





دانشگاه الزهرا

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی گرایش آلی

عنوان:

سنتز بیس ایندولیل متان‌ها و زانتن دیون‌ها با استفاده از کاتالیزور اکتوات مس (II)

استاد راهنما:

دکتر رحیم حکمت شعار

استاد مشاور:

دکتر سیدیحیی شیرازی بهشتی‌ها

دانشجو:

فرشته گلی

اسفند ۱۳۸۹

کلیه دستاوردهای این تحقیق متعلق به
دانشگاه الزهرا (س) است.

تقدیم

به مادر که آغوش عشق

و به پدر که چتر مهر گشود.

تقدیر و تشکر

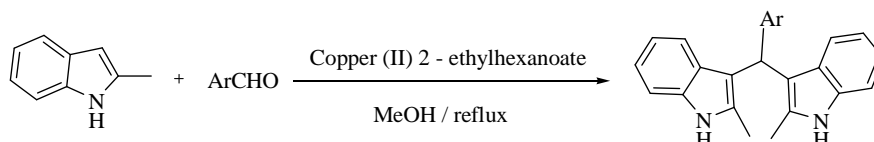
سپاس آفریننده‌ی بی‌همانند را که بر اندیشه‌ام تابندگی بخشود. تنها لطف عمیم او بود که مرا قادر ساخت تا در راه رسیدن به مقصود، نومیدی و سستی را از خود دور سازم و از هر ناکامی، افقی تازه بر ادامه راهم یابم. به حکم آنکه اگر مردم را سپاس نگوئیم خدای را سپاس نگفته‌ایم با دلی خرسند سر تعظیم و ارادت به خدمت اساتید فرهیخته و گرانقدر، جناب آقای دکتر رحیم حکمت شعار فرود می‌آورم که در تمامی مراحل این پایان‌نامه، با راهنمایی‌ها و پیشنهادهای ارزنده مرا یاری نمودند. برای ایشان آرزوی توفیق روزافزون، در تمامی مراحل علمی و پژوهشی را از خداوند منان خواستارم.

همچنین از پدر و مادر عزیزم که همواره در تمامی مراحل زندگی پشتیبان و مشوق من بودند و تمامی موفقیت‌های زندگی‌ام به واسطه دعای خیرشان حاصل شده است، از صمیم قلب تشکر و قدردانی می‌نمایم.

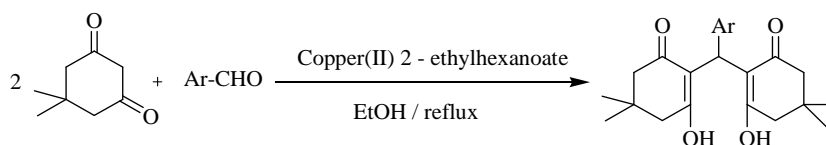
در پایان از تمامی عزیزان و دوستانی که لحظات زیستن و آموختن در کنارشان برایم به زیباترین خاطرات بدل گشته، قدردانی می‌نمایم. به امید این که تمامی این عزیزان در پناه ایزد منان همواره خوش، خرم و سرفراز باشند.

چکیده

در این پژوهش، بیس ایندولیل متان‌ها از واکنش تراکمی آلدهیدهای آروماتیک و ۲-متیل ایندول در حضور کاتالیزور مس (II) ۲-اتیل هگزانات در شرایط بازروانی در حلال متانول، با بهره‌ی بالا تهیه شده‌اند.



در این بررسی مشتقات ۲،۲'-آریل متیلن بیس (۳-هیدروکسی-۲-سیکلو هگز-۱-اون) (زانتن دیون با حلقه باز) به صورت واکنشی یک مرحله‌ای بین دو جزء آلدهیدهای آروماتیک و دایمدون در حضور کاتالیزور مس (II) ۲-اتیل هگزانات در شرایط بازروانی در حلال اتانول، با بهره‌ی بالا تهیه شده‌اند.



