

第一部分、萘醌衍生物應用於氧化還原開關之研究

Part I、 Rational design of naphthoquinone-based derivatives as

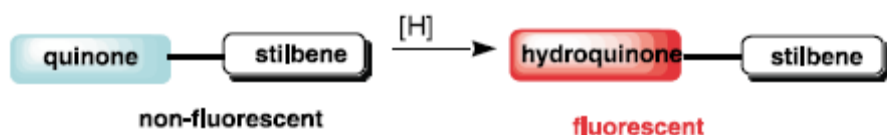
potential redox switches



壹、緒論

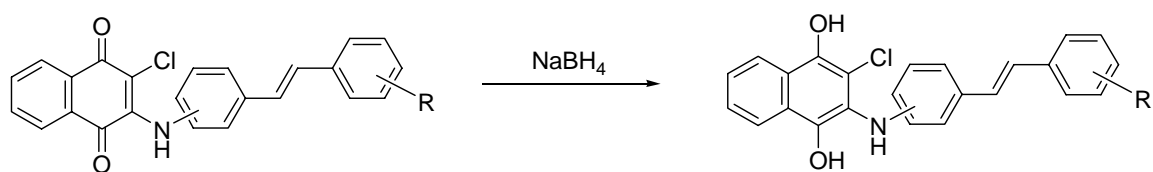
根據廣義氧化還原理論，衍生出溶液中部份有機酸鹼的電極電勢，利用這些電勢，定量地比較酸鹼的氧化性和還原性的強弱；定量地判斷反應的方向和計算反應的平衡常數，使化學反應得到進一步系統化。一般化合物的氧化態與還原態具有不同的顏色時，我們便可透過電壓的控制，而獲得物體顏色的改變。一個理想的氧化還原開關應具備下列條件：(1) 良好的固有記憶效應，當元件變成開路(ON)時，顏色能保持、(2) 良好的顏色對比度、(3) 低開關電壓、(4) 低耗電量、(5) 快速反應時間、(6) 耐久性好¹。

一個螢光氧化還原開關的設計之典型的方法是集合一個氧化還原活化的子單位 [控制單位(control unit)]，它能夠存在於兩個不同且較穩定的氧化態或還原態 [例如：雙穩態系統 (bistable system)]；以及一個螢光的發光團 [活化單位 (active unit)]。根據文獻報導，我們知道 naphthoquinone 與 dihydroxynaphthalene 之間容易發生氧化還原反應的特性²，過去也有數個例子，例如 2003 年，Bittner³ 等人以 quinone 及 stilbene 合成一個新型態的施體-受體系統，即有一效率高的螢光團連結至另一個活化的氧化還原的抑制物，設計架構如圖一。



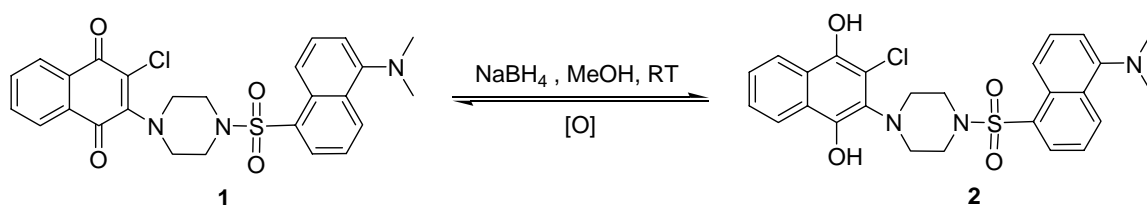
圖一、*N*-hydroquinone-stilbene systems 設計原理

Quinone 是很好的電子受體，會使螢光消光^{4,5,6}，在電流的資料當中，與電子的轉移機制一致^{7,8}，而且抑制的效率藉由氧化還原的電位，形成一符合 quinone-hydroquinone 的系統。Stilbene 激發態造成內部的螢光放射，分子內電子轉移不是藉由碰撞產生，而是經由 stilbene 被激發至鄰近的 quinone 受體。如此一來，發現 stilbene 被還原連接到 quinone 上，形成一符合 stilbene-linked hydroquinones，便可以減少或是移去這個抑制的效應。Chloro-naphthoquinone 化合物螢光完全被抑制，當 quinonic 部份被還原成 hydroquinonic 部分即重現強烈的螢光，如圖二所表示的。



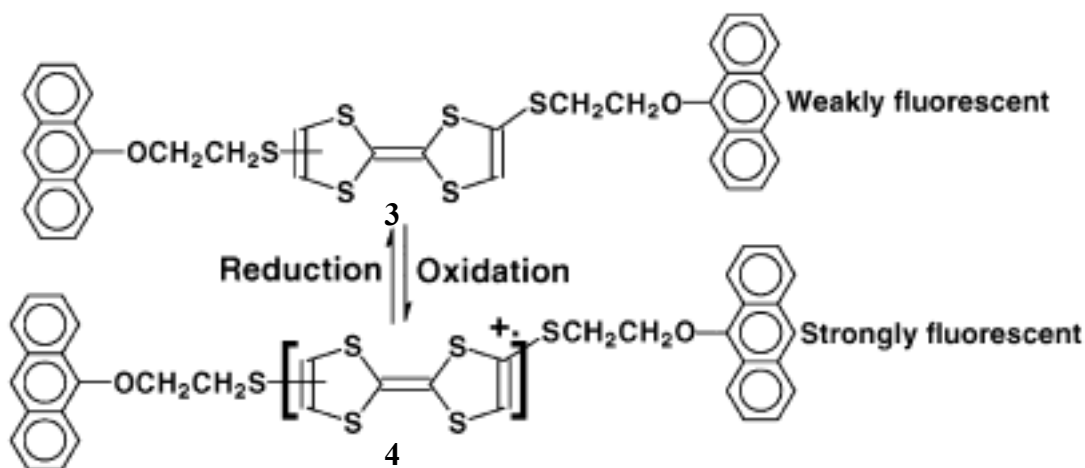
圖二、*N*-hydroquinonyl aminostilbene 之還原現象

2005 年，Bittner⁹ 等人進一步合成以 2-chloro-1,4-naphthoquinone 為主體的新有機分子系統作為一氧化還原開關，在結構上含有一螢光基團 5-dimethylaminonaphthalene 連非共軛的 piperazine。在室溫下以化合物 **1** 形式存在時，螢光會被完全抑制。當加入還原劑硼氫化鈉後，將其還原成 hydroquinone 使強烈螢光出現，如圖三：

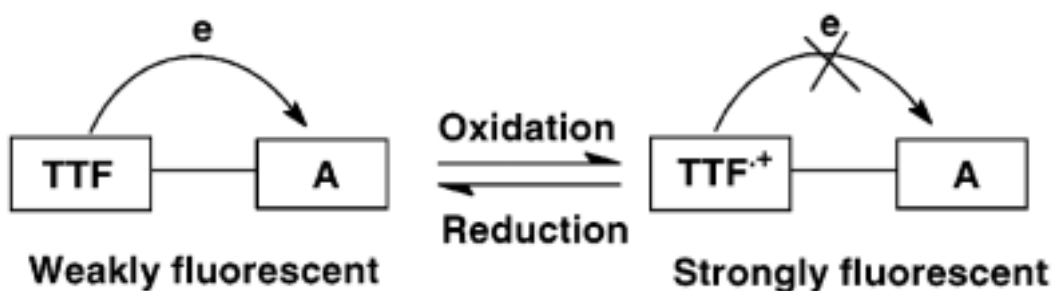


圖三、以 2-chloro-1,4-naphthoquinone 為主體的氧化還原開關

2004 年，Zhu¹⁰ 等人合成出具有 tetrathiafulvalene (TTF) 和 anthracene 之主體的氧化還原開關，如圖四所示。其氧化還原開關之工作機制以圖五表示：(1) 光激發後造成的電子轉移反應 (photoinduced electron transfer (PET))，使得從 TTF 的單體成為 A 單體的激發態，這些 D-A 化合物在氧化前呈現出微弱的螢光；(2) 在氧化之後，TTF 的單體之電子施體的能力減弱，如此 PET 反應將被制止，導致螢光增強；(3) 將 TTF 的陽離子還原成中性的 TTF 單體會導致螢光減弱。TTF 和 TTF 的陽離子自由基之間的轉換是可逆的，所以此類的氧化還原開關的作用是可逆的。



圖四、TTF 和 anthracene 之主體的氧化還原開關

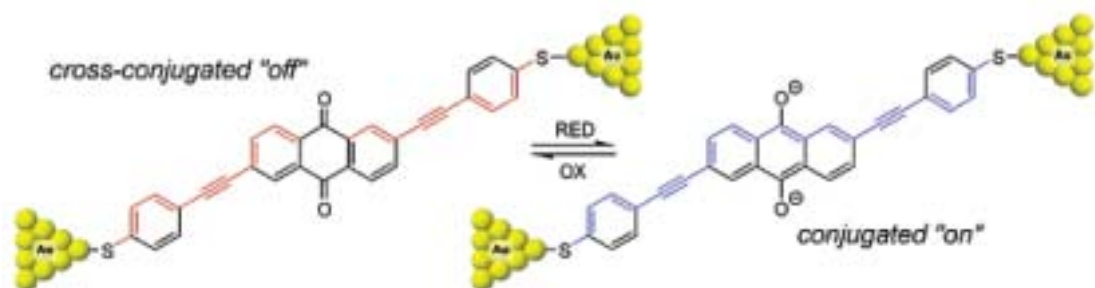


圖五、TTF 形式電子施體的氧化還原開關

化合物 3 藉由化學的氧化反應能夠增強螢光，更重要地，化合物 3 的螢光強度可藉由連續的電化學氧化和還原反應可逆地被控制。

2006 年，Hummelen¹¹ 等人合成具有 anthraquinone 為中心和末端為 thioacetyl 群的分子金屬絲，形成可逆的電化學開關，經由兩個電子的氧化和還原反應，從交錯的共軛變為線性的共軛。這項特性運用在分子的電子裝置上，以 anthraquinone 為基礎的金屬絲，能夠用來

當作控制氧化還原的開關。長遠的目標是利用此分子應用在電子裝置，藉由導電性為一可逆的氧化還原開關，如圖六所示。

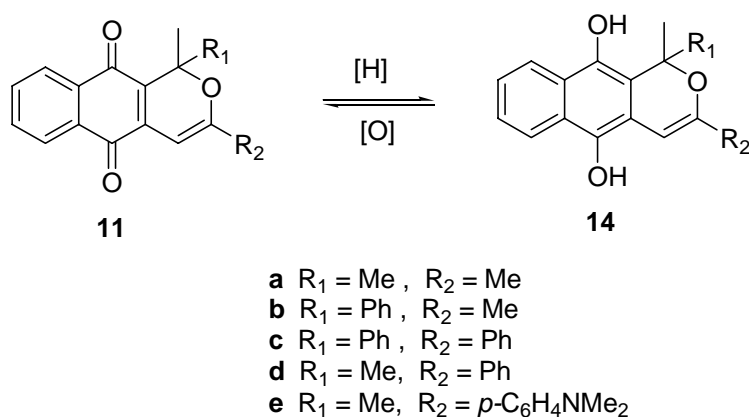


圖六、具有 anthraquinone 為中心和末端為 thioacetyl 群的分子金屬絲之氧化還原開關

由上述四個例子得知大部分氧化還原開關皆由 naphthoquinone、anthraquinone 和 tetrathiafulvalene 為主體，藉由共軛的間隔，使兩種單體能夠被連接，形成氧化還原開關化合物。故我們利用 naphthoquinone 與 dihydroxynaphthalene 之間容易發生氧化還原反應的特性，設計合成以 naphthoquinone 為基本架構的潛在性之氧化還原開關，希望增加其螢光的強度及顏色的變化。

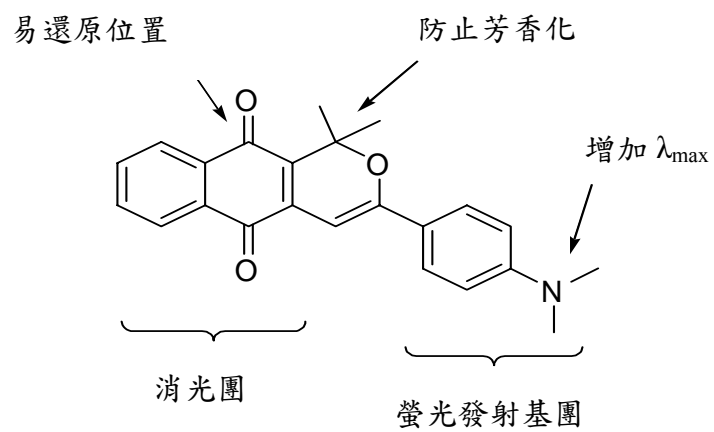
貳、研究動機

我們藉由 naphthoquinone 與 dihydroxynaphthalene 之間容易發生氧化還原反應的特性，設計合成以 naphthoquinone 為基本架構的潛在性之氧化還原開關，如圖七所示。



圖七、潛在性氧化還原開關之示意圖¹²

另外我們希望增加還原前後螢光的強度及顏色的變化，故我們設計化合物**11e**，如圖八所示。萘醌會抑制螢光，故我們在苯環對位位置設計*N,N*-二甲基胺取代基為螢光發射基團，是並予增加UV λ_{max} 的吸收波長，使改變其顏色變化。

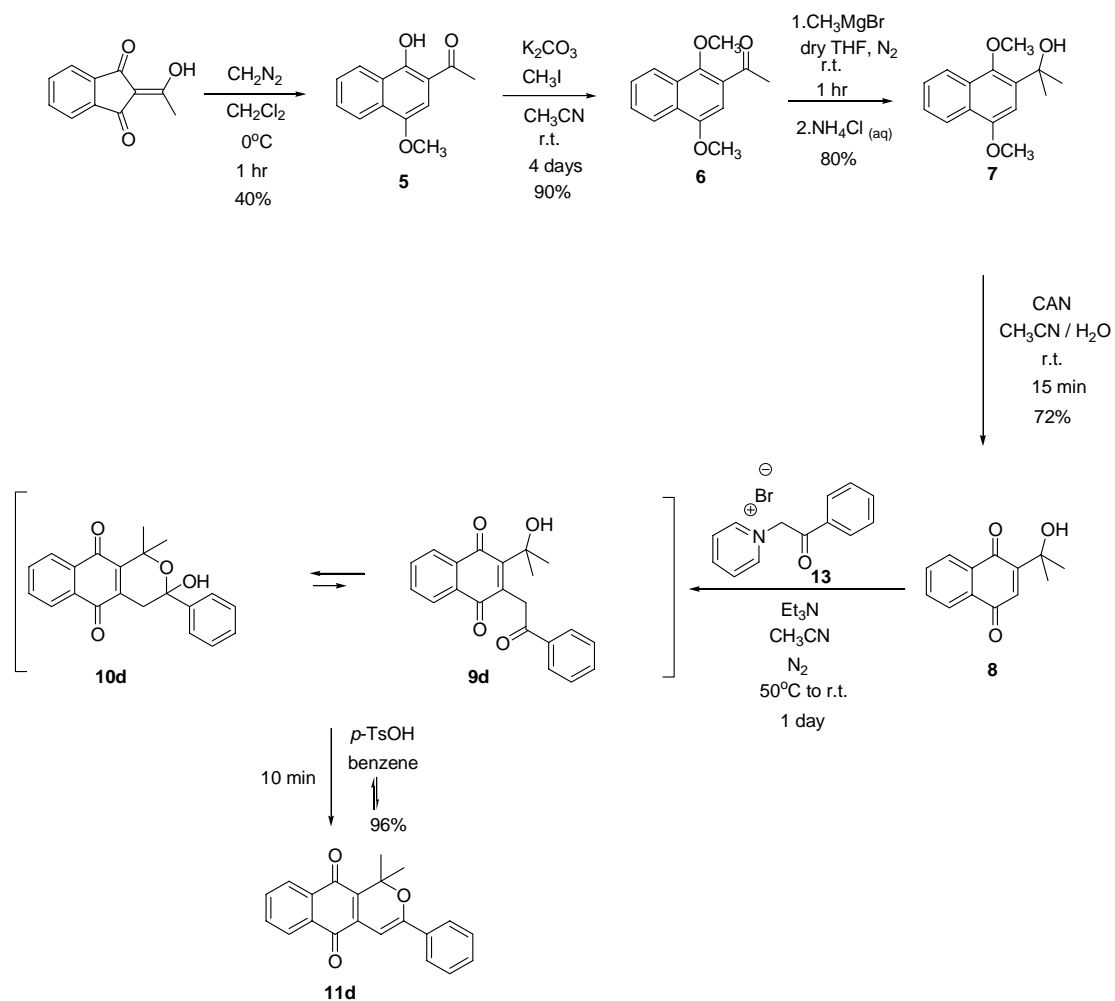


圖八、設計包含萘醌及胺基苯的氧化還原開關系統

參、結果與討論

我們設計合成潛在性的氧化還原開關之化合物 **11d**，其合成方法如

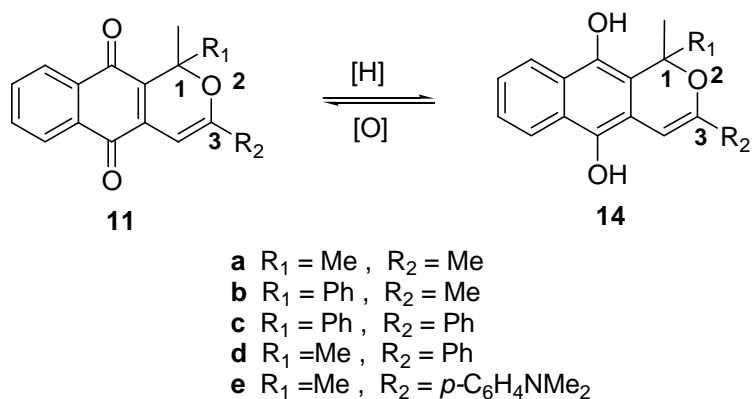
圖九所示。



圖九、化合物 **11d** 之合成途徑

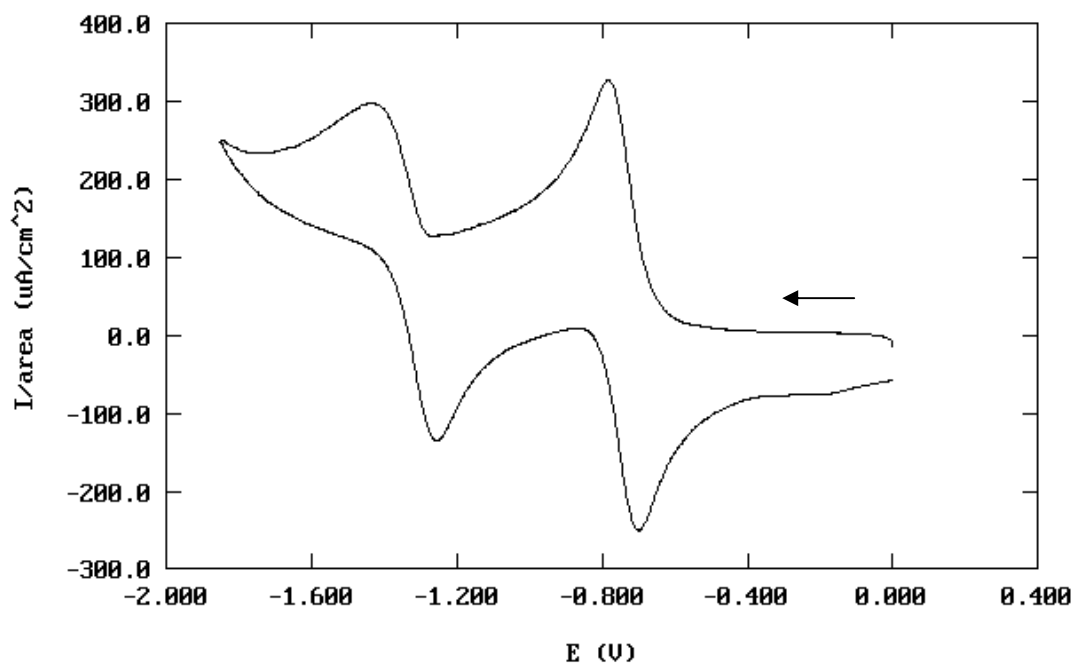
首先將購得 2-acetyl-1,3-indanedione 溶入二氯甲烷中，在冰浴下加入溶於乙醚的重氮甲烷 (diazomethane) (由 *N*-甲基-*N*-亞硝基對甲苯磺醯胺 (diazald) 產生)，慢慢地回到室溫，反應約1小時，濃縮抽乾，利用管柱色層分離得到化合物**5**¹⁵。再將純化過的化合物**5**溶於氯甲烷中並加入乾燥過的碳酸鉀攪拌，再加入過量甲基碘，於室溫下反應4天，便可得到化合物**6**。化合物**6**在室溫下加入乾燥過四氫呋喃 (THF) 並通入氮氣攪拌約15分鐘，始滴入溴化甲鎂 (methylmagnesium bromide solution)，待反應結束後加入飽和氯化銨水溶液中止反應，通過管柱色層分離即可得到產物**7**。接下來將化合物**7**溶於氯甲烷和水 (1:1) 中，在室溫下加入 cerium(IV) ammonium nitrate (CAN) 攪拌，反應約15分鐘後即可得到化合物**8**。最後，把化合物**8**溶於氯甲烷中加入 1-phenacylpyridinium bromide (**13**)，通N₂氣體約15分鐘，在50 °C 下慢慢滴入三乙基胺，反應約1-2小時後回到室溫，反應約1天，就可以得到混合物**9d**和**10d**，只要將混合物溶於苯中，加催化量的 *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (*p*-TsOH · H₂O) 加熱迴流，反應約5-10分鐘，即可得到化合物**11d**¹⁶。

預期所設計的化合物 **11a-e** 可以成為潛在之氧化還原開關，如圖十所示。

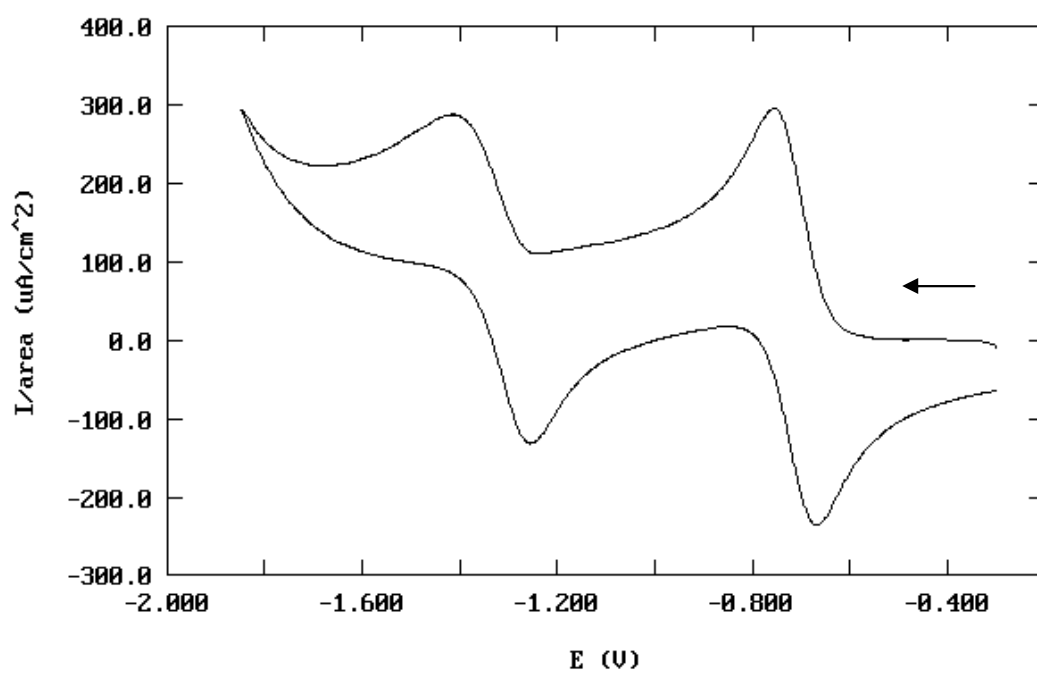


圖十、化合物 **11a-e** 的氧化還原反應示意圖

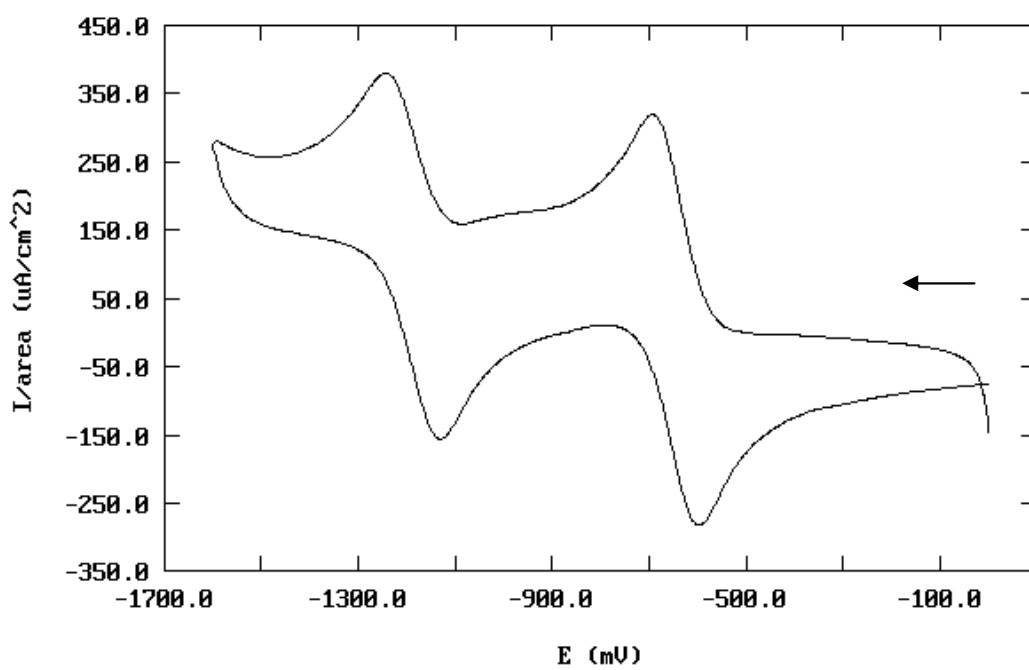
利用循環伏安法偵測化合物 **11a-e** 是否有氧化還原性質，所得的循環伏安圖譜 (cyclic voltammograms, CV) 顯示於圖十一至圖十五。測得的化合物 **11a-e** 發現都有二對明顯的氧化還原吸收峰，其還原電位分別為 **11a** -0.74V、-1.34V；**11b** -0.71V、-1.34V；**11c** -0.65V、-1.19V；**11d** -0.69V、-1.31V；**11e** -0.76V、-1.34V，我們由 CV 圖(表一)得知在 **C-1** 及 **C-3** 位置取代基若改為苯基，則氧化還原性質明顯且電位朝向正電位偏移；而化合物 **11e** 將 **C-3** 位置取代基改為 *N,N*-dimethylaminobenzene，會較取代基為苯基不易被氧化還原。



