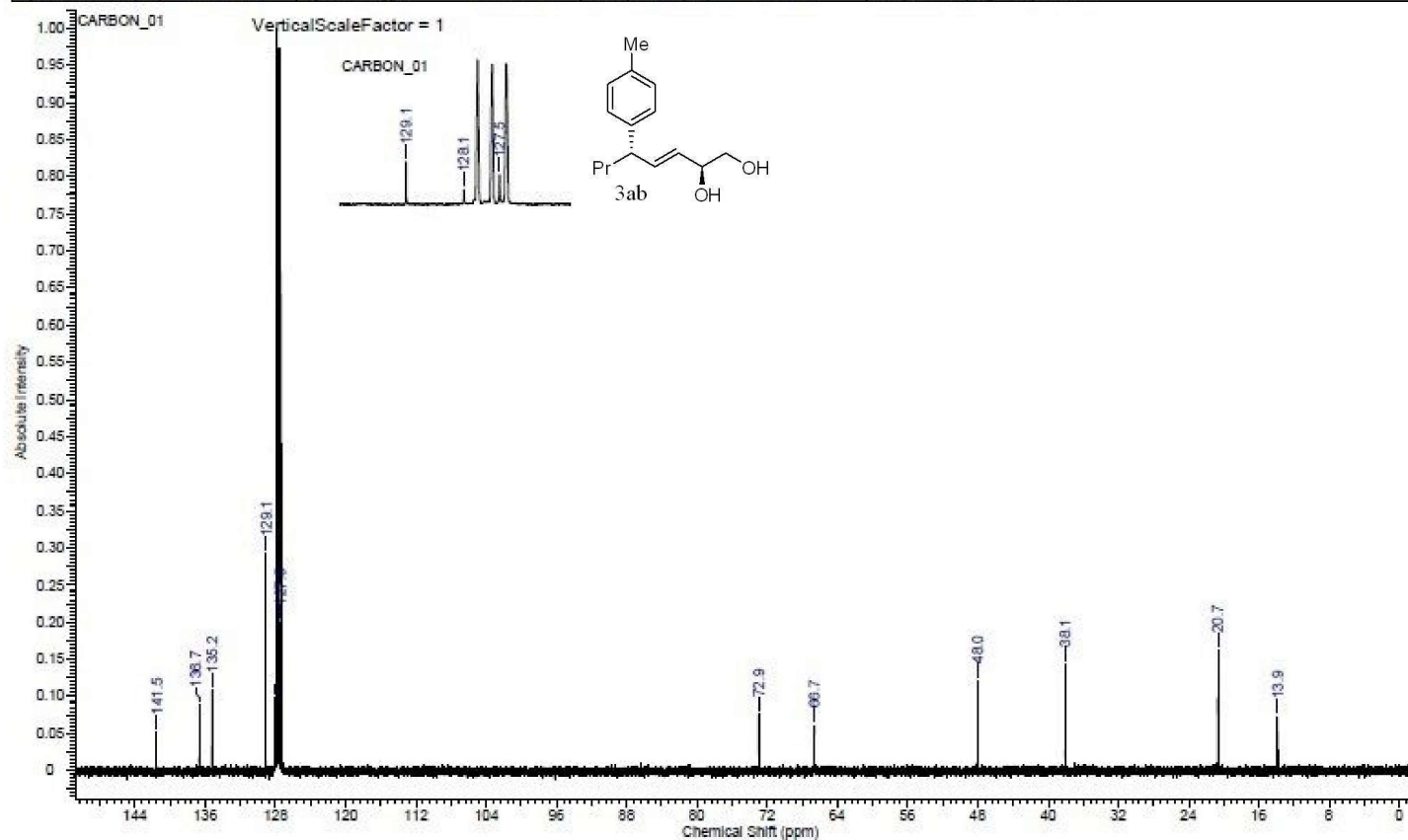
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-207-1 3-CDCL3		Date	Apr 5 2016	
Date Stamp	Apr 5 2016	File Name	D:\NMRYEN\ERM-ENEP-207-1 3-CDCL3_20160405_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



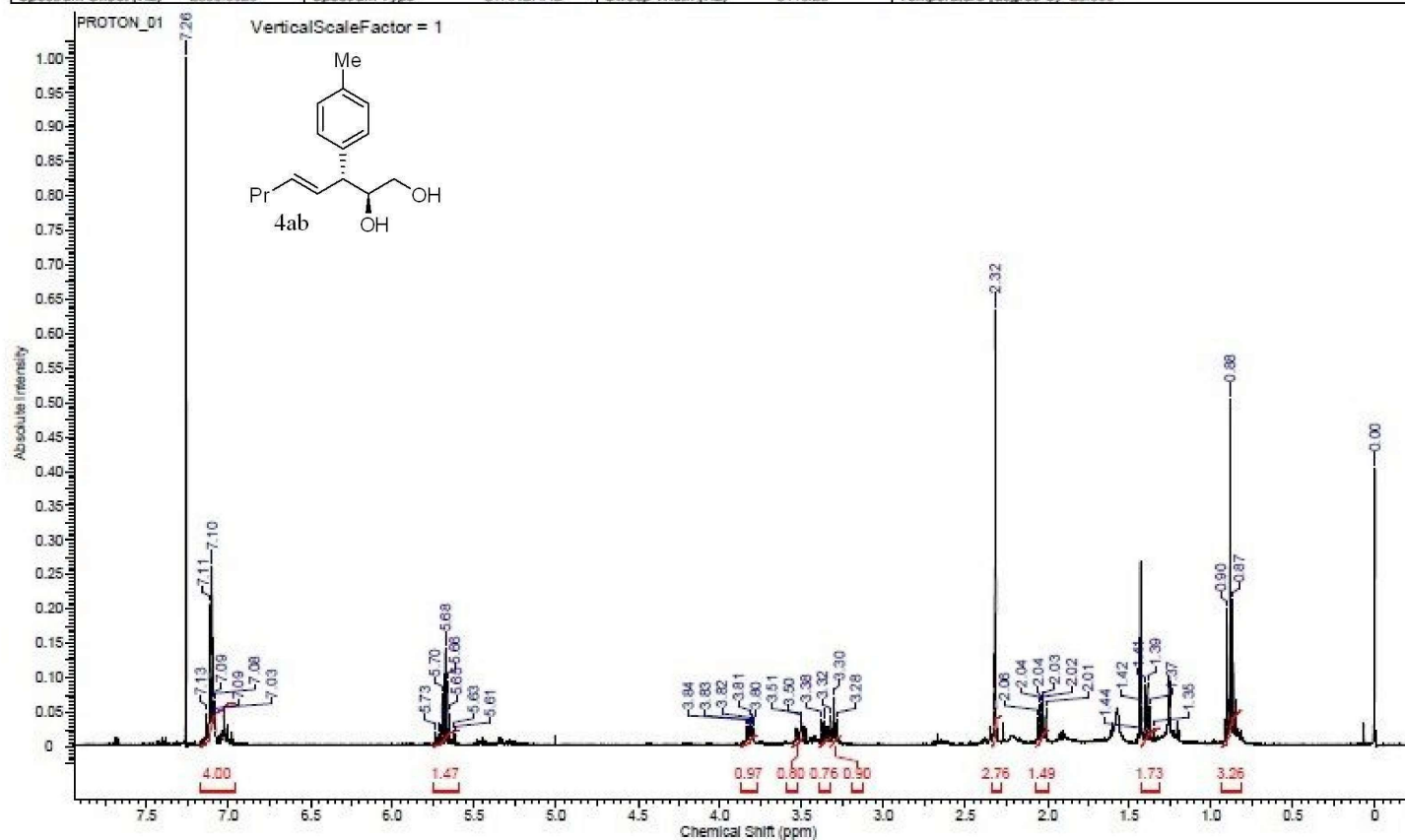
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-207-1_3		Date	Apr 5 2016	Date Stamp	Apr 5 2016	
File Name	D:\NMR\ENEP\ERM-ENEP-207-1_3_20160405_01\PROTON_01\FID\FID	Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H				
Number of Transients	8	Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	52.00
Solvent	BENZENE-d6	Spectrum Offset (Hz)	2417.1006	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



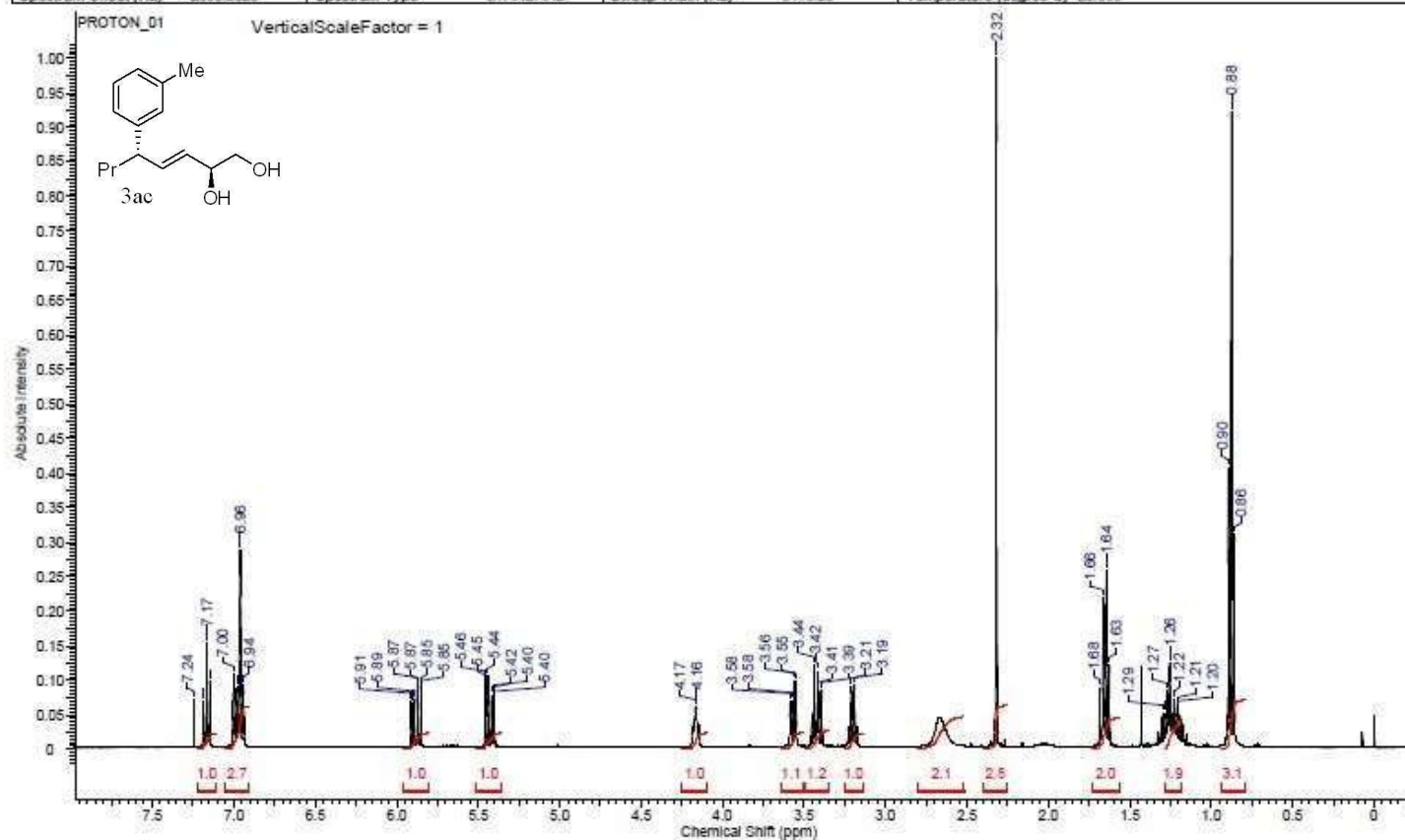
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-207-1_3	Date	Apr 5 2016
Date Stamp	Apr 5 2016	File Name	D:\NMR\ENI2\ERM-ENEP-207-1_3_20160405_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



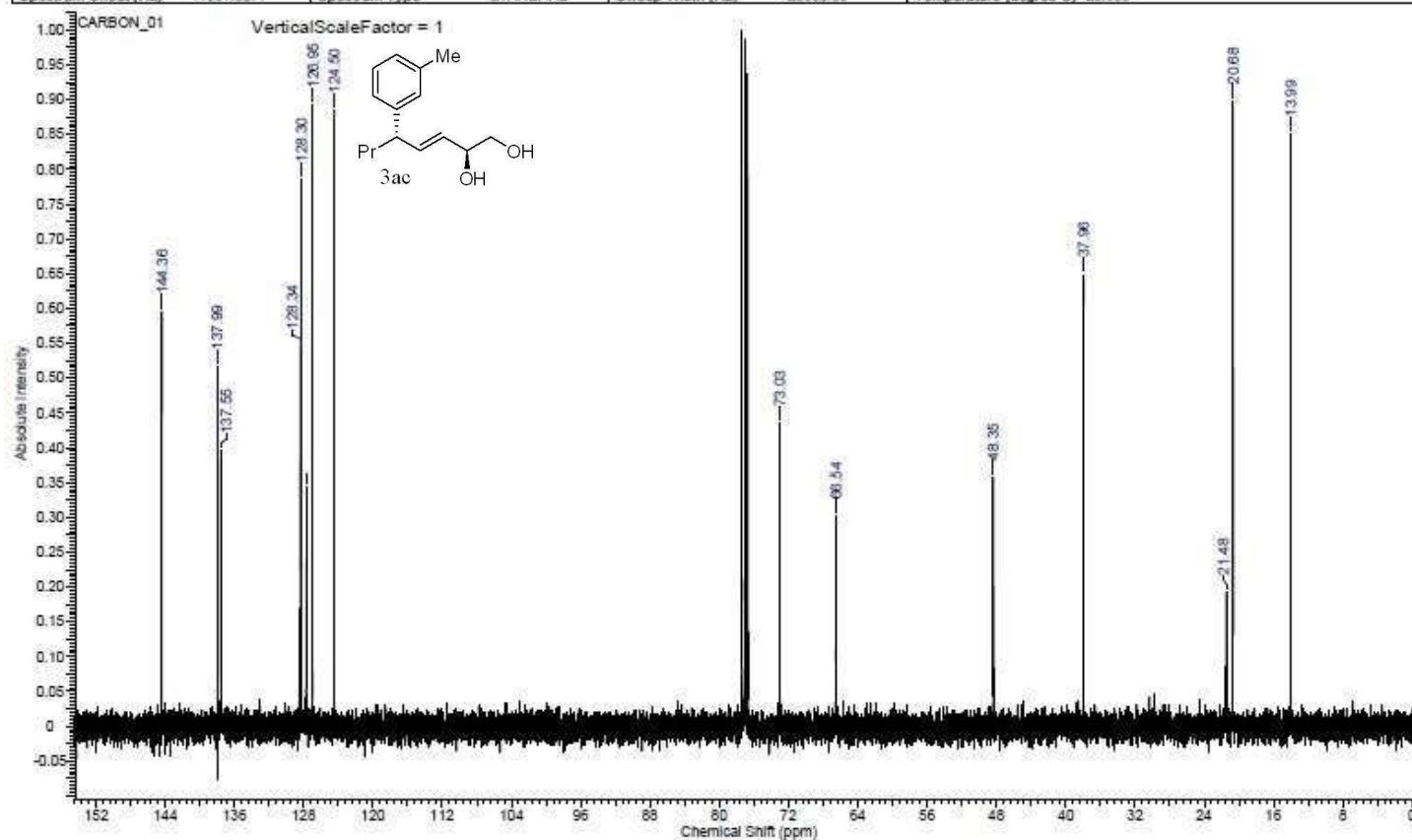
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-207-1_1	Date	Apr 5 2016
Date Stamp	Apr 5 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\DESKTOP\IEFENEP-ENEP-207-1_1_20160405_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Temperature (degree C)	25.000



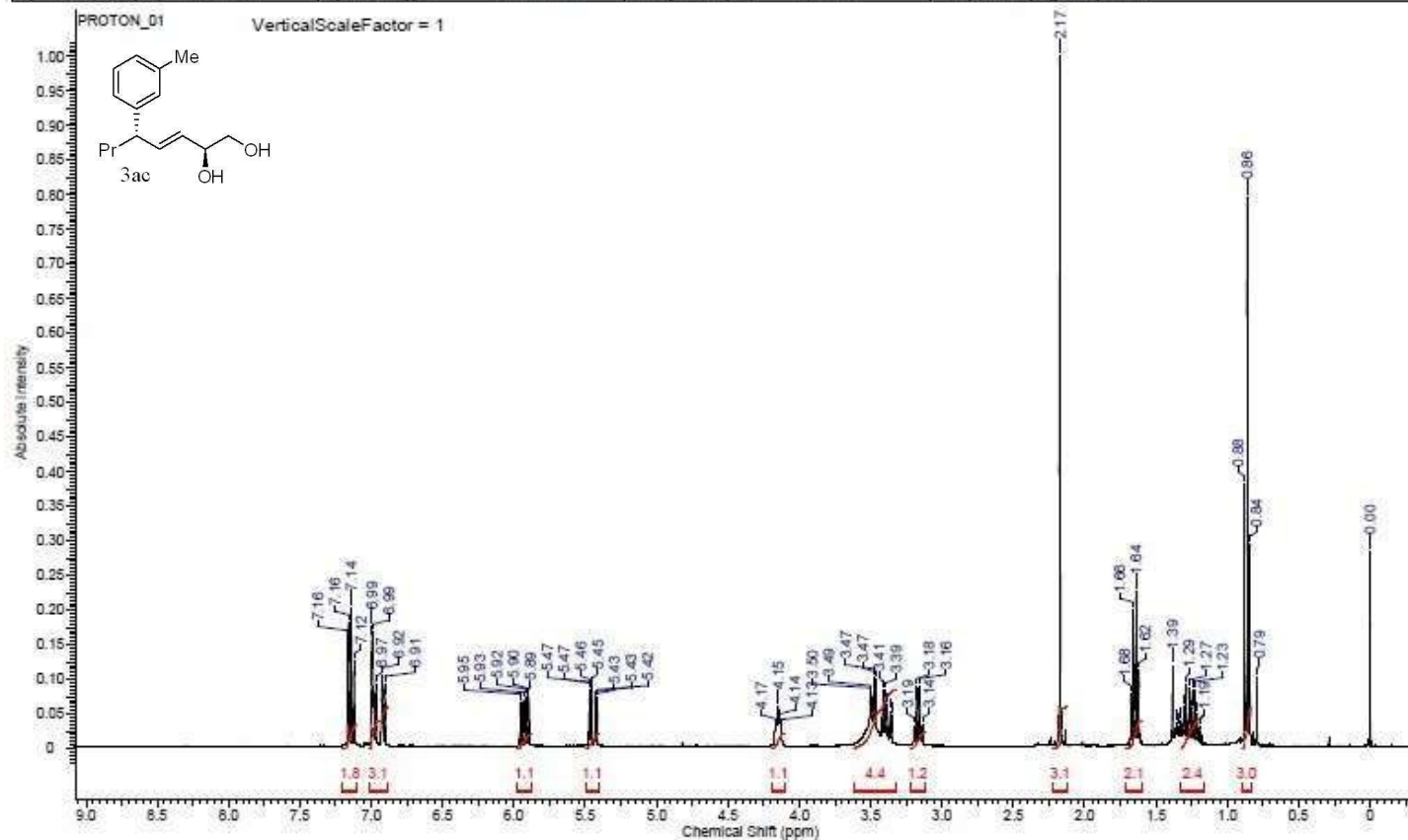
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-212-1 3-CDCL3	Date	May 3 2016
Date Stamp	May 3 2016	File Name	F:\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-212-1 3-CDCL3 20160503	01\PROTON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	50.00
Spectrum Offset (Hz)	2393.2329	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-D
				Temperature (degree C)	25.000



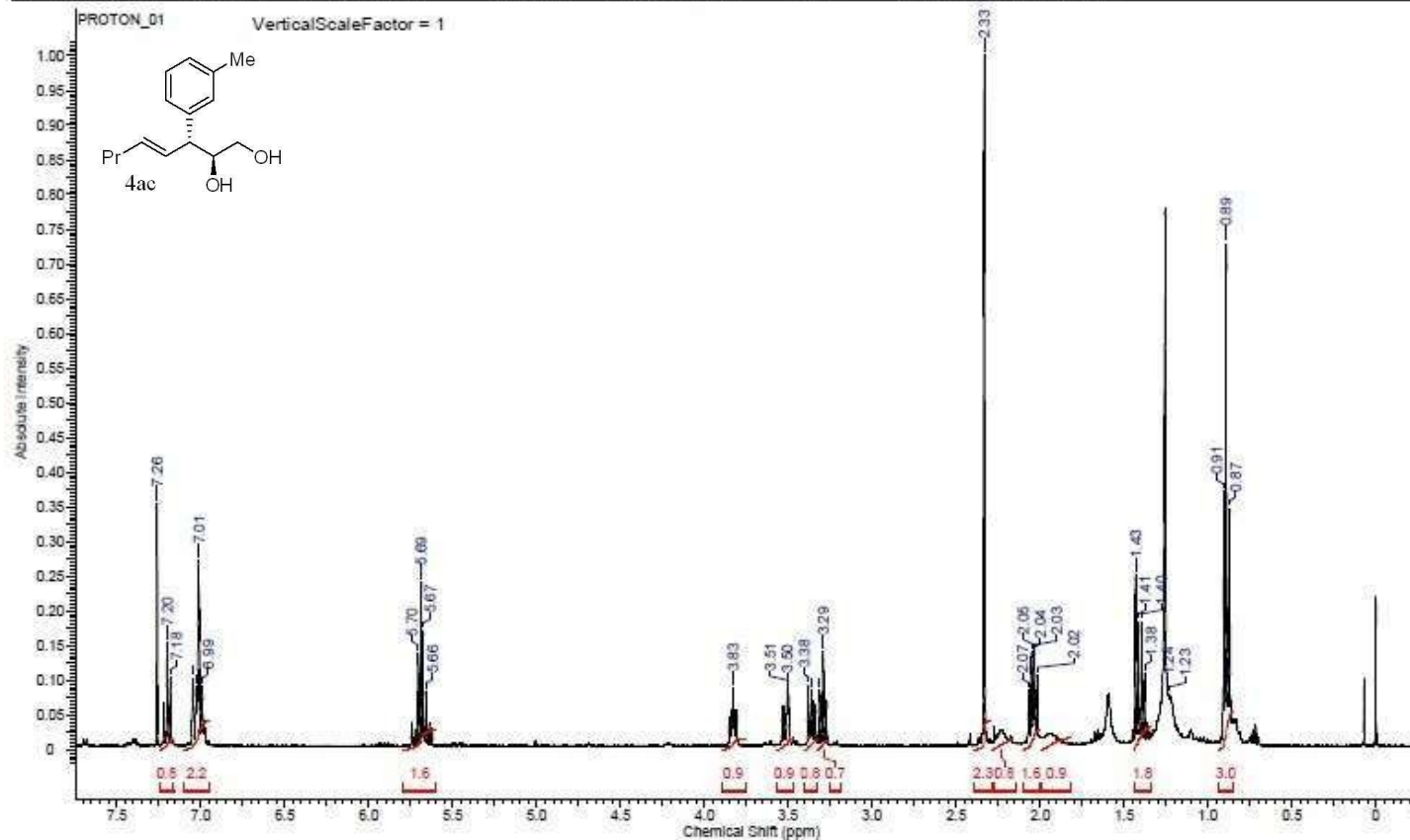
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-212-1 3-CDCL3	Date	May 3 2016
Date Stamp	May 3 2016	File Name	F:\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-212-1 3-CDCL3 20160503 01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



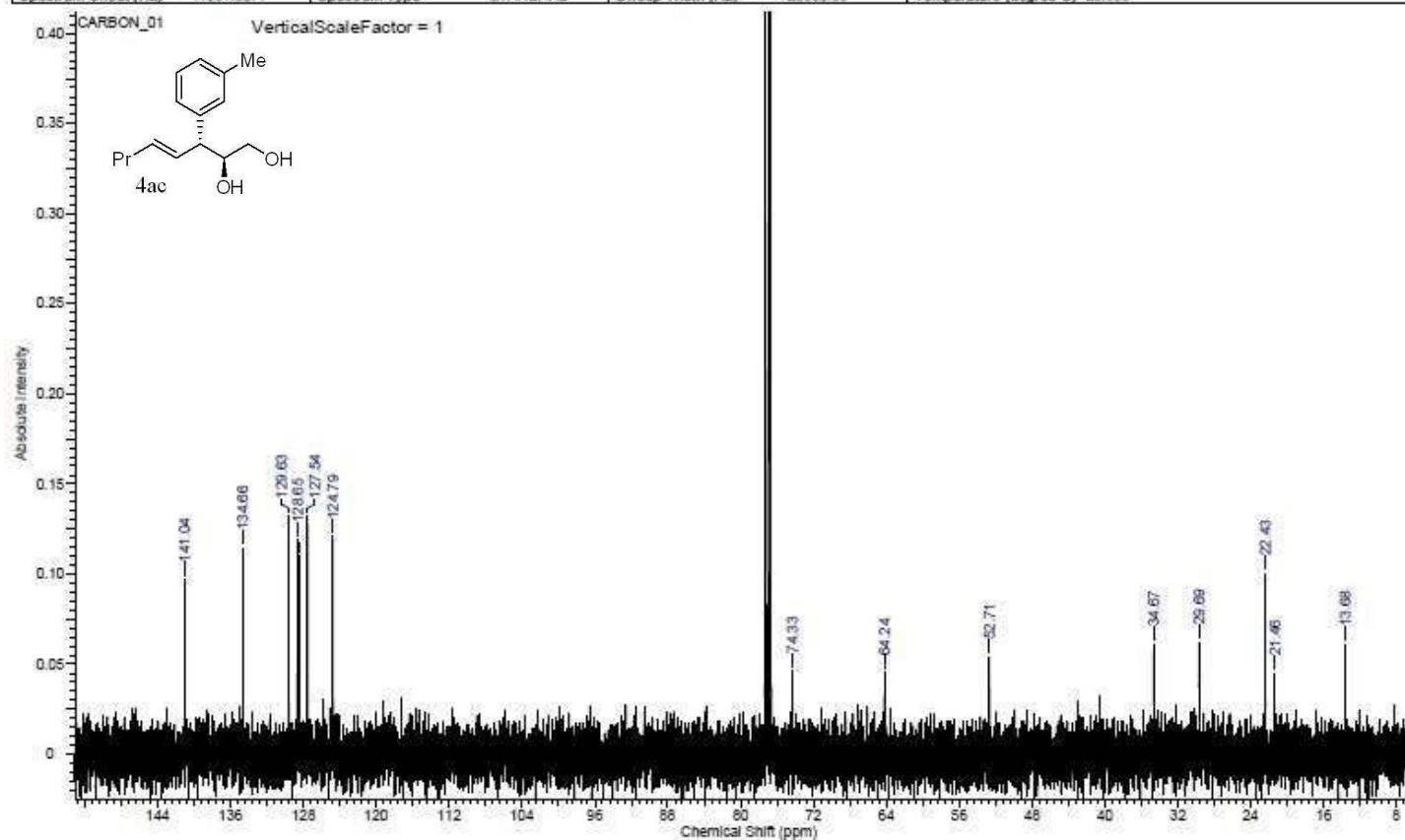
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-212-1-3-BNZ	Date	May 3 2016
Date Stamp	May 3 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-212-1-3-BNZ_20160503_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	50.00
Spectrum Offset (Hz)	2381.1033	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



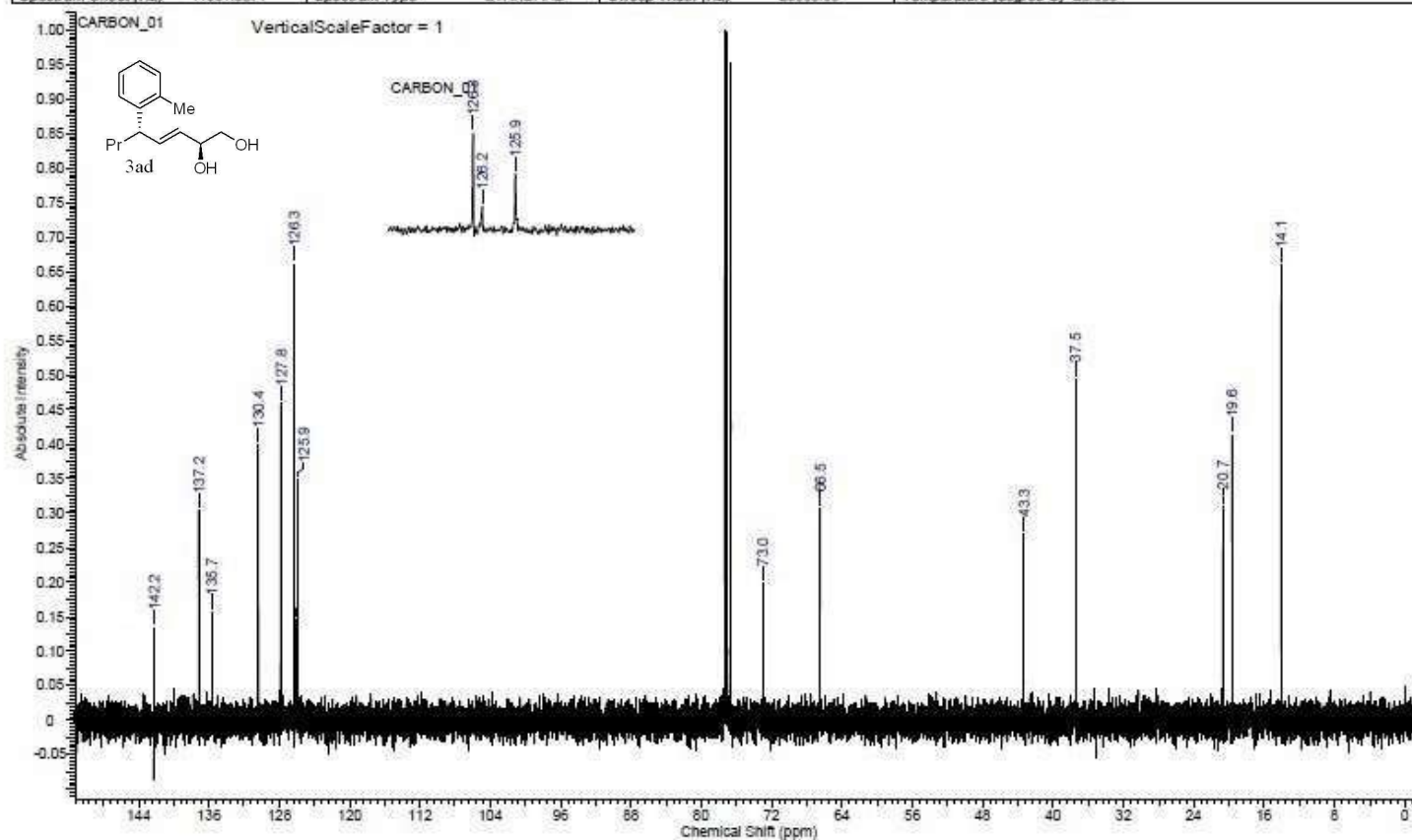
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-212-1 1-CDCL3		Date	May 3 2016	
Date Stamp	May 3 2016	File Name	F:\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-212-1 1-CDCL3 20160503		01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



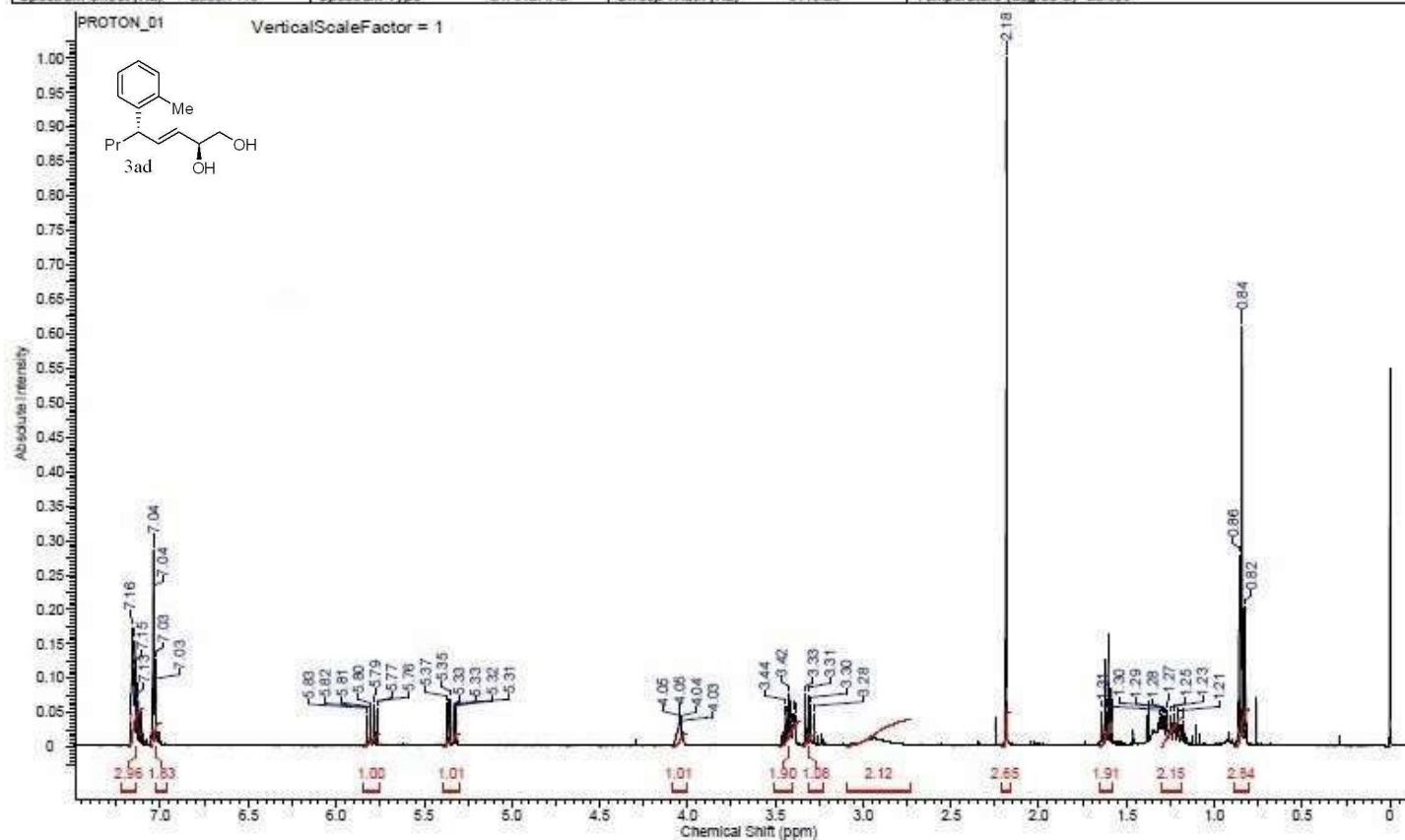
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-212-1 1-CDCL3	Date	May 3 2016
Date Stamp	May 3 2016	File Name	F:\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-212-1 1-CDCL3 20160503 01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



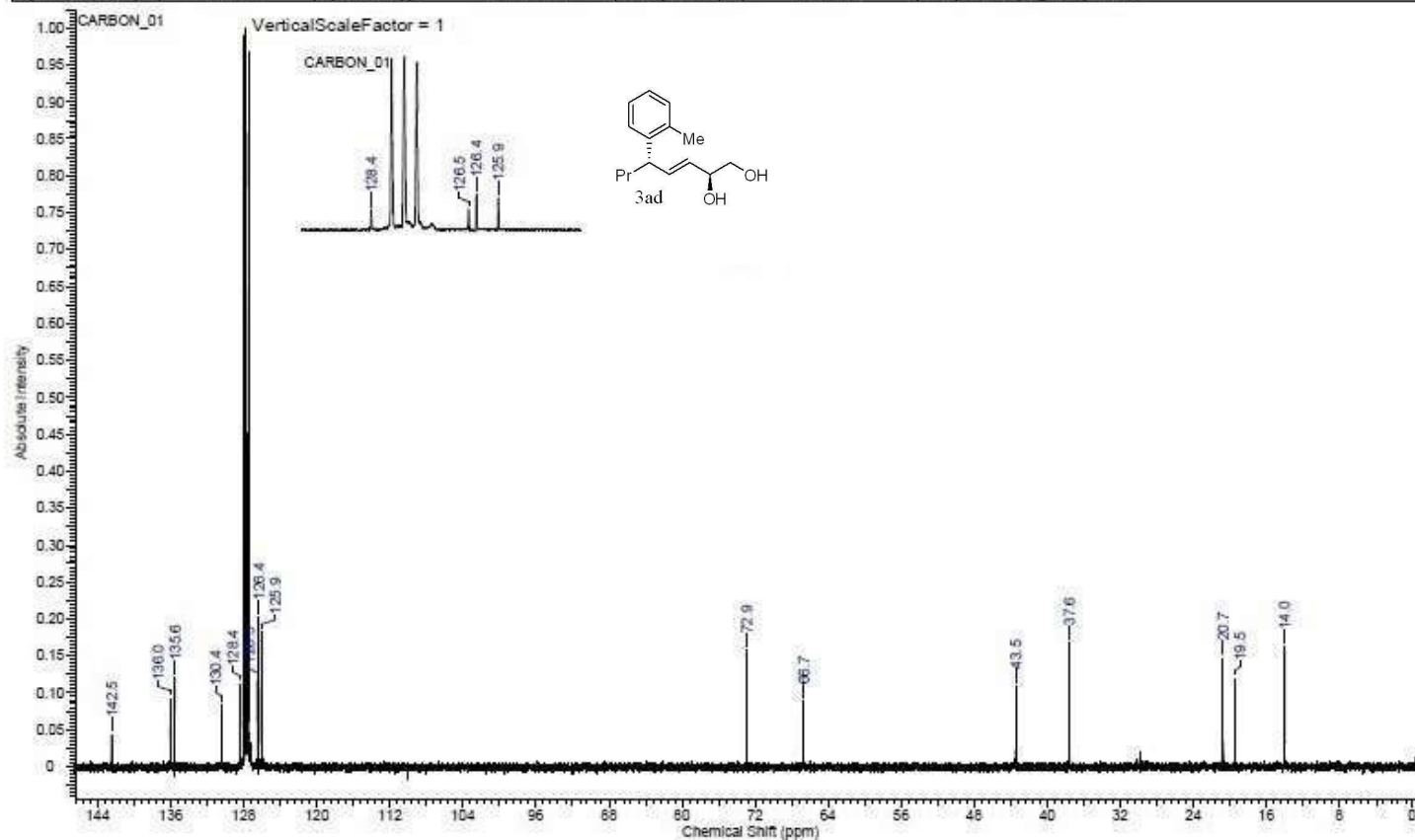
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-193-1 3-CDCL3		Date	Mar 30 2016	
Date Stamp	Mar 30 2016	File Name	D:\VENI NMR\ERM-ENEP-193-1 3-CDCL3 20160330 01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2nu1	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



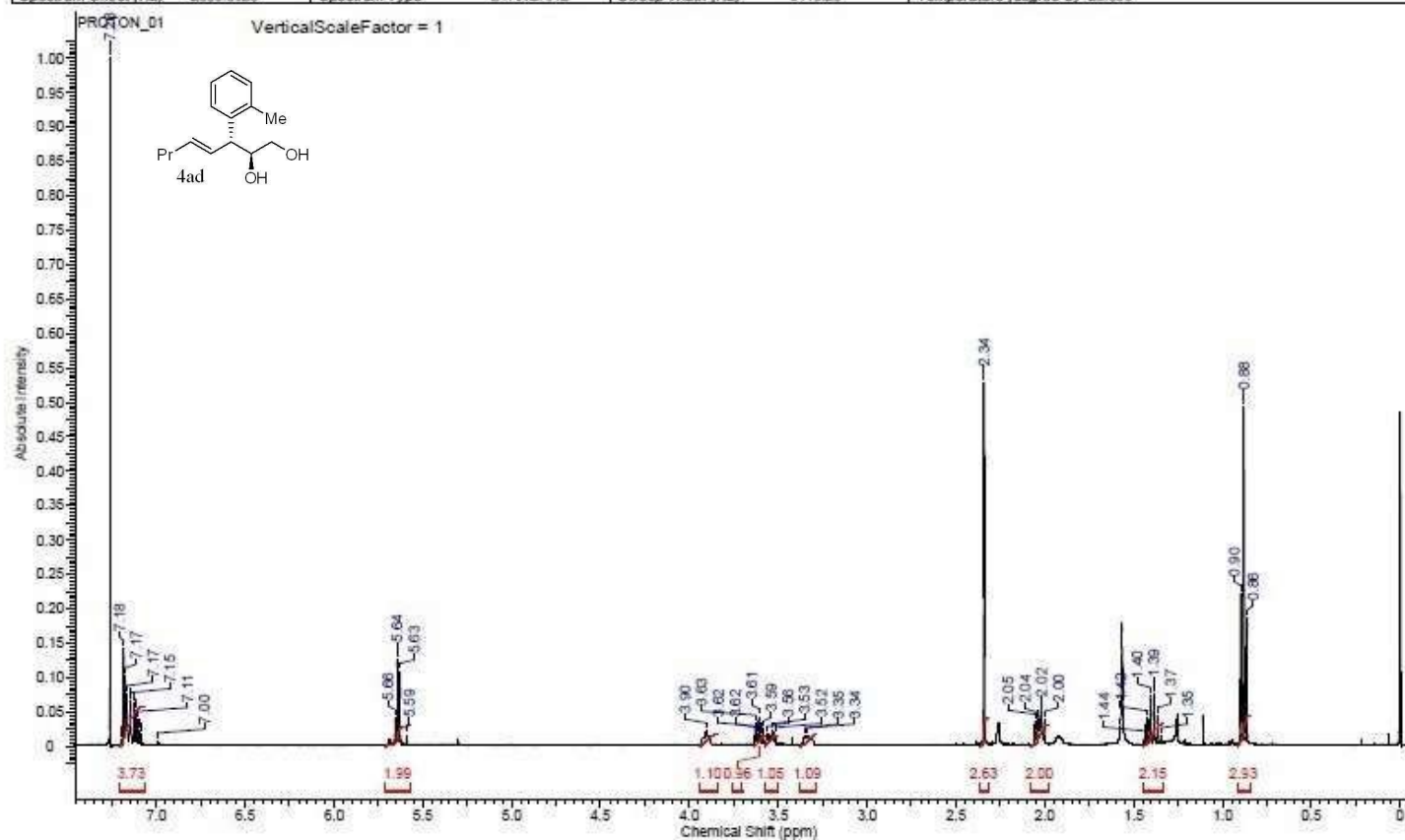
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-193-1_3	Date	Feb 11 2016
Date Stamp	Feb 11 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-193-1_3_20160211_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pu1	Receiver Gain	50.00
Spectrum Offset (Hz)	2380.7119	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Temperature (degree C)	25.000



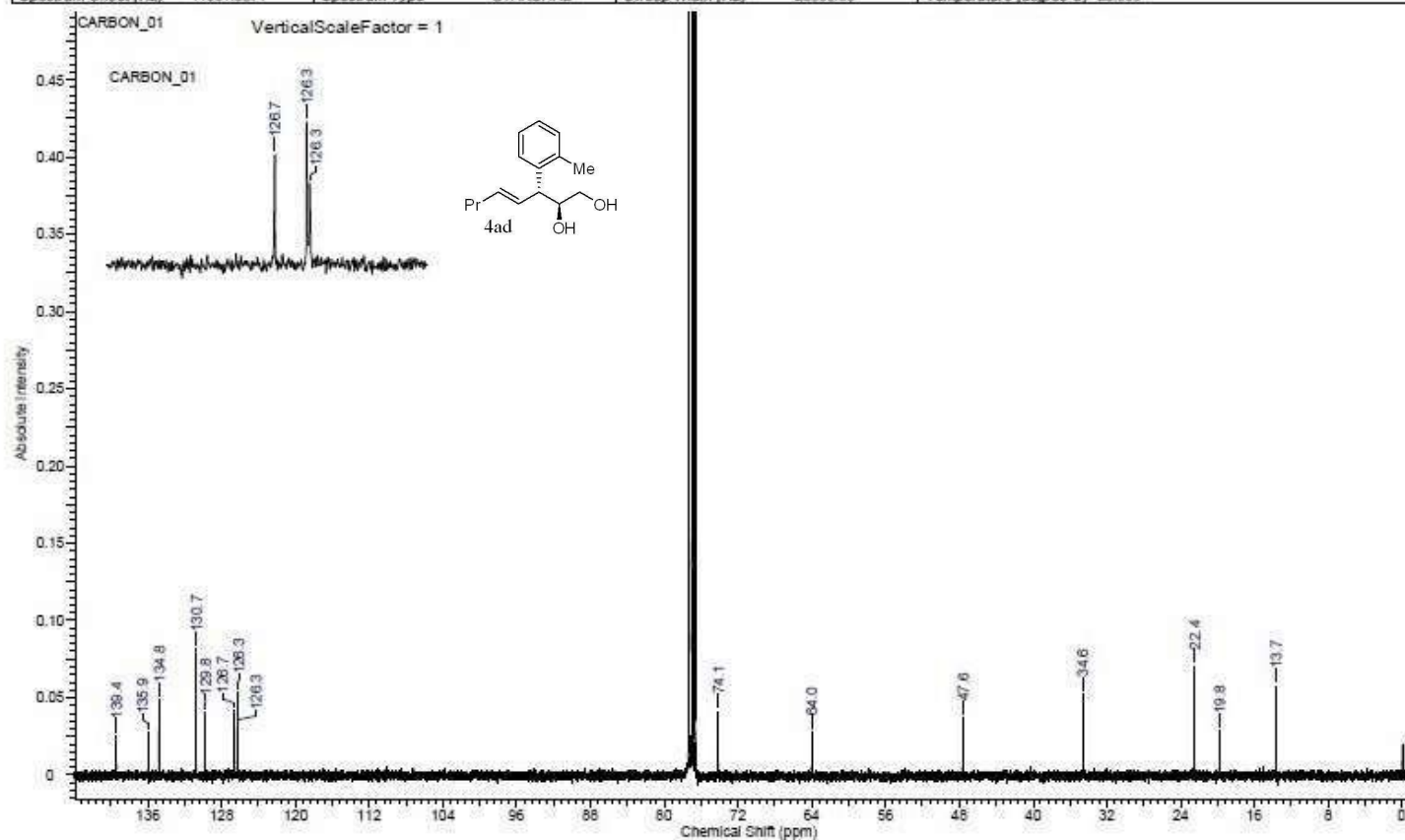
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-193-1_3	Date	Feb 12 2016
Date Stamp	Feb 12 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-193-1_3_20160211_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2nu1	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



