

氮-苯磺醯基取代吡咯 1,4-雙氫-[3,4-*d*]-2,3-噁嗪-3-氧化物光解產物  
之電子順磁共振光譜探討及其 C<sub>60</sub> 衍生物之研究

學生：陳冠宏

指導教授：鍾文聖 博士

國立交通大學應用化學所

中文摘要

本實驗主要目的在於合成一系列 *N*-tosyl-pyrrolosultine 之穩定 non-Kekulé 雙自由基分子，利用電子順磁共振光譜 (Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy) 探討其在照光之後所產生的電子自旋狀態。亦嘗試將其與碳六十進行衍生化，並探討此類衍生物電化學特性。

將一系列 sultine 分子 **21**、**28** 及 **76** 在 77 K，以 MTHF 為介質，利用 230-325 nm 的波長照射測得之 EPR 光譜，其  $D'$  值分別為 0.0227、0.0190 及 0.0162 cm<sup>-1</sup>；而在變溫實驗中，4 K 的溫度下所測得之  $D'$  值分別為 0.0239、0.0197 及 0.0165 cm<sup>-1</sup>。由一系列不同溫度所求得  $D'$  值可發現在溫度升高過程中，自由基間的距離亦逐漸遠離。若依照 Curie law 對不同溫度下的訊號強度做圖，可決定此叁態自由基訊號為基態 (ground state) 亦或為激發態 (excited state)，進而更一步的了解 sultine 分子在照光後所形成的自由基狀態。

嘗試將 sultine 分子與 C<sub>60</sub> 做衍生化，在加熱迴流條件下可成功得到單一

加成產物 **77** 及 **78**。利用變溫 NMR 實驗研究我們發現 **77** 及 **78** 上六圓環構形轉換的活化能 ( $\Delta G^\ddagger$ ) 為 14.2 及 14.4 kcal/mol，其值與文獻上記載的碳環衍生物相近。由於  $C_{60}$  本身具有良好電化學特性，若能藉由不同衍生化，而將其特性延伸，亦是相當重要。利用循環伏特安培法 Cyclic voltammetry (CV) 對化合物 **77** 及 **78** 做電位研究，發現此類衍生物擁有較  $C_{60}$  更高的還原電位，而較不易接受電子。



The Electron Paramagnetic Resonance Spectra of the Photolysis Products of  
*N*-Tosyl-pyrrolosultine and the Study of its [60] Fullerene Derivatives

Student: Kuan-Hung Chen

Advisor : Dr. Wen-Sheng Chung

Department of Applied Chemistry

National Chiao tung University

Abstract

The objectives of our research were to synthesize stable sultine precursors for non-Kekulé biradicals first and then Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy were used to study the electronic states generated from the photolysis of them. We use C<sub>60</sub> as the dienophiles to react with these sultine in order to get the C<sub>60</sub> derivatives and studies their electrochemical properties.

A series of sultine **21**, **28** and **76** were irradiated with 230-320 nm UV light (400W Xenon-Mercury Lamp with NiSO<sub>4</sub>-filtered) in 2-methyl-tetrahydrofuran glass matrices at 77 K. They gave the triplet EPR spectra and the zero-field splitting parameter  $D'$  value is 0.0227, 0.0190, and 0.0162 cm<sup>-1</sup>, respectively. When EPR were taken at 4 K, the  $D'$  value is 0.0239, 0.0197, and 0.0165 cm<sup>-1</sup>, respectively. When the temperature were raised from 4 K to higher temperatures, the  $D'$  value became smaller and smaller. It means that at higher temperature, the distances between the two radicals will became farther away. Linear Curie plot were obtained which indicate that either the triplets are ground states or they are degenerate with the singlet ground state.

When *ortho*-dichlorobenzene solution of sultine **21** and **28** were heated in

the presence of  $C_{60}$  at 180 °C for 2 h, the mono-adducts **77** and **78** were obtained in 25 % yield. Variable temperature  $^1H$ -NMR experiment show that the coalescence temperature ( $T_c$ ) and activation free energy ( $\Delta G^\ddagger$ ) for the boat-to-boat inversion of  $C_{60}$  mono-adducts **77** and **78** is 14.2 and 14.4 kcal/mol, respectively. These  $\Delta G^\ddagger$  are similar to those reported for other carbocyclic [60] fullerene derivatives in the literatures.

$C_{60}$  behaves as a powerful electron acceptor which shows interesting electronic and electrochemical properties. The electrochemical studies by cyclic voltammetry show that the reduction potentials of  $C_{60}$  mono-adducts **77** and **78** have more negative reduction potentials than  $C_{60}$ .