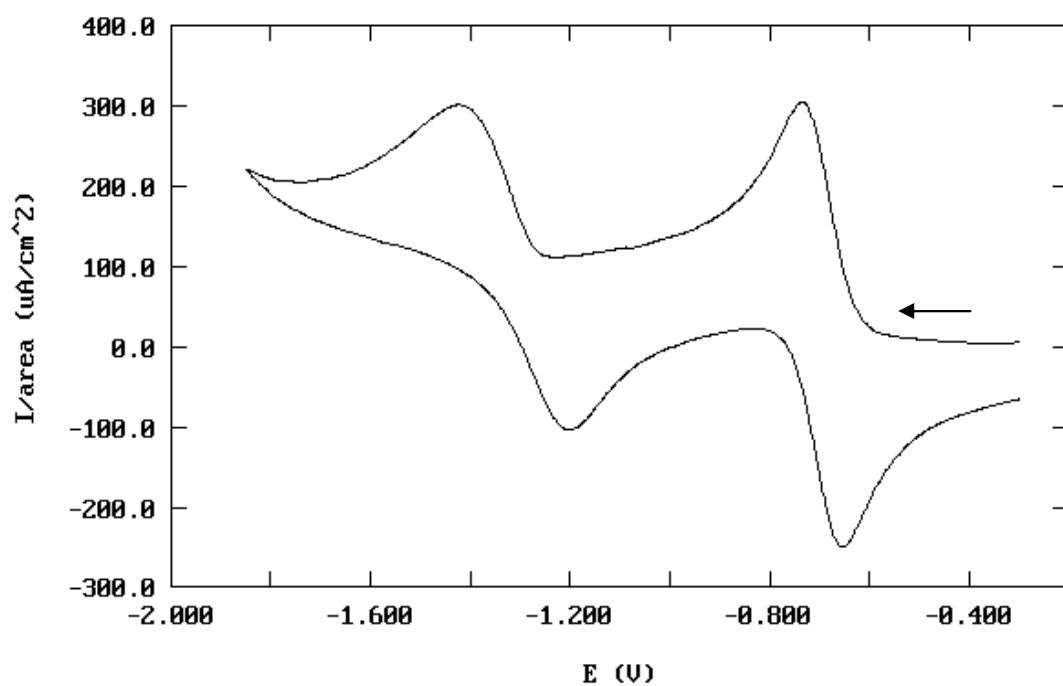
圖十一、化合物 **11a** 在 氬 甲 烷 以 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 作為電解質；掃描速率為 100 mV/s 之 CV 圖譜



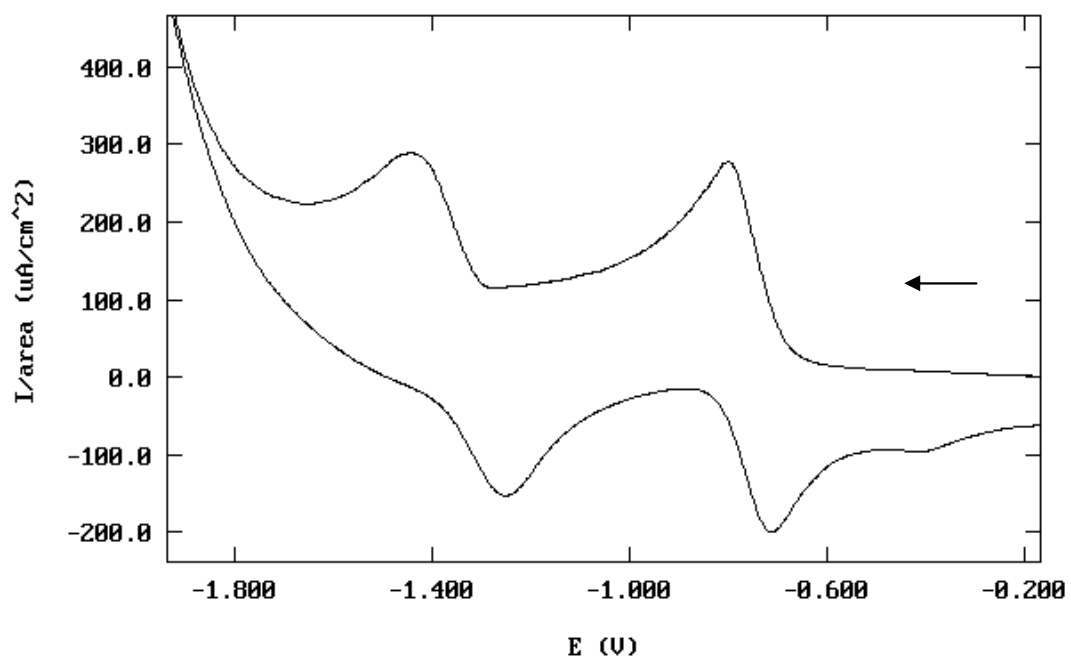
圖十二、化合物 11b 之 CV 圖譜



圖十三、化合物 11c 之 CV 圖譜



圖十四、化合物 11d 之 CV 圖譜

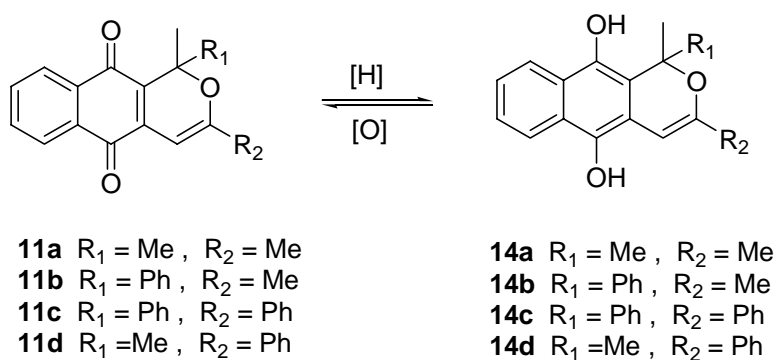


圖十五、化合物 11e 之 CV 圖譜

表一、11a-e 的還原電位對照表

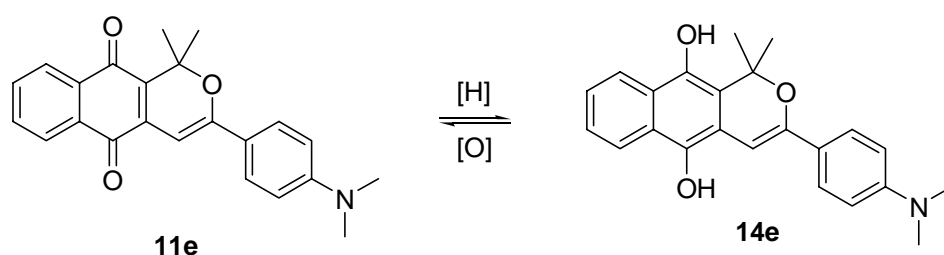
化合物	$E^{0.1}$ (V)	$E^{0.2}$ (V)
11a	-0.74	-1.34
11b	-0.71	-1.34
11c	-0.65	-1.19
11d	-0.69	-1.31
11e	-0.76	-1.34

根據文獻報導，我們利用甲醇當溶液與硼氫化鈉為電子提供者來表現還原反應，預期希望將化合物 **11a-d** 還原成化合物 **14a-d**，而化合物 **14a-d** 仍會再氧化成化合物 **11a-d**。在實驗過程中也正如我們所預期，化合物溶於甲醇並加入硼氫化鈉，在均勻搖晃數秒後起始物在溶劑下迅速由紅色變為黃色如圖十六所示。



圖十六、化合物 **11a-d** 與 **14a-d** 之間氧化還原的顏色變化

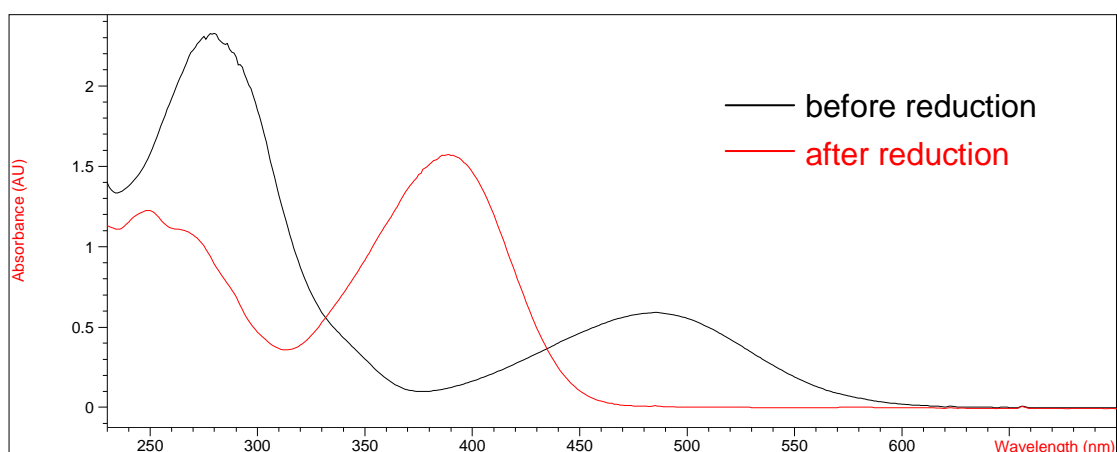
將化合物 **11e** 一樣以甲醇當溶劑，加入硼氫化鈉，在溶劑下迅速由藍色變為橘紅色如圖十七（左）所示。我們將化合物 **11e** 及化合物 **14e** 在 UV 長波下照射可知化合物 **11e** 沒有螢光，因萘醌會抑制螢光，而化合物 **14e** 有紅色的螢光，是因為 naphthoquinone 還原至 dihydroxynaphthalene 使產生共軛，且 C-3 有 *N,N*-二甲基氨基為螢光發色基團所致，如圖十七（右）。



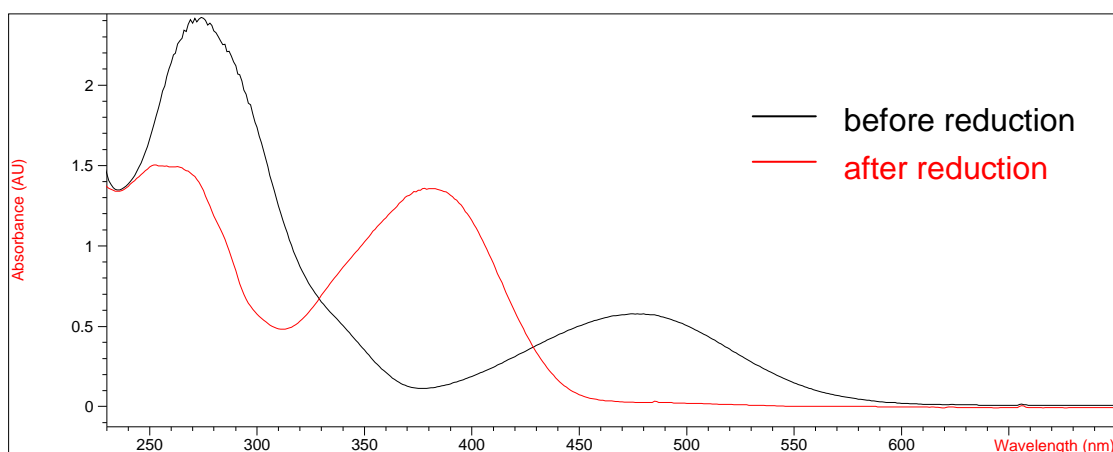
圖十七、化合物 **11e** 與 **14e** 之間氧化還原的顏色變化（左）及螢光變化（右）

由 UV 吸收光譜證明，化合物 **11a** 在甲醇中有或無硼氫化鈉下有不同的結構產生。在無氫硼化鈉參與反應時， $\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$ ，顏色

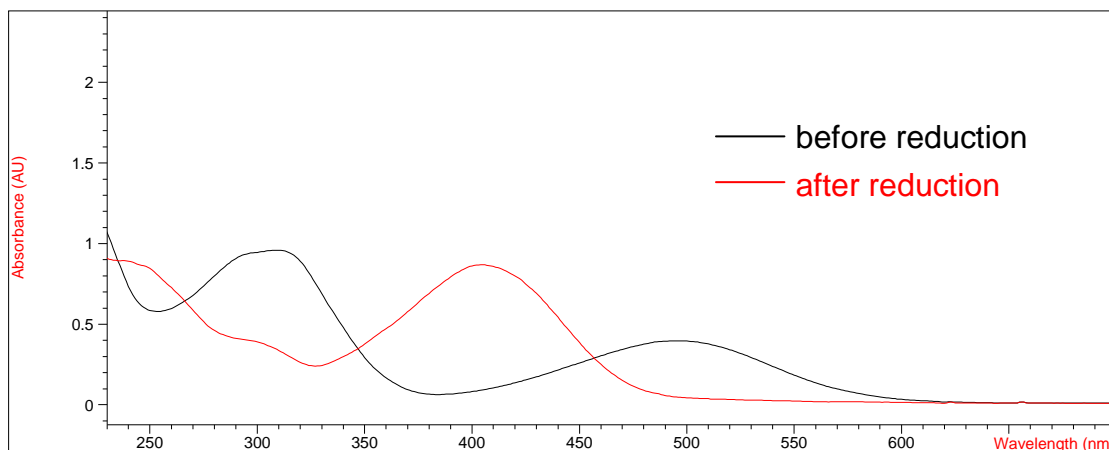
為紅色；在硼氫化鈉參與反應後，波長 485 nm 吸收位置有明顯消失而出現另一吸收峰，其波長 389 nm，顏色為黃色，證明結構確實產生變化。其他化合物 **11a-e** 也都有氧化還原變化如圖十八至二十二所示。其吸收波長分別表示於表二。



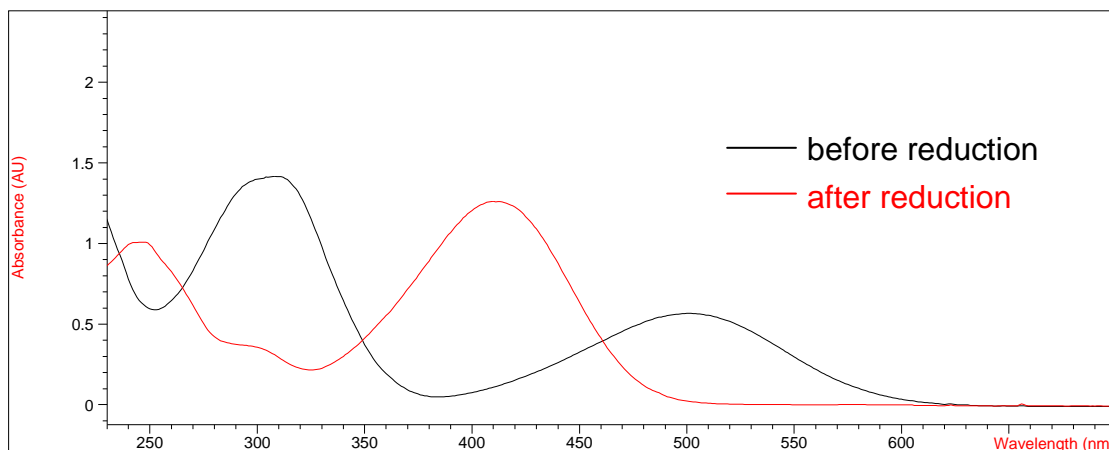
圖十八、化合物 **11a** 還原前後時的 UV 吸收光譜圖



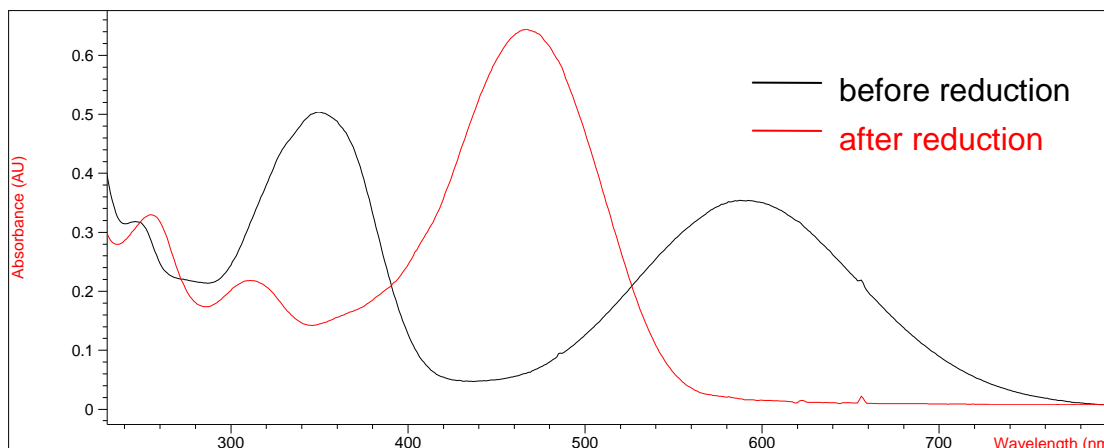
圖十九、化合物 **11b** 還原前後時的 UV 吸收光譜圖



圖二十、化合物 11c 還原前後時的 UV 吸收光譜圖



圖二十一、化合物 11d 還原前後時的 UV 吸收光譜圖



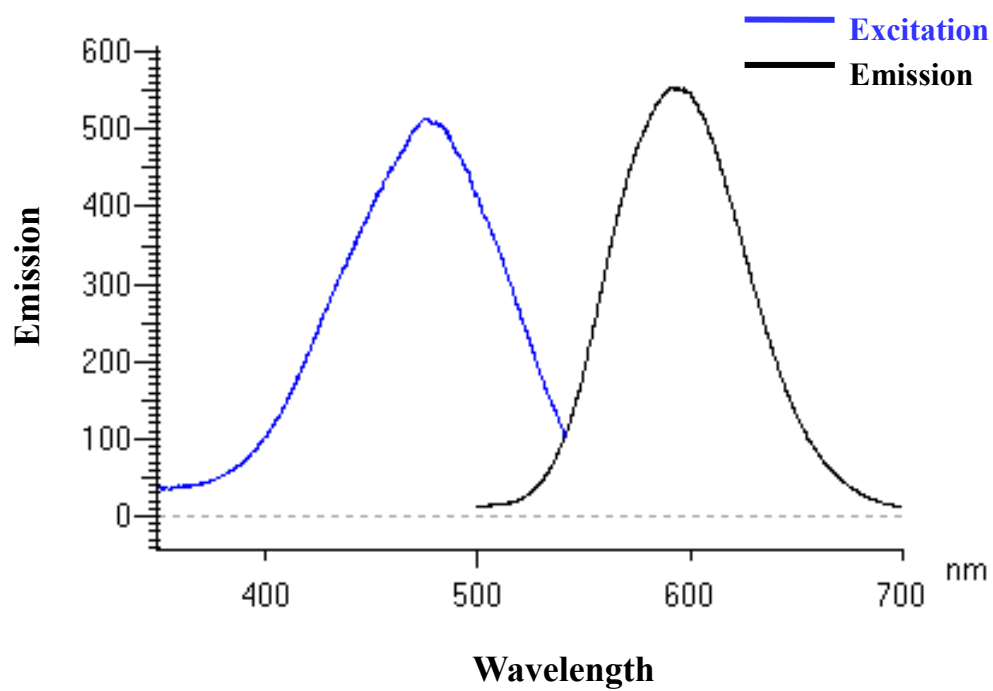
圖二十二、化合物 **11e** 還原前後時的 UV 吸收光譜圖

表二、化合物 **11a-e** 及 **14a-e** 氧化還原時的 UV 吸收波長及 ϵ 值

Cpd	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$	Cpd	λ_{\max} (nm)	$\log \epsilon$
11a	280, 485	4.07, 3.48	14a	389	3.90
11b	274, 475	3.32, 3.45	14b	252, 378	3.87, 3.83
11c	309, 495	3.67, 3.29	14c	405	3.63
11d	311, 502	4.01, 3.62	14d	247, 413	3.87, 3.96
11e	350, 592	3.19, 3.04	14e	255, 311, 467	3.01, 2.83, 3.30

由 UV 吸收光譜得知，化合物 **11a-e** 結構確實改變，且顏色由紅色變為黃色及藍色變為橘紅色，證實了化合物 **11a-e** 有氧化還原開關性質。另外我們測試化合物 **14e** 的螢光吸收及量子產率 (Φ_f)，如圖二十三所示。螢光量子產率定義為螢光物質吸光後所發射的螢光光子數與所吸收的光子之比值。我們測得化合物 **14e** 在甲醇下螢光放射光譜的激發波長為 478 nm，放射波長為 594 nm，其量子產率為 0.07，

證實了化合物 **14e** 確實有紅色的螢光放射。



圖二十三、化合物 **14e** 的螢光光譜

肆、結論

在應用於氧化還原開關方面，我們利用 naphthoquinone 設計合成以六步合成具有潛在性氧化還原開關性質的化合物 **10d**，總產率為 50%。實驗證明，在氧化態時化合物 **10d** 為紅色，以氫硼化鈉還原後，化合物 **10d** 轉變為黃色，再經由氧化劑 2,3-Dichloro-5,6-dicyano-1,4benzoquinone (DDQ) 氧化後，其顏色變回紅色，透過 UV 吸收光譜證明化合物 **10d** 具有氧化還原性質重複性，並且利用 CV 測得 **10d** 氧化電位與還原電位，更加確定了化合物 **10d** 具有可逆氧化還原性質。

伍、實驗部份

一、儀器設備及試藥來源

1. 熔點測定使用 MEL-TEMP II 熔點測定儀，溫度未經校正。
2. 紅外線光譜使用 1725XFT-IR (Fourier Transform Infrared) 紅外線光譜儀。純液體樣品塗抹於溴化鉀 (KBr) 鹽片測定，固體樣品使用溴化鉀混合打片測定，光譜單位為波數 (cm^{-1})，僅列出特定吸收峰。
3. 低解析質譜 (Low resolution mass spectroscopy) 及高解析質譜 (High resolution mass, HRMS) 委託國科會北部貴重儀器中心代測，使用 JOEL JMS-SX/SX 102A 質譜儀。
4. X 光單晶繞射，委託國科會中部貴重儀器中心代測，使用 Bruder AXS SMART-1000 單晶繞射儀在化學分子的三維結構鑑定其鍵長及鍵角的結構分析。
5. 氫核磁共振光譜使用 Varian Unity 300 (300 MHz solars system)，碳核磁共振光譜使用 Varian Unity 300 (75 MHz solars system)。測試樣品用氘氯仿 (CDCl_3)、甲醇(methanol- d_6) 為溶劑，以四甲基矽烷 (tetramethylsilane) 為內部基準 (internal standard)。化學位移以 ppm 為單位， J 代表耦合常數 (coupling constant)，單位為 Hz。分裂形式 (splitting pattern) 定義如下：s 表單峰 (singlet)；d 表雙重峰 (doublet)；t 表三重峰 (triplet)；m 表多重峰 (multiplet)。
6. 色層管柱分離 (Column chromatography) 使用德國默克藥廠 (E. Merck) Silica gel 60 (230-400 mesh) 型矽膠。
7. 薄層色層分離 (Thin layer chromatography) 使用德國默克藥廠 Silica gel 60 F₂₅₄ 型薄層色層分離片。利用紫外光燈 (UV light) 直接觀察或以 5 %磷鉬酸 (phosphomolybdic acid) 之乙醇溶液均勻

噴灑在薄層色層分離片上後，加熱使之顯色。

8. 減壓濃縮使用 BÜCHI R114 迴旋蒸發儀和 SIBATA WJ-20 循環水流抽氣機，室溫下真空度約為 25 mmHg。
9. 有機合成所使用的一般試藥均購自日本東京化成工業株式會社 (TCI)、美國 Fisher、英國 Lancaster、美國 Aldrich 及 Janssen 藥廠。反應、萃取及沖提用的溶劑如三乙基胺、甲醇、乙醇、正己烷、乙酸乙酯、二氯甲烷均為層析級，購自美國 Tedia 藥廠。試劑及溶劑除經特別註明外，均購入後直接使用。
10. 吸收度測定使用美國安捷倫公司 HP 8453 型紫外光譜儀，且使用 1 cm 徑長的石英 cell，再以所要測的溶劑進行背景校正。
11. 螢光放射光譜測量及螢光量子產率的計算

螢光放射光譜是由 HITACHI F-4500 fluorescence spectrophotometer 所測定，且使用 1 cm 徑長的石英 cell；化合物 **14e** 的螢光量子產率標準物是選用 Coumarin 6 ($\Phi_f=0.82$, $\lambda_{\max}=458$ nm in EtOH)，螢光量子產率是由比較化合物 **14e** 跟 Coumarin 6 在相同吸收度，相同的激發波長的螢光曲線下的積分，所有的螢光量子產率都校正過溶劑折射率，計算公式如下所示。

$$\Phi_f = \frac{\frac{F_a}{A_a} \times n_{\text{solvent-1}}^2}{\frac{F_s}{A_s} \times n_{\text{solvent-2}}^2} \times \Phi_{fs}$$

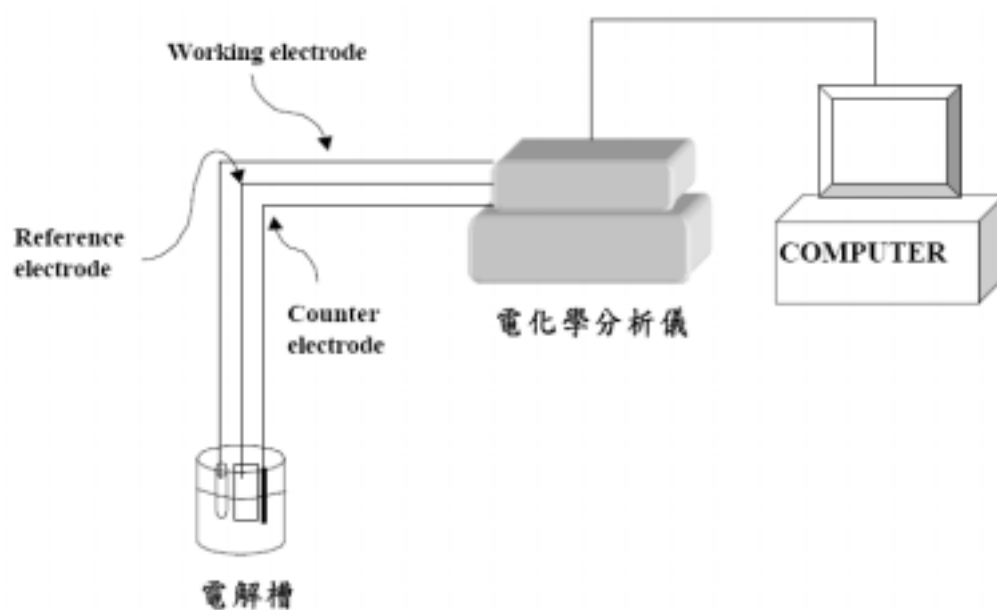
F：螢光光譜的積分 A：吸收光譜的吸收度

n：溶劑的折射率 Φ_f ：螢光量子產率

solvent-1: 待測物的溶劑 solvent-2: 標準物的溶劑

a: 待測物 s: 標準物

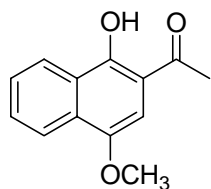
12. 循環伏安分析是利用 PAR Model 273A 電化學分析儀器來完成，所使用的三極反應槽是由參考電極（Ag/AgCl 於飽和 KCl 溶液中）與以白金為工作電極、輔助電極所組成。以 0.1M 的 TBAPF₆ (tetrabutylammonium hexafluorophosphate) 作為電解質的電解槽中分別測量化合物 **11a-e** 之循環伏安圖譜。掃描電位範圍控制在 -1.85~0.0 V 之間，掃描速率控制為 100 mV/sec，所有結果都以二茂鐵（ferrocene）為背景參考，循環伏安分析儀器裝置顯示於圖二十四。



圖二十四、循環伏安圖譜測量裝置圖

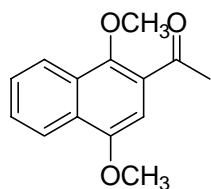
二、化合物的合成

2-Acetyl-4-methoxy-1-naphthol (5)¹³



取 2-Acetyl-1,3-indanedione (100 mg, 0.53 mmol) 溶於 10 mL 二氯甲烷中，在冰浴中慢慢加入重氮甲烷 (Diazomethane)，將反應回於室溫中，反應約 1 小時後濃縮抽乾，利用管柱色層分離 (2% EtOAc/hexanes) 得淡黃色固體，產率 40%； $R_f = 0.42$ (10% EtOAc/hexanes)；mp 116-117 (lit.,¹³ mp 115-116)； ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 13.75 (s, 1H, OH), 8.45 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 8.19 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, ArH), 7.69-7.55 (m, 2H, ArH), 6.80 (s, 1H, ArH), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 2.67 (s, 3H, CH_3).