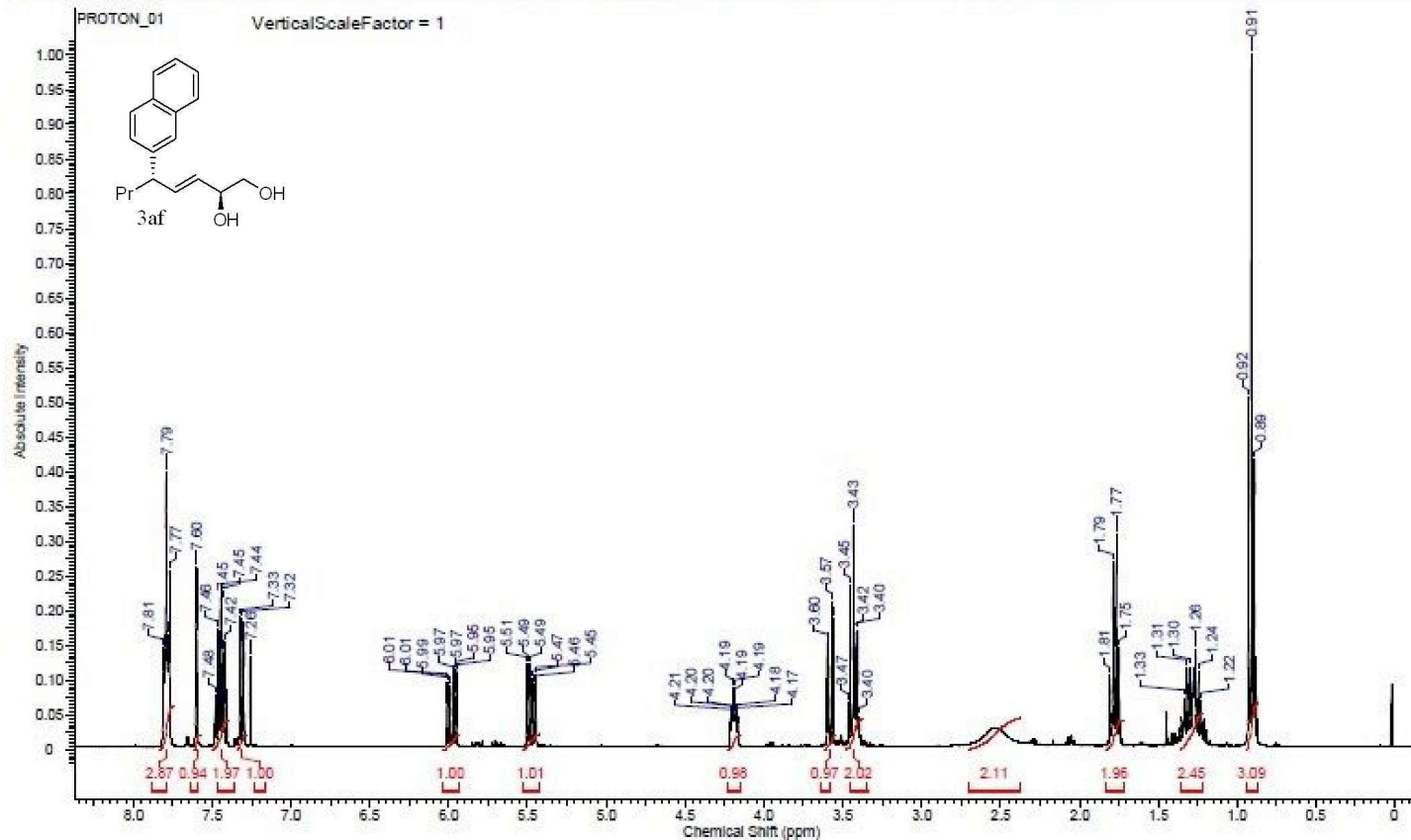
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-193-1	Date	Feb 12 2016
Date Stamp	Feb 12 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-193-1	1_20160212_02\PROTON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



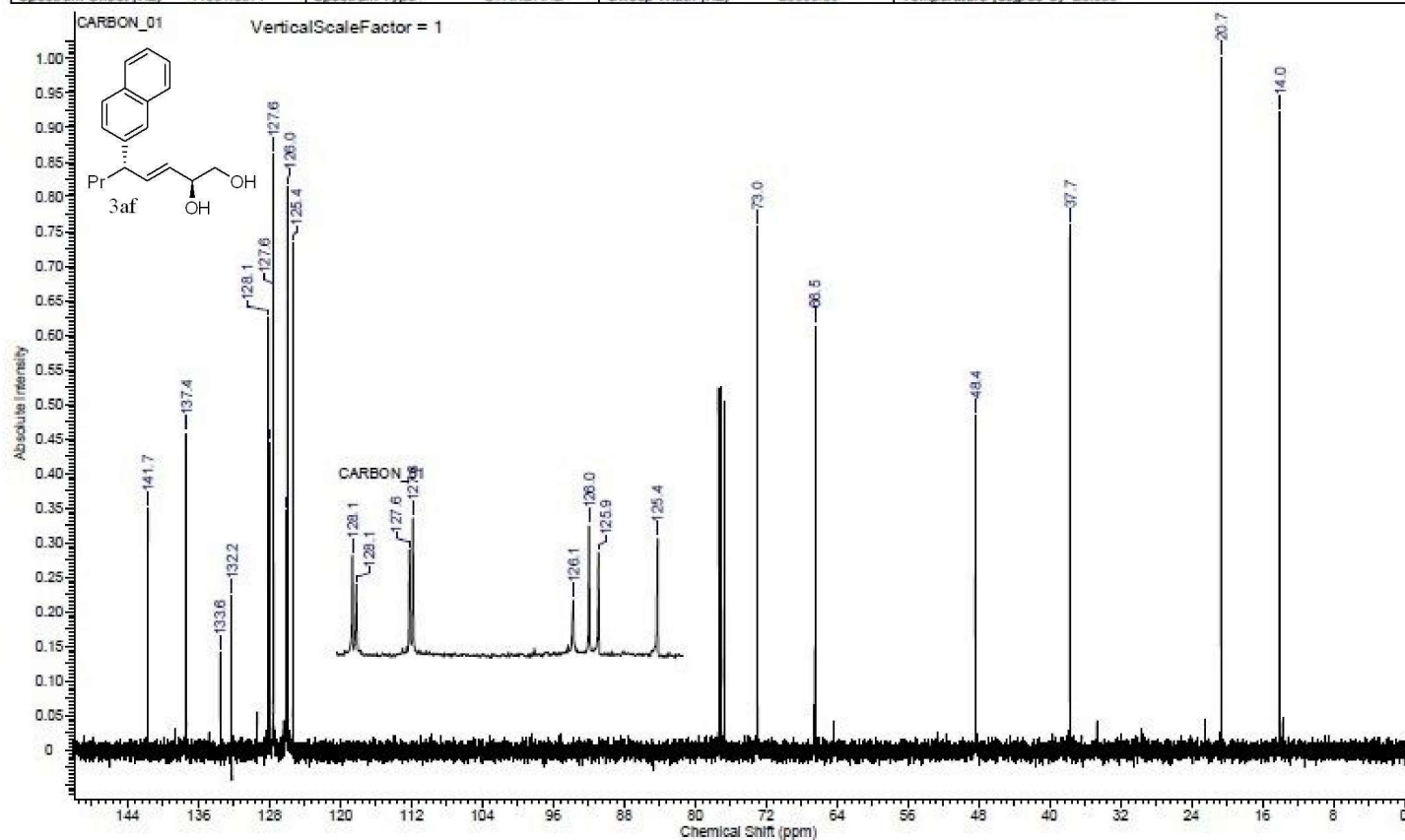
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-193-1_1	Date	Feb 12 2016
Date Stamp	Feb 12 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-193-1_1_20160212_02\CARBON_01\FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	5000
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



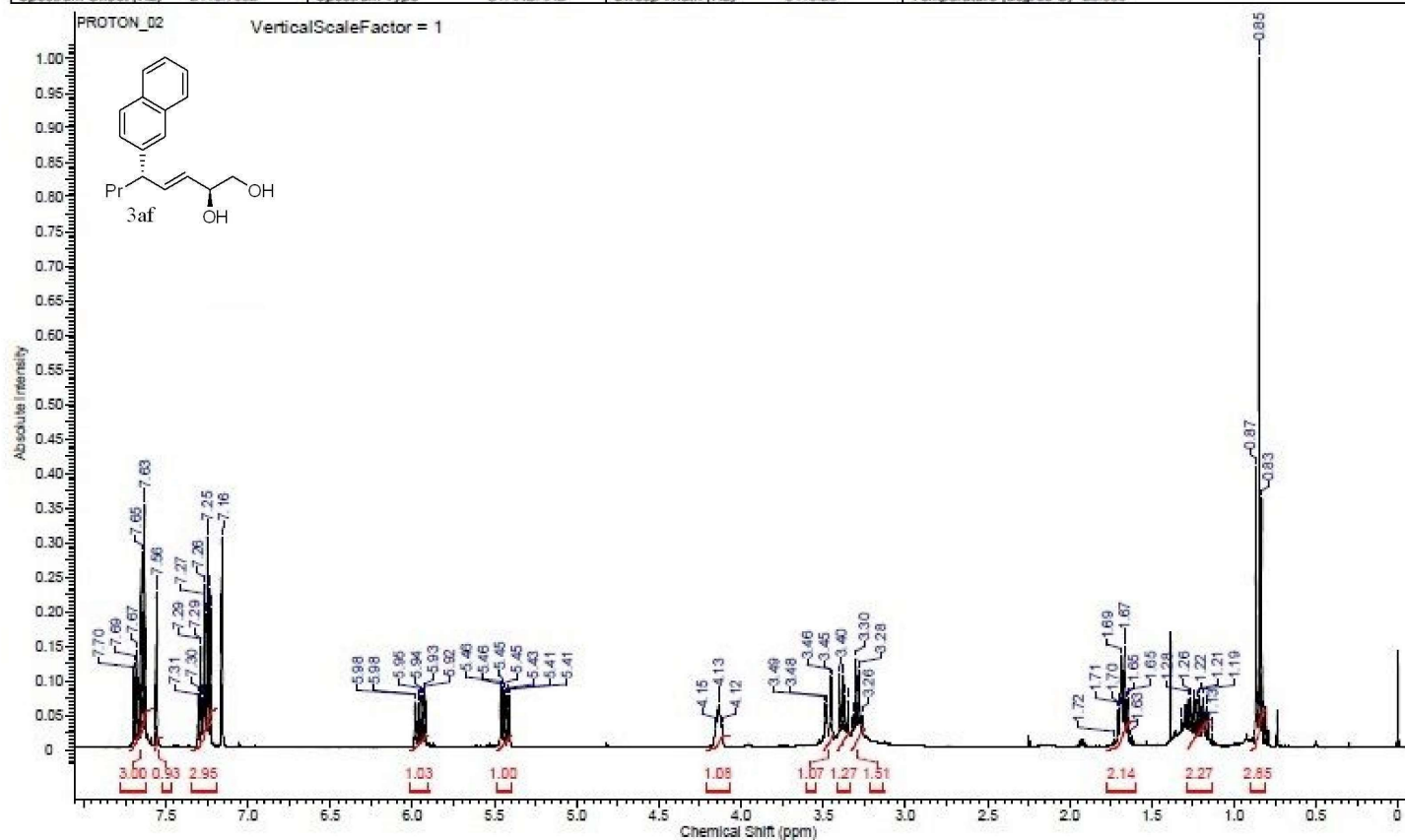
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-200-1_3-CDCL3		Date	Mar 30 2016	
Date Stamp	Mar 30 2016	File Name	D:\YENI NMR\ERM-ENEP-200-1_3-CDCL3_20160330_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pu1	Receiver Gain	54.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



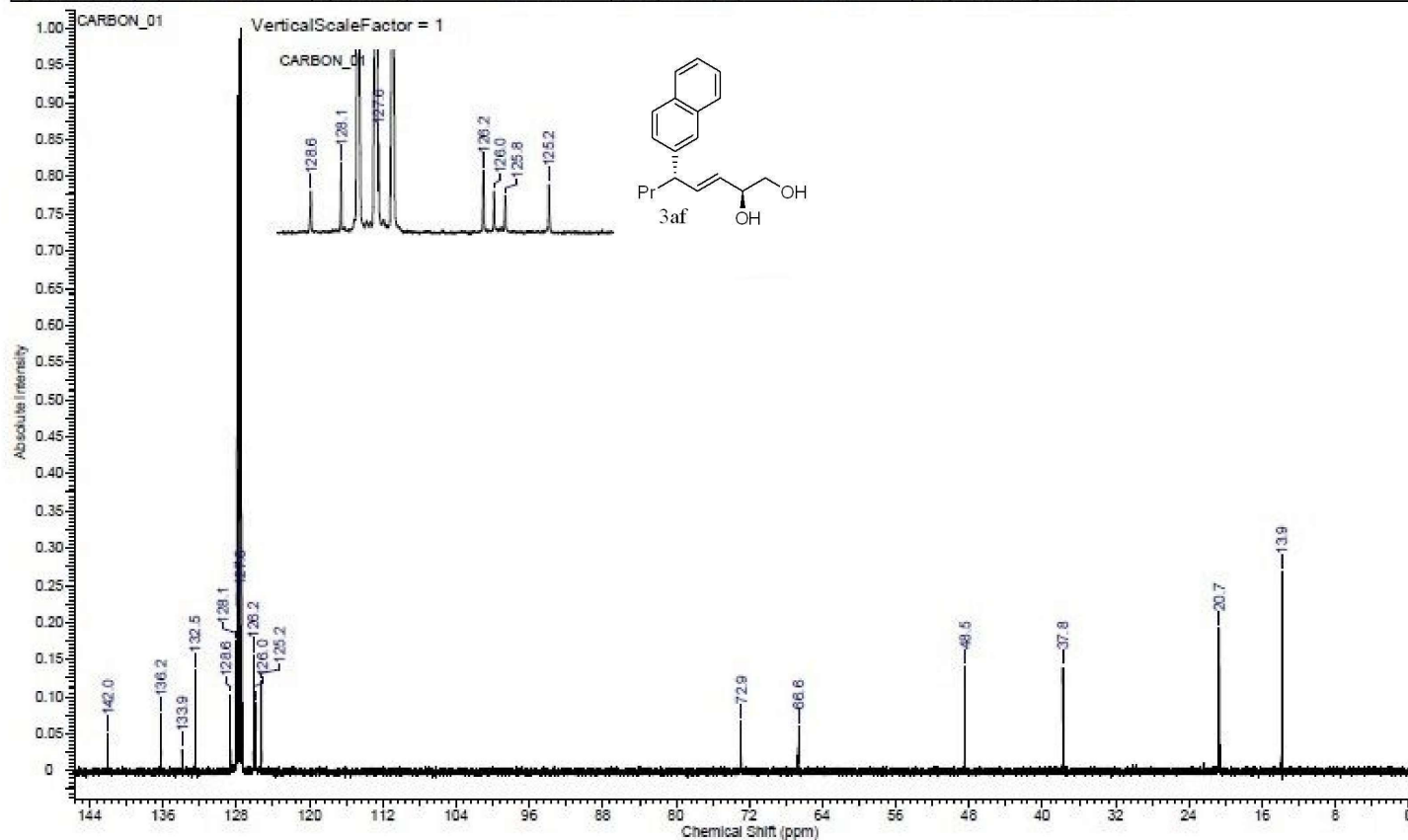
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-200-1 3-CDCL3	Date	Mar 30 2016
Date Stamp	Mar 30 2016	File Name	D:\YENI NMR\ERM-ENEP-200-1 3-CDCL3 20160330_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Original Points Count	32768
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



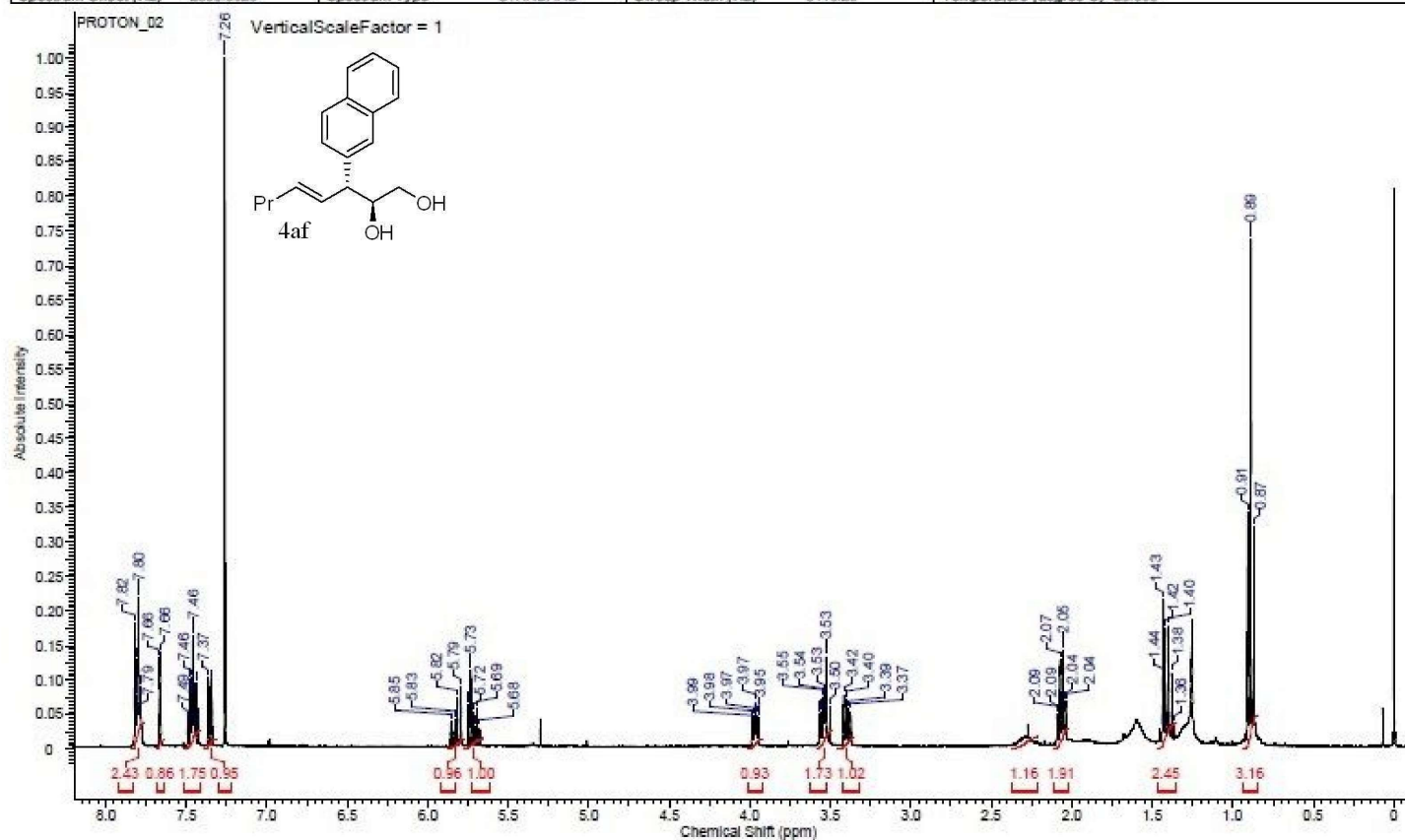
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-200-1_3	Date	Feb 24 2016
Date Stamp	Feb 24 2016	File Name	CAUSERSIERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-200-1_3_20160224_01\PROTON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	64
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	52.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.7092	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



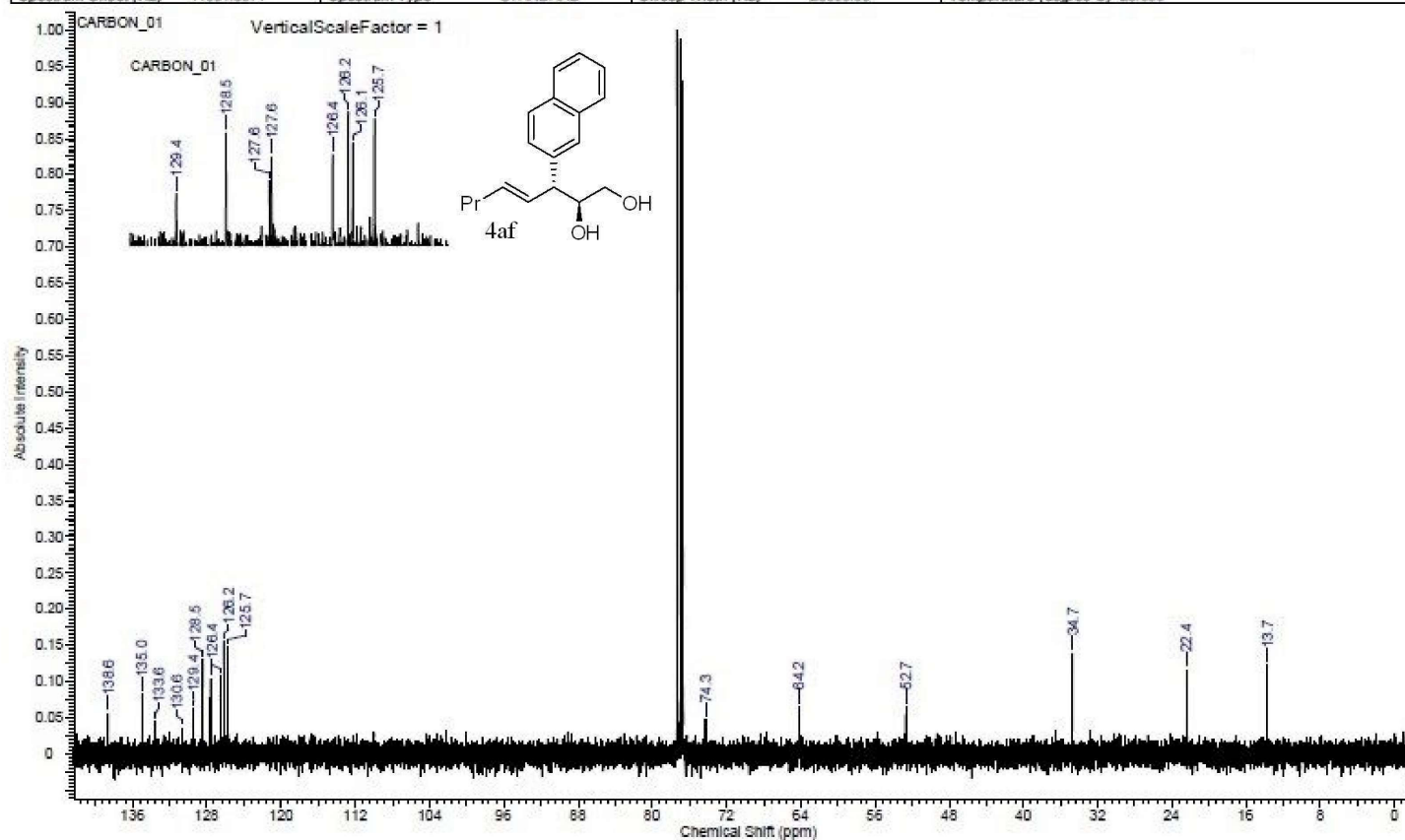
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-200-1_3	Date	Feb 24 2016
Date Stamp	Feb 24 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-200-1_3_20160224_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



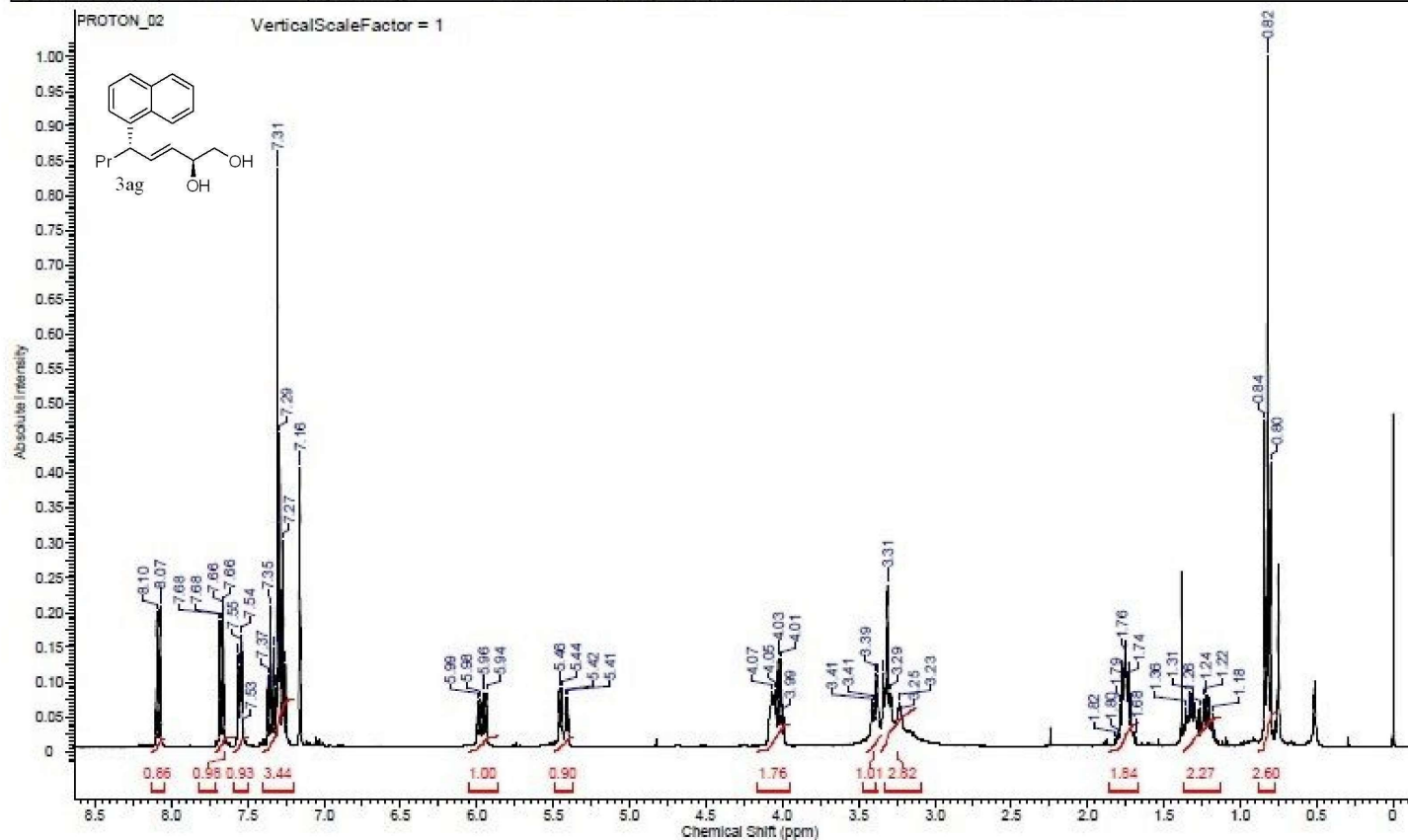
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-200-1 1-DOGRU	Date	Feb 24 2016
Date Stamp	Feb 24 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-200-1 1-DOGRU_20160224_01\PROTON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



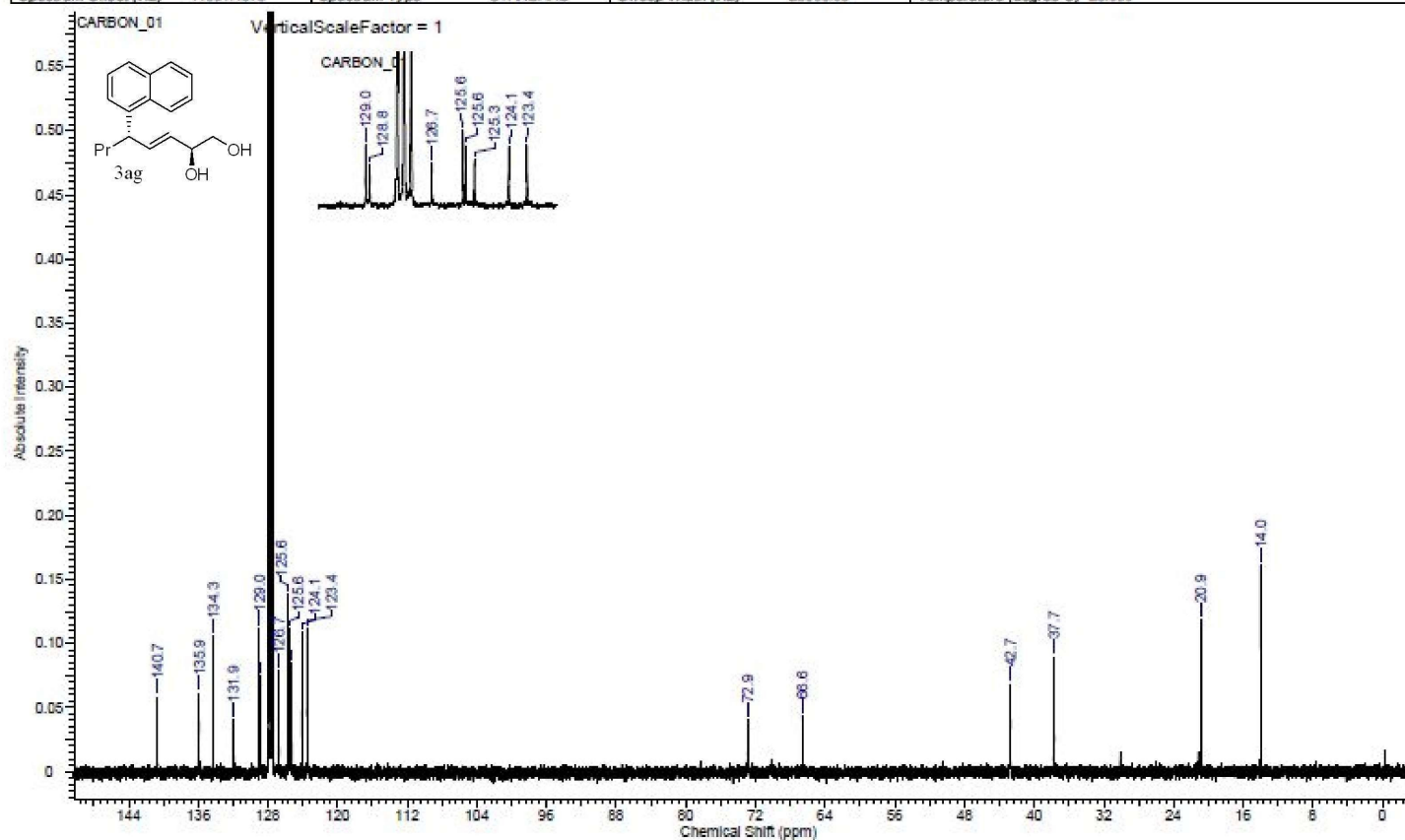
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-200-1 1-DOGRU		Date	Feb 24 2016	
Date Stamp	Feb 24 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\GOOGLE DRIVE\IERMAN\ERM-ENEP-200-1 1-DOGRU_20160224_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	500	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



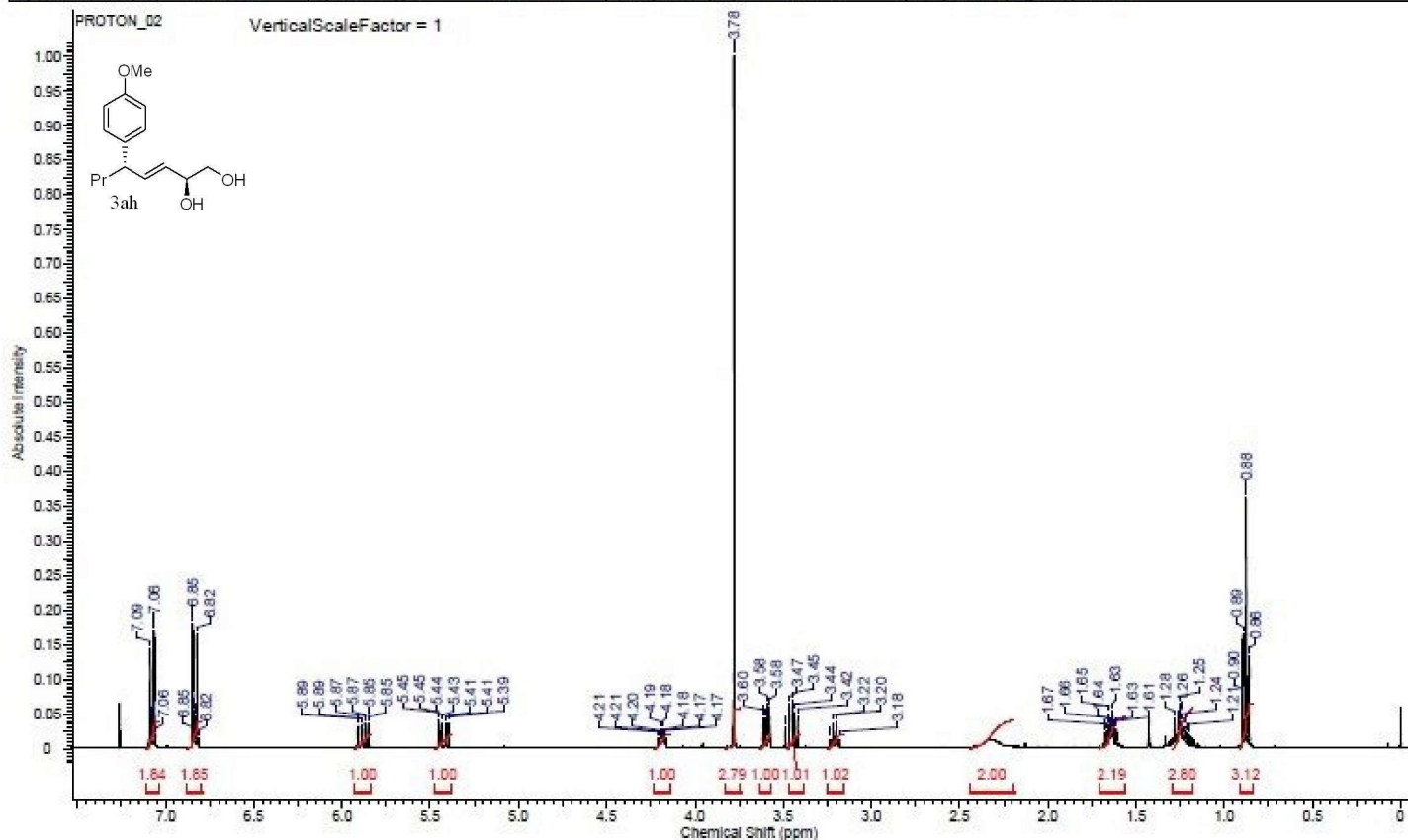
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-203-1_3	Date	Feb 29 2016
Date Stamp	Feb 29 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-203-1_3_20160229_01\PROTON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	52.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.3181	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



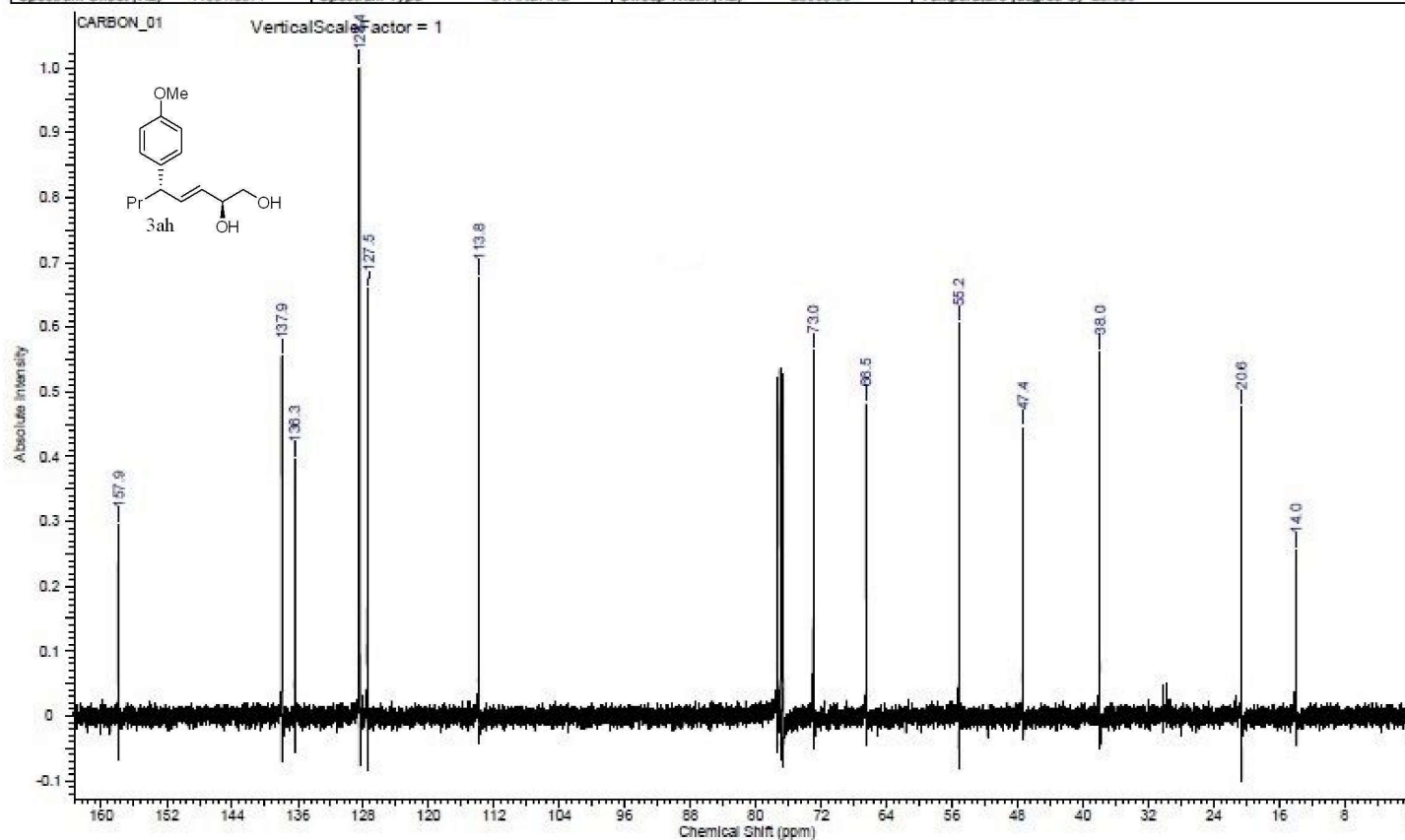
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-203-1_3	Date	Feb 29 2016
Date Stamp	Feb 29 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-203-1_3_20160229_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



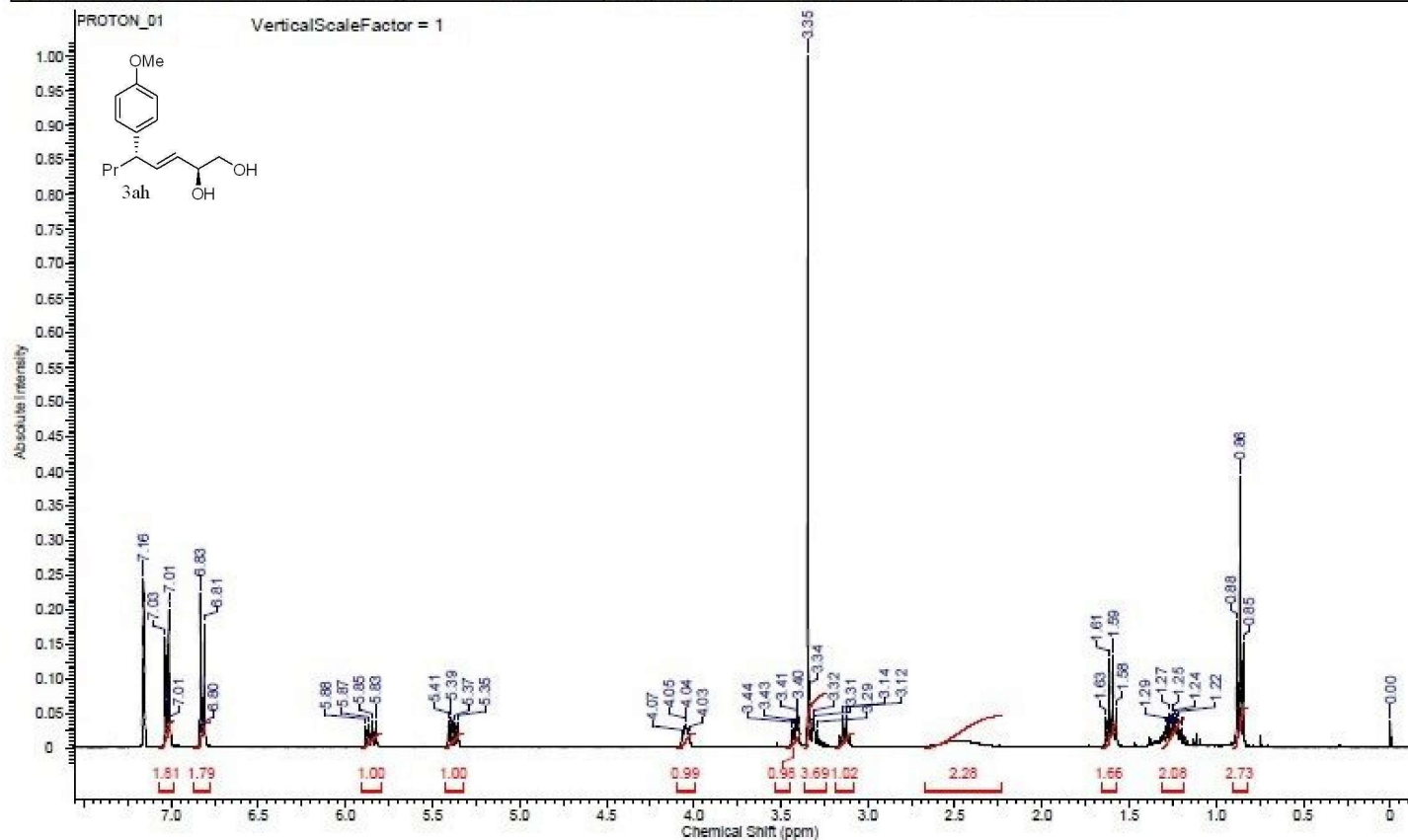
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	erm-enep-191-1_3	Date	Feb 10 2016
Date Stamp	Feb 10 2016	File Name	CAUSERSIERMANGOOGL DRIVEIERMANERM-ENEP-191-1_3	20160210_01\PROTON_02.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2ou1	Receiver Gain	54.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



