

**Enin Karbonatların ve Enin Oksiranların Olefinler ile  
Paladyum Katalizli Tepkimeleri. Divinilallenlerin  
Enantiyo Saf Sentezinde Yeni bir Metod**

**Program Kodu: 1002**

**Proje No: 113Z221**

Proje Yürütücüsü:  
**Prof. Dr. Levent ARTOK**

Ekim 2014  
İzmir

## Önsöz

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 113Z211 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir. Çalışmanın tüm HRMS analizleri Dortmund Teknoloji Üniversitesinde Kütle Spektrometri laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	ii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
TABLO LİSTESİ .....	v
ÖZET .....	vi
ABSTRACT .....	vii
1. GİRİŞ .....	1
2. ARAÇ VE GEREÇ .....	3
2.1. GENEL .....	3
2.2. REAKTANT SENTEZİ .....	3
2.2.1. (E)-metil (4-metildek-3-en-5-in-2-il) karbonat (1) Sentezi .....	3
2.2.2. (Z)-2,2-dimetil-3-(2-metilokt-1-en-3-in-1-il)oksiran (2) sentezi (Şekil 5) .....	5
2.2.3 (3-((Z)-2-Metilokt-1-en-3-inil)oksiran-2-il)metanol (3) Sentezi (Şekil 6) .....	6
2.2.4. Alkenil bor esterlerin sentezi (Şekil 7) .....	7
2.3. REAKTANTLARIN KARAKTERİZASYONU .....	8
2.4. PALADYUM KATALİZLİ TEPKİMELERİN GENEL YÖNTEMLERİ .....	9
2.5. ÜRÜNLERİN KAREKTERİZASYONU .....	10
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	12
3.1. ENİN KARBONAT 1 BİLEŞİĞİNİN ETİL AKRİLAT İLE PALADYUM KATALİZLİ TEPKİMELERİ .....	12
3.2. ENİN OKSİRAN BİLEŞİĞİNİN ALKENİLBOR İLE PALADYUM KATALİZLİ TEPKİMELERİ .....	15
3.3. ENİN OKSİRAN BİLEŞİĞİNİN ARİLBOR İLE PALADYUM KATALİZLİ TEPKİMELERİ .....	18
4. SONUÇ .....	23
5. KAYNAKLAR .....	24

## Şekil Listesi

Şekil 1. Enin karbonatların paladyum katalizli alkoksikarbonilasyon ve arilasyon tepkimeleri	1
Şekil 2. $\sigma$ -Allenil paladyum(II) kompleksleri üzerinden yürüyen çeşitli tepkimeler.....	2
Şekil 3. Enantiyosaf enin karbonatların paladyum katalizli alkoksikarbonilasyon tepkimeleri.	2
Şekil 4. Enin karbonat <b>1</b> bileşiğinin sentezi .....	4
Şekil 5. Enin oksiran <b>2</b> bileşiğinin sentezi.....	6
Şekil 6. Enin oksiran <b>3</b> bileşiğinin sentezi.....	7
Şekil 7. Alkenil bor esterlerin sentezi.....	7
Şekil 8. Substrat <b>3</b> ile alkenilbor esterlerin oluşumu .....	16
Şekil 9. Substrat <b>3</b> ile fenilbor esterlerin oluşumu.....	19
Şekil 10. Önerilen mekanizma .....	233

## Tablo Listesi

<b>Tablo 1.</b> Enin karbonat 1 bileşiminin etil akrilat ile paladyum katalizli tepkimeleri .....	13
<b>Tablo 2.</b> Enin oksiran 2 bileşiminin alkenilboronik asit ile paladyum katalizli tepkimeleri .....	15
<b>Tablo 3.</b> Enin oksiran 3 bileşiminin alkenilboronik pinakol ester ile paladyum katalizli tepkimeleri .....	17
<b>Tablo 4.</b> Enin oksiran 2 bileşiminin fenilboronik asit (9) ile paladyum katalizli tepkimeleri .....	18
<b>Tablo 5.</b> Enin oksiran 3 bileşiminin paladyum katalizli tepkimeleri .....	20
<b>Tablo 6.</b> Enin oksiran 3 bileşiminin paladyum katalizli tepkimelerinde ligand etkisi .....	21

## Özet

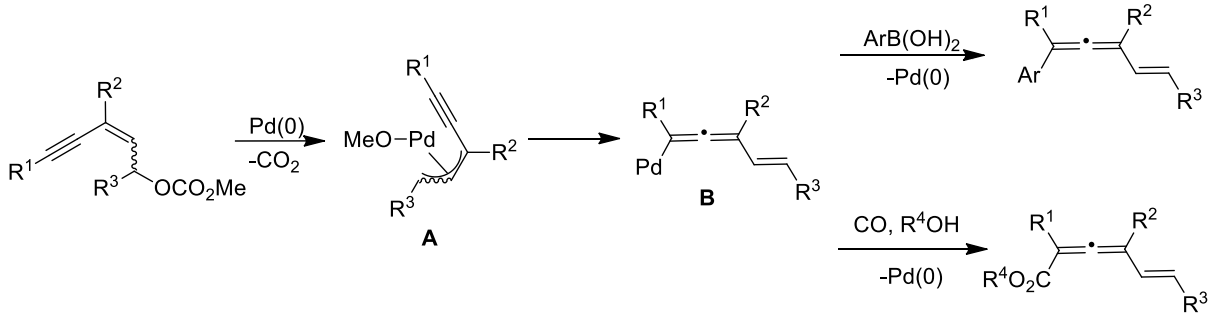
Konjuge enin oksiranların alkenil ve arilboronik asit türevleri ile Pd(0) katalizli tepkimeleri allilik pozisyonunda bir hidroksil grubu bulunan divinilallen ve aril gruplu vinilallen bileşiklerini oluşturmuştur. Yapıların olefinik grupları tamamen (*E*)-konfigürasyonunda meydana gelmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda tepkimelerin orta mertebede stereo seçimlilik ile yürüdüğü saptanmıştır. Tepkimeler başlıca oksiran halkasına göre *anti* pozisyonunda paladyum katılması ile bir  $\pi$ -allilpaladyum oluşması ile başlamaktadır. Sonraki adımlarda paladyumun aynı konfigürasyonda uzak alkenil karbona göçü ile  $\sigma$ -allenil paladyum(II) kompleksine dönüşmesi ve sonunda organobor ile transmetallasyon işlemleri gerçekleşmektedir.

## Abstract

Pd(0)-catalyzed reactions of conjugated enyne oxiranes with alkenyl- and arylboronic acid derivatives produce divinylallenes and aryl substituted vinylallenes with a hydroxyl group on the allylic position. The reactions yielded products exclusively in (*E*)-configuration. The studies established the reaction, up to the present, to proceed with moderate stereoselectivity. The reactions initiate with opening of the oxirane ring via *anti* attack of palladium to lead a  $\pi$ -allylpalladium complex. The following steps involve a palladium migration to the far alkynyl carbon to form a  $\sigma$ -allenyl palladium(II) complex, which takes place with retention of configuration, and transmetalation with an organoboron reagent, respectively.

## 1. Giriş

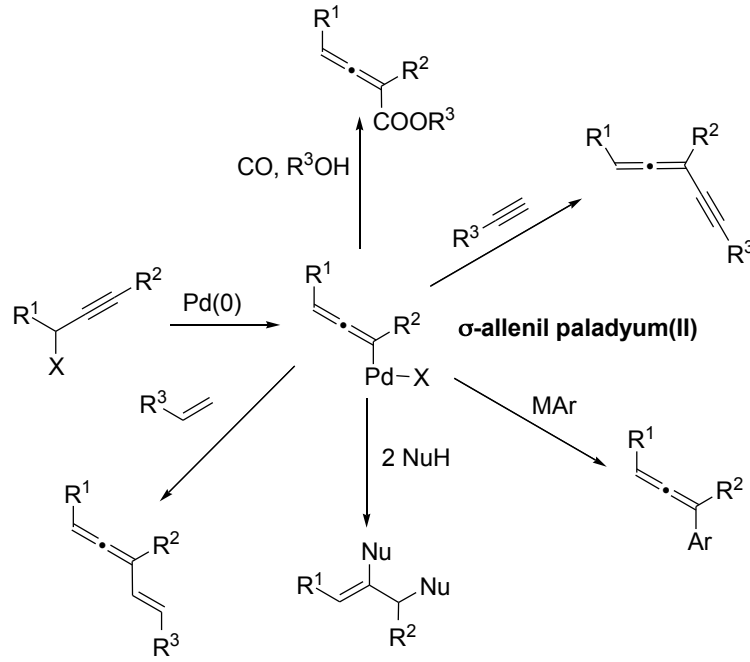
Enin karbonat bileşiklerinin kullanıldığı önceki çalışmalarımızda ilk defa paladyum katalizli alkoksikarbonilasyon (Akpınar vd., 2011) ve organoboronlar (Üçüncü vd., 2011) ile tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Her iki tepkimede elde edilen sonuçlar belirtilen allilik reaktiflerin Pd(0) ile gösterdiği reaktiviteye benzer şekilde ilk adımda  $\pi$ -allilpaladyum kompleksi (**A**) oluştuğu sonrası paladyum kayması ve  $\pi$  elektronların düzenlenmesi neticesinde  $\sigma$ -allenil paladyum(II) kompleksine (**B**) dönüştüğü düşünülmektedir (Şema 1). Tepkime sonunda yeni bir fonksiyonel gruba sahip allenil yapının oluşmasında **B** ara yapısı anahtar rol oynamaktadır.



**Şekil 1.** Enin karbonatların paladyum katalizli alkoksikarbonilasyon ve arilasyon tepkimeleri

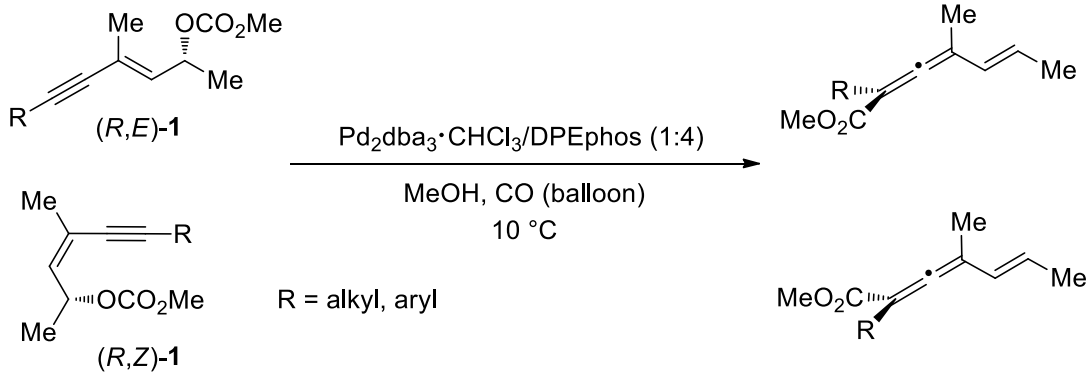
$\sigma$ -Allenil paladyum(II) kompleksleri bir çok çapraz bağlanma tepkimelerinde oldukça aktif bir organometal yapıdır (Tsuji, ). Bu nedenle bu kompleksleri oluşturabilen propargilik bileşikler ile olduğu gibi Heck, Sonogashira ve Suzuki tarzında tepkimeler gerçekleştirmek mümkündür (Şekil 2).