# 目錄

	頁次
中文摘要.....	i
英文摘要.....	iii
目錄.....	v
式圖目錄.....	viii
圖目錄.....	x
表目錄.....	xiv
附圖目錄.....	xv
化合物對照表.....	xix
第一章 緒論.....	1
1-1 研究動機與相關文獻.....	1
1-2 研究構想.....	22
第二章 結果與討論.....	23
2-1 合成部份.....	23
2-1-1 6-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1,3,4,6-tetrahydro-3λ-[1,2] oxathiino[4,5-c]pyrrol-3-one <b>21</b> 之合成.....	23
2-1-2 6-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-7-phenyl-1,3,4,6-tetrahydro-	

3λ-[1,2]oxathiino[4,5-c]pyrrol-3-one <b>28</b> 之合成.....	24
2-1-3 5,7-diphenyl-6-[(4-methylphenyl)sulfonyl]-1,3,4,6-tetrahydro-3λ-[1,2]oxathiino[4,5-c]pyrrol-3-one <b>75</b> 之合成...	26
2-1-4、Sultine 分子與 C <sub>60</sub> 之 Diels-Alder 衍生化反應.....	27
2-2 EPR 實驗分析.....	30
2-3 C <sub>60</sub> 衍生物之研究.....	55
2-3-1 C <sub>60</sub> 衍生物之 NMR 變溫實驗.....	55
2-3-2 C <sub>60</sub> 衍生物之電化學研究.....	68
第三章 結論.....	77
第四章 實驗.....	79
4-1 一般敘述.....	79
4-2 EPR 實驗.....	81
4-2-1 77 K 之 EPR 實驗.....	81
4-2-2 變溫之 EPR 實驗.....	81
4-3 Cyclic voltammetry 實驗.....	82
4-4 合成實驗步驟.....	83
第五章 參考文獻.....	103



附圖.....	107
自傳.....	155



## 式圖目錄

式圖一	Thiophenediazene <b>8</b> 的熱化學及光化學反應.....	5
式圖二	化合物 <b>17</b> 的照光反應.....	8
式圖三	sultine 分子與 dienophile 的加成反應機構.....	10
式圖四	<i>N</i> -Sulphonyl carbazoles <b>32</b> 的 Photo-Fries rearrangement 機構.....	12
式圖五	Diazene <b>17</b> 於低溫 77 K 經由照光，可能的重排反應 機構.....	13
式圖六	sultine <b>28</b> 的熱化學反應.....	15
式圖七	化合物 <b>28</b> 在 CDCl <sub>3</sub> 中，25 °C 下，以 254 nm 波長的 Rayonet 照射下可能之反應路徑.....	15
式圖八	C <sub>60</sub> 的各種環化加成反應.....	18
式圖九	化合物 <b>51</b> 和 C <sub>60</sub> 之環化加成反應.....	19
式圖十	化合物 <b>53</b> 和 C <sub>60</sub> 進行 Diels-Alder 環化加成反應.....	19
式圖十一	sulfolenes <b>58a-d</b> 與 C <sub>60</sub> 衍生化反應.....	20
式圖十二	化合物 <b>21</b> 的合成.....	23
式圖十三	化合物 <b>28</b> 之合成.....	25



式圖十四	化合物 <b>76</b> 之合成.....	26
式圖十五	Sultine 分子與 $C_{60}$ 之衍生化反應.....	28
式圖十六	pyrrolosultine 分子 <b>82</b> 之合成.....	29
式圖十七	化合物 <b>86a-c</b> 與 $C_{60}$ 之環化加成反應.....	64
式圖十八	化合物 <b>88a-c</b> 與 $C_{60}$ 之環化加成反應.....	64
式圖十九	thienosultine 與 $C_{60}$ 之環化加成反應.....	65



## 圖目錄

圖一	non-KeKulé 雙自由基分子.....	1
圖二	異原子對 TME 的微擾作用圖.....	4
圖三	各種不同取代基 pyrrole 的衍生物參態與單態能階 差圖.....	7
圖四	diazene <b>17</b> 在低溫 77 K 下照射 265 nm 波長所得之 EPR 光譜.....	14
圖五	Theoretical EPR absorption spectrum of a randomly oriented triplet system.....	33
圖六	pyrrolosultine 分子 <b>21</b> 、 <b>28</b> 及 <b>76</b> 以 MTHF 低溫 77 K 下為介質，以 230-325 nm 高壓汞燈，照射五分鐘 後的 EPR 光譜.....	34
圖七	(a) 偶氮化合物 <b>17</b> (b) 化合物 <b>21</b> 以 MTHF 低溫 77 K 下為介質，以 230-325 nm 高壓汞燈，照射後的 EPR 光譜之比較.....	35
圖八	(a) 化合物 <b>21</b> 於 MTHF 低溫 77 K 下為介質，以 230-325 nm 高壓汞燈，照射後的 EPR 光譜 (b) 化	