فهرست مطالب

صفحه

عنوان

بخش اول: معرفی کاتالیزور

۲-۱-۱-۱	کربوکسیلات‌های فلزی	۲
۲-۱-۱-۲	کاربردهای کربوکسیلات‌های فلزی	۳
۱-۲-۱-۱	کاربرد کربوکسیلات‌های فلزی در پزشکی	۳
۳-۱-۱-۱	کاتالیزور مس (II) - اتیل هگزانات	۳
۴-۱-۱-۱	روش تهیه‌ی مس (II) - اتیل هگزانات	۴
۵-۱-۱-۱	کاربردهای مس (II) - اتیل هگزانات	۵
۱-۵-۱-۱	واکنش کربوآمین‌دارشدن	۶
۲-۵-۱-۱	واکنش دی‌آمین‌دارشدن	۷
۳-۵-۱-۱	واکنش آمینواکسین‌دارشدن	۸
۱۱	منابع و مآخذ	۱۱

بخش دوم: تهیه‌ی برخی مشتق‌های بیس ایندولیل متان در حضور کاتالیزور مس (II) - اتیل

هگزانات

فصل اول: معرفی بیس ایندولیل متان‌ها

۱-۱-۲	مقدمه	۱۴
۲-۱-۲	ساختار بیس ایندولیل متان‌ها (BIMS)	۱۵
۳-۱-۲	بیس ایندولیل متان‌ها و کاربرد آنها	۱۵
۴-۱-۲	سنتز بیس ایندولیل متان‌ها	۱۷
۱-۴-۱-۲	تراکم آلدهیدها یا کتون‌ها با ایندول‌ها	۱۷
۲-۴-۱-۲	واکنش ایندول‌ها و ترکیب‌های کربونیلی β,α -غیراشباع	۱۸
۳-۴-۱-۲	واکنش الکل‌ها و ایندول	۱۸
۴-۴-۱-۲	واکنش آمین‌ها و ایندول	۱۹
۵-۴-۱-۲	واکنش ایمین‌ها و ایندول	۱۹
۶-۴-۱-۲	واکنش آلکین‌ها و ایندول	۲۰
۷-۴-۱-۲	واکنش ۲،۱-آلنیک کتون‌ها و ایندول	۲۱
۸-۴-۱-۲	واکنش ارتو-آلکینیل آنیلین و آلدهیدها	۲۱
۹-۴-۱-۲	واکنش ایندول-۳-استیک اسید و ۴-متوکسی بنزآلدهید	۲۲
۱۰-۴-۱-۲	واکنش ایندول‌های ۳،۲- دو استخلافی با آلدهیدها	۲۲

۲-۱-۵- کاتالیزورهای به کار رفته در سنتز بیس ایندولیل متانها ۲۳

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۲-۱- دستگاهها و مواد شیمیایی ۲۵

۲-۲-۱- الف- دستگاهها ۲۵

۲-۲-۱- ب- مواد شیمیایی ۲۵

۲-۲-۲- روش کلی تهیهی مشتقهای بیس ایندولیل متان در حضور مس (II) ۲- اتیل هگزانات ۲۶

۲-۲-۲- ۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش ۲۶

۲-۲-۲- ۱- الف- بررسی اثر حلال ۲۶

۲-۲-۲- ۱- ب- بررسی اثر کاتالیزور ۲۷

۲-۲-۲- ۳- تهیهی مشتقهای بیس ایندولیل متان در حضور کاتالیزور مس (II) ۲- اتیل هگزانات ۲۷

