



УНИВЕРЗИТЕТ У НИШУ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ



Милан С. Нешић

**ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈА ГРАЂЕЊА
АЦЕТАЛА ПОМОЋУ
ТРИФЕНИЛФОСФИНА И УГЉЕН-
ТЕТРАХЛОРИДА И ОКСИДАТИВНИМ
АМИНОВАЊЕМ МЕТИЛ-КЕТОНА
ПОМОЋУ ЈОДА И АМИНА**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ниш, 2023.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



Milan S. Nešić

**INVESTIGATION OF ACETAL
FORMATION REACTIONS EFFECTUATED
BY TRIPHENYLPHOSPHINE AND CARBON
TETRACHLORIDE, AND OXIDATIVE
AMINATION OF METHYL KETONES BY
IODINE AND AMINES**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2023.



ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Милан Нешић
Ментор, МН:	Нико Радловић
Наслов рада, НР:	Испитивање реакција грађења ацетала помоћу трифенилфосфина и угљен-тетрахлорида и оксидативним аминовањем метил-кетона помоћу јода и амина
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2023.
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33
Физички опис рада, ФО:	8 поглавља, 814 страна, 224 цитата, 17 табеле, 41 слика, 183 шеме, 812 прилога
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Органска хемија и биохемија, органске синтезе
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Ацетали, трифенилфосфин, угљен-тетрахлорид, амин, јод, α -иминоамидин, ацетофенон, 2-метилкетон, органска синтеза, хроматографија
УДК	547-316 : [546.181.1 + 547.412.133 547-316 : [547.594
Чува се, ЧУ:	библиотека
Важна напомена, ВН:	Експериментални део је урађен у Лабораторији за органску анализу и синтезу, Департман за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу.
Извод, ИЗ:	<p>У оквиру ове докторске дисертације развијена је нова метода за синтезу ацетала коришћењем комбинације реагенаса PPh_3 и CCl_4 директно из алдехида и стехиометријске количине алкохола под неутралним условима. Ова комбинација реагенаса је искоришћена и за развој нове методе за синтезу тетрахидрофуранил-ацетала структурно различитих алкохола користећи аутооксидовани тетрахидрофуран. У другом делу докторске дисертације, развијена је једноставна метода за увођење три атома азота у структуру арилметил-кетона, односно синтезу α-иминоамидина, функционалне групе нове за хемију, директно из кетона и амина коришћењем јода као оксидационог средства. Пажљивим подешавањем услова реакције, поступка обраде реакционе смеше, или једноставним накнадним трансформацијама, овај синтетички приступ води ка другим једињењима која садрже азот, чиме се знатно проширује структурна разноликост производа добијених овом реакцијом. Физичко-хемијска карактеризација производа показала је да α-иминоамидини поседују биолошки значајне особине, као што су променљива базност и липофилност, као и могућност додатне диверзификације кроз аксијални стереоизомеризам. Сви производи су потпуно спектрално (1D- и 2D-NMR, IR, MS и UV) окарактерисани, а њихови NMR-спектрални подаци су у потпуности интерпретирани кроз анализу 1D- и 2D-NMR спектра. Асигнација спектра синтетисаних дијастереомерних ацетала и α-иминоамидина извршена је директно из смеше спинском симулацијом, односно генерисањем спектра смеше сумирањем симулираних 1H NMR-спектра појединачних дијастереомера, и његовим поређењем са снимљеним спектром. У случајевима када је потребно, спинска симулација искоришћена је и приликом интерпретације спектра других производа. Извршена је детаљна анализа NMR-спектра припремљених α-иминоамидина у циљу испитивања постојања очекиваних спорих конформационих процеса и хемијске измене.</p>
тум прихватања теме, ДП:	08.11.2021.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	<p>Председник: др Гордана Стојановић, редовни професор</p> <p>Члан: др Душан Сладић, редовни професор</p> <p>Члан: др Иван Палић, ванредни професор</p> <p>Члан, ментор: др Нико Радловић, редовни професор</p>



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :									
Identification number, INO :									
Document type, DT :	monograph								
Type of record, TR :	textual / graphic								
Contents code, CC :	doctoral dissertation								
Author, AU :	Milan Nešić								
Mentor, MN :	Niko Radulović								
Title, TI :	Investigation of acetal formation reactions effectuated by triphenylphosphine and carbon tetrachloride, and oxidative amination of methyl ketones by iodine and amines								
Language of text, LT :	Serbian								
Language of abstract, LA :	English								
Country of publication, CP :	Serbia								
Locality of publication, LP :	Serbia								
Publication year, PY :	2023								
Publisher, PB :	author's reprint								
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33								
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	8 chapters, 814 pages, 224 references, 41 figures, 17 tables, 183 schemes, 812 appendices								
Scientific field, SF :	Chemistry								
Scientific discipline, SD :	Organic chemistry and biochemistry, organic synthesis								
Subject/Key words, S/KW :	Acetals, triphenylphosphine, carbon tetrachloride, amine, iodine, α -iminoamidine, acetophenone, 2-methylketone, organic synthesis, chromatography								
UC	547-316 : [546.181.1 + 547.412.133 547-316 : [547.594								
Holding data, HD :	library								
Note, N :	The experimental part of this dissertation was done in the Laboratory of organic analysis and synthesis, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš								
Abstract, AB :	<p>The aim of this doctoral dissertation was the development of a new method for the synthesis of acetals using a combination of reagents PPh₃ and CCl₄, directly from aldehydes and stoichiometric amounts of alcohol, under neutral conditions. This reagent combination was also used for the synthesis of tetrahydrofuran acetals of structurally different alcohols, using autoxidized tetrahydrofuran. In the second part, a facile one-step oxidative introduction of three nitrogen atoms onto arylmethyl ketones was developed yielding α-iminoamidines, a functionality completely unknown to chemistry. Depending on the fine-tuning of the reaction conditions, reaction workup, or simple subsequent transformations, this synthetic approach led to other nitrogen-containing compounds thus greatly broadening the structural diversity introduced in this way. A physico-chemical characterization of the products revealed that α-iminoamidines display biologically important properties such as a tunable combination of basicity and lipophilicity, and a possibility to be further diversified in a stereochemical manner via axial stereoisomerism. All synthesized products (acetals and α-iminoamidines) were fully spectrally (1D and 2D NMR, IR and MS) characterized, and their NMR spectra were assigned through the analysis of 1D and 2D NMR spectra. The spectrum assignment of the synthesized diastereomeric acetals and α-iminoamidines was performed directly from the mixture by spin simulation, that is, by generating the spectrum of the mixture by summing the simulated ¹H NMR spectra of the individual diastereomers, and comparing it with the recorded spectra. In cases where it is necessary, spin simulation was also used for the assignment of spectra of other products. A detailed analysis of the NMR spectra of the prepared α-iminoamidines was conducted to investigate the presence of slow conformational processes and chemical exchanges.</p>								
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	November 8 th , 2021								
Defended on, DE :									
Defended Board, DB :	<table border="0"> <tr> <td>President:</td> <td>PhD Gordana Stojanović, Full Professor</td> </tr> <tr> <td>Member:</td> <td>PhD Dušan Sladić, Full Professor</td> </tr> <tr> <td>Member:</td> <td>PhD Ivan Palić, Associate Professor</td> </tr> <tr> <td>Member, Mentor:</td> <td>PhD Niko Radulović, Full Professor</td> </tr> </table>	President:	PhD Gordana Stojanović, Full Professor	Member:	PhD Dušan Sladić, Full Professor	Member:	PhD Ivan Palić, Associate Professor	Member, Mentor:	PhD Niko Radulović, Full Professor
President:	PhD Gordana Stojanović, Full Professor								
Member:	PhD Dušan Sladić, Full Professor								
Member:	PhD Ivan Palić, Associate Professor								
Member, Mentor:	PhD Niko Radulović, Full Professor								

Подаци о докторској дисертацији

Ментор: др Нико Радуловић, редовни професор, Универзитет у Нишу, Природно-математички факултет, Департман за хемију

Наслов: Испитивање реакција грађења ацетала помоћу трифенилфосфина и угљен-тетрахлорида и оксидативним аминавањем метил-кетона помоћу јода и амина

Резиме: У оквиру ове докторске дисертације развијена је нова метода за синтезу ацетала коришћењем комбинације реагенса PPh_3 и CCl_4 директно из алдехида и стехиометријске количине алкохола под неутралним условима. Ова комбинација реагенса је искоришћена и за развој нове методе за синтезу тетра hidroфуранил-ацетала структурно различитих алкохола користећи аутооксидовани тетраhydroфуран. У другом делу докторске дисертације, развијена је једноставна метода за увођење три атома азота у структуру арилметил-кетона, односно синтезу α -иминоамидина, функционалне групе нове за хемију, директно из кетона и амина коришћењем јода као оксидационог средства. Пажљивим подешавањем услова реакције, поступка обраде реакционе смеше, или једноставним накнадним трансформацијама, овај синтетички приступ води ка другим једињењима која садрже азот, чиме се знатно проширује структурна разноликост производа добијених овом реакцијом. Физичко-хемијска карактеризација производа показала је да α -иминоамидини поседују биолошки значајне особине, као што су променљива базност и липофилност, као и могућност додатне диверзификације кроз аксијални стереоизомеризам. Сви производи су потпуно спектрално (1D- и 2D-NMR, IR, MS и UV) окарактерисани, а њихови NMR-спектрални подаци су у потпуности интерпретирани кроз анализу 1D- и 2D-NMR спектра. Асигнација спектра синтетисаних дијастереомерних ацетала и α -иминоамидина извршена је директно из смеше спинском симулацијом, односно генерисањем спектра смеше сумирањем симулираних 1H NMR-спектра појединачних дијастереомера, и његовим поређењем са снимљеним спектром. У случајевима када је потребно, спинска симулација искоришћена је и приликом интерпретације спектра других производа. Извршена је детаљна анализа NMR-спектра припремљених α -иминоамидина у циљу испитивања постојања очекиваних спорих конформационих процеса и хемијске измене.

Научна област: Хемија
Научна дисциплина: Органска хемија и биохемија, органске синтезе

Кључне речи: Ацетали, трифенилфосфин, угљен-тетрахлорид, амин, јод, α -иминоамидин, ацетофенон, 2-метилкетон, органска синтеза, хроматографија

УДК:

547-316 : [546.181.1 + 547.412.133
547-316 : [547.594

CERIF
класификација:

P 003 Хемија, P 390 Органска хемија, P 351 Структурна хемија,
P 300 Аналитичка хемија

Тип лиценце
Креативне
заједнице:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	PhD, Niko Radulović, University of Niš, Faculty of Sciences and Mathematics, Department of Chemistry
Title:	Investigation of acetal formation reactions effectuated by triphenylphosphine and carbon tetrachloride, and oxidative amination of methyl ketones by iodine and amines
Abstract:	<p>The aim of this doctoral dissertation was the development of a new method for the synthesis of acetals using a combination of reagents PPh₃ and CCl₄, directly from aldehydes and stoichiometric amounts of alcohol, under neutral conditions. This reagent combination was also used for the synthesis of tetrahydrofuranyl acetals of structurally different alcohols, using autoxidized tetrahydrofuran. In the second part, a facile one-step oxidative introduction of three nitrogen atoms onto arylmethyl ketones was developed yielding α-iminoamidines, a functionality completely unknown to chemistry. Depending on the fine-tuning of the reaction conditions, reaction workup, or simple subsequent transformations, this synthetic approach led to other nitrogen-containing compounds thus greatly broadening the structural diversity introduced in this way. A physico-chemical characterization of the products revealed that α-iminoamidines display biologically important properties such as a tunable combination of basicity and lipophilicity, and a possibility to be further diversified in a stereochemical manner via axial stereoisomerism. All synthesized products (acetals and α-iminoamidines) were fully spectrally (1D and 2D NMR, IR and MS) characterized, and their NMR spectra were assigned through the analysis of 1D and 2D NMR spectra. The spectrum assignment of the synthesized diastereomeric acetals and α-iminoamidines was performed directly from the mixture by spin simulation, that is, by generating the spectrum of the mixture by summing the simulated ¹H NMR spectra of the individual diastereomers, and comparing it with the recorded spectra. In cases where it is necessary, spin simulation was also used for the assignment of spectra of other products. A detailed analysis of the NMR spectra of the prepared α-iminoamidines was conducted to investigate the presence of slow conformational processes and chemical exchanges.</p>
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	Organic chemistry and biochemistry, organic synthesis
Key Words:	Acetals, triphenylphosphine, carbon tetrachloride, amine, iodine, α -iminoamidine, acetophenone, 2-methylketone, organic synthesis, chromatography

UDC: 547-316 : [546.181.1 + 547.412.133
547-316 : [547.594

CERIF
Classification: P 003 Chemistry, P 390 Organic chemistry, P 351 Structure
chemistry, P 300 Analytical chemistry

Creative
Commons
License Type: **CC BY-NC-ND**

Ekperimentalni deo ove doktorske disertacije je rađen u Laboratoriji za organsku analizu i sintezu, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu.

Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru, profesoru dr Niku Raduloviću, na ukazanom poverenju, nesebičnom zalaganju, stručnim savetima, pomoći i podršci, kako tokom izrade ove disertacije, tako i tokom studija.

Srdačno se zahvaljujem i članovima komisije, prof. dr Dušanu Sladiću, prof. dr Gordani Stojanović i prof. dr Ivanu Paliću, na korisnim sugestijama i savetima, koji su značajno doprineli kvalitetu disertacije.

Srdačno se zahvaljujem profesoru dr Marku Rodiću na pomoći pri rendgeneskoj strukturnoj analizi.

Veliku zahvalnost dugujem Dijani Jovanović i ostalim kolegama iz istraživačke grupe na pomoći, korisnim savetima, predusretljivosti i razumevanju. Zahvalnost na vrednoj ispomoći u laboratoriji dugujem i studentima Ini Kanjevac, Danici Antić, Teodori Stojadinović, Mariji Petrović i drugima.

Želim da izrazim i zahvalnost mojoj porodici na pomoći, podršci i razumevanju tokom studija i tokom izrade ove disertacije.

Na kraju, neizmernu zahvalnost dugujem svojoj supruzi i kolegici Milici Nešić na nesebičnoj pomoći i pruženoj podršci i motivaciji u toku izrade ove doktorske disertacije.

Oznake i skraćenice

Nomenklatura

Ac ili CH ₃ CO–	Acetil
Ala	Alanin
Ar	Aril
Bn	Benzil
Boc	<i>tert</i> -Butiloksicarbonil
Bu	Butil
CH	Metinska grupa
CH ₂	Metilenska grupa
CHO	Formil grupa
C ₆ H ₂ –	Tetrasupstituisani benzen
C ₆ H ₃ –	Trisupstituisani benzen
C ₆ H ₄ –	Disupstituisani benzen
<i>E</i>	Entgegen (stereodeskriptor)
Gly	Glicin
iBu	Izobutil
iPr	Izopropil
Leu	Leucin
<i>m</i>	meta
Me ili CH ₃ –	Metil
MeO ili CH ₃ O–	Metoksi
<i>n</i>	Normalni niz
Nu	Nukleofil
<i>o</i>	orto
<i>p</i>	para
Ph ili C ₆ H ₅ –	Fenil
Phe	Fenilalanin
Pr	Propil
R	Alkil
sBu	<i>sec</i> -Butil
tBu	<i>tert</i> -Butil
Ts	Tozil
Val	Valin

X	Halogenid
Z	Zusammen (stereodeskriptor)
α	alfa (1,2 položaj u odnosu na funkcionalnu grupu)
β	beta (1,3 položaj u odnosu na funkcionalnu grupu)
γ	gama (1,4 položaj u odnosu na funkcionalnu grupu)
δ	delta (1,5 položaj u odnosu na funkcionalnu grupu)

Reagensi i rastvarači

CCl ₄	Ugljen-tetrahlorid
CDCl ₃	Deuterisani hloroform
DBA	Dibenzilidenaceton
DIAD	Diizopropilazodikarboksilat
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsulfoksid
DPPF	1,1'-Bis(difenilfosfino)ferocen
EtOH	Etanol
Et ₂ O	Dietiletar
GBL	γ -Butirolakton
GHB	γ -Hidroksibuterna kiselina
MeCN	Acetonitril
NaHMDS	Natrijum-heksametildisilazid
TCA	Tetrahloroaceton
TEG	Tetraetilglikol
THF	Tetrahidrofuran
TMEDA	Tetrametiletildiamin
TMS	Tetrametilsilan

Instrumenti i metode razdvajanja

Nuklearno-magnetna-rezonantna spektroskopija. Infracrvena spektroskopija. Ultraljubičasta i vidljiva spektroskopija.

[M] ⁺	Molekulski jon
¹³ C NMR	<i>C-13 Nuclear Magnetic Resonance</i> (Nuklearna Magnetna Rezonanca ugljenika ¹³ C)
1D	Jednodimenzionalni

2D	Dvodimenzionalni
¹ H NMR	<i>Proton Nuclear Magnetic Resonance</i>
AMDIS	<i>Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System</i>
ATR	Oslabljenje totalne refleksije (Attenuated Total Reflectance)
br s	Široki singlet
COSY	<i>Correlation Spectroscopy</i>
d	Dublet
dd	Dublet dubleta
ddd	Dublet dubleta dubleta
dddd	Dublet dubleta dubleta dubleta
ddddd	Dublet dubleta dubleta dubleta dubleta
dddtt	Dublet dubleta dubleta tripleta
dddq	Dublet dubleta dubleta kvarteta
ddqdd	Dublet dubleta kvarteta dubleta dubleta
ddqq	Dublet dubleta kvarteta kvarteta
ddt	Dublet dubleta tripleta
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
dqdt	Dublet kvarteta dubleta tripleta
dqqdd	Dublet kvarteta kvarteta dubleta dubleta
dqtd	Dublet kvarteta tripleta dubleta
dt	Dublet tripleta
dt	Dublet tripleta tripleta
FID	<i>Free Induction Decay</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i> (gasna hromatografija)
GC-MS	<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>
grHMBC	<i>gradient Heteronuclear Multiple-bond Correlation spectroscopy</i>
HPLC	Tečna hromatografija visokih performansi
HRMS	<i>High Resolution Mass Spectrometry</i> (masena spektrometrija visokog razlaganja)
HSQC	<i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
IR	<i>InfraRed Spectroscopy</i> (Infracrvena spektroskopija)
<i>J</i>	Konstanta kuplovanja
m	Multiplet
<i>m/z</i>	Masa/naelektrisanje (<i>mass-to-charge-ratio</i>)

MS	Masena spektrometrija
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Nuklearna Magnetna Rezonanca)
NOESY	<i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
ps	Pseudo
qt	Kvartet tripleta
RI	Retencioni indeks
R_t	<i>Retention Time</i> (retenciono vreme)
s	Singlet
t	Triplet
td	Triplet dubleta
UV	<i>UltraViolet</i> (Ultra ljubičasto)
UV-Vis	Ultraljubičasta i vidljiva spektroskopija
δ	Hemijsko pomeranje u NMR spektrima
δ_c	Hemijsko pomeranje u ^{13}C NMR spektru
δ_H	Hemijsko pomeranje u ^1H NMR spektru (Protonska Nuklearna Magnetna Rezonanca)
$\Delta\delta$	(gasna hromatografija-masena spektrometrija) Razlika hemijskih pomeranja
Ostalo	
$^{\circ}\text{C}$	Celzijusov stepen
atm	Atmosfera
aq	<i>Aqueous solution</i> (vodeni rastvor)
Å	Angstrom
D	Debaj
e^-	Elektron
ekviv.	Ekvivalent
<i>et al</i>	<i>Et alia</i> (i drugi)
eV	Elektron Volt
FT	<i>Fourier Transform</i> (Furijeova transformacija)
g	Gram
h	Sat
Hz	Herc
k	Konstanta brzine

kat.	Katalitička
kHz	Kiloherc
kJ	Kilodžul
konc.	Koncentrovan(a)
l	litar
MHz	Megaherc
min	Minut
ml	Mililitar
mm	Milimetar
mmol	Milimol
nm	Nanometar
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot</i>
ppm	<i>Parts per million</i>
s	Sekund
s.t.	Sobna temperatura
Δ	Zagrevanje
ϵ	Molarni apsorpcioni koeficijent
λ	Talasna dužina

Sadržaj

1. Uvod i ciljevi rada.....	1
2. Opšti deo	6
2.1.1. Struktura acetala	7
2.1.2. Mehanizam formiranja acetala, brzina reakcije i položaj ravnoteže (kisela kataliza)	9
2.1.3. Drugi načini dobijanja acetala	14
2.1.3.1. Dobijanje acetala koje uključuje alkilalkilidenoksonijum-jone.....	14
2.1.3.2. Dobijanje acetala pod baznim uslovima	16
2.1.3.3. Dobijanje acetala iz ortoestara	17
2.1.3.4. Ostale metode.....	18
2.1.4. Osobine acetala.....	19
2.1.5. Reakcije acetala	20
2.1.5.1. Acetali kao zaštitne grupe	20
2.1.5.2. Hidroliza acetala	22
2.2. Tetrahidrofur.....	25
2.2.1. Opšte osobine i dobijanje tetrahidrofurana.....	25
2.2.2. Toksičnost tetrahidrofurana	26
2.2.3. Upotreba tetrahidrofurana kao rastvarača.....	27
2.2.3.1. Tetrahidrofur u reakcijama hidroborovanja	27
2.2.3.2. Tetrahidrofur u reakcijama dobijanja organometalnih jedinjenja	27
2.2.4. Reakcije tetrahidrofurana	28
2.2.5. Prečišćavanje tetrahidrofurana	29
2.2.6. 2-Metiltetrahidrofur	29
2.2.7. Peroksidacija tetrahidrofurana	29
2.2.8. Tetrahidrofuril- i tetrahidropiranil-acetali	32
2.3. Kombinacija reagenasa trifenilfosfina i ugljen-tetrahlora.....	33
2.3.1. Konverzija alkohola do alkil-hlorida.....	33
2.3.2. Konverzija kiselina do hlorida kiselina	35
2.3.3. Konverzija epoksida do 1,2-dihlorida	35
2.3.4. Dehidratacije.....	36
2.3.5. Sintaza amida.....	39
2.3.6. Sintaza 1,1-dihloralkena, geminalnih dihlora i vinilnih hlorida.....	40

2.4. Amidini.....	42
2.4.1. Struktura amidina	42
2.4.2. Fizičko-hemijske osobine amidina	47
2.4.3. Spektralne osobine amidina.....	49
2.4.4. Biološka važnost i dobijanje amidina.....	62
2.4.4.1. Adicija nukleofila na elektrofilne derivate karboksilnih kiselina	64
2.4.4.2. Adicija ugljeničnog nukleofila na derivate ugljene kiseline.....	72
2.4.4.3. Reakcije u kojima se formiraju C–C i C–N veze.....	73
2.4.4.4. Pristup <i>N</i> -alkilovanja/arilovanja i dealkivanja.....	74
2.4.4.5. Dobijanje amidina oksidativnom transformacijom.....	76
3. Eksperimentalni deo.....	79
3.1. Hemikalije i rastvarači	80
3.2. Metode analize i razdvajanja.....	80
3.2.1. Nuklearno-magnetna rezonantna spektroskopija (NMR).....	80
3.2.2. Kvantno-mehanička izračunavanja.....	80
3.2.3. ¹ H NMR potpuna spinska analiza.....	81
3.2.4. Gasna hromatografija (GC) i gasna hromatografija-masena spektrometrija (GC–MS).....	81
3.2.5. Infracrvena spektroskopija (IR).....	82
3.2.6. Ultraljubičasta-Vidljiva (UV-Vis) spektroskopija.....	82
3.2.7. Elementna mikroanaliza	82
3.2.8. Određivanje tačke topljenja	82
3.2.9. Masena spektrometrija visokog razlaganja (HRMS).....	82
3.2.10. Rendgenska strukturna analiza	83
3.2.11. Tankoslojna hromatografija (TLC)	83
3.2.12. Hromatografija na koloni.....	83
3.2.13. Pentan-acetonitril particija.....	83
3.2.14. Rekristalizacija	84
3.2.15. Jodometrijsko određivanje sadržaja hidroperoksida u tetrahidrofuranu.....	84
3.3. Sintaza i izlovanje	85
3.3.1. Opšta procedura za sintezu acetala pomoću reagensa PPh ₃ -CCl ₄	85
3.3.2. Opšta procedura za sintezu acetala benzaldehida koji sadrže elektron-donorske supstituente	85
3.3.3. Opšta procedura za sintezu tetrahidrofuranil-acetala	100

3.3.4. Opšta procedura za sintezu α -iminoamidina	107
3.3.5. Opšta procedura za sintezu amidina	122
4. Rezultati i diskusija.....	133
4.1. Dobijanje acetala pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$	134
4.2. Dobijanje tetrahidrofuranyl-acetala pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$	160
4.3. Dobijanje α -iminoamidina	169
5. Izvod	189
6. Summary	193
7. Literatura.....	197
8. Prilog.....	208

1. Uvod i ciljevi rada

Acetalna funkcionalna grupa je široko rasprostranjena, kako u prirodnim, tako i u sintetičkim organskim jedinjenjima.^{1,2} U većini slučajeva acetali predstavljaju zaštitnu grupu,^{1,5} ali se takođe mogu konvertovati u niz drugih funkcionalnih grupa i stoga služe kao korisni sintetski intermedijeri. Na primer, acetali mogu biti redukovani (uklanjanjem jednog alkoholnog dela),⁶ alilovani,⁷ podvrgnuti supstituciji⁸ i drugim transformacijama.^{6,9-12}

Reakcija acetalizacije je najčešće katalizovana protičnom ili *Lewis*-ovom kiselinom, i zahteva upotrebu velikog viška alkohola, u prisustvu (najmanje) stehiometrijskih količina dehidratacionog sredstva. Najčešće primenjivane protične kiseline su TsOH,¹³ HCl¹ i HBF₄¹⁴, dok su metal-triflati,¹⁵⁻¹⁷ i hloridi¹⁸⁻²⁰ najčešće korišćene *Lewis*-ove kiseline. Najuspešnije metode za dobijanje dimetil/dietil-acetala zasnivaju se na reakciji ortoformijata, i kao dehidratacionog agensa i kao izvora alkohola, sa aldehidom, u prisustvu katalizatora, obično koristeći odgovarajući alkohol kao rastvarač. Acetali se takođe mogu dobiti u reakciji geminalnih dihalogenida i alkoksida,⁶ ili u reakciji alkil-dealkoksi supstitucije ortoestara sa *Grignard*-ovim reagensima.⁶ Acetale je moguće dobiti i u reakciji transesterifikacije (transacetalizacije), obično uklanjanjem isparljivijeg alkohola iz reakcione smeše.⁶

Pored aldehida i ketona, i alkoholnu funkcionalnu grupu je često moguće zaštititi u obliku acikličnih i cikličnih acetala. Tetrahidrofuranyl- (THF) i tetrahidropiranyl-acetali (THP) pokazuju izuzetnu stabilnost u prisustvu jakih baza (npr. LDA, *tert*-BuOK, HMDS), redukcionih agenasa (npr. H₂/Rh, H₂/Ni, H₂/Pd; NaBH₄, LiAlH₄, Na/NH₃), organometala (npr. RLi, RMgX, RCuLi), određenih elektrofilnih reagenasa (npr. RCHO, RX) i specifičnih oksidacionih reagenasa (npr. KMnO₄, OsO₄).^{1,21} Jedna od glavnih prednosti THF- i THP-acetala, za razliku od drugih alkoholnih zaštitnih grupa, je njihova velika stabilnost u baznim i neutralnim uslovima u kombinaciji sa hidrolizom u blago kiselim uslovima, kao što je razblažena sirćetna kiselina u vodenom rastvoru tetrahidrofurana.^{22,23} Oni se mogu selektivno ukloniti u prisustvu drugih alkoholnih zaštitnih grupa, kao što su benzil-etri, različiti estri i *t*-butildifenilsilil-etri, koji se takođe mogu selektivno ukloniti korišćenjem H₂, Pd/C ili Na/NH₃,^{24,25} pod baznim uslovima,^{1,26} ili koristeći reagense koji sadrže fluor,^{1,26} što su uslovi pod kojima su THF- i THP-acetali stabilni.¹ Ovi acetali pokazuju drugačiju reaktivnost u poređenju sa drugim acetalima, kao što su benziliden-acetali, koji se koriste za zaštitu diola, koji se mogu selektivno ukloniti korišćenjem H₂/Pd(OH)₂^{21,24} i dimetil-acetali, koji pokazuju nešto veću stabilnost u blago kiselim uslovima.^{4,27} THF-acetali su takođe korisni u zaštiti drugih funkcionalnih grupa, kao što su amini i tioli u peptidima.^{28,29} Male razlike u stabilnosti THP- i THF-acetala ukazuju na potencijal da THF-acetali budu hidrolizovani pod nešto blažim uslovima u poređenju sa THP-acetalima.²² Do sada je opisan veliki broj metoda za prevođenje

alkohola u tetrahidropirani-, a značajno manji broj transformacija u tetrahidrofuranil-acetale, ali se sve one, kao i u slučaju građenja acetala u cilju zaštite karbonilne grupe, zasnivaju na korišćenju kiselina kao katalizatora.

Do sada je pokazano da je kombinacija reagenasa trifenilfosfina i ugljen-tetrahlorida pomoću koje se može izvršiti hlorovanje i dehidratacija u kojima CCl_4 ima ulogu i reagensa i rastvarača.³⁰ Najpoznatija primena ove kombinacije reagenasa je *Appel*-ova reakcija^{6,31,32}, u kojoj se iz alkohola mogu dobiti alkil-hloridi, dok se karboksilne kiseline mogu prevesti u odgovarajuće hloride kiselina. Kinetika ove reakcije zavisi od korišćenog rastvarača, pri čemu se najbrže odvija u acetonitrilu,³⁰ dok je termodinamika reakcije povoljna zbog građenja OPPh_3 . U reakciji kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ i aldehida dobija se ekvimolarna smeša 1,1-dihloralkena i geminalnog dihlorida korišćenog aldehida.³³ Zbog malih brzina na sobnoj temperaturi, većina reakcija koje se izvode sa ovom kombinacijom reagenasa se odvijaju na temperaturama refluksa.³⁰

Predmet istraživanja prvog dela predložene doktorske disertacije bio bi proučavanje moguće upotrebe kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ pomoću koje bi se, pod neutralnim uslovima, odnosno bez dodatka kiseline, izvela sinteza acetala iz aldehida i alkohola, kao i sinteza tetrahidrofuranil-acetalne zaštite alkohola.

Poznato je da uvođenje funkcionalnih grupa koje sadrže azot dovodi do pojave značajnih bioloških aktivnosti,³⁴ mada potencijalno i toksičnosti, zbog baznosti, nukleofilnosti i sposobnosti stvaranja jakih vodoničnih veza i stabilnih kompleksa. Najistaknutiji primeri su prirodni proizvodi alkaloidi koji su i danas medicinski važna jedinjenja, ili služe kao vodeće strukture za razvoj novih lekova. Poznata je verzija jodoformske reakcije, koja koristi koncentrovani rastvor amonijaka kao bazu i omogućava direktnu transformaciju metil-ketona u nesupstituisane amide.^{35,36} Ukoliko se u ovoj reakciji umesto rastvora amonijaka iskoristi amin, kao rezultat dobija se smeša supstituisanih amida i α -oksoamida.³⁷

Predmet istraživanja drugog dela predložene doktorske disertacije je proučavanje oksidativnog aminovanja kroz moguću upotrebu kombinacije joda kao oksidacionog sredstva i amina kao nukleofila u cilju uvođenja amino-grupe ili grupa u α -položaj u odnosu na karbonil. Imajući na umu poznati mehanizam jodoformske reakcije, ovakva oksidacija α -položaja u odnosu na karbonil je očekivana, a bila bi potencijalno praćena supstitucionom reakcijom – zamenom joda aminom. Očekuje se da bi višestruka oksidacija i supstitucija, rezultirala nastajanjem imina, odnosno amidina u α -položaju u odnosu na keton. Bila bi izvršena optimizacija reakcionih uslova, koji vode najvećem prinosu hemijski (strukturno) i biološki najzanimljivijih proizvoda. Takođe bi bio predložen mehanizam ove reakcije. Sva sintetisana

jedinjenja (acetali i jedinjenja sa azotom) bila bi u potpunosti strukturno okarakterisana spektralnim metodama (MS, IR, UV, ^1H i ^{13}C NMR, uključujući 2D-eksperimente, a rendgenskom strukturnom analizom u slučaju jedinjenja sa pogodnim monokristalima).

Sinteza acetala, odnosno zaštita karbonilne ili alkoholne grupe, kod supstrata koji su osetljivi na kiselinu nije moguća primenom do sada poznatih metoda za acetalizaciju. Sinteza ovakvih acetalnih zaštita u baznim ili neutralnim uslovima, odnosno bez korišćenja protične ili *Lewis*-ove kiseline, a koja bi rešila ovaj problem, do sada nije poznata. Takođe, reakcije funkcionalizacije α -položaja metil-ketona kojima se dobijaju 1,2-difunkcionalizovana jedinjenja koja sadrže nekoliko atoma azota, nisu poznate. Jedinjenja koja sadrže vicinalnu imino i amidinsku funkcionalnu grupu nisu pronađena u literaturi.

Na osnovu prethodnih saznanja, postavljeni su sledeći ciljevi doktorske disertacije:

1. Ispitivanje mogućnosti sinteze acetala direktno iz aldehida i alkohola pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$. U cilju optimizacije ove metode sinteze i ispitivanja opsega reakcije (ovde se pod opsegom reakcije podrazumeva strukturna različitost supstrata na kojima može da se uspešno primeni ova reakcija) bila bi ispitana reaktivnost različitih alkohola, karbonilnih jedinjenja, kao i odvijanje reakcije u različitim reakcionim medijumima, kao i temperatura i vreme odvijanja reakcije.

2. Sinteza, hromatografsko prečišćavanje i spektralna karakterizacija sintetske biblioteke acetala dobijenih iz aldehida/ketona i alkohola pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ prethodno razvijenom metodom. Pri sintezi pomenute biblioteke bila bi varirana dužina i stepen račvanja alkil-niza korišćenog alkohola, kao i identitet korišćenih aldehida/ketona.

3. Ispitivanje mogućnosti sinteze tetrahidrofuranyl-acetala iz alkohola i autooksidovanog tetrahidrofurana pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$. U cilju optimizacije ove metode sinteze i ispitivanja opsega reakcije bili bi varirani korišćeni alkohola, odnos količina upotrebljenog CCl_4 i korastvarača, temperatura i vreme odvijanja reakciji. Reakcija bi takođe bila testirana na druge supstrate koji sadrže hidroksilnu grupu: fenoli, oksimi, kiseline i dr.

4. Sinteza, hromatografsko prečišćavanje i spektralna karakterizacija sintetske biblioteke acetala dobijenih iz alkohola i THF-a pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ prethodno razvijenom metodom.

5. Ispitivanje mogućnosti sinteze amida, imina α -oksoamidina, imina α -oksoamida, α -oksoamidina, α -oksoamida i diimina α -oksoketona i heterocikličnih molekula sa azotom, direktno iz metil-ketona i amina, korišćenjem joda kao oksidacionog sredstva.

6. Optimizacija metode sinteze imina α -oksoamidina direktno iz metil-ketona. Prilikom optimizacije i ispitivanja opsega reakcije bili bi menjani: korišćeni metil-ketoni, a koji bi se razlikovali po strukturi, prisustvu drugih funkcionalnih grupa i njihovoj orijentaciji prema ketonu, identitet amina, oksidacionog sredstva, kao i temperatura i vreme odvijanja reakcije.

7. Sinteza, hromatografsko prečišćavanje i spektralna karakterizacija sintetske biblioteke imina α -oksoamidina prethodno razvijenom metodom.

8. Ispitivanje kiselosti/baznosti imina α -oksoamidina i drugih gorepomenutih funkcionalnih grupa koje sadrže azot, mogućnost njihovog sililovanja, različitih pristupa redukciji ili tionovanju sa ciljem dobijanja vicinalnih diamina, odnosno α -oksotioamida. Analiza reakcionih smeša, izolovanje i hromatografsko prečišćavanje dobijenih proizvoda.

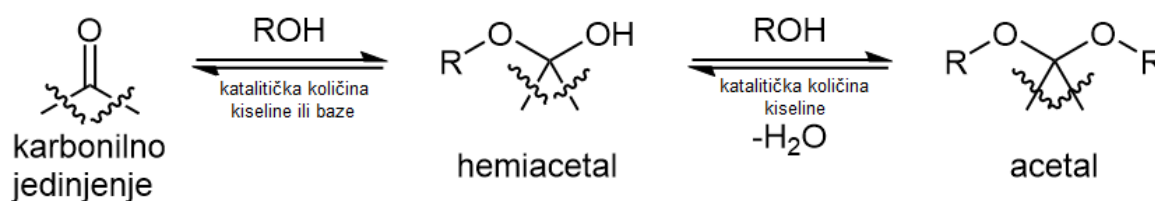
9. Detaljna strukturna karakterizacija spektralnim metodama (MS, IR, UV, ^1H i ^{13}C NMR, uključujući 2D-eksperimente), kao i detaljna interpretacija NMR-spektralnih podataka (potpuna asignacija ^1H i ^{13}C NMR-signal) sintetisanih jedinjenja. Potpuna ^1H NMR-spinska simulacija u cilju dobijanja svih relevantnih NMR-parametara: hemijsko pomeranje, konstante sprezanja i spektralna širina signala.

2. Opšti deo

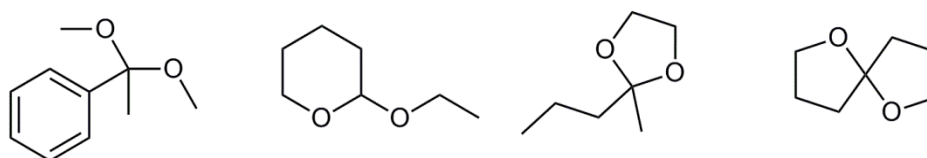
2.1. Acetali

2.1.1. Struktura acetala

Acetali nastaju reakcijom aldehida ili ketona sa 2 ekvivalenta alkohola i eliminacijom jednog molekula vode (šema 2.1.1). Acetal je širi termin koji se koristi za jedinjenja izvedena iz aldehida i ketona, ali se acetali dobijeni iz ketona nazvaju i ketalima. Mogu biti aciklični ili ciklični, sa jednim ili oba atoma kiseonika u prstenu, ili atomi kiseonika mogu biti deo dva različita prstena (šema 2.1.2). Acetalna funkcionalna grupa je strukturni fragment mnogih alkaloida, a igra i važnu biološku ulogu u bočnim lancima steroida i glikozida.²

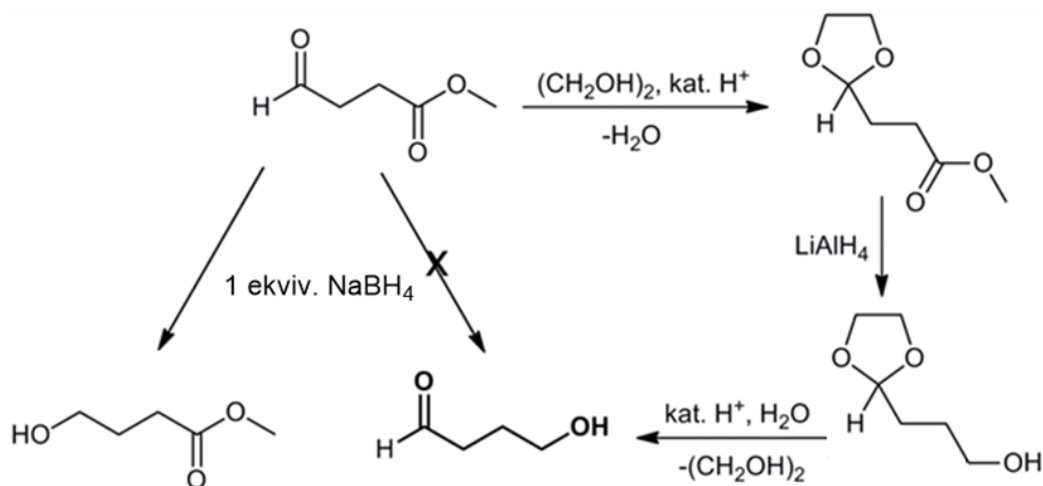


Šema 2.1.1. Sinteza acetala iz aldehida/ketona

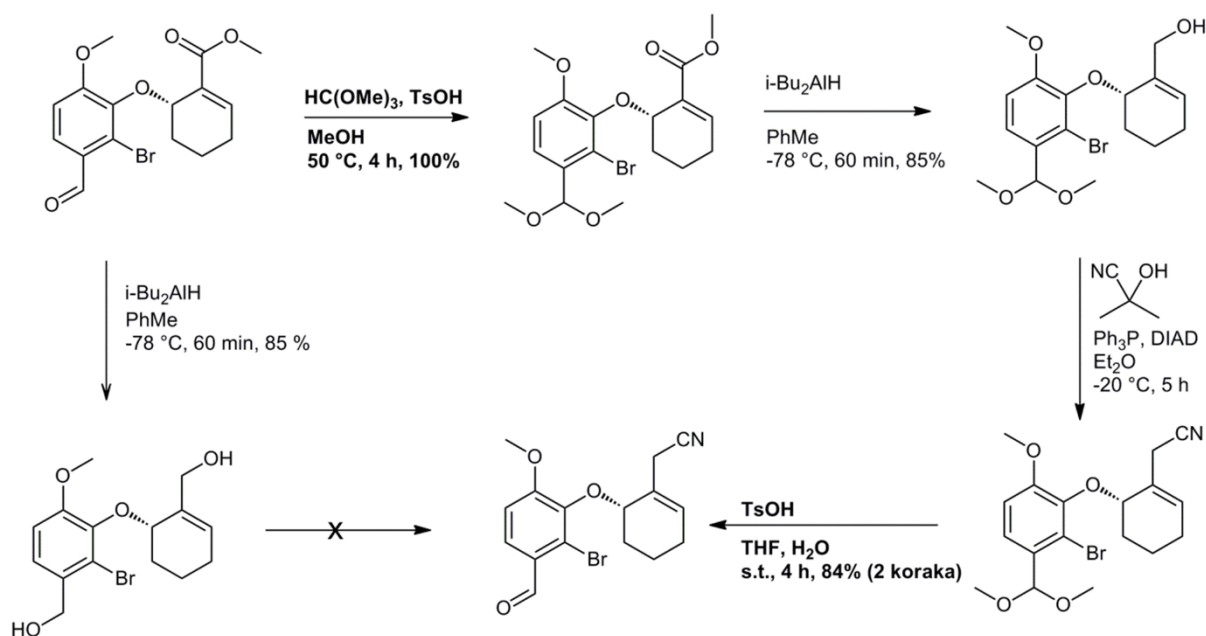


Šema 2.1.2. Strukturna raznovrsnost acetala

U organskoj sintezi primarna uloga acetalne funkcionalne grupe je kao zaštitna grupa. Acetalna zaštita se koristi kako bi se zaštitila elektrofilna karbonilna grupa od napada različitih reagensa, posebno nukleofila i redukcionih sredstava. Na primer, ako u molekulu postoje i aldehidna i estarska grupa, a potrebno je redukovati samo estarsku grupu, direktna redukcija je nemoguća jer bi, zbog veće elektrofilnosti, prvo bila redukovana aldehidna grupa. Ovaj problem se može rešiti korišćenjem acetalne zaštite (šema 2.1.3).²

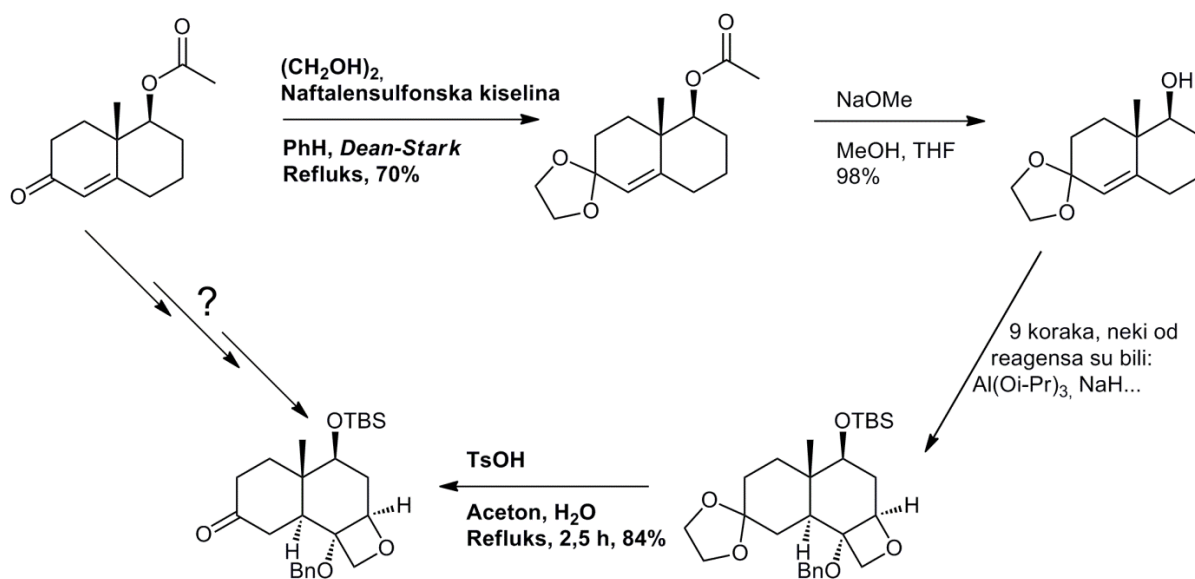


Šema 2.1.3. Redukcija estra u prisustvu aldehidne grupe, korišćenje acetalne zaštite



Šema 2.1.4. Deo sinteze morfina; uloga acetalne zaštite³⁸

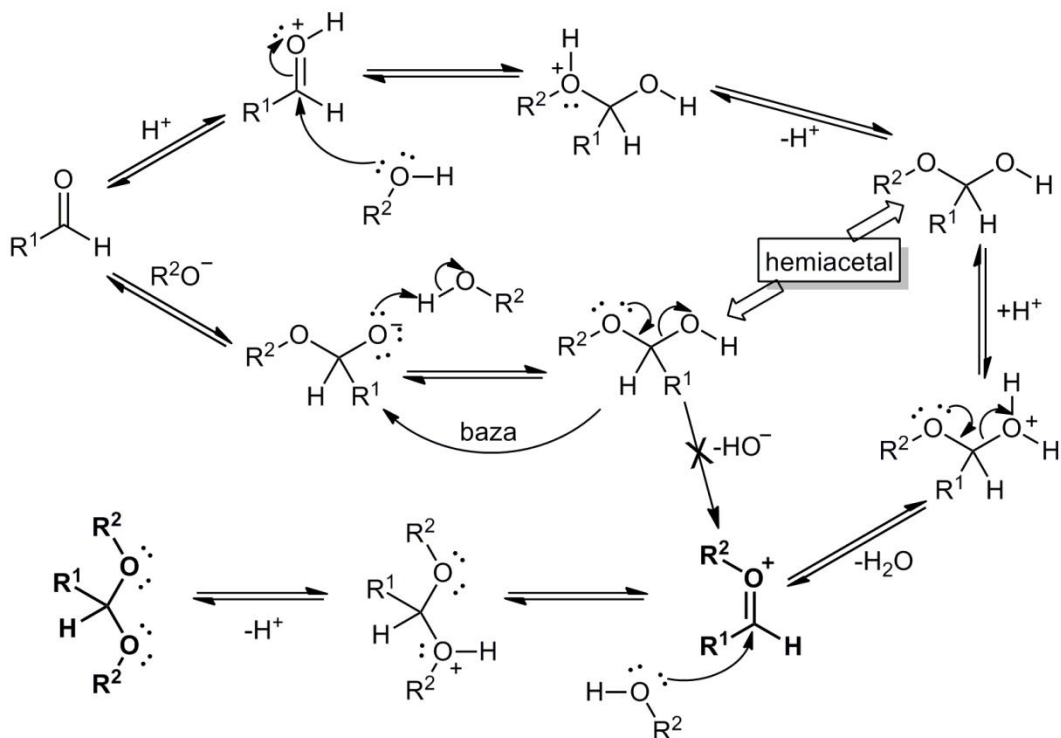
Na šemama 2.1.4 i 2.1.5 prikazani su delovi u sintezi morfina³⁸ (šema 2.1.4) i taksola⁴ (šema 2.1.5), poznatih biološki aktivnih jedinjenja, u kojima je korišćena acetalna zaštita. U sintezi morfina aldehidna grupa je zaštićena u obliku dimetil-acetala, kako bi se izvršila redukcija prisutne estarske grupe i reakcija nastalog alkohola sa cijanidom. Kada ne bi postojala acetalna zaštita došlo bi do neselektivne redukcije i aldehidne i estarske grupe. U sintezi taksola je keton zaštićen u obliku cikličnog acetala – 1,3-dioksolana. Ovako zaštićeni karbonil ne reaguje sa bazama i redukcionim sredstvima, a kiselom hidrolizom se nakon 10 sintetskih koraka selektivno, pored sililne, vrši skidanje acetalne zaštite.



Šema 2.1.5. Deo sinteze taksola; uloga acetalne zaštite⁴

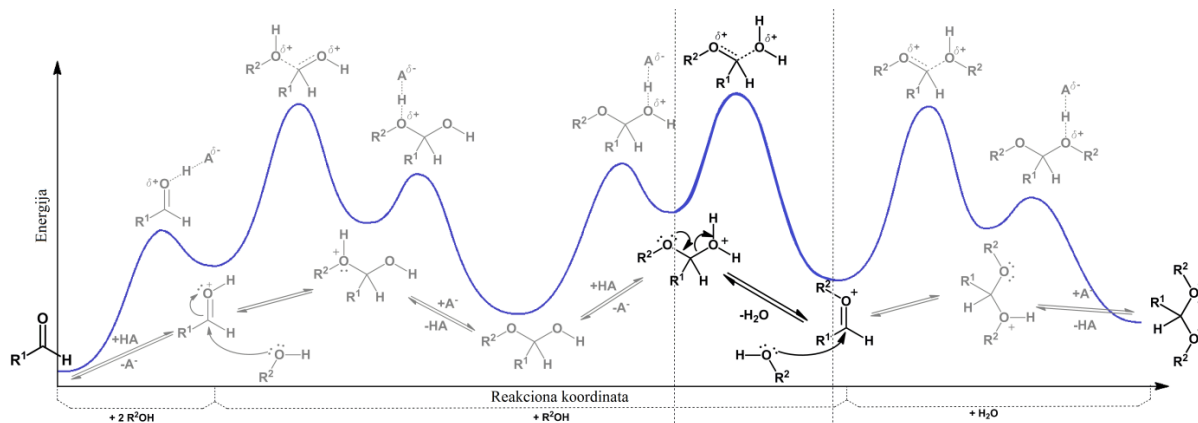
2.1.2. Mehanizam formiranja acetala, brzina reakcije i položaj ravnoteže (kisela kataliza)

U prvom koraku reakcije acetalizacije dolazi do adicije alkohola na karbonilno jedinjenje (aldehid) pri čemu nastaje hemiacetal. Građenje hemiacetala može biti kiselo ili bazno katalizovano: u kiseloj sredini dolazi do protonovanja karbonilnog kiseonika pri čemu nastaje bolji elektrofil, dok u baznoj sredini dolazi do deprotonovanja alkohola i on postaje bolji nukleofil (šema 2.1.6). Naredni koraci koji vode formiranju acetala mogući su samo u kiseloj sredini, jer se protonovanjem hidroksilne grupe hemiacetala dobija bolja odlazeća grupa (voda), čijim izbacivanjem nastaje alkil(alkiliden)oksonijum-katjon.² U baznoj sredini bio bi neophodan odlazak hidroksida uz istovremeni nastanak katjona, što je veoma sporo. Nukleofilnim napadom alkohola na nastali katjon i deprotonovanjem adukta dobija se acetal.

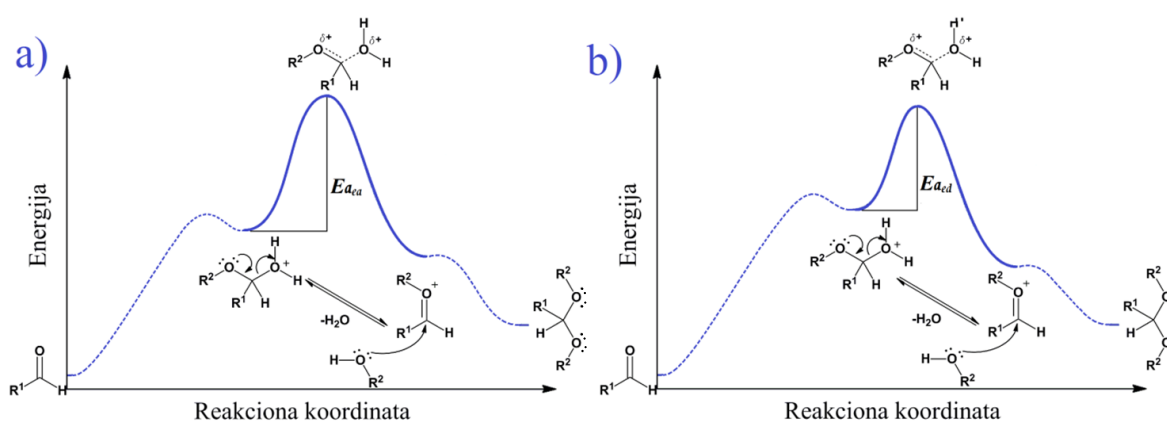


Šema 2.1.6. Mehanizam građenja hemiacetala i acetala

Korak koji određuje brzinu acetalizacije je nastajanje alkil(alkiliden)oksonijum-katjona (slika 2.1.1 i 2.1.2), a što je zaključeno na osnovu činjenice da je formiranje acetala brže kod aromatičnih aldehida, posebno kod onih sa elektron-donorskim supstituentima (koji stabilizuju katjon), uprkos manjoj koncentraciji (protonovanog) hemiacetala iz koga nastaju (slika 2.1.2). Na primer, etanol reaguje četrdeset puta brže sa benzaldehidom, nego sa acetaldehidom. U ovoj reakciji, odlazak molekula vode iz protonovanog hemiacetala je potpomognut prisutnim aromatičnim jezgrom koje se ponaša kao intramolekulski nukleofil.³⁹



Slika 2.1.1. Zavisnost relativne energije učesnika reakcije od toka reakcije građenja acetala



Slika 2.1.2. Najsporiji korak acetalizacije. Energija aktivacije protonovanog hemiacetala kada je R¹: a) elektron-akceptorska b) elektron-donorska grupa

Da bi se ubrzala reakcija dobijanja acetala, elektron-deficitarnih karbonila, ona se izvodi u prisustvu velike količine kiseline. Na primer, za formiranje cikličnog acetala hlorala i etilen-glikola potrebni su drastični uslovi: veliki višak koncentrovane sumporne kiseline i reakcionu smešu je potrebno zagrevati na 70 °C tokom 2 sata.⁴⁰ Elektron-deficitarniji, trifluoracetaldehid gradi stabilne hemiacetale, dok pod uobičajenim uslovima ne gradi acetale.⁴¹ Ketoni, uprkos nepovoljnijoj ravnoteži, lako daju ketale u prisustvu slabih kiselina (NH₄Cl i CaCl₂).⁴²

Građenje acetala je reverzibilna reakcija, a u većini slučajeva termodinamika te reakcije je nepovoljna jer dolazi do raskidanja C=O veze. Položaj ravnoteže acetalizacije zavisi od voluminoznosti reaktanata: ako postoji račva u bočnom nizu aldehida ili alkohola, ravnoteža reakcije će biti pomeren prema strani reaktanata. U tabeli 2.1.1 prikazan je sadržaj acetala u ravnoteži, koji se formira iz odgovarajućeg aldehida i alkohola, pri korišćenju 5 puta veće količine alkohola za reakciju acetalizacije.²

Prisustvo elektron-akceptorske grupe u bočnom lancu aldehida favorizuje nastanak acetala. Tako, konstante ravnoteže reakcije acetalizacije bromacetaldehida i acetaldehida sa etanolom iznose 0,1121 odnosno 0,0744. Stabilizacija aldehida konjugacijom nepovoljno utiče na položaj ravnoteže (tabela 2.1.1). Takođe, poznato je da su konstante ravnoteže za krotonaldehid i akrolein veoma niske i iznose 0,00063 odnosno 0,0045.²

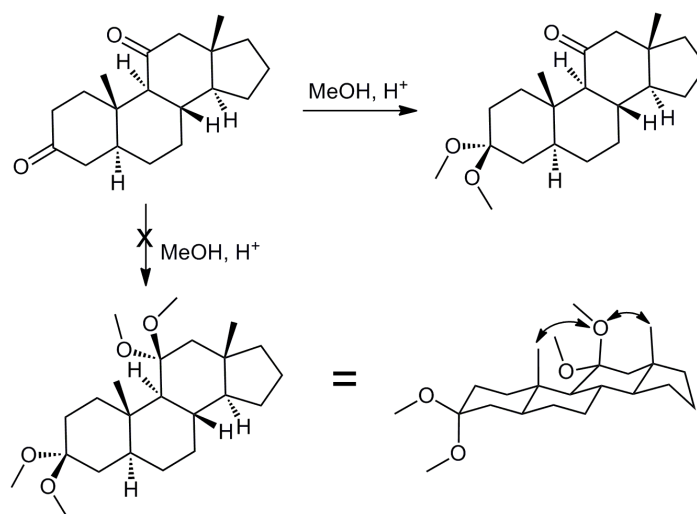
Tabela 2.1.1. Uticaj sternih smetnji i konjugacije karbonila na sadržaj acetala u ravnoteži dobijenoj mešanjem odgovarajućeg aldehida i alkohola u molskom odnosu 1:5.

aldehid	etanol	cikloheksanol	2-propanol
acetaldehid	78	56	43
benzaldehyd	39	23	13
2,2-dimetilpropanal	56	16	11

Iako je brzina formiranja ketala veća od brzine formiranja acetala, ravnotežna koncentracija ketala je niža u poređenju sa ravnotežnom koncentracijom acetala, što znači da je ravnoteža pomeren na stranu reaktanata. Veliki uticaj na prinos ketala imaju sterni faktori (tabela 2.1.2). Na primer, promena alkohola od metanola do izopropanola višestruko smanjuje količinu nastalog ketala. Kada se uporede ciklični ketoni različitih veličina prstena, cikloheksanoni pokazuju najveći udeo ketala u ravnoteži, dok su ravnotežne koncentracije ketala ciklopentanona i cikloheptanona značajno manje. Takođe, sterni faktori, posebno 1,3-diaksijalne interakcije u formiranom ketalu, imaju ključnu ulogu u hemoselektivnoj acetalizaciji manje sterno zaklonjene keto-grupe prikazanog diketona (šema 2.1.7).⁴³

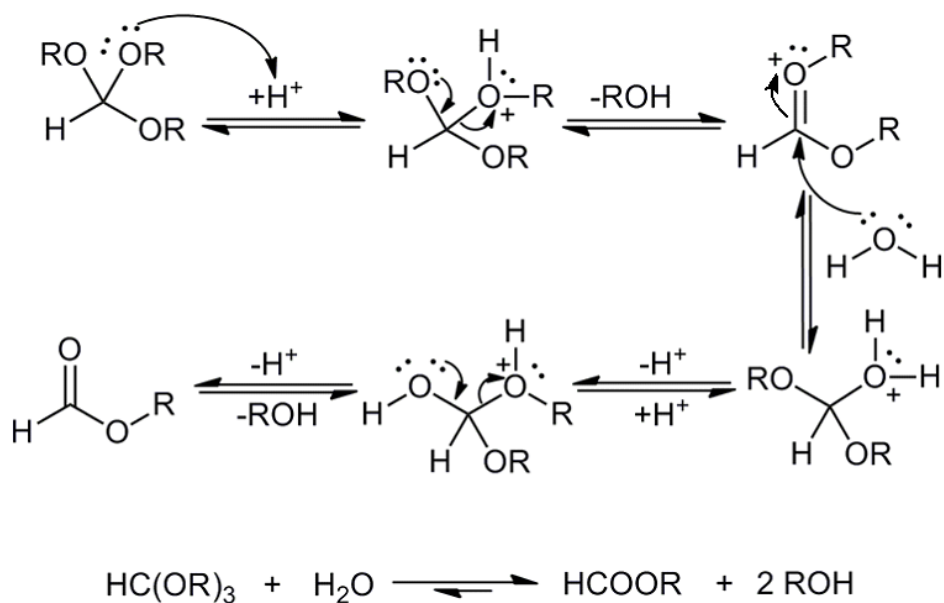
Tabela 2.1.2. Zavisnost sadržaja ketalu u smeši odgovarajućeg ketona i alkohola od veličine prstena cikličnog ketona. Keton i alkohol su pomešani u molskom odnosu 1:1000.

keton	metanol	etanol	izopropanol
3-metilciklopentanon	24	-	-
3-metilcikloheksanon	93	33	0
3-metilcikloheptanon	21	-	-



Šema 2.1.7. Hemoselektivno građenje ketalu

Pomeranje ravnoteže u smeru građenja proizvoda (acetala) moguće je ostvariti korišćenjem jednog od reaktanata u velikom višku (alkohol), ili odvođenjem jednog od proizvoda iz reakcione smeše (voda). Odvođenje vode iz reakcione smeše moguće je ostvariti azeotropnom destilacijom (korišćenjem *Dean-Stark*-ove metode), ili korišćenjem ortoformijata koji imaju ulogu dehidatacionog sredstva. Ortoformijati u reakciji sa vodom daju estar uz oslobađanje dva molekula alkohola (šema 2.1.8). U istu svrhu mogu se koristiti estri silicijumove i sumporne kiseline, kao i ketali acetona.²

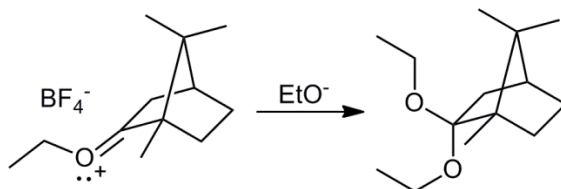


Šema 2.1.8. Mehanizam i ukupna reakcija ortoformijata i vode

2.1.3. Drugi načini dobijanja acetala

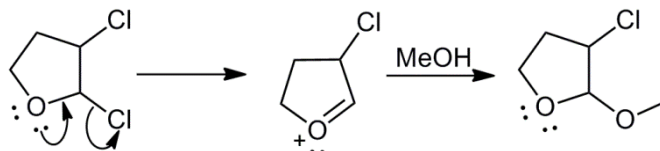
2.1.3.1. Dobijanje acetala koje uključuje alkilalkilidenoksonijum-jone

a. Iz *O*-alkilovanih karbonila. Acetali se mogu dobiti u reakciji alkilalkilidenoksonijum-soli koje imaju nenukleofilni kontra-jon, kao što je BF_4^- , sa alkoksidom⁴⁴ (šema 2.1.9).



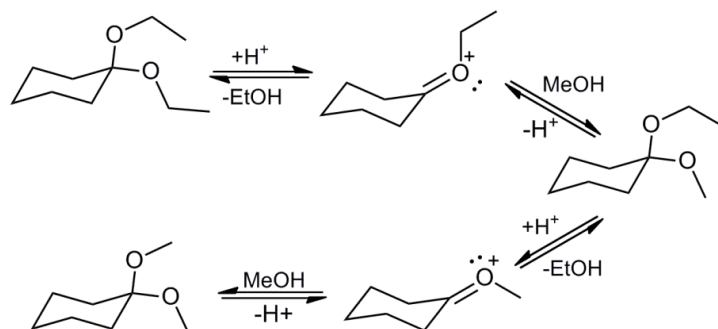
Šema 2.1.9. Dobijanje acetala iz *O*-alkilovanih karbonila

b. Iz α -halogen-etara. α -Halogen-etre je moguće dobiti iz karbonila ili halogenovanjem etara (šema 2.1.10).⁴⁵



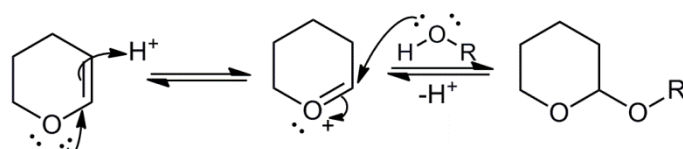
Šema 2.1.10. Dobijanje acetala iz α -halogen-etara

c. Transacetalizacija.⁴⁶ Ova reakcija je katalizovana kiselinom² i položaj ravnoteže između dva acetala zavisi najviše od voluminoznosti alkil-grupa u alkoholima. Tako, ukoliko se pomeša jedan ekvivalent dietil-acetala cikloheksanona sa dva ekvivalenta metanola, u prisustvu kiseline, u ravnoteži će se nalaziti pet puta veća količina dimetil-acetala (šema 2.1.11).



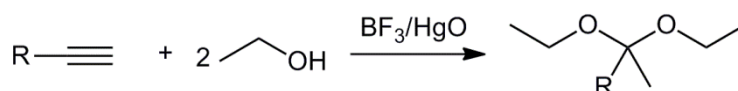
Šema 2.1.11. Dobijanje acetala transacetalizacijom

d. Adicija alkohola na enol-etre. Alkoholi se često štite u obliku tetrahidropirani acetala.² Adicija alkohola na enol-etre (npr. 3,4-dihidro-2*H*-piran) odigrava se preko *O*-alkilalkilidenoksonijum jona (šema 2.1.12).



Šema 2.1.12. Dobijanje acetala adicijom alkohola na enol-etre

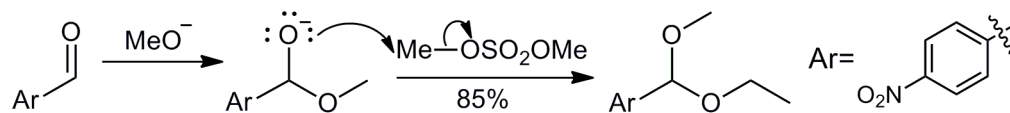
e. Iz alkina. Ketali se mogu dobiti u reakciji alkina i alkohola u prisustvu *Lewis*-ovih kiselina i Hg^{2+} jona (šema 2.1.13).²



Šema 2.1.13. Dobijanje acetala iz alkina i alkohola

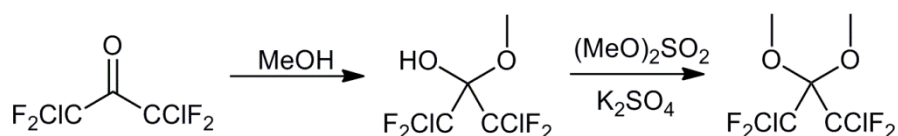
2.1.3.2. Dobijanje acetala pod baznim uslovima

Acetale je moguće dobiti alkilovanjem anjona hemiacetala, pod uslovom da je sam anjon dovoljno stabilan. Primenljivost reakcije je ograničena na aldehide koji grade stabilne hemiacetale, odnosno dovoljno elektrofilne aldehide (šema 2.1.14).²



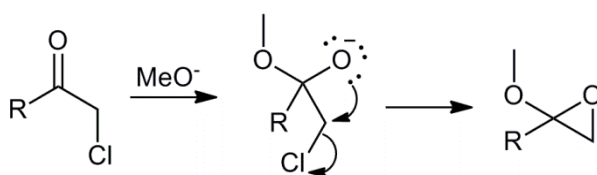
Šema 2.1.14. Dobijanje acetala alkilovanjem anjona hemiacetala

Na šemi 2.1.15. prikazano je dobijanje acetala perhalogenovanog acetona. Građenje acetala ovog karbonila ne bi bilo moguće pod kiselim uslovima.²

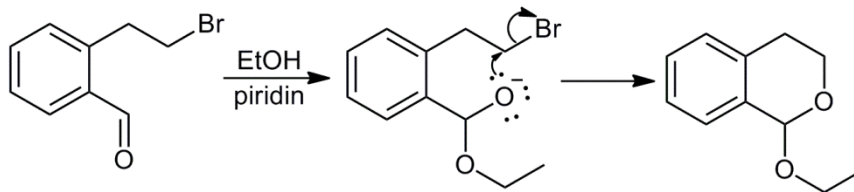


Šema 2.1.15. Dobijanje dimetil-acetala perhalogenovanog acetona alkilovanjem anjona hemiacetala

Adicijom alkoksida na α -halogen-karbonile dolazi do zatvaranja epoksida, formalno dajući acetal (šema 2.1.16).^{47,48} Veći prstenovi se mogu dobiti iz drugih halogenovanih karbonila, ali mnogo ređe (šema 2.1.17).⁴⁹



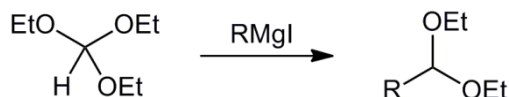
Šema 2.1.16. Dobijanje alkoksi epoksida intramolekulskim alkilovanjem



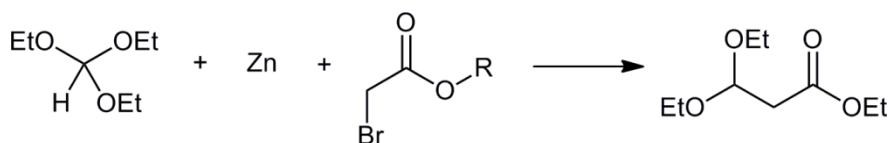
Šema 2.1.17. Dobijanje acetala intramolekulskim alkilovanjem

2.1.3.3. Dobijanje acetala iz ortoestara

Acetali se mogu dobiti i iz ortoestara, nukleofilnom supstitucijom jedne alkoksi grupe. Na šemi 2.1.18. prikazano je dobijanje acetala u reakciji *Grignard*-ovog reagensa i ortoformijata.^{6,50-53} Acetali se mogu dobiti i reakcijom Reformatskog iz α -bromestara (šema 2.1.19).⁵⁴

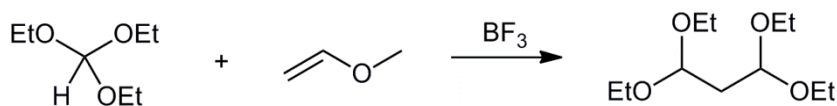


Šema 2.1.18. Dobijanje acetala u reakciji ortoestra sa *Grignard*-ovim reagensom

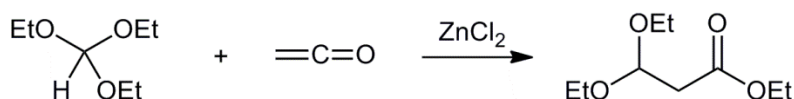


Šema 2.1.19. Dobijanje acetala reakcijom ortoestra sa reagensom Reformatskog

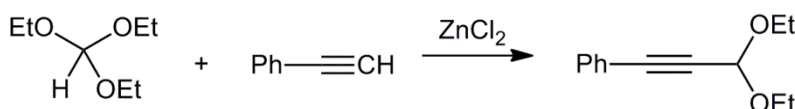
Acetali dikarbonilnih jedinjenja mogu se dobiti u reakciji ortoestara sa vinil-etrom u prisustvu *Fridel-Crafts*-ovog katalizatora (šema 2.1.20).⁵⁵ Keten i ortoformijat u prisustvu cink-hlorida daju 3,3-dietoksi acetal estra propanske kiseline (šema 2.1.21).² U prisustvu ovog katalizatora dolazi i do adicije alkina na ortoformijate (šema 2.1.22).⁵⁶ Hidrogenizacija etilbenzoata uz pomoć diizobutilaluminijum-hidrida dovela je do građenja acetala prikazanog na šemi 2.1.23.²



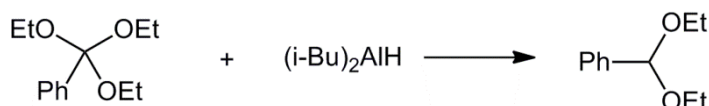
Šema 2.1.20. Dobijanje acetala reakcijom ortoestra sa vinil-etrom



Šema 2.1.21. Dobijanje acetala reakcijom ortoestra sa ketenom



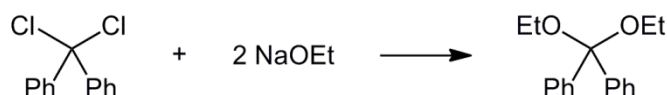
Šema 2.1.22. Dobijanje acetala reakcijom ortoestra sa alkinom



Šema 2.1.23. Dobijanje acetala reakcijom ortoestra sa diizobutilaluminijum-hidridom

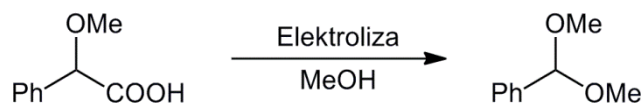
2.1.3.4. Ostale metode

Na šemi 2.1.24. prikazano je dobijanje dietil-acetala iz geminalnog dihlorida.² Ovakav način dobijanja acetala (zamena halogenida alkoksi-grupom) od značaja je samo u sistemima u kojima eliminacija nije moguća.^{6,57}



Šema 2.1.24. Dobijanje acetala iz geminalnih dihlorida

Acetali benzaldehida i benzofenona se mogu dobiti u dobrom prinosu elektrolizom α -metoksifenilsirćetne kiseline i α -metoksidifenilsirćetne kiseline u metanolu ili etanolu (šema 2.1.25).⁵⁸ Takođe, 1,4-adicija vinil-etara na α,β -nezasićena karbonilna jedinjenja vodi građenju acetala (šema 2.1.26).⁵⁹



Šema 2.1.25. Dobijanje acetala elektrolizom



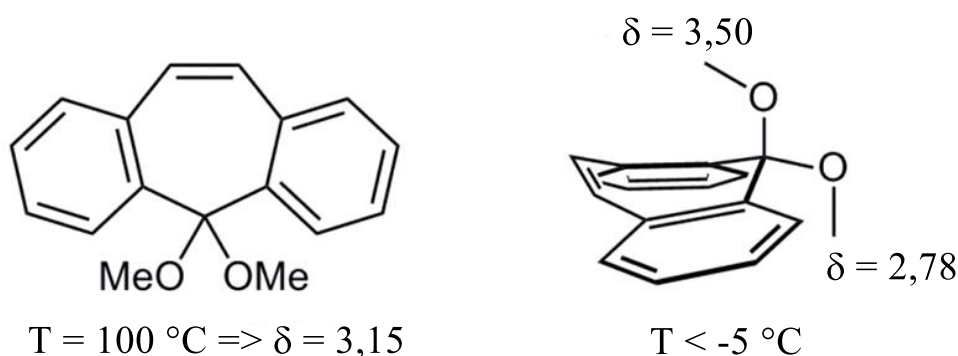
Šema 2.1.26. Dobijanje acetala 1,4-adicijom vinil-etara na α,β -nezasićena karbonilna jedinjenja, nalik *Diels-Alder*-ovoj reakciji

2.1.4. Osobine acetala

Acetali dobijeni iz alifatičnih alkohola i aldehida su bezbojne tečnosti sa voćnim ili cvetnim mirisom², dok višesupstituisani ciklični acetali često imaju miris sličan kamforu. Mnogi od njih su našli primenu u industriji parfema, a mogu se koristiti i kao rastvarači. Acetalna grupa je i od velike važnosti u hemiji polimera, na primer u proizvodnji polivinil-acetala. Vinil-ketali se takođe koriste kao monomeri za polimerizaciju.² Hemijska analiza acetala se skoro uvek bazira na njihovoj hidrolizi do alkohola i karbonila, nakon čega se oni analitički određuju.

U infracrvenom spektru acetala lako je uočljivo nekoliko jakih traka u nespecifičnom regionu jednostrukih veza ($1050\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) u kome etri i alkoholi takođe apsorbuju.⁶⁰ Za slabu traku na $2820\text{--}2830\text{ cm}^{-1}$ se veruje da potiče od acetala. Najbolje su proučeni IC i ramanski spektri dimetil-acetala formaldehida.²

Pri ketalizaciji acetona, u NMR-spektru se može uočiti pomeranje signala vodonika metil-grupa acetona sa δ 2,10 na δ 1,18. Pomeranja vodonika na acetalnom ugljeniku alifatičnih aldehida nalaze se u opsegu δ 4,4–4,8. Signal koji potiče od metoksi-grupe dimetil-acetala može imati različite vrednosti hemijskih pomeranja. Na primer, u slučaju 1-metoksipiranoze vodonici ekvatorijalne metoksi-grupe javljaju se na δ 3,3–3,32, a aksijalni vodonici na δ 3,12–3,16. Još značajnija razlika između metoksi-grupa dimetil-acetala se javlja ukoliko je njegova konformacija zaključana. Na primer, na $100\text{ }^\circ\text{C}$, acetal prikazan na šemi 2.1.27. brzo menja konformaciju, te se može videti samo jedan signal od metoksi-grupa. Ukoliko se temperatura snizi ispod $-5\text{ }^\circ\text{C}$, dovoljno se uspori konformaciona izmena da bi hemijsko okruženje metoksi-grupa bilo različito, pa su i njihova pomeranja u ^1H NMR-spektru drugačija.⁶¹ Razlika u pomeranju metoksi-grupa najvećim delom potiče od dijamagnetne zaštite benzenom, metoksi-grupe u ravni.



Šema 2.1.27. Zavisnost hemijskog pomeranja vodonika metoksi-grupa acetala od temperature

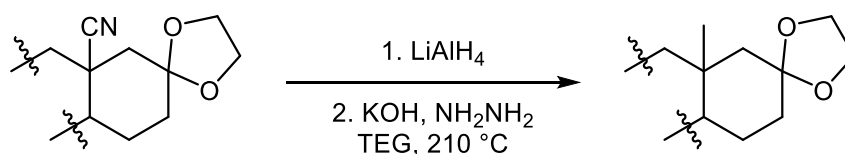
2.1.5. Reakcije acetala

2.1.5.1. Acetali kao zaštitne grupe

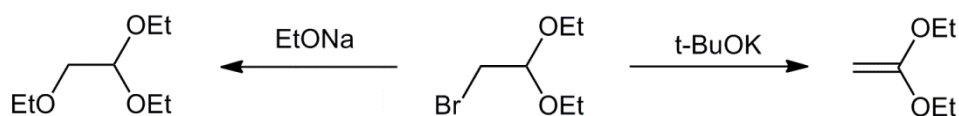
Jedna od najznačajnijih osobina acetala je izražena razlika između njihove stabilnosti pod baznim i njihove velike reaktivnosti pod kiselim uslovima. Alkoksi-grupa se može smatrati dobrom odlazećom grupom samo kada je protonovana ili koordinisana sa *Lewis*-ovom kiselinom. Stoga, acetali ne reaguju sa bazama i nukleofilnim reagensima.^{1,2}

Aldehidi i alkoholi su veoma osetljivi na dejstvo oksidacionih sredstava u baznoj sredini. Karbonilna grupa aldehida može biti napadnuta odgovarajućim oksidacionim sredstvom, odmah zatim gubeći vodonik, ili se na nju može vezati hidroksi-grupa; u tom slučaju vodonik postaje dostupan kao hidrid. U deprotonovanoj formi, alkoholi i karbonili su osetljivi na napad elektrofila. Prevođenjem u acetale, aldehidi, ketoni i alkoholi gube osetljivost na dvoelektronske oksidacije i u odsustvu protona i *Lewis*-ovih kiselina, nereaktivni su poput etara.^{1,2}

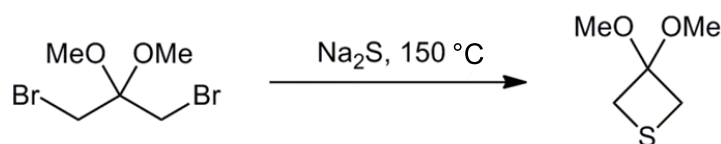
Stabilnost acetala u prisustvu jakog redukcionog sredstva⁶² (LiAlH_4) i pod izrazito baznim uslovima (KOH) prikazana je na šemi 2.1.28. Na šemama 2.1.29, 2.1.30. i 2.1.31. dati su još neki primeri koji govore o stabilnosti acetala pod uslovima $\text{S}_{\text{N}}2$ i $\text{E}2$ reakcija, u prisustvu dobrog nukleofila na visokoj temperaturi i u prisustvu izrazito jake baze.



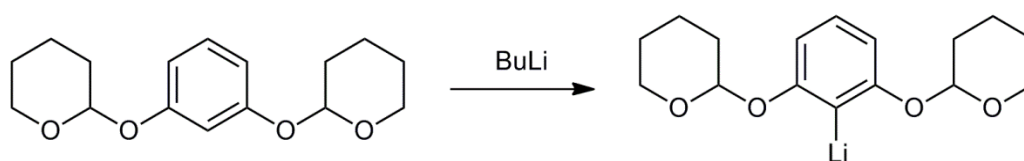
Šema 2.1.28. Stabilnost acetala pod jako baznim i redukcionim uslovima



Šema 2.1.29. Stabilnost acetala pod uslovima S_N2 i E2 reakcija



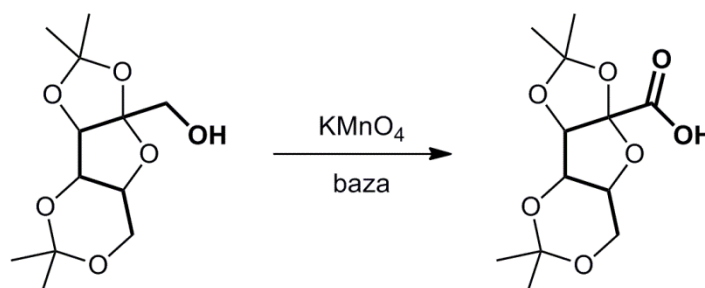
Šema 2.1.30. Stabilnost acetala u prisustvu dobrog nukleofila na visokoj temperaturi



Šema 2.1.31. Stabilnost acetala u prisustvu jake baze

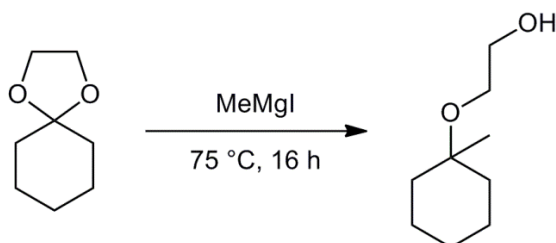
Acetalna grupa je u alkalnoj sredini otporna na dejstvo najjačih redukcionih sredstava. Na primer, redukcija azida do amina ili debenzilovanje benzil-tioetra natrijumom u tečnom amonijaku može biti izvedeno bez uticaja na acetalnu grupu.² Katalitička hidrogenizacija nitrogrupe pod pritiskom vodonika od 115 atm, redukcija nitro grupe litijum-aluminijum-hidridom u refluktujućem tetrahidrofuranu, kao i redukcija estara istim reagensom može se vršiti bez uticaja na prisutnu acetalnu grupu.²

U jednom od koraka u sintezi vitamina C, prikazanom na šemi 2.1.32, izvršena je oksidacija primarne alkoholne grupe do kiseline pomoću $KMnO_4$, bez uticaja na acetal koji je prisutan u molekulu.⁶³

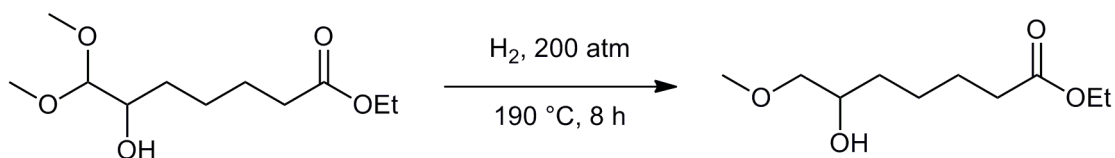


Šema 2.1.32. Stabilnost acetala u prisustvu jakog oksidacionog sredstva u baznim uslovima

Međutim, neki primeri pokazuju da specifični acetali nisu neograničeno stabilni prema redukcionim sredstvima. Na povišenoj temperaturi, acetali mogu reagovati sa *Grignard*-ovim reagensom (šema 2.1.33)^{6,50}, ili ih je moguće hidrogenizovati do etara (šema 2.1.34).

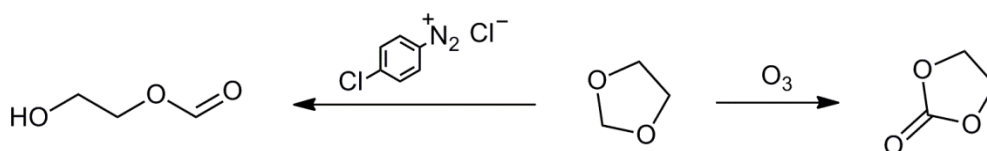


Šema 2.1.33. Reakcija acetala sa *Grignard*-ovim reagensom

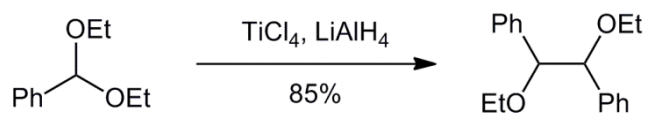


Šema 2.1.34. Hidrogenizacija acetala do etra

Acetali nekada mogu reagovati i sa jakim elektrofilima. Na primer, 1,3-dioksolan, sa *p*-hlorfenildiazonijum-hloridom daje 2-hidroksietil-formijat, a u reakciji sa ozonom daje glikol-karbonat (šema 2.1.35).² Takođe, određeni acetali mogu se i dimerizovati, ukoliko se tretiraju $\text{TiCl}_4\text{-LiAlH}_4$ reagensom (šema 2.1.36).⁶⁴



Šema 2.1.35. Reakcije acetala sa jakim elektrofilima



Šema 2.1.36. Dimerizacija acetala pod kiselo-reduktivnim uslovima

2.1.5.2. Hidroliza acetala

Reakcija formiranja acetala je reverzibilna i svi acetali se u prisustvu kiseline hidrolizuju do karbonila i alkohola. Hidroliza se odvija preko katjona i ograničavajući korak je formiranje ovog katjona iz konjugovane kiseline acetala.^{1,2}

U slabo kiselim rastvorima brzina hidrolize zavisi od koncentracije vodonikovih jona, dok u kiselijim rastvorima brzina ove reakcije zavisi od entalpije. Nastajanje karbkatjona koji je delokalizovan na susednom kiseoniku alkilalkilidenoksonijum-jona omogućava relativno brzo razlaganje acetala. Stabilnost katjona je takođe podržana činjenicom da nastajanje katjona ne prate promene u skeletu.²

Brzina reakcije hidrolize zavisi od supstituenata na karbonilnom ugljeniku, pa se tako, brzine hidrolize pentaeritritol-acetala formaldehida, acetaldehida i acetona nalaze u odnosu 1:6000:10⁷. Uticaji supstituenata odgovaraju tipičnoj S_N1-reakciji. Brzine hidrolize dietil-acetala nekih karbonilnih jedinjenja u jako kiseljoj sredini date su u tabeli 2.1.3.

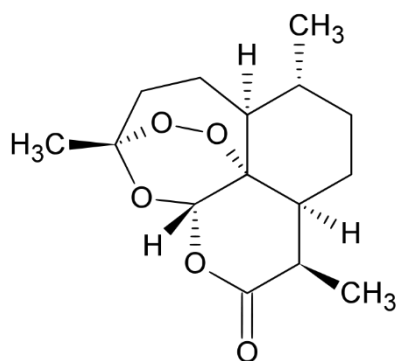
Tabela 2.1.3. Brzine hidrolize dietil-acetala nekih karbonilnih jedinjenja. Reakcije su vršene u smeši dioksana i vode (1:1, 25 °C, pH 0).

karbonilno jedinjenje	hidroliza acetala		
	k (s ⁻¹)	$\log k/k_0$	$t_{1/2}$ (s) ^a
aceton	750 (=k ₀)	0,000	0,001
acetaldehid	0,248	-3,482	2,8
formaldehid	4,13·10 ⁻⁴	-7,26	16 800
hloracetaldehid	1,03·10 ⁻⁴	-7,863	67 300
krotonaldehid	298	-0,4	0,002
benzaldehid	7,07	-2,026	0,1

^avreme za koje se polovina od ukupne količine acetala razloži do sastavnih komponentata

Poređenjem brzine hidrolize dietil-acetala krotonaldehida i acetaldehida može se zaključiti da rezonantna stabilizacija ubrzava formiranje katjona, a samim tim i reakciju hidrolize ovih acetala. Takođe, utvrđeno je da prisustvo α -vodonikovih atoma značajno ubrzava hidrolizu (svaki vodonikov atom ubrzava reakciju 3–5 puta).²

Brzina reakcije hidrolize cikličnih acetala je manja od brzine hidrolize acikličnih (pentaeritritol-acetal formaldehida se hidrolizuje 10⁴ puta sporije od dietil-acetala formaldehida). Razlog za to su najverovatnije stereoelektronski efekti. Brza hidroliza zahteva paralelnu orijentaciju C–O veze koja se raskida i slobodnog elektronskog para neprotonovanog kiseonika. Artemizinin, prikazan na šemi 2.1.38, zbog krute strukture u kojoj ovi uslovi nisu ispunjeni, vrlo se sporo hidrolizuje. Još sporija je hidroliza α -karbonil-acetala, kao i polihalogenovanih koji su stabilni i na 100 °C u prisustvu mineralne kiseline.² Utvrđeno je i da promenom dimetil- preko dietil- do diizopropil-acetala brzina hidrolize raste skoro pravilno, za red veličine.



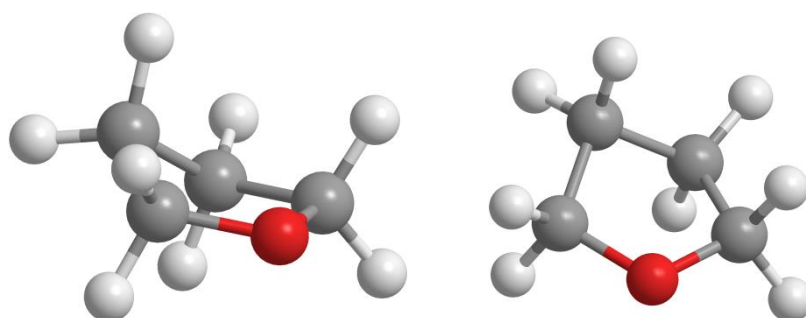
Šema 2.1.37. Struktura artemizinina

Prilikom hidrolize acetala u preparativne svrhe, treba imati u vidu da produkti mogu podleći sekundarnim reakcijama pod uticajem prisutne kiseline, a takođe i druge grupe prisutne u molekulu mogu reagovati. Hidrolizu treba vršiti pažljivo, ne koristeći povišenu temperaturu, duže vreme, kao ni jaču kiselinu od potrebne. Poznavanje brzina hidrolize, koja se često dosta razlikuje, čini selektivne hidrolize mogućim.

2.2. Tetrahidrofuran

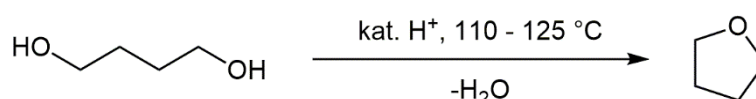
2.2.1. Opšte osobine i dobijanje tetrahidrofurana

Tetrahidrofuran (THF) je petočlani zasićeni ciklični etar molekulske formule $(\text{CH}_2)_4\text{O}$ (šema 2.2.1). Pod normalnim uslovima je bezbojna tečnost male viskoznosti⁶⁵ i manje gustine⁶⁶ od vode. Mrzne na $-108,4^\circ$, a ključa na 66°C .⁶⁶ Tetrahidrofuran je polarni aprotični organski rastvarač, mešljiv sa vodom i svim organskim rastvaračima^{66,67}, i sa izuzetnom sposobnošću da kompleksira metalne jone.⁶⁸



Slika 2.2.1. Tetrahidrofuran u konformaciji otvorene koverta, predstavljen pomoću modela kuglica i štapića, posmatran iz različitih uglova

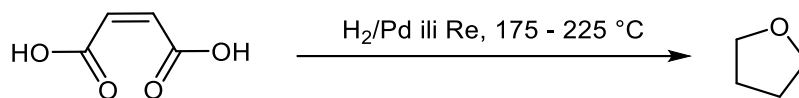
Tetrahidrofuran se industrijski najčešće dobija kiselo-katalizovanom dehidratacijom 1,4-butandiola⁶⁹ (šema 2.2.1), a godišnje se proizvede oko 200000 tona tetrahidrofurana. Negativna strana ovog načina dobijanja je korišćenje H_2SO_4 , koja je toksična, korozivna i teško se uklanja iz reakcione smeše.



Šema 2.2.1. Dobijanje tetrahidrofurana kiselo-katalizovanom dehidratacijom 1,4-butandiola

Kao efikasni katalizatori u procesu dobijanja tetrahidrofurana mogu se iskoristiti i heteropolifosforne kiseline sa kalajem i molibdenom, i silika-gel.⁷⁰ Takođe, tetrahidrofuran se može dobiti dehidratacijom 1,4-butandiola u vodi na veoma visokim temperaturama ($200\text{--}350^\circ\text{C}$).⁷¹

Tetrahidrofuran veoma visoke čistoće (99,95%) dobija se redukcijom maleinske kiseline (šema 2.2.2) na povišenoj temperaturi. Drugi načini dobijanja, oksidacija *n*-butana praćena katalitičkom hidrogenizacijom⁷² ili katalitička hidrogenizacija furana⁷³, znatno se ređe primenjuju.

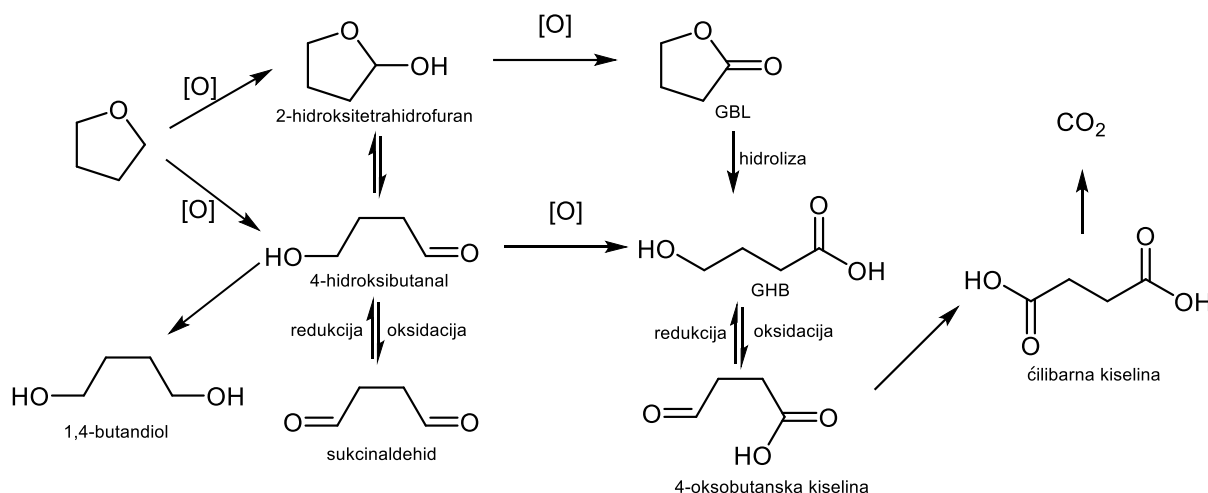


Šema 2.2.2. Dobijanje tetrahidrofurana redukcijom maleinske kiseline

2.2.2. Toksičnost tetrahidrofurana

Tetrahidrofuran spada u relativno malo toksične rastvarače, sa srednjom letalnom dozom (LD₅₀) sličnom onoj za aceton. Velike doze tetrahidrofurana imaju anestetičko dejstvo na žive organizme.^{74,75} Utvrđeno je da se tetrahidrofuran akumulira u masnom tkivu i mozgu eksperimentalnih miševa. Generalno, izlaganje ljudi visokim koncentracijama THF-a uzrokuje nespecifične promene jetre, bubrega i tiroidne žlezde, a THF pored toga brzo prodire kroz kožu uzrokujući dehidraciju, ali nema iritirajuće dejstvo.

Kao krajnji proizvod metabolizma tetrahidrofurana, u živim organizmima, dobijaju se ugljen-dioksid i voda (šema 2.2.3). Najpre se vrši oksidacija tetrahidrofurana enzimima jetre, a proizvodi ove oksidacije (2-hidroksitetrahidrofuran i 4-hidroksibutanal) dalje podležu oksidaciji pri čemu nastaju γ -butirolakton (GBL), γ -hidroksibuterna kiselina (GHB) i sukcinaldehid.⁷⁶



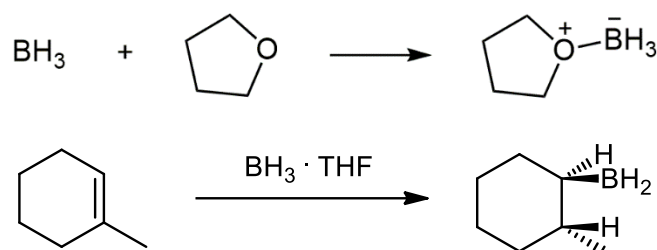
Šema 2.2.3. Metabolički putevi tetrahidrofurana u živim organizmima

2.2.3. Upotreba tetrahidrofurana kao rastvarača

Tetrahidrofuran je aprotičan rastvarač umerene polarnosti. U njemu je rastvoran širok spektar polarnih i nepolarnih organskih jedinjenja. Polarniji je od svog acikličnog analoga – dietil-etra, pa ima i veću sposobnost rastvaranja polarnih organskih jedinjenja. Pored toga, u poređenju sa dietil-etrom, ima veću moć kompleksiranja organometalnih jedinjenja i borana, pa se često koristi u *Grignard*-ovoj reakciji (slika 2.2.2).

2.2.3.1. Tetrahidrofuran u reakcijama hidroborovanja

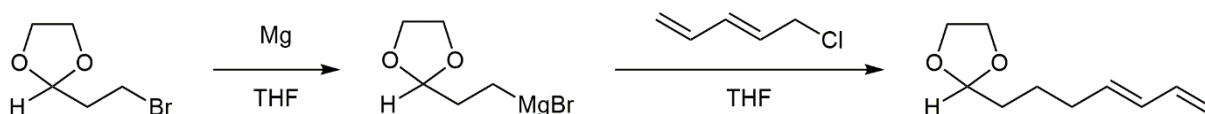
Boran je komercijalno dostupan kao tetrahidrofuranski i dietiletarški rastvor, u kojima postoji u obliku *Lewis*-ovog kiselo-baznog kompleksa sa etarskim rastvaračem (šema 2.2.4).⁷⁷



Šema 2.2.4. Reakcija hidroborovanja u kojoj se kao rastvarač-kompleksirajuće sredstvo koristi tetrahidrofuran

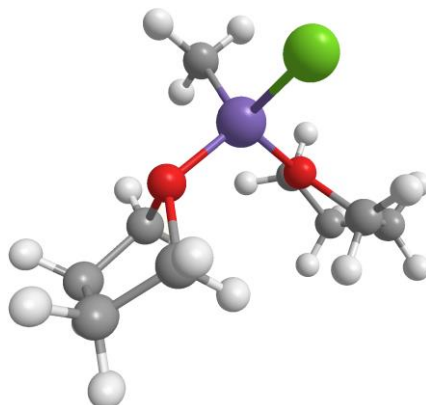
2.2.3.2. Tetrahidrofuran u reakcijama dobijanja organometalnih jedinjenja

Grignard-ov reagens i organolitijumova jedinjenja su dobri nukleofili, pa je njihova priprema u elektrofilnim rastvaračima (etil-acetat, aceton i acetonitril) nemoguća. Takođe, ni protični organski rastvarači (alkoholi) nisu dobar izbor, s obzirom na to da su ovi reagensi i jake baze. Zbog veoma male rastvorljivosti organometalnih jedinjenja u ugljovodonicima, reakcije sa organometalnim jedinjenjima se ne izvode ni u alkanima. Najpodesniji rastvarači za reakcije sa organometalima su etri – dietil-etar i tetrahidrofuran (šema 2.2.5 i slika 2.2.2). Mana dietil-etra je njegova niska tačka ključanja kao i nešto slabija moć kompleksiranja ovih reagenasa u poređenju sa tetrahidrofuranom, dok je tetrahidrofuran higroskopan i proces njegovog sušenja je zahtevniji u odnosu na dietil-etar.



Šema 2.2.5. Reakcija dobijanja *Grignard*-ovog reagensa i njegove reakcije sa alkil-hloridom

U industrijskim procesima se za pripremu *Grignard*-ovih reagenasa i njihovu dalju reakciju najčešće koristi butildiglim, zbog zapaljivosti tetrahidrofurana i dietil-etra.⁷⁸

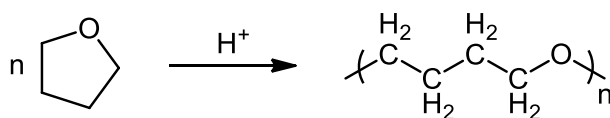


Slika 2.2.2. Metilmagnezijum-hlorid (*Grignard*-ov reagens) solvatisan molekulima tetrahidrofurana

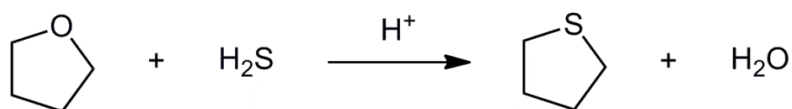
Tetrahidrofurana u smeši sa vodom se koristi za pretretman biomase jer ubrzava reakciju hidrolize glikana i rastvara većinu lignina iz biomase. Takođe, primenjuje se i u industriji polimera, na primer za određivanje molekulske mase polimera gel-filtracionom hromatografijom. Tetrahidrofurana je glavni sastojak PVC lepka jer rastvara polivinil-hlorid. Koristi se kao komponenta mobilne faze u tečnoj hromatografiji obrnute faze, ali iako ima veću moć eluiranja od metanola i acetonitrila, ređe se koristi.

2.2.4. Reakcije tetrahidrofurana

U većini organskih reakcija, tetrahidrofurana se koristi kao polaran, aprotičan rastvarač, ali, u određenim slučajevim se koristi i kao reagens. Tetrahidrofurana se u prisustvu jakih kiselina polimerizuje, pri čemu nastaje politetrametilen-oksida, polimer molekulske mase između 250–3000 daltona (šema 2.2.6). Politetrametilen-oksida je bela čvrsta supstanca sa tačkom topljenja između 20 i 30 °C. Ovaj polimer je našao primenu u proizvodnji elastičnih vlakana – elastina⁷⁹, koji se dalje koristi za dobijanje rastegljivih materijala i poliuretanske smole. U prisustvu kiselih katalizatora tetrahidrofurana reaguje sa vodonik-sulfidom pri čemu nastaje tetrahidrotiofen (šema 2.2.7).⁸⁰



Šema 2.2.6. Kiselo-katalizovana polimerizacija tetrahidrofurana



Šema 2.2.7. Kiselo-katalizovana reakcija dobijanja tetrahidrotiofena

2.2.5. Prečišćavanje tetrahidrofurana

Komercijalno dostupan tetrahidrofurana sadrži tragove vode koji moraju biti uklonjeni za potrebe osjetljivih reakcija, na primer onih koje uključuju organometalne reagense. Ranije se tetrahidrofurana sušio destilacijom nad dehidratacionim sredstvima, kao što je fosfor-pentoksid, ali pored jednostavnije primene, molekulska sita su i daleko efikasnije sredstvo za sušenje (slika 2.2.3).



Slika 2.2.3. Sušenje tetrahidrofurana nad molekulskim sitima

2.2.6. 2-Metiltetrahidrofurana

Gledano sa ekološke strane, 2-metiltetrahidrofurana (2MeTHF) dobra je alternativa tetrahidrofurana.⁸¹ Moć rastvaranja 2MeTHF-a je negde između dietil-etra i tetrahidrofurana, ograničeno je mešljiv sa vodom i formira azeotrop prilikom destilacije. Opseg temperature u kome je ovaj rastvarač tečan je nešto veći nego kod tetrahidrofurana, te su moguće reakcije na jako niskim (−136 °C) i nešto višim (80 °C) temperaturama.

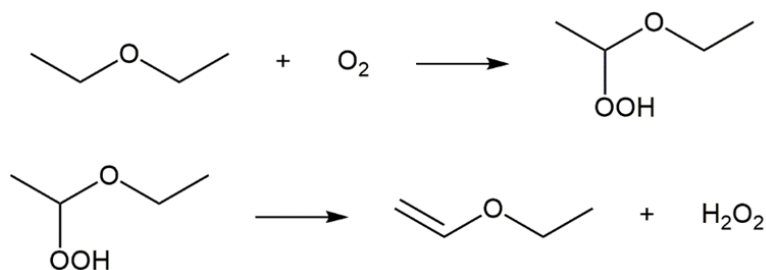
2.2.7. Peroksidacija tetrahidrofurana

Autooksidacija predstavlja spontanu hemijsku reakciju organskih jedinjenja sa atmosferskim kiseonikom u kojoj nastaju organski peroksidi, a može se ubrzati korišćenjem određenih katalizatora ili ozračivanjem supstrata. Prisustvo peroksida u rastvaračima se može dokazati mućkanjem rastvarača sa kapljicom žive, pri čemu će, ukoliko su peroksidi prisutni,

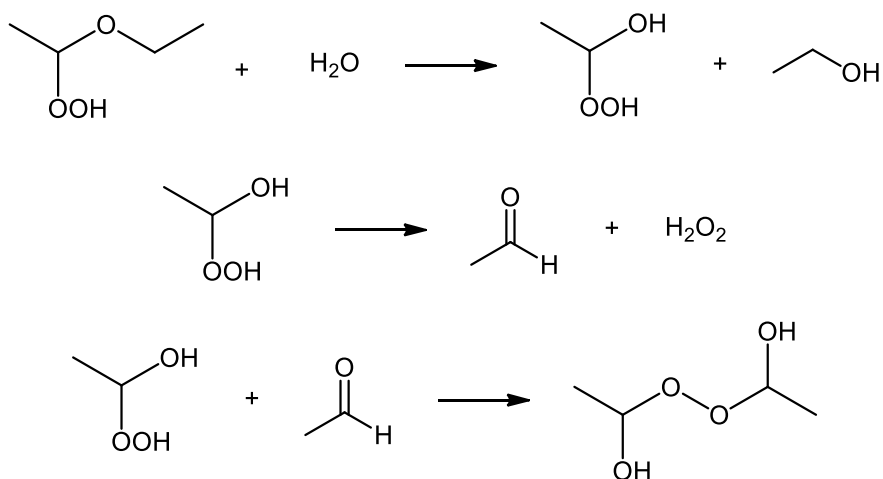
kapljica žive pocneti. Autooksidaciji podležu mnogi organski rastvarači: tetrahidrofur, dioksan, hloroform, cikloheksan, toluen, benzen, itd.⁸²

Laka oksidacija etara se nažalost manifestuje u učestalim eksplozijama do kojih dolazi kada se ostatak nakon destilacije zagreva na temperaturu veću od tačke ključanja etra. Nastali peroksidi mogu predstavljati smetnju pri određenim hemijskim reakcijama i davati neželjene proizvode. Zbog toga, pre upotrebe je neophodno ukloniti perokside. Oni se mogu ukloniti mućkanjem etra sa različitim redukcionim sredstvima, npr. legurom cinka i bakra, i gvožđe(II)-sulfatom u 50% H₂SO₄, itd.

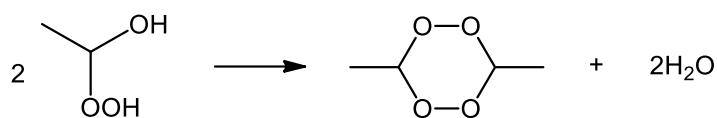
Kao prvi proizvodi autooksidacije dietil-etra dobijaju se hidroperoksid i etil-vinil-eter koji može nastati iz hidroperoksida (šema 2.2.8). Još jedan od produkata autooksidacije dietil-etra je i bis(1-hidroksietil)-peroksid, koji nastaje u nizu reakcija prikazanih na šemi 2.2.9. Vodonik-peroksid i drugi hidrogenperoksidi nisu eksplozivni u toj meri kao di- i tri-kondenzati alkilidenperoksida, i pretpostavlja se da takvi molekuli nastaju iz hidrogenperoksida (šema 2.2.10).⁸² Mehanizam formiranja peroksida tetrahidrofurana dat je na šemi 2.2.11.



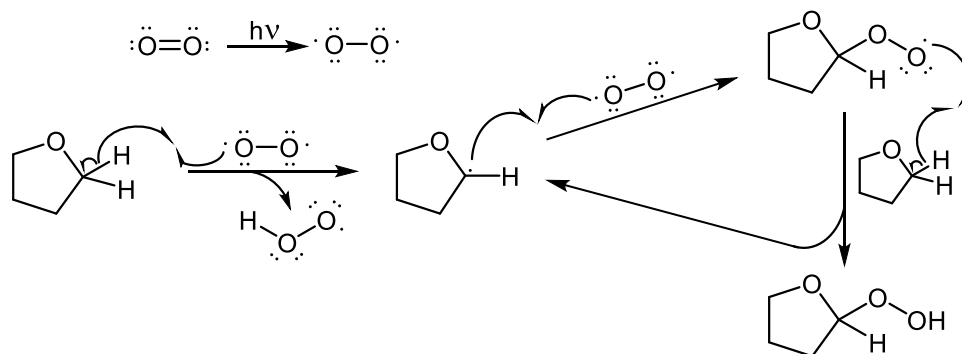
Šema 2.2.8. Nastajanje hidrogenperoksida i etilvinil-etra



Šema 2.2.9. Mehanizam nastajanja hidroksietilperoksida

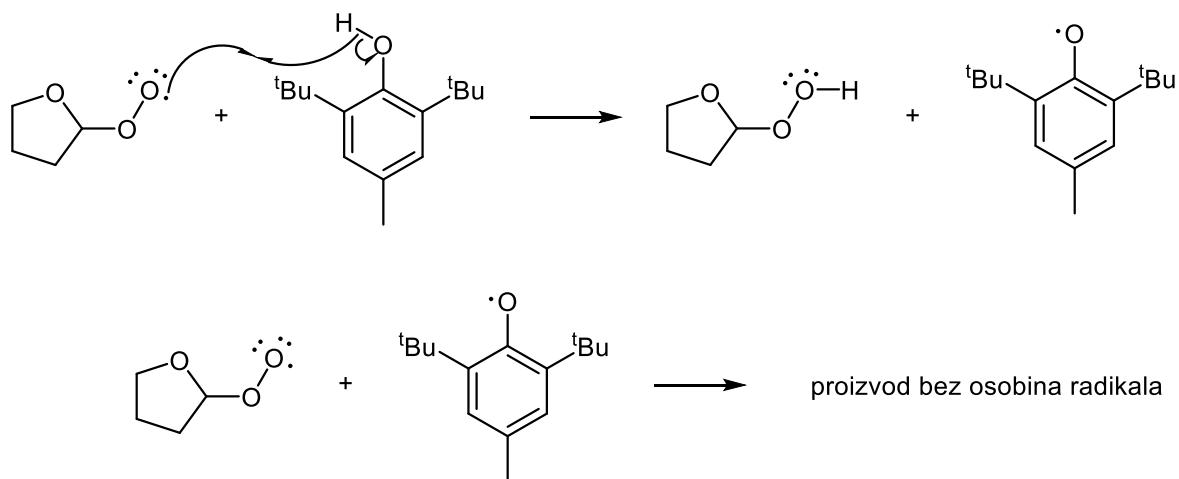


Šema 2.2.10. Nastajanje eksplozivnih cikličnih peroksida dietiletra



Šema 2.2.11. Mehanizam autooksidacije tetrahidrofurana

Da bi se rešio ovaj problem, u komercijalni tetrahidrofuran se često dodaje organsko jedinjenje sa izraženim antioksidativnim svojstvima – “hvatač radikala”. U tu svrhu najčešće se koristi butilovani hidroksitoluen (BHT). Njegovo dejstvo se zasniva na usporavanju propagacionog koraka autokatalitičke reakcije nastajanjem stabilnog fenoksi-radikala⁸³ (šema 2.2.12).



Šema 2.2.12. Mehanizam delovanja BHT-a

Jedna od najkorišćenijih metoda za uklanjanje peroksida iz tetrahidrofurana je destilacija nakon uništavanja peroksida. Međutim, stabilizator ne destiluje zajedno sa tetrahidrofuranom, te onda ovaj postaje mnogo podložniji autooksidaciji. Tetrahidrofuran se ne sme destilovati do suva s obzirom na to da koncentrovanje peroksida u ostatku može dovesti do eksplozije.

2.2.8. Tetrahidrofuramil- i tetrahidropiramil-acetali

Jedna od glavnih prednosti tetrahidrofuramil- i tetrahidropiramil-acetala, u odnosu na druge zaštitne grupe alkohola, njihova je izražena stabilnost pod baznim i neutralnim uslovima, i mogućnost hidrolize pod veoma blagim kiselim uslovima (na primer razblažena sirćetna kiselina u tetrahidrofuranu).^{22,23} Tetrahidrofuramil- i tetrahidropiramil-acetali mogu selektivno biti hidrolizovani u prisustvu drugih alkoholnih zaštitnih grupa kao što su benzil-etri i različiti estri, i u prisustvu *t*-butildifenilsilil-etera. Benzil-etri selektivno mogu biti uklonjeni koristeći H_2 , Pd/C ili Na/NH₃,^{24,25} estri se mogu hidrolizovati pod baznim uslovima,^{1,26} a *t*-butildifenilsilil-etri korišćenjem reagenasa koji sadrže fluor^{1,26,84} (uslovi pod kojima su tetrahidrofuramil-acetali stabilni¹). Ovi acetali pokazuju različitu reaktivnost u poređenju sa drugim acetalima, kao što su benziliden-acetali koji se koriste za zaštitu diola, koji se mogu selektivno ukloniti korišćenjem $H_2/Pd(OH)_2$,²⁴ i dimetil-acetala, koji pokazuju nešto veću stabilnost u blago kiselim uslovima.^{4,27} THF-acetali su takođe korisni u zaštiti drugih funkcionalnih grupa, kao što su amini i tioli u peptidima.^{28,29} Male razlike u stabilnosti THP- i THF-acetala ukazuju na mogućnost da THF-acetali budu hidrolizovani pod nešto blažim uslovima u poređenju sa THP-acetalima.²²

Uprkos velikoj primeni u sintezi i industriji, THP- i THF-acetali su manje poželjni ili čak izbegavani u nekim slučajevima. Jedan od razloga može biti taj što su NMR-spektri ovih acetala veoma složeni, posebno onaj deo spektra koji potiče od THP- ili THF-grupe, koji je teško analizirati. Takođe, imajući u vidu da su hemijska pomeranja vodonika i ugljenika ovih grupa u opsegu 2–4 ppm u ¹H NMR, i u opsegu od 20–70 ppm u ¹³C NMR-spektru, mogu se preklapati (¹H NMR) ili biti veoma bliski (¹³C NMR) sa signalima koji potiču od ostatka molekula, i učiniti spektralnu asignaciju ovih acetala neizvesnom.

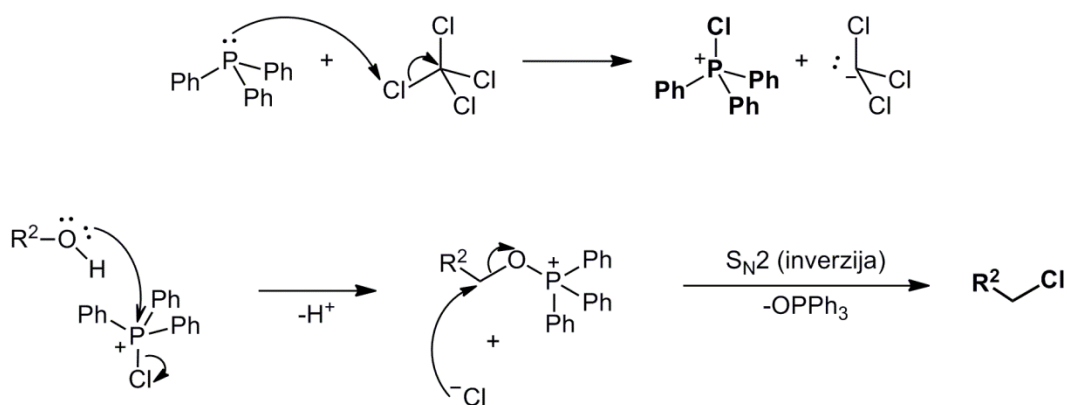
2.3. Kombinacija reagenasa trifenilfosfina i ugljen-tetrahlorida

Trifenilfosfin je bela kristalna supstanca, nerastvorna u vodi, a dobro rastvorna u organskim rastvaračima. Pri standardnim uslovima ima gustinu $1,0749 \text{ g/cm}^3$. Tačka topljenja trifenilfosfina se nalazi u intervalu $79\text{--}81 \text{ }^\circ\text{C}$, a ključanja na $377 \text{ }^\circ\text{C}$. Ugljen-tetrahlorid je pri standardnim uslovima tečnost gustine $1,594 \text{ g/cm}^3$. Mrzne na $-23 \text{ }^\circ\text{C}$, a ključa na $77 \text{ }^\circ\text{C}$. Trifenilfosfin ima nadražujuće, a ugljen-tetrahlorid toksično dejstvo.² Postoji sumnja i o kancerogenom delovanju ugljen-tetrahlorida, te treba biti oprezan pri radu sa ovim reagensima.

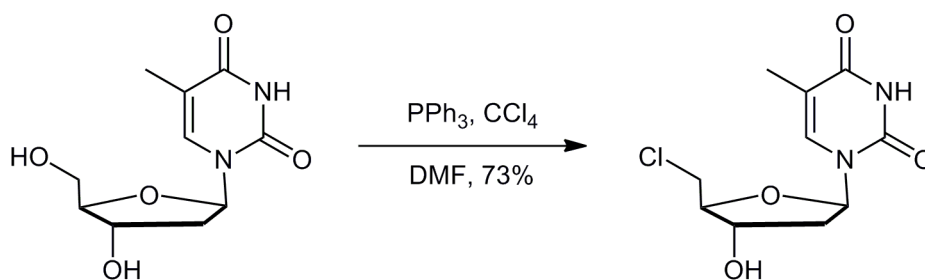
Kombinacija trifenilfosfina i ugljen-tetrahlorida je reagens pomoću koga se mogu izvršiti razna hlorovanja i dehidratacije. Ugljen-tetrahlorid nije samo reagens, već je često i rastvarač. Ukoliko se ugljen-tetrahlorid koristi samo kao reagens, reaktivnost kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{--CCl}_4$ veoma zavisi od medijuma, pri čemu se u acetonitrilu reakcije odvijaju najbrže.³² Generalno, reakcije u kojima se koristi PPh_3 pokreće formiranje OPPh_3 , tj. čini ih termodinamički povoljnim. Blagi, neutralni uslovi, pod kojima se odigravaju reakcije u kojima se koristi ovaj reagens čine ga veoma korisnim.

2.3.1. Konverzija alkohola do alkil-hlorida

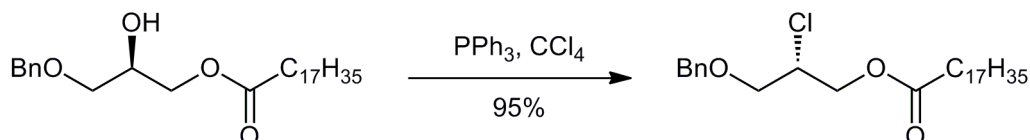
U reakciji alkohola i kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{--CCl}_4$ (*Appel*-ova reakcija) nastaje alkil-hlorid³² (šema 2.3.1). Pod uslovima ove reakcije moguća je efikasna konverzija čak i vrlo osetljivih alkohola do odgovarajućih hlorida (šema 2.3.2).^{85,86} *Appel*-ova reakcija se odigrava sa inverzijom konfiguracije⁸⁷, pri čemu ne dolazi do migracije aciloksi-grupe (šema 2.3.3).⁸⁸



Šema 2.3.1. Mehanizam *Appel*-ove reakcije

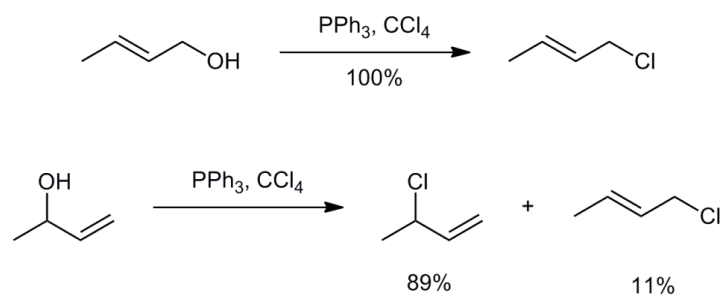


Šema 2.3.2. Selektivna konverzija osetljivih alkohola do hlorida

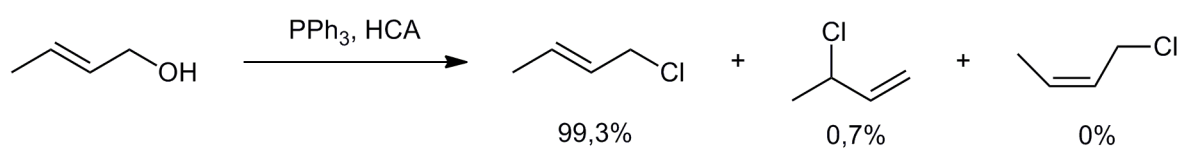


Šema 2.3.3. Konverzija do hlorida bez uticaja na etarsku i estarsku grupu

Korišćenjem ovog reagensa moguća je i konverzija alilnih alkohola do alilnih hlorida pri čemu ne dolazi ili dolazi do minimalnog alilnog premeštanja (šema 2.3.4),⁸⁹ dok stereochemija dvogube veze ostaje nepromenjena.⁹⁰ Za sintezu alilnih alkohola sa niskom tačkom ključanja, umesto ugljentetrahlorida može se upotrebiti heksahloracetone (HCA, šema 2.3.5).



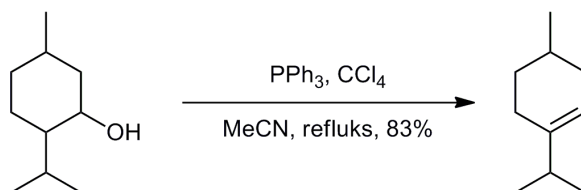
Šema 2.3.4. Dobijanje alilnih hlorida iz alilnih alkohola



Šema 2.3.5. Dobijanje alilnih hlorida iz alilnih alkohola u heksahloracetone

Ukoliko se *Appel*-ova reakcija izvodi u ključajućem acetonitrilu dolazi do dehidratacije alkohola, odnosno nastajanja alkena (šema 2.3.6).⁹¹ Odvajanje produkta reakcije od trifenilfosfin-oksida može biti teško. Jedan od načina prevazilaženja ovog problema je korišćenje fosfina vezanog za polimer.^{92,93} Obrada reakcione smeše je u tom slučaju

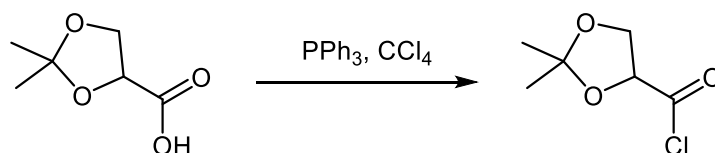
jednostavna filtracija i uparavanje rastvarača. Postoje podaci da su, pored lakše obrade reakcione smeše, i same reakcije brže ukoliko se koristi fosfin vezan za polimer.⁹⁴



Šema 2.3.6. Dehidracija alkohola u ključajućem acetonitrilu

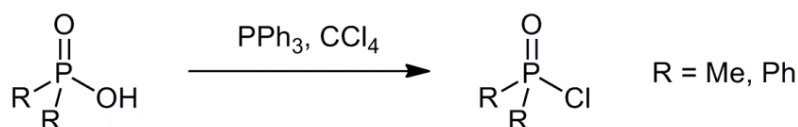
2.3.2. Konverzija kiseline do hlorida kiseline

U reakciji karboksilne kiseline i kombinacije reagenasa trifenilfosfin–ugljentetrahlorid nastaje hlorid kiseline.⁵³ Pod ovim uslovima moguće je prevođenje kiseline u hlorid kiseline bez uticaja na acetalnu grupu (šema 2.3.7).



Šema 2.3.7. Dobijanje hlorida kiseline iz odgovarajućih karboksilnih kiseline

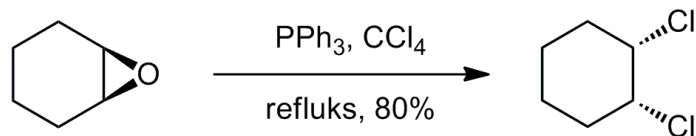
Fosfatni mono- i di-estri se mogu prevesti u fosfatne monoestre dihlorida i diestre hlorida. Dietil-estri fosforne kiseline se ne mogu konvertovati u hlorid kiseline, već se gradi anhidrid. Pod pomenutim uslovima, moguće je dobiti i hloride hipofosforastih kiseline iz odgovarajućih kiseline (šema 2.3.8).⁹⁵



Šema 2.3.8. Dobijanje hlorida hipofosforastih kiseline

2.3.3. Konverzija epoksida do 1,2-dihlorida

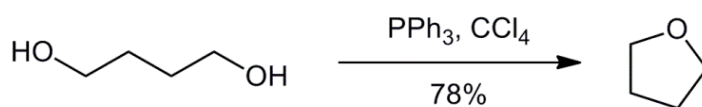
Pod dejstvom PPh₃ u ključajućem CCl₄, epoksidi se konvertuju u vicinalne dihloride.⁹⁶ Cikloheksen-oksidi, pod uslovima ove reakcije, daje *cis*-1,2-dihlorcikloheksan (šema 2.3.9), i tragove *trans*-izomera, dok ciklopenten-oksidi daju samo *cis*-izomer.



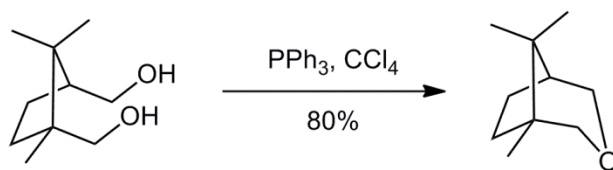
Šema 2.3.9. Dobijanje vicinalnog dihalida iz epoksida pomoću $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$

2.3.4. Dehidracije

Dioli u reakciji sa kombinacijom reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ daju odgovarajuće ciklične etre. Reakcija je najefikasnija za 1,4-diole (šema 2.3.10), dok dehidracija 1,3- i 1,5-diola ne daje dobre prinose, osim u slučaju konformaciono krutih 1,5-diola (šema 2.3.11).⁹⁷

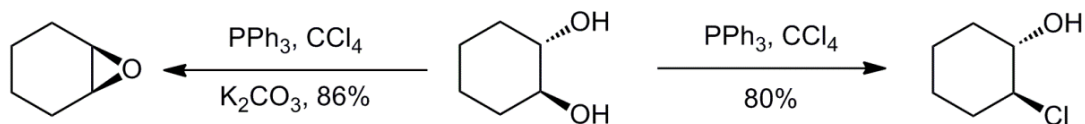


Šema 2.3.10. Dehidracija 1,4-diola



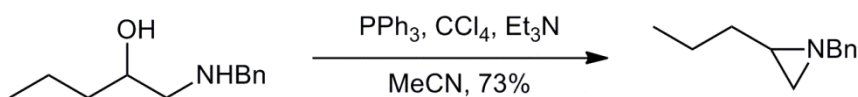
Šema 2.3.11. Dehidracija 1,5-diola sa rigidnom strukturom

trans-1,2-Cikloheksandiol u reakciji sa ovim reagensom daje *trans*-2-hlorcikloheksanol, dok *cis*-izomer i dihlorid ne nastaju (šema 2.3.12). Ako se reakcija vrši u prisustvu K_2CO_3 , dolazi do građenja epoksida,⁹⁷ odnosno ne dolazi do njegovog naknadnog otvaranja, kao u reakciji bez K_2CO_3 (što se zaključuje iz stereochemije). Reakcija acikličnih diola sa računom ne daje dobre prinose.⁹⁸

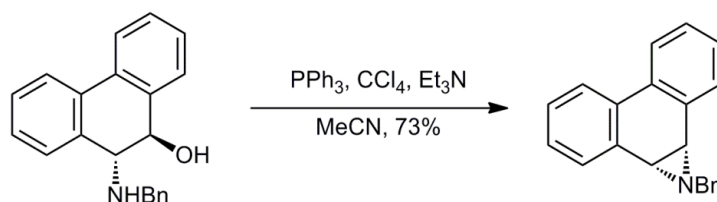


Šema 2.3.12. Reakcija reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ sa *trans*-1,2-cikloheksandiolom bez K_2CO_3 i uz njegov dodatak

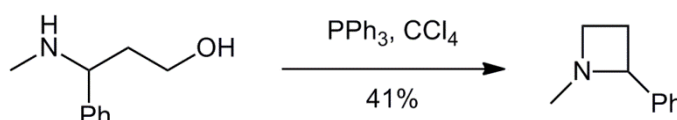
2-Aminoalkoholi u reakciji sa reagensima $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ i trietilaminom daju aziridine u dobrom prinosu (šema 2.3.13).⁹⁹ Posebno dobri rezultati dobijaju se prilikom sinteze stabilnih aziridina¹⁰⁰ (šema 2.3.14). Takođe, moguće je dobiti azetidine i pirolidine iz odgovarajućih 3- odnosno 4-aminoalkohola (šema 2.3.15 i 2.3.16).¹⁰¹



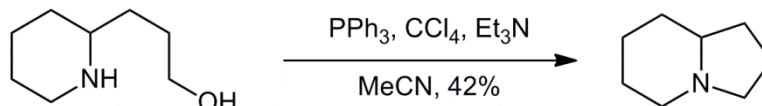
Šema 2.3.13. Dobijanje aziridina dehidracijom *N*-supstituisanih 2-aminoalkohola



Šema 2.3.14. Dobijanje stabilnih aziridina

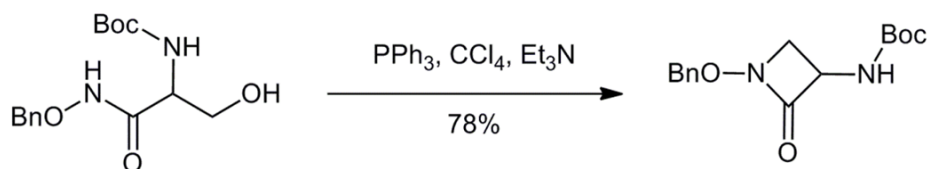


Šema 2.3.15. Dobijanje azetidina iz 3-aminoalkohola

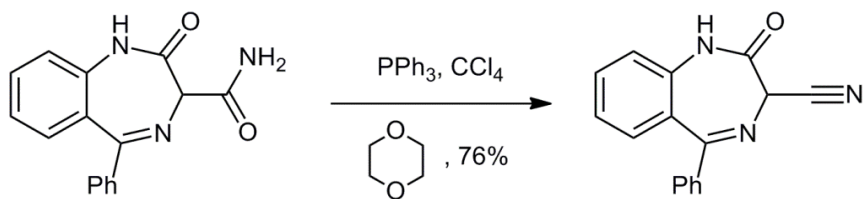


Šema 2.3.16. Dobijanje petočlanih prstenova sa azotom iz 4-aminoalkohola

O-Supstituisani-*N*-hidroksiamidi se pod uslovima ove reakcije, ali u prisustvu baze (triethylamina), ciklizuju formirajući β -laktame (šema 2.3.17). U odsustvu baze dobijaju se složene smeše.¹⁰² Dehidracijom nesupstituisanih amida mogu se dobiti nitrili (šema 2.3.18).¹⁰³⁻¹⁰⁵

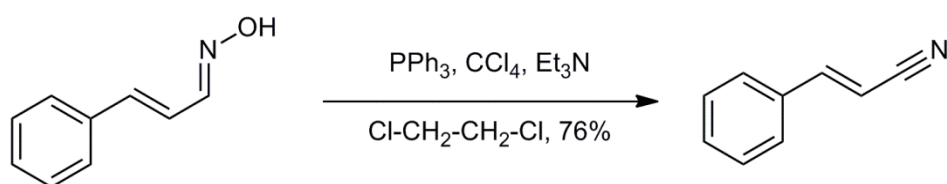


Šema 2.3.17. Dobijanje β -laktama

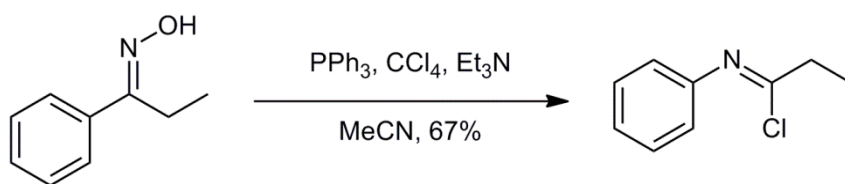


Šema 2.3.18. Dobijanje nitrila iz amida

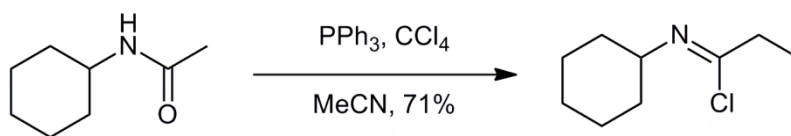
Korišćenjem kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ moguće je dobiti nitrile iz odgovarajućih aldoksima (šema 2.3.19).¹⁰⁶ Ketoksimi, pod ovim uslovima, daju imidoil-hloride *Beckmann*-ovim premeštanjem (šema 2.3.20).¹⁰⁷ Imidoil-hloridi nastaju u reakciji monosupstituisanih amida sa ovim reagensom, u acetonitrilu (šema 2.3.21).¹⁰⁸



Šema 2.3.19. Dobijanje nitrila iz aldoksima

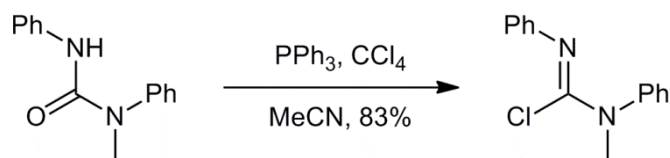


Šema 2.3.20. Dobijanje imidoil-hlorida iz ketoksima

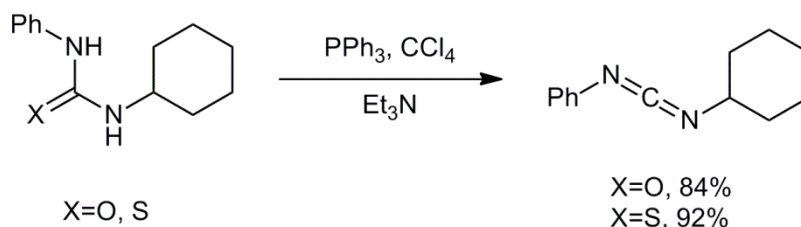


Šema 2.3.21. Dobijanje imidoil-hlorida monosupstituisanog amida

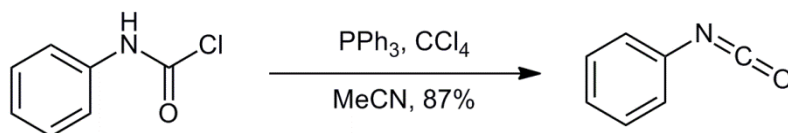
Hlor-derivati formamidina se mogu dobiti pod dejstvom kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$, iz N,N,N' -trisupstituisanih urea^{109,110} (šema 2.3.22), dok se karbodiimidi dobijaju iz N,N' -disupstituisanih urea i tiourea¹¹¹ (šema 2.3.23). Kada se karbamoil-hloridi tretiraju ovim reagensom u acetonitrilu, dobijaju se izocijanati¹¹² (šema 2.3.24), dok N -supstituisani formamidi dehidratacijom daju izocijanide¹¹³ (šema 2.3.25).



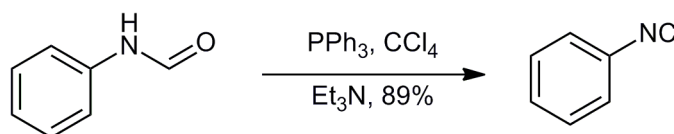
Šema 2.3.22. Dobijanje hlor derivata formamidina iz N,N,N' -trisupstituisane uree



Šema 2.3.23. Dobijanje karbdiimina iz N,N' -disupstituisanih urea i tiourea



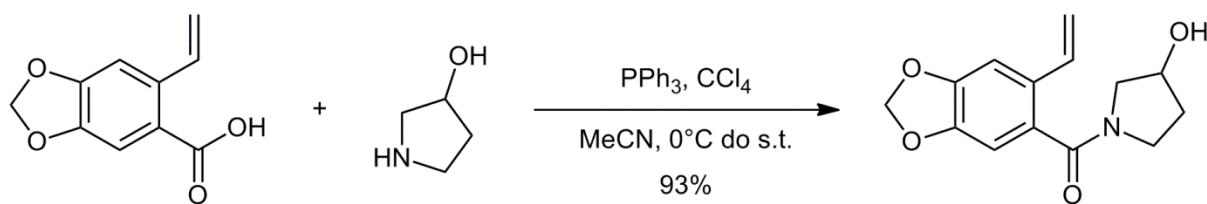
Šema 2.3.24. Dobijanje izocijanata iz karbamoil-hlorida



Šema 2.3.25. Dobijanje izonitrila iz N -supstituisanih formamida

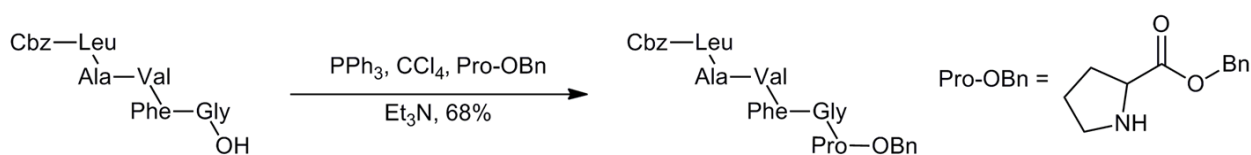
2.3.5. Sinteza amida

Korišćenjem reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ moguće je dobiti amide iz odgovarajućih kiselina i amina. Kiseline u reakciji sa trifenilhlorfosfonijum-solima (šema 2.3.26) daju intermedijer, koji u daljoj reakciji sa aminom formira amid. S obzirom na to da u prvoj reakciji dolazi do izdvajanja HCl , za ovu reakciju je neophodno koristiti dva ekvivalenta amina, ili je moguće iskoristiti tercijarni amin (diizopropiletilamin) kao sakupljač HCl .¹¹⁴ Ova metoda iskorišćena je za sintezu amida prikazanog na šemi 2.3.26, koji predstavlja deo skeleta likorinskih alkaloida¹¹⁵.

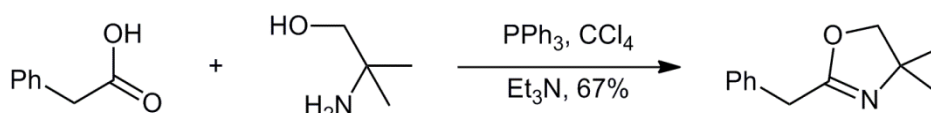


Šema 2.3.26. Sinteza amida korišćenjem reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$

Ova metoda je efikasna u slučaju sinteze peptida, ali često dolazi do racemizacije produkata.¹¹⁶ Kako bi se prevazišao ovaj problem potrebno je promeniti fosfin ili modifikovati reakcione uslove.¹¹⁷ Ti uslovi bili su uspešno iskorišćeni prilikom sinteze heksapeptida bez racemizacije (šema 2.3.27).¹¹⁸ Ukoliko se pokuša reakcija sa aminoalkoholima, aminotiolima ili diaminima, intermedijerno dobijeni amidi bivaju i ciklodehidratizirani pod istim reakcionim uslovima formirajući tako oksazoline (šema 2.3.28), oksazine, tiazoline ili imidazoline.¹¹⁸ Ova reakcija zahteva korišćenje čak tri ekvivalenta reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$. Reakcija nije uspešna ukoliko se koristi komercijalni polimerni fosfin umesto trifenilfosfina.



Šema 2.3.27. Sinteza peptida



Šema 2.3.28. Sinteza oksazolina

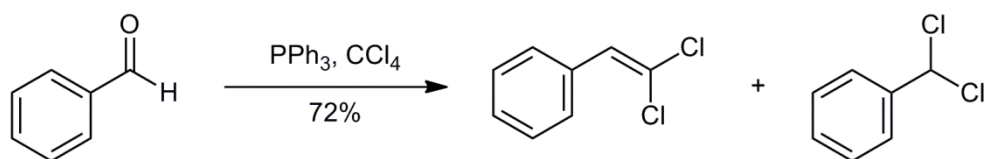
2.3.6. Sinteza 1,1-dihloralkena, geminalnih dihlorida i vinilnih hlorida

Aldehidi u reakciji sa kombinacijom reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ daju ekvimolarnu smešu 1,1-dihloralkena i geminalnog dihlorida. Ovi proizvodi se dobijaju u reakciji aldehida sa *in situ* generisanim fosforilidom i trifenilfosfin-dihloridom (trifenilhlorfosfonijum-hlorid), redom (šema 2.3.29). Benzaldehid daje 1:1 smešu dihloralkena ((2,2-dihlorvinil)benzen) i geminalnog dihlorida (dihlormetil)benzena u prinosu od 72%³³ (šema 2.3.30). Ketoni se, takođe, mogu podvrgnuti ovoj transformaciji, ali enolizabilni ketoni ponekad mogu dati vinilni hlorid izveden iz enola.⁹⁶ Ovaj problem je značajniji kod cikloheksanona nego kod ciklopentanona.

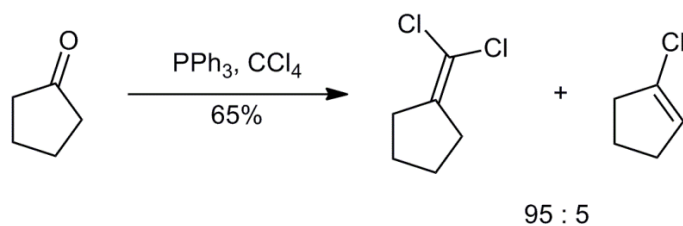
Ciklopentanon uglavnom daje 1,1-dihloralken (šema 2.3.41), dok se iz cikloheksanona formira pretežno vinilni hlorid⁹⁶ (šema 2.3.42).



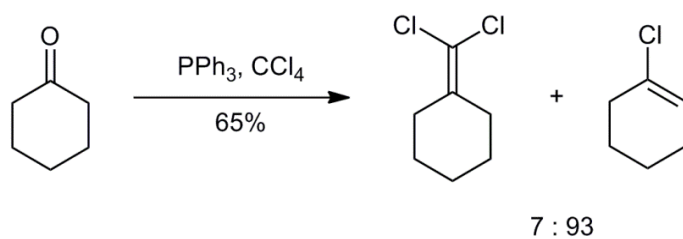
Šema 2.3.29. Fosforni intermedijeri



Šema 2.3.30. Dobijanje dihloralkena i geminalnog dihlorida benzena



Šema 2.3.31. Reakcija ciklopentanona sa kombinacijom reagenasa PPh₃-CCl₄

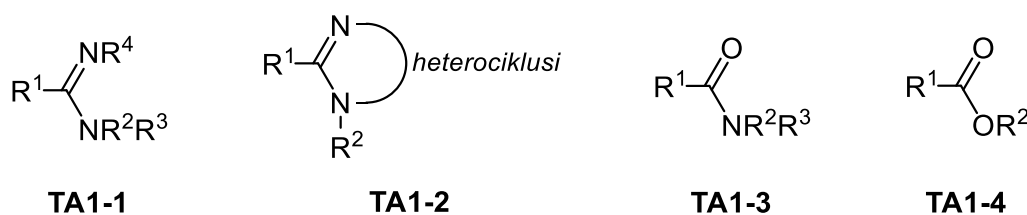


Šema 2.3.32. Reakcija cikloheksanona sa kombinacijom reagenasa PPh₃-CCl₄

2.4. Amidini

2.4.1. Struktura amidina

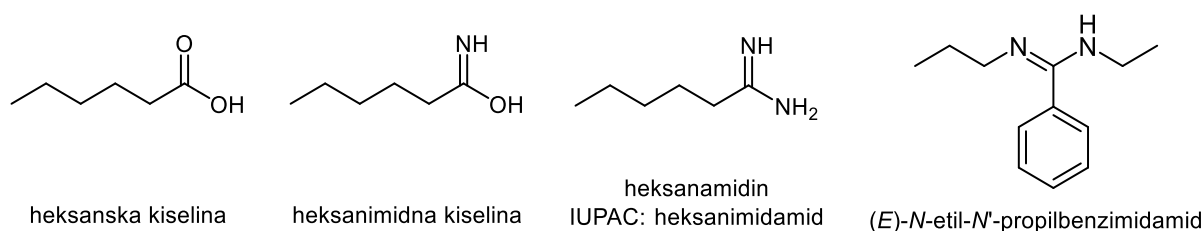
Amidino-grupa je azotni analog karboksilne i estarske grupe, odnosno amida (šema 2.4.1). Ona može biti aciklična ili deo različitih heterocikličnih sistema, odnosno prstenova. Amidini se nazivaju po karboksilnoj kiselini ili amidu koji se od njih mogu dobiti hidrolizom.^{119,120} Tako, ukoliko je $R^1-R^4 = H$ (**TA1-1**, šema 2.4.1) radi se o formamidinu; ako je $R^2-R^4 = H$, a R^1 metil- ili fenil-grupa, radi se o acetamidinu, odnosno benzamidinu.



Šema 2.4.1. Amidini (**TA1-1** i **TA1-2**), analozi amida (**TA1-3**), kiselina i estara (**TA1-4**).

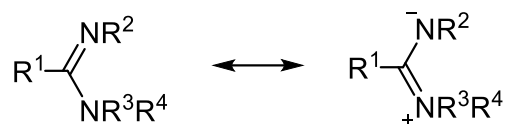
Supstituenti R^1-R^4 mogu biti vodonik ili alkil-grupa.

Prema IUPAC nomenklaturi specifični amidini se imenuju kao amidi odgovarajućih imidnih kiselina (šema 2.4.2).¹²¹ Dakle, heksanimidamid je naziv amidina koji potiče od heksanske kiseline zamenom karboksilne grupe amidino grupom. Trivijalno ime gvanidin se zadržava za karboimidni diamid. Imenovanje ciklični amidini je uračunato u okviru naziva prstena. Lokanti *N* i *N'* označavaju amidni odnosno imidni atom azota, što je prikazano na primeru na šemi 2.4.2.



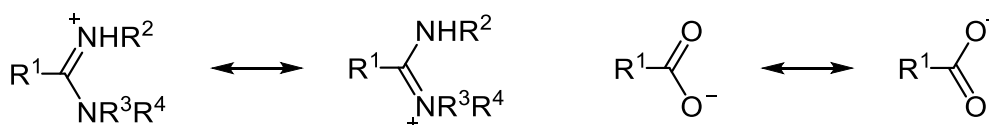
Šema 2.4.2. Imenovanje amidina

Amidino-grupa ima osobine azometinske $C=N$ veze i amidne $C-N$ veze koja ima delimični karakter dvostruke veze, što se može videti iz rezonancijskih struktura (šema 2.4.3).



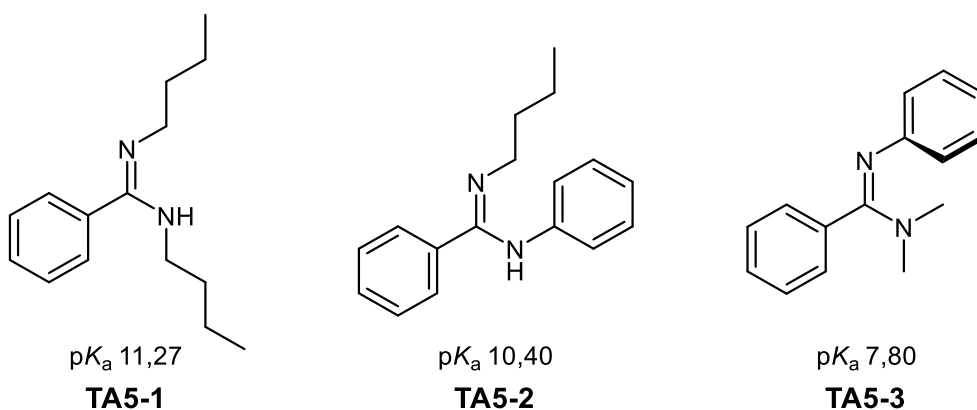
Šema 2.4.3. Rezonancione strukture amidina

Amidini su jake baze – pK_a protonovanih amidina se kreće od 5 do 12. Za amidine sa alifatičnim supstituentima na azotovim atomima pK_a obično iznosi oko 11.^{122,123} Protonovanje se odvija na iminskom azotu što dovodi do formiranja simetrične amidinijum-grupe, koja je, kao i izoelektronski karboksilatni jon, stabilizovana delokalizacijom elektrona (šema 2.4.4).



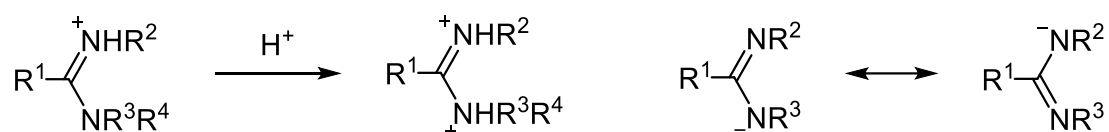
Šema 2.4.4. Rezonanciona stabilizacija protonovanog amidina i izoelektronskog karboksilatnog ajnona

Uvođenje fenil-grupe naaminski azot amidino-grupe (**TA5-2**, šema 2.4.5) uzrokuje smanjenje baznosti otprilike 10 puta, dok uvođenje fenil-grupe na iminski azot (**TA5-3**, šema 2.4.5) smanjuje baznost oko 1000 puta.¹²⁰ Razlog za ovaj drastičan efekat na baznost amidina je delokalizacija slobodnog elektronskog para iminskog azota u fenil-grupu imina što rezultira njegovom manjom dostupnošću za protonovanje (šema 2.4.5), analogno anilinu koji je 10^6 puta manje bazan od metilamina. Fenil-grupa se ne nalazi u ravni amidina, i nema delokalizacije u π -sistem amidina.



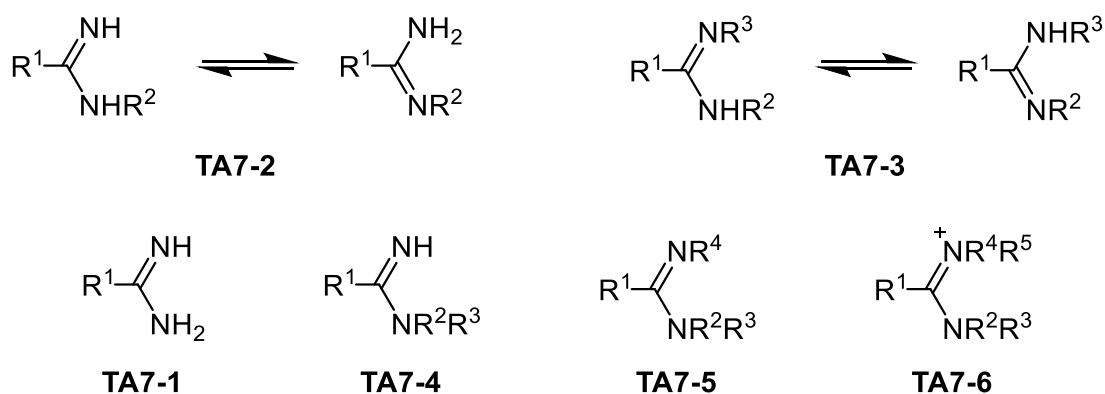
Šema 2.4.5. Zavisnost pK_a vrednosti (protonovanih) amidina od supstituenata naaminskom i iminskom azotu

U jako kiseljoj sredini formira se dikatjon, koji ima lokalizovanu C=N vezu, dok se u jako baznim uslovima može nagraditi anjon (šema 2.4.6).¹²⁰



Šema 2.4.6. Formiranje dikatjona amidina i reznonanciona stabilizacija deprotonovanog amidina

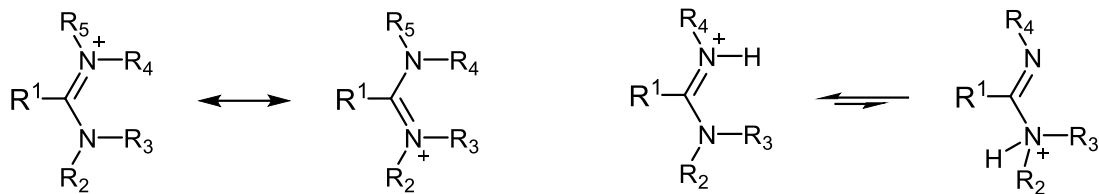
U zavisnosti od broja i rasporeda supstituenata na atomima azota (R može biti H, alkil ili aril, ali obično nije heteroatom) aciklični amidini se mogu klasifikovati u pet opštih tipova: nesupstituisani, monosupstituisani, *N,N'*-disupstituisani, *N,N*-disupstituisani i trisupstituisani (šema 2.4.7).¹²⁴ Kod monosupstituisanih i disupstituisanih amidina, sa različitim supstituentima na atomima azota, dolazi da pojave tautomerizacije (strukture **TA7-2** i **TA7-3**, šema 2.4.7). Kod *N,N*-disupstituisanih i trisupstituisanih amidinaaminski deo je zaključan supstitucijom, pa ne dolazi do pojave tautomerizacije.¹²⁴ Svi dosadašnji pokušaji da se tautomeri razdvoje su bili neuspešni. Pored tautomerizacije, u svim navedenim amidinima može se javiti *E/Z* (*cis/trans*) izomerija u odnosu na C=N vezu, kao i rotaciona izomerija oko C–N veze, zbog povećane rotacione barijere usled konjugacije. Kod nesupstituisanih amidina *E*-oblik je energetski povoljniji.



Šema 2.4.7. Klasifikacija amidina: nesupstituisani (**TA7-1**), monosupstituisani (**TA7-2**), *N,N'*-disupstituisani (**TA7-3**), *N,N*-disupstituisani (**TA7-4**) i trisupstituisani (**TA7-5**). Amidinijum-soli (**TA7-6**)

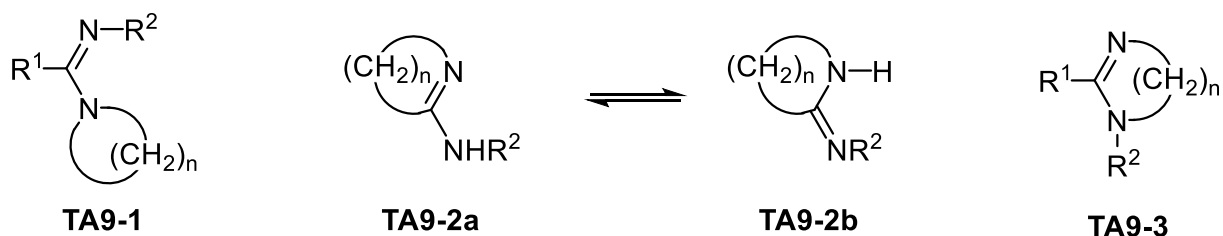
Svaki tip amidina navedenih ranije može, protonovanjem ili alkilovanjem na imino-azotu, biti pretvoren u simetrični amidinijum-katjon, u kome je pozitivno naelektrisanje

ravnomerno raspoređeno u heteroalil π -sistemu, kao što je prikazano na šemi 2.4.8 (levo). Izračunavanja pokazuju da bi protonovanje na amino-azotu vodilo ka katjonu sa oko 37 kcal/mol većom energijom od simetričnog katjona (šema 2.4.8, desno).¹²⁰



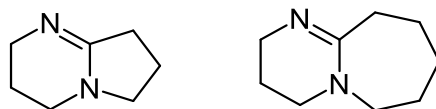
Šema 2.4.8. Rezonancione strukture tetrasupstituisanog amidinijum-katjona (levo) i izomeri protonovanog trisupstituisanog amidina (desno)

Različiti tipovi prstenova mogu sadržavati deo ili celu amidino-grupu u okviru heterocikličnih sistema. Grupa jedinjenja kod kojih jeaminski azot deo prstena predstavlja samo posebnu vrstu acikličnih amidina (**TA9-1**, šema 2.4.9). Kod druge grupe amidina amidinski ugljenik i jedan od azota su deo prstena (**TA9-2a** i **TA9-2b**, šema 2.4.9). Ovi amidini mogu pokazati i tautomeriju pa je iminski azot ili endocikličan ili egzocikličan, što je i prikazano ravnotežom između **TA9-2a** i **TA9-2b**. Treću grupu jedinjenja čine amidini kod kojih je cela amidinska grupa deo prstena (**TA9-3**, šema 2.4.9).



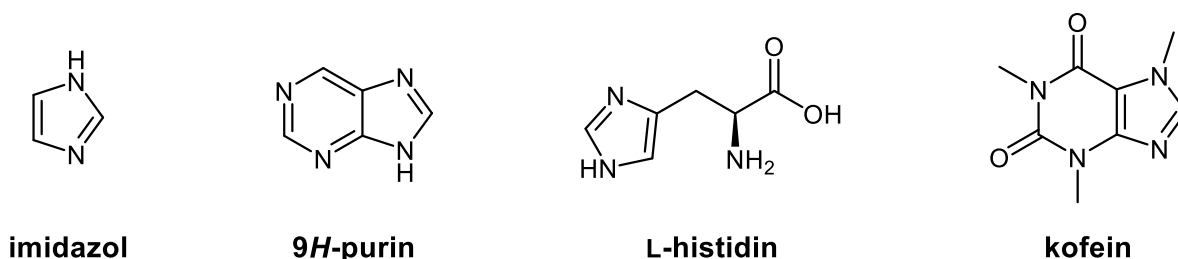
Šema 2.4.9. Grupe cikličnih amidina

Amidino-grupa može biti deo dva prstena, odnosno amidini mogu biti i biciklični. 1,5-Diazabiciklo[4.3.0]non-5-en (DBN) i 1,8-diazabiciklo[5.4.0]undec-7-en (DBU) su amidini koji pripadaju ovoj grupi (šema 2.2.10), a našli su široku primenu u hemiji, kao nenukleofilne baze za dehidrohalogenovanje, aldolnu kondenzaciju i u pripremi *Wittig*-ovih reagenasa.¹²⁴



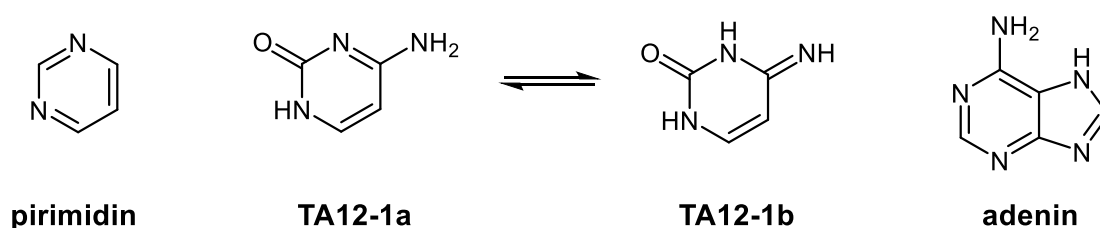
Šema 2.4.10. Strukture DBN i DBU, bicikličnih amidina

Kao zasebna grupa mogu se izdvojiti jedinjenja kod kojih je deo ili cela amidino-grupa deo nekog heterociklusa. Ovi heteroaromatični sistemi imaju veoma široku rasprostranjenost odakle se najbolje vidi značaj amidino-grupe u organskoj hemiji. Amidino-grupa u celini je najčešće deo heterociklusa sa neparnim brojem atoma u prstenu. Najvažniji primer je imidazol (šema 2.4.11), koji se javlja u aminokiselini histidin (šema 2.4.11) i u biogenom aminu histaminu, dok je dimetilbenzimidazol deo prirodnog vitamina B₁₂. Triazoli i tetrazoli takođe sadrže amidino grupu kao deo prstena.



Šema 2.4.11. Strukture imidazola, 9H-purina, i njihovih derivata histidina i kofeina

Biciklična heteroaromatična jedinjenja koja sadrže amidino-grupu su biološki aktivni derivati 9H-purina, koji formalno sadrži monocikličnu i bicikličnu amidino grupu (šema 2.4.11). Važni prirodni proizvodi koji sadrže purin su ksantin i proizvod njegovog metilovanja, kofein (šema 2.4.11). Iako sam pirimidin, takođe, sadrži amidino-grupu koja je u celini, kao i kod prethodno pomenutih jedinjenja, deo prstena (šema 2.4.12), najčešći njegovi derivati, kao što je na primer citozin (**TA12-1a** i **TA12-1b**, šema 2.4.12) sadrže dodatni azot van prstena, pa je samo deo novonastale amidino-grupe u okviru heterociklusa. U ovom slučaju treba uzeti u obzir mogućnost tautomerizacije između amino- i imino-forme. Derivat purina, adenin (šema 2.4.12), takođe sadrži amidino-grupu koja je samo delom u okviru heterociklusa. Poslednja dva jedinjenja su poznata po tome što ulaze u sastav nukleinskih kiselina RNK i DNK.

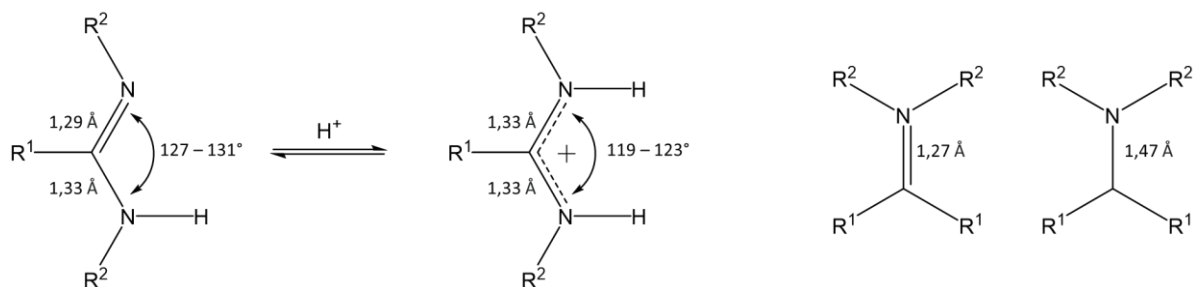


Šema 2.4.12. Strukture pirimidin, tautomera citozina (**TA12-2a** i **TA12-2b**) i adenina

2.4.2. Fizičko-hemijske osobine amidina

Najznačajnije informacije o geometriji složenih organskih molekula dobijaju se na osnovu rendgenske strukturne analize, a ređe difrakcijom elektrona ili neutrona. Analizom velikog broja kristalnih struktura koje su preuzete iz baze podataka CSD (*Cambridge Structural Database*), utvrđena je geometrija amidino-grupe, odnosno dužine veze, uglovi veza, odnosno valencioni uglovi, torzioni i drugi uglovi.¹²⁰

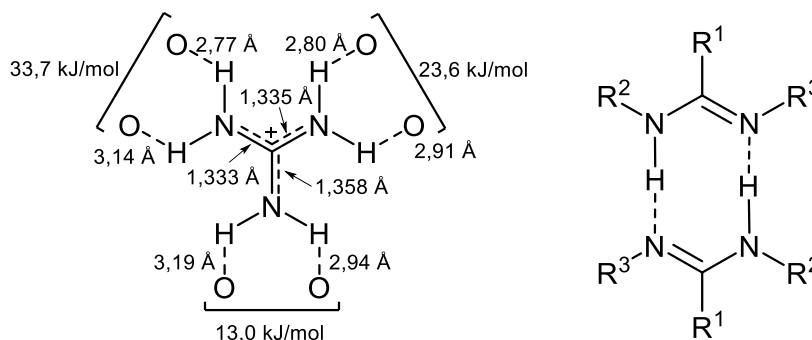
Prvi podaci o geometriji amidino-grupe dobijeni su rendgenskom strukturnom analizom formamidoksima (kiseonik na azotu ne utiče značajno na π -sistem amidino-grupe). Ustanovljeno je da je skelet ovog molekula (izuzev atoma vodonika) planaran sa C=N vezom (1,29 Å), koja je samo neznatno duža od nekonjugovane C=N veze (1,27 Å), dok je C–N veza (1,33 Å) značajno kraća od nekonjugovane C–N veze (1,47 Å), ali odgovara rastojanju azota i ugljenika u amidima (1,32 Å). Planarnost, produženje dvostruke veze i značajno skraćenje jednostruke veze posledice su delokalizacije u π -sistemu (šema 2.4.13). Male razlike u dužini CN veza u tečnom i čvrstom stanju mogu biti rezultat formiranja jako vodonično vezanih dimera u kristalnoj rešetki. Ovo je obično slučaj kada je bar jedan od supstituenata na aaminskom azotu vodonik (šema 2.4.14).¹²⁰



Šema 2.4.13. Dužine i uglovi veza u amidinima i amidinijum-jonima. Poređenje sa dužinom C=N i C–N veze

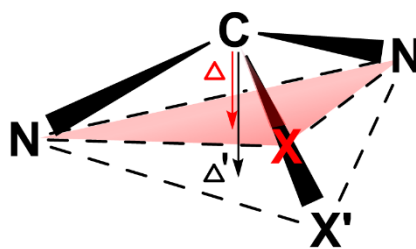
Ugao oko centralnog ugljenikovog atoma se značajno razlikuje od očekivanih 120° za sp^2 -hibridizovani ugljenik. Pretpostavljeno je da je ovo posledica asimetrične supstitucije, ali ovakva nejednakost uglova uočena je i u drugim jedinjenjima, u kojima je NCN ugao između 127° i 131°. Protonovanjem amidina najčešće nastaje amidinijum-katjon koji je planaran, sa dve ekvivalentne CN veze dužine od oko 1,33 Å. U nekim slučajevima, kao što je gvanidinijum-karbonat jačina međumolekulskih interakcija (vodoničnih veza), kao dužina CN veza se razlikuju (šema 2.4.14). Na konjugaciju, odnosno dužinu i uglove veza, u amidinima ne utiču značajno aromatični supstituenti na azotovim atomima. Na primer, u slučaju N,N' -bis-

(4-etoksifenil)acetamidinijum-katjona dužina CN veza je 1,318 Å, a treba naglasiti da, verovatno zbog svoje voluminoznosti, fenil-grupe nisu u ravni amidinijum-grupe, već se nalaze pod uglom od 57° i 78° u odnosu na tu ravan, pa je njihov rezonantni uticaj na amidinijum-grupu neznan.¹²⁰



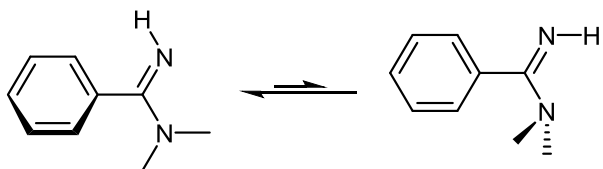
Šema 2.4.14. Dužine veza u gvanidinijum-karbonatu (levo); formiranje jako vodonično vezanih dimera amidina (desno)

Na osnovu struktura dobijenih rendgenskom strukturnom analizom, takođe je zaključeno da je amidino grupa skoro planarna (Δ na šemi 2.4.15 nije istog reda veličine kao dužina veza). Ovo malo odstupanje od planarnosti ne utiče značajno na hemijske osobine ove i srodnih grupa, ali je važno uzeti ga u obzir prilikom analize spektralnih podataka. Takođe, bitno je naglasiti da je vrednost Δ ili Δ' (udaljenost atoma ugljenika od ravni koje formiraju atomi vezani za njega) veća ukoliko je treći supstituent (X, odnosno X') atom iz treće periode, odnosno atom koji formira dužu vezu sa amidinskim ugljenikom.¹²⁰



Šema 2.2.15. Odstupanje amidina od planarnosti. X i X' su atomi druge, odnosno treće periode

Dipolni moment amidina leži u opsegu 2,2–3,4 D. Dipolni moment mezomerne amidino-grupe ($\text{Me}_2\text{NC}=\text{NH}$) je 1,9 D, što je između vrednosti dipolnog momenta za amide (1,09 D) i tioamide (2,45 D), odakle se može zaključiti o stepenu konjugacije u amidinima. Značajno veći dipolni moment kod nekih amidina, kao na primer kod *N,N*-dimetilbenzamidina, može se pripisati većoj zastupljenosti *E*-izomera u rastvoru (šema 2.4.16).¹²⁰

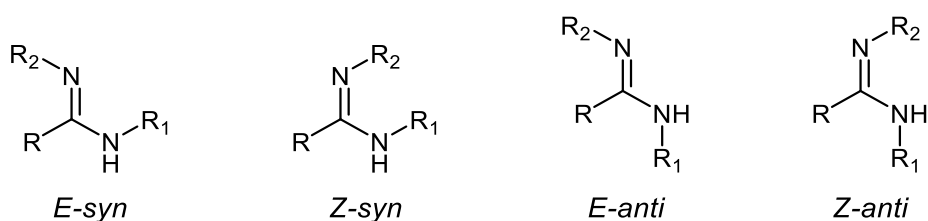


Šema 2.4.16. *E* (levo) i *Z* (desno) forme *N,N*-dimetilbenzamidina

Analiza *van der Waals*-ovih prečnika, na primeru *N,N*-dimetilbenzamidina, pokazuje da u *E*-izomeru amidino-grupa može biti planarna, dok je fenil-grupa pod određenim uglom u odnosu na ravan amidino-grupe (šema 2.4.16). Ovaj zaključak je u saglasnosti sa energijom aktivacije rotacije dimetilamino-grupe od 18,2 kcal/mol, dok je rotaciona barijera fenil-ugljenik veze manja od 5 kcal/mol. U *Z*-izomeru sterna odbijanja N-H i N-CH₃ grupa primoravaju dimetilamino-grupu da rotira van ravni amidino-grupe, što dovodi do, energetski nepovoljnijeg, smanjenja konjugacije u amidinu.

2.4.3. Spektralne osobine amidina

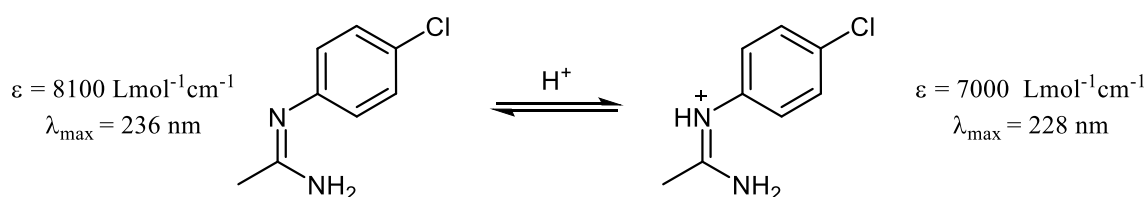
Uprkos njihovom stalnom prisustvu u literaturi, osobine i reaktivnost amidina još uvek nisu u potpunosti razjašnjene, prvenstveno zbog njihove relativno komplikovane hemije u rastvoru, koja zavisi od temperature, rastvarača i pH, kao i od koncentracije jedinjenja. Njihova bogata kiselo-bazna hemija, činjenica da postoji konfiguraciona izomerija (*E/Z*) u odnosu na C=N vezu, kao i rotaciona izomerija (*syn/anti*) u odnosu na C–N vezu, samo su neki od razloga ovako složene hemije.¹²⁵



Šema 2.2.17. Konfiguraciona (*E/Z*) i rotaciona izomerija (*syn/anti*) amidina

Nakon pojave NMR-instrumenata, amidini su intenzivno ispitivani, prvenstveno radi potvrde postojanja ovakvih izomera i složenih ravnoteža u rastvoru. Utvrđeno je postojanje *E-syn* i *Z-anti* izomera u jako razblaženim rastvorima amidina u hloroformu, kao i postojanje asosovanih formi, prvenstveno dimera vezanih vodoničnom vezom, u rastvoru i čvrstom stanju. Amidini mogu graditi komplekse sa rastvaračem i sa karboksilnim kiselinama. Takođe, amidini u čvrstom stanju mogu biti vezani u linearne lance mrežom vodoničnih veza, a njihova intermolekulska asocijacija je nekoliko puta ispitivana pomoću rendgenske strukturne analize.¹²⁰

Elektronski spektri amidina se zasnivaju na $n \rightarrow \pi^*$ i $\pi \rightarrow \pi^*$ prelazima. Za nekonjugovanu amidino-grupu, kao što je kod acetamidina, očekuje se da apsorbuje ultraljubičastu i vakuumsku ultraljubičastu svetlost, ali ovi prelazi su jako malog intenziteta, pa ih je teško detektovati, odnosno odrediti im intenzitet i maksimum apsorpcije. Ukoliko je za amidinski azot vezan neki aromatični supstituent (primer: *p*-hlorfenil, šema 2.4.18) apsorpcija postaje znatno intenzivnija sa maksimumom na oko 220–250 nm.¹²⁰



Šema 2.4.18. UV-spektalni podaci *N-p*-hlorfenil-supstituisanog amidina i njegove konjugovane kiseline

Benzamidin pokazuje dva prelaza u ultraljubičastom području: slabu traku na 268 nm ($\varepsilon = 810 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) i jaču traku na 228 nm ($\varepsilon = 13800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).¹²⁰ Spektar veoma podseća na spektar benzojeve kiseline (273 nm, $\varepsilon = 970 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ i 230 nm, $\varepsilon = 11600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Slaba traka odgovara α -spektralnoj traci ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$), dok jaka traka odgovara p -spektralnoj traci ($^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1u}$) benzena. Iznenađujuće, apsorpcioni spektar benzamidinijum-hidrohlorida je skoro identičan spektru slobodne baze, za razliku od onoga što je otkriveno u slučaju *N*-fenil-supstituisanih amidina, a što ukazuje na važnost konjugacije slobodnog, sp^2 -hibridizovanog, elektronskog para azota, preko koga dolazi do protonovanja.

N-Aril-supstituisani benzamidini pokazuju jednu ili dve apsorpcione trake između 300 i 220 nm. *N,N'*-Diarilformamidini pokazuju jaku traku na oko 284 nm ($\varepsilon = 19500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹²⁰, što može biti posledica konjugacije oba fenil-prstena preko amidinskog π -sistema.

Supstituenti u benzenovim prstenovima izazivaju batohromno pomeranje ove trake, sem u slučaju uvođenja *orto*-supstituenata koji, zbog uvijanja benzenovih prstenova van ravni amidino grupe, rezultuju hipsokromnim pomeranjem.

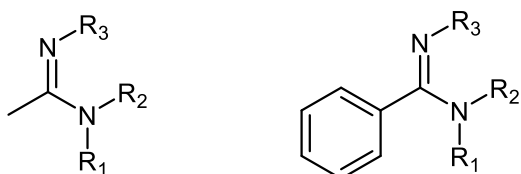
IC i ramanski spektri jednostavnih amidina razmatrani su na primeru acetamidina. Ovaj molekul pokazuje C_s -simetriju, što znači da su sve vibracije aktivne i u infracrvenoj i u ramanskoj spektroskopiji. Spektar prikazuje karakteristične vibracije nesupstituisanog amidina. N–H-vibracije su proširene zbog intermolekulskih vezivanja. Vibraciona traka N–H iminske veze uočava se na 3429 cm^{-1} , dok se asimetrične i simetrične vibracije N–H veze javljaju na 3330 odnosno 3226 cm^{-1} . Deformaciona vibraciona traka amino-grupe (1608 cm^{-1}) viša je od one koja potiče od imino-grupe (1460 cm^{-1}). Vibracija C=N dvostruke veze se detektuje na 1650 cm^{-1} , dok se vibraciona traka C–N veze javlja na 1192 cm^{-1} .^{120,126,127} Čini se da je ova poslednja vibracija povezana sa deformacionom vibracijom N–H imino-grupe.

Analiza IC i ramanskih spektara jednostavnih amidinijum-katjona razmatrana je na primeru hlorida, u solima sa kompleksnim anjonom (heksahloridoplatinat) i na deuterisanom katjonu. Utvrđeno je da se protonovanje javlja na iminskom azotu što vodi simetričnoj strukturi amidinijum-katjona sa C_{2v} -simetrijom. U heksahloridoplatinatu, NH_2 -valencione vibracije se pojavljuju na 3417 i 3368 cm^{-1} . U prisustvu hloridnih jona, ove vibracije se pomeraju na niže talasne brojeve, tačnije na 3220 i 3080 cm^{-1} , kao posledica građenja vodonične veze sa anjonom.^{120,126,127} Nakon deuterisanja, vibracione trake se dele na četiri teorijski očekivane, i pomeraju se na $2560, 2531, 2425$ i 2397 cm^{-1} .

Planarne NH_2 -deformacione vibracije su detektovane na 1667 i 1555 cm^{-1} u heksahloridoplatinatu. Pri deuterisanju, ove vibracije se pomeraju na 1176 cm^{-1} . CN-valencione vibracije su ovde jako spregnute, što rezultira asimetričnom vibracionom trakom na 1690 cm^{-1} i simetričnom na 1520 cm^{-1} . Pomeranje primećeno pri deuterisanju ukazuje na to da su one takođe povezane sa NH_2 -deformacionim vibracijama. C–C-valencionna vibracija se javlja na 880 cm^{-1} .

Valencione vibracije amidinske C=N veze su niže od analogne vibracije kod nekonjugovanih imina (1679 cm^{-1}) i nalaze se u opsegu od 1658 do 1582 cm^{-1} (u CCl_4). Vibracije C=N veze kod *C*-fenil-supstituisanih amidina generalno su niže od onih kod odgovarajućih *C*-alkil-supstituisanih (šema 2.4.19),¹²⁰ kao i kod analognih karbonilnih jedinjenja, a što se slaže sa izračunatim smanjenjem reda π -veze ($p_{C=N(\text{amidin})} = 0,789$, $p_{C=N(\text{benzamidin})} = 0,727$). Na vibraciju C=N veze snažno utiče intermolekulska asocijacija,

posebno u slučaju *N*-monosupstituisanih i *N,N'*-disupstituisanih amidina. Stoga je neophodno navesti eksperimentalne uslove i uporediti samo frekvencije koje su posmatrane pod istim uslovima. *N,N'*-Disupstituisani amidini uvek apsorbuju pri nižim frekvencijama od odgovarajućih *N*-monosupstituisanih derivata.

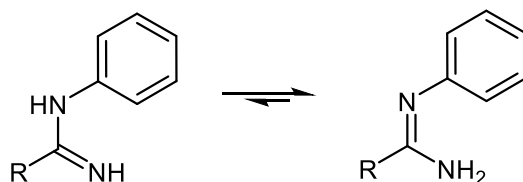


R ₁	R ₂	R ₃	v vibracije (cm ⁻¹)	v vibracije (cm ⁻¹)
H	H	H	1650 (čista supstanca)	1630 (KBr)
H	CH ₃	H	1615 (CHCl ₃)	1612 (CHCl ₃)
H	H	C ₆ H ₅	1640 (CHCl ₃)	-
H	CH ₃	CH ₃	1658 (CHCl ₃)	1635 (CHCl ₃)
H	CH ₃	C ₆ H ₅	1652,1636 (CHCl ₃)*	1620 (CHCl ₃)
H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1655,1633 (CHCl ₃)	1630 (KBr)
C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	1623,1619 (CHCl ₃)	1594 (CHCl ₃)

*vibracija iz ramanskog spektra

Šema 2.4.19. Valencione vibracije amidinske C=N veze supstituisanih acetamidina i benzamidina

N-Monosupstituisani amidini, poput *N*-fenilamidina, pokazuju dve N-H trake koje se javljaju blizu 3500 i 3400 cm⁻¹. Posmatrane frekvencije se dobro slažu sa asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama u formamidu, koje iznose 3533 i 3411 cm⁻¹. To ukazuje na to da *N*-fenilamidini sadrže terminalnu aaminsku grupu, odnosno gotovo isključivu dominaciju tautomerne strukture prikazane na šemi 2.4.20, desno.^{120,126,127}

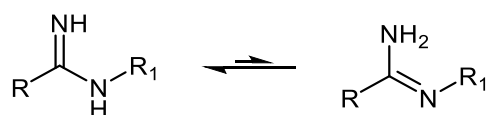


Šema 2.4.20. Tautomerne strukture *N*-fenilamidina

Dodatni dokaz za prisustvo terminalne amino grupe je pojava trake blizu 1600 cm^{-1} . Ova traka se pomera ka nižim frekvencijama u rastvoru i značajno se smanjuje u intenzitetu ili potpuno nestaje u deuterisanim vrstama. Savijajuća vibracija terminalnih NH_2 -grupa u velikom broju jedinjenja javlja se u ovom delu spektra, dok se deformacione vibracije $=\text{N}-\text{H}$ - i $-\text{NH}-\text{R}$ -grupa generalno nalaze na nižim frekvencijama.

Kod *N*-monoalkil-supstituisanih amidina primećuju se tri trake u oblasti istežućih vibracije $\text{N}-\text{H}$ veze. Jedna traka na 3510 cm^{-1} je veoma slaba, dok su druge dve trake, blizu 3450 i 3310 cm^{-1} , znatno jače. Traka na 3450 cm^{-1} se pripisuje vibraciji istežanja $\text{N}-\text{H}$ sekundarne amino-grupe, dok traka na 3310 cm^{-1} odgovara valencionoj $\text{N}-\text{H}$ vibraciji imino-grupe. Slaba traka na 3510 cm^{-1} se pripisuje asimetričnoj vibraciji istežanja primarne amino-grupe.^{120,126,127}

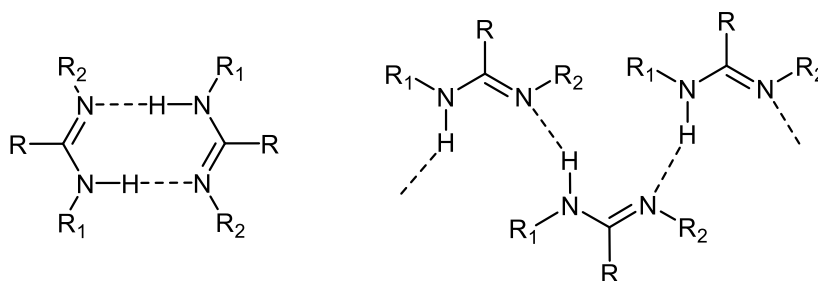
Zaključak koji se izvodi iz infracrvenih spektara je da *N*-alkilamidini postoje u rastvoru u hloroformu kao smeša tautomera (šema 2.4.21), sa zastupljenijim tautomerom sa slobodnom imino-grupom. Pojava slabe trake na 1640 cm^{-1} i jake trake na 1615 cm^{-1} , koje odgovaraju vibracijama veze $\text{C}=\text{N}$, slaže se sa ovom interpretacijom. Snimljeni infracrveni spektri supstituisanih trihloracetamidina i trifluoracetamidina još jednom su potvrdili da ova jedinjenja u svim slučajevima postoje kao smeša tautomera, pri čemu *N*-alkil-supstituisana jedinjenja preferiraju imino-formu (šema 2.4.21, $\text{R}=\text{CCl}_3, \text{CF}_3$), dok *N*-aril-supstituisani derivati pretežno postoje u amino-formi (šema 2.4.19).



Šema 2.4.21. Tautomerizacija *N*-alkil-supstituisanih amidina (R_1 je alkil-grupa)

U infracrvenom spektru *N,N'*-disupstituisanih amidina u razblaženim rastvorima hloroforma, primećuju se dve trake u oblasti istežućih vibracija NH veze, blizu 3450 i 3380 cm^{-1} . Visokofrekventna traka je uvek jača i njen položaj se vrlo malo menja, dok traka niže frekvencije varira u intenzitetu i frekvenciji u zavisnosti od supstituenata na azotovim atomima. Najjača je kod amidina sa identičnim supstituentima na azotovim atomima, a slabija u intenzitetu ako se jedan od supstituenata zameni sa više ili manje elektronegativnim supstituentom. U oblasti vibracije $\text{C}=\text{N}$ veze takođe se javljaju dve trake, oko 1655 i 1633 cm^{-1} , ali ponekad samo jedna, asimetrična traka.¹²⁰ Relativni intenziteti ovih traka ne zavise od koncentracije, tako da se isključuje mogućnost da trake niže frekvencije potiču od asosovane

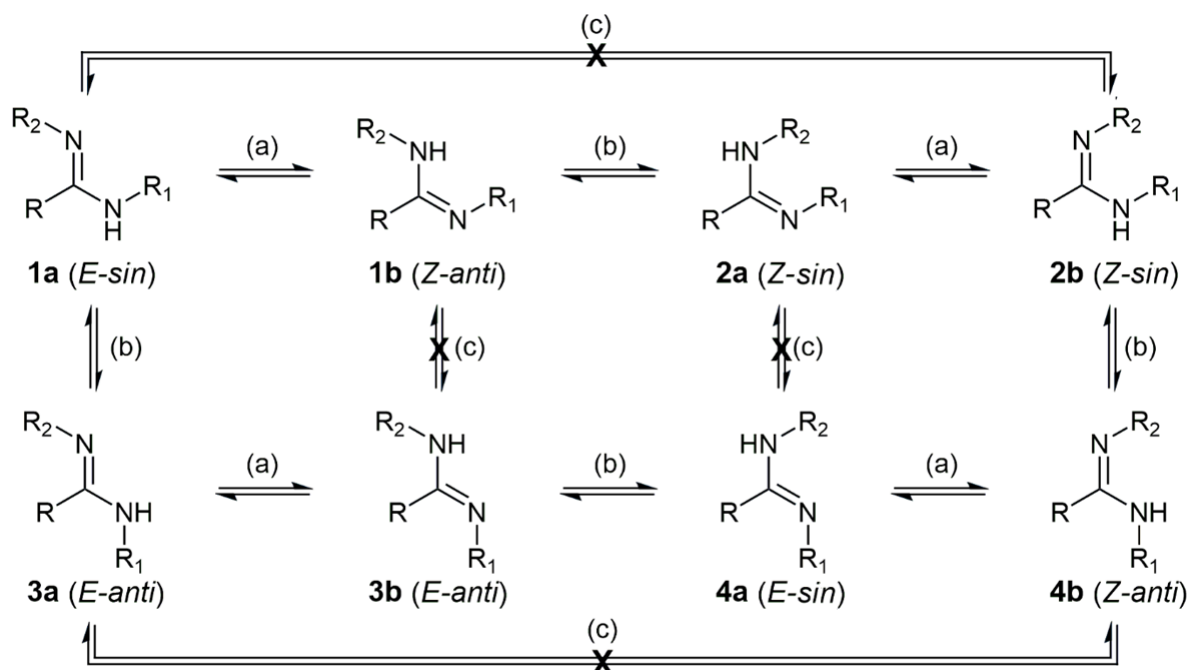
forme, kao što je na primer vodonično vezani dimer i polimer (šema 2.4.22). Dakle, postoje ili dve forme monomera ili jedna forma odgovorna za udvostručenje vibracionih traka u oblasti N–H i dvostruke C=N.



Šema 2.4.22. Vodonično vezani dimer i polimer amidina

Predloženo je nekoliko mogućnosti za postojanje dve ili više formi monomera. Jedna mogućnost je prisustvo *E*- i *Z*- (*cis* i *trans*) izomera u odnosu na C=N vezu (pretpostavlja se da su R_1 i R_2 većeg prioriteta od R po *Cahn-Ingold-Prelog*-ovim pravilima, šema 2.4.23.). Problem sa ovom pretpostavkom je taj što je energija potrebna za (direktnu) izomerizaciju oko C=N veze previsoka da bi se postigla ravnoteža između ova dva oblika pri sobnoj temperaturi. Druga mogućnost je rotaciona izomerija koja uključuje CN jednostruku vezu, koja pokazuje delimični karakter dvostruke veze. Ovakav tip rotacione izomerije primećen je i kod sekundarnih amida, mada je razlika talasnih brojeva N–H traka u tim slučajevima manja (oko 30 cm^{-1}) u poređenju sa amidinima (približno 70 cm^{-1}). Osim toga, nema podele vibracionih traka veze C=O u sekundarnim amidima.

Takođe, tautomerizacijom se iz, na primer, *E-syn* izomera može dobiti *Z-anti* tautomer, što takođe može biti uzrok pojave dve trake. Formalna izomerija oko C=N veze bi se mogla javiti kao kombinacija tautomerije i rotacione izomerije oko C–N veza (šema 2.4.23), za koje eksperimentalno utvrđena energija rotacije iznosi oko 50–80 kJ/mol (odnosno 12–20 kcal/mol). Treba primetiti da, ukoliko bi R_1 i R_2 grupe (šema 2.4.23) bile identične, tautomerizacijom iz *E-syn*-izomera bi se dobio *Z-anti*-izomer i obrnuto, dok bi se tautomerizacijom iz *E-anti*- i *Z-syn*-izomera dobilo isto jedinjenje. Još uvek nije sa sigurnošću utvrđeno koja od ovih ravnoteža, odnosno koji oblici amidina su odgovorni za pojavu dveju traka u IC spektrima amidina.



Šema 2.4.23. Mogući izomerni oblici *N,N'*-disupstisuanih amidina koji su povezani tautomerizacijom (a), rotacijom oko C–N veza (b), odnosno izomerizacijom C=N veze (c)

Nakon pojave NMR-instrumenata, amidini su intenzivno ispitivani, prvenstveno radi potvrde postojanja izomera amidina i ispitivanja njihovih složenih ravnoteža u rastvoru. Prvi eksperimenti su pokazali da se signali *N*- i *N'*-alkil-grupa amidina javljaju na pomeranjima karakterističnim za amine i imine. Na primer, ukoliko su supstituenti metil-grupe, a spektar snimljen u hloroformu, njihovo pomeranje iznosi oko 2,8 ppm u ^1H NMR-spektru (pomeranja variraju u zavisnosti od drugih supstiuenata i rastvarača), i oko 36 ppm u ^{13}C NMR-spektru. Ukoliko se na azotovim atomima amidino-grupe nalazi duži alkil-niz, hemijsko pomeranje signala ugljenika direktno vezanog za azot najčešće iznosi između 45 i 60 ppm, a vodonika vezanih za njega između 3,0 i 3,5 ppm. Ovakva hemijska pomeranja su sličnija pomeranjima alkil-grupe vezane za aminski (sp^3 -hibridizovani azot) nego pomeranjima ugljenika vezanog za azot imino-grupe, koji se javlja na oko 60–65 ppm.^{120,128}

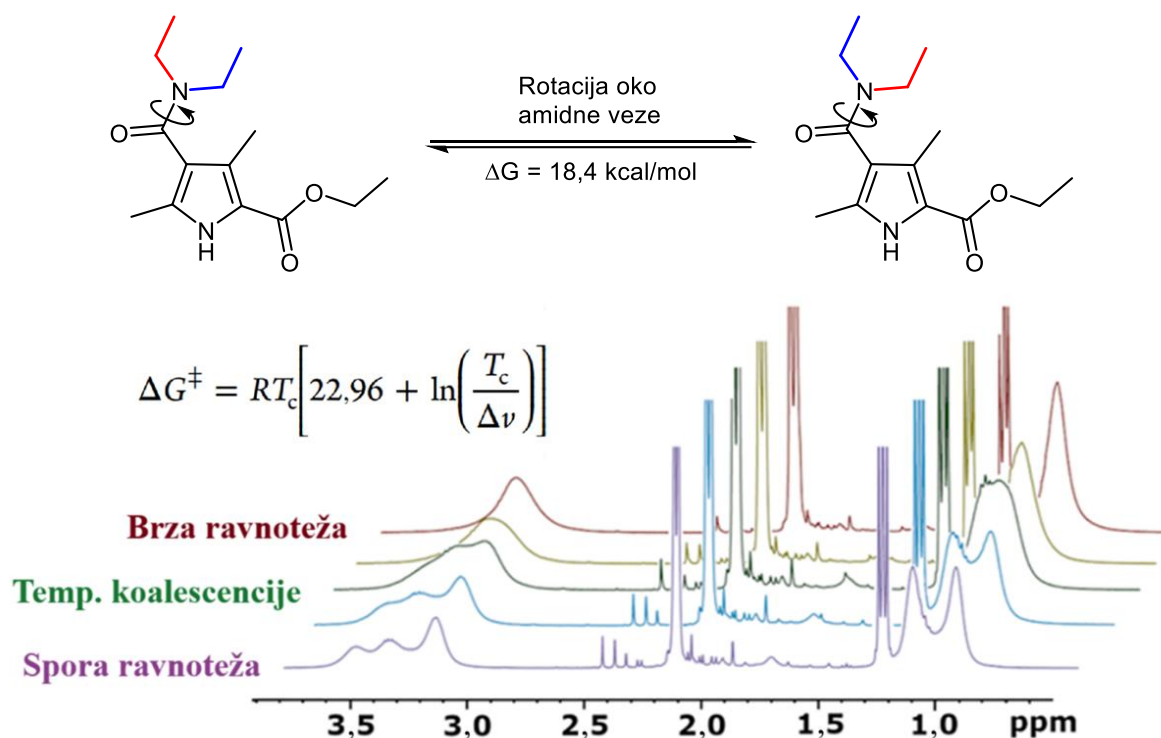
Hemijsko pomeranje ugljenika formamidino-grupe iznosi oko 156 ppm, a vodonika vezanog za njega oko 7,15 ppm (7,1–7,6 ppm, u zavisnosti od supstiuenata na *N* i *N'*, i rastvarača), što je značajno manje od analognih metil-formijata (8,08 ppm) i *N,N'*-dimetilformamida (8,02 ppm). Ovaj signal se u protonovanim amidinima pomera na 7,4–8,4 ppm. Signal metil-grupe acetamidina se javlja u opsegu 1,8–2,1 ppm u ^1H NMR-spektru (protonovanjem se pomera na oko 2,3 ppm) i oko 23 ppm u ^{13}C NMR-spektru. Hemijska pomeranja *N*- i *N'*-metil-grupa su, kao i kod formamidina, na oko 2,8 ppm. Ukoliko su za *N*- i

N' -vezani aril-supstituenti njihova pomeranja su nešto manja od očekivanih za benzen, usled elektron-donorskih rezonancionih efekata azota, analogno anilinu, dok su hemijska pomeranja aril-grupe konjugovane za amidino-grupu povećana usled elektron-akceptorskog efekta ove grupe.

Zapaženo je da su signali koji potiču od N - i N' -alkil-grupa amidina u većini slučajeva široki, a nekada se mogu javiti i kao dubleti (kada su u pitanju metil-grupe), odnosno pojaviti dve grupe signala. Na primer, u hloroformskom rastvoru N,N' -dimetilbenzamidina, primećen je jedan široki signal koji potiče od metil-grupa, dok se nakon hlađenja, javljaju dva signala. Razlog za ovo je promena brzine procesa prilikom promene temperature pri kojoj se snimaju NMR-spektri, u ovom slučaju usporena rotacija oko C–N veze u amidinima koja ima značajan karakter dvostruke veze. Tako, brzina ovog procesa može biti sporija ili brža od brzine snimanja NMR-spektara, pa oni mogu sadržavati signale pojedinačnih prisutnih učesnika ravnoteža (spora izmena/proces) ili prosečno mesto signala tih jezgara (brza izmena/proces). Na temperaturi koalescencije ovi procesi su uporedive brzine i tada se ne mogu jasno videti dva maksimuma već samo jedan široki signal.

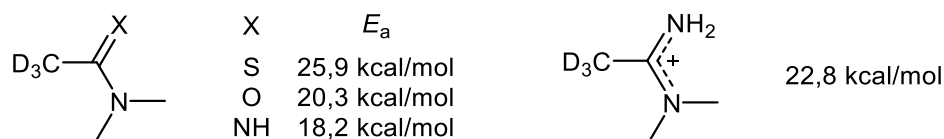
Ova situacija se razlikuje od one u IR- ili UV-spektroskopiji gde su razlike u rezonantnoj frekvenciji između različitih traka veoma velike (10^{12} – 10^{14} Hz); ova vrednost je mnogo veća od brzine hemijskih reakcija koju ograničava difuzija (10^9 – 10^{10} s⁻¹). Kao rezultat toga, IR- i UV-spektri uvek su unutar granica spore izmene, odnosno predstavljaju sumirane spektre svih pojedinačnih učesnika ravnoteža koje su prisutne.

Energija aktivacije za rotaciju oko amidinske veze može se utvrditi metodom koja koristi modifikovanu *Eyring*-ove jednačinu. Ova metoda se koristi za određivanje energije aktivacije hemijskih procesa, a zasnovana je na preciznom određivanju temperature koalescencije signala (T_c) i razlike u hemijskim pomeranjima ($\Delta\nu$ u Hz) između tih signala pri temperaturama spore izmene. Izvođenje ove jednačine iz *Eyring*-ove jednačine može se pronaći u knjizi "*NMR Spectroscopy*" autora *Gunthera* (slika 2.4.1).¹²⁹



Slika 2.4.1. Modifikovana *Eyring*-ova jednačina i primer eksperimenta određivanja temperature koalescencije¹³⁰

Eksperimentalno utvrđene energije aktivacije za rotaciju oko C–N veze amidina i analognih jedinjenja prikazane su na šemi 2.4.24. Energija aktivacije za rotaciju oko amidinske C–N veze je slična i kod amidina koji sadrže aromatičnu grupu vezanu za ugljenik, kao što je *N,N'*-dimetilbenzamidin, i iznosi oko 18 kcal/mol u DMSO-*d*₆. Energije aktivacije za ovaj proces se mogu malo razlikovati (manje od 1 kcal/mol) u zavisnosti od rastvarača u kome se ona određuje i obično je manja u deuterisanom hloroformu od one u C₆D₆ ili DMSO-*d*₆.

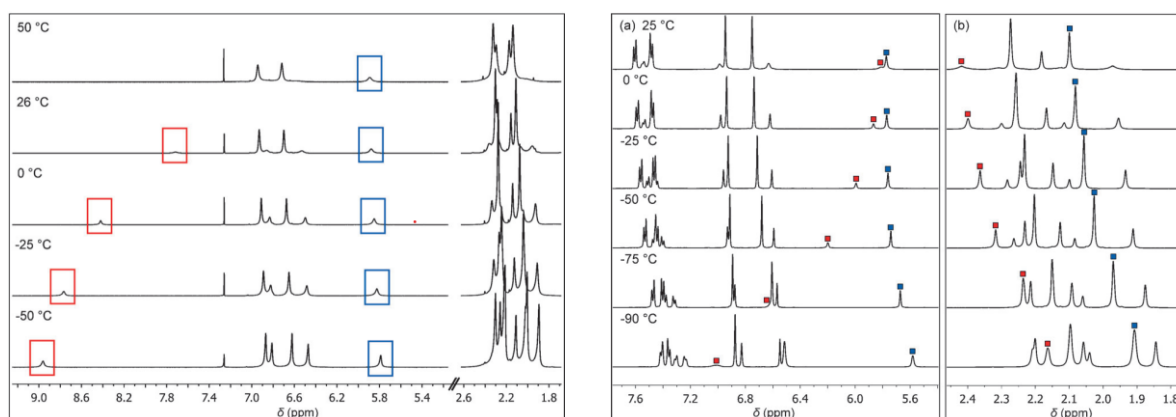


Šema 2.4.24. Energije aktivacije za rotaciju oko C–N veze (tio)amida, amidina i amidinijum-soli

Uočeno je da se rotaciona barijera smanjuje povećanjem voluminoznosti *N*- i *N'*-supstituenata, odnosno destabilizacijom osnovnog stanja molekula. Ovaj efekat je prilično slab u slučaju formamidina, ali značajan kada je i za amidinski ugljenik vezana voluminozna grupa, kao što je izopropil. U tom slučaju, energija aktivacije je toliko mala da je temperatura

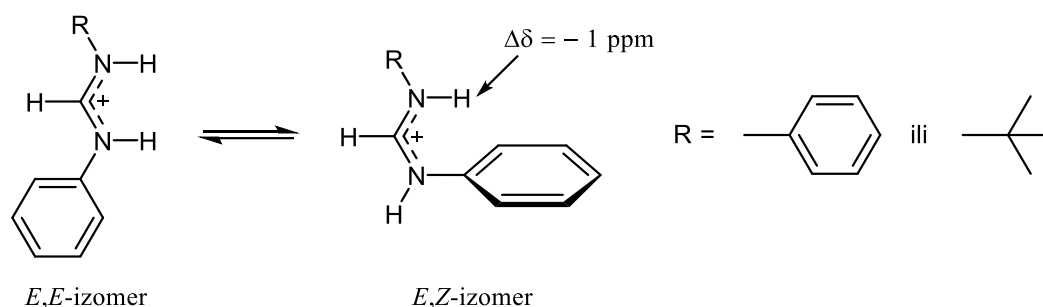
koalescencije signala ovog jedinjenja ispod 80 °C (ispod 10 kcal/mol). Na energiju aktivacije za rotaciju takođe utiče konjugacija slobodnih elektronskih parova amidinskih azota – ukoliko je za njega vezan aromatični supstituent sa elektron-akceptorskom grupom, slobodni elektronski par će biti “odvučen“, i tako smanjiti π -karakter C–N veze amidina.

Prilikom izvođenja ovakvih eksperimenata treba imati na umu da se na različitim temperaturama i u različitim rastvaračima signali amidina, a posebno vodonika vezanih za amidino-grupu mogu značajno razlikovati, verovatno zbog promene načina vezivanja između samih amidina i interakcija sa rastvaračem. Primeri ovakvih spektara dati su na slici 2.4.2.¹²⁵



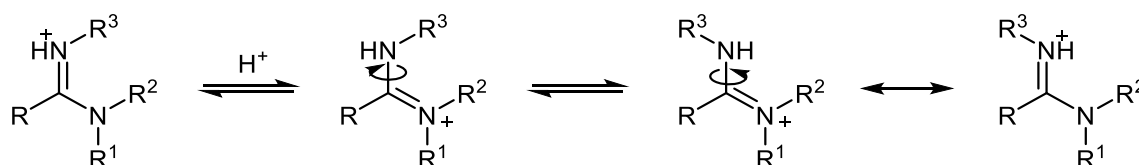
Slika 2.4.2. Zavisnost hemijskog pomeranja i izgleda signala od temperature¹²⁵

Hemijska pomeranja signala *N,N*-dimetilamino-grupa amidinijum-soli u ¹H NMR-spektaru su najčešće za oko 1 ppm veća od odgovarajućih signala amidina i uvek se javljaju kao dva signala. Razlog za pojavu dva signala je značajno veća energija aktivacije za rotaciju oko C–N veze amidinijum-soli nego kod amidina (za oko 6 kcal/mol), zbog bolje delokalizacije (šema 2.4.24).¹²⁰ Zato je i rotacija oko ove veze ograničena i mnogo sporija na sobnoj temperaturi od brzine snimanja NMR-spektara, pa se dobija spektar spore izmene/procesa. Iako značajno veća, energija aktivacije za rotaciju oko C–N veza amidinijum-soli nije dovoljno velika da bi sprečila uspostavljanje ravnoteže prikazane na šemi 2.4.25. Ovaj proces, ipak, nije dovoljno spor da bi izolovanje odgovarajućih izomera na sobnoj temperaturi bilo moguće.^{131,120}



Šema 2.4.25. Magnetna anizotropna zaštita vodonika amidinijum-grupe od strane Z-fenil-grupe

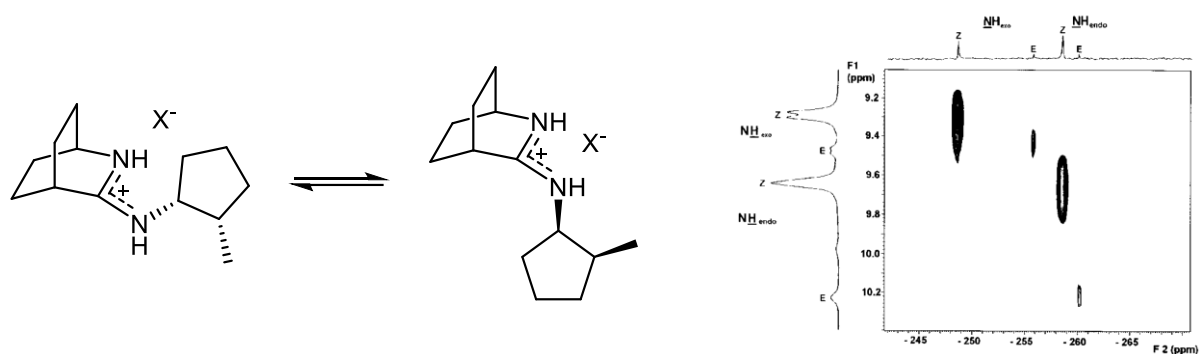
Amidinijum-soli mogu postojati kao *E,E*-, *E,Z*- i *Z,Z*-izomeri, ali zbog sternih faktora obično se nalaze dominantno kao jedan izomer, ili postoji ravnoteža između dva izomera (u protolitičkoj ravnoteži u D₂O-rastvoru). Na primer, ukoliko su supstituenti vezani za azotove atome amidino-grupe voluminozni, a grupa vezana za ugljenik amidino-grupe nije voluminozna, dominiraće *E,E*-izomer (šema 2.4.25, levo). Zanimljivo je da vodonik vezan za azot amidino grupe *E,Z*-izomera ovih jedinjenja, koja je u ravnoteži sa *E,E*-izomerom (šema 2.4.25), ima značajno različito hemijsko pomeranje u ¹H NMR-spektru u odnosu na isti vodonik u *E,E*-izomeru, najverovatnije zbog efekta magnetne anizotropne zaštite fenil-grupe.¹²⁰



Šema 2.4.26. Izomerizacija oko C=N veze amidinijum jona

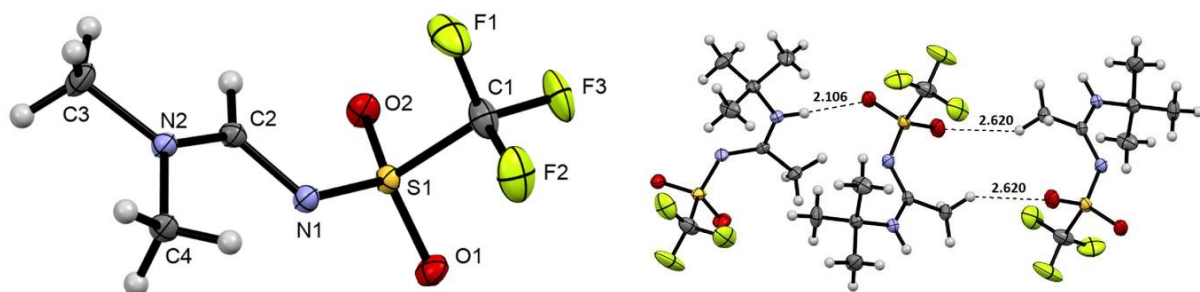
Trisupstituisani amidini takođe mogu pokazati *E/Z* (*cis/trans*) izomeriju u odnosu na C=N vezu (šema 2.4.26), najverovatnije rotacijom oko C–N veze intermedijernog katjona. Međutim, u najvećem broju slučajeva nisu dobijeni eksperimentalni dokazi za istovremeno postojanje oba oblika. Koji će izomer biti stabilniji, odnosno dominantan u ravnoteži zavisi od prirode i voluminoznosti različitih supstutuenata. Ukoliko je za amidinski ugljenik vezana voluminozna grupa, a supstituenti vezani za azote amidino-grupe nisu voluminozni, kao, na primer, u slučaju *N*-ariltrihloracetamidina, dvostruka veza će biti *Z*-konfiguracije (šema 2.2.26, levo), dok će u suprotnom slučaju, kao što su pomenuti *N'*-aril-*N,N*-dimetil-supstituisani acetamidini, dvostruka veza biti *E*-konfiguracije (šema 2.4.26, desno).

Standardni dvodimenzionalni NMR-eksperimenti, posebno HMBC- i NOESY-spektri jako su korisni u određivanju, odnosno potvrdi strukture amidina. Pored njih, ^{15}N NMR, kao i heteronuklearna korelaciona spektroskopija ^1H i ^{15}N (^{15}N -HETCOR, šema 2.4.27) može biti veoma značajna pri određivanju konfiguracije dvostrukih veza amidina/amidinium-jona, što je prikazano na primeru amidinijum-soli (šema 2.4.27). U ^{15}N NMR-spektrima N,N,N' -trisupstituisanih amidina signali imino-azota amidino-grupe se, u zavisnosti od supstituenata, javljaju na 265–315 ppm, dok se signali amino-azota javljaju na 140–165 ppm.¹³²

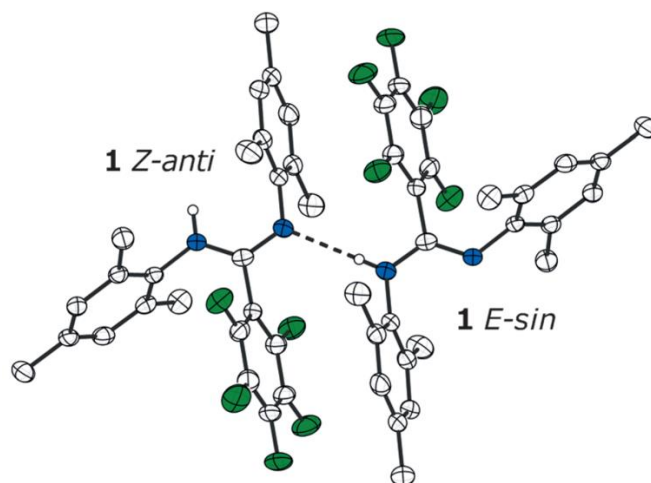


Šema 2.4.27. Ravnoteža između *E/Z*-izomera amidinijum-soli i njihov ^{15}N HETCOR NMR-spektar¹³³

Rendgenska strukturna analiza je, pored ostalog, moćna metoda za određivanje strukture i stereohemije organskih jedinjenja. Njome se dobija još mnogo dodatnih informacija o dužinama i uglovima veza, kao i torzionim uglovima koji definišu konformacije. Mogu se dobiti i informacije o načinima vezivanja molekula međusobno. Na slikama 2.4.3. i 2.4.4. dati su ORTEP-prikazi kristalnih amidina, dobijeni rendgenskom strukturnom analizom, kao i njihovog povezivanja intermolekulskim vezama u lance (slika 2.4.3, desno),¹³⁴ odnosno dimere (slika 2.4.4).¹²⁵

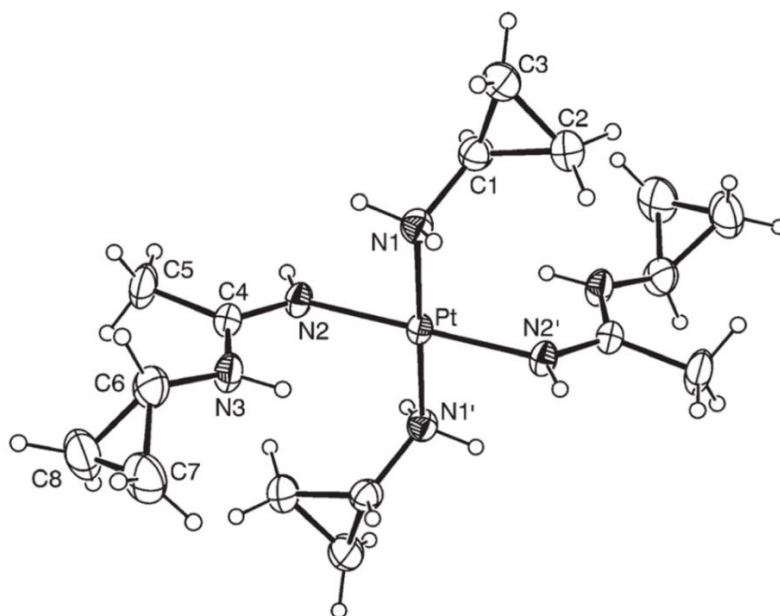


Slika 2.4.3. Primer ORTEP-prikaza amidina dobijenog rendgenskom strukturnom analizom (levo) i načina njegovog vezivanja u kristalnoj rešetki (desno). Termički elipsoidi su prikazani sa verovatnoćom od 30%¹³⁴



Slika 2.4.4. Primer ORTEP-prikaza amidina vezanog u dimer u kristalnoj rešetki. Termički elipsoidi su prikazani sa verovatnoćom od 30%¹²⁵

Amidini su veoma korisni ligandi u sintezi kompleksa metala, od kojih mnogi imaju izražene proliferativne i mnoge druge, biološki značajne osobine.¹³⁵ Rendgenska strukturalna analiza je često korišćena tehnika za analizu ovakvih jedinjenja. Na slici 2.4.5. dat je ORTEP-prikaz ovakvog kompleksa amidina, dobijen ovom metodom, sa platinom kao centralnim jonom, a koji predstavlja novu klasu katjonskih proliferativnih kompleksa. Baza kristalografskih podataka, CSD (*Cambridge Structural Database*), sadrži kristalografske podatke za veliki broj amidina, kao i njihovih kompleksa.¹³⁶



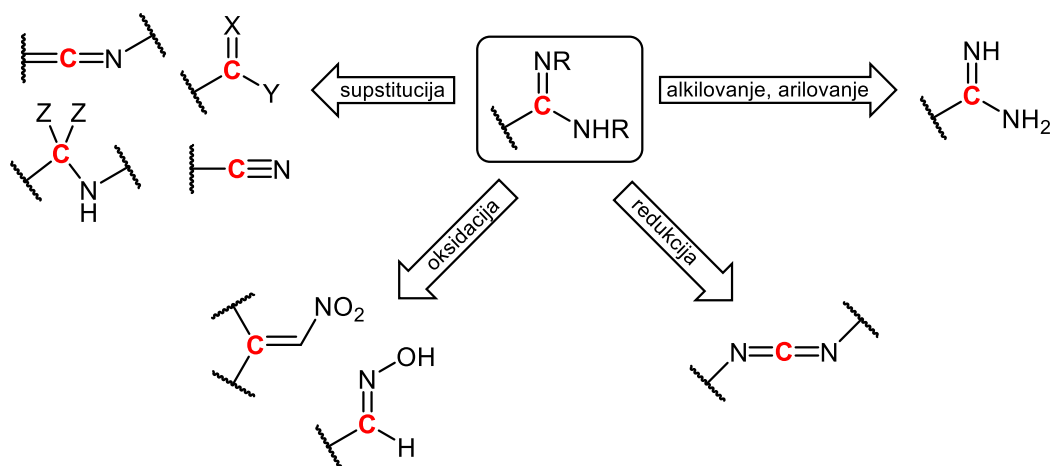
Slika 2.4.5. Primer ORTEP-prikaza kompleksa amidina sa jonom platine. Termički elipsoidi su prikazani sa verovatnoćom od 30%¹³⁵

2.4.4. Biološka važnost i dobijanje amidina

Poznato je da uvođenje funkcionalnih grupa koje sadrže azot u molekulsku strukturu dovodi do pojave značajnih bioloških svojstava zbog baznosti, nukleofilnosti i sposobnosti azota da formira stabilne vodonične veze i komplekse. Najznačajniji primeri su alkaloidi koji i dalje igraju ulogu lekova relevantnih za medicinsku primenu ili služe kao polazne tačke za istraživanja. Jedinjenja koja sadrže amidino-grupu predstavljaju raznovrsnu klasu antiinfektivnih, antiproliferativnih i antiinflamatornih supstanci/komercijalnih lekova, a pokazuju i potencijal za razvoj novih lekova protiv intracelularnih parazitskih protozoa, uključujući hlorokin-rezistentni *Plasmodium falciparum*^{137,138}, i koronavirus.^{139,140} Amidini igraju ulogu kao farmakofore u modernom otkrivanju lekova usled ispoljavanja raznovrsnih bioloških svojstva. Pored ovoga amidini su i korisni prekursori za dobijanje različitih jedinjenja, kao što su oksadiazoli i azaheterocikli od biološke važnosti,¹²⁴ od kojih su najznačajniji imidazoli, hinolini, triazini, triazoli i mnogi drugi. Ova raznovrsnost čini amidine veoma interesantnim za sintezu bioaktivnih molekula. Zbog njihove značajne uloge u pripremi biološki relevantnih jedinjenja, razvijeno je mnogo metoda za njihovu sintezu, koje su ovde sistematizovane prema retrosintetskom pristupu i strukturi dobijenog amidina, odnosno broju supstituenata vezanih za *N* i *N'*, za razliku od drugih literaturnih pregleda gde je parcijalna sistematizacija urađena prema grupi vezanoj za amidinski ugljenik. Najznačajnije metode za dobijanje amidina ovde su podeljene u pet grupa, i to:

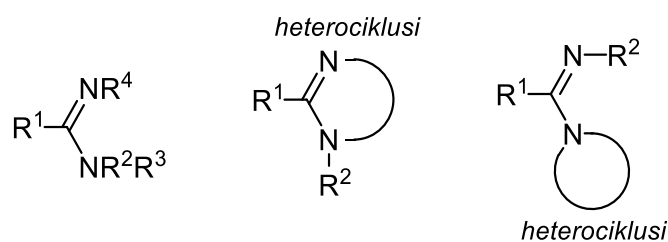
- Formiranje C–N veza,
- Formiranje C–C veze,
- Reakcije u kojima se formiraju C–C i C–N veze,
- Alkilaciono-arilacioni pristup,
- Oksidativne transformacije.

Prvi i četvrti pristup se odvijaju bez promene oksidacionog stanja supstrata, dok se u reakciji ugljeničnog nukleofila sa derivatima ugljene kiseline, odnosno formiranjem C–C veze, formalno vrši redukcija. Postoji i nekoliko metoda koje se baziraju na oksidativnoj transformaciji, gde se kao supstrati koriste derivati karbonilnih jedinjenja. Izbor metoda zavisi od specifičnih zahteva početnog i ciljnog molekula, odnosno željenog sintetskog puta.



Šema 2.4.28. Pristupi sintezi amidina: iz derivata karboksilnih kiselina (supstitucijom, X, Y, Z - su heteroatomi), iz derivata ugljene kiseline (formalna redukcija), i oksidacijom i alkilovanjem/arilovanjem

U ovom poglavlju dat je pregled sinteza amidina koji je ograničen na jedinjenja sa strukturnom formulom prikazanom na šemi 2.4.29. (levo), gde je R¹ vodonik ili ugljenični supstituent. Stoga su izuzeti gvanidini (R₁ = NR₂ itd.) i halogenamidini, zajedno sa cikličnim amidinima kao što su strukture na šemi 2.4.29. u sredini i desno, čije su sinteze sistematski obrađene u *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*.^{141,142} U okviru metoda sinteze alicikličnih jedinjenja, biće pomenuti neki ciklični amidini, kada je metoda primenljiva i za sintezu ovakvih jedinjenja.

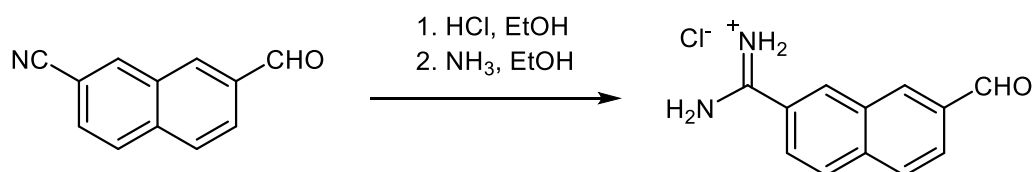


Šema 2.4.29. Aciklični i ciklični amidini

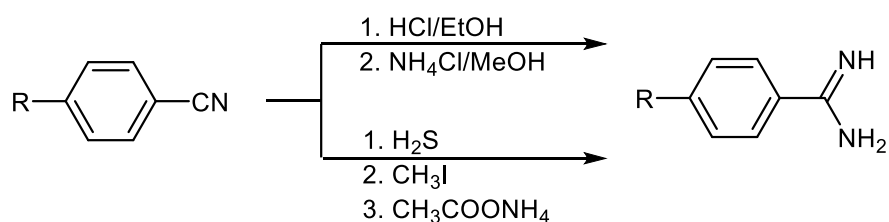
2.4.4.1. Adicija nukleofila na elektrofilne derivate karboksilnih kiselina

Najčešće korišćena strategija i najveći broj metoda za sintezu amidina bazira se na formiranju C–N veza. Ova strategija se oslanja na reakciju između azotnih nukleofila i elektrofilnih derivata karboksilnih kiselina. Ova grupa jedinjenja se grubo može podeliti na one koji adicijom amina, ili nekog drugog azotnog nukleofila, grade amidine – nitrili i izonitrili, i one koji u reakciji supstitucije daju amidine – alkanoil-halogenidi, njihovi azotni i drugi analozi; ovom prilikom halogenid je odlazeća grupa. Ni jedan od ovih pristupa, ne rezultuje promenom oksidacionog stanja amidinskog ugljenika reaktanata.

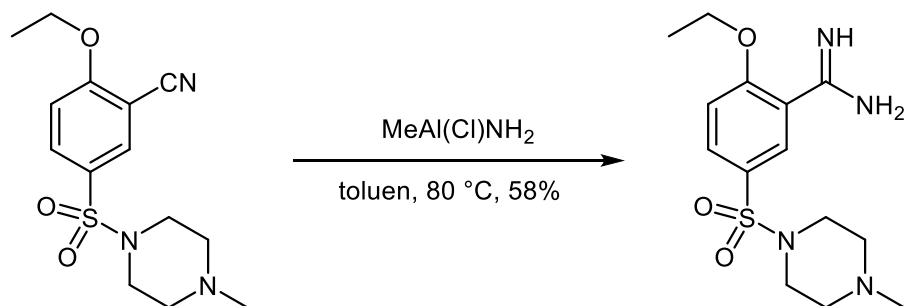
Adicijom amonijaka, amina, ili nekog drugog azotnog nukleofila, na nitrile, mogu se dobiti nesupstituisani, monosupstituisani ili *N,N*-disupstituisani amidini. Poznato je nekoliko načina za sintezu nesupstituisanih amidina/amidinijum-soli, u kojima se kao reaktanti koriste amonijak¹⁴³ (šema 2.4.30), amonijumove soli¹⁴⁴ (šema 2.4.31), kao i, formalno, amidni jon¹⁴⁵ (šema 2.4.32). U kiseloj sredini, ova reakcija se odigrava preko intermedijera, alkil-imidata, o čemu će biti reči kasnije (šema 2.4.39).



Šema 2.4.30. Dobijanje nesupstituisanih amidinijum-soli iz nitrila

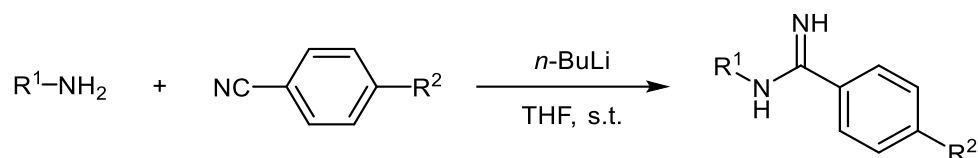


Šema 2.4.31. Dobijanje nesupstituisanih amidina iz nitrila

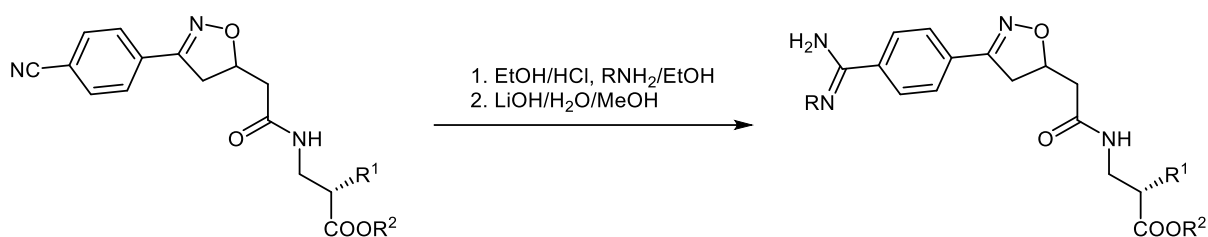


Šema 2.4.32. Dobijanje nesupstituisanih amidina iz nitrila, reakcijom sa amino(hlor)metilalanom

Monosupstituisani amidini se najčešće dobijaju u reakciji primarnih amina ili anilina i aril-cijanida.¹⁴⁶⁻¹⁴⁹ Ova reakcija je omogućena bilo građenjem boljeg nukleofila – deprotonovanjem amina pomoću *n*-BuLi, nakon čega se dodaje nitril (šema 2.4.33),¹⁴⁶ ili dodatkom *Lewis*-ove kiseline kao katalizatora (šeme 2.4.34–2.4.36).¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ Predloženo je da se reakcija prikazana na šemi 2.4.36 odvija preko intermedijera koji je u brzom ravnoteži sa detektovanim proizvodom.¹⁴⁹



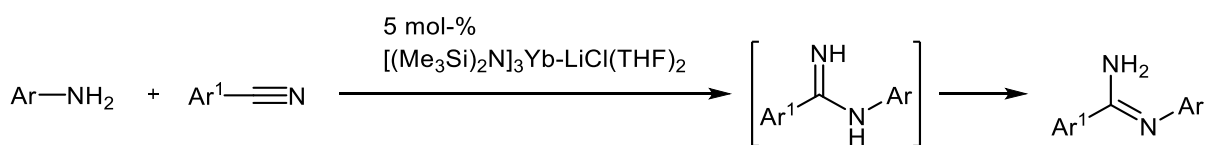
Šema 2.4.33. Sintaza monosupstituisanih amidina iz amina i nitrila pomoću *n*-BuLi



Šema 2.4.34. Sintaza monosupstituisanih amidina iz amina i nitrila u kiselom sredini

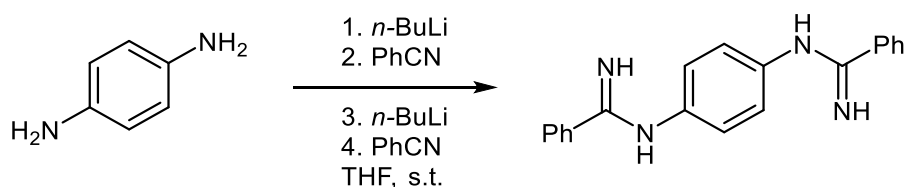


Šema 2.4.35. Sintaza monosupstituisanih amidina iz amina i nitrila pomoću AlMe₃

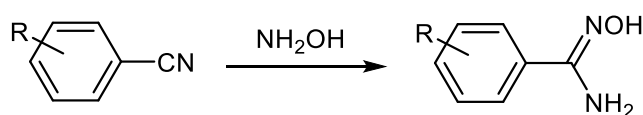


Šema 2.4.36. Sintaza monosupstituisanih amidina iz amina i nitrila katalizovana kompleksom iterbijuma

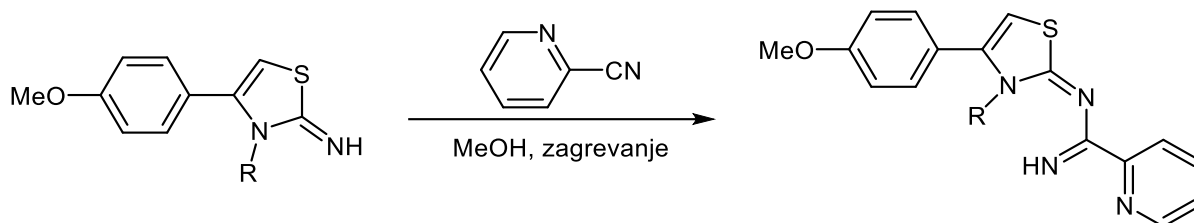
Na sličan način onom prikazanom na šemi 2.4.33. mogu se dobiti i monosupstituisani bisamidini,¹⁵⁰ gde su kao supstrati iskorišćeni različiti aromatični i alifatični diamini, a korak deprotonovanja i dodatka benzonitrila se mora ponoviti dva puta (šema 2.4.37). Pored amina i anilina na nitrile se mogu adirati i drugi azotni nukleofili, kao što je prikazano na šemama 2.4.38¹⁵¹⁻¹⁵⁴ i 2.4.39.¹⁵⁵ Adicijom *N*-alkil-*O*-alkilhidroksilamina, dobijaju se disupstituisani amidini – *N*-alkoksi-*N*-alkilacetamidini (šema 2.4.40).¹⁵⁶



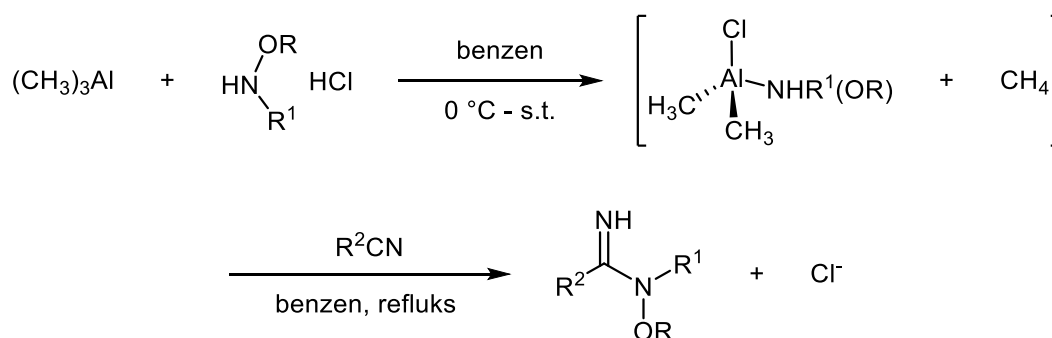
Šema 2.4.37. Sinteza monosupstituisanih bisamidina iz aromatičnog diamina i nitrila pomoću *n*-BuLi



Šema 2.4.38. Sinteza hidroksiamidina adicijom hidroksilamina na nitrile

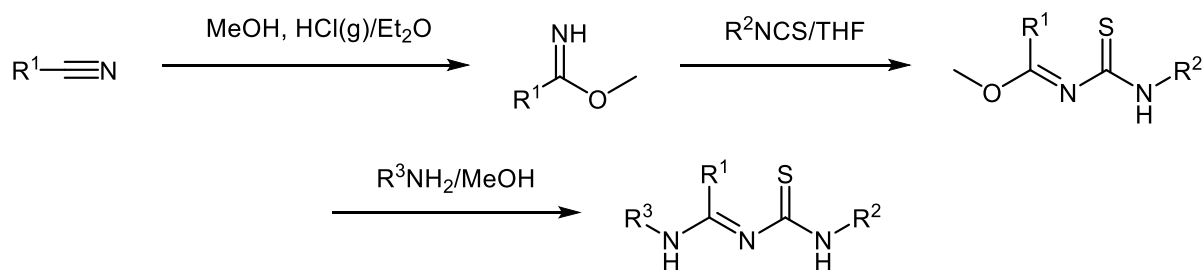


Šema 2.4.39. Sinteza tiazolom supstituisanih amidina

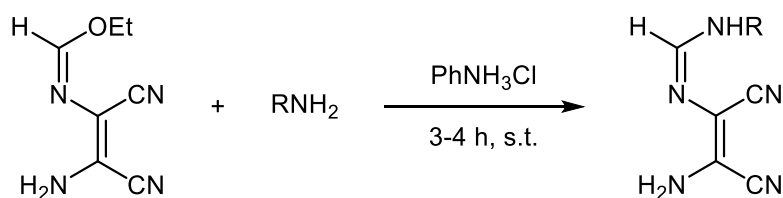


Šema 2.4.40. Adicija *N*-alkil-*O*-alkilhidroksilamina na nitrile

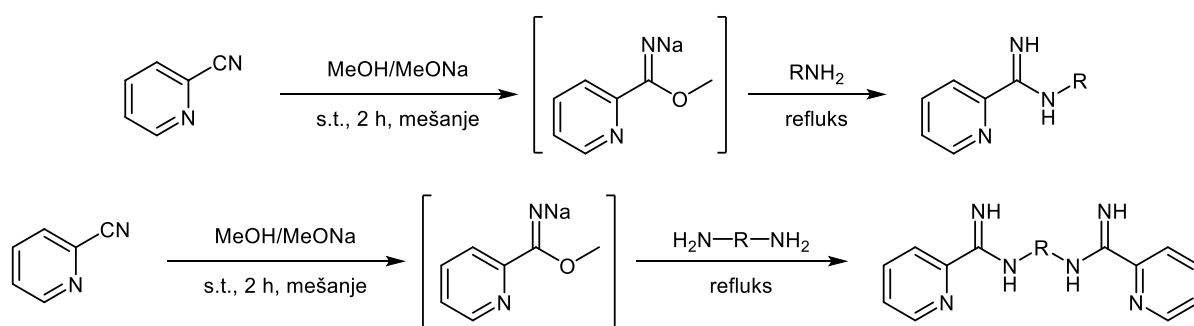
Iz druge grupe derivata karboksilnih kiselina, koji daju amidine formiranjem C–N veza u reakciji supstitucije, najčešće korišćeni su imidoil-halogenidi, i to za sintezu *N,N'*-disupstituisanih amidina, ali postoje i drugi derivati koji umesto hlorida kao odlazeće grupe imaju triflat, karboksilat i druge. Takođe, poznatom *Pinner*-ovom reakcijom (šeme 2.4.30, 2.4.31 i 2.4.41^{157,158}), iz nitrila dobija se *Pinner*-ova so (so alkil-imidata), a dodatkom baze se ona prevodi u alkil-imidat koji u reakciji supstitucije sa azotnim nukleofilom daje amidin (šeme 2.4.30, 2.4.31, 2.4.41 i 2.4.42¹⁵⁹). Iako se najčešće dobijaju pod kiselim uslovima, alkil-imidati se mogu dobiti i u reakciji nitrila sa metoksidom u metanolu (šema, 2.4.43).^{158,160} Ove reakcije se najčešće koriste za sintezu nesupstituisanih i monosupstituisanih amidina i bisamidina (šema 2.4.43). Intermedijerni alkil-imidat je i sam nukleofilan na azotu i može reagovati sa elektrofilima, kao što su izotiocijanati, a nakon toga, u reakciji sa aminom, dati složenije, disupstituisane amidine (šema 2.4.41).



Šema 2.4.41. Sintaza tiokarbamoil-amidina iz nitrila

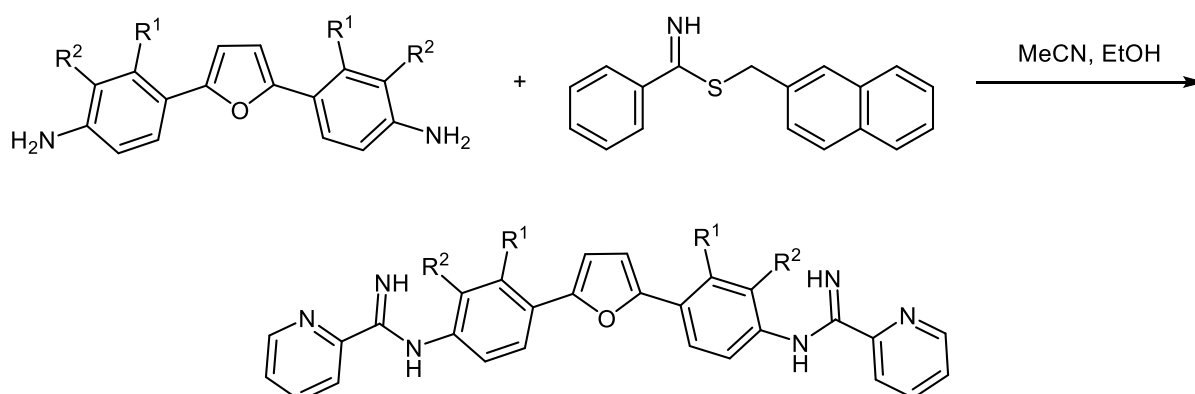


Šema 2.4.42. Sintaza amidina iz alkil-imidata



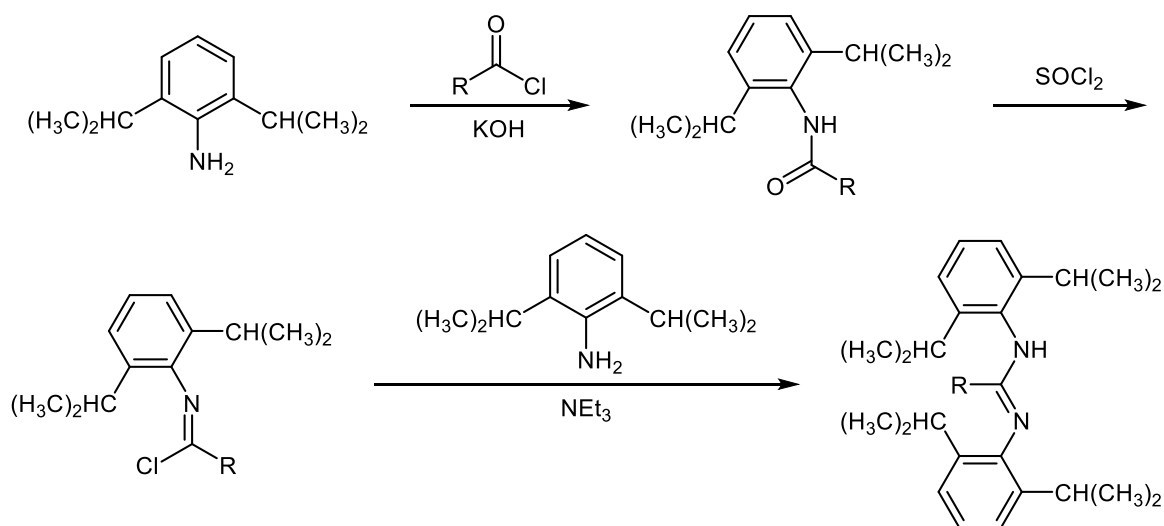
Šema 2.4.43. Sintaza amidina i bisamidina iz nitrila i amina pomoću natrijum-metoksida u metanolu

Još jedan način za sintezu monosupstituisanih amidina, u ovom slučaju bisamidina, supstitucionom strategijom dat je na šemi 2.4.44, gde se umesto imidata koristi tioimidat.¹⁶¹

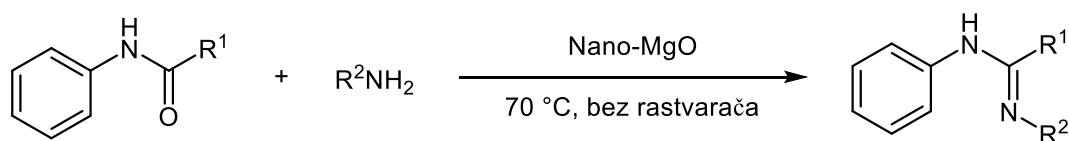


Šema 2.4.44. Sinteza bisamidina pomoću *S*-(2-naftilmetil)-2-piridiltioimidata

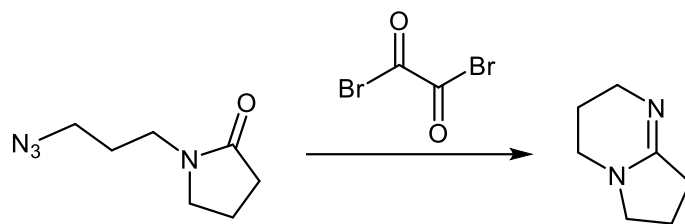
Za sintezu *N,N'*-disupstituisanih amidina supstitucionim reakcijama najčešće se koristi sled prikazan na šemi 2.4.45, prema kome se prvo iz hlorida kiseline sintetiše amid, nakon čega se vrši reakcija hlorovanja i dehidratacije kojom se dobija imidoil-hlorid, koji u reakciji sa aminom daje amidin.¹⁶² Sinteza *N,N'*-disupstituisanih amidina može biti izvršena i aktivacijom amida pomoću nanočestica magnezijum-oksida pod uslovima bez rastvarača (šema 2.4.46),¹⁶³ kao i dipolarnom cikloadicijom na imidoil-halogenide (šema 2.4.47).



Šema 2.4.45. Sinteza amidina preko imidoil-hlorida

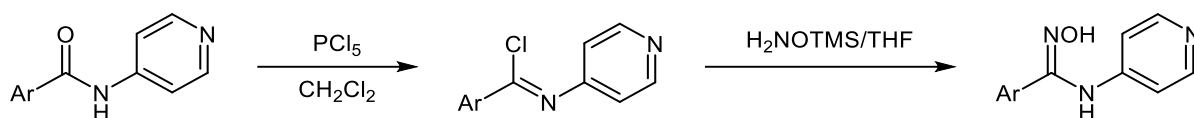


Šema 2.4.46. Sinteza *N,N'*-disupstituisanih amidina pomoću nanočestica MgO

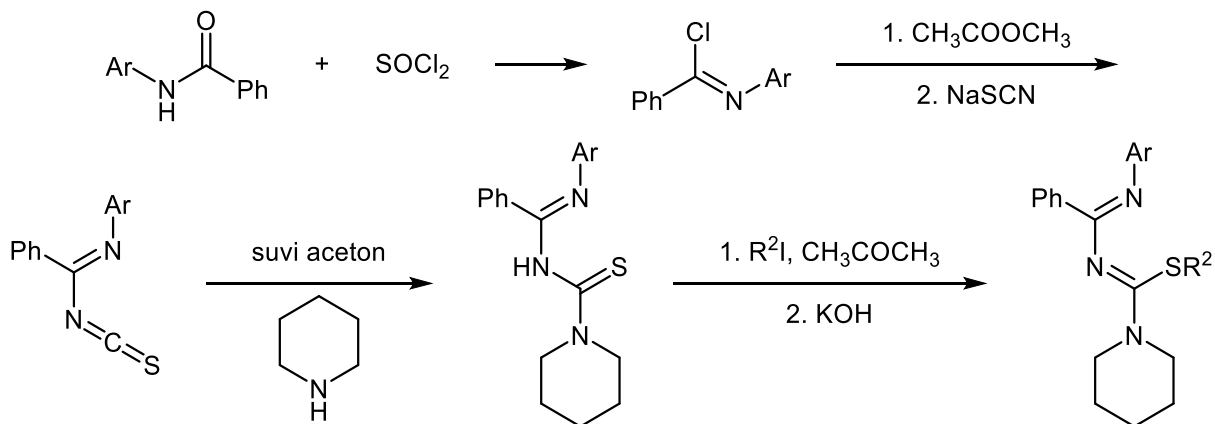


Šema 2.4.47. Dobijanje amidina dipolarnom cikloadicijom na imidoil-halogenide¹⁶⁴

Ukoliko se na imidoil-hlorid deluje nekim drugim azotnim nukleofilom, na primer *O*-trimetilsilil-hidroksilaminom¹⁶⁵ ili rodanidom¹⁶⁶ mogu se dobiti proizvodi prikazani na šemama 2.4.48 i 2.4.49.

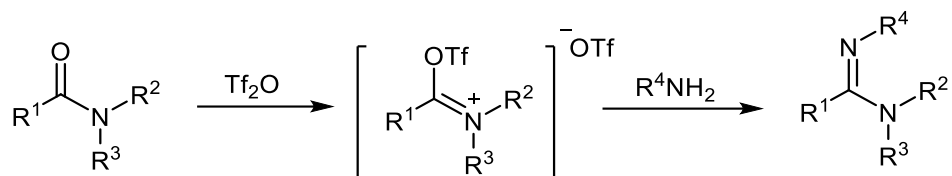


Šema 2.4.48. Sinteza *N*-alkil-*N'*-hidroksi-amidina iz amida, preko imidoil-halogenida

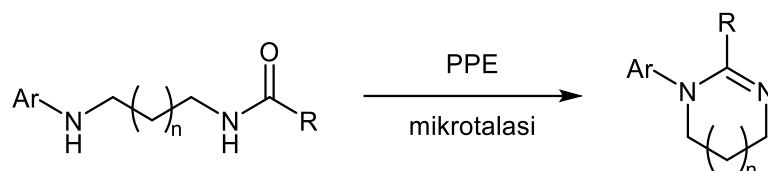


Šema 2.4.49. Sinteza tiokarbamoil-amidina iz amida

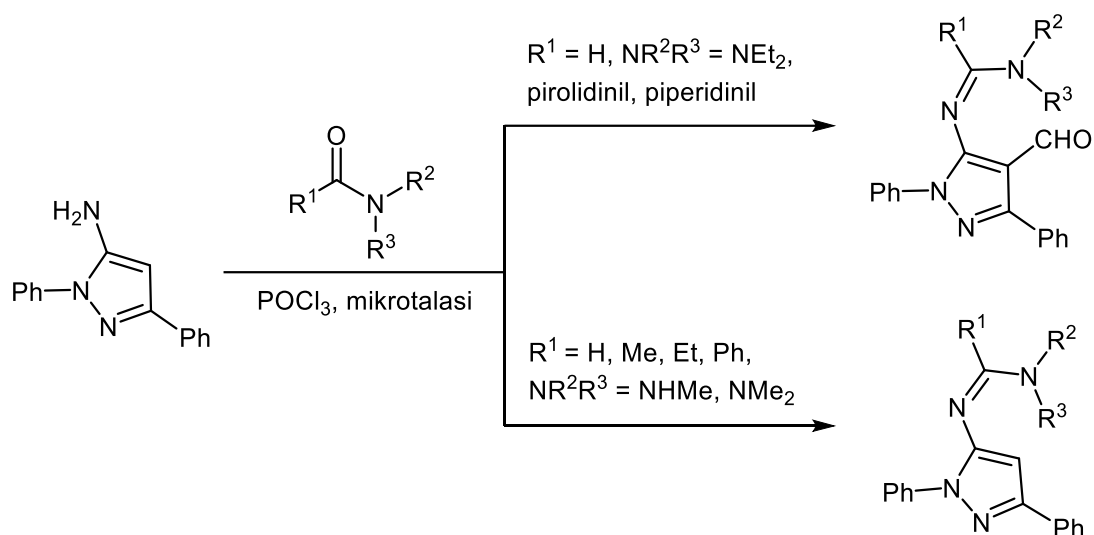
Najčešći način za sintezu trisupstituisanih amidina je u reakciji supstitucije analoga imidoil-halogenida sa azotnim nukleofilom. Umesto halogenida, kao odlazeće grupe, ovi analozi mogu imati triflat (šema 2.4.50),^{163,167} karboksilat (šema 2.4.51),¹⁶⁸ fosfonatne estre (šema 2.4.52)¹⁶⁹ i druge (šeme 2.4.53 i 2.4.54)^{170,171}. U reakciji prikazanoj na šemi 2.4.54 elektrofilni derivat nastaje izbacivanjem metoksida iz *N,N*-dimetil-1,1-dimetoksietan-1-amina, azotnog analoga ortoformijata.



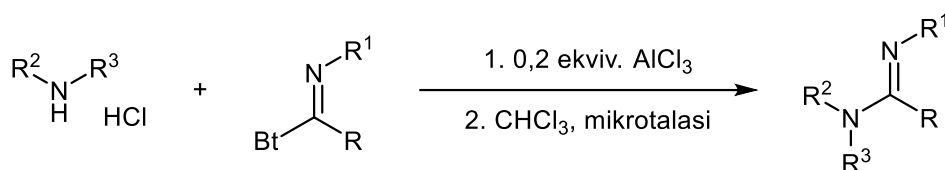
Šema 2.4.50. Sinteza trisupstituisanih amidina iz amida



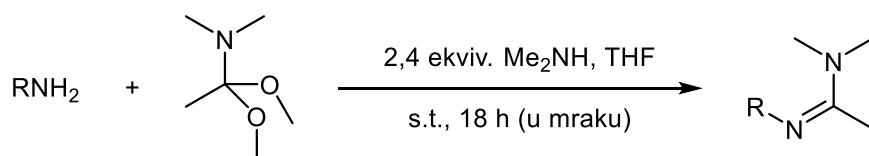
Šema 2.4.51. Sinteza cikličnih amidina pomoću polifosfornih estara (PPE)



Šema 2.4.52. Sinteza trisupstituisanih amidina iz amida pomoću POCl₃

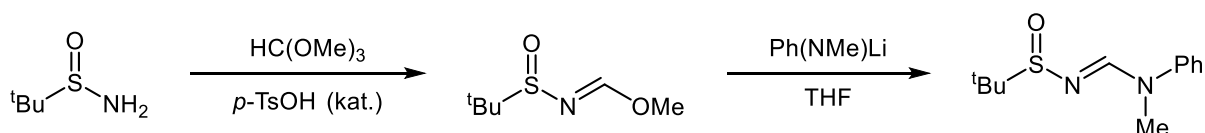


Šema 2.4.53. Sinteza trisupstituisanih amidina iz amina i imidoil-benzotriazola (Bt)

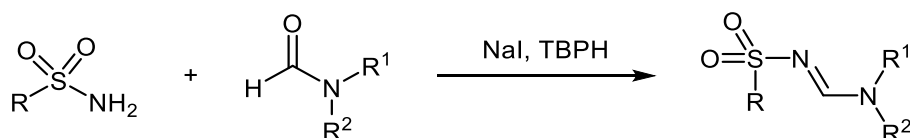


Šema 2.4.54. Sinteza trisupstituisanih amidina iz *N,N*-dimetil-1,1-dimetoksietan-1-amina

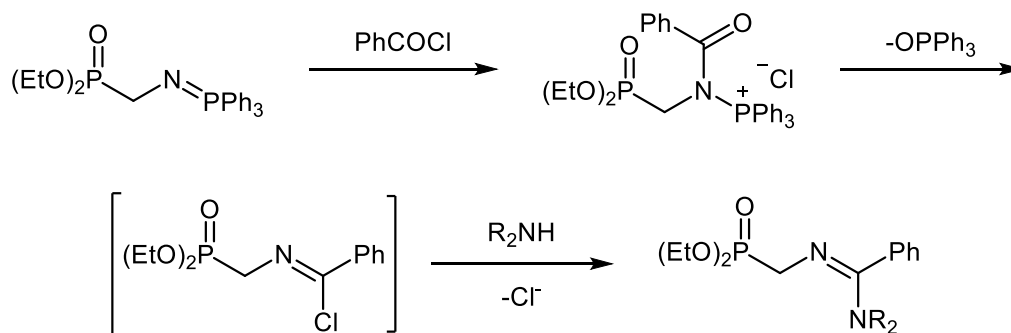
Neki amidini se mogu dobiti i iz ortoformijata, u dve konsektivne reakcije u kojima elektrofilni katjonski intermedijeri nastaju izbacivanjem metanola, odnosno metoksida (šema 2.4.55).^{172,173} Sulfonyl-amidini se mogu dobiti u reakciji metansulfonamida sa amidima, katalizovanom jodidnim jonima (šema 2.4.56).¹⁷⁴ Moguće je sintetisati i *Wittig*-ove reagense koji sadrže amidino-funkcionalnu grupu, preko imidol-hloridnog intermedijera (šema 2.4.57).¹⁷⁵



Šema 2.4.55. Sinteza trisupstituisanih sulfinil-amidina iz ortoformijata



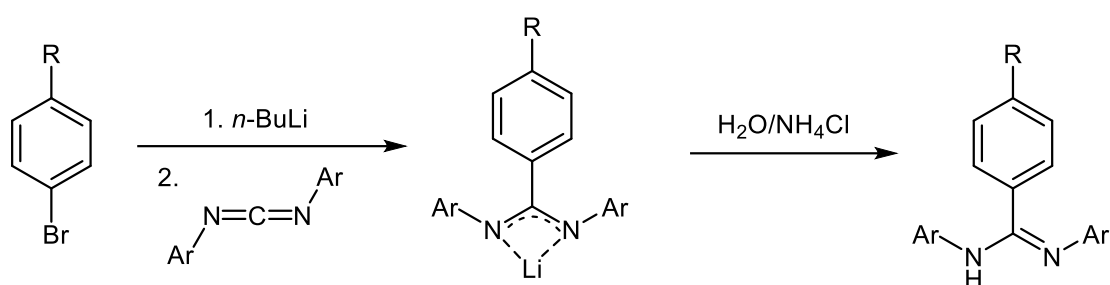
Šema 2.4.56. Sinteza trisupstituisanih sulfonyl-amidina iz amida, pomoću *tert*-butilhidroperoksida (TBPH) i natrijum-jodida



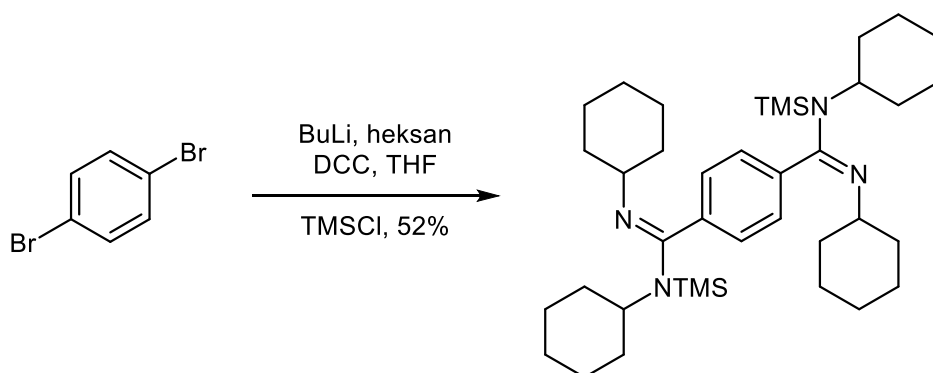
Šema 2.4.57. Sinteza reagenasa za *Wittig*-ovu reakciju koji sadrže amidine

2.4.4.2. Adicija ugljeničnog nukleofila na derivate ugljene kiseline

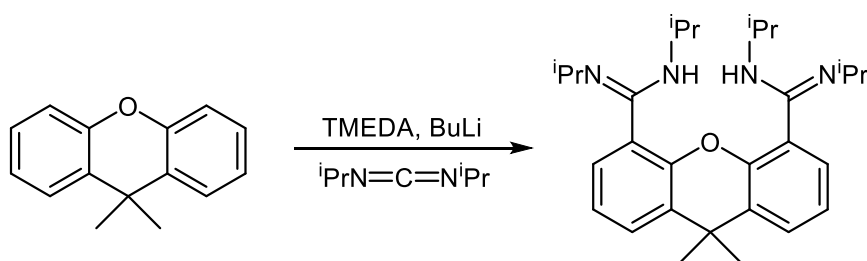
Formiranjem C–C veze se iz derivata ugljene kiseline, formalnom redukcijom, takođe mogu dobiti amidini. Ova metoda bazira se na reakciji između jakog C-nukleofila, poput organolitijumovih jedinjenja i derivata ugljene kiseline, kao što su karbodiimidi (šema 2.4.58).¹⁷⁶ Sličnom metodom, u kojoj se iz aril-halogenida dobija organolitijumovo jedinjenje, mogu se dobiti i bisamidini (šema 2.4.59).^{177,178} Usmerenim, odnosno *orto*-litijumovanjem aromatičnih jedinjenja se takođe mogu dobiti organolitijumova jedinjenja koja se mogu iskoristiti u sintezi amidina (šema 2.4.60)¹⁷⁹ Iako se ređe koristi u odnosu na prethodno pomenute strategije, pristup formiranja C–C veze je vredan, drugačiji pristup u sintezi amidina.



Šema 2.4.58. Sinteza amidina iz aril-bromida



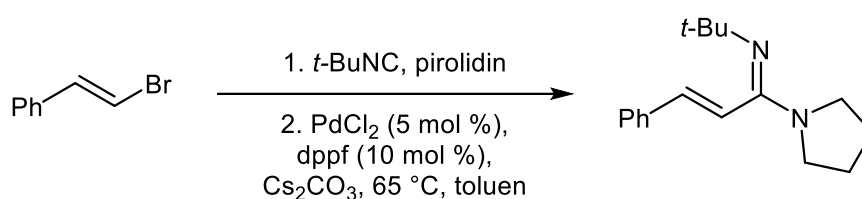
Šema 2.4.59. Sinteza *para*-bisamidina



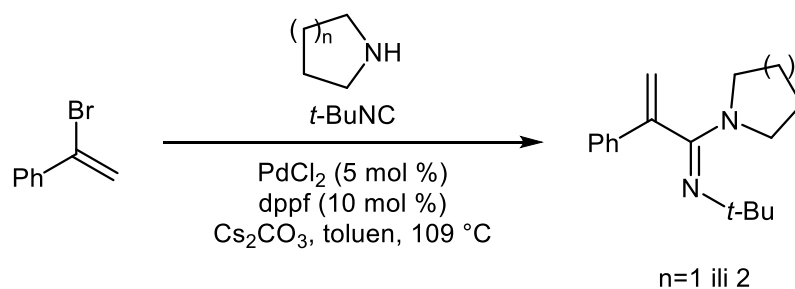
Šema 2.4.60. Sinteza *orto*-bisamidina iz derivata ksantena

2.4.4.3. Reakcije u kojima se formiraju C–C i C–N veze

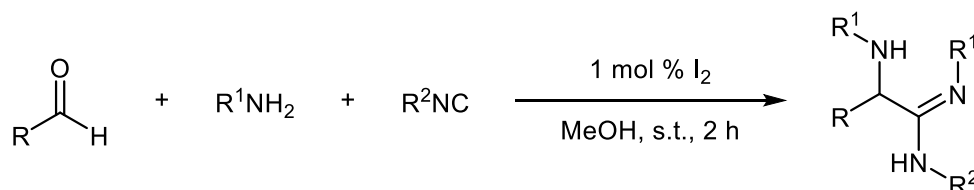
Amidini se mogu dobiti i u reakcijama u kojima se formiraju C–C i C–N veze, korišćenjem izonitrila. Ove reakcije mogu biti konsekutivne (šema 2.4.61)¹⁸⁰ ili multikomponentne (šema 2.4.62)¹⁸¹. U prvom koraku ovih reakcija, koji je katalizovan paladijum-hloridom se formira C–C veza, nakon čega se vrši adicija azotnog nukleofila na nastali elektrofilni proizvod/intermedijer. Izonitrili su nukleofili koji mogu reagovati sa iminijum-jonima, nastalim u reakciji aldehida i amina tako gradeći C–C vezu. Dobijeni intermedijer reaguje sa drugim ekvivalentom amina, formira C–N vezu, tako gradeći α -aminoamidin (šema 2.4.63).¹⁸²



Šema 2.4.61. Reakcija dobijanja amidina katalizovana paladijum(II)-hloridom



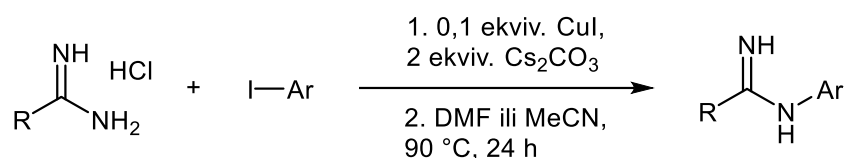
Šema 2.4.62. Multikomponentna reakcija dobijanja amidina katalizovana paladijum(II)-hloridom



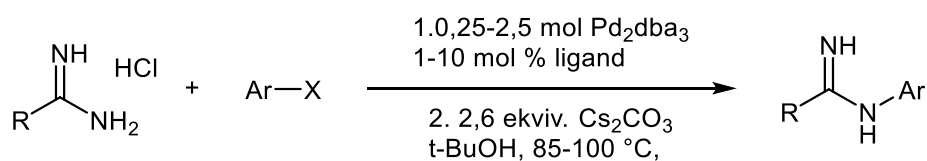
Šema 2.4.63. Multikomponentna reakcija dobijanja α -aminoamidina

2.4.4.4. Pristup *N*-alkilovanja/arilovanja i dealkilovanja

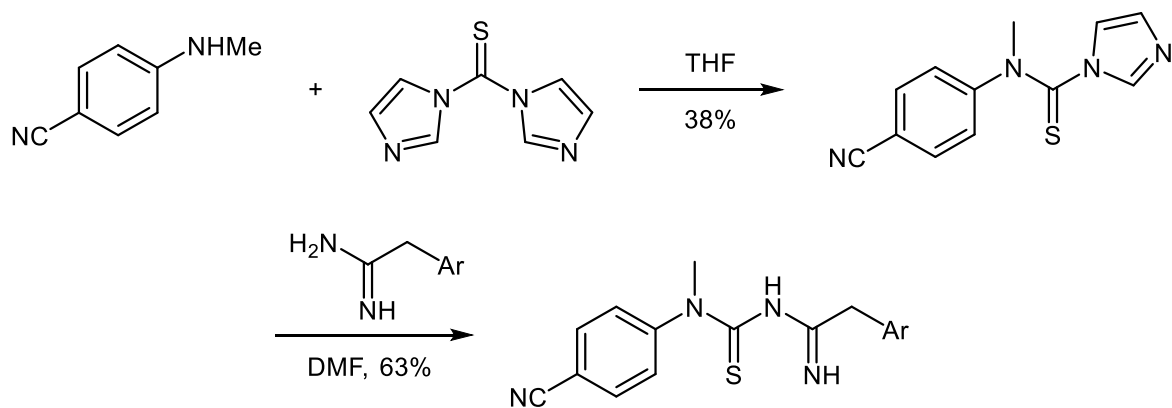
Sinteza mono-, di- i trisupstituisanih amidina se može izvršiti i korišćenjem dobro poznatih metoda kao što su alkilovanje ili arilovanje. Ove metode se baziraju na uvođenju alkil-, odnosno aril-grupa na amidinsku osnovnu strukturu, i pokazale su se efikasnim i pouzdanim u dobijanju širokog spektra amidina.¹⁸³⁻¹⁸⁵ Na šemama 2.4.64. i 2.4.65. prikazane su metode za dobijanje *N*-monosupstituisanih amidina,^{183,184} a na šemi 2.4.66.¹⁸⁵ metoda za uvođenje tiokarbamoil-grupe na amidinski azot, odnosno metoda za sintezu tiourea, koje umesto jednog aminskog supstituenta imaju amidin.



Šema 2.4.64. Arilovanje amidina pomoću aril-jodida (*Sandmeyer*-ovom metodom)

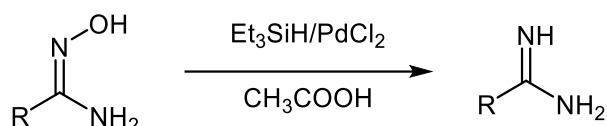


Šema 2.4.65. Arilovanje amidina pomoću aril-halogenida (*Sandmeyer*-ovom metodom)

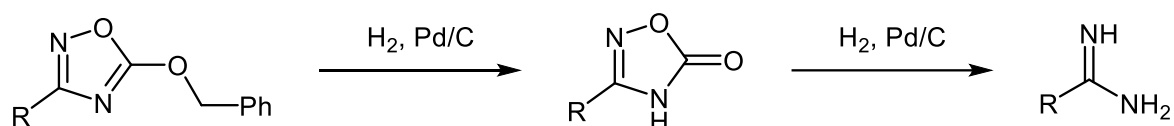


Šema 2.4.66. Sinteza tiokarbamoil-amidina

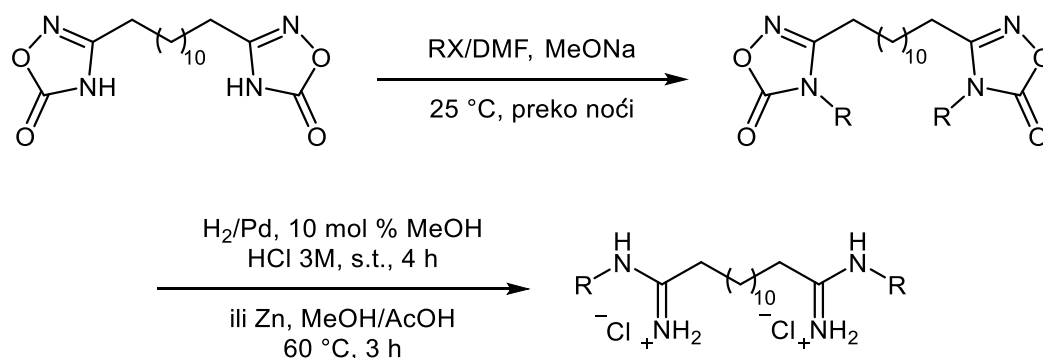
Takođe, manje supstituisani i nesupstituisani amidini se mogu dobiti iz supstituisanijih, metodom suprotnom od prethodno navedenih, koju možemo nazvati “dealkilovanje“ ili hidrogenoliza, odnosno raskidanjem veza sa supstituentom direktno vezanim za amidinske azote.¹⁸⁶⁻¹⁸⁹ Iako se koriste redukciona sredstva, ovi pristupi ne rezultuju promenom oksidacionog stanja amidinskog ugljenika reaktanata. Nekoliko primera prikazano je na šemama 2.4.67, 2.4.68. i 2.4.69.



Šema 2.4.67. Sintaza amidina hidrogenolizom *N'*-hidroksiamidina pomoću Et₃SiH/PdCl₂



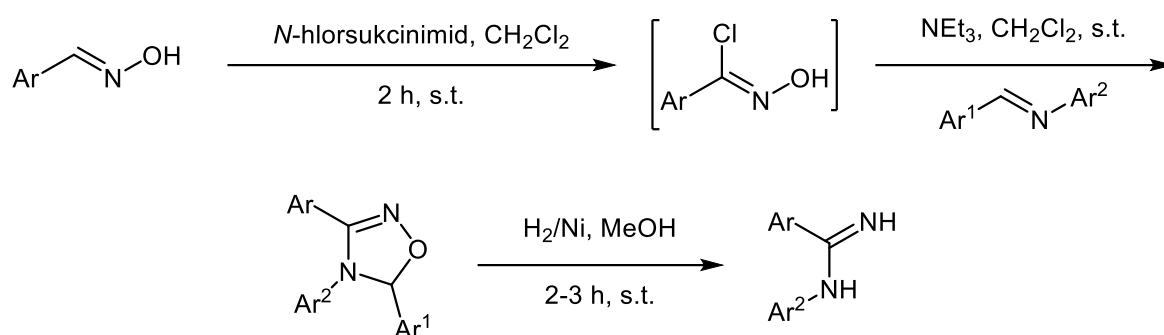
Šema 2.4.68. Sintaza nesupstituisanih amidina hidrogenolizom oksadiazola pomoću H₂, Pd/C



Šema 2.4.69. Sintaza monosupstituisanih bisamidinijum-soli hidrogenolizom bisoksidiazola pomoću H₂, Pd/C

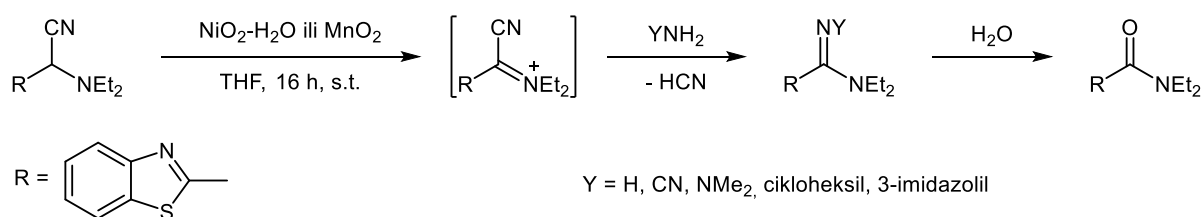
2.4.4.5. Dobijanje amidina oksidativnom transformacijom

Mali broj metoda za dobijanje amidina zasniva se na oksidativnim transformacijama funkcionalnih grupa na nižem oksidacionom stanju, poput oksima (šema 2.4.70).¹⁹⁰ Ovaj proces se odigrava u nekoliko koraka – oksidacijom-hlorovanjem se dobija derivat karboksilne kiseline, koji u reakciji sa prikazanim iminom daje heterociklus (oksadiazol), čijom se hidrogenolizom, analogno primerima na šemama 2.4.68. i 2.4.69, dobija monosupstituisani amidin.



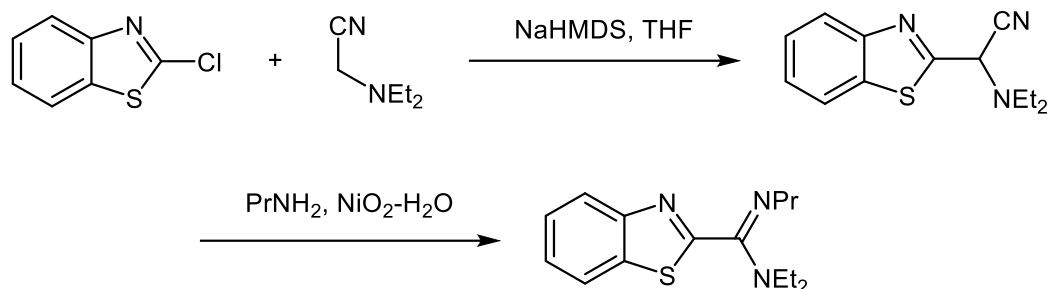
Šema 2.4.70. Sinteza amidina iz aldoksima

Oksidacijom heteroaril aminoacetonitrila upotrebom $\text{NiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ili MnO_2 u prisustvu supstituisanih amina dobijaju se derivati di- i trisupstituisanih amidina (šema 2.4.71).¹⁹¹ Sporedni proizvodi ove reakcije su dietilaminoamidi, koji su verovatno nastali hidrolizom amidina u reakcionom medijumu koju sadrži vodu (šema 2.4.71). Predloženo je da se reakcija odvija putem formiranja iminijum-intermedijera, koji u reakciji primarnim aminom, mehanizmom nalik na nukleofilnu karbonilnu supstuciju, formira N,N,N' -trisupstituisani amidin.



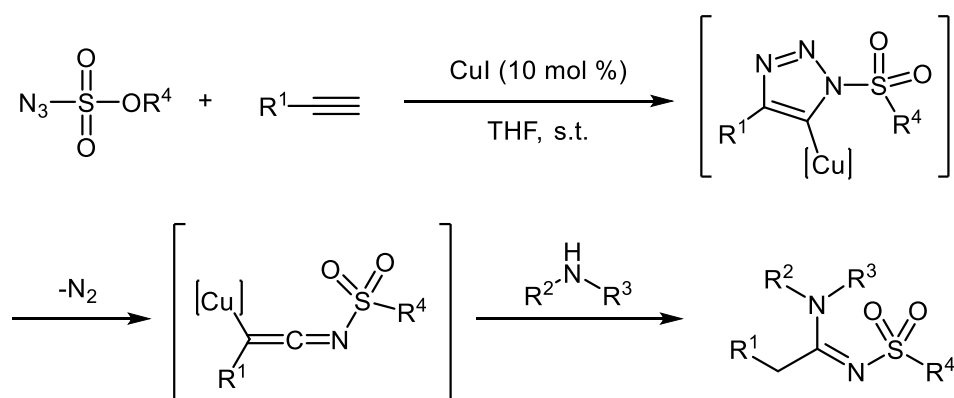
Šema 2.4.71. Dobijanje benzotiazolilamidina

U istom radu se navodi da kada se anjon *N,N*-dietilaminoacetonitrila, pripremljen deprotonovanjem sa NaHMDS u tetrahidrofuranu, tretira sa 2-hlorbenzotiazolom, nastaje intermedijer koji se oksidacijom pomoću NiO₂-H₂O u prisustvu *n*-propilamina prevodi u benzotiazolni amidin. Izolovani prinos ciljnog *N,N*-disupstituisanog amidina je 35% (šema 2.4.72).¹⁹¹

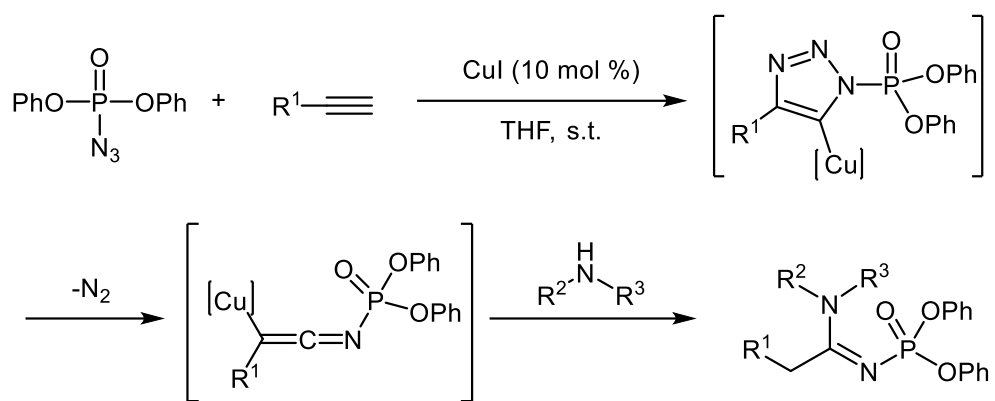


Šema 2.4.72. Sinteza benzotiazolilamidina iz 2-hlorbenzotiazola

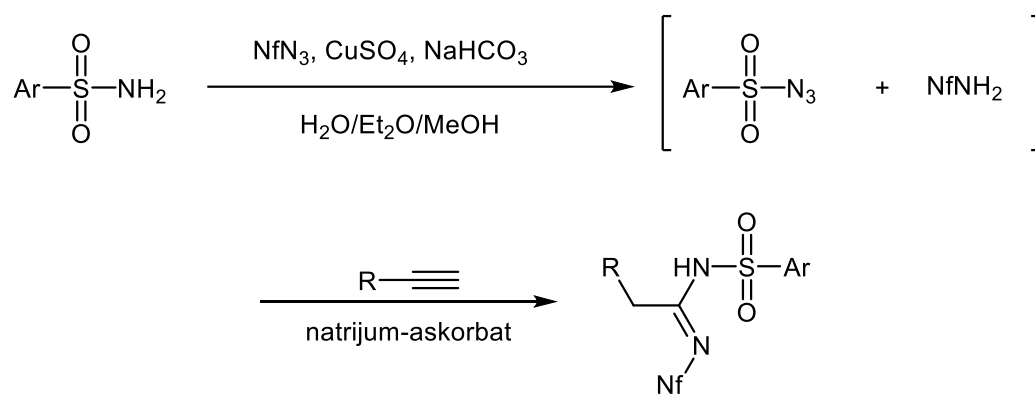
Amidini se mogu dobiti iz supstrata koje sadrže terminalne trogube veze. Mehanizam ove reakcije uključuje [2+3]-cikloadiciju azida na alkin, praćenu retro [2+3]-cikloadicionom reakcijom. Adicijom amina na intermedijerno dobijene elektrofilne sulfonyl- odnosno fosforil-iminoketene dobijaju se trisupstituisani amidini (šeme 2.4.73 i 2.4.74).^{192,193} U sličnoj reakciji, sulfonamida sa supstratom koji sadrži terminalnu trogubu vezu dobijaju se konjugovane baze disupstituisanih amidina (šema 2.4.75).^{194,181}



Šema 2.4.73. Dobijanje amidina iz supstrata koji sadrže terminalne trogube veze



Šema 2.4.74. Dobijanje amidina iz supstrata koji sadrže terminalne trogube veze pomoću azida fosforne kiseline



Šema 2.4.75. Dobijanje amidina iz supstrata koji sadrže terminalne trogube veze pomoću sulfonamida i nonafluorbutansulfonil-azida (NfN₃)

3. Eksperimentalni deo

3.1. Hemikalije i rastvarači

Sve hemikalije i rastvarači koji su korišćeni u ovom radu nabavljeni su iz komercijalnih izvora: *Sigma Aldrich* (Sent Luis, Mizuri, SAD), *Alfa Aesar* (Vord Hil, Masačusets, SAD), *Carl Roth* (Karlsruhe, Nemačka), *Acros Organics* (Moris Plejns, Nju Džersi, SAD), *Merck* (Darmštadt, Germany), *Centrohem* (Stara Pazova, Srbija), *Fluka* (Noj-Ulm, Nemačka), *Tokyo Chemical Industry Co.* (Tokio, Japan) i *Zorka* (Šabac, Srbija). Rastvarači su pre upotrebe prečišćeni destilacijom i sušeni nad molekulskim sitima.

3.2. Metode analize i razdvajanja

3.2.1. Nuklearno-magnetna rezonantna spektroskopija (NMR)

Svi jednodimenzionalni (^1H i ^{13}C) i dvodimenzionalni (grHSQC, grHMBC, gr ^1H - ^1H COSY, ROESY i NOESY) NMR-spektri su snimljeni na Bruker Avance III spektrometru (Bruker, Felanden, Švajcarska) opremljenog sa dvojnog $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ radnom glavom za kivete od 5 mm. Spektri su snimljeni na 25 °C u deuterisanom hloroformu (CDCl_3), deuterisanom dimetil-sulfoksidu ($\text{DMSO}-d_6$), deuterisanom metanolu (CD_3OD) ili deuterisanom benzenu (C_6D_6). Hemijska pomeranja data su u δ (ppm) jedinicama u odnosu na tetrametilsilan (Me_4Si , TMS) koji je korišćen kao unutrašnji standard. Skalarna sprezanja izražena su u hercima (Hz). 2D NMR-spektri, kao i višepulsni eksperimenti (DEPT90 i DEPT135) i eksperimenti selektivnog ^1H -homonuklearnog dekuplovanja su snimani uz primenu uobičajnih pulsnih sekvenci koje su bile dostupne iz Brukerovih biblioteka pulsnih sekvenci. Snimljeni spektri su obrađivani softverom MestreNova (verzije 14.1.2-25024 ili 11.0.3-18688, Mestrelab Research, Korunja, Španija).

3.2.2. Kvantno-mehanička izračunavanja

Pretraga za konformerima tetrahidrofuranyl-acetala citronelola i *cis*-3-heksen-1-ola najniže energije i izračunavanje konstanti sprezanja izvršena je korišćenjem višestepene metode softvera Wavefunction's Spartan '20 (Ervajn, Kalifornija, SAD). U početku je razmatran maksimalan broj smislenih konformera (preko 4000, u slučaju tetrahidrofuranyl-acetala citronelola), a njihove energije su izračunate primenom metode molekulske mehaničke polja sila (MM2 *force field*). Zatim, u narednim koracima, koji su podrazumevali izračunavanje energije i optimizaciju geometrije, energetski opseg je sužavan, što je rezultovalo u smanjenju broja razmatranih konformera u sukcesivnim koracima, u kojima je

korišćen viši nivo teorije, kao i složeniji osnovni skupovi (*basis set*), koji daju preciznije rezultate (za više detalja pogledati Prilog). Konačni proračuni energije su izvedeni korišćenjem DFT-funkcionala wB97X-V sa 6-311+G(2DF,2P)[6-311G*] *basis set*-om, na skupu od oko 50 konformera, koji čine 99,99% *Boltzmann*-ove populacije. U prvom slučaju, koji je označen kao "Spartan-NMR", proračun energije, optimizacija geometrije i izračunavanje konstanti sprežanja (kuplovanja) korišćenjem metode Wavefunction's Spartan '20 softvera efekti rastvarača nisu razmatrani. U drugom slučaju, označenom kao „Spartan-Karplus“, efekti rastvarača su razmatrani kroz proračune energije i optimizacije geometrije, korišćenjem metode implementirane u softveru. U procesu izračunavanja konstanti sprežanja, primenjena je modifikovana Karplusova jednačina koja uključuje analizu torzionih uglova atoma, uzimajući u obzir i efekte supstituenata. Kopije izveštaja iz ovog softvera, uključujući kartezijanske koordinate za konformere najniže energije (jedan po jedinjenju), date su u Prilogu.

3.2.3. ^1H NMR potpuna spinska analiza

^1H NMR potpuna spinska analiza sintetisanih jedinjenja vršena je iterativnim podešavanjem vrednosti hemijskih pomeranja i konstanti sprežanja, kako bi se uklopile sa eksperimentalno dobijenim vrednostima, i dalje podešavane korišćenjem MestReNova 14.1.2 softvera. Ovo je rezultiralo sistematskim utačnjavanjem svih izračunatih NMR-parametara sve dok se rezultat simulacije nije odlično slagao (NRMSD < 0,05%) sa eksperimentalno dobijenim spektrima sintetisanih jedinjenja.

3.2.4. Gasna hromatografija (GC) i gasna hromatografija-masena spektrometrija (GC-MS)

Za praćenje toka reakcija i analizu sastava reakcionih smeša korišćena je GC-MS-metoda. Ova analiza je izvedena korišćenjem gasnog hromatografa Hewlett-Packard 6890N, koji je opremljen kapilarnom kolonom DB-5 (5% poli difenilsiloksana i 95% polidimetilsiloksana, 30 m x 0,25 mm, debljina filma 0,25 μm , Agilent Technologies, USA), i direktno kuplovan sa masenim detektorom 5975B iste kompanije. Jonizacija je vršena elektronima energije 70 eV. Pun sken masenog detektora beležen je u intervalu m/z 35-600 (brzina skeniranja 5 skenova u sekundi), a vreme skeniranja je bilo 0,32 sekunde. Režim rada bio je: temperature injektora i transfer linije su održavane na 250 i 320 $^{\circ}\text{C}$ (redom); temperatura peći je programirana linearno od 70 do 315 $^{\circ}\text{C}$ brzinom od 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, nakon toga je temperatura održavana 10 min na 315 $^{\circ}\text{C}$; kao noseći gas korišćen je helijum, čiji je konstantni protok

održavan na 1,0 ml/min; pulsno je injektirana zapremina od 1 μ l rastvora ispitivane reakcione smeše.

Sastojci reakcionih smeša su identifikovani na osnovu bilo analize fragmentacije ili poređenja njihovih masenih skenova, nakon dekonvolucije programom AMDIS (*Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System*, Ver. 2,1; DTRA/NIST, 2002), sa masenim spektrom standarda i/ili masenim spektrima iz Wiley 7, NIST11, MassFinder 2.3 biblioteka. Procentualni sastav je dobijen integraljenjem hromatograma bez korišćenja korekcionih faktora.

3.2.5. Infracrvena spektroskopija (IR)

Infracrveni spektri FT-ATR-IR (FT = *Fourier*-ova transformacija, ATR = oslabljena totalna refleksija (*attenuated total reflectance*)) čistih sintetisanih supstanci snimani su na FT-IR-instrumentu Thermo Nicolet, model 6700 (Voltam, SAD).

3.2.6. Ultraljubičasta-Vidljiva (UV-Vis) spektroskopija

UV-spektri čistih sintetisanih supstanci snimani su na Shimadzu UV-1800 UV-Vis-spektrofotometru (Kjoto, Japan) koristeći acetonitril kao rastvarač.

3.2.7. Elementna mikroanaliza

Elementna mikroanaliza ugljenika, vodonika, azota i sumpora čistih sintetisanih jedinjenja je izvršena na Carlo Erba 1106 mikroanalizatoru.

3.2.8. Određivanje tačke topljenja

Tačka topljenja čvrstih kristalnih sintetisanih supstanci je određena na aparatu za merenje tačke topljenja Buchi M-560 (*Buchi Labortechnik AG*, Flavil, Švajcarska). Vrednosti nisu korigovane.

3.2.9. Masena spektrometrija visokog razlaganja (HRMS)

Masena spektrometrija visokog razlaganja (rezolucije) sintetisanih jedinjenja je izvršena na JEOL Mstation JMS-700 masenom spektrometru (JEOL Ltd., Tokio, Japan) pri energiji jonizacije od 70 eV, jonskoj zamci (ion trap) od 300 μ A i temperaturi jonskog izvora od

230 °C. Greška dobijenog elementnog sastava izračunata je MStation softverom i data je u amu jedinicama.

3.2.10. Rendgenska strukturna analiza

Difrakcioni podaci su prikupljeni na *Rigaku XtaLAB Synergy-S* difraktometru za monokristal opremljenim sa *Dectris EIGER2 R CdTe IM* detektorom. Sakupljanje podataka obavljeno je pri sobnoj temperaturi korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja. Sirove difrakcione slike su obrađene pomoću softvera *CrisAlisPro*.¹⁹⁵ Struktura je rešena korišćenjem programa *SHELXT*¹⁹⁶ i utačnjena u programu *SHELXL*¹⁹⁷, korišćenjem grafičkog interfejsa *ShelXle*¹⁹⁸. Atomi vodonika su postavljeni u idealne pozicije u odnosu na svoje matične atome. Validacija strukturnog modela je izvršena interno pomoću programa *PLATON*¹⁹⁹ i eksterno upoređena sa podacima iz *Cambridge Structural Database*²⁰⁰ pomoću programa *Mercury CSD* i *Mogul*^{201,202}.

3.2.11. Tankoslojna hromatografija (TLC)

TLC (eng. *Thin-Layer Chromatography*) hromatografija je vršena na aluminijumskim pločama sa prethodno nanosenim slojem silika-gela 60 (Merck, Darmštat, Nemačka). Mrlje na TLC-u su vizualizovane pomoću UV-lampe (254 i 365 nm) i izazivane 50% rastvorom H_2SO_4 , (v/v) nakon čega su ploče zagrevane 2 minuta na 110 °C.

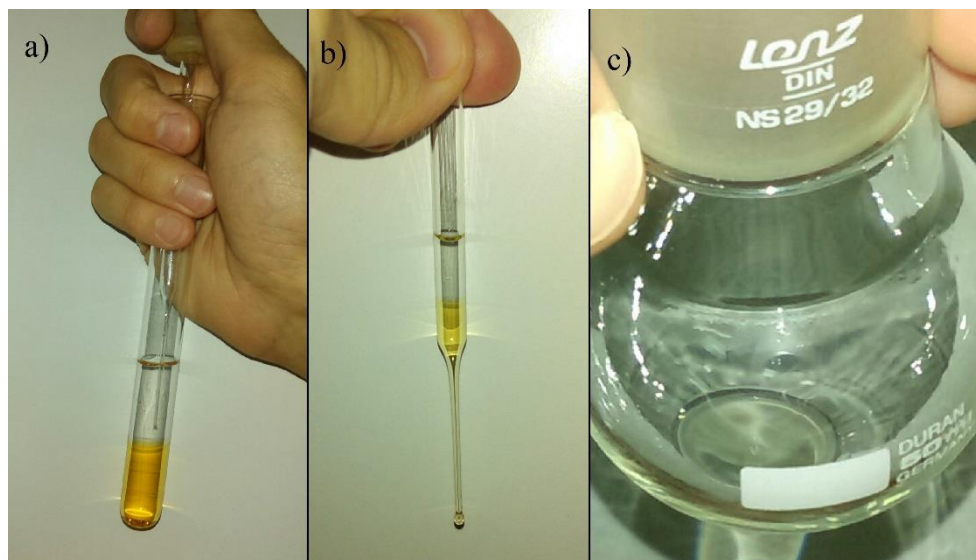
3.2.12. Hromatografija na koloni

Za preparativno razdvajanje sintetisanih acetala/ α -iminoamidina pomoću gravitacione kolonske hromatografije korišćene su kolone (od 20 do 70 cm, prečnika od 1–3 cm), napakovane neutralnim aluminijum-oksikom ili silika-gelom (>230 mesh-a, proizvođač Merck, Darmštat, Nemačka), i smeše odgovarajućih rastvarača.

3.2.13. Pentan-acetonitril particija

Sintetisani acetali prečišćavani su particijom između pentana i acetonitrila. Po završetku reakcije, a nakon uklanjanja rastvarača na rotacionom vakuum-uparivaču, ostatku je dodat pentan (5 ml). Dobijena smeša je izložena ultrazvučnim talasima na oko 30 sekundi uz mešanje staklenim štapićem, nakon čega je pentanski rastvor (kada se izbistri) prenešen pipetom u epruvetu. Ekstrakcija taloga pentanom je ponovljena još dva puta, a pentanski rastvori sjedinjeni.

Najmanje tri uzastupne particije između acetonitrila (2 ml) i pentana su izvedene. Nakon svake particije, MeCN slojevi su ekstrahovani novom količinom (2 ml) pentana. Pentanski ekstrakt i prethodni pentanski sloj su sjedinjeni pre dodatka nove porcije acetonitrila. Zbog malih zapremina, umesto levka za odvajanje, za pentan-acetonitril particiju korišćeni su kiveta i *Pasteur*-ova pipeta.



Slika 3.2.1. a) i b) Particija između pentana i acetonitrila u epruveti i *Pasteur*-ovoj pipeti, c) dobijeni proizvod.

3.2.14. Rekristalizacija

Rekristalizacija sintetisanih čvrstih α -iminoamidina najčešće je vršena iz pentana, a ređe iz smeše heksana i dietiletra ili heksana i dihlormetana. Reakciona smeša je nakon obrade opisane u delu 3.3.4. ekstrahovana tri puta pentanom ili smešom rastvarača (2 ml), spojeni pentanski slojevi su sjedinjeni, profiltrirani kroz sloj celita (1 cm visine u pasterovoj pipeti) i ostavljeni u frižideru/zamrzivaču, pri čemu je nakon 24 h dolazilo do kristalizacije α -iminoamidina.

3.2.15. Jodometrijsko određivanje sadržaja hidroperoksida u tetrahidrofuranu

Sadržaj hidroperoksida u tetrahidrofuranu određivan je jodometrijski. U erlenmajer je odmereno 20 ml autooksidovanog tetrahidrofurana, 0,5 g kalijum-jodida i 11 ml glacijalne sirćetne kiseline. Zatvoreni sud je ostavljen na tamnom mestu u toku 2 h, nakon čega je dodato 20 ml vode. Pripremljeni uzorci su titrovani standardnim 0,1 M rastvorom natrijum-tiosulfata. Pred sam kraj titracije dodat je rastvor skroba i nastavljeno je titrovanje do gubitka plave boje.

3.3. Sinteza i izlovanje

3.3.1. Opšta procedura za sintezu acetala pomoću reagenasa PPh₃-CCl₄

U balon sa okruglim dnom zapremine 10 ml odmeren je odgovarajući aldehid (1 mmol), alkohol (2,2 mmol), trifenilfosfin (288 mg, 1,1 mmol) i sušeni CCl₄ (3 ml, 30,95 mmol). Reakcioni balon je zatvoren CaCl₂-cevčicom/zatvaračem i reakciona smeša mešana na magnetnoj mešalici u toku 48 h. Nakon uklanjanja viška CCl₄ na rotacionom vakuum-uparivaču (40 °C), ostatak je rastvoren u pentanu i vršena particija između pentana i acetonitrila.

3.3.2. Opšta procedura za sintezu acetala benzaldehida koji sadrže elektron-donorske supstituente

Ova procedura se razlikuje od prethodne samo u dužini vođenja reakcije, reakciona smeša je u ovom slučaju mešana na magnetnoj mešalici u toku 7 dana.

1-(Diizobutoksimetil)-2-nitrobenzen (AC1)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 53%

Elementna analiza; nađeno: C, 63,9; H, 8,1; N, 5,0; izračunato za C₁₅H₂₃NO₄: C, 64,0; H, 8,2; N, 5,0; O, 22,75

UV λ_{\max} (CH₃CN) 258 nm (log ϵ 4.2)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2955,9, 2910,2, 2871,5, 1529,8, 1470,3, 1360,4, 1108,2, 1052,3, 1037,7, 832,2, 724,7, 694,6

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 7,84 (1 H, dd, $J = 7,8, 1,5$ Hz), 7,80 (1 H, dd, $J = 8,0, 1,2$ Hz), 7,59 (1 H, pseudo td, $J = 7,8, 7,5, 1,2$ Hz), 7,45 (1 H, pseudo td, $J = 8,0, 7,5, 1,5$ Hz), 6,04 (1 H, s), 3,38 (2 H, dd, $J = 8,9, 6,5$ Hz), 3,29 (2 H, dd, $J = 8,9, 6,6$ Hz), 1,87 (2 H, pseudo nonuplet, $J = 6,7$ Hz), 0,92 (12 H, dva preklopljena d, $J = 6,7$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 149,1 (1 C), 133,8 (1 C), 132,5 (1 C), 129,2 (1 C), 128,3 (1 C), 124,3 (1 C), 98,5 (1 C), 74,4(2 C), 28,7(2 C), 19,6 (4 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 208 (50), 153 (8); 152 (100), 151 (17), 135 (16), 121 (9), 104 (17), 77 (9), 57 (36), 41 (19)

3-Metil-1,1-dipropoksibutan (AC2)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 46%

Elementna analiza; nađeno: C, 70,1; H, 12,7; izračunato za C₁₁H₂₄O₂: C, 70,2; H, 12,85; O, 17,0

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2956,7, 2923,4, 2855,8, 1464,6, 1435,4, 1377,7, 1118,4, 1067,8, 742,5, 722,3, 695,1

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 4,56 (1 H, t, $J = 6,0$ Hz), 3,54 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,7$ Hz), 3,38 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,8$ Hz), 1,73 (1 H, pseudo nonuplet, $J = 7,0, 6,7$ Hz), 1,59 (4 H, pseudo sekstuplet, $J = 7,4, 6,8, 6,7$ Hz), 1,50 (2 H, dd, $J = 7,0, 6,0$ Hz), 0,93 (6 H, t, $J = 7,4$ Hz), 0,92 (6 H, d, $J = 6,7$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 101,9 (1 C), 67,2 (2 C), 42,4 (1 C), 24,5 (1 C), 23,3 (1 C), 22,9 (2 C), 10,9 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 131 (67), 129 (87), 113 (15), 89 (80), 87 (52), 71 (76), 69 (71), 43 (100), 41 (52), 39 (17)

1-(Di-*sec*-butoksimetil)-3-nitrobenzen (smeša dijastereomera, *r*-mezo : enantiomerni par : *s*-mezo=29 : 50 : 21) (**AC3-AC5**)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 27%

Elementna analiza; nađeno: C, 63,8; H, 8,2; N, 5,0; izračunato za C₁₅H₂₃NO₄: C, 64,0; H, 8,2; N, 5,0; O, 22,75

UV λ_{\max} (CH₃CN) 259 nm (log ϵ 4,3)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2955,4, 2925,3, 2853,2, 1531,1, 1467,1, 1347,8, 1207,1, 1104,4, 1042,9, 806,1, 720,1, 695,8, 675

1-(Di(*R*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzen i **1-(Di(*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzen (AC3)**

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 8,34 (1 H, pseudo t, $J = 2,3, 1,5$ Hz), 8,18 (1 H, ddd, $J = 8,2, 2,3, 1,0$ Hz), 7,83 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,5, 1,0$ Hz), 7,54 (1 H, pseudo t, $J = 8,2, 7,7$ Hz), 5,60 (1 H, s), 3,75 (1 H, pseudo sekstuplet, $J = 6,4$ Hz), 3,68 (1 H, pseudo sekstuplet, $J = 6,4$ Hz), 1,67-1,53 (2 H, preklopljeni signali), 1,57-1,43 (2 H, preklopljeni signali), 1,21 (3 H, d, $J = 6,1$), 1,14 (3 H, d, $J = 6,2$ Hz), 0,95 (3 H, t, $J = 7,5$), 0,86 (3 H, t, $J = 7,5$); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 148,09 (1 C), 143,03 (1 C), 132,96 (1 C), 129,14 (1 C), 123,20 (1 C), 121,87 (1

C), 98,75 (1 C), 74,31 (1 C), 73,73 (1 C), 29,86 (1 C), 29,23 (1 C), 20,03 (1 C), 19,66 (1 C), 9,84 (1 C), 9,49 (1 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 209 (3), 208 (24), 153 (8), 152 (100), 136 (3), 106 (3), 105 (6), 77 (5), 57 (15), 41 (8)

1-((*r*)-(*R*)-*sec*-butoksi((*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzen (AC4)

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 8,34 (1 H, pseudo t, $J = 2,3, 1,5$ Hz), 8,18 (1 H, ddd, $J = 8,2, 2,3, 1,0$ Hz), 7,83 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,5, 1,0$ Hz), 7,54 (1 H, pseudo t, $J = 8,2, 7,7$ Hz), 5,61 (1 H, s), 3,75 (2 H, pseudo sekstuplet, $J = 6,4$ Hz), 1,67-1,53 (2 H, preklopljeni signali), 1,57-1,43 (2 H, preklopljeni signali), 1,14 (6 H, d, $J = 6,2$ Hz), 0,94 (6 H, t, $J = 7,5$); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 148,09 (1 C), 143,25 (1 C), 132,97 (1 C), 129,12 (1 C), 123,16 (1 C), 121,89 (1 C), 98,16 (1 C), 73,93 (2 C), 29,88 (2 C), 19,62 (2 C), 9,85 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 209 (3), 208 (26), 153 (8), 152 (100), 136 (3), 106 (3), 105 (6), 77 (4), 57 (14), 41(7)

1-((*s*)-(*R*)-*sec*-butoksi((*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzen (AC5)

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 8,34 (1 H, pseudo t, $J = 2,3, 1,5$ Hz), 8,18 (1 H, ddd, $J = 8,2, 2,3, 1,0$ Hz), 7,83 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,5, 1,0$ Hz), 7,54 (1 H, pseudo t, $J = 8,2, 7,7$ Hz), 5,58 (1 H, s), 3,68 (2 H, pseudo sekstuplet, $J = 6,4$ Hz), 1,67-1,53 (2 H, preklopljeni signali), 1,57-1,43 (2 H, preklopljeni signali), 1,21 (6 H, d, $J = 6,2$ Hz), 0,86 (6 H, t, $J = 7,5$); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 148,09 (1 C), 142,86 (1 C), 132,95 (1 C), 129,16 (1 C), 123,23 (1 C), 121,85 (1 C), 99,45 (1 C), 74,29 (2 C), 29,25 (2 C), 20,06 (2 C), 9,51 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 209 (3), 208 (24), 153 (9), 152 (100), 136 (3), 106 (3), 105 (6), 77 (4), 57 (16), 41(8)

1-(Bis(heptiloksi)metil)-2-hlorbenzen (AC6)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 53%

Elementna analiza; nađeno: C, 70,9; H, 9,9; izračunato za $C_{21}H_{35}ClO_2$: C, 71,1; H, 9,9; Cl, 10,0; O, 9,0

UV λ_{max} (CH_3CN) 264 nm ($\log \epsilon$ 2,8)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2953,4, 2925,0, 2855,6, 1466,9, 1442,4, 1377,3, 1357,2, 1267,1, 1200,2, 1106,1, 1033,9, 754,3, 724,2, 706,6

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) 7,66 (1 H, m), 7,34 (1 H, m), 7,27 (1 H, m), 7,25 (1 H, m), 5,72 (1 H, s), 3,57 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,7$ Hz), 3,49 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,6$ Hz), 1,61 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$ Hz), 1,42 – 1,23 (16 H, m), 0,87 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl_3) 136,6 (1 C), 133,3 (1 C), 129,6 (2 C), 128,3 (1 C), 126,7 (1 C), 99,5 (1 C), 66,9 (2 C), 32,0 (2 C), 29,9 (2 C), 29,2 (2 C), 26,3 (2 C), 22,8 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 241 (30), 240 (14), 239 (87), 143 (33), 142 (9), 141 (100), 139 (10), 57 (16), 43 (8), 41 (8)

1-(Dipropoksimetil)-2-nitrobenzen (AC7)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 65%

Elementna analiza; nađeno: C, 61,5; H, 7,5; N, 5,5; izračunato za $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_4$: C, 61,6; H, 7,6; N, 5,5, O, 25,3

UV λ_{max} (CH_3CN) 256 nm ($\log \epsilon$ 4,0)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2954,5, 2925,2, 2856,7, 1532,0, 1465,1, 1359,9, 1258,1, 1197,3, 1108,5, 1054,8, 1031,9, 783,6, 739,2, 723,2, 622,4

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) 7,84 (1 H, ddd, $J = 7,6, 1,5, 0,5$ Hz), 7,81 (1 H, dd, $J = 7,5, 1,3$ Hz), 7,59 (1 H, pseudo td, $J = 7,9, 7,6, 1,3$ Hz), 7,45 (1 H, pseudo td, $J = 7,9, 7,5, 1,5$ Hz), 6,04 (1 H, s), 3,60 (2 H, dt, $J = 9,2, 6,6$ Hz), 3,49 (2 H, dt, $J = 9,2, 6,7$ Hz), 1,63 (4 H, pseudo sekstuplet, $J = 7,4, 6,7, 6,6$ Hz), 0,94 (6 H, t, $J = 7,4$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl_3) 149,1 (1 C), 133,9 (1 C), 132,6 (1 C), 129,2 (1 C), 128,2 (1 C), 124,3 (1 C), 98,6 (1 C), 69,7 (2 C), 23,1 (2 C), 10,8 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 194 (59), 152 (100), 151 (9), 135 (18), 134 (17), 121 (13), 104 (29), 105 (11), 77 (11), 43 (10)

1-(Bis((2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzen (smeša dijastereomera *r-mezo* : enantiomerni par : *s-mezo* $\approx 1 : 2 : 1$) (AC8)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 47%

Elementna analiza; nađeno: C, 67,5; H, 9,2; N, 4,2; izračunato za $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{NO}_4$: C, 67,6; H, 9,3; N, 4,15; O, 19,0

UV λ_{max} (CH_3CN) 263 nm ($\log \epsilon$ 4,4)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2956,2, 2926,0, 2871,4, 1530,6, 1466,0, 1346,5, 1205,5, 1103,6, 1045,7, 805,0, 719,8, 695,5, 675,5

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) 8,35 (1 H, pseudo t, $J = 2,3, 1,5$ Hz), 8,19 (1 H, ddd, $J = 8,2, 2,3, 1,0$ Hz), 7,81 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,5, 1,0$ Hz), 7,55 (1 H, pseudo t, $J = 8,2, 7,7$ Hz), 5,58/5,57 (1 H, s), 3,39/3,37 (2 H, dd, $J = 9,4, 5,8$ Hz), 3,29/3,26 (2 H, dd, $J = 9,4, 6,8$ Hz), 1,77 (4 H, pseudo oktaplet, $J = 6,8, 6,7, 6,4, 5,8$ Hz), 1,45 – 1,06 (8 H, m), 0,95 (6 H, d, $J = 6,4$ Hz), 0,90/0,89 (6 H, t, $J = 7,1$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl_3) 148,4 (1 C), 141,6 (1 C), 133,1 (1 C), 129,2 (1 C), 123,3 (1 C), 122,1 (1 C), 100,4/100,2/100,1 (1 C), 71,1/70,9 (2 C), 36,0 (2 C), 33,3 (2 C), 20,2 (2 C), 17,4 (2 C), 14,4 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 237 (10), 236 (71), 153 (8), 152 (84), 105 (7), 85 (100), 57 (10), 55 (7), 43 (54), 41 (14)

5-(Bis(heptiloksi)metil)-1,2,3-trimetoksibenzen (AC9)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 9%

Elementna analiza; nađeno: C, 70,1; H, 10,3; izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{O}_5$: C, 70,2; H, 10,3; O, 19,5

UV λ_{\max} (CH_3CN) 285 nm ($\log \epsilon$ 4,5)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2953,7, 2925,0, 2854,7, 1598,2, 1578,2, 1459,3, 1259,6, 1252,6, 1159,2, 1030,5, 832,1, 721,9, 606,9

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl_3 , Me_4Si) 6,71 (2 H, s), 5,42 (1 H, s), 3,87 (6 H, s), 3,84 (3 H, s), 3,57 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,49 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 1,57 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$ Hz), 1,42 – 1,23 (16 H, m), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl_3) 153,2 (1 C), 137,7 (2 C), 135,0 (1 C), 103,5 (2 C), 101,8 (1 C), 65,9 (2 C), 61,0 (2 C), 56,1 (2 C), 32,0 (2 C), 29,9 (2 C), 29,3 (2 C), 26,4 (2 C), 22,8 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 410 (10), 296 (31), 295 (100), 197 (62), 196 (16), 181 (10), 169 (34), 57 (18), 54 (10), 43 (10)

1-(Bis(heksiloksi)metil)-2-fluorbenzen (AC10)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 52%

Elementna analiza; nađeno: C, 73,4; H, 10,0; izračunato za $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{FO}_2$: C, 73,5; H, 10,1; F, 6,1; O, 10,3

UV λ_{\max} (CH₃CN) 259 nm (log ϵ 2,7)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2954,7, 2927,4, 2857,9, 1487,8, 1457,2 1228,9, 1114,8, 1063,4, 1027,8, 809,7, 756,8, 724,5

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 7,60 (1 H, pseudo td, $J = 7,5, 7,1, 1,8$ Hz), 7,29 (1 H, dddd, $J = 8,2, 7,3, 5,3, 1,8$ Hz), 7,14 (1 H, pseudo td, $J = 7,5, 7,3, 1,0$ Hz), 7,03 (1 H, ddd, $J = 10,2, 8,2, 1,0$ Hz), 5,7 (1 H, s), 3,58 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,7$ Hz), 3,49 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,6$ Hz), 1,60 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,7$, Hz), 1,40 – 1,22 (12 H, m), 0,87 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 160,6 (1 C, d, $J = 248,1$ Hz), 130,0 (1 C, d, $J = 8,2$ Hz), 128,2 (1 C, d, $J = 4,0$ Hz), 126,6 (1 C, d, $J = 12,7$ Hz), 123,9 (1 C, d, $J = 3,6$ Hz), 115,4 (1 C, d, $J = 21,6$ Hz), 97,0 (1 C, d, $J = 3,4$ Hz), 66,7 (2 C, s), 31,8 (2 C, s), 29,8 (2 C, s), 26,0 (2 C, s), 22,7 (2 C, s), 14,2 (2 C, s)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 210 (8), 209 (59), 126 (8), 125 (100), 123 (10), 97 (6), 85 (4), 55 (4), 43 (13), 41 (6)

1-(Dipropoksimetil)-3-fluorbenzen (AC11)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 48%

Elementna analiza; nađeno: C, 68,9; H, 8,4; izračunato za C₁₃H₁₉FO₂: C, 69,0; H, 8,5; F, 8,4; O, 14,1

UV λ_{\max} (CH₃CN) 259 nm (log ϵ 2,8)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2953,7, 2922,5, 2854,3, 1457,8, 1260,0, 1116,1, 1091,4, 1036,4, 804,9, 758,2, 722,7

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 7,32 (1 H, pseudo td, $J = 8,4, 7,7, 5,7$ Hz), 7,25 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,4, 1,0$ Hz), 7,20 (1 H, br ddd, $J = 9,8, 2,6, 1,4$ Hz), 7,00 (1 H, dddd, $J = 9,0, 8,4, 2,6, 1,0$ Hz), 5,50 (1 H, s), 3,50 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,43 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz) 1,64 (4 H, pseudo sekstuplet, $J = 7,4, 6,7$ Hz), 0,95 (6 H, t, $J = 7,4$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 163,0 (1 C, d, $J = 245,5$ Hz), 142,0 (1 C, d, $J = 6,8$ Hz), 129,8 (1 C, d, $J = 8,3$ Hz), 122,5 (1 C, d, $J = 2,8$ Hz), 115,2 (1 C, d, $J = 21,3$ Hz), 113,9 (1 C, d, $J = 22,2$ Hz), 100,7 (1 C, d, $J = 2,0$ Hz), 67,3 (2 C, s), 23,1 (2 C, s), 10,9 (2 C, s)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 168 (10), 167 (70), 126 (8), 125 (100), 124 (4), 123 (14), 97 (24), 95 (8), 43 (12), 41 (6)

1-(Bis(heptiloksi)metil)-3-nitrobenzen (AC12)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 52%

Elementna analiza; nađeno: C, 68,9; H, 9,6; N, 3,8; izračunato za C₂₁H₃₅NO₄: C, 69,0; H, 9,65; N, 3,8; O, 17,5

UV λ_{\max} (CH₃CN) 263 nm (log ϵ 4,3)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2955,7, 2925,5, 2855,8, 1530,3, 1466,4, 1346,4, 1205,5, 1108,4, 1040,6, 805,8, 719,0, 695,5, 675,1

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 8,34 (1 H, pseudo t, $J = 2,3, 1,5$ Hz), 8,18 (1 H, ddd, $J = 8,2, 2,3, 1,0$ Hz), 7,81 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,5, 1,0$ Hz), 7,54 (1 H, pseudo t, $J = 8,2, 7,7$ Hz), 5,57 (1 H, s), 3,53 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,49 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 1,62 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$), 1,42 – 1,23 (16 H, m), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 148,4 (1 C), 141,6 (1 C), 133,0 (1 C), 129,3 (1 C), 123,4 (1 C), 122,1 (1 C), 100,2 (1 C), 65,9 (2 C), 31,9 (2 C), 29,8 (2 C), 29,2 (2 C), 26,3 (2 C), 22,7 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 251 (18), 250 (100), 153 (9), 152 (82), 136 (6), 99 (13), 57 (79), 55 (9), 43 (17), 41 (16)

1-(Bis(heptiloksi)metil)-4-metoksibenzen (AC13)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 17%

Elementna analiza; nađeno: C, 75,3; H, 11,0; izračunato za C₂₂H₃₈O₃: C, 75,4; H, 10,9; O, 13,7

UV λ_{\max} (CH₃CN) 271 nm (log ϵ 4,4)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2954,1, 2925,0, 2854,9, 1599,2, 1578,1, 1459,5, 1259,6, 1159,4, 1030,3, 832,2, 722,7, 607,5

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 7,38 (2 H, m), 6,88 (2 H, m), 5,46 (1 H, s), 3,80 (3 H, s), 3,51 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,43 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 1,60 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$ Hz), 1,40 – 1,23 (16 H, m), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 159,6 (1 C), 131,6 (1 C), 128,0 (2 C), 113,5 (2 C), 101,5 (1 C), 65,4 (2 C), 55,3 (1 C), 32,0 (2 C), 29,9 (2 C), 29,3 (2 C), 26,4 (2 C), 22,7 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 235 (100), 236 (17), 138 (8), 137 (87), 136 (8), 135 (14), 109 (6), 57 (7), 43 (5), 41 (5)

1-(Bis(pentiloksi)metil)-3-nitrobenzen (AC14)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 54%

Elementna analiza; nađeno: C, 65,9; H, 8,7; N, 4,5; izračunato za $C_{17}H_{27}NO_4$: C, 66,0; H, 8,8; N, 4,5; O, 20,7

UV λ_{max} (CH_3CN) 262 nm ($\log \epsilon$ 4,3)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2955,2, 2930,7, 2870,3, 1529,4, 1466,2, 1347,4, 1203,0, 1106,4, 1053,2, 806,4, 718,9, 696,1, 675,5

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 8,35 (1 H, pseudo t, $J = 2,3, 1,5$ Hz), 8,19 (1 H, ddd, $J = 8,2, 2,3, 1,0$ Hz), 7,82 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,5, 1,0$ Hz), 7,55 (1 H, pseudo t, $J = 8,2, 7,7$ Hz), 5,58 (1 H, s), 3,53 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,7$ Hz), 3,49 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,6$ Hz), 1,64 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,7$ Hz), 1,29 – 1,42 (8 H, m), 0,91 (6 H, t, $J = 7,1$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 148,3 (1 C), 141,5 (1 C), 133,0 (1 C), 129,3 (1 C), 123,3 (1 C), 122,1 (1 C), 00,1 (1 C), 65,8 (2 C), 29,5 (2 C), 28,5 (2 C), 22,6 (2 C), 14,1 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 223 (9), 222 (68), 153 (9), 152 (100), 105 (6), 77 (5), 71 (30), 55 (6), 43 (35), 41 (10)

1-(Bis(heptiloksi)metil)-3-hlorbenzen (AC15)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 48%

Elementna analiza; nađeno: C, 71,0; H, 9,8; izračunato za $C_{21}H_{35}ClO_2$: C, 71,1; H, 9,9; Cl, 10,0; O, 9,0

UV λ_{max} (CH_3CN) 263 nm ($\log \epsilon$ 3,1)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2953,8, 2925,2, 2855,7, 1466,7, 1337,7, 1260,9, 1200,2, 1108,2, 1038,9, 785,9, 747,3, 723,7, 684,5

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 7,47 (1 H, m), 7,34 (1 H, m), 7,28 (2 H, preklopljeni signali), 5,47 (1 H, s), 3,51 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,44 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 1,60 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$ Hz), 1,43 – 1,21 (16 H, preklopljeni signali), 0,88 (6 H, t, $J = 6,7$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 141,4 (1 C), 134,5 (1 C), 129,6 (1 C), 128,5 (1 C), 127,1 (1

C), 125,1 (1 C), 100,7 (1 C), 65,6 (2 C), 32,0 (2 C), 29,8 (2 C), 29,3 (2 C), 26,4 (2 C), 22,8 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 241 (26), 240 (12), 239 (76), 143 (32), 142 (9), 141 (100), 139 (10), 57 (23), 43 (10), 41 (10)

1,1-Dipropoksiheksan (AC16)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 51%

Elementna analiza; nađeno: C, 71,1; H, 13,0; izračunato za $C_{12}H_{26}O_2$: C, 71,2; H, 12,95; O, 15,8

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2953,8, 2922,8, 2854,4, 1465,2, 1377,7, 1347,3, 1115,3, 1067,7, 723,0

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 4,48 (1 H, t, $J = 5,8$ Hz), 3,54 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,7$ Hz), 3,38 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,8$ Hz), 1,65 – 1,54 (6 H, preklopljeni signali), 1,43 – 1,25 (6 H, preklopljeni signali), 0,94 (6 H, t, $J = 7,4$ Hz), 0,89 (3 H, t, $J = 6,8$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 103,3 (1 C), 67,2 (2 C), 33,6 (1 C), 31,8 (1 C), 24,6 (1 C), 23,3 (2 C), 22,7 (1 C), 14,2 (1 C), 10,9 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 143 (99), 131 (100), 101 (46), 89 (89), 83 (76), 57 (12), 55 (33), 44 (10) 43 (76), 41 (33)

1-(Dipropoksimetil)-2-hlorbenzen (AC17)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 47%

Elementna analiza; nađeno: C, 64,2; H, 7,9; izračunato za $C_{13}H_{19}ClO_2$: C, 64,3; H, 7,9; Cl, 14,6; O, 13,2

UV λ_{\max} (CH_3CN) 264 nm ($\log \epsilon$ 2,8)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2953,3, 2925,2, 2853,6, 1462,4, 1443,1, 1377,2, 1356,1, 1267,7, 1199,4, 1107,6, 1034,2, 754,6, 723,6, 705,2

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 7,66 (1 H, m), 7,35 (1 H, m), 7,28 (1 H, m), 7,25 (1 H, m), 5,72 (1 H, s), 3,57 (2 H, dt, $J = 9,2, 6,7$ Hz), 3,49 (2 H, dt, $J = 9,2, 6,7$ Hz), 1,63 (4 H, pseudo sekstuplet, $J = 7,4, 6,7$ Hz), 0,94 (6 H, t, $J = 7,4$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 136,5 (1 C), 133,3 (1 C), 129,64 (1 C), 129,60 (1 C), 128,2 (1 C), 126,7 (1 C), 99,4 (1 C), 68,5 (2 C), 23,1 (2 C), 10,9 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 185 (22), 184 (7), 183 (66), 143 (31), 142 (8), 141 (100), 139 (14), 113 (10), 77 (18), 43 (8)

1-(Bis(izopentiloksi)metil)-4-nitrobenzen (AC18)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 57%

Elementna analiza; nađeno: C, 65,9; H, 8,8; N, 4,5; izračunato za $C_{17}H_{27}NO_4$: C, 66,0; H, 8,8; N, 4,5; O, 20,7

UV λ_{max} (CH_3CN) 268 nm ($\log \epsilon$ 4,5)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2954,8, 2927,3, 2869,6, 1608,3, 1522,8, 1465,3, 1342,0, 1201,3, 1098,8, 1062,4, 1014,9, 855,6, 834,3, 746,7, 717,2

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 8,22 (2 H, m), 7,65 (2 H, m), 5,57 (1 H, s), 3,54 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 3,51 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 1,74 (2 H, pseudo nonuplet, $J = 6,9, 6,6$ Hz), 1,51 (4 H, pseudo q, $J = 6,9, 6,6$ Hz), 0,91 (6 H, d, $J = 6,6$ Hz), 0,90 (6 H, d, $J = 6,6$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 148,0 (1 C), 146,3 (1 C), 127,9 (2 C), 123,5 (2 C), 100,4 (1 C), 64,2 (2 C), 38,6 (2 C), 25,2 (2 C), 22,8 (2 C), 22,7 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 223 (13), 222 (91), 152 (11), 150 (6), 77 (5), 72 (5), 71 (100), 55 (8), 43 (54), 41 (11)

1-(Bis(heptiloksi)metil)-4-metilbenzen (AC19)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 13%

Elementna analiza; nađeno: C, 78,9; H, 11,4; izračunato za $C_{22}H_{38}O_2$: C, 79,0; H, 11,45; O, 9,6

UV λ_{max} (CH_3CN) 262 nm ($\log \epsilon$ 3,5)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2954,3, 2925,5, 2854,6, 1598,2, 1579,3, 1459,7, 1259,1, 1157,4, 1031,2, 832,4, 722,4, 607,6

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 7,35 (2 H, m), 7,16 (2 H, m), 5,48 (1 H, s), 3,52 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,44 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 2,35 (3 H, s), 1,60 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$ Hz), 1,40 – 1,23 (16 H, preklopljeni signali), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 138,0 (1 C), 136,3 (1 C), 128,9 (2 C), 126,7 (2 C), 101,6 (1 C), 65,4 (2 C), 32,0 (2 C), 29,9 (2 C), 29,3 (2 C), 26,4 (2 C), 22,8 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 220 (14), 219 (88), 122 (9), 121 (100), 119 (12), 93 (10), 91(8), 57 (12), 43 (6), 41 (6)

1,1-Dipropoksioktan (AC20)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 51%

Elementna analiza; nađeno: C 72,9; H, 13,1; izračunato za $C_{14}H_{30}O_2$: C, 73,0; H, 13,1; O, 13,9

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2954,6, 2923,1, 2855,5, 1463,6, 1435,0, 1377,7, 1118,5, 1067,9, 742,4, 722,2, 695,0

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 4,48 (1 H, t, $J = 5,8$ Hz), 3,54 (2 H, dt, $J = 9,2, 6,7$ Hz), 3,38 (2 H, dt, $J = 9,2, 6,8$ Hz), 1,65 – 1,54 (6 H, preklopljeni signali), 1,40 – 1,20 (10 H, preklopljeni signali), 0,94 (6 H, t, $J = 7,4$ Hz), 0,88 (3 H, t, $J = 6,7$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 103,3 (1 C), 67,2 (2 C), 33,6 (1 C), 31,9 (1 C), 29,6 (1 C), 29,4 (1 C), 24,9 (1 C), 23,3 (2 C), 22,8 (1 C), 14,2 (1 C), 10,9 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 171 (37), 170 (20), 131 (56), 99 (40), 89 (48), 69 (38), 57 (100), 55 (21), 43 (66), 41 (47)

1-(Bis(heksiloksi)metil)-2-nitrobenzen (AC21)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 67%

Elementna analiza; nađeno: C, 67,5; H, 9,2; N, 4,2; izračunato za $C_{19}H_{31}NO_4$: C, 67,6; H, 9,3; N, 4,15; O, 19,0

UV λ_{\max} (CH_3CN) 257 nm ($\log \epsilon$ 4,0)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2954,1, 2925,4, 2856,0, 1532,0, 1466,0, 1359,5, 1259,3, 1196,8, 1108,5, 1057,2, 1030,8, 784,2, 738,8, 723,3, 621,3

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 7,83 (1 H, dd, $J = 7,7, 1,5$ Hz), 7,80 (1 H, dd, $J = 7,5, 1,2$ Hz), 7,59 (1 H, pseudo td, $J = 7,9, 7,7, 1,2$ Hz), 7,45 (1 H, pseudo td, $J = 7,9, 7,5, 1,5$ Hz), 6,02 (1 H, s), 3,62 (2 H, dt, $J = 9,2, 6,6$ Hz), 3,52 (2 H, dt, $J = 9,2, 6,7$ Hz), 1,60 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$ Hz), 1,40 – 1,22 (12 H, preklopljeni signali), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 149,2 (1 C), 133,9 (1 C), 132,5 (1 C), 129,2 (1 C), 128,2 (1 C), 124,2 (1 C), 98,6 (1 C), 68,0 (2 C), 31,7 (2 C), 29,8 (2 C), 25,9 (2 C), 22,7 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 236 (62), 153 (10), 152 (100), 135 (43), 134 (9), 104 (12), 85 (13), 55 (9), 43 (29), 41 (12)

1-(Bis(heptiloksi)metil)-2-fluorbenzen (AC22)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 52%

Elementna analiza; nađeno: C, 74,4; H, 10,4; izračunato za $C_{21}H_{35}FO_2$: C, 74,5; H, 10,4; F, 5,6; O, 9,45

UV λ_{max} (CH_3CN) 259 nm ($\log \epsilon$ 2,7)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2954,7, 2927,4, 2858,1, 1488,3, 1456,8 1229,6, 1114,1, 1062,9, 1027,6, 809,5, 756,7, 724,8

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 7,59 (1 H, pseudo td, $J=7,5, 7,1, 1,8$ Hz), 7,29 (1 H, dddd, $J=8,1, 7,3, 5,4, 1,8$ Hz), 7,14 (1 H, pseudo td, $J=7,5, 7,3, 1,2$ Hz), 7,03 (1 H, ddd, $J=10,2, 8,1, 1,2$ Hz), 5,71 (1 H, s), 3,55 (2 H, dt, $J=9,4, 6,7$ Hz), 3,47 (2 H, dt, $J=9,4, 6,6$ Hz), 1,57 (4 H, pseudo kvintet, $J=6,7$ Hz), 1,43 – 1,23 (16 H, preklopljeni signali), 0,87 (6 H, t, $J=6,9$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 160,6 (1 C, d, $J=248,1$ Hz), 130,0 (1 C, d, $J=8,4$ Hz), 128,2 (1 C, d, $J=3,9$ Hz), 126,6 (1 C, d, $J=12,8$ Hz), 123,9 (1 C, d, $J=3,5$ Hz), 115,4 (1 C, d, $J=21,4$ Hz), 97,0 (1 C, d, $J=3,5$ Hz), 66,7 (2 C, s), 32,0 (2 C, s), 29,8 (2 C, s), 29,2 (2 C, s), 26,3 (2 C, s), 22,8 (2 C, s), 14,2 (2 C, s)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 224 (11), 223 (70), 126 (9), 125 (100), 123 (8), 97 (5), 57 (16), 55 (4), 43 (6), 41 (6)

1-(Bis(heptiloksi)metil)-2-nitrobenzen (AC23)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 67%

Elementna analiza; nađeno: C 68,9; H, 9,7; N, 3,8; izračunato za $C_{21}H_{35}NO_4$: 69,0; H, 9,65; N, 3,8; O, 17,5

UV λ_{max} (CH_3CN) 267 nm ($\log \epsilon$ 4,0)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2954,2, 2925,3, 2856,2, 1532,4, 1466,3, 1359,8, 1258,3, 1197,5, 1108,5, 1058,4, 1031,2, 781,1, 738,5, 722,8, 622,4

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 7,82 (1 H, dd, $J=7,7, 1,5$ Hz), 7,80 (1 H, dd, $J=7,5, 1,2$ Hz), 7,59 (1 H, pseudo td, $J=7,9, 7,7, 1,2$ Hz), 7,45 (1 H, pseudo td, $J=7,9, 7,5, 1,5$ Hz), 6,02 (1 H, s), 3,62 (2 H, dt, $J=9,2, 6,6$ Hz), 3,51 (2 H, dt, $J=9,2, 6,7$ Hz), 1,60 (4 H,

pseudo kvintet, $J = 6,7$ Hz), 1,40 – 1,20 (16 H, 1,40 – 1,22 (16 H, preklopljeni signali), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 149,2 (1 C), 133,9 (1 C), 132,5 (1 C), 129,2 (1 C), 128,2 (1 C), 124,3 (1 C), 98,6 (1 C), 68,1 (2 C), 31,9 (2 C), 29,8 (2 C), 29,2 (2 C), 26,2 (2 C), 22,7 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 236 (61), 153 (10), 152 (100), 135 (44), 104 (12), 85 (14), 55 (10), 43 (31), 41 (13), 34 (9)

1,1-Bis(heptiloksi)heksan (AC24)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 52%

Elementna analiza; nađeno: C, 76,3; H, 13,5; izračunato za $C_{20}H_{42}O_2$: C, 76,4; H, 13,5; O, 10,2

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2953,8, 2922,4, 2854,9, 1465,4, 1377,6, 1346,9, 1115,3, 1067,7, 723,0

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 4,46 (1 H, t, $J = 5,8$ Hz), 3,56 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,6$ Hz), 3,40 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,7$ Hz), 1,63 – 1,52 (6 H, preklopljeni signali), 1,40 – 1,24 (22 H, preklopljeni signali), 0,92 – 0,85 (9 H, preklopljeni signali); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 103,29 (1 C), 65,56 (2 C), 33,58 (1 C), 31,99 (2 C), 31,84 (1 C), 30,08 (2 C), 29,29 (2 C), 26,40 (2 C), 24,63 (1 C), 22,76 (2 C), 22,75 (1 C), 14,20 (2 C), 14,13 (1 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 198 (11), 83(16), 82(26), 70(19), 69(13), 57(100), 56(19), 55(28), 43(25), 41(34)

4-(Bis(heksiloksi)metil)benzonitril (AC25)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 44%

Elementna analiza; nađeno: C, 75,6; H, 9,7; N, 4,4; izračunato za $C_{20}H_{31}NO_2$: C, 75,7; H, 9,8; N, 4,4; O, 10,1

UV λ_{max} (CH_3CN) 258 nm ($\log \epsilon$ 2,8)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2954,8, 2926,7, 2855,7, 2235,1, 1611,2, 1523,4, 1461,9, 1342,7, 1202,7, 1102,4, 1040,3, 1015,8, 8548,2, 825,1, 743,8, 715,4, 696,5

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 7,66 (2 H, m), 7,59 (2 H, m), 5,52 (1 H, s), 3,50 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,46 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 1,60 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,7, 6,6$ Hz), 1,42 – 1,22 (12 H, preklopljeni signali), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$)

144,4 (1 C), 132,2 (2 C), 127,7 (2 C), 118,9 (1 C), 112,2 (1 C), 100,4 (1 C), 65,8 (2 C), 31,8 (2 C), 29,8 (2 C), 26,0 (2 C), 22,7 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 217 (14), 216 (75), 133 (10), 132 (100), 130 (8), 104 (6), 85 (20), 57 (6), 43 (29), 41 (12)

1,1-Bis(heptiloksi)oktan (AC26)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 51%

Elementna analiza; nađeno: C, 77,0; H, 13,5; izračunato za $C_{22}H_{46}O_2$: C, 77,1; H, 13,5; O, 9,3

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2953,8, 2922,4, 2854,9, 1465,4, 1377,6, 1346,9, 1115,3, 1067,7, 723,0

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 4,46 (1 H, t, $J = 5,8$ Hz), 3,56 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,7$ Hz), 3,40 (2 H, dt, $J = 9,3, 6,7$ Hz), 1,63 – 1,52 (6 H, preklopljeni signali), 1,40 – 1,24 (26 H, preklopljeni signali), 0,91 – 0,85 (9 H, preklopljeni signali); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 103,30 (1 C), 65,58 (2 C), 33,62 (1 C), 32,00 (2 C), 31,95 (1 C), 30,08 (2 C), 29,60 (1 C), 29,39 (1 C), 29,30 (2 C), 26,40 (2 C), 24,96 (1 C), 22,79 (1 C), 22,77 (2 C), 14,22 (2 C), 14,22 (1 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 227 (15), 111 (12), 99 (199), 70 (15), 69 (21), 57 (100), 56 (14), 55 (24), 43 (25), 41 (29)

1-(Bis(heptiloksi)metil)-4-nitrobenzen (AC27)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 61%

Elementna analiza; nađeno: C, 68,9; H, 9,6; N, 3,85; izračunato za $C_{21}H_{35}NO_4$: C 69,0; H, 9,65; N, 3,8; O, 17,5

UV λ_{\max} (CH_3CN) 262 nm ($\log \epsilon$ 4,5)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2954,8, 2926,7, 2855,7, 1608,2, 1523,7, 1465,9, 1341,7, 1201,4, 1100,4, 1039,9, 1015,6, 854,3, 824,4, 743,2, 715,8, 696,4

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 8,22 (2 H, m), 7,65 (2 H, m), 5,57 (1 H, s), 3,51 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 3,48 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 1,60 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$ Hz), 1,43 – 1,23 (16 H, preklopljeni signali), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 148,0 (1 C), 146,3 (1 C), 127,9 (2 C), 123,5 (2 C), 100,3 (1 C), 65,8 (2 C), 31,9 (2 C), 29,8 (2 C), 29,2 (2 C), 26,3 (2 C), 22,7 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 251 (22), 250 (100), 153 (8), 152 (69), 136 (3), 99 (4), 57 (44), 55 (6), 43 (11), 41 (11)

1-(Bis(deciloksi)metil)-3-nitrobenzen (AC28)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 53%

Elementna analiza; nađeno: C, 72,0; H, 10,5; N, 3,1; izračunato za $C_{27}H_{47}NO_4$: C, 72,1; H, 10,5; N, 3,1; O, 14,2

UV λ_{max} (CH_3CN) 263 nm ($\log \epsilon$ 4,3)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2953,1, 2921,6, 2852,7, 1532,6, 1465,6, 1347,3, 1205,5, 1111,6, 1038,5, 805,5, 719,4, 675,1

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 8,34 (1 H, pseudo td, $J = 2,3, 1,5, 0,6$ Hz), 8,18 (1 H, ddd, $J = 8,2, 2,3, 1,0$ Hz), 7,81 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,5, 1,0$ Hz), 7,54 (1 H, pseudo t, $J = 8,2, 7,7$ Hz), 5,57 (1 H, s), 3,53 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,48 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 1,62 (4 H, pseudo quintet, $J = 6,9, 6,7, 6,6$ Hz), 1,42 – 1,23 (28 H, preklopljeni signali), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 148,4 (1 C), 141,6 (1 C), 133,0 (1 C), 129,3 (1 C), 123,4 (1 C), 122,1 (1 C), 100,2 (1 C), 65,9 (2 C), 32,0 (2 C), 29,8 (2 C), 29,73 (2 C), 29,72 (2 C), 29,57 (2 C), 29,5 (2 C), 26,4 (2 C), 22,8 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 293 (25), 292 (100), 152 (44), 99 (14), 85 (52), 71 (46), 57 (57), 55 (24), 43 (42), 41 (24)

1-(Bis(heksiloksi)metil)-3-nitrobenzen (AC29)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 56%

Elementna analiza; nađeno: C, 67,5; H, 9,2; N, 4,1; izračunato za $C_{19}H_{31}NO_4$: C, 67,6; H, 9,3; N, 4,15; O, 19,0

UV λ_{max} (CH_3CN) 263 nm ($\log \epsilon$ 4,3)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 2955,1, 2925,5, 2854,7, 1530,6, 1466,2, 1346,4, 1205,5, 1108,4, 1040,6, 805,8, 719,0, 695,5, 675,0

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 8,34 (1 H, pseudo td, $J = 2,3, 1,5, 0,6$ Hz), 8,18 (1 H, ddd, $J = 8,2, 2,3, 1,0$ Hz), 7,81 (1 H, pseudo dt, $J = 7,7, 1,5, 1,0$ Hz), 7,54 (1 H, pseudo t, $J = 8,2, 7,7$ Hz), 5,57 (1 H, s), 3,53 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,7$ Hz), 3,49 (2 H, dt, $J = 9,4, 6,6$ Hz), 1,62 (4 H, pseudo kvintet, $J = 6,7$ Hz), 1,26 – 1,45 (12 H, m), 0,88 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz); δ_C (100,6

MHz, CDCl₃) 148,4 (1 C), 141,6 (1 C), 133,0 (1 C), 129,3 (1 C), 123,4 (1 C), 122,1 (1 C), 100,2 (1 C), 65,9 (2 C), 31,8 (2 C), 29,8 (2 C), 26,1 (2 C), 22,7 (2 C), 14,2 (2 C)

EIMS *m/z* relativni intenzitet (%): 237 (12), 236 (74), 152 (100), 85 (59), 77 (11), 57 (15), 56 (19), 55 (19), 43 (76), 41 (26)

3.3.3. Opšta procedura za sintezu tetrahidrofuranil-acetala

U balon sa okruglim dnom zapremine 100 ml, odmeren je prethodno predestilovan tetrahidrofuran (50 ml). Balon je zatvoren CaCl₂-cevičicom i rastvor mešan na magnetnoj mešalici tokom 5 dana, nakon čega je dodat odgovarajući alkohol (1 mmol), trifenilfosfin (524 mg, 2 mmol) i ugljen tetrahlorid (1 ml, 10,3 mmol). Zatvorena reakciona smeša je mešana na isti način dodatnih 48 h. Posle uklanjanja rastvarača na rotacionom vakuum-uparivaču (40 °C), čvrsti ostatak je ekstrahovan pentanom uz pomoć ultrazvučnog kupatila, a spojeni pentanski ekstrakti ekstrahovani su acetonitrilom. Dodatno prečišćavanje vršeno je hromatografijom na koloni Al₂O₃.