**Şekil 2.**  $\sigma$ -Allenil paladyum(II) kompleksleri üzerinden yürüyen çeşitli tepkimeler

Devam eden çalışmalarımızda enin karbonatların alkoksikarbonilasyon tepkimelerinde yüksek mertebede merkezi kiralitenin eksensel kiraliteye aktarımında mümkün olduğunu da gösterebildik (Kuş vd., 2014) (Şekil 2).



**Şekil 3.** Enantiyosaf enin karbonatların paladyum katalizli alkoksikarbonilasyon tepkimeleri.

Proje kapsamında bir 2-en-4-in karbonat bileşiği ile etil akrilatın paladyum katalizli Heck tipi tepkimeleri çalışılmıştır. Tepkime optimizasyonu ile ilgili çok sayıda denemeler gerçekleştirilmiş ancak arzu edilen divinilallen ürün oluşumunda tepkime seçimliliği arzu edilen oranlara arttırılamamıştır. Bunda en önemli neden Heck tipi tepkimelerde genel olarak uygulanan kısmen yüksek tepkime sıcaklıklarında divinilallenlerin kararsız olması nedeniyle bozunma ürünlerine dönüşmesidir. Çalışmalarda alkenilasyon reaktifi olarak akrilat ya da

stiren gibi aktif alken reaktifler yerine alkenilboronların kullanılması divinilallen yapıların oluşmasını mümkün kılmıştır. Çalışmalarda enin karbonat yapıların yerine de enin oksiran reaktiflerinin kullanımı kararlaştırılmıştır. Enin oksiranlar ile olan tepkimelerde oluşan divinilallen yapıları oksiran halkasının açılımı nedeniyle hidroksil grupları oluşturmaktadır. Yapının bu şekilde bir reaktif fonksiyonel gruba sahip olması daha fazla çeşitlilikte ve olasılıkta türevlendirilmesini mümkün kılacak dolayısıyla divinilallen ürünün daha değerli olmasına neden olacaktır.

## 2. Araç ve Gereç

### 2.1. Genel

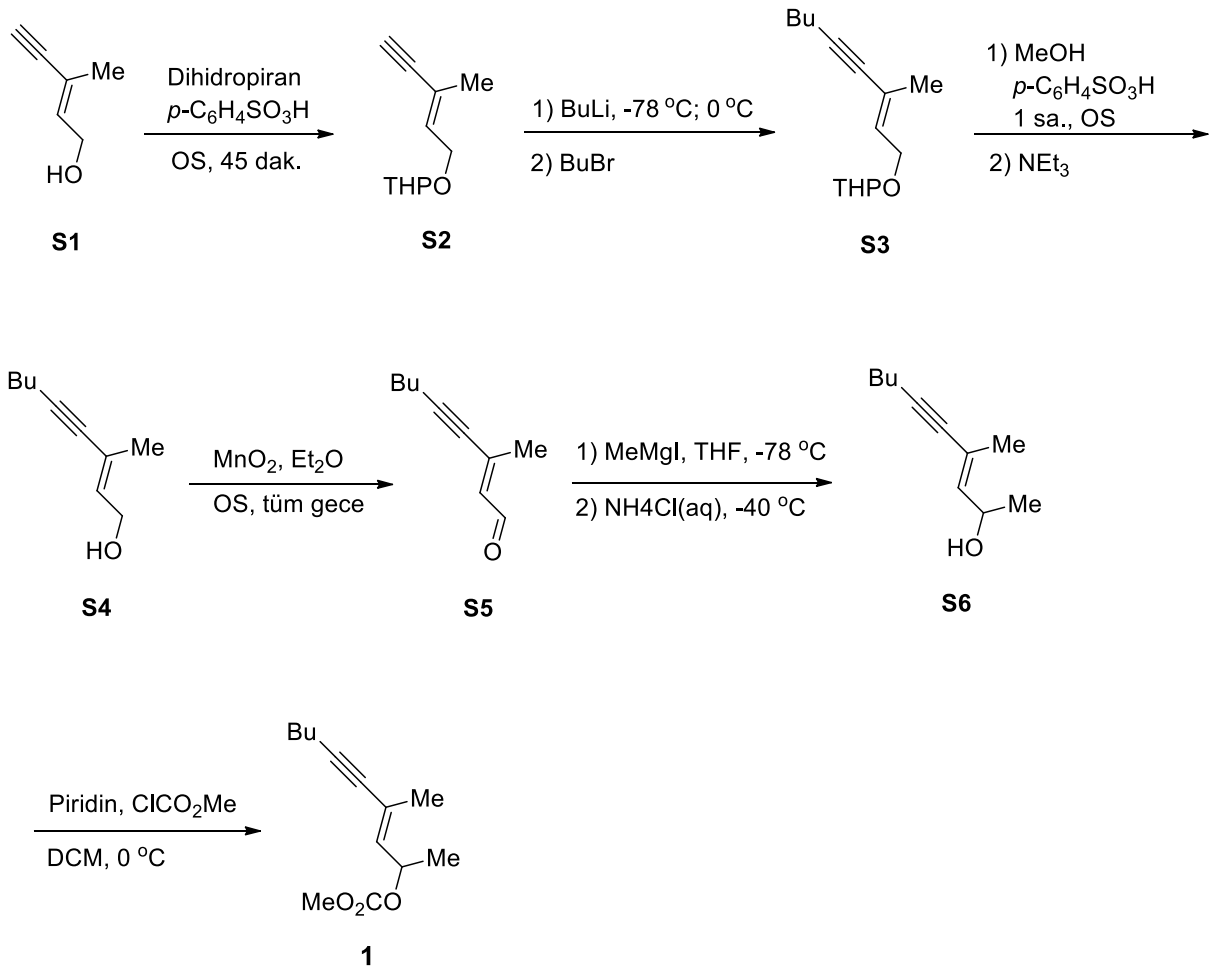
Tetrahidrofuran (THF) ve dietileter (Et<sub>2</sub>O) kullanım öncesi benzofenon-ketil üzerinden argon altında damıtılmıştır. Sentezlenmiş tepkenler ve divinilallen ürünler hekzan/etil asetat çözgen karışımı kullanarak kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır. Sentezlenen enin oksiranlar 200 mesh boyutuna sahip Silika jel 60 içeren kolonlarda saflaştırılmıştır. Diğer tüm organik yapılar 35-70 µm tanecik boyutuna sahip silika jel içeren kolonlarda saflaştırılmıştır. Divinilallenol ürünleri renksiz ya da açık sarı yağ görünümündedir. NMR spektrumları CDCl<sub>3</sub> ve C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> çözgenleri kullanılarak Varian VnmrJ 400 Spectrometer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen divinilallen türevlerinin CDCl<sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında diastereomerik proton sinyalleri örtüşmektedir. Oysa C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> içerisinde alınan <sup>1</sup>H NMR spektrumlarında diastereomerik proton sinyallerinin çözümlendirilmesi mümkün olabilmektedir. Böylece ürünlerin diastereomerik oranlarının (d.o.) saptanmasını mümkün olabilmektedir. Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>CHCl<sub>3</sub> (Ukai, 1974) ve Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (Coulson, 2007) kompleksleri laboratuvarında sentezlenmiştir.

### 2.2. Reaktant Sentezi

#### 2.2.1. (E)-metil (4-metildek-3-en-5-in-2-il) karbonat (1) Sentezi

**S1** (9,6 g, 100 mmol) ve 3,4-dihidropran (11 mL) karışımına *p*-toluensülfonik asit (220 mg, 0,1 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında 45 dakika karıştırıldı (Şekil 4). Karışım 200 mL kuru THF ile Ar altında seyreltildi ve -78 °C sıcaklığa soğutuldu. Bu sıcaklıkta, hekzan içerisinde 120 mmol BuLi (1,6 M, 75 mL) bir şırınga yardımı ile damlalar halinde eklendi. Karışım 0 °C sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra ≈150 mmol butil bromür eklendi. Karışım 65 °C sıcaklıkta 3 gün karıştırıldı. Tepkime doygun NH<sub>4</sub>Cl(aq) ekleyerek söndürüldü ve eter ile ekstrakte edildi. Organik faz su ile yıkandı, MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi. Kalıntı saflaştırılmadan bir sonraki adımda kullanıldı (Betzer, 1997).

Önceki ham maddenin (**S3**) metanol içerisindeki (300 mL) bir çözeltisine *p*-toluensülfonik asit (6 g, 30 mmol) eklendi ve oluşan çözelti oda sıcaklığında 45-65 dakika karıştırıldı. Trietilamin eklendikten sonra (9 mL) çözelti vakum altında deriştirildi. Karışım diklorometan içerisinde alındı ve su ile yıkandı. Birleştirilmiş ekstraktlar tuzlu su ile yıkandı, MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu, süzüldü ve vakum altında deriştirildi. Silika jel üzerinde kolon kromatografisi ile (hekzan/etil asetat) saflaştırılarak eninol **S4** elde edilmiştir (verim; %65) (Purpura, 1999).



**Şekil 4.** Enin karbonat **1** bileşiğinin sentezi

**S4'** ün (≈65 mmol) 250 mL eter çözeltisine 110 g aktive edilmiş MnO<sub>2</sub> eklendi ve karışım gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Celite ile süzüldükten sonra çözelti vakum altında deriştirildi (**S5**) (Betzer, 1997).

Ham aldehit (**S5**) 140 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve -78 °C de 1,2 eşdeğer MeMgI' in (1,6-2,0 M) eterli çözeltisi ile Ar altında karıştırıldı. Grignard reaktifinin eklenmesi

tamamlandıktan sonra karışım 2 saatlik bir süre karıştırılarak -40 °C ye ısıtıldı ve 30 mL doymuş NH<sub>4</sub>Cl(aq) eklenerek hidroliz edildi. Eter ekstraksiyonu sonunda organik fazlar birleştirildi, su ile yıkandı, MgSO<sub>4</sub> üzerinde kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uzaklaştırıldı ve silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (hekzan/etil asetat, verim: %65).