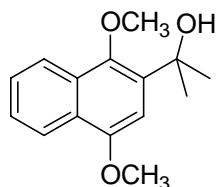
2-Acetyl-1,4-dimethoxynaphthalene (6)¹³



將化合物 5 (1 g, 4.62 mmol) 溶於氯甲烷 100 mL 中，加入乾燥過的碳酸鉀 (1.6 g, 11.56 mmol) 攪拌，再加入過量的甲基碘 (約 2 mL)，室溫下反應 4 天，待反應結束後抽掉溶劑，加水及二氯甲烷萃取，調 pH 值至中性，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，利用管柱色層分離 (4% EtOAc/hexanes) 得黃色液體，產率約 90%； $R_f = 0.28$ (10% EtOAc/hexanes)； ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz) δ 8.26-8.21 (m, 1H, ArH), 8.18-8.12 (m, 1H, ArH), 7.60-7.55 (m, 2H, ArH), 7.08 (s, 1H, ArH), 3.99 (s, 3H, OCH_3), 3.94 (s, 3H, OCH_3),

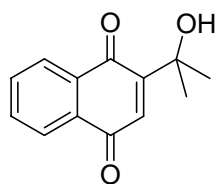
2.80 (s, 3H, CH₃).

3-(1-Hydroxy-1,1-dimethyl)-1,4-dimethoxynaphthalene (7)¹³



將化合物 **6** (100 mg, 0.43 mmol) 溶於乾燥過的 THF 中攪拌，通入 N₂ 約 15 分鐘，在室溫下慢慢滴入約過量的 methylmagnesium bromide solution (1 mL)，待反應結束後加入飽和的氯化銨水溶液中止反應，抽掉 THF，加水及二氯甲烷萃取，調 pH 值至中性，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，利用管柱色層分離 (8% EtOAc/hexanes) 得淡黃色液體，產率 80%；R_f = 0.44 (30% EtOAc/hexanes)；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.24-8.21 (m, 1H, ArH), 8.01-7.98 (m, 1H, ArH), 7.55-7.46 (m, 2H, ArH), 6.78 (s, 1H, ArH), 4.92 (s, 1H, -OH), 4.01 (s, 3H, OCH₃), 3.99 (s, 3H, OCH₃), 1.72 (s, 6H, CH₃).

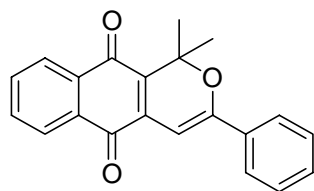
3-(1-Hydroxy-1,1-dimethyl)-1,4-naphthoquinone (8)¹³



將化合物 **7** (100 mg, 0.463mmol) 溶於氯甲烷和水 (1 : 1) 中，在室溫下攪拌加入 Cerium(IV) ammonium nitrate (CAN) (710 mg, 1.29 mmol)，待反應結束後抽掉溶劑，加水及乙醚萃取，調 pH 值至中性，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，利用管柱色層分離 (8% EtOAc/hexanes) 得淡黃色固體，產率約 72%；R_f = 0.40 (15% EtOAc/hexanes)；mp 84-85；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz)

δ 8.13-8.05 (m, 2H, ArH), 7.80-7.73 (m, 2H, ArH), 6.97 (s, 1H, CH), 3.37 (s, 1H, OH), 1.61 (s, 6H, CH₃).

**1,1-Dimethyl-3-phenyl-1*H*-naphtho[2,3-*c*]-pyrane-5,10-dione
(11d)**



化合物 **8** (100 mg, 0.46 mmol) 溶於 10 mL 氯甲烷中攪拌，加入化合物 **13** (148.6 mg, 0.46 mmol)，通 N₂ 氣體約 15 分鐘，在 50 °C 下慢慢滴入三乙基胺 (46.8mg, 0.46 mmol)，反應約 1-2 小時後回到室溫，反應約 1 天，待反應結束後抽掉溶劑，加水及二氯甲烷萃取，用 0.2 N 鹽酸水溶液調 pH 值至約 2.0，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮。再將所得到的產物溶於苯 (10 mL) 中，然後加催化量的 *p*-TsOH·H₂O 加熱迴流，反應約 5-10 分鐘，待反應結束後抽掉溶劑，加水及二氯甲烷萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥、濃縮後，利用管柱色層分離 (2% EtOAc/hexanes) 得紅色固體，產率約 95%；R_f = 0.58

(15% EtOAc/hexanes)；Mp 105-107 °C. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 8.09-8.03 (m, 2H), 7.83-7.80 (m, 2H), 7.72-7.67 (m, 2H), 7.44-7.42 (m, 3H), 6.71 (s, 1H), 1.84 (s, 6H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 183.1, 181.8, 159.2, 137.4, 134.0, 133.5, 133.4, 132.7, 131.3, 130.6, 128.5, 126.0, 92.3, 80.1, 26.4. HRMS (EI) *m/z* calcd for C₂₁H₁₆O₃ 316.1099,

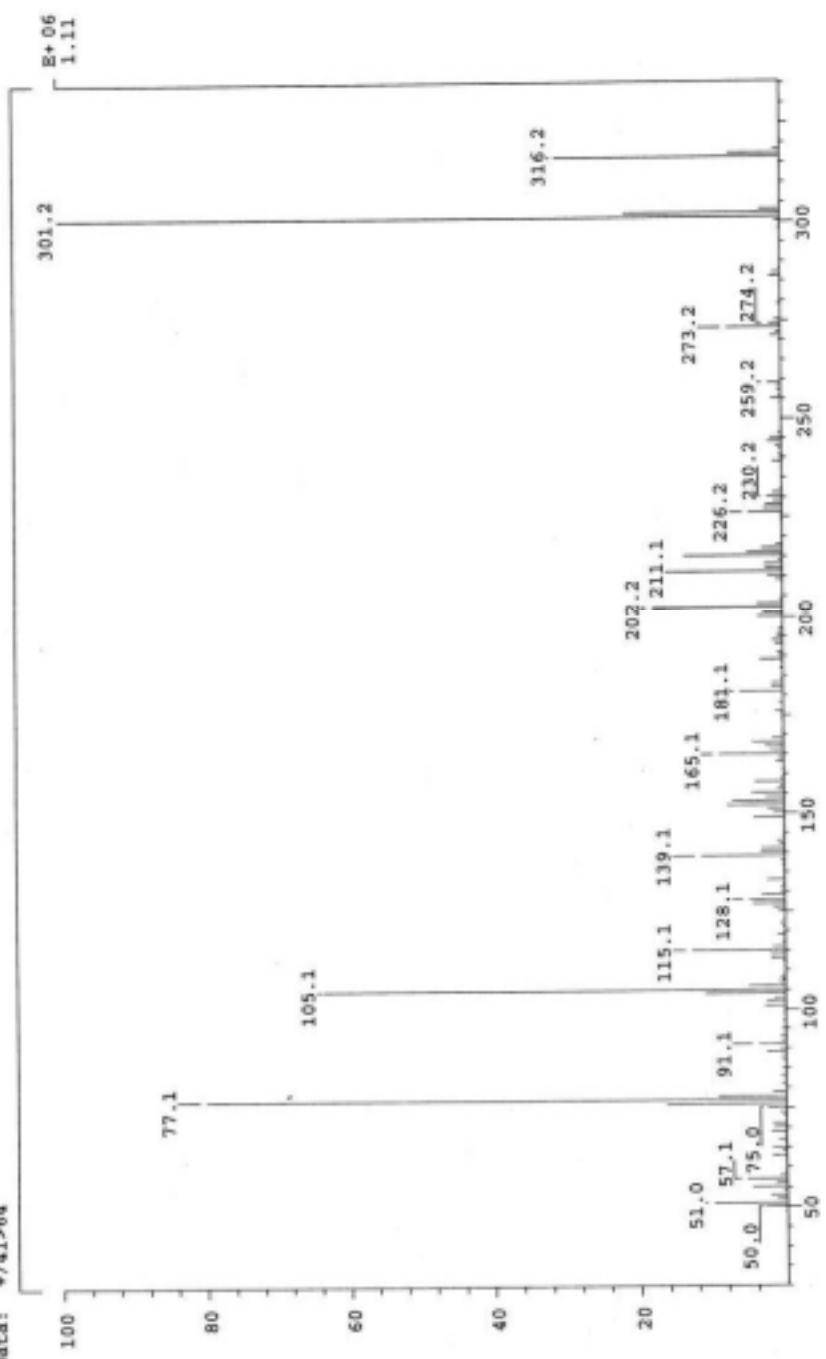
found 316.1093 (M^+). IR ν (KBr) 2925, 1665 (C=O), 1642 (C=O), 1538,
1389, 1305, 709 cm^{-1}

陸、參考文獻

1. Westermeier, C.; Gallmeier, H. C.; Komma, M.; Daub, J. *Chem. Commun.*, **1999**, 23, 2427-2428.
2. Marchand, A. P.; Reddy, G. M. *Synthesis* **1991**, 3, 198-200.
3. Sutovsky, Y.; Likhtenshtein, G. I.; Bittner, S. *Tetrahedron* **2003**, 59, 2939-2945.
4. Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 415-436.
5. Saltiel, J.; Waller, A. S.; Sears, D. F. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2453-2465.
6. Papper, V.; Likhtenshtein, G. I.; Medvedeva, N.; Khoudyakov, D. V. *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, 122, 79-85.
7. Ghosh, H. N.; Pal, H.; Palit, D. K.; Mukherjee, T.; Mittal, J. P. *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, 73, 17-22.
8. Higashida, S.; Tsue, H.; Sugaira, K.; Kaheda, T.; Sakata, Y.; Tanaka, Y.; Taniguchi, S.; Okada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1329-1335.
9. Bittner, S.; Illos, R. A.; Harlev, E. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8427-8430.
10. Zhu, D.; Zhang, D.; Zhang, G.; Guo, X. *Org. Lett.* **2004**, 6, 1209-1212.
11. Van Dijk, E. H.; Myles, D. J. T.; Van der Veen, M. H.; Hummelen, J. C. *Org. Lett.* **2006**, 8, 2333-2336.
12. 化合物**11a-c**由本實驗室謝天嵐同學所合成；化合物**11e**為林詩倫同學所合成。

13. 謝天嵐，中華民國九十五年，東海大學應用化學研究所碩士論文。
14. 陳佑昇，中華民國九十五年，東海大學應用化學研究所碩士論文。
15. (a) A. A. Akhrem, F. A. Lakhvich, N. A. Fil'chenkov, *Russ. J.Org. Chem.* **1979**, *15*, 2333-2337; (b) Y. S. Chen, P. Y. Kuo, T. L. Shie, D. Y. Yang, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9410-9416.
16. T. Nguyen Van, B. Kesteley, N. De Kimpe, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 4213-4219.

SPC: 1e14610
 Samp: DTYCH013
 Mode: EI +VE +LMR BSCAN (EXP) UP LR NRM
 Oper: 07-Feb-07 REG : 01:38.4 #9
 Base: 301.2 Inten: 1113572 Masses: 45 > 510
 Norm: 301.2 RIC : 7497881 #peaks: 230
 Peak: 633.00 mmu
 Data: +/41>64

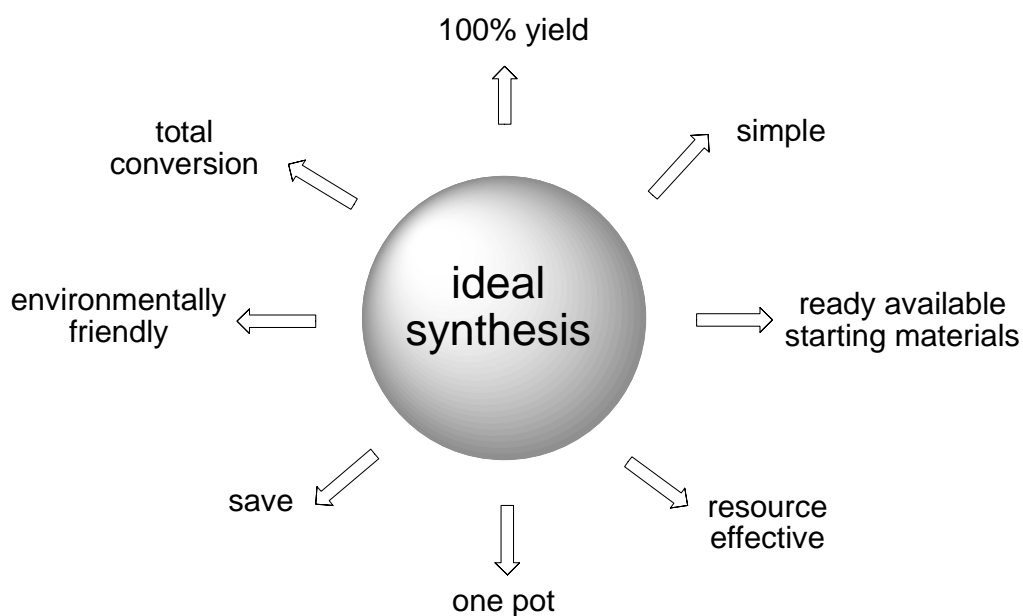


第二部份、應用多組成反應(MCRs)合成氧氮四環化合物及其應用於螢光氧化還原開關

Part II. MCRs synthesis of oxazatetracycles as potential fluorescence redox switches

壹、緒論

有機化學至今的發展包含各種的合成方法、技巧與策略，但是對於有機化合物而言在眾多的合成條件大多以一個步驟接著一個步驟的全合成進行建構，在分離與純化個過程不免面臨產物的流失，造成目標產物減少，因此理想合成的期望條件如圖一¹，能具備簡單、安全、高產率、高轉化率與反應時間短等因素是一個優秀的合成方法。



圖一、理想合成所具備之條件

而多組成反應(multi-component reactions, MCRs)作為一個良好的合成策略包含簡單的反應程序、良好的產率、高的轉化率以及在單一的反應槽完成反應等這些優點近似於理想合成之特性。MCRs 一般的定義為「產物是由三個以上的起始物反應所組成，而產物包含著起始物的部份結構」，典型的 MCRs 以三種起始物組成反應，在反應的過程中可能產生更多的反應物參與反應，而其中的反應物會以先後不同之順序參與反應，之後進行分子內重排、質子轉移、環化或是縮合等反應，這類型的反應歸因於反應物的組成與其可能產生的作用。此外 MCRs 在 one pot 的特性不同於一般反應在每一個合成步驟需要分離

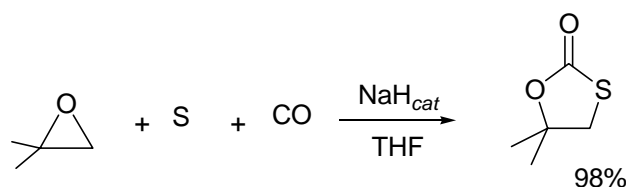
與純化，MCRs 有縮短時間與節省經濟的優點。

MCRs 反應的形態一般有三個種類(圖二)²，第一種 I 型態在每一步驟都是可逆過程，起始物、反應物與產物都處在一個動態平衡的狀態，所以起始物不會完全反應成產物，平衡反應中的副產物與最終產物參雜一起造成純化的困難。第二種 II 型態是反應過程可能包括可逆過程但在最終產物的步驟為不可逆，因此反應方向會趨向產物，可以得到較多的產物，最後一種型態為 III 型態在每一個合成步驟皆為不可逆，反應物有好的選擇性與專一性以及反應有良好的產率與高純度的產物，以上為一般 MCRs 反應的三種形式

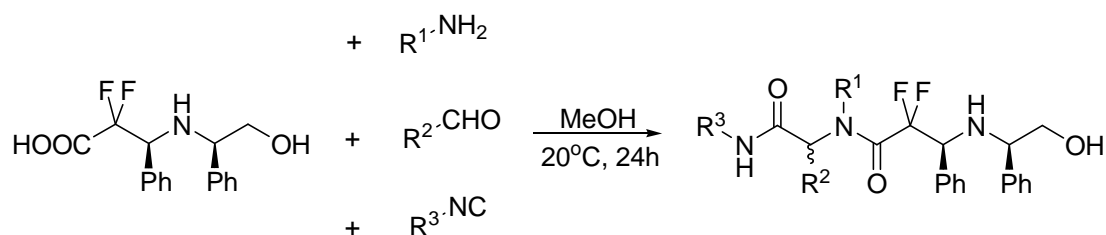
MCR type	General reaction scheme
I	$A+B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons \dots O \rightleftharpoons P$
II	$A+B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D \dots O \rightarrow P$
III	$A \rightarrow B+C \rightarrow D \rightarrow \dots O \rightarrow P$

圖二、MCR 的反應形式

MCRs在合成上已有許多的發表，2004年Sonoda³發表以硫、一氧化碳和epoxides合成1,3-oxathiolan-2-ones(圖三)以及2004年Quirion以MCRs合成 α, α -difluoro- β -aminoacids⁴(圖四)上述兩個合成示範以MCRs的方式縮短合成途徑與提高產率，因此本實驗室也積極開發以MCRs快速合成目標產物。



圖三、以MCRs合成1,3-oxathiolan-2-ones



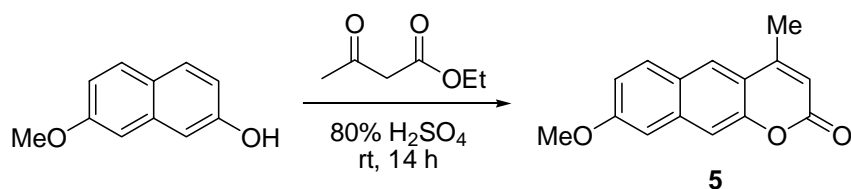
圖四、以MCRs合成 α, α -difluoro- β -aminoacids

在 2004 年 Sames⁵ 發表以香豆素為主體之螢光探針化合物 **4**，設計原理如圖五所示，其中 EDG 代表推電子基；EWG 代表拉電子基，化合物 **4** 的氧化態以“push-pull” fluorophore 存在，含有推電子基與拉電子基，還原後拉電子基的酮基成推電子的醇基型成“push-push” fluorophore 時會產生螢光。



圖五、螢光探針化合物 **4** 之設計原理

而 2006 年 Ohwada⁶ 所開發的香豆素衍生物可作為環境感應器的化合物 **5**，化合物 **5** 會特別針對質子溶液的環境中產生螢光放射(圖六)，在非質子性溶液正己烷的螢光量子產率(Φ_F)小於 0.0003，在質子性溶液甲醇的螢光量子產率為 0.21。

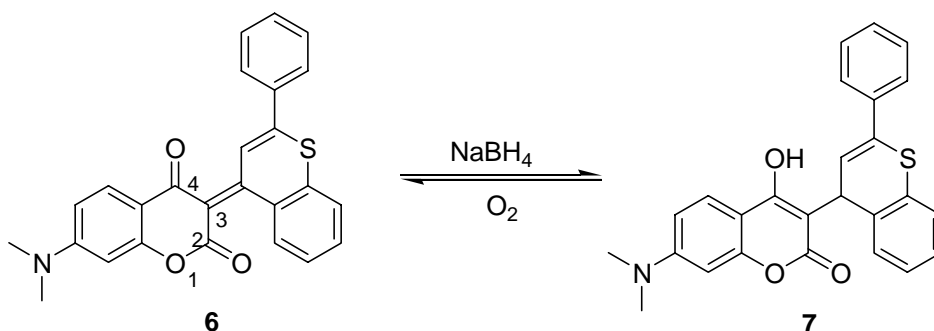


nonfluorescence in aprotic solvent(ex. *n*-Hexane)
strongly fluorescence in protic solvent(ex. MeOH)

圖六、螢光化合物 **5** 之合成流程與螢光性質

貳、研究動機

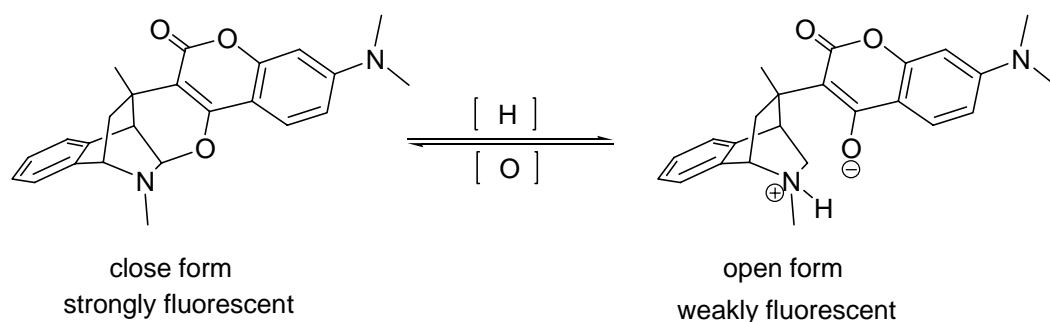
本實驗室先前以 naphthoquinone⁷ 為主體之應用於螢光氧化還原開關，為古典氧化還原開關，原理是 naphthoquinone 與 dihydroxynaphthalene⁸⁻¹⁰ 之間容易發生氧化還原反應的特性，根據報導 naphthoquinone 為一個螢光的消光團，螢光的開與關是經由消光作用。本實驗室亦有開發以香豆素為主體之螢光氧化還原開關，為一種新型態之氧化還原開關(圖七)¹¹，其主要螢光發光團為 7-二甲基氨基-4-羥基香豆素，當 4 號位置上的羥基被氧化成酮基時，其螢光會消失為主要螢光失去發光的機制，在這兩種不同形態為主體的氧化還原開關中，根據報導都是具有氧化還原開關可逆的性質與效果，但其缺點在於無法在氧化態或還原態雙態中都處於穩定狀態。



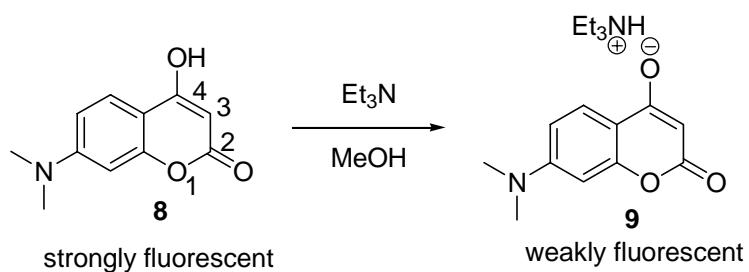
圖七、化合物 6 還原前後結構變化

而前兩種形態合成步驟較長且總產率較低，所以這次我們以一種新的反應方法，多組成反應(MCRs)來提高我們合成的效率與總產率，進而我們這次設計以不同消光原理的螢光氧化還原開關，其目的在於改進氧化態與還原態之雙態穩定，而設計以氧氮三環化合物作為潛在螢光氧化還原開關，當氧化時為閉環的形式，反之還原時為開環且為離子對形式(圖八)。在過去的研究與發表得知香豆素可以做為一個好的螢光發光團，在合成氧氮三環化合物作為螢光分子開關，香豆素將