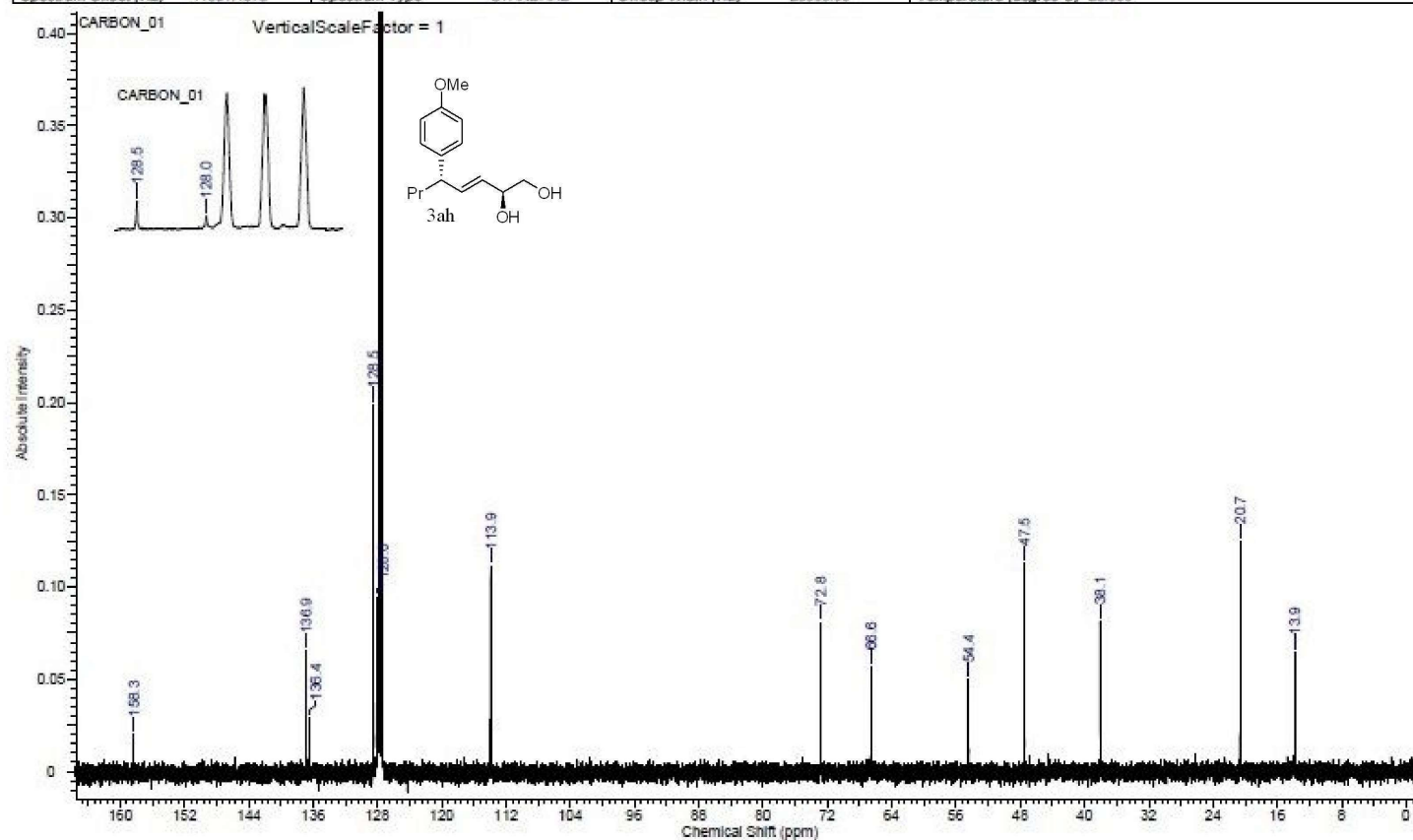
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	erm-enep-191-1_3		Date	Feb 10 2016	
Date Stamp	Feb 10 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-191-1_3_20160210_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



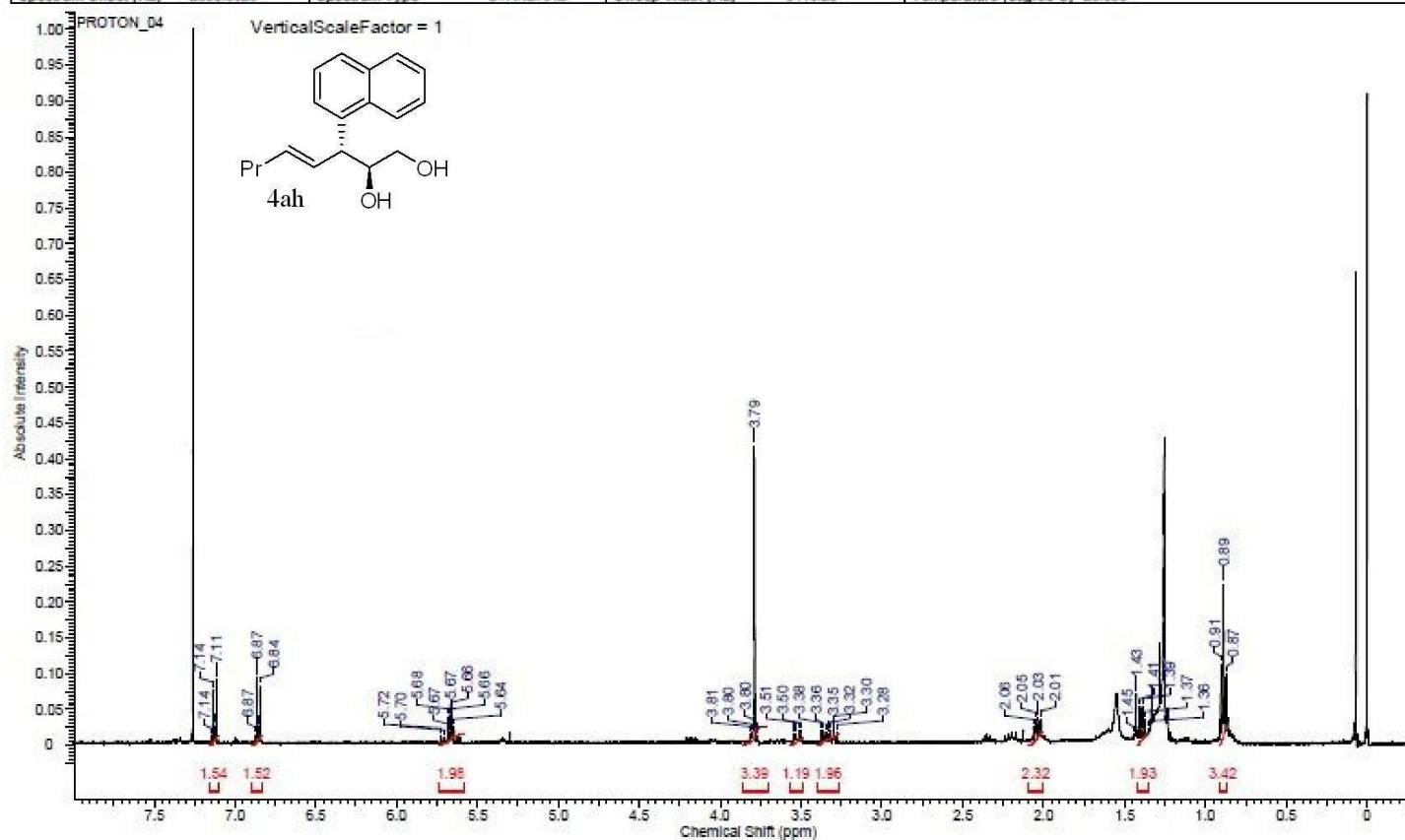
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-191-1_3	Date	Feb 2 2016
Date Stamp	Feb 2 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-191-1_3_20160202_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2nu4	Receiver Gain	56.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.3181	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Temperature (degree C)	25.000



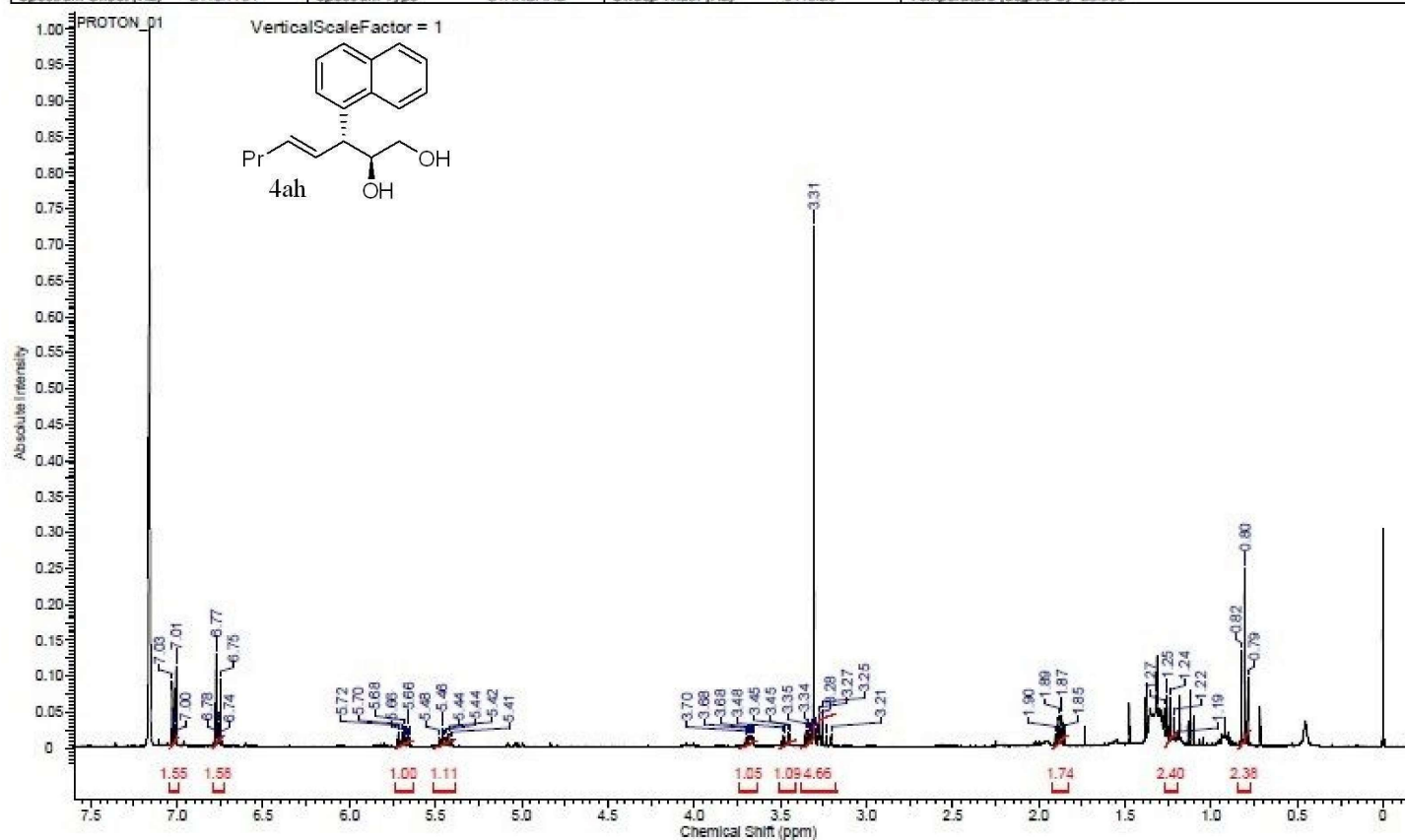
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-191-1_3	Date	Feb 2 2016
Date Stamp	Feb 2 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-191-1_3_20160202_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



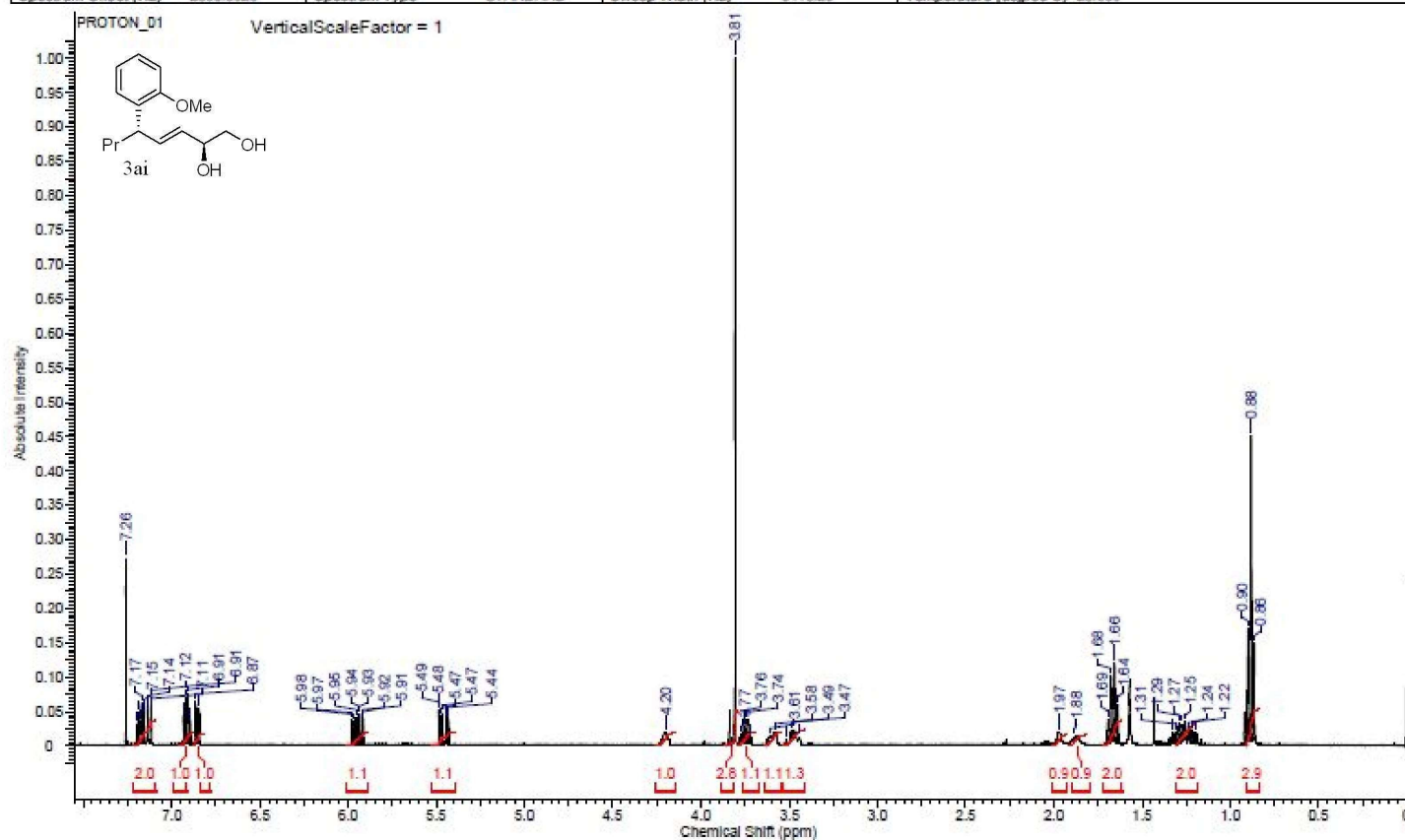
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	erm-eneq-191-1_1	Date	Feb 10 2016
Date Stamp	Feb 10 2016	File Name	CAUSERSIERMANGOOGL DRIVEIERMANERM-ENEQ-191-1_1	1_20160210_01\PROTON_04.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2ou1	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-191-1_1	Date	Feb 2 2016
Date Stamp	Feb 2 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-191-1_1_20160202_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.7764	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000

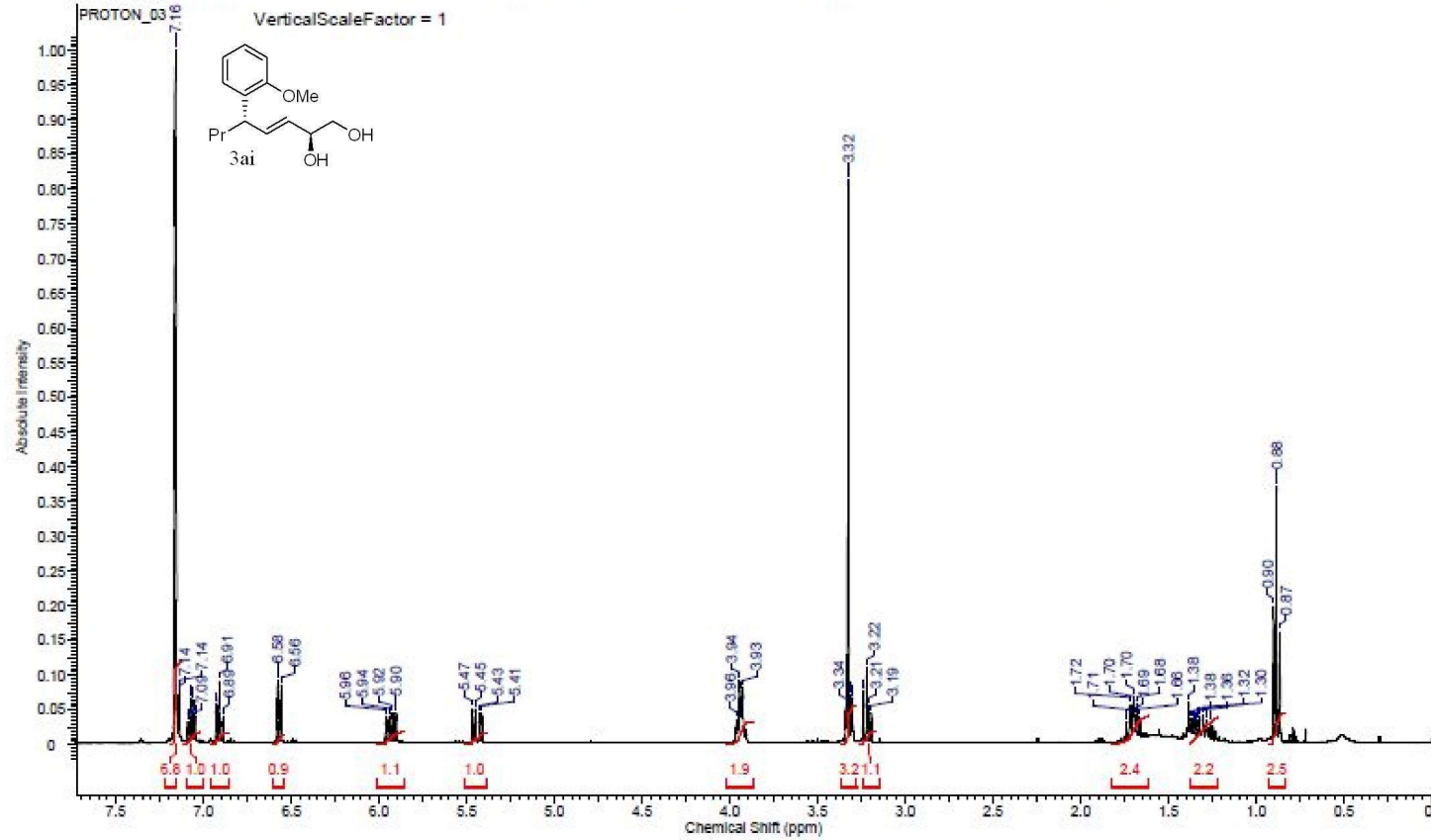


Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-210-1 3-CDCL3	Date	Apr 22 2016
Date Stamp	Apr 22 2016	File Name	F:\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-210-1 3-CDCL3 20160422	01\PROTON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000

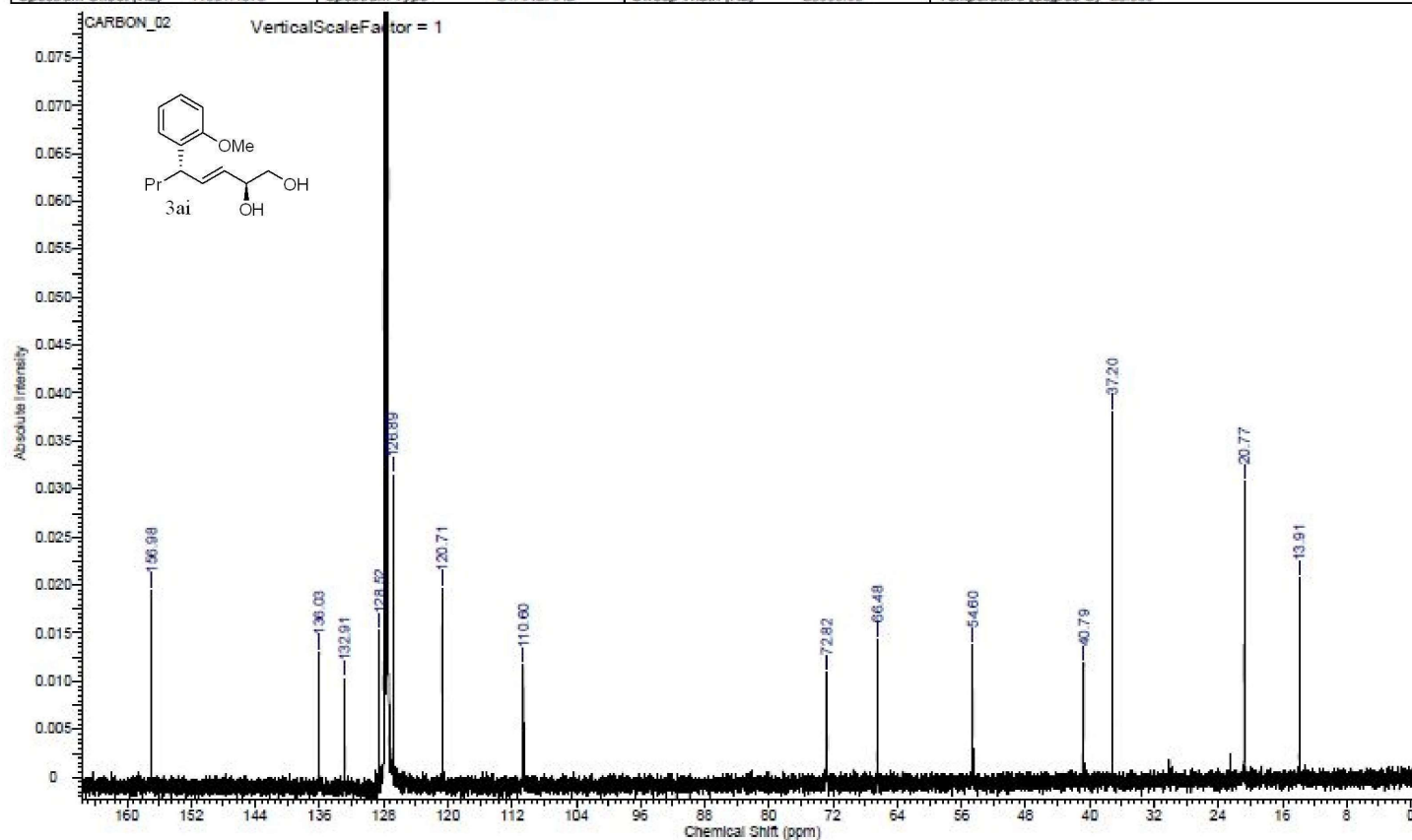


This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

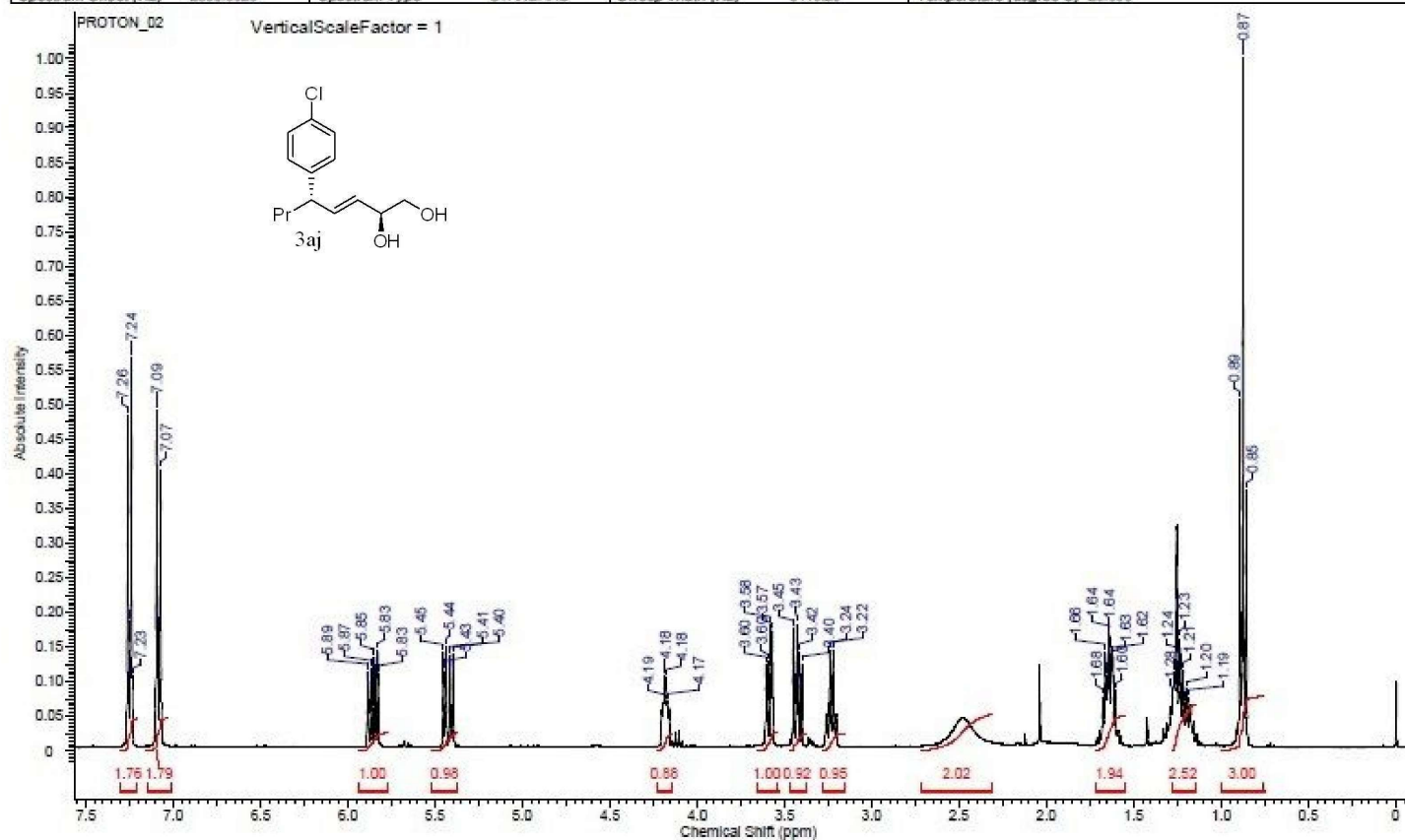
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-210-1_3-BNZ	Date	Apr 25 2016
Date Stamp	Apr 25 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-210-1_3-BNZ_20160425_01\PROTON_03.FID\FID	Original Points Count	16384
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Receiver Gain	60.00
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	2416.3853	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Temperature (degree C)	25.000



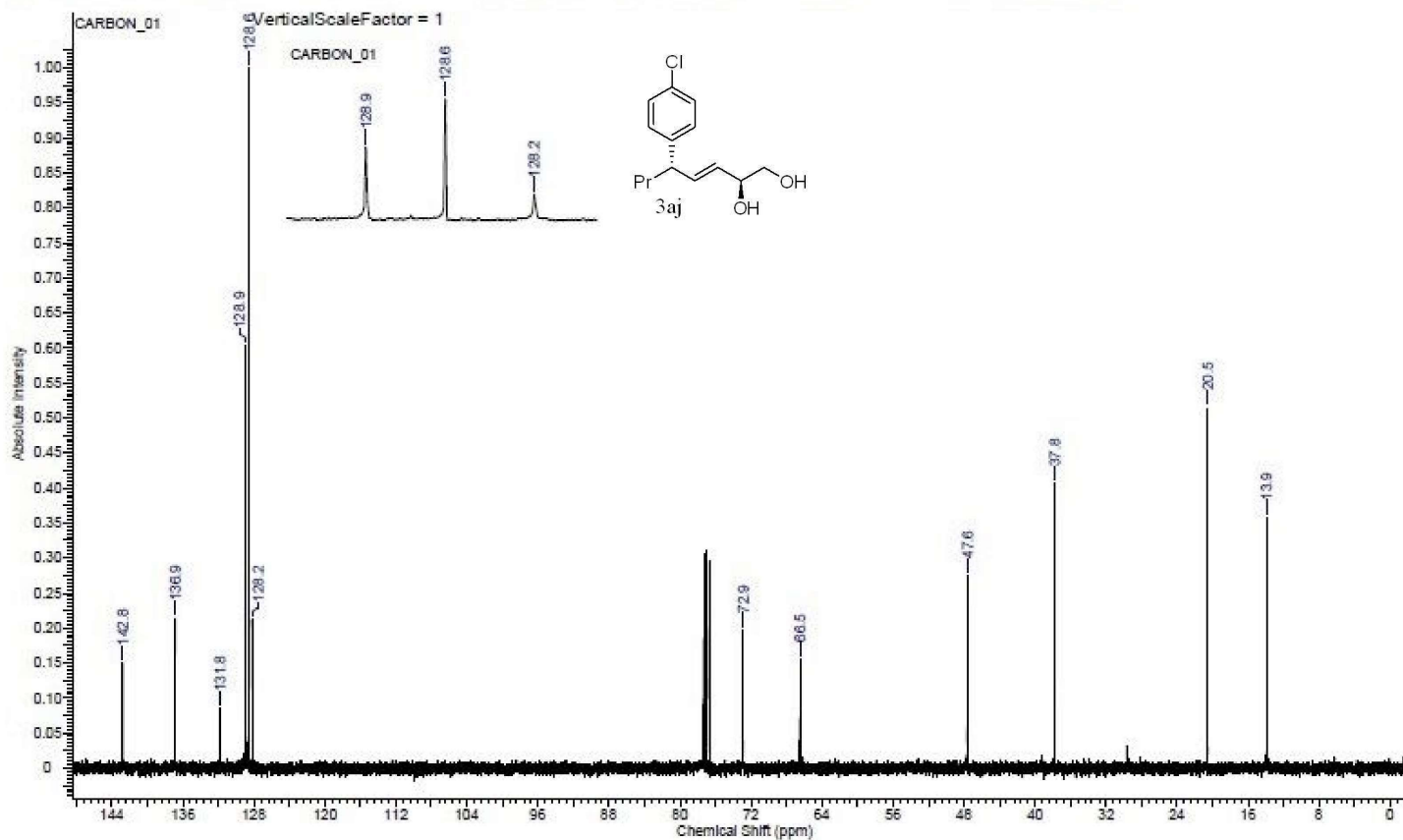
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	em-ene-210-1_3-bnz	Date	Apr 27 2016
Date Stamp	Apr 27 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-210-1_3-BNZ_20160426_01\CARBON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	12000
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



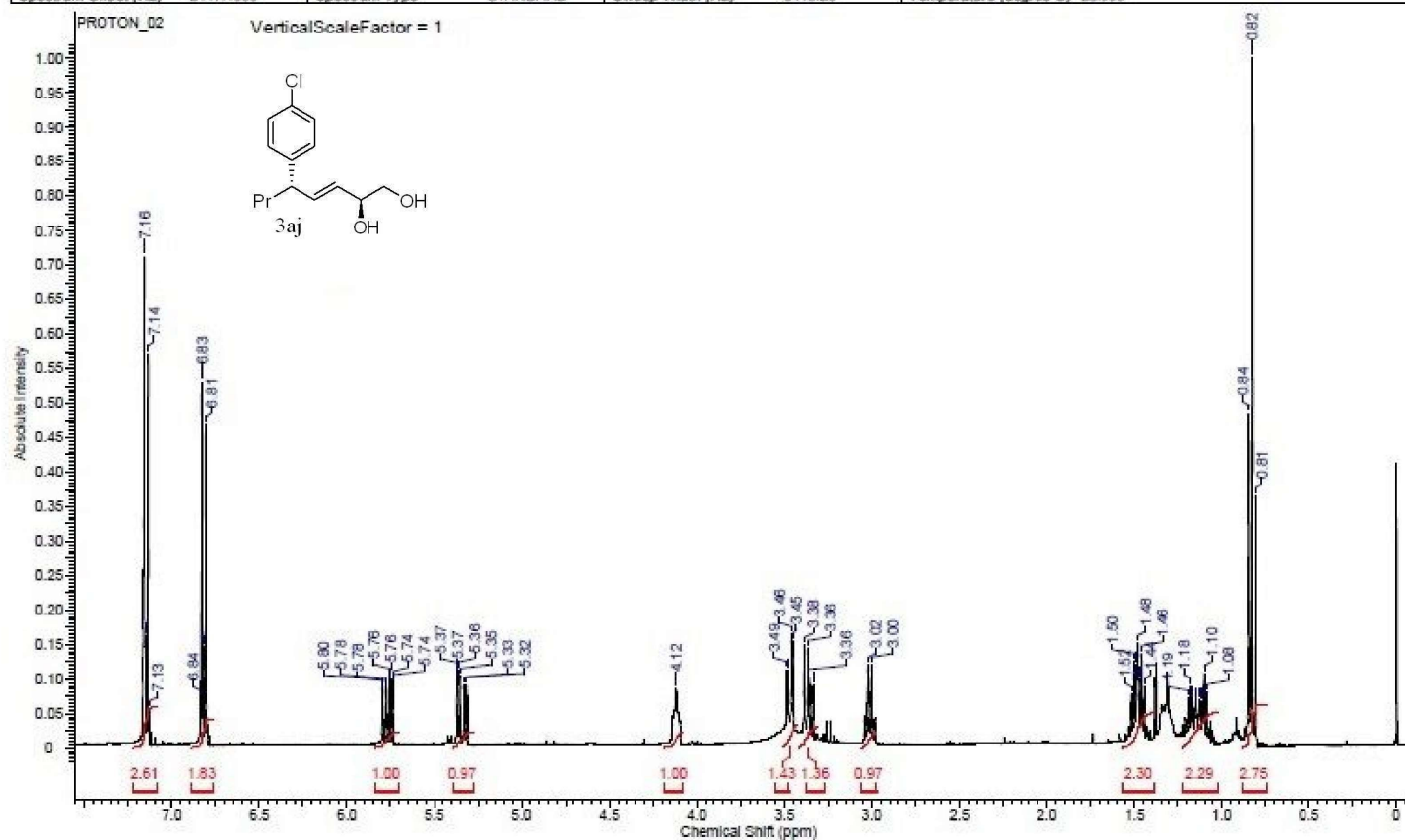
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-195-1_3	Date	Feb 15 2016
Date Stamp	Feb 15 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMANN\ERM-ENEP-195-1_3_20160215_01\PROTON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pu1	Receiver Gain	52.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



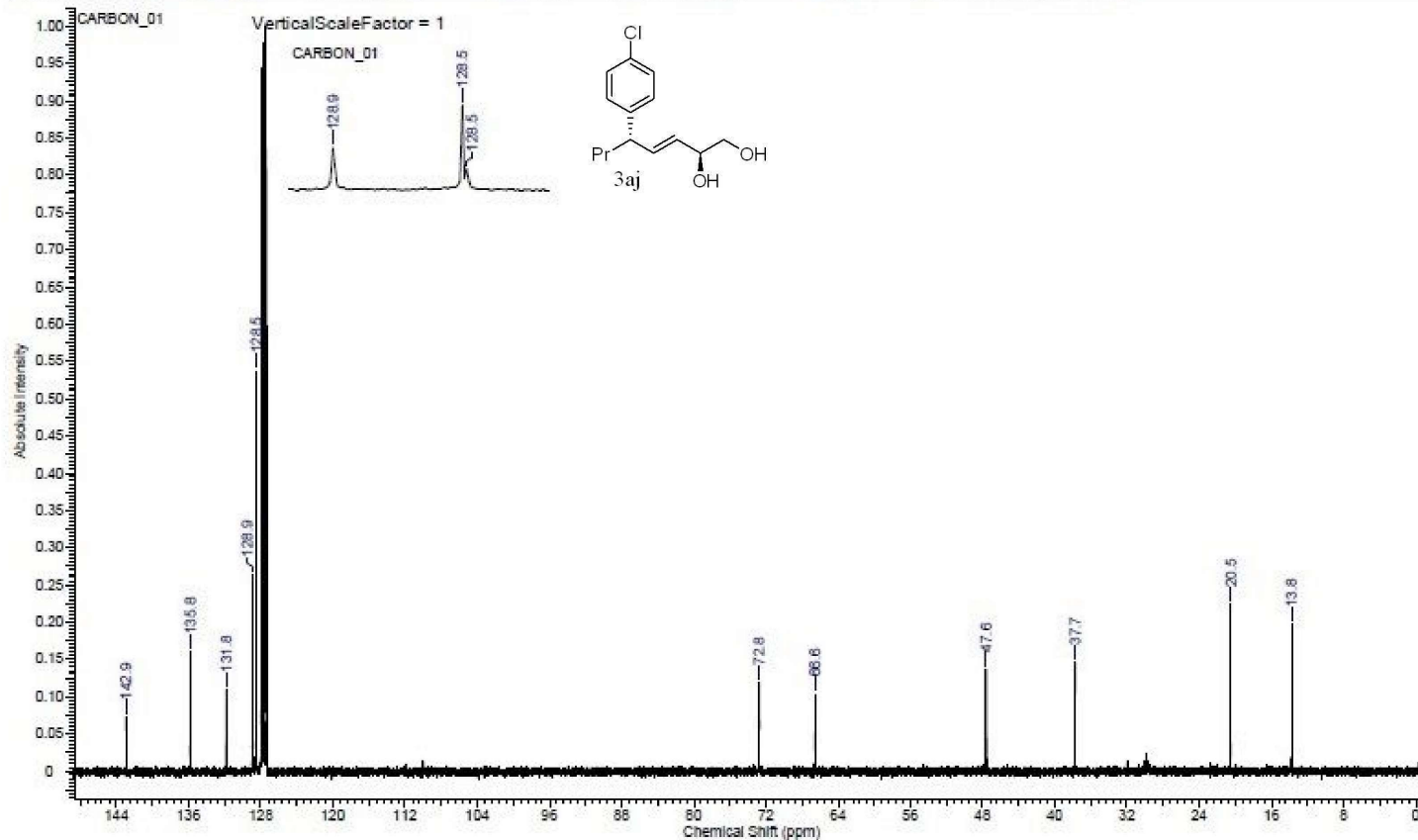
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-195-1_3	Date	Feb 15 2016
Date Stamp	Feb 15 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-195-1_3_20160215_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Original Points Count	32768
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



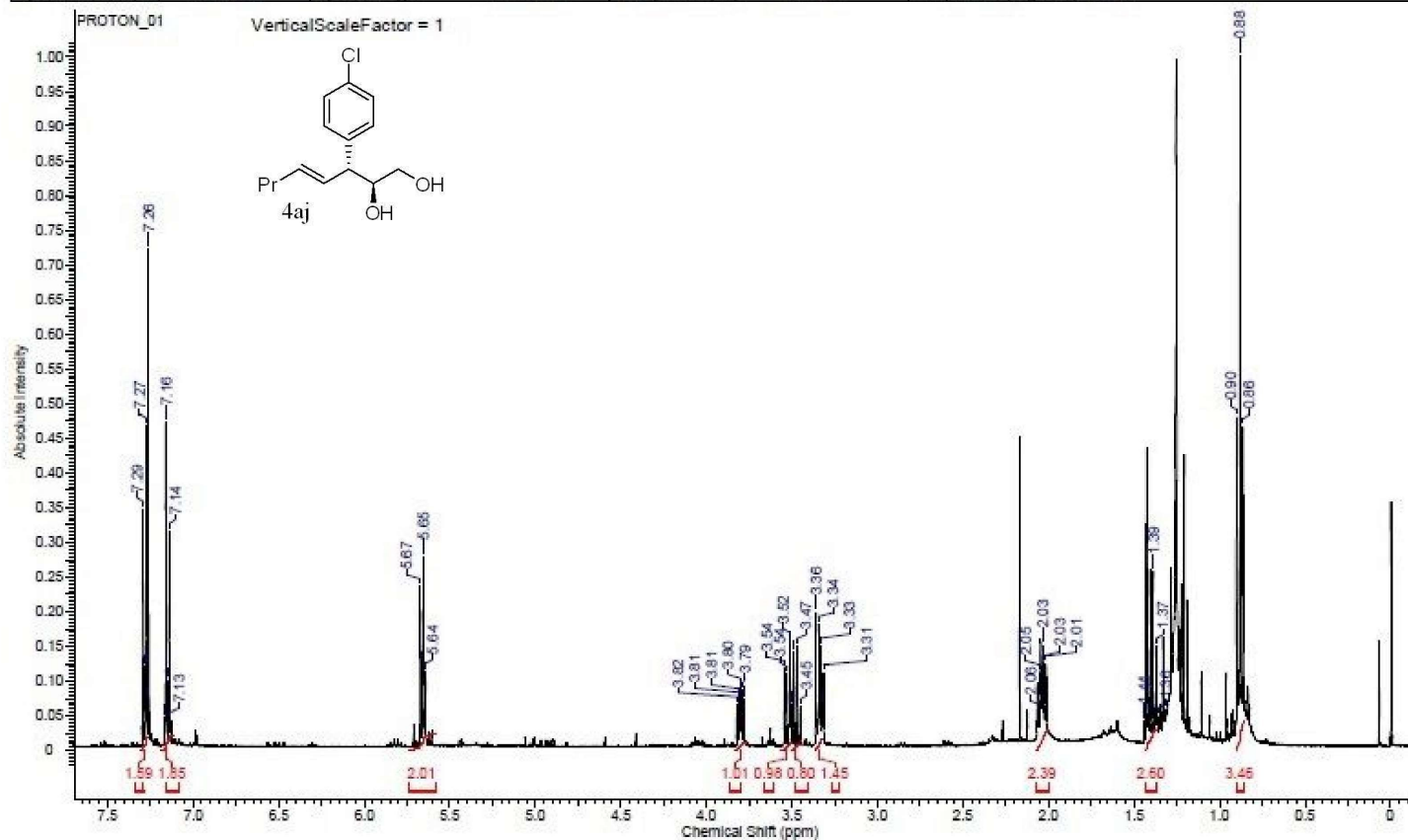
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-195-1_3	Date	Feb 12 2016
Date Stamp	Feb 12 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-195-1_3_20160212_01\PROTON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	50.00
Spectrum Offset (Hz)	2417.1006	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



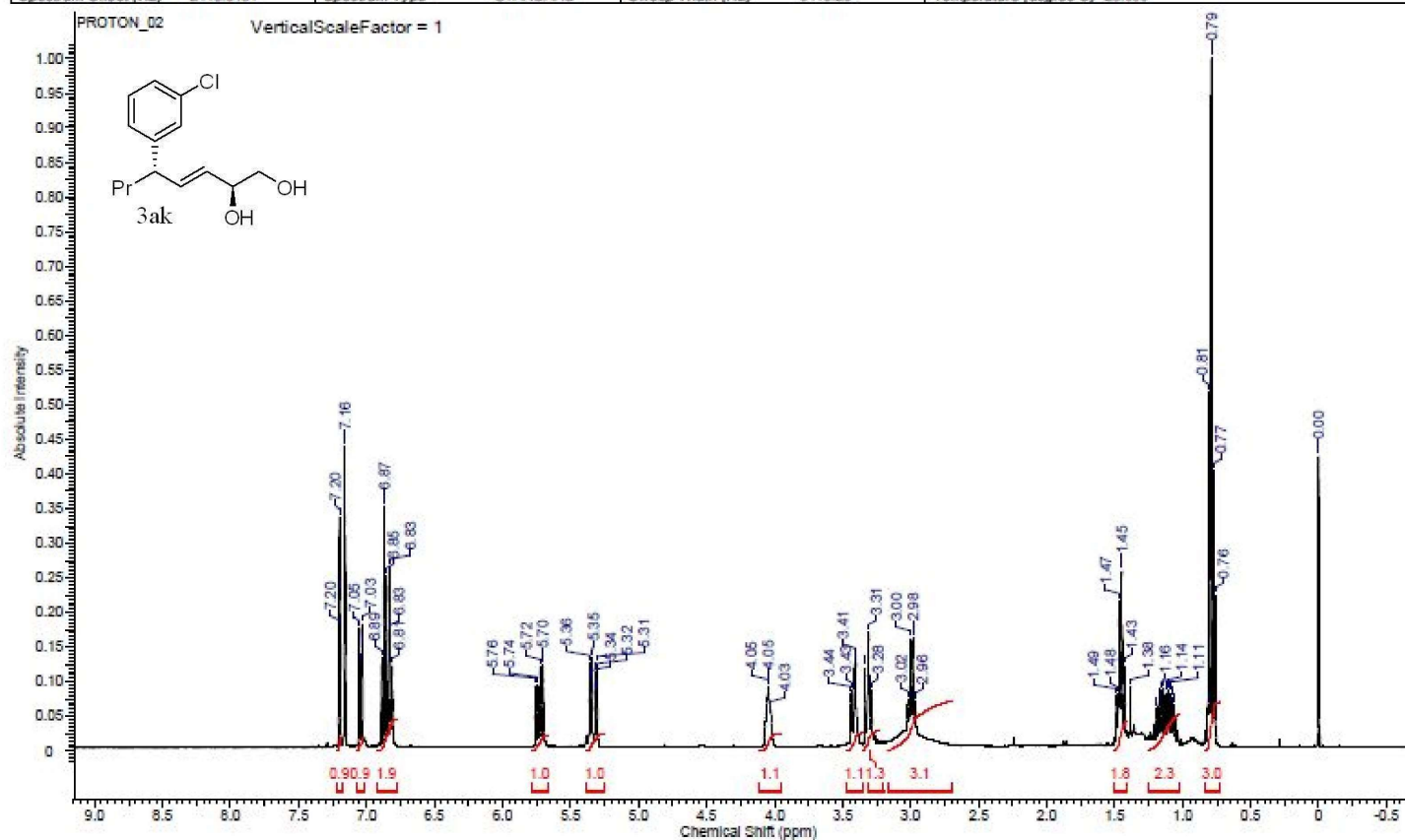
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-195-1_3	Date	Feb 12 2016
Date Stamp	Feb 12 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-195-1_3_20160212_02\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-195-1-1	Date	Feb 16 2016
Date Stamp	Feb 16 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-195-1-1_20160216_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2ou1	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Temperature (degree C)	25.000