۲-۲-۲- ۴- نتایج حاصل از تهیهی مشتقهای بیس ایندولیل متانها ۲۸

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳-۲- بحث و نتیجه گیری ۳۰

۲-۳-۲- مکانیسم واکنش ۳۱

۳-۳-۲- داده‌های طیفی محصول ۳۲

۴-۳-۲- بررسی طیف محصولها ۳۴

فصل چهارم: پیوست

منابع و مآ ۴۳

بخش سوم: تهیهی برخی مشتقهای زانتن در حضور مس (II) ۲- اتیل هگزانات

فصل اول: معرفی زانتنها

۱-۱-۳- مقدمه ۴۸

۲-۱-۳- واکنشهای زانتنها ۴۹

۱-۲-۱-۳- اکسایش زانتنها ۵۰

۲-۲-۱-۳- واکنش زانتون با معرف گربنیارد ۵۰

۳-۲-۱-۳- واکنش ویتیک-هرنر ۵۱

۳-۱-۳- روشهای سنتزی زانتنها ۵۱

۱-۳-۱-۳- تراکم مشتقهای سالیسیل آلدهید با تترالون ۵۲

۲-۳-۱-۳- واکنش فنوکسی منیزیم برمیدهای دارای استخلاف و تری اتیل اورتوفرمات ۵۲

۳-۳-۱-۳- تراکم فرمالدهید با فنول ۵۳

۴-۳-۱-۳- تراکم اولمن (Ullman) اورتوهالو بنزوئیک اسید با انواع فنلها ۵۳

- ۵۴-۱-۳-۵- حلقوی شدن آریل تریفلات استرهای چندحلقه‌ای ۵۴
- ۵۴-۱-۳-۶- استفاده از ۲،۴،۲،۴- تتراهیدروکسی بنزوفنون ۵۴
- ۵۵-۱-۳-۷- تراکم الکل ها با ترکیبات هیدروکسی آروماتیک ۵۵
- ۵۵-۱-۳-۸- واکنش β -نفتول و آلدهیدها ۵۵
- ۵۶-۱-۳-۹- واکنش مشتق های ۱،۳- سیکلوهگزان دی اون با آلدهیدها ۵۶

فصل دوم: بخش تجربی

- ۵۸-۱-۲-۳- روش کلی تهیه مشتق‌های ۲،۲- آریل متیلن بیس (۳- هیدروکسی-۲- سیکلوهگزن-۱- اون)..... ۵۸
- ۵۸-۱-۲-۳- بهینه سازی شرایط واکنش..... ۵۸
- ۵۸-۱-۲-۳- الف- بررسی اثر حلال ۵۸
- ۵۹-۱-۲-۳- ب- بررسی مقدار بهینه‌ی کاتالیزور ۵۹
- ۵۹-۱-۲-۳- تهیه مشتق‌های ۲،۲- آریل متیلن بیس (۳- هیدروکسی-۲- سیکلوهگزن-۱- اون)..... ۵۹
- ۶۰-۲-۲-۳- نتایج حاصل از تهیه مشتق‌های ۲،۲- آریل متیلن بیس (۳- هیدروکسی-۲- سیکلوهگزن-۱- اون) ۶۰

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۶۲-۱-۳-۳- بحث و نتیجه‌گیری ۶۲
- ۶۳-۲-۳-۳- مکانیسم پیشنهاد..... ۶۳
- ۶۴-۳-۳-۳- داده های طیفی محصول‌ها..... ۶۴
- ۶۶-۴-۳-۳- داده‌های طیفی محصول‌ها ۶۶

فصل چهارم: پیوست

- ۷۴- منابع و مآخذ ۷۴

بخش اول

معرفی کاتالیزور

۱-۱-۱- کربوکسیلات‌های فلزی

کربوکسیلات‌های فلزی را می‌توان به فرمول عمومی (M-OCOR) نشان داد. که در آن M نشانه فلزی کاتالیزوری و R بیانگر گروه هیدروکربن است که از C_۱-C_{۳۱} را شامل می‌شود. R می‌تواند شاخه دار یا بدون شاخه، اشباع شده یا اشباع نشده باشد همچنین می‌تواند شامل یک سیستم حلقوی اشباع شده یا آروماتیکی از قبیل سیکلوهگزیل، فنیل و نفتیل باشد. از جمله کربوکسیلات‌های مناسب می‌توان پروپیونات^۱، بنزوات^۲، بوتیرات^۳ و ۲- اتیل‌هگزانات^۴ و نیز آنهایی که از اسیدهای چرب همچون اسیداستیریک^۵، اسید لوریک^۶ و مانند آنها مشتق می‌شوند، اشاره کرد. اما به علت حلالیت بسیار بالای ۲- اتیل‌هگزانات این کربوکسیلات ترجیح داده می‌شود. اما فلز کاتالیزوری ممکن است یک فلز از گروه‌های IV، V، VI، VII، VIII و یا از عناصر واسطه همچون مس، روی، کبالت، نیکل، زیرکونیم، وانادیم و قلع باشد [۱-۳].

از جمله کربوکسیلات‌های فلزی که به عنوان کاتالیزور به کار می‌روند می‌توان به قلع (II) ۲- اتیل‌هگزانات^۷، مس (II) ۲- اتیل‌هگزانات^۸، کبالت (II) ۲- اتیل‌هگزانات^۹، مس (II) نئودکانوات^{۱۰}، مس (II) تریفلات^{۱۱}، استات روی، روی (II) ۲- اتیل‌هگزانات و... اشاره کرد. از ویژگی‌های مهم کاتالیزورهای کربوکسیلات‌های فلزی ارزان بودن و از نظر تجاری در دسترس بودن آنها می‌باشد. این ترکیبات در حلال‌های آلی قابل حل هستند و می‌توان این ترکیبات را با روش‌های شناخته‌شده‌ای سنتز کرد و نیز در واکنش‌ها گزینش‌پذیری بالایی را از خود نشان می‌دهند [۴].

¹ Propionate

² Benzoate

³ Butyrate

⁴ 2-ethylhexanoate

⁵ Stearic acid

⁶ Lauric acid

⁷ Tin (II) 2- ethylhexanoate

⁸ Copper (II) 2- ethylhexanoate

⁹ Cobalt (II) 2- ethylhexanoate

¹⁰ Copper (II) neodecanoate

¹¹ Copper (II) triflate

۱-۱-۲- کاربردهای کربوکسیلات‌های فلزی

کربوکسیلات‌های فلزی به عنوان کاتالیزورهای اکسنده در واکنش‌های آلی به کار می‌روند. این کاتالیزورها، اسید لوویس هستند. تاکنون کربوکسیلات‌های فلزی در واکنش‌های گوناگونی مورد استفاده قرار گرفته‌اند و هر روز دامنه کاربرد آنها وسیع‌تر می‌شود. معلوم شده است که فعالیت کاتالیزوری این ترکیبات در واکنش‌های کاتالیزوری اسیدی مانند پلیمریزاسیون [۵]، استری شدن، اپوکسیداسیون و واکنش تراکمی [۴] در محیط‌های همگن بسیار بالا است. این کاتالیزورها در تولید پلی‌اورتان‌های^۱ قابل انعطاف و سخت و نیز الاستومرهای قابل انعطاف و سخت بکار می‌روند.

۱-۱-۲-۱- کاربرد کربوکسیلات‌های فلزی در پزشکی

عموماً از پلیمرها در بسیاری از کاربردهای پزشکی مانند بخیه‌های قابل جذب، طراحی بافت‌های زیستی و توزیع کنترل شده دارو استفاده می‌شود. برای ساخت این پلیمرها بیشتر از کاتالیزورهای کربوکسیلات‌های فلزی استفاده می‌شود. هم‌چنین در پلیمرهایی که در بافت‌هایی مانند مغز و بافت‌های عصبی پیوندی که به مسمویت بسیار حساسند به کار می‌روند باید برای سنتز آنها از کاتالیزورهای سازگار با محیط زیست استفاده شود که پس از بررسی‌های انجام شده، دریافتند که روی (II) ۲- اتیل‌هگزانات به عنوان کاتالیزور بسیار موثر است [۶-۹].

۱-۱-۳- کاتالیزور مس (II) ۲- اتیل‌هگزانات

مس (II) ۲- اتیل‌هگزانات دارای فرمول مولکولی $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COO}]_2\text{Cu}$ و جرم مولکولی ۳۴۹/۹۶ می‌باشد. این ترکیبات هم‌چنین بنام اکتوات مس (II)^۲ نیز شناخته می‌شود. خواص فیزیکی و شیمیایی آن عبارتند از:

¹ Polyurethane

² Copper(II)Octoate

- ✓ نقطه ذوب آن ۲۵۲ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است.
- ✓ در دماهای بالا تجزیه می‌شود.
- ✓ محلول آن به رنگ آبی تا سبز می‌باشد.
- ✓ در حلال‌های آلی به خوبی حل می‌شود که حل‌پذیری بالای آن را به وجود مرکز کایرال در زنجیره نسبت می‌دهند که به مخلوط‌هایی از ترکیبات دیاستریومر منجر می‌شود.
- ✓ این کاتالیزور بسیار فعال بوده و در واکنش‌ها به صورت فضاگزین^۱ و فضاویژه^۲ عمل می‌کند.
- ✓ از نظر پایداری، ترکیبی پایدار می‌باشد.

۱-۱-۴- روش تهیه‌ی مس (II) ۲- اتیل‌هگزانات

برای تهیه‌ی مس (II) ۲- اتیل‌هگزانات، ۱۸ گرم از ۲- اتیل‌هگزانات اسید (۹۸٪ ۰/۱۲ mol) در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال زایلن^۳ حل می‌شود. سپس ۵ گرم از سدیم هیدروکسید در ۵۰ میلی‌لیتر حلال آب حل می‌گردید. آنگاه دو محلول در یک بالن مخلوط شده و با استفاده از همزن مغناطیسی به هم زده می‌شد. سپس ۱۵ گرم از سولفات مس (II) در ۵۰ میلی‌لیتر حلال آب حل می‌شد و به بالن موردنظر اضافه می‌شد. مخلوط به مدت ۱ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده می‌شد تا دو فاز می‌گردید آنگاه فاز آلی از آبی جدا می‌شد و فاز آلی با آب شسته می‌شد و توسط تقطیر آزنوتروپی^۴ خشک می‌شد.

¹ stereo selective

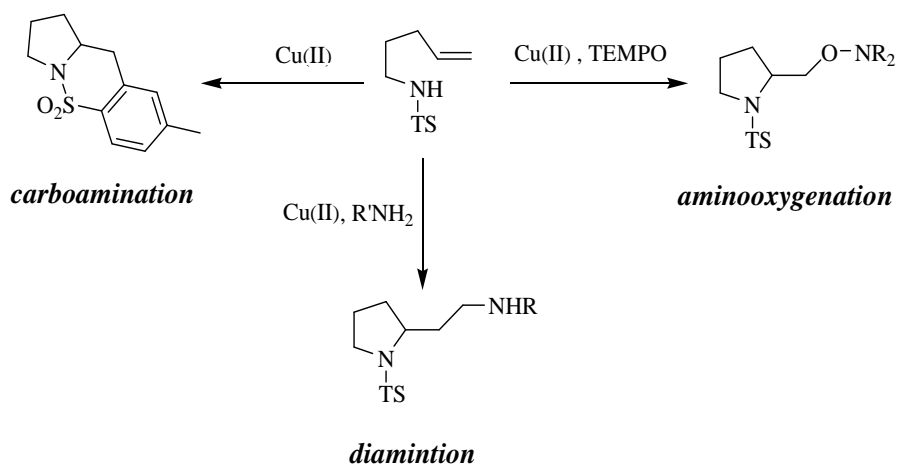
² regio selective

³ xylene

⁴ azeotropic

۱-۱-۵- کاربردهای مس (II) - ۲- اتیل هگزانات

مس (II) - ۲- اتیل هگزانات مانند دیگر کاتالیزورهای کربوکسیلات‌های فلزی یک کاتالیزور اکسنده است. این کاتالیزور در واکنش‌های پلیمریزاسیون [۵]، اپوکسیداسیون، اکسیداسیون و هیدروژناسیون [۴] و نیز واکنش‌های تراکم مانند تراکم آلدولی برای تولید آلدهیدهای $\beta - \alpha$ غیراشباع به کار می‌رود. اما مهم‌ترین واکنش‌ها، که در حضور کاتالیزور مس (II) - ۲- اتیل هگزانات انجام می‌شود کربوآمین‌دارشدن^۱ [۱۰ و ۱۱]، دی‌آمین‌دارشدن^۲ [۱۲] و آمینوآکسین‌دارشدن^۳ [۱۳] است که در آلکن‌ها کاتالیز شده و منجر به تشکیل هتروسیکل‌های نیتروژنی می‌شود. شمای کلی واکنش‌ها در زیر آورده شده است.



در این واکنش‌ها، محصولات با دیاستریوسلکتیویته بالا (دیاستریومری گزینشی) و انانتیوسلکتیویته بالا (انانتیومری گزینشی) به دست می‌آید. در همه این واکنش‌ها مکانیسم رادیکالی است [۱۴].

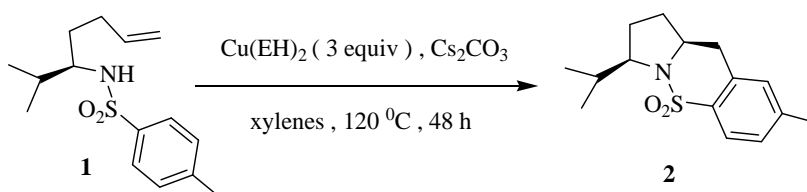
¹ Carboamination

² Diamination

³ Amino-oxygenation

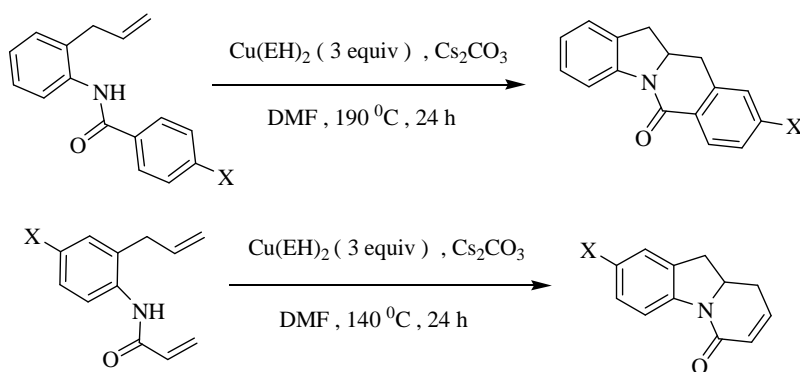
۱-۵-۱-۱- واکنش کربو آمین دار شدن

در این واکنش تشکیل همزمان پیوندهای کربن - کربن و کربن - نیتروژن در آلکن‌ها رخ می‌دهد که یک روش بسیار جالب برای سنتز هتروسیکل‌های نیتروژنی است [۱۵ و ۱۶].
به عنوان مثال سنتز ۵،۲-سیس پیرولیدین ۲ از واکنش α -ایزوپروپیل- γ -آلکیل سولفامید در حضور مس (II) ۲-اتیل‌هگزانات گزارش شده است (شمای ۱-۱) [۱۷].



شمای ۱-۱- سنتز ۵،۲-سیس پیرولیدین در حضور مس (II) ۲-اتیل‌هگزانات

از واکنش γ -آلکیل آمیدها در حضور مس (II) ۲-اتیل‌هگزانات، لاکتام‌های پلی سیکلیک^۱ (چندحلقه‌ای) به دست آمده است (شمای ۲-۱) [۱۸].



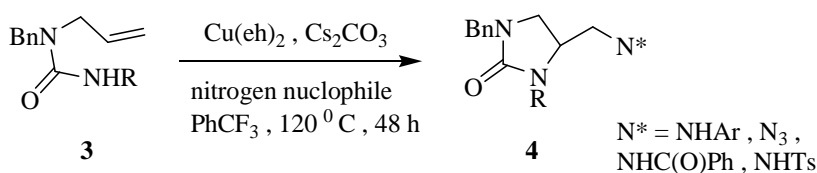
شمای ۲-۱- سنتز لاکتام‌های پلی سیکلیک در حضور مس (II) ۲-اتیل‌هگزانات

¹ polycyclic lactams

۱-۱-۵-۲- واکنش دی آمین دار شدن

واکنش‌های دی‌آمین‌دار شدن راهی موثر در جهت دستیابی به دی‌آمین‌های مجاور است که این ترکیبات در داروها و به عنوان لیگاند در کاتالیزورها به کار می‌روند [۱۹ و ۲۰].

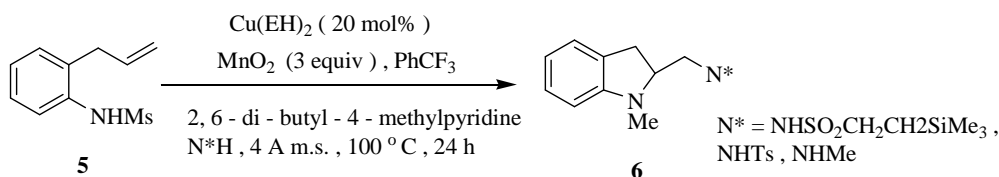
Chemler و همکارانش، ایمیدازولیدین-۲-اون ۴ را از واکنش ۱-آلیل-۱-بنزیل-۲-فنیل‌اوره ۳ در حضور کاتالیزور مس (II) ۲-اتیل‌هگزانات سنتز کردند (شمای ۱-۳) [۲۱].



شمای ۱-۳- سنتز ایمیدازولیدین - ۲-اون در حضور مس (II) ۲-اتیل‌هگزانات

در واکنش‌های دی‌آمین‌دار شدن از آمین‌های اضافی به عنوان نوکلئوفیل استفاده می‌شود. که از آمین‌های مورد استفاده می‌توان آنیلین، NaN_3 ، آمیدها و سولفون آمیدها را نام برد.

هم‌چنین واکنش N-سولفونیل-۲-آلیل‌آنیلین ۵ با استفاده از MnO_2 به عنوان اکسید کننده و در حضور مس (II) ۲-اتیل‌هگزانات گزارش شده است (شمای ۱-۴) [۲۲].

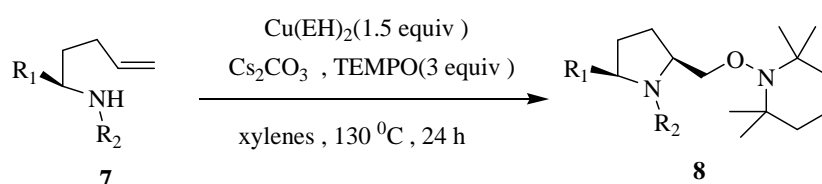


شمای ۱-۴- واکنش N-سولفونیل-۲-آلیل‌آنیلین در حضور کاتالیزور مس (II) ۲-اتیل‌هگزانات

۱-۱-۵-۳- آمینو اکسین دار شدن

آمینوالکهای مجاور ساختارهای مهمی در سنتز ترکیبات زیستی هستند و همچنین به عنوان کاتالیزور و لیگاند در واکنش‌های آلی به کار می‌روند [۲۳].

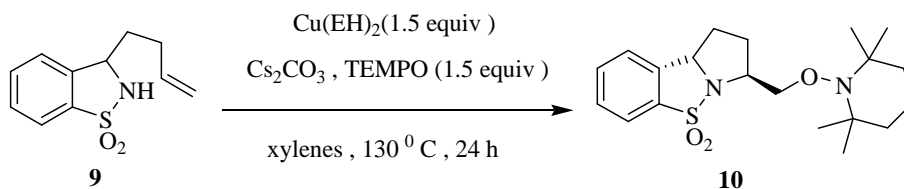
Chemler و همکارانش، سنتز ۲،۵- سیس پیرولیدین ۸ را از واکنش ۴-پنتیل سولفون آمید α - استخلافی ۷ در حضور مس(II) ۲- اتیل هگزانات به دست آوردند (شما ۱-۵) [۱۳].



R1 = iPr , Bn , CH₂OTBDPS , Bu , 3 - butenyl
R2 = Ts , PMBS , Ns
EH = 2 - ethylhexanoate

شما ۱-۵- سنتز ۲،۵ - بیس پیرولیدین در حضور کاتالیزور مس (II) ۲- اتیل هگزانات

همچنین از واکنش سولفون آمید ۹ در حضور کاتالیزور مس(II) ۲- اتیل هگزانات ، ترانس پیرولیدین ۱۰ سنتز شده است (شما ۱-۶) [۱۳].



شما ۱-۶- واکنش سولفون آمید در حضور کاتالیزور مس (II) ۲- اتیل هگزانات

در واکنش‌های آمینواکسین‌دارشدن برای به دام انداختن حد واسط‌های رادیکالی نوع اول از رادیکال تترامیتل آمینو پیریدیل (TEMPO)¹ استفاده می‌شود.

نکته:

در کل این واکنش‌های دو عاملی بستگی به شرایط واکنش دارند. بدین ترتیب که اگر در واکنش از TEMPO استفاده شود، واکنش آمینواکسین‌دارشدن انجام می‌شود. در غیاب TEMPO اما در حضور نوکلئوفیل آمین اضافی منجر به واکنش دی‌آمین‌دارشدن می‌شود و در غیاب TEMPO و در غیاب آمین اضافی واکنش کربوآمین‌دارشدن انجام می‌شود.

¹ tetra methylaminopyridyl radical

منابع و مأخذ

References

- [1] Dechy-Cabaret, O., Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6147-6176.
- [2] Brunelle, D. J. In Ring-Opening Polymerization: Mechanisms, Catalysis, Structure, Utility, 1st ed. Brunelle, D. J., Eds., Hanser Publishers: Munich, Chapt. **1993**, *3*, 87-129.
- [3] Kricheldorf, H. R. *Chemosphere.* **2001**, *43*, 49-54.
- [4] Mazarro, R.; cabezas, L. I.; De Lucas, A.; Gracia, I.; Rodriguez, J. F. *J. Macromol. Sci., Part A:* **2009**, *46*, 1049.
- [5] Jiang, N.; Ragauskas, A. J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7030.
- [6] Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N. *Macromolecules.* **1988**, *21*, 286-293.
- [7] Kricheldorf, H. R., Kreiser-Saunders, I.; Damrau, D.O. *Macromol. Symp.* **2000**, *159*, 247-257.
- [8] Dobrzynski, P., Kasperczyk, J., Janeczek, H.; Bero, M. *Macromolecules.* **2001**, *34*, 5090-5098.
- [9] Platel, R. H., Hodgson, L. M.; Williams, C. K. *Polym. Rev.* **2008**, *48*, 11-63.
- [10] Sherman, E. S.; Chemler, S. R.; Tan, T. B.; Gerlits, O. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1573-1575.
- [11] Sherman, E. S.; Fuller, P. H.; Kasi, D.; Chemler, S. R. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3896-3905.
- [12] Zabawa, T. P.; Kasi, D.; Chemler, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11250-11251.
- [13] Paderes, M. C.; Chemler, S. R. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1915-1918.
- [14] Chemler, S. R. *J. Organometallic. Chem.* **2011**, *696*, 150.
- [15] Wolfe, J. P. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 571-582.
- [16] Chemler, S. R. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 3009.
- [17] Sherman, E. S., Ph.D. Thesis, **2009**, The University at Buffalo, State University of New York.
- [18] Fuller, P. H.; Kim, J. W.; Chemler, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17638-17639.
- [19] Lucet, D.; Le Gall, T.; Mioskowski, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2580-2627.
- [20] Kotti, S. R. S. S.; Timmons, C.; Li, G. G. *Chem. Biol. Drug Des.* **2006**, *67*, 101-114.
- [21] Sequeira, F. C.; Turnpenny, B. W.; Chemler, S. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *129*, 6509-6512.
- [22] Zeng, W.; Chemler, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12948-12949.
- [23] Ribeiro, C. M. R.; De Faris, F. M. C. Mini-Reviews in *Org. Chem.* **2006**, *3*, 1-10