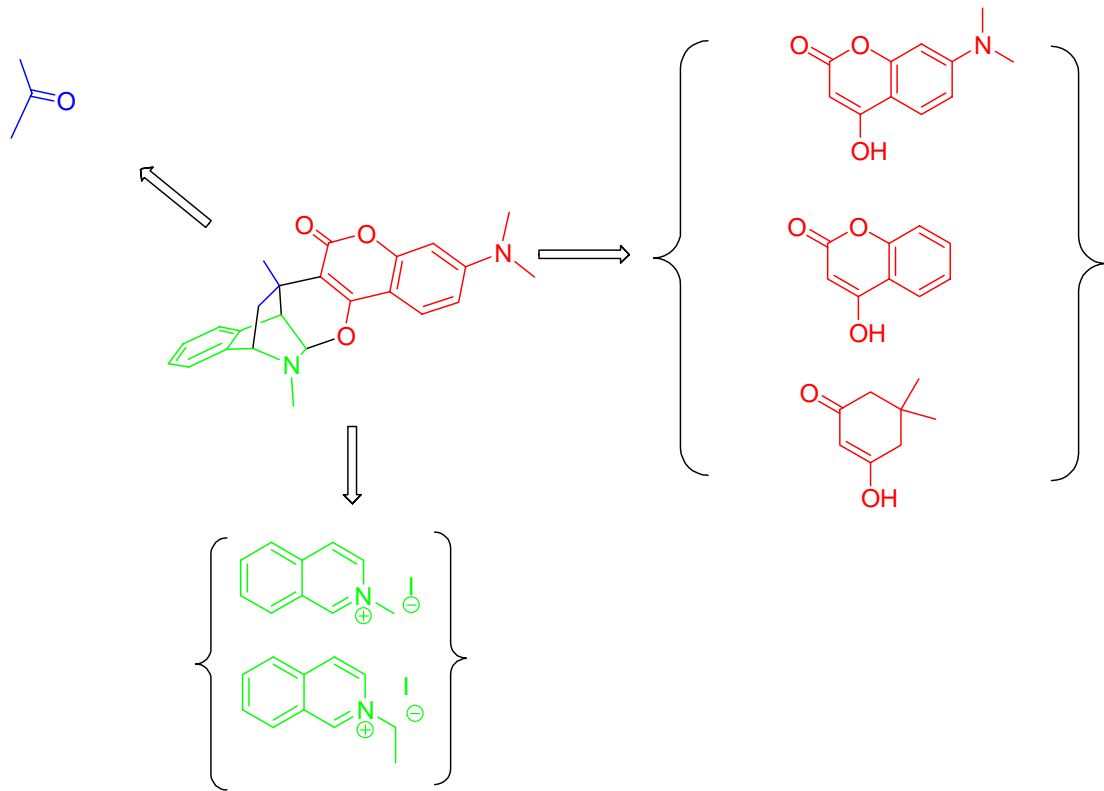
扮演著螢光發光團的作用，當在鹼性條件下，4 號位置上羥基的氫被鹼抓走形成氧帶負電，經由內部電荷轉移 ICT(intramolecular charge transfer)，使得螢光強度下降如圖九說明。圖十說明三環化合物有三個組成物：



圖八、以香豆素為主體設計三環化合物為潛在氧化還原開關化合物



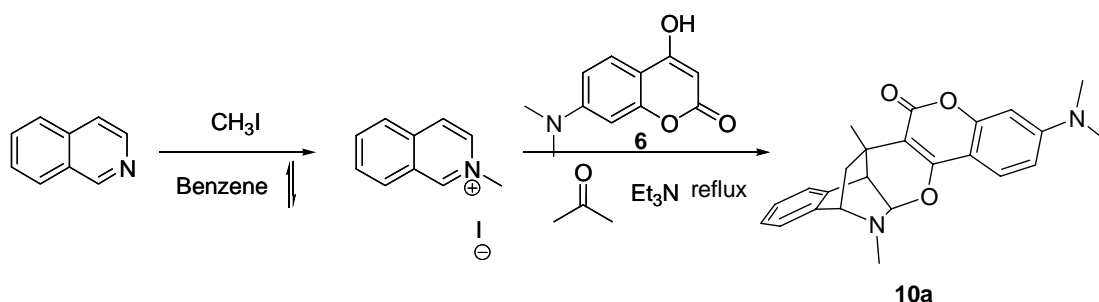
圖九、螢光發光團與消光機制



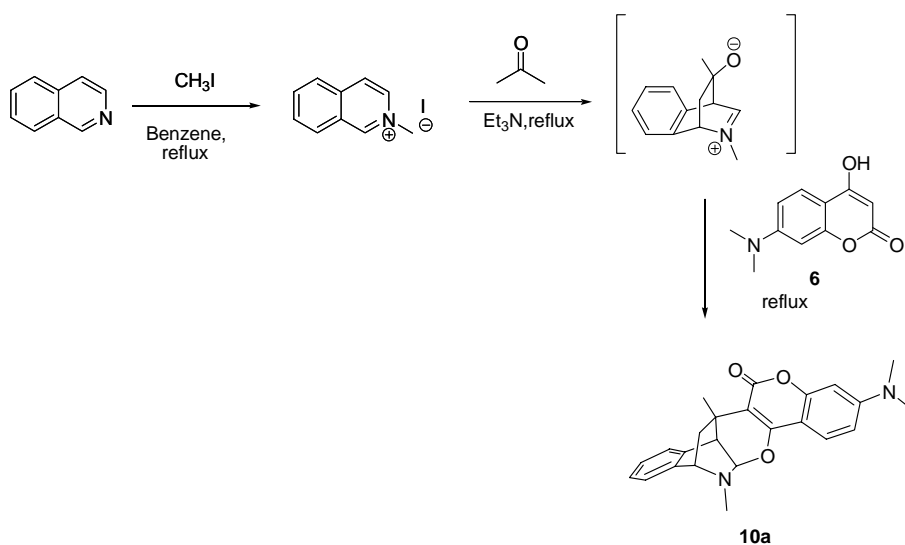
圖十、合成三環化合物之組成

參、結果與討論

我們以 MCR 設計與合成氧氮三環化合物主體的螢光氧化還原開關，氧氮三環化合物主要具備三類組成物：異奎寧碘鹽、丙酮與香豆素，合成流程以圖十一做說明，將異奎寧碘鹽與香豆素以丙酮當溶劑溶解後加入少許三乙基胺做為鹼性催化，加熱迴流八小時即可得到氧氮三環化合物。首先在鹼性條件下丙酮先進行烯醇化(enolization)，產生 enolate 再與 2-甲基異奎寧碘鹽進行 aza-Diels-Alder [4+2] ¹² 環化反應，之後與香豆素進行脫水反應即得氧氮三環化合物。合成的反應途徑以圖十二說明。而此反應屬於圖二中 Type III 的 MCRs。



圖十一、氧氮三環化合物之合成流程



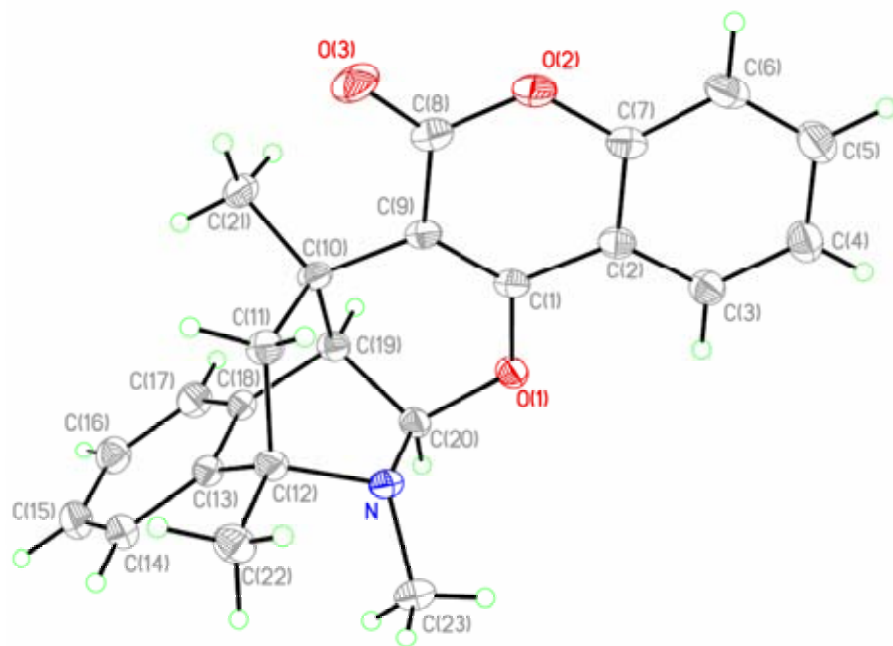
圖十二、合成氧氮三環化合物之反應機構

表一說明氧氮三環系列化合物的三個組成、產物和產率；組成一：2-甲基異奎寧碘鹽、2-乙基異奎寧碘鹽、1,2-二甲基異奎寧碘鹽、2,3-二甲基異奎寧碘鹽，組成二都以丙酮去組合，組成三：4-羥基香豆素、7-二甲基胺-4-羥基香豆素與5,5-二甲基-1-羥基-3-環己酮。

表一、化合物 10a~10j 之組合合成

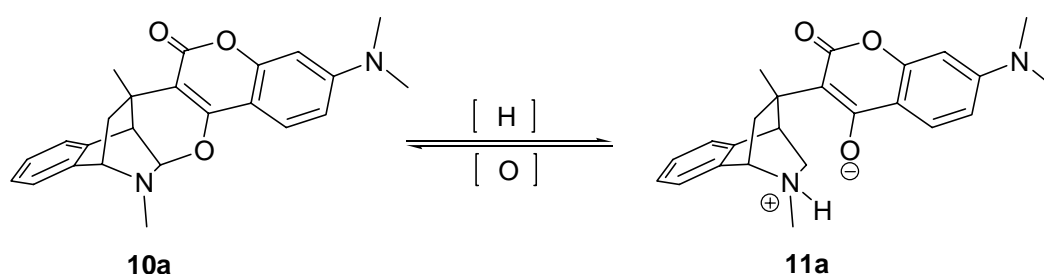
化合物	組成一	組成二	組成三	結構	產率
10a					93%
10b					82%
10c					65%
10d					90%
10e					81%
10f					62%
10g					90%
10h					83%
10i					64%
10j					91%

此系列化合物其中以 10a、10b，10d、10e，10g、10h 和 10j 可以得到較好的產率，特別在於 10a、10d、10g 和 10j 都略高於 10b、10e 和 10h 主要差異在於 4-羥基香豆素和 7-二甲基胺-4-羥基香豆素(6)的反應性，具有推電子基的化合物(6)反應性優於 4-羥基香豆素、5-二甲基-1-羥基-3-環己酮，其中化合物 10e 經由 X-ray 晶體繞射證實結構(圖十三)。

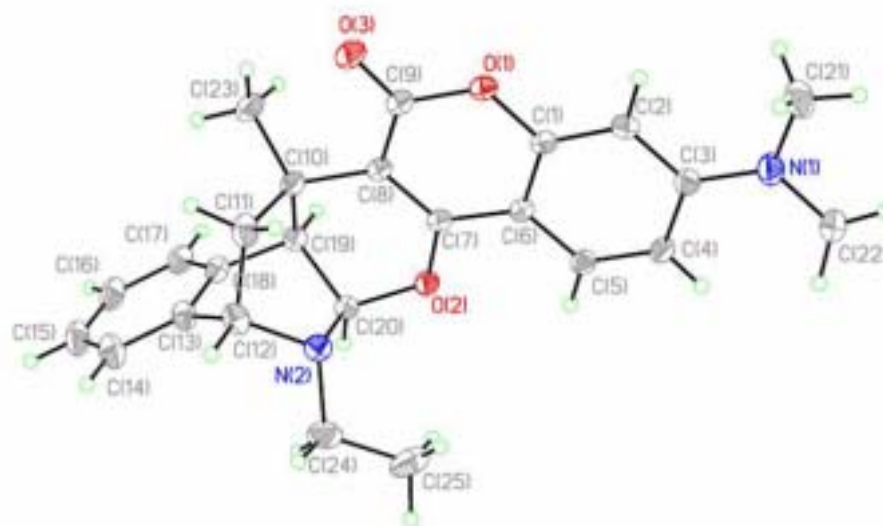


圖十三、化合物 10e 之 X-ray 晶體繞射結構圖

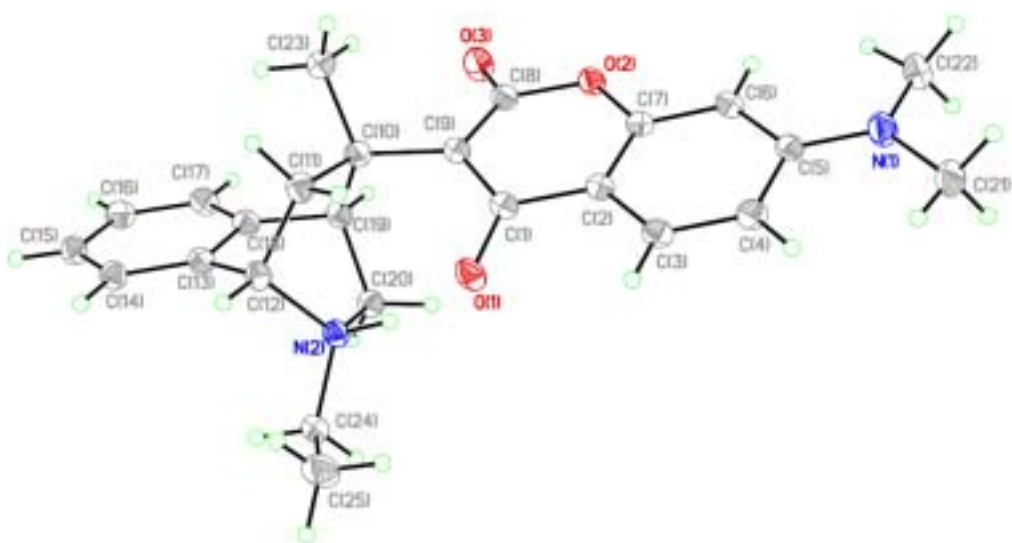
我們預期所設計的化合物 **10a**、**10d**、**10g** 和 **10j** 可以成為潛在之螢光氧化還原開關，如圖十四所示。我們利用 X-ray 晶體繞射來證實其氧化態與還原態之確定結構，其結構為圖十五和十六，所以我們利用單晶結構來推想其氧化之反應機構，首先三級胺陽離子被氧化劑氧化成 immonium，香豆素 4 號位置上帶負電的氧離子攻打到 immonium 碳上形成合環化合物 **11j** 如圖十七所示。



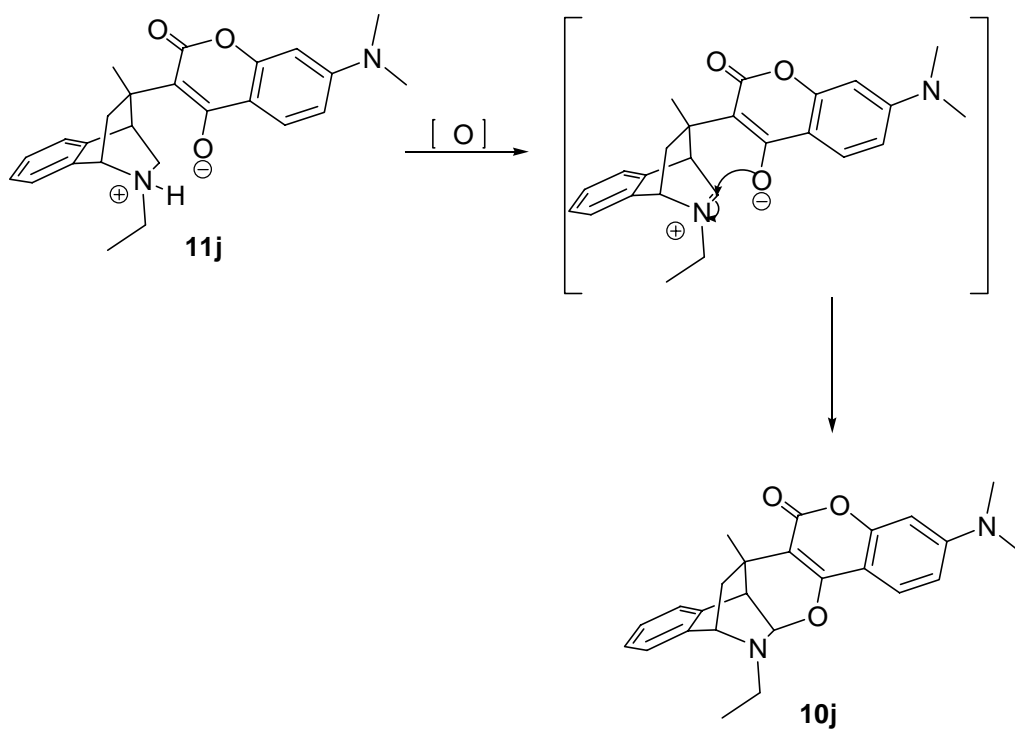
圖十四、化合物 **10a** 的氧化還原反應示意圖



圖十五、化合物 **10j** 之 X-ray 晶體繞射結構圖

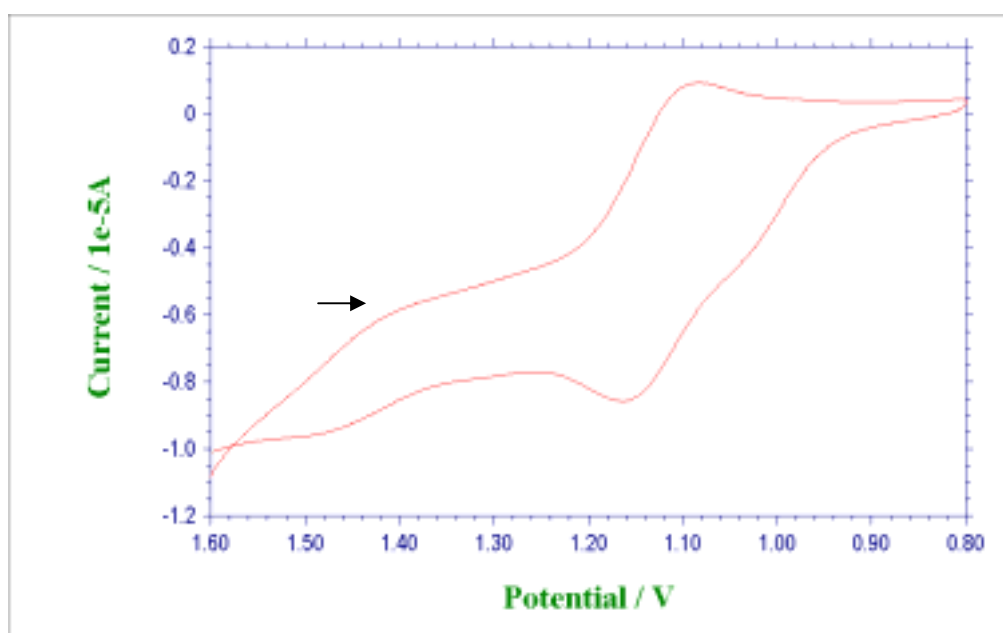


圖十六、化合物 11j 之 X-ray 晶體繞射結構圖

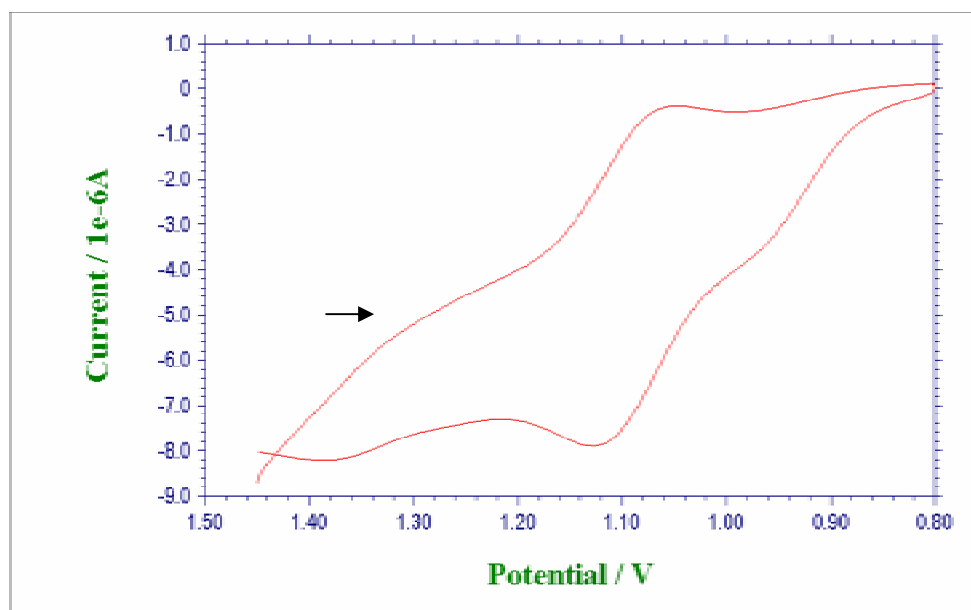


圖十七、化合物 11j 之氧化反應機構

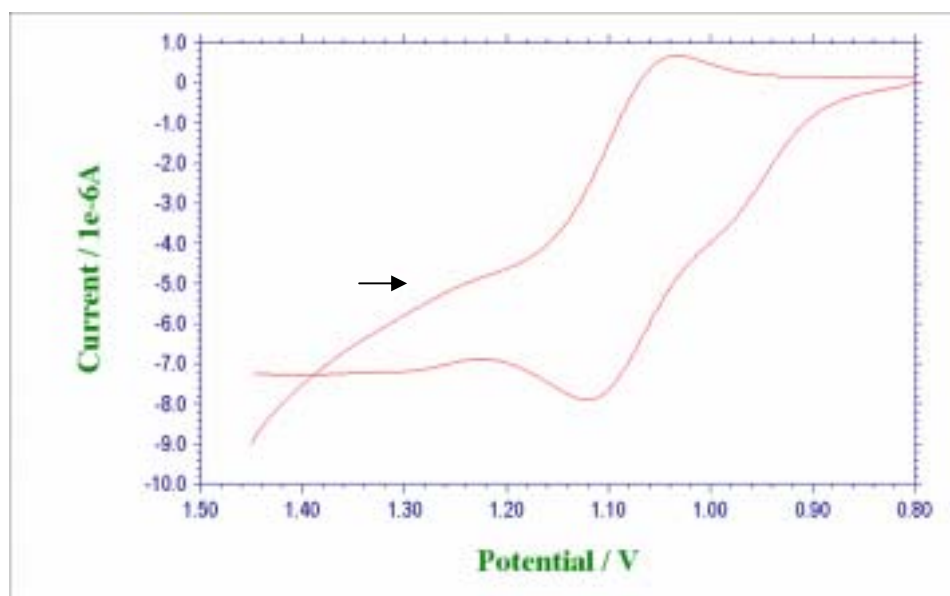
為了證明我們所合成出的化合物是具有氧化還原開關，以及是否具有可逆的性質，所以利用循環伏安法偵測化合物 **10a**、**10d**、**10g** 和 **10j** 是否具有氧化還原性質，所得的循環伏安圖譜（cyclic voltammograms, CV）顯示於圖十八至二十。



圖十八、化合物 **10a** 在氬甲烷以 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 作為電解質；
掃描速率為 120 mV/s 之 CV 圖譜



圖十九、化合物 **10d** 在氬甲烷以 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 作為電解質；
掃描速率為 120 mV/s 之 CV 圖譜



圖二十、化合物 **10j** 在氬甲烷以 tetrabutylammonium hexafluorophosphate 作為電解質；
掃描速率為 120 mV/s 之 CV 圖譜

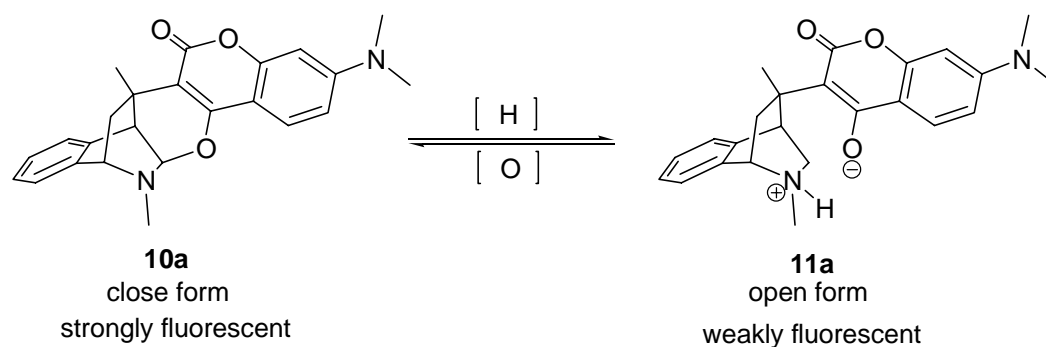
表二說明化合物 **10a**、**10d**、**10g** 和 **10j** 之氧化電位(E_{pa})與還原電位(E_{pc})其中 **10a**、**10d** 與 **10j** 氧化還原電位差(ΔE_p)大約都在 0.08，表示這三個化合物的氧化與還原能力都差不多，然而 **10d** 或化合物卻測不

到，其主要原因在於 3 號位置上有一個甲基，立體障礙可能影響到氧化或還原的性質。

表二、化合物 10a、10d、10g 和 10j 之氧化還原電位表

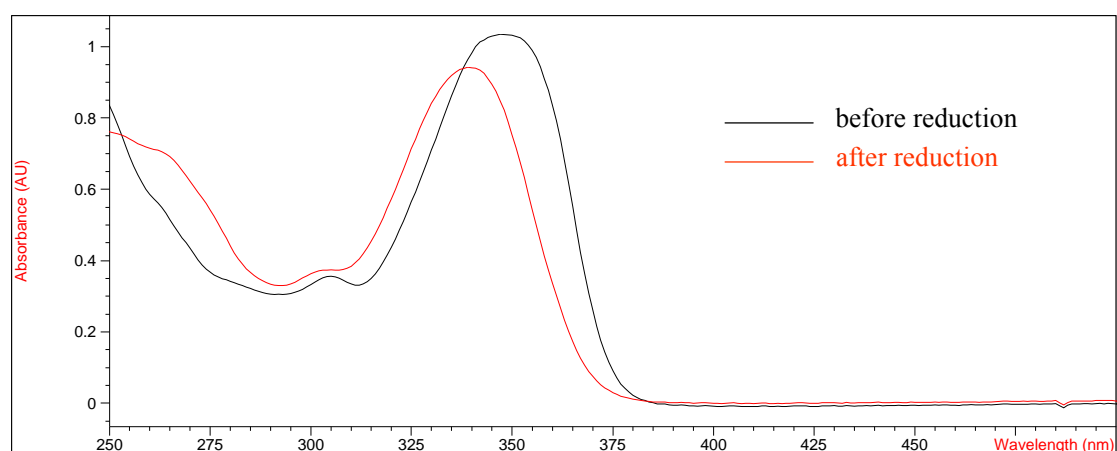
Compound	E_{pa}	E_{pc}	E_p
10a	1.083	1.164	0.081
10d	1.042	1.128	0.086
10g	-	-	-
10j	1.035	1.123	0.088

化合物 10a 加入氫硼化鈉後可以得到化合物 11a 之螢光變化(圖二十一)