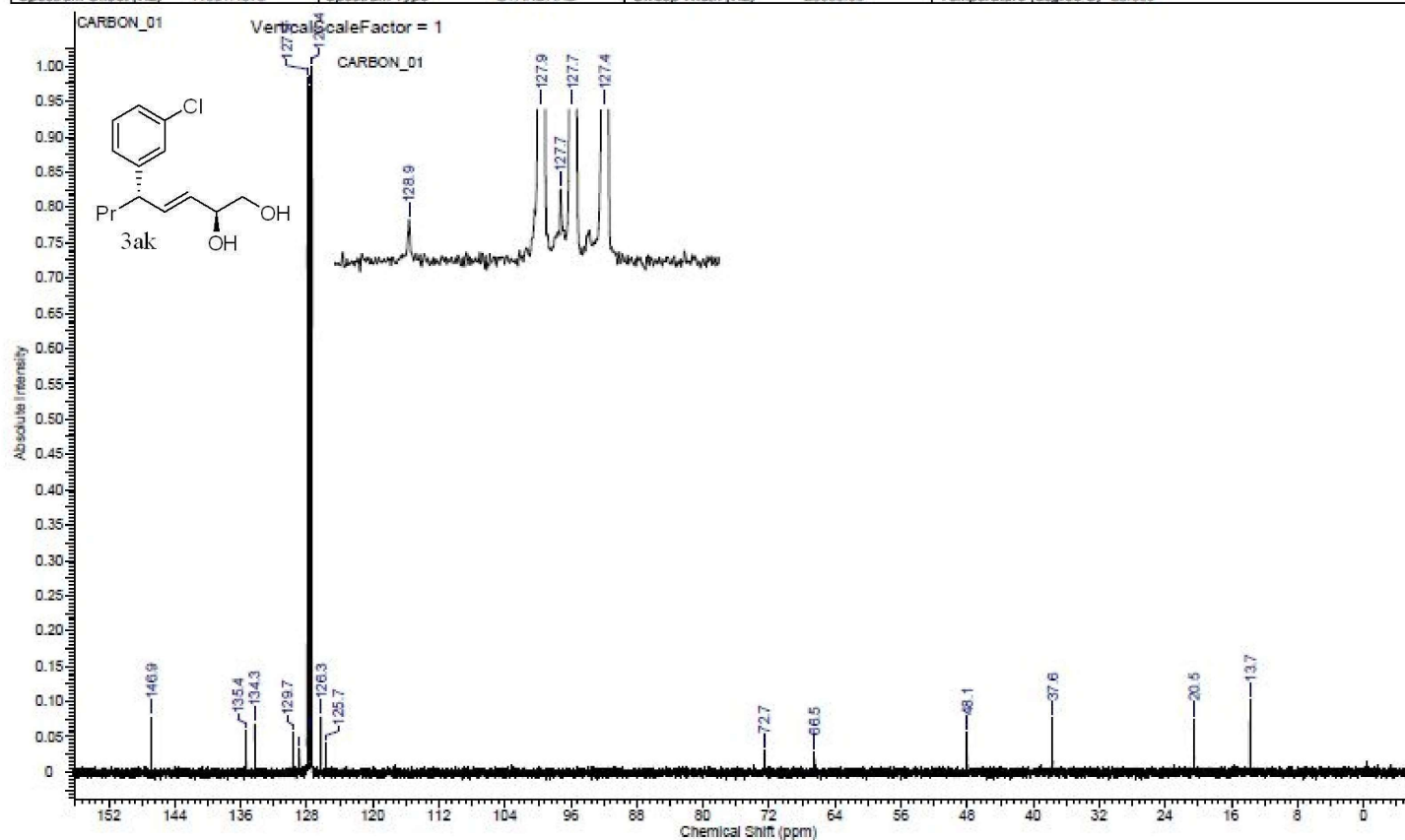


Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-213-1_3-BNZ	Date	May 4 2016
Date Stamp	May 4 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\UNTITLED FOLDER\ERM-ENEP-213-1_3-BNZ_20160504_01\PROTON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	54.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.3181	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000

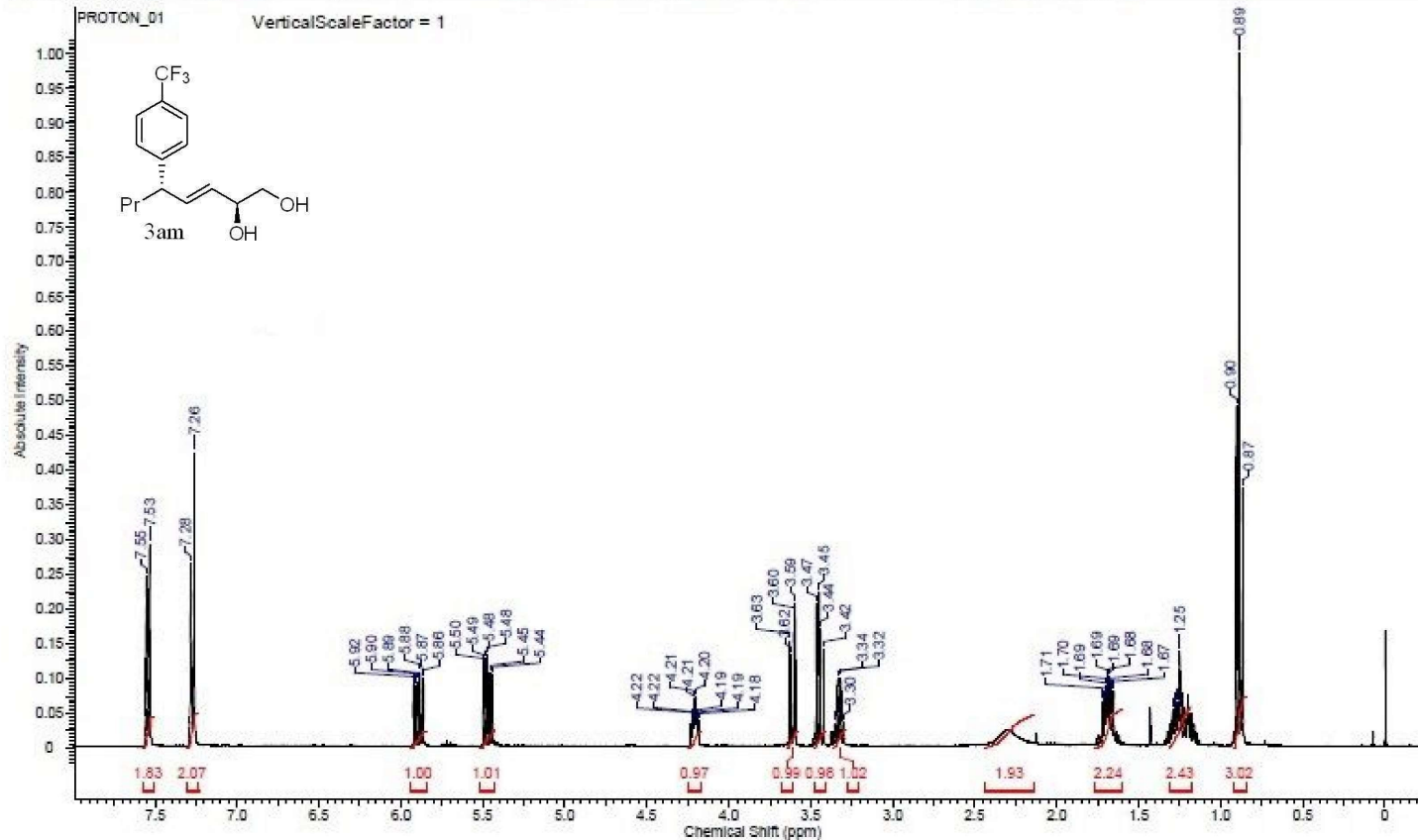


This report was created by ACD/NMR Processor Academic Edition. For more information go to www.acdlabs.com/nmrproc/

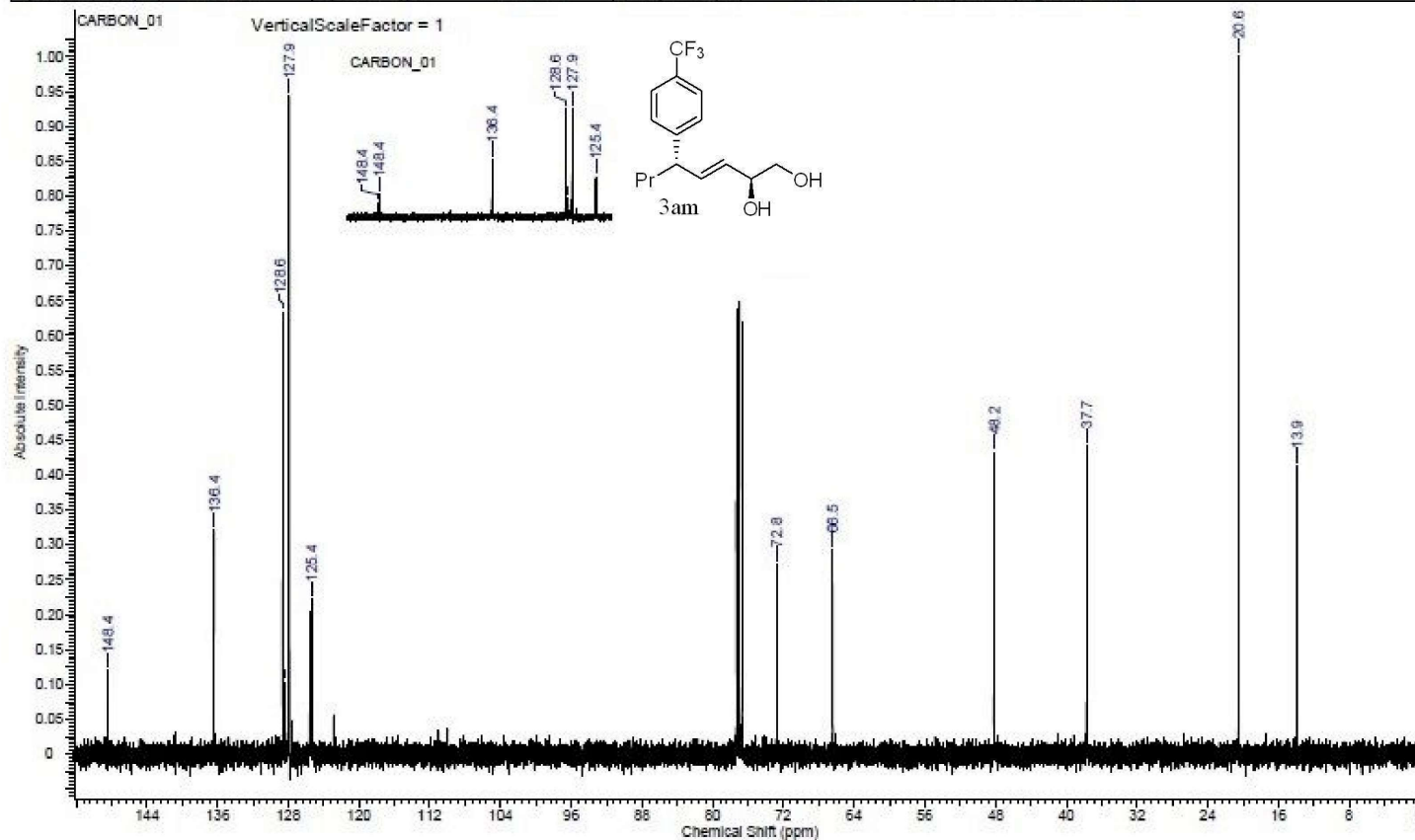
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-213-1 3-BNZ		Date	May 4 2016	
Date Stamp	May 4 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\UNTTLED FOLDER\ERM-ENEP-213-1 3-BNZ_20160504_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



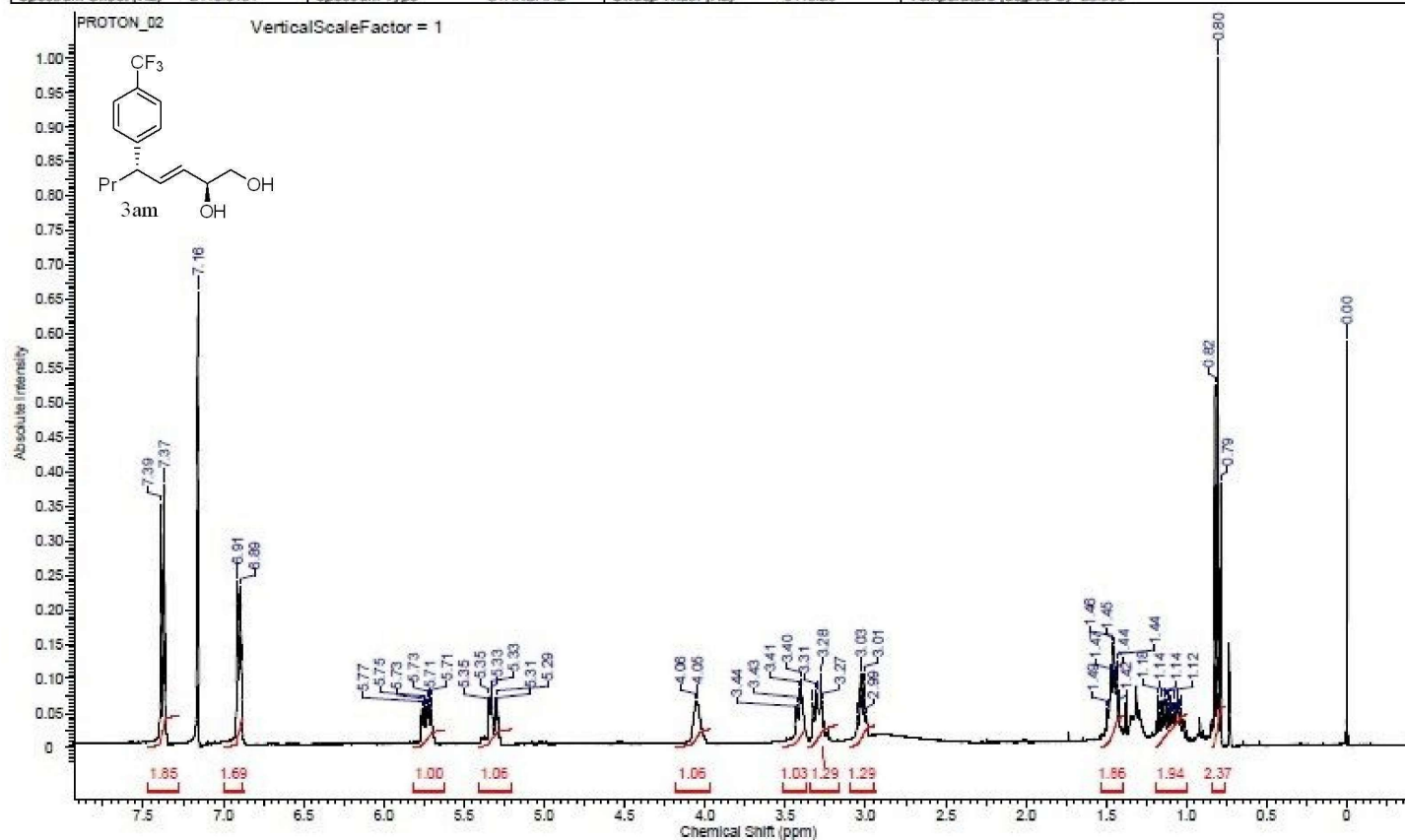
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	erm-ene-192-1_3	Date	Feb 10 2016
Date Stamp	Feb 10 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENE-192-1	3_20160210_02\PROTON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	56.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



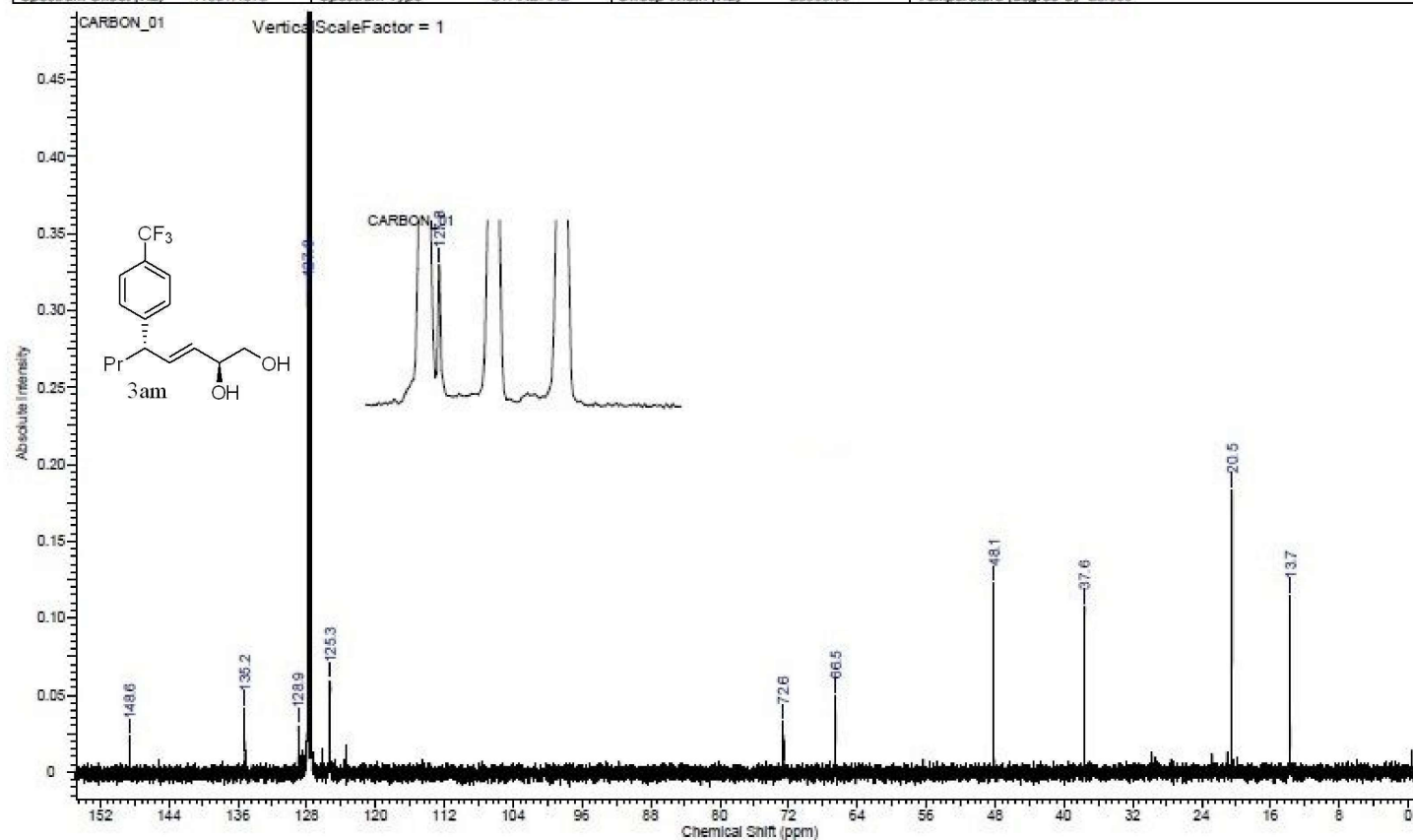
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	erm-enep-192-1_3	Date	Feb 10 2016
Date Stamp	Feb 10 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-192-1_3	20160210_02\CARBON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



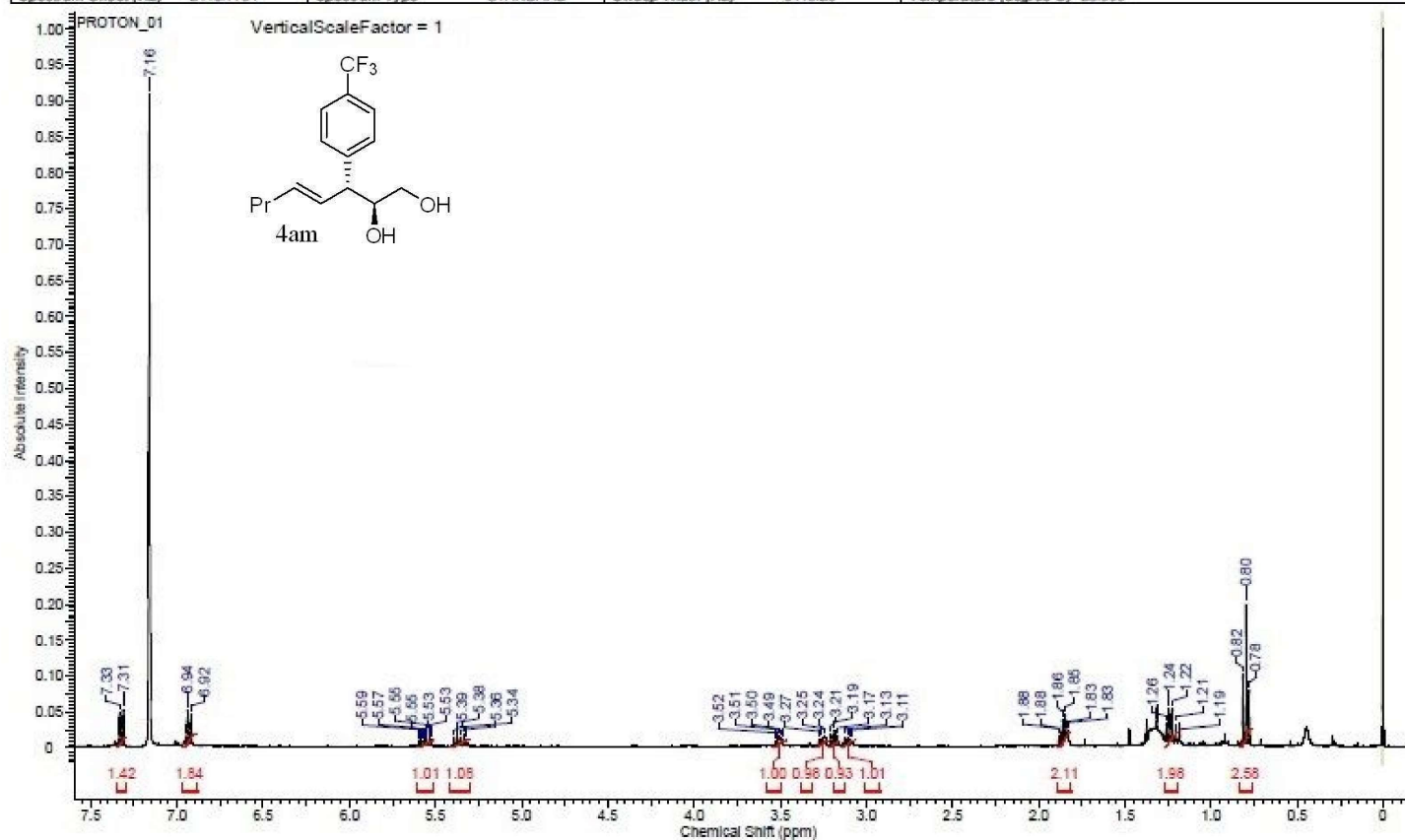
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-192-1_3	Date	Feb 2 2016
Date Stamp	Feb 2 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-192-1_3_20160202_01\PROTON_02.FID\FID	Original Points Count	16384
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	16
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	54.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.3181	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



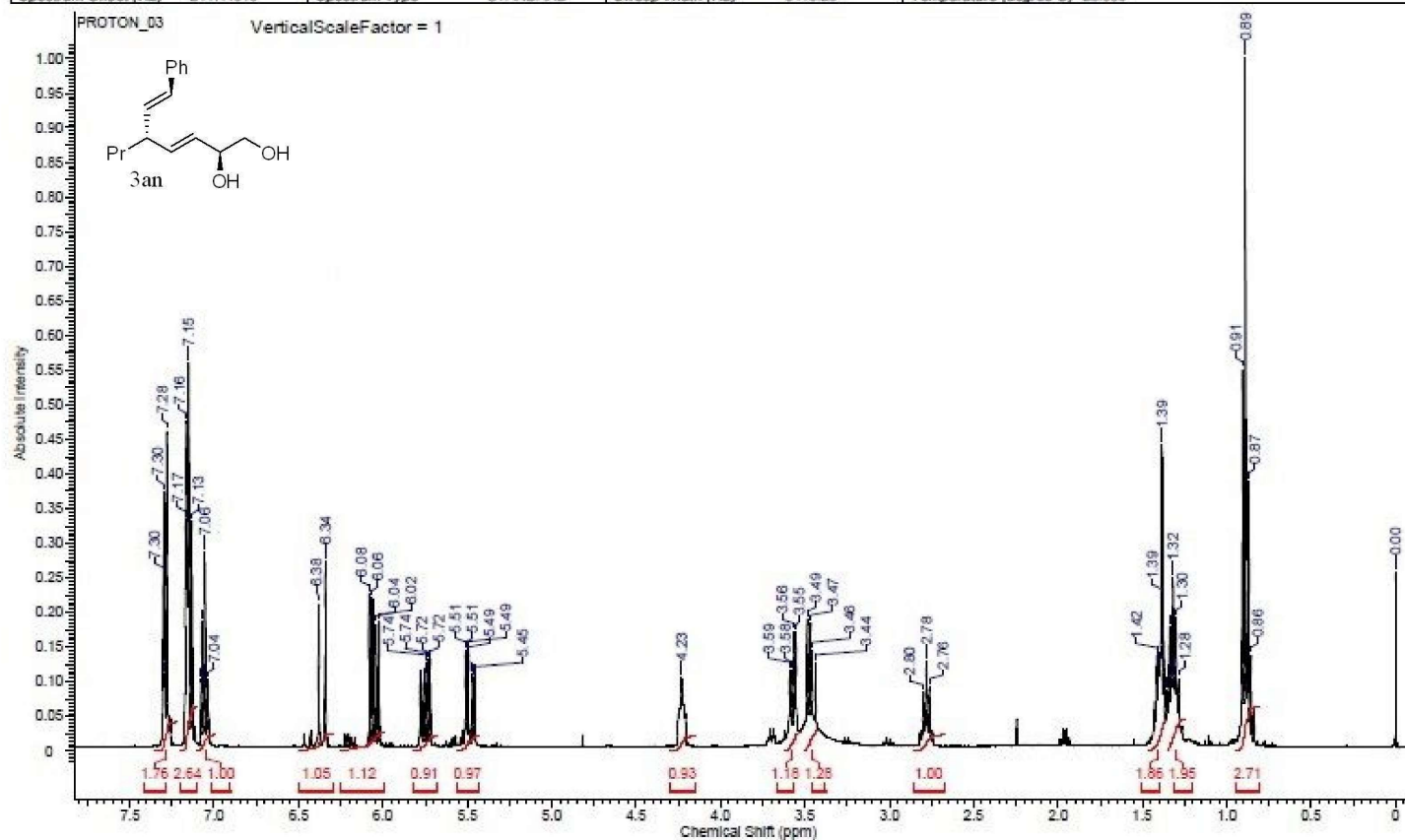
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-192-1_3	Date	Feb 2 2016
Date Stamp	Feb 2 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-192-1_3_20160202_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Original Points Count	32768
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



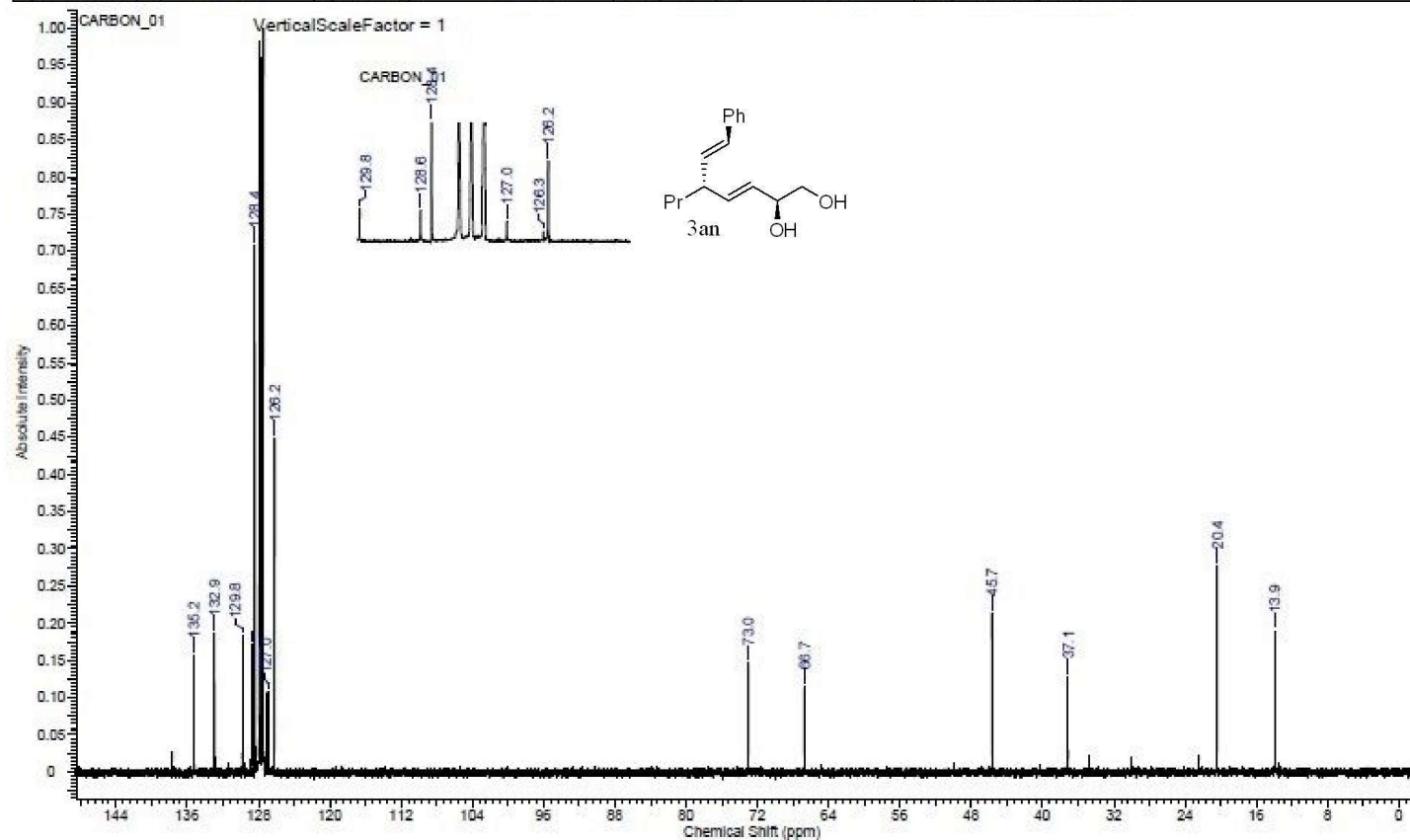
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-192-1_1	Date	Feb 2 2016
Date Stamp	Feb 2 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-192-1_1_20160202_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.7764	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



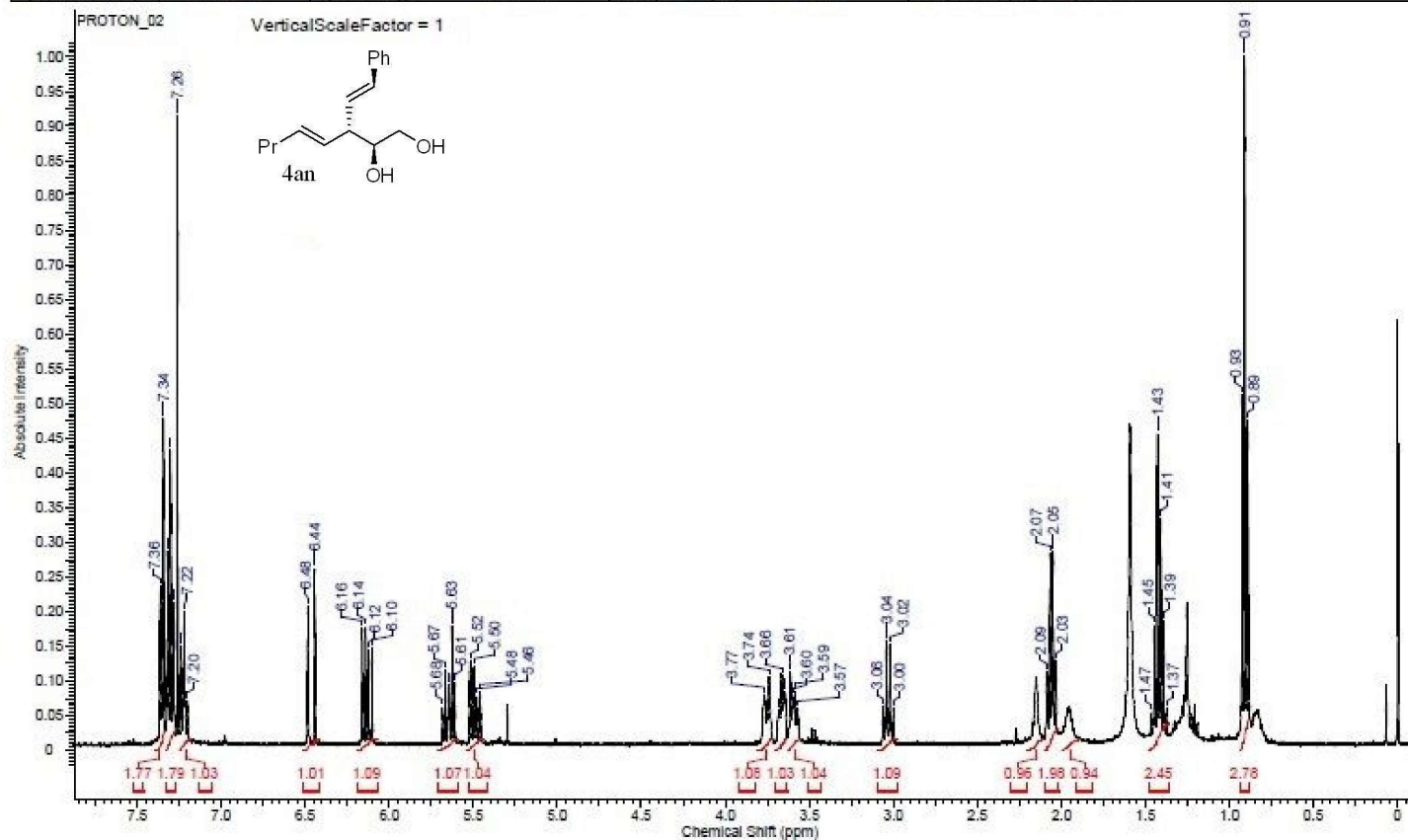
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-202-1_3	Date	Feb 26 2016
Date Stamp	Feb 26 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\GOOGLE DRIVE\IERMAN\ERM-ENEP-202-1_3_20160226_01\PROTON_03.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	50.00
Spectrum Offset (Hz)	2417.4919	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



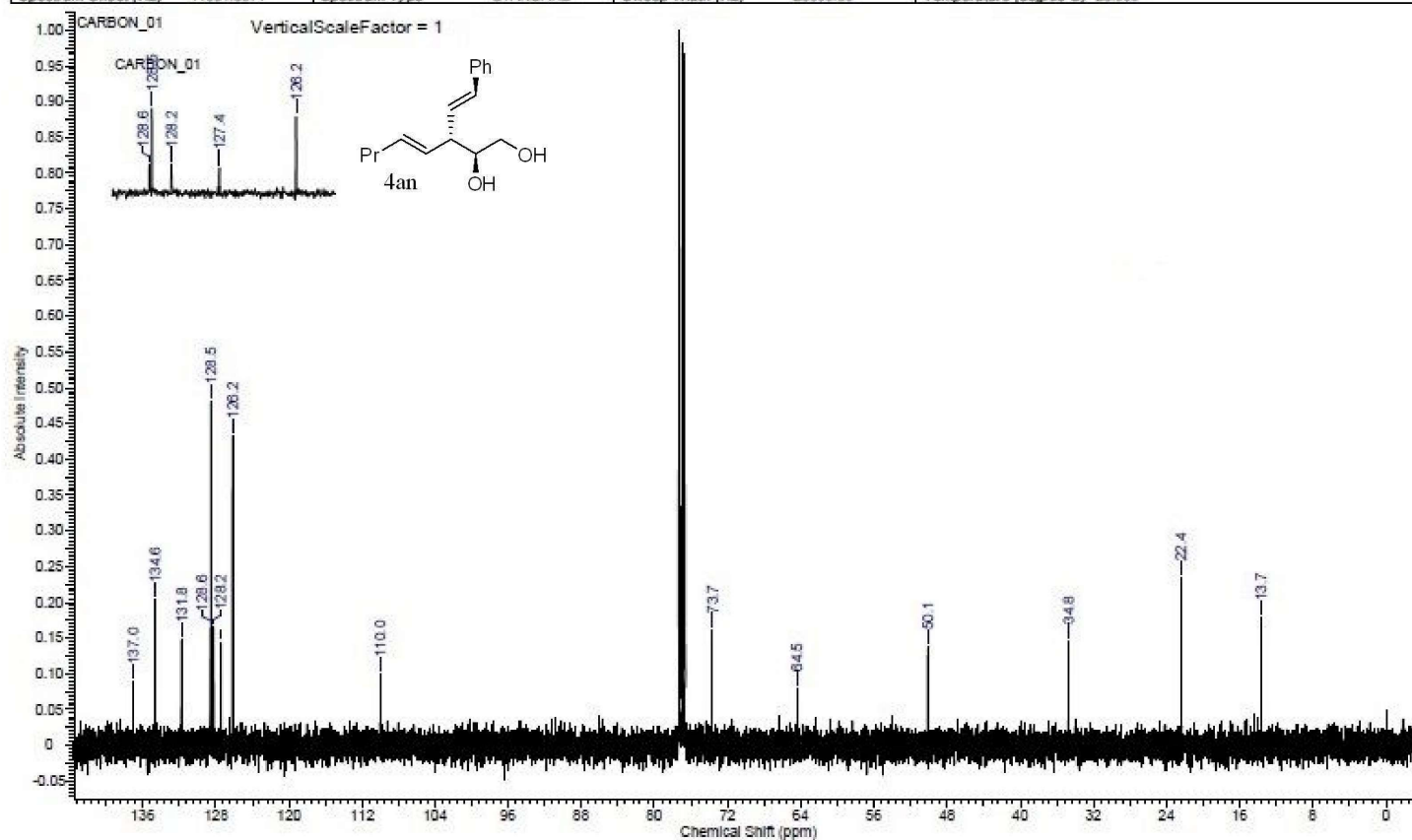
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-202-1_3	Date	Feb 26 2016
Date Stamp	Feb 26 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-202-1_3_20160226_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



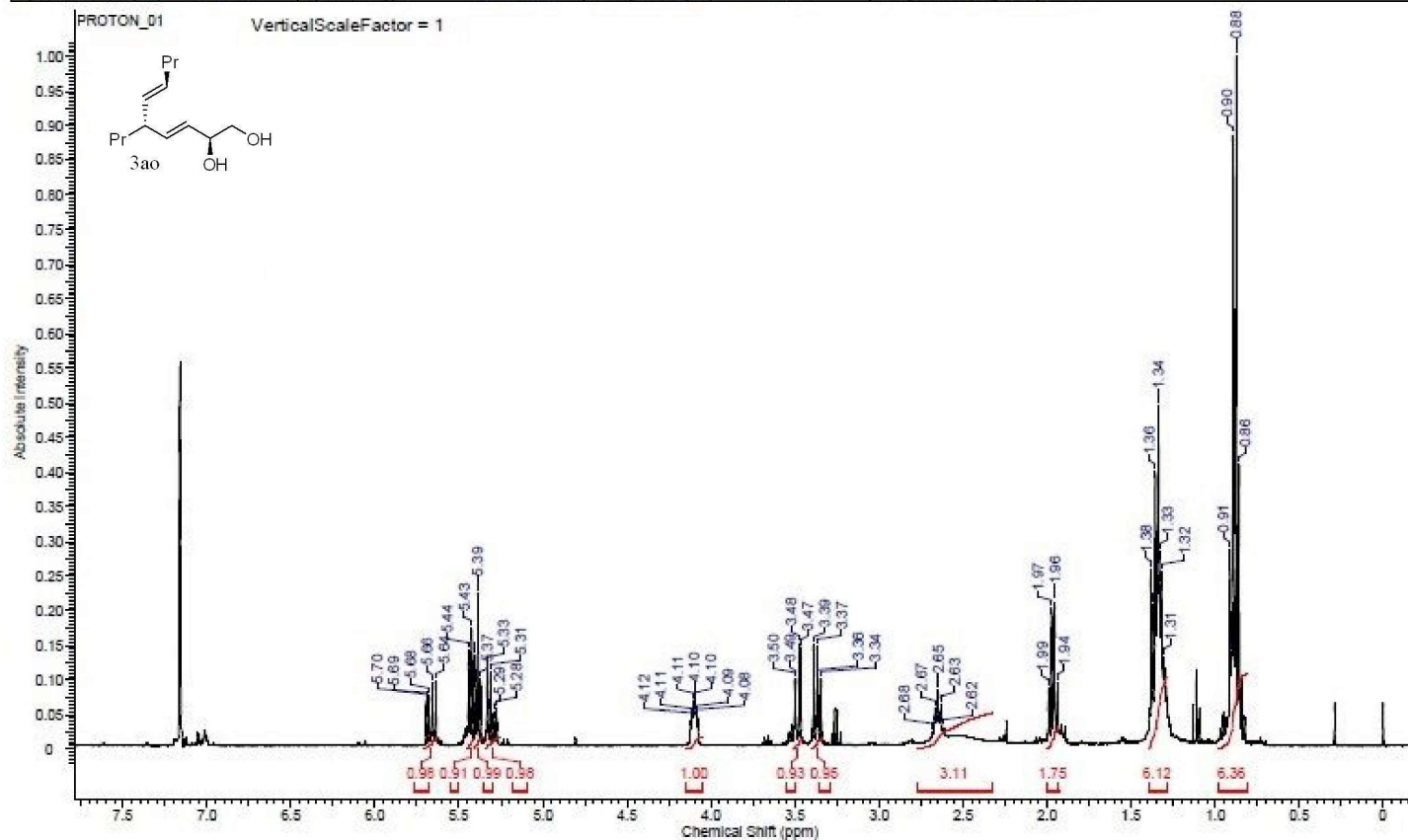
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-202-1_1	Date	Feb 26 2016
Date Stamp	Feb 26 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-202-1_1_20160226_01\PROTON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pu1	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



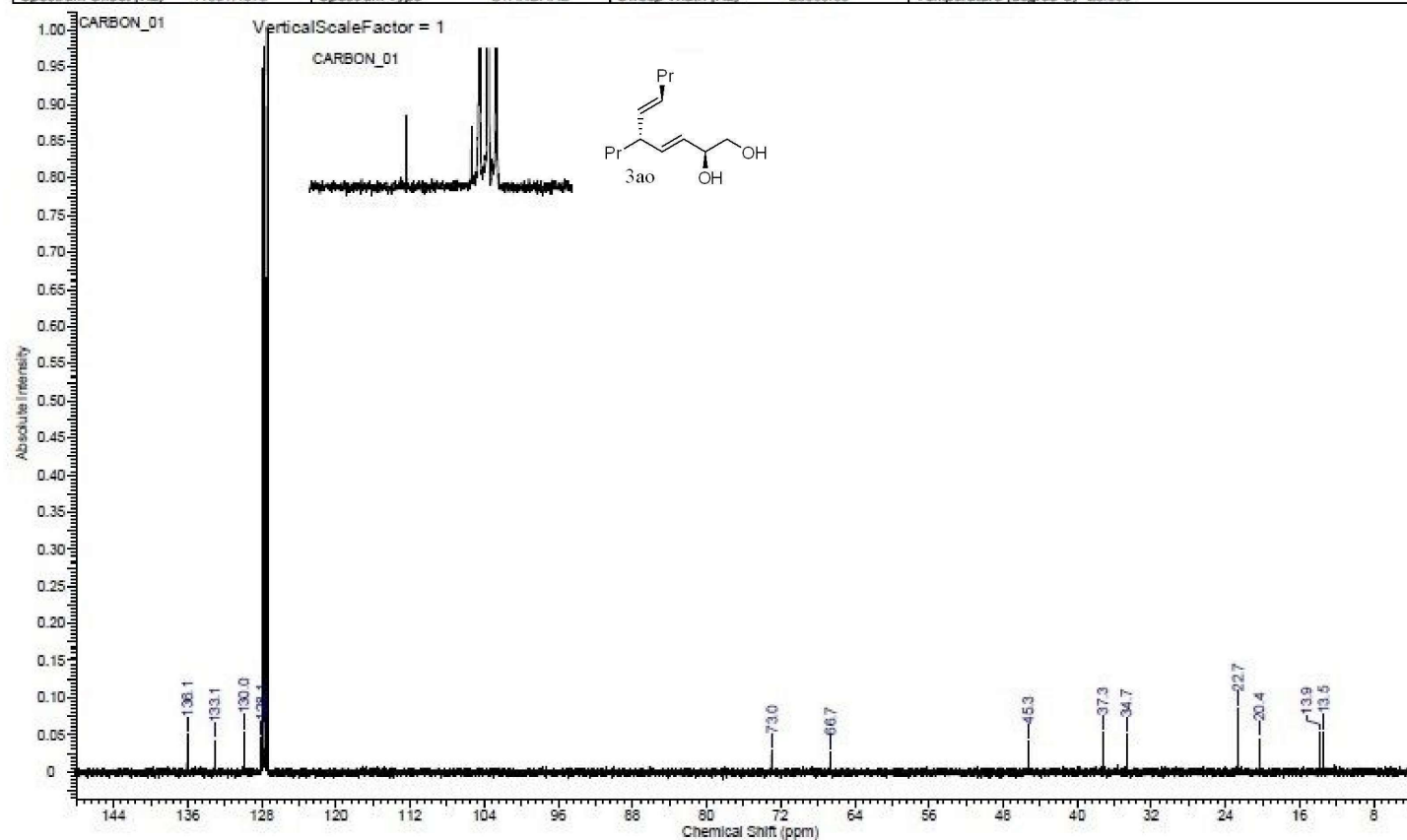
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-202-1_1	Date	Feb 26 2016
Date Stamp	Feb 26 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-202-1_1_20160226_01\CARBON_01.FID\FID	Original Points Count	32768
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	400
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-204-TKR-1-3	Date	Apr 5 2016
Date Stamp	Apr 5 2016	File Name	D:\NMR\ENI2\ERM-ENEP-204-TKR-1-3_20160405_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pu	Receiver Gain	58.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.7092	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Temperature (degree C)	25.000