2-((3,7-Dimetilokt-6-enil)oksi)tetrahidrofuran (T1)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 73% (ukupno)

Elementna analiza; nađeno: C, 74,27; H, 11,59; izračunato za C₁₄H₂₆O₂: C, 74,29; H, 11,58; O, 14,14

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektralni podaci za jedinjenje **T1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog T1.2)

EIMS *m/z* relativni intenzitet (%): 154 (4,5), 95 (4,5), 81 (5,4), 72 (4,3), 71 (100,0), 69 (14,0), 67 (4,8), 55 (5,7), 43 (10,8), 41 (13,5)

(Z)-2-((Heks-3-en-1-il)oksi)tetrahidrofuran (T2)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 64%

Elementna analiza; nađeno: C 70,57, H 10,65, izračunato za C₁₄H₂₆O₂: C, 70,55; H, 10,66; O, 18,79

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 2911, 1022

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektralni podaci za jedinjenje **T2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog T2.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 170 (0,04), 101 (6,2), 87 (6,2), 82 (5,6), 71 (100), 67 (8,9), 55 (12,7), 43 (19,7), 41 (20,1), 39 (9,9)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{10}H_{18}O_2$: 170,1307 $[M]^+$; nađeno: 170,1310

2-(((1S,2S,4S)-1,7,7-Trimetilbiciklo[2.2.1]hept-2-il)oksi)tetrahidrofuran (T3) – izomer 1 – RI 1479

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 30%

Elementna analiza; nađeno: C, 74,97; H, 10,77; izračunato za $C_{14}H_{24}O_2$: C, 74,95; H, 10,78; O, 14,26

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) spektralni podaci za jedinjenje **T3** su dati u tabeli u prilogu (Prilog T3.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 224 (0,1), 109 (8,8), 108 (20,8), 95 (5,2), 81 (6,5), 72 (4,3), 71 (100,0), 70 (4,4), 67 (4,5), 43 (12,9), 41 (9,5)

2-(((1S,2S,4S)-1,7,7-Trimetilbiciklo[2.2.1]hept-2-il)oksi)tetrahidrofuran (T3) – izomer 2 – RI 1518

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 30%

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 224 (0,1), 109 (8,5), 108 (20,8), 95 (5,1), 81 (6,7), 72 (4,4), 71 (100,0), 70 (4,3), 67 (4,5), 43 (12,8), 41 (9,4)

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) spektralni podaci za jedinjenje **T3** su dati u tabeli u prilogu (Prilog T3.3)

2-((6,6-Dimetilbiciklo[3.1.1]hept-2-en-2-il)metoksi)tetrahidrofuran (T4)

Bezbojna uljasta tečnost, 67%

Elementna analiza; nađeno: C, 75,62; H, 9,96; izračunato za $C_{14}H_{22}O_2$: C, 75,63; H, 9,97; O, 14,39

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) spektralni podaci za jedinjenja **T4** su dati u tabeli u prilogu (Prilog T4.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 222 (0,4), 134 (20,2), 119 (33,3), 93 (27,8), 92 (30,4), 91 (87,9), 79 (24,2), 77 (15,0), 71 (100,0), 43 (24,8), 41 (19,1)

2-((4-Izopropilbenzil)oksi)tetrahidrofuran (T5)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 66%

Elementna analiza; nađeno: C, 76,35; H, 9,14; izračunato za C₁₄H₂₀O₂: C, 76,33; H, 9,15; O, 14,52

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektralni podaci za jedinjenje **T5** su dati u tabeli u prilogu (Prilog T5.2)

EIMS *m/z* relativni intenzitet (%): 220 (2,4), 150 (34,9), 134 (25,9), 133 (100,0), 117 (30,2), 107 (17,3), 105 (25,0), 92 (25,5), 91 (32,6), 71 (67,0), 43 (16,7)

2-Propoksitetrahidrofuran (T6)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 51%

Elementna analiza; nađeno: C, 64,57; H, 10,86; Izračunato za C₇H₁₄O₂: C, 64,58; H, 10,84; O, 24,58

NMR: δ_H (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 5,08 (1 H, d, *J* = 4,8, 1,2 Hz), 3,82-3,94 (2 H, preklopljeni signali), 3,60 (1 H, dt, *J* = 9,4, 6,6 Hz), 3,38 (1 H, dt, *J* = 9,4, 6,7 Hz), 1,75-2,01 (4 H, preklopljeni signali), 1,63 (2 H, pseudo sekstuplet, *J* = 7,4, 6,7, 6,6 Hz), 0,92 (3 H, t, *J* = 7,4 Hz); δ_C (100,6 MHz, CDCl₃) 103,8 (1 C), 67,2 (1 C), 66,5 (1 C), 32,4 (1 C), 23,7 (1 C), 22,4 (1 C), 10,8 (1 C).

EIMS *m/z* relativni intenzitet (%): 130 (1,6), 101 (14,2), 87 (3,8), 72 (4,3), 71 (100,0), 58 (6,7), 57 (4,0), 43 (35,0), 42 (16,8), 41 (18,7), 39 (7,2)

2-(Pentiloksi)tetrahidrofuran (T7)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 58%

Elementna analiza; nađeno: C, 68,33; H, 11,48; izračunato za C₉H₁₈O₂: C, 68,31; H, 11,47; O, 20,22

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) se poklapaju sa literaturnim podacima²⁰³

EIMS *m/z* relativni intenzitet (%): 158 (0,5), 101 (7,0), 87 (4,1), 72 (4,3), 71 (100,0), 70 (7,3), 55 (3,7), 43 (22,9), 42 (10,6), 41 (13,5), 39 (5,5)

2-(Heksiloksi)tetrahidrofuran (T8)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 67%

Elementna analiza; nađeno: C, 69,70; H, 11,71; izračunato za C₁₀H₂₀O₂: C, 69,72; H, 11,70; O, 18,58

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 5,09 (1 H, d, $J = 4,8, 1,2$ Hz), 3,82-3,93 (2 H, preklopljeni signali), 3,68 (1 H, dt, $J = 9,6, 6,8$ Hz), 3,38 (1 H, dt, $J = 9,6, 6,8$ Hz), 1,76-2,01 (4 H, preklopljeni signali), 1,12-1,63 (8 H, preklopljeni signali), 0,86 (3 H, d, $J = 6,5$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 103,6 (1 C), 67,3 (1 C), 66,7 (1 C), 32,0 (1 C), 29,4 (1 C), 29,3 (1 C), 28,3 (1 C), 23,5 (1 C), 22,4 (1 C), 14,0 (1 C).

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 172 (0,8), 71 (100,0), 43 (24,0), 41 (15,4), 42 (9,5), 101 (6,6), 39 (5,3), 70 (5,2), 85 (4,4), 87 (4,3), 55 (4,2)

2-(Heptiloksi)tetrahidrofuran (T9)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 71%

Elementna analiza; nađeno: C 70,94; H, 11,90; izračunato za C₁₁H₂₂O₂: C, 70,92; H, 11,90; O, 17,18

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) se poklapaju sa literaturnim podacima²⁰⁴

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 186 (0,5), 71 (100,0), 70 (10,7), 69 (3,3), 57 (18,9), 56 (3,4), 55 (7,1), 43 (22,1), 42 (12,6), 41 (20,0), 39 (5,9)

2-(Oktiloksi)tetrahidrofuran (T10)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 74%

Elementna analiza; nađeno: C, 71,98; H, 12,07; izračunato za C₁₂H₂₄O₂: C, 71,95; H, 12,08; O, 15,97

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) se poklapaju sa literaturnim podacima²⁰⁵

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 200 (0,3), 87 (9,1), 71 (100,0), 69 (4,4), 57 (8,7), 56 (5,0), 55 (4,2), 43 (19,8), 42 (8,1), 41 (13,6), 39 (3,1)

2-(Noniloksi)tetrahidrofuran (T11)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 74%

Elementna analiza; nađeno: C, 72,82; H, 12,24; izračunato za C₁₃H₂₆O₂: C, 72,84; H, 12,23; O, 14,93

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 5,10 (1 H, d, $J = 4,8, 1,2$ Hz), 3,83-3,94 (2 H, preklopljeni signali), 3,68 (1 H, dt, $J = 9,6, 6,8$ Hz), 3,39 (1 H, dt, $J = 9,6, 6,8$ Hz), 1,77-2,02 (4 H, preklopljeni signali), 1,12-1,64 (8 H, preklopljeni signali), 0,85 (3 H, d, $J = 6,5$ Hz); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 103,4 (1 C), 66,9 (1 C), 65,9 (1 C), 32,5 (1 C), 31,8 (1 C), 29,8 (1 C), 29,2 (1 C), 29,1 (1 C), 23,7 (1 C), 22,7 (1 C), 14,2 (1 C).

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 214 (0,4), 101 (8,0), 87 (4,3), 85 (3,7), 71 (100,0), 69 (3,1), 57 (7,2), 43 (15,1), 42 (7,2), 41 (10,8), 39 (5,7)

2-(Deciloksi)tetrahidrofuran (T12)

Bezbojna uljasta tečnost, prinos 76%

Elementna analiza; nađeno: C, 73,66; H, 12,34; izračunato za C₁₄H₂₈O₂: C, 73,63; H, 12,36; O, 14,01

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) se poklapaju sa literaturnim podacima²⁰⁶

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 228 (0,3), 101 (6,8), 85 (4,8), 71 (100,0), 70 (10,1), 69 (5,0), 57 (8,3), 55 (7,9), 43 (17,0), 42 (7,8), 41 (13,6)

(E)-2-((3,7-Dimetilokta-2,6-dienil)oksi)tetrahidrofuran (T13)

Bezbojna uljasta tečnost, 65%

Elementna analiza; nađeno: C, 74,98; H, 10,76; izračunato za C₁₄H₂₄O₂: C, 74,95; H, 10,78; O, 14,26

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) se poklapaju sa literaturnim podacima²⁰⁷

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 224 (0,2), 154 (7,0), 93 (13,9), 81 (12,5), 80 (5,7), 71 (100,0), 69 (27,3), 68 (9,6), 67 (6,5), 43 (15,5), 41 (22,0)

**2-Metil-5-(2-(tetrahydrofuran-2-iloksi)propan-2-il)-2-viniltetrahydrofuran – (T14)
izomer 1 – RI 1446**

Bezbojna uljasta tečnost

Elementna analiza; nađeno: C, 69,94; H, 10,08; izračunato za C₁₄H₂₄O₃: C, 69,96; H, 10,07; O, 19,97

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 5,85 (1 H, dd, $J = 17,2, 10,6$ Hz), 5,56 (1 H, dd, $J = 5, 1,5$ Hz), 5,17 (1 H, dd, $J = 17,2, 1,7$ Hz), 4,98 (1 H, dd, $J = 10,6, 1,7$ Hz), 3,84-3,98 (2 H, preklopljeni signali), 3,76-3,84 (1 H, m), 2,05-1,73 (7 H, preklopljeni signali), 1,62-1,72 (1 H, m), 1,30 (3 H, s), 1,25 (3 H, s), 1,23 (3 H, s); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 144,0 (1 C), 111,3 (1 C), 99,0 (1 C), 85,2 (1 C), 83,3 (1 C), 77,2 (1 C), 66,7 (1 C), 37,3 (1 C), 33,5 (1 C), 26,8 (1 C), 25,2 (1 C), 24,0 (1 C), 22,9 (1 C), 22,1 (1 C).

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 240 (0,1), 111 (24,0), 110 (5,6), 93 (10,6), 81 (5,3), 72 (4,5), 71 (100,0), 67 (4,1), 55 (7,1), 43 (22,1), 41 (8,8)

**2-Metil-5-(2-(tetrahydrofuran-2-iloksi)propan-2-il)-2-viniltetrahydrofuran – (T14)
izomer 2 – RI 1452**

Bezbojna uljasta tečnost

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 5,85 (1 H, dd, $J = 17,2, 10,6$ Hz), 5,56 (1 H, dd, $J = 5, 1,5$ Hz), 5,18 (1 H, dd, $J = 17,2, 1,7$ Hz), 4,98 (1 H, dd, $J = 10,6, 1,7$ Hz), 3,84-3,98 (2 H, preklopljeni signali), 3,76-3,84 (1 H, m), 2,05-1,73 (7 H, preklopljeni signali), 1,62-1,72 (1 H, m), 1,31 (3 H, s), 1,26 (3 H, s), 1,21 (3 H, s); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 144,1 (1 C), 111,2 (1 C), 98,7 (1 C), 85,5 (1 C), 83,3 (1 C), 76,8 (1 C), 66,6 (1 C), 37,2 (1 C), 33,5 (1 C), 26,7 (1 C), 25,2 (1 C), 23,9 (1 C), 22,9 (1 C), 22,1 (1 C).

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 240 (0,1), 111 (23,9), 110 (5,5), 93 (10,5), 81 (5,3), 72 (4,5), 71 (100,0), 67 (4,1), 55 (7,2), 43 (21,9), 41 (8,8)

**2-Metil-5-(2-(tetrahydrofuran-2-iloksi)propan-2-il)-2-viniltetrahydrofuran – (T14)
izomer 3 – RI 1459**

Bezbojna uljasta tečnost

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 5,97 (1 H, dd, $J = 17,2, 10,6$ Hz), 5,52 (1 H, dd, $J = 5, 1,5$ Hz), 5,21 (1 H, dd, $J = 17,2, 1,7$ Hz), 4,97 (1 H, dd, $J = 10,6, 1,7$ Hz), 3,84-3,98 (2 H,

preklopljeni signali), 3,76-3,84 (1 H, m), 2,05-1,73 (7 H, preklopljeni signali), 1,62-1,72 (1 H, m), 1,31 (3 H, s), 1,28 (3 H, s), 1,25 (3 H, s); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 144,6 (1 C), 111,3 (1 C), 98,9 (1 C), 85,1 (1 C), 83,4 (1 C), 77,1 (1 C), 66,8 (1 C), 37,2 (1 C), 33,4 (1 C), 26,8 (1 C), 25,3 (1 C), 24,0 (1 C), 22,9 (1 C), 22,1 (1 C).

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 240 (0,1), 111 (23,5), 110 (5,5), 93 (10,4), 81 (5,0), 72 (4,6), 71 (100,0), 67 (4,0), 55 (8,0), 43 (20,9), 41 (8,8)

**2-Metil-5-(2-(tetrahydrofuran-2-iloksi)propan-2-il)-2-viniltetrahydrofuran – (T14)
izomer 4 – RI 1468**

Bezbojna uljasta tečnost

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 5,89 (1 H, dd, $J = 17,2, 10,6$ Hz), 5,53 (1 H, dd, $J = 5, 1,5$ Hz), 5,18 (1 H, dd, $J = 17,2, 1,7$ Hz), 4,99 (1 H, dd, $J = 10,6, 1,7$ Hz), 3,84-3,98 (2 H, preklopljeni signali), 3,76-3,84 (1 H, m), 2,05-1,73 (7 H, preklopljeni signali), 1,62-1,72 (1 H, m), 1,30 (3 H, s), 1,27 (3 H, s), 1,22 (3 H, s); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 144,0 (1 C), 111,4 (1 C), 98,9 (1 C), 85,3 (1 C), 83,3 (1 C), 77,0 (1 C), 66,7 (1 C), 37,3 (1 C), 33,4 (1 C), 26,7 (1 C), 25,2 (1 C), 23,9 (1 C), 22,9 (1 C), 22,1 (1 C).

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 240 (0,1), 111 (23,3), 110 (5,4), 93 (10,4), 81 (5,1), 72 (4,5), 71 (100,0), 67 (4,0), 55 (8,1), 43 (21,4), 41 (8,9)

2-(Oktiloksi)-1,4-dioksan (T15)

Bezbojna uljasta tečnost

Elementna analiza; nađeno: C, 66,64; H, 11,17; izračunato za $C_{12}H_{24}O_3$: C, 66,63; H, 11,18; O, 22,19

NMR: δ_H (400 MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) 4,55 (1 H, dd, $J = 4,0, 2,3$ Hz), 4,02 (1 H, ddd, $J = 11,7, 6,3, 3,5$ Hz), 3,79 (1 H, dt, $J = 9,5, 6,8$ Hz), 3,73 (1 H, dd, $J = 11,6, 2,3$ Hz), 3,69 (2 H, preklopljeni signali), 3,56 (1 H, ddd, $J = 11,7, 4,7, 3,5$ Hz), 3,55 (1 H, dd, $J = 11,6, 4,0$ Hz), 3,46 (1 H, dt, $J = 9,5, 6,8$ Hz), 1,62 (2 H, pseudo kvintet, $J = 7,0$ Hz), 1,41-1,29 (10 H, preklopljeni signali), 0,88 (3 H, d, $J = 6,7$ Hz); δ_C (100,6 MHz, $CDCl_3$) 96,1 (1 C), 69,2 (1 C), 68,6 (1 C), 66,3 (1 C), 61,8 (1 C), 32,0 (1 C), 29,8 (1 C), 29,5 (1 C), 29,4 (1 C), 26,3 (1 C), 22,8 (1 C), 14,2 (1 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 216 (8,2), 87 (52,3), 74 (49,0), 73 (34,7), 71 (77,8), 58 (74,0), 57 (100,0), 55 (33,9), 43 (88,1), 41 (59,6)

2-Hidroksibenzaldehid-*O*-tetrahidrofuran-2-iloksim (T16)

Žuta uljasta tečnost

Elementna analiza; nađeno: C, 63,78; H, 6,31; N, 6,75; izračunato za C₁₂H₂₄O₃: C, 63,76; H, 6,32; N, 6,76; O, 23,16

NMR: δ_{H} (400 MHz, CDCl₃, Me₄Si) 9,86 (1 H, s), 8,17 (1 H, s), 7,28 (1 H, ddd, $J = 8,2, 7,4, 1,5$ Hz), 7,15 (1 H, dd, $J = 7,5, 1,5$ Hz), 6,98 (1 H, dd, $J = 8,2, 1,1$ Hz), 6,89 (1 H, dd, $J = 7,5, 1,1$ Hz), 5,84 (1 H, dd, $J = 4,8, 1,7$ Hz), 3,93-4,05 (2 H, preklopljeni signali), 1,86-2,19 (4 H, preklopljeni signali); δ_{C} (100,6 MHz, CDCl₃) 157,7 (1 C), 132,8 (1 C), 131,5 (1 C), 131,0 (1 C), 119,6 (1 C), 116,9 (1 C), 116,4 (1 C), 107,1 (1 C), 68,26 (1 C), 30,9 (1 C), 23,7 (1 C)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 207 (7,4), 137 (28,8), 120 (9,5), 72 (5,3), 71 (100), 65 (12,3), 44 (7,0), 43 (32,0), 41 (10,8), 39 (10,7)

3.3.4. Opšta procedura za sintezu α -iminoamidina

U balon sa okruglim dnom zapremine 50 ml odmeren je odgovarajući acetofenon/2-alkanon i amin (5 ml), a sprašeni jod (9,3 mmol) je dodavan u malim porcijama (na vrhu špatule) u toku 6 h, a reakciona smeša je mešana na magnetnoj mešalici preko noći. Po završetku reakcije, u reakcionu smešu je dodat vodeni rastvor NH₃ (3 ml, 25 % w/w), zatim vodeni rastvor natrijum-tiosulfata (30 ml, 10 % w/w) i reakciona smeša mešana dodatnih 20 minuta. Reakciona smeša je prebačena u levak za odvajanje i izvršena je ekstrakcija dietiletom (3 x 20 ml). Spojeni organski slojevi su sušeni sa anhidrovanim MgSO₄, a rastvarač uklonjen na rotacionom vakuum-uparivaču. Čvrsti sirovi proizvod je rastvoren u pentanu (3 ml), filtriran kroz *Pasteur*-ovu pipetu napunjenu Celite[®]-om i rastvor ostavljen u zamrzivaču preko noći. Dodatno prečišćavanje i prečišćavanje tečnih uzoraka vršeno je hromatografijom na koloni silika-gela, koristeći smešu heksana, dietiletra i metanola sa 2% (v/v) NH₃ (aq) kao eluenta.

(1*Z*,2*E*)-*N,N'*-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I1)

Tačka topljenja: 81 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 73,02; H, 10,20; N, 12,14; izračunato za C₂₁H₃₅N₃O: C, 73,00; H, 10,21; N, 12,16; O, 4,63

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} (ϵ)=271 nm (11270 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3323,5, 1632,1, 1599,3, 1530,4, 1246,3

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I1.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 345 (16), 303 (21), 302 (98), 217 (30), 190 (23), 135 (12), 134 (100), 99 (14), 57 (21), 41 (14)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$: 345,2780 $[M]^+$; nađeno: 345,2775

pK_a (H_2O) 10,0

(1Z,2E)-2-(4-Metilfenil)-N,N'-dipropil-2-(propilimino)acetimidamid (I2)

Tačka topljenja: 58 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 75,21; H, 10,16; N, 14,64; izračunato za $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3$: C, 75,21; H, 10,17; N, 14,62

UV/Vis (CH_3CN): λ_{\max} (ϵ)=254 (10900), 205 nm (20660 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3312,9, 1632,4, 1617,8, 1602,0, 1527,6

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I2.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 287 (12), 256 (15), 258 (78), 217 (30), 187 (28), 160 (26), 127 (20), 118 (100), 85 (25), 43 (31)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3$: 287,2361 $[M]^+$; nađeno: 287,2358

(1Z,2E)-2-(3-Aminofenil)-N,N'-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamid (I3)

Tačka topljenja: 99 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 72,70; H, 10,36; N, 16,94; izračunato za $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4$: C, 72,68; H, 10,37; N, 16,95

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3453,1, 3301,9, 3165,6, 1630,7, 1612,4, 1539,8

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I3** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I3.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 330 (19), 288 (20), 287 (100), 231 (12), 202 (29), 175 (20), 119 (86), 118 (23), 99 (22), 57 (33)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{20}H_{34}N_4$: 330,2783 [M]⁺; nađeno: 330,2779

(1Z,2E)-2-(4-Hlorfenil)-N,N'-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamid (I4)

Tačka topljenja: 46 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 68,65; H, 9,21; N, 12,00; izračunato za $C_{20}H_{32}ClN_3$: C, 68,64; H, 9,22; Cl, 10,13; N, 12,01

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=261 (17220), 186 nm (26380 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3323,9, 1639,4, 1613,7, 1526,1

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I4** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I4.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 349 (11), 308 (35), 306 (100), 307 (20), 221 (21), 155 (20), 138 (48), 99 (35), 57 (41), 41 (29)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{20}H_{32}ClN_3$: 349,2285 [M]⁺; nađeno: 349,2290

(1Z,2E)-N,N'-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-jodfenil)acetimidamid (I5)

Tačka topljenja: 115 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 54,41; H, 7,30; N, 9,52; izračunato za $C_{20}H_{32}IN_3$: C, 54,42; H, 7,31; I, 28,75; N, 9,52

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=262 (17640), 188 nm (27340 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3322,2, 1631,1, 1609,1, 1526,3

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I5** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I5.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 441 (12), 399 (20), 398 (100), 313 (21), 286 (14), 230 (44), 155 (16), 99 (29), 57 (42.0), 41 (28)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{20}H_{32}IN_3$: 441,1641 [M]⁺; nađeno: 441,1637

(1Z,2E)-N,N'-Difenil-2-(fenilimino)-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I6)

Tačka topljenja: 154 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 79,98; H, 5,70; N, 10,35; izračunato za C₂₇H₂₃N₃O: C, 79,97; H, 5,72; N, 10,36; O, 3,95

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=306 nm (32400 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3152,2, 2955,1, 1612,1, 1602,1, 1522,3

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I6** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I6.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 405 (21), 404 (7), 211 (20), 210 (100), 195 (10), 167 (8), 92 (8), 77 (29), 65 (5), 51 (6)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₂₇H₂₃N₃O: 405,1841 [*M*]⁺; nađeno: 405,1838

*pK*_a (H₂O) 3,4

(1Z,2E)-2-Fenil-*N,N'*-dimetil-2-(metilimino)acetimidamid (I7)

Tačka topljenja: 112 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 69,83; H, 7,98; N, 22,19; izračunato za C₁₁H₁₅N₃: C, 69,81; H, 7,99; N, 22,20

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)= 244 (5860), 203 nm (12850 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3190,9, 1622,2, 1546,3

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I7** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I7.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 219 (25), 218 (7), 204 (20), 175 (6), 149 (12), 148 (100), 133 (16), 105 (9), 77 (6), 71 (22)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₁₁H₁₅N₃: 189,1266 [*M*]⁺; nađeno: 189,1270

(1Z,2E)-*N,N'*-Dietyl-2-(etilimino)-2-(4-hlorfenil)acetimidamid (I8)

Elementna analiza; nađeno: C, 63,25; H, 7,60; N, 15,80; izračunato za C₁₄H₂₀ClN₃: C, 63,27; H, 7,59; Cl, 13,34; N, 15,81

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=261 (17220), 186 nm (26380 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3323,9, 1639,4, 1613,7, 1526,1

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I8** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I8.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 267 (5), 265 (15), 252 (25), 250 (75), 236 (25), 193 (27), 168 (15), 166 (44), 140 (34), 138 (100), 99 (93), 71 (52)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ClN}_3$: 265,1346 $[M]^+$; nađeno: 265,1350

(1Z,2E)-N,N'-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-nitrofenil)acetimidamid (I9)

Elementna analiza; nađeno: C, 66,64; H, 8,97; N, 15,52; izračunato za $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 66,63; H, 8,95; N, 15,54; O, 8,88

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)= 266 (15260)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3272,4, 3060,3, 1659,3, 1595,0, 1524,4

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I9** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I9.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 360 (13), 318 (20), 317 (100), 261 (14), 189 (18), 150 (26), 99 (24), 57 (67), 43 (18), 41 (28)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2$: 360,2525 $[M]^+$; nađeno: 360,2530

(1Z,2E)-2-(4-Jodfenil)-N,N'-dipropil-2-(propilimino)acetimidamid (I10)

Tačka topljenja: 79 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 51,11; H, 6,57; N, 10,53; izračunato za $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{IN}_3$: C, 51,13; H, 6,56; I, 31,78; N, 10,52

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=266 nm ($17578 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3305,5, 1625,8, 1610,4, 1531,6

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I10** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I10.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 399 (7), 371 (17), 370 (100), 356 (12), 299 (23), 230 (59), 127 (22), 103 (21), 85 (22), 43 (27)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{IN}_3$: 399,1171 $[M]^+$; nađeno: 399,1166

pK_a (H_2O) 10,0

(1Z,2E)-N,N'-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(3-metoksifenil)acetimidamid (I11)

Elementna analiza; nađeno: C, 73,01; H, 10,20; N, 12,15; izračunato za C₂₁H₃₅N₃O: C, 73,00; H, 10,21; N, 12,16; O, 4,63

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=255 (7940 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{\max} /cm⁻¹: 3310,2, 1619,7, 1595,9, 1579,2, 1486,2

¹H NMR (400 MHz, [D₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [D₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I11** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I11.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 345 (12), 303 (20), 302 (100), 246 (10), 217 (22), 190 (11), 134 (63), 99 (14), 57 (21), 41 (13)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₂₁H₃₅N₃O: 345,2780 [*M*]⁺; nađeno: 345,2776

*pK*_a (H₂O) 10,1

(1Z,2E)-N,N'-Dibutil-2-(butylimino)-2-(3-metoksifenil)acetimidamid (I12)

Elementna analiza; nađeno: C, 73,02; H, 10,20; N, 12,14; izračunato za C₂₁H₃₅N₃O: C, 73,00; H, 10,21; N, 12,16; O, 4,63

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=252 nm (7850 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{\max} /cm⁻¹: 3312,2, 1619,7, 1595,9, 1579,2, 1486,2

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I12** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I12.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 345 (10), 303 (21), 302 (100), 288 (14), 217 (27), 190 (12), 155 (13), 134 (76), 99 (18), 43 (16)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₂₁H₃₅N₃O: 345,2780 [*M*]⁺; nađeno: 345,2776

(1Z,2E)-N,N'-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(2-metoksifenil)acetimidamid (I13)

Elementna analiza; nađeno: C, 73,01; H, 10,19; N, 12,15; izračunato za C₂₁H₃₅N₃O: C, 73,00; H, 10,21; N, 12,16; O, 4,63

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=248 (12075), 290 nm (6730 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{\max} /cm⁻¹: 3310,8, 1634,0, 1603,5, 1590,6, 1488,3

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I13a** i **I13b** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I13.2 i I13.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 345 (6), 303 (20), 302 (100), 217 (29), 190 (10), 134 (44), 119 (7), 107 (11), 57 (14), 41 (11)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$: 345,2780 $[M]^+$; nađeno: 345,2777

pK_a (H_2O) 10,3

(1Z,2E)-2-(2-Metoksifenil)-N,N'-dipropil-2-(propilimino)acetimidamid (I14)

Elementna analiza; nađeno: C, 71,26; H, 9,64; N, 13,83; izračunato za $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$: C, 71,25; H, 9,63; N, 13,85; O, 5,27

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=195 (35150), 245 (6970), 283 nm (3030 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3312,6, 1634,0, 1595,2

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I14a** i **I14a** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I14.2 i I14.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 303 (15), 275 (14), 274 (75), 203 (38), 176 (33), 135 (12), 134 (100), 127 (11), 85 (17), 43 (25)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$: 303,2311 $[M]^+$; nađeno: 303,2306

pK_a (H_2O) 10,3

(1E,2Z)-N,N'-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(*m*-tolil)acetimidamid (I15)

Tačka topljenja: 51 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 76,55; H, 10,69; N, 12,76; izračunato za $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{N}_3$: C, 76,54; H, 10,71; N, 12,75

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)= 251 nm (25330 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3312,7, 1633,8, 1618,1, 1603,0

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I15** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I15.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 329 (14), 287 (21), 286 (100), 201 (24), 174 (16), 155 (10), 118 (75), 99 (21), 57 (26), 41 (14)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{21}H_{35}N_3$: 329,2831 [M]⁺; nađeno: 329,2828

pK_a (H_2O) 9,9

(1E,2Z)-2-(4-Aminofenil)-N,N'-dietil-2-(etilimino)acetimidamid (I16)

Elementna analiza; nađeno: C, 68,28; H, 8,99; N, 22,73; izračunato za $C_{14}H_{22}N_4$: C, 68,26; H, 9,00; N, 22,74

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=310 (11200)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3453,1, 3301,9, 3165,6, 1630,7, 1612,4, 1582,7

1H NMR (400 MHz, $[d_6]DMSO$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[d_6]DMSO$) spektralni podaci za protonovani **I16** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I16.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 246 (22), 231 (32), 217 (16), 174 (20), 147 (73), 119 (100), 118 (15), 99 (15), 71 (14), 43 (13)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{14}H_{22}N_4$: 246,1844 [M]⁺; nađeno: 246,1839

(1E,2Z)-N,N'-Dietil-2-(etilimino)-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I17)

Elementna analiza; nađeno: C, 68,95; H, 8,86; N, 16,09; izračunato za $C_{15}H_{23}N_3O$: C, 68,93; H, 8,87; N, 16,08; O, 6,12

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=271 nm (11270 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3305,7, 1633,4, 1604,1, 1573,3

1H NMR (400 MHz, $[d_6]DMSO$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[d_6]DMSO$) spektralni podaci za protonovani **I17** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I17.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 261 (19), 246 (42), 232 (17), 189 (23), 162 (58), 135 (13), 134 (100), 99 (25), 71 (18), 43 (15)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{15}H_{23}N_3O$: 261,1841 [M]⁺; nađeno: 261,1836

(1E,2Z)-N-Izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-N'-propilacetimidamid (I18a) i (1E,2Z)-N'-Izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-N-propilacetimidamid (I18b)

Tačka topljenja: 78 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 72,48; H, 10,02; N, 12,69; izračunato za C₂₀H₃₃N₃O: C, 72,46; H, 10,03; N, 12,68; O, 4,83

UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon)=271 \text{ nm} (11280 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3298,2, 1632,1, 1599,5, 1570,6

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovane **I18a** i **I18b** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I18.2 i I18.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 331 (14), 302 (22), 288 (59), 217 (26), 190 (20), 135 (12), 134 (100), 85 (12), 57 (13), 43 (12)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₂₀H₃₃N₃O: 331,2624 [M]⁺; nađeno: 331,2619

pK_a (H₂O) 10,2

(1E,2Z)-2-(Izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-N,N'-dipropilacetimidamid (I19)

Elementna analiza; nađeno: C, 71,90; H, 9,83; N, 13,25; izračunao za C₁₉H₃₁N₃O: C, 71,88; H, 9,84; N, 13,24; O, 5,04

UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\max} (\epsilon)=271 \text{ nm} (11240 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3294,7, 1632,0, 1599,3, 1570,7

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I19** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I19.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 317 (12), 288 (42), 274 (26), 217 (22), 190 (17), 135 (13), 134 (100), 127 (11), 85 (13), 43 (17)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₁₉H₃₁N₃O: 317,2467 [M]⁺; nađeno: 317,2471

pK_a (H₂O) 10,2

(1E,2Z)-N-Izobutil-2-(4-metoksifenil)-N'-propil-2-(propilimino)acetimidamid

(I20a) i (1E,2Z)-N'-Izobutil-2-(4-metoksifenil)-N-propil-2-(propilimino)acetimidamid

(I20b)

Elementna analiza; nađeno: C, 71,89; H, 9,83; N, 13,26; izračunato za C₁₉H₃₁N₃O: C, 71,88; H, 9,84; N, 13,24; O, 5,04

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=271 nm (11220 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{\max} /cm⁻¹: 3293,0, 1631,8, 1599,8, 1570,5

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovane **I20a** i **I20b** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I20.2 i I20.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 317 (15), 288 (43), 274 (44), 203 (29), 176 (38), 141 (10), 135 (12), 134 (100), 85 (15), 43 (18)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₁₉H₃₁N₃O: 317,2467 [M]⁺; nađeno: 317,2470

(1E,2Z)-N,N'-Diizobutil-2-(4-metoksifenil)-2-(propilimino)acetimidamid (I21)

Elementna analiza; nađeno: C, 72,48; H, 10,02; N, 12,69; izračunato za C₂₀H₃₃N₃O: C, 72,46; H, 10,03; N, 12,68; O, 4,83

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=271 nm (11270 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{\max} /cm⁻¹: 3322,5, 1633,1, 1599,5, 1530,6, 1245,3

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I21** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I21.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 329 (17), 287 (22), 286 (100), 201 (26), 174 (24), 155 (18), 118 (85), 99 (29), 57 (30), 41 (17)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₂₀H₃₃N₃O: 331,2624 [M]⁺; nađeno: 331,2619

(1E,2Z)-2-Feroceni-N,N'-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamid (I22)

Elementna analiza; nađeno: C 68,09; H 8,80; N 9,93; izračunato za C₂₄H₃₇FeN₃: C 68,08; H 8,81; Fe 13,19; N 9,92

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=336 (18400), 276 nm (13960 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{\max} /cm⁻¹: 3322,5, 1631,1, 1600,3, 1531,4, 1245,2

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I22** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I22.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 423 (51), 381 (26), 380 (100), 295 (56), 268 (18), 212 (93), 211 (26), 121 (51), 57 (30), 41 (19)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{FeN}_3$: 423,2337 $[M]^+$; nađeno: 423,2341

pK_a ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) 10,1

(1E,2Z)-N,N'-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(naftalen-2-il)acetimidamid (I23)

Tačka topljenja: 60 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 78,86; H, 9,65; N, 11,49; izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_3$: C, 78,85; H, 9,65; N, 11,50

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=336 (4560), 284 nm (34600 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3323,0, 3059,0, 1635,9, 1608,2, 1575,6

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I23** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I23.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 365 (19), 323 (25), 322 (100), 237 (27), 210 (17), 155 (21), 154 (86), 153 (21), 99 (19), 57 (25)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{N}_3$: 365,2831 $[M]^+$; nađeno: 365,2828

pK_a ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$) 10,0

(1E,2Z)-2-(3-Metoksifenil)-N,N'-dipentil-2-(pentilimino)acetimidamid (I24)

Elementna analiza; nađeno: C, 74,38; H, 10,67; N, 10,83; izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{O}$: C, 74,37; H, 10,66; N, 10,84; O, 4,13

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=255 (7920 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3321,0, 1635,9, 1621,3, 1596,6

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I24** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I24.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 387 (10), 331 (23), 330 (100), 316 (14), 231 (22), 183 (9), 134 (56), 133 (9), 113 (11), 43 (31)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{24}H_{41}N_3O$: 387,3250 [M]⁺; nađeno: 387,3246

(1E,2Z)-2-(Izobutilimino)-N,N'-dimetil-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I25)

Elementna analiza; nađeno: C, 68,94; H, 8,88; N, 16,07; izračunato za $C_{15}H_{23}N_3O$: C, 68,93; H, 8,87; N, 16,08; O, 6,12

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=271 nm (9960 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3319,5, 1631,1, 1597,5, 1528,6, 1244,3

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I25** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I25.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 261 (14), 218 (26), 204 (20), 190 (10), 148 (6), 135 (11), 134 (100), 71 (14), 57 (6), 41 (6)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{15}H_{23}N_3O$: 261,1841 [M]⁺; nađeno: 261,1838

pK_a (H₂O) 10,1

(1E,2Z)-2-Fenil-N,N'-dipropil-2-(propilimino)acetimidamid (I26)

Elementna analiza; nađeno: C, 74,69; H, 9,94; N, 15,37; izračunato za $C_{17}H_{27}N_3$: C, 74,68; H, 9,95; N, 15,37

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=242 (8460), 204 nm (18560 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3188,9, 1621,2, 1545,3

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I26** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I26.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 273 (9), 245 (18), 244 (100), 173 (28), 146 (20), 127 (25), 104 (95), 85 (30), 43 (35), 41 (15)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{17}H_{27}N_3$: 273,2205 [M]⁺; nađeno: 273,2210

(1E,2Z)-N,N'-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(1-hidroksinaftalen-2-il)acetimidamid (I27)

Tačka topljenja: 157 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 75,56; H, 9,24; N, 11,00; izračunato za $C_{24}H_{35}N_3O$: C, 75,55; H, 9,25; N, 11,01; O, 4,19

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=422 (4980), 275 (11140), 209 nm (12310 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3261,2, 3049,3, 1635,6, 1576,6, 1523,5

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I27** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I27.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 381 (24), 338 (23), 308 (24), 265 (13), 207 (14), 182 (19), 170 (39), 169 (100), 57 (23), 44 (29)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₂₄H₃₅N₃O: 381,2780 [M]⁺; nađeno: 381,2777

pK_a (H₂O) 7,0

(1E,2Z)-2-(4-Fluorfenil)-N,N',2-triizobutilacetimidamid (I28)

Tačka topljenja: 67 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 72,04; H, 9,68; N, 12,59; izračunato za C₂₀H₃₂FN₃: C, 72,03; H, 9,67; F, 5,70; N, 12,60

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ) = 266 (10220)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3317,5, 1639,4, 1617,1, 1598,3

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **I28** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I28.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 333 (15), 291 (19), 290 (100), 205 (22), 178 (16), 155 (16), 122 (49), 99 (25), 57 (30), 41 (14)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₂₀H₃₂FN₃: 333,2580 [M]⁺; nađeno: 333,2576

pK_a (H₂O) 10,0

(1E,2Z)-N-Izobutil-N'-metil-2-(metilimino)-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I29a) i (1E,2Z)-N'-Izobutil-N-metil-2-(metilimino)-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I29b)

Tačka topljenja: 103 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 68,94; H, 8,86; N, 16,07; izračunato za C₁₅H₂₃N₃O: C, 68,93; H, 8,87; N, 16,08; O, 6,12

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} (ϵ)=271 nm (11020 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3323,5, 1632,1, 1598,7, 1530,4, 1245,8

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovane **I29a** i **I29b** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I29.2 i I29.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 261 (20), 218 (35), 204 (23), 190 (11), 148 (23), 135 (11), 134 (100), 133 (9), 71 (13), 57 (10)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$: 261,1841 $[M]^+$; nađeno: 261,1838

(1E,2Z)-N-Izobutil-2-(izobutilimino)-N'-metil-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I30a) i **(1E,2Z)-N'-Izobutil-2-(izobutilimino)-N-metil-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I30b)**

Tačka topljenja: 120 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 71,25; H, 9,64; N, 13,84; izračunato za $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$: C, 71,25; H, 9,63; N, 13,85; O, 5,27

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\max} (\epsilon)=271 \text{ nm}$ ($11330 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3325,5, 1631,1, 1598,2, 1530,7, 1245,6

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovane **I30a** i **I30b** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I30.2 i I30.3)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 303 (23), 261 (15), 260 (80), 175 (27), 149 (15), 148 (100), 134 (30), 133 (18), 99 (22), 57 (21)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}$: 303,2311 $[M]^+$; nađeno: 303,2307

(1E,2Z)-2-(4-Aminofenil)-N,N'-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamid (I31)

Elementna analiza; nađeno: C, 72,67; H, 10,38; N, 16,95; izračunato za $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_4$: C, 72,68; H, 10,37; N, 16,95

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{\max} (\epsilon)=310$ (11200)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3452,1, 3302,9, 3164,9, 1630,2, 1613,1, 1581,7

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **I31** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I31.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 330 (13), 288 (14), 287 (63), 202 (26), 175 (27), 120 (12), 119 (100), 118 (10), 57 (16), 41 (10)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{20}H_{34}N_4$: 330,2783 $[M]^+$; nađeno: 330,2779

(1E,2Z)-N,N'-Diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(*o*-tolil)acetimidamid (I32)

Elementna analiza; nađeno: C, 76,57; H, 10,72; N, 12,71; izračunato za $C_{21}H_{35}N_3$: C, 76,54; H, 10,71; N, 12,75

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)= 250 nm ($24730 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3311,7, 1631,8, 1617,1, 1602,5

1H NMR (400 MHz, $[d_6]DMSO$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[d_6]DMSO$) spektralni podaci za protonovani **I32** su dati u tabeli u prilogu (Prilog I32.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 329 (17), 287 (22), 286 (100), 201 (26), 174 (24), 155 (18), 118 (85), 99 (29), 57 (30), 41 (17)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{21}H_{35}N_3$: 329,2831 $[M]^+$; nađeno: 329,2827

(1Z,2Z)-2-(4-metoksifenil)-N,N'-dipropil-2-(propilimino)acetimidamid (I33)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 303 (15), 275 (14), 274 (74), 260 (12), 203 (29), 176 (33), 135 (12), 134 (100), 127 (11), 85 (17), 43 (24)

(1Z,2Z)-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-N,N'-dimetilacetimidamid (I34)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 261 (18), 246 (8), 218 (37), 175 (14), 149 (14), 148 (100), 134 (17), 133 (18), 113 (6), 105 (11), 57 (27)

(1Z,2Z)-N,N'-diizobutil-2-(4-metoksifenil)-2-(metilimino)acetimidamid (I35)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 303 (23), 261 (14), 260 (80), 175 (27), 149 (15), 148 (100), 134 (30), 99 (22), 57 (21), 41 (10)

(1Z,2Z)-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-N,N'-dimetilacetimidamid (I36)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 261 (16), 218 (29), 204 (21), 190 (9), 148 (16), 135 (11), 134 (100), 71 (14), 57 (9), 41 (6)

(1Z,2Z)-2-(*sec*-butylimino)-N,N'-diizobutil-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I37)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 345 (7), 316 (18), 302 (21), 288 (18), 217 (12), 135 (11), 134 (100), 99 (11), 57 (15), 41 (11)

(1Z,2Z)-N-(sec-butil)-N'-isobutyl-2-(izobutilimino)-2-(4 etoksifenil)acetimidamid (I38)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 345 (7), 316 (18), 302 (21), 288 (18), 217 (12), 135 (11), 134 (100), 99 (11), 57 (15), 41 (11)

(1Z,2Z)-N'-(sec-butil)-2-(sec-butylimino)-N-izobutil-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I39)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 345 (7), 316 (19), 302 (10), 288 (14), 217 (14), 190 (10), 135 (12), 134 (100), 99 (13), 57 (12)

(1Z,2Z)-N-(sec-butil)-2-(sec-butylimino)-N'-izobutil-2-(4-metoksifenil)acetimidamid (I40)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 345 (7), 316 (19), 302 (10), 288 (14), 217 (14), 190 (10), 135 (12), 134 (100), 99 (13), 57 (12)

3.3.5. Opšta procedura za sintezu amidina

U vodeni rastvor kalijum-hidroksida (100 ml, 10% w/w) dodat je izobutilamin (53 mmol), a nakon toga, uz intenzivno mešanje, dodat je odgovarajući hlorid kiseline (4-hlorbenzoil-hlorid/4-nitrobenzoil-hlorid, 58 mmol). Talog koji se formirao je odvojen ceđenjem i ispran vodom i heksanom. Nastali proizvod (*N*-izobutil-4-hlorbenzamid i *N*-izobutil-4-nitrobenzamid, 51 mmol) zatim je zagrevan pod reflusom sa tionil-hloridom (20 ml) u toku jednog sata, nakon čega je višak tionil-hlorida uklonjen pod vakuumom, pri čemu su nastali odgovarajući benzimidoil-hloridi (*N*-izobutil-4-hlorbenzimidoidil-hlorid i *N*-izobutil-4-nitrobenzimidoidil-hlorid). U toluenski rastvor izolovanih benzimidoil-hlorida (16 mmol) i trietilamina (16 mmol), dodat je izobutilamin (16 mmol) i smeša zagrevana na reflusu u toku 2 h. Nakon (završetka reakcije u smešu je dodata voda i izvršena ekstrakcija. Spojeni organski slojevi su osušeni sa anhidrovanim MgSO₄, a višak rastvarača uklonjen je pod vakuumom.

***N,N'*-Diizobutil-4-hlorbenzamidin (A1)**

Elementna analiza; nađeno: C, 67,51; H, 8,68; N, 10,51; izračunato za C₁₅H₂₃ClN₂: C, 67,52; H, 8,69; Cl, 13,29; N, 10,50

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za protonovani **A1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog A1.2)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3225,7, 3037,9, 1623,2, 1594,3

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 268 (5), 266 (15), 265 (17), 209 (20), 154 (48), 152 (100), 140 (22), 138 (64), 57 (17), 41 (19)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ClN}_2$: 266,1550 $[M]^+$; nađeno: 266,1547

***N,N'*-Diizobutil-4-nitrobenzamidin (A2)**

Elementna analiza; nađeno: C, 64,95; H, 8,35; N, 15,15; izračunato za $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 64,96; H, 8,36; N, 15,15; O, 11,54

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za protonovani **A2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog A2.2)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3218,7, 3031,7, 1626,7, 1598,1

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 276 (14), 234 (30), 178 (13), 166 (15), 163 (100), 149 (23), 103 (20), 57 (27), 41 (29), 40 (48)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$: 277,1790 $[M]^+$; nađeno: 277,1786

3.3.6. Spektralni podaci ostalih jedinjenja i izolovanih sporednih proizvoda

***N*-Butil-6-metoksi-2-naftamid (AM1)**

Elementna analiza; nađeno: C, 74,69; H, 7,46; N, 5,42; izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: C, 74,68; H, 7,44; N, 5,44; O, 12,43

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektralni podaci za **AM1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog AM1.2)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3275,1, 1627,9, 1502,8

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 257 (33), 214 (21), 213 (15), 201 (29), 186 (14), 185 (100), 157 (29), 142 (15), 127 (6), 114 (17)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_2$: 257,1416 $[M]^+$; nađeno: 257,1420

***N*-Butil-4-nitrobenzamid (AM2)**

Elementna analiza; nađeno: C, 59,46; H, 6,34; N, 12,61; izračunato za $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 59,45; H, 6,35; N, 12,60; O, 21,60

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektralni podaci za **AM2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog AM2.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 222 (4), 193 (10), 180 (26), 179 (17), 151 (8), 150 (100), 120 (9), 104 (30), 92 (12), 76 (21)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$: 222,1004 $[M]^+$; nađeno: 222,1010

(Z)-N-Izobutil-3-(izobutilimino)-3H-indol-2-amin (C1)

Elementna analiza; nađeno: C, 74,69; H, 9,00; N, 16,31; izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3$: C, 74,67; H, 9,01; N, 16,32

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=250 nm ($11565 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$)

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) and ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **C1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog C1.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 257 (68), 215 (39), 214 (100), 184 (35), 172 (36), 158 (69), 144 (37), 131 (55), 117 (23), 41 (31)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_3$: 257,1892 $[M]^+$; nađeno: 257,1887

3-Izobutil-2-izopropil-3,4-dihidroimidazo[4,5-*b*]indol (C2)

Tačka topljenja: 270 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 75,28; H, 8,27; N, 16, 45; izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C, 75,26; H, 8,28; N, 16,46

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **C2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog C2.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 255 (71), 241 (18), 240 (100), 198 (8), 184 (27), 183 (11), 170 (43), 169 (11), 143 (11), 43 (10)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$: 255,1735 $[M]^+$; nađeno: 255,1741

1-Izobutil-2-izopropil-1,4-dihidroimidazo[4,5-*b*]indol (C3)

Elementna analiza; nađeno: C, 75,27; H, 8,29; N, 16,44; izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C, 75,26; H, 8,28; N, 16,46

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **C3** su dati u tabeli u prilogu (Prilog C3.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 255 (69), 241 (17), 240 (100), 198 (8), 184 (33), 183 (9), 170 (15), 131 (12), 102 (11), 41 (10)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$: 255,1735 $[M]^+$; nađeno: 255,1740

(E)-N²,N^{2'}-Diizobutil-[3,3'-biindoliliden]-2,2'-diamin (C4)

Tačka topljenja: 235 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 77,40; H, 7,57; N, 15,03; izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4$: C, 77,38; H, 7,58; N, 15,04

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **C4** su dati u tabeli u prilogu (Prilog C4.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 372 (1), 315 (5), 314 (19), 299 (9), 271 (12), 259 (20), 258 (100), 257 (19), 129 (8), 102 (7)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_4$: 372,2314 $[M]^+$; nađeno: 372,2309

3-Butil-2-propil-3,4-dihidroimidazo[4,5-*b*]indol (C5)

Tačka topljenja: 91 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 75,28; H, 8,28; N, 16,44; izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$: C, 75,25; H, 8,29; N, 16,46

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) and ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **C5** su dati u tabeli u prilogu (Prilog C5.2)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3261,5, 2182,9, 1618,4, 749,6 cm^{-1}

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 255 (55), 254 (6), 227 (20), 226 (100), 212 (7), 183 (7), 171 (10), 170 (34), 167 (8), 102 (7)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3$: 255,1735 $[M]^+$; nađeno: 255,1740

2-(4-Metoksifenil)-4,5-dihidro-1H-imidazol (C6)

Elementna analiza; nađeno: C, 68,15; H, 6,85; N, 15,91; izračunato za $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: C, 68,16; H, 6,86; N, 15,90; O, 9,08

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **C6** su dati u tabeli u prilogu (Prilog C6.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 176 (53), 175 (29), 160 (6), 148 (14), 147 (100), 133 (6), 132 (35), 77 (16), 63 (4), 51 (5)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: 176,0950 $[M]^+$; nađeno: 176,0946

N^3,N^4 -Difenil-2-izopropilhinolin-3,4-diamin (C7)

Tačka topljenja: 181 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 81,53; H, 6,57; N, 11,90; izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3$: C, 81,55; H, 6,56; N, 11,89

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **C7** su dati u tabeli u prilogu (Prilog C7.2)

FTIR (čisto) $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3356,4, 3332,8, 2363,8, 1599,3, 1581,0

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 353 (100), 352 (29), 339 (21), 338 (80), 324 (21), 310 (14), 262 (15), 248 (20), 218 (20), 77 (21)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_3$: 353,1892 $[M]^+$; nađeno: 353,1888

4-(4-Hlorfenil)-1-izobutil-2-izopropil-1H-imidazol (IM1)

Elementna analiza; nađeno: C, 69,44; H, 7,64; N, 10,11; izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClN}_2$: C, 69,42; H, 7,65; Cl, 12,81; N, 10,12

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **IM1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog IM1.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 276 (100), 278 (33), 263 (29), 261 (91), 262 (15), 233 (17), 219 (31), 207 (24), 205 (68), 117 (19)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClN}_2$: 276,1393 $[M]^+$; nađeno: 276,1389

1-Izobutil-2-izopropil-4-(4-jodfenil)-1H-imidazol (IM2)

Elementna analiza; nađeno: C, 52,20; H, 5,74; N, 7,59; izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{IN}_2$: C, 52,18; H, 5,75; I, 34,46; N, 7,61

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **IM2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog IM2.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 368 (100), 353 (50), 311 (14), 297 (32), 284 (9), 241 (13), 170 (16), 129 (12), 102 (13), 41 (19)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2$: 368,0749 $[M]^+$; nađeno: 368,0753

1-Izobutil-2-izopropil-4-(naftalen-2-il)-1H-imidazol (IM3)

Elementna analiza; nađeno: C, 82,18; H, 8,26; N, 9,56; izračunato za $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$: C, 82,15; H, 8,27; N, 9,58

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **IM3** su dati u tabeli u prilogu (Prilog IM3.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 292 (100), 277 (48), 235 (14), 221 (31), 167 (12), 153 (14), 152 (20), 139 (9), 83 (11), 41 (8)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2$: 292,1939 $[M]^+$; nađeno: 292,1943

1-Izobutil-2-izopropil-4-(4-nitrofenil)-1H-imidazol (IM4)

Elementna analiza; nađeno: C, 66,88; H, 7,36; N, 14,63; izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 66,87; H, 7,37; N, 14,62; O, 11,14

^1H NMR (400 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[\text{d}_6]\text{DMSO}$) spektralni podaci za **IM4** su dati u tabeli u prilogu (Prilog IM4.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 287 (100), 273 (18), 272 (98), 244 (17), 230 (23), 216 (55), 203 (25), 170 (24), 89 (13), 41 (18)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$: 287,1634 $[M]^+$; nađeno: 287,1630

3.3.6. Dobijanje α -iminotioamida

U balon sa okruglim dnom zapremine 50 ml odmeren je odgovarajući acetofenon (4'-metoksiacetofenon ili 4'-hloracetofenon) i izobutilamin (5 ml), a prethodno pripremljena smeša spršenog joda (9,3 mmol) i elementarnog sumpora (9,3 mmol) dodavana je u malim porcijama (na vrhu špatule) u toku 6 h, i reakciona smeša je mešana na magnetnoj mešalici preko noći. Po završetku reakcije, u reakcionu smešu je dodat vodeni rastvor NH₃ (3 ml, 25 % w/w), zatim vodeni rastvor natrijum-tiosulfata (30 ml, 10 % w/w) i reakciona smeša mešana dodatnih 20 minuta. Reakciona smeša je prebačena u levak za odvajanje i izvršena ekstrakcija dietiletom (3 x 20 ml). Spojeni organski slojevi su sušeni sa anhidrovanim MgSO₄, a rastvarač uklonjen na rotacionom vakuum-uparivaču. Sirovi proizvodi su rekristalisani iz pentana i njihov prinos iznosio je 42% kada je korišćen 4'-metoksiacetofenon, odnosno, 46% kada je korišćen 4'-hloracetofenon.

***N*-Izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)etantioamid (ITA1)**

Tačka topljenja: 95 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 66,65; H, 8,53; N, 9,15; S, 10,46; izračunato za C₁₇H₂₆N₂OS: C, 66,63; H, 8,55; N, 9,14; O, 5,22; S, 10,46

UV/Vis (CH₃CN): $\lambda_{\max}(\epsilon)=268$ nm (19280 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za **ITA1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog ITA1.2)

FTIR (čisto) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3196,8, 3032,3, 2362,5, 1599,9, 1569,9

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 306 (21), 264 (7), 263 (41), 220 (7), 207 (6), 190 (10), 135 (10), 134 (100), 57 (10), 41 (12)

HRMS (ESI): m/z izračunato za C₁₇H₂₆N₂OS: 306,1766 [*M*]⁺; nađeno: 306,1770

***N*-izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-hlorfenil)etantioamid (ITA2)**

Elementna analiza; nađeno: C, 61,80; H, 7,45; N, 9,03; S, 10,33; izračunato za C₁₆H₂₃ClN₂S: C, 61,82; H, 7,46; Cl, 11,40; N, 9,01; S, 10,31

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) i ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektralni podaci za **ITA2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog ITA2.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 310 (30), 269 (37), 268 (15), 267 (100), 224 (16), 211 (17), 196 (17), 140 (33), 138 (96), 57 (47), 41 (32)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{16}H_{23}ClN_2S$: 310,1270 $[M]^+$; nađeno: 310,1264

***N*-Butil-2-(6-metoksinaftalen-2-il)-2-oksoacetamid (KAM1)**

Elementna analiza; nađeno: C, 71,57; H, 6,72; N, 4,90; izračunato za $C_{17}H_{19}NO_3$: C, 71,56; H, 6,71; N, 4,91; O, 16,82

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) spektralni podaci za **KAM1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog KAM1.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 285 (9), 186 (15), 185 (100), 158 (3), 157 (22), 142 (9), 127 (4) 114 (10), 57 (2), 41 (2)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{17}H_{19}NO_3$: 285,1365 $[M]^+$; nađeno: 285,1370

***N*-Butil-2-oksononanamid (KAM2)**

Elementna analiza; nađeno: C, 68,68; H, 11,09; N, 6,15; izračunato za $C_{13}H_{25}NO_2$: C, 68,69; H, 11,08; N, 6,16; O, 14,07

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) spektralni podaci za **KAM2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog KAM2.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 227 (5), 128 (5), 127 (41), 109 (3), 100 (16), 58 (5), 57 (100), 55(10), 45 (11), 41 (23)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{13}H_{25}NO_2$: 227,1885 $[M]^+$; nađeno: 227,1890

***N*-Izobutil-2-(4-metoksifenil)-2-oksoetantioamid (KT1)**

Tačka topljenja: 83 °C

Elementna analiza; nađeno: C, 62,13; H, 6,83; N, 5,55; S, 12,74; izračunato za $C_{13}H_{17}NO_2S$: C, 62,12; H, 6,82; N, 5,57; O, 12,73; S, 12,76

UV/Vis (CH_3CN): λ_{max} (ϵ)=305 (14300), 262 (12550), 226 nm (9540 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹)

1H NMR (400 MHz, $[d_6]DMSO$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $[d_6]DMSO$) spektralni podaci za **KT1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog KT1.2)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3268,5, 3056,8, 1634,4, 1592,0, 1538,8, 1292,0

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 251 (22), 136 (10), 135 (100), 107 (6), 92 (12), 77 (14), 72 (2), 64 (5), 57 (6), 41 (7)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{13}H_{17}NO_2S$: 251,0980 $[M]^+$; nađeno: 251,0976

***N*-Butil-2-okso-2-(piridin-4-il)etantioamid (KT2)**

Elementna analiza; nađeno: C, 59,45; H, 6,36; N, 12,59; S, 14,41; izračunato za $C_{11}H_{14}N_2OS$: C, 59,43; H, 6,35; N, 12,60; O, 7,20; S, 14,42

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) spektralni podaci za **KT2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog KT2.2)

FTIR (čisto) ν_{max}/cm^{-1} : 3180,0, 2956,5, 1750,5, 1676,4, 1599,2, 1407,2, 1219,5

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 222 (35), 151 (10), 116 (20), 106 (34), 79 (100), 78 (46), 60 (15), 57 (93), 51 (39), 41 (40)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{11}H_{14}N_2OS$: 222,0827 $[M]^+$; nađeno: 222,0831

***N*-Butil-2-oksononantioamid (KT3)**

Elementna analiza; nađeno: C, 64,17; H, 10,34; N, 5,74; S, 13,18; izračunato za $C_{13}H_{25}NOS$: C, 64,15; H, 10,35; N, 5,75; O, 6,57; S, 13,17

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) spektralni podaci za **KT3** su dati u tabeli u prilogu (Prilog KT3.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 243 (5), 127 (32), 116 (15), 100 (12), 72 (7), 60 (6), 57 (100), 55 (17), 43 (19), 41 (32)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{13}H_{25}NOS$: 243,1657 $[M]^+$; nađeno: 243,1661

***N*-Butil-2-(4-nitrofenil)-2-oksoetantioamid (KT4)**

Elementna analiza; nađeno: C, 54,11; H, 5,29; N, 10,53; S, 12,06; izračunato za $C_{12}H_{14}N_2O_3S$: C, 54,12; H, 5,30; N, 10,52; O, 18,02; S, 12,04

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) i ^{13}C NMR (100,6 MHz, $CDCl_3$) spektralni podaci za **KT4** su dati u tabeli u prilogu (Prilog KT4.2)

EIMS m/z relativni intenzitet (%): 266 (53), 151 (43), 150 (21), 134 (37), 116 (53), 104 (37), 76 (32), 72 (43), 57 (100), 41 (38)

HRMS (ESI): m/z izračunato za $C_{12}H_{14}N_2O_3S$: 266,0725 $[M]^+$; nađeno: 266,0730

3.3.8. Hidroliza jedinjenja **II**

U balon sa okruglim dnom odmereno je 0,3 mmol jedinjenja **II** i rastvoreno u 1M HCl (25 ml). Reakciona smeša je refluktovana tokom 1 h. Po završetku reakcije, u smešu je dodat vodeni rastvor NaOH, kako bi se neutralisala kiselina, a zatim, izvršena ekstrakcija dietiletom (tri puta). Spojeni organski slojevu su sušeni sa anhidrovanim MgSO₄, a rastvarač uklonjen na rotacionom vakuum-uparivaču. Prinos dobijenog α -oksoamidina (**R1**) iznosio je 95%.

(E)-N,N'-Diizobutil-2-(4-metoksifenil)-2-oksoacetimidamid (R1)

Elementna analiza; nađeno: C, 70,33; H, 9,01; N, 9,64; izračunato za C₁₇H₂₆N₂O₂: C, 70,31; H, 9,02; N, 9,65; O, 11,02

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za **R1** su dati u tabeli u prilogu (Prilog R1.2)

EIMS *m/z* relativni intenzitet (%): 290 (45), 155 (82), 136 (12), 135 (100), 121 (24), 99 (93), 92 (19), 77 (25), 57 (46), 43 (25)

HRMS (ESI): *m/z* izračunato za C₁₇H₂₆N₂O₂: 290,1994 [*M*]⁺; nađeno: 290,1989

3.3.7. Redukcija jedinjenja **II**

U balon sa okruglim dnom odmereno je 0,3 mmol jedinjenja **II** i rastvoreno u 25 ml suvog dietiletra, a zatim je, u malom porcijama u toku 5 min, dodavan LiAlH₄ (1,5 mmol). Reakciona smeša je refluktovana u toku 2 h, ohlađena na 0 °C, i reakcija zaustavljena dodavanjem vodenog rastvora NaOH (1 M, 10 ml). Izvršena je ekstrakcija dietiletom, spojeni organski slojevi su sušeni sa anhidrovanim MgSO₄, a rastvarač uklonjen na rotacionom vakuum uparivaču. Prinos dobijenog diamina (**R2**) iznosio je 80%.

N¹,N²-Diizobutil-1-(4-metoksifenil)etan-1,2-diamin (R2)

Elementna analiza; nađeno: C, 73,35; H, 10,85; N, 10,06; izračunato za C₁₇H₃₀N₂O: C, 73,33; H, 10,86; N, 10,06; O, 5,75

¹H NMR (400 MHz, [d₆]DMSO) i ¹³C NMR (100,6 MHz, [d₆]DMSO) spektralni podaci za **R2** su dati u tabeli u prilogu (Prilog R2.2)

EIMS *m/z* relativni intenzitet (%): 278 (1), 193 (13), 192 (100), 148 (10), 136 (18), 134 (6), 121 (10), 91 (5), 57 (5), 41 (6)

HRMS (ESI): *m/z* izračunato za C₁₇H₃₀N₂O: 278,2358 [*M*]⁺; nađeno: 278,2360

3.3.7. Određivanje partitionog koeficijenta *n*-oktanol–PBS

Osnovni rastvor pripremljen je rastvaranjem jedinjenja **I1** (0,0255 mmol) oktanolu koji je zasićen PBS-om (fiziološki rastvor sa fosfatnim puferom). Osnovni rastvor (10 ml) je zatim prebačen u levak za odvajanje i ekstrahovan PBS-om koji je zasićen oktanolom (10 ml). Snimljena je apsorbancija oktanolnog sloja pre i posle ekstrakcije u odgovarajućim razblaženjima (100 puta). Ekstrakcija je ponovljena još 3 puta pri čemu su korišćene različite zapremine osnovnog rastvora i rastvora PBS-a kojim je vršena ekstrakcija, svaki put snimajući apsorbanciju oktanolnog sloja. Particioni koeficijent *n*-oktanol–PBS izračunat je iz jednačine:

$$K_{o/PBS} = \frac{A_f \cdot V(PBS)}{(A_i - A_f) \cdot V(oktanol)}$$

gde su:

A_i i A_f apsorbancije oktanolnog sloja pre i nakon ekstrakcije,

$V_{(PBS)}$ i $V_{(oktanol)}$ su zapremine dodatog PBS-a i *n*-oktanola,

Na osnovu dobitjenih vrednosti određena je srednja vrednost $K_{o/PBS}$.

Postupak određivanja partitionog koeficijenta je ponovljen na isti način samo je umesto PBS-a korišćena voda zasićena *n*-oktanolom.

3.3.8. Određivanje pK_a vrednosti α -iminoamidina - UV–Vis titracije

Konstante kiselosti i izobestične tačke jedinjenja **I1** i **I6** određene su spektrofotometrijski. Osnovni rastvori pripremljeni su rastvaranjem 0,025 mmol ovih jedinjenja u 10 ml acetonitrila, pri čemu su dobijeni rastvori koncentracije $2,5 \times 10^{-3}$ mol/dm³. Željeni rastvori koncentracije 5×10^{-6} mol/dm³ dobijeni su razblaživanjem osnovnih rastvora vodenim rastvorom NaOH (5×10^{-3} mol/dm³). Pripremljeni rastvori su zatim titrovani 1M HCl, pri čemu je praćena pH vrednost u toku titracije, a UV-spektar sniman nakon uspostavljanja ravnoteže. pK_a -vrednosti su izračunate iz jednačine:

$$pK_a = pH_i - \log[(A_{BH^+} - A_i)/(A_i - A_B)]$$

gde je:

A_{BH^+} apsorbancija rastvora na pH kada je >99% jedinjenja u protonovanom obliku,

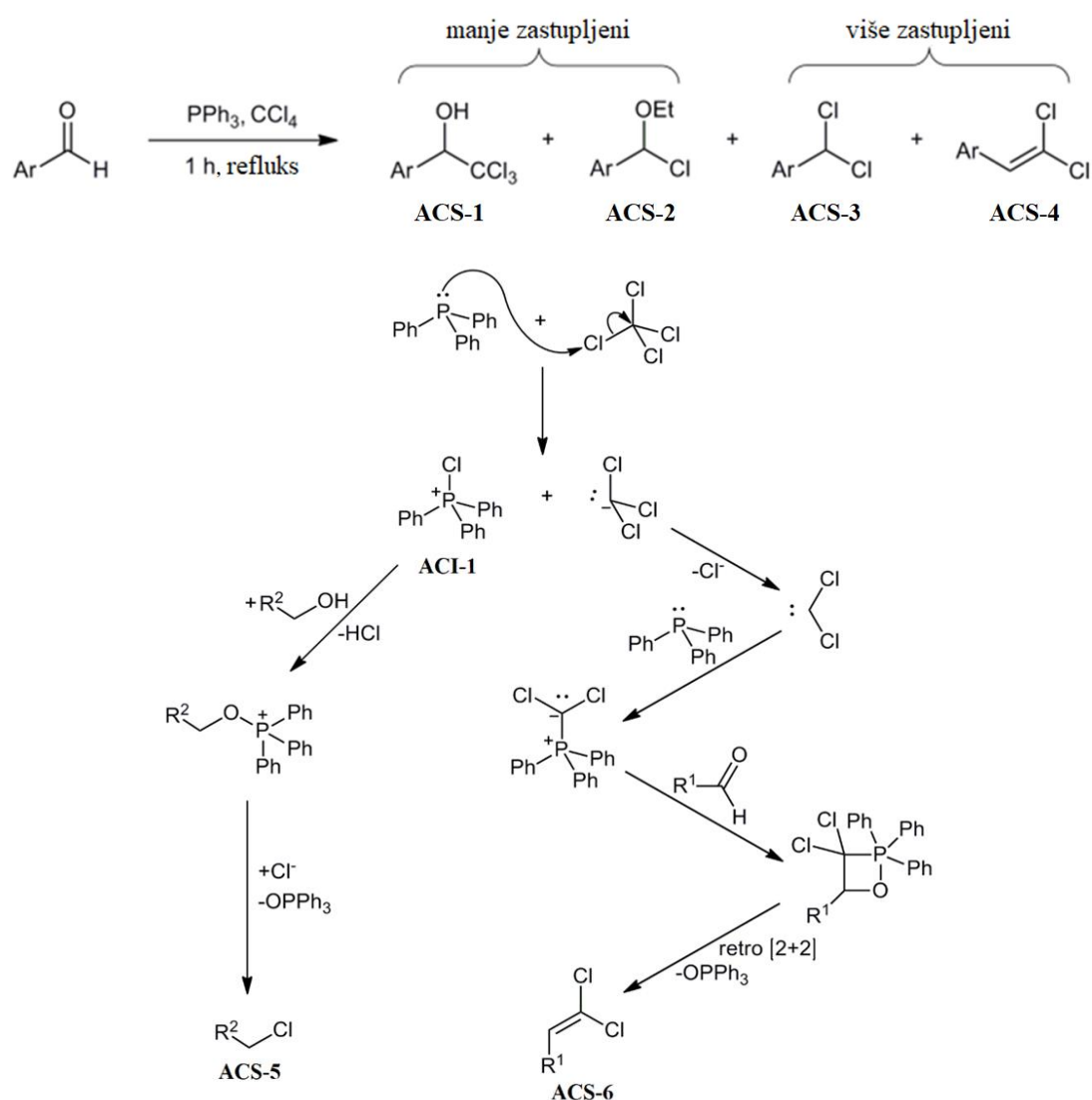
A_B apsorbancija rastvora na pH kada je >99% jedinjenja u neprotonovanom obliku,

A_i apsorbancija na talasnoj dužini na kojoj je najveća razlika u apsorbanciji rastvora na pH kada je >99% jedinjenja u protonovanom obliku i na pH kada je >99% jedinjenja u neprotonovanom obliku.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Dobijanje acetala pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$

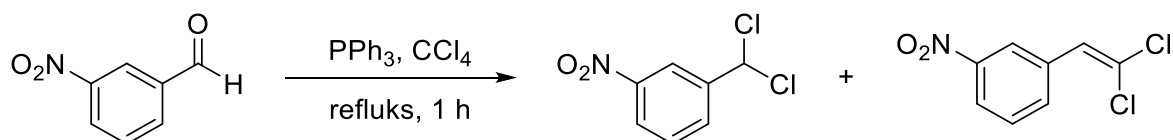
Na osnovu prethodno poznate primene kombinacije reagenasa trifenilfosfina i ugljentetrahlorida činilo se da bi kombinacija reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ mogla da se koristi i kao izvor CCl_3^- jona, jer se ova hemijska vrsta pojavljuje u prvom koraku *Appel*-ove reakcije (šema 4.1.1). Radi provere ove hipoteze, u reakcionu smešu dodat je elektrofil, aromatični aldehid (2-hlorbenzaldehyd i cinamaldehyd), pod uslovima *Appel*-ove reakcije (refluks, CCl_4). Dobijen je 1-aril-2,2,2-trihloretanol (**ACS-1**, šema 4.1.1) kao jedan od proizvoda. Iako je reakciona smeša, refluktovana jedan sat, sadržala malu količinu ovog proizvoda, još jedan, neočekivani, minorni proizvod skrenuo nam je pažnju na moguću, potpuno drugačiju primenu ovog reagenasa.



Šema 4.1.1. Reakcija reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ sa alkoholima i aldehydima. Mehanizam *Appel*-ove reakcije i mogući mehanizam formiranja dihloralkena

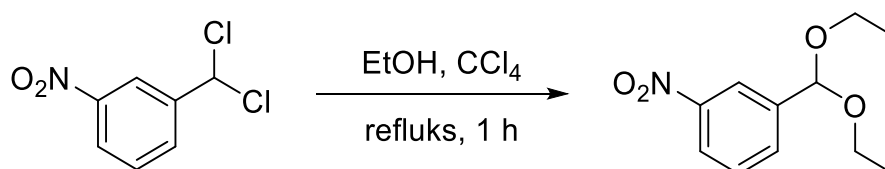
Naime, detaljnom GC–MS analizom reakcione smeše utvrđeno je da je, uz očekivane glavne proizvode (geminalni dihlorid-aldehida i dihloralken), pod ovim uslovima nastao i 1-hlor-1-alkoksi derivat (hemiacetal-hlorid) (ACS-2, šema 4.1.1). Ovaj 1-(etoksimetil)-1-hloraren je verovatno nastao u reakciji etanola, prisutnog u korišćenom komercijalnom CCl₄ (stabilizator), i hlorujuće-dehidratišućeg dejstva kombinacije reagenasa PPh₃–CCl₄.

U reakciji sličnoj prethodnoj, kada je kao reaktant korišćen 3-nitrobenzaldehyd i 1 ekvivalent PPh₃ u refluktujućem CCl₄, nakon odvajanja istaloženog OPPh₃, dobijeni su analogni proizvodi, čija je zastupljenost data u tabeli 1 (reakcija 1, videti legendu tabele; šema 4.1.2). Reakciona smeša je dalje podvrgnuta reakciji pod istim uslovima, sa novom količinom CCl₄ uz dodatak viška etanola (4 ekvivalenta), ali bez dodavanja novih količina PPh₃. Posle 1 h refluksa, pokazalo se da smeša sadrži 41% dietil-acetala 3-nitrobenzaldehyda (tabela 4.1.1, reakcija 2; šema 4.1.3), kao i skoro jednaku količinu β,β-dihlor-3-nitrostirena. Inicijalno je pretpostavljeno da je acetal nastao iz geminalnog dihlorida.



Šema 4.1.2. Reakcija 3-nitrobenzaldehyda i kombinacije reagenasa PPh₃–CCl₄

Nakon ovoga, izvedene su reakcije sa smešama aldehyda, alkohola, PPh₃, u različitim odnosima (tabela 4.1.1, reakcije 3–6), u refluktujućem CCl₄. Iznenađujuće, formiran je samo acetal, dok je hemiacetal-hlorid nastao samo u tragovima, čak i kada je odnos reaktanata bio 1:1:1 (tabela 4.1.1, reakcija 3). Sve reakcione smeše su sadržavale dihloralken u približno jednakoj količini i različite količine geminalnog dihlorida, za koje je utvrđeno da opadaju sa povećanjem količine korišćenog alkohola. Prinos acetala se povećavao sa količinom dodatog etanola; međutim, za izolovanje dobijenog acetala bili su potrebni dodatni koraci prečišćavanja (destilacija ili hromatografija na posebnim stacionarnim fazama).



Šema 4.1.3. Pretpostavljena reakcija geminalnog dihlorida i etanola u refluktujućem CCl₄

Sledeći korak je bio da se utvrdi da li će reakcija biti primenljiva i na druge alkohole. Dodatna tri *n*-alkohola (1-propanol, 1-pentanol i 1-heptanol, tabela 4.1.1, reakcije 7–9) pokazala su slično ponašanje kada su bili podvrgnuti reakcionim uslovima opisanim za etanol. Prinos formiranih acetala bio je veći ili uporediv sa prinosom dietil-acetala. Priroda korišćenog alkohola nije značajno uticala na količinu formiranog dihlorstirena. Takođe, kada je korišćen 1-heptanol, reakciona smeša je sadržavala značajne količine 1-hlorheptana (tabela 4.1.1, reakcija 9). Ovaj hloralkan je verovatno nastao u *Appel*-ovoj reakciji pod ovim uslovima i njegovo formiranje negativno utiče na prinos acetala.

U cilju određivanja optimalnih reakcionih uslova i smanjenja/eliminisanja nastajanja sporednih proizvoda, praćena je vremenska zavisnost formiranja proizvoda u dve grupe reakcija (3-nitrobenzaldehyd : 1-heptanol : PPh₃ = 1 : 2 : 1), i to na temperaturi refluksa i na sobnoj temperaturi (slike 4.1.1 i 4.1.2). Pored toga, paralelno su vršene reakcije bez aldehida i bez alkohola. Kao što je i očekivano, reakcija na sobnoj temperaturi je bila mnogo sporija; međutim, detektovane su samo veoma male količine dihloralkena. Formiranje 1-hlorheptana i drugih sporednih proizvoda takođe je bilo mnogo sporije na sobnoj temperaturi. Iako je 25 puta duže trajalo da bi se postigao isti prinos acetala na sobnoj temperaturi, u poređenju sa reakcijom vođenom pod refluksom, dobijeni proizvod je sadržao najmanje dva puta manju količinu sporednih proizvoda. Zaključeno je da sporedne reakcije (*Appel*-ova reakcija i reakcija formiranja dihloralkena i geminalnog dihlorida) pokazuju veću temperaturnu zavisnost u poređenju sa reakcijom formiranja acetala. Nadalje svi eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi (tabela 4.1.1, reakcije 10 – 31). Kako bi se postigao zadovoljavajući prinos acetala bilo je neophodno da se reakcija izvodi 2 dana.

Tabela 4.1.1. Reakcija aldehida/ketona, alkohola, PPh₃ i CCl₄. Uticaj različitih uslova reakcije na prinos (%) acetala i drugih proizvoda reakcije.

Reakcija	Karbonil	Alkohol (ROH)	Aldehid : Alkohol : PPh ₃	Vreme reakcije i temperatura	Acetal	β,β -Dihlor- stiren	Benzal- hlorid	Neizreagovani aldehid	RCI	Neizreagovani ROH
1	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	- ^a	1 : 0 : 1	1 h, refluks	-	16 ^b	17	66	- ^c	-
2	Proizvodi reakcije 1 ^d	Etanol	1 : 4 : 0	1 h, refluks	41	49	5	5	-	-
3	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	Etanol	1 : 1 : 1	1 h, refluks	26	11	5	58	-	-
4 – 6	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	Etanol	1 : (2–10) : 1	1 h, refluks	46–66	11	1–3	39–22	-	-
7 – 9	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	1-Propanol – 1-Heptanol	1 : 5 : 1	1 h, refluks	64–67	12	1	23–20	12	-
10	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	1-Heptanol	1 : 2 : 1	48 h, s.t. ^e	47 ^f	1	0	52	3 ^g	50 ^h
11	3-Cl-C ₆ H ₄ CHO	1-Heptanol	1 : 2 : 1	48 h, s.t.	38 ^f	1	1	64	3	59
12	4-OMe-C ₆ H ₄ CHO	1-Heptanol	1 : 2 : 1	48 h, s.t.	7 ^f	2	1	90	6	87
13	4-NMe ₂ -C ₆ H ₄ CHO	1-Heptanol	1 : 2 : 1	48 h, s.t.	≈0	≈0	≈0	≈99	7	93
14 – 15	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO i 4-NMe ₂ -C ₆ H ₄ CHO i ili acetofenon	1-Heptanol	(1+1) : 2,2 : 1.1	48 h, s.t.	54 0	1 0	1 0	44 ≈100	2	49
16 – 19	Različiti ketoni ⁱ	1-Heptanol	1 : 2 : 1	48 h, s.t.	≈0	≈0	≈0	≈99	6	94
20	Heksanal	1-Heptanol	1 : 2,2 : 1,1	48 h, s.t.	51 ^f	-	-	-	3	51
21	3-Metilbutanal	1-Heptanol	1 : 2,2 : 1,1	48 h, s.t.	46	-	-	-	3	55
22	2-Metilpentanal	1-Heptanol	1 : 2,2 : 1,1	48 h, s.t.	40 ^f	-	-	-	4	60
23	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	3-Metil-1-butanol	1 : 2,2 : 1,1	48 h, s.t.	53	1	1	43	-	-
24	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	2-Metil-1-butanol	1 : 2,2 : 1,1	48 h, s.t.	47	1	1	46	-	-
25	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	2-Butanol	1 : 2,2 : 1,1	48 h, s.t.	22 ^f	1	2	75	-	-
26	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	2-Metil-2-propanol	1 : 2,2 : 1,1	48 h, s.t.	≈0	1	2	97	-	-
27 – 29	3-NO ₂ -, 3-Cl-, 4-OMe-C ₆ H ₄ CHO	Etilen-glikol	1 : 2 : 2 ^k	48 h, s.t.	17–3	1	0	82–96	-	-
30 – 32	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	1-Heptanol	1 : 2,2 : (1,1–3)	48 h, s.t.	55–60	1	1	43–38	2–5	48–40
33	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO ^l	1-Heptanol	1 : 2,2 : 1.1	48 h, s.t.	52	1	1	46	3	50
34 – 35	-	1-Heptanol	0 : (1–2) : 1	48 h, s.t.	-	-	-	-	7–11	93–89
36 – 37	-	1-Heptanol	0 : (1–2) : 1	5 h, refluks	-	-	-	-	37–71	64–29

^aNije dodat reagens ili nije detektovan proizvod.

^bPrinos (%) proizvoda. Formirani acetal, stiren, benzalhlrorid i neizreagovani aldehid čine 100%.

^cNiži alkoholi (etanol, 1-propanol i 1-pentanol) i njihovi alkil-hloridi (hloretan, 1-hloropropan i 1-hloropentan), oksiran, alifatični aldehidi, potpuno su ili delimično izgubljeni tokom obrade.

^dRezultujuća reakciona smeša iz reakcije 1, tretirana pentanom, dalje je podvrgnuta uslovima reakcije 2. Početni rastvor pentana iz reakcije 1 je sadržao aldehid, stiren i benzalhlrorid u odnosu 5:49:46 (GC–MS).

^es.t. - sobna temperatura.

^fDobijeni acetal je novo jedinjenje. Potpuno je spektralno okarakterisan (IR, UV, MS i ¹H i ¹³C NMR) i njegovi ¹H i ¹³C NMR-spektari su interpretirani kroz detaljne analize 1D- (uključujući eksperimente selektivnog homorasprezanja) i 2D-NMR-spektara. Svi NMR-spektralni podaci za nova jedinjenja su dati u prilogu.

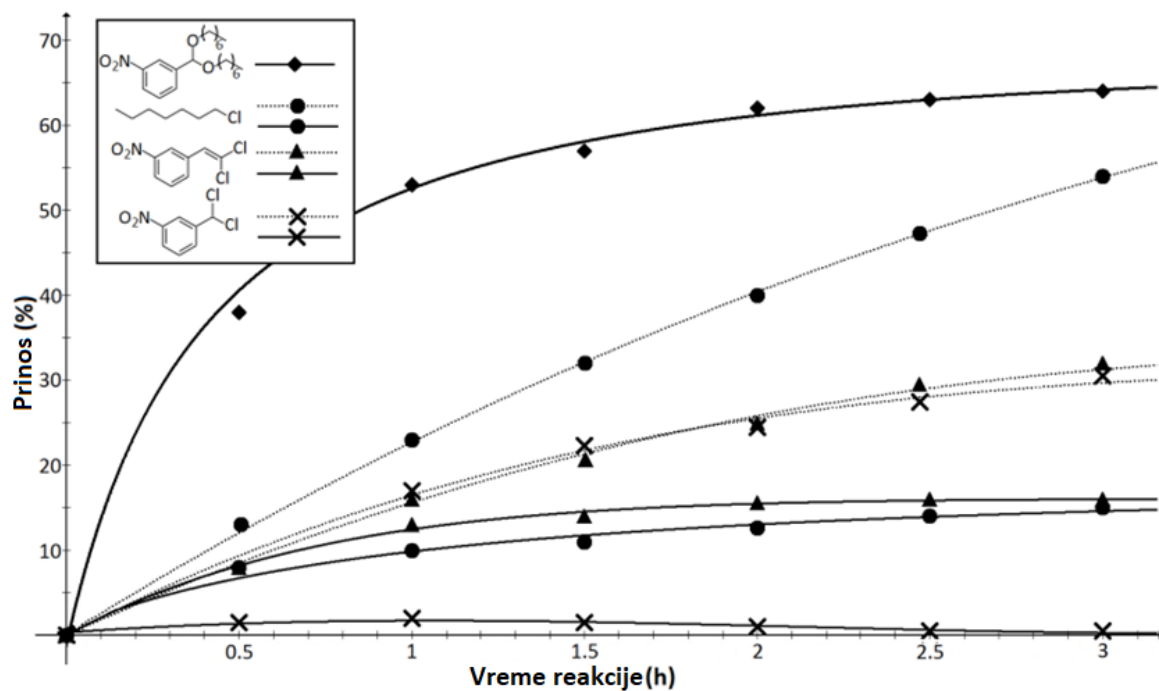
^gPrinos alkil-hlorida u odnosu na količinu početnog alkohola (na osnovu ¹H NMR).

^hProcenat neizreagovanog alkohola u odnosu na početnu količinu (na osnovu ¹H NMR).

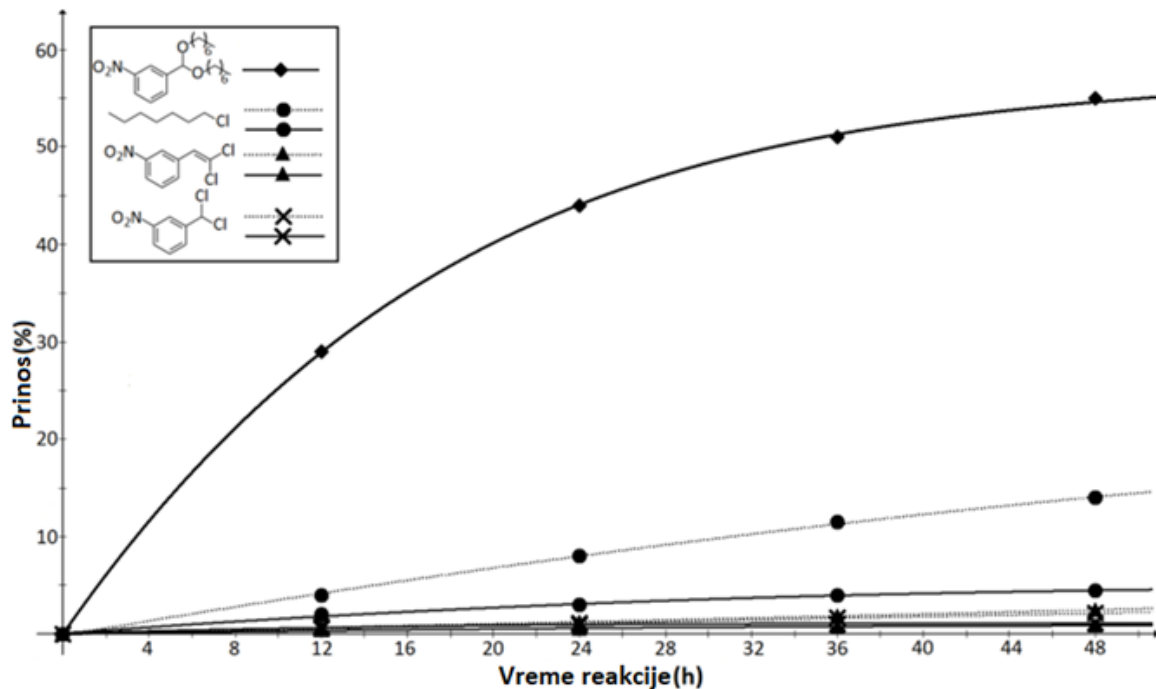
ⁱCikloheksanon, ciklopentanon, 2-pentanon i acetofenon su korišćeni u reakcijama 16 - 19.

^j140 mg (1 mmol) K₂CO₃ je dodato u reakcionu smešu.

^kDva ekvivalenta etilen-glikola i PPh₃ su korišćena zbog očekivanog formiranja oksirana.



Slika 4.1.1. Zavisnost prinosa od reakcionog vremena na temperaturi refluksa: acetalizacija (aldehid : alkohol : $\text{PPh}_3 = 1 : 2 : 1$; pune linije), Appel-ova reakcija (alkohol : $\text{PPh}_3 = 1 : 1$; isprekidane linije) i dihloralken-*gem*-dihlorid (sporedna) reakcija (aldehid : $\text{PPh}_3 = 1 : 1$; isprekidane linije)



Slika 4.1.2. Zavisnost prinosa od reakcionog vremena na temperaturi refluksa: acetalizacija (aldehid : alkohol : $\text{PPh}_3 = 1 : 2 : 1$; pune linije), Appel-ova reakcija (alkohol : $\text{PPh}_3 = 1 : 1$; isprekidane linije) i dihloralken-*gem*-dihlorid (sporedna) reakcija (aldehid : $\text{PPh}_3 = 1 : 1$; isprekidane linije)

Opseg reakcije je dalje ispitivan na primeru aldehida različite elektrofilnosti sa 1-heptanolom. Za razliku od standardne acetalizacije katalizovane kiselinom,² pokazalo se da su prinos i brzina reakcije u pozitivnoj korelaciji sa povećanjem elektrofilnosti korišćenih aldehida (tabela 4.1.1, reakcije 10–13). Kada je reakcija pokušana sa derivatima benzaldehida sa jakim elektron-donorskim supstituentima (tabela 4.1.1, reakcija 13) nije došlo do reakcije, ili su u reakcionoj smeši detektovane samo male količine acetala. Eksperimenti sa smešom dva karbonilna jedinjenja (dva aldehida ili aldehida i ketona) pokazali su da se acetalizacija elektrofilnijeg karbonilnog jedinjenja može postići selektivno pod ovim uslovima (tabela 4.1.1, reakcije 14 i 15). Reakcija *orto*- i *para*-nitrobenzaldehida davala je veće prinose acetala nego reakcija u kojoj je korišćen *meta*-nitrobenzaldehyd. U slučaju hlor- i fluor-supstituisanih benzaldehida (tabela 4.1.2, reakcije 4–9), prinos je bio manji nego za sve nitrobenzaldehyde, i opadao je sa udaljavanjem halogena od –CHO grupe.

Među alifatičnim karbonilima, aldehidi su bili očekivano reaktivniji, dok su cikloheksanon, ciklopentanon i 2-pentanon (tabela 4.1.1, reakcije 16–18; tabela 4.1.2, reakcija 17) davali samo tragove odgovarajućih acetala. Acetofenon je takođe bio nereaktivan (tabela 4.1.1, reakcija 19; tabela 4.1.2, reakcija 16). Položaj metil-račve u alifatičnim aldehydima imao je velikog uticaja na prinos acetala, najverovatnije zbog sternih smetnji (tabela 4.1.1, reakcije 20–22; tabela 2, reakcije 18–22). Korišćenje alkohola sa bočnim nizom takođe je negativno uticalo na prinos acetalizacije (tabela 4.1.1, reakcije 23–26), ali u manjoj meri u poređenju sa onim uočenim kod aldehida. U poređenju sa primarnim alkoholima, racemski 2-butanol je dao značajno manji prinos odgovarajućih dijastereoizomernih acetala (tabela 4.1.1, reakcija 25), dok je tercijarni alkohol, *tert*-butanol, bio potpuno nereaktivan (tabela 4.1.1, reakcija 26). Formiranje dijastereoizomernih acetala 2-butanola bilo je blisko statistički očekivanom (*mezo*-1 : *mezo*-2 : enantiomerni par $\approx 21 : 29 : 50$), što je utvrđeno na osnovu GC–MS i NMR-analize. Kada je reakcija primenjena za sintezu cikličnih acetala sa etilen-glikolom (1,3-dioksolani), verovatno zbog intramolekulske sporedne reakcije koja je dovela do formiranja epoksida²⁶, željeni proizvodi dobijeni su u veoma malom prinosu (do 20%; tabela 4.1.1, reakcije 27–29).

Tabela 4.1.2. Reakcija aldehida/ketona, 1-heptanola, PPh₃ i CCl₄. Uticaj variranih uslova reakcije na prinos (%) acetala.

Reakcija	Karbonil	Prinos diheptil-acetala (%)			
		48 h, s.t. ^a	7 d ^b , s.t.	2 h, refluks	5 h, refluks
1	2-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	67 ^c	- ^d	-	-
2	3-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	55 ^c	-	62	-
3	4-NO ₂ -C ₆ H ₄ CHO	61 ^c	-	-	-
4	2-F-C ₆ H ₄ CHO	53 ^c	-	45	-
5	3-F-C ₆ H ₄ CHO	50	-	56	-
6	4-F-C ₆ H ₄ CHO	25	-	-	-
7	2-Cl-C ₆ H ₄ CHO	53 ^c	-	47	-
8	3-Cl-C ₆ H ₄ CHO	48 ^c	-	-	-
9	4-Cl-C ₆ H ₄ CHO	15	-	-	-
10	PhCHO	14	-	-	-
11	4-OMe-C ₆ H ₄ CHO	3 ^c	17	-	-
12	4-Me-C ₆ H ₄ CHO	3 ^c	13	-	3
13	4-NMe ₂ -C ₆ H ₄ CHO	0	0	0	0
14	3,4-diOMe-C ₆ H ₃ CHO	2	-	-	-
15	3,4,5-triOMe-C ₆ H ₂ CHO	2 ^c	9	-	4
16	Acetofenon	0	0	0	1
17	Cicloheksanon	1 ^c	3	-	6
18	Heksanal	52 ^c	-	60	-
19	Oktanal	51 ^c	-	57	-
20	Nonanal	51	-	-	-
21	3-Metilbutanal	46	-	-	-
22	2-Metilpentanal	39 ^c	-	-	-

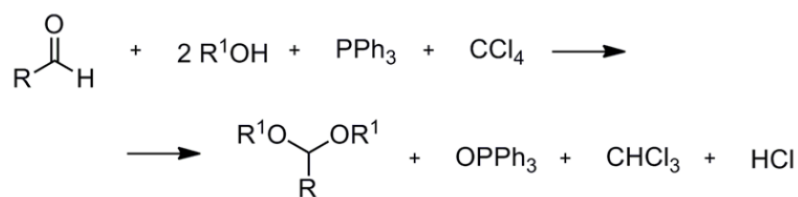
^as.t. – sobna temperatura.

^bd – dan.

^cDobijeni acetal je novo jedinjenje. Potpuno je spektralno okarakterisan (IR, UV, MS i ¹H i ¹³C NMR) i ¹H i ¹³C NMR su u potpunosti asignirani uz detaljnu analizu 1D- (uključujući eksperimente selektivnog homodekuplovanja) i 2D NMR-spektara. Svi NMR-spektralni podaci za nova jedinjenja su dati u prilogu.

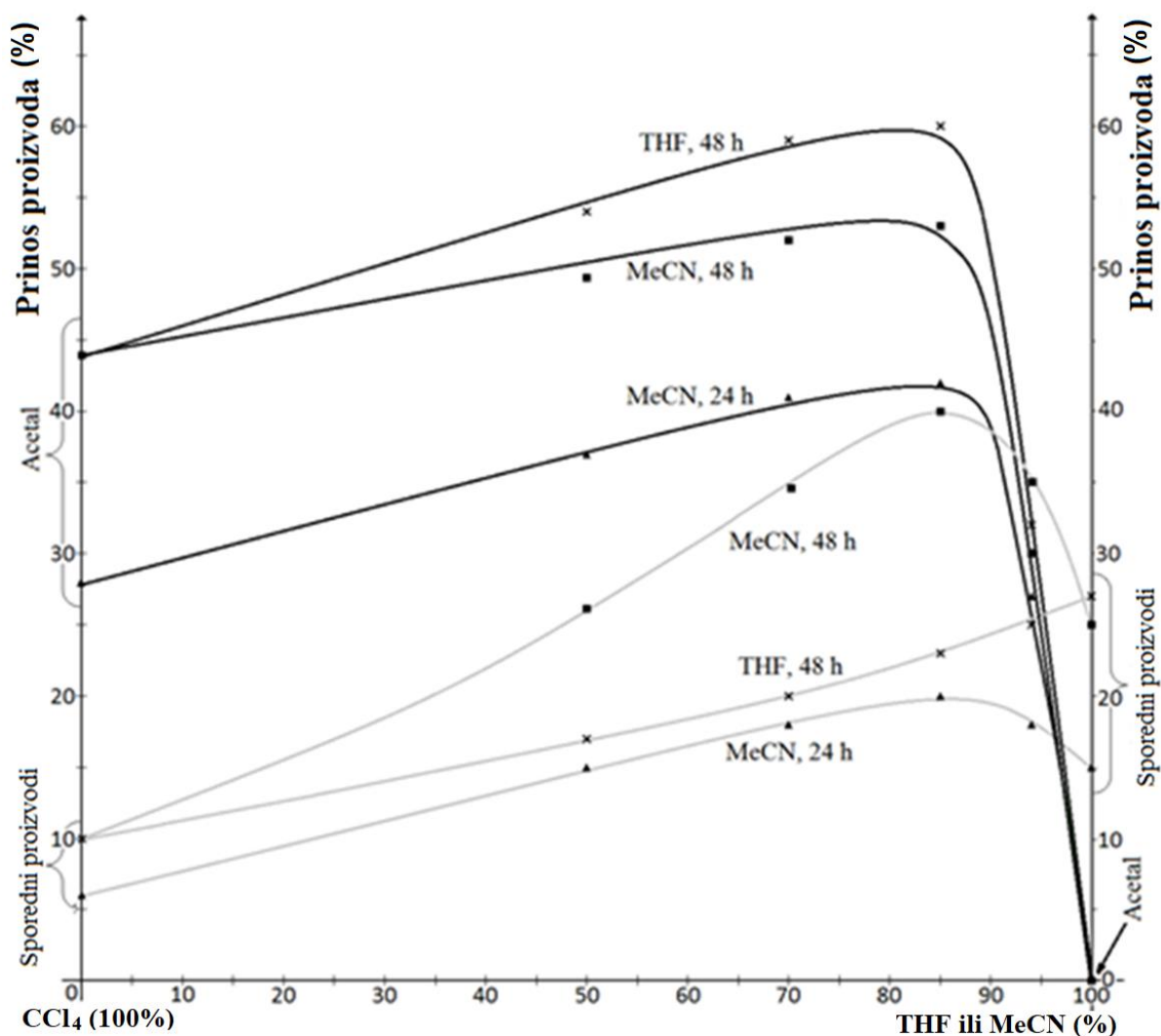
^dNema podataka. Reakcija nije izvedena.

Acetalizacija korišćenjem kombinacije reagenasa PPh₃-CCl₄ verovatno se odvija prema jednačini datoj u šemi 4.1.4. Generalno, do povećanja prinosa acetalizacije došlo je kada je umesto stehiometrijskih količina korišćen višak alkohola i PPh₃ (tabela 4.1.1, reakcija 30). Kako svako dalje povećanje količine alkohola dovodi do stvaranja veće količine nusproizvoda, kao što je gore navedeno, dalje reakcije su izvođene sa 2,2 ekvivalenta alkohola, a da varirana je količina PPh₃. Međutim, povećanje na 1,5 ili 3 ekvivalenta PPh₃ (tabela 4.1.1, reakcije 31 i 32) nije dalo zadovoljavajuće povećanje prinosa, dok je prečišćavanje proizvoda bilo dodatno otežano.



Šema 4.1.4. Reakcija acetalizacije korišćenjem reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$

Dodatak polarnog (polarnije od CCl_4), aprotičnog i nereaktivnog korastvarača (kao što su acetonitril ili tetrahidrofuran) u reakcionu smešu povoljno je uticao na brzinu acetalizacije, verovatno zbog efekta polarnih rastvarača na stabilizaciju prelaznog stanja. Dalje, izveden je niz reakcija sa 3-nitrobenzalhidom, pri čemu su varirane količine THF ili MeCN, uz održavanje ukupne zapremine rastvarača. Primećeno je značajno povećanje prinosa acetala (slika 4.1.3); prinos od oko 44% acetala 3-nitrobenzalhida i 1-heptanola dobijen je posle dva dana na sobnoj temperaturi u CCl_4 , a 2 puta manje vremena je bilo potrebno da se dobije sličan prinos (oko 42%) u smeši MeCN i CCl_4 u odnosu 85:15, v/v (ovde je prisutno oko 5 ekvivalenata CCl_4 u odnosu na količinu korišćenog aldehida). Svako dalje smanjenje količine CCl_4 (slika 4.1.3) ili odgovarajuće razblaživanje stehiometrijskim viškom CCl_4 rezultiralo je smanjenjem prinosa. Međutim, brzina sporednih reakcija se takođe značajno povećala (slika 4.1.3), što je rezultiralo većom količinom sporednih proizvoda (posebno kada je korišćen THF). Iako su komercijalni suvi rastvarači (CCl_4 , THF i MeCN) dali zadovoljavajuće rezultate, ponovljivost je održavana skladištenjem rastvarača preko molekulskih sita i njihovim dodatnim sušenjem/neutralizacijom HCl propuštanjem potrebne količine rastvarača kroz malu kolonu anhidrovanog K_2CO_3 neposredno pre početka reakcije.



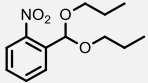

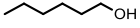
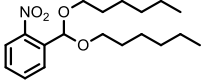


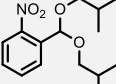
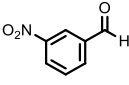
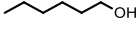
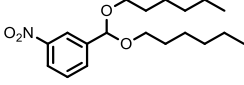
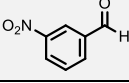

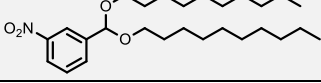
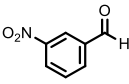

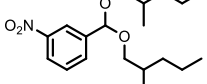
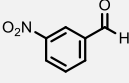
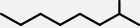
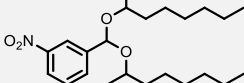
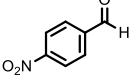
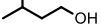
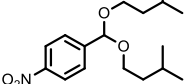

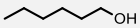
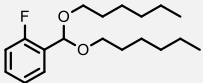
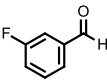

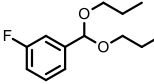


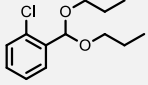
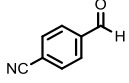
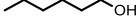
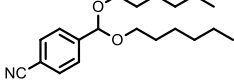
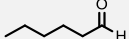

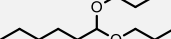
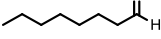

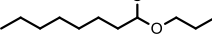


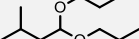


Slika 4.1.3. Prinosi acetala (crne linije) i sporednih proizvoda (sive linije) u zavisnosti od reakcionog medijuma (smeša rastvarača); uslovi: 3-nitrobenzalhid : 1-heptanol : PPh_3 = 1 : 2 : 1, na sobnoj temperaturi, 24 h ili 48 h

Sve gore navedene reakcije vođene su u inertnoj atmosferi azota, a određeni broj reakcija (tabela 4.1.2, reakcije 5, 8, 10–12) ponovljen je bez inertne atmosfere (pod atmosferskim vazduhom), ali sa CaCl_2 -zaštitnom cevčicom. Na ovaj način utvrđen je uticaj atmosferskog O_2 na ishod reakcije i provereno je da li je inertna atmosfera neophodna. U slučaju reakcija koje su izvedene u CCl_4 , nije uočena značajna promena; međutim, kada se reakcioni medijum sastojao od THF i CCl_4 , usled autooksidacije THF, nastao je veći broj sporednih proizvoda. U reakcijama koje su se odvijajale u smeši MeCN i CCl_4 , PPh_3 je učestvovao u sporednim reakcijama (obično se PPh_3 nije mogao detektovati u nastalim reakcionim smešama). Stoga, ako vreme reakcije nije ograničavajući faktor, preporučuje se da se reakcija vodi u čistom CCl_4 (slika 4.1.3).

Postojeći dobro poznati postupci za sintezu necikličnih acetala obično su ograničeni na dimetil- i dietil-acetale (dostupnost odgovarajućih ortoestara ograničava njihovu primenu). Sa druge strane, naš sintetski postupak je primenljiv za pripremu acetala drugih alkohola osim metanola ili etanola. Na ovaj način, među 100 dobijenih acetala, 30 je predstavljalo nova jedinjenja, a deo rezultata ovih ispitivanja prikazan je u tabelama 4.1.1 i 4.1.2, dok su preostala nova jedinjenja sumirana u tabeli 4.1.3. Svi sintetisani acetali su u potpunosti spektralno okarakterisani (IR, UV, MS i ^1H i ^{13}C NMR), a njihovi ^1H i ^{13}C NMR-spektri assignirani kroz detaljnu analizu 1D (uključujući i eksperimente selektivnog homodekuplovanja) i 2D spektara. Svi NMR-spektralni podaci za nova jedinjenja su dati u prilogu (prilog **AC1–AC29**).

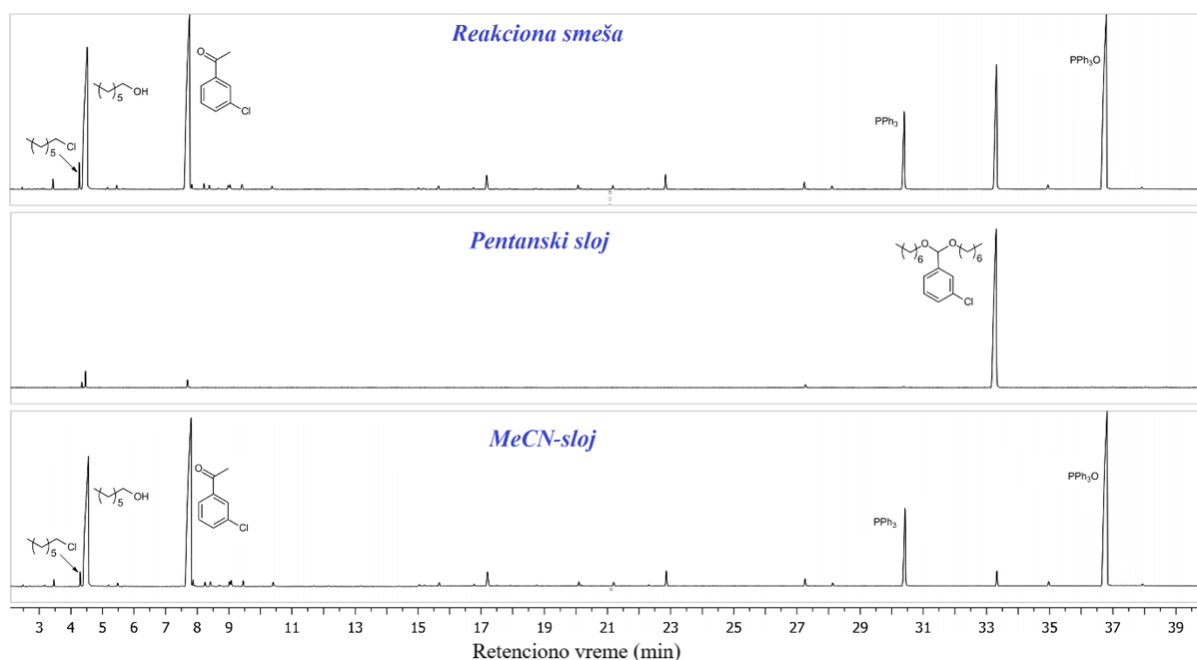
Tabela 4.1.3. Sintetisani acetali korišćenjem reagenasa PPh₃ (1,1 ekviv.) i CCl₄ i odgovarajućeg alkohola (2,2 ekviv), kao i odgovarajući prinosi.

Reakcija	Aldehid	Alkohol (ROH)	Proizvod	Prinos (%)
1 ^a				65
2				67
3 ^a				53
4				56
5				53
6				47 (RS : RR+SS : SR = 1 : 2 : 1)
7				26 (RS : RR+SS : SR = 29 : 50 : 21)
8				57
9				54
10 ^a				53
11 ^a				47
12				44
13 ^a				51
14 ^a				51
15 ^a				47

^aZbog isparljivosti korišćenih alkohola reakcioni sudovi su zatvarani čepom.

Pored nestabilnosti acetala, prilikom prečišćavanja, naišli smo na još jedan dobro poznati problem – uklanjanje OPPh. Obično se ovaj oksid taloži iz reakcione smeše dodavanjem hladnog *n*-pentana. Nažalost, čak i ako se taloženje ponovi nekoliko puta, deo OPPh₃ ostaje u pentanskom rastvoru. Takođe, ponekad neizreagovani PPh₃ može biti još problematičniji. Zbog svega ovoga bilo je potrebno pronaći bolju metodu za prečišćavanje acetala.

Pokazalo se da je particija pentan–acetonitril brza i pouzdana metoda za prečišćavanje sintetisanih acetala. Posebno je pogodna za prečišćavanje dipentil-, diheksil- i diheptil-acetala: u pentanskom sloju nalazili su se samo acetali, dok su alkoholi, alkil-hloridi i drugi sporedni proizvodi prelazili u acetonitrilni sloj (slike 4.1.4 i 3.2.1). Višak PPh₃ i preostali deo formiranog OPPh₃ potpuno su uklonjeni iz pentanskog sloja nakon 2–3 dodatne particije (reekstrakcija MeCN pentanom). Uspeh ove particije verovatno je posledica lipofilnosti sintetisanih acetala sa dugim alkil-nizovima. Zanimljivo je da se, smeša MeCN–heksan nije pokazala toliko efikasnom u izolovanju acetala iz ovakvih reakcionih smeša.



Slika 4.1.4. TIC-hromatogrami dobijeni GC–MS analizom: reakcione smeše, pentanskog i acetonitrilnog sloja.

Da bi se proverilo direktno učešće PPh₃ u ovoj transformaciji, pokušana je acetalizacija u CCl₄, ali bez PPh₃, a nakon 48 h u reakcionoj smeši su mogle da se detektuju vrlo male količine acetala. Formiranje acetala direktno iz aldehida i alkohola zahteva prisustvo kiselog katalizatora. Ovo je dokazano kada je neprečišćeni CCl₄ (HCl ili druge kisele nečistoće nisu uklonjene propuštanjem kroz K₂CO₃) korišćen kao medijum za acetalizaciju, bez dodatka PPh₃.

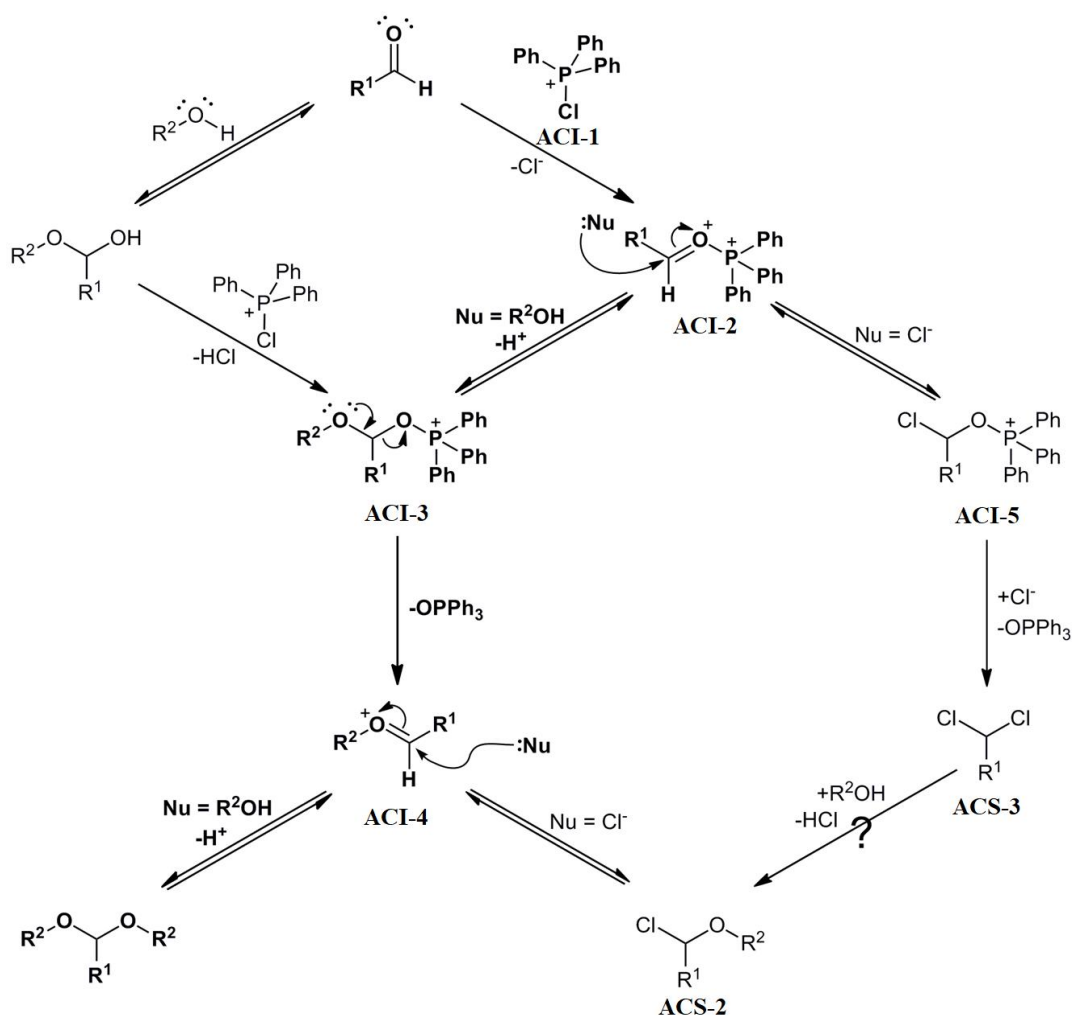
U ovoj reakciji prinos dobijenog acetala iznosio je oko 10% (analogno reakciji 10 u tabeli 4.1.1, ali je korišćen neprečišćeni CCl_4). Dakle, PPh_3 je igrao ključnu ulogu na početku reakcije kao reagens ili kao izvor kiselog katalizatora (na primer, ekvivalent HCl se formira tokom ove reakcije na osnovu jednačine date u šemi 4.1.4). Pretpostavka da je HCl ključni katalizator u ovoj reakciji je lako isključena dodavanjem anhidrovanog kalijum-karbonata, za neutralizaciju kiseline, u reakcionu smešu (tabela 1, reakcija 33). Prisustvo K_2CO_3 nije uticalo na ishod, prinos acetala ili na brzinu reakcije.

Pretpostavljeno je i da reagensi PPh_3 i CCl_4 jednostavno uklanjaju jedan ekvivalent vode koja se formira u reakciji aldehida i dva ekvivalenta alkohola. Da je to slučaj, očekivalo bi se da formirana voda ($\text{RCHO} + 2 \text{R}_1\text{OH} = \text{RCH}(\text{OR}_1)_2 + \text{H}_2\text{O}$) i neizreagovani alkohol budu slične reaktivnosti prema $^+\text{PPh}_3\text{Cl}$ (**ACI-1**, šema 4.1.5) pod ovim uslovima. Kako se nikada više od 10% početne količine alkohola nije trošilo u sporednim reakcijama kod *Appel*-ove reakcije (**ACS-5**, šema 4.1.1), ovo se čini malo verovatnim. Čak i kada je vreme vođenja *Appel*-ove reakcije produženo (reakcija 34, tabela 4.1.1, analogna reakciji 10, tabela 4.1.1, ali u odsustvu aldehida), korišćenjem 1 ekvivalenta PPh_3 + 2 ekvivalenta ROH , na sobnoj temperaturi, konverzija alkohola u alkil-hlorid dostigla je samo 7% posle 48 h.

Na osnovu dobijenih rezultata i opšteg razumevanja reakcija karbonilnih jedinjenja i ponašanja PPh_3 u kombinaciji sa CCl_4 , predložen je mehanizam reakcije formiranja acetala pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ na sobnoj temperaturi. Predloženo je da trifenil(hlor)fosfonijum-katjon (**ACI-1**, šema 4.1.1, za koji je poznato da se formira u uslovima *Appel*-ove reakcije) reaguje sa karbonilnim jedinjenjem na isti način kao što alkohol reaguje sa ovim katjonom u *Appel*-ovoj reakciji, dajući (alkilidenoksonio)trifenilfosfonijum-katjon, elektrofilniju vrstu od početnog aldehida (**ACI-2** šema 4.1.5). **ACI-2** (šema 4.1.5) brže reaguje sa alkoholom, stvarajući tetraedarski intermedijer **ACI-3** (šema 4.1.5), koji bi se raspao do poznatog intermedijera, alkilidenoksonijum katjona (**ACI-4**, šema 4.1.5), uz oslobađanje OPPh_3 kao odlične odlazeće grupe.²⁰⁸ Alternativni put do **ACI-4**, preko **ACI-3** (šema 4.1.5), podrazumeva reakciju prethodno formiranog hemiacetala sa **ACI-1** (šema 4.1.5). Jako elektrofilni **ACI-4** (šema 4.1.5) reaguje sa drugim ekvivalentom alkohola dajući konačni acetal nakon deprotonovanja.

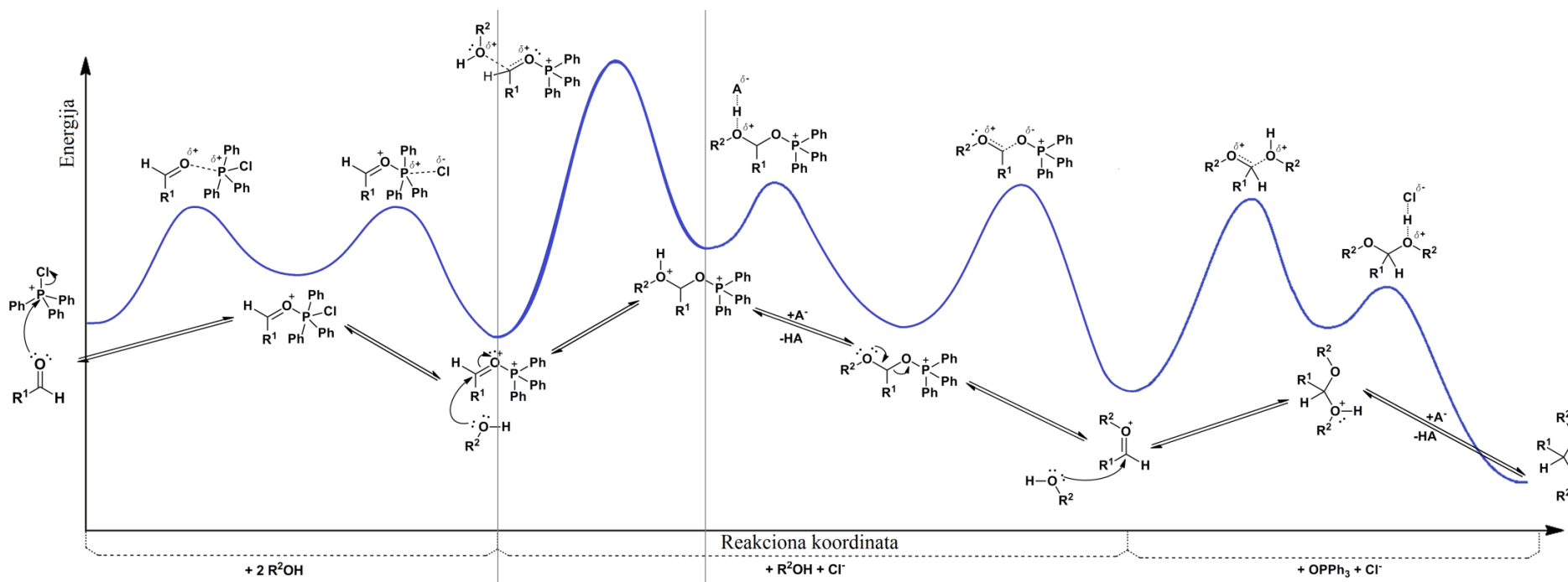
Predloženi mehanizam takođe objašnjava formiranje geminalnog dihlorida iz aldehida i $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$. Jedina razlika od gore navedenog mehanizma bi bila u tome što umesto alkohola, ulogu nukleofila, koji napada **ACI-2** (šema 4.1.5) i intermedijer analogan **ACI-4** (šema 4.1.5), igra hloridni jon (kontra-jon intermedijeru **ACI-1**, šema 4.1.1).

Uticaj temperature na ishod reakcije (poređenje slika 4.1.1 i 4.1.2) može se jednostavno objasniti poznatom nestabilnošću, na višim temperaturama, konjugovane baze hloroforma,²⁰⁹ koja se prvobitno formira u reakciji PPh_3 i CCl_4 (šema 4.1.1). α -Eliminacija Cl^- iz ovog anjona dovodi do građenja dihlorkarbena koji usporava acetalizaciju jer reaguje sa PPh_3 i aldehidom (šema 4.1.1).

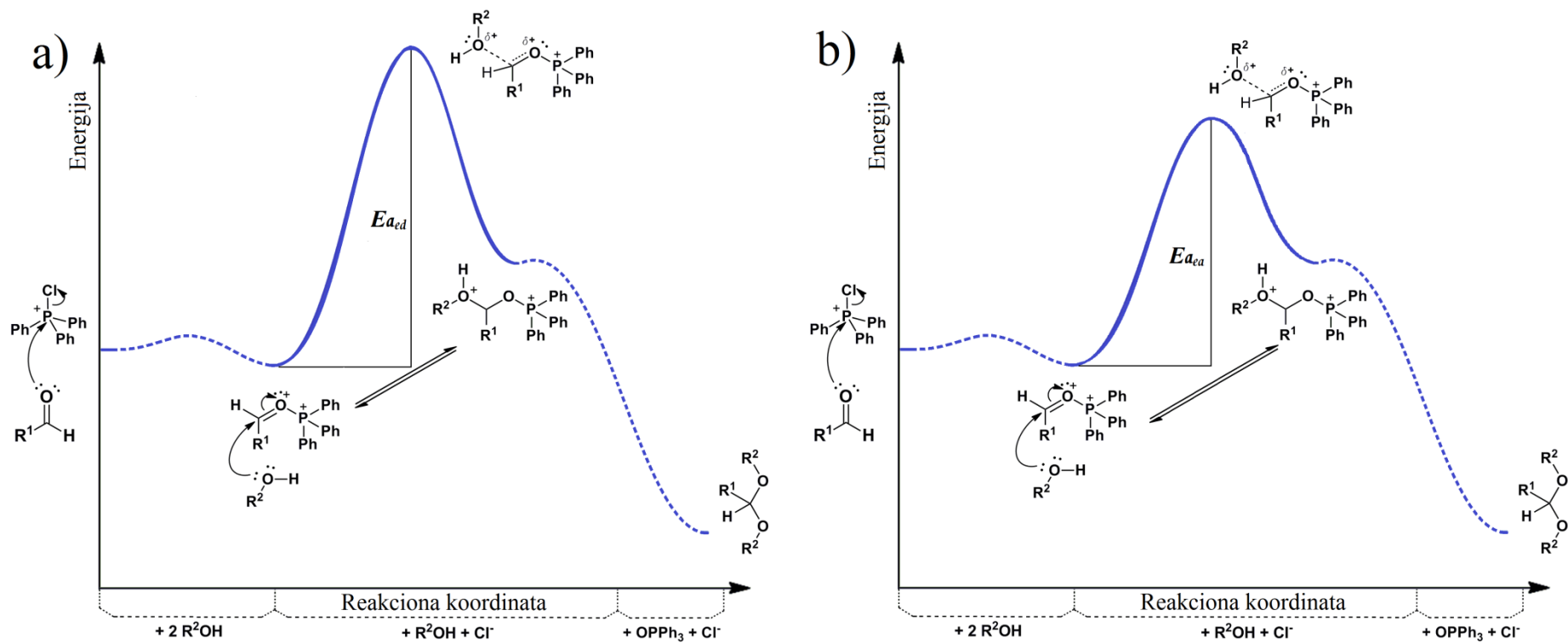


Šema 4.1.5. Predloženi mehanizam acetalizacije pomoću reagensa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$

Kao što je već navedeno, brzina reakcije i njen prinos rasli su sa povećanjem elektrofilnosti korišćenih aromatičnih aldehida. Poznato je da je u klasičnim reakcijama acetalizacije (reakcija aldehida i alkohola katalizovana kiselinom), korak koji određuje brzinu reakcije eliminacija vode iz protonovanog hemiacetalnog intermedijera (slike 2.1.1. i 2.1.2).² Iz toga sledi da se očekuje da će aldehidi sa više elektron-donorskih grupa, odnosno manje elektrofilni, brže formirati acetale. Ovo je u očiglednoj suprotnosti sa trendom reaktivnosti primećenim u našim reakcijama acetalizacije. Dakle korak koji određuje brzinu u našoj reakciji nije isti, i da je nukleofilni napad alkohola na jedan od intermedijera **ACI-2** ili **ACI-4** (šema 4.1.5, slike 4.1.5 i 4.1.6) najsporiji korak reakcije, odnosno onaj koji određuje njenu brzinu. U poređenju sa **ACI-4** (šema 4.1.5), veća sterna zaklonjenost prisutna u **ACI-2** (šema 4.1.5), uzrokovana sa tri fenil-grupe u blizini elektrofilnog ugljenika, verovatno usporava nukleofilni napad alkohola.



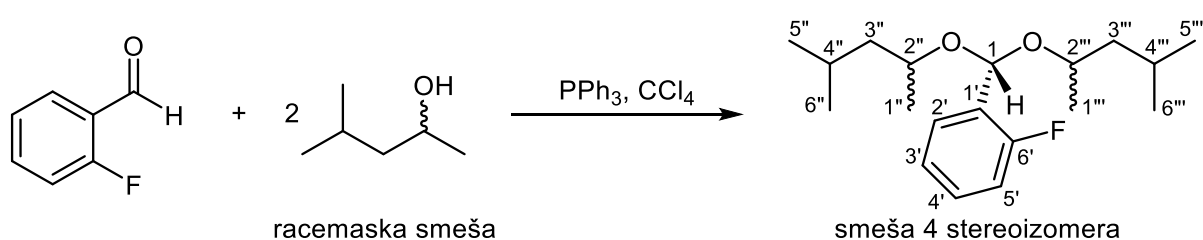
Slika 4.1.5. Uprošćeni prikaz zavisnosti relativne energije učesnika reakcije od toka reakcije građenja acetala iz aldehida i alkohola pomoću reagenasa PPh₃-CCl₄



Slika 4.1.6. Najsporiji korak acetalizacije pomoću reagenasa PPh₃-CCl₄. Energija aktivacije nukleofilnog napada alkohola na prikazani intermedijer (ACI-2) kada je R¹: a) elektron-donorska b) elektron-akceptorska grupa

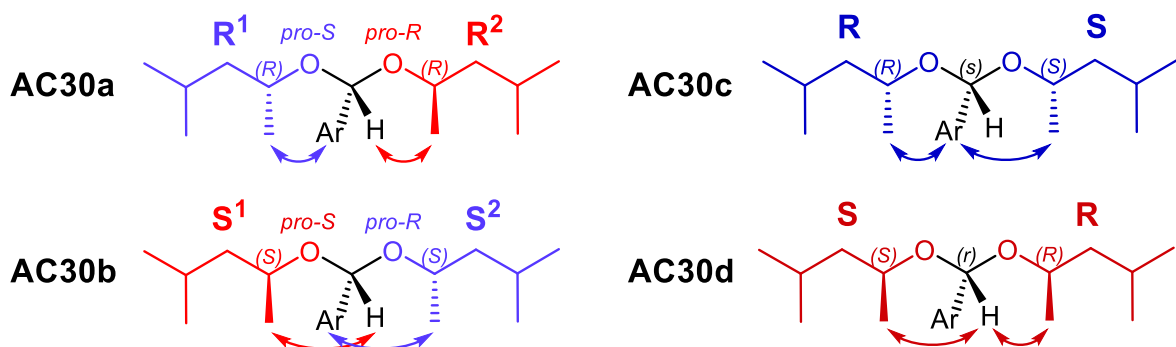
Na prethodno opisan način, koristeći kombinaciju trifenilfosfina i ugljen-tetrahlorida, sintetisano je 30 novih acetala. Asignacija NMR-spektara je u nekim slučajevima bila jako složena, naročito kada je sinteza izvođena sa hiralnim alkoholima. Na primeru acetala dobijenog iz 2-fluorbenzaldehyda i racemske smeše 4-metilpentan-2-ola detaljno je opisana interpretacija NMR-spektara ovih jedinjenja.

U reakciji acetalizacije prikazanoj na šemi 4.1.6, s obzirom da je vršena sa hiralnim alkoholom, dobijena su 4 različita stereoizomerna proizvoda (željeni acetal sadrži ili dva hiralna centra, ili jedan pseudohiralni i dva hiralna centra). TIC-hromatogram, dobijen GC-MS-analizom reakcione smeše, sadržao je tri pika – dva koja potiču od *mezo*-dijastereomera i jedan od enantiomernog para. Relativni odnos 52 : 29 : 19, dobijen integraljenjem ovih pikova, sugeriše da je udeo enantiomernog para verovatno 52%, odnosno 26% svakog enantiomera, dok je zastupljenost *mezo*-jedinjenja 29% i 19%.



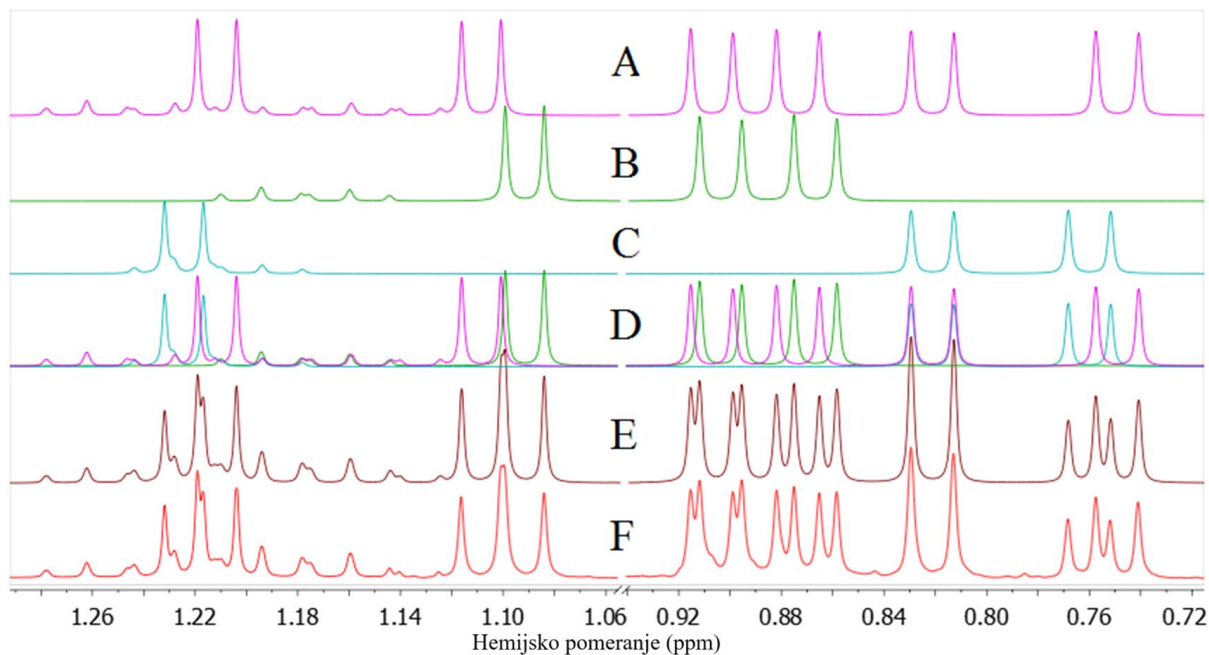
Šema 4.1.6. Sinteza acetala iz 2-fluorbenzaldehyda i racemske smeše 4-metilpentan-2-ola

Enantiomeri **AC30a** i **AC30b** (šema 4.1.7) imaju identične NMR-spektre ($R^1=S^2$, $R^2=S^1$, šema 4.1.7). Prostorni raspored R^1 i S^2 alkoksi-grupa u odnosu na vodonik i aril-grupu na acetalnom ugljeniku je sličan onom kod R i S grupa kod **AC30c** (plava i tamnije plava boja, šema 4.1.7). To znači da će NMR-signal jezgara koji se odnose na ove grupe verovatno biti slični, ali ne i identični, zbog različite stereochemije druge alkoksi-grupe, „sa druge strane“ acetalnog ugljenika. Isto važi i za R^2 i S^1 u poređenju sa S i R grupama jedinjenja **AC30d** (crvena i tamnije crvena boja).



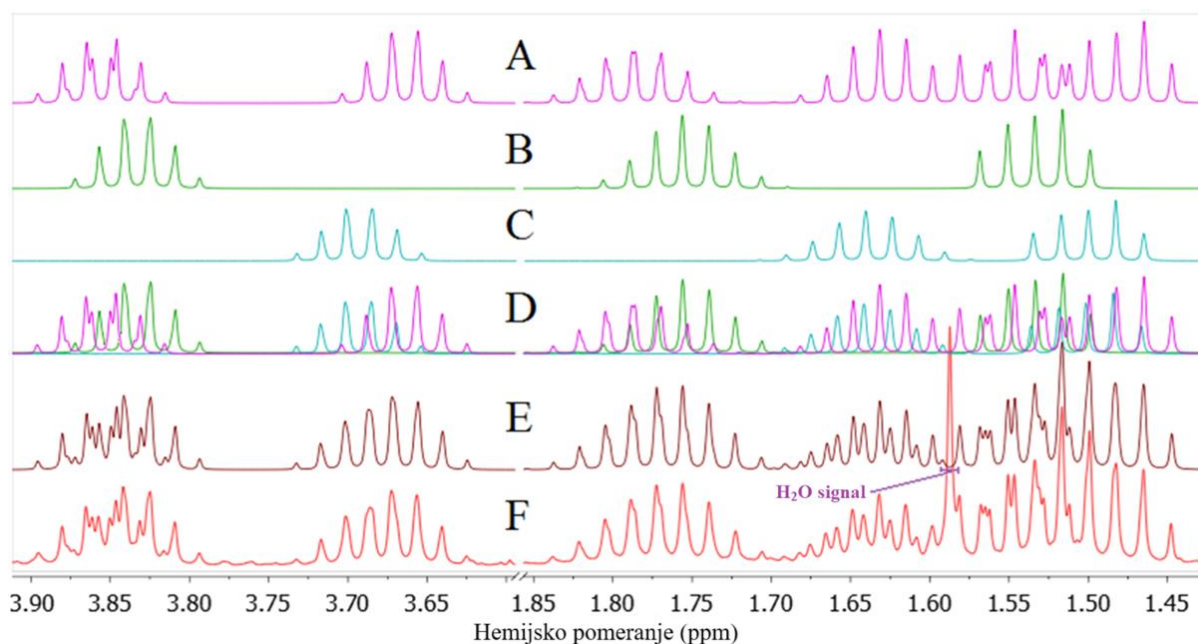
Šema 4.1.7. Očekivani odnos NMR-signal protona alkoksi-grupa stereoizomernih acetala

Iz toga proizilazi da deo ^1H NMR-spektra koji odgovara signalima alkoksi-grupa treba da sadrži 12 različitih dubleta koji potiču od metil-grupa – 8 od njih iz geminalnih (dijastereotopnih) i 4 iz onih pored hiralnog centra. Deo posmatranog spektra koji sadrži ove signale prikazan je na slici 4.1.7. Polazeći od podataka dobijenih iz eksperimentalnog ^1H NMR-spektra, izvršena je spinska simulacija kako bi se dobili spektri svakog od izomera ponaosob (A–C, slika 4.1.7). Spektar D je superpozicija spektra A–C, dok spektar E (slika 4.1.7) predstavlja njihov zbir u udelu koji odgovara eksperimentalno dobijenom spektru F.



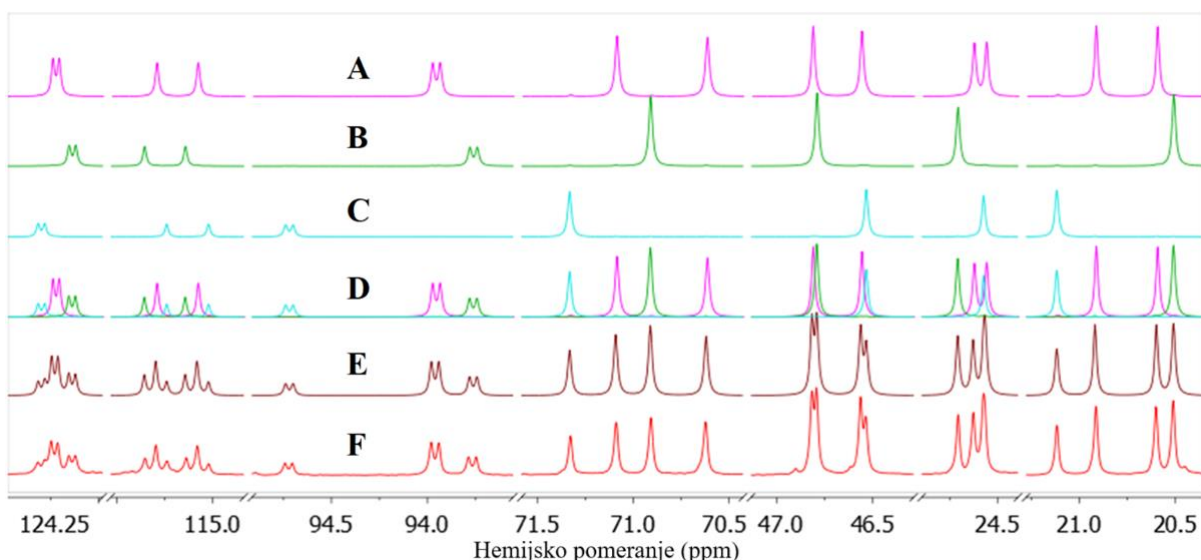
Slika 4.1.7. Uvećanja eksperimentalnih i simuliranih ^1H NMR-spektara koji prikazuju signale koji potiču iz metil grupa. A – simulirani spektar enantiomera **Ac30a** i **Ac30b**; B – simulirani spektar zastupljenijeg *mezo*-jedinjenja; C – simulirani spektar manje zastupljenog *mezo*-jedinjenja; D – superpozicija spektra A–C; E – suma spektara A–C u relativnom odnosu 52:29:19; F – eksperimentalni spektar.

Signali koji potiču od metinskih grupa susednih geminalnim metil-grupama (4 signala) i metilenskih grupa (8 signala) su u opsegu od 1,10 do 1,85 ppm, dok su signali karbinolnih protona u opsegu od 3,60 do 3,90 ppm (4 signala). Ovi preklopljeni signali se mogu videti na slici 4.1.8 i levom delu slike 4.1.7 – delimično se preklapaju sa pomenutim signalima metil-grupa. Na slici 4.1.8 prikazani su simulirani (A–C), superponirani (D), sumirani (E) i eksperimentalni spektri (F) koji sadrže signale protona metilenskih i metinskih grupa. Hemijska pomeranja vodonika i ugljenika, konstante sprezanja, i ključne HMBC i NOESY interakcije su predstavljene u tabelama 4.1.4–4.1.6 za svaki dijastereomer.



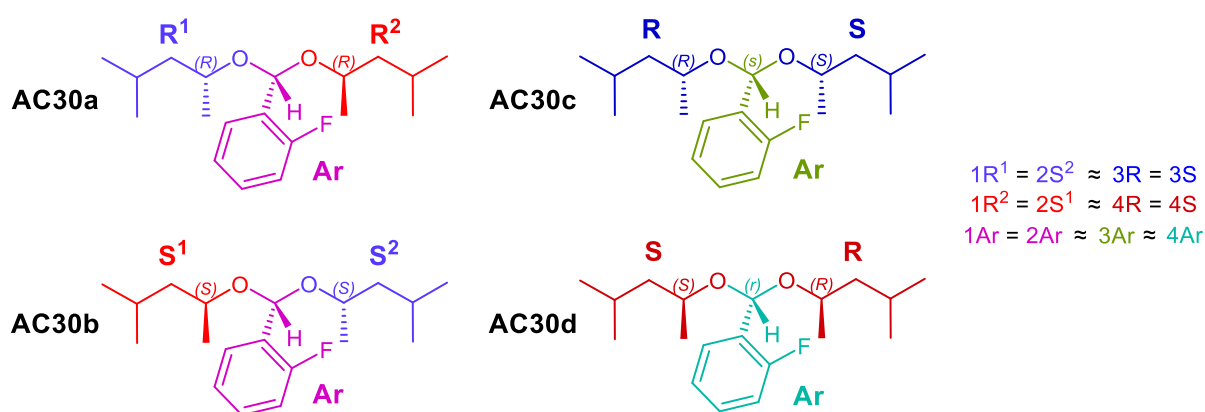
Slika 4.1.8. Uvećanje eksperimentalnih i simuliranih ^1H NMR-spektra koji prikazuju signale koji potiču od protona metilenskih i metinskih grupa. A – simulirani spektar enantiomera **Ac30a** i **Ac30b**; B – simulirani spektar zastupljenijeg *mezo*-jedinjenja; C – simulirani spektar manje zastupljenog *mezo*-jedinjenja; D – superpozicija spektra A–C; E – suma spektara A–C u relativnom odnosu 52:29:19; F – eksperimentalni spektar.

Pod pretpostavkom da analogni ugljenici u različitim diastereomerima imaju slična vremena relaksacije, odnosno intenzitete signala u ^{13}C NMR-spektrima, mogla bi se odrediti ili potvrditi zastupljenosti stereoizomera u smeši. Uvećanja simuliranih ^{13}C NMR-spektara stereoizomera, kao i eksperimentalno dobijeni spektri, prikazani su na slici 4.1.9.



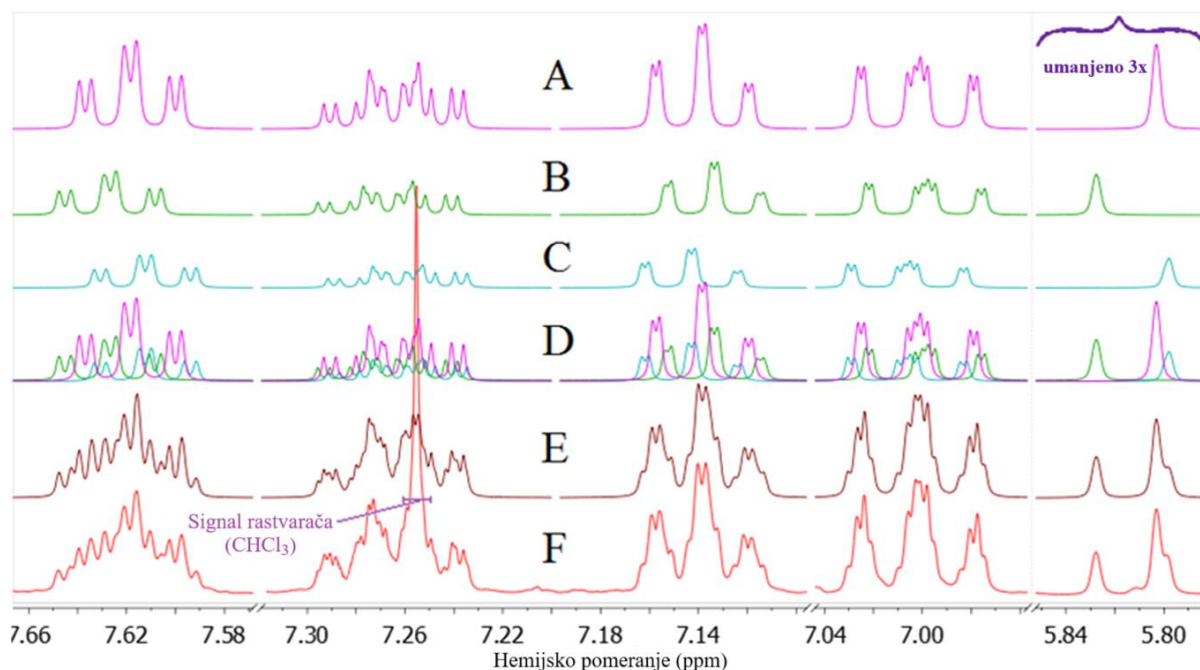
Slika 4.1.9. Uvećanja eksperimentalnog i simuliranog ^{13}C NMR-spektra. A – simulirani spektar enantiomera **Ac30a** i **Ac30b**; B – simulirani spektar zastupljenijeg *mezo*-jedinjenja; C – simulirani spektar manje zastupljenog *mezo*-jedinjenja; D – superpozicija spektra A–C; E – suma spektra A–C u relativnom odnosu 52:29:19; F – eksperimentalni spektar.

Signali protona iz aromatičnih delova molekula i protona sa acetalnog ugljenika (slika 4.1.10) prikazani su na slici 4.1.11. U ovim spektrima su jasno vidljiva tri signala acetalnog protona i acetalnog ugljenika (slika 4.1.9. i 4.1.11). Kuplovanje fluora i aromatičnih vodonika dodatno je otežavalo analizu i asignaciju signala protona u ^1H NMR-spektru. Potpuna asignacija ovih protona izvršena je korišćenjem podataka dobijenih analizom ^1H i ^{13}C NMR-spektara diheksil-acetala 2-fluorbenzaldehyda.



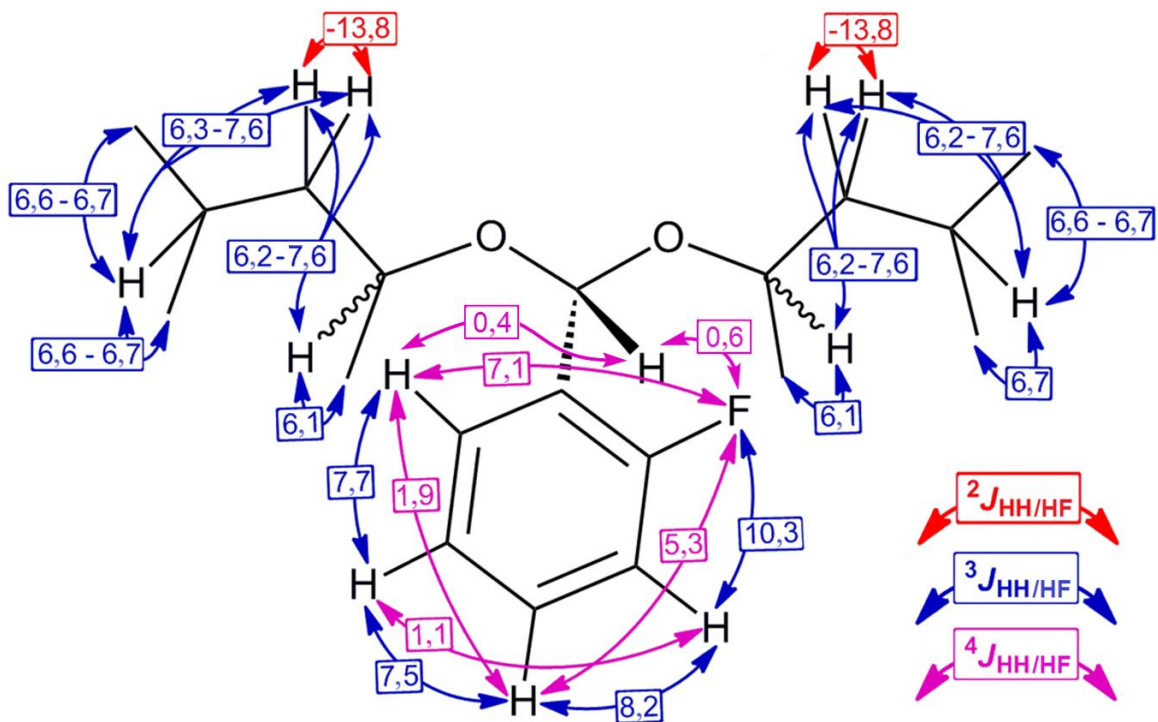
Slika 4.1.10. Očekivana sličnost NMR-signala aromatičnih i acetalnih protona

NMR-spektralni podaci, hemijska pomeranja i konstante sprezanja, dati su u tabelama 4.1.4, 4.1.5. i 4.1.6. Navedeni su svi parametri korišćeni pri simulaciji, kao i konstante kuplovanja veće od 0,4 Hz, koje su uočene u eksperimentima selektivnog homodekuplovanja, dok su vicinalne, geminalne, W i benzilne konstante sprezanja predstavljene na slici 4.1.12. Interesantno je napomenuti da su *meta*-konstante sprezanja vodonika i fluora (^1H - ^{19}F W/*meta*) značajno veće vrednosti od konstanti sprezanja vodonika (^1H - ^1H). Ključne HMBC- i NOESY-interakcije koje su korišćene prilikom asignacije su date na slici 4.1.13.

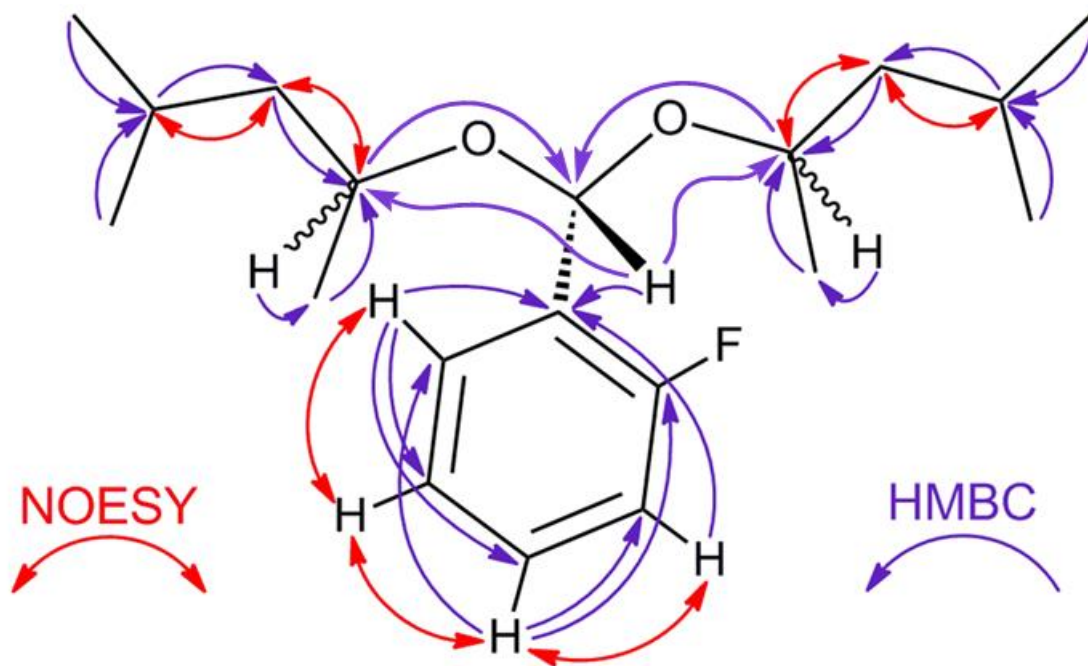


Slika 4.1.11. Uvećanja ekperimentalno dobijenog i simuliranih ^1H NMR-spektara koja prikazuju aromatične i acetalne protone. A – simulirani spektar enantiomera **Ac30a** i **Ac30b**; B – simulirani spektar više zastupljenog *mezo*-jedinjenja; C – simulirani spektar manje zastupljenog *mezo*-jedinjenja; D – preklopljeni spektri A–C; E – suma simuliranih spektara A–C u relativnom odnosu 52:29:19; F – ekperimentalni spektar.

Kao što je ranije navedeno, TIC-hromatogram, dobijen GC–MS-analizom reakcione smeše, sadržao je tri signala sa relativnim odnosom površina 52 : 29 : 19, što sugeriše da je udeo enantiomernog para verovatno 52%, tj. 26% svakog enantiomera, dok su *mezo*-jedinjenja doprinela sa 29% i 19%. Gore predstavljeni pristup, asigniranje NMR-spektralnih podataka direktno iz smeše jedinjenja spektralnom simulacijom, nedvosmisleno je potvrdio ove pretpostavke. Ova metoda se pokazala veoma uspešnom iako se reakciona smeša sastojala od jedinjenja sa veoma sličnim NMR-spektrima, dobijenih u sličnom prinosu.



Slika 4.1.12. ^1H - ^1H i ^1H -F konstante sprežanja u jedinjenjima AC30a-AC30d



Slika 4.1.13. Ključne HMBC- i NOESY-interakcije za struktarno određivanje diastereomernih jedinjenja AC30a-AC30d

Tabela 4.1.4. NMR-spektralni podaci (R^*,R^*)-2-fluor-1-(bis((4-metilpentan-2-il)oksi)metil)benzena

Položaj	δ_H (m, J (Hz), Integral)	δ_C (m, J (Hz), Integral)	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,8031 (dqtd, $^4J_{1,F}=0,6$, $^4J_{1,6'}=^4J_{1,2''}=^4J_{1,2'''}=0,4$, $^5J_{1,3'}=^5J_{1,5'}=0,3$, $^6J_{1,4'}=0,2$, 1 H) ^a	93,96 (d, $^3J_{1,F}=3,9$, 1 C)	2', 6', 1'', 1'''	/
1'	/	128,35 (d, $^2J_{1',F}=13,7$, 1 C)	/	/
2'	/	160,28 (d, $^1J_{2',F}=246,6$, 1 C)	/	/
3'	7,0024 (dddd, $^3J_{3',F}=10,3$, $^3J_{3',4'}=8,2$, $^4J_{3',5'}=1,1$, $^5J_{1,3'}=^5J_{3',6'}=0,3$, 1 H)	115,19 (d, $^2J_{3',F}=21,7$, 1 C)	1', 2', 5'	4'
4'	7,2636 (dddd, $^3J_{3',4'}=8,2$, $^3J_{4',5'}=7,5$, $^4J_{4',F}=5,3$, $^4J_{4',6'}=1,9$, $^6J_{1,4'}=0,2$, 1 H)	129,85 (d, $^3J_{4',F}=8,2$, 1 C)	2', 3', 6'	3', 5'
5'	7,1393 (dddd, $^3J_{5',6'}=7,7$, $^3J_{4',5'}=7,5$, $^4J_{3',5'}=1,1$, $^5J_{5',F}=0,4$, $^5J_{1,5'}=0,3$, 1 H)	124,23 (d, $^4J_{5',F}=3,4$, 1 C)	1', 3', 6'	4', 6'
6'	7,6182 (dddd, $^3J_{5',6'}=7,7$, $^4J_{6',F}=7,1$, $^4J_{4',6'}=1,9$, $^4J_{1,6'}=0,4$, $^5J_{3',6'}=0,3$, 1 H)	128,62 (d, $^3J_{6',F}=6,9$, 1 C)	1', 2', 4'	5'
1''	1,1085 (qt, $^3J_{1'',2''}=6,1$, $^4J_{1'',3''a}=^4J_{1'',3''b}=0,2$, 3 H)	20,92 (s, 1 C)	2''	2''
2''	3,8553 (ddqdd, $^3J_{2'',3''a}=7,6$, $^3J_{2'',3''b}=6,2$, $^3J_{1'',2''}=6,1$, $^4J_{1,2''}=0,4$, $^4J_{2'',4''}=0,3$, 1 H)	71,09 (s, 1 C)	1'', 3''	1'', 3''
3''a	1,5457 (dddqq, $^2J_{3''a,3''b}=-13,8$, $^3J_{2'',3''a}=7,6$, $^3J_{3''a,4''}=6,3$, $^4J_{1'',3''a}=^4J_{3''a,5''}=^4J_{3''a,6''}=0,2$, 1 H)	46,56 (s, 1 C)	2'', 4''	2'', 4''
3''b	1,1600 (dddqq, $^2J_{3''a,3''b}=-13,8$, $^3J_{3''b,4''}=7,6$, $^3J_{2'',3''b}=6,2$, $^4J_{1'',3''b}=^4J_{3''b,5''}=^4J_{3''b,6''}=0,2$, 1 H)			
4''	1,7860 (dqdd, $^3J_{3''b,4''}=7,6$, $^3J_{4'',5''}=6,7$, $^3J_{4'',6''}=6,6$, $^3J_{3''a,4''}=6,3$, $^4J_{2'',4''}=0,3$, 1 H)	24,57 (s, 1 C)	3'', 5'', 6''	3''a, 3''b, 5'', 6''
5''	0,8736 (dddq, $^3J_{4'',5''}=6,7$, $^4J_{3''a,5''}=^4J_{3''b,5''}=^4J_{5'',6''}=0,2$, 3 H)	22,87 (s, 1 C)	4''	4''
6''	0,9072 (dddq, $^3J_{4'',6''}=6,6$, $^4J_{3''a,6''}=^4J_{3''b,6''}=^4J_{5'',6''}=0,2$, 3 H)	22,79 (s, 1 C)	4''	4''
1'''	1,2115 (qt, $^3J_{1''',2'''}=6,1$, $^4J_{1''',3'''}=^4J_{1''',3'''}=0,2$, 3 H)	20,60 (s, 1 C)	2'''	2'''
2'''	3,6640 (ddqdd, $^3J_{2''',3'''}=7,0$, $^3J_{2''',3'''}=6,3$, $^3J_{1''',2'''}=6,1$, $^4J_{1,2'''}=0,4$, $^4J_{2''',4'''}=0,3$, 1 H)	70,62 (s, 1 C)	1''', 3'''	1''', 3'''
3'''a	1,4813 (dddqq, $^2J_{3'''a,3'''b}=-13,8$, $^3J_{3'''a,4'''}=7,1$, $^3J_{2''',3'''a}=7,0$, $^4J_{1''',3'''a}=^4J_{3'''a,5'''}=^4J_{3'''a,6'''}=0,2$, 1 H)	46,82 (s, 1 C)	2''', 4'''	2''', 4'''
3'''b	1,2465 (dtqqq, $^2J_{3'''a,3'''b}=-13,8$, $^3J_{3'''b,4'''}=^3J_{2''',3'''b}=6,3$, $^4J_{1''',3'''b}=^4J_{3'''b,5'''}=^4J_{3'''b,6'''}=0,2$, 1 H)			
4'''	1,6303 (dqdd, $^3J_{3'''a,4'''}=7,1$, $^3J_{4''',5'''}=^3J_{4''',6'''}=6,7$, $^3J_{3'''b,4'''}=6,3$, $^4J_{2''',4'''}=0,3$, 1 H)	24,63 (s, 1 C)	3''', 5''', 6'''	3'''a, 3'''b, 5''', 6'''
5'''	0,7492 (dddq, $^3J_{4''',5'''}=6,7$, $^4J_{3'''a,5'''}=^4J_{3'''b,5'''}=^4J_{5''',6'''}=0,2$, 3 H)	22,87 (s, 1 C)	4'''	4'''
6'''	0,8212 (dddq, $^3J_{4''',6'''}=6,7$, $^4J_{3'''a,6'''}=^4J_{3'''b,6'''}=^4J_{5''',6'''}=0,2$, 3 H)	23,05 (s, 1 C)	4'''	4'''

^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim položajima.

^cInterakcije u NOESY-spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim položajima.

Tabela 4.1.5. NMR-spektralni podaci više zastupljenog *mezo*-dijastereomera 2-fluor-1-(bis((4-metilpentan-2-il)oksi)metil)benzena

Položaj	δ_H (m, J (Hz), Integral)	δ_C (m, J (Hz), Integral)	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,8277 (dqtd, $^4J_{1,F} = 0,6$, $^4J_{1,6'} = ^4J_{1,2''} = ^4J_{1,2'''} = 0,4$, $^5J_{1,3'} = ^5J_{1,5'} = 0,3$, $^6J_{1,4'} = 0,2$, 1 H) ^a	93,76 (d, $^3J_{1,F} = 4,0$, 1 C)	2', 6', 1'', 1'''	/
1'	/	128,09 (d, $^2J_{1',F} = 13,2$, 1 C)	/	/
2'	/	160,06 (d, $^1J_{2',F} = 246,8$, 1 C)	/	/
3'	6,9992 (dddd, $^3J_{3',F} = 10,3$, $^3J_{3',4'} = 8,2$, $^4J_{3',5'} = 1,1$, $^5J_{1,3'} = ^5J_{3',6'} = 0,3$, 1 H)	115,25 (d, $^2J_{3',F} = 21,6$, 1 C)	1', 2', 5'	4'
4'	7,2660 (dddd, $^3J_{3',4'} = 8,2$, $^3J_{4',5'} = 7,5$, $^4J_{4',F} = 5,3$, $^4J_{4',6'} = 1,9$, $^6J_{1,4'} = 0,2$, 1 H)	129,87 (d, $^3J_{4',F} = 8,1$, 1 C)	2', 3', 6'	3', 5'
5'	7,1343 (dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^3J_{4',5'} = 7,5$, $^4J_{3',5'} = 1,1$, $^5J_{5',F} = 0,4$, $^5J_{1,5'} = 0,3$, 1 H)	124,14 (d, $^4J_{5',F} = 3,4$, 1 C)	1', 3', 6'	4', 6'
6'	7,6265 (dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{6',F} = 7,1$, $^3J_{4',6'} = 1,9$, $^4J_{1,6'} = 0,4$, $^5J_{3',6'} = 0,3$, 1 H)	128,50 (d, $^3J_{6',F} = 5,0$, 1 C)	1', 2', 4'	5'
1''/1'''	1,0916 (qt, $^3J_{1'',2''} = 6,1$, $^4J_{1'',3''a} = ^4J_{1'',3''b} = 0,2$, 6 H)	20,51 (s, 2 C)	2''	2''
2''/2'''	3,8328 (ddqdd, $^3J_{2'',3''a} = 7,0$, $^3J_{2'',3''b} = 6,2$, $^3J_{1'',2''} = 6,1$, $^4J_{1,2''} = 0,4$, $^4J_{2'',4''} = 0,3$, 2 H)	70,91 (s, 2 C)	1'', 3''	1'', 3''
3''a/3'''a	1,5331 (dddqqq, $^2J_{3''a'',3''b} = -13,8$, $^3J_{3''a,4''} = 7,1$, $^3J_{2'',3''a}$ $= 7,0$, $^4J_{1'',3''a} = ^4J_{3''a,5''} = ^4J_{3''a,6''} = 0,2$, 2 H)	46,79 (s, 2 C)	2'', 4''	2'', 4''
3''b/3'''b	1,1780 (dddqqq, $^2J_{3''a'',3''b} = -13,8$, $^3J_{3''b,4''} = 6,3$, $^3J_{2'',3''b}$ $= 6,2$, $^4J_{1'',3''b} = ^4J_{3''b,5''} = ^4J_{3''b,6''} = 0,2$, 2 H)			
4''/4'''	1,7552 (dqdd, $^3J_{3''a,4''} = 7,1$, $^3J_{4'',5''} = 6,7$, $^3J_{4'',6''} = 6,6$, $^3J_{3''b,4''} = 6,3$, $^4J_{2'',4''} = 0,3$, 2 H)	24,71 (s, 2 C)	3'', 5'', 6''	3''a, 3''b, 5'', 6''
5''/5'''	0,8668 (dddq, $^3J_{4'',5''} = 6,7$, $^4J_{3''a,5''} = ^4J_{3''b,5''} = ^4J_{5'',6''} = 0,2$, 6 H)	22,92 (s, 2 C)	4''	4''
6''/6'''	0,9037 (dddq, $^3J_{4'',6''} = 6,6$, $^4J_{3''a,6''} = ^4J_{3''b,6''} = ^4J_{5'',6''} = 0,2$, 6 H)	23,05 (s, 2 C)	4''	4''

^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utajnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim položajima. ^cInterakcije u NOESY-spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim položajima.

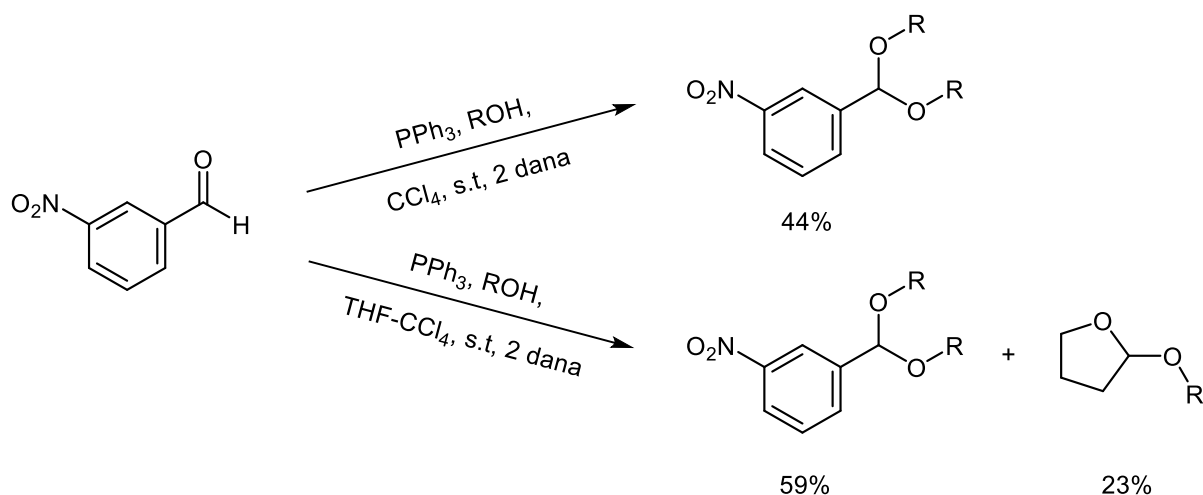
Tabela 4.1.6. NMR-spektralni podaci manje zastupljenog *mezo*-dijastereomera 2-fluor-1-(bis((4-metilpentan-2-il)oksi)metil)benzena

Položaj	δ_H (m, J (Hz), Integral)	δ_C (m, J (Hz), Integral)	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,7982 (dqtd, $^4J_{1,F} = 0,6$, $^4J_{1,6'} = ^4J_{1,2''} = ^4J_{1,2'''} = 0,4$, $^5J_{1,3'} = ^5J_{1,5'} = 0,3$, $^6J_{1,4'} = 0,2$, 1 H) ^a	94,72 (d, $^3J_{1,F} = 3,9$, 1 C)	2'', 6', 1'', 1'''	/
1'	/	128,51 (d, $^2J_{1',F} = 13,6$, 1 C)	/	/
2'	/	160,42 (d, $^1J_{2',F} = 246,5$, 1 C)	/	/
3'	7,0065 (dddd, $^3J_{3',F} = 10,3$, $^3J_{3',4'} = 8,2$, $^4J_{3',5'} = 1,1$, $^5J_{1,3'} = ^5J_{3',6'} = 0,3$, 1 H)	115,13 (d, $^2J_{3',F} = 21,9$, 1 C)	1', 2', 5'	4'
4'	7,2620 (dddd, $^3J_{3',4'} = 8,2$, $^3J_{4',5'} = 7,5$, $^4J_{4',F} = 5,2$, $^4J_{4',6'} = 1,9$, $^6J_{1,4'} = 0,2$, 1 H)	129,80 (d, $^3J_{4',F} = 8,2$, 1 C)	2', 3', 6'	3', 5'
5'	7,1437 (dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^3J_{4',5'} = 7,5$, $^4J_{3',5'} = 1,1$, $^5J_{5',F} = 0,4$, $^5J_{1,5'} = 0,3$, 1 H)	124,30 (d, $^4J_{5',F} = 3,5$, 1 C)	1', 3', 6'	4', 6'
6'	7,6121 (dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{6',F} = 7,1$, $^3J_{4',6'} = 1,9$, $^4J_{1,6'} = 0,4$, $^5J_{3',6'} = 0,3$, 1 H)	128,50 (d, $^3J_{6',F} = 5,0$, 1 C)	1', 2', 4'	5'
1''/1'''	1,2243 (qt, $^3J_{1'',2''} = 6,05$, $^4J_{1'',3''a} = ^4J_{1'',3''b} = 0,2$, 6 H)	21,12 (s, 2 C)	2''	2''
2''/2'''	3,6932 (ddqdd, $^3J_{2'',3''a} = 7,0$, $^3J_{2'',3''b} = 6,3$, $^3J_{1'',2''} = 6,05$, $^4J_{1,2''} = 0,4$, $^4J_{2'',4''} = 0,3$, 2 H)	71,33 (s, 2 C)	1'', 3''	1'', 3''
3''a/3'''a	1,5009 (dddqqq, $^2J_{3''a,3''b} = -13,8$, $^3J_{3''a,4''} = 7,2$, $^3J_{2'',3''a}$ $= 7,0$, $^4J_{1'',3''a} = ^4J_{3''a,5''} = ^4J_{3''a,6''} = 0,2$, 2 H)	46,54 (s, 2 C)	2'', 4''	2'', 4''
3''b/3'''b	1,2122 (dddqqq, $^2J_{3''a,3''b} = -13,8$, $^3J_{2'',3''b} = 6,3$, $^3J_{3''b,4''}$ $= 6,2$, $^4J_{1'',3''b} = ^4J_{3''b,5''} = ^4J_{3''b,6''} = 0,2$, 2 H)			
4''/4'''	1,6405 (dqdd, $^3J_{3''a,4''} = 7,2$, $^3J_{4'',6''} = 6,7$, $^3J_{4'',5''} = 6,65$, $^3J_{3''b,4''} = 6,2$, $^4J_{2'',4''} = 0,3$, 2 H)	24,57 (s, 2 C)	3'', 5'', 6''	3''a, 3''b, 5'', 6''
5''/5'''	0,7600 (dddq, $^3J_{4'',5''} = 6,65$, $^4J_{3''a,5''} = ^4J_{3''b,5''} = ^4J_{5'',6''} = 0,2$, 6 H)	22,92 (s, 2 C)	4''	4''
6''/6'''	0,8212 (dddq, $^3J_{4'',6''} = 6,7$, $^4J_{3''a,6''} = ^4J_{3''b,6''} = ^4J_{5'',6''} = 0,2$, 6 H)	22,83 (s, 2 C)	4''	4''

^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim položajima. ^cInterakcije u NOESY-spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim položajima.

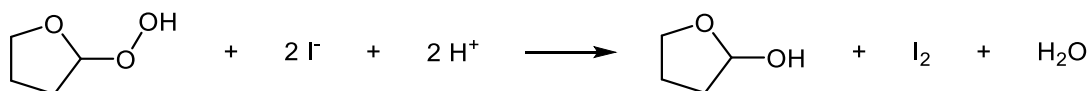
4.2. Dobijanje tetrahidrofuranyl-acetala pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$

Kada je reakcija dobijanja acetala pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ pokušana u tetrahidrofuranu, u rezultujućoj reakcionoj smeši detektovani su proizvodi sa karakterističnim masenim spektrima, za koje je pretpostavljeno da bi mogli biti tetrahidrofuranyl-acetali korišćenih alkohola (šema 4.2.1).



Šema 4.2.1. Reakcija acetalizacija pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ u CCl_4 i uz prisustvo tetrahidrofurana

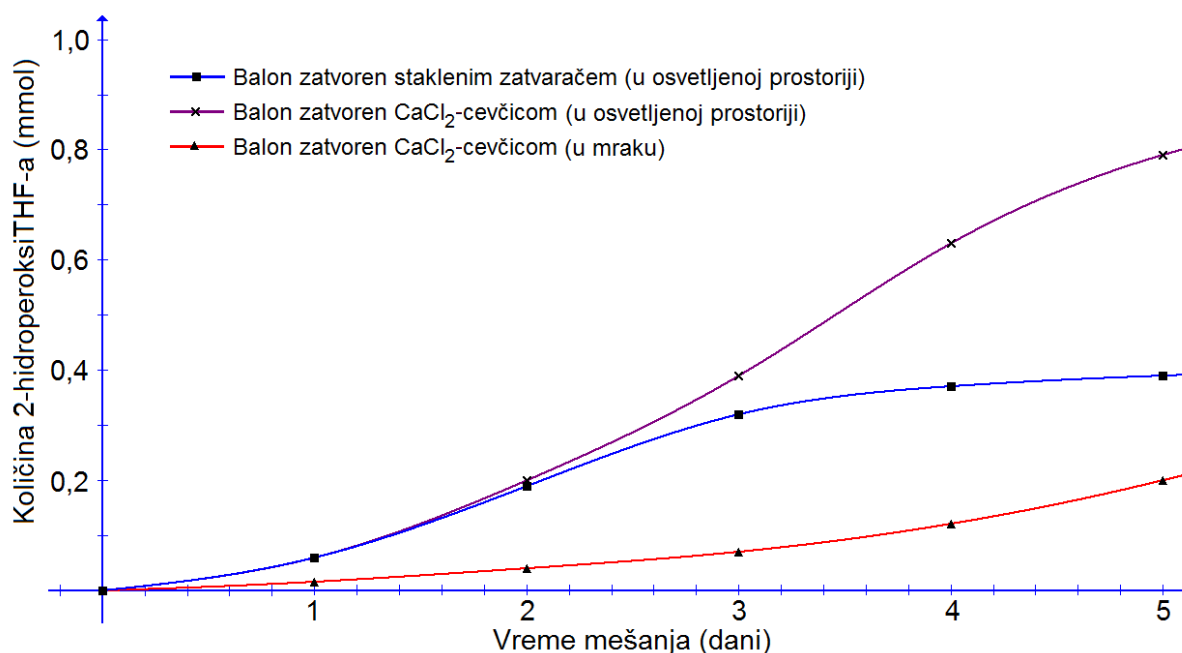
Ovi acetali su najverovatnije nastali u reakciji tetrahidrofuran-2-ola (koji je nastao redukcijom 2-hidroperoksitetrahidrofurana i srodnih proizvoda autooksidacije prisutnih u komercijalnom tetrahidrofuranu pomoću trifenilfosfina) i alkohola, pod dejstvom kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$. Prinos dobijenih acetala zavisio je od identiteta korišćenih alkohola, kao i od uslova čuvanja korišćenog tetrahidrofurana. Zbog toga je bilo bitno odrediti sadržaj peroksida u uzorcima tetrahidrofurana koji su korišćeni u ovoj reakciji. Sadržaj peroksida određivan je jodometrijski (šema 4.2.2), pri čemu je uzorak tetrahidrofurana koji je čuvan duži vremenski period na sobnoj temperaturi sadržavao najveću količinu peroksida (0,36%, w/w).



Šema 4.2.2. Reakcija jodometrijskog određivanja 2-hidroperoksitetrahidrofurana

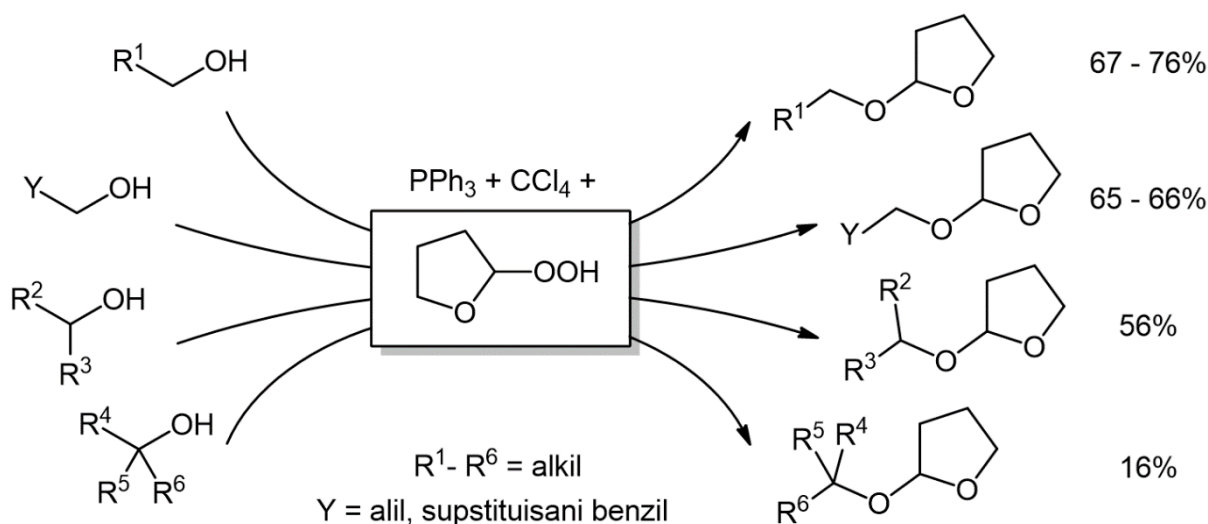
Kako bi se obezbedila veća količina peroksida, a u cilju povećanja prinosa reakcije, određena zapremina tetrahidrofurana je ostavljena da se meša na vazduhu, zbog pospešivanja

autooksidacije i nastanka 2-hidroperoksitetrahydrofurana. Međutim, na ovaj način nije uočeno značajno povećanje količine peroksida, verovatno zbog prisutnog stabilizatora (antioksidansa) u korišćenom tetrahydrofuranu. Zbog toga je određena količina tetrahydrofurana (50 ml) predestilovana (kako bi se uklonio stabilizator), a dobijeni tetrahydrofuran podeljen u tri balona (po 10 ml). Jedan balon je zatvoren CaCl_2 -cevčicom, dok je drugi zatvoren staklenim zatvaračem i oba balona su ostavljena da se mešaju na svetlu u toku 5 dana. Treći balon je zatvoren CaCl_2 -cevčicom, ali je ostavljen da se meša na tamnom mestu. Sadržaj peroksida u sva tri balona određivan je svakog dana (slika 4.2.1), pri čemu je zaključeno da je tetrahydrofuran koji je mešan na svetlu u prisustvu vazduha u toku 5 dana sadržavao najveću količinu peroksida, i odlučeno je da će se ostale reakcije izvoditi u tako pripremljenom rastvaraču.



Slika 4.2.1. Sadržaj 2-hidroperoksitetrahydrofurana u zavisnosti od vremena i uslova mešanja tetrahydrofurana

Povećanje koncentracija peroksida uparavanjem tetrahydrofurana nije rađeno zbog eksplozivnosti takvih uzoraka tetrahydrofurana. Ispitivana je primenljivost reakcije na različitim alkoholima. Reakcije sa *n*-alkoholima su davale najviše prinose tetrahydrofuranil-acetala, s tim da su niži *n*-alkoholi davali manje prinose, verovatno zbog njihove isparljivosti. Sekundarni i alilni/benzilni alkoholi su bili manje reaktivni. Linalool-oksidi (tercijarni alkoholi) dao je najniži prinos u ovoj reakciji, te je i posle 7 dana mešanja tek 15–20% alkohola bilo prevedeno u odgovarajući acetal (šema 4.2.3).

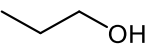
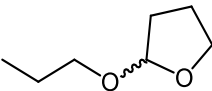
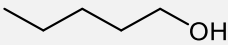
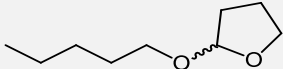
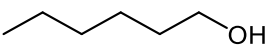
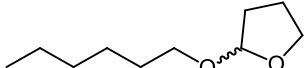
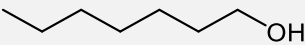
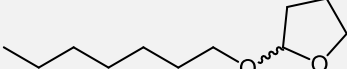
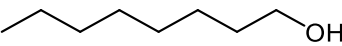
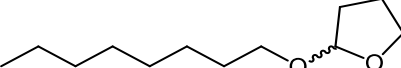
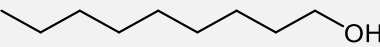
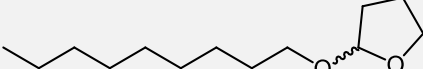
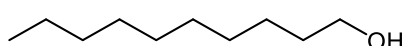
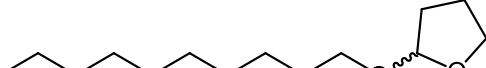
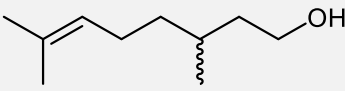
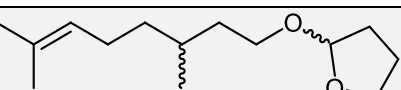
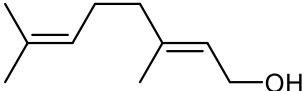
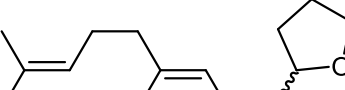
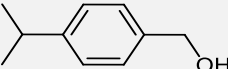
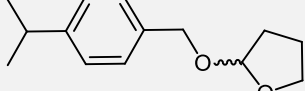
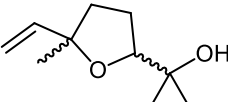
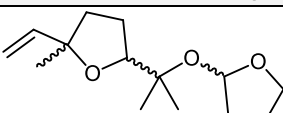
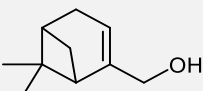
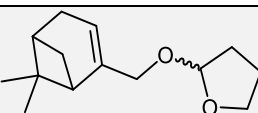
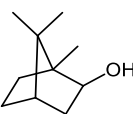
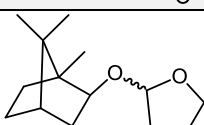
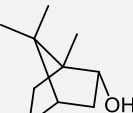
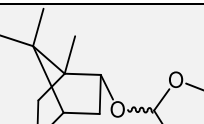


Šema 4.2.3. Prinosi reakcije acetalizacije različitih alkohola pomoću reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$

Reakcionim uslovima su podvrgnuta i jedinjenja koje sadrže i druge funkcionalne grupe. Korišćenje fenola ili karboksilnih kiselina kao nukleofila u ovoj reakciji nije bilo uspešno, a uspešno je izvršena zaštita alkohola u prisustvu ovih grupa. U reakciji sa oksimom 2-hidroksibenzaldehida dobijen je proizvod u kome je tetrahydrofuranil-grupa vezana samo za kiseonik oksima. U slučaju kada se karboksilna i alkoholna grupa nalaze u istom molekulu, kao što je kod mlečne kiseline, tetrahydrofuranil-grupa se selektivno vezuje za alkohol. Prinosi ovih reakcija su slični onima kod primarnih, odnosno sekundarnih alkohola. Pokušana je reakcija u kojoj je umesto tetrahydrofurana iskorišćen 1,4-dioksan, a kao nukleofil 1-oktanol. Među proizvodima ove reakcije izolovan je i očekivani acetal.

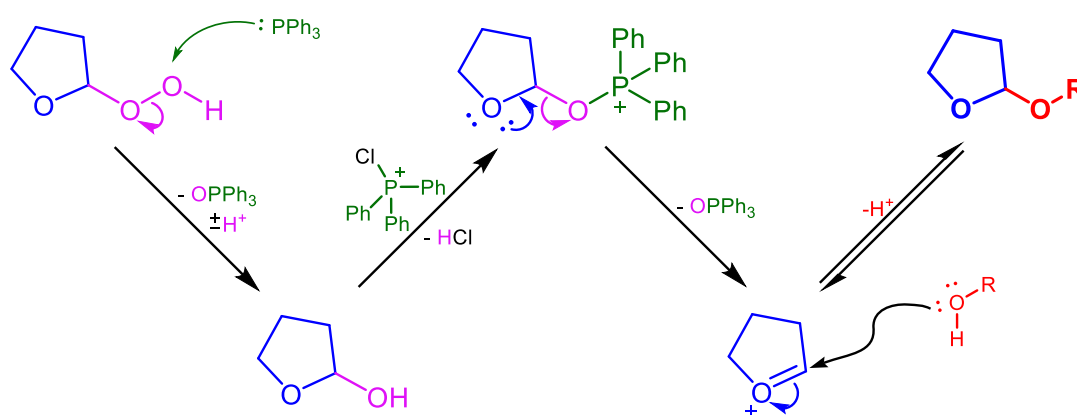
Kao i u slučaju acetala dobijenih iz aldehida i alkohola pomoću ove kombinacije reagenasa, najpodesnijom metodom za prečišćavanje tetrahydrofuranil-acetala pokazala se particija između pentana i acetonitrila. U najvećem broju slučajeva, nakon tri uzastopne particije, u pentanskom sloju zaostajao je samo tetrahydrofuranil-acetal, dok su se neizreagovani PPh_3 i alkohol, OPPh_3 i drugi sporedni proizvodi nalazili u acetonitrilnom sloju.

Tabela 4.2.1. Sintetisani tetrahidrofuranil-acetali i odgovarajući prinosi

Reakcija ^a	Alkohol	Acetal	Prinos (%)
1			51
2			58
3			67
4			71
5			74
6			74
7			76
8			73 ^b
9			65
10			66
11			16 ^b
12			67 ^b
13			56 ^b
14			52 ^b

^aSve reakcije su izvođene 2 dana, uz mešanje.^bNovo jedinjenje.

Na osnovu dobijenih rezultata, poznavanja ponašanja PPh_3 u kombinaciji sa CCl_4 , odnosno reakcija alkohola i peroksida, predložen je mehanizam nastajanja tetrahidrofuranyl acetala pomoću kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ na sobnoj temperaturi. U prvom koraku, reakcijom trifenilfosfina i 2-hidroperoksitetrahidrofurana, dobija se odgovarajući ciklični hemiacetal, 2-hidroksitetrahidrofuran (šema 4.2.4). Nakon toga, trifenilchlorfosfonijum-katjon, koji se obično formira u *Appel*-ovoj reakciji, reaguje s hemiacetalom na isti način kao i alkohol u *Appel*-ovoj reakciji, pri čemu se dobija trifenil(tetrahidrofuran-2-iloksi)fosfonijum-katjon. Raspadom nastalog katjona formira se intermedijer – 3,4-dihidro-2*H*-furanijum-katjon, koji potom reaguje s alkoholom, gradeći odgovarajući ciklični acetal.

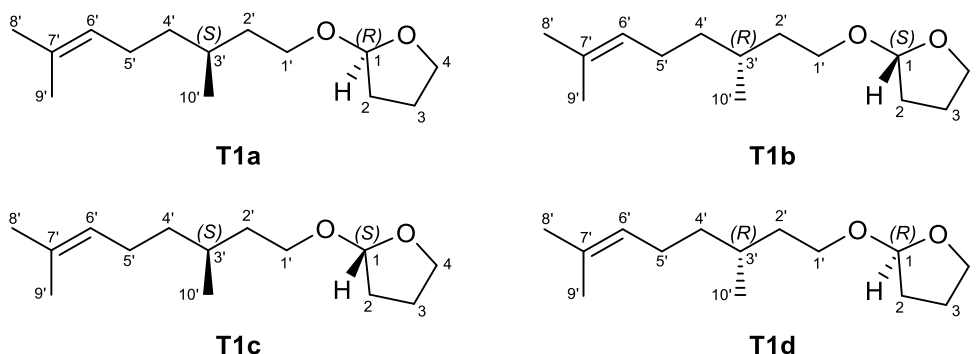


Šema 4.2.4. Predloženi mehanizam nastajanja tetrahidrofuranyl acetala pomoću reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$

Svi dobijeni tetrahidrofuranyl-acetali su bezbojne uljaste tečnosti. Većina acetala sintetisanih iz monoterpenskih alkohola je imala miris na voće ili prijatan cvetni miris koji se razlikovao od mirisa polaznih alkohola. Smeša diastereomernih tetrahidrofuranyl-acetala citronelola imala je miris koji podseća na miris ruže.

Kako većina monoterpenskih alkohola (citronelol, linalool-oksidi, mirtenol, izoborneol, borneol) korišćenih za sintezu tetrahidrofuranil-acetala sadrži barem jedan hiralni centar, u ovoj reakciji dobijaju se smeše diastereomernih acetala zbog formiranja novog hiralnog centra na tetrahidrofuranil delu molekula. Spektri dobijenih diastereomera su jako slični, odnosno samo su neki od signala dovoljno razdvojeni, pa potpuna asignacija samo kombinacijom 1D i 2D NMR-eksperimenata na ovaj način nije bila moguća. Moguće je bilo odrediti hemijska pomeranja i deo konstanti kuplovanja. Dodatnu poteškoću prilikom asignacije predstavljao je oblik samih signala, odnosno postojanje multiplleta višeg reda. Na primeru tetrahidrofuranil-acetala citronelola detaljno je opisano na koji način je vršena analiza NMR-spektara i potpuna asignacija diastereomernih acetala direktno iz njihove smeše.

Tetrahidrofuranil-acetal citronelola sadrži dva hiralna centra, pa postoje četiri moguća stereoizomera, odnosno dva para enantiomera (šema 4.2.5). TIC-hromatogram, dobijen GC-MS-analizom izolovanog proizvoda, sadržao je dva skoro potpuno preklopljena pika – sa relativnim odnosom 1:1. Prvobitno je korišćena kombinacija 1D- i 2D-NMR-eksperimenata i eksperimenata selektivnog homodekuplovanja da bi se izvršila delimična asignacija direktno iz smeše bez razdvajanja.



Šema 4.2.5. Strukture tetrahidrofuranil-acetala (\pm)-citronelola

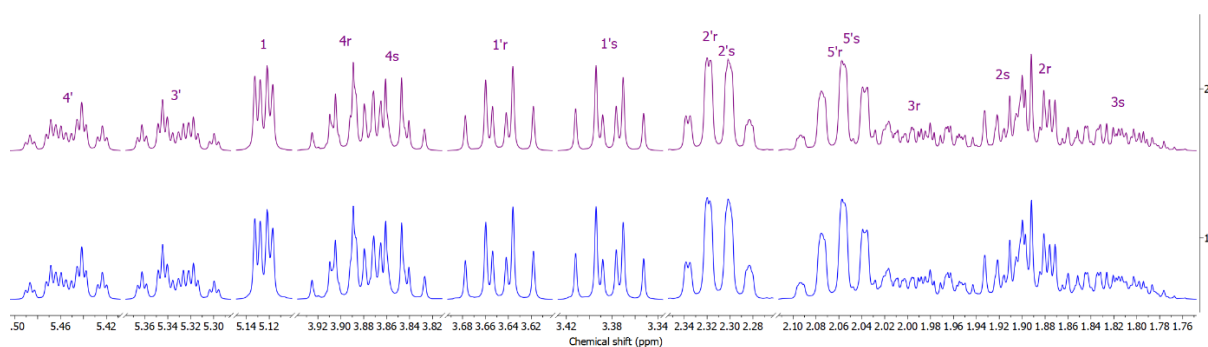
Izračunavanje konstanti sprežanja i hemijskih pomeranja iz 3D-modela molekula našlo je primenu u asignaciji molekula koji imaju složene NMR-spektre ili multiplete višeg reda.²¹⁰⁻²¹³ Nažalost, primena ove metode je ograničena na konformaciono krute molekule, zbog činjenice da se u ovim slučajevima svi parametri obično mogu izračunati na osnovu samo jednog konformera. Da bi se takav pristup primenio na konformaciono fleksibilne molekule, morao se uzeti u obzir dodatni parametar – energija konformera, a time i njihova Boltzmann-ova raspodela, odnosno zastupljenost svakog konformera, pod pretpostavkom da su oni u brznoj ravnoteži, bržoj od brzine snimanja NMR-spektara (3.2.2, eksperimentalni deo). Na osnovu

ovih parametara, odabrani su konformeri, za svaki dijastereomer, koji čine preko 99% ukupne zastupljenosti svih konformera. Za ove konformere su, zatim, izračunate konstante sprezanja korišćenjem dve različite metode. Prva metoda je podrazumevala korišćenje *Wavefunction's Spartan 20* softvera (tabela 4.2.2, kolona Spartan-NMR), dok je druga metoda zasnovana na korišćenju modifikovane *Karplus*-ove jednačine (tabela 4.2.2, kolona Spartan-Karplus).²¹⁴⁻²¹⁶ Proračun u okviru drugog pristupa, baziran je na torzionom uglu dobijenom iz softvera *Spartan*, kao i na prirodi supstituenta. Dobijene konstante sprezanja su pomnožene relativnom zastupljenošću svakog konformera i sabrane.

Vrednosti konstanti sprezanja dobijene na ovaj način korišćene su u prvobitnoj spinskoj simulaciji, nakon čega su vrednosti precizno određene iterativnim podešavanjem kako bi se eksperimentalni ¹H NMR-spektar što verodostojnije reprodukovao. Međutim, zbog preklapanja signala protona u položajima 3 i 5' u ¹H NMR-spektru, potpuna spinska simulacija bila je značajno otežana. Da bi se ovo prevazišlo, sintetisan je tetrahidrofuranyl-acetal nehiralnog alkohola, *cis*-3-heksen-1-ola, koji je korišćen za asignaciju signala protona tetrahidrofuranyl-grupe, jer se u ovom slučaju odgovarajući signali ne preklapaju. Hemijska pomeranja i konstante sprezanja, dobijene iz spinske simulacije (prilog T2.2) ovog acetala, zatim su korišćene u simulaciji tetrahidrofuranyl-acetala citronelola. Konstante sprezanja dobijene iz proračuna upoređene su sa konstantama sprezanja dobijenim nakon iterativnih podešavanja i date su u tabeli 4.2.2, iz koje se može zaključiti da se predviđene vrednosti i one utvrđene simulacijom dobro slažu, naročito one u neposrednoj blizini hiralnih centara (poređenje simuliranog i snimljenog ¹H NMR-spektra jedinjenja **T1** dato je na slici 4.2.2).

Tabela 4.2.2. Poređenje izračunatih konstanti spreznanja i onih dobijenih spinskom simulacijom

J_{H-H}	Tetrahidrofuranyl-grupa (iz jedinjenja T2)			Tetrahidrofuranyl-acetal citronelola (T1a-T1d)					
	Spartan- NMR	Spartan- Karplus	Spinska simulacija	Spartan-NMR		Spartan-Karplus		Spinska simulacija	
				SS(RR)	SR(RS)	SS(RR)	SR(RS)	SS(RR)	SR(RS)
1 - 2r	6,6	4,5	5,0	4,7	5,3	4,9	5,7	5,3	5,3
1 - 2s	0,8	1,5	1,5	1,2	0,7	1,3	1,9	0,9	0,9
2r - 3r	12,1	7,8	8,3	13,1	12,6	11,2	7,9	8,3	8,3
2r - 3s	6,2	5,9	10,0	8,0	7,3	7,1	8,1	10,0	10,0
2s - 3r	2,3	7,6	8,5	7,7	7,7	7,4	8,3	8,5	8,5
2s - 3s	12,2	7,6	4,0	0	0,5	2,0	4,4	4,0	4,0
3r - 4r	10,2	5,8	7,3	10,8	9,4	9,2	8,7	7,3	7,3
3r - 4s	2,2	4,3	5,6	10,3	9,4	9,1	6,1	5,6	5,6
3s - 4r	7,8	5,2	6,2	0,7	1,1	2,4	5,7	6,2	6,2
3s - 4s	9,0	6,0	7,5	7,6	7,8	9,0	8,8	7,5	7,5
1'r - 2'r	/	/	/	6,1	3,9	6,8	8,2	6,2	7,9
1'r - 2's	/	/	/	1,1	2,2	5,9	3,6	7,9	5,5
1's - 2'r	/	/	/	13,1	12,0	3,9	4,7	6,2	7,7
1's - 2's	/	/	/	3,8	1,6	6,9	8,1	7,9	6,9
2'r - 3'	/	/	/	4,1	1,5	11,4	8,0	8,5	6,5
2's - 3'	/	/	/	11,4	12,4	4,6	7,2	6,5	8,5
3' - 4'r	/	/	/	12,0	12,3	10,5	6,0	9,2	6,0
3' - 4's	/	/	/	4,0	1,7	4,8	7,0	5,0	6,2
4'r - 5'r	/	/	/	3,5	3,6	4,0	3,9	2,3	5,9
4'r - 5's	/	/	/	4,4	3,2	11,2	11,0	7,6	9,8
4's - 5'r	/	/	/	4,6	3,2	11,2	11,0	7,4	8,1
4's - 5's	/	/	/	13,5	13,1	4,1	4,4	5,6	4,2
5'r - 6'	/	/	/	11,6	4,1	8,2	7,5	7,6	7,6
5's - 6'	/	/	/	5,0	11,4	8,2	8,0	6,6	6,6



Slika 4.2.2. Gore: Simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **T1**;
dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **T1**

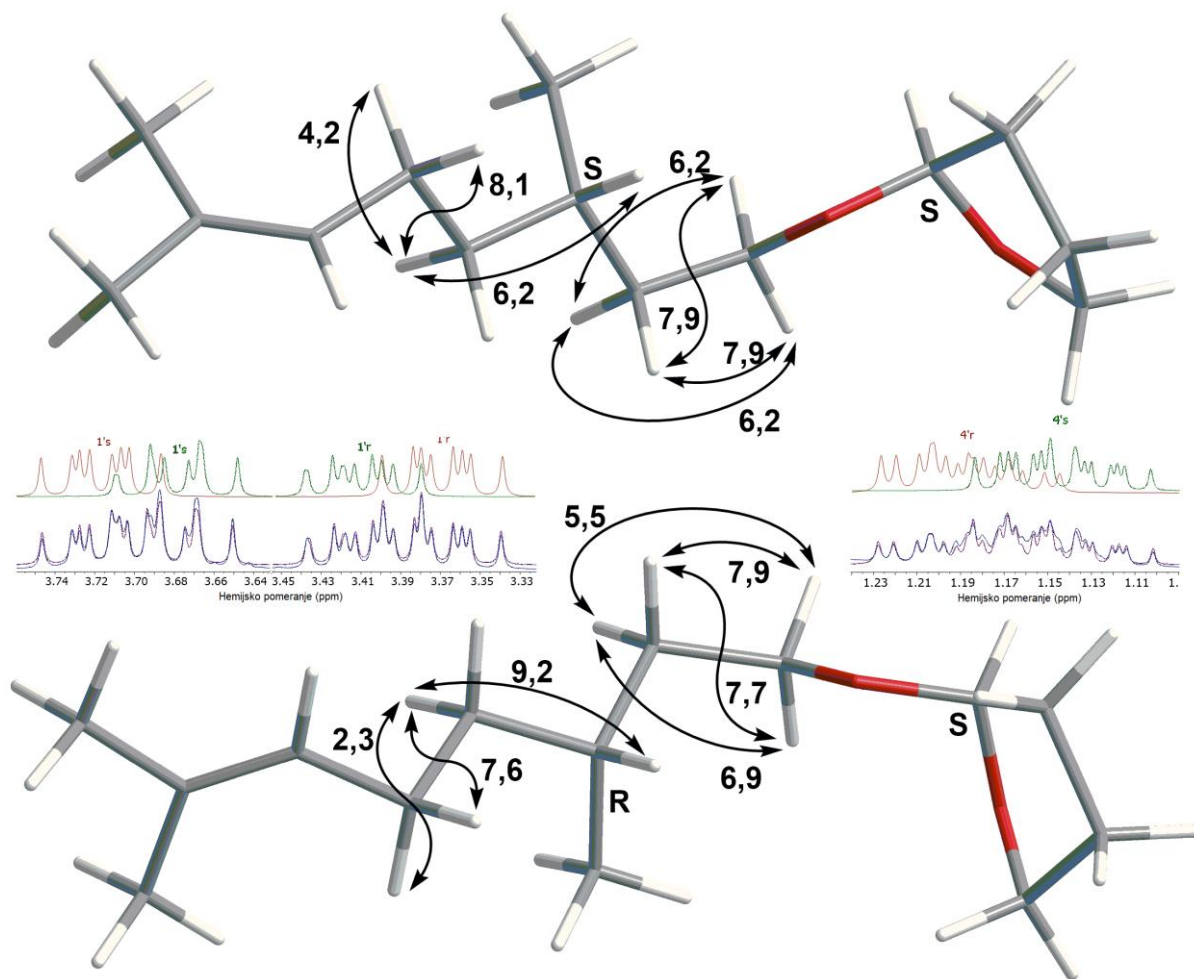
U tabeli 4.2.3 data su ^1H - i ^{13}C -NMR-hemijska pomeranja signala za diastereomerne tetrahidrofuranyl-acetale citronelola, zajedno sa konstantama spreznanja. HMBC- i NOESY-interakcije koje su korišćene prilikom određivanja strukture jedinjenja **T1a-T1d** date su u prilogu.

Tabela 4.2.3. ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci dijastereomernih tetrahidrofuranil-acetala citronelola

Položaj	T1c/T1d		T1a/T1b	
	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}
1	5,1072 (dd, $^3J_{1,2r} = 5,3$, $^3J_{1,2s} = 0,9$, 1 H)	103,80	5,1032 (dd, $^3J_{1,2r} = 5,3$, $^3J_{1,2s} = 0,9$, 1 H)	103,99
2r	1,9160 (dddd, $^2J_{2r,2s} = -11,5$, $^3J_{2r,3r} = 8,3$, $^3J_{2r,3s} = 10,0$, $^3J_{1,2r} = 5,3$, 1 H)	23,66	1,9160 (dddd, $^2J_{2r,2s} = -11,5$, $^3J_{2r,3r} = 8,3$, $^3J_{2r,3s} = 10,0$, $^3J_{1,2r} = 5,3$, 1 H)	23,66
2s	1,8710 (dddd, $^2J_{2r,2s} = -11,5$, $^3J_{2s,3r} = 8,5$, $^3J_{2s,3s} = 4,0$, $^3J_{1,2s} = 0,9$, 1 H)		1,8710 (dddd, $^2J_{2r,2s} = -11,5$, $^3J_{2s,3r} = 8,5$, $^3J_{2s,3s} = 4,0$, $^3J_{1,2s} = 0,9$, 1 H)	
3r	1,9720 (dddd, $^2J_{3r,3s} = -11,4$, $^3J_{2r,3r} = 8,3$, $^3J_{3r,4r} = 7,3$, $^3J_{2s,3r} = 8,5$, $^3J_{3r,4s} = 5,6$, 1 H)	32,47	1,9720 (dddd, $^2J_{3r,3s} = -11,4$, $^3J_{2r,3r} = 8,3$, $^3J_{3r,4r} = 7,3$, $^3J_{2s,3r} = 8,5$, $^3J_{3r,4s} = 5,6$, 1 H)	32,46
3s	1,8158 (dddd, $^2J_{3r,3s} = -11,4$, $^3J_{3s,4s} = 7,5$, $^3J_{2r,3s} = 10,0$, $^3J_{3s,4r} = 6,2$, $^3J_{2s,3s} = 4,0$, 1 H)		1,8158 (dddd, $^2J_{3r,3s} = -11,4$, $^3J_{3s,4s} = 7,5$, $^3J_{2r,3s} = 10,0$, $^3J_{3s,4r} = 6,2$, $^3J_{2s,3s} = 4,0$, 1 H)	
4r	3,8897 (ddd, $^2J_{4r,4s} = -8,1$, $^3J_{3r,4r} = 7,3$, $^3J_{3s,4r} = 6,2$, 1 H)	66,91	3,8897 (ddd, $^2J_{4r,4s} = -8,1$, $^3J_{3r,4r} = 7,3$, $^3J_{3s,4r} = 6,2$, 1 H)	66,91
4s	3,8570 (ddd, $^2J_{4r,4s} = -8,1$, $^3J_{3s,4s} = 7,5$, $^3J_{3r,4s} = 5,6$, 1 H)		3,8570 (ddd, $^2J_{4r,4s} = -8,1$, $^3J_{3s,4s} = 7,5$, $^3J_{3r,4s} = 5,6$, 1 H)	
1'r	3,3694 (ddd, $^2J_{1'r,1's} = -9,6$, $^3J_{1'r,2'r} = 7,9$, $^3J_{1'r,2'r} = 6,2$, 1 H)	65,72	3,4089 (ddd, $^2J_{1'r,1's} = -9,7$, $^3J_{1'r,2'r} = 7,9$, $^3J_{1'r,2'r} = 5,5$, 1 H)	65,58
1's	3,7168 (ddd, $^2J_{1'r,1's} = -9,6$, $^3J_{1's,2'r} = 7,9$, $^3J_{1's,2'r} = 6,2$, 1 H)		3,6801 (ddd, $^2J_{1'r,1's} = -9,7$, $^3J_{1's,2'r} = 7,7$, $^3J_{1's,2'r} = 6,9$, 1 H)	
2'r	1,3886 (dddd, $^2J_{2'r,2's} = -13,2$, $^3J_{2'r,3'r} = 8,5$, $^3J_{1'r,2'r} = ^3J_{1's,2'r} = 6,2$, 1 H)	36,71	1,6008 (dddd, $^2J_{2'r,2's} = -13,6$, $^3J_{1'r,2'r} = 7,9$, $^3J_{1's,2'r} = 7,7$, $^3J_{2'r,3'r} = 6,5$, 1 H)	36,83
2's	1,6145 (dddd, $^2J_{2'r,2's} = -13,2$, $^3J_{1's,2's} = ^3J_{1'r,2's} = 7,9$, $^3J_{2's,3's} = 6,5$, 1 H)		1,3846 (dddd, $^2J_{2'r,2's} = -13,6$, $^3J_{2's,3's} = 8,5$, $^3J_{1's,2's} = 6,9$, $^3J_{1'r,2's} = 5,5$, 1 H)	
3'	1,5332 (ddqdd, $^3J_{3',4'r} = 9,2$, $^3J_{2'r,3'r} = 8,5$, $^3J_{3',10'} = 6,7$, $^3J_{2's,3's} = 6,5$, $^3J_{3',4's} = 5,0$, 1 H)	29,70	1,5359 (dqddd, $^3J_{2's,3's} = 8,5$, $^3J_{3',10'} = 6,7$, $^3J_{2'r,3'r} = 6,5$, $^3J_{3',4's} = 6,2$, $^3J_{3',4'r} = 6,0$, 1 H)	29,74
4'r	1,1885 (dddd, $^2J_{4'r,4's} = -14,3$, $^3J_{3',4'r} = 9,2$, $^3J_{4'r,5'r} = 7,6$, $^3J_{4'r,5'r} = 2,3$, 1 H)	37,36	1,3336 (dddd, $^2J_{4'r,4's} = -14,3$, $^3J_{4'r,5'r} = 9,8$, $^3J_{3',4'r} = 6,0$, $^3J_{4'r,5'r} = 5,9$, 1 H)	37,18
4's	1,3422 (dddd, $^2J_{4'r,4's} = -14,3$, $^3J_{4's,5'r} = 7,4$, $^3J_{4's,5's} = 5,6$, $^3J_{3',4's} = 5,0$, 1 H)		1,1448 (dddd, $^2J_{4'r,4's} = -14,3$, $^3J_{4's,5'r} = 8,1$, $^3J_{3',4's} = 6,2$, $^3J_{4's,5's} = 4,2$, 1 H)	
5'r	1,9617 (dddd, $^2J_{5'r,5's} = -14,3$, $^3J_{5'r,6'r} = 7,6$, $^3J_{4's,5'r} = 7,4$, $^3J_{4'r,5'r} = 2,3$, 1 H)	25,58	2,0006 (dddd, $^2J_{5'r,5's} = -14,3$, $^3J_{4's,5'r} = 8,1$, $^3J_{5'r,6'r} = 7,6$, $^3J_{4'r,5'r} = 5,9$, 1 H)	25,58
5's	2,0107 (dddd, $^2J_{5'r,5's} = -14,3$, $^3J_{4'r,5's} = 7,6$, $^3J_{5's,6's} = 6,6$, $^3J_{4's,5's} = 5,6$, 1 H)		1,9635 (dddd, $^2J_{5'r,5's} = -14,3$, $^3J_{4'r,5's} = 9,8$, $^3J_{5's,6's} = 6,6$, $^3J_{4's,5's} = 4,2$, 1 H)	
6'	5,0946 (ddqq, $^3J_{5'r,6'r} = 7,6$, $^3J_{5's,6's} = 6,6$, $^4J_{6',8'} = ^4J_{6',9'} = -1,4$, 1 H)	124,97	5,0946 (ddqq, $^3J_{5'r,6'r} = 7,6$, $^3J_{5's,6's} = 6,6$, $^4J_{6',8'} = ^4J_{6',9'} = -1,4$, 1 H)	124,97
7'	/	131,22	/	131,21
8'	1,6790 (dq, $^4J_{6',8'} = -1,4$, $^4J_{8',9'} = -0,8$, 3 H)	25,85	1,6790 (dq, $^4J_{6',8'} = -1,4$, $^4J_{8',9'} = -0,8$, 3 H)	25,85
9'	1,5996 (dq, $^4J_{6',9'} = -1,4$, $^4J_{8',9'} = -0,8$, 3 H)	17,75	1,5996 (dq, $^4J_{6',9'} = -1,4$, $^4J_{8',9'} = -0,8$, 3 H)	17,75
10'	0,8898 (d, $^3J_{3',10'} = 6,7$, 3 H)	19,57	0,8898 (d, $^3J_{3',10'} = 6,7$, 3 H)	19,72

^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim precizno određene koristeći spinsku simulaciju.

Razlike u hemijskim pomeranjima i konstantama spreznja između analognih vodonika dijastereomernih tetrahidrofuranil-acetala citronelola su male, ali se mogu dovesti u vezu sa prostornim rasporedom grupa unutar ovih molekula. Slika 4.2.3 prikazuje važne konstante spreznja između protona 1' do 5', kao i oblik signala protona 1' i 4'. Razlike u torzionim uglovima između ovih vodonika u najzastupljenijem konformeru svakog dijastereomera (prikazanih na slici 4.2.3) u saglasnosti su sa vrednostima konstanti spreznja dobijenih spinskom simulacijom.

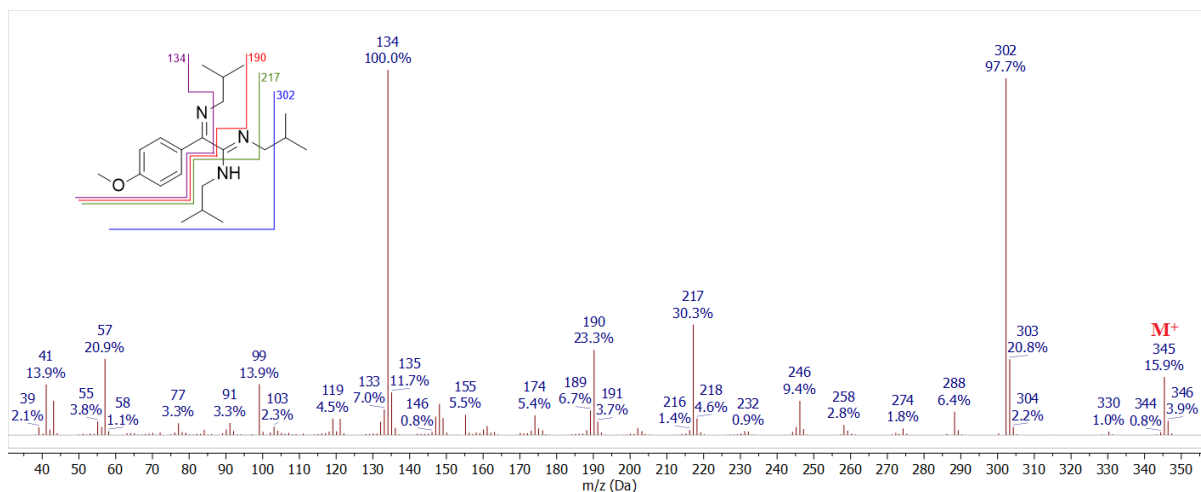


Slika 4.2.3. Najstabilniji konformeri dijastereomernih tetrahidrofuranyl-acetala citronelola. Važne konstante spreznosti između protona 1' do 5', i izgled signala protona 1' i 4'. Spektri gore su dobijeni spinskom simulacijom, dok spektri dole predstavljaju poređenje sumiranih simuliranih spektara i eksperimentalnog spektra

4.3. Dobijanje α -iminoamidina

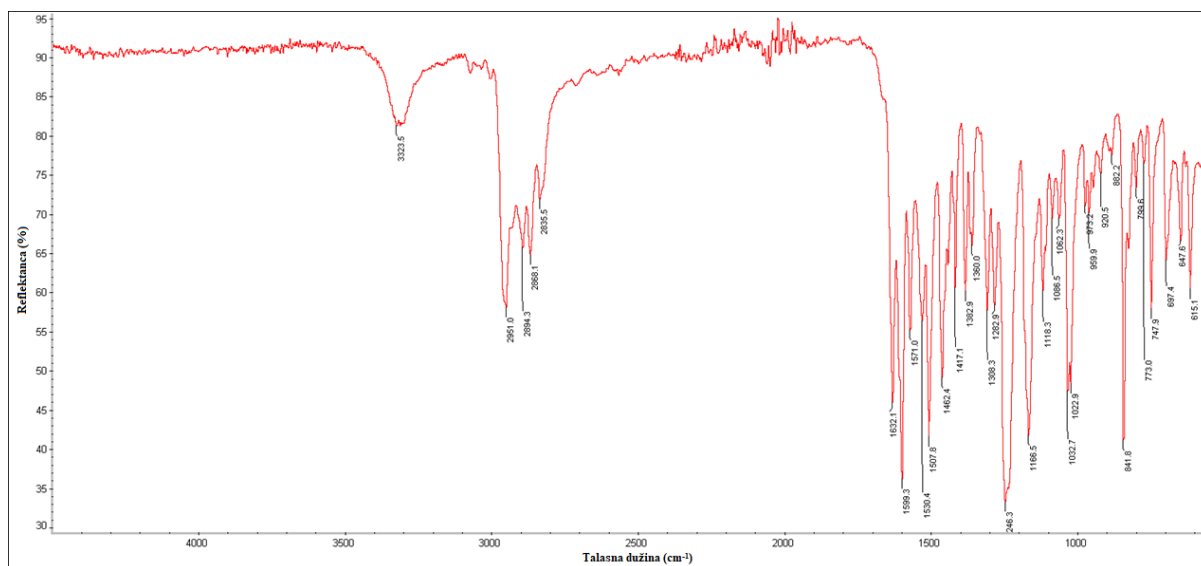
Inicijalni eksperiment za dobijanje α -iminoamidina podrazumevao je dodavanje malih količina joda u prahu (nova količina joda dodavana je nakon nestanka boje joda, ukupno 4 ekvivalenta) u rastvor 4'-metoksiacetofenona u izobutilaminu, na sobnoj temperaturi. Reakciona smeša je ostavljena na magnetnoj mešalici preko noći, a nakon obrade (jednostavna ekstrakcija i kristalizacija) dobijena je čvrsta kristalna supstanca koja je spektralno okarakterisana.

Na osnovu rezultata analize masenom spektrometrijom visoke rezolucije (HREMIS; $[M]^+$, $\Delta = -0,0009$ amu) zaključeno je da se radi o jedinjenju molekulske formule $C_{21}H_{35}N_3O$, dok su dominantni maseni fragmenti na m/z 134 i 190 (slika 4.3.1) ukazivali na prisustvo iminskog strukturnog fragmenta u ovom jedinjenju (**II**). Pretpostavljeno je da **II** sadrži i N,N' -diizobutilamidinski fragment na osnovu razlike molekuskog (M^+) i gore navedenih jona, kao i jona na m/z 155.



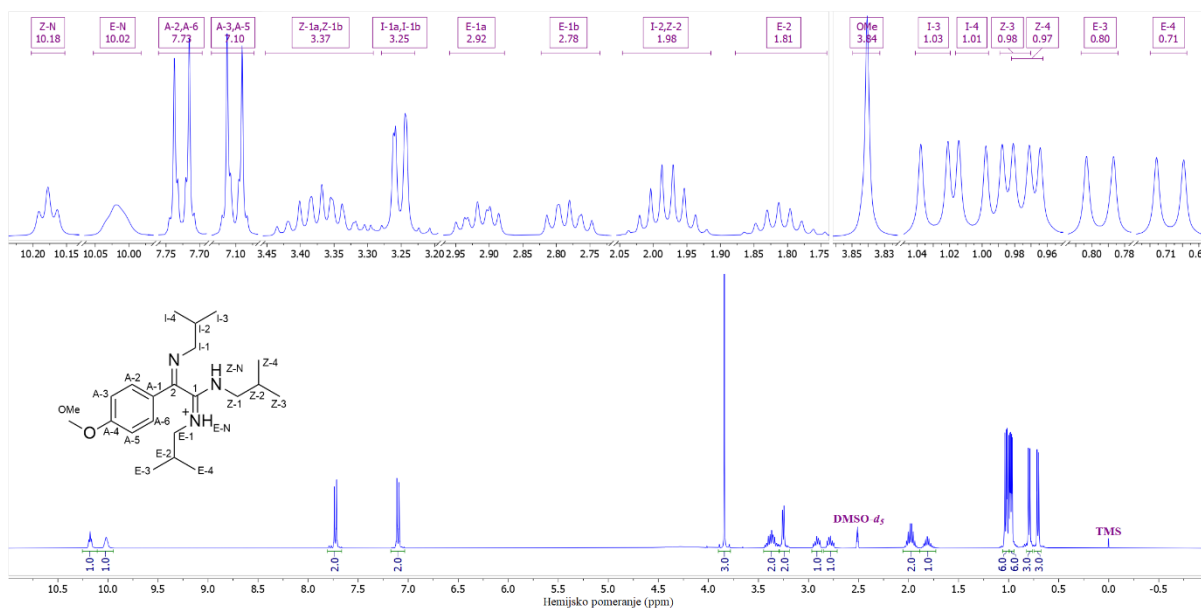
Slika 4.3.1. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **II**

Dodatna potvrda o postojanju imino (konjugovane sa aromatičnim prstenom) i amidino-grupe u jedinjenju **II**, dobijena je iz uočenih traka u IC-spektru ovog jedinjenja na 3250 – 3400, kao i 1500 – 1650 cm^{-1} (slika 4.3.2).

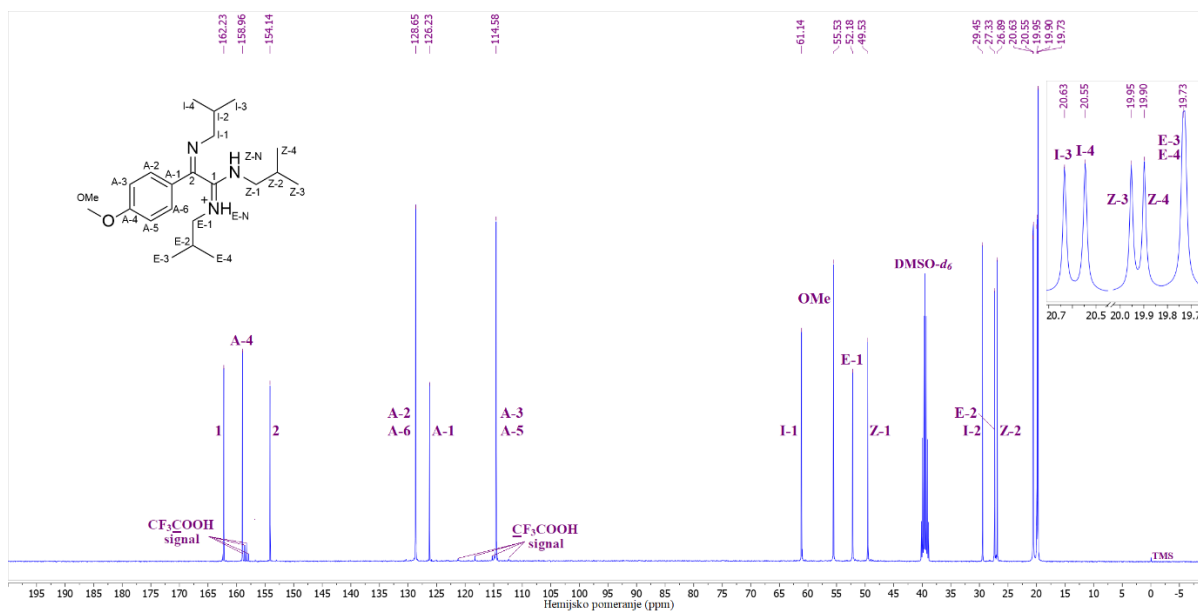


Slika 4.3.2. IC-spektar jedinjenja **II**

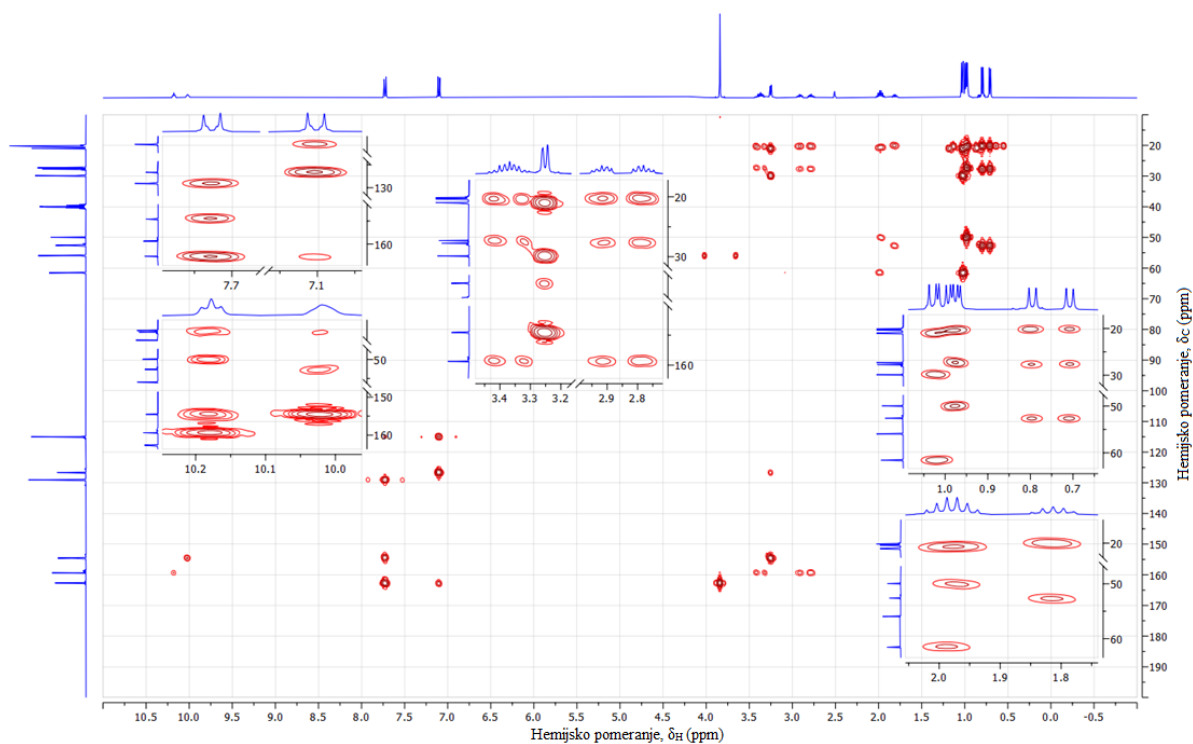
Zbog slične srednje brzine izmene protona i procesa izomerizacije između stereoisomernih amidina i brzine snimanja NMR-spektara, ^{125}H - i ^{13}C -NMR-spektri jedinjenja **II** u $\text{DMSO-}d_6$ sastojali su se uglavnom od širokih signala i bili su neinformativni (prilog, I1.13 i I1.14). Dodatak trifluorsirćetne kiseline je ubrzao ove procese, što je rezultiralo dobijanjem oštarih i razdvojenih signala u ^1H - i ^{13}C -NMR-spektrima (slike 4.3.3 i 4.3.4), dok su ključne informacije o povezanosti ugljenika i vodonika dobijene iz HMBC- i NOESY-spektara (slike 4.3.5 i 4.3.6). Među 19 signala koji se mogu uočiti u ^{13}C NMR-spektru jedinjenja **II**, značajno je spomenuti iminski ugljenik na 154,1 ppm koji se kupluje preko tri veze sa protonima na δ_{H} 7,73 (A-2 i A-6, protoni u *ortho*-položaju na aromatičnom jezgru, pogledati numeraciju na šemi 4.3.2) i 3,25 (I-1a i I-1b) i amidinski ugljenik na 159,0 ppm, koji se kupluje sa protonima na δ_{H} 3,37 (Z-1a i Z-1b), 2,92 i 2,78 (E-1a i E-1b); uočene su i interakcije vodonika na δ_{H} 10,18 (Z-N) i 10,03 (E-N) sa iminskim i amidinskim ugljenikom. NOESY-interakcije protona Z-N i E-N sa protonima Z-1–Z-4 ukazuju na *Z,E*-geometriju dvogube veze amidino-grupe (slika 4.3.7).



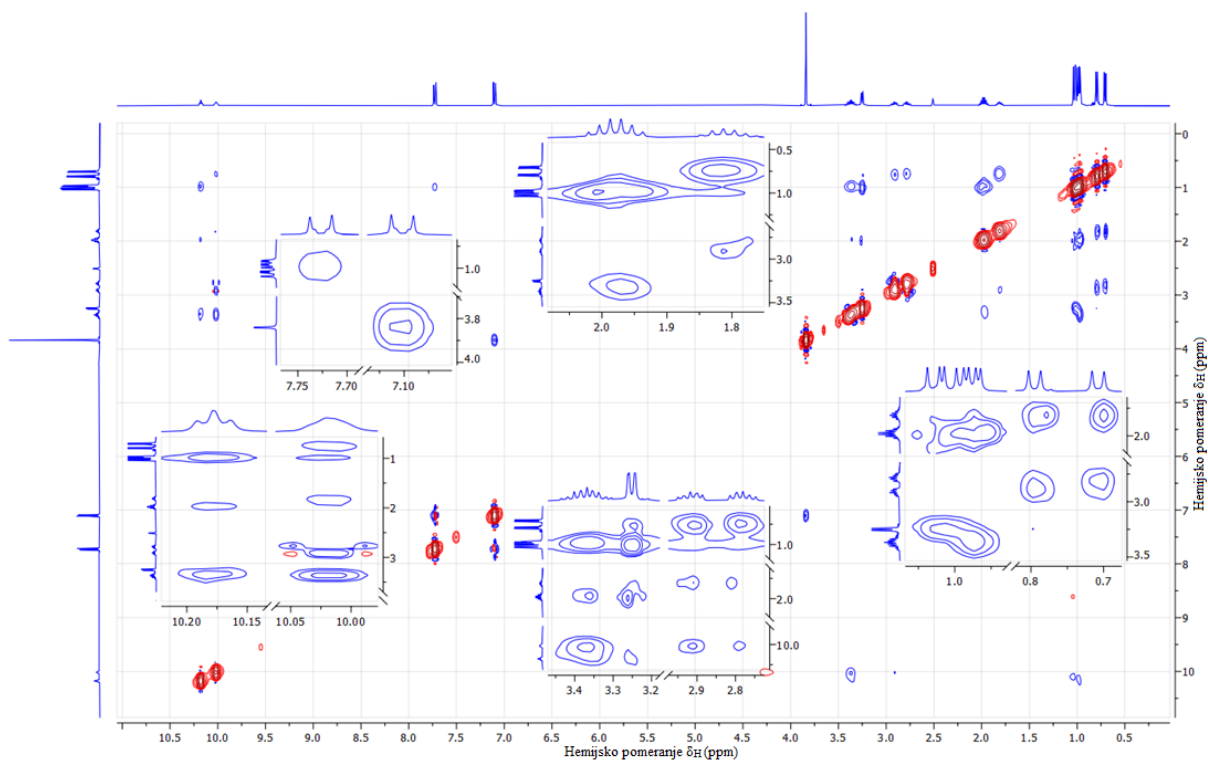
Slika 4.3.3. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja **II**-trifluoracetata



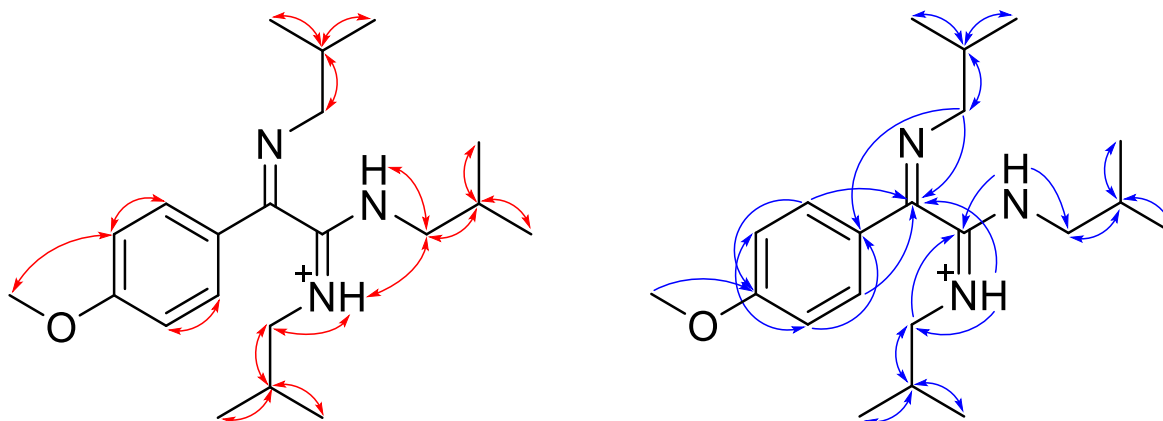
Slika 4.3.4. ^{13}C NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja **II**-trifluoroacetata



Slika 4.3.5. grHMBC-spektar i odgovarajuća uvećanja **II**-trifluoroacetata



Slika 4.3.6. NOESY-spektar i odgovarajuća uvećanja **II**-trifluoracetata



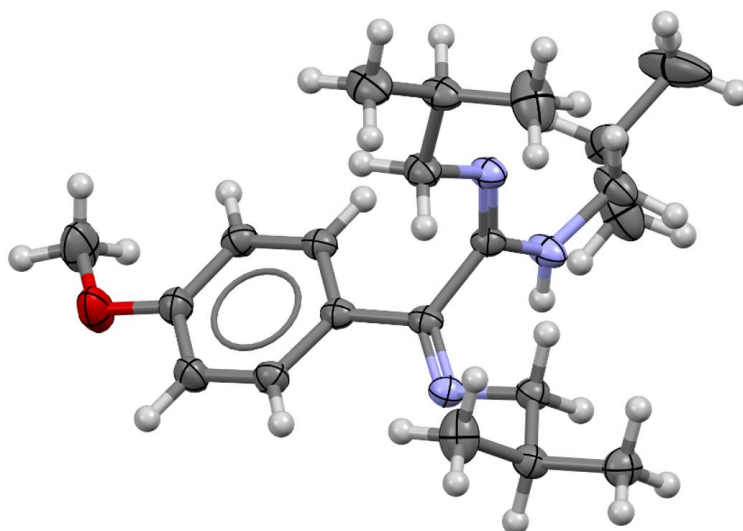
Slika 4.3.7. Ključne NOESY- (levo) i HMBC-interakcije (desno) za struktorno određivanje katjona **II**-trifluoracetata

NMR-spektralni podaci, hemijska pomeranja i konstante sprezanja, dati su u tabeli 4.3.1. Navedeni su svi parametri korišćeni pri simulaciji, kao i konstante sprezanja veće od 0,6 Hz. Rendgenska strukturalna analiza dala je konačnu potvrdu o strukturi jedinjenja **II**, dokazujući da se radi o do sada nepoznatoj funkcionalnoj grupi – α -iminoamidinu (slika 4.3.8).

Tabela 4.3.1. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci protonovanog jedinjenja **II** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC- i NOESY-interakcije

Položaj	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,96	/	/
2	/	154,14	/	/
A-1	/	126,23	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7263 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,65	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,1013 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,58	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,23	/	/
OMe	3,8407 (s, 3 H)	55,53	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2595 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	61,14	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2433 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9870 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,45	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0295 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,63	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0062 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,55	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	10,0197 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, $^3J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9155 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	52,18	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7826 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8130 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 1 H)	27,33	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7953 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,73	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7076 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,73	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,1776 (d, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)	/	1, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3967 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,53	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3412 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9692 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,89	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9795 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,95	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9725 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,90	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

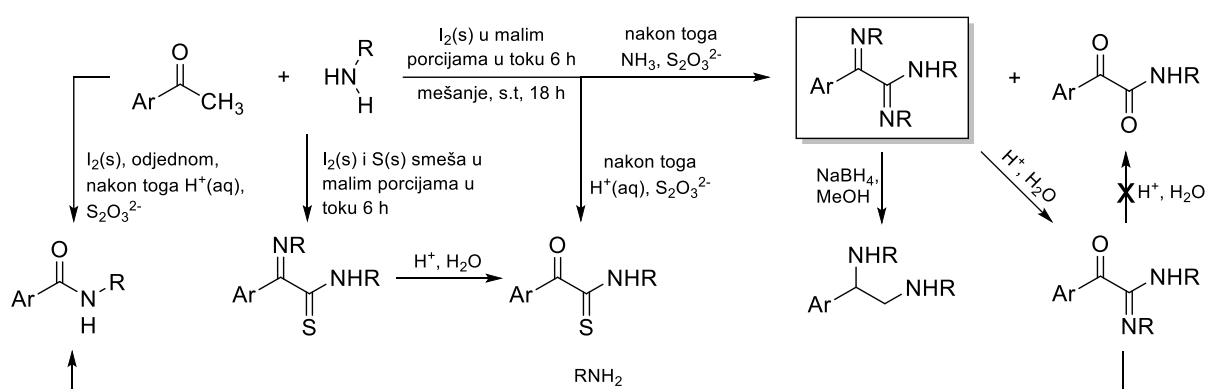
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim precizno određene koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'}}$ = $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim položajima. ^dInterakcije u NOESY-spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim položajima.



Slika 4.3.8. Molekulske strukture jedinjenja **II**; Anizotropni parametri pomeranja nevodoničnih atoma su prikazani elipsoidima kojima odgovara verovatnoća nalaženja centra atoma od 50%.

Atomi vodonika su prikazani sferama proizvoljnog poluprečnika radi preglednosti.

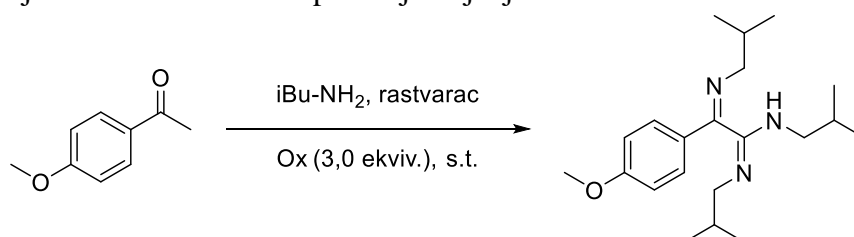
Primećeno je da dodatak trifluorsirćetne kiseline u vlažni DMSO-*d*₆ dovodi do hidrolize jedinjenja **II** u toku snimanja NMR-spektara što dovodi do formiranja α -oksoamidina (5% konverzije u toku 24 h na sobnoj temperaturi). Ova činjenica je podstakla ispitivanje reaktivnosti α -iminoamidina, na primeru jedinjenja **II**, pod kiselim i baznim uslovima, kao i sa redukcionim sredstvima (šema 4.3.1). Selektivna hidroliza α -iminoamidina **II** do α -oksoamidina **R1** je efikasno izvedena korišćenjem 1M hlorovodonične kiseline (refluks, 1 h, šema 4.3.1), što ukazuje na značajno manju podložnost amidinske grupe hidrolizi u odnosu na imin. Takođe, ni duže vreme vođenja reakcije nije dalo očekivani α -oksoamid. Interesantno je napomenuti da je α -oksoamid bio prisutan u sirovoj reakcionoj smeši, i da je očigledno nastao nekim drugim mehanizmom koji ne uključuje hidrolizu α -iminoamidina **II**. Ovakva transformacija aril-metil-ketona pod sličnim uslovima je ranije opisana.³⁷ α -Iminoamidini su bili stabilni pod baznim uslovima (MeO⁻, MeOH, refluks, 2 h). Redukcija jedinjenja **II** je uspešno izvedena koristeći i LiAlH₄ kao i NaBH₄, pri čemu je nastao diamin **R2** (šema 4.3.1). Odgovarajući α -oksoamid, izolovan je među proizvodima kiselotiosulfatne obrade sirovih reakcionih smeša α -iminoamidina (šema 4.3.1). Kada je pokušana reakcija aril-metil-ketona u aminu sa smešom elementarnog sumpora i joda, kao glavni proizvodi dobijeni su α -iminotioamidi (u slučaju 4'-metoksiacetofenona **ITA1**), koji se lako mogu hidrolizovati u odgovarajuće α -oksoamidoamide pomoću vodenog rastvora kiseline. Nedavno je objavljeno da se α -oksoamidoamidi mogu dobiti iz α' -bromaril-metil-ketona²¹⁷, α -azidoketona²¹⁸, α -nitroketona²¹⁹, sulfoksonijum-ilida,²²⁰ ili acetofenona²²¹ pod mnogo drastičnijim uslovima, i amina i elementarnog sumpora, dok su α -iminotioamidi samo jednom pomenuti u literaturi.²²²



Šema 4.3.1. Sintetska šema za dobijanje jedinjenja sa različitim funkcionalnim grupama, počevši od metil-ketona i amina, promenom reakcionih uslova ili obrade

U cilju povećanja prinosa reakcije dobijanja α -iminoamidina **II**, ispitan je uticaj različitih oksidacionih agenasa, rastvarača, vremena odvijanja reakcije i temperatura, a dobijeni rezultati su sumirani u tabeli 4.3.2. Nijedna od ovih modifikacija nije dovela do povećanja prinosa proizvoda, dok su samo reakcije kada je metanol korišćen kao korastvarač dale prihvatljive rezultate.

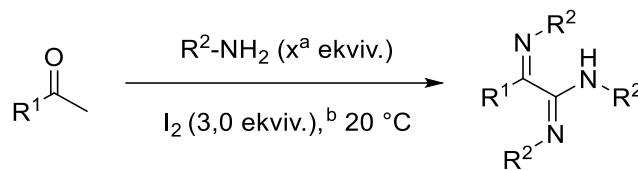
Tabela 4.3.2. Uticaj reakcionih uslova na prinos jedinjenja **II**



Reakcija	Amin (ekviv.)	Amin (%)	Rastvarač (%)	Temp. (°C)	Oksidaciono sredstvo	Vreme dodavanja (h)	Prinos [%]
1	100	100	-	20	I ₂ (čvrst)	6	66
2	50	100	-	20	I ₂ (čvrst)	6	64
3	25	50	MeOH (50)	20	I ₂ u MeOH	6	55
4	12	20	MeOH (80)	20	I ₂ u MeOH	6	43
5	8	10	MeOH (90)	20	I ₂ u MeOH	6	26
6	12	10	MeOH/H ₂ O (90)	20	I ₂ u MeOH	6	24
7	12	20	MeCN (80)	20	I ₂ u MeCN	6	20
8	12	20	THF (80)	20	I ₂ u THF	6	24
9	12	20	Et ₂ O (80)	20	I ₂ u Et ₂ O	6	22
10	12	20	heksan (80)	20	I ₂ u heksanu	6	20
11	12	20	MeOH (80)	0	I ₂ u MeOH	6	44
12	12	20	MeOH (80)	40	I ₂ u MeOH	6	40
13	12	20	MeOH (80)	refluks	I ₂ u MeOH	6	23
14	50	100	-	20	I ₂ (čvrst)	3	45
15	50	100	-	20	I ₂ (čvrst)	1	17
16	50	100	-	20	I ₂ (čvrst)	odjednom	1
17	50	100	-	20	I ₂ (para)	3	9
18	50	100	-	20	Br ₂ (tečno)	3	7
19	50	100	-	20	Br ₂ (para)	3	1
20	12	10	MeOH/H ₂ O (90)	20	KI/KIO ₃	3	0
21	12	10	MeOH/H ₂ O (90)	20	KI/H ₂ O ₂	3	0

Opseg reakcije dalje je ispitan na reakciji 4'-metoksiacetofenona sa različitim aminima, a rezultati su prikazani u tabeli 4.3.3. Najveći prinosi su dobijeni u slučaju kada su korišćeni amini sa tri do pet ugljenikova atoma, koji nisu bili sterno zaklonjeni. Ove proizvode je takođe najlakše bilo dobiti u čistom obliku, hromatografijom na koloni i/ili rekristalizacijom. Kada su korišćeni *sec*-butilamin i etilendiamin, nije došlo do građenja α -iminoamidina, već su kao glavni proizvodi dobijeni amid i ciklični amidin (**C6**, šema 4.3.2), sa jednim atomom ugljenika manje.

Tabela 4.3.3. Sintetisani α -iminoamidini iz odgovarajućih metil-ketona i amina



Reakcija	R ¹	R ²	Prinos [%] ^c
1	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	iBu	66 ^d
2	<i>m</i> -MeOC ₆ H ₄	iBu	60
3	<i>o</i> -MeOC ₆ H ₄	iBu	49
4	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	iBu	60
5	<i>m</i> -MeC ₆ H ₄	iBu	49
6	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	iBu	33
7	<i>p</i> -NH ₂ C ₆ H ₄	iBu	52 ^d
8	<i>m</i> -NH ₂ C ₆ H ₄	iBu	50 ^d
9	<i>o</i> -NH ₂ OC ₆ H ₄	iBu	0
10	<i>p</i> -IC ₆ H ₄	iBu	64 ^d
11	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	iBu	63 ^d
12	<i>p</i> -FC ₆ H ₄	iBu	60 ^d
13	C ₆ H ₅	iBu	57
14	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	iBu	33
15	1-HO-naft-2-il	iBu	32 ^d
16	Naft-2-il	iBu	54 ^d
17	Ferocetil	iBu	44
18	2-Piridil	iBu	11
19	Fenetil	iBu	0
20	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Me	31
21	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Et	47
22	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Pr	58
23	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	Bu	64
24	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	pentil	61
25	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	heksil	57
26	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	fenil	33 ^d
27	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	benzil	21 ^e
28	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	fenetil	16 ^e
29	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	sBu	26 ^e
30	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	1,2-etan-diamin	0
31	iBu	fenil	0

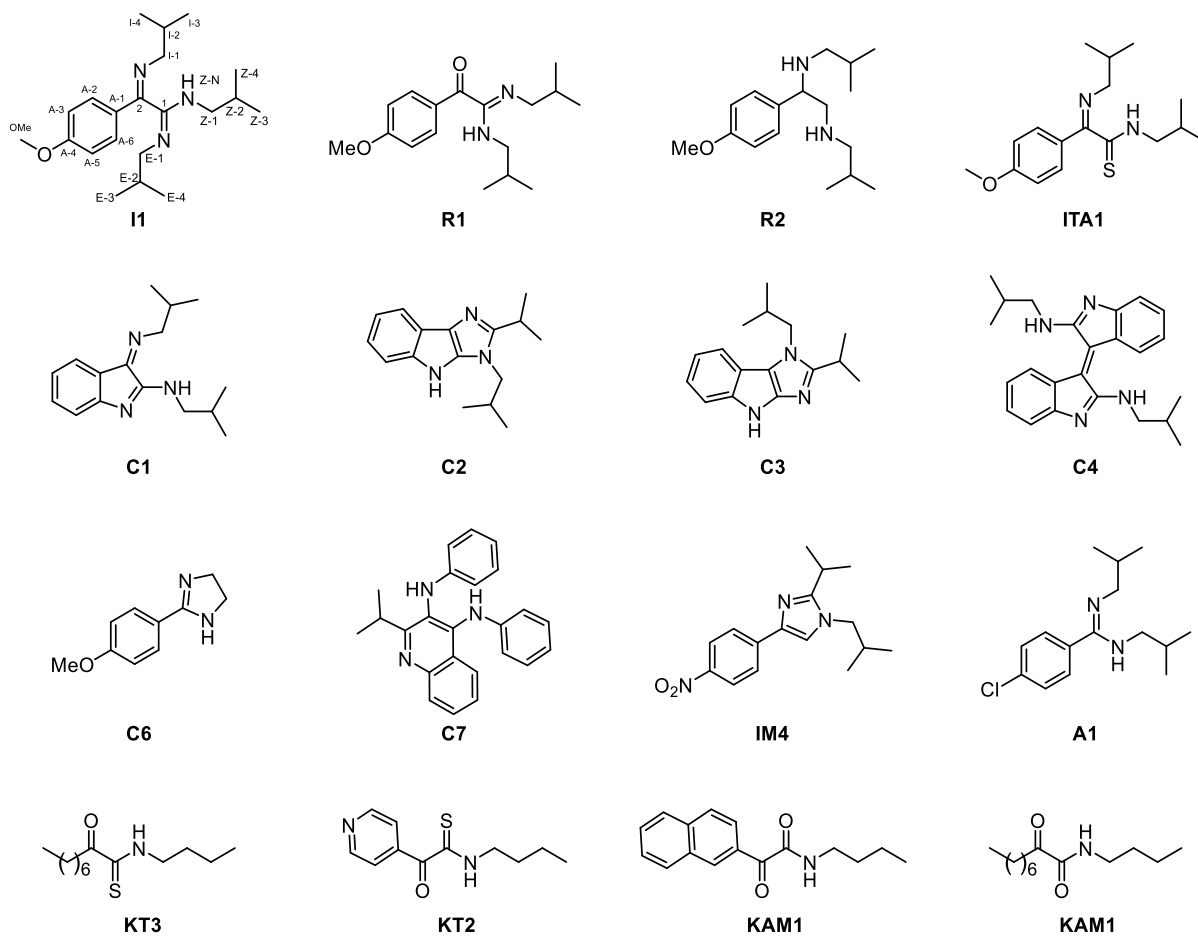
^aAmin je reaktant, baza i rastvarač; dodat je u količini da obezbedi mešljivost reakcione smeše. Obično, 4-6 ml (50-70 ekvivalenata) amina je korišćeno za reakciju sa 3 mmol ketona.

^bČvrst jod je dodavan u malim porcijama u toku 6 h.

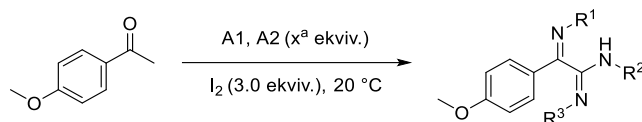
^cPrinos izolovanih proizvoda.

^dProizvod je izolovan ekstrakcijom ili rekristalizacijom iz pentana, etra ili metanola. Ostala jedinjenja su prečišćavana hromatografijom na koloni.

^eProizvod nije izolovan, prinos je određen GC-MS analizom.



Šema 4.3.2. Struktura α -iminoamidina **I1**, proizvoda hidrolize i redukcije jedinjenja **I1**, kao i sporednih proizvoda dobijenih u reakcijama sa nekim ketonima i aminima pod određenim reakcionim uslovima

Tabela 4.3.4. Sinteza “mešovutih” α -iminoamidina

Reakcija	A1	A2	Prinos [%] ^b	Jedinjenje	R ¹	R ² /R ³	Udeo [%] ^c
1	iBu-NH ₂	Me-NH ₂	47	I1	iBu	iBu	17
				I35	Me	iBu	5
				I30	iBu	Me/iBu	39
				I36	iBu	Me	26
				I29	Me	Me/iBu	7
				I36	Me	Me	6
2	iBu-NH ₂	Pr-NH ₂	51	I1	iBu	iBu	14
				I21	Pr	iBu	14
				I18	iBu	Pr/iBu	26
				I19	iBu	Pr	23
				I20	Pr	Pr/iBu	13
				I33	Pr	Pr	10
3	iBu-NH ₂	sBu-NH ₂	42	I1	iBu	iBu	71
				I37	sBu	iBu	} 26
				I38	iBu	sBu/iBu	
				I39	iBu	sBu	} 3
				I40	sBu	sBu/iBu	
				-	sBu	sBu	0

^aSmeša amina (1:1) je korišćena kao reaktant, baza i rastvarač; dodato je onoliko amina koliko je bilo neophodno da bi se reakcija mogla mešati (oko 10 ml smeše amina za 6 mmol ketona).

^bUkupni prinos izolovanih proizvoda 1a-f ili 2a-f.

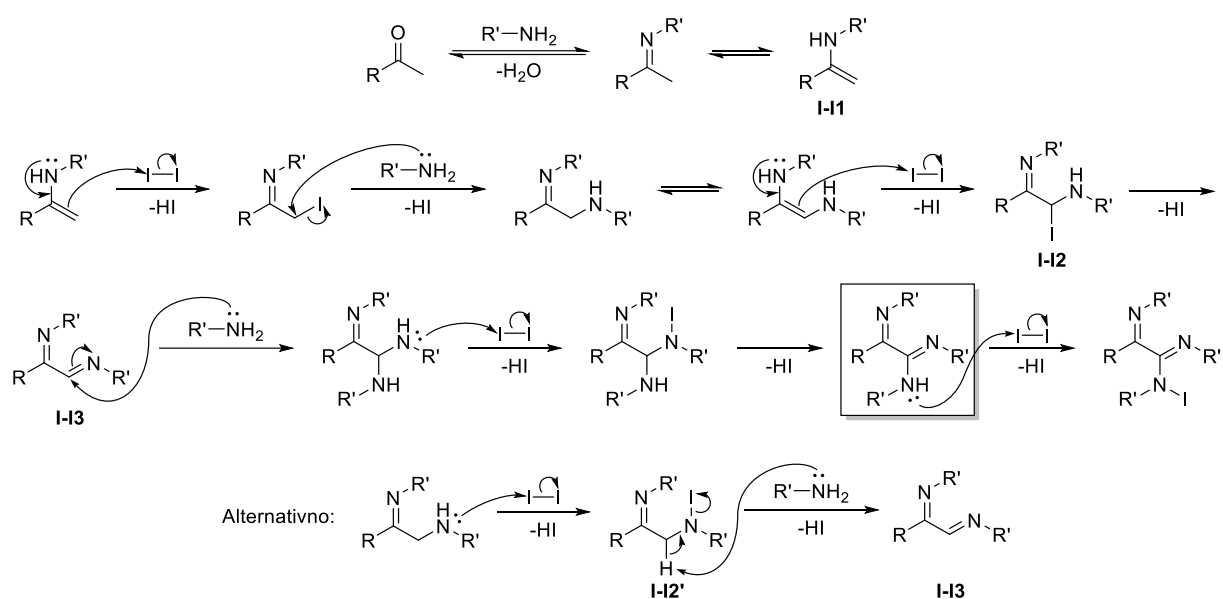
^cMol % od ukupnog prinosa, utvrđeni na osnovu kombinacije GC-MS- i ¹H NMR-analize.

Reakcije 4'-metoksiacetofenona i ekvimolarne smeše izobutilamina i propilamina, metilamina i *sec*-butilamina dale su 4 očekivana „mešovita“ α -iminoamidina u nejednakim količinama (tabela 4.3.4). Kada je *sec*-butilamin pomešan sa izobutilaminom, relativne količine dobijenih proizvoda odražavale su voluminoznost korišćenih amina, tj. *sec*-butilamin je mnogo manje bio prisutan u strukturi mešovutih α -iminoamidina.

Analogni eksperimenti su pokušani sa acetofenonima različite elektrofilnosti i izobutilaminom. U slučaju acetofenona sa elektron-donorskim grupama, prinos α -iminoamidina je bio veći, dok su reakcije u kojima su korišćeni acetofenoni sa elektron-akceptorskim grupama dale niže prinose, pri čemu su tada imidazoli (**IM4**, šema 4.3.2) bili glavni proizvodi. Kada je pokušana reakcija 2'-aminoacetofenona i izobutilamina, ali sa bržim dodavanjem joda u reakcionu smešu, proizvod ciklizacije, analog imidazola, bio je glavni sporedni proizvod (**C2**, šema 4.3.2), uporediv sa količinom indola **C1** (šema 4.3.2), cikličnim analogom α -iminoamidina. U poslednjoj reakciji dobijen je još jedan zanimljiv proizvod, diimin izoindiga (**C4**, šema 4.3.2), koji je najverovatnije nastao oksidacijom-dimerizacijom

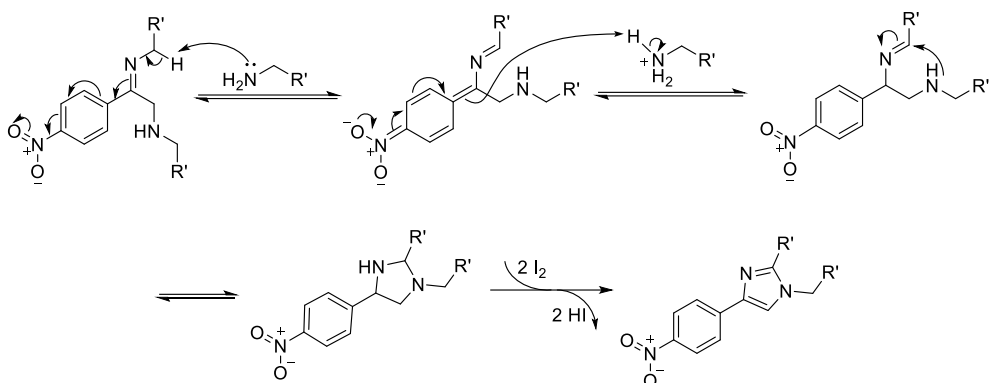
jedinjenja **C1** na vazduhu. Metil-ketoni koji imaju enolizabilne vodonike u oba α -položaja, daju samo malu količinu α -iminoamidina, zajedno sa mnoštvom strukturno različitih proizvoda, u zavisnosti od reakcionih uslova i obrade, kao što su α -oksotioamidi, α -oksoamidi i proizvodi reakcija ciklizacija (**C7**, **KT3**, **KAM2**, šema 4.3.2). Kada je reakcija pokušana sa β -diketonima, dobijeni su amidi sa tri ugljenikova atoma manje.

Najverovatniji mehanizam formiranja α -iminoamidina, direktno iz metil-ketona u prisustvu joda, predstavljen je na šemi 4.3.3. Pretpostavlja se da reakcija započinje α -jodovanjem *in situ* formiranog enamina (**I-I1**). Naknadnom, sporom reakcijom nukleofilne supstitucije sa aminom, praćenom jodovanjem (**I-I2/I-I2'**), i eliminacijom, sveukupno oksidacijom, dobija se intermedijerni diimin (**I-I3**). Adicija amina, praćena ponovnom oksidacijom jodom, dovodi do građenja α -iminoamidina. Verovatno je da se formirani proizvod dalje joduje²²³, ali, s obzirom na to da se obrada reakcione smeše vrši pod redukcionim uslovima, izolovan je α -iminoamidin.



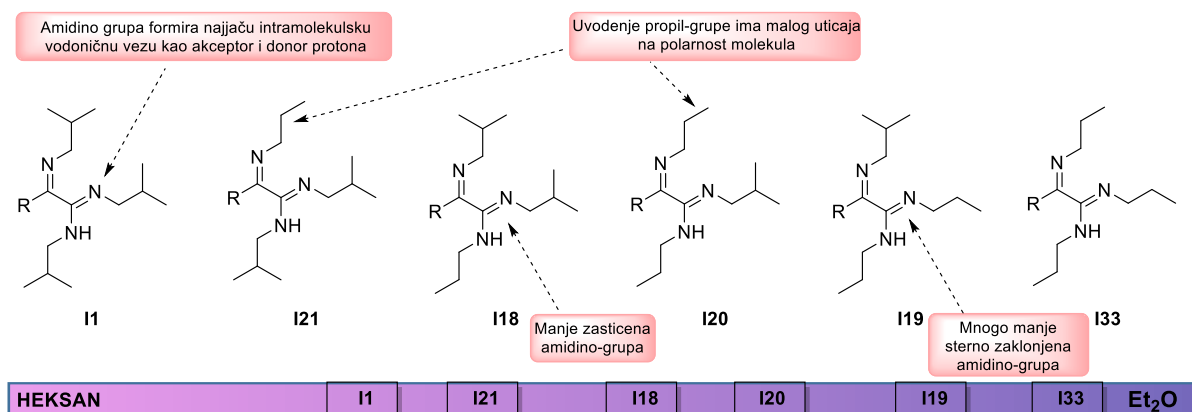
Šema 4.3.3. Predloženi mehanizam dobijanja α -iminoamidina

Imidazoli, dobijeni iz elektrofilnih aril-metil-ketona kao što je **IM4**, mogu da nastanu iz nekoliko intermedijera, npr. iz intermedijera **I-I3** u mehanizmu predloženom na šemi 4.3.3, putem oksidativne transformacije alkil-lanaca, praćene ciklizacijom i daljom oksidacijom, kao i iz α -aminoimina, intermedijera nižeg oksidacionog stanja, takođe ciklizacijom i oksidacijom, kao što je prikazano na šemi 4.3.4.



Šema 4.3.4. Predloženi mehanizam dobijanja imidazola na primeru jedinjenja **IM4**

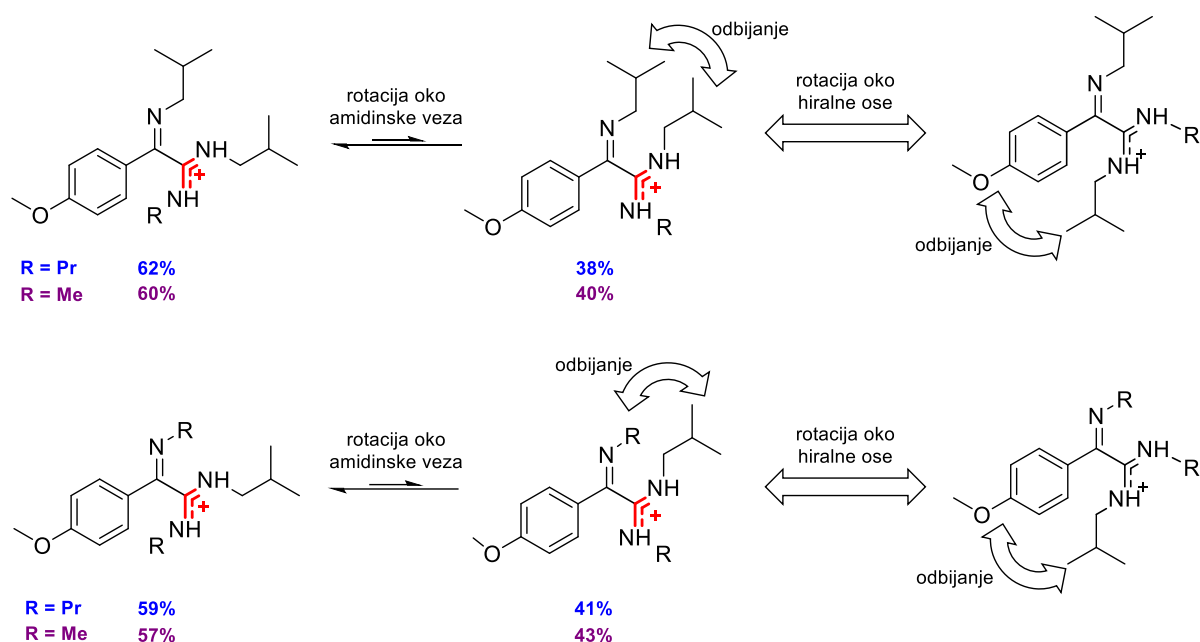
Razlika u polarnosti, odnosno lipofilnosti α -iminoamidina je lako uočena u toku hromatografskog prečišćavanja, gde je utvrđeno da se polarnost značajno smanjuje sa dužinom i voluminoznošću alkil-lanaca vezanih za imino-grupu, a posebno azotove atome amidino-grupe. Na primer, smeša heksan:Et₂O 3:1 (v/v) zasićena sa NH₃ korišćena je za prečišćavanje jedinjenja **I5** (prilog I5) koje sadrži tri izobutil-grupe, dok je etar zasićen sa NH₃ bio potreban za eluiranje jedinjenja **I10** (prilog I10), koji sadrži tri propil-grupe. Redosled eluiranja mešovitih α -iminoamidina, koji sadrže izobutil- i propil-grupe, sa kolone SiO₂, pokazala je da su interakcije silicijum-dioksida sa amidino-grupom jače od onih sa iminskim delom molekula (šema 4.3.5). Očekivano, razlika je bila još izraženija u slučaju jedinjenja koja sadrže metilamin za čije hromatografsko razdvajanje je bila potrebna gradijentna hromatografija, a najpolarniji α -iminoamidini su eluirani smešom metanol:Et₂O 1:4, v/v).



Šema 4.3.5. Redosled eluiranja mešovitih α -iminoamidina 4'-metoksiacetofenona i izobutilamina i propilamina, sa kolone SiO₂, i procenjena skala relativne polarnosti

Mešoviti α -iminoamidini koji sadrže dva različita alkil-lanca vezana za *N* i *N'* atome amidino-grupe pokazali su sporu izomerizaciju između dve moguće geometrije nalik *E,Z*. Razlike u udelima između ovih izomera odražavale su sterne interakcije između alkil-lanaca

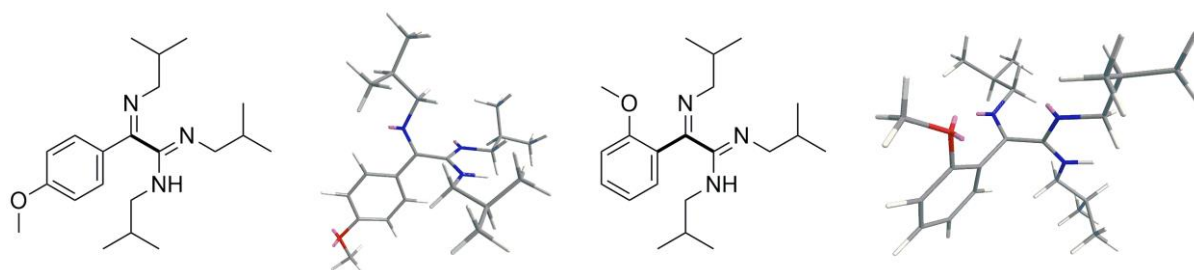
imino- i amidino-grupa, kao i unutar amidino-grupe. Ravnoteža između ovih izomera je prikazana na šemi 4.3.6, koja pokazuje da je stabilniji izomer sa voluminoznijom grupom u *Z*-konfiguraciji, sa oko 60% zastupljenosti, od onog sa voluminoznijom grupom u *E*-konfiguraciji. Razlika je bila izraženija kada je iminski alkil-niz bio voluminozniji, odnosno u slučaju izobutil-grupe. Relativna zastupljenost izomera je iskorišćena za procenu razlike u energiji odbijanja, koja iznosi 0,32–0,55 kcal/mol. Spektralni podaci ovih izomera dobijeni su iz NMR-spektara njihove smeše, korišćenjem, pored detaljne analize 1D- i 2D-NMR-spektara, i spinske simulacije (prilog I19, I20, I29 i I30).



Šema 4.3.6. Ravnoteža između *E,Z*-dijastereomera jedinjenja **I18**, **I20**, **I29** i **I30**, utvrđena na osnovu ^1H NMR-analize

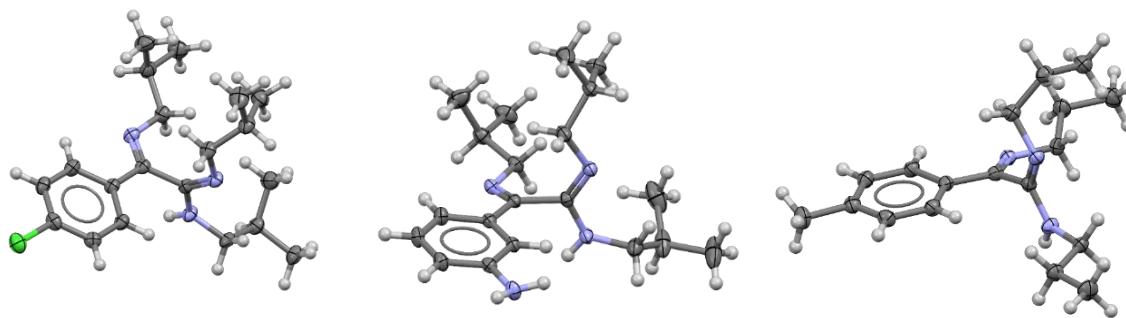
Važno je pomenuti da se u alkil-nizovima α -iminoamidina javljaju dijastereotopni vodonici (jasno vidljivi u ^1H NMR-spektrima; videti prilog). Ovo se može objasniti ograničenom rotacijom oko hiralne ose koja postoji duž amidin-imin C–C veze, uzrokovane “asimetrijom“ *E,Z*-izomera amidina. Slična pojava atropizomerije je uočena kod α,β -nezasićenih amidina.²²⁴ U slučaju aril-grupa koje poseduju *orto*-supstituent, metoksi-grupu u jedinjenjima **I13** (šema 4.3.7) i **I14** (prilog I14), javlja se dodatna hiralna osa što dovodi do pojave dijastereomera. Spektralni podaci dijastereomera su, kao i u slučaju mešovitih α -iminoamidina, dobijeni iz spektara njihove smeše uz pomoć spinske simulacije (prilog I13 i I14). Isti dijastereomer je bio dominantan u oba slučaja: odnos 77:23 u α -iminoamidinu sa izobutil-grupama (**I13**), i 75:25 u onom sa propil-grupama (**I14**), a mala razlika bi mogla poticati od izraženije sterne smetnje, odnosno odbijanja *orto*-metoksi-grupe i *E*-alkil niza

amidino-grupe (šema 4.3.7). Razlika u zastupljenosti izomera je bila još izraženija kada je korišćen 1'-hidroksiacetonafton (88:12). Relativna zastupljenost α -iminoamidina dobijenih iz *ortho*-metoksiacetofenona i 1'-hidroksiacetonaftona je iskorišćena za procenu razlike u energiji odbijanja, i iznosi 1,25–2,26 kcal/mol.



Šema 4.3.7. Strukturne formule i 3D-modeli α -iminoamidina **II** i **III**, koji sadrže jednu ili više hiralnih osa

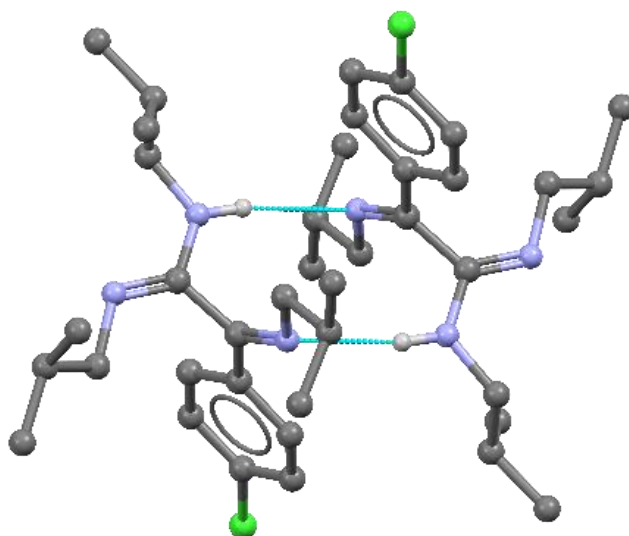
Molekulske strukture jedinjenja **II-IV** su prikazane na slikama 4.3.8. i 4.3.9. Kako molekuli sadrže α -iminoamidinski fragment, $\text{N}=\text{C}-\text{C}(-\text{NH})=\text{N}$, koji je do sada nepoznat u hemiji, vredno je izdvojiti odabrane strukturne parametre (tabela 4.3.5). Dužine pojedinačnih veza u α -iminoamidinskom fragmentu ne odstupaju od uobičajenih vrednosti nađenih u jedinjenjima koja sadrže slične strukturne fragmente. Tako je C–C rastojanje od 1.52 Å tipično za $\text{C}(sp^2)-\text{C}(sp^2)$ jednostruku vezu, dok su oba N=C rastojanja (1.28 Å) u skladu sa očekivanim vrednostima za formalno dvostruku C=N vezu koju formiraju sp^2 hibridizovani atomi. Dužina veze u C–NH amidno fragmentu (1.37 Å) je uporediva sa onim nađenim u drugim amidinima. Svi molekuli imaju sličnu konformaciju u kojoj apsolutna vrednost torzionog ugla $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ ima vrednosti u opsegu 95–101°.



Slika 4.3.9. Molekulske strukture jedinjenja **II-IV**. Anizotropni parametri pomeranja nevodoničnih atoma su prikazani elipsoidima kojima odgovara verovatnoća nalaženja centra atoma od 50%.

Atomi vodonika su prikazani sferama proizvoljnog poluprečnika radi preglednosti.

Od intermolekulskih interakcija se kao zajedničko svojstvo može izdvojiti uspostavljanje vodonično-vezanog dimera. Na ovaj način nastaje prsten od 10 atoma, povezan sa dve vodonične veze sa dva donora i dva akceptora (slika 4.3.10).



Slika 4.3.10. Vodonično vezani dimer na primeru jedinjenja **I4**. Atomi vodonika vezani za atome ugljenika su izostavljeni radi preglednosti.

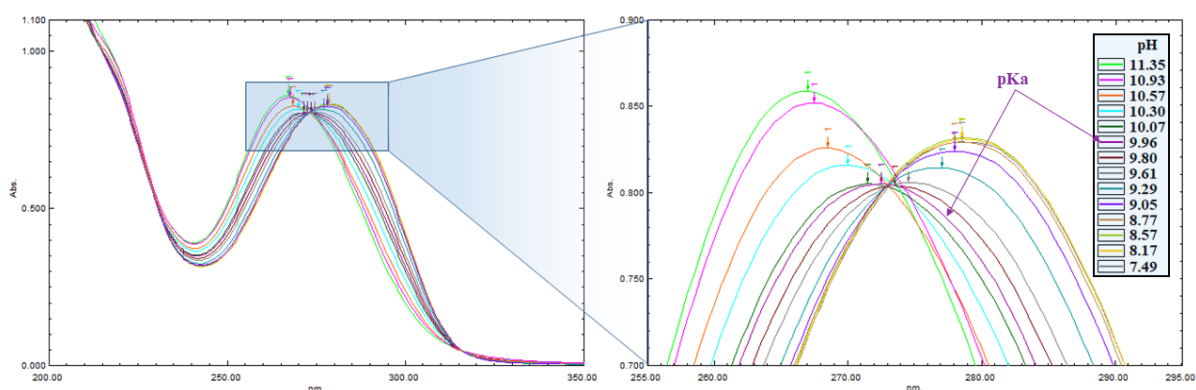
Tabela 4.3.5. Odabrani strukturni parametri α -iminoamidinskog fragmenta

	I1	I2-a*	I2-b*	I2-c*	I3	I4
Dužine veza, Å						
N=C-C(-NH)=N	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28
N=C-C(-NH)=N	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52	1.52
N=C-C(-NH)=N	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28
N=C-C(-NH)=N	1.36	1.36	1.36	1.36	1.36	1.37
Torzioni ugao, °						
N=C-C=N	95	100	100	-98	101	100

* U asimetričnoj jedinici se nalaze tri kristalografski nezavisna molekula

Kiselost protonovanih α -iminoamidina određivana je volumetrijski praćenjem pomoću UV–Vis spektrometrije. pK_a Vrednosti α -iminoamidinijum jona dobijenih korišćenjem alifatičnih amina iznosile su približno 10 (primer slika 4.3.11), dok je izmerena pK_a vrednost α -iminoamidijum jona dobijenog korišćenjem anilina (jedinjenje **I6** (prilog I6)) bila 3,5 (prilog I6.9). Dakle, pod fiziološkim uslovima, α -iminoamidini su se nalazili u protonovanom obliku, a oni dobijeni iz n -pentil amina i amina kraćeg alifatičnog niza su bili prilično rastvorni u vodi. Rastvorljivost najmanje rastvornih od pomenutih, izvedenih iz n -pentilamina, bila je reda veličine nekoliko mikrograma po mililitru. Pored toga, α -iminoamidini dobijeni iz propilamina i amina dužeg alifatičnog niza su veoma lipofilni, što je zaključeno na osnovu njihove visoke rastvorljivosti u pentanu i drugim nepolarnim organskim rastvaračima, kao i vrednosti koeficijenta raspodele n -oktanol/voda odnosno oktanol/PBS (za **IA1** $ClogP_{ov}$ iznosi oko 6, a $ClogP_{oPBS}$ oko 2,8).

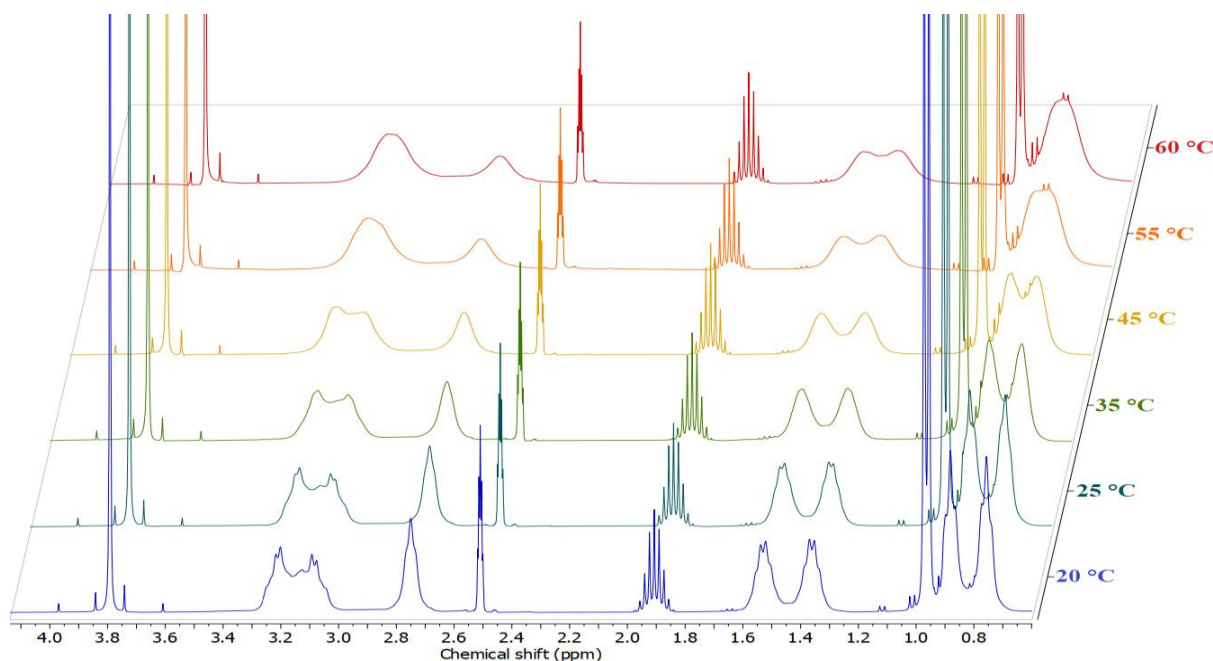
Navedena biološki važna svojstva – kombinacija podesive baznosti i lipofilnosti, promenom dužine alkil-niza amina, od ogromnog je značaja, zbog čega α -iminoamidini predstavljaju odlične kandidate za skrining bioloških aktivnosti. Pokazalo se da α -iminoamidini ispunjavaju nekoliko veoma važnih uslova potencijalnih antiparazitskih lekova – baznost potrebnu za akumulaciju u kiselim vakuolama parazita i mogućnost da prolaze kroz biološke membrane (uključujući krvno-moždanu barijeru), što bi im olakšalo/omogućilo da dođu do parazita koji se nalaze unutar ćelija domaćina.



Slika 4.3.11. UV-spektar jedinjenja **I10** u opsegu pH vrednosti od 7,49 do 11,35

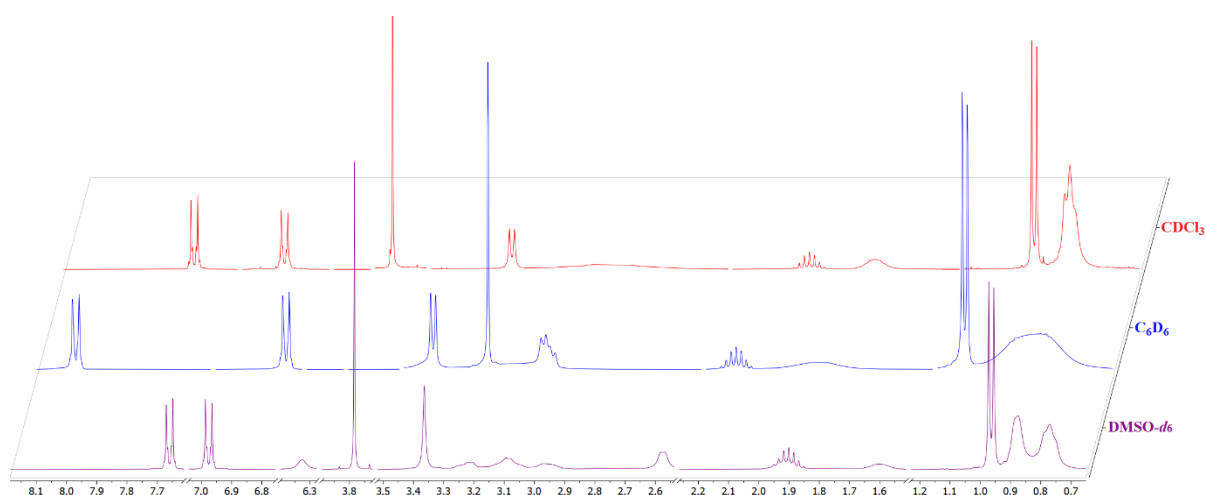
Kao što je ranije pomenuto, zbog srednje brzine izmene protona i procesa izomerizacije između stereoizomernih amidina, ^{125}H - i ^{13}C -NMR-spektri neprotonovanih α -iminoamidina u $\text{DMSO-}d_6$ bili su neinformativni i sastojali se uglavnom od širokih signala. Zagrevanje uzorka α -iminoamidina **I1** u $\text{DMSO-}d_6$ od 20 do 60 °C dovelo je do koalescencije nekih signala u ^1H

NMR-spektru (slika 4.3.12), odakle je izračunata energija aktivacije za rotaciju oko amidinskih veza (16,3 kcal/mol), koja je u saglasnosti sa prethodno poznatim vrednostima.¹²⁸

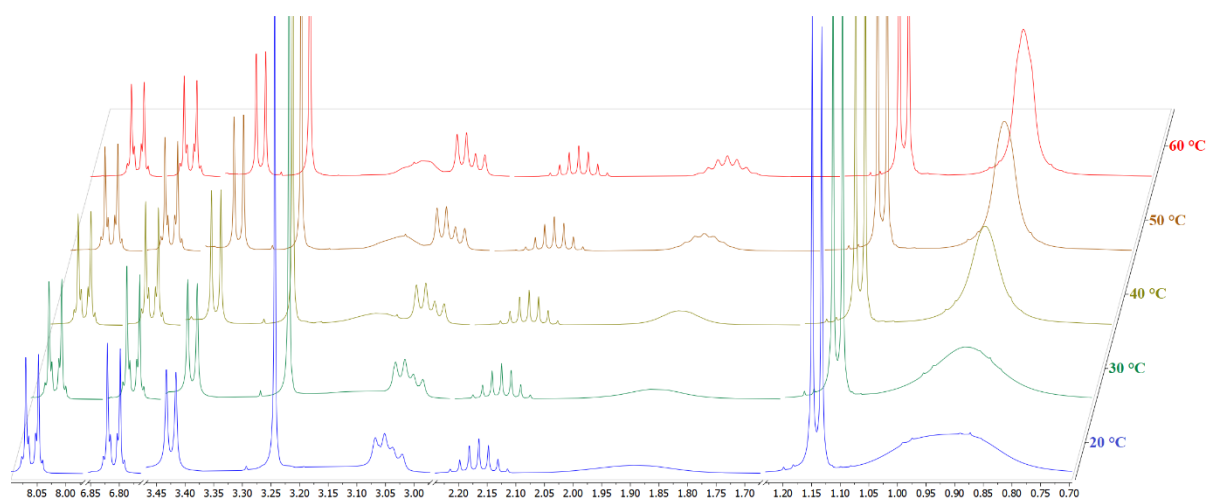


Slika 4.3.12. Uvećanja ¹H NMR-spektara α-iminoamidina **II** snimljenih u DMSO-*d*₆ na temperaturama od 20 do 60 °C

Analizom spektara snimljenih u deuterisanom benzenu i deuterisanom hlorofomu utvrđeno je da su brzine izmene protona i procesi izomerizacije između stereoisomernih amidina u ovim rastvaračima značajno veća od istih procesa u DMSO-*d*₆, naročito u CDCl₃, verovatno zbog značajno veće kiselosti vodonika (deuterijuma) rastvarača. Povećanje brzine ovih procesa dovelo je do koalescencije signala koji potiču od vodonika alkil-grupa vezanih za amidinske azote (slika 4.3.13). Ovi podaci su u saglasnosti sa literaturom.¹²⁸ Analogno eksperimentu zagrevanja uzorka α-iminoamidina **II** u DMSO-*d*₆ urađen je i eksperiment sa C₆D₆, koji je takođe zagrevan od 20 do 60 °C (slika 4.3.14). Kako je temperatura koalescencije signala u benzenu već oko 20 °C, dodatno zagrevanje dovelo je do izoštravanja signala.

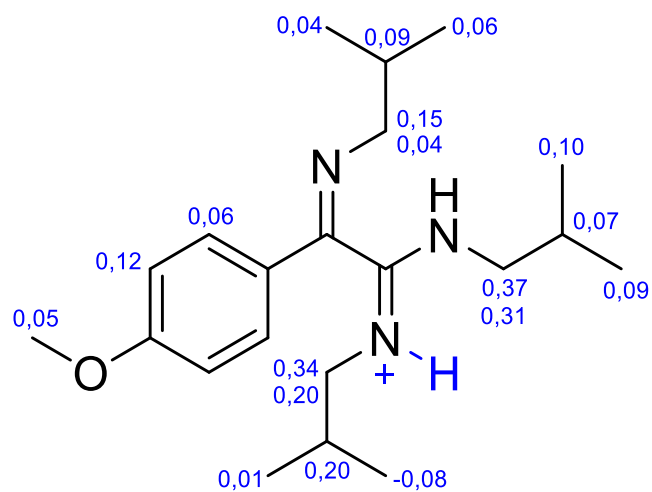


Slika 4.3.13. Uvećanja ^1H NMR-spektra α -iminoamidina **II** snimljenih u različitim rastvaračima



Slika 4.3.14. Uvećanja ^1H NMR-spektra α -iminoamidina **II** snimljenih u C_6D_6 na temperaturama od 20 do 60 °C

Dodatak trifluorsirćetne kiseline u rastvor α -iminoamidina u $\text{DMSO}-d_6$ rezultira dobijanjem oštih i razdvojenih signala u njihovim ^1H - i ^{13}C -NMR-spektrima (slika 4.3.3 i 4.3.4, prilog, I1.13 i I1.14), ali takođe utiče i na hemijska pomeranja ovih signala. U protonovanim α -iminoamidinima, odnosno u rastvorima α -iminoamidinijum-trifluoracetata, pomeranja signala koja potiču od analognih protona slobodne baze u ^1H NMR-spektrima su uglavnom veća za do 0,4 ppm (slika 4.3.15). Najviše se razlikuju pomeranja vodonika na ugljenicima E-1 i Z-1 (ugljenici direktno vezani za azote amidino-grupe), što jasno ukazuje da se protonuje amidino-grupa.



Šema 4.3.15. Razlika u hemijskim pomeranjima u ^1H NMR-spektrima **II**-trifluoracetata i **II**

5. Izvod

U prvom delu doktorske disertacije pod nazivom „Ispitivanje reakcija građenja acetala, pomoću trifenilfosfina i ugljen-tetrahlorida, i oksidativnog aminovanja metil-ketona pomoću joda i amina“ razvijena je nova metoda za sintezu acetala korišćenjem $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ kombinacije reagenasa direktno iz aldehida i stehiometrijske količine alkohola pod neutralnim uslovima. U cilju optimizacije ove metode sinteze, i ispitivanja dosega reakcije, ispitana je reaktivnost različitih alkohola, karbonilnih jedinjenja, odvijanje reakcije u različitim reakcionim medijumima, pri različitim temperaturama, a varirana je i dužina vođenja reakcije. Ova metoda iskorišćena je za sintezu preko 100 strukturno različitih acetala, kako u alkoholnom tako i u aldehidnom delu molekula. Kinetika acetalizacije posredovane kombinacijom reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ razlikovala se od acetalizacije katalizovane kiselinom – elektrofilniji aldehidi reagovali su brže u ovoj reakciji, za razliku od reakcije katalizovane kiselinom.

Činjenica da se ova reakcija odvija na sobnoj temperaturi i ne zahteva dodavanje kiselog katalizatora predstavlja veliku prednost. Umesto kiseline, *in situ* generisan reaktivni intermedijer, trifenilhlorfosfonijum-katjon, igra ulogu aktivatora i reagensa. Ukoliko vreme reakcije ne predstavlja prepreku (tipično dva dana), ovde razvijena sintetska metodologija je idealna za pripremu acetala od alifatičnih i jako elektrofilnih aromatičnih aldehida. Na ovaj način moguće je izvršiti selektivnu acetalizaciju aldehida u prisustvu ketona, odnosno aldehida manje elektrofilnosti. Reakcija se takođe može uspešno izvesti u drugim rastvaračima (THF, MeCN), dok se CCl_4 dodaje samo u stehiometrijskim količinama. Iako donekle skraćuje vreme reakcije, primena rastvarača zahteva anhidrovane rastvarače i otežava njenu obradu. Predložena je nova metoda za prečišćavanje sintetisanih acetala koja podrazumeva particiju između pentana i acetonitrila, bez primene hromatografije. Svi sintetisani acetali u potpunosti su spektralno okarakterisani (^1H i ^{13}C NMR, UV, IC, MS).

Upotrebom hiralnih alkohola, odnosno racemskih smeša istih, u reakciji acetalizacije dobijene su smeše dijastereomernih acetala. Izvršena je NMR-spektralna analiza smeše dijastereomernih acetala sintetisanih iz 2-fluorbenzaldehida i racemske smeše 4-metilpentan-2-ola. Simulirani ^1H i ^{13}C NMR-spektri pojedinačnih dijastereomera, kao i njihovi preklopljeni i sumirani spektri su upoređeni sa eksperimentalnim spektrima. Spinska simulacija signala vodonika bila je posebno korisna za asignaciju aromatičnog dela molekula i dijastereotopnih protona metilenskih grupa. NMR-spektralni podaci izomera – hemijska pomeranja, konstante kuplovanja, HMBC- i NOESY-interakcije sistematizovani su u odgovarajućim tabelama i šemama.

Korišćenjem kombinacije reagenasa $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ izvršena je sinteza tetrahidrofuranyl-acetala iz alkohola i autooksidovanog tetrahidrofurana. Ova reakcija primenjena je za sintezu acetala strukturno različitih alkohola. Svi *n*-alkoholi dali su približno jednake prinose dok su sekundarni alkoholi dali nešto slabije prinose. Alilni/benzilni alkoholi su dali nešto niže prinose u poređenju sa prethodnim, verovatno zbog brzih sporednih reakcija kojima podležu. Tercijarni alkohol podvrgnut ovoj reakciji bio je znatno manje reaktivan, te je i posle 7 dana mešanja tek 15 – 20% alkohola bilo konvertovano u acetal. Korišćenje fenola i karboksilnih kiselina kao nukleofila u ovoj reakciji nije bilo uspešno.

Kada je pokušana reakcija acetalizacije (\pm)-citronelola rezultujuća smeša sadržavala je diastereomerne tetrahidrofuranyl-acetale, čije hromatografsko razdvajanje je veoma zahtevno. Ovde je po prvi put izvršena potpuna NMR-analiza diastereomernih tetrahidrofuranyl-acetala citronelola direktno iz smeše bez prethodnog razdvajanja. ^1H NMR-analiza je izvršena manuelnim iterativnim podešavanjem vrednosti δ_{H} i J (prethodno izračunatih korišćenjem programa *Spartan*) da bi se uklopile u eksperimentalno dobijene vrednosti, nakon čega je usledila dalja optimizacija korišćenjem *MestreNova* softvera. Upoređeni su simulirani ^1H i ^{13}C NMR-spektri pojedinačnih diastereomera, kao i njihovi preklopljeni i sumirani spektri sa snimljenim eksperimentalnim spektrima. Spinska simulacija signala protona bila je posebno korisna za asignaciju diastereotopnih protona tetrahidrofuranyl-dela molekula i razlikovanje diastereomera. NMR-spektralni podaci pojedinačnih diastereomera – hemijska pomeranja, konstante kuplovanja, HMBC- i NOESY-interakcije, sistematizovane su u odgovarajućim tabelama i šemama. Prema našim saznanjima, ovo je prvi put da je izvršena kompletna asignacija tetrahidrofuranyl-grupe, a podaci dobijeni ovde mogu biti od velikog značaja za korišćenje ove zaštitne grupe u budućnosti.

U drugom delu ove doktorske disertacije razvijena je nova metoda za sintezu α -iminoamidina, do sada nepoznate funkcionalne grupe, iz aromatičnih metil-ketona (acetofenona) i amina. Doseg reakcije ispitan je na primeru reakcije 4'-metoksiacetofenona sa različitim aminima. Najveći prinosi su dobijeni kada su korišćeni sterno nezaklonjeni amini sa 3-5 ugljenikovih atoma. Ovakve α -iminoamidine je takođe najlakše dobiti u čistom obliku, hromatografijom na koloni i/ili rekristalizacijom. Kada su korišćeni *sec*-butilamin i etilendiamin, nije izolovan α -iminoamidin, već su kao glavni proizvodi dobijeni amid i imidazol, sa jednim atomom ugljenika manje. Reakcije 4'-metoksiacetofenona i ekvimolarne smeše izobutilamina i propilamina ili metilamina dale su 4 očekivana „mešovita“ α -iminoamidina u nejednakim količinama. Acetofenoni sa elektron-donorskim grupama su u

ovoj reakciji davali veće prinose α -iminoamidina, dok su oni sa elektron-akceptorskim grupama davali niže prinose, pri čemu su u tom slučaju nastajale i značajne količine odgovarajućih imidazola. Redukcija dobijenih α -iminoamidina je uspešno izvedena koristeći LiAlH_4 i NaBH_4 , pri čemu je nastajao diamin. Selektivna hidroliza α -iminoamidina do α -oksoamidina je efikasno izvedena korišćenjem 1 M hlorovodonične kiseline.

Na ovaj način je dobijeno oko 100 novih α -iminoamidina, od kojih 32 je potpuno spektralno okarakterisano (1D-, 2D-NMR, MS, IR i UV-Vis). U slučaju onih sa aril-grupama koje poseduju *orto*-supstituent postoje dve hiralne ose što uzrokuje pojavu diastereomera zbog ograničene rotacije oko odgovarajućih sigma veza. Ova reakcija takođe može predstavljati sintetički pristup za dobijanje α -ketoamidina, imidazola, α -ketoamida, 1,2-diamina, α -ketotioamida i drugih jedinjenja, među kojima je 18 jedinjenja potpuno spektralno okarakterisano.

Izmerena je pK_a vrednost protonovanih α -iminoamidina – iznosi oko 10 i oko 3,5, za amidine dobijene korišćenjem alifatičnih amina, odnosno anilina. Pod fiziološkim uslovima α -iminoamidini dobijeni iz alifatičnih amina se nalaze u protonovanom obliku i vodorastvorni su, dok su neprotonovani α -iminoamidini dobijeni iz propilamina i amina dužeg alifatičnog niza veoma lipofilni. Kombinacija podesive baznosti i lipofilnosti, promenom dužine alkil-niza amina, od ogromnog je interesa, zbog čega α -iminoamidini predstavljaju odlične kandidate za skrining bioloških aktivnosti, a ispunjavaju i nekoliko veoma važnih uslova kao potencijalni antiparazitski lekovi.

6. Summary

The first part of the doctoral dissertation entitled "Investigation of acetal formation reactions effectuated by triphenylphosphine and carbon tetrachloride, and oxidative amination of methyl ketones by iodine and amines", focuses on the development of new methods for synthesizing acetals using the combination of reagents PPh₃ and CCl₄ directly from aldehydes and stoichiometric amounts of alcohol under neutral conditions. To optimize the reaction and to examine its scope, as well as the reaction rate, various alcohols, carbonyl compounds, and different reaction media were studied. The temperature at which the reaction takes place, as well as the reaction time were also varied. This method was used for the synthesis of over 100 structurally diverse acetals, both in the alcohol and in the aldehyde part of the molecule. The kinetics of acetalization mediated by the combination of reagents PPh₃ and CCl₄ differed from acid-catalyzed acetalization. More electrophilic aldehydes exhibited greater reactivity than less electrophilic ones in this reaction, the opposite of what was observed in the acid-catalyzed reaction.

An advantage of this reaction is the fact that it takes place at room temperature and does not require the addition of an acid catalyst. Instead of the acid, an *in situ-generated* reactive intermediate, the chlorotriphenylphosphonium cation, is the activator and the reagent. If longer reaction times are not an obstacle (typically two days), the synthetic methodology developed here is ideal for the preparation of acetals from aliphatic and strongly electrophilic aromatic aldehydes. In this way, it is possible to carry out selective acetalization of aldehydes in the presence of ketones, or less electrophilic aldehydes. The reaction can also be successfully performed in other solvents (THF, MeCN), while CCl₄ is added only in stoichiometric amounts. Although the addition of solvents shortens the reaction time, it requires anhydrous solvents and a more complex reaction workup. A novel approach for purifying synthesized acetals is introduced, involving a partition between pentane and acetonitrile, eliminating the need for chromatography. All synthesized acetals herein were fully spectrally characterized (¹H and ¹³C NMR, UV, IR, MS).

The acetalization of aldehydes using racemic mixtures of chiral alcohols resulted in the formation of a mixture of diastereomeric acetals, characterized by complex NMR spectra. A detailed NMR spectral analysis was carried out on the diastereomeric acetal mixture synthesized from 2-fluorobenzaldehyde and the racemic blend of 4-methylpentan-2-ol. Simulated ¹H and ¹³C NMR spectra of individual diastereomers, as well as their superimposed and summed spectra were compared with experimental spectra. The spin simulation was particularly useful for the assignment of the aromatic part of the molecule and the

diastereotopic protons of the methylene groups. NMR spectral data of isomers – chemical shifts, coupling constants, HMBC and NOESY interactions are systematized in appropriate tables and schemes.

The PPh₃-CCl₄ reagent combination was employed for the synthesis of tetrahydrofuranyl acetals from various alcohols and autoxidized tetrahydrofuran. Linear chain alcohols yielded favorable yields, with secondary alcohols providing slightly lower yields. Allyl and benzyl alcohols gave slightly lower yields compared to the former, probably due to faster side reactions. The tertiary alcohols used in this reaction displayed notably lower reactivity. Even after seven days of mixing, only 15-20% of the alcohol were converted into the appropriate acetal. Phenols and carboxylic acids did not yield the desired products in this reaction.

When acetalization was attempted using a mixture of enantiomeric alcohols, the resulting mixture contained diastereomeric acetals. The NMR spectral analysis of diastereomeric tetrahydrofuranyl acetals of racemic citronellol, as well as the corresponding acetal of *cis*-3-hexen-1-ol was successfully performed. Conformational analysis and calculation of coupling constants were done using the Spartan software and Karplus equation, followed by manual adjustments to correspond to the experimental values, using MestreNova software. Spin simulation of proton signals allowed the assignment of diastereotopic protons of the tetrahydrofuranyl moiety and diastereomer discrimination. The assignment of the tetrahydrofuranyl moiety was achieved for the first time, providing valuable data for the future utilization of this protecting group.

In the second part of this doctoral dissertation, a novel method for the synthesis of α -iminoamidines, a previously unknown functional group, was developed. This synthesis was achieved by reacting aromatic methyl ketones (specifically acetophenones) with various amines. The extent of the reaction was assessed using the example of 4'-methoxyacetophenone reacting with different amines. The highest yields were obtained when sterically unhindered amines, containing 3-5 carbon atoms, were employed. These particular α -iminoamidines were also the easiest to purify, typically via column chromatography and/or recrystallization. Interestingly, when *sec*-butylamine and ethylenediamine were used, α -iminoamidine was not isolated; instead, an amide and an imidazole, respectively, both containing one less carbon atom, were the primary products. Reactions involving 4'-methoxyacetophenone and equimolar mixtures of isobutylamine and propylamine or methylamine yielded four distinct "mixed" α -iminoamidines, in unequal quantities. Acetophenones featuring electron-donating groups

resulted in higher yields of α -iminoamidines, while those with electron-accepting groups yielded lower yields, often accompanied by the formation of the corresponding imidazoles. The obtained α -iminoamidines were successfully reduced using LiAlH_4 and NaBH_4 to produce the corresponding diamines. Additionally, selective hydrolysis of α -iminoamidine to α -oxoamidine was efficiently accomplished using 1 M hydrochloric acid.

Through this methodology, approximately 100 new α -iminoamidines were synthesized, 32 of which were fully spectrally characterized (including 1D and 2D NMR, MS, IR, and UV-Vis analyses). In the case of those with aryl groups possessing an *ortho* substituent, the presence of two chiral axes cause the appearance of diastereomers, due to hindered rotation around the corresponding sigma bonds. Moreover, this synthetic approach serves as a versatile route for obtaining various compounds, including α -ketoamidines, imidazoles, α -ketoamides, 1,2-diamine, α -ketothioamides, and more. Among these compounds, 18 were characterized using 1D and 2D NMR, along with MS analyses.

The pKa values of protonated α -iminoamidines were determined, with a value of approximately 10 for those obtained using aliphatic amines and around 3.5 for amidines derived from aniline. Under physiological conditions, α -iminoamidines synthesized from aliphatic amines exist in their protonated form and are water soluble. At the same time, α -iminoamidines obtained from propylamines and longer aliphatic chain amines, in their non-protonated form, exhibit high lipophilicity. The combination of adjustable both basicity and lipophilicity by varying the length of the alkyl chain in amines is of significant interest. Consequently, α -iminoamidines represent promising candidates for screening biological activity testing. They meet several crucial criteria for potential antiparasitic drugs, making them valuable contenders in this context.

7. Literatura

1. T. Greene, P. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis (4ed)*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2002.
2. E. Schmitz, I. Eichhorn in *The Chemistry of the ether Linkage*, ed. S. Patai, John Wiley & Sons Ltd., London, New York, Sidney, 1967, 7, 310-345.
3. B. Trost, W. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 14542.
4. S. Danishefsky, J. Masters, W. Young, J. Link, L. Snyder, T. Magee, D. Jung, R. Isaacs, W. Bornmann, C. Alaimo, C. Coburn, M. Di Grandi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 2843.
5. E. Corey, M. Ohno, P. Vatakencherry, R. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, 83, 1251.
6. M. Smith, J. March, *March's advanced organic chemistry (6ed)*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
7. M. Barbero, S. Bazzi, S. Cadamuro, S. Dughera, C. Piccinini, *Synthesis*, 2010, 315.
8. H. Fujioka, T. Okitsu, T. Ohnaka, R. Li, O. Kubo, K. Okamoto, Y. Sawama, Y. Kita, *J. Org. Chem.*, 2007, 72, 7898.
9. C. Vo, T. Mitchell, J. Bode, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 14082.
10. S. Yoshioka, M. Oshita, M. Tobisu, N. Chatani, *Org. Lett.*, 2005, 7, 3697.
11. L. Lemiègre, R. Stevens, J. Combret, J. Maddaluno, *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 3, 1308.
12. L. Li, S. Das, S. Sinha, *Org. Lett.*, 2004, 6, 127.
13. H. Mansilla, D. Regás, *Synth. Commun.*, 2006, 36, 2195.
14. D. Kumar, R. Kumar, A. Chakraborti, *Synthesis*, 2008, 8, 1249.
15. C. Chen, S. Weng, J. Kao, C. Lin, M. Jan, *Org. Lett.*, 2005, 7, 3343.
16. N. Leonard, M. Oswald, D. Freiberg, B. Nattier, R. Smith, R. Mohan, *J. Org. Chem.*, 2002, 67, 5202.
17. D. Bradley, G. Williams, M. Lawton, *Green Chem.*, 2008, 10, 914.
18. A. Roy, M. Rahman, S. Das, D. Kundu, S. Kundu, A. Majee, A. Hajra, *Synth. Commun.*, 2009, 39, 590.
19. H. Firouzabadi, N. Iranpoor, B. Karimi, *Synlett*, 1999, 321.
20. S. Velusamy, T. Punniyamurthy, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 4917.
21. B. Kumar, M. A. Aga, A. Rouf, B. A. Shah, S. C. Taneja, *RSC Adv.*, 2014, 4, 21121.
22. L. J. Lambert, M. J. Miller, P. W. Huber, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13, 2341.
23. E. J. Corey, N. M. Weinshenker, T. K. Schaaf, W. Huber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 5675.

24. H. Kusama, R. Hara, S. Kawahara, T. Nishimori, H. Kashima, N. Nakamura, K. Morihira, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 3811.
25. T. Mukaiyama, I. Shiina, H. Iwadare, M. Saitoh, T. Nishimura, N. Ohkawa, H. Sakoh, K. Nishimura, Y.-I. Tani, M. Hasegawa, K. Yamada, K. Saitoh, *Chem. Eur. J.*, 1991, 5, 121.
26. J. D. Winkler, M. B. Rouse, M. F. Greaney, S. J. Harrison, Y. T. Jeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 9726.
27. B. Liu, S. Thayumanavan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139, 2306.
28. I. Ramos-Tomillero, H. Rodriguez, F. Albericio, *Org. Lett.*, 2015, 17, 1680.
29. A. Sharma, I. Ramos-Tomillero, A. El-Faham, E. Nicolas, H. Rodriguez, B. G. de la Torre, F. Albericio, *ChemistryOpen*, 2017, 6, 168.
30. M. Taschner in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, ed. P. Fuchs et al, John Wiley & Sons Inc, 2001.
31. I. Downie, J. Lee, M. Matough, *Chem. Commun.* (London), 1968, 1350.
32. R. Appel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1975, 14, 801.
33. R. Rabinowitz, R. Marcus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 1312.
34. N. Kerru, L. Gummidi, S. Maddila, K. K. Gangu, S. B. Jonnalagadda, *Molecules*, 2020, 25, 1909.
35. N. A. Angeles, F. Villavicencio, C. Guadarrama, D. Corona, E. Cuevas-Yañez, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2010, 21, 905.
36. L. Cao, J. Ding, M. Gao, Z. Wang, J. Li, A. Wu, *Org. Lett.* 2009, 11, 3810.
37. X. Zhang, Lei Wang, *Green Chem.*, 2012, 14, 2141.
38. B. Trost, W. Tang, D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 14785.7
39. H. Adkins, W. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 1365.
40. S. McElvain, M. Curry, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, 70, 3781.
41. E. Simmons, D. Wiley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82, 2290.
42. H. Adkins, B. Nissen, *Org. Synth.*, 1921, 1, 1.
43. E. Oliveto, C. Gerold, E. W. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 13.
44. H. Meerwein, K. Bodenbrenner, F. Zorner, F. Kunert, K. Muller, H. Sasse, H. Schrodtt, Spille, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1955, 67, 374.
45. Reppe and coworkers, *Ann. Chem.*, 1955, 598, 86.
46. A. Bachmann, *Ann. Chem.*, 1883, 218, 44.
47. E. Kohler, C. Addinall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 5, 3728.
48. C. L. Stevens and A. J. Wcinheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 4072.

49. A. Rieche and E. Schmitz, *Chem. Ber.*, 1956, 89, 1254.
50. R. DeWolfe, *Carboxylic ortho acid derivatives: preparation and synthetic applications*, Academic Press, New York, 1970, 44 i 224.
51. G. Bachman, *Org. Synth.*, 1943, 11, 323.
52. S. McElvain, R. Clarke, G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 1967.
53. M. Ansell, B. Gadsby, *J. Chem. Soc.*, 1958, 3318.
54. N. Deno, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, 69, 2233.
55. R. DeWolfe, *Carboxylic ortho acid derivatives: preparation and synthetic applications*, Academic Press, New York, 1970, 229.
56. B. Howk, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 4607.
57. R. DeWolfe, *Carboxylic ortho acid derivatives: preparation and synthetic applications*, Academic Press, New York, 1970, 12.
58. R. Longley, W. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 3079.
59. W. Parham, H. Holmquist, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 913.
60. E. Bergmann, S. Finchas, *Rec. Trav. Chim.*, 1952, 71, 161.
61. W. Tochtermann, U. Walter, A. Mannschreck, *Tetrahedron Lett.*, 1964, 2981.
62. W. Nagata, *Tetrahedron*, 1961, 13, 287.
63. R. Rumpf, S. Marlier, *Bull. Soc. Chim. France.*, 1959, 187.
64. H. Ishikawa, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2059.
65. D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics (88 ed)*, CRC Press, Taylor & Francis, Boca Raton, 2007.
66. D. Lide, G. Milne, *Handbook of Data on Organic Compounds (3 ed)*, RC Press, Inc. Boca Raton, 1994, 2868.
67. M. O'Neil, *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals*, Whitehouse Station, NJ: Merck and Co., Inc., 2006, 1585.
68. C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics: A Concise Introduction (2 ed)*, WileyVCH: Weinheim, 1992.
69. K. Othmer, Kirk Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc. 2004.
70. M. Aghaziaretti, M. Kazemeini, M. Soltanieh, S. Sahebdehfar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 726.
71. S. Hunter, C. Ehrenberger, P. Savage, *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 6229.
72. M. Windholz, *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. (9 ed)*, Merck and Co., Inc., 1976.

73. R. Morrison, R. Boyd, *Organic Chemistry (2 ed)*, 1972, 569.
74. J. Kawalek, A. Andrews. *Drug Metab. Dispos.*, 1980, 8, 380.
75. V. Henderson, A. Smith, *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 1936, 57, 394.
76. D. Barr, J. Rose, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3766.
77. P. Vollhardt, N. Schore, *Organska hemija (2 ed)*, Hajdigraf Beograd, 1996, 431.
78. S. Patterson, *R. T. Chim. Oggi*, 2000, 18, 14.
79. K. Othmer, *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
80. J. Swanston, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 657.
81. Anonymus, *Greener Solvent Alternatives – Brochure*, 2010.
82. C. Noller, *Kemija organskih spojeva*, Tehnička knjiga Zagreb, 1973.
83. G. Burton, K. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 6472.
84. G. Stork, A. Yamashita, J. Adams, G. R. Schulte, R. Chesworth, Y. Miyazaki, J. J. Farmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 11402.
85. J. Verheyden, J. Moffat, *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 2289.
86. J. Calzada, J. Hooz, *J. Org. Chem.*, 1974, 54, 63.
87. R. Weiss, E. Snyder, *J. Org. Chem.*, 1970, 35, 1627
88. R. Aneja, A. Davies, *J. Knaggs, Chem., Commun.*, 1973, 110.
89. E. Snyder, *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 1466.
90. R. Majid, O. Fruchey, W. Johnson, *Tetrahedron Lett.*, 1977, 2999.
91. R. Appel, H. Wihler, *Chem. Ber.*, 1976, 109, 3446.
92. C. Harrison, P. Hodge, *Chem. Commun.*, 1975, 622.
93. S. Regen, D. Lee, *J. Org. Chem.*, 1975, 40, 1669.
94. C. Harrison, P. Hodge, *Chem. Commun.*, 1978, 813.
95. R. Appel, H. Einig, *Anorg. Allg. Chem.*, 1975, 414, 236.
96. N. Isaacs, D. Kirkpatrick, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3869.
97. C. Barry, S. Evans, *J. Org. Chem.*, 1981, 46, 3361.
98. C. Barry, S. Evans, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 24, 661.
99. R. Appel, R. Kleinstück, *Chem. Ber.*, 1974, 107, 5.
100. Y. Ittah, I. Shahak, J. Blum, *J. Org. Chem.*, 1978, 43, 397.
101. V. Stoilova, L. Trifonov, A. S. Orahovats, *Synthesis*, 1979, 105.
102. M. Miller, P. Mattingly, M. Morrison, J. Kerwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7026.

103. E. Yamato, S. Sugasawa, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 4383.
104. R. Appel, R. Kleinstück, K. Ziehn, *Chem. Ber.*, 1971, 104, 1030.
105. R. Juanin, W. Arnold, *HCA*, 1973, 56, 2569.
106. R. Appel, J. Kohnke, *Chem. Ber.*, 1971, 104, 2023.
107. R. Appel, K. Warning, *Chem. Ber.*, 1975, 108, 1437.
108. R. Appel, K. Warning, K. Ziehn, *Chem. Ber.*, 1973, 106, 3450.
109. R. Appel, K. Warning, K. Ziehn, *Chem. Ber.*, 1974, 107, 698.
110. R. Appel, K. Warning, K. Ziehn, *Chem. Ber.*, 1973, 106, 2093.
111. R. Appel, K. Warning, K. Ziehn, *Chem. Ber.*, 1971, 104, 1335
112. R. Appel, K. Warning, K. Ziehn, A. Gilak, *Chem. Ber.*, 1974, 107, 2671.
113. R. Appel, R. Kleinstück, K. Ziehn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, 10, 132.
114. L. Barstow, V. Hruby, *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 1305.
115. G. Stork, D. Morgans, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 7110
116. T. Wieland, A. Seeliger, *Chem. Ber.*, 1971, 104, 3992.
117. Y. Takeuchi, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.*, 1974, 22, 832.
118. R. Appel, G. Bäumer, W. Strüver, *Chem. Ber.*, 1975, 108, 2680.
119. S. Patai, *Carboxylic Acids and Esters*, John Wiley & Sons Ltd., London, 1969.
120. S. Patai, Z. Rappoport, *The chemistry of amidines and imidates*, Volume 2, John Wiley & Sons Ltd., London, 1191.
121. H. A. Favre, W. H. Powell, *Nomenclature of Organic Chemistry, IUPAC Recommendations and Preferred Names*, Royal Society of Chemistry, 2013.
122. E. D. Raczynska, *Polish J. Chem.*, 1993, 67, 1145.
123. M. Baidya, H. Mayr, *Chem. Commun.*, 2008, 1792.
124. A. A. Aly, S. Bräse, M. A. M. Gomaa, *Arkivoc.*, 2018, 85.
125. K. F. Kalz, A. Hausmann, S. Dechert, S. Meyer, M. John, F. Meyer, *Chem. Eur. J.*, 2016, 22, 18190.
126. D. Prevorsek, *J. Phys. Chem.*, 1962, 55, 769.
127. J. C. Grivas, A. Taurins, *Can. J. Chem.*, 1961, 39, 414.
128. S. Patai, *The chemistry of amidines and imidates*, John Wiley & Sons Ltd., London, 1975.
129. H. Günther, *NMR Spectroscopy: An Introduction*, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1984.
130. M. T. Huggins, T. Kesharwani, J. Buttrick, C. Nicholson, *J. Chem. Educ.*, 2020, 97, 1425.

131. I. Wawer, *Magn. Reson. Chem.*, 1989, 27, 577.
132. J. Oszczapowicz, I. Wawer, M. Dargatz, E. Kleinpeter, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1995, 1127.
133. S. Hartmann, V. Brecht, A. W. Frahm, *Magn. Reson. Chem.*, 1999, 37, 69.
134. B. Shainyan, N. N. Chipanina, L. P. Oznobikhina, I. V. Sterkhova, V. Astakhova, M. Moskalik, *Struct. Chem.*, 2023.
135. C. Marzano, S. M. Sbovata, V. Gandin, D. Colavito, E. Del Giudice, R. A. Michelin, A. Venzo, R. Seraglia, F. Benetollo, M. Schiavon, R. Bertani, *J. Med. Chem.*, 2010, 53, 6210.
136. J. Aksić, M. Genčić, N. Stojanović, N. Radulović, D. Zlatković, M. Dimitrijević, Z. Stojanović-Radić, J. Sribljanović, T. Štajner, Lj. Jovanović, *J. Med. Chem.*, 2023, 66, 2084.
137. M. Degardin, S. Wein, T. Durand, R. Escale, H. Vial, Y. Vo-Hoang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2009, 19, 5233.
138. M. Calas, M. Ouattara, G. Piquet, Z. Ziora, Y. Bordat, M. L. Ancelin, R. Escale, H. Vial, *J. Med. Chem.*, 2007, 50, 6307.
139. W. Elliott, M. R. Guda, S. Asuthkar, N. Teluguakula, D. V. R. Prasad, A. J. Tsung, K. K. Velpula, *Biomedicines*, 2021, 9, 1867.
140. F. P. Veras, M. C. Pontelli, C. M. Silva, J. E. Toller-Kawahisa, M. de Lima, D. C. Nascimento, A. H. Schneider, D. Caetité, L. A. Tavares, I. M. Paiva, R. Rosales, D. Colón, R. Martins, I. A. Castro, G. M. Almeida, M. I. F. Lopes, M. N. Benatti, L. P. Bonjorno, M. C. Giannini, R. Luppino-Assad, S. L. Almeida, F. Vilar, R. Santana, V. R. Bollela, M. Auxiliadora-Martins, M. Borges, C. H. Miranda, A. Pazin-Filho, L. L. P. da Silva, L. Cunha, D. S. Zamboni, F. Dal-Pizzol, L. O. Leiria, L. Siyuan, S. Batah, A. Fabro, T. Mauad, M. Dolhnikoff, A. Duarte-Neto, P. Saldiva, T. M. Cunha, J. C. Alves-Filho, E. Arruda, P. Louzada-Junior, R. D. Oliveira, F. Q. Cunha, *J. Exp. Med.*, 2020, 217, e20201129.
141. A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon Press, Ltd., Oxford, England, 1984.
142. A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F.V. Scriven, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Pergamon Press, Ltd., Oxford, England, 1996.
143. B. L. Booth, M. J. Alves, M. F. J. R. P. Proença, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1990, 1705.

144. A. Khilifi, N. Raouafi, I. Tapsoba, K. Boujlel, M. L. Benkhoud, *J. Sulfur Chem.*, 2008, 29, 593.
145. R. S. Garigipati, *Tetrahedron Lett.*, 1990, 31, 1969.
146. Z. Yin, Z. Zhang, J. Zhu, H. Wong, J. F. Kadow, N. A. Meanwell, T. Wang, T, *Tetrahedron Lett.*, 2005, 46, 4919.
147. B. M. Buckman, Y. L. Chou, M. McCarrick, A. Liang, D. Lentz, R. Mohan, M. M. Morrissey, K. J. Shaw. L. Trinh, D. R. Light, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2005, 15, 2249.
148. M. D. Wendt, A. Geyer, W. J. McClellan, T. W. Rockway, M. Weitzberg, X. Zhao, R. Mantei, K. Stewart, V. Nienaber, V. Klinghofer, V. L. Giranda, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004, 14, 3063.
149. P. J. Dunn, C. Dunne, U.S. Patent 0013464, 2002, 136, 69817.
150. C. H. Wong, L. Nguyen, J. Peh, L. M. Luu, J. S. Sanchez, S. L. Richardson, T. Tuccinardi, H. Tsoi, W. Y. Chan, H. Y. E. Chan, A. M. Baranger, P. J. Hergenrother, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 6355.
151. B. D. Judkins, D. G. Allen, T. A. Cook, B. Evans, T.E. Sardharwala, *Synth. Commun.*, 1996, 26, 4351
152. A. Reichert, R. Fröhlich, R. Ferguson, A. Kraft, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1.*, 2001, 1321.
153. R. F. Poulain, A. L. Tartar, D. P. Deprez, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42, 1495.
154. A. Renodon-Corniere, S. Dijols, C. Perollier, D. Lefevre-Groboillot, J. L. Boucher, R. Attias, M. A. Sari, D. Stuehr, D. J. Mansuy, *Med. Chem.*, 2002, 45, 944.
155. S. M. Sondhi, J. Singh, A. Kumar, H. Jamal, P. P. Gupta, *Eur. J. Med. Chem.*, 2009, 44, 1010.
156. S. Singh, K. M. Nicholas, *Synth. Commun.*, 1997, 27, 4021.
157. S. M. Sondhi, R. Rani, P. Roy, S. K. Agrawal, A. K. Saxena, *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, 45, 902.
158. S. Arya, N. Kumar, P. Roy, S. M. Sondhi, *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, 59, 7.
159. H. Nakamura, Y. Sasaki, M. Uno, T. Yoshikawa, T. Asano, H. S. Ban, H. Fukazawa, M. Shibuya, Y. Uehara, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2006, 16, 5127.
160. T. M. Sielechi, J. Liu, S. A. Mousa, A. L. Racanelli, E. A. Hausner, R. R. Wexler, R. E. Olson, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2001, 11, 2201.

161. A. V. Makarycheva-Mikhailova, N. A. Bokach, V. Y. Kukushkin, P. F. Kelly, L. M. Gilby, M. L. Kuznetsov, K. E. Holmes, M. Haukka, J. Parr, J. M. Stonehouse, M. R. J. Elsegood, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* 2003, 42, 301.
162. E. A. Oberlander, J. C. Tebby, *Arkivoc.*, 2000, iii, 320.
163. V. K. Das, A. J. Thakur, *Tetrahedron Lett.*, 2013, 54, 4164.
164. N. Kumagai, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *Angew. Chem.*, 2004, 116, 484.
165. A. Mishra, M. H. Mohabey, *Asian J. Chem.*, 2002, 14, 1097.
166. P. M. Bedi, M. P. Mahajan, V. K. Kapoor, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004, 14, 3821.
167. A. B. Charette, M. Grenon, *Tetrahedron Lett.*, 2000, 41, 1677.
168. J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 662, 178.
169. K. M. Cheng, Y. Y. Huang, J. J. Huang, K. Kaneko, M. Kimura, H. Takayama, S. H. Juang, F. F. Wong, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, 20, 6781.
170. A. R. Katritzky, C. Cai, S. K. Singh, *J. Org. Chem.*, 2006, 71, 3375.
171. J. R. Harjani, C. Liang, P. G. Jessop, *J. Org. Chem.*, 2011, 76, 1683.
172. T. D. Owens, A. J. Souers, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.*, 2003, 68, 3.
173. T. D. Owens, F. J. Hollander, A. G. Oliver, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1539.
174. S. Chen, Y. Xu, X. Wan, *Org. Lett.*, 2011, 13, 6152.
175. K. C. Liu, B. R. Shelton, R. K. Howe, *J. Org. Chem.*, 1980, 45, 3916.
176. J. Obenauf, W. Kretschmer, T. Bauer, R. Kempe, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, 2013, 537.
177. J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.*, 2002, 662, 178.
178. P. F. Kelly, A. M. Z. Slawin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, 1, 263.
179. J. R. Hagadorn, M. J. McNevin, *Organometallics*, 2003, 22, 609.
180. K. K. R. Tatala, R. J. Whitby, M. E. Light, M. B. Hurthouse, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45, 6991.
181. J. R. Suarez, J. Kwiczak, K. Grenda, M. L. Jimeno, J. L. Chiara, *Adv. Synth. Catal.*, 2013, 355, 913.
182. P. R. Adiyala, D. Chandrasekhar, J. S. Kapure, C. N. Reddy, R. A. Maurya, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2014, 10, 2065.
183. M. C. Salva, C. Garvin, J. C. Antilla, *J. Org. Chem.*, 2011, 76, 1456.
184. M. A. McGowan, C. Z. McAvoy, S. L. Buchwald, *Org. Lett.*, 2012, 14, 3800.

185. D. W. Ludovici, M. J. Kukla, P. G. Grous, S. Krishnan, K. Andries, M. P. De Bethune, H. Azijn, R. Pauwels, E. De Clercq, E. Arnold, P. A. Janssen, *J. Biorg. Med. Chem. Lett.*, 2001, 11, 2225.
186. N. L. Chavan, N. H. Naik, S. K. Nayak, R. S. Kusurkar, *Arkivoc.* 2010, ii, 248.
187. U. S. Mahajan, R. R. Godinde, P. N. Mandhare, *Synthetic Commun.*, 2011, 41, 2195.
188. A. E. Moormann, J. L. Wang, K. E. Palmquist, M. A. Promo, J. S. Snyder, J. A. Scholten, M. A. Massa, J. A. Sikorski, R. K. Webber, *Tetrahedron*, 2004, 60, 10907.
189. M. Degardin, S. Wein, T. Durand, R. Escale, H. Vial, Y. V. Hoang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009, 19, 5233.
190. H. J. Yang, W. H. Sun, Z. L. Li, Z. Ma, *Chinese Chem. Lett.*, 2002, 13, 3.
191. K. Dabak, *Turk. J. Chem.*, 2002, 26, 547.
192. M. Y. Lee, M. H. Kim, J. Kim, B. T. Kim, I. H. Jeong, S. Chang, S. H. Kim, S. Y. Chang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2010, 20, 541.
193. I. Bosch, A. Gonzalez, F. Urpi, J. Vilarrasa, *J. Org. Chem.*, 1996, 61, 5638.
194. J. R. Suarez, B. Trastoy, M. E. Perez-Ojeda, R. Marin-Barrios, J. L. Chiara, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, 352, 2515.
195. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software system, Rigaku Corporation, Wroclaw, Poland, 2022.
196. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A*, 2015, 1, 3.
197. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C*, 2015, 71, 3.
198. C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, 44, 1281.
199. A. L. Spek, *Acta Crystallogr. D*, 2009, 65, 148.
200. C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Crystallogr. B*, 2016, 72, 171.
201. I. J. Bruno, J. C. Cole, M. Kessler, J. Luo, W. D. Sam Motherwell, L. H. Purkis, B. R. Smith, R. Taylor, R. I. Cooper, S. E. Harris, A. Guy Orpen, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, 44, 2133.
202. C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, 41, 466.
203. M. J. Durán-Peña, J. M. Botubol-Ares, J. R. Hanson, R. Hernández-Galán, I. G. Collado, *Eur. J. Org. Chem.*, 2015, 28, 6333.
204. S. Kashimura, H. Yamashita, Y. Murai, Y. Kera, N. Yamashita, H. Murase, M. Ishifune, *Electrochim. Acta*, 2002, 48, 7.

205. J. R. Seiders, L. Wang, P. E. Floreancig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 2406.
206. A. N. French, J. Coleb, T. Wirth, Synlett, 2004, 13, 2291.
207. M. J. Durán-Peña, J. M. Botubol-Ares, J. R. Hanson, R. Hernández-Galán I. G. Collado, *Org. Biomol. Chem.*, 2015, 13, 6325.
208. S. Fletcher, *Org. Chem. Front.*, 2015, 2, 739.
209. H. Weinberg, E. Meijer in *Organic Reactions*, vol. 28, ed. W. Dauben et al, John Wiley & Sons Inc, Hoboken, New Jersey, 1982, 1, 2.
210. N. S. Radulović, S. I. Filipović, M. S. Nešić, N. M. Stojanović, K. V. Mitić, M. Z. Mladenović, V. N. Randelović, *J. Nat. Prod.*, 2020, 83, 3554.
211. N. S. Radulović, M. Z. Mladenović, N. M. Stojanović, P. J. Randjelović, P. D. Blagojević, *J. Nat. Prod.*, 2019, 82, 1874.
212. N. Radulović, M. Stevanović, M. S. Nešić, N. Stojanović, P. Randelović, V. Randelović, *J. Nat. Prod.*, 2020, 83, 2902.
213. M. Nešić, N. Radulović, *Facta Univ., Ser.: Phys., Chem. Technol.*, 2021, 19, 69.
214. H. Gunther, *NMR Spectroscopy; Basic Principles, Concepts and Application in Chemistry Third Edition*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2013.
215. C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. de Leeuw, C. Altona, *Tetrahedron*, 1980, 36, 2783.
216. L. A. Donders, F. A. A. M. De Leeuw, C. Altona, *Magn. Reson. Chem.*, 1989, 27, 556.
217. H. Tian, F. Guo, X. Chen, *Russ. J. Org. Chem.*, 2022, 58, 1260.
218. P. Yu, Y. Wang, Z. Zeng, Y. Chen, *J. Org. Chem.*, 2019, 84, 14883.
219. Z. Zhang, J. Yang, R. Yu, K. Wu, J. Bu, S. Li, P. Qian, L. Sheng, *Eur. J. Org. Chem.*, 2021, 37, 5209.
220. T. N. Chaubey, P. J. Borpatra, A. Sharma, S. K. Pandey, *Org Lett.*, 2022, 24, 8062.
221. J. Zhou, S. Wang, Y. Lu, L. Li, W. Duan, Q. Wang, H. Wang, W. Wei, *Green Chem.*, 2021, 23, 767.
222. F. Asinger, H. Offermanns, A. Saus, *Monatsh. Chem.*, 1969, 100, 724.
223. F. H. Stephan, *Anal. Chem.*, 1952, 24, 180.
224. M. S. Lee, L. Johansen, Y. Zhang, A. Wilson, M. Keegan, W. Avery, P. Elliott, A. A. Borisy, C. T. Keith, *Cancer Res.* 2007, 67, 11359.