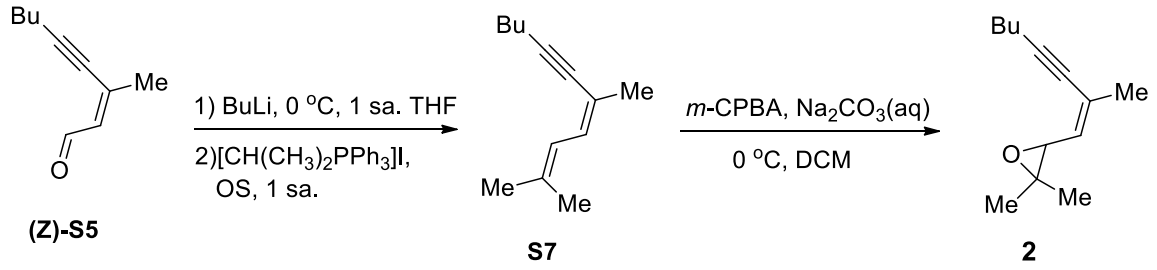
**S6** (≈5,7 mmol) 70 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisinde çözündürüldü ve bu çözeltiliye 3,7 mL (45,7 mmol) piridin eklendi. Karışım 0 °C sıcaklığa soğutulan sonra karışıma 1,4 mL (17,1 mmol) metil kloroformat damlalar halinde eklendi. Çözelti 3 saat karıştırıldıktan sonra su eklenerek tepkime sonlandırıldı, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi ve MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu. Yağimsı ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (silika jel, hekzan/NEt<sub>3</sub> (%1), verim: %70) (Zhao, 2012).

### 2.2.2. (Z)-2,2-dimetil-3-(2-metilokt-1-en-3-in-1-il)oksiran (2) sentezi (Şekil 5)

Izopropil iyodür (5.5 g, 32 mmol) ve 10 g (38 mmol) trifenilfosfin karışımı teflon kaplı çelik reaktör içinde 100 °C sıcaklıkta 5 saat karıştırıldı ve ham olarak Wittig tepkimelerinde kullanıldı (Smith, 1980).

Kuru THF (30 mL) içerisindeki [CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>]I Wittig reaktifine (4,32 g, 10 mmol) 0 °C sıcaklıkta BuLi (4,8 mL, 12 mmol, 2,5 M, hekzan içerisinde) damla damla eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra (Z)-**S5** bileşiği (1,8g, 12 mmol) damla damla eklendi ve oda koşullarında 1 saat karıştırılıp doymuş NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi ile sonlandırıldı, eter ile ekstrakte edildi, MgSO<sub>4</sub> üzerinden kurutuldu ve süzüldü. Çözgen vakum altında uzaklaştırıldı ve silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (hekzan/etil asetat, verim: %78) (Ming-Yuan, 2004).

Bir önceki basamakta elde edilen dienin CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içerisindeki karışımına %25 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(aq) çözeltisi eklendi ve karışıma 0 °C sıcaklıkta *m*-CPBA tek seferde eklendi. Karışım aynı sıcaklıkta 1 saat karıştırıldıktan sonra CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi ve organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve süzüldü. Trietil amin ile muamele edilmiş silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (hekzan/etil asetat, verim: %70).



**Şekil 5.** Enin oksiran **2** bileşiğinin sentezi

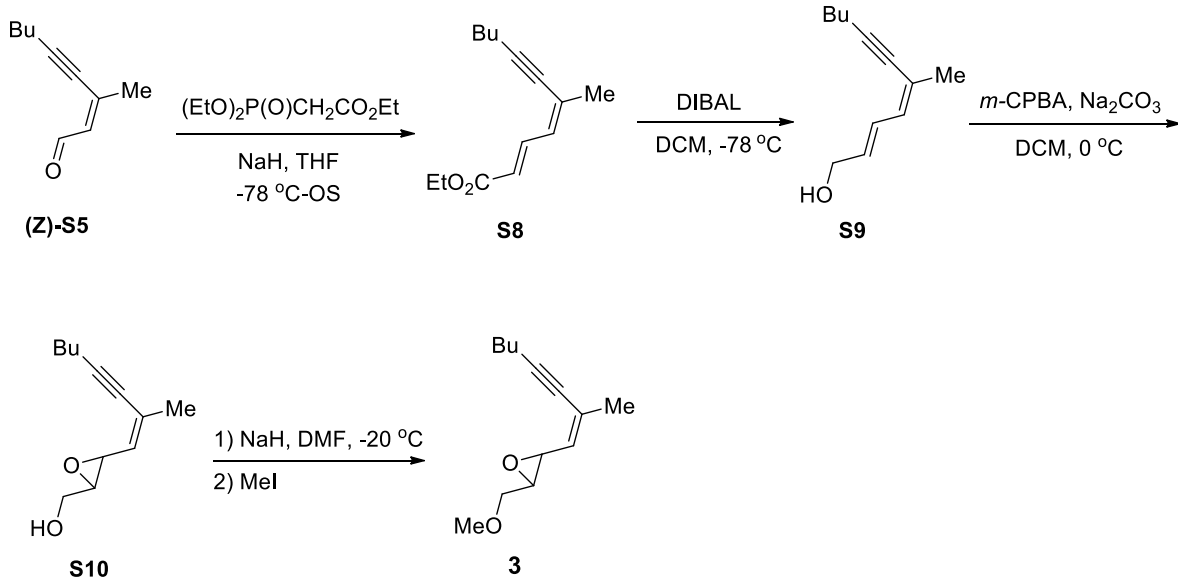
### 2.2.3 (3-((Z)-2-Metilokt-1-en-3-inil)oksiran-2-il)metanol (**3**) Sentezi (Şekil 6)

0 °C Sıcaklıkta kuru THF (50 mL) içerisindeki NaH (525 mg, 22 mmol) çözeltisine (4,8 mL, 24 mmol) trietil fosfonasetat damla damla eklendi ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Daha sonra -78 °C' ye soğutulup (Z)-**S5** (3 g, 20 mmol) damla damla eklendi ve oda koşullarında 1 saat karıştırılıp doymuş NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi ile sonlandırıldı, eter ile ekstrakte edildi, MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu ve çözgen vakum altında uzaklaştırıldı. *E/Z* oranı 95:5 olarak elde edilen ham dienin ürüne silikajel kolon kromatografisi uygulanarak (*E*)-izomer saf olarak elde edilmiştir (hekzan/etil asetat, verim: %72) (Urabe, 1997).

Bir önceki basamakta sentezlenen dienin esterinin (2,2 g, 10 mmol) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml) çözeltisine -78 °C de DIBAL (1,0 M DCM içerisinde, 30 ml) damla damla eklendi. Karışım oda koşullarında kadar ısıtıldı ve tekrar -78 °C ye soğutulup 1 M derişimde HCl(aq) çözeltisi ile sonlandırıldı. DCM ile ekstrakte edildi ve MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Elde edilen dienin alkol saflaştırılmadan bir sonraki basamakta kullanıldı (Fischer, 2009).

Bir önceki basamakta elde edilen dieninöl 2.2.2 de belirtildiği şekilde epokside edildi ve NEt<sub>3</sub> ile muamele edilmiş kısa bir silika silika jel kolon ile saflandırıldı (hekzan/etil asetat, verim: %51).

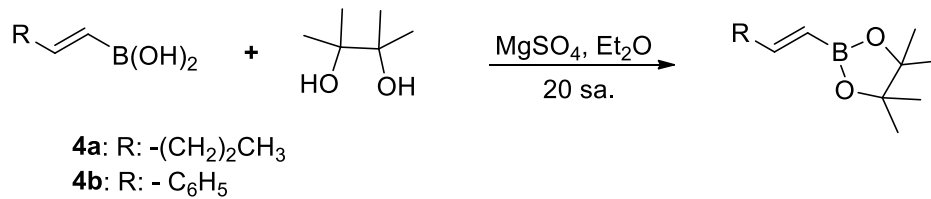
Argon gazı altında kuru DMF (1 mL) içerisine NaH (26,4 mg 1,1 mmol) eklendi ve -20 °C sıcaklığa soğutulup **S9** bileşiğinin bir 1 mL DMF içerisindeki çözeltisi (0,194 g, 1 mmol) damla damla eklendi. Karışım -20 °C'de 0,5 saat karıştırıldıktan sonra MeI (0,04 mL, 1,2 mmol) eklendi ve 4 saat karıştırıldı. Daha sonra 5 mL metanol ve 5 mL su eklendi, karışım CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile ekstrakte edildi ve MgSO<sub>4</sub> ile kurutuldu. Metillenmiş ürün **3** NEt<sub>3</sub> ile muamele edilmiş SiO<sub>2</sub> ile saflandırıldı (hekzan/etil asetat, verim: %91) (Caldentey, 2011).



**Şekil 6.** Enin oksiran **3** bileşiğinin sentezi

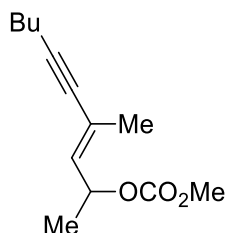
#### 2.2.4. Alkenil bor esterlerin sentezi (Şekil 7)

Argon altında kuru dietil eter (10 mL) içerisindeki pinakol (590 mg, 5 mmol), kuru MgSO<sub>4</sub> (5 mmol, 600 mg) karışımına alkenil boronik asit (5 mmol) eklendi ve oda sıcaklığında 20 saat karıştırıldı. Karışım süzüldü ve silika gel kolon kromatografisi ile saflandırıldı (hekzan/etil asetat, verim; **4a** %62, **4b** %75) (Southwood, 2006).

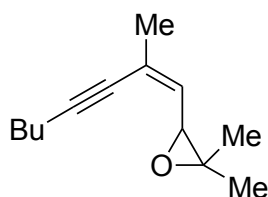


**Şekil 7.** Alkenil bor esterlerin sentezi

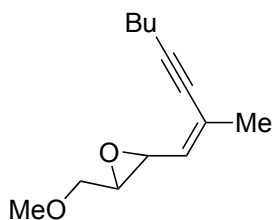
### 2.3. Reaktantların Karakterizasyonu



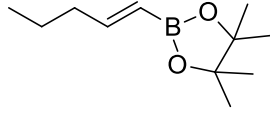
**1:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 5.86 (dq,  $J = 9.2, 1.6$  Hz 1H), 5.48 (dq,  $J = 8.8, 6.4$  Hz, 1H), 3.31 (s, 3H), 2.10 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 1.86 (d,  $J = 1.6$  Hz, s, 3H), 1.37-1.24 (m, 4H), 1.10 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H), 0.76 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR: (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 155.7, 134.6, 122.9, 89.6, 83.3, 71.3, 54.1, 31.1, 22.2, 20.3, 19.2, 18.4, 13.7; FTIR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 2958, 2933, 2873, 2220, 1743, 1638, 1441, 1326, 1257, 1154, 1036, 939, 865, 792; MS (EI,  $m/z$ ): 224 (6,  $\text{M}^+$ ), 182 (9), 165 (70), 149 (50), 133 (19), 119 (41), 105 (77), 91 (100), 77 (53); HRMS: (ESI,  $m/z$ ,  $(\text{MH})^+$ ): 225.14873 (hesaplanan), 225.14852 (tespit edilen).