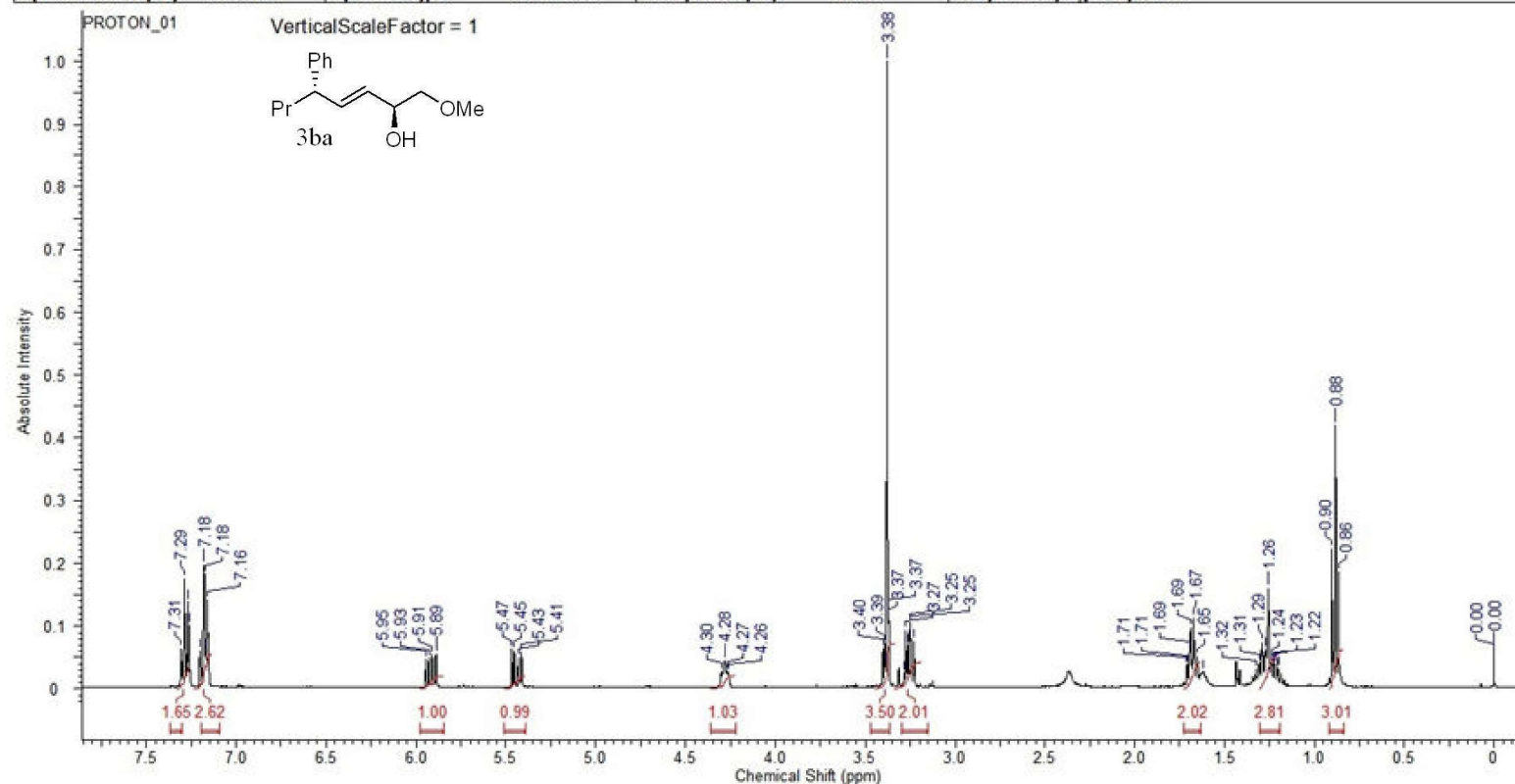


Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-204-TKR-1-3	Date	Apr 6 2016
Date Stamp	Apr 6 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\EFER\ERM-ENEP-204-TKR-1-3_20160406_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.67	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	400
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



12.10.2015 20:42:37
3ba

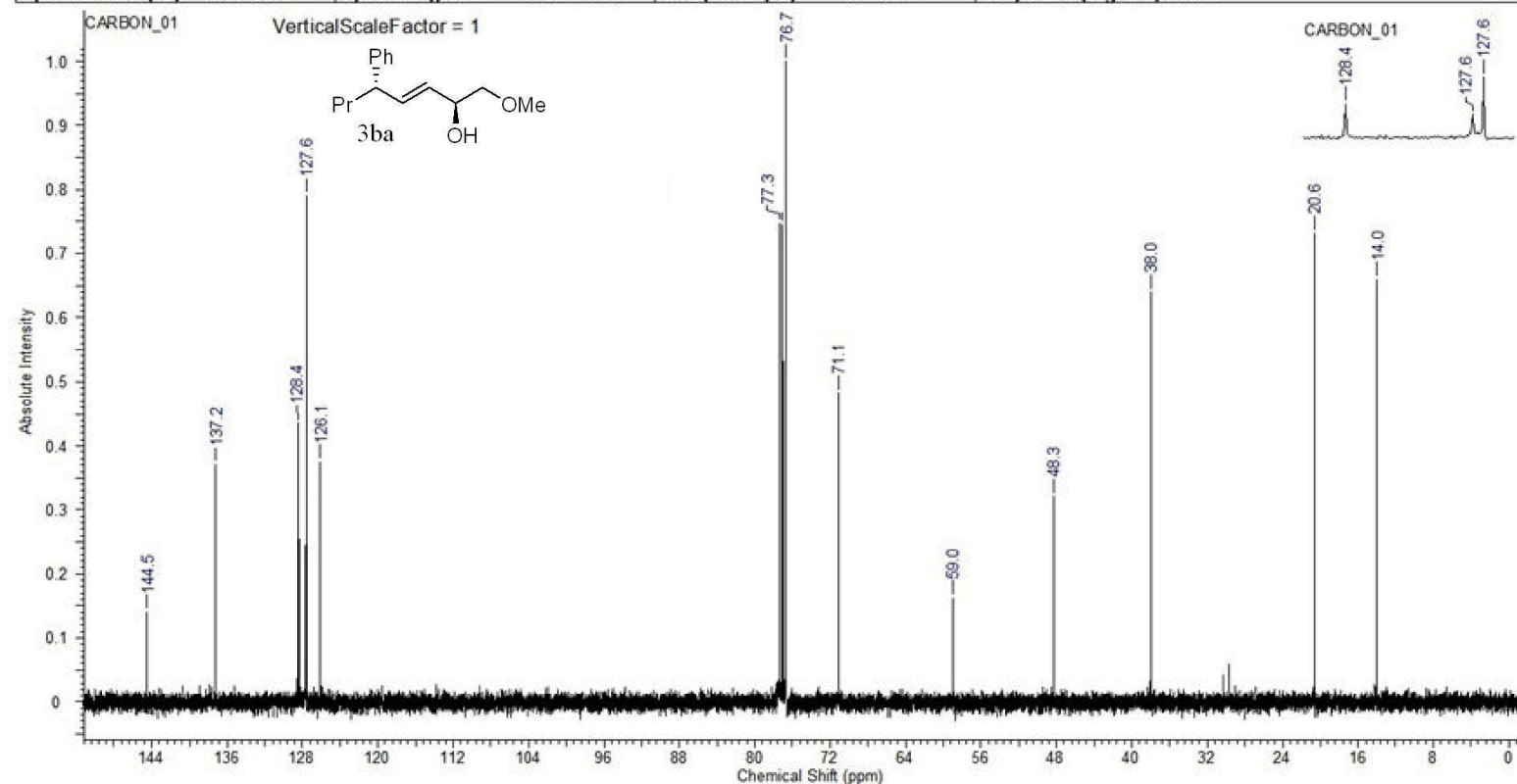
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-114-1_3	Date	Oct 6 2015
Date Stamp	Oct 6 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-114-1_3_20151006_01\PROTON_01.fid		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	56.00
Spectrum Offset (Hz)	2398.7107	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-114-1_3_20151006_01\PROTON_01

12.10.2015 20:32:45
3ba

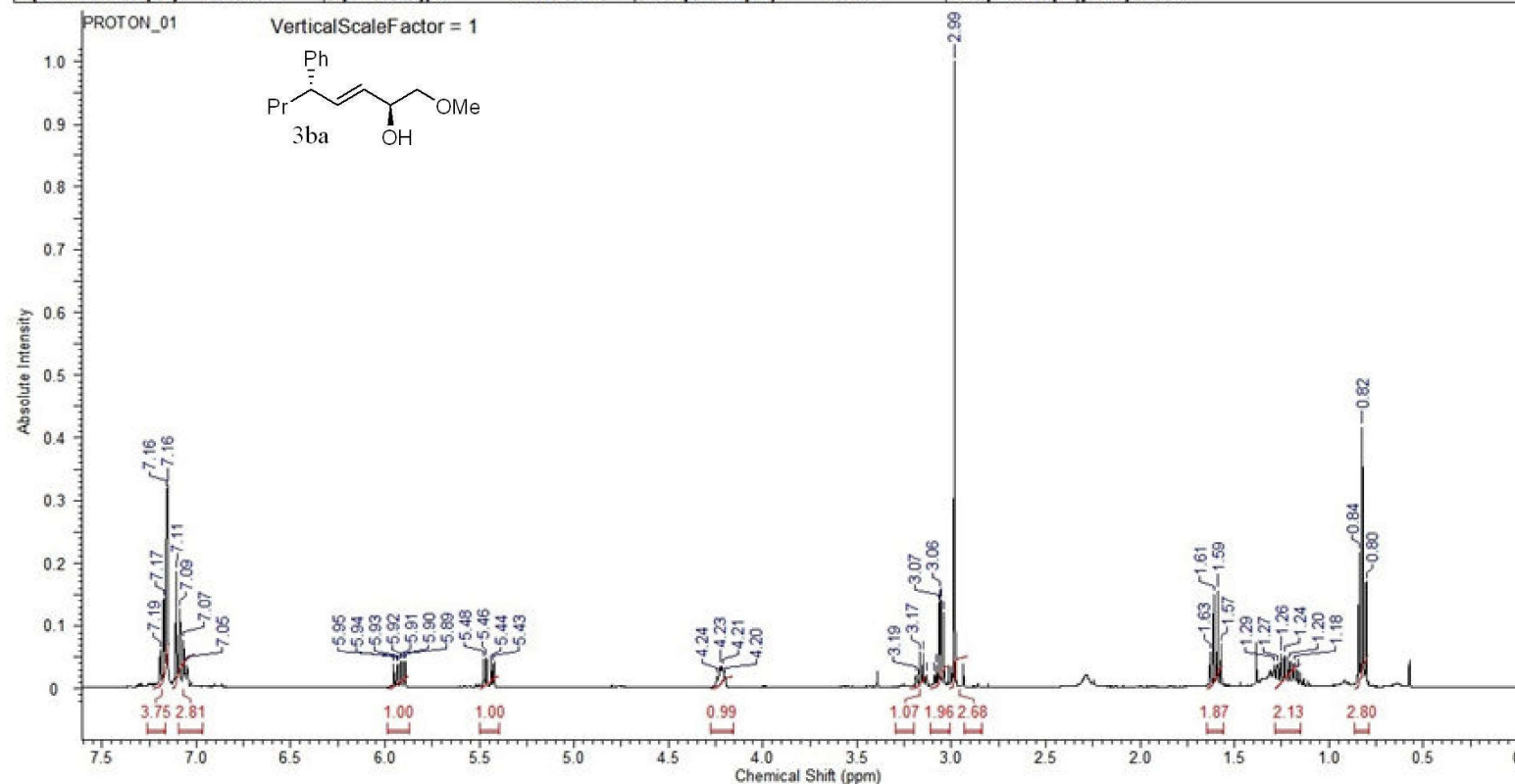
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-114-C-CDCL3	Date	Oct 7 2015
Date Stamp	Oct 7 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-114-C-CDCL3_20151007_01\CARBON_01.fid		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-114-C-CDCL3_20151007_01\CARBON_01

12.10.2015 20:38:54
3ba

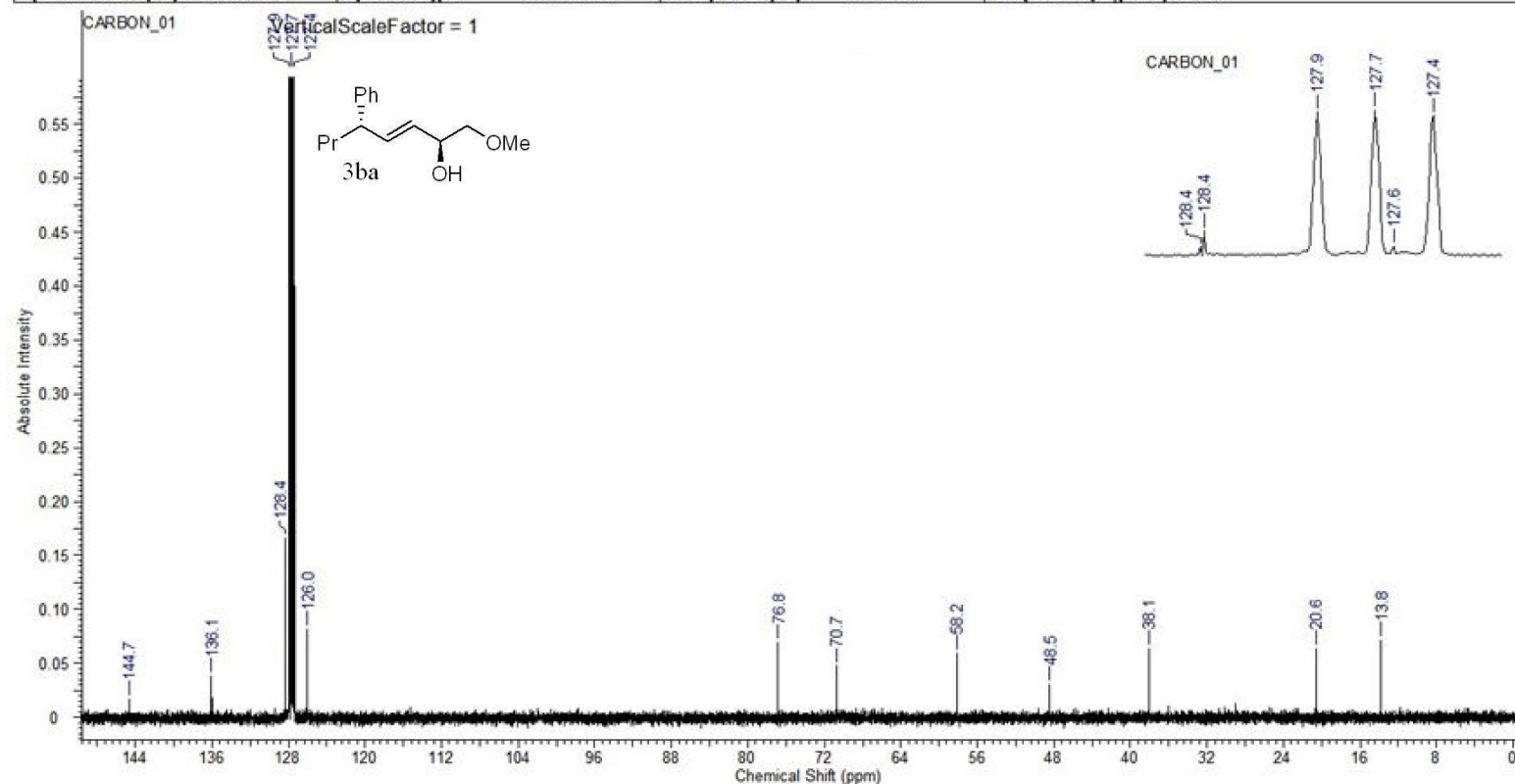
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-81-1_3		Date	Apr 28 2015	
Date Stamp	Apr 28 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-81-1_3_20150428_01\PROTON_01.fid.fid				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	32	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	56.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	2416.7764	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-81-1_3_20150428_01\PROTON_01

12.10.2015 20:45:39
3ba

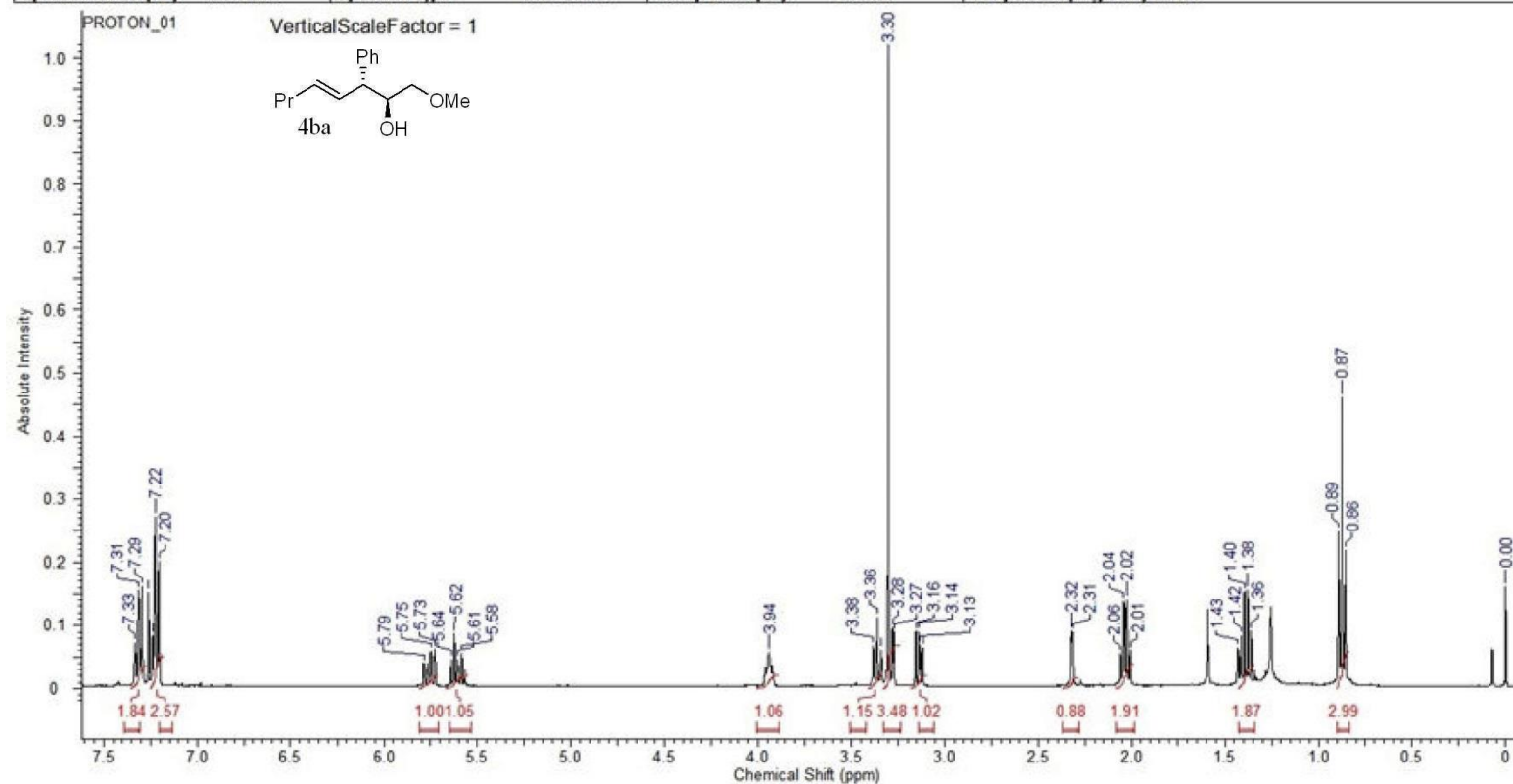
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-75-1_3-CABONE		Date	Apr 21 2015	
Date Stamp	Apr 21 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-75-1_3-CABONE_20150421_01\CARBON_01.fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-75-1_3-CABONE_20150421_01\CARBON_01

12.10.2015 16:18:39
4ba

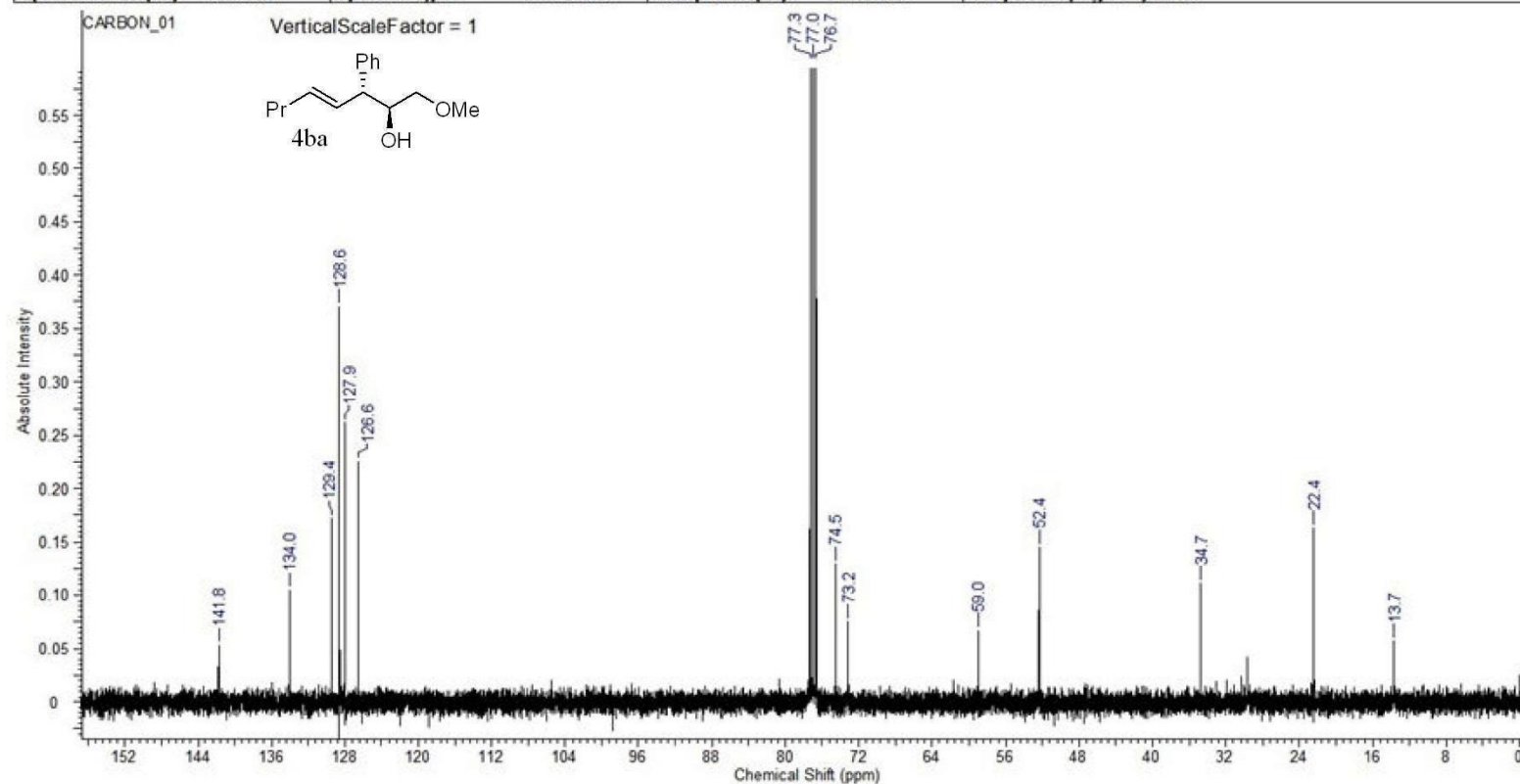
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-54-1_1sub		Date	Mar 21 2015	
Date Stamp	Mar 21 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-54-1_1sub_20150321_01\PROTON_01.fid.fid				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	32	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	58.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.8845	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-54-1_1sub_20150321_01\PROTON_01

12.10.2015 16:53:00
4ba

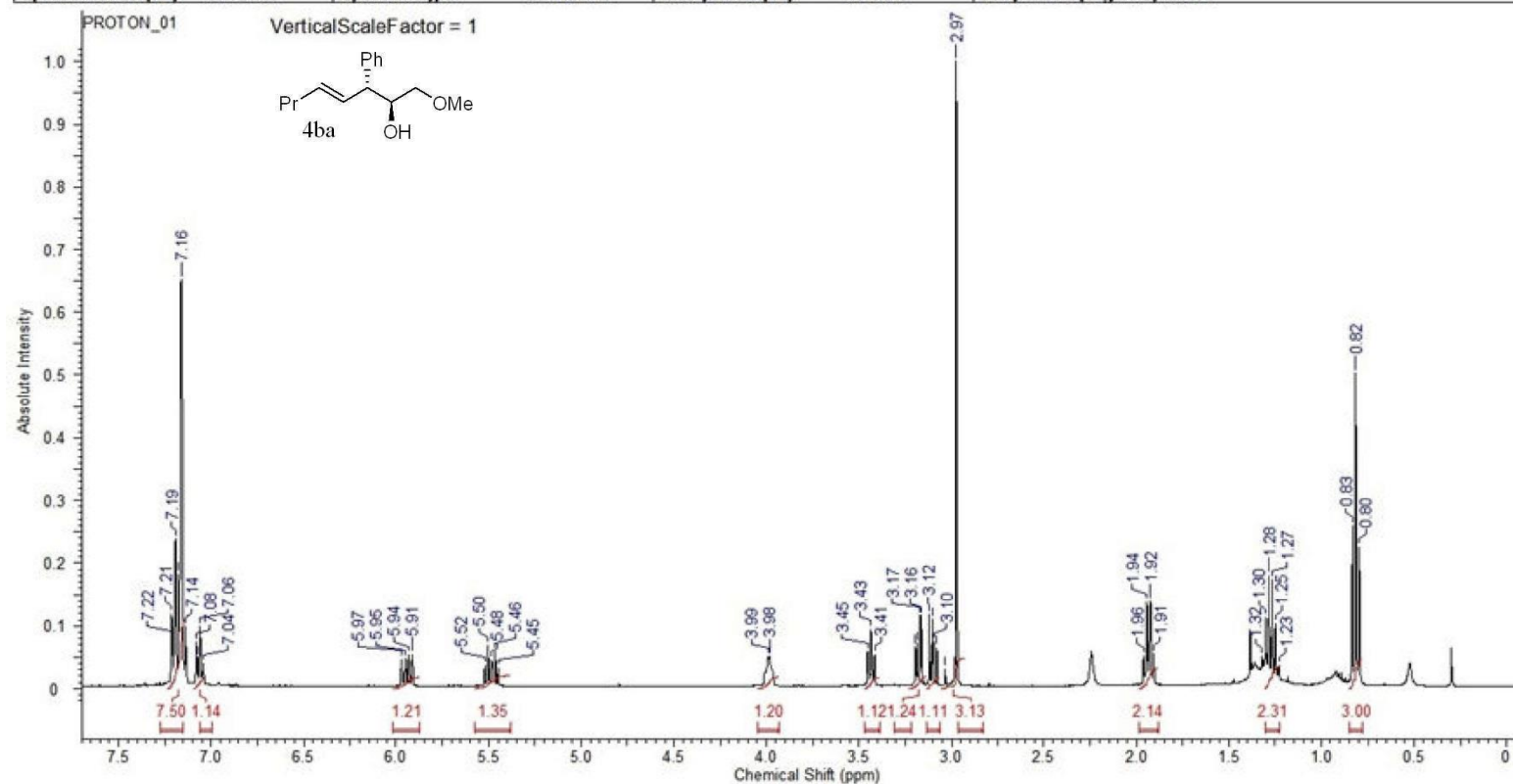
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-114-1_1-C		Date	Oct 6 2015	
Date Stamp	Oct 6 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-114-1_1-C_20151006_01\CARBON_01.fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	1500	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-114-1_1-C_20151006_01\CARBON_01

12.10.2015 16:12:57
4ba

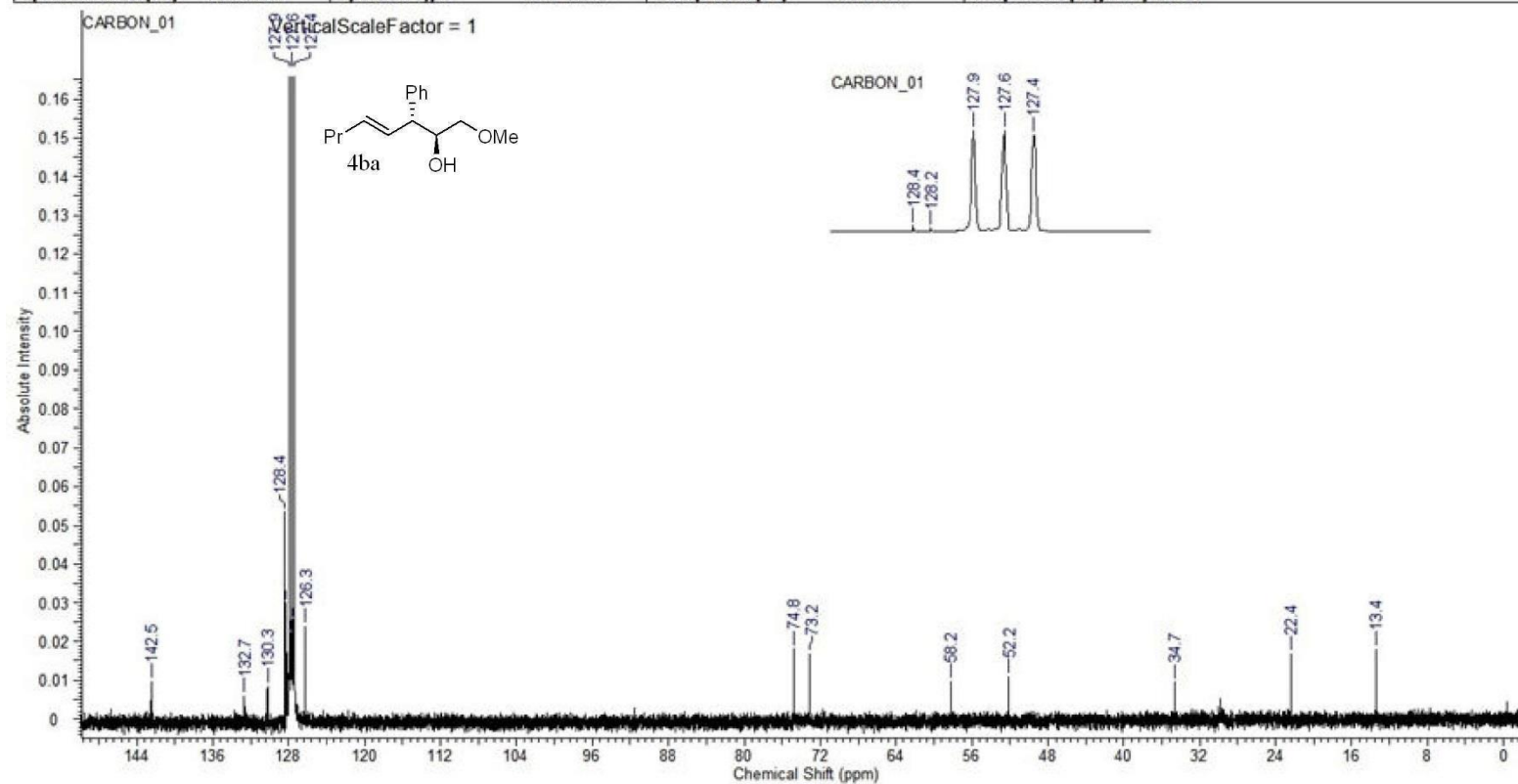
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-54-1_1subC6D6	Date	Mar 24 2015
Date Stamp	Mar 24 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-54-1_1subC6D6_20150324_01\PROTON_01.fid	Original Points Count	16384
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	56.00
Spectrum Offset (Hz)	2417.1677	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-54-1_1subC6D6_20150324_01\PROTON_01

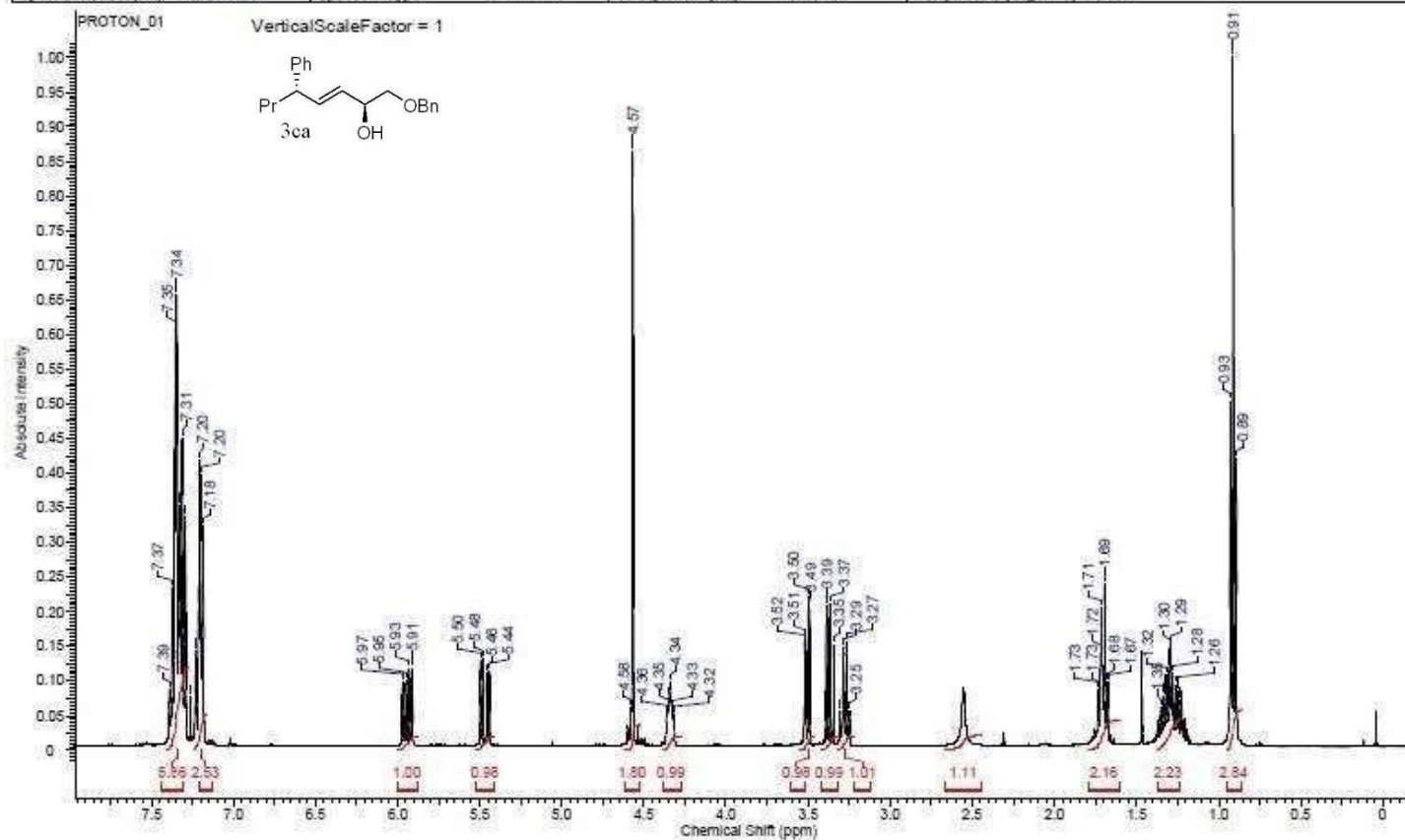
12.10.2015 16:57:03
4ba

Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-114-1_1-BNZ		Date	Oct 8 2015	
Date Stamp	Oct 8 2015	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-114-1_1-BNZ_20151008_03\CARBON_01.fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	2000	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000

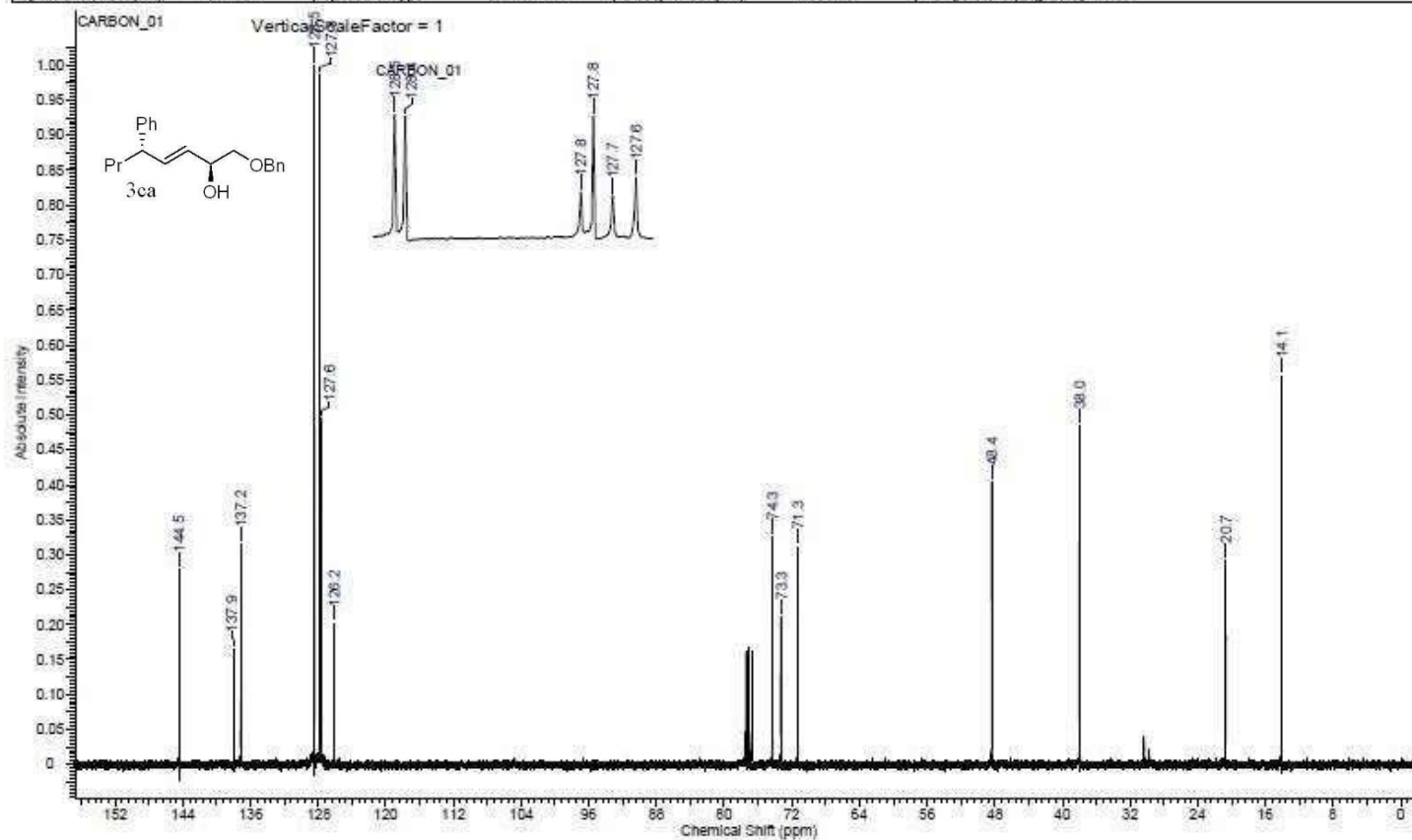


C:\Users\Erman\Desktop\123\ERM-ENEP-114-1_1-BNZ_20151008_03\CARBON_01

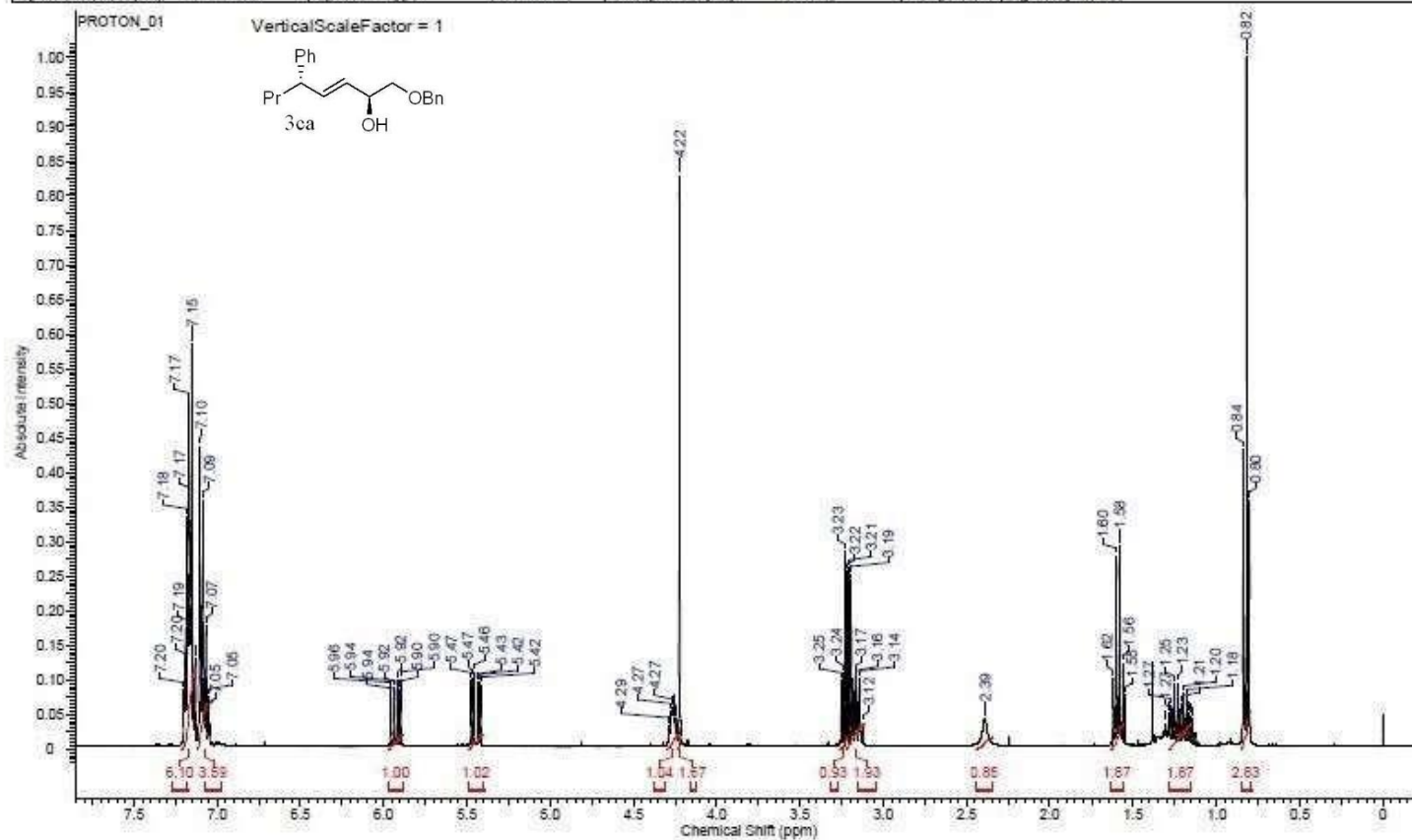
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-185-1_3	Date	Jan 19 2016
Date Stamp	Jan 19 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-185-1_3_20160119_01\PROTON_01.FID\FID	Original Points Count	16384
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	46.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



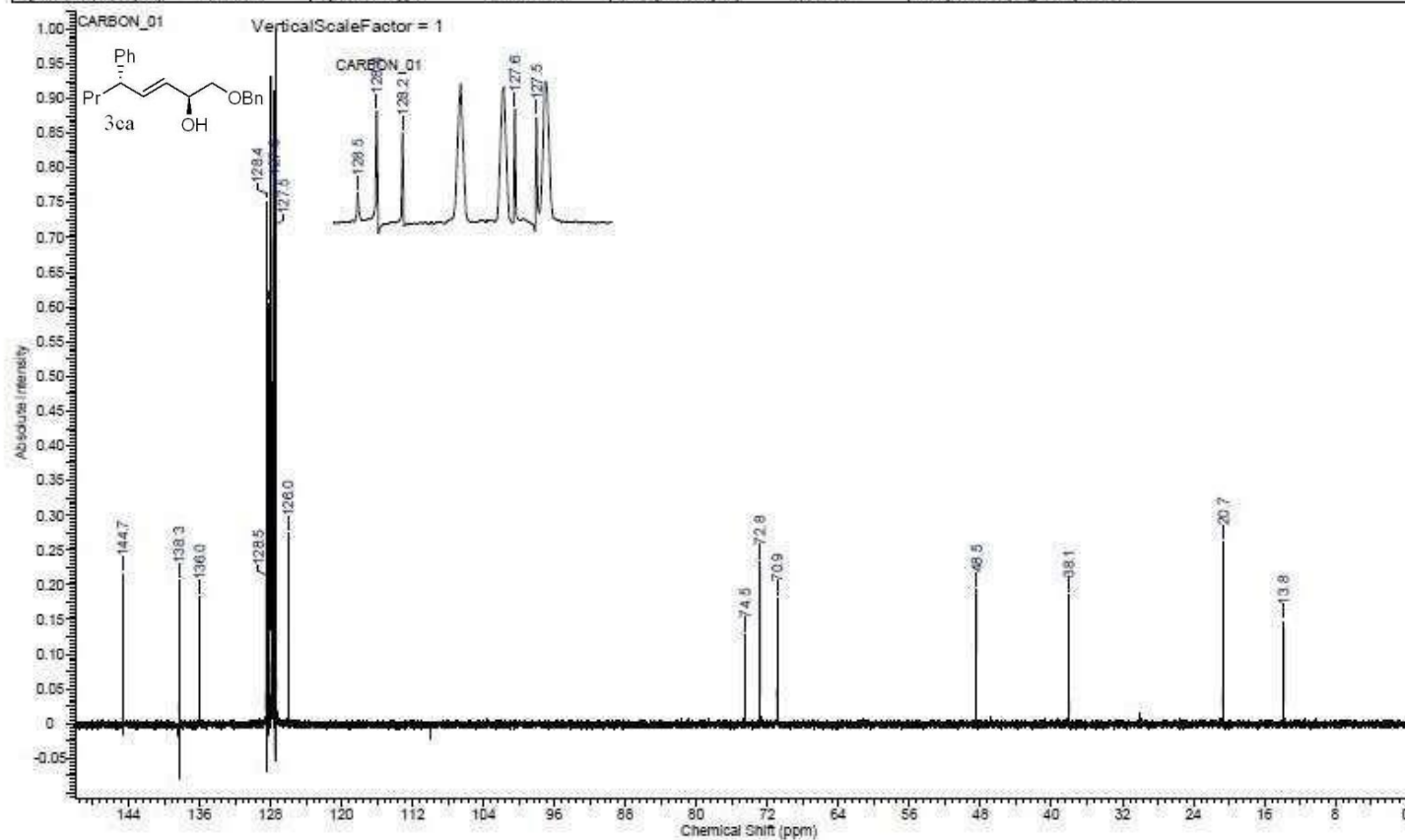
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-185-1_3	Date	Jan 19 2016
Date Stamp	Jan 19 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-185-1_3_20160119_01\CARBON_01\FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