8. Prilog

Spisak priloga

Prilozi za jedinjenja **AC1, AC6, AC8, AC11, AC12, AC15, AC17, AC21** i **AC29** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H - ^1H konstante sprezanja
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja
- Odgovarajuća uvećanja dekuplovanih ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektara
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilozi za jedinjenja **AC2-AC5, AC7, AC9, AC10, AC13, AC14, AC16, AC18-AC20, AC22-AC28** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H - ^1H konstante sprezanja
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilozi za jedinjenja **T1a-T1d** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- Dekartove koordinate za konformere najniže energije

- Tabela: Izračunate geminalne i vicinalne konstante sprezanja metodom “Spartan-NMR”
- Tabela: Izračunate hemijska pomeranja i konstante sprezanja protona metodom “Spartan-NMR”
- Parametri izračunavanja NMR-spektralnih podataka metodom “Spartan-NMR”
- Izračunati torzioni uglovi vicinalnih protona metodom “Karplus-NMR”
- Izračunate vicinalne konstante sprezanja metodom “Karplus-NMR”
- Proizvodi izračunatih vicinalnih konstanti i *Boltzman*-ove raspodele metodom “Karplus-NMR”

Prilog za jedinjenje **T2** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilozi za jedinjenja **T3a** i **T3b** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H - ^1H konstante sprezanja
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja
- Simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektri
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektri

Prilozi za jedinjenja **T4a**, **T4b** i **T5** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci

- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H - ^1H konstante spreznjanja
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilozi za jedinjenja **T6-T16** su dati u obliku:

- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilog za jedinjenje **I1** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- ORTEP-prikaz
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- grHSQC-spektar
- grHMBC-spektar
- NOESY-spektar
- gr ^1H - ^1H COSY-spektar
- ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar
- FT-IR-spektar
- Izgled kristala

Prilog za jedinjenje **I2** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- ORTEP-prikaz
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije

- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar
- FT-IR-spektar

Prilozi za jedinjenja **I3** i **I4** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- ORTEP prikaz
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- FT-IR-spektar

Prilozi za jedinjenja **I5**, **I7**, **I10**, **I13a**, **I13b**, **I14a**, **I14b**, **I15**, **I18a**, **I18b**, **I23-I25**, **I27** i **I28** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar
- FT-IR-spektar

Prilog za jedinjenje **I6** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije

- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar

Prilozi za jedinjenja **I8** i **I9** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- FT-IR-spektar

Prilozi za jedinjenja **I11** i **I12** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar
- FT-IR-spektar

Prilozi za jedinjenja **I16**, **I17**, **I21**, **I32** i **A1** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar

- EI (70 eV) Maseni spektar
- FT-IR-spektar

Prilog za jedinjenje **I19** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Uvećanja ^1H (400 MHz) NMR spektara snimljenih na različitim temperaturama
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar
- FT-IR-spektar

Prilozi za jedinjenja **I20a** i **I20b** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Uvećanja ^1H (400 MHz) NMR spektara snimljenih na različitim temperaturama
- EI (70 eV) Maseni spektar
- FT-IR-spektar

Prilog za jedinjenje **I22** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar

- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- ^1H (400 MHz) NMR spektar snimljen 24 nakon rastvaranja uzorka
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar

Prilog za jedinjenje **I26** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar

Prilozi za jedinjenja **I29a**, **I29b**, **I30a**, **I30b**, **I31**, **A2**, **C6** i **R1** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilozi za jedinjenja **AM1** i **KT2** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar

- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- FT-IR-spektar

Prilozi za jedinjenja **AM2**, **KAM1**, **KAM2**, **KT3** i **KT4** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilozi za jedinjenja **C1** i **KT1** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar
- FT-IR-spektar

Prilozi za jedinjenja **C2**, **C3**, **C4**, **IM1**, **IM2**, **IM4** i **R2** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) spektar

- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilozi za jedinjenja **C5** i **C7** su dati u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- FT-IR-spektar

Prilog za jedinjenje **C6** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilog za jedinjenje **IM3** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6) spektar

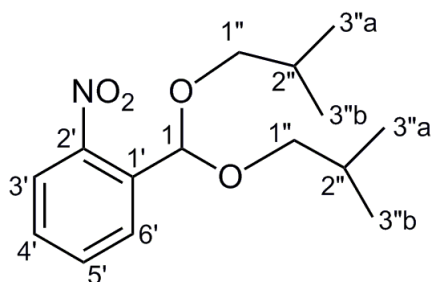
- Kuplovani ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar

Prilog za jedinjenje **ITA1** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar
- Tabela: ^1H (400 MHz, CDCl_3) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- EI (70 eV) Maseni spektar
- UV-Vis-spektar
- FT-IR-spektar (ATR)

Prilog za jedinjenje **ITA2** je dat u obliku:

- Struktura i numeracija atoma korišćena za interpretaciju spektara
- Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR-spektralni podaci
- Ključne HMBC- i NOESY-interakcije
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar
- Poređenje simuliranog ^1H NMR (400 MHz) i eksperimentalnog ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektra
- ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar
- ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektari snimljeni u različito vreme nakon rastvaranja uzorka
- EI (70 eV) Maseni spektar

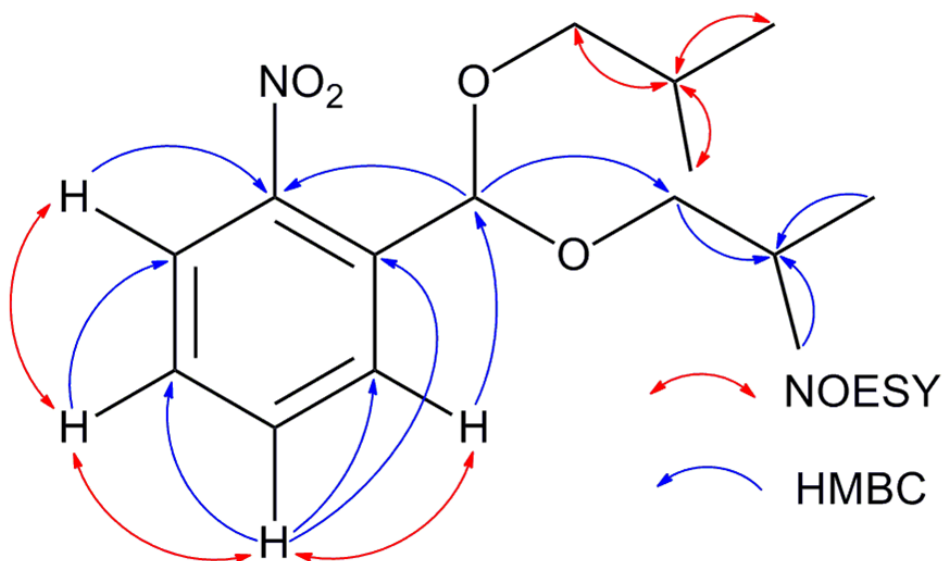


Prilog AC1.1. Struktura i numeracija atoma 1-(diizobutoksimetil)-2-nitrobenzena (**AC1**)

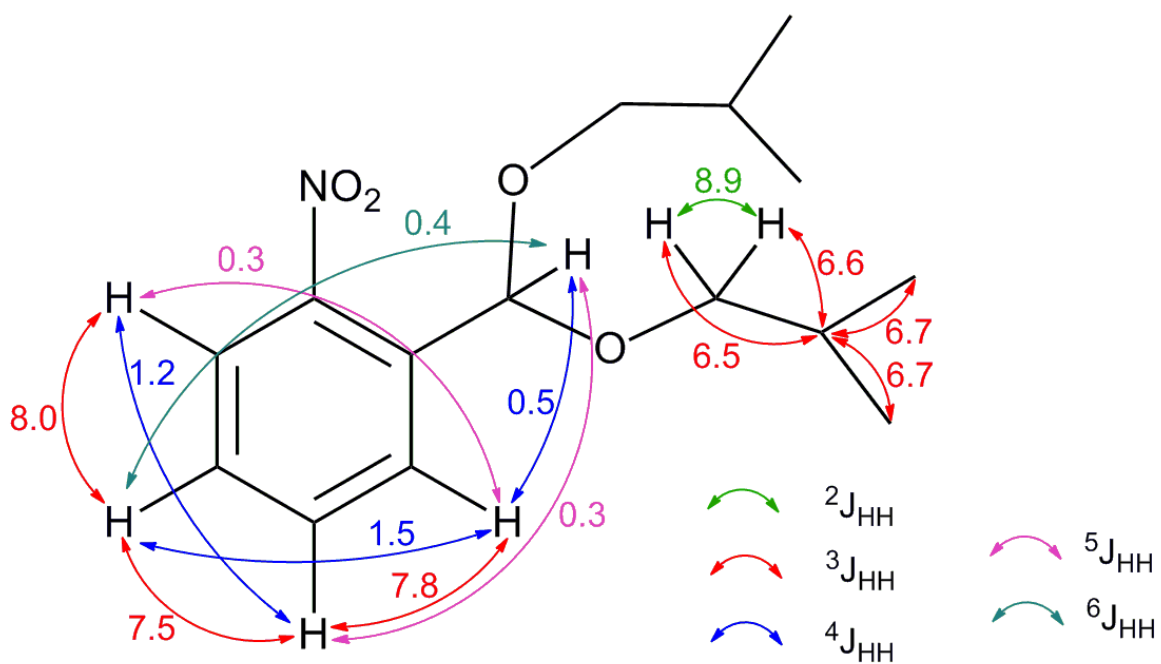
Prilog AC1.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC1** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	HMBC ^b	NOESY ^c
1	6,04 (1 H, ddd, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$, $^5J_{1,5'} = 0,3$)	98,5 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	133,8 (1 C)	/	/
2'	/	149,1 (1 C)	/	/
3'	7,80 (1 H, ddd, $^3J_{3',4'} = 7,5$, $^4J_{3',5'} = 1,2$, $J_{3',6'} = 0,3$)	124,3 (1 C)	5', 1'	4'
4'	7,45 (1 H, dddd, $^3J_{3',4'} = 8,0$, $^3J_{4',5'} = 7,5$, $^4J_{4',6'} = 1,5$, $^4J_{1,4'} = 0,4$)	129,2 (1 C)	2', 3', 5', 6'	3', 5'
5'	7,59, (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,8$, $^3J_{4',5'} = 7,5$, $^4J_{3',5'} = 1,2$, $^5J_{1,5'} = 0,3$)	132,5 (1 C)	1', 3', 4', 6'	4', 6'
6'	7,84 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,8$, $^4J_{4',6'} = 1,5$, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^5J_{3',6'} = 0,3$)	128,3 (1 C)	1, 2', 4'	5'
1''a	3,29 (2 H, dd, $^2J_{1''a,1''b} = 9,2$, $^3J_{1''a,2''} = 6,7$)	74,4 (2 C)	1, 2'', 3''a, 3''b	2''
1''b	3,38 (2 H, dd, $^2J_{1''a,1''b} = 9,2$, $^3J_{1''b,2''} = 6,6$)			
2''	1,87 (2 H, pseudo nonuplet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''a} \approx 6,7$, 4H)	28,7 (2 C)	1'', 3''a, 3''b	1'', 3''a, 3''b
3''a	0,92 (6 H, d, $^3J_{2'',3''a} = 6,9$)	19,6 (4 C)	1'', 2'', 3''b	2''
3''b	0,92 (6 H, d, $^3J_{2'',3''b} = 6,9$)			

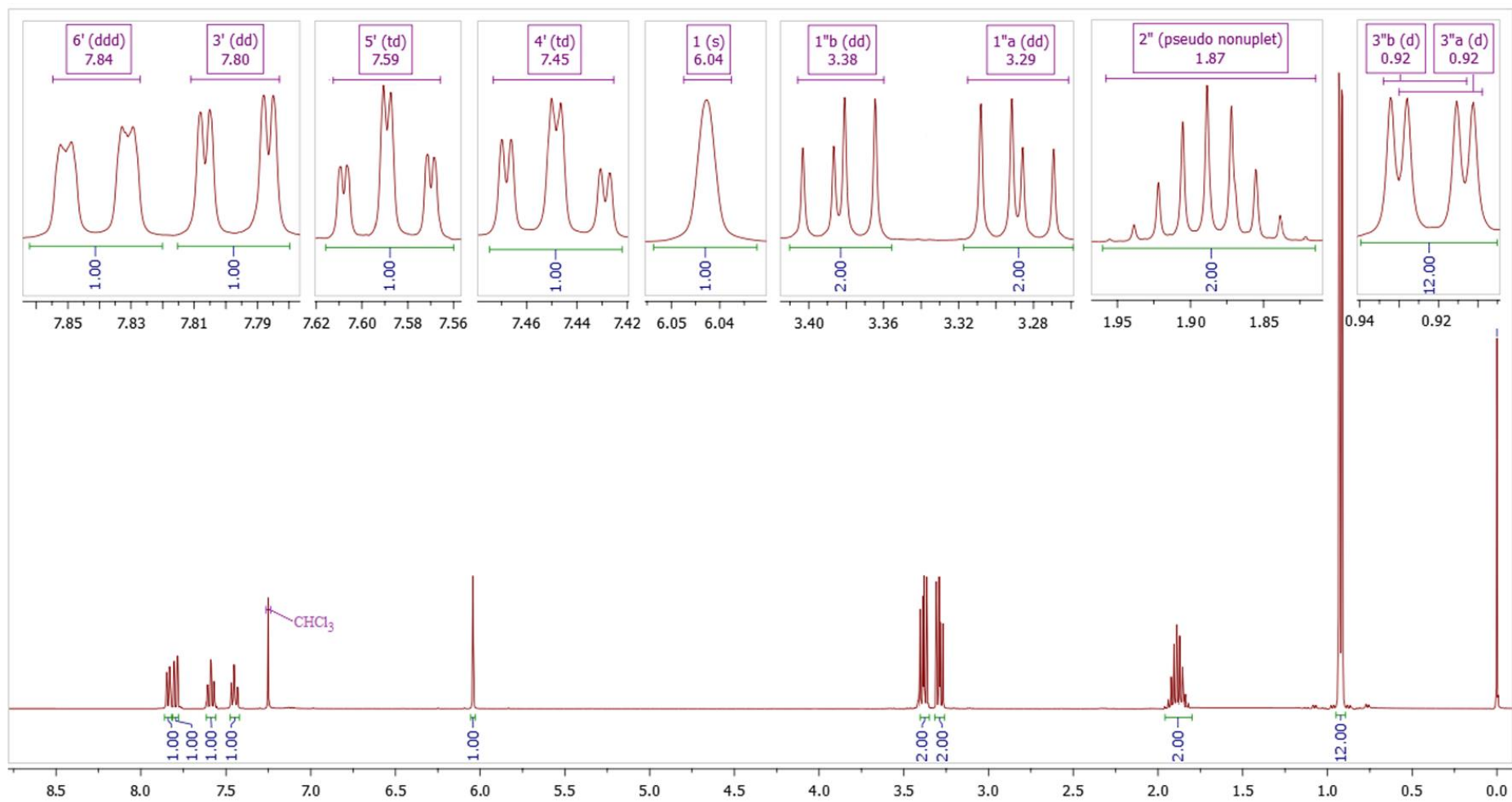
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



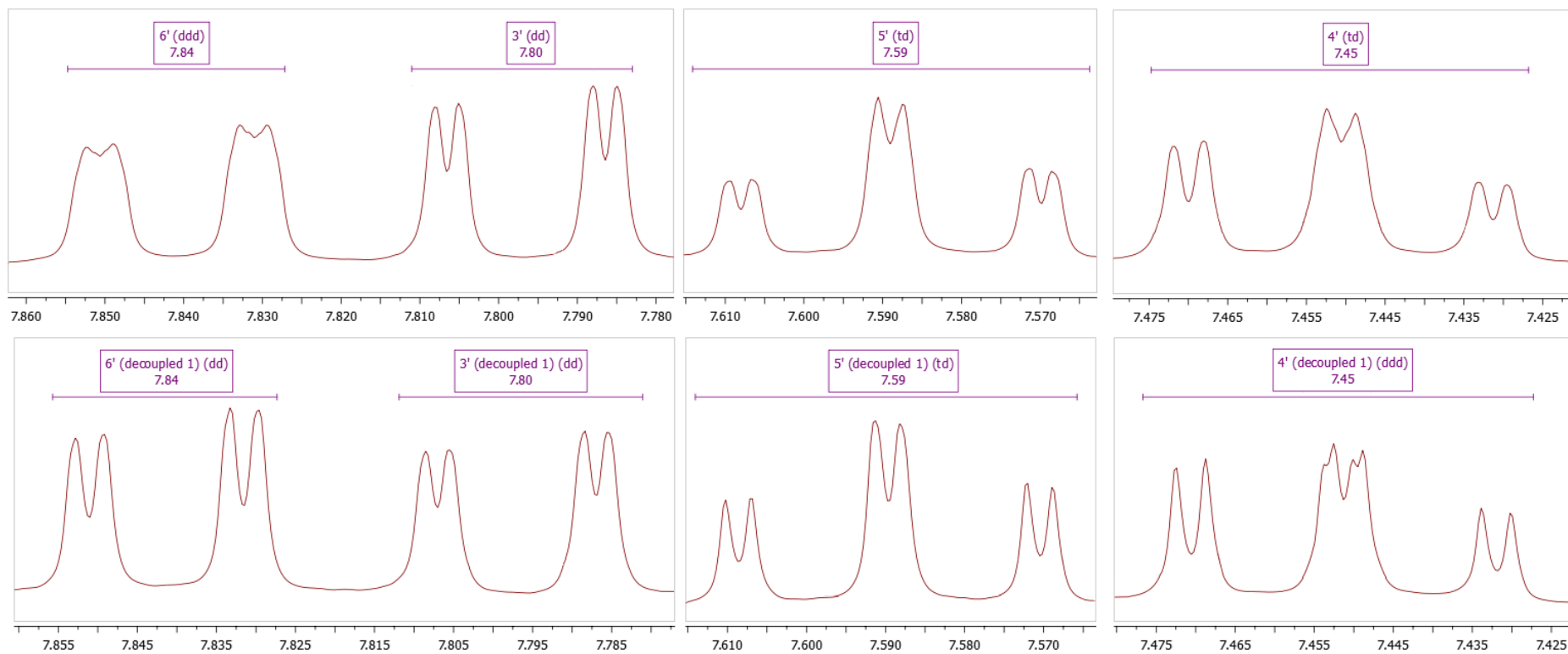
Prilog AC1.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja AC1



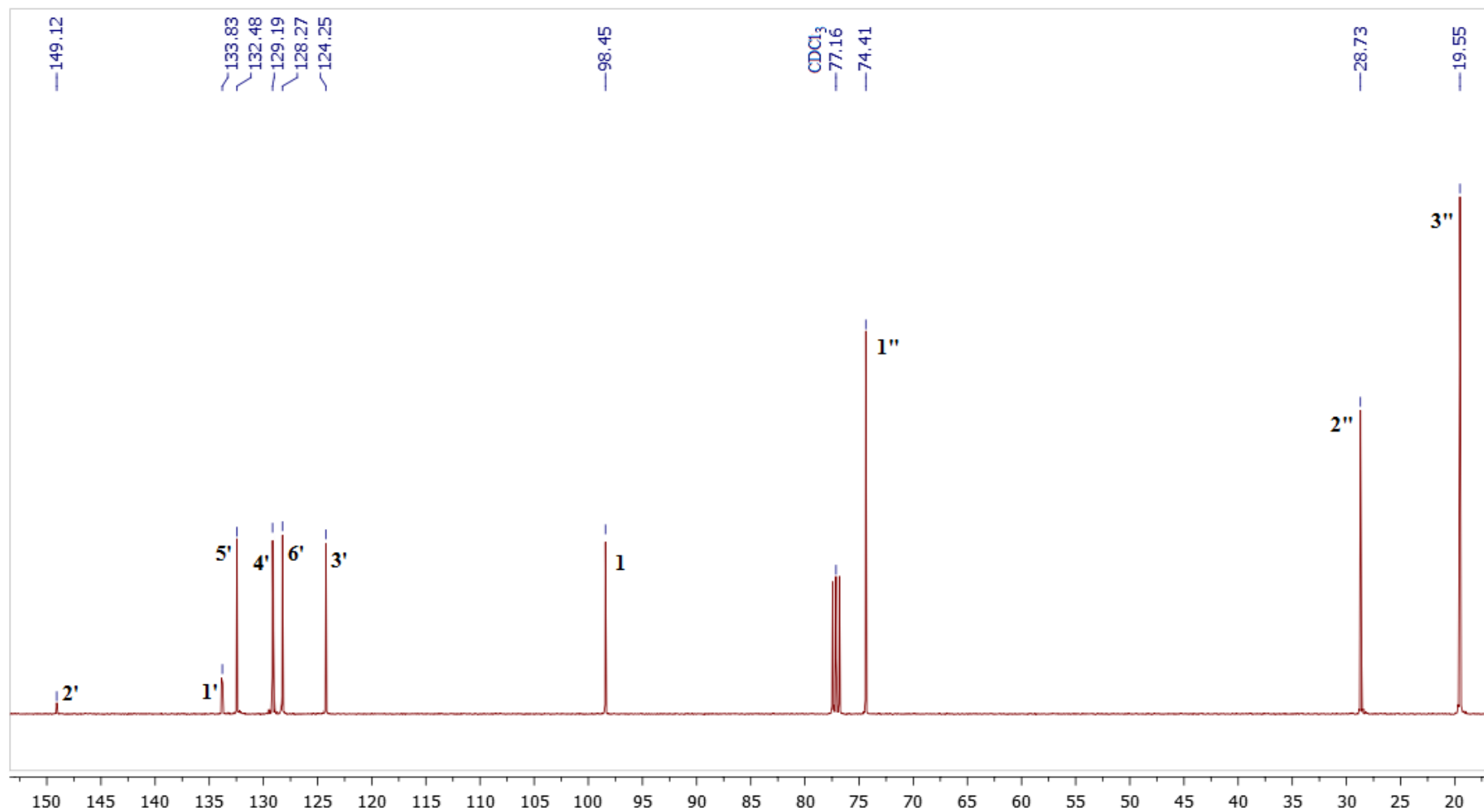
Prilog AC1.4. 1H - 1H konstante sprezanja



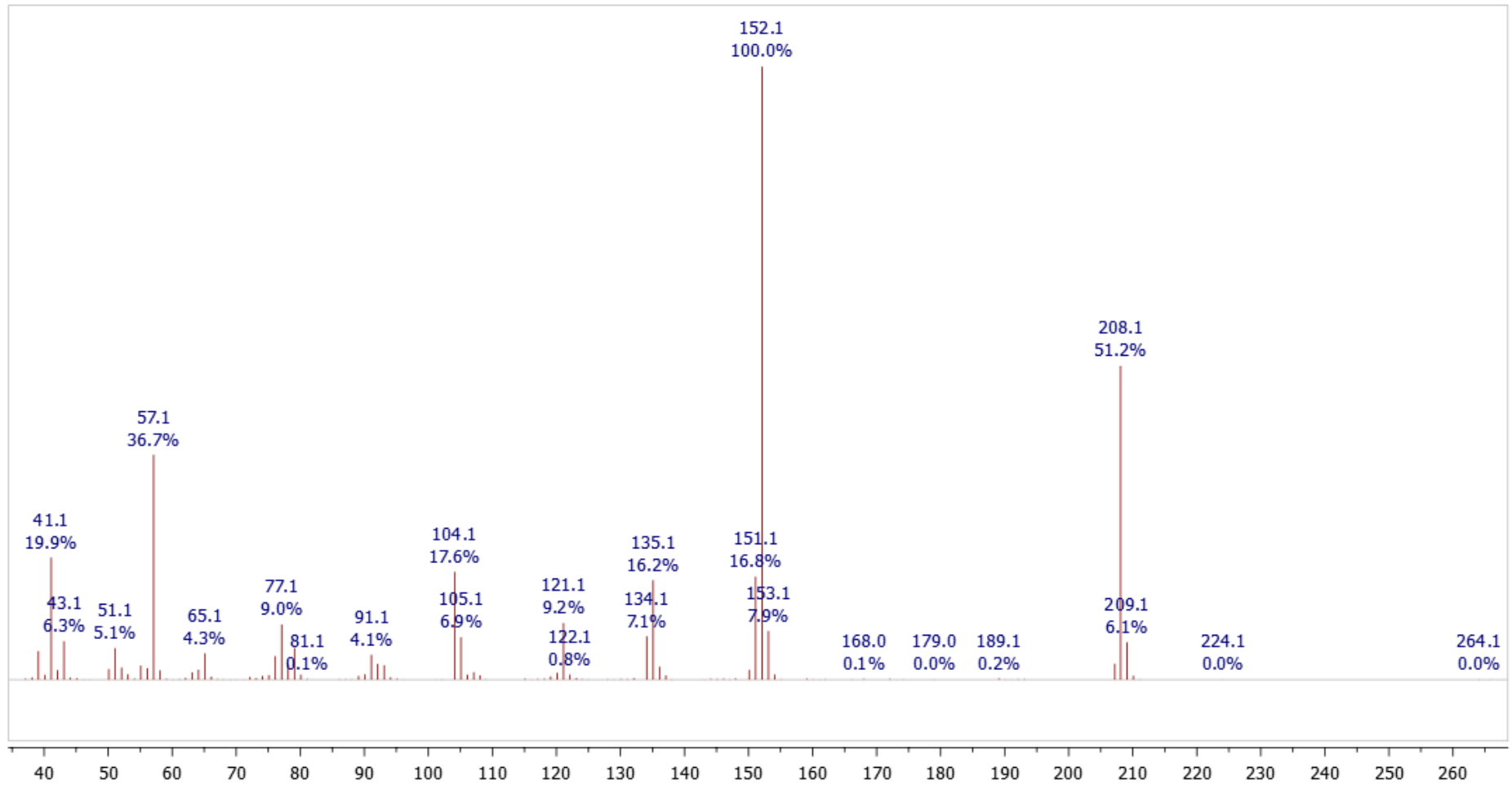
Prilog AC1.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC1**



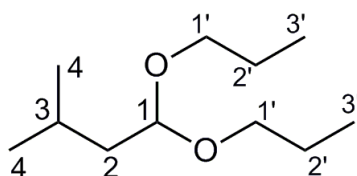
Prilog AC1.6. Odabrana uvećanja ^1H NMR spektra (gore) i odabrana uvećanja ^1H NMR spektra dobijena prilikom dekuplovanja acetalnog protona (dole) jedinjenja **AC1**



Prilog AC1.7. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC1



Prilog AC1.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC1

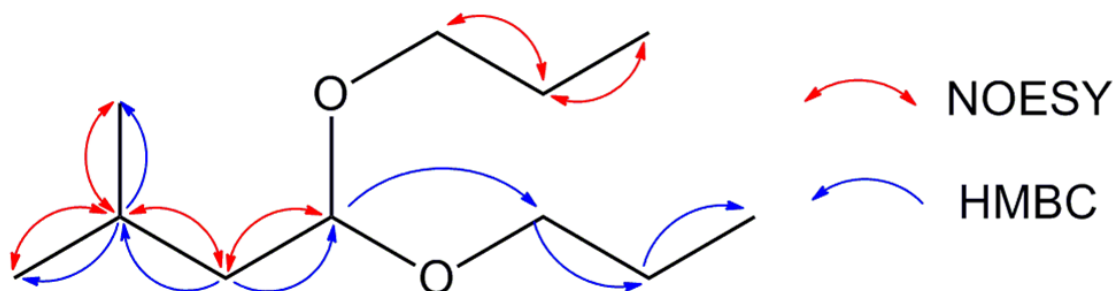


Prilog AC2.1. Struktura i numeracija atoma 3-metil-1,1-dipropoksibutana (**AC2**)

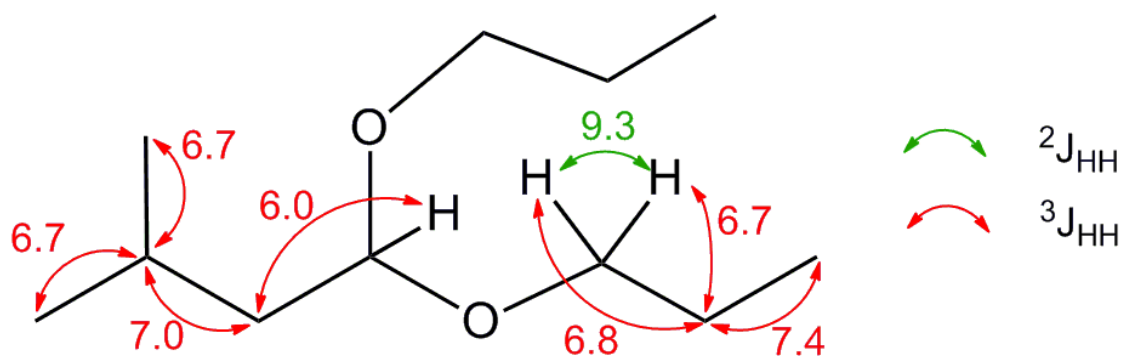
Prilog AC2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC2** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	4,56 (1 H, t, $^3J_{1,2} = 6,0$)	101,9 (1 C)	3, 1'	2
2	1,50 (2 H, dd, $^3J_{2,3} = 7,0$, $^3J_{1,2} = 6,0$)	42,4 (1 C)	1, 3, 4	1, 3
3	1,73 (1 H, t of septet, $^3J_{2,3} = 7,0$, $^3J_{3,4} = 6,7$)	24,5 (1 C)	1, 2, 4	2, 4
4	0,92 (6 H, d, $^3J_{3,4} = 6,7$ Hz)	22,9 (1 C)	2, 3	3
1'a	3,38 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,3$, $^3J_{1'a,2'} = 6,8$)	67,2 (2 C)	1, 2', 3'	2'
1'b	3,54 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,3$, $^3J_{1'b,2'} = 6,7$)			
2'	1,59 (4 H, qt, $^3J_{2',3'} = 7,4$, $^3J_{1'a,2'} \approx ^3J_{1'b,2'} \approx 6,7$)	23,3 (2 C)	1', 3'	1', 3'
3'	0,93 (6 H, t, $^3J_{2',3'} = 7,4$)	10,9 (2 C)	1', 2'	2'

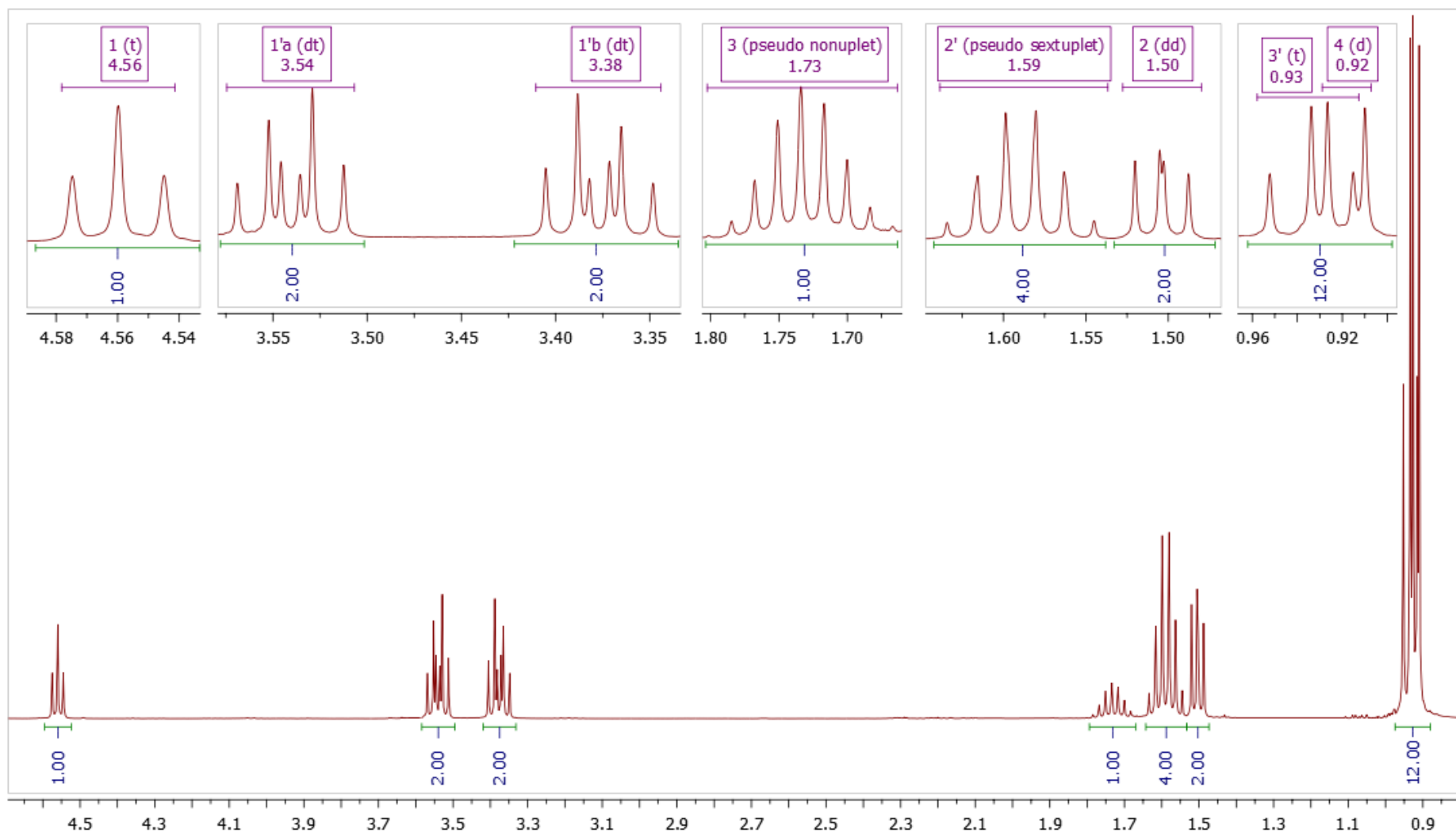
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



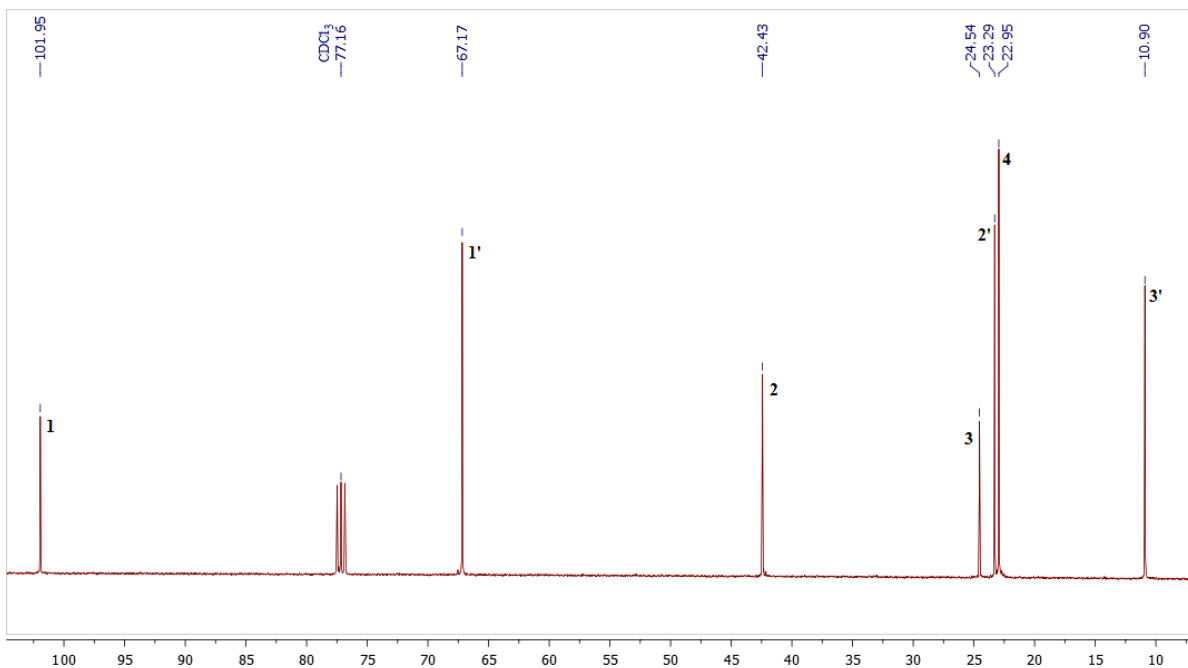
Prilog AC2.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za struktarno određivanje jedinjenja **AC2**



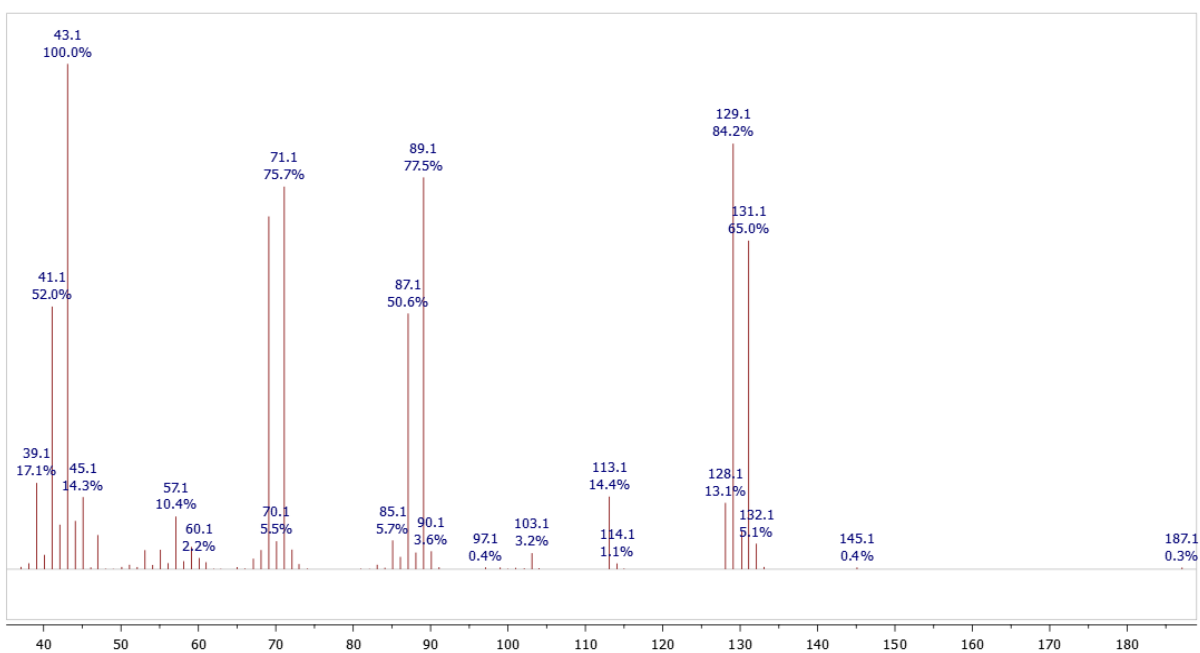
Prilog AC2.4. ^1H - ^1H konstante sprežanja



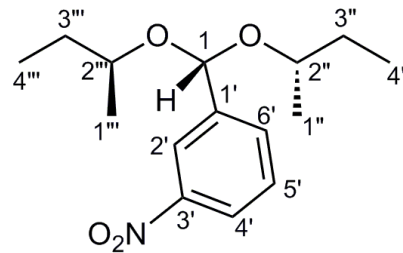
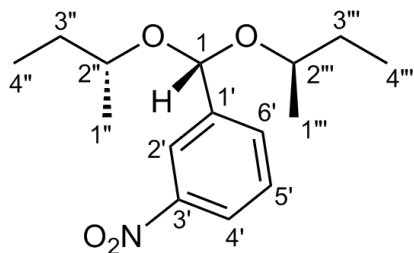
Prilog AC2.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja AC2



Prilog AC2.6. ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC2



Prilog AC2.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC2

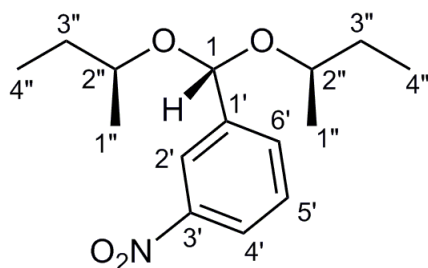


Prilog AC3.1. Struktura i numeracija atoma 1-(di((*R*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzena i 1-(di((*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzena (**AC3**)

Prilog AC3.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC3** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	HMBC ^b	NOESY ^c
1	5,60 (1 H, ddd, $^4J_{1,6'} = 0,6$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	98,75 ^d (1 C)	2', 6', 2''	/
1'	/	143,03 (1 C)	/	/
2'	8,34 (1 H, dddd, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^5J_{2',5'} = 0,2$)	121,87 (1 C)	1, 3', 4', 6'	/
3'	/	148,09 (1 C)	/	/
4'	8,18 (1 H, dddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,4'} = 0,3$)	123,20 (1 C)	2', 3', 6'	5'
5'	7,54 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^5J_{2',5'} = 0,2$)	129,14 (1 C)	1', 3', 4', 6'	4', 6'
6'	7,83 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,6'} = 0,6$)	132,96 (1 C)	1, 2', 4', 5'	5'
1''	1,14 (3 H, d, $^3J_{1'',2''} = 6,2$)	19,66 (1 C)	2'', 3''	2''
2''	3,75 (1 H, pseudo sextuplet $^3J_{1'',2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,4$)	73,73 (1 C)	1'', 3'', 4''	1, 3''ab
3''a	1,63 ^d	29,23 (1 C)	2'', 4''	2'', 3''b, 4''
3''b	1,52 ^d		2'', 4''	2'', 3''a, 4''
4''	0,95 (3 H, t, $^3J_{3'',4''} = ^3J_{3'',4''} = 7,5$)	9,84 (1 C)	3''	3''ab
1'''	1,21 (3 H, d, $^3J_{1''',2'''} = 6,1$)	20,03 (1 C)	2''', 3'''	2'''
2'''	3,68 (1 H, pseudo sextuplet, $^3J_{1''',2'''} \approx ^3J_{2''',3'''} \approx 6,4$)	74,31 (1 C)	1''', 3''', 4'''	1, 3'''ab
3'''a	1,59 ^e	29,86 (1 C)	2''', 4'''	2''', 3'''b, 4'''
3'''b	1,49 ^e		2''', 4'''	2''', 3'''a, 4'''
4'''	0,86 (3 H, t, $^3J_{3''',4'''} = ^3J_{3''',4'''} = 7,5$)	9,49 (1 C)	3'''	3'''a, 3'''b

^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dZbog malih razlika, hemijska pomeranja su data na dve decimale. ^eHemjska pomeranja signala koji su preklapljeni su određena iz HMBC i HSQC spektara.

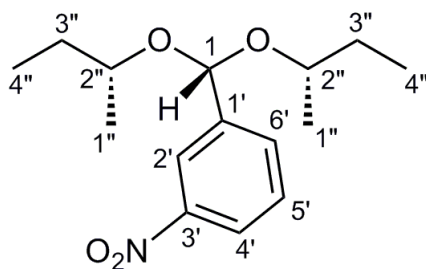


Prilog AC4.1. Struktura i numeracija atoma 1-((*r*)-(*R*)-*sec*-butoksi)((*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzena (**AC4**)

Prilog AC4.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC4** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,61 (1 H, ddd, $^4J_{1,6'} = 0,6$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	98,16 ^d (1 C)	2', 6', 2''	/
1'	/	143,25 (1 C)	/	/
2'	8,34 (1 H, dddd, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^5J_{2',5'} = 0,2$)	121,89 (1 C)	1, 3', 4', 6'	/
3'	/	148,09 (1 C)	/	/
4'	8,18 (1 H, dddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,4'} = 0,3$) ^b	123,16 (1 C)	2', 3', 6'	5'
5'	7,54 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^5J_{2',5'} = 0,2$)	129,12 (1 C)	1', 3', 4', 6'	4', 6'
6'	7,83 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,6'} = 0,6$)	132,97 (1 C)	1, 2', 4', 5'	5'
1''	1,14 (3 H, d, $^3J_{1'',2''} = 6,2$)	19,62 (2 C)	2'', 3''	2''
2''	3,75 (1 H, pseudo sextuplet $^3J_{1'',2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,3$)	73,93 (2 C)	1'', 3'', 4''	1, 3''ab
3''a	1,62 ^e	29,88 (2 C)	2'', 4''	2'', 3''b, 4''
3''b	1,50 ^e		2'', 4''	2'', 3''a, 4''
4''	0,94 (3 H, t, $^3J_{3''a,4''} = ^3J_{3''b,4''} = 7,5$)	9,85 (2 C)	3''	3''ab

^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dZbog malih razlika, hemijska pomeranja su data na dve decimale. ^eHemijska pomeranja signala koji su preklapljeni su određena iz HMBC i HSQC spektara.

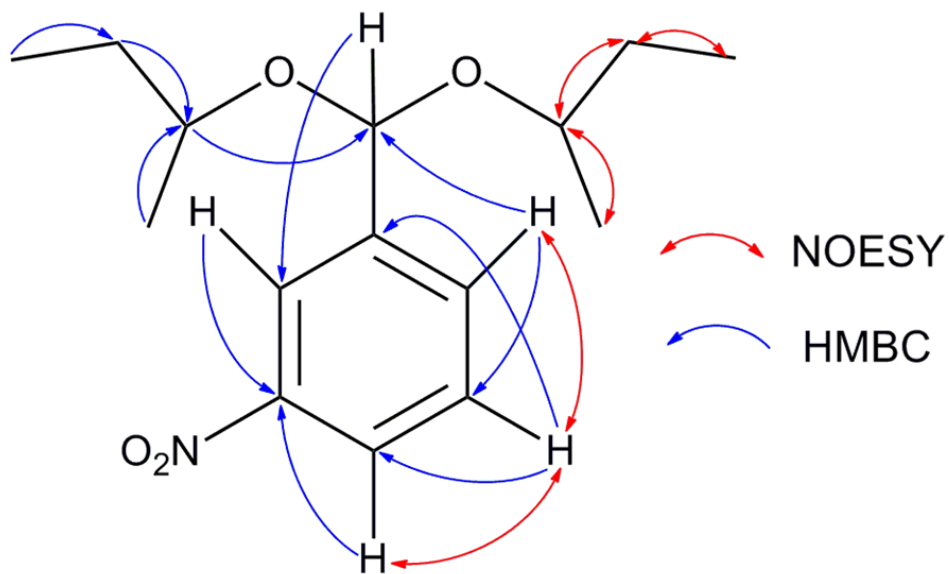


Prilog AC5.1. Struktura i numeracija atoma 1-((*s*)-(R)-*sec*-butoksi)((*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzena (**AC5**)

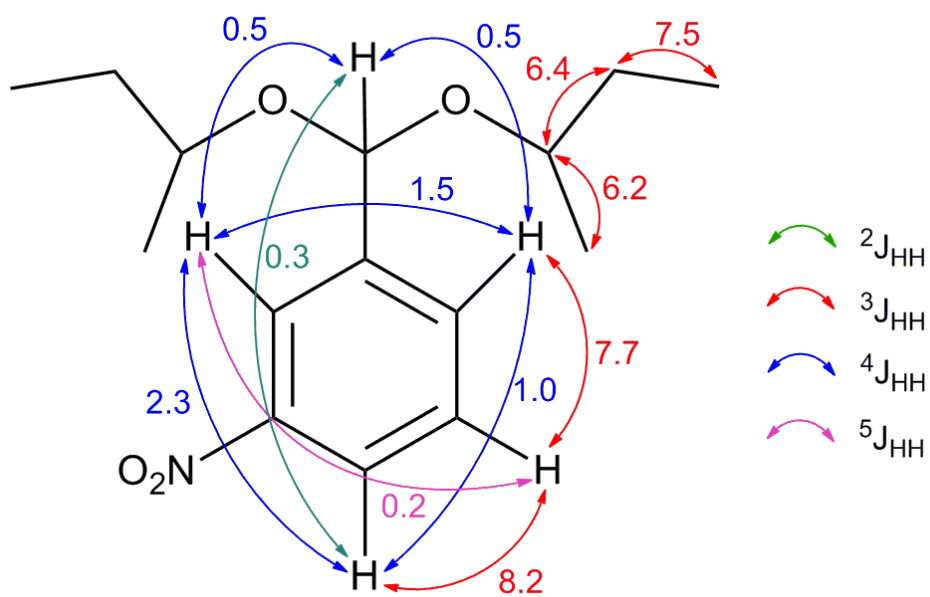
Prilog AC5.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC5** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,58 (1 H, ddd, $^4J_{1,6'} = 0,6$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	99,45 ^d (1 C)	2', 6', 2''	/
1'	/	142,86 (1 C)	/	/
2'	8,34 (1 H, dddd, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^5J_{2',5'} = 0,2$)	121,85 (1 C)	1, 3', 4', 6'	/
3'	/	148,09 (1 C)	/	/
4'	8,18 (1 H, dddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,4'} = 0,3$)	123,23 (1 C)	2', 3', 6'	5'
5'	7,54 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^5J_{2',5'} = 0,2$)	129,16 (1 C)	1', 3', 4', 6'	4', 6'
6'	7,83 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,6'} = 0,6$)	132,95 (1 C)	1, 2', 4', 5'	5'
1''	1,21 (3 H, d, $^3J_{1'',2''} = 6,2$)	20,06 (2 C)	2'', 3''	2''
2''	3,68 (1 H, pseudo sextuplet, $^3J_{1'',2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,3$)	74,29 (2 C)	1'', 3'', 4''	1, 3''ab
3''a	1,59 ^e	29,25 (2 C)	2'', 4''	2'', 3''b, 4''
3''b	1,49 ^e		2'', 4''	2'', 3''a, 4''
4''	0,86 (3 H, t, $^3J_{3''a,4''} = ^3J_{3''b,4''} = 7,5$)	9,51 (2 C)	3''	3''ab

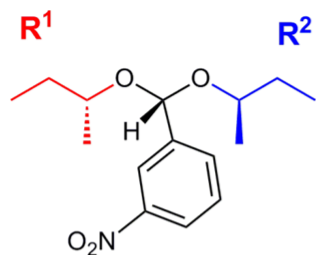
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dZbog malih razlika, hemijska pomeranja su data na dve decimale. ^eHemijska pomeranja signala koji su preklapljeni su određena iz HMBC i HSQC spektara.



Prilog AC5.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja AC3-AC5

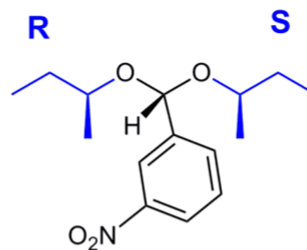


Prilog AC5.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



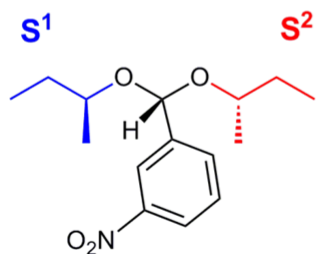
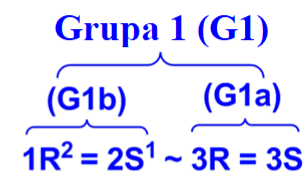
1

1-(di((*R*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzen



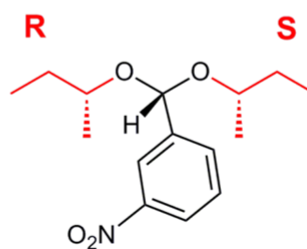
3

1-((*r*)-(*R*)-*sec*-butoksi((*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzen



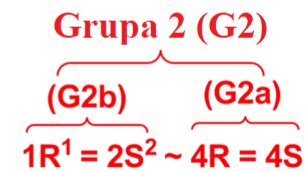
2

1-(di((*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzen

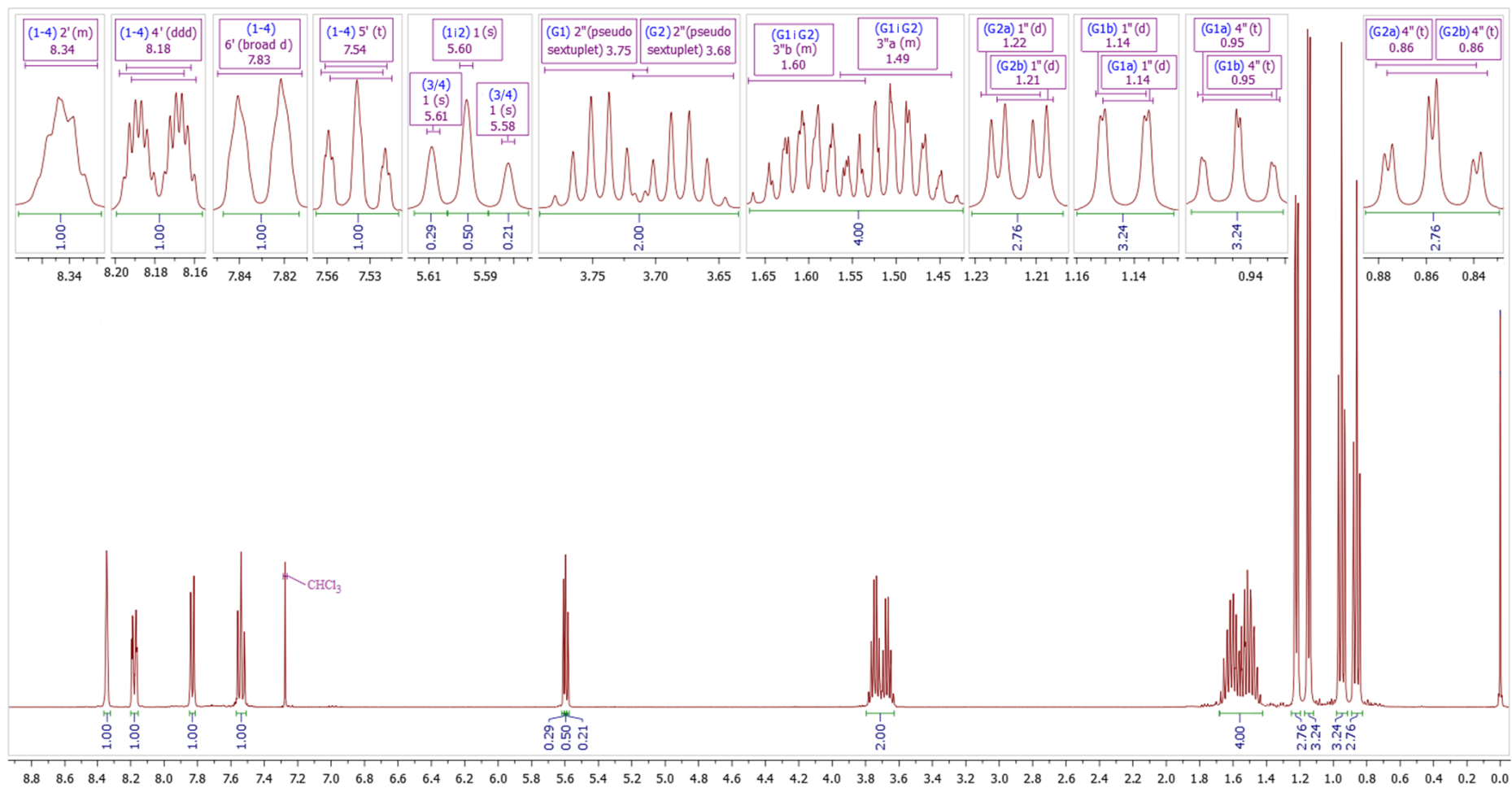


4

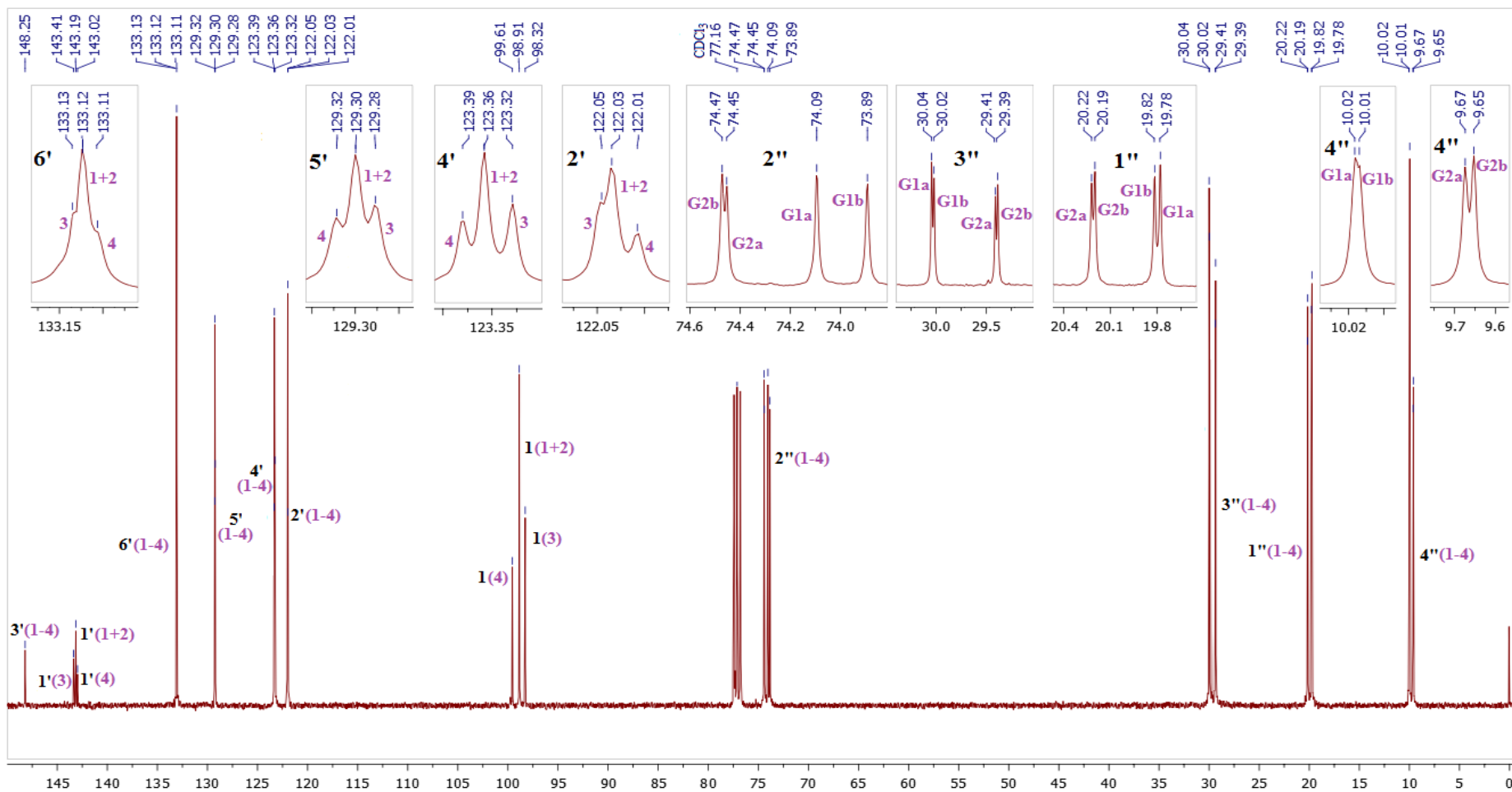
1-((*s*)-(*R*)-*sec*-butoksi((*S*)-*sec*-butoksi)metil)-3-nitrobenzen



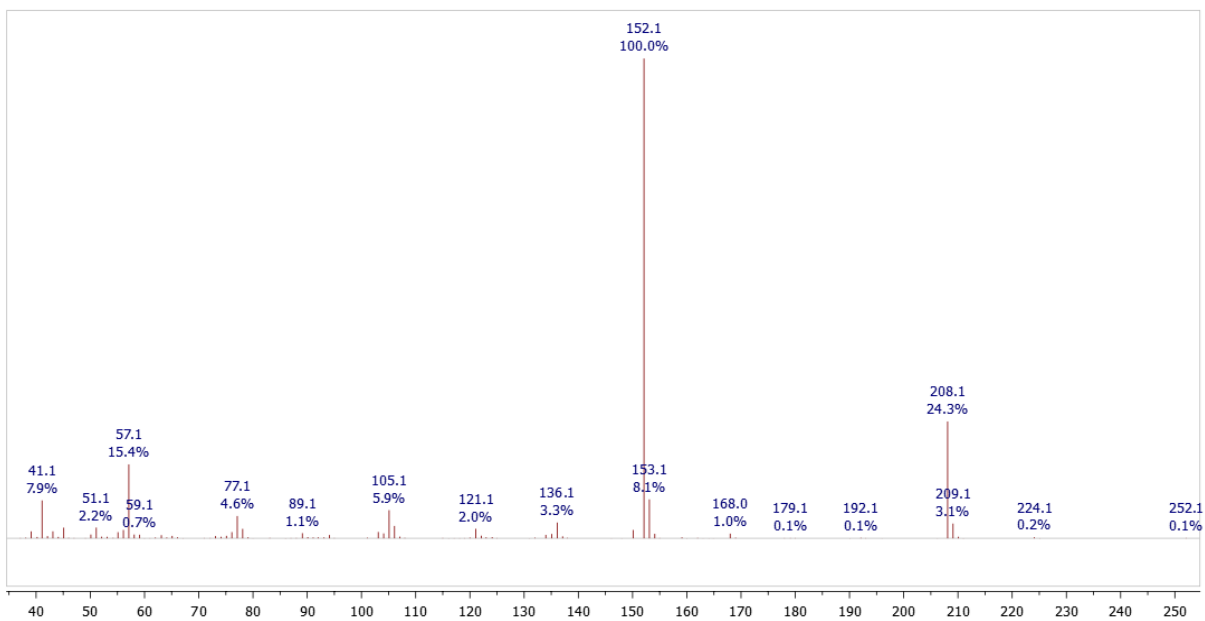
Prilog AC5.5. Strukturne formule mogućih stereoizomera 1-(di-*sec*-butoksimetil)-3-nitrobenzena. Oznake korišćene prilikom asignacije spektara.



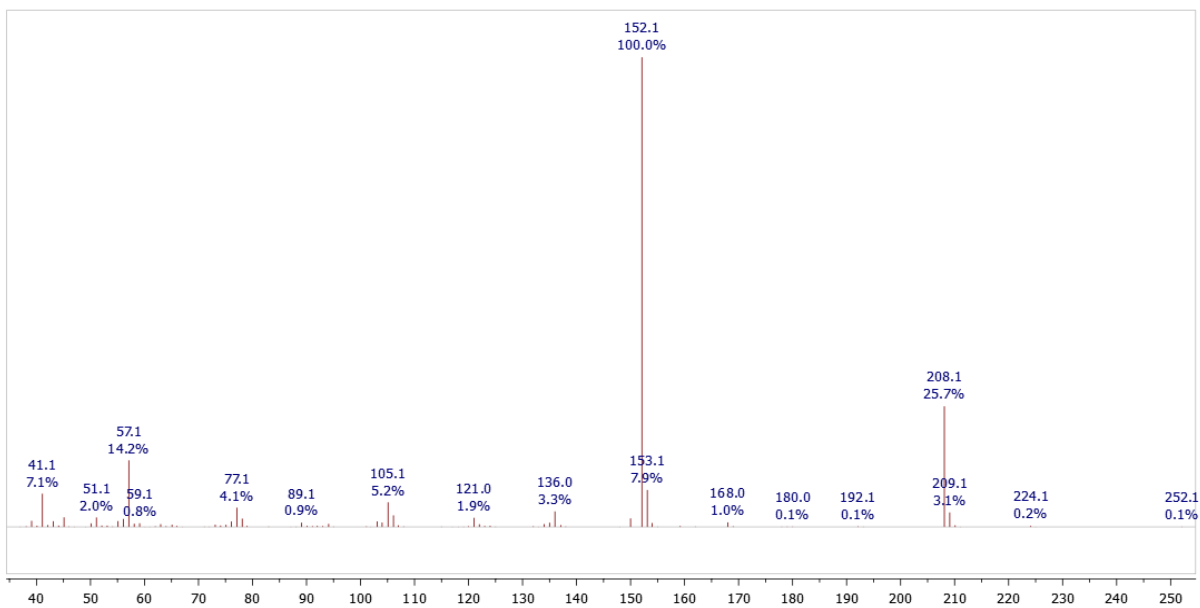
Prilog AC5.6. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše diastereomera AC3-AC5



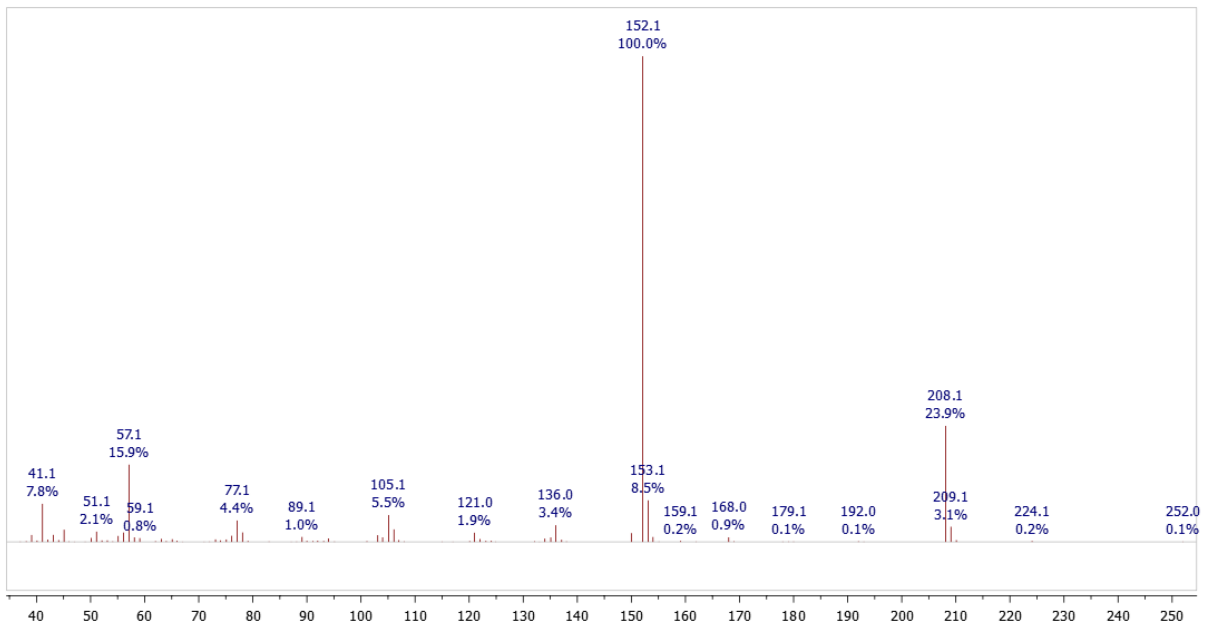
Prilog AC5.7. ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše diastereomera AC3-AC5



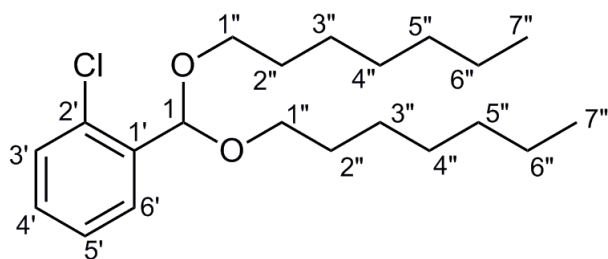
Prilog AC5.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC3



Prilog AC5.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC4



Prilog AC5.10. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC5

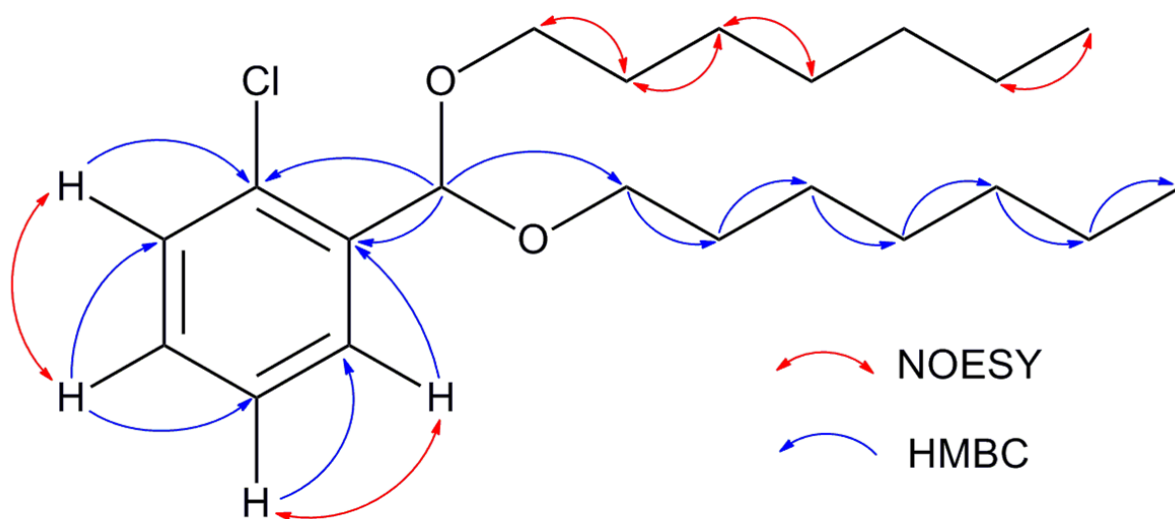


Prilog AC6.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis((heptil)oksi)metil)-2-hlorbenzena (**AC6**)

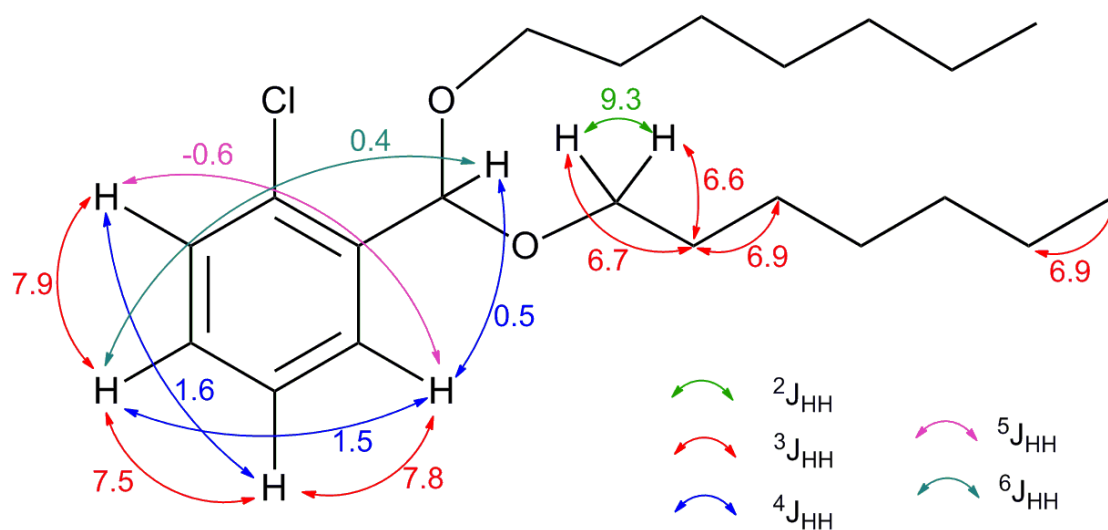
Prilog AC6.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC6** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,72 (1 H, dd, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^4J_{1,4'} = 0,4$)	99,5 (1 C)	1', 6', 1''	/
1'	/	133,3 (1 C)	/	/
2'	/	136,6 (1 C)	/	/
3'	7,34 (1 H, m, ABCD) ^d	129,6 (1 C)	1', 2', 4'	4'
4'	7,27 (1 H, m, ABCD, $J_{1,4'} = 0,4$) ^d	126,7 (1 C)	2', 3', 5'	3'
5'	7,25 (1 H, m, ABCD) ^d	129,6 (1 C)	1', 4', 6'	6'
6'	7,66 (1 H, m, ABCD, $^4J_{1,6'} = 0,5$) ^d	128,3 (1 C)	1, 1', 4', 5'	5'
1''a	3,49 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,3$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$) ^d	66,9 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,57 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,3$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$) ^d		1, 2'', 3''	2''
2''	1,61 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$) ^d	29,9 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,35 ^e	26,3 (2 C)	2'', 4''	2'', 4''
4''	1,28 ^e	29,2 (2 C)	3'', 5''	3''
5''	1,26 ^e	32,0 (2 C)	4'', 6'', 7''	/
6''	1,28 ^e	22,8 (2 C)	5'', 7''	7''
7''	0,87 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	5'', 6''	6''

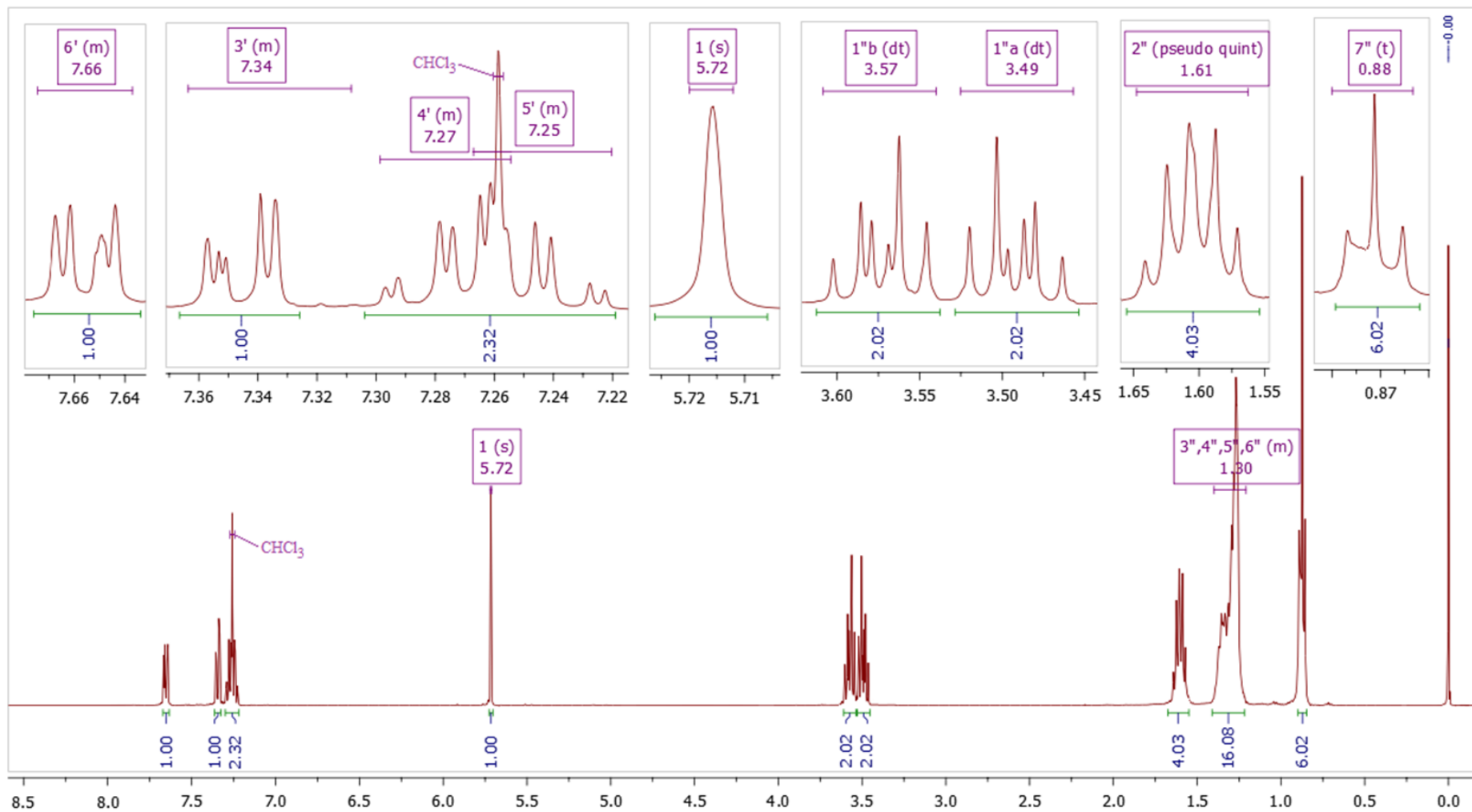
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ($^3J_{AB} = 7,5$ Hz, $^4J_{AC} = 1,6$ Hz, $^3J_{AD} = 7,8$ Hz, $^3J_{BC} = 7,9$ Hz, $^4J_{BD} = 1,5$ Hz, $^5J_{CD} = -0,6$ Hz). Preciznije vrednosti δ_{H} : 7,2451 (A/5'), 7,2732 (B/4'), 7,3440 (C/3'), 7,6555 (D/6'). ^dHemjska pomeranja signala koji su preklapljeni su određena iz HMBC i HSQC spektara.



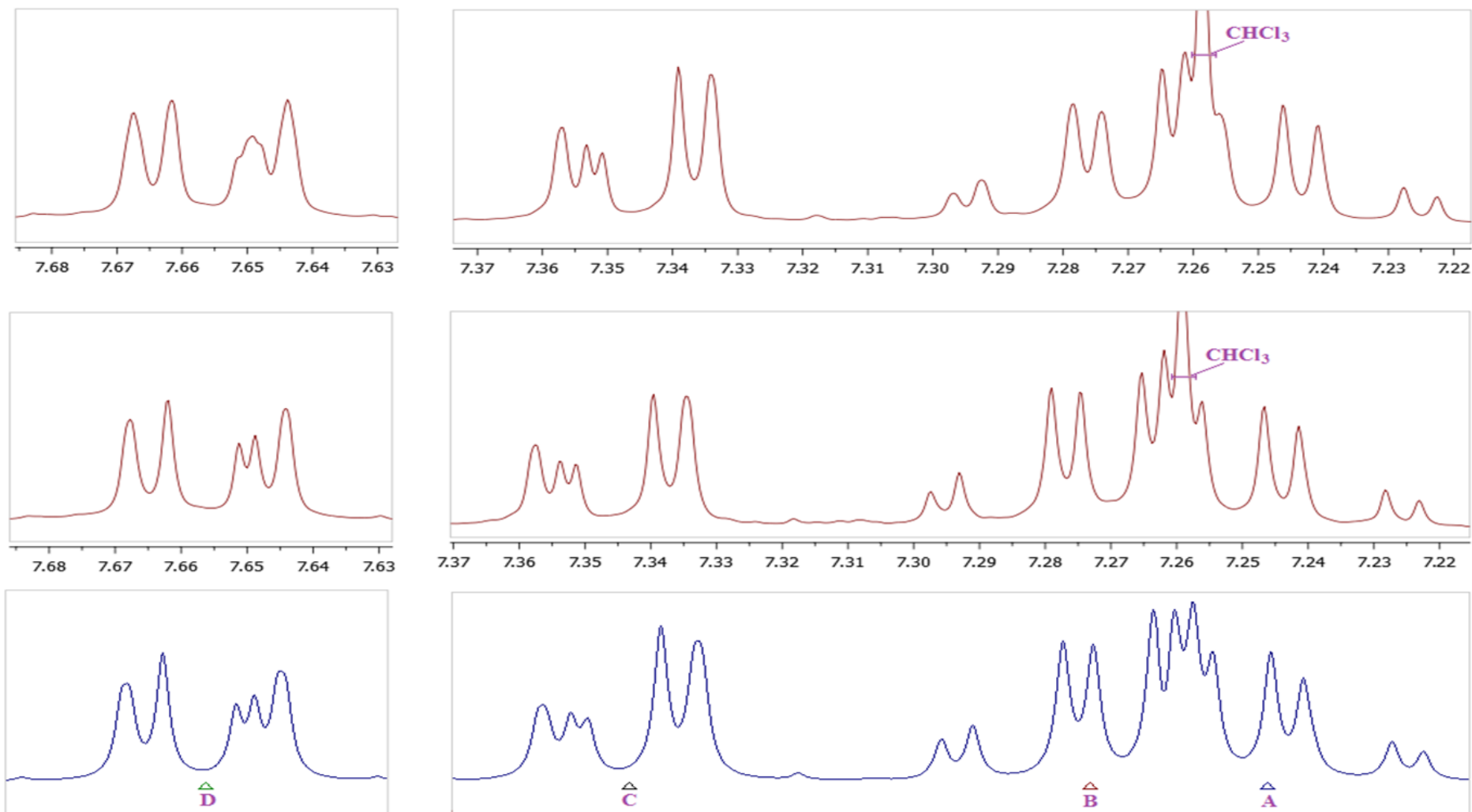
Prilog AC6.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja AC6



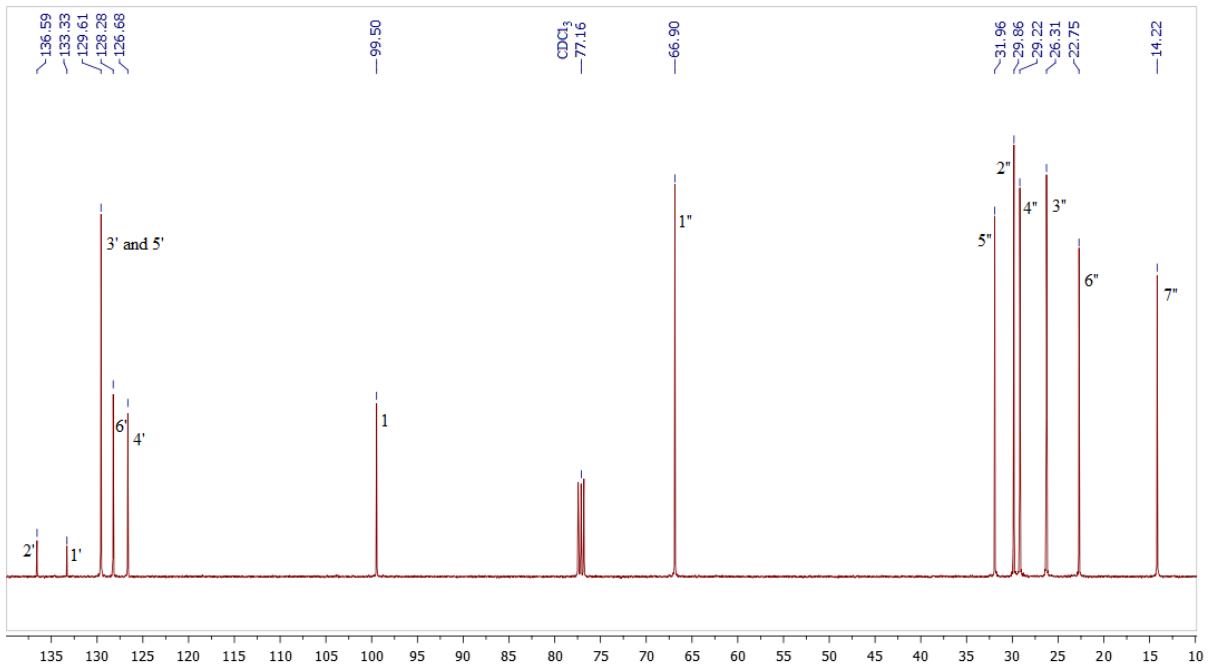
Prilog AC6.4. 1H - 1H konstante sprezanja



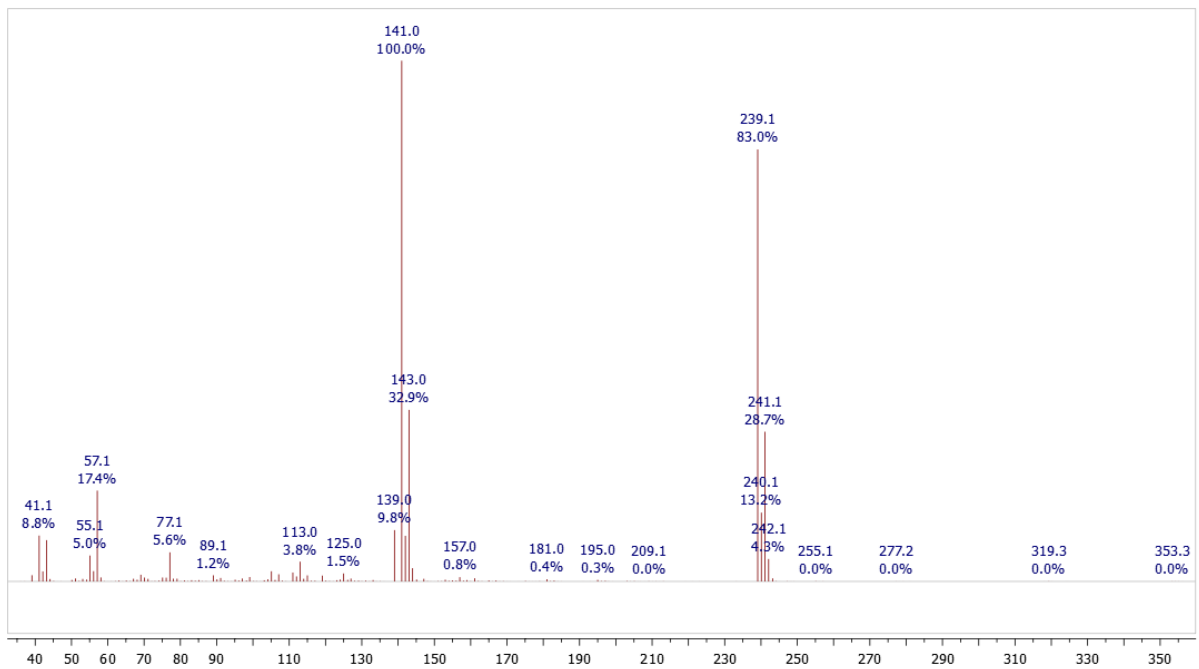
Prilog AC6.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC6**



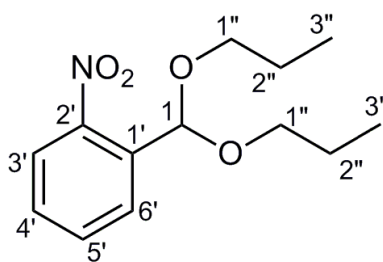
Prilog AC6.6. Gore: deo ^1H NMR spektra jedinjenja **AC6** koji odgovara aromatičnim protonima, sredina: deo ^1H NMR spektra jedinjenja **AC6** dobijenog dekuplovanjem acetalnog protona, dole: WinDNMR predviđanje



Prilog AC6.7. ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl_3) spekter jedinjenja AC6



Prilog AC6.8. EI (70 eV) Maseni spekter jedinjenja AC6

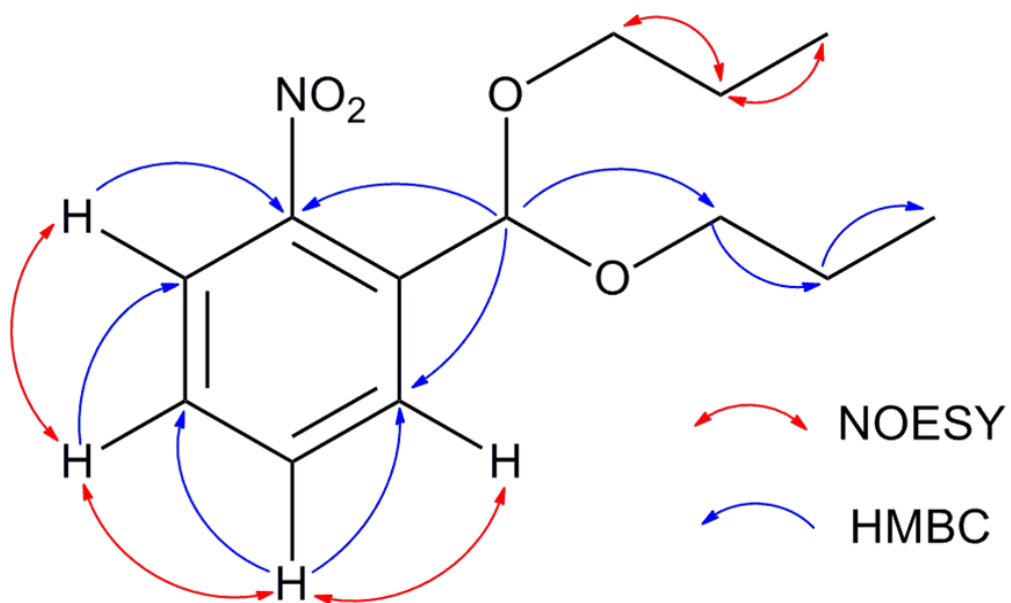


Prilog AC7.1. Struktura i numeracija atoma 1-(dipropoksimetil)-2-nitrobenzena (**AC7**)

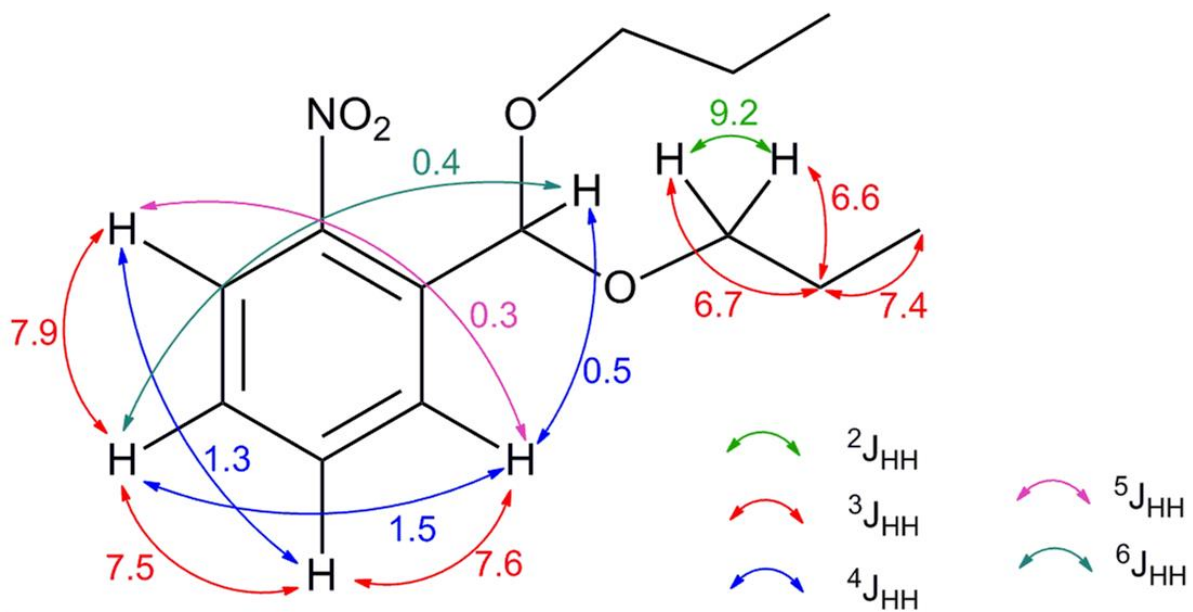
Prilog AC7.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC7** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	6,04 (1 H, ddd, $^4J_{1,6'}=0,5$, $^6J_{1,4'}=0,4$, $^5J_{1,5'}=0,3$) ^b	98,6 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	133,9 (1 C)	/	/
2'	/	149,1 (1 C)	/	/
3'	7,81 (1 H, ddd, $^3J_{3',4'}=7,5$, $^4J_{3',5'}=1,3$, $^5J_{3',6'}=0,3$) ^b	124,3 (1 C)	5', 2'	4'
4'	7,45, (1 H, dddd, $^3J_{4',5'}=7,9$, $^3J_{3',4'}=7,5$, $^4J_{4',6'}=1,5$, $^4J_{1,4'}=0,4$, 1H) ^b	129,2 (1 C)	2', 3', 5', 6'	3', 5'
5'	7,59 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'}=7,9$, $^3J_{5',6'}=7,6$, $^4J_{3',5'}=1,3$, $^5J_{1,5'}=0,3$) ^b	132,6 (1 C)	1', 3', 4', 6'	4', 6'
6'	7,84, (1 H, dddd, $^3J_{5',6'}=7,6$, $^4J_{4',6'}=1,5$, $^4J_{1,6'}=0,5$, $^5J_{3',6'}=0,3$) ^b	128,2 (1 C)	2', 4'	5'
1''a	3,49 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b}=9,1$, $^3J_{1''a,2''}=6,7$)	69,7 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,60 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b}=9,1$, $^3J_{1''b,2''}=6,6$)			
2''	1,63 (4 H, qt, $^3J_{2'',3''}=7,4$, $^3J_{1''a,2''}=^3J_{1''b,2''}=6,7$) ^b	23,1 (2 C)	1'', 3''	1'', 3''
3''	0,94 (6 H, t, $^3J_{2'',3''}=7,4$)	10,8 (2 C)	1'', 2''	2''

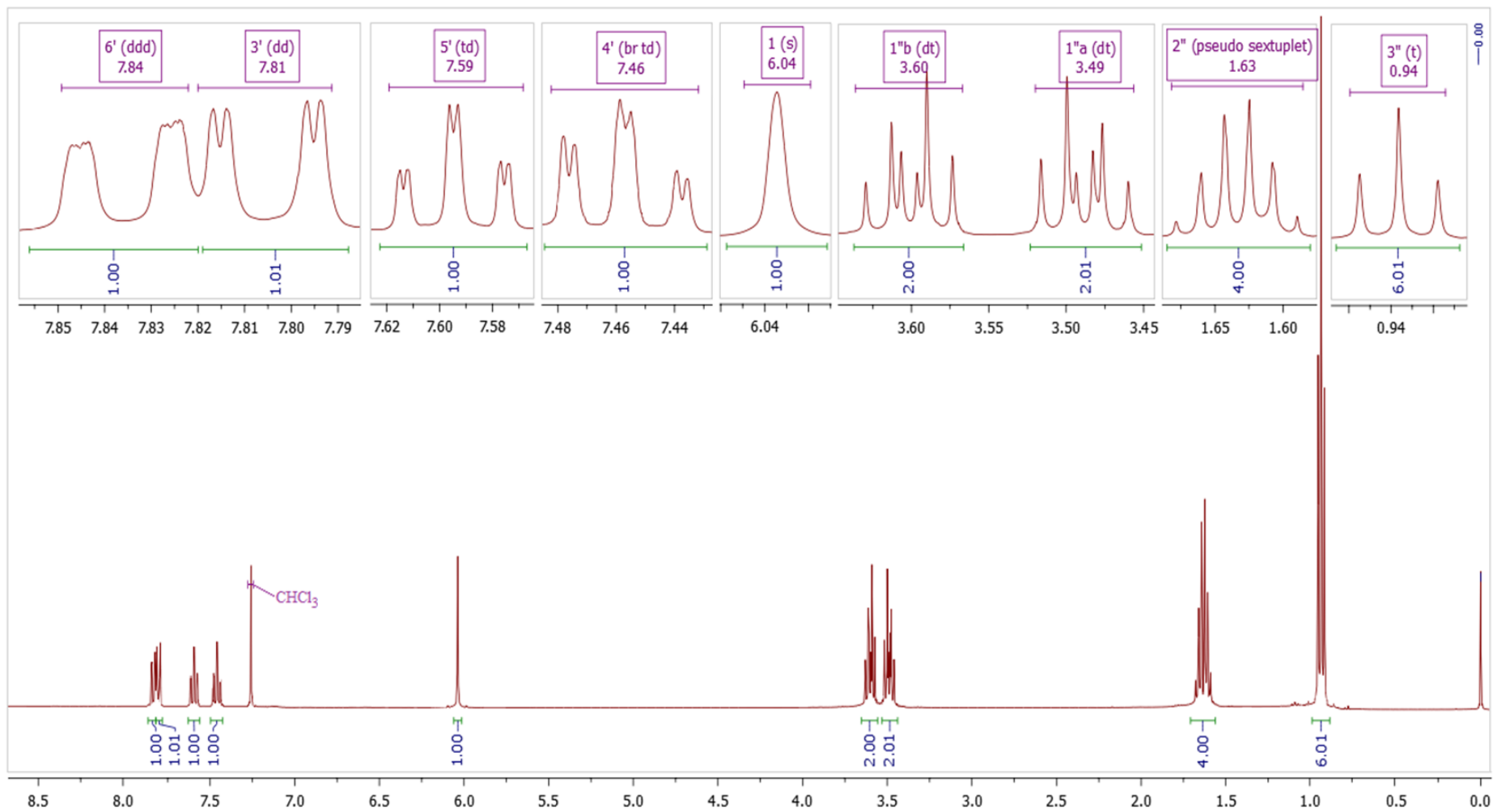
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



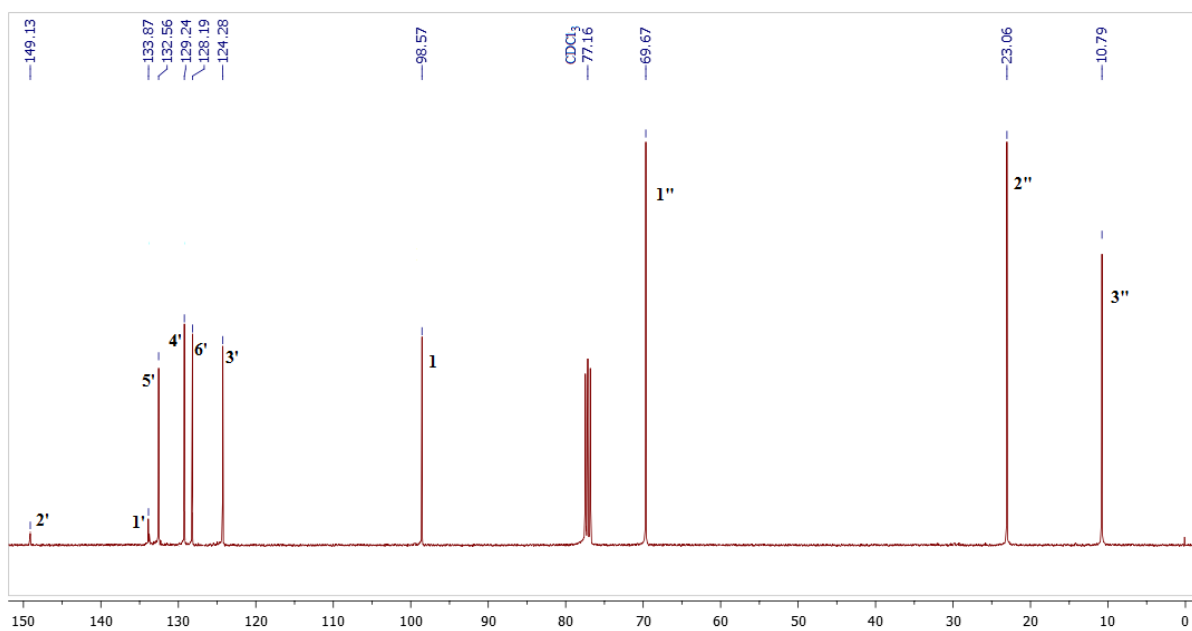
Prilog AC7.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja AC7



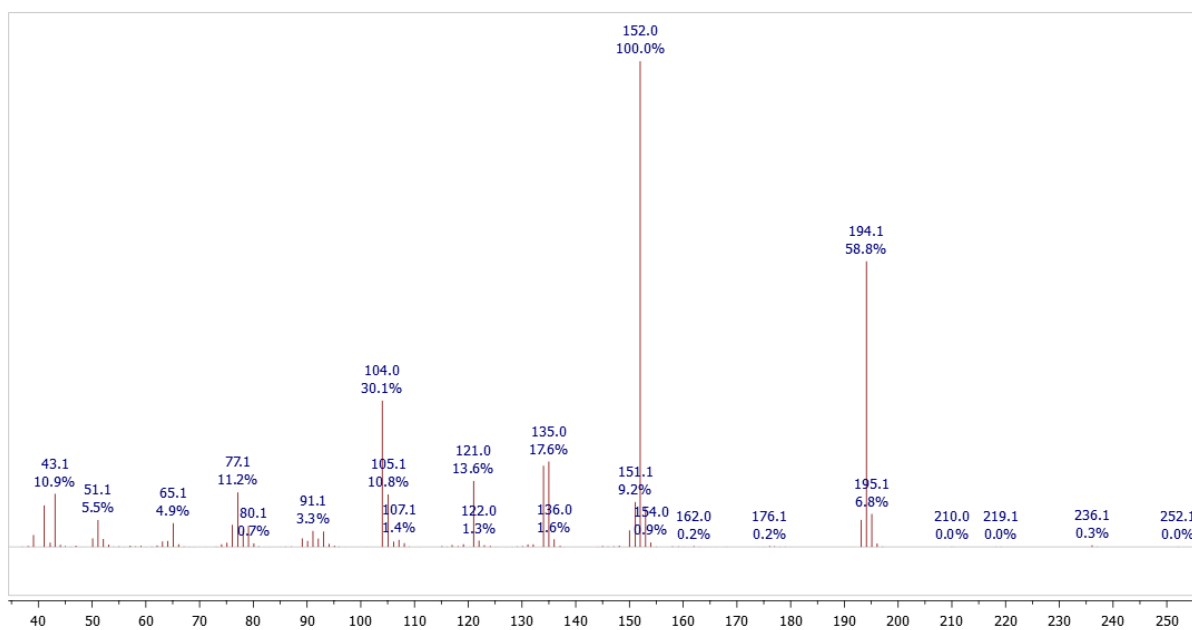
Prilog AC7.4. 1H - 1H konstante sprezanja



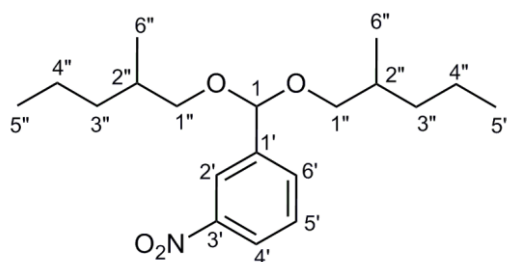
Prilog AC7.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja AC7



Prilog AC7.6. ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC7



Prilog AC7.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC7



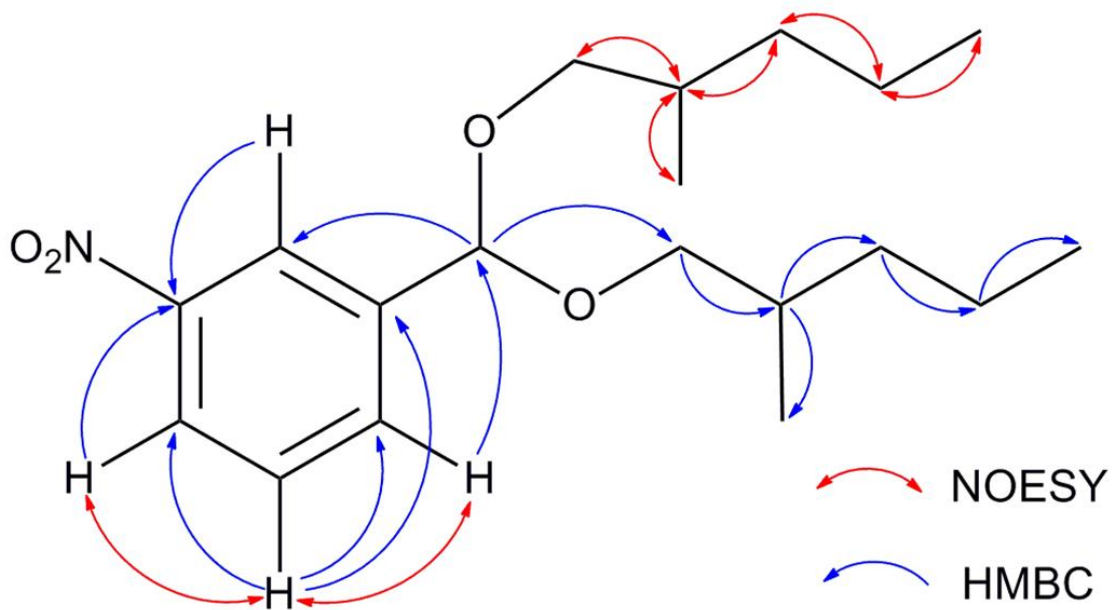
Prilog AC8.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis((2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzena
(AC8)

Reakciona smeša je sadržavala 4 diastereomera, dva para enantiomera i dva *meso* jedinjenja u relativnom odnosu 1 : 2 : 1 (*r-meso* : enantiomerni par : *s-meso*), ¹H NMR signali ovih izomera su u većini slučajeva bili preklapljeni što je otežavalo asignaciju.

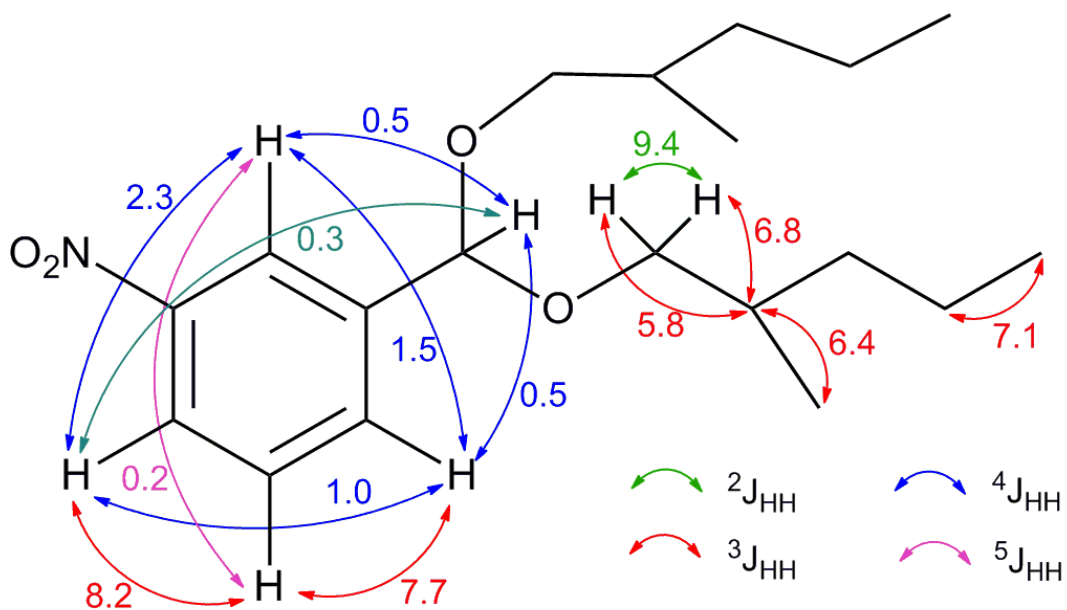
Prilog AC8.2. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci diastereomernih AC8 (CDCl₃), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_H (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_C	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,57/5,58 (1 H, ddd, ⁴ J _{1,6'} = 0,6, ⁴ J _{1,2'} = 0,5, ⁶ J _{1,4'} = 0,3)	100,1/100,2/ /100,4 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	141,6 (1 C)	/	/
2'	8,35 (1 H, dddd, ⁴ J _{2',4'} = 2,3, ⁴ J _{2',6'} = 1,5, ⁴ J _{1,2'} = 0,5, ⁵ J _{2',5'} = 0,2)	122,1 (1 C)	1, 3', 4', 6'	/
3'	/	148,4 (1 C)	/	/
4'	8,19 (1 H, dddd, ³ J _{4',5'} = 8,2, ⁴ J _{2',4'} = 2,3, ⁴ J _{4',6'} = 1,0, ⁴ J _{1,4'} = 0,3)	123,3 (1 C)	2', 3', 6'	5'
5'	7,55 (1 H, ddd, ³ J _{4',5'} = 8,2, ³ J _{5',6'} = 7,7, ⁵ J _{2',5'} = 0,2)	129,2 (1 C)	1', 3', 4', 6'	4', 6'
6'	7,81 (1 H, dddd, ³ J _{5',6'} = 7,7, ⁴ J _{2',6'} = 1,5, ⁴ J _{4',6'} = 1,0, ⁴ J _{1,6'} = 0,5)	133,1 (1 C)	1, 2', 3', 4'	5'
1''a	3,37/3,39 (2 H, dd, ² J _{1''a,1''b} = 9,4, ³ J _{1''a,2''} = 5,8)	70,9/71,1 (2 C)	1, 2'', 3'', 6''	2''
1''b	3,26/3,29 (2 H, dd, ² J _{1''a,1''b} = 9,4, ³ J _{1''b,2''} = 6,8)			
2''	1,77 (4 H, pseudo octuplet, ³ J _{1''a,2''} ≈ ³ J _{1''b,2''} ≈ ³ J _{2'',3''} ≈ ³ J _{2'',6''} ≈ 6,7)	33,3 (2 C)	1'', 3'', 4'', 6''	1''ab, 3''ab, 6''
3''a	1,12 ^d	36,0 (2 C)	1'', 2'', 4'', 6''	2'', 3''b
3''b	1,40 ^d			
4''a	1,27 ^d	20,2 (2 C)	2'', 3'', 5''	3''b, 5''
4''b	1,37 ^d			
5''	0,89/0,90 (6 H, t, ³ J _{4'',5''} = 7,1)	14,4 (2 C)	3'', 4''	4''a, 4''b
6''	0,95 (6 H, d, ³ J _{2'',6''} = 6,4)	17,4 (2 C)	1'', 2'', 3''	2''

^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dHemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.

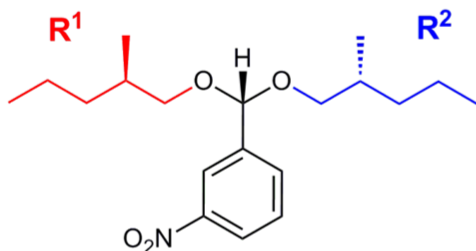


Prilog AC8.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje diastereomernih jedinjenja **AC8**



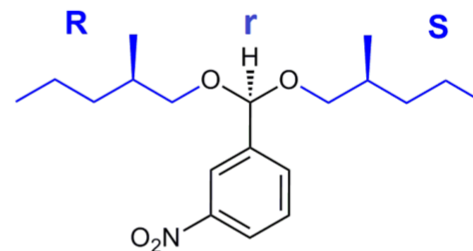
Prilog AC8.4. 1H - 1H konstante sprezanja

Grupa 1 (G1)

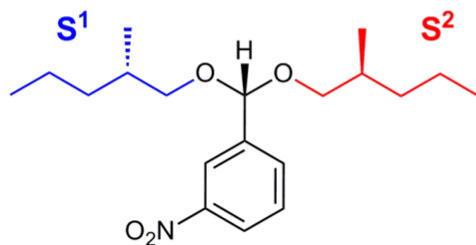


1-(bis(((*R*)-2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzen

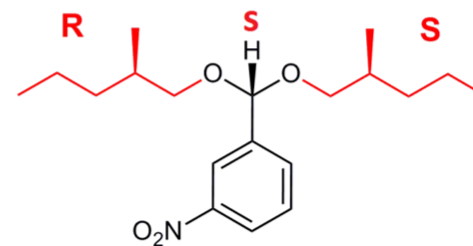
Grupa 2 (G2)



1-((*r*)-(((*R*)-2-metilpentil)oksi)(((*S*)-2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzen

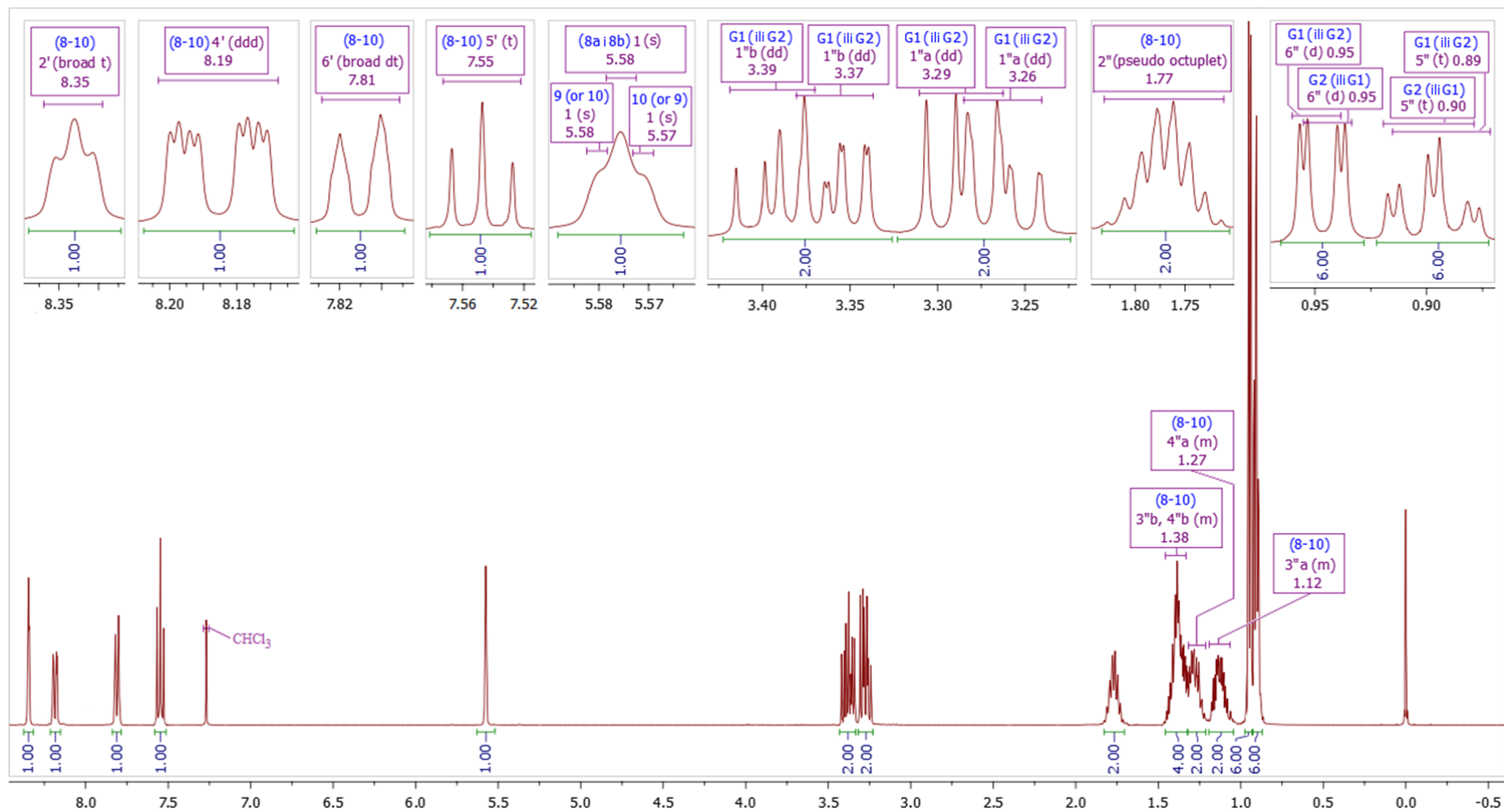


1-(bis(((*S*)-2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzen

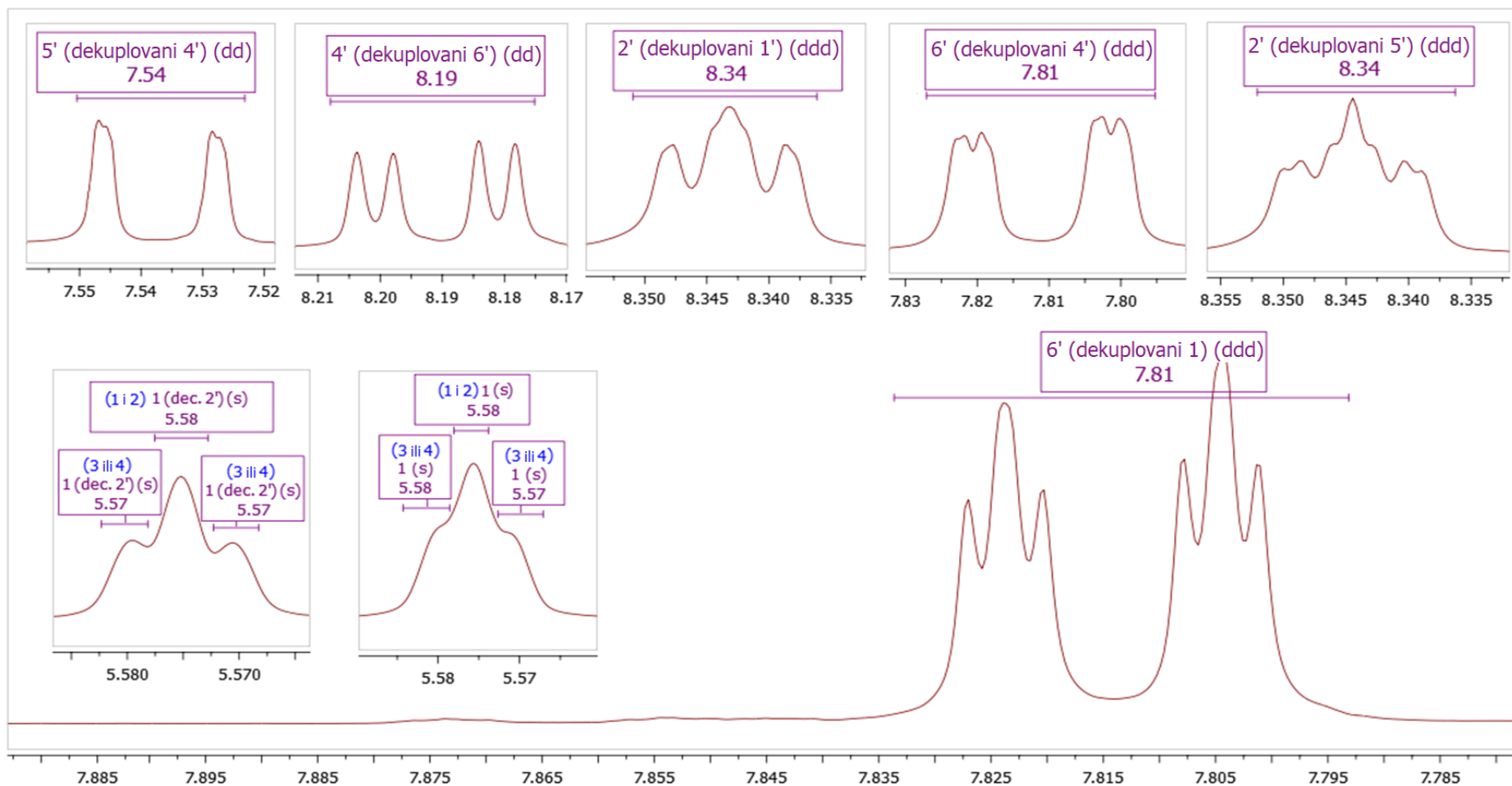


1-((*s*)-(((*R*)-2-metilpentil)oksi)(((*S*)-2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzen

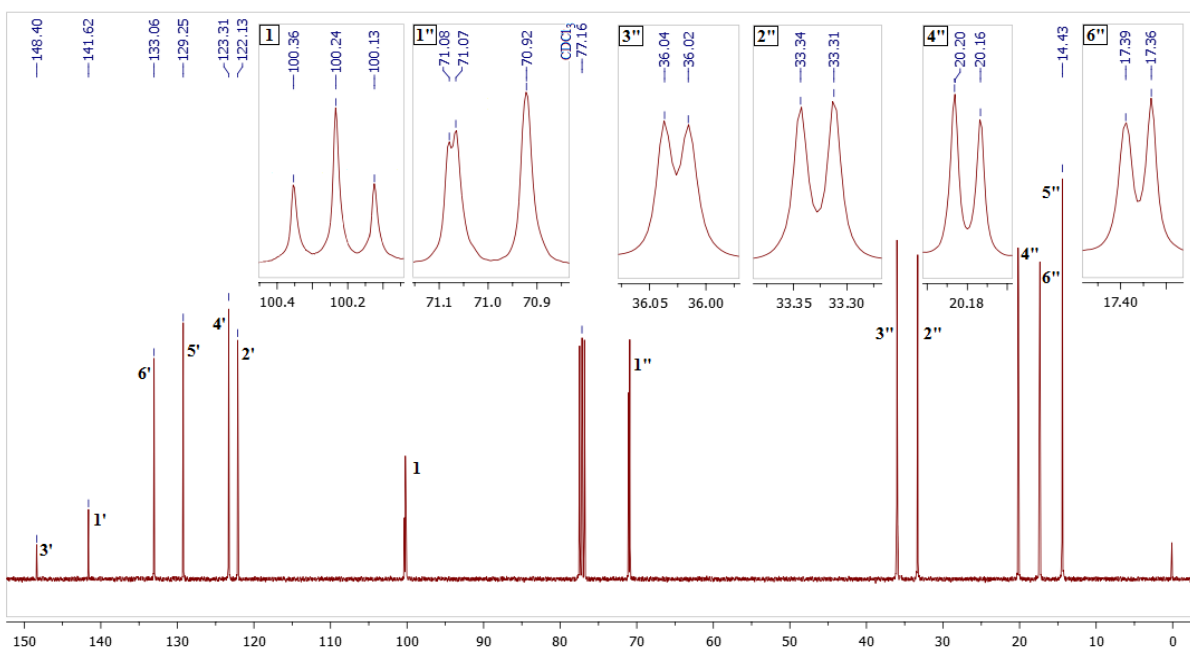
Prilog AC8.5. Strukturne formule mogućih diastereomera 1-(bis((2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzena. Oznake korišćene prilikom asignacije spektara



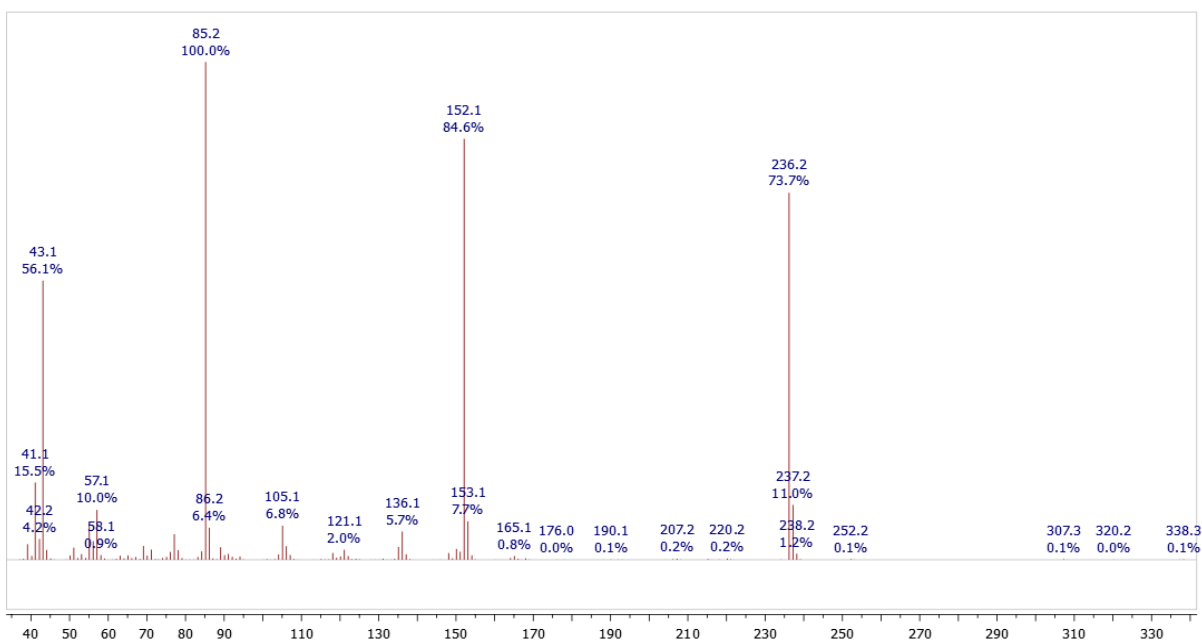
Prilog AC8.6. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spekter i odgovarajuća uvećanja smeše diastereomera 1-(bis((2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzena



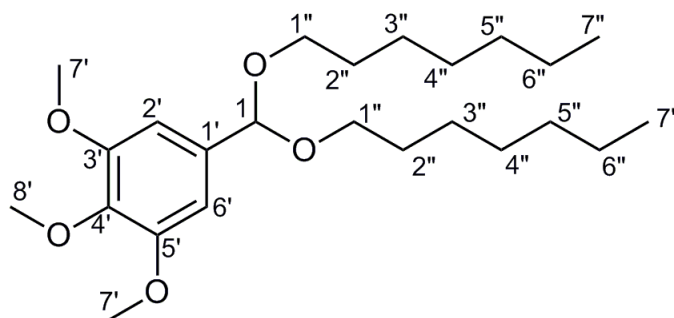
Prilog AC8.7. Uvećanja ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektara dobijenih u eksperimentima selektivnog homodekupovanja



Prilog AC8.8. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar smeše dijastereomera 1-(bis((2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzena



Prilog A8.9. EI (70 eV) Maseni spektar dijastereomernih 1-(bis((2-metilpentil)oksi)metil)-3-nitrobenzena

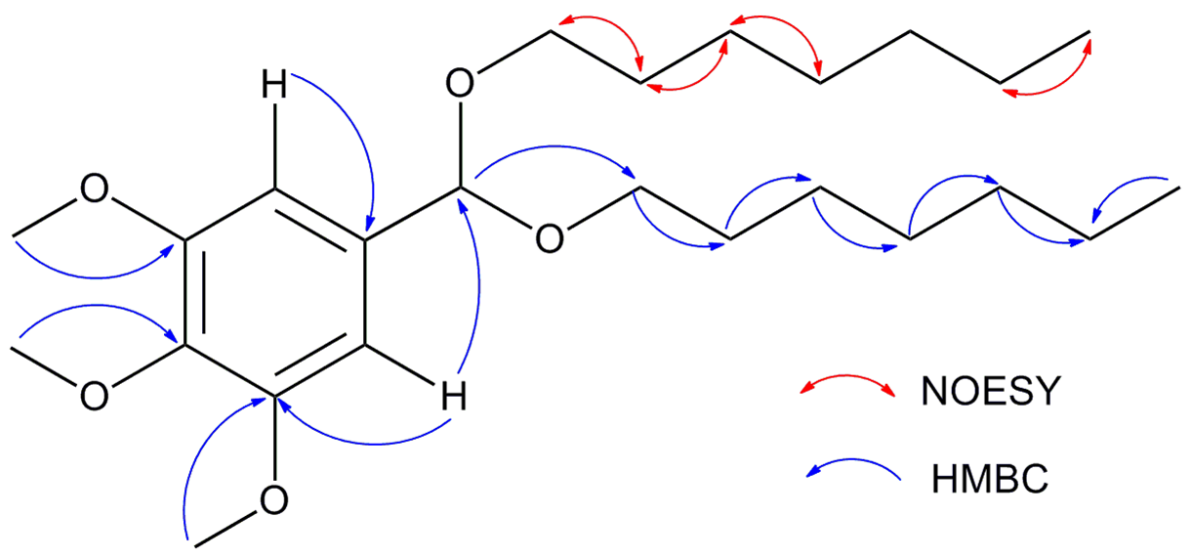


Prilog AC9.1. Struktura i numeracija atoma 5-(bis(heptiloksi)metil)-1,2,3-trimetoksibenzena (AC9)

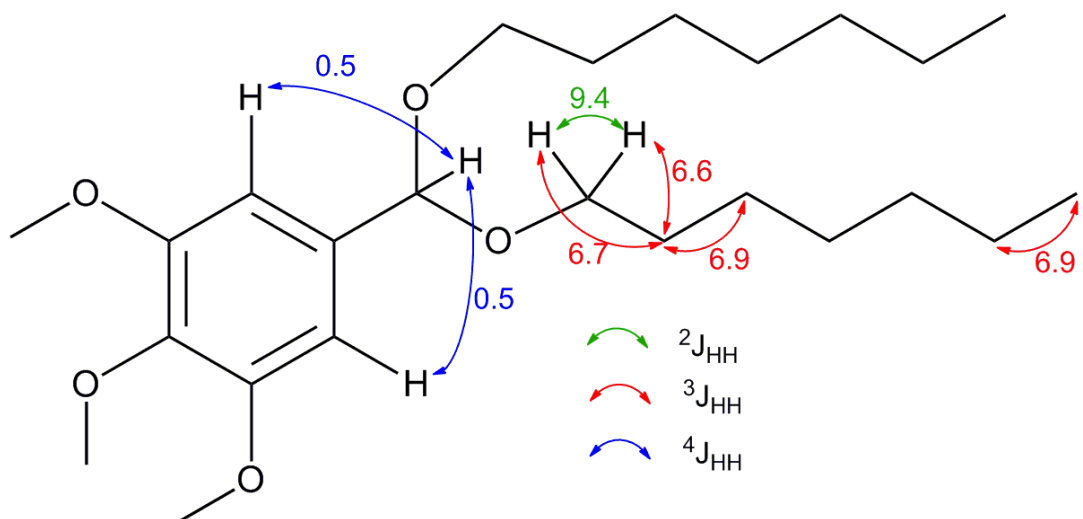
Prilog AC9.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja AC9 (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,42 (1 H, t, $^4J_{1,2'} = ^4J_{1,6'} = 0,5$)	101,8 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	135,0 (1 C)	/	/
2', 6'	6,71 (2 H, d, $^4J_{1,2'/6'} = 0,5$)	103,5 (2 C)	1, 1', 3', 5', 4'	/
3', 5'	/	137,7 (2 C)	/	/
4'	/	153,2 (1 C)	/	/
7'	3,87 (6 H, s)	56,1 (1 C)	4'	/
8'	3,84 (3 H, s)	61,0 (1 C)	3'	/
1''a	3,49 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$)	65,9 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,57 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)		1, 2'', 3''	2''
2''	1,57 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx$ $^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,9 (2 C)	1''a, 1''b, 3'', 4''	1''a, 1''b, 3''
3''	1,37 ^d	26,4 (2 C)	4'', 2''	2'', 4''
4''	1,30 ^d	29,3 (2 C)	5''	3''
5''	1,28 ^d	32,0 (2 C)	6''	/
6''	1,29 ^d	22,8 (2 C)	7''	7''
7''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	5'', 6''	6''

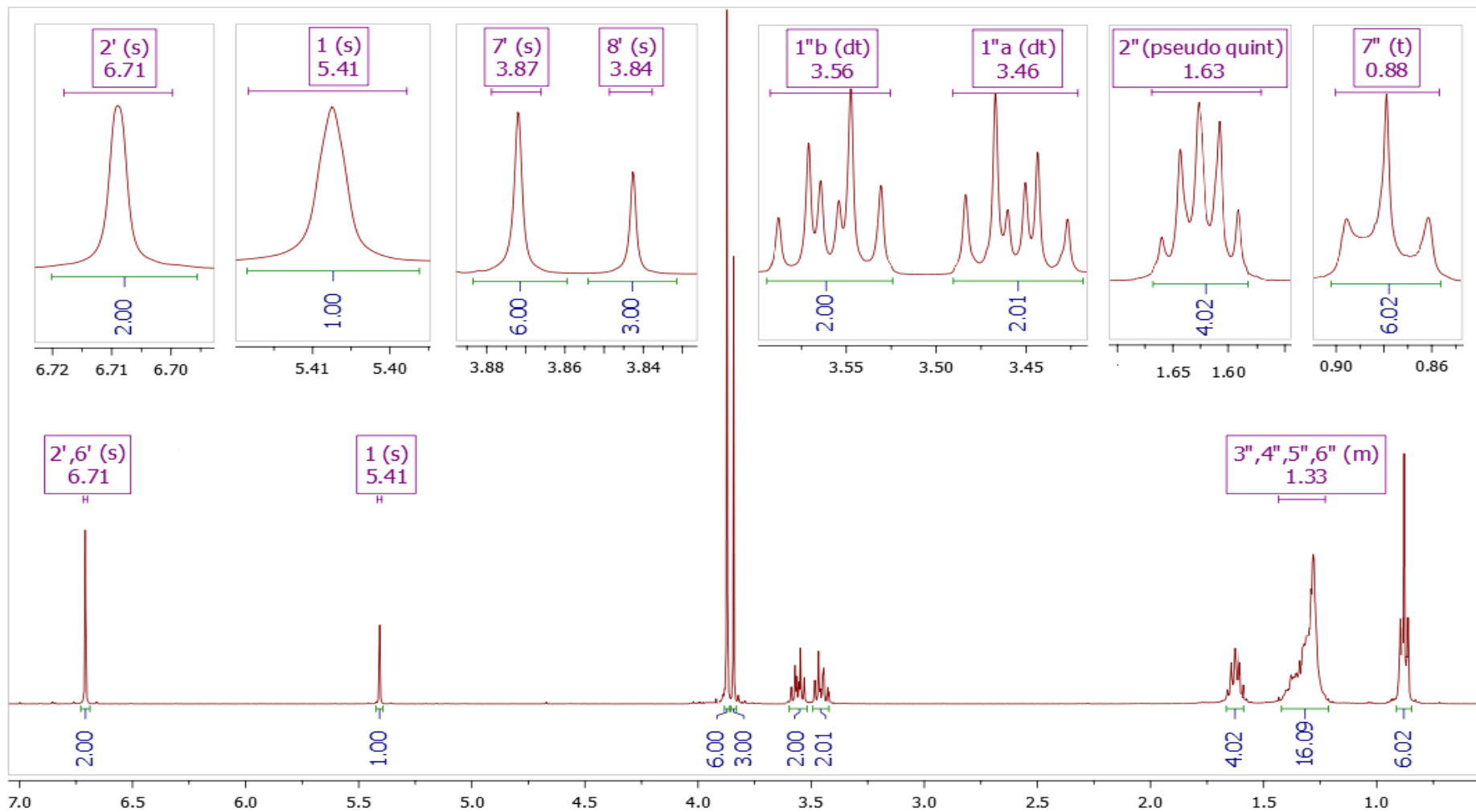
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dHemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



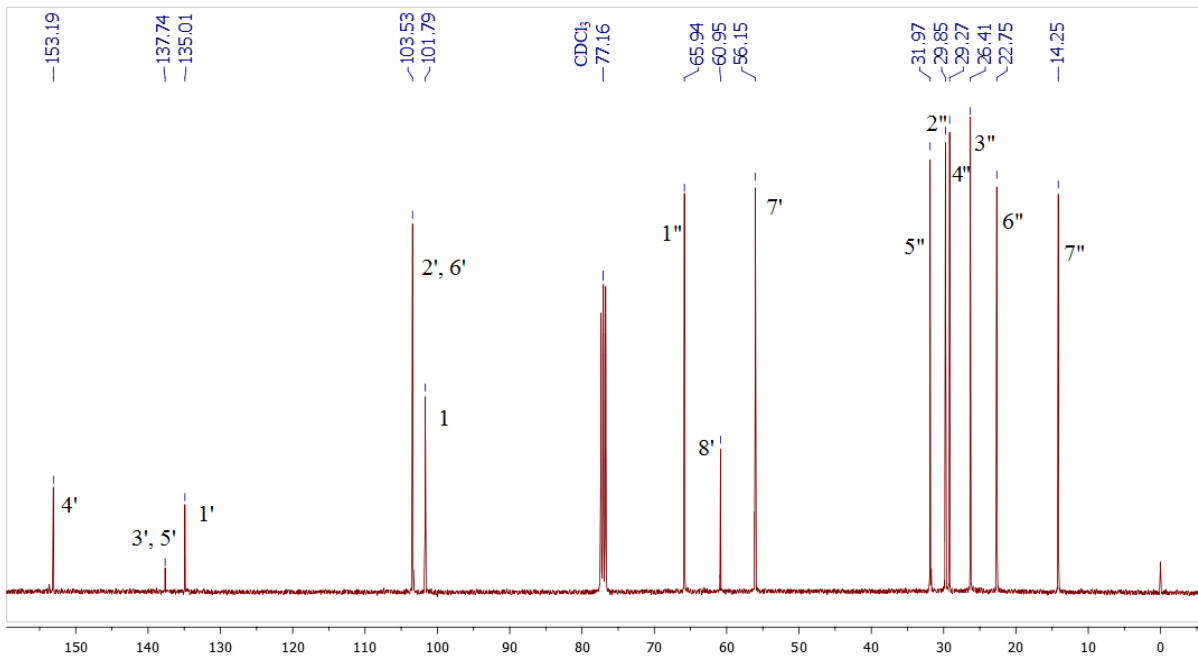
Prilog AC9.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC9**



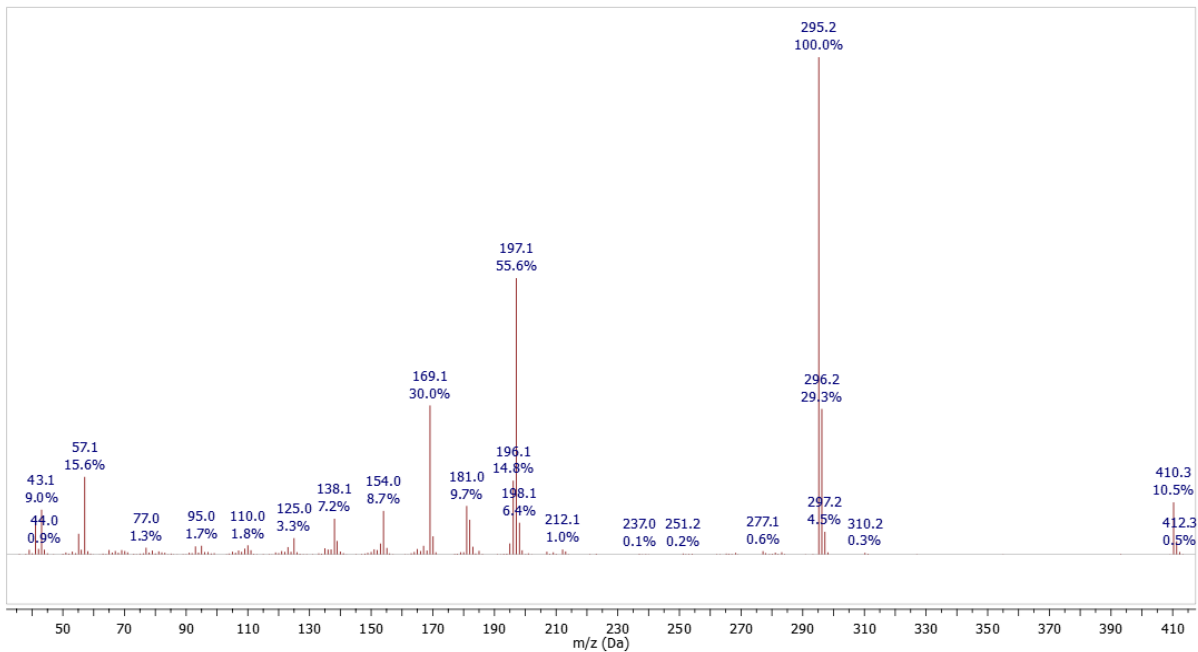
Prilog AC9.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



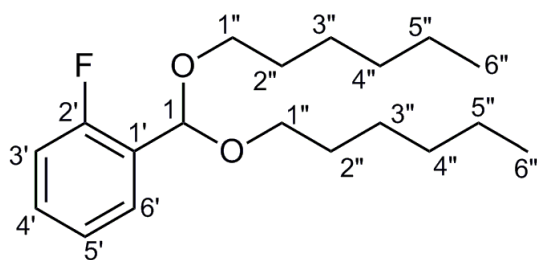
Prilog AC9.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC9**



Prilog AC9.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC9



Prilog AC9.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC9

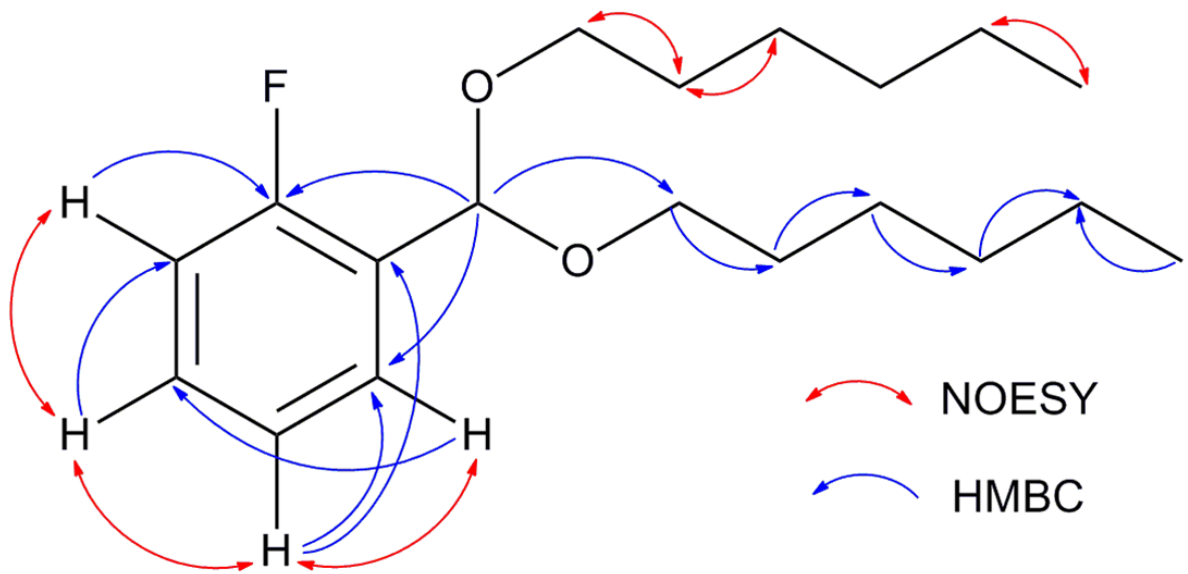


Prilog AC10.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis(heksiloksi)metil)-2-fluorbenzena (**AC10**)

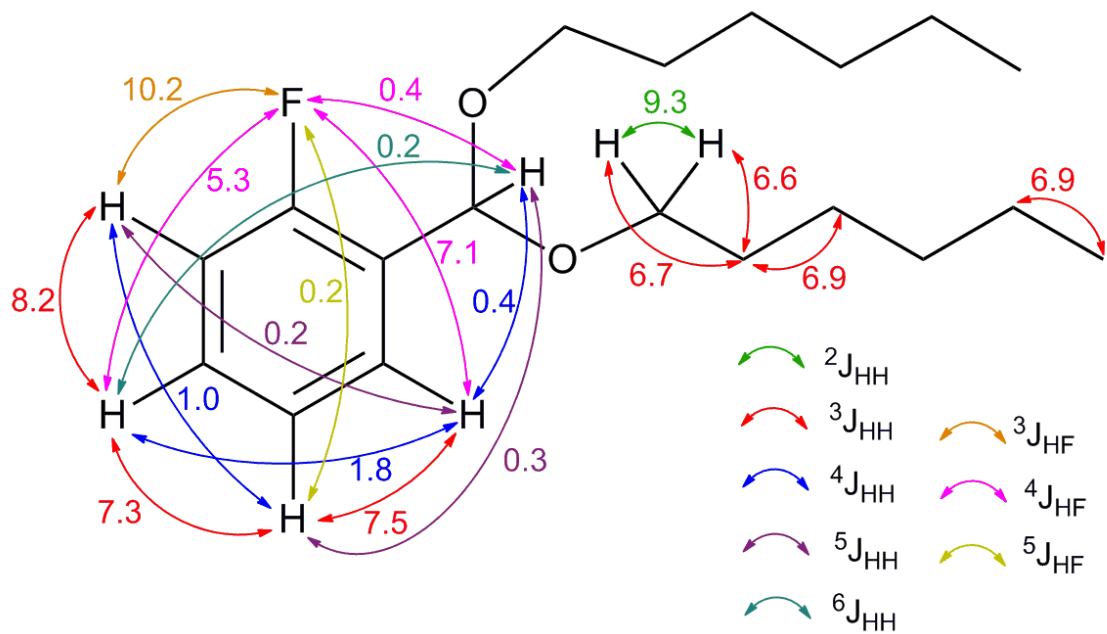
Prilog AC10.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC10** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C} (Integral, m, J (Hz)), C-13 {H}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,72 (1 H, tdd, $^4J_{1,6'} = ^4J_{1,\text{F}} = 0,4$, $^5J_{1,5'} = 0,3$, $^6J_{1,4'} = 0,2$)	97,0 (1 C, d, $^3J_{\text{CF}} = 3,4$)	2', 6', 1''	/
1'	/	126,6 (1 C, d, $^2J_{\text{CF}} = 12,7$)	/	/
2'	/	160,6 (1 C, d, $^1J_{\text{CF}} = 248,1$)	/	/
3'	7,03 (1 H, dddd, $^3J_{3',\text{F}} = 10,2$, $^3J_{3',4'} = 8,2$, $^4J_{3',5'} = 1,0$, $^5J_{3',6'} = 0,2$)	115,4 (1 C, d, $^2J_{\text{CF}} = 21,6$)	1', 2', 5'	4'
4'	7,29 (1 H, dddd, $^3J_{3',4'} = 8,2$, $^3J_{4',5'} = 7,3$, $^4J_{4',\text{F}} = 5,3$, $^4J_{4',6'} = 1,8$, $^6J_{1,4'} = 0,2$)	130,0 (1 C, d, $^3J_{\text{CF}} = 8,2$)	2', 3', 6'	3', 5'
5'	7,14 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^3J_{4',5'} = 7,3$, $^4J_{3',5'} = 1,0$, $^5J_{1,5'} = 0,3$)	123,9 (1 C, d, $^4J_{\text{CF}} = 3,6$)	1', 3', 6'	4', 6'
6'	7,60 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{6',\text{F}} = 7,1$, $^4J_{4',6'} = 1,8$, $^4J_{1,6'} = 0,4$, $^5J_{3',6'} = 0,2$)	128,2 (1 C, d, $^3J_{\text{CF}} = 4,0$)	1, 2', 4'	5'
1''a	3,49 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,3$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$)	66,7 (2 C, s)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,58 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,3$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)		1, 2'', 3''	2''
2''	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C, s)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,35 ^d	26,0 (2 C, s)	1'', 2'', 4'', 5''	2''
4''	1,27 ^d	31,8 (2 C, s)	5'', 6''	/
5''	1,30 ^d	22,7 (2 C, s)	4'', 6''	6''
6''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C, s)	4'', 5''	5''

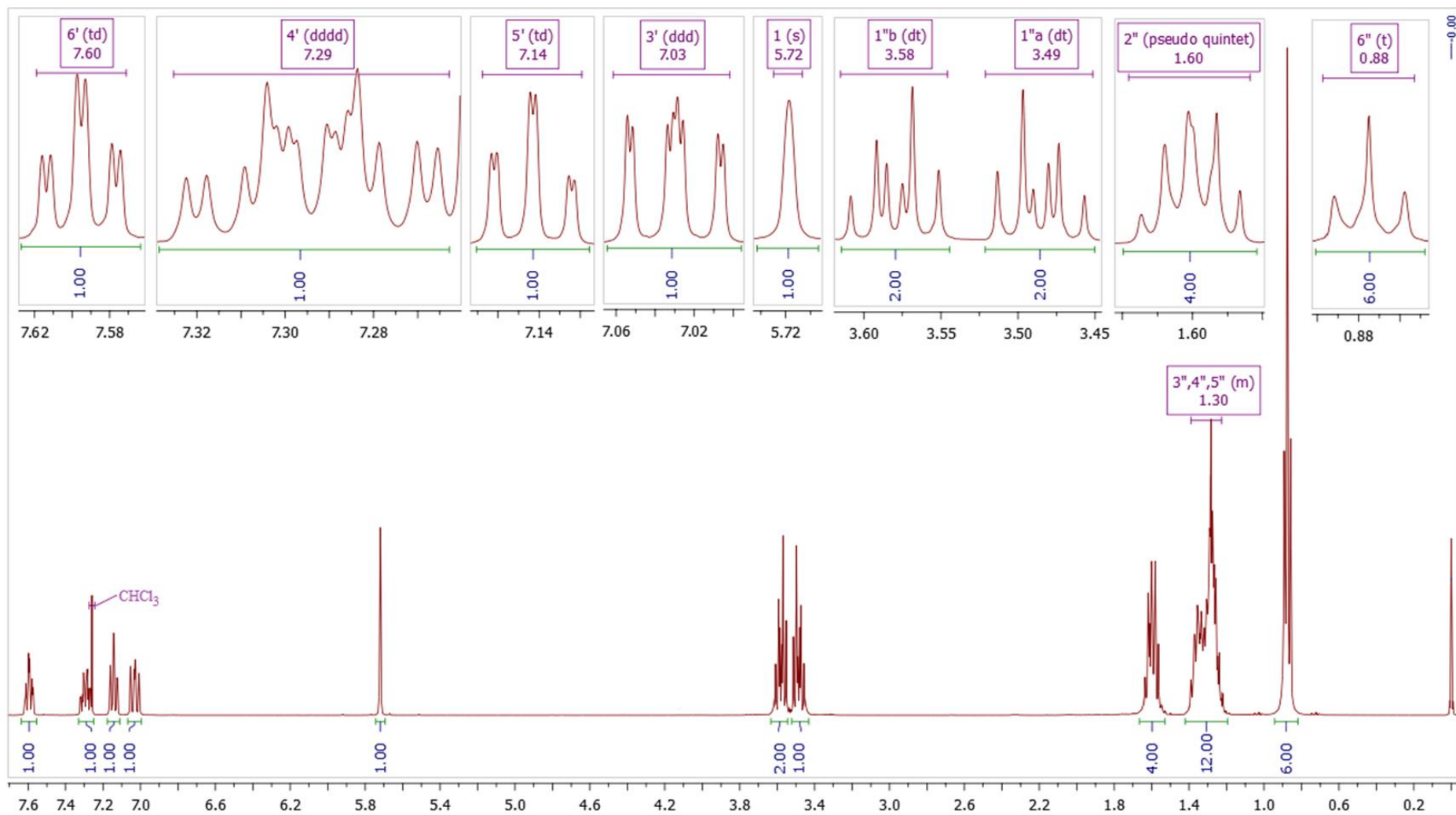
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dHemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



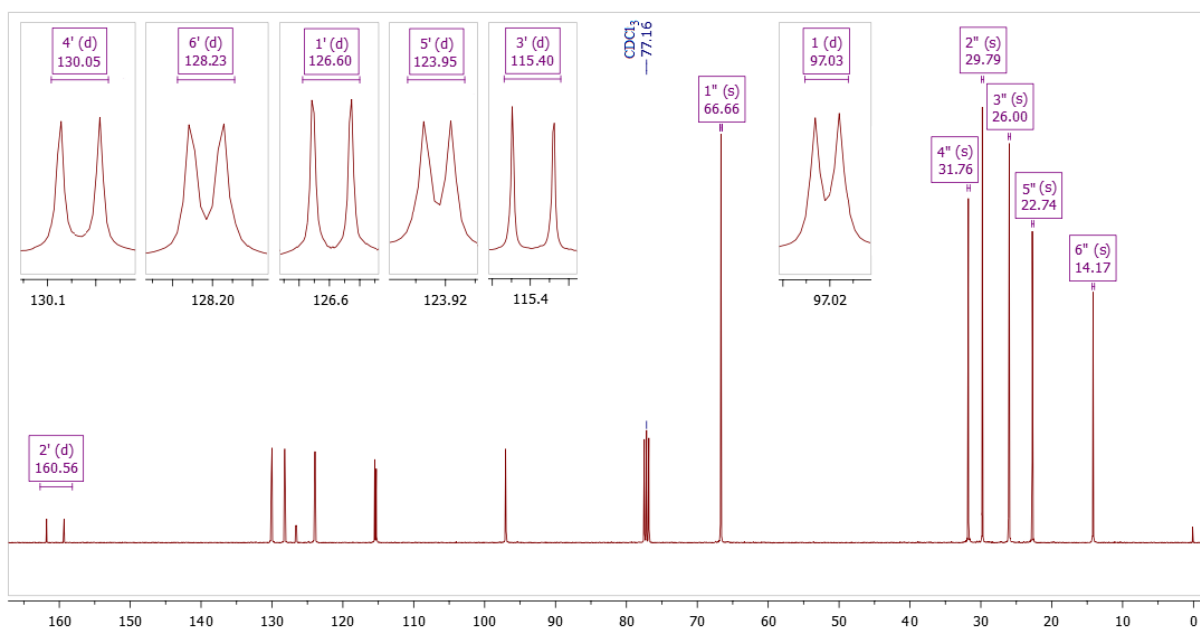
Prilog AC10.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja AC10



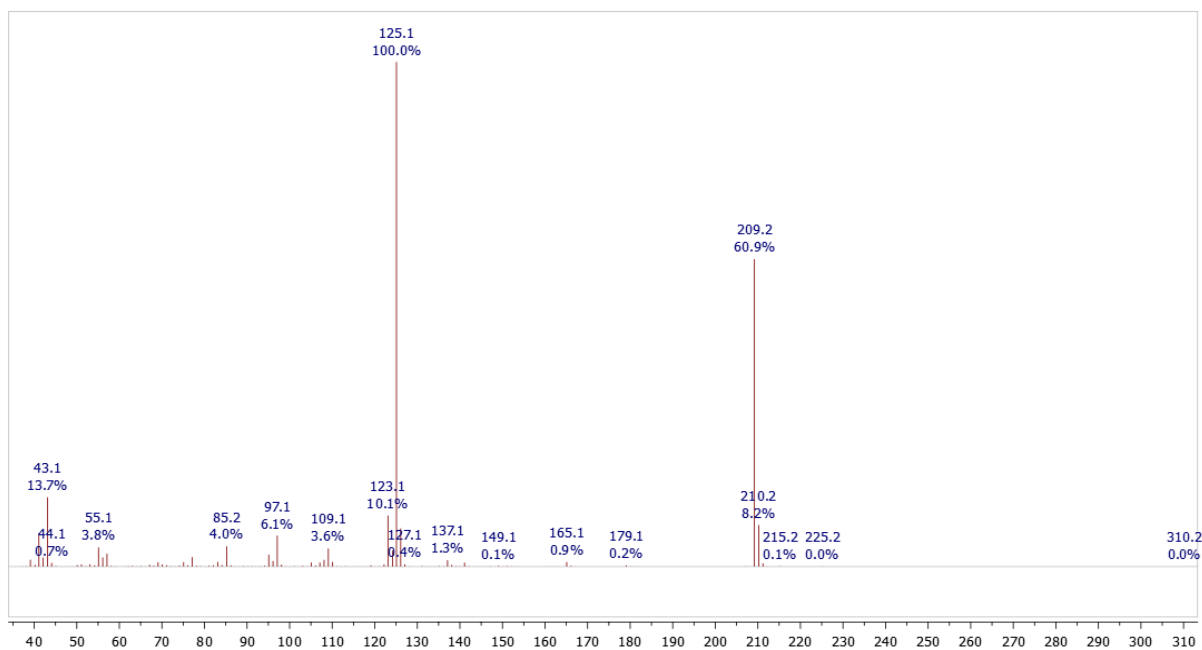
Prilog AC10.4. 1H - 1H konstante sprezanja



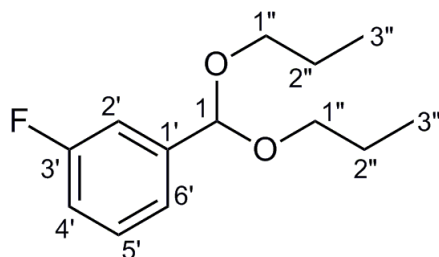
Prilog AC10.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC10**



Prilog AC10.6. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC10**



Prilog AC10.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC10**

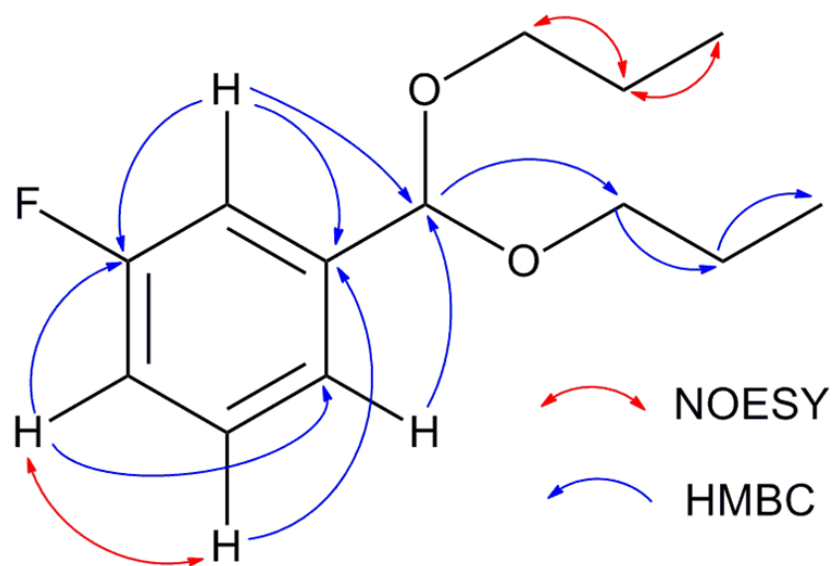


Prilog AC11.1. Struktura i numeracija atoma 1-(dipropoksimetil)-3-fluorbenzena (**AC11**)

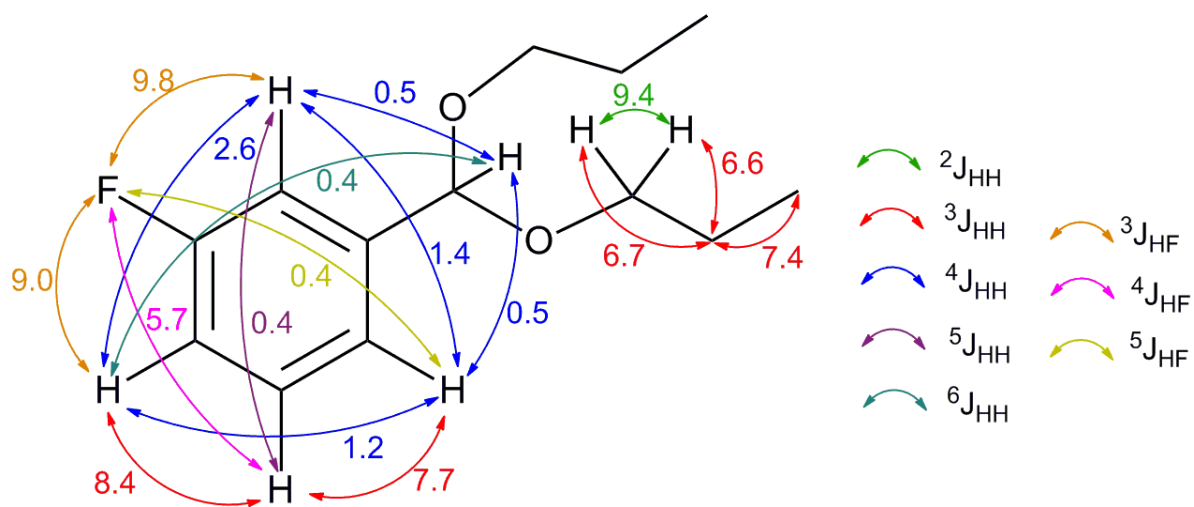
Prilog AC11.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC11** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C} (Integral, m, J (Hz)), C-13 {H}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,50 (1 H, td, $^4J_{1,2'} = ^4J_{1,6'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	100,7 (1 C, d, $^4J_{\text{CF}} = 2,0$ Hz)	2', 6', 1''	/
1'	/	142,0 (1 C, d, $^3J_{\text{CF}} = 6,8$ Hz)	/	/
2'	7,20 (1 H, ddddd, $^3J_{2',\text{F}} = 9,8$, $^4J_{2',4'} = 2,6$, $^4J_{2',6'} = 1,4$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^5J_{2',5'} = 0,4$)	113,9 (1 C, d, $^2J_{\text{CF}} = 22,2$ Hz)	1, 1', 3', 6'	/
3'	/	163,0 (1 C, d, $^1J_{\text{CF}} = 245,5$ Hz)	/	/
4'	7,00 (1 H, ddddd, $^3J_{4',\text{F}} = 9,0$, $^3J_{4',5'} = 8,4$, $^4J_{2',4'} = 2,6$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	115,2 (1 C, d, $^2J_{\text{CF}} = 21,3$ Hz)	2', 3', 6'	5'
5'	7,32 (1 H, dddd, $J_{4',5'} = 8,4$, $J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{5',\text{F}} = 5,7$, $^5J_{2',5'} = 0,4$)	129,8 (1 C, d, $^3J_{\text{CF}} = 8,3$ Hz)	1', 3'	4'
6'	7,25 (1 H, ddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{2',6'} = 1,4$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,6'} = 0,5$)	122,5 (1 C, d, $^4J_{\text{CF}} = 2,8$ Hz)	1, 2', 4'	/
1''a	3,43 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''a,2''} = 6,7$)	67,3 (2 C, s)	1, 1'', 2''	2''
1''b	3,50 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)		1, 1'', 2''	2''
2''	1,64 (4 H, qt, $^3J_{2'',3''} = 7,4$, $^3J_{1''a,2''} = ^3J_{1''b,2''} = 6,7$)	23,1 (2 C, s)	1'', 3''	1'', 3''
3''	0,95 (6 H, t, $J_{2'',3''} = 7,4$)	10,9 (2 C, s)	1'', 2''	2''

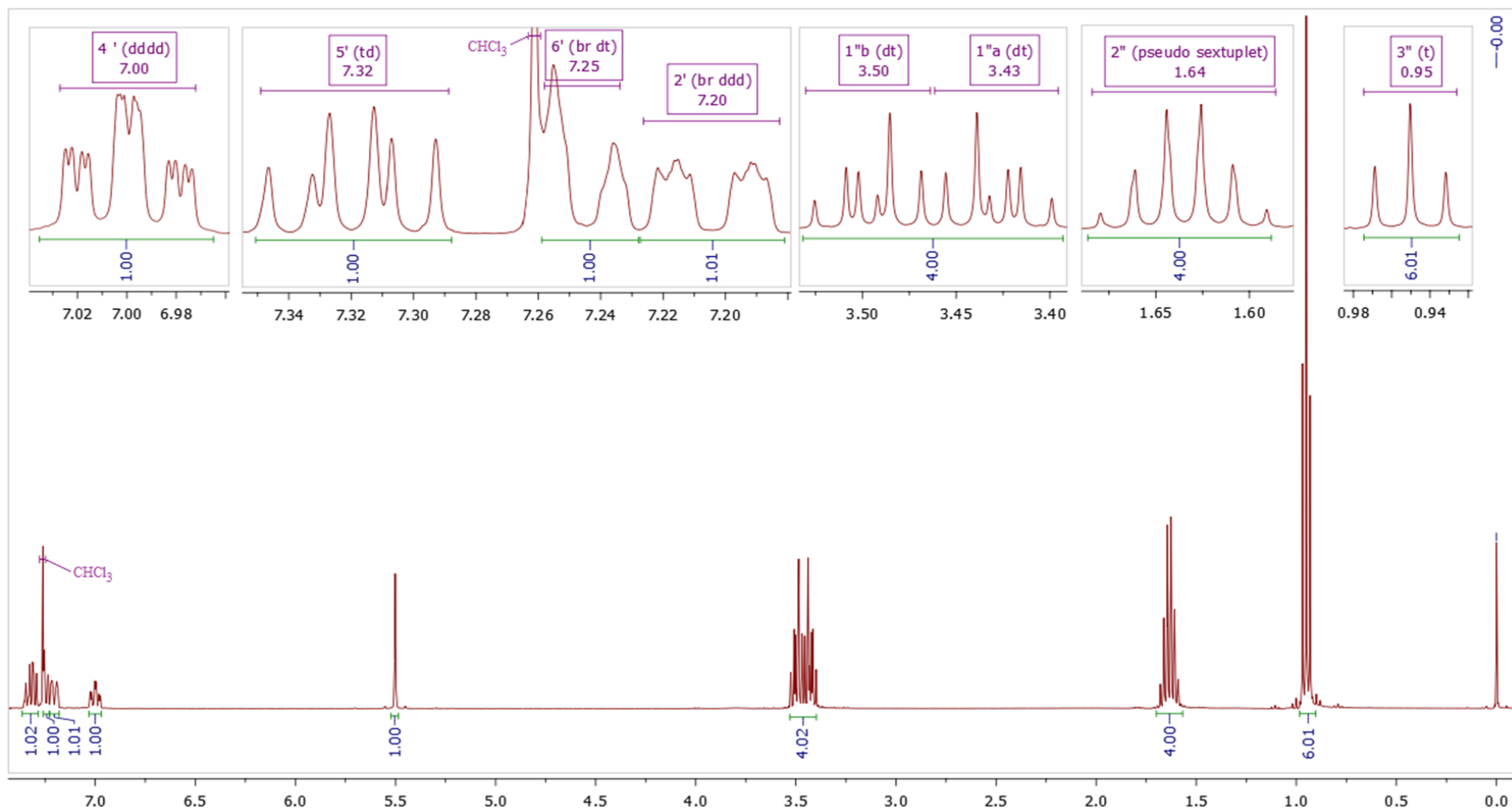
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



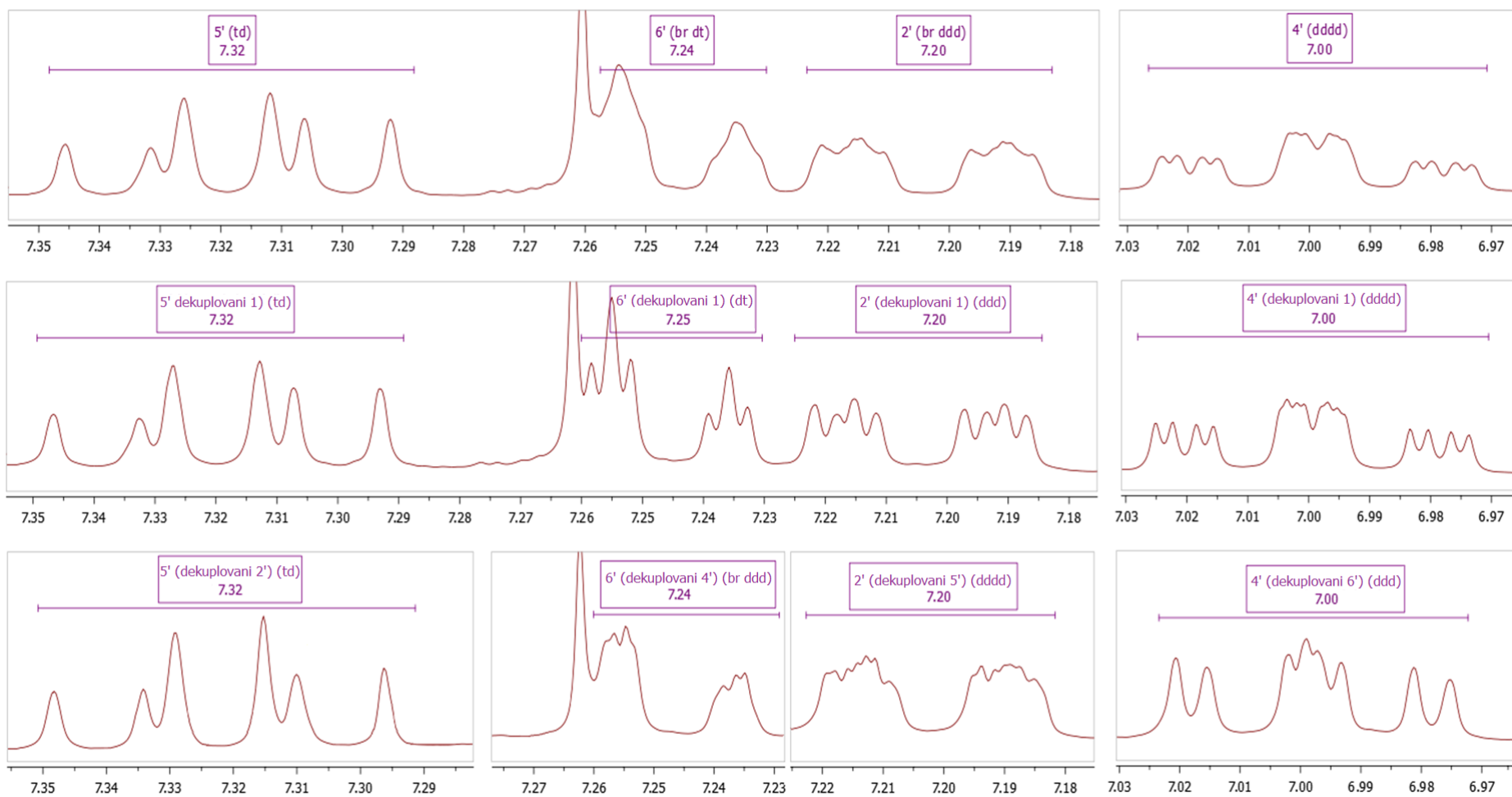
Prilog AC11.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC11**



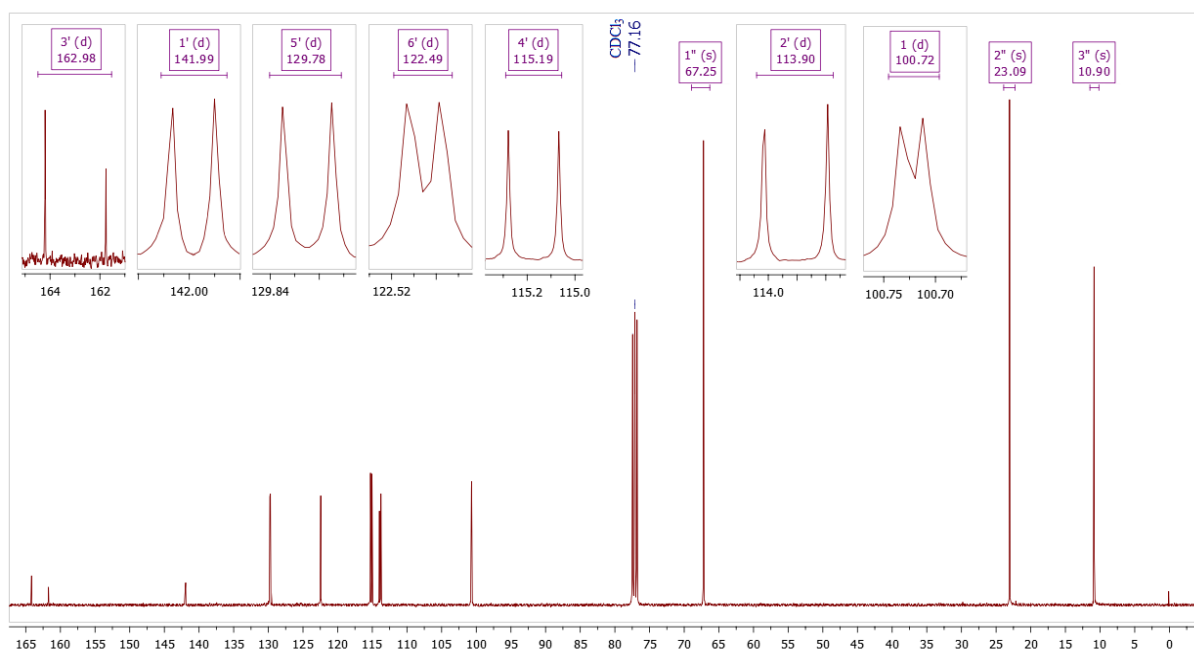
Prilog AC11.4. ^1H - ^1H konstante sprežanja



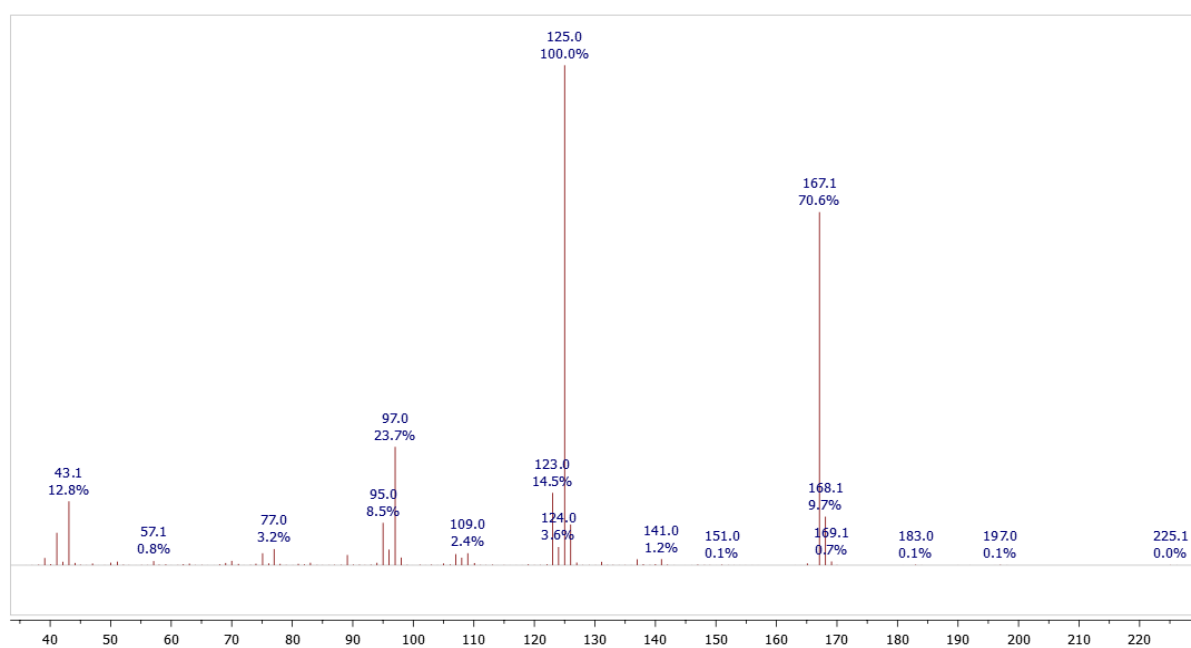
Prilog AC11.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC11**



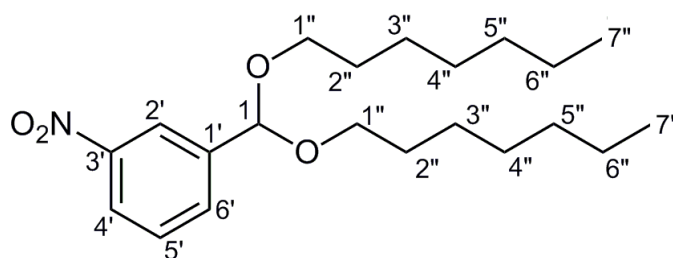
Prilog AC11.6. Uvećanja ^1H NMR spektara jedinjanja **AC11** dobijenih u eksperimentima selektivnog homodekuplovanja



Prilog AC11.7. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC11**



Prilog AC11.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC11**

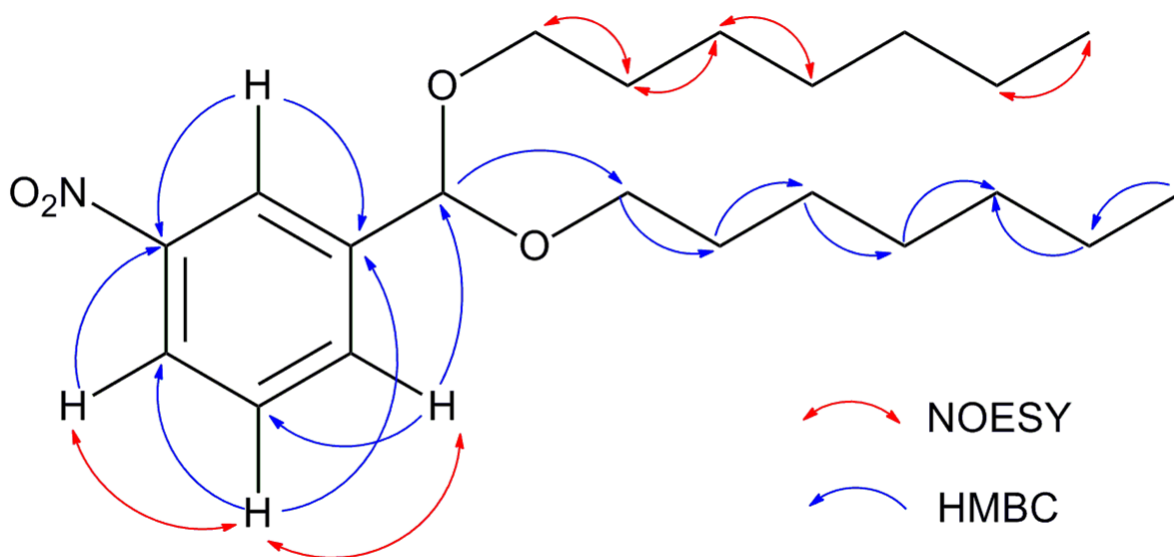


Prilog AC12.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis(heptiloksi)metil)-3-nitrobenzena (**AC12**)

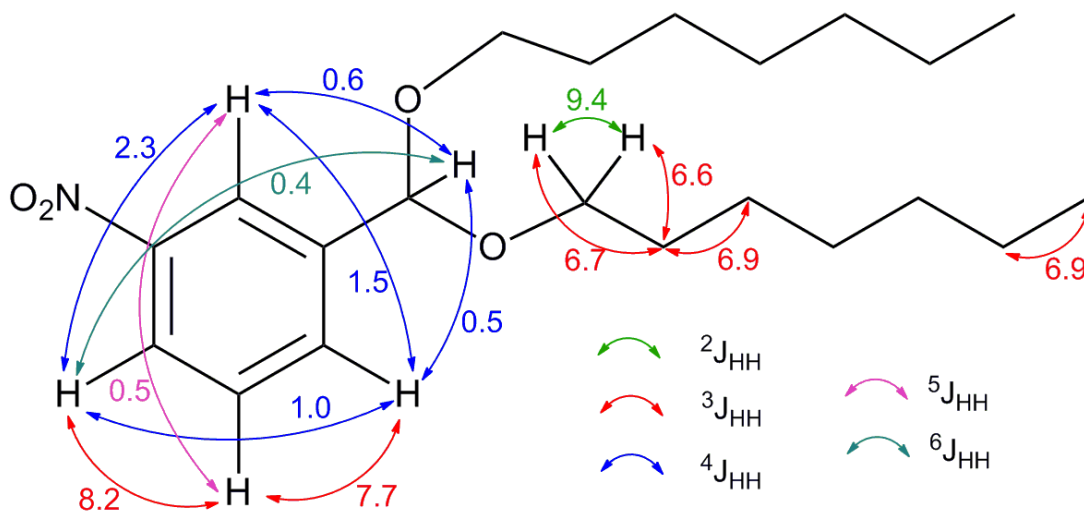
Prilog AC12.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC12** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,57 (1 H, ddd, $^4J_{1,2'} = 0,6$, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	100,2 (1 C)	2', 1''	/
1'	/	141,6 (1 C)	/	/
2'	8,34 (1 H, ddt, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^5J_{2',5'} = 0,5$)	122,1 (1 C)	1, 1', 3', 4'	/
3'	/	148,4 (1 C)	/	/
4'	8,18 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,4'} = 0,4$)	123,4 (1 C)	2', 3'	5'
5'	7,54 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^5J_{2',5'} = 0,5$)	129,3 (1 C)	3', 1', 3', 4'	4', 6'
6'	7,81 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,6'} = 0,5$)	133,0 (1 C)	1, 4', 5'	5'
1''a	3,49 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$)	65,9 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,53 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)			
2''	1,62 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,35 ^d	26,3 (2 C)	1'', 2'', 4''	2'', 4''
4''	1,28 ^d	29,2 (2 C)	5''	3''
5''	1,27 ^d	31,9 (2 C)	3'', 6''	/
6''	1,28 ^d	22,7 (2 C)	7'', 5''	7''
7''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	5'', 6''	6''

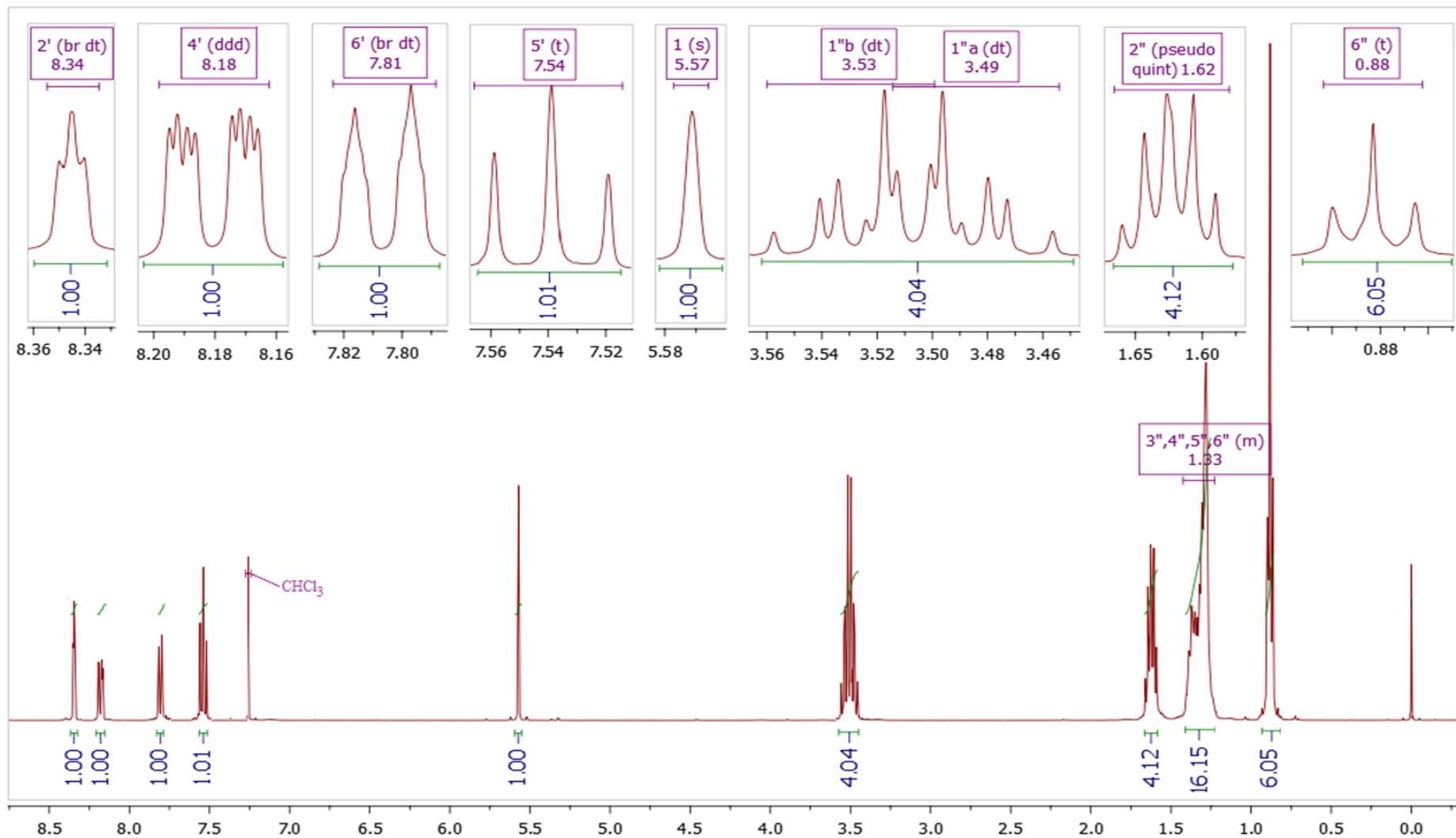
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dHemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



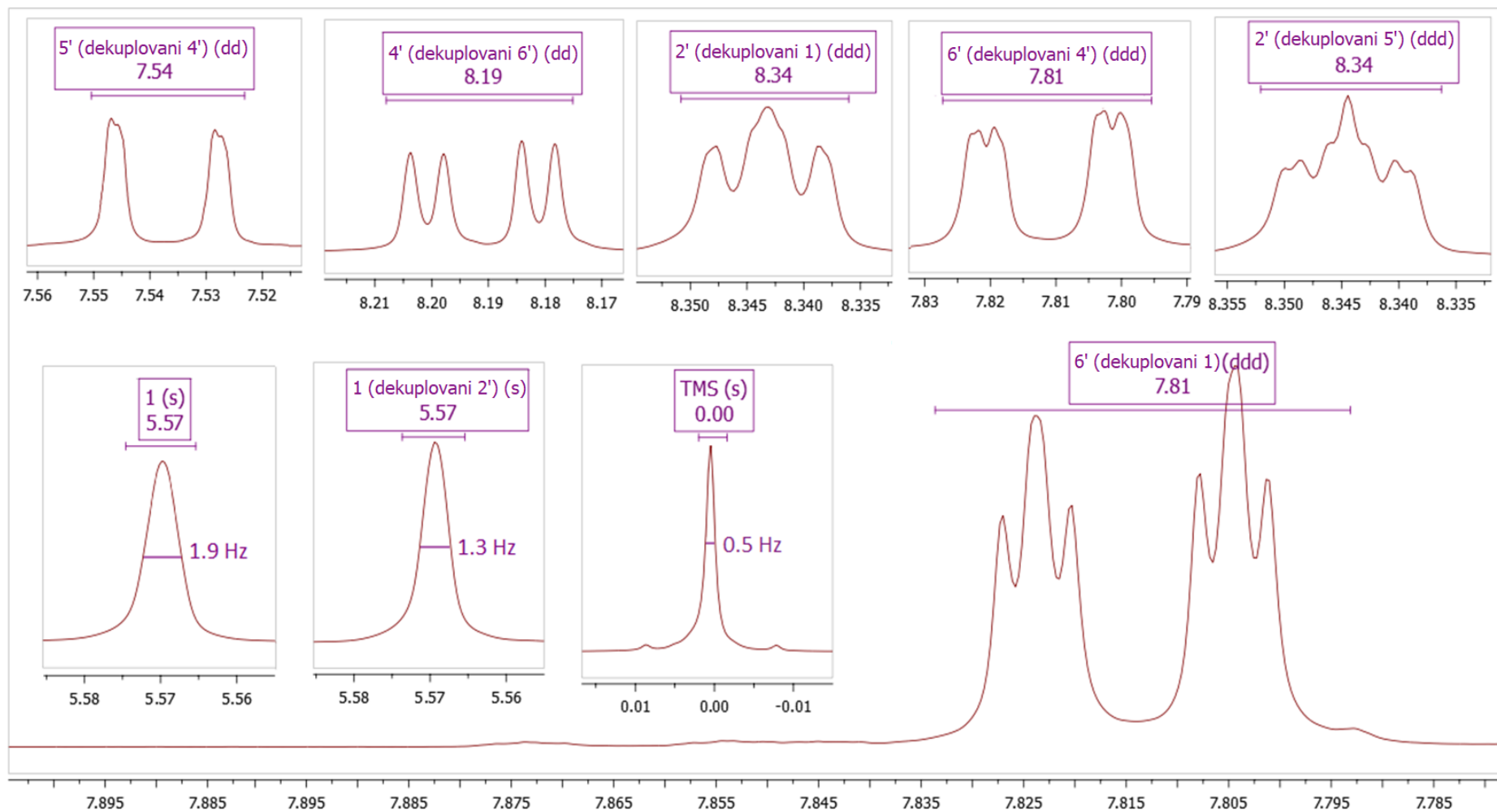
Prilog AC12.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC12**



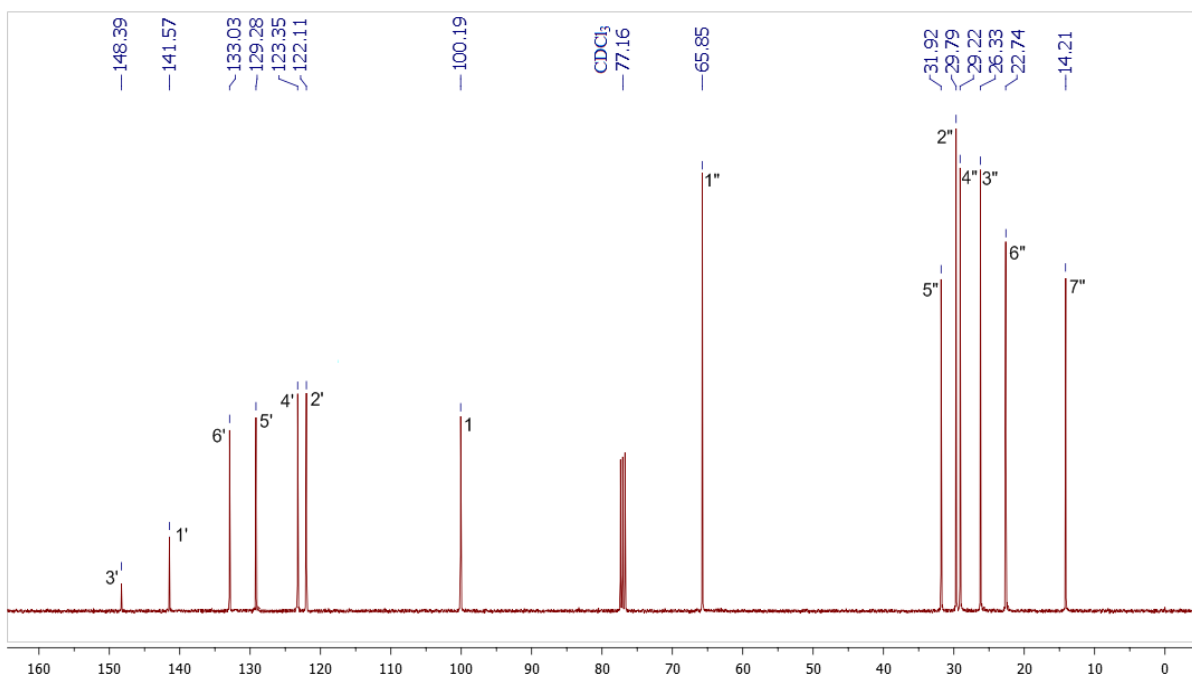
Prilog AC12.4. ^1H - ^1H konstante sprežanja



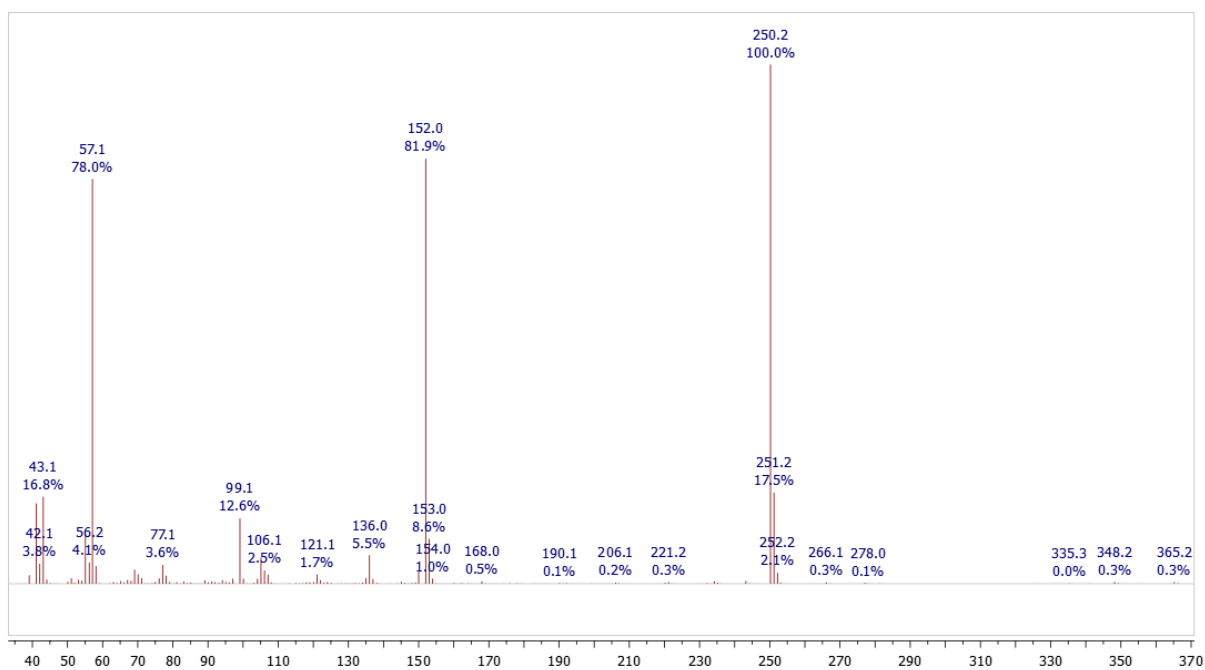
Prilog AC12.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja AC12



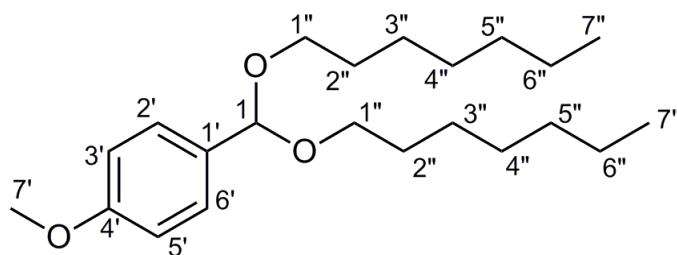
Prilog AC12.6. Uvećanja ^1H NMR spektara jedinjanja **AC12** dobijenih u eksperimentima selektivnog homodekupovanja



Prilog AC12.7. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC12



Prilog AC12.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC12

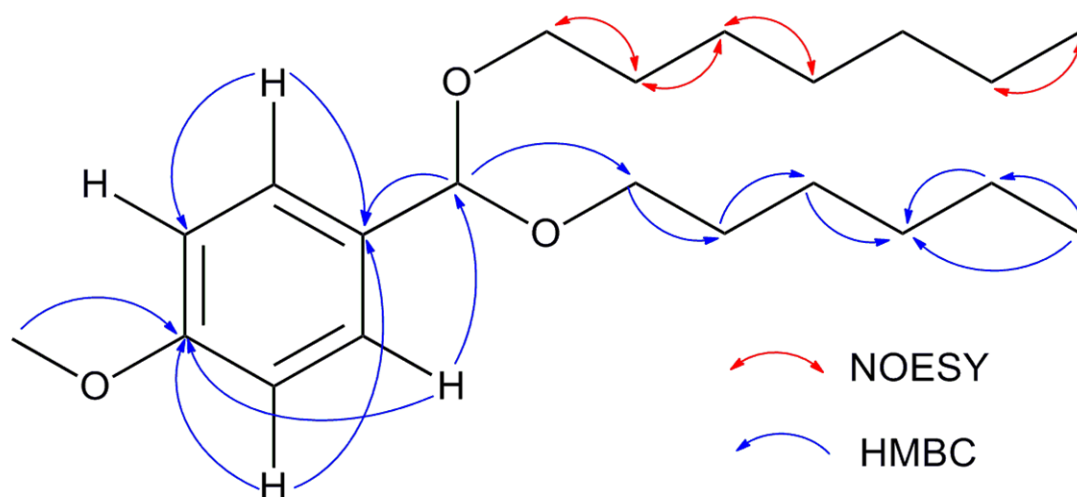


Prilog AC13.1. Struktura i numeracija atoma
1-(bis(heptiloksi)metil)-4-metoksibenzena (**AC13**)

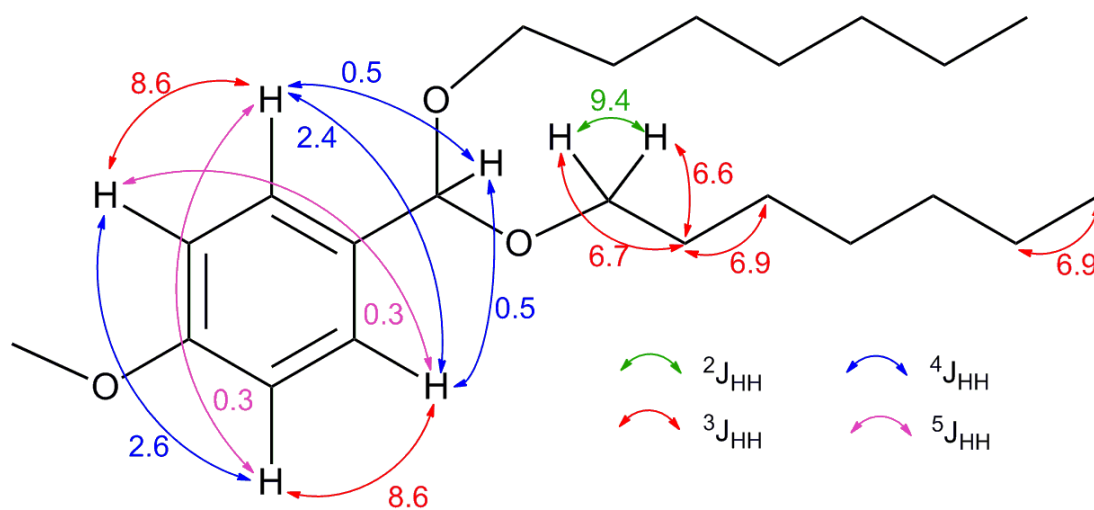
Prilog AC13.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC13** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,46 (1 H, t, $^4J_{1,2'} = ^4J_{1,6'} = 0,5$)	101,5 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	131,6 (1 C)	/	/
2', 6' (AA')	7,38 (2 H, m, AA'BB') ($^3J_{\text{AB}} = 8,6$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,4$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,6$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,3$, $^4J_{\text{AA}'1} = 0,5$)	128,0 (2 C)	1, 1', 3', 4', 5' (6'/2')	3'/5'
3', 5' (BB')	6,88 (2 H, m, AA'BB') ($^3J_{\text{AB}} = 8,6$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,4$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,6$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,3$)	113,5 (2 C)	1', 4', (5'/3')	2'/6'
4'	/	159,6 (1 C)	/	/
7'	3,80 (3 H, s)	55,3 (1 C)	4'	/
1''a	3,43 (2 H, dt, $^2J_{1''\text{a},1''\text{b}} = 9,4$, $^3J_{1''\text{a},2''} = 6,6$)	65,4 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,51 (2 H, dt, $^2J_{1''\text{a},1''\text{b}} = 9,4$, $^3J_{1''\text{b},2''} = 6,7$)		1, 2'', 3''	2''
2''	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''\text{a},2''} \approx$ $^3J_{1''\text{b},2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,9 (2 C)	1''a, 1''b, 3'', 4''	1''a, 1''b, 3''
3''	1,36 ^d	26,4 (2 C)	2'', 4''	2'', 4''
4''	1,30 ^d	29,3 (2 C)	5''	3''
5''	1,28 ^d	32,0 (2 C)	3''	/
6''	1,29 ^d	22,7 (2 C)	5'', 7''	7''
7''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	5'', 6''	6''

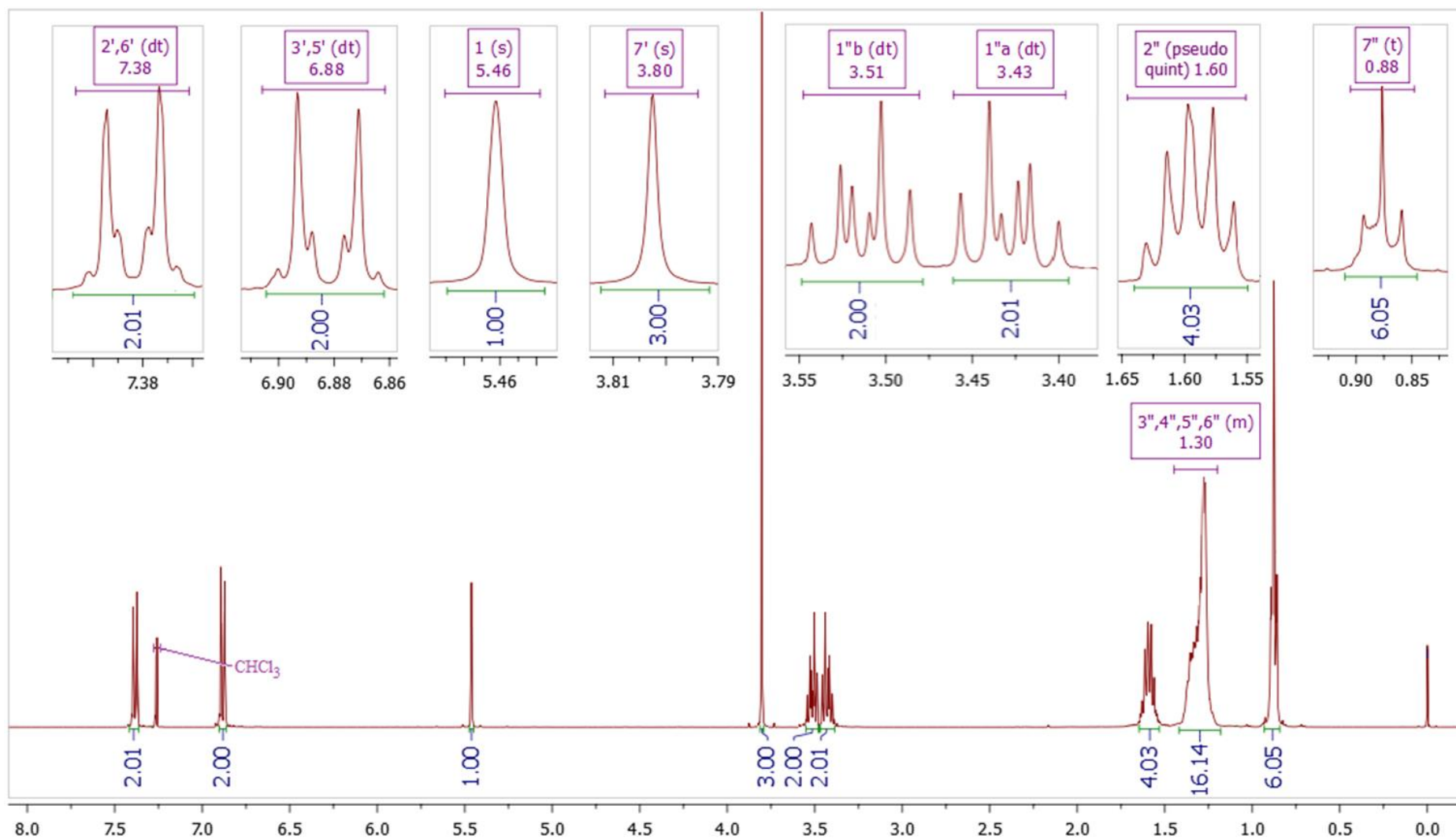
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dHemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



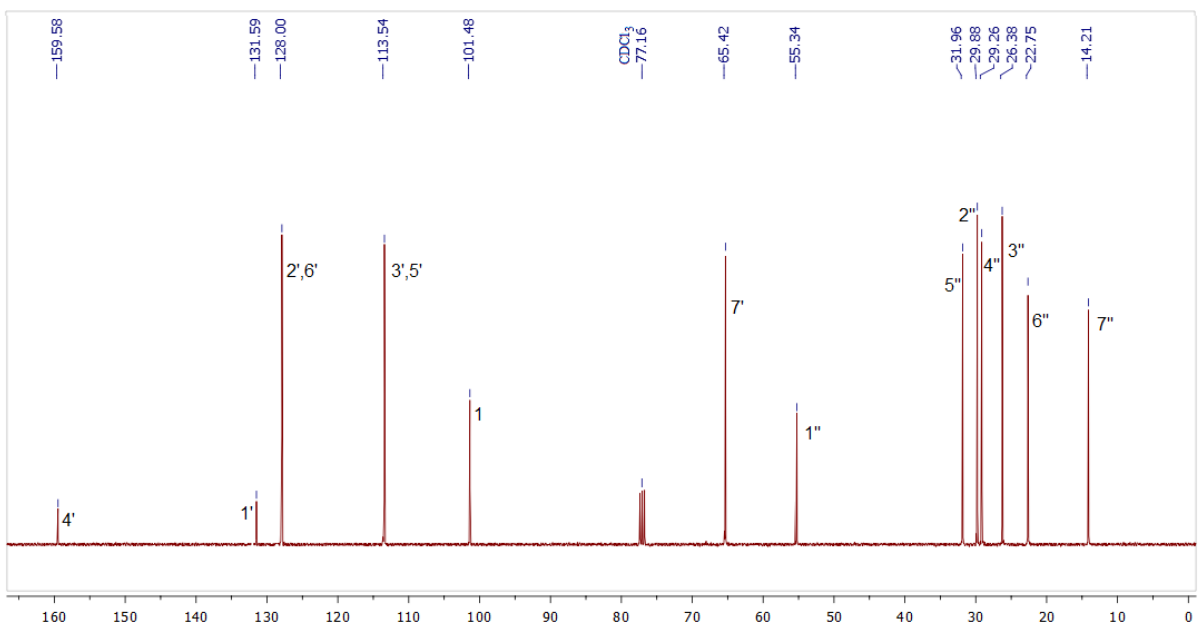
Prilog AC13.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC13**



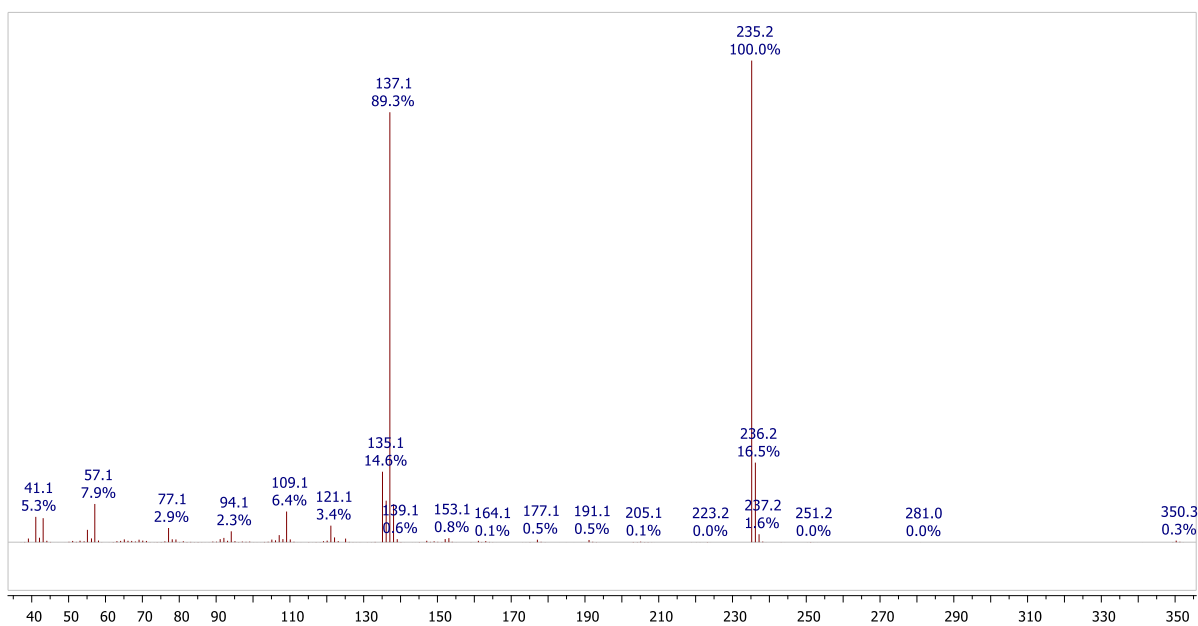
Prilog AC13.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



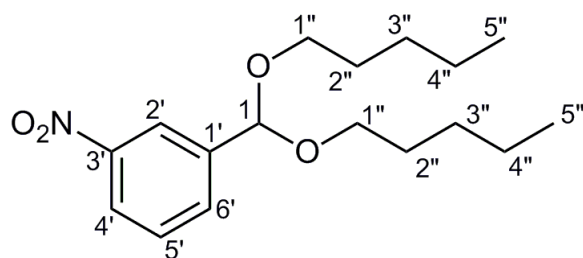
Prilog AC13.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC13**



Prilog AC13.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC13



Prilog AC13.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC13

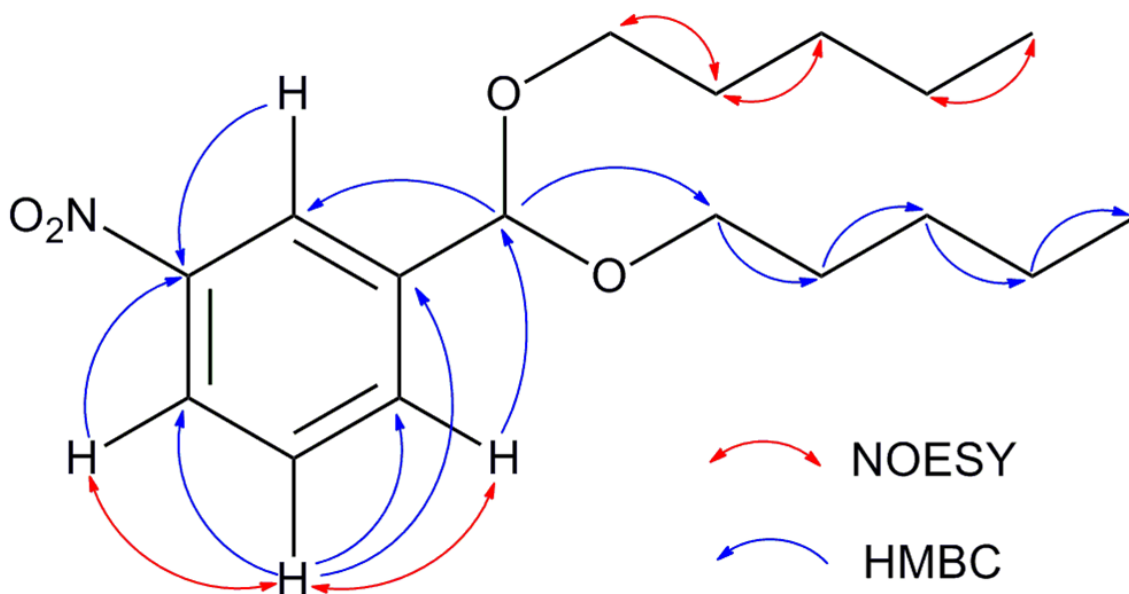


Prilog AC14.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis(pentiloksi)metil)-3-nitrobenzena (**AC14**)

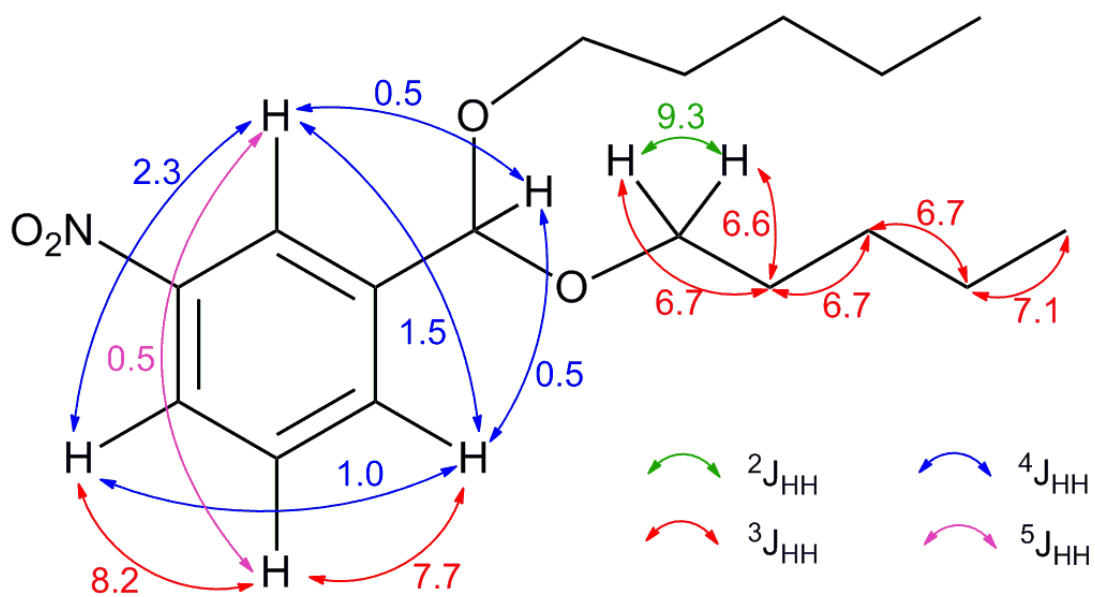
Prilog AC14.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC14** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,58 (1 H, ddd, $^4J_{1,6} = 0,6$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	100,1 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	141,5 (1 C)	/	/
2'	8,35 (1 H, dddd, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^5J_{2',5'} = 0,5$)	122,1 (1 C)	1, 3', 4', 6'	/
3'	/	148,3 (1 C)	/	/
4'	8,19 (1 H, dddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,4'} = 0,4$)	123,3 (1 C)	2', 3', 6'	5'
5'	7,55 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^5J_{2',5'} = 0,5$)	129,3 (1 C)	1', 3', 4', 6'	4', 6'
6'	7,82 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,6'} = 0,5$)	133,0 (1 C)	1, 2', 4'	5'
1''a	3,49 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,3$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$, 2H)	65,8 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,53 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,3$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$, 2H)			
2''	1,62 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,5 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,36 (m, $^3J_{2'',3''} = 6,7$, $^3J_{3'',4''} = 6,7$) ^d	28,5 (2 C)	1'', 2'', 4''	2''
4''	1,34 (m, $^3J_{4'',5''} = 7,1$, $^3J_{3'',4''} = 6,7$) ^d	22,6 (2 C)	3'', 5''	5''
5''	0,91 (6 H, t, $^3J_{4'',5''} = 7,1$)	14,1 (2 C)	3'', 4''	4''

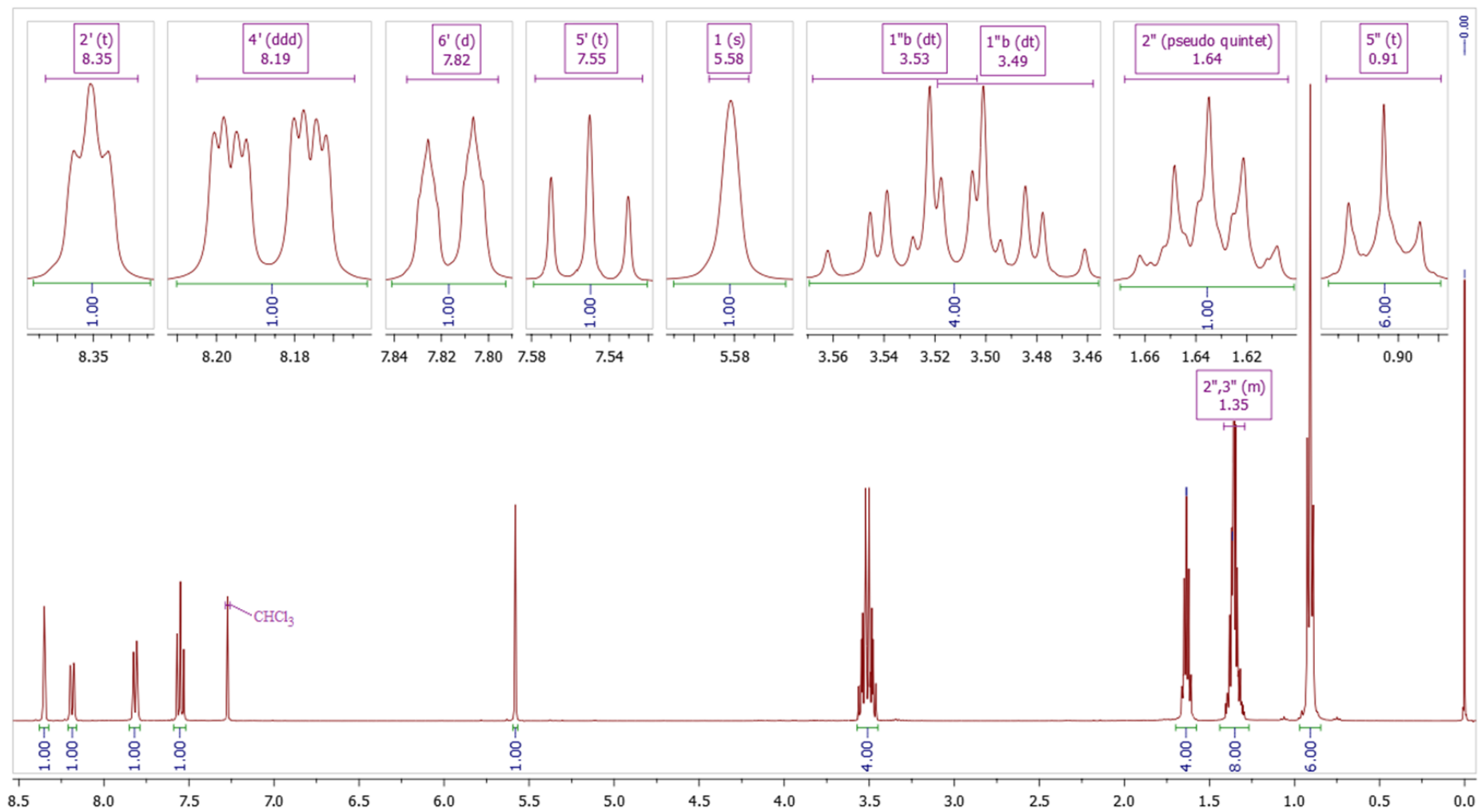
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utičnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dHemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



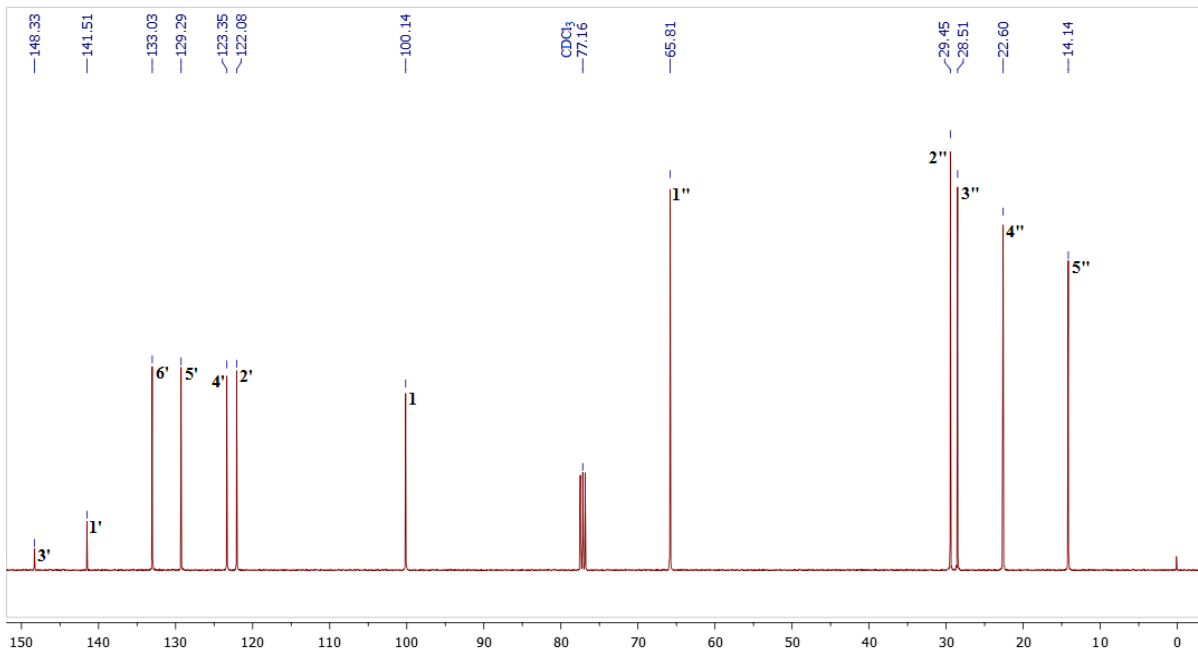
Prilog AC14.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC14**



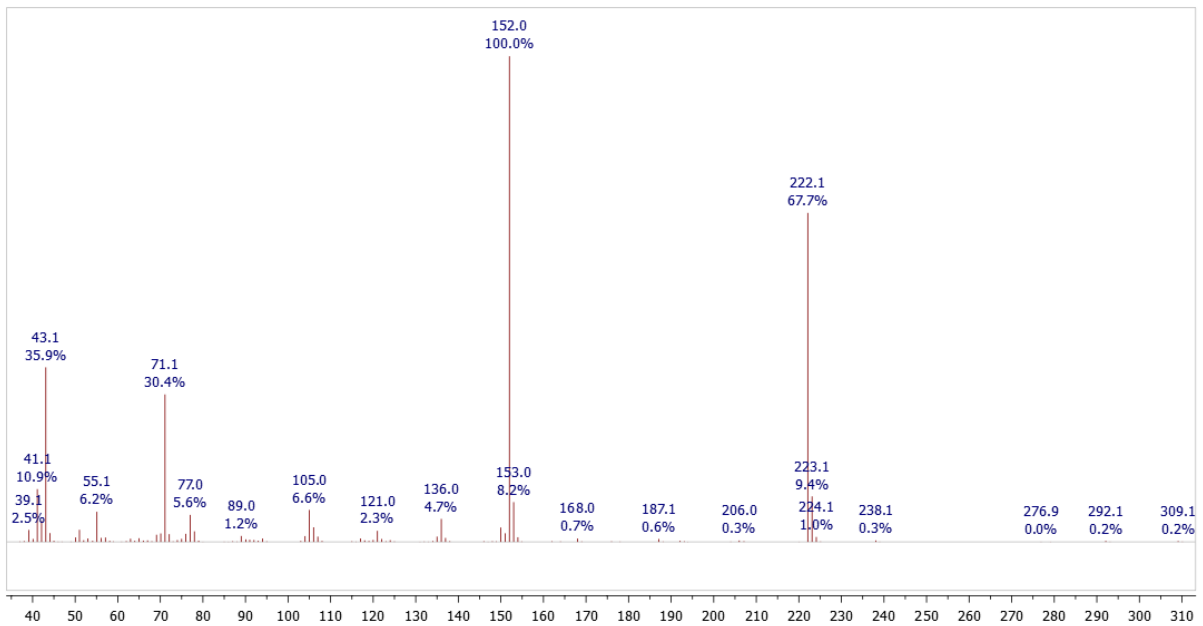
Prilog AC14.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



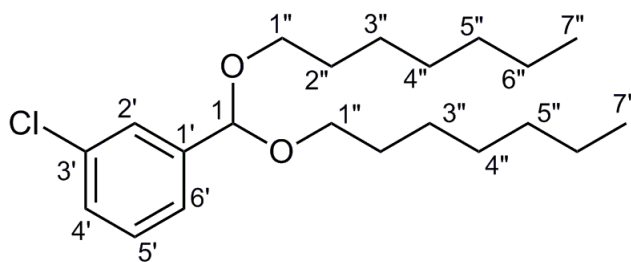
Prilog AC14.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC14**



Prilog AC14.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC14



Prilog AC14.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC14

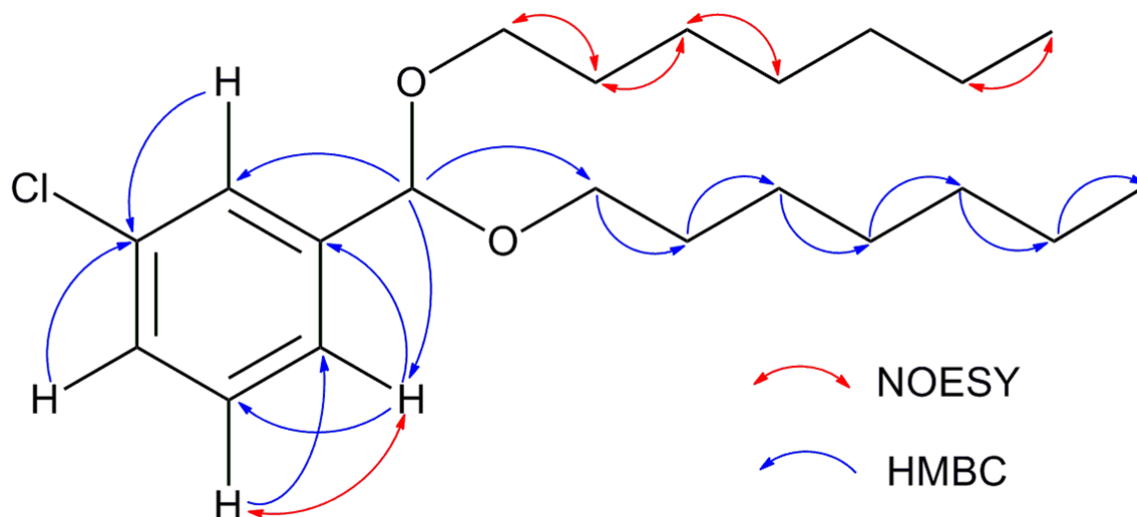


Prilog AC15.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis(heptiloksi)metil)-3-hlorbenzena (**AC15**)

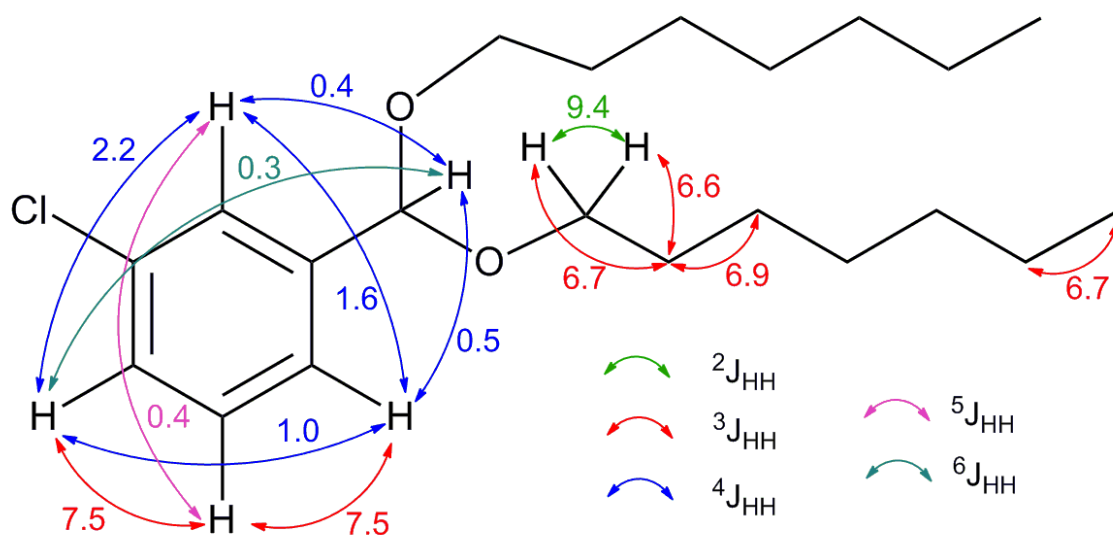
Prilog AC15.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC15** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,47 (1 H, ddd, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^4J_{1,2'} = 0,4$, $^6J_{1,4'} = 0,3$)	100,7 (1 C)	1', 6', 1''	/
1'	/	134,5 (1 C)	/	/
2'	7,47 (1 H, m, ABCD, $^4J_{1,2'} = 0,4$) ^d	127,1 (1 C)	1, 1', 4', 6'	/
3'	/	141,4 (1 C)	/	/
4'	7,281 (1 H, m, ABCD, $^6J_{1,4'} = 0,3$) ^d	129,6 (1 C)	3', 6'	/
5'	7,284 (1 H, m, ABCD) ^e	128,5 (1 C)	1', 3', 6'	6'
6'	7,34 (1 H, m, ABCD, $^4J_{1,6'} = 0,5$) ^d	125,1 (1 C)	1, 5'	5'
1''a	3,44 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$)	65,6 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,51 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)			
2''	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,35 ^e	26,4 (2 C)	1'', 2'', 4''	2'', 4''
4''	1,28 ^e	29,3 (2 C)	3'', 5''	3''
5''	1,27 ^e	32,0 (2 C)	6''	/
6''	1,28 ^e	22,8 (2 C)	5'', 7''	7''
7''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,7$)	14,2 (2 C)	5'', 6''	6''

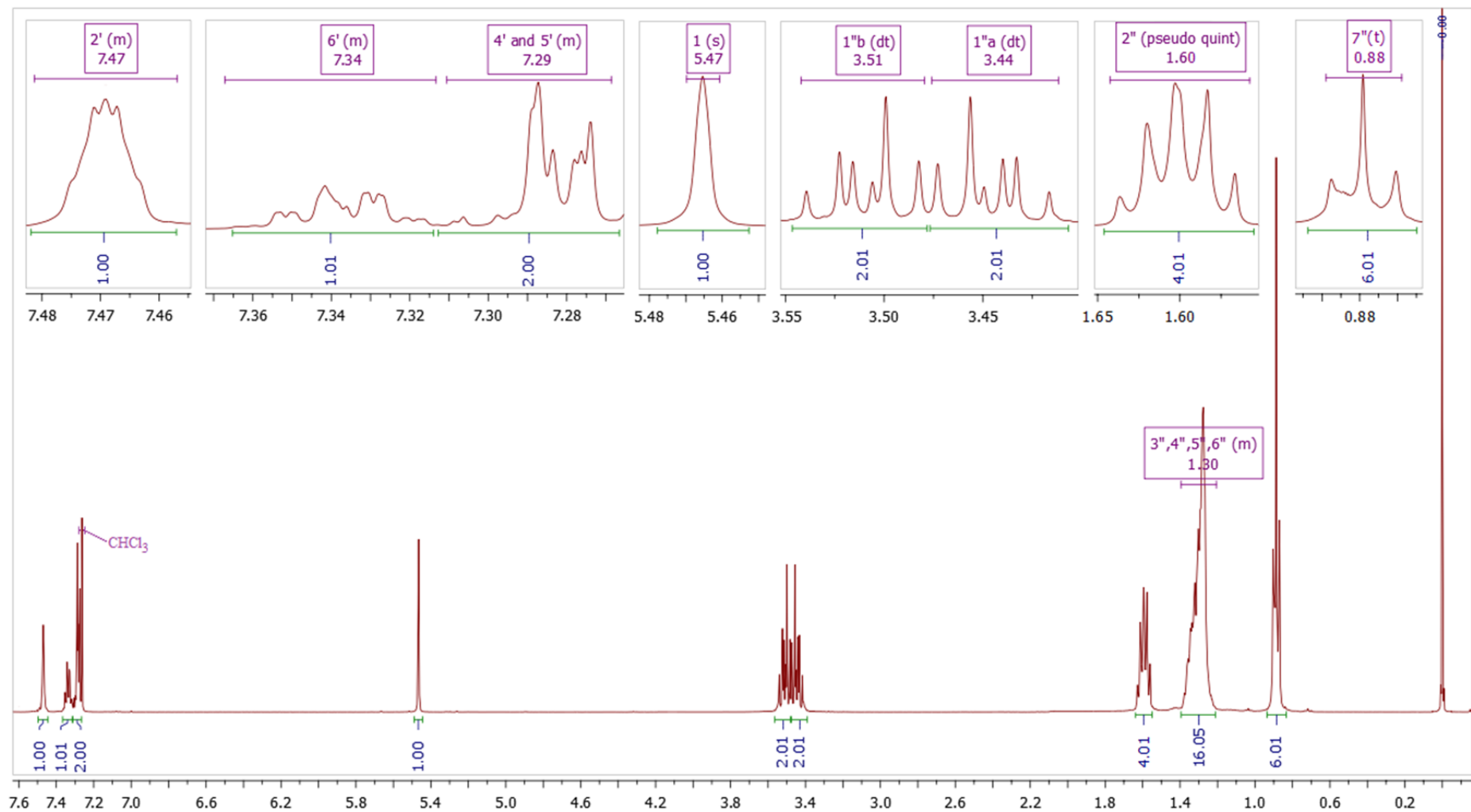
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^d($J_{\text{AB}} = 7,5$, $J_{\text{AC}} = 1,0$, $J_{\text{AD}} = 2,2$, $J_{\text{BC}} = 7,5$, $J_{\text{BD}} = 0,4$, $J_{\text{CD}} = 1,6$ Hz); Preciznije vrednosti δ_{H} : 7,2808 (A/4'), 7,2835 (B/5'), 7,3360 (C/6'), 7,4692 (D/2'). ^eHemijska pomeranja signala koji su preklopljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



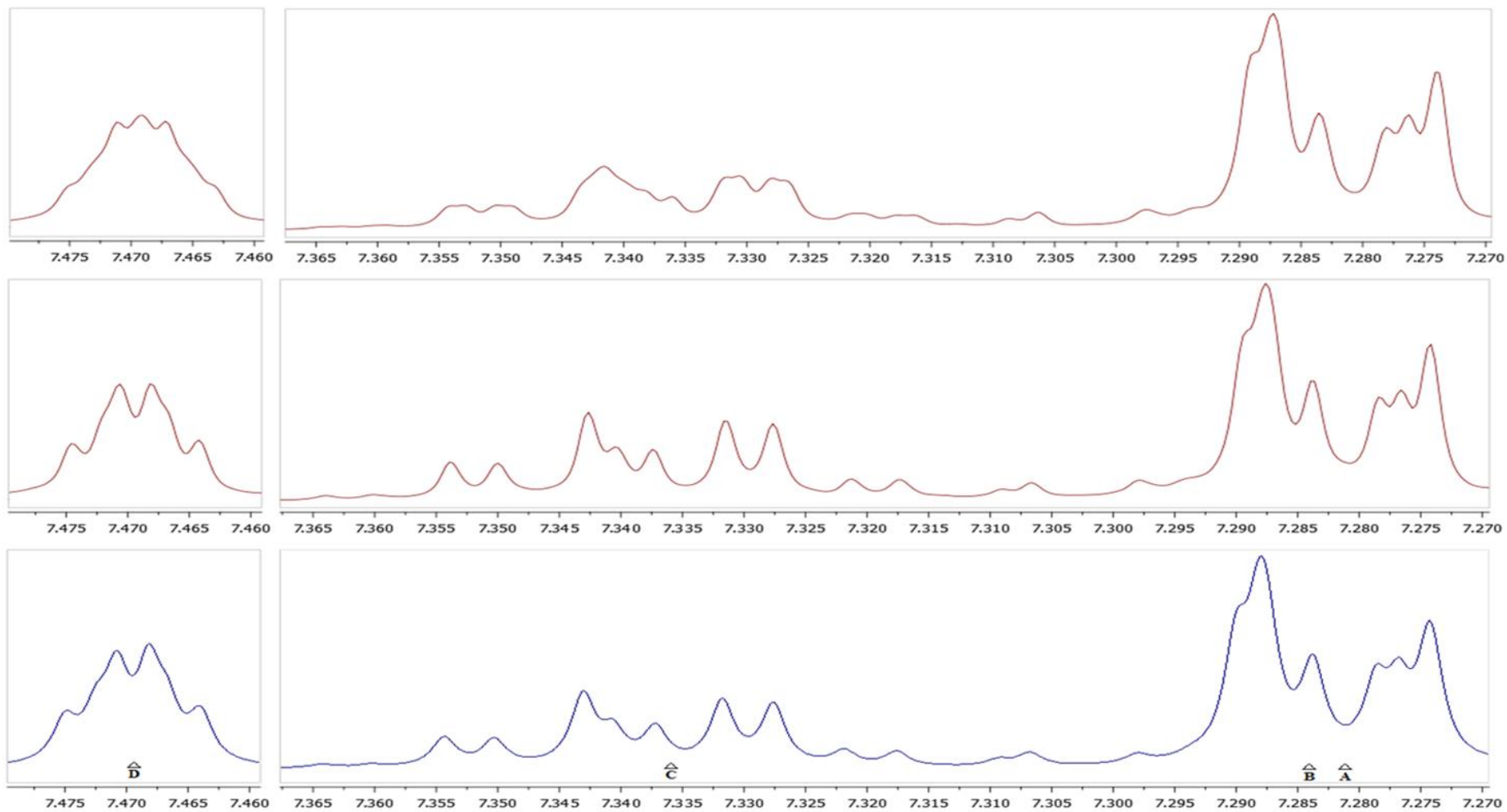
Prilog AC15.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturalno određivanje jedinjenja **AC15**



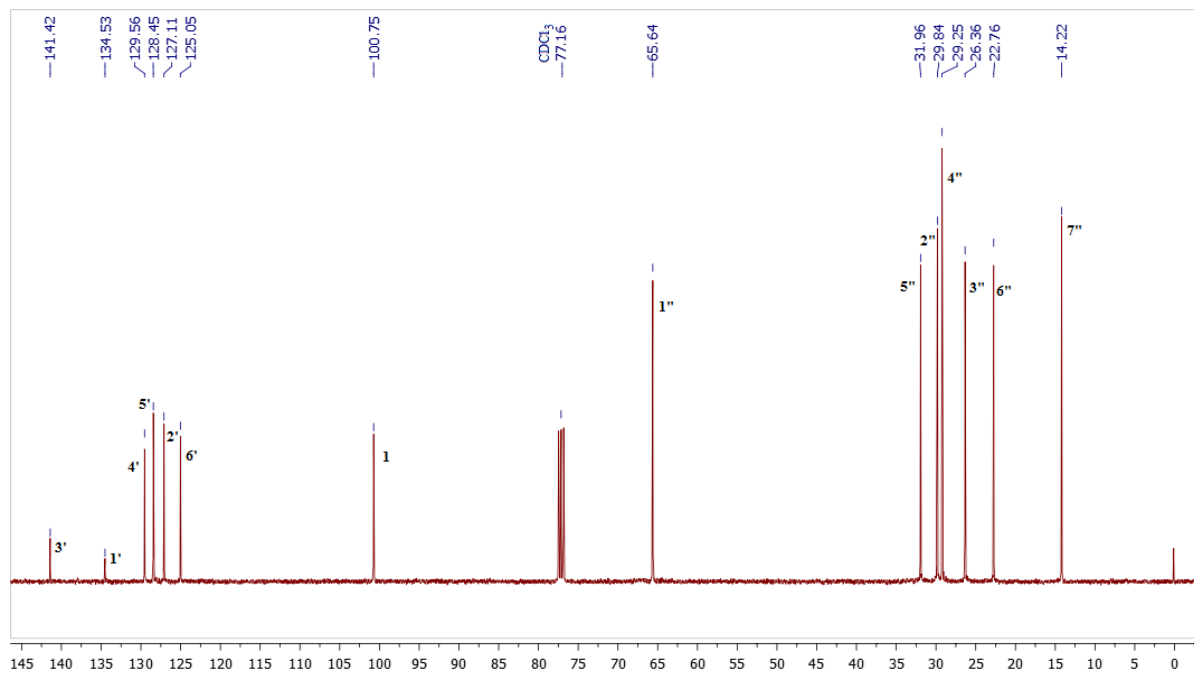
Prilog AC15.4. 1H - 1H konstante sprezanja



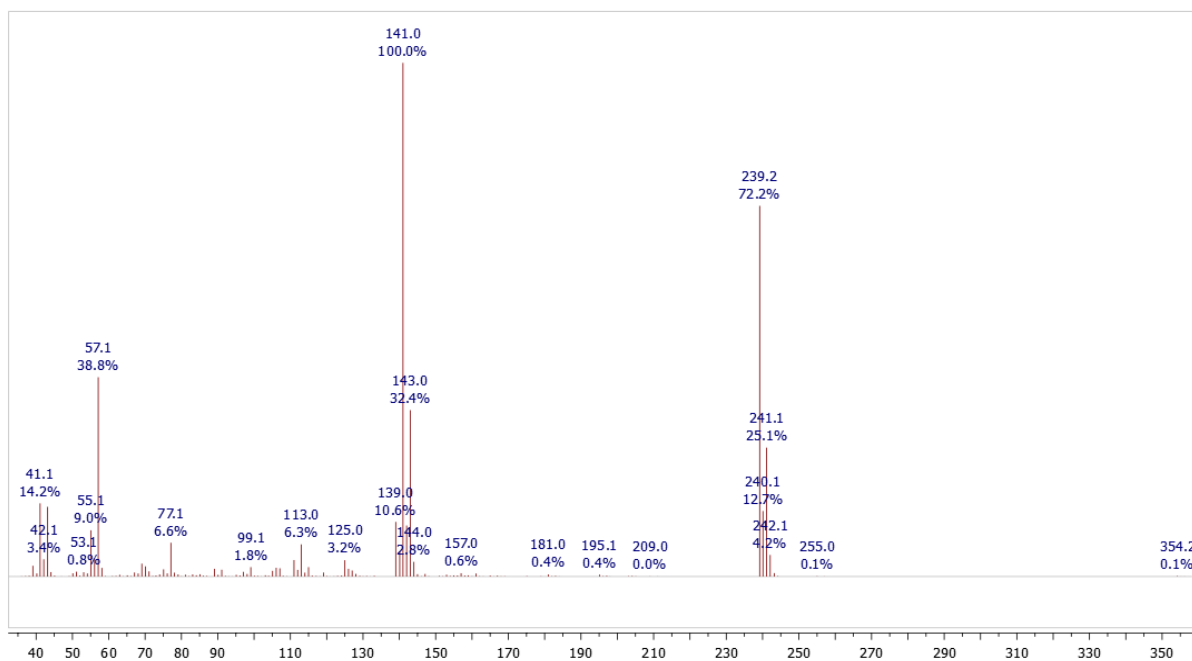
Prilog AC15.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC15**



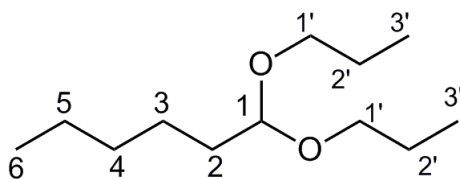
Prilog AC15.6. Uvećanje dela ^1H NMR spektra jedinjanja **AC15** koje odgovara aromatičnim protonima (gore), odgovarajuća uvećanja u dekuplovanim spektrima (sredina), WinDNMR simulacija (dole)



Prilog AC15.7. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja AC15



Prilog AC15.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC15

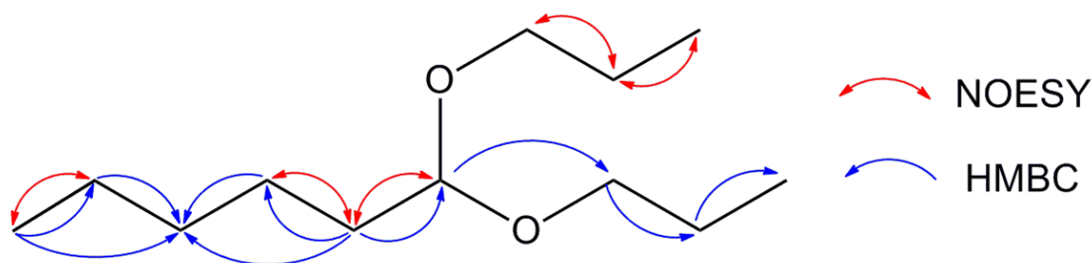


Prilog AC16.1. Struktura i numeracija atoma 1,1-dipropoksiheksana (AC16)

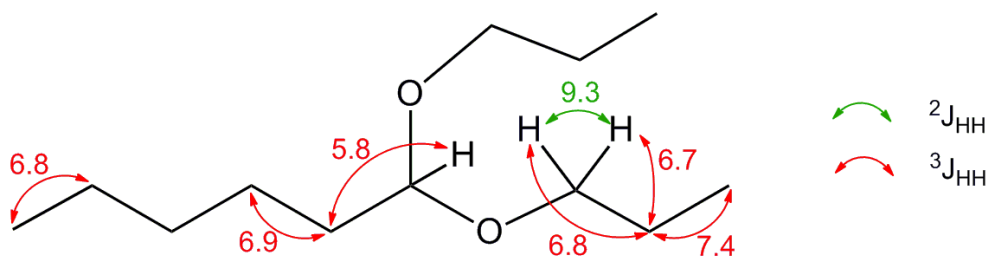
Prilog AC16.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja AC16 (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	HMBC ^b	NOESY ^c
1	4,48 (1 H, t, $^3J_{1,2} = 5,8$)	103,3 (1 C)	3, 1'	2
2	1,60 (2 H, pseudo q, $^3J_{1,2} = 5,8 \approx ^3J_{1,3} = 6,7$) ^d	33,6 (1 C)	1, 3, 4	1, 3
3	1,34 ^e	24,6 (1 C)	1, 2, 4	2
4	1,30 ^e	31,8 (1 C)	3, 5, 6	/
5	1,32 ^e	22,7 (1 C)	4, 6	6
6	0,89 (3 H, t, $^3J_{5,6} = 6,8$)	14,2 (1 C)	4, 5	5
1'a	3,38 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,3$, $^3J_{1'a,2'} = 6,8$)	67,2 (2 C)	1, 2', 3'	2'
1'b	3,54 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,3$, $^3J_{1'b,2'} = 6,7$)			
2'	1,59 (4 H, qt, $^3J_{2',3'} = 7,4$, $^3J_{1'a,2'} = ^3J_{1'b,2'} = 6,7$)	23,3 (2 C)	1', 3'	1', 3'
3'	0,94 (6 H, t, $^3J_{2',3'} = 7,4$)	10,9 (2 C)	1', 2'	2'

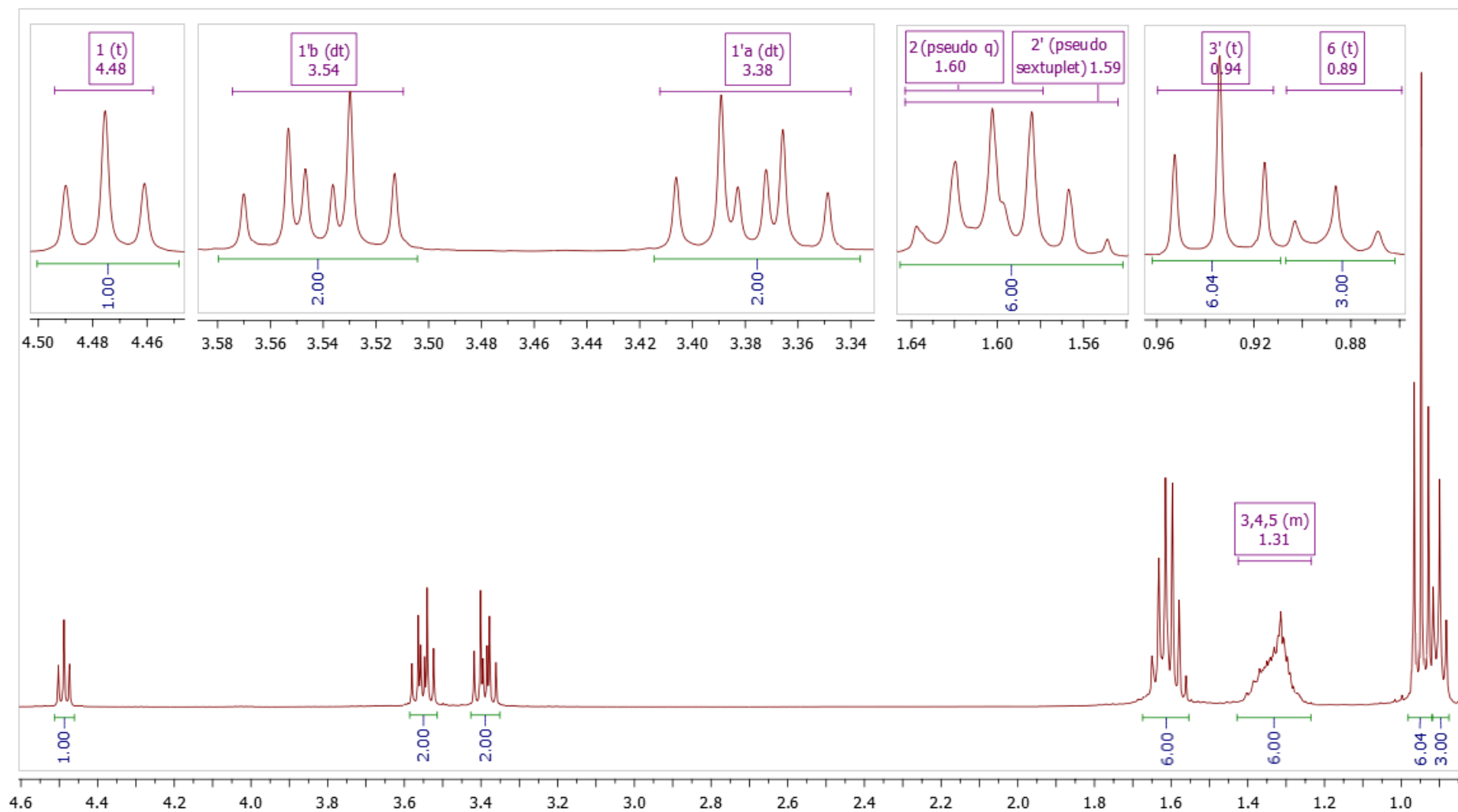
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklapljeni signali (1,54 – 1,65 ppm, 6 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara. ^ePreklapljeni signali (1,25 - 1,43 ppm, 6 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



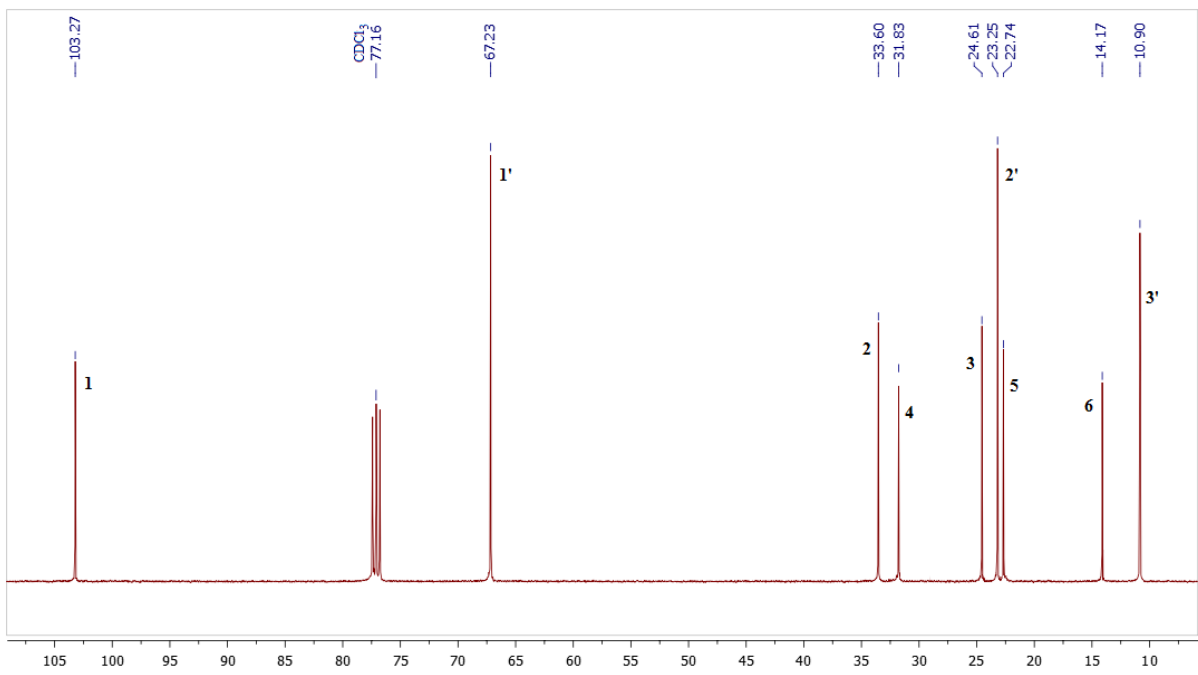
Prilog AC16.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturalno određivanje jedinjenja AC16



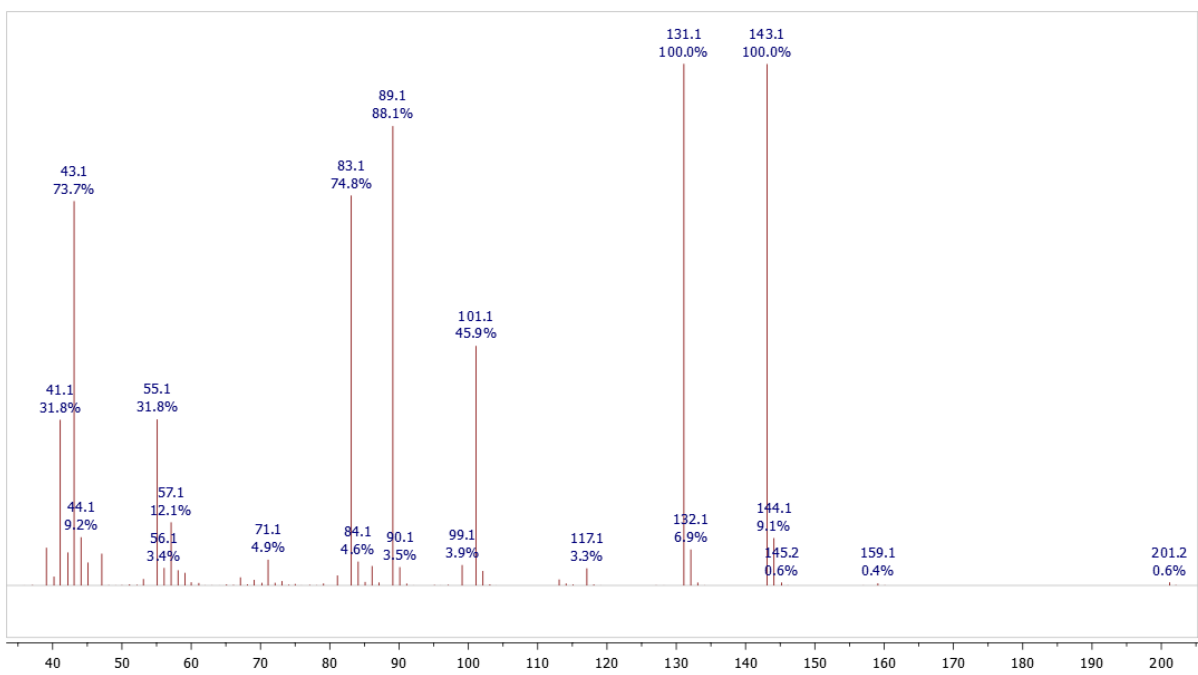
Prilog AC16.4. ^1H - ^1H konstante sprežanja



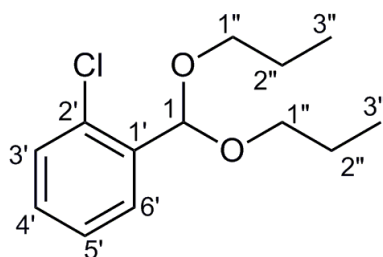
Prilog AC16.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC16**



Prilog AC16.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spekter jedinjenja AC16



Prilog AC16.7 EI (70 eV) Maseni spekter jedinjenja AC16

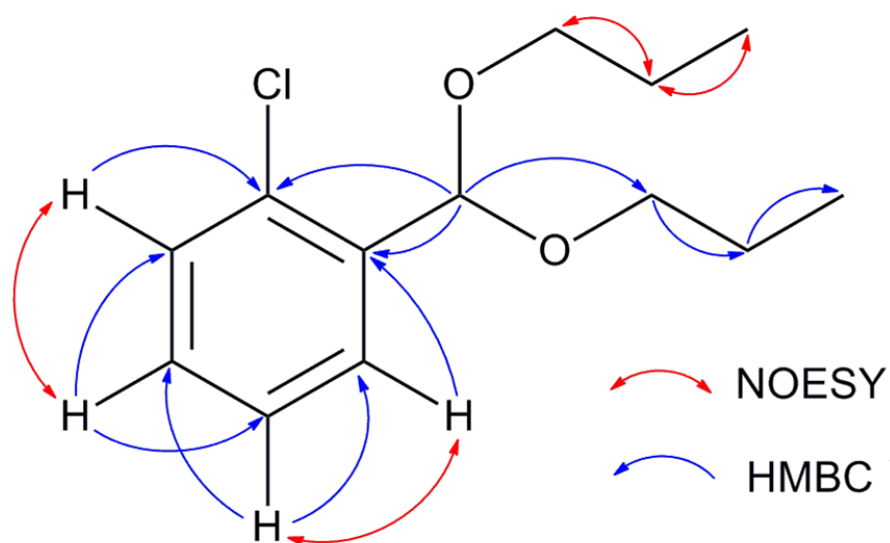


Prilog AC17.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis(propoksi)metil)-2-hlorbenzena (**AC17**)

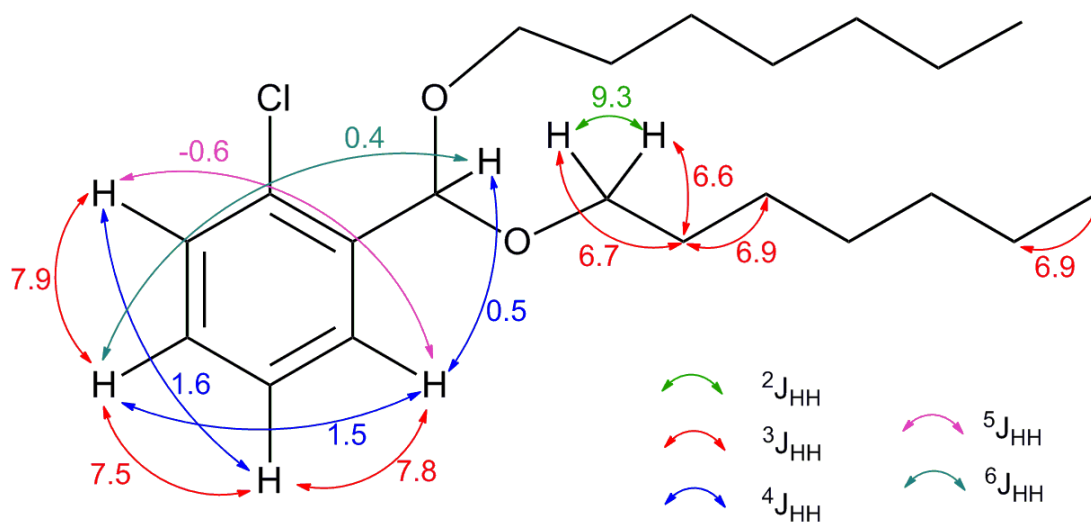
Prilog AC17.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC17** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,72 (1 H, dd, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	99,4 (1 C)	1', 6', 1''	/
1'	/	133,3 (1 C)	/	/
2'	/	136,5 (1 C)	/	/
3'	7,35 (1 H, m, ABCD) ^d	129,60 (1 C)	1', 2', 4'	4'
4'	7,28 (1 H, m, ABCD, $^6J_{1,4'} = 0,4$) ^d	126,7 (1 C)	2', 3', 5'	3'
5'	7,25 (1 H, m, ABCD) ^d	129,64 (1 C)	1', 4', 6'	6'
6'	7,67 (1 H, m, ABCD, $^4J_{1,6'} = 0,5$) ^d	128,2 (1 C)	1, 1', 5'	5'
1''a	3,49 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,2$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$)	68,5 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,57 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,2$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)			
2''	1,63 (4 H, qt, $^3J_{2'',3''} = 7,4$, $^3J_{1''a,2''} = ^3J_{1''b,2''} = 6,7$)	23,1 (2 C)	1'', 3''	1'', 3''
3''	0,94 (6 H, t, $^3J_{2'',3''} = 7,4$)	10,9 (2 C)	1'', 2''	2''

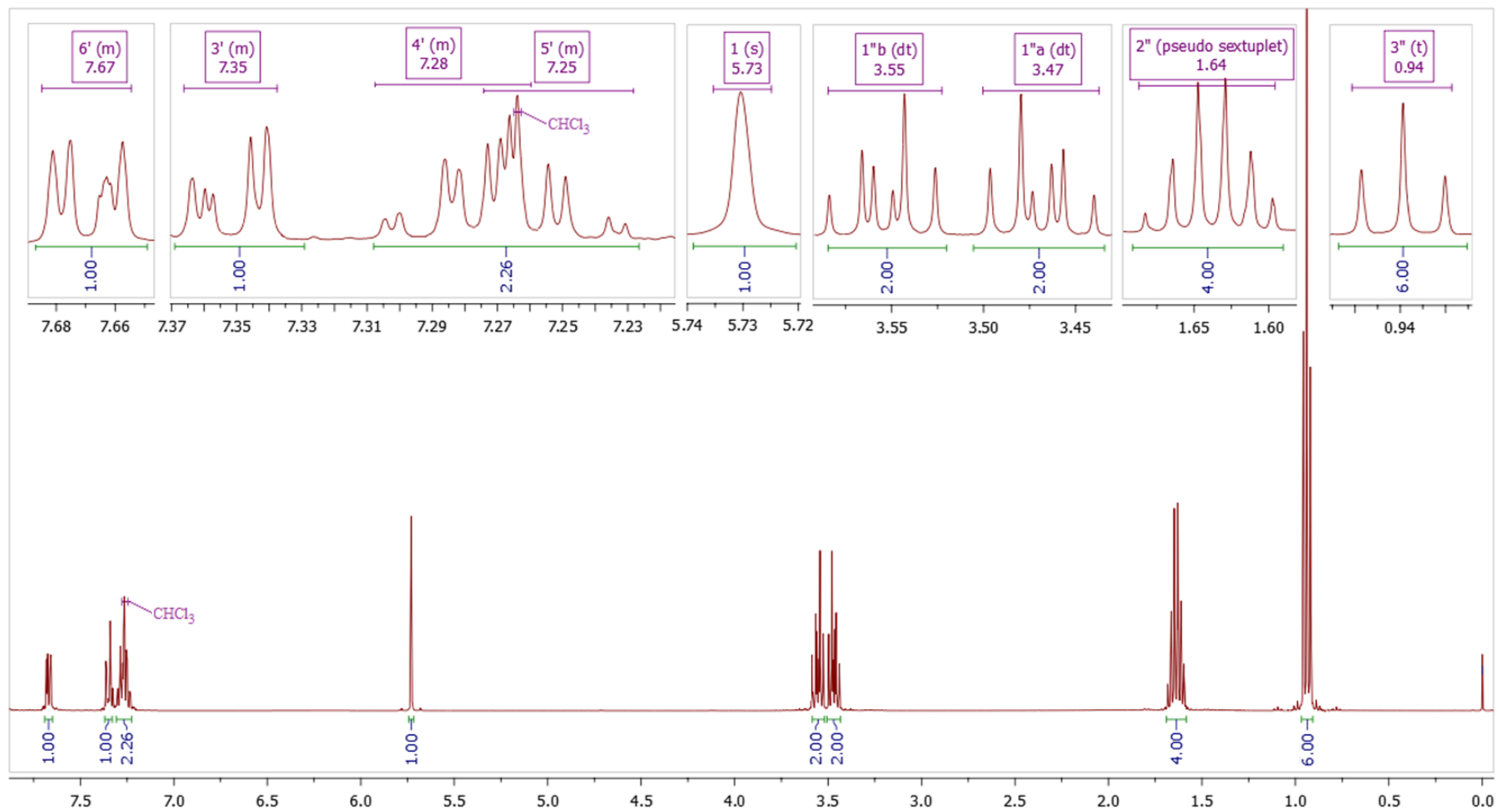
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^d($J_{\text{AB}} = 7,5$ Hz, $J_{\text{AC}} = 1,6$, $J_{\text{AD}} = 7,8$, $J_{\text{BC}} = 7,9$, $J_{\text{BD}} = 1,5$, $J_{\text{CD}} = -0,6$ Hz). Preciznije vrednosti δ_{H} : 7,2543 (A/5'), 7,2825 (B/4'), 7,3495 (C/3'), 7,669 (D/6').



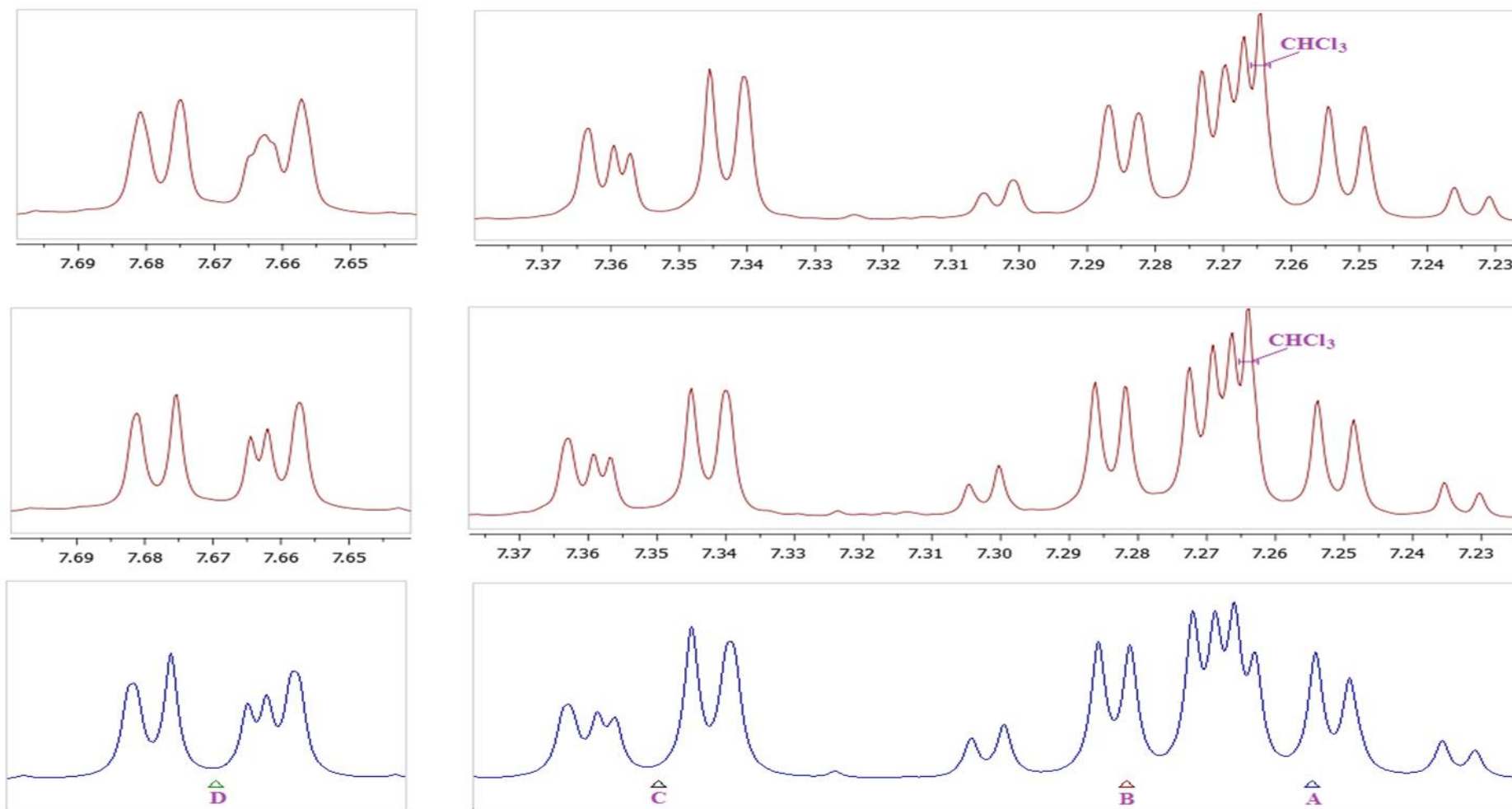
Prilog AC17.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC17**



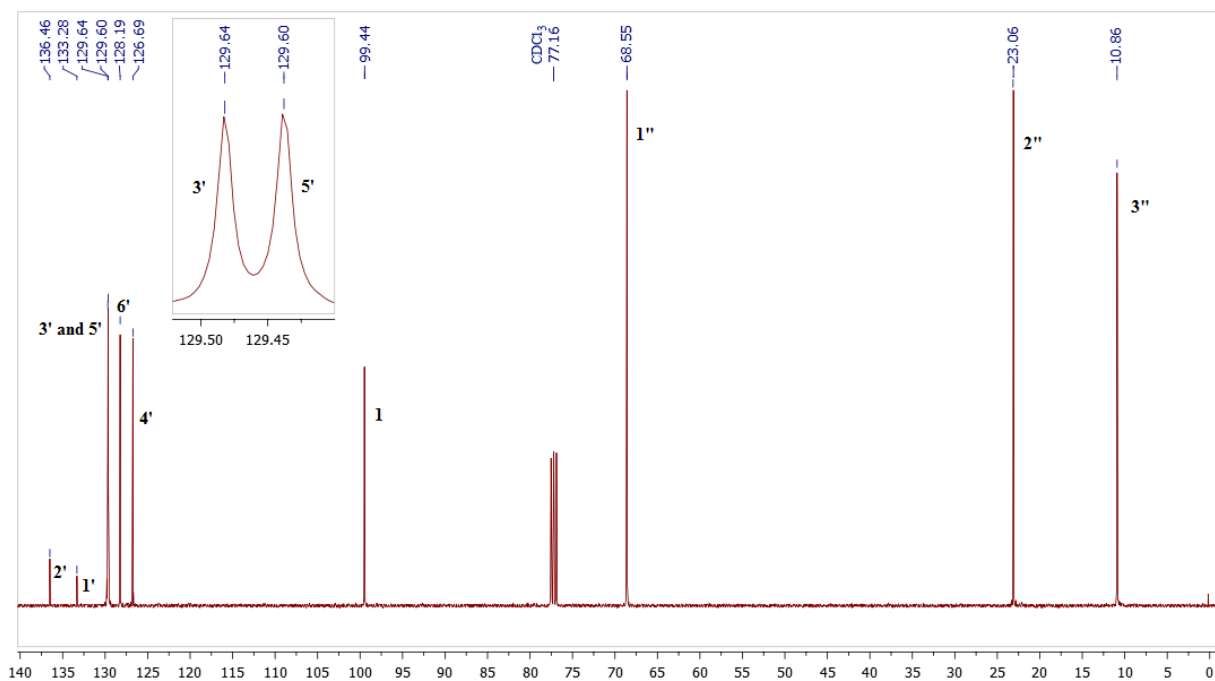
Prilog AC17.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



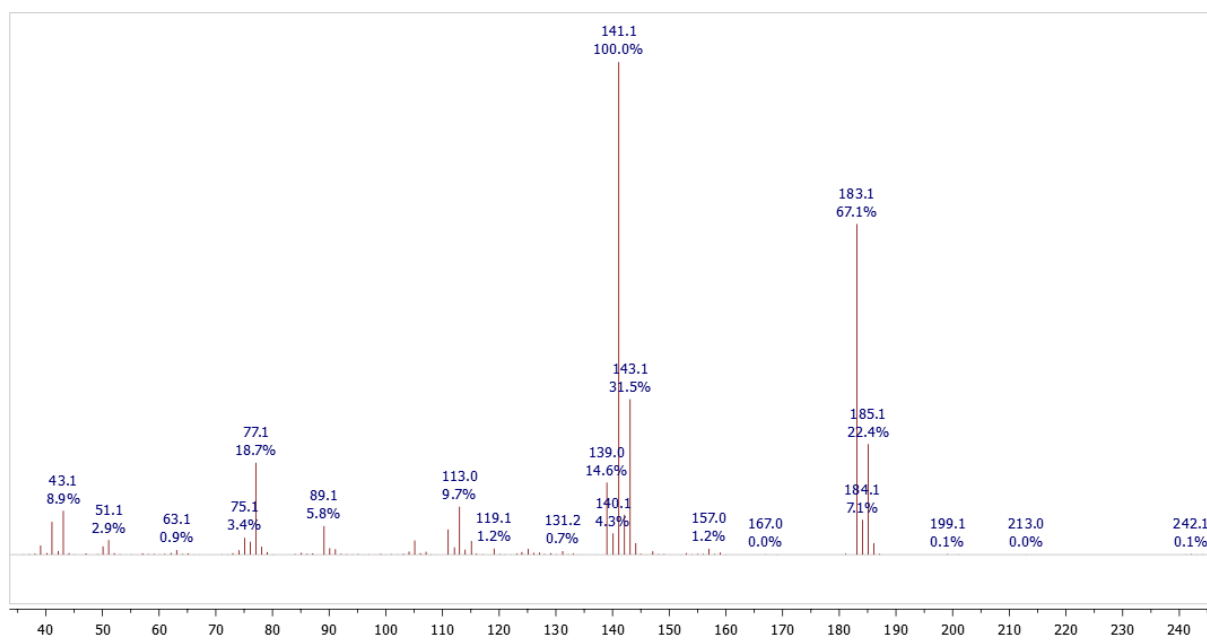
Prilog AC17.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC17**



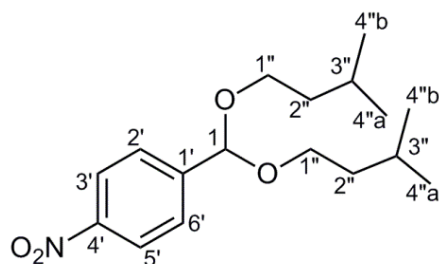
Prilog AC17.6. Uvećanje dela ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektra jedinjanja **AC17** koje odgovara aromatičnim protonima (gore), odgovarajuća uvećanja u dekuplovanim spektrima (sredina), WinDNMR simulacija (dole)



Prilog AC17.7. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC17**



Prilog AC17.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC17**

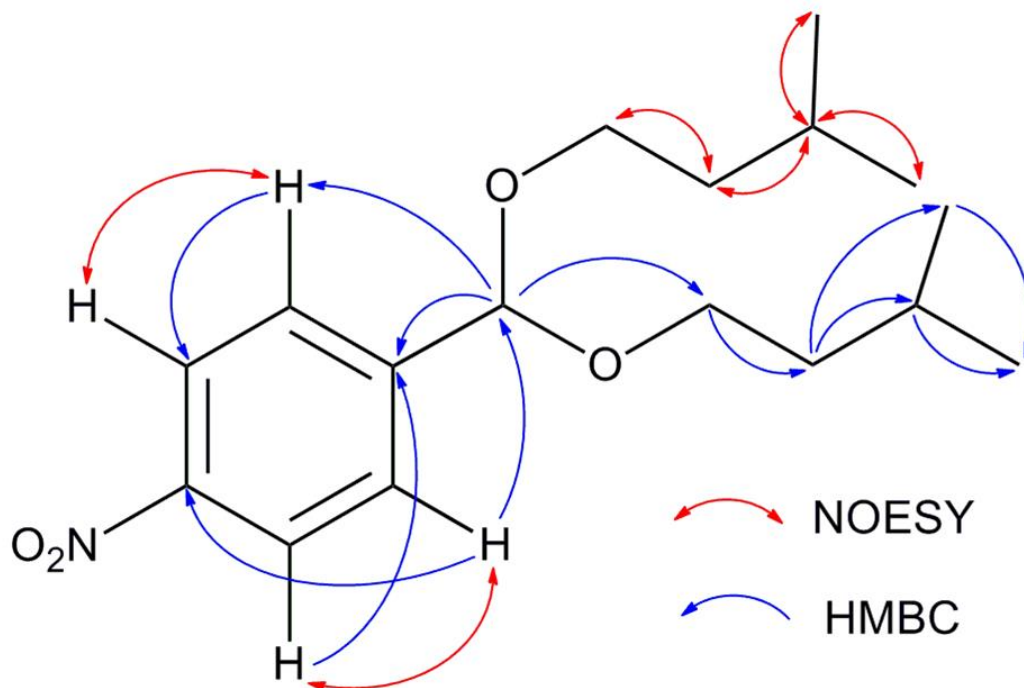


Prilog AC18.1. Struktura i numeracija atoma
1-(bis(izopentiloksi)metil)-4-nitrobenzena (**AC18**)

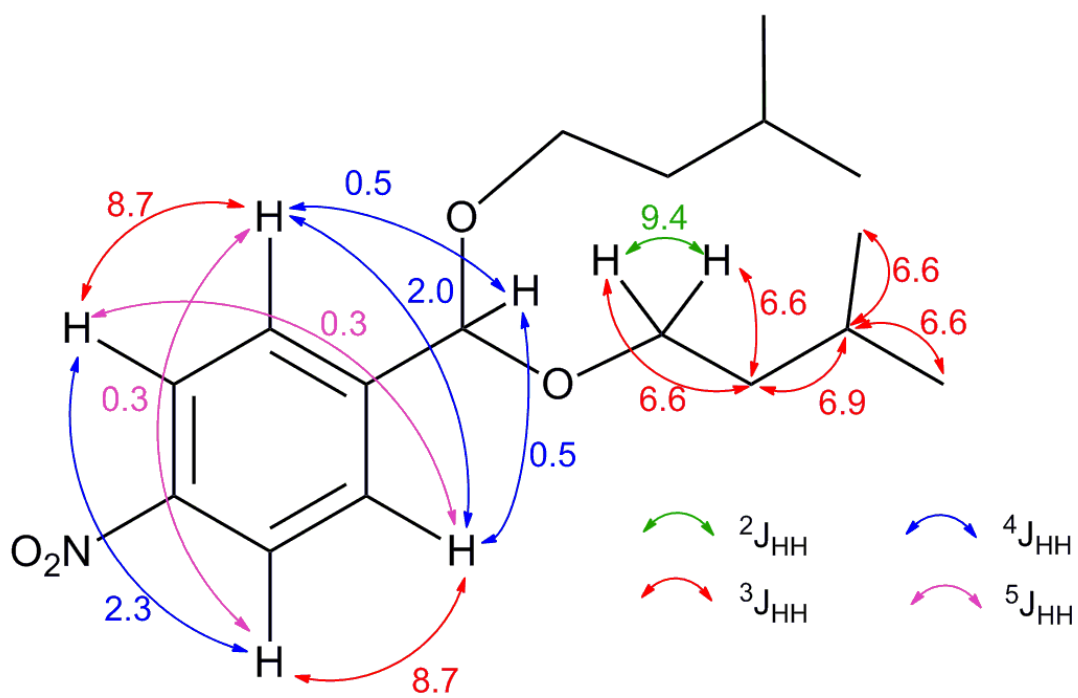
Prilog AC18.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC18** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,57 (1 H, t, $^4J_{1,2'} = ^4J_{1,6'} = 0,5$)	100,4 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	146,3 (1 C)	/	/
2', 6' (AA')	7,65 (2 H, m, AA'BB') ($^3J_{\text{AB}} = 8,7$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,0$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,3$, $^5J_{\text{AB}'\text{A}'\text{B}} = 0,3$, $^4J_{\text{AA}'1} = 0,5$)	127,9 (2 C)	1, 3'/5', 4', (6'/2')	3'/5'
3', 5' (BB')	8,22 (2 H, m, AA'BB') ($^3J_{\text{AB}} = 8,7$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,0$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,3$, $^5J_{\text{AB}'\text{A}'\text{B}} = 0,3$)	123,5 (2 C)	1', 4', (5'/3')	2'/6'
4'	/	148,0 (1 C)	/	/
1''a	3,51 (2 H, dt, $^2J_{1''\text{a},1''\text{b}} = 9,5$, $^3J_{1''\text{a},2''} = 6,7$)	64,2 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,54 (2 H, dt, $^2J_{1''\text{a},1''\text{b}} = 9,5$, $^3J_{1''\text{b},2''} = 6,8$)			
2''	1,51 (4 H, ddd, $^3J_{2'',3''} = 6,9$, $^3J_{2'',1''\text{b}} = 6,8$, $^3J_{2'',1''\text{a}} = 6,7$)	38,6 (2 C)	1'', 3'', 4''	1''a, 1''b, 3''
3''	1,74 (2 H, pseudo nonuplet, $^3J_{3'',2''} = 6,9$, $^3J_{3'',4''\text{a}} = ^3J_{3'',4''\text{b}} = 6,6$, 2H)	25,2 (2 C)	1'', 2'', 4''	2'', 4''a, 4''b
4''a	0,91 (6 H, d, $^3J_{4''\text{a},3''} = 6,6$)	22,8 (2 C)	2'', 3'', 4''b	3''
4''b	0,90 (6 H, d, $^3J_{4''\text{b},3''} = 6,6$)	22,7 (2 C)	2'', 3'', 4''a	3''

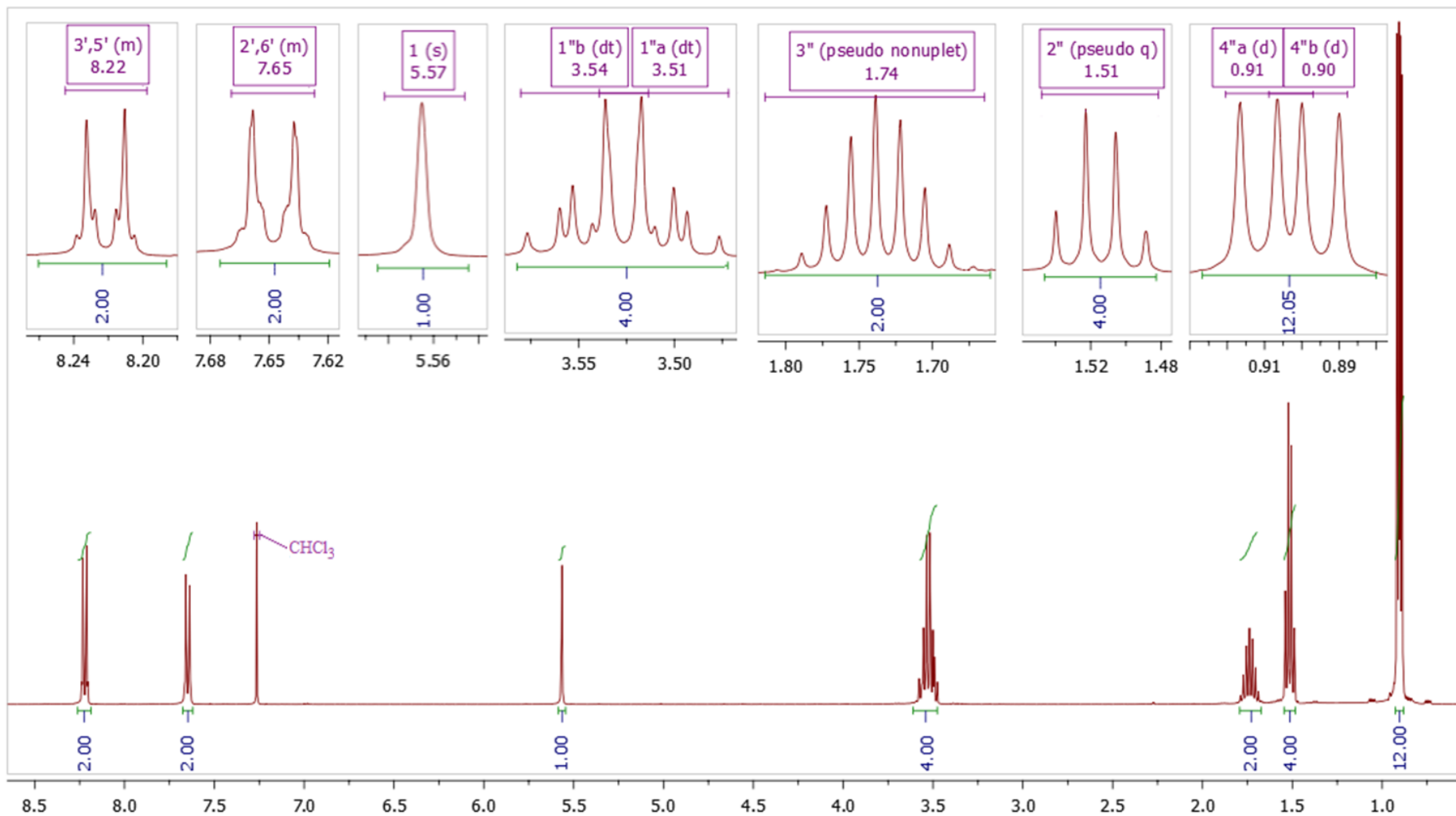
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



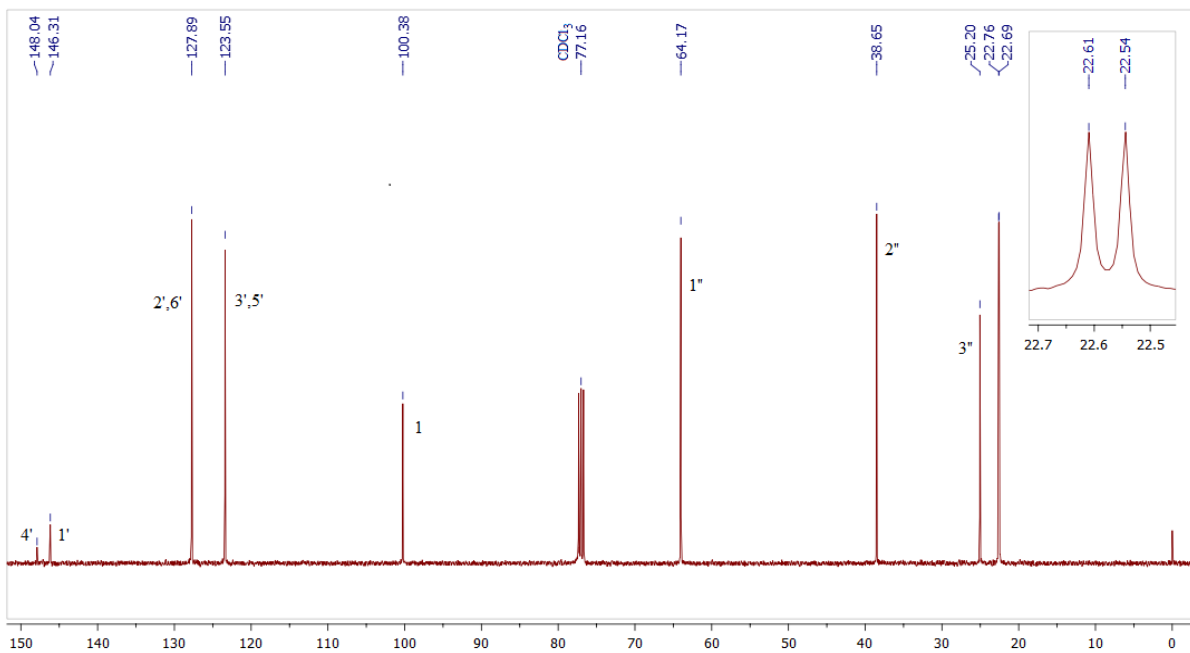
Prilog AC18.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC18**



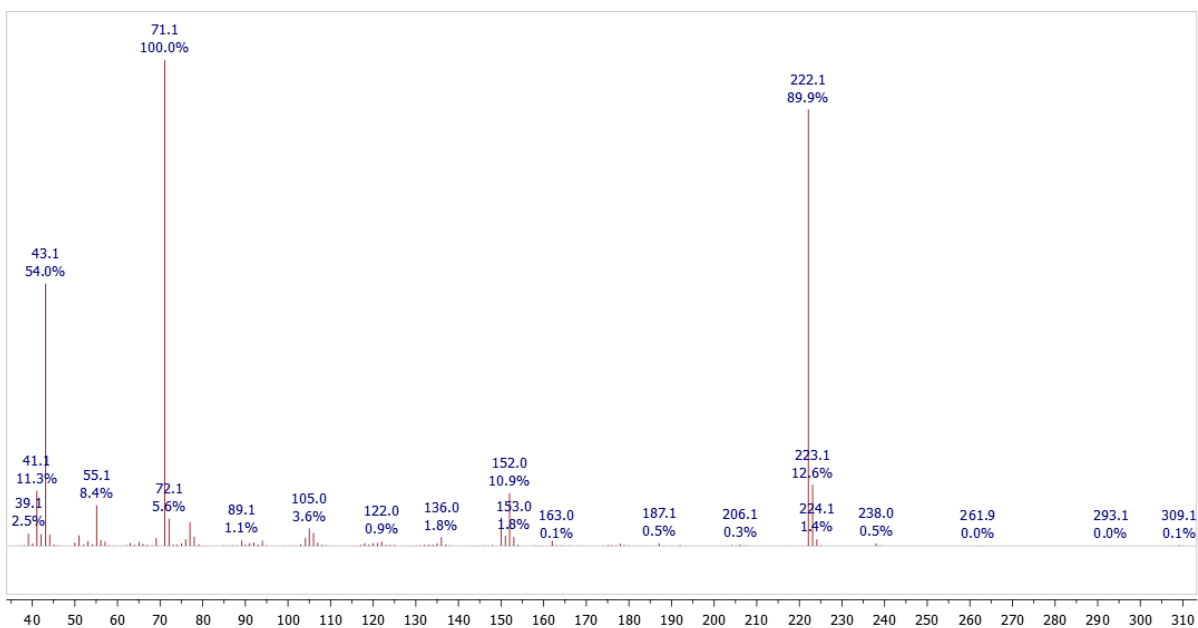
Prilog AC18.4. 1H - 1H konstante sprezanja



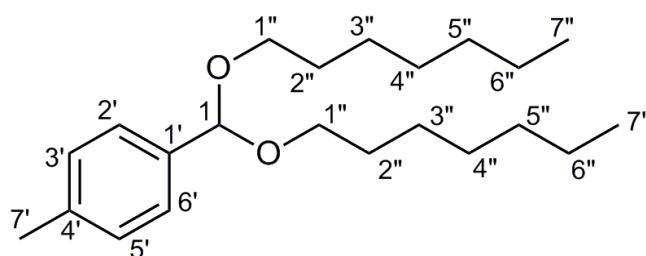
Prilog AC18.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja **AC18**



Prilog AC18.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC18**



Prilog AC18.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC18**

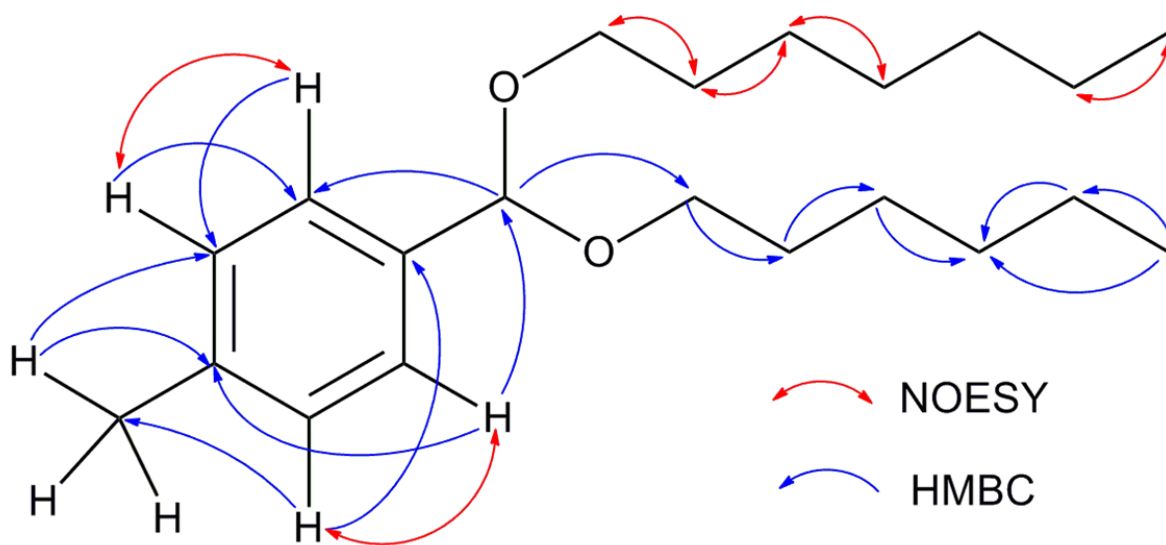


Prilog AC19.1. Struktura i numeracija atoma
1-(bis(heptiloksi)metil)-4-metilbenzena (**AC19**)

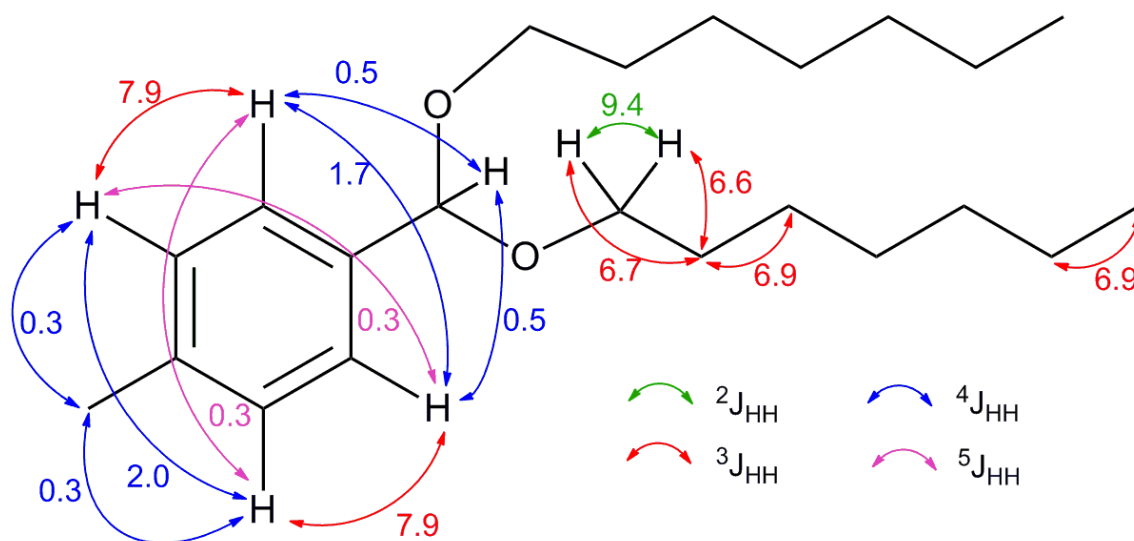
Prilog AC19.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC19** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	HMBC ^b	NOESY ^c
1	5,48 (1 H, t, $^4J_{1,2'} = ^4J_{1,6'} = 0,5$, 1H)	101,6 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	136,3 (1 C)	/	/
2', 6' (AA')	7,35 (2 H, m, AA'BB') ($^3J_{\text{AB}} = 7,9$, $^4J_{\text{AA}'} = 1,7$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,0$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,3$, $^4J_{\text{AA}',1} = 0,5$)	126,7 (2 C)	1, 4', 3'/5', (6'/2')	3'/5'
3', 5' (BB')	7,16 (2 H, m, AA'BB') ($^3J_{\text{AB}} = 7,9$, $^4J_{\text{AA}'} = 1,7$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,0$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,3$, $^4J_{\text{BB}',7} = 0,3$)	128,9 (2 C)	1', 7', 2'/6', (5'/3')	2'/6'
4'	/	138,0 (1 C)	/	/
7'	2,35 (3 H, t, $^4J_{7',3'} = ^4J_{7',5'} = 0,3$)	21,3 (1 C)	3', 4', 5'	/
1''a	3,44 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$)	65,4 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,52 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)		1, 2'', 3''	2''
2''	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,9 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,35 ^d	26,4 (2 C)	4''	2'', 4''
4''	1,28 ^d	29,3 (2 C)	5''	3''
5''	1,27 ^d	32,0 (2 C)	6''	/
6''	1,28 ^d	22,8 (2 C)	5'', 7''	7''
7''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	5'', 6''	6''

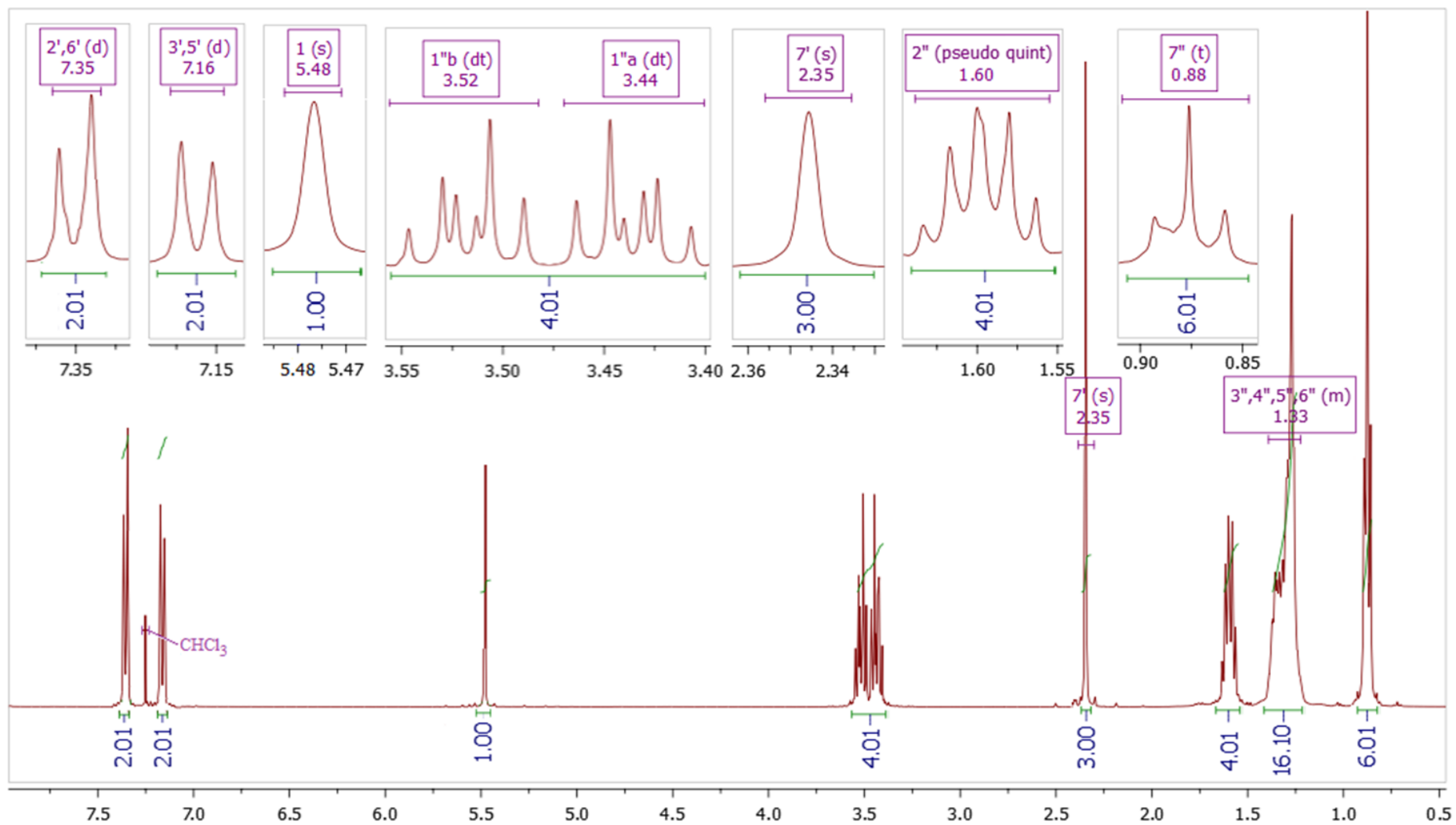
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utućnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklapljeni signali (1,23-1,40 ppm, 16 H). Hemijska pomeranja određena su iz HSQC i HMBC spektara.



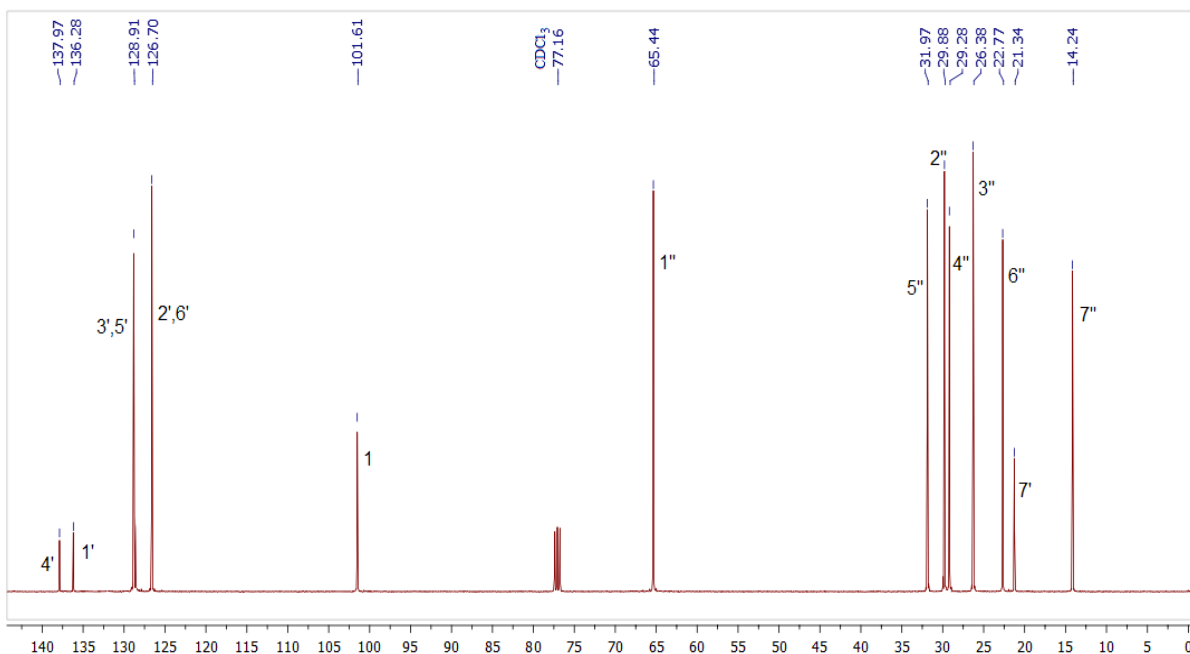
Prilog AC19.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC19**



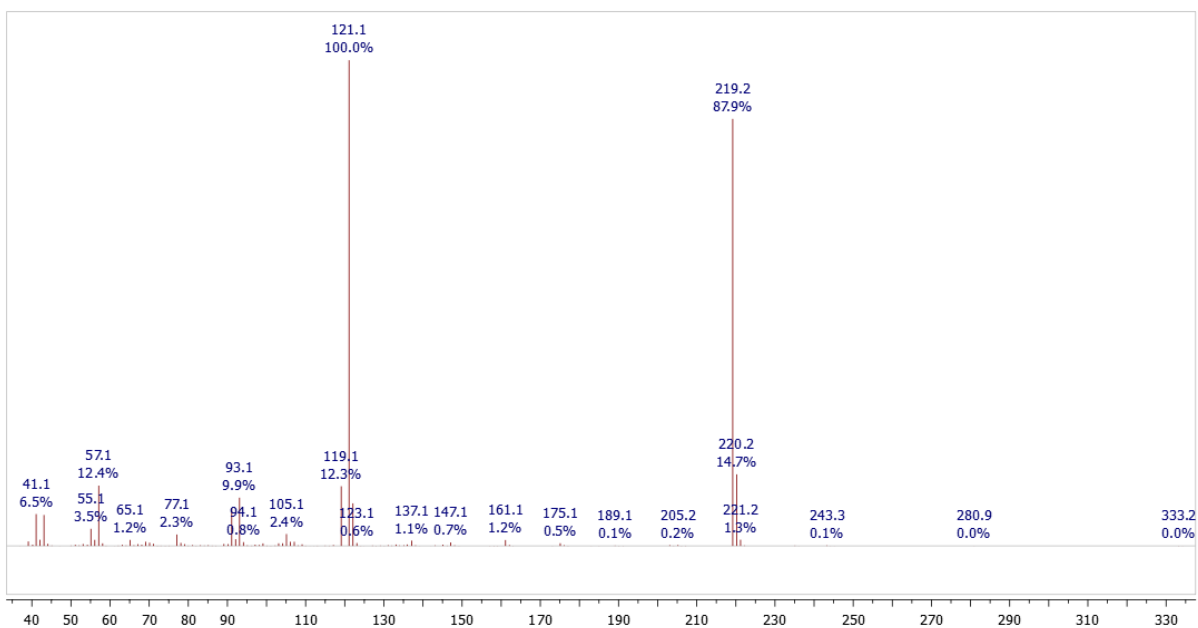
Prilog AC19.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



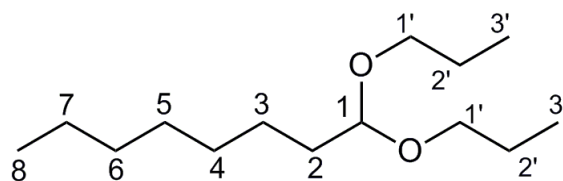
Prilog AC19.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja AC19



Prilog AC19.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC19



Prilog AC19.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC19

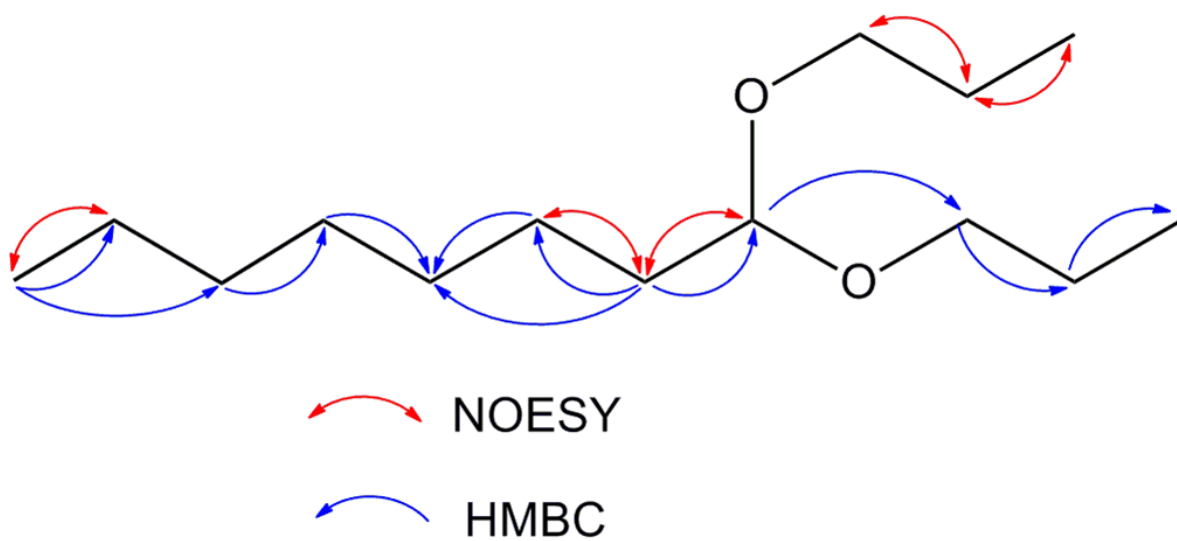


Prilog AC20.1. Struktura i numeracija atoma 1,1-dipropoksioktana (**AC20**)

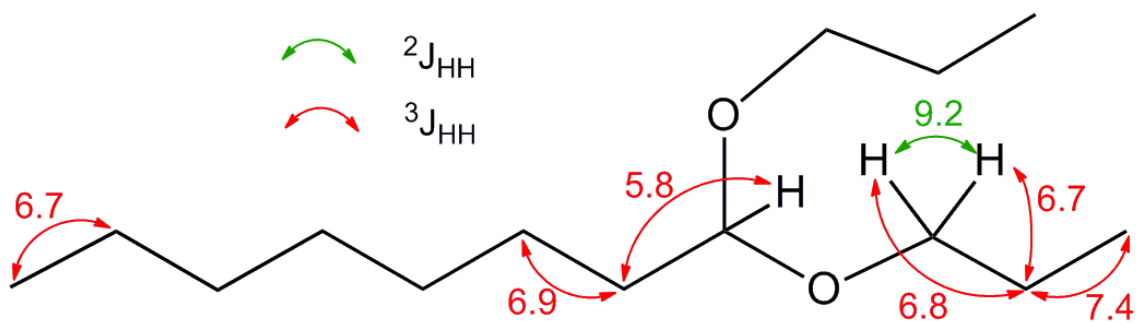
Prilog AC20.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC20** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	4,48 (1 H, t, $^3J_{1,2} = 5,8$)	103,3 (1 C)	3, 1'	2
2	1,61 (2 H, pseudo q, $^3J_{1,2} = 5,8 \approx ^3J_{1,3} = 6,7$) ^d	33,6 (1 C)	1, 3, 4	1, 3
3	1,34 ^e	24,9 (1 C)	1, 2, 4	2
4	1,30 ^e	29,6 (1 C)	3	/
5	1,28 ^e	29,4 (1 C)	6	/
6	1,27 ^e	31,9 (1 C)	5, 7, 8	/
7	1,28 ^e	22,8 (1 C)	6, 8	8
8	0,88 (3 H, t, $^3J_{7,8} = 6,7$)	14,2 (1 C)	6, 7	7
1'a	3,38 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,2$, $^3J_{1'a,2'} = 6,8$)	67,2 (2 C)	1, 2', 3'	2'
1'b	3,54 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,2$, $^3J_{1'b,2'} = 6,7$)			
2'	1,59 (4 H, qt, $^3J_{2',3'} = 7,4$, $^3J_{1'a,2'} = ^3J_{1'b,2'} = 6,7$) ^d	23,3 (2 C)	1', 3'	1', 3'
3'	0,94 (6 H, t, $^3J_{2',3'} = 7,4$)	10,9 (2 C)	1', 2'	2'

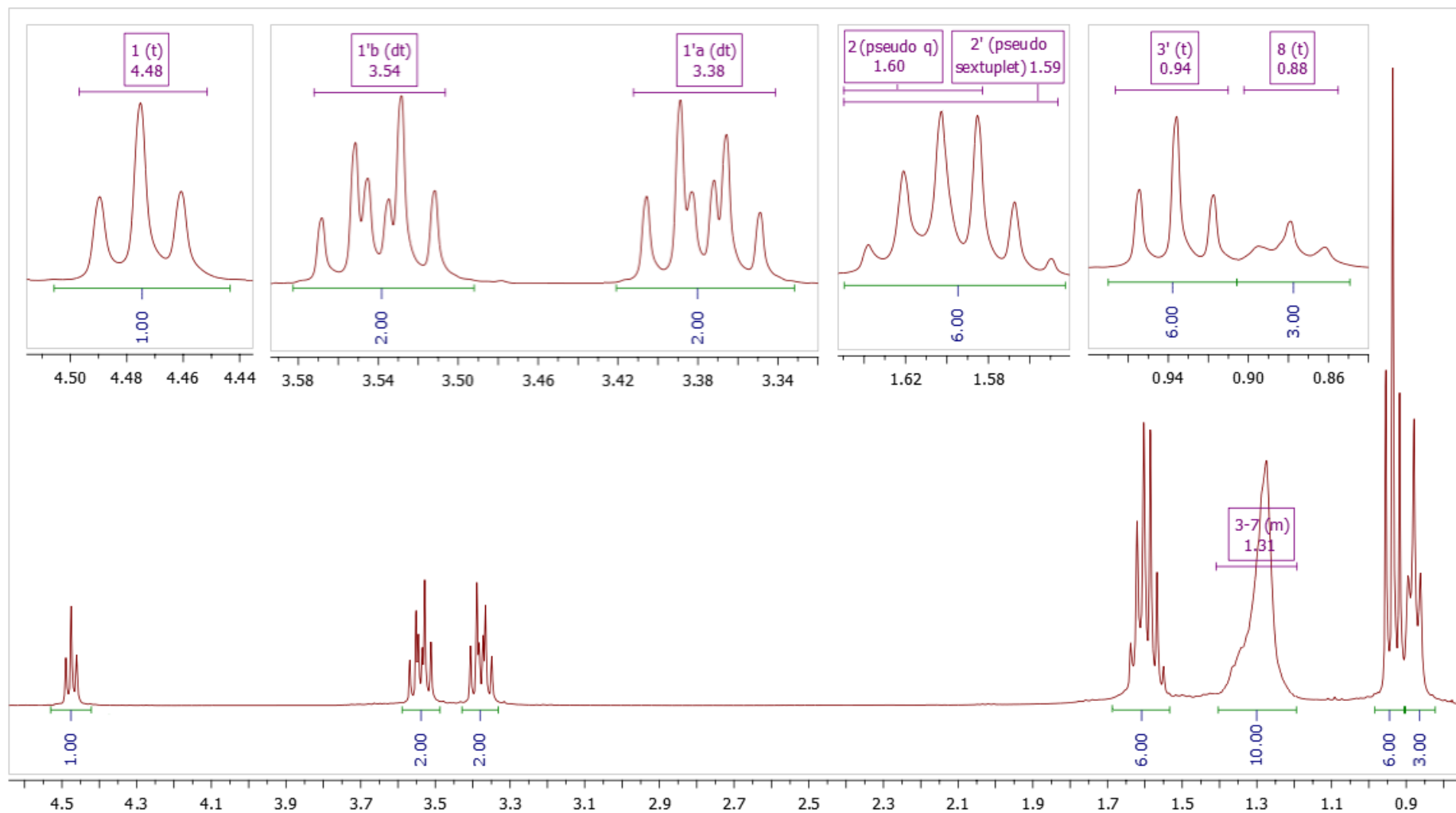
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklopljeni signali (1.54-1.65 ppm, 6 H). Hemijska pomeranja su određena iz HSQC i HMBC spektara. ^ePreklopljeni signali (1.20-1.40 ppm, 6 H). Hemijska pomeranja su određena iz HSQC i HMBC spektara.



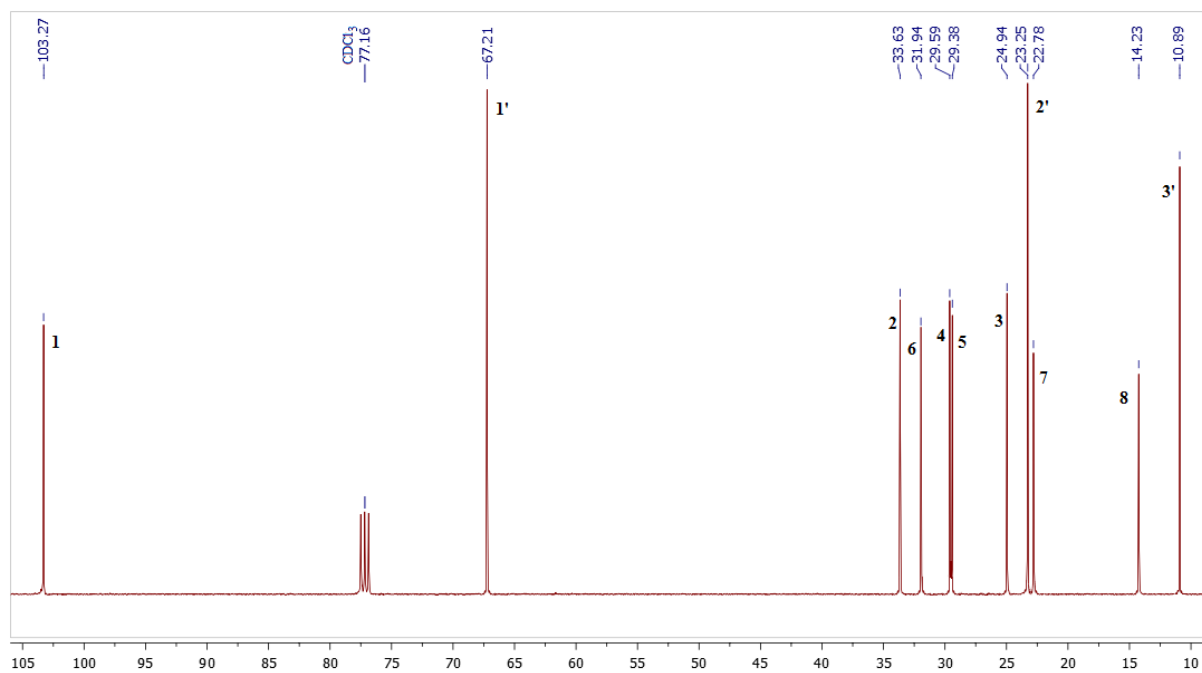
Prilog AC20.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC20**



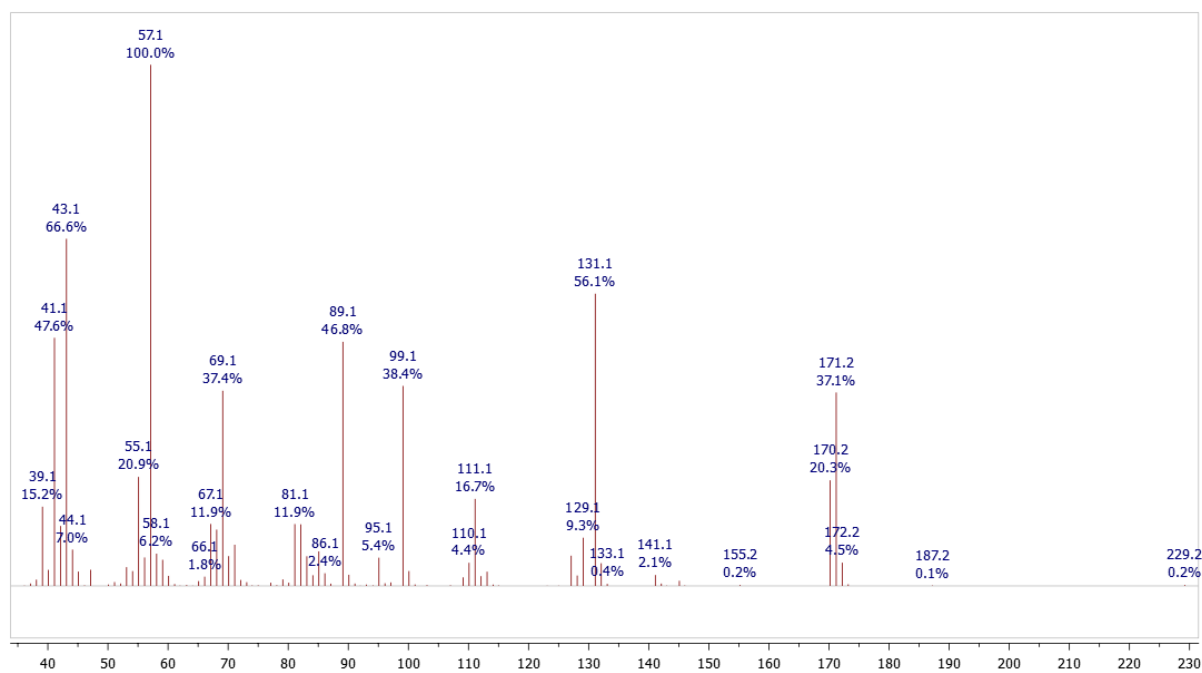
Prilog AC20.4. 1H - 1H konstante sprezanja



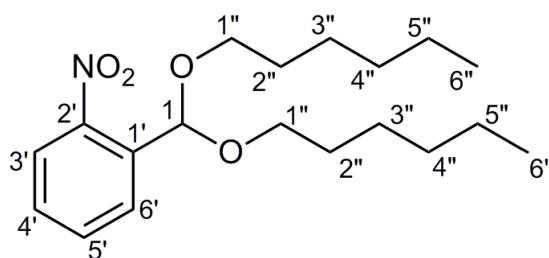
Prilog AC20.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC20**



Prilog AC20.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC20



Prilog AC20.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC20

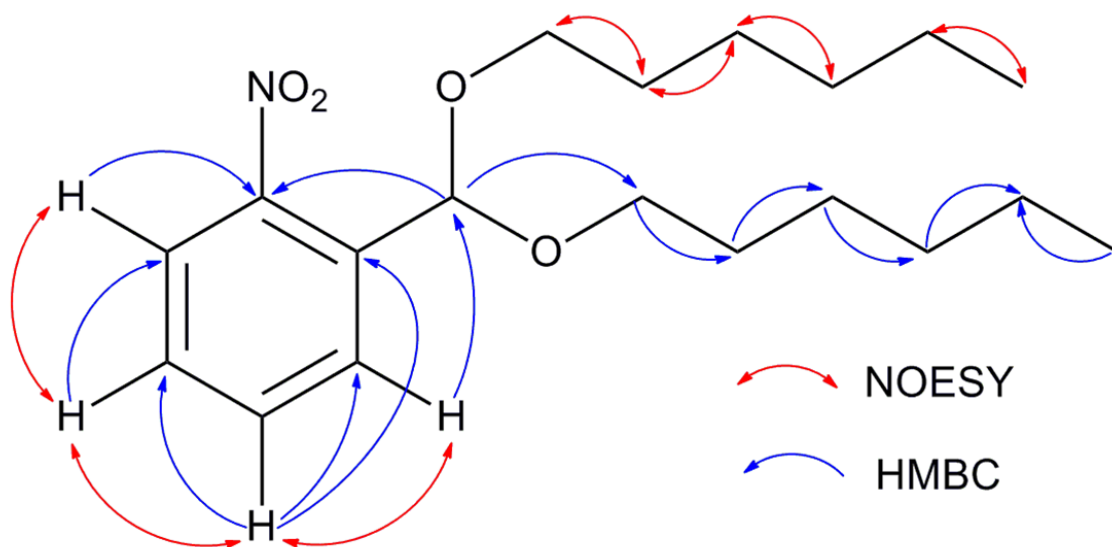


Prilog AC21.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis(hexiloksi)metil)-2-nitrobenzena (**AC21**)

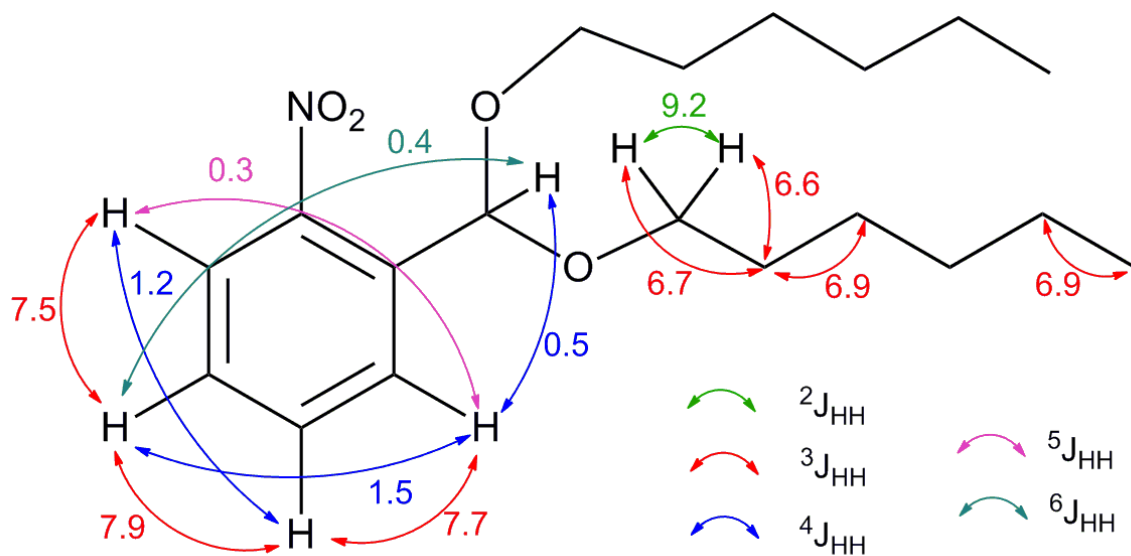
Prilog AC21.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC21** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	6,02 (1 H, dd, $^4J_{1,6'}=0,5$, $^6J_{1,4'}=0,4$)	98,6 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	133,9 (1 C)	/	/
2'	/	149,2 (1 C)	/	/
3'	7,80 (1 H, ddd, $^3J_{3',4'}=7,5$, $^4J_{3',5'}=1,2$, $^5J_{3',6'}=0,3$)	124,2 (1 C)	1', 2', 5'	4'
4'	7,45 (1 H, dddd, $^3J_{4',5'}=7,9$, $^3J_{3',4'}=7,5$, $^4J_{4',6'}=1,5$, $^6J_{1,4'}=0,4$)	129,2 (1 C)	2', 3', 5', 6'	3', 5'
5'	7,59 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'}=7,9$, $^3J_{5',6'}=7,7$, $^4J_{3',5'}=1,2$)	132,5 (1 C)	1', 3', 4', 6'	4', 6'
6'	7,83 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'}=7,7$, $^4J_{4',6'}=1,5$, $^4J_{1,6'}=0,5$, $^5J_{3',6'}=0,3$)	128,2 (1 C)	1, 2', 4'	5'
1''a	3,52 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b}=9,2$, $^3J_{1''a,2''}=6,7$)	68,0 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,62 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b}=9,2$, $^3J_{1''b,2''}=6,6$)			
2''	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,38 ^d	25,9 (2 C)	1'', 2'', 4'', 5''	2'', 4''
4''	1,30 ^d	31,7 (2 C)	5'', 6''	3''
5''	1,31 ^d	22,7 (2 C)	4'', 6''	6''
6''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''}=6,9$)	14,2 (2 C)	4'', 5''	5''

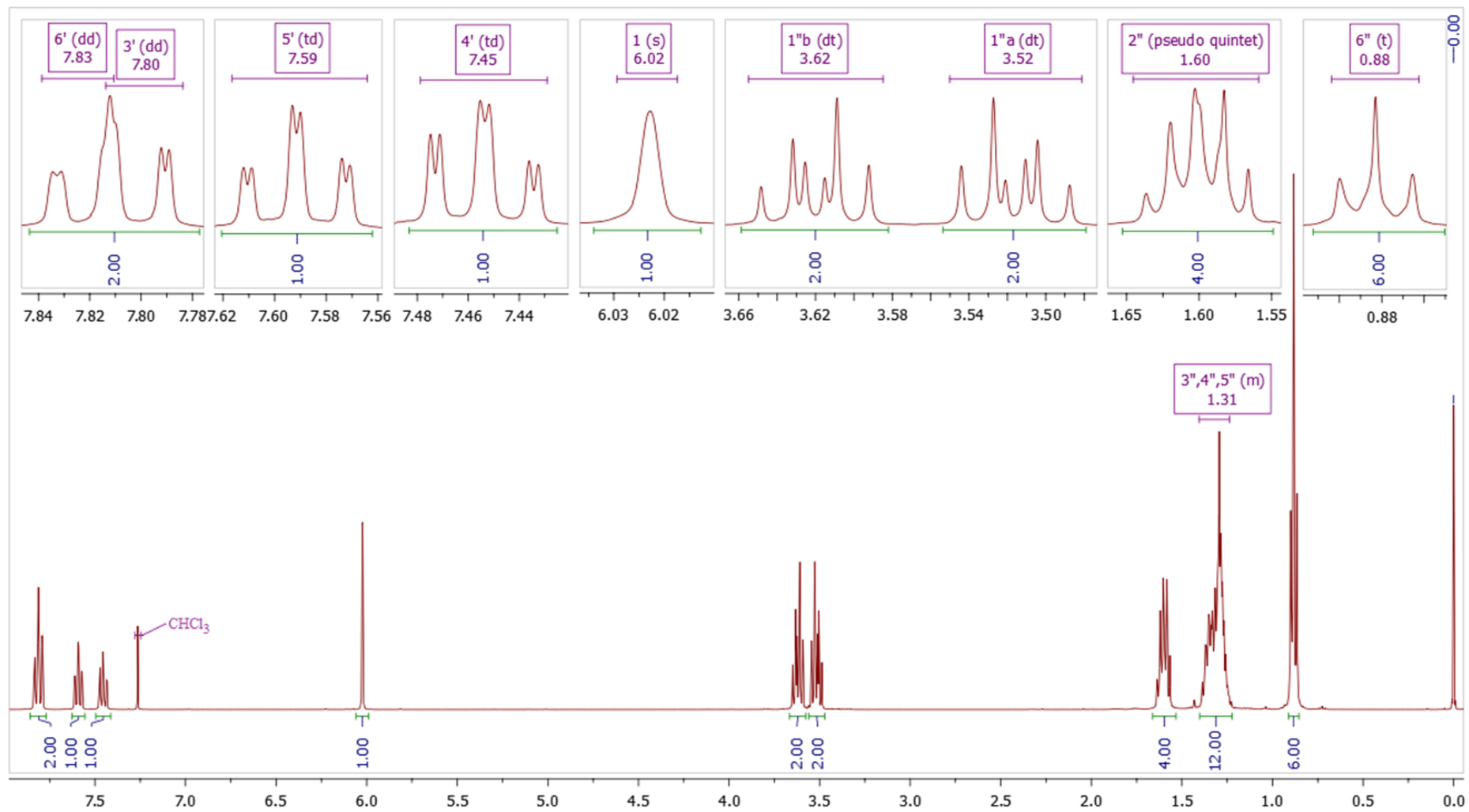
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklapljeni signali (1,22-1,40 ppm, 12 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



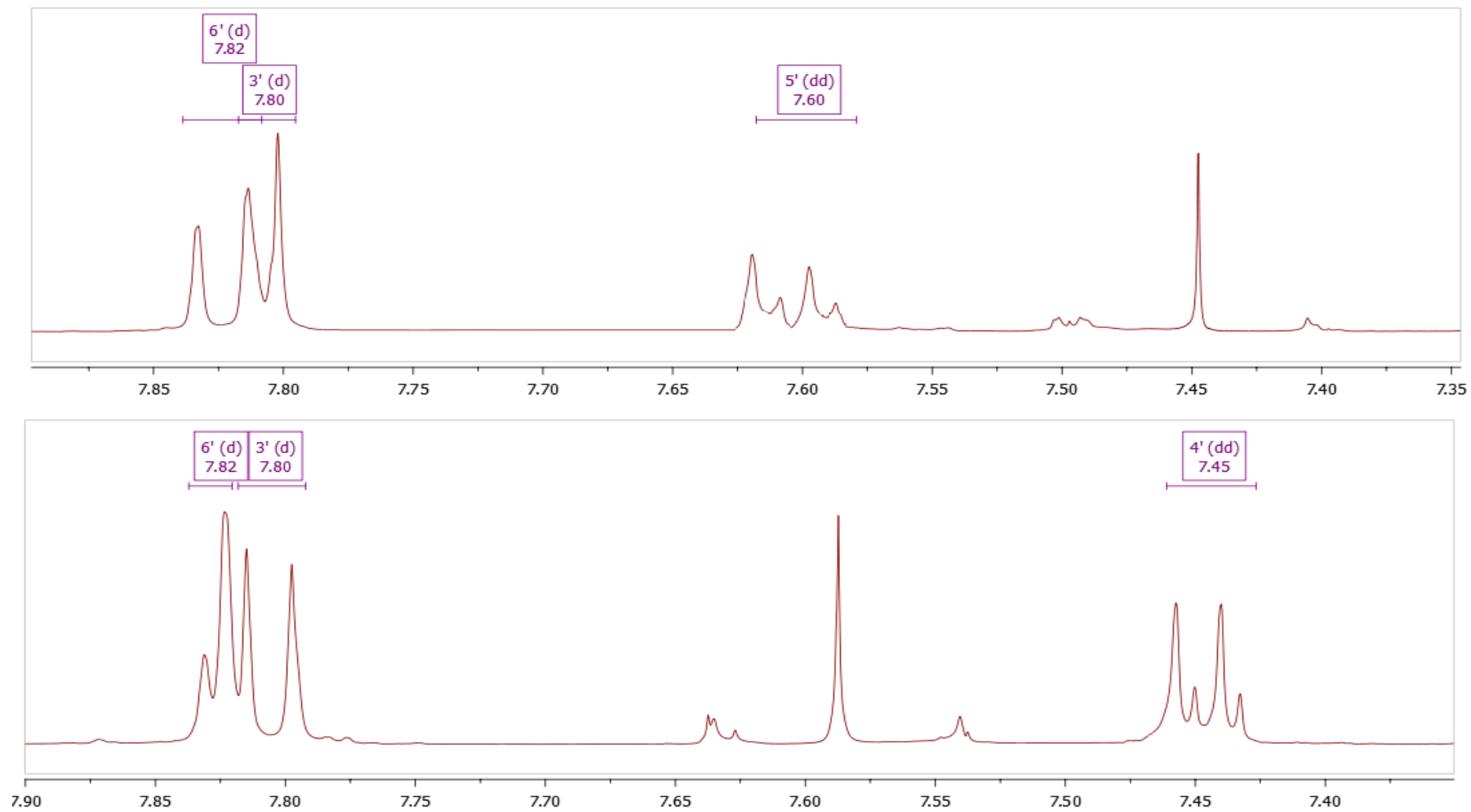
Prilog AC21.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC21**



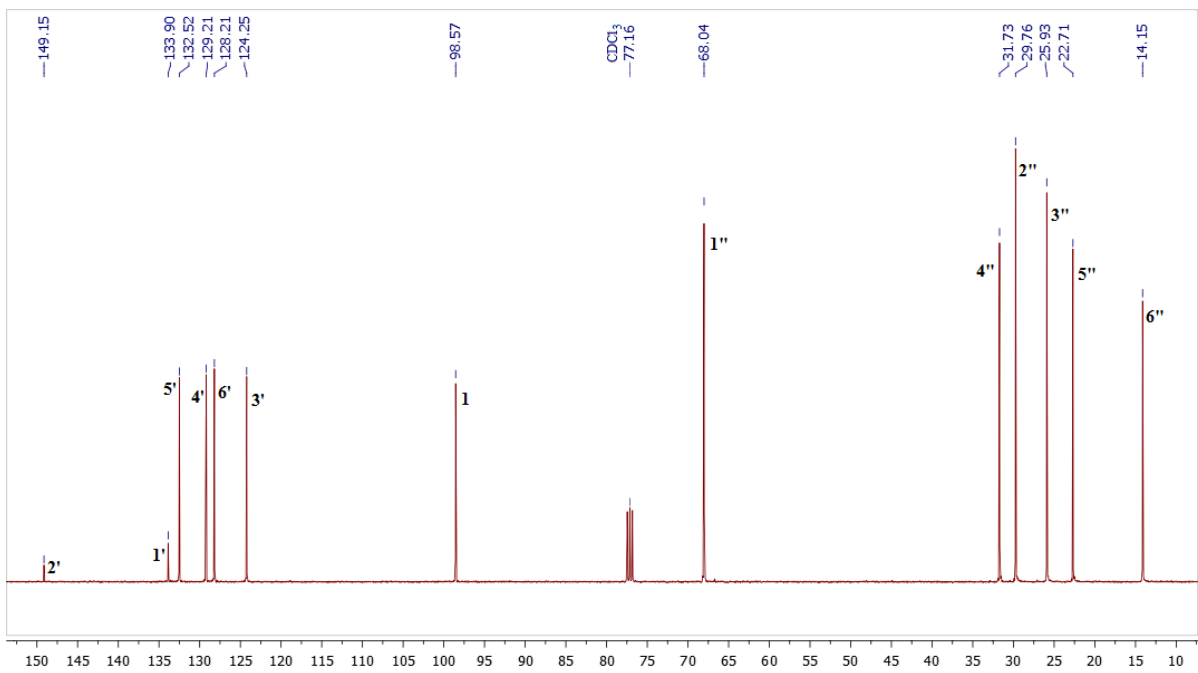
Prilog AC21.4. 1H - 1H konstante sprezanja



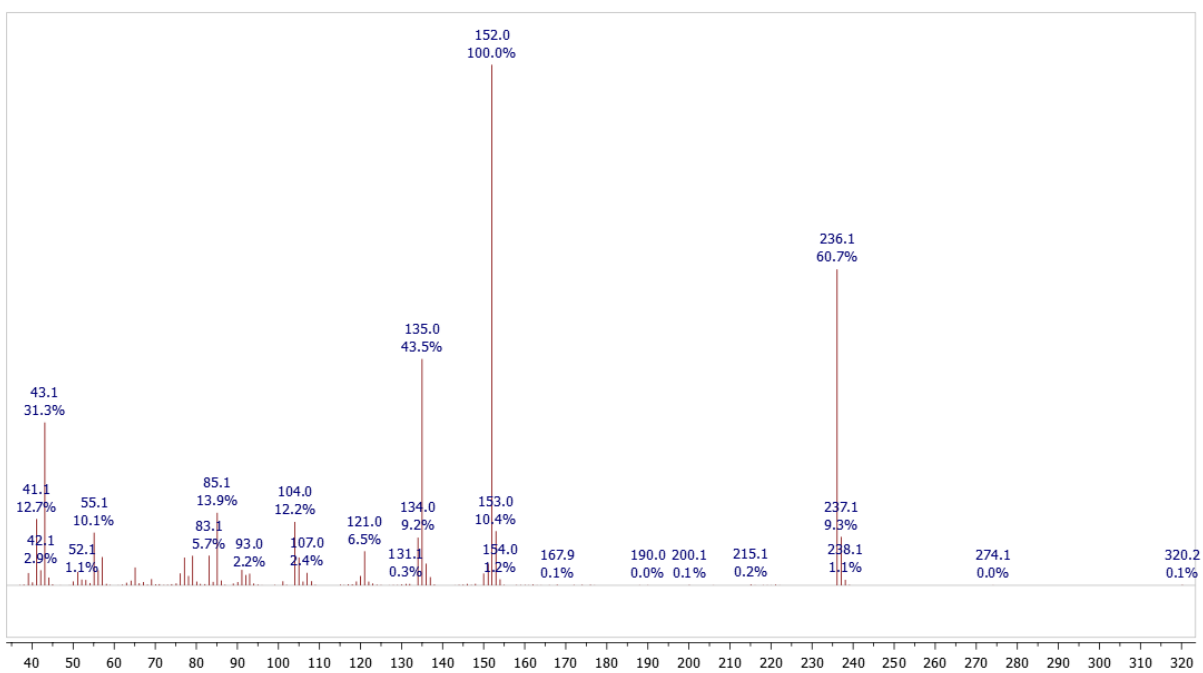
Prilog AC21.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spekter i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **A21**



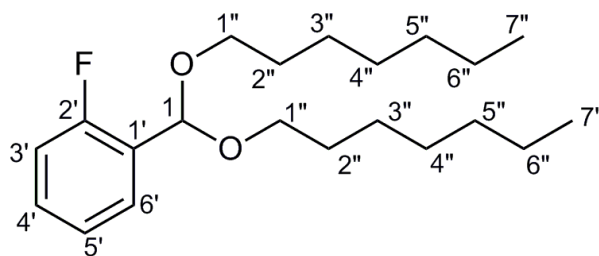
Prilog AC21.6. Delovi ^1H NMR spektara jedinjenja AC21 dobijeni u eksperimentima selektivnog dekuplovanja



Prilog AC21.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC21



Prilog AC21.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC21

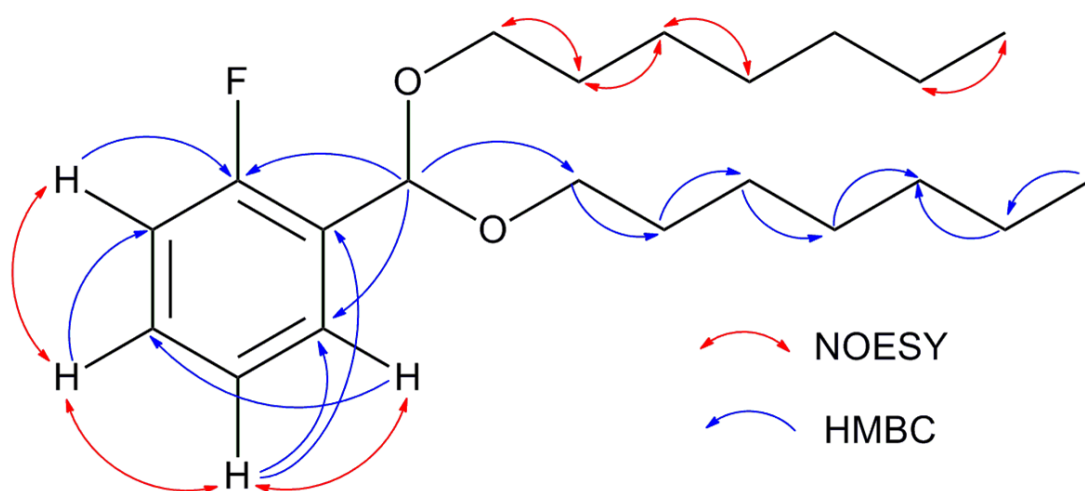


Prilog AC22.1. Struktura i numeracija atoma
1-(bis(heptiloksi)metil)-2-fluorbenzena (**AC22**)

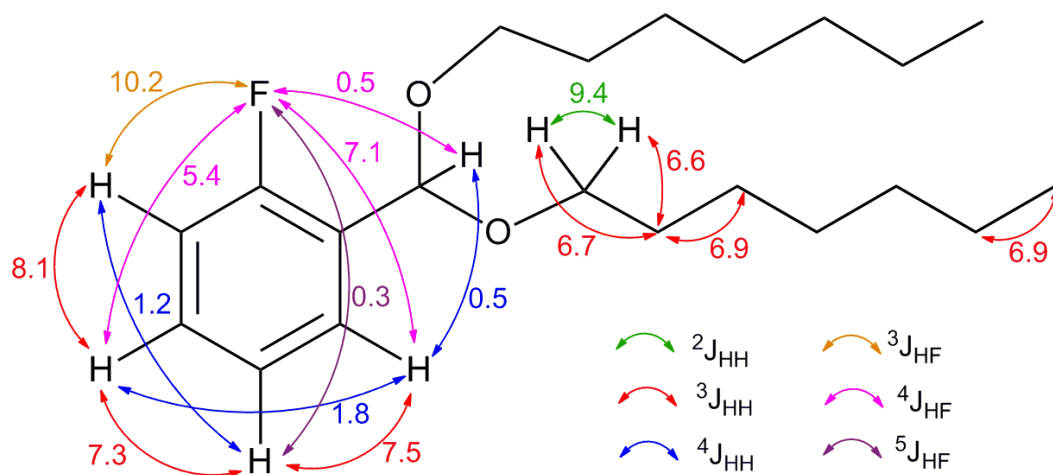
Prilog AC22.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC22** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C} (Integral, m, J (Hz)), C-13 {H}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,71 (1 H, t, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^4J_{1,\text{F}} = 0,5$)	97,0 (1 C, d, $^3J_{\text{CF}} = 3,5$)	2', 6', 1''	/
1'	/	126,6 (1 C, d, $^2J_{\text{CF}} = 12,8$)	/	/
2'	/	160,6 (1 C, d, $^1J_{\text{CF}} = 248,1$)	/	/
3'	7,03 (1 H, ddd, $^3J_{3',\text{F}} = 10,2$, $^3J_{3',4'} = 8,1$, $^4J_{3',5'} = 1,2$, 1H)	115,4 (1 C, d, $^2J_{\text{CF}} = 21,4$)	1', 2', 5'	4'
4'	7,29 (1 H, dddd, $^3J_{3',4'} = 8,1$, $^3J_{4',5'} = 7,3$, $^4J_{4',\text{F}} = 5,4$, $^4J_{4',6'} = 1,8$)	130,0 (1 C, d, $^3J_{\text{CF}} = 8,4$)	2', 3', 6'	3', 5'
5'	7,14 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,5$, $^3J_{4',5'} = 7,3$, $^4J_{3',5'} = 1,2$, $^5J_{5',\text{F}} = 0,3$)	123,9 (1 C, d, $^4J_{\text{CF}} = 3,5$)	1', 3', 6'	4', 6'
6'	7,59 (1 H, ddd, $^3J_{5',6'} = 7,5$, $^4J_{6',\text{F}} = 7,1$, $^4J_{4',6'} = 1,8$, $^4J_{1,6'} = 0,5$)	128,2 (1 C, d, $^3J_{\text{CF}} = 3,9$)	1, 2', 4'	5'
1''a	3,47 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$)	66,7 (2 C, s)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,55 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)			
2''	1,57 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C, s)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,35 ^d	26,3 (2 C, s)	1'', 4''	2'', 4''
4''	1,28 ^d	29,2 (2 C, s)	5''	3''
5''	1,26 ^d	32,0 (2 C, s)	3'', 6''	/
6''	1,28 ^d	22,8 (2 C, s)	5'', 7''	7''
7''	0,87 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C, s)	5'', 6''	6''

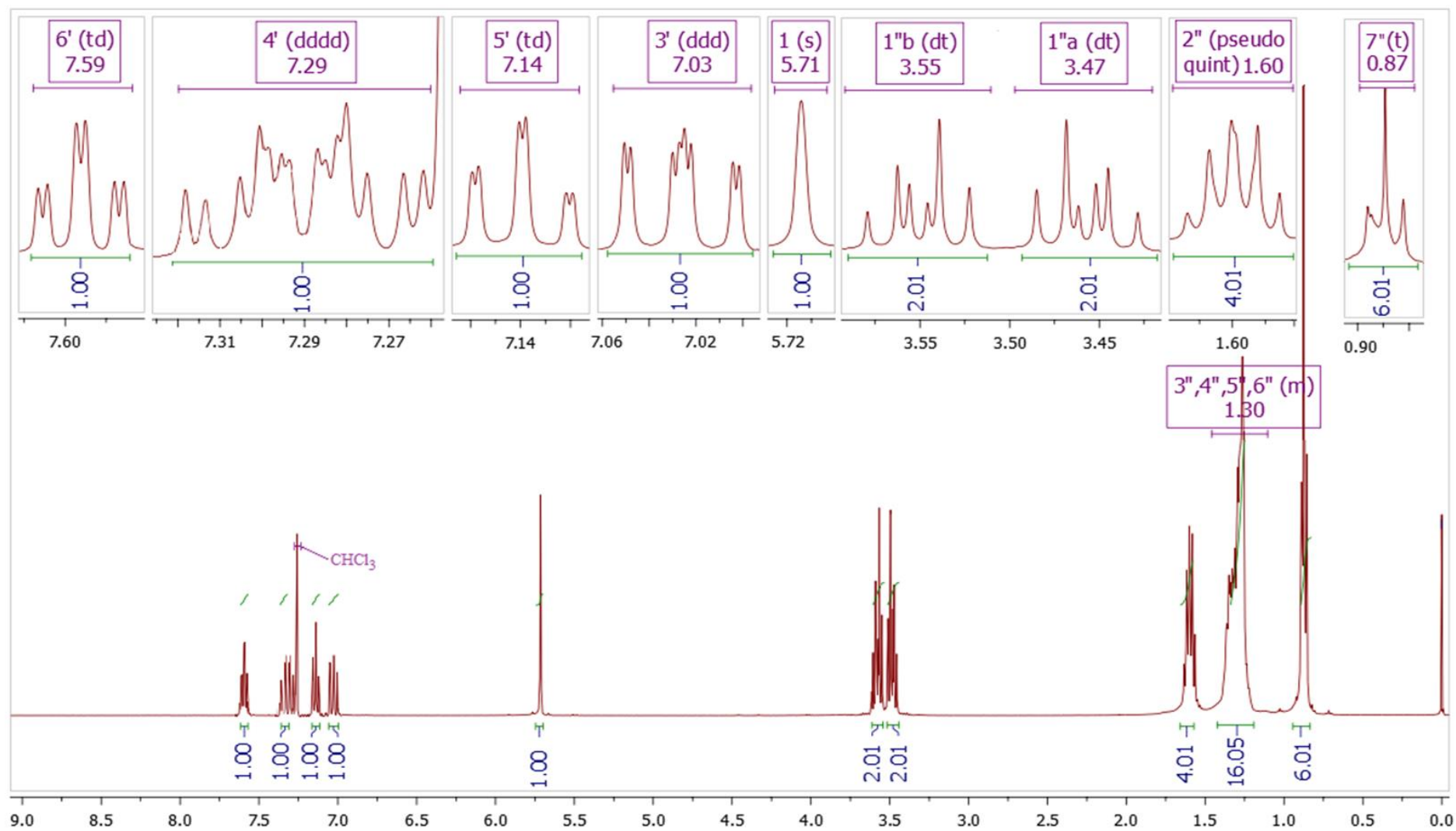
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekupovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklopljeni signali (1,23 – 1,43 ppm, 16 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklopljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



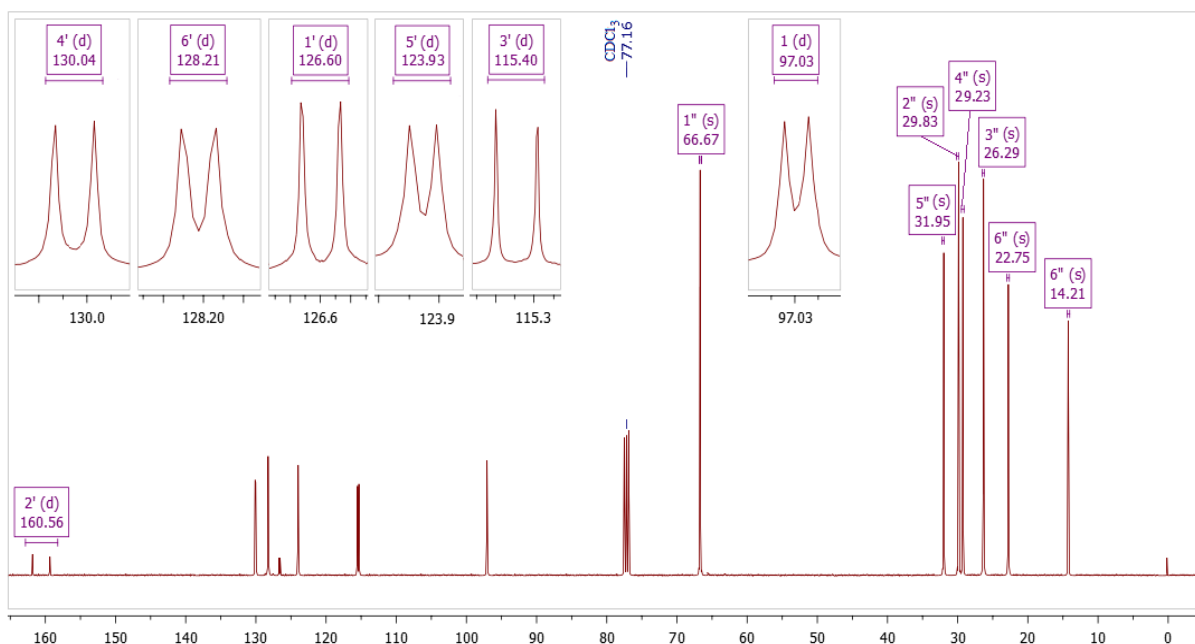
Prilog AC22.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC22**



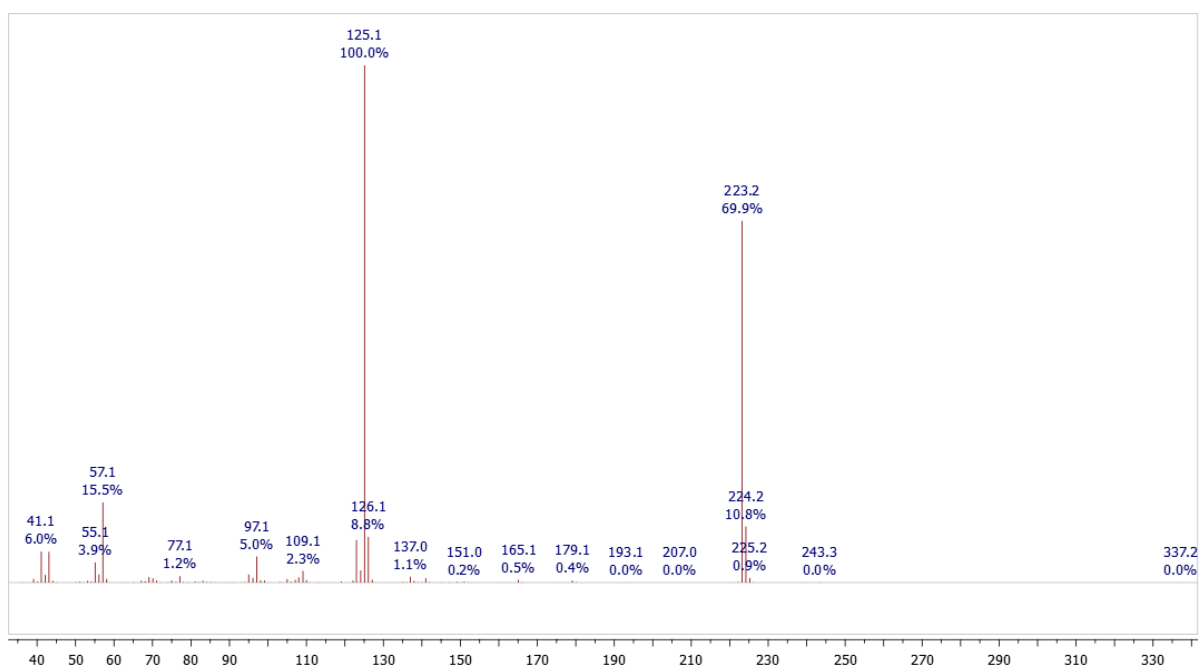
Prilog AC22.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



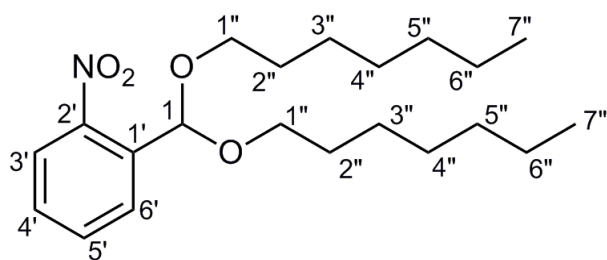
Prilog AC22.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spekter i odgovarajuća uvećanja jedinjenja AC22



Prilog AC22.6. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC22**



Prilog AC22.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC 22**

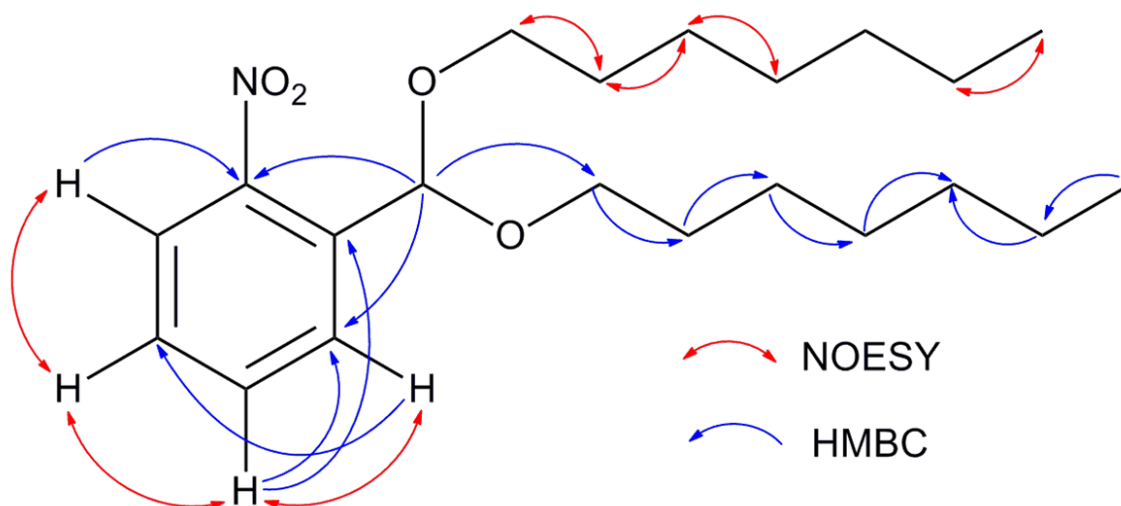


Prilog AC23.1. Struktura i numeracija atoma
1-(bis(heptiloksi)metil)-2-nitrobenzena (**AC23**)

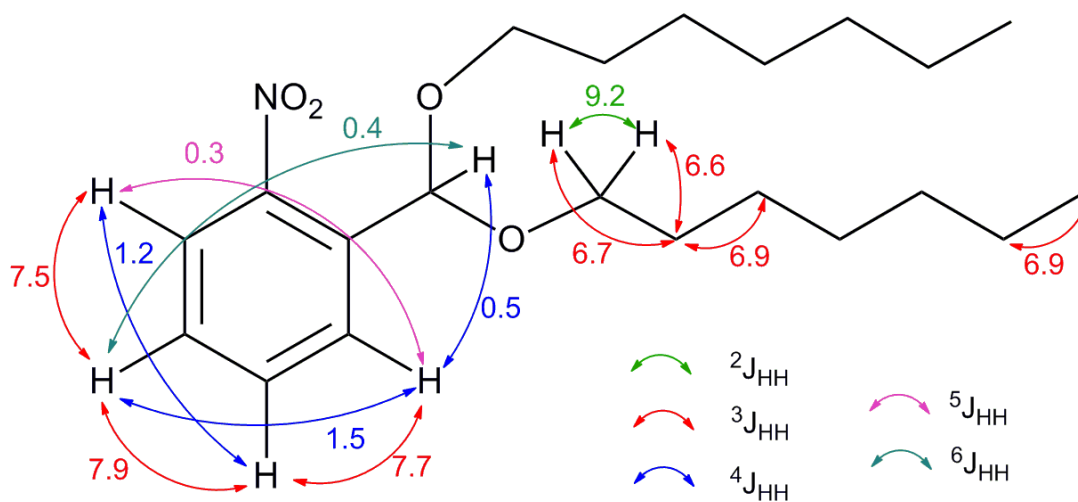
Prilog AC23.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC23** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	6,02 (1 H, dd, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	98,6 (1 C)	2'', 6'', 1''	/
1'	/	133,9 (1 C)	/	/
2'	/	149,2 (1 C)	/	/
3'	7,80 (1 H, ddd, $^3J_{3',4'} = 7,5$, $^4J_{3',5'} = 1,2$, $^5J_{3',6'} = 0,3$)	124,3 (1 C)	5'	4'
4'	7,45 (1 H, dddd, $^3J_{4',5'} = 7,9$, $^3J_{3',4'} = 7,5$, $^4J_{4',6'} = 1,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	129,2 (1 C)	2'', 6''	3'', 5''
5'	7,59 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 7,9$, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{3',5'} = 1,2$)	132,5 (1 C)	1'', 3''	4'', 6''
6'	7,82 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{4',6'} = 1,5$, $^4J_{1,6'} = 0,5$, $^5J_{3',6'} = 0,3$)	128,2 (1 C)	1, 2'', 4''	5''
1''a	3,51 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,2$, $^3J_{1''a,2''} = 6,7$)	68,1 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,62 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,2$, $^3J_{1''b,2''} = 6,6$)			
2''	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,35 ^d	26,2 (2 C)	1'', 2'', 4''	2'', 4''
4''	1,28 ^d	29,2 (2 C)	5''	3''
5''	1,27 ^d	31,9 (2 C)	6''	/
6''	1,28 ^d	22,7 (2 C)	5'', 7''	7''
7''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	5'', 6''	6''

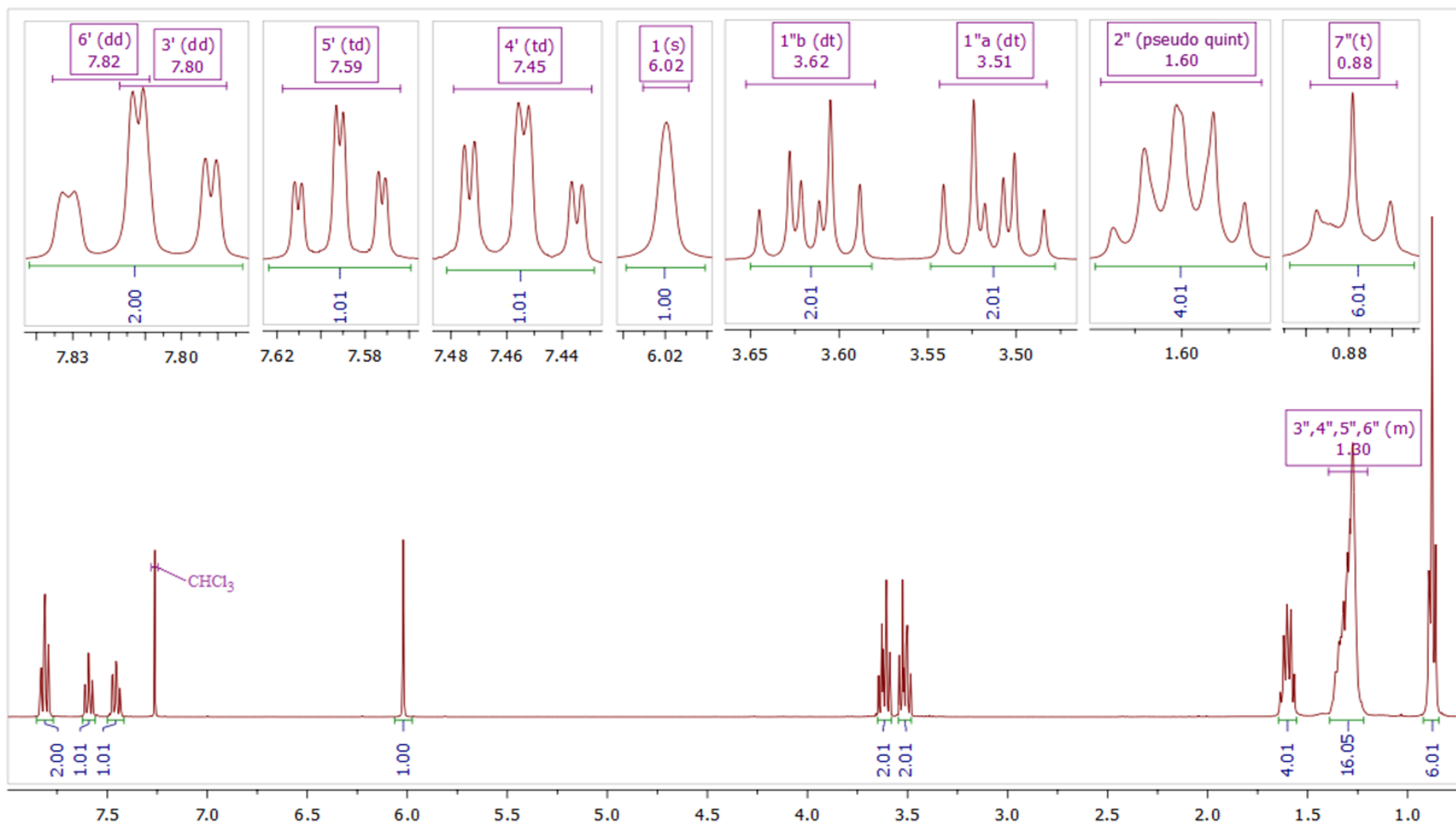
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklopljeni signali (1,20 – 1,40 ppm). Hemijska pomeranja signala koji su preklopljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



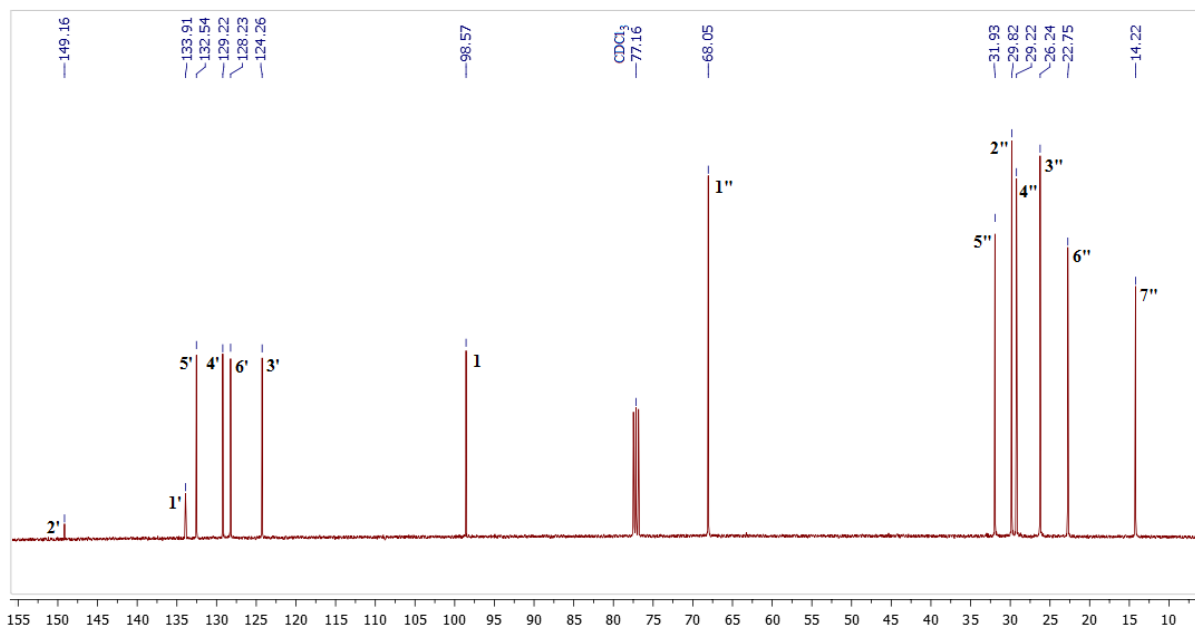
Prilog AC23.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC23**



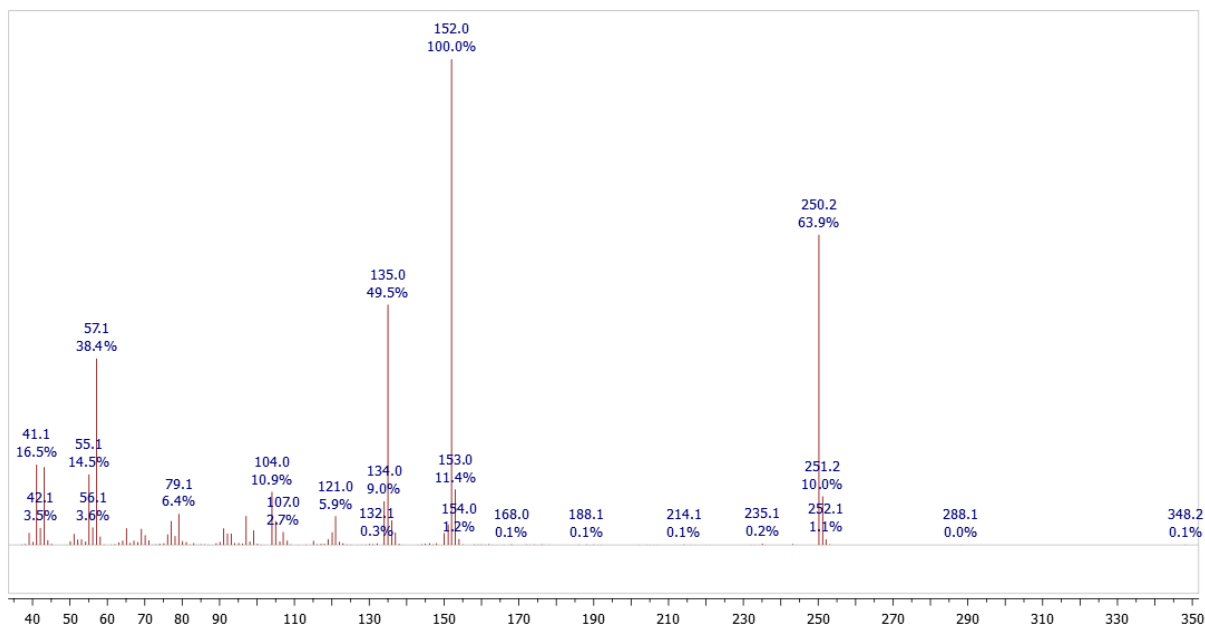
Prilog AC23.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



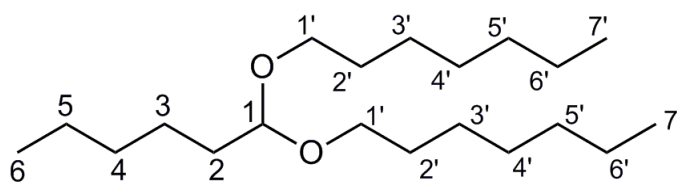
Prilog AC23.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC23**



Prilog AC23.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AC23



Prilog AC23.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC23

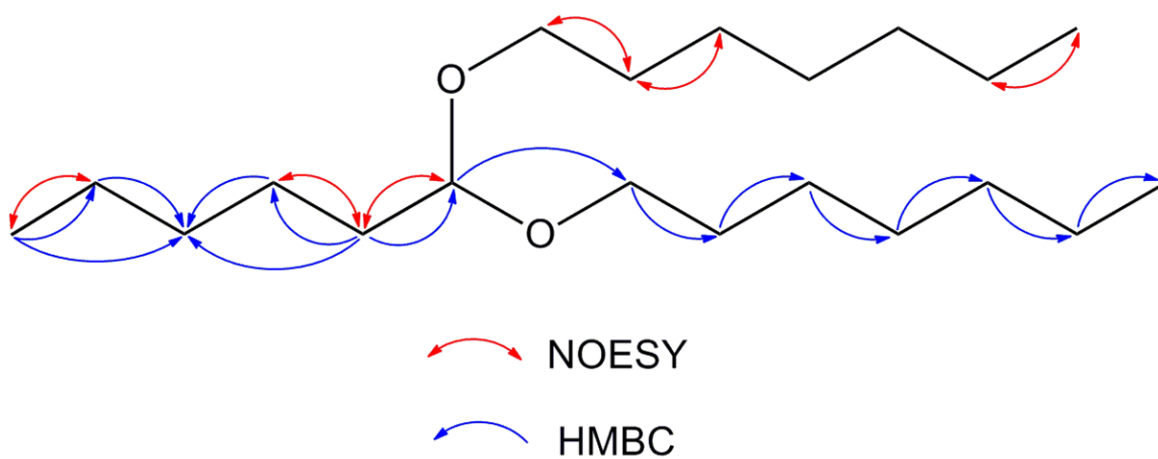


Prilog AC24.1. Struktura i numeracija atoma 1,1-bis(heptiloksi)heksana (**AC24**)

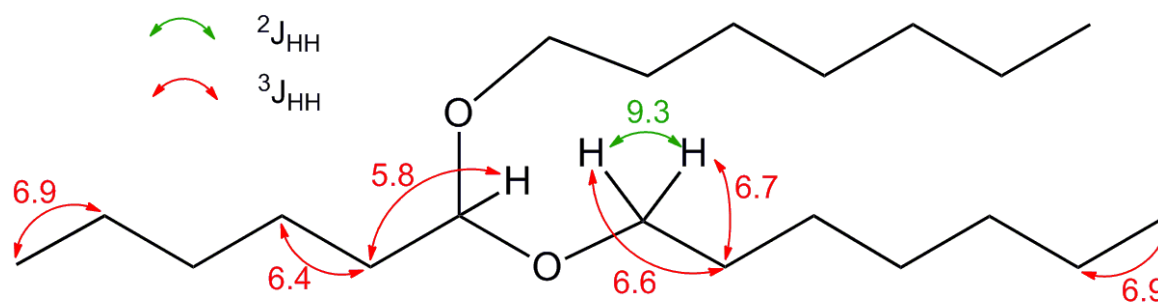
Prilog AC24.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC24** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	4,46 (1 H, t, $^3J_{1,2} = 5,8$)	103,29 (1 C)	2, 3, 1'	2
2	1,60 (2 H, pseudo q, $^3J_{1,2} = 5,8 \approx ^3J_{1,3} = 6,7$) ^d	33,58 (1 C)	1, 3, 4	1, 3
3	1,34 ^e	24,63 (1 C)	1, 2, 4	2
4	1,30 ^e	31,84 (1 C)	3, 5, 6	/
5	1,32 ^e	22,75 (1 C)	4, 6	6
6	0,89 (t, $^3J_{5,6} = 6,9$) ^f	14,13 (1 C)	4, 5	5
1'a	3,40 (2 H, $^2J_{1'a,1'b} = 9,3$, $^3J_{1'a,2'} = 6,7$)	65,56 (2 C)	1, 2', 3'	2', 1'b
1'b	3,56 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,3$, $^3J_{1'b,2'} = 6,6$)		1, 2', 3'	2', 1'a
2'	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1'a,2'} \approx ^3J_{1'b,2'} \approx ^3J_{2',3'} \approx 6,7$) ^d	30,08 (2 C)	1', 3', 4'	1', 3'
3'	1,35 ^e	26,40 (2 C)	1', 2', 4'	2'
4'	1,28 ^e	29,29 (2 C)	3', 5'	/
5'	1,27 ^e	31,99 (2 C)	6'	/
6'	1,28 ^e	22,76 (2 C)	5', 7'	7'
7'	0,88 (t, $^3J_{6',7'} = 6,9$) ^f	14,20 (2 C)	5', 6'	6'

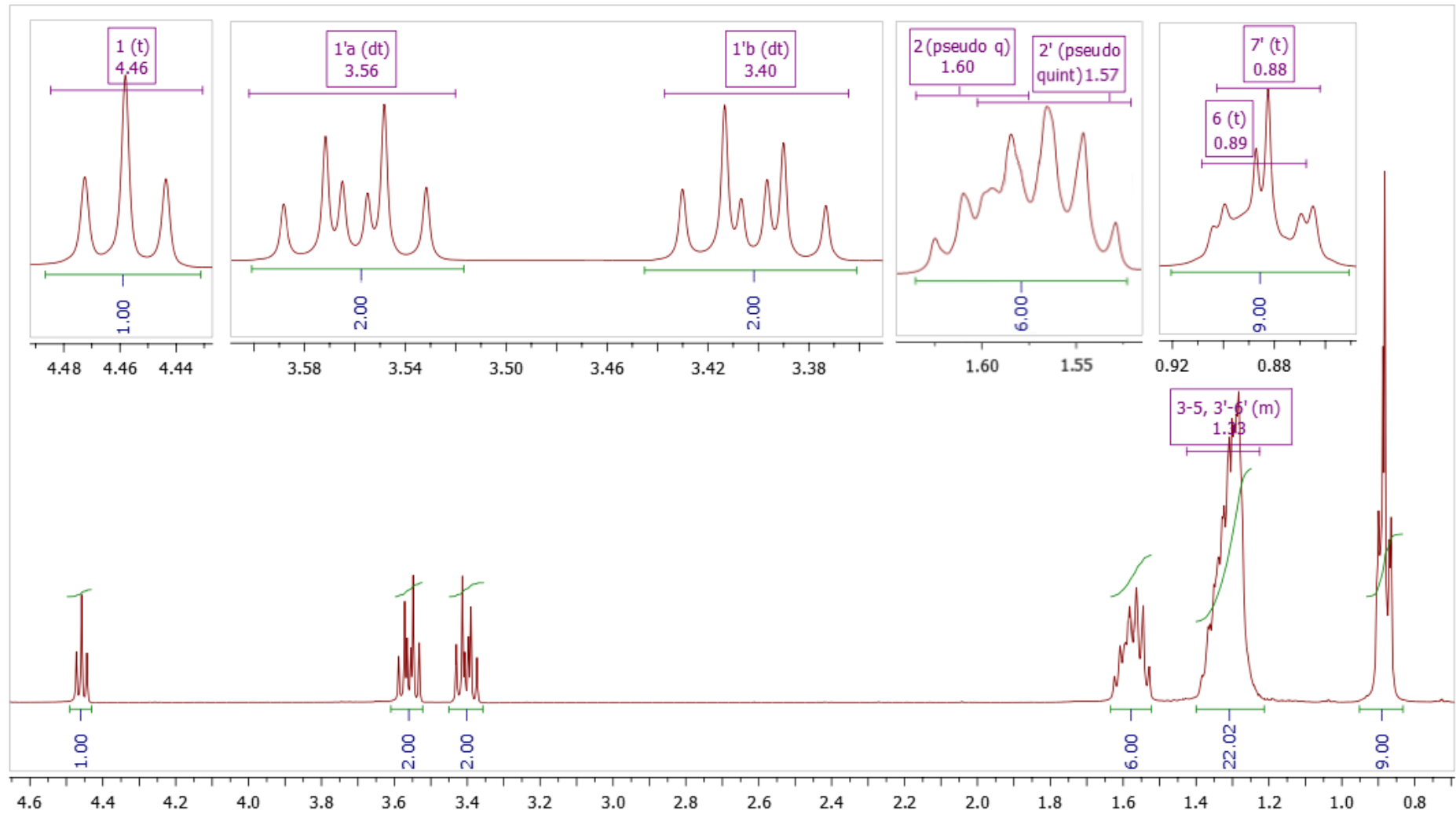
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklapljeni signali (1,52-1,63 ppm, 6 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara. ^ePreklapljeni signali (1,24-1,40 ppm, 22 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara. ^fPreklapljeni signali (0,88, 9 H).