圖二十一、 化合物 10a 與 11a 之氧化還原前後的螢光變化 $4.5 \times 10^{-4} \text{M}$

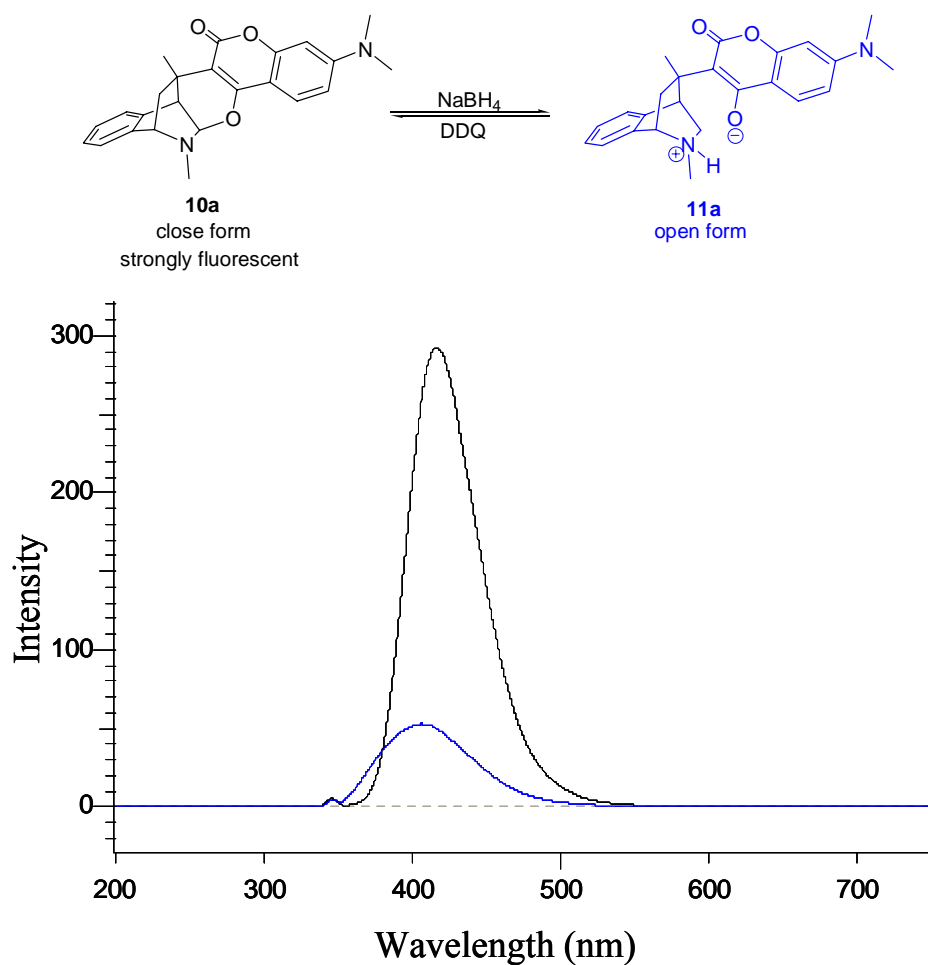
將化合物 **10a** 與 **11a** 利用 UV-Vis 吸收光譜來監測其吸收峰如圖二十二，當為還原態時(**10a**)最大吸收峰波長為 347 nm，當化合物為還原態時(**11a**)最大吸收峰為 338 nm，從 UV-Vis 吸收光譜上得知我們將選用蒽(anthracene) 為我們測定螢光量子產率的標準物，激發波長為 338 nm。



圖二十二、10a 與 11a 之 UV-Vis 吸收光譜

以螢光儀來測定 **10a** 氧化(close form)與 **11a** 還原(open form)之螢光光譜圖圖二十三。圖二十四來說明 **10a** 與 **11a** 在不同溶劑下量子產率的差別。表三說明氧化態化合物(**10a**)在不同溶劑下的螢光量子產率，而在合環的狀態下不受溶劑的影響，量子產率大概都在 0.75 左右。表四來說明還原態化合物(**11a**)在不同溶劑下量子產率的差別，其中較特別在於甲醇與正己烷，在甲醇中因為質子性溶劑，所以在開環氧原子帶負電與甲醇的質子有氫鍵的作用，使得螢光強度較其他溶劑來得強，量子產率為 0.099，但在正己烷為較低極性溶劑，使得消光機制

ICT 更為明顯，所以使得螢光量子產率更低，其量子產率為 0.004。



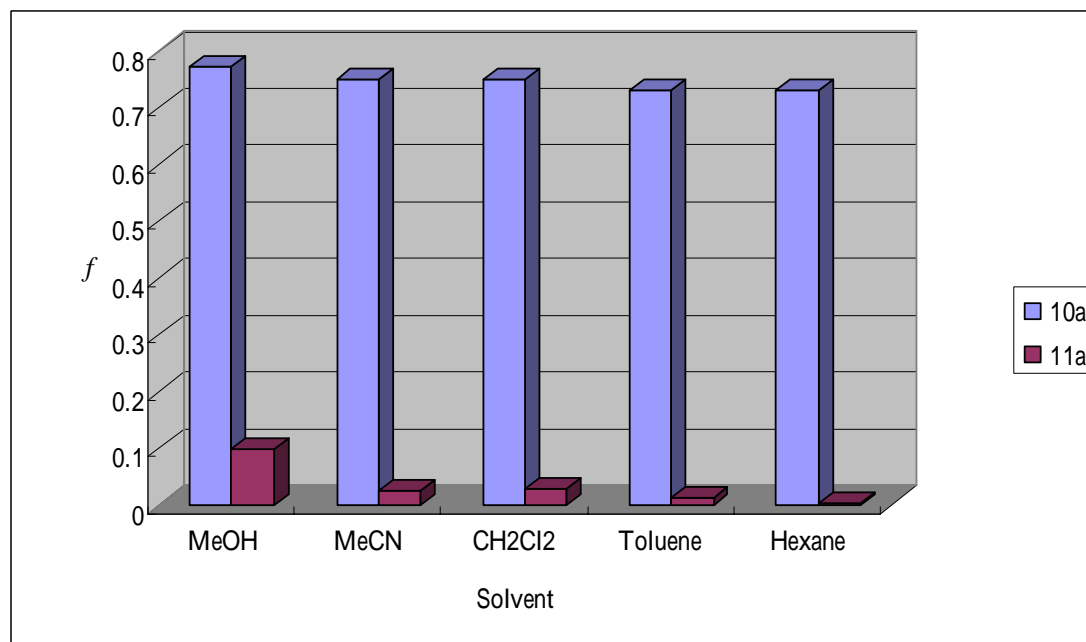
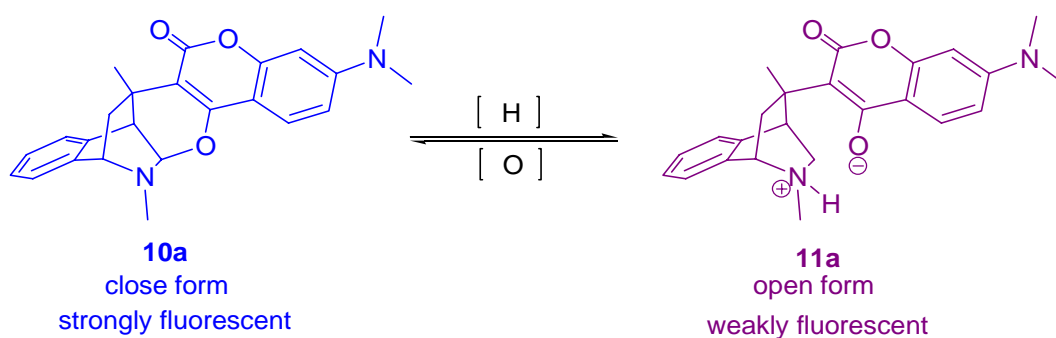
圖二十三、化合物 10a、11a 之螢光光譜圖

表三、化合物 10a 在不同溶劑下的量子產率

solvent	em (nm)	ex (nm)	Stoke's shift (cm ⁻¹)	<i>f</i>
MeOH	415.8	350.0	4521	0.77
MeCN	400.6	345.6	3973	0.75
CH ₂ Cl ₂	393.2	346.6	3419	0.75
Toluene	384.4	339.4	3449	0.73
Hexane	371.8	332.2	3206	0.73

表四、化合物 **11a** 在不同溶劑下的量子產率

solvent	em (nm)	ex (nm)	Stoke's shift (cm ⁻¹)	<i>f</i>
MeOH	407	337	5139	0.099
MeCN	405	336	5071	0.025
CH ₂ Cl ₂	398	340	4274	0.030
Toluene	391	339	3940	0.014
Hexane	376	338	3011	0.004



圖二十四、化合物 **10a**、**11a** 在不同溶劑中螢光量子產率圖。

肆、結論

我們成功的以 MCR 的方法合成出化合物 **10a** ~ **10j**，其中 **10a**、**10b**、**10d**、**10e**、**10g**、**10h** 和 **10j** 可以得到較好的產率，特別在於 **10a**、**10d** 和 **10g** 都略高於 **10b**、**10e** 和 **10h** 主要差異在於 4-羥基香豆素和 7-二甲基胺-4-羥基香豆素(**6**)的反應性，具有推電子基的化合物 (**6**)反應性優於 4-羥基香豆素、5-二甲基-1-羥基-3-環己酮，化合物 **10a**、**10d**、**10g** 和 **10j**，都具有螢光發光團 7-二甲基胺-4-羥基香豆素，為主要螢光發光團，在氧化態時(close form)，具有強螢光性質，反之在還原態(open form)，其螢光強度大大的下降，化合物 **10j** 利用氫硼化鈉來還原成化合物 **11j**，由 X-ray 得知當還原後變為離子對，4 號位置氧原子帶負電，有多餘的電子會經由內部電荷轉移機制(ICT)，使化合物的螢光消弱，開環化合物 **11j** 亦可藉由氧化劑(如 DDQ、H₂O₂ 或 KMnO₄)來使開環化合物，回復到閉環化合物 **10j**，故可以用來作為螢光分子開關，這些化合物的優點在於合成容易、純化簡單、高產率，還原態與氧化態都處於非常穩定的狀態，還原後不受空氣中的氧氣的影響而氧化。

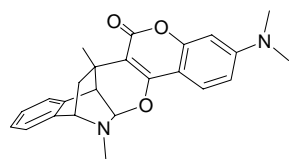
伍、實驗部份

一、化合物的合成

化合物 10a~10j 之合成

將購買的異奎寧 (isoquinoline 、 1-methylisoquinoline 、 3-methylisoquinoline (1 mol)) 先和甲基碘、乙基碘作用進行甲基化和乙基化，形成碘鹽，再將組成一、異奎寧碘鹽與組成三、(4-羥基香豆素、7-二甲基胺-4-羥基香豆素或 5-二甲基-1-羥基-3-環己酮 (1 mol)) 以丙酮作為溶劑，加入催化量之三乙基胺，加熱回流八小時，以二氯甲烷和正己烷作再結晶即可得產物 10a~10j。

2-Aza-13,14-benzo-6,7-(*p*-*N,N*-dimethylaminobenzo)-2,11-dimethyl-4,8-dioxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10a)

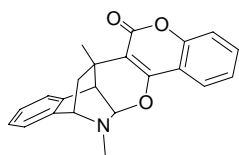


白色固體，產率 93%。 $R_f = 0.58$ (25% EtOAc/hexanes) ; mp 198-199 °C ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ,

300 MHz) δ 7.64 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.29-7.19 (m, 4H), 6.59 (dd, $J = 9.0, 2.1$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 4.53 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 3.63 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 3.01 (s, 6H), 2.95 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.44 (m, 1H) 1.47 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H), 1.35 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75

MHz) δ 161.9, 157.0, 154.7, 152.6, 139.7, 135.0, 127.1, 127.0, 127.0, 123.5, 123.0, 108.3, 105.4, 104.9, 97.2, 93.2, 56.8, 45.7, 44.0, 42.6, 40.0, 26.9, 24.9.

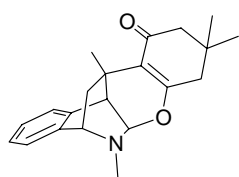
2-Aza-6,7,13,14-dibenzo-2,11-dimethyl-4,8-dioxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10b)



白色固體，產率 82%。 $R_f = 0.55$ (15% EtOAc/hexanes)；mp 184-186 °C； $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ,

300 MHz) δ 7.85 (dd, $J = 6.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.48-7.54 (m, 1H), 7.31-7.19 (m, 6H), 4.61 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 3.63 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 2.98 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.45 (m, 1H), 1.51 (dd, $J = 12.9, 1.2$ Hz, 1H), 1.37 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 161.0, 156.0, 152.7, 140.0, 134.5, 131.1, 127.22, 127.21, 127.0, 123.4, 123.1, 122.9, 116.1, 115.9, 110.0, 93.6, 56.5, 45.5, 43.9, 42.5, 27.3, 24.5.

2-Aza-13,14-benzo-2,7,7,11-tetramethyl-4-oxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10c)

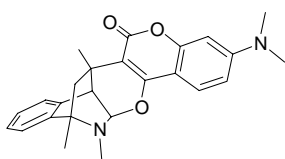


白色固體，產率 65%。 $R_f = 0.51$ (15% EtOAc/hexanes)；mp 137-138 °C； $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ,

300 MHz) δ 7.28-7.24 (m, 3H), 7.23-7.14 (m, 1H), 4.29 (d, $J = 3.0$ Hz,

1H), 3.55 (dd, $J=4.8, 1.5$ Hz, 1H), 2.78 (d, $J=3.0$ Hz, 1H), 2.39-2.38 (m, 4H), 2.28-2.19 (m, 4H), 1.35 (dd, $J=13.2, 1.5$ Hz, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.11 (s, 3H) 1.08 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 196.5, 164.7, 139.8, 135.1, 126.825, 126.824, 123.0, 119.4, 92.8, 56.9, 51.6, 45.9, 43.6, 42.7, 42.627, 42.625, 31.0, 29.7, 26.6, 26.2, 25.3.

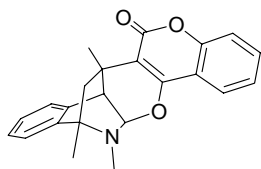
2-Aza-13,14-benzo-6,7-(*p*-*N,N*-dimethylaminobenzo)-1,2,11-trimethyl-4,8-dioxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10d)



白色固體，產率 90%。 $R_f = 0.53$ (25% EtOAc/hexanes) ; mp 199-201 °C ; ^1H NMR (CDCl_3 ,

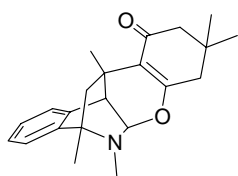
300 MHz) δ 7.63 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 7.32-7.29 (m, 3H), 7.22-7.19 (m, 1H), 6.58 (dd, $J=9.0, 1.5$ Hz, 1H), 6.47 (s, 1H), 4.55 (d, $J=2.7$ Hz, 1H), 3.01 (s, 6H), 2.96 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 2.33 (s, 3H), 2.42 (d, $J=12.9$ Hz, 1H), 1.50 (s, 3H), 1.41 (d, $J=12.9$ Hz, 1H), 1.35 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75 MHz) δ 162.0, 157.2, 154.7, 152.6, 141.6, 135.4, 127.0, 126.9, 126.8, 123.7, 121.1, 108.4, 105.7, 105.1, 96.3, 94.3, 54.5, 52.2, 45.8, 40.1, 38.8, 28.9, 24.9, 19.2.

2-Aza-6,7,13,14-dibenzo-1,2,11-trimethyl-4,8-dioxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10e)



白色固體，產率 81%。R_f = 0.58 (15% EtOAc/hexanes)；mp 184-186 °C；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.85 (dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 7.48-7.45 (m, 1H), 7.33-7.21 (m, 6H), 4.63 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 3.0 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.24 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 1.51 (s, 3H), 1.44 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 1.35 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 161.1, 156.2, 152.7, 141.6, 135.0, 131.2, 127.2, 127.1, 126.9, 123.4, 123.0, 121.1, 116.3, 116.0, 110.3, 94.7, 54.4, 52.1, 45.6, 38.8, 29.2, 24.6, 19.2.

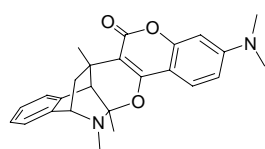
2-Aza-13,14-benzo-1,2,7,7,11-pentamethyl-4-oxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10f)



白色固體，產率 62%。R_f = 0.58 (25% EtOAc/hexanes)；mp 135-136 °C；¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.28-7.21 (m, 3H), 7.18-7.15 (m, 1H), 4.3 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 2.8 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 2.39 (d, *J* = 17.4 Hz, 1H), 2.28-2.22 (m, 6H), 2.02 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 1.45 (s, 3H), 1.30 (d, *J* = 12.9 Hz, 1H), 1.18 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.07 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 196.5, 164.9,

141.5, 135.4, 126.6, 127.0, 120.9, 119.6, 93.8, 54.3, 51.9, 51.5, 45.9, 42.4,
38.8, 31.0, 29.6, 28.1, 26.6, 25.2, 19.1.

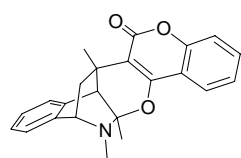
2-Aza-13,14-benzo-6,7-(*p*-*N,N*-dimethylaminobenzo)-2,3,11-trimethyl-4,8-dioxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10g)



白色固體，產率 90%。R_f = 0.53 (25%
EtOAc/hexanes) ; mp 177-178 °C ; ¹H NMR (CDCl₃,

300 MHz) δ 7.63 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.23-7.28 (m, 3H), 7.16-7.18 (m, 1H), 6.58 (dd, *J* = 8.7, 2.4 Hz, 1H), 6.47 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 3.57 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 3.01 (s, 6H), 2.77 (s, 1H), 2.45 (dd, *J* = 12.6, 4.2 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.41 (dd, *J* = 12.6, 1.2 Hz, 1H), 1.35 (s, 3H), 1.11 (s, 3H).
¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 162.2, 157.0, 154.7, 152.5, 139.9, 136.1, 127.5, 126.9, 126.8, 123.5, 122.6, 108.3, 105.2, 105.2, 97.3, 94.0, 58.2, 52.6, 44.1, 40.1, 36.2, 28.6, 25.2, 22.3.

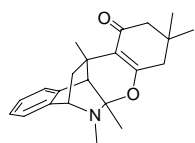
2-Aza-6,7,13,14-dibenzo-2,3,11-dimethyl-4,8-dioxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10h)



白色固體，產率 83%。R_f = 0.55 (15%

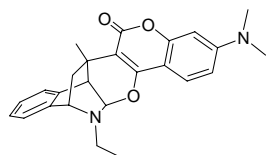
EtOAc/hexanes) ; mp 190-191 °C ; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.84 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H), 7.48-7.43 (m, 1H), 7.29-7.16 (m, 6H), 3.57 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 2.80 (s, 1H), 2.40 (dd, *J* = 12.9, 4.8 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 1.41 (dd, *J* = 12.9, 1.2 Hz, 1H), 1.37 (s, 3H), 1.14 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 161.2, 155.9, 152.6, 139.7, 135.6, 130.9, 127.4, 127.0, 123.2, 122.8, 122.6, 116.2, 115.8, 109.5, 94.6, 57.8, 52.3, 44.0, 36.2, 29.5, 28.9, 24.8, 22.1.

2-Aza-13,14-benzo-2,3,7,7,11-pentamethyl-4-oxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10i)



白色固體，產率 64%。R_f = 0.50 (15% EtOAc/hexanes) ; mp 142-143 °C ; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.23-7.17 (m, 3H), 7.13-7.11 (m, 1H), 3.48 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 2.60 (s, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.29-2.25 (m, 3H), 2.20 (dd, *J* = 12.9, 4.8 Hz, 1H), 1.27 (dd, *J* = 12.9, 4.8 Hz, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.08-1.05 (m, 7H), 0.96 (s, 3H). ¹³C NMR (CDCl₃, 75 MHz) δ 160.1, 139.9, 136.0, 127.2, 126.5, 126.4, 122.3, 118.8, 93.0, 58.1, 52.7, 52.6, 42.6, 43.6, 36.1, 31.2, 31.0, 29.4, 27.8, 26.8, 25.5, 22.2.

2-Aza-13,14-benzo-6,7-(*p*-*N,N*-dimethylaminobenzo)-2-ethyl-11-methyl-4,8-dioxa-9-oxotetracyclo[9.3.1.0^{3,12}.0^{5,10}]pentadecan-5(10)-ene (10j)



白色固體，產率 91%。 $R_f = 0.52$ (25%

EtOAc/hexanes) ; mp 201-202 °C ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ,

300 MHz) δ 7.60 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.29-7.28 (m, 3H), 7.19-7.16 (m,

1H), 6.60 (dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 1H), 6.49 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.67 (d, $J =$

3 Hz, 1H), 3.74 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 3.04 (s, 6H), 2.99 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H),

2.73 (dq, $J = 12.4, 7.5$ Hz, 1H), 2.50 (dq, $J = 12.4, 7.5$ Hz, 1H), 2.44 (m,

1H), 1.45 (dd, $J = 12.9, 1.2$ Hz, 1H), 1.35 (s, 3H), 1.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H).

$^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 162.1, 157.2, 154.8, 152.6, 140.7, 135.1,

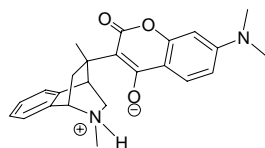
127.1, 126.95, 126.93, 123.5, 122.6, 108.5, 105.6, 105.2, 97.4, 91.7, 55.6,

49.9, 45.9, 44.2, 40.1, 27.6, 25.0, 13.9.

典型的氫硼化鈉還原反應

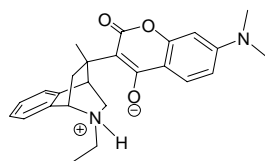
將化合物 **10a** (155 mg, 0.4 mmol) 或 **10j** (160 mg, 0.4 mmol) 溶於 25mL 甲醇，加入硼氫化鈉(0.12 mmol)，室溫下反應 30 分鐘，待反應結束後，抽乾甲醇，以食鹽水和二氯甲烷進行萃取，有機層以無水硫酸鎂除水，再以二氯甲烷與正己烷作再結晶，即可得到我們要的化合物 **11a** 或 **11j**。

Compound 11a



白色固體，產率 93%. $R_f = 0.52$ (100% EtOAc/hexanes); mp 227-229 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 16.6 (s, 1H), 7.75 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.40-7.30 (m, 4H), 6.60 (dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.14 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 3.73-3.63 (m, 3H), 3.01 (s, 6H), 2.46 (s, 3H), 1.87 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.06 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 171.1, 164.7, 154.0, 152.3, 141.3, 133.6, 128.8, 126.8, 125.6, 124.8, 119.5, 107.9, 99.9, 97.2, 59.9, 55.6, 43.0, 40.9, 40.7, 39.1, 35.3, 29.4.

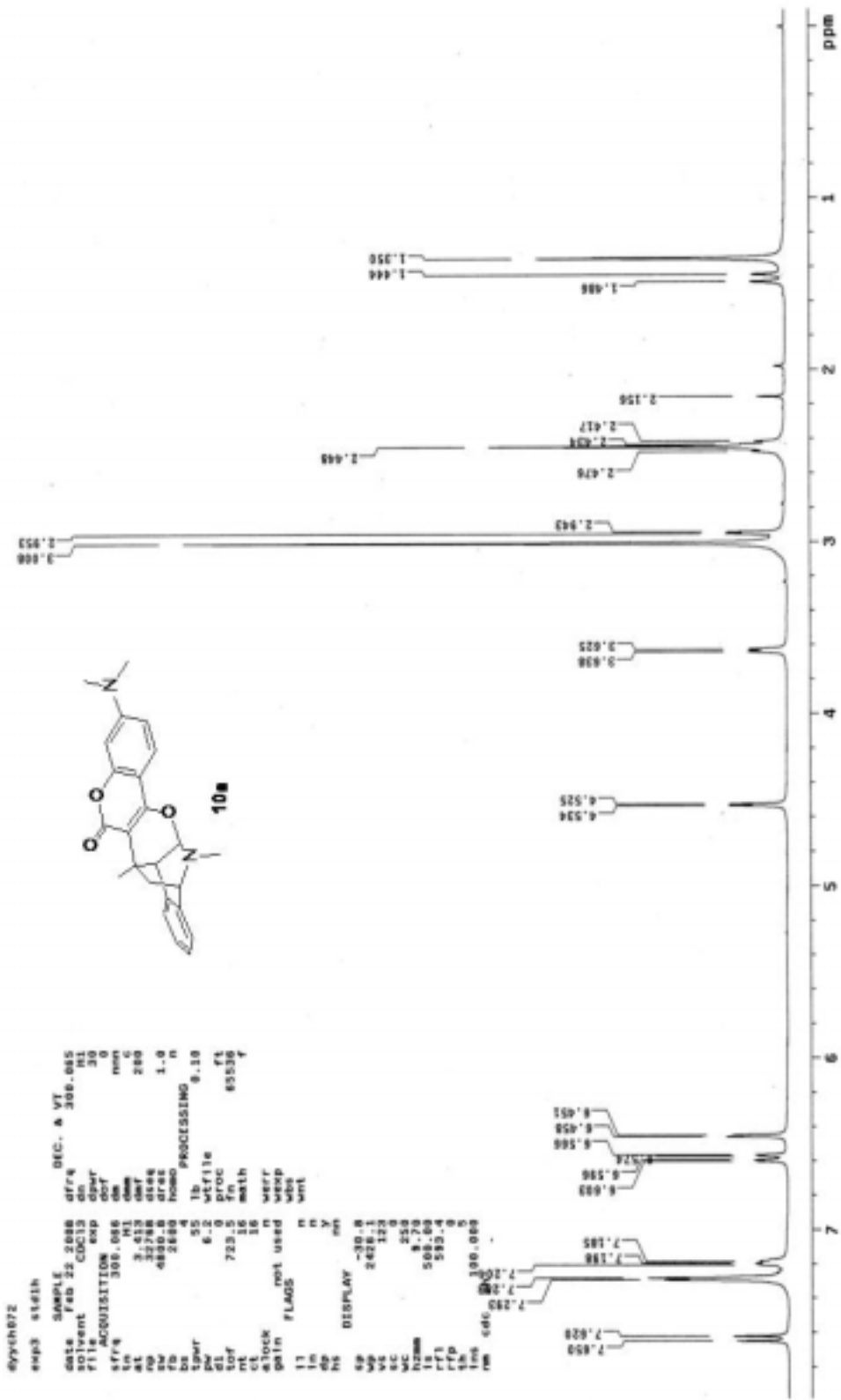
Compound 11j



白色固體，產率 92%. $R_f = 0.51$ (100% EtOAc/hexanes) ; mp 229-231 °C ; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 16.6 (s, 1H), 7.78 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.39-7.25 (m, 4H), 6.60 (dd, $J = 9.0, 2.4$ Hz, 1H), 6.46 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.27 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 3.78 (dd, $J = 14.1, 4.8$ Hz, 1H), 3.72 -3.71(m, 1H), 3.62 (dd, $J = 10.2, 3.0$ Hz, 1H), 3.01 (s, 6H), 2.85 (m, 1H), 2.54 (m, 1H), 1.93 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 1.37 (s, 3H), 1.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.08 (dd, $J = 14.1, 1.2$ Hz, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz) δ 171.4, 164.8, 1554.1, 152.4, 141.5, 134.0, 128.7, 126.8, 125.6, 124.9, 124.5, 110.8, 107.9, 99.7, 97.3, 58.1, 53.8, 49.3, 42.9, 40.2, 39.2, 35.8, 29.4, 10.8.

陸、參考文獻

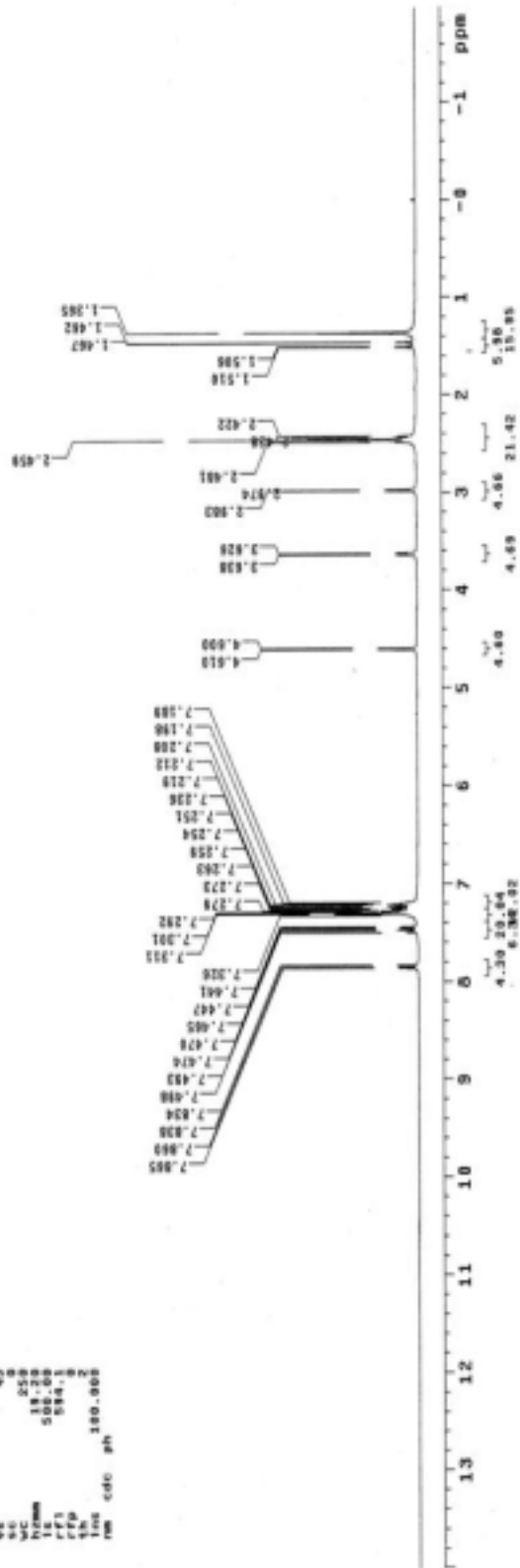
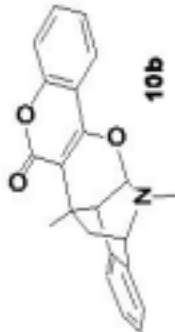
1. Wender, P. A.; Handy, S. T.; Wright, D. L.; *Chem. Ind* **1997**, 765, 767-769.
2. Domling, A.; Ugi, I.; *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, 39, 3168-3210.
3. Nishiyama, Y.; Katahira, C.; Sonoda, N. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 8539-8540.
4. Gouge, V.; Jubault, P.; Quirion, J.-C. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 773-776.
5. Yee, D. J.; Balsanek, V.; Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2282-2283.
6. Uchiyama, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Tobita, S.; Ohwada, T. *Org. Lett.* **2006**, 8, 5869-5872.
7. Shie, T. Lan.; Lin, C. H.; Lin, S. L. and Yang, D. Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 29, 4831-4836.
8. Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 415-436.
9. Saltiel, J.; Waller, A. S.; Sears, D. F. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2453-2465.
10. Papper, V.; Likhtenshtein, G. I.; Medvedeva, N.; Khoudyakov, D. V. *J. Photochem. Photobiol. A* **1999**, 122, 79-85.
11. 黃志能，中華民國九十六年，東海大學應用化學研究所碩士論文。
12. Buonora, P.; Olsen, J. C.; Oh, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 57, 6099-6138.




```

dyych673
exp4 stah
SAMPLE 4.2088 DEC. & UT
IMP CDC13 dn
solvent exp 30
P115 ACQUISITION exp
trf 308.088
AL 3.413 dnw 200
NO 32760 drc 1.0
PB 48280 hmo 1.0
S4 55
tpr 8.5 lb file 8.19
SI 8.0 PROC
TOT 723.0 Pn 65538
NL 10 math
clock 16
gain not used
FLAGB n
I 1 n
DP 1 y
HS DISPLAY nm
SP -584.1
VE 4880.2
CC 45
TC 529
TRM 18.23
RFI 508.68
RFI 584.1
TFP 2
TMS 180.905
nm cdc ph

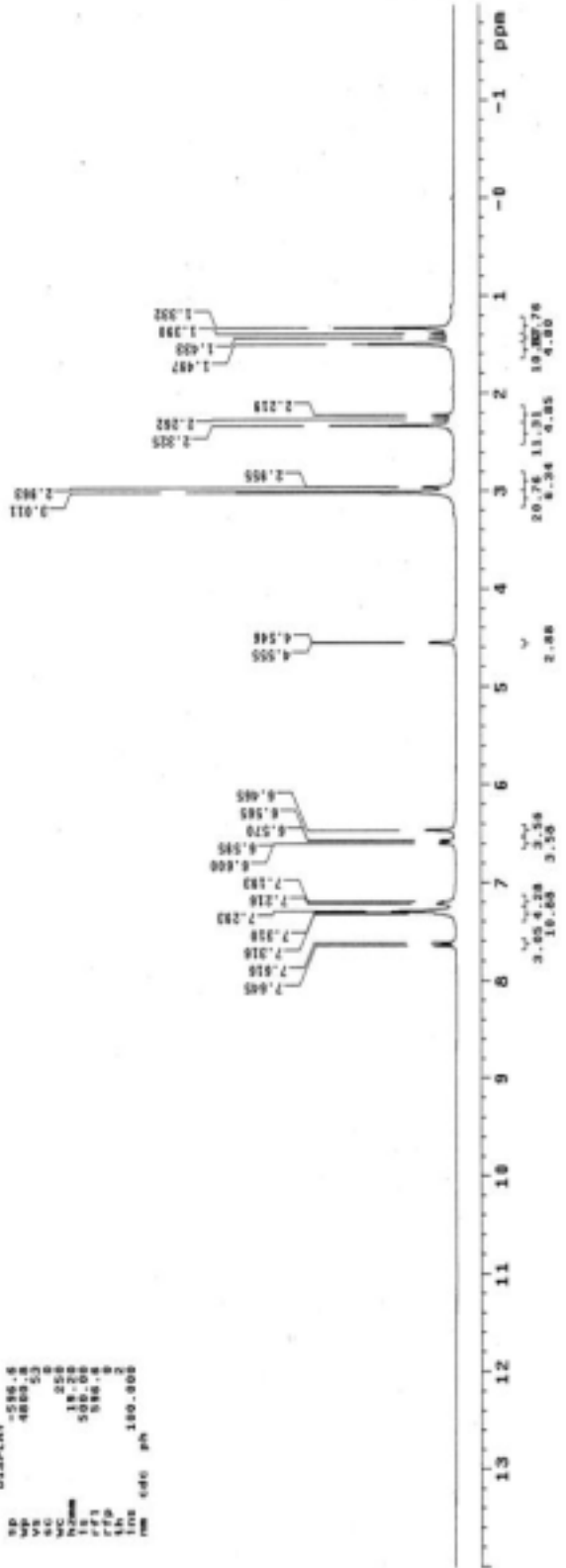
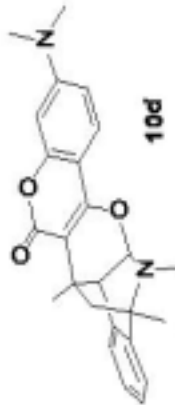
```




```

dyyccabb
exp4 stalin
DATE SAMPLE 4 2008 DEG. & VE
solvent Jan C6Cl3 dn 385.883
File ACQUISITION exp dpr 30
srq 385.883 dm non 0
at 2.413 dmf 200
np 32768 d4q 200
fr 48508 area 1.0
bs 2004 non PROCESSED n
lpr 55 3b 0.10
pr 6.2 wrls
lor 723.8 frc 85538
nl 18 meth
cl 18 wrr
gain not used wwp
FLAGD in
l1 in v
l2 in v
l3 in v
l4 in v
l5 in v
l6 in v
l7 in v
l8 in v
l9 in v
l10 in v
l11 in v
l12 in v
l13 in v
l14 in v
l15 in v
l16 in v
l17 in v
l18 in v
l19 in v
l20 in v
l21 in v
l22 in v
l23 in v
l24 in v
l25 in v
l26 in v
l27 in v
l28 in v
l29 in v
l30 in v
l31 in v
l32 in v
l33 in v
l34 in v
l35 in v
l36 in v
l37 in v
l38 in v
l39 in v
l40 in v
l41 in v
l42 in v
l43 in v
l44 in v
l45 in v
l46 in v
l47 in v
l48 in v
l49 in v
l50 in v
l51 in v
l52 in v
l53 in v
l54 in v
l55 in v
l56 in v
l57 in v
l58 in v
l59 in v
l60 in v
l61 in v
l62 in v
l63 in v
l64 in v
l65 in v
l66 in v
l67 in v
l68 in v
l69 in v
l70 in v
l71 in v
l72 in v
l73 in v
l74 in v
l75 in v
l76 in v
l77 in v
l78 in v
l79 in v
l80 in v
l81 in v
l82 in v
l83 in v
l84 in v
l85 in v
l86 in v
l87 in v
l88 in v
l89 in v
l90 in v
l91 in v
l92 in v
l93 in v
l94 in v
l95 in v
l96 in v
l97 in v
l98 in v
l99 in v
l100 in v
nm sdc ph 100.800

```




```

0007 00000000
exp7 00000000
SAMPLE 4.0000 DEC. A VT
Date 01/01/80
Solvent CHCl3
PROB 13
P1 4.0000
ACQUISITION 400
SDF 8
SFR 75.400 dm
VZV 77.00
A1 0.1000
A2 0.1000
A3 0.1000
A4 0.1000
A5 0.1000
A6 0.1000
A7 0.1000
A8 0.1000
A9 0.1000
A10 0.1000
A11 0.1000
A12 0.1000
A13 0.1000
A14 0.1000
A15 0.1000
A16 0.1000
A17 0.1000
A18 0.1000
A19 0.1000
A20 0.1000
A21 0.1000
A22 0.1000
A23 0.1000
A24 0.1000
A25 0.1000
A26 0.1000
A27 0.1000
A28 0.1000
A29 0.1000
A30 0.1000
A31 0.1000
A32 0.1000
A33 0.1000
A34 0.1000
A35 0.1000
A36 0.1000
A37 0.1000
A38 0.1000
A39 0.1000
A40 0.1000
A41 0.1000
A42 0.1000
A43 0.1000
A44 0.1000
A45 0.1000
A46 0.1000
A47 0.1000
A48 0.1000
A49 0.1000
A50 0.1000
A51 0.1000
A52 0.1000
A53 0.1000
A54 0.1000
A55 0.1000
A56 0.1000
A57 0.1000
A58 0.1000
A59 0.1000
A60 0.1000
A61 0.1000
A62 0.1000
A63 0.1000
A64 0.1000
A65 0.1000
A66 0.1000
A67 0.1000
A68 0.1000
A69 0.1000
A70 0.1000
A71 0.1000
A72 0.1000
A73 0.1000
A74 0.1000
A75 0.1000
A76 0.1000
A77 0.1000
A78 0.1000
A79 0.1000
A80 0.1000
A81 0.1000
A82 0.1000
A83 0.1000
A84 0.1000
A85 0.1000
A86 0.1000
A87 0.1000
A88 0.1000
A89 0.1000
A90 0.1000
A91 0.1000
A92 0.1000
A93 0.1000
A94 0.1000
A95 0.1000
A96 0.1000
A97 0.1000
A98 0.1000
A99 0.1000
A100 0.1000

```

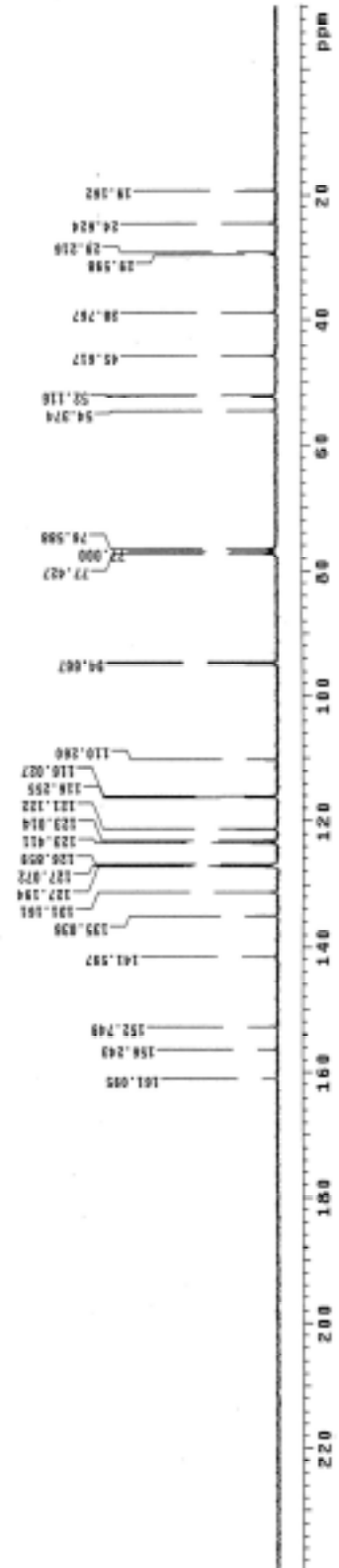


Table 1. Crystal data and structure refinement for ch060m.

Identification code	ch060m	
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₁ N O ₃	
Formula weight	359.41	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.2085(9) Å	α = 77.0530(10)°.
	b = 9.6607(10) Å	β = 80.455(2)°.
	c = 11.2222(13) Å	γ = 71.635(2)°.
Volume	918.49(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.300 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.086 mm ⁻¹	
F(000)	380	
Crystal size	0.47 x 0.33 x 0.30 mm ³	
Theta range for data collection	1.87 to 26.02°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -13 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	5252	
Independent reflections	3569 [R(int) = 0.0210]	
Completeness to theta = 26.02°	98.7 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.9747 and 0.9607	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3569 / 0 / 244	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1328	
R indices (all data)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1484	
Largest diff. peak and hole	0.220 and -0.260 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for ch060m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	3967(1)	3654(1)	448(1)	48(1)
O(2)	1117(2)	1195(2)	318(1)	61(1)
O(3)	-423(2)	1966(2)	1894(2)	75(1)
N	4201(2)	3564(2)	2543(1)	45(1)
C(1)	2959(2)	2902(2)	455(1)	41(1)
C(2)	3414(2)	1930(2)	-434(2)	44(1)
C(3)	4741(2)	1779(2)	-1258(2)	52(1)
C(4)	5055(2)	867(2)	-2101(2)	62(1)
C(5)	4045(3)	68(2)	-2129(2)	66(1)
C(6)	2737(2)	178(2)	-1327(2)	63(1)
C(7)	2429(2)	1112(2)	-483(2)	50(1)
C(8)	701(2)	2084(2)	1194(2)	53(1)
C(9)	1618(2)	3055(2)	1203(2)	42(1)
C(10)	1114(2)	4139(2)	2091(1)	43(1)
C(11)	1658(2)	3337(2)	3376(2)	48(1)
C(12)	3010(2)	3798(2)	3630(2)	46(1)
C(13)	2406(2)	5441(2)	3654(2)	47(1)
C(14)	2348(2)	6154(2)	4610(2)	58(1)
C(15)	1664(2)	7673(3)	4484(2)	67(1)
C(16)	1070(2)	8478(2)	3414(2)	66(1)
C(17)	1146(2)	7784(2)	2439(2)	58(1)
C(18)	1803(2)	6271(2)	2561(2)	45(1)
C(19)	1974(2)	5335(2)	1611(1)	43(1)
C(20)	3667(2)	4516(2)	1421(2)	44(1)
C(21)	-621(2)	4927(2)	2169(2)	56(1)
C(22)	3646(2)	2837(2)	4809(2)	65(1)
C(23)	5729(2)	3606(3)	2705(2)	65(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for ch060m.

O(1)-C(1)	1.3448(18)
O(1)-C(20)	1.4580(18)
O(2)-C(7)	1.373(2)
O(2)-C(8)	1.377(2)
O(3)-C(8)	1.211(2)
N-C(20)	1.440(2)
N-C(23)	1.462(2)
N-C(12)	1.505(2)
C(1)-C(9)	1.360(2)
C(1)-C(2)	1.444(2)
C(2)-C(7)	1.391(2)
C(2)-C(3)	1.395(2)
C(3)-C(4)	1.370(2)
C(3)-H(3A)	0.9300
C(4)-C(5)	1.390(3)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.369(3)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.387(3)
C(6)-H(6A)	0.9300
C(8)-C(9)	1.449(2)
C(9)-C(10)	1.522(2)
C(10)-C(21)	1.535(2)
C(10)-C(19)	1.552(2)
C(10)-C(11)	1.557(2)
C(11)-C(12)	1.534(2)
C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700
C(12)-C(13)	1.512(3)
C(12)-C(22)	1.524(2)
C(13)-C(14)	1.385(2)
C(13)-C(18)	1.400(2)
C(14)-C(15)	1.388(3)
C(14)-H(14A)	0.9300
C(15)-C(16)	1.371(3)
C(15)-H(15A)	0.9300

C(16)-C(17)	1.387(3)
C(16)-H(16A)	0.9300
C(17)-C(18)	1.379(3)
C(17)-H(17A)	0.9300
C(18)-C(19)	1.505(2)
C(19)-C(20)	1.514(2)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(20)-H(20A)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.9600
C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-H(23A)	0.9600
C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600
C(1)-O(1)-C(20)	116.20(12)
C(7)-O(2)-C(8)	122.49(13)
C(20)-N-C(23)	111.24(14)
C(20)-N-C(12)	112.35(13)
C(23)-N-C(12)	115.70(14)
O(1)-C(1)-C(9)	123.81(15)
O(1)-C(1)-C(2)	113.68(14)
C(9)-C(1)-C(2)	122.49(14)
C(7)-C(2)-C(3)	118.00(17)
C(7)-C(2)-C(1)	117.14(16)
C(3)-C(2)-C(1)	124.85(15)
C(4)-C(3)-C(2)	120.90(17)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.5
C(2)-C(3)-H(3A)	119.5
C(3)-C(4)-C(5)	119.7(2)
C(3)-C(4)-H(4A)	120.2
C(5)-C(4)-H(4A)	120.2
C(6)-C(5)-C(4)	121.04(19)
C(6)-C(5)-H(5A)	119.5
C(4)-C(5)-H(5A)	119.5

C(5)-C(6)-C(7)	118.67(18)
C(5)-C(6)-H(6A)	120.7
C(7)-C(6)-H(6A)	120.7
O(2)-C(7)-C(6)	117.60(16)
O(2)-C(7)-C(2)	120.70(16)
C(6)-C(7)-C(2)	121.70(18)
O(3)-C(8)-O(2)	115.31(16)
O(3)-C(8)-C(9)	126.19(18)
O(2)-C(8)-C(9)	118.50(15)
C(1)-C(9)-C(8)	118.16(16)
C(1)-C(9)-C(10)	122.04(14)
C(8)-C(9)-C(10)	119.70(14)
C(9)-C(10)-C(21)	112.86(13)
C(9)-C(10)-C(19)	107.28(12)
C(21)-C(10)-C(19)	108.10(14)
C(9)-C(10)-C(11)	109.96(13)
C(21)-C(10)-C(11)	112.09(14)
C(19)-C(10)-C(11)	106.19(12)
C(12)-C(11)-C(10)	111.39(13)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.3
C(10)-C(11)-H(11A)	109.3
C(12)-C(11)-H(11B)	109.3
C(10)-C(11)-H(11B)	109.3
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0
N-C(12)-C(13)	108.78(13)
N-C(12)-C(22)	110.82(15)
C(13)-C(12)-C(22)	114.68(15)
N-C(12)-C(11)	106.25(13)
C(13)-C(12)-C(11)	106.30(14)
C(22)-C(12)-C(11)	109.59(15)
C(14)-C(13)-C(18)	119.43(18)
C(14)-C(13)-C(12)	128.08(17)
C(18)-C(13)-C(12)	112.46(15)
C(13)-C(14)-C(15)	119.71(19)
C(13)-C(14)-H(14A)	120.1
C(15)-C(14)-H(14A)	120.1
C(16)-C(15)-C(14)	120.55(19)
C(16)-C(15)-H(15A)	119.7

C(14)-C(15)-H(15A)	119.7
C(15)-C(16)-C(17)	120.4(2)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.8
C(17)-C(16)-H(16A)	119.8
C(18)-C(17)-C(16)	119.53(19)
C(18)-C(17)-H(17A)	120.2
C(16)-C(17)-H(17A)	120.2
C(17)-C(18)-C(13)	120.38(16)
C(17)-C(18)-C(19)	126.84(16)
C(13)-C(18)-C(19)	112.78(15)
C(18)-C(19)-C(20)	106.77(12)
C(18)-C(19)-C(10)	110.94(13)
C(20)-C(19)-C(10)	106.80(13)
C(18)-C(19)-H(19A)	110.7
C(20)-C(19)-H(19A)	110.7
C(10)-C(19)-H(19A)	110.7
N-C(20)-O(1)	110.18(13)
N-C(20)-C(19)	110.94(13)
O(1)-C(20)-C(19)	110.86(12)
N-C(20)-H(20A)	108.3
O(1)-C(20)-H(20A)	108.3
C(19)-C(20)-H(20A)	108.3
C(10)-C(21)-H(21A)	109.5
C(10)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(10)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(12)-C(22)-H(22A)	109.5
C(12)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
C(12)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
N-C(23)-H(23A)	109.5
N-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
N-C(23)-H(23C)	109.5

H(23A)-C(23)-H(23C) 109.5

H(23B)-C(23)-H(23C) 109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ch060m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	47(1)	66(1)	42(1)	-18(1)	6(1)	-33(1)
O(2)	55(1)	66(1)	76(1)	-19(1)	-7(1)	-33(1)
O(3)	54(1)	83(1)	96(1)	-19(1)	11(1)	-42(1)
N	35(1)	60(1)	45(1)	-12(1)	-6(1)	-17(1)
C(1)	42(1)	46(1)	37(1)	-1(1)	-9(1)	-20(1)
C(2)	46(1)	45(1)	42(1)	-2(1)	-12(1)	-15(1)
C(3)	54(1)	55(1)	49(1)	-10(1)	-6(1)	-18(1)
C(4)	68(1)	65(1)	54(1)	-19(1)	-4(1)	-15(1)
C(5)	77(2)	60(1)	67(1)	-24(1)	-16(1)	-13(1)
C(6)	68(1)	56(1)	76(1)	-17(1)	-23(1)	-22(1)
C(7)	49(1)	49(1)	55(1)	-5(1)	-17(1)	-17(1)
C(8)	44(1)	58(1)	59(1)	-4(1)	-9(1)	-22(1)
C(9)	38(1)	50(1)	41(1)	-1(1)	-9(1)	-18(1)
C(10)	35(1)	56(1)	38(1)	-2(1)	-5(1)	-19(1)
C(11)	46(1)	61(1)	38(1)	1(1)	-4(1)	-22(1)
C(12)	42(1)	60(1)	37(1)	-7(1)	-7(1)	-17(1)
C(13)	39(1)	65(1)	39(1)	-12(1)	-1(1)	-18(1)
C(14)	53(1)	79(1)	47(1)	-21(1)	-1(1)	-23(1)
C(15)	65(1)	84(2)	63(1)	-34(1)	4(1)	-26(1)
C(16)	64(1)	61(1)	76(2)	-25(1)	2(1)	-18(1)
C(17)	56(1)	57(1)	59(1)	-9(1)	-5(1)	-17(1)
C(18)	40(1)	57(1)	42(1)	-10(1)	-1(1)	-18(1)
C(19)	44(1)	51(1)	34(1)	-1(1)	-7(1)	-18(1)
C(20)	45(1)	57(1)	40(1)	-14(1)	1(1)	-27(1)
C(21)	40(1)	72(1)	56(1)	-10(1)	-5(1)	-16(1)
C(22)	67(1)	77(1)	48(1)	-1(1)	-20(1)	-16(1)
C(23)	40(1)	87(1)	74(1)	-23(1)	-11(1)	-20(1)

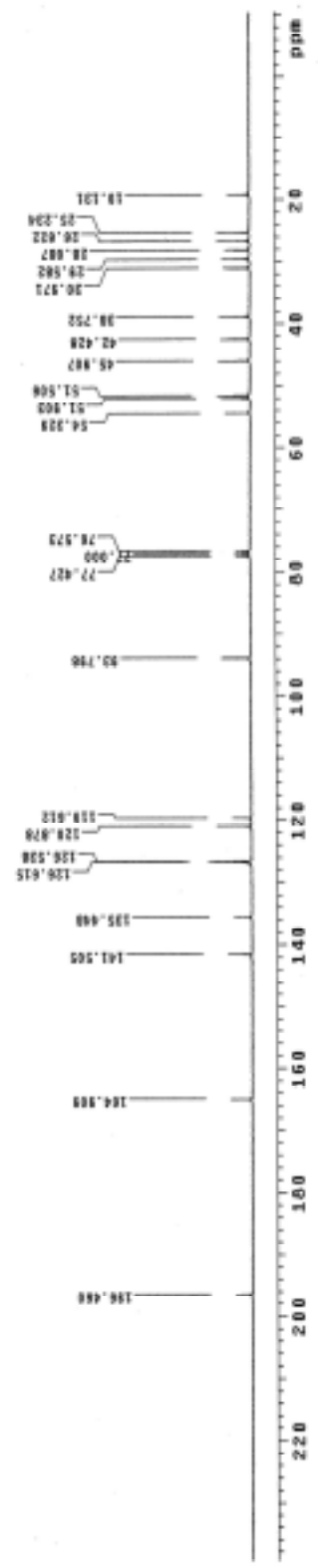
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for ch060m.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	5423	2304	-1235	62
H(4A)	5938	782	-2652	74
H(5A)	4262	-551	-2702	80
H(6A)	2069	-363	-1347	76
H(11A)	810	3575	4007	58
H(11B)	1970	2272	3413	58
H(14A)	2766	5617	5333	69
H(15A)	1609	8150	5132	81
H(16A)	613	9496	3340	80
H(17A)	757	8334	1709	69
H(19A)	1607	5956	840	51
H(20A)	4242	5250	1173	53
H(21A)	-909	5404	1361	84
H(21B)	-863	5656	2685	84
H(21C)	-1175	4212	2511	84
H(22A)	4489	3129	4968	97
H(22B)	3997	1815	4721	97
H(22C)	2852	2961	5482	97
H(23A)	6403	3446	1967	97
H(23B)	6129	2843	3378	97
H(23C)	5657	4557	2876	97


```

42VC888C
exp2 61436
date SAMPLE Jan 17 2068 DEC. 6 VT
fill solvent C6Cl3 dn 306.665
filler C6Cl3 dn 40
ACQUISITION exp 40
SFRQ 71.489 300
IN 0.133 dmw 7764
MC 0.2788 dmw
SC 18833.0 dFAS 1.0
FB 18469 hmcw
DE 45 In PROCESSING n
PR 45 In PROCESSING 1.00
DI 5.063 proc
LOR 229.28 Fx not used
CL 128 math
alock not used n
gain FLASZ n
L1 n
DP n
NS DISPLAY m
SP -780.6
VP 18833.0
VC 0
WC 258
N2mem 78.64
IS 500.00
ITD 5889.7
IN 180.000
nm no ph

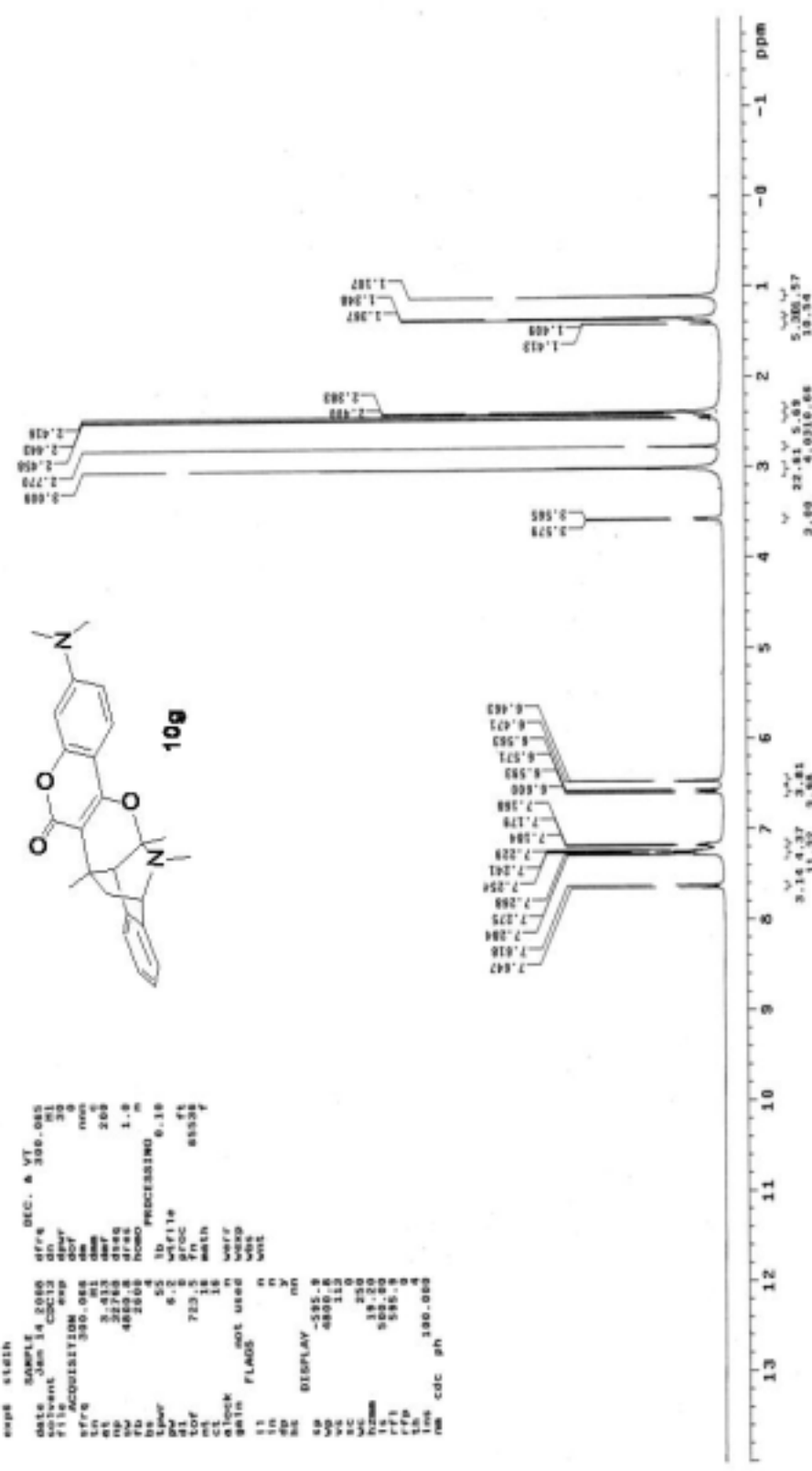
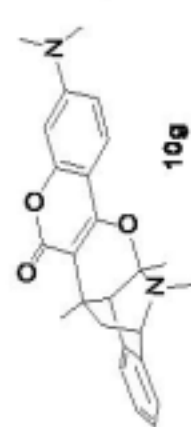
```



```

#yyzch082
=====
exp#  stath
date   SAMPLE
solvent  Jan 14 2080
file     CDC13
=====
SFR# ACQUISITION exp
Ln      380.088
SI      3233
SP      200
WD      4858.8
ZD      2508
=====
INSTRUM 4
PMP#    6.2
LOF     723.5
CL      16
=====
clock   not used
gain    FLAG5
=====
SI      nn
SP      y
=====
SI      DISPLAY -385.8
WD      4858.8
ZD      113
=====
KZMM    19.20
SI      588.80
SP      588.8
WD      4858.8
=====
INSTRUM 4
=====
nmr cdc ph
=====

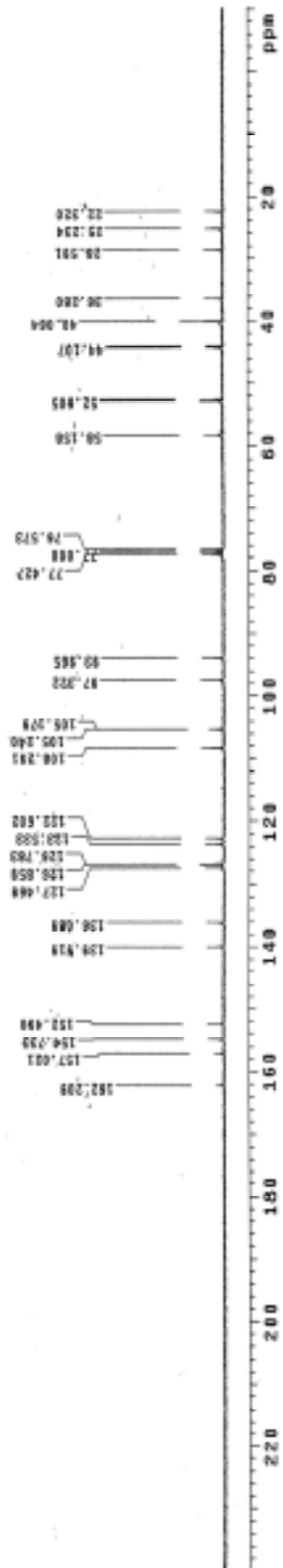
```



```

#999666EC
exp2 std13c
date 20011408 DEC. 8 UT
solvent cdcl3 dn dfrq 300.085
file 75-488 dpr 40
sfrq 75-488 dpr 40
at 9.888 der 7794
sp 18819.0 dpr 40
fb 18408 h2o 1.0
ss 15 lb PROCESSING 1.0
lpar 4.5 lb file 1.80
s1 2.009 proc ft
tof 1229.0 fn not used
at 128 math
atlock 128 warr
gain not used wexp
flags not used wbs
nt 0 wnt
n 0
y 0
ns DISPLAY -781.7
sp 18819.0
vc 18819.0
sc 25
cc 75.44
h2o 305.00
rfi 5581.7
th 3889.1
tms no ph
188.208
157.001
154.733
152.498
138.918
136.688
127.488
126.858
126.793
126.588
108.281
105.240
105.209
87.222
85.885
77.427
76.979
58.158
52.883
49.107
48.004
36.280
28.591
25.234
23.228

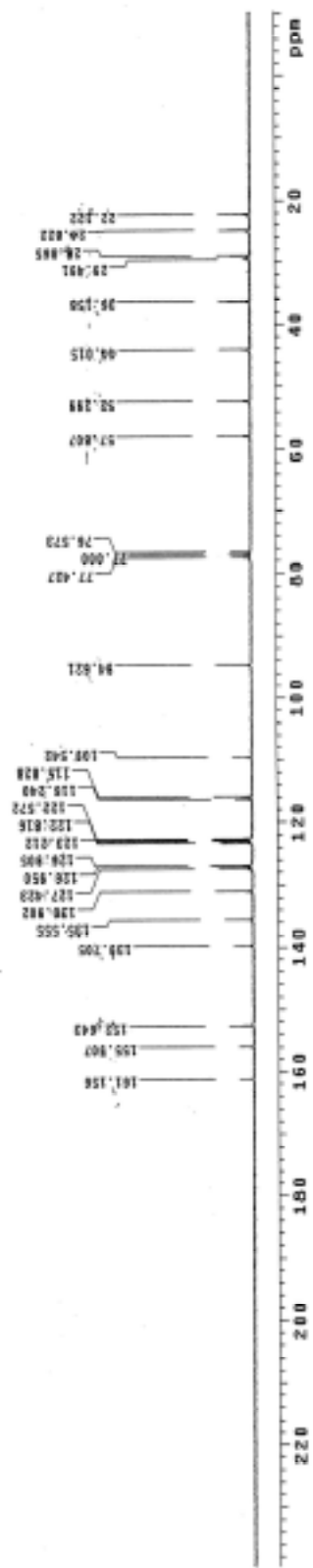
```




```

dyych0830
exp3 stel3c
DEC. & VI
date 20080117 0000
solvent dmf
file 0830
ACQUISITION
  exp 370
  nr 75
  sc 400
  nt 0.0000
  np 32768
  ds 4
  fr 1024
  to 1024
  ts 1.00
  bs 16
  id PROCESSING
  sp 45
  st 2.00
  tof 1024.0
  ms 128
  cl 128
  gain not used
  unit not used
  wdr wdr
  wbr wbr
  wnt wnt
  in
  n
  y
  ne
  DISPLAY
  sp 282.4
  wv 10000.0
  vc 10000.0
  sc 0
  wc 20
  nm 75.240
  ls 500.000
  rff 6587.1
  rfp 3888.7
  time 100.000
  nm no sh

```



```

00320884
exp# steln
date SAMPLE DEC. A VT
Jan 10 2080 dfr# 306.065
filent Chem 30
gpar 30
dov 0
dm mm
at 3.413 dmf 285
rp 32788 deq 1.0
rw 4830.0 drab
bn 2884 homo PROCESSING 8.10
lpar 30 1b
pw 6.2 wtr1a
sw 723.0 fto 65534
tdf 36 math
cl 36
clock not used n
spin FLAGOS n
11 n
10 n
9 n
8 n
7 n
6 n
5 n
4 n
3 n
2 n
1 n
0 n
-1 n
n# DISPLAY
sp -574.6
ve -4820.40
vc 49
wc 253
izmm 808.40
rfs 574.6
rfd 9
lms 100.000
nm cdc ph

```

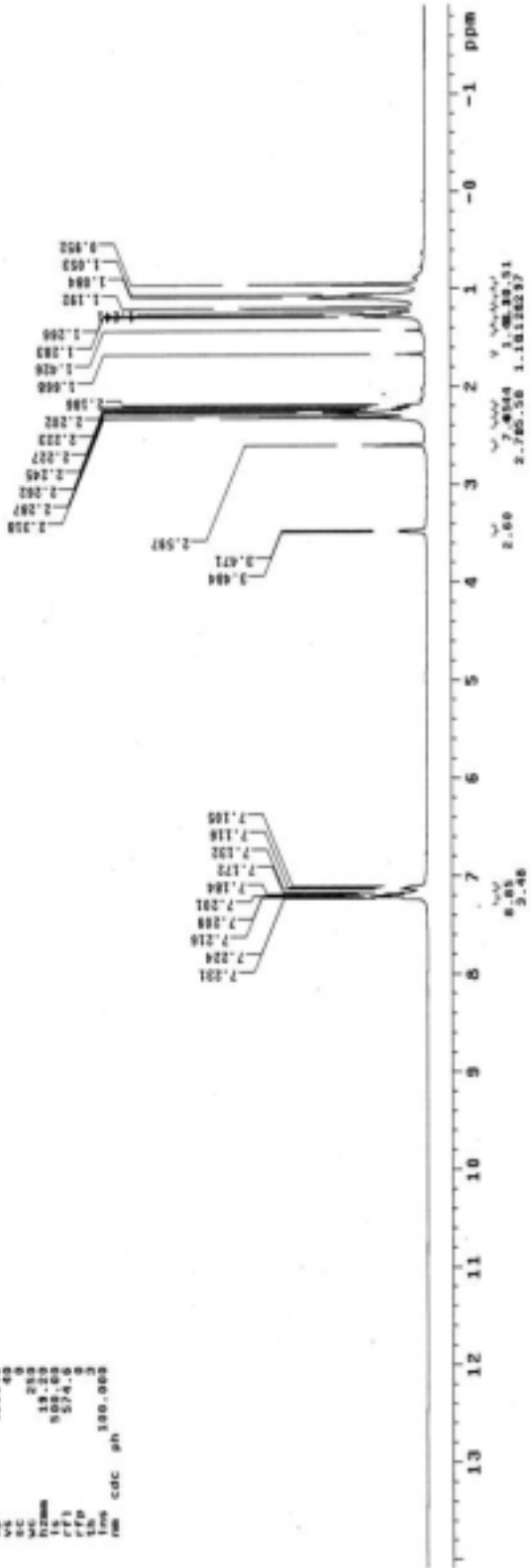
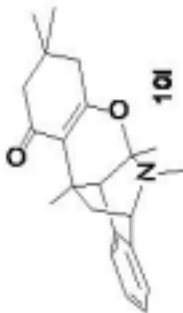


Table 1. Crystal data and structure refinement for ch085m.

Identification code	ch085m	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₆ N ₂ O ₃	
Formula weight	402.48	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 9.0795(9) Å	α = 65.448(2)°.
	b = 11.1502(11) Å	β = 88.094(2)°.
	c = 11.7893(11) Å	γ = 78.917(2)°.
Volume	1063.91(18) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.256 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.083 mm ⁻¹	
F(000)	428	
Crystal size	0.68 x 0.65 x 0.60 mm ³	
Theta range for data collection	2.05 to 25.97°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	5936	
Independent reflections	4074 [R(int) = 0.0153]	
Completeness to theta = 25.97°	97.7 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.9520 and 0.9458	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4074 / 0 / 295	
Goodness-of-fit on F ²	1.228	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1993	
R indices (all data)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.2105	
Largest diff. peak and hole	0.242 and -0.307 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for ch085m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	2521(1)	5687(1)	6477(1)	49(1)
O(2)	5098(1)	2470(1)	9320(1)	43(1)
O(3)	439(1)	5352(1)	7455(1)	68(1)
N(1)	6904(2)	7117(2)	4457(1)	64(1)
N(2)	4149(1)	2668(1)	11153(1)	47(1)
C(1)	4063(2)	5449(2)	6448(1)	40(1)
C(2)	4685(2)	6359(1)	5462(1)	44(1)
C(3)	6249(2)	6213(2)	5414(1)	44(1)
C(4)	7146(2)	5111(2)	6401(1)	46(1)
C(5)	6495(2)	4225(1)	7365(1)	43(1)
C(6)	4930(2)	4364(1)	7424(1)	38(1)
C(7)	4166(2)	3500(1)	8424(1)	38(1)
C(8)	2632(2)	3721(2)	8461(1)	42(1)
C(9)	1775(2)	4926(2)	7483(1)	48(1)
C(10)	1827(2)	2844(2)	9561(1)	47(1)
C(11)	1504(2)	3511(2)	10498(2)	56(1)
C(12)	2617(2)	2749(2)	11626(1)	52(1)
C(13)	2259(2)	1358(2)	12293(1)	50(1)
C(14)	1813(2)	754(2)	13496(2)	68(1)
C(15)	1502(2)	-534(2)	13921(2)	73(1)
C(16)	1636(2)	-1195(2)	13156(2)	67(1)
C(17)	2075(2)	-589(2)	11948(2)	56(1)
C(18)	2390(2)	687(1)	11518(1)	46(1)
C(19)	2935(2)	1480(1)	10263(1)	42(1)
C(20)	4412(2)	1818(1)	10497(1)	39(1)
C(21)	5996(3)	8296(2)	3516(2)	72(1)
C(22)	8515(2)	6957(3)	4409(2)	69(1)
C(23)	392(2)	2562(2)	9157(2)	73(1)
C(24)	5345(2)	2395(2)	12078(2)	69(1)
C(25)	6803(3)	2678(4)	11504(3)	111(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for ch085m.

O(1)-C(1)	1.3758(17)
O(1)-C(9)	1.3840(18)
O(2)-C(7)	1.3518(16)
O(2)-C(20)	1.4555(15)
O(3)-C(9)	1.2106(19)
N(1)-C(3)	1.3718(19)
N(1)-C(21)	1.439(3)
N(1)-C(22)	1.441(2)
N(2)-C(20)	1.4366(17)
N(2)-C(24)	1.462(2)
N(2)-C(12)	1.482(2)
C(1)-C(2)	1.377(2)
C(1)-C(6)	1.394(2)
C(2)-C(3)	1.400(2)
C(2)-H(2A)	0.9300
C(3)-C(4)	1.420(2)
C(4)-C(5)	1.366(2)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.402(2)
C(5)-H(5A)	0.9300
C(6)-C(7)	1.435(2)
C(7)-C(8)	1.370(2)
C(8)-C(9)	1.453(2)
C(8)-C(10)	1.5266(19)
C(10)-C(23)	1.532(2)
C(10)-C(19)	1.559(2)
C(10)-C(11)	1.560(2)
C(11)-C(12)	1.527(2)
C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700
C(12)-C(13)	1.514(2)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(13)-C(14)	1.379(2)
C(13)-C(18)	1.392(2)
C(14)-C(15)	1.394(3)
C(14)-H(14A)	0.9300

C(15)-C(16)	1.372(3)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-C(17)	1.382(2)
C(16)-H(16A)	0.9300
C(17)-C(18)	1.382(2)
C(17)-H(17A)	0.9300
C(18)-C(19)	1.4995(19)
C(19)-C(20)	1.5241(19)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(20)-H(20A)	0.9800
C(21)-H(21A)	0.90(2)
C(21)-H(21B)	0.93(3)
C(21)-H(21C)	0.91(3)
C(22)-H(22A)	0.98(3)
C(22)-H(22B)	0.97(3)
C(22)-H(22C)	0.89(3)
C(23)-H(23A)	0.9600
C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600
C(24)-C(25)	1.495(3)
C(24)-H(24A)	0.9700
C(24)-H(24B)	0.9700
C(25)-H(25A)	0.9600
C(25)-H(25B)	0.9600
C(25)-H(25C)	0.9600
C(1)-O(1)-C(9)	122.37(11)
C(7)-O(2)-C(20)	114.93(10)
C(3)-N(1)-C(21)	120.59(15)
C(3)-N(1)-C(22)	121.09(15)
C(21)-N(1)-C(22)	118.21(16)
C(20)-N(2)-C(24)	114.16(13)
C(20)-N(2)-C(12)	112.09(11)
C(24)-N(2)-C(12)	114.23(12)
O(1)-C(1)-C(2)	117.15(12)
O(1)-C(1)-C(6)	120.09(13)
C(2)-C(1)-C(6)	122.68(13)
C(1)-C(2)-C(3)	119.89(13)

C(1)-C(2)-H(2A)	120.1
C(3)-C(2)-H(2A)	120.1
N(1)-C(3)-C(2)	121.33(14)
N(1)-C(3)-C(4)	120.65(14)
C(2)-C(3)-C(4)	118.00(13)
C(5)-C(4)-C(3)	120.70(13)
C(5)-C(4)-H(4A)	119.6
C(3)-C(4)-H(4A)	119.6
C(4)-C(5)-C(6)	121.73(13)
C(4)-C(5)-H(5A)	119.1
C(6)-C(5)-H(5A)	119.1
C(1)-C(6)-C(5)	117.00(13)
C(1)-C(6)-C(7)	118.10(13)
C(5)-C(6)-C(7)	124.88(13)
O(2)-C(7)-C(8)	123.72(13)
O(2)-C(7)-C(6)	113.89(12)
C(8)-C(7)-C(6)	122.39(13)
C(7)-C(8)-C(9)	117.74(13)
C(7)-C(8)-C(10)	122.20(13)
C(9)-C(8)-C(10)	119.66(12)
O(3)-C(9)-O(1)	115.21(13)
O(3)-C(9)-C(8)	126.10(14)
O(1)-C(9)-C(8)	118.69(12)
C(8)-C(10)-C(23)	112.88(13)
C(8)-C(10)-C(19)	107.56(11)
C(23)-C(10)-C(19)	108.68(14)
C(8)-C(10)-C(11)	109.15(12)
C(23)-C(10)-C(11)	111.64(14)
C(19)-C(10)-C(11)	106.66(12)
C(12)-C(11)-C(10)	109.04(12)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.9
C(10)-C(11)-H(11A)	109.9
C(12)-C(11)-H(11B)	109.9
C(10)-C(11)-H(11B)	109.9
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.3
N(2)-C(12)-C(13)	110.53(12)
N(2)-C(12)-C(11)	107.64(12)
C(13)-C(12)-C(11)	106.72(14)

N(2)-C(12)-H(12A)	110.6
C(13)-C(12)-H(12A)	110.6
C(11)-C(12)-H(12A)	110.6
C(14)-C(13)-C(18)	120.15(15)
C(14)-C(13)-C(12)	128.33(15)
C(18)-C(13)-C(12)	111.49(13)
C(13)-C(14)-C(15)	119.07(18)
C(13)-C(14)-H(14A)	120.5
C(15)-C(14)-H(14A)	120.5
C(16)-C(15)-C(14)	120.64(17)
C(16)-C(15)-H(15A)	119.7
C(14)-C(15)-H(15A)	119.7
C(15)-C(16)-C(17)	120.39(17)
C(15)-C(16)-H(16A)	119.8
C(17)-C(16)-H(16A)	119.8
C(18)-C(17)-C(16)	119.44(17)
C(18)-C(17)-H(17A)	120.3
C(16)-C(17)-H(17A)	120.3
C(17)-C(18)-C(13)	120.30(14)
C(17)-C(18)-C(19)	127.08(14)
C(13)-C(18)-C(19)	112.59(12)
C(18)-C(19)-C(20)	106.80(11)
C(18)-C(19)-C(10)	111.11(11)
C(20)-C(19)-C(10)	106.79(11)
C(18)-C(19)-H(19A)	110.7
C(20)-C(19)-H(19A)	110.7
C(10)-C(19)-H(19A)	110.7
N(2)-C(20)-O(2)	110.66(11)
N(2)-C(20)-C(19)	109.72(11)
O(2)-C(20)-C(19)	110.30(11)
N(2)-C(20)-H(20A)	108.7
O(2)-C(20)-H(20A)	108.7
C(19)-C(20)-H(20A)	108.7
N(1)-C(21)-H(21A)	109.0(14)
N(1)-C(21)-H(21B)	108(2)
H(21A)-C(21)-H(21B)	112(2)
N(1)-C(21)-H(21C)	110.7(19)
H(21A)-C(21)-H(21C)	110(2)

H(21B)-C(21)-H(21C)	107(2)
N(1)-C(22)-H(22A)	106.5(16)
N(1)-C(22)-H(22B)	110.6(13)
H(22A)-C(22)-H(22B)	106(2)
N(1)-C(22)-H(22C)	109(2)
H(22A)-C(22)-H(22C)	113(3)
H(22B)-C(22)-H(22C)	112(3)
C(10)-C(23)-H(23A)	109.5
C(10)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(10)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
N(2)-C(24)-C(25)	112.71(16)
N(2)-C(24)-H(24A)	109.0
C(25)-C(24)-H(24A)	109.0
N(2)-C(24)-H(24B)	109.0
C(25)-C(24)-H(24B)	109.0
H(24A)-C(24)-H(24B)	107.8
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ch085m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	36(1)	54(1)	46(1)	-11(1)	-4(1)	-4(1)
O(2)	34(1)	43(1)	43(1)	-11(1)	1(1)	-2(1)
O(3)	34(1)	79(1)	65(1)	-11(1)	-4(1)	1(1)
N(1)	53(1)	61(1)	59(1)	-5(1)	7(1)	-17(1)
N(2)	53(1)	42(1)	50(1)	-23(1)	2(1)	-13(1)
C(1)	36(1)	44(1)	42(1)	-20(1)	-4(1)	-6(1)
C(2)	45(1)	44(1)	40(1)	-15(1)	-4(1)	-5(1)
C(3)	46(1)	45(1)	44(1)	-18(1)	3(1)	-13(1)
C(4)	35(1)	48(1)	52(1)	-18(1)	2(1)	-9(1)
C(5)	36(1)	41(1)	48(1)	-14(1)	-3(1)	-4(1)
C(6)	35(1)	39(1)	41(1)	-18(1)	0(1)	-7(1)
C(7)	35(1)	39(1)	40(1)	-17(1)	-3(1)	-5(1)
C(8)	34(1)	48(1)	43(1)	-17(1)	-1(1)	-7(1)
C(9)	36(1)	55(1)	49(1)	-18(1)	-1(1)	-7(1)
C(10)	34(1)	52(1)	50(1)	-17(1)	2(1)	-8(1)
C(11)	52(1)	46(1)	61(1)	-18(1)	13(1)	2(1)
C(12)	66(1)	44(1)	51(1)	-27(1)	12(1)	-7(1)
C(13)	50(1)	47(1)	50(1)	-19(1)	10(1)	-6(1)
C(14)	73(1)	66(1)	59(1)	-24(1)	20(1)	-7(1)
C(15)	64(1)	70(1)	63(1)	-7(1)	22(1)	-12(1)
C(16)	53(1)	53(1)	82(1)	-13(1)	16(1)	-17(1)
C(17)	50(1)	49(1)	69(1)	-23(1)	7(1)	-16(1)
C(18)	39(1)	42(1)	53(1)	-18(1)	5(1)	-8(1)
C(19)	42(1)	42(1)	47(1)	-23(1)	5(1)	-10(1)
C(20)	38(1)	35(1)	41(1)	-15(1)	2(1)	-5(1)
C(21)	77(1)	55(1)	64(1)	-5(1)	12(1)	-13(1)
C(22)	59(1)	81(1)	61(1)	-18(1)	12(1)	-28(1)
C(23)	45(1)	88(1)	71(1)	-15(1)	-1(1)	-27(1)
C(24)	83(1)	72(1)	65(1)	-34(1)	-10(1)	-26(1)
C(25)	77(2)	163(3)	123(2)	-74(2)	-9(1)	-54(2)

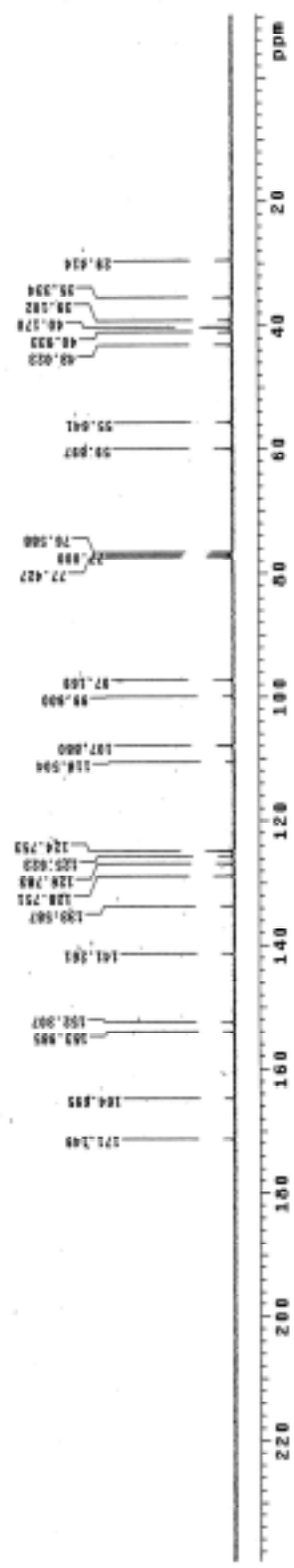
Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for ch085m.

	x	y	z	U(eq)
H(2A)	4067	7070	4829	53
H(4A)	8188	4992	6391	55
H(5A)	7106	3510	8000	52
H(11A)	1608	4444	10094	67
H(11B)	484	3485	10765	67
H(12A)	2516	3211	12181	62
H(14A)	1721	1200	14017	81
H(15A)	1200	-950	14731	88
H(16A)	1430	-2056	13452	81
H(17A)	2157	-1035	11428	67
H(19A)	3083	956	9761	50
H(20A)	5098	981	11015	47
H(21A)	5530(30)	8830(20)	3870(20)	71(6)
H(21B)	5330(40)	8020(30)	3140(30)	114(10)
H(21C)	6570(30)	8750(30)	2910(30)	105(8)
H(22A)	8880(30)	6110(30)	4330(20)	95(8)
H(22B)	8960(30)	6830(20)	5190(20)	88(7)
H(22C)	8740(40)	7660(40)	3770(30)	137(12)
H(23A)	-299	3395	8722	109
H(23B)	-61	1999	9880	109
H(23C)	637	2114	8614	109
H(24A)	5489	1459	12669	83
H(24B)	5039	2943	12536	83
H(25A)	7548	2486	12147	167
H(25B)	6673	3608	10929	167
H(25C)	7125	2123	11066	167


```

05YCH83C
0092 01013C
SAMPLE          DEC. 8 VT
DATE   Apr 11 2038 0749 589.085
SOLVENT CDC13
P1 ACQUISITION EXP 007
P2 ACQUISITION EXP 007
F1 ACQUISITION EXP 007
F2 ACQUISITION EXP 007
F3 ACQUISITION EXP 007
F4 ACQUISITION EXP 007
F5 ACQUISITION EXP 007
F6 ACQUISITION EXP 007
F7 ACQUISITION EXP 007
F8 ACQUISITION EXP 007
F9 ACQUISITION EXP 007
F10 ACQUISITION EXP 007
F11 ACQUISITION EXP 007
F12 ACQUISITION EXP 007
F13 ACQUISITION EXP 007
F14 ACQUISITION EXP 007
F15 ACQUISITION EXP 007
F16 ACQUISITION EXP 007
F17 ACQUISITION EXP 007
F18 ACQUISITION EXP 007
F19 ACQUISITION EXP 007
F20 ACQUISITION EXP 007
F21 ACQUISITION EXP 007
F22 ACQUISITION EXP 007
F23 ACQUISITION EXP 007
F24 ACQUISITION EXP 007
F25 ACQUISITION EXP 007
F26 ACQUISITION EXP 007
F27 ACQUISITION EXP 007
F28 ACQUISITION EXP 007
F29 ACQUISITION EXP 007
F30 ACQUISITION EXP 007
F31 ACQUISITION EXP 007
F32 ACQUISITION EXP 007
F33 ACQUISITION EXP 007
F34 ACQUISITION EXP 007
F35 ACQUISITION EXP 007
F36 ACQUISITION EXP 007
F37 ACQUISITION EXP 007
F38 ACQUISITION EXP 007
F39 ACQUISITION EXP 007
F40 ACQUISITION EXP 007
F41 ACQUISITION EXP 007
F42 ACQUISITION EXP 007
F43 ACQUISITION EXP 007
F44 ACQUISITION EXP 007
F45 ACQUISITION EXP 007
F46 ACQUISITION EXP 007
F47 ACQUISITION EXP 007
F48 ACQUISITION EXP 007
F49 ACQUISITION EXP 007
F50 ACQUISITION EXP 007
F51 ACQUISITION EXP 007
F52 ACQUISITION EXP 007
F53 ACQUISITION EXP 007
F54 ACQUISITION EXP 007
F55 ACQUISITION EXP 007
F56 ACQUISITION EXP 007
F57 ACQUISITION EXP 007
F58 ACQUISITION EXP 007
F59 ACQUISITION EXP 007
F60 ACQUISITION EXP 007
F61 ACQUISITION EXP 007
F62 ACQUISITION EXP 007
F63 ACQUISITION EXP 007
F64 ACQUISITION EXP 007
F65 ACQUISITION EXP 007
F66 ACQUISITION EXP 007
F67 ACQUISITION EXP 007
F68 ACQUISITION EXP 007
F69 ACQUISITION EXP 007
F70 ACQUISITION EXP 007
F71 ACQUISITION EXP 007
F72 ACQUISITION EXP 007
F73 ACQUISITION EXP 007
F74 ACQUISITION EXP 007
F75 ACQUISITION EXP 007
F76 ACQUISITION EXP 007
F77 ACQUISITION EXP 007
F78 ACQUISITION EXP 007
F79 ACQUISITION EXP 007
F80 ACQUISITION EXP 007
F81 ACQUISITION EXP 007
F82 ACQUISITION EXP 007
F83 ACQUISITION EXP 007
F84 ACQUISITION EXP 007
F85 ACQUISITION EXP 007
F86 ACQUISITION EXP 007
F87 ACQUISITION EXP 007
F88 ACQUISITION EXP 007
F89 ACQUISITION EXP 007
F90 ACQUISITION EXP 007
F91 ACQUISITION EXP 007
F92 ACQUISITION EXP 007
F93 ACQUISITION EXP 007
F94 ACQUISITION EXP 007
F95 ACQUISITION EXP 007
F96 ACQUISITION EXP 007
F97 ACQUISITION EXP 007
F98 ACQUISITION EXP 007
F99 ACQUISITION EXP 007
F100 ACQUISITION EXP 007

```




```

exp3 st313c
date SAMPLE DEQ. & VT
solvent Jan 13 2008 4774 300.000
FILE CDC13
PROB 48
ACQUISITION sep
P1 77.480 774
IN 0.015 mm 7704
AL 0.025 mm
SV 0.025 mm 0742
FB 10.000 mm 1.8
IN 0.025 mm PROCESSING
P1 77.480 1.00
P2 77.480 1.00
P3 77.480 1.00
P4 77.480 1.00
P5 77.480 1.00
P6 77.480 1.00
P7 77.480 1.00
P8 77.480 1.00
P9 77.480 1.00
P10 77.480 1.00
P11 77.480 1.00
P12 77.480 1.00
P13 77.480 1.00
P14 77.480 1.00
P15 77.480 1.00
P16 77.480 1.00
P17 77.480 1.00
P18 77.480 1.00
P19 77.480 1.00
P20 77.480 1.00
P21 77.480 1.00
P22 77.480 1.00
P23 77.480 1.00
P24 77.480 1.00
P25 77.480 1.00
P26 77.480 1.00
P27 77.480 1.00
P28 77.480 1.00
P29 77.480 1.00
P30 77.480 1.00
P31 77.480 1.00
P32 77.480 1.00
P33 77.480 1.00
P34 77.480 1.00
P35 77.480 1.00
P36 77.480 1.00
P37 77.480 1.00
P38 77.480 1.00
P39 77.480 1.00
P40 77.480 1.00
P41 77.480 1.00
P42 77.480 1.00
P43 77.480 1.00
P44 77.480 1.00
P45 77.480 1.00
P46 77.480 1.00
P47 77.480 1.00
P48 77.480 1.00
P49 77.480 1.00
P50 77.480 1.00
P51 77.480 1.00
P52 77.480 1.00
P53 77.480 1.00
P54 77.480 1.00
P55 77.480 1.00
P56 77.480 1.00
P57 77.480 1.00
P58 77.480 1.00
P59 77.480 1.00
P60 77.480 1.00
P61 77.480 1.00
P62 77.480 1.00
P63 77.480 1.00
P64 77.480 1.00
P65 77.480 1.00
P66 77.480 1.00
P67 77.480 1.00
P68 77.480 1.00
P69 77.480 1.00
P70 77.480 1.00
P71 77.480 1.00
P72 77.480 1.00
P73 77.480 1.00
P74 77.480 1.00
P75 77.480 1.00
P76 77.480 1.00
P77 77.480 1.00
P78 77.480 1.00
P79 77.480 1.00
P80 77.480 1.00
P81 77.480 1.00
P82 77.480 1.00
P83 77.480 1.00
P84 77.480 1.00
P85 77.480 1.00
P86 77.480 1.00
P87 77.480 1.00
P88 77.480 1.00
P89 77.480 1.00
P90 77.480 1.00
P91 77.480 1.00
P92 77.480 1.00
P93 77.480 1.00
P94 77.480 1.00
P95 77.480 1.00
P96 77.480 1.00
P97 77.480 1.00
P98 77.480 1.00
P99 77.480 1.00
P100 77.480 1.00

```

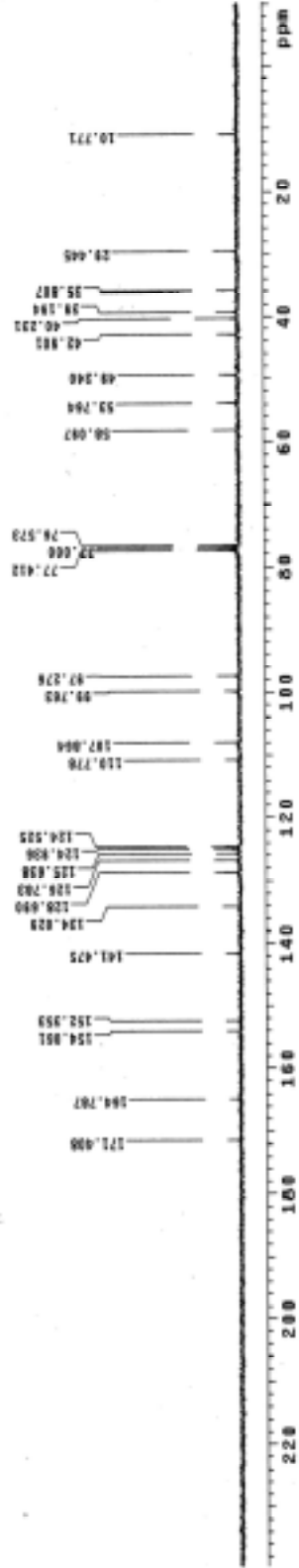


Table 1. Crystal data and structure refinement for ch086m.

Identification code	ch086m	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₈ N ₂ O ₃	
Formula weight	404.49	
Temperature	297(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P b c a	
Unit cell dimensions	a = 13.0902(8) Å	α = 90°.
	b = 16.4023(10) Å	β = 90°.
	c = 19.4869(12) Å	γ = 90°.
Volume	4184.0(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.284 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹	
F(000)	1728	
Crystal size	0.55 x 0.48 x 0.30 mm ³	
Theta range for data collection	2.09 to 26.03°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	22394	
Independent reflections	4120 [R(int) = 0.0374]	
Completeness to theta = 26.03°	100.0 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.9751 and 0.9550	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4120 / 0 / 275	
Goodness-of-fit on F ²	1.318	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0474, wR2 = 0.1445	
R indices (all data)	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1561	
Largest diff. peak and hole	0.356 and -0.309 e.Å ⁻³	

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

for ch086m. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
O(1)	5699(1)	8982(1)	2587(1)	51(1)
O(2)	5591(1)	8235(1)	4590(1)	44(1)
O(3)	6713(1)	7277(1)	4407(1)	62(1)
N(1)	2872(2)	10050(1)	5104(1)	55(1)
N(2)	6447(1)	7883(1)	1784(1)	41(1)
C(1)	5766(2)	8764(1)	3224(1)	39(1)
C(2)	5021(2)	9122(1)	3697(1)	39(1)
C(3)	4335(2)	9736(1)	3511(1)	44(1)
C(4)	3634(2)	10047(1)	3968(1)	46(1)
C(5)	3576(2)	9749(1)	4649(1)	41(1)
C(6)	4258(2)	9134(1)	4836(1)	42(1)
C(7)	4963(2)	8847(1)	4367(1)	38(1)
C(8)	6309(2)	7879(1)	4156(1)	43(1)
C(9)	6488(2)	8217(1)	3490(1)	40(1)
C(10)	7397(2)	7861(1)	3085(1)	42(1)
C(11)	7785(2)	8443(1)	2500(1)	46(1)
C(12)	7591(2)	8058(1)	1801(1)	42(1)
C(13)	8179(2)	7272(1)	1753(1)	41(1)
C(14)	8932(2)	7084(1)	1284(1)	47(1)
C(15)	9482(2)	6366(1)	1354(1)	52(1)
C(16)	9259(2)	5834(1)	1880(1)	54(1)
C(17)	8492(2)	6010(1)	2347(1)	49(1)
C(18)	7959(2)	6733(1)	2291(1)	42(1)
C(19)	7093(2)	7038(1)	2734(1)	42(1)
C(20)	6194(2)	7176(1)	2244(1)	43(1)
C(21)	2149(2)	10667(2)	4903(1)	66(1)
C(22)	2748(2)	9685(1)	5775(1)	58(1)
C(23)	8335(2)	7717(2)	3548(1)	56(1)
C(24)	6031(2)	7809(1)	1076(1)	52(1)
C(25)	5858(2)	8635(2)	755(1)	74(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for ch086m.

O(1)-C(1)	1.294(2)
O(2)-C(7)	1.369(2)
O(2)-C(8)	1.393(2)
O(3)-C(8)	1.222(2)
N(1)-C(5)	1.370(2)
N(1)-C(21)	1.438(3)
N(1)-C(22)	1.447(3)
N(2)-C(24)	1.488(3)
N(2)-C(20)	1.504(2)
N(2)-C(12)	1.526(3)
N(2)-H(2A)	1.06(3)
C(1)-C(9)	1.403(3)
C(1)-C(2)	1.464(3)
C(2)-C(7)	1.383(3)
C(2)-C(3)	1.397(3)
C(3)-C(4)	1.377(3)
C(3)-H(3A)	0.9300
C(4)-C(5)	1.418(3)
C(4)-H(4A)	0.9300
C(5)-C(6)	1.396(3)
C(6)-C(7)	1.382(3)
C(6)-H(6A)	0.9300
C(8)-C(9)	1.429(3)
C(9)-C(10)	1.544(3)
C(10)-C(23)	1.543(3)
C(10)-C(19)	1.565(3)
C(10)-C(11)	1.571(3)
C(11)-C(12)	1.523(3)
C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700
C(12)-C(13)	1.505(3)
C(12)-H(12A)	0.9800
C(13)-C(14)	1.379(3)
C(13)-C(18)	1.401(3)
C(14)-C(15)	1.386(3)
C(14)-H(14A)	0.9300

C(15)-C(16)	1.379(3)
C(15)-H(15A)	0.9300
C(16)-C(17)	1.386(3)
C(16)-H(16A)	0.9300
C(17)-C(18)	1.380(3)
C(17)-H(17A)	0.9300
C(18)-C(19)	1.511(3)
C(19)-C(20)	1.532(3)
C(19)-H(19A)	0.9800
C(20)-H(20A)	0.9700
C(20)-H(20B)	0.9700
C(21)-H(21A)	0.9600
C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600
C(22)-H(22A)	0.9600
C(22)-H(22B)	0.9600
C(22)-H(22C)	0.9600
C(23)-H(23A)	0.9600
C(23)-H(23B)	0.9600
C(23)-H(23C)	0.9600
C(24)-C(25)	1.509(3)
C(24)-H(24A)	0.9700
C(24)-H(24B)	0.9700
C(25)-H(25A)	0.9600
C(25)-H(25B)	0.9600
C(25)-H(25C)	0.9600
C(7)-O(2)-C(8)	121.26(15)
C(5)-N(1)-C(21)	121.36(18)
C(5)-N(1)-C(22)	120.64(18)
C(21)-N(1)-C(22)	117.56(18)
C(24)-N(2)-C(20)	114.21(16)
C(24)-N(2)-C(12)	113.25(16)
C(20)-N(2)-C(12)	110.34(15)
C(24)-N(2)-H(2A)	108.6(15)
C(20)-N(2)-H(2A)	102.9(15)
C(12)-N(2)-H(2A)	106.7(16)
O(1)-C(1)-C(9)	125.24(18)

O(1)-C(1)-C(2)	116.57(17)
C(9)-C(1)-C(2)	118.18(16)
C(7)-C(2)-C(3)	116.41(18)
C(7)-C(2)-C(1)	119.96(17)
C(3)-C(2)-C(1)	123.63(17)
C(4)-C(3)-C(2)	121.86(18)
C(4)-C(3)-H(3A)	119.1
C(2)-C(3)-H(3A)	119.1
C(3)-C(4)-C(5)	120.93(19)
C(3)-C(4)-H(4A)	119.5
C(5)-C(4)-H(4A)	119.5
N(1)-C(5)-C(6)	121.54(18)
N(1)-C(5)-C(4)	121.14(18)
C(6)-C(5)-C(4)	117.32(18)
C(7)-C(6)-C(5)	120.08(18)
C(7)-C(6)-H(6A)	120.0
C(5)-C(6)-H(6A)	120.0
O(2)-C(7)-C(6)	116.10(16)
O(2)-C(7)-C(2)	120.46(17)
C(6)-C(7)-C(2)	123.38(18)
O(3)-C(8)-O(2)	112.77(17)
O(3)-C(8)-C(9)	127.29(19)
O(2)-C(8)-C(9)	119.94(17)
C(1)-C(9)-C(8)	118.26(18)
C(1)-C(9)-C(10)	124.87(16)
C(8)-C(9)-C(10)	116.38(17)
C(9)-C(10)-C(23)	111.81(16)
C(9)-C(10)-C(19)	110.69(16)
C(23)-C(10)-C(19)	109.04(17)
C(9)-C(10)-C(11)	113.04(16)
C(23)-C(10)-C(11)	105.11(17)
C(19)-C(10)-C(11)	106.87(15)
C(12)-C(11)-C(10)	110.05(16)
C(12)-C(11)-H(11A)	109.7
C(10)-C(11)-H(11A)	109.7
C(12)-C(11)-H(11B)	109.7
C(10)-C(11)-H(11B)	109.7
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.2

C(13)-C(12)-C(11)	108.98(17)
C(13)-C(12)-N(2)	109.87(16)
C(11)-C(12)-N(2)	105.19(16)
C(13)-C(12)-H(12A)	110.9
C(11)-C(12)-H(12A)	110.9
N(2)-C(12)-H(12A)	110.9
C(14)-C(13)-C(18)	120.09(19)
C(14)-C(13)-C(12)	126.75(18)
C(18)-C(13)-C(12)	112.93(17)
C(13)-C(14)-C(15)	119.7(2)
C(13)-C(14)-H(14A)	120.2
C(15)-C(14)-H(14A)	120.2
C(16)-C(15)-C(14)	120.1(2)
C(16)-C(15)-H(15A)	119.9
C(14)-C(15)-H(15A)	119.9
C(17)-C(16)-C(15)	120.7(2)
C(17)-C(16)-H(16A)	119.7
C(15)-C(16)-H(16A)	119.7
C(16)-C(17)-C(18)	119.5(2)
C(16)-C(17)-H(17A)	120.3
C(18)-C(17)-H(17A)	120.3
C(17)-C(18)-C(13)	119.93(19)
C(17)-C(18)-C(19)	128.15(18)
C(13)-C(18)-C(19)	111.88(18)
C(18)-C(19)-C(20)	105.60(16)
C(18)-C(19)-C(10)	110.13(16)
C(20)-C(19)-C(10)	109.87(16)
C(18)-C(19)-H(19A)	110.4
C(20)-C(19)-H(19A)	110.4
C(10)-C(19)-H(19A)	110.4
N(2)-C(20)-C(19)	108.52(16)
N(2)-C(20)-H(20A)	110.0
C(19)-C(20)-H(20A)	110.0
N(2)-C(20)-H(20B)	110.0
C(19)-C(20)-H(20B)	110.0
H(20A)-C(20)-H(20B)	108.4
N(1)-C(21)-H(21A)	109.5
N(1)-C(21)-H(21B)	109.5

H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
N(1)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
N(1)-C(22)-H(22A)	109.5
N(1)-C(22)-H(22B)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22B)	109.5
N(1)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22A)-C(22)-H(22C)	109.5
H(22B)-C(22)-H(22C)	109.5
C(10)-C(23)-H(23A)	109.5
C(10)-C(23)-H(23B)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23B)	109.5
C(10)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23A)-C(23)-H(23C)	109.5
H(23B)-C(23)-H(23C)	109.5
N(2)-C(24)-C(25)	111.42(19)
N(2)-C(24)-H(24A)	109.3
C(25)-C(24)-H(24A)	109.3
N(2)-C(24)-H(24B)	109.3
C(25)-C(24)-H(24B)	109.3
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.0
C(24)-C(25)-H(25A)	109.5
C(24)-C(25)-H(25B)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25B)	109.5
C(24)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25A)-C(25)-H(25C)	109.5
H(25B)-C(25)-H(25C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ch086m. The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
O(1)	68(1)	49(1)	36(1)	7(1)	6(1)	12(1)
O(2)	50(1)	47(1)	36(1)	4(1)	0(1)	10(1)
O(3)	74(1)	63(1)	50(1)	17(1)	7(1)	28(1)
N(1)	61(1)	57(1)	49(1)	0(1)	5(1)	16(1)
N(2)	43(1)	43(1)	36(1)	3(1)	4(1)	-1(1)
C(1)	47(1)	35(1)	36(1)	1(1)	0(1)	-5(1)
C(2)	44(1)	36(1)	37(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)
C(3)	55(1)	38(1)	38(1)	4(1)	-3(1)	2(1)
C(4)	52(1)	40(1)	47(1)	3(1)	-4(1)	7(1)
C(5)	43(1)	39(1)	41(1)	-5(1)	-2(1)	-1(1)
C(6)	50(1)	42(1)	34(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
C(7)	42(1)	34(1)	38(1)	0(1)	-5(1)	0(1)
C(8)	45(1)	45(1)	39(1)	0(1)	-1(1)	2(1)
C(9)	44(1)	39(1)	37(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(10)	42(1)	44(1)	41(1)	-1(1)	1(1)	-1(1)
C(11)	46(1)	43(1)	50(1)	-2(1)	7(1)	-8(1)
C(12)	44(1)	40(1)	43(1)	5(1)	7(1)	-4(1)
C(13)	43(1)	40(1)	40(1)	-2(1)	2(1)	-6(1)
C(14)	47(1)	49(1)	44(1)	-1(1)	5(1)	-8(1)
C(15)	48(1)	58(1)	50(1)	-12(1)	5(1)	1(1)
C(16)	58(2)	49(1)	56(1)	-9(1)	-7(1)	11(1)
C(17)	59(1)	44(1)	45(1)	2(1)	0(1)	3(1)
C(18)	48(1)	40(1)	40(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C(19)	48(1)	40(1)	38(1)	4(1)	4(1)	-4(1)
C(20)	46(1)	41(1)	42(1)	2(1)	4(1)	-7(1)
C(21)	68(2)	66(2)	64(2)	-7(1)	1(1)	27(1)
C(22)	67(2)	55(1)	52(1)	-2(1)	14(1)	7(1)
C(23)	46(1)	71(2)	52(1)	-7(1)	-5(1)	6(1)
C(24)	52(1)	66(2)	38(1)	-3(1)	1(1)	5(1)
C(25)	88(2)	84(2)	50(1)	16(1)	-3(1)	18(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) for ch086m.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	4353	9941	3066	53
H(4A)	3192	10459	3827	56
H(6A)	4238	8916	5276	51
H(11A)	7432	8962	2529	56
H(11B)	8511	8543	2557	56
H(12A)	7786	8431	1430	50
H(14A)	9070	7437	922	56
H(15A)	10001	6244	1045	62
H(16A)	9627	5351	1922	65
H(17A)	8337	5643	2697	59
H(19A)	6914	6630	3082	50
H(20A)	6076	6690	1972	51
H(20B)	5579	7292	2504	51
H(21A)	2313	10859	4451	99
H(21B)	2181	11114	5221	99
H(21C)	1473	10441	4904	99
H(22A)	3272	9284	5845	87
H(22B)	2090	9429	5803	87
H(22C)	2799	10100	6121	87
H(23A)	8152	7358	3917	85
H(23B)	8563	8228	3733	85
H(23C)	8874	7476	3284	85
H(24A)	5390	7512	1090	62
H(24B)	6506	7500	795	62
H(25A)	5590	8567	300	111
H(25B)	6494	8925	733	111
H(25C)	5380	8938	1028	111
H(2A)	6080(20)	8381(18)	2030(14)	88(9)