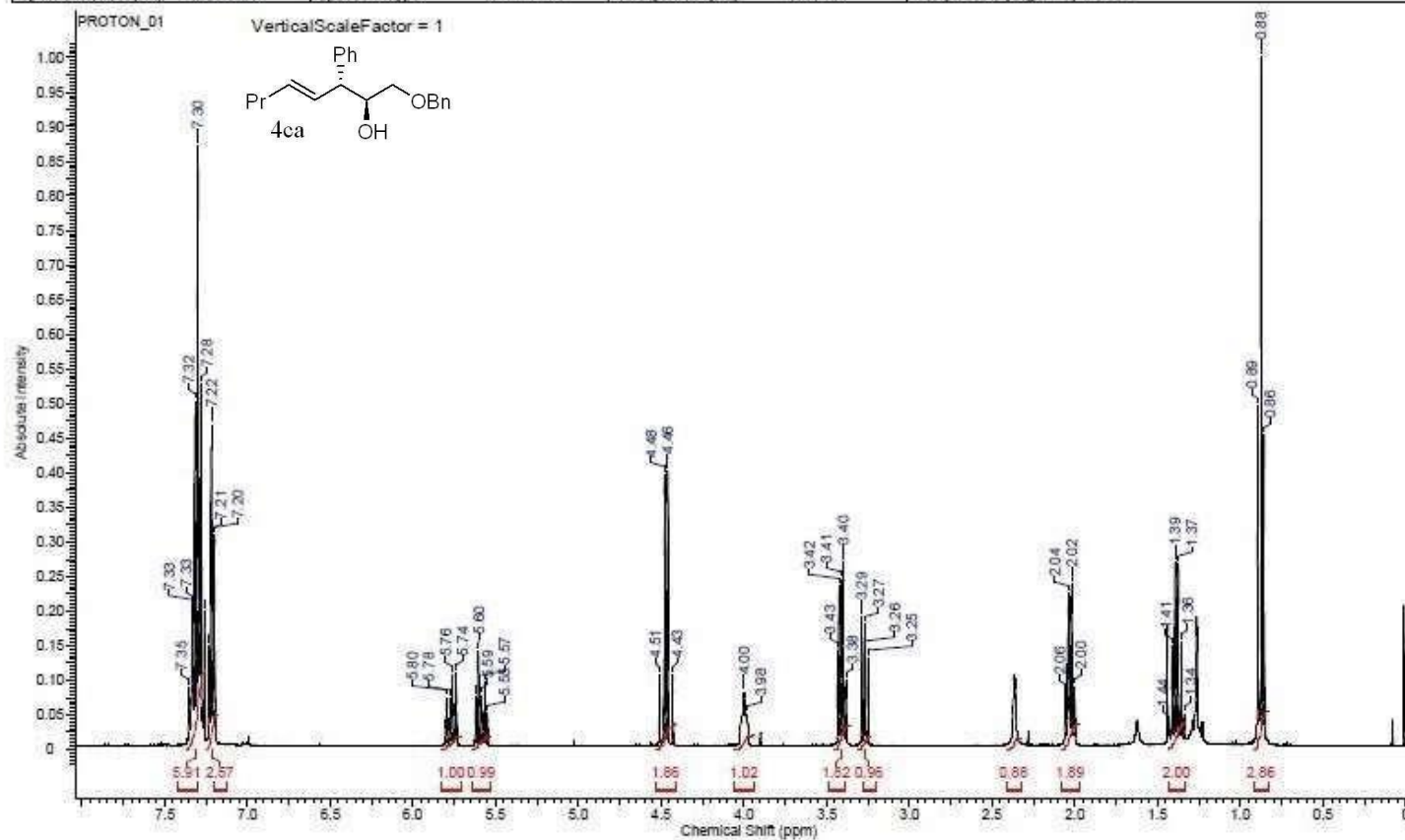
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-185-1_3	Date	Jan 8 2016
Date Stamp	Jan 8 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-185-1_3	20160108_01\PROTON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2nu1	Receiver Gain	52.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.7092	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



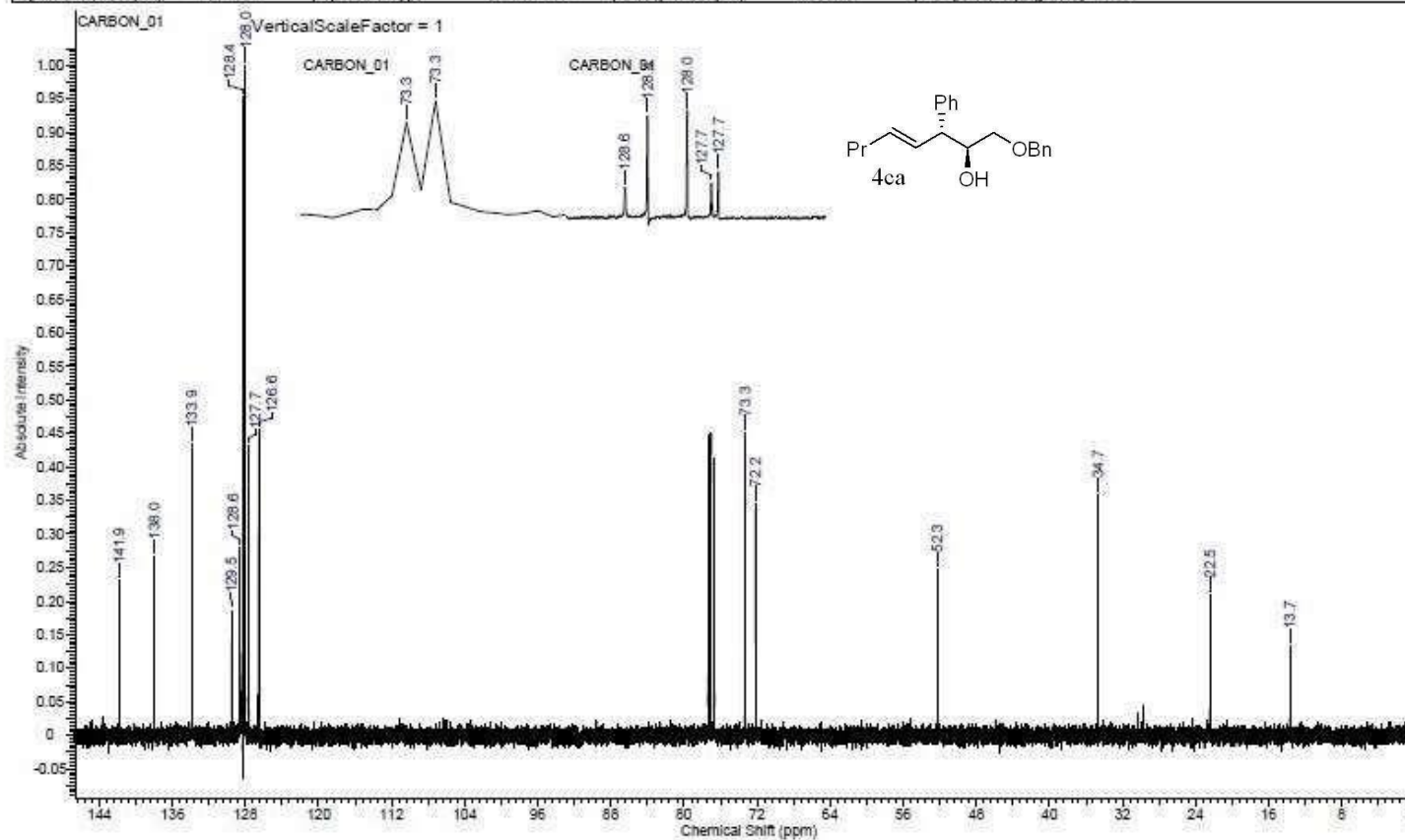
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-185-1_3	Date	Jan 11 2016
Date Stamp	Jan 11 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-185-1_3_20160108_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	g2pud	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



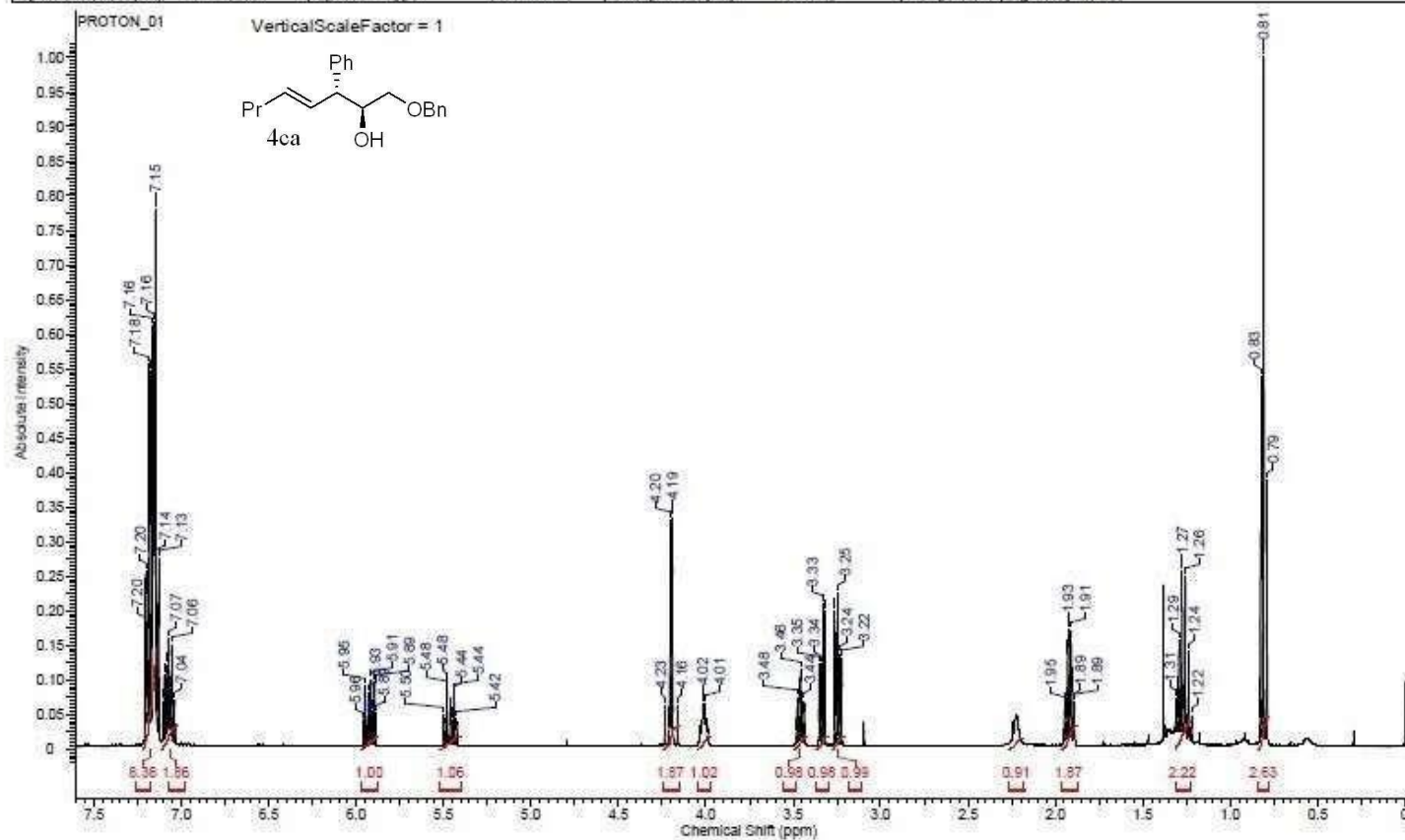
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-185-1_1	Date	Jan 19 2016
Date Stamp	Jan 19 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-185-1_1	1_20160119_01\PROTON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pu1	Receiver Gain	56.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



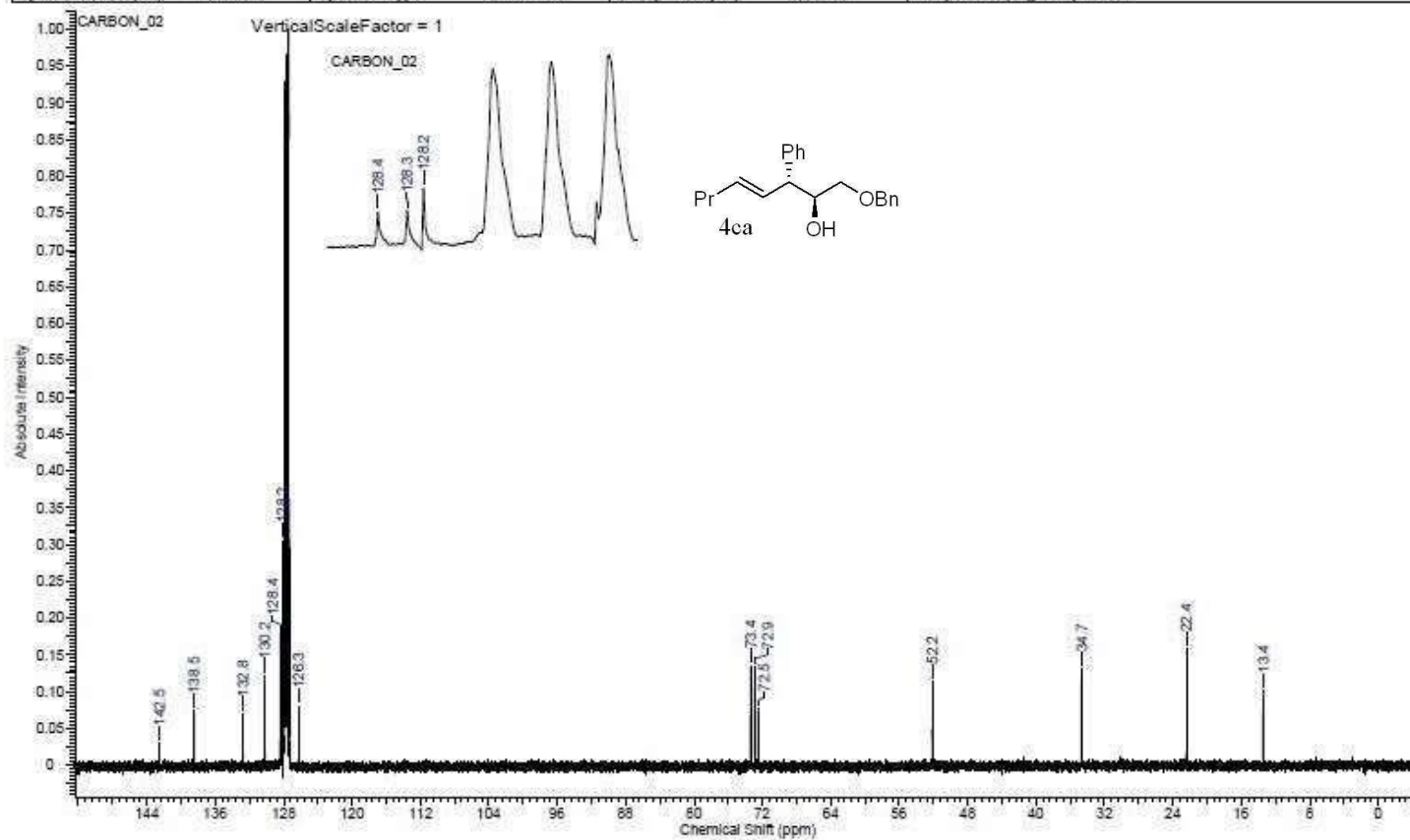
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-185-1_1	Date	Jan 19 2016
Date Stamp	Jan 19 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-185-1_1_20160119_01\CARBON_01.FID\FID	Original Points Count	32768
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



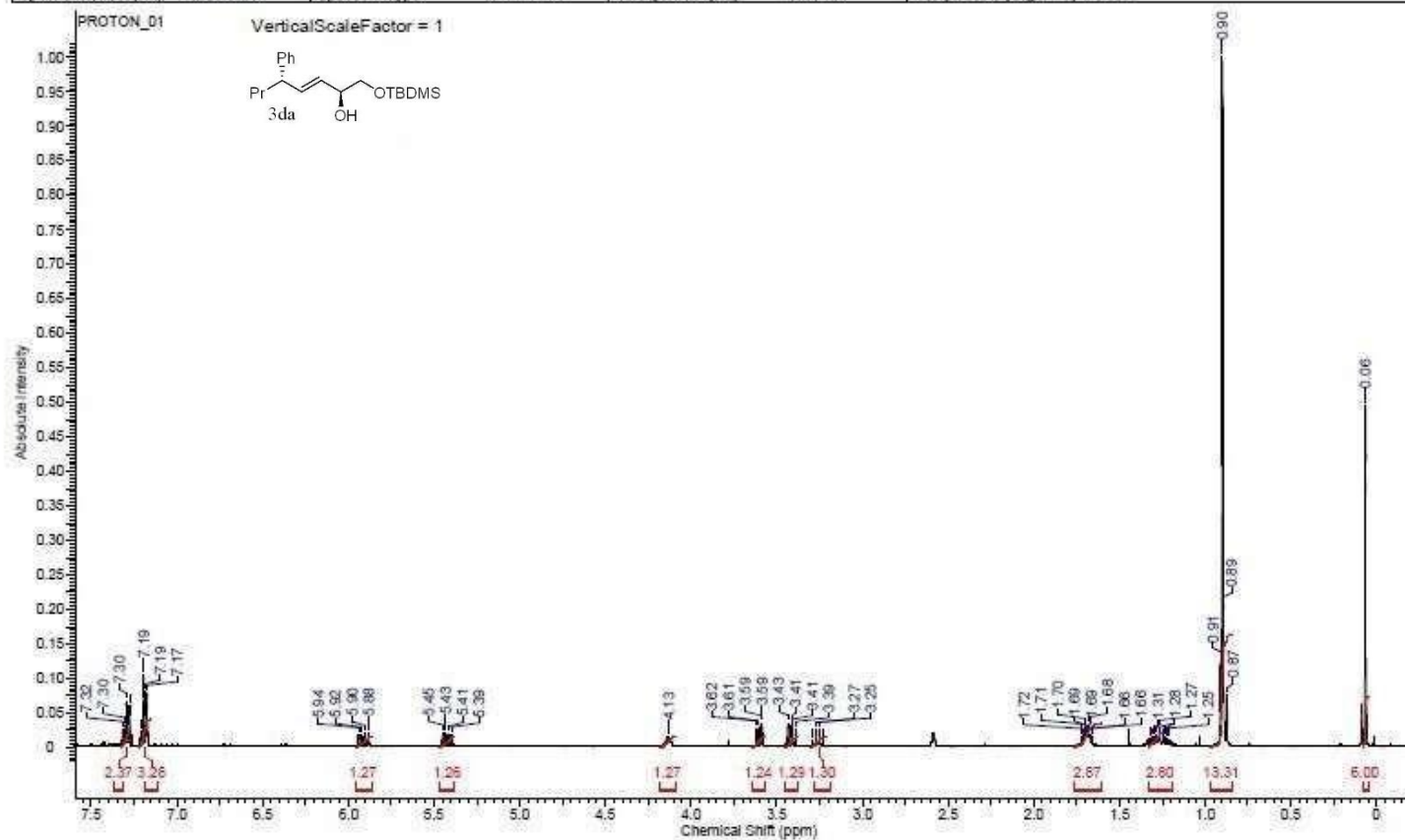
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-185-1 1		Date	Jan 8 2016	
Date Stamp	Jan 8 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-185-1 1_20160108_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	32	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2nu1	Receiver Gain	58.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	2415.9268	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



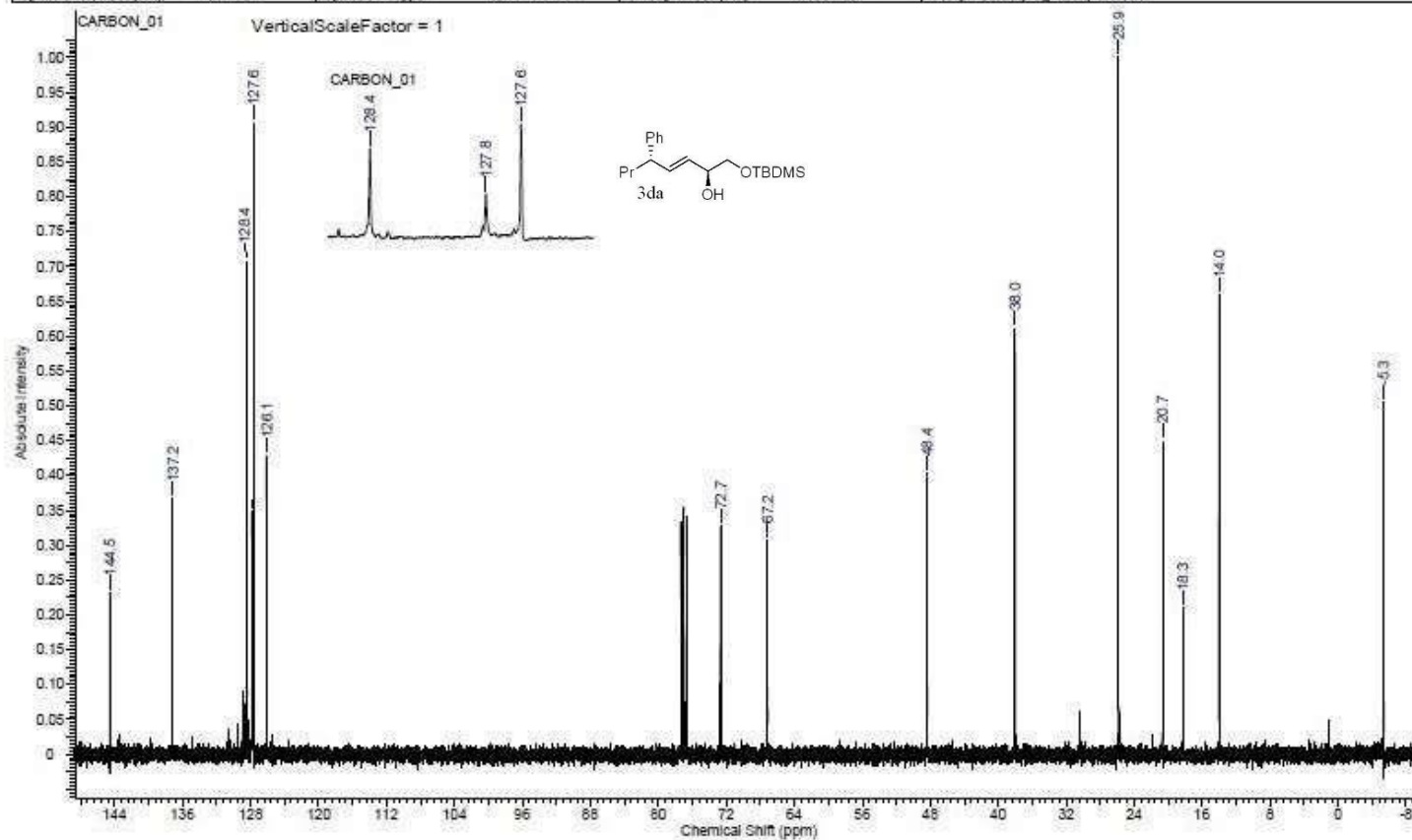
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-185-1_1	Date	Jan 11 2016
Date Stamp	Jan 11 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-185-1_1_20160108_01\CARBON_02.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512
Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpg30	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



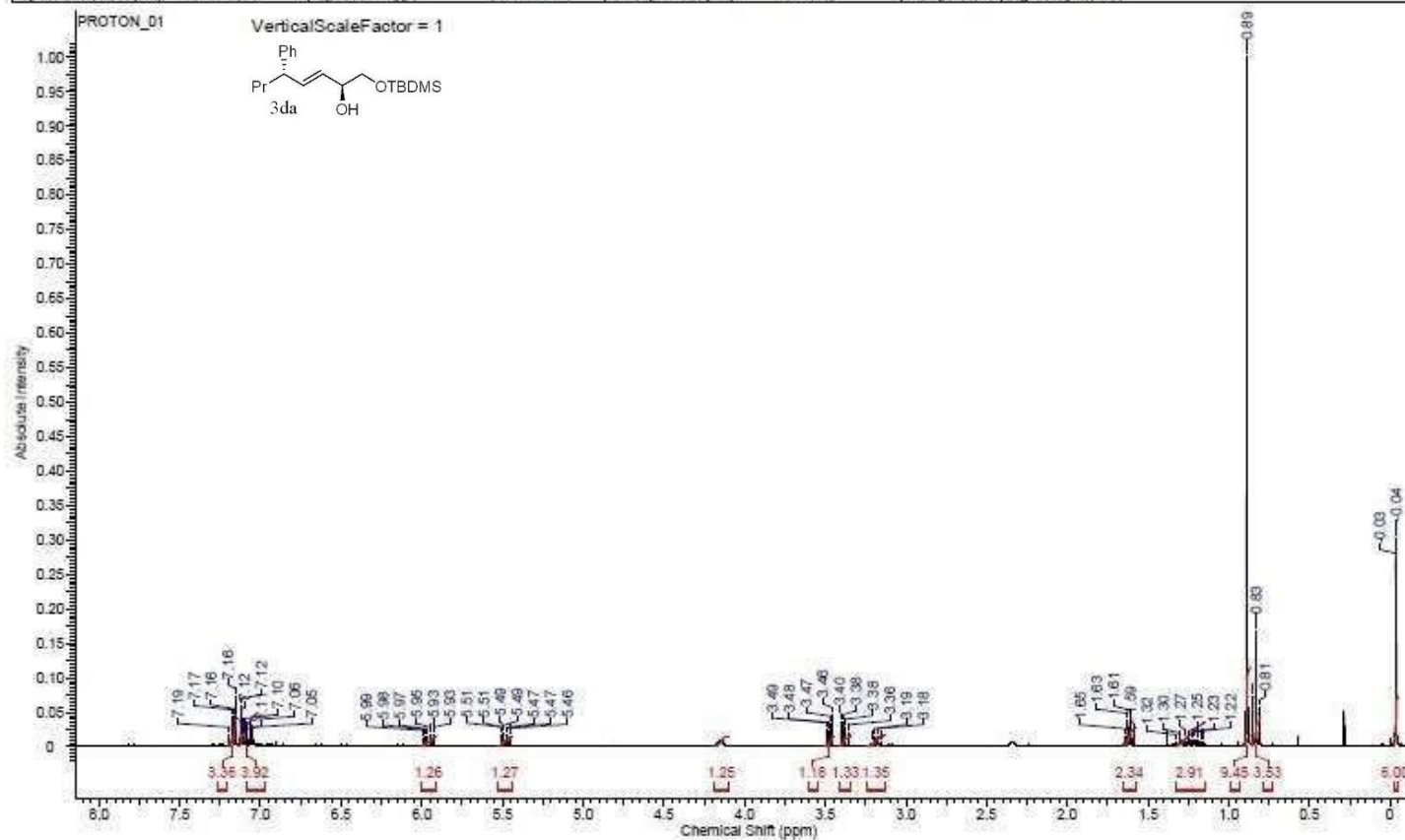
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-184-1_3	Date	Jan 21 2016
Date Stamp	Jan 21 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-184-1_3_20160121_01\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	48.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



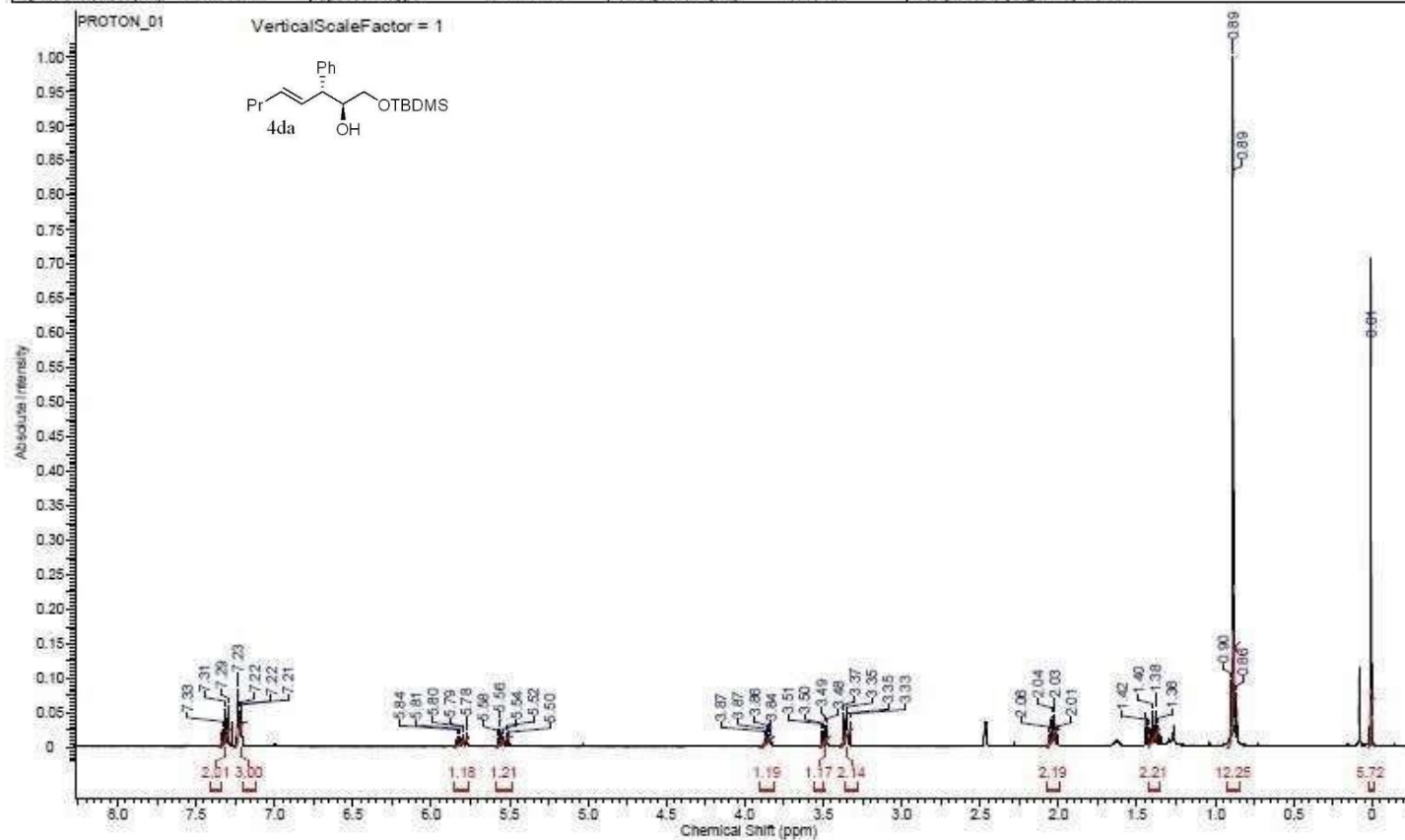
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-184-1_3	Date	Jan 21 2016
Date Stamp	Jan 21 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-184-1_3-13C_20160121_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	160
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



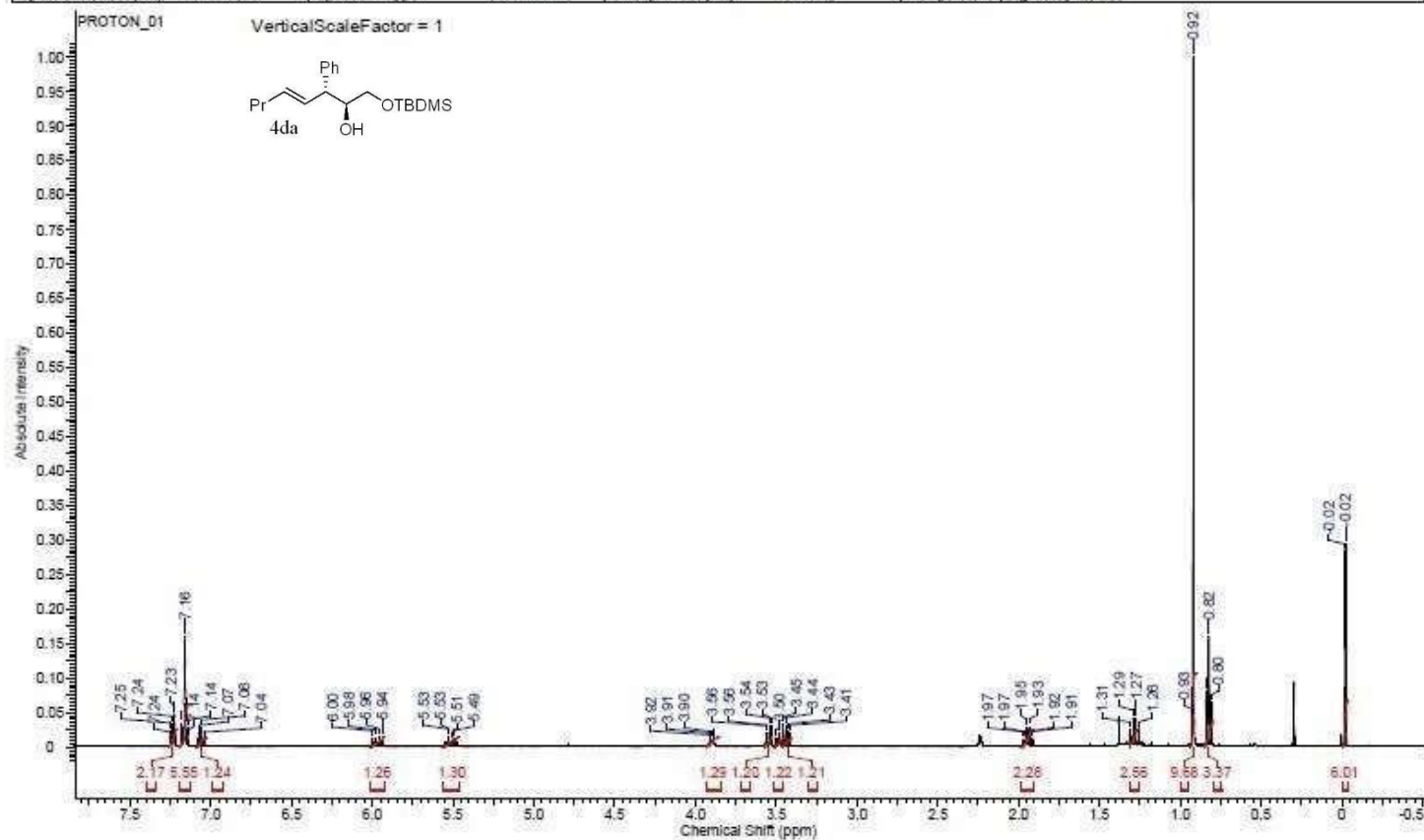
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-184-1_3	Date	Jan 18 2016
Date Stamp	Jan 18 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-184-1_3_20160118_D1\PROTON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2nu1	Receiver Gain	48.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.3853	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



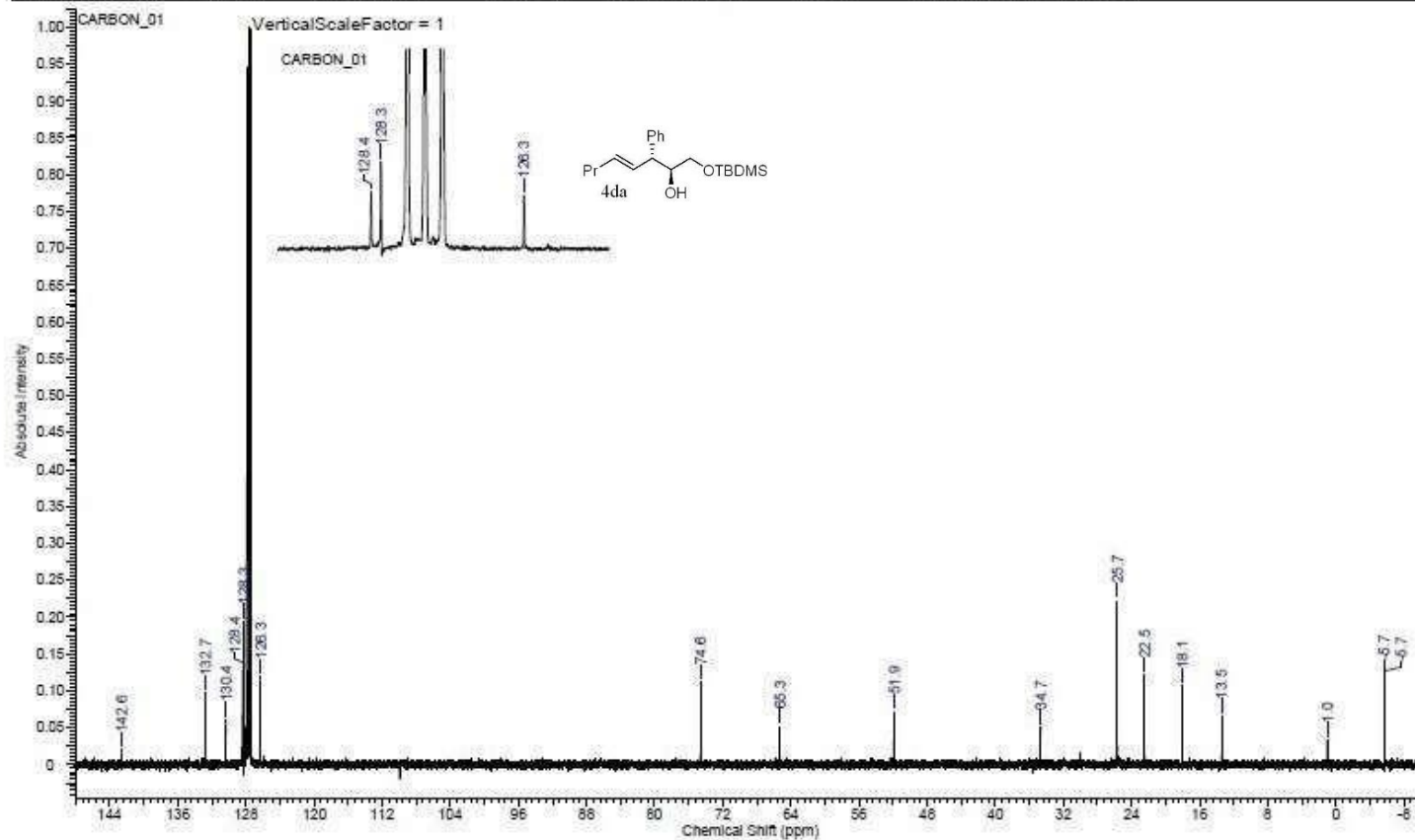
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-184-1 1	Date	Jan 21 2016
Date Stamp	Jan 21 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-184-1 1	20160121_01\PROTON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	56.00
Spectrum Offset (Hz)	2404.0322	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



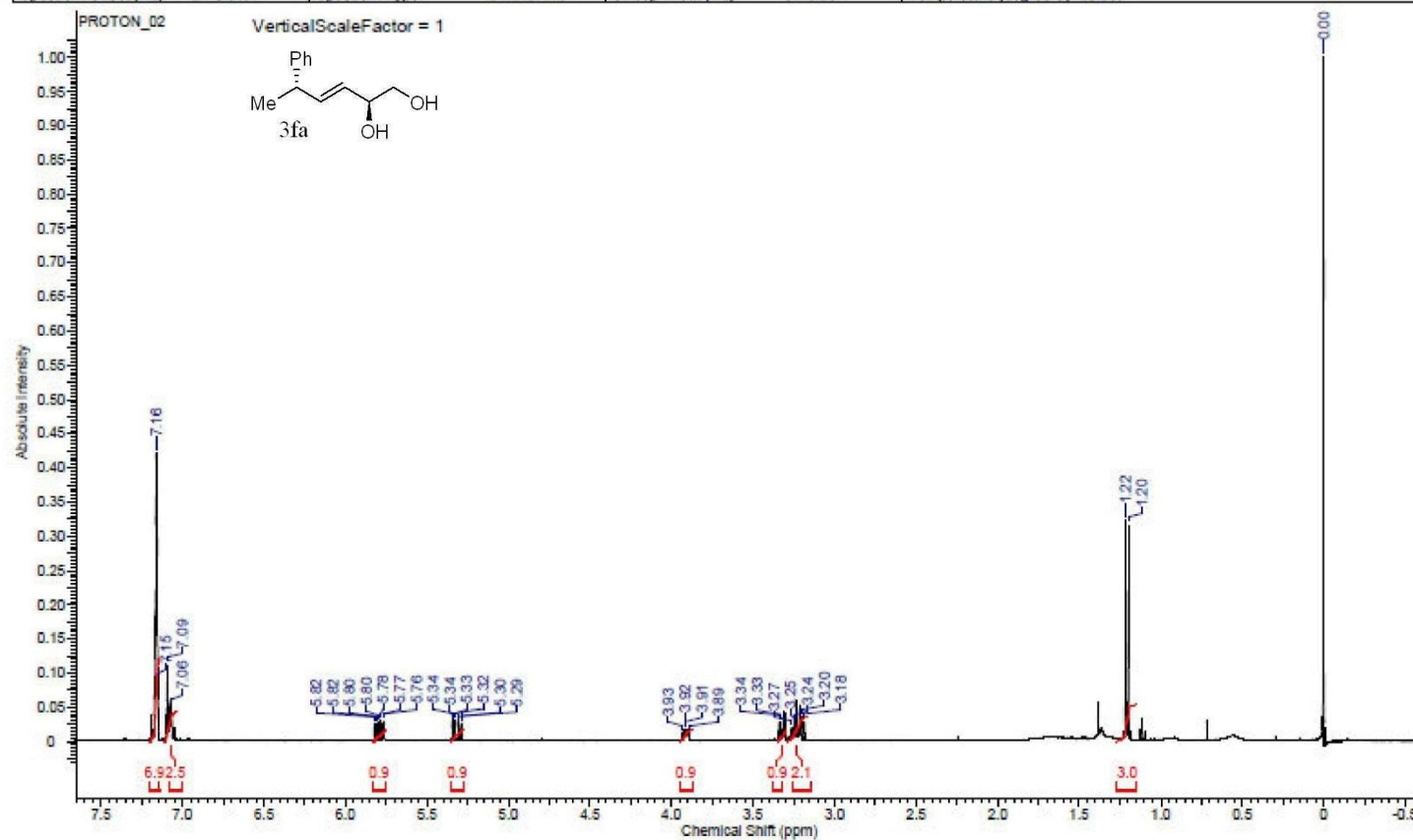
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-184-1.1	Date	Jan 18 2016
Date Stamp	Jan 18 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\GOOGLE DRIVE\ERMAN\ERM-ENEP-184-1.1	20160118_01\PROTON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2nu1	Receiver Gain	58.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.3853	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