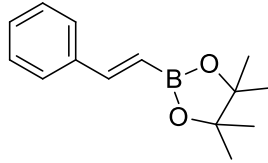
**2:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 5.38(d,  $J=8.8$  Hz, 1H), 3.65(d,  $J= 8.6$  Hz, 1H), 2.34(t,  $J= 6.8$  Hz, 2H), 1.87(s, 3H), 1.56-1.36(m, 4H), 1.35(s, 3H), 1.27(s, 3H), 0.9(t,  $J=7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 130.7, 125.5, 95.9, 79.1, 62.6, 60.5, 30.9, 24.9, 24.2, 22.1, 19.6, 19.3, 13.7.



**3:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 5.13 (dd,  $J = 8.8, 1.4$  Hz, 1H), 3.98 (dd,  $J = 9.0, 1.6$  Hz, 1H), 3.33 (dd,  $J = 11.2, 2.8$ , 1H), 3.14 (dd,  $J = 11.3, 5.5$  Hz, 1H), 3.08 (s, 3H), 2.92-2.89 (m, 1H), 2.06 (t,  $J = 6.4$ , 2H), 1.7 (d,  $J = 1.6$ , 3H), 1.30-1.19 (m, 4H), 0.72 (t,  $J = 6.8$ , 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR: (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$ : 132.8, 124.7, 95.5, 72.4, 64.1, 58.4, 58.1, 53.7, 30.6, 23.5, 21.8, 19.0, 13.3.



**4a:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 6.63 (m, 1H), 5.42 (d,  $J=17.8$  Hz, 1H), 2.12 (m, 2H), 1.44 (m, 2H), 1.26 (s, 12H), 0.90 (t,  $J=7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 154.5, 83.1, 37.9, 24.7, 21.4, 13.8.



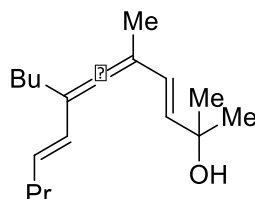
**4b:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.48 (d,  $J=7.2$  Hz, 2H), 7.40 (d,  $J=18.8$  Hz, 1H), 7.36-7.27 (m, 3H), 6.17 (d,  $J=18.2$  Hz, 1H), 1.32 (s, 12H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 149.5, 137.5, 128.8, 128.6, 127.1, 83.5, 24.8.

## 2.4. Paladyum katalizli tepkimelerin genel yöntemleri

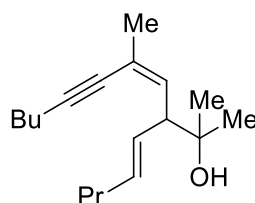
Etüvde kurutulmuş Schlenk içerisinde sırası ile  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  ve ligand, üzerine kuru degaze edilmiş kuru THF (1 mL) eklendi ve Ar gazı altında  $25^\circ\text{C}$  de 15 dakika karıştırıldı. Daha sonra istenilen sıcaklığa alınıp alkenil bor (3 eşdeğer), kuru THF (1 mL) içerisinde oksiran bileşiği ve su ortama eklendi ve manyetik olarak karıştırıldı. Katalizör olarak  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  kompleksi kullanıldığında ise etüvde kurutulmuş Schlenk içerisinde alkenil bor (3 eşdeğer), enin oksiran ve 1 ml kuru THF eklendi. Bu karışıma Pd kompleksi eklendikten sonra 1 ml kuru THF ve su eklendi. Daha sonra istenilen sıcaklığa alınıp manyetik olarak karıştırıldı. Tepkime sonunda çözgen vakum altında uzaklaştırıldı ve kalıntı hekzan/etil asetat kullanılarak silikajel üzerinde kolon kromatografisi ile saflaştırılarak alkenil vinilallenol ve alillik katılma ürünü elde edildi.



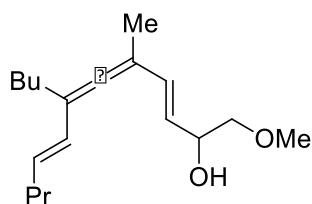
## 2.5. Ürünlerin Karakterizasyonu



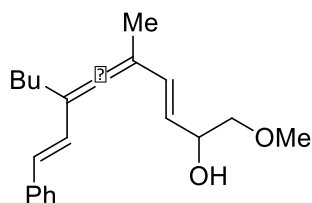
**6:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.15 (d,  $J=15.6$  Hz, 1H), 5.89 (dt,  $J= 16, 1.2$  Hz, 1H), 5.67 (d,  $J= 16$  Hz, 1H), 5.60 (dt,  $J= 16, 6.8$  Hz, 1H), 2.14 (t,  $J= 8$  Hz, 2H), 2.07 (qd,  $J= 7.6, 1.2$  Hz, 2H), 1.81 (s, 3H), 1.45-1.32 (m, 12H), 0.93-0.88 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 209.5, 135.5, 129.2, 127.5, 125.9, 104.3, 100.0, 71.0, 35.1, 29.9, 29.8, 29.8, 28.8, 22.7, 22.5, 15.7, 14.0, 13.7. MS (EI,  $m/z$ ): 262(10,  $\text{M}^+$ ), 244(5), 201(10), 175(12), 161(30), 147(27), 133(32), 119(51), 105(100), 91(36), 77(18), 59(40)



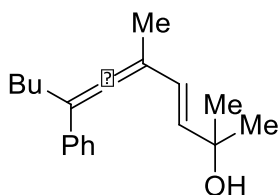
**7:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.59-5.52 (m, 2H), 5.38 (ddt,  $J= 16, 8, 1.2$  Hz, 1H), 3.27 (t,  $J= 9.6$  Hz, 1H), 2.34 (t,  $J= 7.2$  Hz, 2H), 2.02 (q,  $J= 6.8$  Hz, 2H), 1.86 (d,  $J= 1.2$  Hz, 3H), 1.53-1.36 (m, 6H), 1.18 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 0.93 (t,  $J= 7.2$  Hz, 3H), 0.90 (t,  $J= 7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 134.5, 133.6, 128.3, 120.2, 93.9, 79.9, 72.8, 55.7, 34.8, 30.9, 29.7, 27.3, 26.9, 23.8, 22.5, 21.9, 19.1, 13.7, 13.6. MS (EI,  $m/z$ ): 244(5), 221(10), 207(12), 162(60), 147(45), 133(45), 119(90), 105(100), 91(50), 73(48)



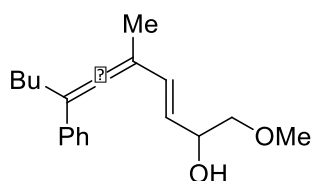
**8a:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.27 (d,  $J= 16$  Hz, 1H), 5.86 (d,  $J= 16$  Hz, 1H), 5.59 (dt,  $J= 16, 6.8$  Hz, 1H), 5.49 (dd,  $J= 9.6, 6.4$  Hz, 1H), 4.37 (bs, 1H), 3.47-3.31 (m, 5H), 2.12 (t,  $J= 7.2$  Hz, 2H), 2.06 (q,  $J= 6.8$  Hz, 2H), 1.81 (s, 3H), 1.43-1.31 (m, 6H), 0.92-0.86 (m, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 209.8, 131.7, 129.3, 127.3, 125.6, 104.4, 100.1, 76.6, 71.3, 59.1, 35.1, 29.8, 28.7, 22.6, 22.5, 15.5, 14.0, 13.8. MS (EI,  $m/z$ ): 278(18,  $\text{M}^+$ ), 249(5), 221(10), 207(90), 193(23), 165(18), 148(15), 127(20), 85(50), 71(73), 57(100)



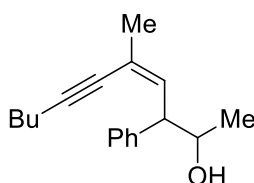
**8b:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.21 (d,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.07 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 7.00 (d,  $J = 8$  Hz, 1H), 6.78 (major) (d,  $J = 16.4$  Hz, 1H), 6.76 (minor) (d,  $J = 16$  Hz, 1H), 6.53 (d,  $J = 16$  Hz, 1H), 6.52 (dt,  $J = 16, 0.8$  Hz, 1H), 4.30-4.26 (m, 1H), 3.12-3.03 (m, 2H), 2.96 (minor) (s, 3H), 2.95 (major) (s, 3H), 2.21 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 1.81 (s, 3H), 1.49 (quint,  $J = 8$  Hz, 2H), 1.35-1.26 (m, 2H), 0.84 (t,  $J = 7.6$  Hz, 3H)  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  211.6, 137.7, 129.6, 128.5, 127.8, 127.5, 127.1, 127.1, 126.3, 105.2, 100.9, 76.7, 70.8, 58.2, 30.1, 29.9, 28.6, 22.5, 15.4 MS (EI,  $m/z$ ): 312 (15,  $\text{M}^+$ ), 294 (13), 267 (18), 237 (14), 207 (55), 180 (50), 165 (52), 129 (30), 105 (47), 91 (100), 77 (28), 45 (50)



**9:**  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.35-7.15 (m, 5H), 6.21 (dd,  $J = 16, 2.4$  Hz, 1H), 5.74 (dd,  $J = 15.6, 2.4$  Hz, 1H), 2.43 (t,  $J = 7.6$ , 2H), 1.89 (s, 3H), 1.51-1.36 (m, 10H), 0.9 (t,  $J = 8.4$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  207.9, 137.2, 136.1, 129.6, 128.3, 126.5, 126.2, 125.4, 120.7, 115.3, 105.1, 102.4, 71.1, 30.0, 29.9, 29.8, 22.4, 15.5, 13.9.; MS (EI,  $m/z$ ): 270 (2,  $\text{M}^+$ ), 252 (6), 195 (10), 165 (12), 153 (15), 141 (40), 128 (23), 115 (35), 91 (62), 77 (50), 59 (100); HRMS (ESI,  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}$  ( $(\text{M}-\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ ): 253.19508 (hesaplanan); 253.19524 (tespit edilen).



**12:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  7.41-7.38 (m, 2H), 7.16-7.11 (m, 2H), 7.04-7.00 (m, 1H), 6.52 (dd,  $J= 15.8, 1.4$  Hz, 1H), 5.58 (major) (dd,  $J= 15.8, 5.6$  Hz, 1H), 5.58 (minor) (dd,  $J= 15.6, 6$  Hz, 1H), 4.29-4.25 (m, 1H), 3.10-3.02 (m, 2H), 2.95 (major) (s, 3H), 2.95 (minor) (s, 3H), 2.35 (major) (t,  $J= 7.2$  Hz, 2H), 2.35 (minor) (t,  $J= 7.2$  Hz, 2H), 1.81 (s, 3H), 1.51-1.44 (m, 2H), 1.33-1.24 (m, 2H), 0.82 (minor) (t,  $J= 7.2$  Hz, 3H), 0.81 (major) (t,  $J= 7.2$  Hz, 3H)  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  208.1, 129.7, 128.3, 127.9, 126.6, 126.3, 105.5, 102.7, 76.7, 70.9, 58.2, 30.1, 29.9, 22.4, 15.2, 13.8 MS (EI,  $m/z$ ): 286 (8,  $\text{M}^+$ ), 236(8), 198(15), 169(40), 129(45), 115(52), 91(100), 77(88), 56(84) HRMS (EI)  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2$   $[(\text{M}+\text{H})^+]$ , 287.20056 (hesaplanan); 287.20079 (tespit edilen)



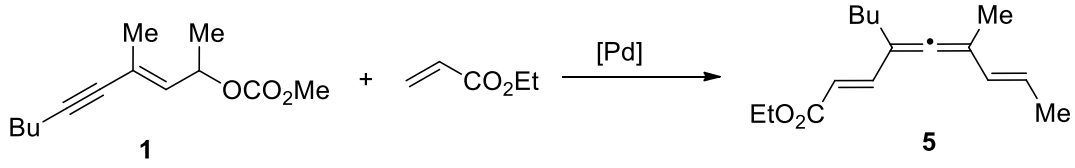
**13:**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.36-7.21 (M, 5H), 5.74 (d,  $J= 10.2$  Hz, 1H), 4.08 (t,  $J= 8.4$  Hz, 1H), 3.95 (t,  $J= 9.6$  Hz, 1H), 3.54 (dd,  $J=9.8, 2.7$  Hz, 1H), 3.39-3.30 (m, 4H), 2.38 (t,  $J= 7.2$  Hz, 2H), 1.82 (d,  $J= 1.2$  Hz, 3H), 1.55-1.44 (m, 4H), 0.95 (t,  $J= 7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 141.0, 134.7, 128.7, 128.3, 126.7, 120.2, 94.9, 79.5, 75.2, 73.0, 59.1, 50.5, 30.9, 23.7, 22.0, 19.2, 13.6.

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Enin Karbonat 1 Bileşiğinin Etil Akrilat ile Paladyum Katalizli Tepkimeleri

Enin karbonat 1 bileşiğinin etil akrilat ile paladyum katalizli tepkimelerinde çeşitli çözügen ortamı, sıcaklık, paladyum bileşikleri, paladyum oranları, fosfin ligandları, baz ve bromür tuzlarının etkileri araştırılmıştır. Etkin bir enin karbonat dönüşümü için genel olarak 70 °C sıcaklığın üzerinde çalışılması gerekmektedir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda dönüşümler çoğunlukla kompleks ürün dağılımları ile gerçekleşmiş ve arzu edilen divinilallen ürün oluşumu istenen verimlilikte elde edilememiştir (Tablo 1). Bunda en önemli nedenin oldukça konjuge  $\pi$ -elektron sisteme sahip olması nedeni ile termal kararlılığının oldukça düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Tablo 1.** Enin karbonat 1 bileşiğinin etil akrilat ile paladyum katalizli tepkimeleri



No	2	Çözgen	°C	[Pd]%	Ligand	Baz	Katkı	%Dönüşüm
	(eş değer)				%	(eş değer)	reaktifi (eş değer)	(verim)
1	6	5:1 DMF:H <sub>2</sub> O	70	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 2	PPh <sub>3</sub> , 4	NEt <sub>3</sub> , 1	-	10(0)
2	6	5:1 DMF:H <sub>2</sub> O	70	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 5	PPh <sub>3</sub> , 10	NEt <sub>3</sub> , 1		15(0)
3	3	5:1 DMF:H <sub>2</sub> O	70	Pd(OAc) <sub>2</sub> 2	PPh <sub>3</sub> , 4	NEt <sub>3</sub> , 1	KBr, 1	13(3)
4	6	5:1 THF:H <sub>2</sub> O	65	Pd(OAc) <sub>2</sub> 2	PPh <sub>3</sub> , 4	NEt <sub>3</sub> , 1	-	0(0)
5	3	NEt <sub>3</sub>	60	Pd(OAc) <sub>2</sub> 5	PPh <sub>3</sub> , 10		KBr, 2 ve Bu <sub>4</sub> NBr, 1	10(5)
6	3	25:1 NEt <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O	80	Pd(OAc) <sub>2</sub> 5	PPh <sub>3</sub> , 10		KBr, 2 ve Bu <sub>4</sub> NBr, 1	100(0)
7	3	25:1 NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O	70	Pd(OAc) <sub>2</sub> 5	PPh <sub>3</sub> , 10		KBr, 2 ve Bu <sub>4</sub> NBr, 1	70(21)
8	3	25:1 NEt <sub>3</sub> : H <sub>2</sub> O	90	Pd(OAc) <sub>2</sub> 5	PPh <sub>3</sub> , 10		KBr, 2 ve Bu <sub>4</sub> NBr, 1	100(0)
10	3	30:1 dioksan: H <sub>2</sub> O	80	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> 5	PPh <sub>3</sub> , 10	NEt <sub>3</sub> , 2	Bu <sub>4</sub> NBr, 1	10(0)
11	3	25:1 DMF:H <sub>2</sub> O	80	Pd(OAc) <sub>2</sub> 5	PPh <sub>3</sub> , 10	NEt <sub>3</sub> , 4	Bu <sub>4</sub> NBr, 1	0(0)
12	3	25:1 DMF:H <sub>2</sub> O	80	Pd(PPh <sub>3</sub> ) 5	PPh <sub>3</sub> , 10	NEt <sub>3</sub> , 4	Bu <sub>4</sub> NBr, 1	13(0)
14	3	25:1	120	Pd(OAc) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub> , 10	NBu <sub>3</sub> , 4	Bu <sub>4</sub> NBr, 1	15(3)

		DMF:H <sub>2</sub> O		5				
15	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub> , 10		Bu <sub>4</sub> NBr,	30(7)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5			1,1	
16	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	dppb, 5		Bu <sub>4</sub> NBr,	25(5)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5			1,1	
17	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Xanthphos, 5		Bu <sub>4</sub> NBr,	46(11)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5			1,1	
18	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	( <i>o</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> P,		Bu <sub>4</sub> NBr,	25(4)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5	10		1,1	
19	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	PPh <sub>3</sub> , 10	Piperidin	Bu <sub>4</sub> NBr,	0(0)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5			1,1	
20	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	P(4-OMePh) <sub>3</sub> ,		Bu <sub>4</sub> NBr,	34(8)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5	10		1,1	
21	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	P(2,6-OMePh) <sub>3</sub> ,		Bu <sub>4</sub> NBr,	34(6)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5	10		1,1	
22	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	P(2-OMePh) <sub>3</sub> ,		Bu <sub>4</sub> NBr,	0(0)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5	10		1,1	
23	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	P(4-CF <sub>3</sub> Ph) <sub>3</sub> , 10		Bu <sub>4</sub> NBr,	100(0)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5			1,1	
24	3	25:1	70	Pd(OAc) <sub>2</sub>	dppe, 5		Bu <sub>4</sub> NBr,	90(12)
		NEt <sub>3</sub> :H <sub>2</sub> O		5			1,1	

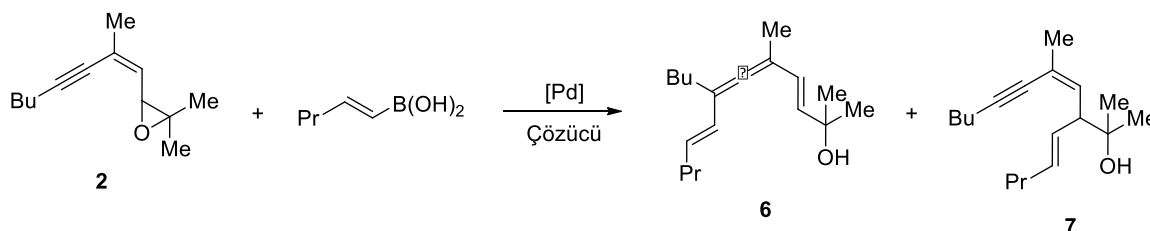
Tablo 1 de belirtilen Heck tipi tepkimenin başarılı olamaması nedeniyle alternatif alkenilasyon reaktifi olarak alkenilboron reaktifleri ile de paladyum katalizli tepkimelerin denenmesine karar verilmiştir. Ancak çalışmada enin karbonat yerine enin oksiran bileşikleri kullanılmasına karar verilmiştir. Bu kararda en önemli neden hidroksil gruba sahip bir ürünün fonksiyonelleştirme ve türevlendirme işlemleri açısından daha fonksiyonel olacağı düşüncesidir. Ayrıca bu reaktif ile portansiyel olarak iki farklı diastereomerik yapıda vinilallen yapıları oluşabilecektir ve ürünlerin diastereomerik oranları tamamen sübstatın sahip olduğu merkezi kiralitenin eksensel kiraliteye aktarım oranı ile orantılıdır.

### 3.2. Enin Oksiran Bileşiğinin Alkenilbor ile Paladyum Katalizli Tepkimeleri

Enin oksiran **2** bileşiğinin alkenilboronik asit bileşiği ile paladyum katalizli tepkimesi 1,5-sübstitüsyon ürünü divinilallen **6** ve allilik sübstitüsyon ürünü **7** bileşiğini oluşturmuştur (Tablo 2). Her ne kadar çalışma allen oluşumunu hedeflese de **7** yapısı da değerli bir ürün olup **6** ve **7** yapılarının seçimli oluşumlarını mümkün kılacak anahtar görevi görebilen bir yöntemin saptanması önemli olacaktır. Yöntemin Heck tipi tepkimeden farklı olarak daha düşük sıcaklıklarda da reaktivite göstermesi ürün verimi açısından olumlu olmuştur. Uygulanan 50 ve 65 °C tepkime sıcaklıklarında %40-50 oranlarında toplam **6** ve **7** ürünleri elde edilmiştir (No 1,2).

Tepkime sıcaklığının oda sıcaklığına düşürülmesi toplam verimi bir miktar arttırabilmiştir (No 3-7). Bununla birlikte nicel miktarda ürünlerin oluşumu 15 °C sıcaklıkta mümkün olabilmıştır (No 8,9). Tepkime sıcaklığının 5 °C sıcaklığa düşürülmesi ürün seçimliliğini allen **6** lehine arttırmıştır (No 10). Paladyumsuz ortamda tepkimenin oluşması söz konusu değildir (No 11,12).

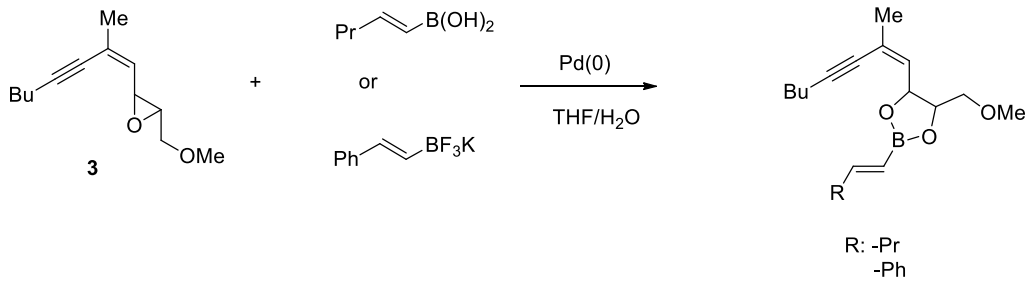
**Tablo 2.** Enin oksiran 2 bileşiğinin alkenilboronik asit ile paladyum katalizli tepkimeleri



No	[Pd] (%)	%PPh <sub>3</sub>	THF:H <sub>2</sub> O (ml)	°C	%verim 6:7	Süre (saat)
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ,(3)	-	4:1	50	38:13	1
2	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ,(3)	12	12,5:1	65	34:7	1
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ,(3)	-	4:1	OS	54:13,5	3
4	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ,(1)	-	4:1	OS	43:18	3
5	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ,(3)	12	4:1	OS	30:23	3
6	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ,(3)	12	10:1	OS	45:15	3
7	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> ,(3)	12	4:1	OS	52:13	3
8	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ,(3)	-	10:1	15	58:35	5
9	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ,(3)	-	4:1	15	56:31	5

10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ,(3)	-	4,1:1	5	74:18,0	16
11	-	-	4:1	OS	-	-
12	-	6	4:1	OS	-	-

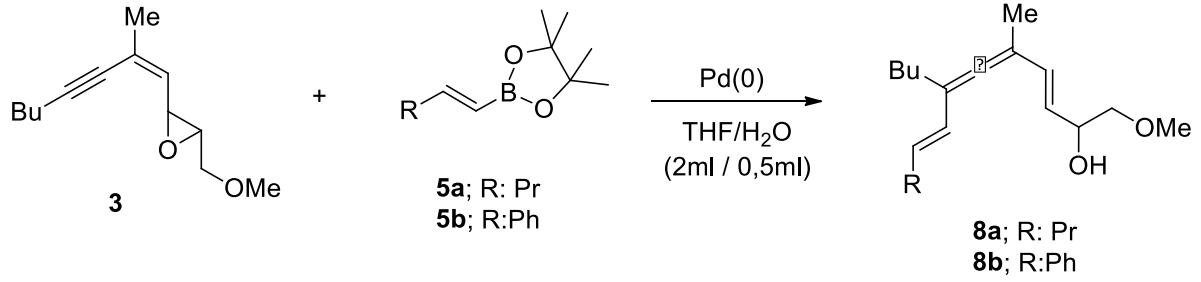
Yöntemin stereoseçimliliğini de takip edebilmek amacı ile enin oksiran **3** kullanılarak da tepkimelerin gerçekleştirilmesi kararlaştırılmıştır. Oksiran **3** kullanıldığında alkenilboronik asit ile gerçekleştirilen deneyde oluşması arzu edilmeyen alkenil bor esteri elde edilmiştir. Enin oksiran **3** substratı ile böyle bir oluşum gözlenmesinin muhtemel nedeni, substrat **3** ün oksiran yapısının substrat **2** ye göre daha az kalabalık olması olarak düşünülmektedir. Bu alkenilbor esteri oluşumunu engellemek amacı ile farklı alkenil bor kaynakları denenmiştir. Alkenil bor kaynağı olarak potasyum trans-fenilvinil trifloroborat kullanıldığında da sonuç değişmemiştir.



**Şekil 8.** Substrat **3** ile alkenilbor esterlerin oluşumu

Bununla birlikte memnun edici bir sonuç olarak organobor kaynağı olarak alkenilboron pinakol esteri ile gerçekleştirilen deneylerde ne bor esteri ne de regioisomer **7** ürünlerinin oluşumu gözlenmiştir. Sonuç olarak vinilallen ürünü yüksek verimlilikte elde edilebilmiştir (Tablo 3). Denenen ligandlar arasında PPh<sub>3</sub> ve P(4-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en aktif ligandlar olarak saptanmıştır. Ancak PPh<sub>3</sub> ile daha fazla d.o. seviyesine ulaşılabilmektedir (No 2,3 ve 5). Ana diastereomerik ürünün görelî konfigürasyonuna enin bileşikleri ile gerçekleştirilen önceki paladyum katalizli tepkimelerinin sonuçlarına göre karar verilmiştir (Karagöz, 2014; Kuş 2014).

**Tablo 3.** Enin oksiran 3 bileşiğinin alkenilboronik pinakol ester ile paladyum katalizli tepkimeleri



No	R	[Pd] (%3)	Ligand (%12 P)	°C	Zaman (sa.)	% Verim <sup>a</sup>	d.o. <sup>b</sup>
1	Ph	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	OS	TG <sup>c</sup>	81	4,1:1
2 <sup>d</sup>	Ph	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	OS	4	80	3,7:1
3	Ph	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	OS	4	77	5,7:1
4	Ph	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	P(4-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	OS	18	70	4,8:1
5	Ph	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	P(4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	OS	3,5	72	1:1
6	Ph	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	P(2-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	OS	24	42	2,3:1
7	Ph	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	P(2,6-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	OS	24	35 <sup>e</sup>	1,4:1
8	Ph	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	TFP <sup>f</sup>	OS	16	73	1,6:1
9 <sup>g</sup>	Ph	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	10	14	75 <sup>h</sup>	7:1

<sup>a</sup> İnternal standart kullanarak <sup>1</sup>H NMR analizi ile saptandı. <sup>b</sup> d.o.: diastereomerik oran, <sup>1</sup>H NMR analizi ile saptandı. <sup>c</sup> T.G.: Tüm Gece. <sup>d</sup> %13,5 ligand kullanıldı. <sup>e</sup> Substrat tükenmedi. <sup>f</sup> Tris(2-furil) fosfin. <sup>g</sup> %6 Pd kullanıldı. <sup>h</sup> İzole verim.

En yüksek diastereomerik oran (7:1) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CHCl<sub>3</sub> katalizörünün kullanıldığı 10 °C sıcaklıkta gerçekleşen tepkime sonucu elde edilmiştir (No 9).

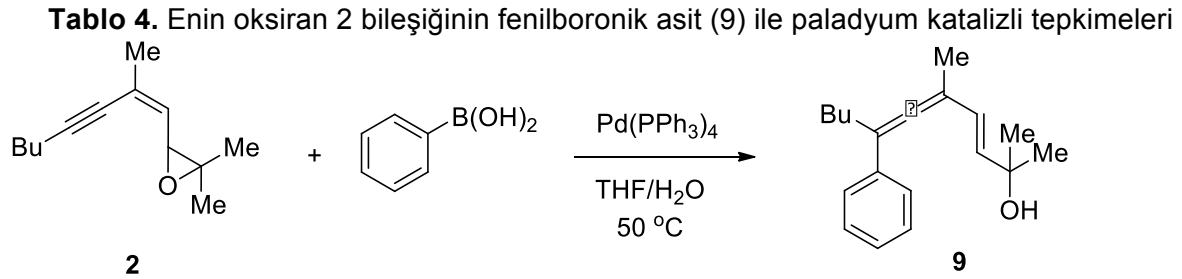
Enin oksiran yapılarının alkenilbor ile alkenilasyonunun yanısıra arilbor yapıları ile dearilasyon tepkimeleri de çalışılmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen aril grubu bağlı



vinilallenol ürünleri de divinilallenol ürünleri gibi kompleks ve biyolojik aktif maddelerin sentezinde değerli yapı taşlarıdır.

### 3.3. Enin oksiran bileşiğinin arilbor ile paladyum katalizli tepkimeleri

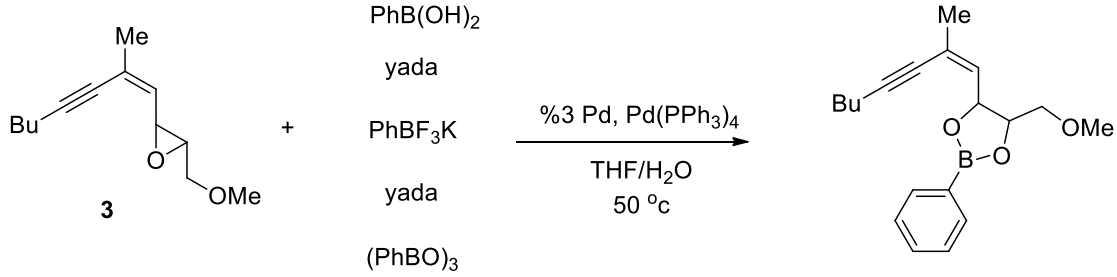
Enin oksiran **2** bileşiğinin fenilboronik asit ile paladyum katalizli gerçekleştirilen deneylerde fenil bağlı vinilallenol **8** ürünü elde edilmiştir. Yapılan çalışmalarda ilk olarak kullanılan paladyumun substrata göre yüzdesi incelenmiş ve en iyi sonuç %3 Pd ile elde edilmiştir (Tablo 4). Daha sonra suyun etkisi araştırılmış ve ortamda su bulunmadığında (No 5) vinilallenol ürünü **9** oluşumu gözlemlenmemiştir. Ortamın konsantrasyonu incelendiğinde ise 2:1 oranında THF/H<sub>2</sub>O karışımının yeterli olduğu (No 1-3) ve bu oranın iki katına çıkarılması ve yarıya indirilmesinin olumlu bir katkısı olmamıştır.



No	%Pd	THF/H <sub>2</sub> O	Tepkime	
			Süresi (saat)	%Verim <sup>a</sup>
1	1	2:1	18	62
2	2	2:1	2	68
3	3	2:1	1,5	73
4	3	2:2	1,5	72
5	3	2:0	24	0
6	3	4:2	1,5	71
7	3	1:0,5	1,5	58

<sup>a</sup> İnternal standart kullanılarak <sup>1</sup>H NMR analizi ile saptanmıştır.

Enin oksiran **3** ile yapılan çalışmalarda alkenilasyon denemelerindeki gibi fenilboronik asit ile yapılan deneylerde substrat **3**' ün fenilbor esteri oluşmuştur. Fenilboronik asitin yanısıra potasyum feniltrifloroborat ve fenilboroksin ile yapılan deneylerde de aynı ürün oluşumu gözlenmiştir (Şekil 6).



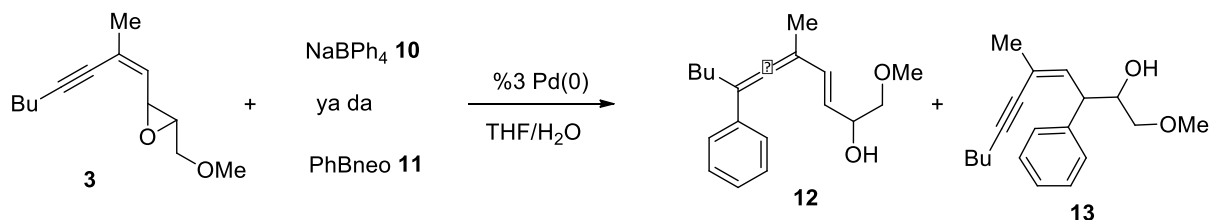
**Şekil 9.** Substrat **3** ile fenilbor esterlerin oluşumu

Substrat **3** ile fenilbor esteri oluşumunu engellemek için çalışmanın devamında fenilbor kaynağı olarak sodyum tetrafenilborat ve fenilboronik asit neopentil glikol ester ile devam edilmiştir.

Sodyum tetrafenilborat (**10**) ile yapılan denemelerde su oranının yarıya indirilmesi hem verim hemde seçimlilikte artış sağlamıştır (Tablo 5). Su oranının THF e göre 1:8 oranına azaltılması ise verim düşmesine sebep olmuştur. Alkenilasyon reaksiyonlarında olduğu gibi arilasyon tepkimelerinde de oda sıcaklığında 1,5-sübstitüsyon ürünü vinilallenol (**12**) yanısıra 1,3-sübstitüsyon ürünü olan allilik katılma ürününün (**13**) de oluşumu gözlenmiştir. Arilasyon reaksiyonlarının farkı, allilik katılma ürününün yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmemesidir. Ortamdaki su miktarının artırılması allilik katılma ürün (**13**) oluşumunun artmasına neden olmuştur. Kullanılan paladyum yüzdesinin azaltılması ürün verimlerinde azalmaya sebep olurken diastereomerik seçimliliğe kaydadeğer bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Reaksiyon ortamının derişimindeki artış ve azalış ürün oluşumuna pozitif etki sağlamamıştır. Paladyum kaynağı olarak  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3$  kompleksinin  $\text{PPh}_3$  ligandı ile kullanılması vinilallenol ürünün veriminde ve seçimliliğinde az miktarda düşüğe sebep olmuştur. Ancak diastereomerik seçimlilik bakımından ligand kullanımının gerekliliği  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3$  kompleksinin çalışma için daha yararlı olacağına karar verilmesini sağlamıştır. Fenilbor kaynağının fenilboronik asit neopentil glikol ester (**11**) olarak değiştirilmesi verimi artırırken stereoseçimlilikte az miktarda düşüğe sebep olmuştur.  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{CHCl}_3$  kompleksi ile kullanılan  $\text{PPh}_3$  ligandın P/Pd oranı incelendiğinde ise en iyi sonucun 4,5/1 oranında olduğu saptanmıştır. Bu P/Pd oranında oda sıcaklığında yapılan deneyde ise verimin ve seçimliliğin arttığı gözlenmiştir (Tablo 5).

Sıcaklık 10 °C ye düşürüldüğünde, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> kompleksi ile yapılan deneyde verimin düşmesine rağmen seçimlilikte artış gözlenmiştir. Aynı sıcaklıkta Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>CHCl<sub>3</sub> / PPh<sub>3</sub> kompleksi ile yapılan deneyde 25 °C de gerçekleştirilen deneye kıyasla verimin düştüğü ve seçimliliğin değişmediği saptanmıştır (Tablo 5, No 17 ve 18).

**Tablo 5.** Enin oksiran 3 bileşiğinin paladyum katalizli tepkimeleri

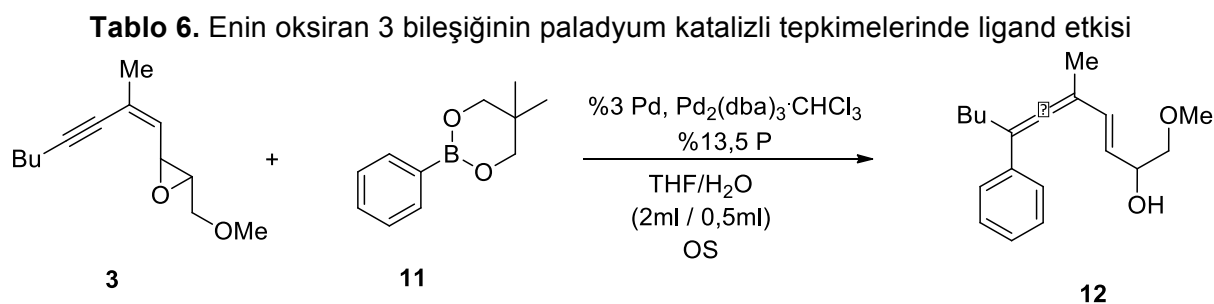


No	Fenilbor	[Pd]	%PPh <sub>3</sub>	THF/H <sub>2</sub> O (mL)	°C	Tepkime Süresi (saat)	%Verim <sup>a</sup> 12 (13)	d.o.
1	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	2:1	50	2	67	3,9:1
2	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	2:0,5	50	1,5	75	4,7:1
3	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	2:0,25	50	2,5	40	-
4	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	2:1	OS	4	23(49) <sup>b</sup>	-
5	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	2:0,5	OS	4	31(33)	-
6	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>c</sup>	-	2:0,5	50	2	70	4,6:1
7	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>d</sup>	-	2:0,5	50	2,5	65	4,5:1
8	11	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	2:0,5	50	1,5	78	3,7:1
9	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	1:0,25	50	1,25	34	3,7:1
10	10	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	4:1	50	1,5	68	3,4:1
11	10	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	12	2:0,5	50	1,5	72	3,5:1
12	11	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	12	2:0,5	50	1	81	2,3:1
13	11	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	13,5	2:0,5	50	1	73	3,5:1
14	11	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	15	2:0,5	50	1	70	1,4:1
15	11	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	13,5	2:0,5	OS	4	86	3,7:1

16	11	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	2:0,5	OS	4	77	2,7:1
17	11	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	2:0,5	10	40	58	5,4:1
18	11	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub> CHCl <sub>3</sub>	13,5	2:0,5	10	40	78	3,7:1

<sup>a</sup> İnternal standart kullanarak <sup>1</sup>H NMR analizi ile saptanmıştır. <sup>b</sup> İzole verim. <sup>c</sup> %1 Pd. <sup>d</sup> %2 Pd.

Vinilallenol **12** ürünün seçimlilik oranını arttırmak amacıyla yapılan ligand taramasında, çeşitli tek dişli ve çift dişli fosfin ligandları denenmiştir (Tablo 6). Fenil halkasında kuvvetli elektron çekici triflorometil grubu bağlı fosfin ligandı ile oda sıcaklığında yapılan deneyde istenilen ürün yüksek verimle elde edilmesine rağmen deneyde seçimlilik gözlenmemiştir. Aynı ligand ile 10 ve 0 °C de yapılan deneylerde ise verimin düştüğü fakat seçimliliğin arttığı görülmüştür (No 3 ve 4). Diğer tek dişli ligandların verim ve seçimlilik üzerine olumlu etkisi görülmemiştir. Çift dişli fosfin ligandları ile gerçekleştirilen deneylerde ise en iyi sonuçlar dppp ve DPEPhos ligandları ile elde edilmiştir. Dppp ligandı ile oda sıcaklığında gerçekleştirilen tepkime oldukça yavaş yürümesine rağmen yüksek diastereo seçimlilikde ürün elde edilebilmiştir (No 16). Bu ligand ile 50 °C de yapılan deneyde ise verimin arttığı fakat seçimliliğin düştüğü gözlenmiştir (No 17). Dppp ile 50 °C sıcaklıkta tepkime ortamında bir bazın (NaHCO<sub>3</sub>) bulunması tepkime seçimliliğini olumlu yönde etkilememiştir (No 18). DPEPhos ligandı ile yapılan tepkimelerde ise ortamda bulunan bazın varlığı hem verimde hemde seçimlilikte artış sağlamıştır (No 19 ve 20).



No	Ligand	Tepkime		
		süresi (saat)	%Verim <sup>a</sup>	d.o.
1	P(4-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	19	72	3,1:1

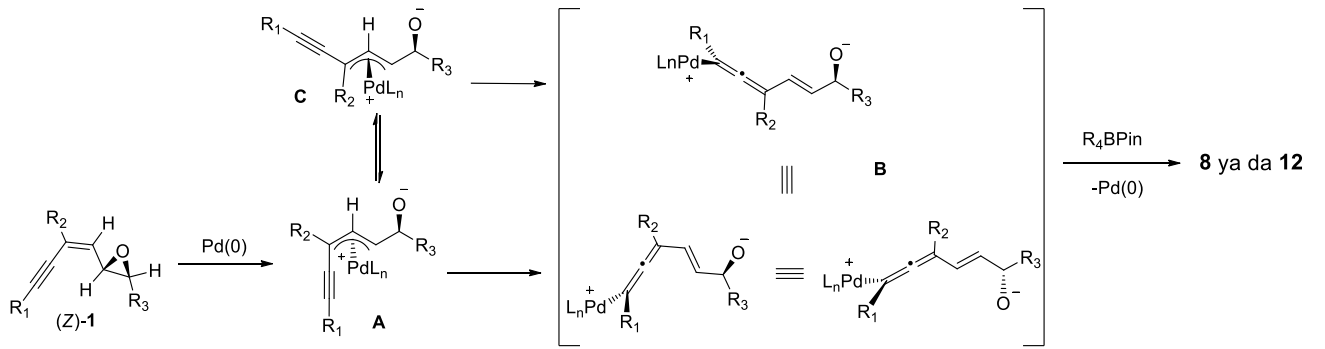
2	P(4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	2,5	99	1:1
3 <sup>b</sup>	P(4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	4	78	4:1
4 <sup>c</sup>	P(4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	11	86	5,2:1
5	P(2-OMeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	19	55	1,6:1
6	Tris(2-furil) fosfin	15	65	5,8:1
7	P(2,6-OMeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	40	52	1,4:1
8	P(2,4,6-MeC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3	64	3,1:1
9	PPh <sub>2</sub> Bn	21	42	3,5:1
10	(±)-BINAP	48	38 (41) <sup>d</sup>	3:1
11	XANTPHOS	5	43	1,8:1
12	BIPHEP	20	65	2,3:1
13	dppf	20	61	2,7:1
14	dppe	30	81	5,2:1
15	dppb	40	48	4,9:1
16	dppp	72	70	8:1
17 <sup>e</sup>	dppp	14	85	6,2:1
18 <sup>e,f</sup>	dppp	16	91	5:1
19	DPEPhos	1,5	92	4:1
20 <sup>f</sup>	DPEPhos	3,5	96	6,7:1

<sup>a</sup> İnternal standart kullanarak <sup>1</sup>H NMR analizi ile saptanmıştır. <sup>b</sup> 10 °C. <sup>c</sup> 0 °C. <sup>d</sup> Dönüşmemiş substrat **3**. <sup>e</sup> 50 °C <sup>f</sup> 3 eşdeğer NaHCO<sub>3</sub> eklendi.

Tepkime döngüsü paladyum kompleksinin enin oksirana anti modunda saldırması ile başladığı ön görülmektedir (Trost vd., 1976; Matsushita vd., 1982; Shimizu vd., 1983; Oshima vd., 1987; Karagöz vd., 2014; Kuş vd., 2014). Bu şekilde π-allilpalladyum kompleksi **A** oluşacaktır. 8d,9 Tüm vinilallen ürünlerin (*E*) konfigürasyonunda olduğu göz önüne alındığında alkanolat grubunun (CHR<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) planar allil ligandı üzerindeki allilik grubun ortasındaki C-H bağına kıyasla *syn* pozisyonunda olması gerekmektedir. Bu ara yapı üzerinde paladyum uç alkinil karbonuna geçerek bir vinilallenil paladyum kompleksi **B** meydana gelecektir. Paladyumun molekül içi aktarımı sırasında konfigürasyonel bir dönüşüm

beckenmemektedir. Paladyum aktarımı gerçekleşmeden önce  $R^2$  ve alkenil grupların görelî pozisyonları  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  dönüşümlerine uğrayarak **C** yapısına dönüşebilir. Kompleksin bu kısmının konfigürasyonel tercihi başlıca  $R^2$  grubunun yapısına bağılı olacaktır (Hayashi vd., 1983; 1986; Oshima vd., 1987).

Ancak, bu tip bir konfigürasyonel geçiş tepkimenin nihayi sonucunu etkilemeyecektir. Çünkü **C** ara yapısı da **A** gibi aynı şekilde **B** kompleksini oluşturacaktır. Bu  $\pi$ -allenylpalladium kompleksler organoboron reaktifi ile transmetallasyon tepkimesi vererek vinilallen ürünlerini oluşturacaktır.



Şekil 10. Önerilen mekanizma

#### 4. Sonuç

Proje kapsamında 2,4-enin karbonat yapılarının etil akrilat ile paladyum katalizli tepkimeleri çalışılmıştır. Tepkime şartlarının optimizasyonu için çok sayıda deneme yapılmasına rağmen divinilallen yapıları istenilen verimlerde ve seçimlilikte elde edilememiştir.

Çalışmanın devamında alkenilasyon reaktifi olarak alkenilbor türevlerinin kullanılması ile istenen divinilallen yapılarının elde edilmesini sağlamıştır. Alkenilbor türevleri ile alkenilasyon tepkimesinde substrat olarak enin karbonat yerine enin oksiran kullanılması oluşan divinilallenol yapılarının daha değerli yapıtaşları olması nedeniyle tercih edilmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde divinilallenol yapıları yüksek verim ve seçimlilikle elde edilebilmiştir. Çalışma kapsamında alkenilasyon tepkimelerinin yanısıra arilbor yapıları ile arilasyon tepkimeleride çalışılmıştır. Arilasyon tepkimeleri ile aril bağılı vinilallenol yapıları da divinilallenol yapıları gibi yüksek verim ve seçimlilikte elde edilebilmiştir. Her iki tepkimeninde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilimiş yöntemin genel uygulanabilirliği araştırılmaya devam edilmektedir.

## 5. Kaynaklar

Betzer, J. F., Delalogue, F., Muller, B., Pancrazi, A., Prunet J. 1997. "Radical Hydrostannylation, Pd(0)-Catalyzed Hydrostannylation, Stannylcupration of Propargyl Alcohols and Enynols: Regio- and Stereoselectivities", J. Org. Chem., 62, 7768-80.

Caldentey X., C., Cambeiro, X., A., Pericàs, M. 2011. "Modular optimization of enantiopure epoxide-derived P,S-ligands for rhodium-catalyzed hydrogenation of dehydroamino acids", Tetrahedron, 67, 4161-8.

Coulson, D. R., Satek, L. C., Grim, S. O. 1990. Sayfa 107. Tetrakis(Triphenylphosphine)Palladium(0), in Inorganic Synthesis: Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses, Vol. 28, (ed R. J. Angelici), Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.

Fischer, D.F., Barakat, A., Xin, Z., Weiss, M.E., Peters, R. 2009. "The Asymmetric Aza-Claisen Rearrangement: Development of Widely Applicable Pentaphenylferrocenyl Palladacycle Catalysts", Chem. Eur. J., 15, 8722-41.

Hayashi, T., Hagihara, T., Konishi, M., Kumada, M. 1983. "Stereochemistry of Oxidative Addition of an Optically Active Allyl Acetate to a Palladium(0) Complex", J. Am. Chem. Soc., 105, 7767-8.

Hayashi, T., Yamamoto, A., Hagihara, T. 1986. "Stereo- and Regiochemistry in Palladium-Catalyzed Nucleophilic Substitution of Optically Active (*E*)- and (*Z*)-Allyl Acetates" J. Org. Chem., 51, 723-7.

Karagöz, E. Ş., Kuş, M., Akpınar, G. E., Artok, L. 2014. "Regio- and Stereoselective Synthesis of 2,3,5-Trienoates by Palladium-Catalyzed Alkoxyacylation of Conjugated Enyne Carbonates", J. Org. Chem., 79, 9222-30.

Kuş, M., Artok, L., Aygün, M. 2014. Basılması için sunuldu.

Matsushita, H., Negishi, E.-i. 1982. "Anti Stereospecificity in the Palladium-Catalyzed Reactions of Alkenyl-metal or Aryl-metal Derivatives with Allylic Electrophiles" J. Chem. Soc., Chem. Commun., 160-1.

Ming-Yuan, L., Madhushaw, R. J., Liu, R.S. 2004. "Ruthenium-Catalyzed Cyclization of Alkyne-Epoxy Functionalities through Alternation of the Substituent and Structural Skeleton of Epoxides", J. Org. Chem., 69, 7700-4.

- Oshima, M., Yamazaki, H., Shimizu, I., Nisar, M., Tsuji, J. 1989. "Palladium-catalyzed selective hydrogenolysis of alkenyloxiranes with formic acid. Stereoselectivity and synthetic utility" *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 6280-7.
- Purpura, M., Krause, N. 1999. "Regio- and Stereoselective Synthesis of Vinylallenes by 1,5-(S<sub>N</sub>2)-Substitution of Enyne Acetates and Oxiranes with Organocuprates", *Eur. J. Org. Chem.*, 267-75.
- Shimizu, I.; Maruyama, T.; Makuta, T.; Yamamoto, A. 1993. *Tetrahedron Lett.*, 34, 2135-8.
- Smith, K.M., Bushell, M.J., Rimmer, J., Unsworth, J.F. 1980. "Bacteriochlorophylls c from *Chloropseudomonas ethylicum* Composition and NMR Studies of Pheophorbides and Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 2437-48.
- Southwood, T.J., Curry, M.C., Hutton, C.A., 2006. "Factors affecting the efficiency and stereoselectivity of  $\sigma$ -amino acid synthesis by the Petasis reaction", *Tetrahedron*, 62, 236-42.
- Trost, B. M., Verhoeven, T. R. 1976. "Allylic substitutions with retention of stereochemistry", *J. Org. Chem.*, 41, 3215-6.
- 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.
- Urabe, H., Suzuki, K., Sato, F. 1997. "Intramolecular Cyclization of 2,7- or 2,8-Bis-unsaturated Esters Mediated by ( $\eta^2$ -Propene)Ti(O-*i*-Pr)<sub>2</sub>. Facile Construction of Mono- and Bicyclic Skeletons with Stereoselective Introduction of a Side Chain. A Synthesis of *d*-Sabinene", *J. Am. Chem.*, 119, 10014-27.
- Zhao, S., Ji, K., Lu, L., He, T., Zhou, A., Yan, R., Ali, S., Liu, X., Liang, Y. 2012. "Palladium Catalyzed Divergent Reactions of 1,6-Enyne Carbonates: Synthesis of Vinylidenepyridines and Vinylidenepyrrolidines", *J. Org. Chem.*, 77, 2763-72.



**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. LEVENT ARTOK
Proje No:	113Z221
Proje Başlığı:	Enin Karbonatların Olefinler ile Paladyum Katalizli Tepkimeleri. Divinilallenlerin Enantiyo Saf Sentezinde Yeni bir Metod
Proje Türü:	Hızlı Destek
Proje Süresi:	12
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/07/2013 - 01/07/2014
Onaylanan Bütçe:	30000.0
Harcanan Bütçe:	29995.85
Öz:	Konjuge enin oksiranların alkenil ve arilboronik asit türevleri ile Pd(0) katalizli tepkimeleri allilik pozisyonunda bir hidroksil grubu bulunan divinilallen ve aril gruplu vinilallen bileşiklerini oluşturmuştur. Yapıların olefinik grupları tamamen (E)-konfigürasyonunda meydana gelmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda tepkimelerin orta mertebede stereo seçimlilik ile yürüdüğü saptanmıştır. Tepkimeler başlıca oksiran halkasına göre anti pozisyonunda paladyum katılması ile bir ?-allilpaladyum oluşması ile başlamaktadır. Sonraki adımlarda paladyumun aynı konfigürasyonda uzak alkinil karbona göçü ile ?-allenil paladyum(II) kompleksine dönüşmesi ve sonunda organobor ile transmetallasyon işlemleri gerçekleşmektedir.
Anahtar Kelimeler:	enin oksiran, vinilallen, divinilallen, organobor
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Evet