	化合物 <b>21</b> 之 simulation 光譜.....	36
圖九	(a) 化合物 <b>21</b> 之 simulation 光譜 (b) X 軸方向的躍遷(c) Z 軸方向的躍遷(d) Y 軸方向的躍遷.....	37
圖十	(a)偶氮化合物 <b>17</b> 於 EIA 低溫介質中在 77 K, 以 265 nm 的波長照射 (b)化合物 <b>84</b> (3.8 mM)與 (c)化合物 <b>85</b> (4.5 mM)於 MTHF 低溫介質中在 4 K, 以 230-325 nm (NiSO <sub>4</sub> -filtered)的波長照射.....	40
圖十一	化合物 <b>21</b> 溶於 MTHF (4 mM) 在 77K 的介質中, 以高壓汞燈(400 W)加上 NiSO <sub>4</sub> 的濾光液 (230-325 nm 的波長), 照射 5 min 後, 停止照光隨時間增長的 EPR 變化圖(a) 0 min (b) 30 min (c) 60 min.....	41
圖十二	化合物 <b>28</b> 溶於 MTHF (6 mM) 在 77K 的介質中, 以高壓汞燈(400 W)加上 NiSO <sub>4</sub> 的濾光液 (230-325 nm 的波長), 照射 5 min 後, 停止照光隨時間增長的 EPR 變化圖(a) 0 min (b) 20 min (c) 60 min.....	42
圖十三	化合物 <b>76</b> 溶於 MTHF (4 mM) 在 77K 的介質中, 以高壓汞燈(400 W)加上 NiSO <sub>4</sub> 的濾光液 (230-325	

	nm 的波長)，照射 5 min 後，停止照光隨時間增長	
	的 EPR 變化圖 (a) 0 min (b) 30 min (c) 63 min.....	43
圖十四	化合物 <b>21</b> 的 Curie plot (溫度為 4-68 K).....	45
圖十五	化合物 <b>28</b> 的 Curie plot (溫度為 4-48 K).....	45
圖十六	化合物 <b>76</b> 的 Curie plot (溫度為 4-77 K).....	46
圖十七	基態為叁態之 EPR 變溫 simulation 圖.....	47
圖十八	基態為單態之 EPR 變溫 simulation 圖.....	48
圖十九	化合物 <b>21</b> 溶於 MTHF(4.3 mM)在 4 K 的介質中，以 高壓汞燈(400 W)加上 NiSO <sub>4</sub> 的濾光液(230-325 nm 的)波長，照射 5 min 後停止照光，然後開始昇溫之 EPR 變化圖 (a) 4 K (b) 40 K (c) 60 K (d) 77K.....	49
圖二十	化合物 <b>28</b> 溶於 MTHF(5.5 mM)在 4 K 的介質中，以 高壓汞燈(400 W)加上 NiSO <sub>4</sub> 的濾光液(230-325 nm 的)波長，照射 5 min 後停止照光，然後由 4 K 開始 昇溫至 48 K 再回到 4 K 之 EPR 變化圖(a) 4 K (b) 28 K (c)48 K (d) 回到 28 K (e) 回到 4 K.....	50
圖二十一	化合物 <b>76</b> 溶於 MTHF(5.5 mM)在 4 K 的介質中，以	

	高壓汞燈(400 W)加上 NiSO <sub>4</sub> 的濾光液(230-325 nm 的波長) , 照射 5 min 後停止照光, 然後開始昇溫 之 EPR 變化圖(a) 4 K (b) 20 K (c) 52 K (d) 68K.....	51
圖二十二	(a) 化合物 <b>21</b> (b) 化合物 <b>28</b> (c) 化合物 <b>76</b> 由 4 K 升溫達 48 K, 再由 48 K 降溫到 4 K 之 Curie plot.....	54
圖二十三	C <sub>60</sub> 衍生物 <b>77</b> 之 1H-NMR 光譜 (600 MHz in CDCl <sub>3</sub> /CS <sub>2</sub> at 298 K).....	56
圖二十四	C <sub>60</sub> 衍生物 <b>77</b> 之 1H-NMR 光譜 (600 MHz) 變溫光 譜圖(in CDCl <sub>3</sub> /CS <sub>2</sub> ).....	58
圖二十五	C <sub>60</sub> 衍生物 <b>78</b> 之 1H-NMR 光譜 (600 MHz in CDCl <sub>3</sub> /CS <sub>2</sub> at 298 K).....	60
圖二十六	C <sub>60</sub> 衍生物 <b>78</b> 之 1H-NMR 光譜 (600 MHz) 變溫光 譜圖(in CDCl <sub>3</sub> /CS <sub>2</sub> ).....	62
圖二十七	Cyclic voltammetric excitation signal.....	69
圖二十八	典型之可逆循環伏安圖.....	70
圖二十九	(a) C <sub>60</sub> (b) 化合物 <b>77</b> (c) 化合物 <b>78</b> 之伏特安培圖。掃 描速率為 200 mv/s.....	75

## 表目錄

表一	雙自由基分子叁態與單態能量差的計算值.....	3
表二	.Sultine 分子與 C <sub>60</sub> 衍生化之反應條件.....	29
表三	TME 衍生物其叁態自由基與其對應的 Zero-Field Splitting 參數 $D'$ 值和 $E'$ 值與自由基之間距離的影響.....	38
表四	化合物 <b>21</b> , <b>28</b> 及 <b>76</b> 於不同溫度下, EPR 光譜之 Zero-Field Splitting 參數 $D'$ 值.....	52
表五	C <sub>60</sub> 衍生物 <b>77</b> 之光譜資料.....	59
表六	C <sub>60</sub> 衍生物 <b>78</b> 的光譜資料.....	63
表七	不同 C <sub>60</sub> 衍生物的活化能 ( $\Delta G^\ddagger$ ) 比較.....	66
表八	一系列 C <sub>60</sub> 衍生物以及 C <sub>60</sub> 還原電位比較.....	74
表九	C <sub>60</sub> 及化合物 <b>77</b> 、 <b>78</b> 之還原電位.....	76

## 附圖目錄

附圖一	化合物 <b>21</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	107
附圖二	化合物 <b>21</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	108
附圖三	化合物 <b>28</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	109
附圖四	化合物 <b>28</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	110
附圖五	化合物 <b>61</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	111
附圖六	化合物 <b>61</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	112
附圖七	化合物 <b>62</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	113
附圖八	化合物 <b>62</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	114
附圖九	化合物 <b>63</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	115
附圖十	化合物 <b>63</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	116
附圖十一	化合物 <b>64</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	117
附圖十二	化合物 <b>64</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	118
附圖十三	化合物 <b>66</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	119
附圖十四	化合物 <b>66</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	120
附圖十五	化合物 <b>67</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR 光譜圖.....	121
附圖十六	化合物 <b>67</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	122

附圖十七	化合物 <b>69</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	123
附圖十八	化合物 <b>69</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	124
附圖十九	化合物 <b>70</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	125
附圖二十	化合物 <b>70</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	126
附圖二十一	化合物 <b>71</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	127
附圖二十二	化合物 <b>71</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	128
附圖二十三	化合物 <b>72</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	129
附圖二十四	化合物 <b>72</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	130
附圖二十五	化合物 <b>73</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	131
附圖二十六	化合物 <b>73</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	132
附圖二十七	化合物 <b>74</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	133
附圖二十八	化合物 <b>74</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	134
附圖二十九	化合物 <b>75</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	135
附圖三十	化合物 <b>75</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	136
附圖三十一	化合物 <b>76</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖.....	137
附圖三十二	化合物 <b>76</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	138
附圖三十三	化合物 <b>77</b> 之 $^1\text{H-NMR}$ [600 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ (v/v =	

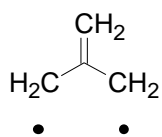


	1/3) at 298 K]光譜圖.....	139
附圖三十四	化合物 <b>77</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	140
附圖三十五	化合物 <b>77</b> 之 $^{13}\text{C}$ -NMR 放大光譜圖.....	141
附圖三十六	化合物 <b>78</b> 之 $^1\text{H}$ -NMR [600 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ (v/v = 1/3), at 298 K]光譜圖.....	142
附圖三十七	化合物 <b>78</b> 之 $^{13}\text{C}$ , DEPT-NMR 光譜圖.....	143
附圖三十八	化合物 <b>78</b> 之 $^{13}\text{C}$ -NMR 放大光譜圖 (119-138 ppm)	144
附圖三十九	化合物 <b>78</b> 之 $^{13}\text{C}$ -NMR 放大光譜圖 (140-160 ppm)	145
附圖四十	化合物 <b>21</b> 於 MTHF、230-325 nm 波長照射，77 K 之 EPR 光譜圖.....	146
附圖四十一	化合物 <b>21</b> 於 MTHF、230-325 nm 波長照射，77 K 之 EPR 放大圖.....	147
附圖四十二	化合物 <b>28</b> 於 MTHF、230-325 nm 波長照射，77 K 之 EPR 光譜圖.....	148
附圖四十三	化合物 <b>28</b> 於 MTHF、230-325 nm 波長照射，77 K 之 EPR 放大圖.....	149
附圖四十四	化合物 <b>76</b> 於 MTHF、230-325 nm 波長照射，77 K	

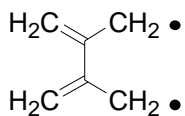
之 EPR 光譜圖.....	150
附圖四十五 化合物 <b>76</b> 於 MTHF、230-325 nm 波長照射，77 K 之 EPR 放大圖.....	151
附圖四十六 $C_{60}$ 之伏特安培圖 (cyclic voltammogram).....	152
附圖四十七 化合物 <b>77</b> 之伏特安培圖 (cyclic voltammogram).....	153
附圖四十八 化合物 <b>78</b> 之伏特安培圖 (cyclic voltammogram).....	154



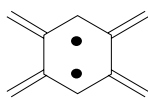
# 化合物對照表



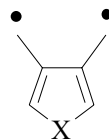
**1**



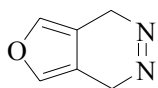
**2**



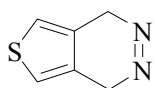
**3**



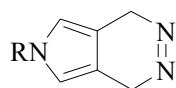
**4** : X = O, **5** : X = S, **6a** : X = NH



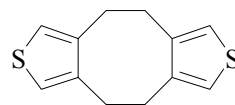
**7**



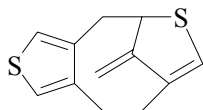
**8**



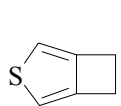
**9**



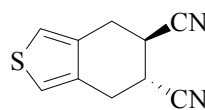
**10**



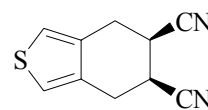
**11**



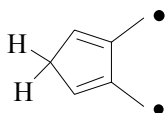
**12**



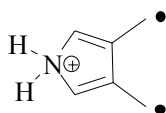
**13**



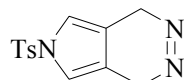
**14**



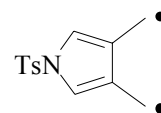
**15**



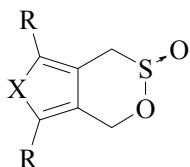
**16**



**17**



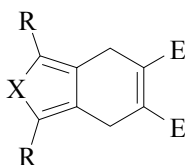
**18**



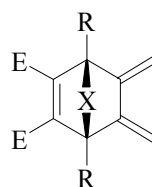
**19** R = H, X = O

**20** R = Me, X = S

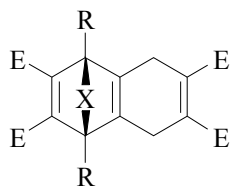
**21** R = H, X = N-SO<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>



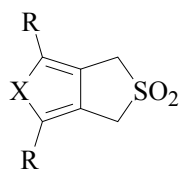
**22**



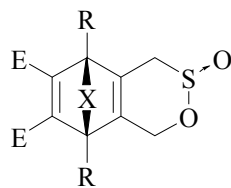
**23**



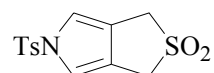
**24**



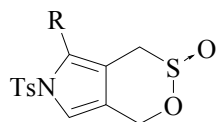
**25**



**26**



**27**

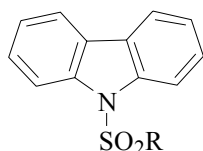


**28** R = Ph

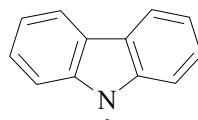
**29** R = *p*-F-Ph

**30** R = *p*-tBu-Ph

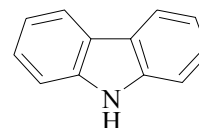
**31** R = *p*-OMe-Ph



**32**



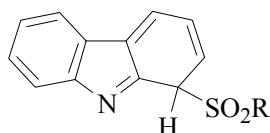
**33**



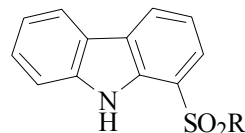
**34**



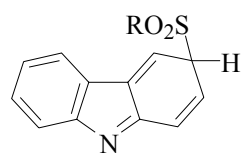
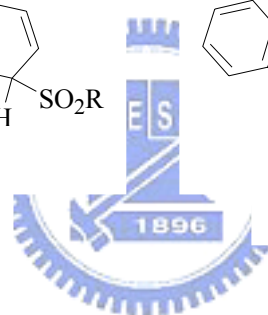
**35**



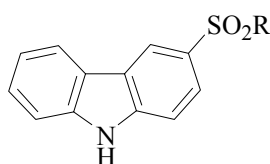
**36**



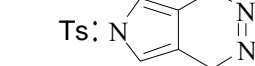
**37**



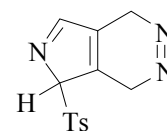
**38**



**39**

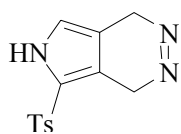


**40**

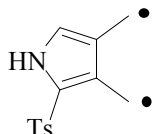


**41**

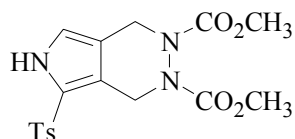
**42**



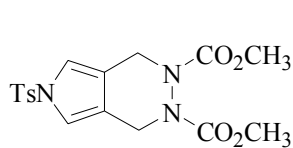
**43**



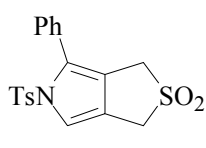
**44**



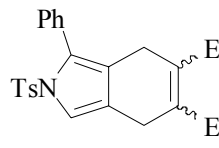
**45**



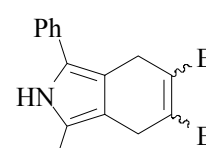
**46**



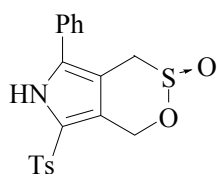
**47**



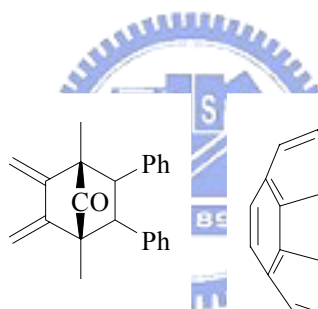
**48**



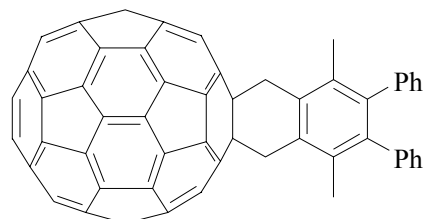
**49**



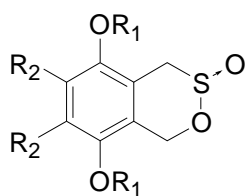
**50**



**51**



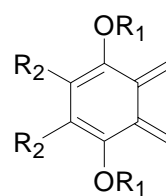
**52**



**53a** R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H

**b** R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = Br

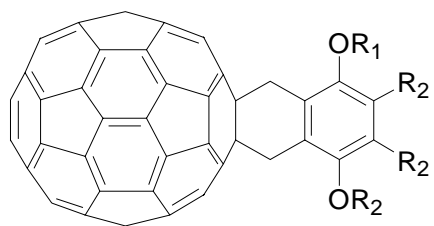
**c** R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = -(CH=CH)<sub>2</sub>-



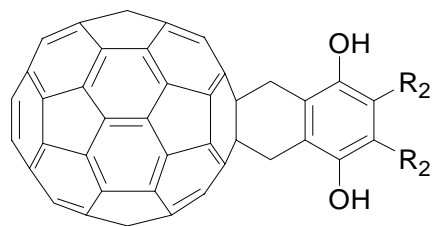
**54a** R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H

**b** R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = Br

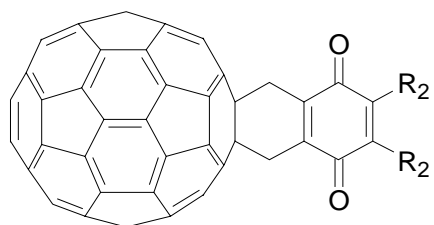
**c** R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = -(CH=CH)<sub>2</sub>-



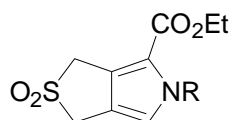
- 55a**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{H}$   
**b**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Br}$   
**c**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = -(\text{CH}=\text{CH})_2-$



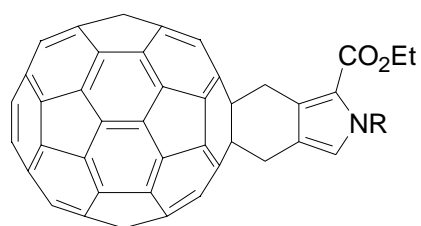
- 56a**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{H}$   
**b**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Br}$   
**c**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = -(\text{CH}=\text{CH})_2-$



- 57a**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{H}$   
**b**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Br}$   
**c**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = -(\text{CH}=\text{CH})_2-$



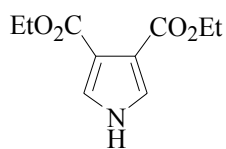
- 58a**  $R = \text{H}$   
**b**  $R = \text{CH}_3$   
**c**  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$   
**d**  $R = \text{CO}_2\text{tBu}$



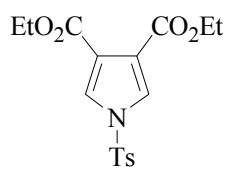
- 59a**  $R = \text{H}$   
**b**  $R = \text{CH}_3$   
**c**  $R = \text{CH}_2\text{Ph}$   
**d**  $R = \text{CO}_2\text{tBu}$



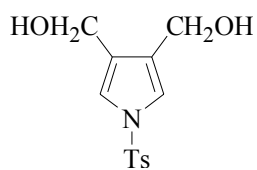
**60**



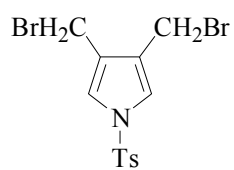
**61**



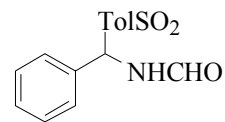
**62**



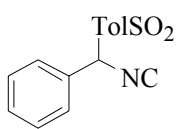
**63**



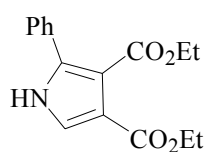
**64**



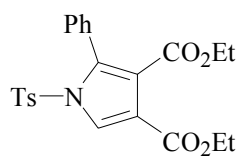
**65**



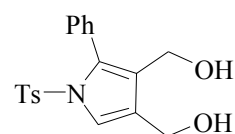
**66**



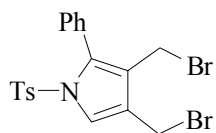
**67**



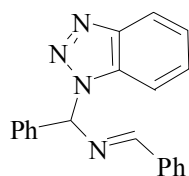
**68**



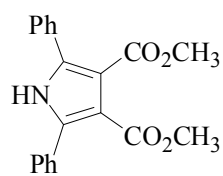
**69**



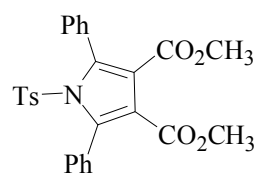
**70**



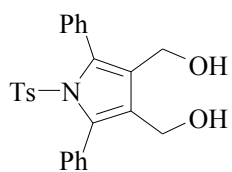
**71**



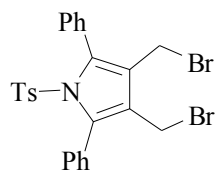
**72**



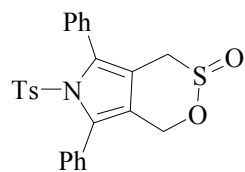
**73**



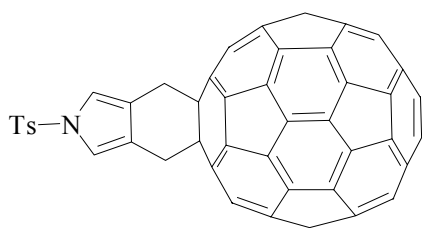
**74**



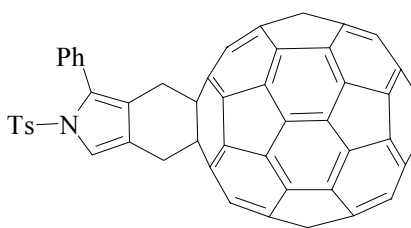
**75**



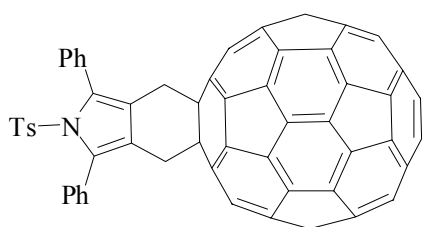
**76**



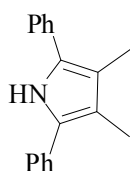
**77**



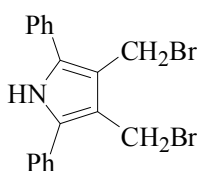
**78**



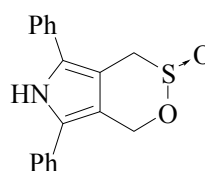
**79**



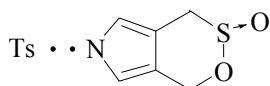
**80**



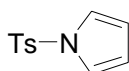
**81**



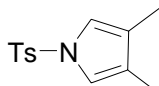
**82**



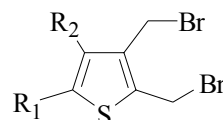
**83**



**84**



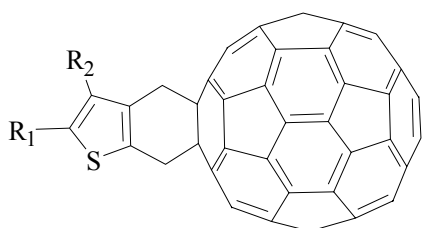
**85**



**86a** :  $R_1 = R_2 = H$

**b** :  $R_1 = CO_2Me$ ,  $R_2 = H$

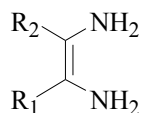
**c** :  $R_1, R_2 = -(CH=CH)_2-$



**87a** :  $R_1 = R_2 = H$

**b** :  $R_1 = CO_2Me$ ,  $R_2 = H$

**c** :  $R_1, R_2 = -(CH=CH)_2-$

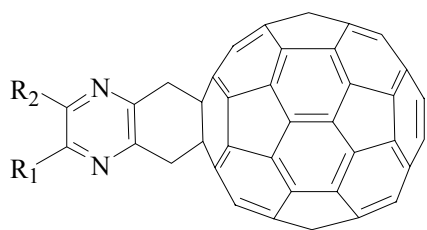


**88a** :  $R_1, R_2 = -(CH=CH)_2-$

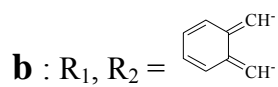
**b** :  $R_1, R_2 =$

**c** :  $R_1 = R_2 = CN$

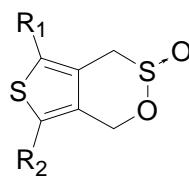




**89a** :  $R_1, R_2 = -(CH=CH)_2-$



**c** :  $R_1 = R_2 = CN$

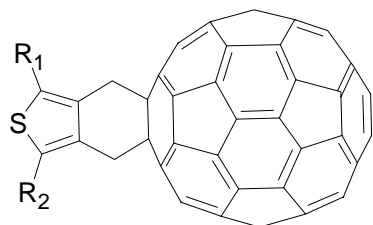


**90a**  $R_1 = R_2 = Ph$

**b**  $R_1 = Me, R_2 = Ph$

**c**  $R_1 = R_2 = Me$

**d**  $R_1 = R_2 = Cl$  (24 h)

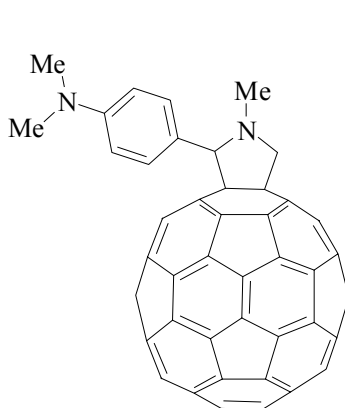


**91a**  $R_1 = R_2 = Ph$

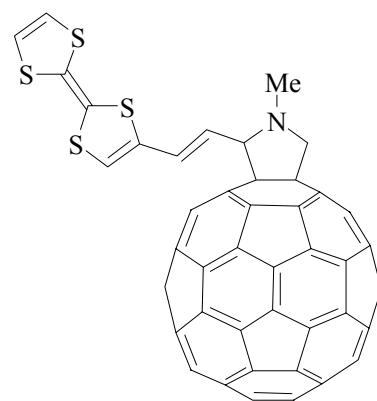
**b**  $R_1 = Me, R_2 = Ph$

**c**  $R_1 = R_2 = Me$

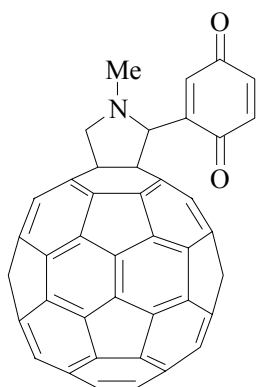
**d**  $R_1 = R_2 = Cl$



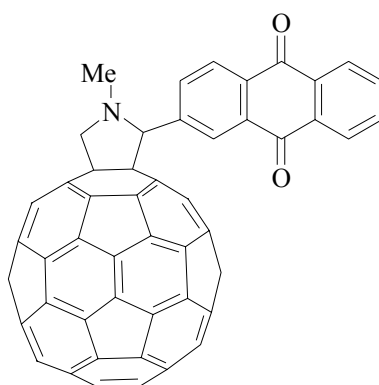
**92**



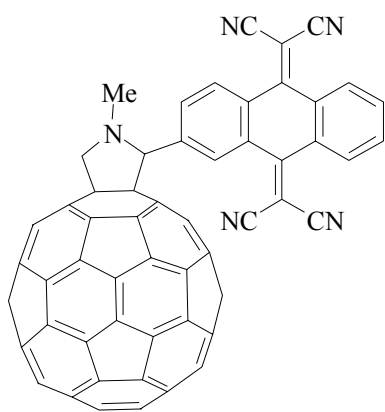
**93**



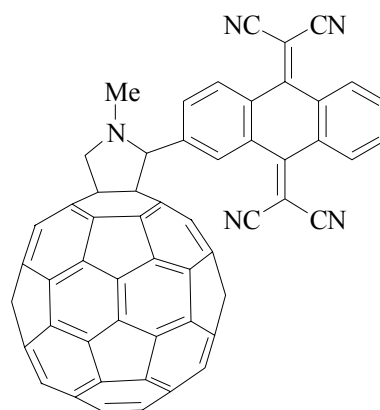
**94**



**95**



**96**



**97**