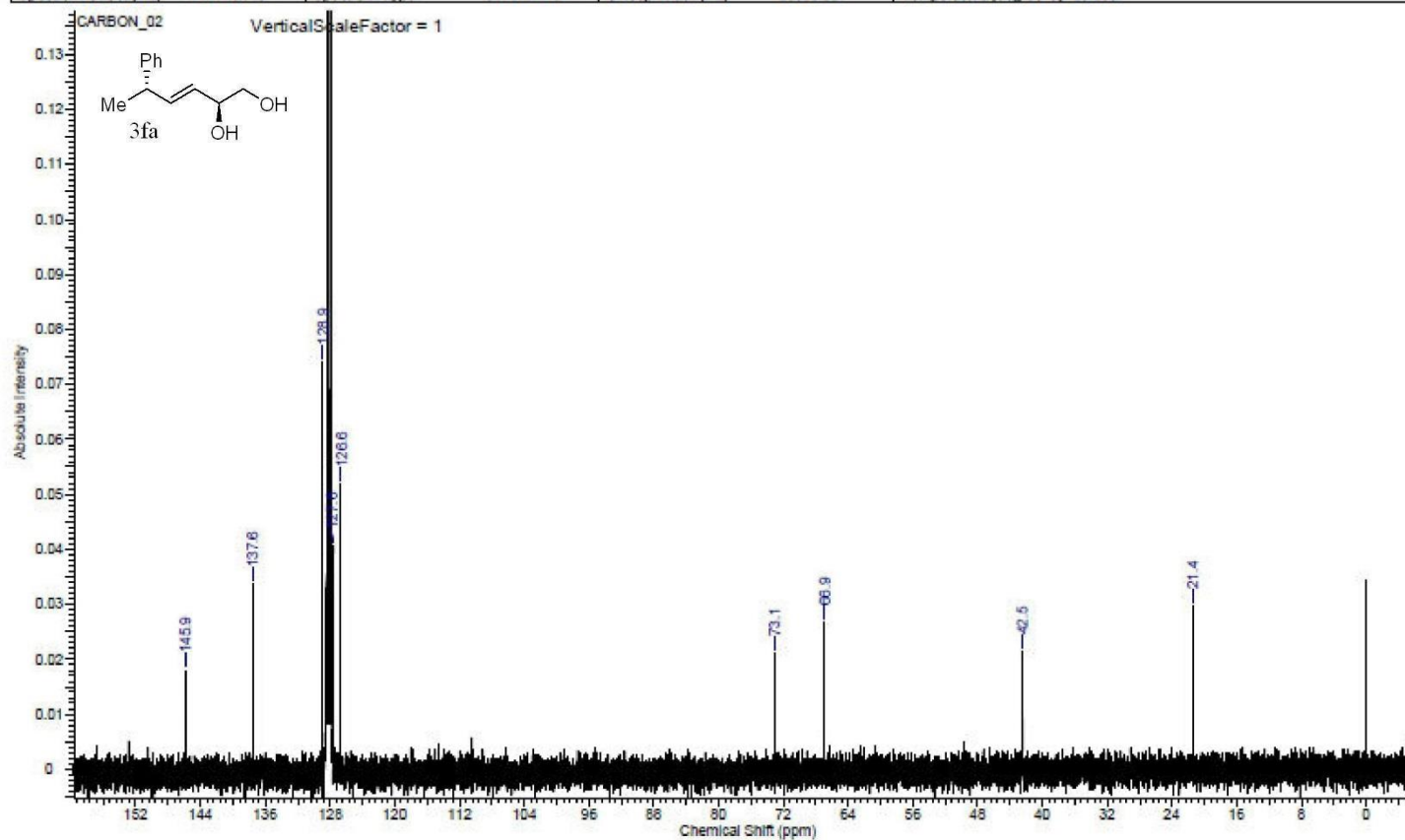
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-184-1	Date	Jan 18 2016
Date Stamp	Jan 18 2016	File Name	C:\USERS\IERM\GOOGLE DRIVE\IERM\ERM-ENEP-184-1	1_20160118_01\CARBON_01.FID\FID	
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	zgpgu	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Original Points Count	32768
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



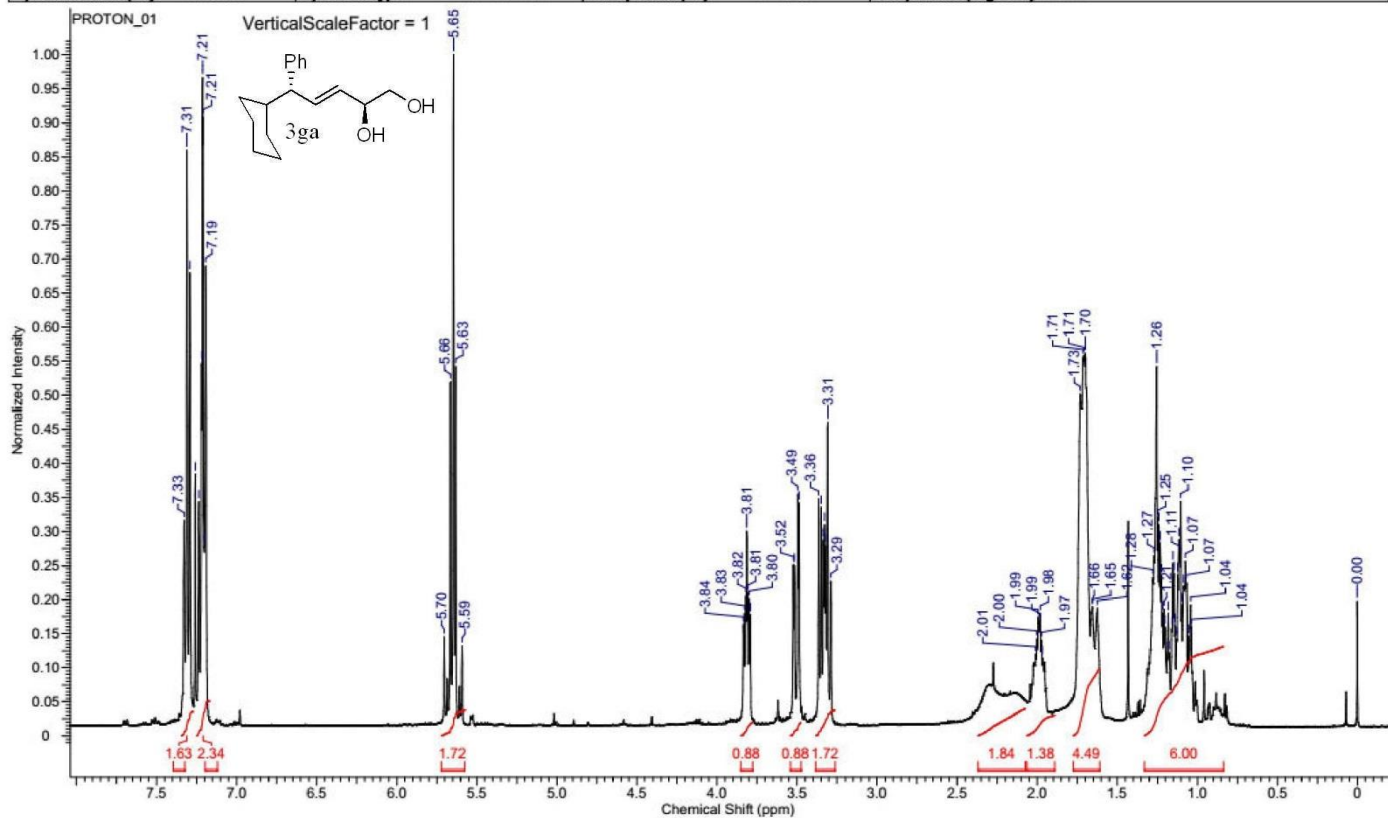
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-215-1 3-BNZ	Date	Jun 7 2016
Date Stamp	Jun 7 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-215-1 3-BNZ	20160607_01\PROTON_02\FID\FID	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2p4	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2416.3181	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



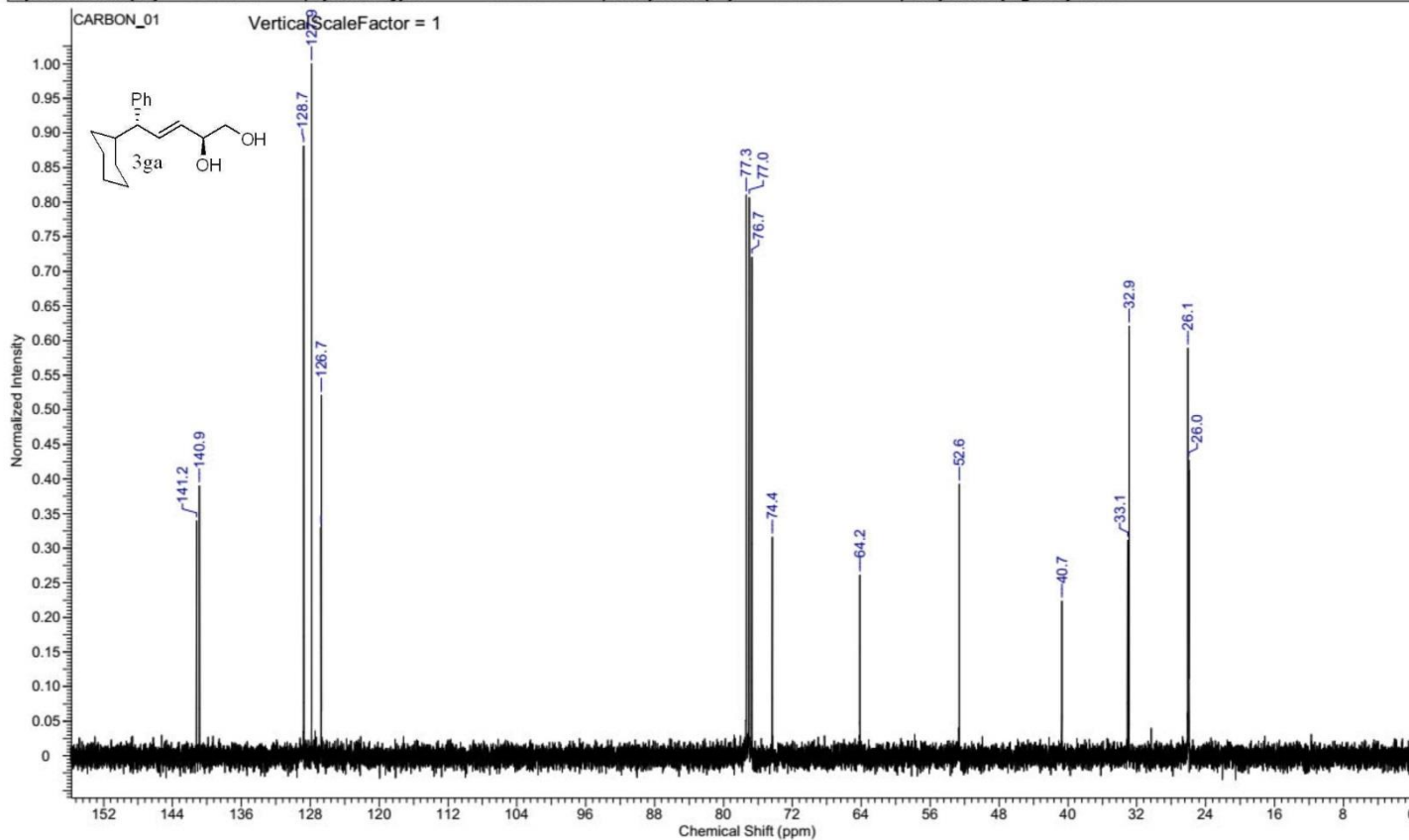
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-215-1_3		Date	Jun 7 2016	
Date Stamp	Jun 7 2016	File Name	C:\USERS\SIERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-215-1_3_20160607_01\CARBON_02.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	700	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	11111.2148	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



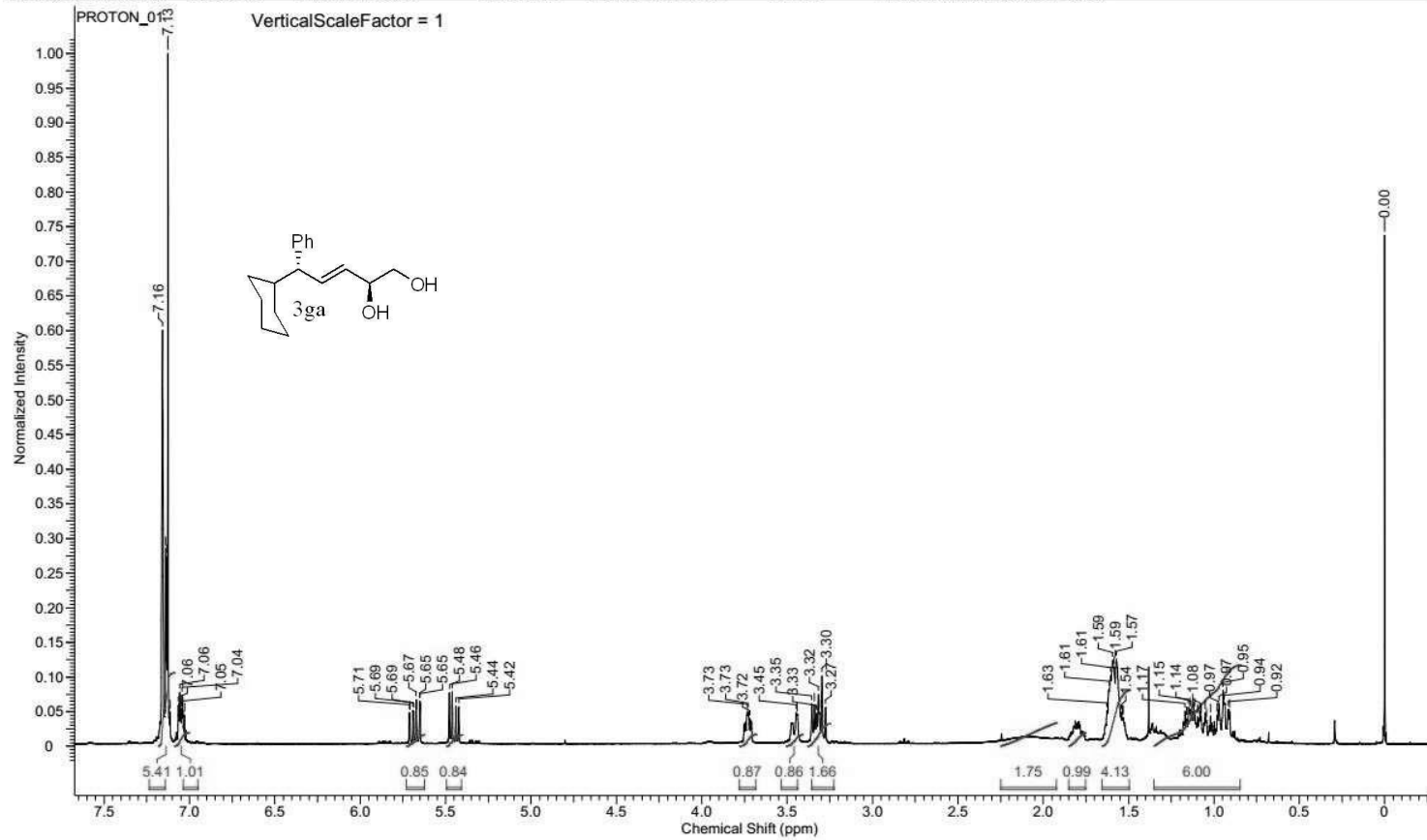
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-225-1_NOKTA	Date	Nov 11 2016
Date Stamp	Nov 11 2016	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERM-ENEP-225-1_NOKTA_20161111	01\PROTON_01.fid\fid	
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	56.00
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



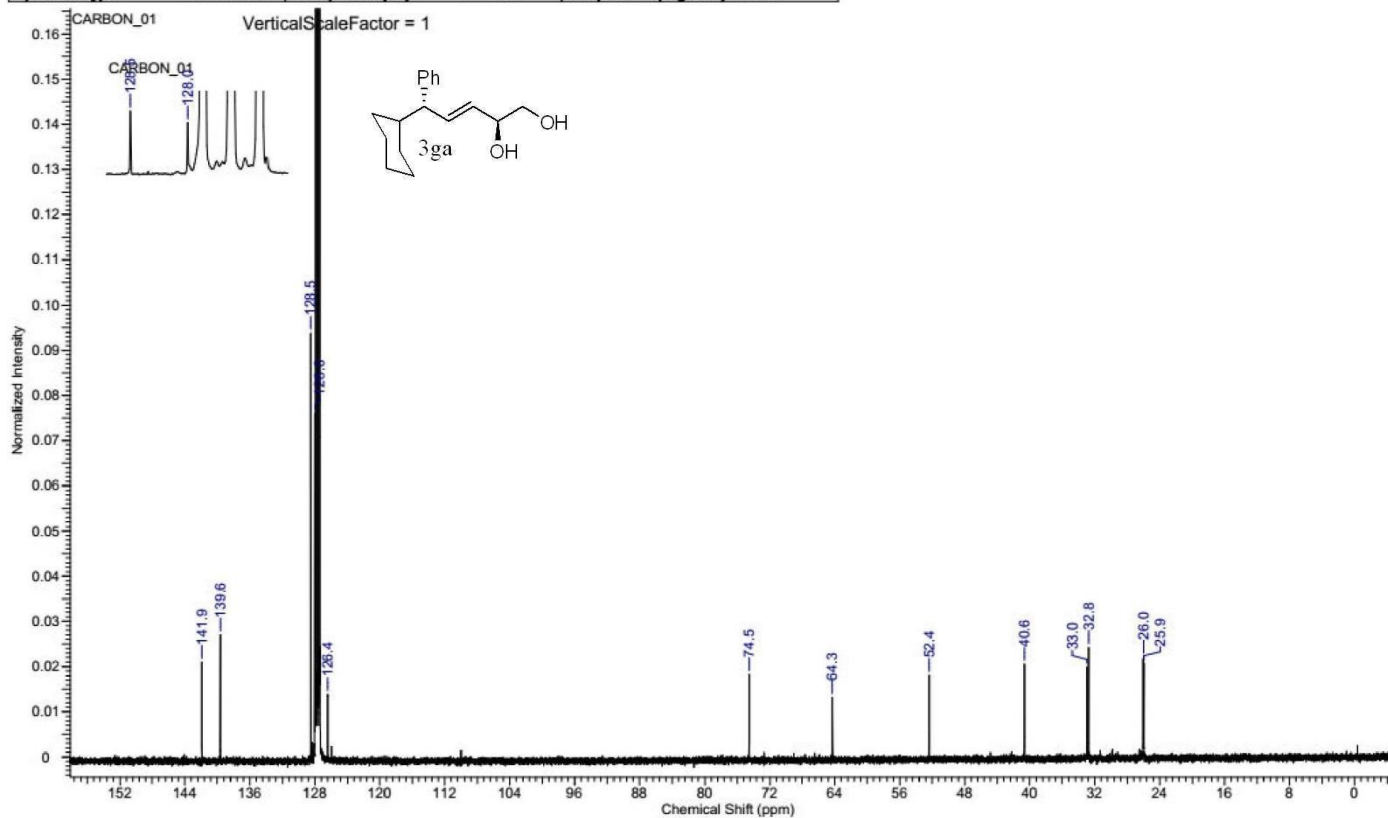
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-225-1_NOKTA	Date	Nov 11 2016
Date Stamp	Nov 11 2016	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERM-ENEP-225-1_NOKTA_20161111_01\CARBON_01.fid		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Original Points Count	32768
				Solvent	CHLOROFORM-d
				Temperature (degree C)	25.000



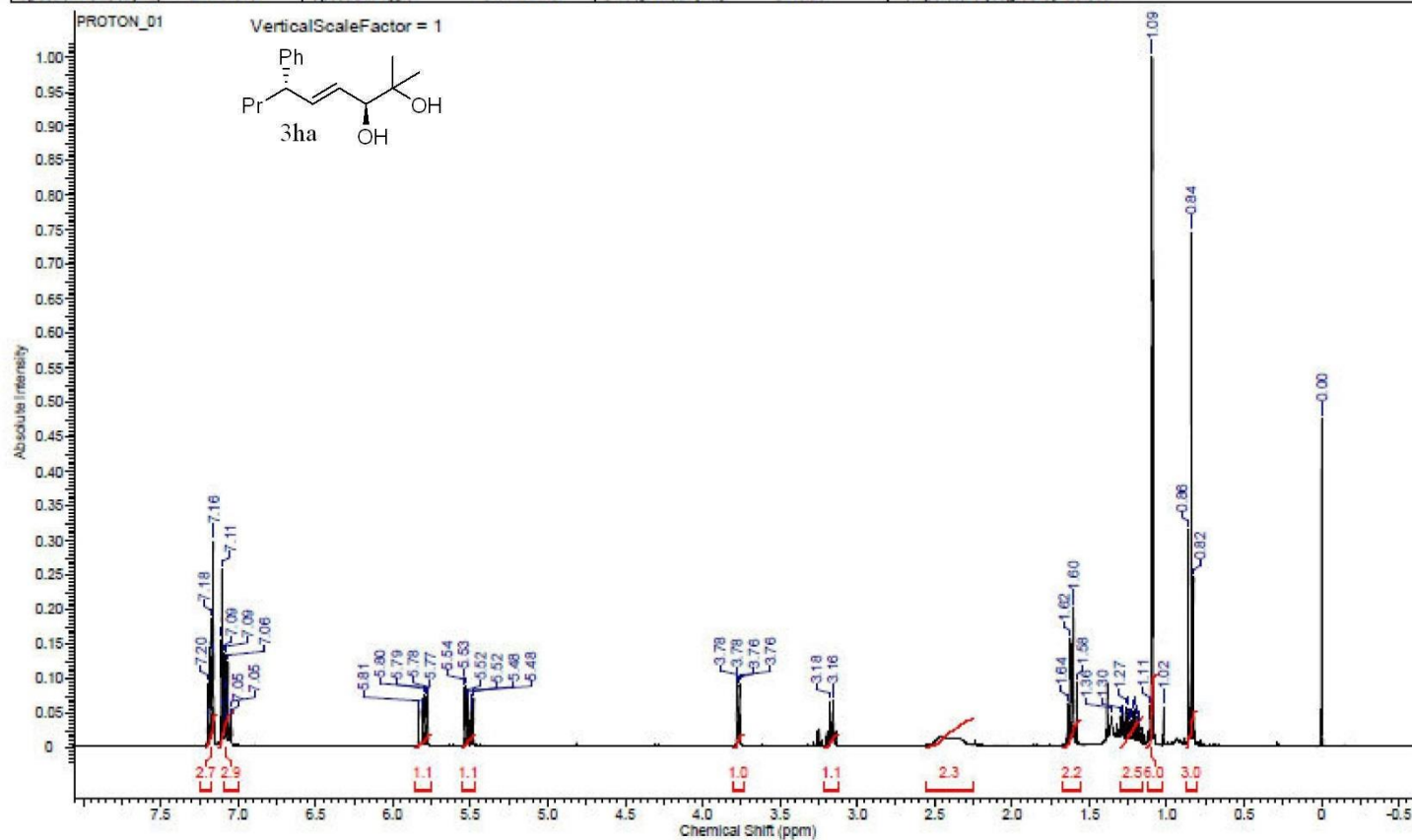
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-225-1_3	Date	Nov 30 2016
Date Stamp	Nov 30 2016	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERMAN\ERM-ENEP-225-1_3_20161130_01\PROTON_01.fid\fid		
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Spectrum Offset (Hz)	2415.9268	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26
				Original Points Count	16384
				Solvent	BENZENE-d6
				Temperature (degree C)	25.000



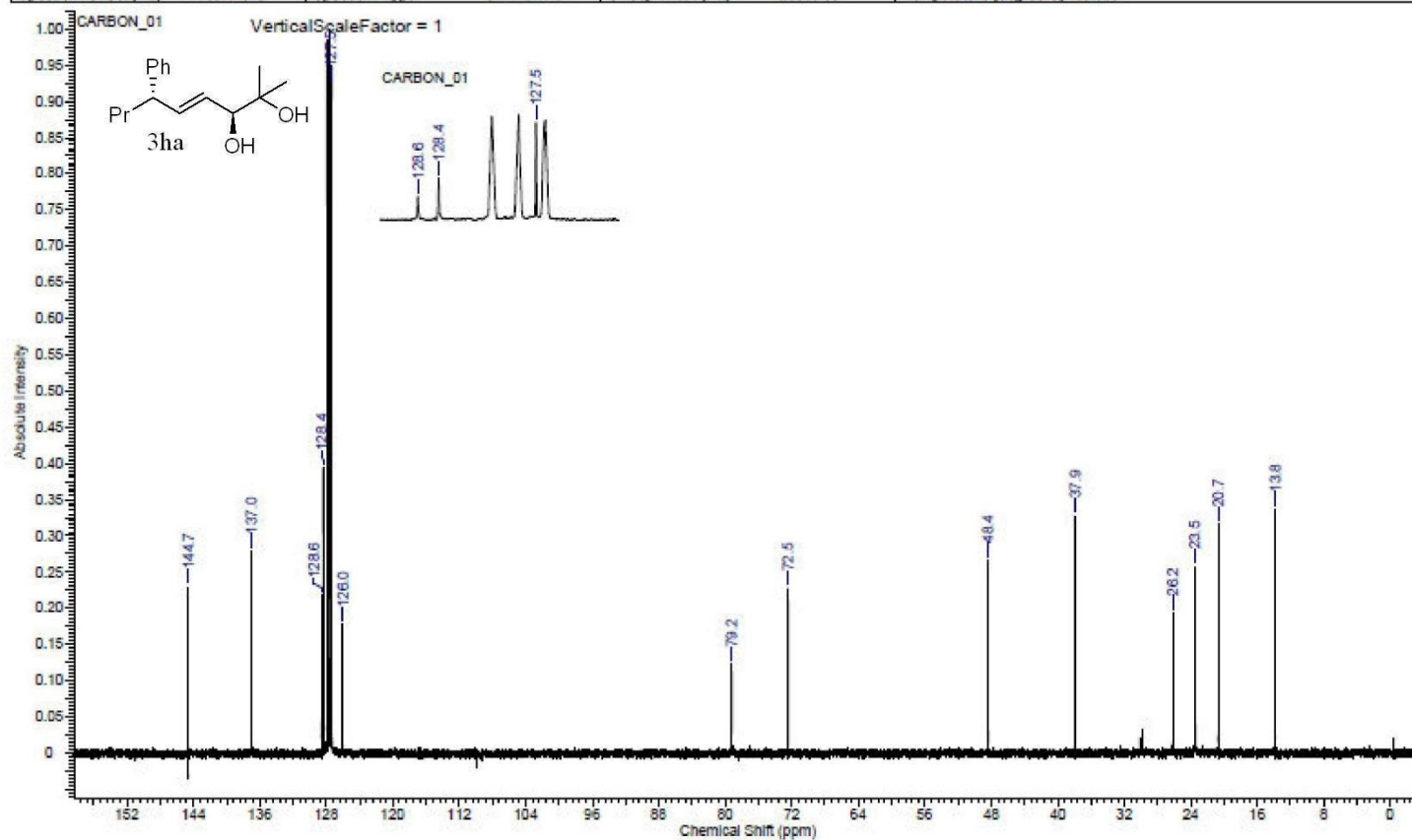
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	enep-225-1-3	Date	Nov 30 2016	Date Stamp	Nov 30 2016
File Name	C:\Users\Erman\Desktop\enep-225-1-3_20161130_01\CARBON_01.fid\fid			Frequency (MHz)	100.57		
Nucleus	13C	Number of Transients	20000	Original Points Count	32768		
Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6		
Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000		



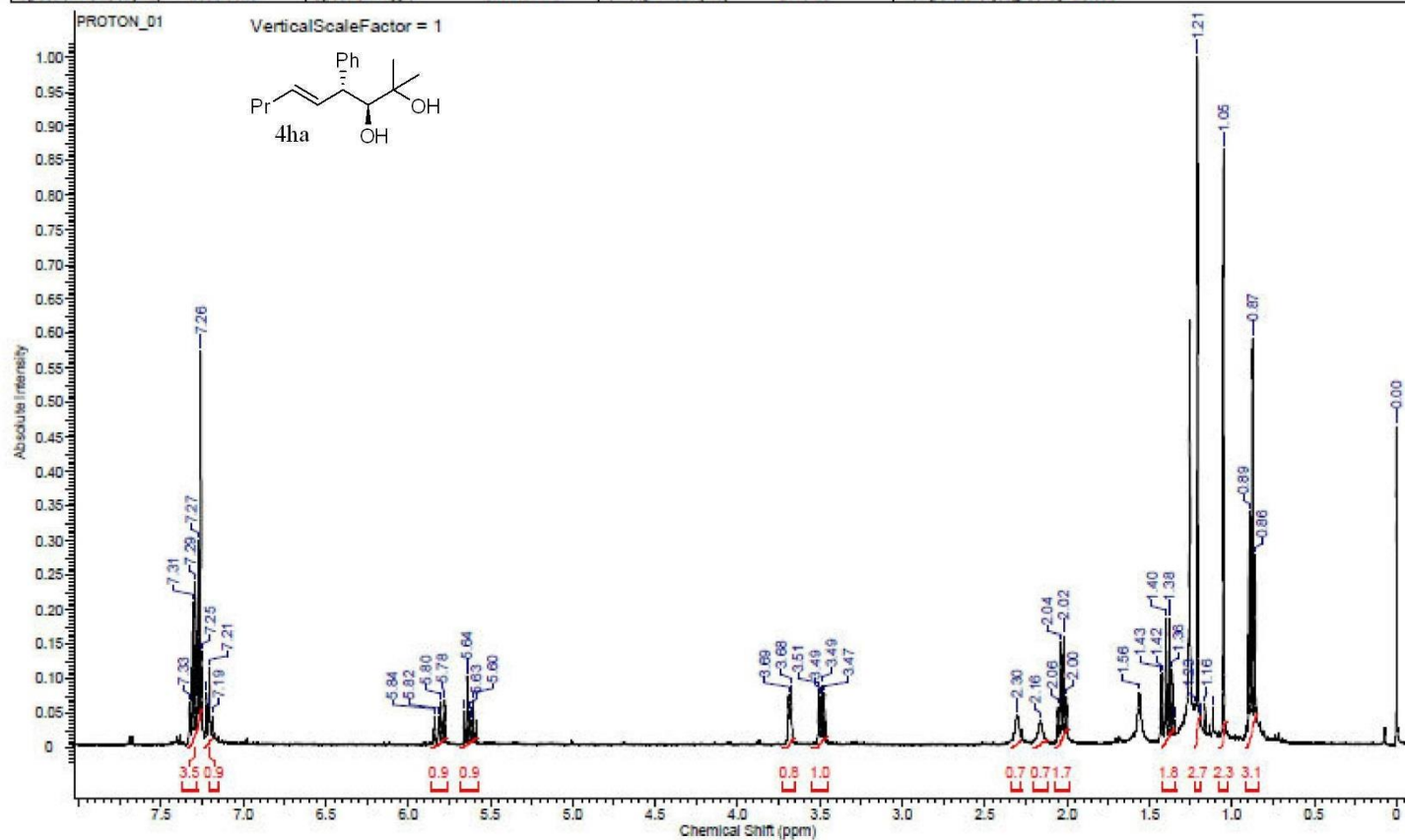
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-217-1_3		Date	Jun 13 2016	
Date Stamp	Jun 13 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-217-1_3_20160613_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	52.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	2417.4919	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



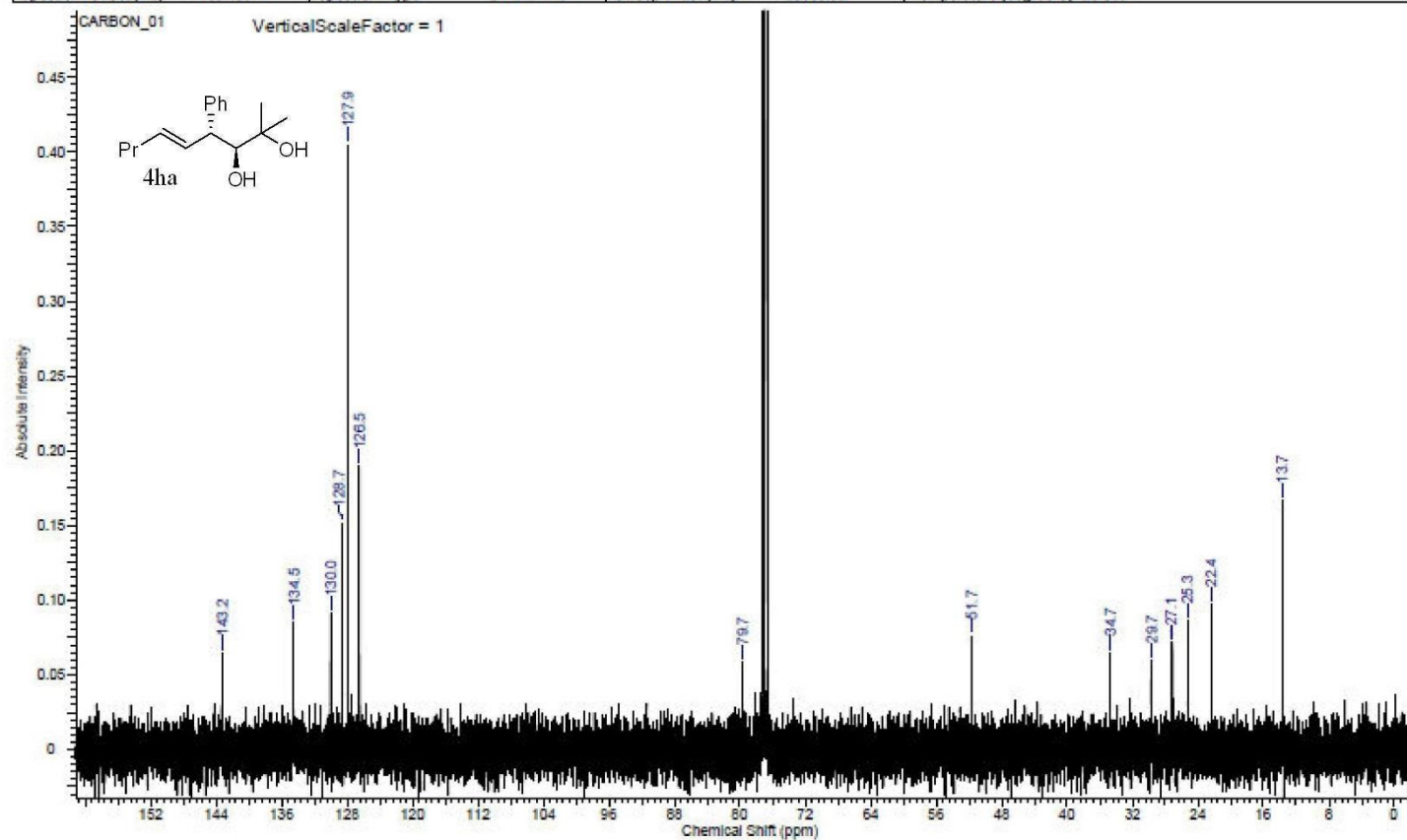
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-217-1_3		Date	Jun 13 2016	
Date Stamp	Jun 13 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-217-1_3_20160613_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	256	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



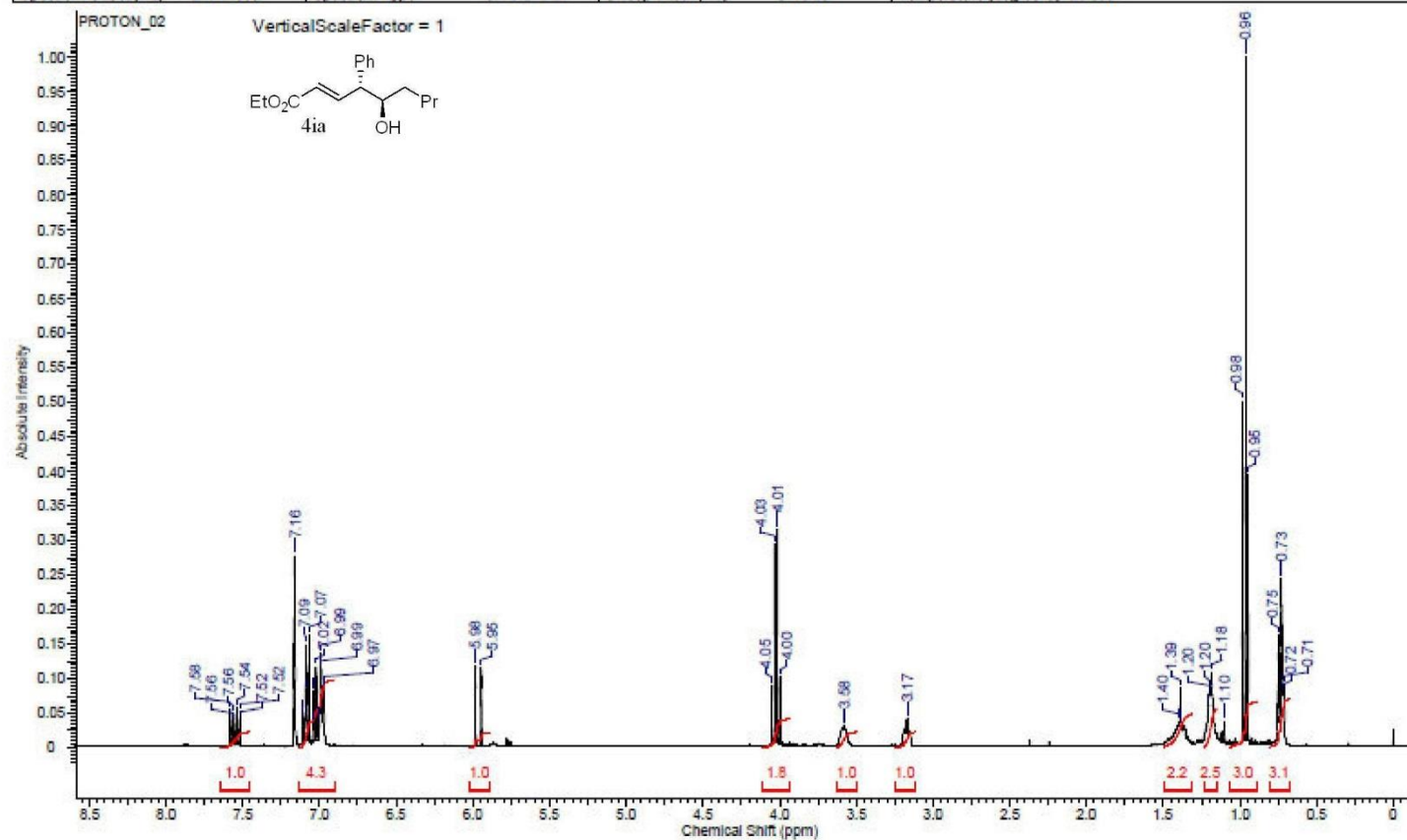
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-217-1_1		Date	Jun 13 2016	
Date Stamp	Jun 13 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-217-1_1_20160613_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



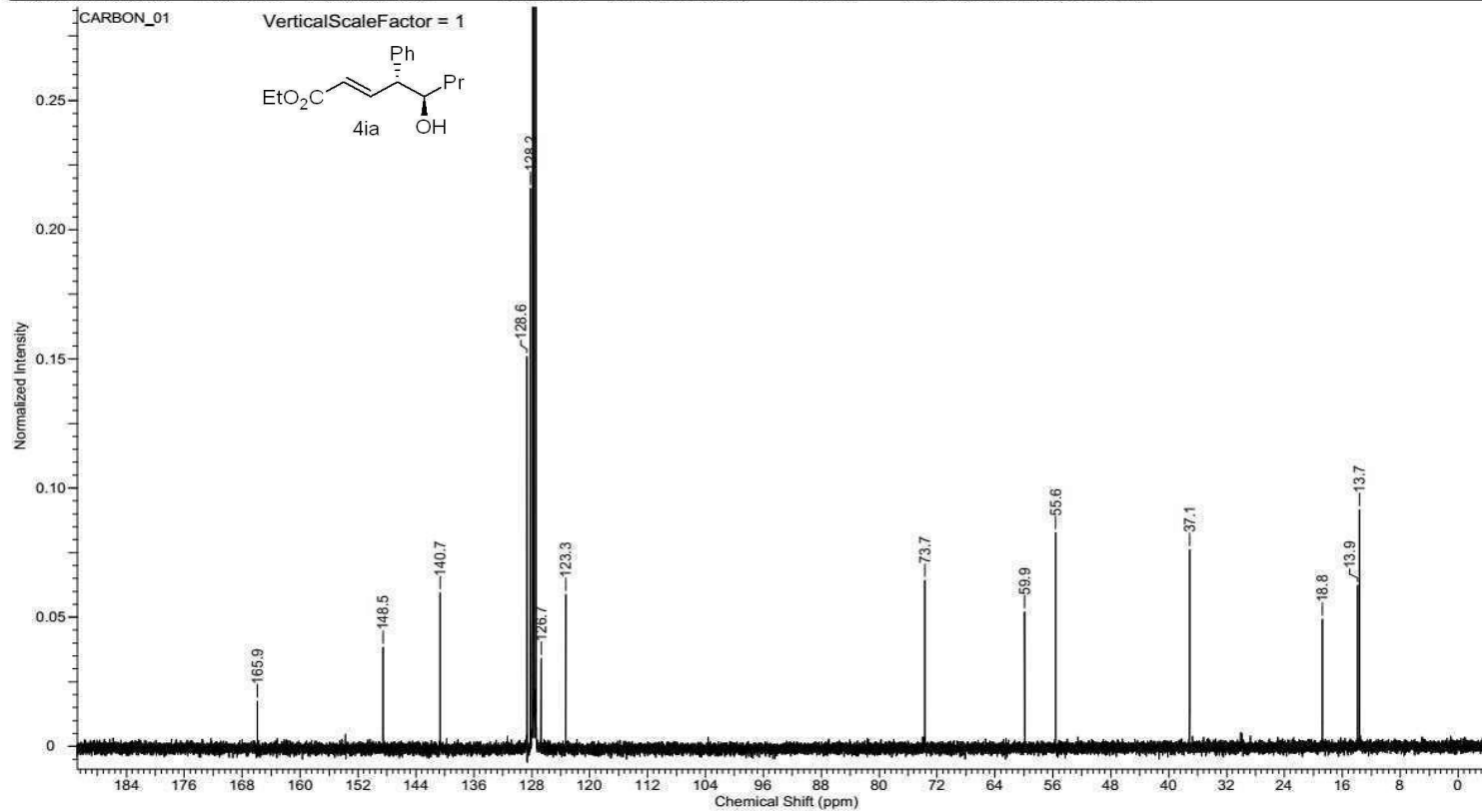
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-217-1_1		Date	Jun 13 2016	
Date Stamp	Jun 13 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-217-1_1_20160613_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



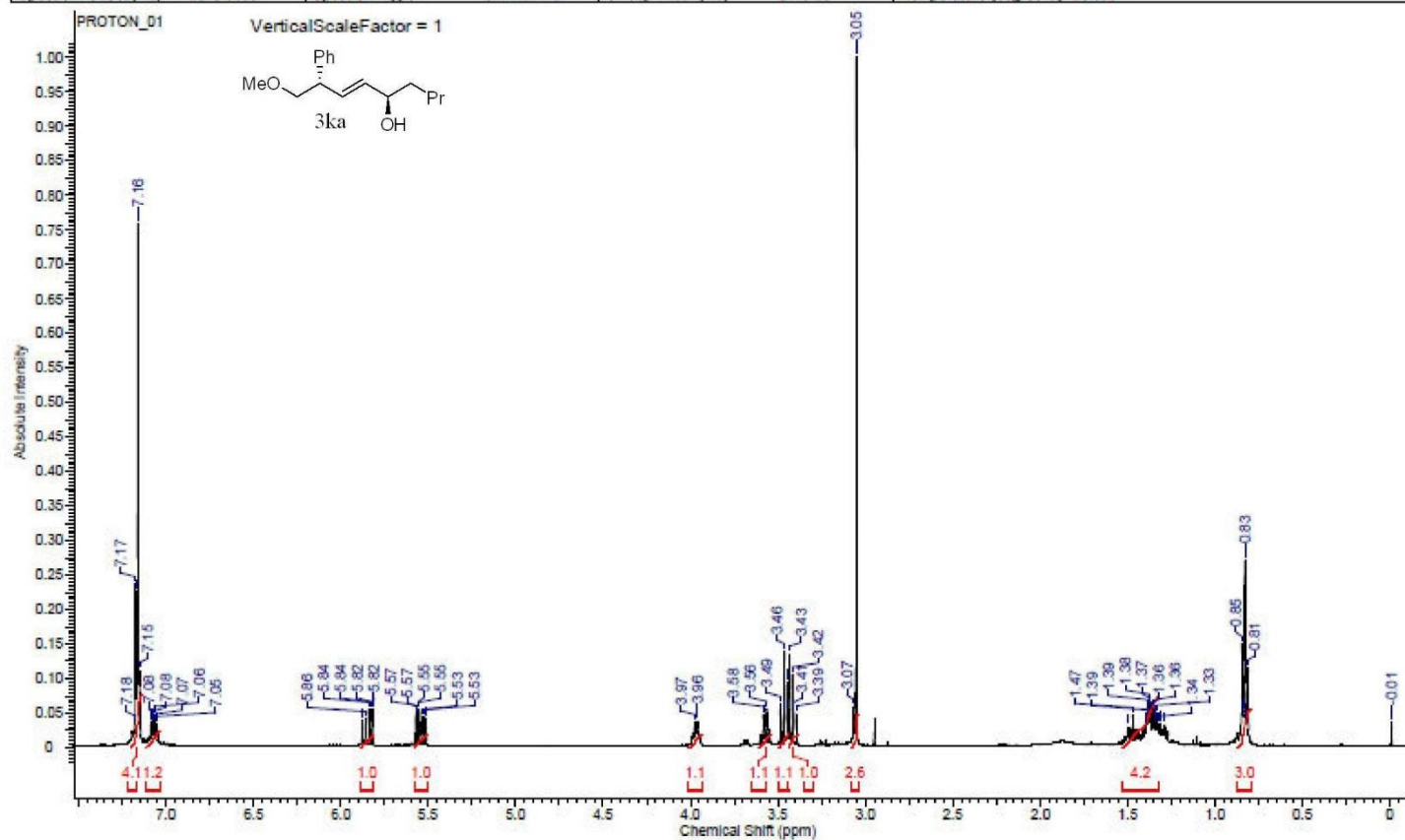
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-214-1_3		Date	May 26 2016	
Date Stamp	May 26 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-214-1_3_20160526_01\PROTON_02.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	2417.1006	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