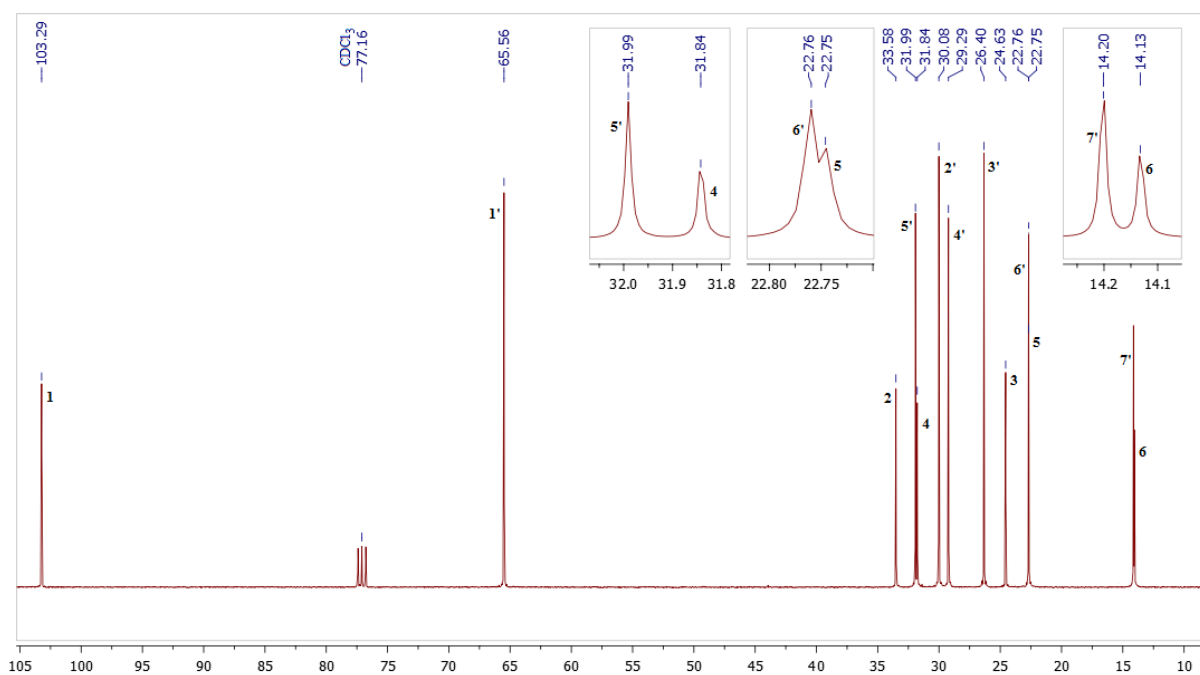
Prilog AC24.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC24**



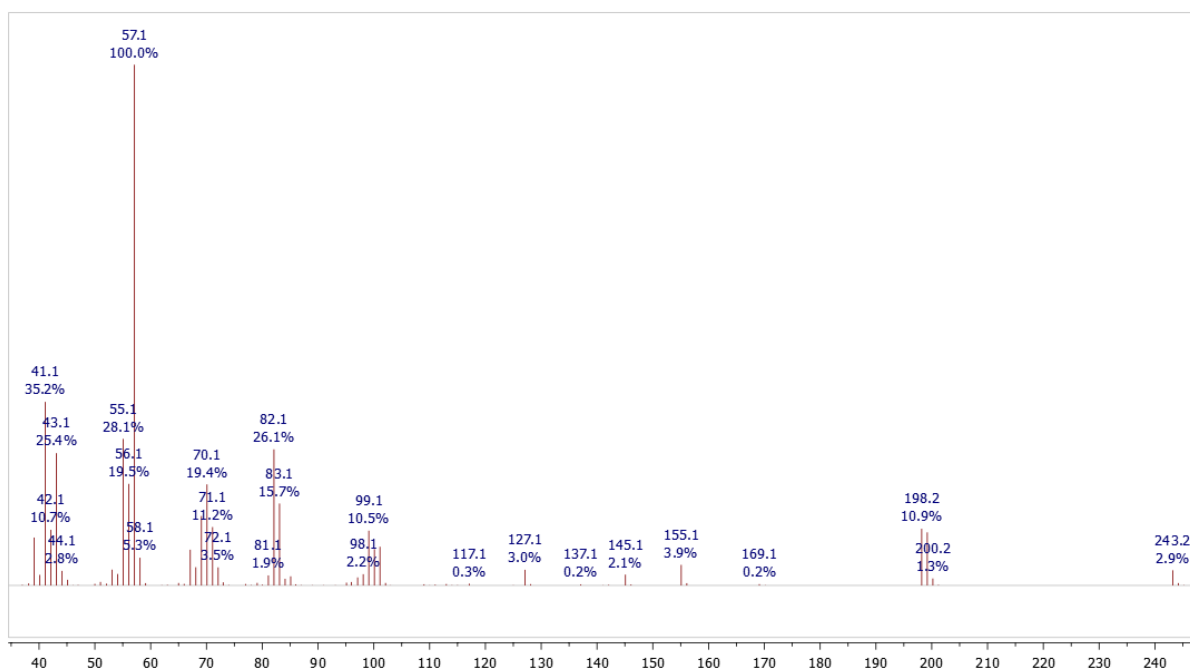
Prilog AC24.4. 1H - 1H konstante sprezanja



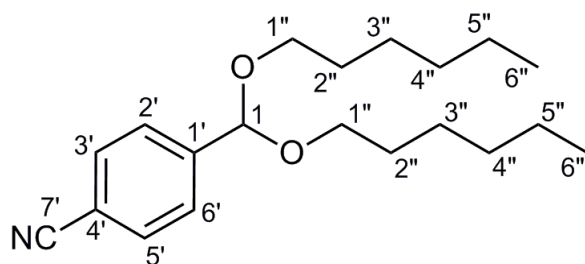
Prilog AC24.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC24**



Prilog AC24.6. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC24**



Prilog AC24.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC24**

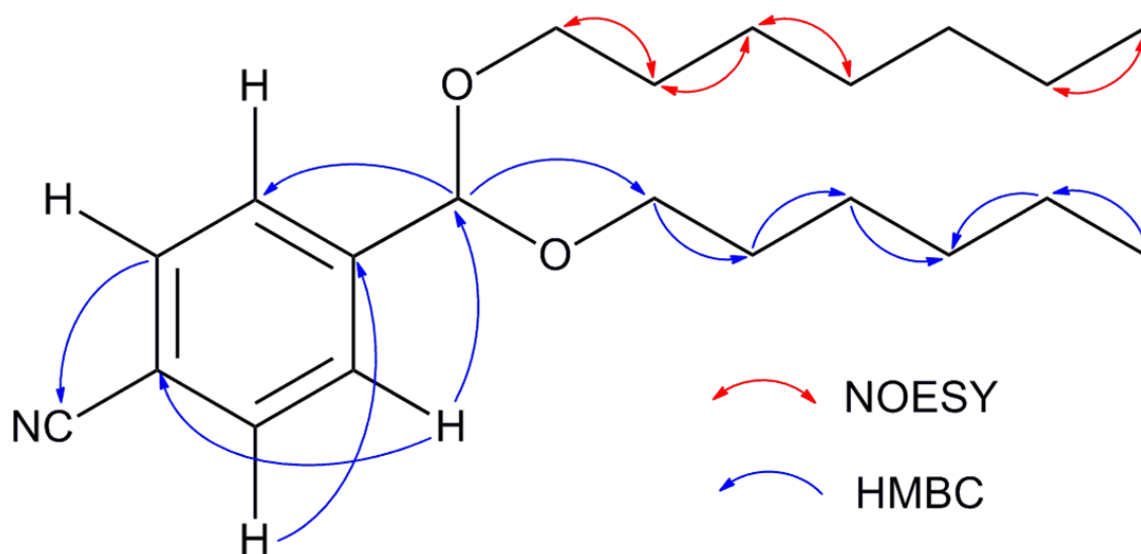


Prilog AC25.1. Struktura i numeracija atoma 4-(bis(hexiloksi)metil)benzonitrila (**AC25**)

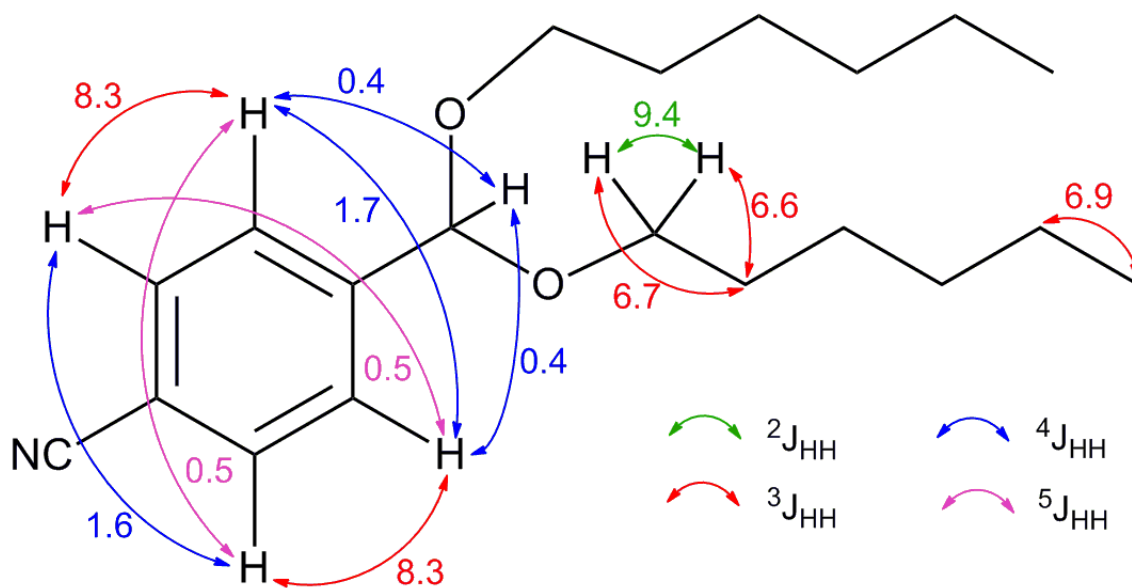
Prilog AC25.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC25** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,52 (1 H, t, $^4J_{1,2'/6'} = 0,4$)	100,4 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	144,4 (1 C)	/	/
2', 6' (AA')	7,59 (2 H, m, AA'BB') ($^3J_{\text{AB}} = 8,3$, $^4J_{\text{AA}'} = 1,7$, $^4J_{\text{BB}'} = 1,6$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,5$, $^4J_{\text{AA}',1} = 0,4$)	127,7 (2 C)	1, 3'/5', 4', (6'/2')	3'/5'
3', 5' (BB')	7,66 (2 H, m, AA'BB') ($^3J_{\text{AB}} = 8,3$, $^4J_{\text{AA}'} = 1,7$, $^4J_{\text{BB}'} = 1,6$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,5$)	132,2 (2 C)	1', (5'/3'), 7'	2'/6'
4'	/	112,2 (1 C)	/	/
7'	/	118,9 (1 C)	/	/
1''a	3,46 (2 H, dt, $^2J_{1''\text{a},1''\text{b}} = 9,4$, $^3J_{1''\text{a},2''} = 6,6$)	65,8 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,50 (2 H, dt, $^2J_{1''\text{a},1''\text{b}} = 9,4$, $^3J_{1''\text{b},2''} = 6,7$)			
2''	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''\text{a},2''} \approx ^3J_{1''\text{b},2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,38 ^d	26,0 (2 C)	1'', 2'', 4'', 5''	2''
4''	1,30 ^d	31,8 (2 C)	5'', 6''	/
5''	1,31 ^d	22,7 (2 C)	4'', 6''	6''
6''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	4'', 5''	5''

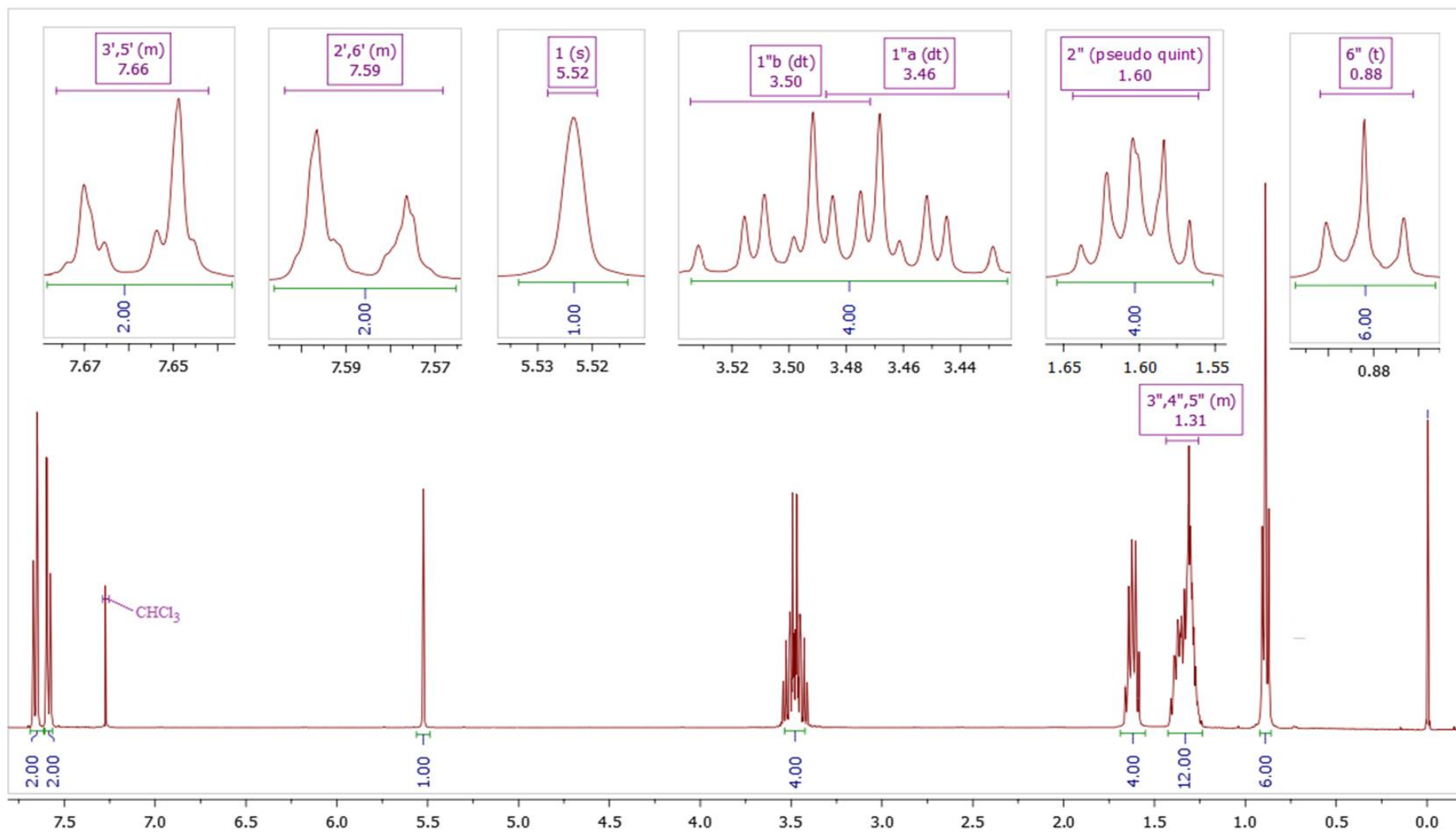
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklapljeni signali (1,22-1,42 ppm, 12 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



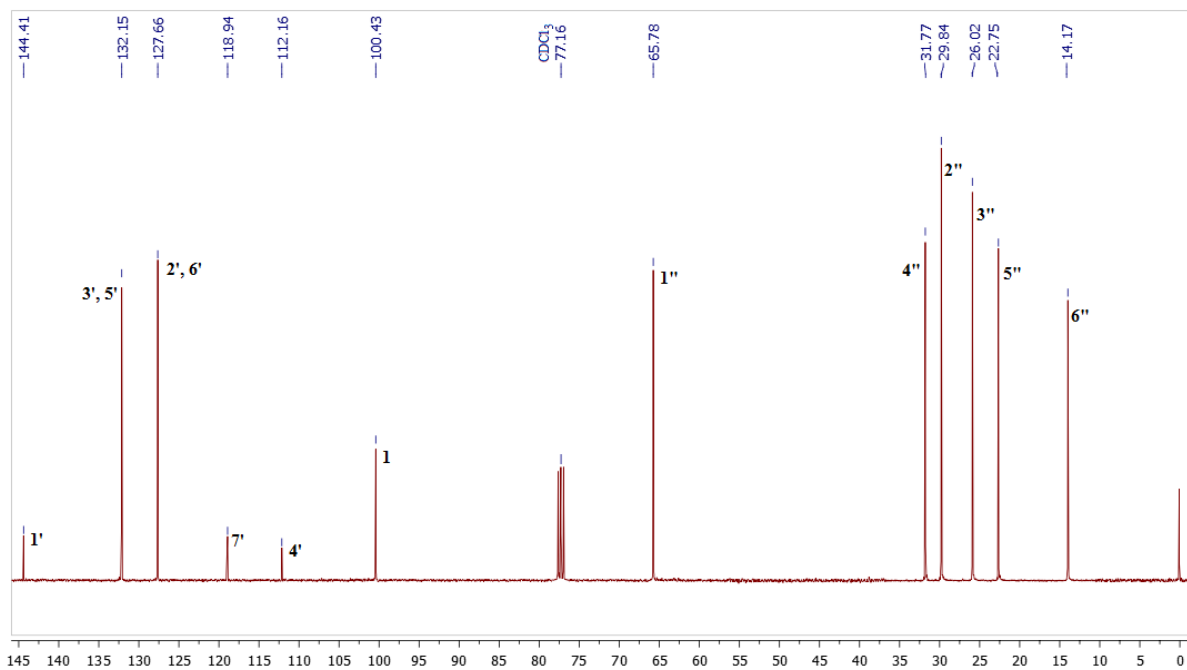
Prilog AC25.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC25**



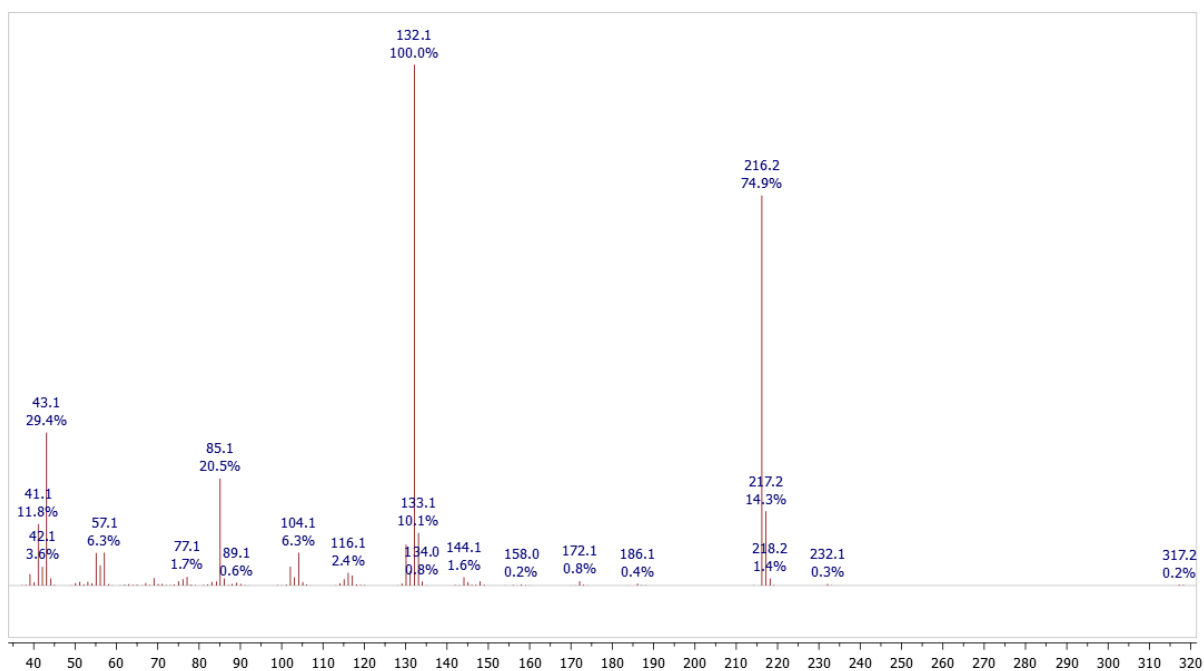
Prilog AC25.4. 1H - 1H konstante sprezanja



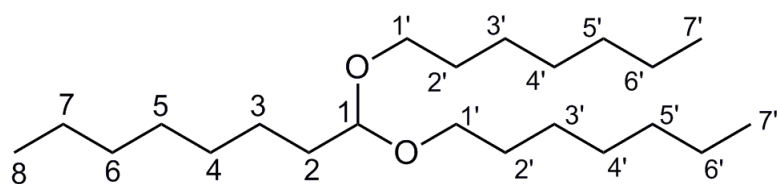
Prilog AC25.5. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC25**



Prilog AC25.6. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja AC25



Prilog AC25.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC25

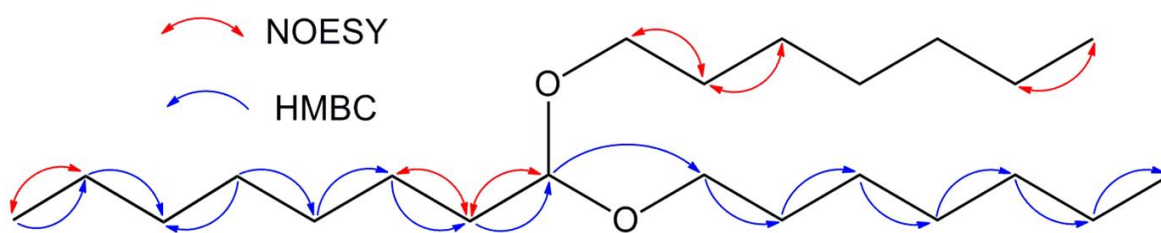


Prilog AC26.1. Struktura i numeracija atoma 1,1-bis(heptiloksi)oktana (AC26)

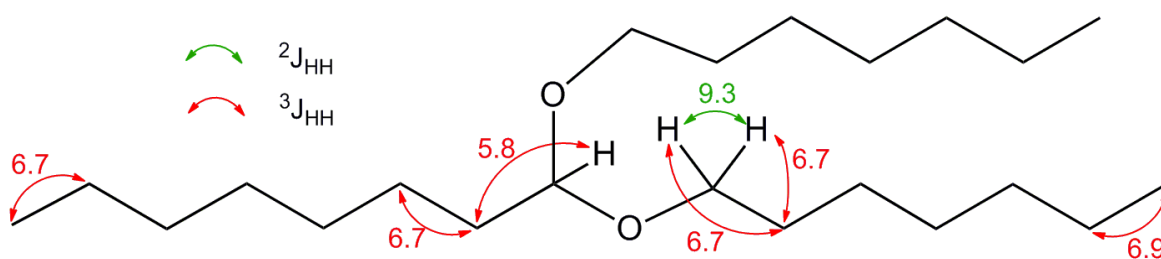
Prilog AC26.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja AC26 (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	4,46 (1 H, t, $^3J_{1,2} = 5,8$)	103,30 (1 C)	3, 1'	2
2	1,60 (2 H, pseudo q, $^3J_{1,2} = 5,8 \approx ^3J_{1,3} = 6,7$) ^d	33,62 (1 C)	1, 3, 4	1, 3
3	1,34 ^e	24,96 (1 C)	1, 2, 4 ^f	2
4	1,31 ^e	29,60 (1 C)	3, 5	/
5	1,29 ^e	29,39 (1 C)	3, 4, 6 ^f	/
6	1,27 ^e	31,95 (1 C)	7 ^f , 8 ^d	/
7	1,29 ^e	22,79 (1 C)	6 ^f , 8 ^f	8 ^f
8	0,88 (3 H, t, $^3J_{5,6} = 6,7$)	14,22 (1 C)	6 ^f , 7 ^f	7 ^f
1'a	3,40 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,3$, $^3J_{1'a,2'} = 6,7$)	65,58 (2 C)	1, 2', 3'	2', 1'b
1'b	3,56 (2 H, dt, $^2J_{1'a,1'b} = 9,3$, $^3J_{1'b,2'} = 6,7$)		1, 2', 3'	2', 1'a
2'	1,57 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1'a,2'} \approx ^3J_{1'b,2'} \approx ^3J_{2',3'} \approx 6,7$) ^d	30,08 (2 C)	1', 3', 4'	1', 3'
3'	1,35 ^e	26,40 (2 C)	1', 2', 4' ^f	2'
4'	1,29 ^e	29,30 (2 C)	3', 5' ^f	/
5'	1,27 ^e	32,00 (2 C)	6' ^f , 7' ^f	/
6'	1,29 ^e	22,77 (2 C)	5' ^f , 7' ^f	7' ^f
7'	0,88 (6 H, t, $^3J_{6',7'} = 6,9$)	14,22 (2 C)	5' ^f , 6' ^f	6' ^f

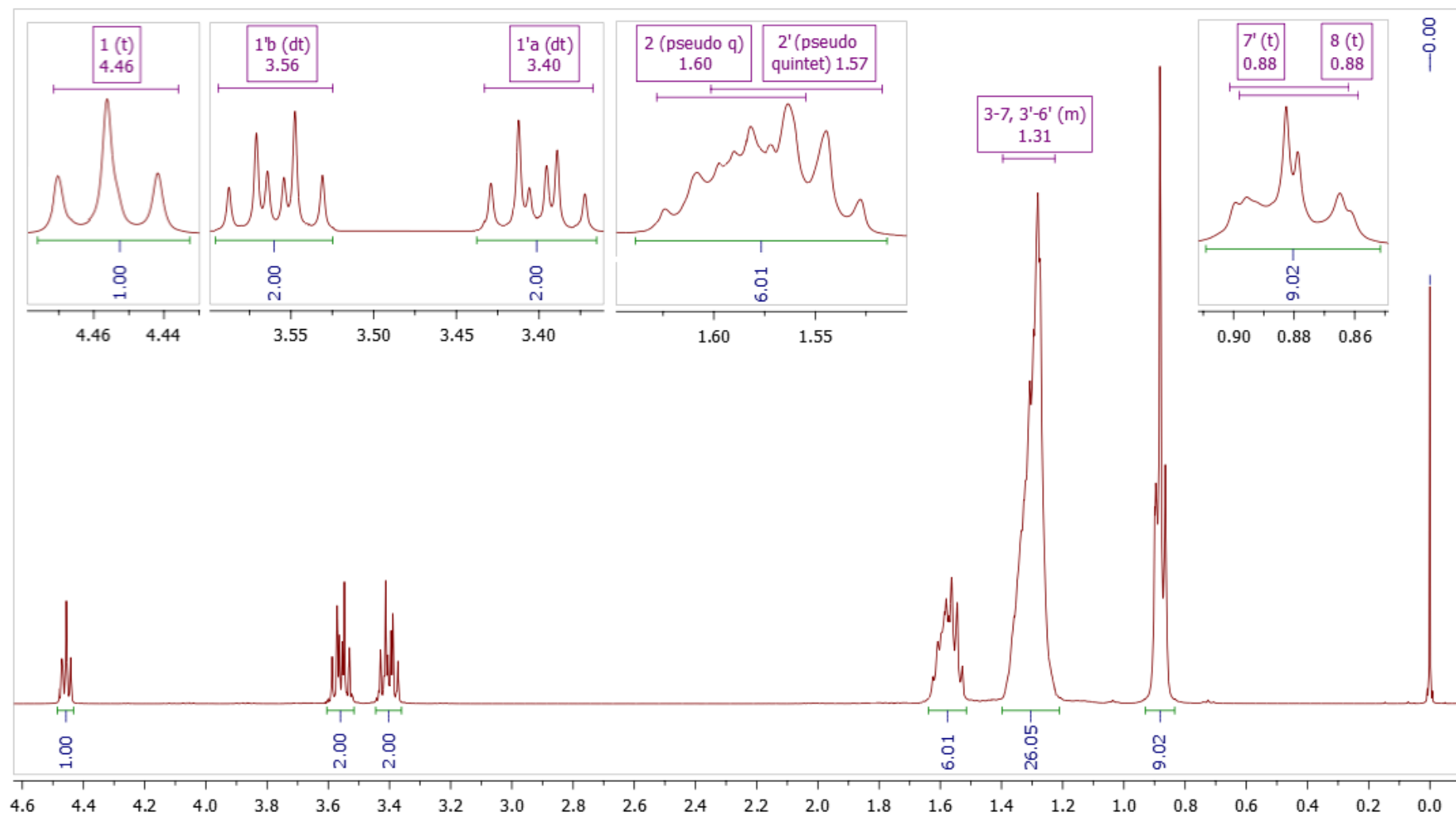
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklapljeni signali (1,52-1,63 ppm, 6 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara. ^ePreklapljeni signali (1,24-1,40 ppm, 26 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklapljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara. ^fIzohronost signala je onemogućila asignaciju HMBC interakcija na konkretan alkil niz.



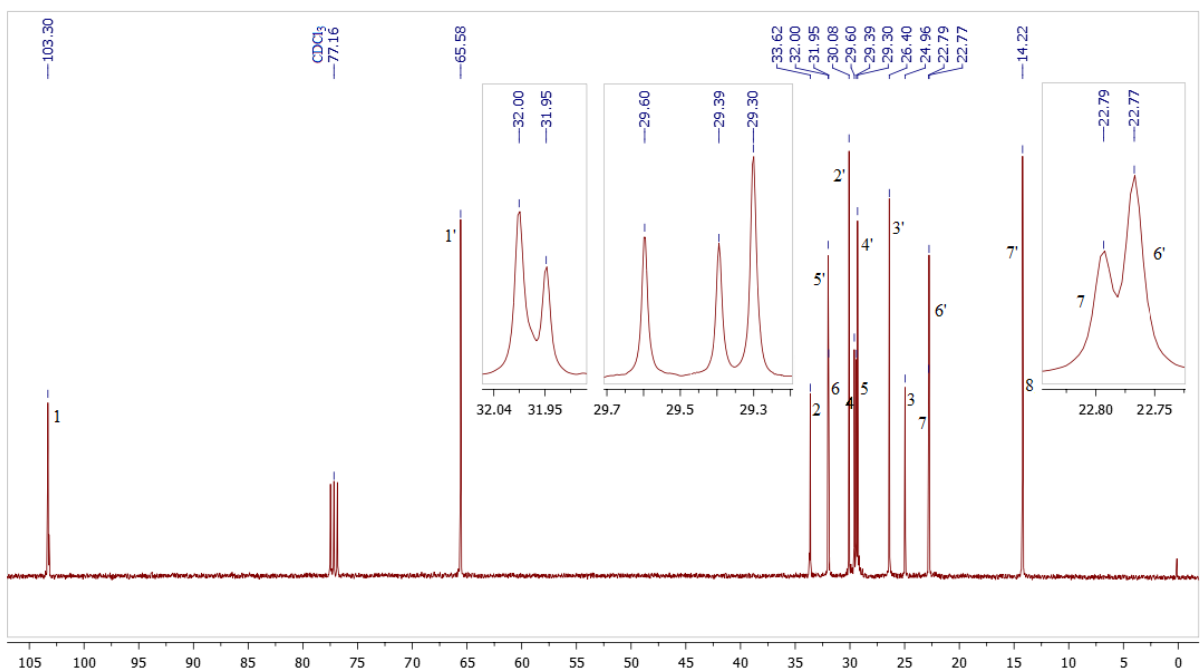
Prilog AC26.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC26**



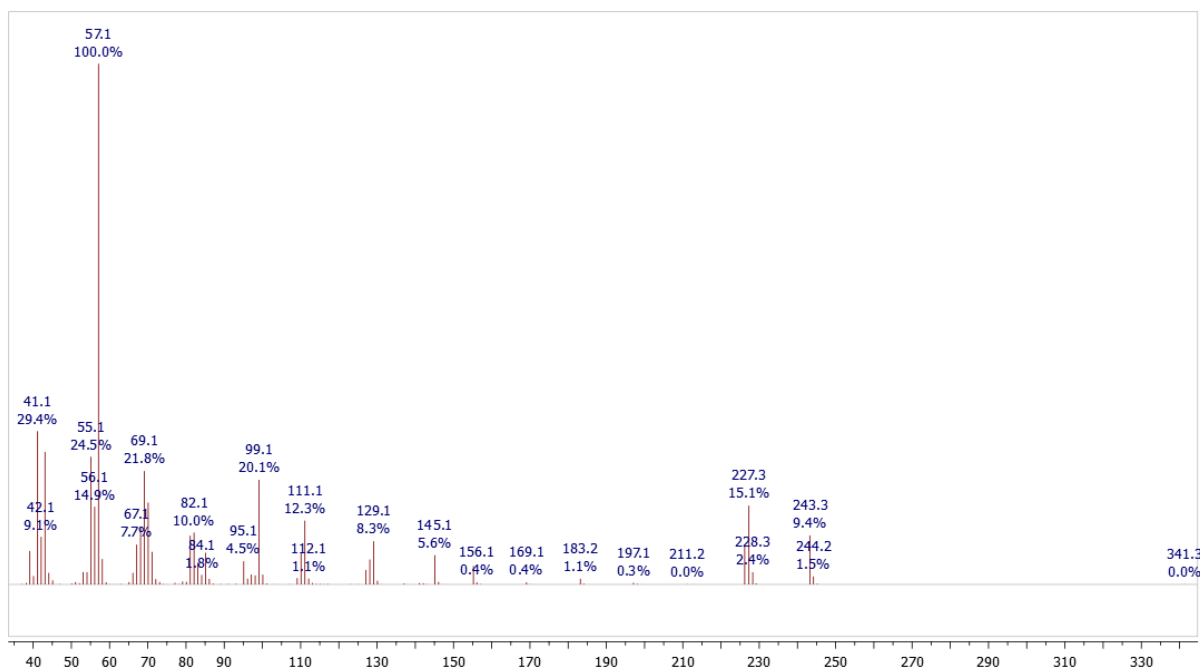
Prilog AC26.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



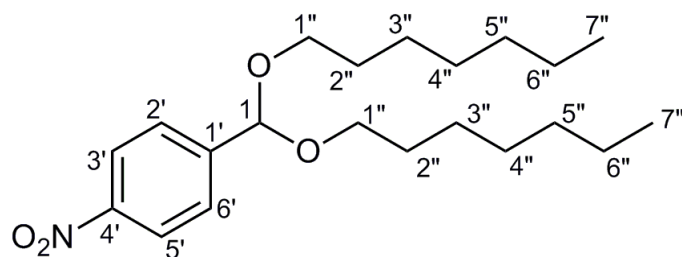
Prilog AC26.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja AC26



Prilog AC26.6. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC26**



Prilog AC26.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC26**

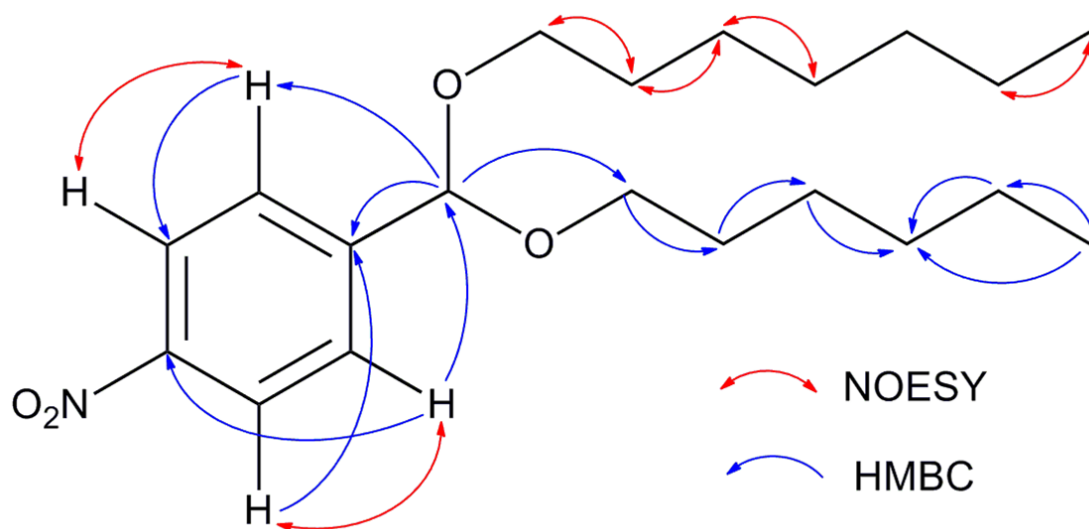


Prilog AC27.1. Struktura i numeracija atoma
1-(bis(heptiloksi)metil)-4-nitrobenzena (**AC27**)

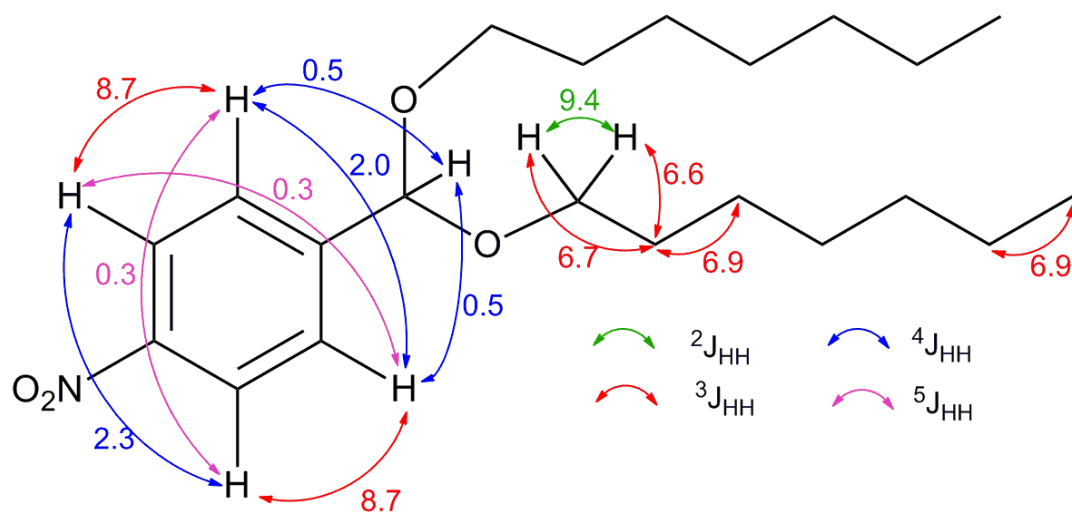
Prilog AC27.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC27** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,57 (1 H, t, $^4J_{1,2'} = ^4J_{1,6'} = 0,5$)	100,3 (1 C)	2', 6', 1''	/
1'	/	146,3 (1 C)	/	/
2', 6' (AA')	7,65 (2 H, m, AA' BB') ($^3J_{\text{AB}} = 8,7$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,0$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,3$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,3$, $^4J_{\text{AA}',1} = 0,5$)	127,9 (2 C)	1, 1', 3'/5', 4', (6'/2')	3'/5'
3', 5' (BB')	8,22 (2 H, m, AA' BB') ($^3J_{\text{AB}} = 8,7$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,0$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,3$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,3$)	123,5 (2 C)	1', 4', (5'/3')	2'/6'
4'	/	148,0 (1 C)	/	/
1''a	3,48 (2 H, dt, $^2J_{1''\text{a},1''\text{b}} = 9,5$, $^3J_{1''\text{a},2''} = 6,7$)	65,8 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,51 (2 H, dt, $^2J_{1''\text{a},1''\text{b}} = 9,5$, $^3J_{1''\text{b},2''} = 6,8$)			
2''	1,60 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''\text{a},2''} \approx ^3J_{1''\text{b},2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C)	1''a, 1''b, 3'', 4''	1''a, 1''b, 3''
3''	1,36 ^d	26,3 (2 C)	2'', 4'', 5''	2'', 4''
4''	1,30 ^d	29,2 (2 C)	3'', 5''	3''
5''	1,28 ^d	31,9 (2 C)	3''	/
6''	1,29 ^d	22,7 (2 C)	5'', 7''	7''
7''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	5'', 6''	6''

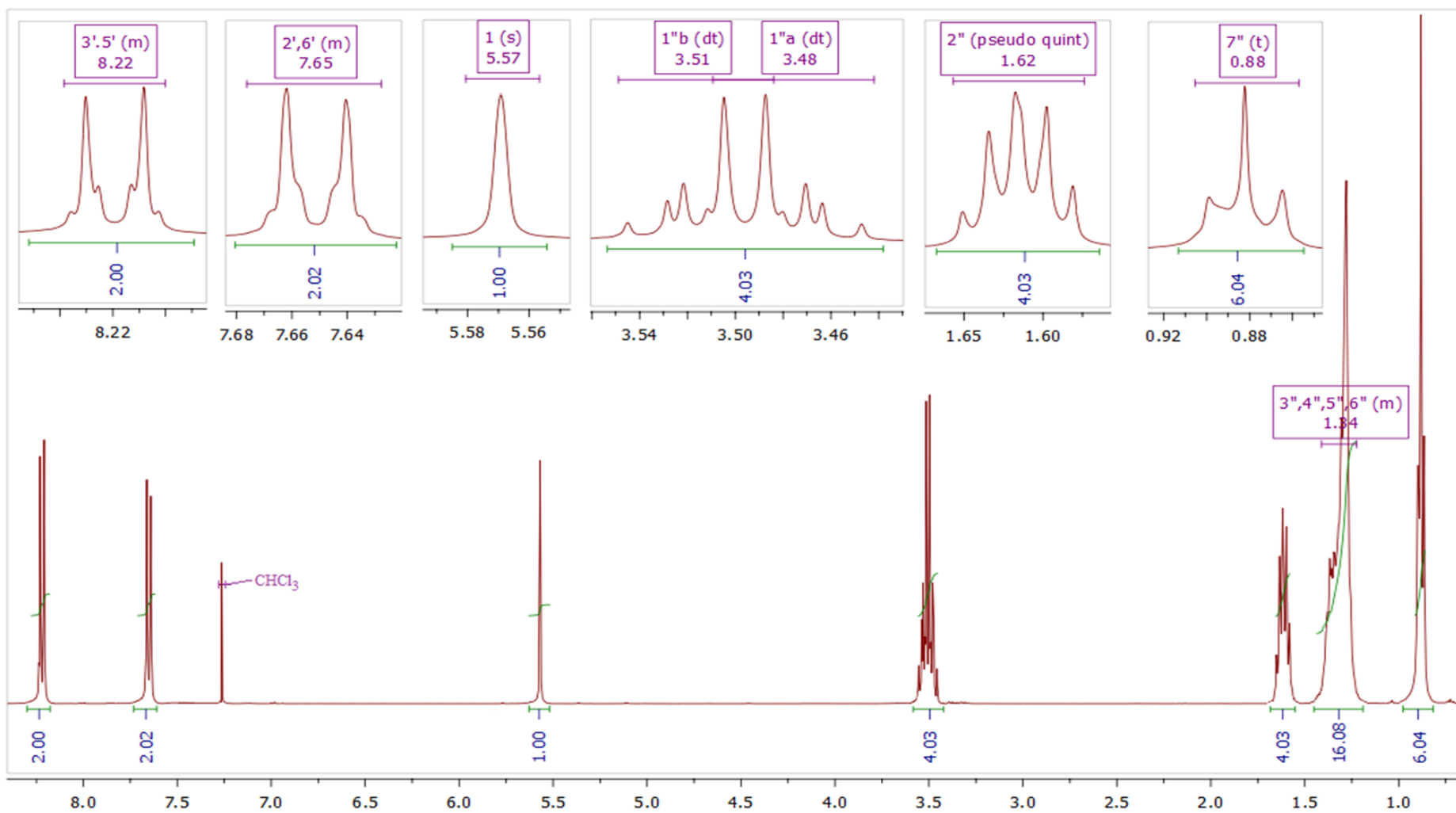
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklopljeni signali (1,23-1,43 ppm, 16 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklopljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



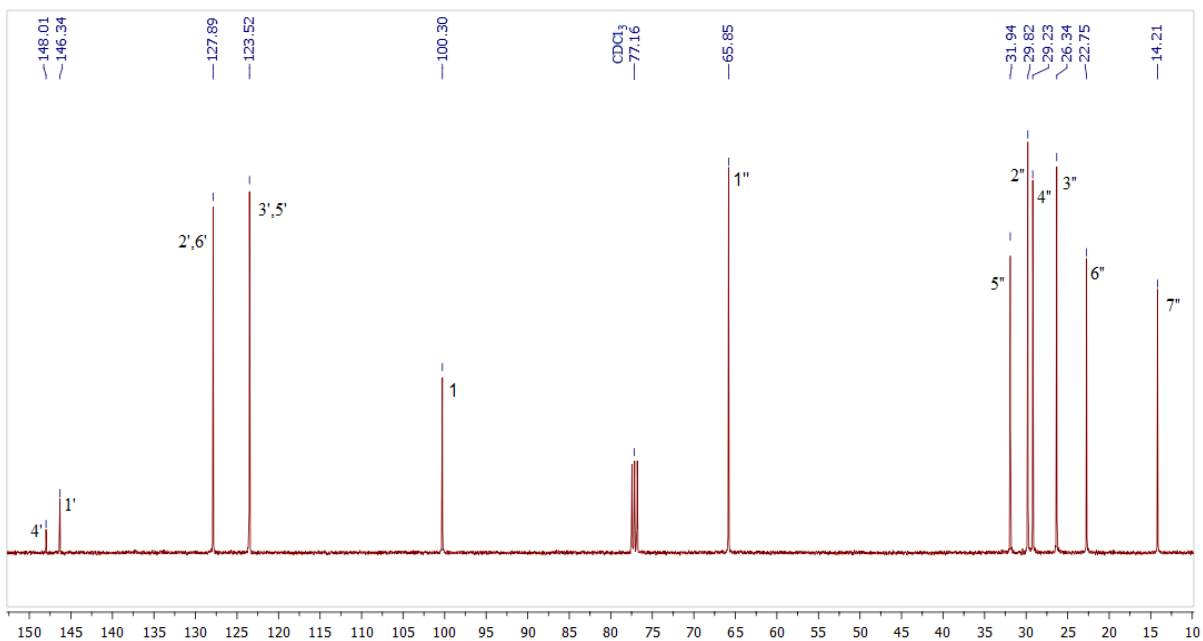
Prilog AC27.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC27**



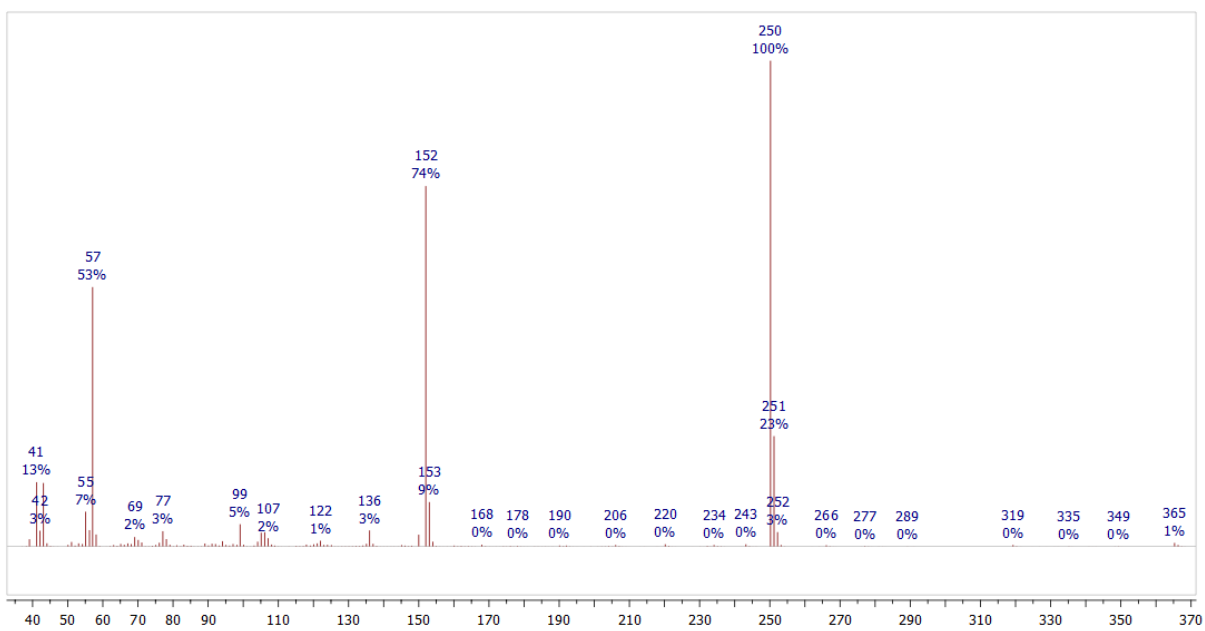
Prilog AC27.4. 1H - 1H konstante sprezanja



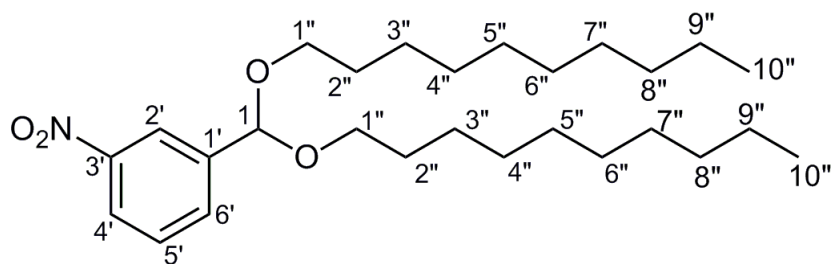
Prilog AC27.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja AC27



Prilog AC27.6. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja AC27



Prilog AC27.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AC27

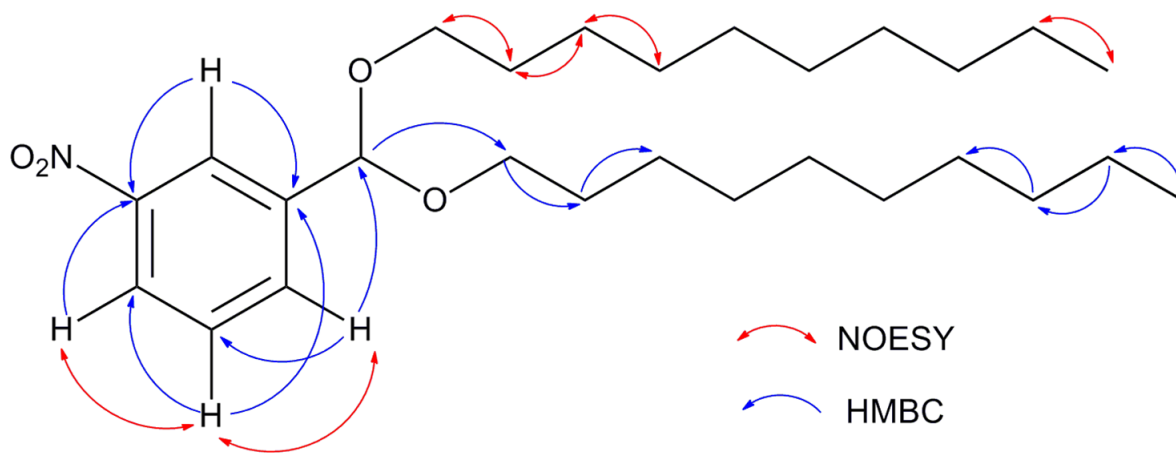


Prilog AC28.1. Struktura i numeracija atoma 1-(bis(deciloksi)metil)-4-nitrobenzena (**AC28**)

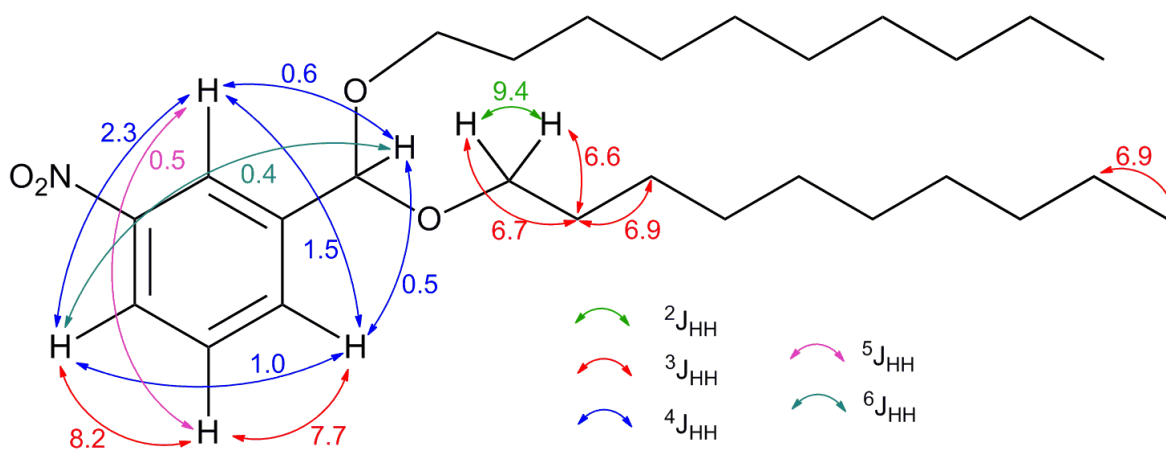
Prilog AC28.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC28** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δH (Integral, m, J (Hz)) ^a	δC	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,57 (1 H, ddd, $^4J_{1,6'} = 0,6$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	100,2 (1 C)	2', 1''	/
1'	/	141,6 (1 C)	/	/
2'	8,34 (1 H, dddd, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{1,2'} = 0,6$, $^5J_{2',5} = 0,5$)	122,1 (1 C)	1, 1', 3', 4'	/
3'	/	148,4 (1 C)	/	/
4'	8,18 (1 H, dddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	123,4 (1 C)	2', 3'	5'
5'	7,54 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^5J_{2',5'} = 0,5$)	129,3 (1 C)	3', 1', 3', 4'	4', 6'
6'	7,81 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,6'} = 0,5$)	133,0 (1 C)	1, 4', 5'	5'
1''a	3,48 (2 H, dt, $^2J_{1'',a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1'',a,2''} = 6,6$)	65,9 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,53 (2 H, dt, $^2J_{1'',a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1'',b,2''} = 6,7$)			
2''	1,62 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1'',a,2''} \approx ^3J_{1'',b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C)	1'', 3'', (4''-6'')	1'', 3''
3''	1,35 ^d	26,4 (2 C)	1'', 2'', (4''-6'')	2'', 4''
4'', 5'', 6''^e	1,28 ^d	29,57 (2 C) ^e 29,72 (2 C) 29,73 (2 C)	3'', 7''	/
7''	1,28 ^d	29,5 (2 C)	8'', 9''	6''
8''	1,27 ^d	32,0 (2 C)	9''	/
9''	1,28 ^d	22,8 (2 C)	8'', 10''	7''
10''	0,88 (6 H, t, $^3J_{6'',7''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	8'', 9''	6''

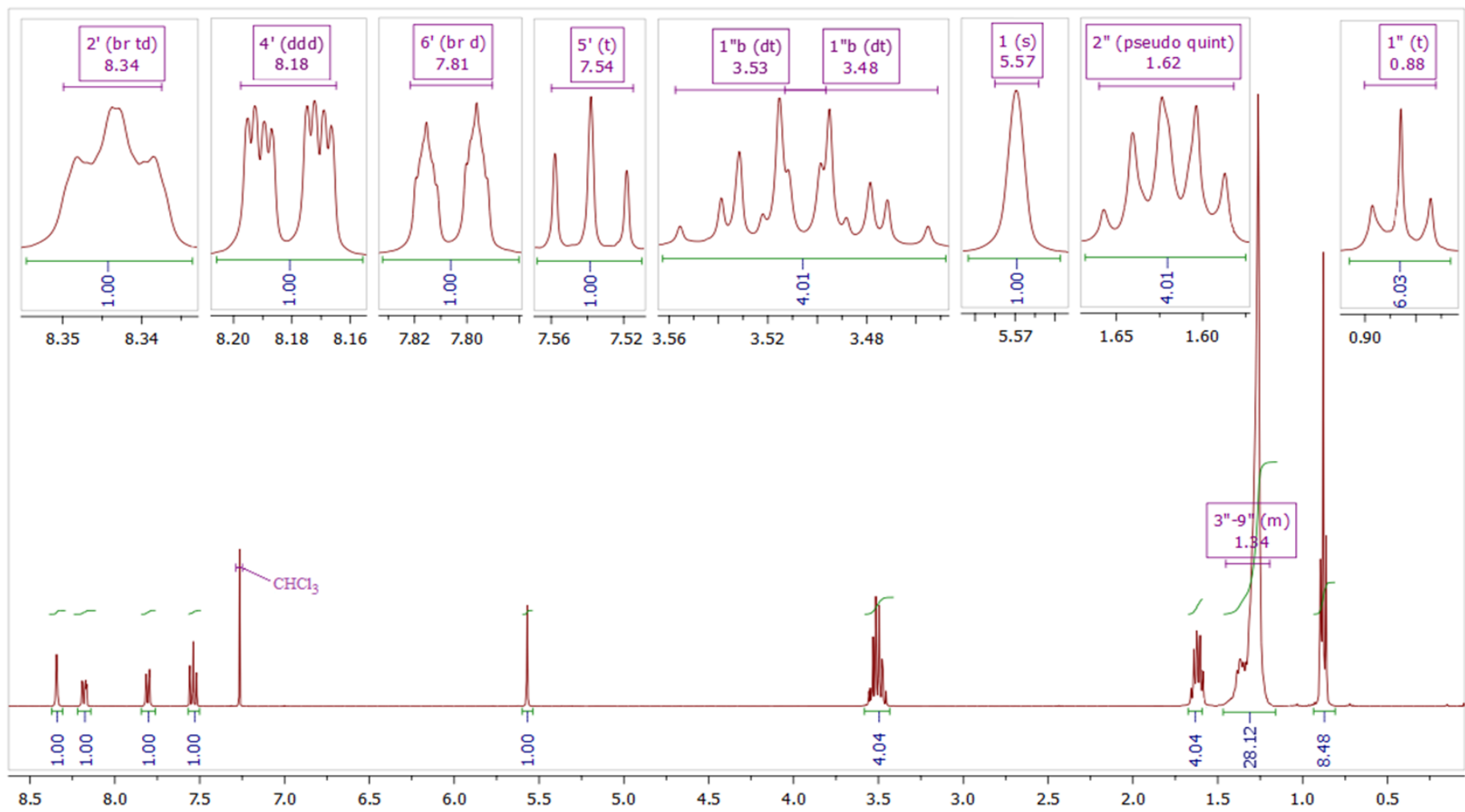
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklopljeni signali (1,23-1,43 ppm, 28 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklopljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara. ^ePreklopljeni HSQC signali. Signali u ^{13}C NMR spektru su veoma bliski.



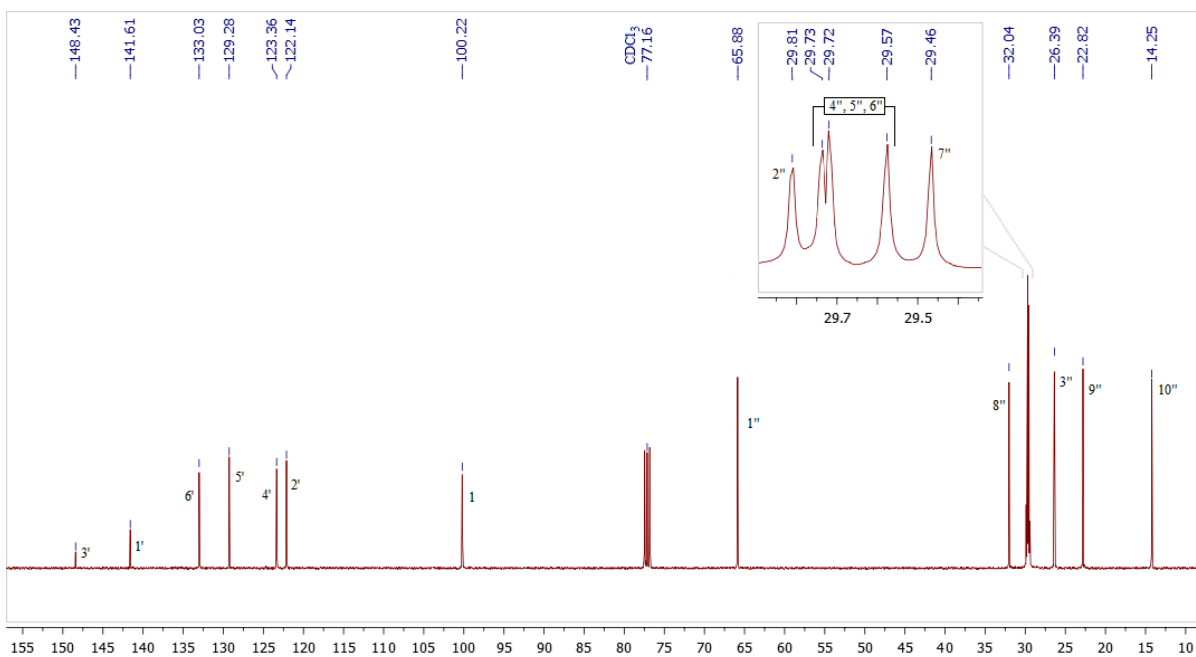
Prilog AC28.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC28**



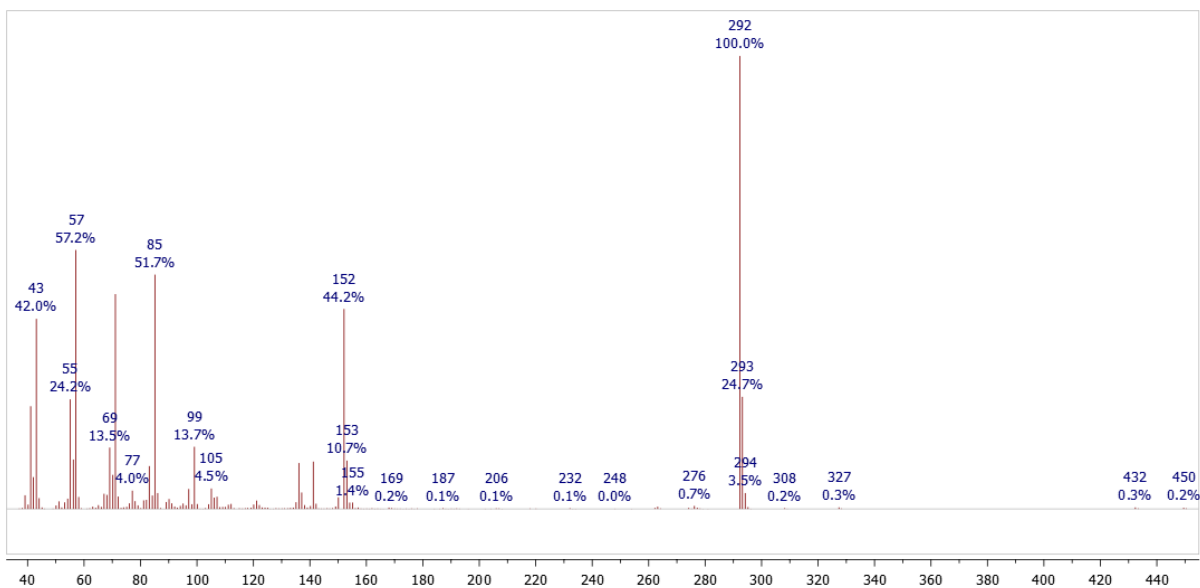
Prilog AC28.4. 1H - 1H konstante sprezanja



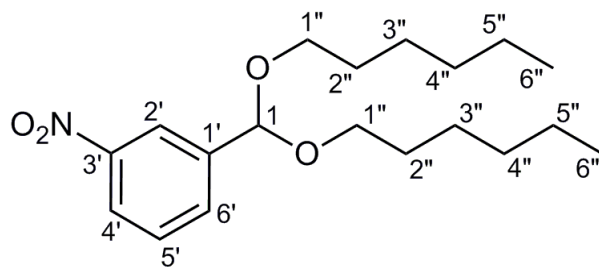
Prilog AC28.5. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC28**



Prilog AC28.6. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AC28**



Prilog AC28.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC28**

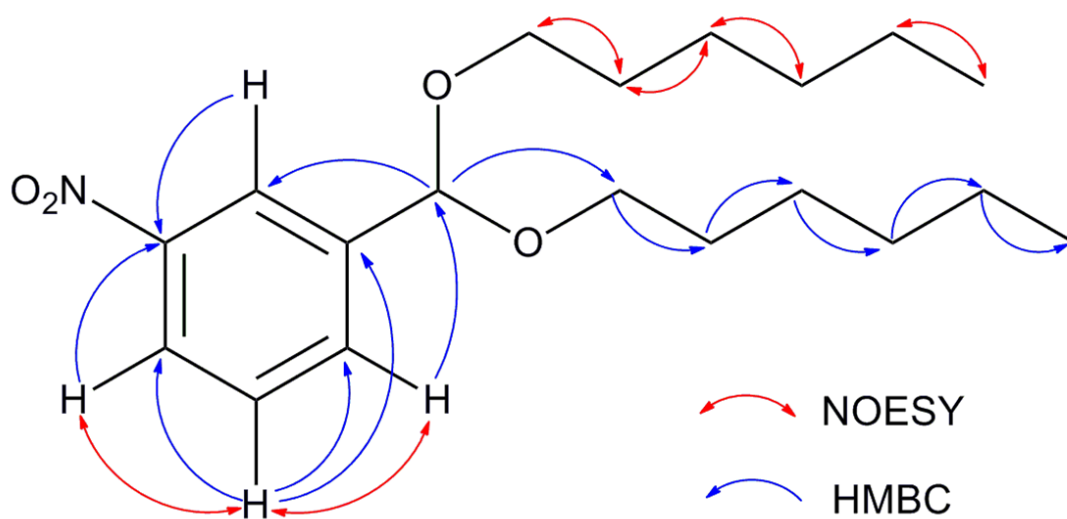


Prilog AC29.1. Struktura i numeracija atoma
1-(bis(hexiloksi)metil)-3-nitrobenzena (**AC29**)

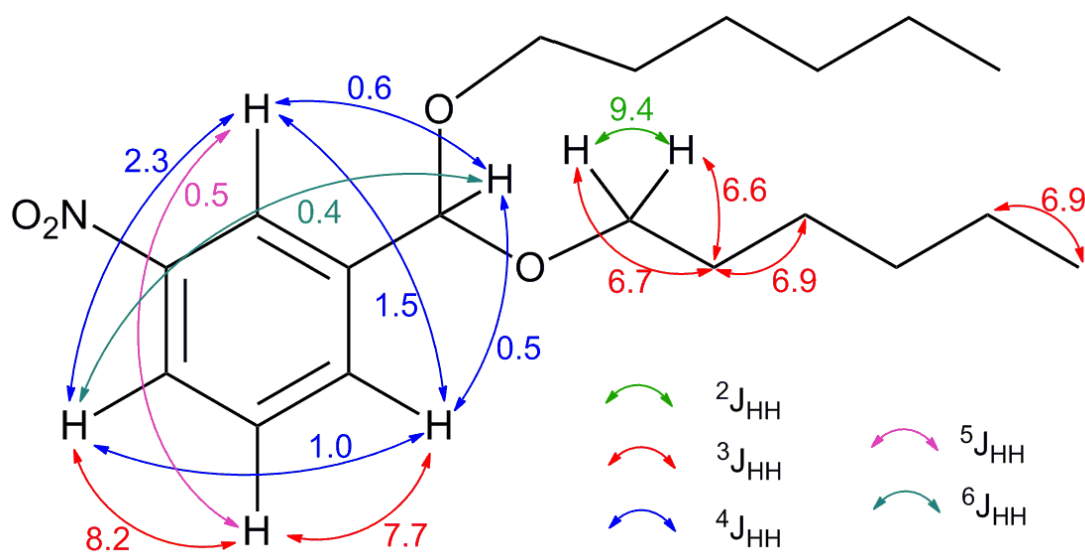
Prilog AC29.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AC29** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (Integral, m, J (Hz)) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	5,57 (1 H, ddd, $^4J_{1,6} = 0,6$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^6J_{1,4'} = 0,4$)	100,2 (1 C)	2', 1''	/
1'	/	141,6 (1 C)	/	/
2'	8,34 (1 H, dddd, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{1,2'} = 0,5$, $^5J_{2',5'} = 0,5$)	122,1 (1 C)	1, 1', 3', 4'	/
3'	/	148,4 (1 C)	/	/
4'	8,18 (1 H, dddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^4J_{2',4'} = 2,3$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,4'} = 0,4$)	123,4 (1 C)	2', 3'	5'
5'	7,54 (1 H, ddd, $^3J_{4',5'} = 8,2$, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^5J_{2',5'} = 0,5$)	129,3 (1 C)	1', 3', 4'	4', 6'
6'	7,81 (1 H, dddd, $^3J_{5',6'} = 7,7$, $^4J_{2',6'} = 1,5$, $^4J_{4',6'} = 1,0$, $^4J_{1,6'} = 0,5$)	133,0 (1 C)	1, 4', 5'	5'
1''a	3,49 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''a,2''} = 6,6$)	65,9 (2 C)	1, 2'', 3''	2''
1''b	3,53 (2 H, dt, $^2J_{1''a,1''b} = 9,4$, $^3J_{1''b,2''} = 6,7$)			
2''	1,62 (4 H, pseudo quintet, $^3J_{1''a,2''} \approx ^3J_{1''b,2''} \approx ^3J_{2'',3''} \approx 6,7$)	29,8 (2 C)	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,38 ^d	26,1 (2 C)	1'', 2'', 4''	2'', 4''
4''	1,30 ^d	31,8 (2 C)	3'', 6''	/
5''	1,31 ^d	22,7 (2 C)	4'', 6''	7''
6''	0,89 (6 H, t, $^3J_{5'',6''} = 6,9$)	14,2 (2 C)	4'', 5''	6''

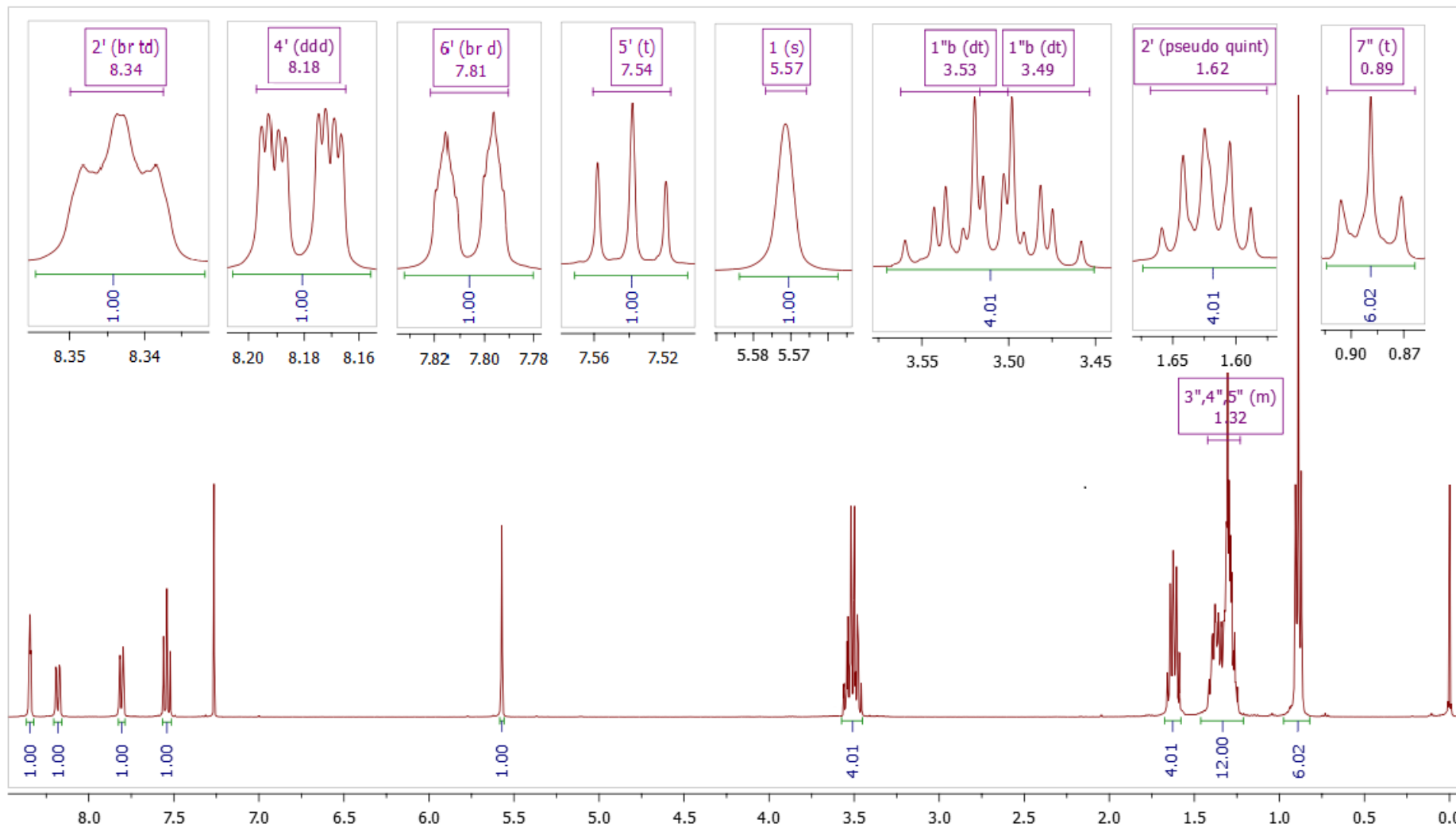
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama. ^dPreklopljeni signali (1,25-1,45 ppm, 12 H). Hemijska pomeranja signala koji su preklopljeni određena su iz HSQC i HMBC spektara.



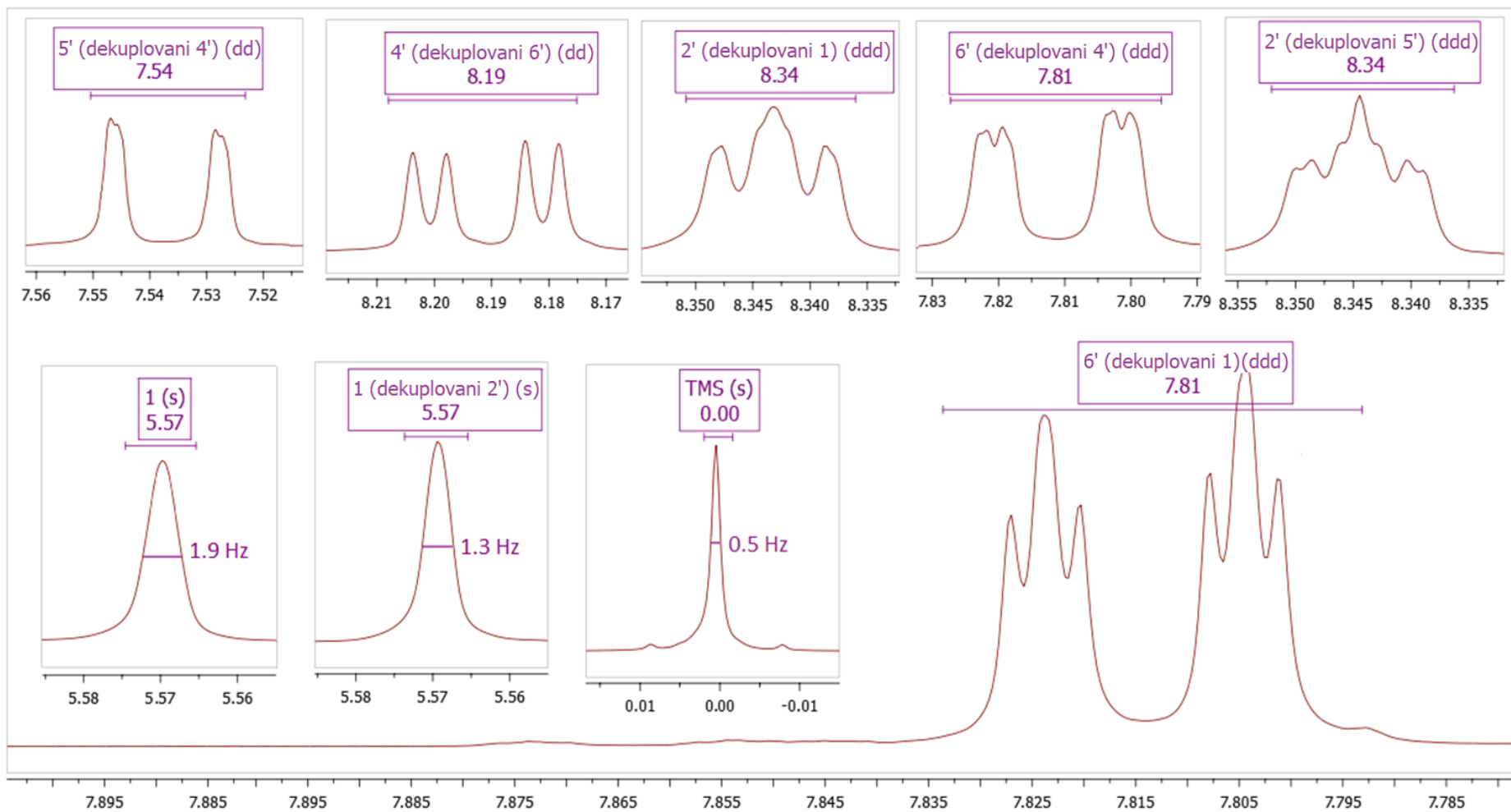
Prilog AC29.3. Ključne HMBC i NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AC29**



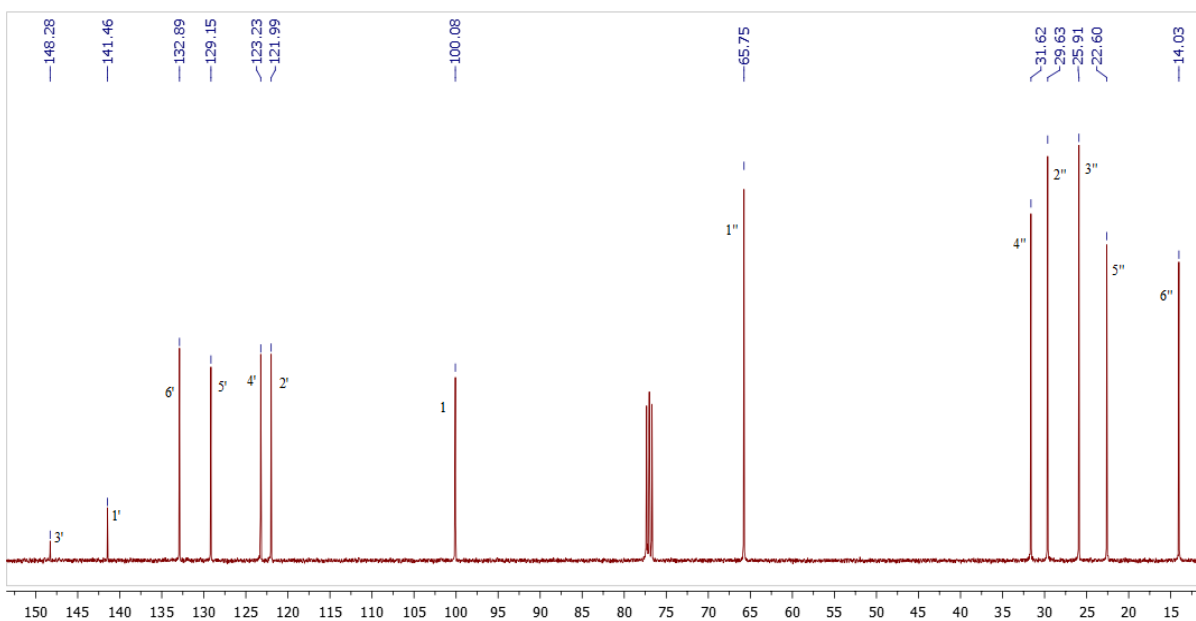
Prilog AC29.4. ^1H - ^1H konstante sprezanja



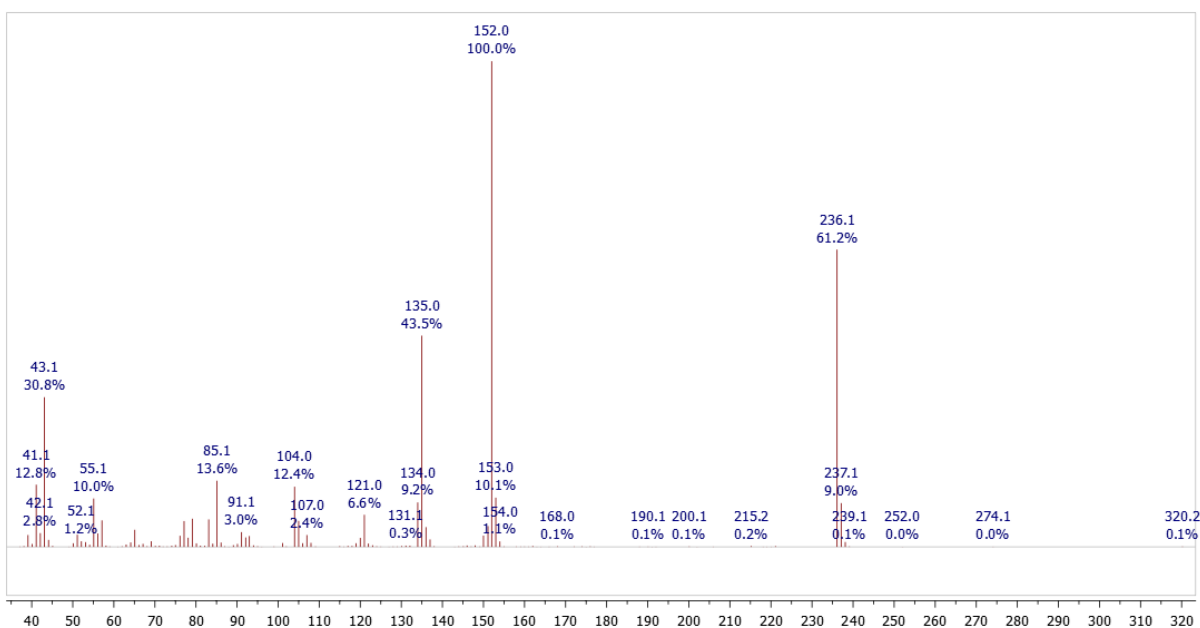
Prilog AC29.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja AC29



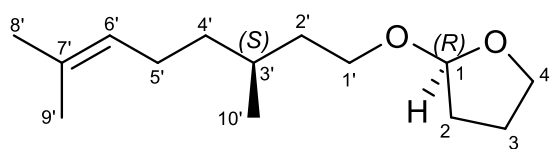
Prilog AC29.6. Uvećanja ^1H NMR spektara dobijenih u eksperimentima selektivnog homodekuplovanja jedinjanja **AC29**



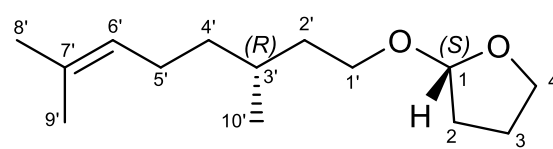
Prilog AC29.7. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **AC29**



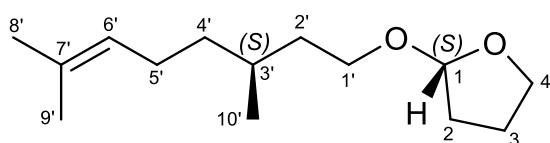
Prilog AC29.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AC29**



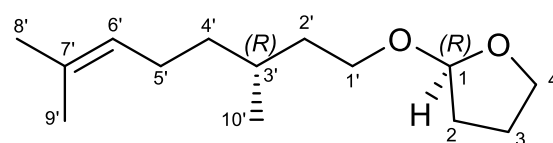
T1a



T1b

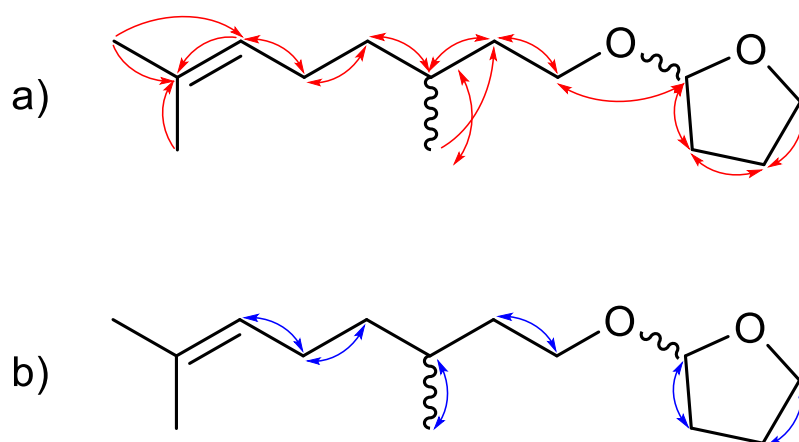


T1c



T1d

Prilog T1.1. Struktura i numeracija atoma dijastereomernih tetrahidrofuranyl-acetala citronelola (**T1a-T1d**)

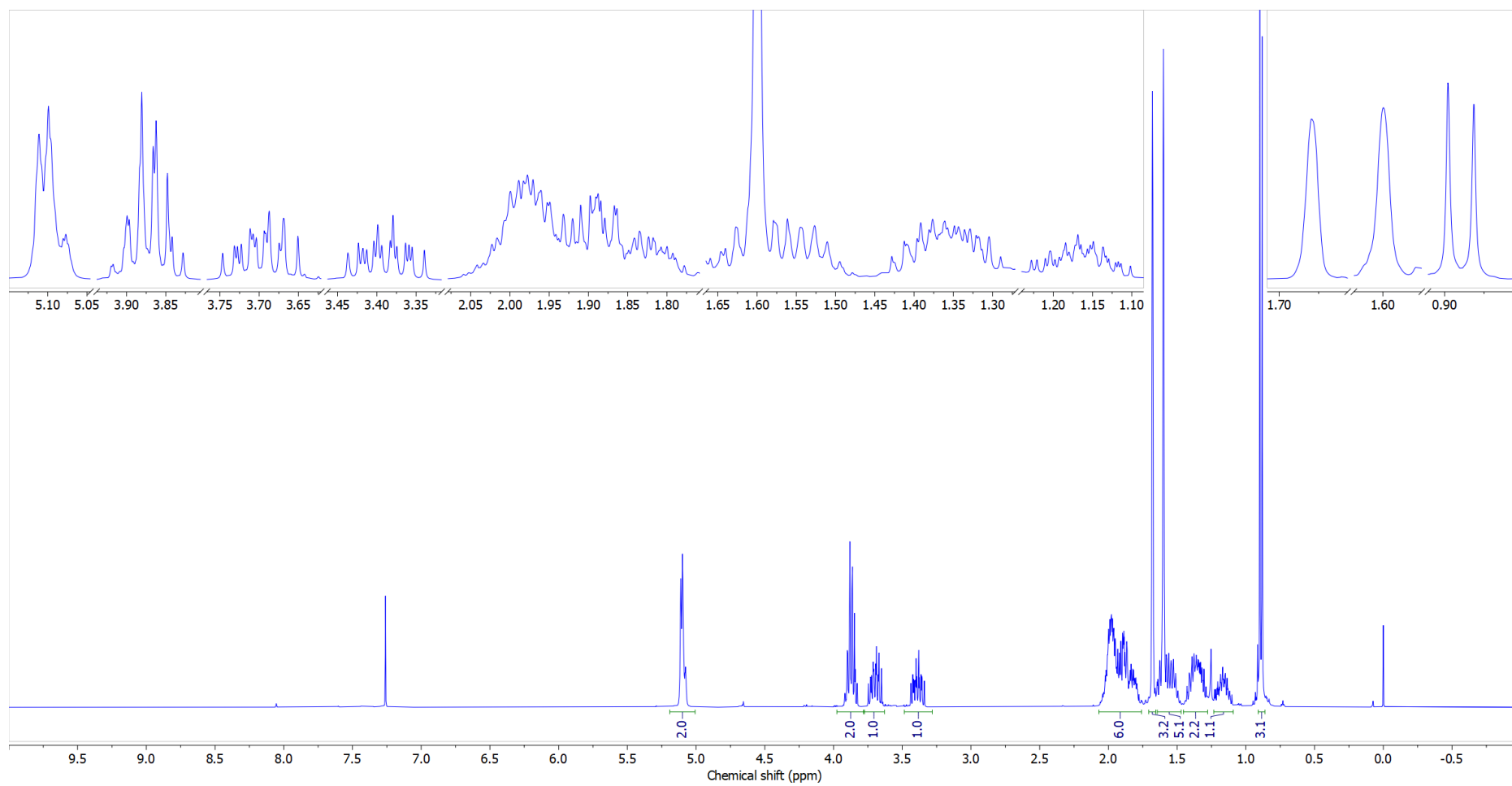


Prilog T1.2. Ključne HMBC i NOESY interakcije za struktarno određivanje jedinjenja **T1a-T1d**

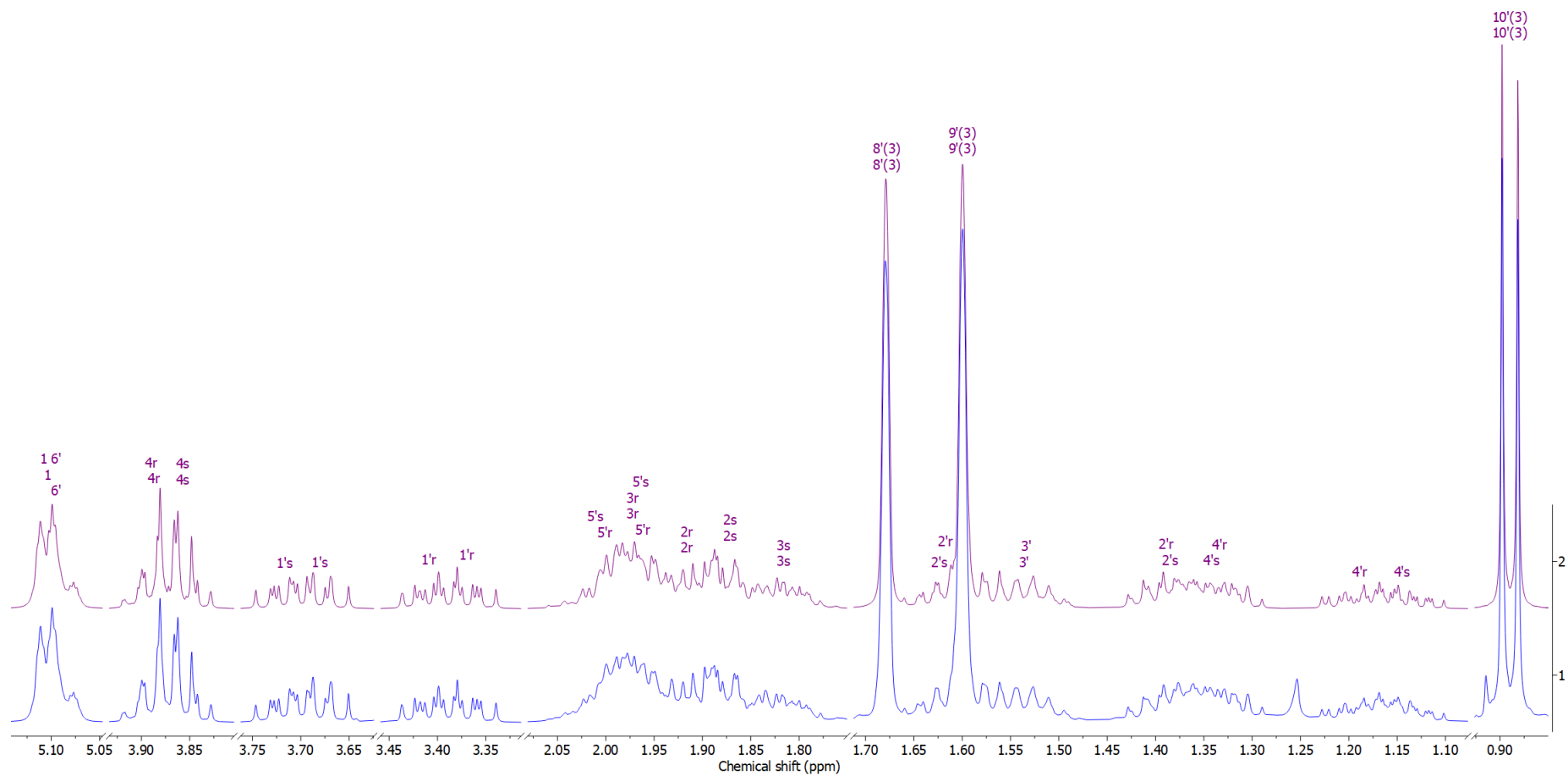
Prilog T1.2. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **T1a-T1d** (CDCl₃), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	T1c/T1d		T1a/T1b		grHMBC ^b	NOESY ^c
	δ_H (m, <i>J</i> (Hz), Integral) ^a	δ_C	δ_H (m, <i>J</i> (Hz), Integral)	δ_C		
1	5,1072 (dd, ³ J _{1,2r} = 5,3, ³ J _{1,2s} = 0,9, 1 H)	103,80	5,1032 (dd, ³ J _{1,2r} = 5,3, ³ J _{1,2s} = 0,9, 1 H)	103,99	2, 3, 4, 1'	2r, 2s
2r	1,9160 (dddd, ² J _{2r,2s} = -11,5, ³ J _{2r,3r} = 8,3, ³ J _{2r,3s} = 10,0, ³ J _{1,2r} = 5,3, 1 H)	23,66	1,9160 (dddd, ² J _{2r,2s} = -11,5, ³ J _{2r,3r} = 8,3, ³ J _{2r,3s} = 10,0, ³ J _{1,2r} = 5,3, 1 H)	23,66	1, 3, 4	1
2s	1,8710 (dddd, ² J _{2r,2s} = -11,5, ³ J _{2s,3r} = 8,5, ³ J _{2s,3s} = 4,0, ³ J _{1,2s} = 0,9, 1 H)		1,8710 (dddd, ² J _{2r,2s} = -11,5, ³ J _{2s,3r} = 8,5, ³ J _{2s,3s} = 4,0, ³ J _{1,2s} = 0,9, 1 H)			
3r	1,9720 (dddd, ² J _{3r,3s} = -11,4, ³ J _{2r,3r} = 8,3, ³ J _{3r,4r} = 7,3, ³ J _{2s,3r} = 8,5, ³ J _{3r,4s} = 5,6, 1 H)	32,47	1,9720 (dddd, ² J _{3r,3s} = -11,4, ³ J _{2r,3r} = 8,3, ³ J _{3r,4r} = 7,3, ³ J _{2s,3r} = 8,5, ³ J _{3r,4s} = 5,6, 1 H)	32,46	2, 4	4r, 4s
3s	1,8158 (dddd, ² J _{3r,3s} = -11,4, ³ J _{3s,4s} = 7,5, ³ J _{2r,3s} = 10,0, ³ J _{3s,4r} = 6,2, ³ J _{2s,3s} = 4,0, 1 H)		1,8158 (dddd, ² J _{3r,3s} = -11,4, ³ J _{3s,4s} = 7,5, ³ J _{2r,3s} = 10,0, ³ J _{3s,4r} = 6,2, ³ J _{2s,3s} = 4,0, 1 H)			
4r	3,8897 (ddd, ² J _{4r,4s} = -8,1, ³ J _{3r,4r} = 7,3, ³ J _{3s,4r} = 6,2, 1 H)	66,91	3,8897 (ddd, ² J _{4r,4s} = -8,1, ³ J _{3r,4r} = 7,3, ³ J _{3s,4r} = 6,2, 1 H)	66,91	1, 3	3r, 3s
4s	3,8570 (ddd, ² J _{4r,4s} = -8,1, ³ J _{3s,4s} = 7,5, ³ J _{3r,4s} = 5,6, 1 H)		3,8570 (ddd, ² J _{4r,4s} = -8,1, ³ J _{3s,4s} = 7,5, ³ J _{3r,4s} = 5,6, 1 H)			
1'r	3,3694 (ddd, ² J _{1'r,1's} = -9,6, ³ J _{1'r,2's} = 7,9, ³ J _{1'r,2'r} = 6,2, 1 H)	65,72	3,4089 (ddd, ² J _{1'r,1's} = -9,7, ³ J _{1'r,2'r} = 7,9, ³ J _{1'r,2's} = 5,5, 1 H)	65,58	1, 2', 3'	2'r, 2's
1's	3,7168 (ddd, ² J _{1'r,1's} = -9,6, ³ J _{1's,2's} = 7,9, ³ J _{1's,2'r} = 6,2, 1 H)		3,6801 (ddd, ² J _{1'r,1's} = -9,7, ³ J _{1's,2'r} = 7,7, ³ J _{1's,2's} = 6,9, 1 H)			
2'r	1,3886 (dddd, ² J _{2'r,2's} = -13,2, ³ J _{2'r,3'} = 8,5, ³ J _{1'r,2'r} = ³ J _{1's,2'r} = 6,2, 1 H)	36,71	1,6008 (dddd, ² J _{2'r,2's} = -13,6, ³ J _{1'r,2'r} = 7,9, ³ J _{1's,2'r} = 7,7, ³ J _{2'r,3'} = 6,5, 1 H)	36,83	1', 3', 4', 10'	1'r, 1's
2's	1,6145 (dddd, ² J _{2'r,2's} = -13,2, ³ J _{1's,2's} = ³ J _{1'r,2's} = 7,9, ³ J _{2's,3'} = 6,5, 1 H)		1,3846 (dddd, ² J _{2'r,2's} = -13,6, ³ J _{2's,3'} = 8,5, ³ J _{1's,2's} = 6,9, ³ J _{1'r,2's} = 5,5, 1 H)			
3'	1,5332 (ddqdd, ³ J _{3',4'r} = 9,2, ³ J _{2'r,3'} = 8,5, ³ J _{3',10'} = 6,7, ³ J _{2's,3'} = 6,5, ³ J _{3',4's} = 5,0, 1 H)	29,70	1,5359 (dqddd, ³ J _{2's,3'} = 8,5, ³ J _{3',10'} = 6,7, ³ J _{2'r,3'} = 6,5, ³ J _{3',4's} = 6,2, ³ J _{3',4'r} = 6,0, 1 H)	29,74	1', 2', 4', 5', 10'	10'
4'r	1,1885 (dddd, ² J _{4'r,4's} = -14,3, ³ J _{3',4'r} = 9,2, ³ J _{4'r,5's} = 7,6, ³ J _{4'r,5'r} = 2,3, 1 H)		1,3336 (dddd, ² J _{4'r,4's} = -14,3, ³ J _{4'r,5's} = 9,8, ³ J _{3',4'r} = 6,0, ³ J _{4'r,5'r} = 5,9, 1 H)			
4's	1,3422 (dddd, ² J _{4'r,4's} = -14,3, ³ J _{4'r,5'r} = 7,4, ³ J _{4's,5's} = 5,6, ³ J _{3',4's} = 5,0, 1 H)	37,36	1,1448 (dddd, ² J _{4'r,4's} = -14,3, ³ J _{4'r,5'r} = 8,1, ³ J _{3',4's} = 6,2, ³ J _{4's,5's} = 4,2, 1 H)	37,18	2', 3', 5', 6', 10'	5'r, 5's
5'r	1,9617 (dddd, ² J _{5'r,5's} = -14,3, ³ J _{5'r,6'} = 7,6, ³ J _{4's,5'r} = 7,4, ³ J _{4'r,5'r} = 2,3, 1 H)		2,0006 (dddd, ² J _{5'r,5's} = -14,3, ³ J _{4's,5'r} = 8,1, ³ J _{5'r,6'} = 7,6, ³ J _{4'r,5'r} = 5,9, 1 H)			
5's	2,0107 (dddd, ² J _{5'r,5's} = -14,3, ³ J _{4'r,5's} = 7,6, ³ J _{5's,6'} = 6,6, ³ J _{4's,5's} = 5,6, 1 H)	25,58	1,9635 (dddd, ² J _{5'r,5's} = -14,3, ³ J _{4'r,5's} = 9,8, ³ J _{5's,6'} = 6,6, ³ J _{4's,5's} = 4,2, 1 H)	25,58	3', 4', 6', 7'	4'r, 4's, 6'
6'	5,0946 (ddq, ³ J _{5'r,6'} = 7,6, ³ J _{5's,6'} = 6,6, ⁴ J _{6',8'} = ⁴ J _{6',9'} = -1,4, 1 H)		5,0946 (ddq, ³ J _{5'r,6'} = 7,6, ³ J _{5's,6'} = 6,6, ⁴ J _{6',8'} = ⁴ J _{6',9'} = -1,4, 1 H)			
7'	/	131,22	/	131,21	/	/
8'	1,6790 (dq, ⁴ J _{6',8'} = -1,4, ⁴ J _{8',9'} = -0,8, 3 H)	25,85	1,6790 (dq, ⁴ J _{6',8'} = -1,4, ⁴ J _{8',9'} = -0,8, 3 H)	25,85	4', 6', 7', 9'	/
9'	1,5996 (dq, ⁴ J _{6',9'} = -1,4, ⁴ J _{8',9'} = -0,8, 3 H)	17,75	1,5996 (dq, ⁴ J _{6',9'} = -1,4, ⁴ J _{8',9'} = -0,8, 3 H)	17,75	5', 6', 7', 8'	/
10'	0,8898 (d, ³ J _{3',10'} = 6,7, 3 H)	19,57	0,8898 (d, ³ J _{3',10'} = 6,7, 3 H)	19,72	2', 3', 4'	3'

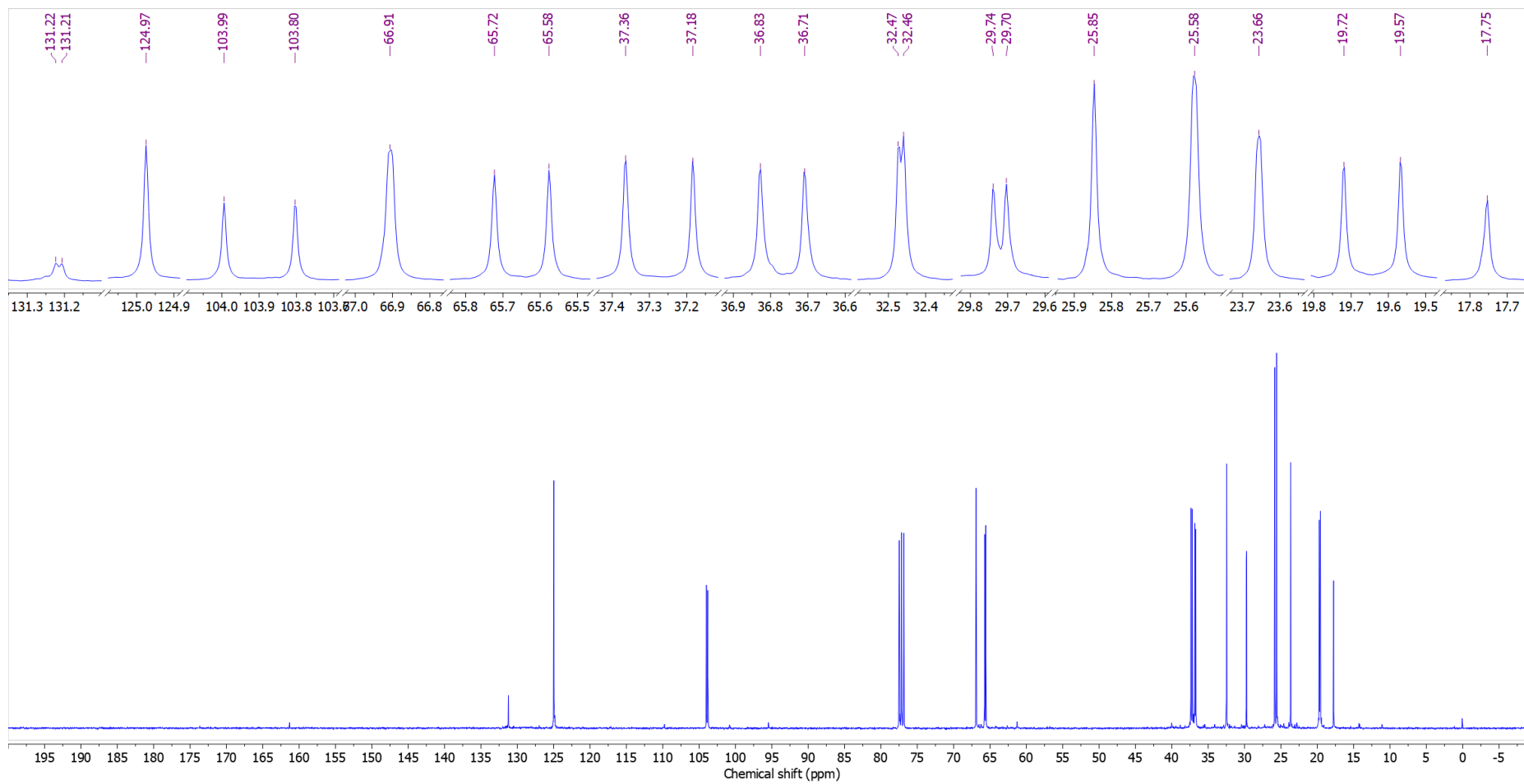
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utućjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



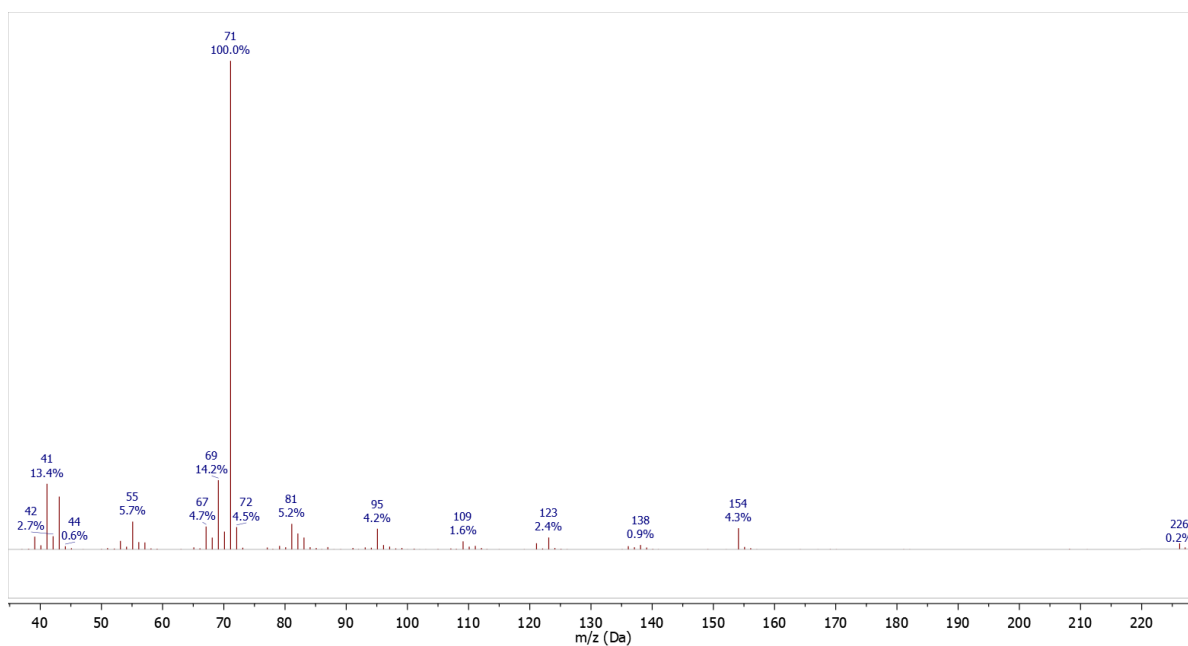
Prilog T1.4. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše jedinjenja **T1a-T1d**



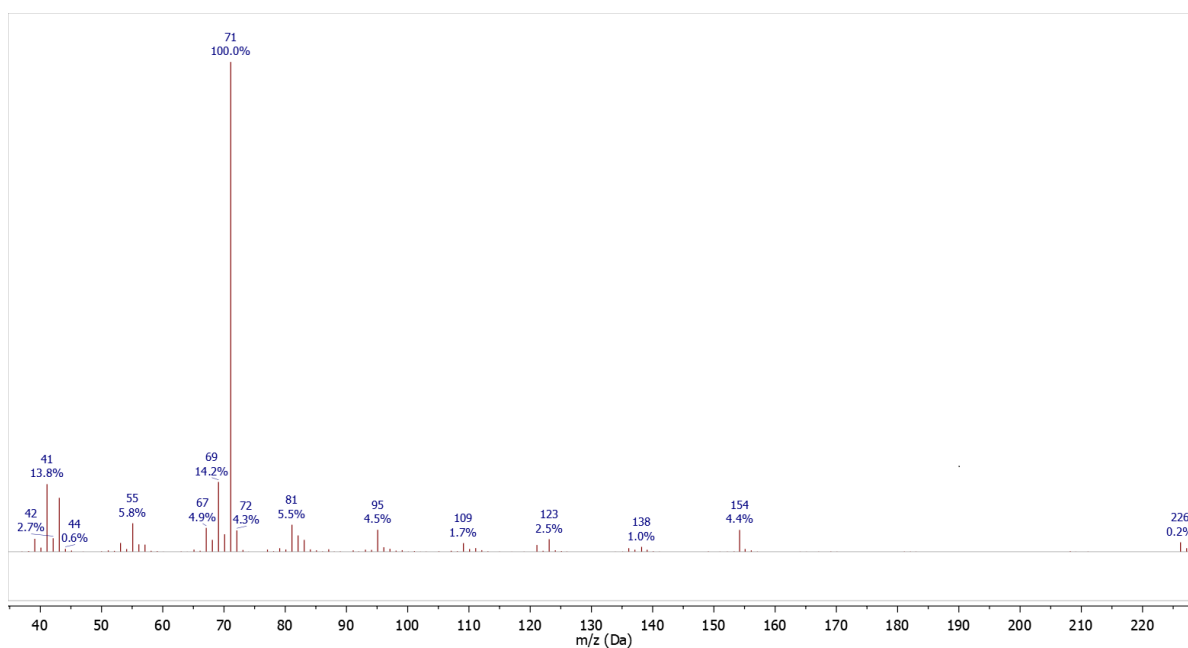
Prilog T1.5. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar ekvimolarne smeše jedinjenja **T1a-T1d**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar ekvimolarne smeše jedinjenja **T1a-T1d**



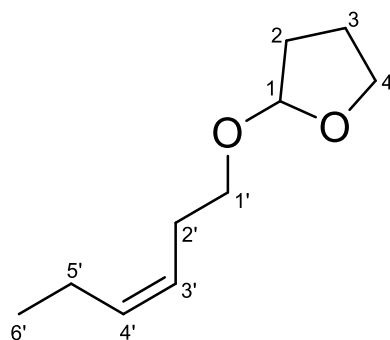
Prilog T1.6. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar ekvimolarne smeše jedinjenja **T1a-T1d**



Prilog T1.7. EI (70 eV) Maseni spektar dijastereomera jedinjenja **T1** (RI 1553)



Prilog T1.8. EI (70 eV) Maseni spektar dijastereomera jedinjenja **T1** (RI 1554)

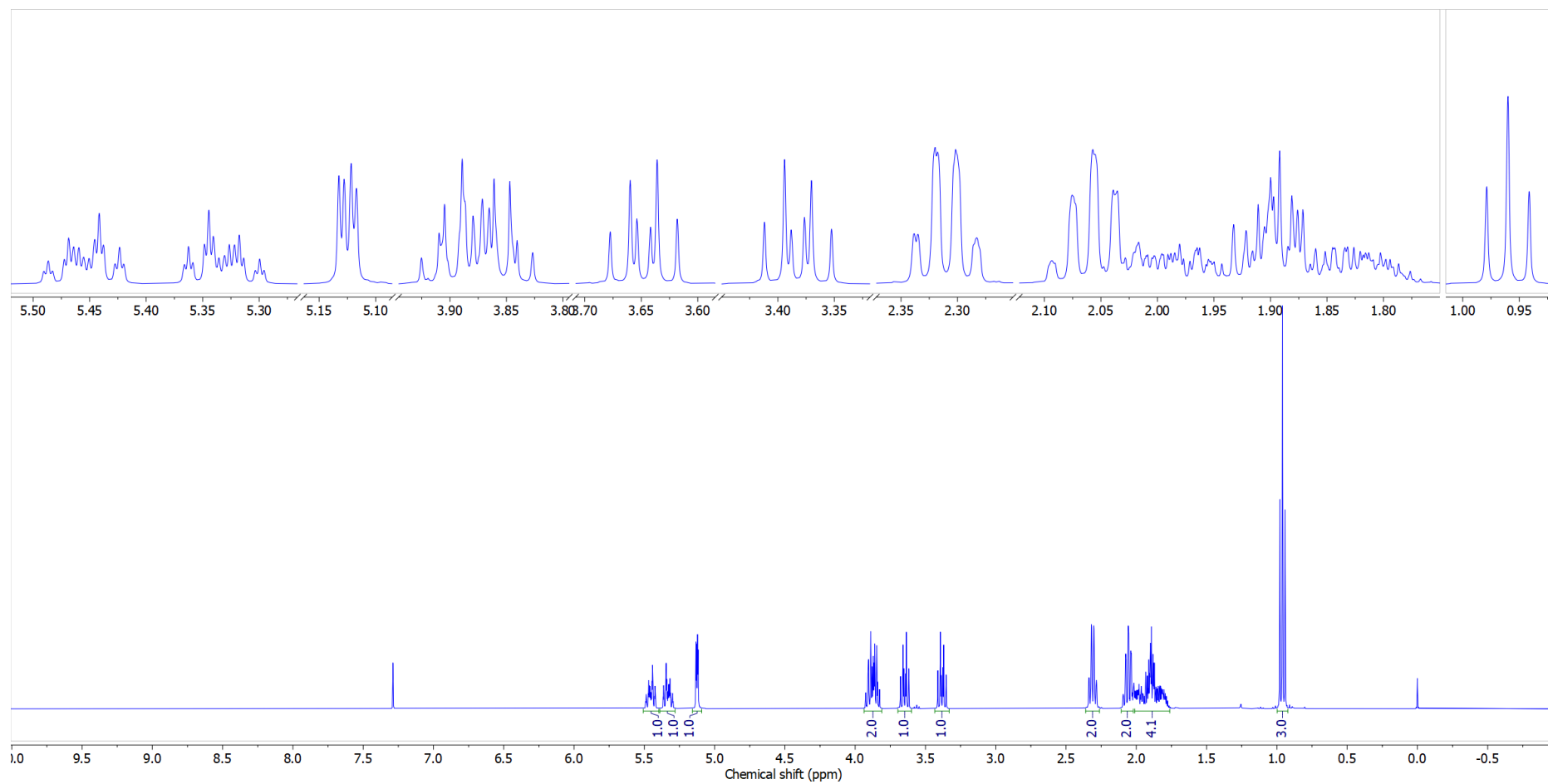


Prilog T2.1. Struktura i numeracija atoma tetrahidrofuranil-acetala
cis-3-heksen-1-ola (**T2**)

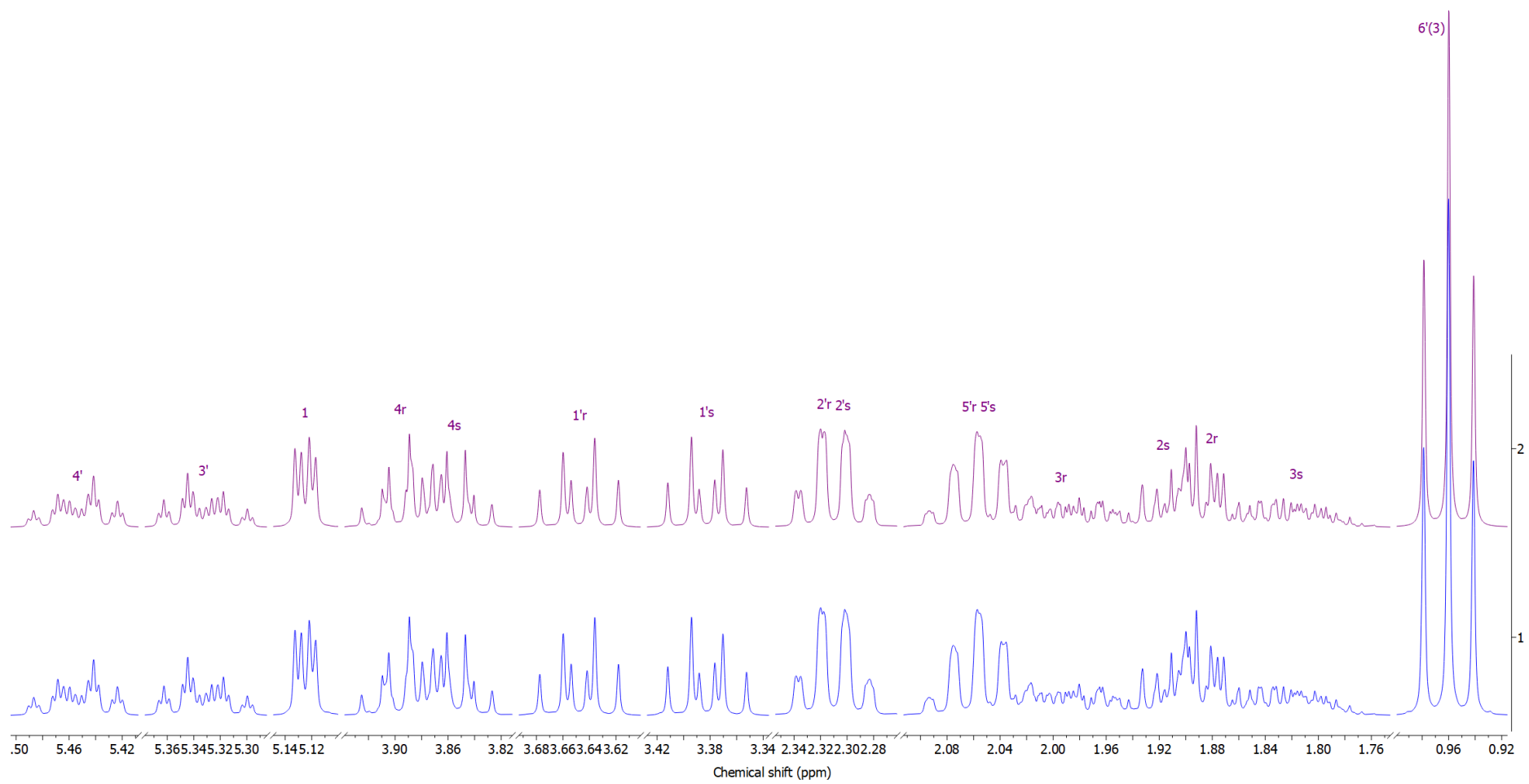
Prilog T2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz)
NMR spektralni podaci jedinjenja **T2** (CDCl_3),
uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	T2	
	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}
1	5,1248 (dd, $^3J_{1,2r} = 5,0$, $^3J_{1,2s} = 1,5$, 1 H)	103,84
2r	1,9170 (dddd, $^2J_{2r,2s} = -13,1$, $^3J_{2r,3s} = 10,0$, $^3J_{2r,3r} = 8,3$, $^3J_{1,2r} = 5,0$, 1 H)	23,58
2s	1,8800 (dddd, $^2J_{2r,2s} = -13,1$, $^3J_{2s,3r} = 8,5$, $^3J_{2s,3s} = 4,0$, $^3J_{1,2s} = 1,5$, 1 H)	
3r	1,9940 (dddd, $^2J_{3r,3s} = -13,2$, $^3J_{2s,3r} = 8,5$, $^3J_{2r,3r} = 8,3$, $^3J_{3r,4r} = 7,3$, $^3J_{3r,4s} = 5,6$, 1 H)	32,43
3s	1,8165 (dddd, $^2J_{3r,3s} = -13,2$, $^3J_{2s,3s} = 4,0$, $^3J_{3s,4s} = 7,5$, $^3J_{3s,4r} = 6,2$, $^3J_{2r,3s} = 10,0$, 1 H)	
4r	3,8958 (ddd, $^2J_{4r,4s} = -8,2$, $^3J_{3r,4r} = 7,3$, $^3J_{3s,4r} = 6,2$, 1 H)	66,92
4s	3,8553 (ddd, $^2J_{4r,4s} = -8,2$, $^3J_{3s,4s} = 7,5$, $^3J_{3r,4s} = 5,6$, 1 H)	
1'r	3,3826 (ddd, $^2J_{1'r,1's} = -9,5$, $^3J_{1'r,2'r} = 7,2$, $^3J_{1'r,2's} = 7,0$, 1 H)	66,89
1's	3,6472 (ddd, $^2J_{1'r,1's} = -9,5$, $^3J_{1's,2's} = 7,2$, $^3J_{1's,2'r} = 7,0$, 1 H)	
2'r	2,3170 (dddd, $^2J_{2'r,2's} = -21,0$, $^3J_{2'r,3'r} = 7,3$, $^3J_{1'r,2'r} = 7,2$, $^3J_{1's,2'r} = 7,0$, $^4J_{2'r,4'r} = 1,5$, 1 H)	27,96
2's	2,3030 (dddd, $^2J_{2'r,2's} = -21,0$, $^3J_{2's,3's} = 7,3$, $^3J_{1's,2's} = 7,2$, $J_{1'r,2's} = 7,0$, $^4J_{2's,4's} = 1,5$, 1 H)	
3'	5,3325 (dddd, $^3J_{3',4'} = 10,8$, $^3J_{2'r,3'r} = ^3J_{2's,3's} = 7,3$, $^4J_{3',5'r} = ^4J_{3',5's} = 1,5$, 1 H)	125,03
4'	5,4535 (dddd, $^3J_{3',4'} = 10,8$, $^3J_{4',5'r} = ^3J_{4',5's} = 7,3$, $^4J_{2'r,4'r} = ^4J_{2's,4's} = 1,5$, 1 H)	133,63
5'r	2,0630 (dqdd, $^2J_{5'r,5's} = -20,0$, $^3J_{5'r,6'r} = 7,5$, $^3J_{4',5'r} = 7,3$, $^4J_{3',5'r} = 1,5$, 1 H)	20,71
5's	2,0490 (dqdd, $^2J_{5'r,5's} = -20,0$, $J_{5's,6's} = 7,5$, $^3J_{4',5's} = 7,3$, $^4J_{3',5's} = 1,5$, 1 H)	
6'	0,9600 (dd, $^3J_{5'r,6'r} = ^3J_{5's,6's} = 7,5$, 3 H)	14,35

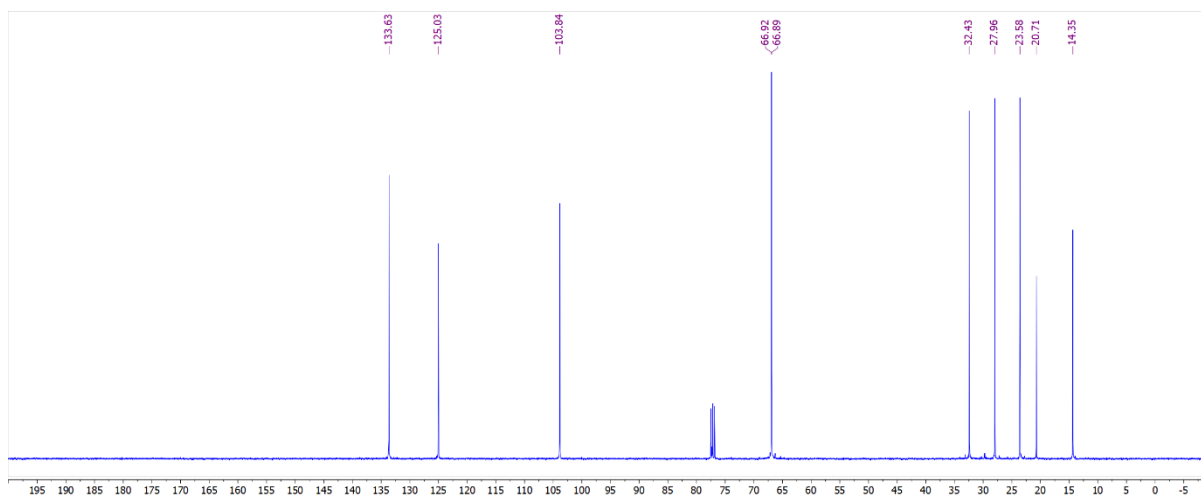
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju.



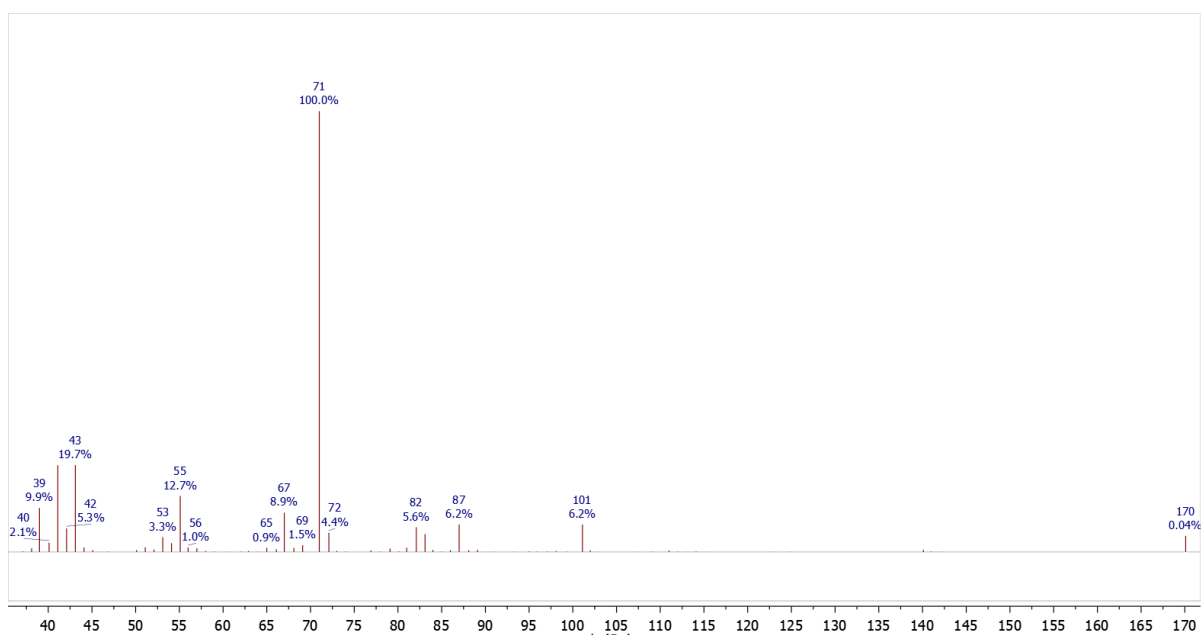
Prilog T2.3. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **T2**



Prilog T2.4. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **T2**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **T2**



Prilog T2.5. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **T2**



Prilog T2.6. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **T2**

Prilog T1.9. Dekartovske koordinate za konformere najniže energije dobijene metodom opisanom u eksperimentalnom delu

Konformeri najniže energije jedinjenja **T1a-T1b** (SR/RS):

Standard Nuclear Orientation (Angstroms)				
I	Atom	X	Y	Z
1	C	1.900180	1.776441	0.012429
2	C	0.404426	1.785415	0.270323
3	C	-0.342783	0.525443	-0.172133
4	C	-1.811199	0.599260	0.303967
5	C	-2.609839	-0.695017	0.103342
6	C	-3.954355	-0.638983	0.758318
7	C	-5.137235	-0.467420	0.184730
8	C	-6.395640	-0.398179	1.012305
9	C	-5.353279	-0.322984	-1.306240
10	O	2.470374	0.675706	0.699009
11	C	3.839248	0.471682	0.436503
12	C	4.311877	-0.678443	1.312698
13	C	4.850922	-1.736201	0.331789
14	C	4.126351	-1.333658	-0.957073
15	O	4.095987	0.087835	-0.914732
16	H	2.124051	1.692997	-1.053048
17	H	2.351096	2.711913	0.380671
18	H	-0.003748	2.637795	-0.211858
19	H	0.249555	1.923985	1.310942
20	H	-1.834478	0.860673	1.382795
21	H	-2.331617	1.425853	-0.218674
22	H	-2.043329	-1.519729	0.526931
23	H	-2.706778	-0.907004	-0.952020
24	H	-3.931814	-0.718667	1.842518
25	H	-6.205213	-0.511513	2.087324
26	H	-6.909854	0.558506	0.862931
27	H	-7.087861	-1.180720	0.709783
28	H	-5.993940	-1.123242	-1.692691
29	H	-5.870387	0.617320	-1.523060
30	H	-4.433292	-0.336135	-1.888084
31	H	4.374412	1.396682	0.588779
32	H	5.062969	-0.357210	2.023766
33	H	3.415549	-1.043038	1.882922
34	H	4.643670	-2.752583	0.650036
35	H	5.943139	-1.642322	0.197619
36	H	4.644446	-1.622107	-1.870245
37	H	3.100420	-1.714602	-0.995099
38	C	-0.249769	0.298096	-1.687588
39	H	-0.757067	-0.651379	-1.982976
40	H	0.781819	0.222543	-2.023776
41	H	-0.725324	1.131509	-2.251815
42	H	0.139254	-0.320569	0.321884

Konformeri najniže energije jedinjenja **T1a-T1b**

Standard Nuclear Orientation (Angstroms)				
I	Atom	X	Y	Z
1	C	-1.870172	-1.062509	-0.885732
2	C	-0.439810	-0.666472	-1.211667
3	C	0.488120	-0.483261	-0.000017
4	C	0.559279	-1.746720	0.861329
5	C	1.876871	-0.035473	-0.481909
6	C	2.827598	0.431014	0.631959
7	C	4.093289	1.031661	0.083986
8	C	5.311702	0.478235	0.024798
9	C	6.477007	1.224105	-0.572988
10	C	5.651873	-0.899824	0.529673
11	O	-2.429901	-0.094725	-0.013855
12	C	-3.701012	-0.428564	0.480235
13	C	-4.172283	0.699272	1.386018
14	C	-4.776868	1.677670	0.372058
15	C	-5.353279	0.732018	-0.689045
16	O	-4.666681	-0.522552	-0.540733
17	H	-2.464509	-1.123894	-1.805748
18	H	-1.909460	-2.054439	-0.408094
19	H	-0.463867	0.267193	-1.788701
20	H	-0.026043	-1.437484	-1.879580
21	H	0.068357	0.323286	0.615807
22	H	1.239732	-1.620003	1.710261
23	H	-0.419421	-2.005738	1.279366
24	H	0.913401	-2.605890	0.274112
25	H	2.356527	-0.853531	-1.039687
26	H	1.754287	0.788785	-1.198523
27	H	3.053808	-0.399108	1.307560
28	H	2.310931	1.186104	1.240480
29	H	3.975366	2.031422	-0.337235
30	H	7.288841	1.335781	0.159265
31	H	6.898555	0.678309	-1.428273
32	H	6.193670	2.224544	-0.916530
33	H	6.369185	-0.844002	1.360153
34	H	6.136367	-1.487215	-0.261923
35	H	4.783065	-1.466149	0.874305
36	H	-3.655257	-1.416941	0.956583
37	H	-4.939673	0.315401	2.068360
38	H	-3.354822	1.120064	1.975313
39	H	-3.994556	2.312112	-0.054611
40	H	-5.544588	2.324564	0.808204
41	H	-6.422031	0.539862	-0.535941
42	H	-5.209104	1.098267	-1.710405

Prilog T1.10. Tabela: Geminalne i vicinalne konstante sprežanja dobijene metodom „Spartan-NMR“ za jedinjenja **T1c-T1d** (videti eksperimentalni deo)

H\H	1's	1'r	2's	2'r	3'	10'			4'r	4's	5'r	5's	6'	1	2r	2s	3r	3s	4s	4r
1's		-8.7	3.8	13.1																
1'r	-8.7		1.1	6.1																
2's	3.8	1.1		-13.2	11.4															
2'r	13.1	6.1	-13.2		4.1															
3'			11.4	4.1		6.9	6.9	6.9	12.0	4.0										
10'					6.9		-12.8	-12.8												
					6.9	-12.8		-12.8												
					6.9	-12.8	-12.8													
4'r				12.0					-12.9	3.5	4.4									
4's				4.0					-12.9		4.6	13.5								
5'r									3.5	4.6		-14.3	11.6							
5's									4.4	13.5	-14.3		5.0							
6'											11.6	5.0								
1																				
2r																				
2s																				
3r																				
3s																				
4s																				
4r																				

Prilog T1.11. Tabela: Hemijska pomeranja i konstante spreznja protona jedinjenja **T1c-T1d** dobijene metodom „Spartan-NMR“, predvidene HMBC interakcije

Pozicija	δ_C	mult	δ_H	(J in Hz)	HMBC(H→C)
1'	59.9	CH ₂	4.08	m (13.1,-8.7,3.8)	1, 2, 3, 4, 10, 11
.			3.29	m (-8.7,6.1,1.1)	1, 2, 3, 11
2'	36.4	CH ₂	1.04	m (-13.2,11.4,3.8,1.1)	2, 3, 4, 10
.			1.94	m (-13.2,13.1,6.1,4.1)	2, 3, 4, 5, 10
3'	24.2	CH	2.51	m (12.0,11.4,6.9 _{x3} ,4.1,4.0)	1, 3, 4, 5
10'	19.2	CH ₃	1.00	m (6.9)	1, 2, 4, 5
4'	31.8	CH ₂	0.96	m (-12.9,12.0,4.4,3.5)	1, 2, 3, 5, 6, 8
.			2.09	m (-12.9,4.6,4.0,1.3)	1, 2, 3, 5, 6, 13
5'	24.7	CH ₂	2.32	m (-14.3,11.6,4.6,3.5)	2, 4, 6, 7, 8
.			2.15	m (-14.3,13.5,5.0,4.4)	1, 2, 4, 6, 7, 8, 9
6'	126.1	CH	5.91	m (11.6,5.0,-2.4 _{x3} , -1.8 _{x3})	2, 4, 5, 7, 8, 9
7'	130.3	C			...
8'	26.5	CH ₃	1.65	ddd (1.9,-1.8,0.5)	4, 5, 6, 7, 9
9'	17.9	CH ₃	1.56	ddd (-2.4,1.6,0.9)	4, 5, 6, 7, 8, 13
1	102.1	CH	5.06	m (4.7,1.5)	1, 11, 12, 13
2	33.2	CH ₂	1.63	m (13.1,-11.5,8.0,4.7)	10, 12, 13
.			1.91	m (-11.5,7.7,1.5)	10, 12, 13
3	24.5	CH ₂	2.37	m (13.1,-11.4,10.8,10.3,7.7)	6, 7, 8, 10, 11, 13
.			1.59	m (-11.4,8.0,7.6,0.7)	8, 10, 11, 13
4	68.4	CH ₂	3.82	m (10.3,-7.9,7.6)	10, 12
.			4.12	m (10.8,-7.9,0.7)	4, 6, 7, 9, 10, 11, 12
Label	δ	..			
O	260.1				...
O1	260.4				...

Prilog T1.12. Parametri izračunavanja NMR spektralnih podataka za jedinjenja **T1c-T1d**:

Job type: Geometry optimization.
Method: RHF
Basis set: 3-21G(*)
Number of basis functions: 196
Number of electrons: 126
Parallel Job: 8 threads

SCF model:
A restricted Hartree-Fock SCF calculation will be performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

Optimization:

Step	Energy	Max Grad.	Max Dist.
1	-691.149054	0.020450	0.091146
2	-691.157759	0.006403	0.116146
3	-691.158450	0.001931	0.027906
4	-691.158524	0.001273	0.065197
5	-691.158586	0.000353	0.018503

Reason for exit: Successful completion
Quantum Calculation CPU Time : 59.77
Quantum Calculation Wall Time: 11.33

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4
Job type: Reading previous wavefunction

Job type: Single point.
Method: RWB97X-D
Basis set: 6-31G(D)
Number of basis functions: 292
Number of electrons: 126
Parallel Job: 8 threads

SCF model:
A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

SCF total energy: -699.3749650 hartrees

Reason for exit: Successful completion
Quantum Calculation CPU Time : 8:10.89
Quantum Calculation Wall Time: 1:41.83

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

Job type: Geometry optimization.
Method: RWB97X-D
Basis set: 6-31G(D)
Number of basis functions: 292
Number of electrons: 126
Parallel Job: 8 threads

SCF model:

A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

Optimization:

Step	Energy	Max Grad.	Max Dist.
1	-699.374965	0.017139	0.070020
2	-699.380637	0.014433	0.146120
3	-699.381405	0.012991	0.104132
4	-699.382234	0.005476	0.081789
5	-699.382901	0.006009	0.104781
6	-699.383352	0.004750	0.094658
7	-699.383672	0.004757	0.104896
8	-699.383559	0.004977	0.058298
9	-699.383858	0.001669	0.043910
10	-699.383829	0.003051	0.030386
11	-699.383889	0.001130	0.024249
12	-699.383886	0.001770	0.009998
13	-699.383893	0.000127	0.002339

Reason for exit: Successful completion

Quantum Calculation CPU Time : 1:37:52.11

Quantum Calculation Wall Time: 19:47.30

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

forcing reuse of RIC despite likely change in input file.

Job type: Geometry optimization.

Method: RWB97X-D

Basis set: 6-31G(D)

Number of basis functions: 292

Number of electrons: 126

Parallel Job: 8 threads

SCF model:

A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

2	-699.383893	0.000127	0.000718	Restart with RIC
---	-------------	----------	----------	------------------

Reason for exit: Successful completion

Quantum Calculation CPU Time : 3:39.55

Quantum Calculation Wall Time: 37.55

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

Job type: Single point.

Method: RWB97XRV

Basis set: 6-311+G(2DF,2P) [6-311G*]

Number of basis functions: 366 (small basis)

Number of electrons: 126

Parallel Job: 8 threads

SCF model:

A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

Number of basis functions: 778 (large basis)
SCF total energy: -699.615507 hartrees

Reason for exit: Successful completion
Quantum Calculation CPU Time : 29:53.44
Quantum Calculation Wall Time: 4:51.29

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

Job type: Single point.
Method: RWB97X-D
Basis set: 6-31G(D)
Number of basis functions: 292
Number of electrons: 126

SCF model:
A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

SCF total energy: -699.3838930 hartrees

NMR shifts (ppm)					
Atom	Isotropic	Rel. Shift			
1	C	136.9696	21	H-3'	29.8903
2	C1	158.2735	22	H-10'	30.7571
3	C2	170.0882	23	H-10'	31.3329
4	C3	174.8911	24	H-10'	31.6444
5	C4	162.7652	25	H-4'r	31.3543
6	C5	169.5927	26	H-4's	30.2540
7	C6	72.4178	27	H-5'r	30.0305
8	C7	68.3592	28	H-5's	30.1978
9	C8	167.8103	29	H-6'	26.4766
10	C9	176.1559	30	H-8'	30.6248
11	O	260.1396	31	H-8'	30.5789
12	C10	96.7206	32	H-8'	30.6769
13	C11	161.3298	33	H-9'	30.1806
14	C12	169.7624	34	H-9'	31.0668
15	C13	129.2388	35	H-9'	30.8953
16	O1	260.4384	36	H-1	27.4167
17	H-1's	28.3270	37	H-2r	30.7050
18	H-1'r	29.0942	38	H-2s	30.4343
19	H-2's	31.2776	39	H-3r	29.9799
20	H-2'r	30.4056	40	H-3s	30.7428
			41	H-4s	28.5762
			42	H-4r	28.2813

<step 2>

Job type: NMR coupling constants.
Method: RB3LYP
Basis set: PCJ-0

Reason for exit: Successful completion
Quantum Calculation CPU Time : 3:11:35.02
Quantum Calculation Wall Time: 3:14:23.84

Prilog T1.13. Tabela: Geminalne i vicinalne konstante sprezanja dobijene metodom „Spartan-NMR“ za jedinjenja **T1a-T1b** (videti eksperimentalni deo)

H\H	10'	1	2r	2s	3r	3s	4r	4s	3'	6'	1'r	2'r	4'r	5'r	1's	2's	4's	5's
10'									6.4									
1			5.3	0.7														
2r		5.3			12.6	7.3												
2s		0.7			7.7	0.5												
3r			12.6	7.7			9.4	9.4										
3s			7.3	0.5			1.1	7.8										
4r					9.4	1.1												
4s					9.4	7.8												
3'	6.4											1.5	12.3			12.4	1.7	
6'														4.1				11.4
1'r												3.9				2.2		
2'r									1.5		3.9				12.0			
4'r									12.3					3.6				3.2
5'r										4.1			3.6				3.2	
1's												12.0				1.6		
2's									12.4		2.2				1.6			
4's									1.7					3.2				13.1
5's										11.4			3.2				13.1	

Prilog T1.14. Tabela: Hemijska pomeranja i konstante spreznja protona jedinjenja **T1a-T1b** dobijene metodom „Spartan-NMR“, predviđene HMBC interakcije

Pozicija	δ_C	mult	δ_H	(J in Hz)	HMBC(H→C)
-1	98.2	CH	5.1	dd (5.3,0.7)	-3, -4, -1'
-2	34.0	CH ₂	1.74	ddd (12.6,7.3,5.3)	
.			2.06	ddd (7.7,0.7,0.5)	-4
-3	25.2	CH ₂	2.52	m (12.6,9.4,9.4,7.7)	
.			1.77	m (7.8,7.3,1.1,0.5)	-1
-4	65.3	CH ₂	4.14	dd (9.4,1.1)	-1, -2
.			3.93	dd (9.4,7.8)	-1
-7	129.8	C			...
10'	20.6	CH ₃	1.70	d (6.4)	-2', -4'
-1'	58.5	CH ₂	4.05	dd (3.9,2.2)	-1, -3'
.			3.64	dd (12.0,1.6)	-1, -3'
-2'	34.0	CH ₂	0.86	ddd (12.0,3.9,1.5)	14, -4'
.			2.37	ddd (12.4,2.2,1.6)	14, -4'
-3'	24.8	CH	2.32	m (12.4,12.3,6.4 _{x3} ,1.7,1.5)	-1', -5'
-4'	35.8	CH ₂	1.49	ddd (12.3,3.6,3.2)	14, -2', -6'
.			1.65	ddd (13.1,3.2,1.7)	14, -2', -6'
-5'	26.4	CH ₂	2.04	ddd (4.1,3.6,3.2)	-7, -3'
.			2.55	ddd (13.1,11.4,3.2)	-7, -3'
-6'	122.1	CH	5.55	dd (11.4,4.1)	-4', -8', -9'
-8'	27.6	CH ₃	1.88	s	-6', -9'
-9'	19.4	CH ₃	1.97	s	-6', -8'
Label	δ	..			
O-C	257.3				...
O-T	256.9				...

Prilog T1.15. Parametri izračunavanja NMR spektralnih podataka za jedinjenja **T1a-T1b**

Job type: Geometry optimization.

Method: RHF

Basis set: 3-21G(*)

Number of basis functions: 196

Number of electrons: 126

Parallel Job: 8 threads

SCF model:

A restricted Hartree-Fock SCF calculation will be performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

Optimization:

Step	Energy	Max Grad.	Max Dist.
1	-691.149968	0.018721	0.067863
2	-691.158411	0.009051	0.140266
3	-691.159240	0.005097	0.180275
4	-691.159702	0.004813	0.187081
5	-691.160212	0.006340	0.179353
6	-691.160770	0.005444	0.178209
7	-691.161066	0.003618	0.065290
8	-691.161139	0.006370	0.189339
9	-691.161352	0.003556	0.040822
10	-691.161428	0.002491	0.026574
11	-691.161485	0.000910	0.020079
12	-691.161512	0.000561	0.010548

Reason for exit: Successful completion

Quantum Calculation CPU Time : 2:31.70

Quantum Calculation Wall Time: 22.05

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

Job type: Reading previous wavefunction

Job type: Single point.

Method: RWB97X-D

Basis set: 6-31G(D)

Number of basis functions: 292

Number of electrons: 126

Parallel Job: 8 threads

SCF model:

A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

SCF total energy: -699.3766056 hartrees

Reason for exit: Successful completion

Quantum Calculation CPU Time : 8:24.58

Quantum Calculation Wall Time: 1:43.71

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

Job type: Geometry optimization.

Method: RWB97X-D

Basis set: 6-31G(D)
Number of basis functions: 292
Number of electrons: 126
Parallel Job: 8 threads

SCF model:
A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be
performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

Optimization:

Step	Energy	Max Grad.	Max Dist.
1	-699.376605	0.016169	0.230909
2	-699.372802	0.053463	0.120018
3	-699.377720	0.028155	0.131144
4	-699.378924	0.016620	0.079836
5	-699.378457	0.030392	0.112922
6	-699.381414	0.011629	0.086629
7	-699.379762	0.014341	0.072367
8	-699.382541	0.006247	0.068542
9	-699.381977	0.010908	0.050659
10	-699.383286	0.003823	0.143375
11	-699.383135	0.007341	0.062972
12	-699.383580	0.003543	0.076927
13	-699.383786	0.005418	0.087621
14	-699.384172	0.005457	0.081487
15	-699.384657	0.005887	0.062677
16	-699.385040	0.002453	0.080985
17	-699.385125	0.003419	0.056921
18	-699.385165	0.003178	0.030648
19	-699.385247	0.003205	0.028567
20	-699.385270	0.003504	0.022221
21	-699.385279	0.001668	0.039333
22	-699.385304	0.001997	0.025995
23	-699.385318	0.001070	0.014798
24	-699.385331	0.000494	0.012480

Reason for exit: Successful completion
Quantum Calculation CPU Time : 2:25:36.17
Quantum Calculation Wall Time: 40:38.27

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

forcing reuse of RIC despite likely change in input file.

Job type: Geometry optimization.
Method: RWB97X-D
Basis set: 6-31G(D)
Number of basis functions: 292
Number of electrons: 126
Parallel Job: 8 threads

SCF model:
A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be
performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

2 -699.385331 0.000493 0.001781 Restart with RIC

Reason for exit: Successful completion
Quantum Calculation CPU Time : 3:29.08
Quantum Calculation Wall Time: 42.45

SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

Job type: Single point.
Method: RWB97XRV
Basis set: 6-311+G(2DF,2P) [6-311G*]
Number of basis functions: 366 (small basis)
Number of electrons: 126
Parallel Job: 8 threads

SCF model:
A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be
performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

Number of basis functions: 778 (large basis)
SCF total energy: -699.6161237 hartrees

Reason for exit: Successful completion
Quantum Calculation CPU Time : 31:47.42
Quantum Calculation Wall Time: 5:43.83

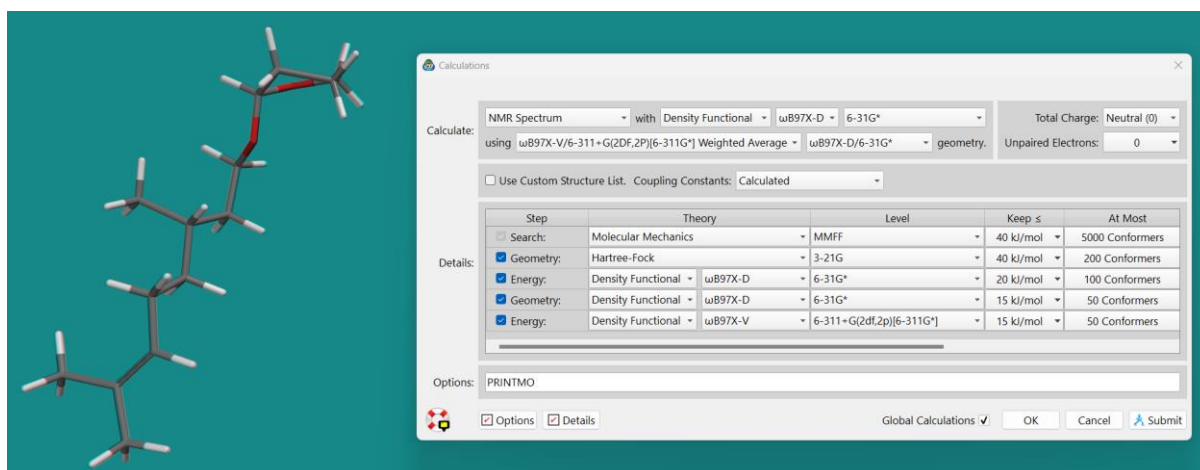
SPARTAN'20 Quantum Mechanics Driver: (Win/64b) Release 1.1.4

Job type: Single point.
Method: RWB97X-D
Basis set: 6-31G(D)
Number of basis functions: 292
Number of electrons: 126

SCF model:
A restricted hybrid HF-DFT SCF calculation will be
performed using Pulay DIIS + Geometric Direct Minimization

SCF total energy: -699.3853308 hartrees

NMR shifts (ppm)				
Atom	Isotropic	Rel. Shift		
1 C-1'	136.5505		21 H-4's	30.7931
2 C-2'	160.9610		22 H-5'r	30.4028
3 C-3'	170.1754		23 H-5's	29.8890
4 C-4'	159.1862		24 H-6'	26.8868
5 C-5'	168.5623		25 H-8'a	30.5102
6 C-6'	72.8738		26 H-8'c	30.4960
7 C-7	65.2432		27 H-8'b	30.6781
8 C-8'	167.4099		28 H-9'b	31.0755
9 C-9'	175.6451		29 H-9'a	29.9914
10 O-C	257.3006		30 H-9'c	30.3373
11 C-1	96.7993		31 H-1	27.3399
12 C-2	161.0552		32 H-2r	30.7011
13 C-3	169.7674		33 H-2s	30.3806
14 C-4	129.7580		34 H-3r	29.9200
15 O-T	256.8932		35 H-3s	30.6741
16 H-1's	28.3934		36 H-4s	28.5102
17 H-1'r	28.7983		37 H-4r	28.2994
18 H-2's	31.5794		38 C14	174.4288
19 H-2'r	30.0736		39 H-10'a	31.4821
20 H-4'r	30.9513		40 H-10'b	30.3953
			41 H-10'c	31.6973
			42 H-3'	30.1206



Prilog T1.16. Izgled prozora programa Spartan u toku izračunavanja NMR spektralnih podataka

Prilog T1.17. Tabela: Torzioni uglovi između vicinalnih protona (H-1 – H-6') za svaki od konformera jedinjenja **T1a-T1b**

4c/4d	[SS/RR]	boletzman	energy	1-2r	1-2s	2r-3r	2r-3s	2s-3r	2s-3s	3r-4r	3r-4s	3s-4r	3s-4s	1r-2r	1r-2s	1s-2r	1s-2s	2r-3'	2s-3'	3'-4r	3'-4s	4r-5r	4r-5s	4s-5r	4s-5s	5r-6'	5s-6'	
M0007	-1822209.81	0.206	-695185119.00	-35.85	84.77	159.88	38.54	36.53	-84.80	-23.14	-146.15	98.07	-24.94	38.61	173.40	-59.94	54.84	177.39	61.12	175.75	-68.73	-59.34	-175.11	-174.16	70.06	-161.96	-45.74	
M0031	-1822209.01	0.149	-695184813.00	-35.98	84.64	159.78	38.49	36.40	-84.88	-22.65	-145.71	98.56	-24.50	38.40	174.29	-59.86	54.34	169.89	179.12	62.54	-179.91	-64.63	-58.22	-174.16	-173.06	71.00	-160.10	-43.77
M0027	-1822208.53	0.123	-695184633.00	-36.00	84.61	159.89	37.70	35.77	-85.62	-21.16	-144.15	99.93	-23.06	37.84	172.84	-59.08	53.08	165.39	178.50	56.86	63.58	178.77	-71.63	172.60	173.44	57.67	48.99	140.71
M0008	-1822208.49	0.121	-695184619.00	-36.13	84.49	159.87	38.53	36.48	-84.86	-21.52	-145.96	98.66	-24.36	38.40	174.27	-59.12	53.59	179.54	63.32	178.68	-64.89	-60.68	-176.45	-178.47	68.76	-58.76	152.72	
M0032	-1822208.43	0.118	-695184593.00	-36.00	84.63	159.86	38.53	36.47	-84.85	-22.70	-145.73	98.49	-24.53	38.40	174.52	-59.11	54.78	170.13	177.13	60.54	176.24	-68.32	-61.27	-177.07	-176.29	67.91	44.12	160.34
M0013	-1822206.11	0.046	-695183711.00	-36.08	84.26	159.42	38.13	36.05	-85.24	-22.12	-145.07	99.05	-23.90	38.31	173.04	-60.30	54.42	178.79	62.47	-179.51	-64.19	-57.88	-56.96	-56.96	-171.90	64.13	-179.36	
M0008	-1822206.00	0.044	-695183668.00	-36.91	83.86	158.92	37.71	35.52	-85.69	-20.36	-143.10	100.74	-22.01	37.67	172.57	-59.53	52.67	171.79	177.39	61.12	175.75	-68.73	-59.34	-175.11	-174.16	70.06	-161.96	-45.74
M0062	-1822204.27	0.022	-695183008.00	-35.94	84.68	160.22	38.86	36.81	-84.55	-23.45	-146.54	97.84	-23.24	37.54	174.57	-56.53	69.12	-175.84	-57.53	-173.80	-52.35	62.46	-63.87	-179.77	-178.11	65.99	41.72	157.74
M0033	-1822204.22	0.022	-695182990.00	-36.99	83.57	156.71	35.82	33.37	-87.52	-16.27	-139.01	104.43	-18.31	36.51	173.82	-58.15	53.82	179.15	178.50	56.86	63.58	178.77	-71.63	172.60	173.44	57.67	48.99	140.71
M0021	-1822204.15	0.021	-695182962.00	-36.28	84.44	160.29	38.89	36.91	-84.49	-23.27	-146.42	97.89	-23.16	38.89	173.72	-59.78	55.05	179.43	63.02	177.40	-77.30	-167.06	-63.34	-178.61	-178.43	66.28	44.87	160.84
M0024	-1822203.75	0.018	-695182810.00	-35.75	84.92	160.17	38.79	36.85	-84.53	-23.76	-146.79	97.57	-23.47	37.49	174.19	-60.35	54.57	170.03	174.41	57.26	60.85	173.89	170.76	55.76	55.71	-59.30	178.45	-63.13
M0029	-1822203.69	0.017	-695182788.00	-36.43	84.24	158.51	37.42	35.11	-85.98	-20.17	-143.03	100.91	-21.96	37.62	173.01	-61.86	54.68	178.66	62.76	-177.77	-62.46	-58.00	-173.89	-172.68	71.42	-152.44	-46.30	
M0028	-1822203.55	0.016	-695182735.00	-36.55	84.34	159.47	38.21	36.00	-85.25	-21.84	-144.69	99.52	-23.53	37.51	173.11	-61.13	53.81	169.17	177.69	61.04	179.58	-65.16	57.46	-57.49	-57.60	-172.54	62.84	179.31
M0047	-1822203.53	0.013	-695182499.00	-35.75	84.86	159.62	38.32	36.22	-85.08	-21.59	-145.62	98.62	-24.41	37.87	174.87	-69.74	53.35	170.53	-179.93	63.45	-177.65	-62.15	58.50	-55.69	-56.35	-171.04	-147.19	-31.64
M0001	-1822203.43	0.010	-695182307.00	-36.55	84.16	160.12	38.72	36.69	-84.71	-22.88	-145.89	98.33	-24.68	35.55	175.89	-54.06	60.52	-165.14	77.57	63.89	179.47	166.37	51.87	51.83	-63.37	42.20	157.78	
M0015	-1822202.27	0.010	-695182246.00	-36.44	84.38	161.07	39.59	37.61	-83.87	-24.66	-147.59	96.64	-26.29	35.84	181.01	-172.54	-58.09	-54.22	-170.32	-55.77	59.13	-68.92	179.02	176.53	60.47	43.05	159.13	
M0056	-1822201.82	0.009	-695182113.00	-35.93	84.73	160.35	38.95	36.91	-84.49	-23.89	-146.73	97.54	-23.49	-167.38	152.15	73.02	-171.76	-59.89	-176.44	-174.27	-58.22	58.56	-56.07	-56.64	-171.28	-144.51	-28.79	
M0018	-1822201.19	0.006	-695181838.00	-36.68	84.06	159.62	38.35	36.23	-85.04	-22.00	-145.05	99.18	-23.87	37.96	177.99	-167.99	-40.86	73.19	-60.20	-175.74	-56.01	59.46	-64.26	178.99	-178.32	63.93	50.91	168.12
M0014	-1822201.06	0.006	-695181787.00	-36.70	83.95	158.91	37.74	35.61	-85.56	-20.57	-143.60	100.50	-22.53	36.70	177.77	-54.65	59.42	-59.42	-175.15	174.15	-70.33	57.25	-57.84	-58.52	-173.60	63.23	179.58	
M0003	-1822200.48	0.005	-695181566.00	-36.67	83.89	152.22	31.48	29.02	-91.72	-8.74	-131.47	111.86	-10.87	63.78	52.59	177.70	-67.12	-75.90	167.32	173.16	-70.96	-64.62	179.80	-179.23	65.17	31.21	147.15	
M0067	-1822200.04	0.004	-695181399.00	-36.18	84.48	159.21	-21.15	-21.48	-143.09	36.91	-87.33	117.59	33.34	60.38	173.56	-58.30	56.48	-176.62	66.40	-57.83	57.19	-65.00	178.92	-179.61	64.32	-150.98	-34.99	
M0058	-1822199.52	0.003	-695181200.00	-36.18	84.48	159.21	-21.15	-21.48	-143.09	36.91	-87.33	117.59	33.34	60.38	173.56	-58.30	56.48	-176.62	66.40	-57.83	57.19	-65.00	178.92	-179.61	64.32	-150.98	-34.99	
M0079	-1822197.91	0.002	-695180987.00	-1.59	117.27	101.55	-37.98	-30.33	-141.90	36.40	-87.86	156.99	32.74	173.29	-71.53	53.43	168.62	174.01	57.02	61.11	176.44	170.52	-58.68	-55.69	-55.19	-59.34	29.70	145.23
M0054	-1822196.97	0.001	-695180229.00	-37.09	83.56	156.88	35.55	33.49	-87.45	-16.57	-139.49	104.23	-18.69	-59.89	54.46	-178.78	-64.44	-150.86	92.19	71.91	-172.55	174.54	59.85	59.23	-55.47	30.23	145.57	
M0011	-1822196.20	0.001	-695179937.00	-35.45	84.96	155.32	34.51	31.18	-86.62	-15.84	-138.76	104.77	-18.16	60.45	175.10	-58.50	56.16	-174.91	68.21	69.77	-174.95	173.98	58.26	58.53	-56.60	-168.81	-51.28	
M0006	-1822196.20	0.001	-695179936.00	-38.13	82.62	153.33	32.60	29.90	-90.84	-8.68	-132.09	112.08	-11.33	-63.06	51.80	177.48	-67.65	-76.87	166.63	169.97	-74.37	45.43	-69.47	-69.49	175.60	45.30	160.80	
M0037	-1822195.73	0.001	-695179758.00	-38.89	81.08	150.53	-21.13	-21.47	-143.13	37.21	-86.93	157.91	33.75	-55.78	59.14	-174.98	-60.11	-56.92	-173.10	-55.14	58.83	-65.03	178.75	-179.47	64.31	-155.43	-39.01	
M0036	-1822195.44	0.001	-695179647.00	-35.88	84.61	158.76	37.51	35.46	-85.78	-20.55	-143.95	100.16	-22.85	73.81	-172.01	-44.26	69.92	-75.53	168.49	175.87	-68.75	57.15	-57.66	-58.45	-173.26	-141.52	-26.06	
M0069	-1822195.36	0.001	-695179614.00	-36.70	84.16	160.37	39.00	36.94	-84.43	-23.25	-146.19	98.02	-24.93	57.26	177.91	-176.46	-61.29	-71.31	172.22	148.38	-95.42	176.42	62.10	61.93	-52.40	33.88	151.61	
M0035	-1822195.10	0.001	-695179517.00	-36.18	84.43	157.94	36.84	34.38	-86.52	-19.25	-142.36	101.81	-21.30	-50.37	63.41	-168.94	-55.17	-60.39	-175.36	-53.16	61.55	-63.75	-179.87	-178.19	65.68	-157.14	-40.99	
M0042	-1822194.81	0.000	-695179404.00	-36.41	84.26	157.66	36.59	34.31	-86.76	-18.21	-141.21	102.79	-20.20	172.38	-71.64	53.90	169.88	-81.00	162.37	161.30	-82.88	47.25	-68.07	-67.89	176.79	45.86	162.07	
M0064	-1822194.62	0.000	-695179334.00	-36.78	83.74	153.18	32.41	29.97	-90.81	-9.76	-133.04	110.80	-12.48	-55.34	59.80	-174.52	-59.38	-64.70	178.82	-110.69	-60.71	55.06	-59.64	-60.04	-174.74	-164.14	-48.19	
M0052	-1822194.41	0.000	-695179253.00	-36.65	84.19	160.48	39.04	37.00	-84.44	-22.89	-145.72	98.28	-24.55	-73.61	40.97	167.27	-78.15	55.61	-60.30	176.35	-68.77	-61.91	-177.95	-176.36	67.59	-157.28	-40.92	
M0071	-1822194.00	0.000	-695179098.00	-5.59	119.34	104.78	-16.68	-17.17	-138.62	35.19	-89.01	155.70	31.50	-65.11	49.17	176.23	-69.38	-165.20	78.51	-173.07	-59.46	57.81	-58.84	-57.50	-172.15	-145.90	-30.19	
M0049	-1822193.91	0.000	-695178882.00	-36.88	83.86	158.39	37.35	35.01	-86.03	-15.50	-142.20	101.53	-21.18	-69.70	44.64	171.49	-74.17	60.67	-55.00	-179.47	-64.60	57.44	-57.36	-57.45	-172.51	65.33	-178.07	
M0002	-1822193.46	0.000	-695178512.00	-36.30	84.49	160.88	38.33	37.61	-83.84																			

Prilog T1.18. Izračunate vicinalne konstante spreznja protona H-1 – H-6' za svaki od konformera jedinjenja T1a-T1b

4c/4a (ss/RR)	boletzman	energy	1-2r	1-2s	2r-3r	2r-3s	2s-3r	2s-3s	3r-4r	3r-4s	3s-4r	3s-4s	1'-2'r	1'-2's	1's-2'r	1's-2's	2'r-3'r	2's-3'r	3'-4'r	3'-4's	4'r-5'r	4'r-5's	5'r-6'r	5'r-6's			
M0007	-1825209.81	0.206	-695185119.00	-35.85	84.77	159.88	38.54	36.53	-84.80	-23.14	-146.15	98.07	-24.94	58.61	173.40	-59.94	54.84	177.39	61.12	175.75	-68.73	-59.34	-175.11	-174.16	70.06	-161.96	-45.74
M0031	-1825209.01	0.149	-695184813.00	-35.98	84.64	159.78	38.49	36.40	-84.88	-22.65	-145.71	98.56	-24.50	174.29	-70.36	54.54	169.89	179.12	62.54	-179.91	-64.63	-58.22	-174.16	-173.06	71.00	-160.10	-48.77
M0027	-1825208.55	0.123	-695184633.00	-36.00	84.61	159.89	37.70	35.57	-85.82	-21.16	-144.15	99.93	-23.06	172.84	-71.84	53.08	168.39	173.90	56.86	-178.65	-64.93	-57.63	-173.60	-173.44	57.67	-143.99	160.21
M0009	-1825208.49	0.121	-695184618.00	-36.13	84.43	159.87	38.53	36.48	-84.86	-22.32	-145.56	98.66	-24.38	85.80	174.27	-59.12	55.85	178.54	63.32	178.68	-64.93	-60.68	-176.45	-175.47	68.76	-166.76	152.72
M0032	-1825208.43	0.118	-695184599.00	-36.00	84.63	159.86	38.55	36.47	-84.85	-22.70	-145.73	98.49	-24.53	174.52	-70.12	54.78	170.13	177.13	60.54	-176.24	-68.32	-61.27	-177.07	-176.29	67.91	-160.34	160.34
M0013	-1825206.11	0.046	-695183711.00	-36.08	84.56	159.42	38.13	36.05	-85.24	-22.12	-145.07	99.05	-23.90	58.31	173.04	-60.90	54.42	178.79	62.47	-178.51	-64.19	-57.98	-178.51	-178.51	64.13	-179.36	159.36
M0008	-1825206.00	0.044	-695183668.00	-36.91	83.86	158.92	37.71	35.52	-85.69	-20.36	-143.10	100.74	-22.01	-52.67	62.57	-171.79	-56.55	-60.13	-176.44	-177.58	-61.58	-58.27	-174.06	-173.22	71.00	-170.88	-54.37
M0024	-1825204.27	0.022	-695183008.00	-35.94	84.68	160.22	38.86	36.81	-84.55	-23.45	-146.54	97.84	-25.24	-171.57	-56.53	69.12	-175.84	-57.53	-173.80	-52.35	62.46	-63.87	-179.77	-178.11	65.99	41.72	157.74
M0033	-1825204.22	0.022	-695182990.00	-36.99	83.57	156.71	35.82	33.37	-87.52	-16.27	-139.01	104.43	-18.31	-60.51	53.82	-179.15	-64.82	-154.23	89.17	77.40	-167.06	-63.34	-178.61	-178.45	66.28	-144.87	160.84
M0021	-1825204.15	0.021	-695182962.00	-36.28	84.44	160.29	38.89	36.91	-84.49	-23.37	-146.42	97.89	-25.16	58.89	173.72	-59.78	55.05	179.43	63.02	-178.38	-62.74	-58.91	-55.67	-170.89	-147.84	-42.82	-32.18
M0024	-1825203.75	0.018	-695182810.00	-35.75	84.92	160.17	38.79	36.85	-84.53	-23.76	-146.79	97.57	-25.47	174.19	-70.35	54.57	170.03	174.41	57.26	60.85	175.89	170.76	55.76	55.71	-59.30	178.45	-65.04
M0029	-1825203.69	0.017	-695182780.00	-36.43	84.24	158.51	37.42	35.11	-85.98	-20.17	-143.09	100.91	-21.96	-76.62	38.01	164.68	-80.69	-178.66	62.76	-177.77	-62.46	-58.00	-173.89	-172.68	71.42	-172.44	-36.13
M0028	-1825203.35	0.016	-695182735.00	-36.35	84.34	159.47	38.21	36.00	-85.25	-21.84	-144.69	99.52	-23.53	173.51	-71.13	53.81	169.17	177.69	61.04	179.58	-63.16	-57.48	-57.60	-172.54	62.84	179.31	
M0047	-1825202.59	0.013	-695182499.00	-35.75	84.86	159.62	38.32	36.23	-85.08	-22.59	-145.62	98.62	-24.41	174.57	-69.74	55.26	170.65	-179.93	63.45	-177.65	-62.15	58.30	-55.69	-171.04	-147.19	-31.64	
M0001	-1825202.48	0.010	-695182307.00	-36.53	84.16	160.12	38.72	36.69	-84.71	-22.88	-145.89	98.33	-24.68	85.53	-179.89	-54.06	60.31	-185.14	77.97	63.89	179.47	166.37	51.87	51.13	-63.37	-42.20	157.78
M0012	-1825202.27	0.010	-695182246.00	-36.44	84.38	161.07	39.59	37.61	-83.87	-24.66	-147.59	96.64	-26.29	-53.84	61.01	-172.94	-58.09	-54.22	-170.32	-55.77	59.13	-68.92	173.02	176.53	60.47	43.05	159.13
M0056	-1825201.92	0.009	-695182113.00	-35.93	84.73	160.33	38.95	36.91	-84.49	-23.69	-146.73	97.54	-25.49	-167.38	-52.15	73.02	-171.78	-59.99	-176.44	-174.27	-58.22	58.56	-56.07	-171.28	-144.51	-28.79	
M0018	-1825201.19	0.006	-695181838.00	-36.68	84.06	159.62	38.35	36.23	-85.04	-22.00	-145.05	99.18	-23.87	77.96	-167.99	-40.86	73.19	-60.20	-175.74	-56.01	59.46	-64.26	178.99	-179.32	63.93	30.91	168.12
M0014	-1825201.06	0.006	-695181787.00	-36.70	83.93	158.91	37.74	35.61	-85.56	-20.57	-143.60	100.30	-22.53	63.70	177.77	-54.85	59.42	-87.06	156.55	174.15	-70.33	57.25	-57.84	-58.52	-173.60	63.23	179.58
M0003	-1825200.48	0.005	-695181566.00	-36.67	83.89	152.22	31.48	29.02	-91.72	-8.74	-131.47	111.86	-10.87	-62.58	52.59	177.70	-67.12	-75.90	167.32	173.16	-70.96	-64.62	179.80	-179.23	65.17	31.21	147.15
M0067	-1825200.04	0.004	-695181399.00	-36.38	118.51	100.46	-21.15	-21.48	-143.09	36.91	-87.33	177.39	33.34	80.38	-175.16	-58.30	56.48	-176.62	66.40	-57.85	57.19	-65.00	178.92	-179.61	64.32	-150.98	-34.99
M0038	-1825199.52	0.003	-695181200.00	-36.18	84.48	159.21	37.98	35.83	-85.39	-21.48	-144.50	99.67	-23.35	-178.04	-63.05	61.86	176.84	58.75	-57.47	176.46	-67.59	56.26	-58.68	-58.75	-173.69	63.11	179.71
M0078	-1825197.91	0.002	-695180587.00	-1.59	117.27	101.55	-20.00	-20.35	-141.90	36.40	-87.86	156.99	32.74	173.29	-71.53	59.43	168.62	174.01	57.02	61.11	176.44	170.52	55.99	55.19	-59.34	29.70	145.25
M0054	-1825196.97	0.001	-695180229.00	-37.09	83.36	156.88	35.95	33.49	-87.43	-16.37	-139.49	104.23	-16.69	-59.89	54.46	-178.78	-64.44	-150.86	92.19	71.91	-172.55	174.54	59.53	59.23	-55.47	30.23	145.27
M0012	-1825196.20	0.001	-695179957.00	-35.45	84.96	155.32	34.51	32.18	-85.62	-15.94	-138.76	104.77	-18.16	60.45	175.10	-58.30	56.16	-178.91	68.21	69.77	-174.95	173.38	58.26	55.93	-56.60	-168.81	-52.28
M0006	-1825196.20	0.001	-695179956.00	-38.13	82.62	153.33	31.60	29.90	-90.84	-8.68	-132.09	112.08	-11.33	-63.06	51.80	177.48	-67.65	-76.87	166.65	169.97	-74.37	45.43	-69.47	-69.48	176.60	45.30	160.80
M0037	-1825195.73	0.001	-695179758.00	-0.89	118.08	100.53	-21.13	-21.47	-143.13	37.21	-86.95	157.91	33.75	-55.73	59.14	-174.98	-60.11	-56.92	-173.10	-55.14	59.83	-65.03	178.75	-179.47	64.31	-155.43	-39.01
M0036	-1825195.44	0.001	-695179647.00	-35.88	84.61	158.76	37.51	35.46	-85.78	-20.95	-143.95	100.16	-22.85	73.81	-172.01	-44.26	69.92	-75.53	168.48	175.87	57.15	-57.66	-58.45	-173.26	-141.52	-26.06	
M0069	-1825195.36	0.001	-695179614.00	-36.70	84.16	160.37	39.00	36.94	-84.43	-23.25	-146.19	98.02	-24.93	-57.26	57.91	-176.46	-61.29	-71.31	172.22	148.38	-95.42	176.42	61.93	-52.40	35.88	151.61	
M0035	-1825195.10	0.001	-695179517.00	-36.18	84.43	157.94	36.84	34.38	-86.52	-19.25	-142.36	101.81	-21.30	-50.37	63.41	-168.94	-55.17	-60.39	-175.36	-53.16	61.55	-63.75	-179.87	-178.19	65.68	-157.14	-40.99
M0042	-1825194.81	0.000	-695179404.00	-36.41	84.26	157.66	36.59	34.31	-86.76	-18.21	-141.21	102.79	-20.20	172.38	-71.84	53.90	169.88	-81.00	162.37	161.30	-82.88	47.25	-68.07	-67.89	176.79	45.86	162.07
M0064	-1825194.62	0.000	-695179334.00	-36.78	83.74	153.18	32.41	29.97	-80.84	-9.76	-133.04	110.80	-12.48	-53.34	59.80	-174.52	-59.38	-64.70	178.82	-176.69	-60.71	55.06	-59.64	-60.04	-174.74	-164.14	-48.19
M0052	-1825194.41	0.000	-695179253.00	-36.65	84.19	160.48	39.04	37.00	-84.44	-22.89	-145.72	98.28	-24.55	-73.61	40.97	167.27	-78.15	55.61	-80.30	176.95	-68.77	-61.91	-177.95	-176.36	67.59	-157.28	-40.92
M0071	-1825194.00	0.000	-695179098.00	-5.59	113.94	104.78	-16.68	-17.17	-138.62	35.19	-89.01	155.70	31.50	-65.21	48.17	176.23	-69.38	-165.20	78.91	-175.07	-59.46	57.81	-56.84	-57.50	-172.15	-145.90	-30.19
M0049	-1825192.51	0.000	-695178682.00	-36.88	83.86	158.29	37.35	35.01	-86.09	-19.30	-142.20	101.53	-21.18	-69.70	44.64	171.49	-74.17	60.67	-55.00	-179.47	-64.80	57.44	-57.38	-57.49	-172.31	65.33	-178.07
M0002	-1825192.46	0.000	-695178512.00	-36.30	84.49	160.98	39.55	37.61	-83.84	-24.16	-147.35	97.02	-26.17	-51.37	63.55	-170.17	-55.22	-51.95	-168.00	-57.12	57.58	-72.74	170.68	172.66	56.06	-160.65	-45.98
M0066																											

boltszman	1-2r	1-2s	2r-3r	2r-3s	2s-3r	2s-3s	3r-4r	3r-4s	3s-4r	3s-4s	1'1'-2'1'	1'1'-2'1's	1'1'-2'1'r	1'1'-2'1's	2'1'-3'	2'1'-3'	3'-4'r	3'-4's	4'r-5'r	4'r-5's	4's-5'r	4's-5's	5'r-6'	5's-6'
0.206	7.76	1.99	11.76	7.34	7.63	1.99	9.54	9.73	2.34	9.32	4.19	12.86	4.01	4.74	12.98	3.85	12.94	2.95	4.09	12.92	12.89	2.82	10.38	6.79
0.149	7.74	1.99	11.74	7.34	7.67	1.99	9.59	9.65	2.37	9.37	12.90	2.79	4.79	12.68	13.00	3.67	13.00	3.41	4.25	12.89	12.85	2.73	10.20	7.08
0.123	7.74	1.99	11.64	7.47	7.80	1.98	9.76	9.38	2.47	9.55	12.84	2.66	5.01	12.57	12.88	4.44	3.53	13.00	2.68	12.83	12.86	4.33	7.05	10.21
0.121	7.70	2.00	11.75	7.34	7.66	1.99	9.61	9.63	2.38	9.39	4.07	12.90	4.12	4.62	13.00	3.57	13.00	3.37	3.91	12.96	12.93	2.95	8.16	9.59
0.118	7.74	1.99	11.75	7.33	7.66	1.99	9.59	9.66	2.37	9.37	12.90	2.82	4.75	12.69	13.00	3.93	12.95	3.00	3.83	12.97	12.96	3.04	7.03	10.23
0.046	7.72	2.00	11.70	7.40	7.73	1.99	9.66	9.54	2.40	9.44	4.23	12.85	3.96	4.80	13.00	3.67	13.00	3.48	4.28	12.89	12.85	4.43	12.79	4.24
0.044	7.59	2.01	11.64	7.47	7.81	1.98	9.85	9.19	2.53	9.67	5.07	3.66	12.79	4.49	3.98	12.96	12.98	3.79	4.24	12.89	12.85	2.73	10.98	5.52
0.022	7.75	1.99	11.80	7.28	7.61	2.00	9.50	9.79	2.32	9.28	12.77	4.49	2.91	12.94	4.35	12.88	5.12	3.68	3.50	13.00	12.99	3.25	7.39	9.97
0.022	7.58	2.01	11.36	7.76	8.14	1.98	10.26	8.45	2.87	10.06	3.93	4.89	13.00	3.38	11.01	1.99	2.26	12.47	3.76	12.99	12.99	3.22	6.92	10.27
0.021	7.69	2.00	11.80	7.28	7.59	2.00	9.51	9.77	2.33	9.29	4.15	12.87	4.03	4.71	13.00	3.60	12.99	3.64	4.15	12.99	12.99	4.52	12.74	8.76
0.018	7.77	1.99	11.79	7.30	7.60	2.00	9.46	9.84	2.31	9.25	12.89	2.79	4.78	12.69	12.90	4.38	3.89	12.95	12.73	4.60	4.61	4.10	11.19	4.13
0.017	7.67	2.00	11.59	7.51	7.87	1.98	9.87	9.18	2.55	9.67	2.30	7.42	12.27	2.10	12.99	3.64	12.98	3.68	4.28	12.88	12.83	2.70	9.36	8.21
0.016	7.68	2.00	11.71	7.39	7.74	1.99	9.71	9.48	2.44	9.49	12.87	2.72	4.90	12.63	12.98	3.86	13.00	3.34	4.36	12.99	12.99	4.34	12.82	4.39
0.013	7.77	1.99	11.72	7.37	7.70	1.99	9.60	9.64	2.37	9.38	12.92	2.85	4.68	12.72	13.00	3.55	12.98	3.72	4.17	12.99	12.99	4.61	12.75	8.67
0.010	7.65	2.00	11.78	7.31	7.63	1.99	9.57	9.68	2.35	9.35	3.30	13.00	4.86	3.93	12.31	2.25	3.50	13.00	12.42	5.19	5.31	3.56	7.32	9.97
0.010	7.67	2.00	11.89	7.17	7.48	2.01	9.33	9.97	2.25	9.14	4.89	3.86	12.84	4.27	4.83	12.70	4.60	4.12	2.93	12.92	12.96	3.94	7.19	10.11
0.009	7.75	1.99	11.81	7.27	7.59	2.00	9.47	9.83	2.30	9.25	12.50	5.15	2.56	12.78	4.00	12.96	12.90	4.25	4.20	4.56	4.47	12.76	8.30	9.21
0.006	7.63	2.00	11.72	7.37	7.70	1.99	9.67	9.54	2.41	9.45	2.23	12.55	6.96	2.55	3.97	12.94	4.57	4.07	3.45	13.00	13.00	3.49	6.02	10.84
0.006	7.63	2.01	11.64	7.46	7.80	1.98	9.83	9.28	2.51	9.61	3.52	12.98	4.77	4.08	1.98	11.33	12.89	2.80	4.39	4.30	4.20	12.87	4.34	11.20
0.005	7.63	2.01	10.71	8.42	8.77	2.04	10.78	7.05	3.76	10.66	3.66	5.08	12.98	3.12	2.35	12.49	12.85	2.74	3.41	13.00	13.00	3.34	8.89	8.67
0.004	11.00	4.76	2.51	9.77	9.73	9.19	7.59	1.98	11.47	8.14	3.95	12.93	4.24	4.30	12.96	3.20	4.30	3.36	13.00	13.00	3.44	9.18	8.37	
0.003	7.71	2.00	11.68	7.42	7.76	1.98	9.73	9.44	2.45	9.51	12.99	3.60	3.75	12.97	4.17	4.35	12.96	3.07	4.53	4.18	4.17	12.87	4.36	11.20
0.002	10.99	4.56	2.60	9.89	9.85	8.98	7.67	1.98	11.39	8.23	12.86	2.69	4.95	12.59	12.89	4.42	3.85	12.96	12.72	4.57	4.69	4.09	9.09	8.41
0.001	7.57	2.01	11.38	7.74	8.12	1.98	10.23	8.34	2.85	10.03	4.01	4.80	13.00	3.43	10.30	2.05	2.65	12.82	12.90	4.02	4.11	4.65	9.02	8.45
0.001	7.82	1.99	11.17	7.97	8.32	1.98	10.29	8.41	2.90	10.08	3.94	12.92	4.21	4.54	12.92	3.01	2.85	12.92	12.86	4.24	4.20	4.48	10.88	5.82
0.001	7.40	2.04	10.88	8.25	8.65	2.02	10.78	7.16	3.79	10.63	3.60	5.21	12.98	3.07	2.29	12.44	12.68	2.46	6.22	2.88	2.88	12.94	6.85	10.27
0.001	11.00	4.69	2.52	9.77	9.73	9.20	7.55	1.98	11.51	8.08	4.61	4.12	12.92	3.99	4.43	12.85	4.70	4.02	3.36	13.00	13.00	3.45	9.71	7.79
0.001	7.75	1.99	11.62	7.30	7.82	1.98	9.79	9.35	2.49	9.57	2.50	12.80	6.41	2.84	2.37	12.58	12.95	2.95	4.40	4.33	4.21	12.86	7.87	9.54
0.001	7.63	2.00	11.81	7.26	7.59	2.00	9.52	9.73	2.33	9.32	4.38	4.29	12.96	3.83	2.71	12.81	10.10	2.18	12.96	3.72	3.74	5.11	8.25	9.26
0.001	7.71	2.00	11.52	7.60	7.96	1.98	9.97	9.06	2.62	9.75	5.43	3.56	12.61	4.69	3.95	12.93	5.00	3.79	3.51	13.00	12.99	3.28	9.90	7.50
0.000	7.67	2.00	11.48	7.64	8.00	1.98	10.07	8.85	2.71	9.87	12.82	2.68	4.88	12.68	2.09	12.04	11.92	2.03	5.93	3.02	3.04	12.97	6.77	10.38
0.000	7.61	2.01	10.86	8.28	8.64	2.02	10.73	7.34	3.62	10.56	4.67	4.03	12.90	4.08	3.40	13.00	12.96	3.90	4.71	4.05	3.99	12.91	10.56	6.42
0.000	7.63	2.00	11.83	7.26	7.58	2.00	9.57	9.65	2.35	9.36	2.51	6.95	12.49	2.22	4.63	3.96	12.96	2.95	3.75	12.99	12.96	3.07	9.92	7.51
0.000	10.91	3.97	2.91	10.22	10.17	8.38	7.86	1.99	11.22	8.42	3.34	5.62	12.95	2.89	12.31	2.20	12.92	4.07	4.31	4.44	4.35	12.80	8.30	9.03
0.000	7.60	2.01	11.57	7.52	7.89	1.98	9.94	9.03	2.60	9.76	2.86	6.35	12.77	2.47	3.91	4.72	13.00	3.41	4.36	4.37	4.35	12.81	4.08	11.19
0.000	7.69	2.00	11.88	7.18	7.48	2.01	9.41	9.93	2.27	9.16	5.27	3.53	12.69	4.68	5.18	12.55	4.40	4.34	2.38	12.72	12.83	4.56	10.26	7.11
0.000	7.80	1.99	11.71	7.38	7.71	1.99	9.58	9.60	2.36	9.40	3.57	5.19	12.98	3.09	2.55	12.69	8.60	2.84	12.94	3.93	3.85	4.88	10.86	5.87
0.000	7.60	2.01	11.10	8.04	8.41	1.99	10.55	7.82	3.29	10.38	12.48	2.25	5.84	12.12	12.92	4.31	4.17	12.88	12.67	4.74	4.77	3.96	11.20	4.25
0.000	7.78	1.99	11.68	7.42	7.75	1.98	9.71	9.51	2.44	9.47	12.97	3.16	4.35	12.87	12.98	3.28	3.74	12.97	12.52	5.06	5.07	3.70	11.20	4.33
0.000	7.68	2.00	11.36	7.77	8.12	1.98	10.20	8.64	2.83	9.99	12.92	4.15	3.28	12.99	4.33	12.88	5.52	3.36	3.10	12.96	12.99	3.72	10.36	6.84
0.000	7.70	2.00	10.97	8.17	8.53	2.00	10.62	7.62	3.41	10.46	12.99	3.57	3.71	12.97	5.04	3.55	4.00	12.91	12.94	3.96	3.87	4.82	11.19	4.06
0.000	7.60	2.00	11.81	7.25	7.59	2.00	9.65	9.59	2.41	9.43	5.16	12.52	3.25	5.55	13.00	3.68	12.76	2.55	3.54	3.55	3.55	12.99	5.98	10.80
0.000	7.61	2.00	11.81	7.27	7.61	2.00	9.55	9.68	2.35	9.35	4.50	4.19	12.94	3.91	3.84	12.98	6.40	2.84	4.81	4.07	4.05	12.87	3.86	11.18
0.000	7.82	1.98	12.03	6.97	7.28	2.04	9.02	10.40	2.12	8.90	3.93	12.94	4.29	4.37	12.68	2.60	2.46	12.71	12.95	2.88	2.91	6.22	3.05	10.78
0.000	7.66	2.00	11.68	7.42	7.76	1.98	9.83	9.24	2.51	9.63	2.76	12.92	5.97	3.10	2.77	12.86	12.98	3.65	4.13	4.58	4.55	12.75	4.00	11.18
0.000	7.89	1.98	11.75	7.32	7.64	1.99	9.53	9.72	2.32	9.30	3.20	13.00	5.33	3.53	2.17	12.23	12.96	3.03	4.33	4.40	4.22	12.85	7.69	9.70
0.000	7.62	2.00	11.82	7.26	7.58	2.00	9.54	9.71	2.34	9.33	5.17	3.61	12.74	4.59	4.48	12.84	3.65	5.25	13.00	3.22	3.29	5.78	10.94	7.06
0.000	11.00	4.79	2.50	9.73	9.72	9.23	7.48	1.98	11.58	7.99	4.77	12.70	3.56	5.16	13.00	3.67	12.61	2.39	5.59	3.27	3.26	13.00	6.36	10.59
0.000	7.80	1.99	11.69	7.41	7.73	1.99	9.89	9.52	2.43	9.46	12.95	3.04	4.43	12.84	3.34	12.99	4.20	4.66	12.99	3.02	3.00	6.20	10.83	3.05
0.000	8.04	1.98	10.92	8.22	8.54	2.00	10.48	7.96	3.12	10.28	2.60	7.01	12.65	2.26	2.98	6.16	2.77	6.47	2.77	12.86	12.92	4.13	7.56	9.96

Prilog T1.21. Izračunate vicinalne konstante spreznja protona H-1 – H-6' za svaki od konformera jedinjenja **T1c-T1d**

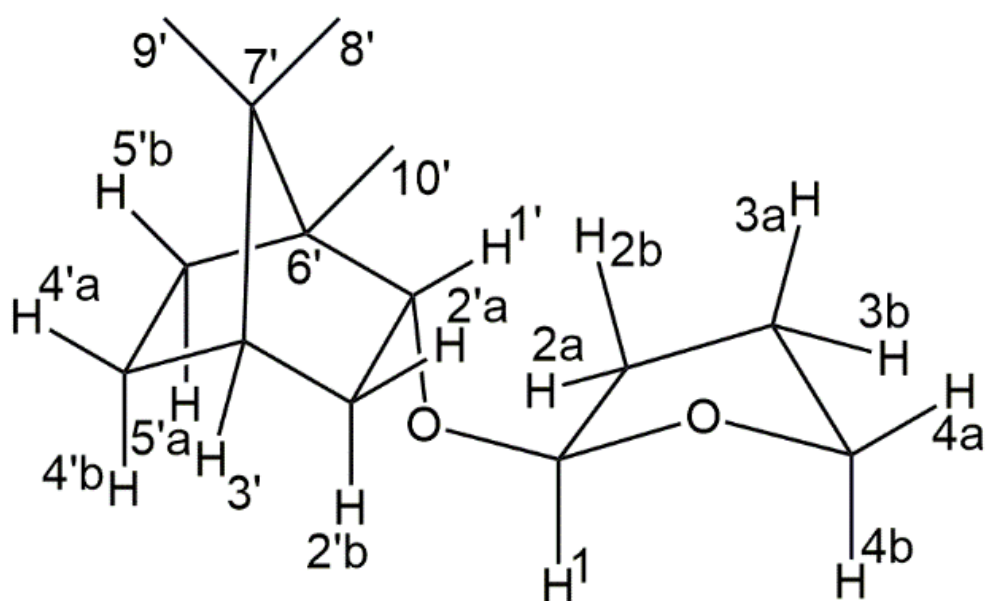
boletzmen	1-2r	1-2s	2r-3r	2r-3s	2s-3r	2s-3s	3r-4r	3r-4s	3s-4r	3s-4s	1'r-2'r	1'r-2's	1's-2'r	1's-2's	2'r-3'	2's-3'	3'-4r	3'-4s	4'r-5'r	4'r-5's	4's-5'r	4's-5's	5'r-6'	5's-6'
0.145	11.89	5.94	2.28	9.37	9.34	9.76	7.39	1.98	11.66	7.84	4.48	4.24	12.93	3.93	3.53	13.00	3.19	12.99	2.81	12.87	12.92	4.18	5.63	10.94
0.130	7.30	2.01	11.68	7.42	7.76	1.98	9.77	9.26	2.47	9.62	12.99	3.10	4.22	12.84	12.98	3.84	4.01	4.79	3.52	13.00	12.99	3.30	11.02	5.38
0.110	7.30	2.01	11.68	7.42	7.76	1.98	9.78	9.24	2.48	9.63	12.99	3.14	4.17	12.86	12.98	3.80	3.82	5.00	3.16	12.86	13.00	3.68	5.59	10.95
0.090	10.92	4.05	2.86	10.19	10.14	8.42	7.89	1.98	11.19	8.38	4.03	12.90	4.15	4.62	13.00	3.34	3.56	13.00	2.78	12.86	12.91	4.22	5.31	11.05
0.041	7.48	2.02	11.52	7.60	7.95	1.98	10.04	8.81	2.68	9.89	5.09	3.77	12.74	4.47	3.87	12.96	12.99	3.18	4.19	12.92	12.86	2.80	11.04	5.34
0.036	7.47	2.02	11.46	7.66	8.03	1.98	10.12	8.66	2.75	9.97	12.82	4.36	3.04	12.97	3.39	12.99	12.95	2.95	4.06	12.94	12.90	2.90	11.04	5.35
0.035	7.46	2.02	11.51	7.61	7.97	1.98	10.07	8.75	2.71	9.93	12.82	4.38	3.03	12.97	3.48	13.00	12.97	3.04	4.11	12.93	12.89	2.86	11.03	5.35
0.030	7.30	2.01	11.62	7.49	7.84	1.98	9.87	9.09	2.54	9.73	12.94	3.79	3.47	12.99	3.85	4.80	12.98	3.59	4.95	3.79	3.89	12.94	3.75	11.14
0.028	7.44	2.02	11.60	7.51	7.86	1.98	9.97	8.93	2.62	9.82	12.98	3.04	4.35	12.82	12.95	3.01	3.52	13.00	2.78	12.85	12.91	4.21	5.38	11.02
0.027	7.46	2.02	11.49	7.63	7.99	1.98	10.09	8.71	2.72	9.95	12.84	4.30	3.09	12.98	3.20	12.97	12.89	2.76	3.67	13.00	12.98	3.21	5.16	11.09
0.027	7.32	2.01	11.64	7.47	7.82	1.98	9.84	9.15	2.52	9.69	12.96	3.70	3.55	12.98	3.91	4.74	12.98	3.60	4.96	3.78	3.89	12.95	3.72	11.13
0.026	10.86	3.80	3.03	10.35	10.29	8.08	8.04	1.99	11.04	8.53	3.88	12.93	4.31	4.48	12.96	3.95	4.04	4.79	3.53	13.00	12.99	3.29	11.06	5.23
0.026	7.53	2.01	11.68	7.42	7.75	1.98	9.76	9.29	2.46	9.60	12.99	3.13	4.24	12.84	12.99	3.74	10.22	2.19	3.27	12.99	13.00	3.48	11.01	5.39
0.022	10.94	4.16	2.78	10.12	10.07	8.55	7.84	1.98	11.24	8.31	12.76	4.49	2.94	12.96	3.47	13.00	2.97	12.96	12.95	3.85	3.81	4.94	11.19	4.00
0.019	11.00	4.72	2.50	9.76	9.72	9.18	7.60	1.98	11.47	8.07	4.23	4.48	12.97	3.71	1.97	12.90	4.43	4.31	3.53	13.00	12.99	3.34	11.04	5.32
0.018	10.83	3.70	3.12	10.41	10.36	7.93	8.11	2.00	10.97	8.59	12.99	3.17	4.18	12.86	12.89	2.89	3.13	12.98	12.92	3.99	3.91	4.82	11.16	3.85
0.014	7.65	2.00	11.81	7.27	7.60	2.00	9.91	9.67	2.32	9.35	12.97	3.73	3.50	12.99	13.00	3.64	3.63	5.23	3.37	12.99	13.00	3.45	5.10	11.10
0.012	7.47	2.02	11.45	7.68	8.04	1.98	10.14	8.62	2.77	10.00	12.89	4.16	3.20	12.99	3.05	12.95	3.16	12.99	12.92	4.00	3.96	4.77	11.16	3.83
0.012	10.94	4.14	2.81	10.13	10.10	8.49	7.90	1.98	11.19	8.37	3.01	6.14	12.88	2.65	12.46	1.27	12.77	12.88	3.16	12.97	12.98	3.51	11.12	5.00
0.011	7.47	2.02	11.46	7.66	8.02	1.98	10.13	8.63	2.76	9.99	12.84	4.30	3.09	12.98	3.30	12.98	12.94	2.87	4.85	3.88	3.94	12.93	3.97	11.18
0.011	7.46	2.02	11.51	7.61	7.96	1.98	10.07	8.75	2.70	9.93	12.86	4.24	3.12	12.98	3.22	12.97	12.92	2.81	4.93	3.81	3.87	12.95	4.07	11.19
0.011	7.46	2.02	11.49	7.63	7.99	1.98	10.09	8.71	2.73	9.95	12.98	3.06	4.30	12.83	12.92	2.90	3.29	13.00	12.90	4.06	3.98	4.74	11.15	3.78
0.010	7.47	2.02	11.51	7.61	7.96	1.98	10.06	8.77	2.70	9.91	4.46	4.32	12.92	3.91	2.82	12.88	4.46	4.28	3.53	13.00	12.99	3.34	11.05	5.29
0.010	7.49	2.02	11.63	7.48	7.83	1.98	9.86	9.11	2.54	9.72	13.00	3.23	4.11	12.88	13.00	3.64	9.74	2.37	3.84	3.06	3.22	12.99	4.23	11.20
0.010	7.45	2.02	11.49	7.64	8.00	1.98	10.11	8.68	2.74	9.96	12.96	3.83	3.47	13.00	2.65	12.76	4.19	4.54	3.24	12.98	13.00	3.66	5.38	11.02
0.009	9.95	2.48	5.11	11.00	10.99	5.33	9.46	2.44	9.32	9.84	4.86	3.95	12.82	4.28	3.54	13.00	2.90	12.93	3.13	12.97	12.99	3.75	11.09	5.16
0.009	10.71	3.38	3.44	10.61	10.56	7.41	8.96	2.04	10.71	8.83	3.05	12.99	5.44	3.59	4.91	3.85	12.99	3.68	4.30	12.89	12.87	2.82	11.20	4.36
0.009	7.47	2.02	11.58	7.34	7.89	1.98	9.98	8.91	2.63	9.83	12.98	3.06	4.27	12.84	12.98	3.72	3.99	4.82	3.48	13.00	12.99	3.34	11.03	5.34
0.008	7.46	2.02	11.51	7.61	7.97	1.98	10.07	8.76	2.70	9.92	12.99	3.18	4.12	12.88	12.99	3.63	3.85	4.98	3.20	12.97	13.00	3.63	5.20	11.07
0.007	10.75	3.51	3.31	10.55	10.49	7.61	8.25	2.02	10.82	8.74	5.01	3.84	12.77	4.40	3.88	12.96	12.99	3.17	4.18	12.92	12.87	2.81	11.05	5.30
0.005	7.52	2.01	11.64	7.46	7.80	1.98	9.85	9.15	2.52	9.69	3.28	13.00	5.00	3.80	12.98	3.23	6.36	4.46	6.02	2.92	3.10	12.97	4.70	11.18
0.005	7.47	2.02	11.44	7.69	8.06	1.98	10.16	8.58	2.79	10.02	12.97	3.65	3.60	12.98	3.86	4.84	12.99	3.62	3.84	12.98	12.95	3.03	5.34	11.04
0.005	7.47	2.02	11.55	7.37	7.93	1.98	10.02	8.84	2.66	9.88	12.97	3.68	3.58	12.98	3.84	4.87	12.98	3.63	3.82	12.98	12.95	3.05	5.26	11.06
0.004	2.40	5.04	2.40	9.61	9.57	9.42	7.51	1.98	11.55	7.98	12.94	3.94	3.37	13.00	3.12	12.95	3.09	12.98	3.10	12.96	12.98	3.82	11.08	5.17
0.004	7.48	2.02	11.55	7.36	7.92	1.98	10.01	8.86	2.65	9.86	12.98	3.63	3.67	12.98	4.30	4.34	2.77	12.87	2.99	12.94	12.96	3.92	5.35	11.04
0.003	10.99	4.57	2.60	9.91	9.86	8.94	7.70	1.98	11.37	8.18	12.88	2.74	4.78	12.66	12.99	3.33	3.59	13.00	2.70	12.82	12.88	4.33	5.48	10.99
0.003	9.53	5.12	2.38	9.36	9.53	9.49	7.48	1.98	11.57	7.95	12.89	4.17	3.17	12.99	3.57	13.00	12.98	3.11	4.19	12.92	12.87	2.80	11.00	5.43
0.003	11.00	4.82	2.48	9.74	9.70	9.22	7.58	1.98	11.48	8.06	12.91	2.81	4.67	12.71	12.97	3.19	3.38	13.00	2.94	12.92	12.96	3.99	11.10	5.13
0.003	11.00	4.90	2.45	9.69	9.64	9.30	7.55	1.98	11.51	8.03	12.91	2.81	4.67	12.71	12.97	3.22	3.44	13.00	2.92	12.91	12.95	4.01	11.10	5.10
0.003	11.00	4.65	2.57	9.86	9.82	9.02	7.85	1.98	11.41	8.14	12.99	3.55	3.70	12.98	2.48	12.59	12.63	2.38	3.30	12.99	13.00	3.55	5.53	10.97
0.002	2.34	5.27	2.33	9.48	9.44	9.61	7.44	1.98	11.60	7.92	12.97	3.73	3.50	12.99	13.00	3.63	3.64	5.22	3.37	12.99	13.00	3.46	5.14	11.09
0.001	7.47	2.02	11.48	7.65	8.00	1.98	10.12	8.66	2.75	9.97	12.96	3.73	3.55	12.99	3.85	4.87	12.98	3.65	4.83	3.91	4.00	12.92	3.55	11.08
0.001	10.85	3.77	3.07	10.38	10.32	8.02	8.05	2.00	11.03	8.55	4.42	4.35	12.93	3.88	2.83	12.88	4.34	4.40	3.27	12.98	13.00	3.61	5.25	11.06
0.001	11.00	4.96	2.44	9.67	9.63	9.32	7.54	1.98	11.51	8.02	12.97	3.74	3.49	13.00	2.33	12.43	12.61	2.35	3.69	3.19	3.23	12.99	5.03	11.10
0.001	11.00	4.97	2.43	9.66	9.62	9.35	7.54	1.98	11.51	8.02	13.00	3.23	4.04	12.91	12.99	3.79	3.81	5.02	3.41	13.00	13.00	3.41	10.98	5.50
0.001	11.00	5.02	2.41	9.63	9.59	9.39	7.52	1.98	11.53	8.00	13.00	3.29	3.97	12.92	12.99	3.76	3.81	5.02	3.40	12.99	13.00	3.42	10.99	5.48
0.001	7.57	2.01	11.60	7.52	7.87	1.98	9.88	9.10	2.55	9.72	12.97	3.81	3.56	13.00	3.64	5.11	12.86	4.17	4.61	4.12	4.20	12.86	3.59	11.09
0.001	7.57	2.01	11.64	7.48	7.82	1.98	9.82	9.20	2.50	9.65	12.96	3.86	3.51	13.00	3.61	5.13	12.86	4.17	4.62	4.11	4.19	12.86	3.60	11.10
0.000	11.00	4.74	2.53	9.81	9.79	9.07	7.64	1.98	11.42	8.12	3.57	12.99	4.75	3.88	13.00	3.46	8.16	3.17	6.36	2.70	2.88	12.91	4.82	11.16
0.000	7.51	2.01	11.49	7.64	7.98	1.98	10.08	8.73	2.71	9.94	13.00	3.42	3.95	12.94	4.43	4.19	12.95	2.85	12.83	2.55	2.53	6.99	10.52	2.83
0.000	7.54	2.01																						

Prilog T1.22. Proizvodi izračunatih vicinalnih konstanti sprezanja protona H-1 – H-6' i *Boltzman*-ove raspodele za svaki od konformera jedinjenja **T1c-T1d**

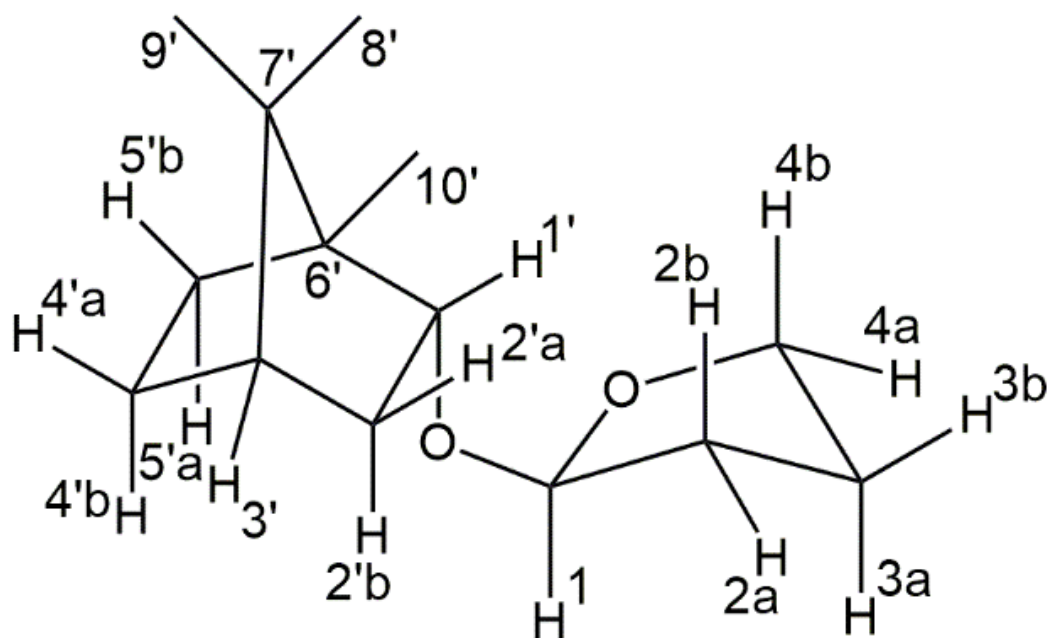
1-2r	1-2s	2r-3r	2r-3s	2s-3r	2s-3s	3r-4r	3r-4s	3s-4r	3s-4s	1'r-2'r	1'r-2's	1's-2'r	1's-2's	2'r-3'r	2's-3'r	3'-4'r	3'-4's	4'r-5'r	4'r-5's	4's-5'r	4's-5's	5'r-6'r	5's-6'r
1.72	0.77	0.33	1.36	1.35	1.42	1.07	0.29	1.69	1.14	0.63	0.61	1.88	0.57	0.51	1.88	0.46	1.88	0.41	1.87	1.87	0.61	0.82	1.59
0.98	0.26	1.52	0.96	1.01	0.26	1.27	1.20	0.32	1.25	1.69	0.40	0.55	1.67	1.69	0.50	0.52	0.62	0.46	1.69	1.69	0.43	1.43	0.70
0.83	0.22	1.29	0.82	0.85	0.22	1.08	1.02	0.27	1.06	1.43	0.35	0.46	1.41	1.43	0.42	0.42	0.55	0.35	1.43	1.43	0.40	0.61	1.20
0.98	0.36	0.26	0.92	0.91	0.76	0.71	0.42	1.01	0.75	0.36	1.16	0.37	0.42	1.17	0.30	0.32	1.17	0.25	1.16	1.16	0.38	0.48	0.99
0.31	0.08	0.47	0.31	0.33	0.08	0.41	0.36	0.11	0.41	0.21	0.15	0.52	0.18	0.16	0.53	0.53	0.13	0.17	0.53	0.53	0.11	0.45	0.22
0.27	0.07	0.41	0.28	0.29	0.07	0.36	0.31	0.10	0.36	0.46	0.16	0.11	0.47	0.12	0.47	0.47	0.11	0.15	0.47	0.46	0.10	0.40	0.19
0.26	0.07	0.40	0.27	0.28	0.07	0.35	0.31	0.09	0.35	0.45	0.15	0.11	0.45	0.12	0.45	0.45	0.11	0.14	0.45	0.45	0.10	0.39	0.19
0.23	0.06	0.35	0.22	0.24	0.06	0.30	0.27	0.08	0.29	0.39	0.11	0.10	0.39	0.12	0.14	0.39	0.11	0.15	0.11	0.12	0.39	0.11	0.33
0.21	0.06	0.32	0.21	0.22	0.06	0.28	0.25	0.07	0.28	0.36	0.09	0.12	0.36	0.36	0.08	0.10	0.36	0.08	0.36	0.36	0.12	0.15	0.31
0.20	0.05	0.31	0.21	0.22	0.05	0.27	0.24	0.07	0.27	0.35	0.12	0.08	0.35	0.09	0.35	0.07	0.10	0.08	0.35	0.35	0.09	0.14	0.30
0.20	0.05	0.31	0.20	0.21	0.05	0.27	0.25	0.07	0.26	0.35	0.10	0.10	0.35	0.11	0.13	0.35	0.10	0.13	0.10	0.11	0.35	0.10	0.30
0.28	0.10	0.08	0.27	0.27	0.21	0.21	0.05	0.29	0.22	0.10	0.34	0.11	0.12	0.34	0.10	0.10	0.12	0.09	0.34	0.34	0.09	0.29	0.14
0.20	0.05	0.30	0.19	0.20	0.05	0.25	0.24	0.06	0.25	0.34	0.08	0.11	0.25	0.34	0.10	0.27	0.06	0.09	0.34	0.34	0.09	0.29	0.14
0.24	0.09	0.06	0.22	0.22	0.19	0.17	0.04	0.25	0.18	0.28	0.10	0.06	0.29	0.08	0.29	0.07	0.29	0.28	0.08	0.08	0.11	0.25	0.09
0.21	0.09	0.05	0.19	0.18	0.17	0.14	0.04	0.22	0.15	0.08	0.09	0.25	0.07	0.06	0.25	0.08	0.08	0.07	0.25	0.25	0.06	0.21	0.10
0.19	0.07	0.06	0.19	0.19	0.14	0.15	0.04	0.20	0.15	0.23	0.06	0.08	0.15	0.23	0.05	0.06	0.23	0.23	0.07	0.07	0.09	0.20	0.07
0.11	0.03	0.17	0.10	0.11	0.03	0.13	0.14	0.03	0.13	0.18	0.05	0.05	0.18	0.18	0.05	0.05	0.07	0.05	0.18	0.18	0.05	0.07	0.16
0.09	0.02	0.14	0.09	0.10	0.02	0.12	0.10	0.03	0.12	0.15	0.05	0.04	0.16	0.04	0.16	0.04	0.16	0.16	0.05	0.05	0.06	0.13	0.05
0.13	0.05	0.03	0.12	0.12	0.10	0.09	0.02	0.13	0.10	0.04	0.07	0.15	0.03	0.15	0.03	0.03	0.15	0.04	0.16	0.16	0.05	0.13	0.06
0.08	0.02	0.13	0.08	0.09	0.02	0.11	0.09	0.03	0.11	0.14	0.05	0.03	0.14	0.04	0.14	0.14	0.03	0.05	0.04	0.04	0.14	0.04	0.12
0.08	0.02	0.13	0.08	0.09	0.02	0.11	0.10	0.03	0.11	0.14	0.05	0.03	0.14	0.04	0.14	0.14	0.03	0.05	0.04	0.04	0.14	0.04	0.12
0.08	0.02	0.13	0.08	0.09	0.02	0.11	0.10	0.03	0.11	0.14	0.05	0.03	0.14	0.04	0.14	0.14	0.03	0.05	0.04	0.04	0.14	0.04	0.12
0.07	0.02	0.12	0.08	0.08	0.02	0.10	0.09	0.03	0.10	0.04	0.04	0.13	0.04	0.03	0.13	0.04	0.04	0.04	0.13	0.13	0.03	0.11	0.05
0.07	0.02	0.12	0.07	0.08	0.02	0.10	0.09	0.03	0.10	0.13	0.03	0.04	0.13	0.13	0.04	0.10	0.02	0.06	0.03	0.03	0.13	0.04	0.11
0.07	0.02	0.11	0.08	0.08	0.02	0.10	0.09	0.03	0.10	0.13	0.04	0.03	0.13	0.03	0.13	0.04	0.05	0.03	0.13	0.13	0.04	0.05	0.11
0.09	0.02	0.05	0.10	0.10	0.05	0.09	0.02	0.08	0.09	0.04	0.04	0.12	0.04	0.03	0.12	0.03	0.12	0.03	0.12	0.12	0.03	0.10	0.05
0.10	0.03	0.03	0.10	0.10	0.07	0.08	0.02	0.10	0.08	0.03	0.12	0.05	0.03	0.04	0.03	0.12	0.03	0.04	0.12	0.12	0.03	0.10	0.04
0.07	0.02	0.10	0.07	0.07	0.02	0.09	0.08	0.02	0.09	0.12	0.03	0.04	0.12	0.12	0.03	0.04	0.04	0.12	0.12	0.12	0.03	0.10	0.05
0.06	0.02	0.09	0.06	0.06	0.02	0.08	0.07	0.02	0.08	0.10	0.03	0.03	0.10	0.10	0.03	0.03	0.04	0.03	0.10	0.10	0.03	0.04	0.09
0.08	0.02	0.02	0.07	0.07	0.05	0.06	0.01	0.08	0.06	0.04	0.03	0.09	0.03	0.03	0.09	0.09	0.02	0.03	0.09	0.09	0.02	0.08	0.04
0.04	0.01	0.06	0.04	0.04	0.01	0.05	0.05	0.01	0.05	0.02	0.06	0.02	0.02	0.06	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.06	0.02
0.04	0.01	0.06	0.04	0.04	0.01	0.05	0.04	0.01	0.05	0.06	0.02	0.02	0.06	0.02	0.02	0.06	0.02	0.02	0.06	0.06	0.02	0.03	0.06
0.04	0.01	0.06	0.04	0.04	0.01	0.05	0.04	0.01	0.05	0.06	0.02	0.02	0.06	0.02	0.02	0.06	0.02	0.02	0.06	0.06	0.02	0.03	0.06
0.01	0.02	0.01	0.04	0.04	0.04	0.03	0.01	0.03	0.03	0.05	0.02	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.05	0.02	0.04	0.02
0.03	0.01	0.05	0.03	0.03	0.01	0.04	0.04	0.01	0.04	0.05	0.01	0.01	0.05	0.02	0.02	0.01	0.05	0.01	0.05	0.05	0.02	0.02	0.04
0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.01	0.04	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.01	0.02	0.03
0.03	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.01	0.03	0.02
0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.01	0.04	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.01	0.03	0.02
0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.01	0.04	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.01	0.03	0.02
0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.01	0.01	0.04	0.04	0.01	0.01	0.04	0.01	0.04	0.04	0.01	0.03	0.02
0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.02	0.01	0.00	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	0.02
0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Prilog T1.23. Tabela: Izračunate konstante sprezanja vicinalnih protona H-1 – H-6'

	1-2r	1-2s	2r-3r	2r-3s	2s-3r	2s-3s	3r-4r	3r-4s	3s-4r	3s-4s	1'r-2'r	1'r-2's	1's-2'r	1's-2's	2'r-3'	2's-3'	3'-4'r	3'-4's	4'r-5'r	4'r-5's	4's-5'r	4's-5's	5'r-6'	5's-6'
SS new 311	7.73	2.01	11.63	7.38	7.71	2.04	9.61	9.49	2.46	9.40	8.25	7.28	5.28	8.34	11.90	4.75	10.89	4.99	4.15	11.64	11.62	4.26	8.52	8.55
SR new 311	8.87	2.98	8.20	8.41	8.61	4.61	9.08	6.35	5.92	9.16	9.71	4.93	6.09	9.63	8.34	7.49	6.23	7.28	4.09	11.46	11.48	4.59	7.81	8.38
SS new cor	4.95	1.29	11.16	7.09	7.40	1.95	9.22	9.11	2.37	9.02	6.80	5.87	3.94	6.88	11.42	4.56	10.46	4.79	3.98	11.17	11.16	4.09	8.18	8.21
SR new cor	5.68	1.91	7.87	8.08	8.27	4.43	8.71	6.09	5.68	8.80	8.20	3.61	4.73	8.12	8.00	7.19	5.98	6.99	3.93	11.01	11.02	4.41	7.50	8.04



Prilog T3.1. Struktura i numeracija atoma (*S*)-2-(((1*S*,2*R*,4*S*)-1,7,7-trimetilbiklo[2.2.1]hept-2-il)oksi)tetrahidrofurana (**T3a**)

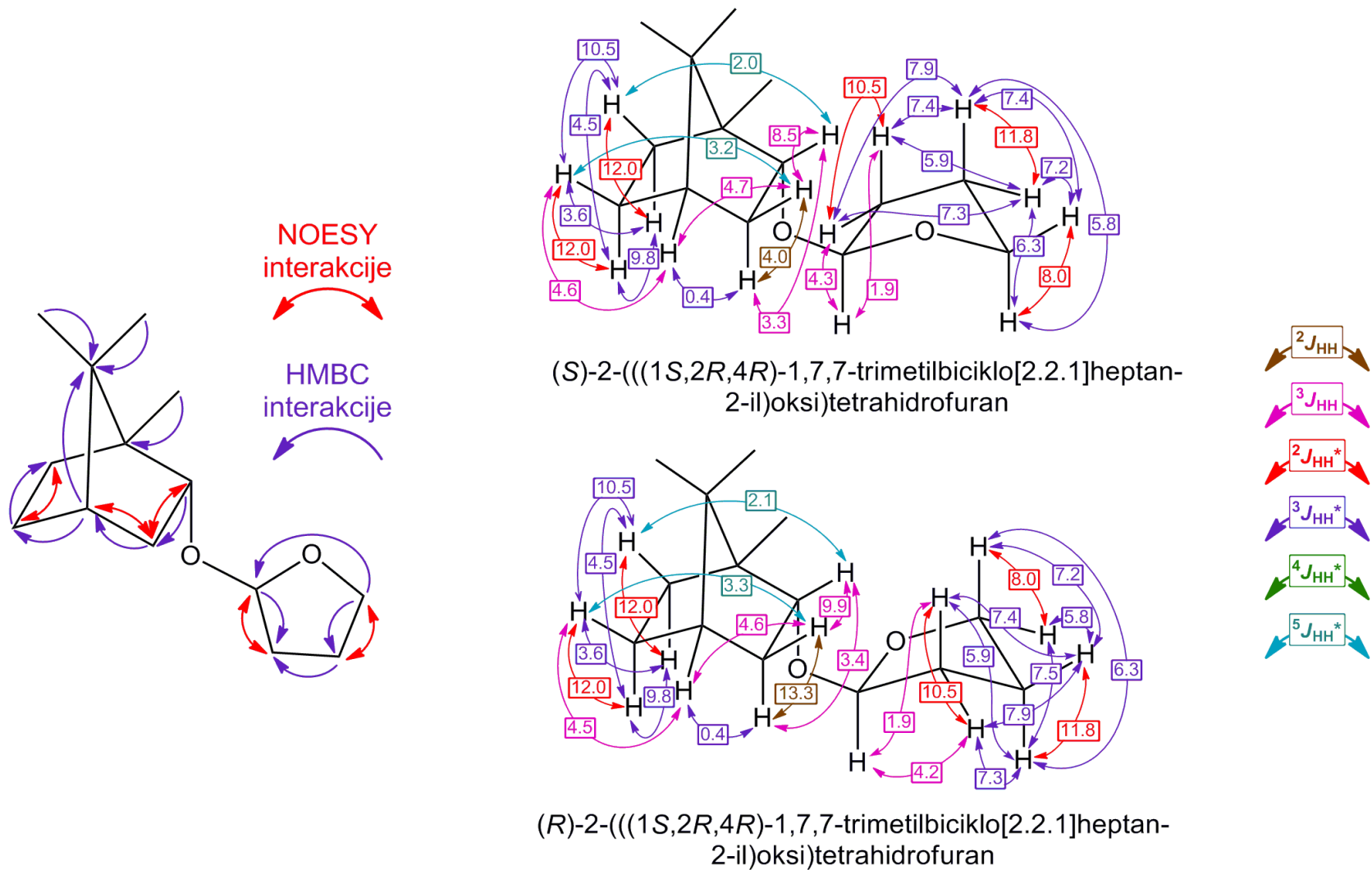


Prilog T3.2. Struktura i numeracija atoma (*S*)-2-(((1*S*,2*R*,4*S*)-1,7,7-trimetilbiklo[2.2.1]hept-2-il)oksi)tetrahidrofurana (**T3b**)

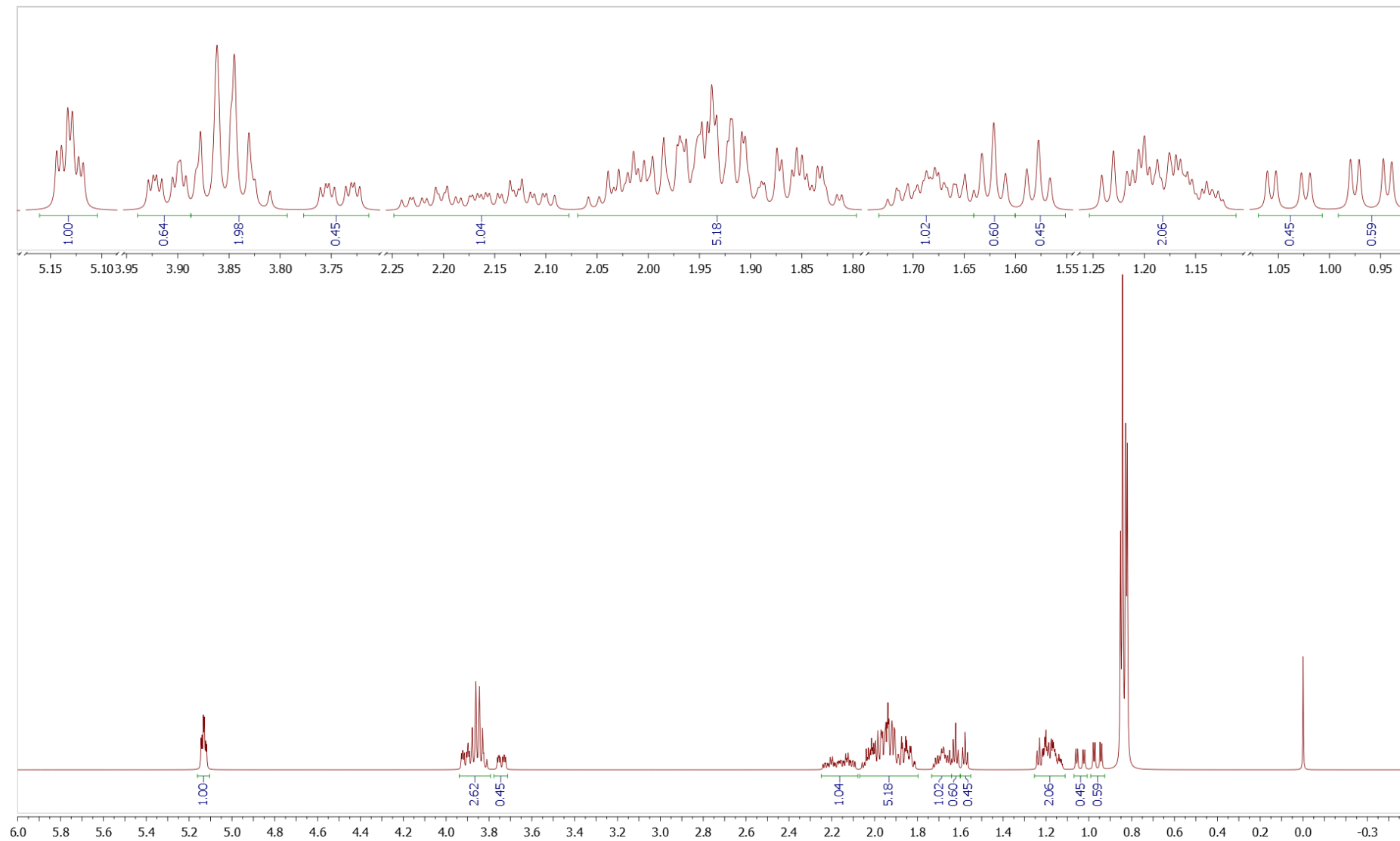
Prilog T3.3. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **T3a** i **T3b** (CDCl₃), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	T3a		T3b		HMBC ^b	NOESY ^c
	δH (m, J (Hz), Integral) ^a	δC	δH (m, J (Hz), Integral) ^a	δC		
1	5,1367 (dd, ³ J _{1,2a} = 4,3, ³ J _{1,2b} = 1,9, 1 H)	101,77	5,1255 (dd, ³ J _{1,2a} = 4,2, ³ J _{1,2b} = 1,9, 1 H)	105,39	2, 3, 4, 1'	2a, 2b
2a	2,01 (dddd, ² J _{2a,2b} = 10,5, ³ J _{2a,3b} = 7,9, ³ J _{2a,3a} = 7,3, ³ J _{1,2a} = 4,3, 1 H)	23,64	2,02 (dddd, ² J _{2a,2b} = 10,5, ³ J _{2a,3b} = 7,9, ³ J _{2a,3a} = 7,3, ³ J _{1,2a} = 4,2, 1 H)	23,79	1, 3, 4	1
2b	1,84 (dddd, ² J _{2a,2b} = 10,5, ³ J _{2b,3b} = 7,4, ³ J _{2b,3a} = 5,9, ³ J _{1,2b} = 1,9, 1 H)	23,64	1,84 (dddd, ² J _{2a,2b} = 10,5, ³ J _{2b,3b} = 7,4, ³ J _{2b,3a} = 5,9, ³ J _{1,2b} = 1,9, 1 H)	23,79	1, 3, 4	1
3a	1,94 (dddd, ² J _{3a,3b} = 11,8, ³ J _{3a,4a} = 7,5, ³ J _{2a,3a} = 7,3, ³ J _{3a,4b} = 6,4, ³ J _{2b,3a} = 5,9, 1 H)	32,59	1,94 (dddd, ² J _{3a,3b} = 11,8, ³ J _{3a,4a} = 7,5, ³ J _{2a,3a} = 7,3, ³ J _{3a,4b} = 6,4, ³ J _{2b,3a} = 5,9, 1 H)	32,57	1, 2, 4	4a, 4b
3b	1,89 (dddd, ² J _{3a,3b} = 11,8, ³ J _{2a,3b} = 7,9, ³ J _{2b,3b} = 7,4, ³ J _{3b,4b} = 7,5, ³ J _{3b,4a} = 5,8, 1 H)	32,59	1,89 (dddd, ² J _{3a,3b} = 11,8, ³ J _{2a,3b} = 7,9, ³ J _{2b,3b} = 7,4, ³ J _{3b,4b} = 7,5, ³ J _{3b,4a} = 5,8, 1 H)	32,57	1, 2, 4	4a, 4b
4a	3,84 (m, ² J _{4a,4b} = 8,0, ³ J _{3a,4a} = 7,2, ³ J _{3b,4a} = 5,8, 1 H)	66,44	3,84 (m, ² J _{4a,4b} = 8,0, ³ J _{3a,4a} = 7,2, ³ J _{3b,4a} = 5,8, 1 H)	66,67	1, 2, 3	3a, 3b
4b	3,868 (m, ² J _{4a,4b} = 8,0, ³ J _{3b,4b} = 7,6, ³ J _{3a,4b} = 6,1, 1 H)	66,44	3,868 (m, ² J _{4a,4b} = 8,0, ³ J _{3b,4b} = 7,6, ³ J _{3a,4b} = 6,1, 1 H)	66,67	1, 2, 3	3a, 3b
1'	3,9105 (dtd, ³ J _{1',2'b} = 9,5, ³ J _{1',2'a} = 3,3, ⁵ J _{1',5'b} = 2,0, 1 H) ^b	79,46	3,7415 (dtd, ³ J _{1',2'b} = 9,9, ³ J _{1',2'a} = 3,4, ⁵ J _{1',5'b} = 2,1, 1 H) ^b	83,41	1, 2', 3', 7'	1'b, 3'
2'a	0,9597 (dtd, ² J _{2'a,2'b} = 12,8, ³ J _{1',2'a} = 3,3, ³ J _{2'a,3'} = 0,4, 1 H) ^b	79,46	1,0403 (dtd, ² J _{2'a,2'b} = 13,3, ³ J _{1',2'a} = 3,4, ³ J _{2'a,3'} = 0,4, 1 H) ^b	83,41	1, 2', 3', 7'	1'a, 3'
2'b	2,13 (dtd, ² J _{2'a,2'b} = 12,8, ³ J _{1',2'b} = 9,5, ³ J _{2'b,3'} = 4,7, ⁵ J _{2'b,4'b} = 3,2, 1 H) ^b	35,79	2,2021 (dtd, ² J _{2'a,2'b} = 13,3, ³ J _{1',2'b} = 9,9, ³ J _{2'b,3'} = 4,6, ⁵ J _{2'b,4'b} = 3,3, 1 H) ^b	37,98	/	/
3'	1,6221 (tddd, ³ J _{2'b,3'} = 4,7, ³ J _{3',4'b} = 4,6, ³ J _{2'a,3'} = ³ J _{3',4'a} = 0,4, 1 H) ^b	45,28	1,5781 (tddd, ³ J _{2'b,3'} = 4,6, ³ J _{3',4'b} = 4,5, ³ J _{2'a,3'} = ³ J _{3',4'a} = 0,4, 1 H) ^b	45,24	1', 4', 5', 7'	1'a, 1'b, 4'a, 4'b
4'a	1,2089 (ddt, ² J _{4'a,4'b} = 12,0, ³ J _{4'a,5'a} = 9,8, ³ J _{4'a,5'b} = 4,5, ³ J _{3',4'a} = 0,4, 1 H) ^b	28,43	1,2089 (ddt, ² J _{4'a,4'b} = 12,0, ³ J _{4'a,5'a} = 9,8, ³ J _{4'a,5'b} = 4,5, ³ J _{3',4'a} = 0,4, 1 H) ^b	28,43	2', 3', 5', 6'	3'
4'b	1,6818 (ddt, ² J _{4'a,4'b} = 12,0, ³ J _{4'b,5'b} = 10,5, ³ J _{3',4'b} = 4,6, ³ J _{4'b,5'a} = 3,6, ⁵ J _{2'b,4'b} = 3,2, 1 H) ^b	28,43	1,6818 (ddt, ² J _{4'a,4'b} = 12,0, ³ J _{4'b,5'b} = 10,5, ³ J _{3',4'b} = 4,5, ³ J _{4'b,5'a} = 3,6, ⁵ J _{2'b,4'b} = 3,3, 1 H) ^b	28,43	2', 3', 5', 8'	3'
5'a	1,94 (dd, ² J _{5'a,5'b} = 12,0, ³ J _{4'a,5'a} = 9,8, ³ J _{4'b,5'a} = 3,6, 1 H) ^b	26,84	1,94 (dd, ² J _{5'a,5'b} = 12,0, ³ J _{4'a,5'a} = 9,8, ³ J _{4'b,5'a} = 3,6, 1 H) ^b	26,90	4', 6', 7', 8', 10'	8'a
5'b	1,1650 (dd, ² J _{5'a,5'b} = 12,0, ³ J _{4'b,5'b} = 10,5, ³ J _{4'a,5'b} = 4,5, ⁵ J _{1',5'b} = 2,0, 1 H) ^b	26,84	1,1607 (dd, ² J _{5'a,5'b} = 12,0, ³ J _{4'b,5'b} = 10,5, ³ J _{4'a,5'b} = 4,5, ⁵ J _{1',5'b} = 2,1, 1 H) ^b	26,90	/	/
6'	/	47,65	/	47,44	2', 5', 6', 8', 10'	8'a
7'	/	48,83	/	49,36	2', 3', 4', 5', 7'	5', 7', 8'b
8'	0,8437 (s, 3 H)	19,94	0,8293 (s, 3 H)	19,92	2', 4', 5', 6', 7'	8'a
9'	0,8416 (s, 3 H)	19,05	0,8526 (s, 3 H)	18,94	5', 6', 7', 10'	10'
10'	0,8204 (s, 3 H)	13,59	0,8265 (s, 3 H)	13,96	5', 6', 7', 9'	9'

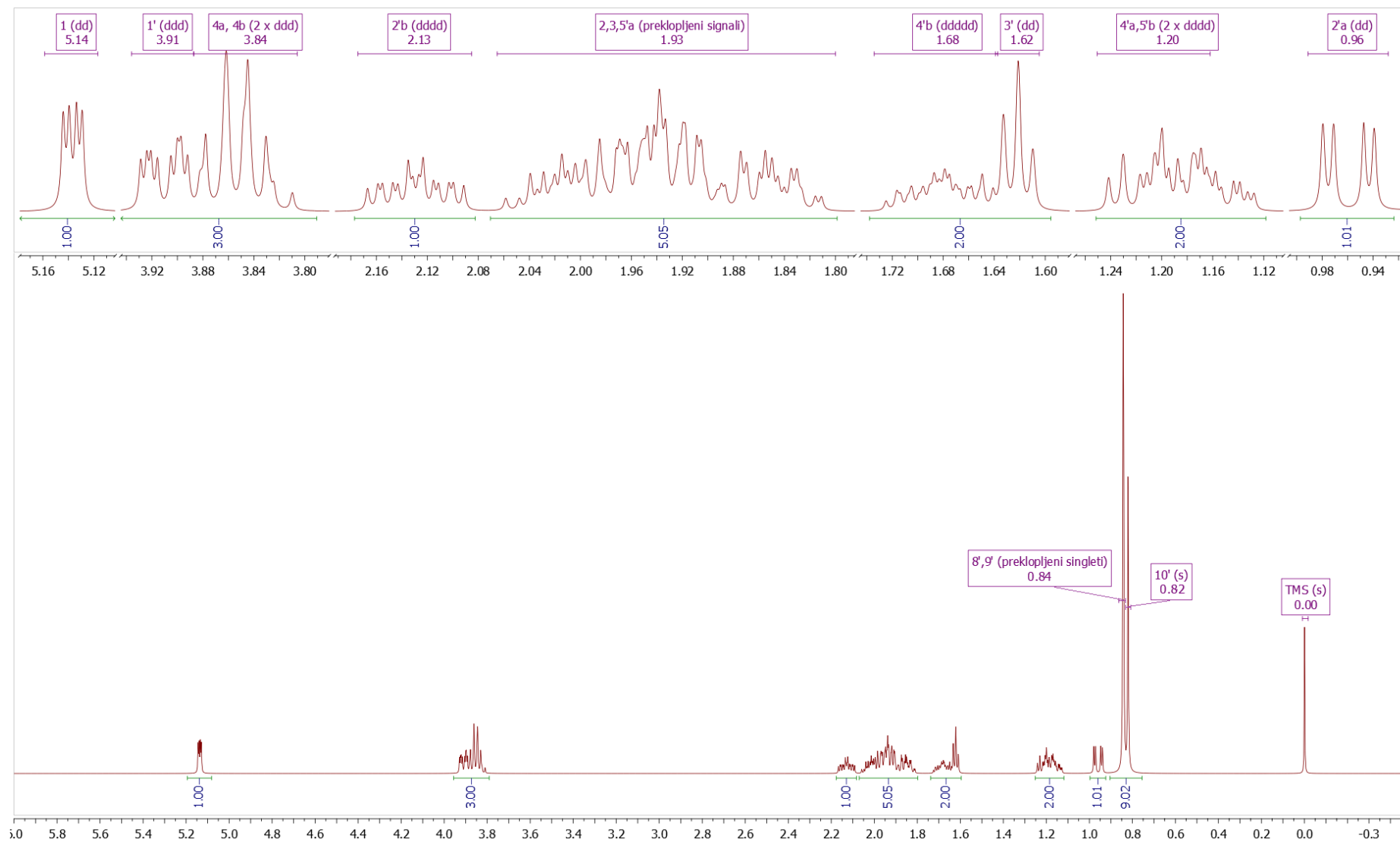
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama



Prilog T3.4. Ključne HMBC i NOESY interakcije (levo) i konstante kuplovanja (Hz) u ^1H NMR spektru (desno). Asteriskom su (krajnje desno) označene konstante kuplovanja određene/potvrđene iz eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, spinske- i 3D- simulacije ^1H NMR spektara.



Prilog T3.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše jedinjenja **T3a** i **T3b**



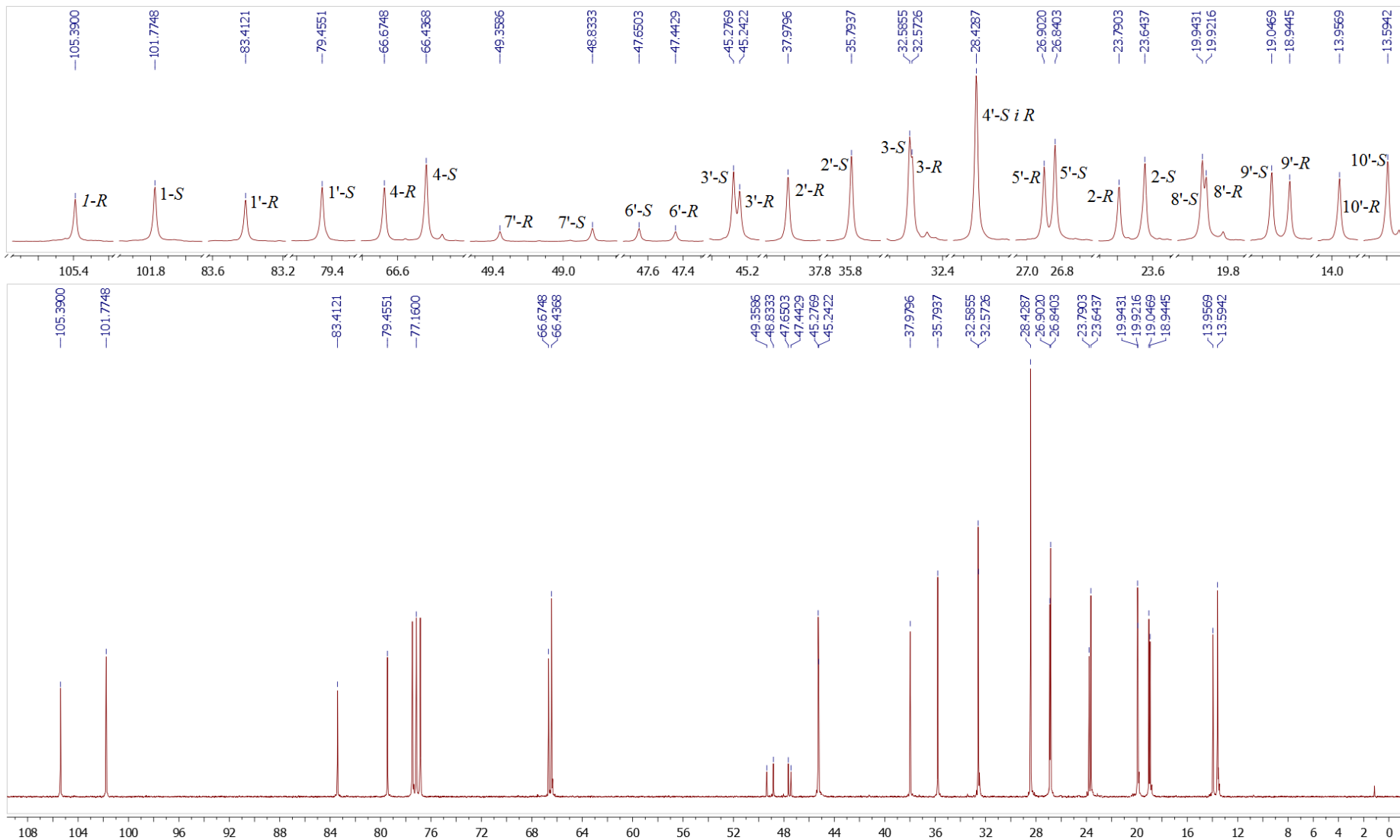
Prilog T3.6. Simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **T3a**



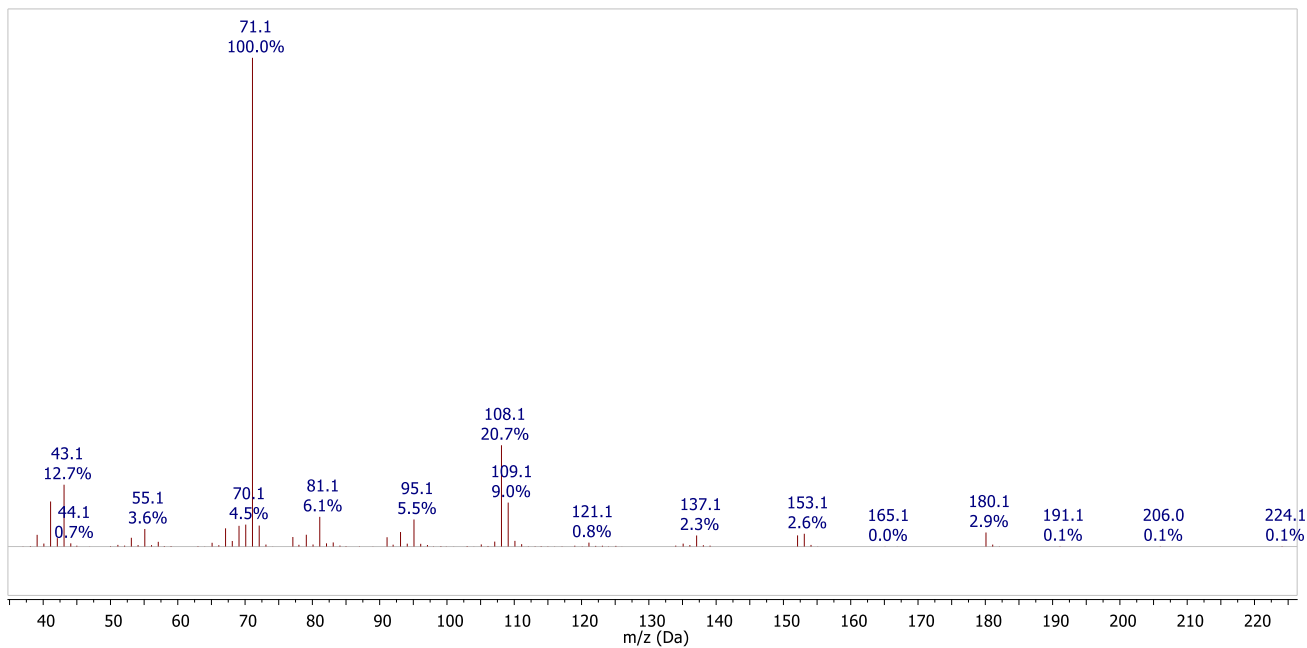
Prilog T3.7. Simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **T3b**



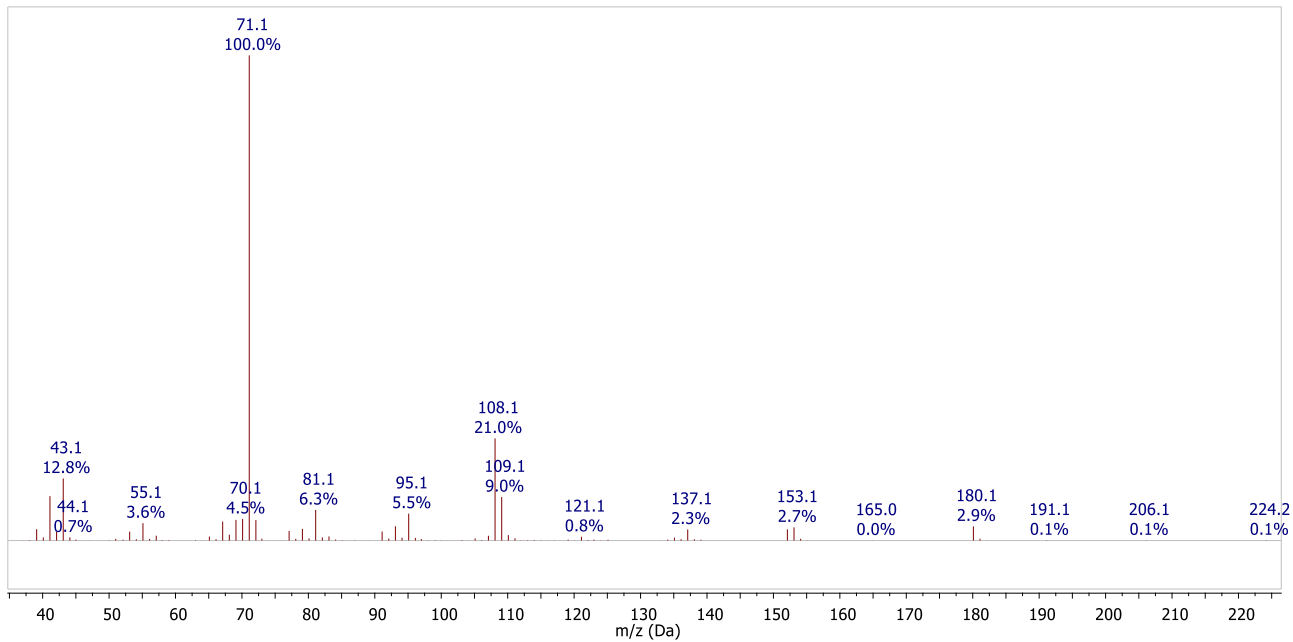
Prilog T3.8. Simulirani $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz) spektar: a) jedinjenja **T3a**;
 b) jedinjenja **T3b**; c) smeše jedinjenja **T3a** i **T3b** (56,3 : 43,7) i poređenje sa snimljenim NMR spektrom (400 MHz, CDCl_3)



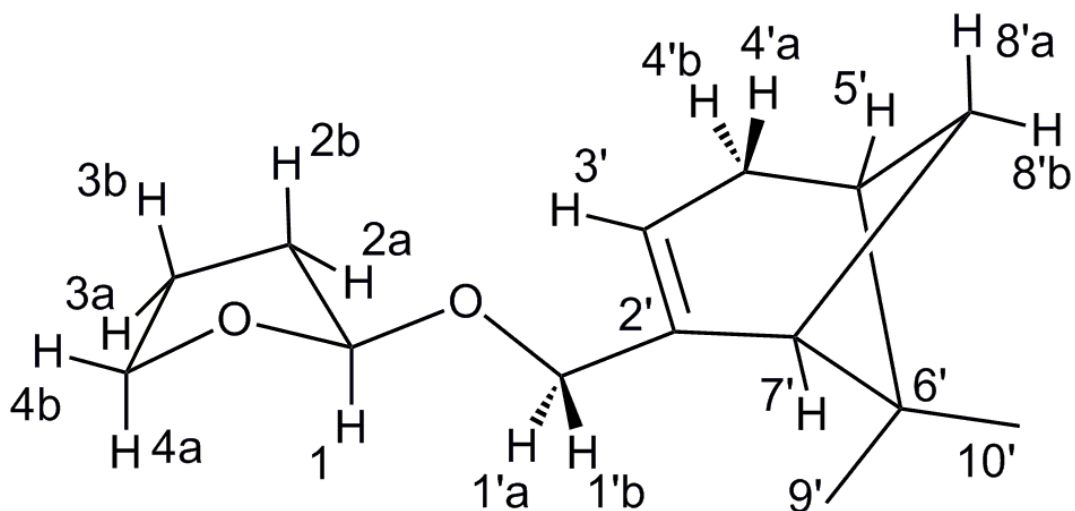
Prilog T3.9. ^{13}C NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spekter i odgovarajuća uvećanja smeše jedinjenja **T3a** i **T3b**



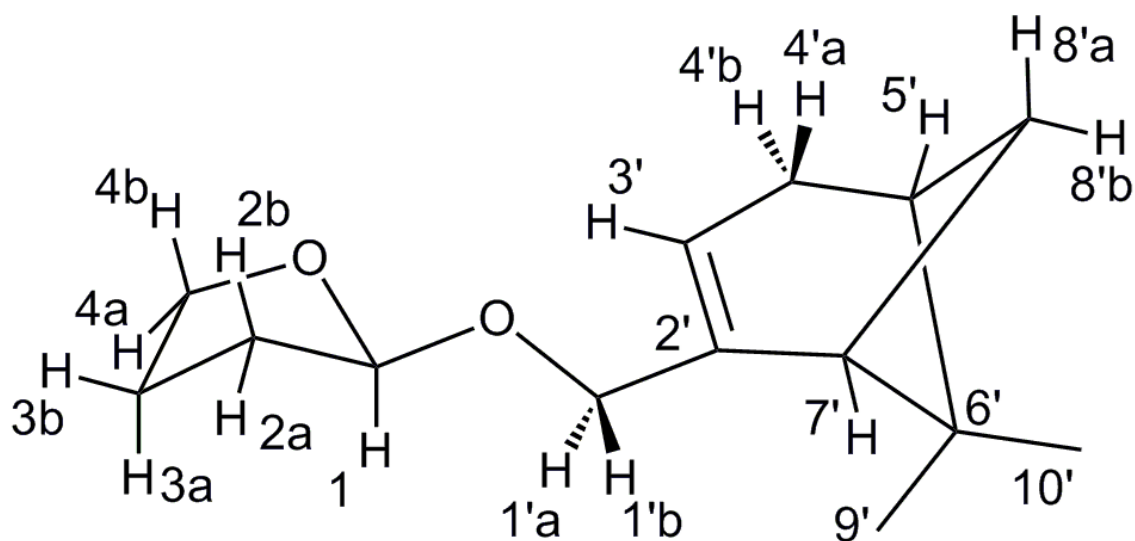
Prilog T3.10. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **T3** – izomer 1 – RI 1479



Prilog T3.11. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **T3** – izomer 2 – RI 1518



Prilog T4.1. Struktura i numeracija atoma (2*R*)-2-((6,6-dimetilbiciklo[3.1.1]hept-2-en-2-il)metoksi)tetrahydrofurana (**T4a**)

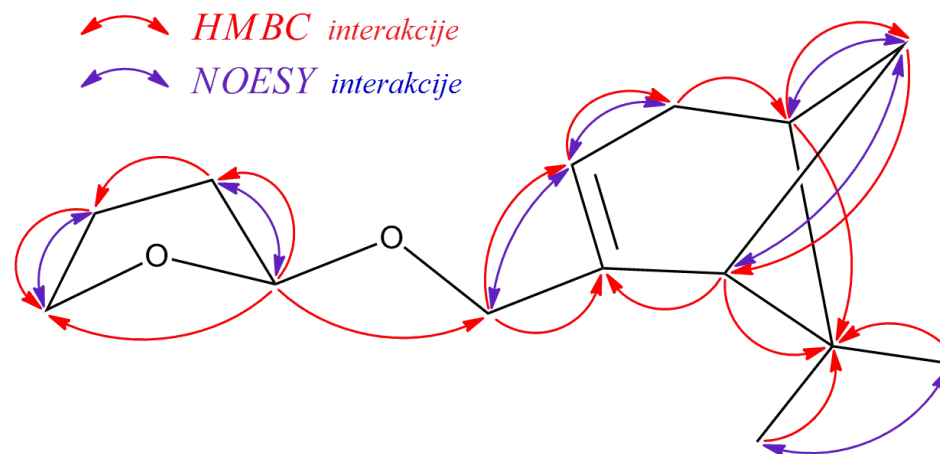


Prilog T4.2. Struktura i numeracija atoma (2*S*)-2-((6,6-dimetilbiciklo[3.1.1]hept-2-en-2-il)metoksi)tetrahydrofuran (**T4b**)

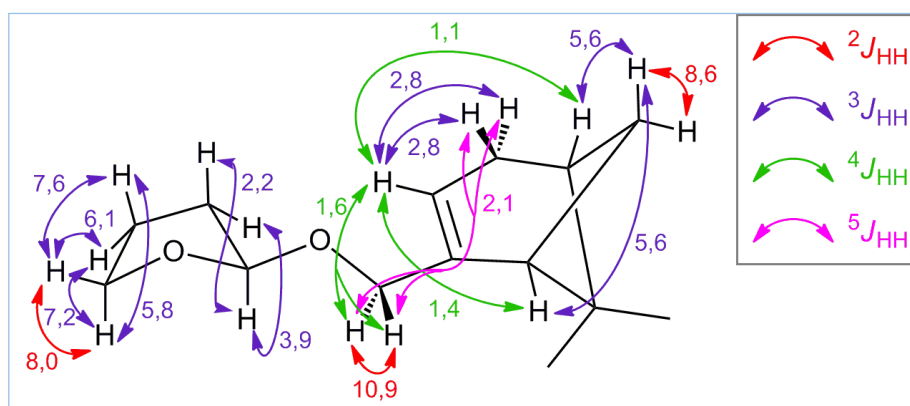
Prilog T4.3. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **T4a** i **T4b** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	T4a		T4b		HMBC ^b	NOESY ^c
	δH (m, J (Hz), Integral) ^a	δC	δH (m, J (Hz), Integral) ^a	δC		
1	5,15 (dd, $^3J_{1,2a} = 3,9$, $^3J_{1,2b} = 2,2$, 1 H)	103,1	5,13 (dd, $^3J_{1,2a} = 4,0$, $^3J_{1,2b} = 2,3$, 1 H)	102,6	2, 3, 4, 1'	2a, 2b
2a	2,01 (dddd, $^2J_{2a,2b} = 10,5$, $^3J_{2a,3b} = 7,9$, $^3J_{2a,3a} = 7,3$, $^3J_{1,2a} = 4,0$, 1 H)	23,7	2,02 (dddd, $^2J_{2a,2b} = 10,5$, $^3J_{2a,3b} = 7,9$, $^3J_{2a,3a} = 7,3$, $^3J_{1,2a} = 4,0$, 1 H)	23,7	1, 3, 4	1
2b	1,84 (dddd, $^2J_{2a,2b} = 10,5$, $^3J_{2b,3b} = 7,4$, $^3J_{2b,3a} = 5,9$, $^3J_{1,2b} = 2,1$, 1 H)	23,7	1,84 (dddd, $^2J_{2a,2b} = 10,5$, $^3J_{2b,3b} = 7,4$, $^3J_{2b,3a} = 5,9$, $^3J_{1,2b} = 2,1$, 1 H)	23,7	1, 3, 4	1
3a	1,94 (dddd, $^2J_{3a,3b} = 11,8$, $^3J_{3a,4a} = 7,5$, $^3J_{2a,3a} = 7,3$, $^3J_{3a,4b} = 6,4$, $^3J_{2b,3a} = 5,9$, 1 H)	32,4	1,94 (dddd, $^2J_{3a,3b} = 11,8$, $^3J_{3a,4a} = 7,5$, $^3J_{2a,3a} = 7,3$, $^3J_{3a,4b} = 6,4$, $^3J_{2b,3a} = 5,9$, 1 H)	32,4	1, 2, 4	4a, 4b
3b	1,89 (dddd, $^2J_{3a,3b} = 11,8$, $^3J_{2a,3b} = 7,9$, $^3J_{2b,3b} = 7,4$, $^3J_{3b,4b} = 7,5$, $^3J_{3b,4a} = 5,8$, 1 H)	32,4	1,89 (dddd, $^2J_{3a,3b} = 11,8$, $^3J_{2a,3b} = 7,9$, $^3J_{2b,3b} = 7,4$, $^3J_{3b,4b} = 7,5$, $^3J_{3b,4a} = 5,8$, 1 H)	32,4	1, 2, 4	4a, 4b
4a	3,87 (m, $^2J_{4a,4b} = 8,0$, $^3J_{3a,4a} = 7,2$, $^3J_{3b,4a} = 5,8$, 1 H)	66,9	3,87 (m, $^2J_{4a,4b} = 8,0$, $^3J_{3a,4a} = 7,2$, $^3J_{3b,4a} = 5,8$, 1 H)	67,0	1, 2, 3	3a, 3b
4b	3,91 (m, $^2J_{4a,4b} = 8,0$, $^3J_{3b,4b} = 7,6$, $^3J_{3a,4b} = 6,1$, 1 H)	66,9	3,91 (m, $^2J_{4a,4b} = 8,0$, $^3J_{3b,4b} = 7,6$, $^3J_{3a,4b} = 6,1$, 1 H)	67,0	1, 2, 3	3a, 3b
1'a	3,96 (dtd, $^2J_{1'a,1'b} = 10,9$, $^5J_{1'a,4'a} = 2,1$, $^5J_{1'a,4'b} = 2,1$, $^4J_{1'a,3'} = 1,7$, 1 H) ^b	69,7	3,99 (dtd, $^2J_{1'a,1'b} = 10,3$, $^5J_{1'a,4'a} = 1,8$, $^5J_{1'a,4'b} = 1,8$, $^4J_{1'a,3'} = 1,5$, 1 H)	69,8	1, 2', 3', 7'	1'b, 3'
1'b	3,88 (dtd, $^2J_{1'a,1'b} = 10,9$, $^5J_{1'b,4'a} = 2,1$, $^5J_{1'b,4'b} = 2,1$, $^4J_{1'b,3'} = 1,6$, 1 H) ^b	69,7	3,85 (dtd, $^2J_{1'a,1'b} = 10,3$, $^5J_{1'b,4'a} = 1,8$, $^5J_{1'b,4'b} = 1,8$, $^4J_{1'b,3'} = 1,5$, 1 H)	69,8	1, 2', 3', 7'	1'a, 3'
2'	/	145,3	/	145,4	/	/
3'	5,50 (tddd, $^3J_{3',4'a} = ^3J_{3',4'b} = 2,8$, $^4J_{1'a,3'} = 1,7$, $^4J_{1'b,3'} = 1,6$, $^4J_{3',7'} = 1,4$, $^4J_{3',5'} = 1,1$, 1 H)	119,6	5,48 (tdtd, $^3J_{3',4'a} = 2,8$, $^3J_{3',4'b} = 2,8$, $^4J_{1'a,3'} = 1,5$, $^4J_{1'b,3'} = 1,5$, $^4J_{3',7'} = 1,4$, $^4J_{3',5'} = 1,1$, 1 H)	119,2	1', 4', 5', 7'	1'a, 1'b, 4'a, 4'b
4'a	2,30 (ddt, $^2J_{4'a,4'b} = 17,8$, $^5J_{1'a,4'a} = 2,1$, $^5J_{1'b,4'a} = 2,1$, 1 H)	31,4	2,31 (ddt, $^2J_{4'a,4'b} = 17,8$, $^5J_{1'a,4'a} = 1,8$, $^5J_{1'b,4'a} = 1,8$, 1 H)	31,4	2', 3', 5', 6'	3'
4'b	2,23 (ddt, $^2J_{4'a,4'b} = 17,8$, $^5J_{1'a,4'b} = 2,1$, $^5J_{1'b,4'b} = 2,1$, 1 H)	31,4	2,23 (ddt, $^2J_{4'a,4'b} = 17,8$, $^5J_{1'a,4'b} = 1,8$, $^5J_{1'b,4'b} = 1,8$, 1 H)	31,4	2', 3', 5', 8'	3'
5'	2,09 (dd, $^3J_{5',8'a} = 5,6$, $^4J_{3',5'} = 1,1$, 1 H)	41,0	2,09 (dd, $^3J_{5',8'a} = 5,6$, $^4J_{3',5'} = 1,1$, 1 H)	41,0	4', 6', 7', 8', 10'	8'a
6'	/	38,1	/	38,2	/	/
7'	2,11 (dd, $^3J_{7',8'a} = 5,6$, $^4J_{3',7'} = 1,4$, 1 H)	43,5	2,10 (dd, $^3J_{7',8'a} = 5,6$, $^4J_{3',7'} = 1,4$, 1 H)	43,8	2', 5', 6', 8', 10'	8'a
8'a	2,39 (dt, $^2J_{8'a,8'b} = 8,6$, $^3J_{7',8'a} = 5,6$, $^3J_{5',8'a} = 5,6$, 1 H)	31,7	2,38 (dt, $^2J_{8'a,8'b} = 8,6$, $^3J_{7',8'a} = 5,6$, $^3J_{5',8'a} = 5,6$, 1 H)	31,5	2', 3', 4', 5', 7'	5', 7', 8'b
8'b	1,18 (d, $^2J_{8'a,8'b} = 8,6$, 1 H)	31,7	1,19 (d, $^2J_{8'a,8'b} = 8,6$, 1 H)	31,5	2', 4', 5', 6', 7'	8'a
9'	0,83 (s, 3 H)	21,2	0,83 (s, 3 H)	21,1	5', 6', 7', 10'	10'
10'	1,28 (s, 3 H)	26,4	1,28 (s, 3 H)	26,4	5', 6', 7', 9'	9'

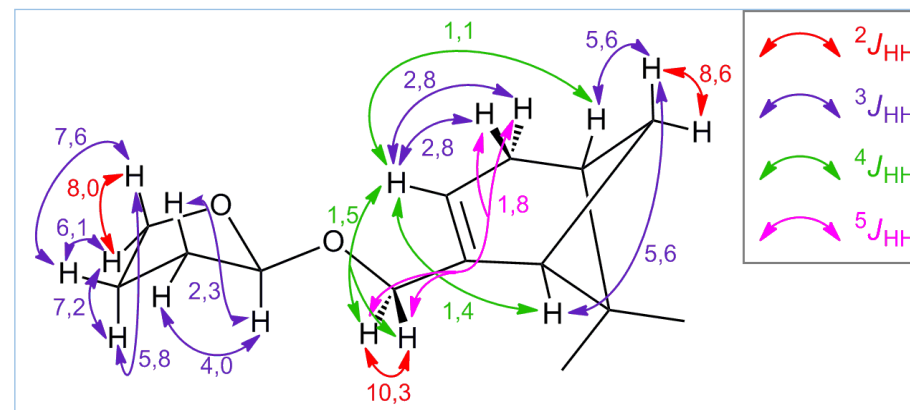
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama



Prilog T4.4. Ključne HMBC i NOESY strukturalno određivanje jedinjenja **T4a** i **T4b**



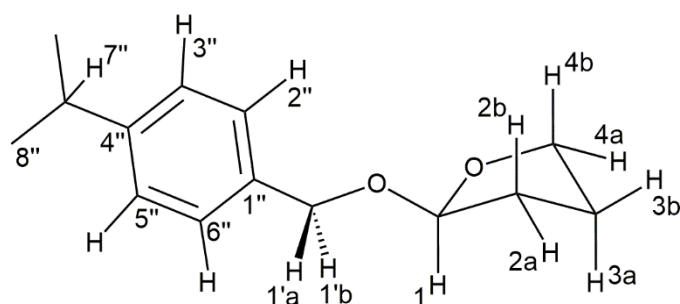
Prilog T4.5. Konstante sprežanja (Hz) u $^1\text{H-NMR}$ spektru jedinjenja **T4a**



Prilog T4.6. Konstante sprežanja (Hz) u $^1\text{H-NMR}$ spektru jedinjenja **T4b**



Prilog T4.7. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše jedinjenja **T4a** i **T4b**



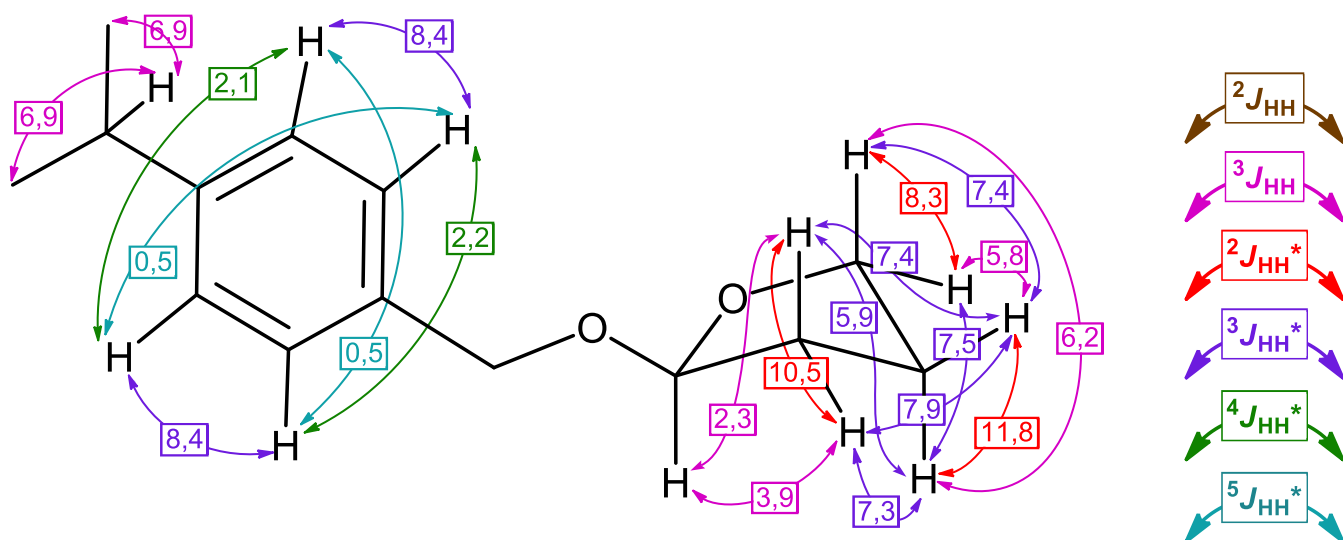
Prilog T5.1. Struktura i numeracija atoma 2-((4-izopropilbenzil)oksi)tetrahidrofuran (**T5**)

Prilog T5.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **T5** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

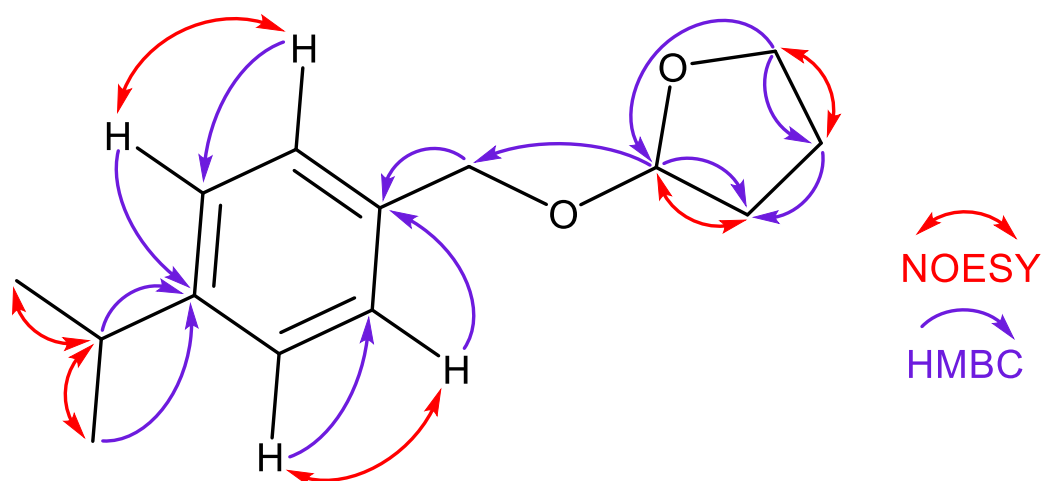
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	HMBC ^b	NOESY ^c
1	5,22 (dd, $^3J_{1,2a} = 3,8$, $^3J_{1,2b} = 2,2$, 1 H)	103,17	2, 3, 4, 1'	2a, 2b
2a	2,0186 (dddd, $^2J_{2a,2b} = 10,5$, $^3J_{2a,3b} = 7,9$, $^3J_{2a,3a} = 7,3$, $^3J_{1,2a} = 4,0$, 1 H)	23,6	1, 3, 4	1
2b	1,8456 (dddd, $^2J_{2a,2b} = 10,5$, $^3J_{2b,3b} = 7,4$, $^3J_{2b,3a} = 5,9$, $^3J_{1,2b} = 2,1$, 1 H)			
3a	1,9634 (dddd, $^2J_{3a,3b} = 11,8$, $^3J_{3a,4a} = 7,5$, $^3J_{2a,3a} = 7,3$, $^3J_{3a,4b} = 6,4$, $^3J_{2b,3a} = 5,9$, 1 H)	32,4	2, 4	4a, 4b
3b	1,9102 (dddd, $^2J_{3a,3b} = 11,8$, $^3J_{2a,3b} = 7,9$, $^3J_{2b,3b} = 7,4$, $^3J_{3b,4b} = 7,5$, $^3J_{3b,4a} = 5,8$, 1 H)			
4a	3,8799 (ddd, $^2J_{4a,4b} = 8,3$, $^3J_{3a,4a} = 7,5$, $^3J_{3b,4a} = 5,8$, 1 H)	67,1	1, 3	3a, 3b
4b	3,9144 (ddd, $^2J_{4a,4b} = 8,3$, $^3J_{3b,4b} = 7,5$, $^3J_{3a,4b} = 6,4$, 1 H)			
1'a	4,43 (d, $^2J_{1'a,1'b} = 11,6$, 1 H)	68,8	1, 1'', 2'', 6''	/
1'b	4,68 (d, $^2J_{1'a,1'b} = 11,6$, 1 H)			
1''	/	135,7	/	/
2'', 6'' (AA')	7,28 (2 H, m, AA'BB')	128,2 (2 C)	1', 1'', 3'', 4'', 5'' (2'', 6'')	3'', 5''
	($^3J_{\text{AB}} = 8,4$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,2$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,1$, $^5J_{\text{AB}'\text{A}'\text{B}} = 0,5$)			
3'', 5'' (BB')	7,20 (2 H, m, AA'BB')	126,6 (2 C)	1'', 4'', (3'', 5'')	2'', 6''
	($^3J_{\text{AB}} = 8,4$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,2$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,1$, $^5J_{\text{AB}'\text{A}'\text{B}} = 0,5$)			
4''	/	148,4	/	/
7''	2,89 (pseudo septuplet, $^3J_{7'',8''} = 6,9$, 1 H)	34,0	/	/
8''	1,24 (d, $^3J_{7'',8''} = 6,9$, 6 H)	24,2	3', 5', 7'	7''

^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju.

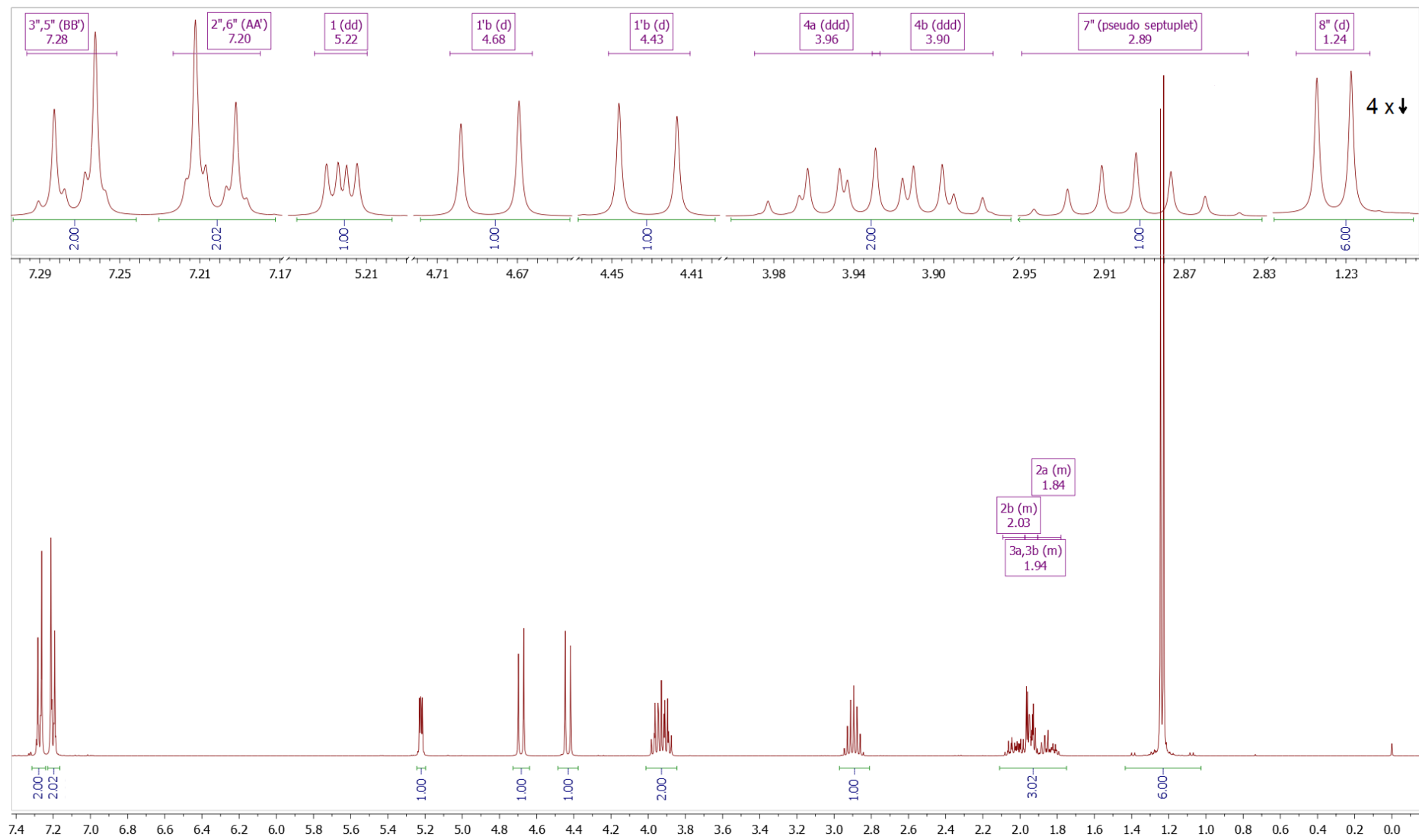
^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama



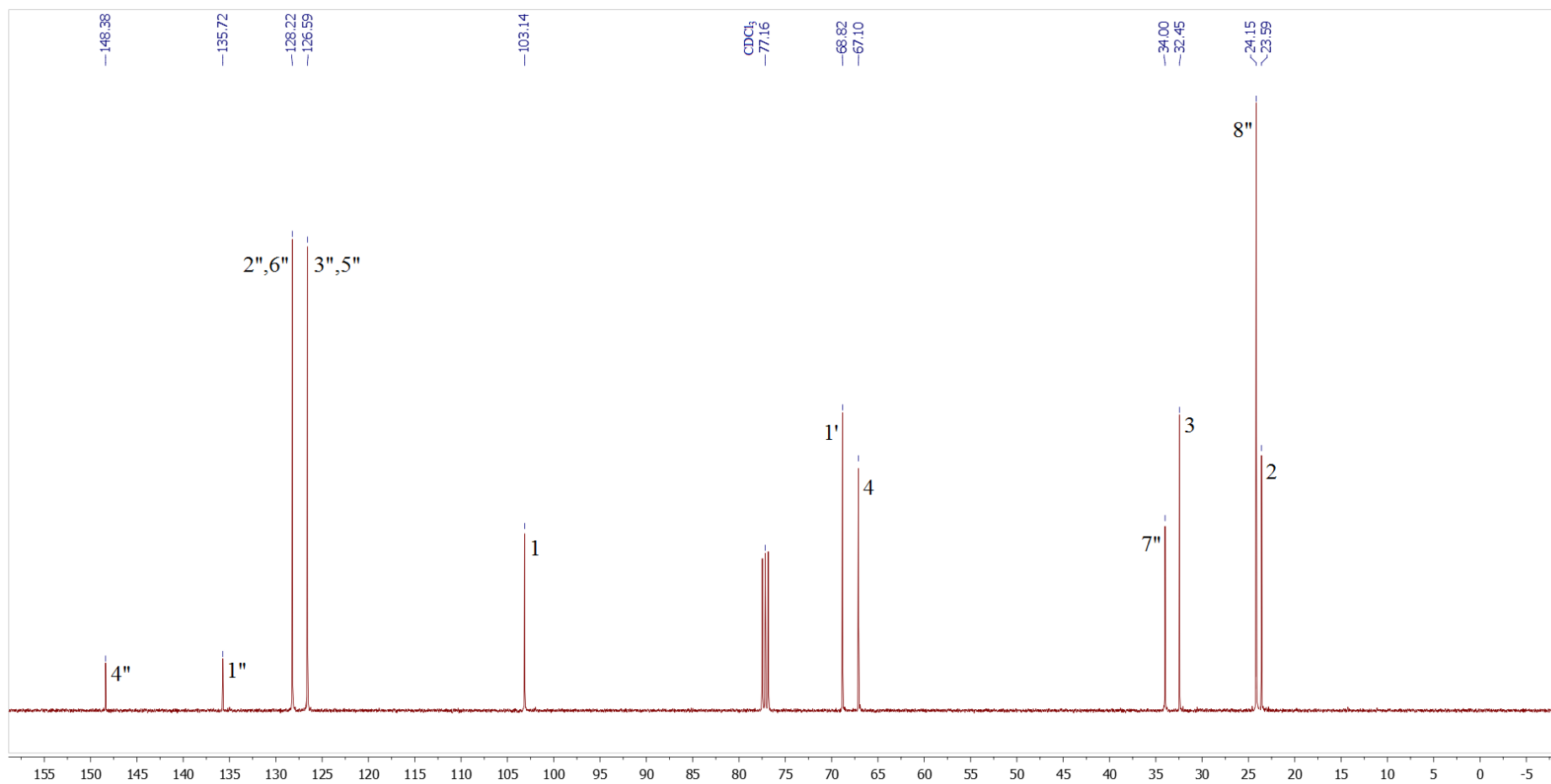
Prilog T5.3. Konstante sprežanja (Hz) u ^1H -NMR spektru jedinjenja **T5**



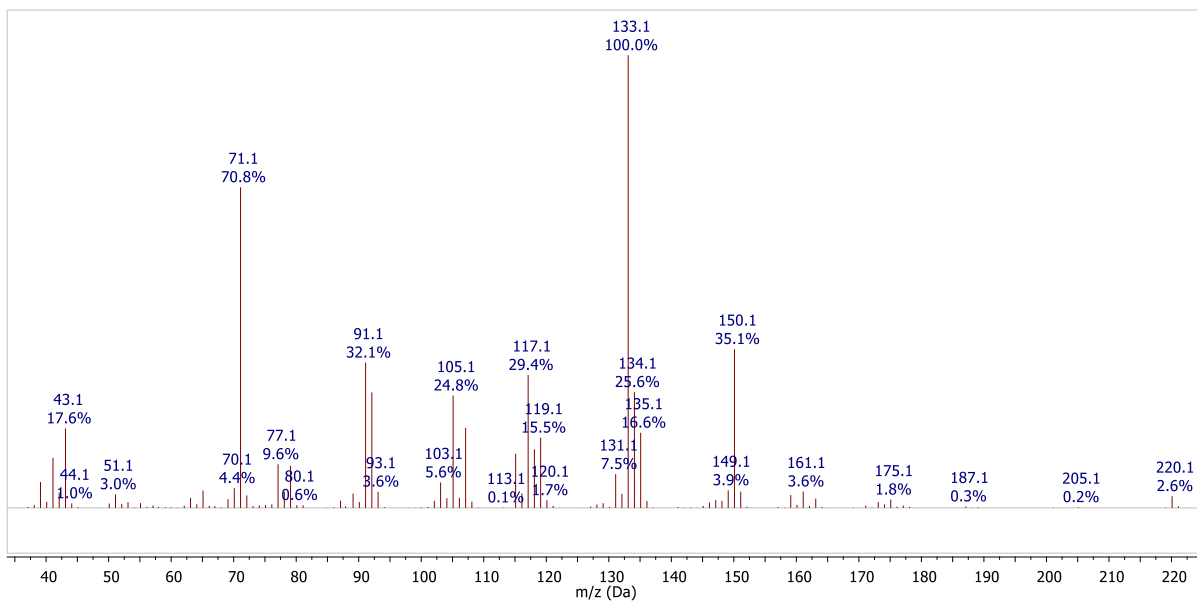
Prilog T5.4. Ključne HMBC i NOESY struktarno određivanje jedinjenja **T5**



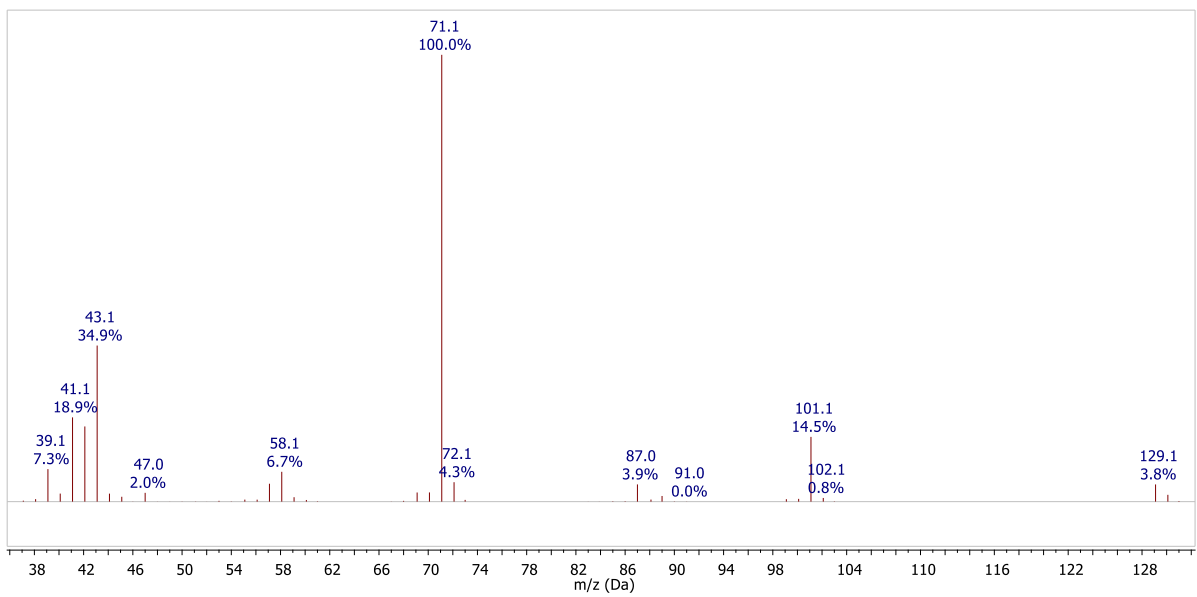
Prilog T5.5. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja T5



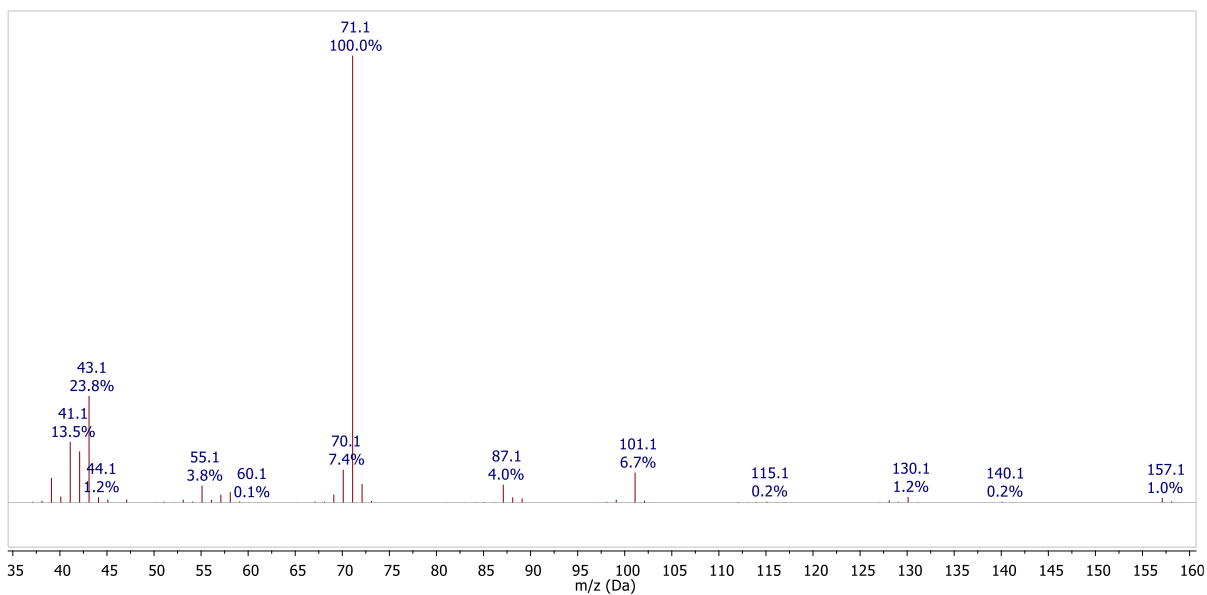
Prilog T5.6. ¹³C NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spekter i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **T5**



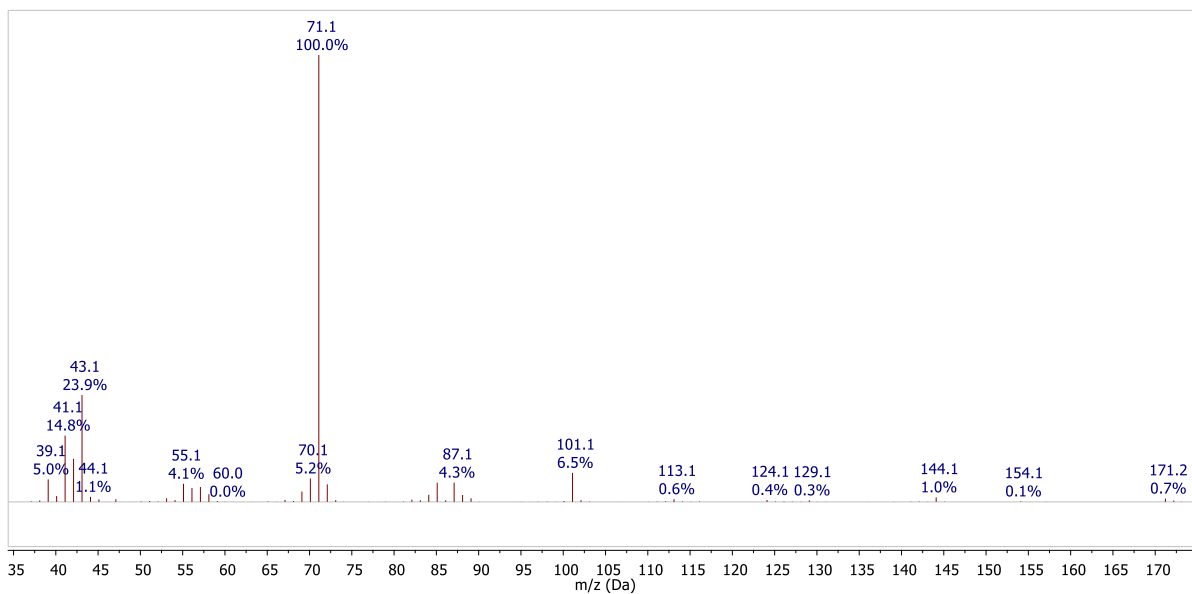
Prilog T5.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **T5**



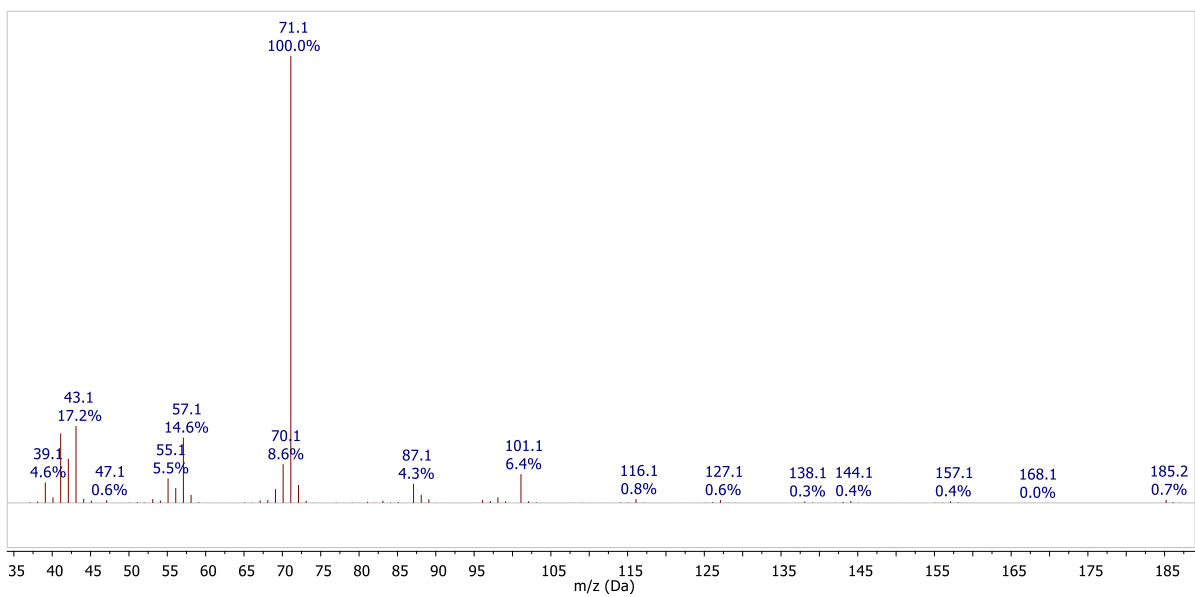
Prilog T6.1. EI-MS spektar jedinjenja **T6**



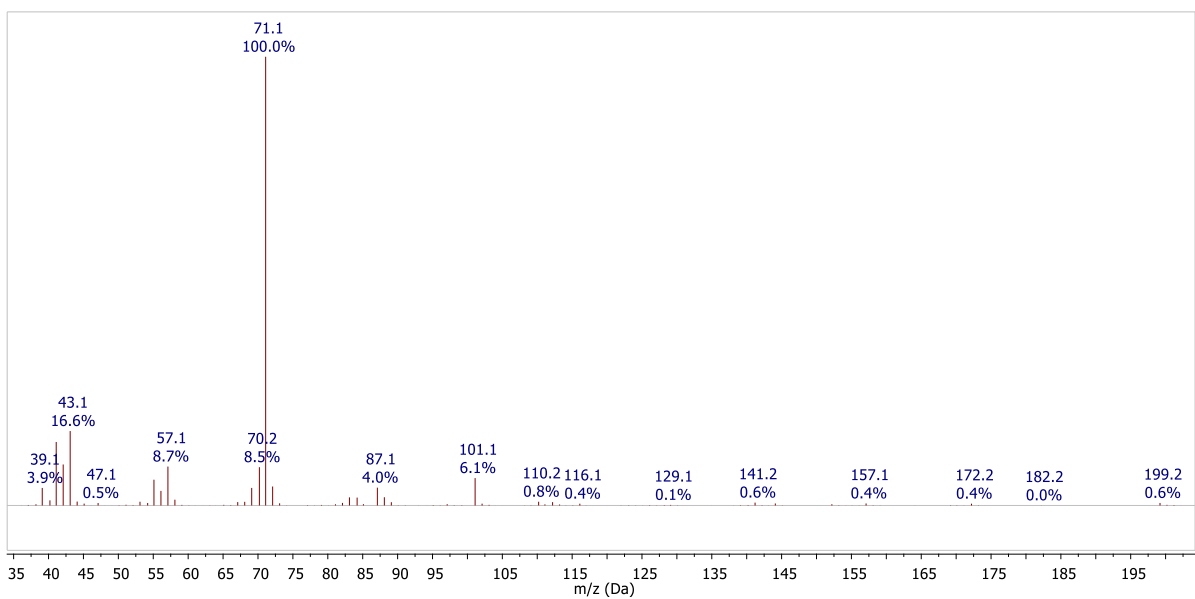
Prilog T7.1. EI-MS spektar jedinjenja **T7**



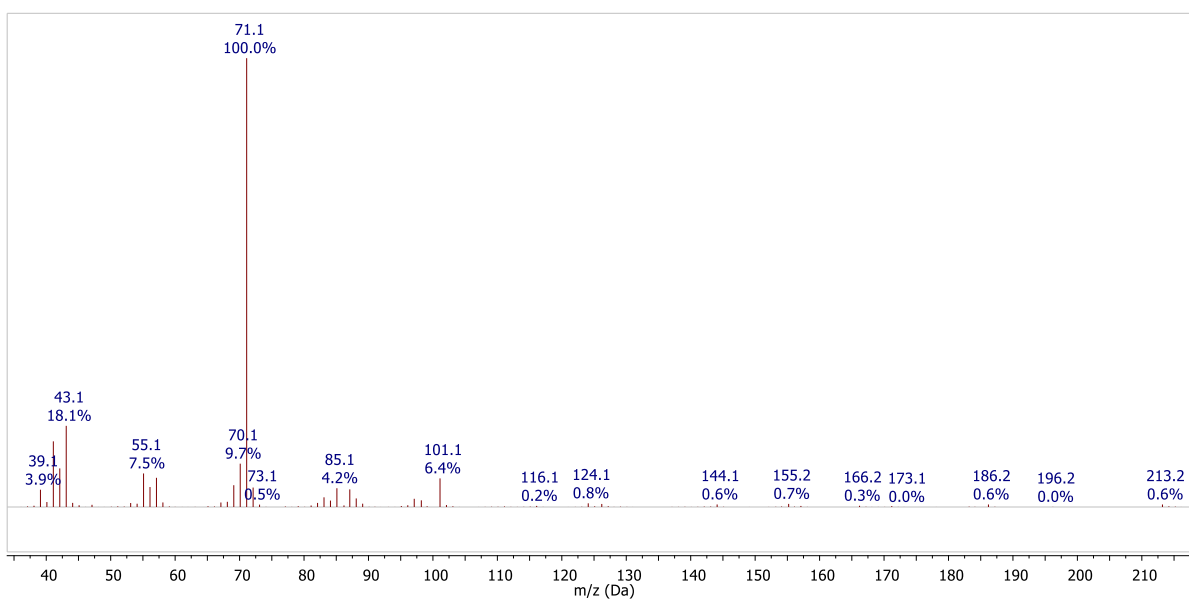
Prilog T8.1. EI-MS spektar jedinjenja **T8**



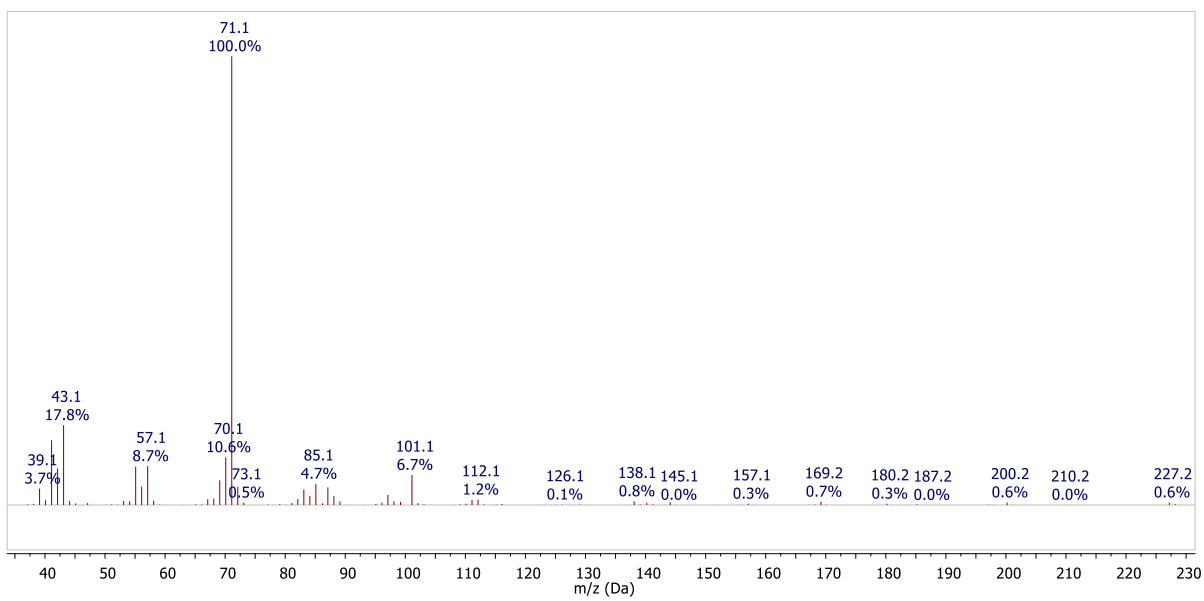
Prilog T9.1. EI-MS spektar jedinjenja **T9**



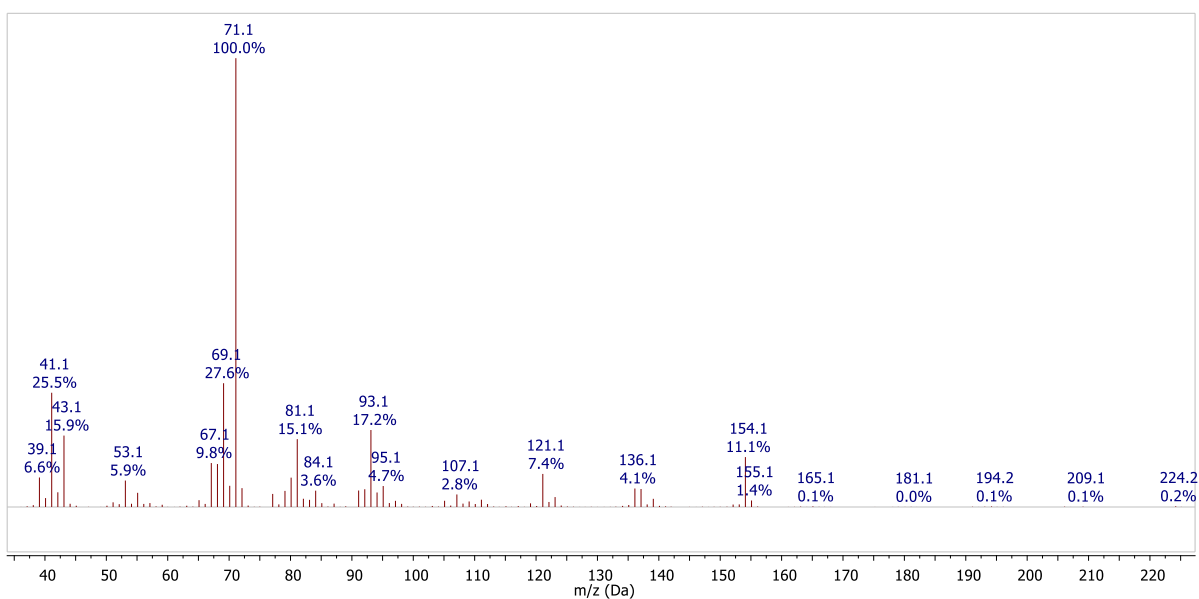
Prilog T10.1. EI-MS spektar jedinjenja **T10**



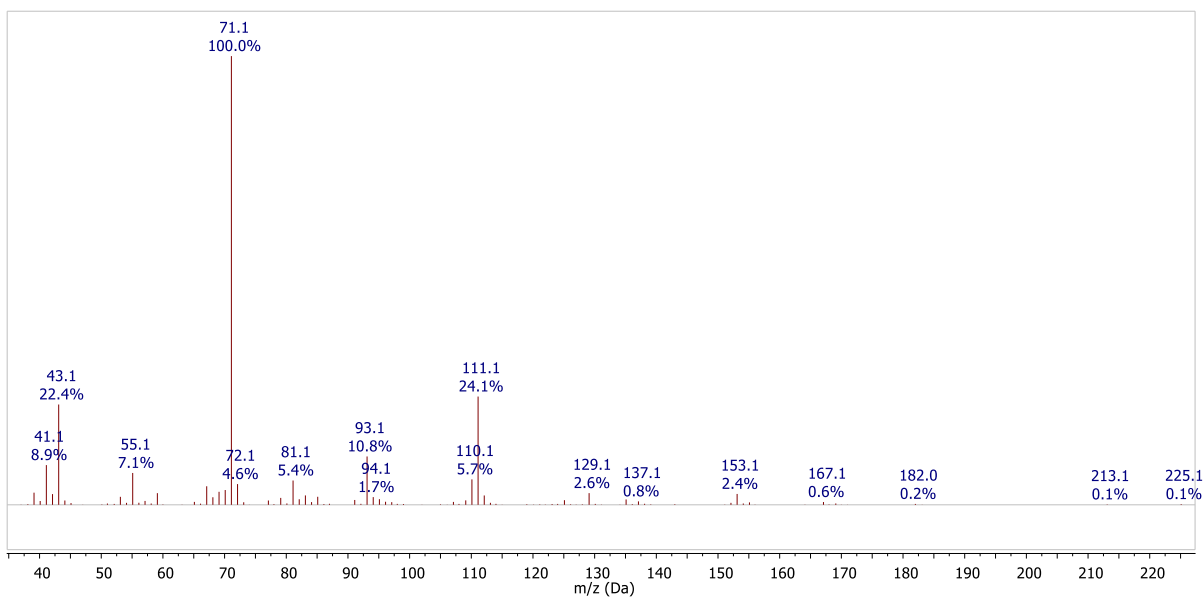
Prilog T11.1. EI-MS spektar jedinjenja **T11**



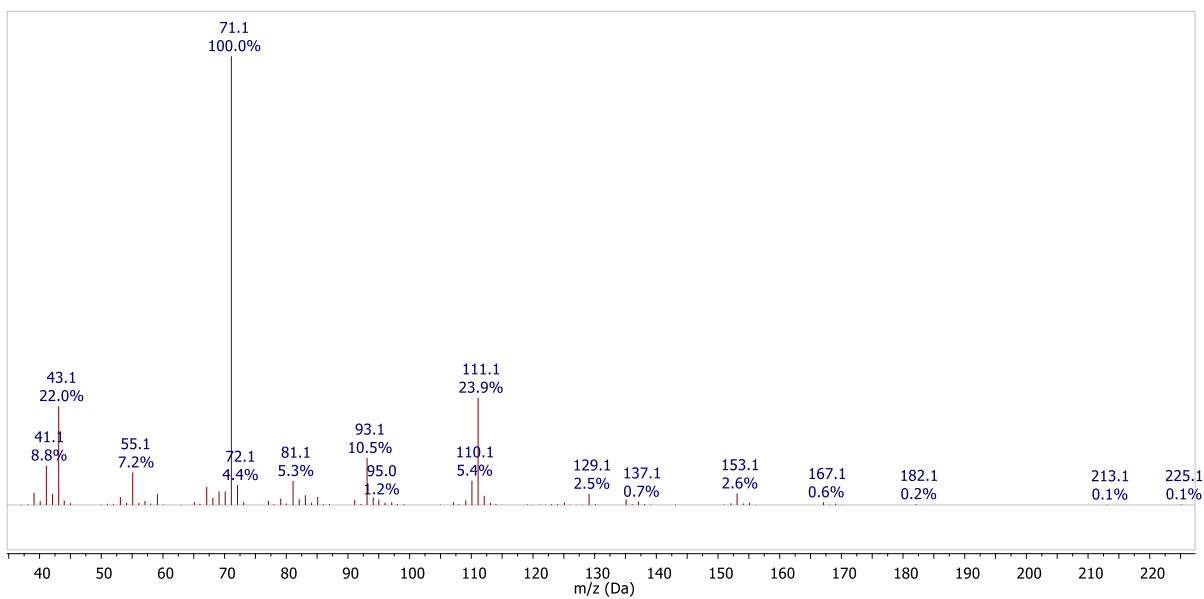
Prilog T12.1. EI-MS spektar jedinjenja **T12**



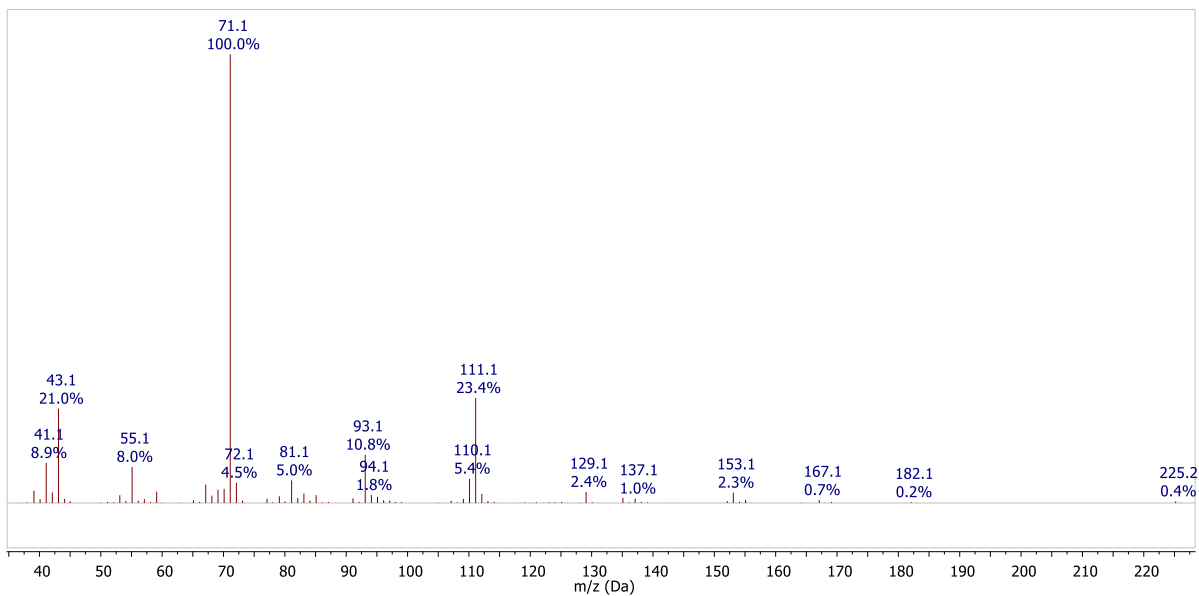
Prilog T13.1. EI-MS spektar jedinjenja **T13**



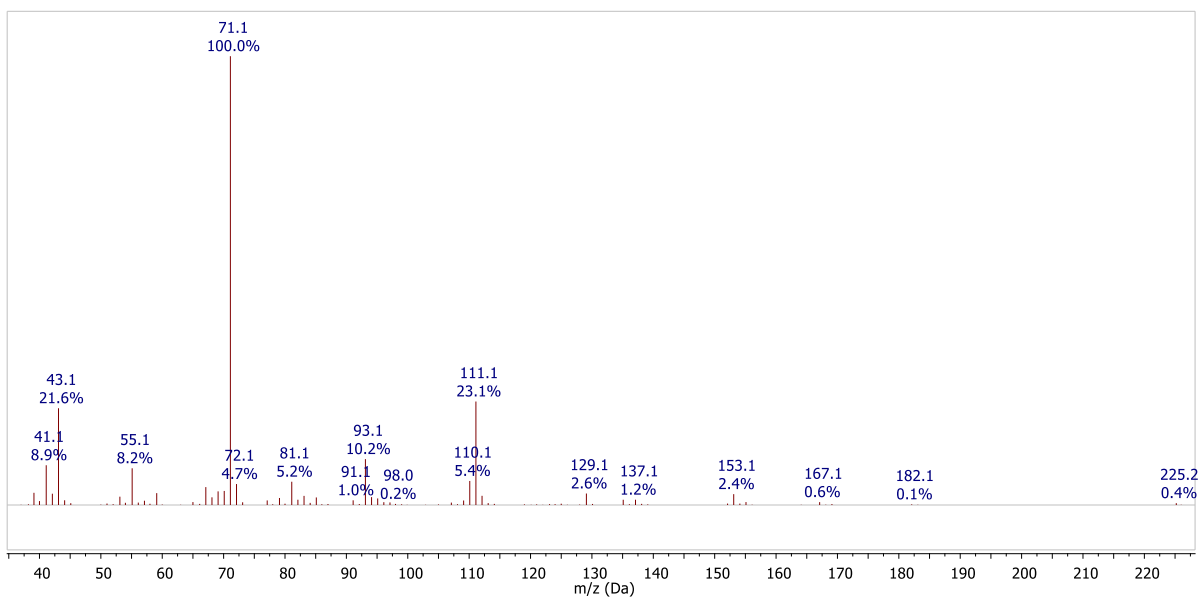
Prilog T14.1. EI-MS spektar jedinjenja **T14** – izomer 1 – RI 1446



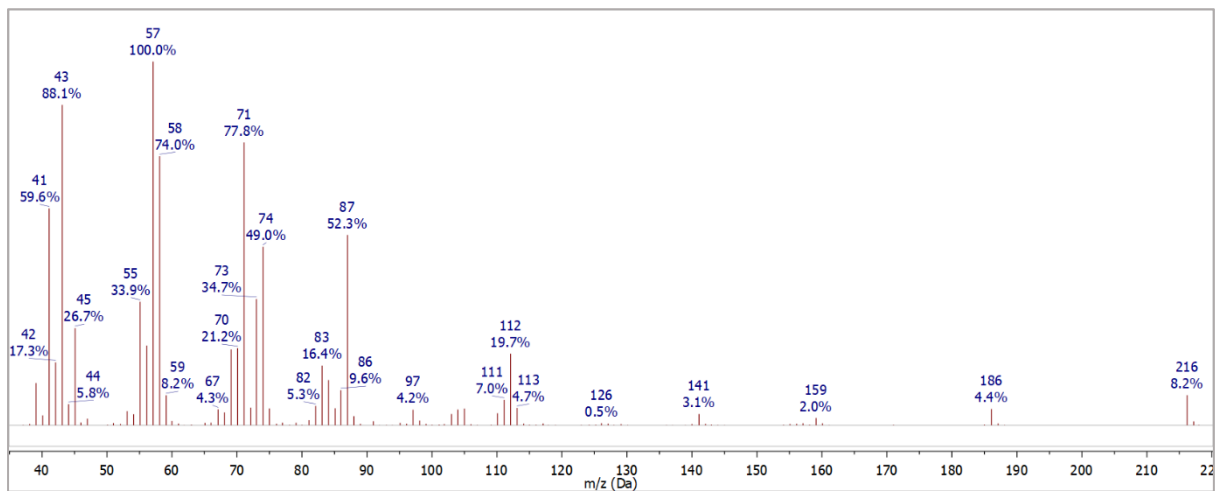
Prilog T14.2. EI-MS spektar jedinjenja **T14** – izomer 2 – RI 1452



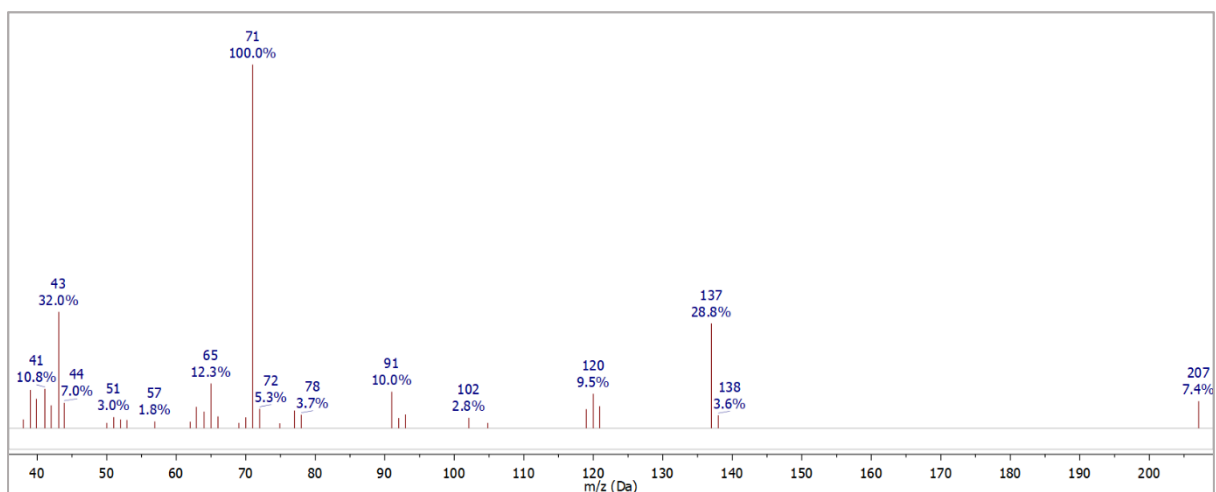
Prilog T14.3. EI-MS spektar jedinjenja **T14** – izomer 3 – RI 1456



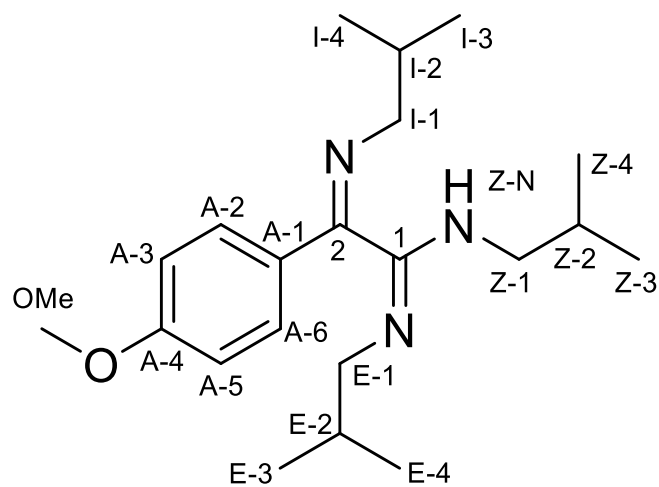
Prilog T14.4. EI-MS spektar jedinjenja **T14** – izomer 4 – RI 1468



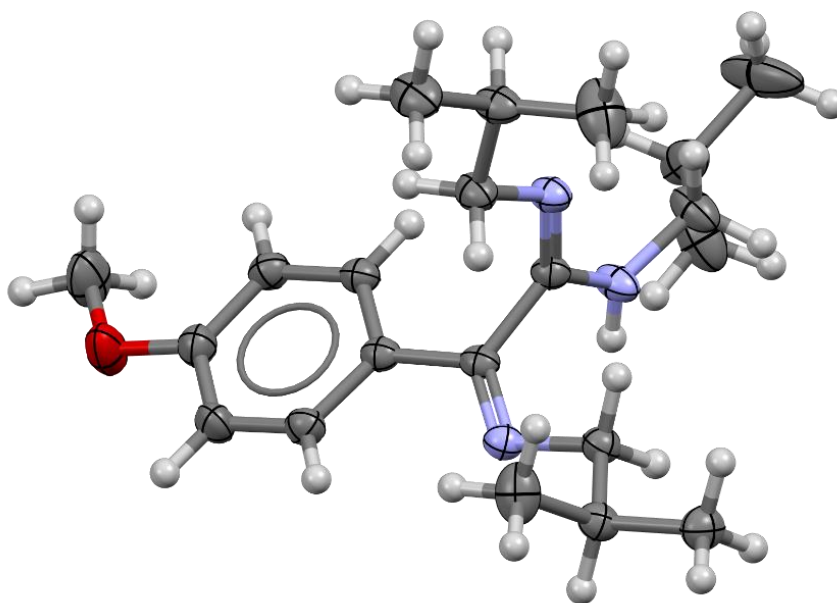
Prilog T15.1. EI-MS spektar jedinjenja **T15**



Prilog T16.1. EI-MS spektar jedinjenja **T16**



Prilog II.1. Struktura i numeracija atoma
 (2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)acetimidamida (**II**)

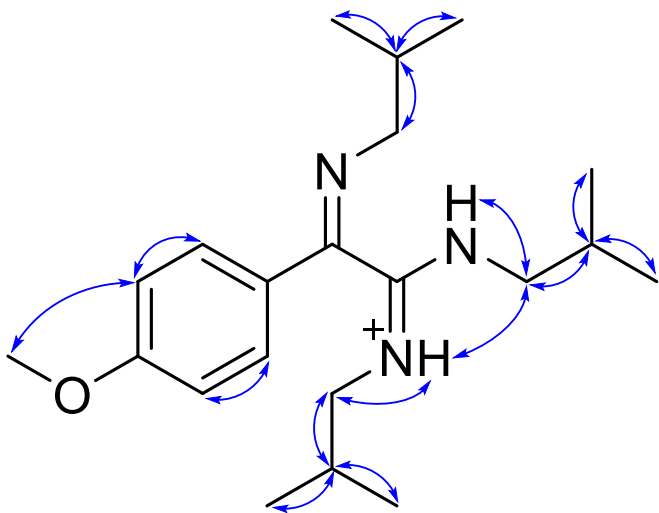


Prilog II.2. ORTEP-prikaz jedinjenja **II**

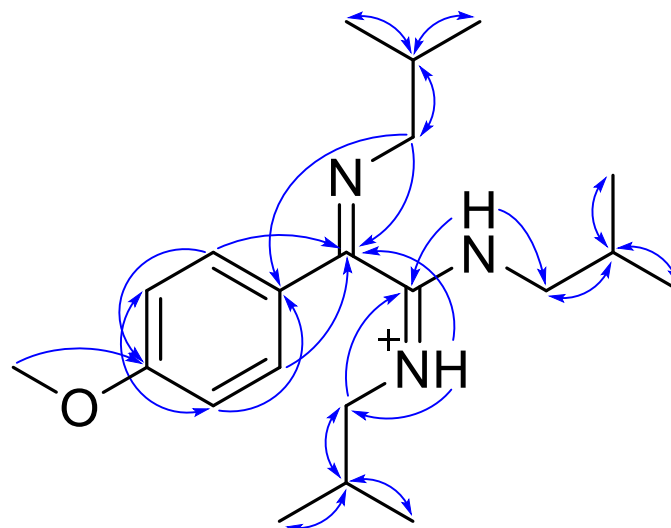
Prilog I1.3. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **II** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,96	/	/
2	/	154,14	/	/
A-1	/	126,23	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7263 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,65	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,1013 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,58	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,23	/	/
OMe	3,8407 (s, 3 H)	55,53	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2595 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	61,14	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2433 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9870 (ddqq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,45	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0295 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,63	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0062 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,55	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	10,0197 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, $^3J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9155 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	52,18	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7826 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8130 (ddqqd, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, $^3J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	27,33	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7953 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,73	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7076 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,73	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,1776 (d, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3967 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,53	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3412 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9692 (ddqq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,89	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9795 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,95	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9725 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,90	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

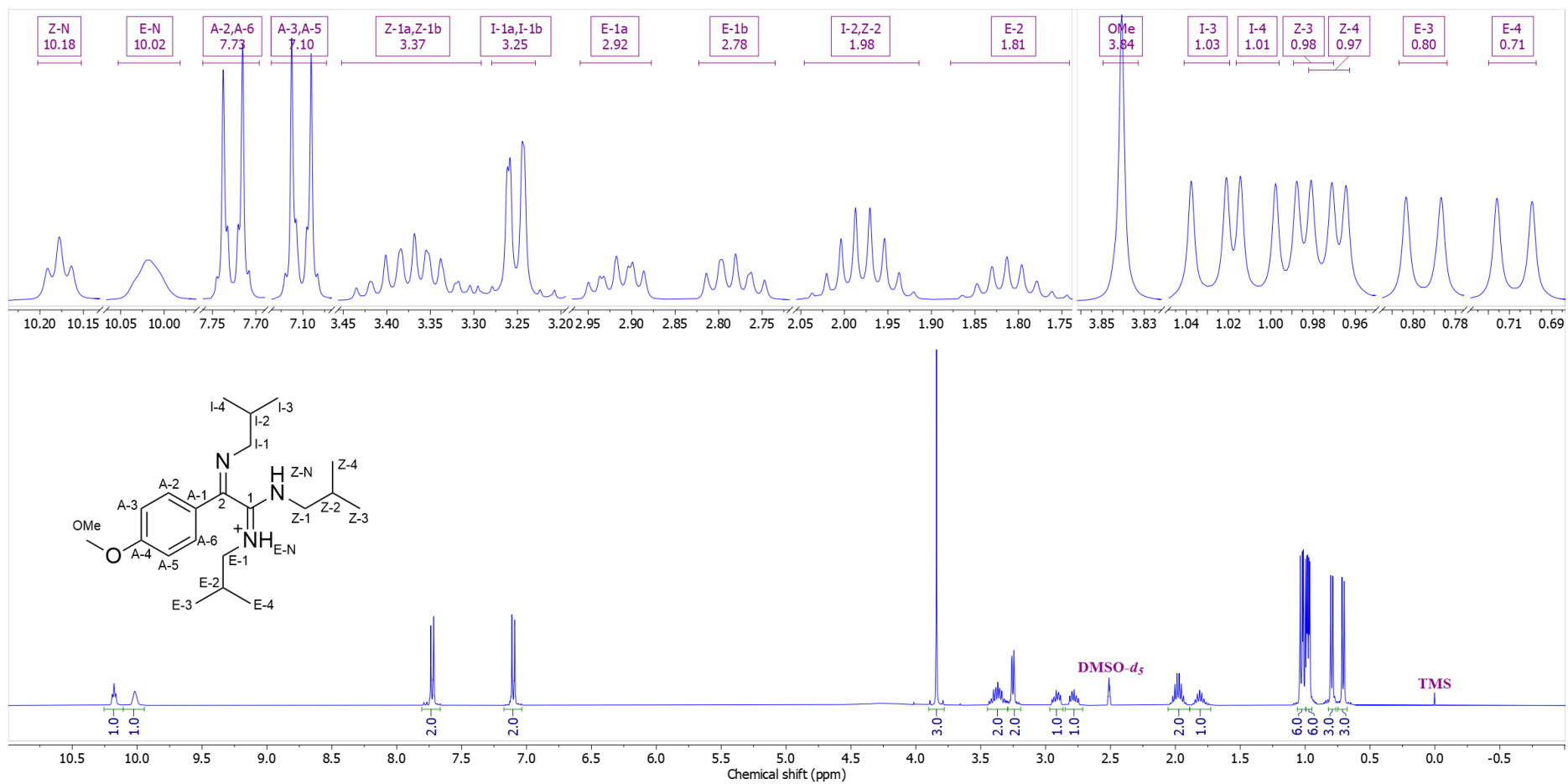
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB'A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'}}$ = $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,5, $^3J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



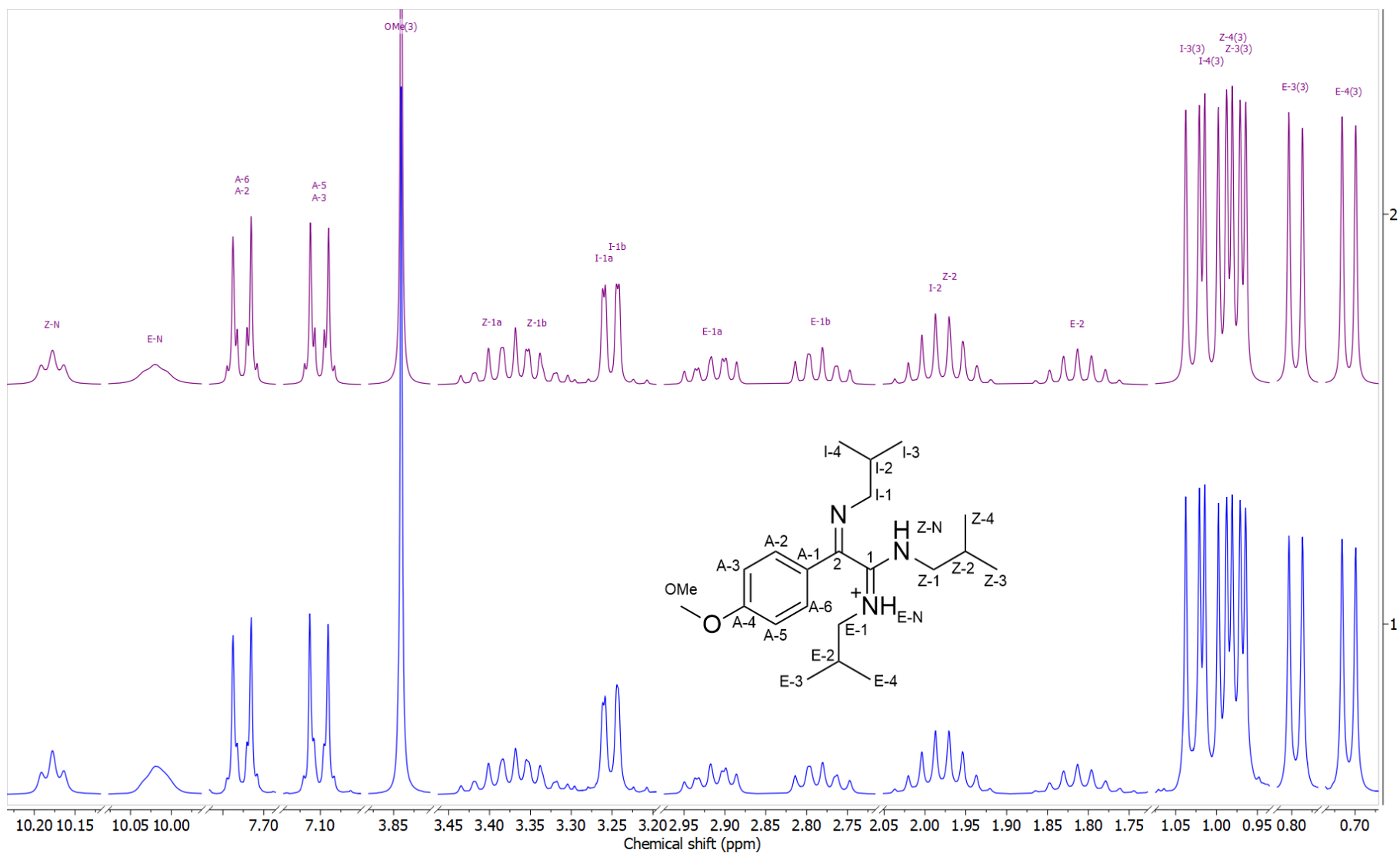
Prilog I1.4. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I1**



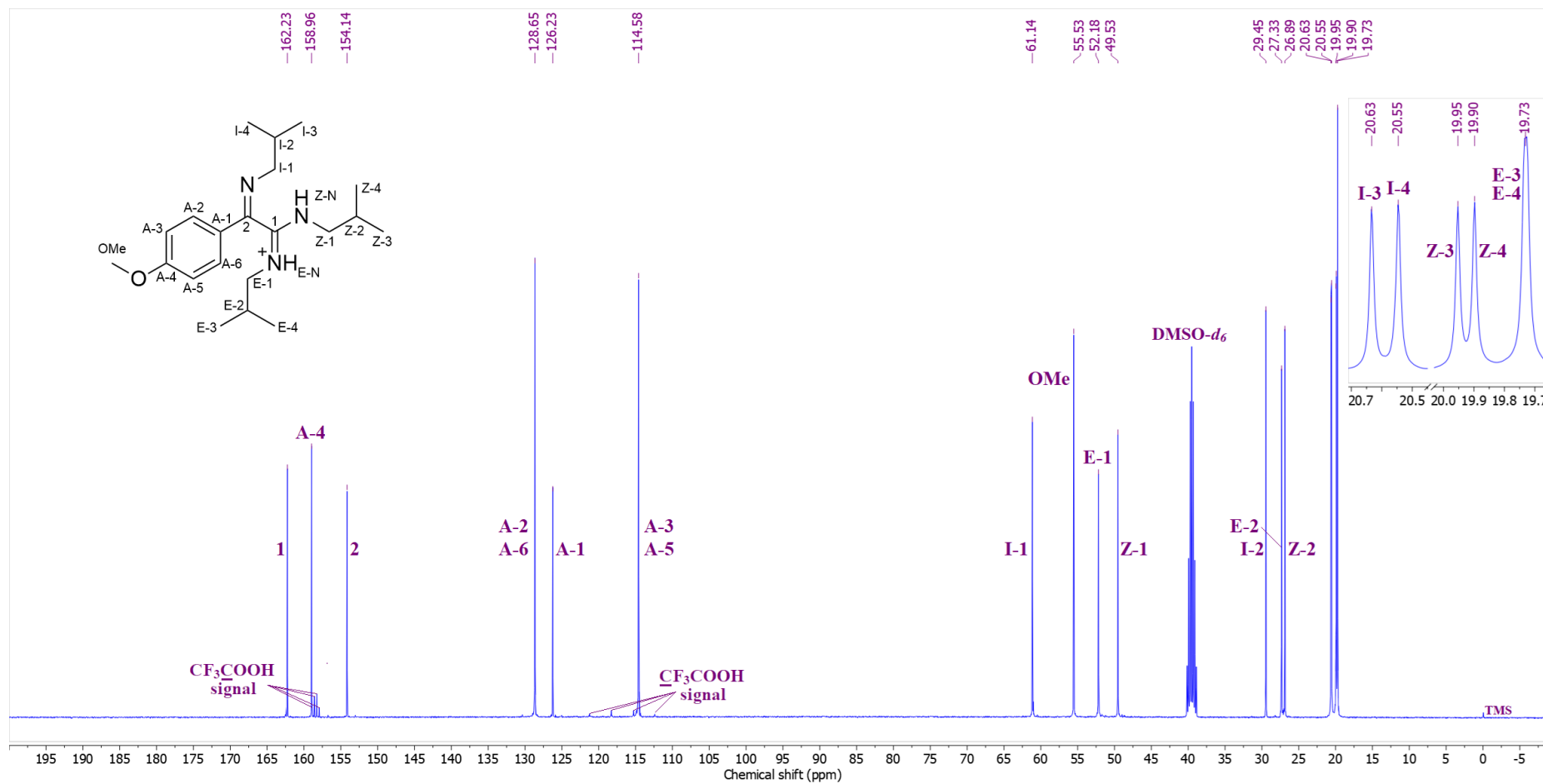
Prilog I1.5. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I1**



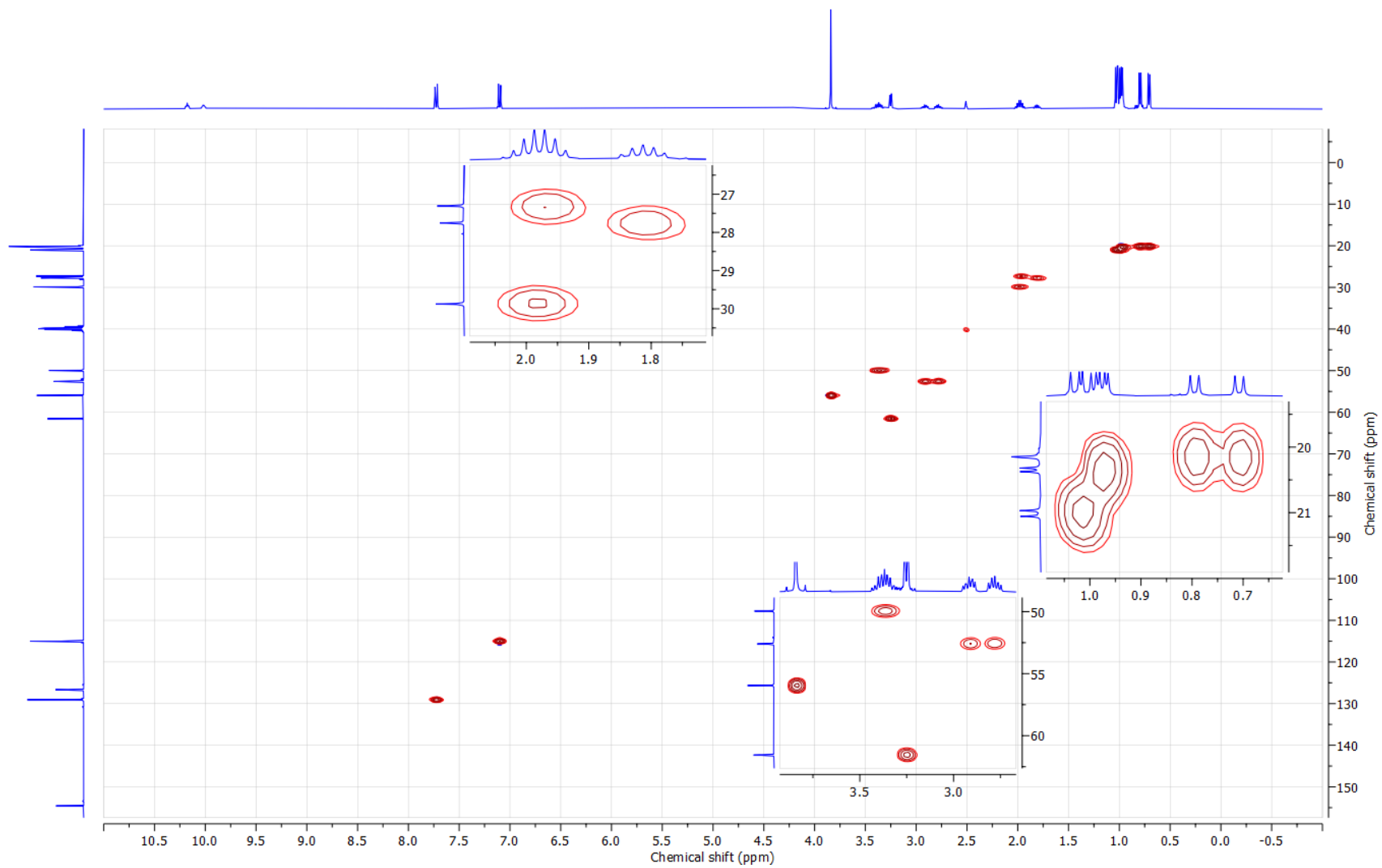
Prilog II.6. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **II**



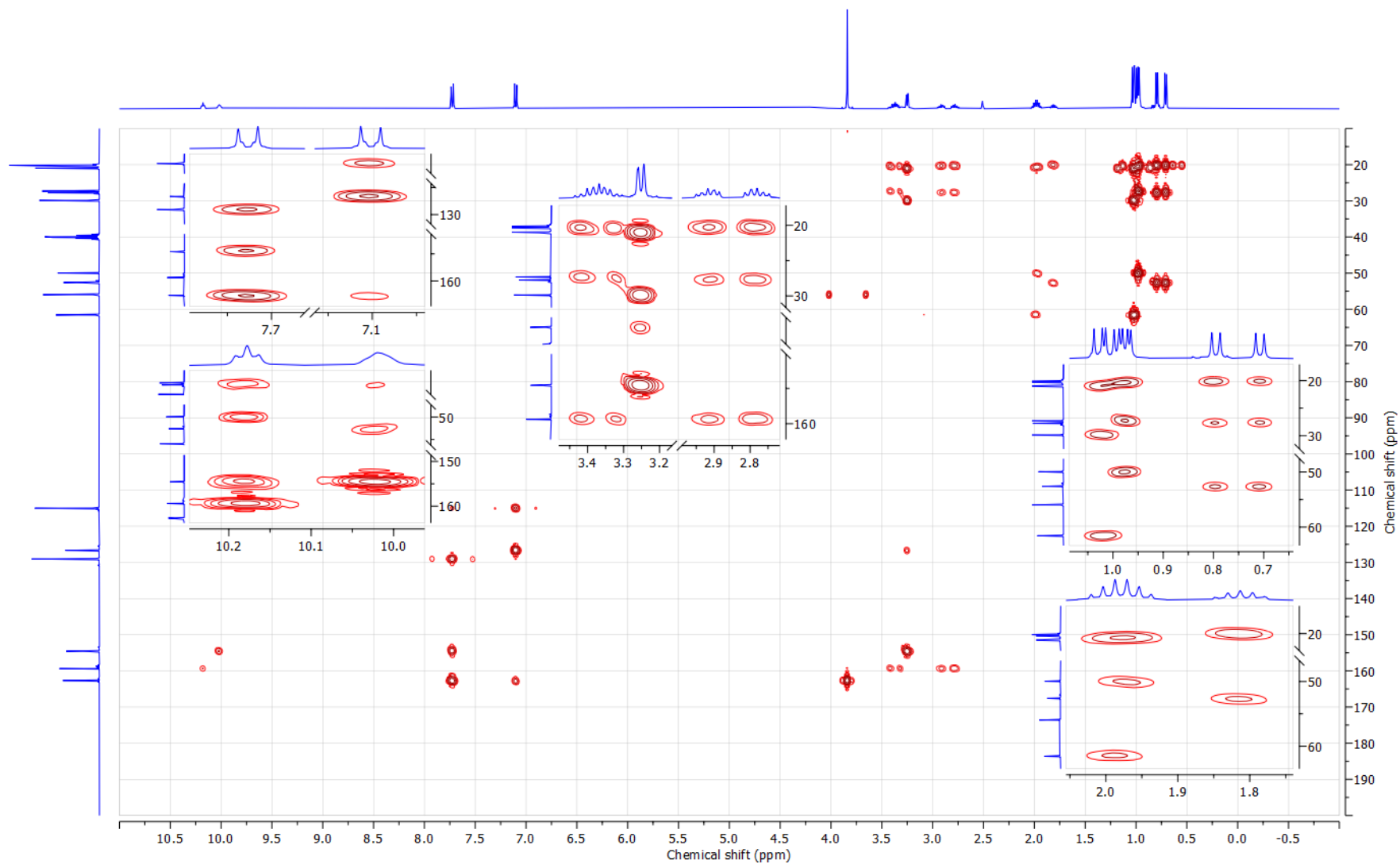
Prilog II.7. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **II**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **II**



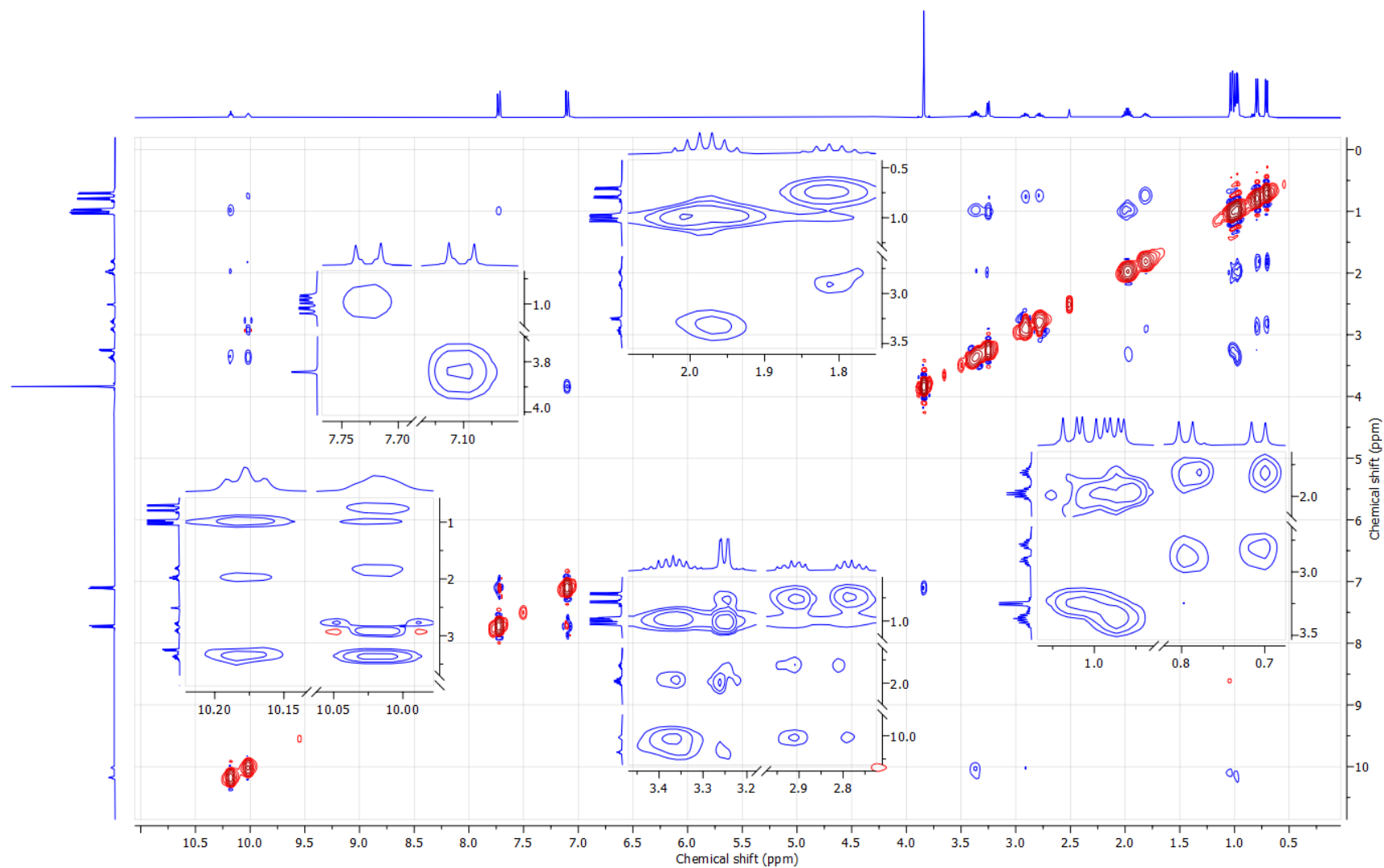
Prilog II.8. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **II**



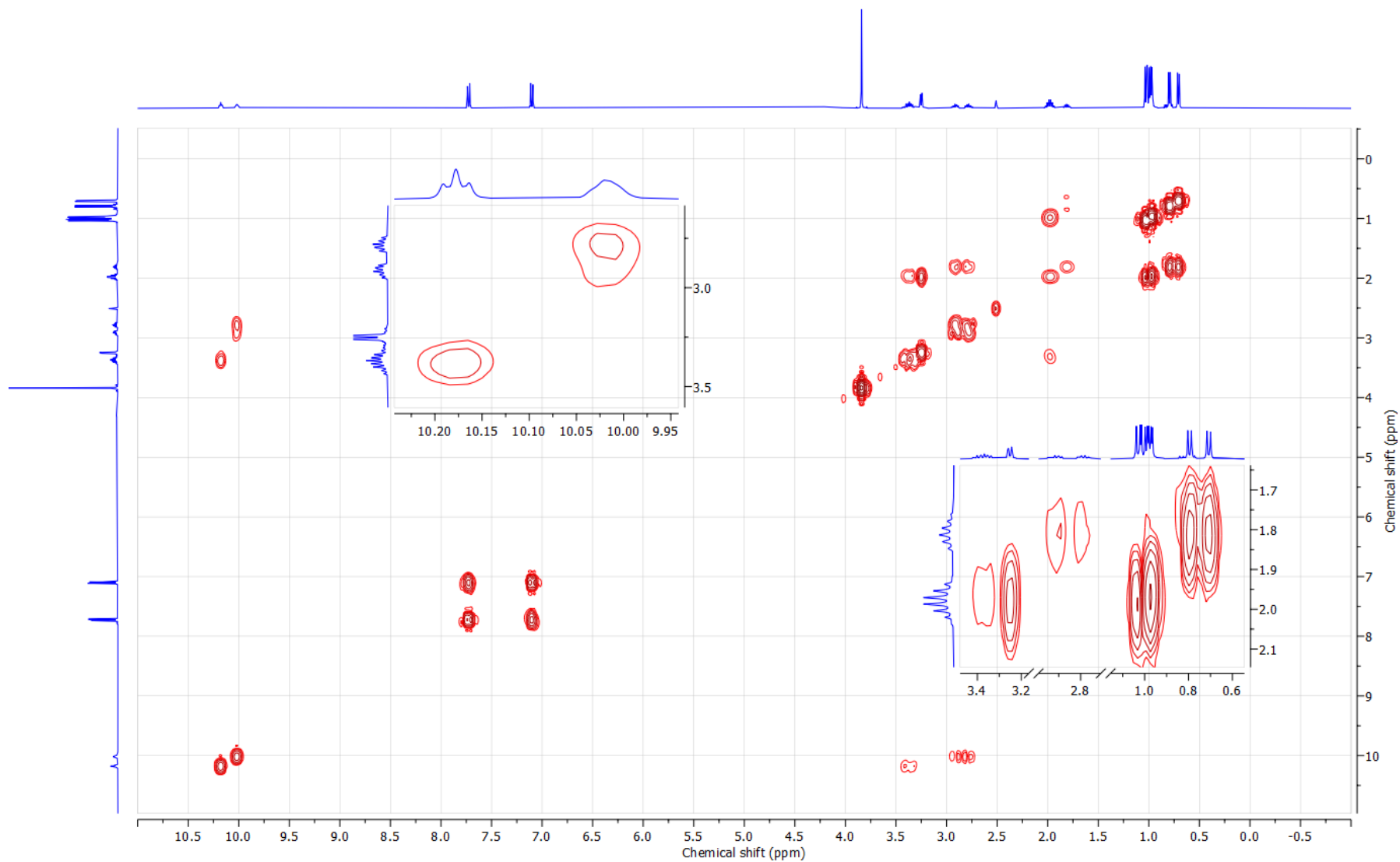
Prilog II.9. grHSQC spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **II**



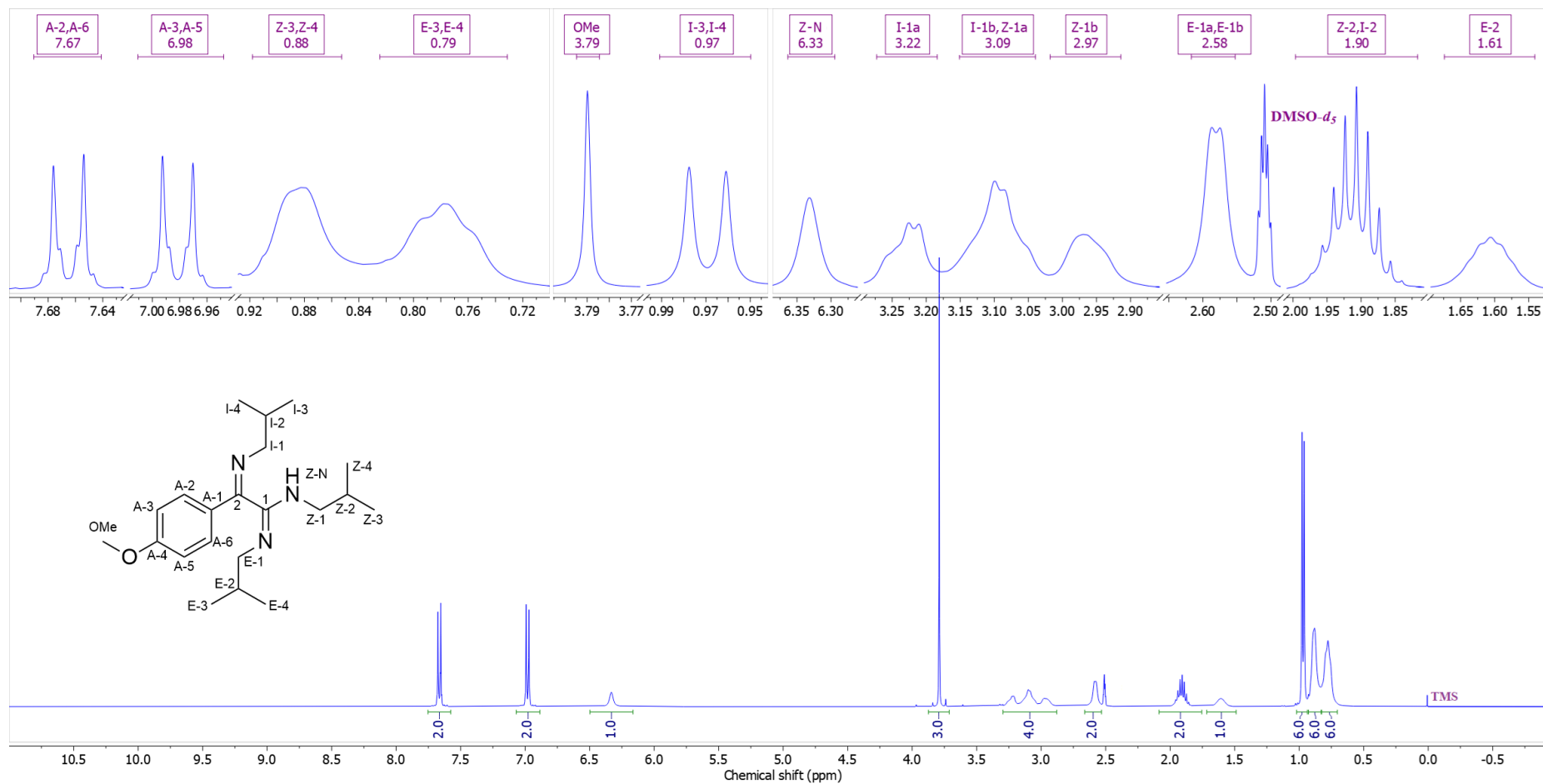
Prilog I1.10. gHMBC spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I1**



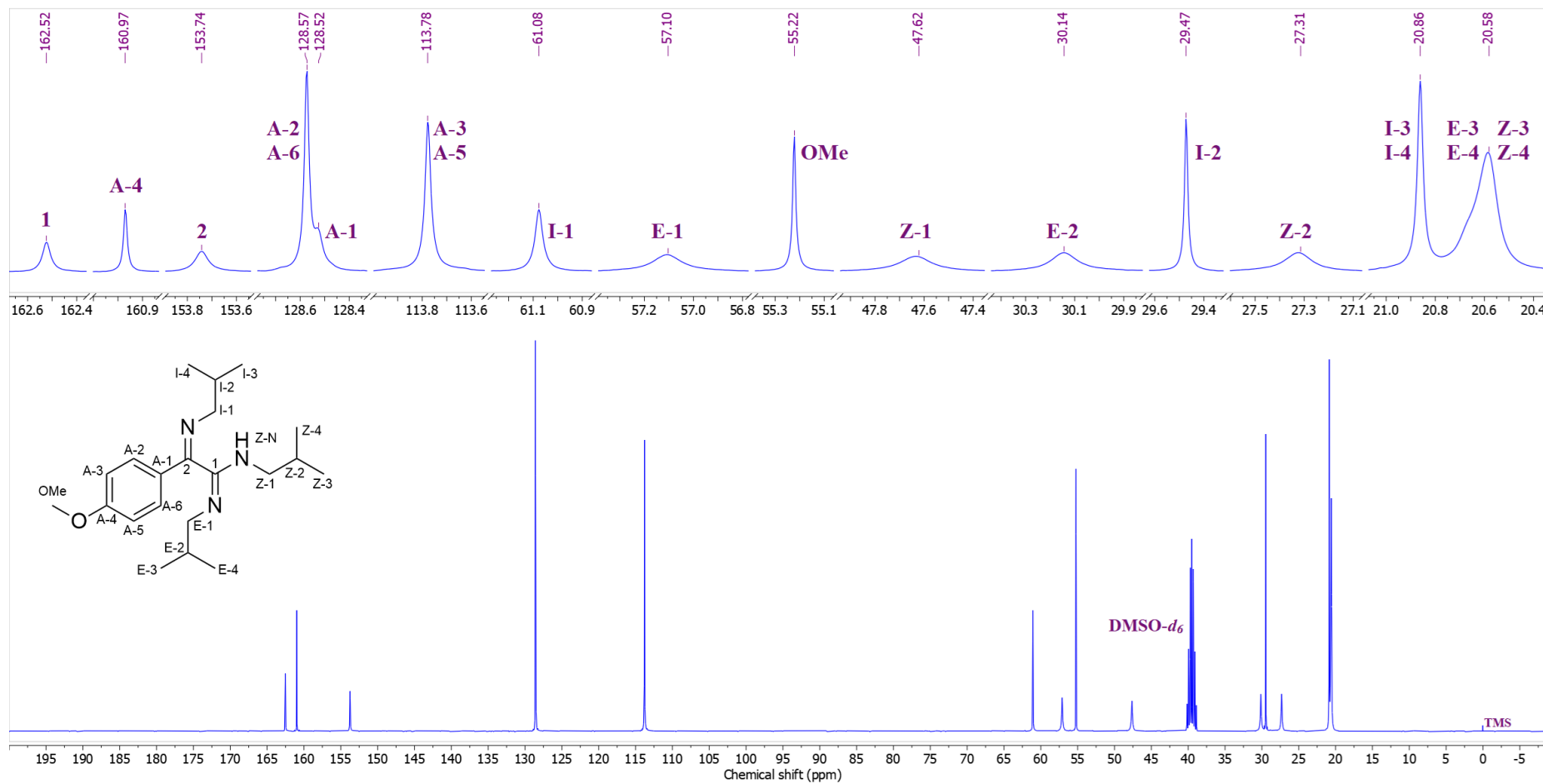
Prilog I1.11. NOESY spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **II**



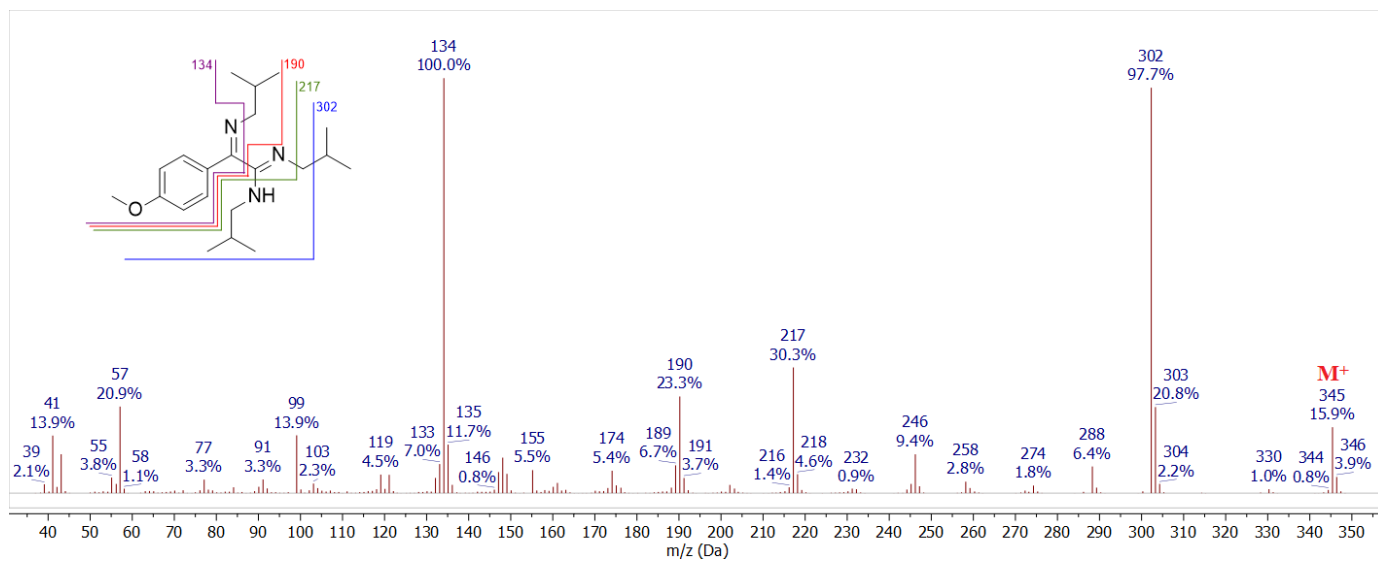
Prilog II.12. gr^1H - ^1H COSY spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **II**



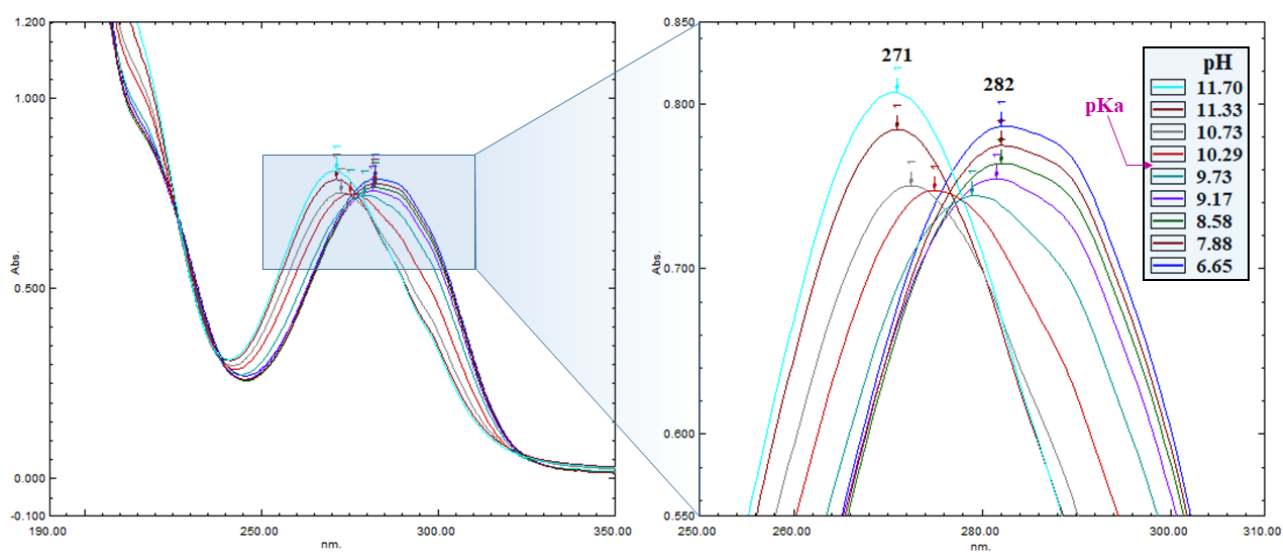
Prilog II.13. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **II**



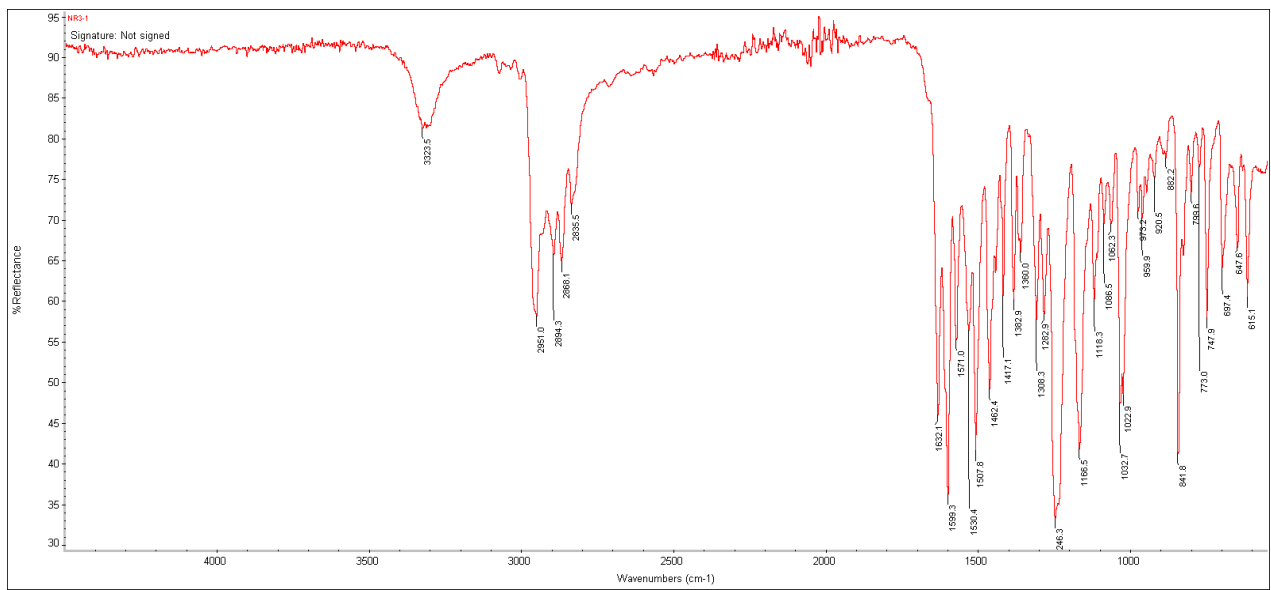
Prilog II.14. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **II**



Prilog I1.15. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **II**



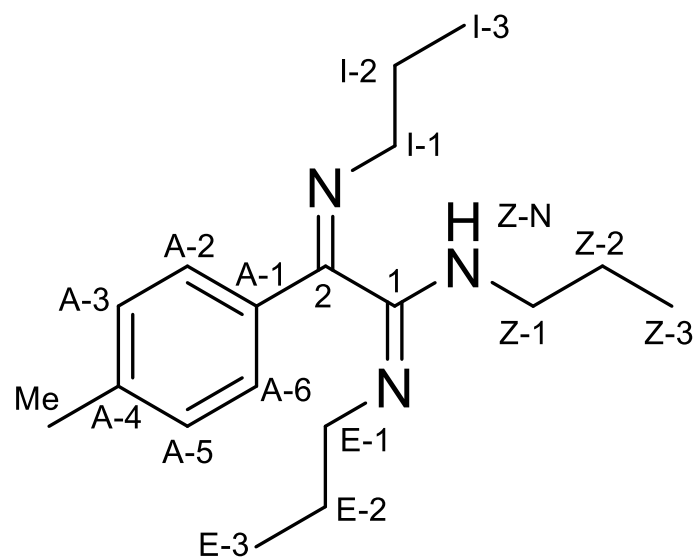
Prilog I1.16. UV-Vis spektar jedinjenja **II** u opsegu pH 6,65 – 11,70



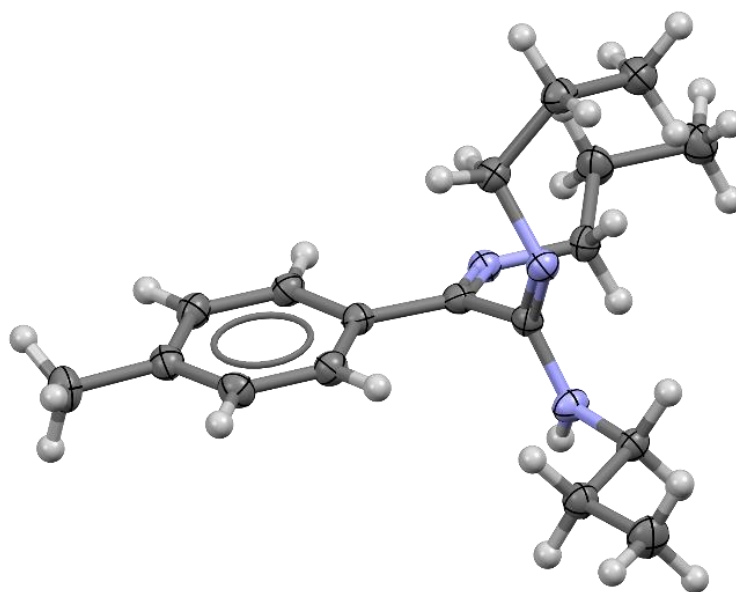
Prilog I1.16. FT-IR spekter (ATR) jedinjenja **I1**



Prilog I1.17. Izgled kristala jedinjenja **I1**



Prilog I2.1. Struktura i numeracija atoma (1*Z*,2*E*)-2-(4-metilfenil)-*N,N'*-dipropil-2-(propilimino)acetimidamida (**I2**)

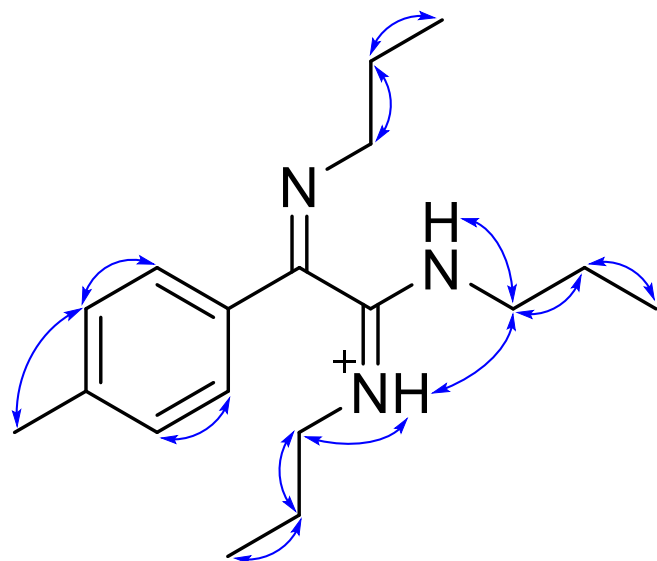


Prilog I2.2. ORTEP-prikaz jedinjenja **I2**

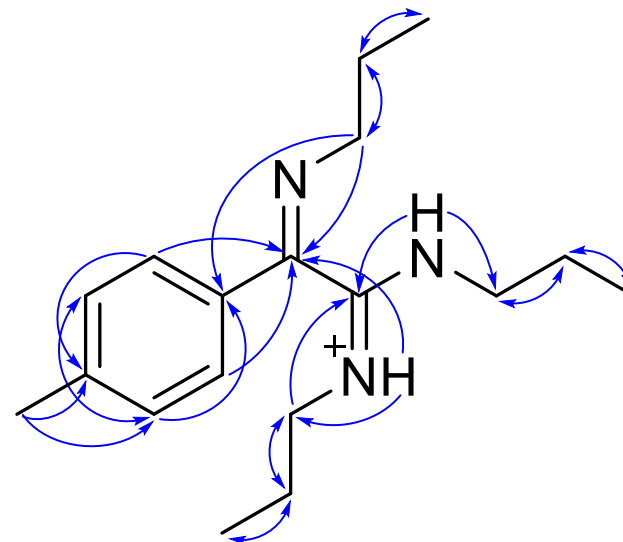
Prilog I2.3. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I2** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,25	/	/
2	/	154,66	/	/
A-1	/	130,95	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,6732 (m, <u>AA'</u> BB', 2 H) ^b	126,80	1, A-3/A-5	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,3635 (m, AA' <u>BB'</u> , 2 H) ^b	129,79	A-4/A-6	A-2/A-6, E-N, Z-N, Me
A-4	/	142,20	/	/
Me	2,3790 (s, 3 H)	21,03	A-4, A-3, A-5	A-3, A-5
I-1a	3,4520 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	55,71	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-1b	3,4210 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,5$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-2a	1,7530 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	23,51	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-2b	1,7255 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,5$, 1 H)		I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-3	1,0048 (dd, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = ^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,3$, 3 H)	11,93	I-1, I-2	I-1a, I-1b, I-2a, I-2b
E-N	10,1660 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,4$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-2, A-6
E-1a	3,0430 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 5,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,4$, 1 H)	46,61	1, E-2, E-3	E-1b, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1b	2,9527 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,9$, 1 H)		1, E-2, E-3	E-1a, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-2a	1,4785 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 5,9$, 1 H)	21,93	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2b	1,4495 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,2$, 1 H)		E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-3	0,7216 (dd, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = ^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,3$, 3 H)	10,85	E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-N
Z-N	10,2206 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,0$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, A-2, A-6
Z-1a	3,4870 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, 1 H)	43,94	1, Z-2, Z-3	Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-1b	3,4600 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,0$, 1 H)		1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2a	1,6580 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,1$, 1 H)	20,71	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2b	1,6480 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,1$, 1 H)		Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-3	0,9519 (dd, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,3$, 3 H)	11,19	Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-N

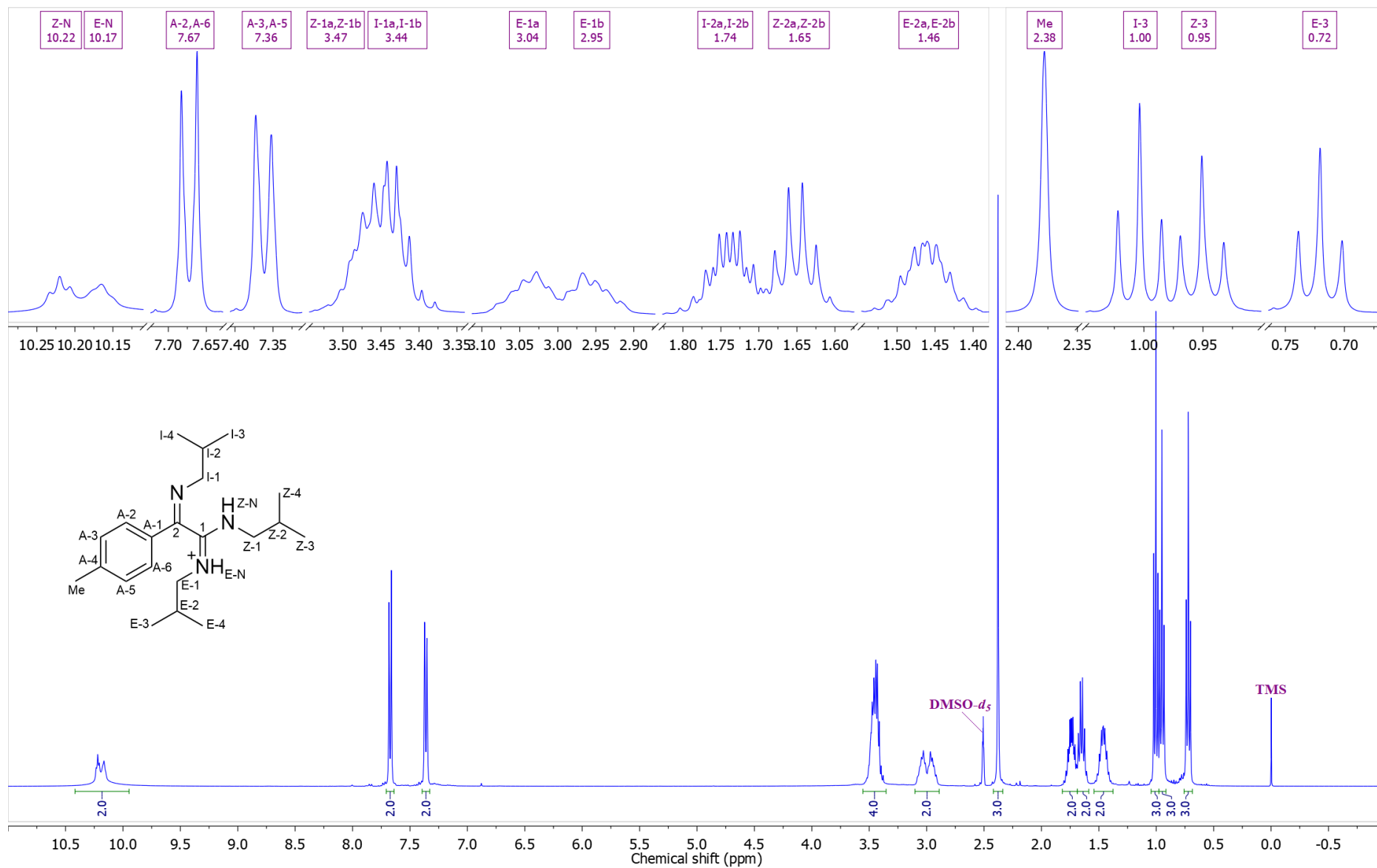
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utajčnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,0, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,0, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



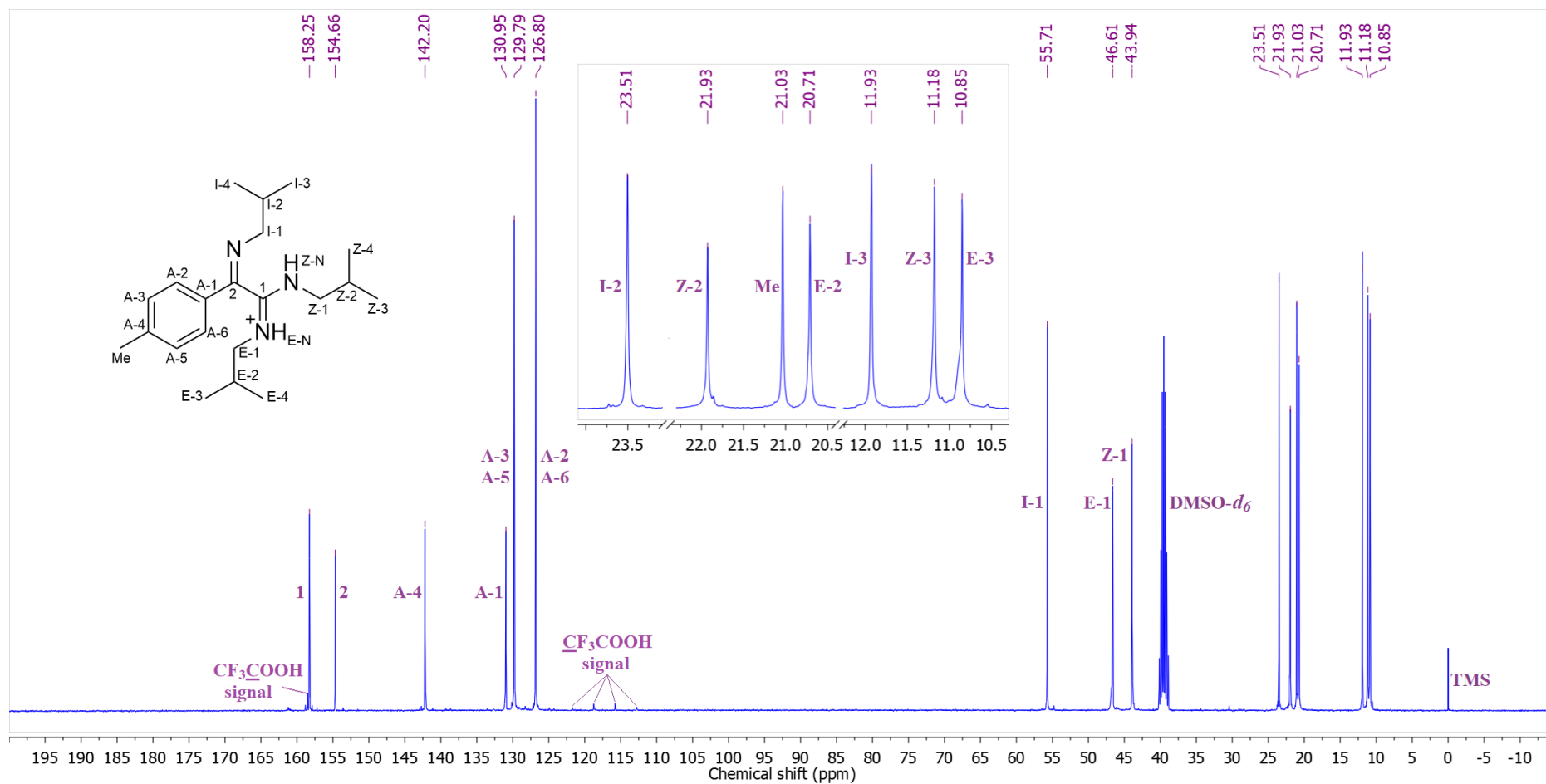
Prilog I2.4. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I2**



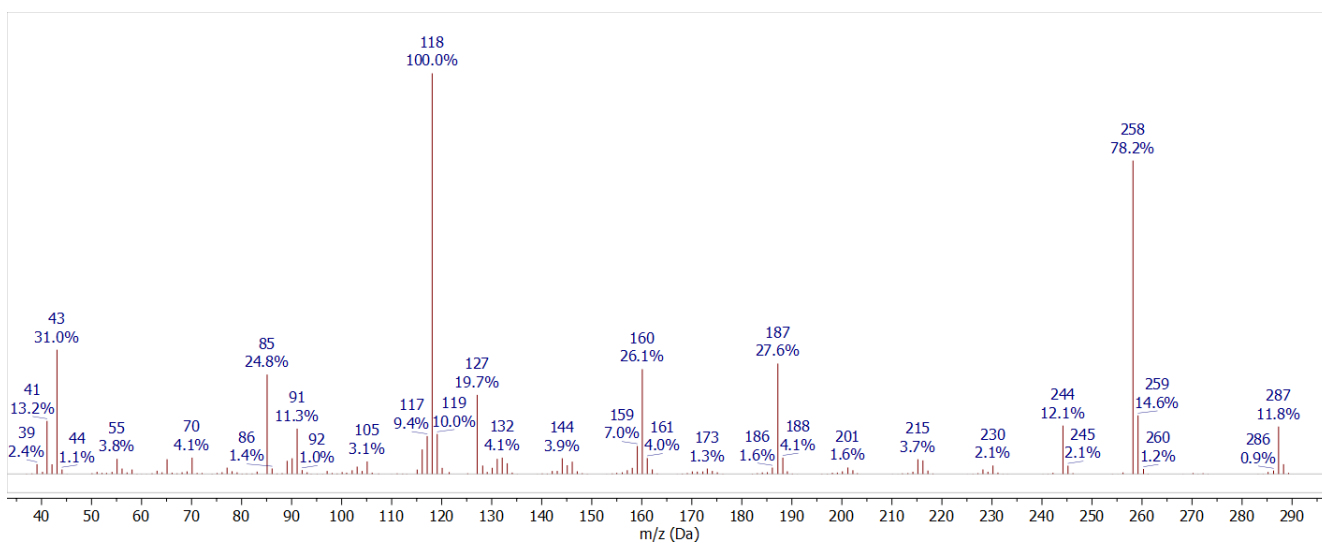
Prilog I2.5. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I2**



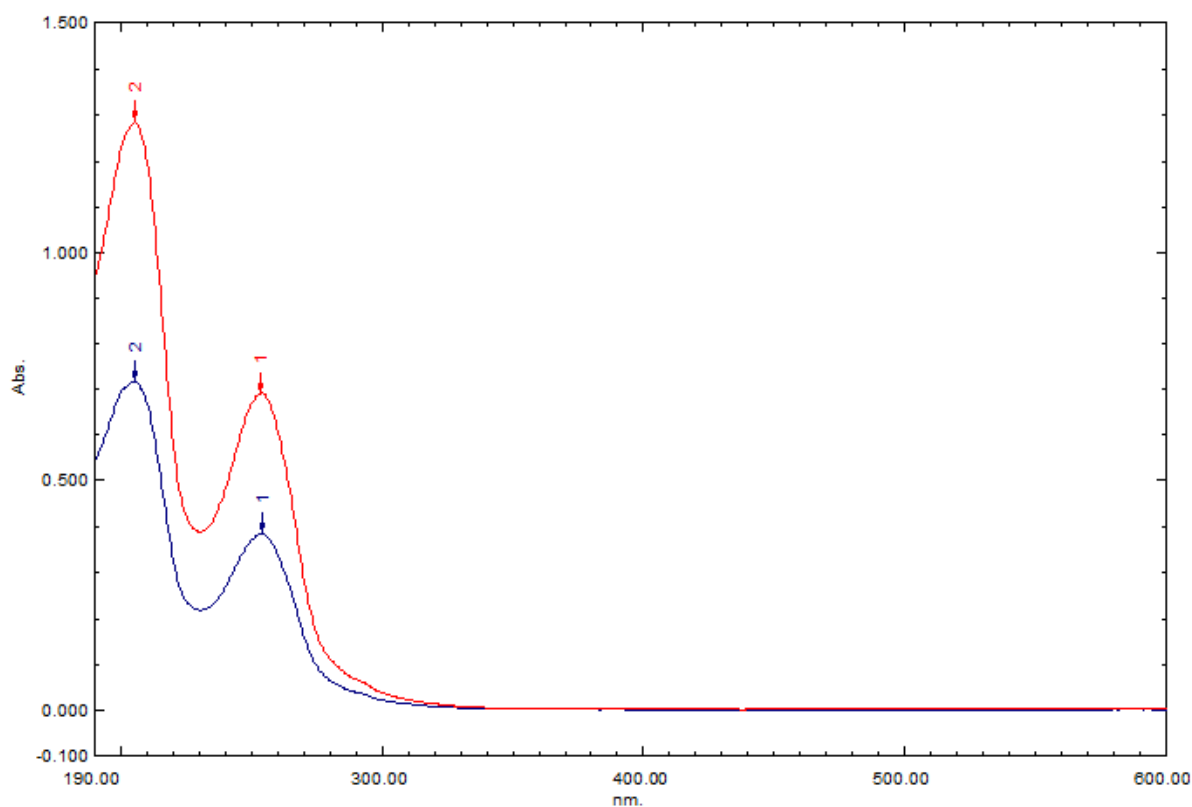
Prilog I2.6. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I2**



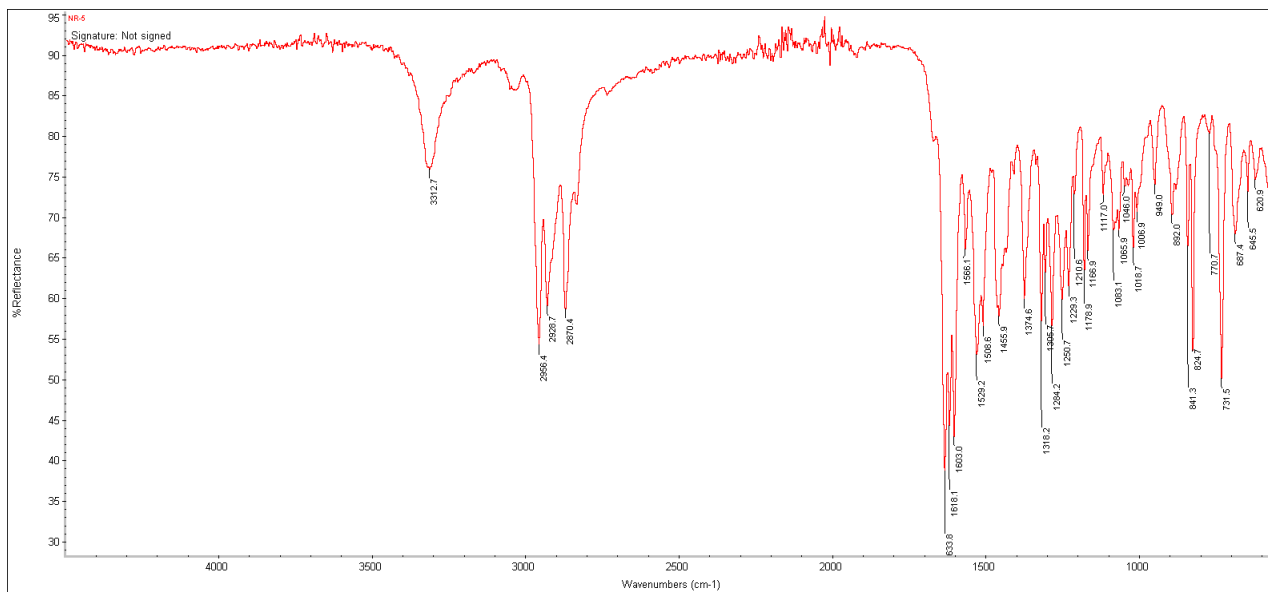
Prilog I2.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spekter i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I2**



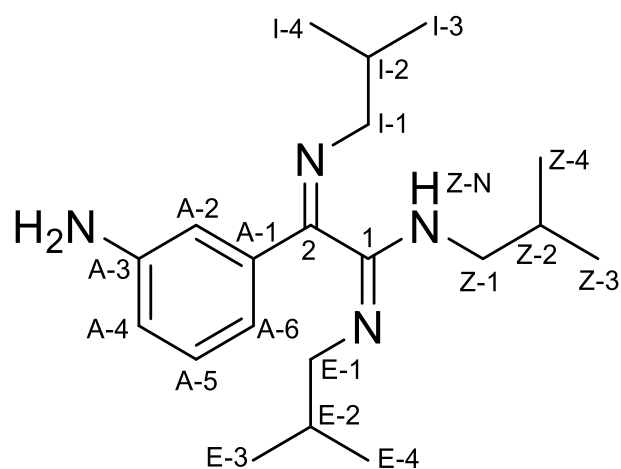
Prilog I2.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I2



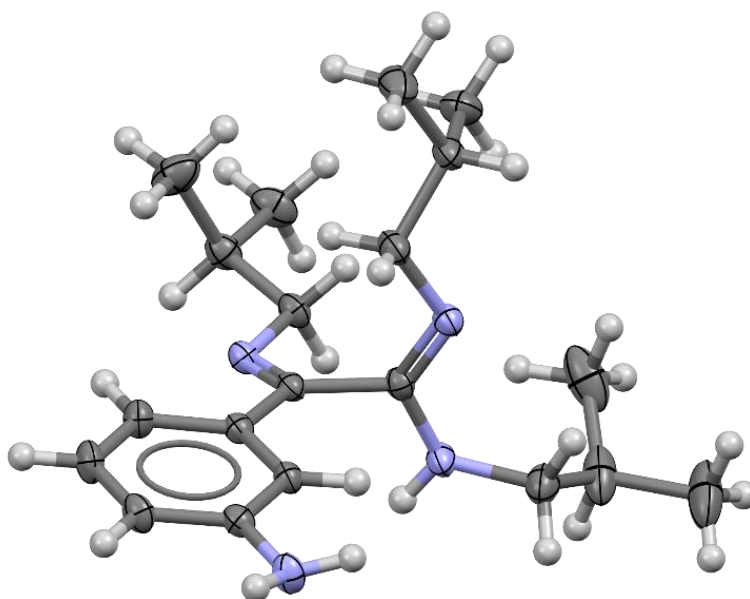
Prilog I2.9. UV-Vis spektar jedinjenja I2



Prilog I2.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I2**



Prilog I3.1. Struktura i numeracija atoma
 (1*Z*,2*E*)-2-(3-aminofenil)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamida (**I3**)

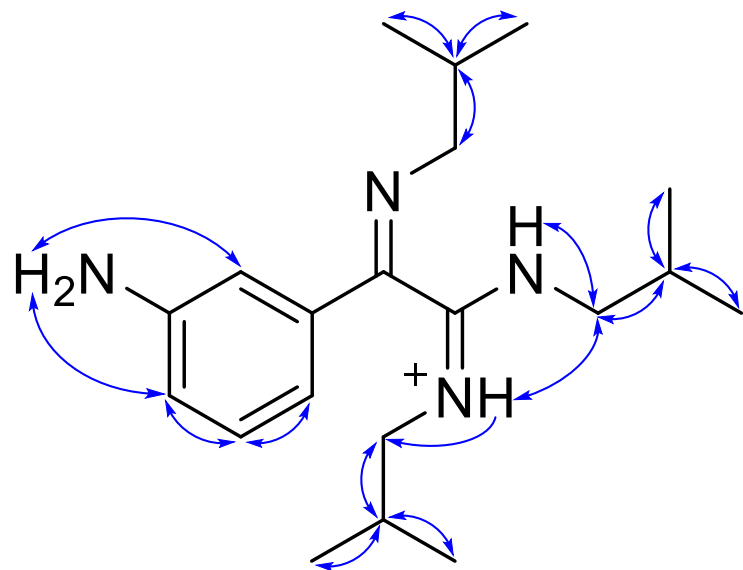


Prilog I3.2. ORTEP-prikaz jedinjenja **I3**

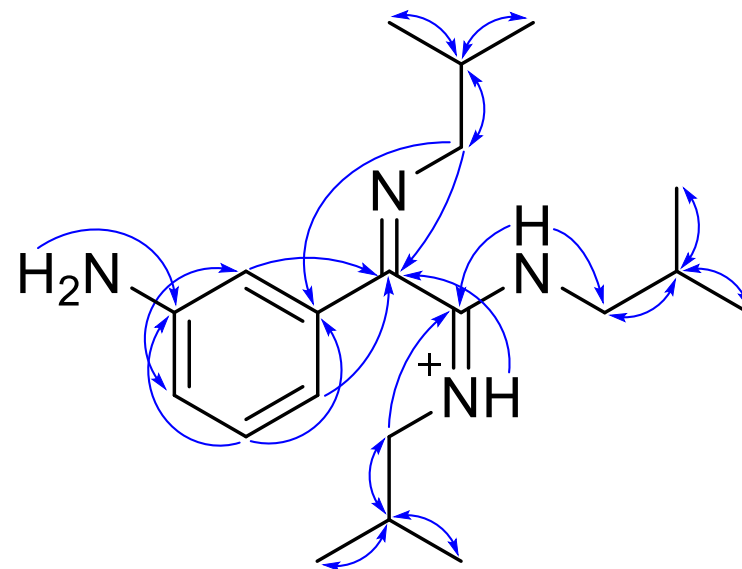
Prilog I3.3 Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I3** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	159,10	/	/
2	/	155,30	/	/
A-1	/	134,20	/	/
A-2	7,1180 (dddd, $^4J_{\text{A-2,A-4}} = ^4J_{\text{A-2,A-6}} = 2,2$, $^5J_{\text{A-2,A-5}} = 0,6$, $^4J_{\text{A-2,A-N}} = 0,5$, 1 H)	111,18	2, A-4, A-6	/
A-3	/	148,94	/	/
A-4	6,7910 (dddd, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 7,9$, $^4J_{\text{A-2,A-4}} = 2,2$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 1,4$, $^4J_{\text{A-4,A-N}} = 0,5$, 1 H)	117,86	A-2, A-6	A-5
A-5	7,1772 (ddd, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 7,9$, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,9$, $^5J_{\text{A-2,A-5}} = 0,6$, 1 H)	129,50	A-1, A-3	A-4, A-6
A-6	6,8060 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,9$, $^4J_{\text{A-2,A-6}} = 2,2$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 1,4$, 1 H)	114,93	2, A-4, A-6	A-5
A-N	4,6600 (dd, $^4J_{\text{A-2,A-N}} = ^4J_{\text{A-4,A-N}} = 0,5$, 2 H)	/	/	/
I-1a	3,2585 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,8$, 1 H)	61,24	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2475 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,8$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9890 (ddqq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,40	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0263 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,62	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0035 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,54	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,9005 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,1$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, $^3J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	/	2, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,8963 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	52,12	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7809 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,1$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8142 (ddqq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = ^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 1 H)	27,28	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,8010 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,74	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7270 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,70	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,1122 (ddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, $^3J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	/	1, 2, Z-1	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3750 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,46	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3068 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9656 (ddqq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,85	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9768 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,95	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9693 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,89	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

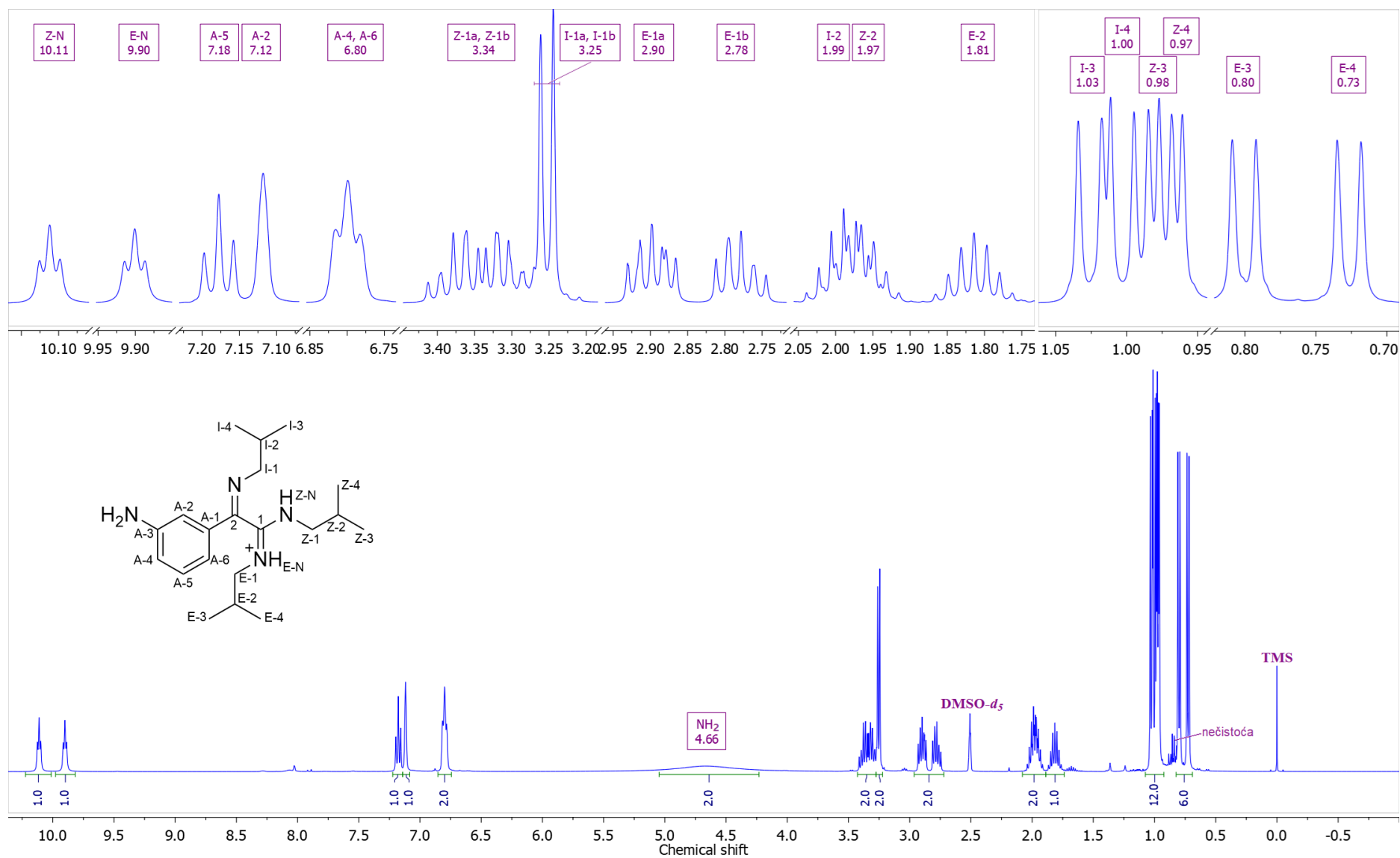
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



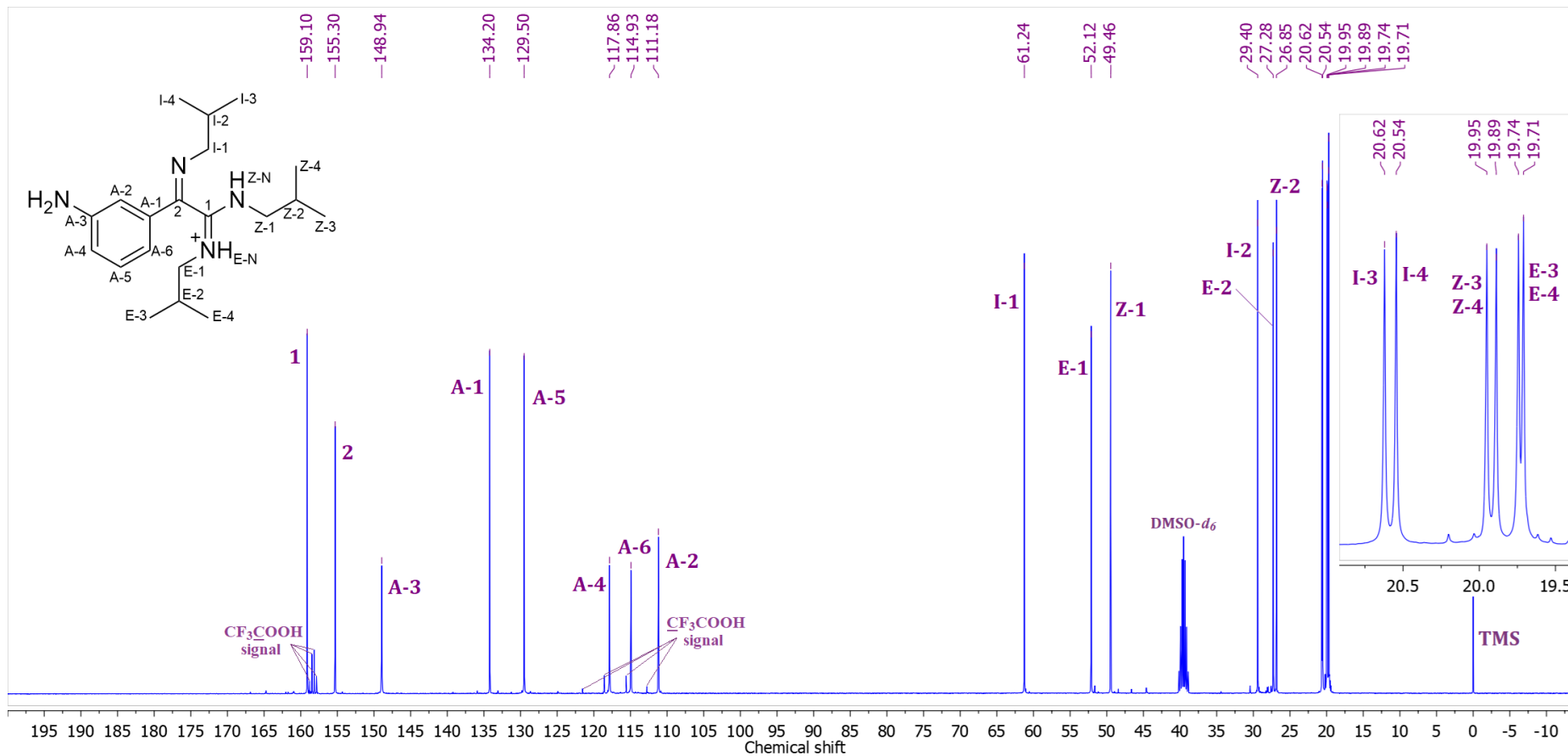
Prilog I3.4. Ključne NOESY interakcije za strukturalno određivanje protonovanog jedinjenja **I3**



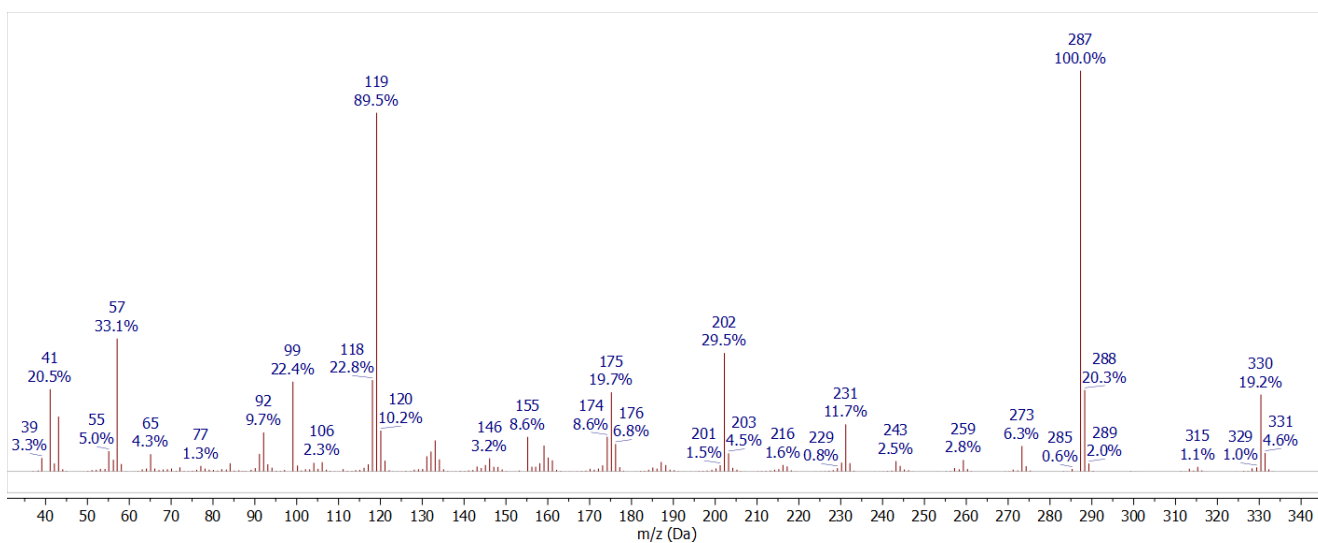
Prilog I3.5. Ključne HMBC interakcije za strukturalno određivanje protonovanog jedinjenja **I3**



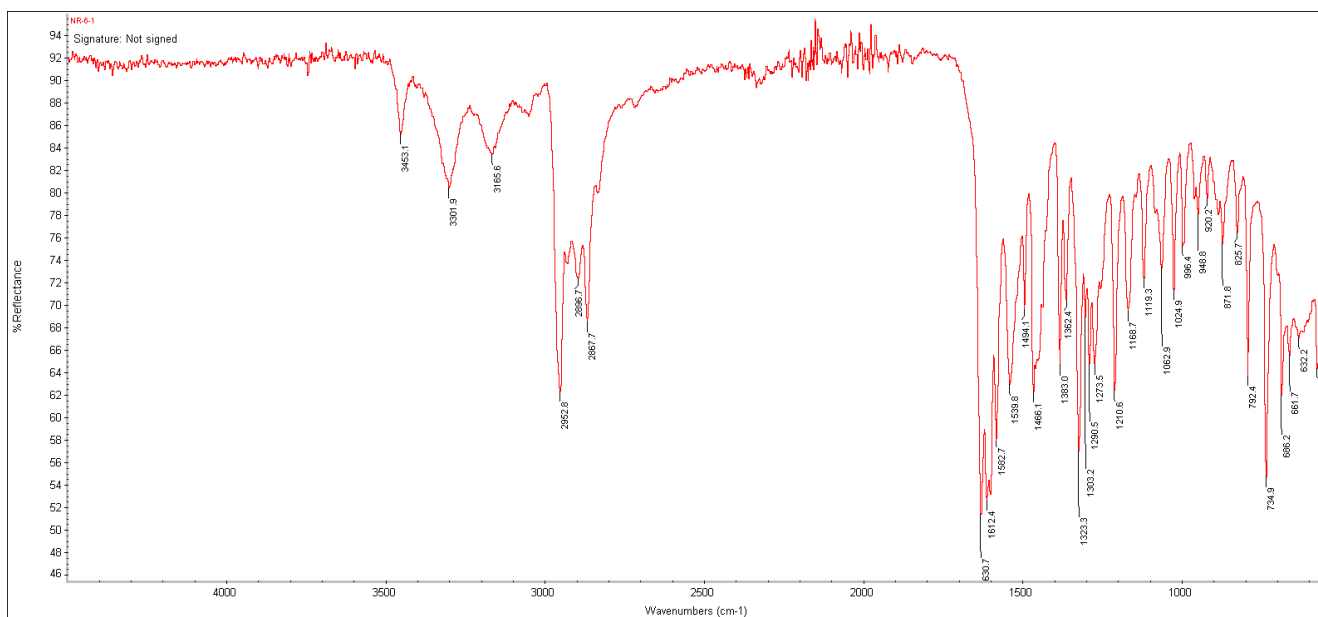
Prilog I3.6. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **13**



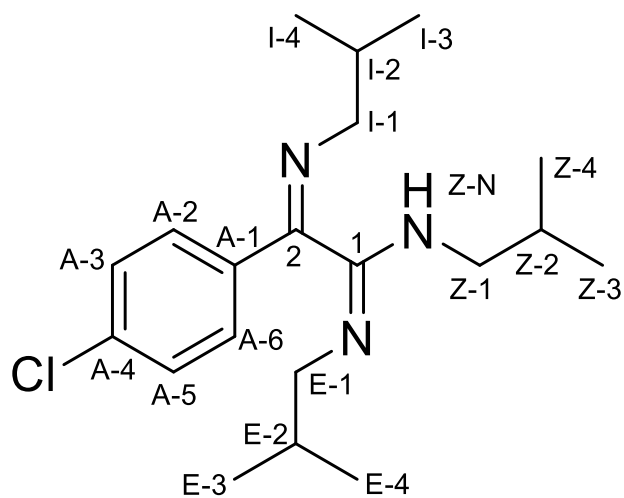
Prilog I3.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I3**



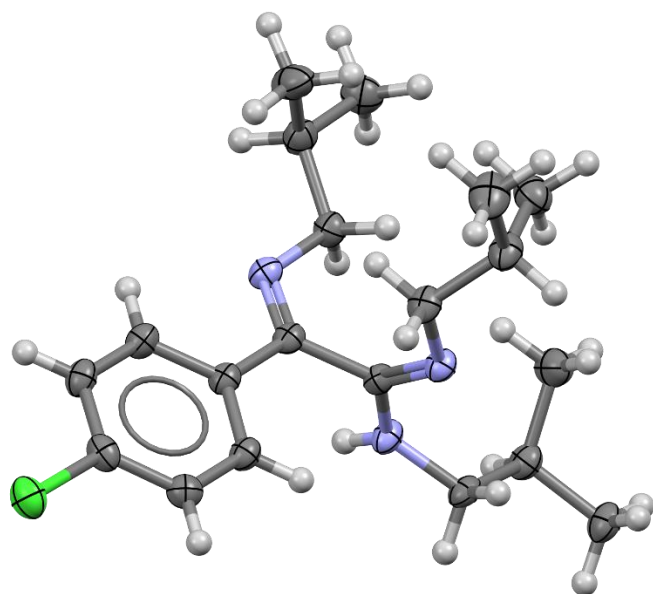
Prilog I3.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I3



Prilog I3.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja I3



Prilog I4.1. Struktura i numeracija atoma
 (2Z)-2-(4-hlorfenil)-N,N'-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamida (**I4**)

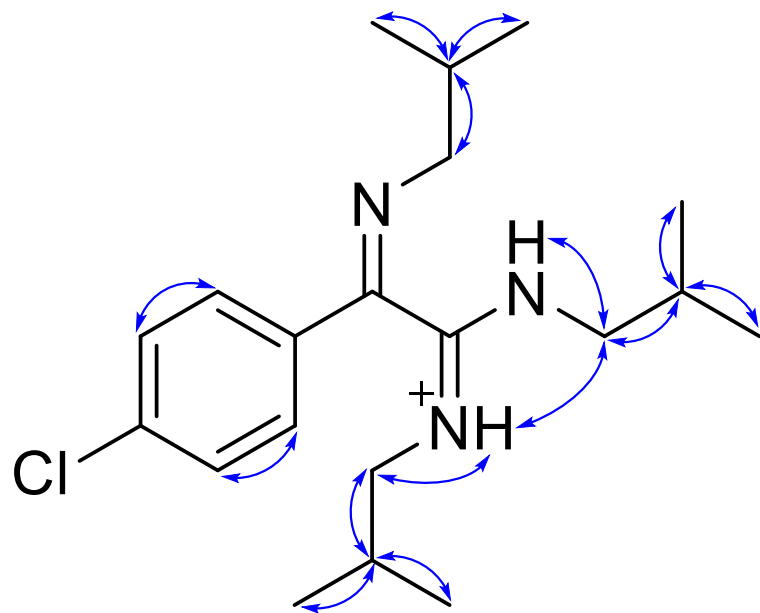


Prilog I4.2. ORTEP-prikaz jedinjenja **I4**

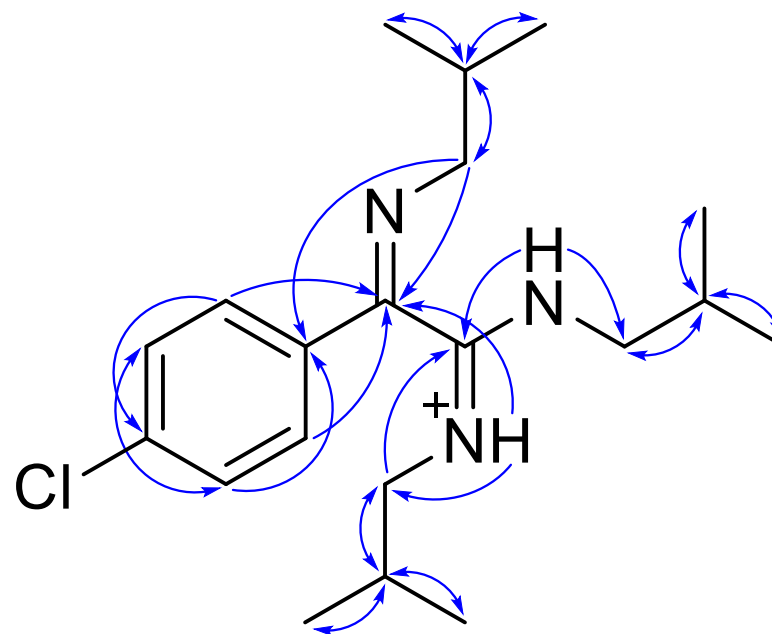
Prilog I4.3. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I4** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ _H (m, J (Hz), Integral) ^a	δ _C	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,66	/	/
2	/	154,35	/	/
A-1	/	132,88	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,8004 (m, AA'BB', 2 H) ^b	129,07	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,6249 (m, AA'BB', 2 H) ^b	129,76	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6
A-4	/	137,27	/	/
I-1a	3,3140 (dd, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,6, ³ J _{I-1a,I-2} = 6,8, 1 H)	61,89	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2870 (dd, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,6, ³ J _{I-1b,I-2} = 6,6, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9990 (ddq, ³ J _{I-1a,I-2} = 6,8, ³ J _{I-1b,I-2} = 6,6, ³ J _{I-2,I-3} = ³ J _{I-2,I-4} = 6,6, 1 H)	29,79	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0236 (d, ³ J _{I-2,I-3} = 6,6, 3 H)	21,02	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0019 (d, ³ J _{I-2,I-4} = 6,6, 3 H)	20,94	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	10,1795 (dd, ³ J _{E-N,E-1b} = 6,0, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,2, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9093 (ddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,5, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,1, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,2, 1 H)	52,64	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7668 (ddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,5, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,7, ³ J _{E-N,E-1b} = 6,0, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8051 (ddq, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,7, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,1, ³ J _{E-2,E-3} = ³ J _{E-2,E-4} = 6,7, 1 H)	27,77	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7824 (d, ³ J _{E-2,E-3} = 6,7, 3 H)	20,12	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,6863 (d, ³ J _{E-2,E-4} = 6,7, 3 H)	20,12	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,2881 (dd, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,9, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 4,8, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,4145 (ddd, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1a,Z-2} = 7,4, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,9, 1 H)	50,07	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3355 (ddd, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1b,Z-2} = 6,6, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 4,8, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9595 (ddq, ³ J _{Z-1a,Z-2} = 7,4, ³ J _{Z-1b,Z-2} = 6,6, ³ J _{Z-2,Z-3} = ³ J _{Z-2,Z-4} = 6,6, 1 H)	27,29	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9639 (d, ³ J _{Z-2,Z-3} = 6,6, 3 H)	20,37	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9567 (d, ³ J _{Z-2,Z-4} = 6,6, 3 H)	20,30	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

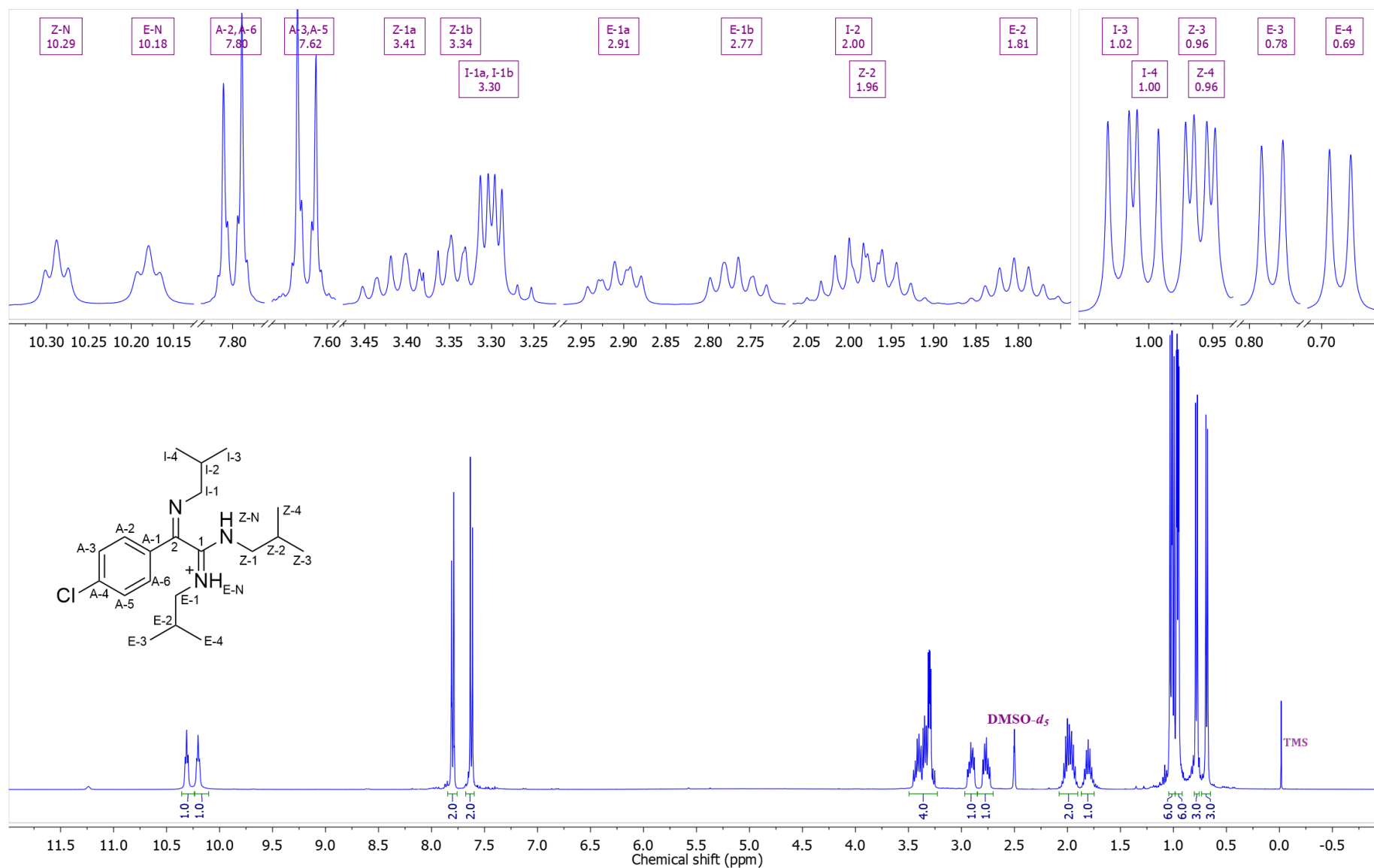
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b(³J_{AB/A'B'} = 8,5, ⁴J_{AA'/BB'} = 2,2, ⁵J_{AB'/A'B} = 0,3 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



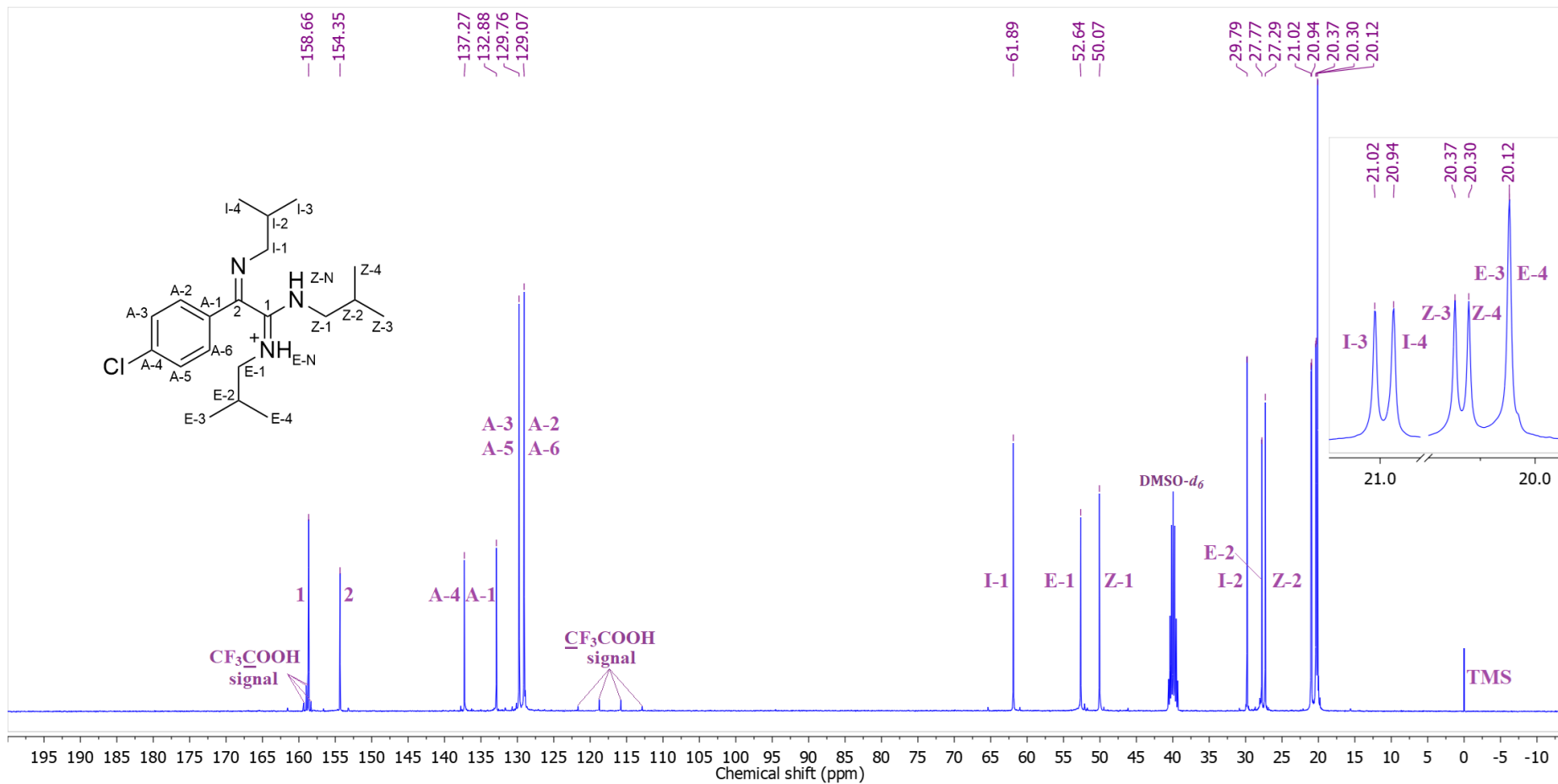
Prilog I4.4. Ključne NOESY interakcije za strukturalno određivanje protonovanog jedinjenja **I4**



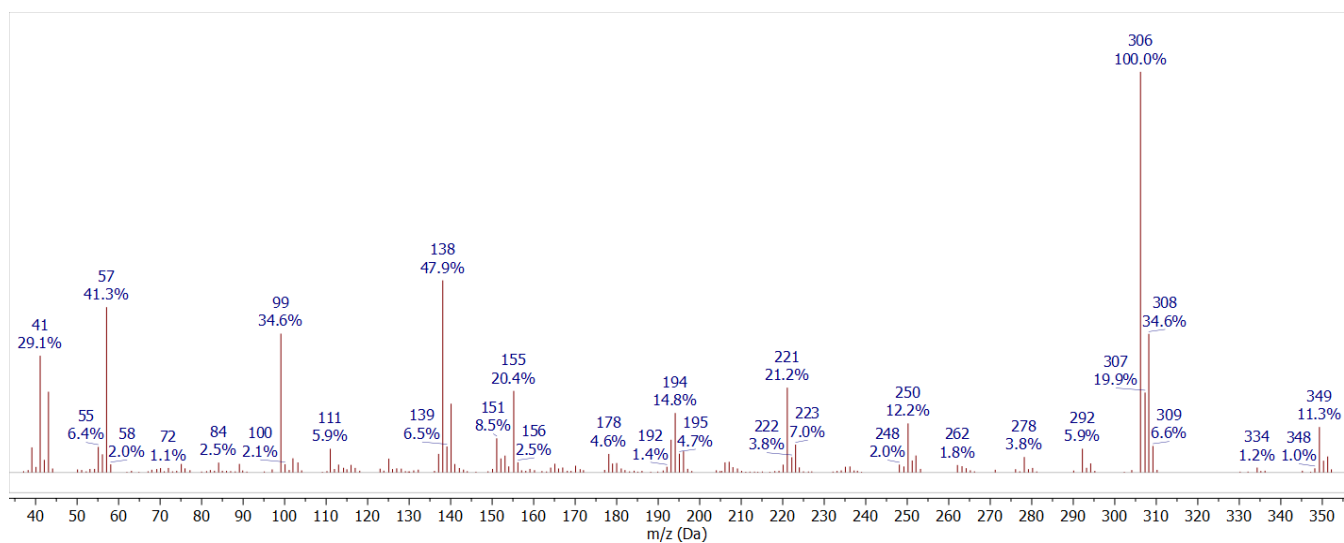
PI4.5. Ključne HMBC interakcije za strukturalno određivanje protonovanog jedinjenja **I4**



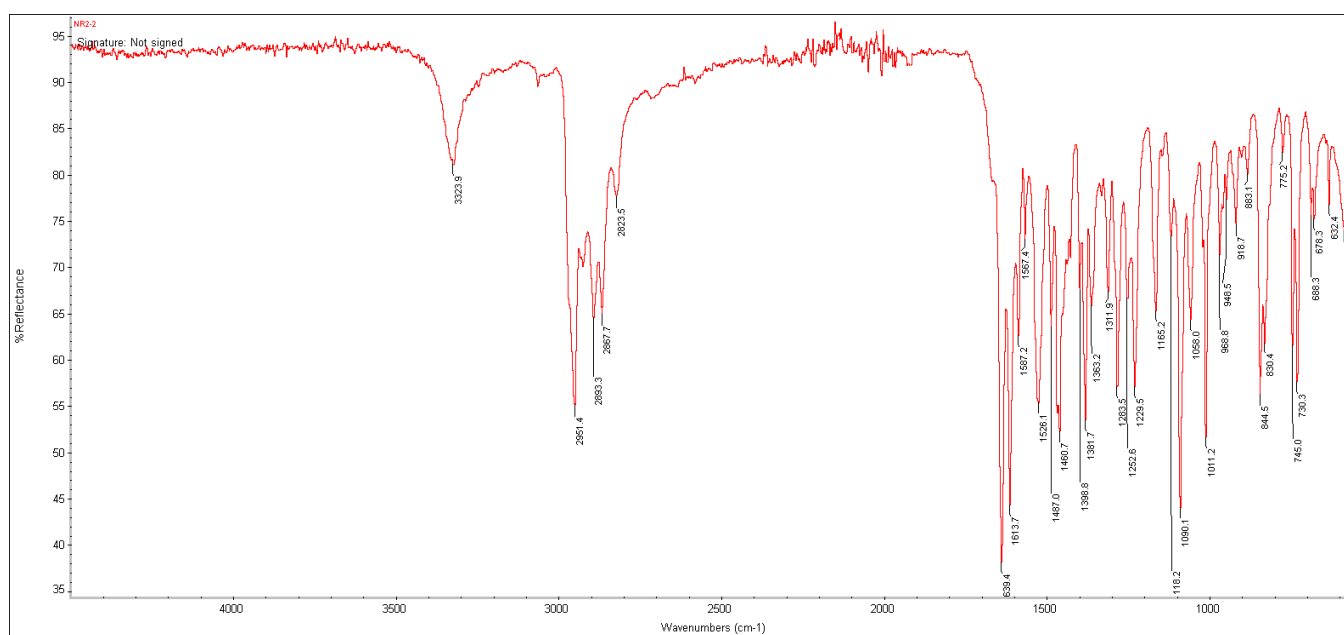
Prilog I4.6. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I4**



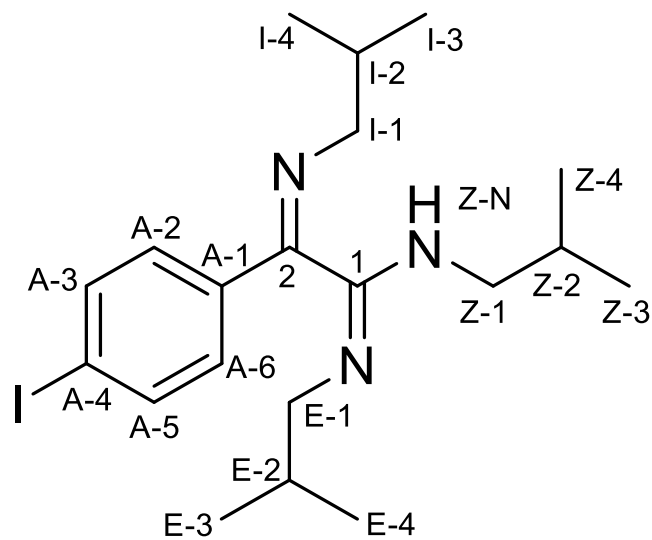
Prilog I4.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **14**



Prilog I4.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I4**



Prilog I4.9. FT-IR (ATR) spektar jedinjenja **I4**

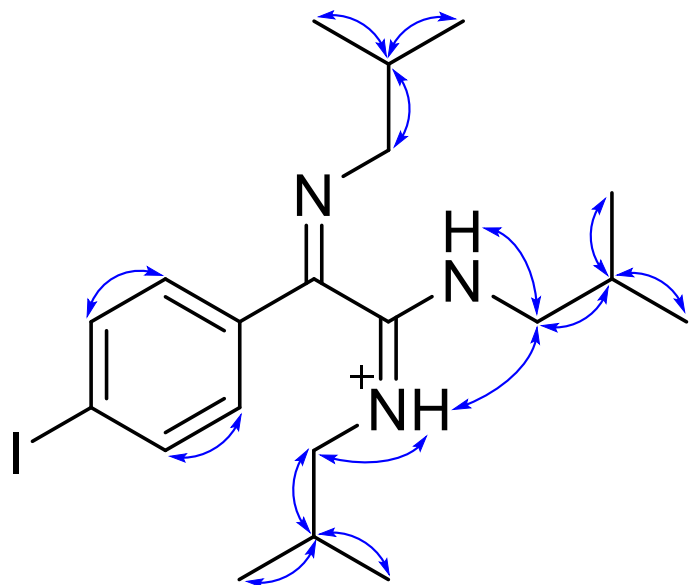


Prilog I5.1. Struktura i numeracija atoma (1Z,2E)-N,N'-diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-jodfenil)acetimidamida (**I5**)

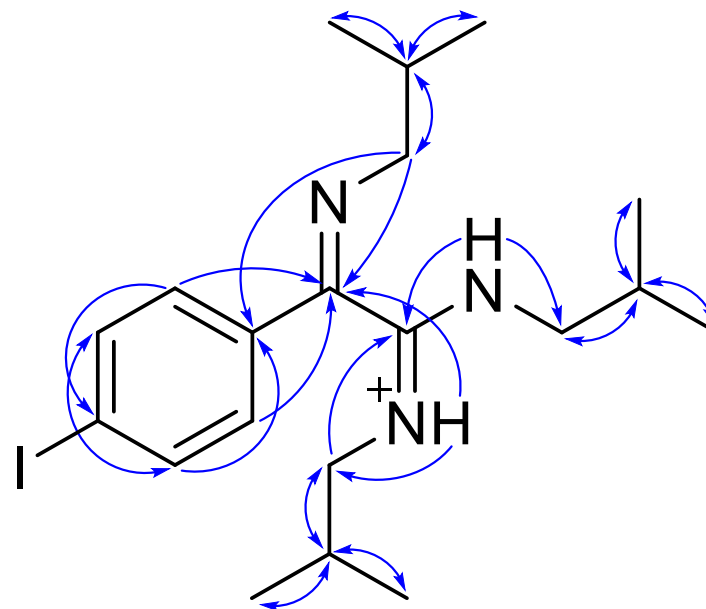
Prilog I5.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I5** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,22	/	/
2	/	154,31	/	/
A-1	/	133,03	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,5503 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,56	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	7,9372 (m, AA'BB', 2 H) ^b	138,10	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6
A-4	/	99,96	/	/
I-1a	3,2933 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,8$, 1 H)	61,48	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2498 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,6$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9895 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,6$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,35	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0170 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,62	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	0,9933 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,53	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,9988 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,8929 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	52,21	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7621 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,7$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,7962 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,7$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 1 H)	27,35	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7841 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,71	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,6919 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,71	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,2123 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,1$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3835 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, 1 H)	49,64	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3131 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,6$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,1$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9435 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,6$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,85	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9584 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,96	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9525 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,90	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

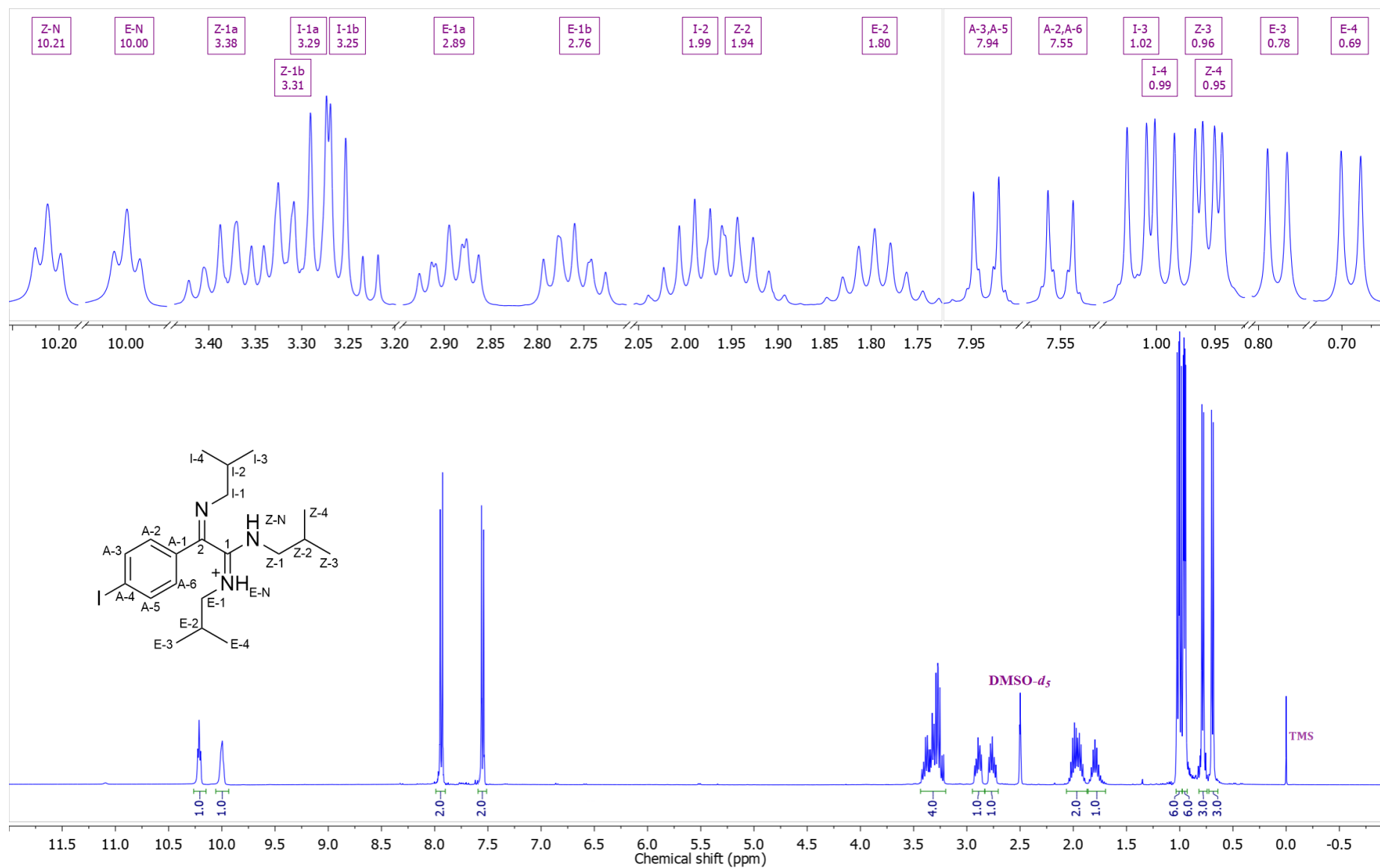
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b $^2J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,4, ⁴ $J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,0, ⁵ $J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,3 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



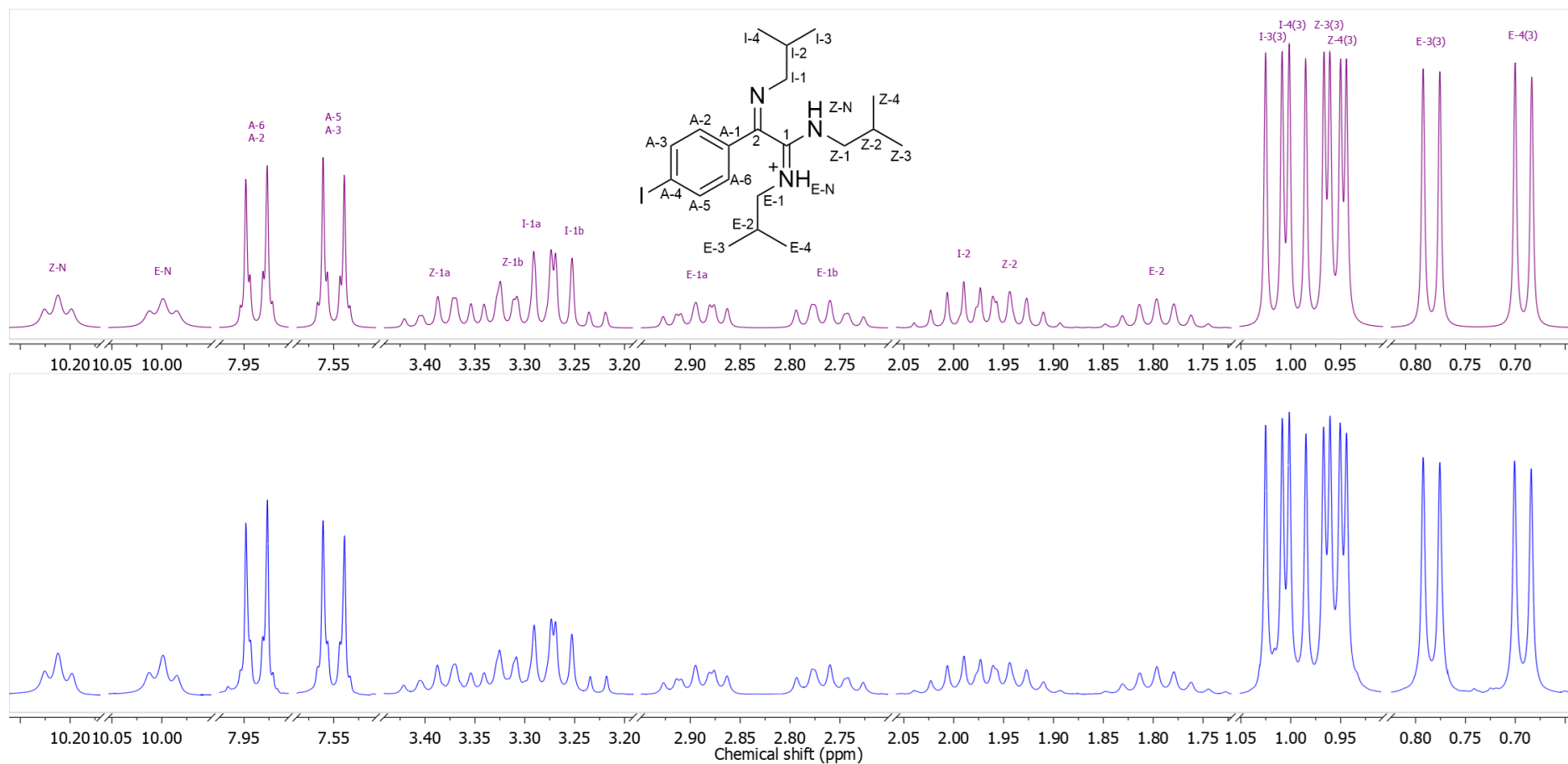
Prilog I5.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I5**



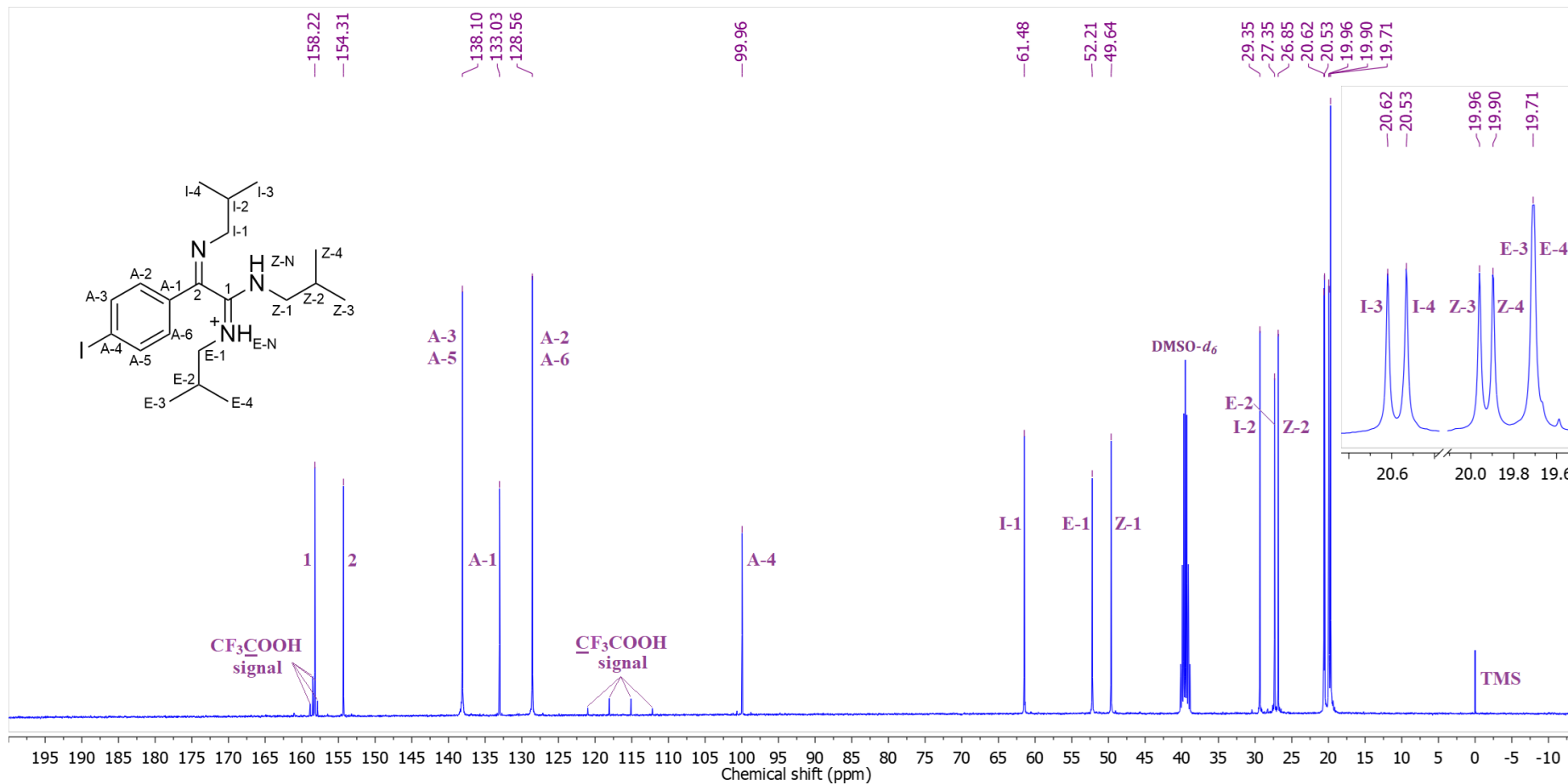
Prilog I5.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I5**



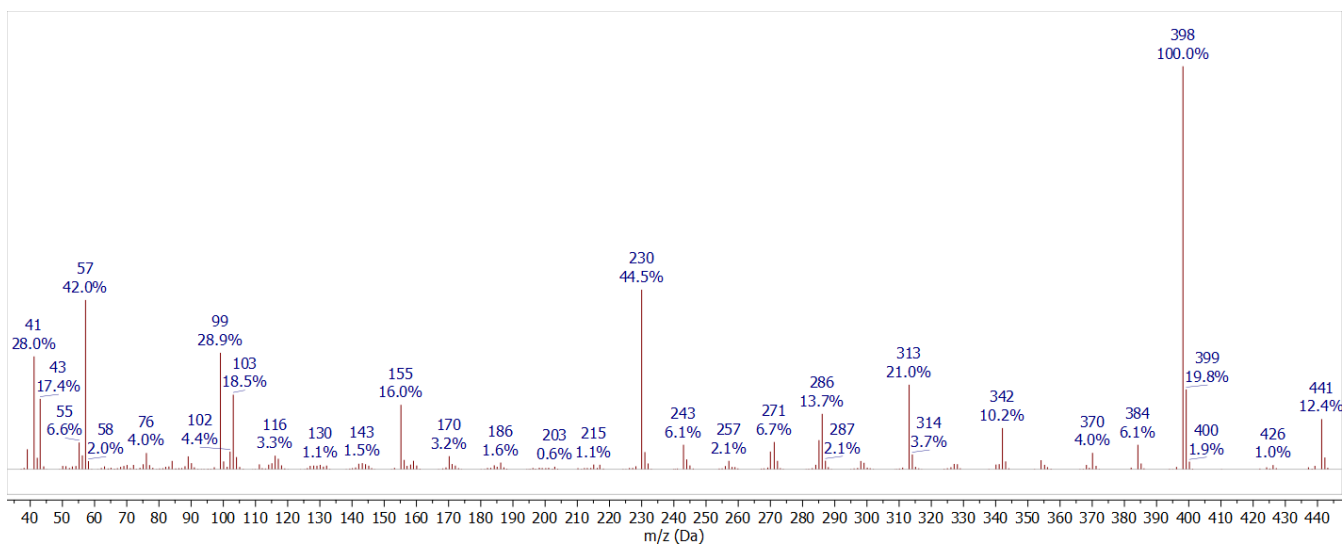
Prilog I5.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I5**



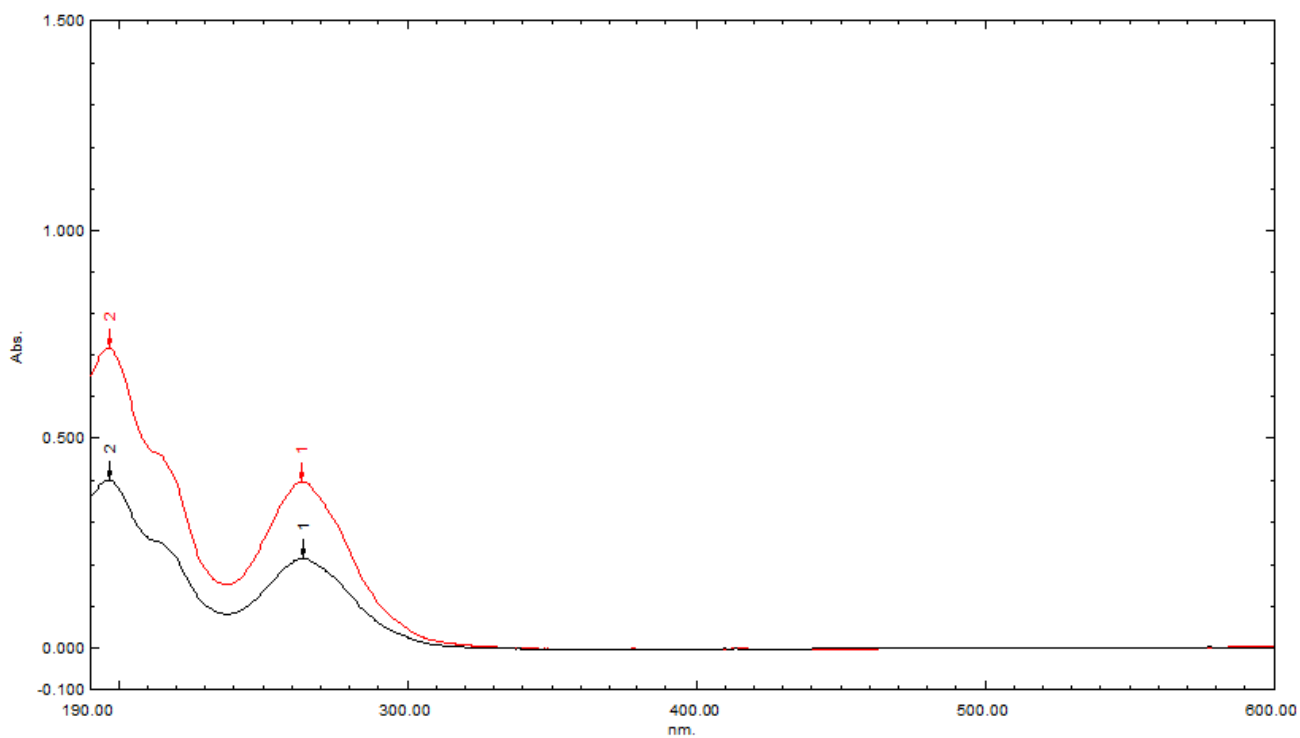
Prilog I5.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I5**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I5**



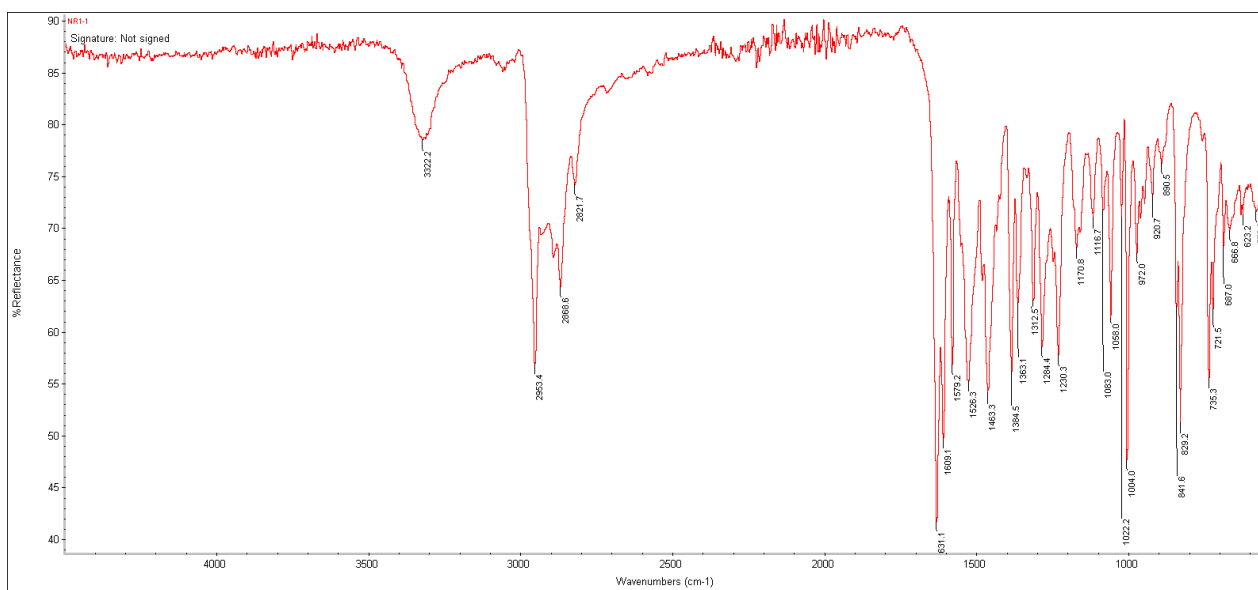
Prilog I5.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **15**



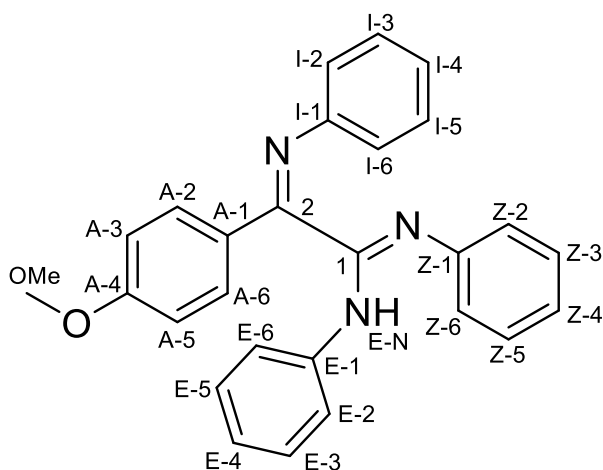
Prilog I5.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I5**



Prilog I5.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I5**



Prilog I5.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I5**



Prilog I6.1. Struktura i numeracija atoma
(1Z,2E)-N,N'-difenil-2-(fenilimino)-2-(4-metoksifenil)acetimidamida (**I6**)

Prilog I6.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **I6** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^f	NOESY ^g
1	/	159,82	/	/
2	/	149,62	/	/
A-1	/	129,33	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,9160 (m, AA'BB', 2 H) ^b	130,08	1, 2, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5, E-N
A-3/A-5 (BB')	7,1034 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,36	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6, OMe
A-4	/	161,94	/	/
OMe	3,8431 (s, 3 H)	55,57	A-4	A-3, A-5
I-1	/	149,70	/	/
I-2/I-6 (CC')	6,6938 (m, CC'DD'E, 2 H) ^c	120,48	I-6/I-2, I-4	I-3/I-5, E-N
I-3/I-5 (DD')	7,2250 (m, CC'DD'E, 2 H) ^c	128,44	I-1, I-5/I-3	I-2/I-6, I-4
I-4 (E)	7,0652 (m, CC'DD'E, 1 H) ^c	124,53	I-2, I-6	I-3/I-5
E-N	9,7120 (br s, 1 H)	/	1, 2, E-1, E-2/E-6	E-2/E-6, Z-2/Z-6, I-2/I-6, A-2/A-6
E-1	/	140,08	/	/
E-2/E-6 (FF')	7,7577 (m, FF'GG'H, 2 H) ^d	119,60	E-6/E-2, E-4	E-3/E-5, Z-2/Z-6, E-N
E-3/E-5 (GG')	7,2821 (m, FF'GG'H, 2 H) ^d	128,70	E-5/E-3, E-1	E-2/E-6, E-4, Z-2/Z-6
E-4 (H)	6,9970 (m, FF'GG'H, 1 H) ^d	122,47	E-2, E-6	E-3/E-5
Z-1	/	148,54	/	/
Z-2/Z-6 (II')	6,2174 (m, II'JJ'K, 2 H) ^e	121,11	Z-6/Z-2, Z-4	Z-5/Z-3, E-2/E-6, E-3/E-5, E-N
Z-3/Z-5 (JJ')	6,9801 (m, II'JJ'K, 2 H) ^e	128,12	Z-5/Z-3, Z-1	Z-6/Z-2, Z-4
Z-4 (K)	6,8364 (m, II'JJ'K, 1 H) ^e	122,43	Z-2, Z-6	Z-5/Z-3

^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju.

^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,9, $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,6, $^4J_{\text{AA'}}$ = 2,4, $^3J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz).

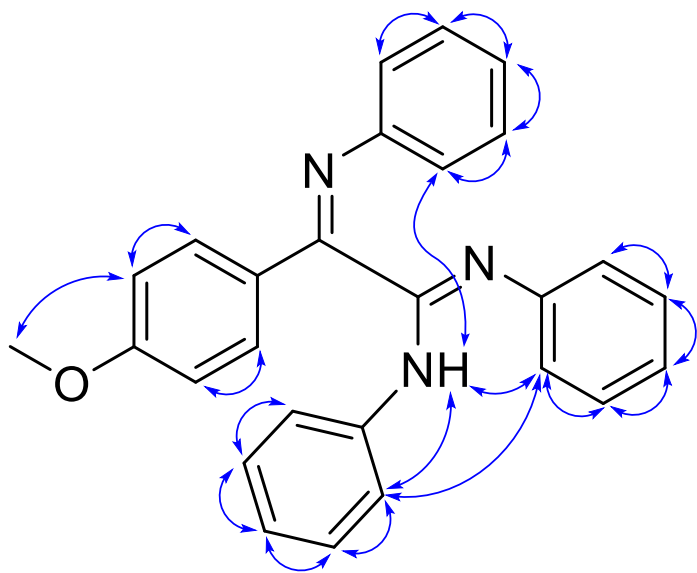
^c($^3J_{\text{C,D/C'D'}}$ = 8,0, $^3J_{\text{D,E/E'D'}}$ = 7,4, $^4J_{\text{C,C'}}$ = 1,9, $^4J_{\text{D,D'}}$ = 1,5, $^4J_{\text{C,E/E'C'}}$ = 1,2, $^4J_{\text{C,D'/D,C'}}$ = 0,4 Hz).

^d($^3J_{\text{F,G/F'G'}}$ = 7,9, $^3J_{\text{G,H/H'G'}}$ = 7,2, $^4J_{\text{F,F'}}$ = 1,8, $^4J_{\text{G,G'}}$ = 1,5, $^4J_{\text{F,H/H'F'}}$ = 1,2, $^4J_{\text{F,G'/G,F'}}$ = 0,4 Hz).

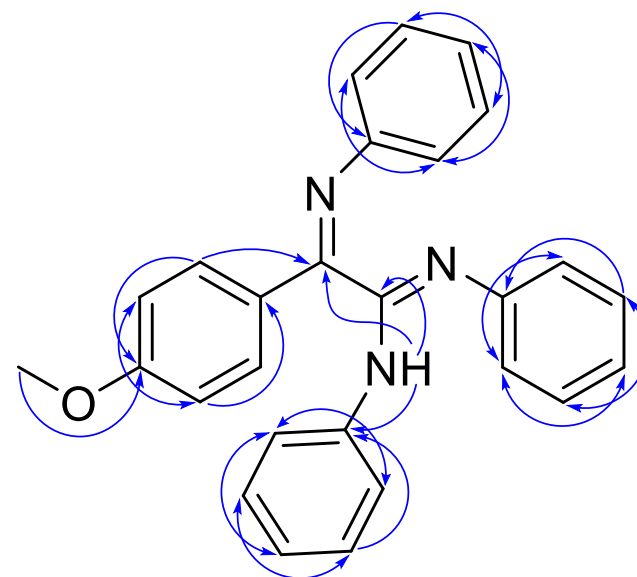
^e($^3J_{\text{I,J/I'J'}}$ = 7,7, $^3J_{\text{K,K'}}$ = 7,3, $^4J_{\text{I,I'}}$ = $^4J_{\text{J,J'}}$ = 1,9, $^4J_{\text{I,K/K'I'}}$ = 1,2, $^4J_{\text{I/J'/J'I'}}$ = 0,4 Hz).

^fgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama.

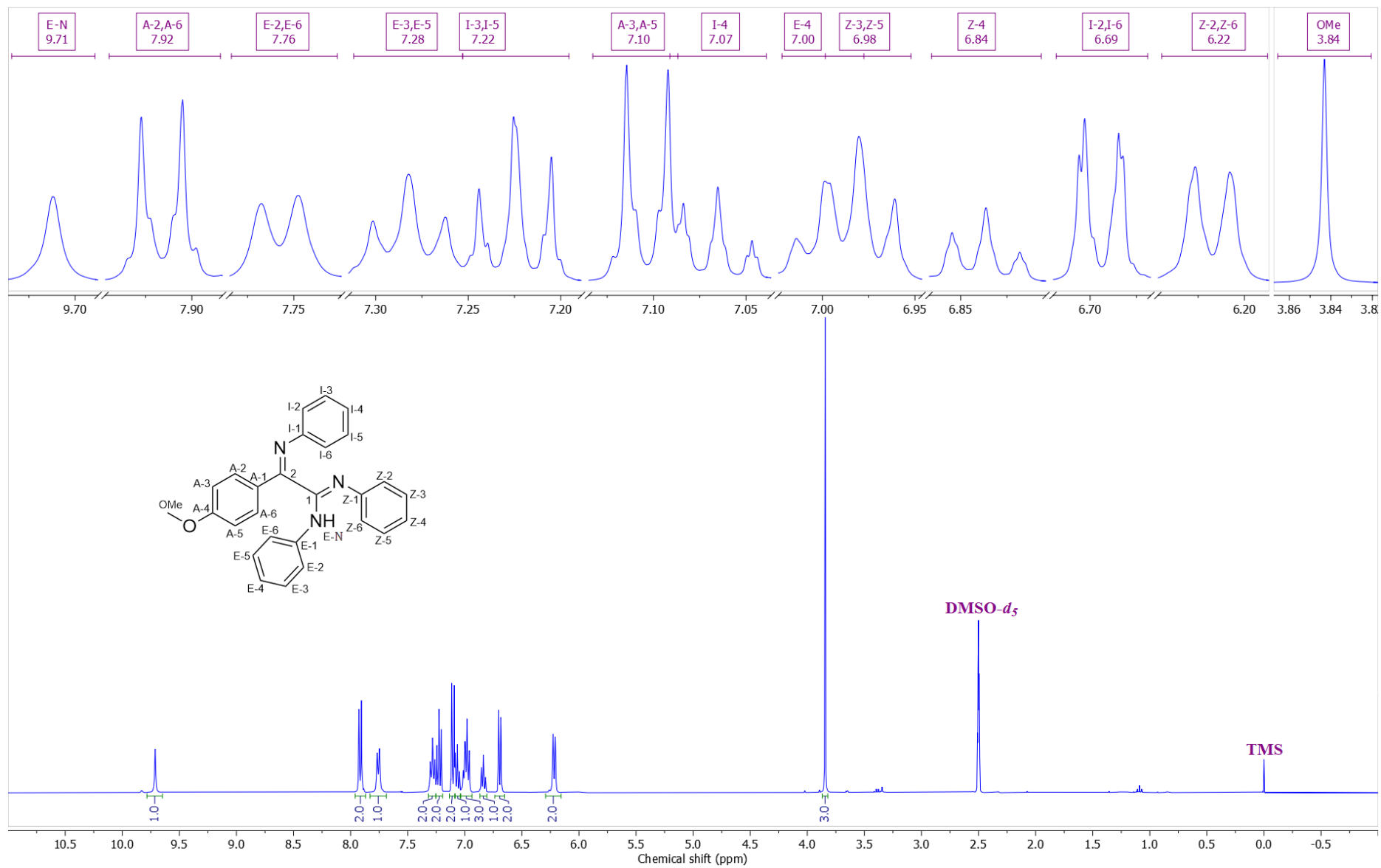
^gInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



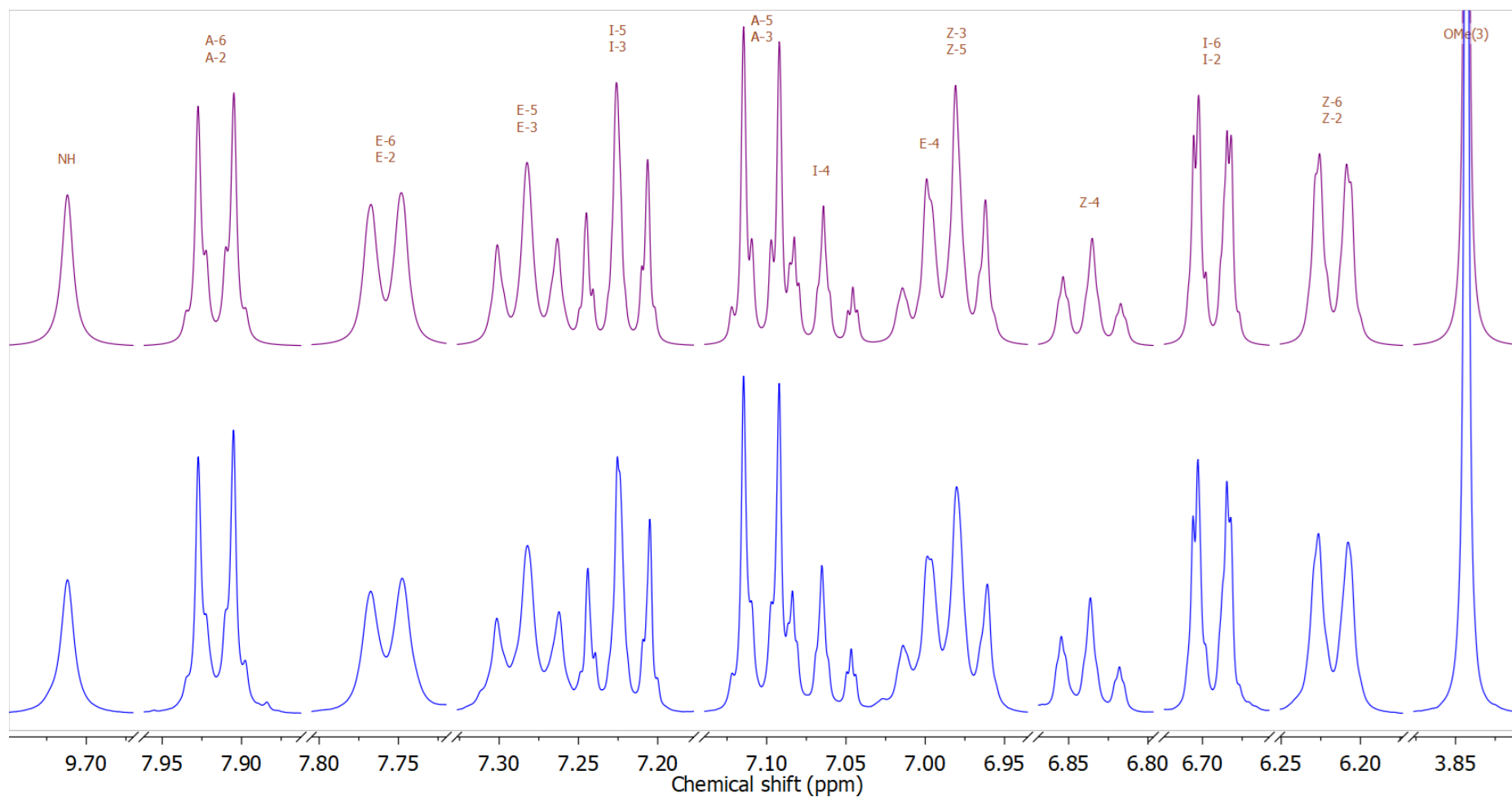
Prilog I6.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **I6**



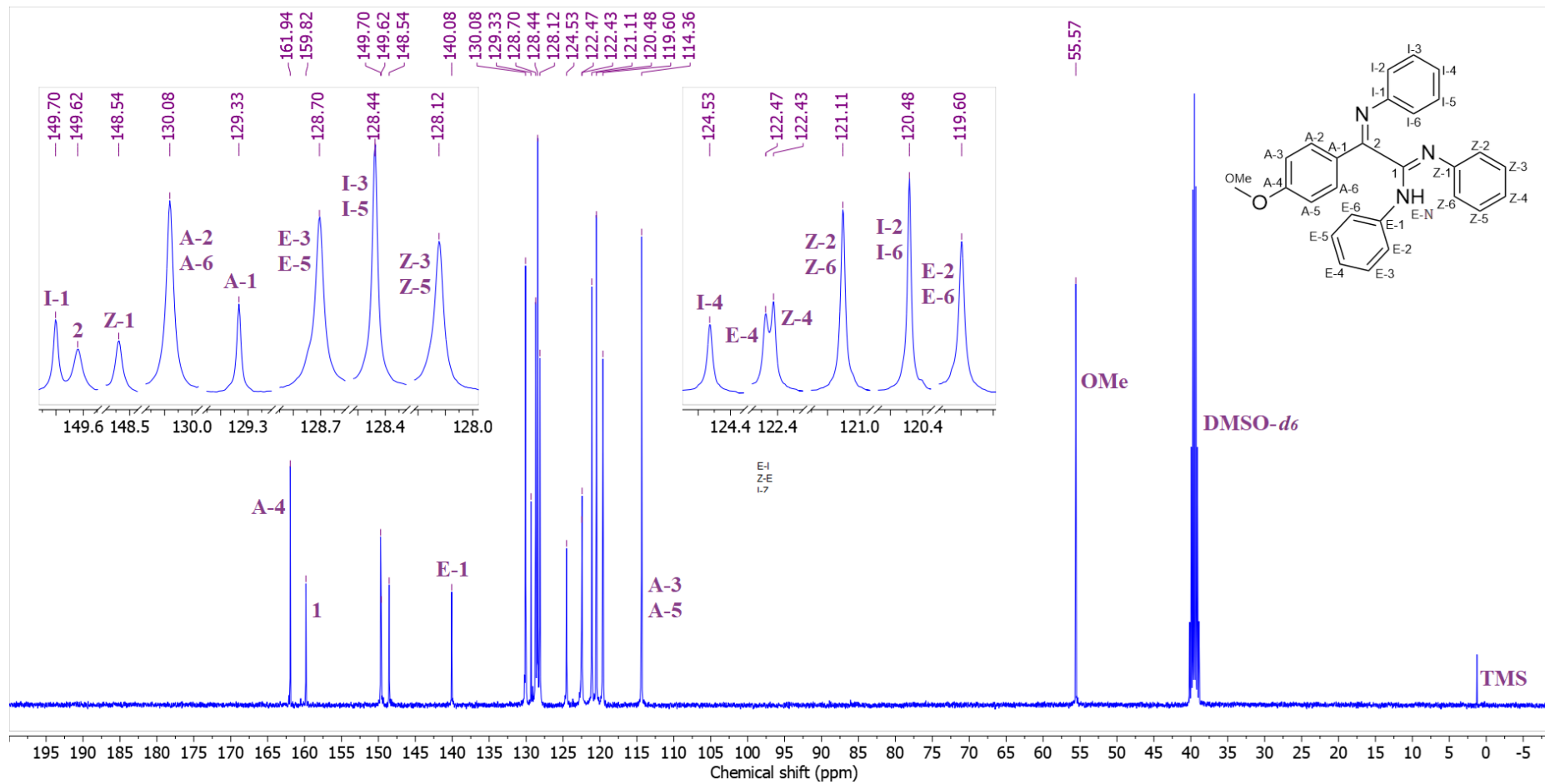
Prilog I6.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **I6**



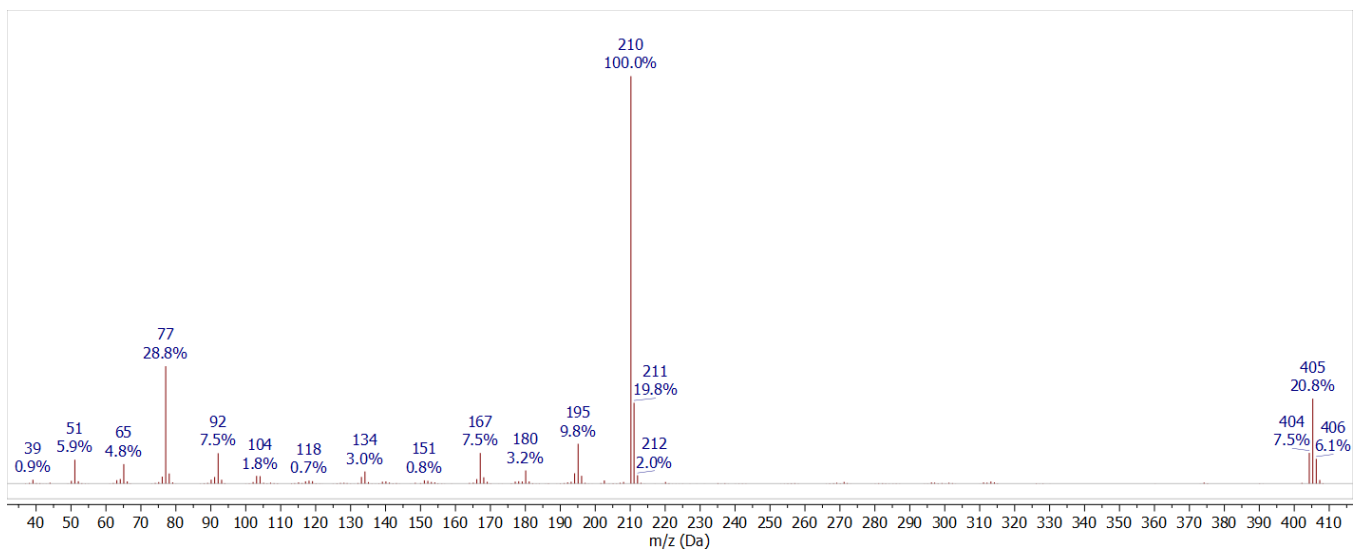
Prilog I6.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **I6**



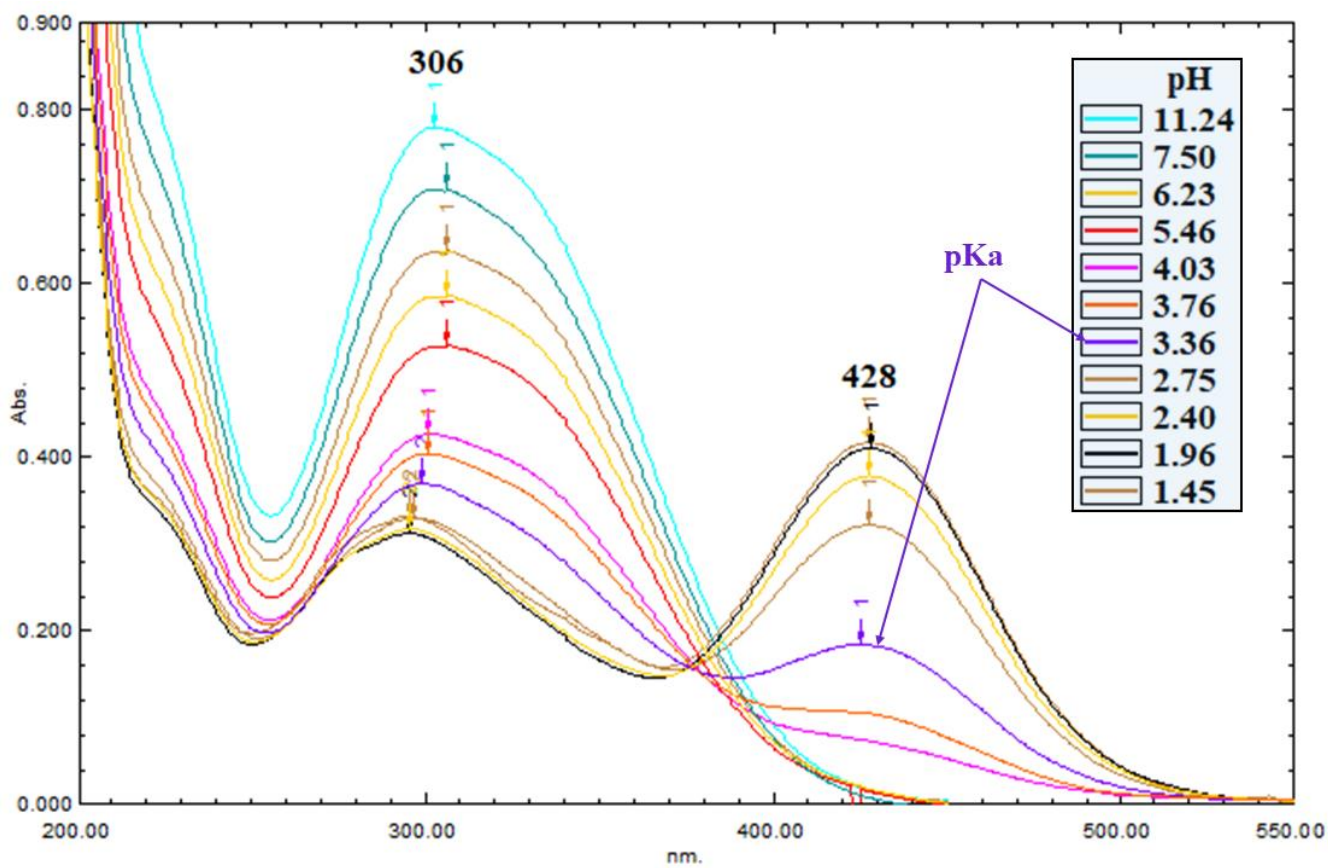
Prilog I6.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **I6**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **I6**



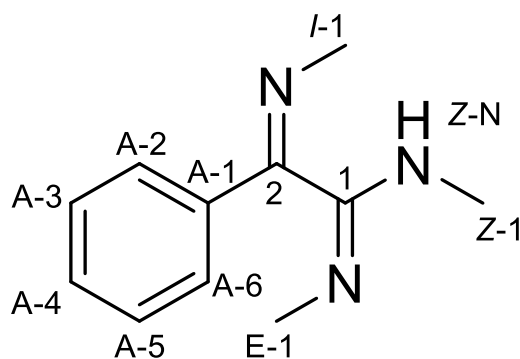
Prilog I6.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **I6**



Prilog I6.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I6



Prilog I6.9. UV-Vis spektar jedinjenja I6 u opsegu pH 1,45 – 11,24

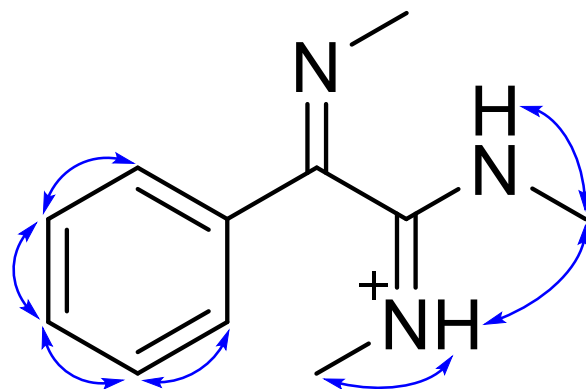


Prilog I7.1. Struktura i numeracija atoma (1Z,2E)- 2-fenil-*N,N'*-dimetil-2-(metilimino)acetimidamida (**I7**)

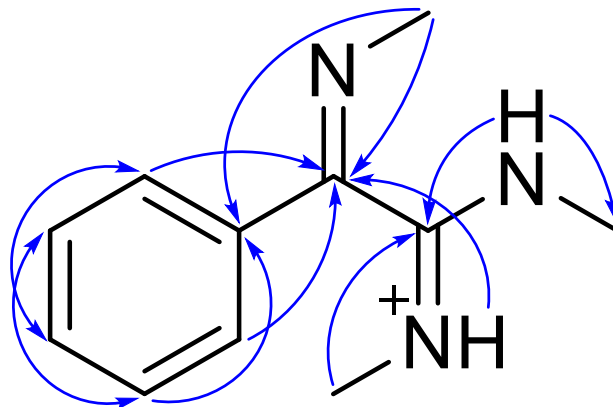
Prilog I7.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I7** ($\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	159,78	/	/
2	/	156,56	/	/
A-1	/	133,20	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7658 (m, $\underline{\text{AA}}'\text{BCC}'$, 2 H) ^b	126,79	2, A-4, A-6	A-3
A-3/A-5 (CC')	7,5389 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BCC}}'$, 2 H) ^b	129,36	A-1, A-5	A-2, A-4
A-4 (B)	7,5932 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BCC}}'$, 1 H) ^b	132,14	A-2, A-6	A-3, A-5
I-1	3,4012 (s, 3 H)	41,37	2, A-1	/
E-N	9,9278 (q, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 4,7$, 1 H)	/	2, E-1	E-1, Z-1
E-1	2,7509 (d, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 4,7$, 3 H)	30,48	1	E-N
Z-N	10,2555 (q, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,0$, 1 H)	/	1, 2, Z-1	Z-1
Z-1	3,0539 (d, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,0$, 3 H)	28,86	1	Z-N, E-N

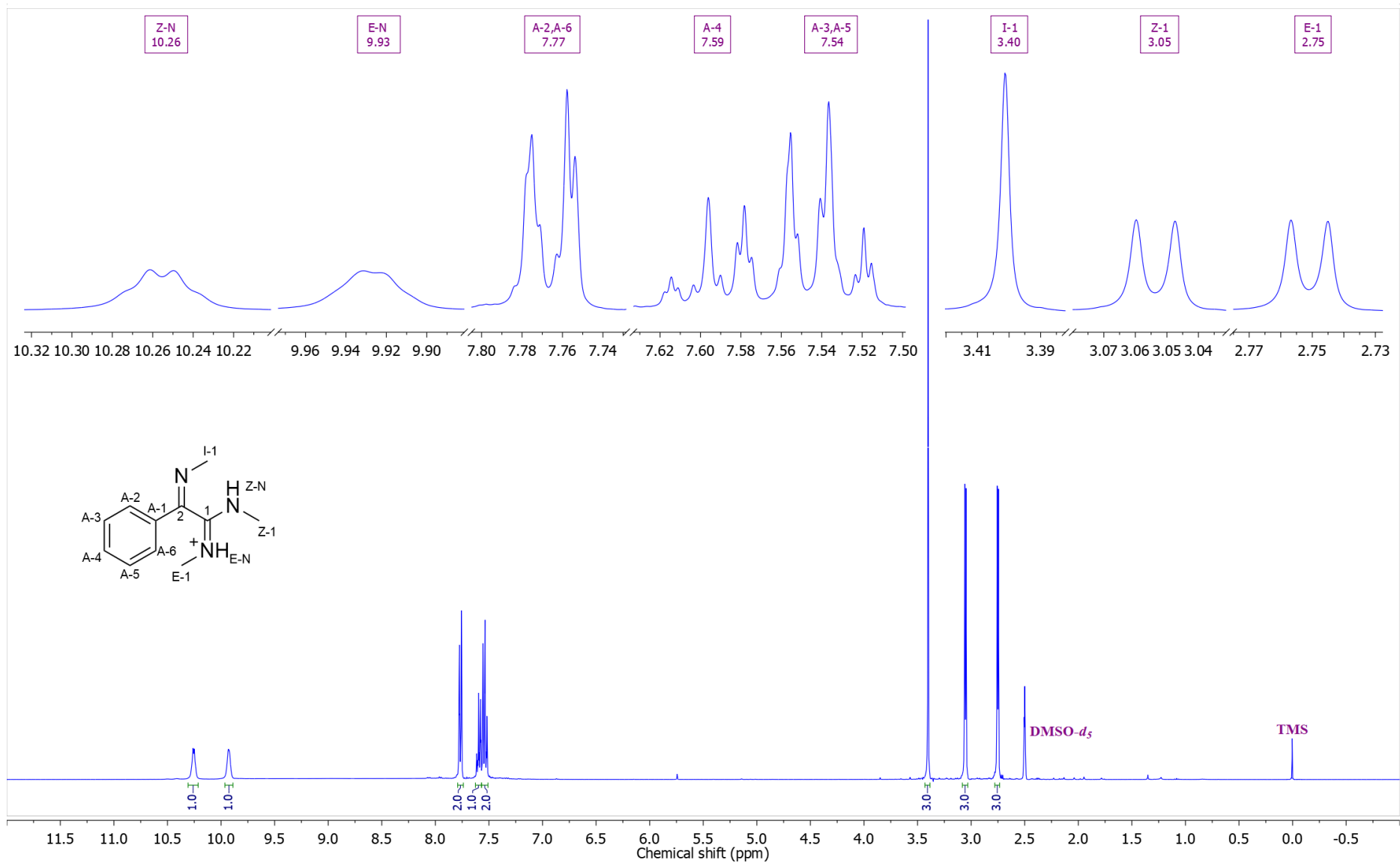
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimentima selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b $^3J_{\text{AC/A'C'}} = 7,9$, $^3J_{\text{BC/B'C'}} = 7,4$, $^4J_{\text{AA'}} = 1,8$, $^4J_{\text{CC'}} = 1,6$, $^4J_{\text{AB/A'B}} = 1,2$ Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



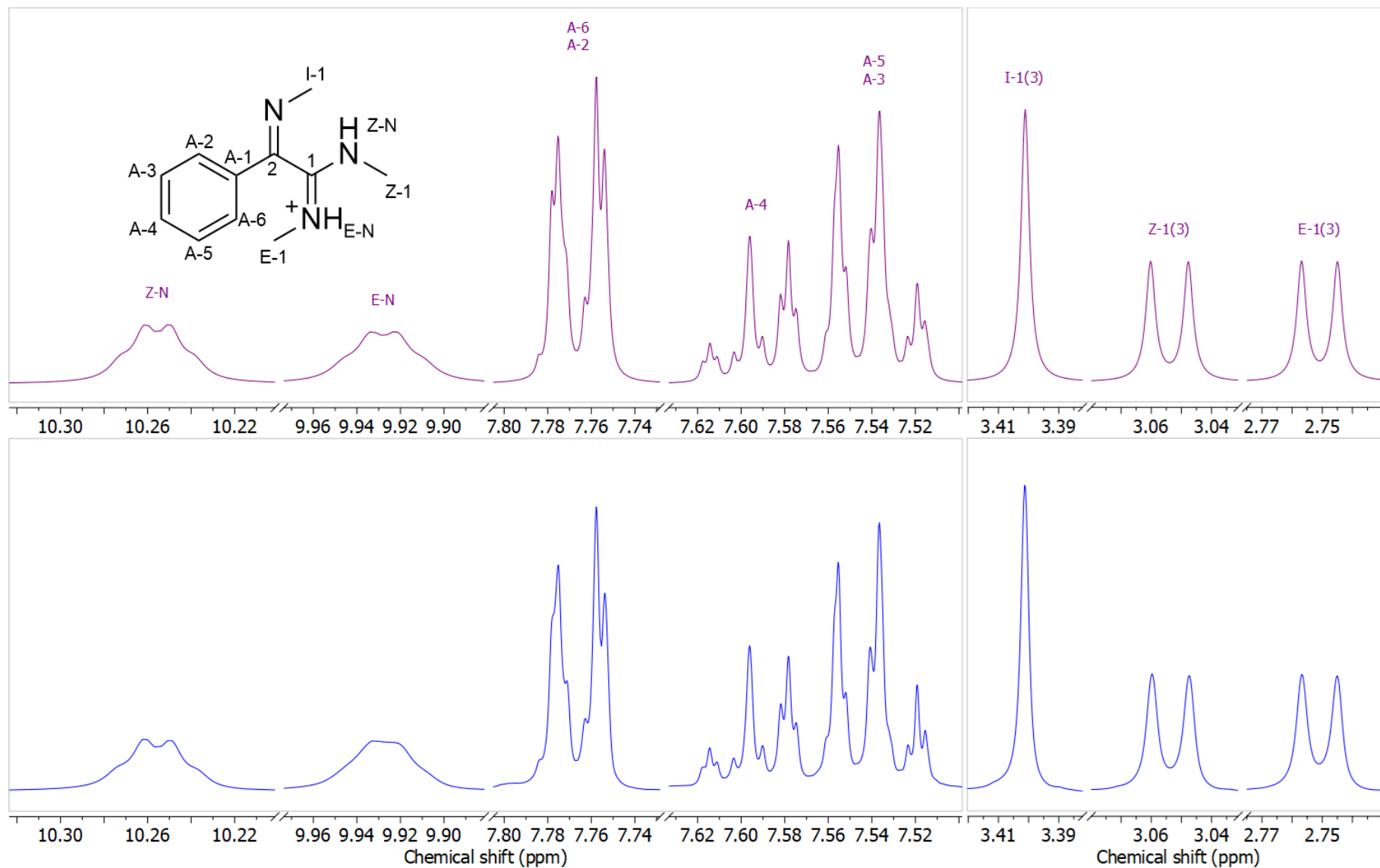
Prilog I7.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I7**



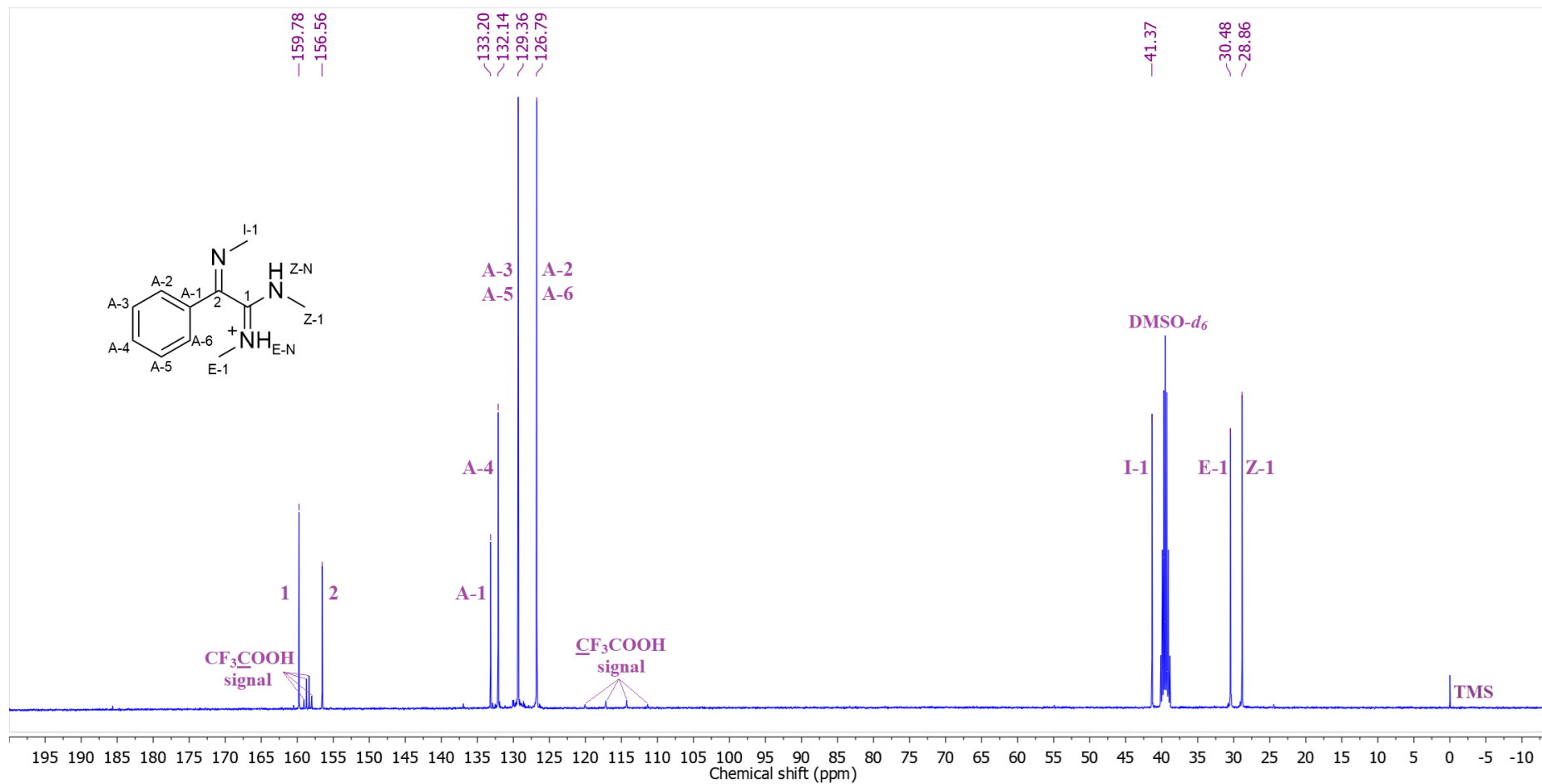
Prilog I7.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I7**



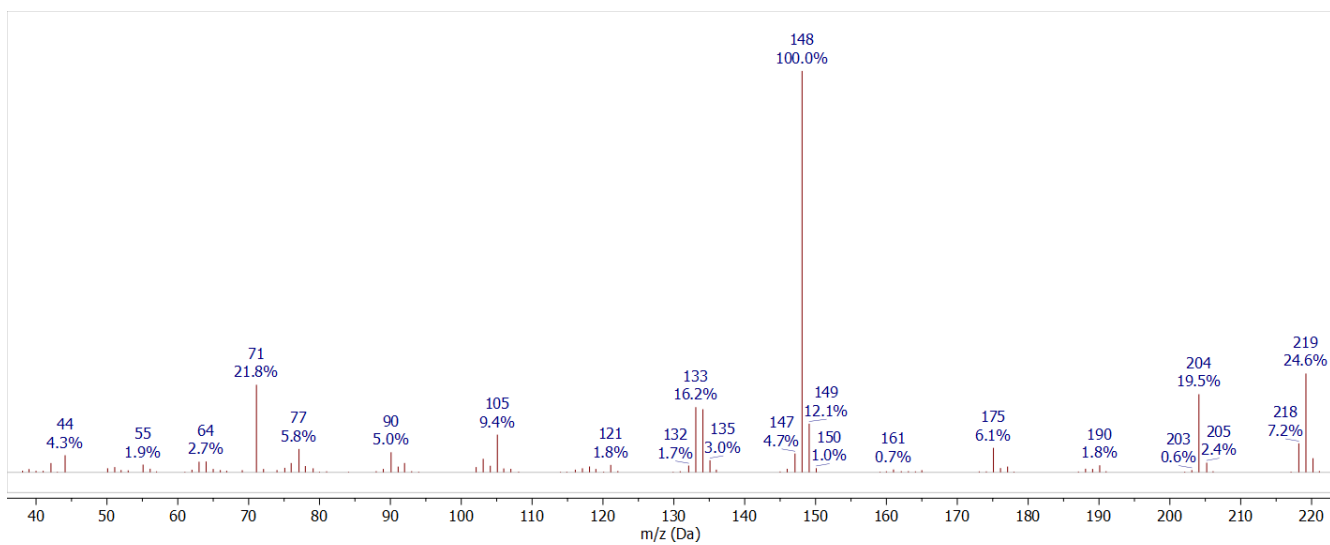
Prilog I7.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I7**



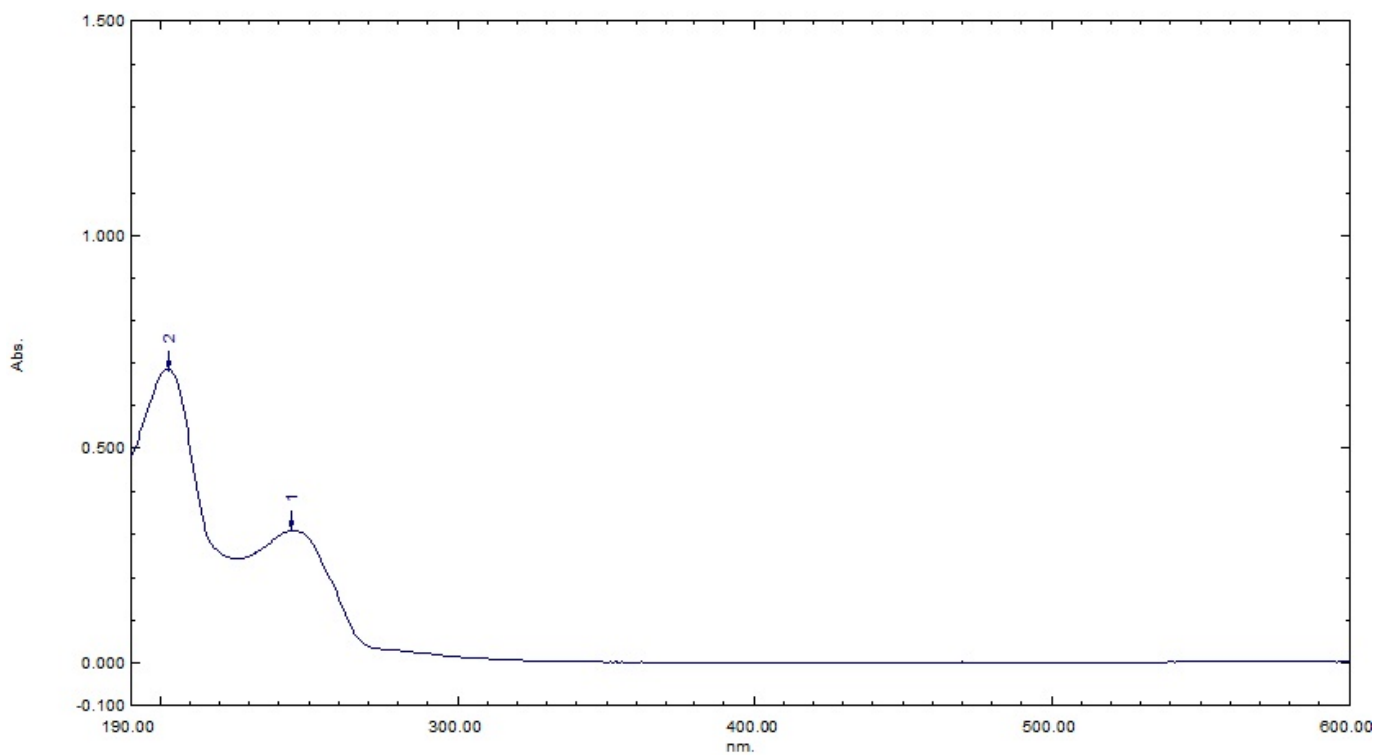
Prilog I7.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **17**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **17**



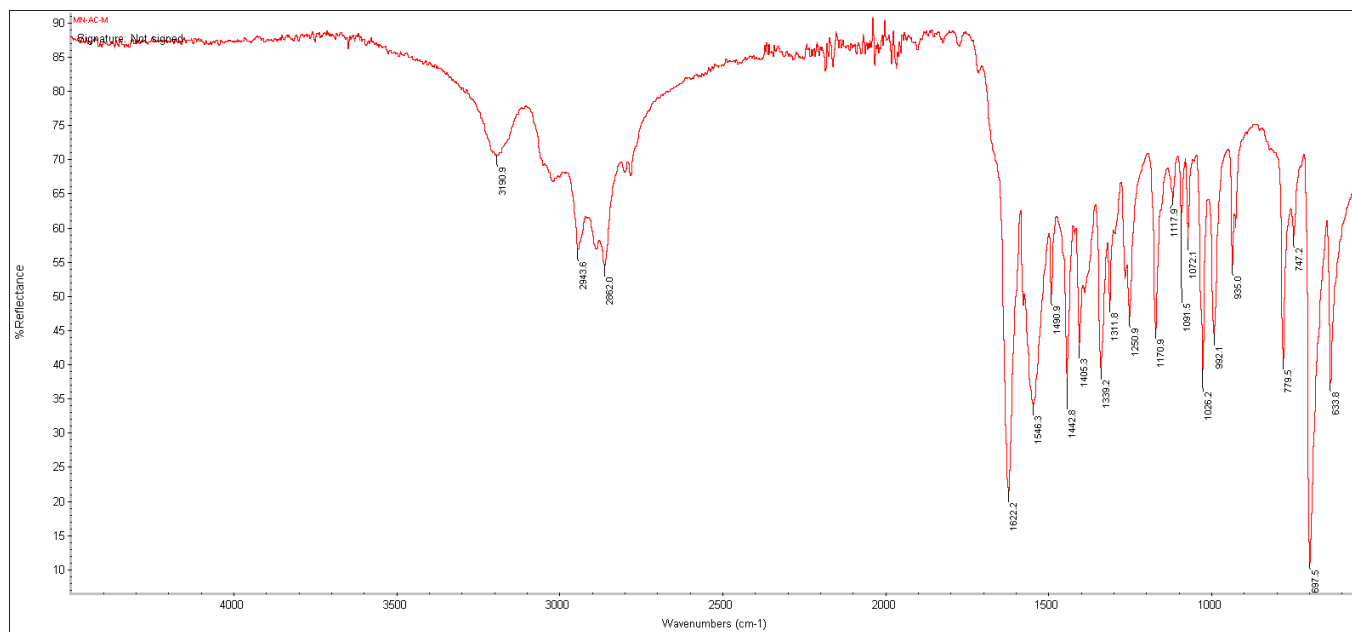
Prilog I7.7. $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I7**



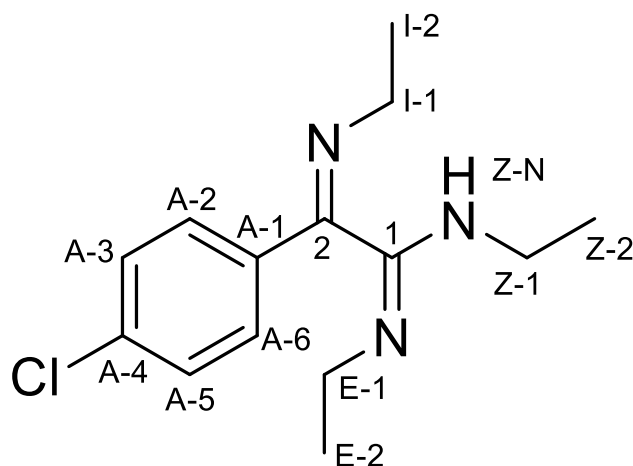
Prilog I7.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I7**



Prilog I7.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I7**



Prilog I7.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I7**



Prilog I8.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-dietil-2-(etilimino)-2-(4-hlorfenil)acetimidamida (**I8**)

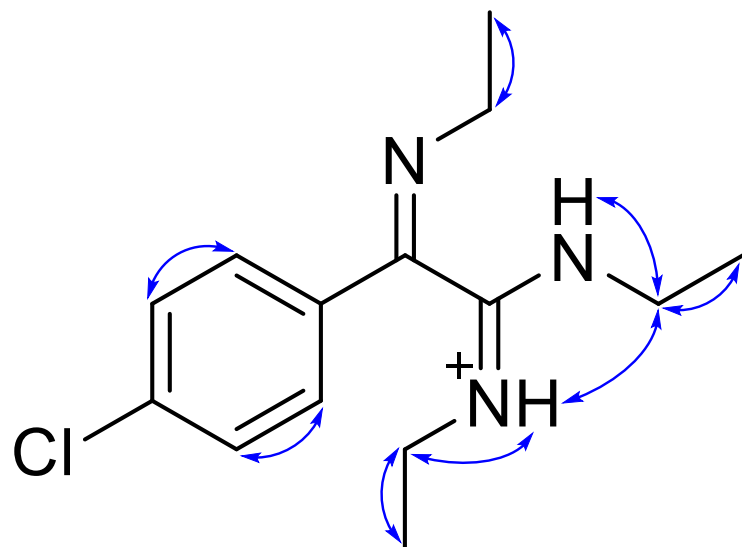
Prilog I8.2. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I8** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ _H (m, <i>J</i> (Hz), Integral) ^a	δ _C	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	157,19	/	/
2	/	153,55	/	/
A-1	/	132,32	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,8066 (m, <u>AA'</u> <u>BB'</u> , 2 H) ^b	128,74	1, A-3/A-5	A-3/A-5, E-1a, E-1b, E-2, Z-N, E-N
A-3/A-5 (BB')	7,6303 (m, <u>AA'</u> <u>BB'</u> , 2 H) ^b	129,52	A-4/A-6	A-2/A-6
A-4	/	137,01	/	/
I-1a	3,5620 (dq, ² <i>J</i> _{I-1a,I-1b} = -13,4, ³ <i>J</i> _{I-1a,I-2} = 7,2, 1 H)	49,09	2, A-1, I-2	I-2
I-1b	3,5160 (dq, ² <i>J</i> _{I-1a,I-1b} = -13,4, ³ <i>J</i> _{I-1b,I-2} = 7,2, 1 H)		2, A-1, I-2	I-2
I-2	1,3202 (dd, ³ <i>J</i> _{I-1a,I-2} ≈ ³ <i>J</i> _{I-1b,I-2} = 7,2, 3 H)	15,51	I-1, I-2	I-1a, I-1b
E-N	9,9023 (dd, ³ <i>J</i> _{E-N,E-1b} = 5,9, ³ <i>J</i> _{E-N,E-1a} = 5,4, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, Z-1a, Z-1b, Z-2, A-2, A-6
E-1a	3,1260 (dq, ² <i>J</i> _{E-1a,E-1b} = -13,6, ³ <i>J</i> _{E-1a,E-2} = 7,2, ³ <i>J</i> _{E-N,E-1a} = 5,4, 1 H)	40,27	1, E-2	A-2/A-6, E-N, E-2
E-1b	3,0599 (dq, ² <i>J</i> _{E-1a,E-1b} = -13,6, ³ <i>J</i> _{E-1b,E-2} = 7,2, ³ <i>J</i> _{E-N,E-1b} = 5,9, 1 H)		1, E-2	A-2/A-6, E-N, E-2
E-2	1,0448 (dd, ³ <i>J</i> _{E-1a,E-2} ≈ ³ <i>J</i> _{E-1b,E-2} = 7,2, 3 H)	14,67	E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-N
Z-N	10,1742 (dd, ³ <i>J</i> _{Z-N,Z-1a} = 5,9, ³ <i>J</i> _{Z-N,Z-1b} = 5,0, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2, A-2, A-6
Z-1a	3,4980 (dq, ² <i>J</i> _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ <i>J</i> _{Z-1a,Z-2} = 7,2, ³ <i>J</i> _{Z-N,Z-1a} = 5,0, 1 H)	37,57	1, Z-2	Z-N, Z-2
Z-1b	3,4870 (dq, ² <i>J</i> _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ <i>J</i> _{Z-1b,Z-2} = 7,2, ³ <i>J</i> _{Z-N,Z-1b} = 5,0, 1 H)		1, Z-2	Z-N, Z-2
Z-2	1,2417 (dd, ³ <i>J</i> _{Z-1a,Z-2} ≈ ³ <i>J</i> _{Z-1b,Z-2} = 7,2, 3 H)	12,87	Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, E-N, Z-N

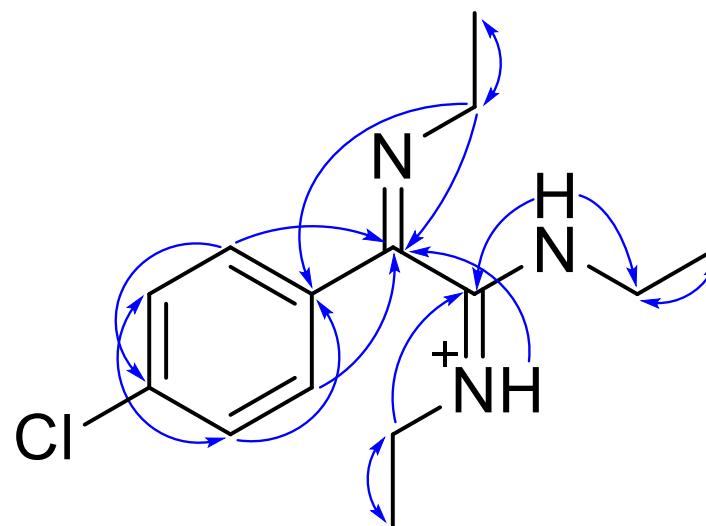
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju.

^b(³*J*_{AB/A'B'} = 8,4, ⁴*J*_{AA'} = 2,2, ⁴*J*_{BB'} = 2,1, ⁵*J*_{AB'/A'B} = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama.

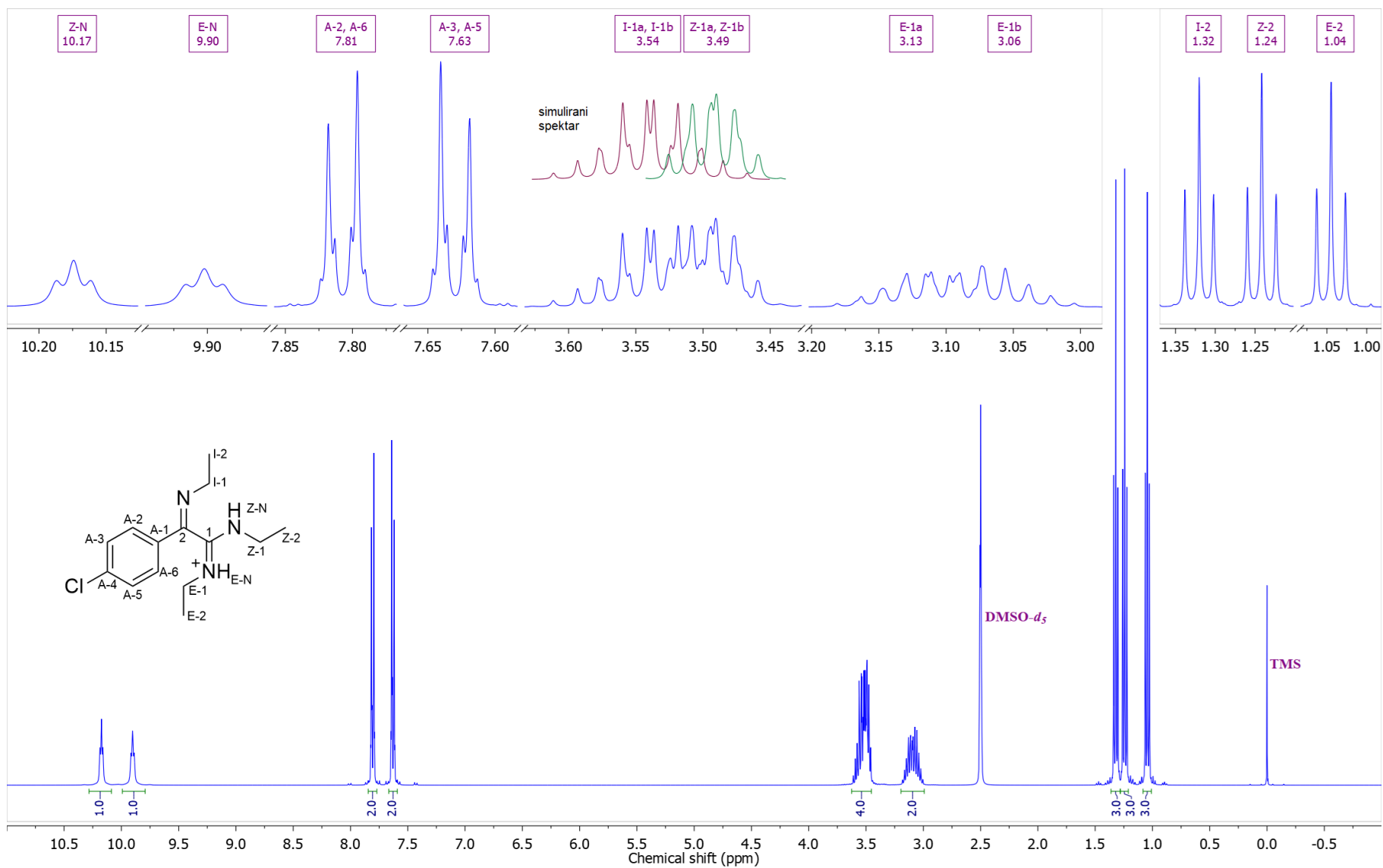
^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



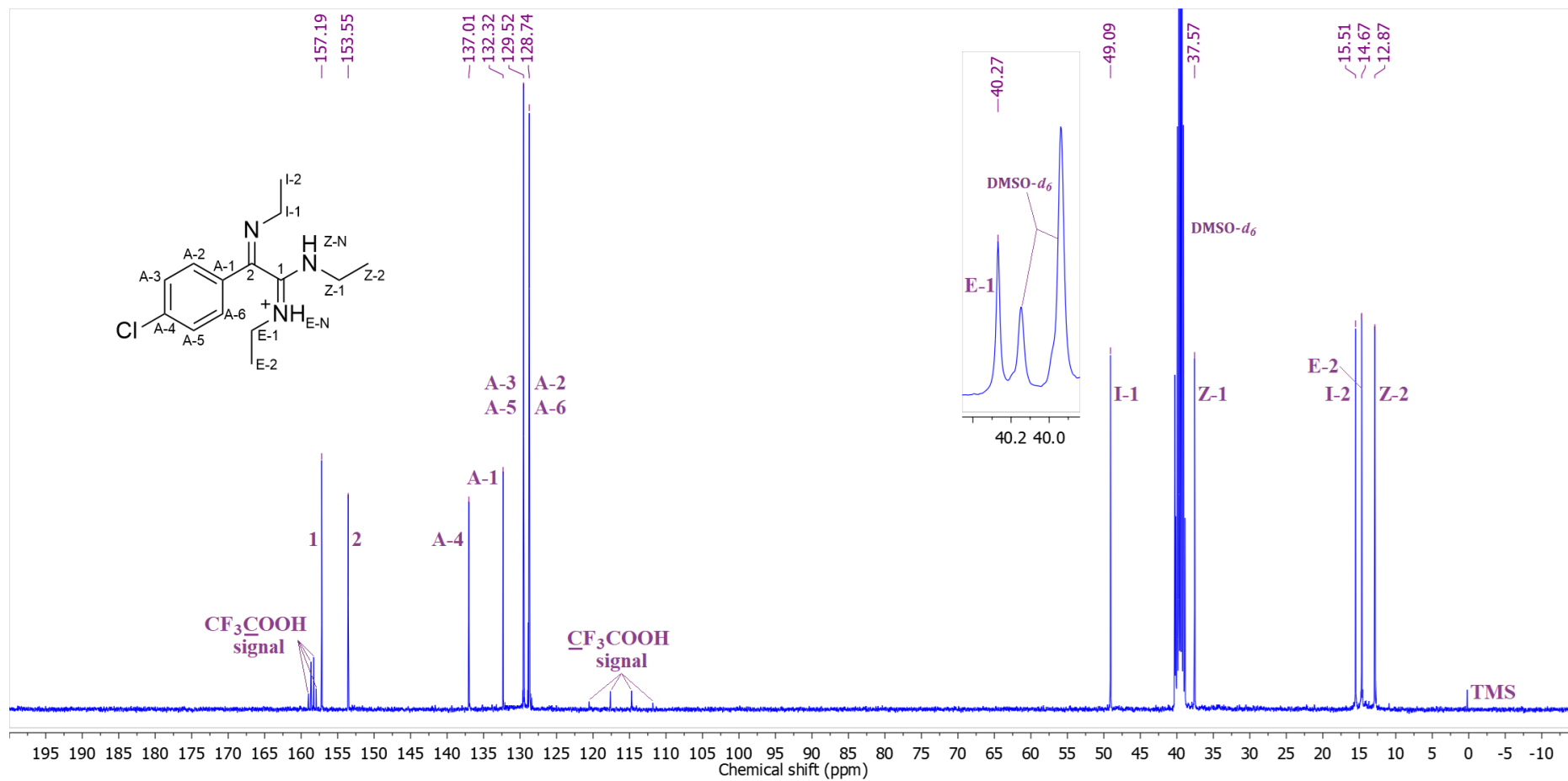
Prilog I8.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I8**



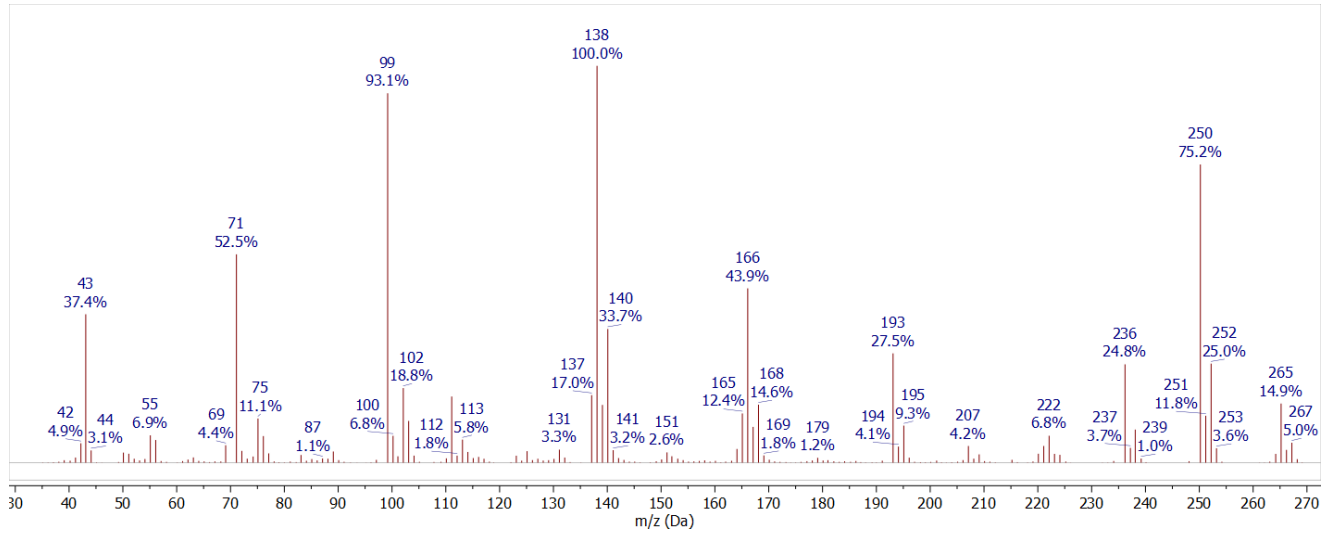
Prilog I8.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I8**



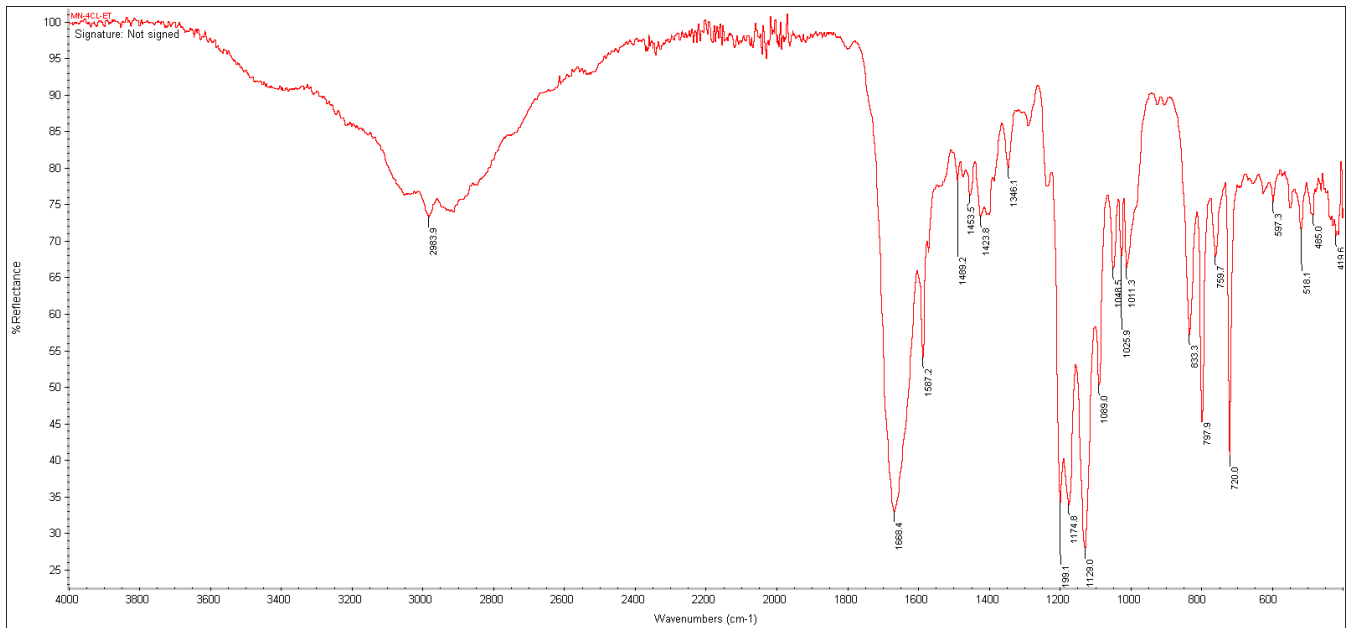
Prilog I8.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **18**



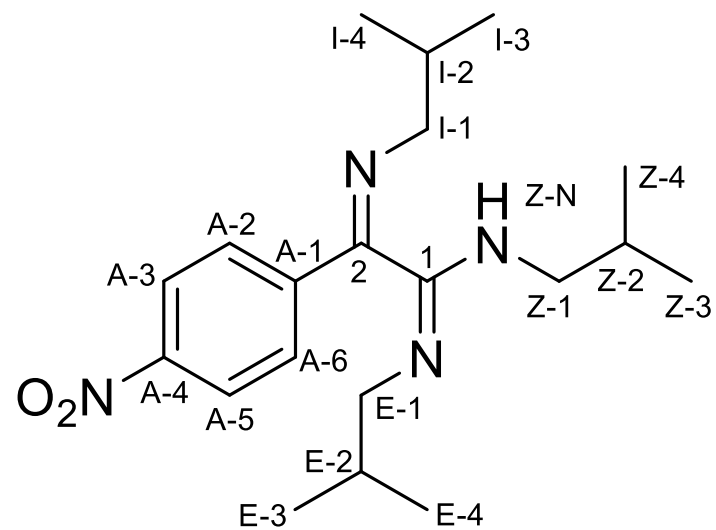
Prilog I8.6. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **18**



Prilog I8.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I8**



Prilog I8.8. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I8**

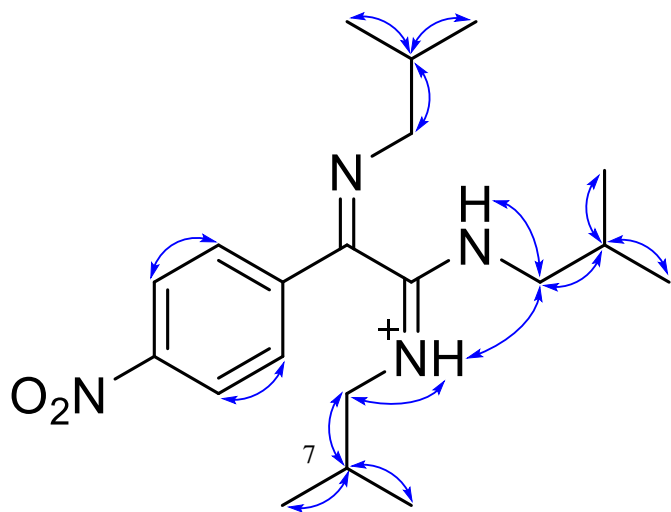


Prilog I9.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-nitrofenil)acetimidamida (**19**)

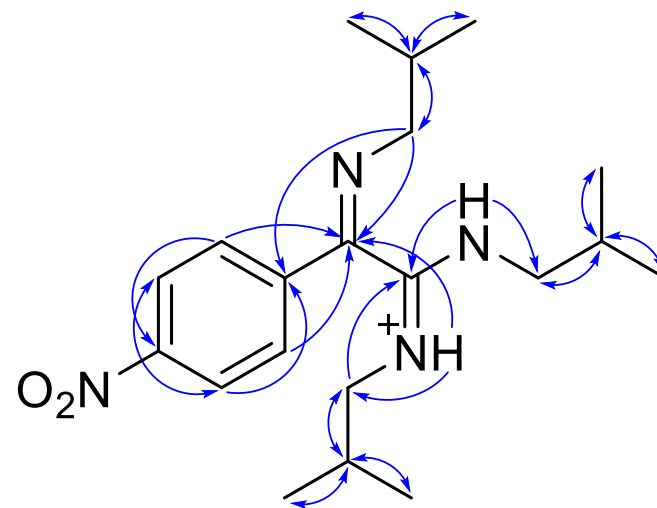
Prilog I9.2. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **19** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ _H (m, J (Hz), Integral) ^a	δ _C	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,23	/	/
2	/	154,02	/	/
A-1	/	139,25	/	/
A-2/A-6 (BB')	8,0640 (m, AA'BB', 2 H) ^b	124,78	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	8,3880 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,74	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6
A-4	/	149,77	/	/
I-1a	3,4205 (dd, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,5, ³ J _{I-1a,I-2} = 6,8, 1 H)	62,36	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,3452 (dd, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,5, ³ J _{I-1b,I-2} = 6,6, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0485 (ddq, ³ J _{I-1a,I-2} = 6,8, ³ J _{I-1b,I-2} = 6,6, ³ J _{I-2,I-3} = ³ J _{I-2,I-4} = 6,6, 1 H)	29,81	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0540 (d, ³ J _{I-2,I-3} = 6,6, 3 H)	21,04	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0295 (d, ³ J _{I-2,I-4} = 6,6, 3 H)	20,95	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	10,0229 (dd, ³ J _{E-N,E-1b} = 6,0, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,2, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9290 (ddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,5, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,1, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,2, 1 H)	52,70	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7890 (ddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,5, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,7, ³ J _{E-N,E-1b} = 6,0, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8130 (ddq, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,7, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,1, ³ J _{E-2,E-3} = ³ J _{E-2,E-4} = 6,7, 1 H)	27,82	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,8010 (d, ³ J _{E-2,E-3} = 6,7, 3 H)	20,11	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7040 (d, ³ J _{E-2,E-4} = 6,7, 3 H)	20,09	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,3261 (dd, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,9, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 4,8, 1 H)	/	1, 2, Z-1	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,4250 (ddd, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1a,Z-2} = 7,4, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,9, 1 H)	50,23	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3470 (ddd, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1b,Z-2} = 6,6, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 4,8, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9715 (ddq, ³ J _{Z-1a,Z-2} = 7,4, ³ J _{Z-1b,Z-2} = ³ J _{Z-2,Z-3} = ³ J _{Z-2,Z-4} = 6,6, 1 H)	27,28	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9850 (d, ³ J _{Z-2,Z-3} = 6,6, 3 H)	20,40	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9780 (d, ³ J _{Z-2,Z-4} = 6,6, 3 H)	20,33	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

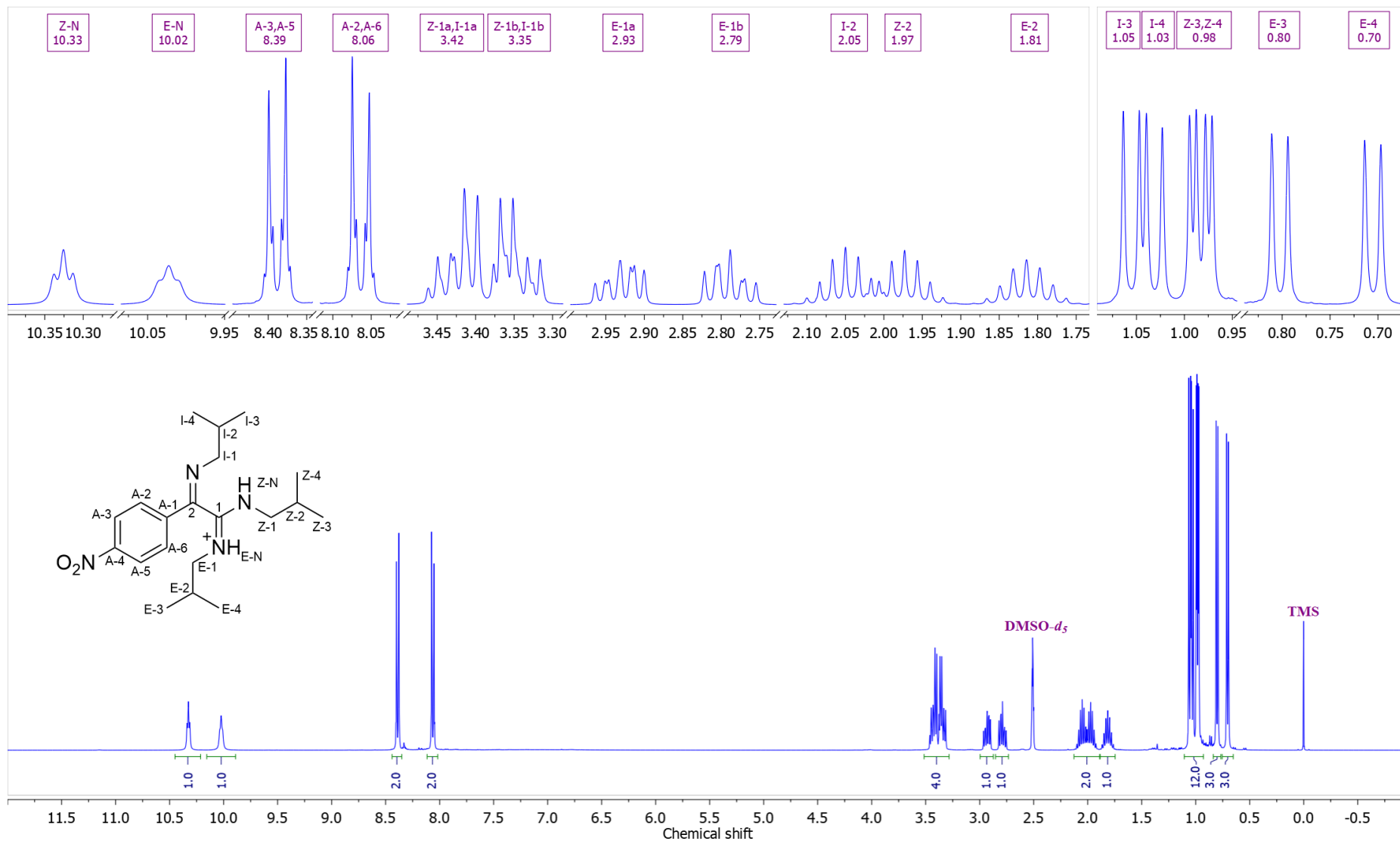
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b(³J_{AB/A'B'} = 8,4, ⁴J_{BB'} = 2,5, ⁴J_{AA'} = 2,0, ³J_{AB'/A'B} = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



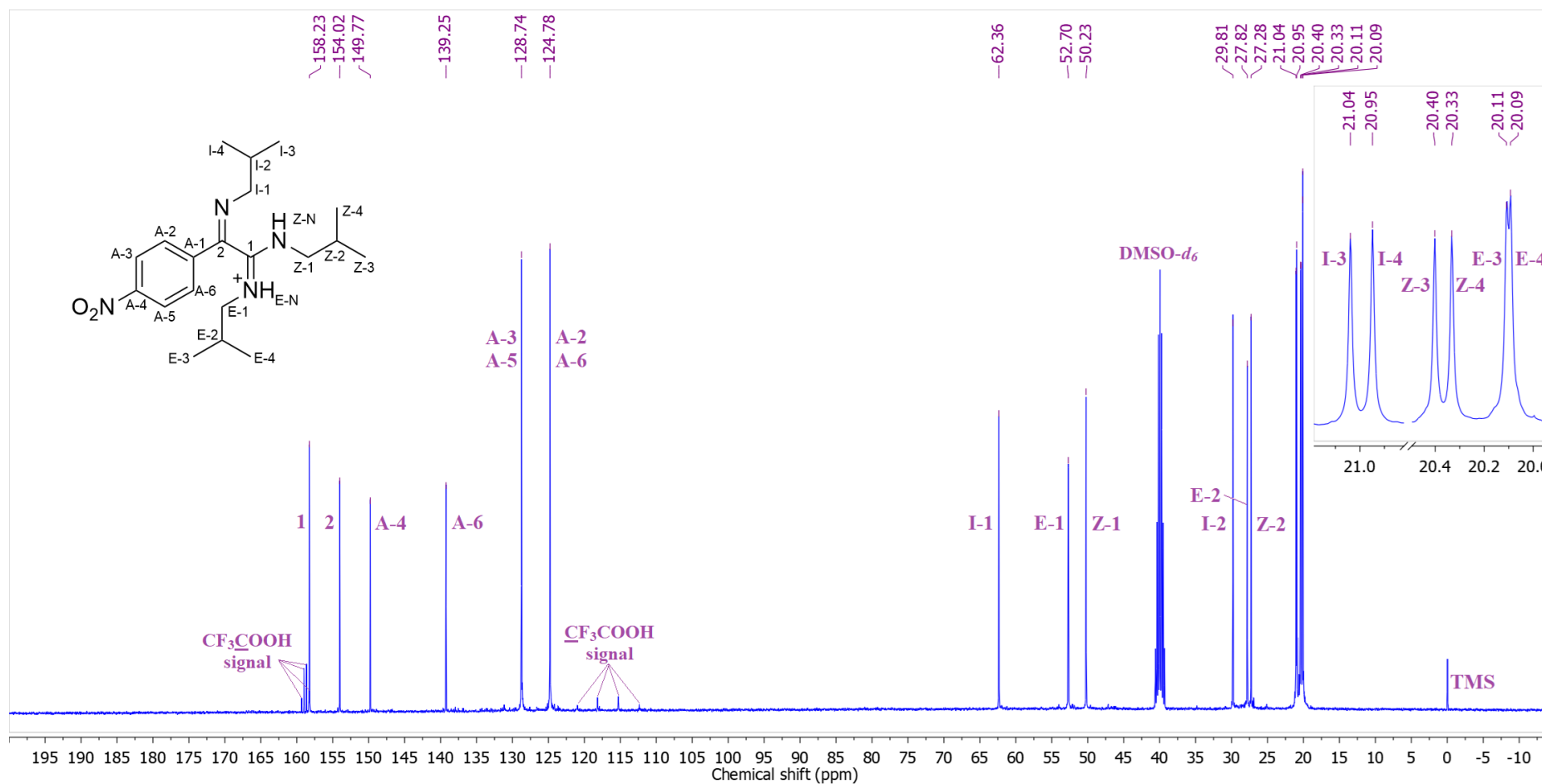
Prilog I9.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I9**



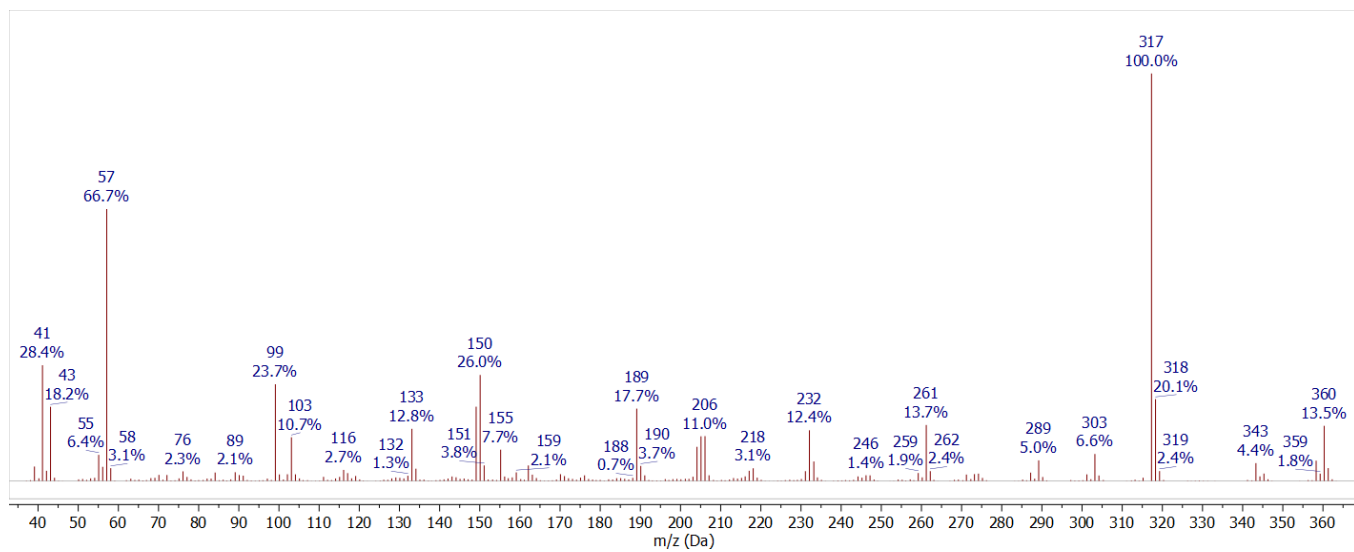
Prilog I9.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I9**



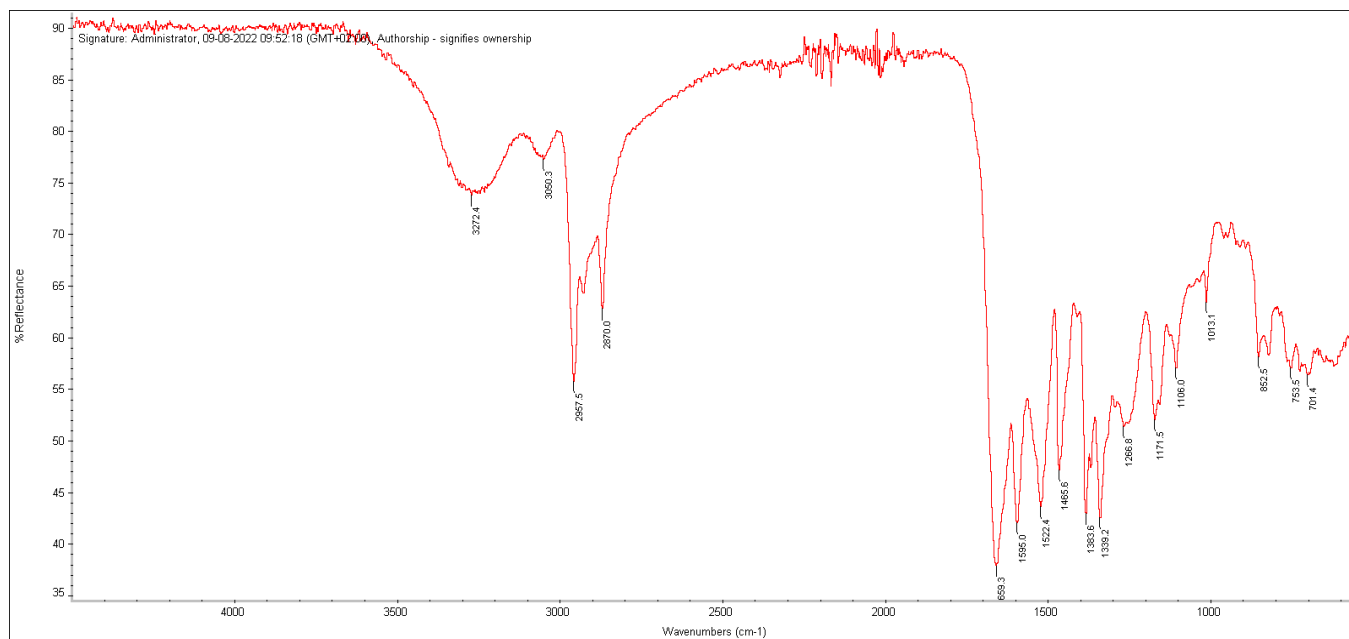
Prilog I9.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **19**



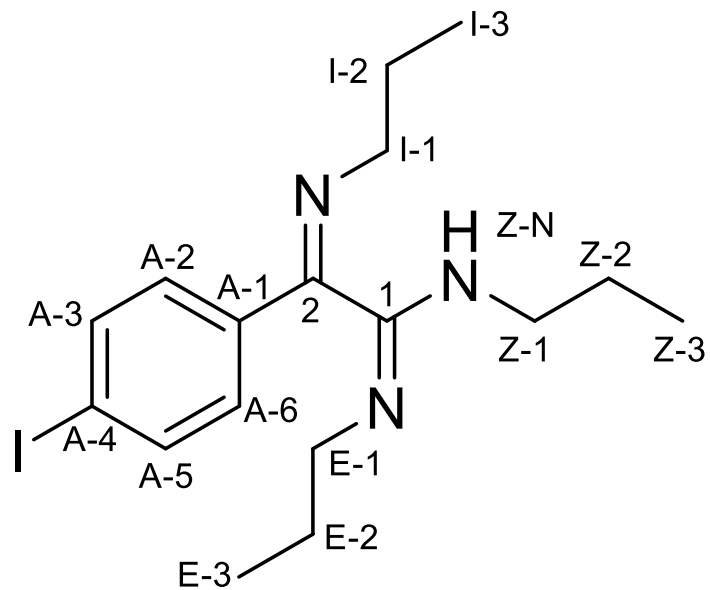
Prilog I9.6. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-d₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **19**



Prilog I9.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I9**



Prilog I9.8. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I9**

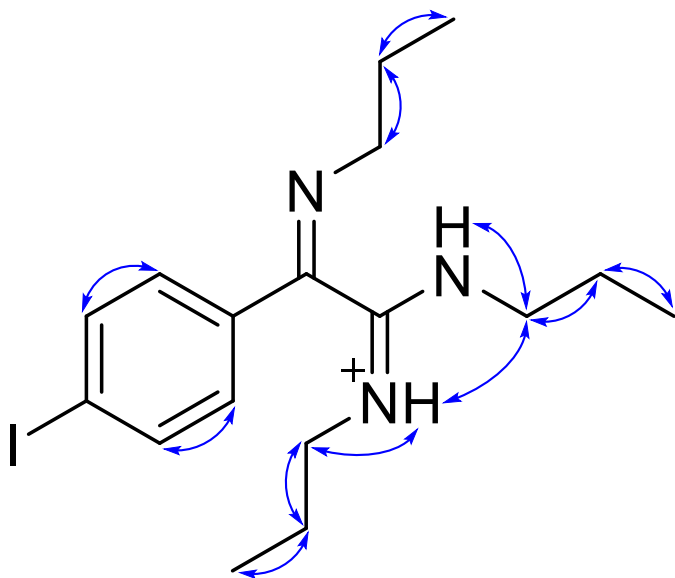


Prilog I10.1. Struktura i numeracija atoma (1Z,2E)-2-(4-jodfenil)-N,N'-dipropil-2-(propilimino)acetimidamida (**I10**)

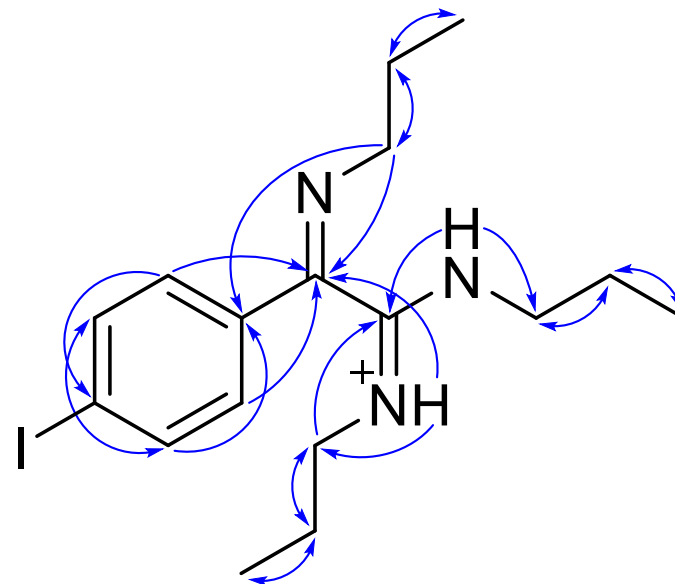
Prilog I10.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I10** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	157,66	/	/
2	/	154,26	/	/
A-1	/	132,96	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,5564 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,54	1, A-3/A-5	A-3/A-5, E-N, Z-N
A-3/A-5 (AA')	7,9420 (m, AA'BB', 2 H) ^b	138,11	A-4/A-6	A-2/A-6
A-4	/	99,92	/	/
I-1a	3,4620 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	55,92	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-1b	3,4150 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,5$, 1 H)	55,92	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-2a	1,7540 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	23,37	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-2b	1,7255 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,5$, 1 H)	23,37	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-3	1,0014 (dd, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = ^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,3$, 3 H)	11,90	I-1, I-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-2, A-6
E-N	10,0401 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,4$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1b, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1a	3,0410 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 5,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,4$, 1 H)	46,65	1, E-2, E-3	E-1a, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1b	2,9587 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,9$, 1 H)	46,65	1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2a	1,4815 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 5,9$, 1 H)	21,94	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2b	1,4545 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,2$, 1 H)	21,94	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-N
E-3	0,7333 (dd, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = ^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,3$, 3 H)	10,85	E-1, E-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, A-2, A-6
Z-N	10,2187 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,0$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-1a	3,4710 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,1$, 1 H)	44,03	1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-1b	3,4333 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,1$, 1 H)	44,03	1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2a	1,6500 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,1$, 1 H)	20,65	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2b	1,6400 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,1$, 1 H)	20,65	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-N
Z-3	0,9494 (dd, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,3$, 3 H)	11,19	Z-1, Z-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-2, A-6

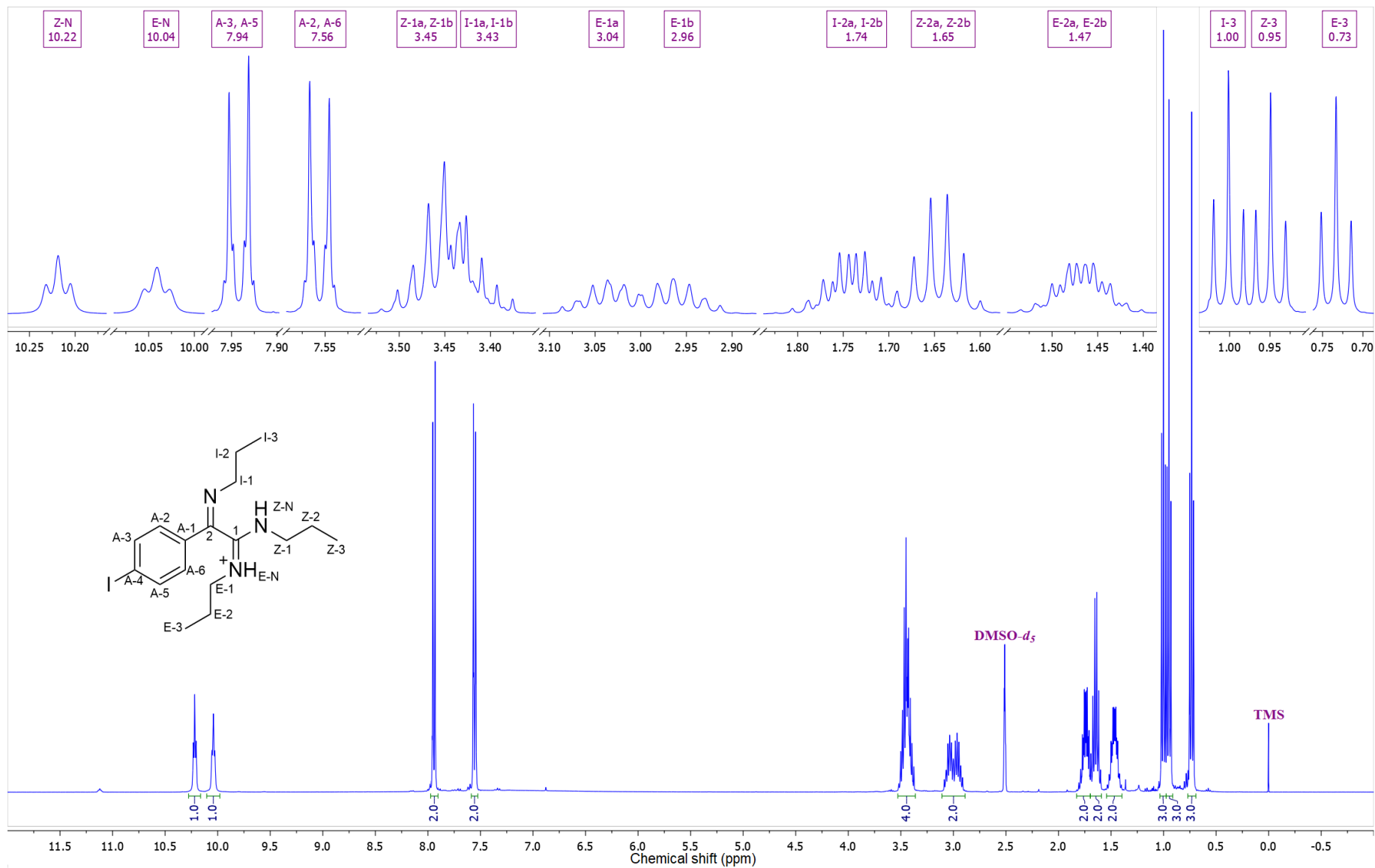
^aKonstante spreznja su najpre određene u eksperimentima selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,4, $^4J_{\text{AA'}}$ = 2,2, $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,1, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



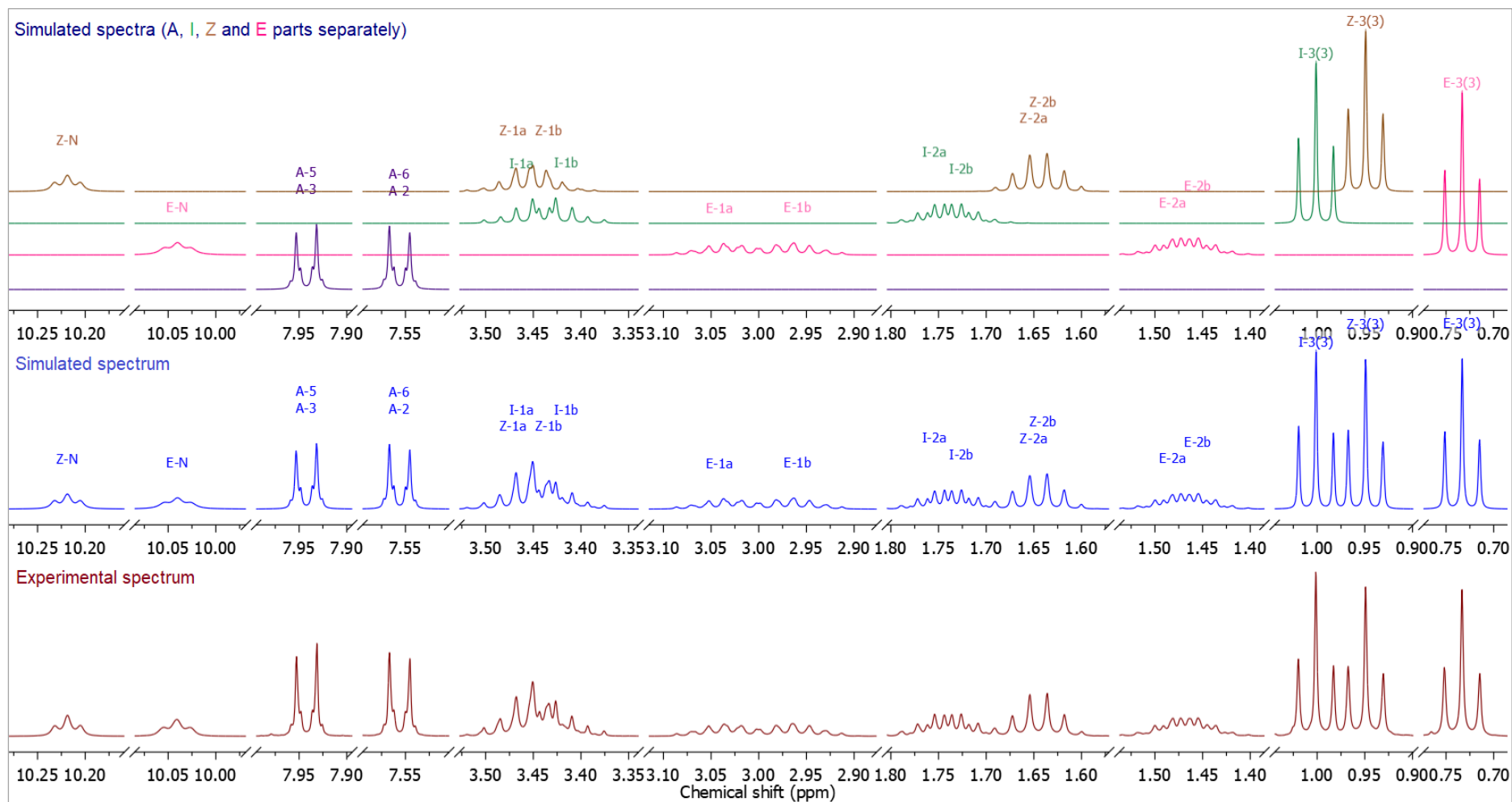
Prilog I10.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I10**



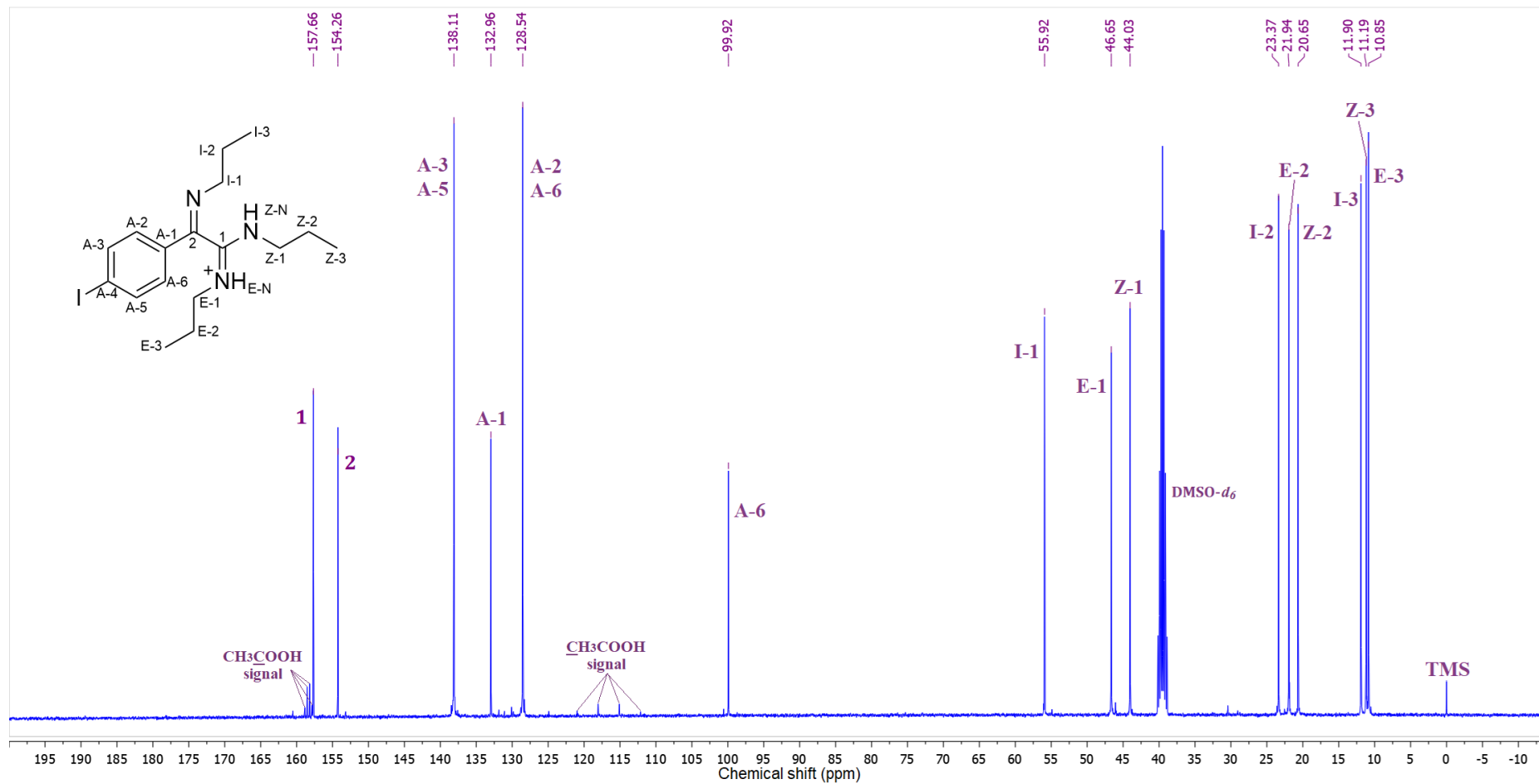
Prilog I10.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I10**



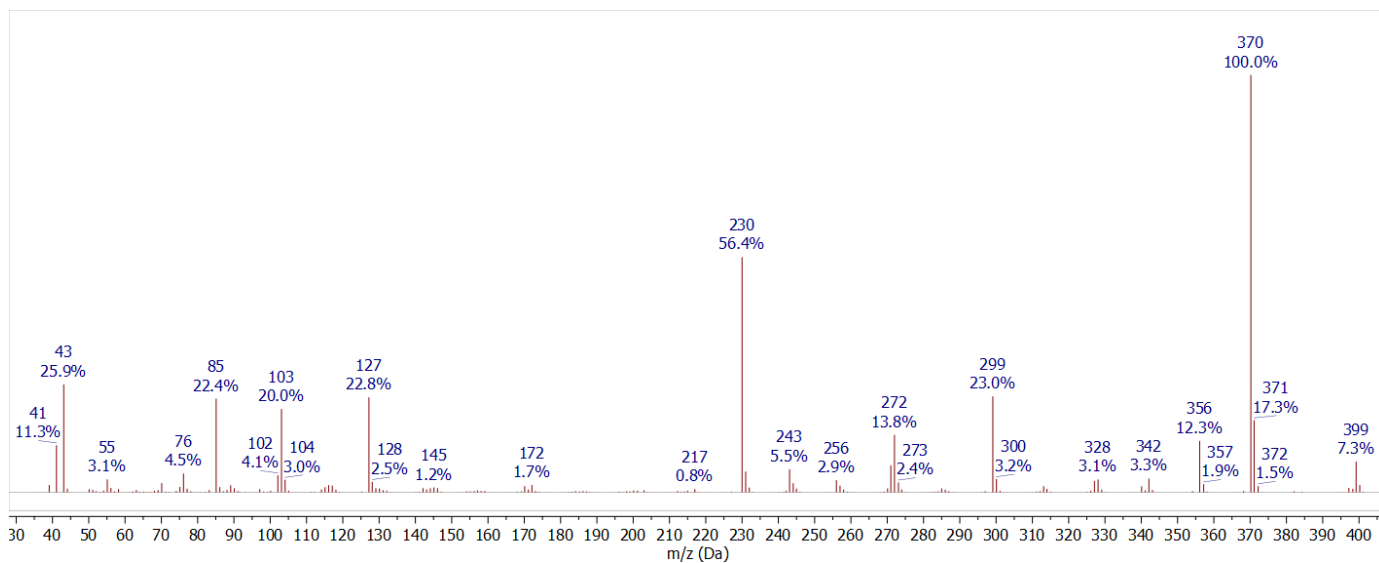
Prilog I10.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **110**



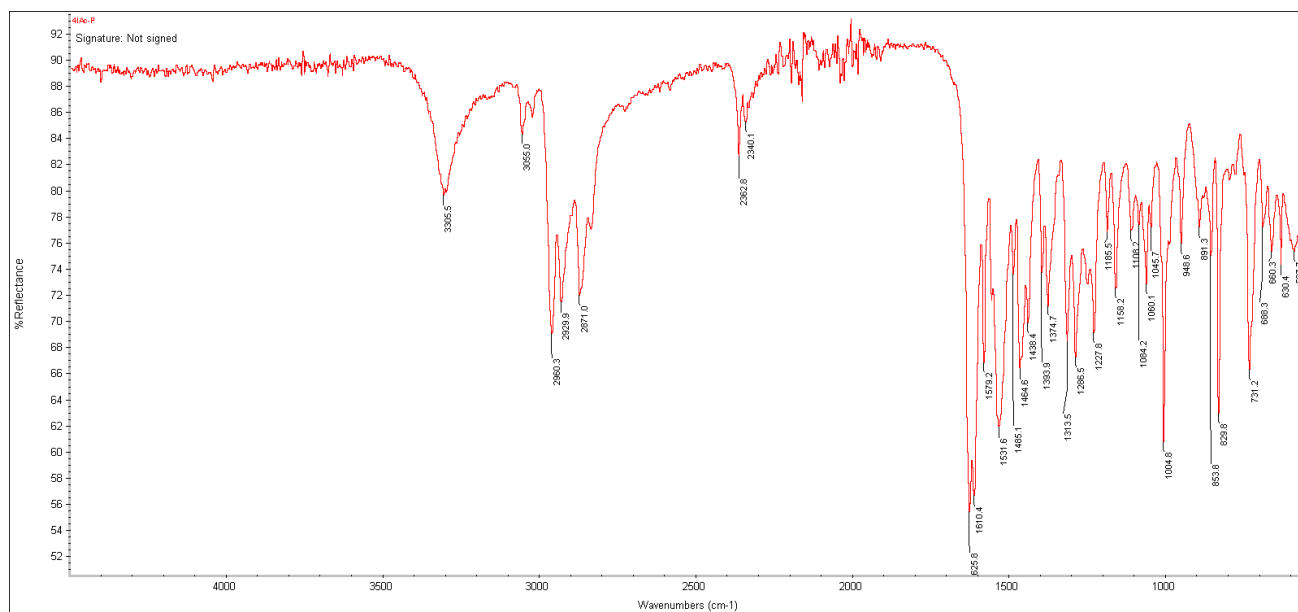
Prilog I10.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar pojedinačnih strukturnih delova protonovanog jedinjenja **I10**; sredina: suma simuliranih ^1H NMR (400 MHz) spektara pojedinačnih strukturnih delova protonovanog jedinjenja **I10**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I10**



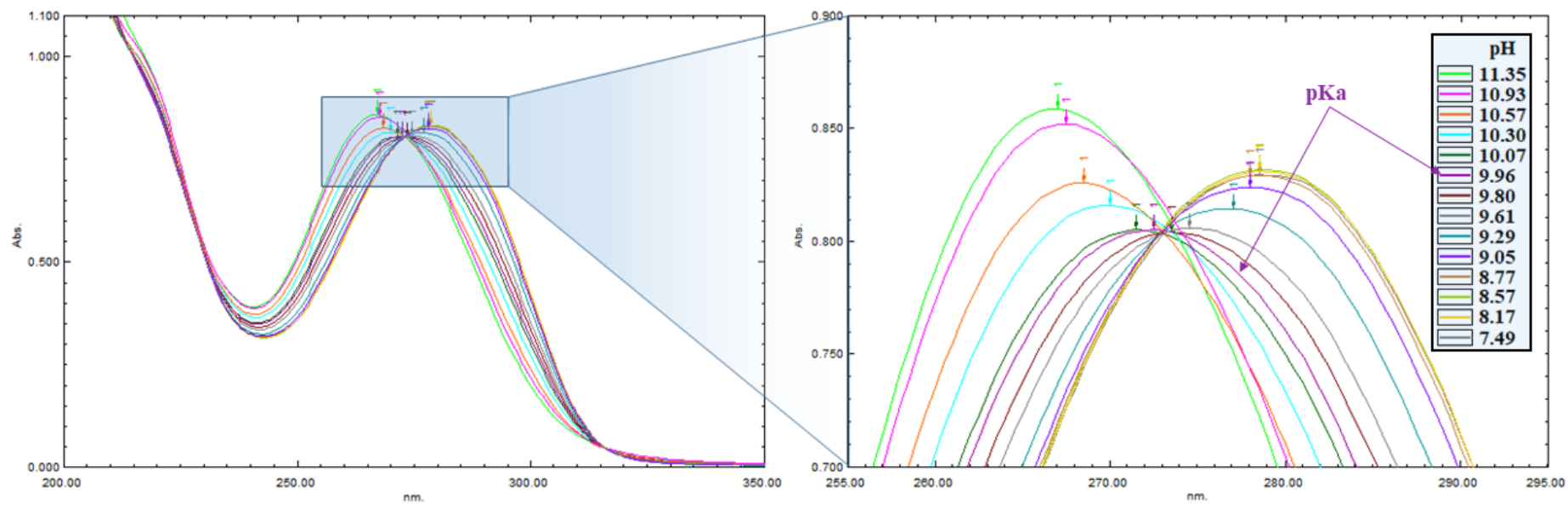
Prilog I10.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I10**



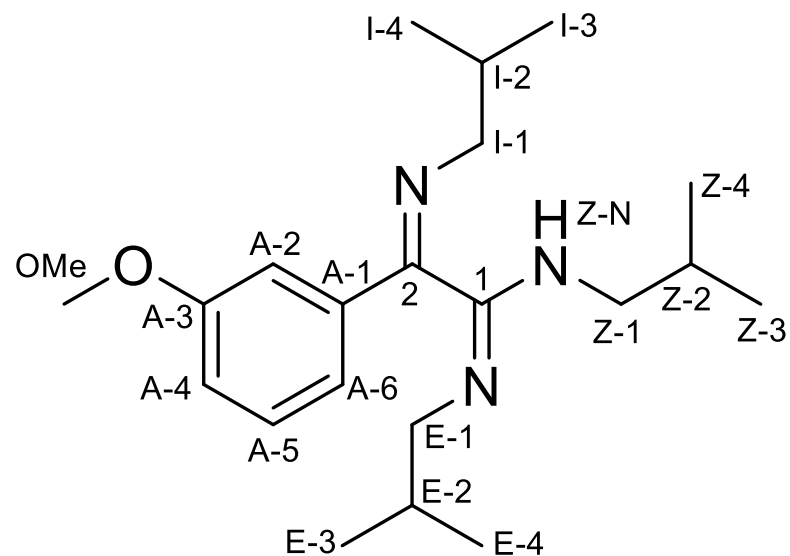
Prilog I10.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I10**



Prilog I10.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I10**



Prilog I10.10. UV-Vis spektar jedinjenja **110** u opsegu pH 7,49-11,35

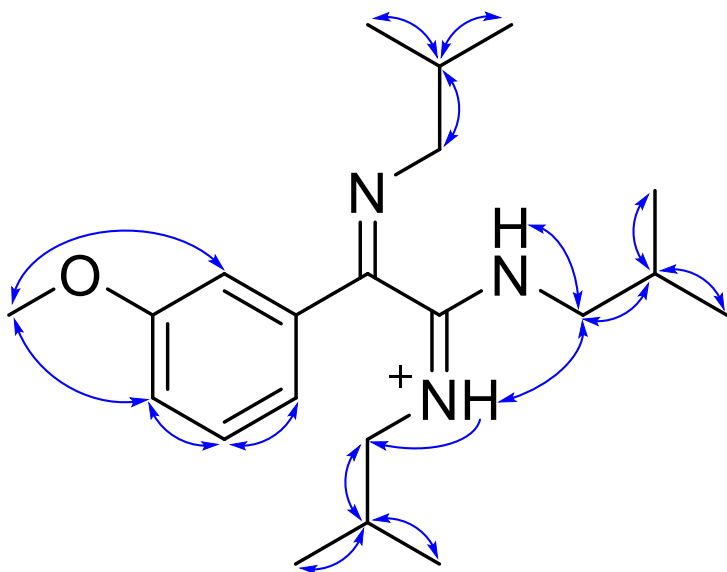


Prilog I11.1. Struktura i numeracija atoma
 (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(3-metoksifenil)acetimidamida (**I11**)

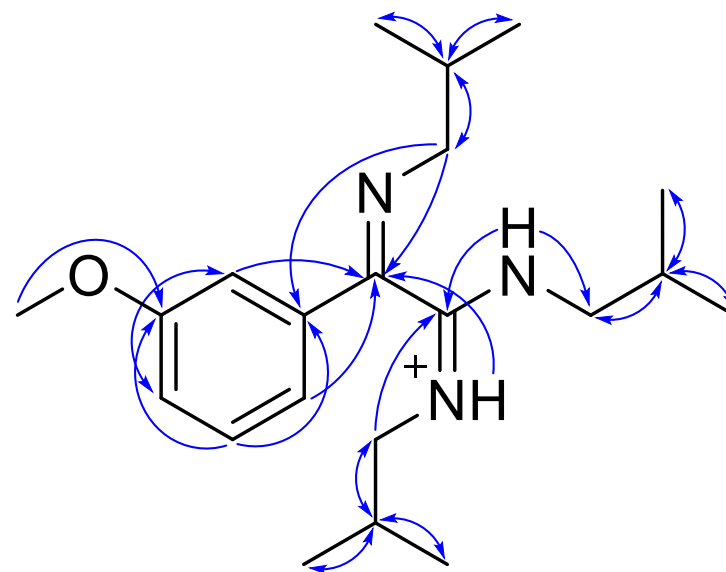
Prilog I11.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I11** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	158,59	/	/
2	/	154,58	/	/
A-1	/	134,94	/	/
A-2	7,3120 (ddd, $^4J_{\text{A-2,A-4}} = 2,6$, $^4J_{\text{A-2,A-6}} = 1,6$, $^5J_{\text{A-2,A-5}} = 0,4$, 1 H)	111,47	2, A-4, A-6	OMe
A-3	/	159,70	/	/
A-4	7,1951 (ddd, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 8,3$, $^4J_{\text{A-2,A-4}} = 2,6$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 0,9$, 1 H)	117,72	A-2, A-6	A-5, OMe
A-5	7,4834 (ddd, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 8,3$, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,7$, $^5J_{\text{A-2,A-5}} = 0,4$, 1 H)	130,47	A-1, A-3	A-4, A-6
A-6	7,2976 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,7$, $^4J_{\text{A-2,A-6}} = 1,6$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 0,9$, 1 H)	119,50	2, A-4, A-6	A-5
OMe	3,8149 (s, 3 H)	55,34	/	A-2, A-4
I-1a	3,3193 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	61,37	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2789 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0070 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,38	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0346 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,63	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0094 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,54	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	10,0052 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,1$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,1$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9148 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 6,1$, 1 H)	52,17	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7843 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,1$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8106 (ddq, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,6$, 1 H)	27,32	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7937 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,6$, 3 H)	19,70	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7070 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,6$, 3 H)	19,68	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,2067 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3800 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, 1 H)	49,56	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3620 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9620 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,88	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9762 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,93	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9682 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,88	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

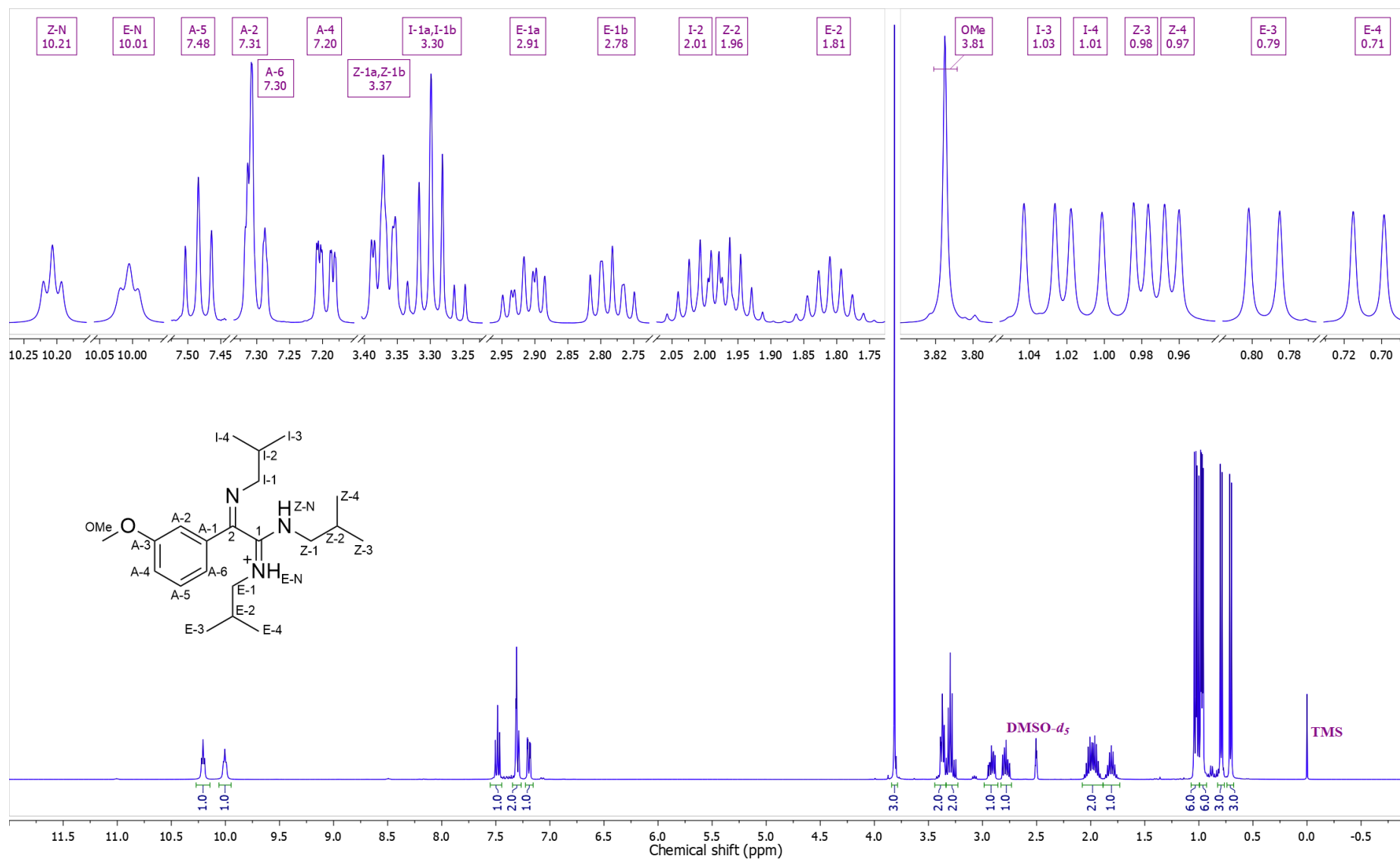
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



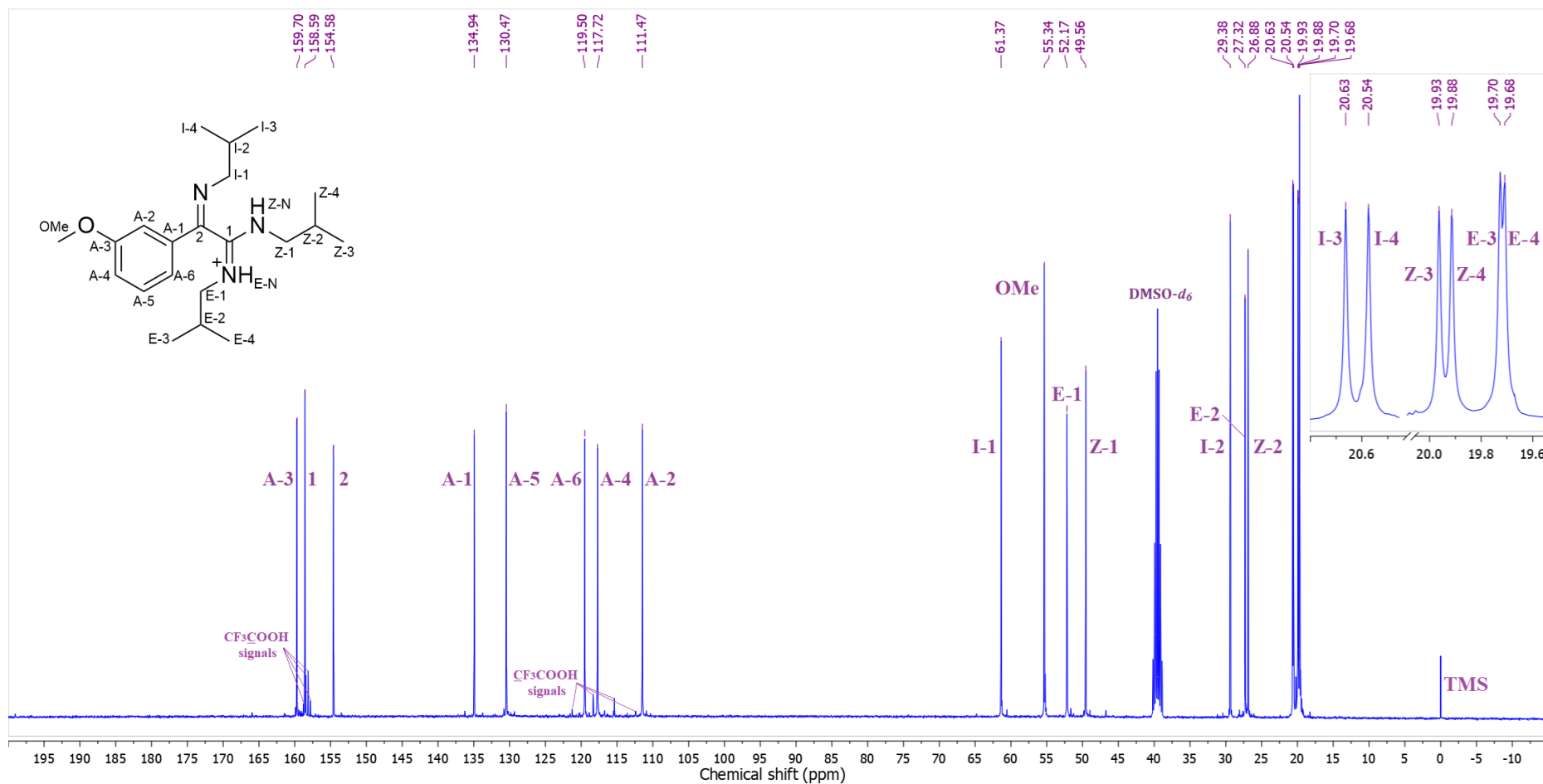
Prilog I11.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I11**



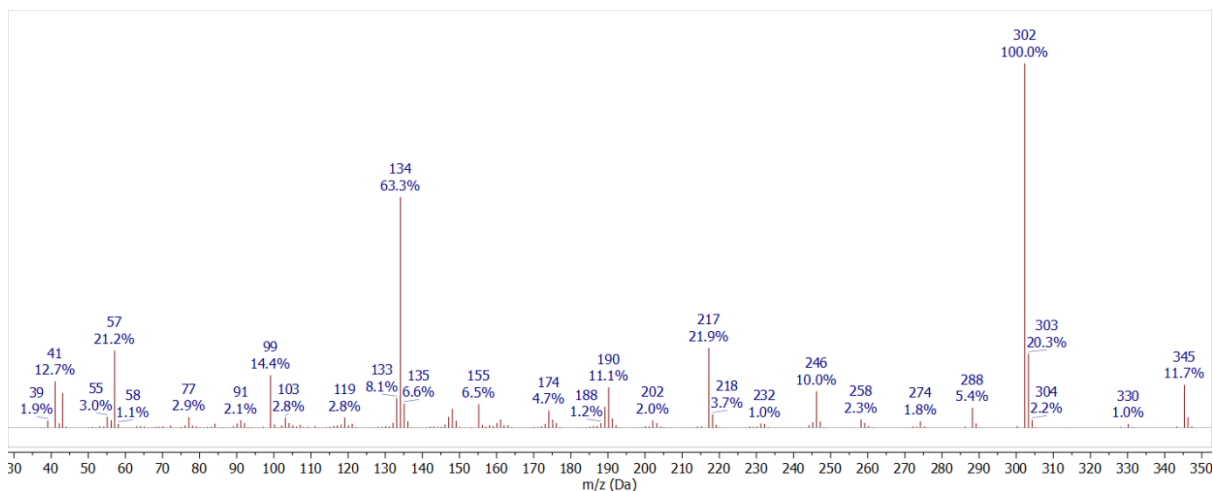
Prilog I11.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I11**



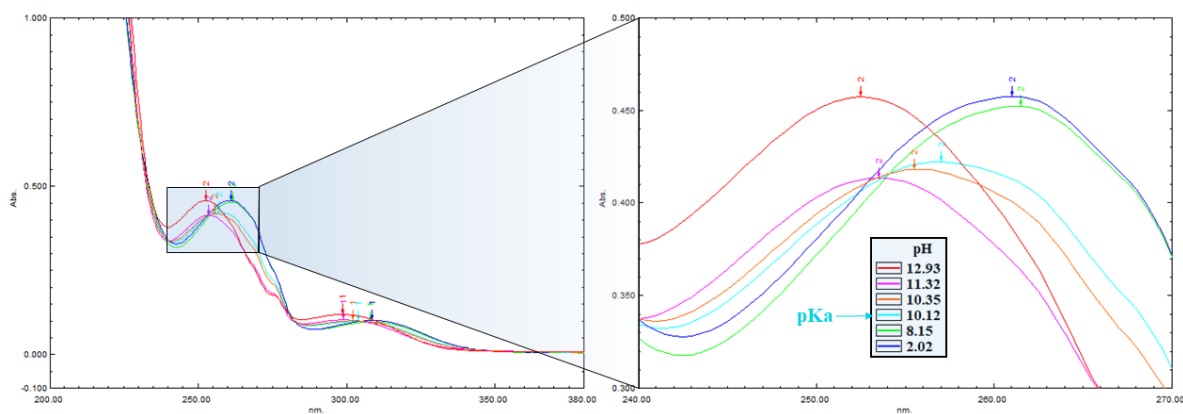
Prilog I11.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, 1 ekv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **111**



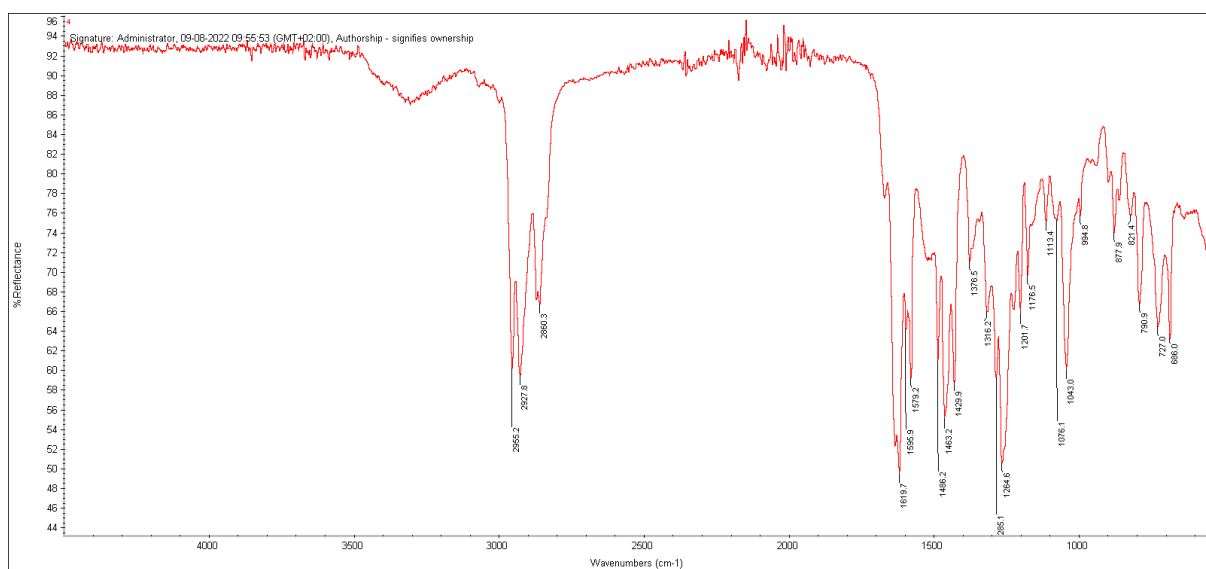
Prilog I11.6. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-d₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I11**



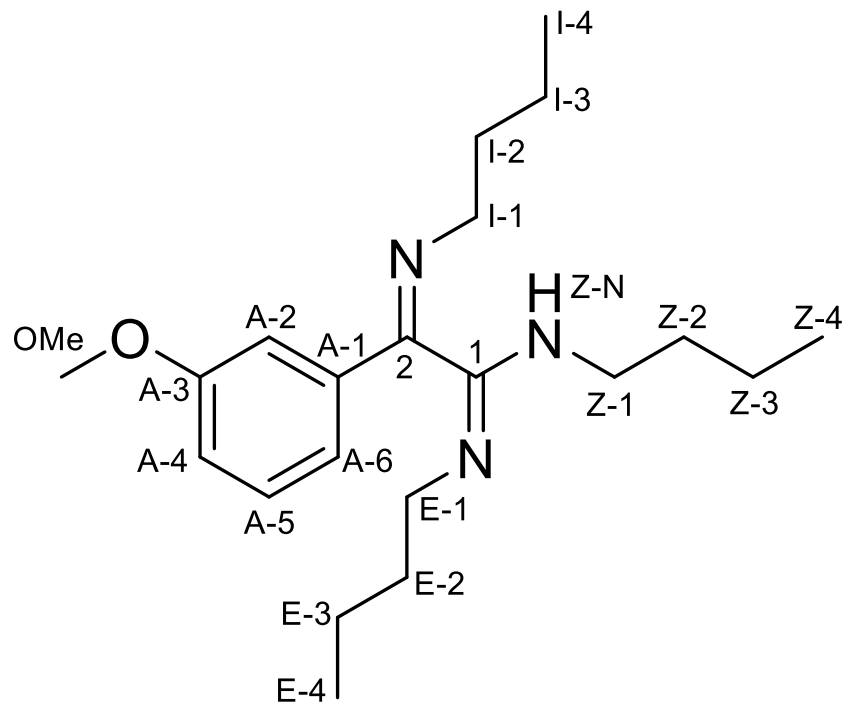
Prilog I11.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I11**



Prilog I11.8. UV-Vis spektar jedinjenja **I11** u opsegu pH 2,02-12,93



Prilog I11.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I11**

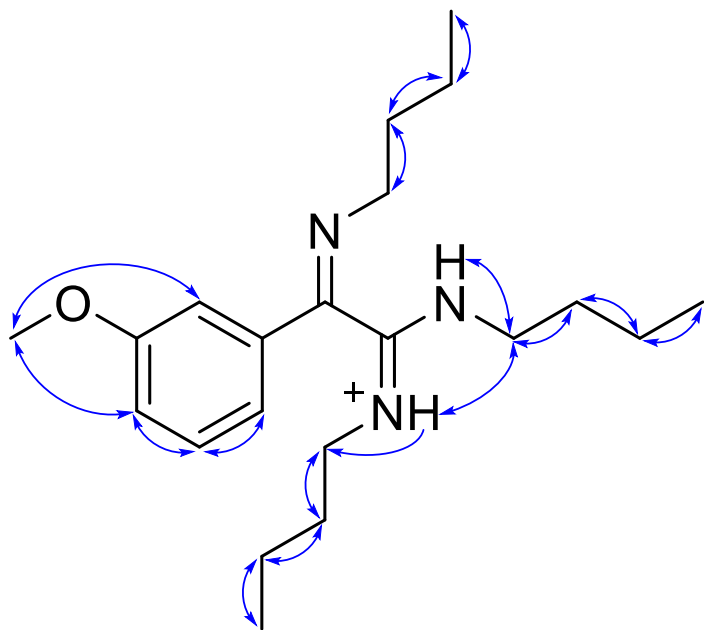


Prilog I12.1. Struktura i numeracija atoma (1E,2Z)-N,N'-dibutil-2-(butilimino)-2-(3-metoksifenil)acetimidamida (**I12**)

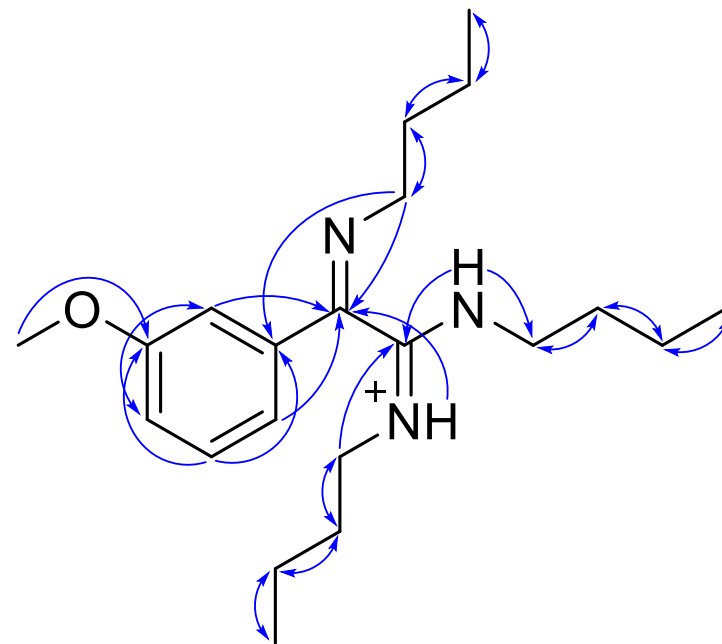
Prilog I12.2. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja I12 (DMSO-d₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ _H (m, J (Hz), Integral) ^a	δ _C	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	158,38	/	/
2	/	154,97	/	/
A-1	/	135,33	/	/
A-2	7,3187 (dd, ⁴ J _{A-2,A-4} = 2,6, ⁴ J _{A-2,A-6} = 1,6, 1 H)	111,67	2, A-4, A-6	OMe
A-3	/	160,16	/	/
A-4	7,1926 (ddd, ³ J _{A-4,A-5} = 8,3, ⁴ J _{A-2,A-4} = 2,6, ⁴ J _{A-4,A-6} = 0,9, 1 H)	118,23	A-2, A-6	A-5, OMe
A-5	7,4791 (dd, ³ J _{A-4,A-5} = 8,3, ³ J _{A-5,A-6} = 7,7, 1 H)	130,89	A-1, A-3	A-4, A-6
A-6	7,2721 (ddd, ³ J _{A-5,A-6} = 7,7, ⁴ J _{A-2,A-6} = 1,6, ⁴ J _{A-4,A-6} = 0,9, 1 H)	119,97	2, A-4, A-6	A-5
OMe	3,8160 (s, 3 H)	55,77	/	A-2, A-4
I-1a	3,5010 (ddd, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,5, ³ J _{I-1a,I-2a} = 7,5, ³ J _{I-1a,I-2a} = 6,5, 1 H)	54,36	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b
I-1b	3,4570 (ddd, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,5, ³ J _{I-1b,I-2a} = 7,5, ³ J _{I-1b,I-2b} = 6,5, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b
I-2a	1,7050 (dddd, ² J _{I-2a,I-2b} = -13,5, ³ J _{I-1b,I-2a} = 7,5, ³ J _{I-1a,I-2a} = 7,3, ³ J _{I-2a,I-3a} = 6,5, 1 H)	32,59	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3a, I-3b
I-2b	1,6880 (dddd, ² J _{I-2a,I-2b} = -13,5, ³ J _{I-1a,I-2b} = 7,5, ³ J _{I-1b,I-2b} = 7,3, ³ J _{I-2b,I-3b} = 6,5, 1 H)		I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3a, I-3b
I-3a	1,4520 (ddqd, ² J _{I-2a,I-2b} = -13,5, ³ J _{I-2b,I-3a} = 7,5, ³ J _{I-3a,I-4} = 7,3, ³ J _{I-2a,I-3a} = 6,5, 1 H)	20,59	I-1, I-2, I-4	I-2a, I-2b, I-4
I-3b	1,4390 (ddqd, ² J _{I-2a,I-2b} = -13,5, ³ J _{I-2a,I-3b} = 7,5, ³ J _{I-3b,I-4} = 7,3, ³ J _{I-2b,I-3b} = 6,5, 1 H)		I-1, I-2, I-4	I-2a, I-2b, I-4
I-4	0,9378 (dddd, ³ J _{I-3a,I-4} = ³ J _{I-3b,I-4} = 7,3, 3 H)	14,20	I-2, I-3	I-3a, I-3b
E-N	10,1685 (dd, ³ J _{E-N,E-1b} = 5,9, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,4, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3a, E-3b, E-4, Z-1, Z-2, Z-3, Z-4
E-1a	3,0710 (dddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,5, ³ J _{E-1a,E-2a} = 8,5, ³ J _{E-1a,E-2a} = 5,9, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,4, 1 H)	45,08	1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-N
E-1b	2,9950 (dddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,5, ³ J _{E-1b,E-2a} = 8,5, ³ J _{E-1b,E-2b} = 8,5, ³ J _{E-N,E-1b} = 5,9, 1 H)		1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-N
E-2a	1,4220 (dddd, ² J _{E-2a,E-2b} = -13,5, ³ J _{E-1b,E-2a} = 8,5, ³ J _{E-2a,E-3a} = 7,5, ³ J _{E-2a,E-3a} = 6,5, ³ J _{E-1a,E-2a} = 5,9, 1 H)	31,02	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3a, E-3b, E-N
E-2b	1,4080 (dddd, ² J _{E-2a,E-2b} = -13,5, ³ J _{E-1a,E-2b} = 8,5, ³ J _{E-2b,E-3a} = 7,5, ³ J _{E-2b,E-3a} = 6,5, ³ J _{E-1b,E-2b} = 5,9, 1 H)		E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3a, E-3b, E-N
E-3a	1,1530 (ddqd, ² J _{E-2a,E-2b} = -13,5, ³ J _{E-2b,E-3a} = 7,5, ³ J _{E-3a,E-4} = 7,3, ³ J _{E-2a,E-3a} = 6,5, 1 H)	19,44	E-1, E-2, E-4	E-2a, E-2b, E-4, E-N
E-3b	1,1240 (ddqd, ² J _{E-2a,E-2b} = -13,5, ³ J _{E-2a,E-3b} = 7,5, ³ J _{E-3b,E-4} = 7,3, ³ J _{E-2b,E-3b} = 6,5, 1 H)		E-1, E-2, E-4	E-2a, E-2b, E-4, E-N
E-4	0,7022 (dd, ³ J _{E-3a,E-4} = ³ J _{E-3b,E-4} = 7,3, 3 H)	13,72	E-2, E-3	E-3a, E-3b, E-N
Z-N	10,2298 (dd, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 5,9, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,4, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3a, Z-3b, Z-4
Z-1a	3,5120 (dddd, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1a,Z-2b} = 8,2, ³ J _{Z-1a,Z-2a} = 6,1, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,4, 1 H)	42,49	1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-N
Z-1b	3,4850 (dddd, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1b,Z-2a} = 8,2, ³ J _{Z-1b,Z-2b} = 6,1, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 5,9, 1 H)		1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-N
Z-2a	1,6100 (dddd, ² J _{Z-2a,Z-2b} = -13,5, ³ J _{Z-1b,Z-2a} = 8,2, ³ J _{Z-2a,Z-3b} = 7,5, ³ J _{Z-2a,Z-3a} = 6,5, ³ J _{Z-1a,Z-2a} = 6,1, 1 H)	29,62	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3a, Z-3b, Z-N
Z-2b	1,5930 (dddd, ² J _{Z-2a,Z-2b} = -13,5, ³ J _{Z-1a,Z-2b} = 8,2, ³ J _{Z-2b,Z-3a} = 7,5, ³ J _{Z-2b,Z-3b} = 6,5, ³ J _{Z-1b,Z-2b} = 6,1, 1 H)		Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3a, Z-3b, Z-N
Z-3a	1,3730 (ddqd, ² J _{Z-2a,Z-2b} = -13,5, ³ J _{Z-2b,Z-3a} = 7,5, ³ J _{Z-3a,Z-4} = 7,3, ³ J _{Z-2a,Z-3a} = 6,5, 1 H)	19,97	Z-1, Z-2, Z-4	Z-2a, Z-2b, Z-4, Z-N
Z-3b	1,3580 (ddqd, ² J _{Z-2a,Z-2b} = -13,5, ³ J _{Z-2a,Z-3b} = 7,5, ³ J _{Z-3b,Z-4} = 7,3, ³ J _{Z-2b,Z-3b} = 6,5, 1 H)		Z-1, Z-2, Z-4	Z-2a, Z-2b, Z-4, Z-N
Z-4	0,9088 (dddd, ³ J _{Z-3a,Z-4} = ³ J _{Z-3b,Z-4} = 7,3, 3 H)	13,85	Z-2, Z-3	Z-3a, Z-3b, Z-N

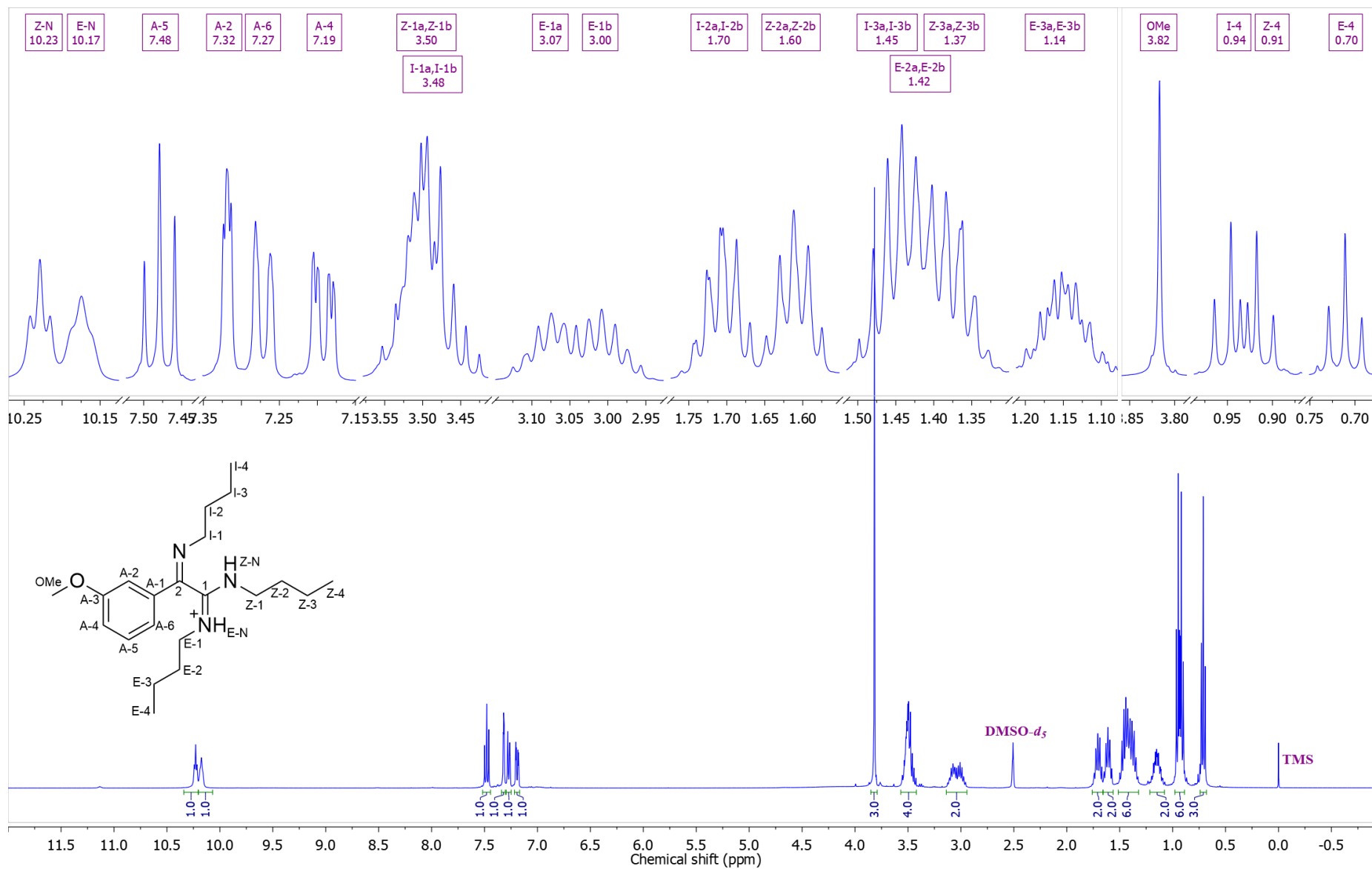
^aKonstante spreznjanja su najpre određene u eksperimentima selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



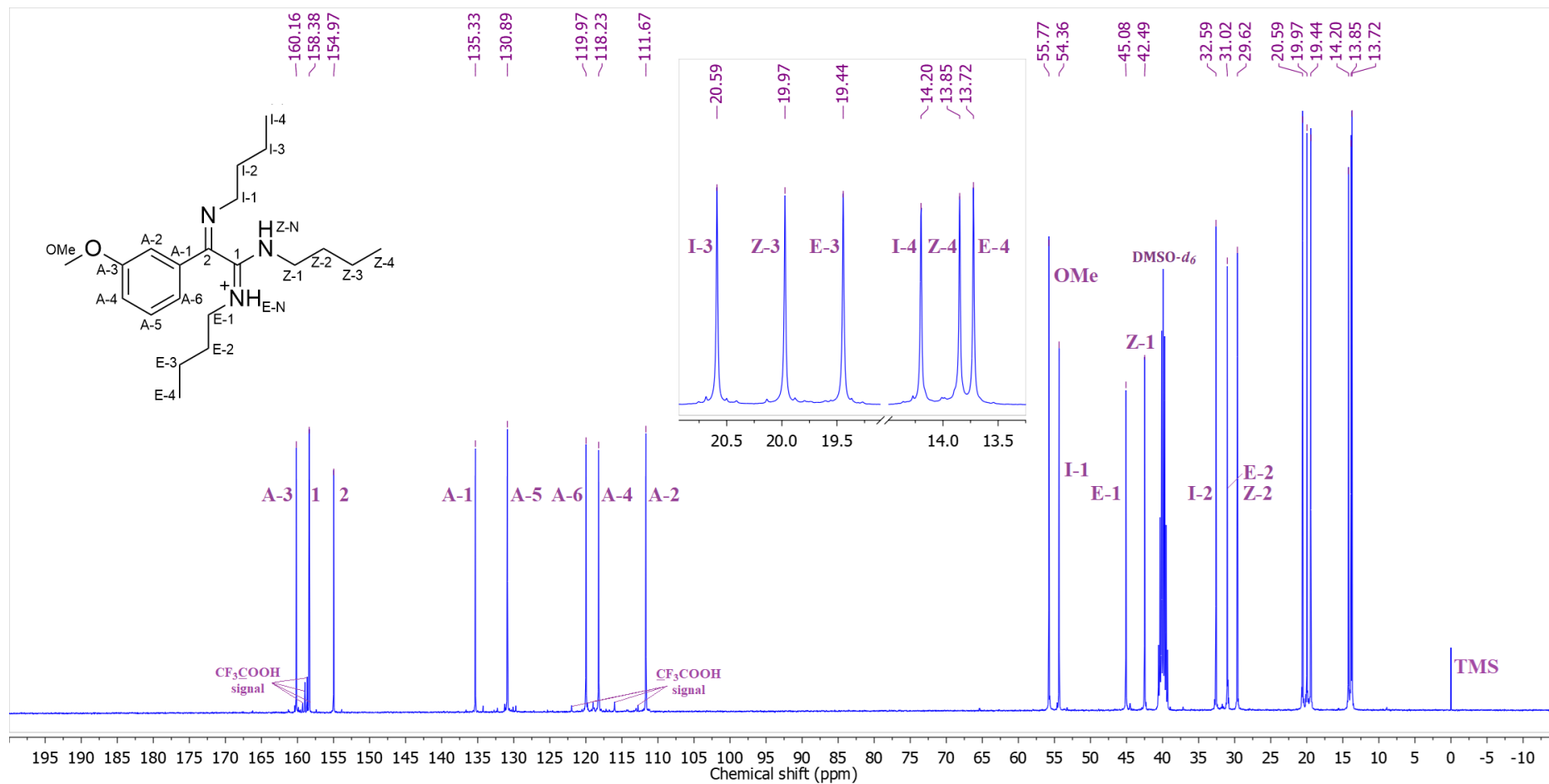
Prilog I12.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I12**



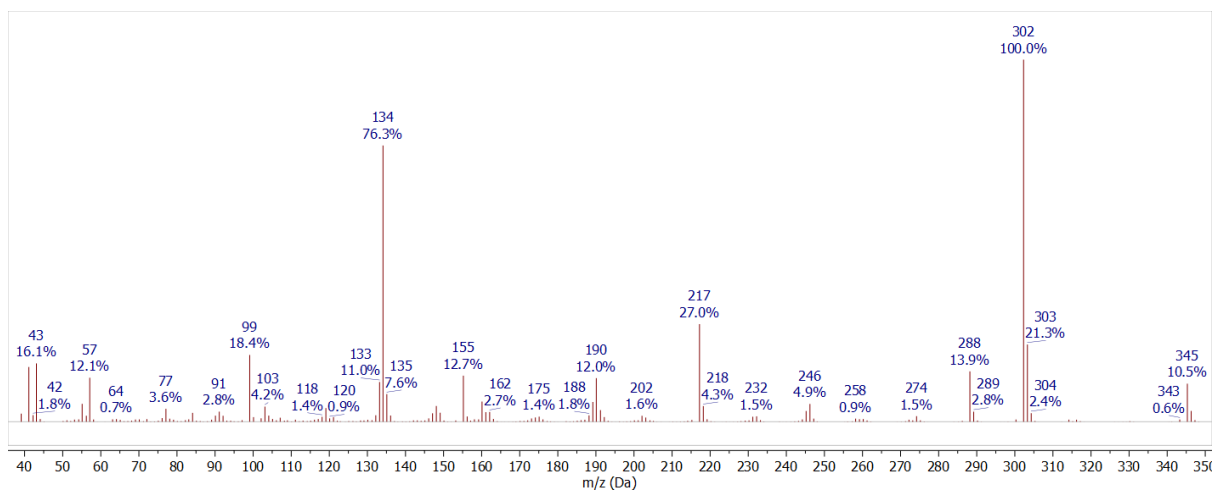
Prilog I12.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I12**



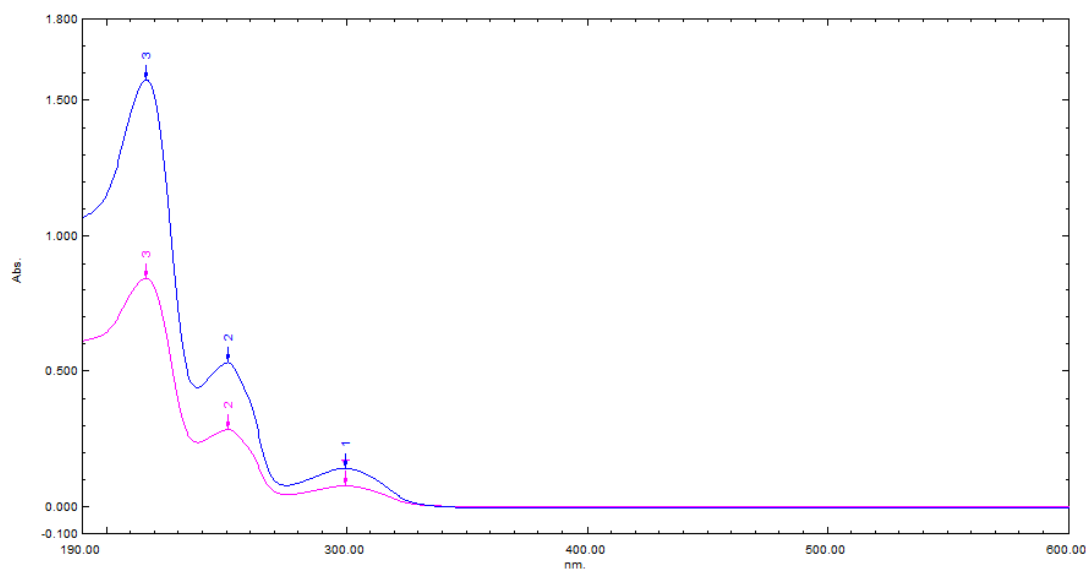
Prilog I12.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₅, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I12**



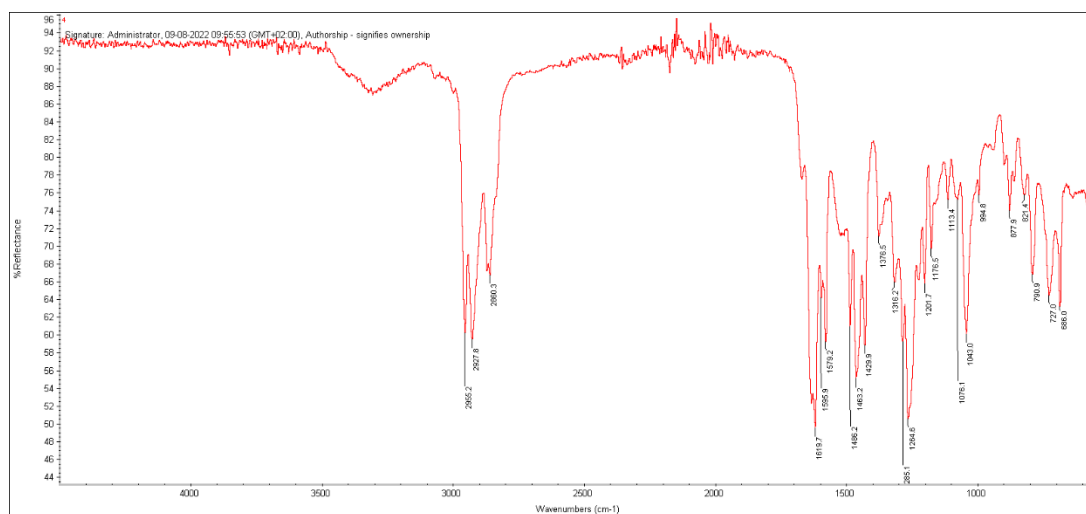
Prilog I12.6. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I12**



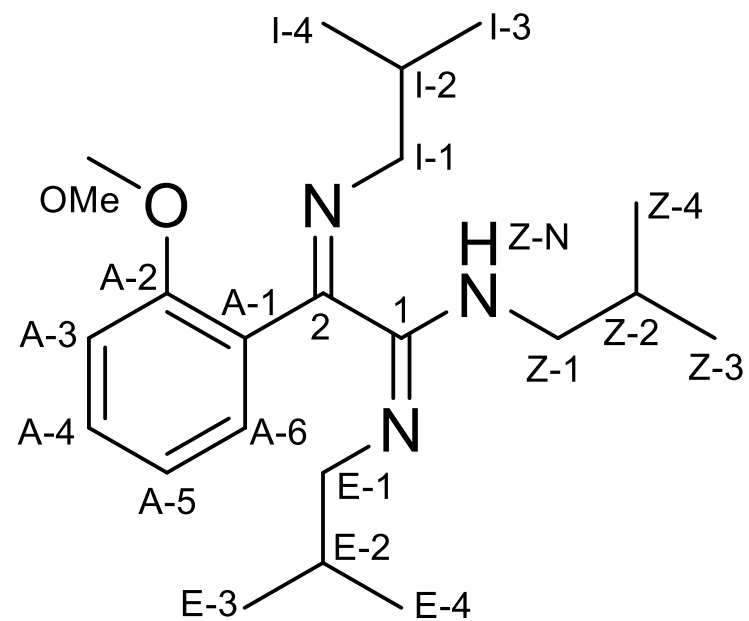
Prilog I12.7. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I12



Prilog I12.8. UV-Vis spektar jedinjenja I12



Prilog I12.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja I12



Prilog I13.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(2-metoksifenil)acetimidamida (**I13a** i **I13b**)

Prilog I13.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I13a** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

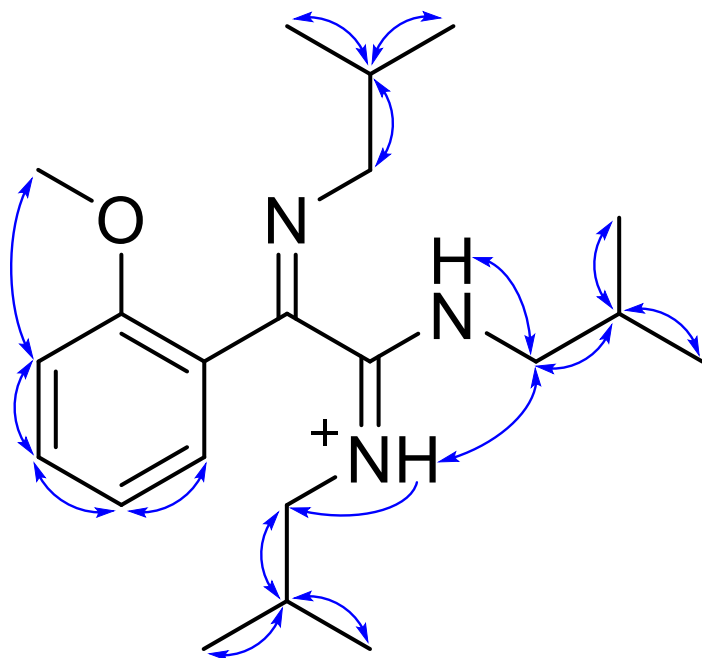
pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	160,47	/	/
2	/	152,69	/	/
A-1	/	122,71	/	/
A-2	/	157,64	/	/
A-3	7,1874 (ddd, $^3J_{\text{A-3,A-4}}=8,4$, $^4J_{\text{A-3,A-5}}=1,0$, $^5J_{\text{A-3,A-6}}=0,3$, 1 H)	112,70	A-1, A-5	A-4
A-4	7,5698 (ddd, $^3J_{\text{A-3,A-4}}=8,4$, $^3J_{\text{A-4,A-5}}=7,3$, $^4J_{\text{A-4,A-6}}=1,8$, 1 H)	133,66	A-2, A-6	A-3, A-5
A-5	7,1208 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}}=7,9$, $^3J_{\text{A-4,A-5}}=7,3$, $^4J_{\text{A-3,A-5}}=1,0$, 1 H)	121,33	A-1, A-3	A-4, A-6
A-6	8,0069 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}}=7,9$, $^4J_{\text{A-4,A-6}}=1,8$, $^5J_{\text{A-3,A-6}}=0,3$, 1 H)	128,66	2, A-4, A-6	A-5
OMe	3,8196 (s, 3 H)	56,03	/	/
I-1a	3,3163 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}}=-13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}}=6,5$, 1 H)	60,40	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2903 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}}=-13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}}=6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9985 (dqdd, $^3J_{\text{I-1b,I-2}}=6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}}=^3J_{\text{I-2,I-4}}=6,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}}=6,5$, 1 H)	29,48	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0120 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}}=6,6$, 3 H)	20,63	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	0,9955 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}}=6,6$, 3 H)	20,56	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,3663 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1a}}=^3J_{\text{E-N,E-1b}}=5,5$, 1 H)	/	I-1, I-2, I-3	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,8279 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}}=-13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}}=7,3$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}}=5,5$, 1 H)	51,86	2, E-2	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,8187 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}}=-13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}}=7,3$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}}=5,5$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,7493 (ddqq, $^3J_{\text{E-1a,E-2}}=^3J_{\text{E-1b,E-2}}=7,3$, $^3J_{\text{E-2,E-3}}=^3J_{\text{E-2,E-4}}=6,7$, 1 H)	27,30	1, E-2, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,8086 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}}=6,7$, 3 H)	19,75	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7103 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}}=6,7$, 3 H)	19,55	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	9,8476 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}}=5,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}}=5,3$, 1 H)	/	E-1, E-2, E-3	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,2700 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}}=-13,4$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}}=7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}}=5,8$, 1 H)	49,42	1, 2, Z-1	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,2080 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}}=-13,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}}=6,9$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}}=5,3$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9200 (ddqq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}}=7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}}=6,9$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}}=^3J_{\text{Z-2,Z-4}}=6,6$, 1 H)	26,79	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9693 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}}=6,6$, 3 H)	19,98	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9582 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}}=6,6$, 3 H)	19,95	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

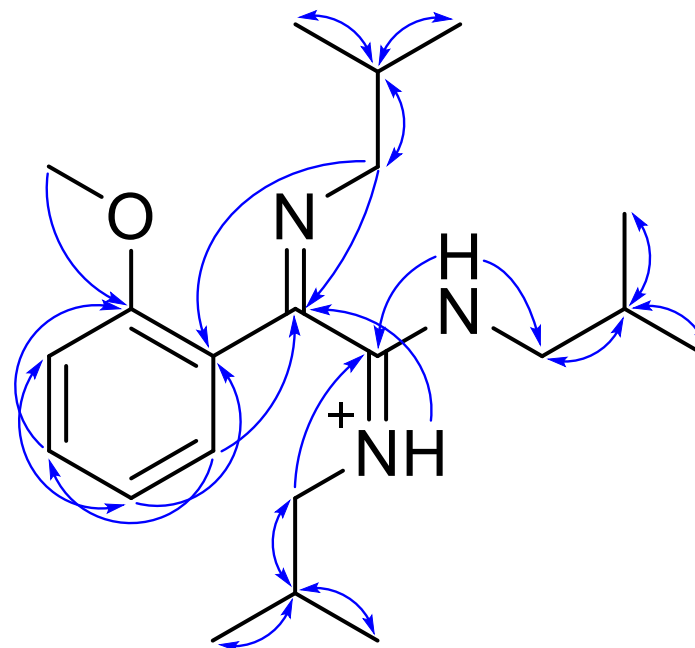
Prilog I13.3. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I13b** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	161,56	/	/
2	/	155,48	/	/
A-1	/	119,56	/	/
A-2	/	155,73	/	/
A-3	7,2369 (ddd, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 8,5$, $^4J_{\text{A-3,A-5}} = 0,9$, $^5J_{\text{A-3,A-6}} = 0,3$, 1 H)	112,19	A-1, A-5	A-4
A-4	7,5658 (ddd, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 8,5$, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 7,3$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 1,8$, 1 H)	132,87	A-2, A-6	A-3, A-5
A-5	7,1303 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,6$, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 7,3$, $^4J_{\text{A-3,A-5}} = 0,9$, 1 H)	120,82	A-1, A-3	A-4, A-6
A-6	7,3532 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,6$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 1,8$, $^5J_{\text{A-3,A-6}} = 0,3$, 1 H)	129,27	2, A-4, A-6	A-5
OMe	3,8547 (s, 3 H)	55,57	/	/
I-1a	3,2250 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,5$, 1 H)	61,27	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2150 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9370 (dqdd, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,5$, 1 H)	29,02	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	0,9308 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,68	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	0,9308 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,68	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,2254 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = ^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)	/	I-1, I-2, I-3	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	3,0600 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 6,0$, 1 H)	50,78	2, E-2	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	3,0470 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,6650 (ddqq, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = ^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 1 H)	28,12	1, E-2, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7220 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,34	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7220 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,34	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	9,6856 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = ^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 6,0$, 1 H)	/	E-1, E-2, E-3	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,2300 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	48,93	1, 2, Z-1	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,2270 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,9$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9290 (ddqq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,9$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,98	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9186 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,68	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9186 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,68	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

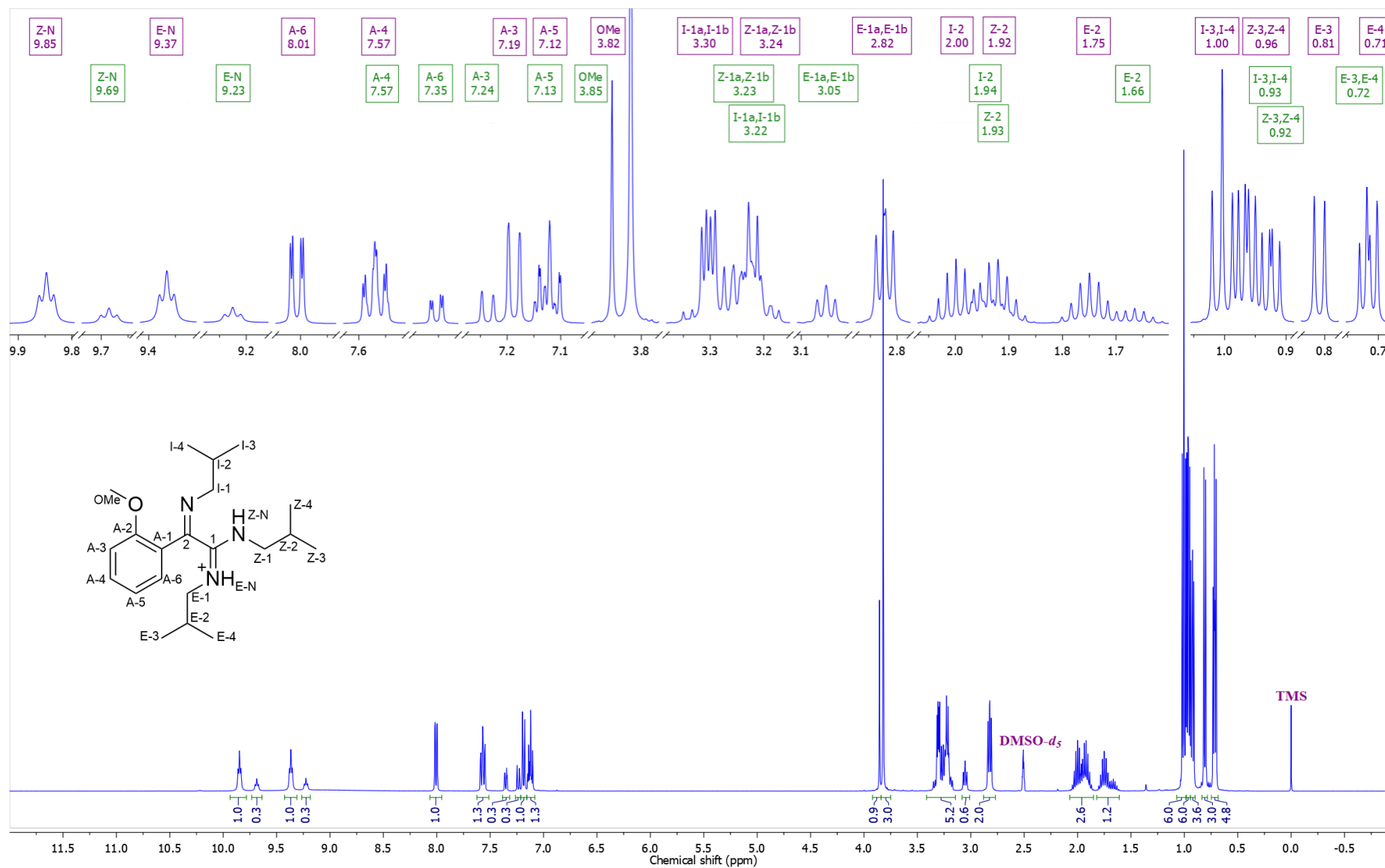
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekupovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



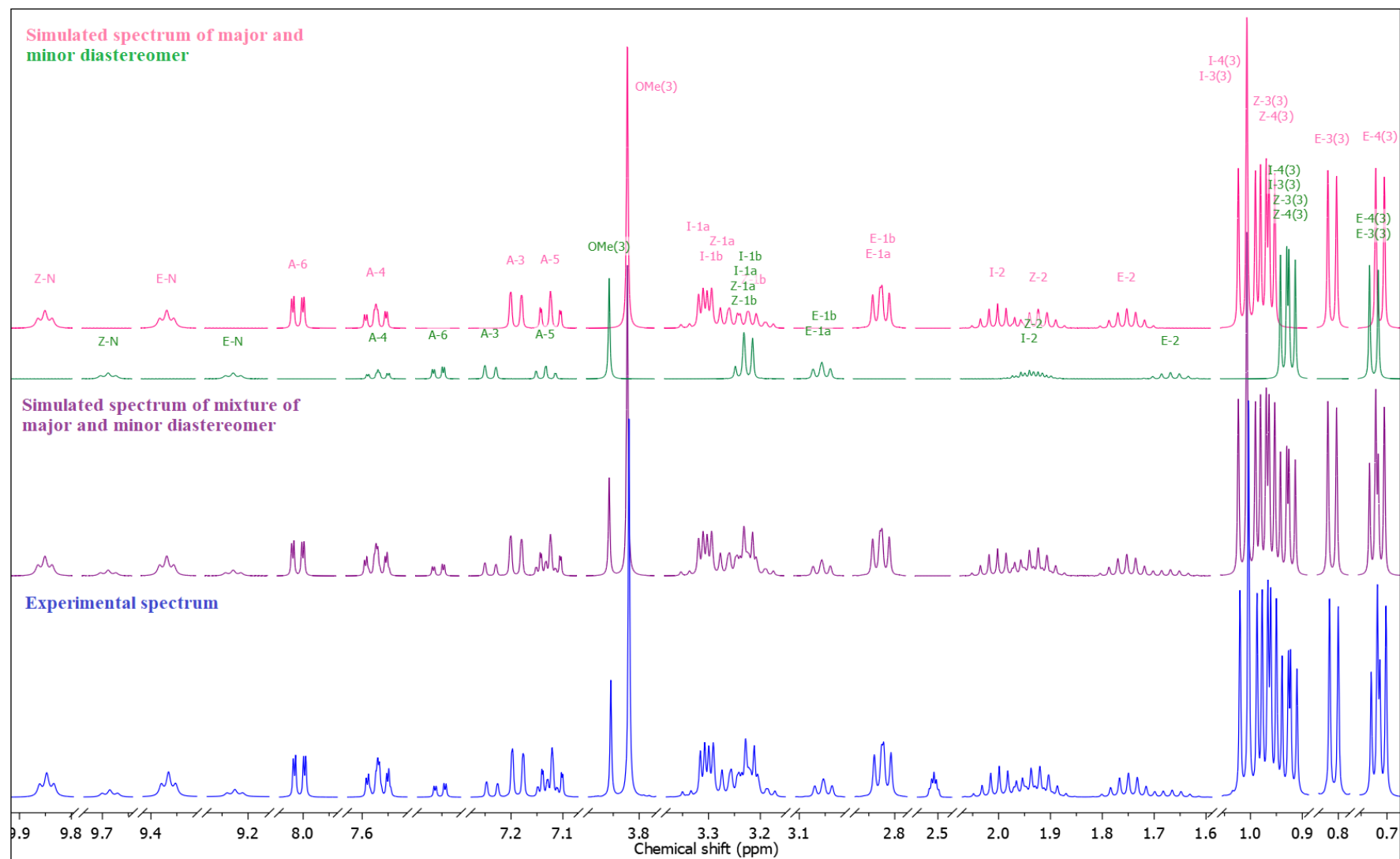
Prilog I13.4. Ključne NOESY interakcije za strukturalno određivanje protonovanog jedinjenja **I13**



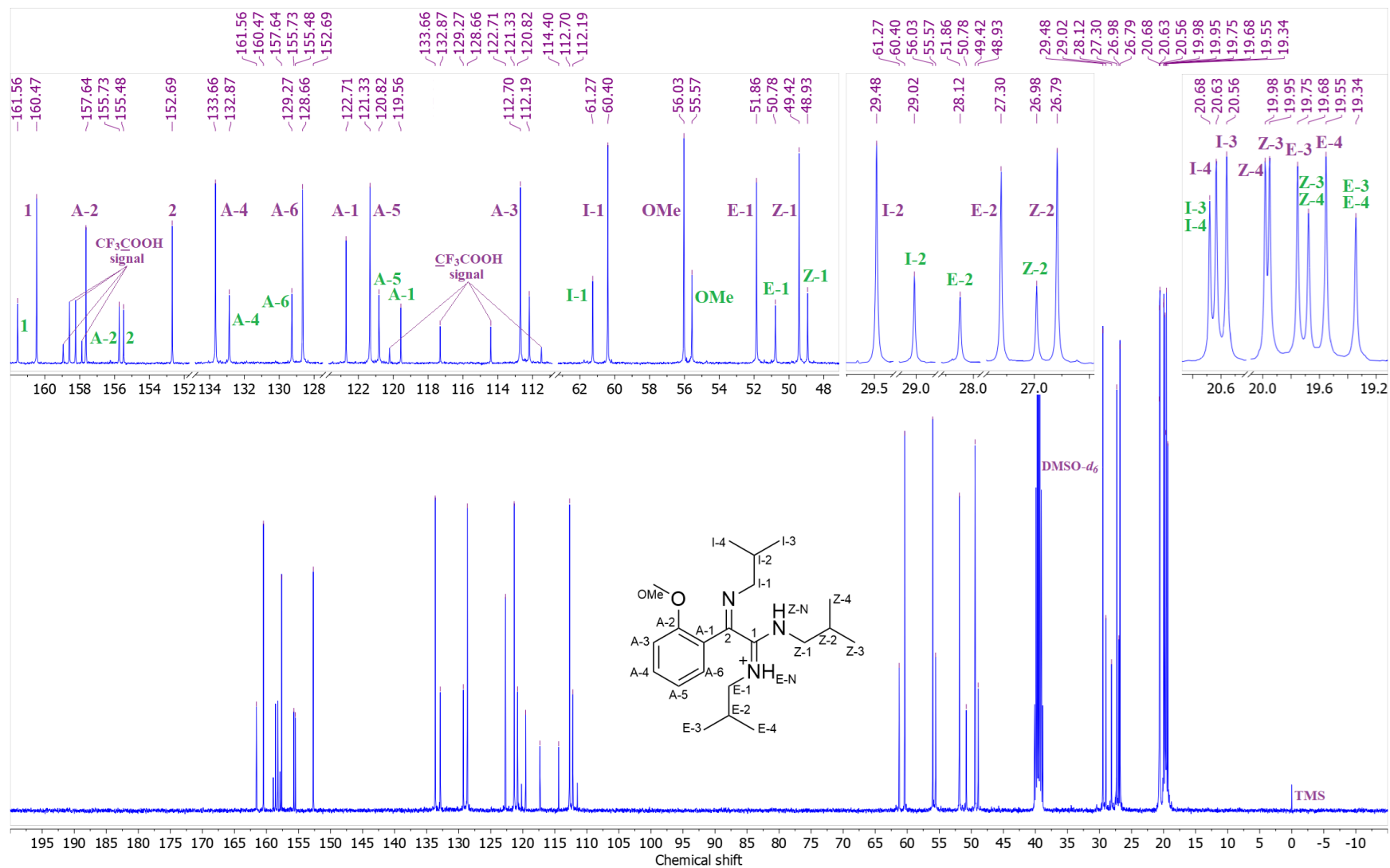
Prilog I13.5. Ključne HMBC interakcije za strukturalno određivanje protonovanog jedinjenja **I13**



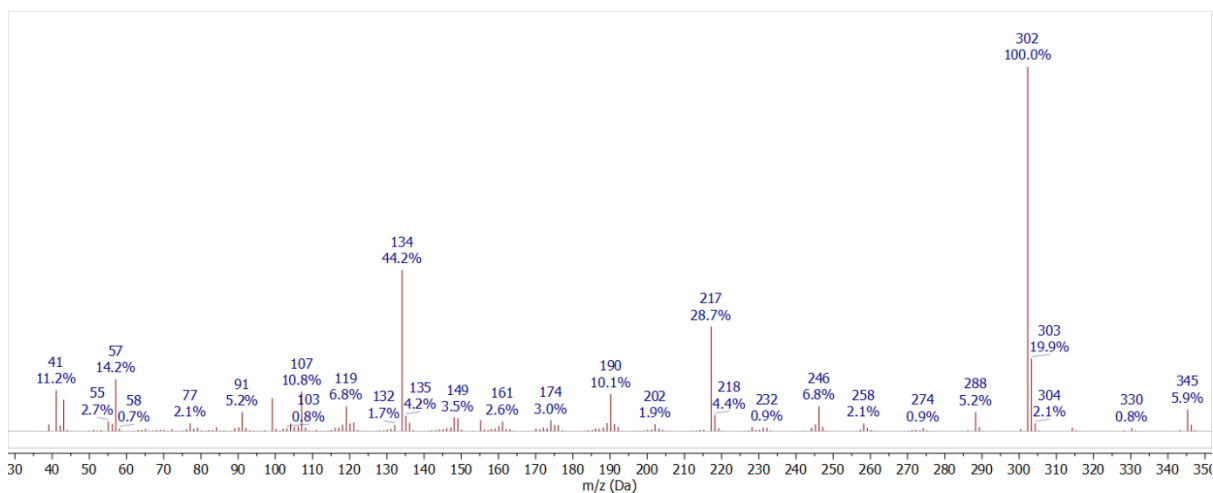
Prilog I13.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I13a** i **I13b**



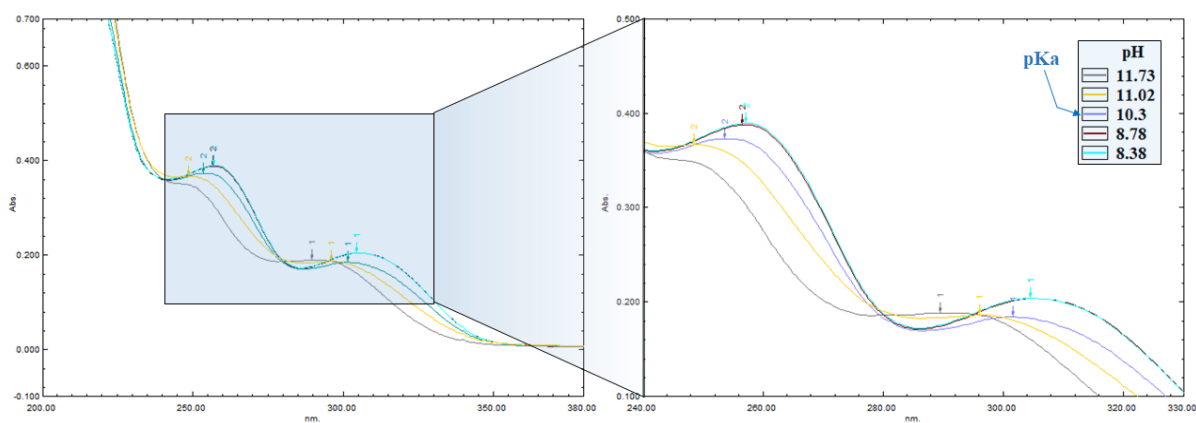
Prilog I13.7. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I13a** (roze linija) i **I13b** (zelena linija); sredina: suma simuliranih spektara protonovanih jedinjenja **I13a** i **I13b** (ljubičasta linija); dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar smeše protonovanih jedinjenja **I13a** i **I13b**



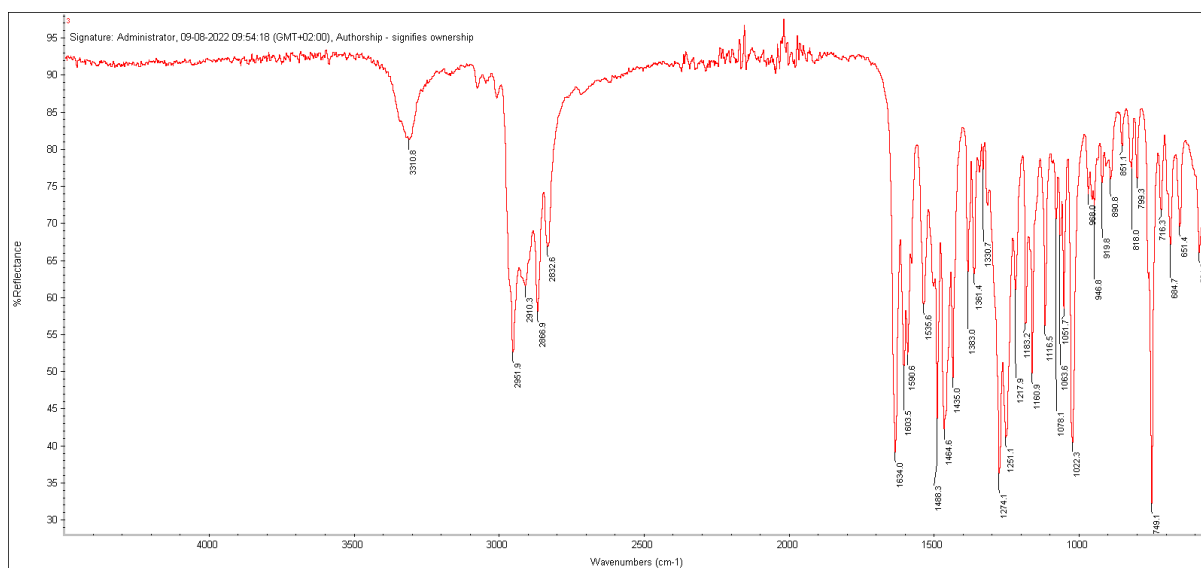
Prilog I13.8. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I13a** i **I13b**



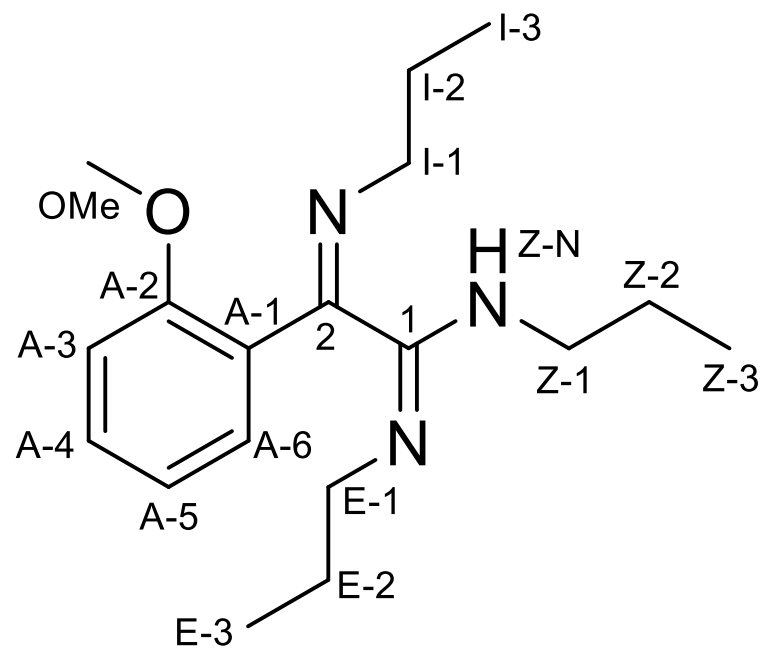
Prilog I13.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I13a** i **I13b**



Prilog I13.10. UV-Vis spektar smeše jedinjenja **I13a** i **I13b** u opsegu pH 8,38 – 11,73



Prilog I13.11. FT-IR spektar (ATR) smeše jedinjenja **I13a** i **I13b**



Prilog I14.1. Struktura i numeracija atoma
 (1*E*,2*Z*)-2-(2-metoksifenil)-*N,N'*-dipropil-2-(propilimino)acetimidamida (**I14a** i **I14b**)

Prilog I14.2. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I14a** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

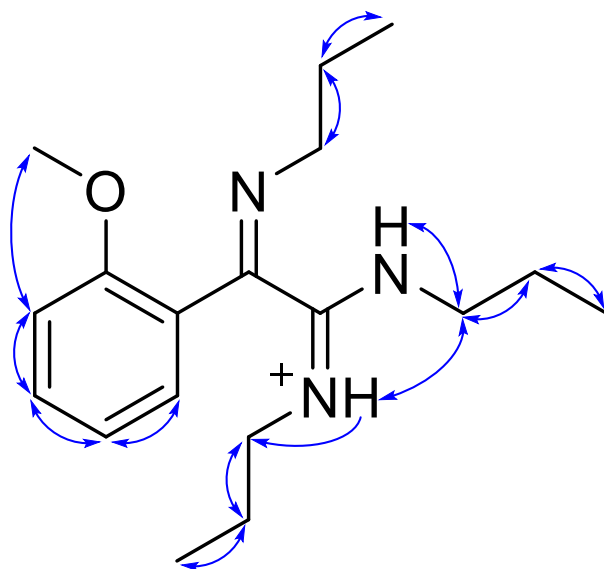
Pozicija	δ_H (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_C	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	159,82	/	/
2	/	152,74	/	/
A-1	/	122,70	/	/
A-2	/	157,68	/	/
A-3	7,1846 (ddd, ³ J _{A-3,A-4} = 8,4, ⁴ J _{A-3,A-5} = 1,0, ⁵ J _{A-3,A-6} = 0,3, 1 H)	112,74	A-1, A-5	A-4
A-4	7,5598 (ddd, ³ J _{A-3,A-4} = 8,4, ³ J _{A-4,A-5} = 7,3, ⁴ J _{A-4,A-6} = 1,8, 1 H)	133,60	A-2, A-6	A-3, A-5
A-5	7,1042 (ddd, ³ J _{A-5,A-6} = 7,9, ³ J _{A-4,A-5} = 7,3, ⁴ J _{A-3,A-5} = 1,0, 1 H)	121,28	A-1, A-3	A-4, A-6, E-N
A-6	7,9782 (ddd, ³ J _{A-5,A-6} = 7,9, ⁴ J _{A-4,A-6} = 1,8, ⁵ J _{A-3,A-6} = 0,3, 1 H)	128,75	2, A-4, A-6	A-5
OMe	3,8192 (s, 3 H)	55,94	/	/
I-1a	3,4665 (dddq, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,4, ³ J _{I-1a,I-2b} = 7,5, ³ J _{I-1a,I-2a} = 6,5, ⁴ J _{I-1a,I-3} = 0,3, 1 H)	54,68	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-1b	3,4383 (dddq, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,4, ³ J _{I-1b,I-2a} = 7,0, ³ J _{I-1b,I-2b} = 6,5, ⁴ J _{I-1b,I-3} = 0,3, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-2a	1,7360 (dddq, ² J _{I-2a,I-2b} = -13,5, ³ J _{I-1b,I-2a} = 7,5, ³ J _{I-2a,I-3} = 7,3, ³ J _{I-1a,I-2a} = 6,5, 1 H)	23,54	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-2b	1,7145 (dddq, ² J _{I-2a,I-2b} = -13,5, ³ J _{I-1a,I-2b} = 7,0, ³ J _{I-2b,I-3} = 7,3, ³ J _{I-1b,I-2b} = 6,5, 1 H)		I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-3	0,9821 (dddd, ³ J _{I-2a,I-3} = ³ J _{I-2b,I-3} = 7,3, ⁴ J _{I-1a,I-3} = ⁴ J _{I-1b,I-3} = 0,3, 3 H)	11,95	I-1, I-2	I-1a, I-1b, I-2a, I-2b
E-N	9,6430 (dddd, ³ J _{E-N,E-1b} = 5,8, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,5, ³ J _{E-N,E-2a} = ³ J _{E-N,E-2b} = 0,3, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-6
E-1a	3,0414 (ddddq, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,6, ³ J _{E-1a,E-2b} = 8,7, ³ J _{E-1a,E-2a} = 6,5, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,5, ⁴ J _{E-1a,E-3} = 0,3, 1 H)	46,43	1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1b	2,9870 (ddddq, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,6, ³ J _{E-1b,E-2a} = 8,5, ³ J _{E-1b,E-2b} = 6,0, ³ J _{E-N,E-1b} = 5,8, ⁴ J _{E-1b,E-3} = 0,3, 1 H)		1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-2a	1,4790 (dddq, ² J _{E-2a,E-2b} = -13,5, ³ J _{E-1b,E-2a} = 8,5, ³ J _{E-2a,E-3} = 7,3, ³ J _{E-1a,E-2a} = 6,5, 1 H)	21,68	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2b	1,4320 (dddq, ² J _{E-2a,E-2b} = -13,5, ³ J _{E-1a,E-2b} = 8,7, ³ J _{E-2b,E-3} = 7,3, ³ J _{E-1b,E-2b} = 6,0, 1 H)		E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-3	0,7432 (dddd, ³ J _{E-2a,E-3} = ³ J _{E-2b,E-3} = 7,3, ⁴ J _{E-1a,E-3} = ⁴ J _{E-1b,E-3} = 0,3, 3 H)	10,84	E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-N
Z-N	9,8333 (dddd, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 6,2, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,0, ³ J _{Z-N,Z-2a} = ³ J _{Z-N,Z-2b} = 0,3, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3
Z-1a	3,3660 (ddddq, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1a,Z-2b} = 8,2, ³ J _{Z-1a,Z-2a} = 6,1, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,0, ⁴ J _{Z-1a,Z-3} = 0,3, 1 H)	43,66	1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-1b	3,3470 (ddddq, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1b,Z-2a} = 8,2, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 6,2, ³ J _{Z-1b,Z-2b} = 6,1, ⁴ J _{Z-1b,Z-3} = 0,3, 1 H)		1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2a	1,6240 (dddq, ² J _{Z-2a,Z-2b} = -13,6, ³ J _{Z-1b,Z-2a} = 8,2, ³ J _{Z-2a,Z-3} = 7,3, ³ J _{Z-1a,Z-2a} = 6,1, 1 H)	20,62	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2b	1,5812 (dddq, ² J _{Z-2a,Z-2b} = -13,6, ³ J _{Z-1a,Z-2b} = 8,2, ³ J _{Z-2b,Z-3} = 7,3, ³ J _{Z-1b,Z-2b} = 6,1, 1 H)		Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-3	0,9231 (dddd, ³ J _{Z-2a,Z-3} = ³ J _{Z-2b,Z-3} = 7,3, ⁴ J _{Z-1a,Z-3} = ⁴ J _{Z-1b,Z-3} = 0,3, 3 H)	11,92	Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-N

^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utajčjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

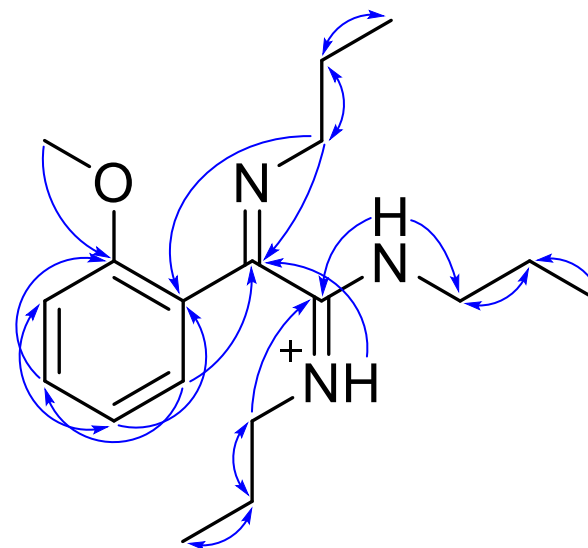
Prilog I14.3. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I14b** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Position	δ_H (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_C	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	160,17	/	/
2	/	155,27	/	/
A-1	/	119,48	/	/
A-2	/	155,99	/	/
A-3	7,2298 (ddd, ³ J _{A-3,A-4} = 8,4, ⁴ J _{A-3,A-5} = 1,0, ⁵ J _{A-3,A-6} = 0,3, 1 H)	112,14	A-1, A-5	A-4
A-4	7,5598 (ddd, ³ J _{A-3,A-4} = 8,4, ³ J _{A-4,A-5} = 7,3, ⁴ J _{A-4,A-6} = 1,8, 1 H)	132,82	A-2, A-6	A-3, A-5
A-5	7,1192 (ddd, ³ J _{A-5,A-6} = 7,7, ³ J _{A-4,A-5} = 7,3, ⁴ J _{A-3,A-5} = 1,0, 1 H)	120,78	A-1, A-3	A-4, A-6, E-N
A-6	7,3570 (ddd, ³ J _{A-5,A-6} = 7,7, ⁴ J _{A-4,A-6} = 1,8, ⁵ J _{A-3,A-6} = 0,3, 1 H)	129,52	2, A-4, A-6	A-5
OMe	3,8473 (s, 3 H)	55,67	/	/
I-1a	3,3890 (dddq, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,4, ³ J _{I-1a,I-2b} = 7,5, ³ J _{I-1a,I-2a} = 6,5, ⁴ J _{I-1a,I-3} = 0,3, 1 H)	55,56	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-1b	3,3880 (dddq, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,4, ³ J _{I-1b,I-2a} = 7,5, ³ J _{I-1b,I-2b} = 6,5, ⁴ J _{I-1b,I-3} = 0,3, 1 H)	55,56	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-2a	1,6570 (dddq, ² J _{I-2a,I-2b} = -13,5, ³ J _{I-1b,I-2a} = 7,5, ³ J _{I-2a,I-3} = 7,3, ³ J _{I-1a,I-2a} = 6,5, 1 H)	23,14	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-2b	1,6470 (dddq, ² J _{I-2a,I-2b} = -13,5, ³ J _{I-1a,I-2b} = 7,5, ³ J _{I-2b,I-3} = 7,3, ³ J _{I-1b,I-2b} = 6,5, 1 H)	23,14	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-3	0,9155 (dddd, ³ J _{I-2a,I-3} = ³ J _{I-2b,I-3} = 7,3, ⁴ J _{I-1a,I-3} = ⁴ J _{I-1b,I-3} = 0,3, 3 H)	11,95	I-1, I-2	I-1a, I-1b, I-2a, I-2b
E-N	9,4202 (dddd, ³ J _{E-N,E-1b} = 6,0, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,8, ³ J _{E-N,E-2a} = ³ J _{E-N,E-2b} = 0,3, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-6
E-1a	3,1880 (ddddq, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,5, ³ J _{E-1a,E-2a} = 9,0, ³ J _{E-1a,E-2b} = 7,5, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,8, ⁴ J _{E-1a,E-3} = 0,3, 1 H)	45,60	1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1b	3,1740 (ddddq, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,5, ³ J _{E-1b,E-2b} = 9,0, ³ J _{E-1b,E-2a} = 7,5, ³ J _{E-N,E-1b} = 6,0, ⁴ J _{E-1b,E-3} = 0,3, 1 H)	45,60	1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-2a	1,2920 (dddq, ² J _{E-2a,E-2b} = -13,6, ³ J _{E-1a,E-2a} = 9,0, ³ J _{E-1b,E-2a} = 7,5, ³ J _{E-2a,E-3} = 7,3, 1 H)	22,53	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2b	1,2760 (dddq, ² J _{E-2a,E-2b} = -13,6, ³ J _{E-1b,E-2b} = 9,0, ³ J _{E-1a,E-2b} = 7,5, ³ J _{E-2b,E-3} = 7,3, 1 H)	22,53	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-3	0,6836 (dddd, ³ J _{E-2a,E-3} = ³ J _{E-2b,E-3} = 7,3, ⁴ J _{E-1a,E-3} = ⁴ J _{E-1b,E-3} = 0,3, 3 H)	10,56	E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-N
Z-N	9,7410 (dddd, ³ J _{Z-N,Z-1b} = ³ J _{Z-N,Z-1a} = 6,0, ³ J _{Z-N,Z-2a} = ³ J _{Z-N,Z-2b} = 0,3, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3
Z-1a	3,3400 (ddddq, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,6, ³ J _{Z-1a,Z-2b} = 8,5, ³ J _{Z-1a,Z-2a} = 5,9, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 6,0, ⁴ J _{Z-1a,Z-3} = 0,3, 1 H)	43,55	1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-1b	3,3100 (ddddq, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,6, ³ J _{Z-1b,Z-2a} = 8,5, ³ J _{Z-1b,Z-2b} = 6,2, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 6,0, ⁴ J _{Z-1b,Z-3} = 0,3, 1 H)	43,55	1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2a	1,6250 (dddq, ² J _{Z-2a,Z-2b} = -13,5, ³ J _{Z-1b,Z-2a} = 8,5, ³ J _{Z-2a,Z-3} = 7,3, ³ J _{Z-1a,Z-2a} = 5,9, 1 H)	20,62	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2b	1,6100 (dddq, ² J _{Z-2a,Z-2b} = -13,5, ³ J _{Z-1a,Z-2b} = 8,5, ³ J _{Z-2b,Z-3} = 7,3, ³ J _{Z-1b,Z-2b} = 6,2, 1 H)	20,62	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-3	0,8963 (dddd, ³ J _{Z-2a,Z-3} = ³ J _{Z-2b,Z-3} = 7,3, ⁴ J _{Z-1a,Z-3} = ⁴ J _{Z-1b,Z-3} = 0,3, 3 H)	11,02	Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-N

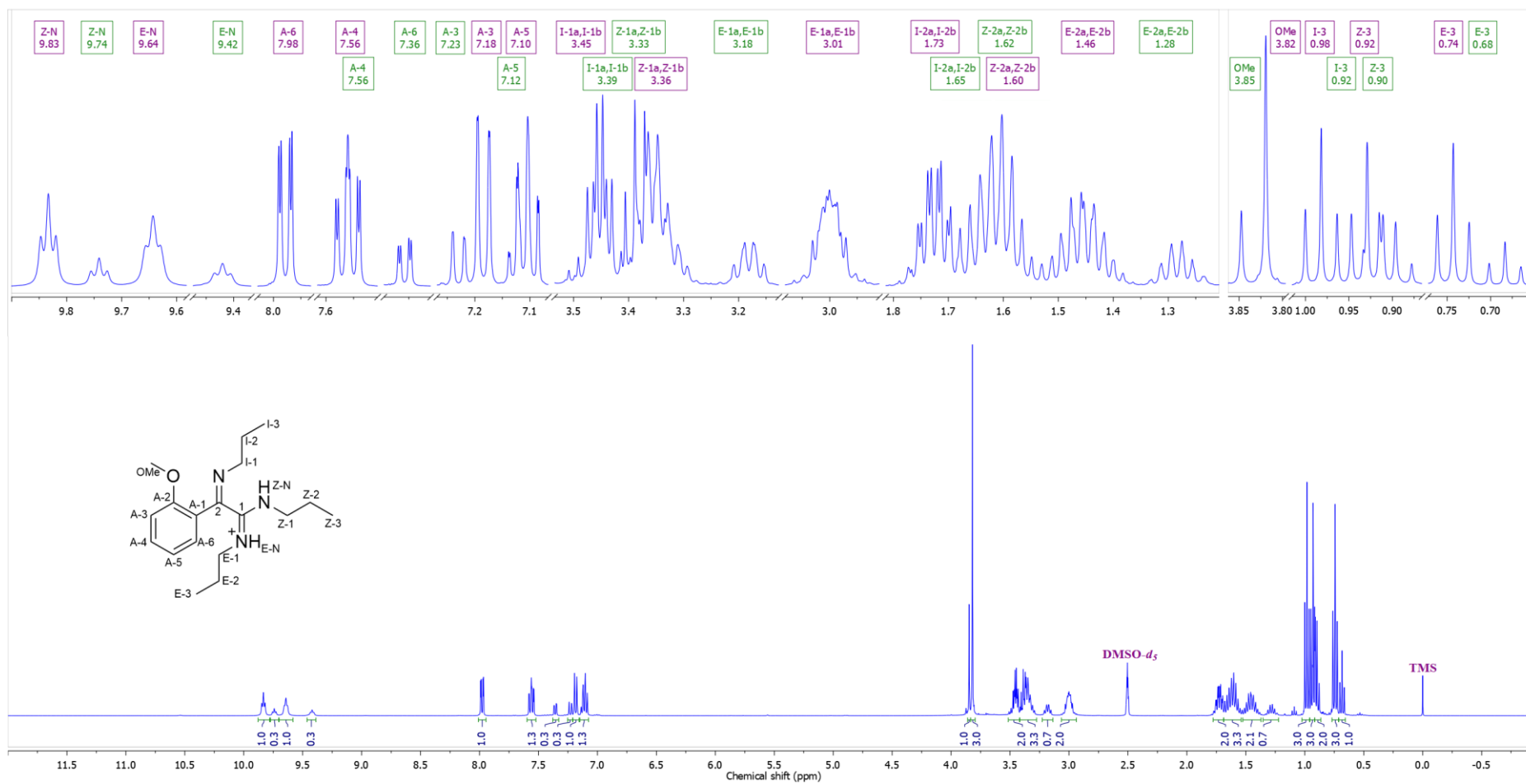
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane korsteći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



Prilog I14.4. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I14**

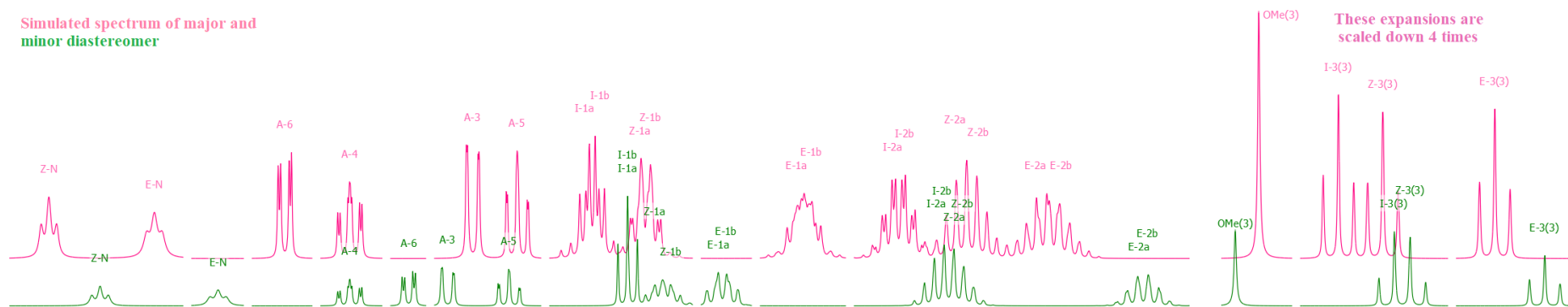


Prilog I14.5. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I14**

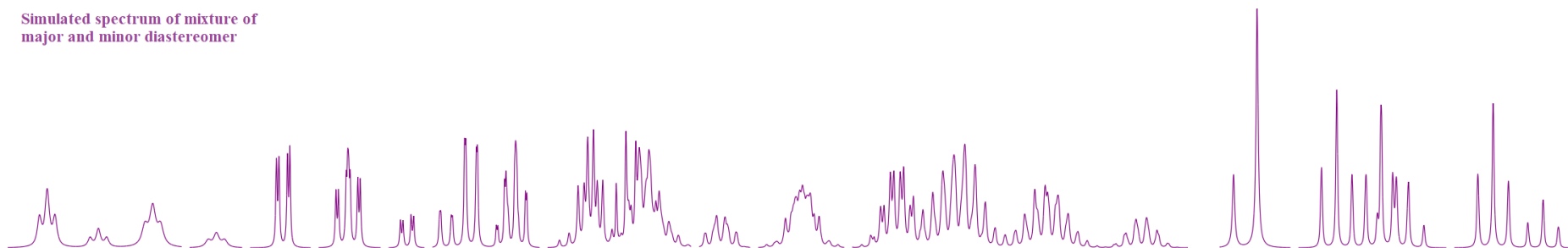


Prilog I14.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I14a** i **I14b**

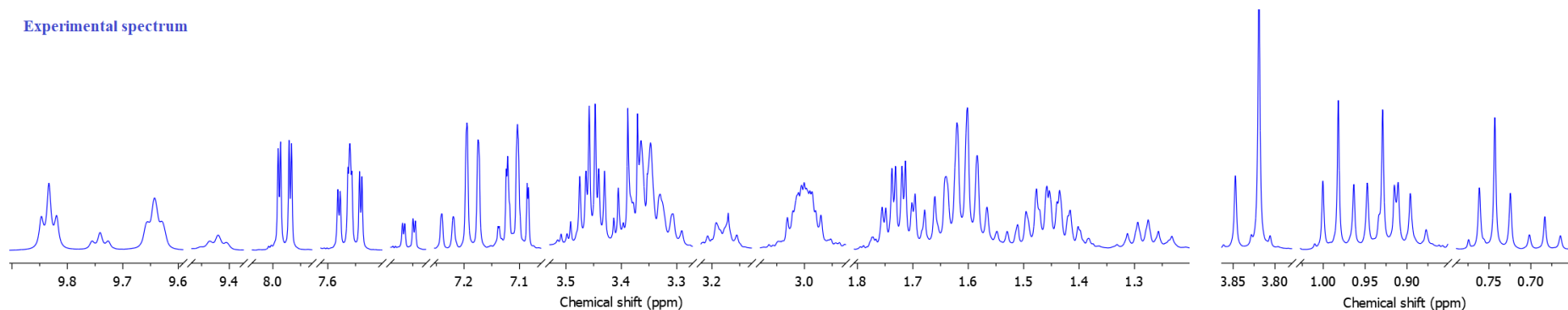
Simulated spectrum of major and minor diastereomer



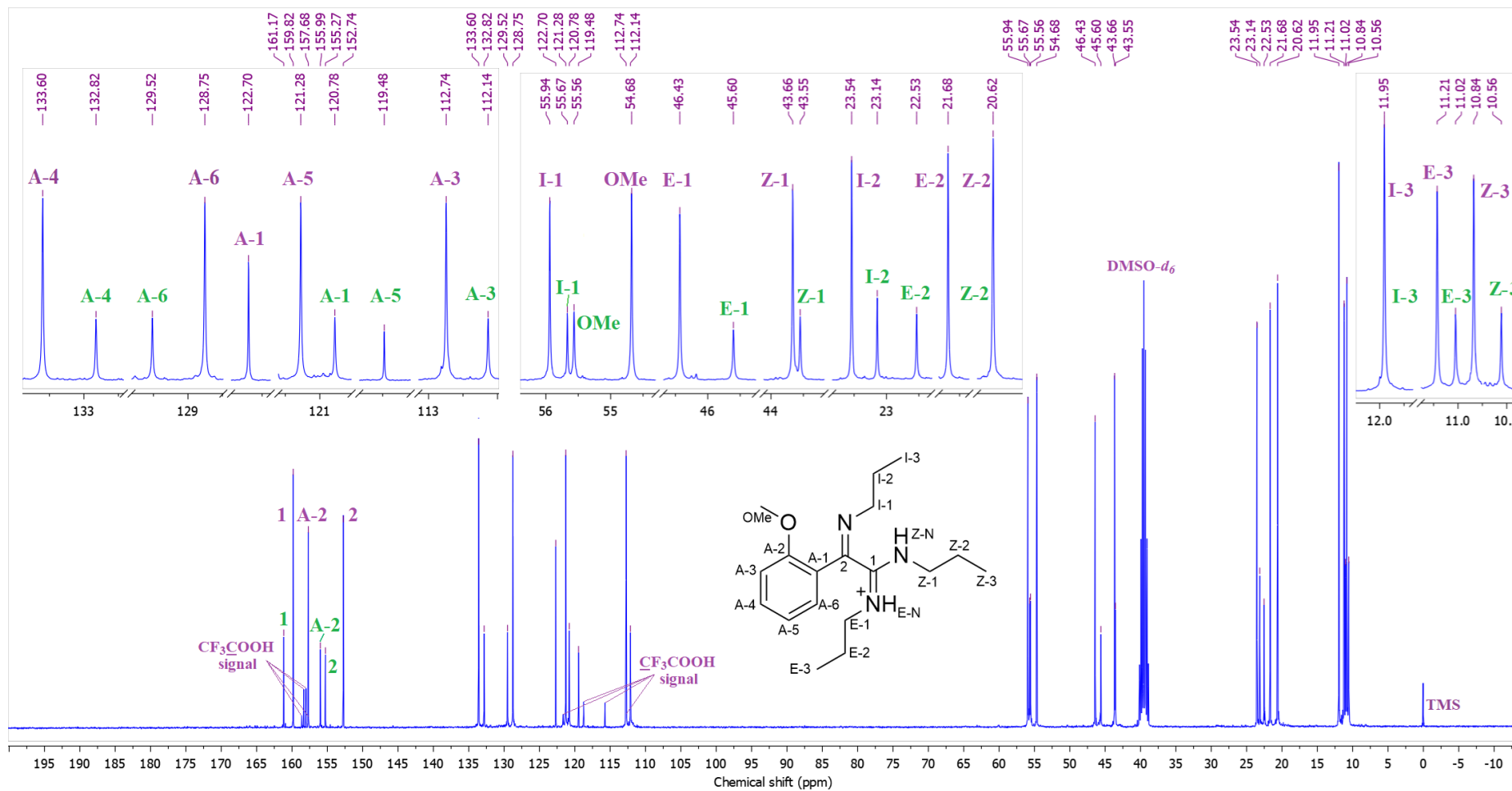
Simulated spectrum of mixture of major and minor diastereomer



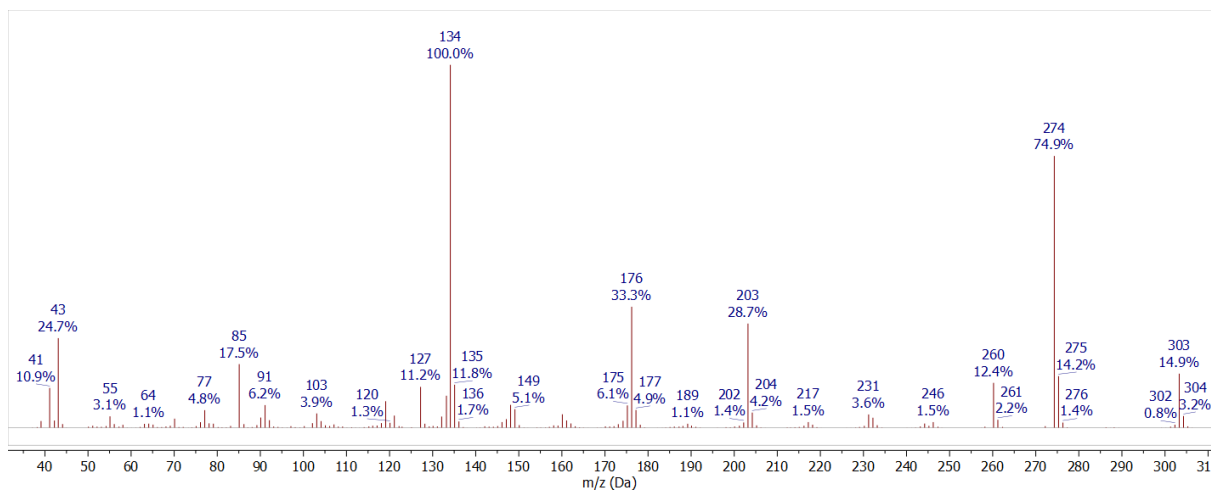
Experimental spectrum



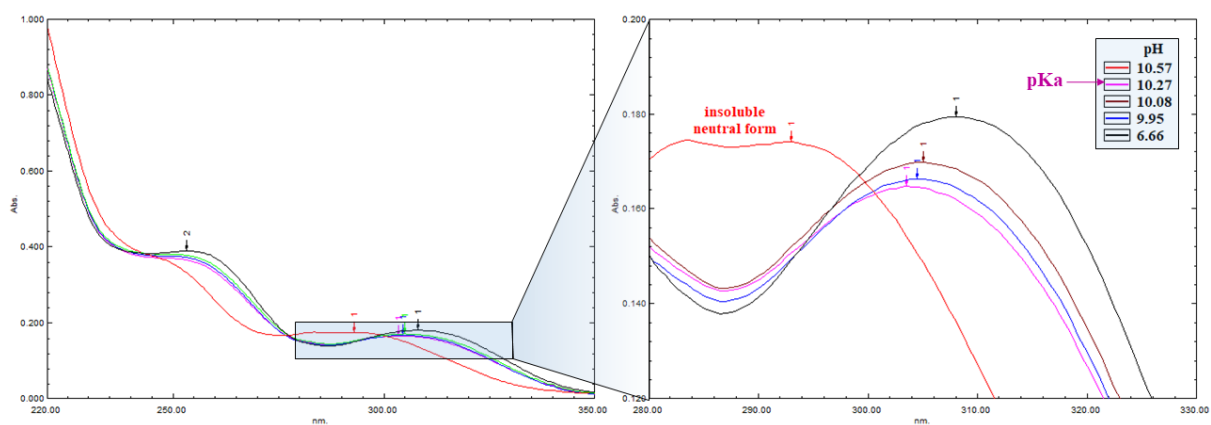
Prilog I14.7. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I14a** (roze linija) i **I14b** (zelena linija); sredina: suma simuliranih spektara protonovanih jedinjenja **I14a** i **I14b** (ljubičasta linija); dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar smeše protonovanih jedinjenja **I14a** i **I14b**



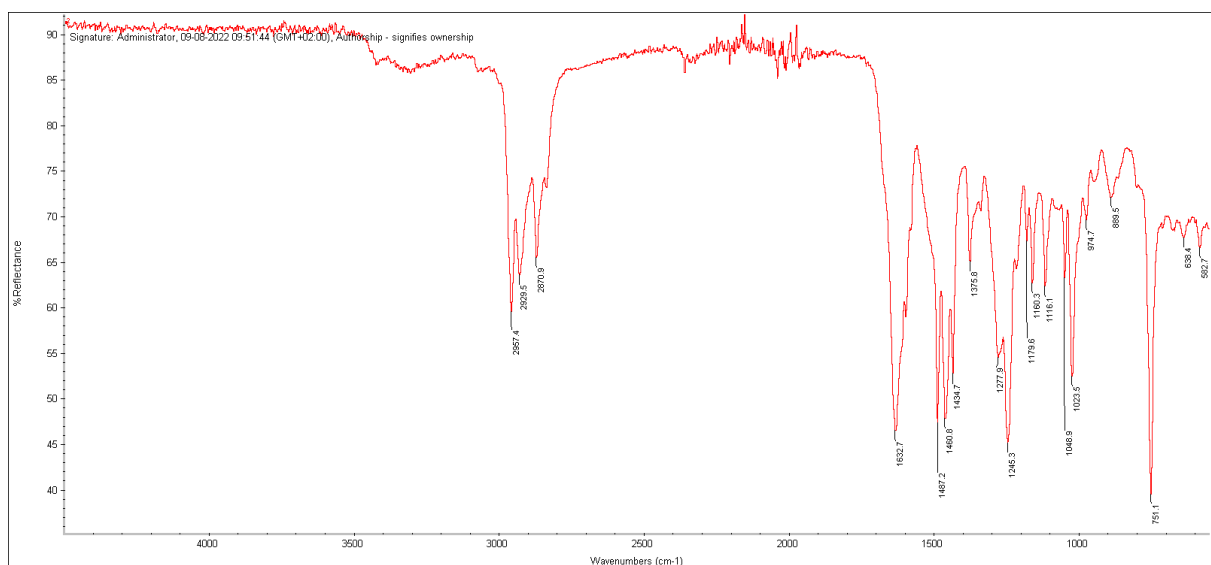
Prilog I14.8. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I14a** i **I14b**



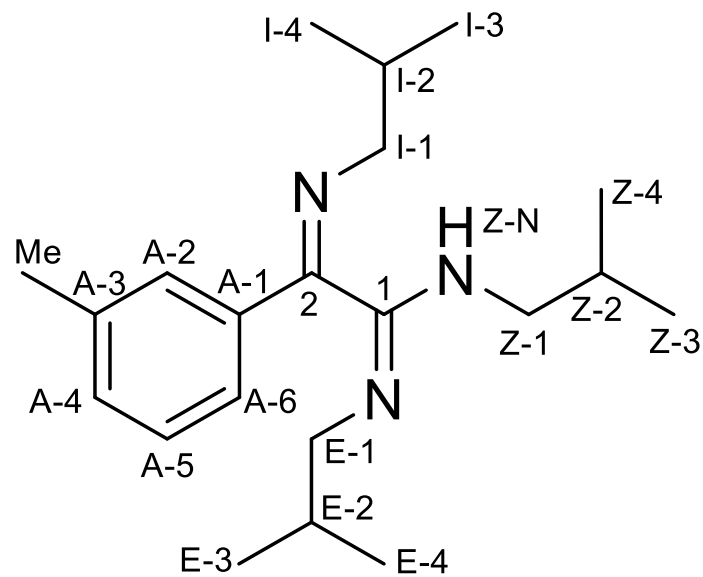
Prilog I14.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I14a** i **I14b**



Prilog I14.10. UV spektar smeše jedinjenja **I14a** i **I14b** u oblasti pH 6,66 – 10,57



Prilog I14.11. FT-IR spektar (ATR) smeše jedinjenja **I14a** i **I14b**

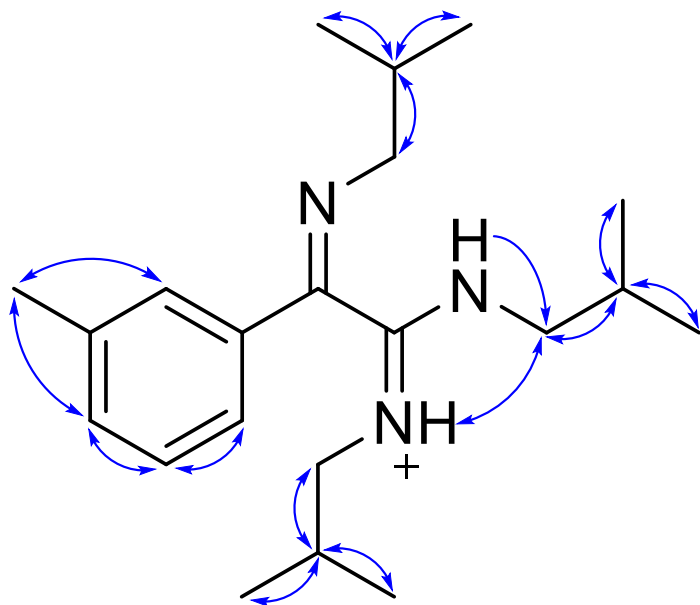


Prilog I15.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(*m*-tolil)acetimidamida (**I15**)

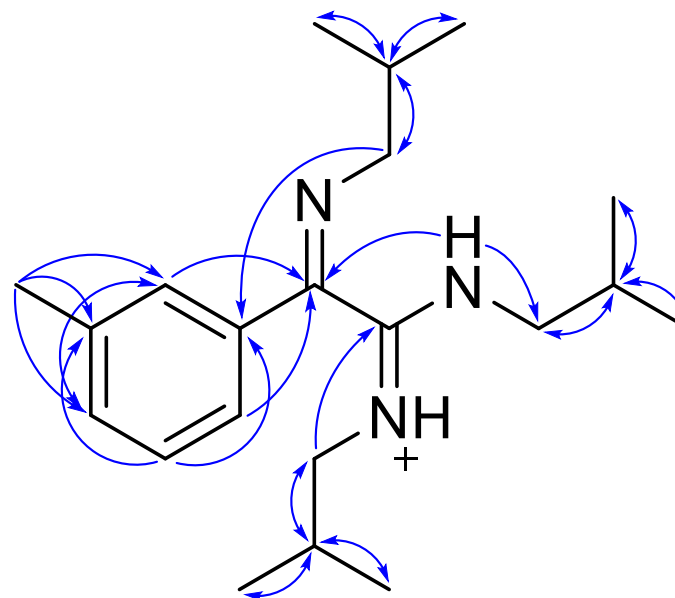
Prilog I15.2. Tabela ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I15** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

pozicija	δ_{H} (m, <i>J</i> (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	158,82	/	/
2	/	154,92	/	/
A-1	/	133,61	/	/
A-2	7,6133 (tdd, $^4J_{\text{A-2,A-4}} = 1,8$, $^4J_{\text{A-2,A-6}} = 1,6$, $^5J_{\text{A-2,A-5}} = 0,4$, 1 H)	127,04	2, A-4, A-6, Me	Me
A-3	/	138,66	/	/
A-4	7,4250 (ddd, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 8,3$, $^4J_{\text{A-2,A-4}} = 1,8$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 0,9$, 1 H)	132,77	A-2, A-6, Me	Me
A-5	7,4458 (ddd, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 8,3$, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,7$, $^5J_{\text{A-2,A-5}} = 0,4$, 1 H)	129,14	A-1, A-3	A-6
A-6	7,5473 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,7$, $^4J_{\text{A-2,A-6}} = 1,6$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 0,9$, 1 H)	124,26	2, A-4, A-6	A-5
Me	2,3845 (s, 3 H)	20,96	A-2, A-3, A-4	A-2, A-4
I-1a	3,3113 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	61,44	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2819 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9770 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,44	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0381 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,96	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0145 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,67	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,9495 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,1$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,1$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9222 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,1$, 1 H)	52,20	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7792 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,1$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8137 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,6$, 1 H)	27,34	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7924 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,6$, 3 H)	19,73	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7008 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,6$, 3 H)	19,68	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,1921 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,6$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,5$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3885 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,5$, 1 H)	49,60I	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3615 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,6$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	2,0145 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,91	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9851 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,96	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9776 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,91	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

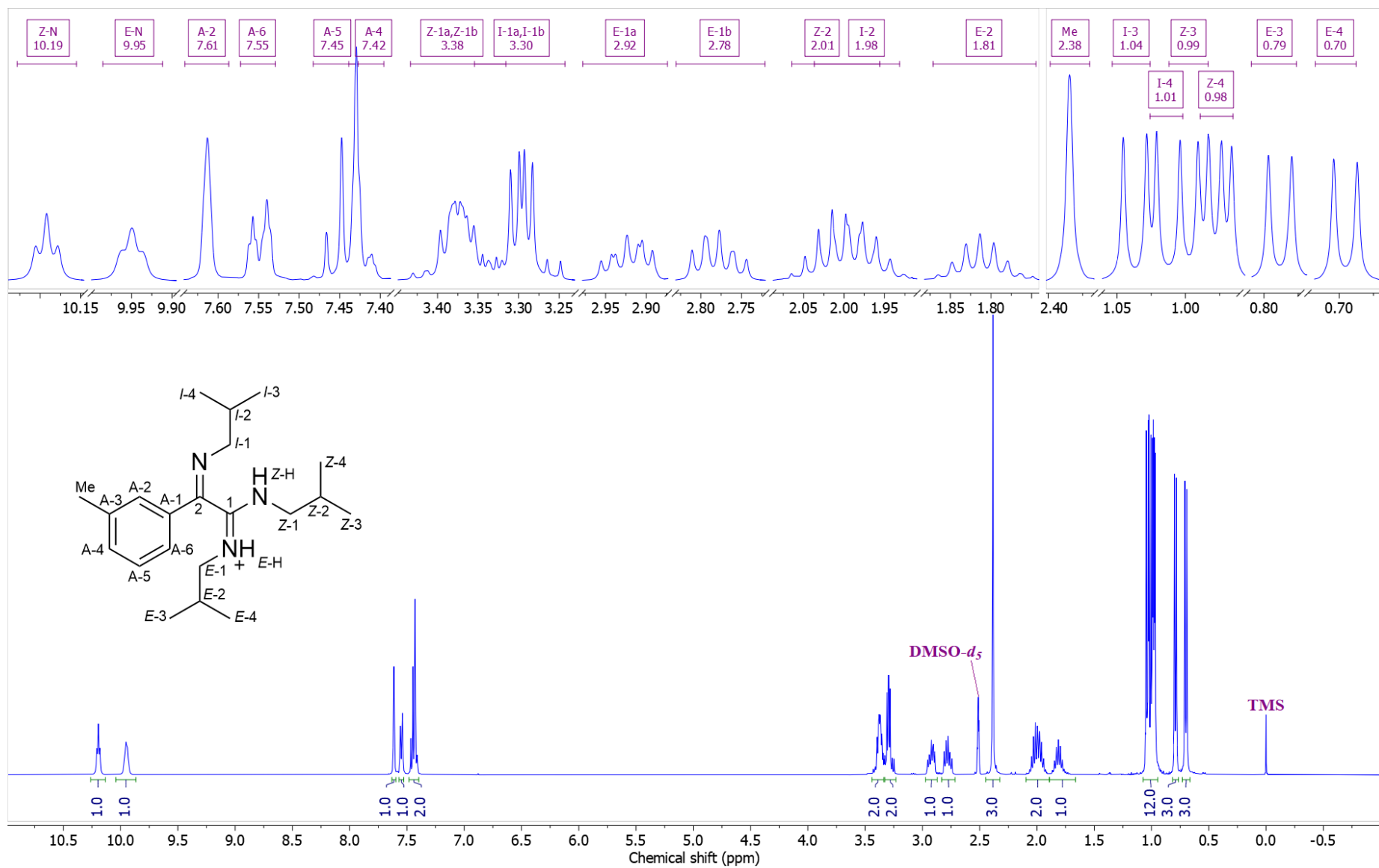
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



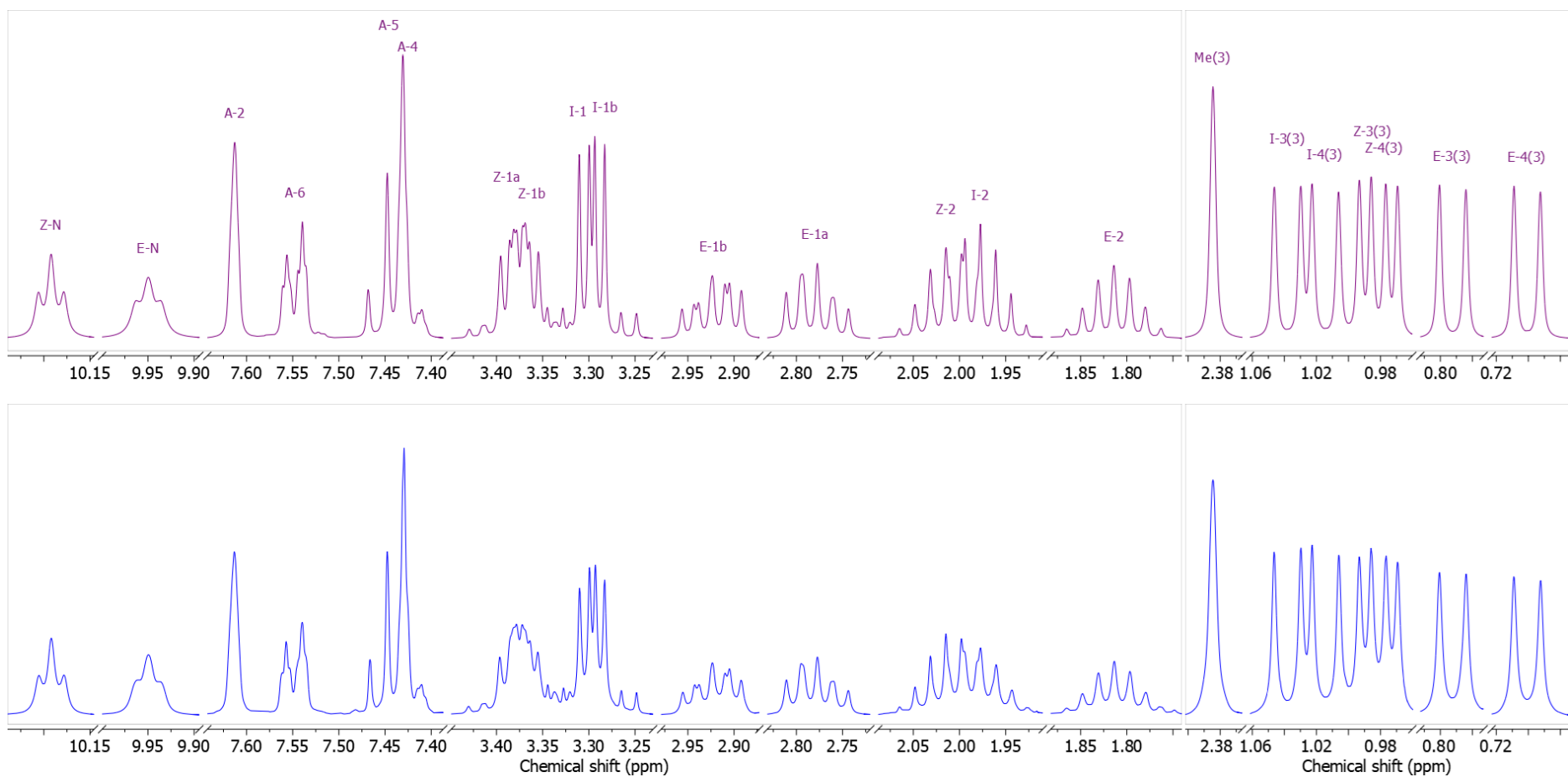
Prilog I15.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I15**



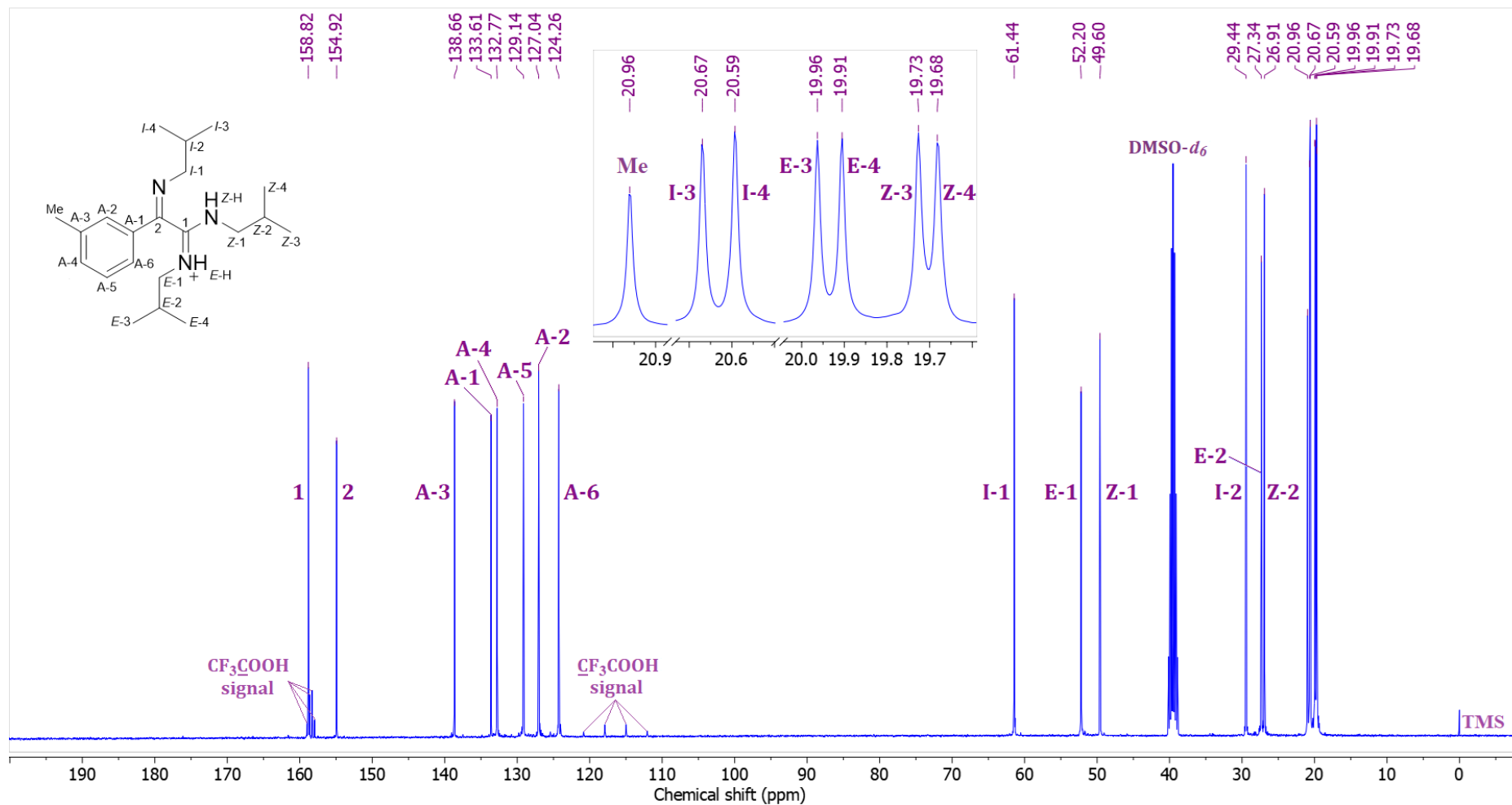
Prilog I15.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I15**



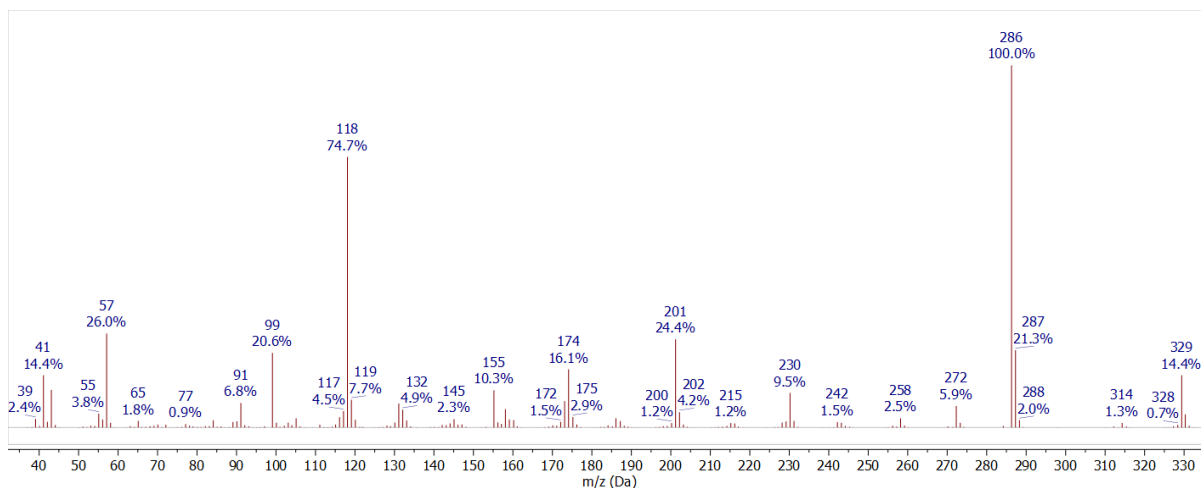
Prilog I15.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **115**



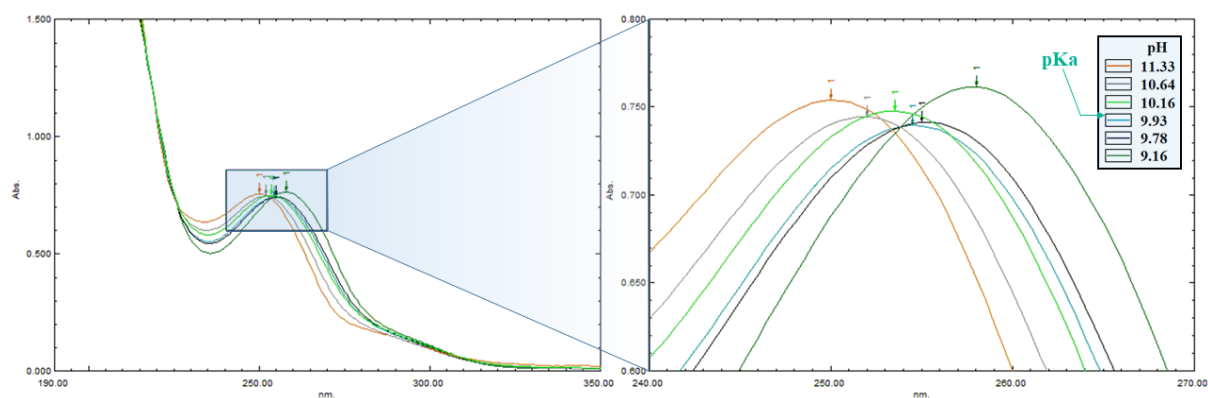
Prilog I15.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **115**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **115**



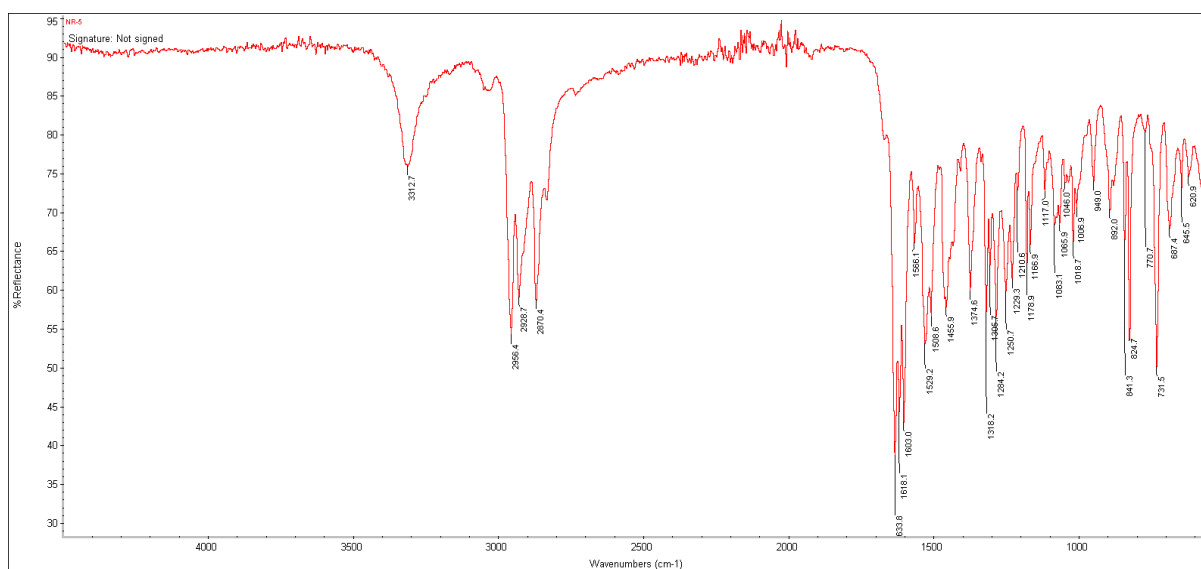
Prilog I15.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I15**



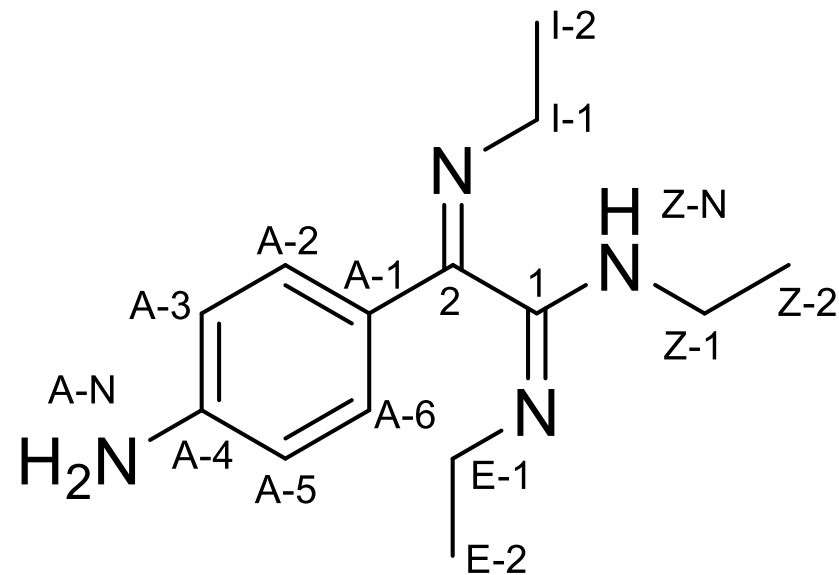
Prilog I15.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I15**



Prilog I15.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I15** u opsegu pH 9,16 – 11,33



Prilog I15.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I15**



Prilog I16.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-2-(4-aminofenil)-*N,N'*-dietil-2-(etylimino)acetimidamida (**I16**)

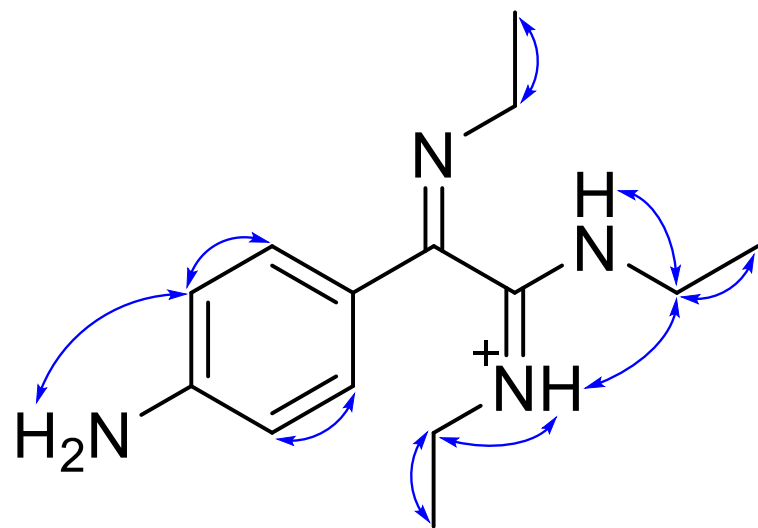
Prilog I16.2. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I16** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ _H (m, J (Hz), Integral) ^a	δ _C	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,27	/	/
2	/	154,02	/	/
A-1	/	120,17	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,4460 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,58	1, A-3/A-5	A-3/A-5, E-1a, E-1b, E-2
A-3/A-5 (BB')	6,6424 (m, AA'BB', 2 H) ^b	113,49	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6, A-N
A-4	/	152,47	/	/
A-N	5,47 (broad signal, 2 H)	/	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,4190 (dq, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,4, ³ J _{I-1a,I-2} = 7,2, 1 H)	47,85	2, A-1, I-2	I-2
I-1b	3,3770 (dq, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,4, ³ J _{I-1b,I-2} = 7,2, 1 H)		2, A-1, I-2	I-2
I-2	1,2641 (dd, ³ J _{I-1a,I-2} ≈ ³ J _{I-1b,I-2} = 7,2, 3 H)	15,82	I-1, I-2	I-1a, I-1b
E-N	9,7651 (dd, ³ J _{E-N,E-1b} = 5,2, ³ J _{E-N,E-1a} = 4,6, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, Z-1a, Z-1b, Z-2, A-2, A-6
E-1a	3,1305 (dq, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,6, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,2, ³ J _{E-N,E-1a} = 4,6, 1 H)	39,98	1, E-2	A-2/A-6, E-N, E-2
E-1b	3,0633 (dq, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,6, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,2, ³ J _{E-N,E-1b} = 5,2, 1 H)		1, E-2	A-2/A-6, E-N, E-2
E-2	1,0531 (dd, ³ J _{E-1a,E-2} ≈ ³ J _{E-1b,E-2} = 7,2, 3 H)	14,55	E-1, E-2	E-1a, E-1b
Z-N	9,9937 (dd, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,5, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 4,6, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2, A-2, A-6
Z-1a	3,4765 (dq, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,8, ³ J _{Z-1a,Z-2} = 7,2, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 5,5, 1 H)	37,15	1, Z-2	Z-N, Z-2
Z-1b	3,4675 (dq, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,8, ³ J _{Z-1b,Z-2} = 7,2, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 4,6, 1 H)		1, Z-2	Z-N, Z-2
Z-2	1,2263 (dd, ³ J _{Z-1a,Z-2} ≈ ³ J _{Z-1b,Z-2} = 7,2, 3 H)	12,85	Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b

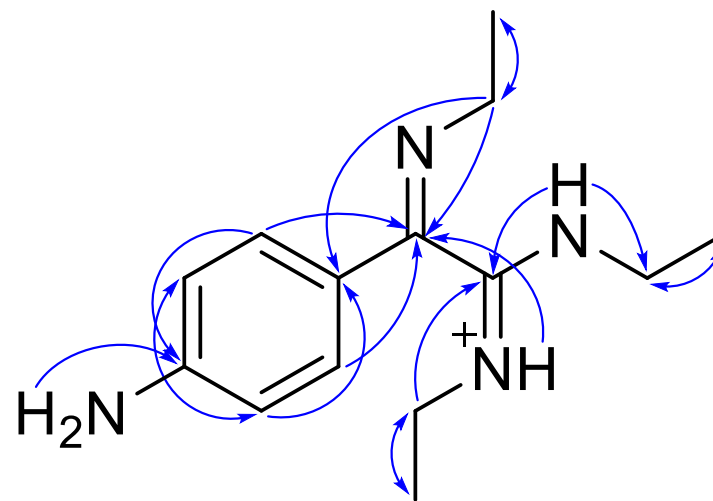
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju.

^b(³J_{AB/A'B'} = 8,4, ⁴J_{BB'} = 2,2, ⁴J_{AA'} = 2,1, ⁵J_{AB'/A'B} = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama.

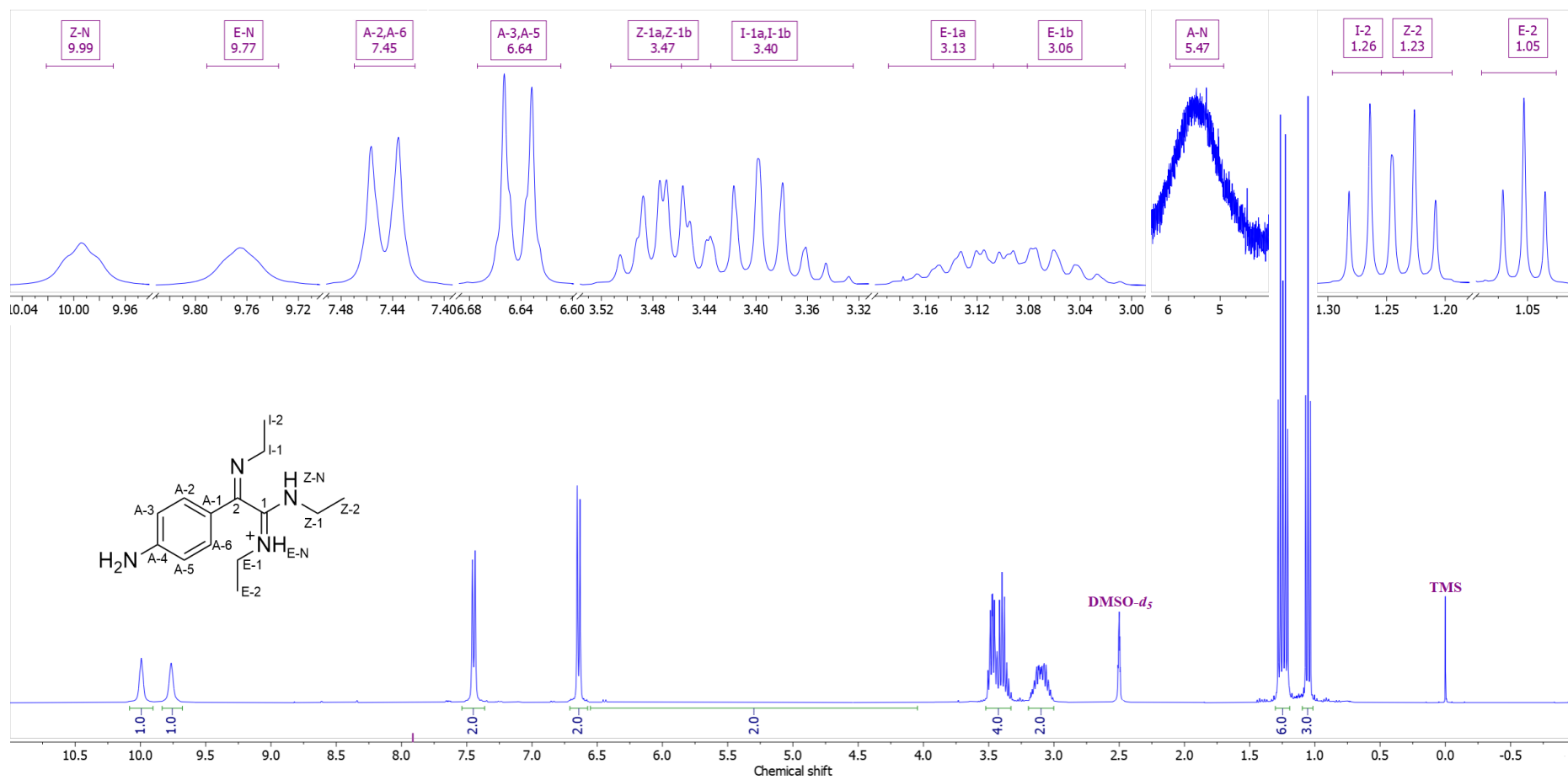
^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



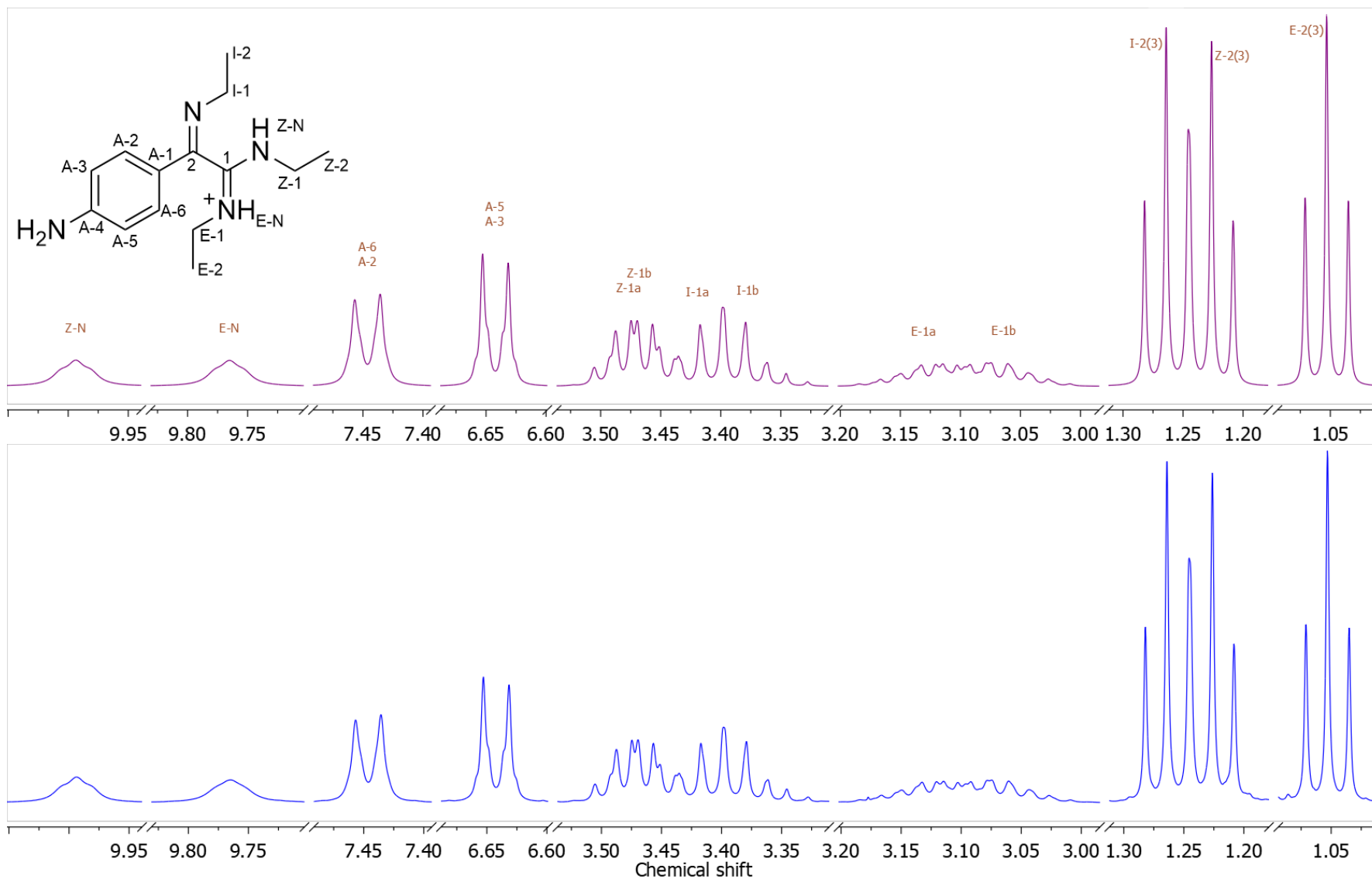
Prilog I16.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I16**



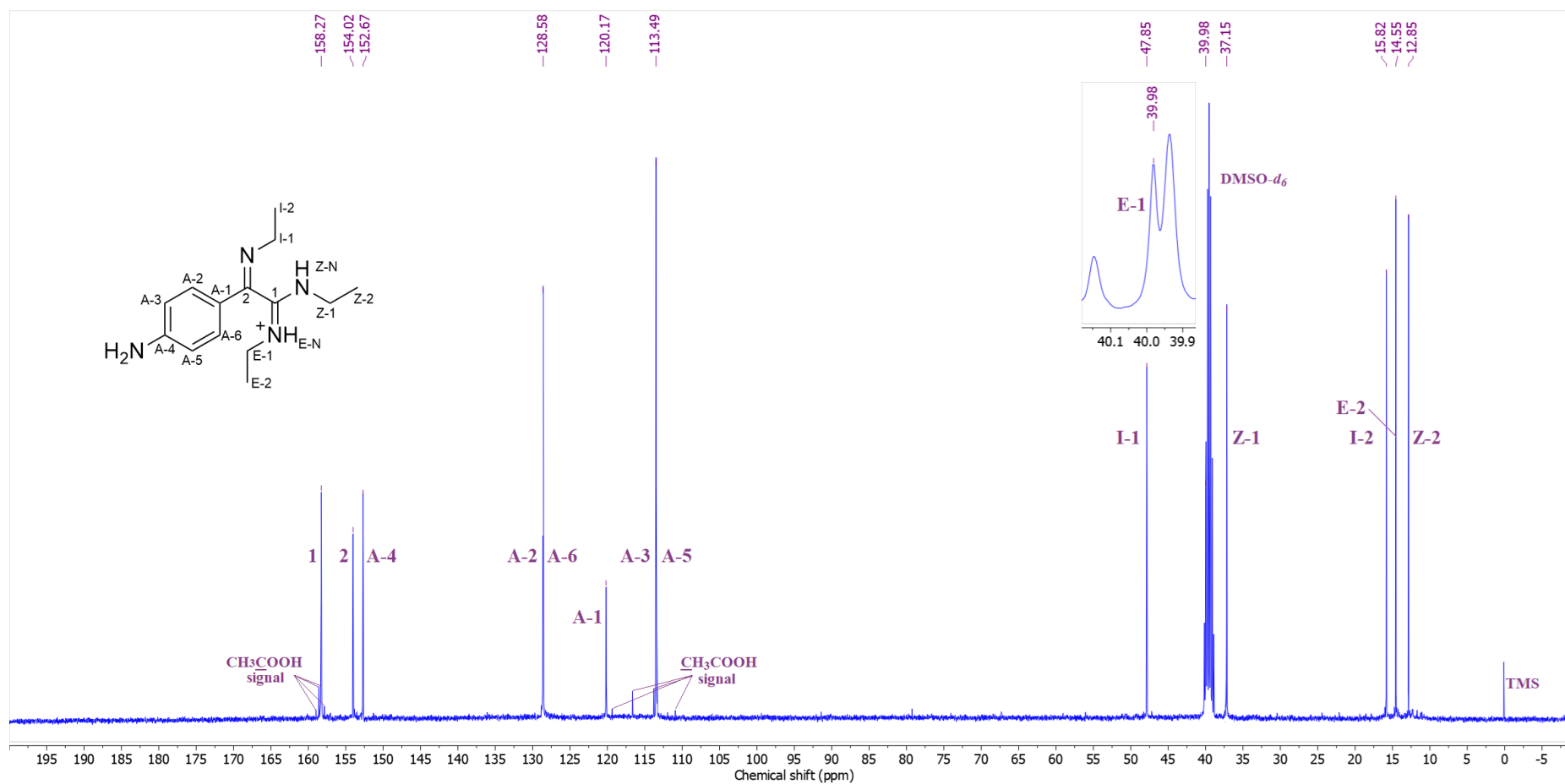
Prilog I16.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I16**



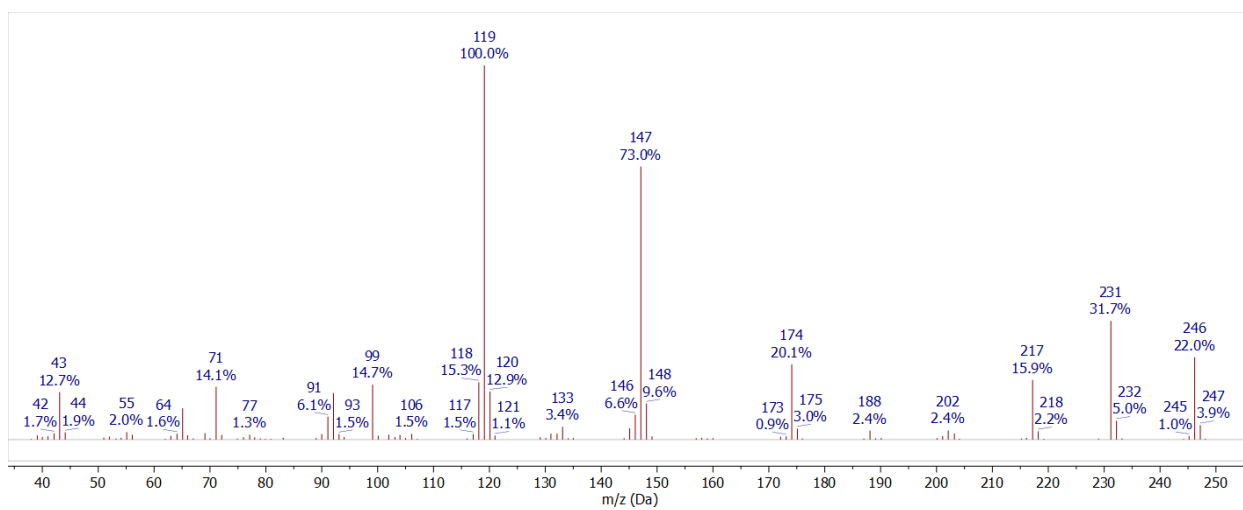
Prilog I16.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **116**



Prilog I16.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **116**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **116**



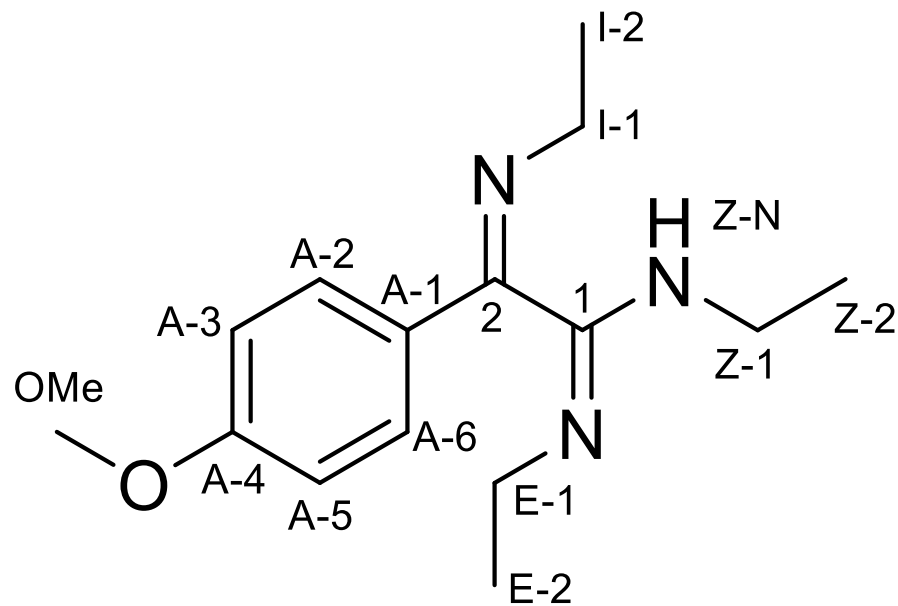
Prilog I16.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I16**



Prilog I16.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I16**



Prilog I16.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I16**

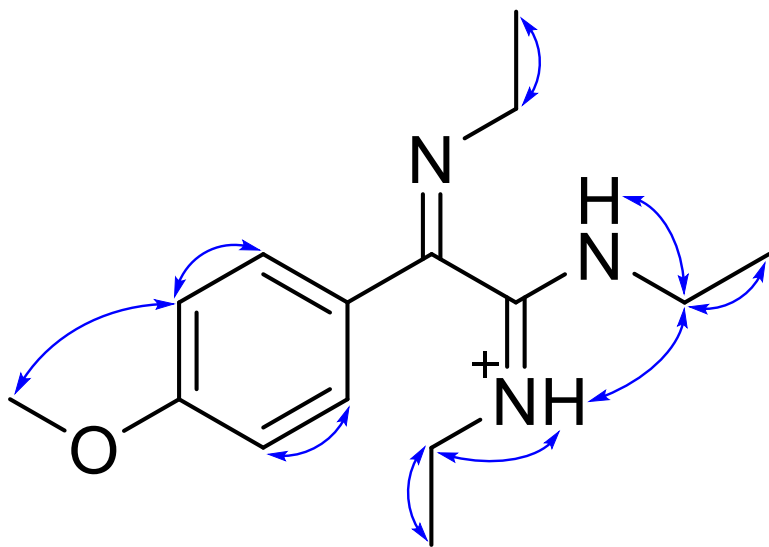


Prilog I17.1. Struktura i numeracija atoma
 (1E,2Z)-N,N'-diethyl-2-(etilimino)-2-(4-metoksifenil)acetimidamida (**I17**)

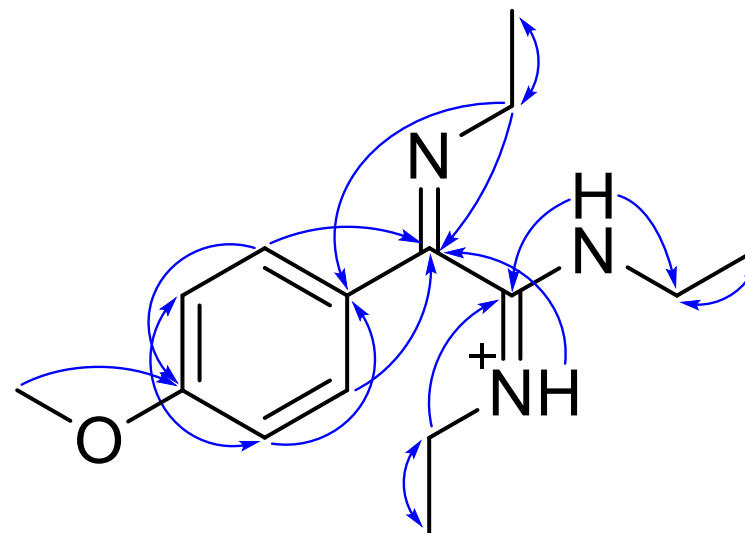
Prilog I17.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I17** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,15	/	/
2	/	154,12	/	/
A-1	/	126,39	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7449 (m, $\underline{\text{AA}'\text{BB}'}$, 2 H) ^b	129,12	1, A-3/A-5	A-3/A-5, E-1a, E-1b, E-2, E-N, Z-N
A-3/A-5 (BB')	7,1049 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BB}'}$, 2 H) ^b	115,08	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,66	/	/
OMe	3,8491 (s, 3 H)	56,02	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,5175 (dq, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,0$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 7,2$, 1 H)	48,97	2, A-1, I-2	I-2
I-1b	3,4735 (dq, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,0$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 7,2$, 1 H)		2, A-1, I-2	I-2
I-2	1,3090 (dd, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 7,2$, 3 H)	16,01	I-1, I-2	I-1a, I-1b
E-N	9,7648 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 4,5$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, Z-1a, Z-1b, Z-2, A-2, A-6
E-1a	3,1585 (dq, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 4,5$, 1 H)	40,51	1, E-2	A-2/A-6, E-N, E-2
E-1b	3,0723 (dq, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,56$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 7,0$, 1 H)		1, E-2	A-2/A-6, E-N, E-2
E-2	1,0580 (dd, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = ^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,2$, 3 H)	15,01	E-1, E-2	E-1a, E-1b
Z-N	10,0952 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 4,8$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2, A-2, A-6
Z-1a	3,5225 (dq, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,8$, 1 H)	37,85	1, Z-2	Z-N, Z-2
Z-1b	3,5142 (dq, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 4,8$, 1 H)		1, Z-2	Z-N, Z-2
Z-2	1,2530 (dd, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = ^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,2$, 3 H)	13,27	Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b

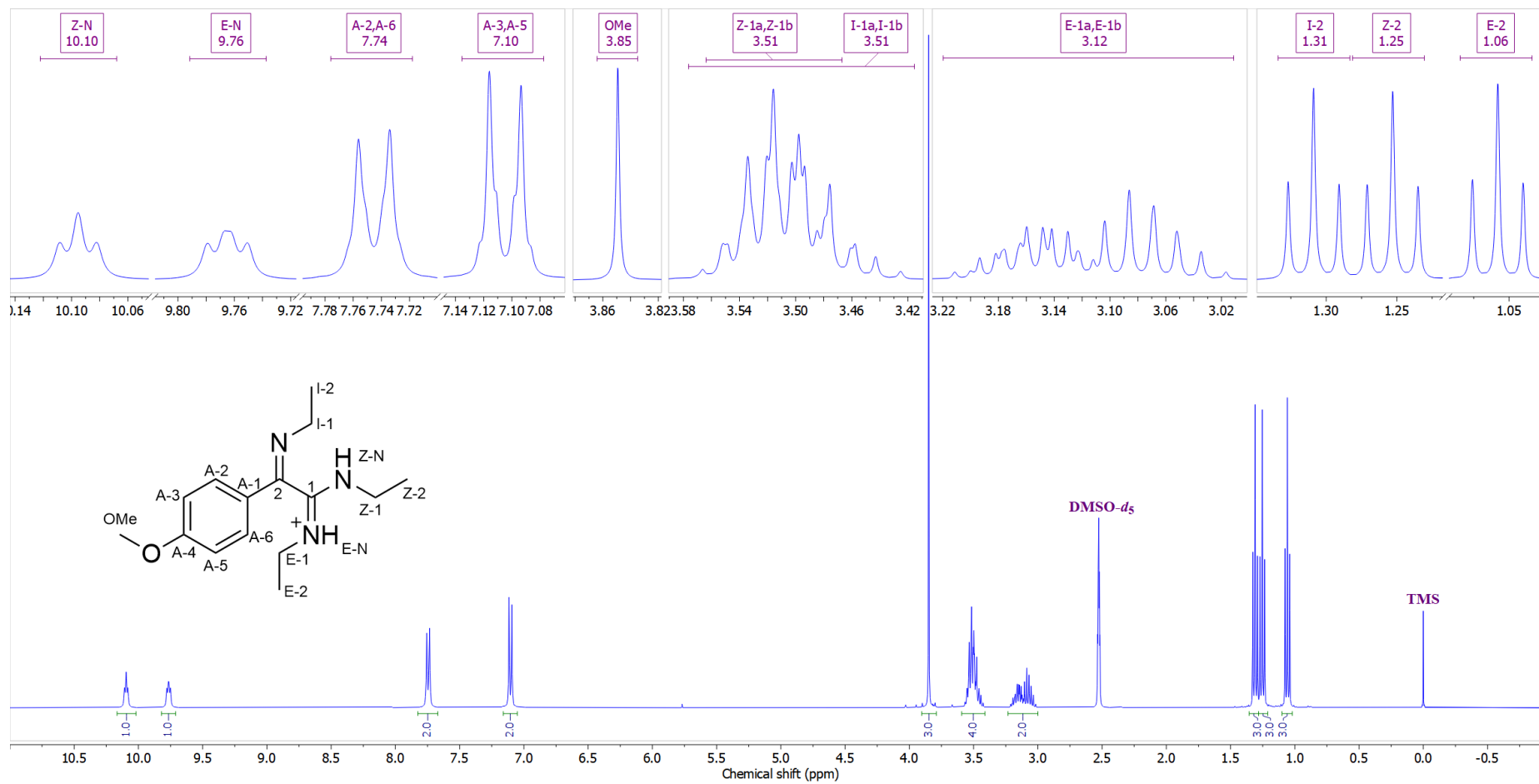
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AA}'\text{BB}'}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA}'\text{BB}'}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB}'\text{A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



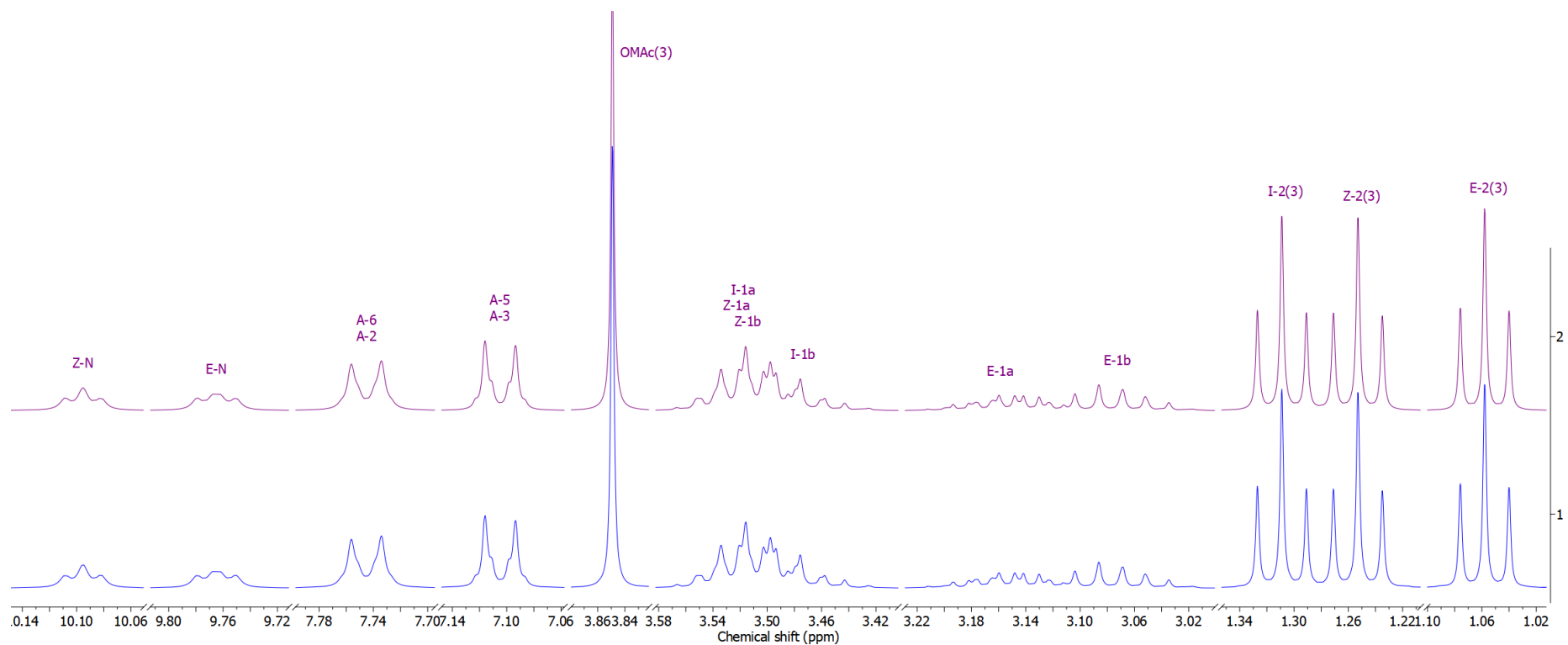
Prilog I17.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I17**



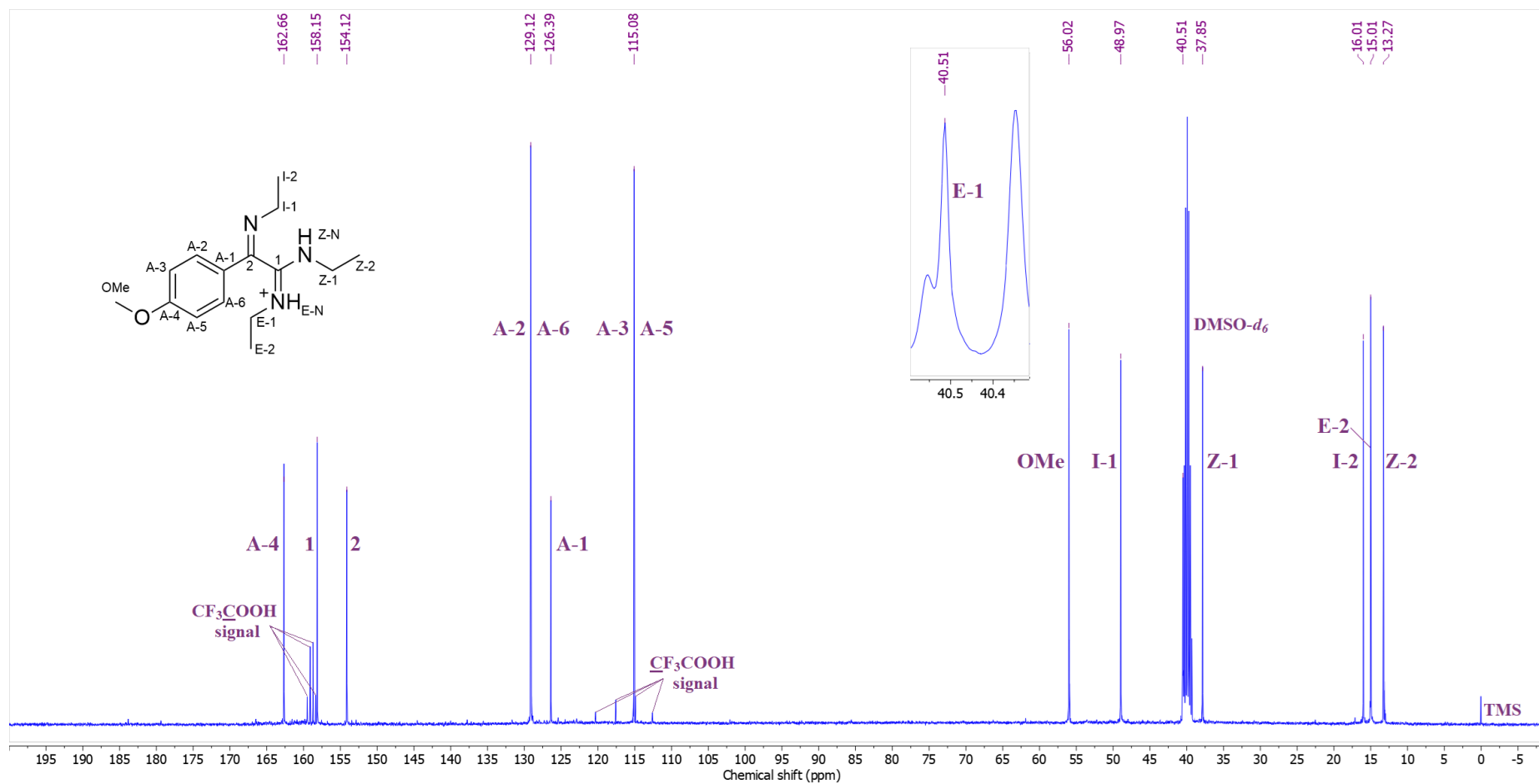
Prilog I17.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I17**



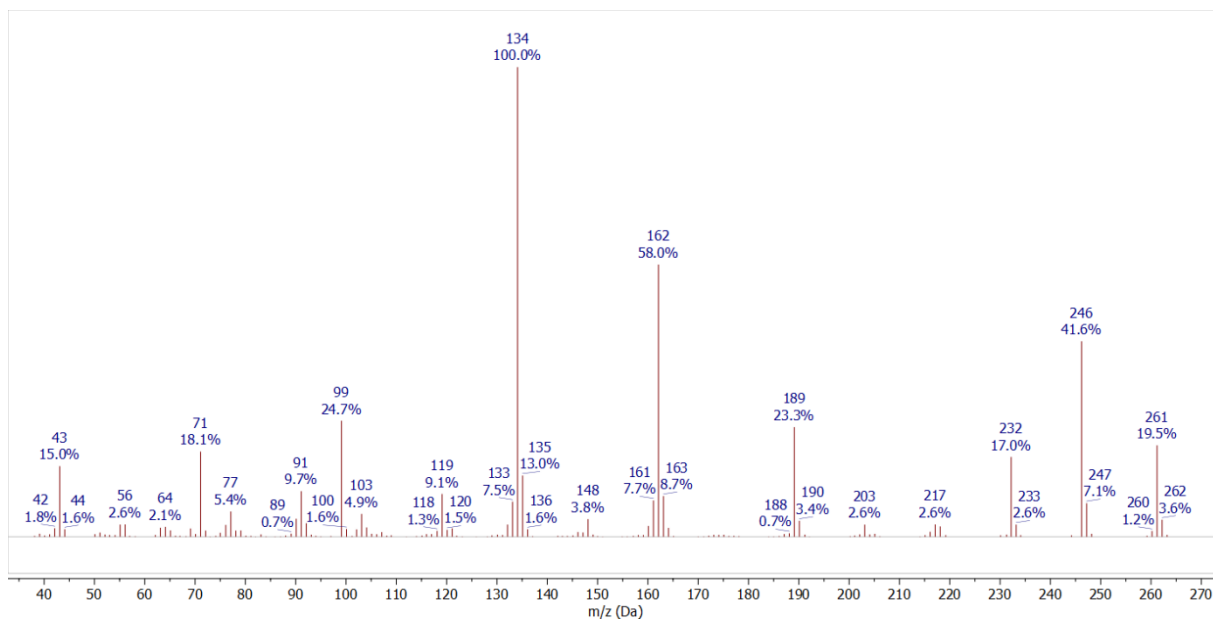
Prilog I17.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I17**



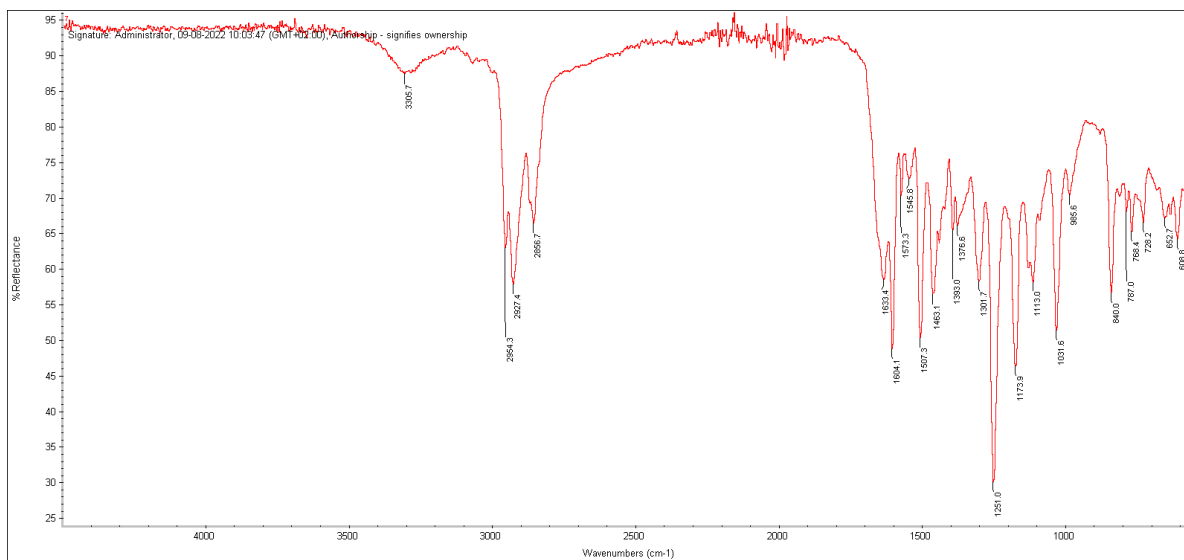
Prilog I17.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I17**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I17**



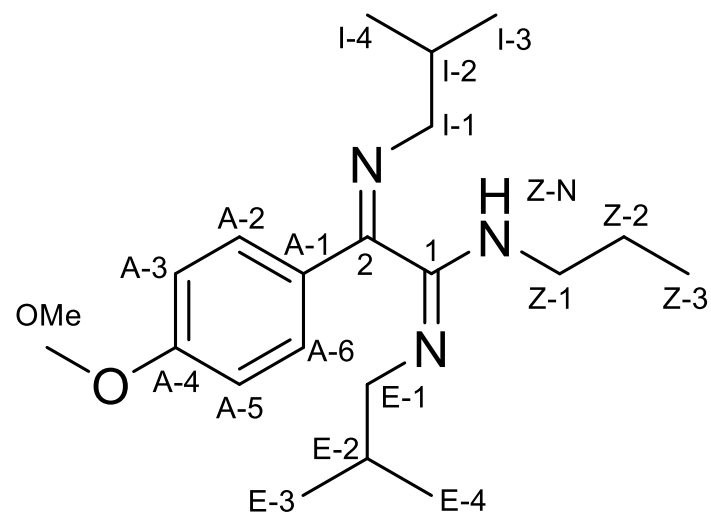
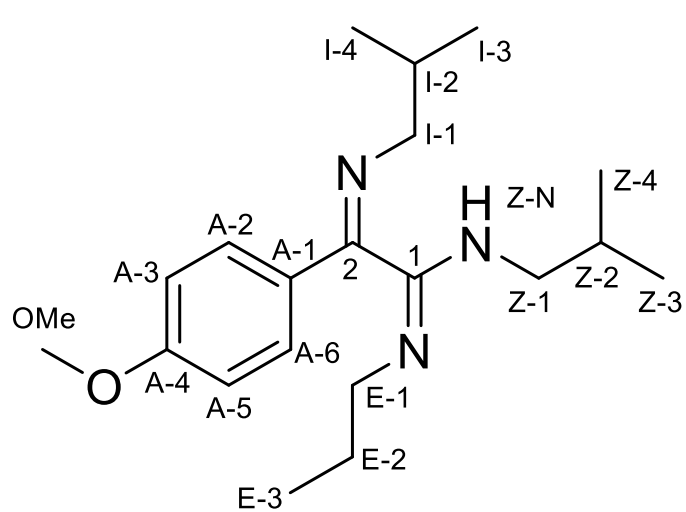
Prilog I17.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I17**



Prilog I17.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I17**



Prilog I17.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I17**



Prilog I18.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N*-izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-*N'*-propilacetimidamida (**18a**) i (1*E*,2*Z*)-*N'*-izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-*N*-propilacetimidamida (**18b**)

Prilog I18.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I18a** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

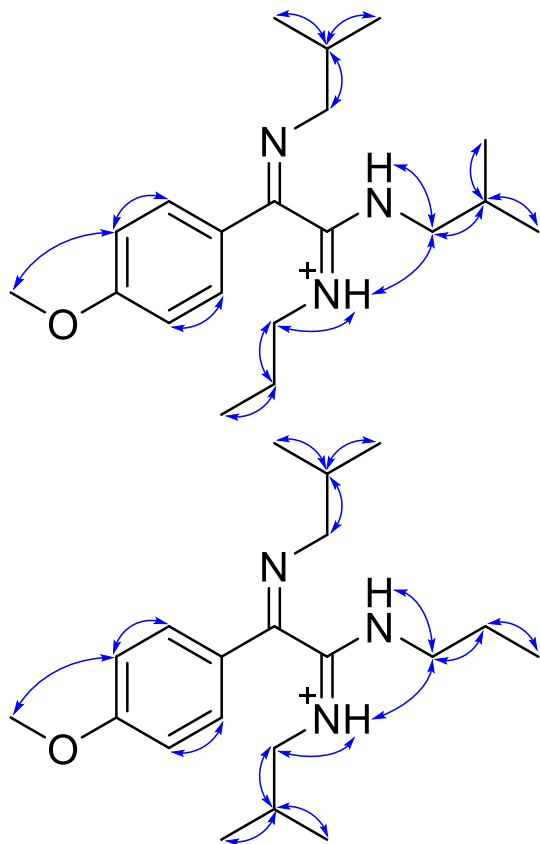
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,56	/	/
2	/	154,18	/	/
A-1	/	126,23	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,7276 (m, $\underline{\text{AA}}'\text{BB}'$, 2 H) ^b	128,60	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	7,1028 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	114,61	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,22	/	/
OMe	3,8400 (s, 3 H)	55,54	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2545 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	61,14	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2383 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9881 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,46	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	1,0228 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,63	I-1, I-2, I-4	I-1, I-2
I-4	1,0003 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,55	I-1, I-2, I-3	I-1, I-2
E-N	10,0322 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-2, A-6
E-1a	3,0560 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,4$, 1 H)	46,61	1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-3
E-1b	2,9520 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,9$, 1 H)		1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-3
E-2a	1,4754 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,0$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 7,0$, 1 H)	21,91	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3
E-2b	1,4654 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,0$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 7,0$, 1 H)		E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3
E-3	0,7263 (dd, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = ^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,3$, 3 H)	10,88	E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b
Z-N	10,1219 (ddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, $^4J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4
Z-1a	3,3300 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,47	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4
Z-1b	3,3100 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4
Z-2	1,9620 (ddqdd, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, $^4J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	26,80	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1, Z-3, Z-4
Z-3	0,9683 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,95	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1, Z-2
Z-4	0,9620 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,90	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1, Z-2

^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,5, $^3J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

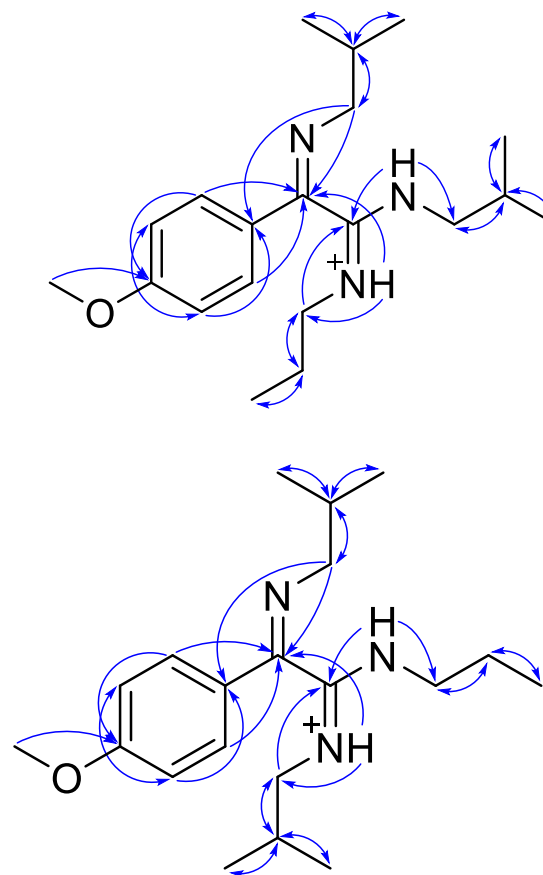
Prilog I18.3. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I18b** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,69	/	/
2	/	154,12	/	/
A-1	/	126,18	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,7254 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,66	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	7,0968 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,58	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,22	/	/
OMe	3,8386 (s, 3 H)	55,54	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2575 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	61,02	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2413 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9881 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,43	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	1,0199 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,63	I-1, I-2, I-4	I-1, I-2
I-4	1,0003 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,57	I-1, I-2, I-3	I-1, I-2
E-N	9,9243 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, $^4J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9150 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	52,15	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4
E-1b	2,7681 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4
E-2	1,8058 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, $^4J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	27,34	E-1, E-3, E-4	E-1, E-3, E-4
E-3	0,7960 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,74	E-1, E-2, E-4	E-1, E-2
E-4	0,7067 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,74	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1, Z-2
Z-N	10,1822 (ddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, A-2, A-6
Z-1a	3,4907 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	43,99	1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-3
Z-1b	3,4807 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-3
Z-2a	1,6584 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,8$, 1 H)	20,77	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3
Z-2b	1,6504 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,8$, 1 H)		Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3
Z-3	0,9637 (dd, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,3$, 3 H)	11,23	Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b

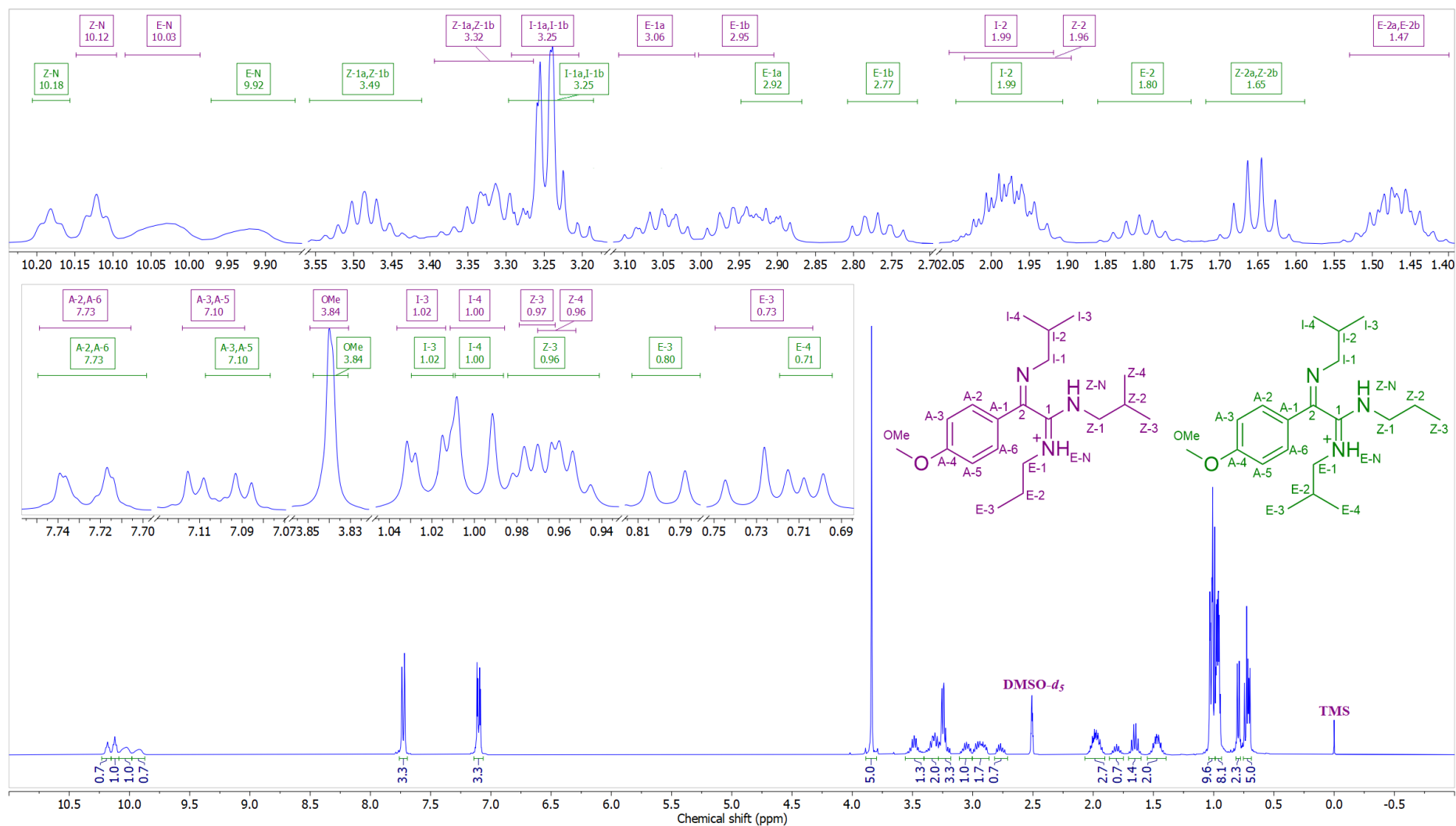
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

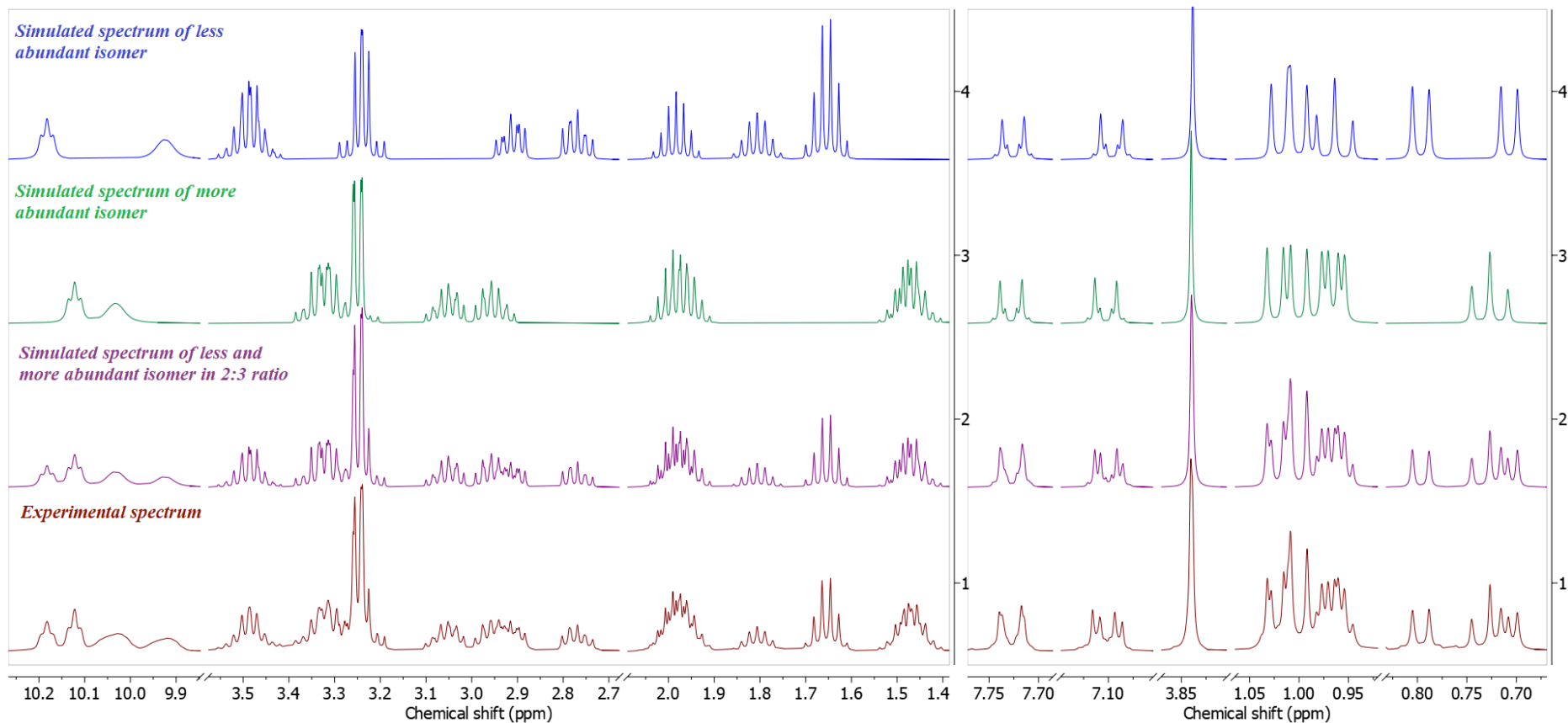


Prilog I18.4. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanih jedinjenja **I18a** (gore) i **I18b** (dole)

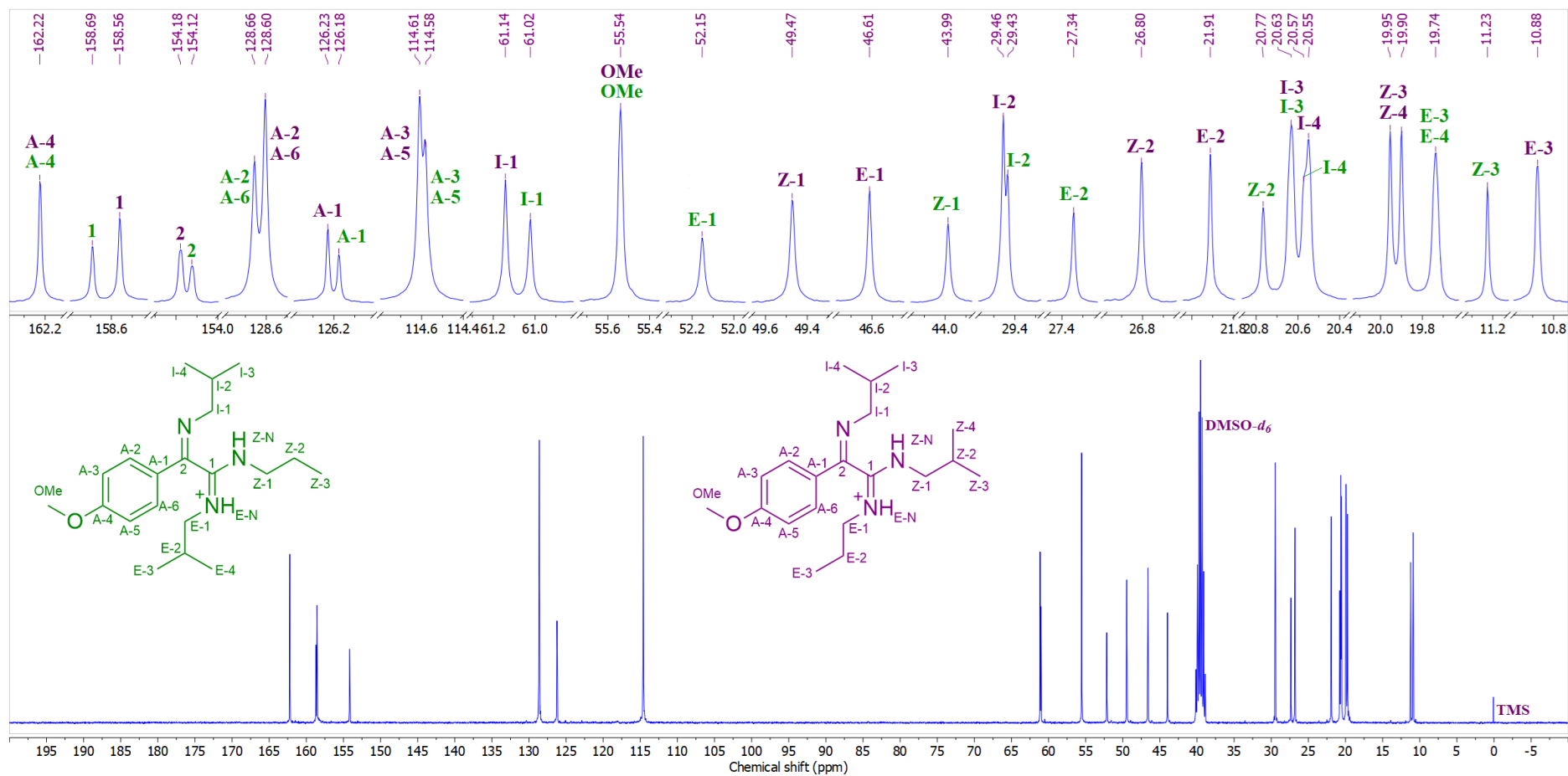


Prilog I18.5. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanih jedinjenja **I18a** (gore) i **I18b** (dole)

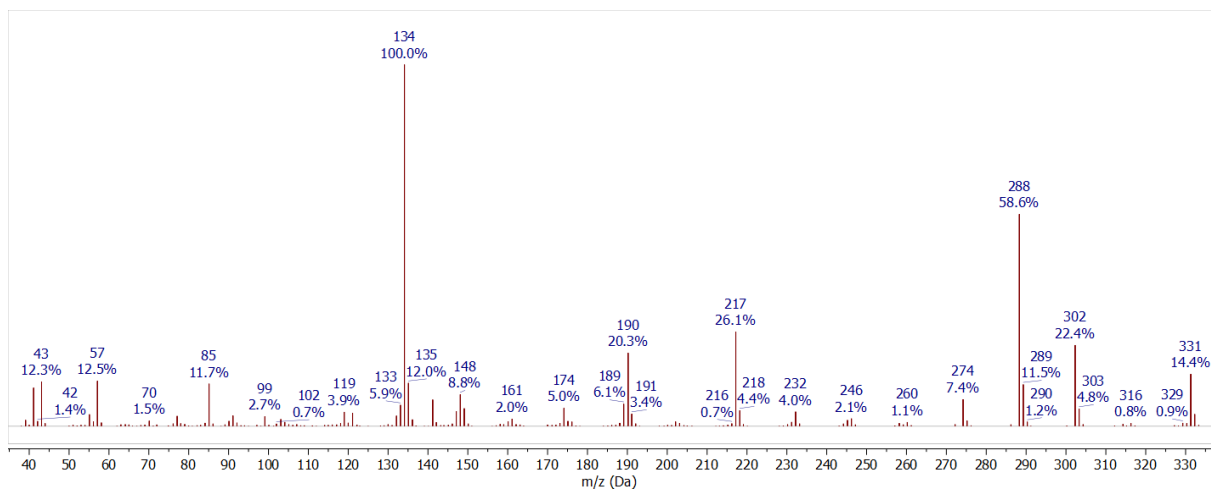




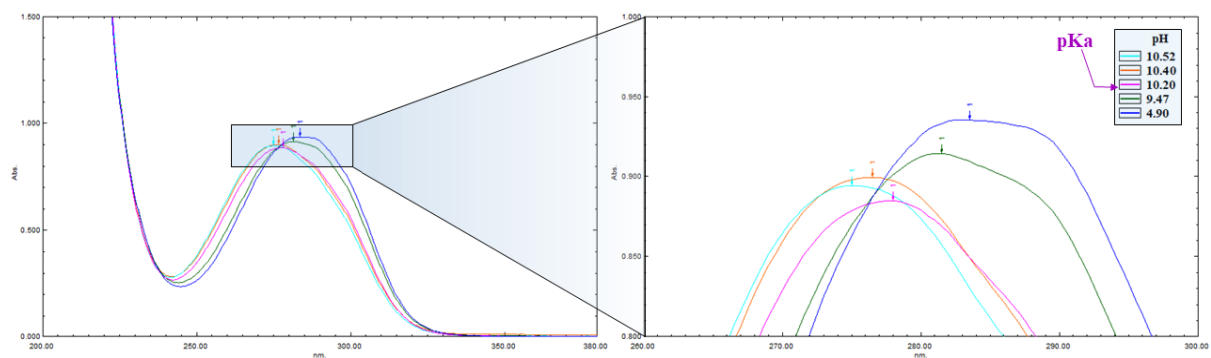
Prilog I18.7. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I18a** (plava linija) i **I18b** (zelena linija); sredina: suma simuliranih spektara protonovanih jedinjenja **I18a** i **I18b** (crvena linija); ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar smeše protonovanih jedinjenja **I18a** i **I18b**



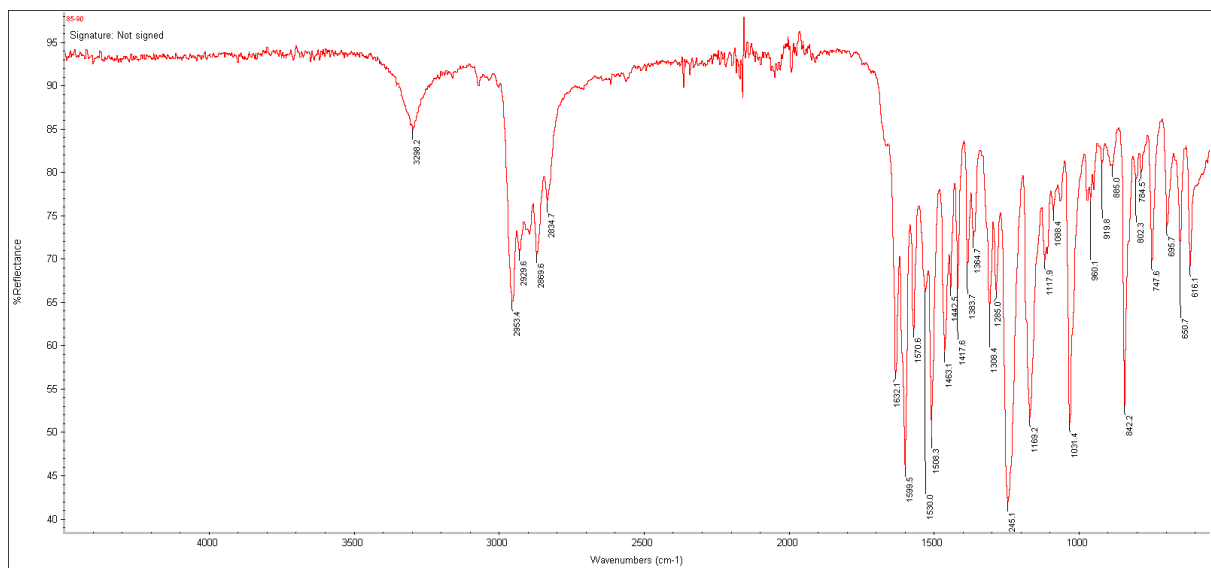
Prilog I18.8. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I18a** i **I18b**



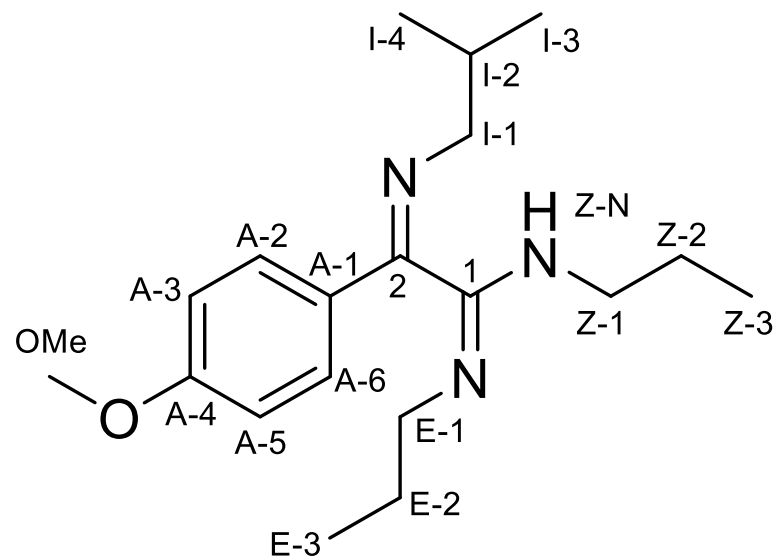
Prilog I18.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I18a** i **I18b**



Prilog I18.10. UV-Vis spektar smeše jedinjenja **I18a** i **I18b** u ospegu pH 4,90 – 10,52



Prilog I18.11. FT-IR spektar (ATR) smeše jedinjenja **I18a** i **I18b**

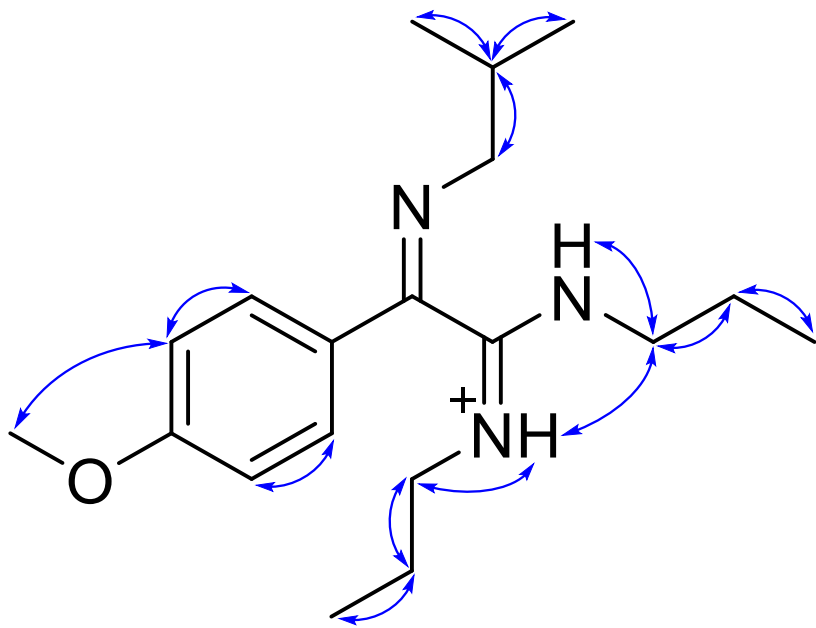


Prilog I19.1. Struktura i numeracija atoma (1E,2Z)-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-N,N'-dipropilacetimidamida (**I19**)

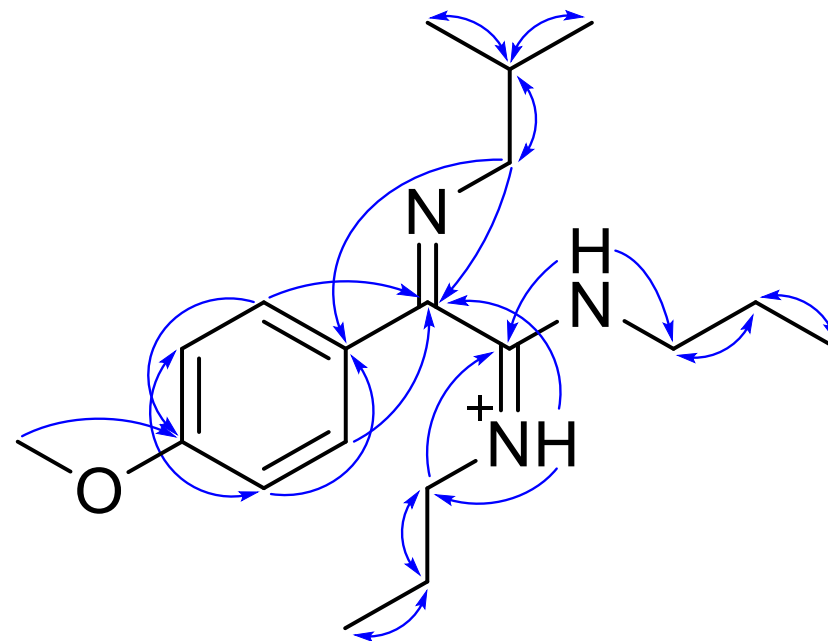
Prilog I19.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I19** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,33	/	/
2	/	154,15	/	/
A-1	/	126,19	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7253 (m, $\underline{\text{AA}}'\text{BB}'$, 2 H) ^b	128,60	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0987 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	114,60	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,21	/	/
OMe	3,8386 (s, 3 H)	55,53	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2465 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	61,02	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2343 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9890 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,42	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	1,0155 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,61	I-1, I-2, I-4	I-1, I-2
I-4	0,9962 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,55	I-1, I-2, I-3	I-1, I-2
E-N	9,9532 (dddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,3$, $^3J_{\text{E-N,E-2a}} = ^3J_{\text{E-N,E-2b}} = 0,6$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-2, A-6
E-1a	3,0538 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,3$, 1 H)	46,58	1, E-2, E-3	E-1b, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1b	2,9466 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3	E-1a, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-2a	1,4850 (ddddd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-2a}} = 0,6$, 1 H)	21,89	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2b	1,4570 (ddddd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-2b}} = 0,6$, 1 H)		E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-3	0,7290 (dd, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = ^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,4$, 3 H)	10,86	E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-N
Z-N	10,1180 (dddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, $^3J_{\text{Z-N,Z-2a}} = ^3J_{\text{Z-N,Z-2b}} = 0,6$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, A-2, A-6
Z-1a	3,4643 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	43,90	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-1b	3,4345 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2a	1,6510 (ddddd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-2a}} = 0,6$, 1 H)	20,68	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2b	1,6425 (ddddd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-2b}} = 0,6$, 1 H)		Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-3	0,9564 (dd, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,4$, 3 H)	11,20	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-N

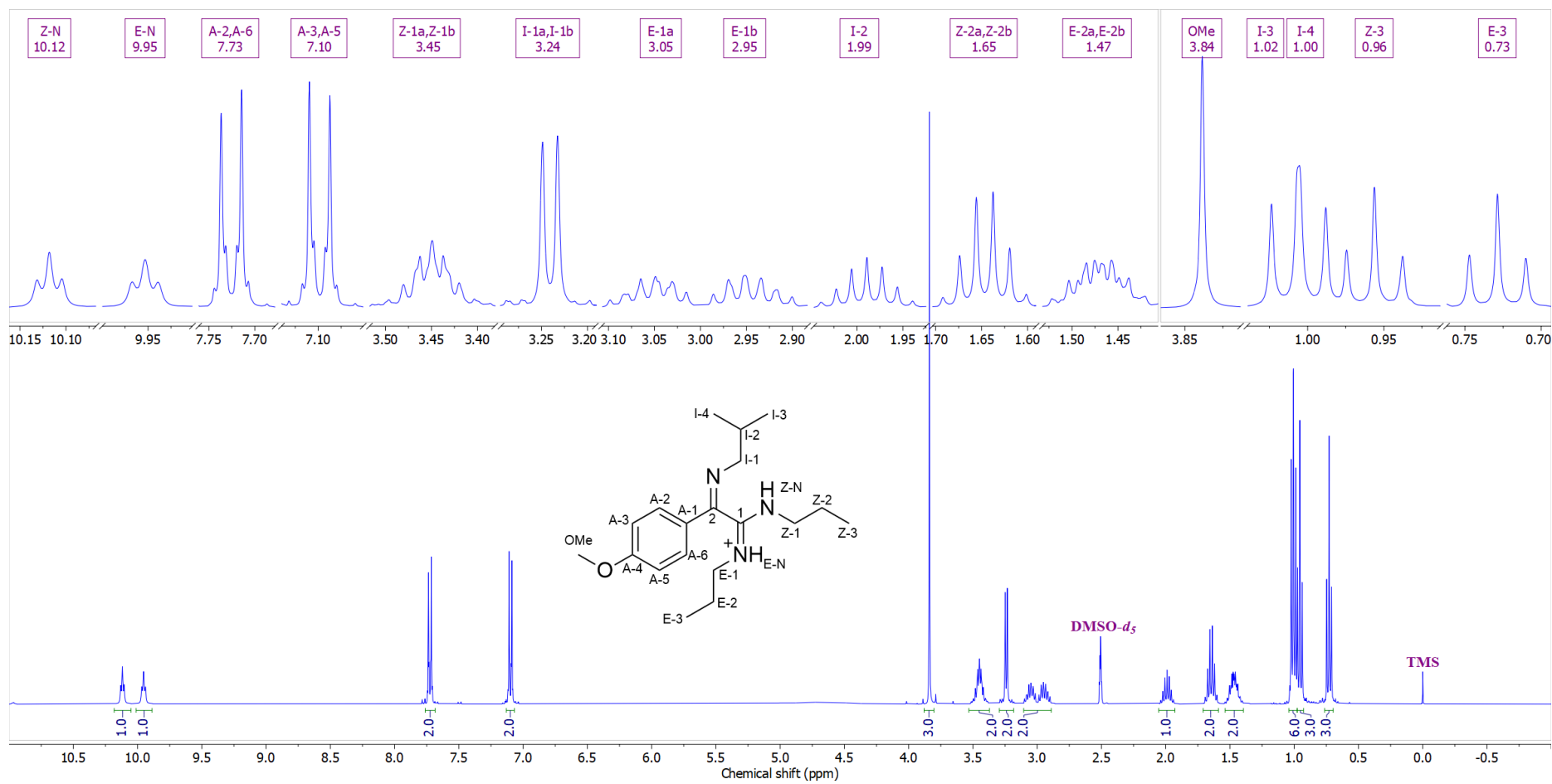
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



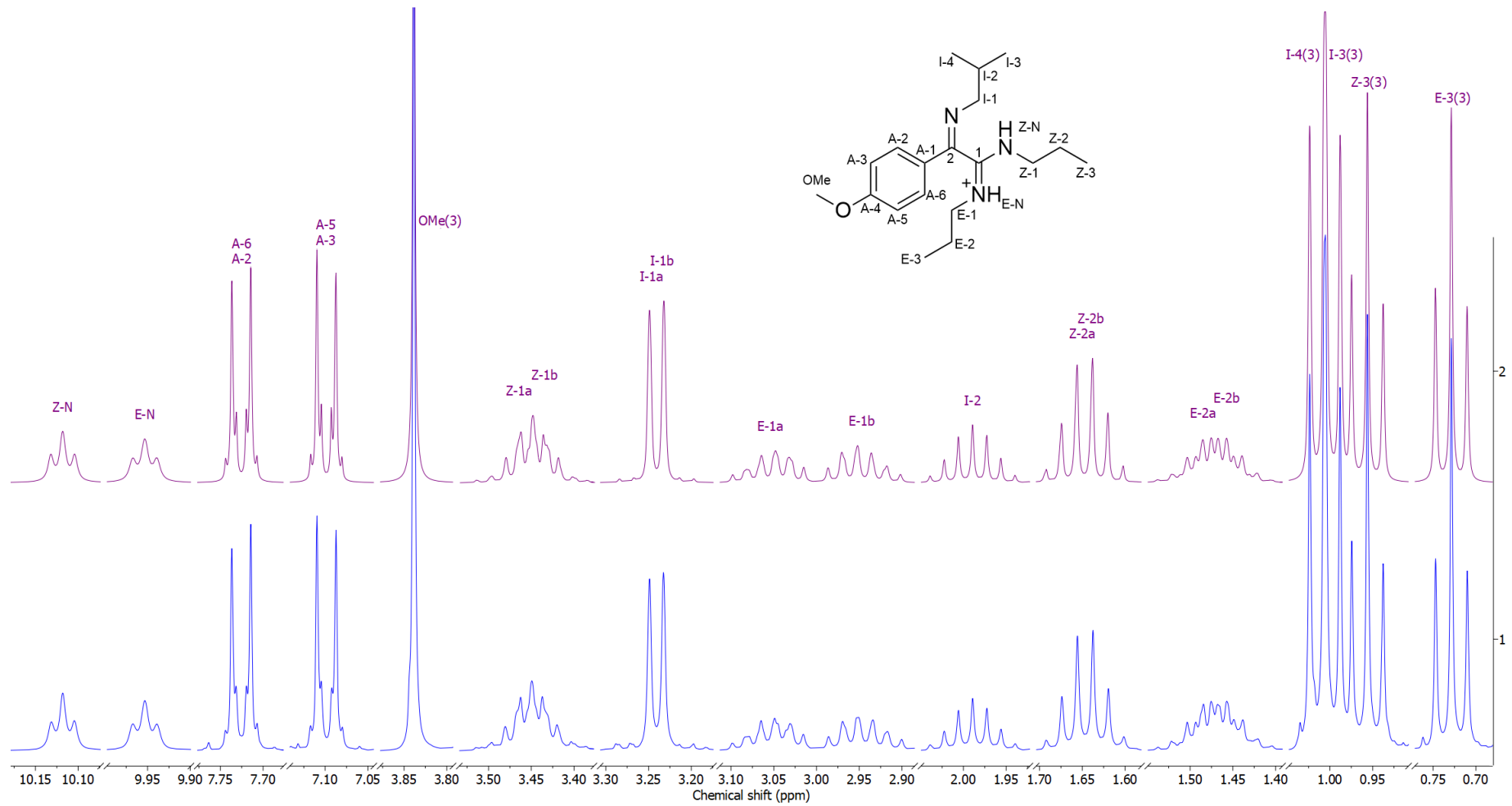
Prilog I19.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I19**



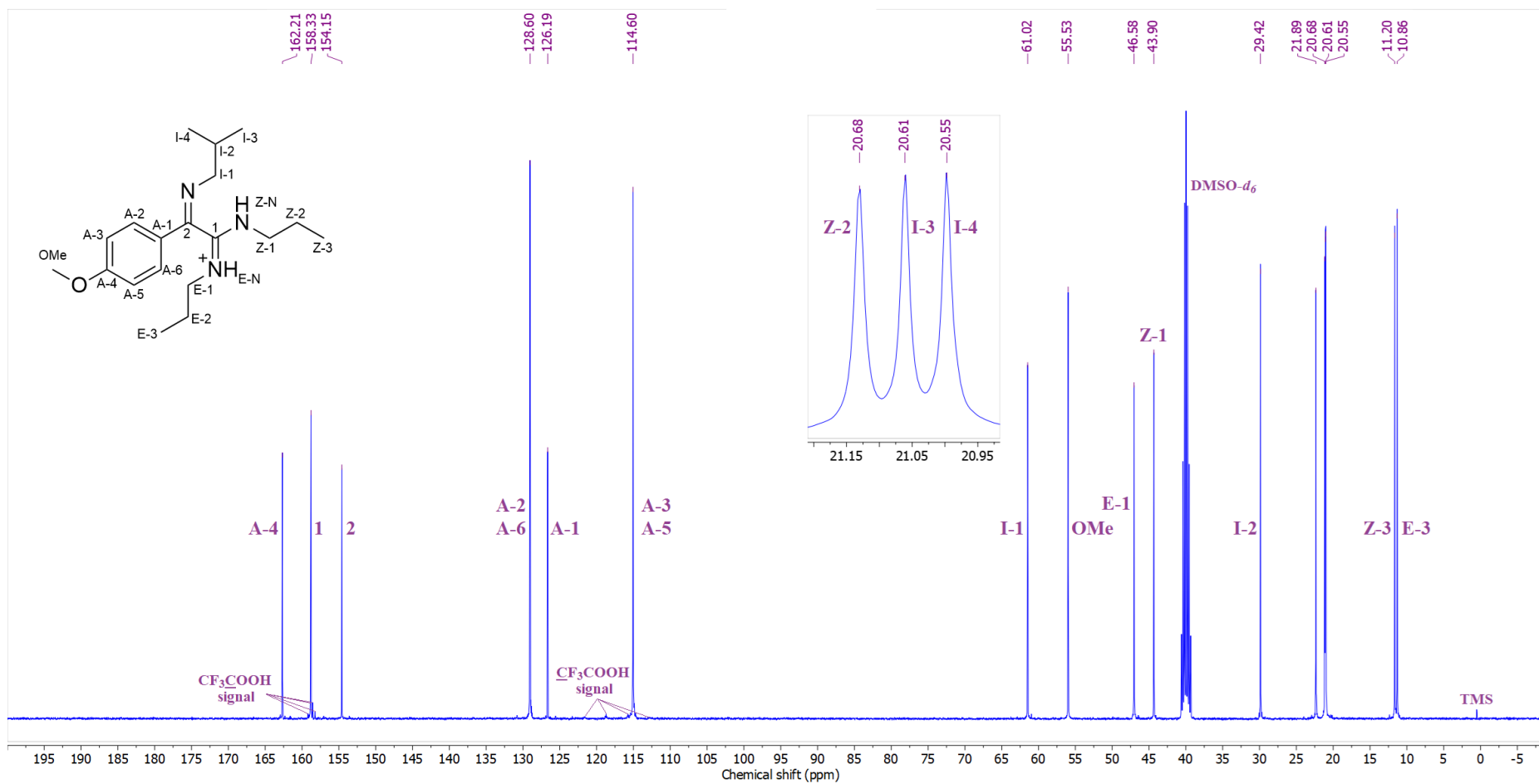
Prilog I19.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I19**



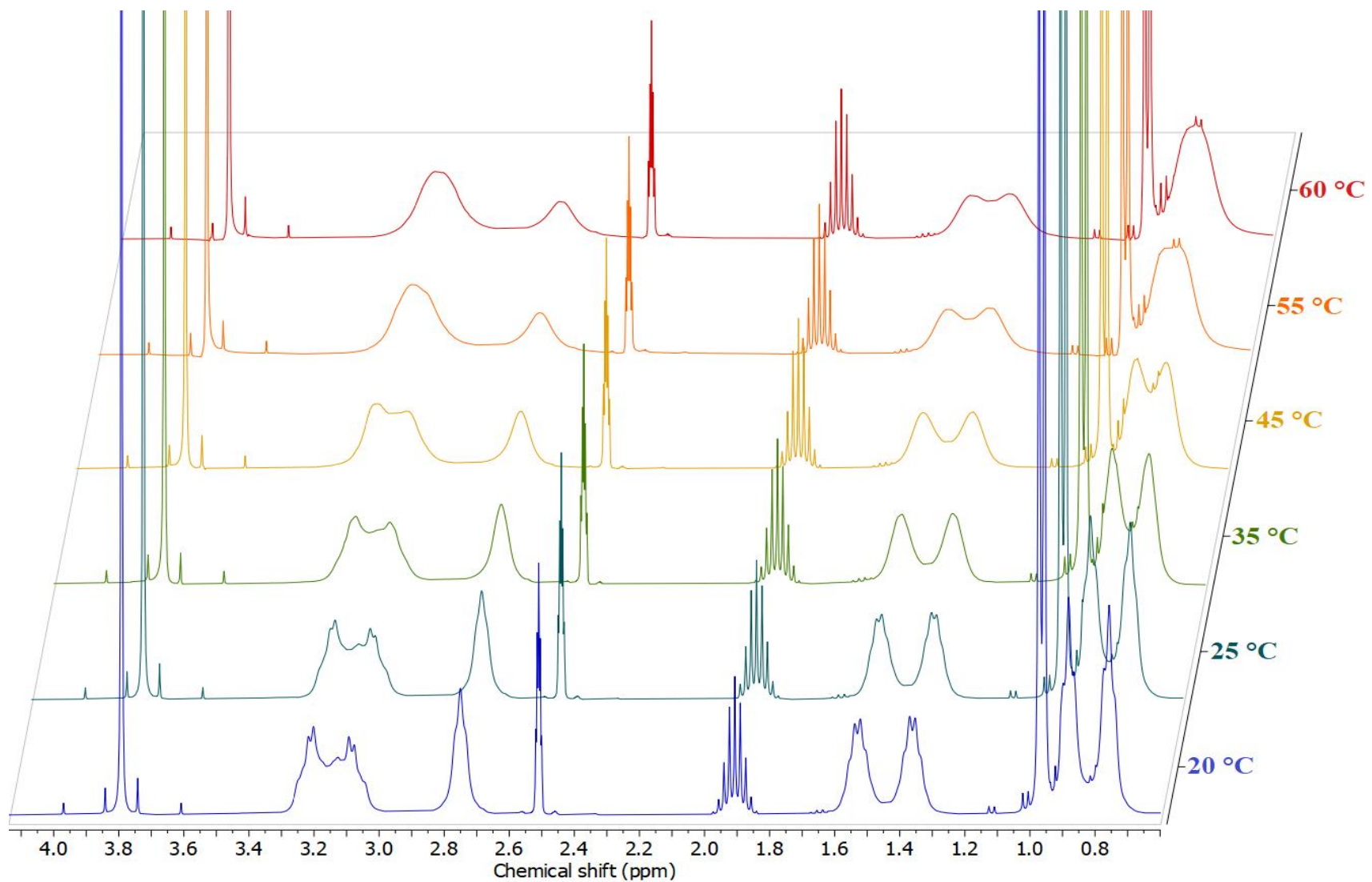
Prilog I19.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_5$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I19**



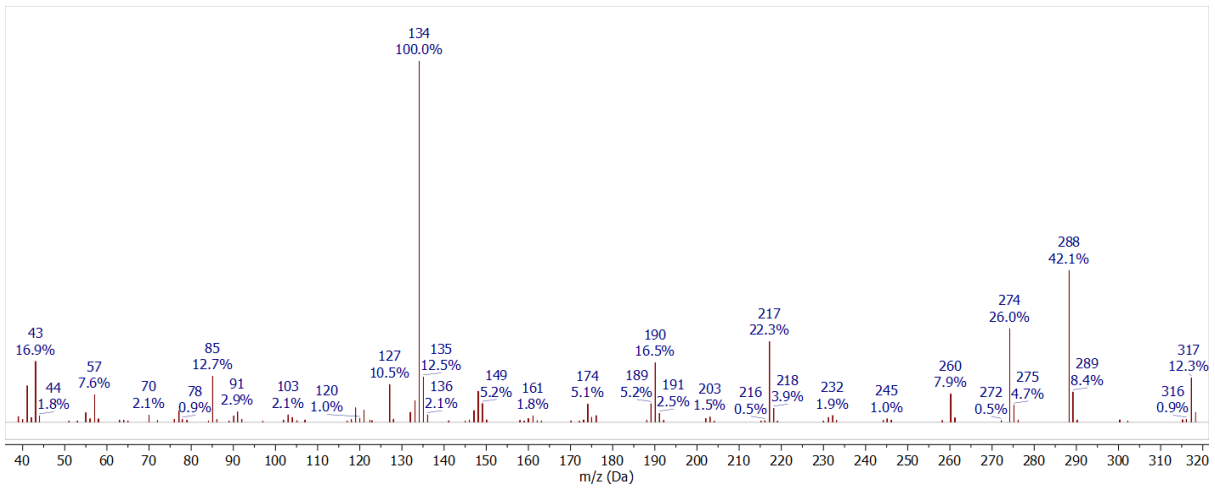
Prilog I19.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I19**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I19**



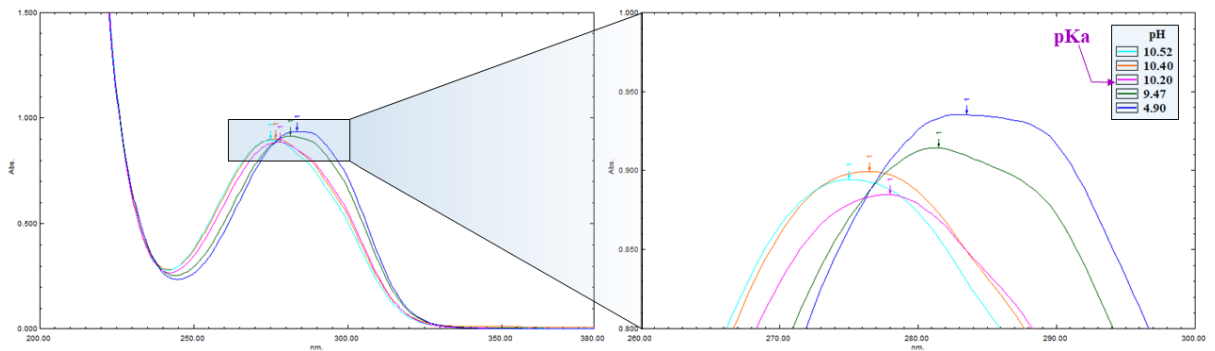
Prilog I19.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I19**



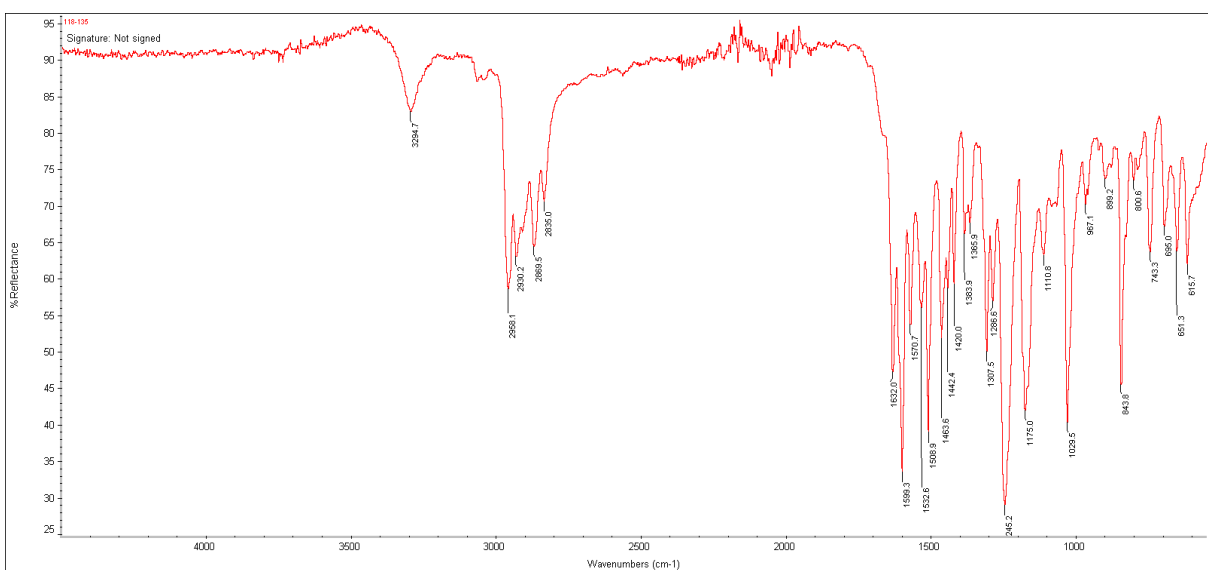
Prilog I19.8. Uvećanja ^1H NMR spektara smeše jedinjenja **I19a** i **I19b** snimljenih na različitim temperaturama (20 – 60 °C)



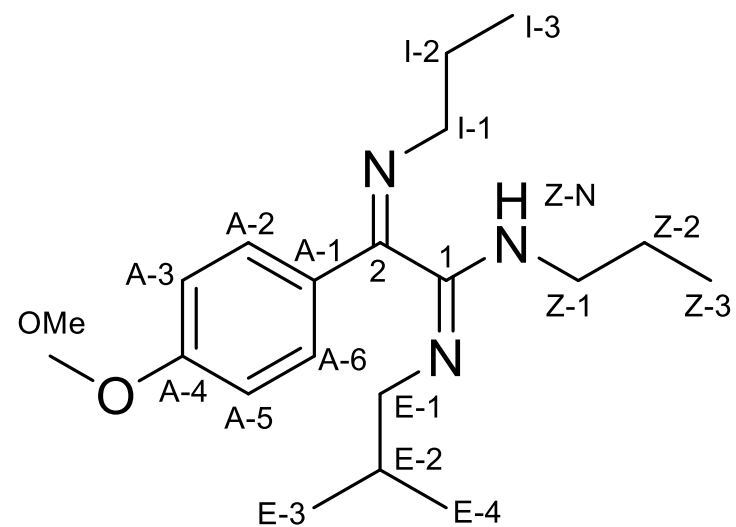
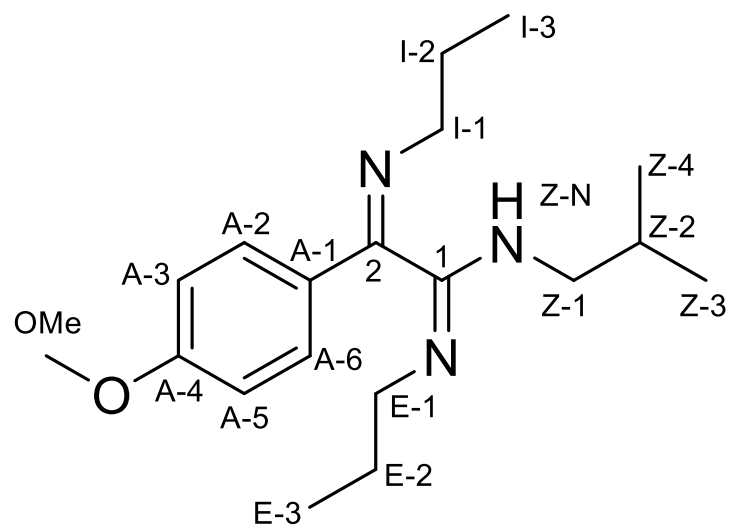
Prilog I19.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I19**



Prilog I19.10. UV spektar jedinjenja **I19** u oblasti pH 4,90 – 10,52



Prilog I19.11. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I19**



Prilog I20.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N*-izobutil-2-(4-metoksifenil)-*N'*-propil-2-(propilimino)acetimidamida (**I20a**) i (1*E*,2*Z*)-*N'*-izobutil-2-(4-metoksifenil)-*N*-propil-2-(propilimino)acetimidamida (**I20b**)

Prilog I20.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I20a** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočena HMBC i NOESY interakcije

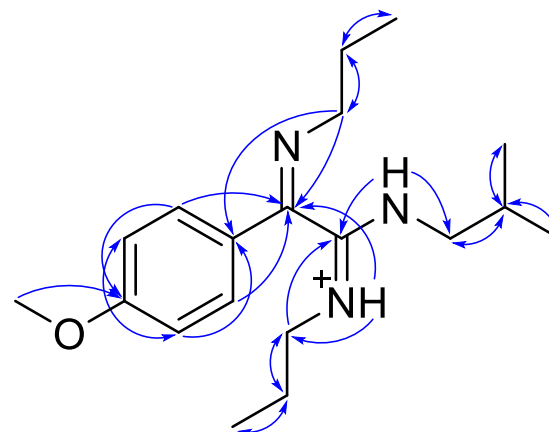
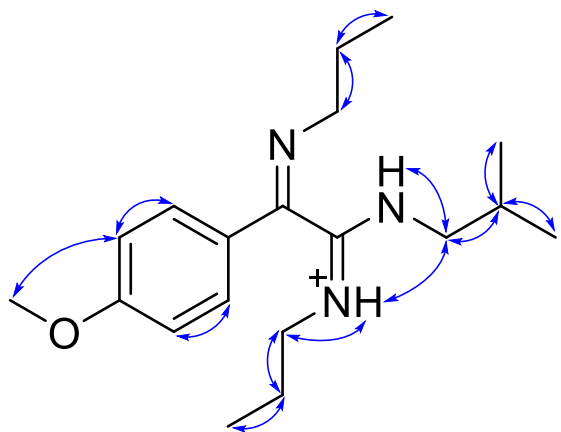
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,72	/	/
2	/	154,06	/	/
A-1	/	126,15	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7160 (m, $\underline{\text{AA}}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	128,72	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0971 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	114,68	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,30	/	/
OMe	3,8377 (s, 3 H)	55,61	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,4325 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	55,75	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-1b	3,3743 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,5$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-2a	1,7480 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	23,64	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-2b	1,7070 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,5$, 1 H)		I-1, I-2	I-1a, I-1b, I-3
I-3	1,0017 (dd, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = ^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,4$, 3 H)	11,97	I-1, I-2	I-2a, I-2b
E-N	9,7781 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,5$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-2, A-6
E-1a	3,0461 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 5,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,5$, 1 H)	44,68	1, E-2, E-3	E-1b, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1b	2,9644 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,3$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3	E-1a, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-2a	1,4764 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,4$, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 5,9$, 1 H)	22,01	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2b	1,4455 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,4$, $^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,3$, 1 H)		E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-3	0,7342 (dd, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = ^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,4$, 3 H)	10,93	E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-N
Z-N	10,1019 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3130 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,58	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,2800 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9542 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,83	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9697 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	20,02	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9639 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,98	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AA'BB'}}$ = 8,8, $^4J_{\text{AA'BB'}}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB'A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

Prilog I20.3. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I20b** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

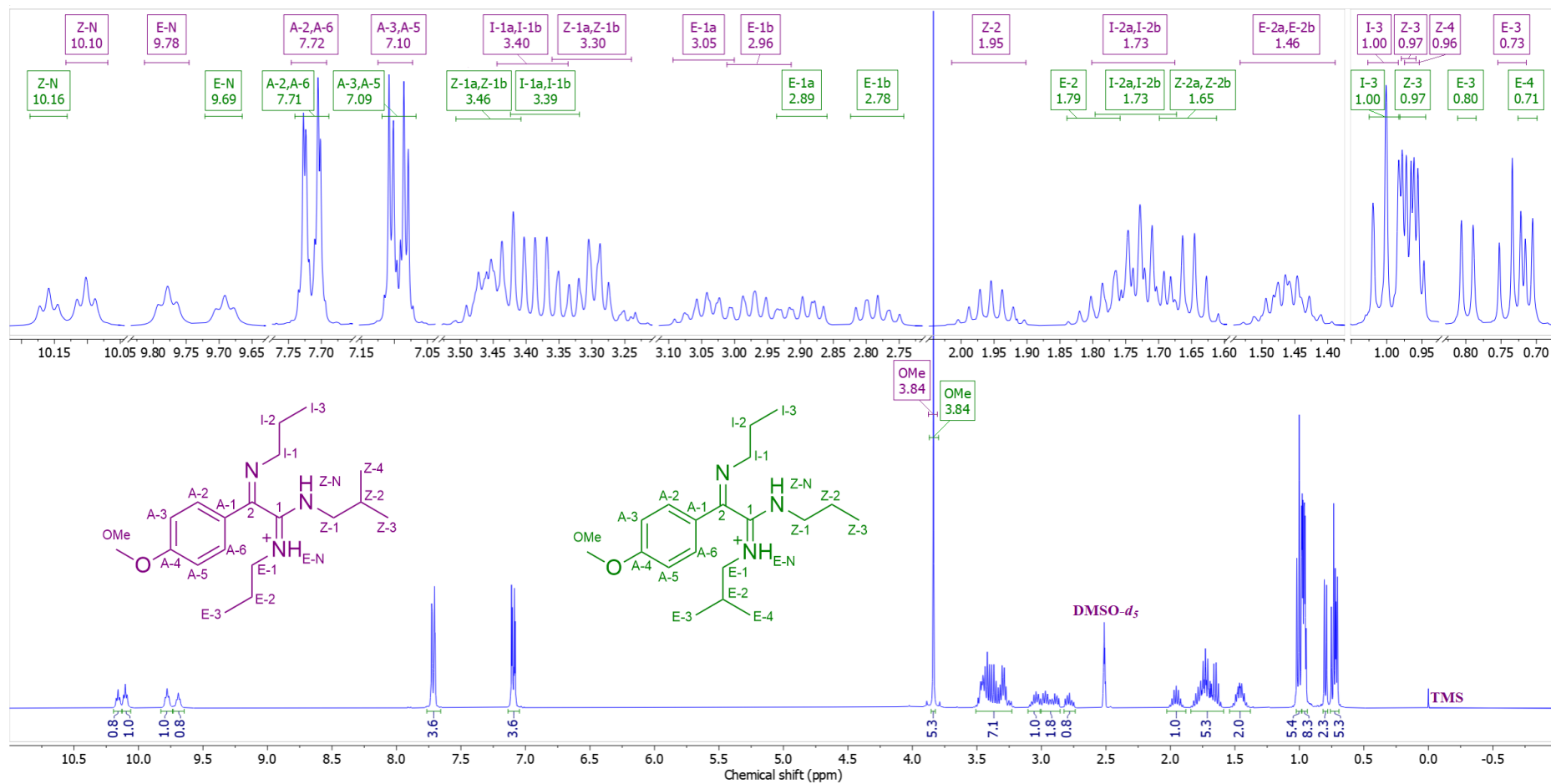
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,83	/	/
2	/	154,02	/	/
A-1	/	126,10	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7123 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,76	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0903 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,66	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,30	/	/
OMe	3,8368 (s, 3 H)	55,61	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,4315 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	55,65	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-1b	3,3536 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,5$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-2a	1,7480 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	23,60	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-2b	1,7210 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,5$, 1 H)		I-1, I-2	I-1a, I-1b, I-3
I-3	1,0000 (dd, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = ^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,4$, 3 H)	11,99	I-1, I-2	I-2a, I-2b
E-N	9,6912 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,8$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,3$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b, A2/A-6
E-1a	2,8946 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,3$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,3$, 1 H)	52,24	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7849 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,3$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,8$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,7856 (ddqq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 1 H)	27,46	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7979 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,77	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7137 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,77	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,1585 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,2$, 1 H)	/	1, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3
Z-1a	3,4751 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,0$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,2$, 1 H)	44,08	1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-3, E-N
Z-1b	3,4475 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,0$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-3, E-N
Z-2a	1,6593 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,0$, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,0$, 1 H)	20,78	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3
Z-2b	1,6493 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,0$, $^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,0$, 1 H)		Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3
Z-3	0,9659 (dd, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,4$, 3 H)	11,30	Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b

^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utajcnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,8, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,5, $^3J_{\text{AB/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

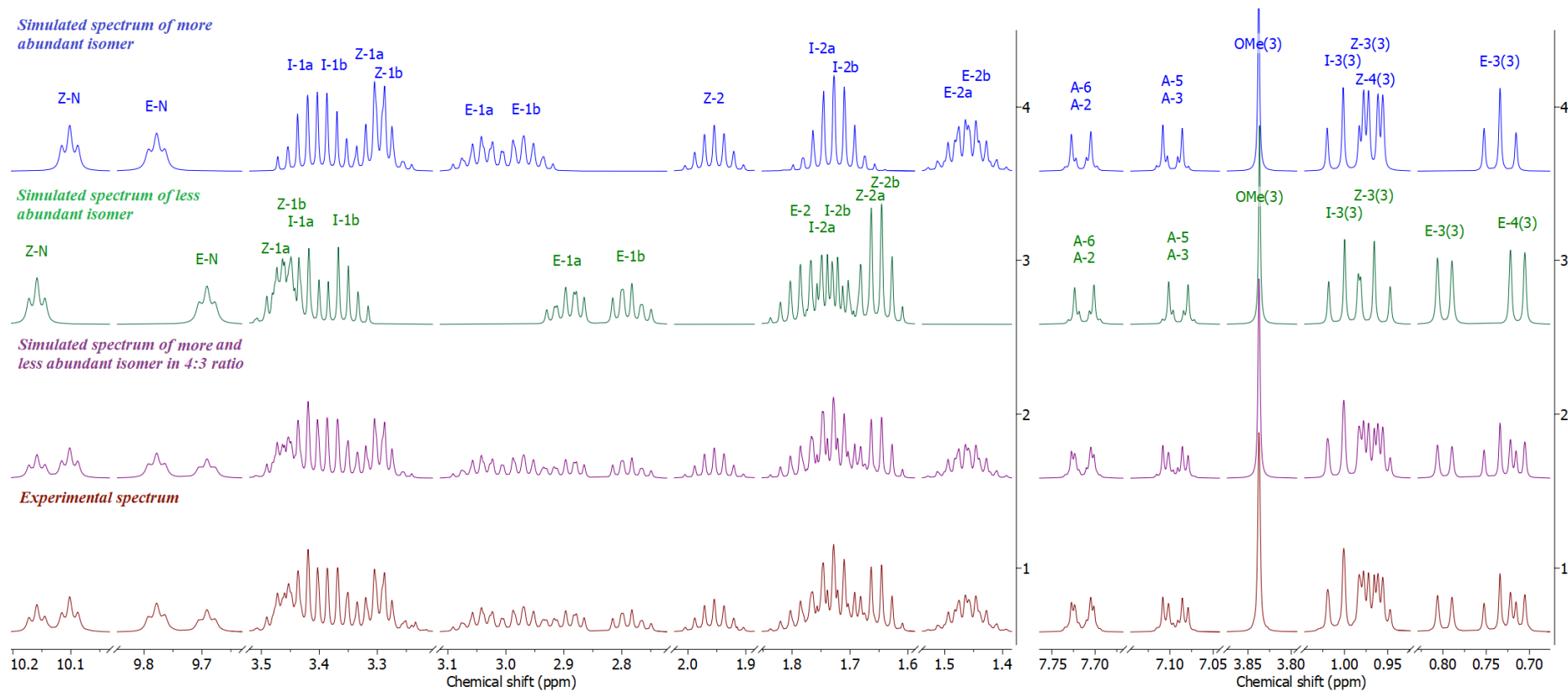


Prilog I20.4. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanih jedinjenja **I20a** (gore) i **I20b** (dole)

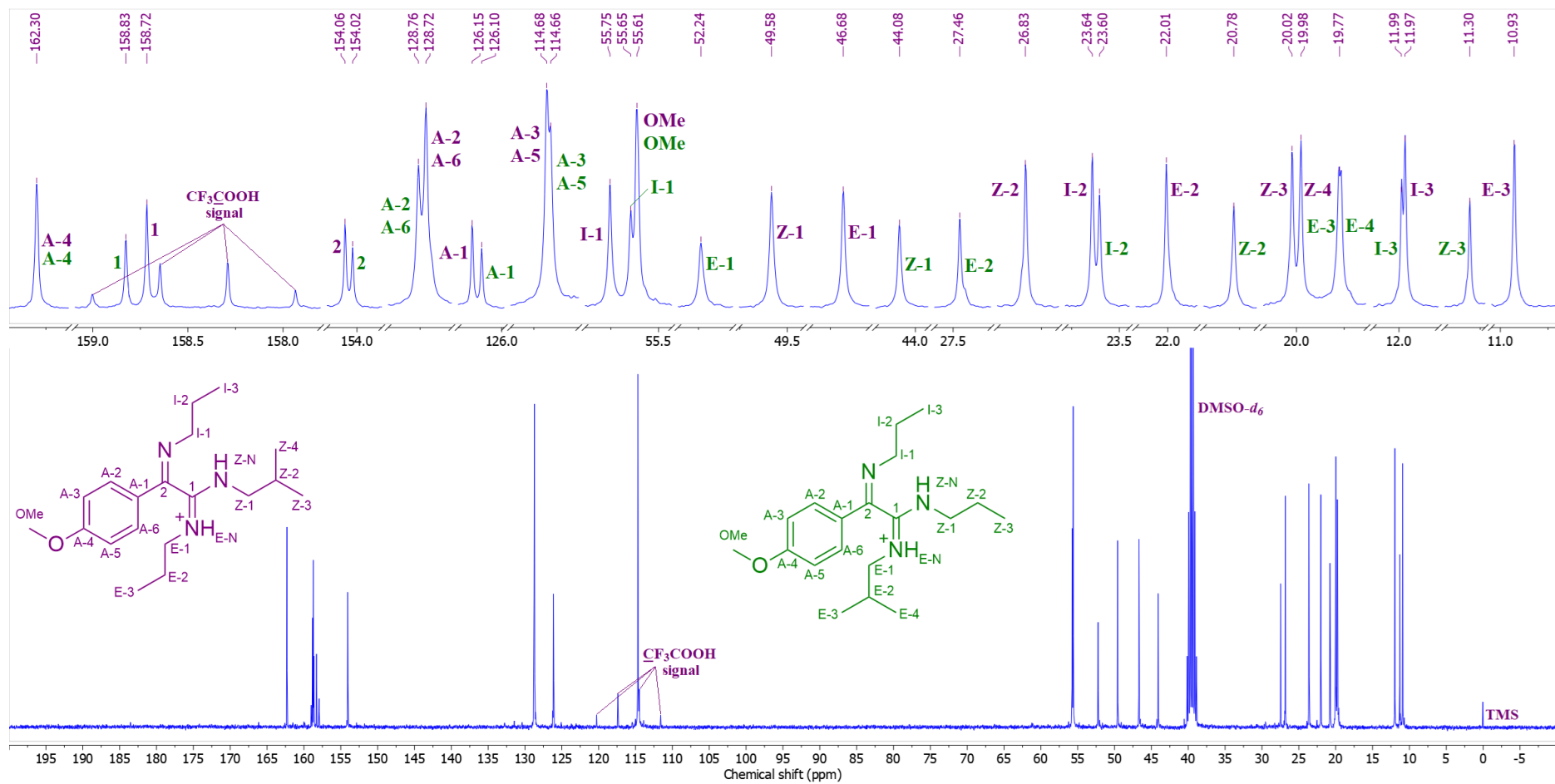
Prilog I20.5. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanih jedinjenja **I20a** (gore) i **I20b** (dole)



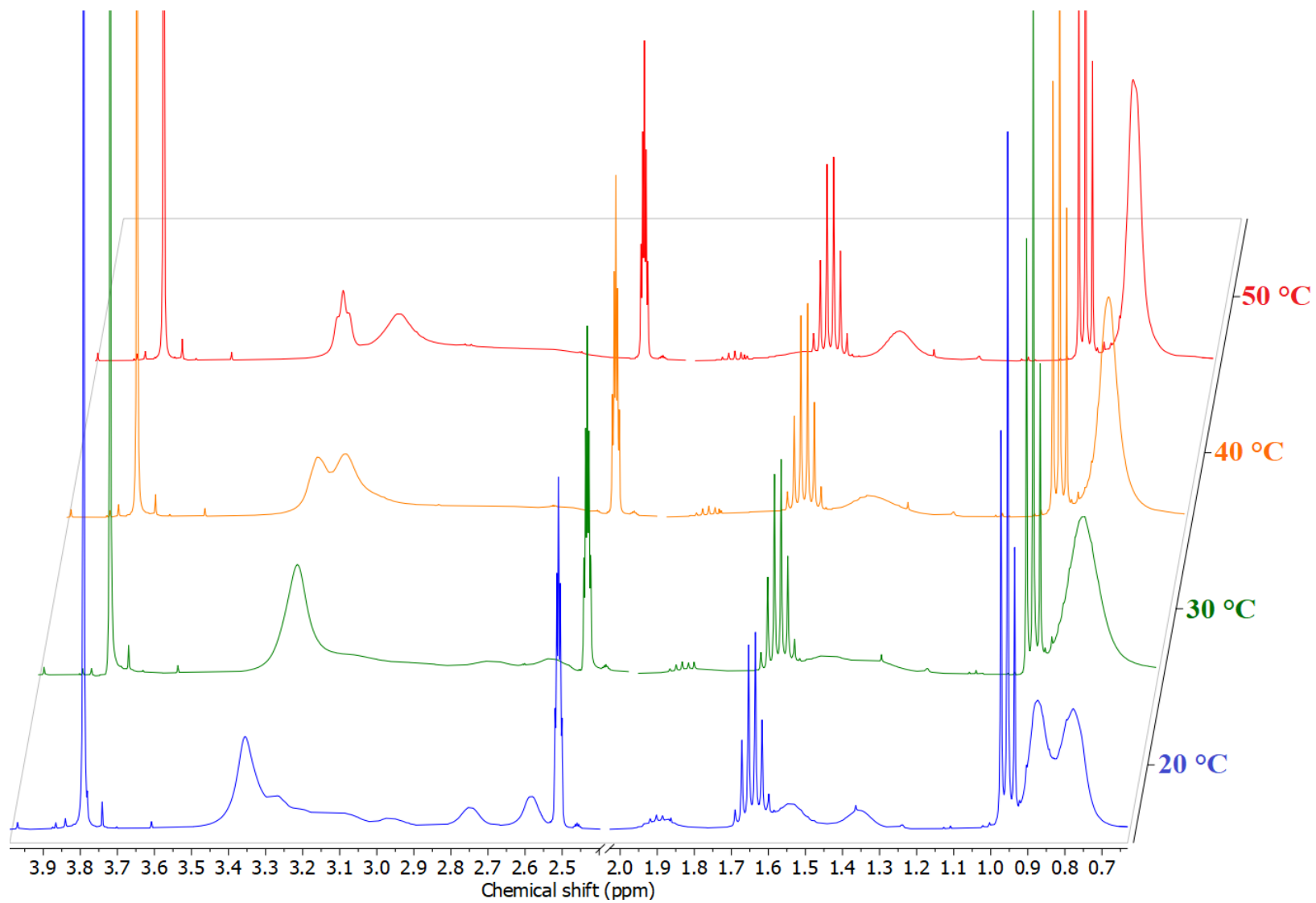
Prilog I20.6. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I20a** i **I20b**



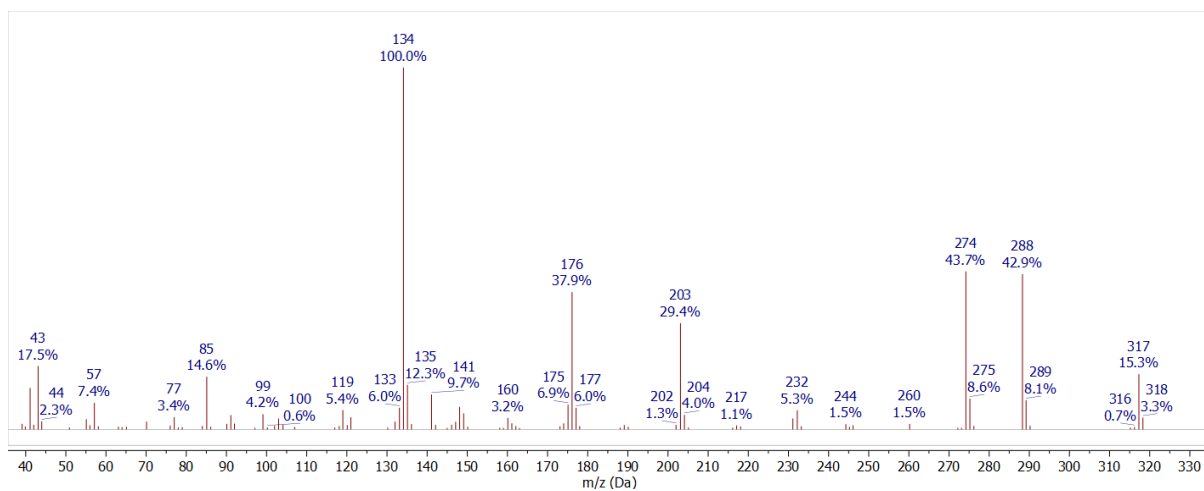
Prilog I20.7. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I20a** (plava linija) i **I20b** (zelena linija); sredina: suma simuliranih spektara protonovanih jedinjenja **I20a** i **I20b** (crvena linija); dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar smeše protonovanih jedinjenja **I20a** i **I20b**



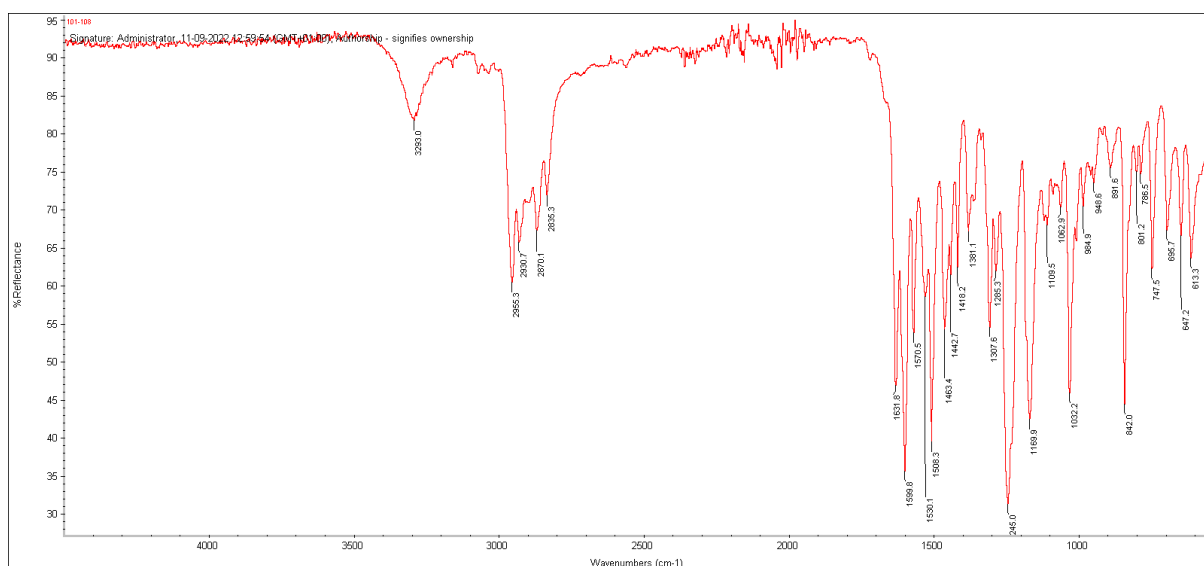
Prilog I20.8. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I20a** i **I20b**



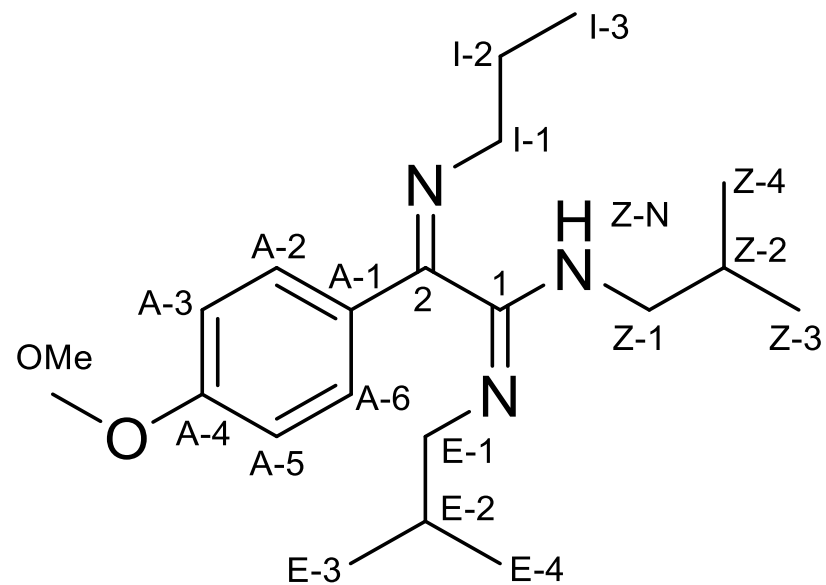
Prilog I20.9. Uvećanja ^1H NMR spektara smeše jedinjenja **I20a** i **I20b** snimljenih na različitim temperaturama (20 – 50 °C)



Prilog I20.10. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I20a** i **I20b**



Prilog I20.11. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I20a** i **I20b**

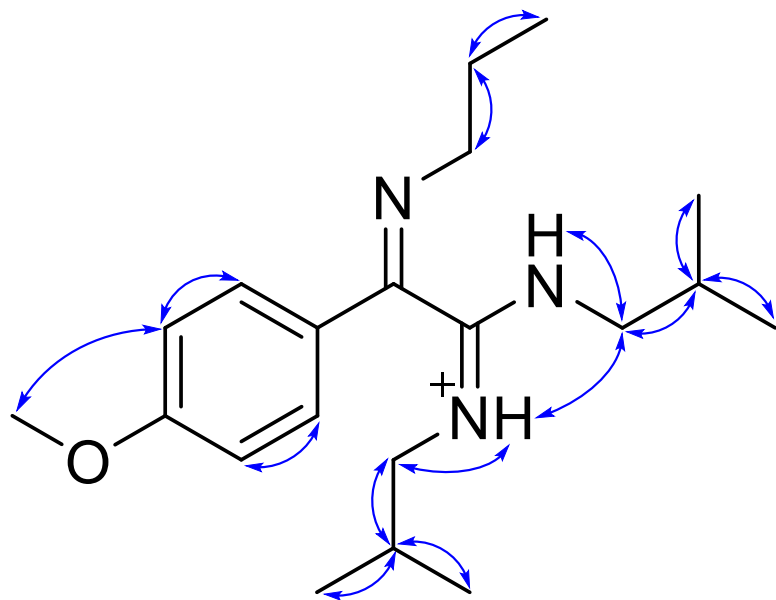


Prilog I21.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(4-metoksifenil)-2-(propilimino)acetimidamida (**I21**)

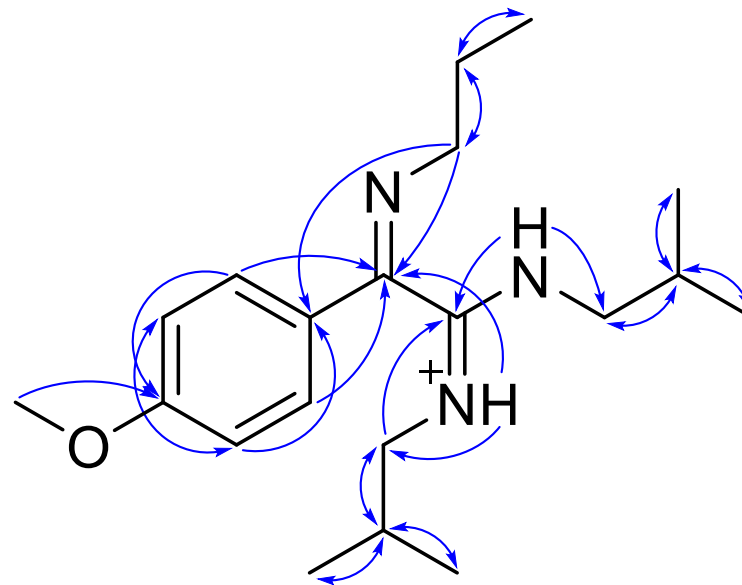
Prilog I21.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I21** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,97	/	/
2	/	153,95	/	/
A-1	/	126,08	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7134 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,69	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0939 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,60	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,24	/	/
OMe	3,8375 (s, 3 H)	55,55	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,4434 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 7,2$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 6,5$, 1 H)	55,70	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-1b	3,3590 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 7,2$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 6,5$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-2a	1,7485 (dqdd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 7,2$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 6,5$, 1 H)	23,58	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-2b	1,7105 (dqdd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 7,2$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 6,5$, 1 H)		I-1, I-2	I-1a, I-1b, I-3
I-3	1,0045 (dd, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = ^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,3$, 3 H)	11,91	I-1, I-2	I-2a, I-2b
E-N	9,7700 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,8945 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,2$, 1 H)	52,19	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7917 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,7901 (ddq, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 1 H)	27,39	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7951 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,72	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7132 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,72	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,1500 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,4$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3630 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,58	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3185 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,4$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9582 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,85	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9766 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,97	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9706 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,92	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

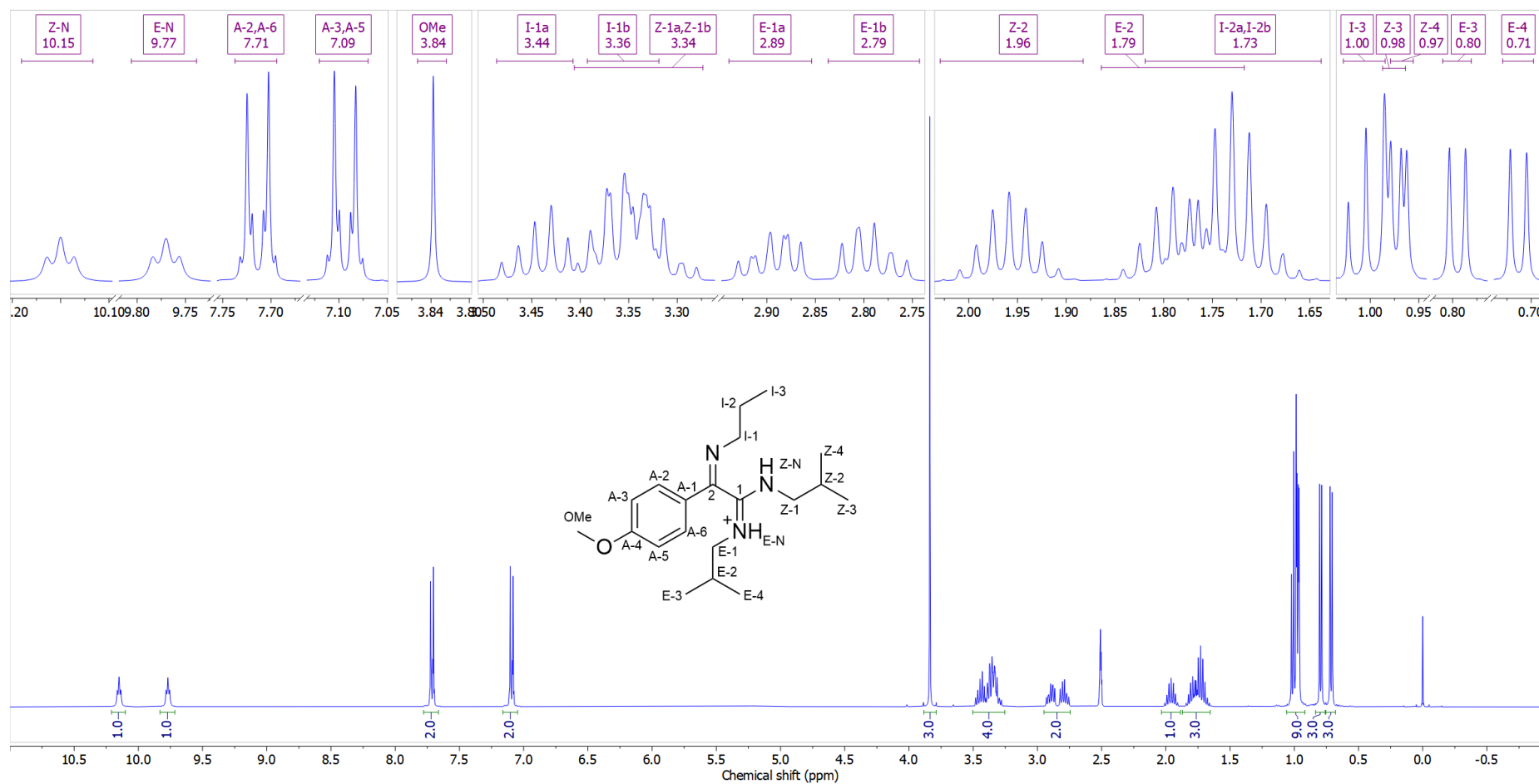
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim podešavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



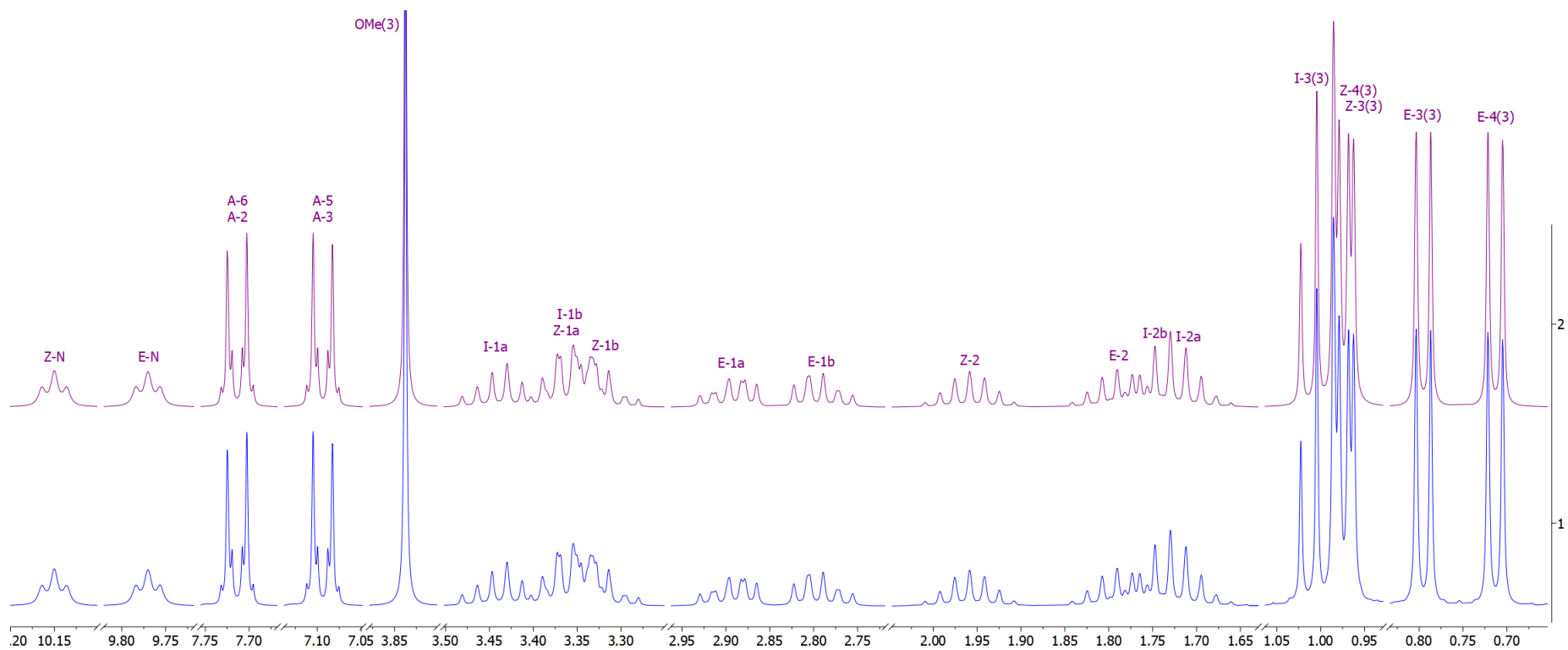
Prilog I21.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I21**



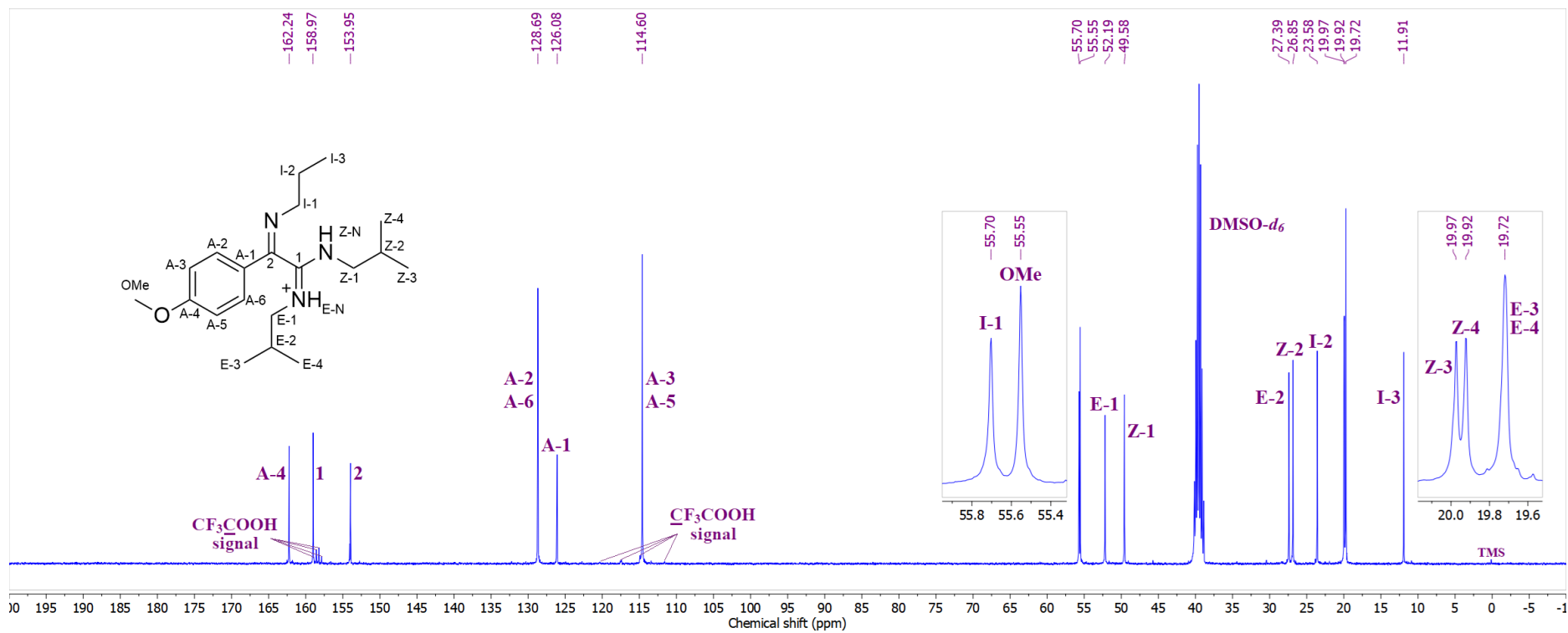
Prilog I21.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I21**



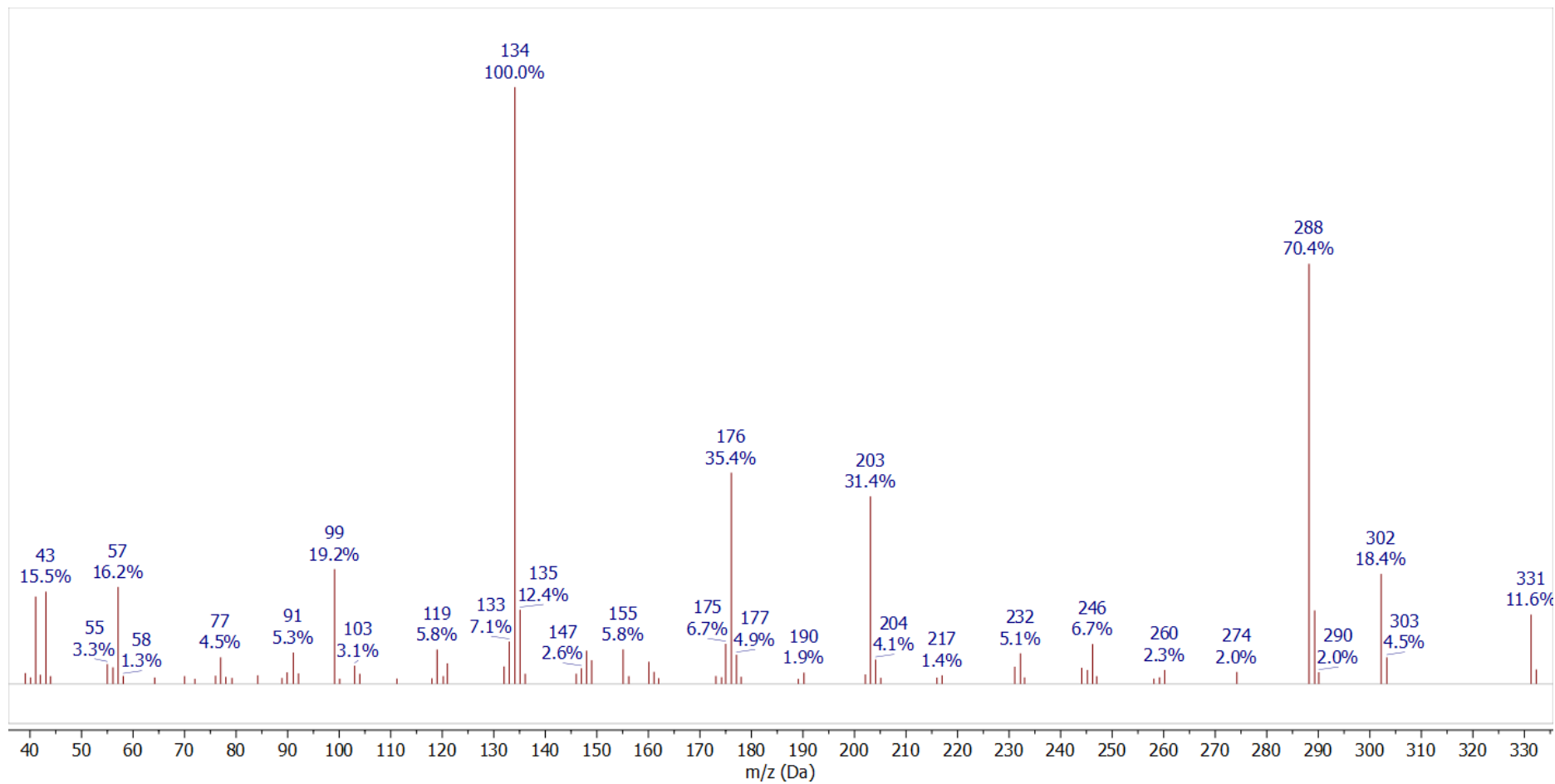
Prilog I21.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I21**



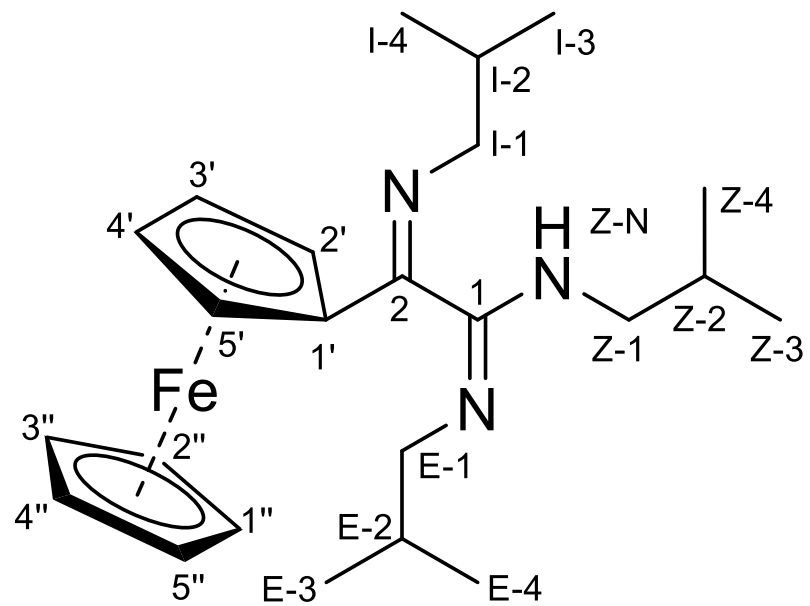
Prilog I21.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I21**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I21**



Prilog I21.7. $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **121**



Prilog I21.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I21**

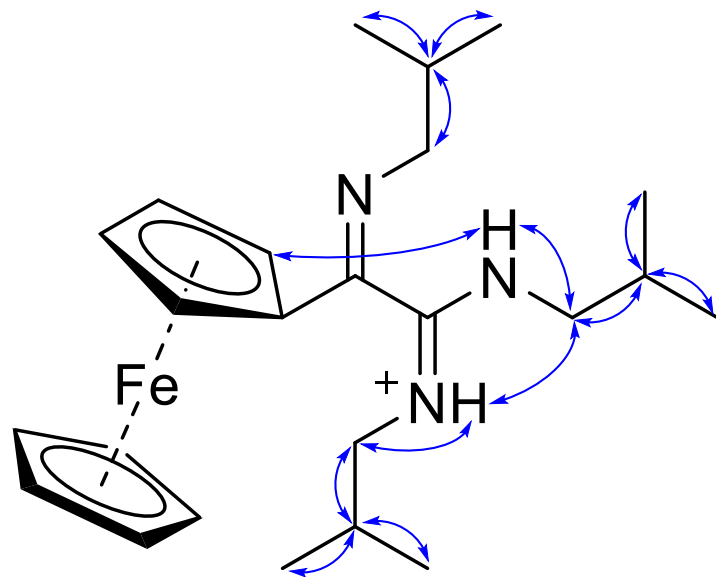


Prilog I22.1. Struktura i numeracija atoma (*1E,2Z*)-2-ferocenil-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamida (**I22**)

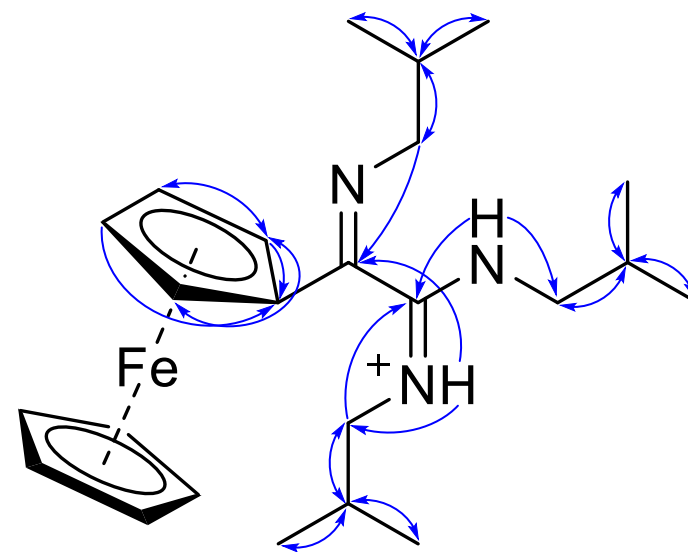
Prilog I22.2. Tabela ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I22** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	158,80	/	/
2	/	156,92	/	/
1'	/	79,68	/	/
2'	4,7256 (ddd, $^3J_{2',3''}=2,4$, $^4J_{2',5''}=1,2$, $^4J_{2',4''}=1,1$, 1 H)	67,34	1', 3', 4', 5'	Z-N
3'	4,5428 (ddd, $^3J_{3',4''}=2,7$, $^3J_{2',3''}=2,4$, $^4J_{3',5''}=1,4$, 1 H)	70,03	1', 2', 5'	/
4'	4,5666 (ddd, $^3J_{3',4''}=2,7$, $^3J_{4',5''}=2,5$, $^4J_{2',4''}=1,1$, 1 H)	70,62	1', 2', 5'	/
5'	4,5307 (ddd, $^3J_{4',5''}=2,5$, $^4J_{3',5''}=1,4$, $^4J_{2',5''}=1,2$, 1 H)	68,36	1', 2'	/
1''-5''	4,3165 (m, 5 H)	69,77	/	Z-N
I-1a	3,1808 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}}=-13,7$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}}=6,7$, 1 H)	61,45	2, I-2, I-3, I-4	Z-N, I-2, I-3, I-4
I-1b	3,0145 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}}=-13,7$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}}=6,7$, 1 H)		2, I-2, I-3, I-4	Z-N, I-2, I-3, I-4
I-2	1,9378 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}}=^3J_{\text{I-1b,I-2}}=6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}}=^3J_{\text{I-2,I-4}}=6,6$, 1 H)	29,18	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	0,9838 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}}=6,6$, 3 H)	20,53	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	0,9671 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}}=6,6$, 3 H)	20,43	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,6702 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}}=6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}}=4,3$, $^3J_{\text{E-N,E-2}}=0,6$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-3, Z-4
E-1a	3,0292 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}}=-13,2$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}}=6,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}}=4,3$, 1 H)	52-63	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,8730 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}}=-13,2$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}}=7,8$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}}=6,2$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8781 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}}=7,8$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}}=6,9$, $^3J_{\text{E-2,E-3}}=^3J_{\text{E-2,E-4}}=6,7$, $^3J_{\text{E-N,E-2}}=0,6$, 1 H)	27,23	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,8145 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}}=6,7$, 3 H)	19,68	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,8145 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}}=6,7$, 3 H)	19,66	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	9,7581 (ddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}}=6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}}=5,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-2}}=0,6$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	2', 1''-5'', Z-1a, Z-1a, Z-2, I-1a, I-1b
Z-1a	3,3588 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}}=-13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}}=7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}}=6,1$, 1 H)	49,17	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3213 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}}=-13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}}=6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}}=5,4$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	2,0031 (ddq, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}}=6,8$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}}=7,4$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}}=^3J_{\text{Z-2,Z-4}}=6,6$, $^3J_{\text{Z-N,Z-2}}=0,6$, 1 H)	26,89	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	1,0010 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}}=6,6$, 3 H)	19,83	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9957 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}}=6,6$, 3 H)	19,79	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

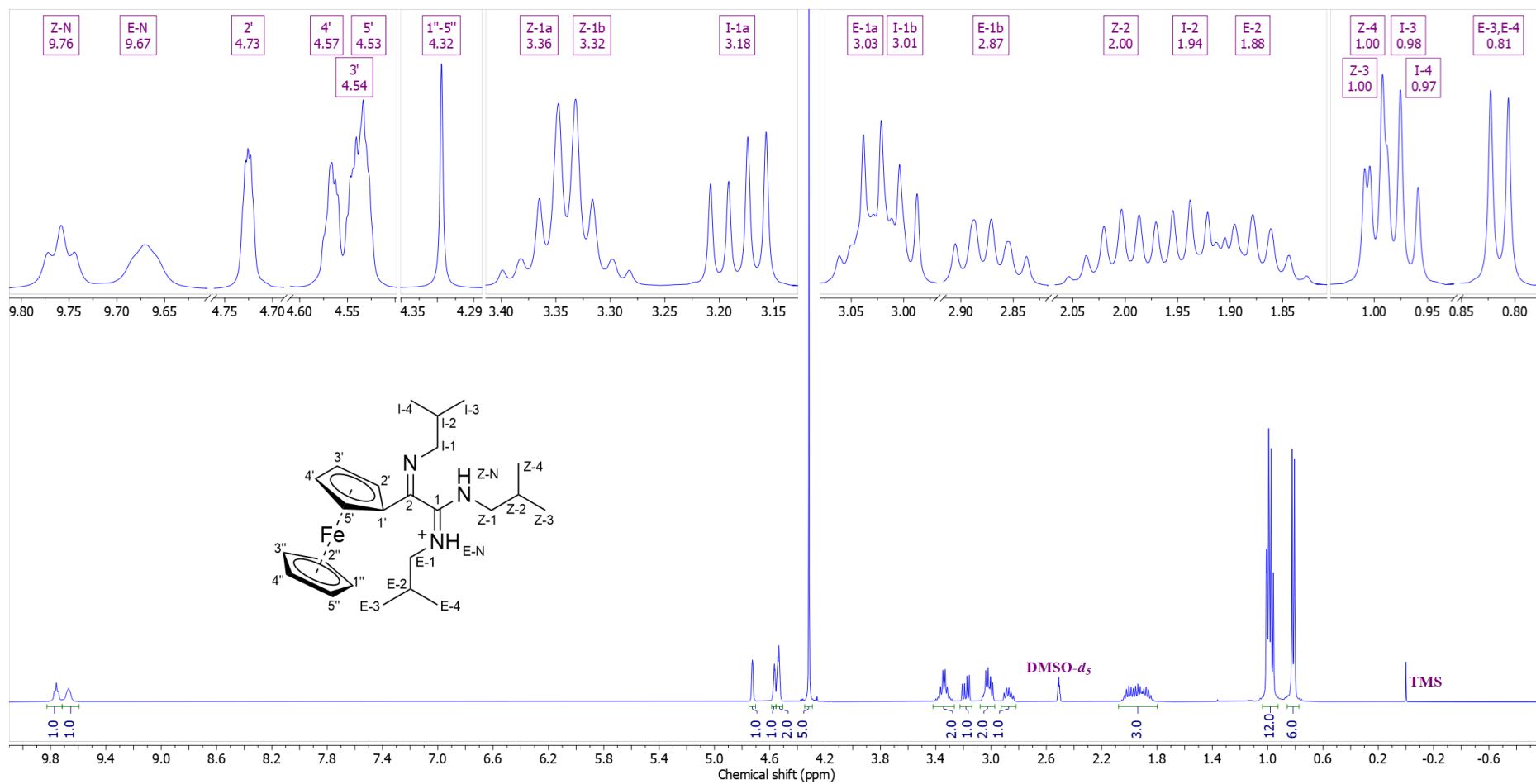
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



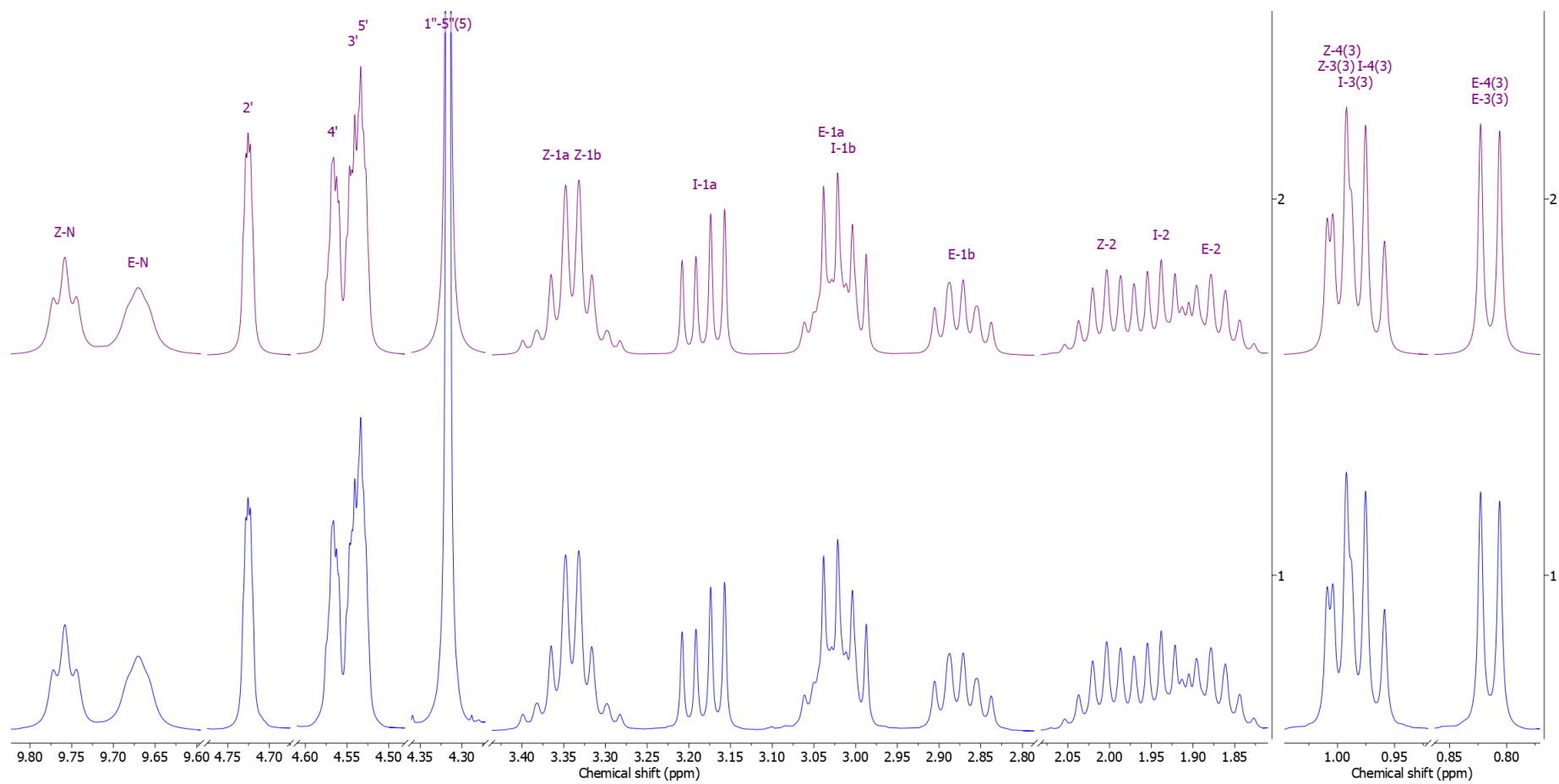
Prilog I22.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I22**



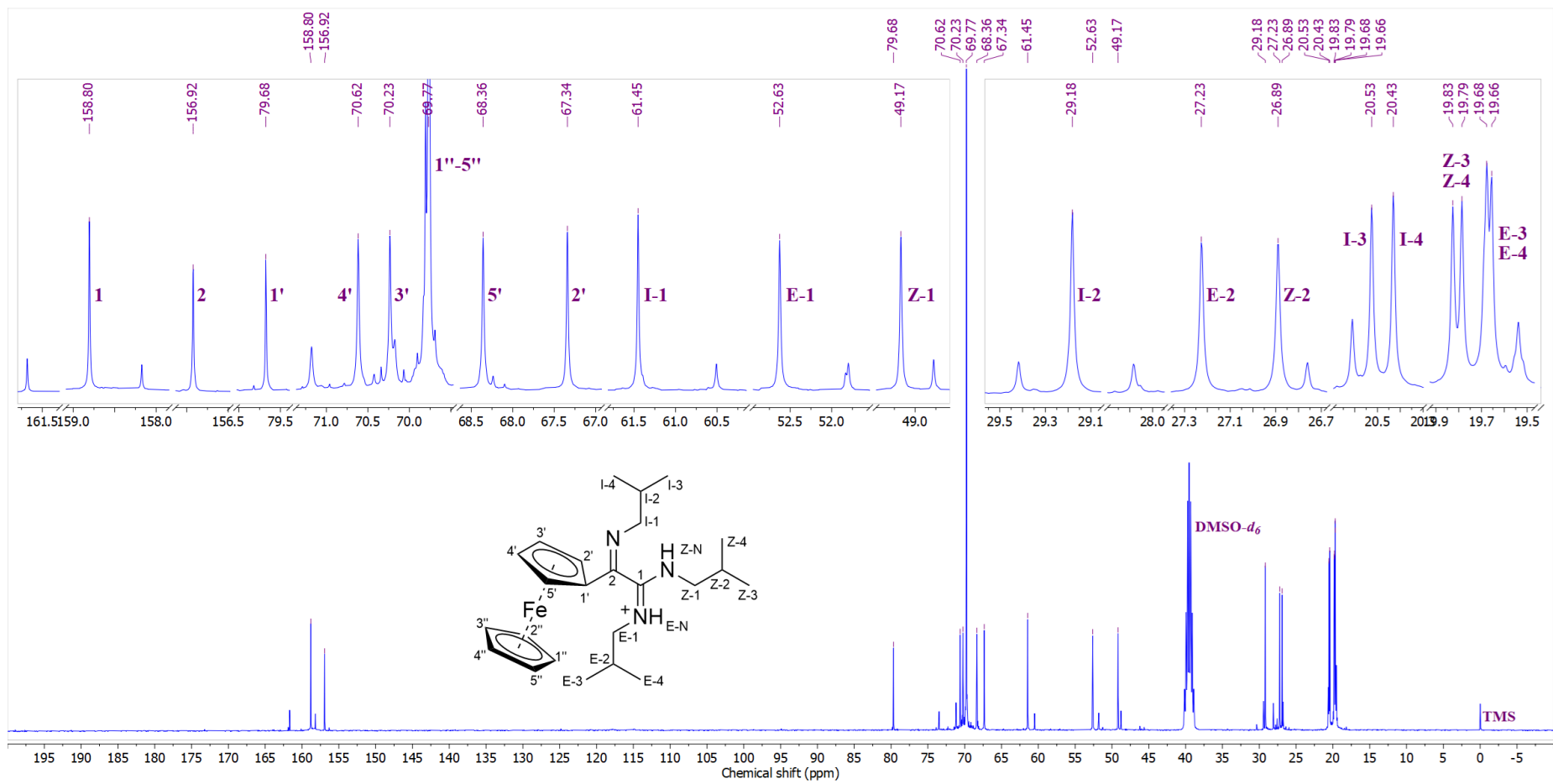
Prilog I22.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I22**



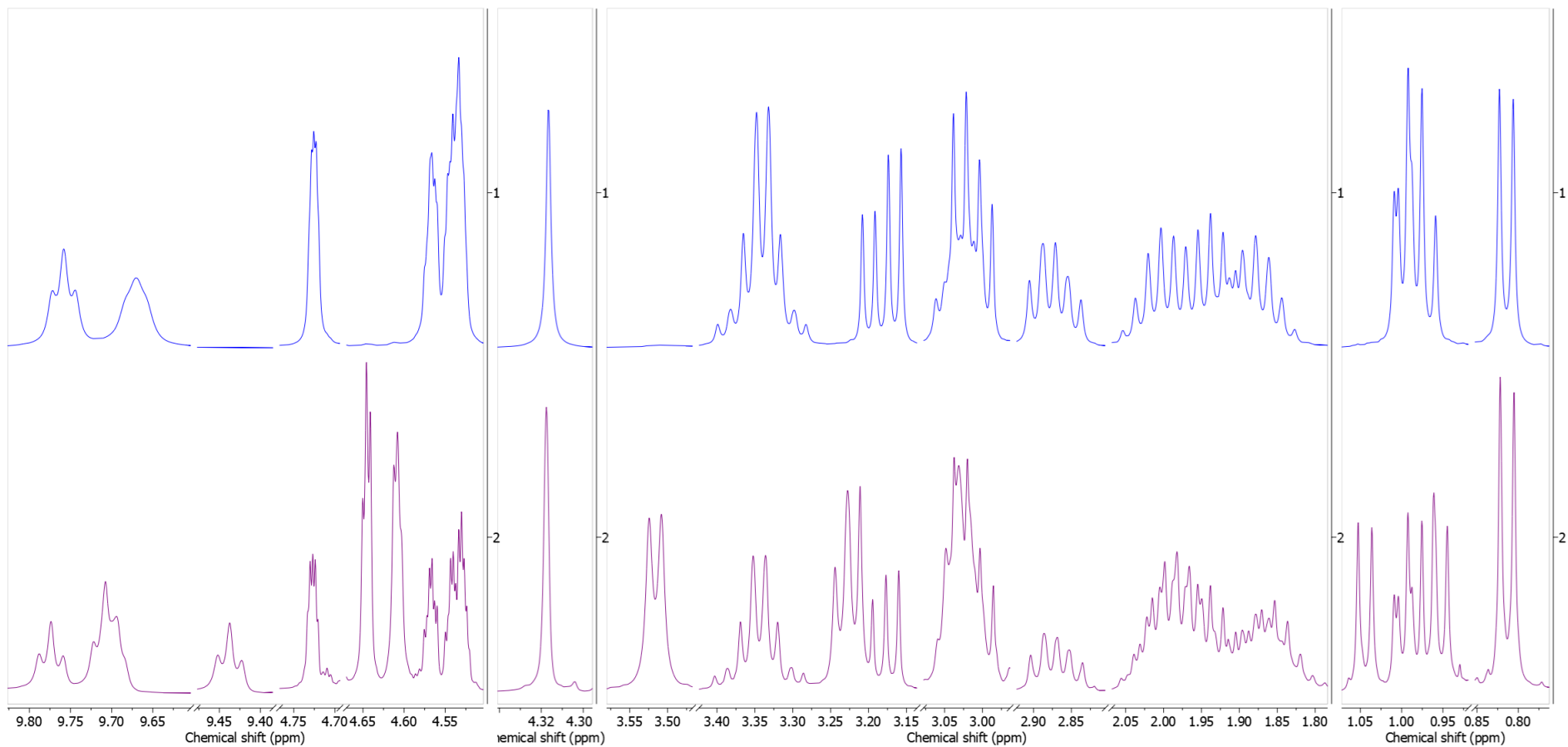
Prilog I22.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I22**



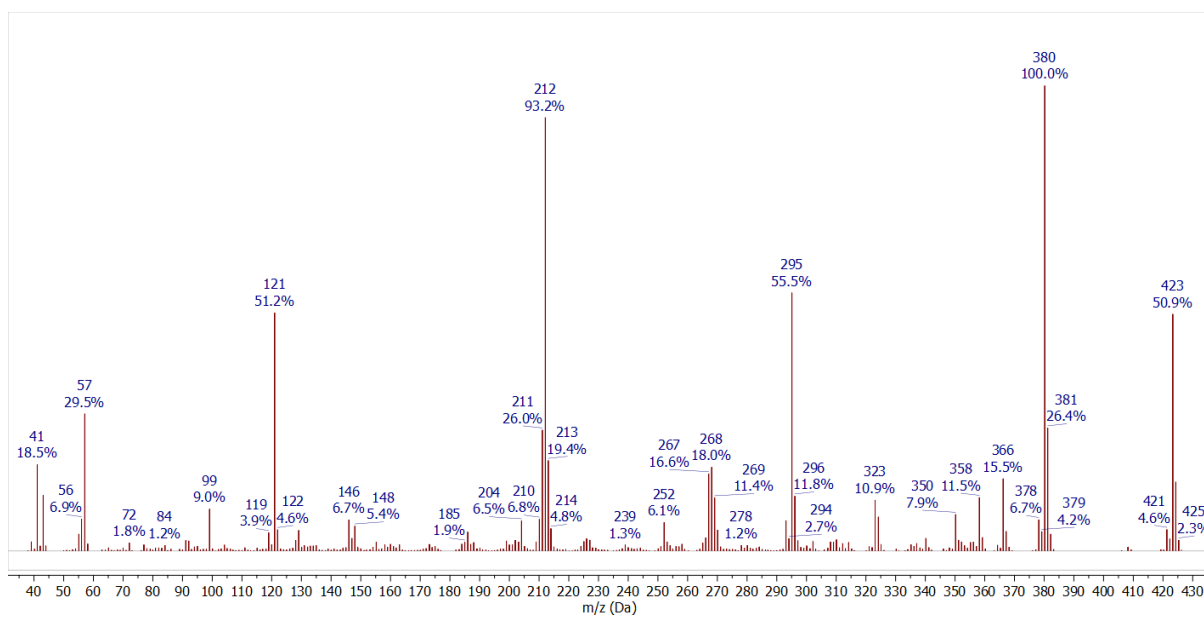
Prilog I22.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I22**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I22**



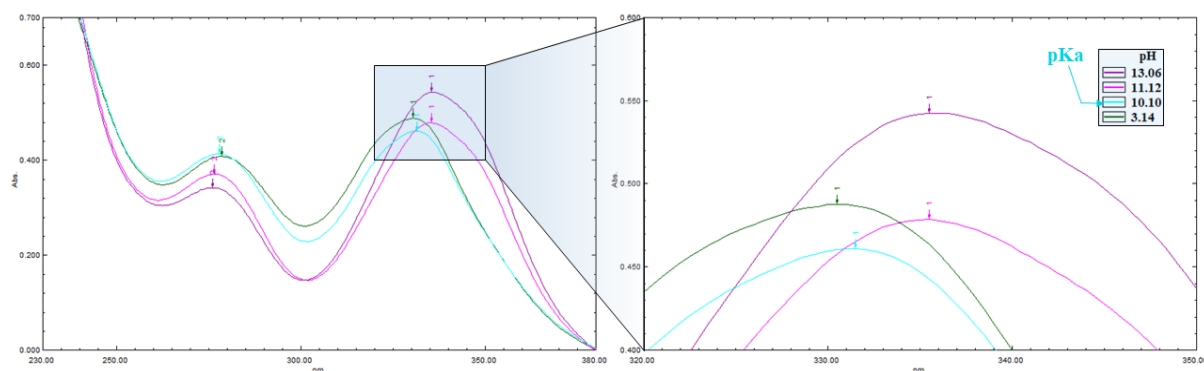
Prilog I22.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I22**



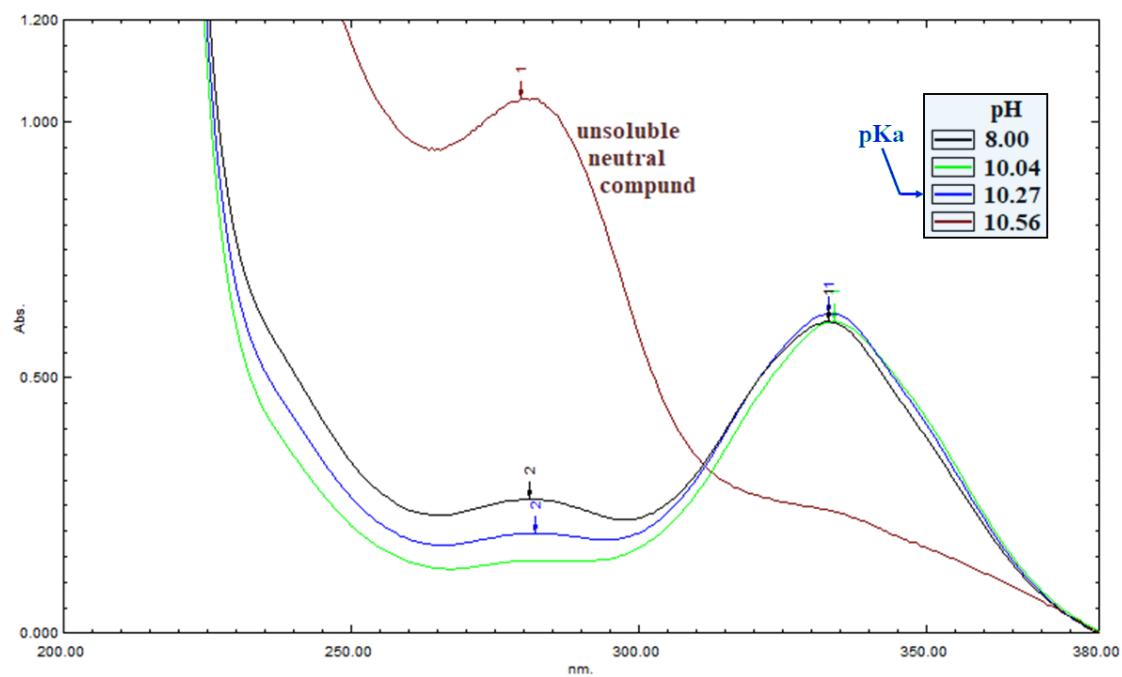
Prilog I22.8. Gore: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I22** snimljen odmah nakon rastvaranja uzorka u $\text{DMSO-}d_6$; dole: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I22** snimljen 24 h nakon rastvaranja uzorka u $\text{DMSO-}d_6$



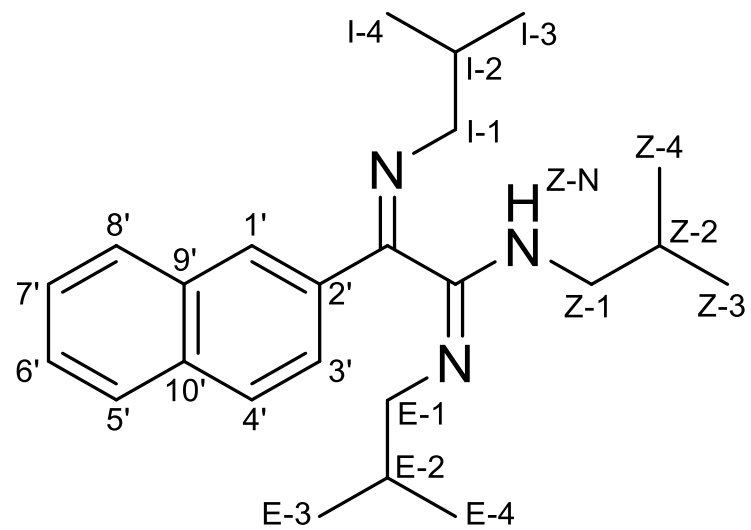
Prilog I22.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I22**



Prilog I22.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I22** u opsegu pH 3,14 – 13,06



Prilog I22.10. UV spektar jedinjenja **I22** u oblasti pH 8,00 – 10,56 u vodi

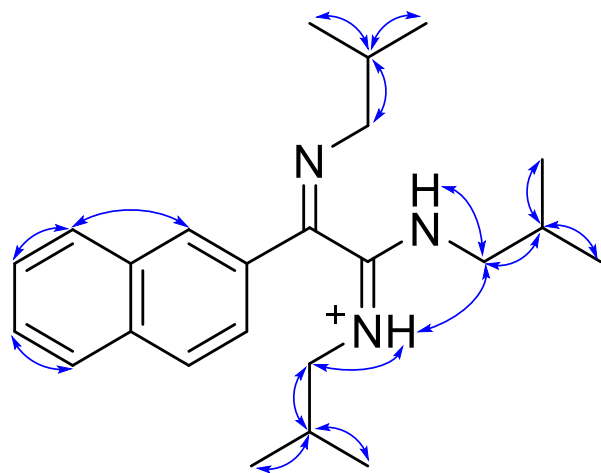


Prilog I23.1. Struktura (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(naftalen-2-il)acetamidina (**I23**)

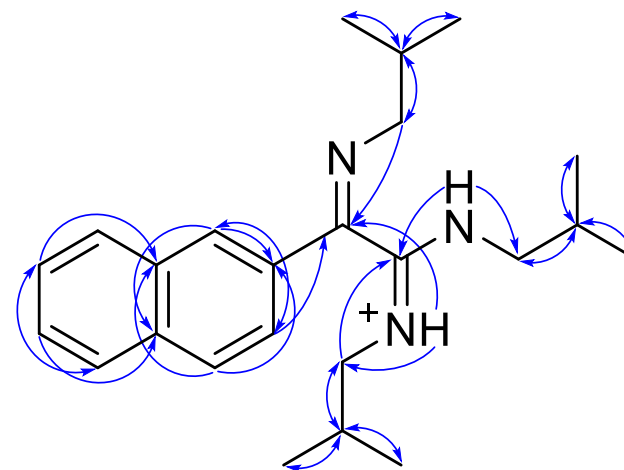
Prilog I23.2. Tabela ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I23** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH; NMR spektralni podaci su dobijeni spinskom simulacijom), detaljna analiza HMBC i NOESY spektara

Pozicija	δ _H (m, J (Hz), Integral) ^a	δ _c	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	158,74	/	/
2	/	154,96	/	/
1'	8,1669 (d, ⁴ J _{1',3'} = 1,7, 1 H)	128,53	2', 3', 4', 8', 10'	8'
2'	/	131,13	/	/
3'	8,0940 (dd, ³ J _{3',4'} = 8,6, ⁴ J _{1',3'} = 1,7, 1 H)	122,48	2, 1', 10'	/
4'	8,0890 (d, ³ J _{3',4'} = 8,6, 1 H)	129,03	2', 5', 9'	/
5'	8,1035 (ddd, ³ J _{5',6'} = 8,2, ⁴ J _{5',7'} = 1,2, ⁵ J _{5',8'} = 0,5, 1 H)	127,86	4', 7', 9'	6'
6'	7,6393 (ddd, ³ J _{5',6'} = 8,2, ³ J _{6',7'} = 6,9, ⁴ J _{6',8'} = 1,1, 1 H)	128,34	5', 8', 10'	5'
7'	7,6640 (ddd, ³ J _{7',8'} = 8,2, ³ J _{6',7'} = 6,9, ⁴ J _{5',7'} = 1,2, 1 H)	127,26	5', 9'	8'
8'	8,0205 (ddd, ³ J _{7',8'} = 8,2, ⁴ J _{6',8'} = 1,1, ⁵ J _{5',8'} = 0,5, 1 H)	129,03	1', 6', 10'	1', 7'
9'	/	132,43	/	/
10'	/	134,45	/	/
I-1a	3,3898 (dd, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,8, ³ J _{I-1a,I-2} = 6,9, 1 H)	61,54	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,3485 (dd, ² J _{I-1a,I-1b} = -13,8, ³ J _{I-1b,I-2} = 6,5, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0649 (dqdd, ³ J _{I-1a,I-2} = 6,9, ³ J _{I-2,I-3} = ³ J _{I-2,I-4} = 6,7, ³ J _{I-1b,I-2} = 6,5, 1 H)	29,47	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0835 (d, ³ J _{I-2,I-3} = 6,7, 3 H)	20,70	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0568 (d, ³ J _{I-2,I-4} = 6,7, 3 H)	20,62	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
E-N	10,0317 (dd, ³ J _{E-N,E-1b} = 6,2, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,3, 1 H)	/	I-1, I-2, I-3	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9763 (ddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,1, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,1, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,3, 1 H)	52,28	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,8345 (ddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,1, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,5, ³ J _{E-N,E-1b} = 6,2, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8450 (ddq, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,5, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,1, ³ J _{E-2,E-3} = 6,7, ³ J _{E-2,E-4} = 6,6, 1 H)	27,30	1, E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7851 (d, ³ J _{E-2,E-3} = 6,7, 3 H)	19,72	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,6789 (d, ³ J _{E-2,E-4} = 6,6, 3 H)	19,70	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,2844 (dd, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 6,0, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 5,2, 1 H)	/	E-1, E-2, E-3	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,4715 (ddd, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1a,Z-2} = 7,0, ³ J _{Z-N,Z-1a} = 6,0, 1 H)	49,71	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,4300 (ddd, ² J _{Z-1a,Z-1b} = -13,5, ³ J _{Z-1b,Z-2} = 7,0, ³ J _{Z-N,Z-1b} = 5,2, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	2,0267 (ddq, ³ J _{Z-1a,Z-2} = ³ J _{Z-1b,Z-2} = 7,0, ³ J _{Z-2,Z-3} = 6,7, ³ J _{Z-2,Z-4} = 6,6, 1 H)	26,88	1, Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	1,0214 (d, ³ J _{Z-2,Z-3} = 6,7, 3 H)	20,00	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	1,0117 (d, ³ J _{Z-2,Z-4} = 6,6, 3 H)	19,93	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

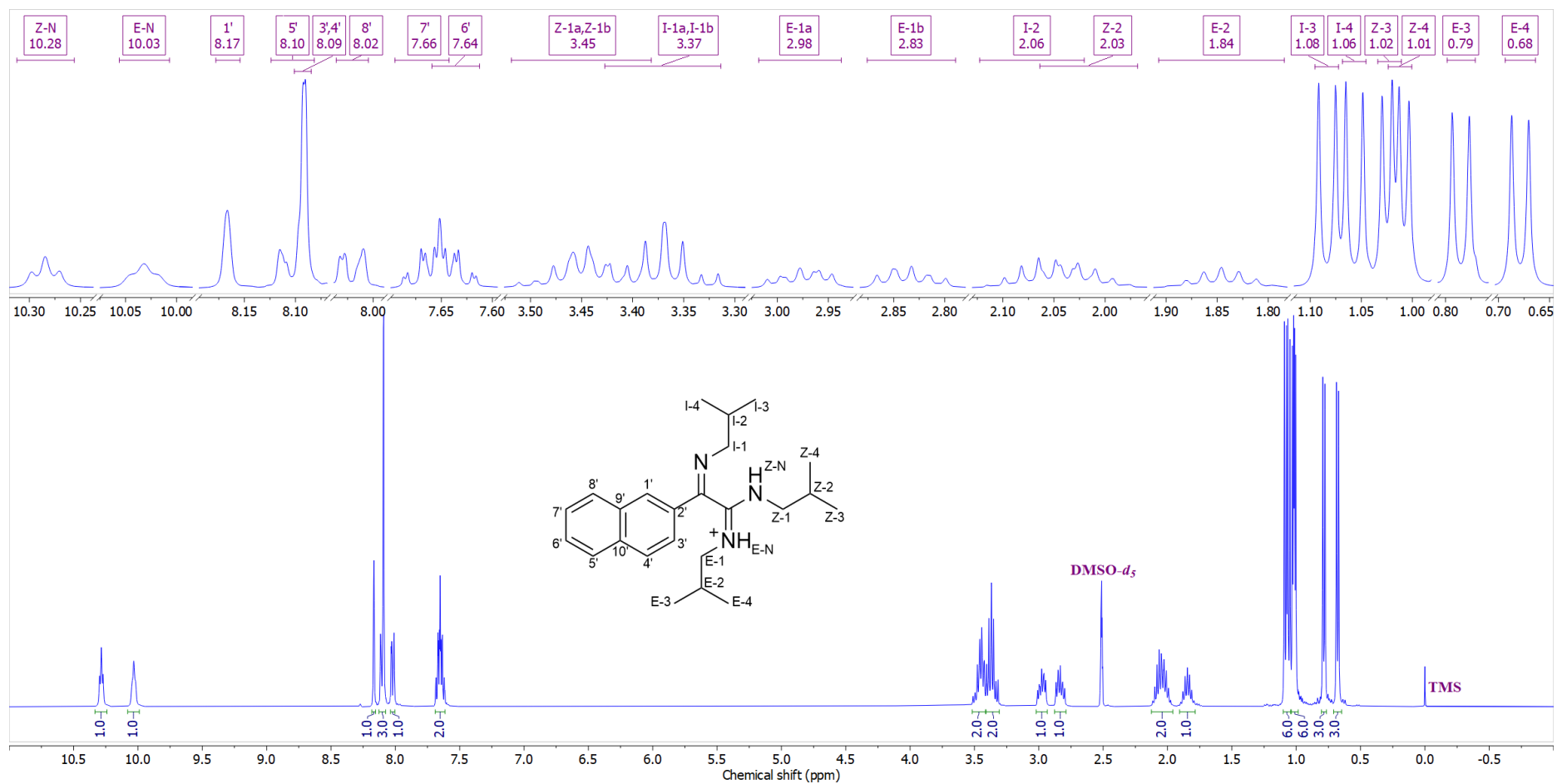
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



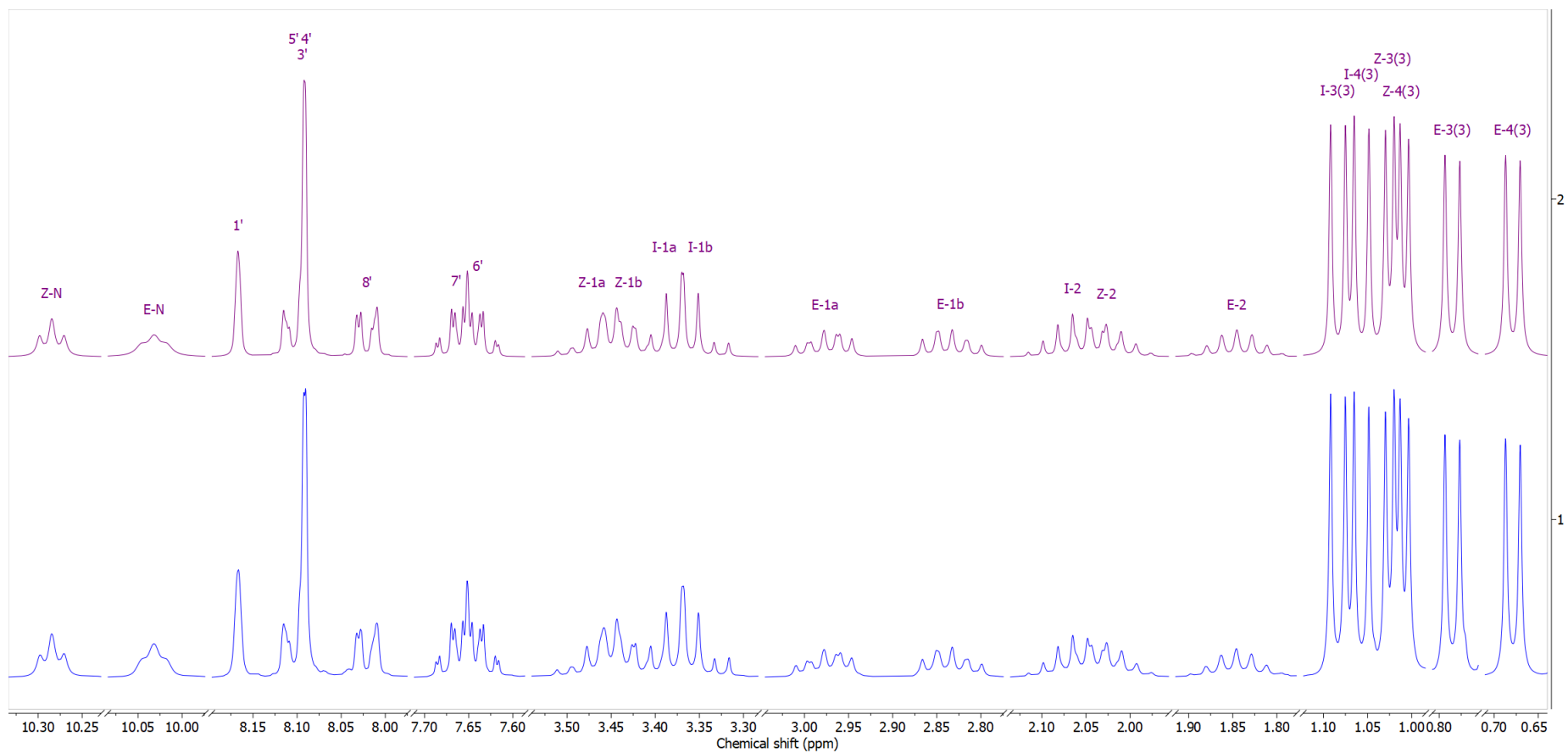
Prilog I23.3. Ključne NOESY interakcije za struktorno određivanje protonovanog jedinjenja **I23**



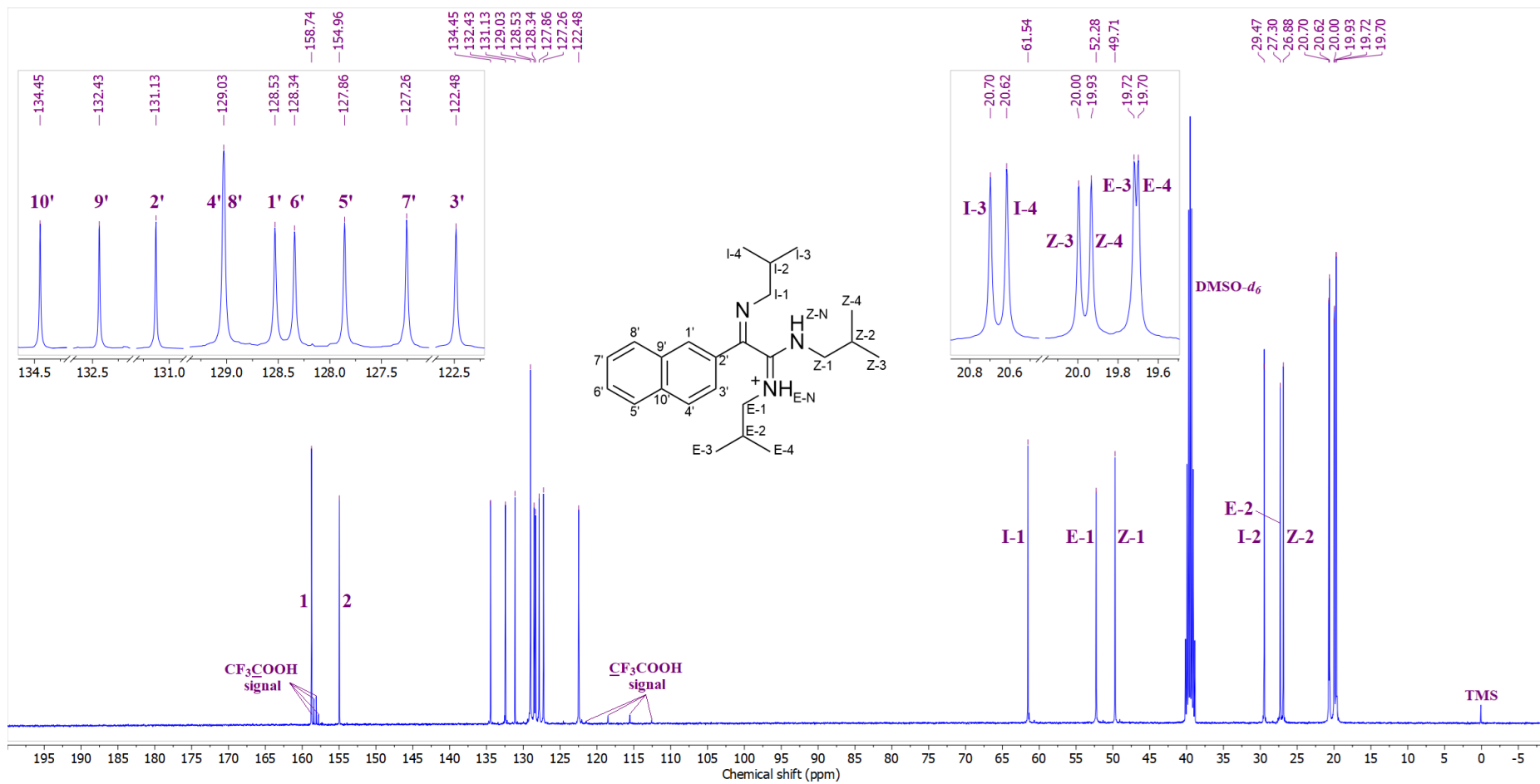
Prilog I23.4. Ključne HMBC interakcije za struktorno određivanje protonovanog jedinjenja **I23**



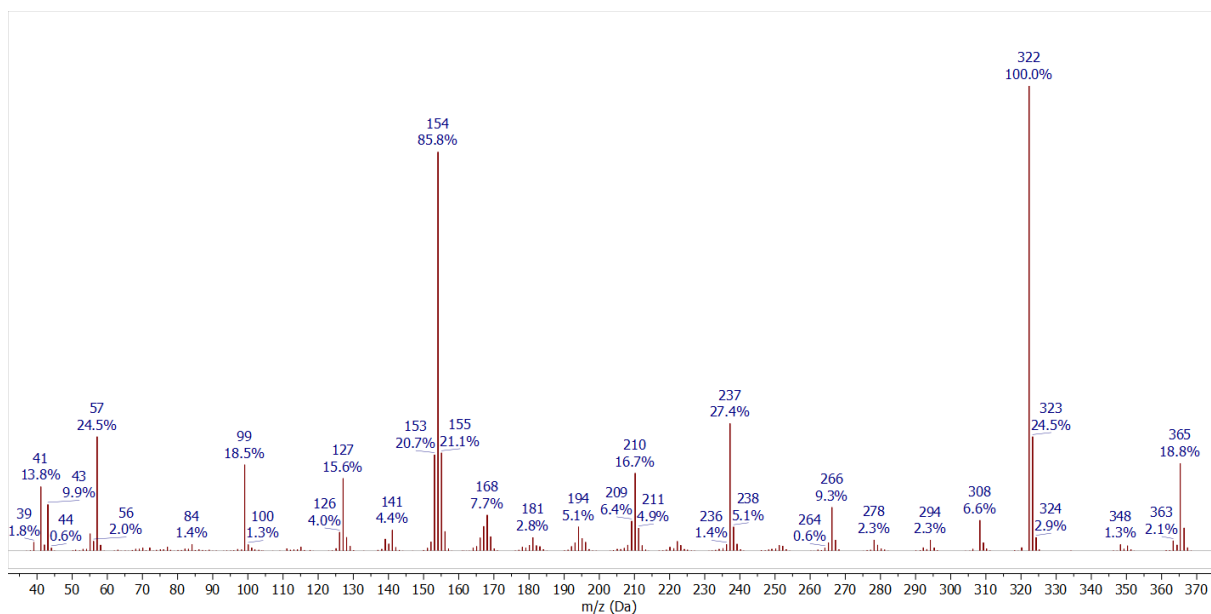
Prilog I23.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I23**



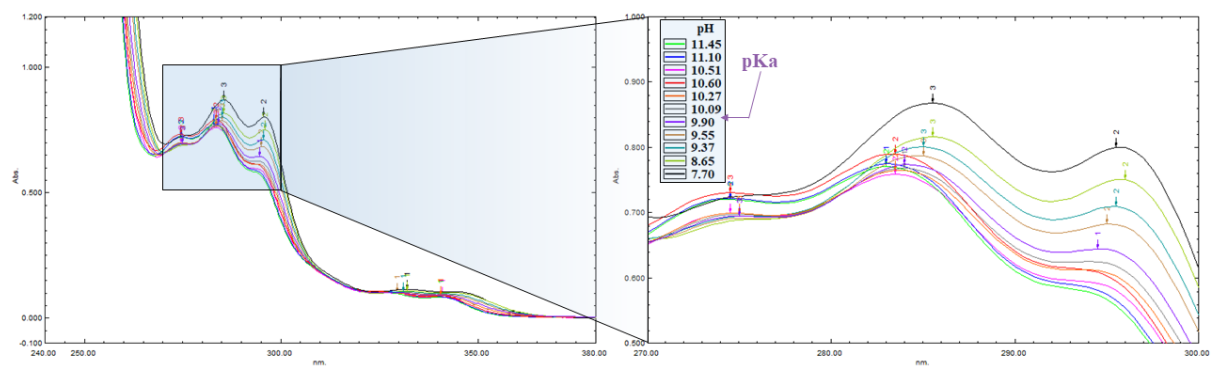
Prilog I23.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I23**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I23**



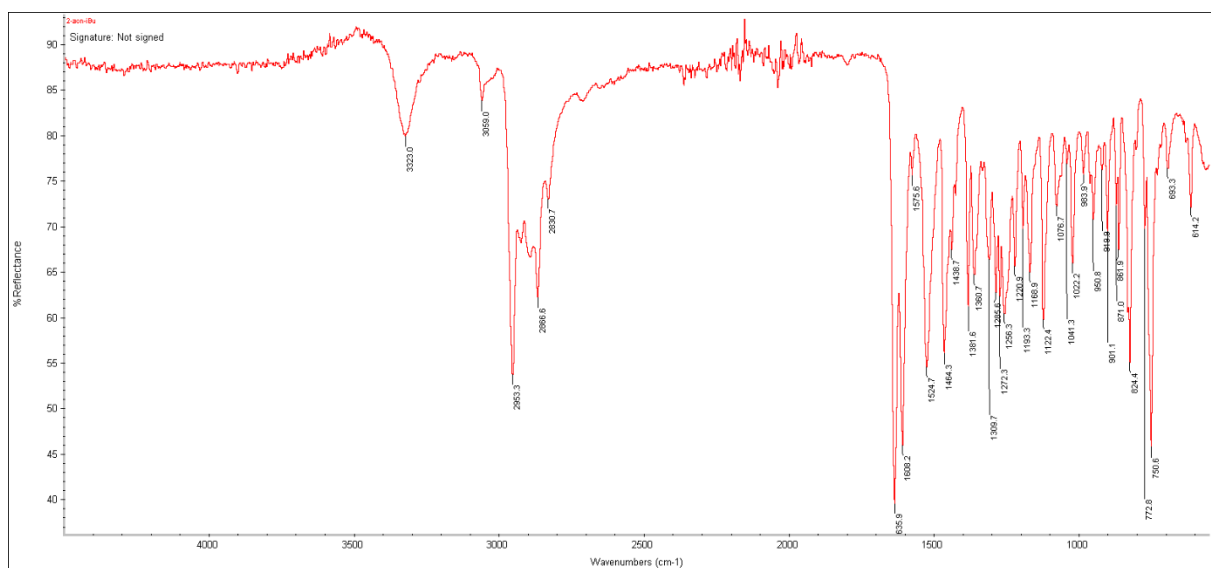
Prilog I23.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I23**



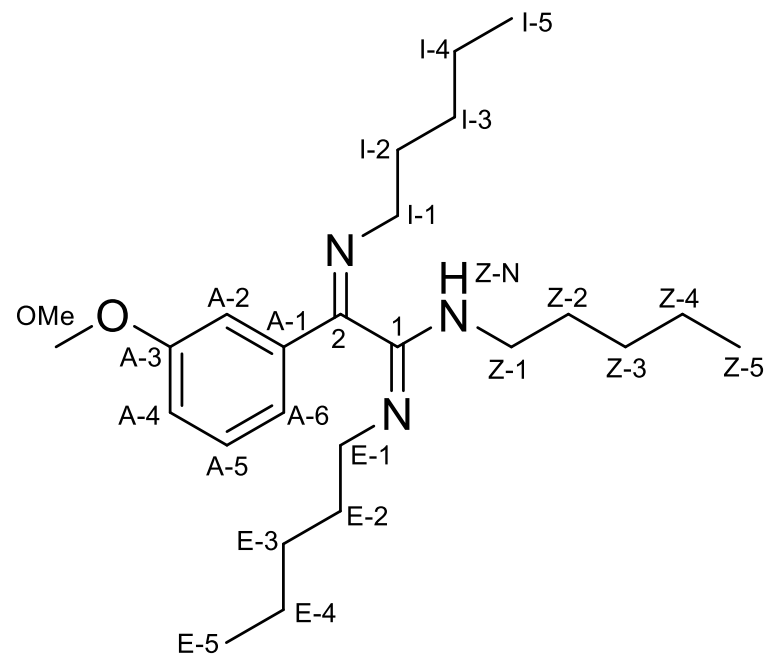
Prilog I23.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I23**



Prilog I23.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I23** u opsegu pH 7,70 – 11,45



Prilog I23.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I23**



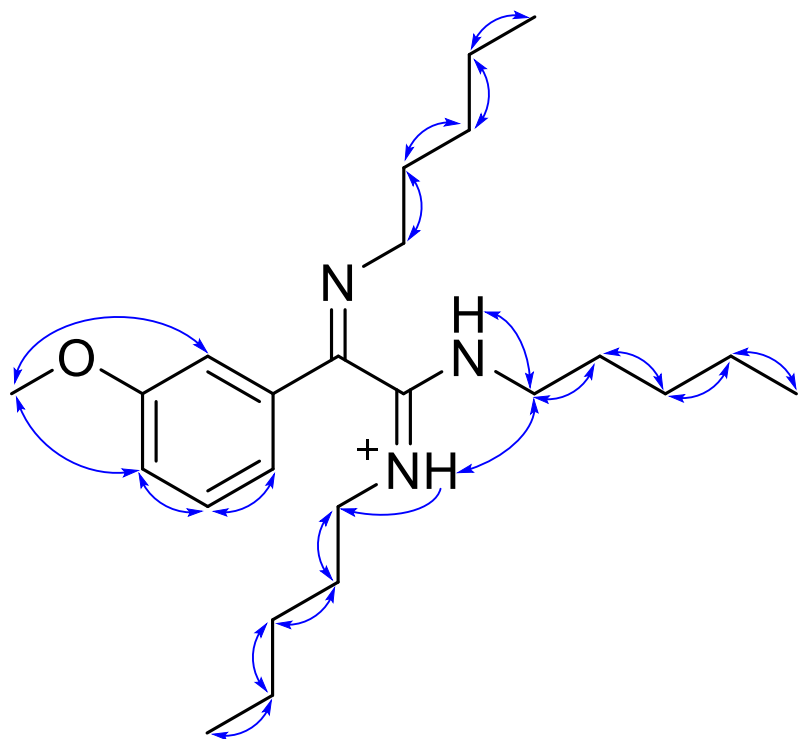
Prilog I24.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-2-(3-metoksifenil)-*N,N'*-dipentil-2-(pentylimino)acetimidamida (**I24**)

Prilog I24.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I24** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

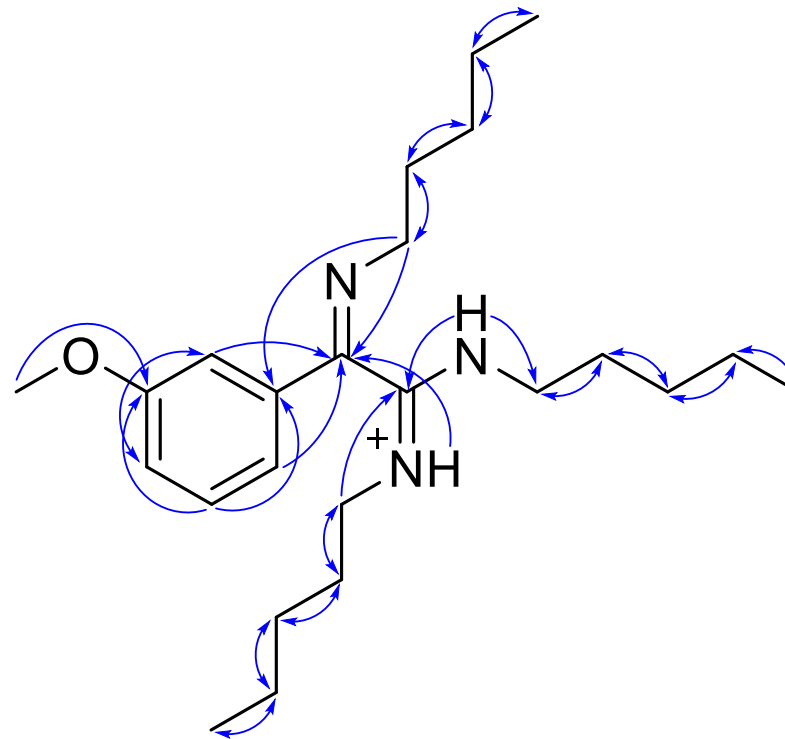
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	157,98	/	/
2	/	154,48	/	/
A-1	/	134,90	/	/
A-2	7,3166 (ddd, $^4J_{\text{A-2,A-4}} = 2,6$, $^4J_{\text{A-2,A-6}} = 1,6$, $^5J_{\text{A-2,A-5}} = 0,3$, 1 H)	111,43	2, A-4, A-6	OMe
A-3	/	159,77	/	/
A-4	7,1951 (ddd, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 8,4$, $^4J_{\text{A-2,A-4}} = 2,6$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 0,9$, 1 H)	117,74	A-2, A-6	A-5, OMe
A-5	7,4762 (ddd, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 8,4$, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,6$, $^5J_{\text{A-2,A-5}} = 0,3$, 1 H)	130,45	A-1, A-3	A-4, A-6
A-6	7,2794 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,6$, $^4J_{\text{A-2,A-6}} = 1,6$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 0,9$, 1 H)	119,54	2, A-4, A-6	A-5
OMe	3,8189 (s, 3 H)	55,35	A-3	A-2, A-4
I-1a	3,5043 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,7$, 1 H)	54,26	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b
I-1b	3,4546 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b
I-2a	1,7384 (dddd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-2a,I-3b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = ^3J_{\text{I-2a,I-3a}} = 6,7$, 1 H)	29,75	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3a, I-3b
I-2b	1,7244 (dddd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-2b,I-3a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = ^3J_{\text{I-2b,I-3b}} = 6,7$, 1 H)		I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3a, I-3b
I-3a	1,4125 (dddd, $^2J_{\text{I-3a,I-3b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-2b,I-3a}} = ^3J_{\text{I-3a,I-4b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2a,I-3a}} = ^3J_{\text{I-3a,I-4a}} = 6,7$, 1 H)	29,19	I-1, I-2, I-4	I-2a, I-2b, I-4
I-3b	1,3875 (dddd, $^2J_{\text{I-3a,I-3b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-2a,I-3b}} = ^3J_{\text{I-3b,I-4a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2b,I-3b}} = ^3J_{\text{I-3b,I-4b}} = 6,7$, 1 H)		I-1, I-2, I-4	I-2a, I-2b, I-4
I-4a	1,3650 (ddqd, $^2J_{\text{I-4a,I-4b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-3b,I-4a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-4a,I-5}} = 7,2$, $^3J_{\text{I-3a,I-4a}} = 6,7$, , 1 H)	22,00	I-2, I-3, I-5	I-3a, I-3b, I-5
I-4b	1,3650 (ddqd, $^2J_{\text{I-4a,I-4b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-3a,I-4b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-4b,I-5}} = 7,2$, $^3J_{\text{I-3b,I-4b}} = 6,7$, 1 H)		I-2, I-3, I-5	I-3a, I-3b, I-5
I-5	0,9083 (dd, $^3J_{\text{I-4a,I-5}} = ^3J_{\text{I-4b,I-5}} = 7,2$, 3 H)	13,87	I-3, I-4	I-4a, I-4b
E-N	9,9360 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,5$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3a, E-3b, E-4, Z-1, Z-2, Z-3, Z-4
E-1a	3,0735 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 7,7$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 6,5$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,5$, 1 H)	44,95	1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-N
E-1b	2,9963 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 7,8$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3	E-2a, E-2b, E-N
E-2a	1,4580 (dddd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 7,8$, $^3J_{\text{E-2a,E-3b}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-2a,E-3a}} = 6,7$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 6,5$, 1 H)	28,18	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3a, E-3b, E-N
E-2b	1,4340 (dddd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 7,7$, $^3J_{\text{E-2b,E-3a}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,9$, $^3J_{\text{E-2b,E-3b}} = 6,7$, 1 H)		E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3a, E-3b, E-N
E-3a	1,1165 (dddd, $^2J_{\text{E-3a,E-3b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-2b,E-3a}} = ^3J_{\text{E-3a,E-4b}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-2a,E-3a}} = ^3J_{\text{E-3a,E-4a}} = 6,7$, 1 H)	27,93	E-1, E-2, E-4	E-2a, E-2b, E-4, E-N
E-3b	1,0945 (dddd, $^2J_{\text{E-3a,E-3b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-2a,E-3b}} = ^3J_{\text{E-3b,E-4a}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-3b,E-4b}} = ^3J_{\text{E-2b,E-3b}} = 6,7$, 1 H)		E-1, E-2, E-4	E-2a, E-2b, E-4, E-N
E-4a	1,1227 (ddqd, $^2J_{\text{E-4a,E-4b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-3b,E-4a}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-4a,E-5}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-3a,E-4a}} = 6,7$, 1 H)	21,51	E-2, E-3, E-5	E-3a, E-3b, E-5, E-N
E-4b	1,1077 (ddqd, $^2J_{\text{E-4a,E-4b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-3a,E-4b}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-4b,E-5}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-3b,E-4b}} = 6,7$, 1 H)		E-2, E-3, E-5	E-3a, E-3b, E-5, E-N

E-5	0,7500 (dd, $^3J_{E-4a,E-5} = ^3J_{E-4b,E-5} = 7,0, 3 \text{ H}$)	13,52	E-3, E-4	E-4a, E-4b
Z-N	10,1627 (dd, $^3J_{Z-N,Z-1b} = 6,0, ^3J_{Z-N,Z-1a} = 5,2, 1 \text{ H}$)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3a, Z-4a, Z-5
Z-1a	3,4915 (dddd, $^2J_{Z-1a,Z-1b} = -13,4, ^3J_{Z-1a,Z-2b} = 7,3, ^3J_{Z-1a,Z-2a} = 7,0, ^3J_{Z-N,Z-1a} = 5,2, 1 \text{ H}$)	42,30	1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-N
Z-1b	3,4790 (dddd, $^2J_{Z-1a,Z-1b} = -13,4, ^3J_{Z-1b,Z-2a} = 7,0, ^3J_{Z-1b,Z-2b} = 6,7, ^3J_{Z-N,Z-1b} = 6,0, 1 \text{ H}$)		1, Z-2, Z-3	Z-2a, Z-2b, Z-N
Z-2a	1,6380 (dddd, $^2J_{Z-2a,Z-2b} = -13,4, ^3J_{Z-2a,Z-3b} = 7,5, ^3J_{Z-1a,Z-2a} = ^3J_{Z-1b,Z-2a} = 7,0, ^3J_{Z-2a,Z-3a} = 6,7, 1 \text{ H}$)	26,84	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3a, Z-3b, Z-N
Z-2b	1,6260 (dddd, $^2J_{Z-2a,Z-2b} = -13,4, ^3J_{Z-2b,Z-3a} = 7,5, ^3J_{Z-1a,Z-2b} = 7,3, ^3J_{Z-2b,Z-3b} = ^3J_{Z-1b,Z-2b} = 6,7, 1 \text{ H}$)		Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3a, Z-3b, Z-N
Z-3a	1,3490 (dddd, $^2J_{Z-3a,Z-3b} = -13,4, ^3J_{Z-2b,Z-3a} = ^3J_{Z-3a,Z-4b} = 7,5, ^3J_{Z-2a,Z-3a} = ^3J_{Z-3a,Z-4a} = 6,7, 1 \text{ H}$)	28,46	Z-1, Z-2, Z-4	Z-2a, Z-2b, Z-4, Z-N
Z-3b	1,3390 (dddd, $^2J_{Z-3a,Z-3b} = -13,4, ^3J_{Z-2a,Z-3b} = ^3J_{Z-3b,Z-4a} = 7,5, ^3J_{Z-3b,Z-4b} = ^3J_{Z-2b,Z-3b} = 6,7, 1 \text{ H}$)		Z-1, Z-2, Z-4	Z-2a, Z-2b, Z-4, Z-N
Z-4a	1,3425 (ddqd, $^2J_{Z-4a,Z-4b} = -13,4, ^3J_{Z-3b,Z-4a} = 7,5, ^3J_{Z-4a,Z-5} = 6,8, ^3J_{Z-3a,Z-4a} = 6,7, 1 \text{ H}$)	21,70	Z-2, Z-3, Z-5	Z-3a, Z-3b, Z-5, Z-N
Z-4b	1,3245 (ddqd, $^2J_{Z-4a,Z-4b} = -13,4, ^3J_{Z-3a,Z-4b} = 7,5, ^3J_{Z-4b,Z-5} = 6,8, ^3J_{Z-3b,Z-4b} = 6,7, 1 \text{ H}$)		Z-2, Z-3, Z-5	Z-3a, Z-3b, Z-5, Z-N
Z-5	0,8944 (dd, $^3J_{Z-4a,Z-5} = ^3J_{Z-4b,Z-5} = 6,8, 3 \text{ H}$)	13,75	Z-3, Z-4	Z-4a, Z-4b

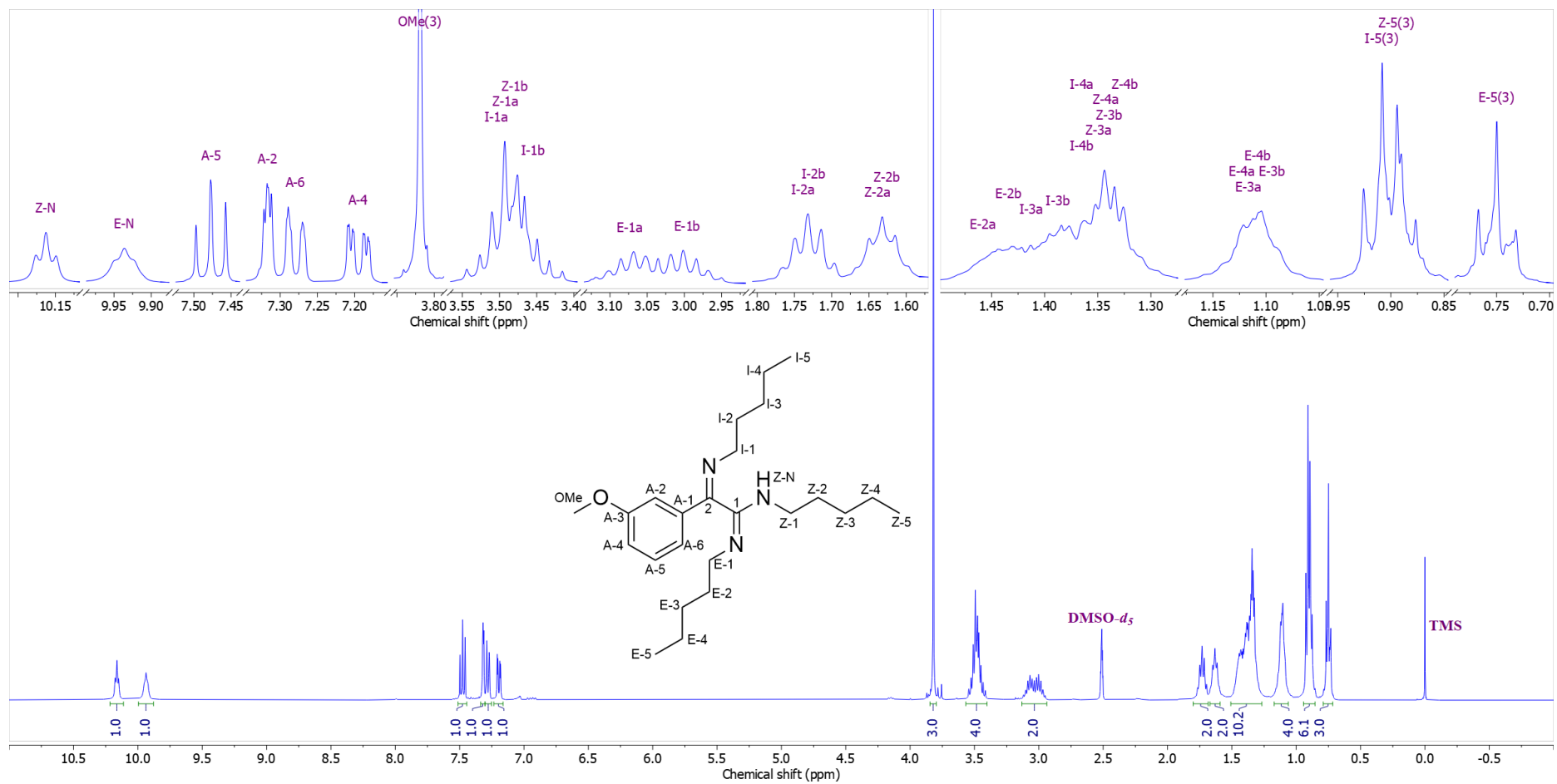
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



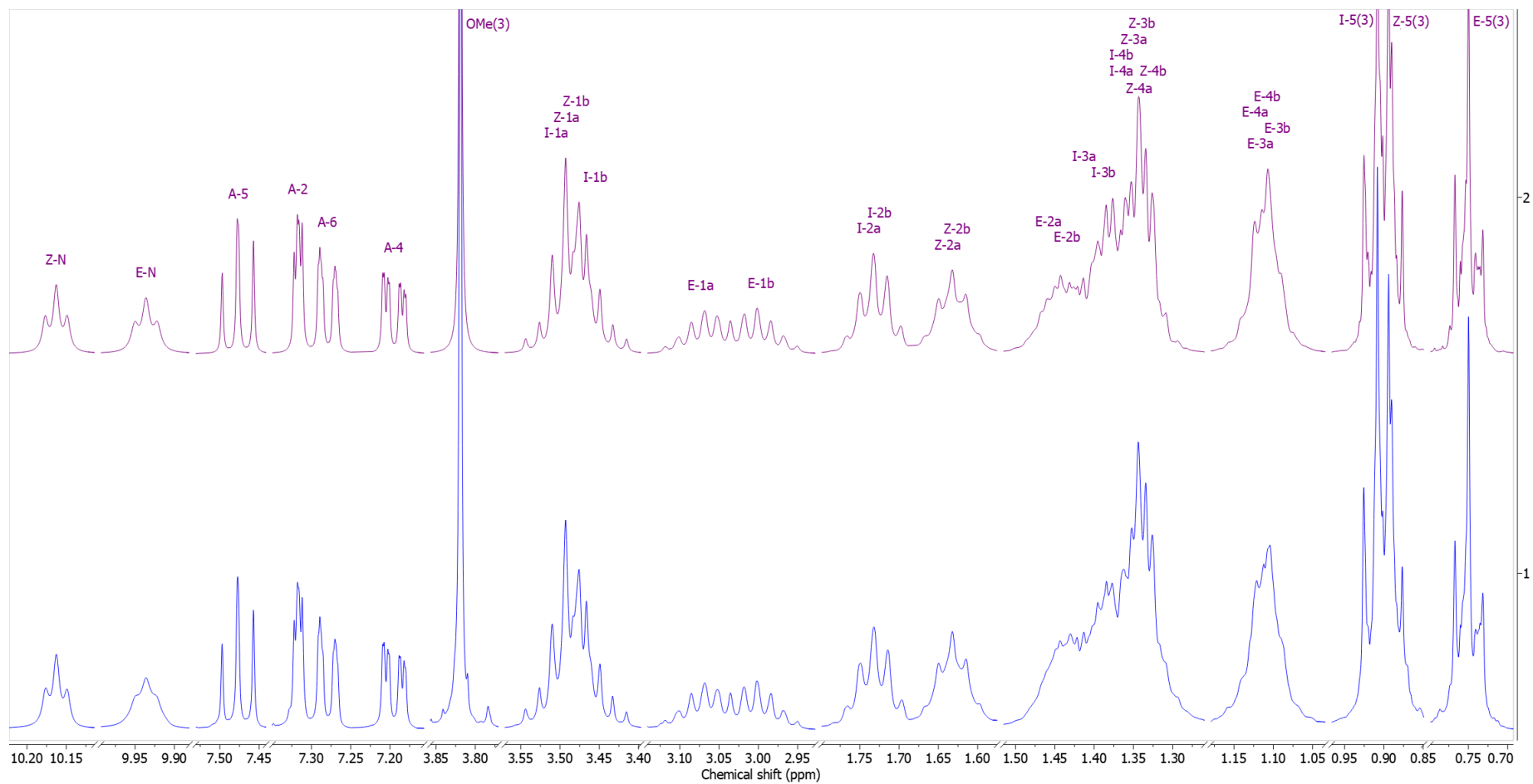
Prilog I24.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I24**



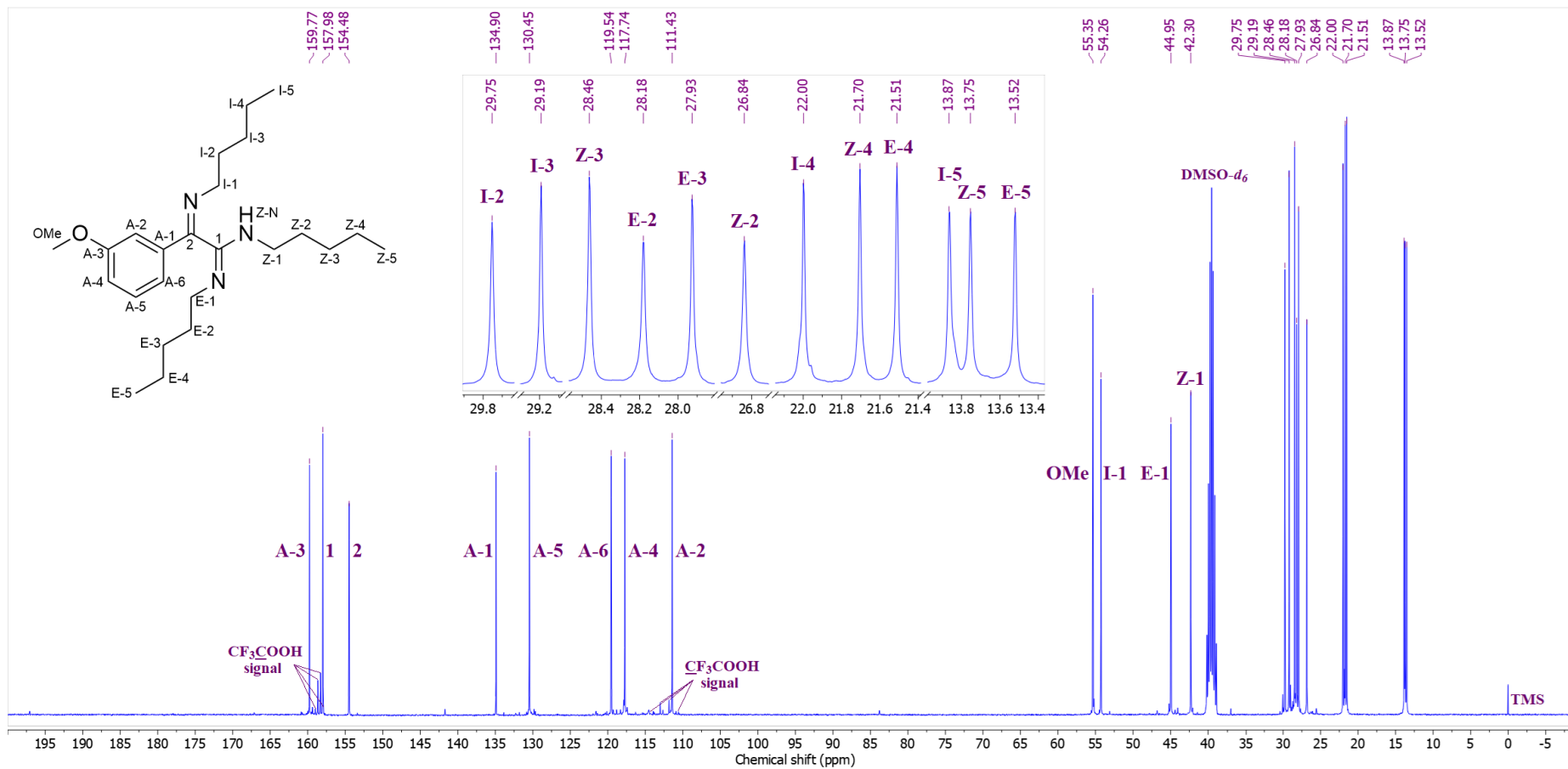
Prilog I24.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I24**



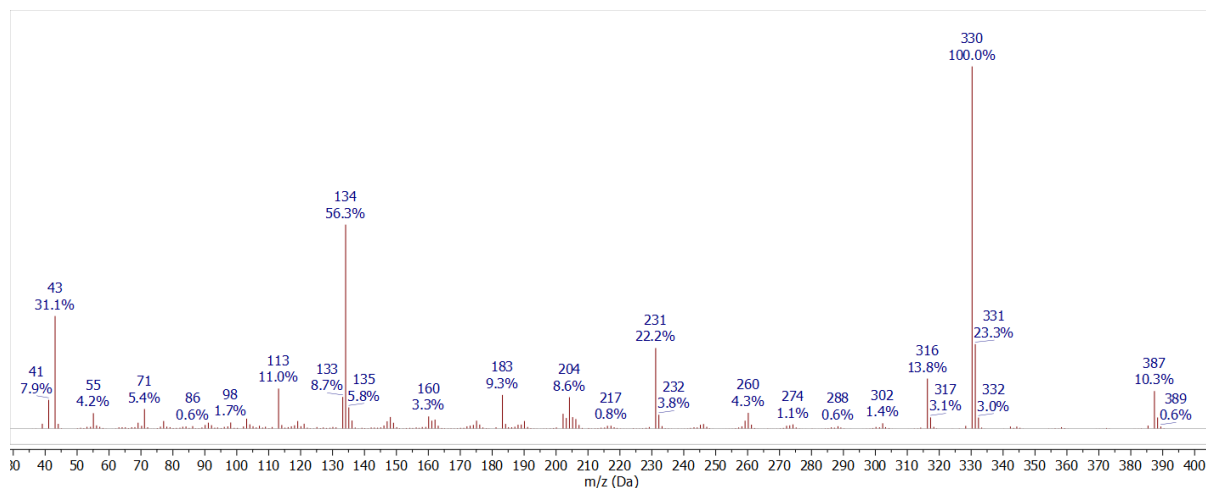
Prilog I24.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I24**



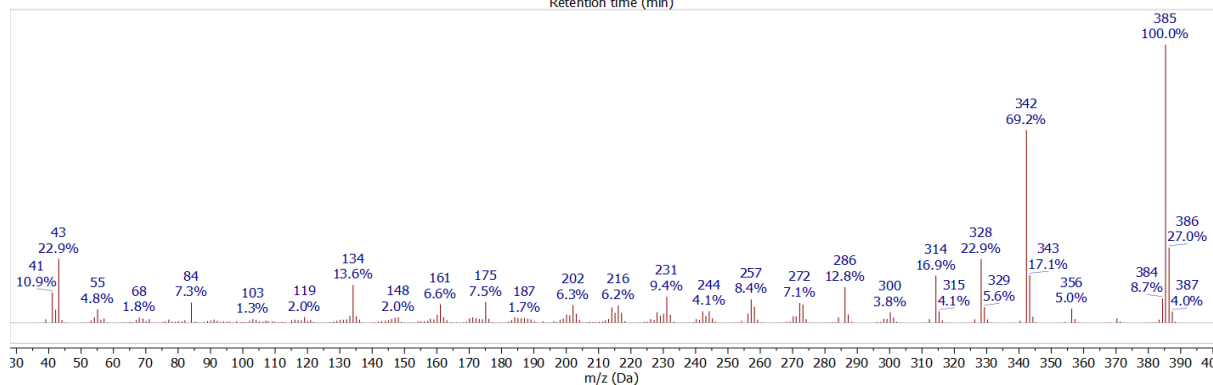
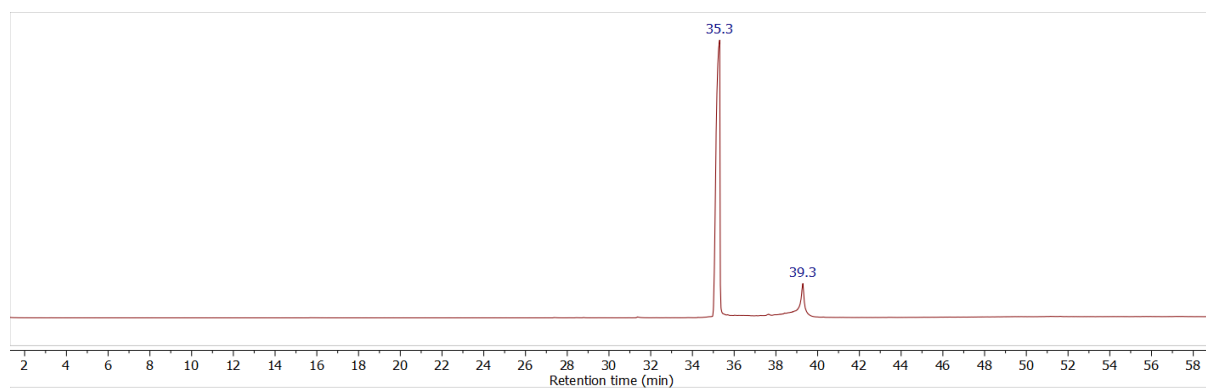
Prilog I24.6. Gore: simulirani ¹H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I24**; dole: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I24**



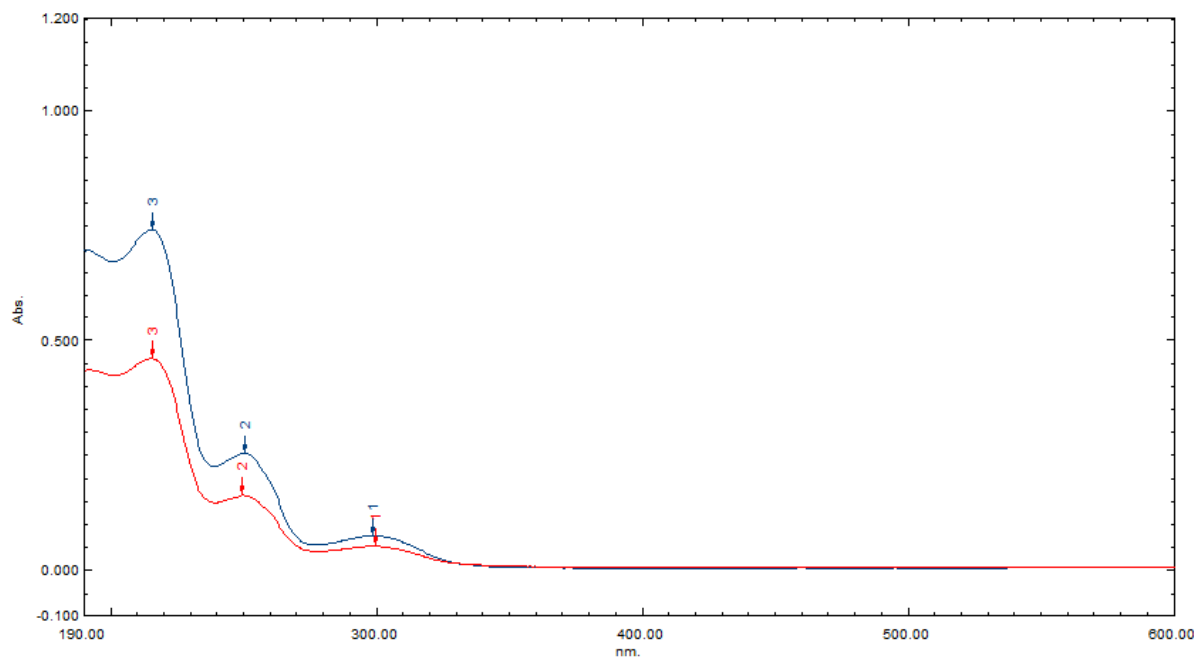
Prilog I24.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I24**



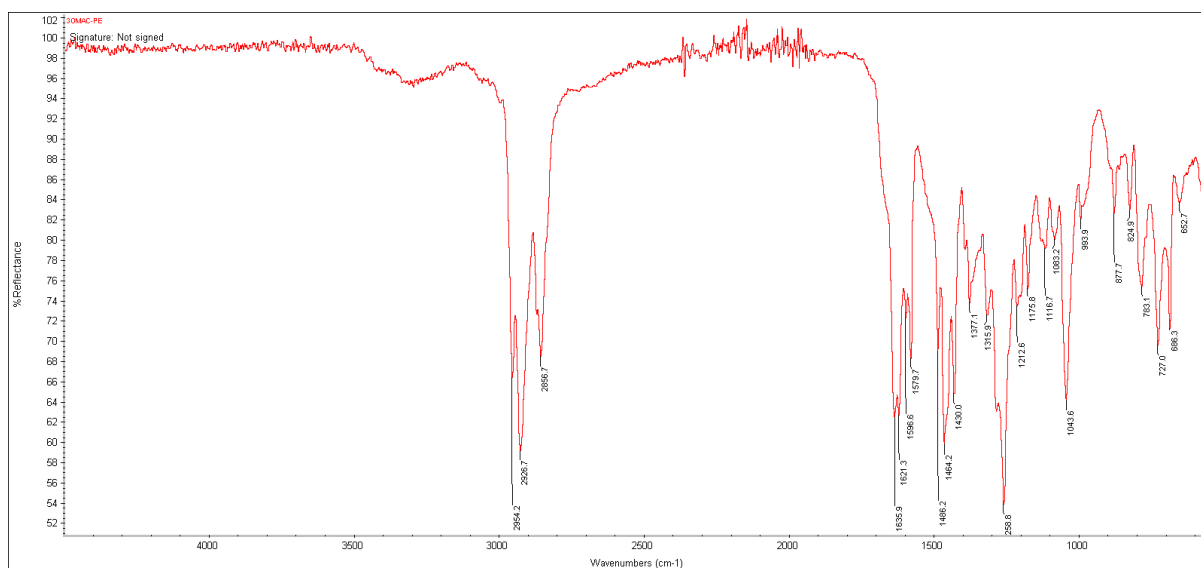
Prilog I24.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I24**



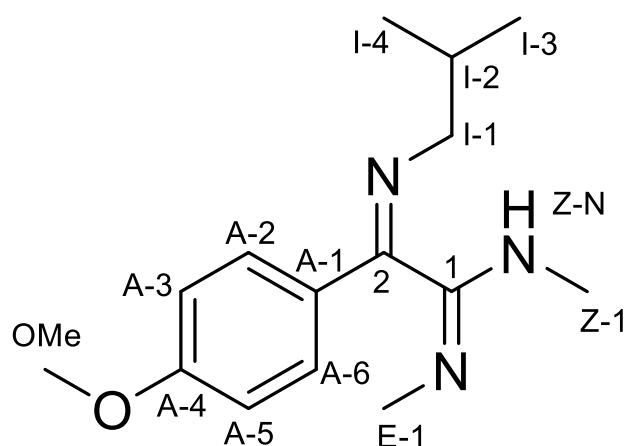
S24.8. TIC hromatogram frakcije sa hromatografije koja je sadržavala čisto jedinjenje **I24** (na osnovu NMR-a); MS spektar jedinjenja koje nastaje na koloni gasnog hromatografa



Prilog I24.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I24**



Prilog I24.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I24**

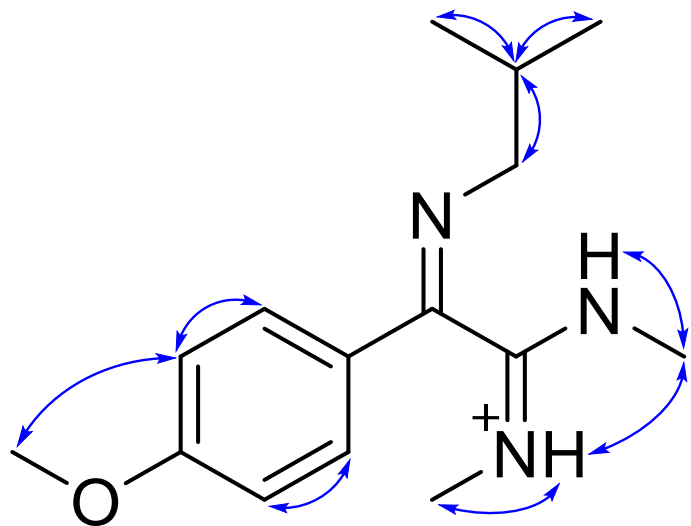


Prilog I25.1. Struktura i numeracija atoma
(1*E*,2*Z*)-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-*N,N'*-dimetilacetimidamida (**I25**)

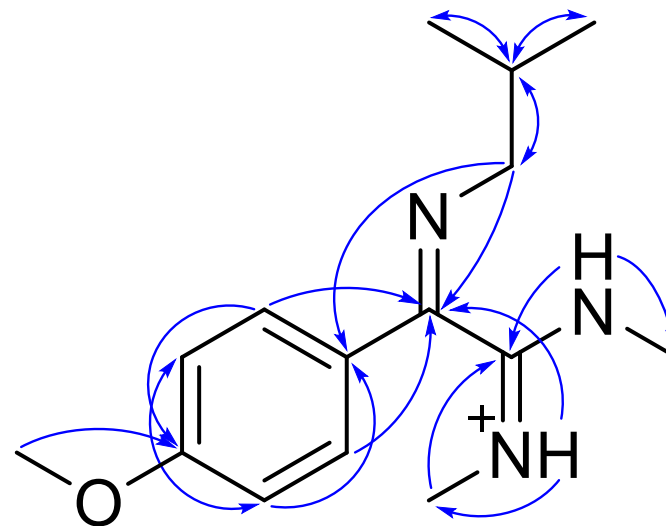
Prilog I24.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I24** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočena HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, <i>J</i> (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	160,05	/	/
2	/	154,16	/	/
A-1	/	125,91	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7281 (m, <u>AA'</u> BB', 2 H) ^b	128,57	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0897 (m, AA' <u>BB'</u> , 2 H) ^b	114,70	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,24	/	/
OMe	3,8384 (s, 3 H)	55,55	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2258 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,9$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,6$, 1 H)	60,88	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2123 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,9$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,6$, 1 H)			
I-2	2,0152 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = ^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,39	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	1,0024 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,62	I-1, I-2, I-4	I-1, I-2
I-4	0,9840 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,62	I-1, I-2, I-3	I-1, I-2
E-N	10,0127 (q, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 4,5$, 1 H)	/	2, E-1, Z-1	E-1
E-1	2,7467 (d, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 4,5$, 3 H)	28,77	1	E-N
Z-N	10,2299 (q, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 4,8$, 1 H)	/	1, 2, Z-1	Z-1
Z-1	3,0488 (d, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 4,8$, 3 H)	30,55	1, 2	Z-N

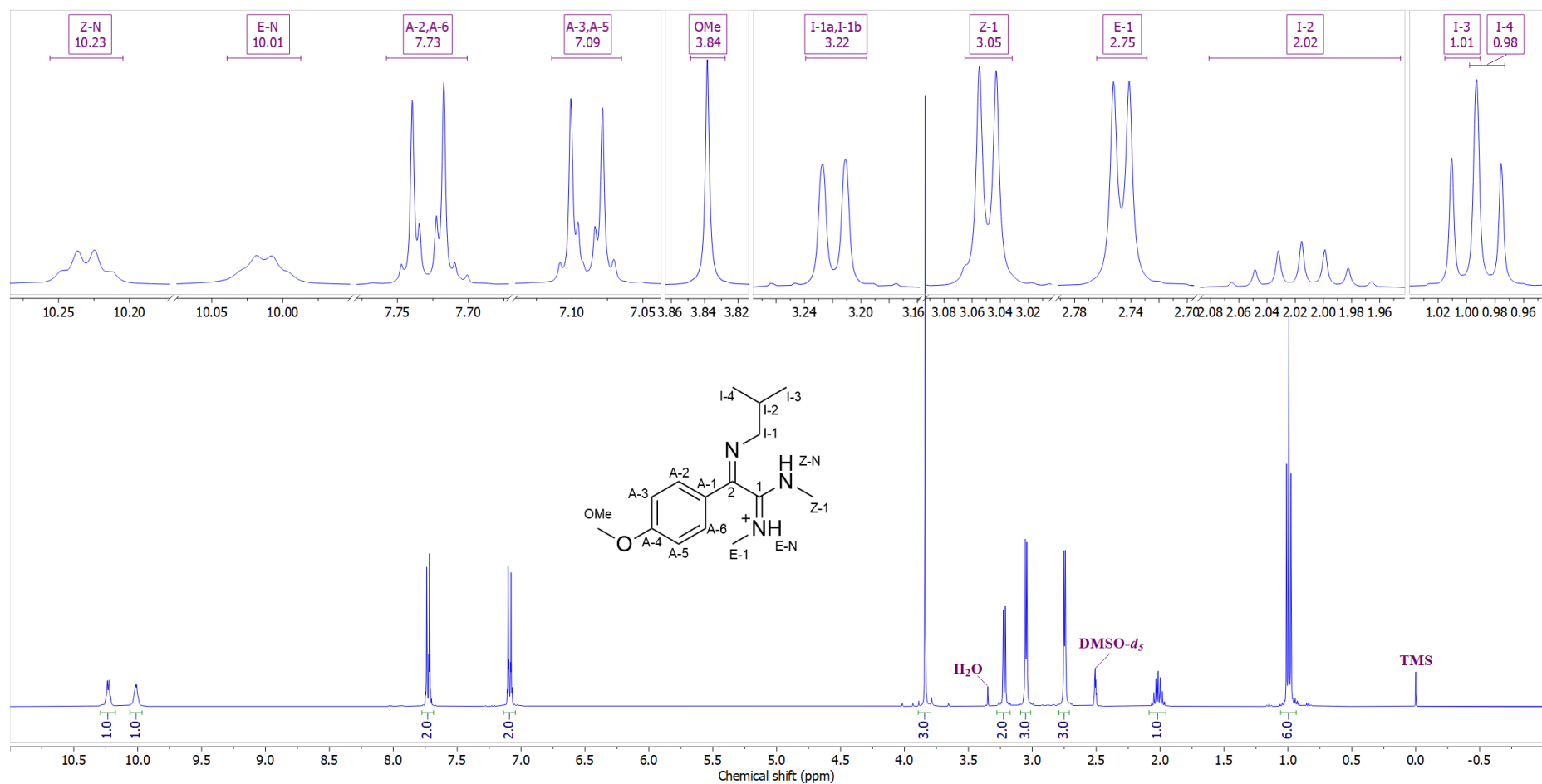
^aKonstante kuplovanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,8, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,6, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,3 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



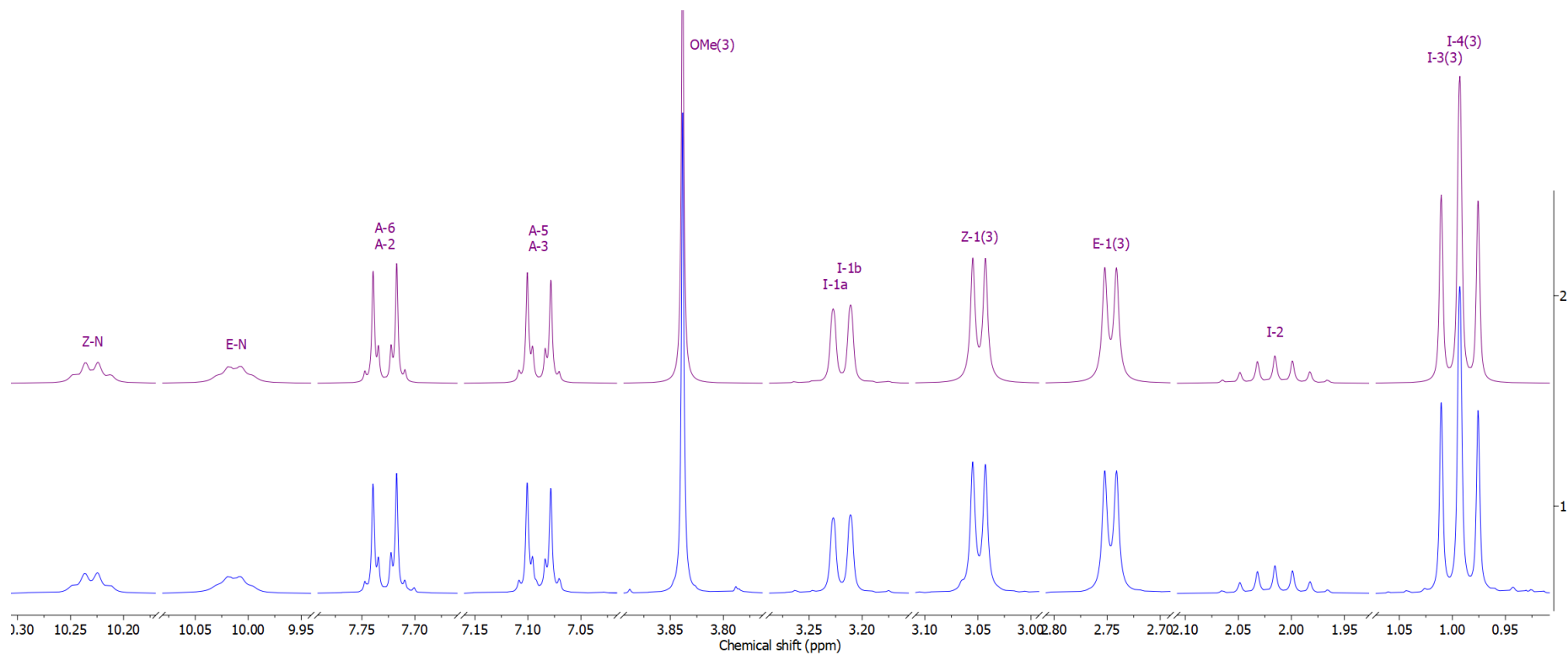
Prilog I25.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I25**



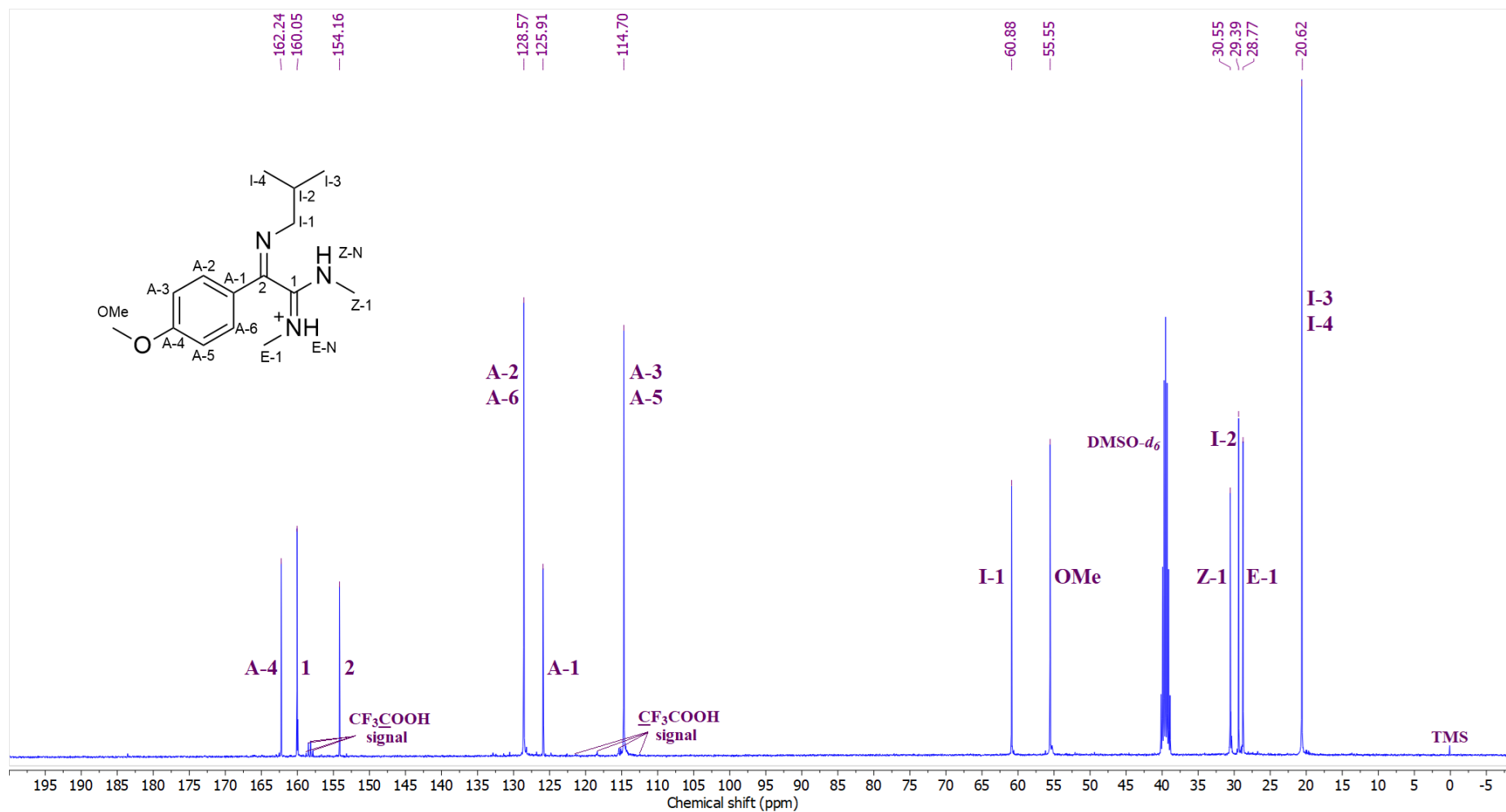
Prilog I25.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **I25**



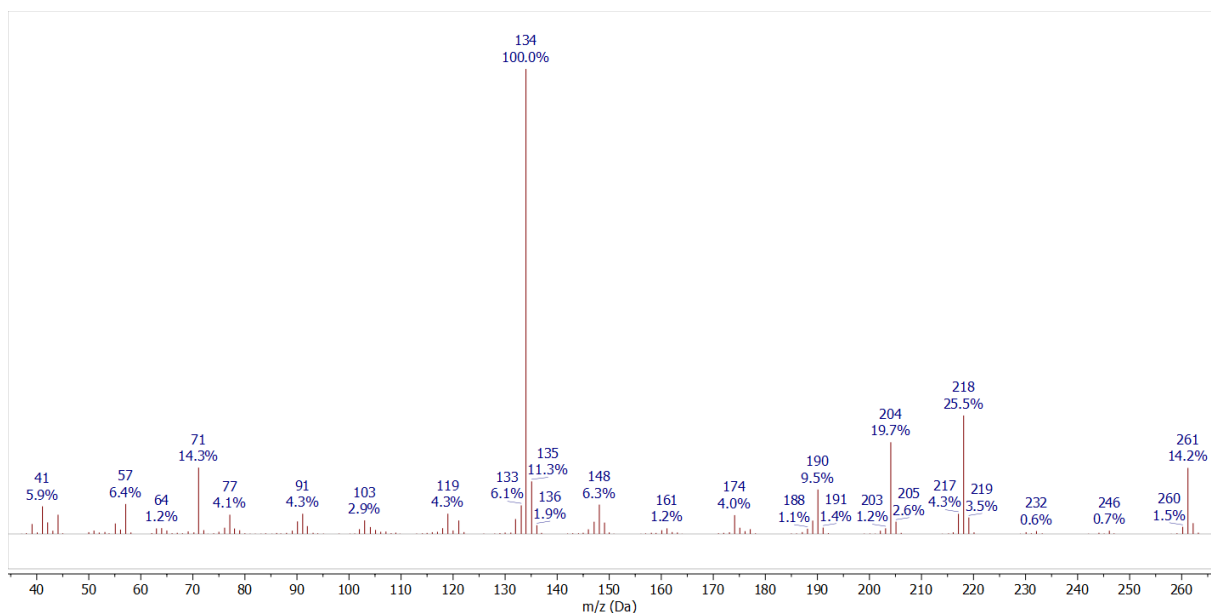
Prilog I25.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I25**



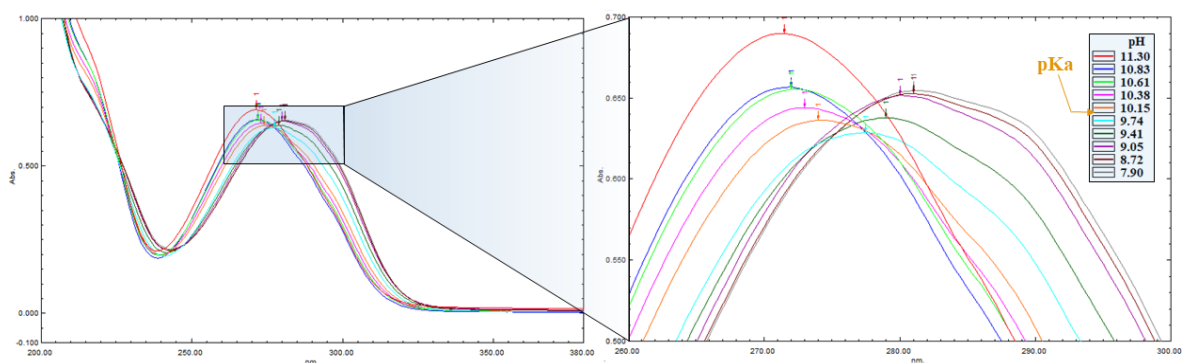
Prilog I25.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I25**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I25**



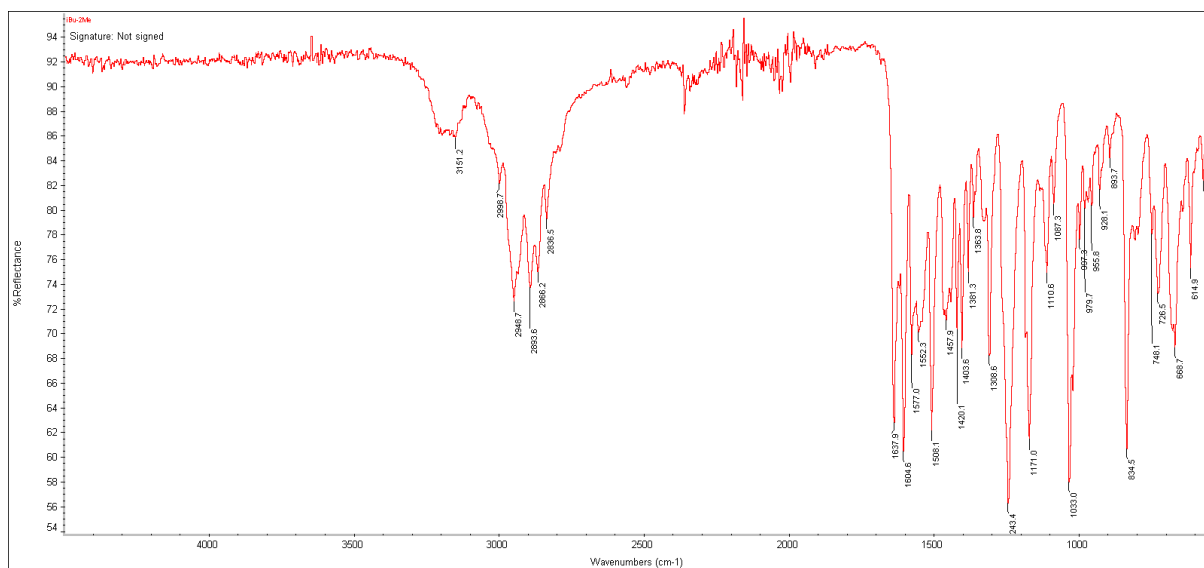
Prilog I25.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I25**



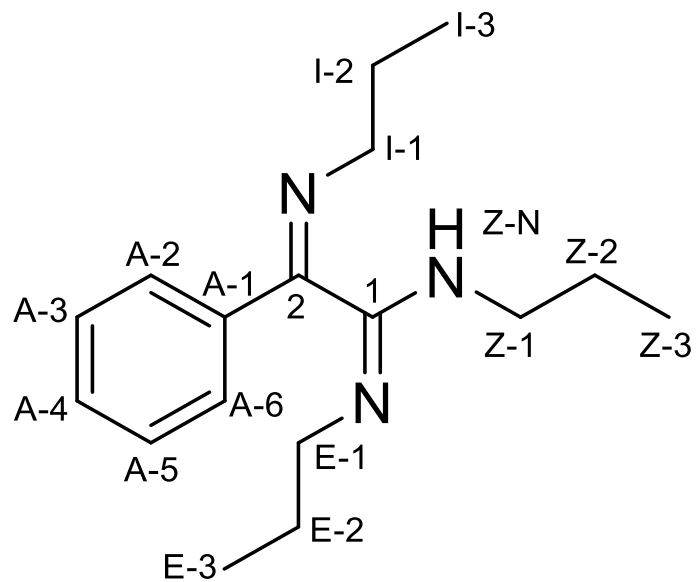
Prilog I25.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I25**



Prilog I25.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I25** u opsegu pH 7,90 – 11,30



Prilog I25.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I25**

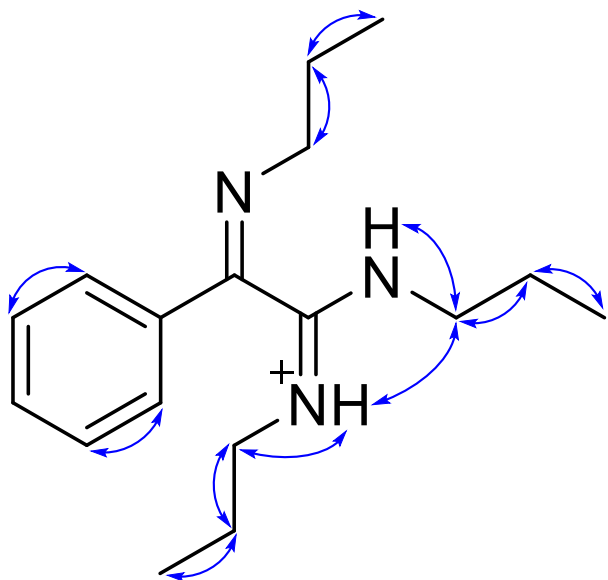


Prilog I26.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-2-fenil-*N,N'*-dipropil-2-(propilimino)acetimidamida (**I26**)

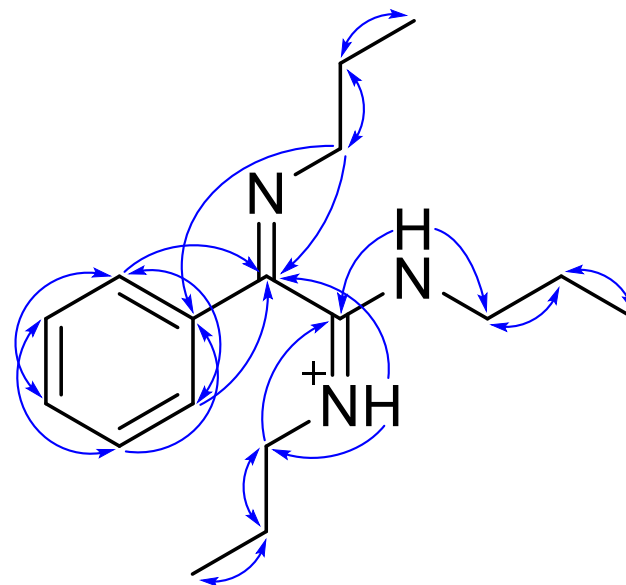
Prilog I26.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I26** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, <i>J</i> (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,23	/	/
2	/	154,93	/	/
A-1	/	133,65	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7830 (m, AA'BB'C, 2 H) ^b	126,91	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5, E-N, Z-N
A-3/A-5 (BB')	7,5425 (m, AA'BB'C, 2 H) ^b	129,29	A-1, A-/2/A-6	A-2/A-6
A-4 (C)	7,5822 (m, AA'BB'C, 2 H) ^b	132,09	A-2/A-6	/
I-1a	3,4720 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,3$, 1 H)	55,97	2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-1b	3,4496 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,3$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3	I-2a, I-2b, I-3
I-2a	1,7590 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,3$, 1 H)	23,55	I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-2b	1,7315 (ddqd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 7,5$, $^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,3$, 1 H)		I-1, I-3	I-1a, I-1b, I-3
I-3	0,9992 (dd, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = ^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,3$, 3 H)	11,93	I-1, I-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-2, A-6
E-N	10,2340 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,5$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1b, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1a	3,0545 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 6,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,5$, 1 H)	46,72	1, E-2, E-3	E-1a, E-2a, E-2b, E-3, E-N
E-1b	2,9637 (dddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2a	1,4796 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2a}} = 8,5$, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-1a,E-2a}} = 6,0$, 1 H)	22,02	E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-3, E-N
E-2b	1,4455 (ddqd, $^2J_{\text{E-2a,E-2b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2b}} = 8,4$, $^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{E-1b,E-2b}} = 6,2$, 1 H)		E-1, E-3	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-N
E-3	0,6984 (dd, $^3J_{\text{E-2a,E-3}} = ^3J_{\text{E-2b,E-3}} = 7,3$, 3 H)	10,84	E-1, E-2	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, A-2, A-6
Z-N	10,2902 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,0$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-1a	3,5088 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,9$, 1 H)	44,11	1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-2a, Z-2b, Z-3, Z-N, E-N
Z-1b	3,4780 (dddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,0$, 1 H)		1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2a	1,6600 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2a}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2a}} = 6,1$, 1 H)	20,80	Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-N, E-N
Z-2b	1,6560 (ddqd, $^2J_{\text{Z-2a,Z-2b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2b}} = 8,2$, $^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,3$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2b}} = 6,1$, 1 H)		Z-1, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, Z-N
Z-3	0,9494 (dd, $^3J_{\text{Z-2a,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2b,Z-3}} = 7,3$, 3 H)	11,20	Z-1, Z-2	E-1a, E-1b, E-2a, E-2b, E-3, Z-1a, Z-1b, Z-2a, Z-2b, A-2, A-6

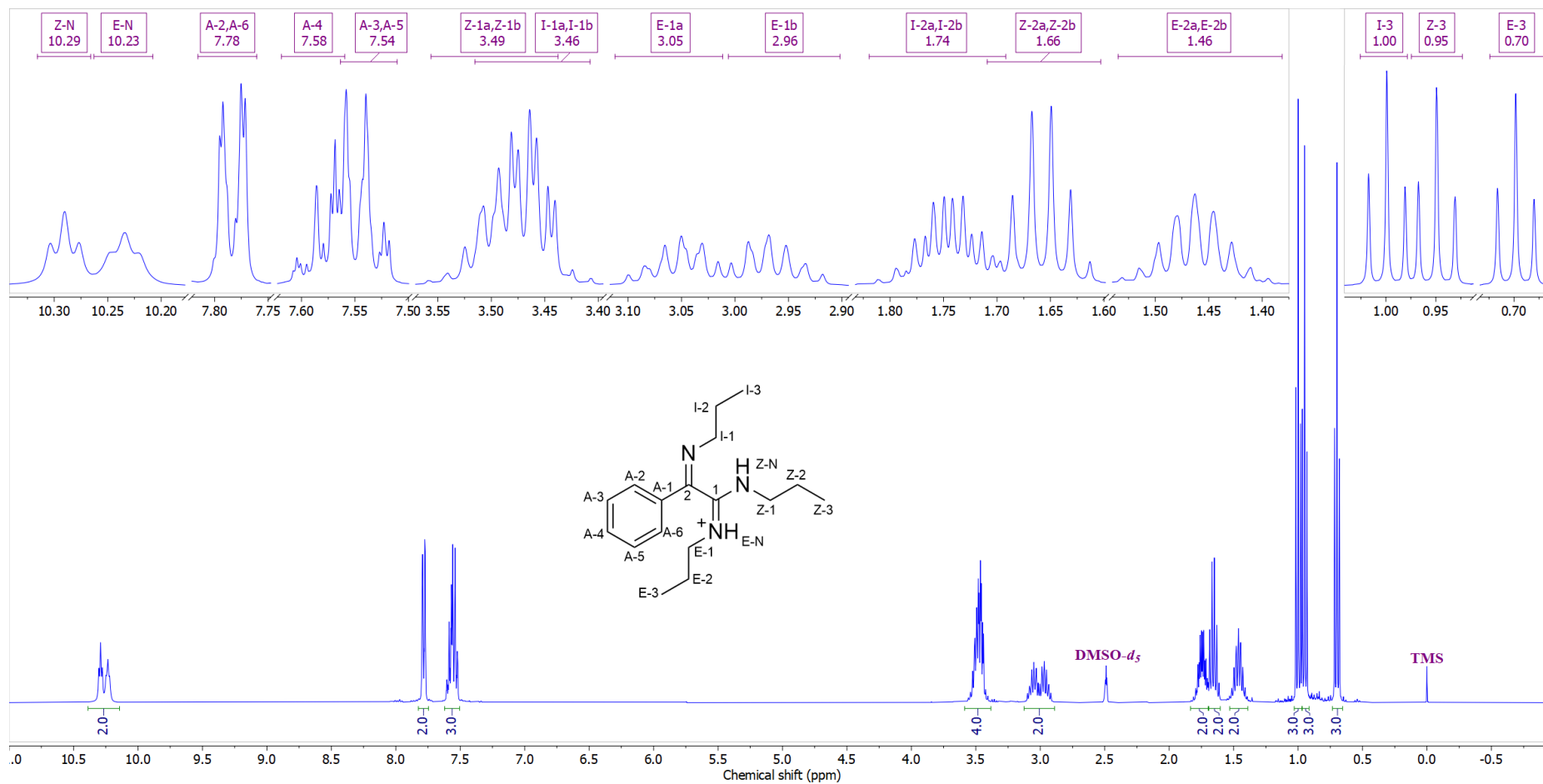
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 7,9, $^3J_{\text{BC/B'C}}$ = 7,5, $^4J_{\text{AA'}}$ = 1,6, $^4J_{\text{BB'}}$ = 1,3, $^4J_{\text{AC/A'C}}$ = 1,1, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,3 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



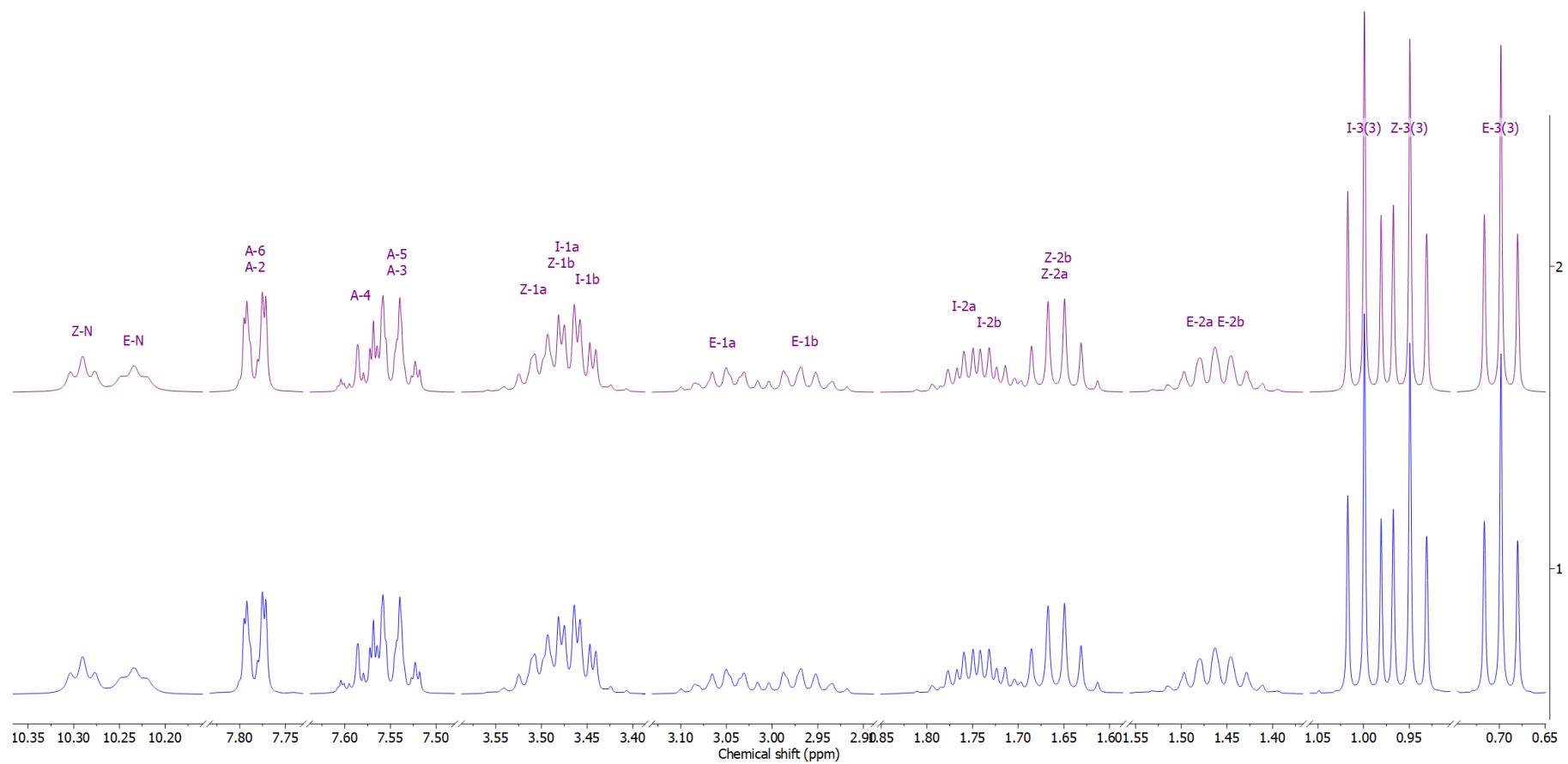
Prilog I26.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I26**



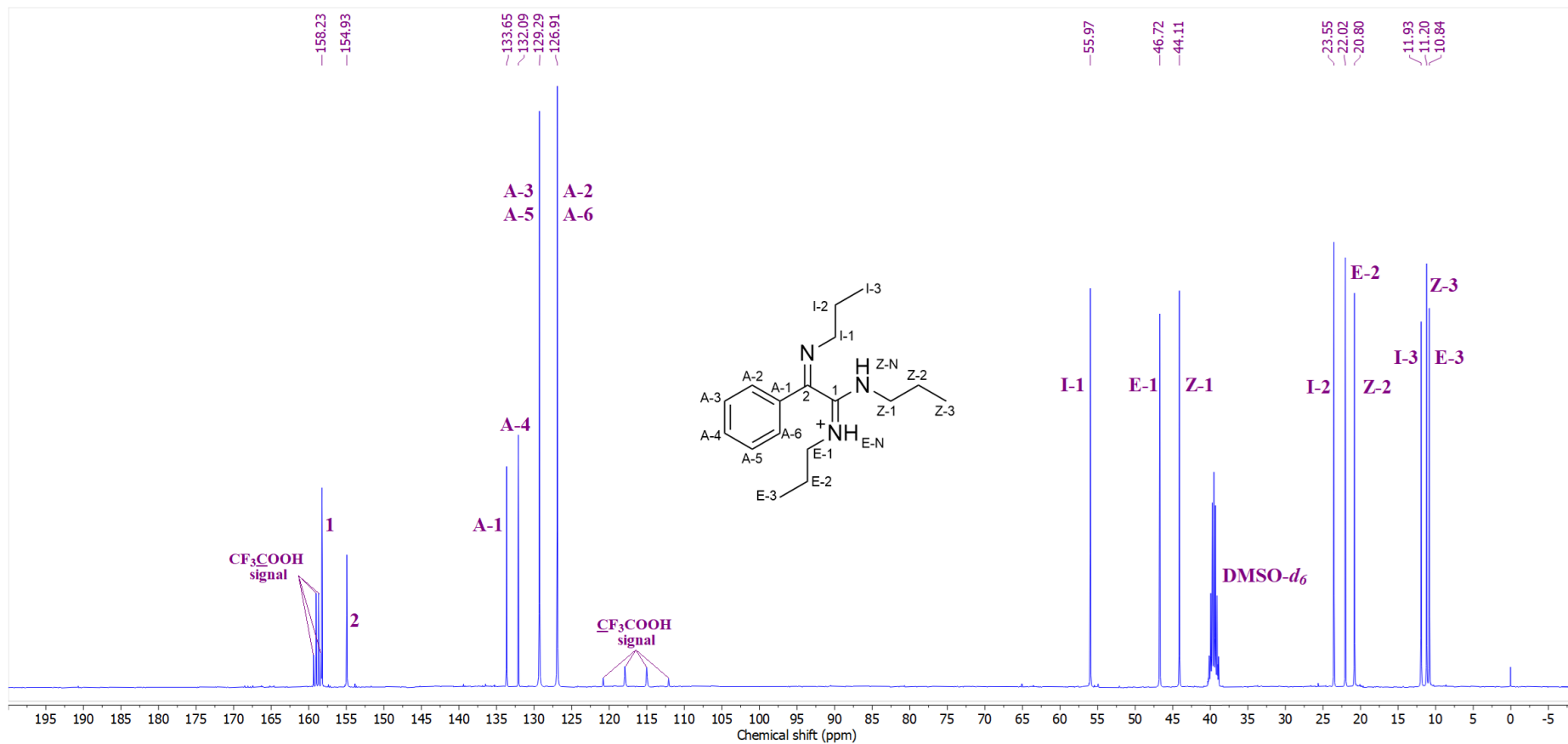
Prilog I26.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I26**



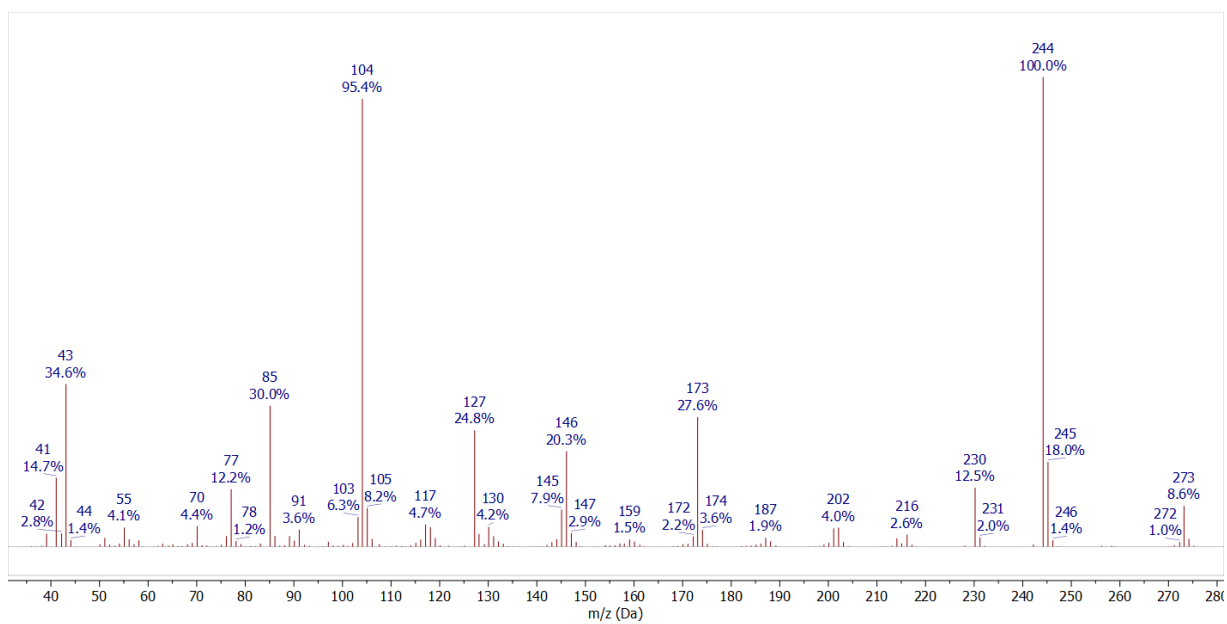
Prilog I26.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **126**



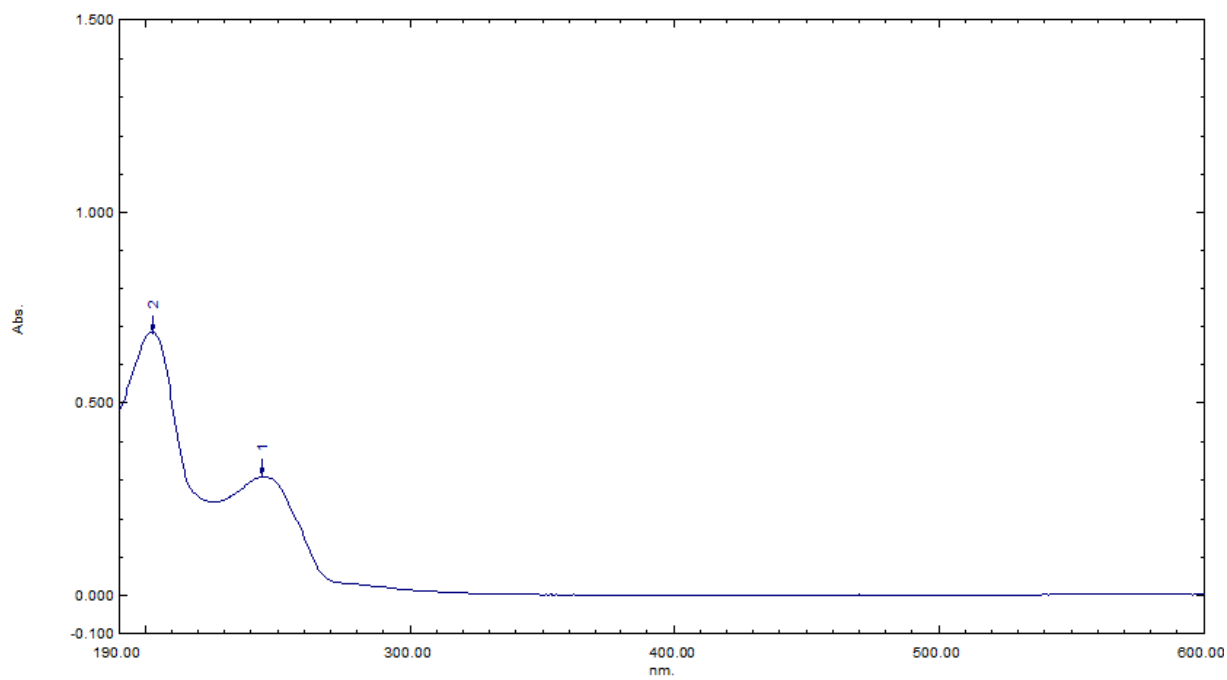
Prilog I26.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **126**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **126**



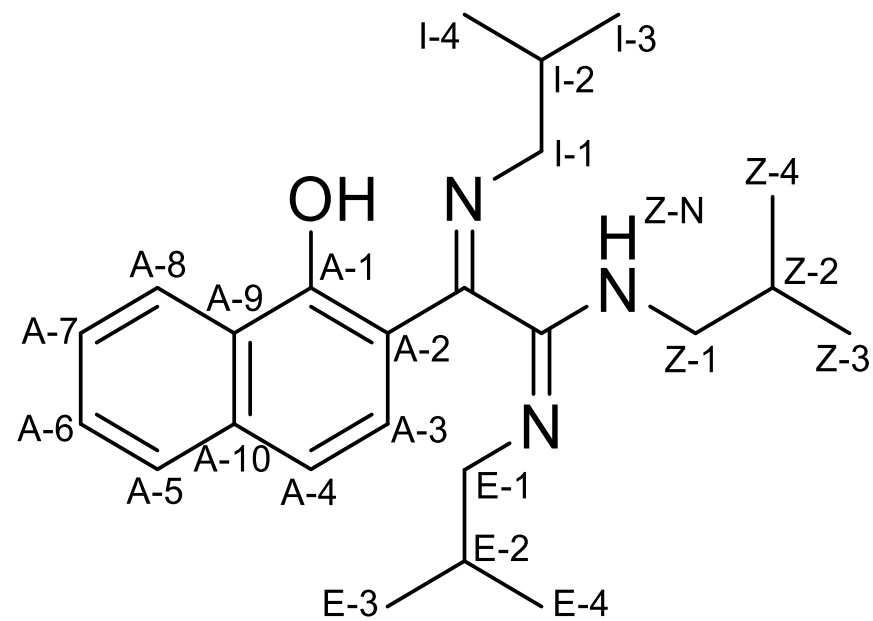
Prilog I26.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I26**



Prilog I26.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I26



Prilog I26.9. UV-Vis spektar jedinjenja I26



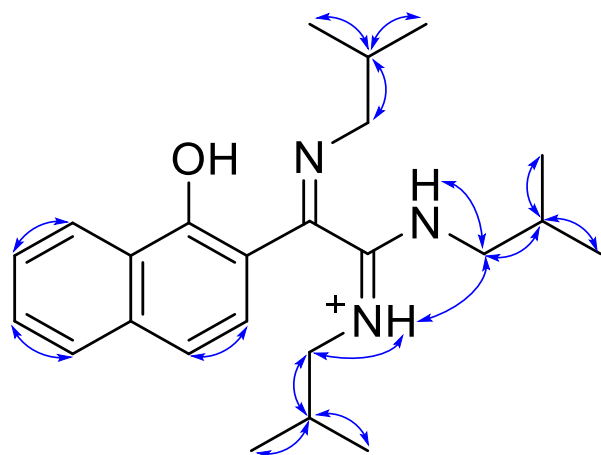
Prilog I27.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(1-hidroksinaftalen-2-il)acetimidamida (**I27**)

Prilog I27.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I27** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

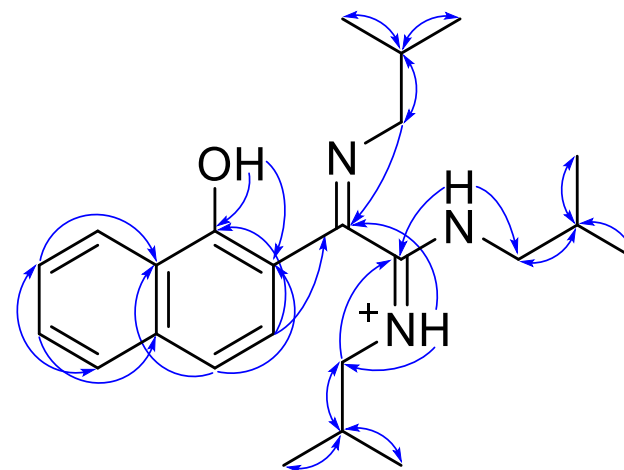
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	155,29	/	/
2	/	158,65	/	/
A-1	/	168,50	/	A-8
A-2	/	107,34	/	/
A-3	7,0868 (d, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 9,0$, 1 H)	124,01	2, A-1, A-10	/
A-4	7,2209 (d, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 9,0$, 1 H)	117,23	A-2, A-5, A-9	/
A-5	7,8330 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 8,2$, $^4J_{\text{A-5,A-7}} = 1,2$, $^5J_{\text{A-5,A-8}} = 0,5$, 1 H)	127,68	A-4, A-7, A-9	A-6
A-6	7,6840 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 8,2$, $^3J_{\text{A-6,A-7}} = 6,9$, $^4J_{\text{A-6,A-8}} = 1,3$, 1 H)	130,50	A-5, A-8, A-10	A-5
A-7	7,5648 (ddd, $^3J_{\text{A-7,A-8}} = 8,2$, $^3J_{\text{A-6,A-7}} = 6,9$, $^4J_{\text{A-5,A-7}} = 1,2$, 1 H)	126,19	A-5, A-9	A-8
A-8	8,3655 (ddd, $^3J_{\text{A-7,A-8}} = 8,2$, $^4J_{\text{A-6,A-8}} = 1,3$, $^5J_{\text{A-5,A-8}} = 0,5$, 1 H)	124,19	A-1, A-6, A-10	A-1, A-7
A-9	/	126,97	/	/
A-10	/	136,14	/	/
OH	15,2952 (broad s, 1 H)	/		
I-1a	3,4630 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,9$, 1 H)	57,08	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,3092 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,5$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0506 (dqqd, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,9$, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,5$, 1 H)	28,68	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0820 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,18	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0584 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,7$, 3 H)	20,07	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
E-N	10,0237 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 4,9$, 1 H)	/	I-1, I-2, I-3	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	3,0885 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,3$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 4,9$, 1 H)	52,57	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,9264 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,3$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,9$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,9114 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,6$, 1 H)	27,35	1, E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,8490 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,83	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7760 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,6$, 3 H)	19,73	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,5019 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,5$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)	/	E-1, E-2, E-3	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,4340 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,5$, 1 H)	50,09	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,4180 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N

Z-2	1,9928 (ddqq, ${}^3J_{Z-1a,Z-2} = {}^3J_{Z-1b,Z-2} = 7,0$, ${}^3J_{Z-2,Z-3} = 6,7$, ${}^3J_{Z-2,Z-4} = 6,6$, 1 H)	26,81	1, Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	1,0050 (d, ${}^3J_{Z-2,Z-3} = 6,7$, 3 H)	20,00	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9997 (d, ${}^3J_{Z-2,Z-4} = 6,6$, 3 H)	19,93	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

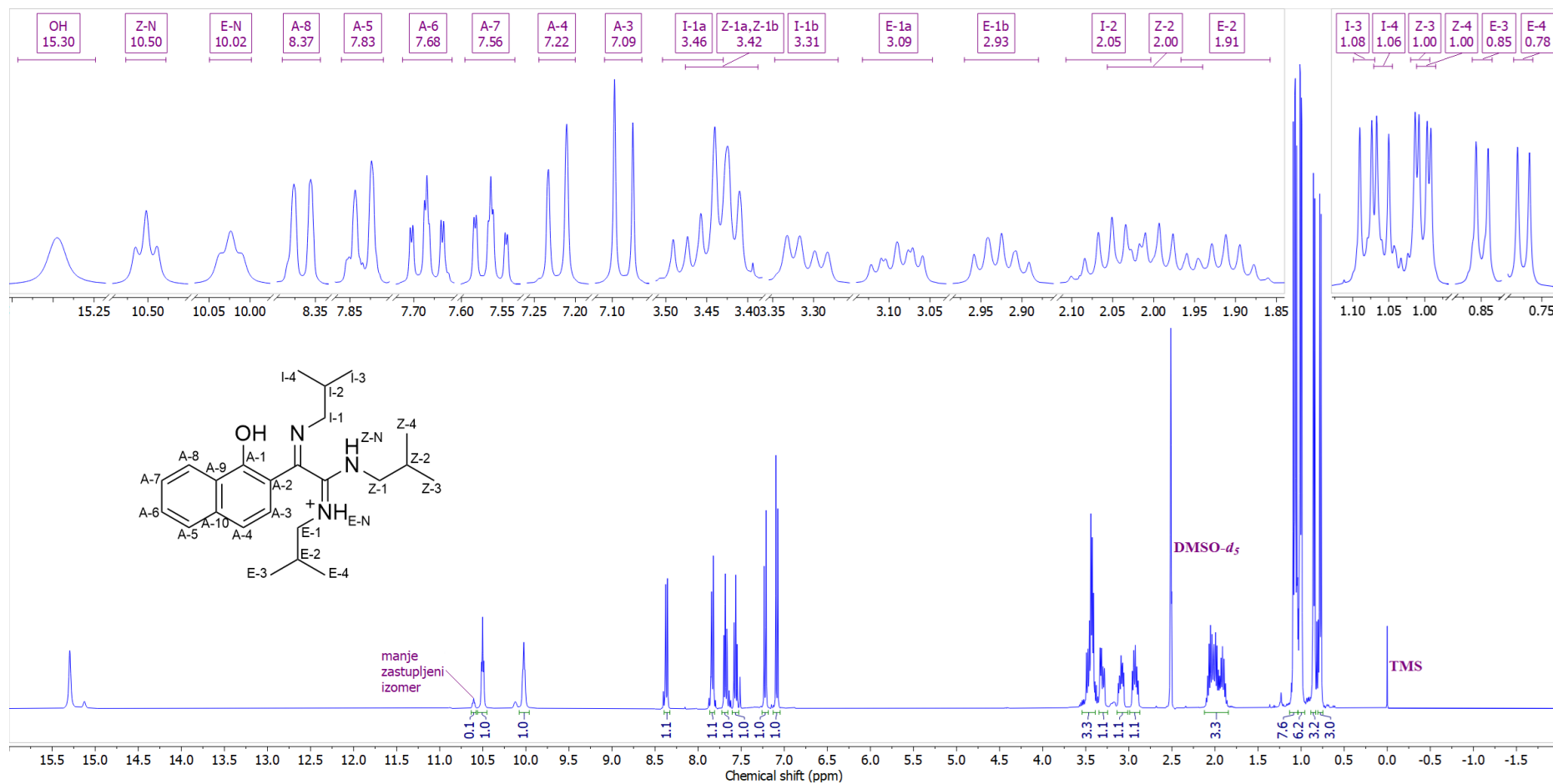
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



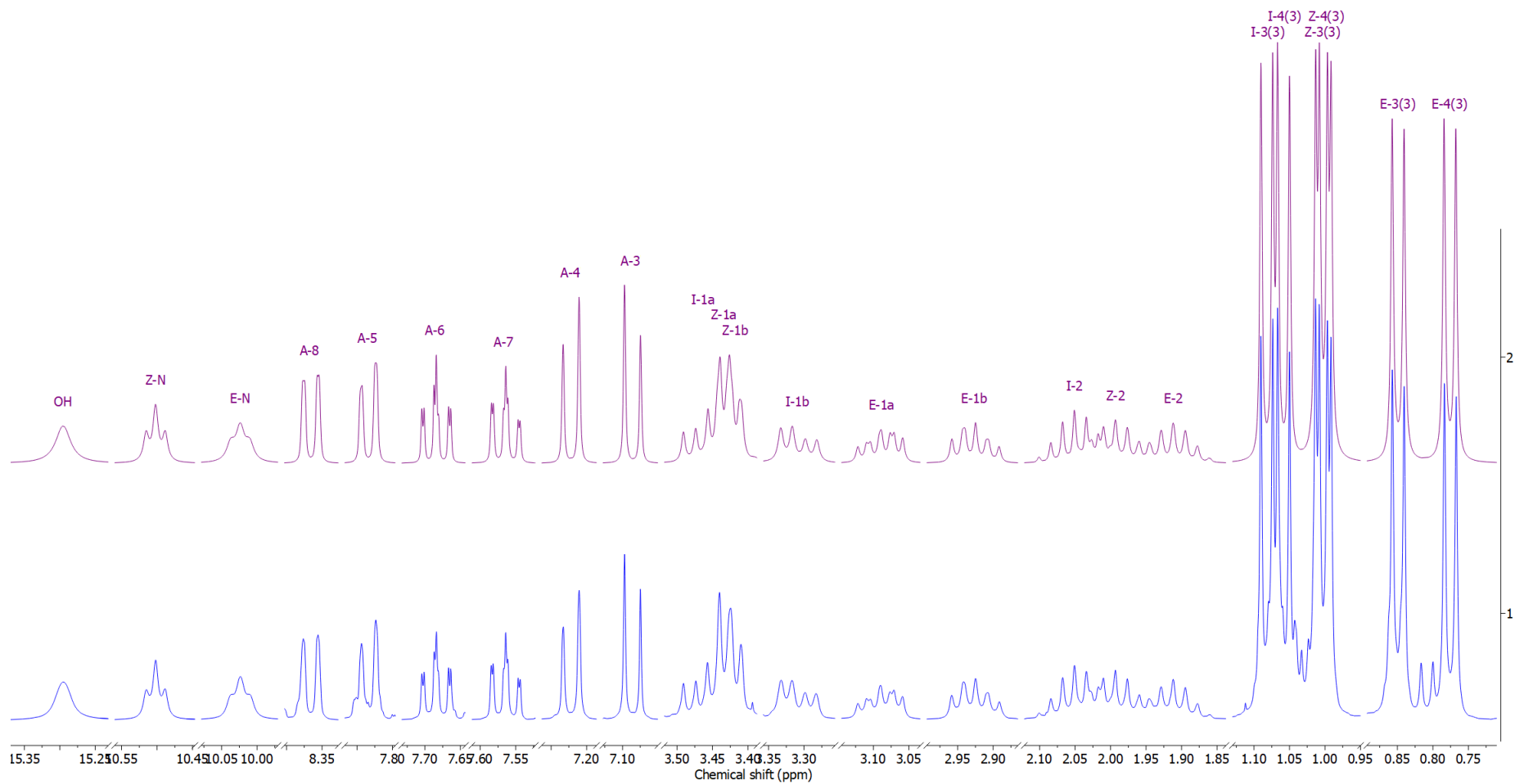
Prilog I27.3. Ključne NOESY interakcije za strukturalno određivanje protonovanog jedinjenja **I27**



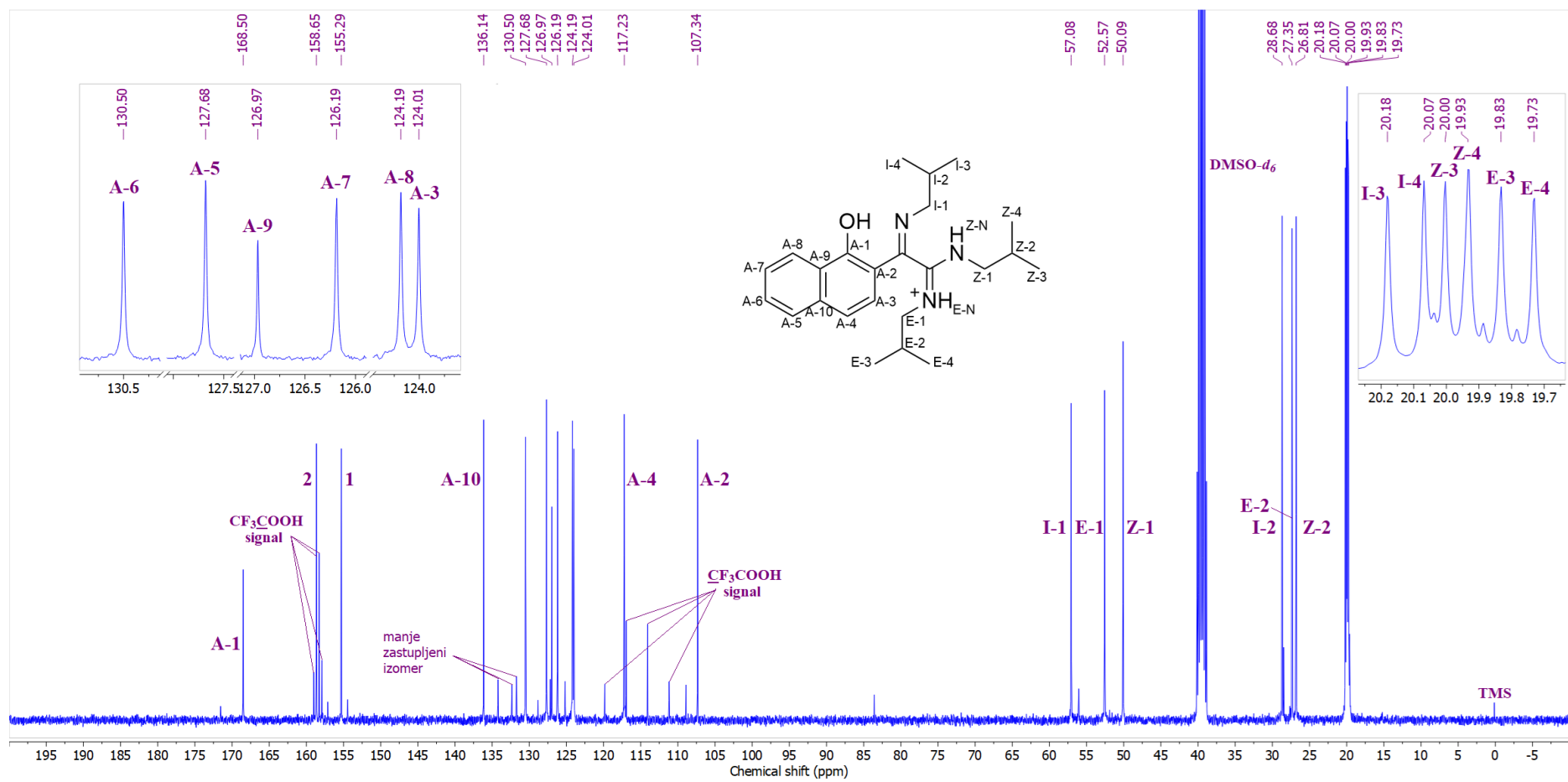
Prilog I27.4. Ključne HMBC interakcije za strukturalno određivanje protonovanog jedinjenja **I27**



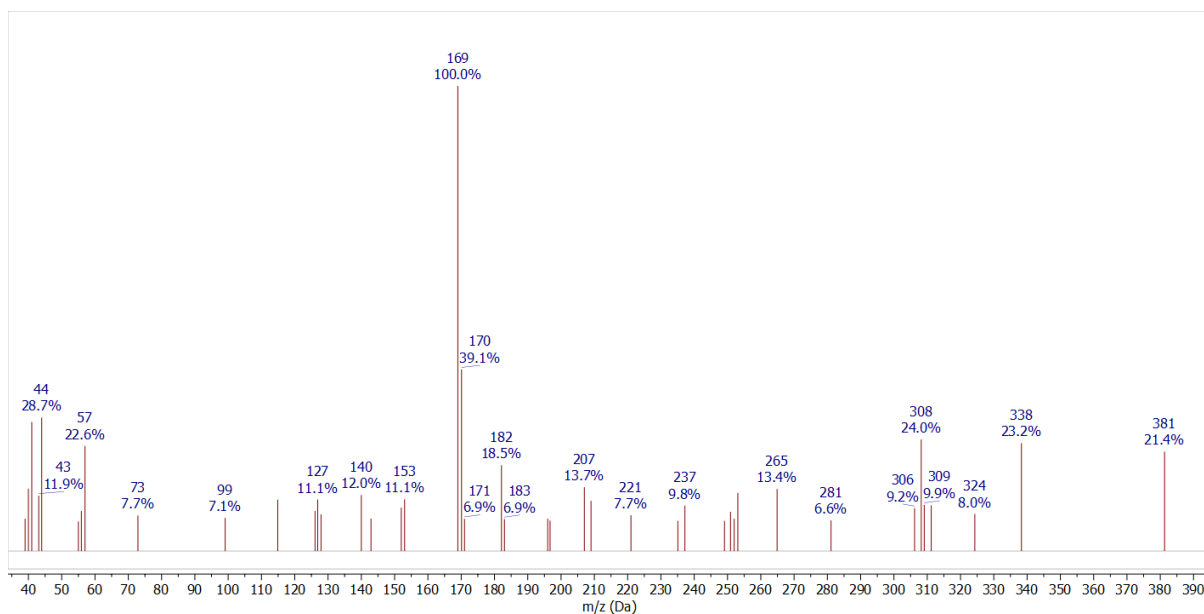
Prilog I27.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odabrana uvećanja protonovanog jedinjenja **I27**



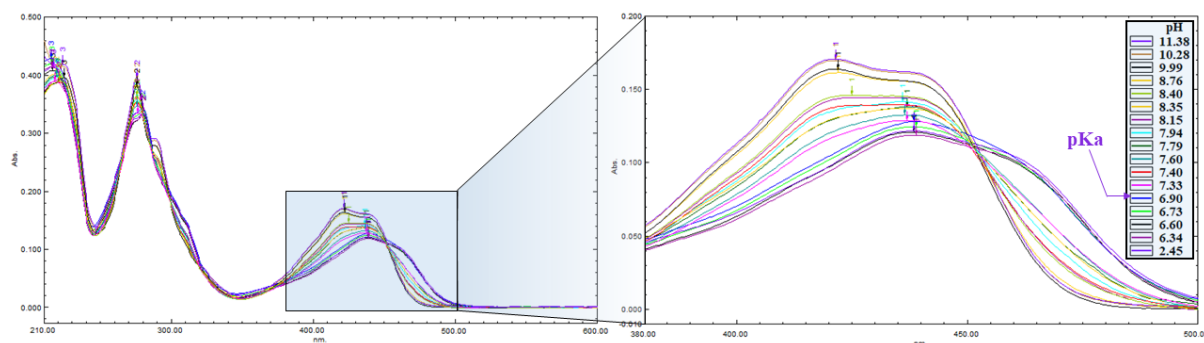
Prilog I27.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I27**; dole: ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I27**



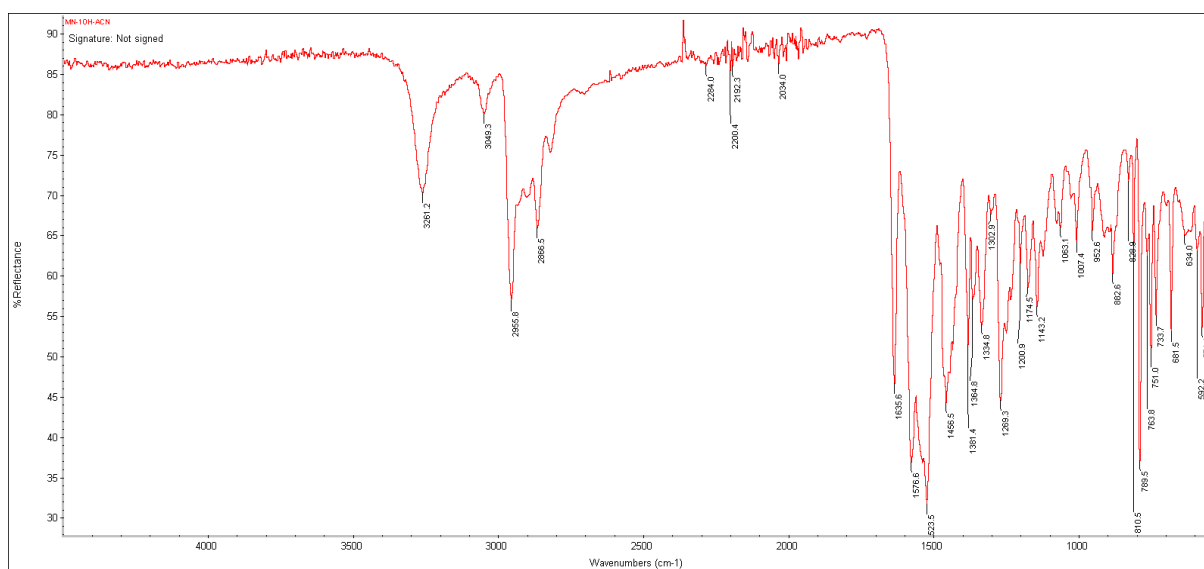
Prilog I27.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odabrana uvećanja protonovanog jedinjenja **127**



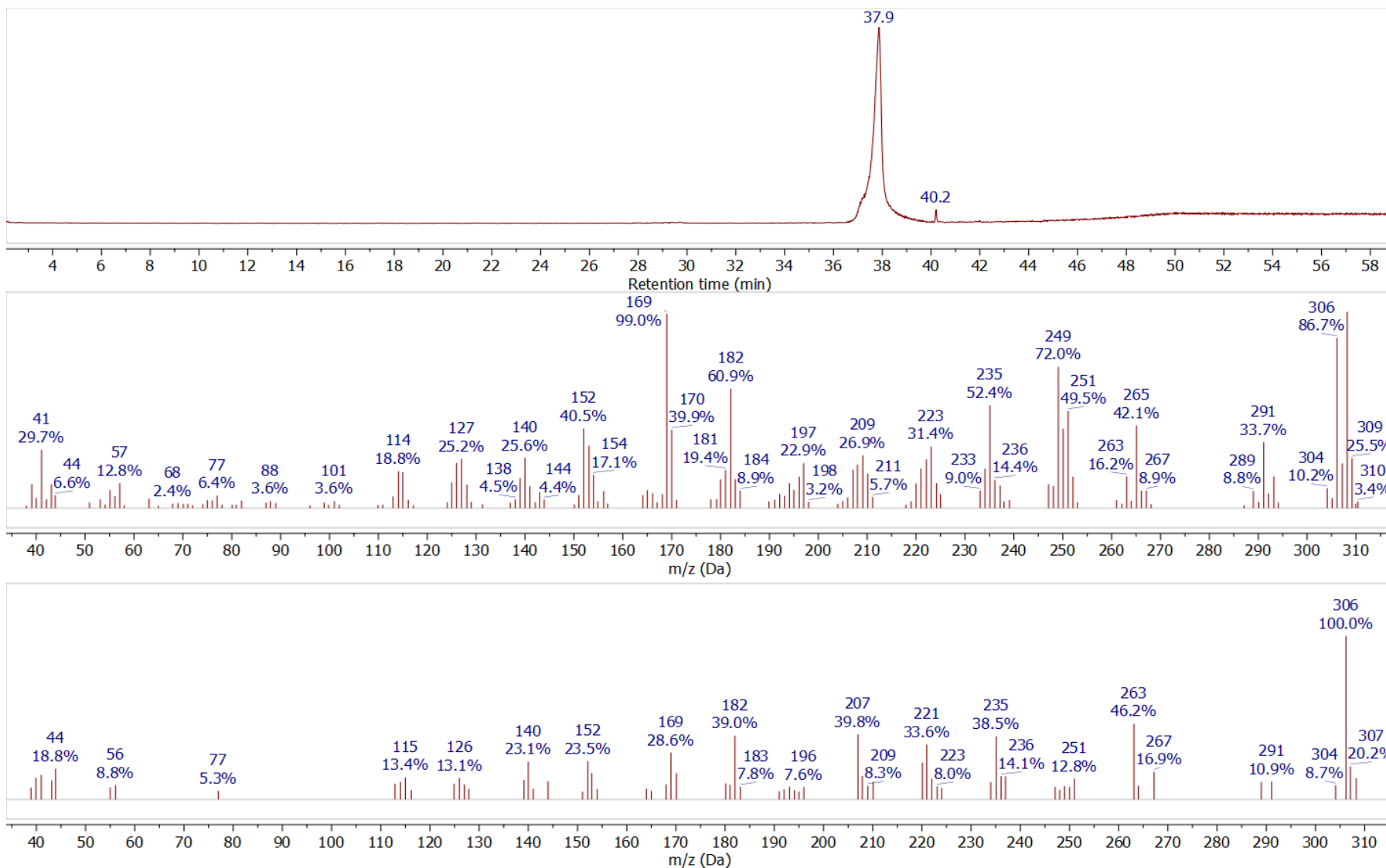
Prilog I27.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I27**



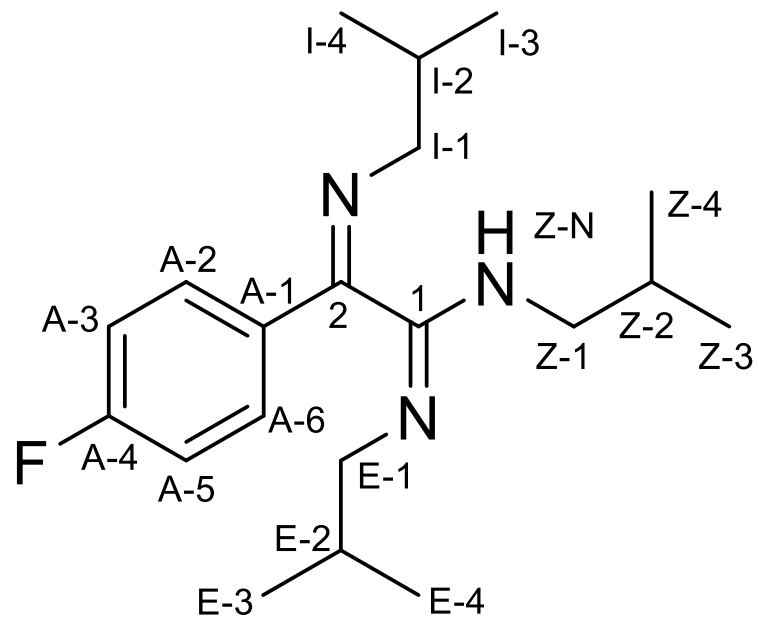
Prilog I27.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I27** u oblasti pH 2,45 – 11,38



Prilog I27.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I27**



Prilog I27.11. TIC hromatogram frakcije koja je sadržavala čisto jedinjenje **I27**; MS spektar jedinjenja koje nastaje na koloni gasnog hromatografa

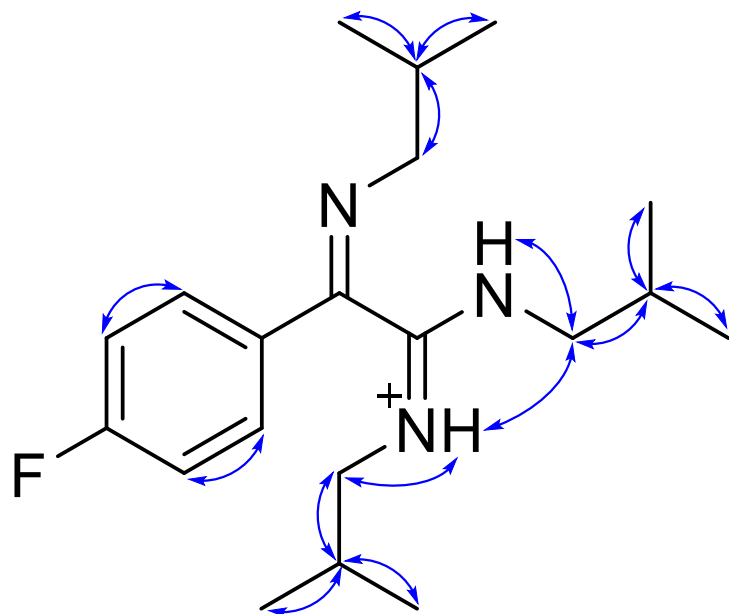


Prilog I28.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-2-(4-fluorfenil)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamida (**I28**)

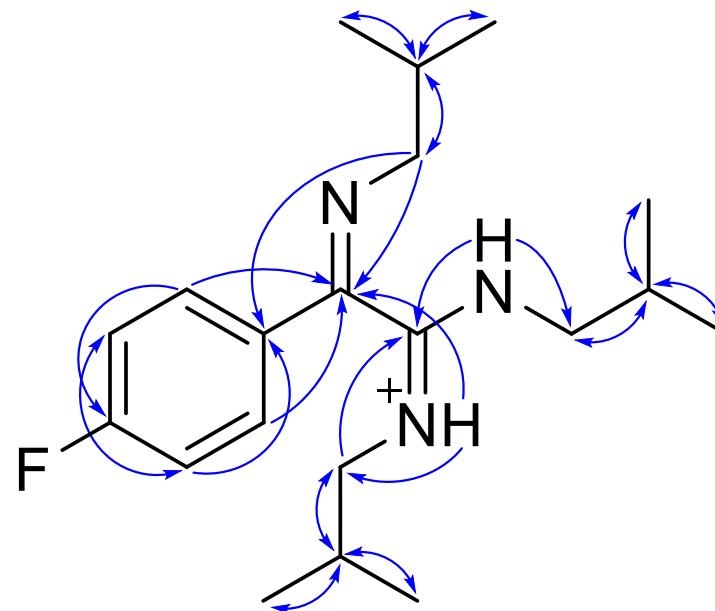
Prilog I28.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I28** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,43	/	/
2	/	153,76	/	/
A-1	/	130,27	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,8585 (m, AA'BB', 2 H) ^b	129,44	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,4046 (m, AA'BB', 2 H) ^b	116,32	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6
A-4	/	164,27	/	/
I-1a	3,3110 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	61,35	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2930 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0123 (ddqq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,36	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0395 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,57	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0164 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,49	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	10,1639 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,6$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 4,9$, $^4J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9312 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 4,9$, 1 H)	52,19	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7826 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,6$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8170 (ddqdd, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, $^4J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	27,31	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7970 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,68	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,6965 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,66	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,2777 (ddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, $^4J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,4305 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,61	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3542 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,8$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9795 (ddqdd, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, $^4J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	26,85	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9810 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,92	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9740 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,86	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

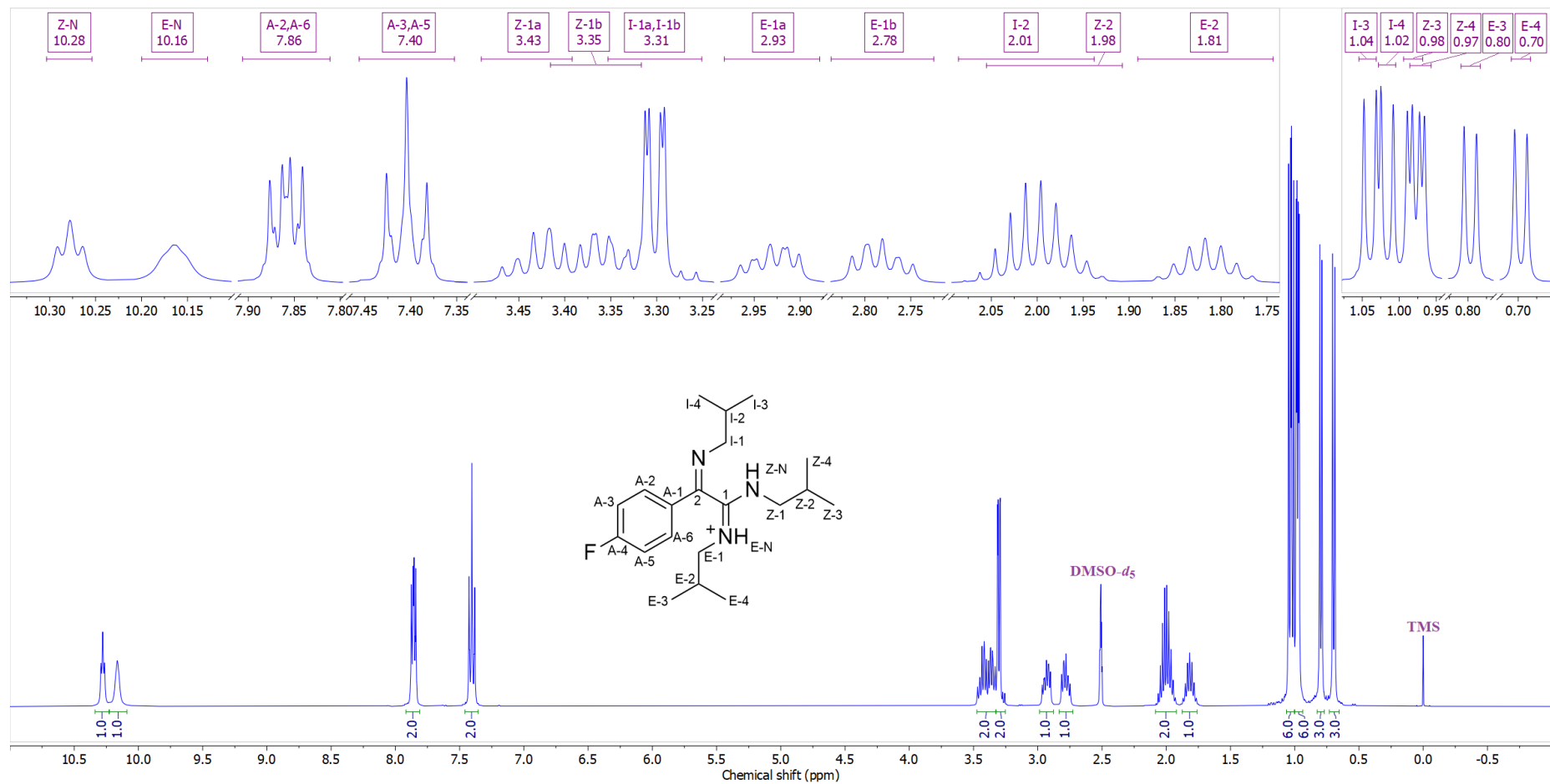
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekupovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{BE/BF}} = 8,8$, $^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,6, $^4J_{\text{AF/A'F}} = 5,3$, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



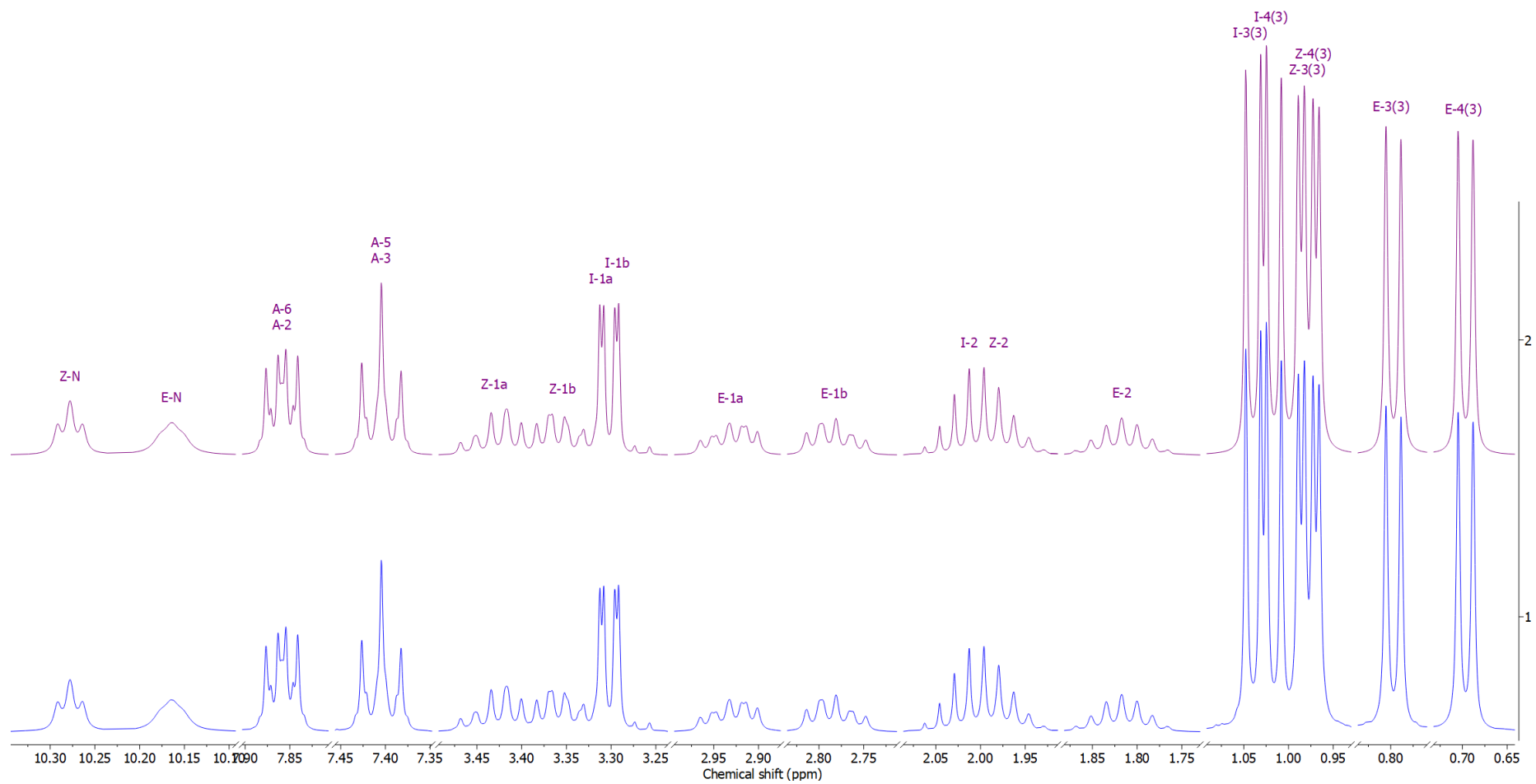
Prilog I28.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I28**



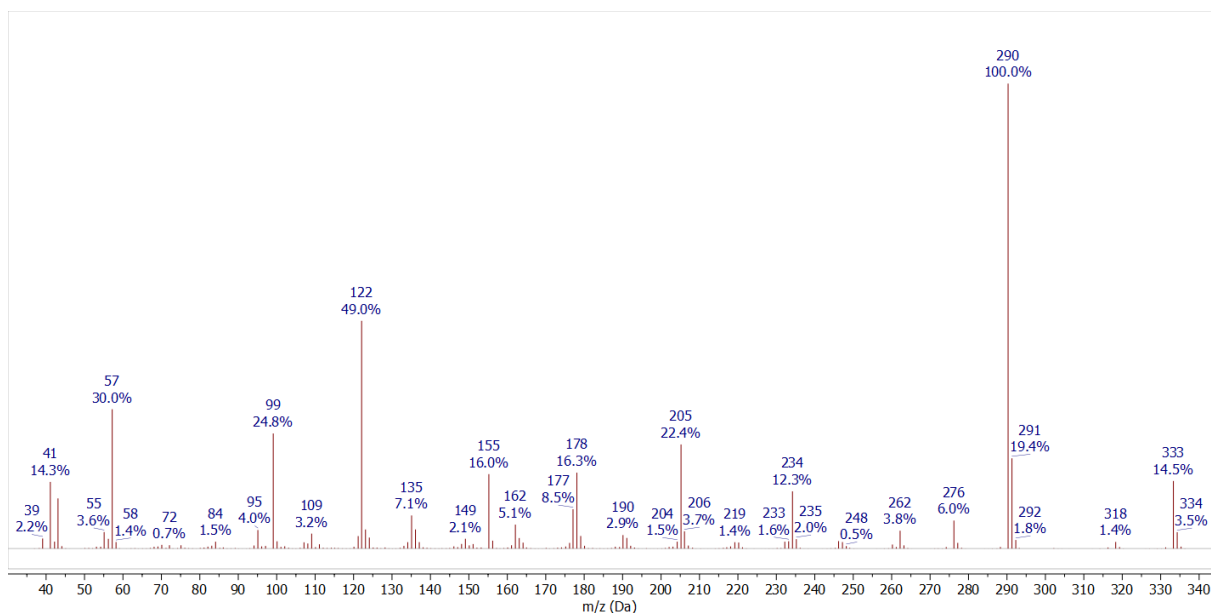
Prilog I28.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I28**



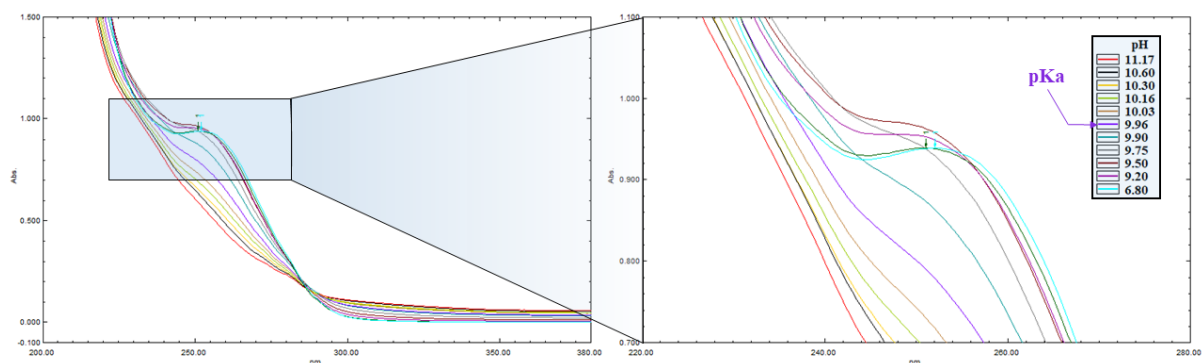
Prilog I28.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6 , 1 ekv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I28**



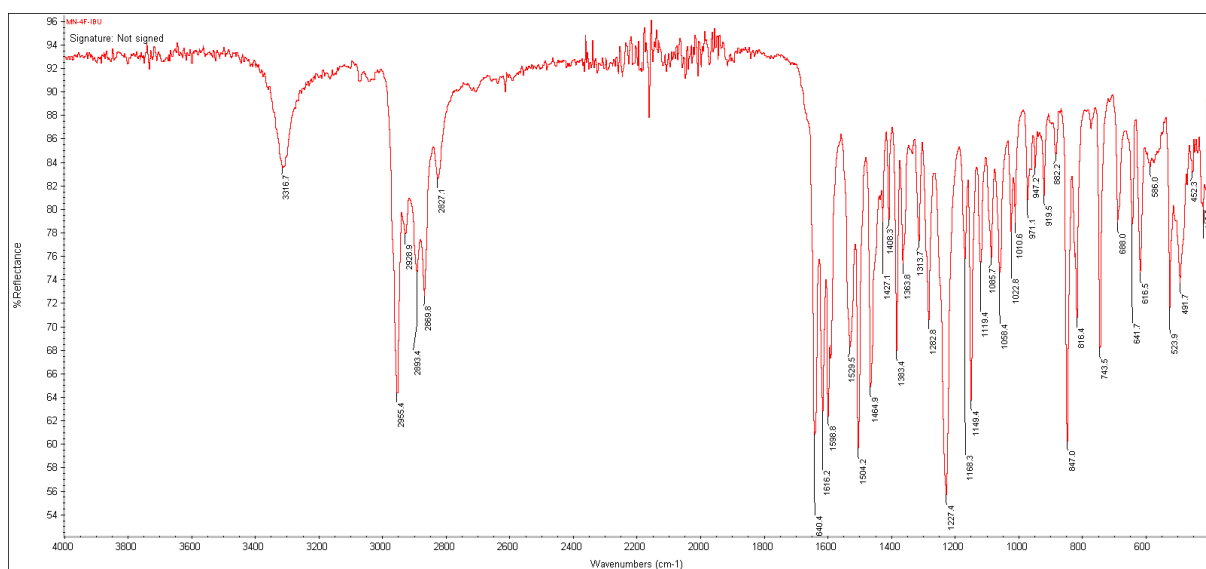
Prilog I28.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I28**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I28**



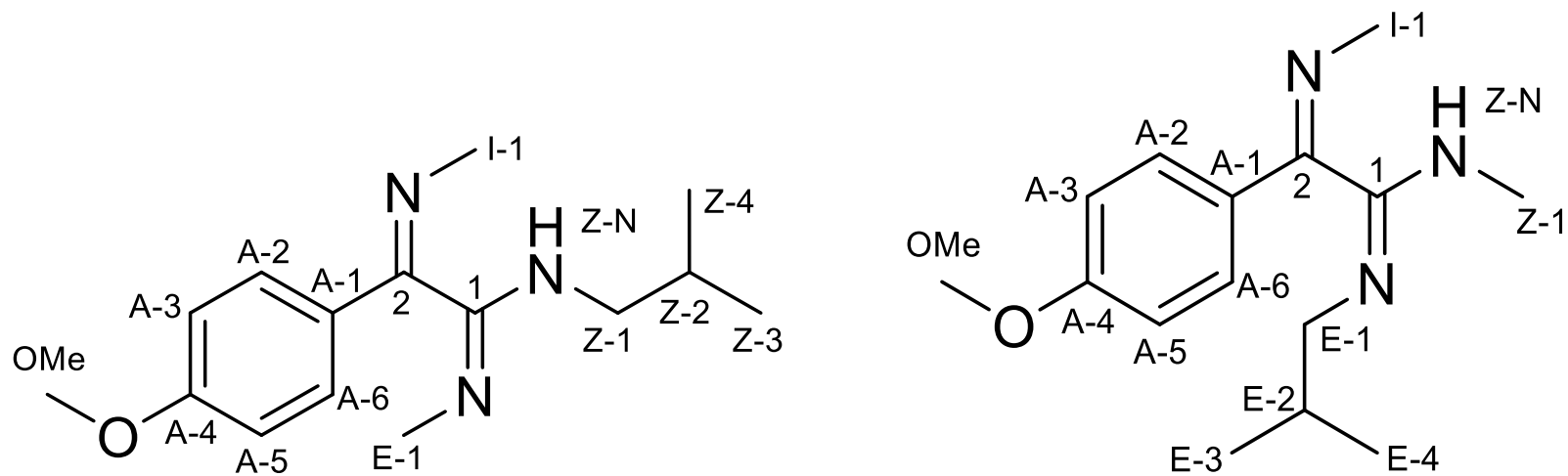
Prilog I28.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I28**



Prilog I28.9. UV-Vis spektar jedinjenja **I28** u opsegu pH 6,80 – 11,17



Prilog I28.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I28**



Prilog I29.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N*-izobutil-2-(4-metoksifenil)-*N'*-metil-2-(metilimino)acetimidamida (**I29a**) and (1*E*,2*Z*)-*N'*-izobutil-2-(4-metoksifenil)-*N*-metil-2-(metilimino)acetimidamida (**I29b**)

Prilog I29.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I29a** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

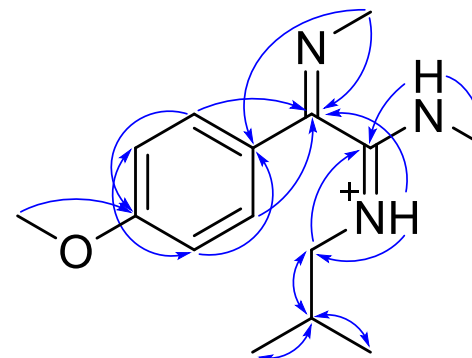
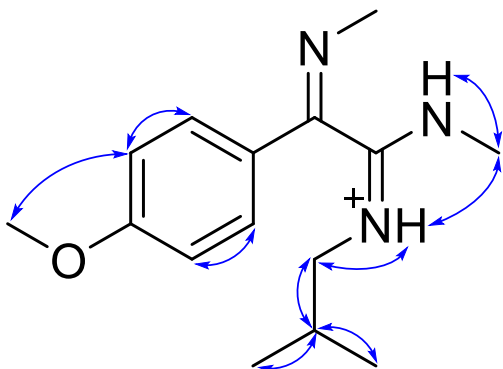
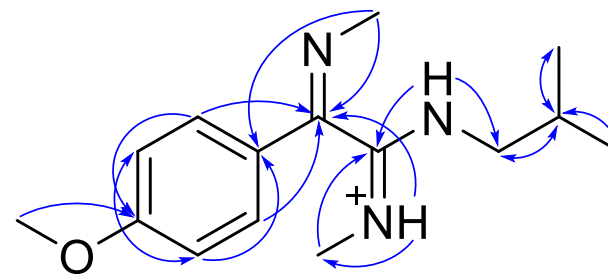
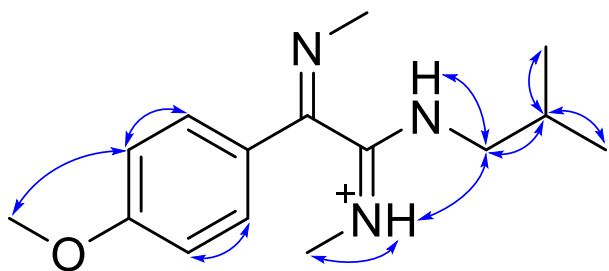
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	159,45	/	/
2	/	155,80	/	/
A-1	/	128,81	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,6950 (m, <u>AA'</u> BB', 2 H) ^b	128,44	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0946 (m, AA' <u>BB'</u> , 2 H) ^b	114,72	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,23	/	/
OMe	3,8372 (s, 3 H)	55,55	A-4	A-3, A-5
I-1	3,3609 (s, 3 H)	40,88	2	/
E-N	9,8125 (d, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 4,6$, 1 H)	/	2, E-1	E-1
E-1	2,7342 (d, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 4,6$, 3 H)	30,46	1	E-N
Z-N	10,1200 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = ^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,5$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,2526 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,5$, 1 H)	49,40	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,2426 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,5$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9599 (ddqq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = ^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,68	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9602 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,97	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9546 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,97	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,8, $^4J_{\text{AA'}}$ = $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,5, $^3J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

Prilog I29.3. Tabela: ¹H (400 MHz) i ¹³C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I29b** (DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

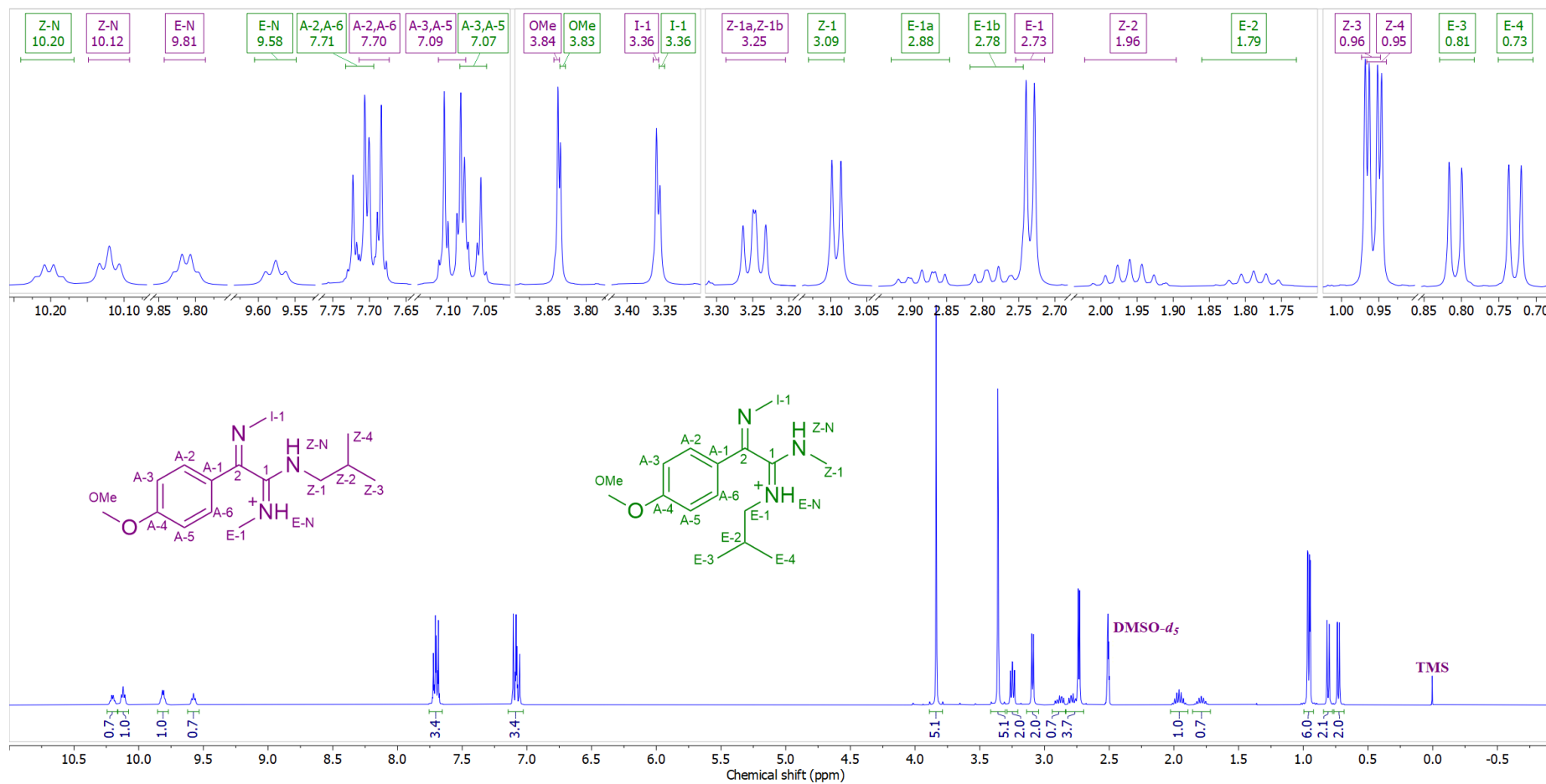
Pozicija	δ _H (m, J (Hz), Integral) ^a	δ _C	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	159,45	/	/
2	/	155,66	/	/
A-1	/	126,04	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7111 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,69	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0672 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,55	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,19	/	/
OMe	3,8338 (s, 3 H)	55,53	A-4	A-3, A-5
I-1	3,3564 (s, 3 H)	41,39	2	/
E-N	9,5763 (dd, ³ J _{E-N,E-1b} = 5,8, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,3, 1 H)	/	1, 2, E-1, E-2	E-1a, E-1a, E-2, E-3, E-4, E-N
E-1a	2,8818 (ddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,3, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,2, ³ J _{E-N,E-1a} = 5,3, 1 H)	52,06	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N, E-N
E-1b	2,7807 (ddd, ² J _{E-1a,E-1b} = -13,3, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,4, ³ J _{E-N,E-1b} = 5,8, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N, E-N
E-2	1,7882 (ddq, ³ J _{E-1b,E-2} = 7,4, ³ J _{E-1a,E-2} = 7,2, ³ J _{E-2,E-3} = ³ J _{E-2,E-4} = 6,7, 1 H)	27,39	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,8080 (d, ³ J _{E-2,E-3} = 6,7, 3 H)	19,73	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7285 (d, ³ J _{E-2,E-4} = 6,7, 3 H)	19,71	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,2020 (d, ³ J _{Z-N,Z-1} = 5,0, 1 H)	/	2, Z-1	Z-1
Z-1	3,0921 (d, ³ J _{Z-N,Z-1} = 5,0, 3 H)	29,10	1	Z-N

^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b(³J_{AB/A'B'} = 8,8, ⁴J_{AA'} = ⁴J_{BB'} = 2,5, ³J_{AB'/A'B} = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

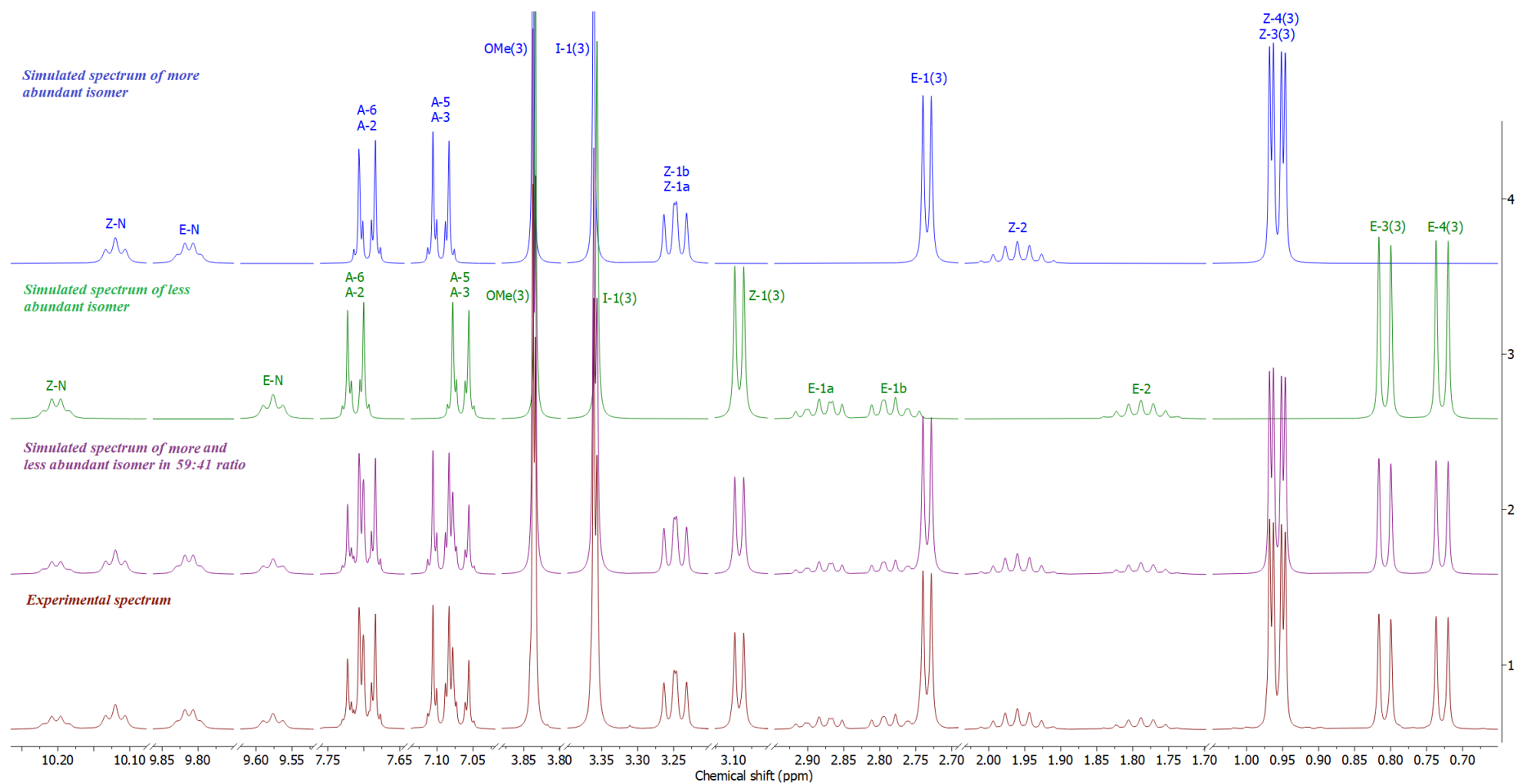


Prilog I29.4. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanih jedinjenja **I29a** (gore) i **I29b** (dole)

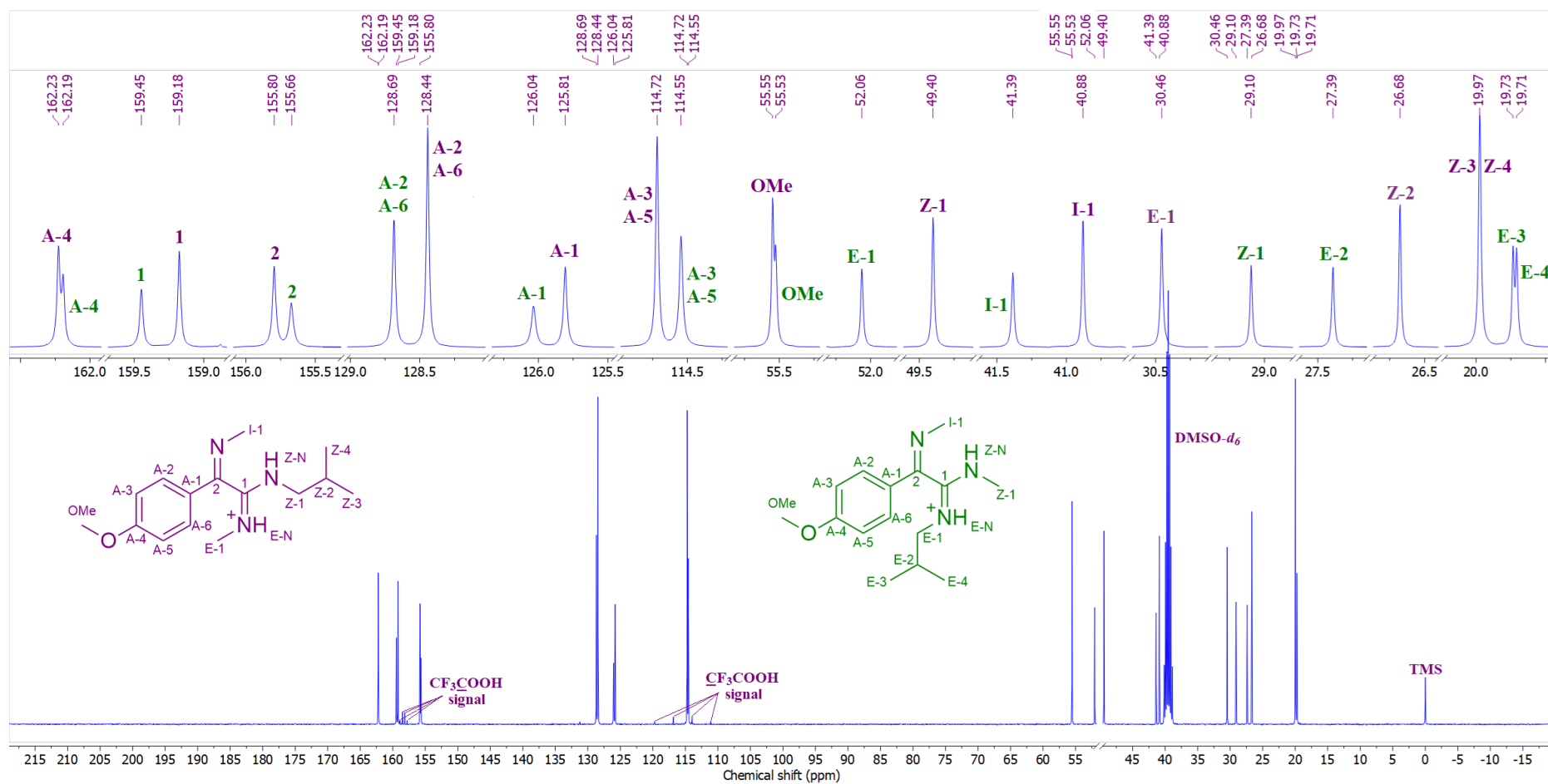
Prilog I29.5. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanih jedinjenja **I29a** (gore) i **I29b** (dole)



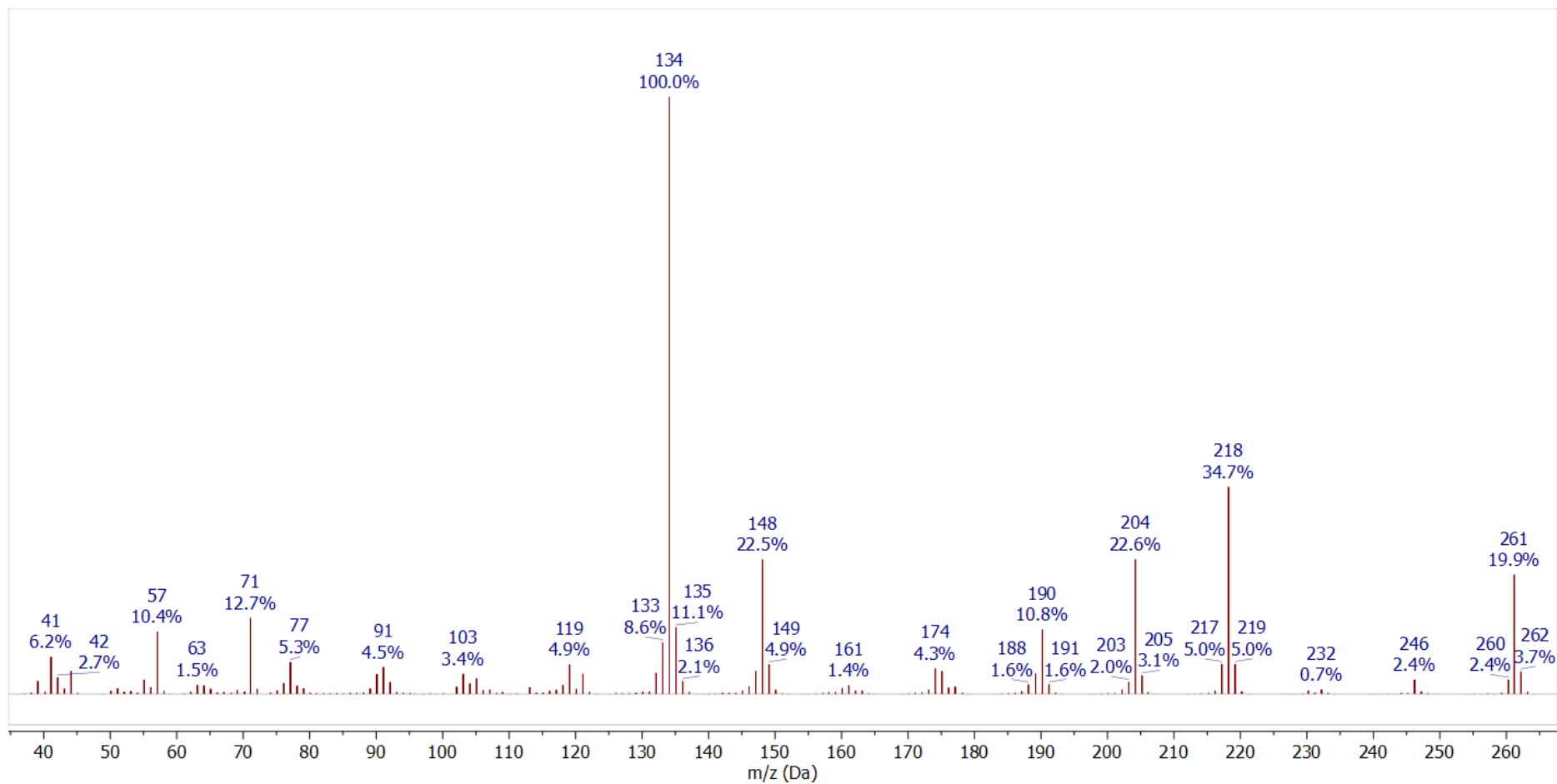
Prilog I29.6. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I29a** i **I29b**



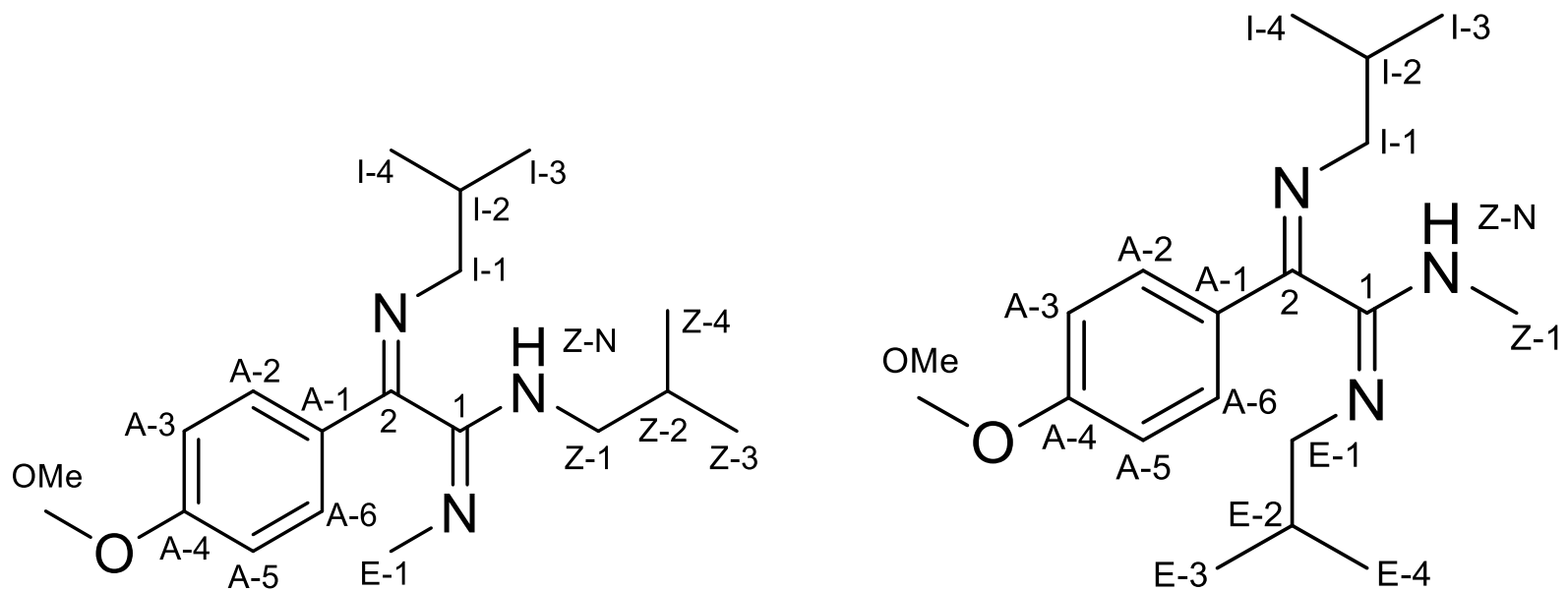
Prilog I29.7. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I29a** (plava linija) i **I29b** (zelena linija); sredina: suma simuliranih spektara protonovanih jedinjenja **I29a** i **I29b** (crvena linija); dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar smeše protonovanih jedinjenja **I29a** i **I29b**



Prilog I29.8. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I29a** i **I29b**



Prilog I29.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I29a** i **I29b**



Prilog I30.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N*-izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-*N'*-metilacetimidamida (**I30a**) i (1*E*,2*Z*)-*N'*-izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-metoksifenil)-*N*-metilacetimidamida (**I30b**)

Prilog I30.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I30a** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

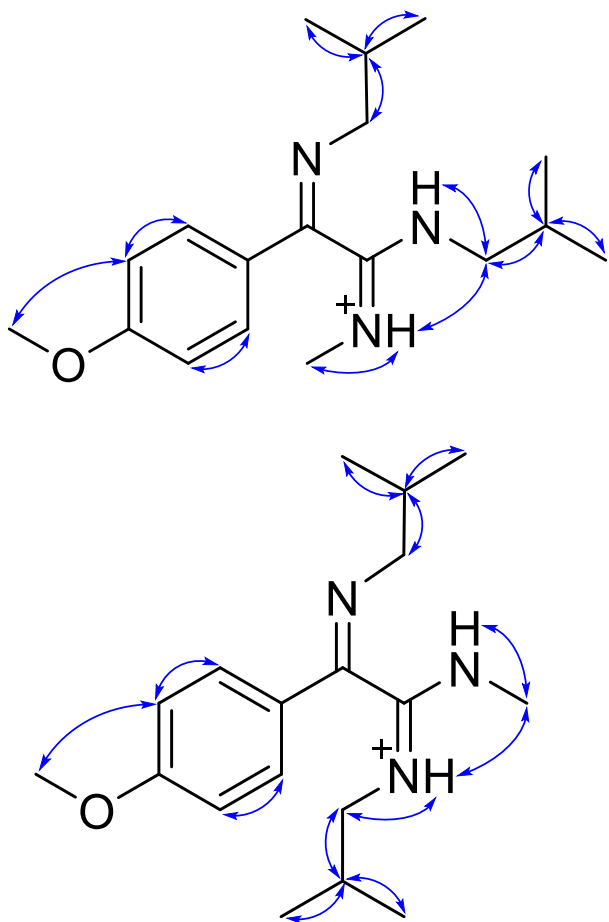
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	159,29	/	/
2	/	154,10	/	/
A-1	/	125,88	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7177 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,48	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,1040 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,72	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,24	/	/
OMe	3,8389 (s, 3 H)	55,55	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2388 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	60,89	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2268 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0133 (ddqq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,37	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0200 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,62	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	0,9860 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,58	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,9116 (d, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 4,6$, 1 H)	/	2, E-1	E-1
E-1	2,7352 (d, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 4,6$, 3 H)	30,58	1	E-N
Z-N	10,1038 (ddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = ^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 6,0$, $^4J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,2680 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,7$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,6$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,36	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,2003 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,7$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 6,0$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9506 (ddqdd, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, $^4J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	26,69	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9553 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,94	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9493 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,90	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

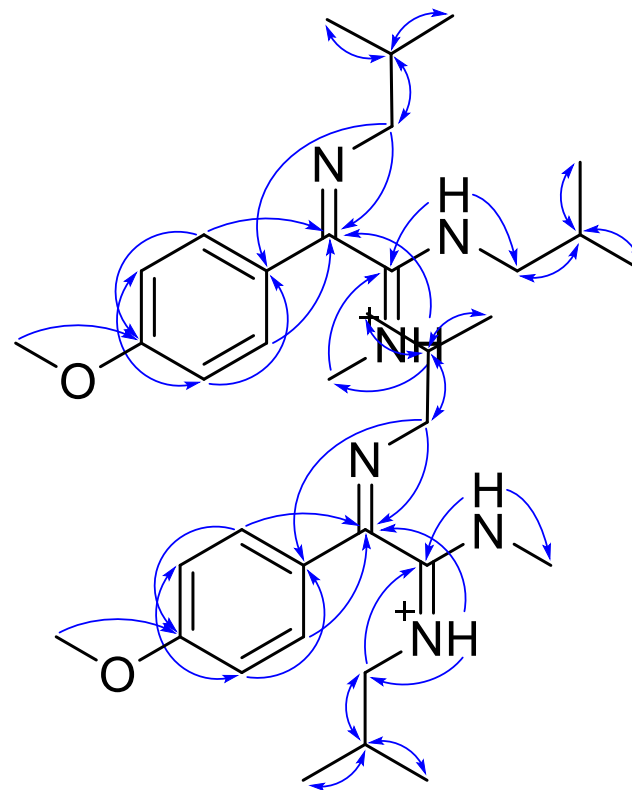
Prilog I30.3. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I30b** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	159,61	/	/
2	/	154,04	/	/
A-1	/	126,11	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7290 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,74	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0755 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,52	A-4/A-6	A-2/A-6, OMe
A-4	/	162,21	/	/
OMe	3,8349 (s, 3 H)	55,53	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2388 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	60,99	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2188 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9768 (ddqq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,41	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0060 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,62	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	0,9948 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,58	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,6333 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,1$, $^4J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	/	1, 2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, E-N
E-1a	2,9168 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,1$, 1 H)	52,11	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N, E-N
E-1b	2,7576 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,2$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N, E-N
E-2	1,7939 (ddqdd, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = ^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, $^4J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	27,37	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,8037 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,73	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7099 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,71	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,1816 (d, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 4,9$, 1 H)	/	2, Z-1	Z-1
Z-1	3,0910 (d, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 4,9$, 3 H)	29,08	1	Z-N

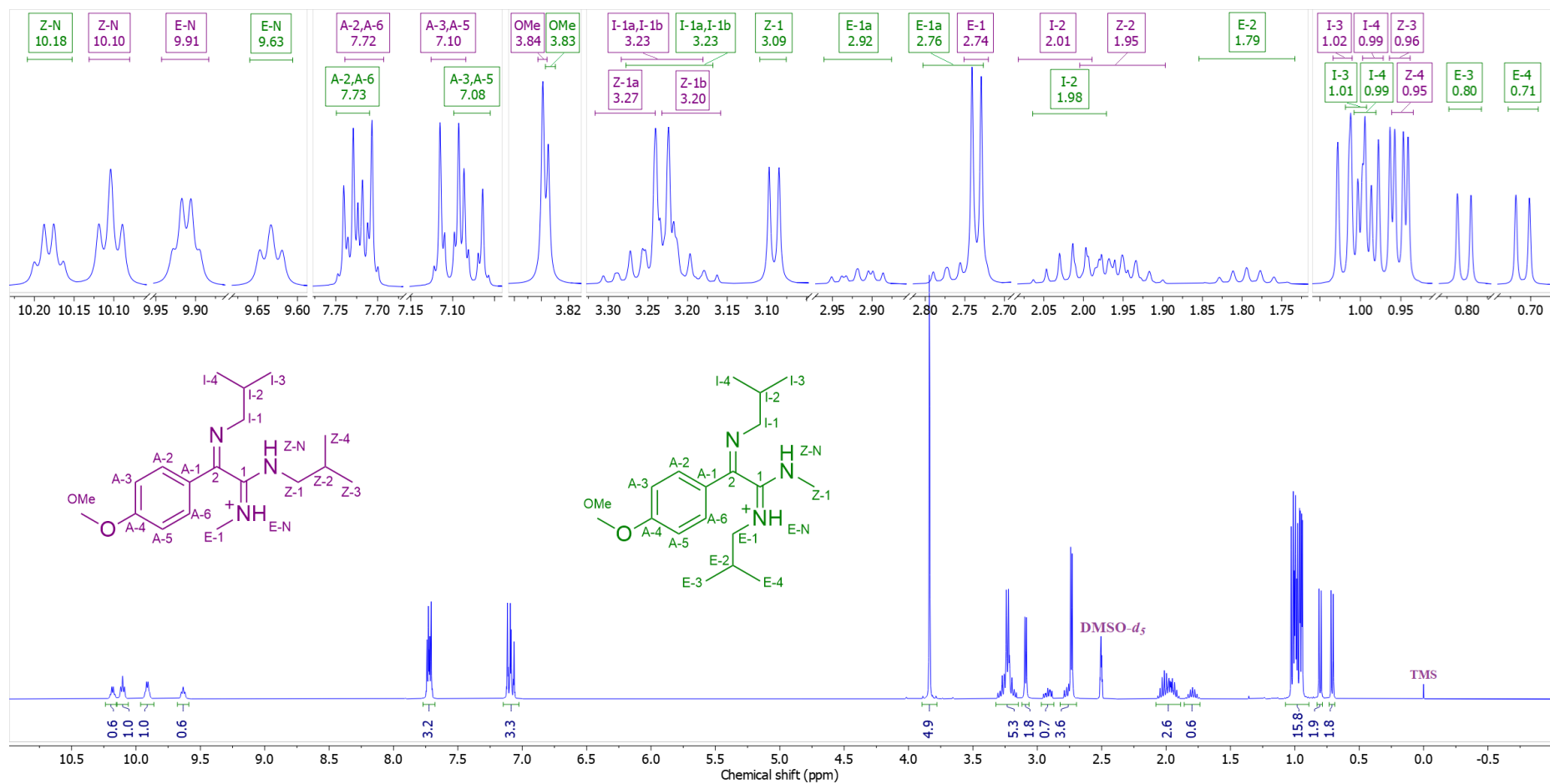
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,5, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



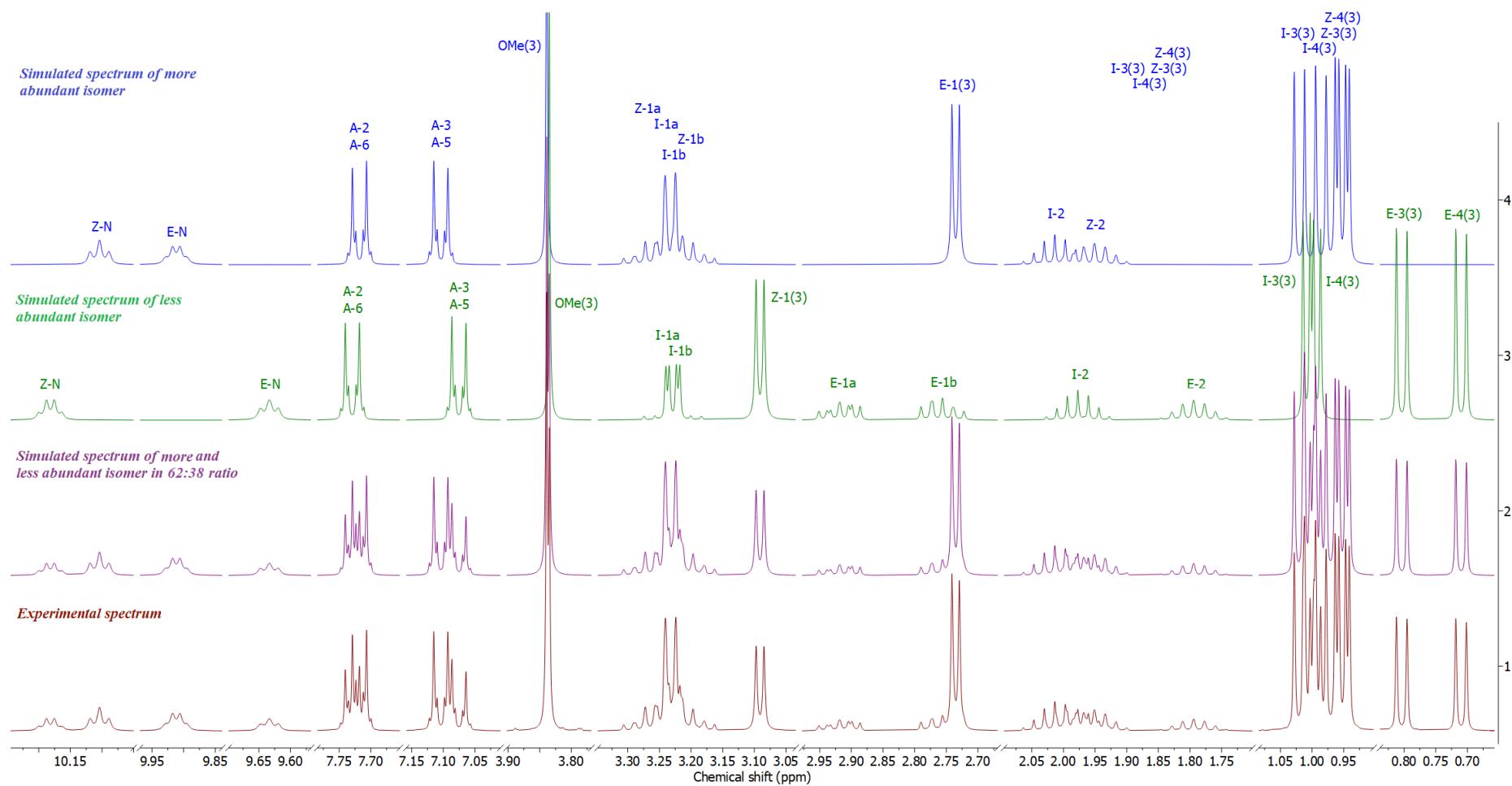
Prilog I30.4. Ključne NOESY interakcije za struktorno određivanje protonovanih jedinjenja **I30a** (gore) i **I30b** (dole)



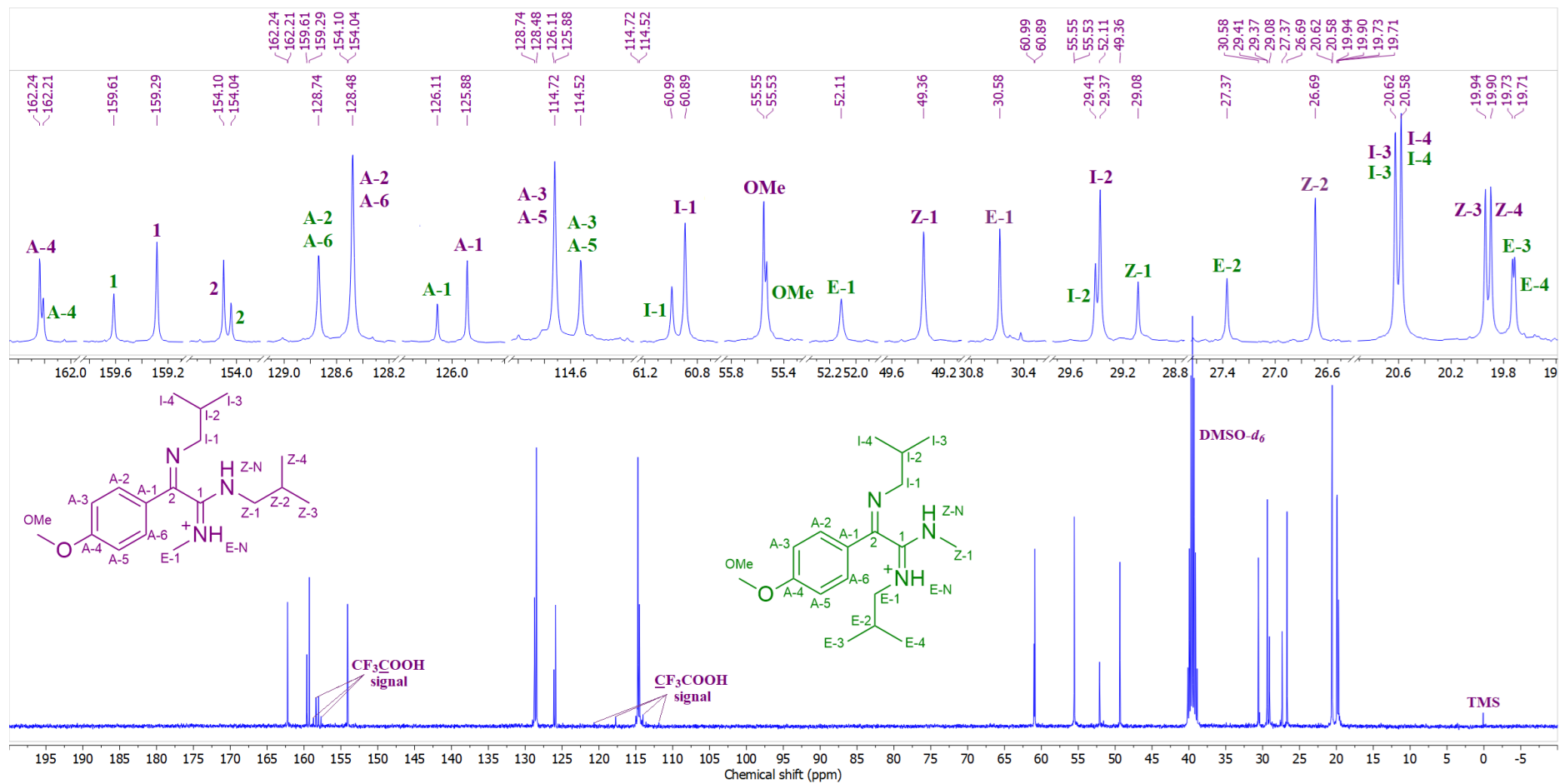
Prilog I30.5. Ključne HMBC interakcije za struktorno određivanje protonovanih jedinjenja **I30a** (gore) i **I30b** (dole)



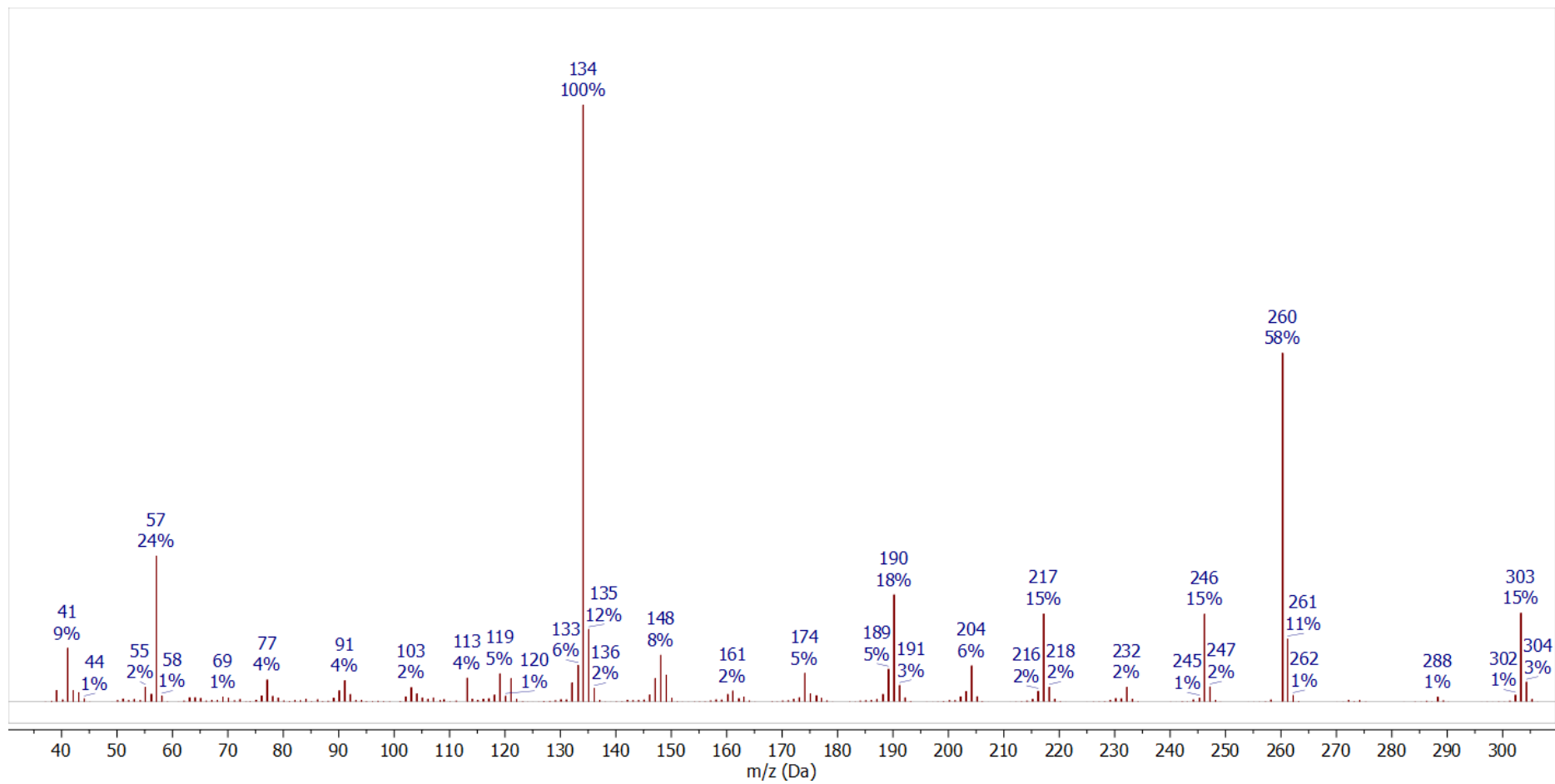
Prilog I30.6. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I30a** i **I30b**



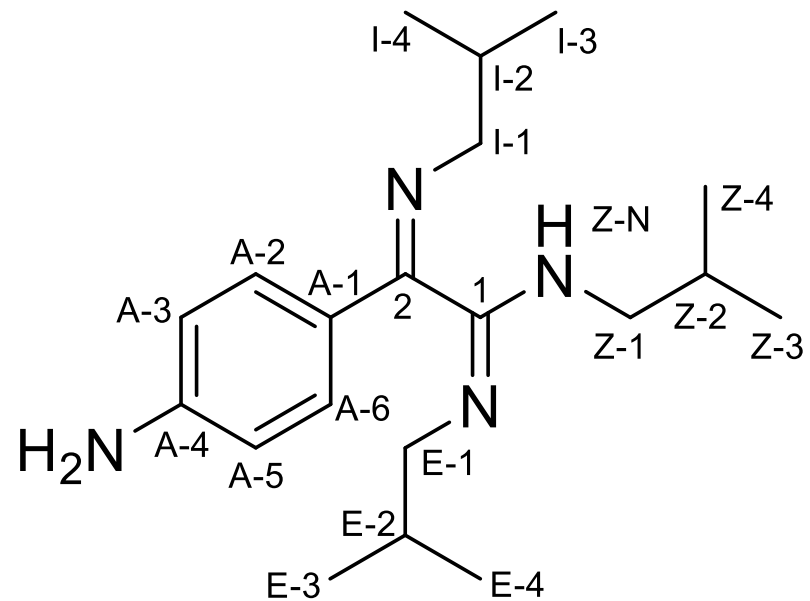
Prilog I30.7. Gore: simulirani ¹H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I30a** (plava linija) i **I30b** (zelena linija); sredina: suma simuliranih spektara protonovanih jedinjenja **I30a** i **I30b** (crvena linija); dole: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar smeše protonovanih jedinjenja **I30a** i **I30b**



Prilog I30.8. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše protonovanih jedinjenja **I30a** i **I30b**



Prilog I30.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I30a** i **I30b**

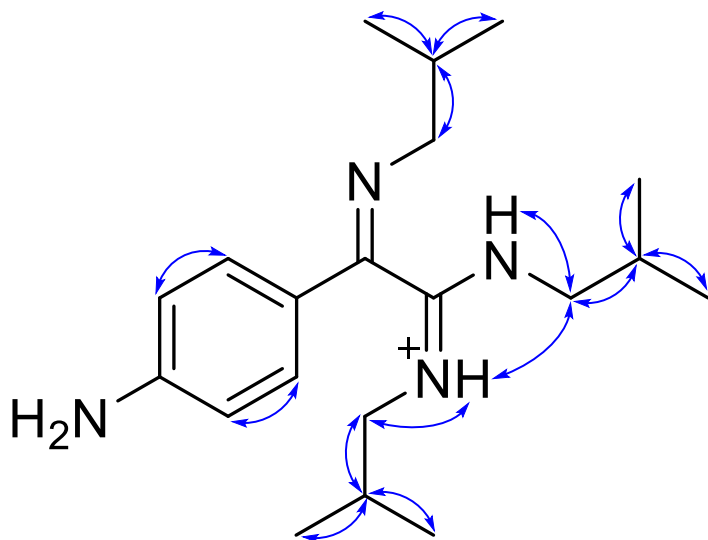


Prilog I31.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-2-(4-aminofenil)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)acetimidamida (**I31**)

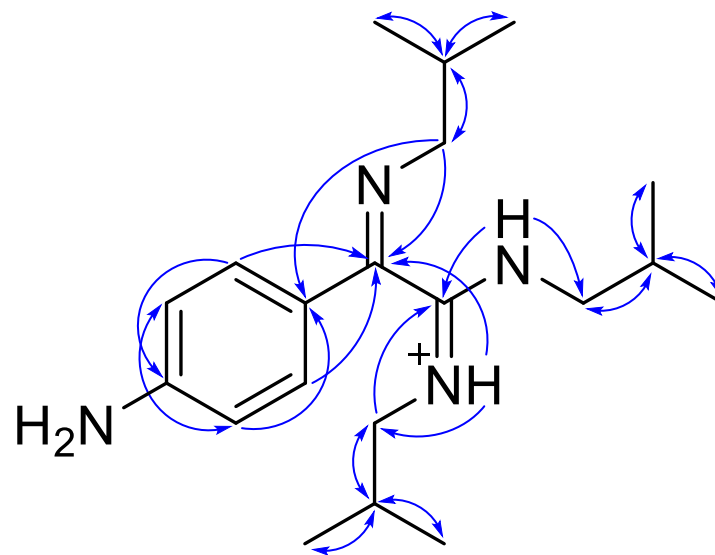
Prilog I31.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I31** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	158,21	/	/
2	/	155,41	/	/
A-1	/	119,52	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,6034 (m, AA'BB', 2 H) ^b	130,11	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	6,7640 (m, AA'BB', 2 H) ^b	114,84	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6, NH ₂
A-4	/	152,40	/	/
NH₂	9,53 (broad s, 2 H)	/	A-4	A-3, A-5
I-1a	3,2445 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	59,69	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,1733 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0110 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = ^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,7$, 1 H)	29,10	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0021 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,7$, 3 H)	20,54	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	0,9786 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,7$, 3 H)	20,48	I-1, I-2, I-3	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,7427 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,6$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 4,0$, $^4J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9495 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 4,0$, 1 H)	52,24	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7836 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,6$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8423 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, $^4J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	27,27	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,8123 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,82	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7221 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,78	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,2241 (ddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, $^4J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3657 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,0$, 1 H)	49,85	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3372 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,2$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9530 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, $^4J_{\text{Z-N,Z-2}} = 0,6$, 1 H)	26,83	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9749 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	20,03	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9721 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,97	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

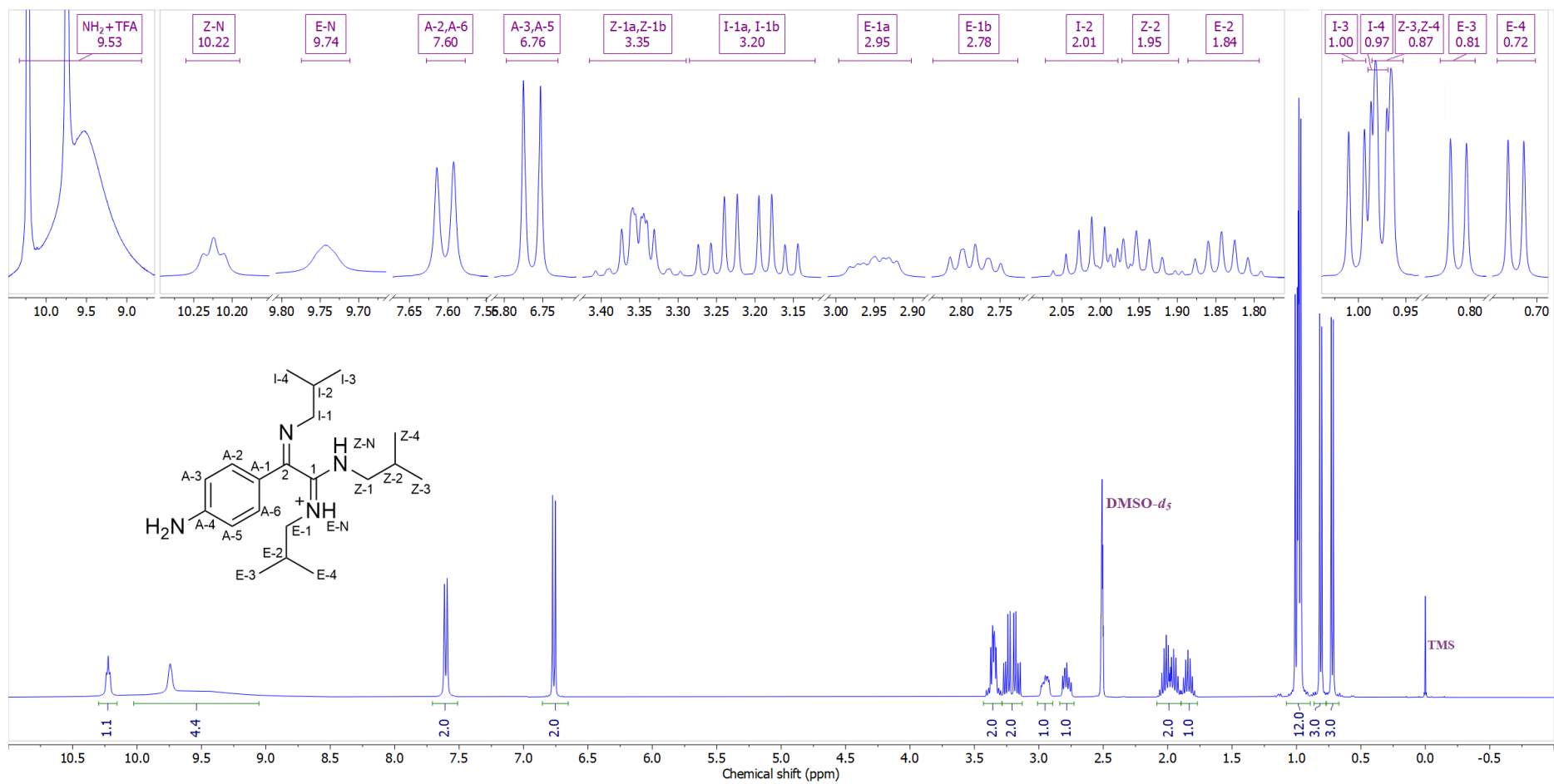
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekupovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 1,0, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



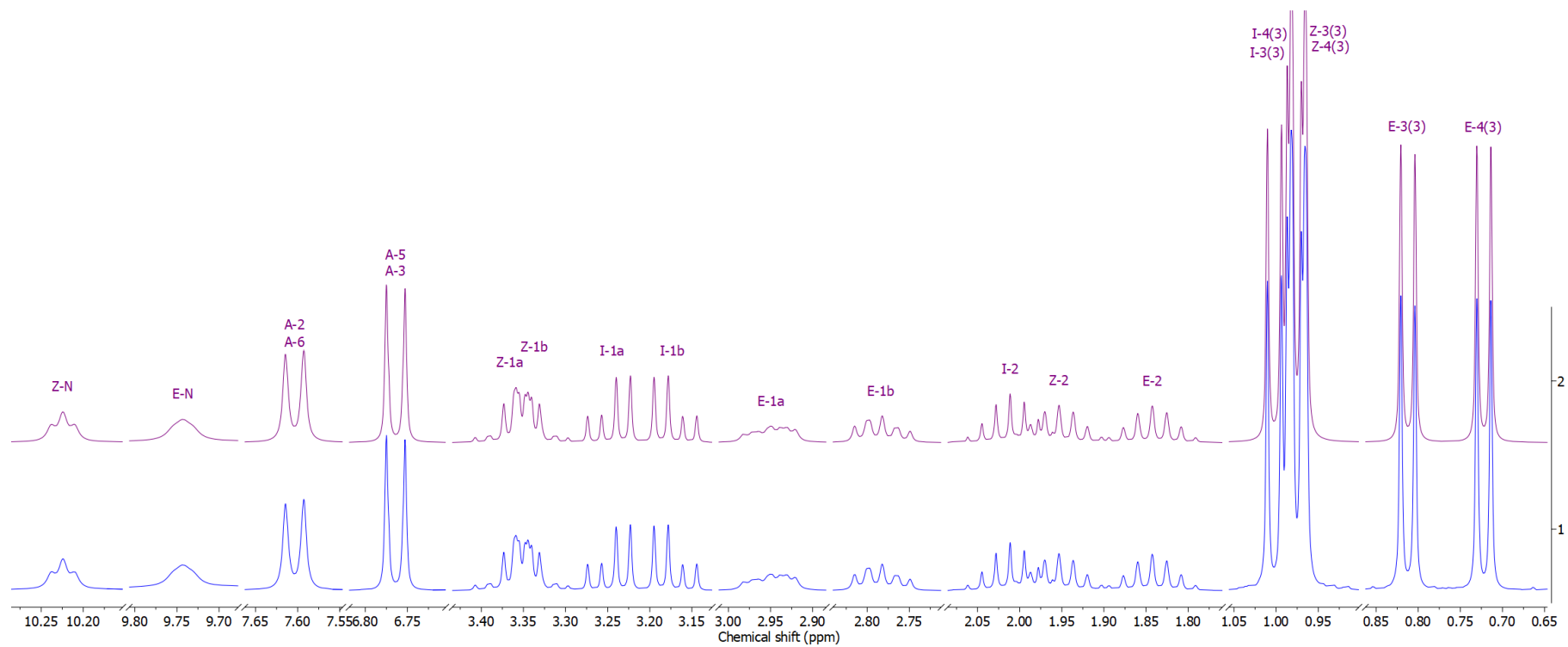
Prilog I31.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I31**



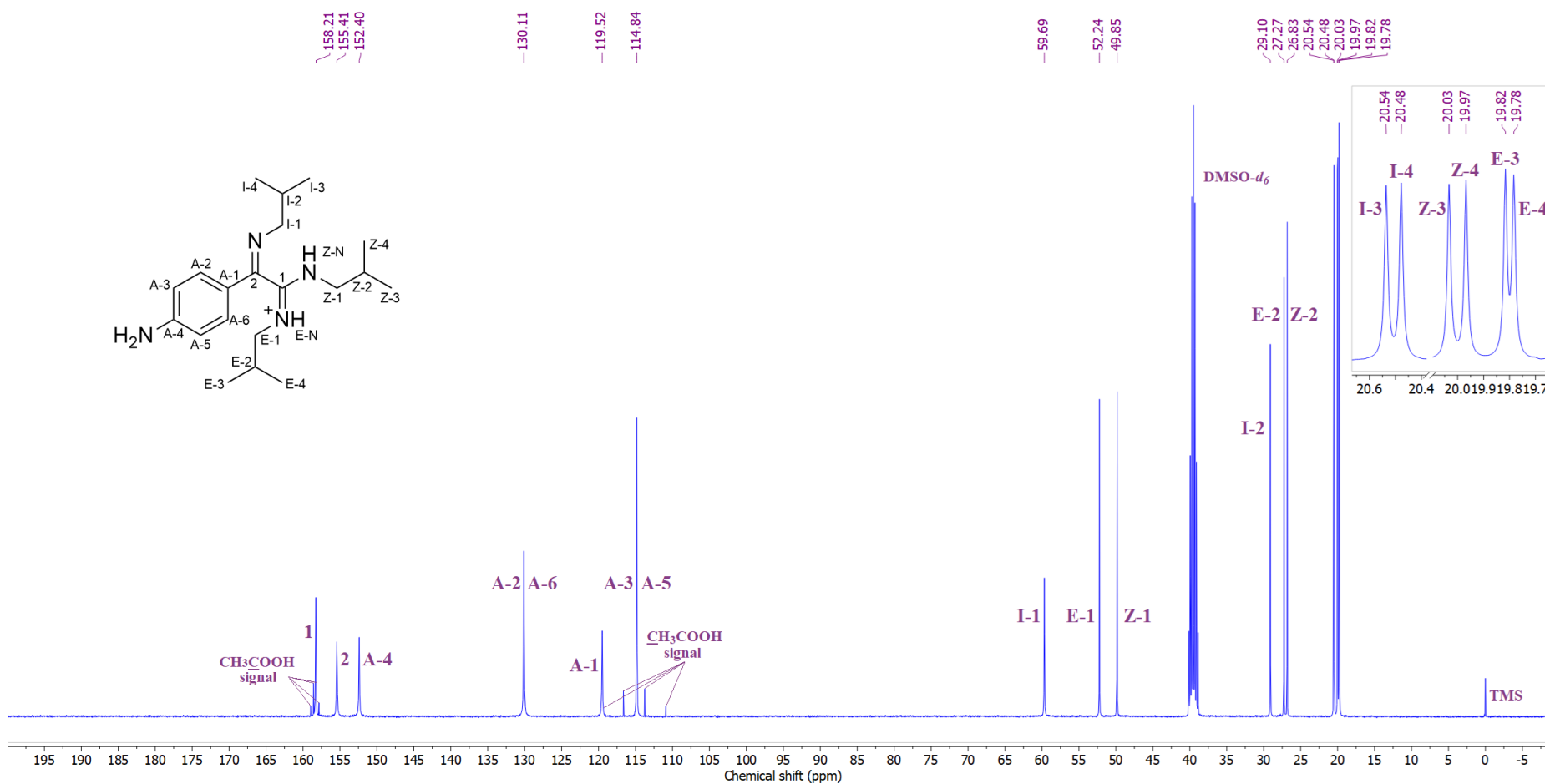
Prilog I31.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I31**



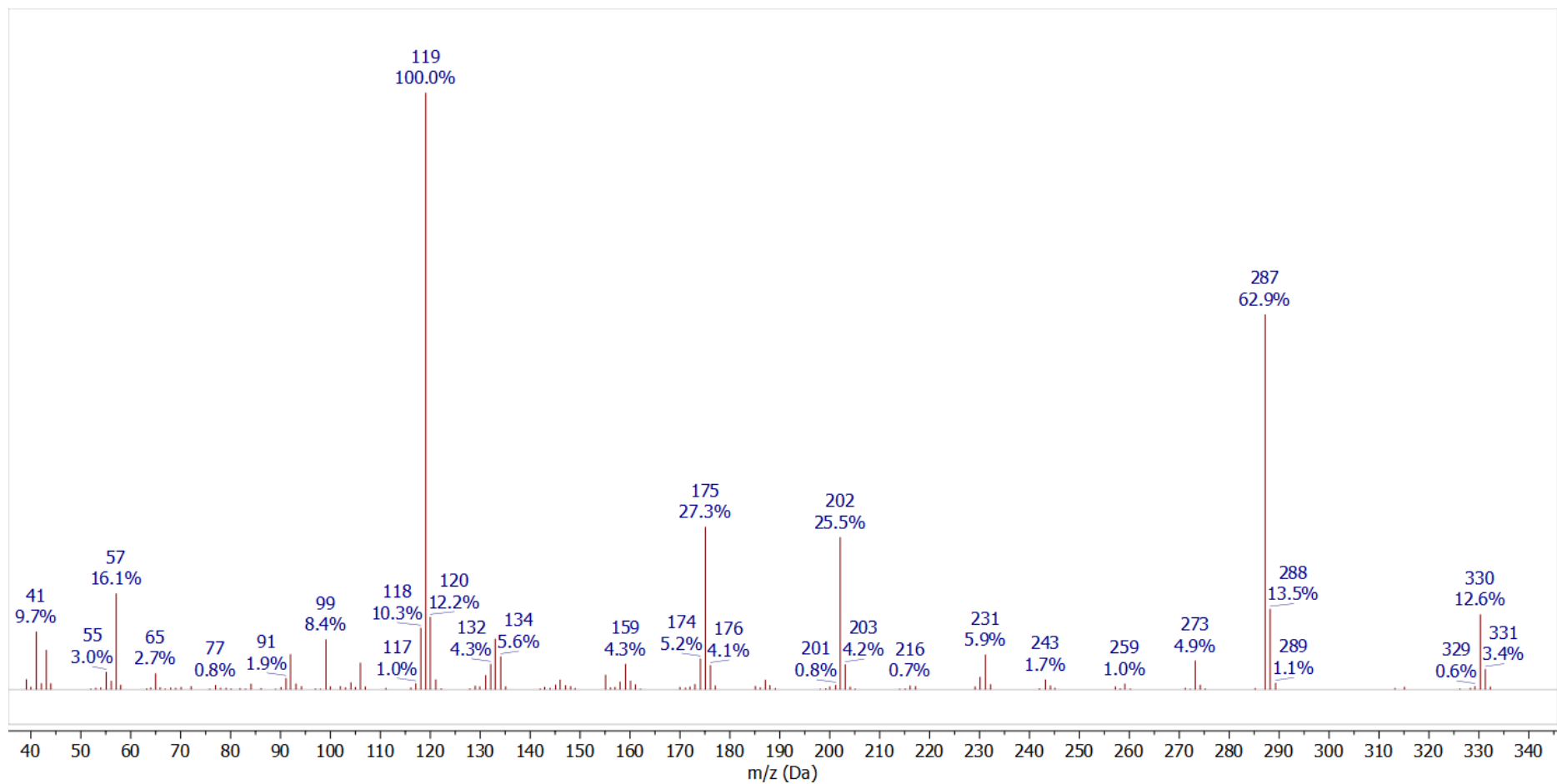
Prilog I31.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I31**



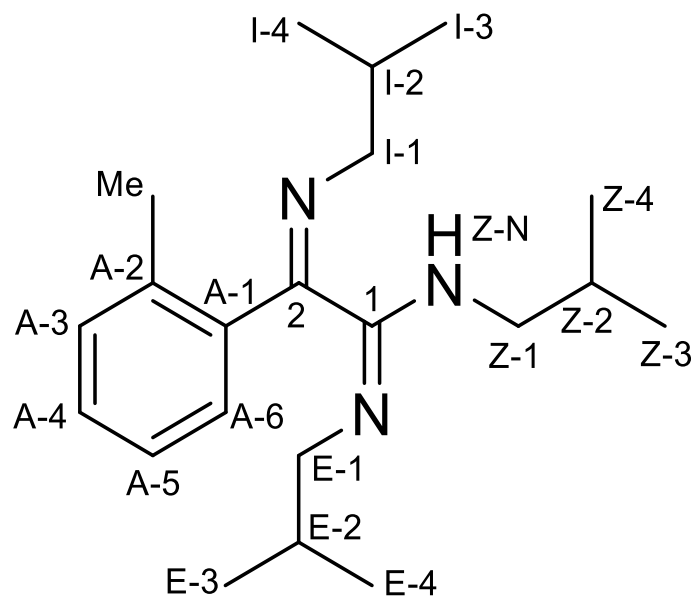
Prilog I31.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonanog jedinjenja **I31**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonanog jedinjenja **I31**



Prilog I31.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I31**



Prilog I31.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I31**

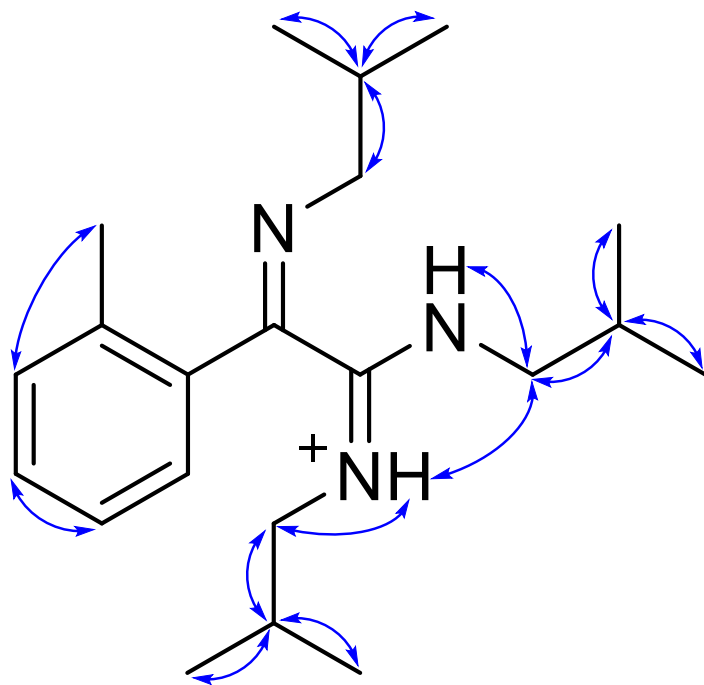


Prilog I32.1. Struktura i numeracija atoma (1*E*,2*Z*)-*N,N'*-diizobutil-2-(izobutilimino)-2-(*o*-tolil)acetimidamidaa (**I32**)

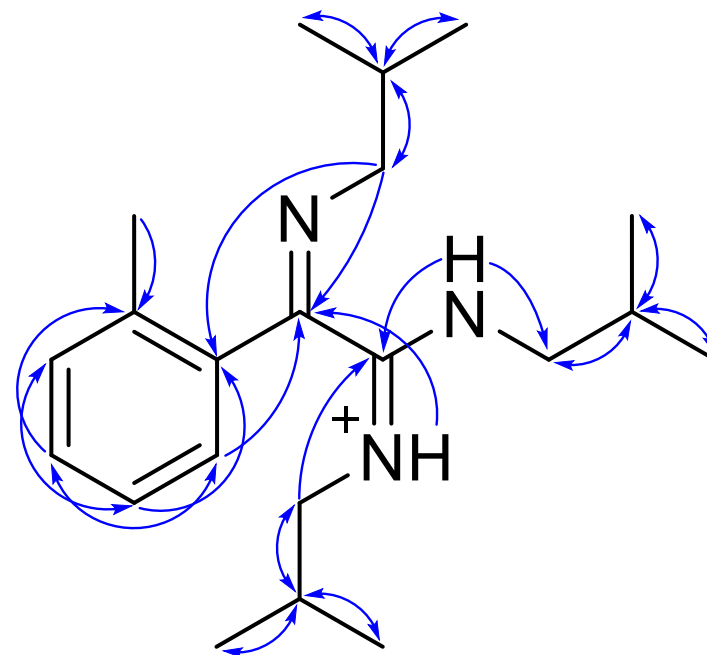
Prilog I32.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **I32** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	158,64	/	/
2	/	155,92	/	/
A-1	/	132,16	/	/
A-2	/	137,93	/	/
A-3	7,4160 (ddq, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 7,7$, $^4J_{\text{A-3,A-5}} = 1,4$, $^4J_{\text{A-3,Me}} = 0,4$, $^5J_{\text{A-3,A-6}} = 0,3$, 1 H)	132,73	A-1, A-5	A-4
A-4	7,4513 (dddq, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 7,7$, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 7,1$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 1,5$, $^5J_{\text{A-4,Me}} = 0,3$, 1 H)	130,84	A-2, A-6	A-3, A-5
A-5	7,3760 (dddq, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,9$, $^3J_{\text{A-4,A-5}} = 7,1$, $^4J_{\text{A-3,A-5}} = 1,4$, $^6J_{\text{A-5,Me}} = -0,3$, 1 H)	129,17	A-1, A-3	A-4, A-6
A-6	7,3810 (dddq, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 7,9$, $^4J_{\text{A-4,A-6}} = 1,5$, $^5J_{\text{A-3,A-6}} = ^5J_{\text{A-6,Me}} = 0,3$, 1 H)	126,37	2, A-4, A-6	A-5
Me	2,5968 (dddd, $^4J_{\text{A-3,Me}} = 0,4$, $^5J_{\text{A-4,Me}} = ^5J_{\text{A-6,Me}} = 0,3$, $^6J_{\text{A-5,Me}} = -0,3$, 1 H)	22,18	/	/
I-1a	3,3945 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -14,0$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,4$, 1 H)	62,24	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-1b	3,2951 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -14,0$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,6$, 1 H)		2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0148 (dq, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = ^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,4$, 1 H)	29,37	2, A-1, I-2, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-3, I-4
I-3	1,0445 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,63	I-1, I-3, I-4	I-1a, I-1b, I-2
I-4	1,0417 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,58	I-1, I-2, I-4	I-1a, I-1b, I-2
E-N	9,7358 (dd, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,2$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,1$, 1 H)	/	I-1, I-2, I-3	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,8963 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 6,9$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,1$, 1 H)	51,77	2, E-2	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,7314 (ddd, $^2J_{\text{E-1a,E-1b}} = -13,4$, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,7$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 6,2$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,6767 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,7$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 6,9$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 1 H)	27,49	1, E-2, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7704 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,68	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,6221 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,41	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,2094 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,3$, 1 H)	/	E-1, E-2, E-3	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3632 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,8$, 1 H)	49,60	1, 2, Z-1	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3278 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,5$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,9$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,3$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9842 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,9$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,90	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9995 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	20,02	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9930 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,97	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

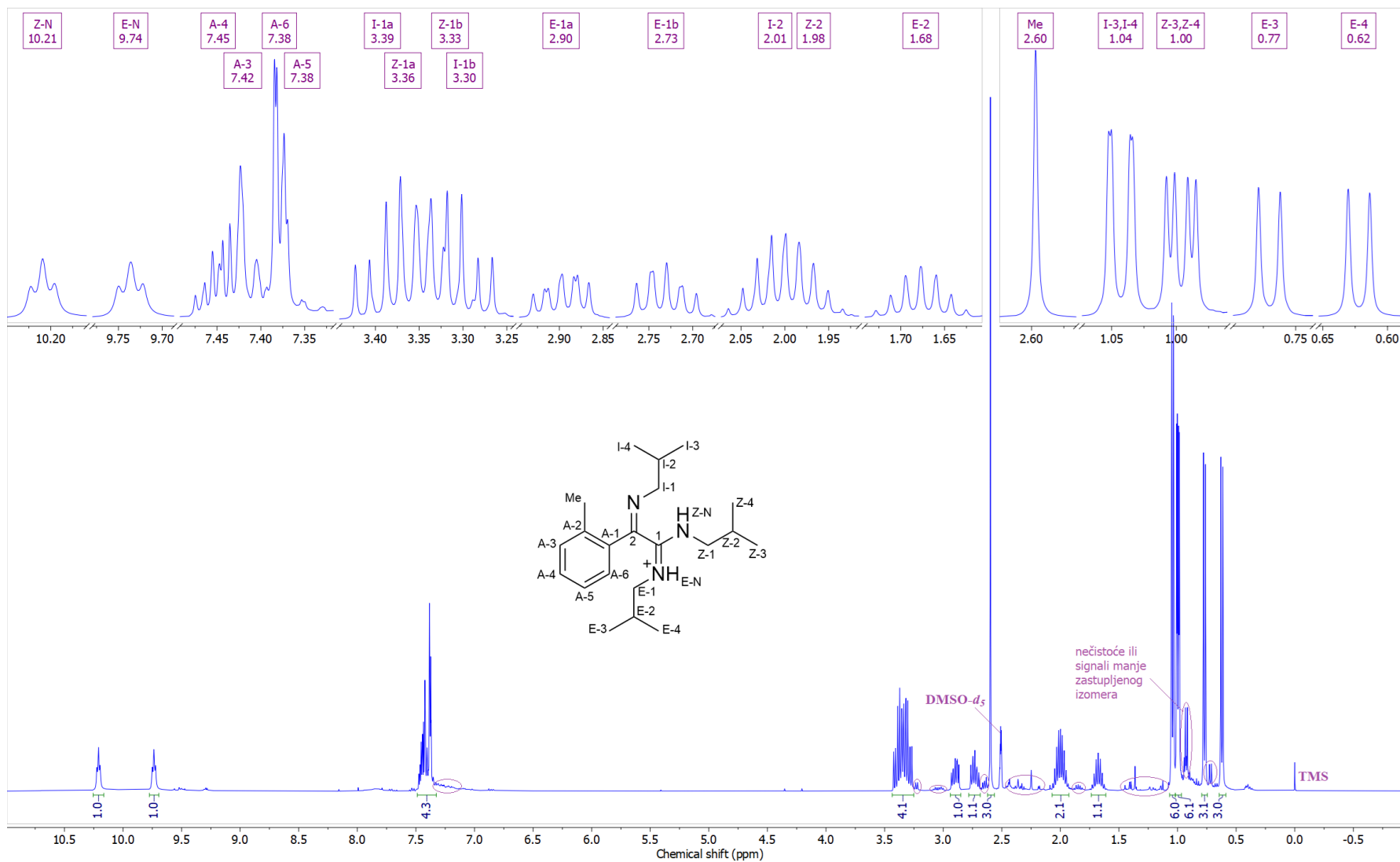
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane korsteći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC; Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



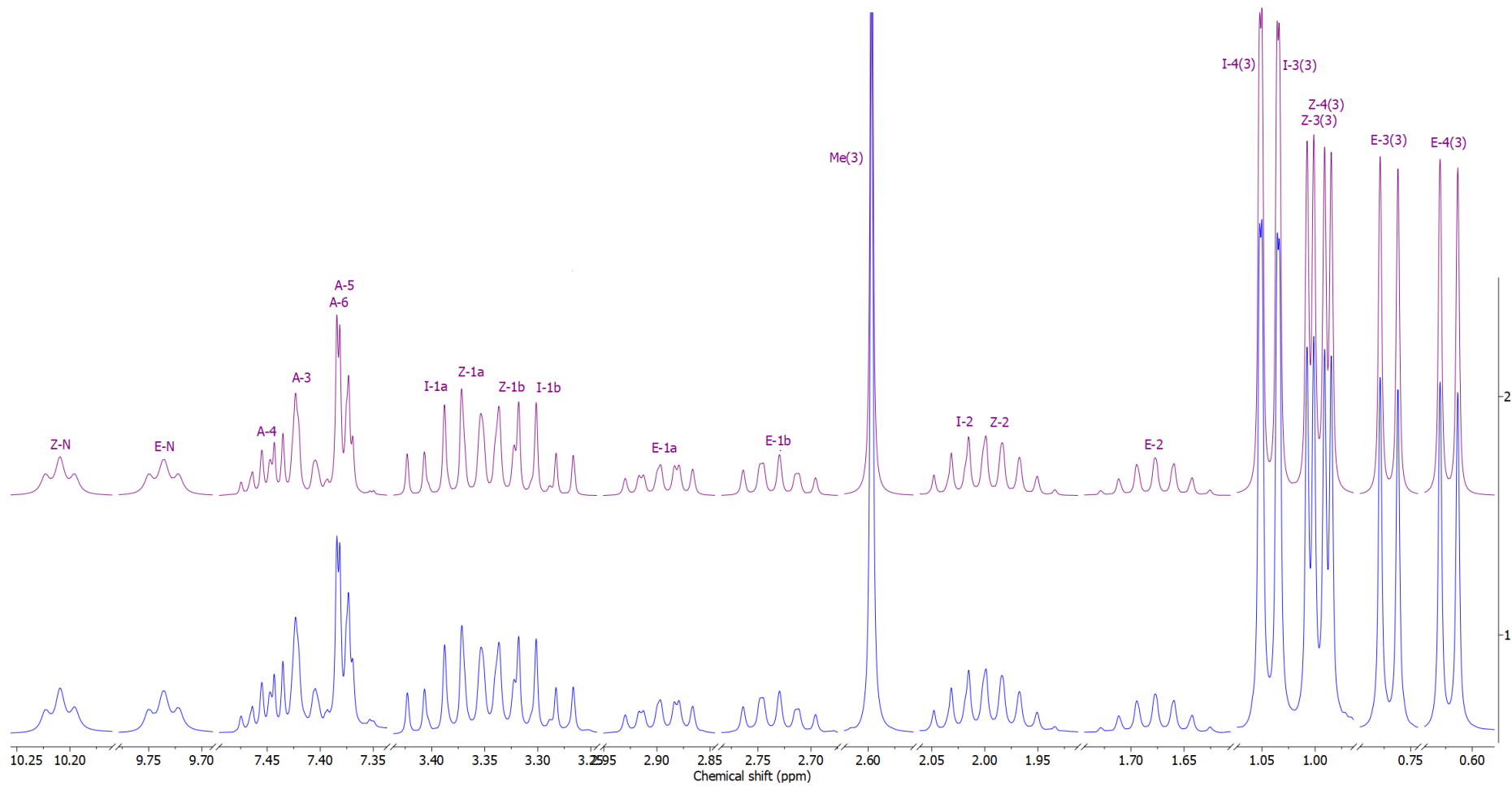
Prilog I32.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I32**



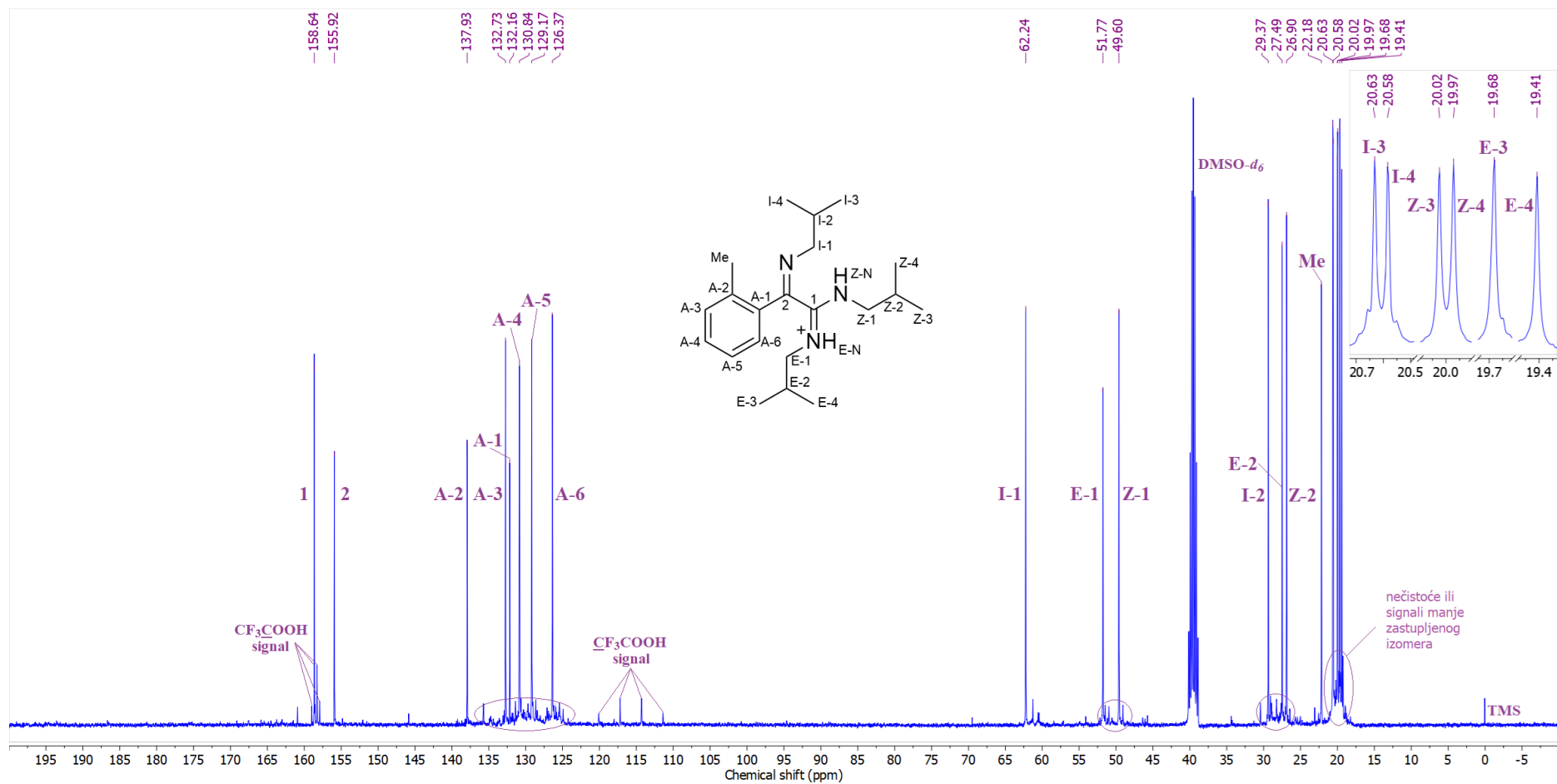
Prilog I32.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **I32**



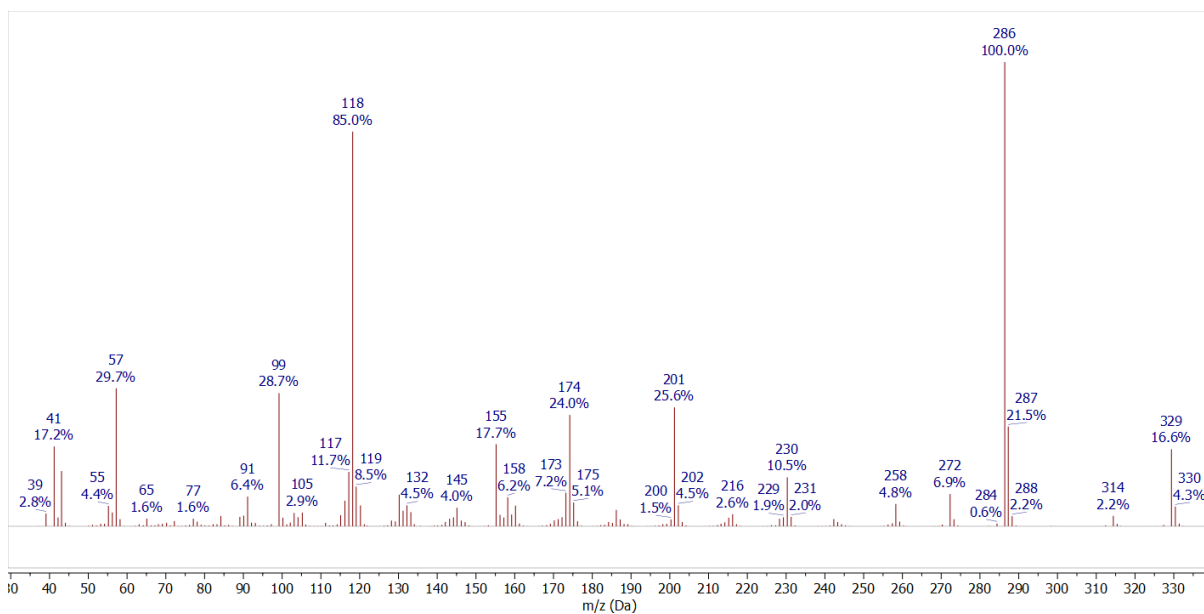
Prilog I32.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **I32**



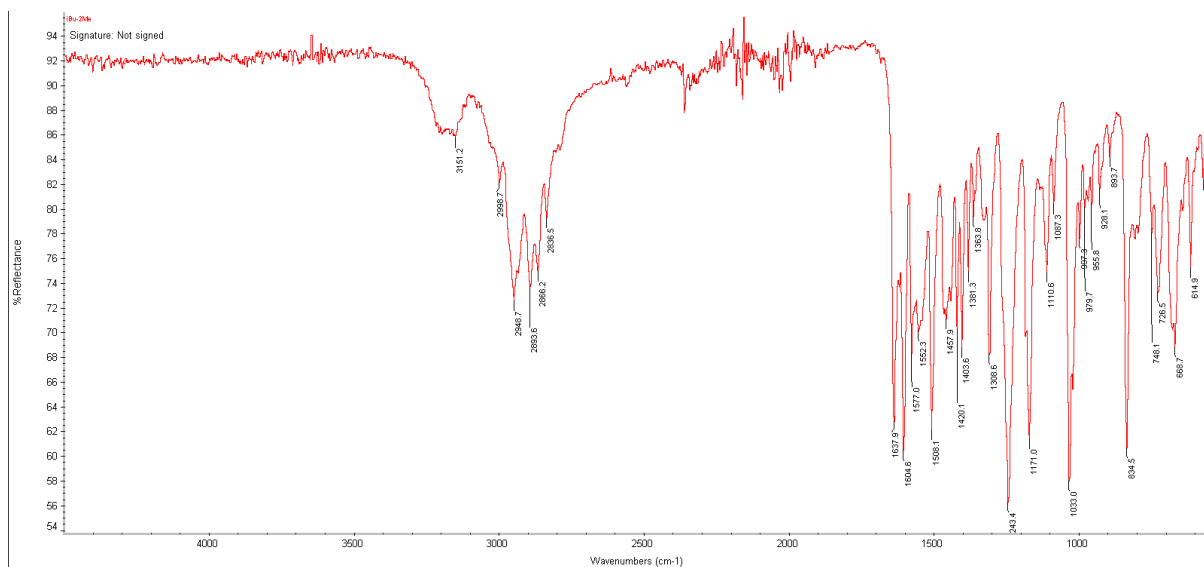
Prilog I32.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **I32**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **I32**



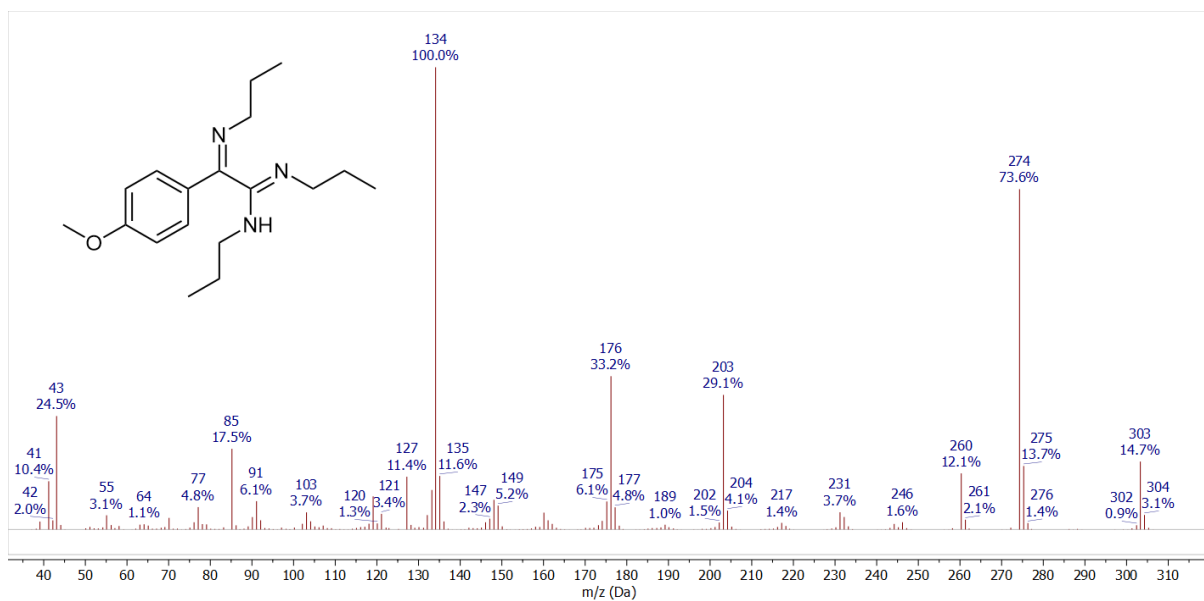
Prilog I32.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonanog jedinjenja **I32**



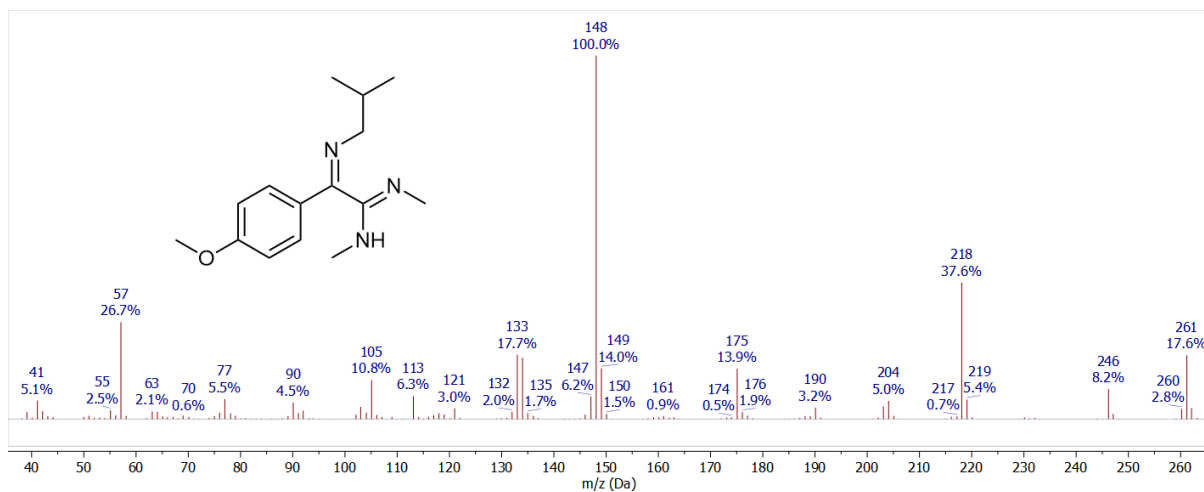
Prilog I32.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **I32**



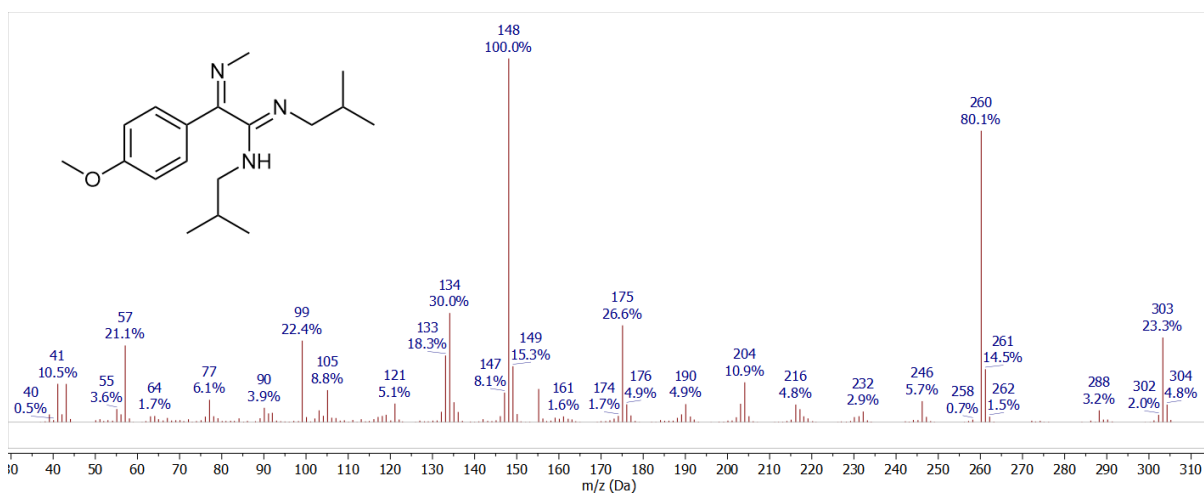
Prilog I32.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **I32**



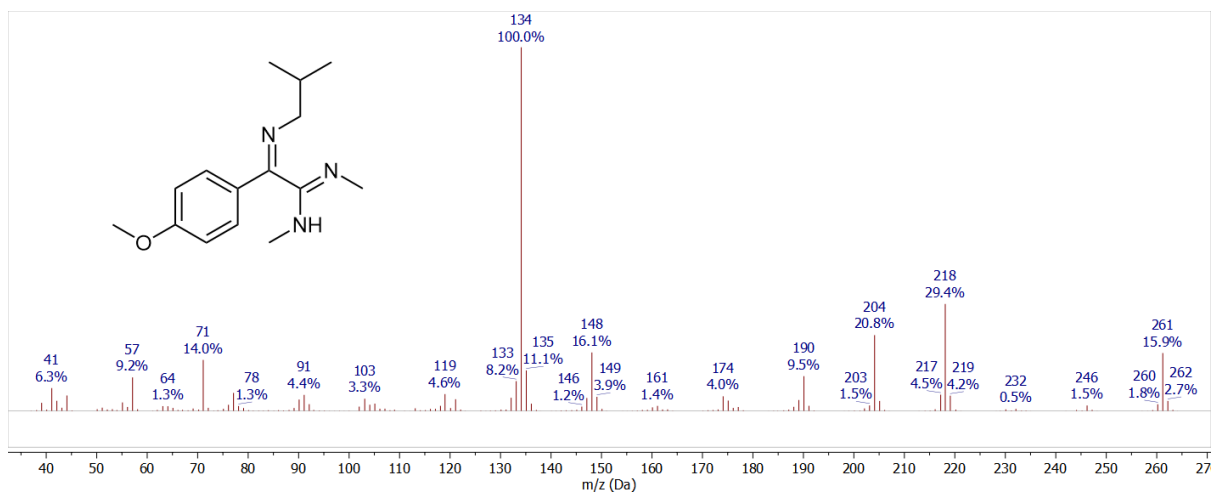
Prilog I33.1. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I33



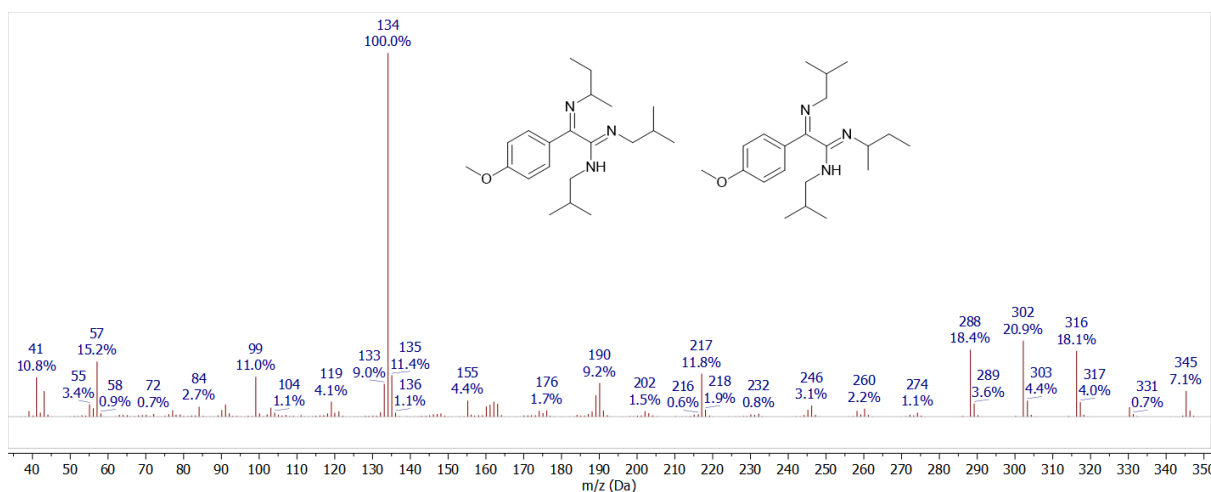
Prilog I34.1. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I34



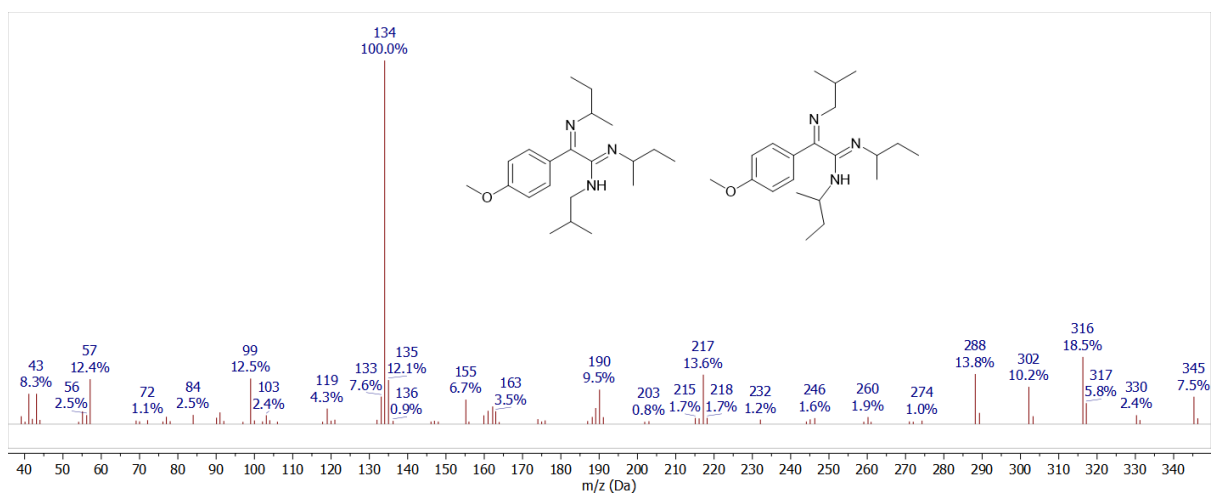
Prilog I35.1. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I35



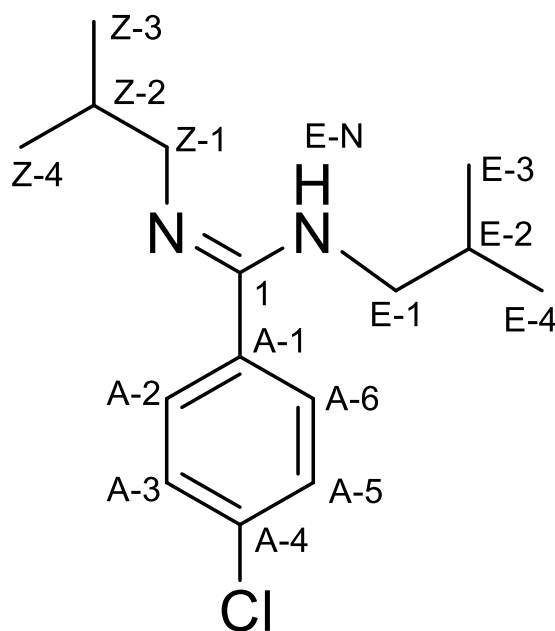
Prilog I36.1. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I36



Prilog I37.1. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I37 i I38



Prilog I39.1. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja I39 i I40

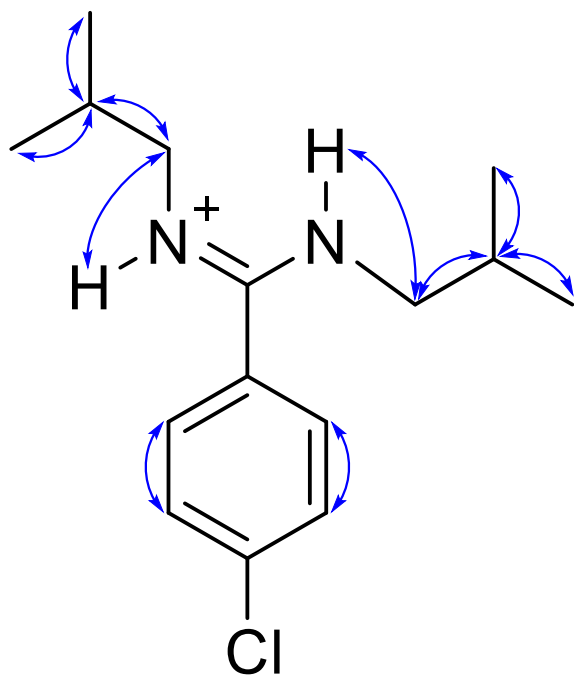


Prilog A1.1. Struktura i numeracija atoma (Z)-N,N'-diizobutil-4-hlorbenzamidin (**A1**)

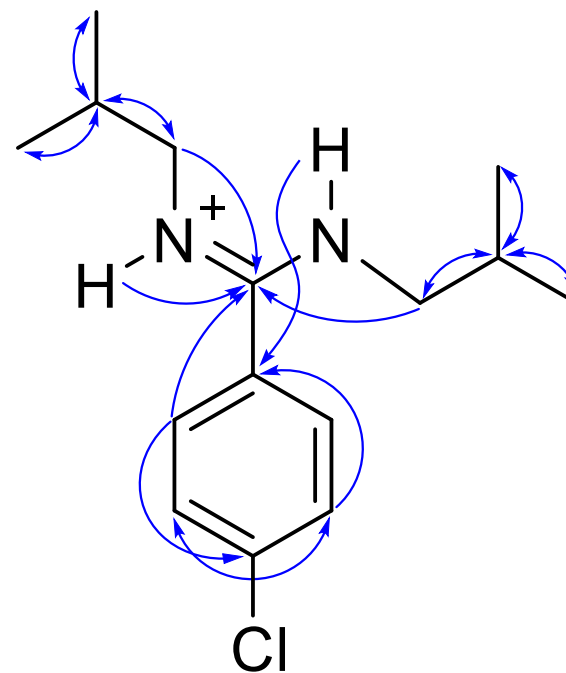
Prilog A1.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **A1** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	163,04	/	/
A-1	/	127,33	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,6316 (m, AA'BB', 2 H) ^b	130,36	1, A-4, A-6	/
A-3/A-5 (AA')	7,7078 (m, AA'BB', 2 H) ^b	129,22	/	/
A-4	/	136,78	1, A-4, A-6	A-5
E-N	9,5352 (t, $^3J_{\text{E-N,E-1}} = 5,8$, 1 H)	/	1, E-2	E-1, E-2, E-3 Z-1, Z-2
E-1	2,9614 (dd, $^3J_{\text{E-1,E-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{E-1,E-1}} = 5,8$, 2 H)	52,02	1, E-2, E-3	E-2, E-3
E-2	1,7662 (tq, $^3J_{\text{E-1,E-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 1 H)	28,28	E-1, E-3	E-1, E-3
E-3/E-4	0,7435 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3/E-4}} = 6,7$, 6 H)	19,50	E-1, E-2	E-1, E-2
Z-N	9,8273 (t, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,7$, 1 H)	/	1, Z-1	Z-1, Z-2, Z-3
Z-1	3,2803 (dd, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,7$, 2 H)	49,59	1, Z-2, Z-3	Z-2, Z-3
Z-2	1,9887 (tq, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,7$, 1 H)	26,83	Z-1, Z-3	Z-1, Z-3
Z-3/Z-4	0,9734 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3/Z-4}} = 6,7$, 6 H)	19,87	Z-1, Z-2	Z-1, Z-2

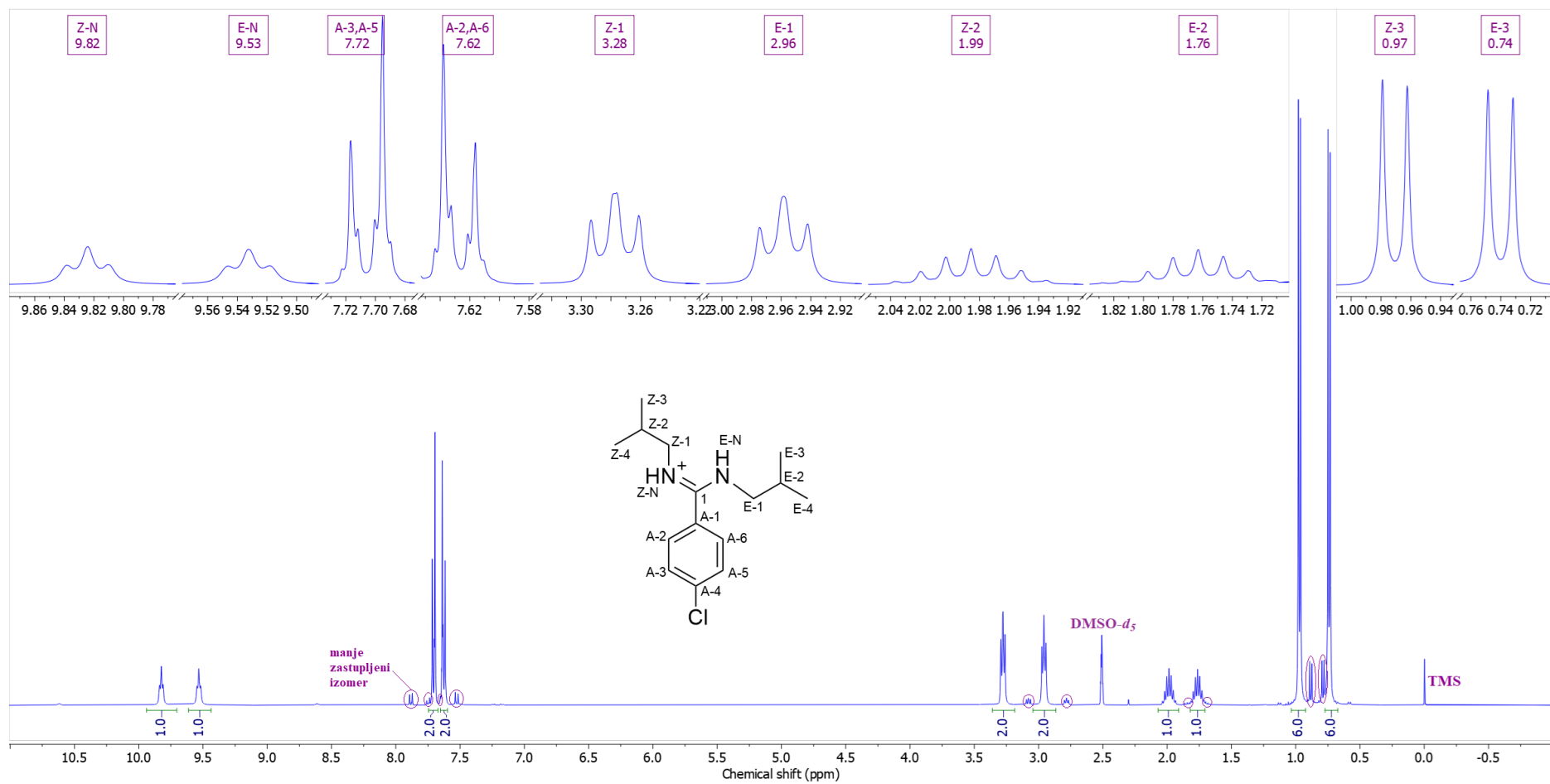
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,3, $^4J_{\text{AA'}}$ = 2,3, $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,2, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



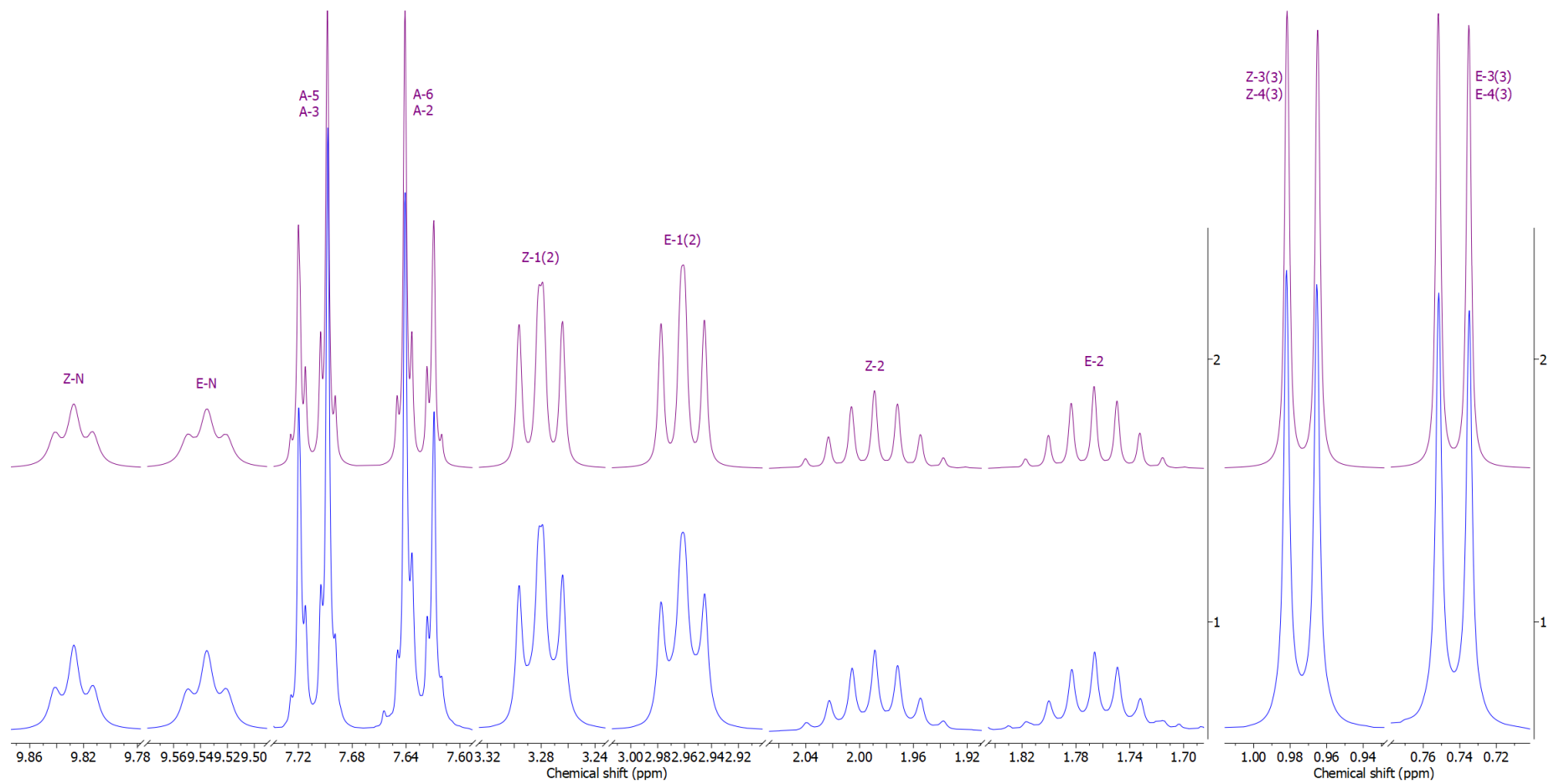
Prilog A1.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **A1**



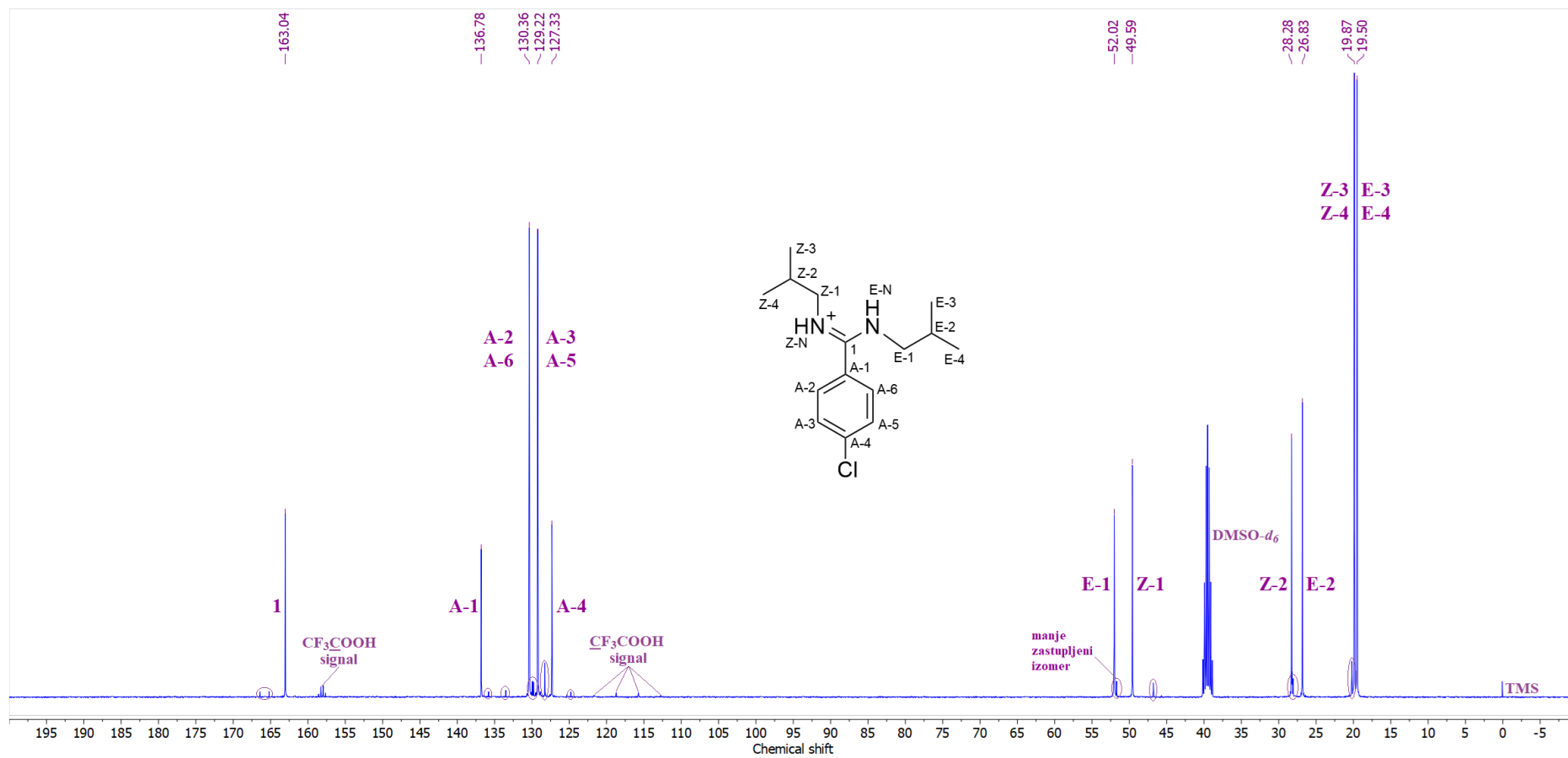
Prilog A1.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **A1**



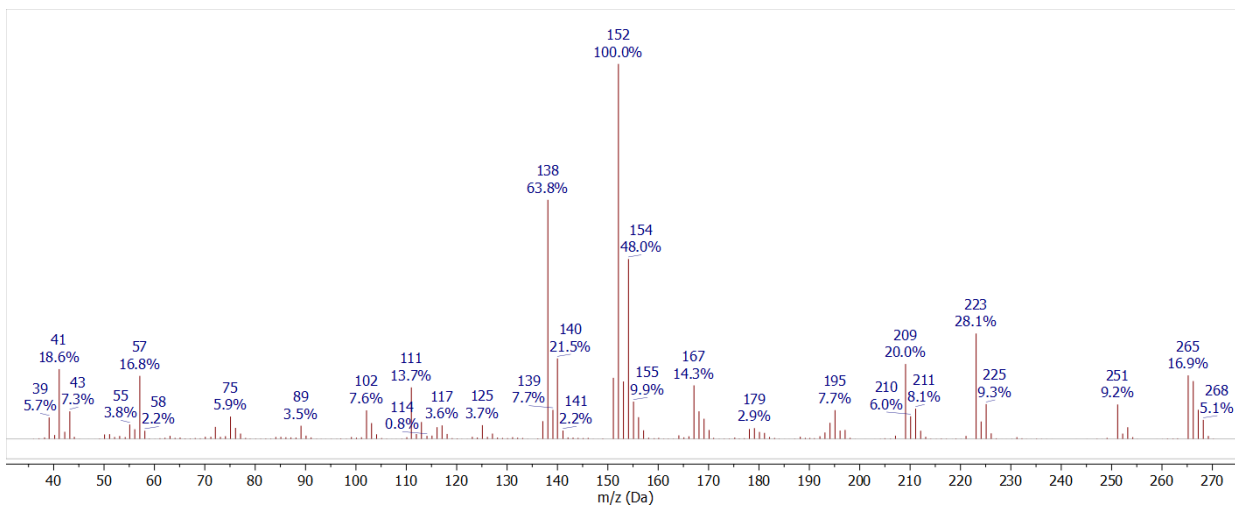
Prilog A1.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **A1**



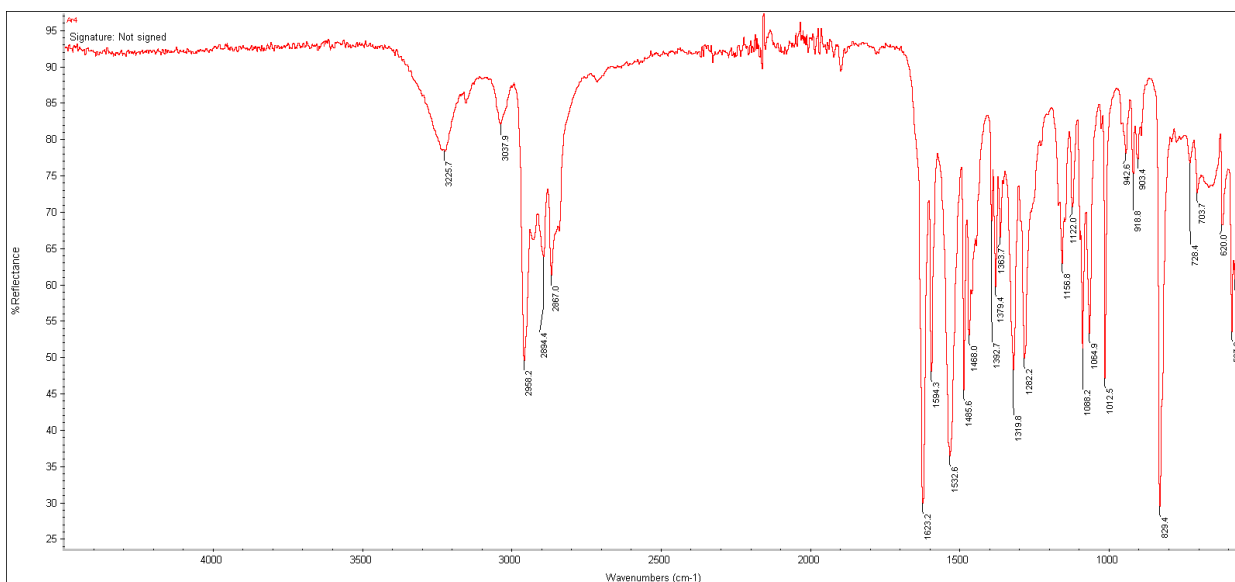
Prilog A1.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **A1**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **A1**



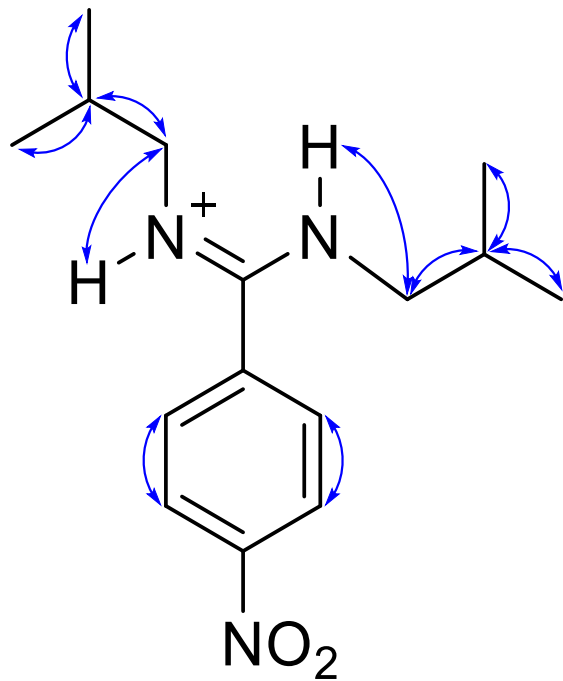
Prilog A1.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spekter i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **A1**



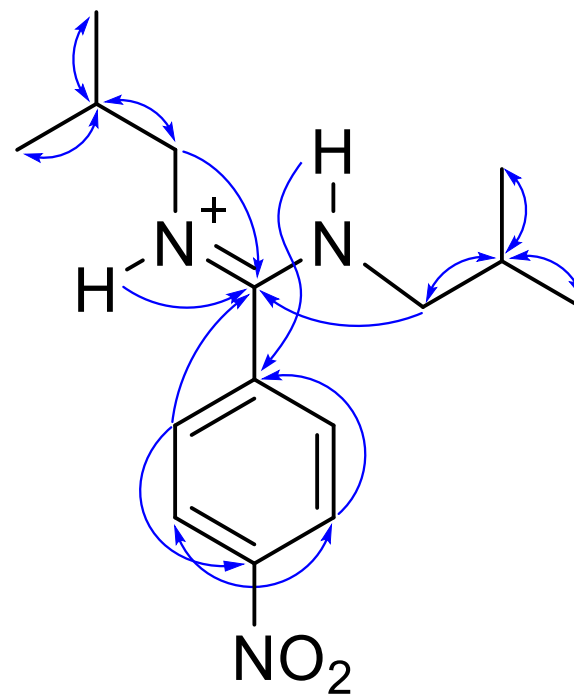
Prilog A1.8. EI (70 eV) Maseni spekter jedinjenja A1



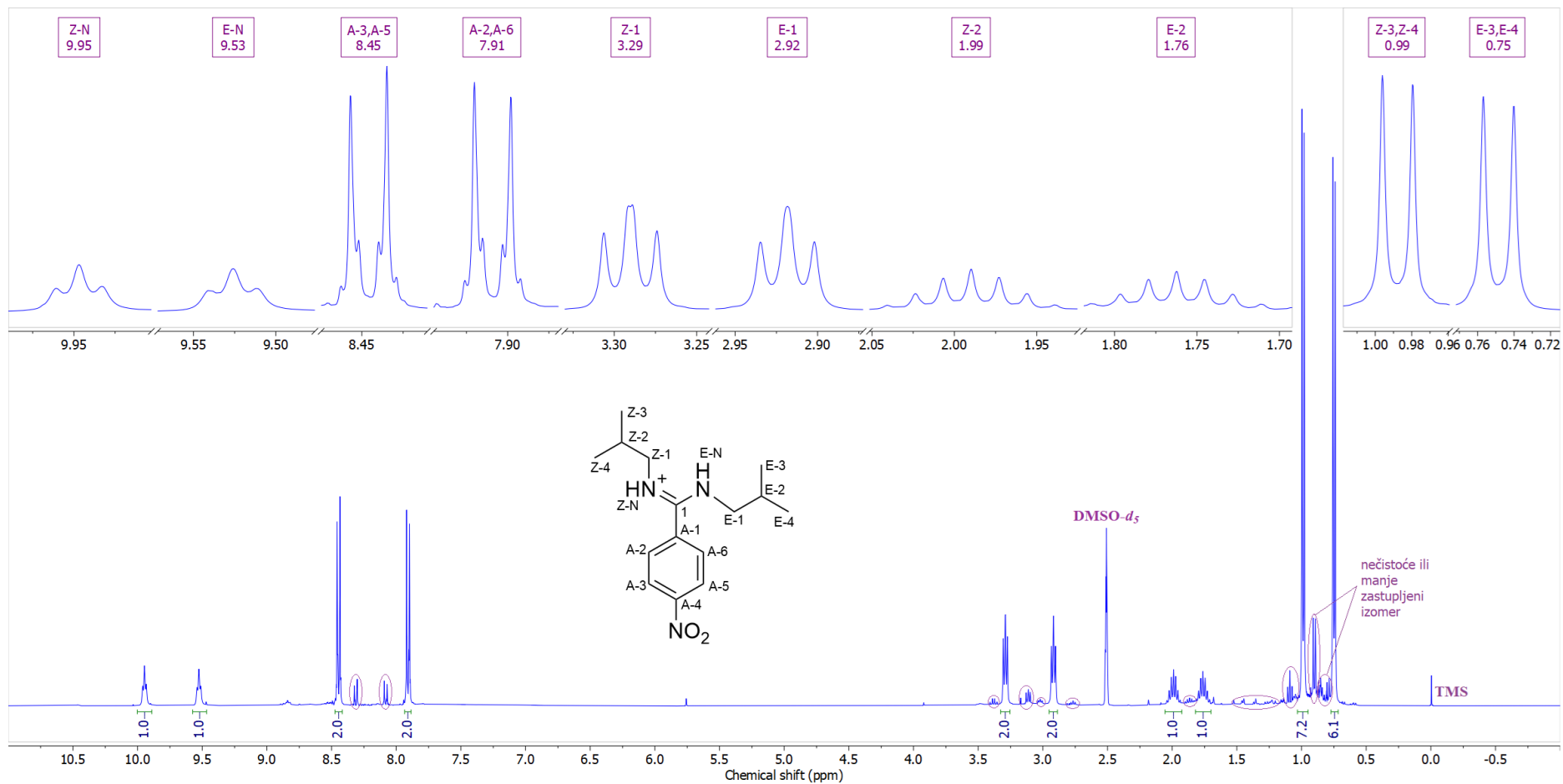
Prilog A1.9. FT-IR spekter (ATR) jedinjenja A1



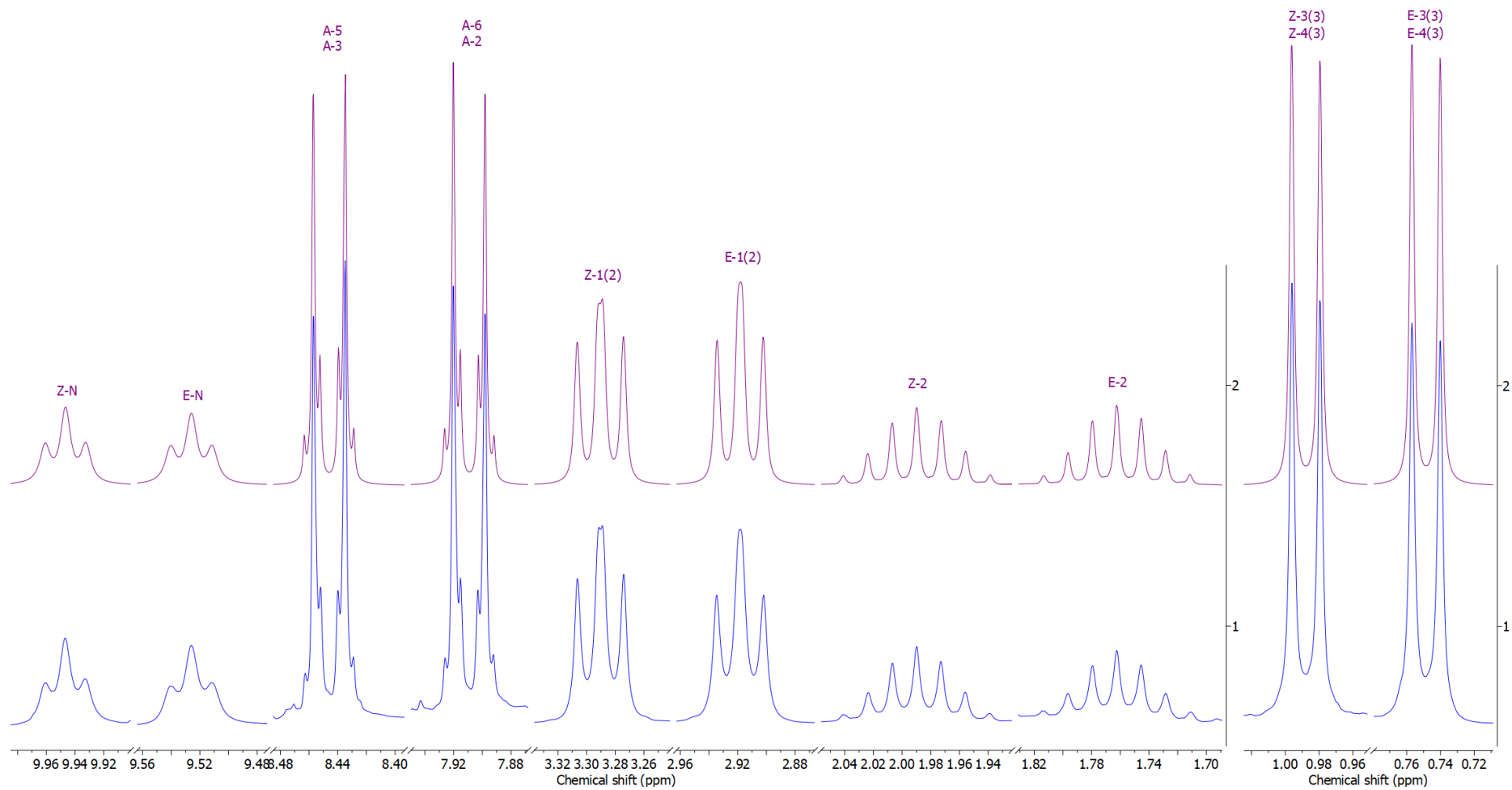
Prilog A2.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **A2**



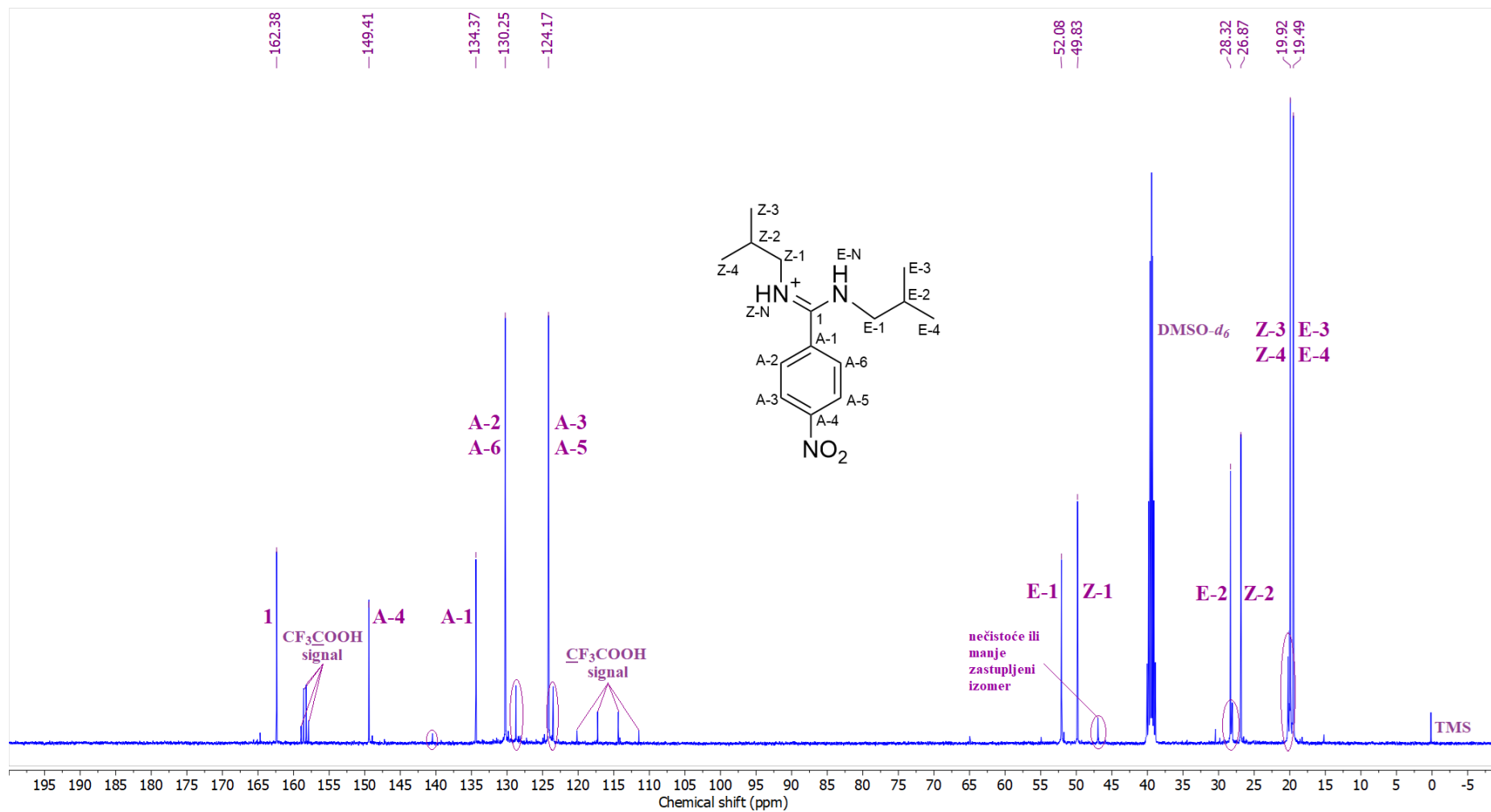
Prilog A2.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **A2**



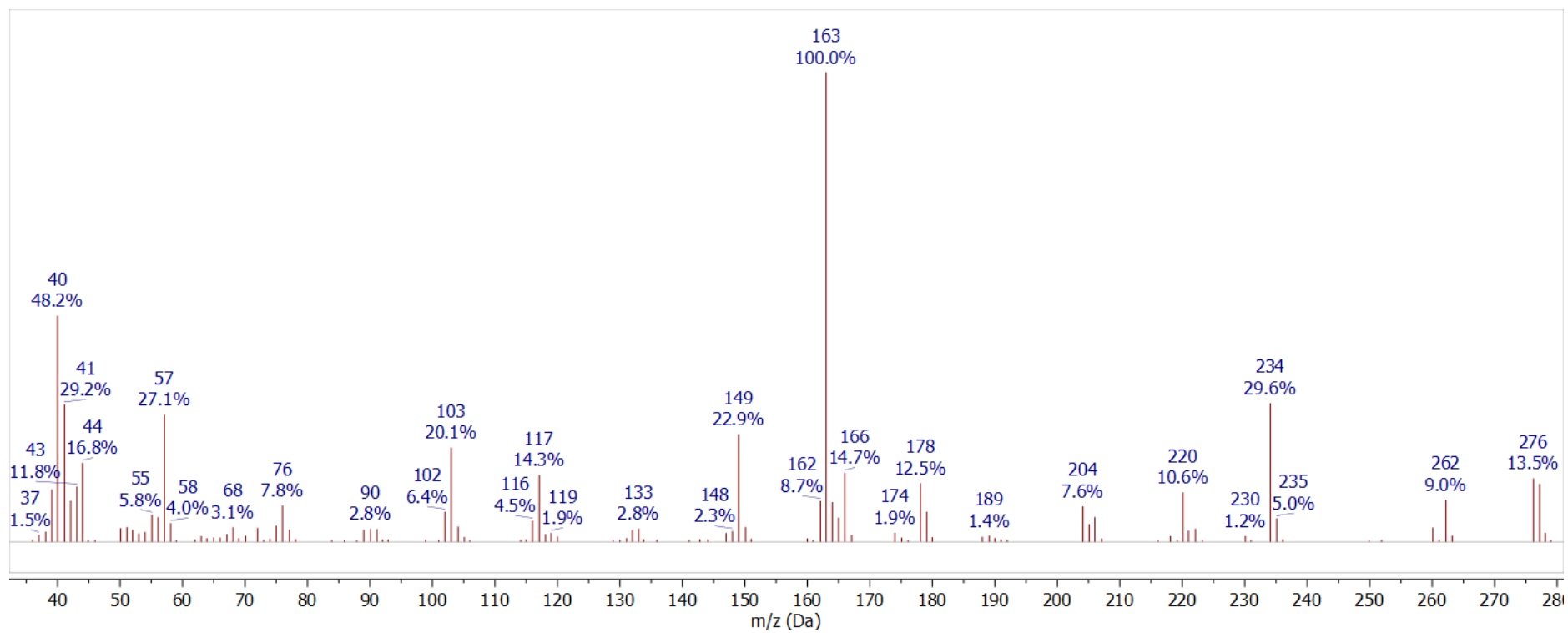
Prilog A2.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **A2**



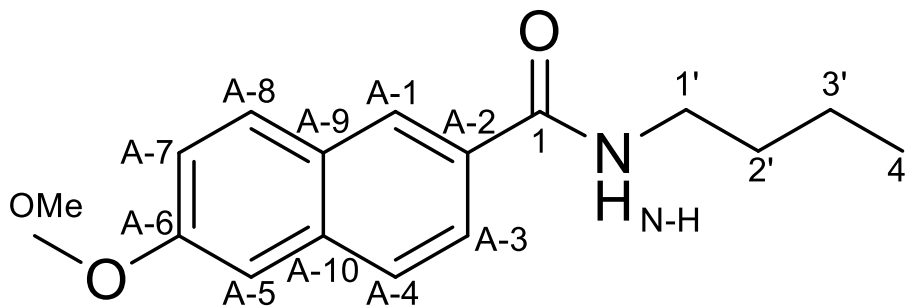
Prilog A2.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **A2**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **A2**



Prilog A2.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-d₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **A2**



Prilog A2.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja A2



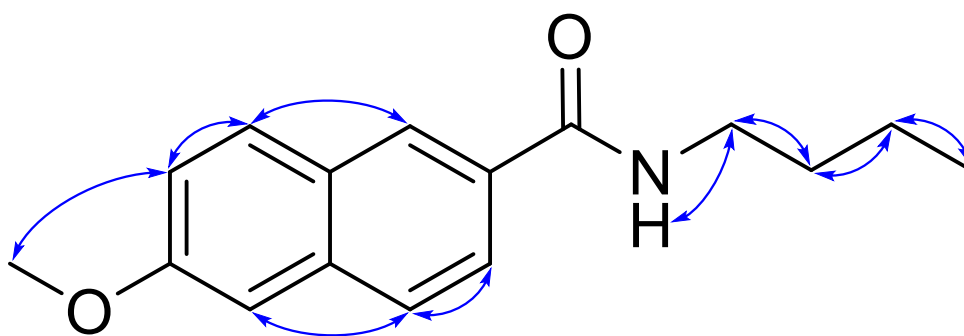
Prilog AM1.1. Struktura i numeracija atoma *N*-butil-6-metoksi-2-naftamida (**AM1**)

Prilog AM1.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AM1** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

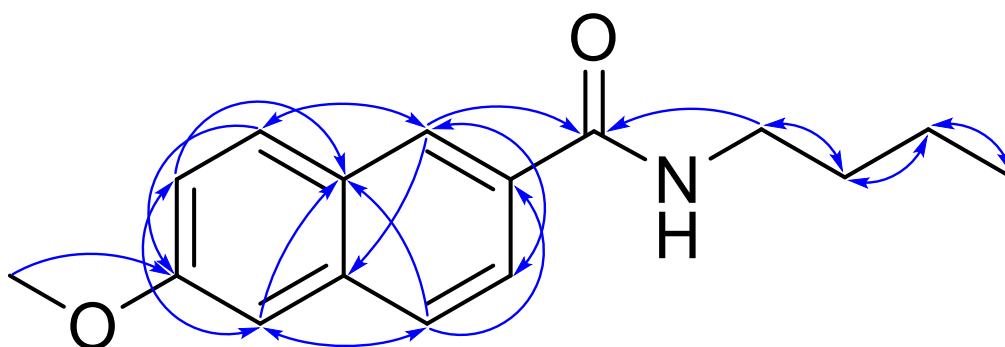
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	167,75	/	/
A-1	8,1978 (dddd, $^4J_{\text{A-1,A-3}} = 1,7$, $^4J_{\text{A-1,A-8}} = ^5J_{\text{A-1,A-4}} = 0,6$, $^5J_{\text{A-1,A-5}} = 0,4$, 1 H)	127,18	1, A-3, A-8, A-10	A-8
A-2	/	129,98	/	/
A-3	7,7917 (dd, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 8,7$, $^4J_{\text{A-1,A-3}} = 1,7$, 1 H)	124,32	1, A-1, A-10	/
A-4	7,7378 (dddd, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 8,7$, $^4J_{\text{A-4,A-5}} = ^5J_{\text{A-1,A-4}} = 0,6$, $^5J_{\text{A-4,A-8}} = 0,4$, 1 H)	127,18	A-2, A-5	A-5
A-5	7,1276 (dddd, $^4J_{\text{A-5,A-7}} = 2,5$, $^4J_{\text{A-4,A-5}} = 0,6$, $^5J_{\text{A-5,A-8}} = 0,5$, $^5J_{\text{A-1,A-5}} = 0,4$, 1 H)	105,72	A-6, A-7, A-9	A-4, OMe
A-6	/	159,06	/	/
A-7	7,1686 (dd, $^3J_{\text{A-7,A-8}} = 8,9$, $^4J_{\text{A-5,A-7}} = 2,5$, 1 H)	119,76	A-5, A-6, A-9	A-8, OMe
A-8	7,7683 (dddd, $^3J_{\text{A-7,A-8}} = 8,9$, $^4J_{\text{A-1,A-8}} = 0,6$, $^5J_{\text{A-5,A-8}} = 0,5$, $^5J_{\text{A-4,A-8}} = 0,4$, 1 H)	130,50	A-1, A-6, A-10	A-1, A-7
A-9	/	128,14	/	/
A-10	/	136,26	/	/
OMe	3,9244 (s, 3 H)	55,47	6'	5', 7'
N-H	6,3700 (broad s, $^3J_{1',\text{N-H}} = 5,8$, 1 H)	/	/	1'
1'	3,4923 (td, $^3J_{1',2'} = 7,2$, $^3J_{1',\text{N-H}} = 5,8$, 2 H)	40,01	1, 2', 3'	2', N-H
2'	1,6281 (tt, $^3J_{1',2'} = 7,2$, $^3J_{2',3'} = 7,6$, 2 H)	31,95	1, 1', 3', 4'	1', 3'
3'	1,4302 (tq, $^3J_{2',3'} = 7,6$, $^3J_{3',4'} = 7,4$, 2 H)	20,32	1', 2', 4'	2', 4'
4'	0,9634 (t, $^3J_{3',4'} = 7,4$, 3 H)	13,93	2', 3'	3'

^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju.

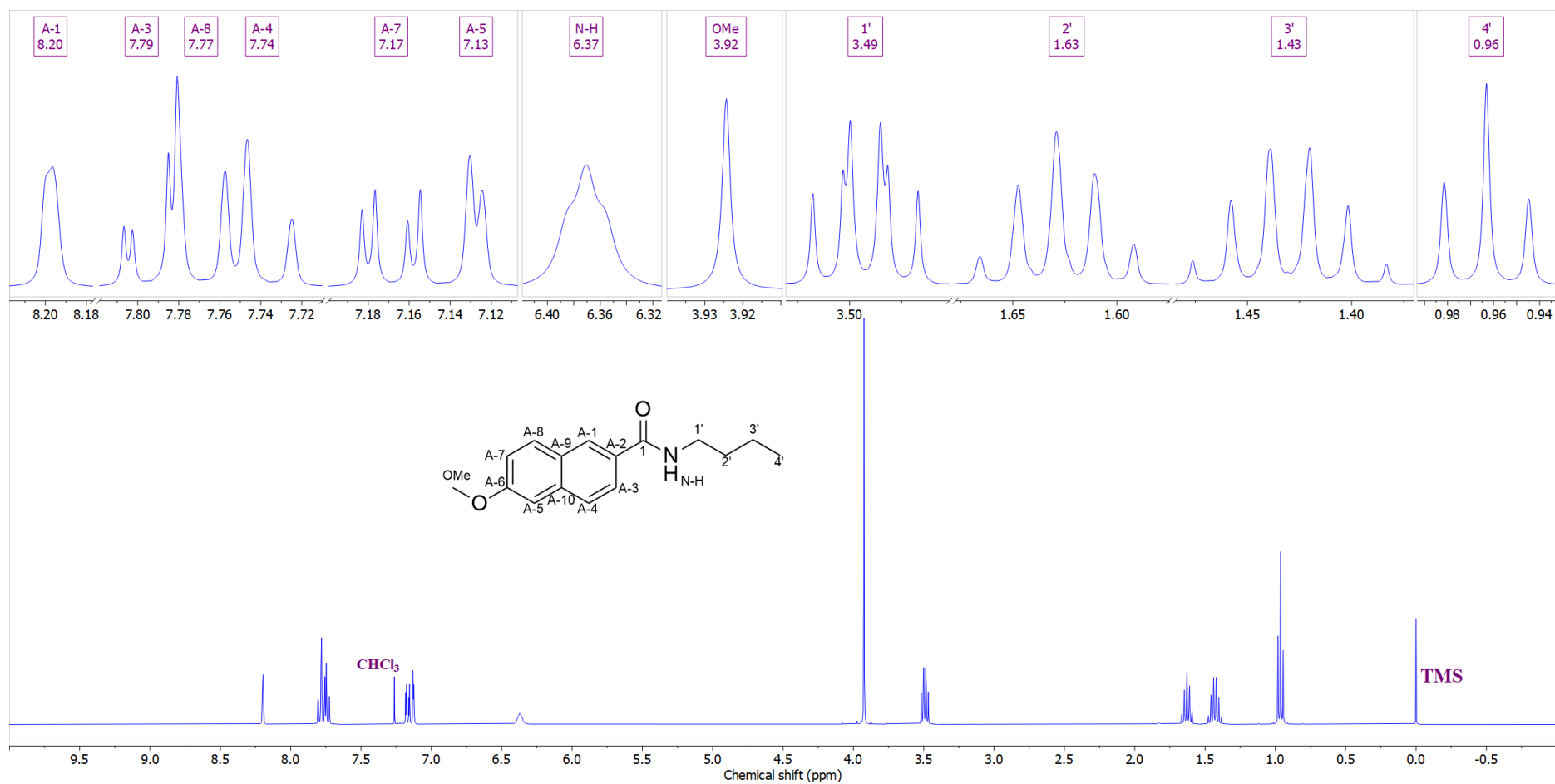
^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



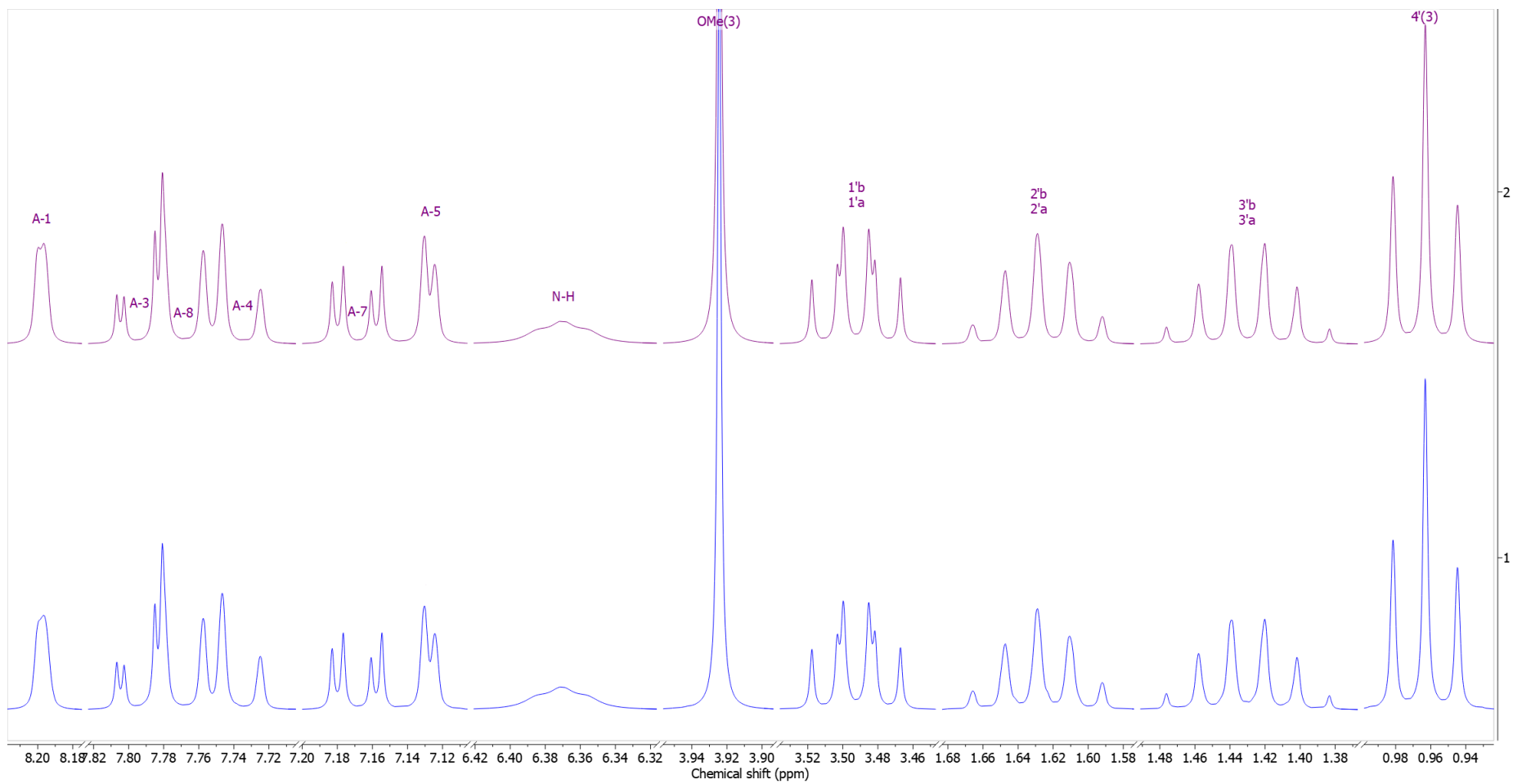
Prilog AM1.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AM1**



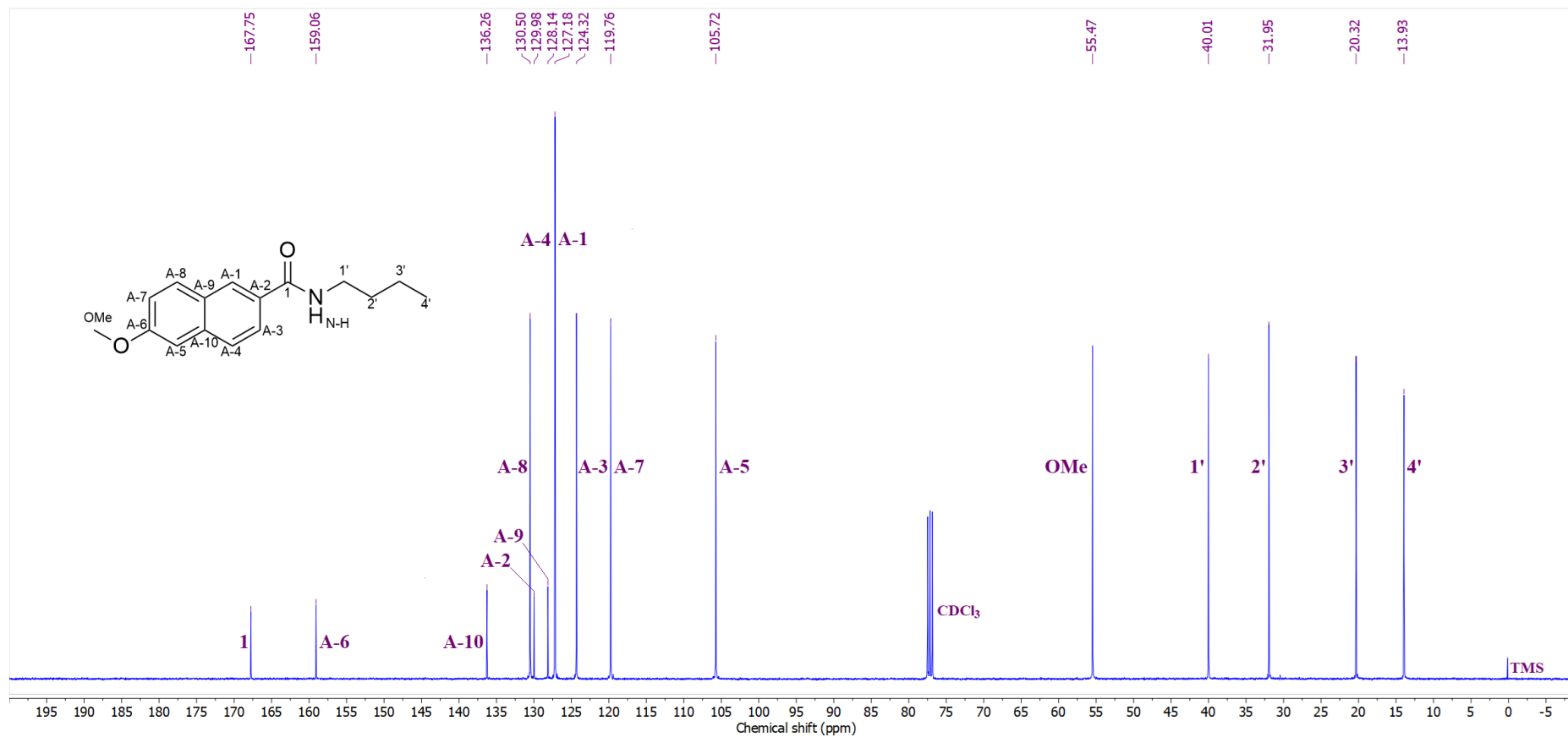
Prilog AM1.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AM1**



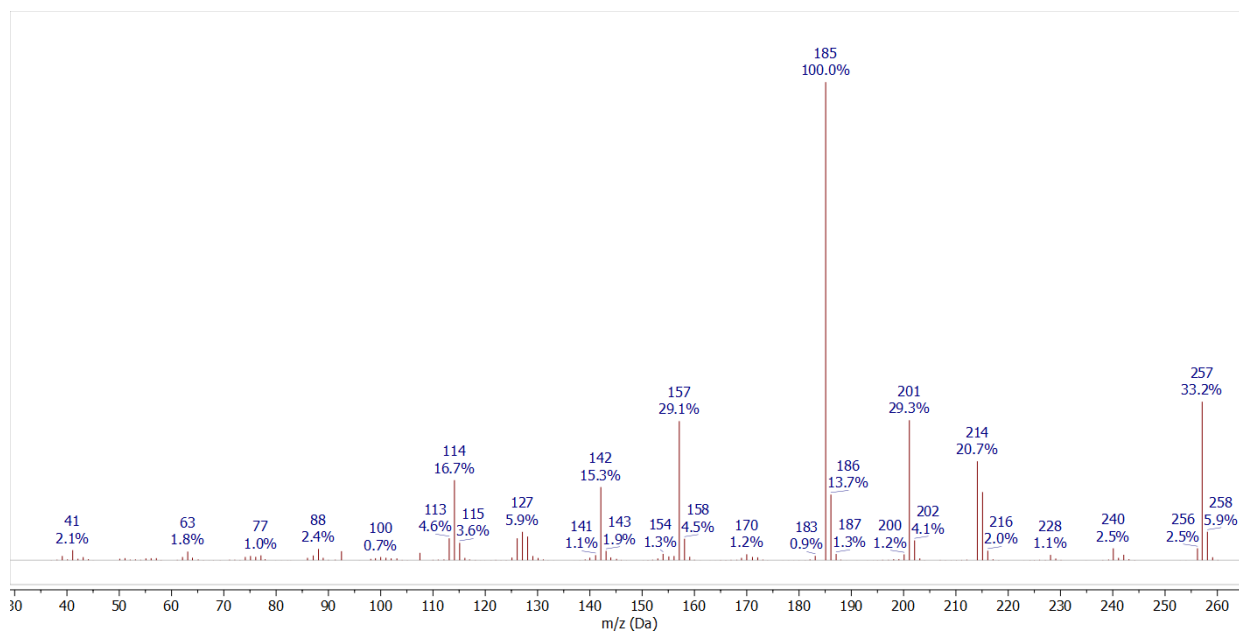
Prilog AM1.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AM1**



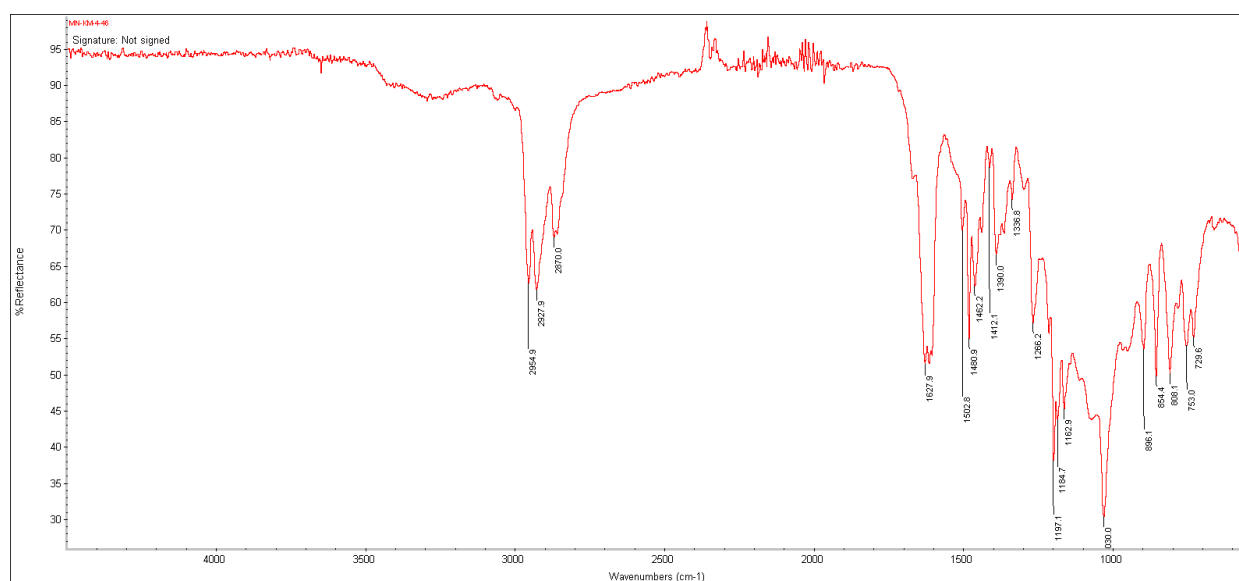
Prilog AM1.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **AM1**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **AM1**



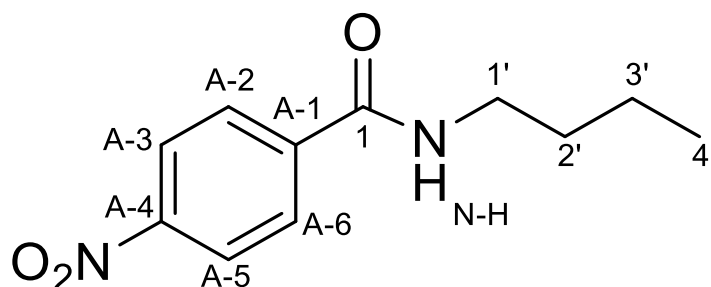
Prilog AM1.7. $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **AM1**



Prilog AM1.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **AM1**



Prilog AM1.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **AM1**

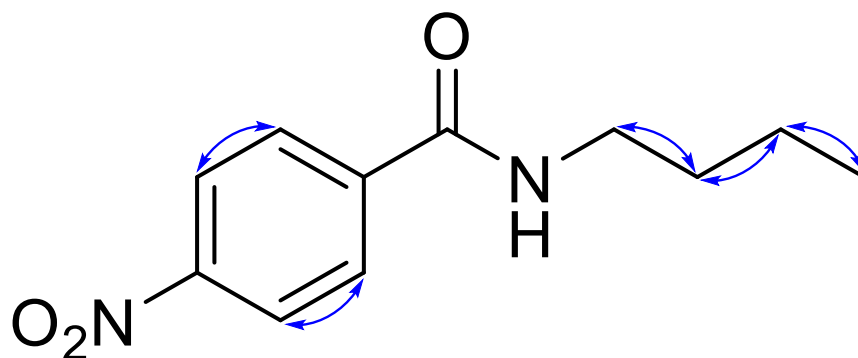


Prilog AM2.1. Struktura i numeracija atoma *N*-butil-4-nitrobenzamida (**AM2**)

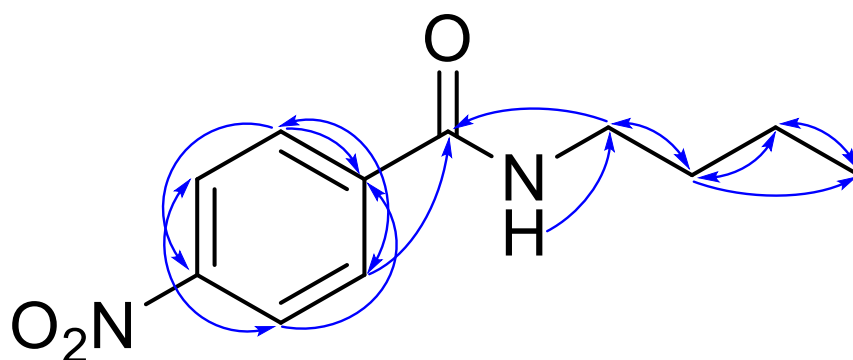
Prilog AM2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **AM2** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Position	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	165,61	/	/
A-1	/	140,57	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,9217 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,18	2, A-1, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	8,2905 (m, AA'BB', 2 H) ^b	123,99	A-5/A-3, A-4	A-2/A-6
A-4	/	149,68	/	/
N-H	6,1639 (dd, $^3J_{1'a,N-H} = ^3J_{1'b,N-H} = 5,7$, 1 H)	/	1, 1'	1'
1'a	3,4931 (ddd, $^3J_{1'a,2'a} = 8,3$, $^3J_{1'a,2'a} = 6,3$, $^3J_{1'a,N-H} = 5,7$, 1 H)	40,30	2', 3'	2'
1'a'	3,4931 (ddd, $^3J_{1'a',2'a} = 8,3$, $^3J_{1'a',2'a} = 6,4$, $^3J_{1'a',N-H} = 5,7$, 1 H)			
2'a	1,6318 (dddd, $^3J_{2'a,3'a} = 9,6$, $^3J_{1'a',2'a} = 8,3$, $^3J_{1'a,2'a} = 6,3$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)	31,74	1', 3', 4'	1', 3'
2'a'	1,6318 (dddd, $^3J_{2'a',3'a} = 9,6$, $^3J_{1'a,2'a} = 8,3$, $^3J_{1'a',2'a} = 6,4$, $^3J_{2'a',3'a} = 5,6$, 1 H)			
3'a	1,4334 (dq, $^3J_{2'a',3'a} = 9,6$, $^3J_{3'a,4'} = 7,4$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)	20,29	1', 2', 4'	2', 4'
3'a'	1,4334 (dq, $^3J_{2'a,3'a} = 9,6$, $^3J_{3'a,4'} = 7,4$, $^3J_{2'a',3'a} = 5,6$, 1 H)			
4'	0,9778 (dd, $^3J_{3'a,4'} = ^3J_{3'a',4'} = 7,4$, 3 H)	13,89	2', 3'	3'

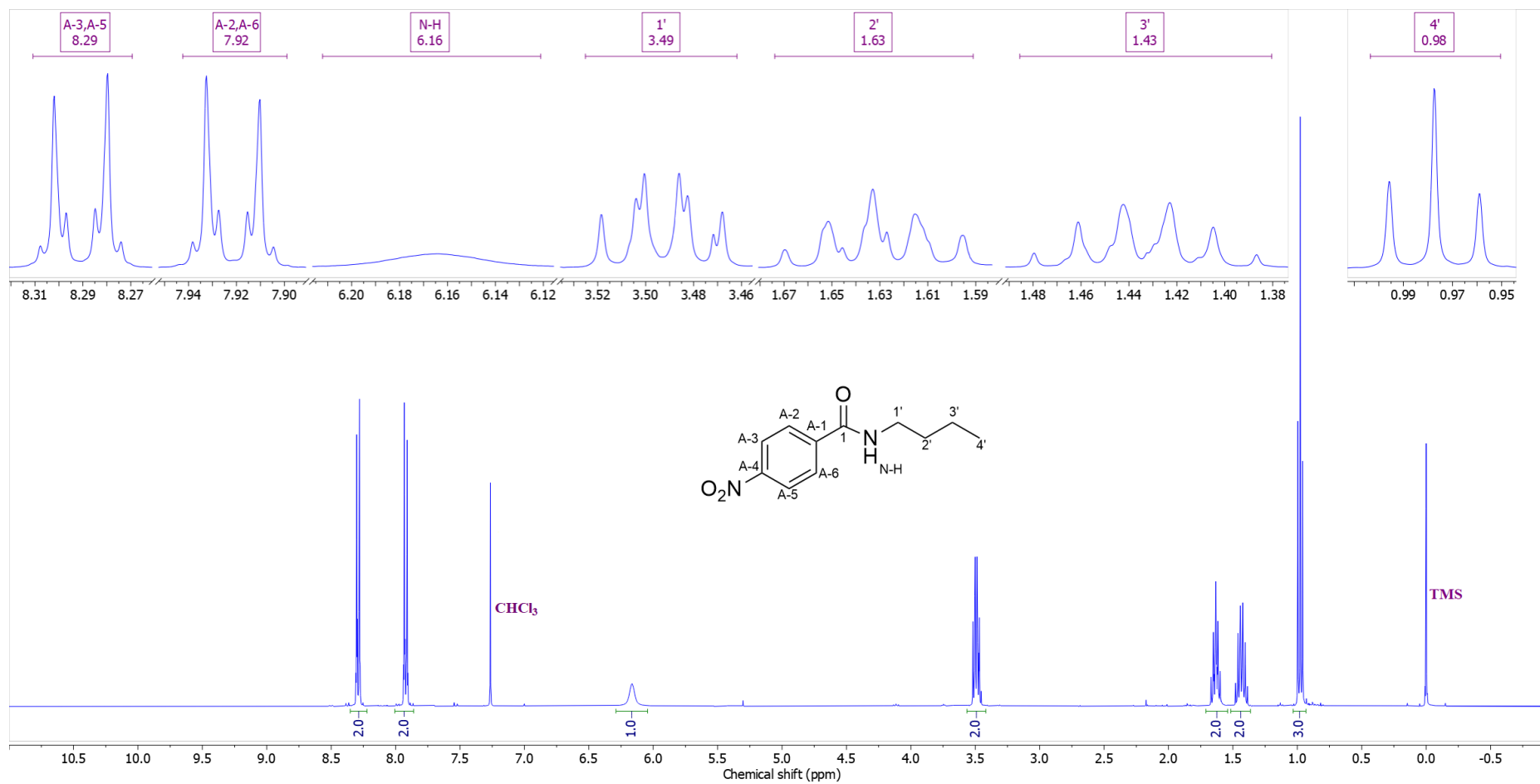
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utanjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{AB/A'B'} = 8,5$, $^4J_{BB'} = 2,5$, $^4J_{AA'} = 1,9$, $^5J_{AB'/A'B} = 0,5$ Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



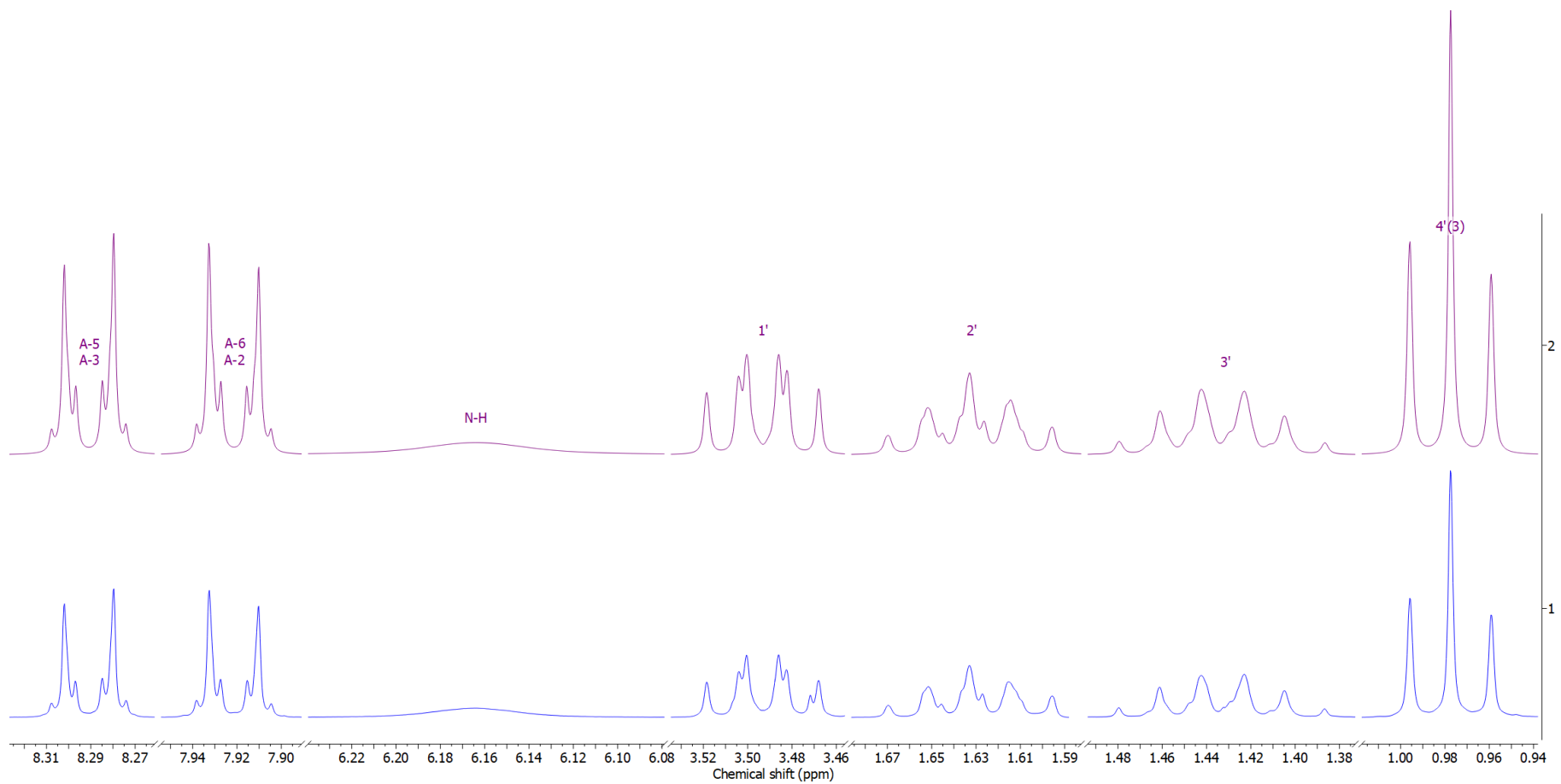
Prilog AM2.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AM2**



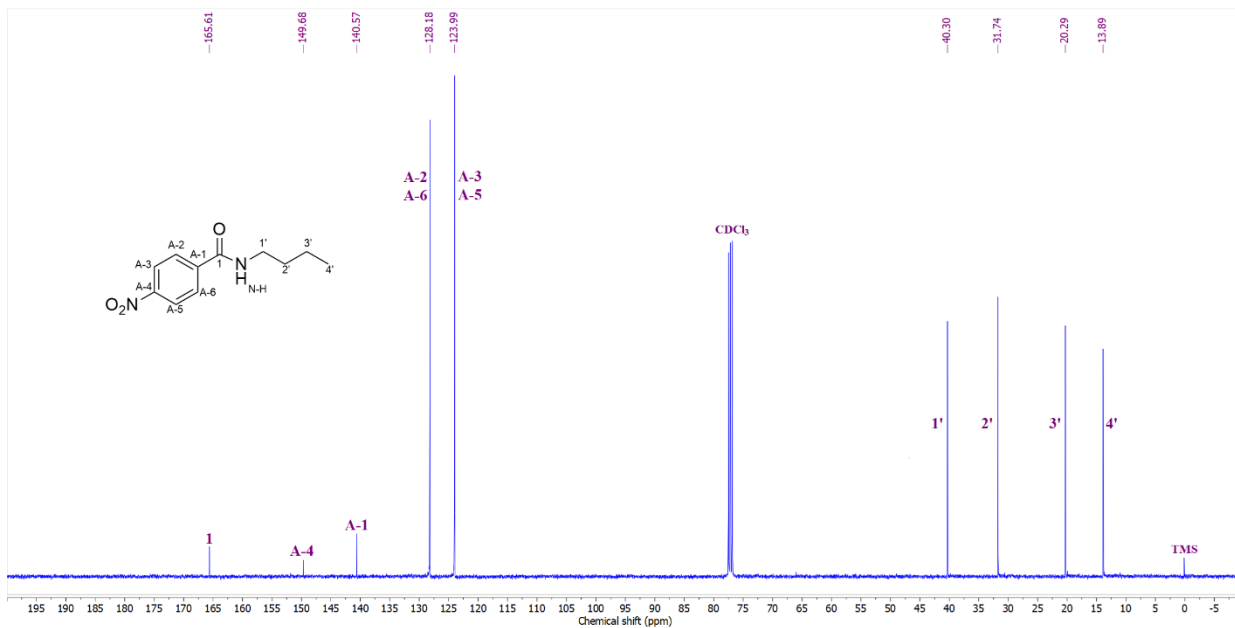
Prilog AM2.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **AM2**



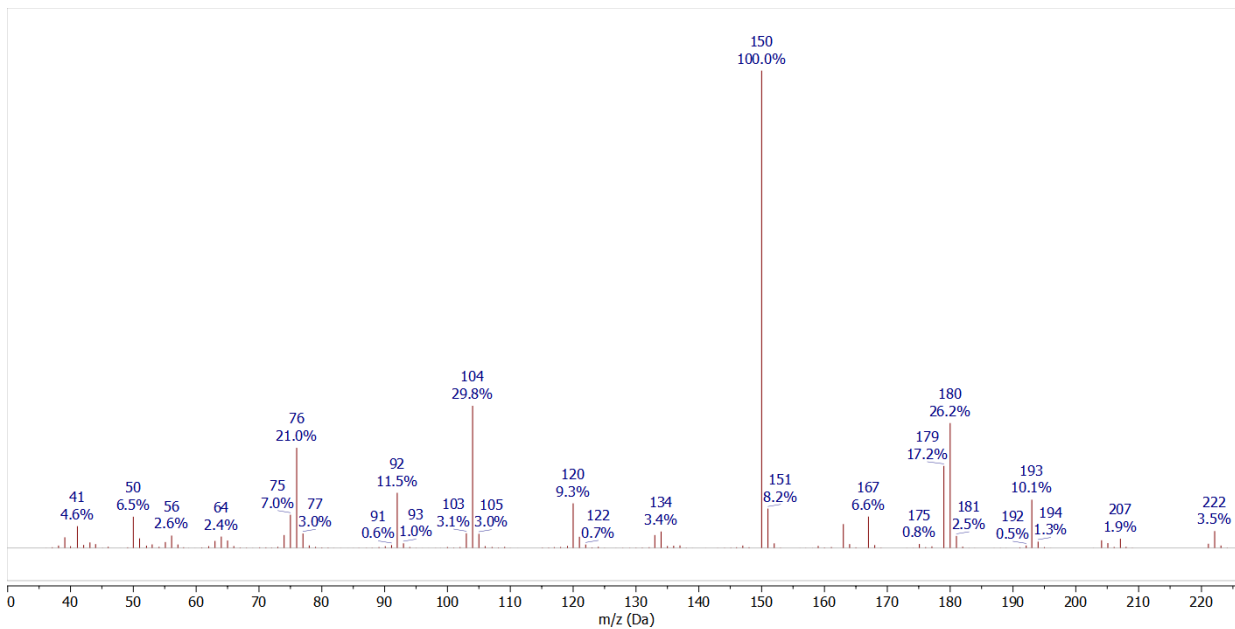
Prilog AM2.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **AM2**



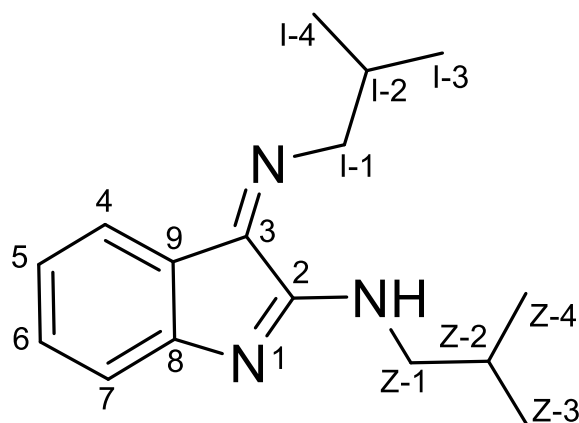
Prilog AM2.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **AM2**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **AM2**



Prilog AM2.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja AM2



Prilog AM2.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja AM2

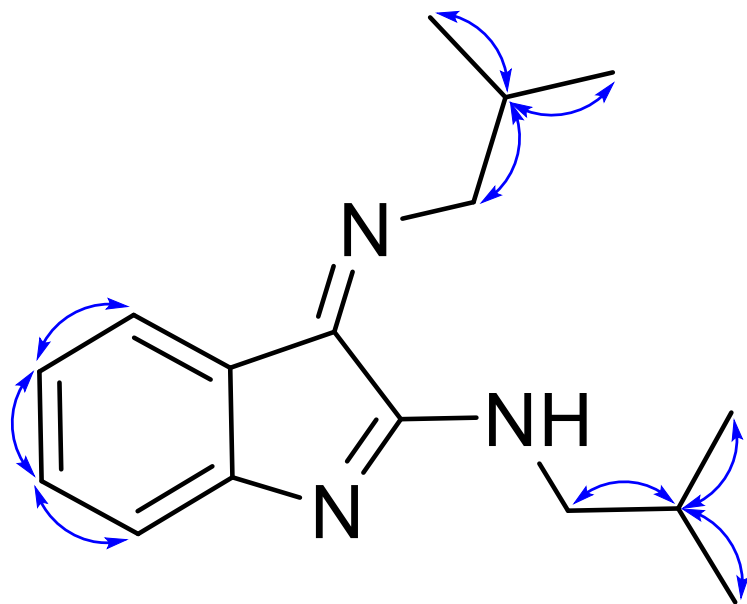


Prilog C1.1. Struktura i numeracija atoma
(*Z*)-*N*-izobutil-3-(izobutilimino)-3*H*-indol-2-amina (**C1**)

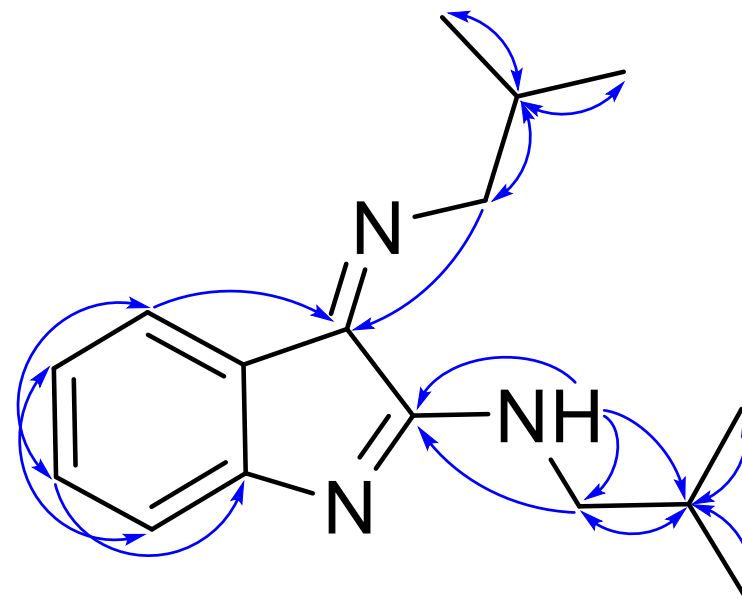
Prilog C1.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **C1** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	gRHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	/	/	/
2	/	162,52	/	/
3	/	159,41	/	/
4	7,5588 (ddd, $^3J_{4,5} = 7,5$, $^4J_{4,6} = 1,2$, $^5J_{4,7} = 0,5$, 1 H)	126,43	5, 6, 11	5
5	6,8065 (ddd, $^3J_{4,5} = 7,5$, $^3J_{5,6} = 7,6$, $^4J_{5,7} = 1,0$, 1 H)	120,88	6, 7	4, 6
6	7,2307 (ddd, $^3J_{6,7} = 7,6$, $^3J_{5,6} = 7,6$, $^4J_{4,6} = 1,2$, 1 H)	133,24	4, 11	7, 5
7	6,9110 (ddd, $^3J_{6,7} = 7,6$, $^4J_{5,7} = 1,0$, $^5J_{4,7} = 0,5$, 1 H)	116,99	6, 5	6
8	/	162,71	/	/
9	/	121,31	/	/
I-1a	3,7442 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = 6,7$, 1 H)	60,07	I-2, I-3, I-4	I-2
I-1b	3,7442 (dd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{I-1b,I-2}} = 6,7$, 1 H)		I-2, I-3, I-4	I-2
I-2	2,0761 (ddq, $^3J_{\text{I-1a,I-2}} = ^3J_{\text{I-1b,I-2}} = ^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,7$, 1 H)	29,59	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	1,0320 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,7$, 3 H)	20,51	I-1, I-2	I-2
I-4	1,0320 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,7$, 3 H)	20,51	I-1, I-2	I-2
Z-N	7,3309 (dd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = ^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 6,2$, 1 H)	/	2, Z-1, Z-2, Z-3, Z-4	
Z-1a	3,1545 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 6,2$, 1 H)	48,86	Z-2, Z-3, Z-4	Z-2
Z-1b	3,1545 (ddd, $^2J_{\text{Z-1a,Z-1b}} = -13,6$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 6,2$, 1 H)		Z-2, Z-3, Z-4	Z-2
Z-2	2,0087 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = ^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 7,1$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,7$, 1 H)	27,49	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1, Z-3, Z-4
Z-3	0,8792 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,7$, 3 H)	20,09	Z-1, Z-2	Z-2
Z-4	0,8792 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,7$, 3 H)	20,09	Z-1, Z-2	Z-2

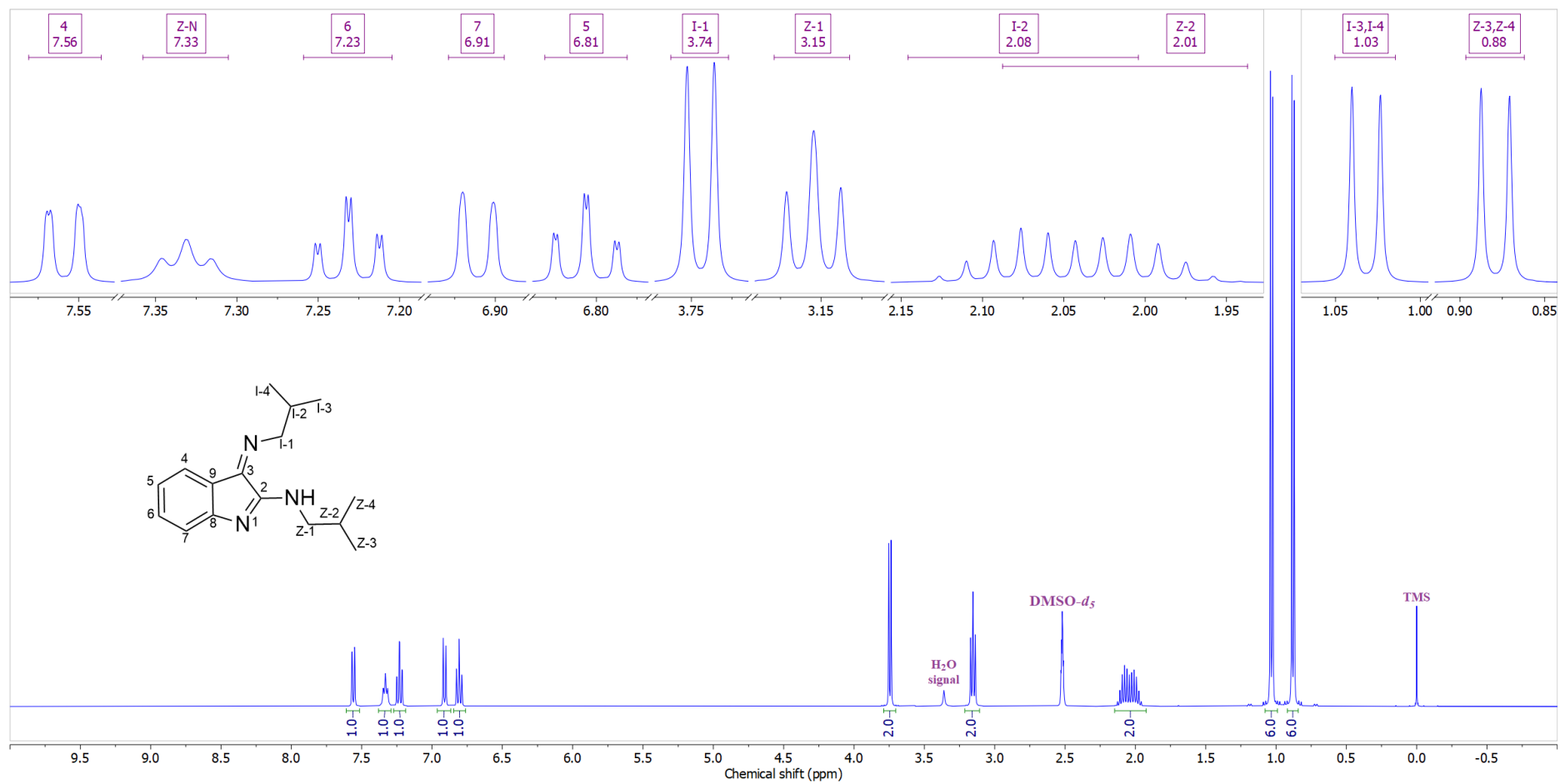
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgRHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



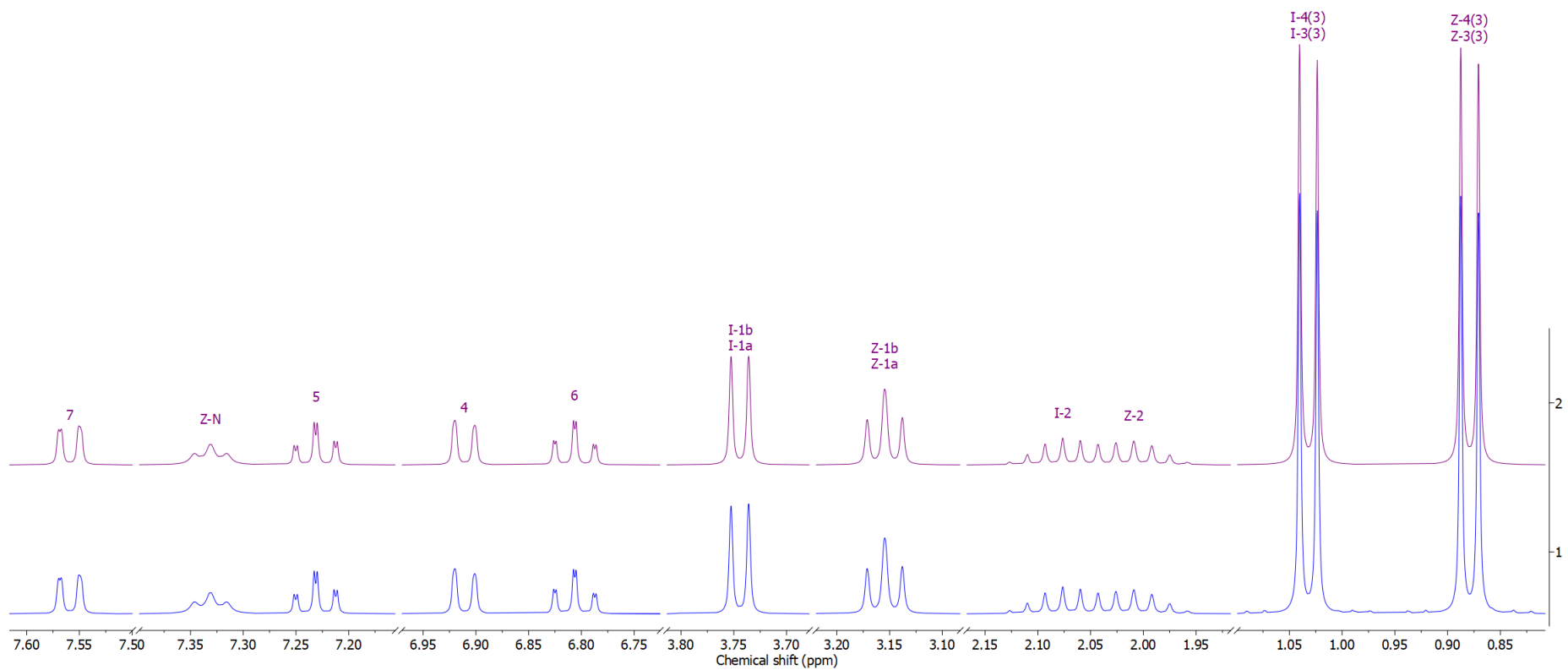
Prilog C1.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja C1



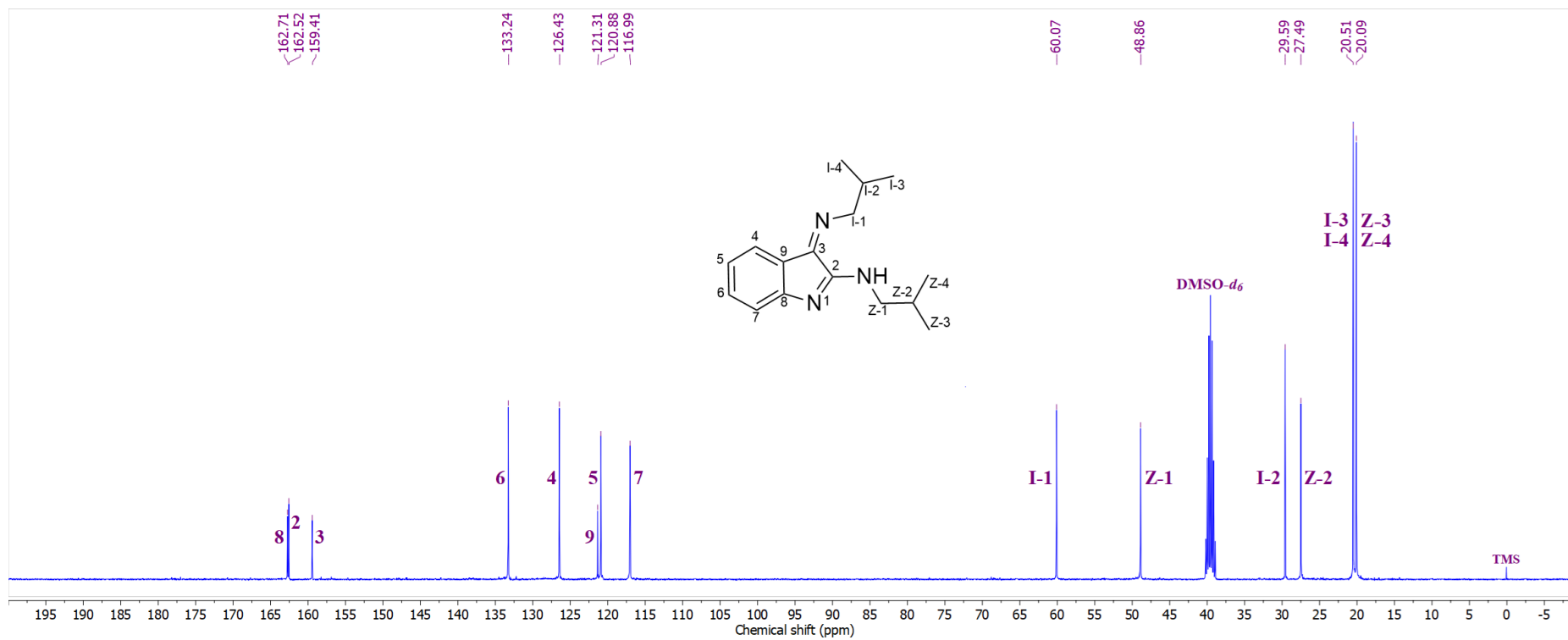
Prilog C1.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja C1



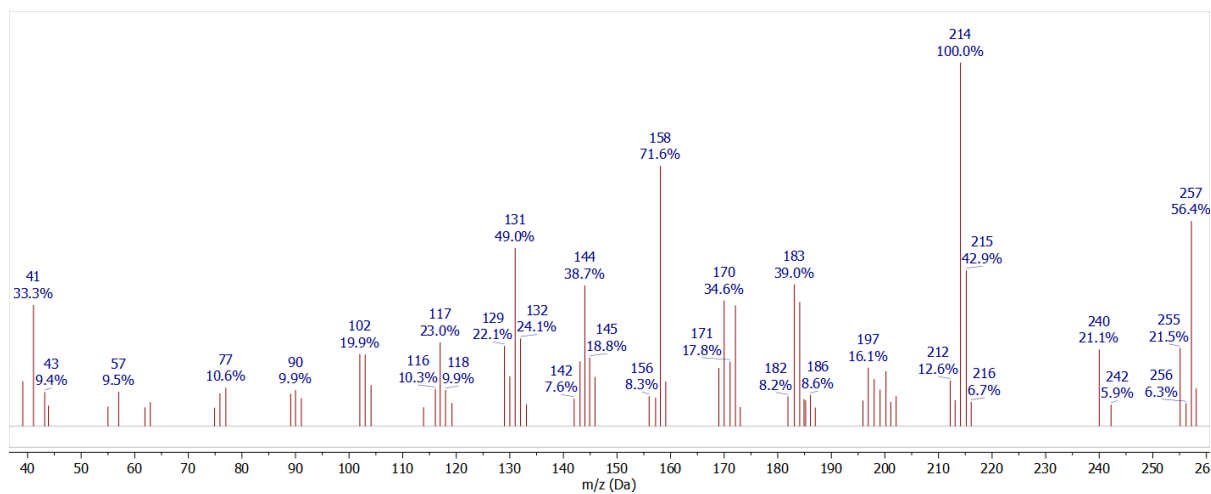
Prilog C1.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja C1



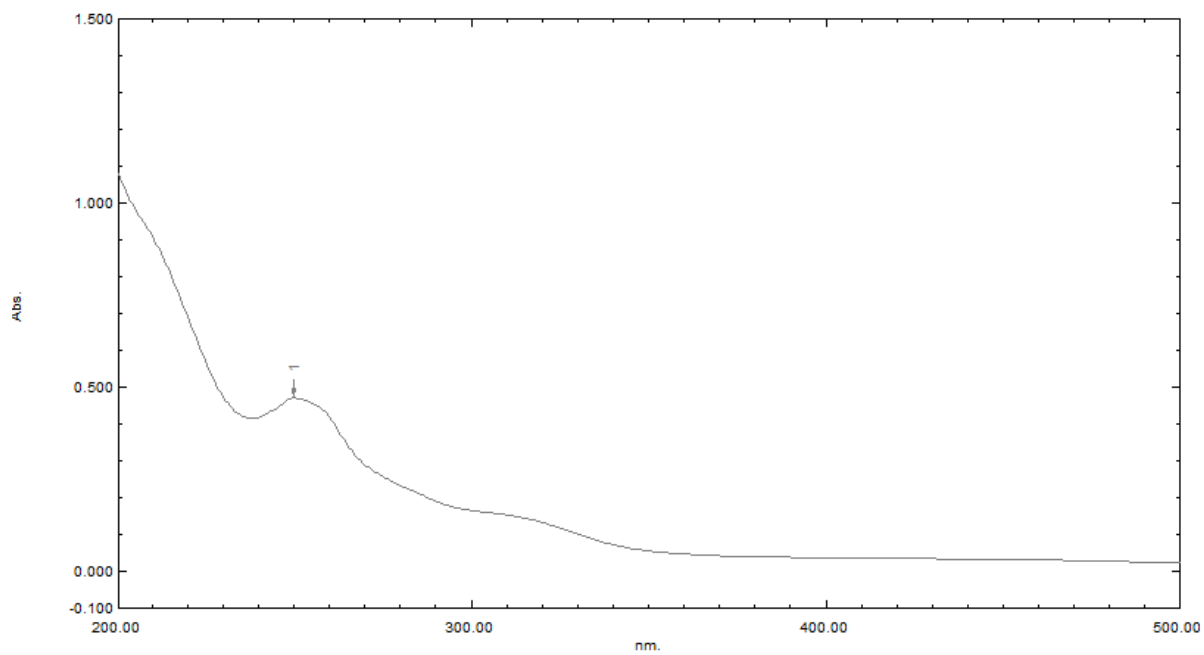
Prilog C1.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja C1; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja C1



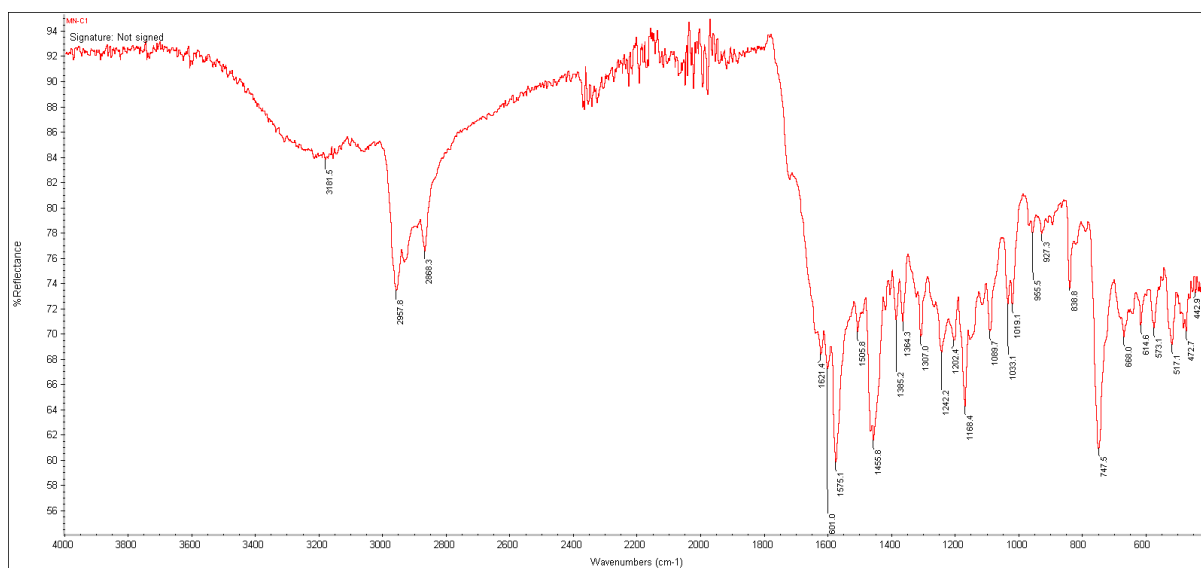
Prilog C1.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6) spektar jedinjenja C1



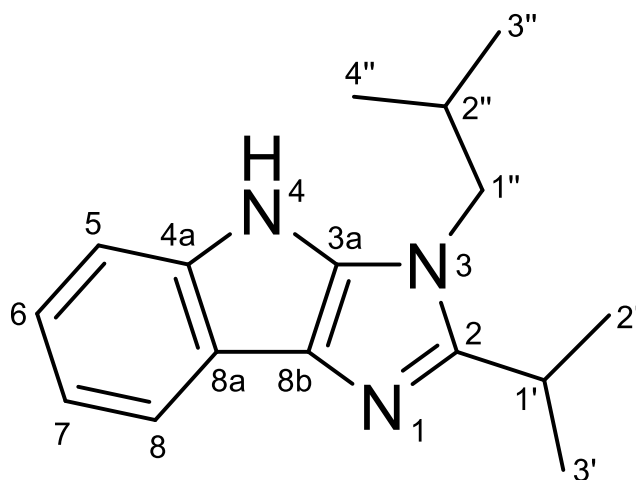
Prilog C1.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja C1



Prilog C1.9. UV-Vis spektar jedinjenja C1



Prilog C1.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja C1

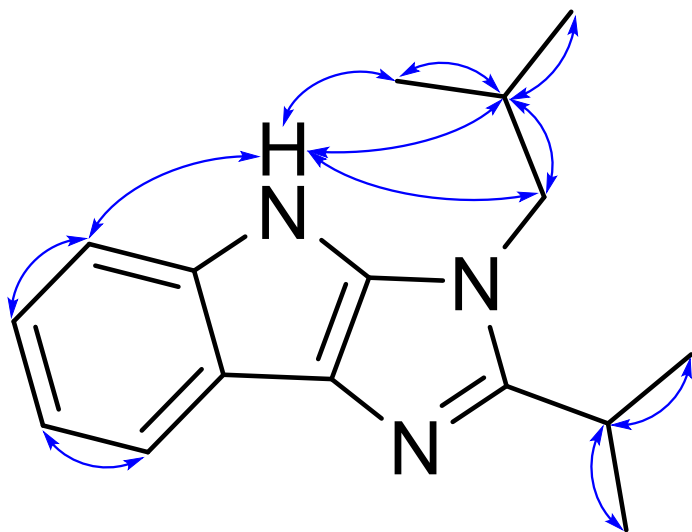


Prilog C2.1. Struktura i numeracija atoma
3-izobutil-2-izopropil-3,4-dihidroimidazo[4,5-*b*]indola (**C2**)

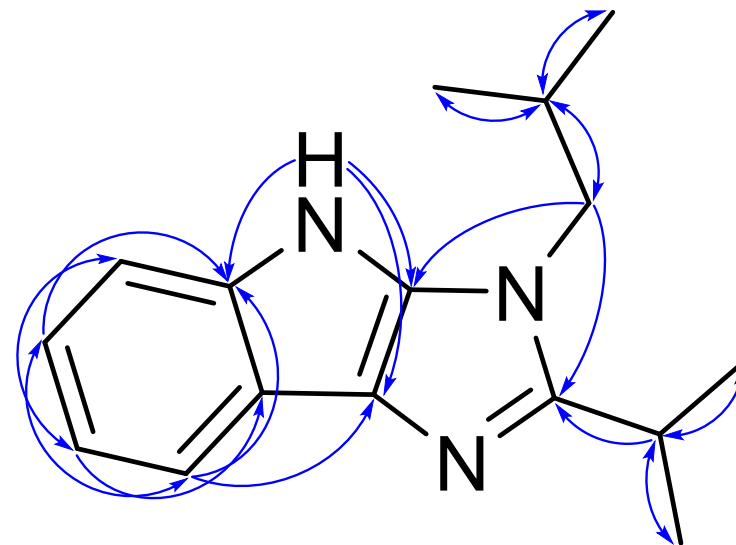
Prilog C2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **C2** ($\text{DMSO-}d_6$), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	/	/	/
2	/	151,85	/	/
3	/	/	/	/
3a	/	137,32	/	/
4	11,0720 (s, 1 H)	/	3a, 4a, 8b	5, 1'', 2'', 3'', 4''
4a	/	138,37	/	/
5	7,3532 (dd, $^3J_{5,6}=8,0$, $^4J_{5,7}=1,2$, 1 H)	112,08	7, 8a,	4, 6
6	7,0112 (ddd, $^3J_{5,6}=8,0$, $^3J_{6,7}=7,1$, $^4J_{6,8}=1,3$, 1 H)	119,37	4a, 8	5
7	7,0089 (ddd, $^3J_{7,8}=8,0$, $^3J_{6,7}=7,1$, $^4J_{5,7}=1,2$, 1 H)	118,82	5, 8a	8
8	7,5618 (dd, $^3J_{7,8}=8,0$, $^4J_{6,8}=1,3$, 1 H)	116,17	4a, 6, 8b	7
8a	/	119,01	/	/
8b	/	123,41	/	/
1'	3,1386 (qq, $^3J_{1',2'}=^3J_{1',3'}=6,7$, 1 H)	25,86	2, 2', 3'	2', 3', 1'', 2'', 3'', 4''
2'/3'	1,2946 (d, $^3J_{1',2'}=^3J_{1',3'}=6,7$, 6 H)	22,47	2, 1'	1', 1''
1''	3,9055 (d, $^3J_{1'',2''}=7,7$, 2 H)	50,60	2, 3a, 2'', 3'', 4''	4, 1', 2', 3', 2'', 3'', 4''
2''	2,1976 (tqq, $^3J_{1'',2''}=7,7$, $^3J_{2'',3''}=^3J_{2'',4''}=6,6$, 1 H)	28,58	1'', 3'', 4''	4, 1', 1'', 3'', 4''
3''/4''	0,8994 (d, $^3J_{2'',3''}=^3J_{2'',4''}=6,6$, 6 H)	19,54	1'', 2''	4, 1', 1'', 2''

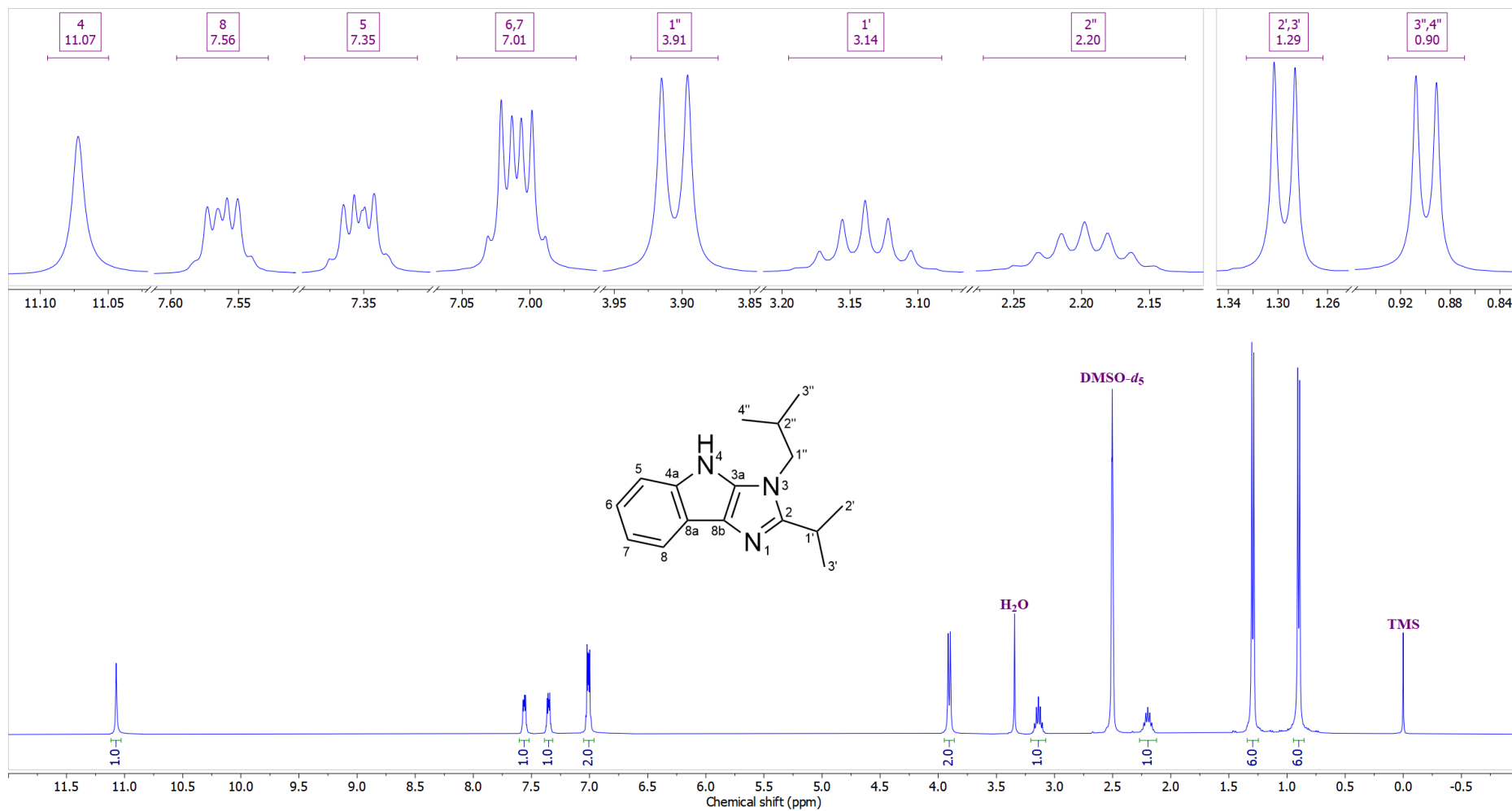
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama



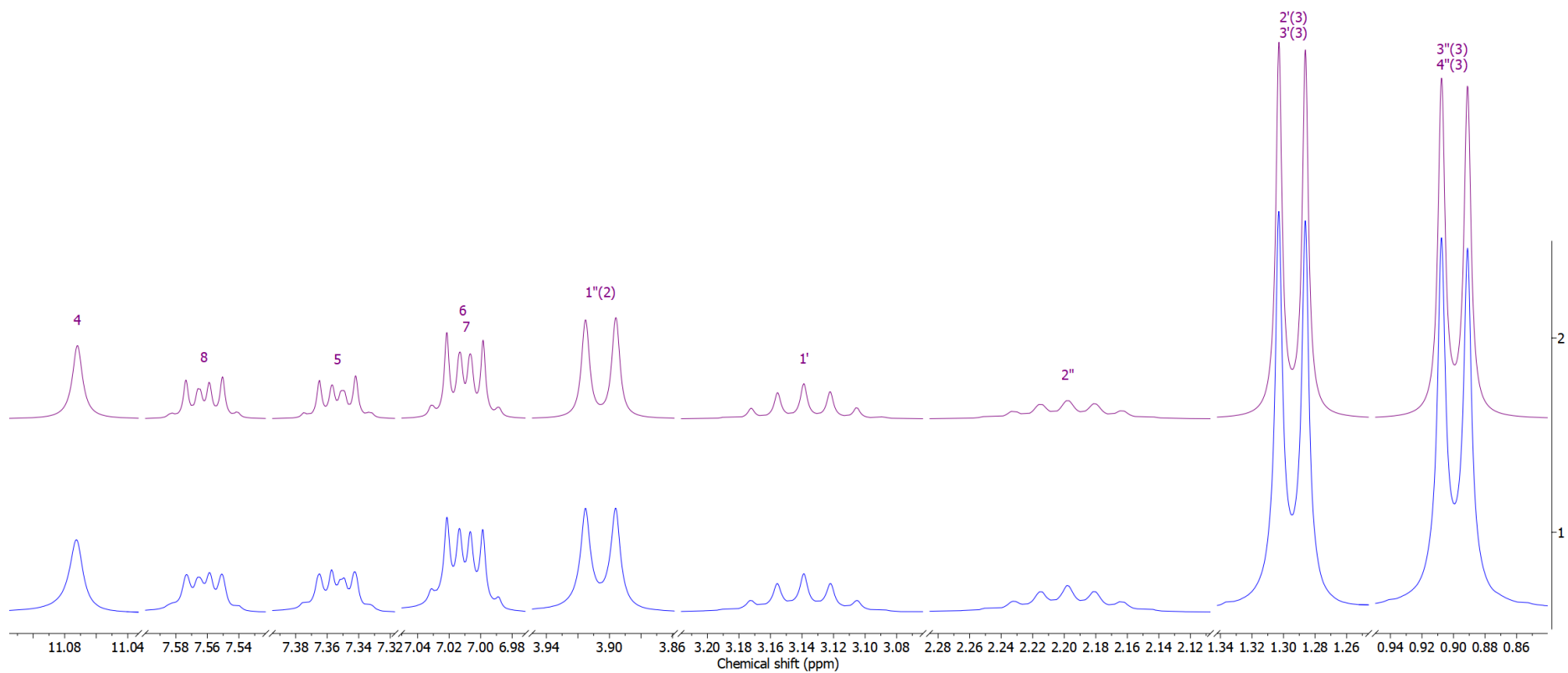
Prilog C2.3. Ključne NOESY interakcije za strukturalno određivanje jedinjenja **C2**



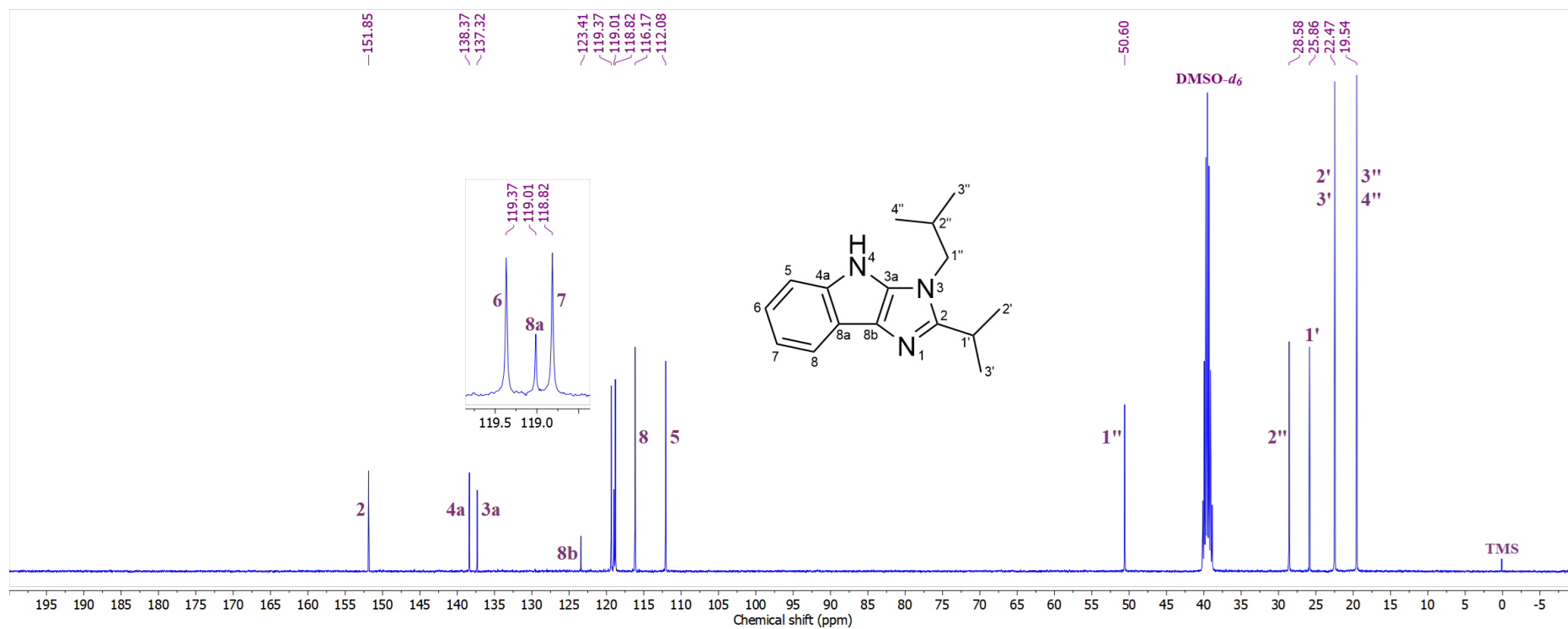
Prilog C2.4. Ključne HMBC interakcije za strukturalno određivanje jedinjenja **C2**



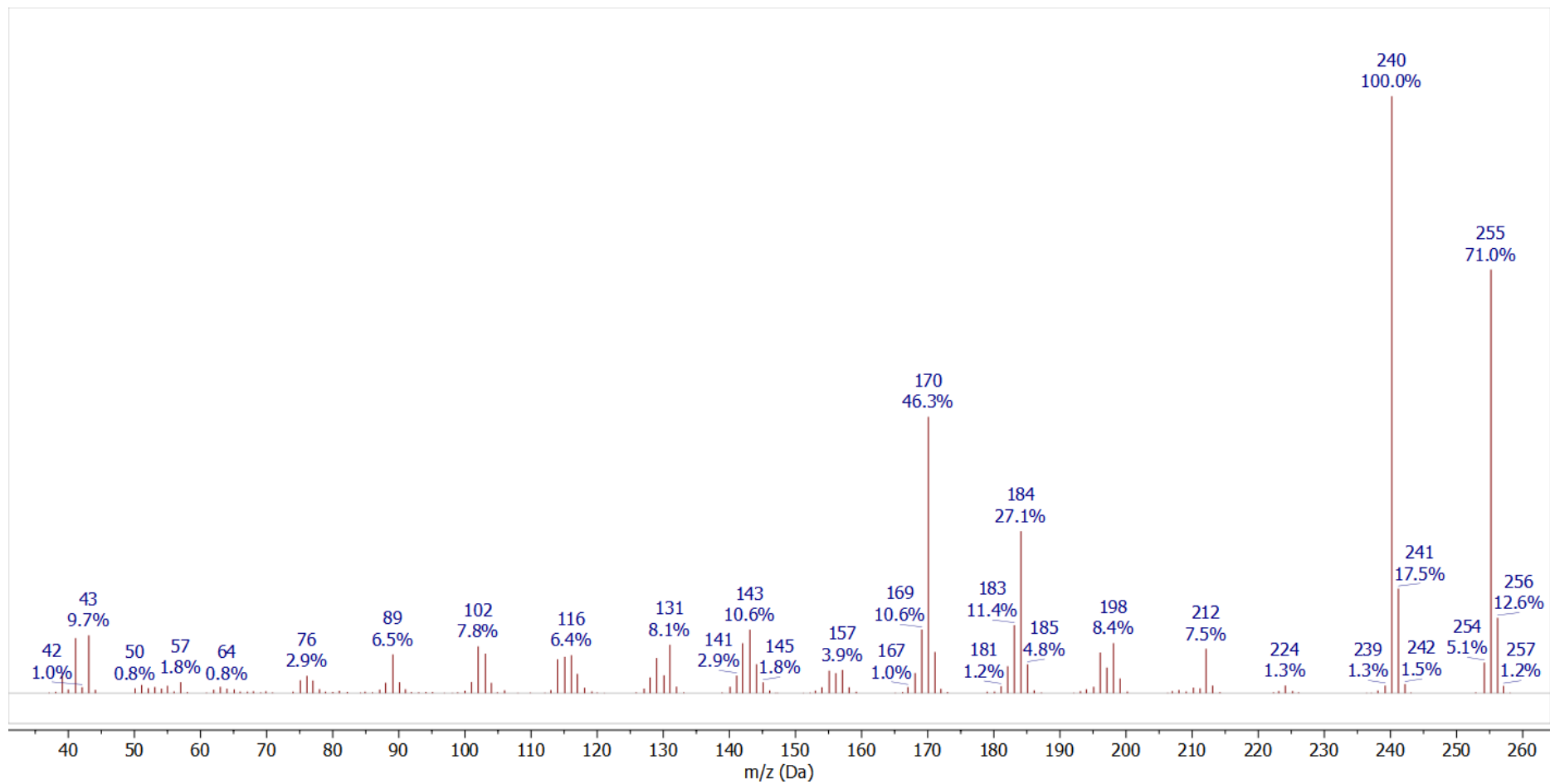
Prilog C2.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja C2



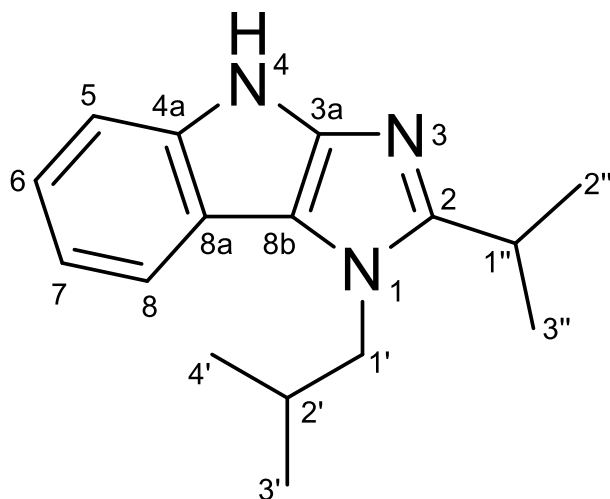
Prilog C2.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **C2**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **C2**



Prilog C2.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja C2



Prilog C2.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja C2



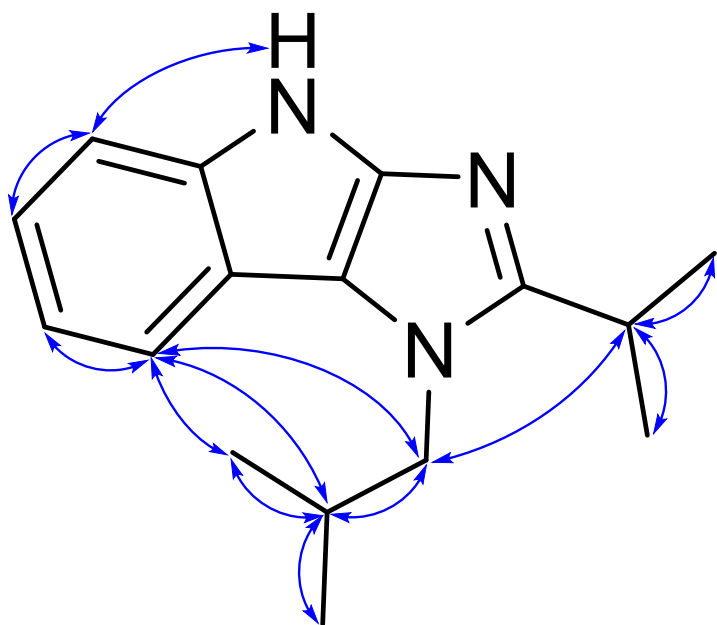
Prilog C3.1. Struktura i numeracija atoma
1-izobutil-2-izopropil-1,4-dihidroimidazo[4,5-*b*]indola (**C3**)

Prilog C3.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **C3** (DMSO-*d*₆), uočene HMBC i NOESY interakcije

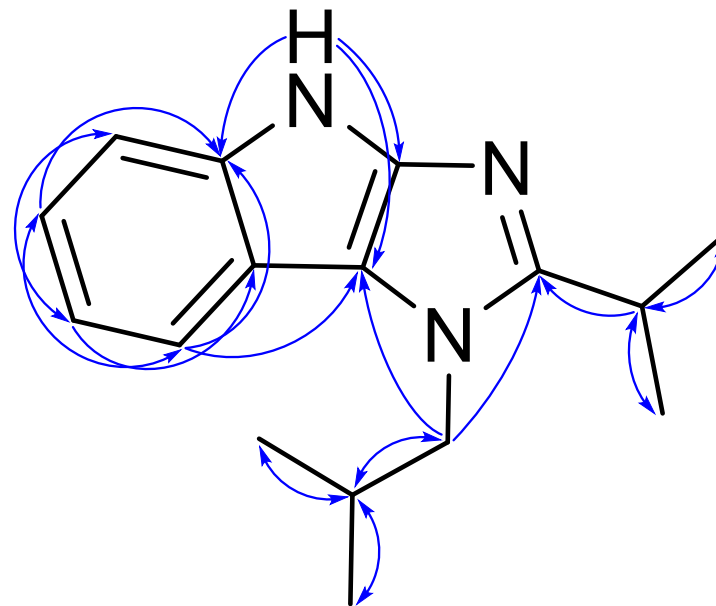
Pozicija	δ_{H} (m, <i>J</i> (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	/	/	/
2	/	155,20	/	/
3	/	/	/	/
3a	/	138,05	/	/
4	10,7931 (s, 1 H)	/	3a, 4a, 8b	5
4a	/	146,21	/	/
5	7,3450 (dd, $^3J_{5,6}=8,0$, $^4J_{5,7}=1,3$, 1 H)	111,94	7, 8a,	4, 6
6	7,0283 (ddd, $^3J_{5,6}=8,0$, $^3J_{6,7}=7,1$, $^4J_{6,8}=1,2$, 1 H)	119,62	4a, 8	5
7	7,0038 (ddd, $^3J_{7,8}=8,0$, $^3J_{6,7}=7,1$, $^4J_{5,7}=1,3$, 1 H)	118,13	5, 8a	8
8	7,5611 (dd, $^3J_{7,8}=8,0$, $^4J_{6,8}=1,2$, 1 H)	115,68	4a, 6, 8b	7, 1', 2', 3', 4'
8a	/	114,52	/	/
8b	/	114,38	/	/
1'	4,0715 (d, $^3J_{1',2'}=7,5$, 2 H)	51,67	2, 3a, 2', 3', 4'	8, 2', 3', 4', 1'', 2'', 3''
2'	2,1827 (tqq, $^3J_{1',2'}=7,5$, $^3J_{2',3'}=^3J_{2',4'}=6,6$, 1 H)	29,68	1', 3', 4'	8, 1', 3', 4', 1''
3'/4'	0,9304 (d, $^3J_{2',3''}=^3J_{2',4''}=6,6$, 6 H)	19,57	1'', 2''	8, 1', 2', 1''
1''	3,2133 (qq, $^3J_{1'',2''}=^3J_{1'',3''}=6,7$, 1 H)	25,77	2, 2'', 3''	1', 2', 3', 4', 2'', 3''
2''/3''	1,2944 (d, $^3J_{1'',2''}=^3J_{1'',3''}=6,7$, 6 H)	22,50	2, 1''	1', 1''

^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama.

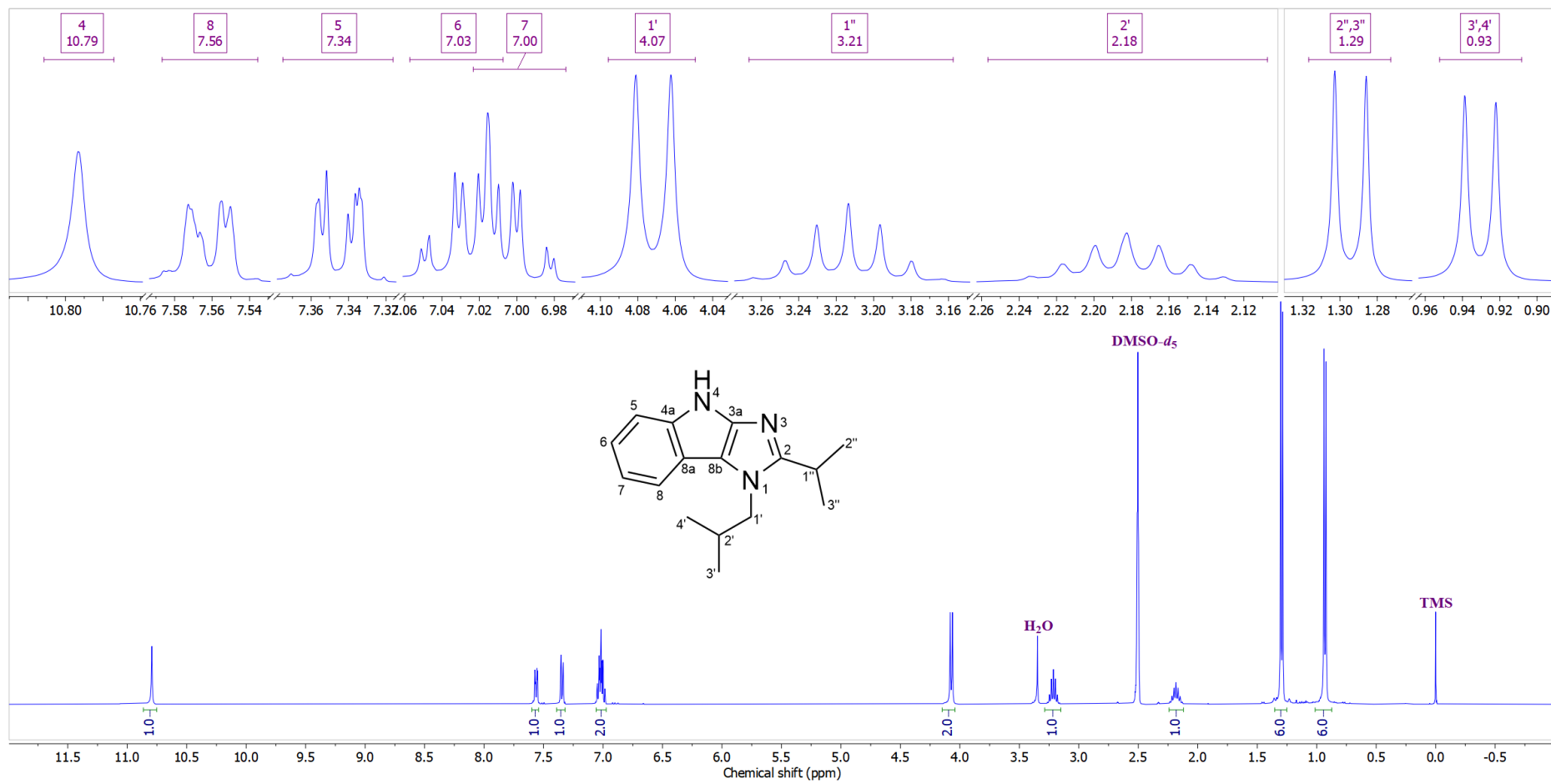
^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



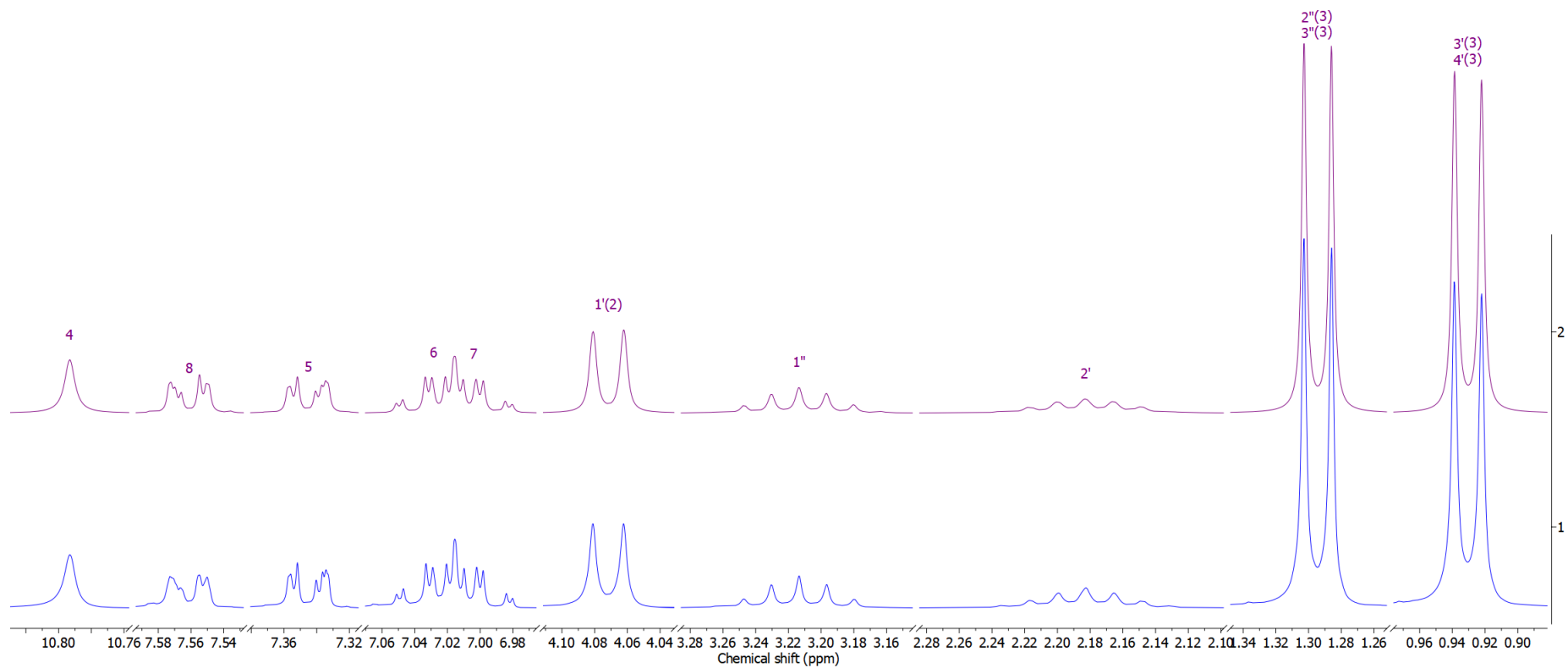
Prilog C3.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje jedinjenja **C3**



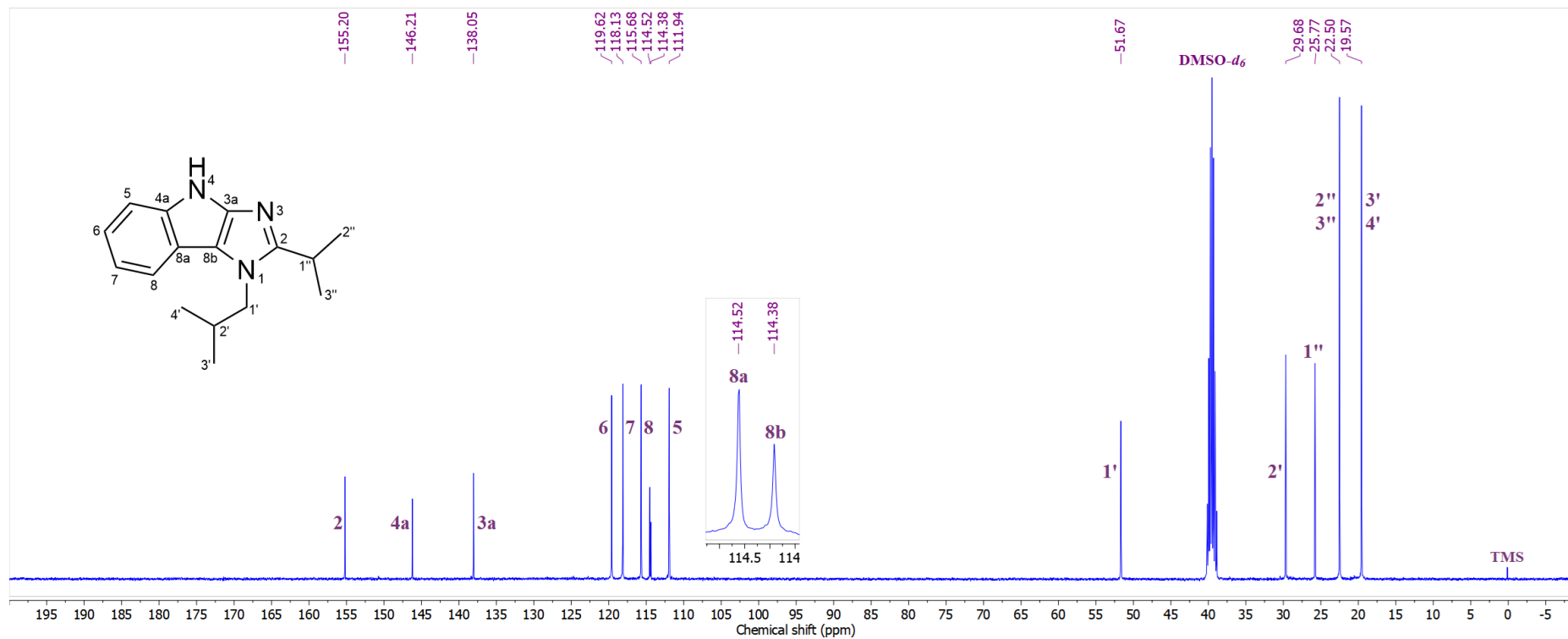
Prilog C3.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje jedinjenja **C3**



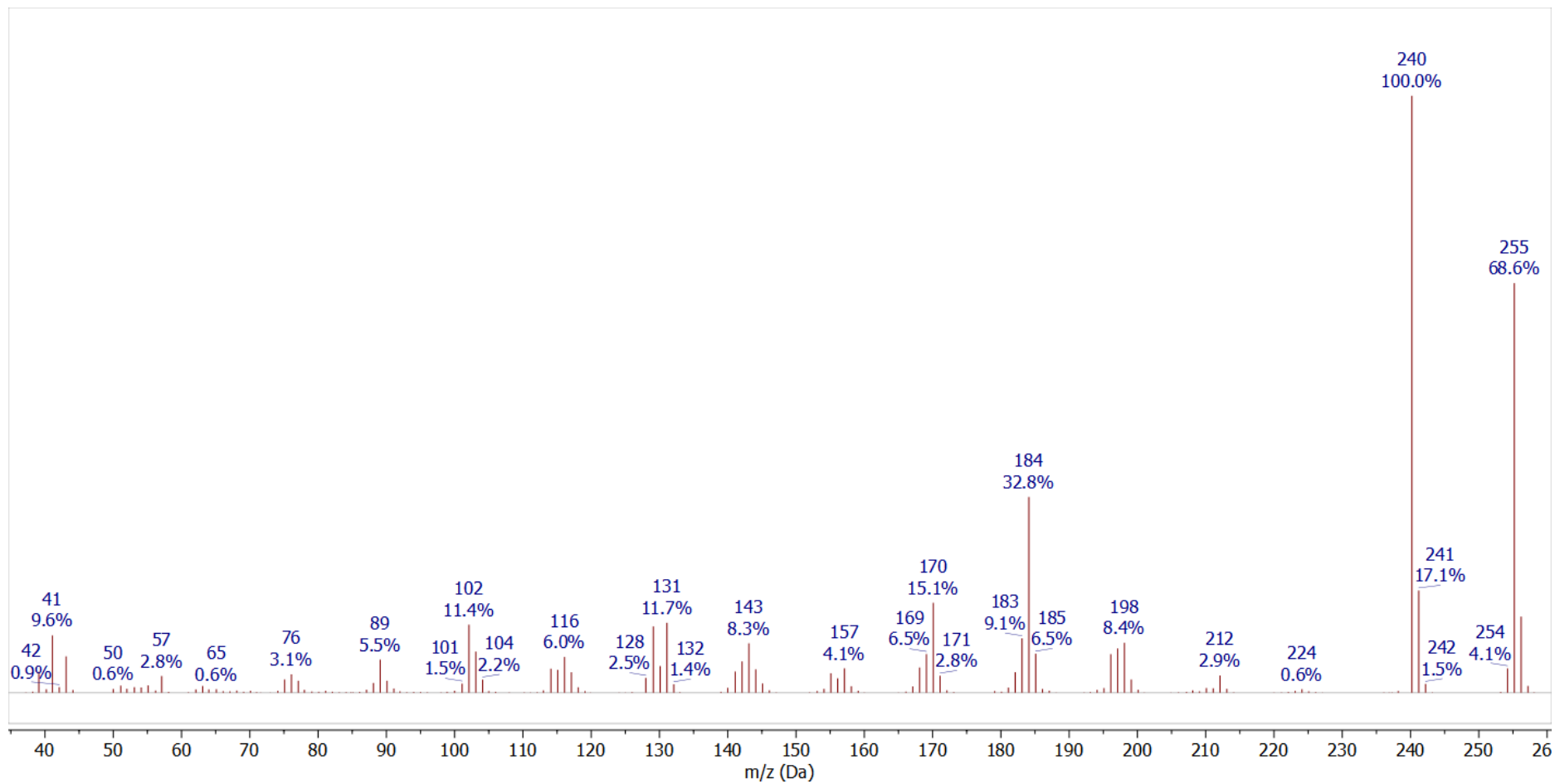
Prilog C3.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **C3**



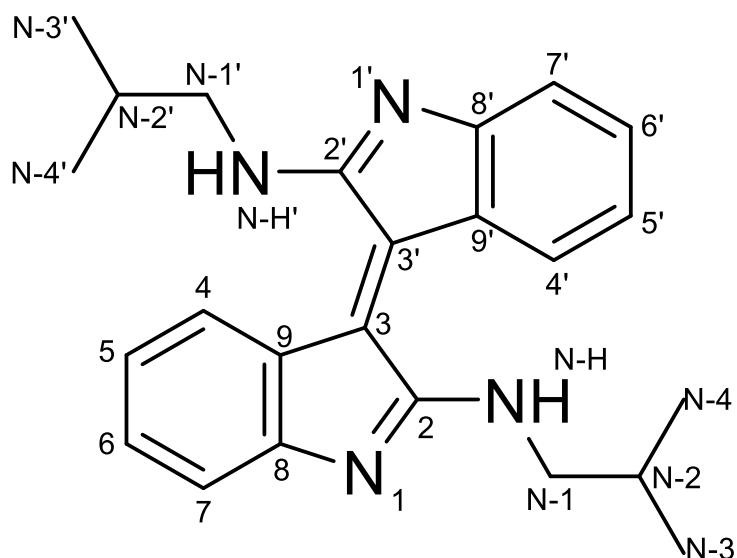
Prilog C3.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **C3**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **C3**



Prilog C3.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja C3



Prilog C3.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja C3

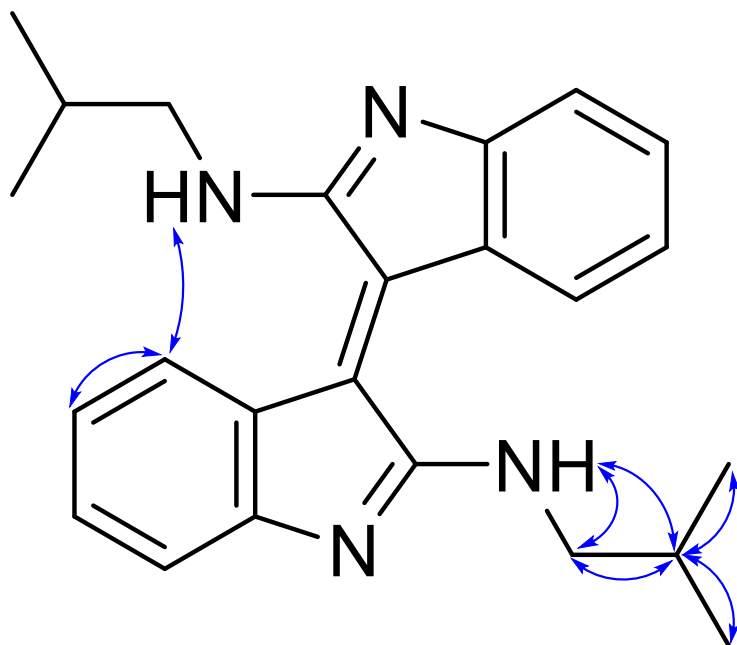


Prilog C4.1. Struktura i numeracija atoma
(*E*)- $N^2,N^{2'}$ -diizobutil-[3,3'-biindoliliden]-2,2'-diamina (**C4**)

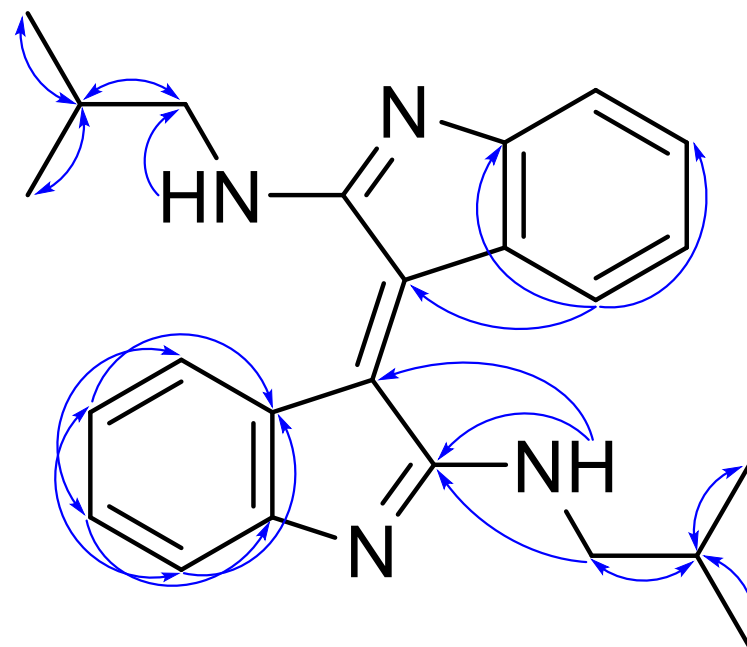
Prilog C4.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **C4** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1 (1')	/	/	/	/
2 (2')	/	155,72	/	/
3 (3')	/	117,56	/	/
4 (4')	6,3547 (m, ABCM, 2H) ^b	124,35	3, 6, 8	5
5 (5')	7,1307 (m, ABCM, 2 H) ^b	121,85	4, 6, 7, 9	4
6 (6')	7,2155 (m, ABCM, 2 H) ^b	124,50	4, 5, 7, 8	/
7 (7')	7,2900 (m, ABCM, 2 H) ^b	111,26	5, 8, 9	/
8 (8')	/	139,21	/	/
9 (9')	/	119,82	/	/
N-H (N-H')	8,8856 (t, $^3J_{\text{N-H,N-1}} = 6,3, 2 \text{ H}$)	/	2, 3, N-1	N-1, N-2, N-3, N-4
N-1 (N-1')	3,3831 (dd, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 6,7, ^3J_{\text{N-H,N-1}} = 6,3, 4 \text{ H}$)	50,08	2, N-2, N-3, N-4	N-H, N-2, N-3, N-4
N-2 (N-2')	2,0620 (tq, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = ^3J_{\text{N-2,N-3}} = ^3J_{\text{N-2,N-4}} = 6,7, 2 \text{ H}$)	28,31	N-1, N-3, N-4	N-H, N-1, N-3, N-4
N-3/N-4 (N-3'/N-4')	1,0124 (d, $^3J_{\text{N-2,N-3}} = ^3J_{\text{N-2,N-4}} = 6,7, 12 \text{ H}$)	19,84	N-1, N-2, N-4/N-3	N-H, N-1, N-2

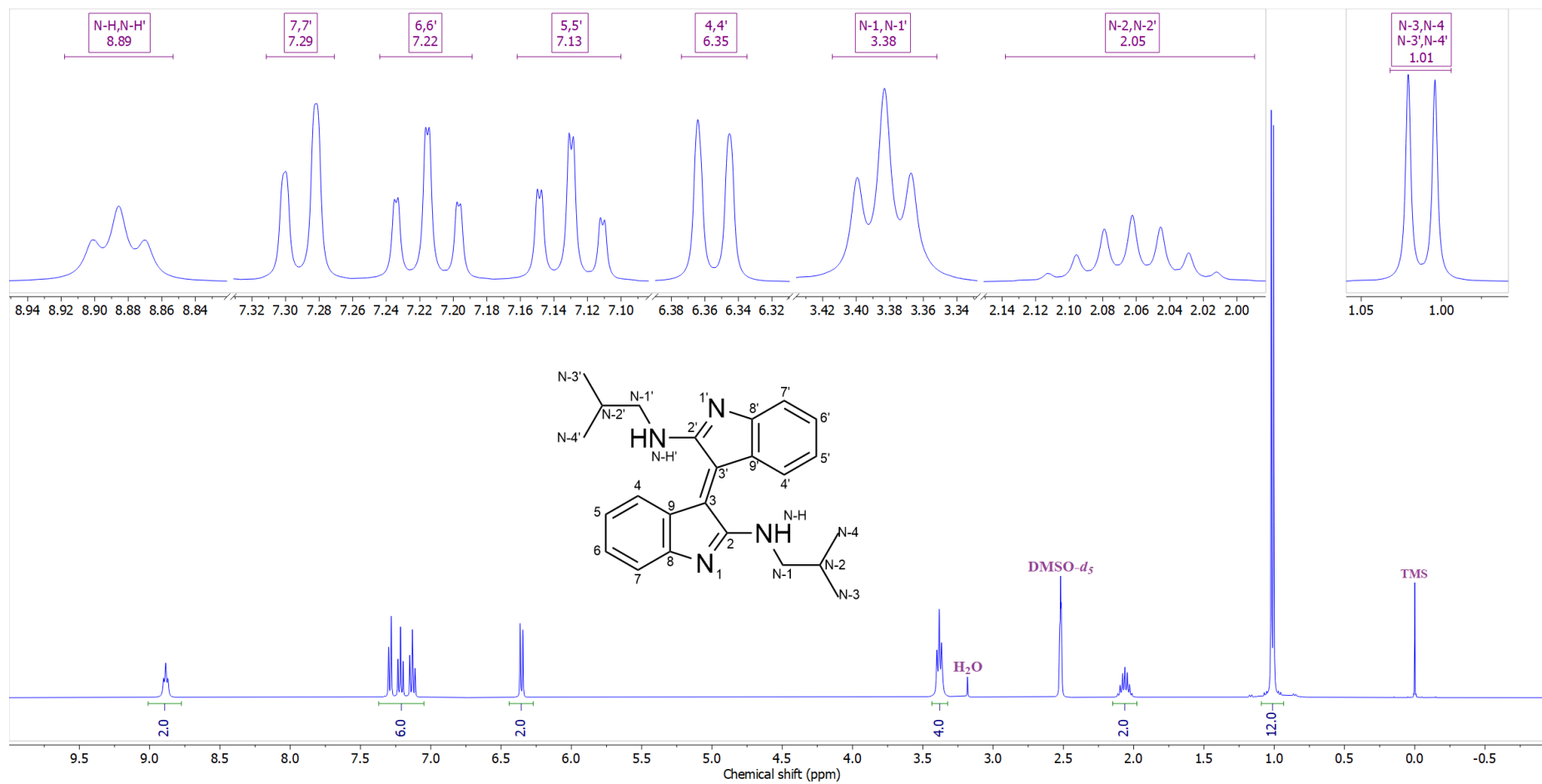
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bABCM spinski sistem ($^3J_{\text{BC}} = ^3J_{\text{CM}} = 7,6, ^3J_{\text{AB}} = 7,5, ^4J_{\text{AC}} = ^4J_{\text{BM}} = 0,9, ^5J_{\text{AM}} = 0,5 \text{ Hz}$)
^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



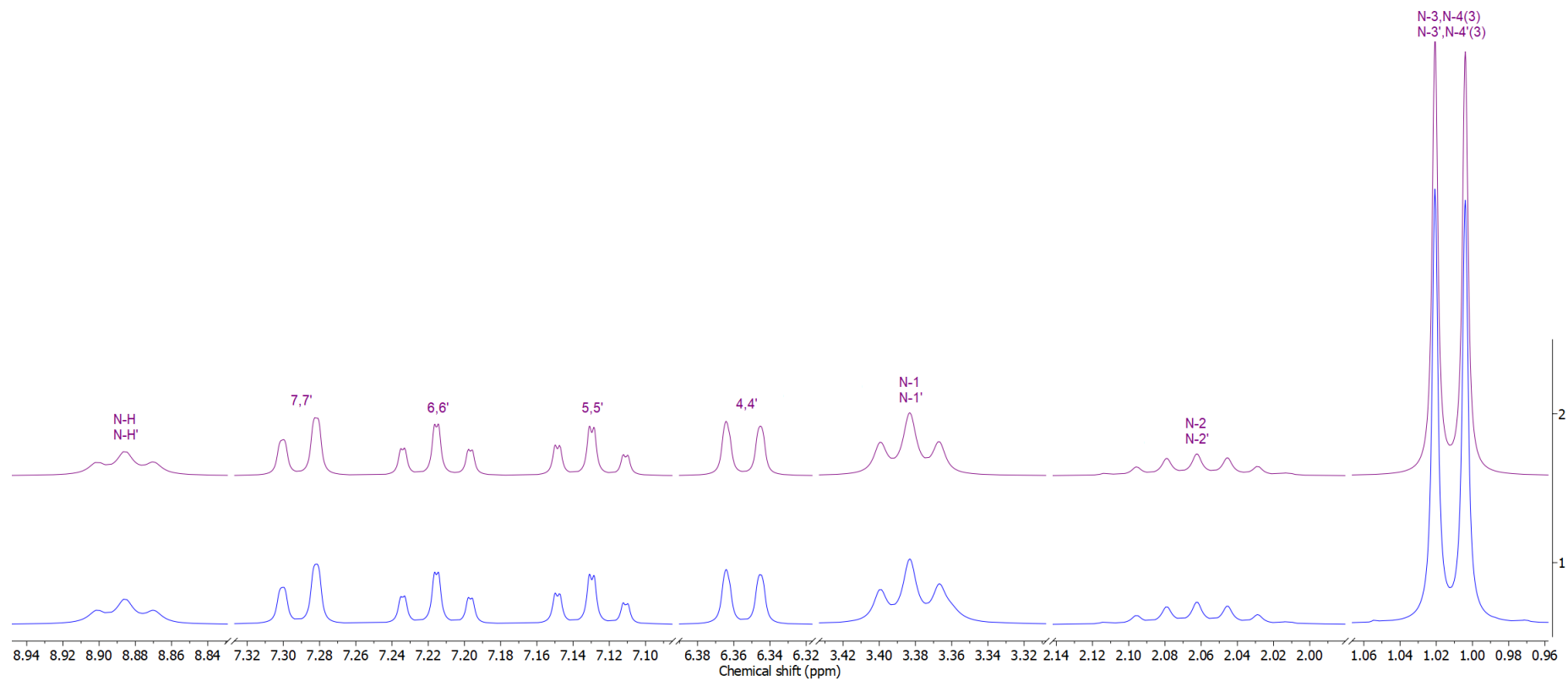
Prilog C4.3. Ključne NOESY interakcije za strukturalno određivanje jedinjenja **C4**



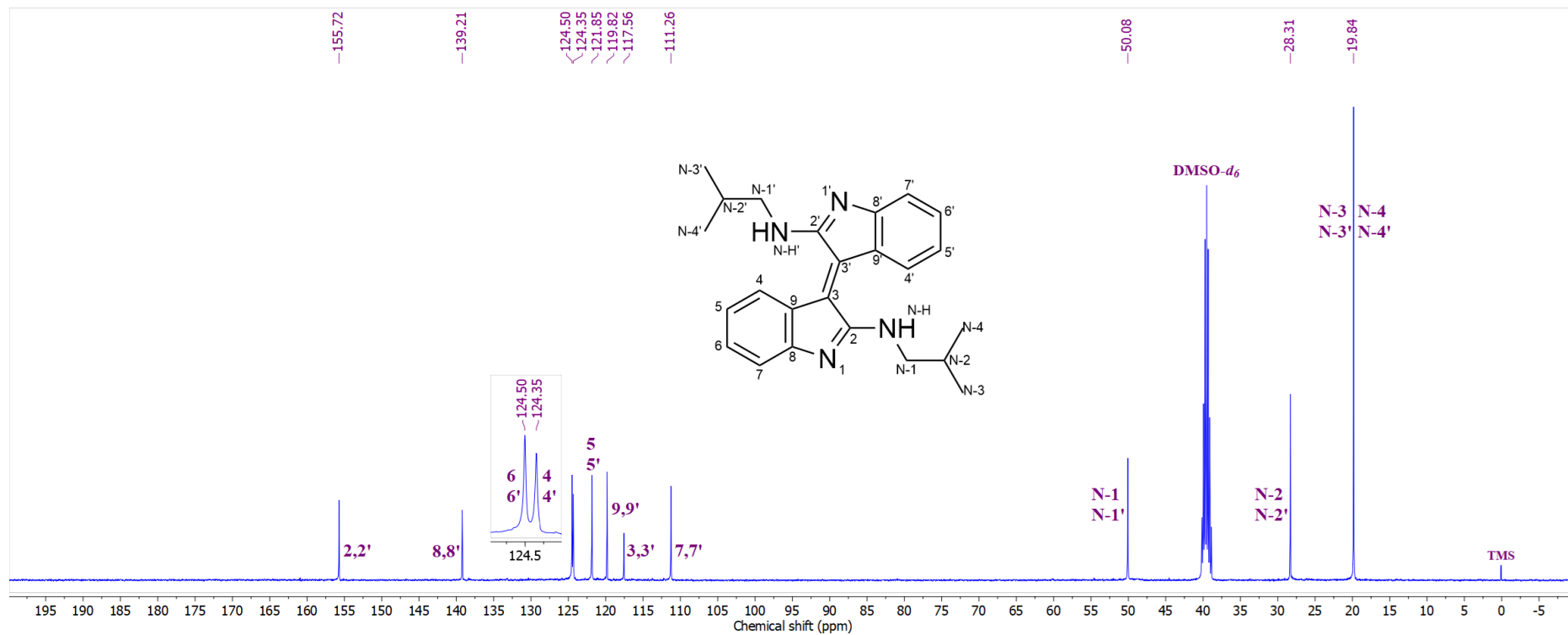
Prilog C4.4. Ključne HMBC interakcije za strukturalno određivanje jedinjenja **C4**



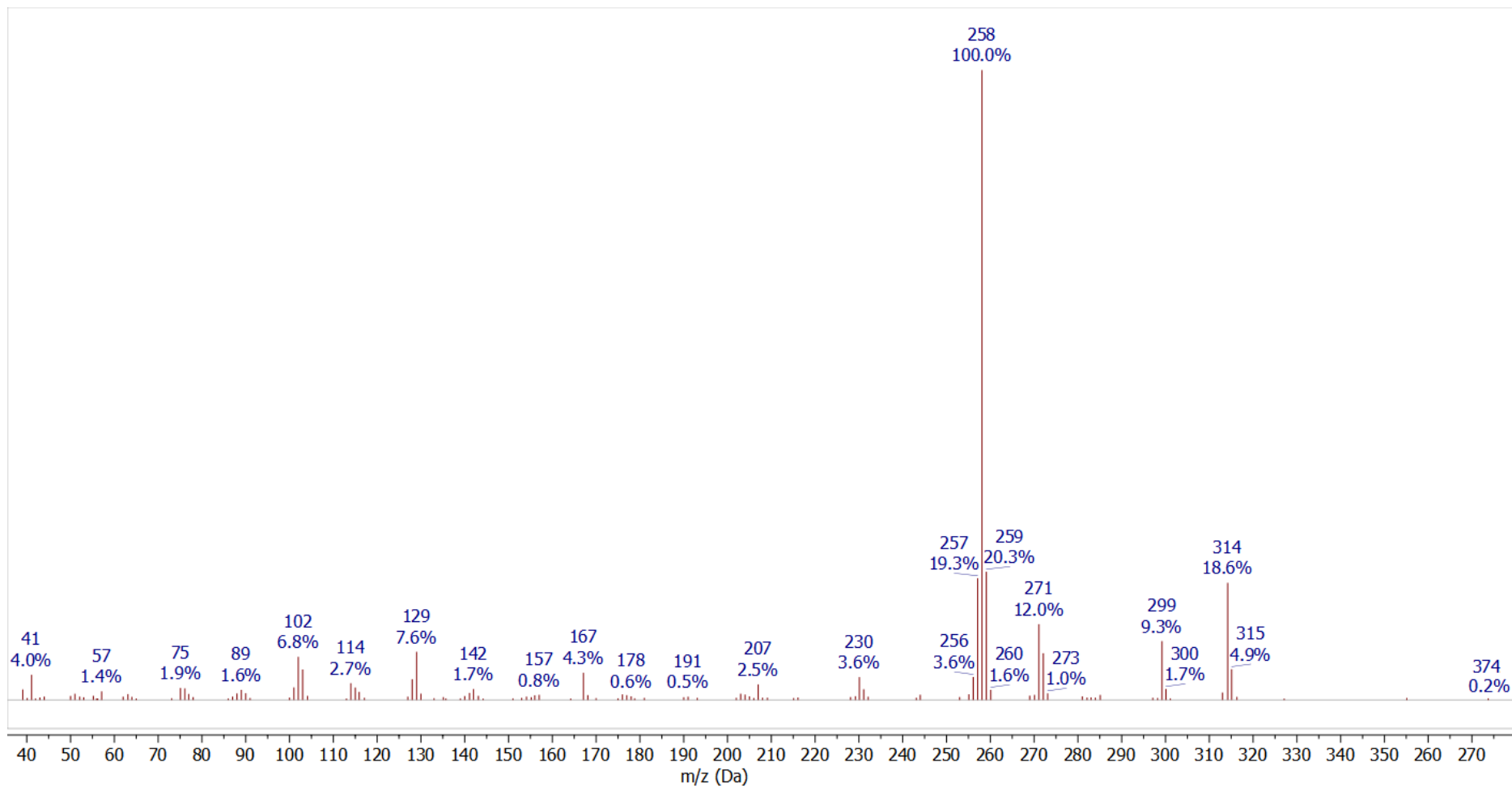
Prilog C4.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja C4



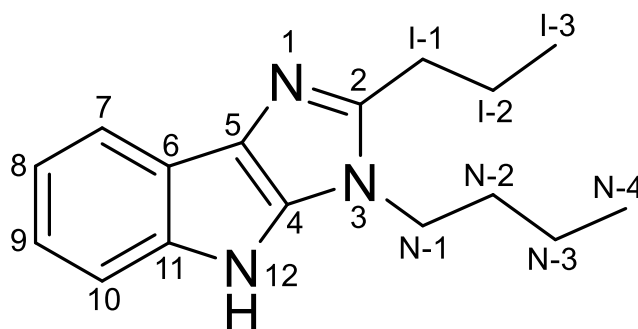
Prilog C4.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **C4**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **C4**



Prilog C4.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja C4



Prilog C4.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja C4

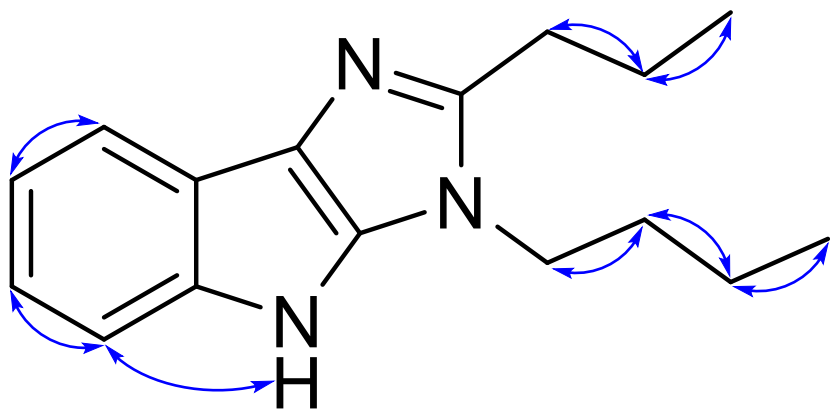


Prilog C5.1. Struktura i numeracija atoma
3-butil-2-propil-3,4-dihidroimidazo[4,5-*b*]indola (C5)

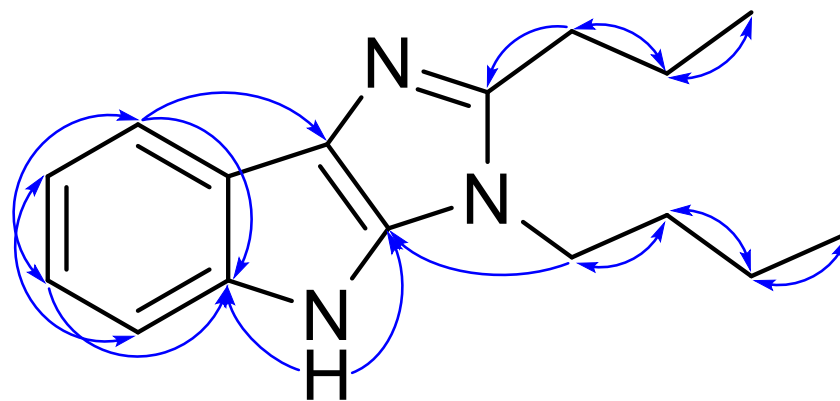
Prilog C5.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja C5 (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	/	/	/
2	/	146,47	/	/
3	/	/	/	/
4	/	123,65	/	/
5	/	137,32	/	/
6	/	119,06	/	/
7	7,5493 (ddd, $^3J_{7,8} = 7,9$, $^4J_{7,9} = 1,3$, $^5J_{7,10} = 0,7$, 1 H)	112,14	5, 9, 11	8
8	7,0098 (ddd, $^3J_{7,8} = 7,9$, $^3J_{8,9} = 7,2$, $^4J_{8,10} = 1,3$, 1 H)	119,38	6, 10	7
9	7,0140 (ddd, $^3J_{9,10} = 8,0$, $^3J_{8,9} = 7,2$, $^4J_{7,9} = 1,3$, 1 H)	118,85	7, 11	10
10	7,3635 (ddd, $^3J_{9,10} = 8,0$, $^4J_{8,10} = 1,3$, $^5J_{7,10} = 0,7$, 1 H)	116,17	6, 8	9
11	/	138,42	/	/
12	11,0861 (s, 1 H)	/	/	/
I-1a	2,7269 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = 13,0$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 8,0$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,8$, 1 H)	28,93	2, I-2, I-3	I-2
I-1b	2,7269 (ddd, $^2J_{\text{I-1a,I-1b}} = 13,0$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 8,0$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,8$, 1 H)			
I-2a	1,7680 (dqdd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = 13,0$, $^3J_{\text{I-1b,I-2a}} = 8,0$, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{I-1a,I-2a}} = 6,8$, 1 H)	21,16	2, I-1, I-3	I-1, I-3
I-2b	1,7680 (dqdd, $^2J_{\text{I-2a,I-2b}} = 13,0$, $^3J_{\text{I-1a,I-2b}} = 8,0$, $^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,4$, $^3J_{\text{I-1b,I-2b}} = 6,8$, 1 H)			
I-3	0,9887 (dd, $^3J_{\text{I-2a,I-3}} = ^3J_{\text{I-2b,I-3}} = 7,4$, 3 H)	13,86	I-1, I-2	I-2
N-1a	4,0670 (ddd, $^2J_{\text{N-1a,N-1b}} = 13,0$, $^3J_{\text{N-1a,N-2b}} = 8,0$, $^3J_{\text{N-1a,N-2a}} = 6,8$, 1 H)	43,51	4, N-2, N-3	N-2
N-1b	4,0670 (ddd, $^2J_{\text{N-1a,N-1b}} = 13,0$, $^3J_{\text{N-1b,N-2a}} = 8,0$, $^3J_{\text{N-1b,N-2b}} = 6,8$, 1 H)			
N-2a	1,7700 (dddd, $^2J_{\text{N-2a,N-2b}} = 13,0$, $^3J_{\text{N-2a,N-3b}} = 9,5$, $^3J_{\text{N-1b,N-2a}} = 8,0$, $^3J_{\text{N-1a,N-2a}} = 6,8$, $^3J_{\text{N-2a,N-3a}} = 5,5$, 1 H)	31,53	N-1, N-3, N-4	N-1, N-3
N-2b	1,7700 (dddd, $^2J_{\text{N-2a,N-2b}} = 13,0$, $^3J_{\text{N-2b,N-3a}} = 9,5$, $^3J_{\text{N-1a,N-2b}} = 8,0$, $^3J_{\text{N-1b,N-2b}} = 6,8$, $^3J_{\text{N-2b,N-3b}} = 5,5$, 1 H)			
N-3a	1,3188 (ddqd, $^2J_{\text{N-3a,N-3b}} = 13,0$, $^3J_{\text{N-2b,N-3a}} = 9,5$, $^3J_{\text{N-3a,N-4}} = 7,4$, $^3J_{\text{N-2a,N-3a}} = 5,5$, 1 H)	19,43	N-1, N-2, N-4	N-2, N-4
N-3b	1,3188 (ddqd, $^2J_{\text{N-3a,N-3b}} = 13,0$, $^3J_{\text{N-2a,N-3b}} = 9,5$, $^3J_{\text{N-3b,N-4}} = 7,4$, $^3J_{\text{N-2b,N-3b}} = 5,5$, 1 H)			
N-4	0,9121 (dd, $^3J_{\text{N-3a,N-4}} = ^3J_{\text{N-3b,N-4}} = 7,4$, 3 H)	13,61	N-2, N-3	N-3

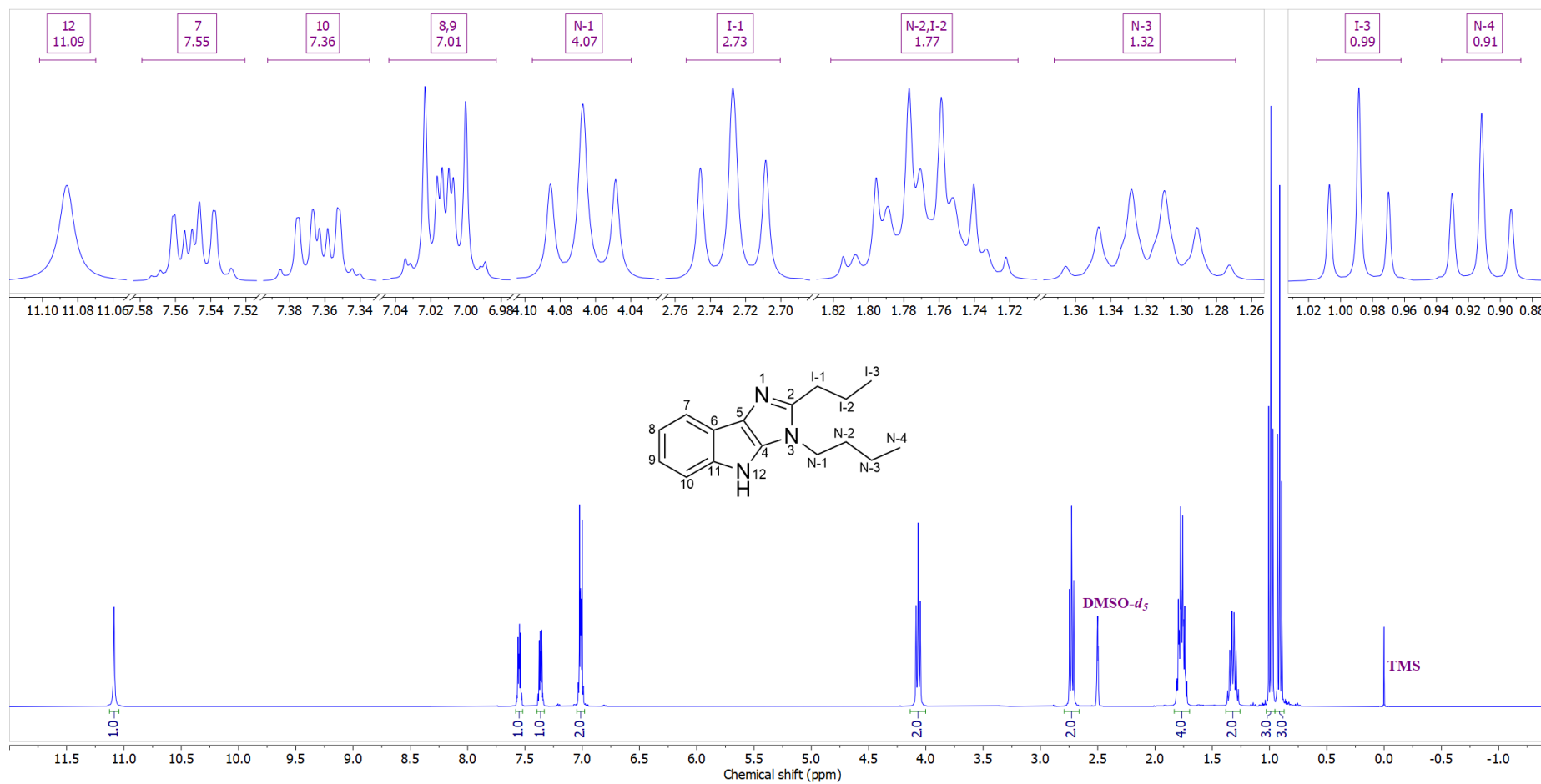
^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



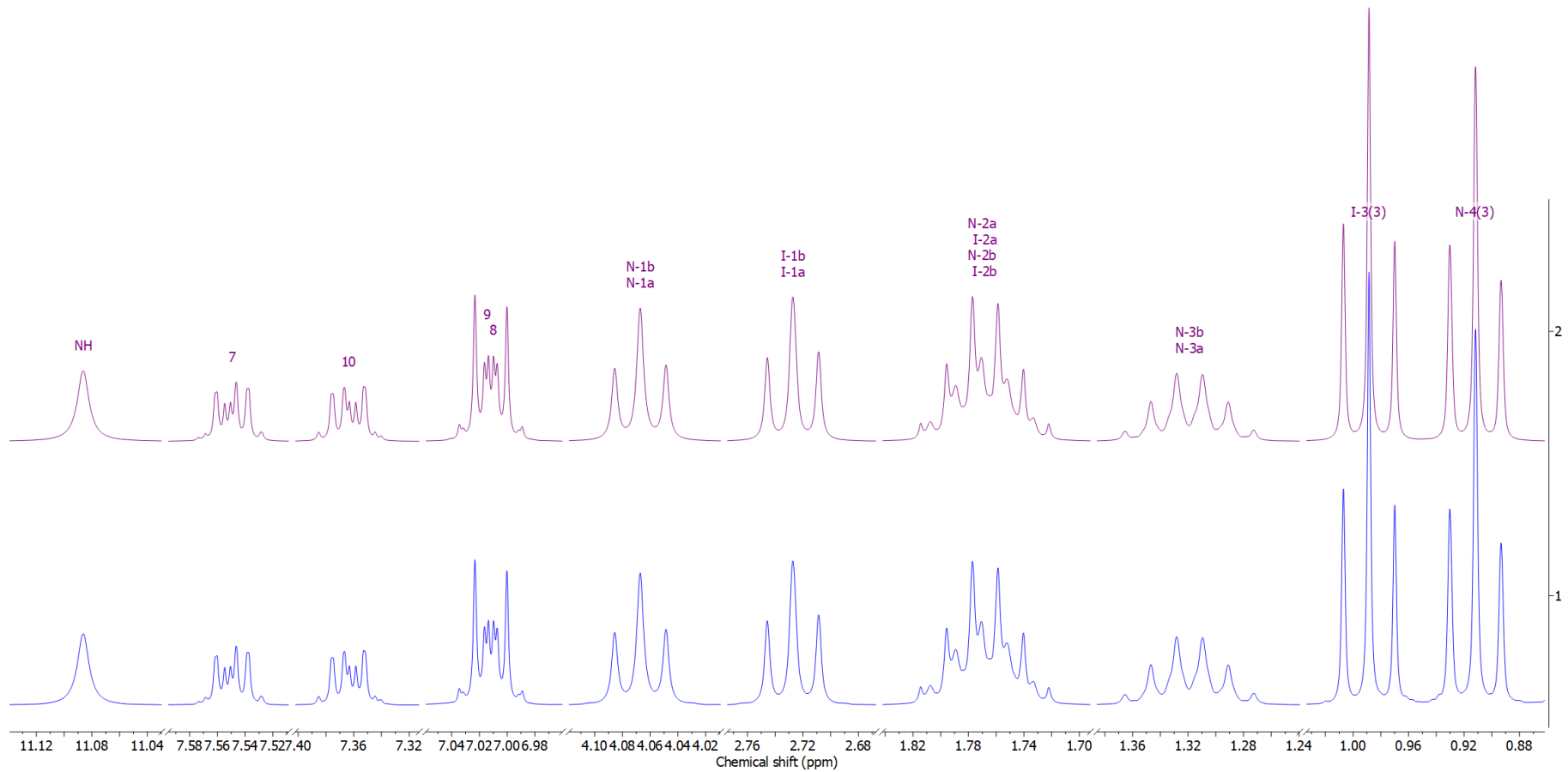
Prilog C5.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje jedinjenja C5



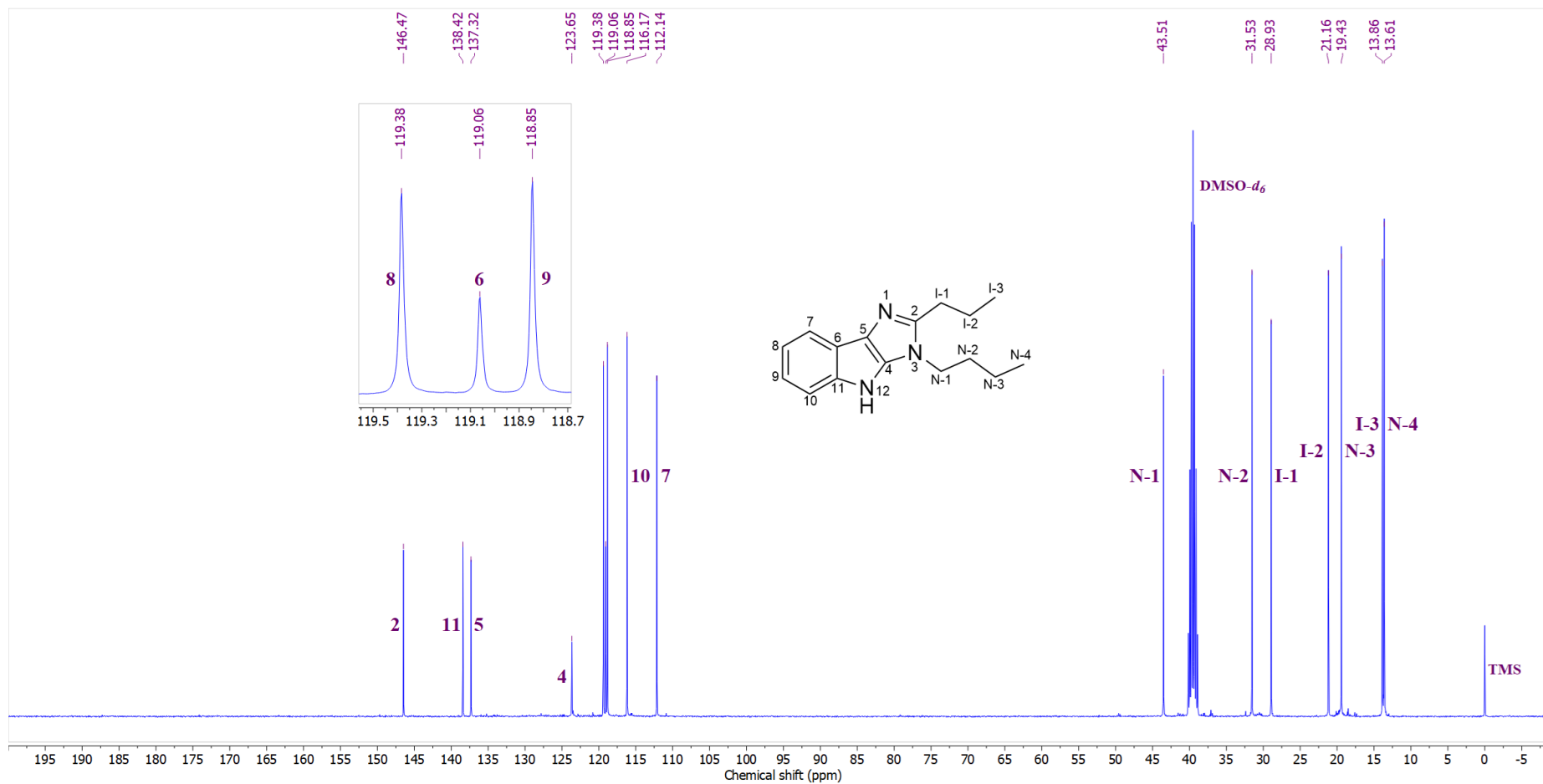
Prilog C5.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje jedinjenja C5



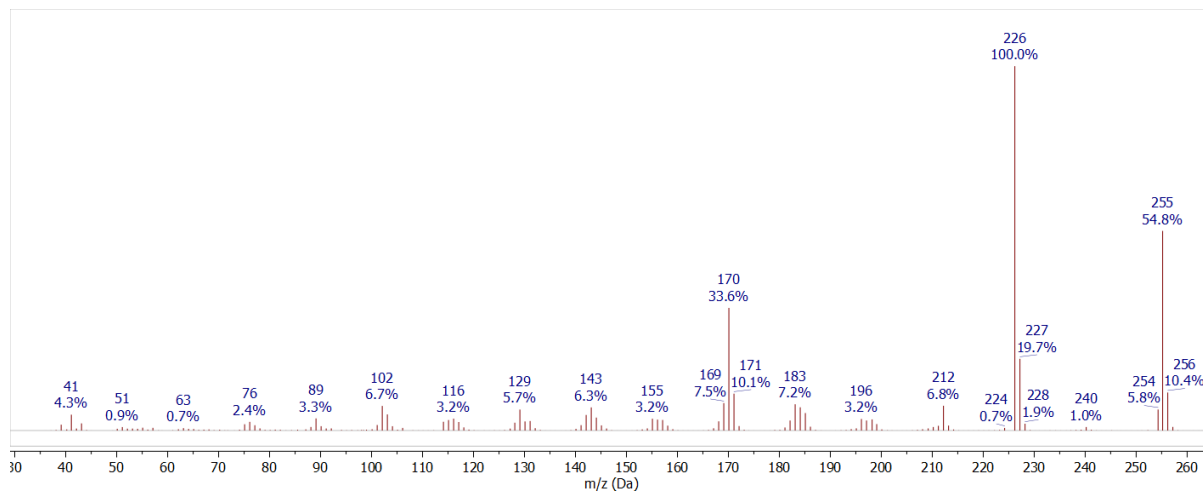
Prilog C5.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **C5**



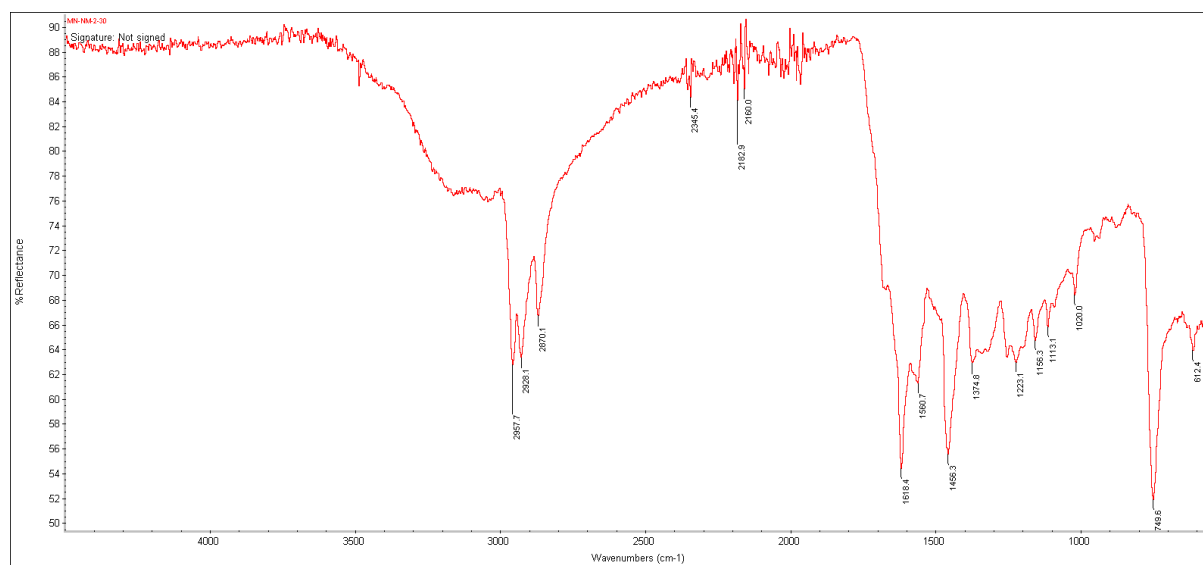
Prilog C5.6. Gore: simulirani ¹H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **C5**; dole: ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) spektar jedinjenja **C5**



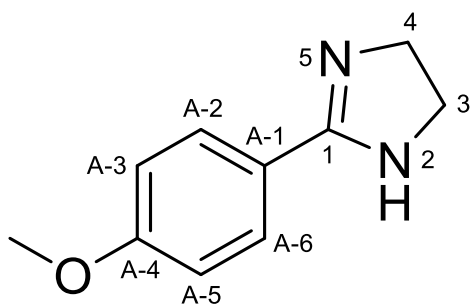
Prilog C5.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆) spekter i odgovarajuća uvećanja jedinjenja C5



Prilog C5.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja C5



Prilog C5.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja C5

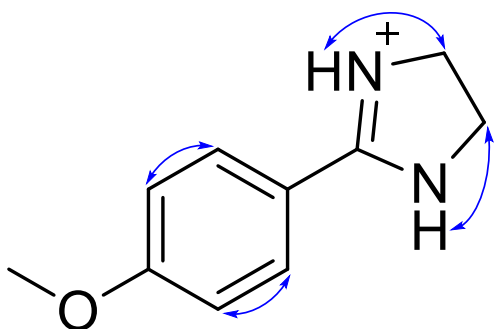


Prilog C6.1. Struktura i numeracija atoma
2-(4-metoksifenil)-4,5-dihidro-1*H*-imidazola (**C6**)

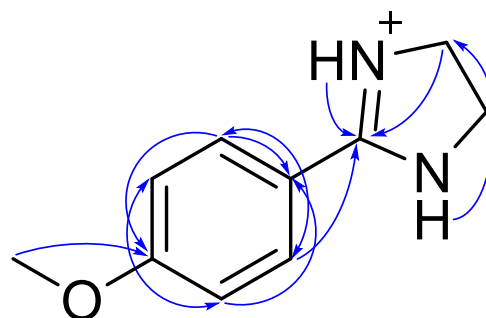
Prilog C6.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **C6** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF₃COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	164,32	/	/
2/5	10,4998 (s, 2 H)	/		
3/4	3,9798 (s, 4 H)	44,23	1	
A-1	/	114,05	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,9601 (m, AABB, 2 H) ^b	130,66	A-1, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	7,2077 (m, AABB, 2 H) ^b	114,83	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6, OMe
A-4	/	164,05	/	/
OMe	3,8804 (s, 3 H)	55,86	A-4	A-3, A-5

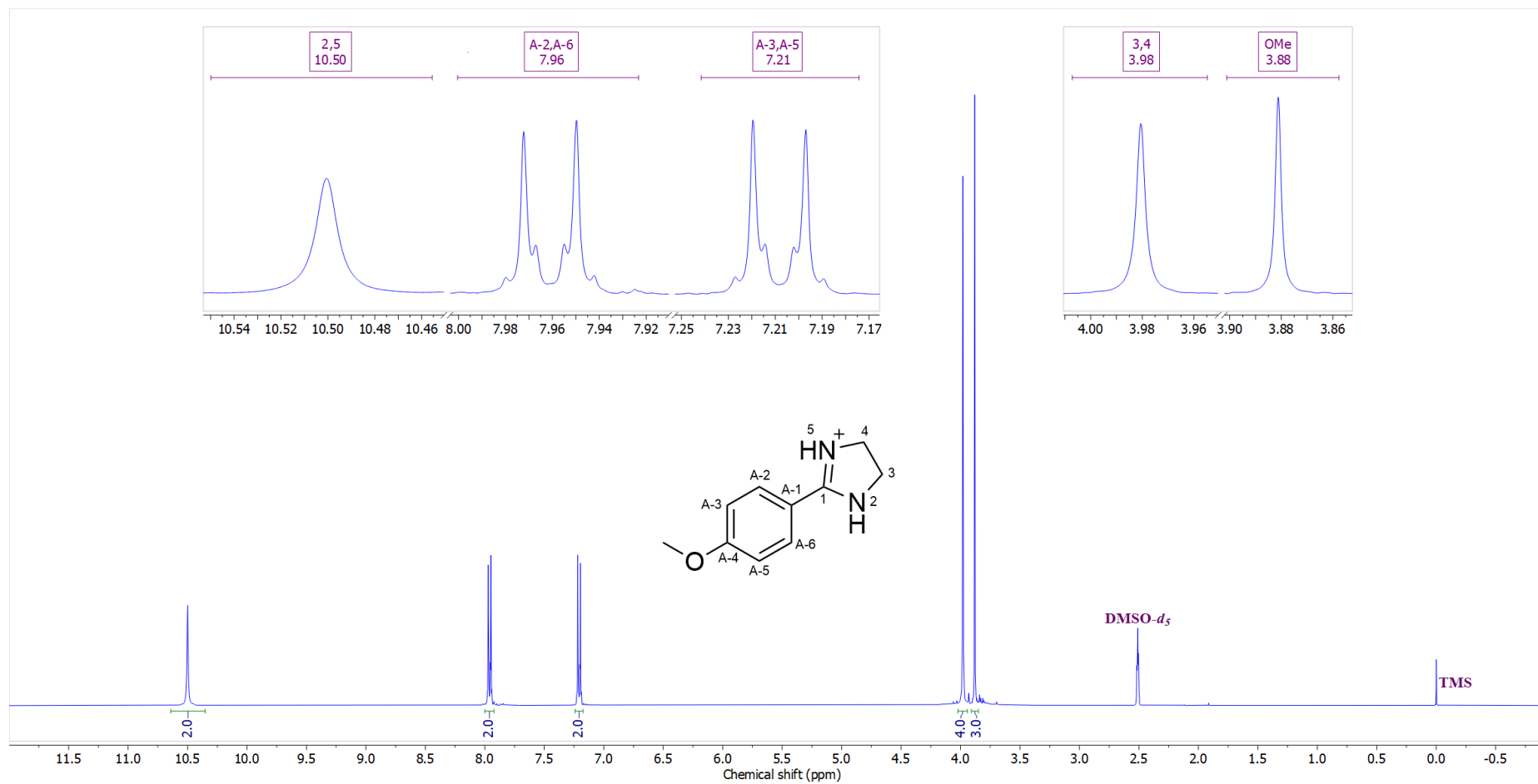
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekupovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b $^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,8, ⁴ $J_{\text{AA'}}$ = 2,7, ⁴ $J_{\text{BB'}}$ = 2,4, ⁵ $J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,3 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



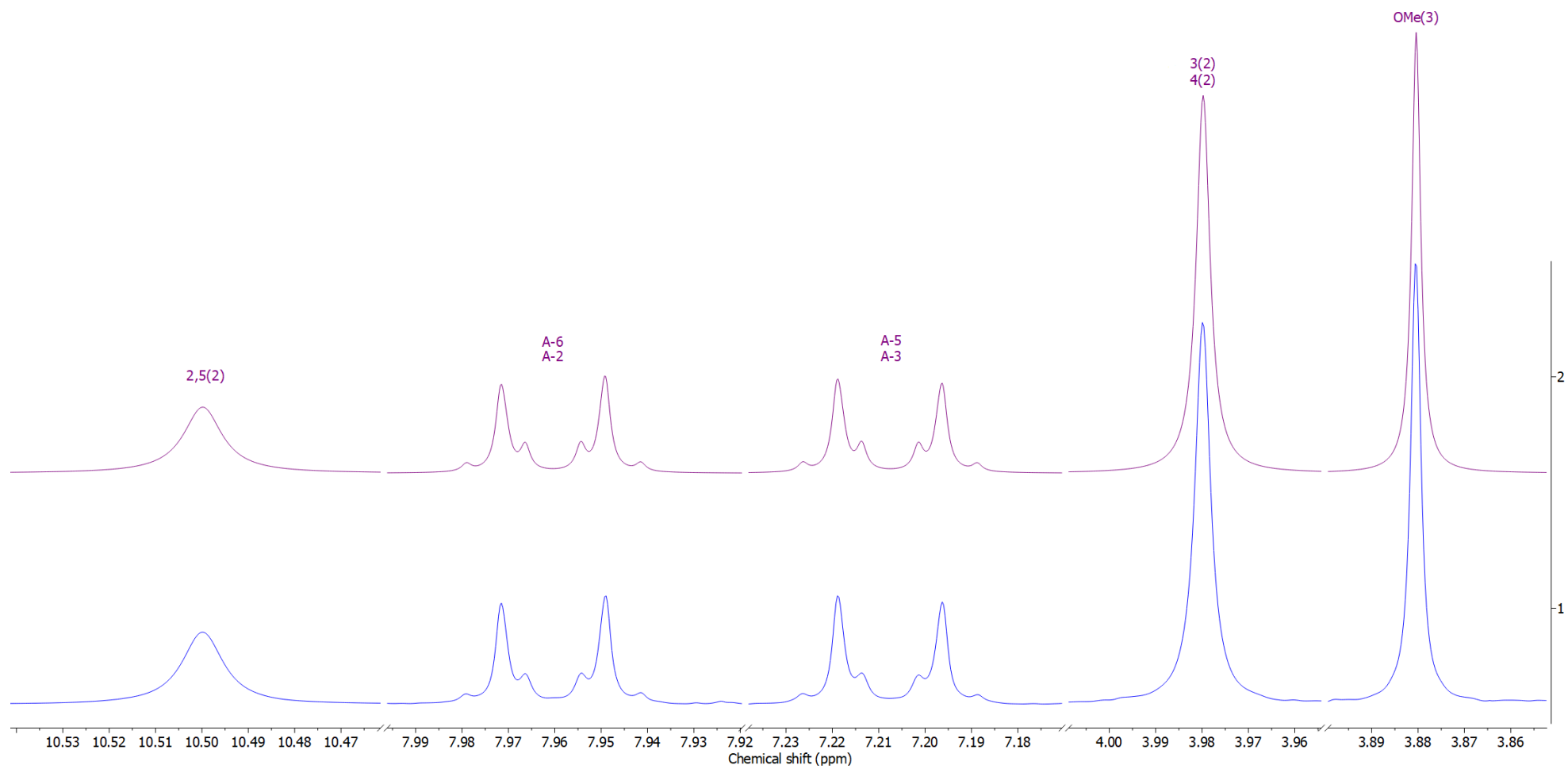
Prilog C6.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **C6**



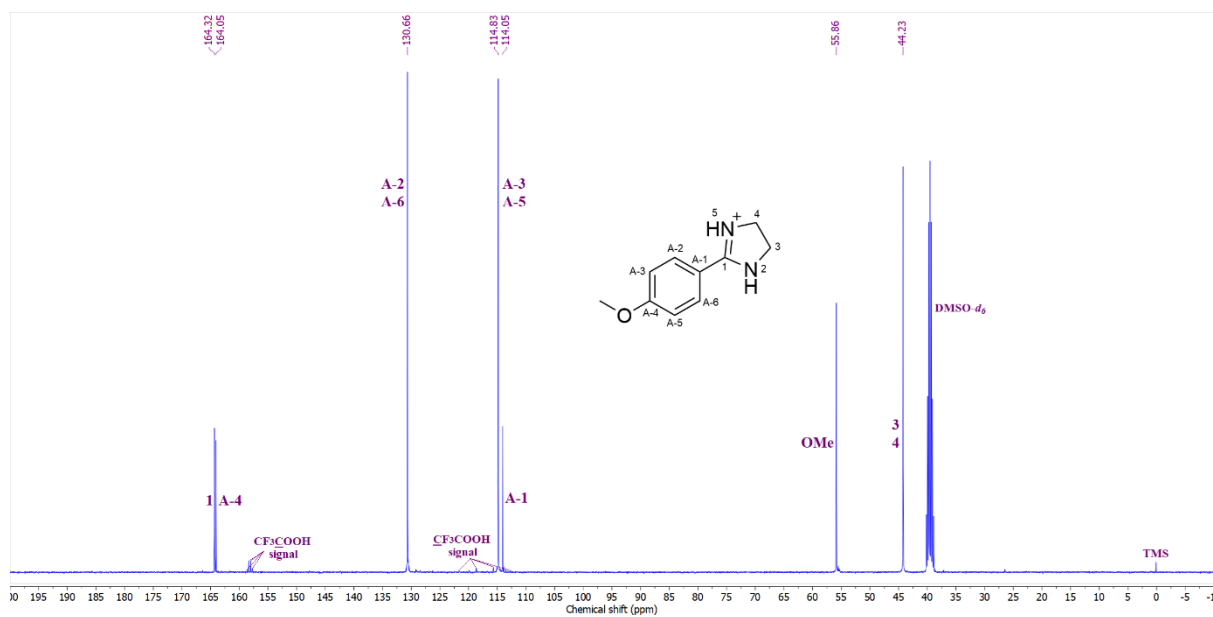
Prilog C6.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje protonovanog jedinjenja **C6**



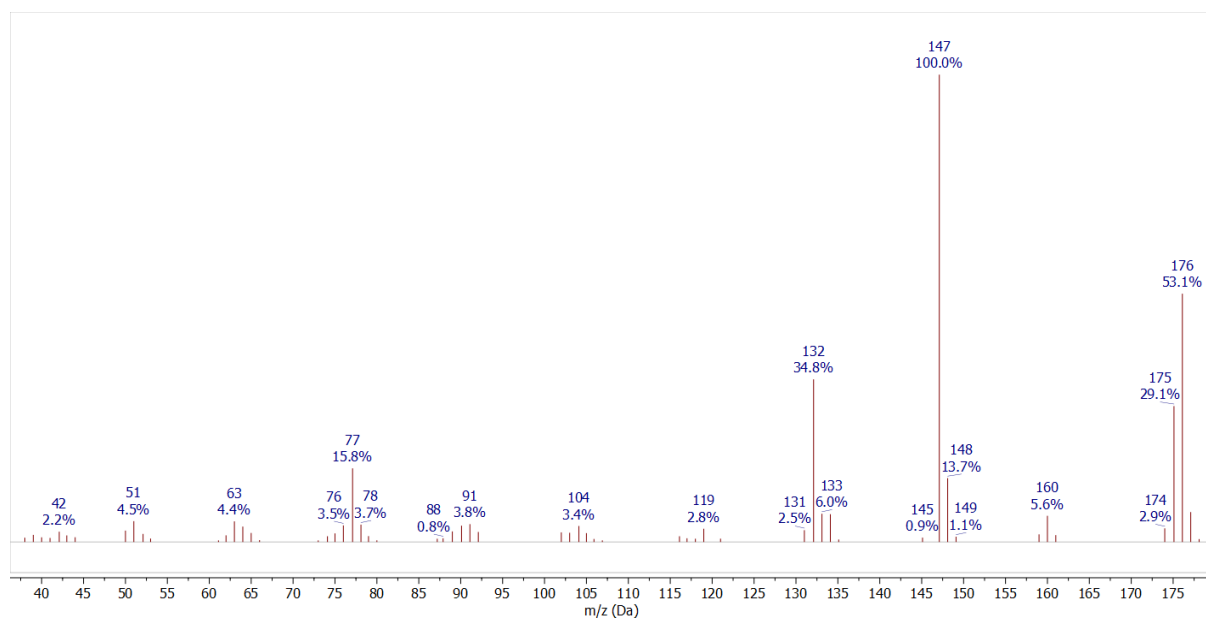
Prilog C6.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja C6



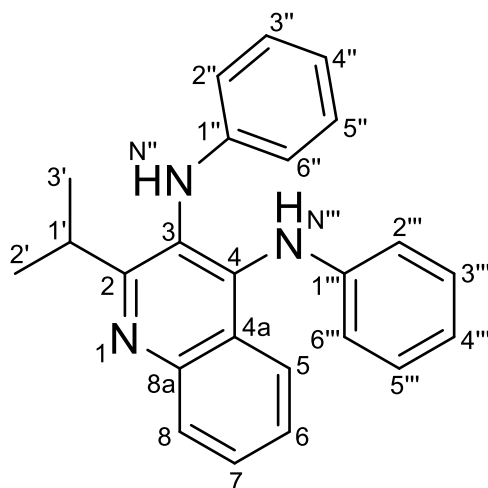
Prilog C6.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **C6**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **C6**



Prilog C6.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja C6



Prilog C6.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja C6

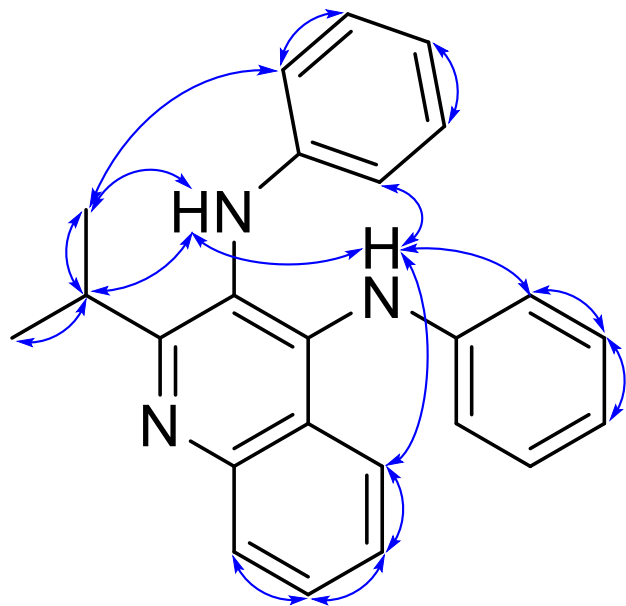


Prilog C7.1. Struktura i numeracija atoma N^3, N^4 -difenil-2-izopropilpiperidin-3,4-diamina (**C7**)

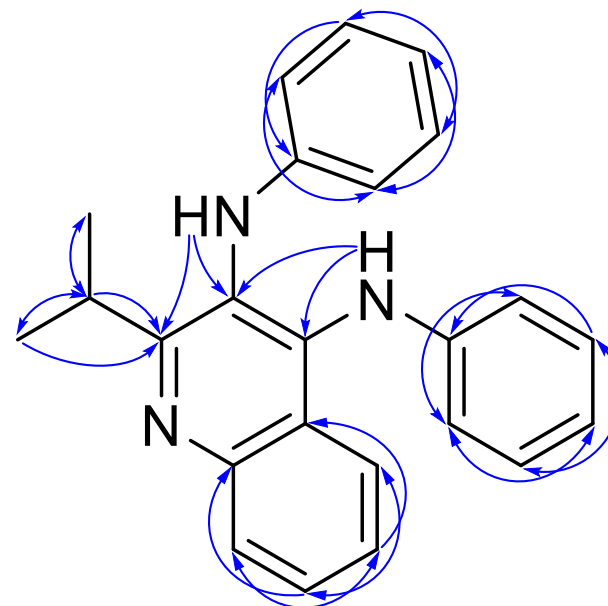
Prilog C7.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **C7** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^d	NOESY ^e
1	/	/	/	/
2	/	166,73	/	/
3	/	123,27	/	/
4	/	141,74	/	/
4a	/	122,19	/	/
5	7,7506 (ddd, $^3J_{5,6} = 8,4$, $^4J_{5,7} = 1,3$, $^5J_{5,8} = 0,5$, 1 H)	124,04	4, 7, 8a	6, N ^{'''} , 2 ^{'''} /6 ^{'''}
6	7,3365 (ddd, $^3J_{5,6} = 8,4$, $^3J_{6,7} = 6,9$, $^4J_{6,8} = 1,2$, 1 H)	124,30	4a, 8	5, 7
7	7,5977 (ddd, $^3J_{7,8} = 8,5$, $^3J_{6,7} = 6,9$, $^4J_{5,7} = 1,3$, 1 H)	128,14	5, 8a	8, 6
8	7,9234 (ddd, $^3J_{7,8} = 8,5$, $^4J_{6,8} = 1,2$, $^5J_{5,8} = 0,5$, 1 H)	129,04	4a, 6	2 ['] /3 ['] , 7
8a	/	146,42	/	/
1'	3,4965 (sept, $^3J_{1',2'/3'} = 6,7$, 1 H)	30,30	2 ['] /3 ['] , 2, 3	2 ['] /3 ['] , N ^{''} , 2 ^{''} /6 ^{''} , 3 ^{''} /5 ^{''}
2 ['] /3 [']	1,2047 (sept, $^3J_{1',2'/3'} = 6,7$, 6 H)	22,04	1', 2	1', 8, N ^{''} , 2 ^{''} /6 ^{''} , 3 ^{''} /5 ^{''}
N ^{''}	7,3242 (broad s, 1 H)	/	/	1', 2 ['] /3 ['] , N ^{'''}
1''	/	146,51	/	/
2 ^{''} /6 ^{''} (CC')	6,3861 (m, AA'BCC', 2 H) ^b	117,48	6 ^{''} /2 ^{''} , 4 ^{''}	1', 2 ['] /3 ['] , N ^{''} , 3 ^{''} /5 ^{''} , N ^{'''}
3 ^{''} /5 ^{''} (AA')	6,9754 (m, AA'BCC', 2 H) ^b	128,62	5 ^{''} /3 ^{''} , 1 ^{''}	1', 2 ['] /3 ['] , 2 ^{''} /6 ^{''} , 4 ^{''}
4 ^{''} (B)	6,5572 (m, AA'BCC', 1 H) ^b	117,25	2 ^{''} /6 ^{''}	3 ^{''} /5 ^{''}
N ^{'''}	8,0568 (broad s, 1 H)	/	/	5, N ^{''} , 2 ^{''} /6 ^{''} , 2 ^{'''} /6 ^{'''}
1 ^{'''}	/	144,10	/	/
2 ^{'''} /6 ^{'''} (GG')	6,6660 (m, EE'FGG', 2 H) ^c	113,10	6 ^{'''} /2 ^{'''} , 4 ^{'''}	5, N ^{''} , 3 ^{'''} /5 ^{'''}
3 ^{'''} /5 ^{'''} (EE')	7,0736 (m, EE'FGG', 2 H) ^c	128,41	5 ^{'''} /3 ^{'''} , 1 ^{'''}	2 ^{''} /6 ^{''} , 4 ^{''}
4 ^{'''} (F)	6,7784 (m, EE'FGG', 1 H) ^c	120,10	2 ^{'''} /6 ^{'''}	3 ^{'''} /5 ^{'''}

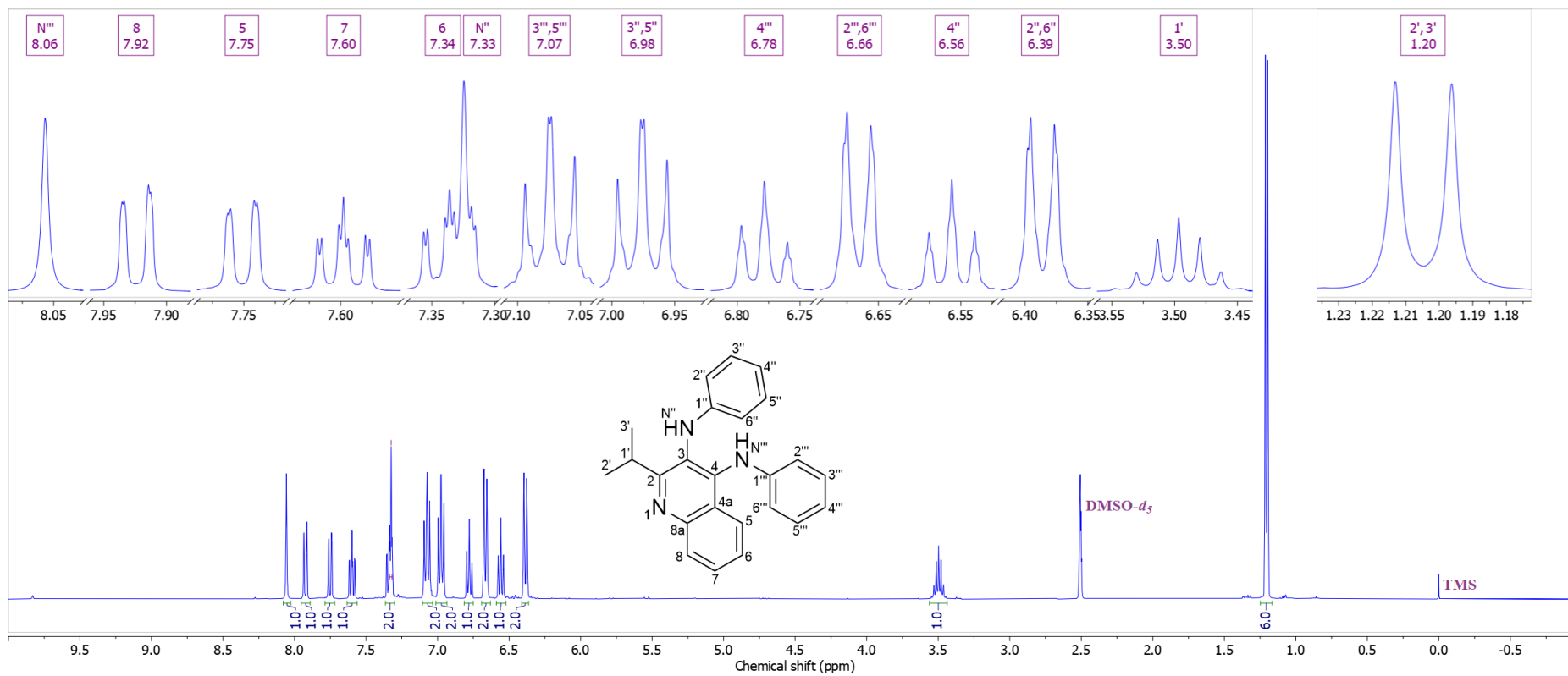
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{AC/A'C} = 8,7$, $^3J_{AB/A'B} = 7,4$, $^4J_{CC'} = 2,0$, $^4J_{AA'} = 1,8$, $^4J_{BC/BC'} = 1,0$, $^5J_{A'C/A'C'} = 0,4$ Hz). ^c($^3J_{EG/E'G'} = 8,4$, $^3J_{EF/E'F'} = 7,4$, $^4J_{GG'} = ^4J_{EE'} = 2,0$, $^4J_{FG/FG'} = 1,0$, $^5J_{E'G'/EG'} = 0,4$ Hz) ^dgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^eInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



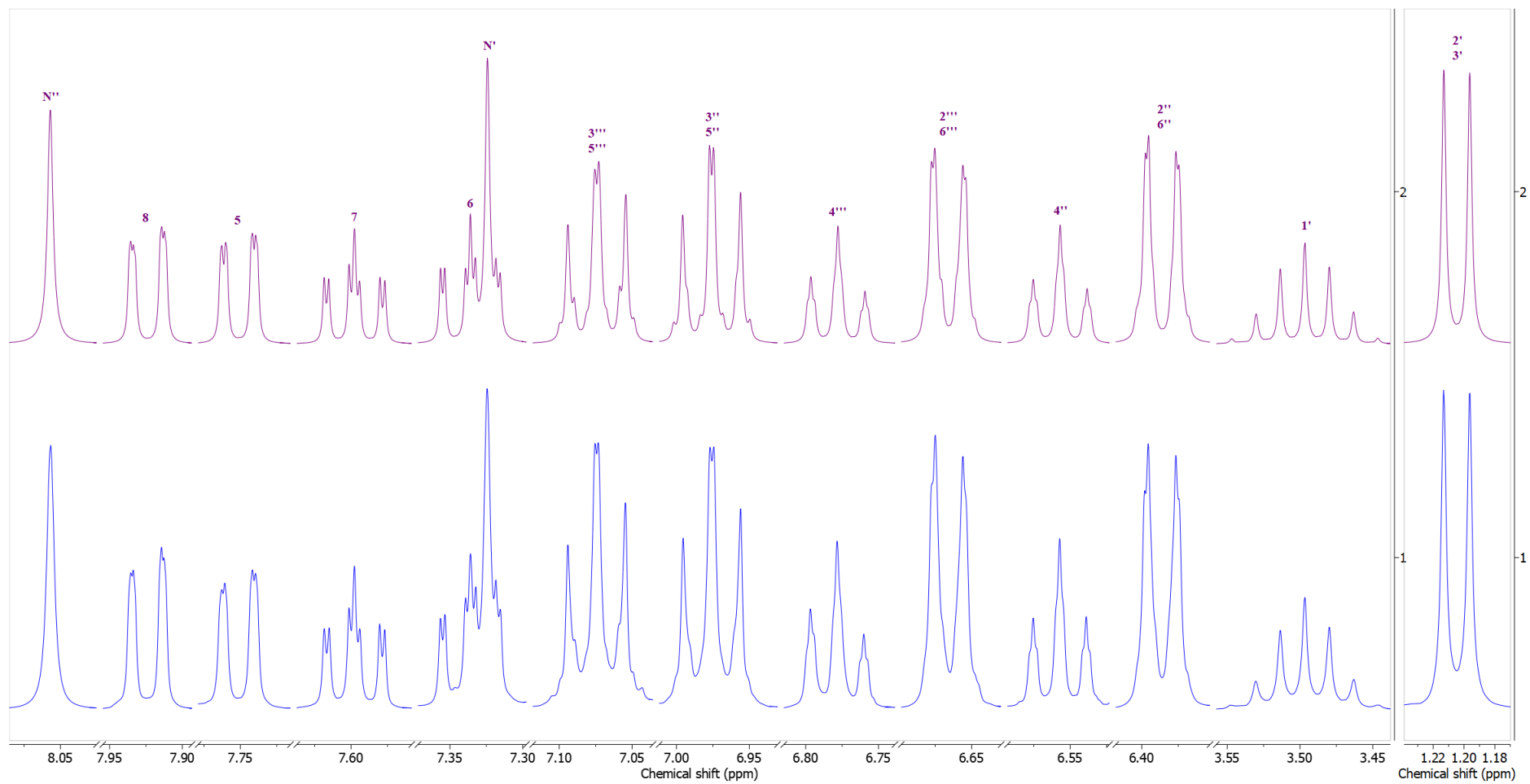
Prilog C7.3. Ključne NOESY interakcije za struktarno određivanje jedinjenja C7



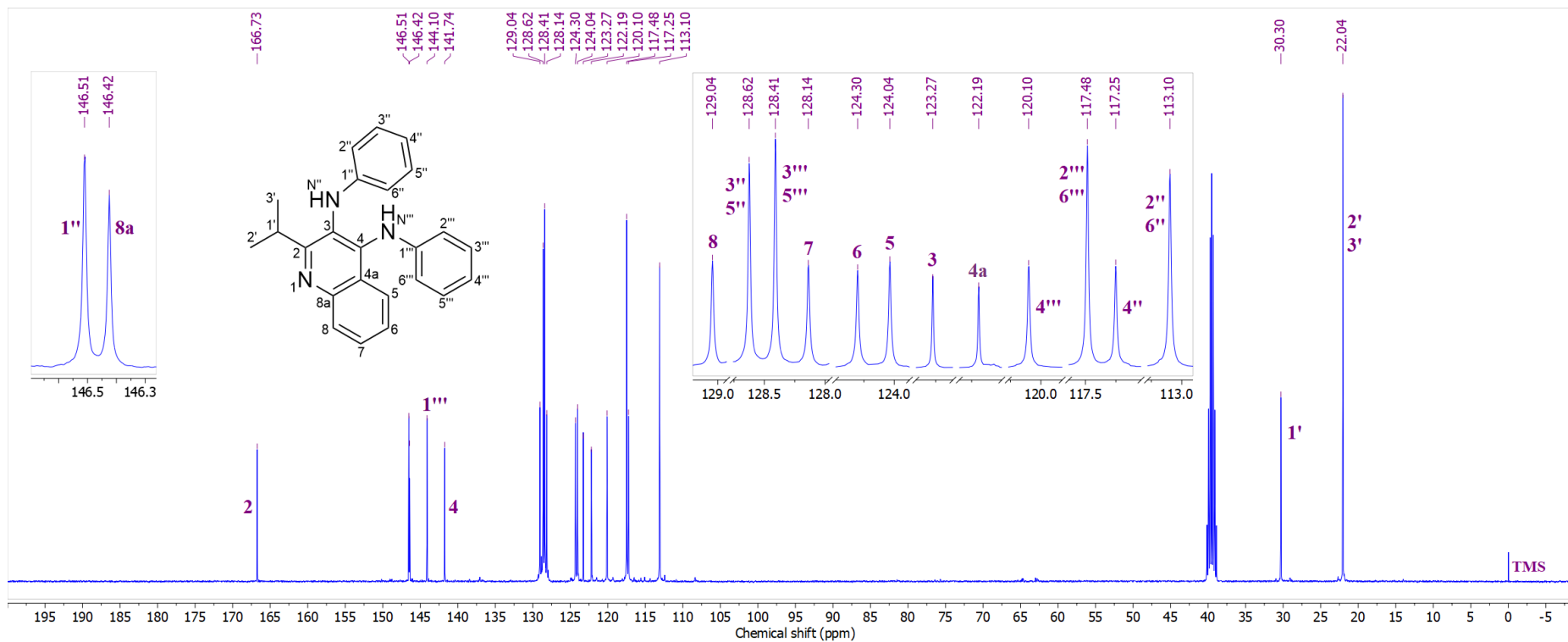
Prilog C7.4. Ključne HMBC interakcije za struktarno određivanje jedinjenja C7



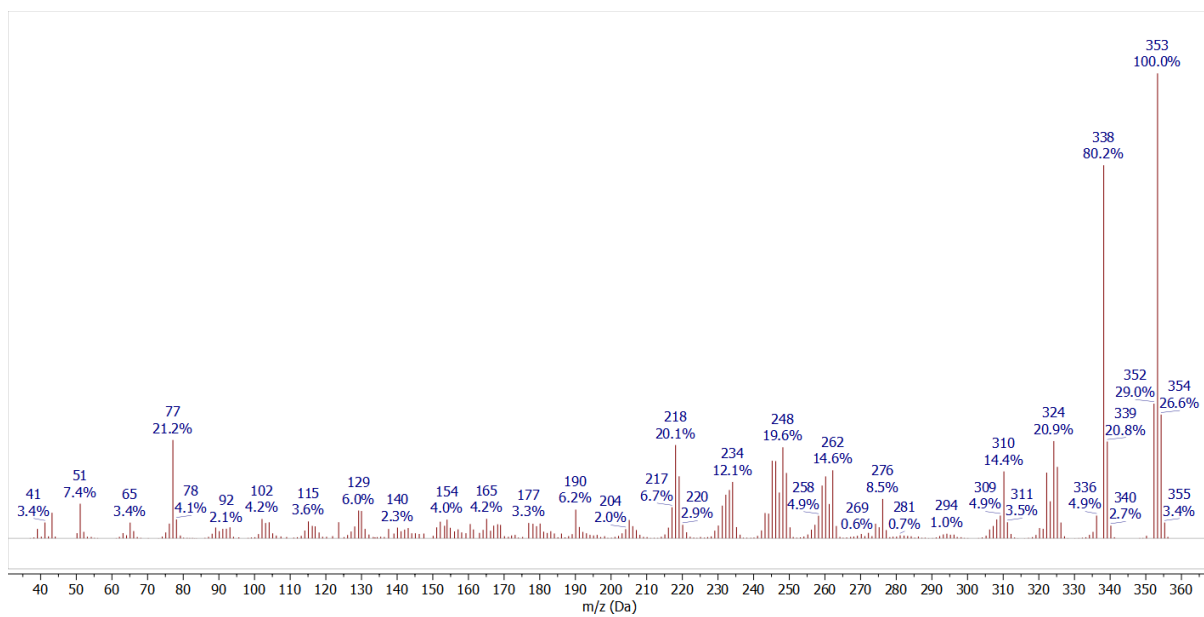
Prilog C7.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja C7



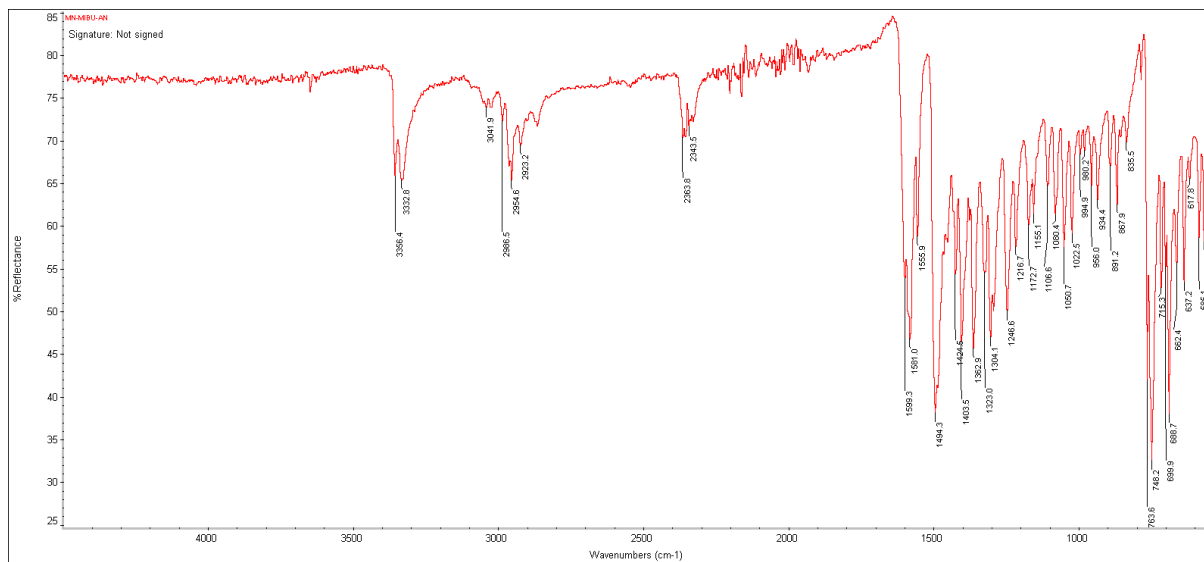
Prilog C7.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **C7**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **C7**



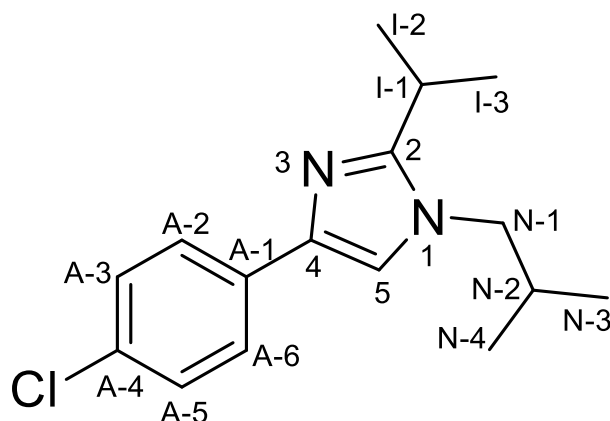
Prilog C7.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, DMSO- d_6) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja C7



Prilog C7.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja C7



Prilog C7.9. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja C7

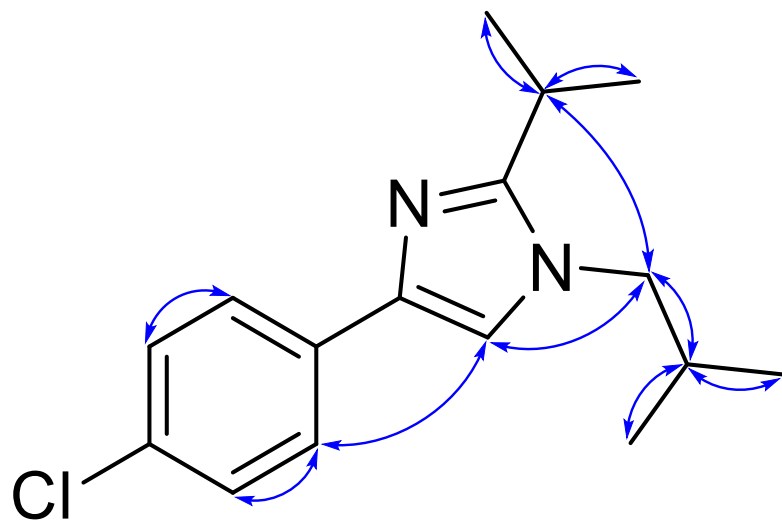


Prilog IM1.1. Struktura i numeracija atoma
4-(4-hlorfenil)-1-izobutil-2-izopropil-1*H*-imidazola (**IM1**)

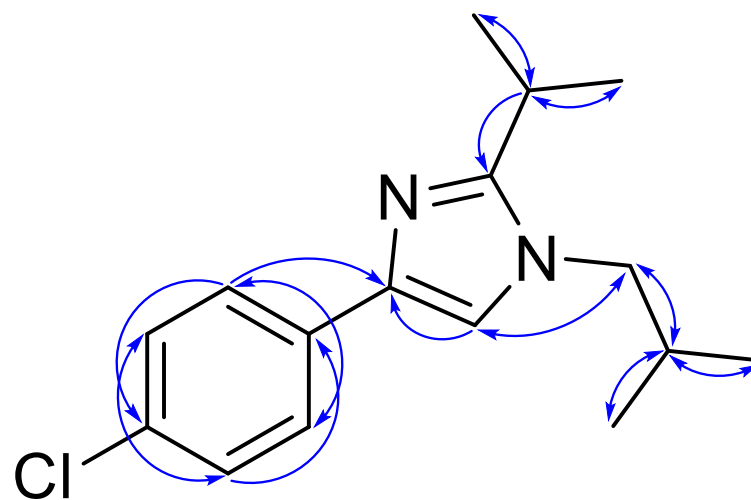
Prilog IM1.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **IM1** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	/	/	/
2	/	153,14	/	/
3	/	/	/	/
4	/	137,04	/	/
5	7,5375 (s, 1 H)	116,30	2, 4, N-1	N-1, N-2, N-3/N-4
A-1	/	133,81	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,7404 (m, AA'BB', 2 H) ^b	125,63	4, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	7,3657 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,32	A-1, A-5/A-3	A-2/A-6
A-4	/	129,94	/	/
I-1	3,0559 (qq, $^3J_{\text{I-1,I-2/I-3}} = 6,7$, 1 H)	24,97	2, I-2, I-3	I-2/I-3, N-1, N-2, N-3/N-4
I-2/I-3	1,2426 (d, $^3J_{\text{I-1,I-2/I-3}} = 6,7$, 6 H)	22,11	2, I-1, I-3/I-2	I-1, N-1, N-2
N-1	3,7204 (d, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,2$, 2 H)	51,97	2, 5, N-2, N-3/N-4	5, I-1, I-2/I-3, N-2, N-3/N-4
N-2	2,0130 (tqq, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{N-2,N-3/N-4}} = 6,7$, 1 H)	29,46	N-1, N-3/N-4	5, I-1, I-2/I-3, N-1, N-3/N-4
N-3/N-4	0,8808 (dq, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{N-2,N-3/N-4}} = 6,7$, 6 H)	19,57	N-1, N-2, N-4/N-3	5, I-1, N-1, N-2

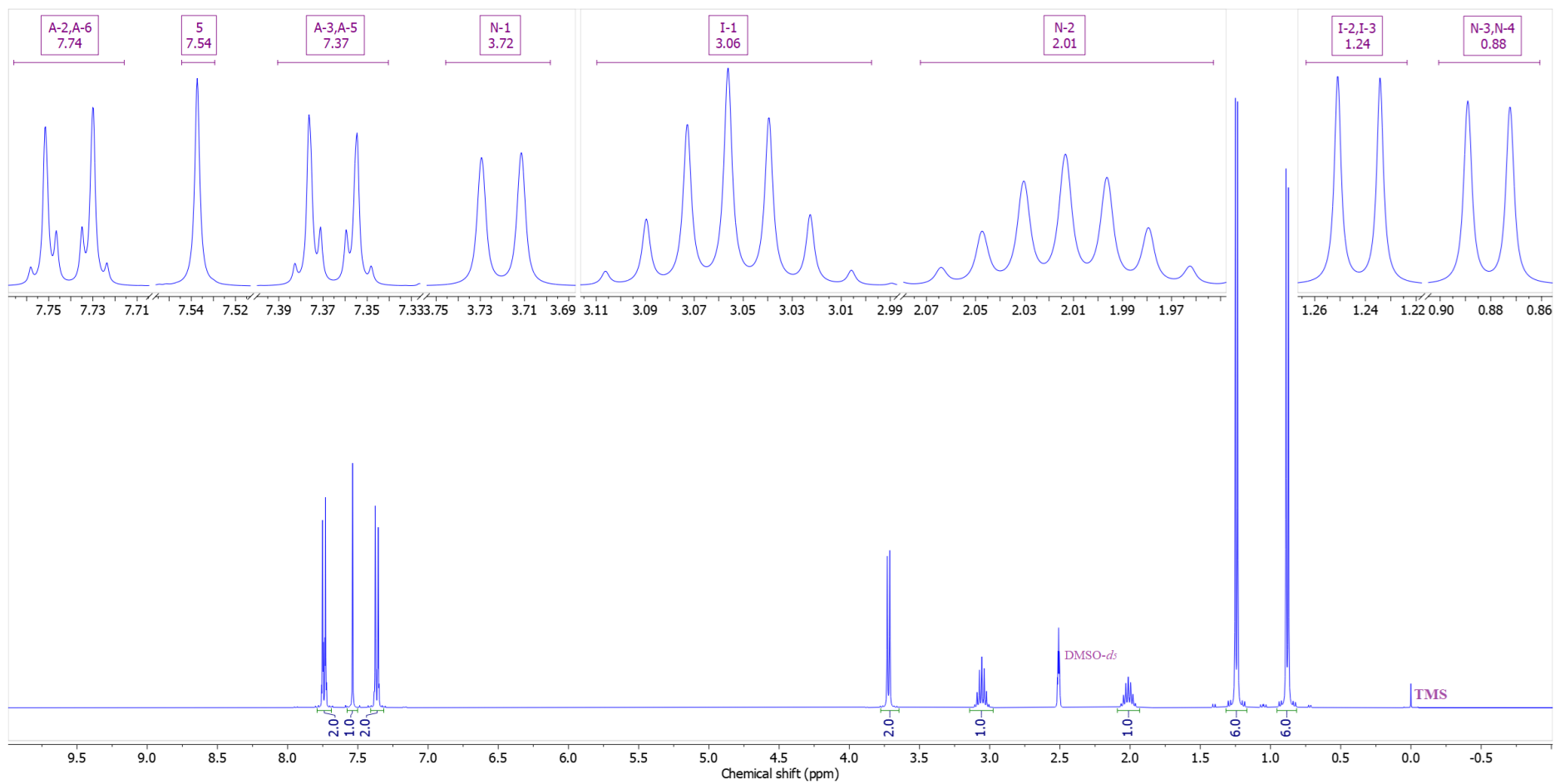
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,4, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,3, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



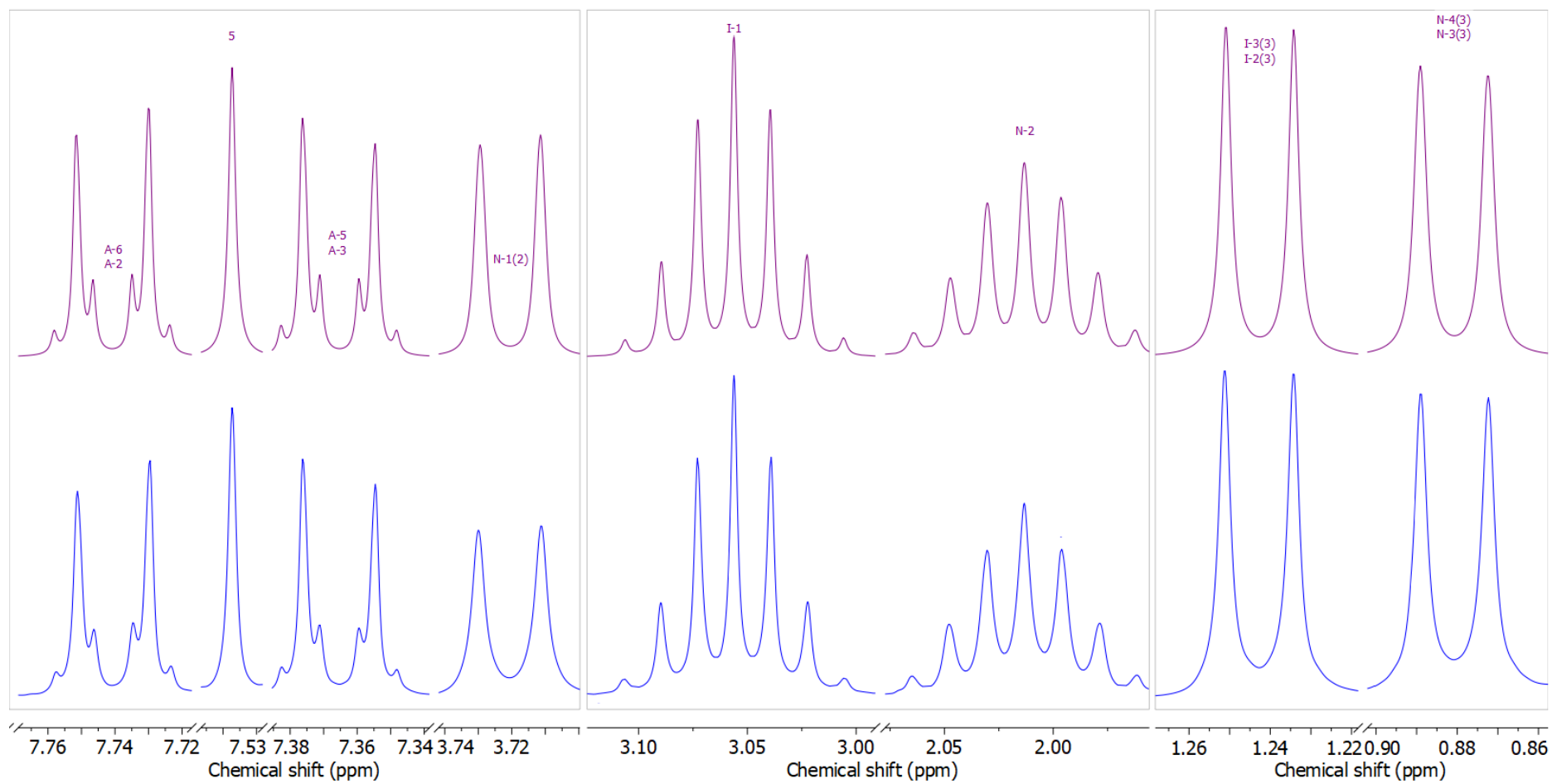
Prilog IM1.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **IM1**



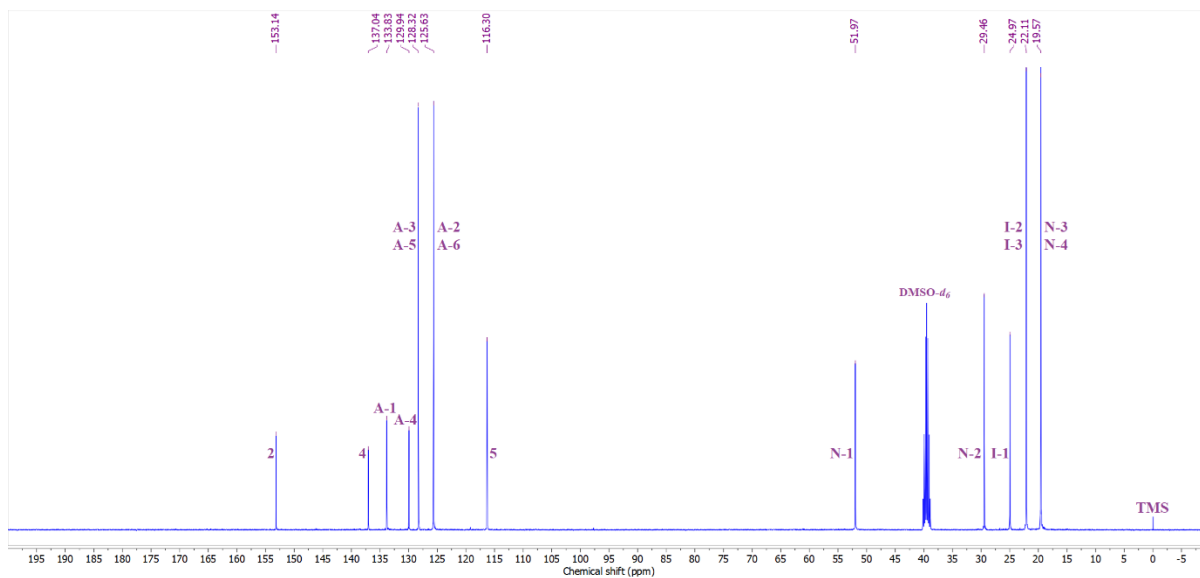
Prilog IM1.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **IM1**



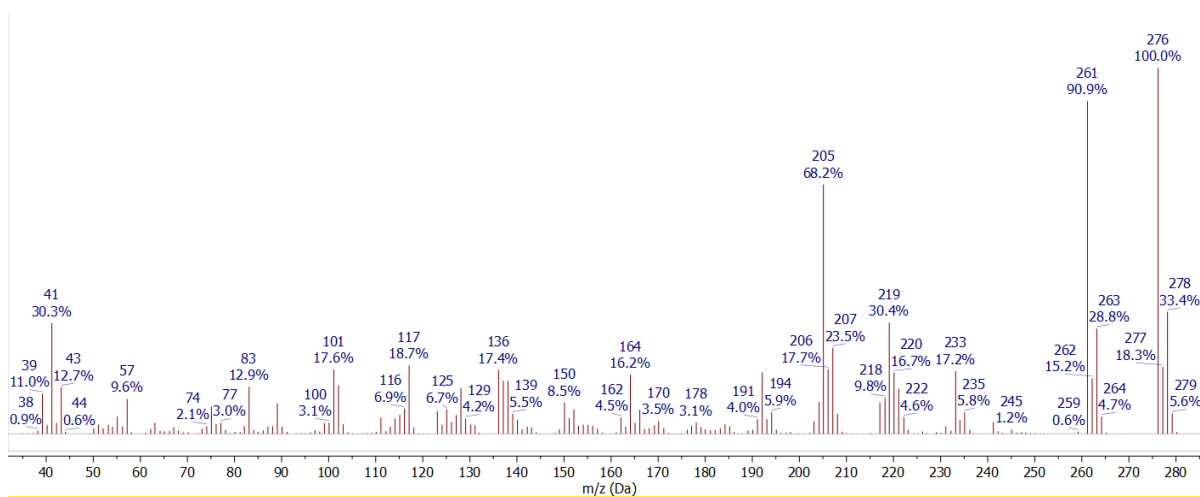
Prilog IM1.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **IM1**



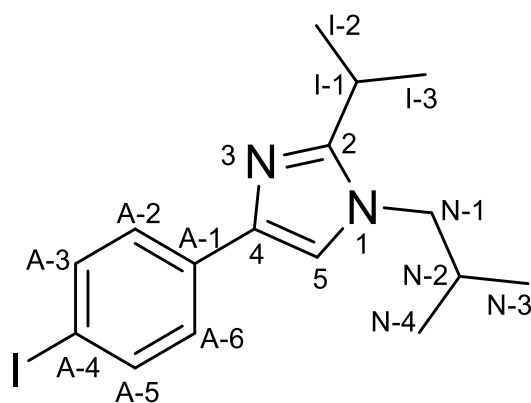
Prilog IM1.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **IM1**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **IM1**



Prilog IM1.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **IM1**



Prilog IM1.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **IM1**

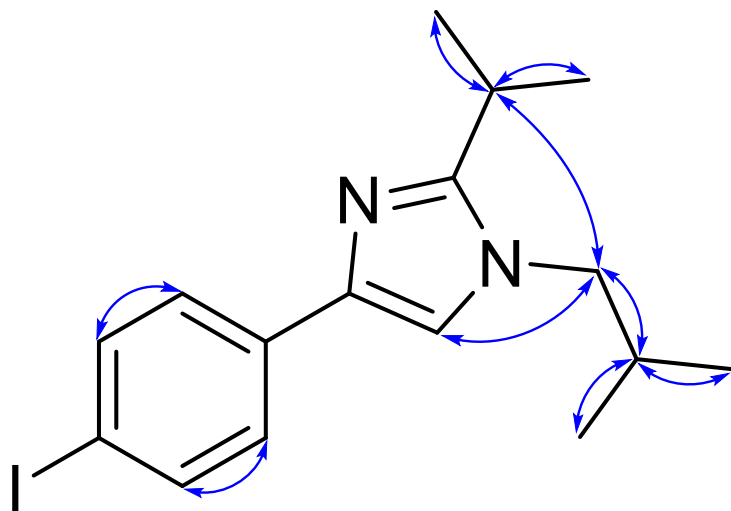


Prilog IM2.1. Struktura i numeracija atoma
1-izobutil-2-izopropil-4-(4-jodfenil)-1*H*-imidazola (**IM2**)

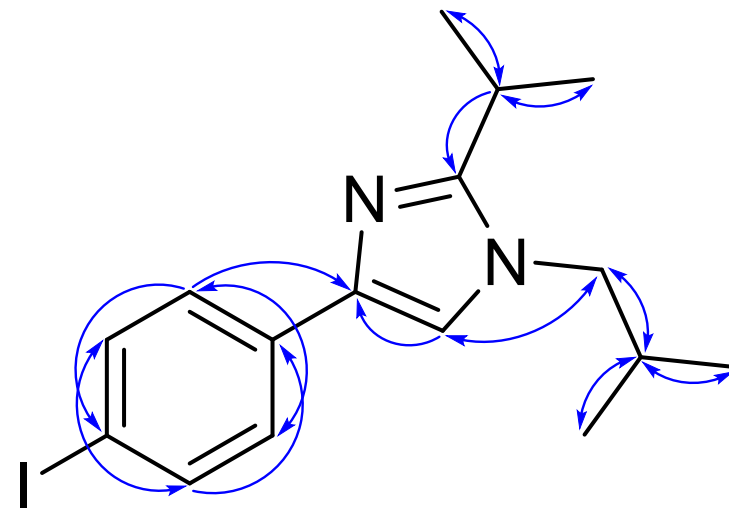
Prilog IM2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **IM2** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	/	/	/
2	/	153,16	/	/
3	/	/	/	/
4	/	137,16	/	/
5	7,5499 (s, 1 H)	116,41	2, 4, N-1	N-1, N-2, N-3/N-4
A-1	/	134,51	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,5357 (m, AA'BB', 2 H) ^b	126,61	4, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	7,6615 (m, AA'BB', 2 H) ^b	137,04	A-1, A-5/A-3, A-4	A-2/A-6
A-4	/	90,84	/	/
I-1	3,0547 (qq, $^3J_{\text{I-1,I-2/I-3}} = 6,7$, 1 H)	24,98	2, I-2, I-3	I-2/I-3, N-1, N-2, N-3/N-4
I-2/I-3	1,2351 (d, $^3J_{\text{I-1,I-2/I-3}} = 6,7$, 6 H)	22,15	2, I-1, I-3/I-2	I-1, N-1, N-2
N-1	3,7177 (d, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,2$, 2 H)	51,99	2, 5, N-2, N-3/N-4	5, I-1, I-2/I-3, N-2, N-3/N-4
N-2	2,0084 (tqq, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,2$, $^3J_{\text{N-2,N-3/N-4}} = 6,7$, 1 H)	29,47	N-1, N-3/N-4	5, I-1, I-2/I-3, N-1, N-3/N-4
N-3/N-4	0,8772 (d, $^3J_{\text{N-2,N-3/N-4}} = 6,7$, 6 H)	19,60	N-1, N-2, N-4/N-3	5, I-1, N-1, N-2

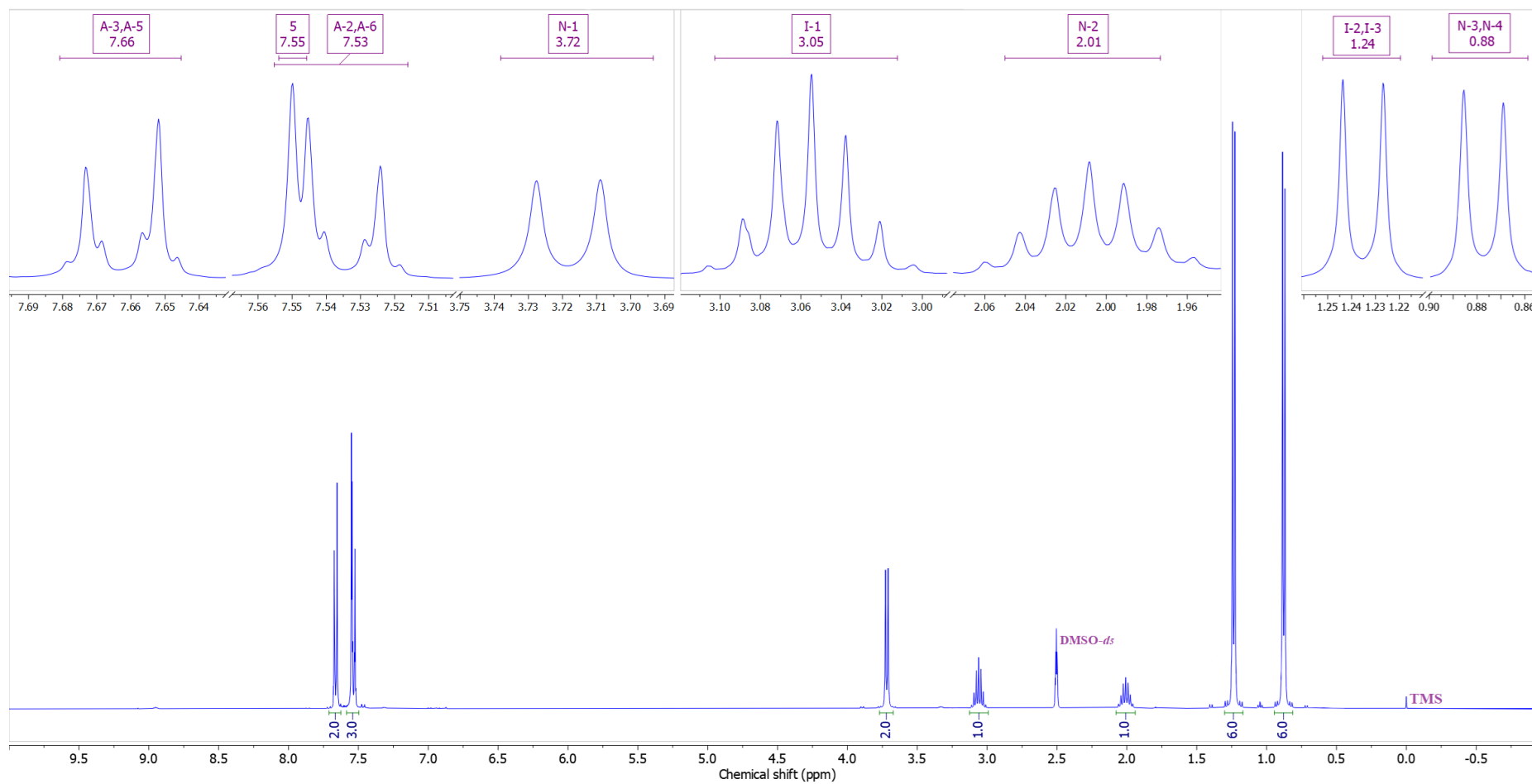
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,1, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,0, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



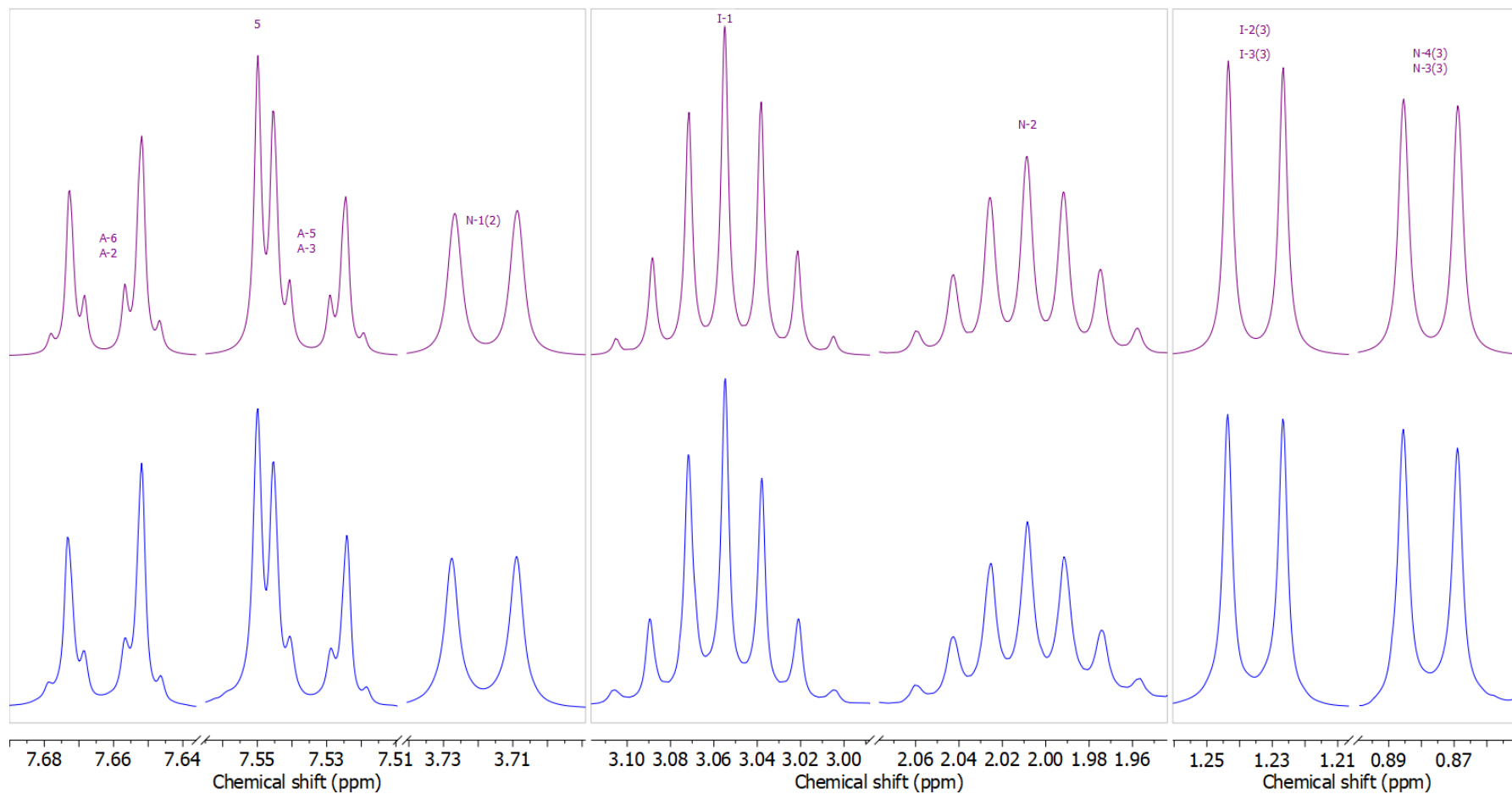
Prilog IM2.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **IM2**



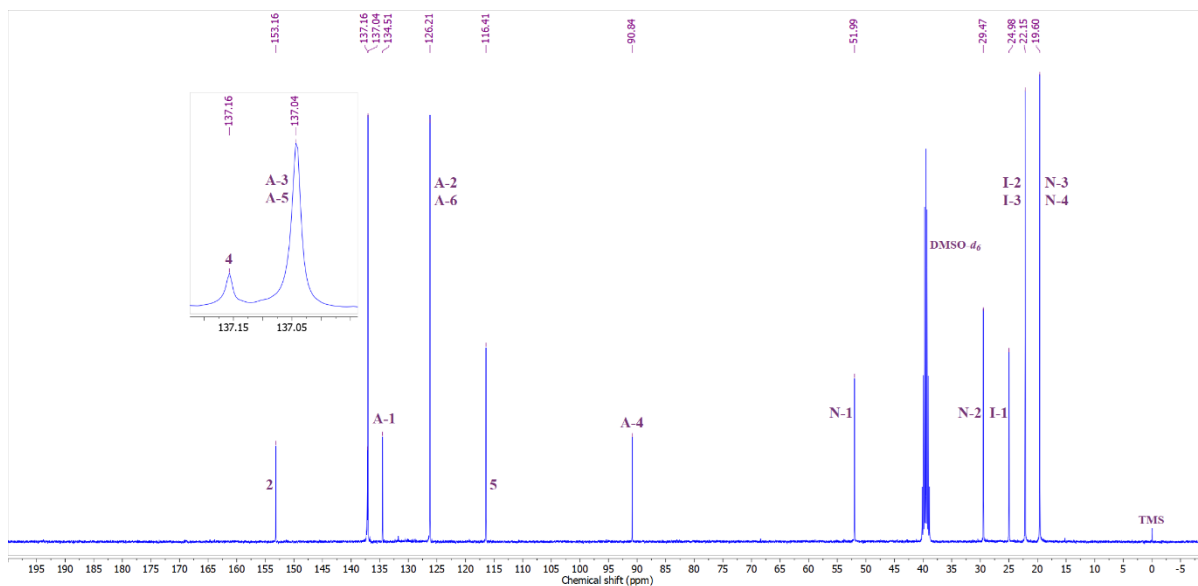
Prilog IM2.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **IM2**



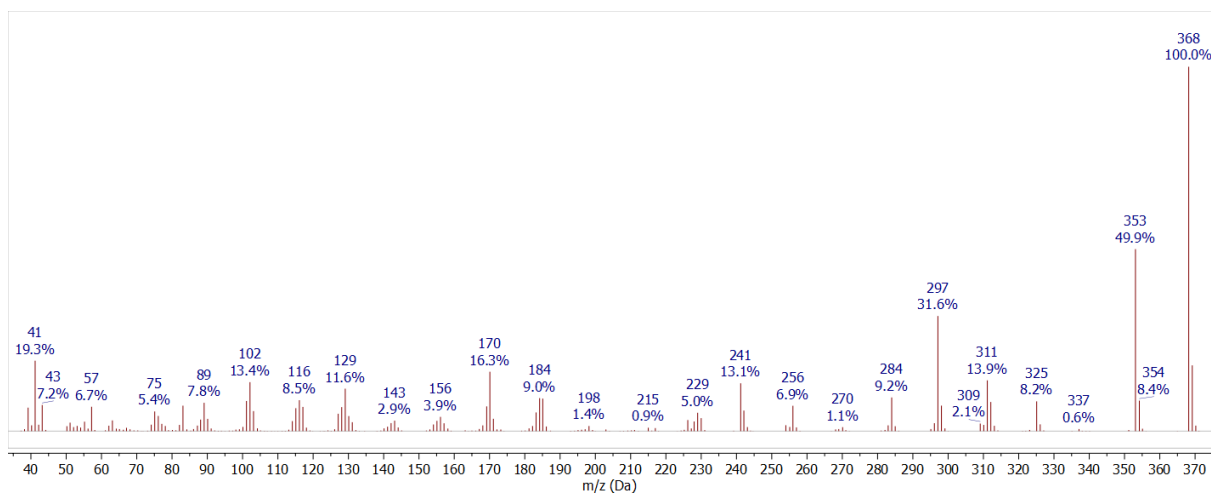
Prilog IM2.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **IM2**



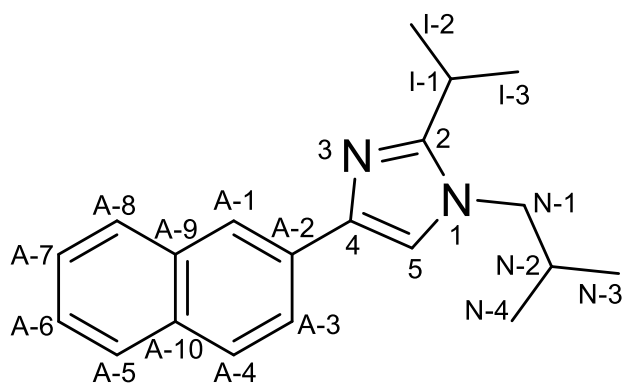
Prilog IM2.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **IM2**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **IM2**



Prilog IM2.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **IM2**



Prilog IM2.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **IM2**

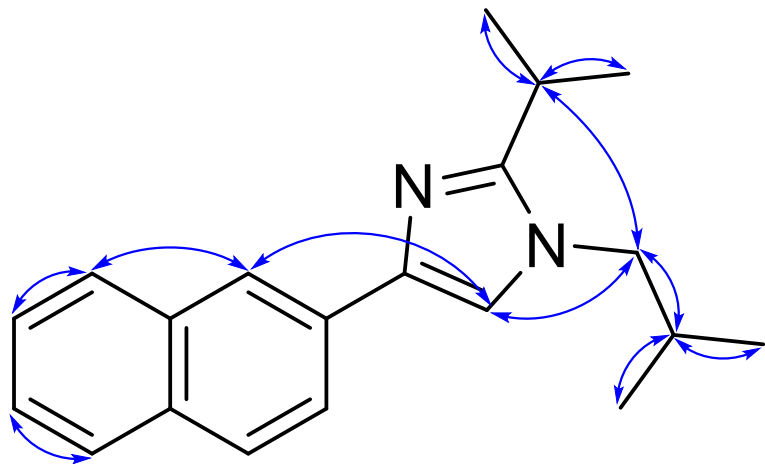


Prilog IM3.1. Struktura i numeracija atoma
1-izobutil-2-izopropil-4-(naftalen-2-il)-1*H*-imidazola (**IM3**)

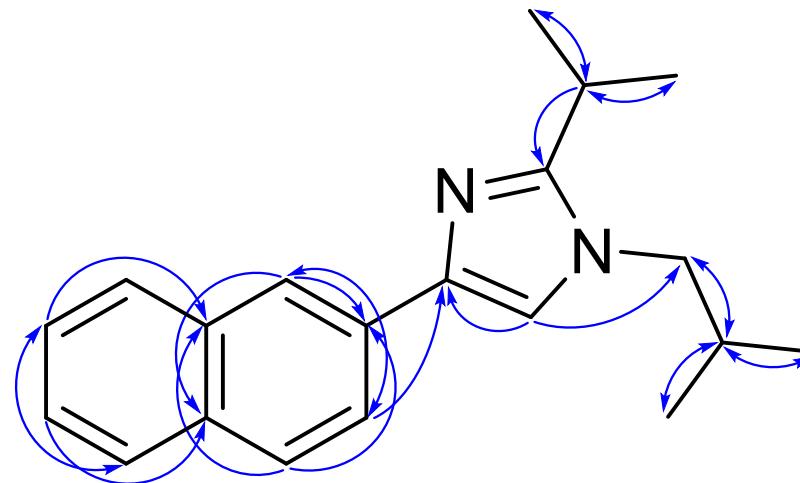
Prilog IM3.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **IM3** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	/	/	/
2	/	153,23	/	/
3	/	/	/	/
4	/	138,15	/	/
5	7,6334 (s, 1 H)	116,59	2, 4	A-1, N-1, N-2, N-3/N-4
A-1	8,2453 (dddd, $^4J_{\text{A-1,A-3}} = 1,7$, $^5J_{\text{A-1,A-4}} = ^5J_{\text{A-1,A-5}} = ^4J_{\text{A-1,A-8}} = 0,4$, 1 H)	121,26	A-2, A-3, A-4, A-8, A-10	5, A-8
A-2	/	132,44	/	/
A-3	7,8993 (dd, $^3J_{\text{A-3,4}} = 8,6$, $^4J_{\text{A-1,A-3}} = 1,7$, 1 H)	123,59	4, A-1, A-10	/
A-4	7,8593 (dddd, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 8,6$, $^5J_{\text{A-1,A-4}} = ^4J_{\text{A-4,A-5}} = ^5J_{\text{A-4,A-8}} = 0,4$, 1 H)	127,66	A-2, A-5, A-9	/
A-5	7,8458 (dddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 8,2$, $^4J_{\text{A-5,A-7}} = 1,2$, $^5J_{\text{A-5,A-8}} = 0,5$, $^5J_{\text{A-1,A-5}} = ^4J_{\text{A-4,A-5}} = 0,4$, 1 H)	127,53	A-4, A-7, A-9	A-6
A-6	7,4141 (ddd, $^3J_{\text{A-5,A-6}} = 8,2$, $^3J_{\text{A-6,A-7}} = 6,9$, $^4J_{\text{A-6,A-8}} = 1,2$, 1 H)	124,96	A-5, A-8, A-10	A-5
A-7	7,4658 (ddd, $^3J_{\text{A-7,A-8}} = 8,2$, $^3J_{\text{A-6,A-7}} = 6,9$, $^4J_{\text{A-5,A-7}} = 1,2$, 1 H)	126,12	A-5, A-9	A-8
A-8	7,9082 (dddd, $^3J_{\text{A-7,A-8}} = 8,2$, $^4J_{\text{A-6,A-8}} = 1,2$, $^5J_{\text{A-5,A-8}} = 0,5$, $^4J_{\text{A-1,A-8}} = ^5J_{\text{A-1,A-8}} = 0,4$, 1 H)	127,78	A-1, A-6, A-10	A-1, A-7
A-9	/	133,46	/	/
A-10	/	131,76	/	/
I-1	3,0916 (qq, $^3J_{\text{I-1,I-2/I-3}} = 6,8$, 1 H)	25,04	2, I-2/I-3	I-2/I-3, N-1, N-2, N-3/N-4
I-2/I-3	1,2902 (d, $^3J_{\text{I-1,I-2/I-3}} = 6,8$, 6 H)	22,19	2, I-1, I-3/I-2	I-1, N-1
N-1	3,7532 (d, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,5$, 2 H)	52,01	2, 5, N-2, N-3/N-4	5, I-1, I-2/I-3, N-2, N-3/N-4
N-2	2,0506 (ttt, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,5$, $^3J_{\text{N-2,N-3/N-4}} = 6,7$, 1 H)	29,50	N-1, N-3/N-4	5, I-1, N-1, N-3/N-4
N-3/N-4	0,9053 (d, $^3J_{\text{N-2,N-3/N-4}} = 6,7$, 6 H)	19,62	N-1, N-2, N-4/N-3	5, I-1, N-1, N-2

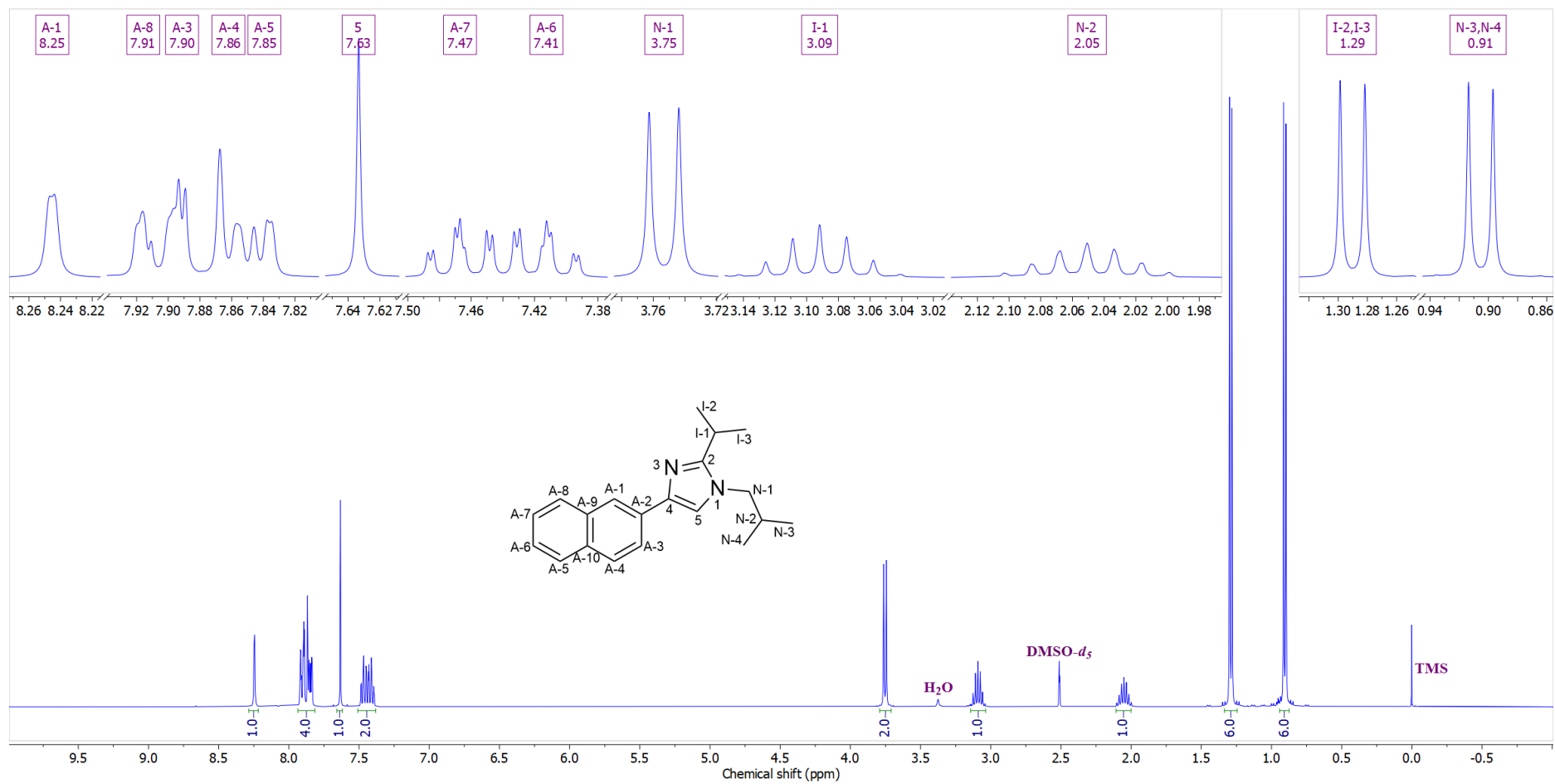
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



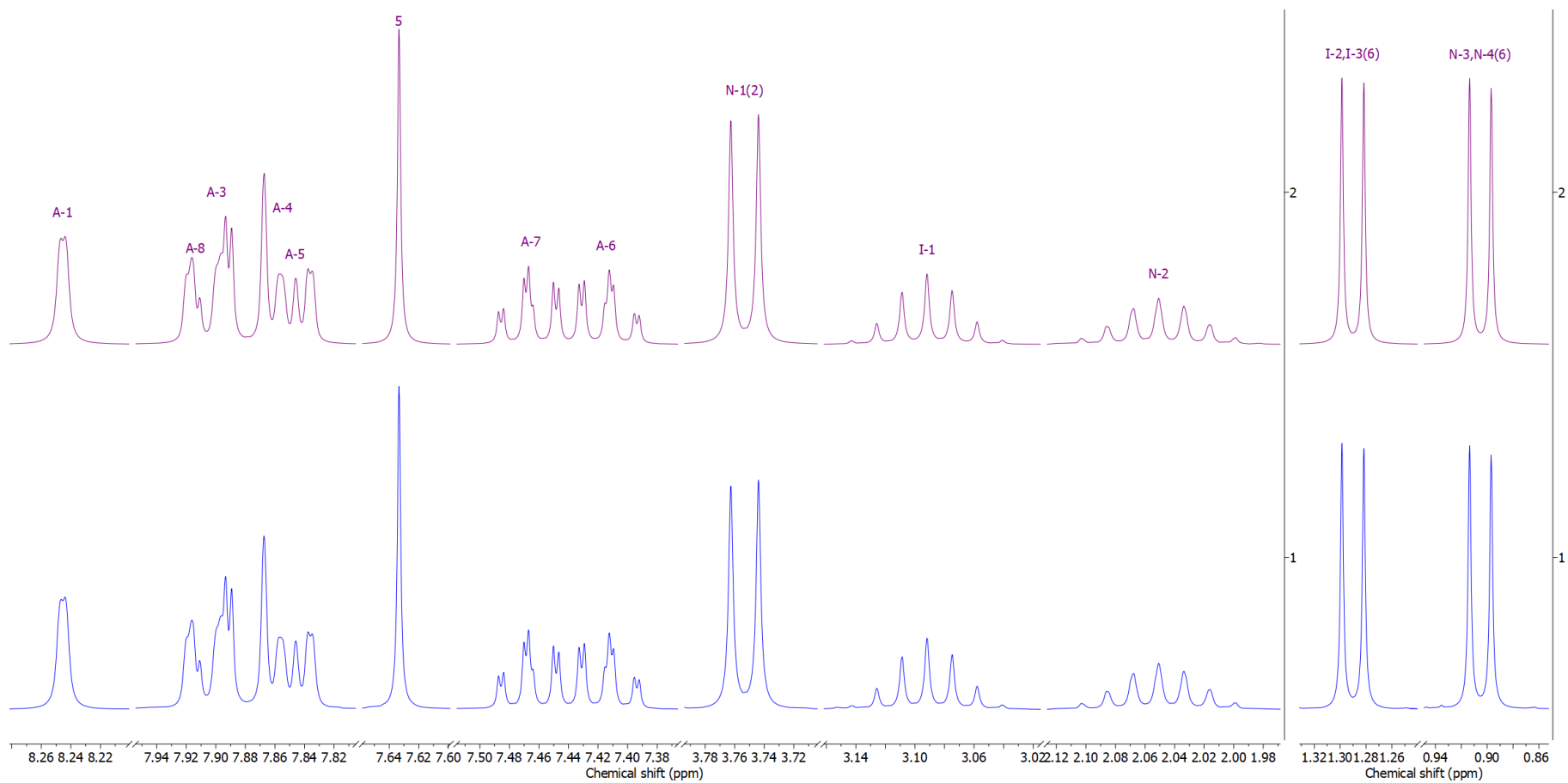
Prilog IM3.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **IM3**



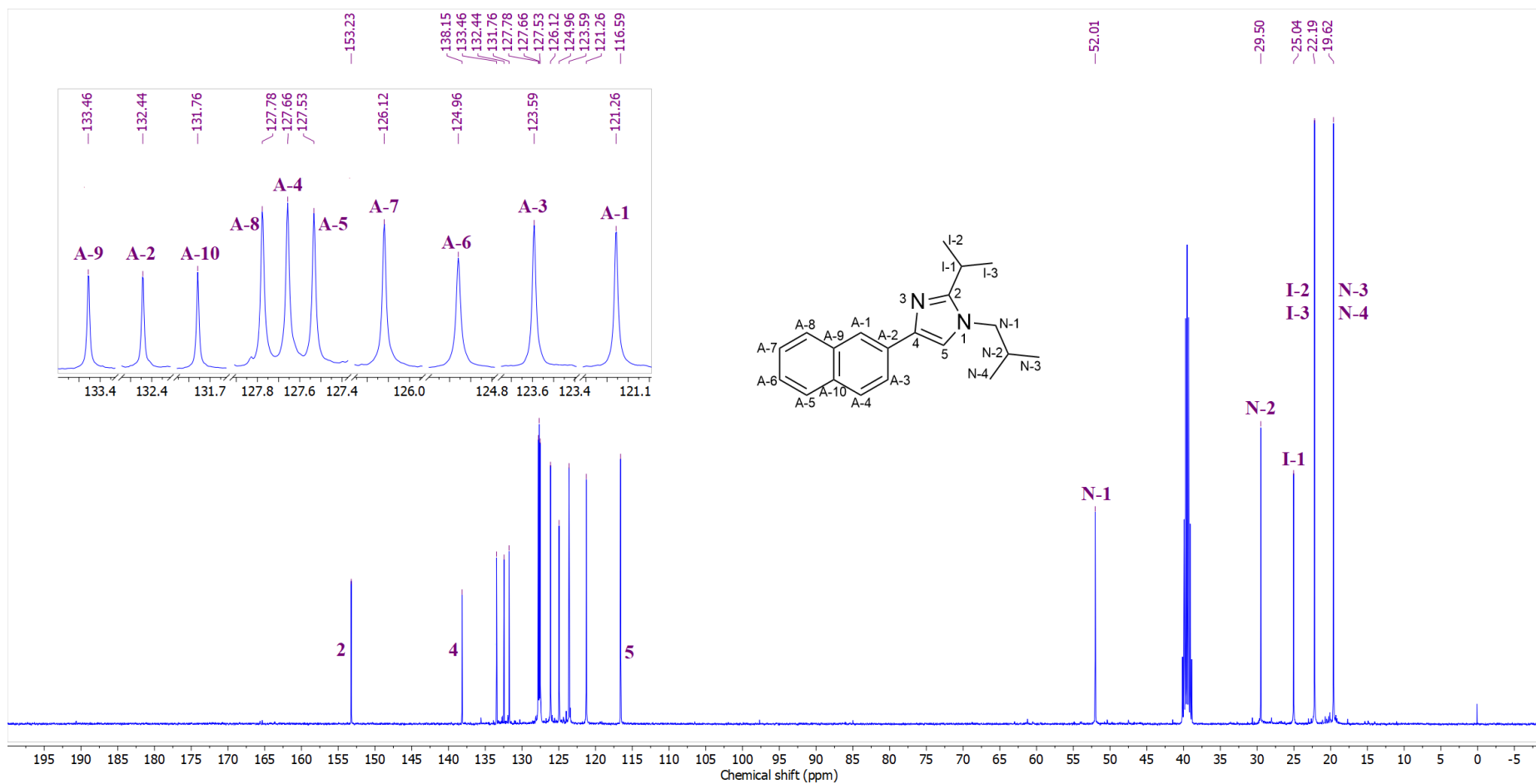
Prilog IM3.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **IM3**



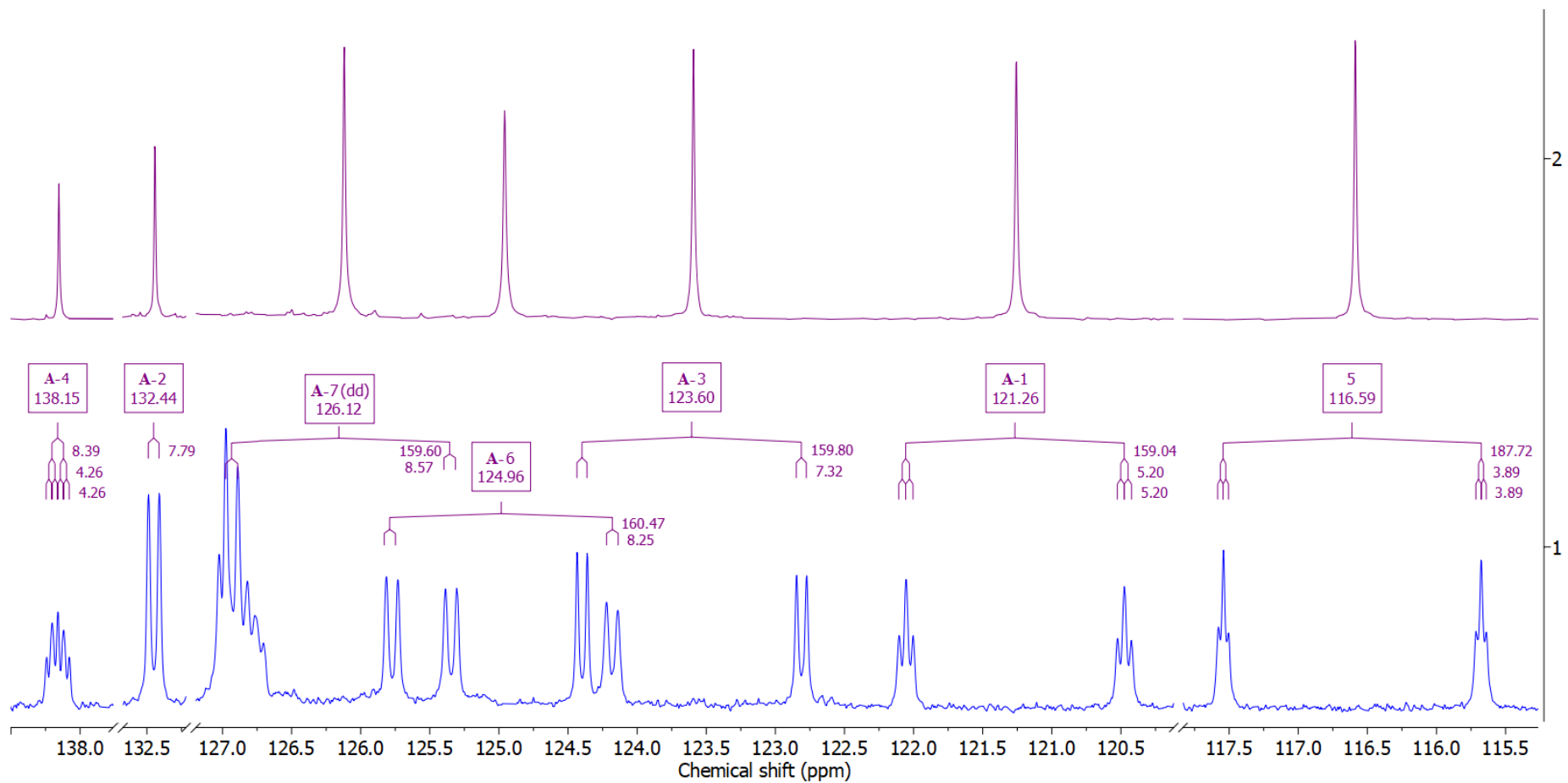
Prilog IM3.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **IM3**



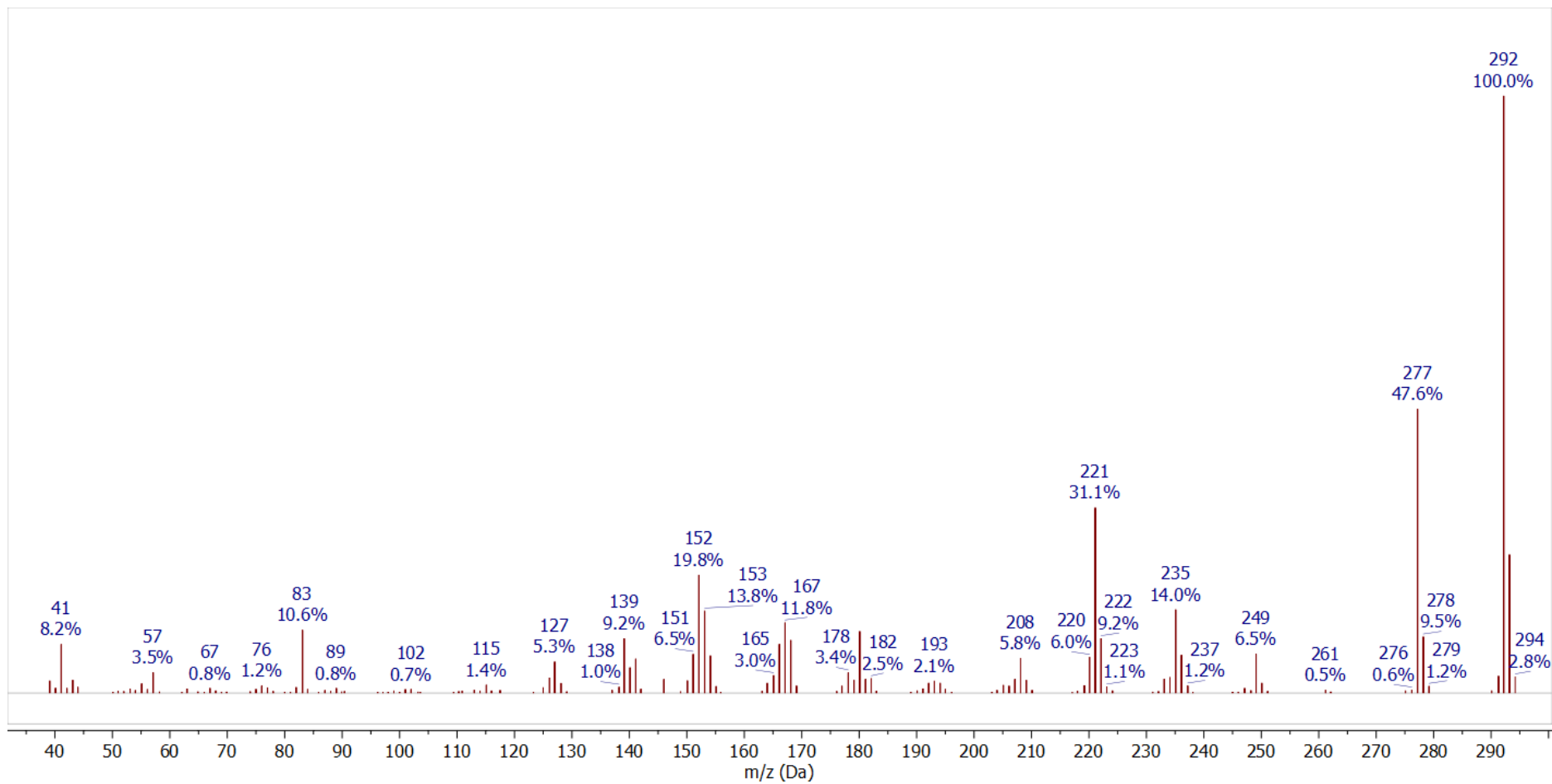
Prilog IM3.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **IM3**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **IM3**



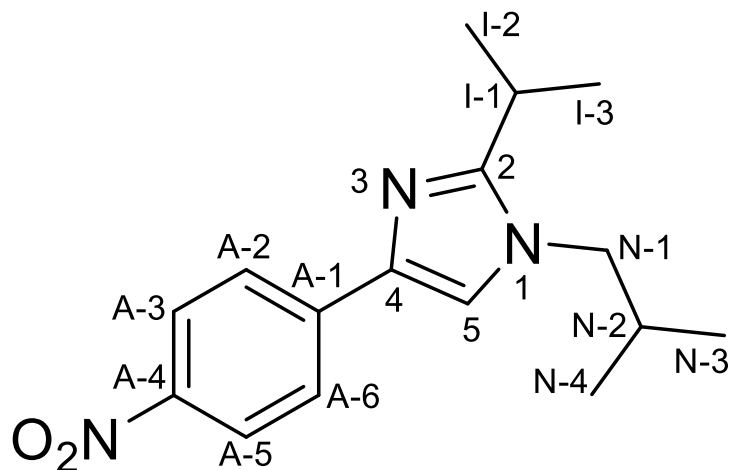
Prilog IM3.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **IM3**



Prilog IM3.8. Kuplovani ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **IM3**



Prilog IM3.9. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **IM3**

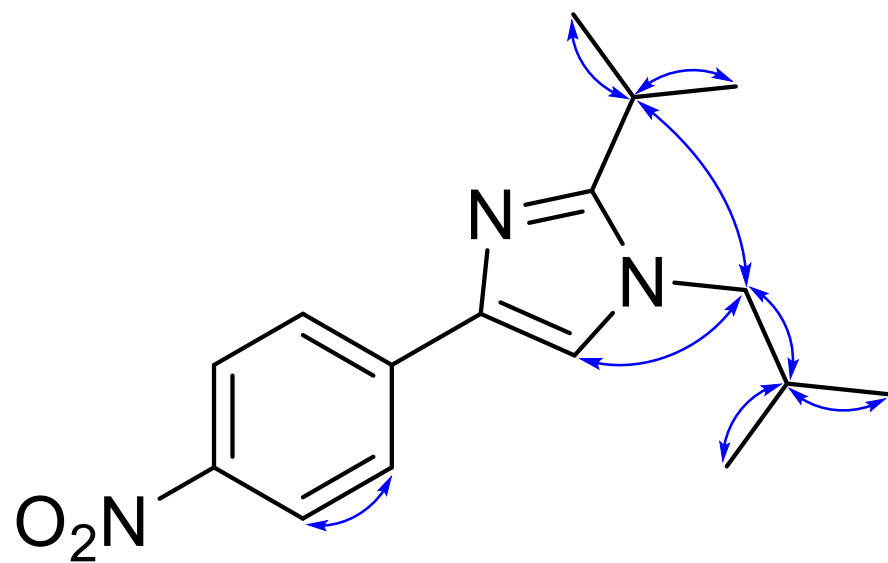


Prilog IM4.1. Struktura i numeracija atoma
1-izobutil-2-izopropil-4-(4-nitrofenil)-1*H*-imidazola (**IM4**)

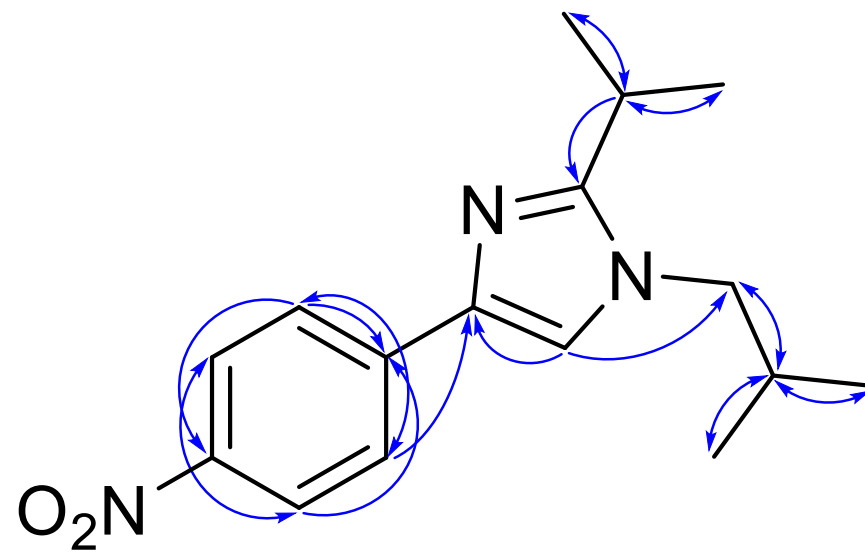
Prilog IM4.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **IM4** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	/	/	/
2	/	154,21	/	/
3	/	/	/	/
4	/	136,31	/	/
5	7,8335 (s, 1 H)	119,52	2, 4	N-1, N-2, N-3/N-4
A-1	/	141,61	/	/
A-2/A-6 (BB')	7,9666 (m, AA'BB', 2 H) ^b	124,35	A-1, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	8,1994 (m, AA'BB', 2 H) ^b	124,04	4, A-5/A-3, A-4	A-2/A-6
A-4	/	144,91	/	/
I-1	3,0796 (qq, $^3J_{\text{I-1,I-2/I-3}} = 6,8$, 1 H)	25,02	2, I-2/I-3	I-2/I-3, N-1, N-2, N-3/N-4
I-2/I-3	1,2569 (d, $^3J_{\text{I-1,I-2/I-3}} = 6,8$, 6 H)	22,00	2, I-1, I-3/I-2	I-1, N-1
N-1	3,7588 (d, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,5$, 2 H)	52,14	2, 5, N-2, N-3/N-4	5, I-1, I-2/I-3, N-2, N-3/N-4
N-2	2,0320 (tqq, $^3J_{\text{N-1,N-2}} = 7,5$, $^3J_{\text{N-2,N-3/N-4}} = 6,7$, 1 H)	29,43	N-1, N-3/N-4	5, I-1, N-1, N-3/N-4
N-3/N-4	0,8870 (d, $^3J_{\text{N-2,N-3/N-4}} = 6,7$, 6 H)	19,52	N-1, N-2, N-4/N-3	5, I-1, N-1, N-2

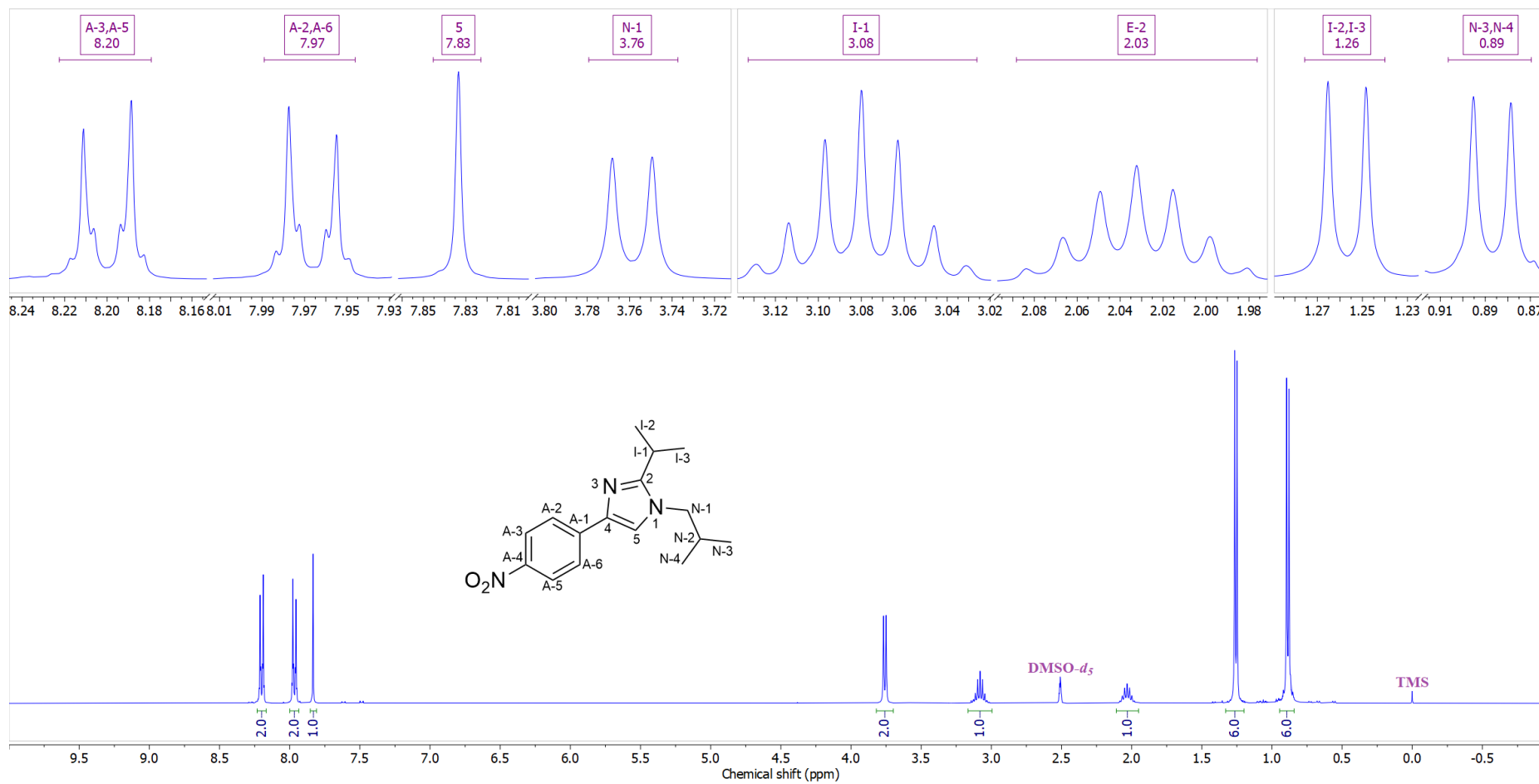
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b $^3J_{\text{AB/A'B'}} = 8,8$, $^4J_{\text{AA'}} = ^4J_{\text{BB'}} = 2,2$, $^5J_{\text{AB/A'B'}} = 0,4$ Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



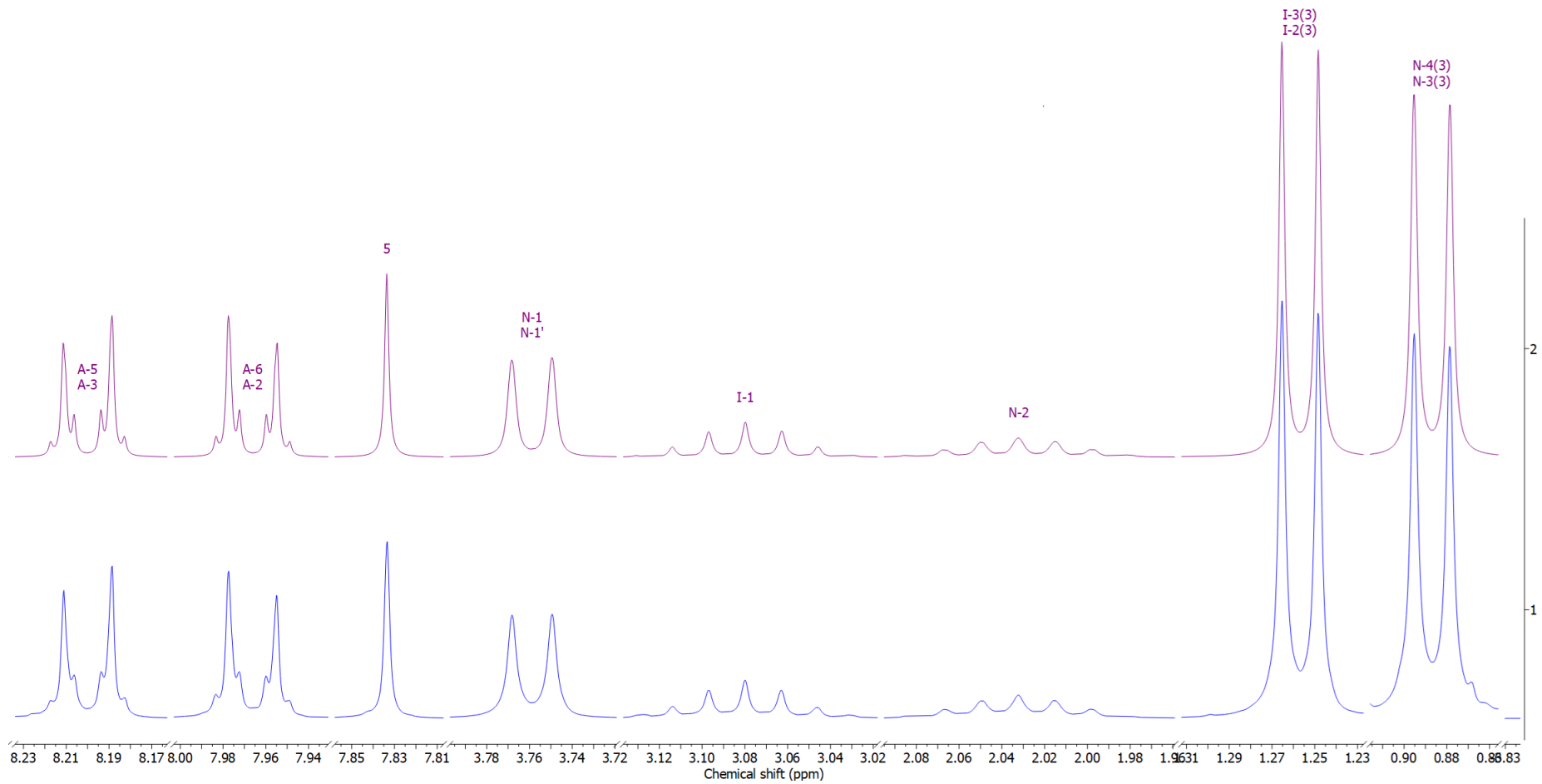
Prilog IM4.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **IM4**



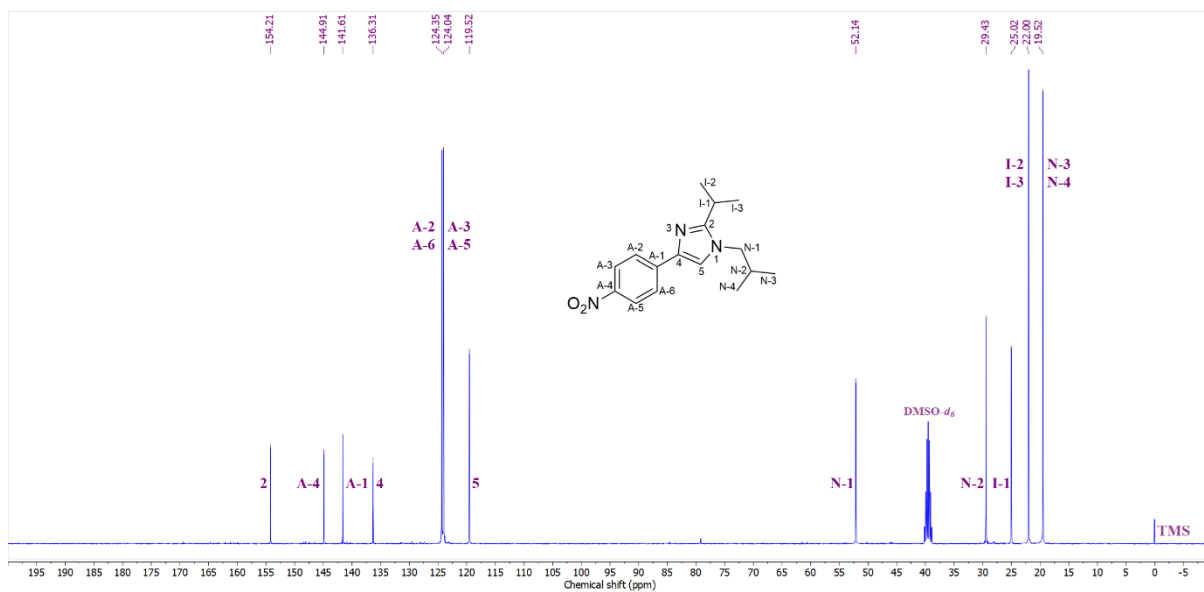
Prilog IM4.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **IM4**



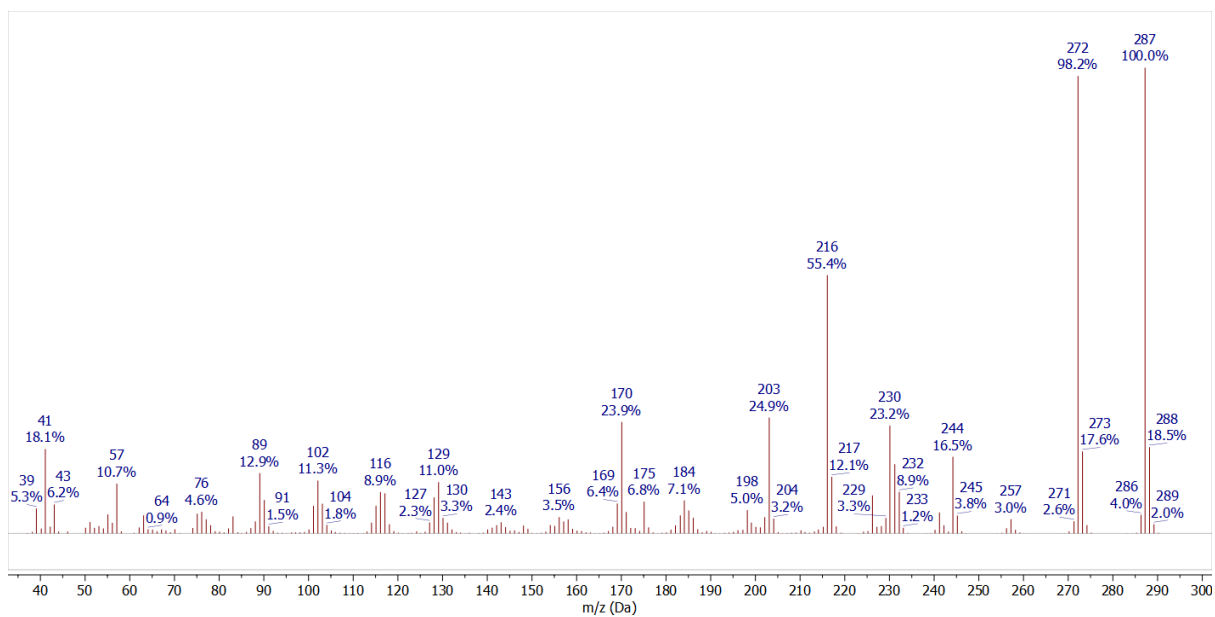
Prilog IM4.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **IM4**



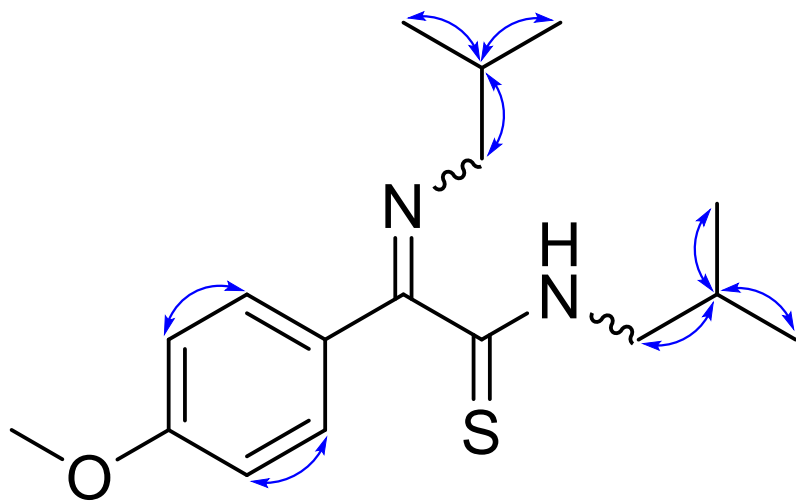
Prilog IM4.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **IM4**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **IM4**



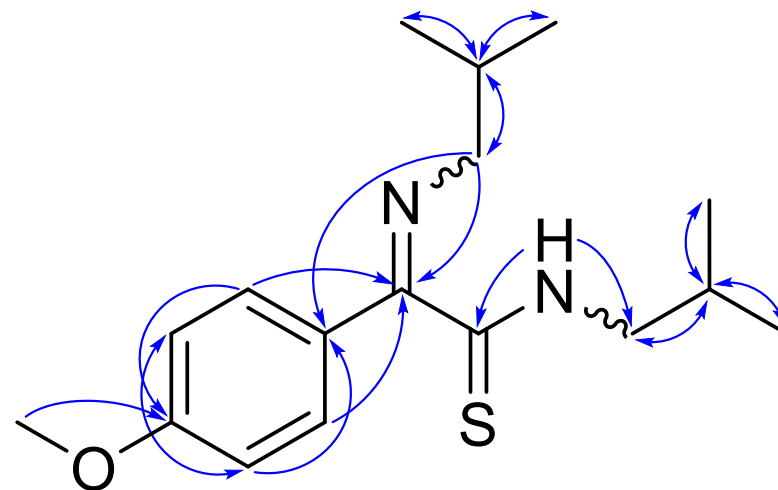
Prilog IM4.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **IM4**



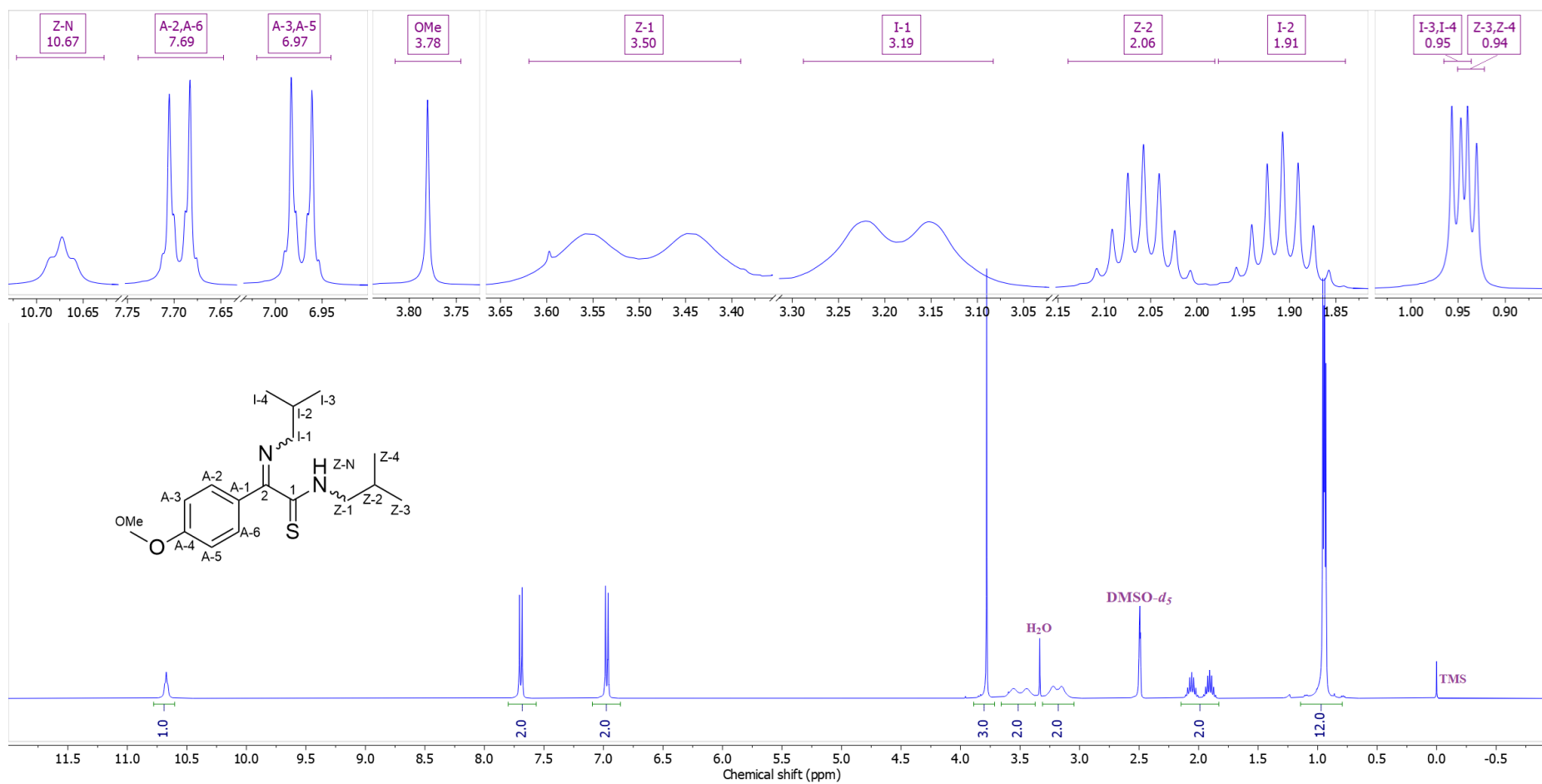
Prilog IM4.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **IM4**



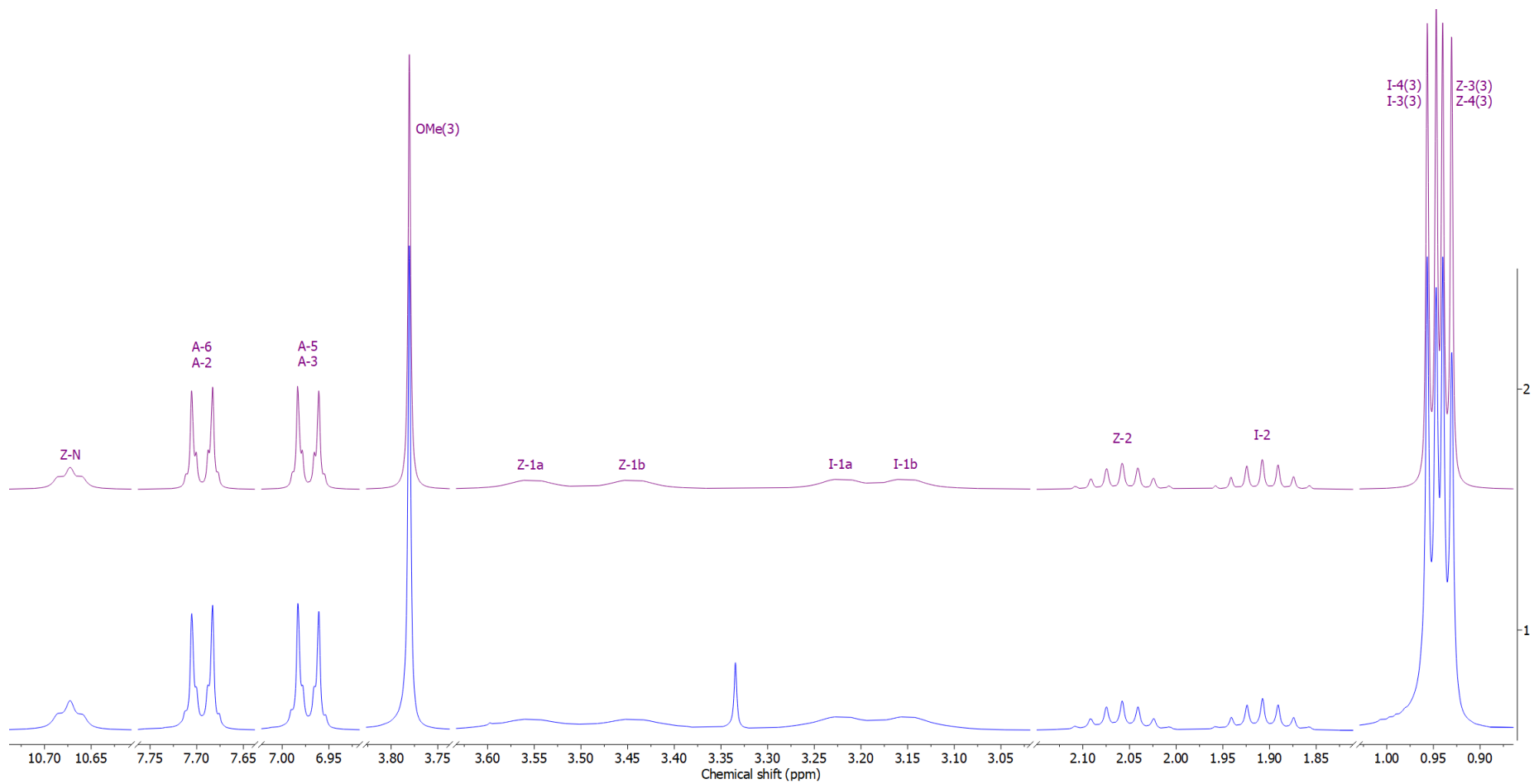
Prilog ITA1.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **ITA1**



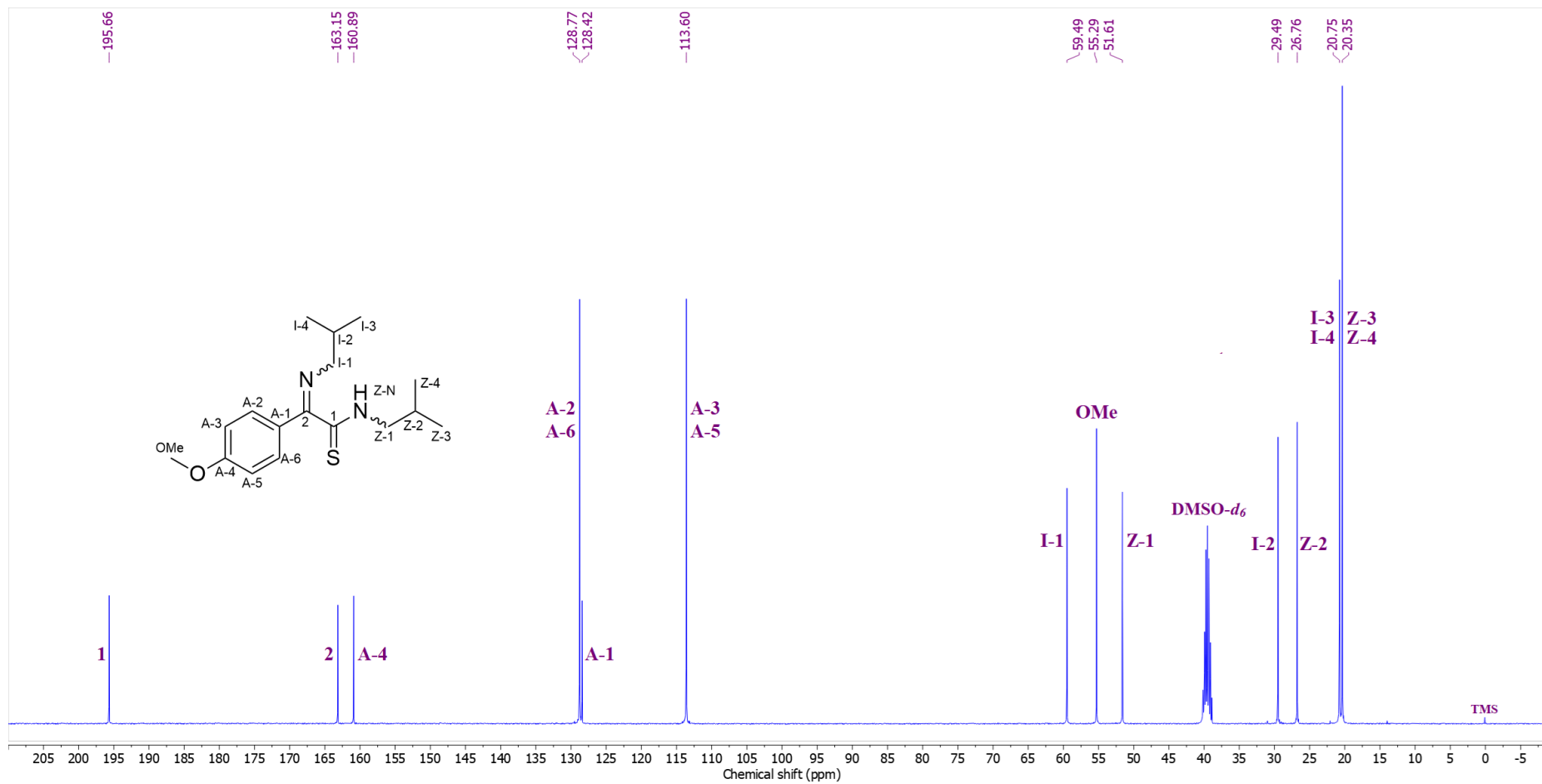
Prilog ITA1.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **ITA1**



Prilog ITA1.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **ITA1**



Prilog ITA1.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **ITA1**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **ITA1**



Prilog ITA1.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆) spektar jedinjenja **ITA1**

Prilog ITA1.8. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jednog od diastereomera jedinjenja **ITA1** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

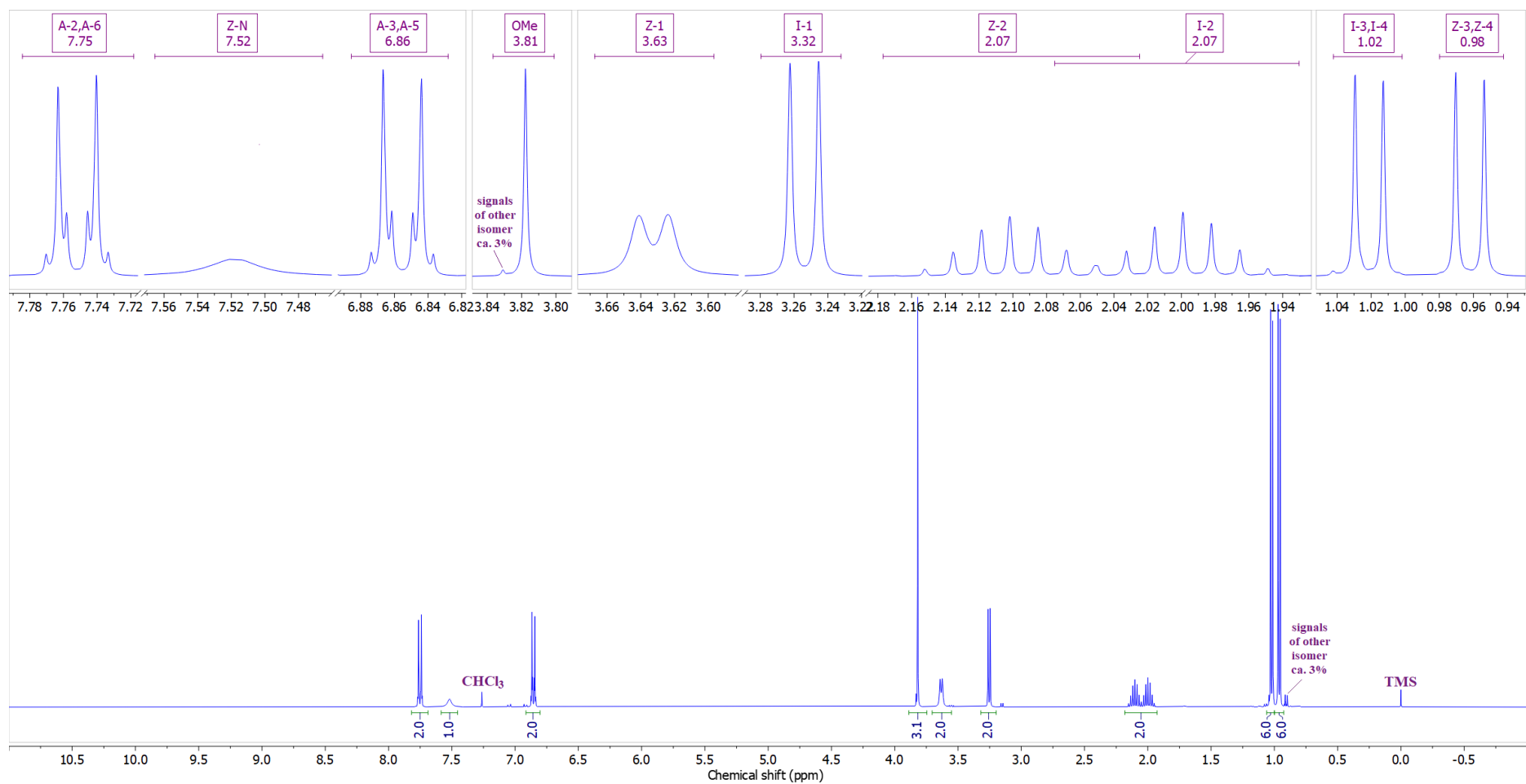
Position	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	gHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	198,09	/	/
2	/	164,22	/	/
A-1	/	128,22	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7516 (m, <u>AA'</u> <u>BB'</u> , 2 H) ^b	129,32	2, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	6,8554 (m, AA' <u>BB'</u> , 2 H) ^b	113,85	A-1, A-5/A-3, A-4	A-2/A-6
A-4	/	161,66	/	/
OMe	3,8176 (s, 3 H)	55,48	A-4, A-3/A-5	/
I-1	3,2538 (d, $^3J_{\text{I-1,I-2}} = 6,8$, 2 H)	60,69	2, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9988 (tq, $^3J_{\text{I-1,I-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,7$, 1 H)	30,18	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	0,9621 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,7$, 3 H)	20,87	I-1, I-2, I-4	I-1, I-2
I-4	0,9621 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,7$, 3 H)	20,87	I-1, I-2, I-3	I-1, I-2
Z-N	7,5180 (t, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 1,0$, 1 H)	/	1, 2, Z-1	/
Z-1	3,6324 (dd, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 1,0$, 2 H)	52,17	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4
Z-2	2,1015 (tq, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	27,62	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1, Z-3, Z-4
Z-3	1,0212 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	20,54	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1, Z-2
Z-4	1,0212 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	20,54	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1, Z-2

^aKonstante spreznjanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekupljanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,7, $^4J_{\text{AA'}}$ = 2,2, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,3 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.

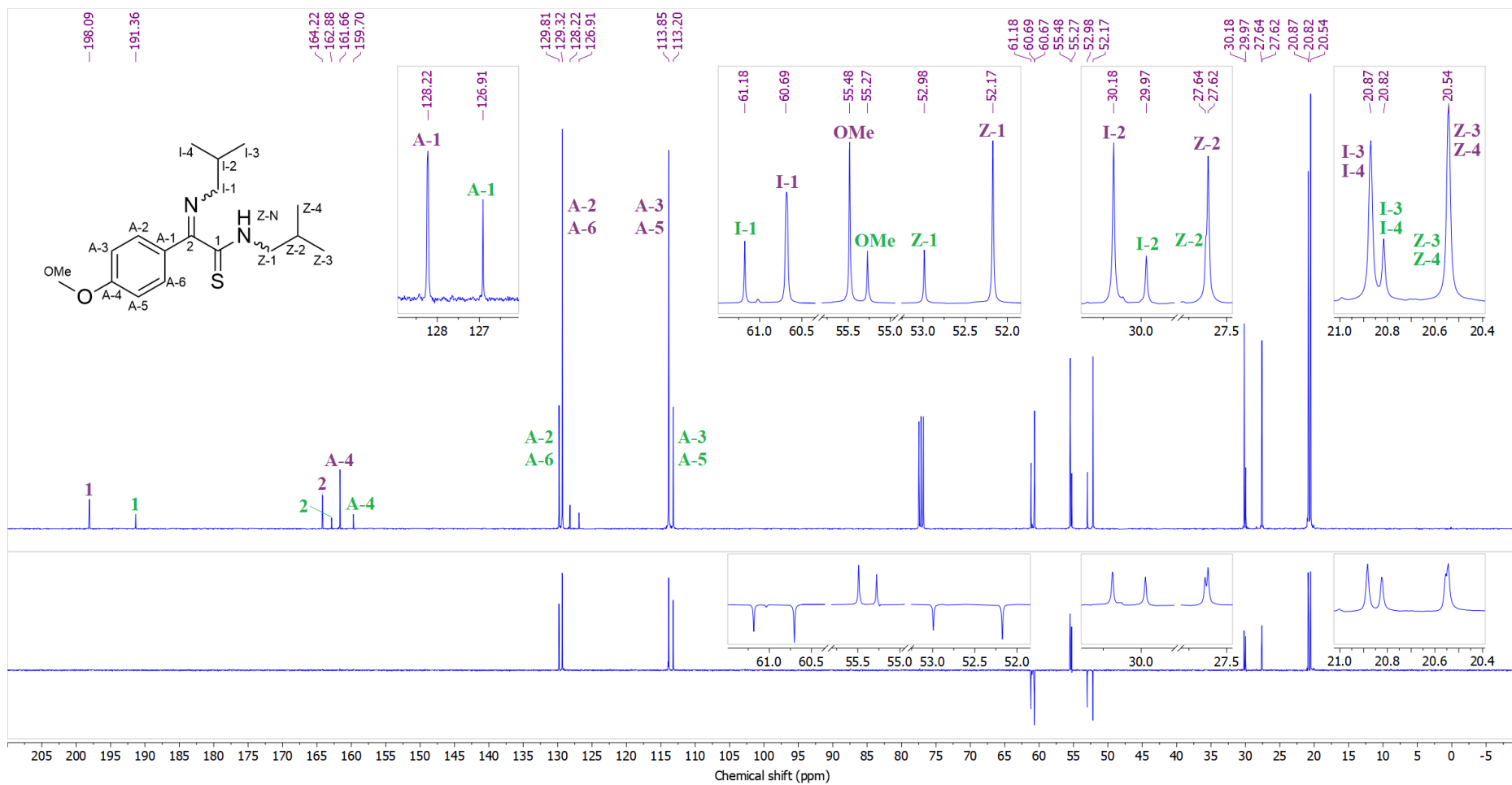
Prilog ITA1.9. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci drugog diastereomera jedinjenja **ITA1** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Position	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	gHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	191,36	/	/
2	/	162,88	/	/
A-1	/	126,91	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,0455 (m, $\underline{\text{AA}}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	129,81	2, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	6,9187 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	113,20	A-1, A-5/A-3, A-4	A-2/A-6
A-4	/	159,70	/	/
OMe	3,8308 (s, 3 H)	55,27	A-4, A-3/A-5	/
I-1	3,1525 (d, $^3J_{\text{I-1,I-2}} = 6,6$, 2 H)	61,18	2, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9373 (tq, $^3J_{\text{I-1,I-2}} = ^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,97	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	0,9056 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,82	I-1, I-2, I-4	I-1, I-2
I-4	0,9056 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,82	I-1, I-2, I-3	I-1, I-2
Z-N	9,7471 (t, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,8$, 1 H)	/	1, 2, Z-1	/
Z-1	3,5524 (dd, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,8$, 2 H)	52,98	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4
Z-2	2,0700 (tq, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	27,64	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1, Z-3, Z-4
Z-3	1,0350 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	20,54	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1, Z-2
Z-4	1,0350 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	20,54	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1, Z-2

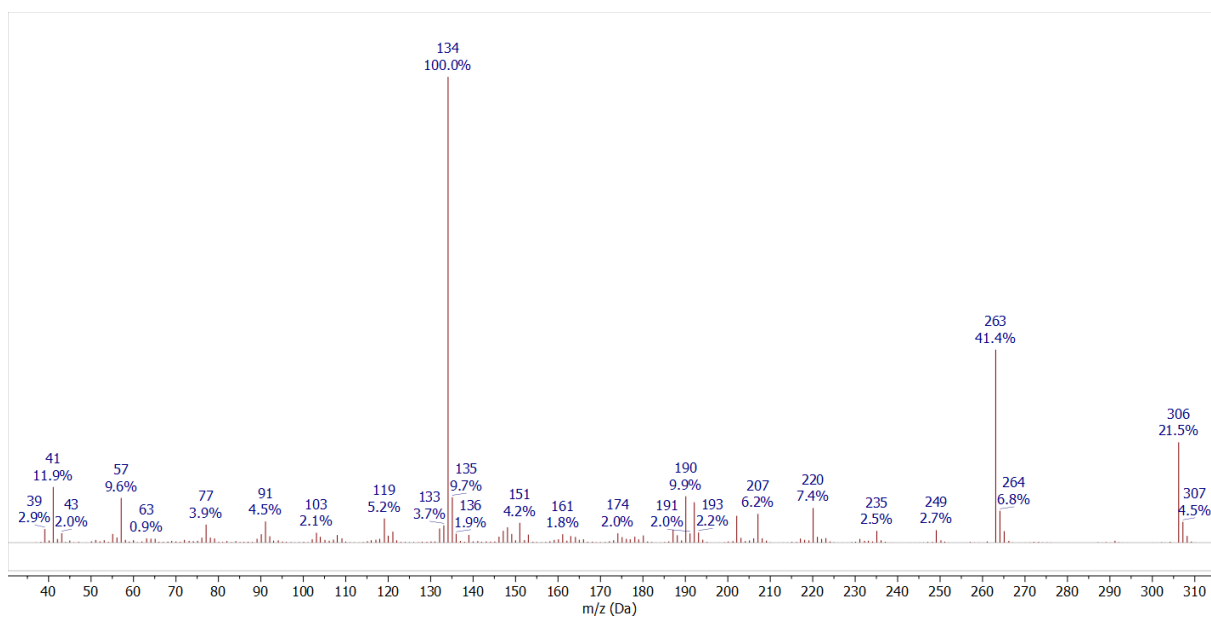
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,7, $^4J_{\text{AA'}}$ = 2,2, $^5J_{\text{AB/A'B}}$ = 0,3 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



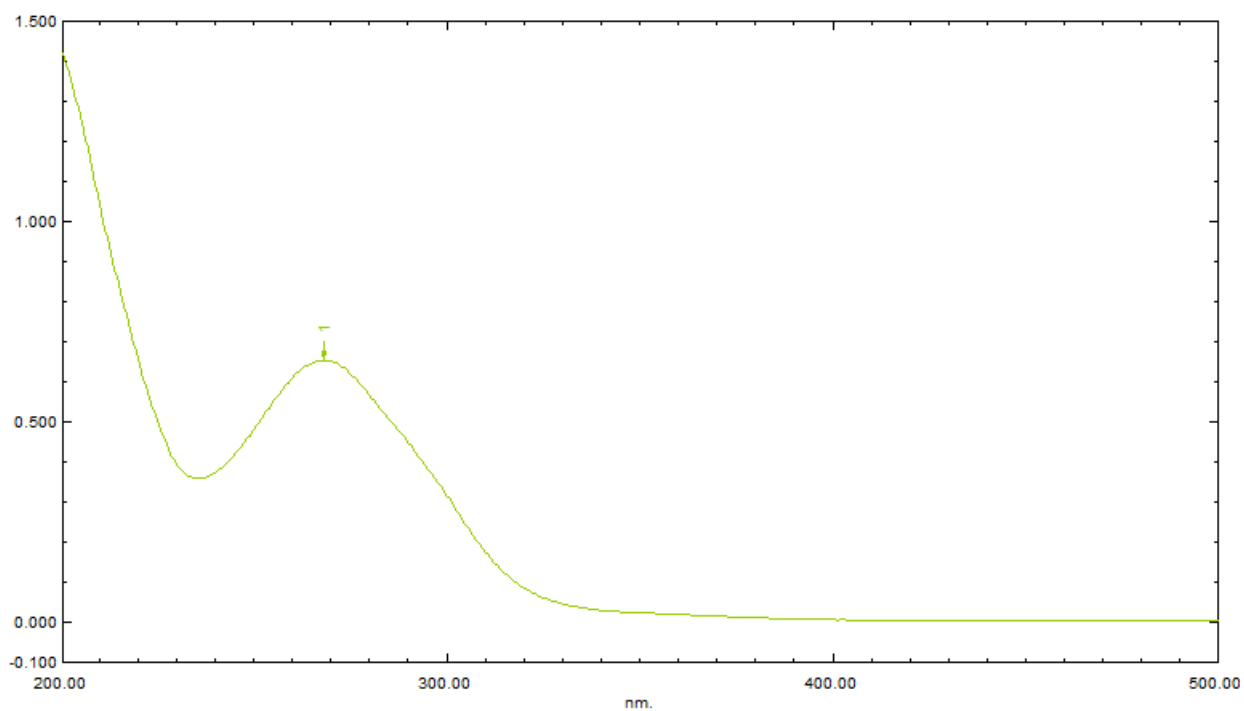
Prilog ITA1.10. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **ITA1**



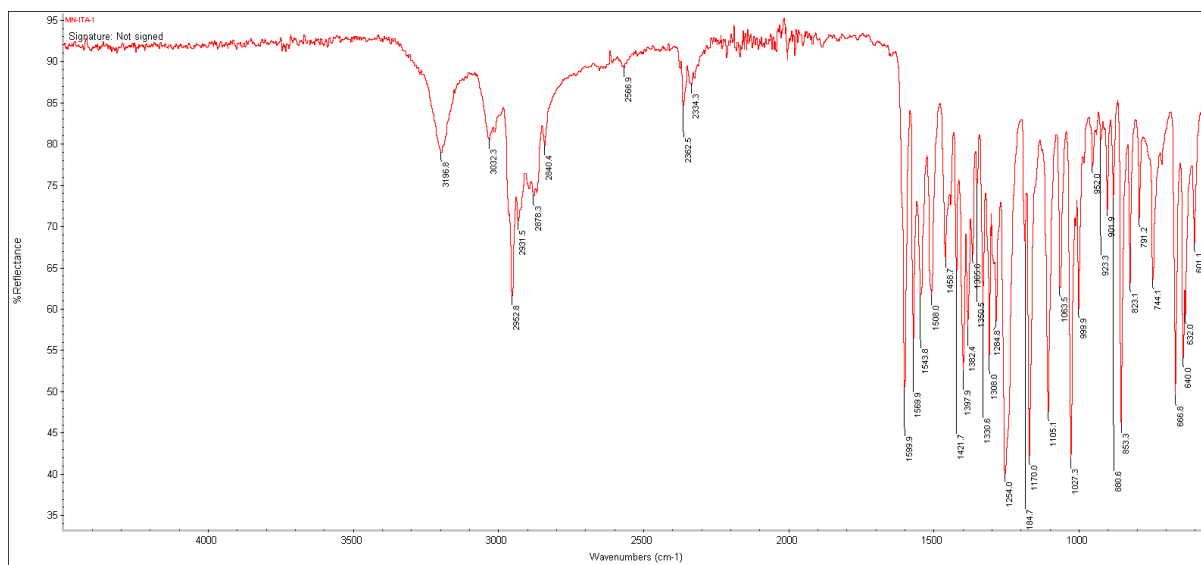
Prilog ITA1.11. $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše diastereomernih jedinjenja **ITA1**



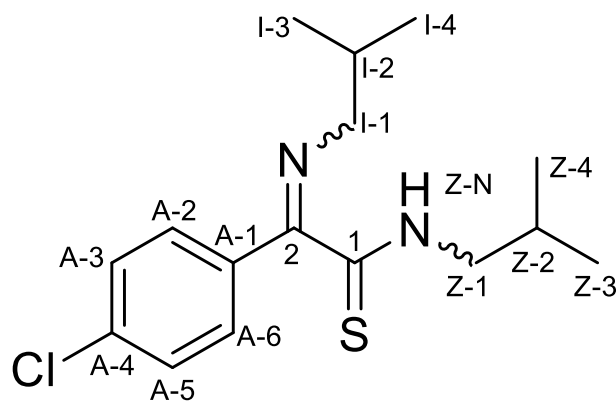
Prilog ITA1.12. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **ITA1**



Prilog ITA1.13. UV-Vis spektar jedinjenja **ITA1**



Prilog ITA1.14. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **ITA1**



Prilog ITA2.1. Struktura i numeracija atoma dijastereomernih *N*-izobutil-2-(izobutilimino)-2-(4-hlorfenil)etantioamida (**ITA2**)

Prilog ITA2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jednog od dijastereomera **ITA2** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

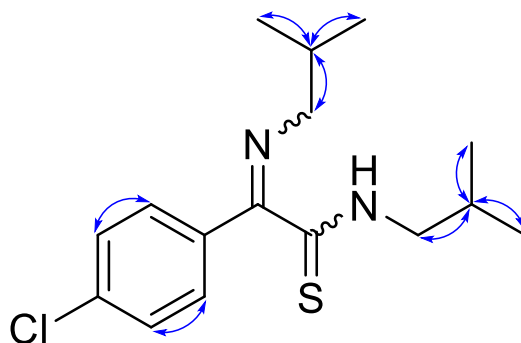
Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	197,30	/	/
2	/	163,39	/	/
A-1	/	133,99	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,7740 (m, $\underline{\text{AA}}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	129,01	2, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,3295 (m, AA' $\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	128,73	A-1, A-5/A-3, A-4	A-2/A-6
A-4	/	136,80	/	/
I-1	3,3159 (d, $^3J_{\text{I-1,I-2}} = 6,7$, 2 H)	60,94	2, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	2,0250 (tq, $^3J_{\text{I-1,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	30,12	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	0,9814 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,88	I-1, I-2, I-4	I-1, I-2
I-4	0,9814 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,88	I-1, I-2, I-3	I-1, I-2
Z-N	7,3650 (t, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,7$, 1 H)	/	1, 2, Z-1	/
Z-1	3,6340 (dd, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,7$, 2 H)	52,19	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4
Z-2	2,0830 (tq, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	27,65	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1, Z-3, Z-4
Z-3	1,0152 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	20,51	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1, Z-2
Z-4	1,0152 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	20,51	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1, Z-2

^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,4, $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,3, $^4J_{\text{AA'}}$ = 2,2, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,5 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama

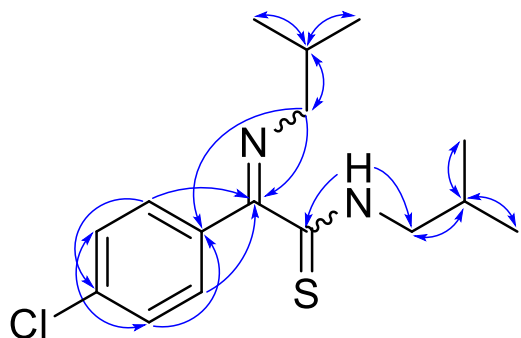
Prilog ITA2.3. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci drugog diastereomera **ITA2** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	190,39	/	/
2	/	162,04	/	/
A-1	/	133,29	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,0313 (m, AA'BB', 2 H) ^b	129,63	2, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,3739 (m, AA'BB', 2 H) ^b	128,20	A-1, A-5/A-3, A-4	A-2/A-6
A-4	/	134,72	/	/
I-1	3,0994 (d, $^3J_{\text{I-1,I-2}} = 6,7$, 2 H)	61,28	2, I-2, I-3, I-4	I-2, I-3, I-4
I-2	1,9476 (tq, $^3J_{\text{I-1,I-2}} = 6,7$, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = ^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 1 H)	29,91	I-1, I-3, I-4	I-1, I-3, I-4
I-3	0,9044 (d, $^3J_{\text{I-2,I-3}} = 6,6$, 3 H)	20,80	I-1, I-2, I-4	I-1, I-2
I-4	0,9044 (d, $^3J_{\text{I-2,I-4}} = 6,6$, 3 H)	20,80	I-1, I-2, I-3	I-1, I-2
Z-N	9,7471 (t, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,8$, 1 H)	/	1, 2, Z-1	/
Z-1	3,5457 (dd, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1}} = 5,8$, 2 H)	52,93	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4
Z-2	2,0700 (tq, $^3J_{\text{Z-1,Z-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	27,63	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1, Z-3, Z-4
Z-3	1,0340 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	20,55	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1, Z-2
Z-4	1,0340 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	20,55	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1, Z-2

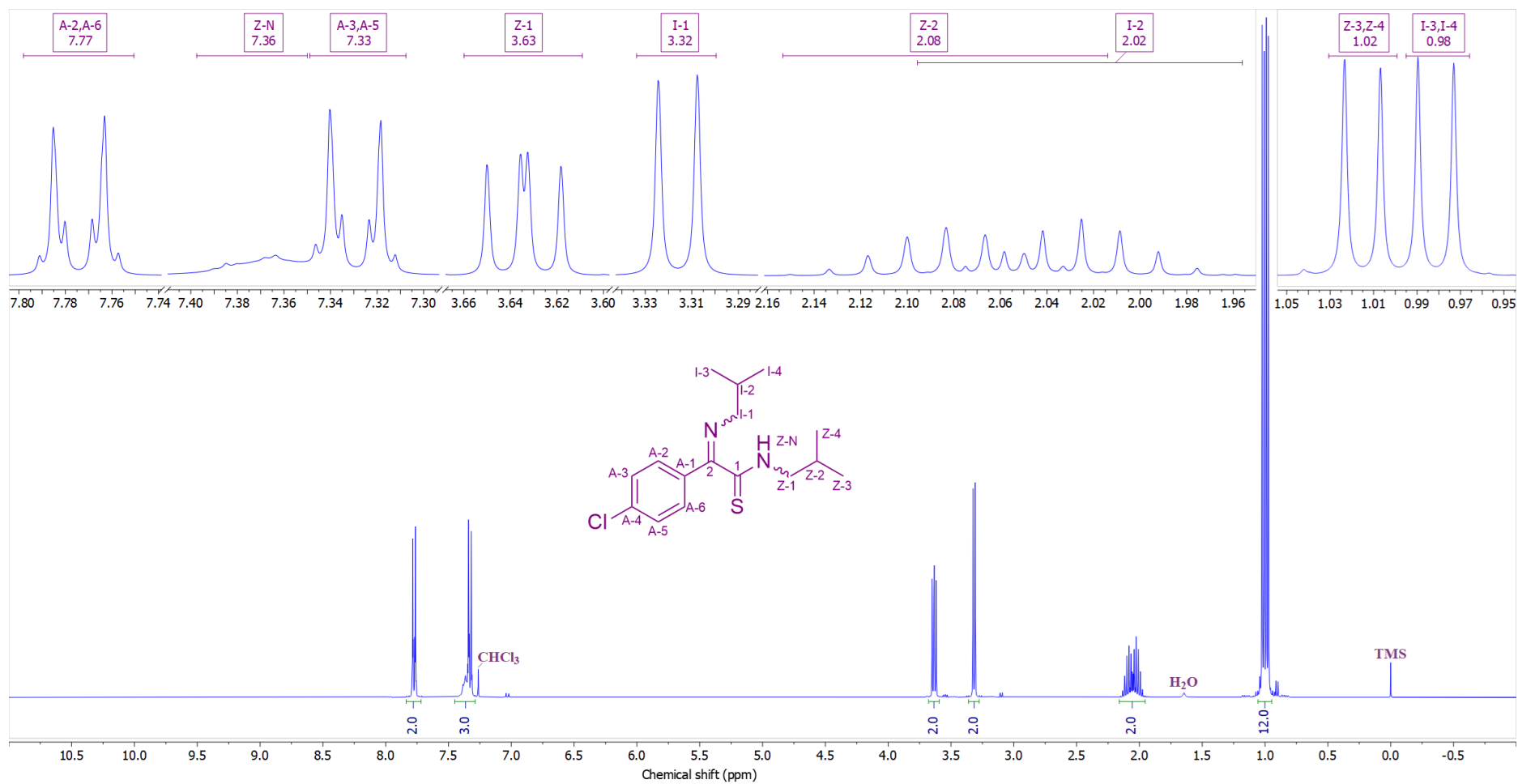
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekupovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^2J_{\text{AB'A'B'}}$ = 8,4, $^4J_{\text{BB'}}$ = 2,3, $^4J_{\text{AA'}}$ = 2,2, $^5J_{\text{AB'A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicija.



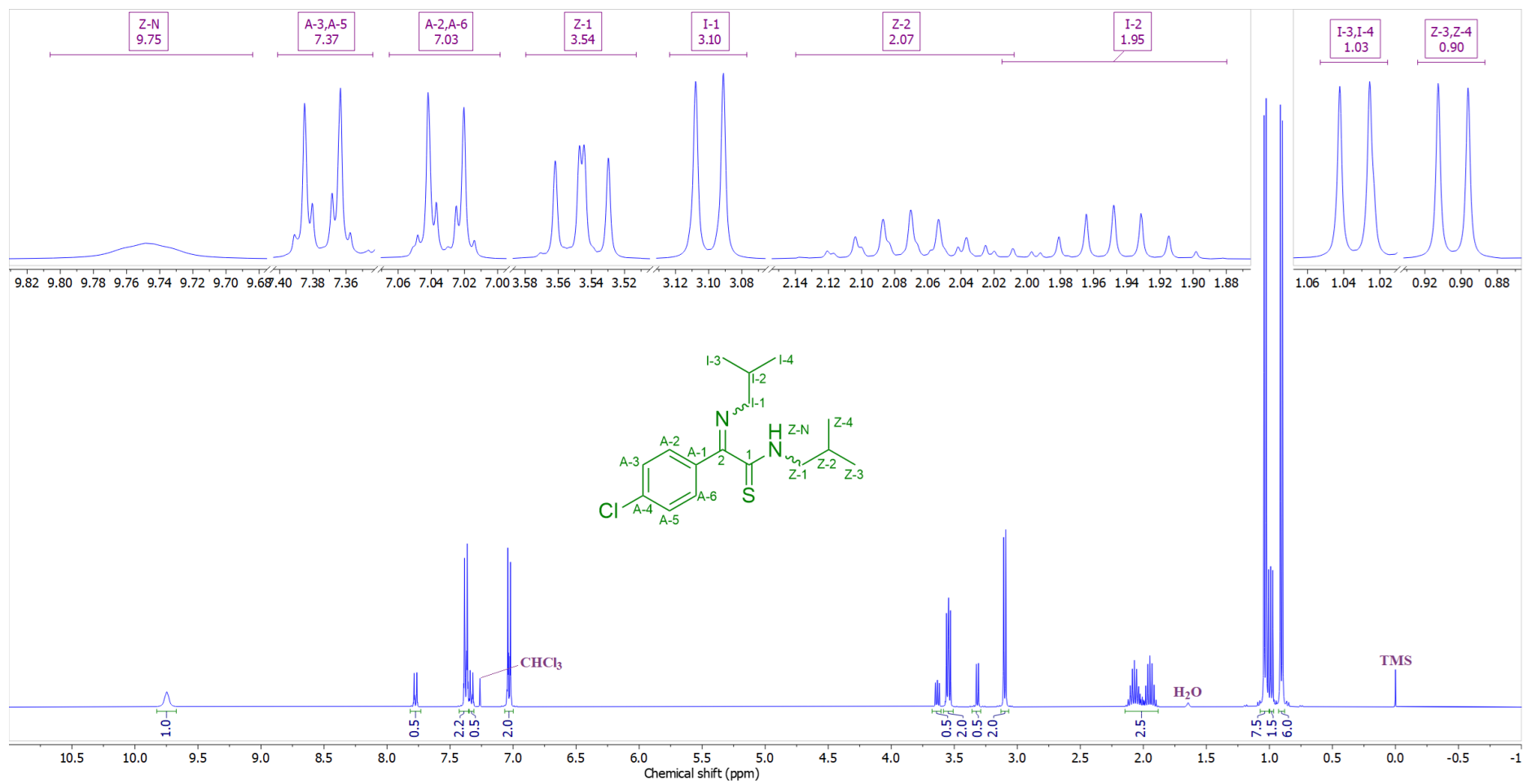
Prilog ITA2.4. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje diastereomernih jedinjenja **ITA2**



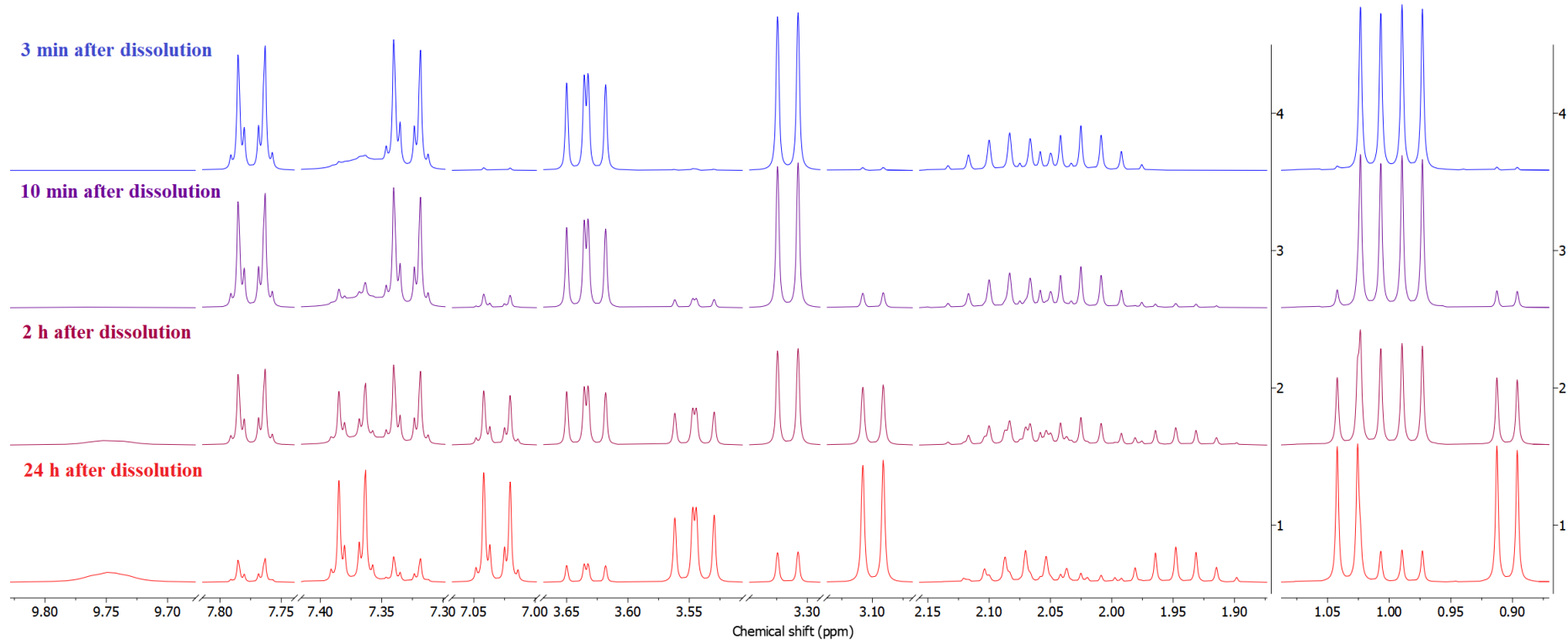
Prilog ITA2.5. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje diastereomernih jedinjenja **ITA2**



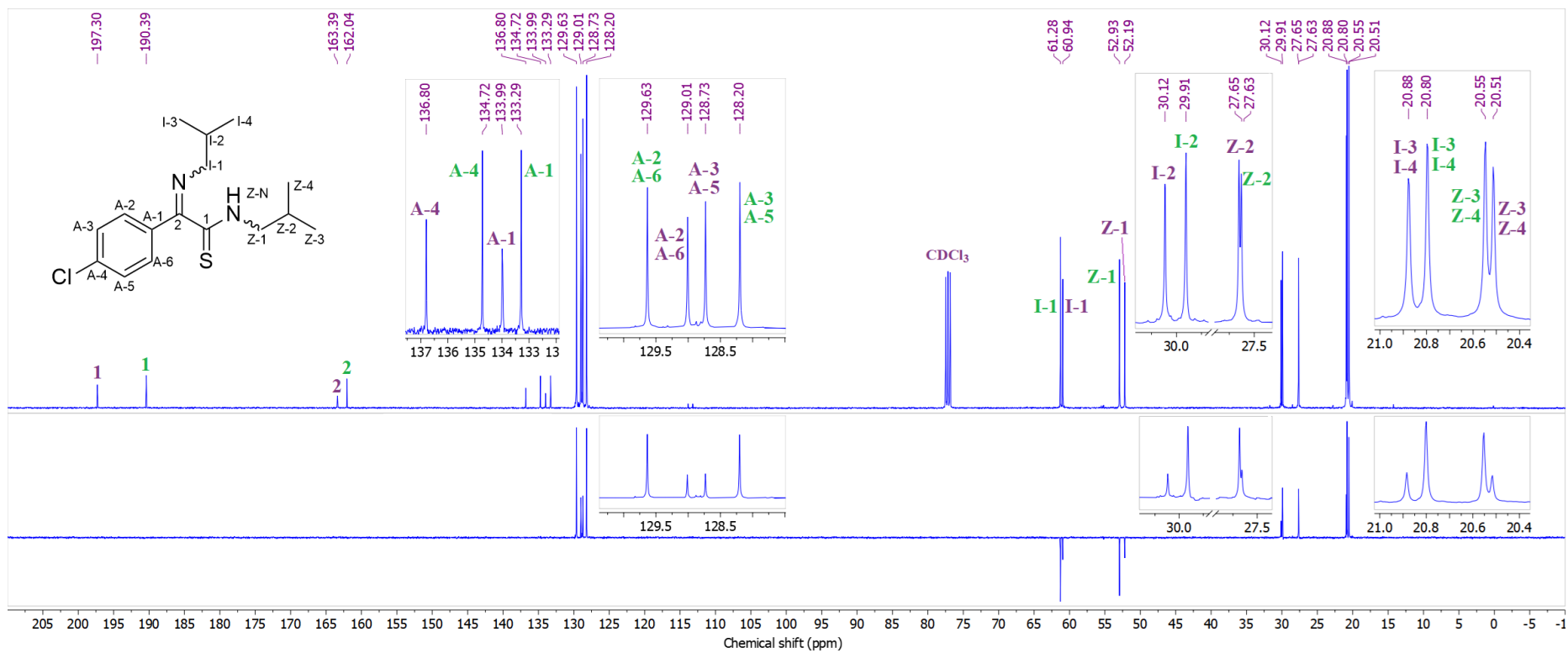
Prilog ITA2.6. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jednog od diastereomera **ITA2**



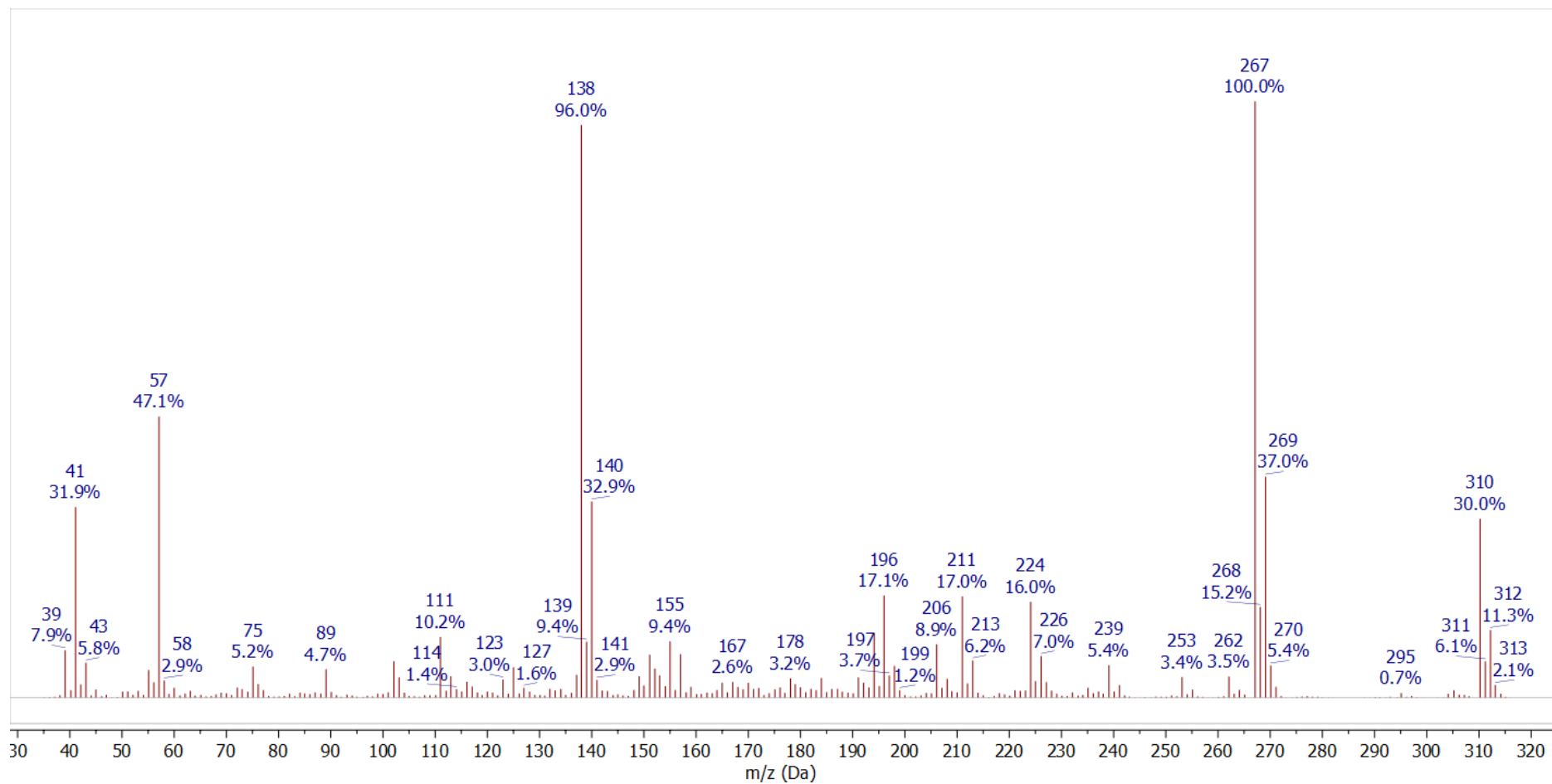
Prilog ITA2.7. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spekter i odgovarajuća uvećanja drugog diastereomera jedinjenja **ITA2**



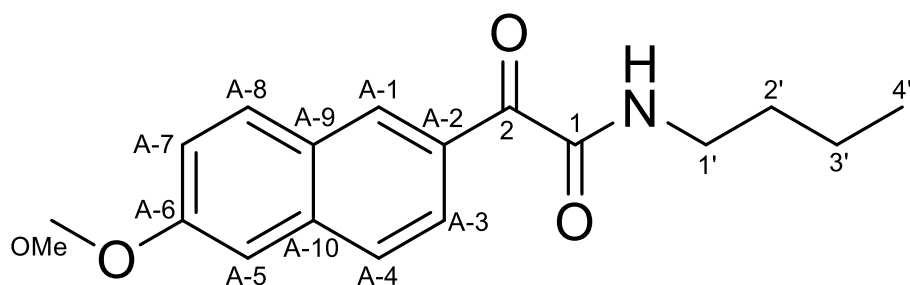
Prilog ITA2.8. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spektri dva dijastereomera jedinjenja **ITA2** snimljenih u različito vreme nakon rastvaranja uzorka



Prilog ITA2.9. ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja smeše diastereomernih jedinjenja **ITA2**



Prilog ITA2.10. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **ITA2**

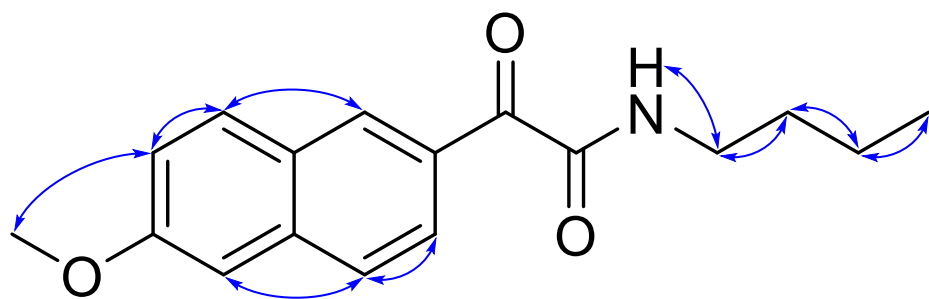


Prilog KAM1.1. Struktura i numeracija atoma
N-butil-2-(6-metoksinaftalen-2-il)-2-oksoacetamida (**KAM1**)

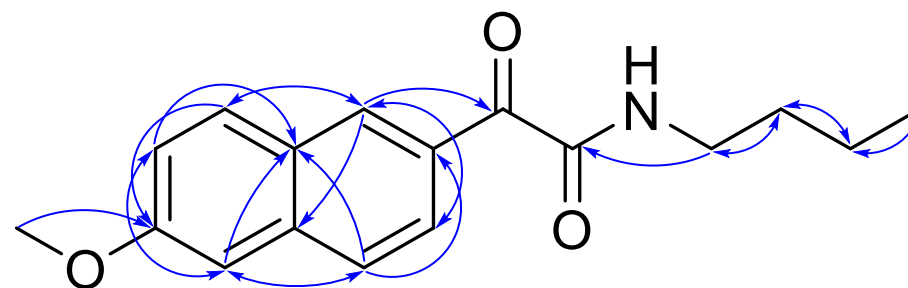
Prilog KAM1.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **KAM1** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	162,35	/	/
2	/	187,10	/	/
A-1	9,1578 (dddd, $^4J_{\text{A-1,A-3}} = 1,7$, $^4J_{\text{A-1,A-8}} = ^5J_{\text{A-1,A-4}} = 0,6$, $^5J_{\text{A-1,A-5}} = 0,4$, 1 H)	135,03	2, A-3, A-8, A-10	A-8
A-2	/	128,82	/	/
A-3	8,1900 (dd, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 8,7$, $^4J_{\text{A-1,A-3}} = 1,7$, 1 H)	126,30	2, A-1, A-10	A-4
A-4	7,7632 (dddd, $^3J_{\text{A-3,A-4}} = 8,7$, $^4J_{\text{A-4,A-5}} = ^5J_{\text{A-1,A-4}} = 0,6$, $^5J_{\text{A-4,A-8}} = 0,4$, 1 H)	127,19	A-2, A-5, A-9 A-10	A-3 A-5
A-5	7,1427 (dddd, $^4J_{\text{A-5,A-7}} = 2,5$, $^4J_{\text{A-4,A-5}} = 0,6$, $^5J_{\text{A-5,A-8}} = 0,5$, $^5J_{\text{A-1,A-5}} = 0,4$, 1 H)	105,97	A-7, A-9	A-4, OMe
A-6	/	160,63	/	/
A-7	7,1976 (dd, $^3J_{\text{A-7,A-8}} = 8,9$, $^4J_{\text{A-5,A-7}} = 2,5$, 1 H)	119,81	A-5, A-6, A-9	A-8, OMe
A-8	7,8916 (dddd, $^3J_{\text{A-7,A-8}} = 8,9$, $^4J_{\text{A-1,A-8}} = 0,6$, $^5J_{\text{A-5,A-8}} = 0,5$, $^5J_{\text{A-4,A-8}} = 0,4$, 1 H)	132,17	A-1, A-6, A-10	A-1, A-7
A-9	/	127,87	/	/
A-10	/	138,15	/	/
OMe	3,9555 (s, 3 H)	55,60	A-6	A-5, A-7
N-H	7,1810 (broad s, $^3J_{\text{1',N}} = 6,1$, 1 H)	/	/	1'
1'	3,4307 (td, $^3J_{\text{1',2'}} = 7,2$, $^3J_{\text{1',N}} = 6,1$, 2 H)	39,32	1, 2', 3'	2', N
2'	1,6229 (tt, $^3J_{\text{1',2'}} = 7,2$, $^3J_{\text{2',3'}} = 7,6$, 2 H)	31,52	1, 1', 3', 4'	1', 3'
3'	1,4342 (tq, $^3J_{\text{2',3'}} = 7,6$, $^3J_{\text{3',4'}} = 7,3$, 2 H)	20,25	1', 2', 4'	2', 4'
4'	0,9753 (t, $^3J_{\text{3',4'}} = 7,3$, 3 H)	13,86	2', 3'	3'

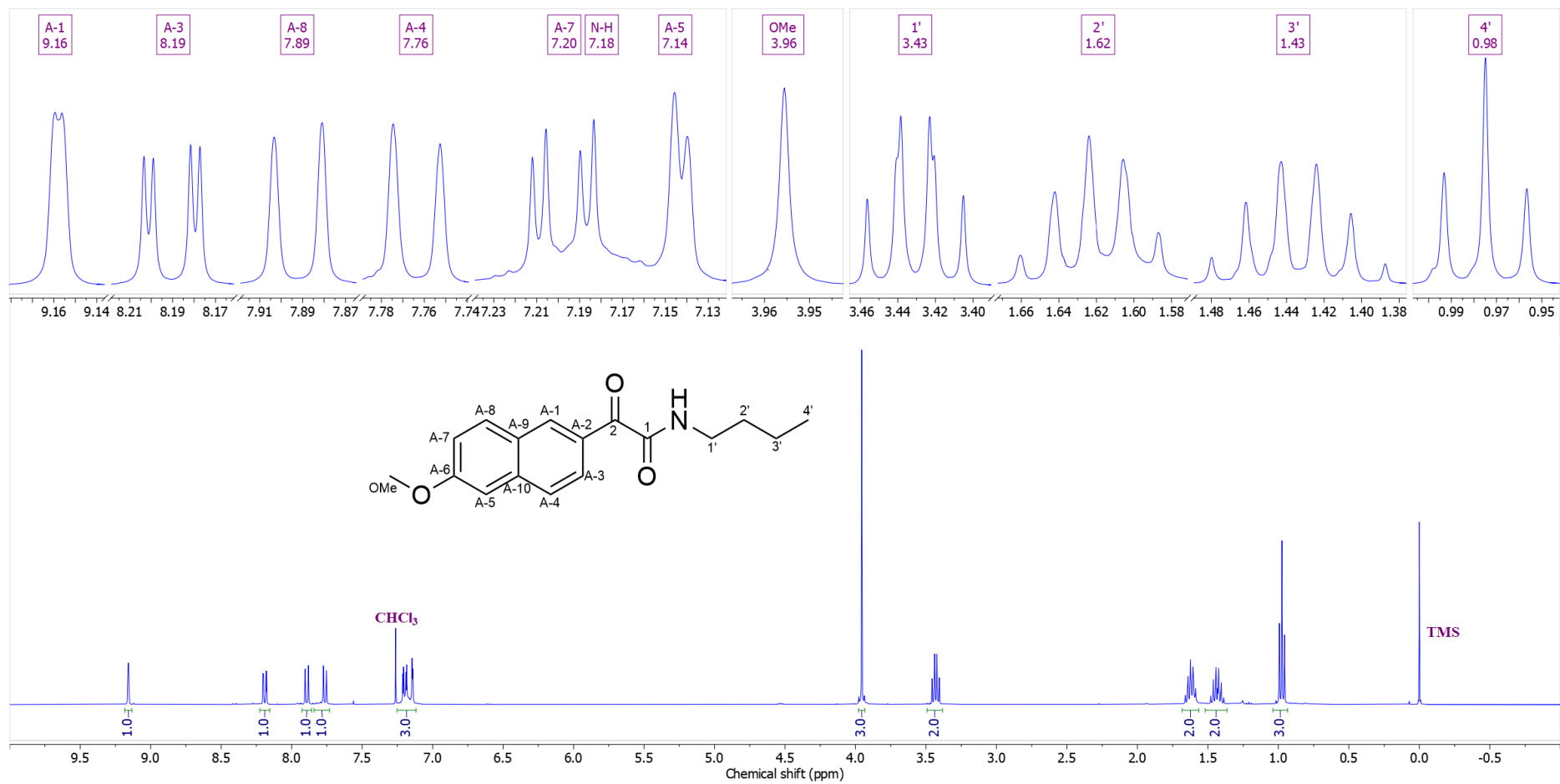
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



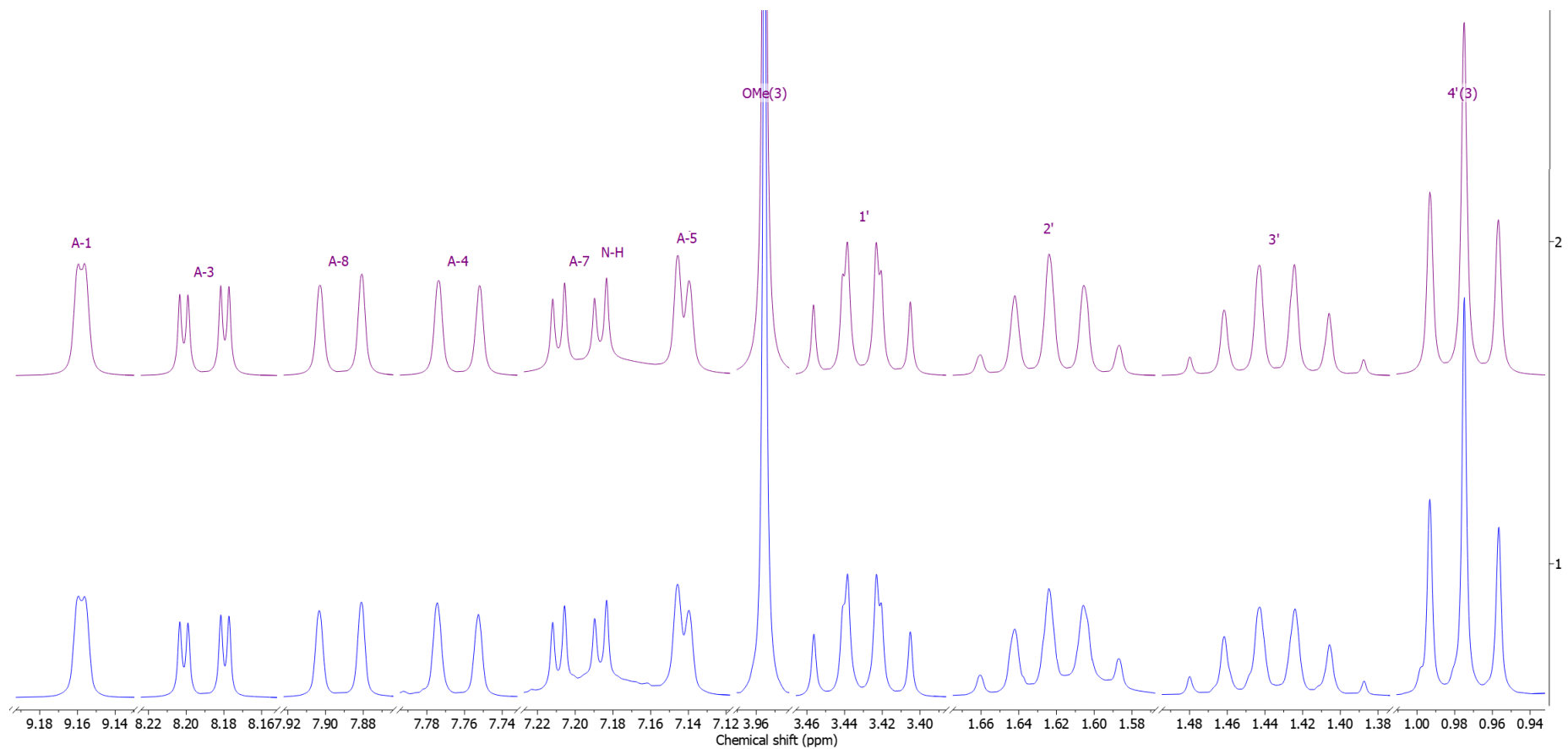
Prilog KAM1.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KAM1**



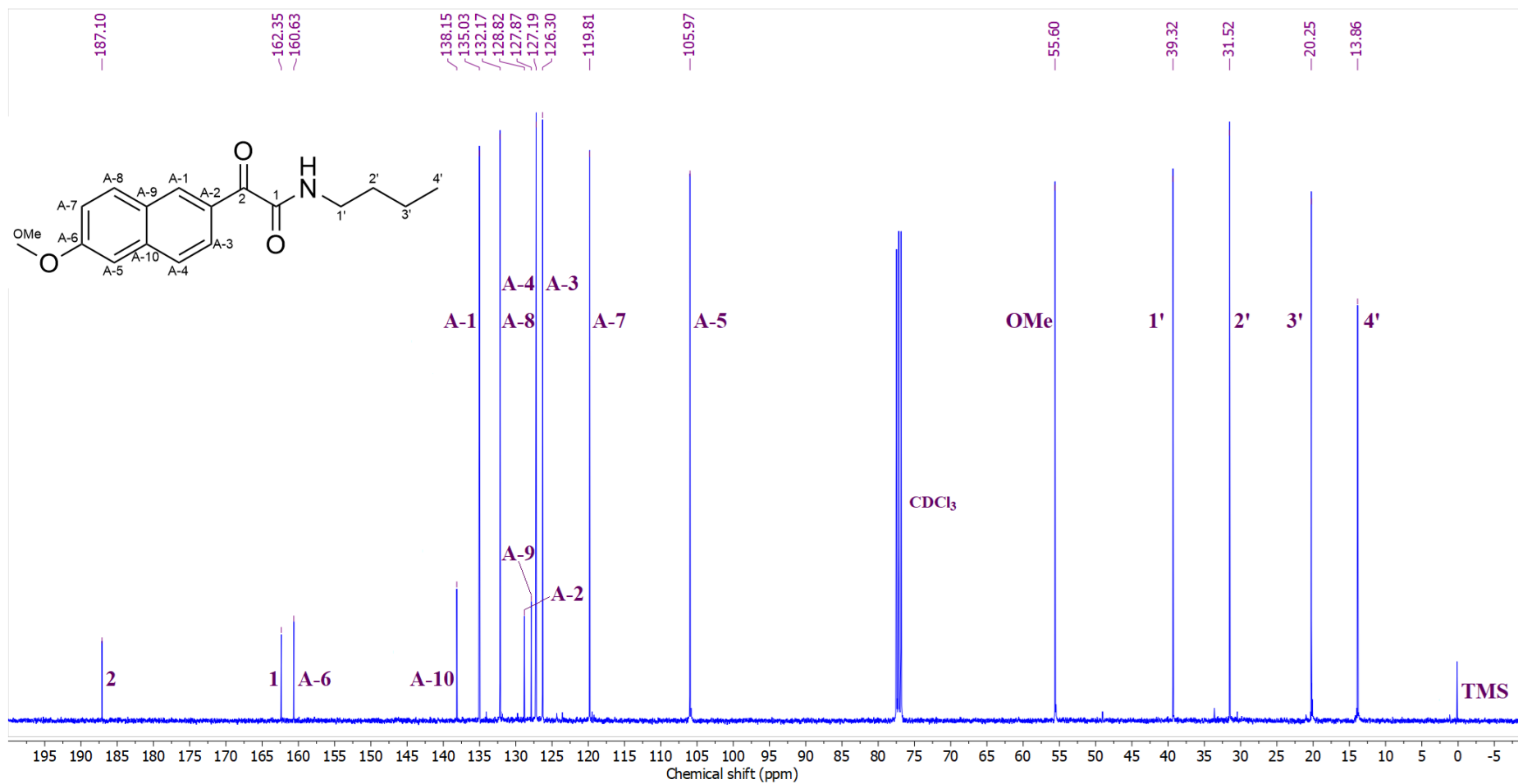
Prilog KAM1.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KAM1**



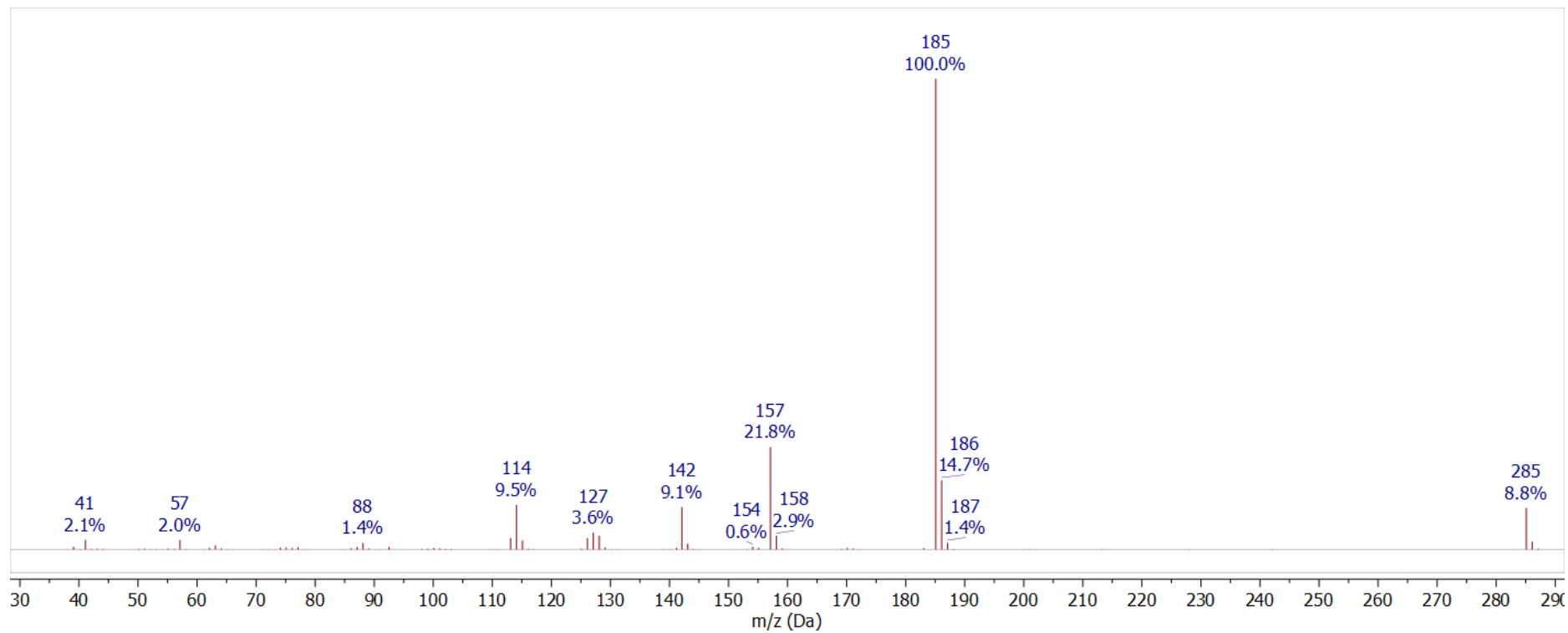
Prilog KAM1.5. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **KAM1**



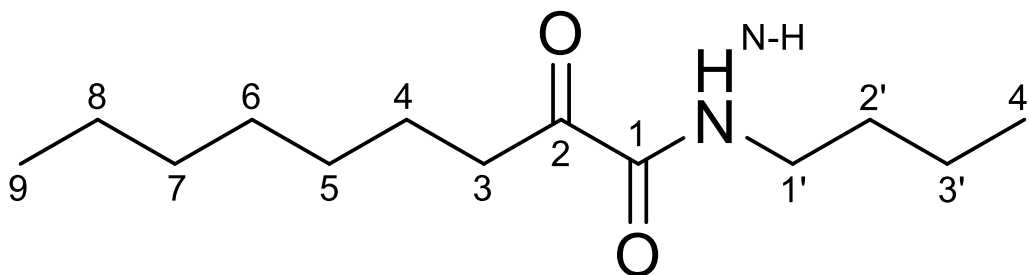
Prilog KAM1.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **KAM1**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **KAM1**



Prilog KAM1.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja **KAM1**



Prilog KAM1.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **KAM1**

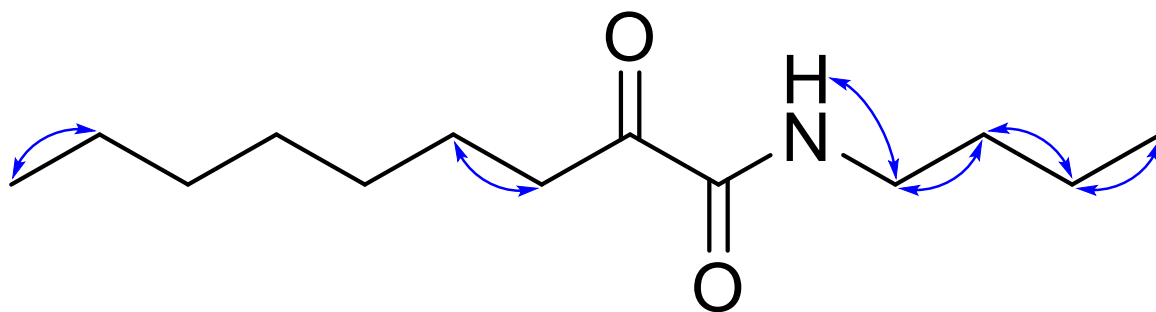


Prilog KAM2.1. Struktura i numeracija atoma *N*-butil-2-oksononanamida (**KAM2**)

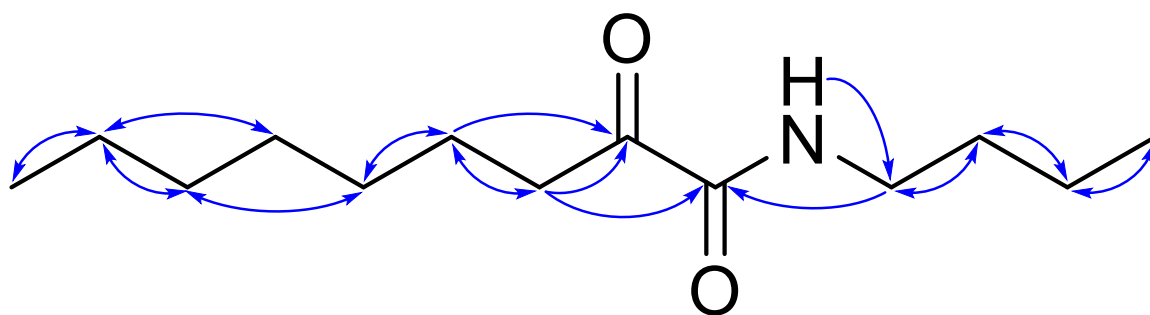
Prilog KAM2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **KAM2** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	160,28	/	/
2	/	199,67	/	/
3a	2,9150 (dd, $^3J_{3a,4a} = 7,5$, $^3J_{3a,4a'} = 6,5$, 1 H)	36,85	1, 2, 4, 5	4
3a'	2,9150 (dd, $^3J_{3a',4a'} = 7,5$, $^3J_{3a',4a} = 6,5$, 1 H)			
4a	1,5990 (dddd, $^3J_{3a,4a} = ^3J_{4a,5a} = 7,5$, $^3J_{3a',4a} = ^3J_{4a,5a} = 6,5$, 1 H)	23,33	2, 3, 5, 6	3
4a'	1,5990 (dddd, $^3J_{3a',4a'} = ^3J_{4a',5a} = 7,5$, $^3J_{3a,4a} = ^3J_{4a',5a'} = 6,5$, 1 H)			
5a/5a'	1,3080 (m, 2 H)	29,14	3, 4, 6, 7,	/
6a/6a'	1,2980 (m, 2 H)	29,12	4, 5, 7, 8	/
7a/7a'	1,2650 (m, 2 H)	31,75	5, 6, 8, 9	/
8a/8a'	1,2720 (m, 2 H)	22,71	6, 7, 9	9
9	0,8777 (dd, $^3J_{8a,9} = ^3J_{8a',9} = 7,4$, 3 H)	14,18	7, 8	8
N-H	6,9780 (dd, $^3J_{1'a,N-H} = ^3J_{1'b,N-H} = 6,2$, 1 H)	/		
1'a	3,2954 (ddd, $^3J_{1'a,2'a} = 7,5$, $^3J_{1'a,2'a'} = 6,9$, $^3J_{1'a,N-H} = 6,2$, 1 H)	39,14	2, 3	2
1'a'	3,2954 (ddd, $^3J_{1'a',2'a'} = 7,5$, $^3J_{1'a',2'a} = 6,9$, $^3J_{1'a',N-H} = 6,2$, 1 H)			
2'a	1,5327 (dddd, $^3J_{2'a,3'a} = 9,0$, $^3J_{1'a,2'a} = 7,5$, $^3J_{1'a,2'a'} = 6,9$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)	31,41	1, 3, 4	1, 3
2'a'	1,5327 (dddd, $^3J_{2'a',3'a'} = 9,0$, $^3J_{1'a,2'a'} = 7,5$, $^3J_{1'a',2'a} = 6,9$, $^3J_{2'a',3'a'} = 5,6$, 1 H)			
3'a	1,3630 (dq, $^3J_{2'a,3'a} = 9,0$, $^3J_{3'a,4'} = 7,4$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)	20,13	1, 2, 4	2, 4
3'a'	1,3630 (dq, $^3J_{2'a,3'a} = 9,0$, $^3J_{3'a',4'} = 7,4$, $^3J_{2'a',3'a'} = 5,6$, 1 H)			
4'	0,9345 (dd, $^3J_{3'a,4'} = ^3J_{3'a',4'} = 7,4$, 3 H)	13,78	2, 3	3

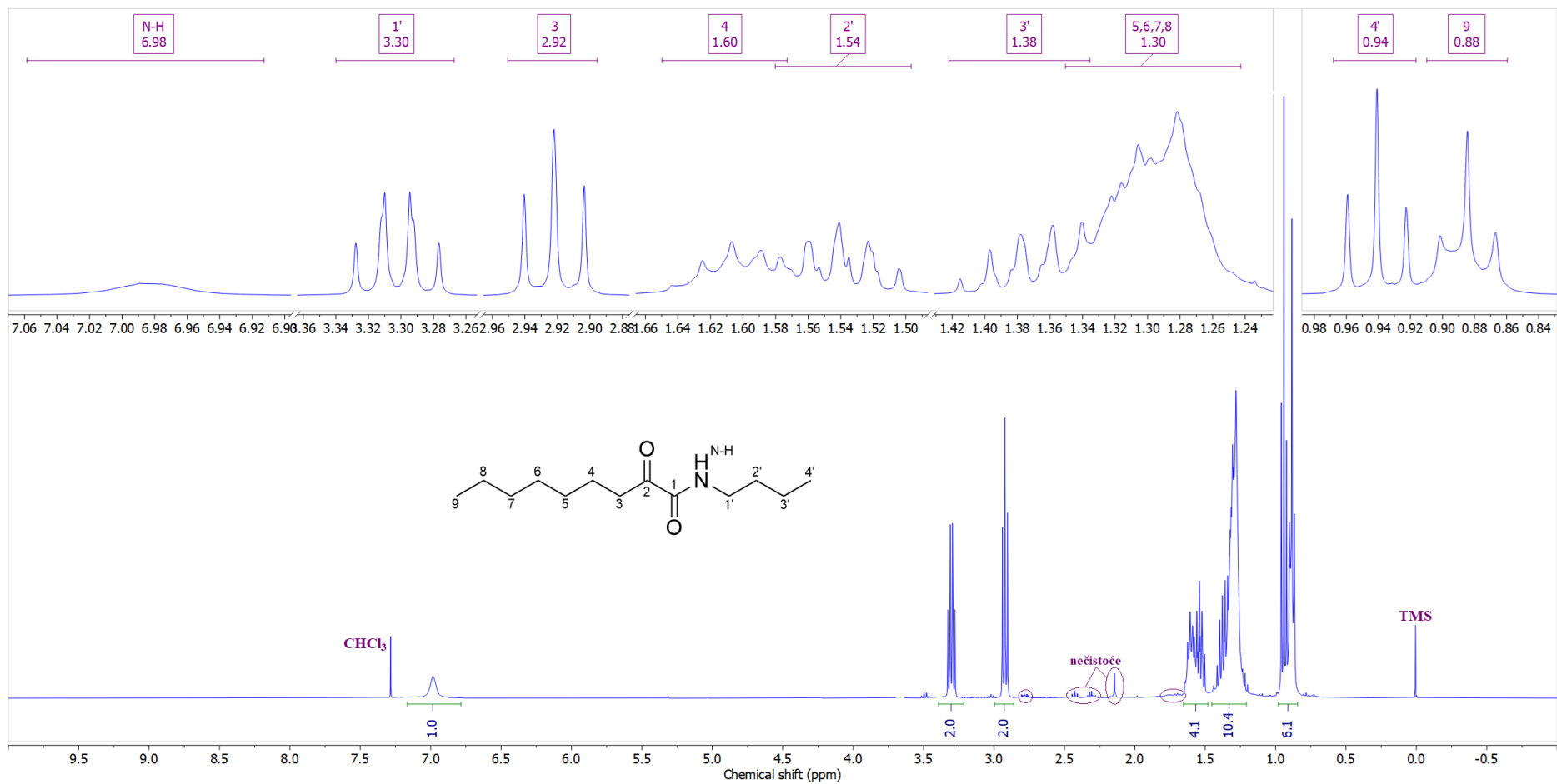
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utučnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



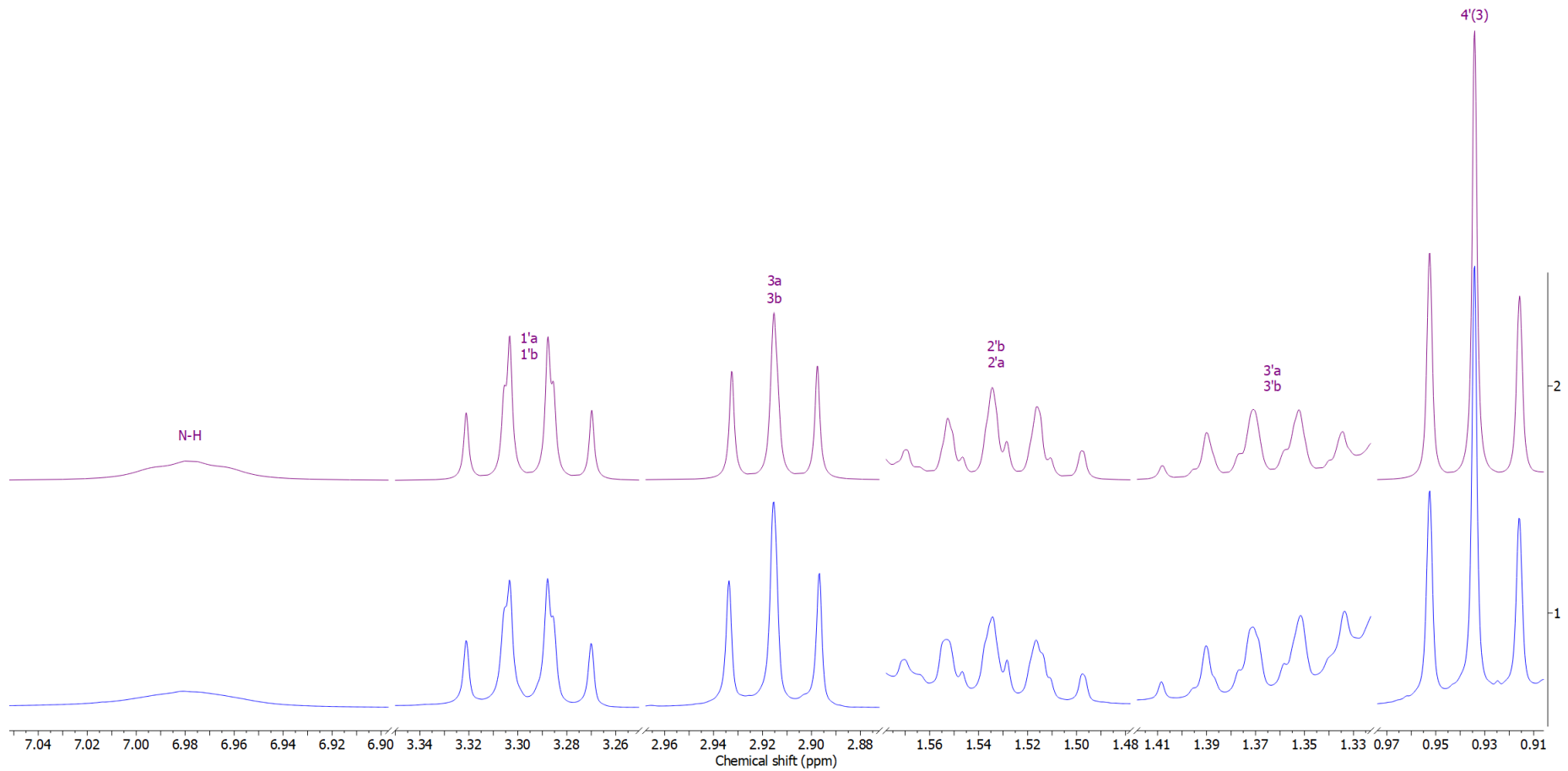
Prilog KAM2.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KAM2**



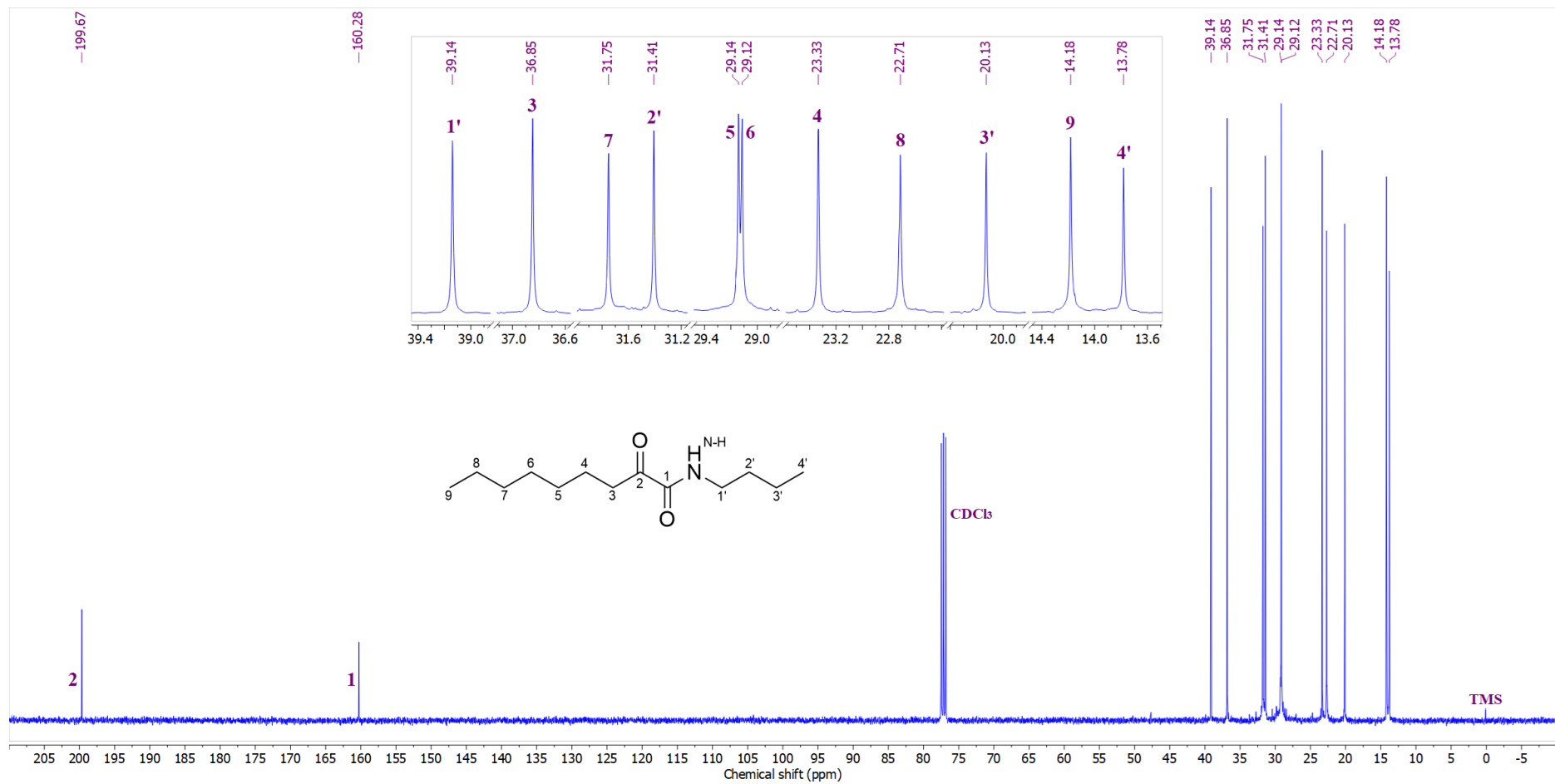
Prilog KAM2.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KAM2**



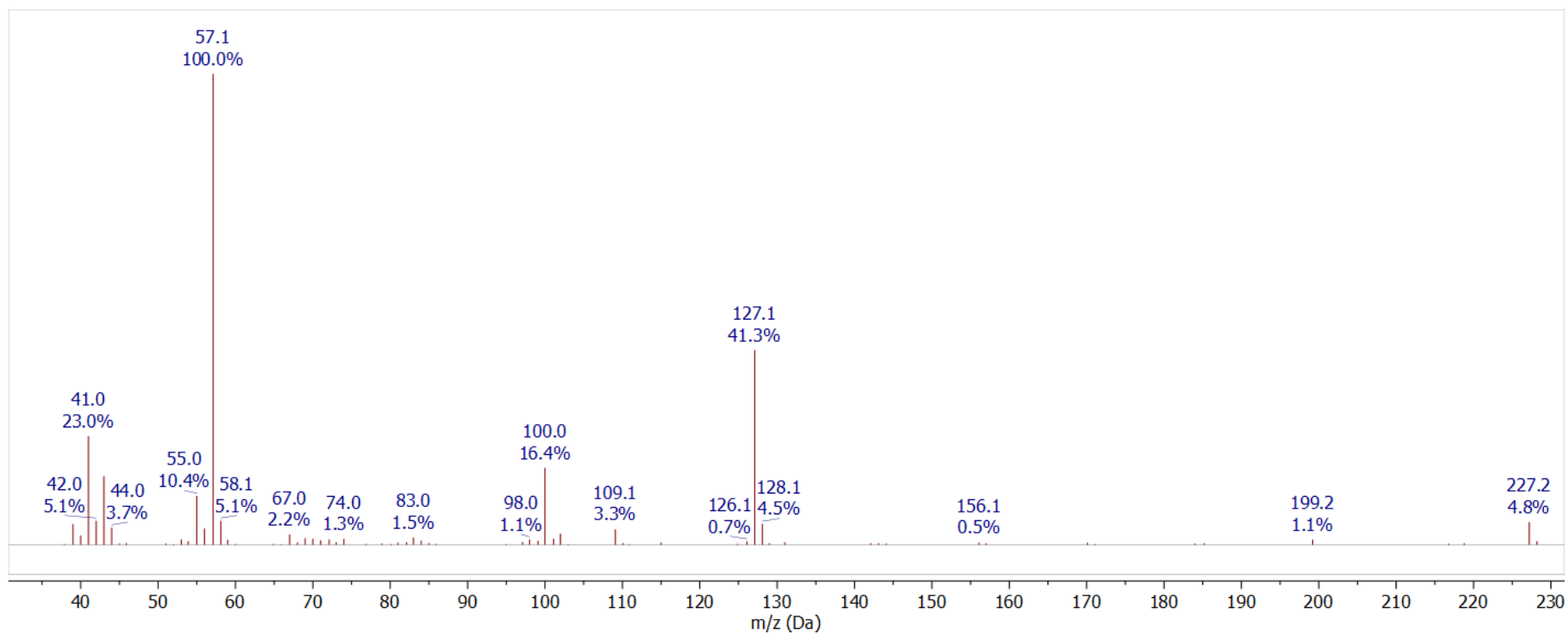
Prilog KAM2.5. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **KAM2**



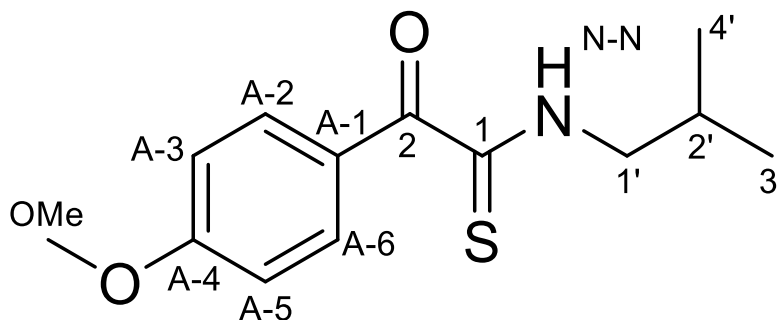
Prilog KAM2.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **KAM2**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **KAM2**



Prilog KAM2.7. $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **KAM2**



Prilog KAM2.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **KAM2**

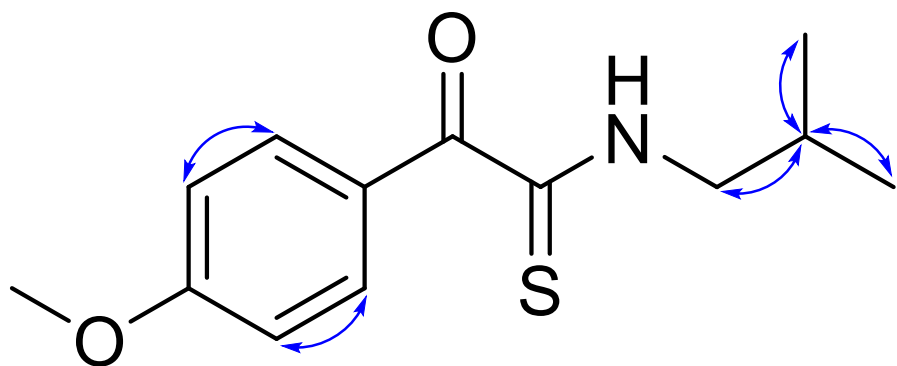


Prilog KT1.1. Struktura i numeracija atoma
N-izobutil-2-(4-metoksifenil)-2-oksoetantioamida (**KT1**)

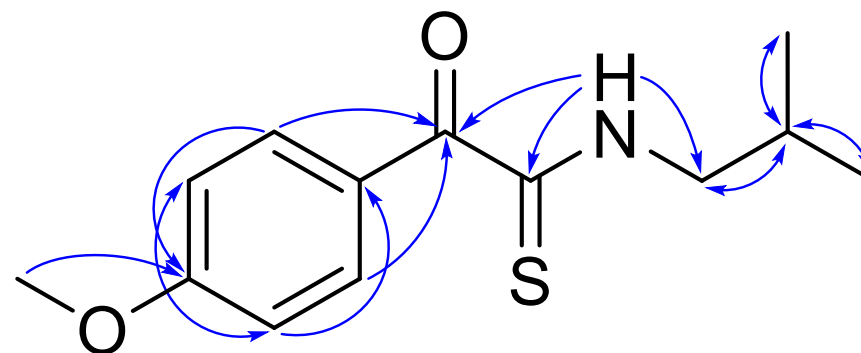
Prilog KT1.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **KT1** ($\text{DMSO}-d_6$), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	196,94	/	/
2	/	187,40	/	/
A-1	/	125,75	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,8582 (m, $\underline{\text{AA}}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	132,02	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,0887 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	114,19	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6
A-4	/	163,84	/	/
-OMe	3,8527 (s, 3 H)	55,71	A-4	A-3/A-5
N-H	11,0310 (dd, $^3J_{\text{N-H},1'a} = ^3J_{\text{N-H},1'b} = 5,2$, 1 H)	/	1, 2, 1', 2'	1'a, 1'a, 2', 3', 4', N-H
1'a	3,5182 (ddd, $^2J_{1'a,1'b} = -13,6$, $^3J_{1'a,2'} = 7,0$, $^3J_{\text{N-H},1'a} = 5,2$, 1 H)	51,35	1, 2', 3', 4'	2', 3', 4', N-H
1'b	3,5182 (ddd, $^2J_{1'a,1'b} = -13,6$, $^3J_{1'b,2'} = 7,0$, $^3J_{\text{N-H},1'b} = 5,2$, 1 H)	51,35	1, 2', 3', 4'	2', 3', 4', N-H
2'	2,0543 (ddtt, $^3J_{1'a,2'} = ^3J_{1'b,2'} = 7,0$, $^3J_{2',3'} = ^3J_{2',4'} = 6,7$, 1 H)	26,89	1', 3', 4'	1'a, 1'b, 3', 4', N-H
3'	0,9529 (d, $^3J_{2',3'} = 6,7$, 3 H)	20,20	1', 2', 4'	1'a, 1'b, 2', N-H
4'	0,9529 (d, $^3J_{2',4'} = 6,7$, 3 H)	20,20	1', 2', 3'	1'a, 1'b, 2', N-H

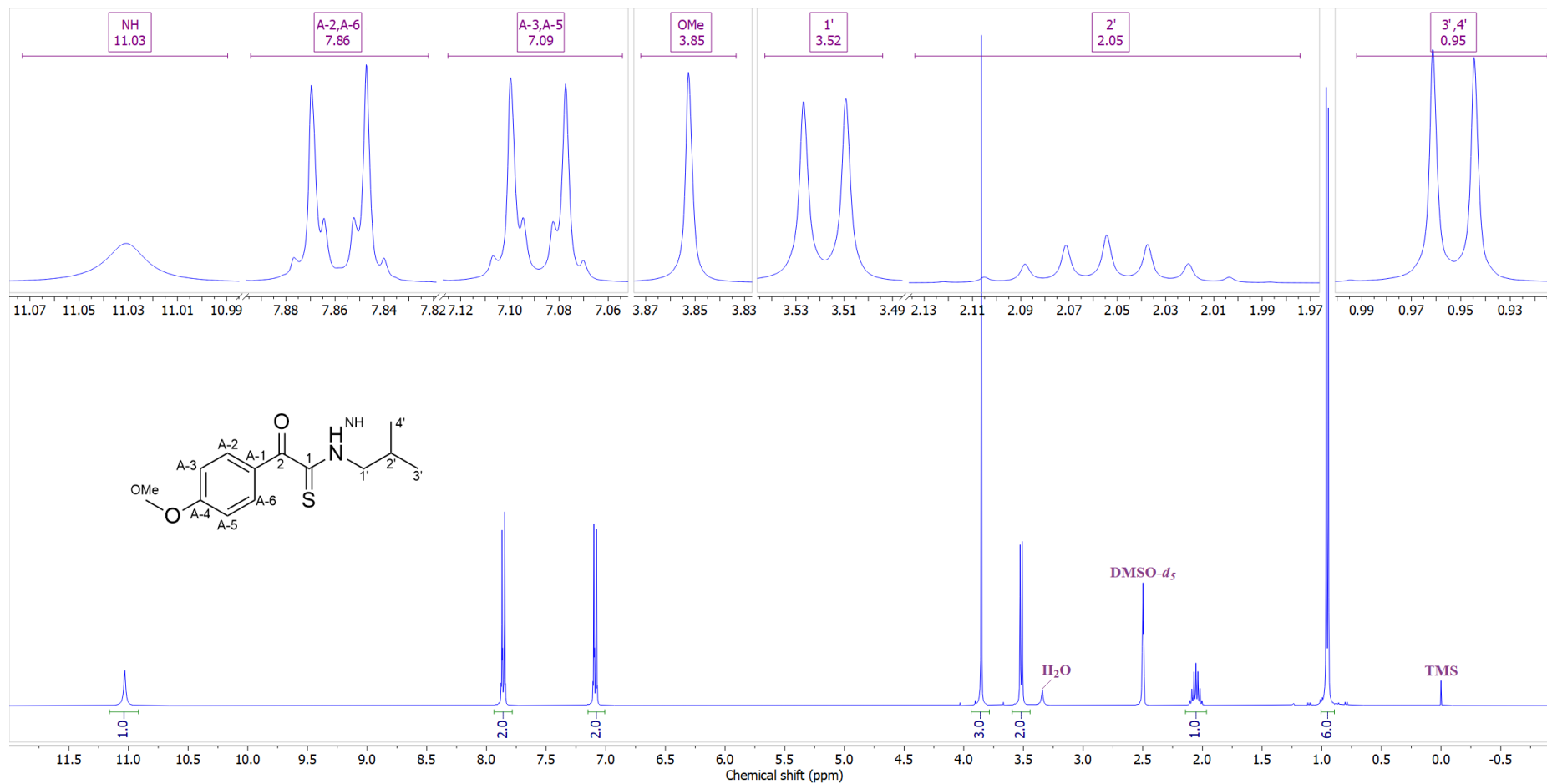
^aKonstante spreznja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utajnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB}/\text{A}'\text{B}'} = 8,7$, $^4J_{\text{BB}'} = 2,5$, $^4J_{\text{AA}'} = 2,0$, $^5J_{\text{AB}'/\text{A}'\text{B}} = 0,4$ Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



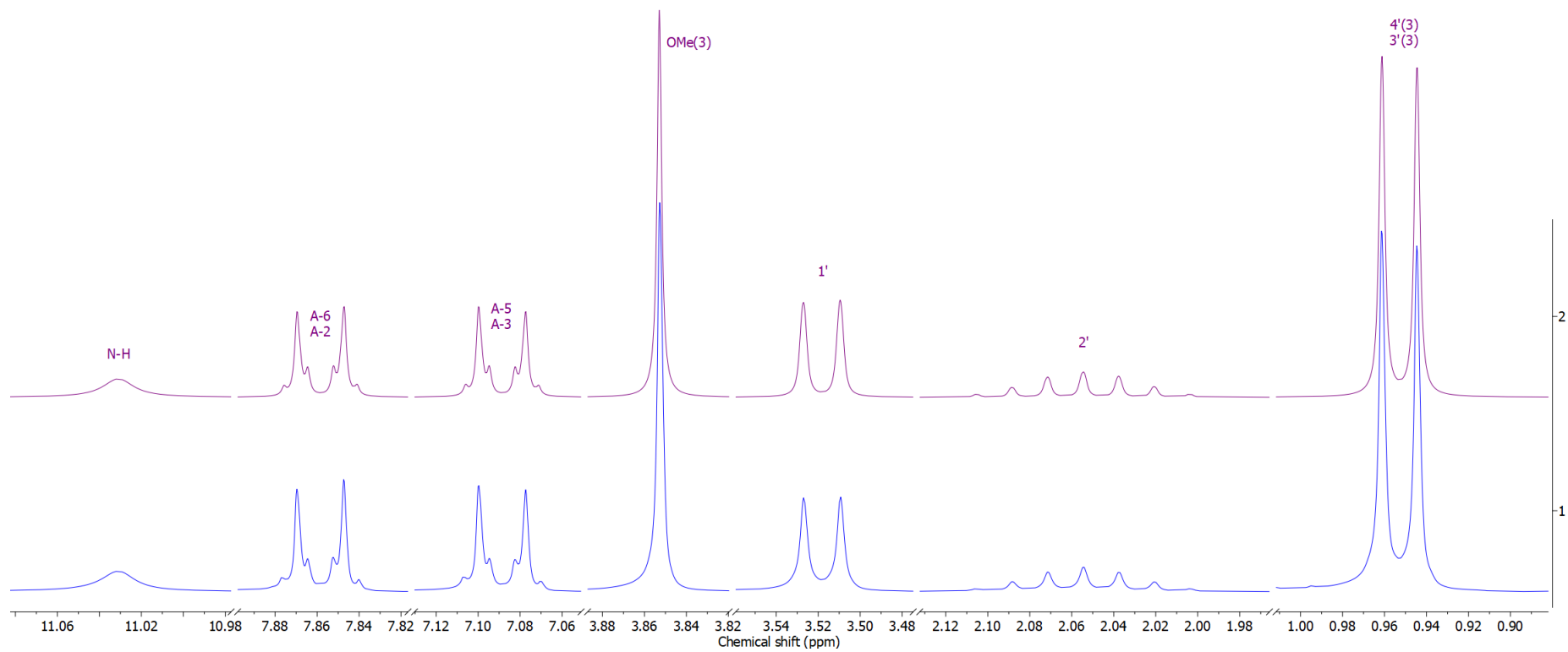
Prilog KT1.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KT1**



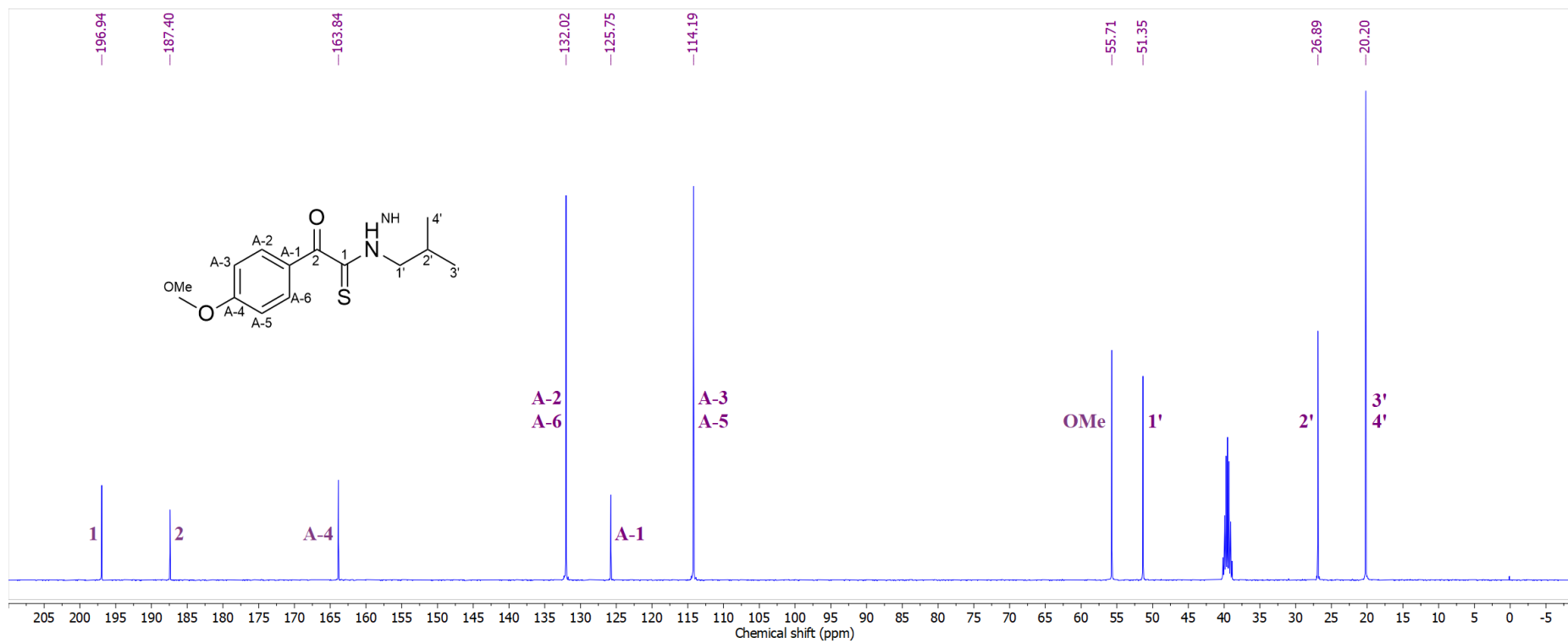
Prilog KT1.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KT1**



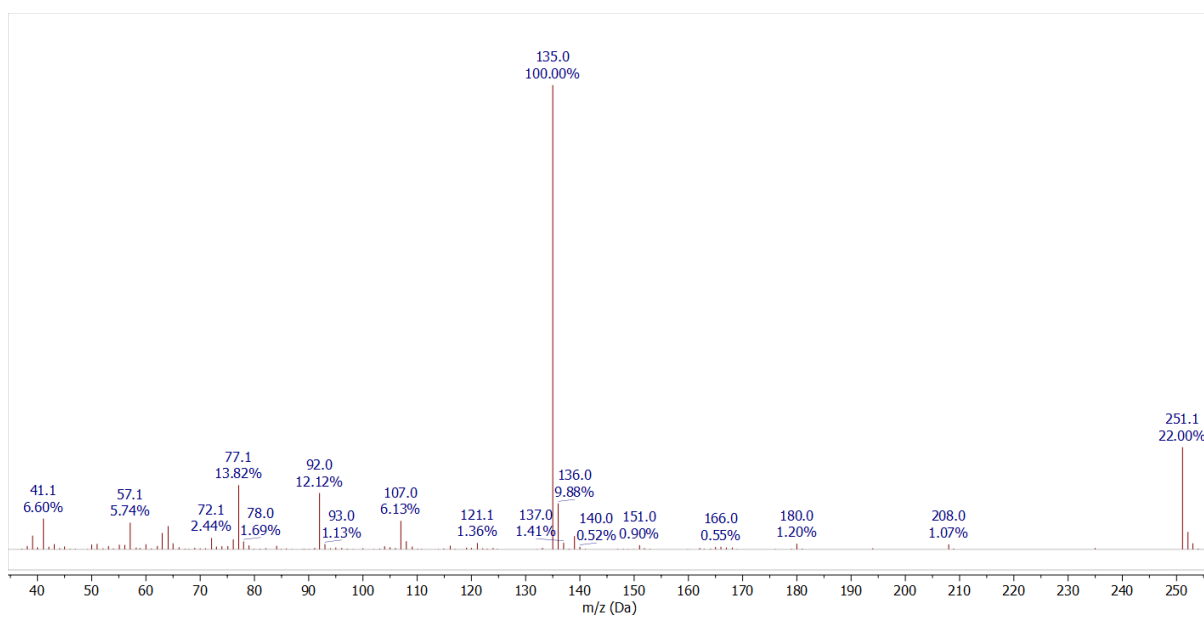
Prilog KT1.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **KT1**



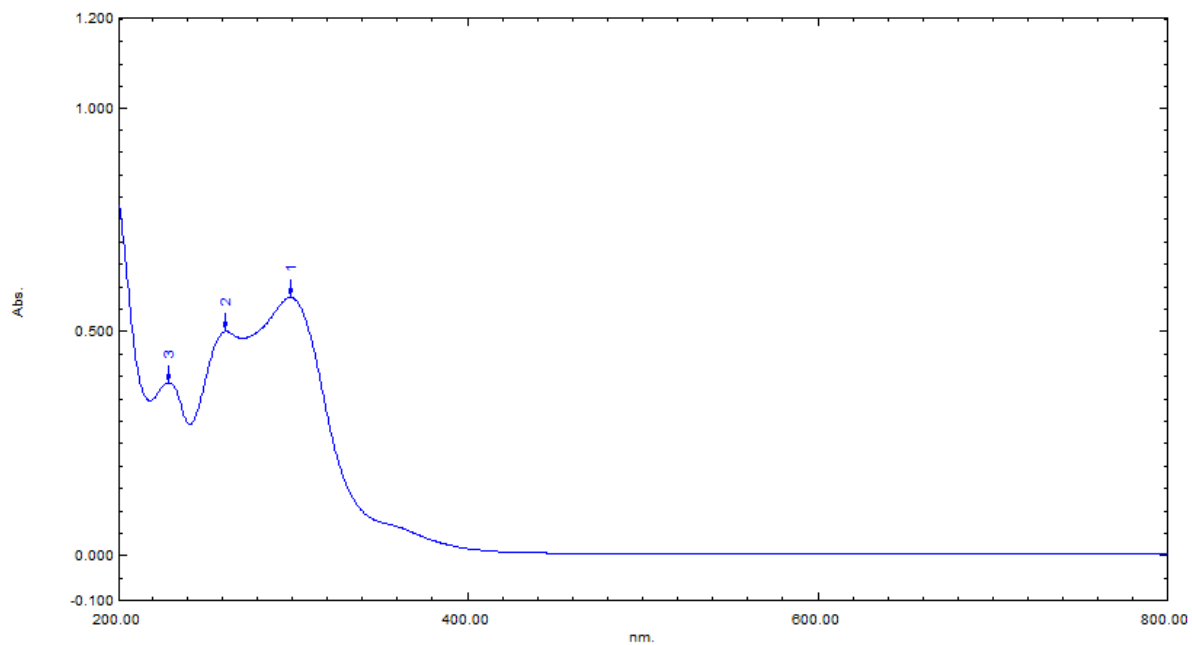
Prilog KT1.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **KT1**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **KT1**



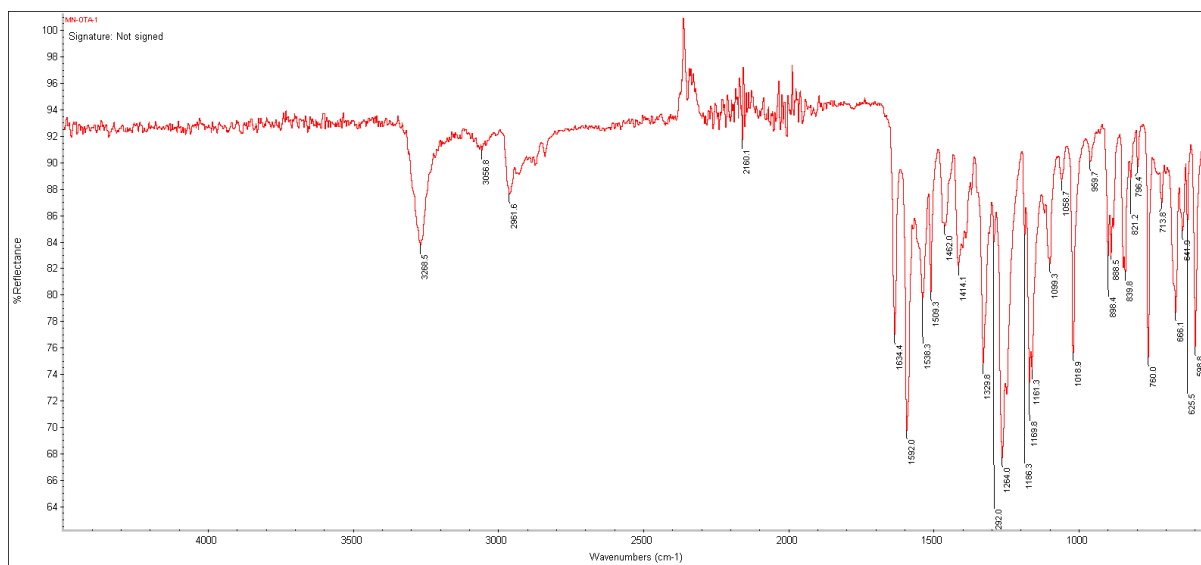
Prilog KT1.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **KT1**



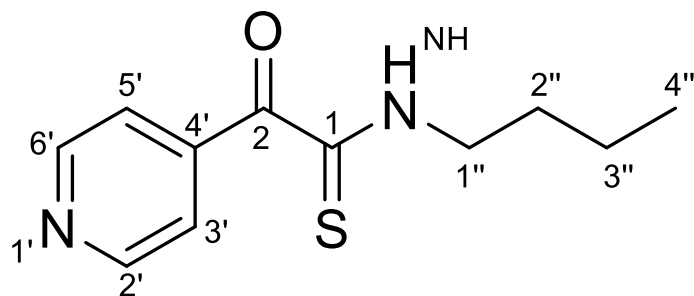
Prilog KT1.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **KT1**



Prilog KT1.9. UV-Vis spektar jedinjenja **KT1**



Prilog KT1.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **KT1**

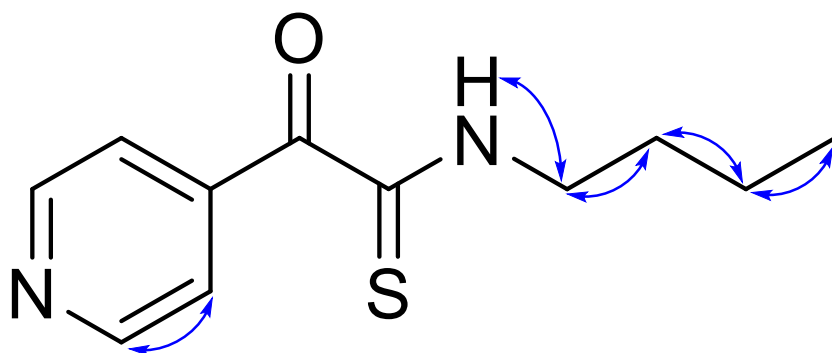


Prilog KT2.1. Struktura i numeracija atoma
N-butil-2-okso-2-(piridin-4-il)etanetioamida (**KT2**)

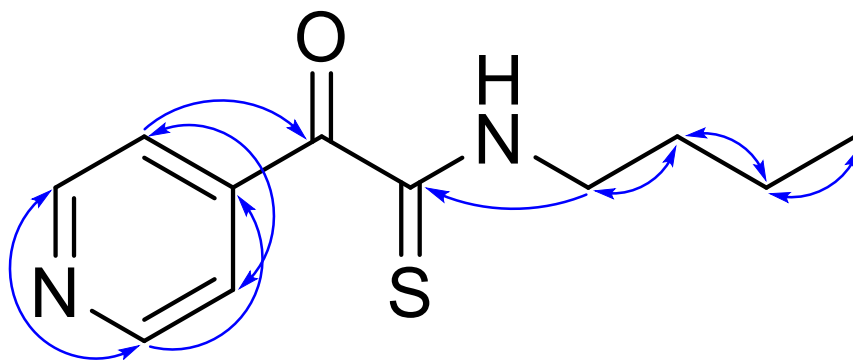
Prilog KT2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **KT2** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, <i>J</i> (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	190,68	/	/
2	/	185,40	/	/
1'	/	/	/	/
2'/6' (AA')	8,7006 (m, AA'BB', 2 H) ^b	149,86	3'/5', 6'/2', 4'	3'/5'
3'/5' (BB')	7,7732 (m, AA'BB', 2 H) ^b	123,25	2, 2'/6', 5'/3'	2'/6'
4'	/	141,17	/	/
NH	9,3126 (t, $^3J_{1'',\text{NH}} = 5,4$, 1 H)	/	/	/
1''	3,7732 (td, $^3J_{1'',2''} = 7,4$, $^3J_{1'',\text{NH}} = 5,4$, 2 H)	45,14	1, 2'', 3''	NH, 2''
2''	1,7540 (tt, $^3J_{1'',2''} = 7,4$, $^3J_{2'',3''} = 7,5$, 2 H)	29,77	1'', 3'', 4''	1'', 3''
3''	1,4662 (tq, $^3J_{2'',3''} = 7,5$, $^3J_{3'',4''} = 7,4$, 2 H)	20,23	1'', 2'', 4''	2'', 4''
4''	0,9882 (t, $^3J_{3'',4''} = 7,4$, 3 H)	13,72	2'', 3''	3''

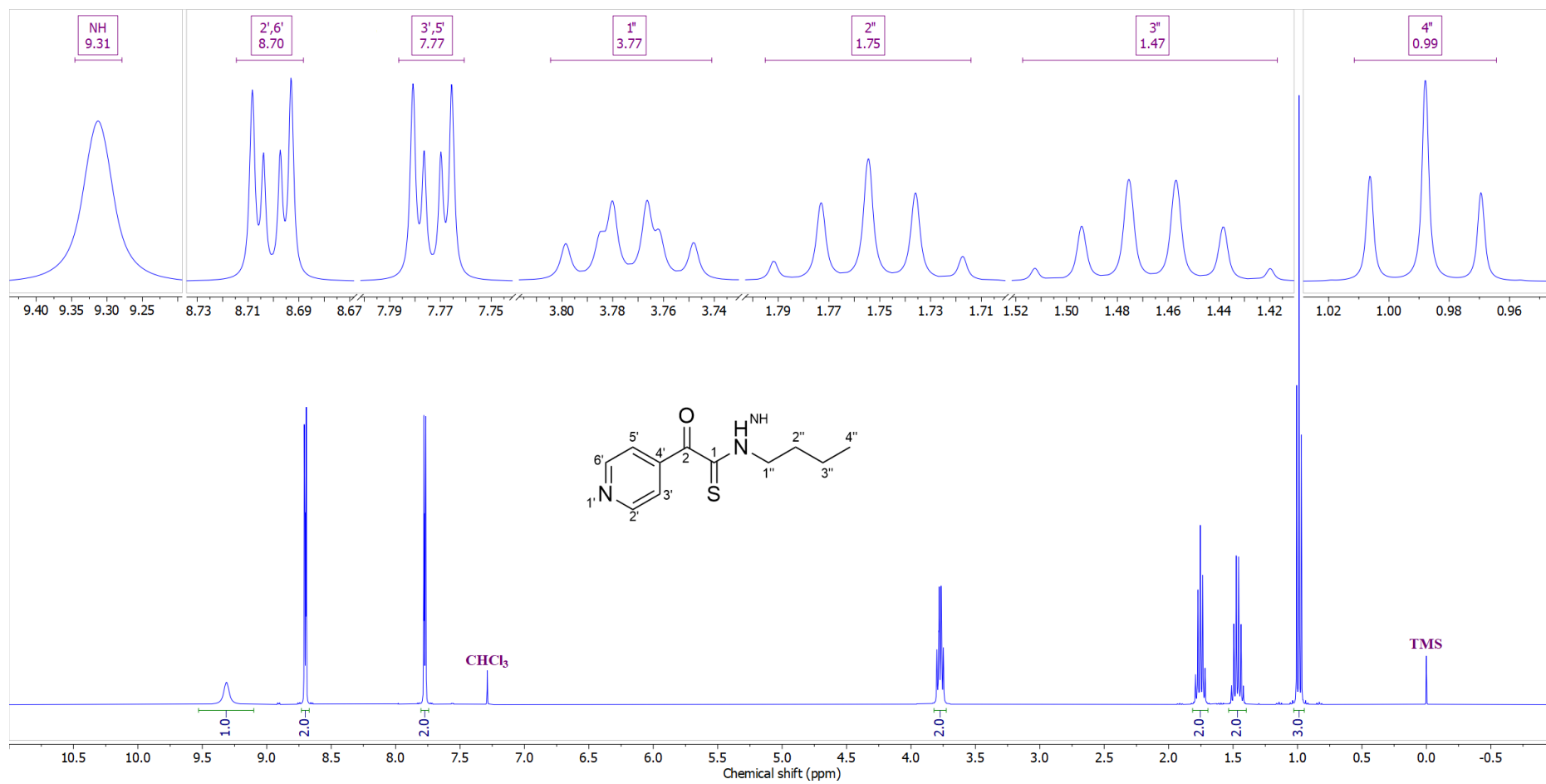
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 5,1, $^4J_{\text{AA'}}$ = 2,0, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,9 Hz).^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



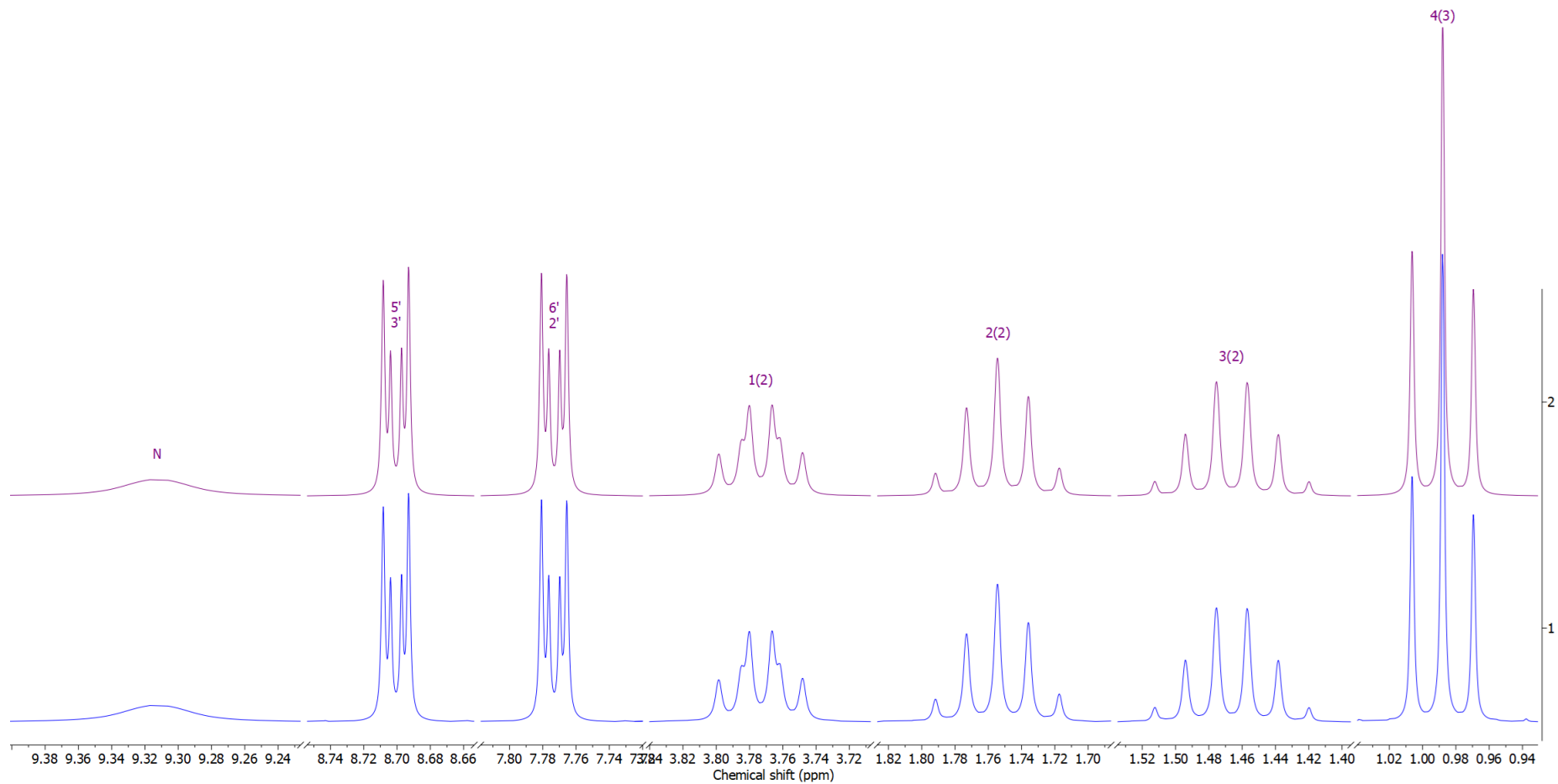
Prilog KT2.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KT2**



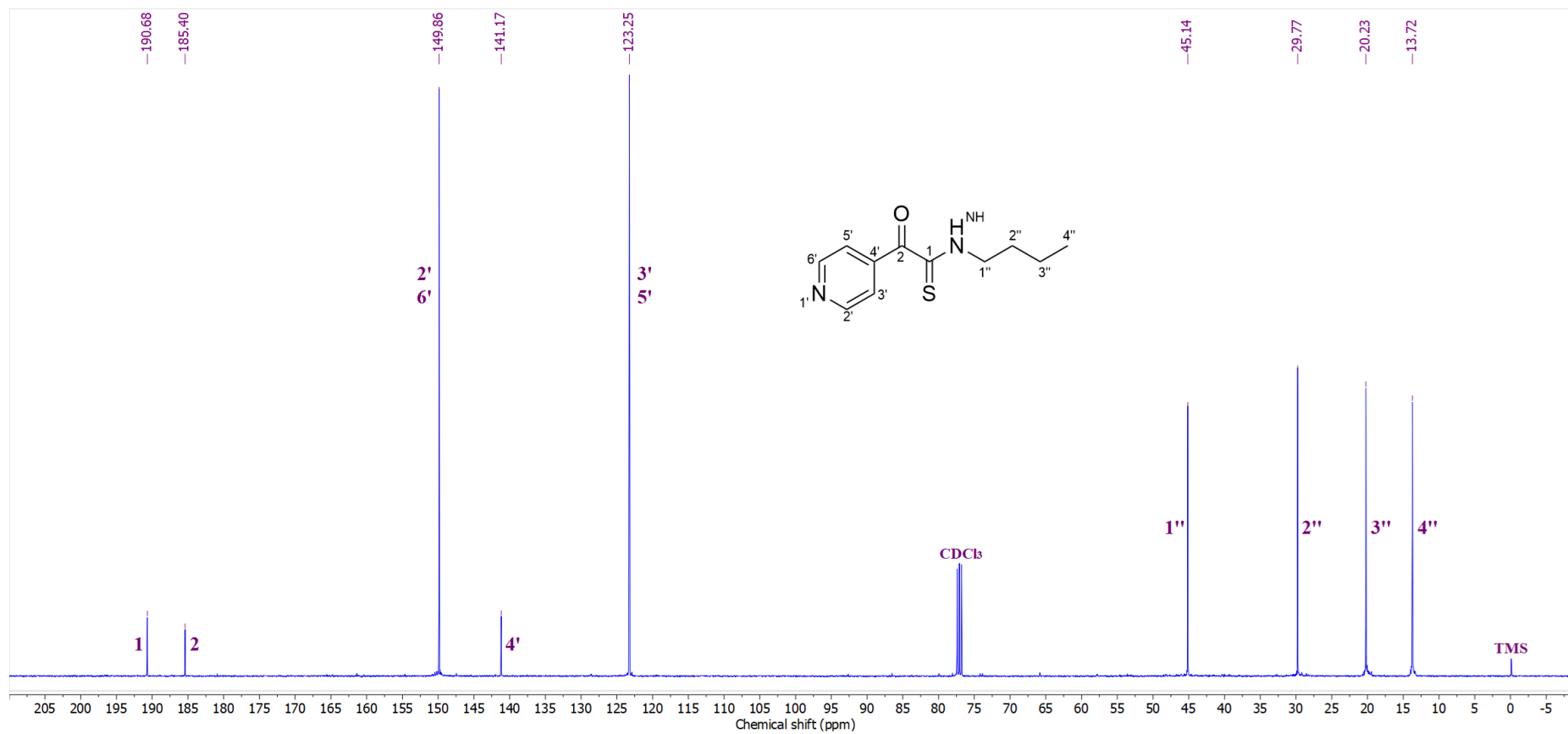
Prilog KT2.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KT2**



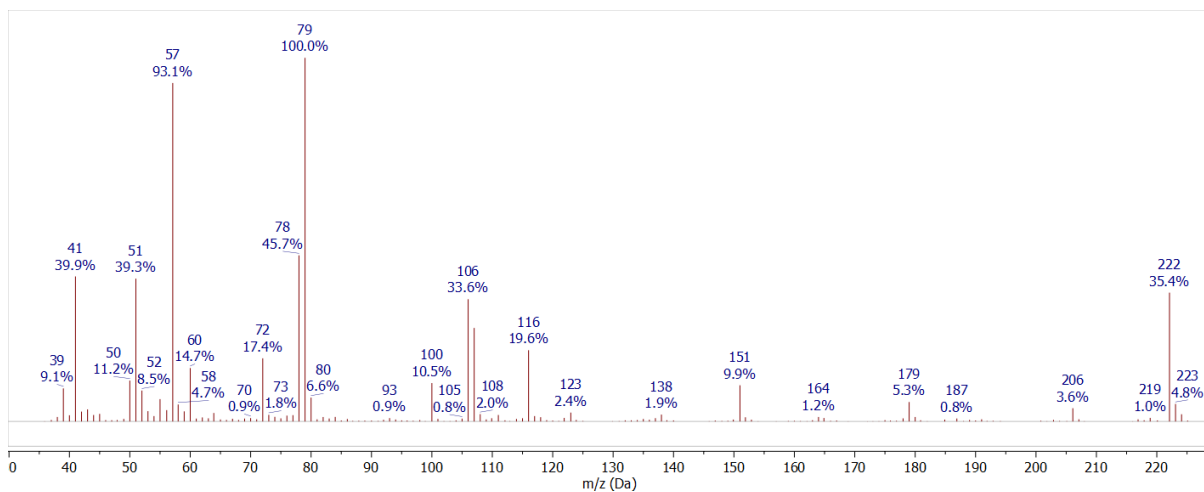
Prilog KT2.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **KT2**



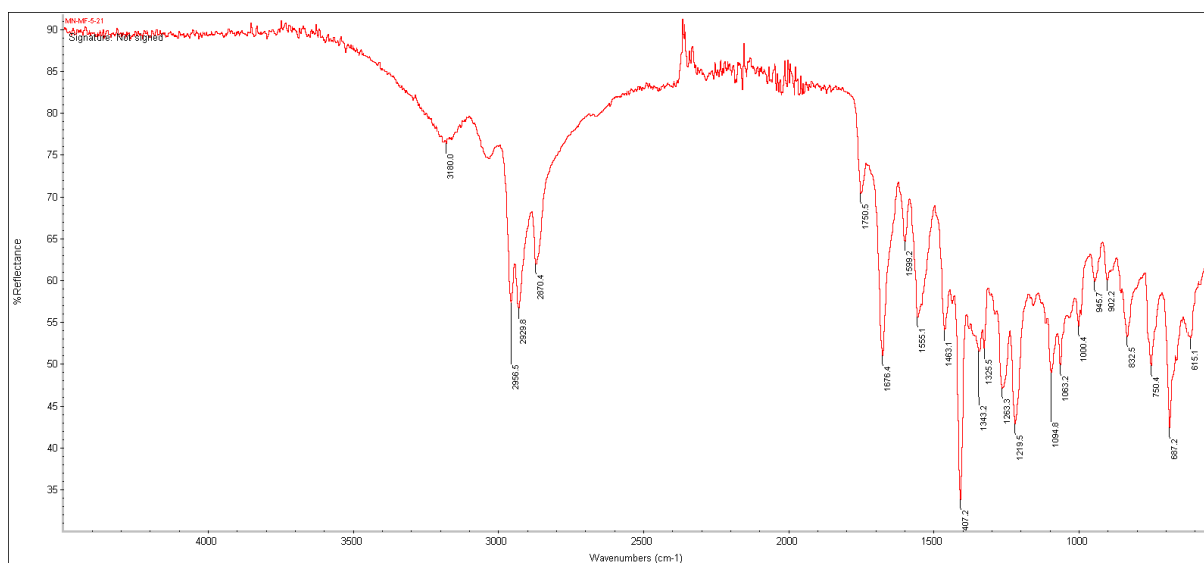
Prilog KT2.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **KT2**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **KT2**



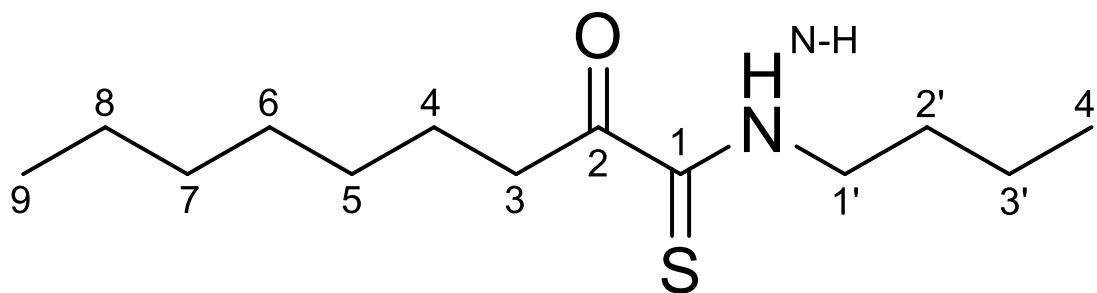
Prilog KT2.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **KT2**



Prilog KT2.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **KT2**



Prilog KT2.10. FT-IR spektar (ATR) jedinjenja **KT2**

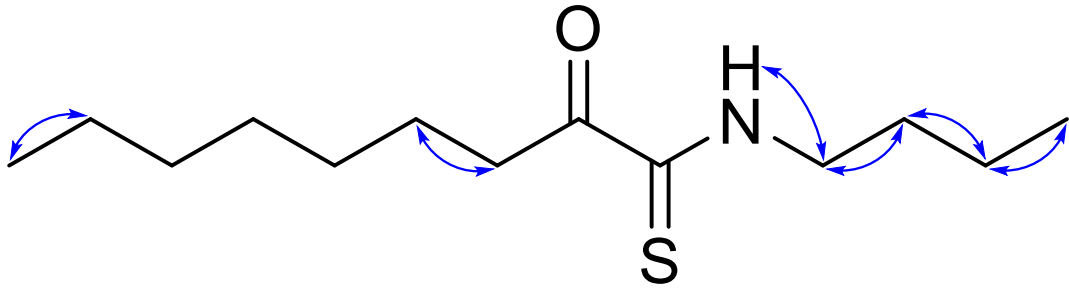


Prilog KT2.1. Struktura i numeracija atoma
N-butil-2-oksononantioamida (**KT3**)

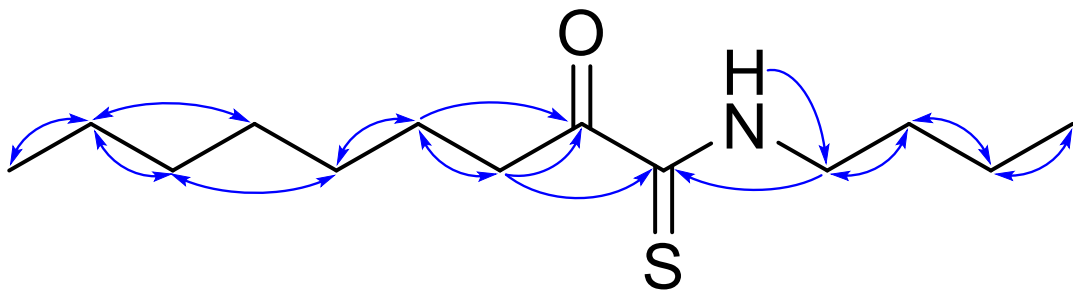
Prilog KT3.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **KT3** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^b	NOESY ^c
1	/	188,22	/	/
2	/	194,17	/	/
3a	3,1917 (dd, $^3J_{3a,4a} = 7,8$, $^3J_{3a,4a'} = 6,9$, 1 H)	37,36	1, 2, 4, 5	4
3a'	3,1917 (dd, $^3J_{3a',4a'} = 7,8$, $^3J_{3a',4a} = 6,9$, 1 H)			
4a	1,6144 (dddd, $^3J_{3a,4a} = 7,8$, $^3J_{4a,5a'} = ^3J_{4a,5a} = 7,0$, $^3J_{3a',4a} = 6,9$, 1 H)	24,58	2, 3, 5, 6	3
4a'	1,6144 (dddd, $^3J_{3a',4a'} = 7,8$, $^3J_{4a',5a'} = ^3J_{4a',5a} = 7,0$, $^3J_{3a,4a'} = 6,9$, 1 H)			
5a/5a'	1,3280 (m, 2 H)	29,17	3, 4, 6, 7,	/
6a/6a'	1,3080 (m, 2 H)	29,15	4, 5, 7, 8	/
7a/7a'	1,2650 (m, 2 H)	31,80	5, 6, 8, 9	/
8a/8a'	1,2920 (m, 2 H)	22,74	6, 7, 9	9
9	0,8802 (dd, $^3J_{8a,9} = ^3J_{8a',9} = 7,0$, 3 H)	14,22	7, 8	8
N-H	8,8492 (dd, $^3J_{1'a,N-H} = ^3J_{1'b,N-H} = 5,7$, 1 H)	/	1, 2, 1'	1'
1'a	3,6234 (ddd, $^3J_{1'a,2'a} = 8,0$, $^3J_{1'a,2'a} = 6,6$, $^3J_{1'a,N-H} = 5,7$, 1 H)	45,40	2, 3	2
1'a'	3,6234 (ddd, $^3J_{1'a',2'a} = 8,0$, $^3J_{1'a',2'a} = 6,6$, $^3J_{1'a',N-H} = 5,7$, 1 H)			
2'a	1,6812 (dddd, $^3J_{2'a,3'a} = 9,0$, $^3J_{1'a,2'a} = 8,0$, $^3J_{1'a,2'a} = 6,6$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)	29,80	1, 3, 4	1, 3
2'a'	1,6812 (dddd, $^3J_{2'a',3'a} = 9,0$, $^3J_{1'a,2'a} = 8,0$, $^3J_{1'a,2'a} = 6,6$, $^3J_{2'a',3'a} = 5,6$, 1 H)			
3'a	1,4165 (dq, $^3J_{2'a,3'a} = 9,0$, $^3J_{3'a,4'} = 7,4$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)	20,36	1, 2, 4	2, 4
3'a'	1,4165 (dq, $^3J_{2'a,3'a} = 9,0$, $^3J_{3'a,4'} = 7,4$, $^3J_{2'a',3'a} = 5,6$, 1 H)			
4'	0,9622 (dd, $^3J_{3'a,4'} = ^3J_{3'a',4'} = 7,4$, 3 H)	13,84	2, 3	3

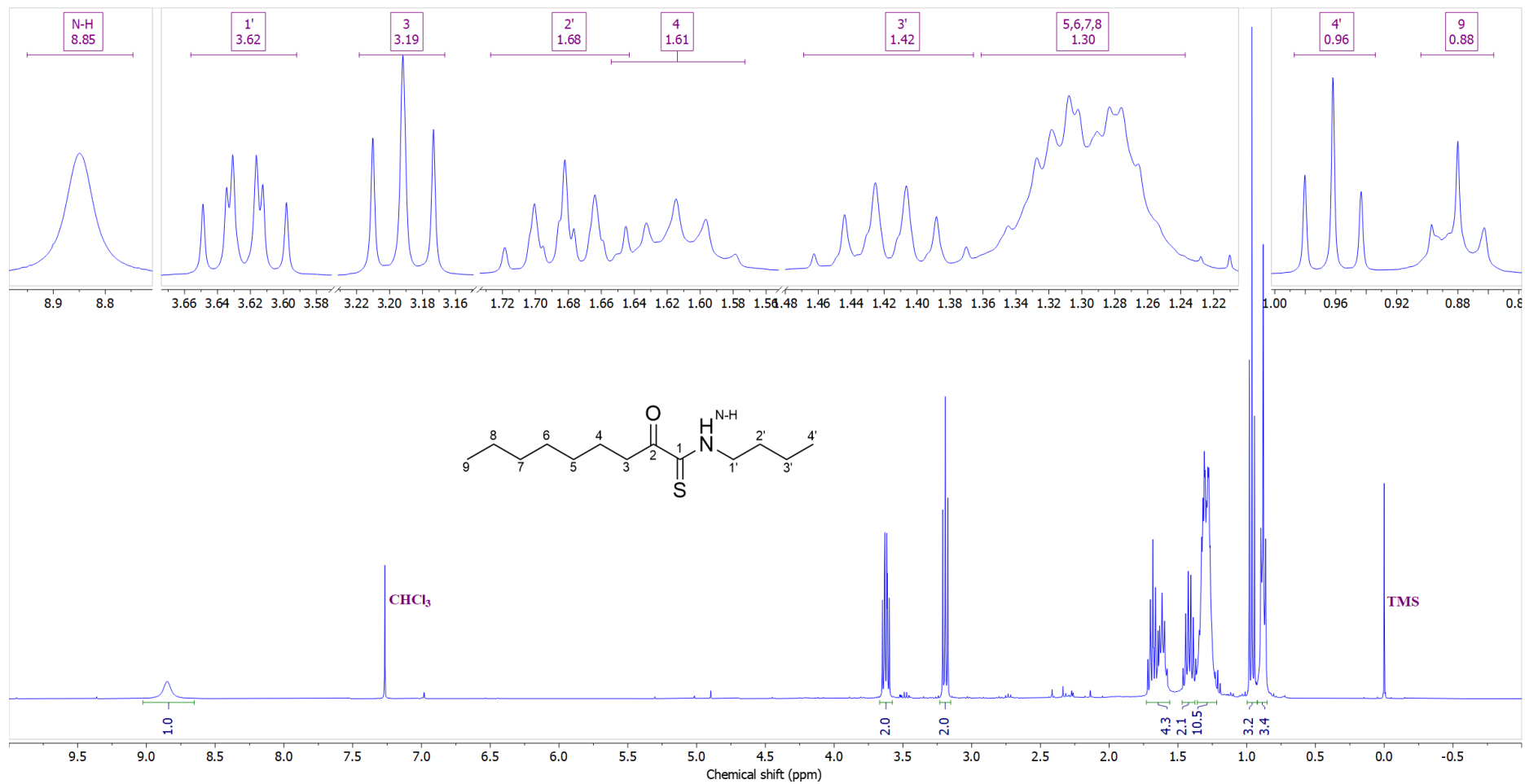
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^bgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^cInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



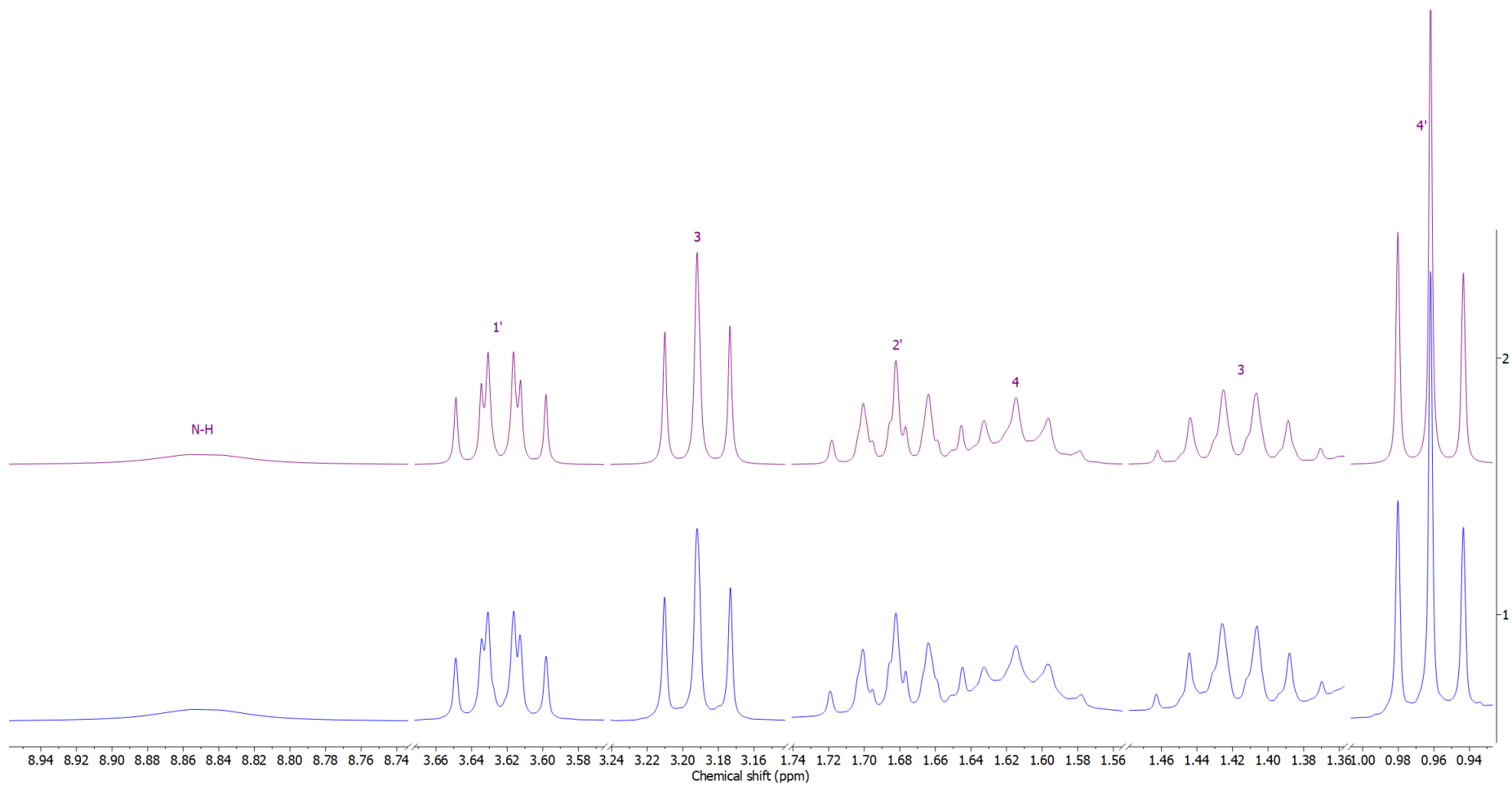
Prilog KT3.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KT3**



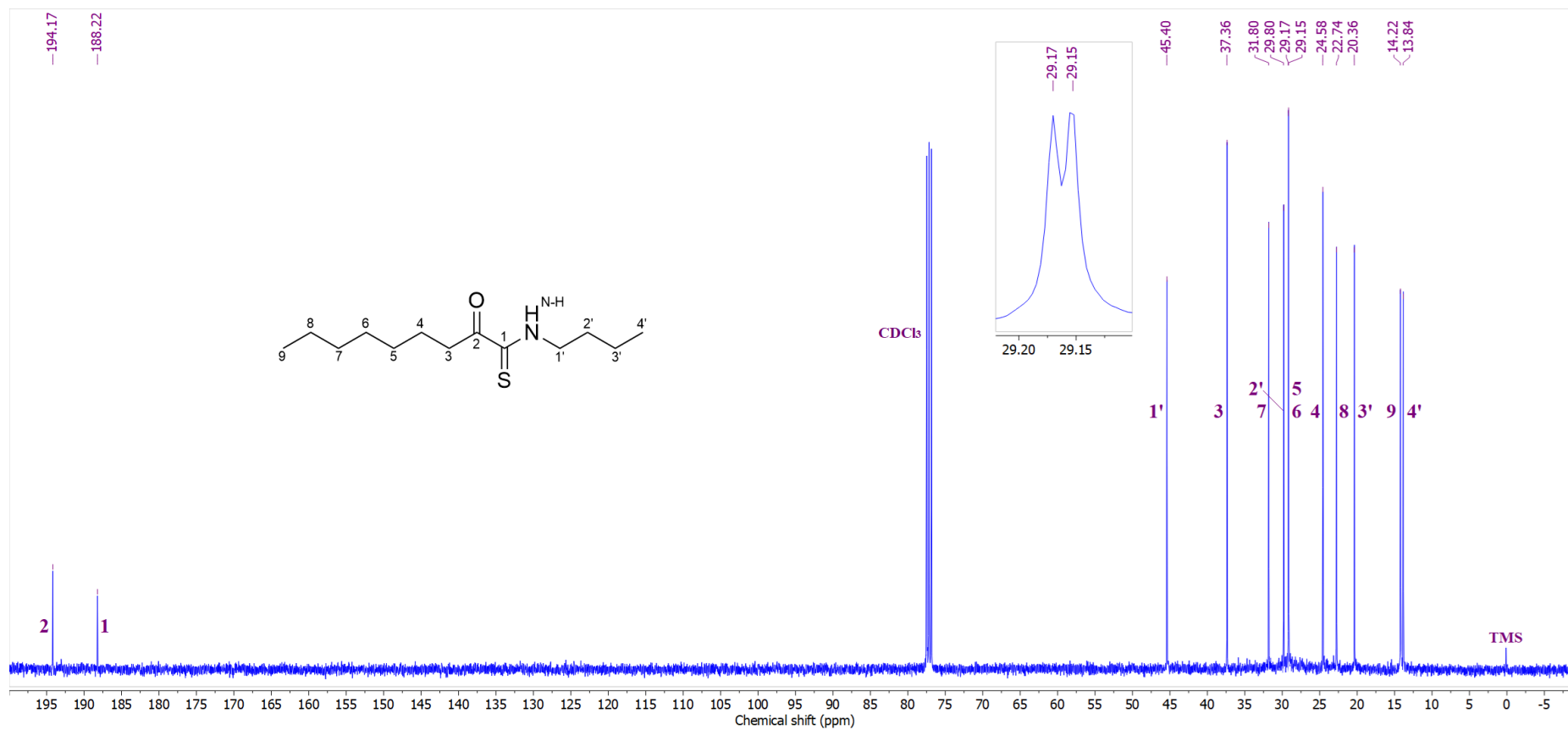
Prilog KT3.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KT3**



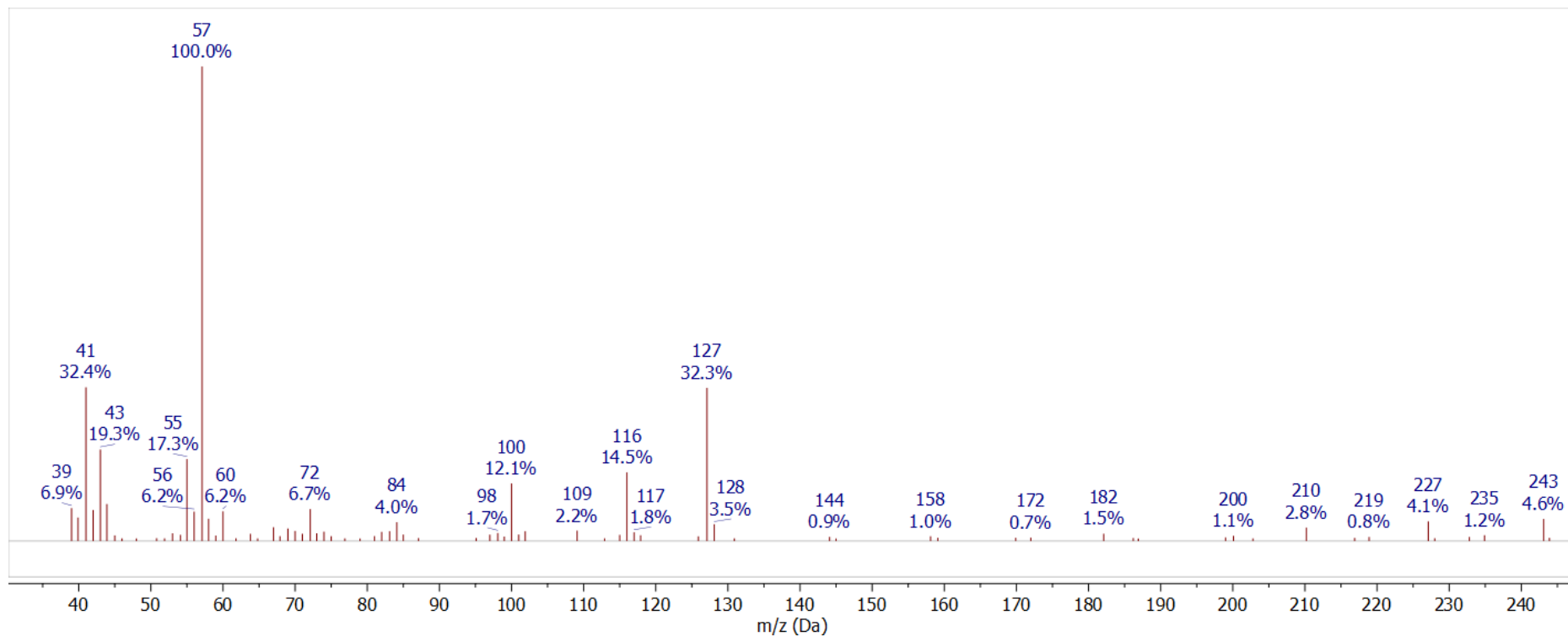
Prilog KT3.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **KT3**



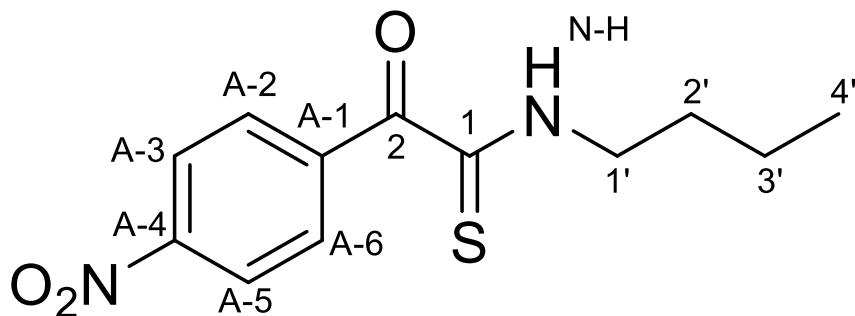
Prilog KT3.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **KT3**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **KT3**



Prilog KT3.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **KT3**



Prilog KT3.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **KT3**

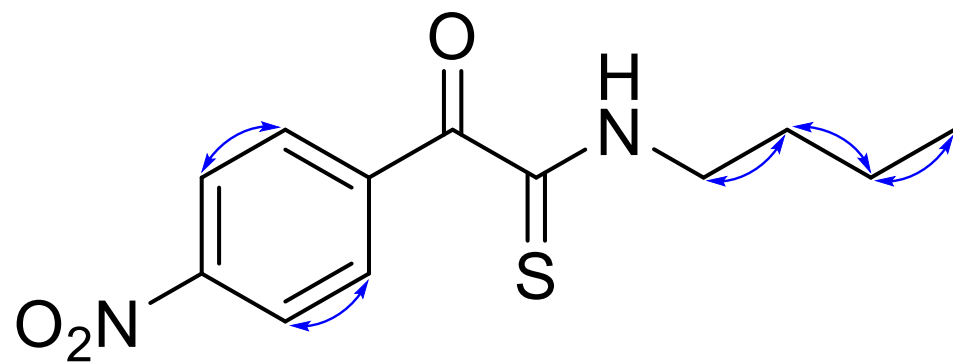


Prilog KT4.1. Struktura i numeracija atoma
N-butil-2-(4-nitrofenil)-2-oksoetantioamida (**KT4**)

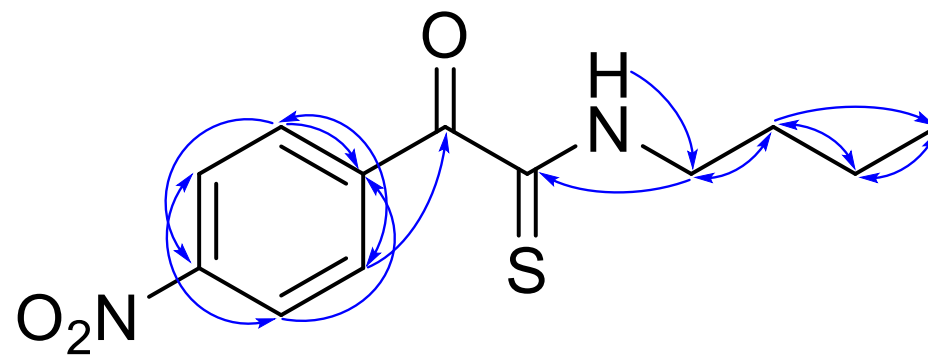
Prilog KT4.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **KT4** (CDCl_3), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, <i>J</i> (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	190,06	/	/
2	/	184,74	/	/
A-1	/	139,78	/	/
A-2/A-6 (BB')	8,1736 (m, AA'BB', 2 H) ^b	131,76	2, A-1, A-6/A-2, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (AA')	8,2713 (m, AA'BB', 2 H) ^b	123,13	A-5/A-3, A-4	A-2/A-6
A-4	/	150,32	/	/
N-H	8,5100 (dd, $^3J_{1'a,\text{N-H}} = ^3J_{1'b,\text{N-H}} = 5,8$, 1 H)	/	1, 2, 1'	1'
1'a	3,7775 (ddd, $^3J_{1'a,2'a} = 8,3$, $^3J_{1'a,2'a} = 6,4$, $^3J_{1'a,\text{N-H}} = 5,8$, 1 H)	45,47	2, 3	2
1'a'	3,7775 (ddd, $^3J_{1'a',2'a} = 8,3$, $^3J_{1'a',2'a} = 6,4$, $^3J_{1'a',\text{N-H}} = 5,8$, 1 H)			
2'a	1,7695 (dddd, $^3J_{2'a,3'a} = 9,3$, $^3J_{1'a,2'a} = 8,3$, $^3J_{1'a,2'a} = 6,4$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)	29,93	1, 3, 4	1, 3
2'a'	1,7695 (dddd, $^3J_{2'a',3'a} = 9,3$, $^3J_{1'a,2'a} = 8,3$, $^3J_{1'a,2'a} = 6,4$, $^3J_{2'a',3'a} = 5,6$, 1 H)			
3'a	1,4832 (dq, $^3J_{2'a,3'a} = 9,3$, $^3J_{3'a,4'} = 7,4$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)	20,35	1, 2, 4	2, 4
3'a'	1,4832 (dq, $^3J_{2'a,3'a} = 9,3$, $^3J_{3'a,4'} = 7,4$, $^3J_{2'a,3'a} = 5,6$, 1 H)			
4'	1,0070 (dd, $^3J_{3'a,4'} = ^3J_{3'a',4'} = 7,4$, 3 H)	13,85	2, 3	3

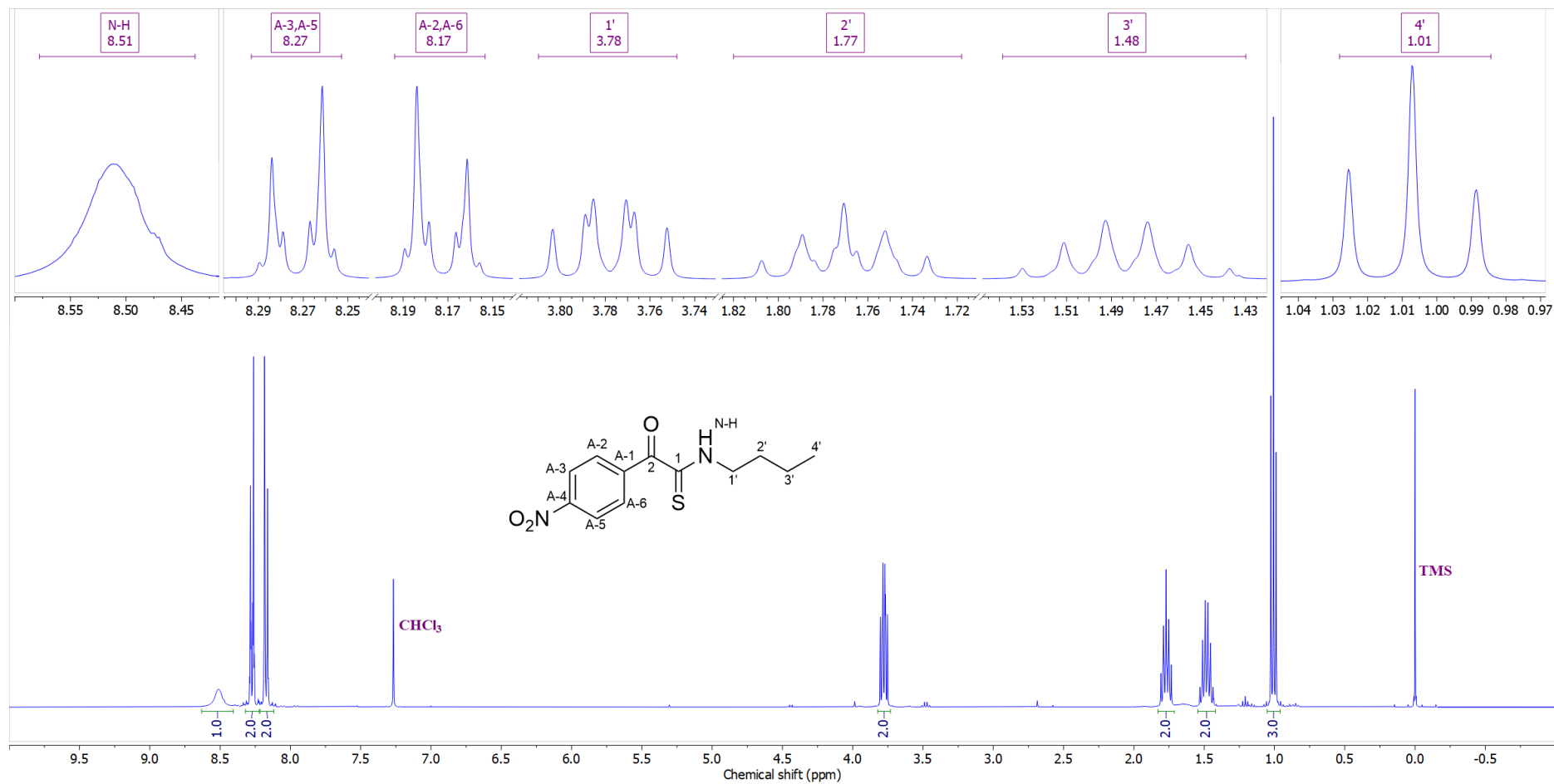
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utajnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8.6, $^4J_{\text{BB'}}$ = 2.5, $^4J_{\text{AA'}}$ = 1.9, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0.5 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



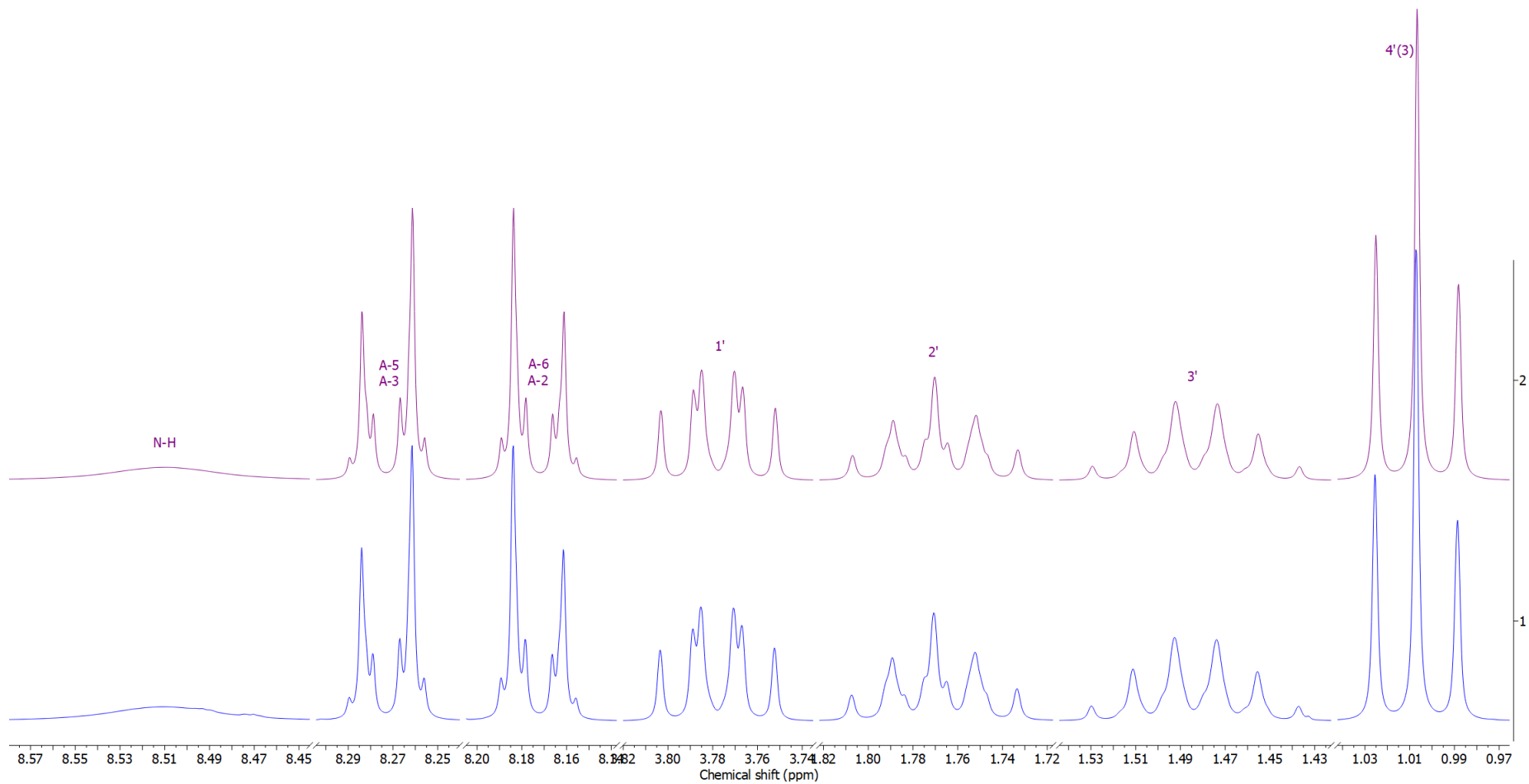
Prilog KT4.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KT4**



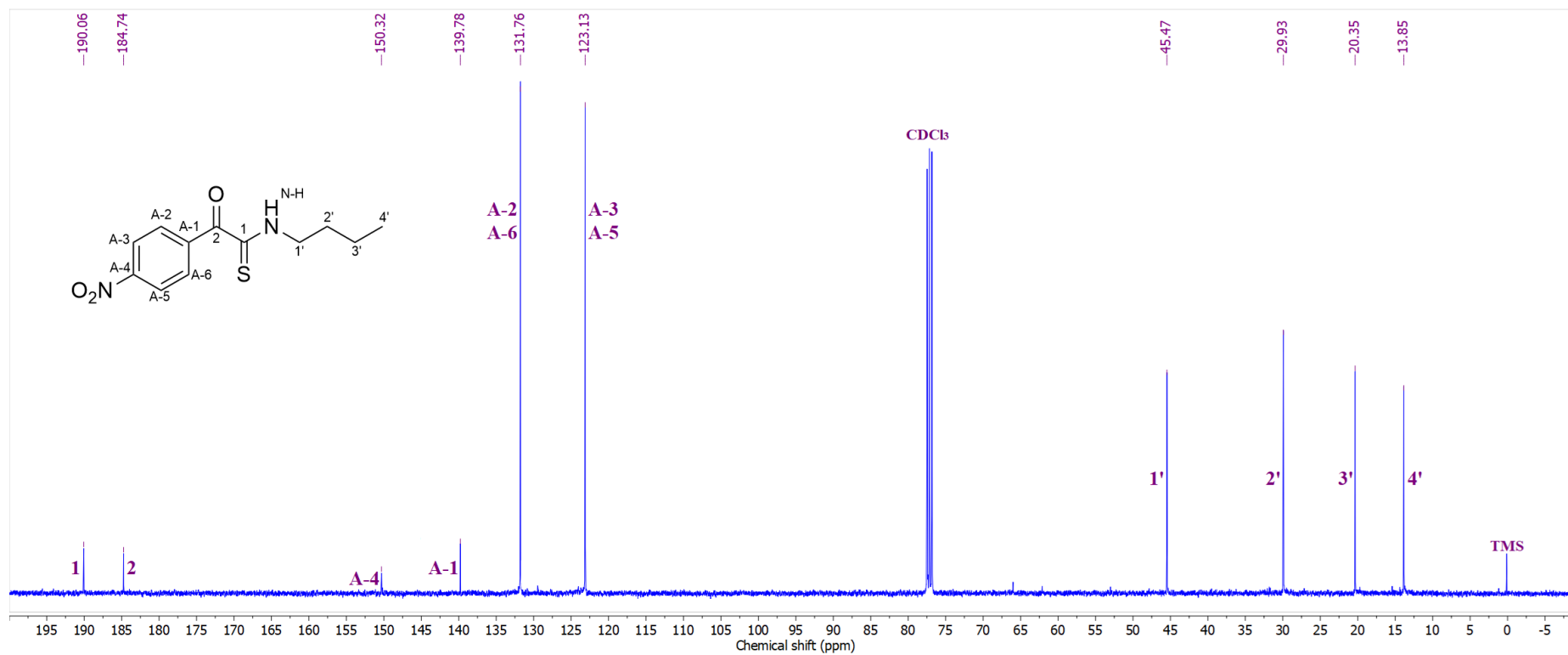
Prilog KT4.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **KT4**



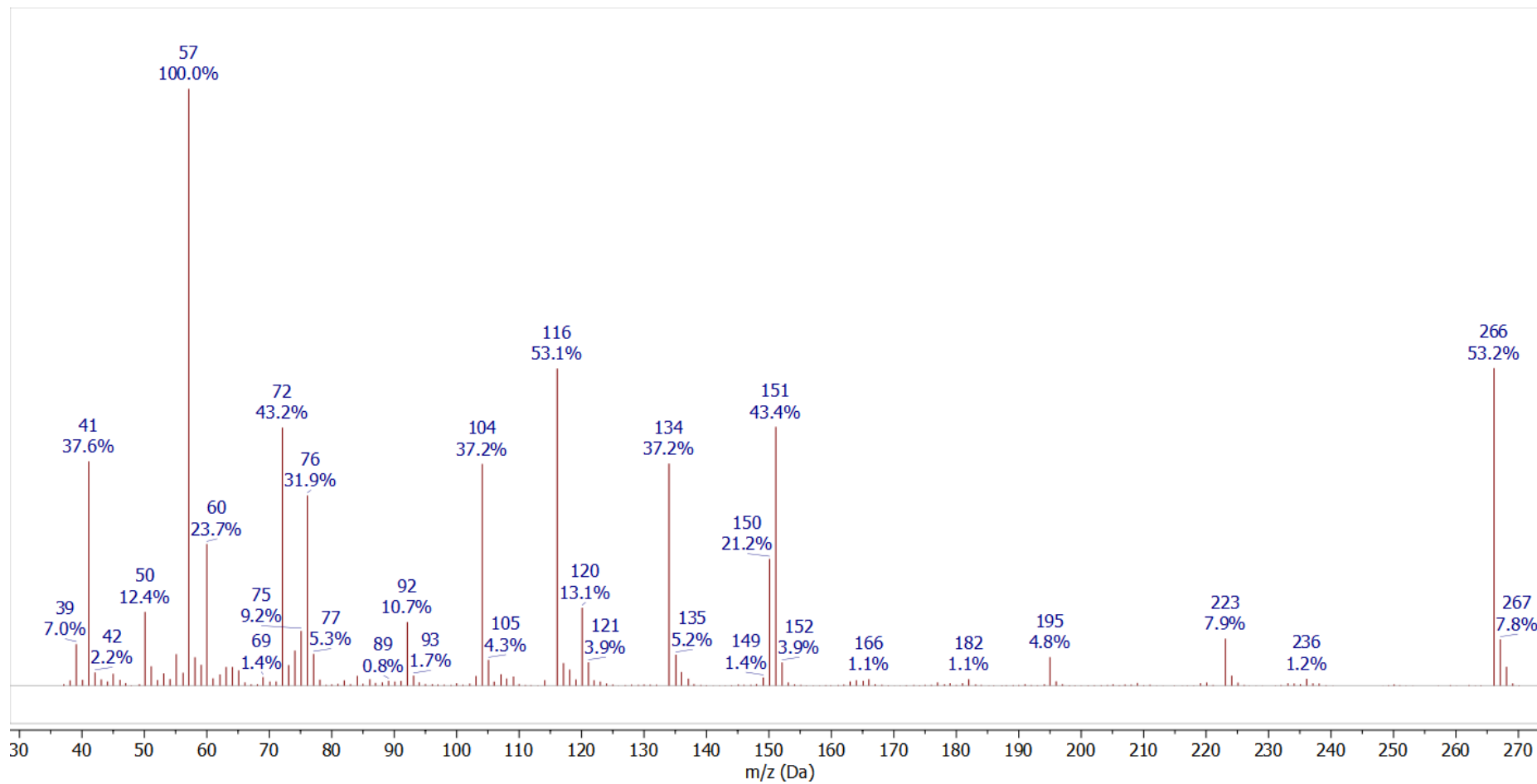
Prilog KT4.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **KT4**



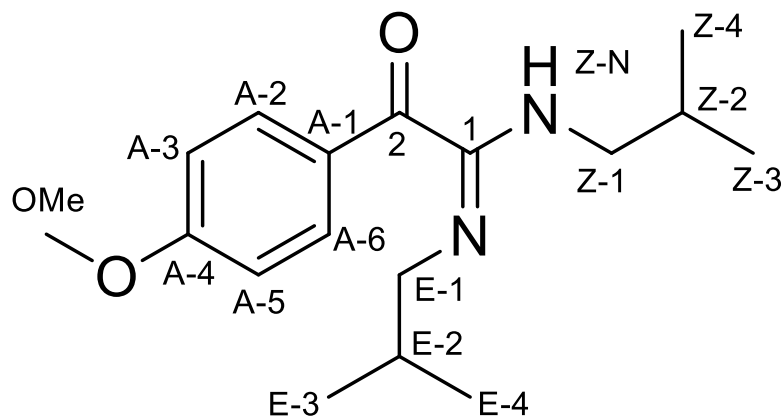
Prilog KT4.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **KT4**; dole: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) spektar jedinjenja **KT4**



Prilog KT4.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, CDCl₃) spektar jedinjenja **KT4**



Prilog KT4.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **KT4**

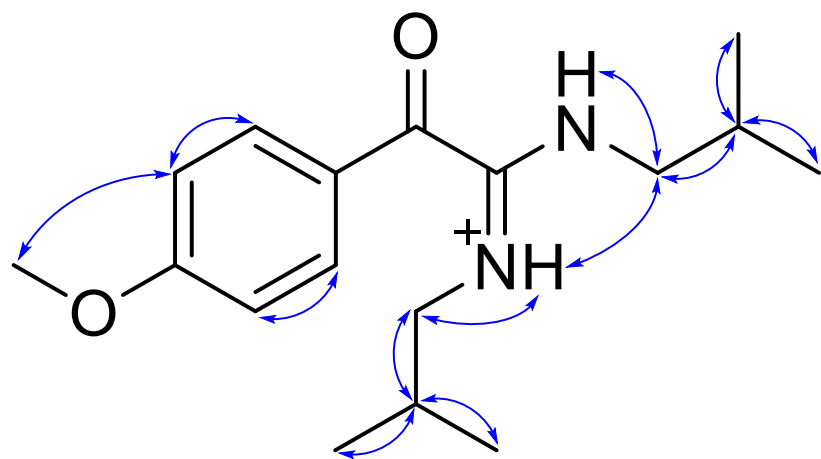


Prilog R1.1. Struktura i numeracija atoma
(*E*)-*N,N'*-diizobutil-2-(4-metoksifenil)-2-oksoacetimidamida (**R1**)

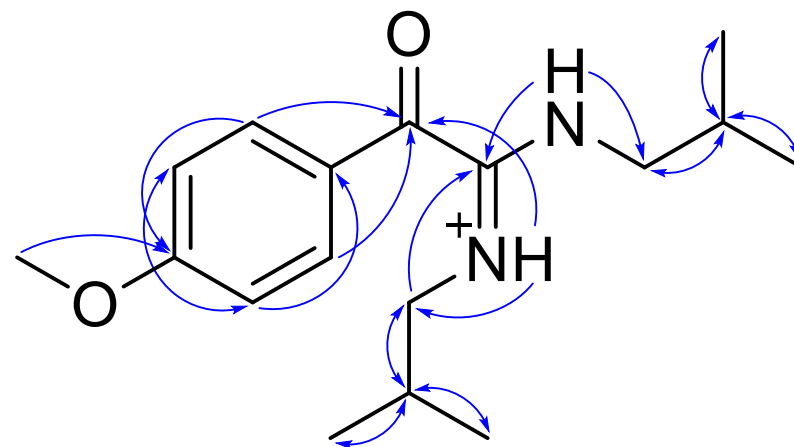
Prilog R1.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci protonovanog jedinjenja **R1** (DMSO- d_6 , 1 ekviv. CF_3COOH), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1	/	160,05	/	/
2	/	183,52	/	/
A-1	/	125,08	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,9816 (m, $\underline{\text{AA}}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	115,37	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	7,2335 (m, $\text{AA}'\underline{\text{BB}}'$, 2 H) ^b	132,64	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6, OMe
A-4	/	166,03	/	/
OMe	3,9363 (s, 3 H)	56,17	A-4	A-3, A-5
E-N	10,1370 (ddd, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = ^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,8$, $^3J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	/	2, E-1, E-2	E-1a, E-1b, E-2, E-3, E-4, Z-1a, Z-1b
E-1a	2,9358 (dd, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-N,E-1a}} = 5,8$, 1 H)	51,94	1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-1b	2,9358 (dd, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-N,E-1b}} = 5,8$, 1 H)		1, E-2, E-3, E-4	E-2, E-3, E-4, E-N
E-2	1,8244 (ddq, $^3J_{\text{E-1b,E-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{E-1a,E-2}} = 7,0$, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = ^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, $^3J_{\text{E-N,E-2}} = 0,6$, 1 H)	28,18	E-1, E-3, E-4	E-1a, E-1b, E-3, E-4, E-N
E-3	0,7899 (d, $^3J_{\text{E-2,E-3}} = 6,7$, 3 H)	19,44	E-1, E-2, E-4	E-1a, E-1b, E-2, E-N
E-4	0,7899 (d, $^3J_{\text{E-2,E-4}} = 6,7$, 3 H)	19,44	E-1, E-2, E-3	E-1a, E-1b, E-2, E-N
Z-N	10,3793 (ddd, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = ^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,6$, 1 H)	/	1, 2, Z-1, Z-2	Z-1a, Z-1a, Z-2, Z-3, Z-4, Z-N
Z-1a	3,3333 (dd, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1a}} = 5,6$, 1 H)	49,54	1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-1b	3,3333 (dd, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-N,Z-1b}} = 5,6$, 1 H)		1, Z-2, Z-3, Z-4	Z-2, Z-3, Z-4, Z-N, E-N
Z-2	1,9599 (ddq, $^3J_{\text{Z-1a,Z-2}} = 7,4$, $^3J_{\text{Z-1b,Z-2}} = 6,8$, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = ^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 1 H)	26,89	Z-1, Z-3, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-3, Z-4, Z-N
Z-3	0,9633 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-3}} = 6,6$, 3 H)	19,76	Z-1, Z-2, Z-4	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N
Z-4	0,9633 (d, $^3J_{\text{Z-2,Z-4}} = 6,6$, 3 H)	19,76	Z-1, Z-2, Z-3	Z-1a, Z-1b, Z-2, Z-N

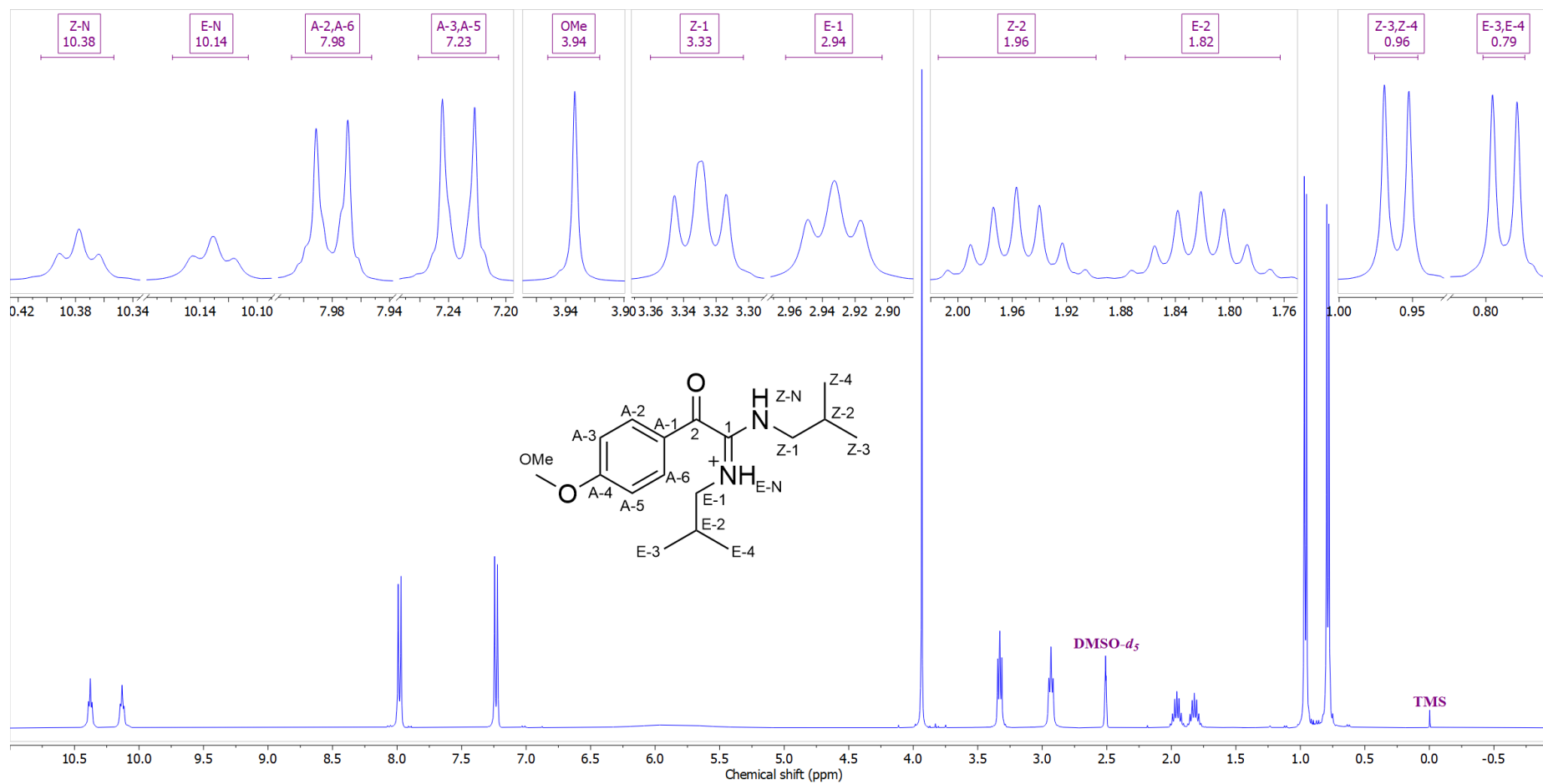
^aKonstante sprezanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utačnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{\text{AB/A'B'}}$ = 8,7, $^4J_{\text{AA'/BB'}}$ = 2,1, $^5J_{\text{AB'/A'B}}$ = 0,4 Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



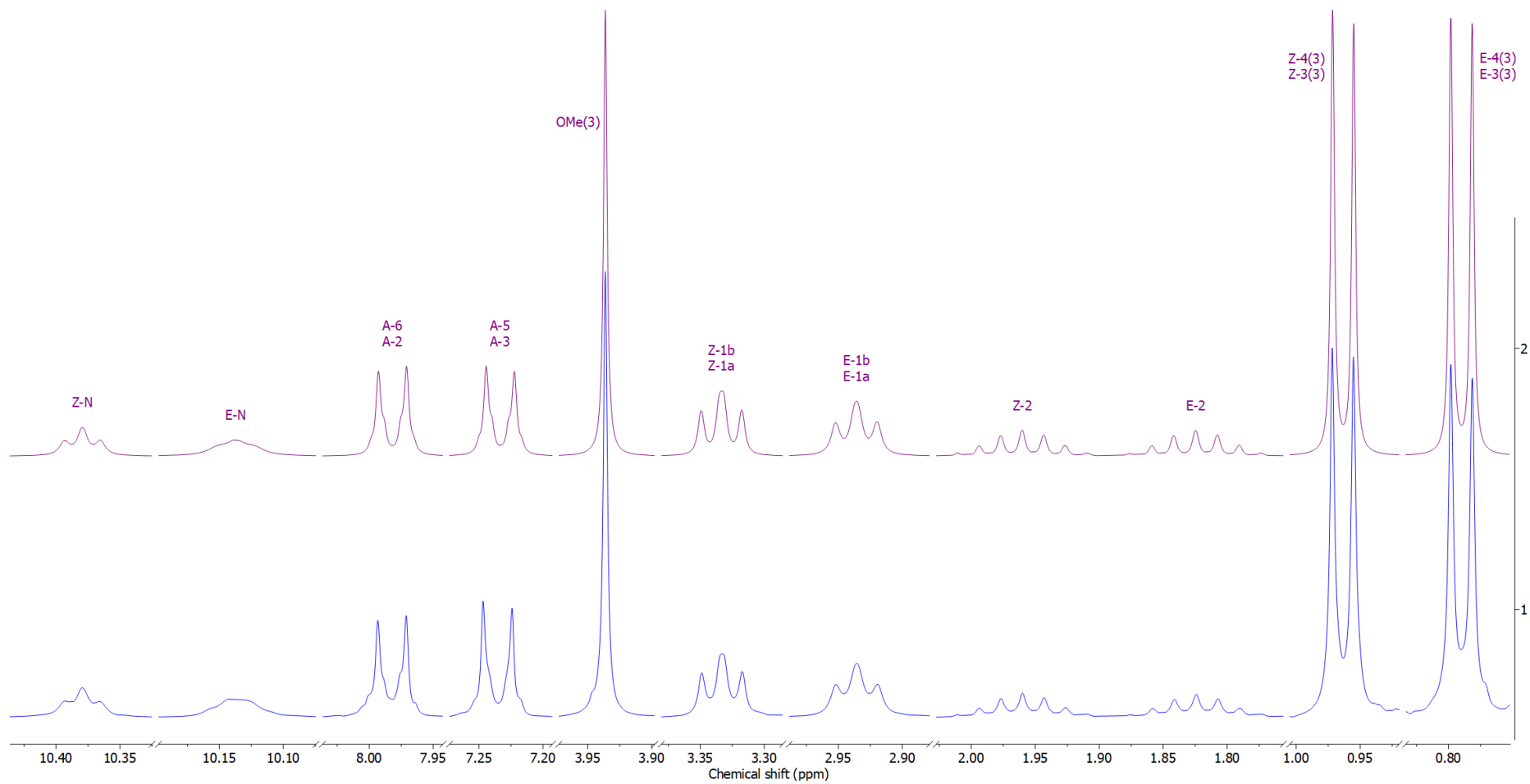
Prilog R1.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **R1**



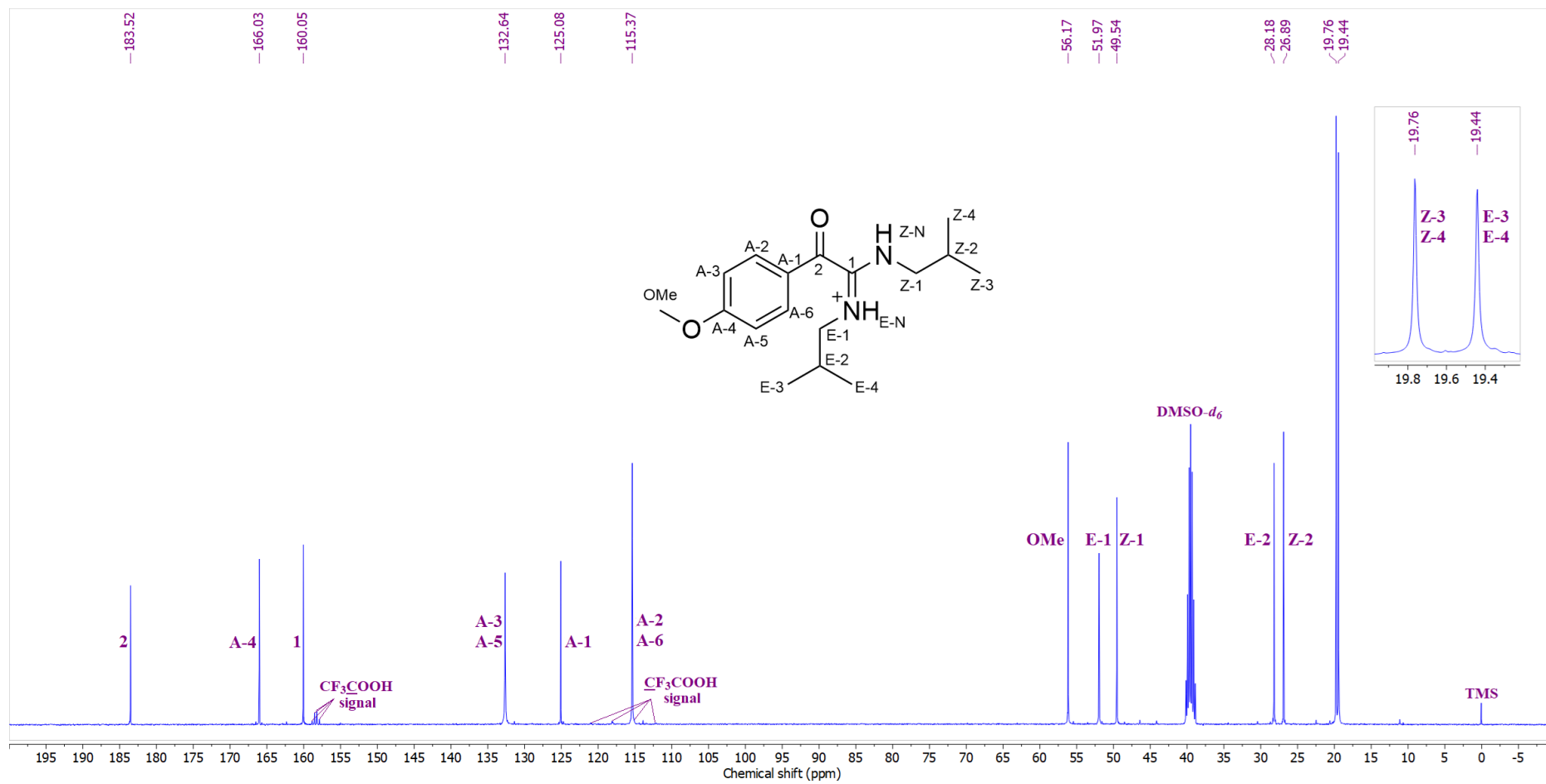
Prilog R1.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje protonovanog jedinjenja **R1**



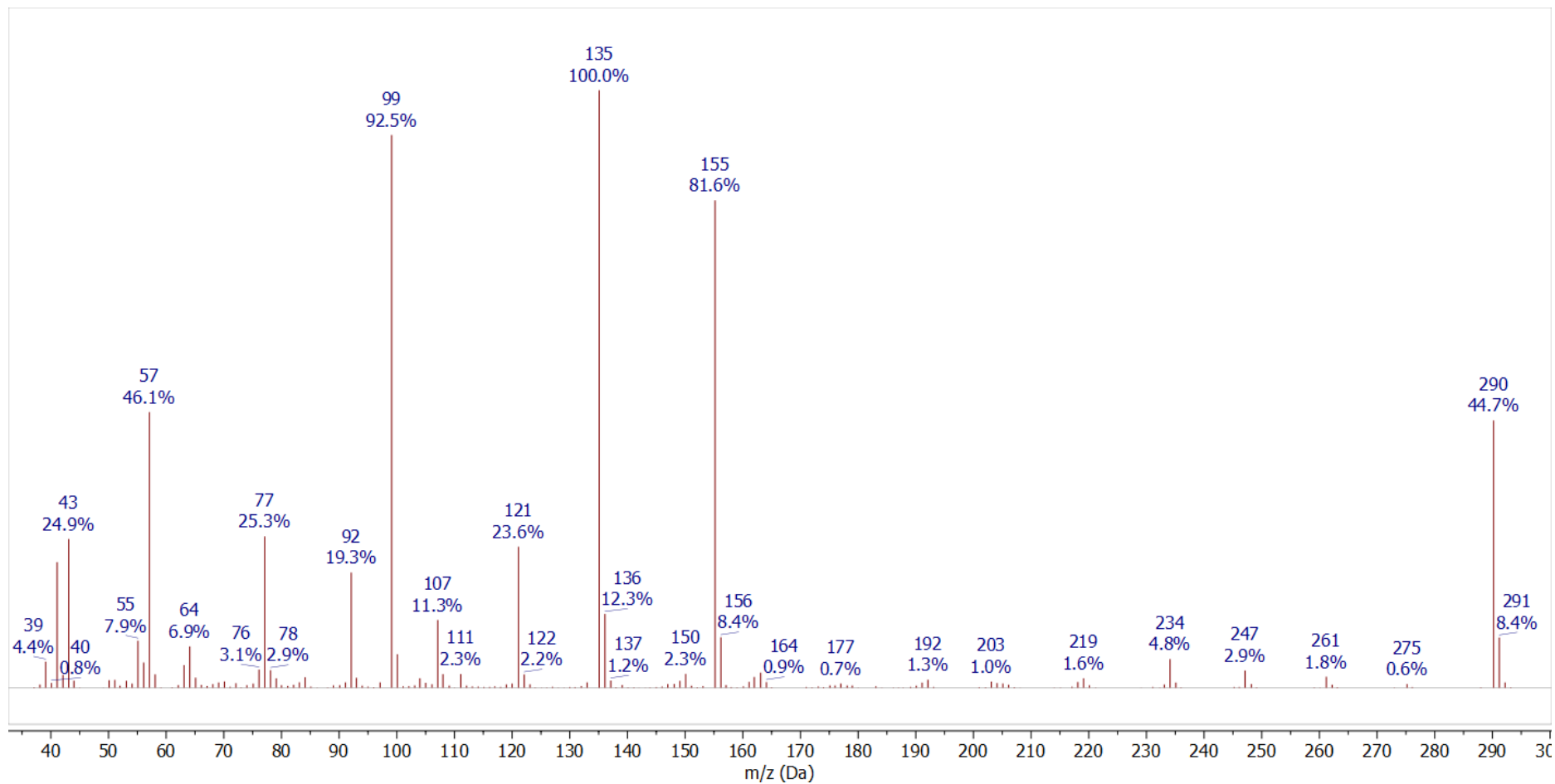
Prilog R1.5. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 1 ekviv. CF₃COOH) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **R1**



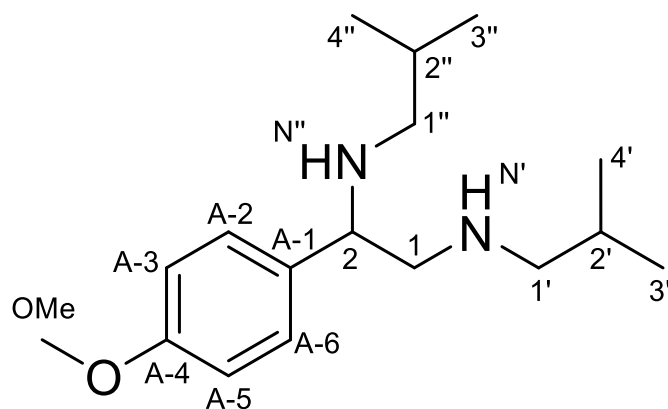
Prilog R1.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar protonovanog jedinjenja **R1**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spektar protonovanog jedinjenja **R1**



Prilog R1.7. ^{13}C -NMR (100,6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 1 ekviv. CF_3COOH) spekter i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **R1**



Prilog R1.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **R1**

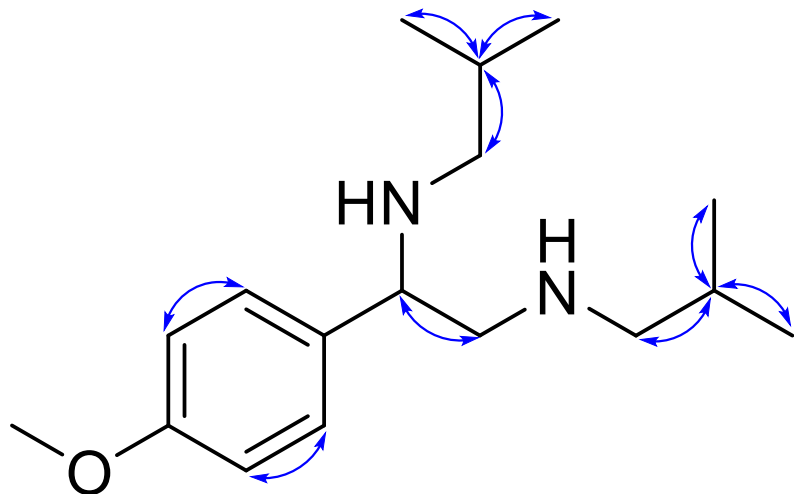


Prilog R2.1. Struktura i numeracija atoma
 N^1, N^2 -diizobutil-1-(4-metoksifenil)etan-1,2-diamina (**R2**)

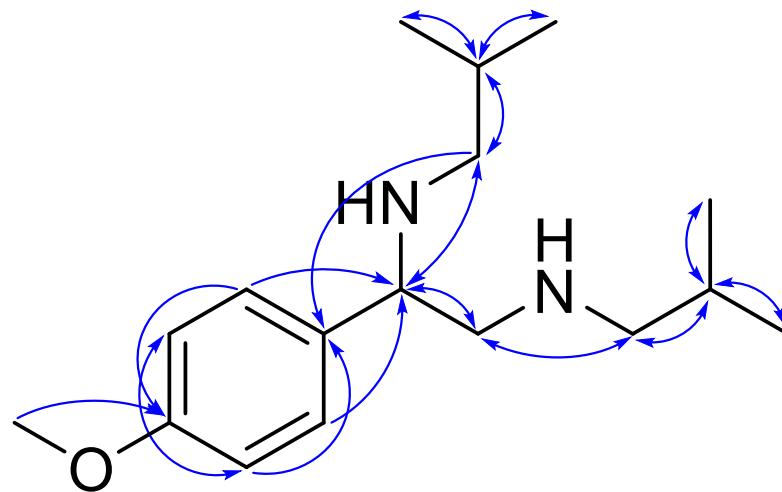
Prilog R2.2. Tabela: ^1H (400 MHz) i ^{13}C (100,6 MHz) NMR spektralni podaci jedinjenja **R2** (DMSO- d_6), uočene HMBC i NOESY interakcije

Pozicija	δ_{H} (m, J (Hz), Integral) ^a	δ_{C}	grHMBC ^c	NOESY ^d
1a	2,5304 (dd, $^2J_{1'a,1'b} = -11,4$, $^3J_{1'a,2'} = 4,1$, 1 H)	57,13	1', 2	2
1b	2,4810 (dd, $^2J_{1'a,1'b} = -11,4$, $^3J_{1'b,2'} = 9,5$, 1 H)		1', 2	2
2	3,5306 (dd, $^3J_{1'b,2'} = 9,5$, $^3J_{1'a,2'} = 4,1$, 1 H)	61,50	1'', 1	1'a, 1'b
A-1	/	135,70	/	/
A-2/A-6 (AA')	7,2264 (m, <u>AABB</u> , 2 H) ^b	127,95	1, A-3/A-5, A-4	A-3/A-5
A-3/A-5 (BB')	6,8540 (m, <u>AABB</u> , 2 H) ^b	113,46	A-1, A-2/A-6, A-4	A-2/A-6
A-4	/	158,03	/	/
-OMe	3,7235 (s, 3 H)	54,87	A-4	A-3/A-5
N'/N''	2,06 (broad s, 2 H)	/	/	/
1'a	2,3498 (dd, $^2J_{1'a,1'b} = -11,4$, $^3J_{1'a,2'} = 6,8$, 1 H)	57,15	2, A-1, 2', 3', 4'	2', 3', 4'
1'b	3,2910 (dd, $^2J_{1'a,1'b} = -11,4$, $^3J_{1'b,2'} = 6,6$, 1 H)		2, A-1, 2', 3', 4'	2', 3', 4'
2'	1,6210 (ddq, $^3J_{1'a,2'} = 6,8$, $^3J_{1'b,2'} = ^3J_{2',3'} = ^3J_{2',4'} = 6,6$, 1 H)	28,06	1', 3', 4'	1'a, 1'b, 3', 4'
3'	0,8593 (d, $^3J_{2',3'} = 6,6$, 3 H)	20,60	1', 2', 4'	1'a, 1'b, 2'
4'	0,8557 (d, $^3J_{2',4'} = 6,6$, 3 H)	20,60	1', 2', 3'	1'a, 1'b, 2'
1''a	2,1580 (dd, $^2J_{1''a,1''b} = -11,4$, $^3J_{1''a,2''} = 6,2$, 1 H)	55,37	1, 2'', 3'', 4''	2'', 3'', 4''
1''b	2,1055 (dd, $^2J_{1''a,1''b} = -11,4$, $^3J_{1''b,2''} = 6,9$, 1 H)		1, 2'', 3'', 4''	2'', 3'', 4''
2''	1,6100 (ddq, $^3J_{1''b,2''} = 6,9$, $^3J_{1''a,2''} = 6,2$, $^3J_{2'',3''} = ^3J_{2'',4''} = 6,6$, 1 H)	28,09	1'', 3'', 4''	1''a, 1''b, 3'', 4''
3''	0,8389 (d, $^3J_{2'',3''} = 6,6$, 3 H)	20,68	1'', 2'', 4''	1''a, 1''b, 2''
4''	0,8210 (d, $^3J_{2'',4''} = 6,6$, 3 H)	20,61	1'', 2'', 3''	1''a, 1''b, 2''

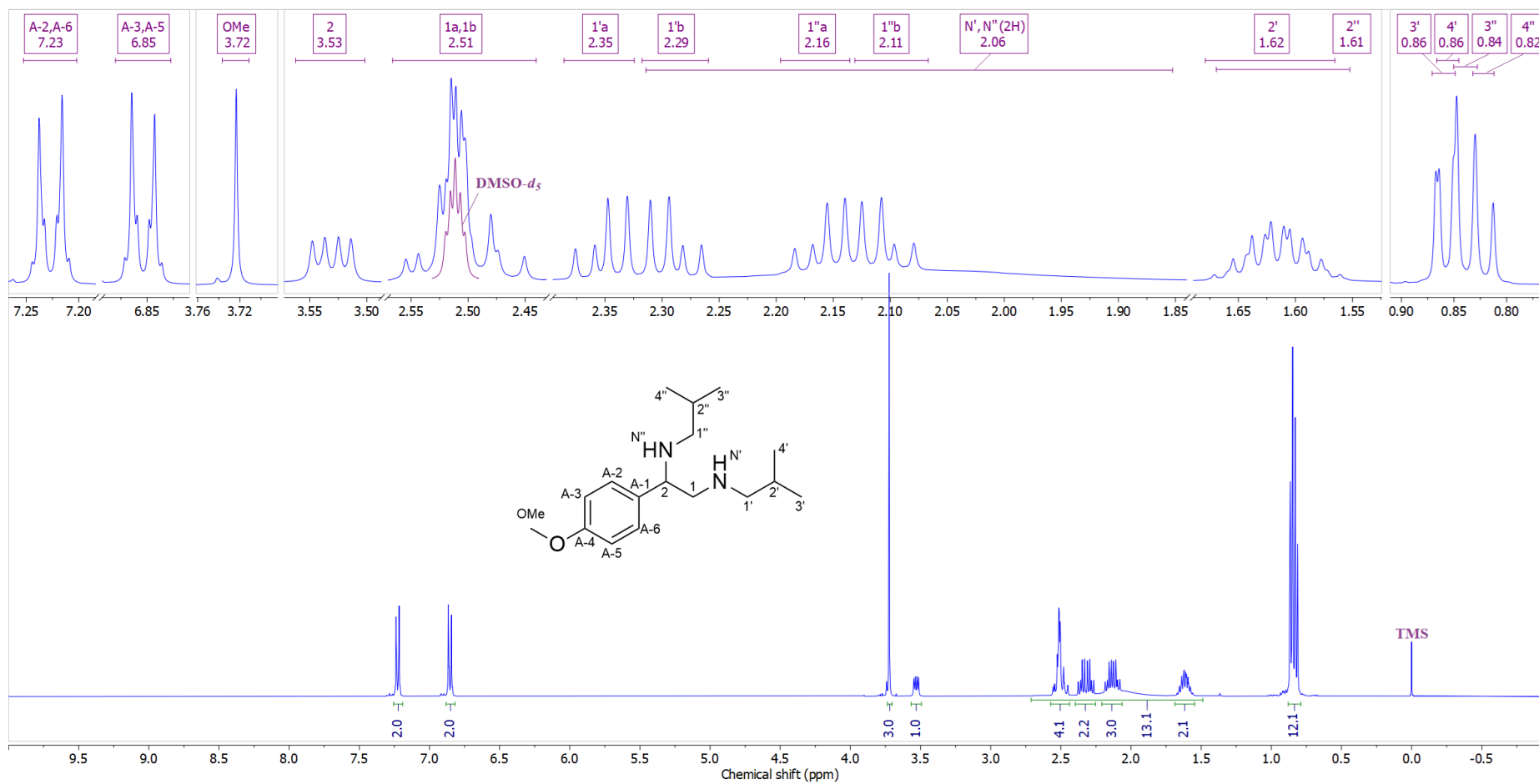
^aKonstante sprežanja su najpre određene na osnovu eksperimenata selektivnog homodekuplovanja, a zatim utaćnjavane koristeći spinsku simulaciju. ^b($^3J_{AB/A'B'} = 8,4$, $^4J_{AA'} = 2,8$, $^4J_{BB'} = 2,0$, $^5J_{AB'/A'B} = 0,4$ Hz). ^cgrHMBC: Kuplovanje između vodonika u ovom redu i ugljenika u navedenim pozicijama. ^dInterakcije u NOESY spektru između vodonika u ovom redu i vodonika u navedenim pozicijama.



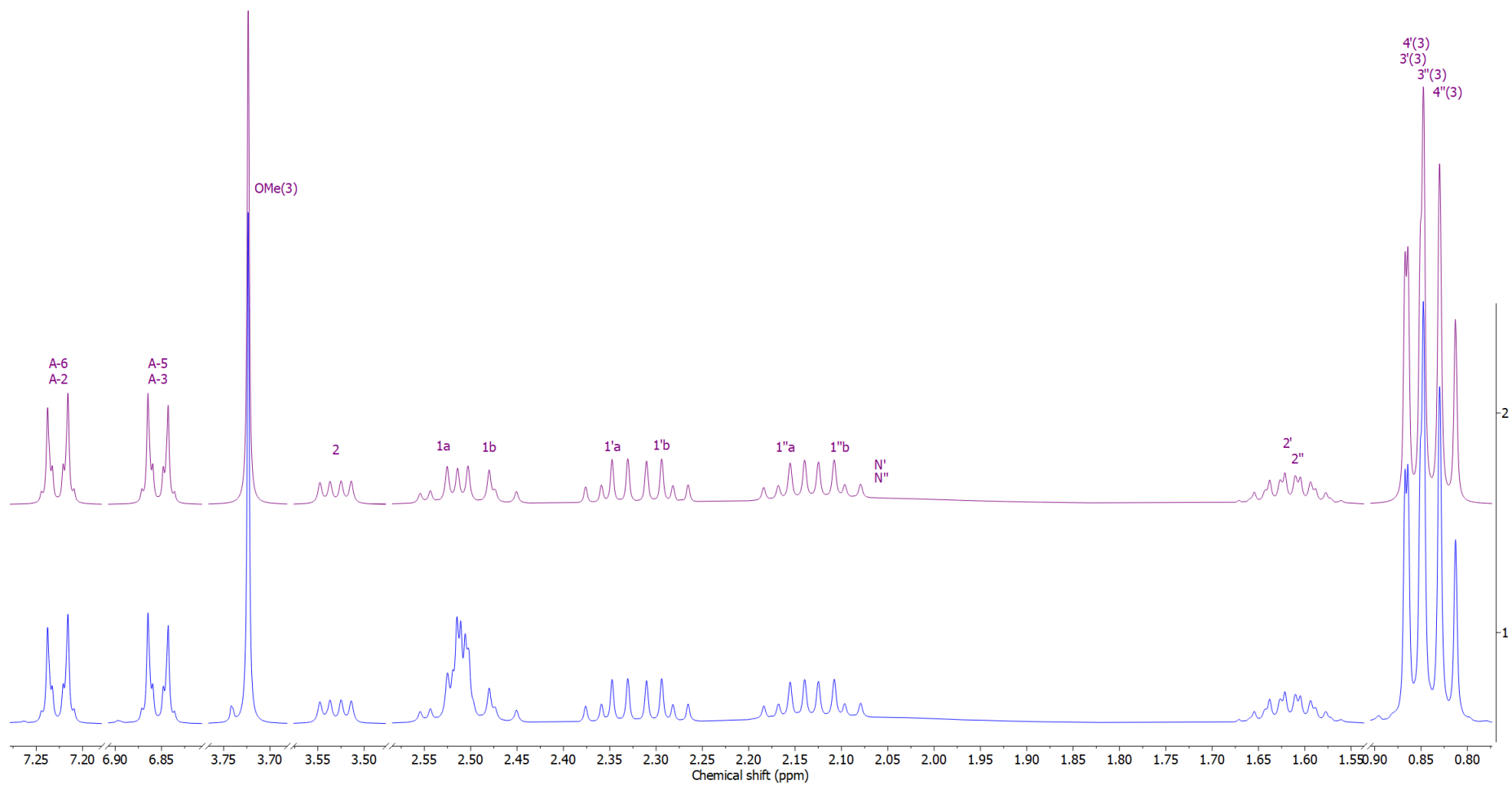
Prilog R2.3. Ključne NOESY interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **R2**



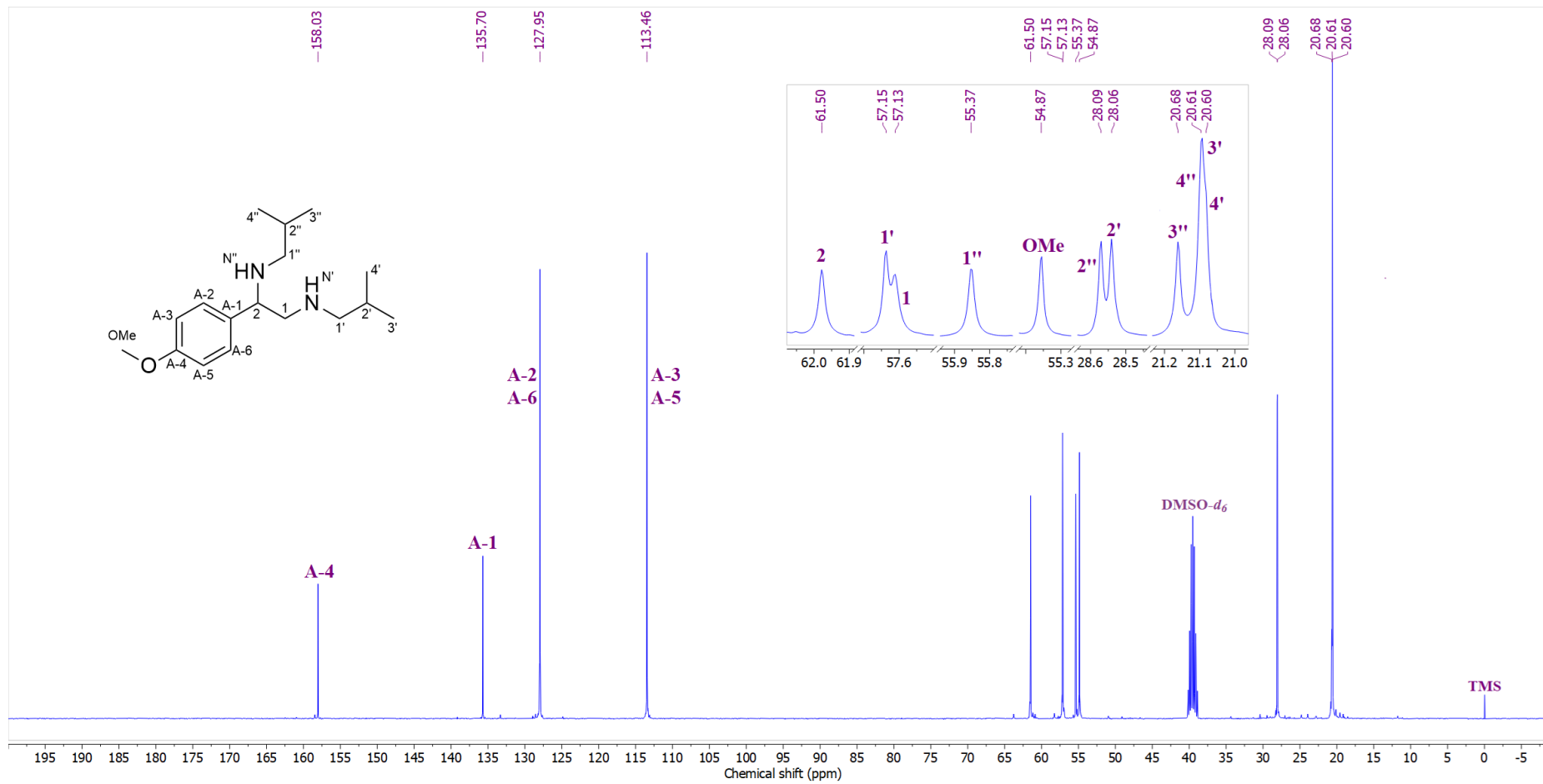
Prilog R2.4. Ključne HMBC interakcije za strukturno određivanje jedinjenja **R2**



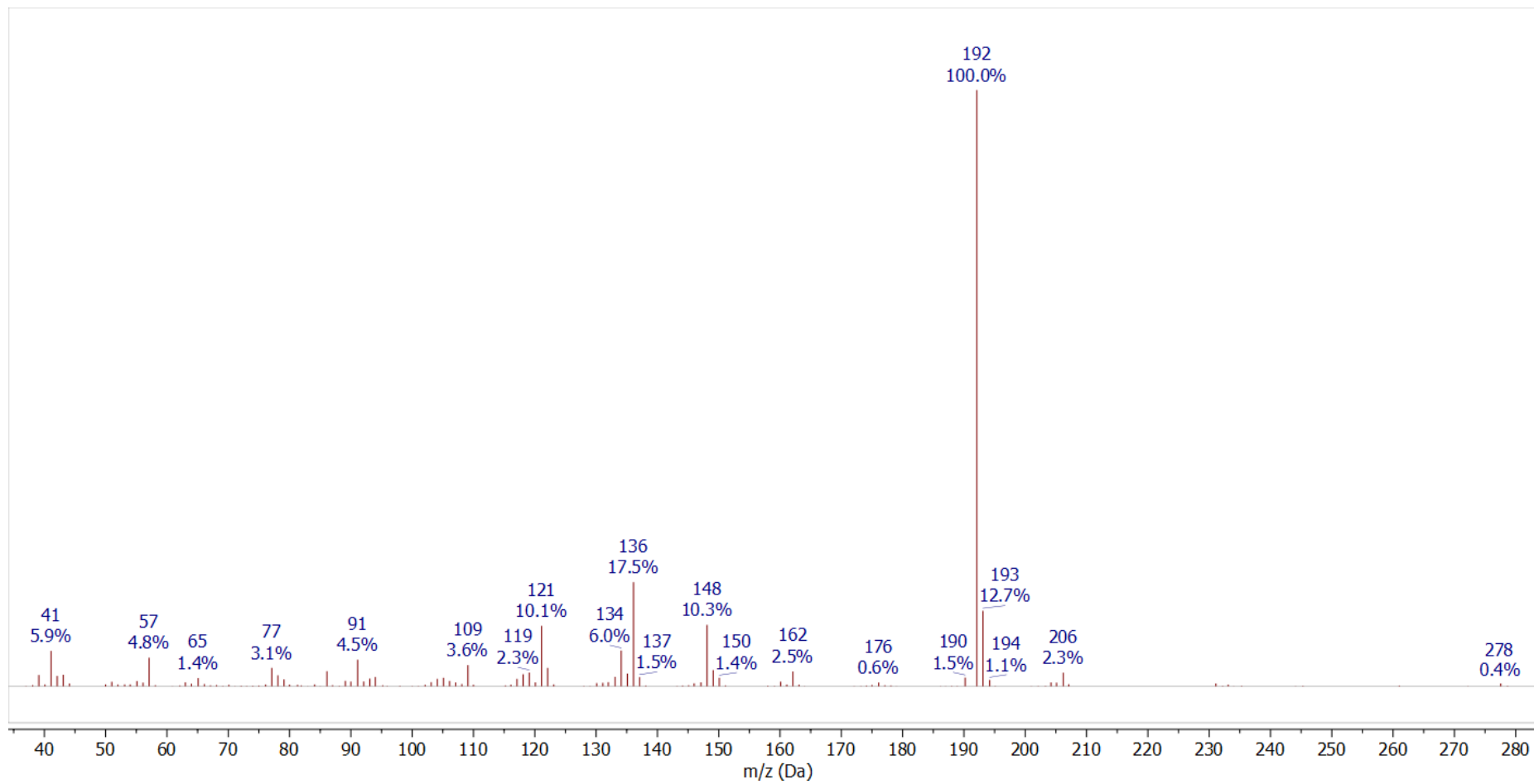
Prilog R2.5. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar i odgovarajuća uvećanja jedinjenja **R2**



Prilog R2.6. Gore: simulirani ^1H NMR (400 MHz) spektar jedinjenja **R2**; dole: ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) spektar jedinjenja **R2**



Prilog R2.7. ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO-*d*₆) spektar i odgovarajuća uvećanja protonovanog jedinjenja **R2**



Prilog R2.8. EI (70 eV) Maseni spektar jedinjenja **R2**

Biografija i bibliografija

Milan Nešić rođen je 13.03.1991. godine u Leskovcu. Gimnaziju „Stevan Jakovljević“ u Vlasotincu, prirodno-matematički smer, završio je 2010. godine. Osnovne akademske studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu upisao je školske 2010/11. godine i završio 2013. godine sa prosečnom ocenom u toku studiranja 10 čime stiče zvanje hemičar.

Master akademske studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu (smer Opšta hemija) upisuje školske 2013/14. godine. Master rad pod nazivom „Nova metoda za sintezu acetala iz aldehida i ketona pomoću $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ “ pod mentorstvom dr Nika Radulovića odbranio je 30.10.2015. godine sa ocenom 10. Master akademske studije završio je sa prosečnom ocenom 10 i stekao zvanje master hemičar. Doktorske akademske studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu upisuje školske 2015/16. godine.

U periodu od 02.10. do 30.11.2017. godine boravio je u Laboratoriji Tehničkog Univerziteta u Ilmenau u Nemačkoj u okviru programa razmene studenata preko organizacije IAESTE.

U toku studija bio je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja (školske 2015/16. godina), Ministarstva omladine i sporta (stipendija „Dositeja“ školske 2014/15. godine), Fonda Privrednik iz Novog Sada (2007–2014. godine) i Fonda za razvoj naučnog i umetničkog podmlatka (2008–2014. godine). Za uspeh na studijama dobio je Godišnju nagradu Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh u toku studiranja (2014. godina), nagradu fonda „Ana Bjeletić i Ivan Marković“ za najboljeg studenta na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Nišu za školsku 2014/15. godinu, nagradu fonda Nenada M. Kostića za najbolji master rad iz oblasti hemije na Univerzitetima u Srbiji (školske 2014/15. godina), povelju Univerziteta u Nišu najboljem diplomiranom studentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu (za školsku 2014/15. godinu), Srebrni znak Univerziteta u Nišu najboljem studentu Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu koji je završio osnovne akademske studije (za školsku 2012/13. godinu), i nagradu Fonda Srpske narodne odbrane u Americi “Mihajlo Pupin” (školska 2013/14. godina).

U periodu od maja 2016. do aprila 2018. godine bio je angažovan kao istraživač stipendista na projektu Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivom „Kombinatorne biblioteke heterogenih katalizatora, prirodnih proizvoda,

modifikovanih prirodnih proizvoda i njihovih analoga: put ka novim biološki aktivnim agensima“ (OI 172061).

Aprila 2018. godine zasnovao je radni odnos kao asistent za užu naučnu oblast Organska hemija i biohemija na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu, a u isto zvanje je reizabran februara 2021. godine.

Autor je jednog, a koautor još 3 naučna rada objavljenih u međunarodnim časopisima i 2 rada u časopisima od nacionalnog značaja. Od 2014. godine učestvovao je na nacionalnim i međunarodnim naučnim skupovima sa 14 saopštenja.

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21a)

1. Radulović N., Stevanović, M., **Nešić, M.**, Stojanović, N., Ranđelović, P., Ranđelović, V., Constituents of *Bupleurum praealtum* and *Bupleurum veronense* with Potential Immunomodulatory Activity, *J. Nat. Prod.*, 2020, 83, 2902-2914. ИФ₂₀₂₀=4,05; doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.0c00437>
2. Radulović N., Filipović S., **Nešić M.**, Stojanović N., Mitić K., Mladenović M., Ranđelović V., Immunomodulatory Constituents of *Conocephalum conicum* (Snake Liverwort) and the Relationship of Isolepidozenes to Germacranes and Humulanes, *J. Nat. Prod.*, 2020, 83, 12, 3554-3563. ИФ₂₀₂₀=4,05; <https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.0c00585>

Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21)

1. Radulović N., **Nešić M.**, Diverse acetals from stoichiometric amounts of aldehydes and alcohols under very mild conditions: a new twist to PPh₃-CCl₄ reagent combination, *RSC Advances*, 2016, 6, 93068-93080. ИФ₂₀₁₆=3,018; <https://doi.org/10.1039/C6RA19980A>

Rad objavljen u međunarodnom časopisu (M23)

1. **Nešić M.**, Nešić M., Radulović N., Assignment of NMR spectral data of diastereomeric tetrahydrofuranyl acetals directly from their mixture by spectral simulation, *J. Serb. Chem. Soc.*, 2023 (accepted manuscript). ИФ₂₀₂₂=1,10; <https://doi.org/10.2298/JSC230614054N>

Radovi objavljeni u časopisima od nacionalnog značaja (M52)

1. **Nešić M.**, Radulović N., Assignment of ¹H and ¹³C NMR spectral data of diastereomeric acetals directly from their mixture by spectral simulation, *FU Phys. Chem. Tech.*, 2021, 19, 69-79. <https://doi.org/10.2298/FUPCT2102069N>
2. Nešić M., Krstić N., Nikolić R., Bakar u živom svetu, *Hemijski pregled*, 2015, 17-22.

Radovi saopšteni na međunarodnim skupovima objavljeni u izvodu (M34)

1. Radulović, N., Stevanović, M., **Nešić, M.**, Mosher esters of α -hydroxyesters: Absolute configuration via NMR, In: Programme and Book of Abstracts of the 19th Central and Eastern European NMR Symposium & Bruker Users' Meeting CEUM, Timisoara (Romania), Septembar 5-8, 2017, P-27.
2. **Nešić, M.**, Stevanović, T., Radulović, N., Essential-oil components of *Bupleurum praealtum* L. Synthesis and spectral characterization of a rare perillyl ester, In: Program

- and Book of Abstracts of the International symposium on essential oils, Pecs (Hungary), Septembar, 10-13, 2017, P-121.
3. **Nešić, M.**, Stevanović, M., Radulović, N., The first report on the chemical composition of the inflorescence essential oil of *Eupatorium cannabinum* L. from Serbia. In: Program and Book of Abstracts of the International symposium on essential oils, Pecs (Hungary), Septembar, 10-13, 2017, P-122.
 4. **Nešić, M.**, Stevanović, M., Filipović, S., Radulović, N., What to do with old, autooxidized tetrahydrofuran? Simple, make a perfume out of it. In: Program and Book of Abstracts of the International symposium on essential oils, Nice (France), Septembar, 11-14, 2016, P-78.
 5. Radulović, N., **Nešić, M.**, Stevanović, M., NMR spectra assignment of diastereomeric tetrahydrofuranyl acetals directly from mixture of diastereomers using spectral simulation. In: Program and Book of Abstracts of the 18th Central and Easter European Bruker Users' Meeting, Sofia (Bulgaria), Septembar, 18-20, 2016, P-54.
 6. Stevanović, M., **Nešić, M.**, Đorđević, M., Radulović, N., The content of α - and β - thujones in essential oils: q-NMR approach. In: Program and Book of Abstracts of the International symposium on essential oils (Facta Universitatis, Series Physics, Chemistry and Technology Vol. 16, No 1, Special Issue), Niš (Srbija), Septembar, 13-16, 2018, P-153.
 7. Stojanović N. M., Ranđelović P. J., Živković M. Z., **Nešić M. S.**, Genčić M. S., Radulović N. S., Influence of *Hypericum perforatum* essential oil on the mice central nervous system, In: Program and Book of Abstracts of the 46th International Symposium on Essential Oils, Lublin (Poland), Septembar 13-16, 2015, P-82.
 8. Stojanović N. M., Ranđelović P. J., Živković M. Z., **Nešić M. S.**, Genčić M. S., Radulović N. S., Influence of *Hypericum perforatum* essential oil alters experimentally induced anxiety in mice, In: Program and Book of Abstracts of the Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighboring Regions, Kopaonik (Srbija), Jun 16-19, 2016, P-104.
 9. **Nešić M. S.**, Stojanović N. M., Ranđelović P. J., Radulović N. S., Effects of acorenone-type *Acorus Calamus* essential oil on rat gastric fundus contractions and intestinal transit. In: Program and Book of Abstracts of the International symposium on essential oils (Facta Universitatis, Series Physics, Chemistry and Technology Vol. 16, No 1, Special Issue), Septembar, 13-16, 2018, P-139.
 10. **Nešić M.**, Antić D., Radulović N., Structure elucidation of new monoterpene dimers from the essential oil of French marigold (*Tagetes patula* L.). In: Program and Book of Abstracts

of the International Symposium on Essential Oils, Vienna, Austria, September, 9-11, 2019, P-66.

11. Nešić M., **Nešić M.**, Radulović N., Vladimir Ranđelović, Structure elucidation of new tiglic acid esters from *Bupleurum falcatum* L., 14th Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighboring Regions, Kladovo, Jun, 26-29, 2022, P-166.
12. **Nešić M.**, Nešić M., Radulović N., Isolation and identification of secondary metabolites from *Bupleurum affine* Sadler, 14th Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighboring Regions, Kladovo, Jun, 26-29, 2022, P-168.
13. Jovanović, D., **Nešić, M.**, Radulović, N., Isolation and identification of secondary metabolites from *Acorus calamus* L., 14th Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighboring Regions, Kladovo, Jun, 26-29, 2022, P-168.

Radovi saopštjeni na skupovima nacionalnog značaja objavljeni u izvodu (M64)

1. Nešić M. S., Radulović N. S., A new synthesis of acetals from aldehydes and ketones using $\text{PPh}_3\text{-CCl}_4$ in: Program and book of abstracts of 51st meeting of the Serbian Chemical Society and 21st Conference of the young chemists of Serbia, Niš (Srbija), Jun, 5-7, 2014, P-141.

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈА ГРАЂЕЊА АЦЕТАЛА ПОМОЋУ
ТРИФЕНИЛФОСФИНА И УГЉЕН-ТЕТРАХЛОРИДА И ОКСИДАТИВНИМ
АМИНОВАЊЕМ МЕТИЛ-КЕТОНА ПОМОЋУ ЈОДА И АМИНА**

која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 14.09.2023.

Потпис аутора дисертације:



Милан Нешин

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ПШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

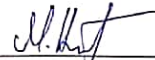
Наслов дисертације:

**ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈА ГРАЂЕЊА АЦЕТАЛА ПОМОЋУ
ТРИФЕНИЛФОСФИНА И УГЉЕН-ТЕТРАХЛОРИДА И ОКСИДАТИВНИМ
АМИНОВАЊЕМ МЕТИЛ-КЕТОНА ПОМОЋУ ЈОДА И АМИНА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 14.09.2023.

Потпис аутора дисертације:



Милан Нешић

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

ИСПИТИВАЊЕ РЕАКЦИЈА ГРАЂЕЊА АЦЕТАЛА ПОМОЋУ ТРИФЕНИЛФОСФИНА И УГЉЕН-ТЕТРАХЛОРИДА И ОКСИДАТИВНИМ АМИНОВАЊЕМ МЕТИЛ-КЕТОНА ПОМОЋУ ЈОДА И АМИНА

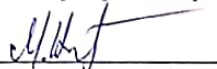
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 14.09.2023.

Потпис аутора дисертације:



Милан Нешћ