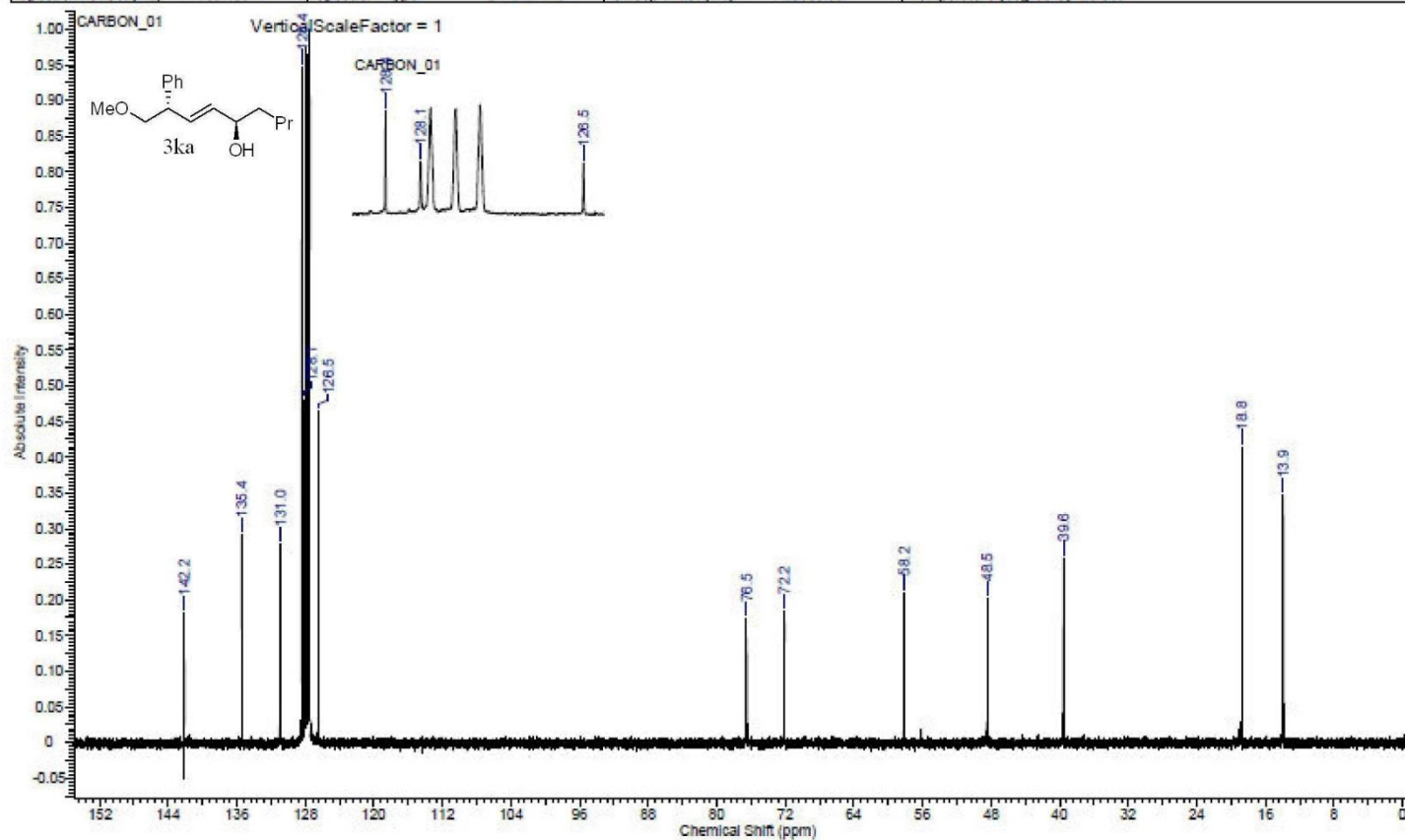
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-YAZMINE		Date	Dec 12 2016	
Date Stamp	Dec 12 2016	File Name	C:\Users\Erman\Desktop\ERM-YAZMINE_20161212_02\CARBON_01.fid\fid				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	13C	Number of Transients	1500	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



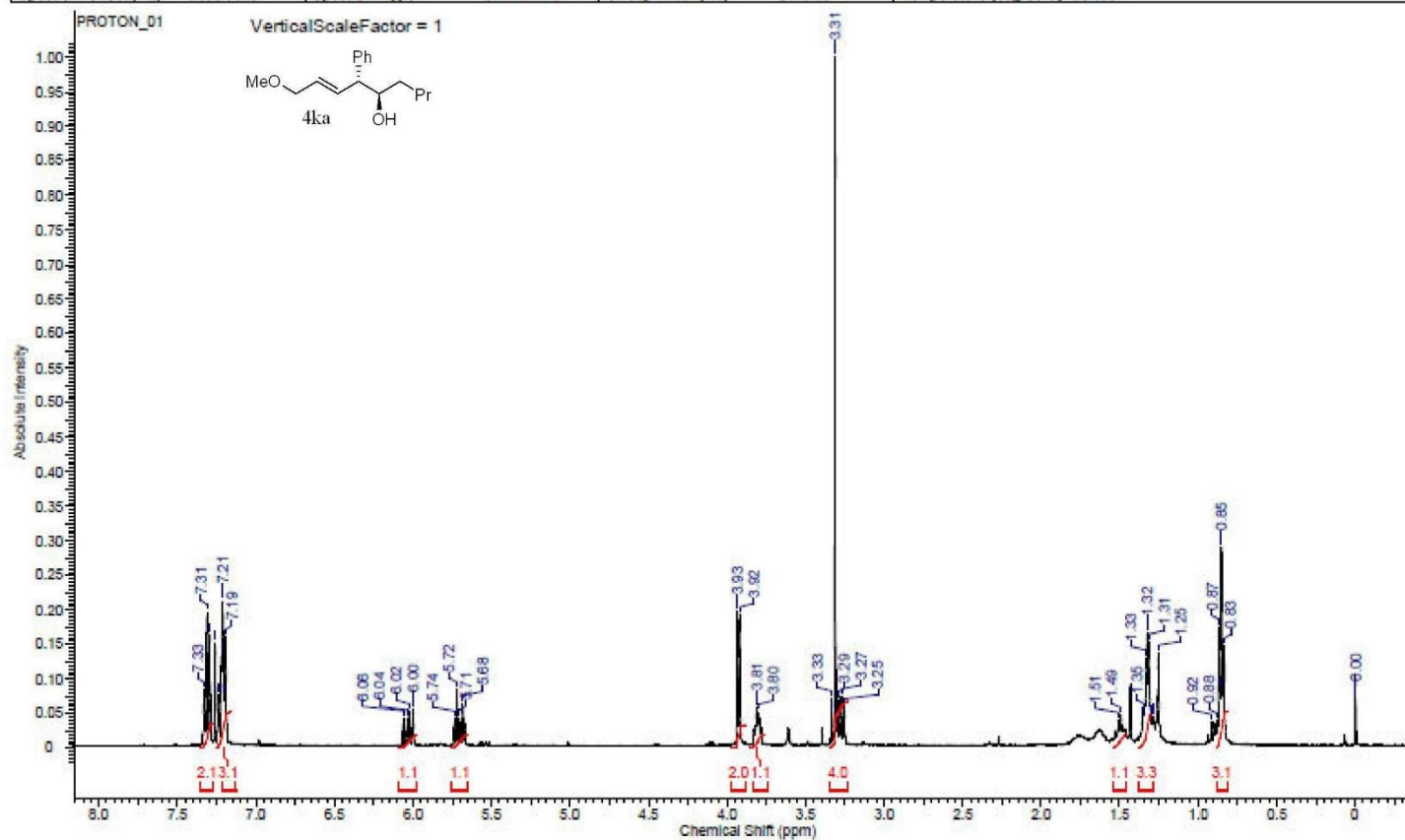
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-219-1_3		Date	Jun 21 2016	
Date Stamp	Jun 21 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-219-1_3_20160621_02\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	52.00	Solvent	BENZENE-d6
Spectrum Offset (Hz)	2378.0400	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



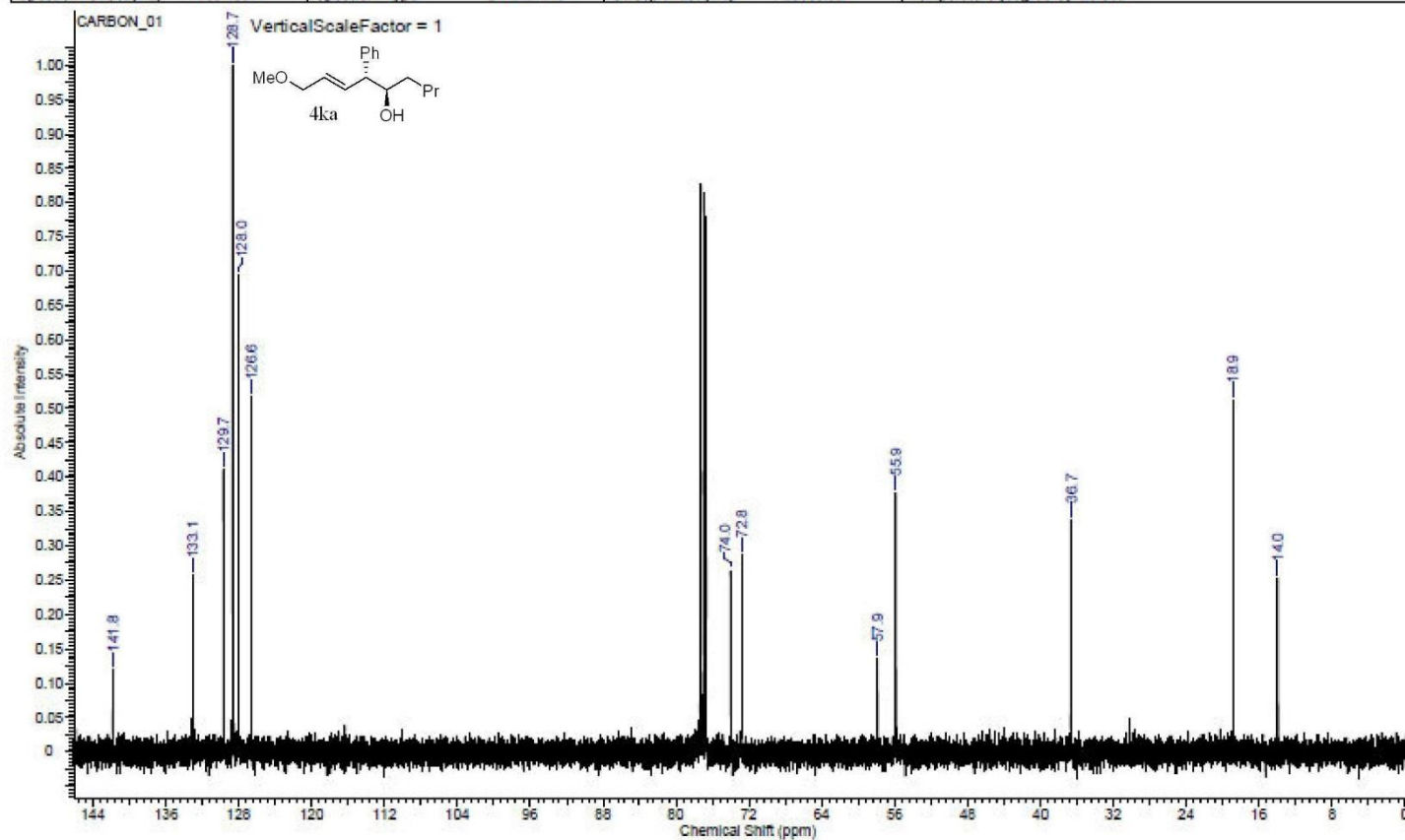
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-219-1_3	Date	Jun 22 2016
Date Stamp	Jun 22 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-219-1_3_20160621_02\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



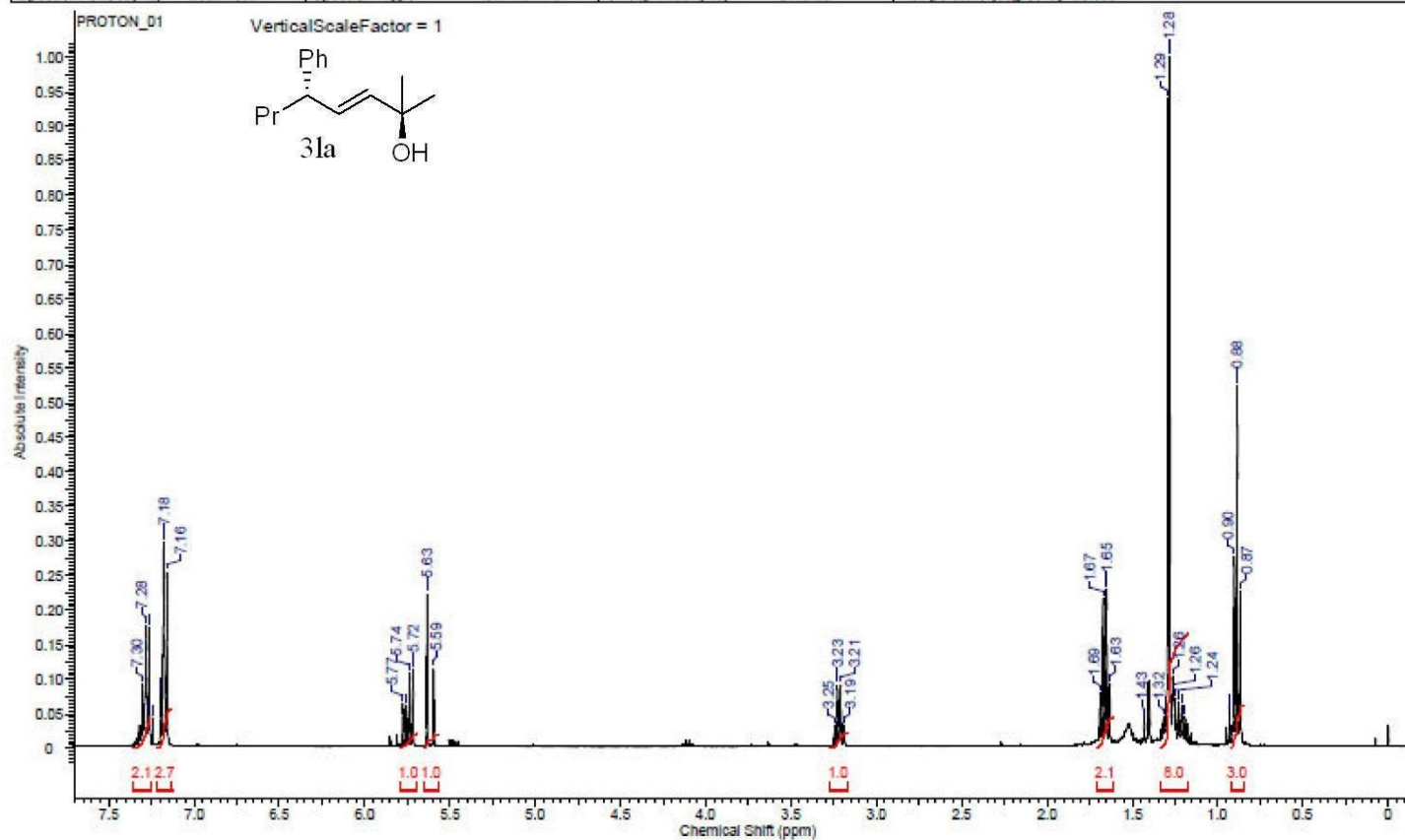
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-219-1_1		Date	Jun 22 2016	
Date Stamp	Jun 22 2016	File Name	C:\USERS\SIERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-219-1_1_20160622_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	¹ H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



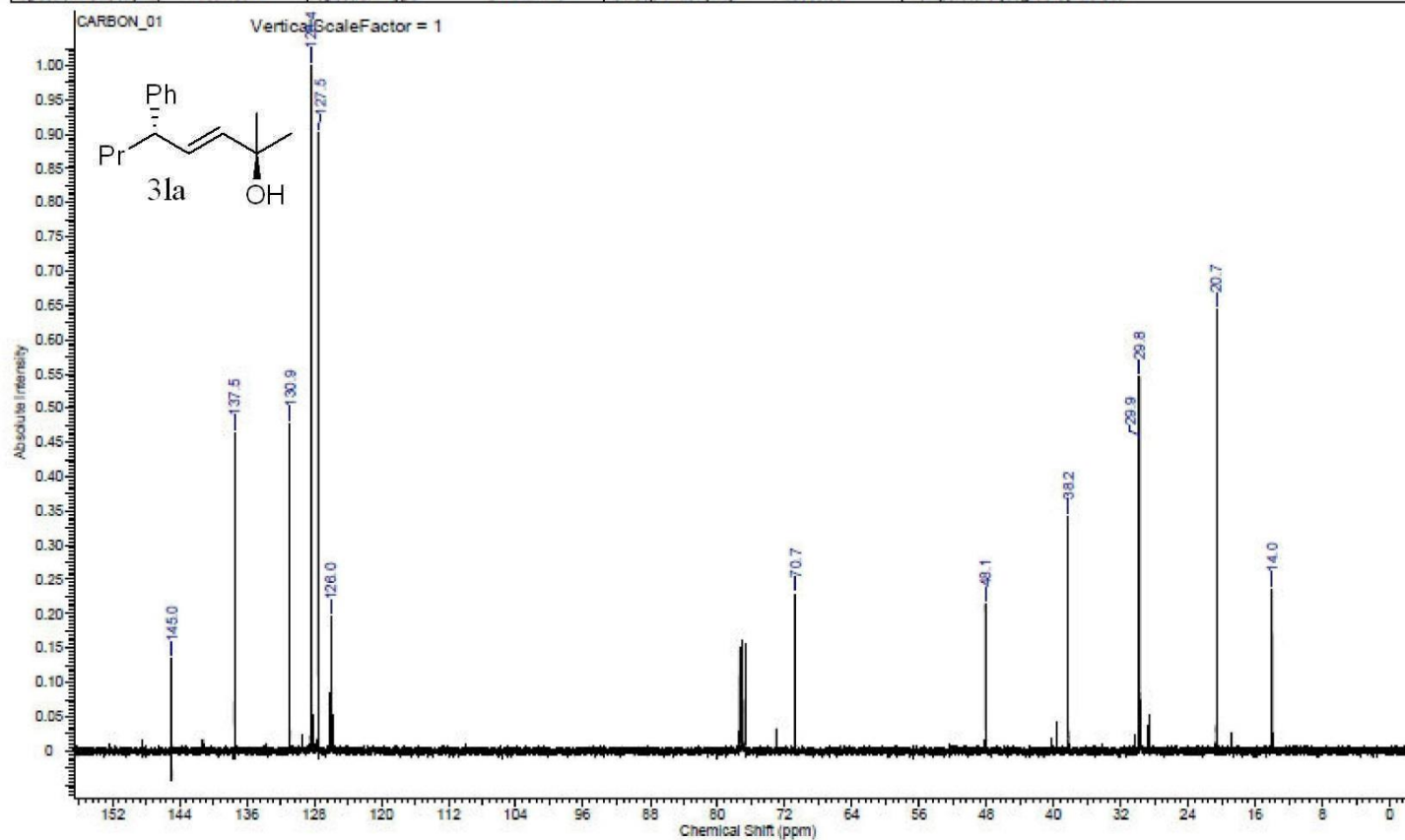
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-219-1_1		Date	Jun 22 2016	
Date Stamp	Jun 22 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-219-1_1_20160622_01\CARBON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	512	Original Points Count	32768
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000



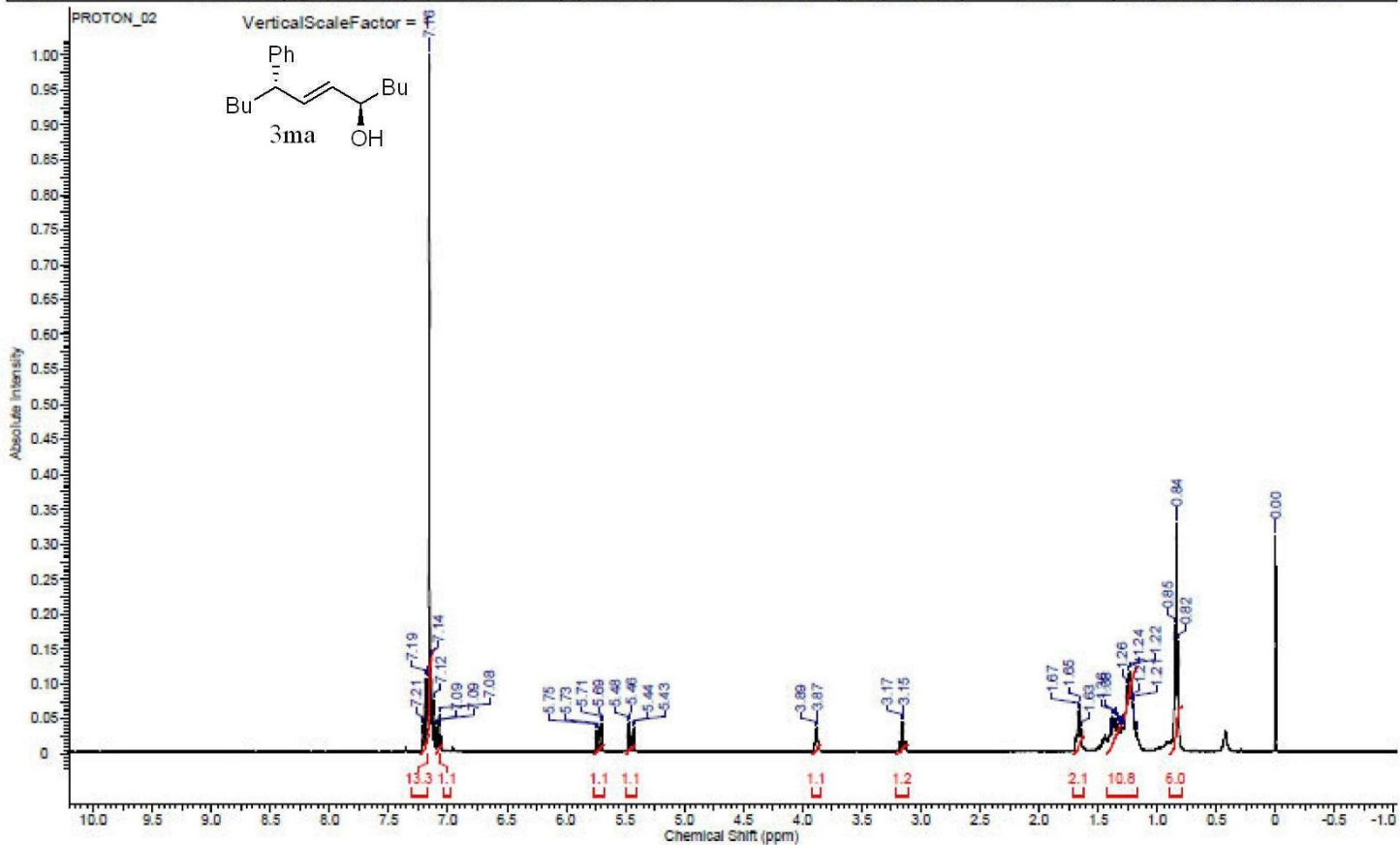
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-218-1_3		Date	Jun 17 2016	
Date Stamp	Jun 17 2016	File Name	C:\USERS\IERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-218-1_3_20160617_01\PROTON_01.FID\FID				
Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H	Number of Transients	8	Original Points Count	16384
Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	50.00	Solvent	CHLOROFORM-d
Spectrum Offset (Hz)	2392.4502	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



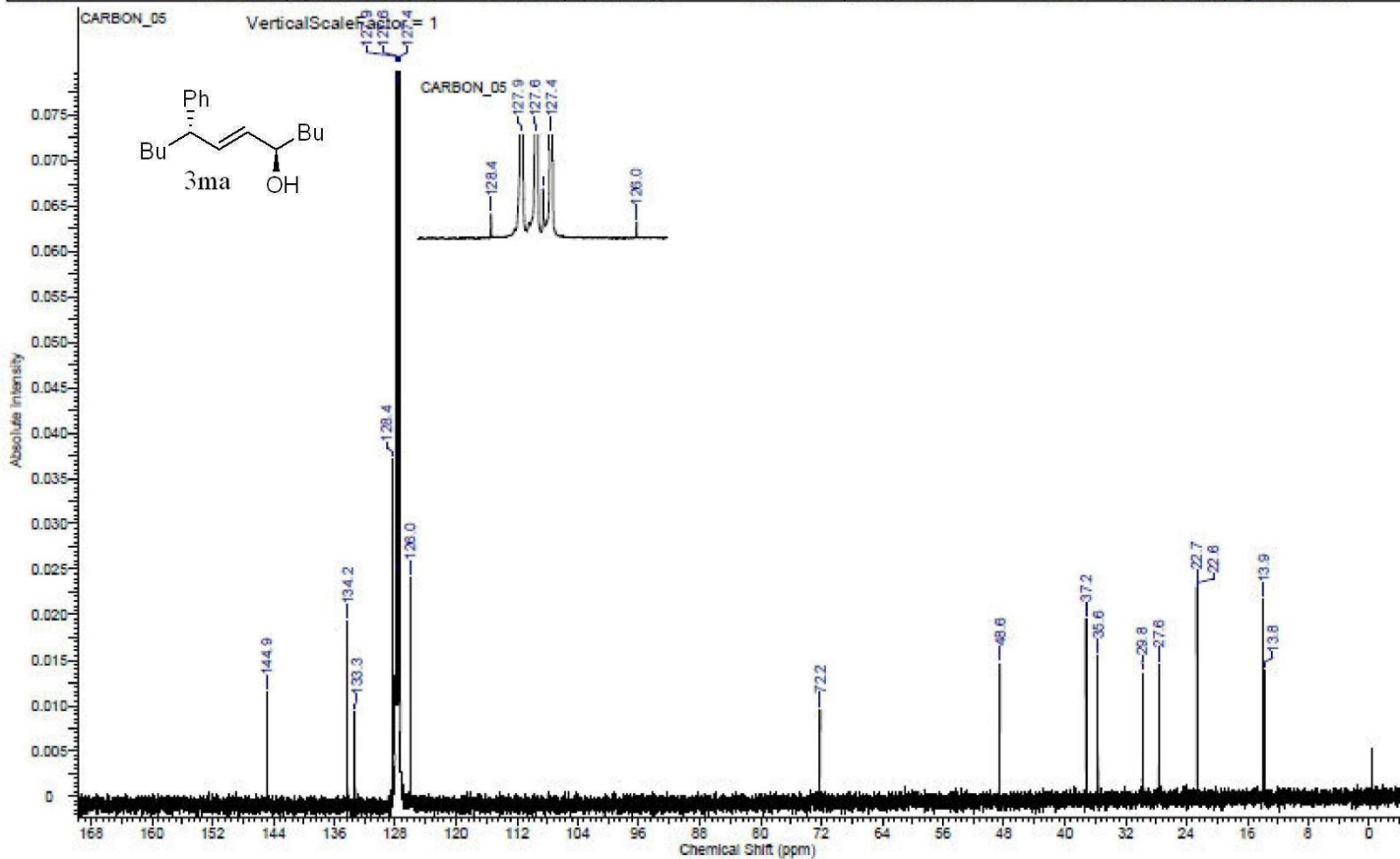
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-218-1_3	Date	Jun 17 2016
Date Stamp	Jun 17 2016	File Name	C:\USERS\ERMAN\DESKTOP\WET\ERM-ENEP-218-1_3_20160617_01\CARBON_01.FID\FID		
Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C	Number of Transients	256
Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	30.00
Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00
				Temperature (degree C)	25.000



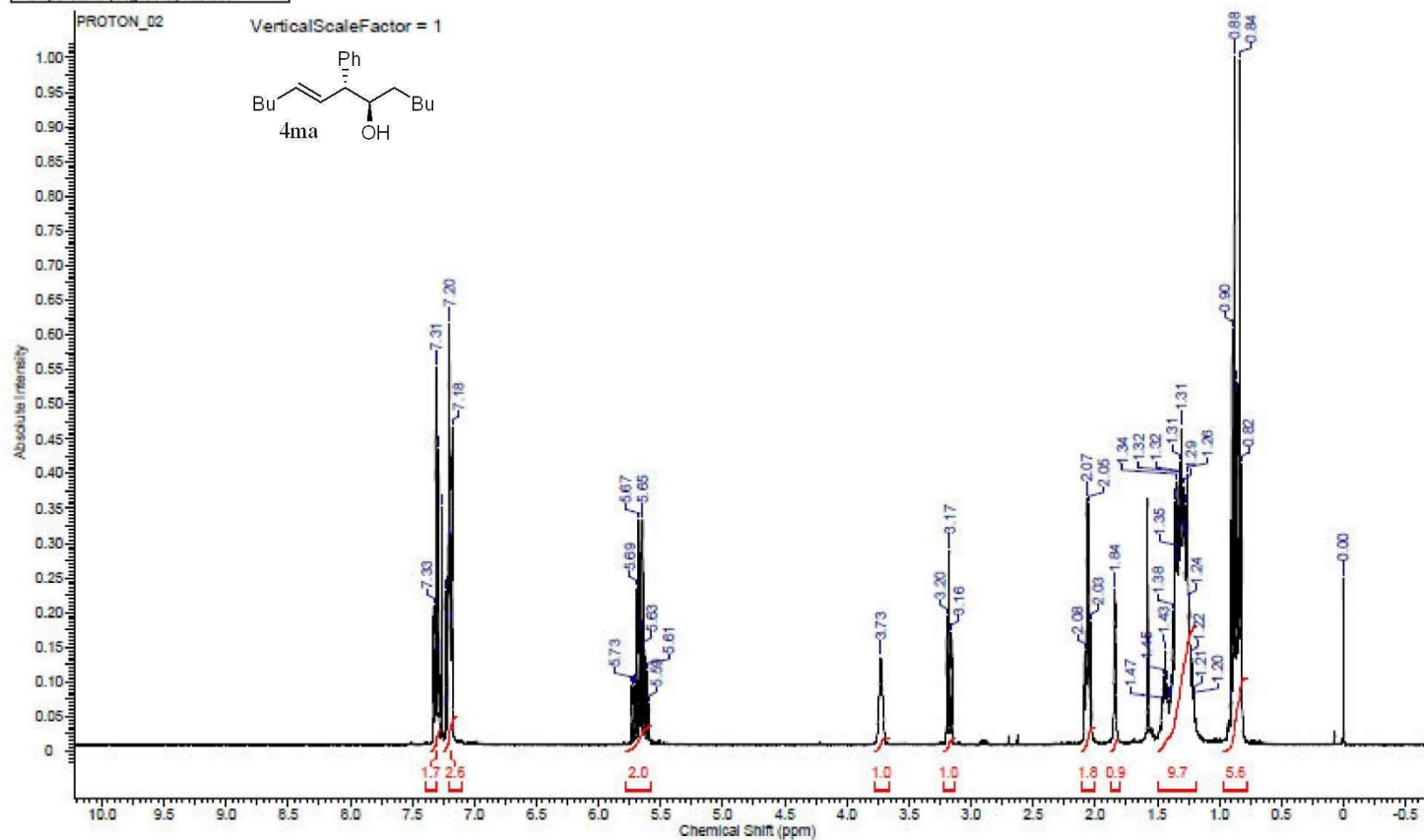
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-224-1 3-TMZ2		Date	Jul 22 2016	Date Stamp	Jul 22 2016	
File Name	FAERM-ENEP-224-1 3-TMZ2 20160722 01\PROTON_02.FID\FID	Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H				
Number of Transients	8	Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul	Receiver Gain	60.00
Solvent	BENZENE-d6	Spectrum Offset (Hz)	2417.1006	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	6410.26	Temperature (degree C)	25.000



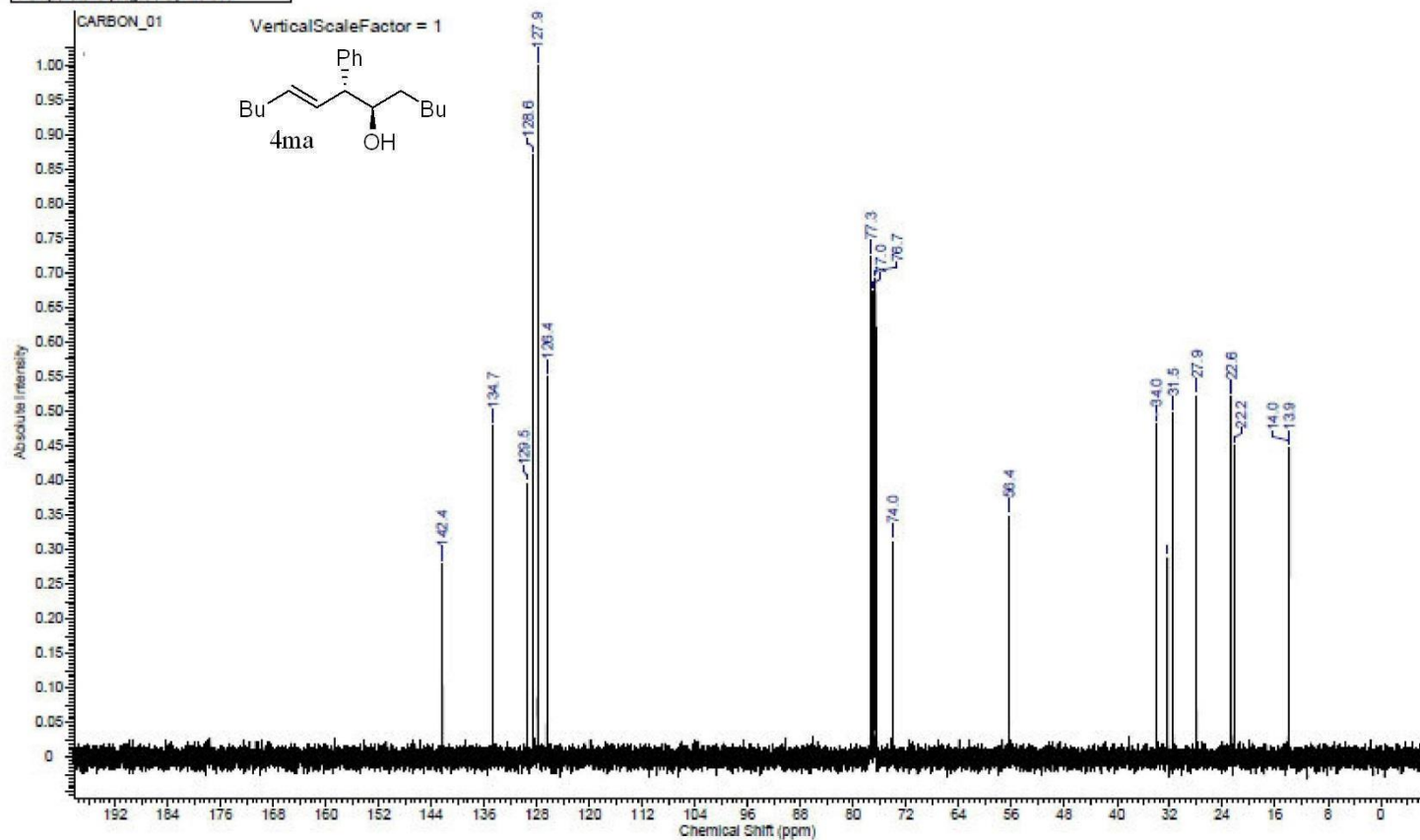
Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-224-1_3	Date	Jul 22 2016	Date Stamp	Jul 22 2016
File Name	F:\ERM-ENEP-224-1_3_20160722_01\CARBON_05.FID\FID	Original Points Count	32768	Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	10000	Spectrum Offset (Hz)	11061.4873	Points Count	s2pul	Receiver Gain	30.00
Solvent	BENZENE-d6	Spectrum Type	STANDARD	Sweep Width (Hz)	25000.00	Temperature (degree C)	25.000

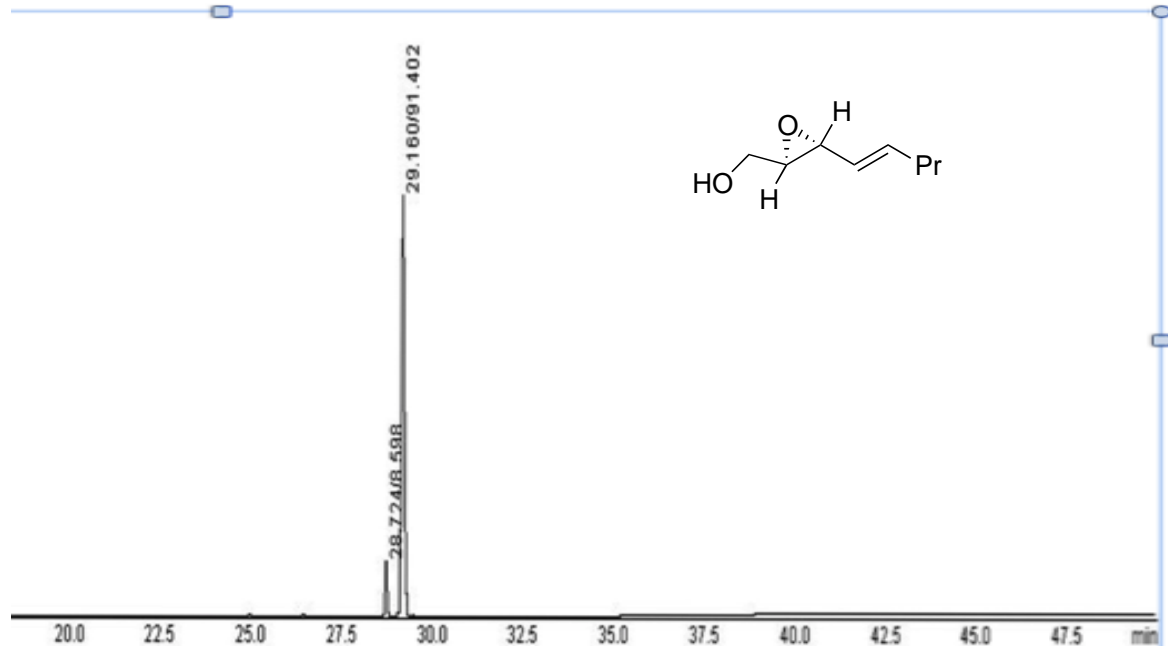
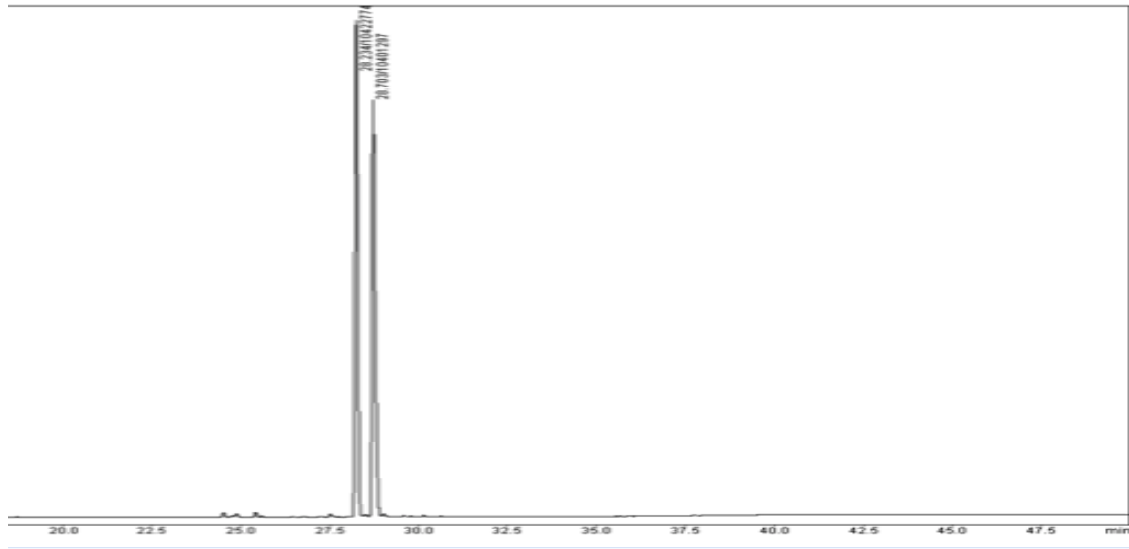


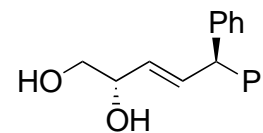
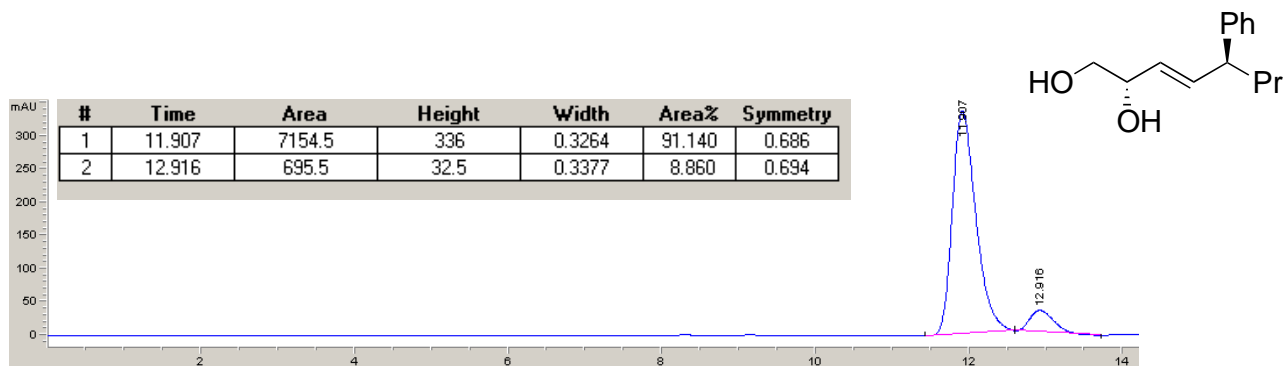
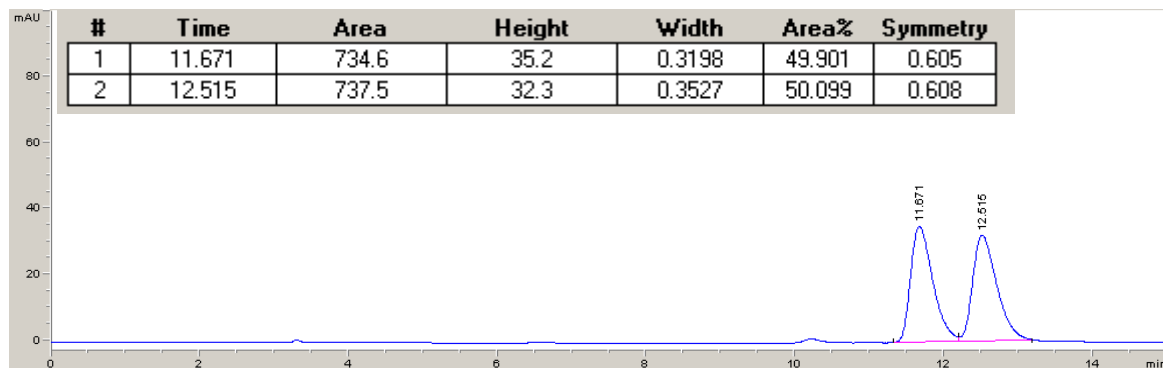
Acquisition Time (sec)	2.5559	Comment	ERM-ENEP-224-1_1	Date	Jul 18 2016	Date Stamp	Jul 18 2016
File Name	ERM-ENEP-224-1_1_20160718_01\PROTON_02.FID\FID	Frequency (MHz)	399.92	Nucleus	1H		
Number of Transients	8	Original Points Count	16384	Points Count	16384	Pulse Sequence	s2pul
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	2399.5020	Spectrum Type	STANDARD	Receiver Gain	60.00
Temperature (degree C)	25.000					Sweep Width (Hz)	6410.26



Acquisition Time (sec)	1.3107	Comment	ERM-ENEP-224-1 1	Date	Jul 18 2016	Date Stamp	Jul 18 2016
File Name	E:\ERM-ENEP-224-1_1_20160718_01\CARBON_01.FID\FID			Frequency (MHz)	100.57	Nucleus	¹³ C
Number of Transients	512	Original Points Count	32768	Points Count	32768	Pulse Sequence	s2pul
Solvent	CHLOROFORM-d	Spectrum Offset (Hz)	11061.5371	Spectrum Type	STANDARD	Receiver Gain	30.00
Temperature (degree C)	25.000					Sweep Width (Hz)	25000.00







TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. LEVENT ARTOK
Proje No:	114Z228
Proje Başlığı:	Alkenil Oksiranların Organoborlar ile Rodyum Katalizli Tepkimeleri: 4-Aril ya da 4-Alkenil Sübstitye Allil Alkollerin Sentezinde Regio ve Stereo Seçimli Bir Yöntem
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/10/2014 - 15/10/2016
Onaylanan Bütçe:	264465.0
Harcanan Bütçe:	216803.21
Öz:	Laboratuvarında sentezlenen alkenil epoksitlerin organoborlar ile rodyum ve paladyum katalizli tepkimeleri gerçekleştirilmiştir. Paladyum katalizli tepkimeler yüksek regio-seçimlilikte gerçekleşerek başlıca 1,4 katılma ürünü olan arillenmiş ya da alkenillenmiş allil alkol türevlerini oluşturmuştur. Tüm tepkimeler yüksek stereo-seçimlilik ile meydana gelmiştir. Epoksit uç karbonunun serbest ve korunmasız bir karbinol grubunun bulunmasının tepkime regio-seçimliliği için gerekli olduğu saptanmıştır. Bununla birlikte rodyum katalizörü ile yeterli verim miktarlarına ulaşılamamıştır.
Anahtar Kelimeler:	alkenil epoksit, allil alkol, organoboron, paladyum, rodyum
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet