TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİL ETERLERDEN ALKOL ELDESİNDE $FeCl_3/SiO_2$ KATALİZÖRÜNÜN KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

GÜLCE OCAK

Yüksek Lisans Tezi

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN EDEBİYAT
FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hayrettin BEYNEK

EDİRNE-2008

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SİLİL ETERLERDEN ALKOL ELDESİNDE $FeCl_3/SiO_2$ KATALİZÖRÜNÜN KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

GÜLCE OCAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ORGANİK KİMYA ANA BİLİM DALI

Danışman:

Yrd. Doç. Hayrettin BEYNEK

2008

Edirne

ÖZET

Alkollerin korunması için kullanılan pek çok yöntem ve koruyucu grup vardır. Çeşitli silil grupları (*tert*-bütildimetilsilil, trimetilsilil, *tert*-bütildifenilsilil vb.) ile alkolleri silil eter haline getirip korumak, alkollerin korunmasında önemli bir yöntemdir. Kolay hazırlanabilir olmaları, çeşitli reaksiyon koşullarına dayanmaları ve kuvvetli olmayan şartlarda uzaklaştırılabilmeleri bu grupların kullanılması için bir avantajdır. Silil eterler kullanılan alkollerin yapılarına göre çok farklı şekillerde oluşturulabilir. Silil gruplarının uzaklaştırılarak alkol oluşturmada pek çok yöntem geliştirilmiştir. Genel olarak, bütün silil gruplarını uzaklaştırmada flor iyonu oluşturan reaktif ve reaksiyon koşulları kullanılmaktadır. Bunun için $Bu_4N^+F^-$, KF, HF, BF_3, $LiBF_4$ gibi florlu bileşikler kullanılmaktadır. Fakat bu reaktiflerin pahalı olması ve birçok zararlı yan ürün oluşturması sebebiyle birçok alternatif ve yumuşak koşullu yöntemler geliştirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, hazırladığımız $FeCl_3/SiO_2$ katalizörünün silil eterlerin alkollere dönüştürülmesinde florlu bileşiklerin yerine kullanılabilirliğinin incelenmesidir.

ABSTRACT

There are lots of protecting groups and methods to protect alcohols. Protection of alcohols with silyl groups (*tert*-butyldimethylsilyl, trimethylsilyl, *tert*-butyldiphenylsilyl, etc.) is a very important method in organic synthesis. These silyl groups have some advantages; they can be prepared easily, they can stand so many reaction conditions and they can be easily deprotected. Silyl ethers can be prepared in very different ways according to the structure of the alcohols. So many methods have been developed for having alcohols after deprotection of silyl ethers. Generally, to deprotect the silyl groups, the reagents that have floride ion are used. For example; $Bu_4N^+F^-$, KF, HF, BF_3, $LiBF_4$ can be used. But for being these reagents are too expensive and for giving harmful side products, an alternative and with mild conditions methods are being developed.

The aim of this study is to show that $FeCl_3/SiO_2$ catalyst can be used instead of floride ions while obtaining alcohols from silyl ethers.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. N_2O'in Au yüzeyinde bozunmasına ilişkin önerilen model 5

Şekil 2.2. Aromatik kenetlenme reaksiyonu 8

Şekil 2.3. Patney sistemi 9

Şekil 2.4. α,β-doymamış oksimlerin reaksiyonu 9

Şekil 2.5. $FeCl_3/SiO_2$ katalizli reaksiyon 10

Şekil 2.6. Yüzey uygulama metotları 12

Şekil 2.7. Allilsilanların silil eter oluşturmada kullanımı 14

Şekil 2.8. Çeşitli silil bileşikleri 15

Şekil 2.9. TBDMS eter elde etme reaksiyonu 20

Şekil 2.10. TBDMS eter elde etme reaksiyonu 21

Şekil 2.11. Sililleme reaksiyonu 22

Şekil 2.12. TBDMS korumalı eterin uzaklaştırılması 25

Şekil 2.13 TBDMS korumalı eterlerin seçici uzaklaştırılması 26

Şekil 2.14. TBDMS korumalı eterin heterojen katalizli uzaklaşması 26

Şekil 2.15. Silil eter uzaklaştırılması 27

Şekil 2.16 Silil eter uzaklaştırılması için önerilen mekanizma 27

Şekil 4.1. Silil eter elde etme 55

Şekil 4.2. Silil eter elde etme 55

Şekil 4.3. Silil eterlerden alkol eldesi 56

Şekil 4.4. TBDMS grubunun seçici uzaklaştırılması 59

TABLOLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Bazı inorganik destek maddeleri 11
Tablo 2.2. Çözünürlük kararlılığı üzerine bağ enerjilerinin etkisi 16
Tablo 2.3. Çözünürlük kararlılığı üzerine elektronegativite etkisi 16
Tablo 2.4. Çözücü etkisi 20
Tablo 2.5. Çözücü etkisi 20
Tablo 2.6. Çeşitli alkollerin silillenmesi 21
Tablo 2.7. TBDPS eter eldesi 22
Tablo 2.8. Silil eterlerin kararlılığı 24
Tablo 2.9. Silil eterlerin kararlılığı 24
Tablo 4.1. Elde edilen silil eterlerin verimleri 56
Tablo 4.2. Silil eterlerden alkol eldesi 58

SİMGELER DİZİNİ

b	broad
BSS	bis(trimetilsilil)sülfat
d	doublet
DEIPS	dietil izo-propil silil eter
DIBAL-H	diizobütilaluminyumhidrür
DMAP	4-N,N-dimetilaminopiridin
DMF	dimetilformamit
DMPS	dimetilfenilsilil
DMSO	dimetilsülfoksit
DTBS	di-*tert*-bütilsililen
Et_3N	trietilamin
HMDS	hekzametildisilazan
IPDMS	dimetilizo-propil silil eter
m	multiplet
NIS	N-iyodosüksinimit
p	pentet
q	quartet
r.t.	oda sıcaklığı
s	singlet
t	triplet
TBDMS (TBS)	*tert*-bütil dimetil silil eter
TBDPS	*tert*-bütildifenil silil eter
TBMPS	*tert*-bütilmetoksifenil silil eter
TES	trietil silil eter
THF	tetrahidrofuran
TIPDS	1,1,3,3-tetraizopropildisiloksan
TIPS	triizopropil silil eter
TMBS	trimetilbromosilan
TMIS	trimetiliyodosilan

TMS	trimetil silil eter
TMSDEA	N-trimetilsilildietilamin
TMSDMA	N-trimetilsilildimetilamin
TMSIM	N-trimetilsililimidazol
TMSOTf	trimetilsilil triflorometansülfonat
TPS	trifenil silil eter

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR 3

2.1. Destekli Katalizör Çeşitleri 3

2.2. Katı Asit Türleri ve Hazırlanışı 6

2.2.1. Katı bronsted asitler 6

2.2.2. Katı lewis asitler 6

2.2.3.Katı süper asitler 6

2.2.4. Zeolitler 7

2.2.5. Killer 7

2.3. Katı Baz Türleri ve Hazırlanışı 7

2.3.1. Alümina destekli katı bazlar 7

2.3.2. Silika destekli katı bazlar 7

2.4. $FeCl_3$ Katalizli Reaksiyonlar 8

2.5. Destekli Reaktifler 10

2.6. Destekli Katalizör Hazırlanması 12

2.7. Katalizör Kararlılığı 13

2.8. Silil Eterler 13

2.9. Farklı Silil Gruplarının Kararlılıklarının Karşılaştırılması 15

2.10. Çeşitli Silil Bileşikleri 17

2.10.1. TMS 17

2.10.2. TBDMS 20

2.10.3. TBDPS 22

2.11. Silil Eter oluşturma Yöntemleri 23

2.12. Silil Eter Koruyucu Gruplarının Uzaklaştırılması 24

2.12.1. Florür kaynakları 25

3. MATERYALLER VE METOTLAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar 28

3.2. Kullanılan Başlıca Alet ve Cihazlar 29

3.3. Deneyler 30
3.3.1. Silil eter oluşturma yöntemleri 30
3.3.2. Trimetilsilil (TMS) grubunun uzaklaştırılması 42
3.3.3. *tert*-Bütildimetilsilil (TBDMS) grubunun uzaklaştırılması 45
3.3.4. *tert*-Bütildifenilsilil (TBDPS) grubunun uzaklaştırılması 49
4. SONUÇ VE TARTIŞMA 55
5. EK A 60
KAYNAKLAR 122

1. GİRİŞ

Çeşitli silil gruplarını kullanarak alkolleri korumak en sık kullanılan yöntemlerden biridir. Bu amaçla kullanılan pek çok silil grubu vardır. Trimetilsilil, trietilsilil, triisopropilsilil, *tert*-butildifenilsilil ve diğerleri de kullanılabilmesine rağmen en yaygın olanlardan biri *tert*-butildimetilsilil grubudur. *tert*-Butildimetilsilil eter pH 4-12 aralığında kararlıdır. Bu kararlılık bu şekilde korunmuş alkoller ile pek çok kimyasal reaksiyonun gerçekleştirilebilmesini sağlar. Koruyucu grup olarak alkollere TBDMS grubu bağlanması, imidazol veya piridin gibi bir aromatik amin (bir baz) varlığında alkolün *tert*-butilklorodimetilsilanla tepkimesiyle gerçekleştirilebilir. (Corey, 1981).

Kuvvetli olmayan şartlarda uzaklaştırılabilmeleri bu grupların kullanılması için bir avantajdır. Bu nedenle birçok silil eter türevleri hazırlanmıştır. Silil eterler genellikle alkollerin silil halojenürleriyle stokiyometrik oranda bir baz varlığında, örneğin imidazol, dimetilaminopiridin, trietilamin vs, reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Bu sililleme yöntemi ile silil eterler yüksek verimlerde elde edilir ancak oluşan amonyum tuzlarının uzaklaştırılması için iyi bir ekstraksiyon ve dikkatli bir süzme işlemi yapılmalıdır. (Greene ve Wuts, 1991).

Silil gruplarının uzaklaştırılmasıyla alkol oluşturmak için de pek çok yöntem geliştirilmiştir. Genel olarak, silil gruplarını uzaklaştırmada flor iyonu oluşturan reaktifler kullanılmaktadır. Örneğin; $Bu_4N^+F^-$, KF, HF, BF_3, $LiBF_4$ gibi florlu bileşikler kullanılır.

Bir alkolün silil etere dönüştürülmesi alkolü daha uçucu hale getirir. Uçuculuklarının artışı, alkollerin (silil eter olarak) gaz kromatografisi ile analiz edilmelerini çok daha uygun hale getirir. Trimetilsilil eterler çoğu zaman bu amaçla kullanılır. Ancak trimetilsilil grubu oldukça kararsız olduğundan, çoğu tepkimelerde koruyucu grup olarak kullanılmaz.

Katı destekli katalizörlerin organik sentezlerde yeri ve önemi büyüktür. Kolay hazırlanabilmeleri, reaksiyon süresini çok kısaltmaları, yüksek seçiciliğe sahip olmaları ve geri kazanılabilmeleri en önemli avantajlarındandır. Silika destekli $FeCl_3$ katalizörü düşük maliyetlidir, kolay hazırlanabilir ve geri kazanılabilir. Reaksiyon sonunda katalizörden ayırma işlemi basit bir süzme işlemi ile gerçekleştirilir.

$FeCl_3.6H_2O$'nun silikaya adsorpsiyonu sonucu $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi oluşur. Bu reaktif CH_2Cl_2'de çözünmez ve fenol eterlerle reaksiyonunda bu çözücü kullanılır. $FeCl_3$ fenollerin ve aromatik hidrokarbonların oksidasyonunda çok sık kullanılır. Fakat çözünürlük dezavantajı olduğundan silika yüzeyine adsorplanması ile bu sorun ortadan kaldırılır. Destekli reaktifler özel bir reaktiviteye sahiptir ve organik üründen süzme gibi kolay bir yöntem ile uzaklaştırılır. (Jempty vd.,1981).

Bu çalışmada öncelikle çeşitli katı destekli $FeCl_3$ reaktifleri hazırlandı. Hazırlanan bu reaktiflerle, çeşitli alkollerden elde edilen silil eterler uygun şartlarda reaksiyona sokularak, alkol eldesinde katı destekli $FeCl_3$ reaktifinin kullanılabilirliği incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1. Destekli Katalizör Çeşitleri

Tepkimeye giren maddeler ile katalizör aynı faz içerisinde bulunabiliyorsa, bu tür katalizörlere homojen katalizörler denir. Bu tanıma göre, homojen bir katalizör, çözelti tepkimelerinde tepkime maddeleri ile karışabilen bir sıvı, gaz tepkimelerinde ise bir gaz olmalıdır.

Diazot oksit gazının bozunması üzerine klor gazının yapmış olduğu etki, gaz fazda gerçekleştirilen tipik bir homojen kataliz örneğidir. Diazot oksit, N_2O oda sıcaklığında oldukça kararlı olup, 600°C dolayındaki sıcaklıklarda ise aşağıdaki eşitliğe göre bozunur:

$$2\ N_2O\ (g) \rightarrow 2\ N_2\ (g) + O_2\ (g)$$

Katalizör ve tepkimeye giren maddeler farklı fazlarda bulunuyor ise bu tür katalizörlere heterojen katalizör denir. Bu tür işlemlerde, tepkimeye giren moleküller katalizör yüzeyinde adsorplanır ve tepkime yüzeyde gerçekleşir. Adsorpsiyon, bir katı yüzeyinde moleküllerin tutulması işlemidir. Örneğin odun kömürü, zararlı gazlar için gaz maskelerinde adsorban olarak kullanılır.

Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyon vardır. Olağan fiziksel adsorpsiyonda moleküller yüzeyde London kuvvetleri ile tutulurlar. Kimyasal adsorpsiyonda ise, moleküller yüzeyde kimyasal bileşiklerdeki bağlara benzer kuvvetli bağlar ile tutulmaktadır. Heterojen kataliz, çoğunlukla kimyasal adsorbsiyon (ya da kemisorpsiyon) ile oluşmaktadır. Yüzeyde bu tür bağlar oluştuğu zaman, kimyasal olarak adsorplanmış moleküllerin elektronlarının düzenlenmesinde değişiklikler olmakta, moleküllerin bazı bağları gerilmekte ya da zayıflamakta ve bazı durumlarda ise koparılmaktadır. Örneğin hidrojen moleküllerinin platin, paladyum, nikel ve diğer metal yüzeylerinde hidrojen atomları şeklinde adsorplandıkları düşünülmektedir. Bu nedenle

yüzey katalizli bir tepkimede atom veya moleküllerin kimyasal olarak adsorplandıkları tabaka bir tepkime ara ürünü olarak görev yapar.

N_2O in bozunması altın tarafından katalizlenir. Altın tarafından katalizlenen bu bozunma tepkimesine ilişkin önerilen mekanizma **Şekil 2.1**'de gösterilmiştir. Bu mekanizmaya ilişkin basamaklar şöyledir;

1. N_2O molekülleri altın yüzeyinde kimyasal olarak adsorplanır.

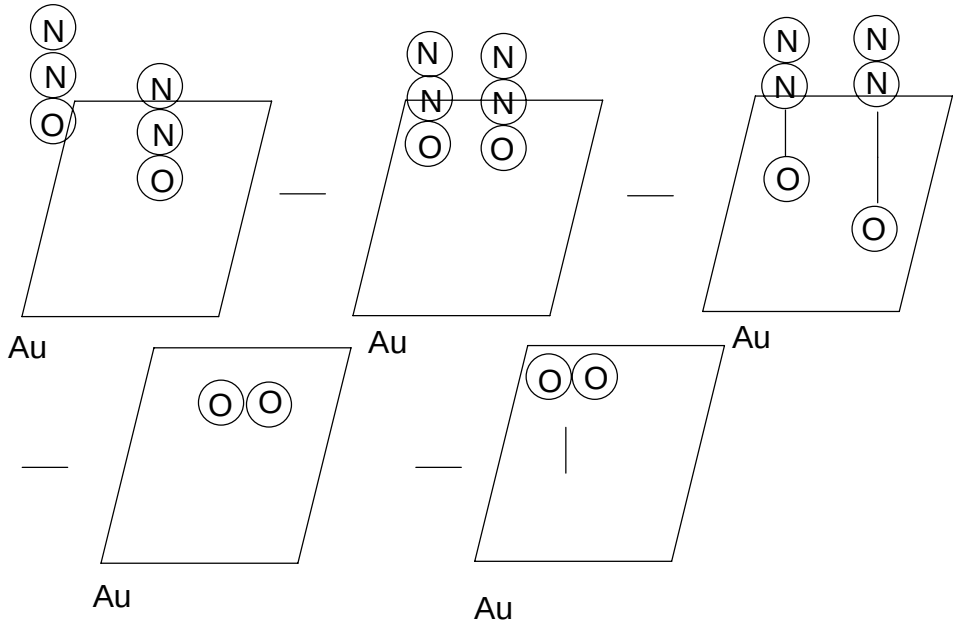
$$N_2O \rightarrow N_2O \text{ (Au yüzeyinde)}$$

2. O atomu altın yüzeyine bağlandığında, N—O arasındaki bağ zayıflar ve bu bağın kopması sonucunda N_2 molekülü yüzeyi terk eder.

$$N_2O \text{ (Au yüzeyinde)}$$
$$N_2(g) + O \text{ (Au yüzeyinde)}$$

3. Altın yüzeyindeki iki O atomu, O_2 molekülünü vermek üzere birleşir ve yüzeyi terk ederek gaz faza geçer.

$$O \text{ (Au yüzeyinde)} + O \text{ (Au yüzeyinde)} \rightarrow O_2(g)$$



Şekil 2.1.: N_2O' in Au yüzeyinde bozunmasına ilişkin önerilen model

Bir katalizörün yüzeyindeki atomların düzenlenmesi ve elektronik yapıları o katalizörün aktivitesini belirler. Örgü kusurları ve düzensizliklerin kataliz için aktif merkezler olduğu sanılmaktadır. Bazı katalizörlerin, yüzeyi, katalitik aktiviteyi arttıran ve promotör adı verilen maddelerin katılmasıyla değiştirilebilir. Örneğin, amonyak sentezinde demir katalizörü, eser miktarda potasyum ya da vanadyumun katılmasıyla daha etkili bir hale getirilir.

Heterojen katalizörler içinde en önemli katalizörler katı asitlerdir. Endüstride çok geniş kullanım alanı bulmaktadırlar. Örneğin; zeolitler ile yapılan alkilleme ve katalitik kraking reaksiyonlarında, SiO_2-H_3PO_4 ile alkollerden alken eldesinde, klorlu Pt-Al_2O_3 kullanılarak yapılan izomerizasyonlarda ve silika-alümina, soy metal destekler kullanılarak yapılan yeniden düzenlenme reaksiyonlarında kullanılmaktadır.

Sıvı veya homojen asitlerin yerine katı katalizörler kullanımının avantajları yeni katı süperasitler geliştirmeyi amaçlamaktadır. (Clark, 1994).

2.2. Katı Asit Türleri Ve Hazırlanışı

2.2.1. Katı bronsted asitler

Çok çeşitli katı Bronsted asidi bulunmaktadır, örneğin;

1. Basit Oksitler (silika, alümina)
2. Karışık Oksitler (alüminasilikatlar,SiO_2-TiO_2, vb..)
3. Aktif H_2O molekülü içeren katılar (hidrat sülfatlar)
4. Destek maddelerine adsorplanmış protonlu asitli katılar (SiO_2-H_3PO_4)

Asit katalizli reaksiyonlardaki kısıtlamalar pKa değerleri ≥4 olan SiOH ve AlOH gruplarının organik karboksilli asitlere karşı tercih edilmesine sebep olur. Elektron çekici grupların kullanılması, oksit yüzeyindeki asitliği azaltır. Genellikle, klorür ve florür, yüzeydeki OH gruplarının yer değişiminde kullanılır, örneğin; HCl veya $SOCl_2$, HF veya NH_4F ile olan reaksiyonlarda kullanılabilir. (Clark, 1994).

2.2.2. Katı lewis asitler

Destekli çinko reaktifi ve immobilize metal bileşikleri(oksitler, sülfitler) Lewis asitlere örnektir. Elektron çekici komşu grupların varlığı asitliği arttırır, örneğin SiO_2'ye SbF_5 eklenerek pKa değeri -7'den -14'e, alüminaya $AlCl_3$ eklenerek ise pKa değeri -8'den -14'e kadar çıkabilir.

Destekli Lewis asit merkezine suyun koordine olması Bronsted asitliğini getirir. Bu yüzden destekli Lewis asitlerinden tam anlamıyla yararlanılabilmesi için destekli reaktifin kurutulması şarttır. (Clark, 1994).

2.2.3. Katı süperasitler

Çoğu katı süperasit Lewis asit desteklidir. P_2O_5, $AlCl_3$, CH_3AlCl_2 ile alüminanın muamelesi sonucu oluşan katalizörler çok yüksek asitliğe sahiptir bu yüzden katalitik aktiviteleri nedeniyle katı süperasitler olarak adlandırılır. (Clark, 1994).

2.2.4. Zeolitler

Zeolitler çok seçici katalizörlerdir ve daha çok petrokimya endüstrisinde kullanılır. Zeolitler asimetrik sentezlerde de kullanılmaktadır. (Clark, 1994).

2.2.5. Killer

Killer ve zeolitler benzer özellikler göstermektedir. Montmorillonit kili petrokimya endüstrisinde asit katalizör olarak kullanılmaktadır. Killer organik sentezlerde asit katalizörü olarak zeolitlerden daha önemli bir yere sahiptir. Montmorillonit üzerinde gerçekleşen birçok kimyasal reaksiyon, yüzeylerinin asidik özelliklerine (Bronsted ve Lewis) bağlıdır. (Clark, 1994).

2.3. Katı Baz Türleri Ve Hazırlanışı

2.3.1. Alümina destekli katı bazlar

Alümina destekli katı bazlar organik reaksiyonların birçoğunda, örneğin; Michael katılması, enolizasyonlar, kondenzasyonlar (aldol), eliminasyonlar ve oksidasyonlarda kullanılmaktadır. Örneğin; alümina-Na, alümina-KOH, alümina-KF. Alümina tek başına bazik özellik gösterir ancak florür, alkoksi, hidroksilerin ve $AlPO_4$'ün adsorpsiyonu sonucu bazlık önemli ölçüde artmaktadır. (Clark, 1994).

2.3.2. Silika destekli katı bazlar

Silika bazik katalizör olarak alüminadan daha çok kullanılmaktadır. Örneğin; silika-Na, silika-K, silika-NaOH. Bazı durumlarda alümina analoglarına oranla daha az bazik madde açığa çıkarmaktadır. Silika destekli florürler, alümina desteklilere oranla çok zayıf bazik özellik gösterirler.

Na^+ gibi metal katyonlar metal bileşiklerin hidroksit, asetat ve karbonatlar şeklinde sulu çözeltileriyle jelin doyurulmasıyla silika yüzeyine tutturulabilir ve 300-650°C'ye kadar dayanıklılık gösterir.

Silika jel aynı zamanda NaOH ile muamele edilerek daha bazik hale getirilebilir. Daha bazik silika jeller ise, silikanın metalik sodyum hidroksit ile muamelesi, kuruluğa kadar çözücünün uzaklaştırılması ve 400°C'ye kadar kurutulması ile mümkündür. Bu silika jeller, çözücü olmayan (kuru sistem) reaksiyonlarda kullanılır. (Clark, 1994).

2.4. $FeCl_3$ Katalizli Reaksiyonlar

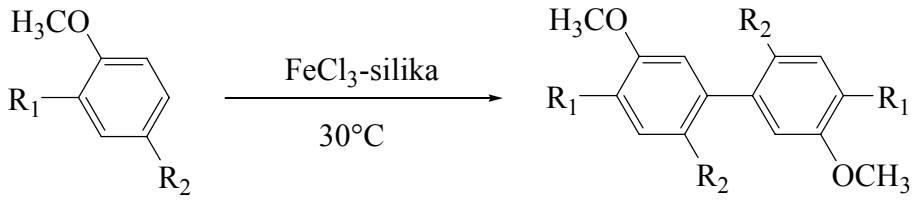
$FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ilk olarak Mazur ve Keinan tarafından alkollerin dehidrasyonunda Lewis asidi olarak kullanılmıştır. (Keinan ve Mazur, 1978)

Reaksiyonlarda gözlenen etkinlik sırası aşağıdaki şekildedir;

$FeCl_3$-destek madde > $FeCl_3$+destek madde > $FeCl_3$

Destekli $FeCl_3$'ler aynı zamanda benzen türevlerinin kenetlenme tepkimesi sonucu yüksek verimlerde biaril elde etmede de kullanılır. (Clark, 1994).

$FeCl_3$-alümina bu reaksiyonda aktiflik göstermemektedir.

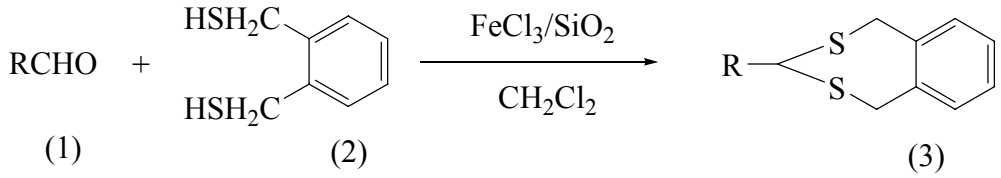


R_1,R_2 = OCH_3, CH_3

Şekil 2.2.: Aromatik kenetlenme reaksiyonu (Jempty vd., 1981)

Aldehitlerin (1), 1,2 benzendimetandiol (2) ile susuz $FeCl_3$ ile silika jel üzerinde. **Şekil 2.3**'te gösterilen Patney tarafından geliştirilen 3 nolu sistemi verir. Reaksiyon çok kolay koşullarda oluşur, 3-sübstitüe 1,5-dihidro-2,4-benzoditiyepinleri çok kısa sürede

yüksek verimlerle oluşuturur. Sinnamaldehitteki çift bağ hiçbir zorluğa yol açmaz ama krotoraldehitten sadece polimerik bileşikler oluşur.(Markgraf ve Choi, 1998)

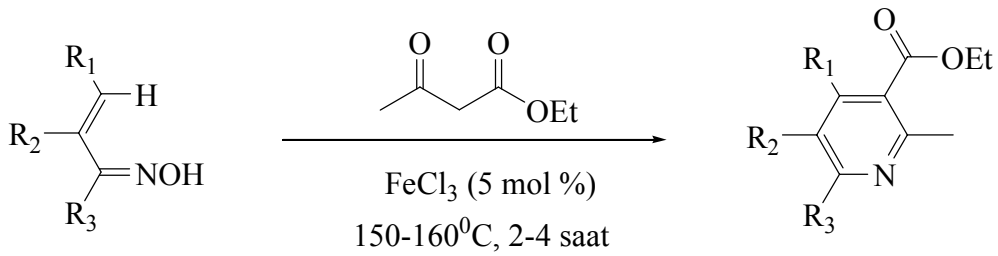


(1) (2) (3)

Şekil 2.3.: Patney sistemi

α,β-doymamış oksimlerin etil asetoasetat ile $FeCl_3$ katalizli reaksiyonunda Michael katılması ve daha sonra halka kapanması oluşur. β-dikarbonil bileşiklerinin, α-β doymamış ketonlarla olan reaksiyonu (Michael katılması) C-C bağ oluşumu için önemli ve kullanışlı bir sentetik yöntemdir. Michael tipi katılmalar genellikle baz katalizlidir. $FeCl_3$'ün Michael reaksiyonu için uygun bir katalizör olduğu, reaksiyon şartlarının ılımlı ve reaksiyon prosedürünün kolay olduğu görülmüş.

α,β-doymamış oksimlerin etil asetoasetat ve pentan 2,4-dion ile $FeCl_3.6H_2O$ varlığında ana ürün olarak çok sübstitüe piridinleri verdiği **Şekil 2.4.**'te gösterilmiştir (Chibiryaev vd., 2000).

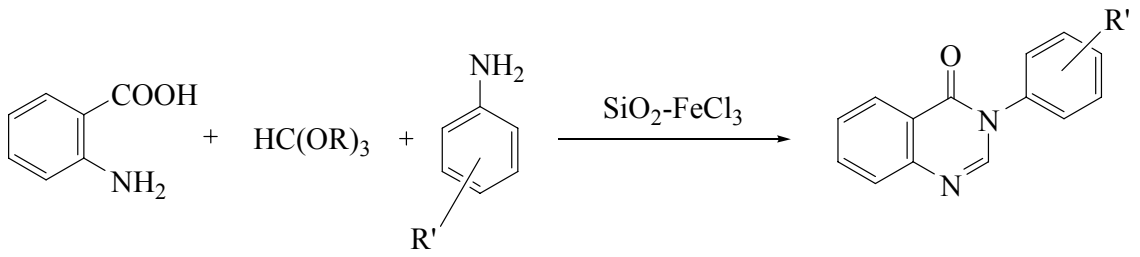


1 a, b, c 2 a, b, c

[a: R_1=R_3= Ph, R_2=H (41%), b: R_1=Ph, R_2=H, R_3= Me (81%), c: R_1=R_3=Ph, R_2= Et (45%)]

Şekil 2.4.: α,β-doymamış oksimlerin reaksiyonu

Silika destekli $FeCl_3$ aynı zamanda antranilik asit, orto ester ve aminlerin çözücüsüz ortamdaki 3 bileşenli kenetlenme reaksiyonlarını katalizler ve sonuçta 4(3H)-quinazolinonlar **Şekil 2.5**'te gösterildiği gibi 5-10 dak içinde tek adımda oluşur (84-98%). Burada kullanılan katalizör geri kazanılabilir ve tekrar kullanılabilir. (Chari vd., 2006)



Şekil 2.5.: $FeCl_3/SiO_2$ katalizli reaksiyon (Chari vd., 2006)

2.5. Destekli Reaktifler

Destekli reaktifler özel bir reaktiviteye sahiptir ve elde edilen üründen basit bir süzme işlemi ile uzaklaştırılabilirler.(McKillop ve Young, 1979).

Destekli reaktiflerin en uygun sınıflandırılması organik veya inorganik desteklerin kullanımına bağlıdır. Polimerik reaktif olarak en çok kullanılan madde çapraz bağlı polistirenlerdir. Nükleofilik substitüsyon reaksiyonlarında kullanılan basit iyon değişim reçinelerinden, yüzey katalitik kısım boşluğu ile kontrol edilmiş immobilize bileşiklere kadar bir çok ilginç polimer destekli reaktif bulunmaktadır.

Anorganik destekli reaktiflerde, en önemli ve en kritik değişken, desteğin seçimidir. Maalesef reaktif ve desteğin başarılı bir kombinasyonu için çok az sayıda sistematik açıklama vardır. Anorganik desteklerden, destekli reaktifler oluşturmak için en uygun olanlar; silika, alumina, zeolit, selit, karbon, montmorillonit, asit muameleli kil ve alumina silikatlar.

Herhangi bir uygulama için en iyi destek maddesini seçerken en önemli faktörler aşağıda sıralanmıştır:

-Yüzey alanı (genelde büyük olan daha iyidir, ortak destek maddeleri için yüzey alanları bazı alumina ve ham killer için 100 m^2/g'dan, bazı karbonlar için 1000 m^2/g'a kadar değerler alabilir).

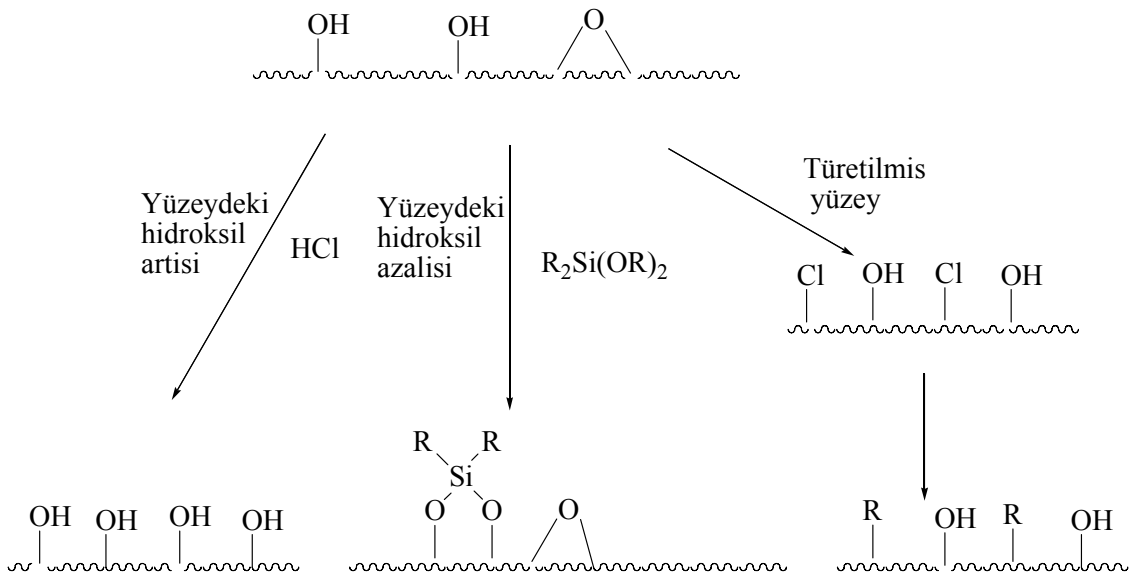
-Por büyüklüğü (ortalama por çapı, por büyüklük dağılımı, toplam porozite, mikroporlu zeolitler 0,3 nm por çapına sahip iken, silikaların ortalama por çapları >100 nm'dir).

-Asitlik-bazlık (destekli reaktifler için en çok kullanılan uygulamalar asit katalizli olanlardır).

Bu destek maddeleri ve bazı özellikleri **Tablo 2.1'**de gösterilmiştir. (Clark , 1994).

Tablo 2.1: Bazı inorganik destek maddeleri (Clark, 1994)

Destek Maddesi	Yüzey Alanı (m^2/g)	Yorum
Silika	300-600	Doğal olarak zayıf asidiktir, ama asidik, bazik ve nötr formlarda bulunabilir. Mezopor silikalar vardır. Ortalama por çapı >100A°. SiOH, F, R_3Si vb.. ile yer değiştirebilir.
Alümina	100-300	Doğal olarak zayıf baziktir, ama asidik, bazik ve nötr formlarda bulunabilir. Alumina şeklinde de bulunabilir.
Montmorillonit	50-300	En çok bulunan asitle muamele edilmiş olandır. (K10, KSF, vb..), az miktarda artık montmorillonit içerir (mika daha fazladır)
Sütun montmorillonit	200-500	Montmorillonitlerden sentezlenir ve alumina, silika, vb.. sütun kaynaklıdır. 8-20 A° çapındadır
Zeolitler	300-600	Kristallenebilir maddeler, katyonlarla (H^+) yer değiştirebilir şekilleri yapılabilir. Aluminasilikat zeolitler mikropor özelliğe sahiptir (<10 A°). Yeni zeolitler daha büyük porlara sahiptir.
Kömür (odun kömürü)	300-1000	En büyük yüzey alanına sahiptir ancak çok karışık yüzey kimyası vardır ve tekrar üretilebilmesi çok büyük problemdir. Siyah karbonlar ve grafitler destek olarak kullanılır.
Inorganik(mineral) florürler (CaF_2)	5-20	Sınırlı yüzey alanına sahiptir ve porsuzdur ama kullanışlı olabilir. (CaF_2 için hidroksile olmamış yüzey gereklidir.)



Şekil 2.6: Yüzey uygulama metotları

Yüzey sililleme işlemi **Şekil 2.6'**daki gibi yapılabilir. Fakat bu yöntemin pahalı olması gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin; sonuç yüzeyindeki Si-O-Si bağları hidrolitik olarak kararsızdır ve yüzeyde bulunan Si-C bağları daha kararlı olmasına rağmen oluşturulması daha zordur. (Clark, 1994).

2.6. Destekli Katalizör Hazırlanması

Destekli katalizör hazırlamak 2 ana adımdan oluşur:

1) Metal bir bileşiği destek maddesiyle birleştirmek
2) Metal bileşiğin metalik veya metaloksit formuna dönüşmesi

Çoğu destekli katalizör için 2 numaralı işlem gerçekleştirilmez.

Destekli katalizör hazırlanması şu şekilde gerçekleşir:

1) Destek maddesi seçimi
2) Destek ön muamele işlemi: a) **Şekil 2.6'**daki işlem uygulanır
   b) Suyun uzaklaştırılması
3) Reaktif yükleme
4) Hazırlama yöntemi
5) Destek reaktif muamelesi (kalsinasyon). (Clark, 1994).

2.7. Katalizör Kararlılığı

Endüstriyel uygulamalarda uzun dönemli katalizör kararlılığı oldukça önemlidir. Katalizör aktivitesinin azalması;

-Destekli reaktiflerin bozunmasına,

-Aktif bileşiklerin katı formdan çözelti haline geçmesine,

-Aktif kısımların deaktive edilmesine,

-Destek por kısmının bloke edilmesine,

-Katalizör yüzeyinde uçucu olmayan bileşiklerin oluşmasına,

-Aktif maddenin kristallerinin

oluşmasına neden olur. (Clark, 1994).

2.8. Silil Eterler

Sililleme terimi herhangi bir heteroatoma bağlı (-OH, =NH, -SH) hidrojen atomunun silil grubu ile yer değiştirerek, silisyum heteroatom bağı oluşturmasıdır.

Sililleme hem analitik hem de sentetik kimyada oldukça önemlidir. Genellikle aktif hidrojen içeren bütün heteroatomlar ve enolize olabilen karbonil grupları silillenebilir.

Alkolleri silil eter haline getirip korumak en kullanışlı yöntemlerden biridir. Çünkü ortamdan çok yüksek verimlerle uzaklaşabilmekte ve çeşitli reaksiyon koşullarına dayanabilmektedir. Burada istenmeyen tek olay –OH fonksiyonel grubunun istenmeyen reaksiyonlarıdır. Bu yüzeden silil eterleri uzaklaştırmak için birçok yöntem geliştirilmiştir. (Balduzzi ve Brook, 1999).

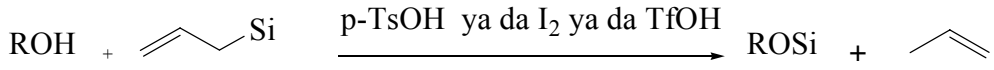
Analitik kimyada sililleme 50'li yıllarda gaz kromatografide ve kütle spektrometrisinde, fonksiyonel grupların ve ürünlerin tayininde kullanılmıştır. Polar bileşiklerin silillenmesi polariteyi düşürür, uçuculuğu ve termal kararlılığı arttırır böylece GC-MS analizleri, uçucu olmayan ve bu teknikler için çok kararsız olan bileşikler için kullanılabilir hale gelir. (Myers ve Goldberg, 2000)

Sentetik organik kimyada, silil eterler hidroksil gruplarını korumada en çok kullanılan en kullanışlı gruplardır. Aynı zamanda diğer fonksiyonel grupları da korunabilir. Bu nedenle birçok silil eter geliştirilmiştir. Silil enol eterler ve silil keten asetaller de oldukça yararlı, reaktif ve sentetik ara hallerdir. Silil eterler genellikle alkollerin silil halojenürleriyle, stokiyometrik bir baz varlığında, örneğin imidazol, DMAP, trietilamin, vs.. reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Bu sililleme yöntemi, silil eterleri yüksek verimlerde verir ama amonyum tuzlarının uzaklaştırılması için iyi bir ekstraksiyon ve dikkatli bir süzme işlemi yapılmalıdır. Buna karşıt olarak, metal katalizli hidrosilanların dehidrojenatif alkollere dönüşümleri silil eter oluşumunda yan ürünsüz bir metottur ama hidrosililleme veya hidrojenasyon sonucu C═C çift bağı oluşumu tris(pentaflorofenil) kullanılmadığı takdirde kaçınılmaz bir yan reaksiyondur. Allilsilan ve silil enol eter, katalitik miktarlarda p-toluen sülfonik asit, iyodür ve triflorometansülfonik asit varlığında alkolleri sililleyebilir. Allilsilanlar kullanıldığında reaksiyon sonucu sadece propen oluşur, yan ürün oluşmaz, saflaştırma işlemine gerek kalmaz, örneğin ekstraksiyon, süzme işlemleri yapılmaz ancak burada kullanılan katalizörleri elde etmek ve tekrar kullanmak oldukça zordur.

Trimetilsilil grubu bu amaçlar için kullanılan en popüler ve en kararsız gruptur. Örneğin; silil enol eterlerin ve silil keten asetallerin nükleozit ve nükleotitlerin sentezinde kullanılmak üzere hazırlanmasında kullanılır. Değişik özelliklere sahip (uçuculuk, sililleme sonucu oluşan yan ürünler, reaktivite, seçicilik gibi) birçok trimetilsililleme reaktifi geliştirilmiştir. Son 20 yılda diğer silil grupları daha önemli hale gelmiştir. Onların kullanımı sayesinde daha iyi GC ayrımı yapılmış ve özel tayin teknikleri kullanılabilmiştir. Sterik olarak kalabalık trialkilsilil gruplarının hidrolize karşı arttırılmış dayanıklılığı sayesinde HPLC tayinleri daha kolay gerçekleştirilir.

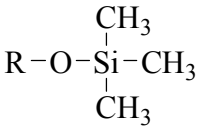
Günümüzde, pratik olarak her total sentezde silil koruyucu grubun kullanılması bir ara basamaktır. Siklik sililen veya bifonksiyonel silil koruyucu gruplar sayesinde silil koruma daha da genişlemiştir.

Sterik olarak kalabalık trialkilsilil grupları sayesinde silil koruması gittikçe önem kazanmıştır.

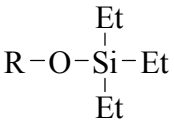


Şekil 2.7: Allilsilanların silil eter oluşturmada kullanımı **(**Suzuki vd., 2000)

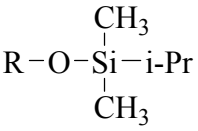
2.9. Farklı Silil Gruplarının Kararlılıklarının Karşılaştırılması



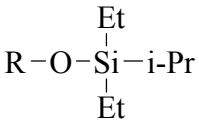
TMS



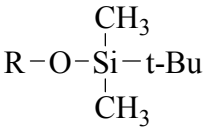
TES



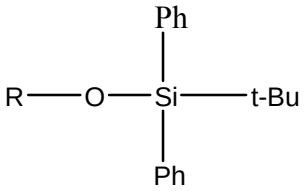
IPDMS



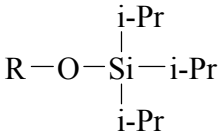
DEIPS



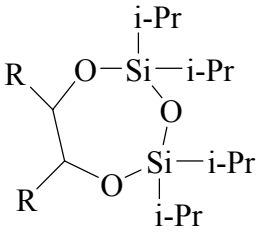
TBDMS



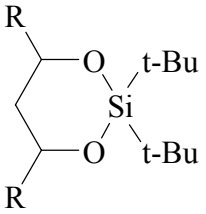
TBDPS



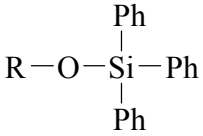
TIPS



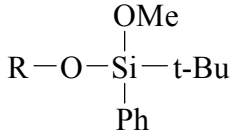
TIPDS



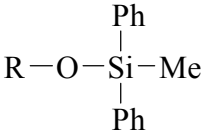
DTBDMS



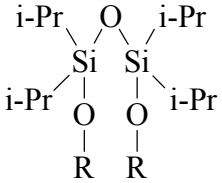
TPS



TBMPS



DMPS



TIPDS

Şekil 2.8: Çeşitli silil bileşikleri (Van Look vd., 1995)

Farklı trialkilsilil gruplarının asidik veya bazik hidrolize karşı geniş kararlılık sınırı, florür iyonu ortamında uzaklaştırılmasında, organik sentezlerde bu koruyucu grupların kullanım alanını genişletmiştir.

$R^1R^2R^3SiX$ bileşiğinin kararlılığı Si-X bağının solvolizde ve diğer kimyasal reaksiyonlarda R^1, R^2, R^3 ve X'e bağlıdır.

Tablo 2.2: Çözünürlük kararlılığı üzerine bağ enerjilerinin etkisi

Si-X	**Ortalama bağ enerjileri (kcal/mole)**
Si-F	142
Si-O	112
Si-Cl	93
Si-N	75-80
Si-Br	76
Si-H	70
Si-C	69
Si-Si	68
Si-I	59
Si-S	54

Tablo 2.3: Çözünürlük kararlılığı üzerine elektronegativite etkisi

Atomlar	**Bağıl elektronegativite**
F	4.0
O	3.52
N	3.16
Cl	2.84
H	2.79
Br	2.52
S	2.52
Se	2.4
C	2.35
P	2.11
Si	1.64

$R^1R^2R^3SiX$ ' in çözünürlük kararlılığı üzerinde X'in etkisi **Tablo-2.2** ve **Tablo-2.3**'te görülmektedir.

R_3SiX 'in kararlılığı azalan bağ enerjileri yönünde azalır.

$$R_3SiO- > R_3SiN= > R_3SiS-$$

Si genelde X'ten daha elektropozitiftir, bu yüzden nükleofilik saldırı Si'a elektrofilik saldırı X'e olur. Eğer R elektron çekici grup ise. TMS eterinin asidik hidrolize karşı kararlılığı artar, bazik hidrolize karşı azalır.

X'in sterik kalabalığının artması asidik ve bazik hidrolize karşı kararlılığını arttırır.

$R^1R^2R^3SiX$ 'in hidrolizinde silisyumun üzerindeki ligandların kararlılığa etkisi alkollerin veya fenollerin traialkileterlerle incelenmiştir. X ligandının kararlılık üzerine etkisine benzer bir etki saptanmıştır.

R^1, R^2 ve R^3 'ün daha kalabalık olması, asidik ve bazik hidrolize karşı silil eterin kararlılığını arttırır.

Elektron çekici gruplar asidik hidrolize karşı kararlılığı arttırır ve bazik hidrolize karşı kararlılığı azaltır, elektron verici gruplar için tam tersi durum söz konusudur.

Eğer silisyuma bağlı en az bir fenil grubu varsa, asidik ve bazik hidrolize karşı reaktivitesi şu şekildedir: asidik koşullarda, sterik ve elektronik etkilerin ikisi de hidroliz hızını düşürür çünkü Ph_3-Si grubu Me_3-Si grubundan 400 kat daha kararlıdır. Bazik koşullarda sterik ve elektronik etkiler birbirlerine karşı direnir. (Van Look vd., 1995)

2.10.Çeşitli Silil Bileşikleri

2.10.1. TMS

Gaz kromatografisinde ve kütle spektrometrisinde TMS grubu yüksek uçuculuk, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu için çok tercih edilir(sadece dimetilsilil türevleri daha uçucudur ama daha az kararlıdır).

Sentetik kimyada, TMS grubu özellikle hidroksil gruplarını korumada sıkça kullanılır, aynı zamanda enolize olabilen karbonil bileşiklerde, nükleozit ve nükleotid sentezlerinde de kullanılır. Uygun trimetilsililleme reaktifi ile çok kolay ve seçici bir şekilde hazırlanabilir, geniş reaksiyon koşullarında bile kararlı ve dayanıklıdır. En önemli engel ise hidroliz olmaya eğilimli olmasından dolayı birçok durumda silika jel

üzerinden kromatografi yapılamamasıdır. Bu duyarlılık nedeniyle TMS eterlerden farklı eterler geliştirilmiştir.

Bu duyarlılık yüzünden, TMS eterlerinin uzaklaştırılması asidik veya bazik hidroliz ile ya da alkol ile solvoliz ile (genelde metanol veya etanol) ile kolayıkla yapılabilir.

Hidroliz hızı aşağıdaki gibidir:

$R_2NTMS>RCOOTMS>ROTMS$

Silil enol eterler, normal eterlere göre daha kolay hidroliz olurlar. TMS etelerinin hidroliz hızı sterik ve elektronik etkilere bağlıdır: alkol kısmının sterik engelinin artması, hem asidik hem de bazik hidrolizin hızını düşürür, elektron çekici grup bazik hidrolizin hızını arttırır, asidik hidrolizin hızını azaltır. Böylece primer alkolün TMS eterini uzaklaştırmak, sekonder ve tersiyer alkollerin TMS eterlerini etkilemeden gerçekleşir.

Alkolün TMS eteri, fenolik eter varlığında etanoliz katalizli karboksilat reçine (H^+ biçiminde) varlığında seçici olarak uzaklaşır.

Aynı zamanda fenolik TMS eteri etanoliz katalizli OH^- şeklinde kuarterner amonyum reçine varlığında, alkolün TMS eterini etkilemeden uzaklaşır.

TMS eterler aynı zamanda florür iyonları ile gayet uygun ve seçici bir şekilde uzaklaştırılır. Florür iyonu kaynakları genelde tetrabütil amonyum florür, DMF içinde potasyum florür, piridin içinde trietilamin hidroflorür ve metanol veya asetonitril içinde HF'dir. Bu yöntemleri kullanarak, diğer daha kalabalık trialkilsilil gruplar varlığında, TMS grubu uzaklaştırılır.

TMS türevleri başka şekillere de dönüştürülebilir; örneğin sekonder alkollerin TMS eterlerinin tritiltetrafloroborat ile oksidasyonu sonucu keton oluşur. Trimetilsiloksi grubu lityum aluminyum hidrür/aluminyum klorür (eter içinde) H ile yer değiştirir. TMS eterinin, HF veya BF_3 katalizli piridin içinde karboksilik asit anhidrit ile reaksiyonu sonucu ester oluşur, bu ester trifenilfosfindibromür ile reaksiyonu sonucu karboksilik asit bromüre dönüşür.

Temel olarak heteroatoma bağlı TMS grubu içeren her bileşik ve karbon atomuna bağlı TMS grubu içeren her bileşik trimetilsililleme reaktifi olarak

davranabilir. Değişik reaktiviteye sahip trimetilsililleme reaktifleri hazırlanmış, analitik ve sentetik kimyada kullanılmış.

Hidroksil grubuna karşı trimetilsililleme reaktiflerinin reaktivitesi aşağıdaki gibidir: (Pierce, 1968)

TMSCl<HMDS<TMSCl/baz<HMDS<TMSDEA ve
TMSDMA<TMS amitler<TMSIM

Ketonlardan enol eterlere dönüşüm için, reaktivite şu şekildedir; (Hergott ve Simchen 1980)

TMSCl<TMS metansülfonat<TMS benzensülfonat<BSS<TMBS<TMS triflat<TMIS
(1,2 dikoloroetan içinde trietil amin bazı ile)

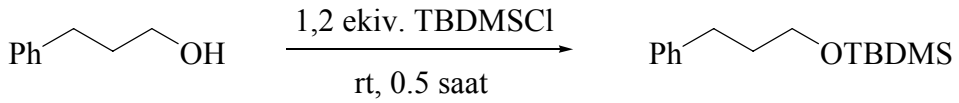
Farklı fonksiyonel grupların sililleme hızları şu şekildedir; (Van Look vd., 1995)

ROH>ArOH>RCOOH>RNH_2>RSH.

TMSCl en eski sililleme reaktifidir. İlk olarak Sauer (Sauer, 1944) tarafından alkolleri sililleme için kullanılmıştır. TMSCl tek başına zayıf bir sililleme potansiyeline sahiptir ancak bir baz varlığında, özellikle tersiyer amin, birçok fonksiyonel grup sililleme bilir. Analitik kimyada TMSCl pratik olarak tek başına kullanılan sililleme reaktifi değildir, ama çeşitli sililleme karışımlarında bir bileşen veya katalizör olarak kullanılır. Organik sentezlerde TMSCl en çok kullanılan sililleme reaktifidir. Eğer tek başına kullanılırsa (substrat üzerinden birkaç saat reflux yapılarak kullanılır.) HCl açığa çıkar bu da reaksiyonun tamamlanmasına yardımcı olur. (Van Look vd., 1995)

2.10.2.TBDMS

TBDMS eterler alkolleri korumada en çok kullanılan gruplardan biridir. Alkollerin DMSO-hekzan içinde *tert*-butildimetilsilil klorür ile reaksiyonları sonucu *tert*-butildimetilsilil eterler yumuşak şartlarda yüksek verimlerle elde edilir. Katalizör olmadan oda sıcaklığında gerçekleşir. Ek olarak, alilik alkol içeren alkoller, siklopropan ve THF silillemesiyle TBDMS eterleri iyi verimlerde verirler. (Karimi vd., 2004).



Şekil 2.9: TBDMS eter elde etme reaksiyonu (Watahiki vd., 2003)

Tablo 2.4: Çözücü etkisi

Denemeler	Çözücü	İzole Verim (%)
1	DMF	37
2	DMSO	75
3	CH_2Cl_2	15
4	THF	15
5	HEKZAN	20
6	AcOEt	14
7	MeCN	6

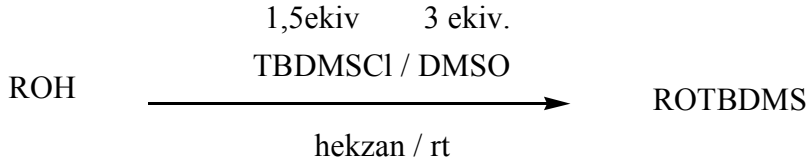
3-fenil 1-propanolün silillenmesinde çözücü etkisi: **Tablo 2.4'**ten görüldüğü gibi DMSO, trialkilsilil klorürün silisyum atomu üzerinde en kuvvetli etkiye sahiptir. (Watahiki vd., 2003)

Tablo 2.5 Çözücü etkisi

Denemeler	Çözücü	X / ekiv.	Süre (saat)	İzole Verim(%)
1	DMSO	1,2	0,5	75
2	DMSO	1,5	0,5	86
3	DMSO	2,0	0,5	90
4	DMSO	2,0	18	69
5[a]	HEKZAN	1,5	1	94
6[a]	HEKZAN	1,5	18	93

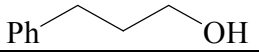
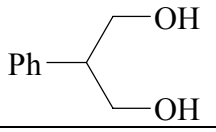
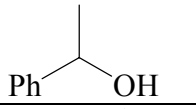
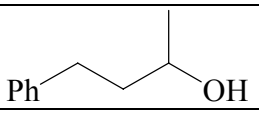
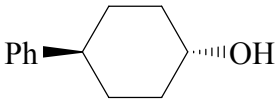
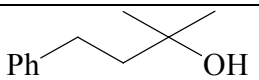
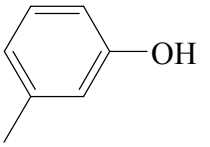
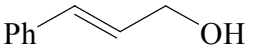
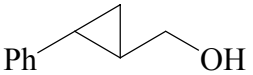
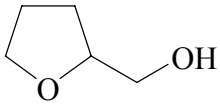
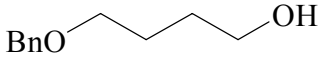
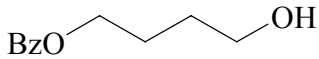
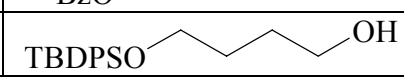
a:3 ekiv. DMSO eklendi (DMSO-hekzan=1.8)

Tablo 2.5' de görüldüğü üzere; 1-3 denemelerinde TBDMS-Cl miktarı arttıkça TBDMS eterinin verimi de artmaktadır. (Watahiki vd., 2003)



Şekil 2.10: TBDMS eter elde etme reaksiyonu (Watahiki vd., 2003)

Tablo 2.6: Çeşitli alkollerin silillenmesi

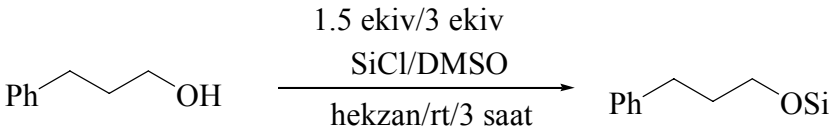
DENEME	ROH	SÜRE (saat)	VERİM [a](%)
1		3	94
2[b]		3	79
3		5	90
4		5	93
5		5	93
6		24	13
7		24	23
8		7	76
9		3	89
10		3	80
11		3	91
12		3	89
13		3	89

a: izole verim, b: 3 ekiv. TBDMSCl ve 6 ekiv. DMSO kullanıldı (Watahiki vd., 2003)

Primer ve sekonder alkoller TBDMS eterlere yüksek verimlerle dönüşür (3-5). Tersiyer alkollerde ve fenollerde, TBDMS eterlerin verimleri daha düşüktür (6-7). Alilik alkol içeren alkoller, siklopropan ve THF içinde TBDMS eterleri başka reaksiyon gerçekleşmeden verirler (8-10). Diğer koruyucu grupların varlığında, alkollerin silillenmesi kimyasal seçicilikle o gruplar etkilenmeden gerçekleştirilir (11-13). (Watahiki vd., 2003)

2.10.3. TBDPS

Tablo 2.7' de 3-fenil 1-propanolün farklı silil klorür bileşikleri ile silillenmesi incelenmiştir. TBDPS veya trifenilsililklorür kullanıldığında, (sterik engelli silil grupları), TBDPS veya TPS eterler yüksek verimlerle elde edilmiş (2-3). Buna zıt olarak, alkolün triizopropil klorür ile reaksiyonu sonucu TIPS %23 verimle oluşmuş (4). (Watahiki vd., 2003)



Şekil 2.11: Sililleme reaksiyonu

Tablo 2.7: TBDPS eter eldesi

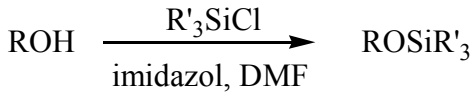
Denemeler	Si	İzole Verim (%)
1	*tert*-$BuMe_2Si$	95
2	*tert*-$BuPh_2Si$	90
3	Ph_3Si	87
4	i-Pr_3Si	23

Bu yöntem yeşil kimyasal yöntem olarak adlandırılmış çünkü bu yöntemle ne bir baz ne de bir asit katalizörüne ihtiyaç duyulmuştur. (Watahiki vd., 2003)

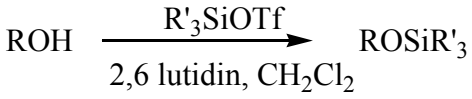
2.11. Silil Eter Oluşturma Yöntemleri

Silil eter oluşturmak için birçok yöntem olmasına rağmen, 2 tane sık kullanılan yöntem vardır.

1) Alkolün sililklorür ve amin bazı ile oda sıcaklığında reaksiyonu (Corey vd., 1972)



2) Alkolün sililtriflat ve hacimli amin bazı ile düşük sıcaklıkta reaksiyonu (Corey vd., 1981)



Silil triflatlar, klorürlerinden daha reaktiftirler, bu yüzden sterik engelli alkollere bile silil gruplarını ekleyebilirler. En güvenilir ve en hızlı prosedür Corey prosedürüdür. Burada alkol silil klorür ve imidazol ile yüksek konsantrasyonda DMF içinde reaksiyona girer. Eğer DMF yerine CH_2Cl_2 kullanılırsa, reaksiyon hızı düşer, ama ürün saflaştırması kolaylaşır. Sililtriflatlarla en çok kullanılan hacimli baz 2,6 lutidindir. Primer alkoller 1 saatten daha kısa sürede korunurken, bazı kalabalık alkollerin korunması için günler gerekebilir.

Sililklorür kullanırken fazla miktarda su ile muamele etmek dışında özel bir korumaya gerek yoktur. Fazla miktarda reaktif kullanılırsa, oluşan fazla silanol ve siloksanın üründen uzaklaştırmak veya ayırmak için flash kromatografi kullanılır. Sililtriflatlar suya karşı duyarlıdır ve inert atmosfer koşullarında çalışılmalıdır. Saflaştırma işlemi doymuş amonyum klorür çözeltisi gibi sulu asit ilave işlemini içerir. Böylece kalan silil reaktifi kaybolur, amin bazı protone olur ve reaksiyon karışımından uzaklaşır. Ekstraksiyon sonrasında ürün flash kromatografi ile saflaştırılabilir. Sililtriflat daha reaktiftir ve böylece ketonları silil enol eterlere dönüştürebilir.

2.12. Silil Eter Koruyucu Gruplarının Uzaklaştırılması

Asitlerle veya tetra-n-butilamonyum florür gibi florürlerle reaksiyon sonucu silil grupları uzaklaştırılabilir. Daha büyük substituentler hidrolize karşı direnci arttırır, ama silil gruplarının bağlanması daha zor olur.(Green ve Wuts, 1991).

Asidik ortamda kararlılık şu şekildedir;

TMS (1) < TES (64) < TBDMS (20000) < TIPS (70000) < TBDPS (5000000)

Bazik ortamda kararlılık şu şekildedir

TMS (1) < TES (10-100) <TBDMS=TBDPS (20000) < TIPS (100000)

Tablo 2.8: Silil eterlerin kararlılığı (Davies vd., 1992)

SİLİL ETER	YARI ÖMÜR (%5NaOH-%95 MeOH)	YARI ÖMÜR (%1 HCl-MeOH, 25°C
n-$C_6H_{13}OTMS$	≤ 1dk	≤ 1dk.
n-$C_6H_{12}OSi$-i-$Bu(CH_3)_2$	2,5 dk.	≤ 1dk.
n-$C_6H_{13}OTBDMS$	24 saat	≤ 1dk.
n-$C_6H_{13}OSiCH_3Ph_2$	≤ 1dk.	14 dk
n-$C_6H_{13}OTIPS$	24 saat	55 dk.
n-$C_6H_{13}OTBDPS$	24 saat	225 dk.

Tablo 2.9: Silil eterlerin kararlılığı (Gillard, vd., 1988)

SİLİL ETER	Bu_4N^+F(0.06M, 6 ekiv.)	$HClO_4$(0.01 M)
n-$C_{12}H_{25}OTBDMS$	140 saat	1,4 saat
n-$C_{12}H_{25}OSiPh_2$(O-i-Pr)	375 saat	>200 saat
n-$C_{12}H_{25}OSiPh_2$(O-t-Bu)	<0.03 saat	0,7 saat
n-$C_{12}H_{25}OSiPh_2$(O-t-Bu)	5,8 saat	17,5 saat
n-$C_{12}H_{25}OPh$(t-Bu)(OCH_3)	22 saat	200 saat

Silil gruplarını protik ortamda florür iyonu ile muamele etmek karşılık gelen alkolleri elde etmede kullanılan bir yöntemdir. (Si-F bağ kuvveti, Si-O bağından 30 kcal/mol daha fazladır.) .(Grene ve Wuts, 1991).

2.12.1. Florür kaynakları

Florür kayağı olarak

Tetrabütilamonyum florür, $Bu_4N^+F^-$,

Piridin.$(HF)_x$,

Trietilamintrihidroflorür, $Et_3N.3HF$,

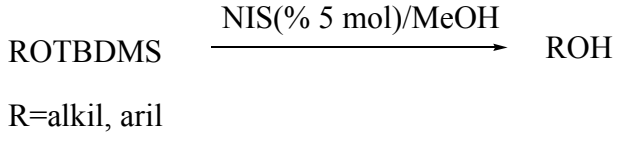
Hidroflorik asit,

Tris(dimetilamino)sülfonyum diflorotrimetilsilikat (TASF),

Amonyum florür, $H_4N^+F^-$ gibi bileşikler kullanılır. .(Greene ve Wuts, 1991).

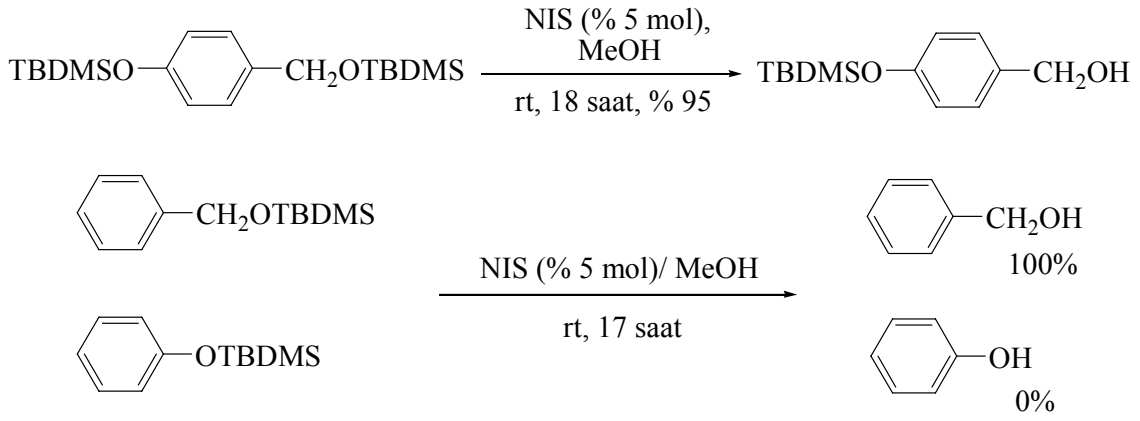
Fakat bu reaktiflerin pahalı olması ve birçok zararlı yan ürün oluşturması sebebiyle birçok alternatif ve yumuşak koşullu yöntemler geliştirilmiştir. Örneğin; Lewis asit-baz içerikli olanlar, TMSOTf, BF_3OEt_2, BCl_3, $Sc(OTf)_3$, $InCl_3$, $ZnBr_2$, $SbCl_5$…Diğer reaktifler, örneğin karboksilik asit reçineleri, organotin reaktifler I_2, metanol içinde Br_2 ve metanol içinde CBr_4 TBDMS eterleri uzaklaştırmak için geliştirilmiştir. Aynı zamanda paladyum içeren katalitik transfer hidrojenasyonu ve DIBAL-H, $LiAlH_4$ kullanılarak da uzaklaştırma gerçekleştirilebilir.

TBDMS korumalı alkoller, metanol içinde katalitik miktarda NIS ile oda sıcaklığında, gayet ılımlı koşullarda, basit ve oldukça seçici bir şekilde uzaklaştırılabilir. (Karimi vd., 2004)



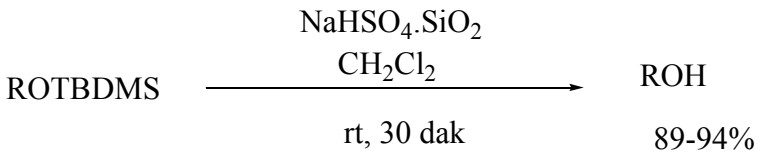
Şekil 2.12: TBDMS korumalı eterin uzaklaştırılması (Karimi vd., 2004).

Fenolik TBDMS bu koşullarda oldukça kararlıdır. Bu şekilden TBDMS korumalı fenollerin, TBDMS korumalı alkoller ile aynı ortamda seçici uzaklaştırılması görülmektedir(Karimi vd., 2004).



Şekil 2.13:TBDMS korumalı eterlerin seçici uzaklaştırılması (Karimi vd., 2004).

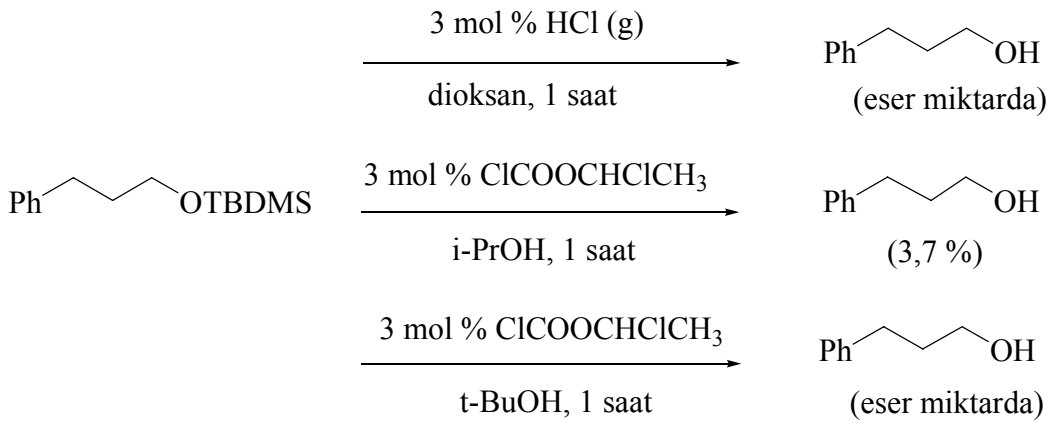
Aynı zamanda TBDMS korumalı alkoller heterojen bir katalizör olan silika destekli sodyum hidrojen sülfat kullanılarak da seçici bir şekilde uzaklaştırılabilir.



Şekil 2.14: TBDMS korumalı eterin heterojen katalizli uzaklaşması (Das vd., 2006)

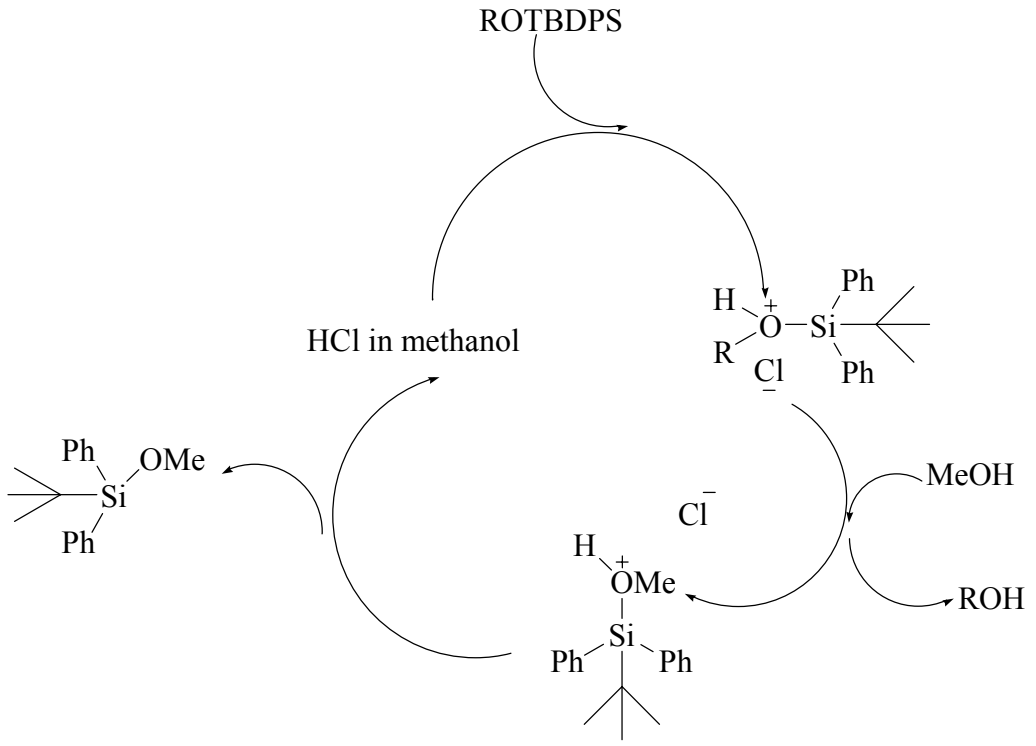
Primer ve sekonder alkollerden hazırlanan TBDMS eterleri yüksek verimle karşılık gelen alkolleri oluşturmuş. Fenolik TBDMS eterler etkilenmeden kalmış.

$NaHSO_4.SiO_2$ katalizörü, ucuz ve toksik olmayan $NaHSO_4.SiO_2$ ve silika jel başlangıç maddeleri kullanılarak hazırlanabilir. Katalizör basit bir süzme işlemi ile ortamdan uzaklaştırılabilir. (Das vd., 2006)



Şekil 2.15: Silil eter uzaklaştırılması (Yoem vd., 2005)

% 3 mol susuz HCl ile metanol içinde bu reaksiyon gerçekleştiğinde 3 dakikadan kısa sürede % 98'lik alkol elde edilmektedir. Bu da nükleofilik karakteri olan metanolün silil eter uzaklaştırmada kullanılan iyi bir çözücü olduğunu ve silil katyon ara hali üzerinden yürüdüğünü gösterir.



Şekil 2.16: Silil eter uzaklaştırılması için önerilen mekanizma (Yoem vd., 2005)

3. MATERYAL VE METODLAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

1-hekzanol (Merck)
Benzil alkol (Merck)
Siklohekzanol (Labor Kimya)
2,6-dimetil-4-heptanol (Aldrich)
2-oktanol (Aldrich)
Metanol (Atabay)
TMSCl (Merck)
TBDMSCl (Merck)
TBDPSCl (Merck)
THF (Merck)
Dietileter (Merck)
CH_2Cl_2 (Merck)
$CHCl_3$ (Merck)
Aseton (Merck)
Hekzan (Akkimya)
Etil asetat (Akkimya)
Et_3N (Merck)
Vanilin (Merck)
$FeCl_3.6H_2O$ (Merck)
Silica gel (0.063-0.200 mm) (Merck)
Alüminyum oksit (90 aktif, nötr) (Merck)
Na_2SO_4 (Merck)
İmidazol (Merck)
DMAP (Merck)

3.2. Kullanılan Başlıca Alet Ve Cihazlar

1. ETÜV: Nüve FN 500 termostatlı (0-300°C)
2. VAKUM ETÜVÜ: Nüve EV 018 (-760 mm Hg) vakummetre (250°C)
3. ROTEVAPORATÖR: Buchi B-480 (0-100°C)
4. FTIR: Mattson 1000 FTIR spektrofotometre
5. TERAZİ: Gec Avery (0.0001 hassasiyet)
6. UV SPEKTROFOTOMETRE: Min UVIS 254/336 nm
7. NMR SPEKTROFOTOMETRE: Varian Mercury Plus 300 Mhz. Seri No: 163866
8. ISITICILI MANYETİK KARIŞTIRICI: ARE 10 kademeli karıştırma (0-350°C)

3.3. Deneyler

$FeCl_3/SiO_2$

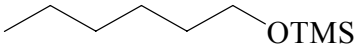
Miller ve çalışma arkadaşlarının prosedüründe tanımlandığı gibi hazırlandı (Miller vd., 1978) $FeCl_3.6H_2O$ ‘ın (2.70 g, 10 mmol) susuz eter:metanol (100 ml, 9:1 v/v) içindeki çözeltisine, oda sıcaklığında 150 °C ‘de aktif hale getirilmiş silika jel (27.00 g, 70-230 mesh) eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu ve vakum altında (50 °C, 2 mm Hg) 8 saat boyunca kurutuldu. $FeCl_3$ / SiO_2 reaktifi ışığa duyarlı sarı toz halinde elde edildi (28.12 g).

3.3.1. Silil eter oluşturma yöntemleri

Yöntem 1: 1 mmol alkol ve 2 mmol trietilamin (Et_3N) THF içinde 0°C’de azot altında karıştırılır ve bu çözeltiye 1,5 mmol trimetilsilil klorür (TMSCl) 1 saat içerisinde damla damla ilave edilir ve oda sıcaklığında 1 gün karıştırılır. $CHCl_3$ ile yıkanır, Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve süzülür. Çözücü düşük basınç altında uçurulur ve silil eter elde edilir.

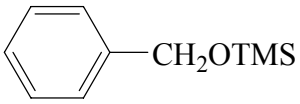
Yöntem 2: 1 mmol alkol, 1,1 ekivalent TMSCl, 2 ekivalent imidazol, 0.00244 ekivalent dimetilaminopiridin (DMAP) 50 ml kuru CH_2Cl_2 içinde oda sıcaklığında azot altında 24 saat süre ile karıştırılır. Karışım 20 ml CH_2Cl_2 ile seyreltilir ve süzülür. Süzüntü su ile yıkanır (3x20 ml), Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve süzülür. Çözücü düşük basınç altında uçurulur ve silil eter elde edilir.

Hekziloksitrimetilsilan



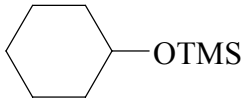
40 mmol (4.09 g) hekzanol, 80 mmol (8.10 g) Et_3N ve 60 mmol (6.52 g) TMSCl yöntem 1'e göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisiyle saflaştırılarak (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) hekziloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (2.62 g, 38%, R_f 0.88); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 763 (s), 849 (s), 1100 (s), 1260 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.08 (9 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_3$), 1.18-1.49 (11 H, m, C*H*$_3$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$-), 3.44-3.50 (2 H, t, *J* 6.74 Hz, -C*H*$_2$OSi(CH_3)$_3$) ; δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(*C*H_3)$_3$), 15.02 (*C*H_3), 23.06 (*C*H_2), 26.10 (CH_2), 32.30 (*C*H_2), 33.98 (*C*H_2), 63.36 (O*C*H_2).

Benziloksitrimetilsilan



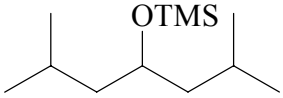
40 mmol (4.29 g) benzil alkol, 80 mmol (8.10 g) Et_3N ve 60 mmol (6.52 g) TMSCl yöntem 1'e göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benziloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (3.31 g, 46%, R_f 0.88); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 749 (s), 861 (s), 1098 (s), 1267 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (9 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_3$), 4.54 (2 H, s, -C*H*$_2$OSi(CH_3)$_3$), 7.16-7.18 (5 H, s, C_6*H*$_5$-), δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) -1.09 (OSi(*C*H_3)$_3$), 66.10 (*C*H_2), 127.21, 128.94, 129.38, 142.45.

Siklohekziloksitrimetilsilan



20 mmol (2.00 g) siklohekzanol, 40 mmol (4.05 g) Et_3N ve 30 mmol (3.26 g) TMSCl yöntem 1'e göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) siklohekziloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (1.17 g, 34%, R_f 0.79); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 754 (s), 841 (s), 1100 (s), 1256 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (9 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_3$), 1.07-1.69 (10 H, m, -(C*H*$_2$)$_5$-) , 3.02-3.40 (1 H, p, *J* 4.3 Hz, -C*H*OSi(CH$_3$)$_3$); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(*C*H$_3$)$_3$), 25.47 (*C*H$_2$), 32.32 (*C*H$_2$), 37.02 (*C*H$_2$), 71.98 (*C*H).

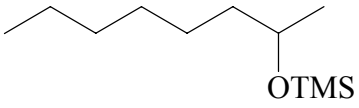
2,6-dimetil-4-heptiloksitrimetilsilan



40 mmol (5.77 g) 2,6-dimetil-4-heptanol, 80 mmol (8.10 g) Et_3N ve 60 mmol (6.52 g) TMSCl yöntem 1'e göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2,6-dimetil-4-heptiloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (4.28 g, 49%, R_f 0.91); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 763 (s), 849 (s), 1083 (s), 1265 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (9 H, s, -(OSi(C*H*$_3$)$_3$)-, 0.76-0.79 (12 H, d, *J* 2.64 Hz, C*H*$_3$CH(C*H*$_3$)CH$_2$CH(OSi(CH$_3$)$_3$)CH$_2$CH(C*H*$_3$)C*H*$_3$), 1.12-1.26 (4 H, m, -C*H*$_2$CH(OSi(CH$_3$)$_3$)C*H*$_2$-), 1.52-1.61 (2 H, m, -C*H*(CH$_3$)CH$_2$CH(OSi(CH$_3$)$_3$)CH$_2$C*H*-),

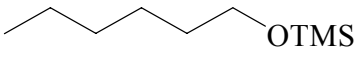
3.62-3.67 (1 H, p, *J* 5.6 Hz, -C*H*(OSi(CH_3)$_3$-); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (Si(*C*H_3)$_3$), 23.19 (*C*H_3), 25.07 (*C*H), 47.88 (*C*H_2), 77.54 (*C*HOSi).

2-oktiloksitrimetilsilan



40 mmol (5.21 g) 2-oktanol, 80 mmol (8.10 g) Et_3N ve 60 mmol (6.52 g) TMSCl yöntem 1'e göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2-oktiloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (3.94 g, 49%, R_f 0.90); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 759 (s), 843 (s), 1086 (s), 1266 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (9 H, s, -(OSi(*C*H_3)$_3$-), 0.75-0.81 (3 H, m, C*H*$_3$CH_2-), 1.00-1.02 (3 H, m, C*H*$_3$CH-), 1.17-1.35 (10 H, m, -(C*H*$_2$)$_5$), 3.60-3.68 (1 H, m, -C*H*OTMS); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(*C*H_3)$_3$), 14.94 (*C*H_3), 23.56 (*C*H_2), 24.66 (*C*H_2), 26.85 (*C*H_2), 30.29 (*C*H_2), 32.84 (*C*H_2), 40.59 (*C*H_3), 69.61 (*C*H).

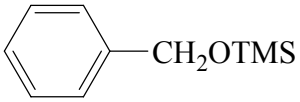
Hekziloksitrimetilsilan



10 mmol (1.02 g) hekzanol, 11 mmol (1.20 g) TMSCl, 13 mmol (0.89 g) imidazol ve 0.0244 mmol (0.003 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) hekziloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (1.47 g, 84%, R_f 0.91);

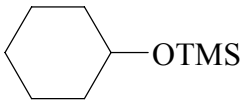
υ_{max}(Neat)/cm^{-1} 763 (s), 849 (s), 1100 (s), 1260 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (9 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_3$), 1.19-1.49 (11 H, m, C*H*$_3$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$-), 3.44-3.49 (2 H, t, *J* 6.74 Hz, -C*H*$_2$OSi(CH$_3$)$_3$) δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(*C*H$_3$)$_3$), 15.02 (*C*H$_3$), 23.06 (*C*H$_2$), 26.10 (CH$_2$), 32.30 (*C*H$_2$), 33.98 (*C*H$_2$), 63.36 (O*C*H$_2$).

Benziloksitrimetilsilan



5 mmol (0.54 g) benzil alkol, 5.5 mmol (0.60 g) TMSCl, 6.5 mmol (0.44 g) imidazol ve 0.0122 mmol (0.0015 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benziloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (0.22 g, 25%, R_f 0.90); υ_{max}(Neat)/cm^{-1} 749 (s), 861 (s), 1098 (s), 1267 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.01 ppm (9 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_3$), 4.53 ppm (2 H, s, -C*H*$_2$OSi(CH$_3$)$_3$), 7.16-7.18 ppm (5 H, s, C$_6$*H*$_5$-), δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) -1.09 (OSi(CH$_3$)$_3$), 66.10 (CH$_2$), 127.21, 128.94, 129.38, 142.45.

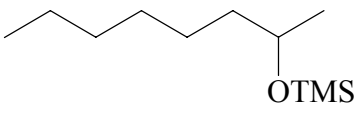
Siklohekziloksitrimetilsilan



10 mmol (1.00 g) siklohekzanol, 13 mmol (1.41 g) TMSCl, 15 mmol (1.02 g) imidazol ve 0.0244 mmol (0.003 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve

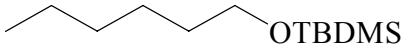
kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) siklohekziloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (0.05 g, 3%, R_f 0.90); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 753 (s), 1100 (s), 1257 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.01 (9 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_3$), 1.05-1.80 (10 H, m, -(C*H*$_2$)$_5$-) , 3.02-3.51 (1 H, p, *J* 4.3 Hz, -C*H*OSi(CH_3)$_3$); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(*C*H_3)$_3$), 25.47 (*C*H_2), 32.32 (*C*H_2), 37.02 (*C*H_2), 71.98 (*C*H).

2-oktiloksitrimetilsilan



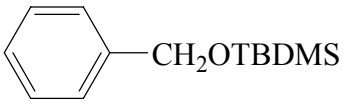
10 mmol (1.30 g) 2-oktanol, 13 mmol (1.41 g) TMSCl, 15 mmol (1.02 g) imidazol ve 0.0244 mmol (0.003 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2-oktiloksitrimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (0.24 g, 12%, R_f 0.92), υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 761 (s), 842 (s), 1086 (s), 1257 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (9 H, s, -OSi(*C*H_3)$_3$-), 0.76-1.46 (17 H, m, C*H*$_3$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*(OSi(CH_3)$_3$)C*H*$_3$); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(CH_3)$_3$), 13.85 (CH_3), 22.41 (CH_2), 23.58 (CH_2), 25.54 (CH_2), 29.16 (CH_2), 31.49 (CH_2), 39.21 (CH_3), 68.52 (CH)

tert-bütil(hekziloksi)dimetilsilan



40 mmol (4.09 g) hekzanol, 44 mmol (6.63 g) TBDMSCl, 52 mmol (3.54 g) imidazol ve 0.0976 mmol (0.0119 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) *tert*-bütil(hekziloksi)dimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (7.48 g, 87%, R_f 0.91); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 779(s), 842 (s), 1104 (s), 1257 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$-), 0.85 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.25-1.49 (11 H, m, C*H*$_3$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$-), 3.53-3.58 (2 H, t, *J* 6.59 Hz, -C*H*$_2$OSi-); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(CH_3)$_2$), 19.51 (CH_3), 23.77 [(CH_3)$_3$*C*Sİ(CH_3)$_2$], 28.15 [(*C*H_3)$_3$CSİ(CH_3)$_2$], 31.00 (CH_2), 31.47 (CH_2), 37.18 (CH_2), 38.37 (CH_2), 68.71 (OCH_2).

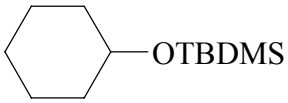
Benziloksi(tert-bütil)dimetilsilan



40 mmol (4.29 g) benzil alkol, 44 mmol (6.63 g) TBDMSCl, 52 mmol (3.54 g) imidazol ve 0.0976 mmol (0.0119 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benziloksi(*tert*-bütil)dimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (7.25 g, 82%, R_f 0.90); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 779 (s), 851 (s), 1104 (s), 1257 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$-), 0.85 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 4.65 (2 H, s, -C*H*$_2$OSi-), 7.21-7.23 (5 H, s, C_6H_5-); δ_C (75

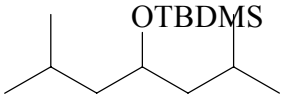
MHz, $CDCl_3$) 0.00 ($OSi(CH_3)_2$), 23.69 [$(CH_3)_3CSİ(CH_3)_2$], 31.30 [$(CH_3)_3CSİ(CH_3)_2$], 70.26 (CH_2), 130.66, 132.80, 134.13, 146.70.

tert-bütil(siklohekziloksi)dimetilsilan



40 mmol (4.0 g) siklohekzanol, 52 mmol (7.84 g) TBDMSCl, 60 mmol (4.08 g) imidazol ve 0.0976 mmol (0.0119 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) *tert*-bütil(siklohekziloksi)dimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (6.88 g, 80%, R_f 0.90); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 779 (s), 842 (s) , 1104 (s), 1257 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.05 (6 H, s, -OSi(CH_3)$_2$-), 0.89 (9 H, s, -C(CH_3)$_3$), 1.21-1.72 (10 H, m, -(CH_2)$_5$-, 3.50 (1 H, m, -C*H*OSi-); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 ($OSi(CH_3)_2$), 22.96 [$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2$], 30.49 [$(CH_3)_3CSi(CH_3)_2$], 31.68 (CH_2), 32.93 (CH_2), 40.93 (CH_2), 75.55 (*C*H).

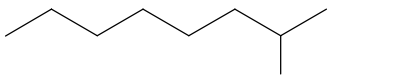
tert-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)dimetilsilan



40 mmol (5.77 g) 2,6-dimetil-4-heptanol, 52 mmol (7.84 g) TBDMSCl, 60 mmol (4.08 g) imidazol ve 0.0976 mmol (0.0119 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)dimetilsilan renksiz sıvı olarak

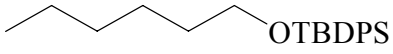
elde edildi (9.37 g, 91%, R_f 0.85); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 779 (s), 833 (s), 1086 (s), 1257 (s), δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$), 0.83 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$-), 0.84-0.88 (12 H, d, *J* 2.64 Hz, C*H*$_3$CH(C*H*$_3$)CH$_2$CH(OSi(CH$_3$)$_2$C(CH$_3$)$_3$)CH$_2$CH(C*H*$_3$)C*H*$_3$), 1.18-1.30 (4 H, m, -C*H*$_2$CH(OSi(CH$_3$)$_2$C(CH$_3$)$_3$)C*H*$_2$-), 1.60-1.66 (2 H, m, -C*H*(CH$_3$)CH$_2$CH(OSi(CH$_3$)$_2$C(CH$_3$)$_3$)CH$_2$C*H*-), 3.68-3.72 (1 H, p, *J* 6.44 Hz, -C*H*OSi-), δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(*C*H$_3$)$_2$), 22.37 [(CH$_3$)$_3$*C*Si(CH$_3$)$_2$], 27.40 (*C*H$_2$), 28.58 (*C*H$_2$), 30.17 [(*C*H$_3$)$_3$CSi(CH$_3$)$_2$], 51.48 (*C*H$_2$), 74.34 (*C*HOSi).

***tert*-bütil(2-oktiloksi)dimetilsilan**



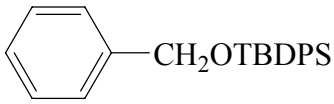
20 mmol (2.60 g) 2-oktanol, 26 mmol (3.92 g) TBDMSCl, 30 mmol (2.04 g) imidazol ve 0.0488 mmol (0.006 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) *tert*-bütil(2-oktiloksi)dimetilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (3.34 g, 68%, R_f 0.89); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 779 (s), 840 (s), 1086 (s), 1257 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.09 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$-), 0.82 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$)-), 0.86-1.31 (17 H, m , C*H*$_3$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*(OSi(CH$_3$)$_2$C(CH$_3$)$_3$)C*H*$_3$); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (OSi(**C**H$_3$)$_2$), 18.78 (*C*H$_3$), 22.91 (*C*H$_2$), 22.92 [(CH$_3$)$_3$*C*Si(CH$_3$)$_2$], 28.45 [(*C*H$_3$)$_3$CSi(CH$_3$)$_2$], 27.43 (*C*H$_2$), 28.19 (*C*H$_2$), 30.87 (*C*H$_2$), 36.71 (*C*H$_2$), 44.58 (*C*H$_3$), 73.58 (*C*H).

tert-bütil(hekziloksi)difenilsilan



10 mmol (1.02 g) hekzanol, 11 mmol (3.02 g) TBDPSCl, 13 mmol (0.89 g) imidazol ve 0.0244 mmol (0.003 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) *tert*-bütil(hekziloksi)difenilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (2.14 g, 63%, R_f 0.90); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 750 (s), 832 (s),1110 (s), 1256 (s), 1429 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.98 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.19-1.51 (11 H, m, C*H*$_3$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$C*H*$_2$-), 3.56-3.60 (2 H, t, *J* 6.74 Hz, -C*H*$_2$OSi-), 7.31-7.61 (10 H, m, -(C$_6$*H*$_5$)$_2$-); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) , 19.46 (-*C*$(CH_3)_3$), 22.86 (*C*H_3),26.98 (-(*C*H_3)$_3$), 27.24 (*C*H_2), 27.49 (*C*H_2), 31.82 (*C*H_2), 32.79 (*C*H_2), 64.26 (O*C*H_2), 127.03, 128.54, 128.94, 130.45, 134.46, 135.21, 136.13, 136.42.

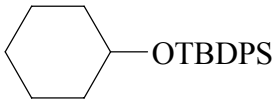
Benziloksi(tert-bütil)difenilsilan



10 mmol (1.07 g) benzil alkol, 11 mmol (3.02 g) TBDPSCl, 13 mmol (0.89 g) imidazol ve 0.0244 mmol (0.003 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benziloksi(*tert*-bütil)difenilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (3.42 g, 99%, R_f 0.85); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 750 (s), 832 (s), 1079 (s), 1120 (s), 1429 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 1.11 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 4.80 (2 H, s, -OC*H*$_2$-), 7.34-7.77 (15 H, m, -(C$_6$*H*$_5$)$_3$); δ_C (75

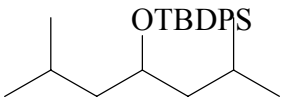
MHz, $CDCl_3$) 19.58 (-*C*$(CH_3)_3$), 26.98 (-$(CH_3)_3$), 77.26 (CH_2), 126.17, 127.22, 128.72, 129.20, 133.80, 135.29, 136.423, 141.305.

tert-bütil(siklohekziloksi)difenilsilan



10 mmol (1.00 g) siklohekzanol, 13 mmol (3.57 g) TBDPSCl, 15 mmol (1.02 g) imidazol ve 0.0244 mmol (0.003 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) *tert*-bütil(siklohekziloksi)difenilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (2.69 g, 69 %, R_f 0.87); υ_{max}(Neat)/cm^{-1}: 747 (s), 827 (s), 1094 (s), 1429 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 1.06 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.35-1.70 (10 H, m,-(C*H*$_2$)$_5$-), 3.66-3.70 (1 H, p, *J* 4.30 Hz, -C*H*OSi-), 7.26-7.70 (10 H, m, -(C_6H_5)$_2$); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 19.45 (-*C*$(CH_3)_3$), 26.88 (-(*C*H$_3$)$_3$), 28.35 (*C*H$_2$), 31.68 (*C*H$_2$), 35.75 (*C*H$_2$), 77.25 (*C*H), 126.89, 128.42, 129.34 130.37, 135.18, 135.75, 136.31, 136.62.

tert-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)difenilsilan



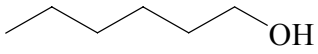
10 mmol (1.44 g) 2,6-dimetil-4-heptanol, 13 mmol (3.57 g) TBDPSCl, 15 mmol (1.02 g) imidazol ve 0.0244 mmol (0.003 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan)

tert-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)difenilsilan renksiz sıvı olarak elde edildi (2.3 g, 60%, R_f 0.85); υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 743 (s), 833 (s), 1050 (s), 1110 (s), 1429 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.65-0.97 (12 H, d, *J* 2.64 Hz, C*H*$_3$CH(C*H*$_3$)CH$_2$CH(OSi(Ph)$_2$C(CH$_3$)$_3$)CH$_2$CH(C*H*$_3$)C*H*$_3$), 1.05 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.22-1.35 (4 H, m, -C*H*$_2$CH(OSi(Ph)$_2$C(CH$_3$)$_3$)C*H*$_2$-), 1.60-1.67 (2 H, m, -C*H*(OSi(Ph)$_2$C(CH$_3$)$_3$)CH$_2$C*H*-), 3.74-3.78 (1 H, p, *J* 6.44 Hz, -OC*H*-), 7.26-7.72 (10 H, m, -(C$_6$*H*$_5$)$_2$); δ_C (75 MHz, $CDCl_3$) 19.69 (-*C*(CH$_3$)$_3$), 22.88 (*C*H$_3$), 23.07 (*C*H$_3$), 24.75 (*C*H$_3$), 26.95 (*C*H$_3$), 27.21 (*C*H$_2$), 27.47 (*C*H$_2$), 28.48 (-(*C*H$_3$)$_3$), 47.02 (*C*H), 126.82, 127.18, 128.34, 129.33, 130.35.

3.3.2. Trimetilsilil (TMS) grubunun uzaklaştırılması

Yöntem 3: 1 mmol silil eter 15 ml CH_2Cl_2 içinde oda sıcaklığında çözülür. TMS eterler için 2.5 g katalizör ile 15 dak, TBDMS eterler için 5.0 g katalizör ile 30 dak ve TBDPS eterler için 5.0 g katalizör ile 2 saat karıştırılır. Çözücü düşük basınç altında uçurulur. 15 ml CH_2Cl_2 ve 1 ml su eklenerek 2 dak. karıştırılır. Karışım silika pad üzerinden süzülür, 50'şer ml CH_2Cl_2 ve $CHCl_3$ ile yıkanır. Çözücü Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve süzülür. Çözücü düşük basınç altında uçurulur ve alkol elde edilir.

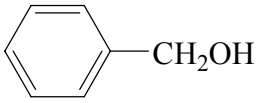
1-hekzanol



1 mmol (0.17 g) hekziloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) hekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.09 g, 90%, R_f 0.50). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3325 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.86-0.90 (3 H, m, C*H*$_3$-), 1.23-1.60 (8 H, m, $CH_3C\mathit{H}_2C\mathit{H}_2C\mathit{H}_2C\mathit{H}_2$-), 1.81 (1 H, b, -O*H*), 3.59-3.62 (2H, m, -C*H*$_2$OH).

1 mmol (0.17 g) hekziloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) hekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (009 g, 90%, R_f 0.50).

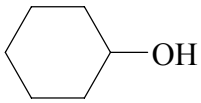
Benzil alkol



1 mmol (0.18 g) benziloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benzil alkol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 91%, R_f 0.51). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3325 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 2.10 (1 H, b, O*H*), 4.63 (2 H, s, -CH_2OH), 7.19-7.40 (5 H, m, C_6H_5).

1 mmol (0.18 g) benziloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benzil alkol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 91%, R_f 0.51)).

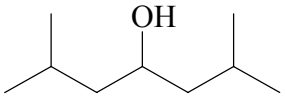
Siklohekzanol



1 mmol (0.17 g) siklohekziloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) siklohekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.05 g, 50%, R_f 0.52). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3330 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 1.17-1.85 (10 H, m, -(CH_2)$_5$-), 2.02 (1 H, b, O*H*), 3.54 (1 H, m, -C*H*OH).

1 mmol (0.17 g) siklohekziloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) siklohekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.05 g, 50%, R_f 0.52).

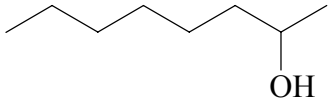
2,6-dimetil-4-heptanol



1 mmol (0.22 g) 2,6-dimetil-4-heptiloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2,6-dimetil-4-heptanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 71%, R_f 0.50). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3300 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.87-0.89 (12 H, d, *J* 2.65 Hz, $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$, 1.14-1.37 (4 H, m, $-CH_2CH(OH)CH_2-$), 1.70 (1 H, b, O*H*), 1.72-1.80 (2 H, m, $-CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2CH-$), 3.69 (1 H, m, -C*H*OH).

1 mmol (0.22 g) 2,6-dimetil-4-heptiloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/ Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2,6-dimetil-4-heptanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.11 g, 79%, R_f 0.50).

2-oktanol

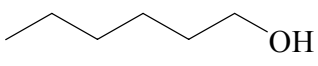


1 mmol (0.20 g) 2-oktiloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2,5 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2-oktanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.09 g, 69%, R_f 0.49). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3340 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.81-0.85 (3H, m, C*H*$_3$CH$_2$-), 1.11-1.18 (3H, m, C*H*$_3$CH-), 1.24-1.52 (10 H, m, -(C*H*$_2$)$_5$-), 2.34 (1 H, b, -O*H*), 3.70-3.76 (2 H, m, -C*H*$_2$OH).

1 mmol (0.20 g) 2-oktiloksitrimetilsilan yöntem 3'e göre 2.5 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2-oktanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 77%, R_f 0.49).

3.3.3. *tert*-Bütildimetilsilil (TBDMS) grubunun uzaklaştırılması

1-hekzanol

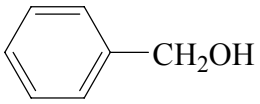


1 mmol (0.22 g) *tert*-bütil(hekziloksi)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 1-hekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 100 %, R_f 0.50). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3325 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.86-0.90 (3 H, m, C*H*$_3$-),

1.23-1.60 (8 H, m, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$-), 1.81 (1 H, b, -O*H*), 3.59-3.62 (2H, m, -CH_2OH).

1 mmol (0.22 g) *tert*-bütil(hekziloksi)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 1-hekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 100 %, R_f 0.50).

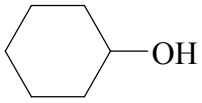
Benzil alkol



1 mmol (0.22 g) benziloksi(*tert*-bütil)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benzil alkol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 91 %, R_f 0.51). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3325 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 2.10 (1 H, b, O*H*), 4.63 (2 H, s, -CH_2OH), 7.19-7.40 (5 H, m, C_6H_5).

1 mmol (0.22 g) benziloksi(*tert*-bütil)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benzil alkol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 91 % R_f 0.51).

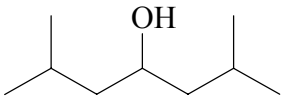
Siklohekzanol



1 mmol (0.21 g) *tert*-bütil(siklohekziloksi)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) siklohekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.09 g, 90 %, R_f 0.52)υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3330 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 1.17-1.85 (10 H, m, -(CH_2)$_5$-), 2.02 (1 H, b, O*H*), 3.54 (1 H, m, -C*H*OH).

1 mmol (0.21 g) *tert*-bütil(siklohekziloksi)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) siklohekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.09 g, 90 %, R_f 0.51).

2,6-dimetil-4-heptanol

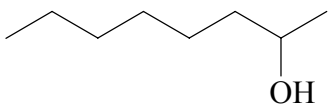


1 mmol (0.26 g) *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2,6-dimetil-4-heptanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.13 g, 93 %, R_f 0.49). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3300 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.87-0.89 (12 H, d, *J* 2.65 Hz, $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$, 1.14-1.37 (4 H, m, -

C*H*$_2$CH(OH)C*H*$_2$-), 1.70 (1 H, b, O*H*), 1.72-1.80 (2 H, m, -C*H*(CH$_3$)CH$_2$CH(OH)CH$_2$C*H*-), 3.69 (1 H, m, -C*H*OH).

1 mmol (0.26 g) *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2,6-dimetil-4-heptanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.13 g, 93 %, R_f 0.49).

2-oktanol

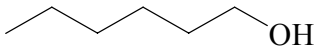


1 mmol (0.24 g) *tert*-bütil(2-oktiloksi)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2-oktanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.12 g, 92 %, R_f 0.53). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3340 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.81-0.85 (3H, m, C*H*$_3$CH$_2$-), 1.11-1.18 (3H, m, C*H*$_3$CH-), 1.24-1.52 (10 H, m, -(C*H*$_2$)$_5$-), 2.34 (1 H, b, -O*H*), 3.70-3.76 (2 H, m, -C*H*$_2$OH).

1 mmol (0.24 g) *tert*-bütil(2-oktiloksi)dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2-oktanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.12 g, 92%, R_f 0.53).

3.3.4. *tert*-Bütildifenilsilil (TBDPS) grubunun uzaklaştırılması

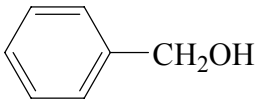
1-hekzanol



0.5 mmol (0.17 g) *tert*-bütil(hekziloksi)difenilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 1-hekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 100 %, R_f 0.50). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3325 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.86-0.90 (3 H, m, C*H*$_3$-), 1.23-1.60 (8 H, m, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2$-), 1.81 (1 H, b, -O*H*), 3.59-3.62 (2H, m, -C*H*$_2$OH).

0.5 mmol (0.17 g) *tert*-bütil(hekziloksi)difenilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 1-hekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 100 %, R_f 0.50).

Benzil alkol

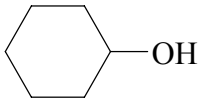


0.5 mmol (0.18 g) benziloksi(*tert*-bütil)difenilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1

v/v, hekzan:diklorometan) benzil alkol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 91 %, R_f 0.51). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3325 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 2.10 (1 H, b, O*H*), 4.63 (2 H, s, -CH_2OH), 7.19-7.40 (5 H, m, C_6H_5).

0.5 mmol (0.18 g) benziloksi(*tert*-bütil)difenilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) benzil alkol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.10 g, 91 %, R_f 0.51).

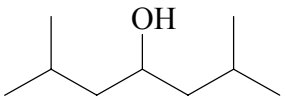
Siklohekzanol



0.5 mmol (0.20 g) *tert*-bütil(siklohekziloksi)difenilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) siklohekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.09 g, 90 %, R_f 0.51). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3330 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 1.17-1.85 (10 H, m, -(CH_2)$_5$-), 2.02 (1 H, b, O*H*), 3.54 (1 H, m, -C*H*OH).

0.5 mmol (0.20 g) *tert*-bütil(siklohekziloksi)difenilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) siklohekzanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.09 g, 90 %, R_f 0.51).

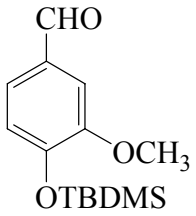
2,6-dimetil-4-heptanol



0.5 mmol (0.19 g) *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)difenilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2,6-dimetil-4-heptanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.12 g, 86 %, R_f 0.52). υ_{max}(Neat)/cm^{-1} : 3300 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.87-0.89 (12 H, d, *J* 2.65 Hz, C*H*$_3$CH(C*H*$_3$)CH$_2$CH(OH)CH$_2$CH(C*H*$_3$)C*H*$_3$, 1.14-1.37 (4 H, m, -C*H*$_2$CH(OH)C*H*$_2$-), 1.70 (1 H, b, O*H*), 1.72-1.80 (2 H, m, -C*H*(CH$_3$)CH$_2$CH(OH)CH$_2$C*H*-), 3.69 (1 H, m, -C*H*OH).

0.5 mmol (0.19 g) *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)difenilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 2,6-dimetil-4-heptanol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.12 g, 86 %, R_f 0.52).

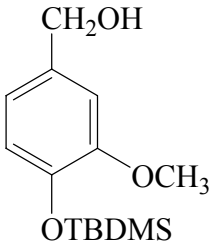
4-(tert-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenzaldehit



20 mmol (3.04 g) 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (vanilin), 26 mmol (3.92 g) TBDMSCl, 30 mmol (2.04 g) imidazol ve 0.0488 mmol (0.006 g) DMAP yöntem 2'ye

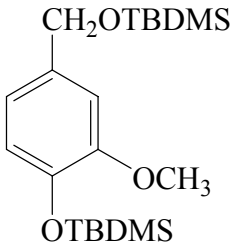
göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) 4-(*ter*-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenzaldehit renksiz katı olarak elde edildi (5.0 g, 94%, R_f 0.85). υ_{max}/cm^{-1}: 780 (s), 845 (s), 1100 (s), 1258 (s), 1720 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$-), 0.81 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 3.68 (3H, s, -OC*H*$_3$), 6.76-7.21 (3H, m, C_6H_3), 9.65 (1H, s, C*H*O).

4-(tert-bütildimetilsiloksi)-3-metoksi benzil alkol



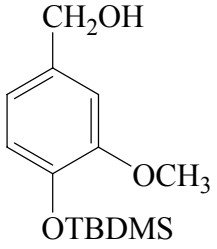
1 g 4-(*tert*-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenzaldehitin 15°C'de 20 ml metanol içindeki çözeltisine, 2 N NaOH (0.0128 g NaOH, 0.16 ml su) içinde 0.05 g (1.34 mmol) $NaBH_4$ ve 5 ml su damla damla eklenir ve 30 dakika karıştırılır. Metanol uçurulur ve 20 ml su ile seyreltilir. Eter (3x10 ml) ile ekstraksiyon yapılır, çözücü Na_2SO_4 üzerinden kurutulur ve süzülür. Çözücü düşük basınç altında uçurulur ve 4-(*tert*-bütildimetilsiloksi)-3-metoksi benzil alkol elde edilir (1 g, 100 %).). δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$-), 0.85 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.49 (1 H, s, -O*H*), 3.66 (3 H, s, -OC*H*$_3$),4.45 (2 H, s, -C*H*$_2$OH), 6.65-7.11 (3H, m, C_6H_3).

tert-bütil(4-(tert-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenziloksi)dimetilsilan



10 mmol (2.68 g) *4-(tert*-bütildimetilsiloksi)-3-metoksi benzil alkol**,** 13 mmol (1.96 g) TBDMSCl, 15 mmol (1.02 g) imidazol ve 0.0244 mmol (0.003 g) DMAP yöntem 2'ye göre reaksiyona sokuldu ve kolon kromatografisi sonucu (silika, 1:1 v/v, hekzan:diklorometan) *tert*-bütil(4-(ter-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenziloksi) dimetilsilan renksiz katı olarak elde edildi (0.37 g, 97%, R_f 0.85). υ_{max}/cm^{-1}: 785 (s), 843 (s), 1103 (s), 1250 (s); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.017 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$-), 0.073 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$-), 0.83 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 0.92 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 3.73(3 H, s, -OC*H*$_3$), 4.52 (2 H, s, -C*H*$_2$OTBDMS), 6.72-7.19 (3H, m, C$_6$*H*$_3$).

4-(tert-bütildimetilsiloksi)-3-metoksi benzil alkol



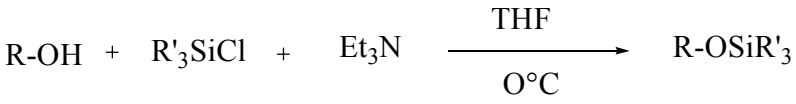
0.5 mmol (0.19 g) *tert*-bütil(4-(*tert*-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenziloksi) dimetilsilan yöntem 3'e göre 5.0 g $FeCl_3/SiO_2$ reaktifi ile reaksiyona sokuldu ve 4-(*tert*-bütildimetilsiloksi)-3-metoksi benzil alkol renksiz sıvı olarak elde edildi (0.09g, %70).

υ_{max}(Neat)/cm^{-1} :3300 (b); δ_H (300 MHz, $CDCl_3$) 0.00 (6 H, s, -OSi(C*H*$_3$)$_2$-), 0.85 (9 H, s, -C(C*H*$_3$)$_3$), 1.49 (1 H, s, -O*H*), 3.66 (3 H, s, -OC*H*$_3$),4.45 (2 H, s, -C*H*$_2$OH), 6.65-7.11 (3H, m, C_6H_3).

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

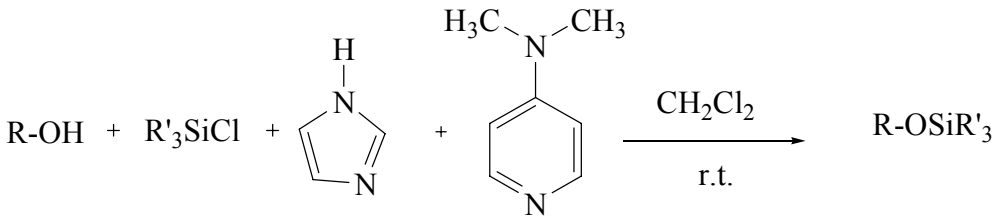
Silil eter oluşturmak için birçok yöntem geliştirilmiştir fakat en sık kullanılan yöntemler alkolün sililklorür ve amin ile oda sıcaklığında reaksiyonu veya alkolün sililtriflat ve kalabalık amin bazı ile düşük sıcaklıktaki reaksiyonudur. En güvenilir yöntem Corey yöntemidir, burada silil klorür ve imidazol ile yüksek konsantrasyonda DMF içinde reaksiyona girer. (Corey ve Venkateswarlu, 1972). Bu çalışmamızda ilk olarak silil eterler çeşitli alkollerden yola çıkılarak 2 farklı yöntem ile hazırlandı.

Birinci yöntemde alkoller, alkil silil klorür ve trietilamin ile THF içinde 0°C'de 24 saat süre ile reaksiyona sokuldu ve **Tablo 4.1'**deki verilerle silil eterler elde edildi.



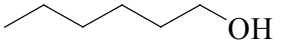
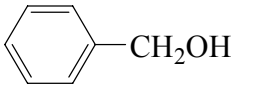
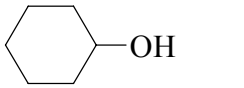
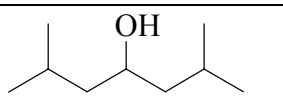
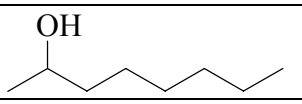
Şekil 4.1: Silil eter elde etme (yöntem 1)

İkinci yöntemde alkoller, alkil silil klorür, imidazol, 4-N,N-dimetilaminopiridin ile diklorometan içinde oda sıcaklığında 24 ssat süre ile reaksiyona sokuldu. Sonuçlar **Tablo 4.1'**de gösterilmektedir.



Şekil 4.2: Silil eter elde etme (yöntem 2)

Tablo 4.1: Elde edilen silil eterlerin verimleri

ALKOLLER	TMS (% verim)	TBDMS (% verim)	TBDPS (% verim)
	38[a], 84[b]	87[b]	63[b]
	46[a], 25[b]	82[b]	99[b]
	34[a], 3[b]	80[b]	69[b]
	49[a]	91[b]	60[b]
	49[a], 12[b]	68[b]	-

(a: yöntem 1, b: yöntem 2)

Kullanılan iki yöntem kıyaslandığında, TMS dışındaki silil grupları ile ikinci yöntem kullanıldığında silil eterler daha yüksek verimlerle elde edilmiştir. **Tablo 4.1.**'de görüldüğü gibi TMS ile yapılan çalışmalarda verimler oldukça düşüktür, bunun nedeni TMS grubunun çok kolay hidroliz olması ve uzaklaştırma sırasında silikaya karşı olan aşırı duyarlılığıdır.

Daha önce yapılan bir çalışmada $FeCl_3/SiO_2$ ile TBDMS eterlerinin uzaklaştığı görülmüştür (Beynek, 1997). Bu sebeple biz de $FeCl_3/SiO_2$ ve $FeCl_3/Al_2O_3$ katalizörlerinin silil gruplarının uzaklaştırılmasında kullanılabilirliğini araştırdık. $FeCl_3/SiO_2$ ve $FeCl_3/Al_2O_3$ katalizörleri Miller ve çalışma arkadaşlarının prosedüründe tanımlandığı gibi hazırlandı. $FeCl_3.6H_2O$ 'ın susuz eter:metanol içindeki çözeltisine, oda sıcaklığında 150 °C 'de aktif hale getirilmiş silika jel veya alümina eklendi ve 10 dk karıştırıldı. Çözücü düşük basınçta uçuruldu ve vakum altında 50 °C'de 8 saat boyunca kurutuldu. $FeCl_3/SiO_2$ ve $FeCl_3/Al_2O_3$ reaktifleri ışığa duyarlı sarı toz halinde elde edildi.

$$\text{R-OSiR'}_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{FeCl_3/SiO_2} \text{R-OH}$$

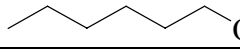
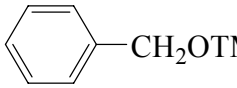
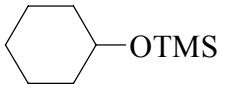
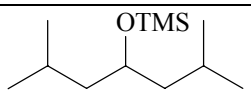
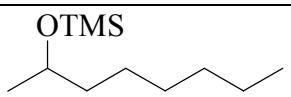
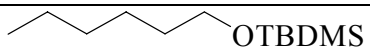
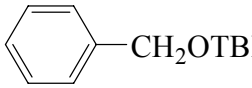
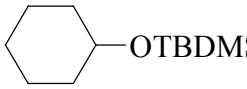
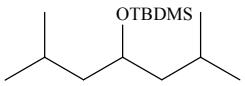
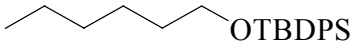
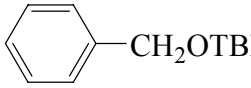
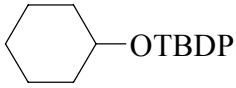
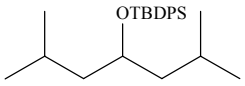
Şekil 4.3: Silil eterlerden alkol eldesi

Silil eterlerden alkol eldesinde $Bu_4N^+F^-$, KF, HF, BF_3, $LiBF_4$ gibi florlu bileşikler yerine . $FeCl_3/SiO_2$ ve $FeCl_3/Al_2O_3$ katalizörleri kullanılarak alkoller elde edildi.

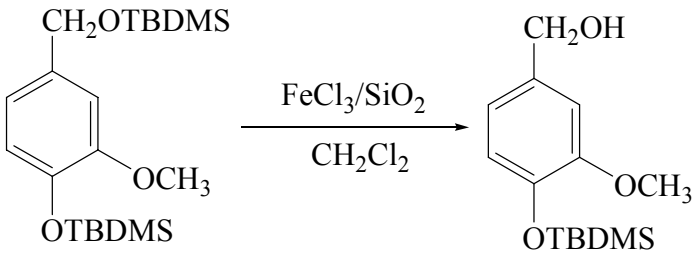
Tablo 4.2'de görüldüğü gibi $FeCl_3/SiO_2$ ve $FeCl_3/Al_2O_3$ katalizörleri kullanılarak alkoller oldukça yüksek verimlerle elde edildi. Reaksiyon sırasında HF gibi zararlı bileşikler oluşmadan istenilen alkoller basit bir süzme işlemi sonrasında elde edildi. Başlangıç alkollerinin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumu ile kıyaslandığında silil eter uzaklaştıktan sonra elde edilen alkollerin birebir örtüştüğü gözlendi.

Ayrıca en kolay ve en kısa sürede uzaklaşan silil grubunun Green ve Wuts, (1991) tarafından belirtildiği gibi TMS olduğu, daha dayanıklı bir grup olan TBDPS için ise daha fazla süre ve daha fazla miktarda katalizör gerektiği görüldü. Dayanıklılık sırasının daha önceki çalışmalarda olduğu gibi; TBDPS>TBDMS>TMS (Greene ve Wuts, 1991) olduğu bu çalışmada da görülmüştür.

Tablo 4.2: Silil eterlerden alkol eldesi

SİLİL ETERLER	$FeCl_3/SiO_2$ (% verim)	$FeCl_3/Al_2O_3$(% verim)
	90	90
	91	91
	50	50
	71	79
	69	77
	100	100
	91	91
	90	90
	93	93
	92	92
	100	100
	91	91
	90	90
	86	86

Aynı zamanda 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehit (vanilin) kullanılarak bazı denemeler gerçekleştirildi. Fenolik ve benzilik olmak üzere 2 farklı hidroksil grubu oluşturulup TBDMS grubu ile korunduktan sonra $FeCl_3/SiO_2$ ile muamele edildiğinde benzilik silil grubunun uzaklaştığı fakat fenolik silil grubunun uzaklaşmadığı görüldü. Sonuç olarak fenolik TBDMS, benzilik TBDMS'e oranla daha kararlıdır ve seçici bir uzaklaştırma sağlanabilir.



Şekil 4.4: TBDMS grubunun seçici uzaklaştırılması

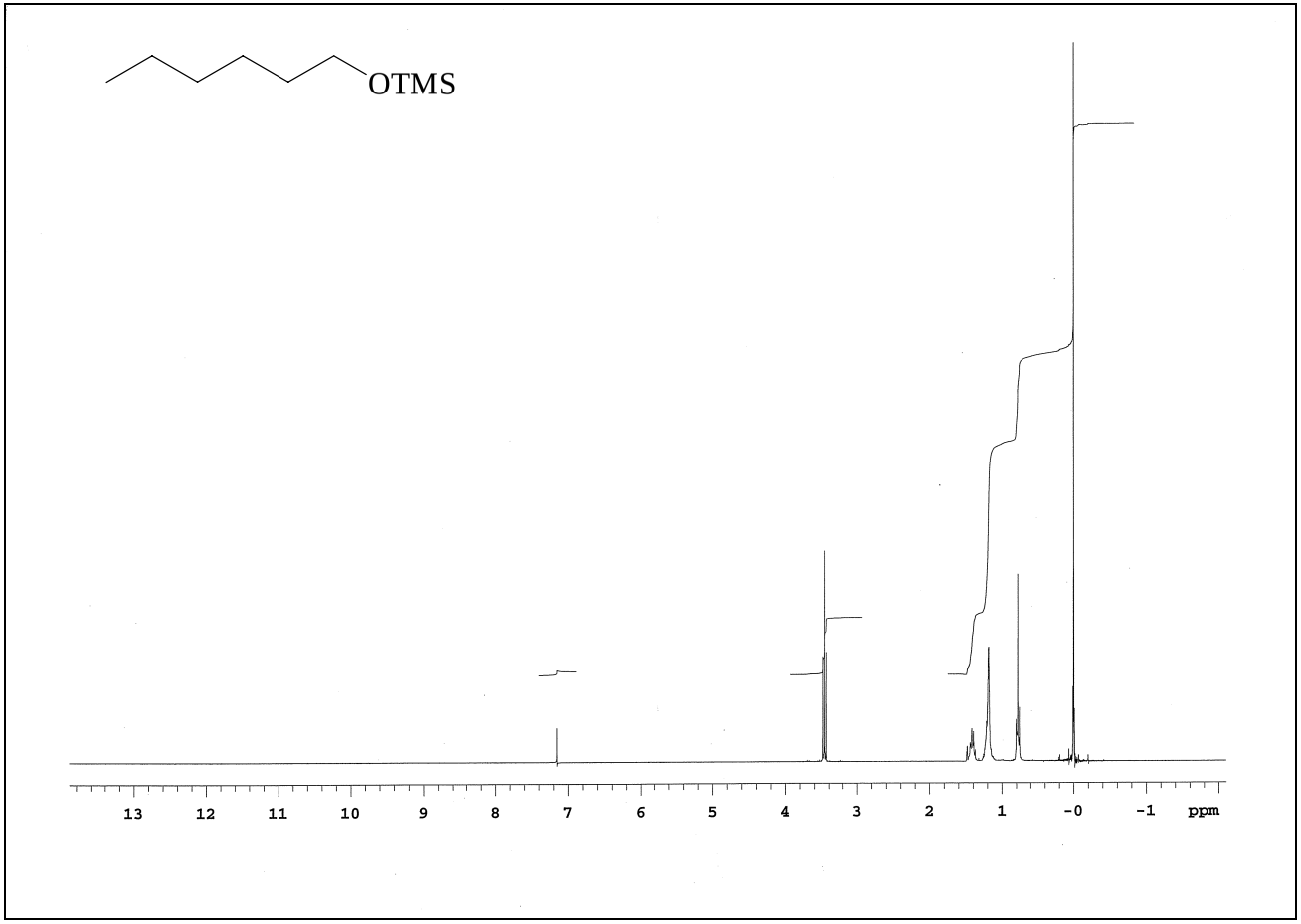
Sadece $FeCl_3.6H_2O$ ve sadece SiO_2 ve Al_2O_3 kullanılarak da silil eter uzaklaştırılmaya çalışıldı. Tek başına SiO_2 ve Al_2O_3 kullanıldığında silil grubunun uzaklaşmadığı, $FeCl_3.6H_2O$ kullanıldığında ise, sadece TMS eterlerde düşük verimle, alkol elde edildiği görüldü (~%50 verim). $SiO_2/FeCl_3$ veya $Al_2O_3/FeCl_3$ bileşiği kullanıldığında ise verimler son derece yüksektir. Bunun nedeni silika ve alümina destekli demir(III) klorür reaktifinin kararlılığı ve Lewis asit karakterlerinin artmasıdır. Alümina ve silikanın $FeCl_3$ ile muamelesi sonucu oluşan katalizörlerin yüksek asitliğe sahip oldukları Clark tarafından gösterilmiştir.

Clark reaksiyonlarda gözlenen etkinlik sırasını şu şekilde vermiştir:

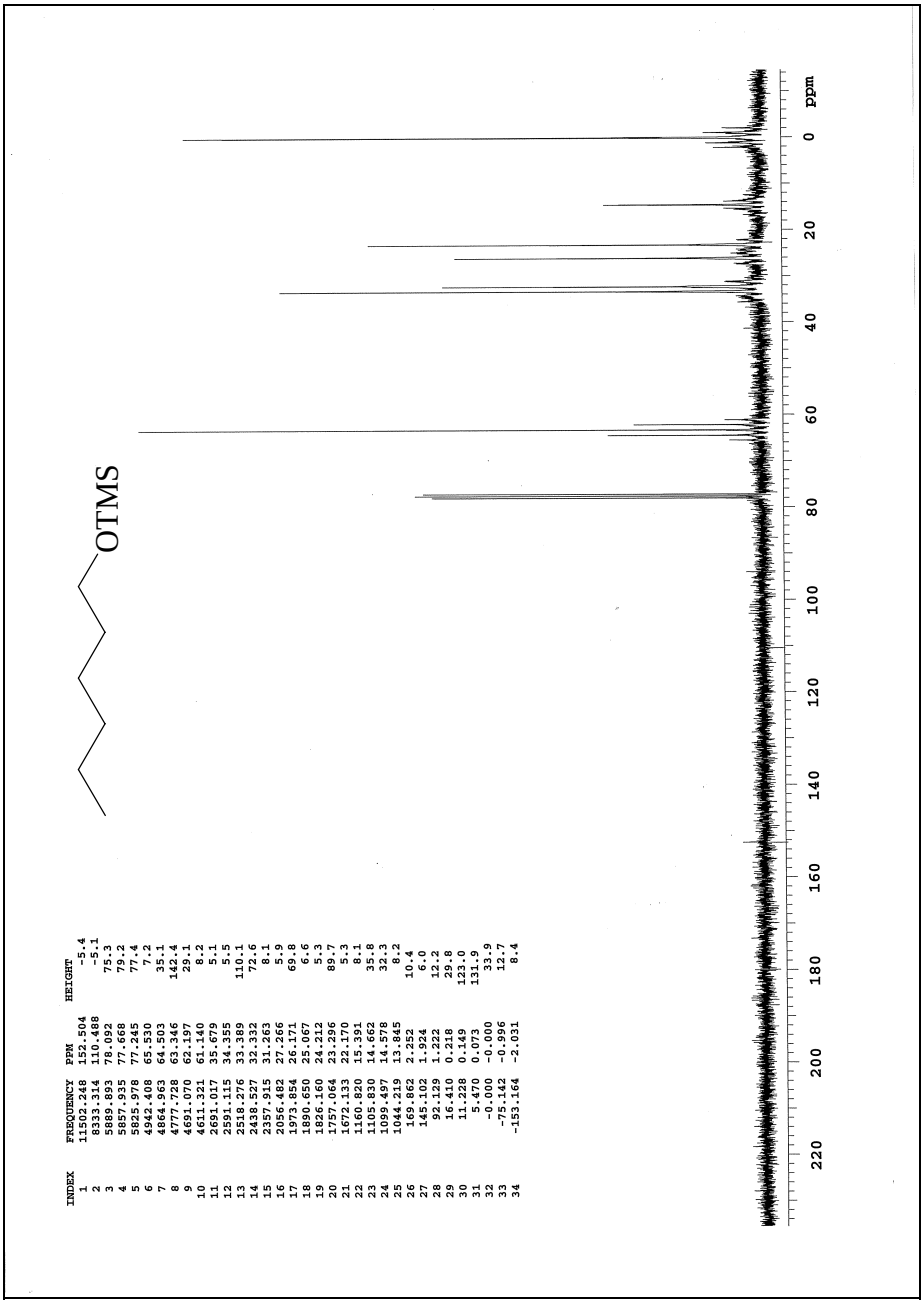
$FeCl_3 < FeCl_3$ + destek madde < $FeCl_3$-destek madde (Clark, 1994).

Sonuç olarak $FeCl_3/SiO_2$ ve $FeCl_3/Al_2O_3$ katalizörlerinin hazırlanması oldukça kolaydır, düşük maliyetlidir ve reaksiyon sonunda basit bir süzme işlemi ile ortamdan uzaklaştırılabilirler. Bu nedenle katı destekli $FeCl_3$ katalizörlerinin, silil eterlerin uzaklaştırılmasında florlu bileşikler yerine kullanılabileceği gösterilmiştir.

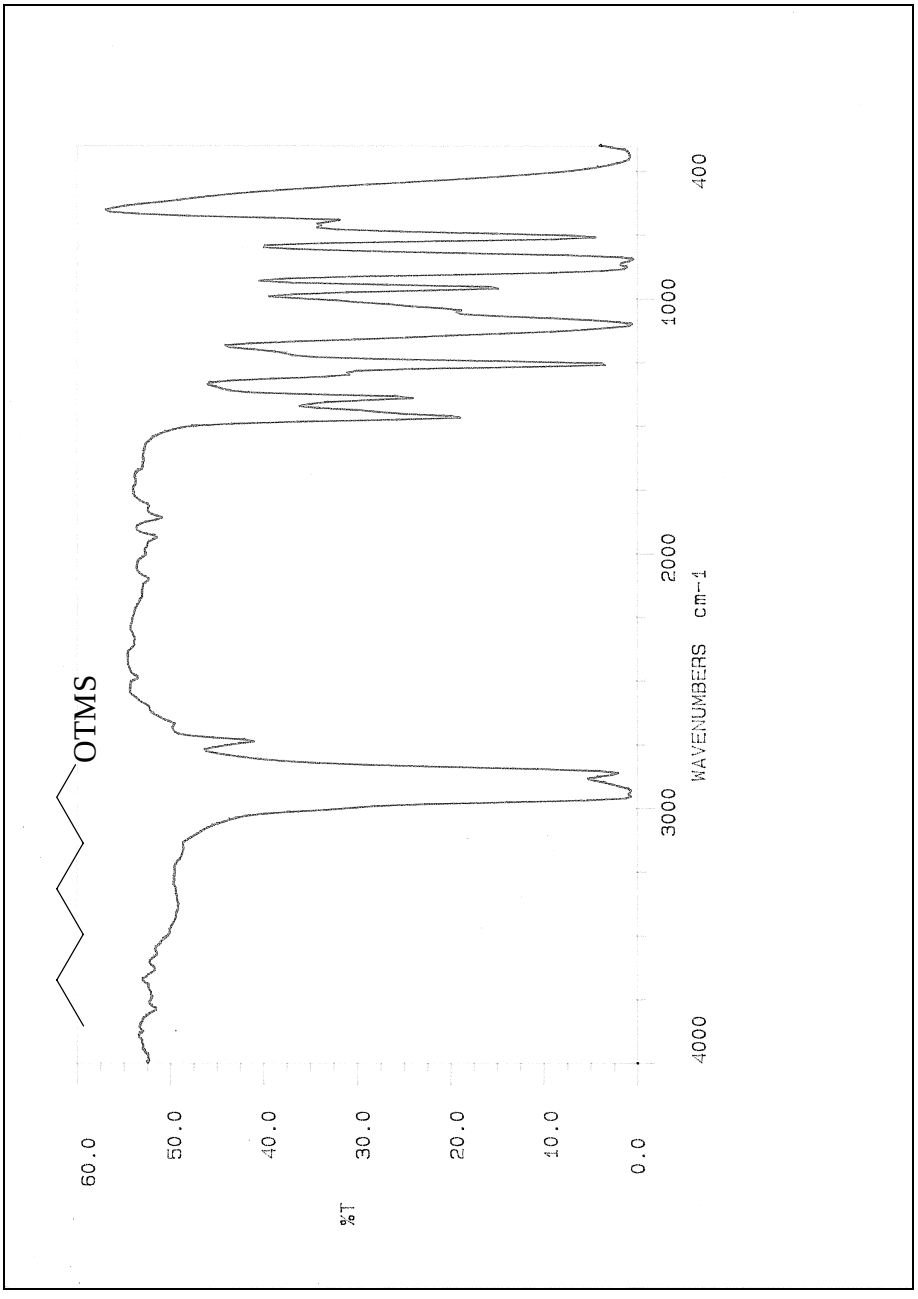
5. EK A



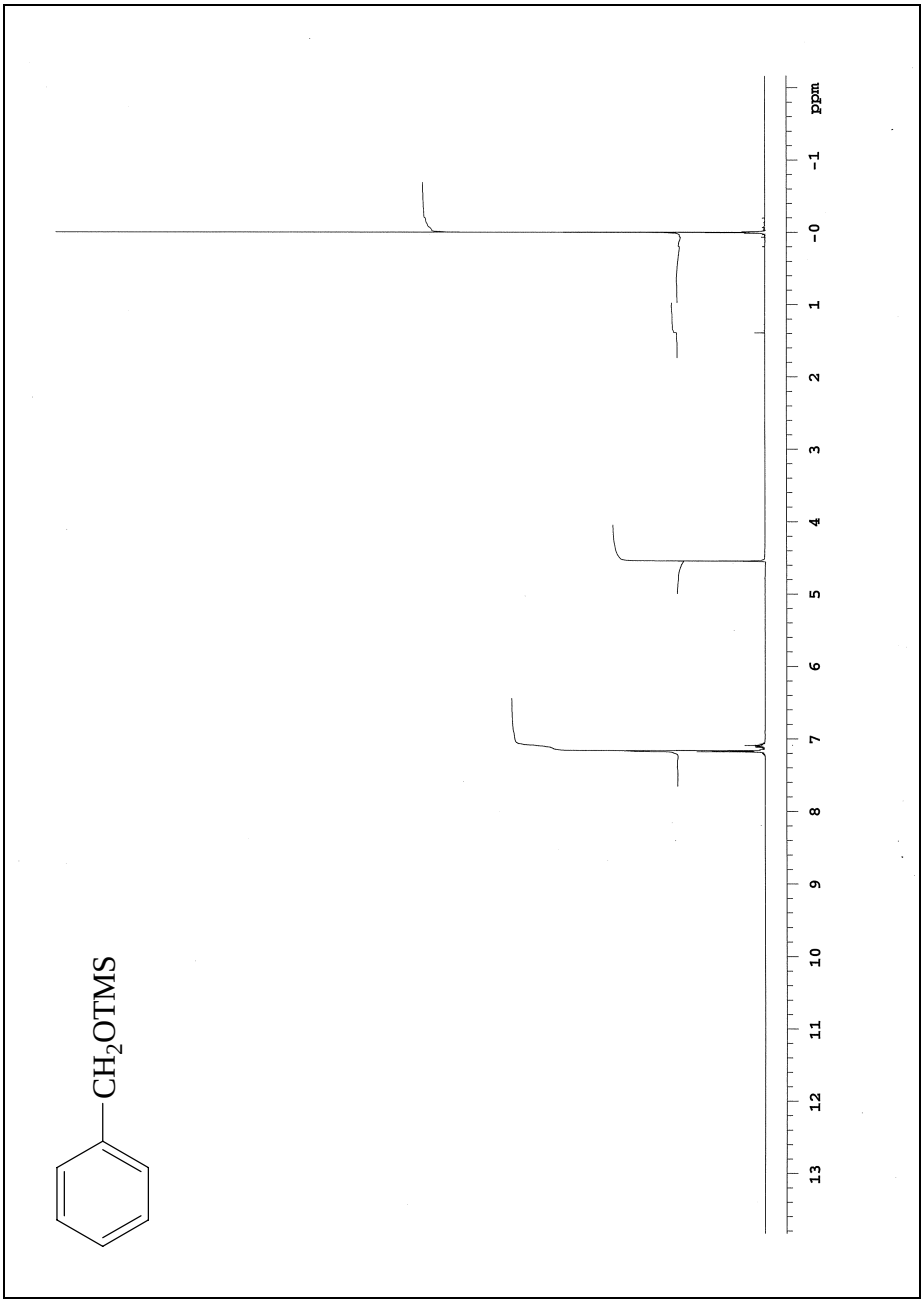
Şekil 5.1: Hekziloksitrimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



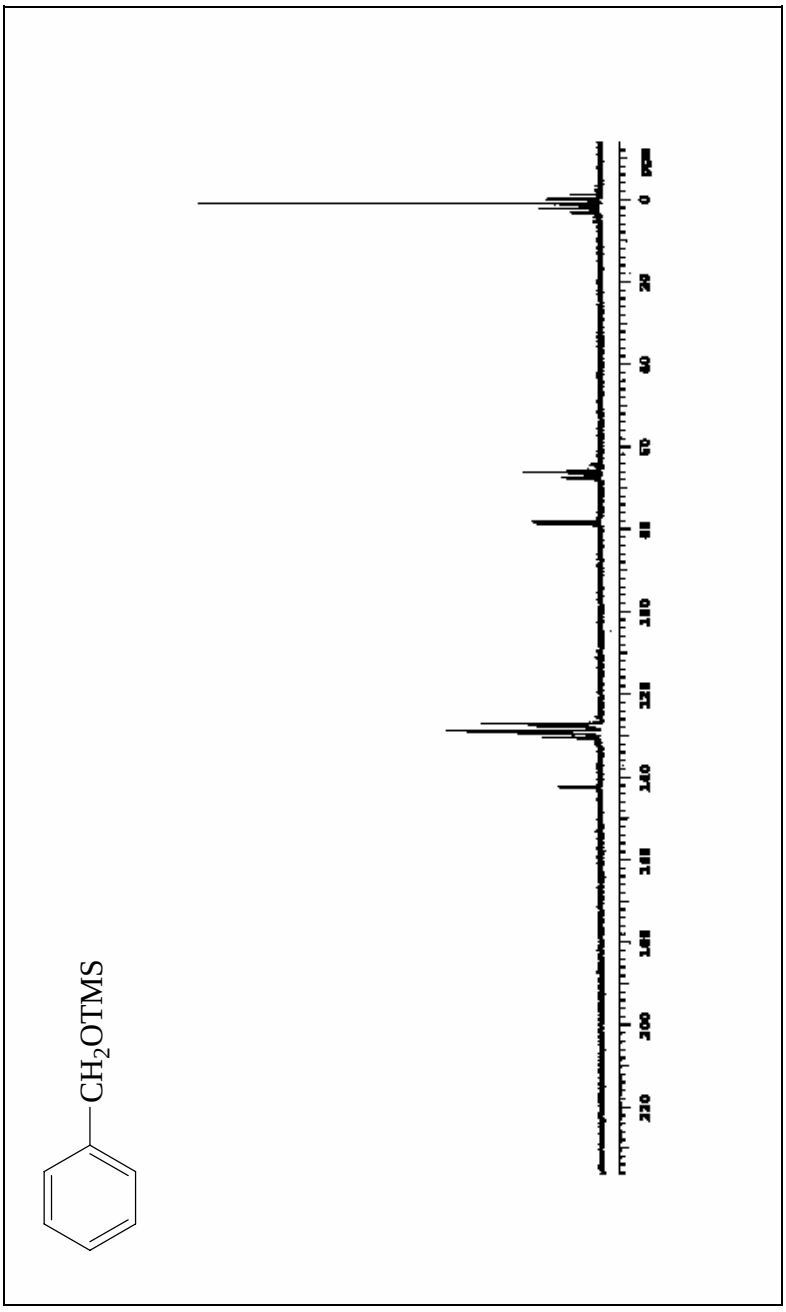
Şekil 5.2: Hekziloksitrimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



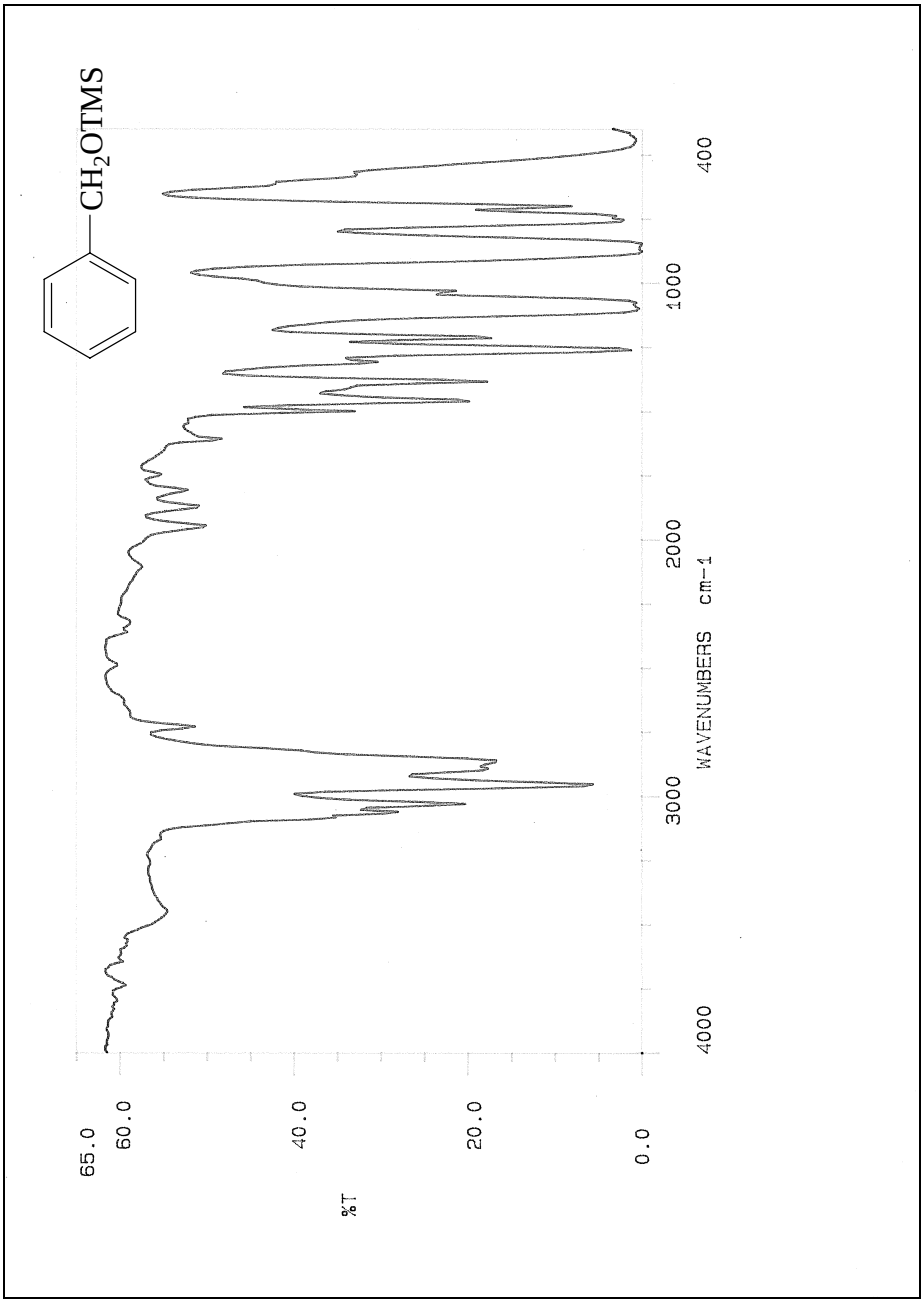
Şekil 5.3: Hekziloksitrimetilsilanın IR spektrumu



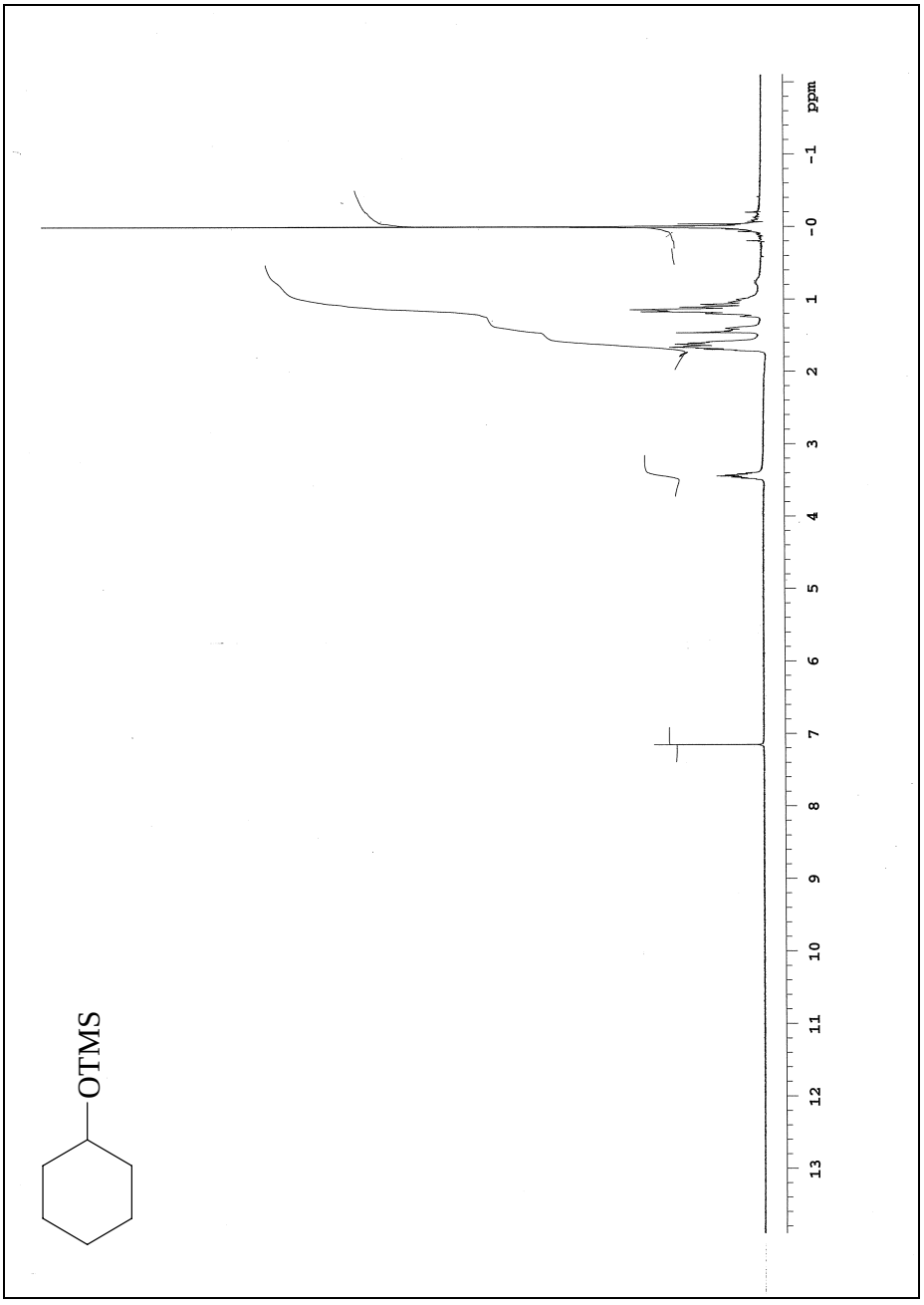
Şekil 5.4: Benziloksitrimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



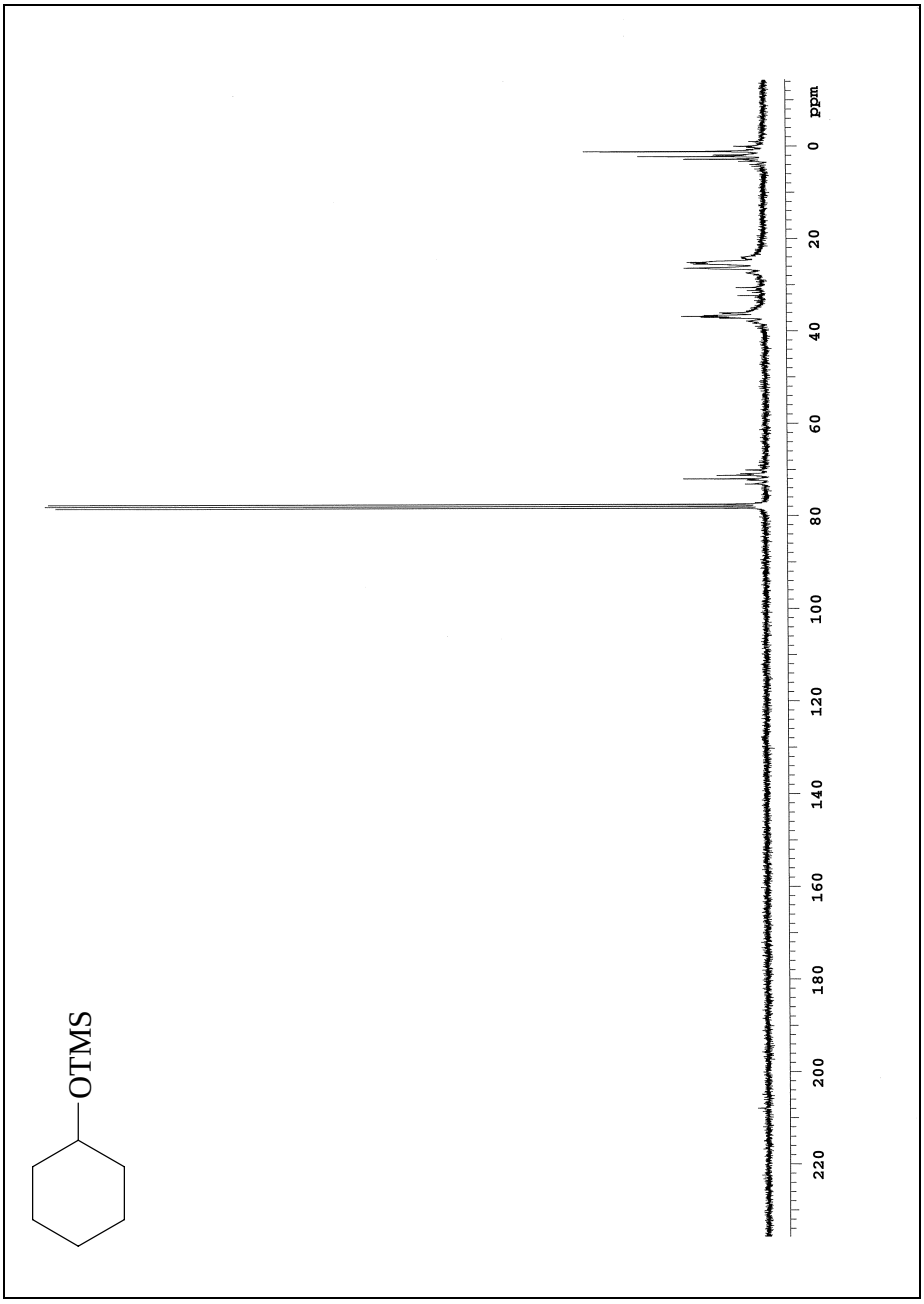
Şekil 5.5: Benziloksitrimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



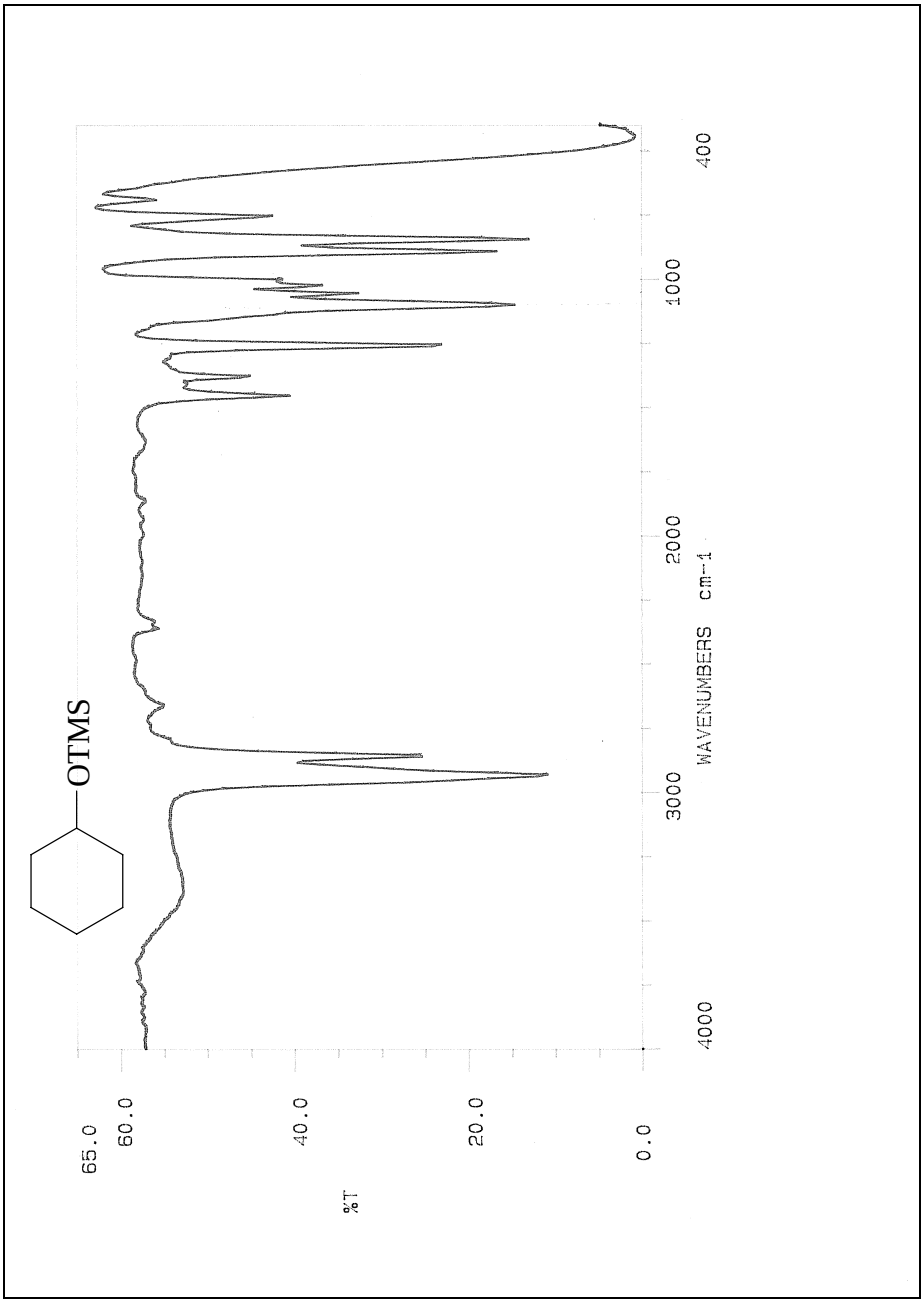
Şekil 5.6: Benziloksitrimetilsilanın IR spektrumu



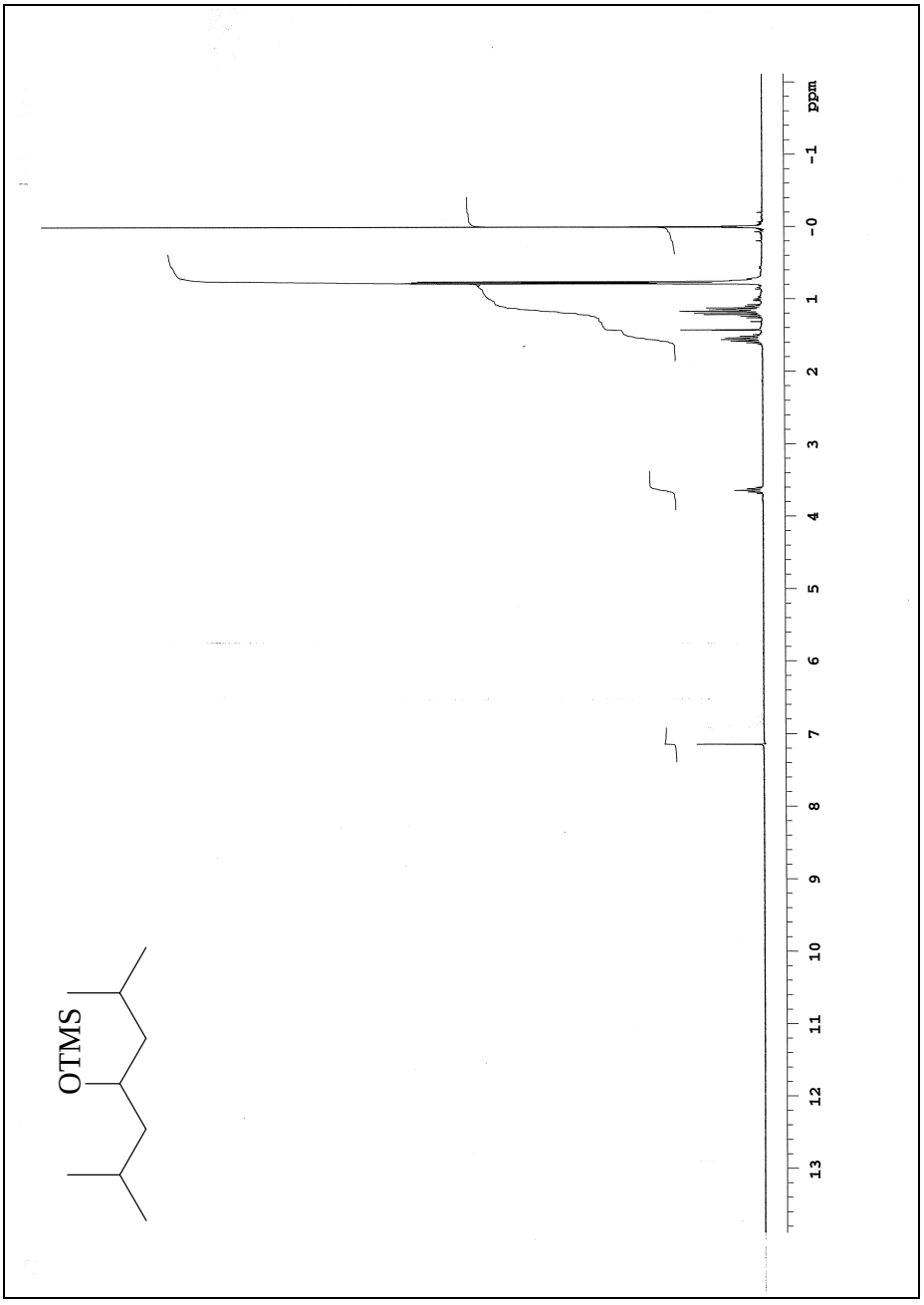
Şekil 5.7: Siklohekziloksitrimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



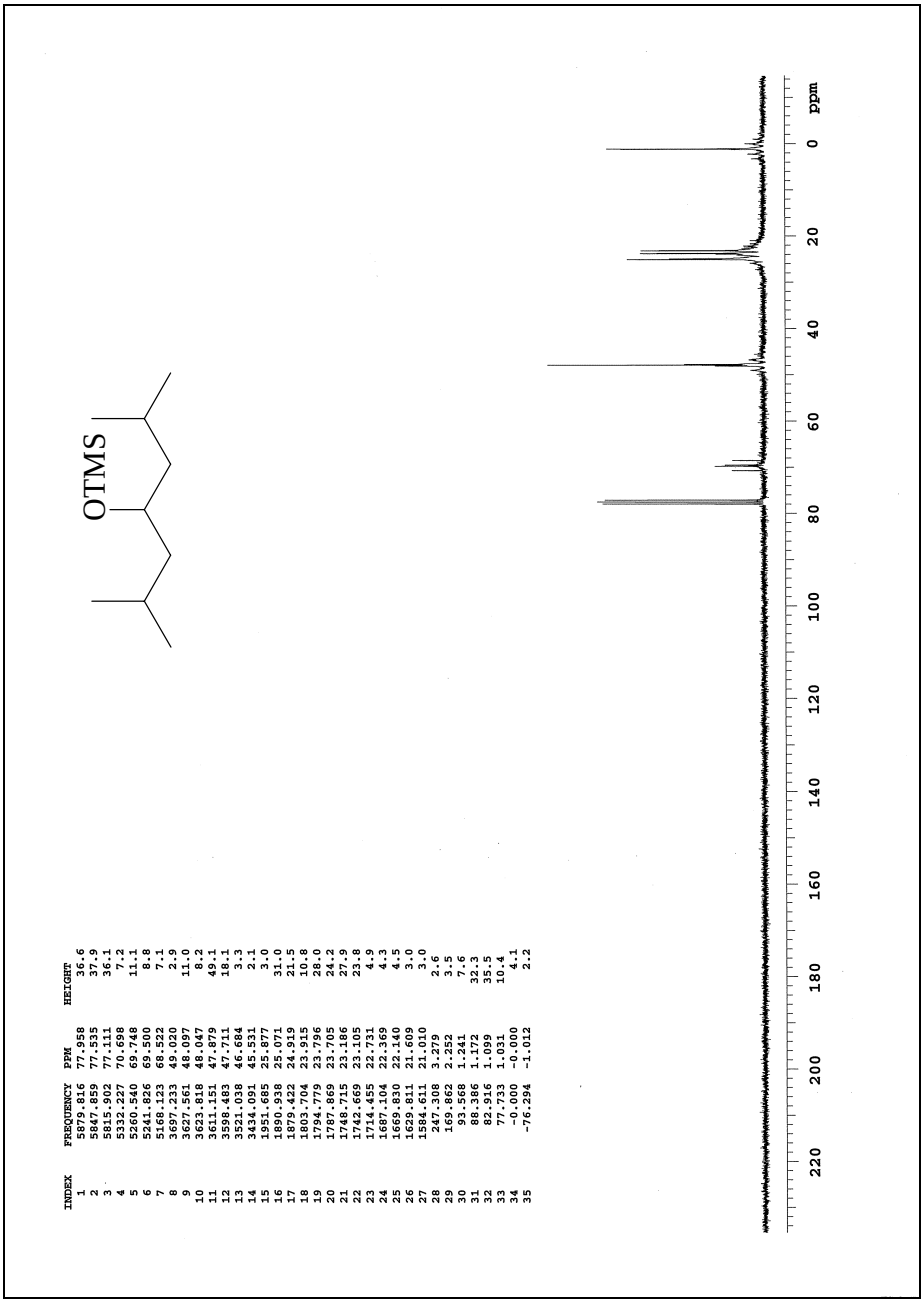
Şekil 5.8: Siklohekziloksitrimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



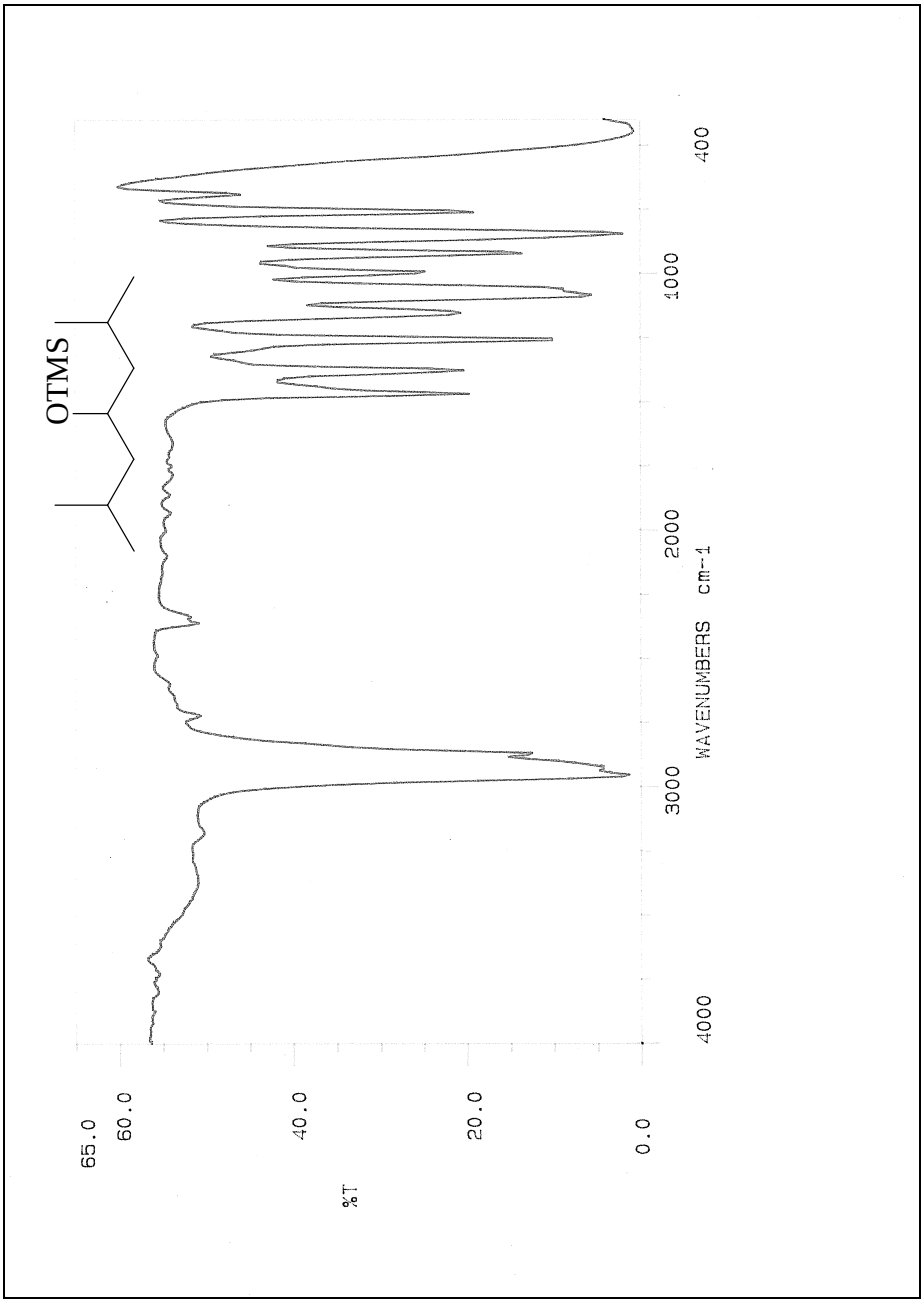
Şekil 5.9: Siklohekziloksitrimetilsilanın IR spektrumu



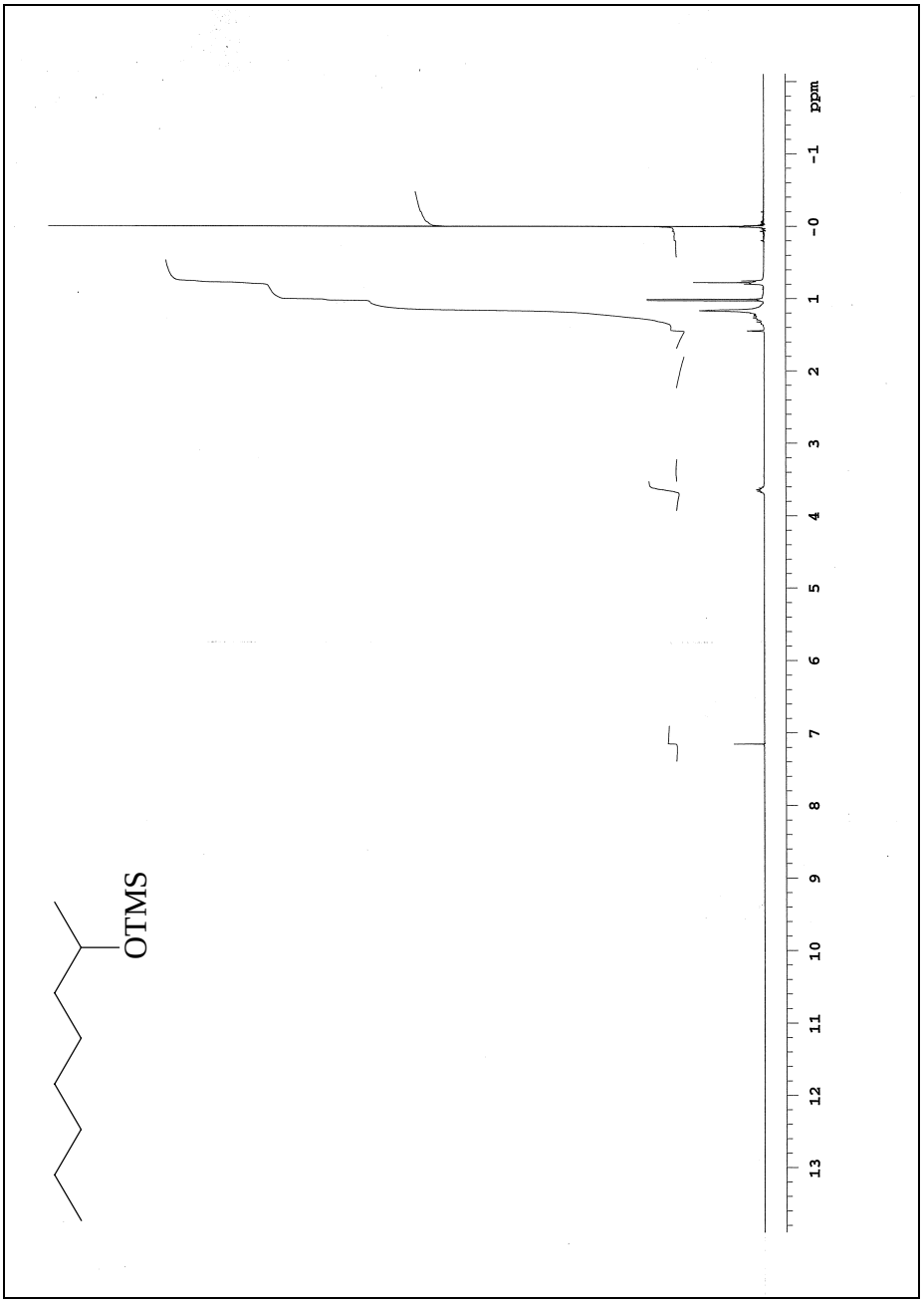
Şekil 5.10: 2,6-dimetil-4-heptiloksitrimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



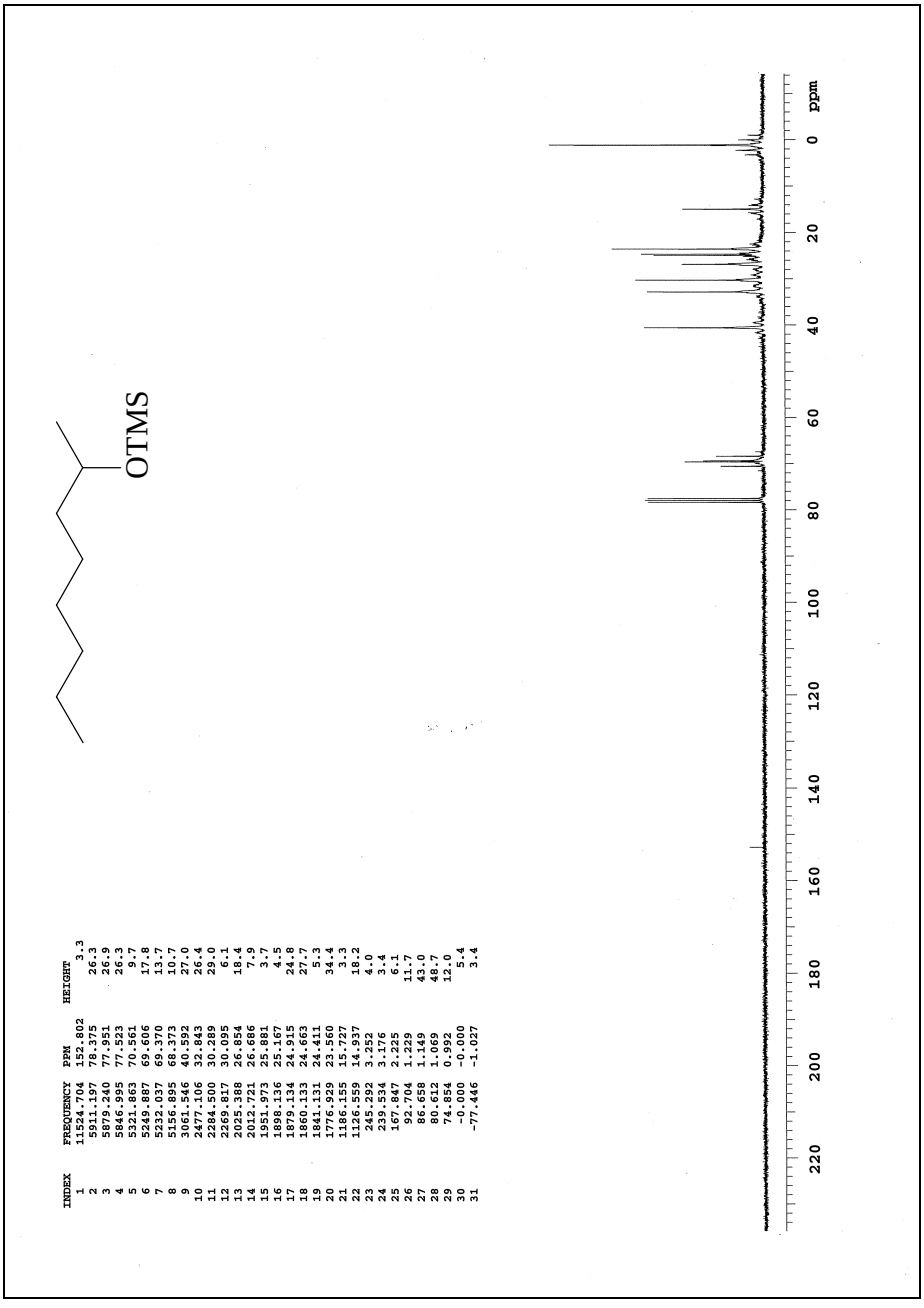
Şekil 5.11: 2,6-dimetil-4-heptiloksitrimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



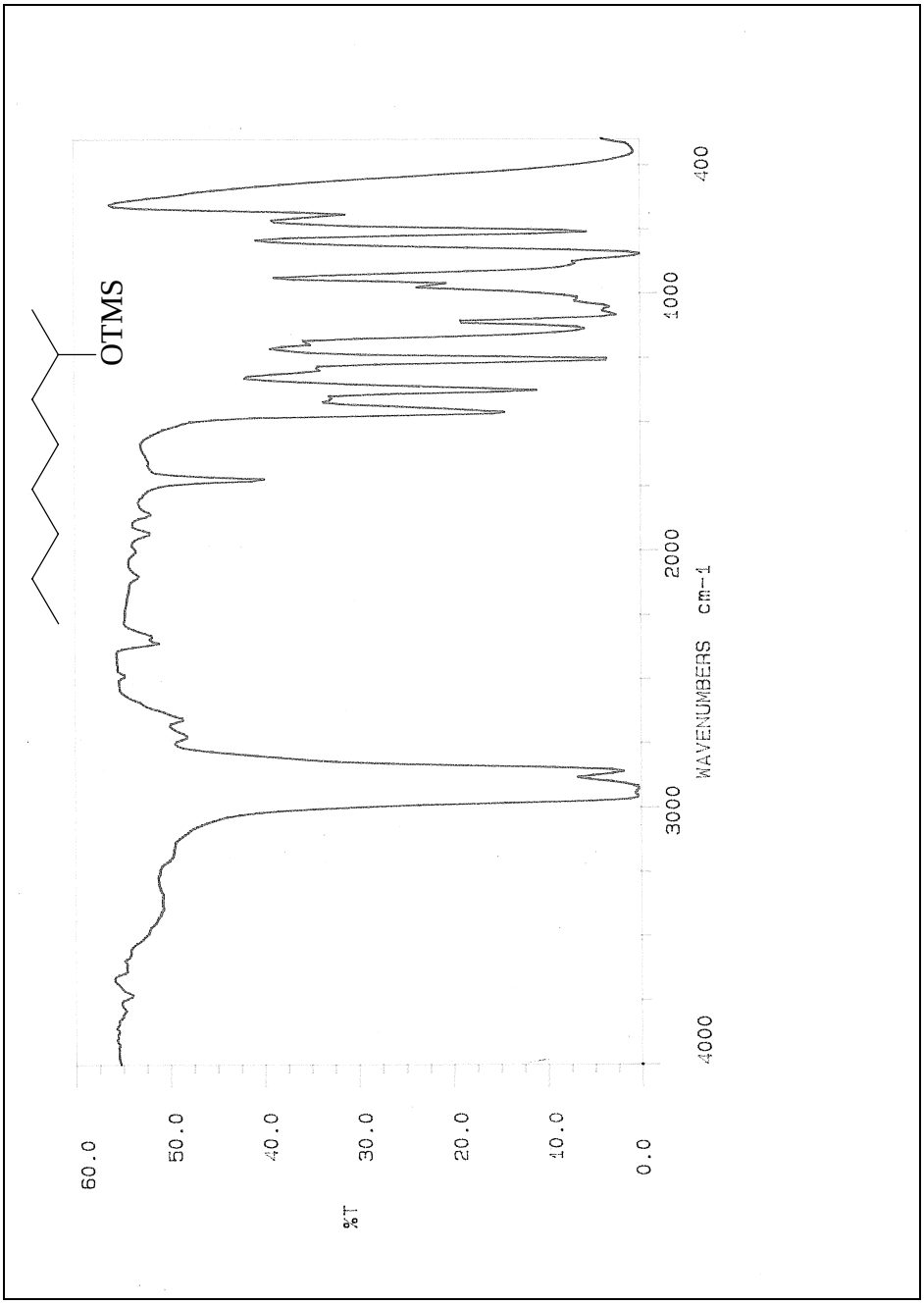
Şekil 5.12: 2,6-dimetil-4-heptiloksitrimetilsilanın IR spektrumu



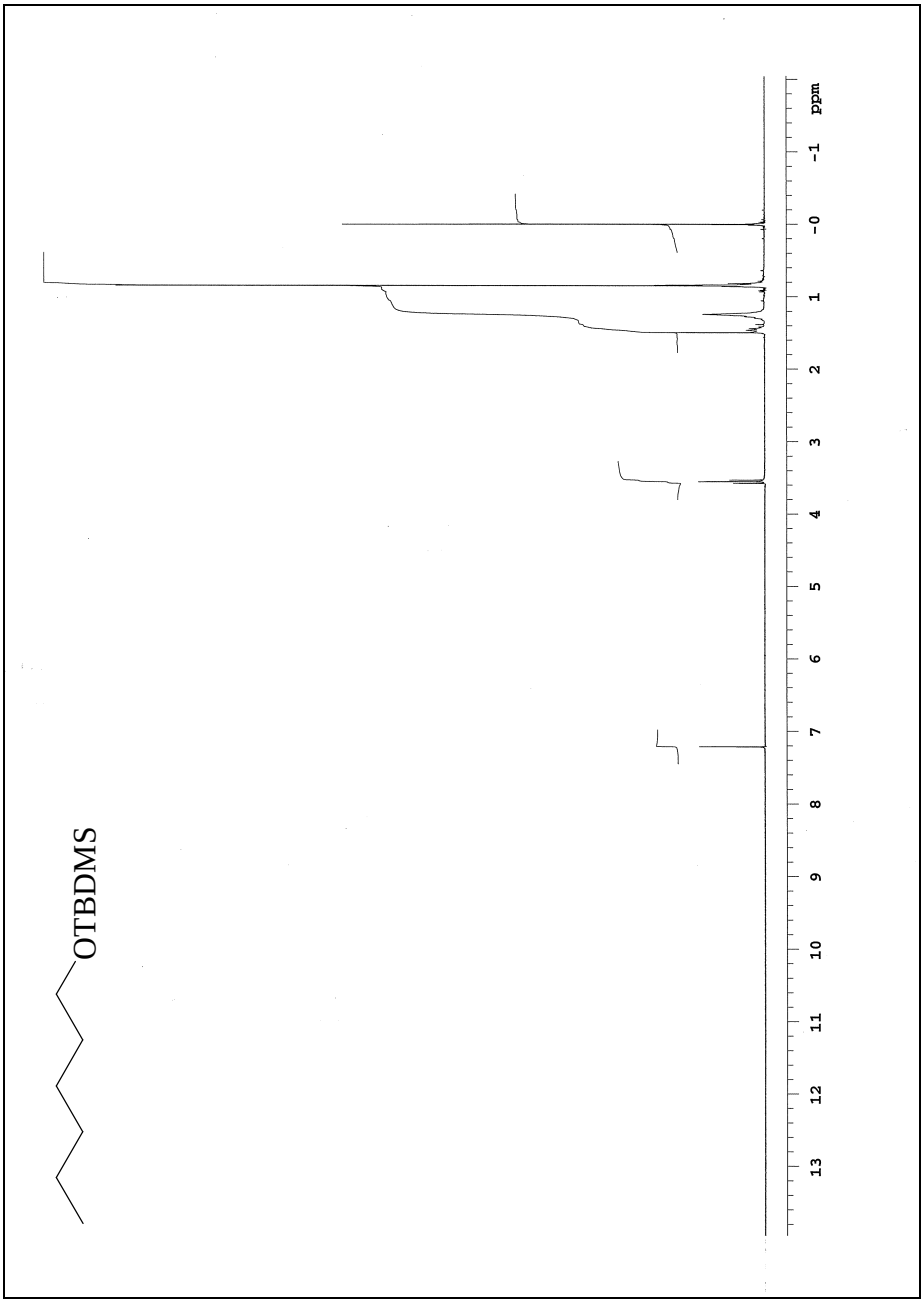
Şekil 5.13: 2-oktiloksitrimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



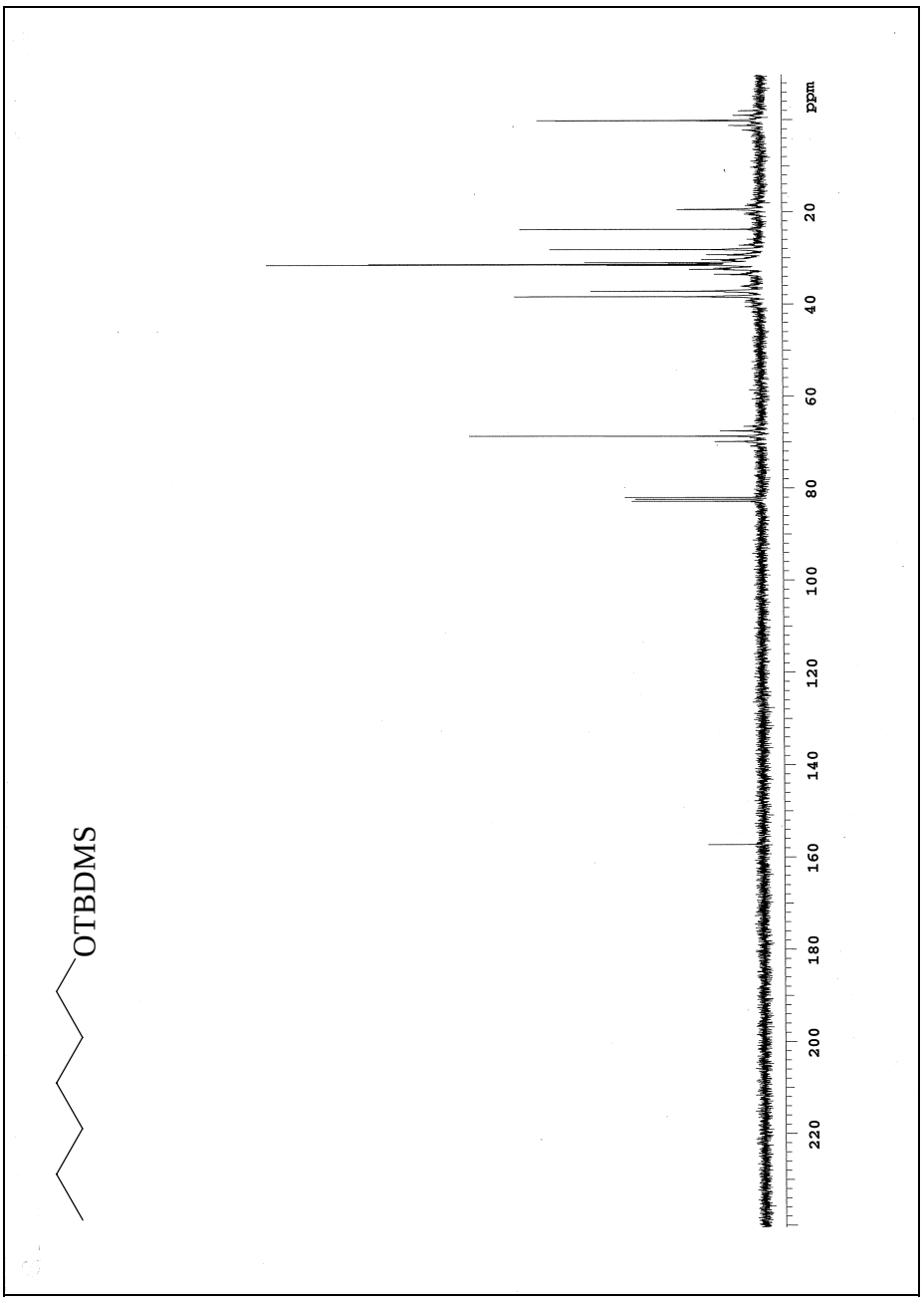
Şekil 5.14: 2-oktiloksitrimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



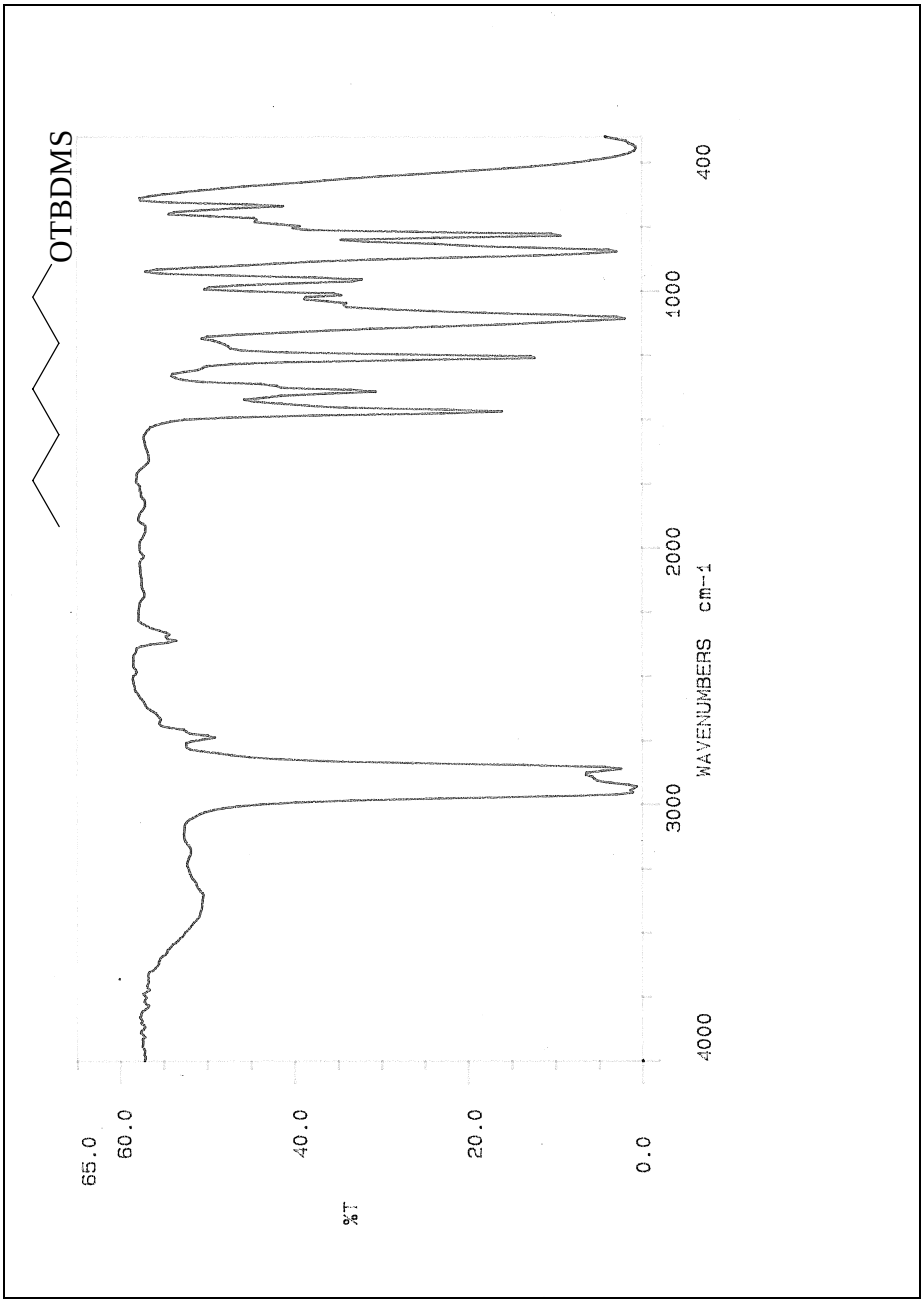
Şekil 5.15: 2-oktiloksitrimetilsilanın IR spektrumu



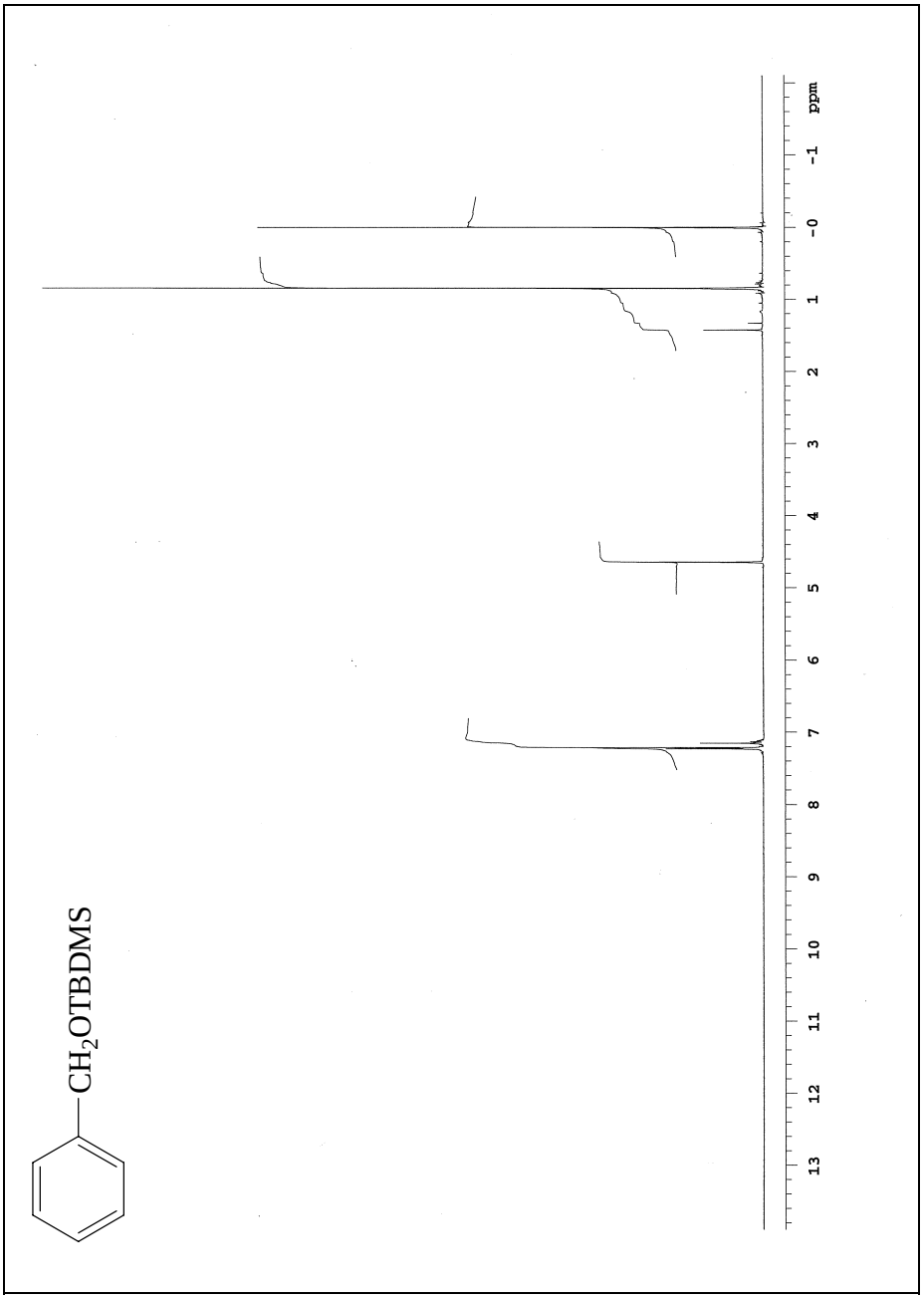
Şekil 5.16: *tert*-bütil(hekziloksi)dimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



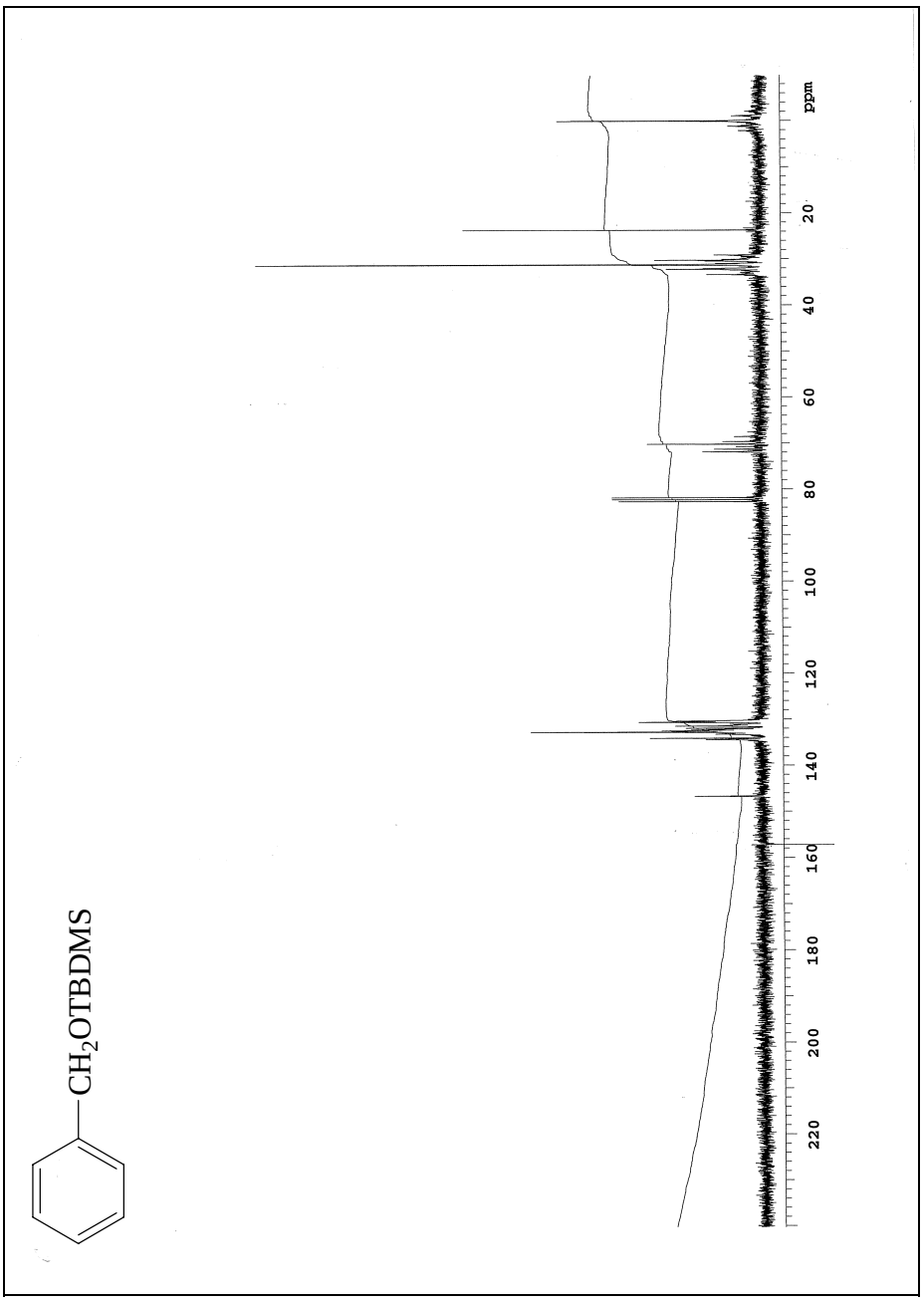
Şekil 5.17: *tert*-bütil(hekziloksi)dimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



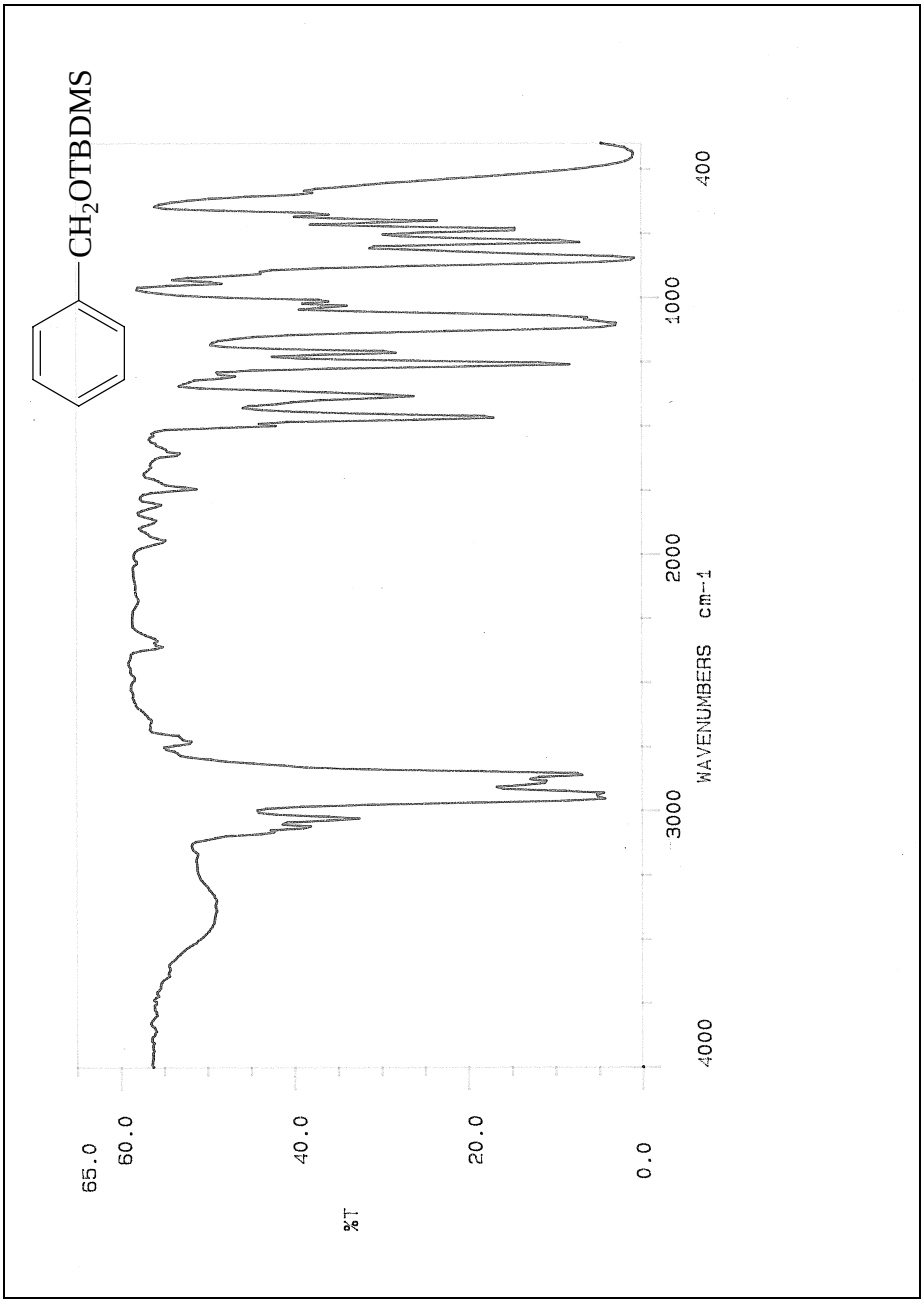
Şekil 5.18: *tert*-bütil(hekziloksi)dimetilsilanın IR spektrumu



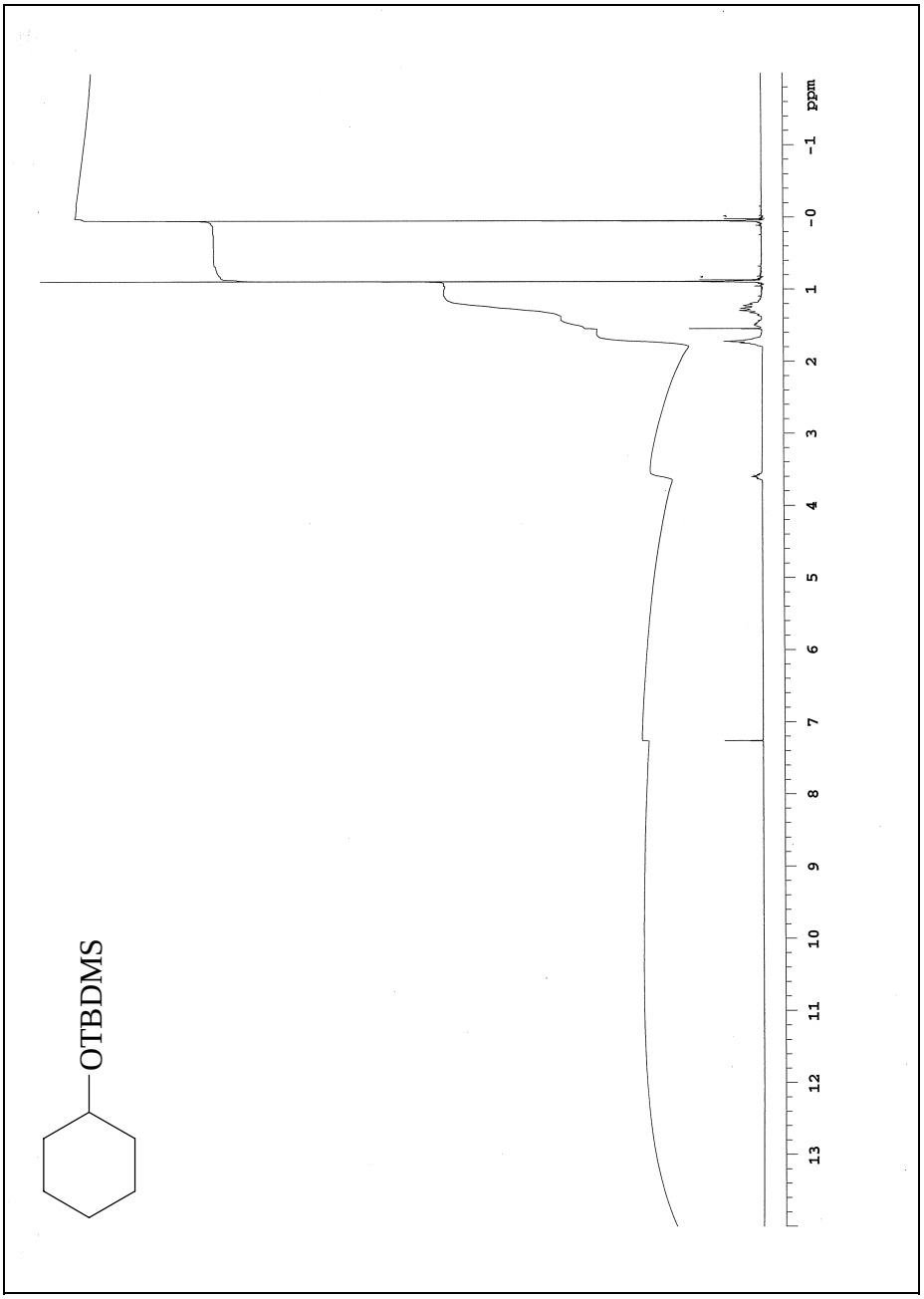
Şekil 5.19: Benziloksi(*tert*-bütil)dimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



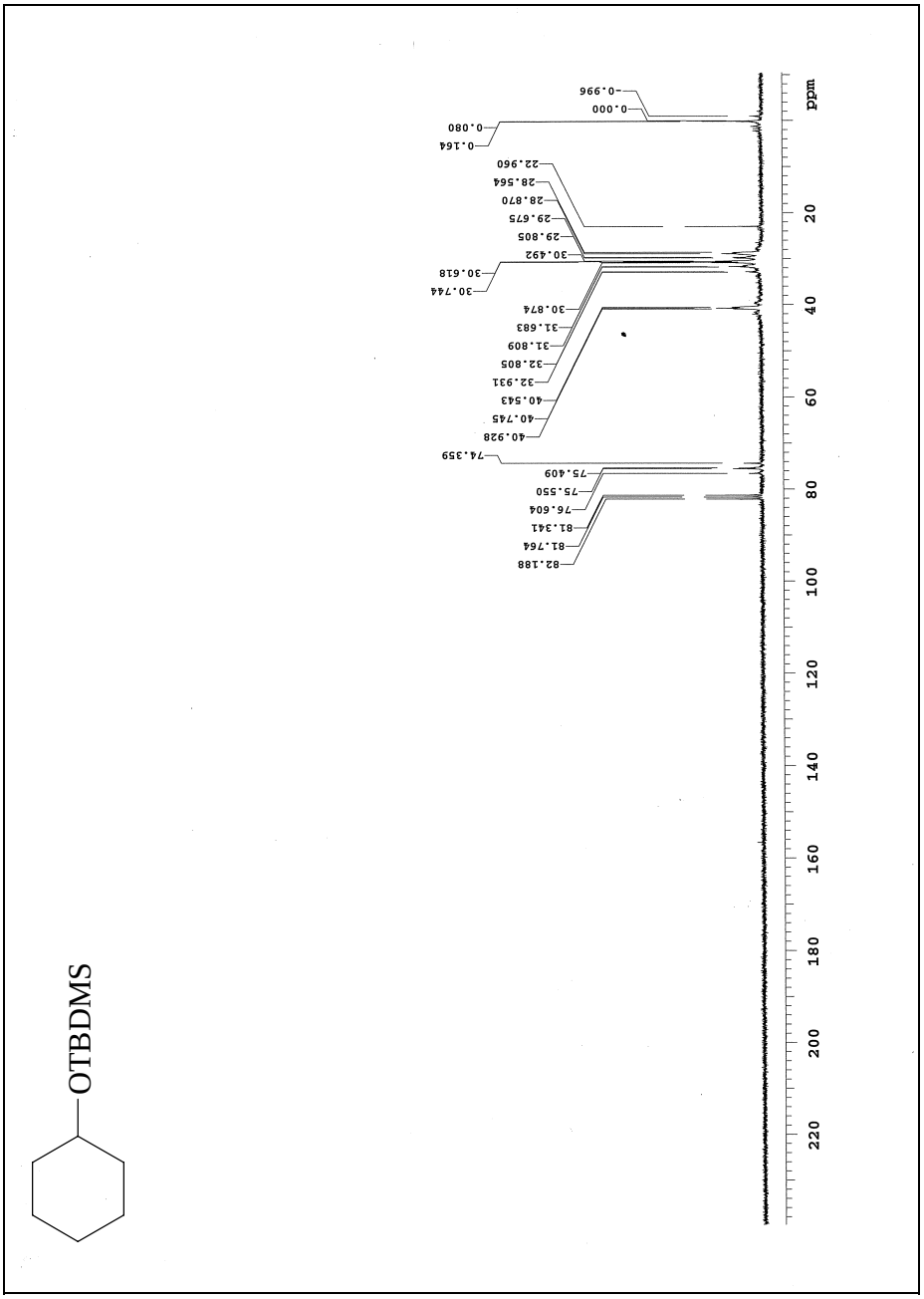
Şekil 5.20: Benziloksi(*tert*-bütil)dimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



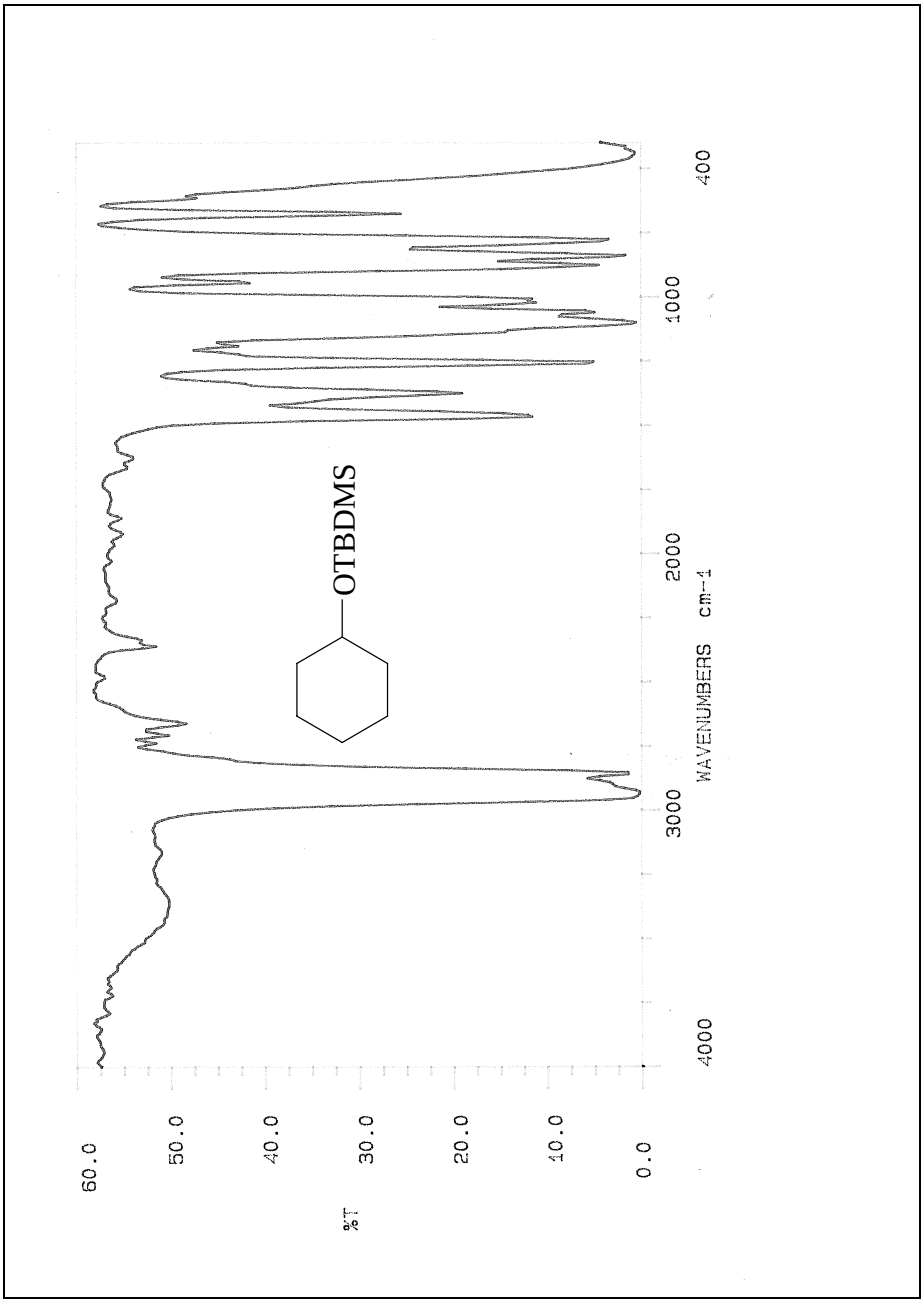
Şekil 5.21: Benziloksi(*tert*-bütil)dimetilsilanın IR spektrumu



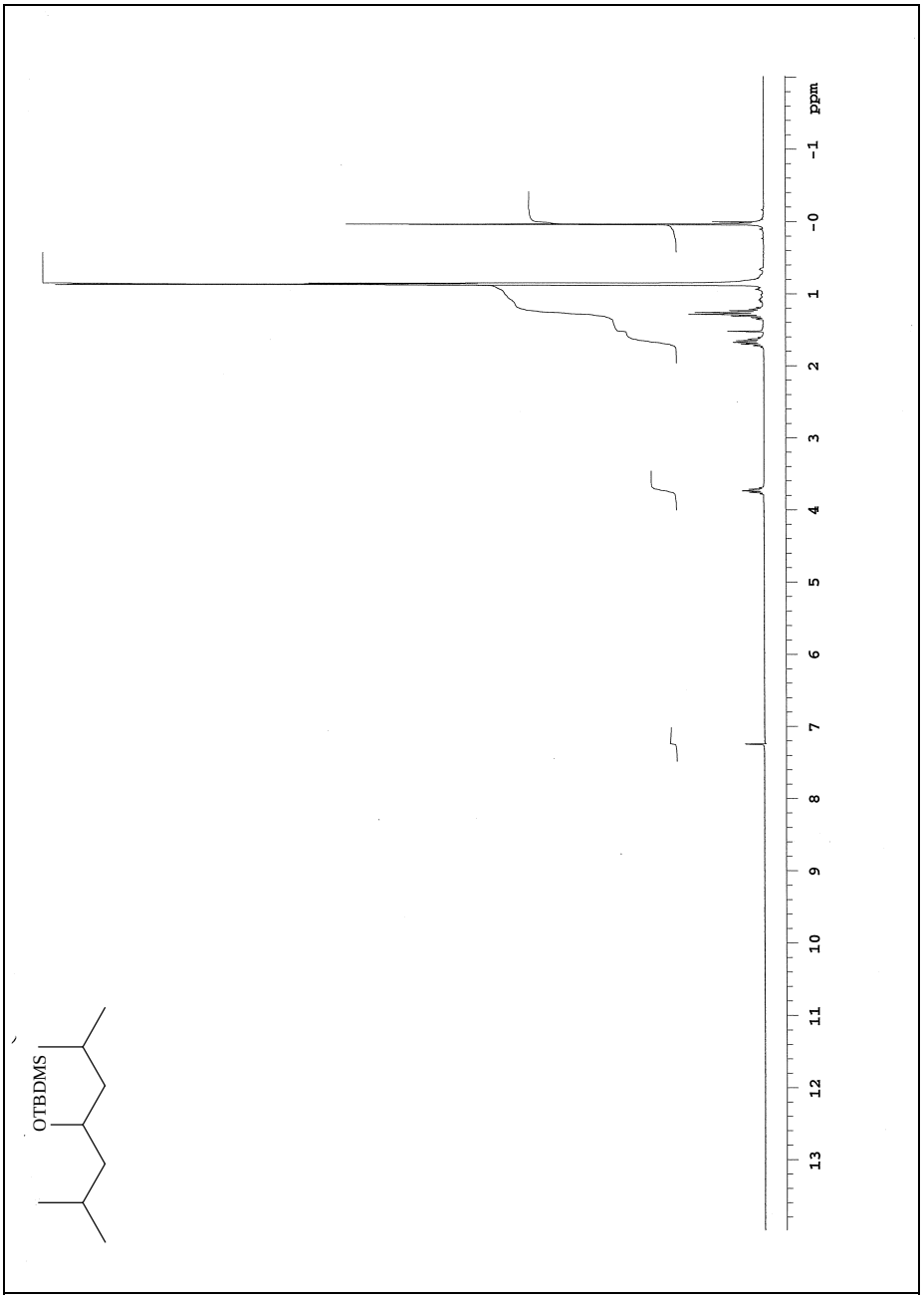
Şekil 5.22: *tert*-bütil(sikloheksiloksi)dimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



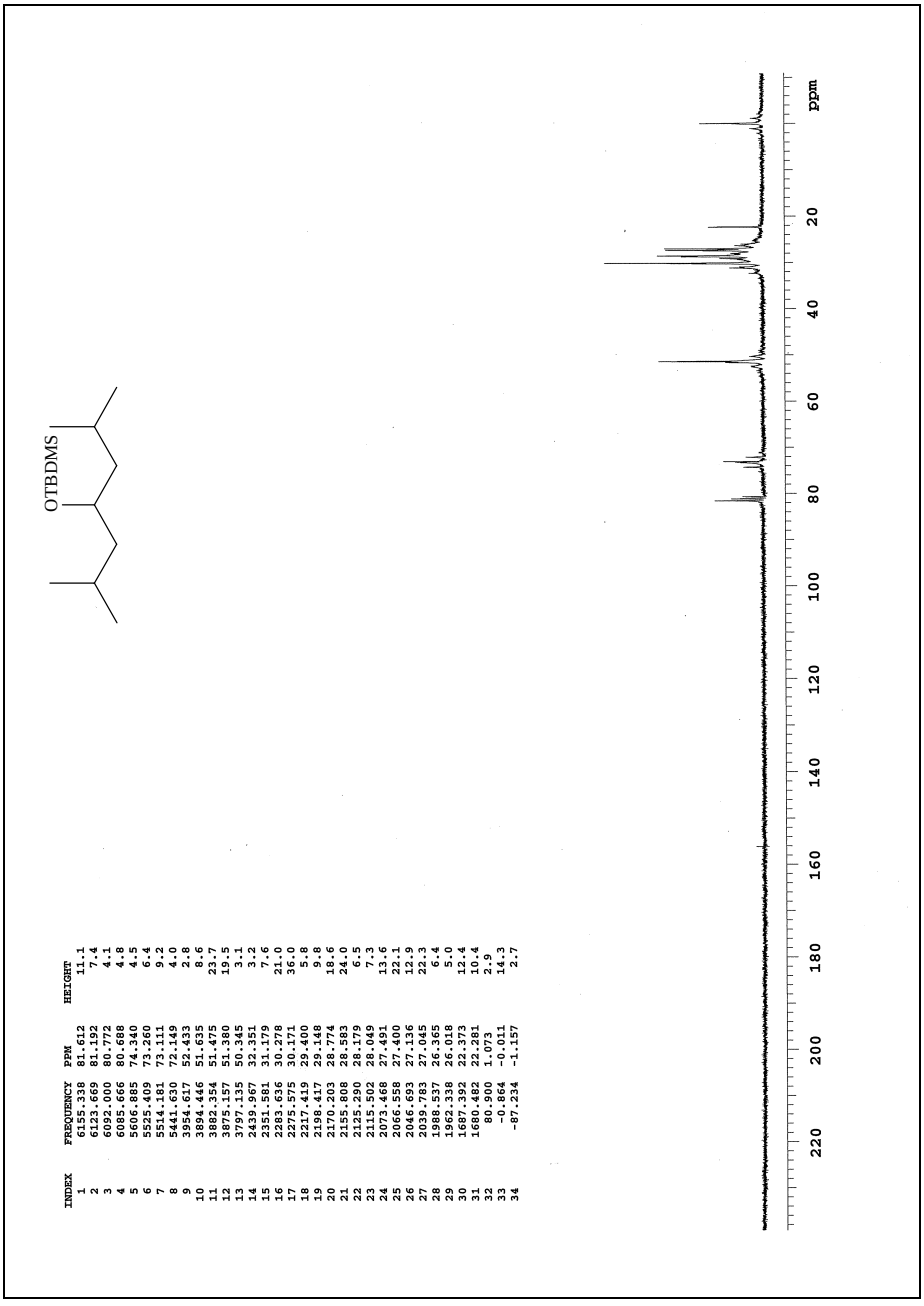
Şekil 5.23: *tert*-bütil(sikloheksiloksi)dimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



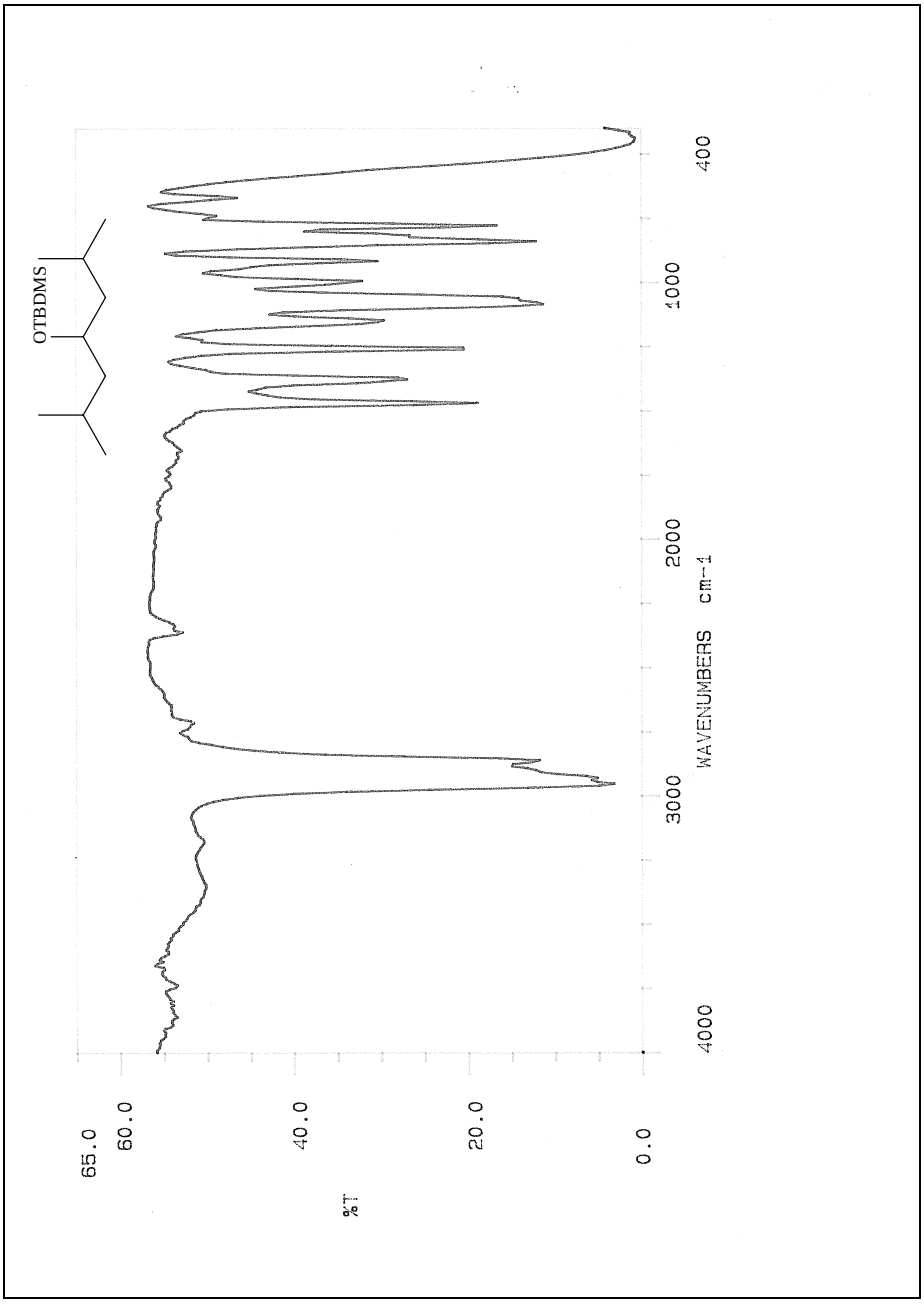
Şekil 5.24: *tert*-bütil(sikloheksiloksi)dimetilsilanın IR spektrumu



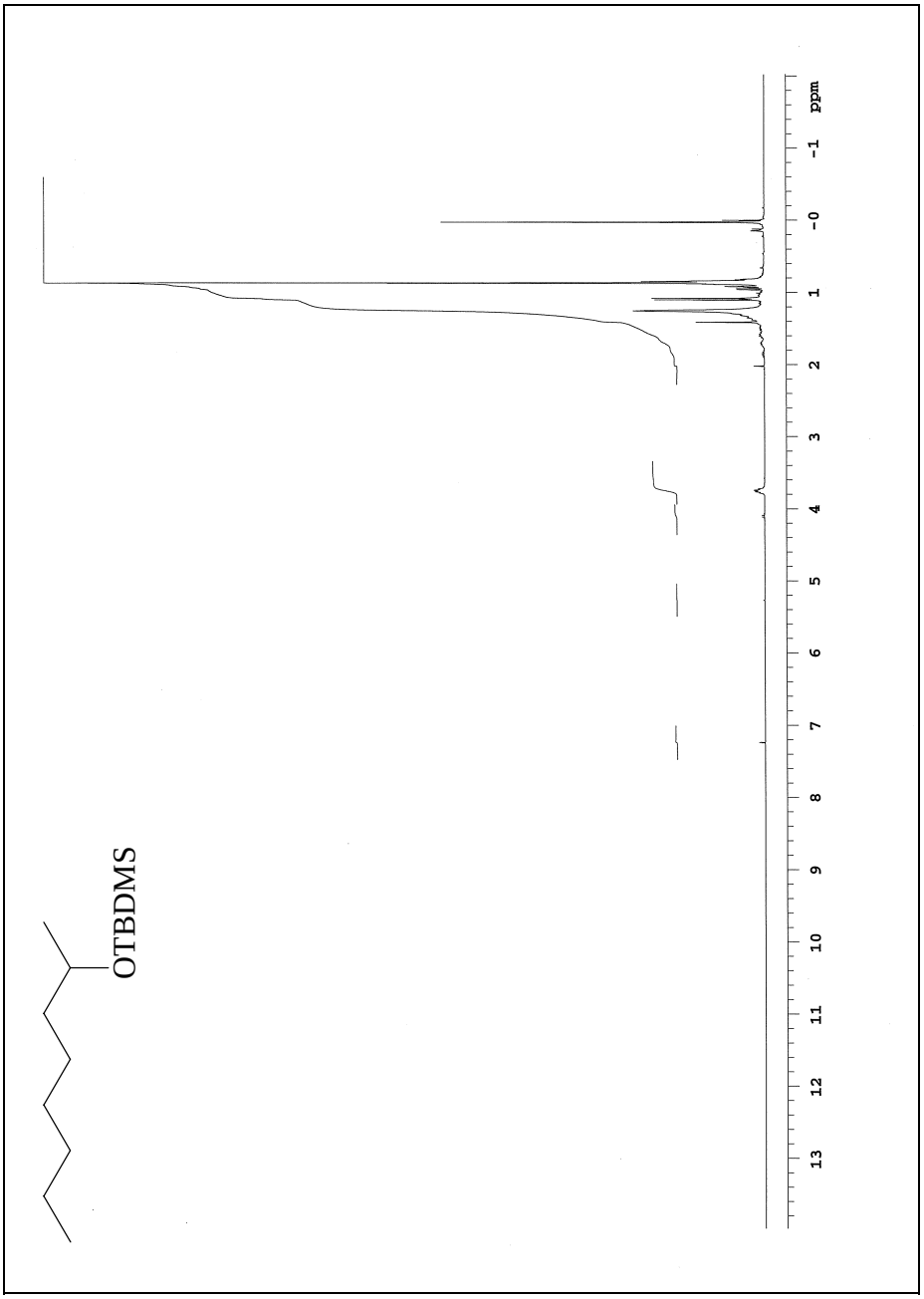
Şekil 5.25: *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)dimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



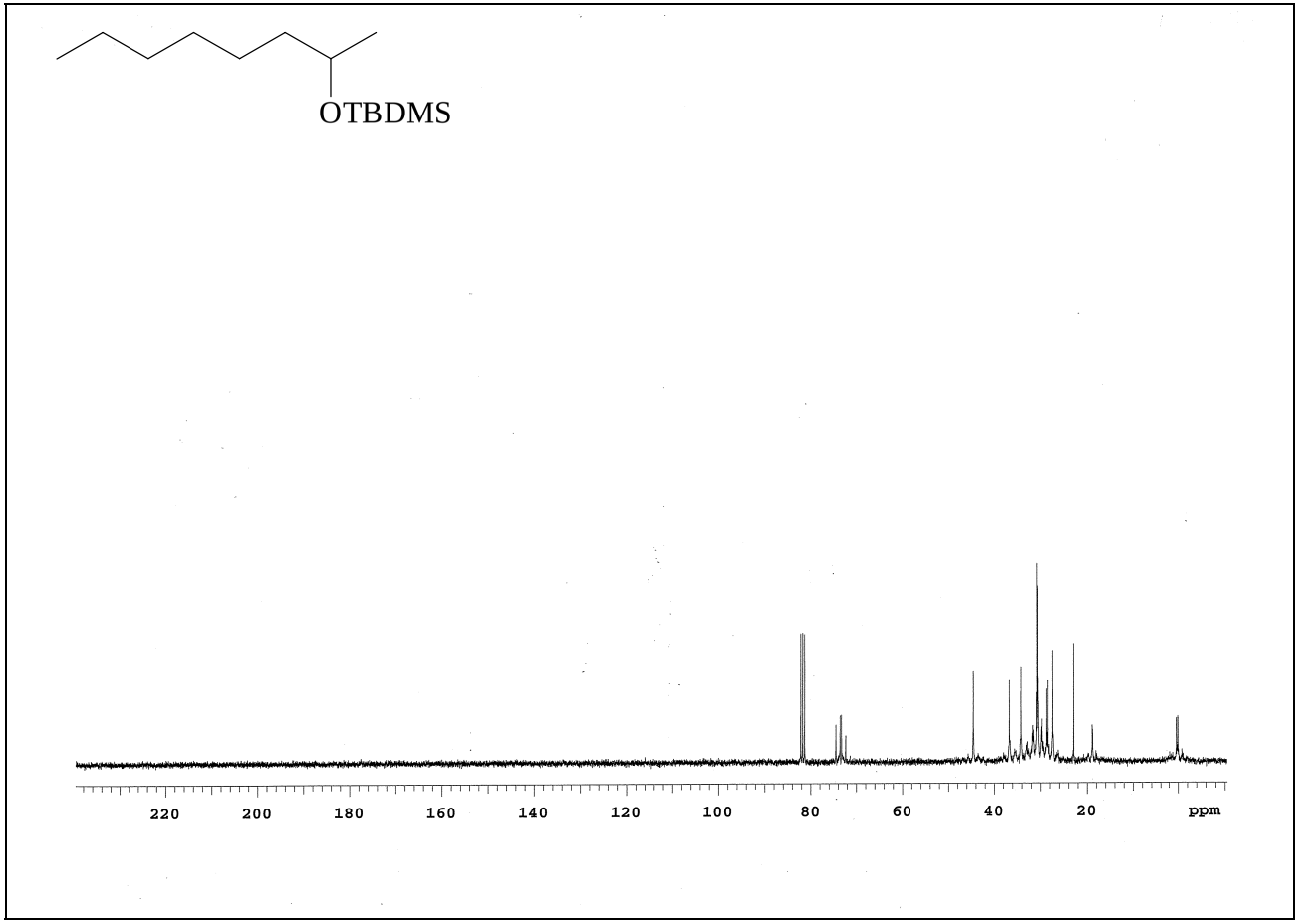
Şekil 5.26: *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)dimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



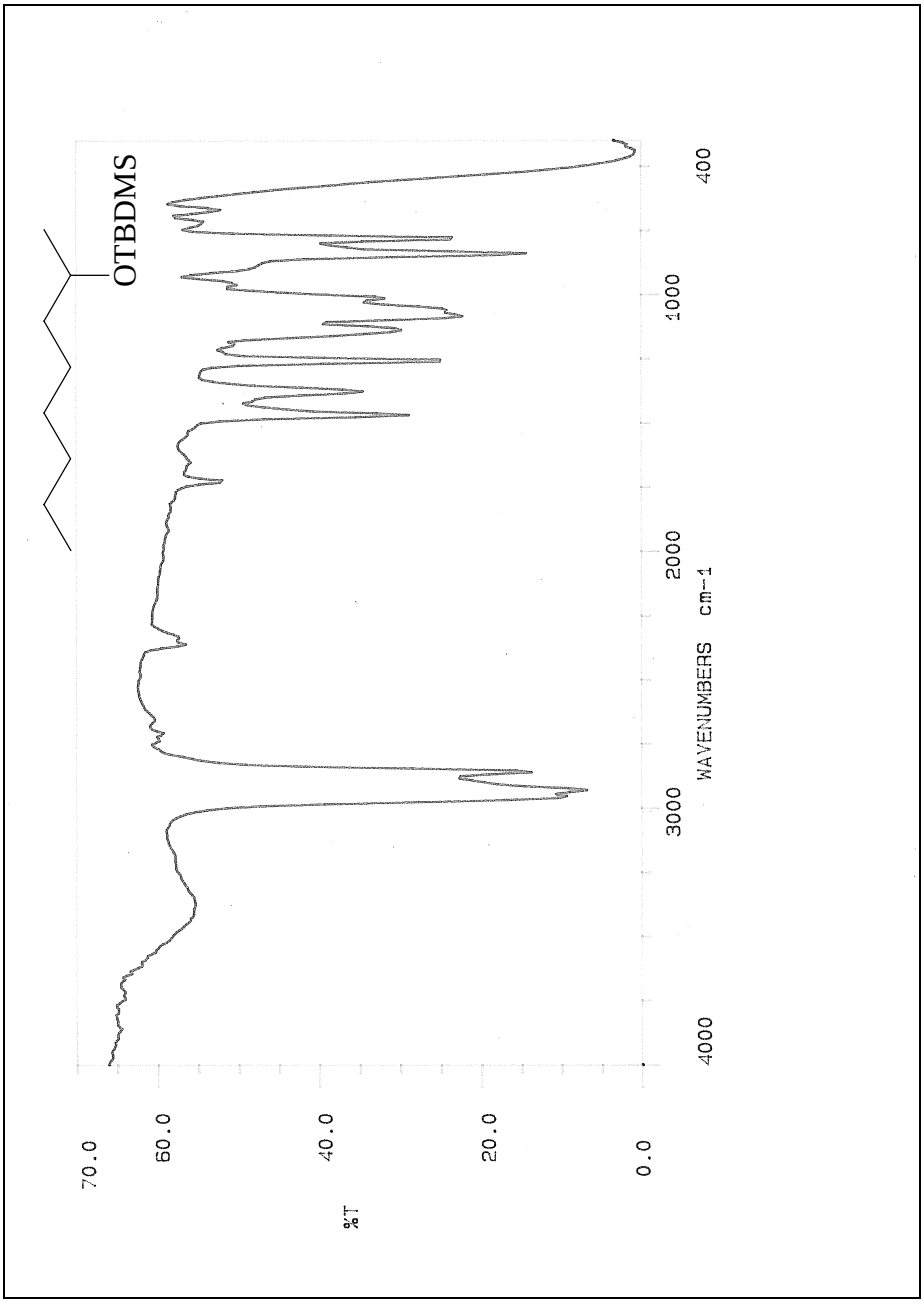
Şekil 5.27: *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)dimetilsilanın IR spektrumu



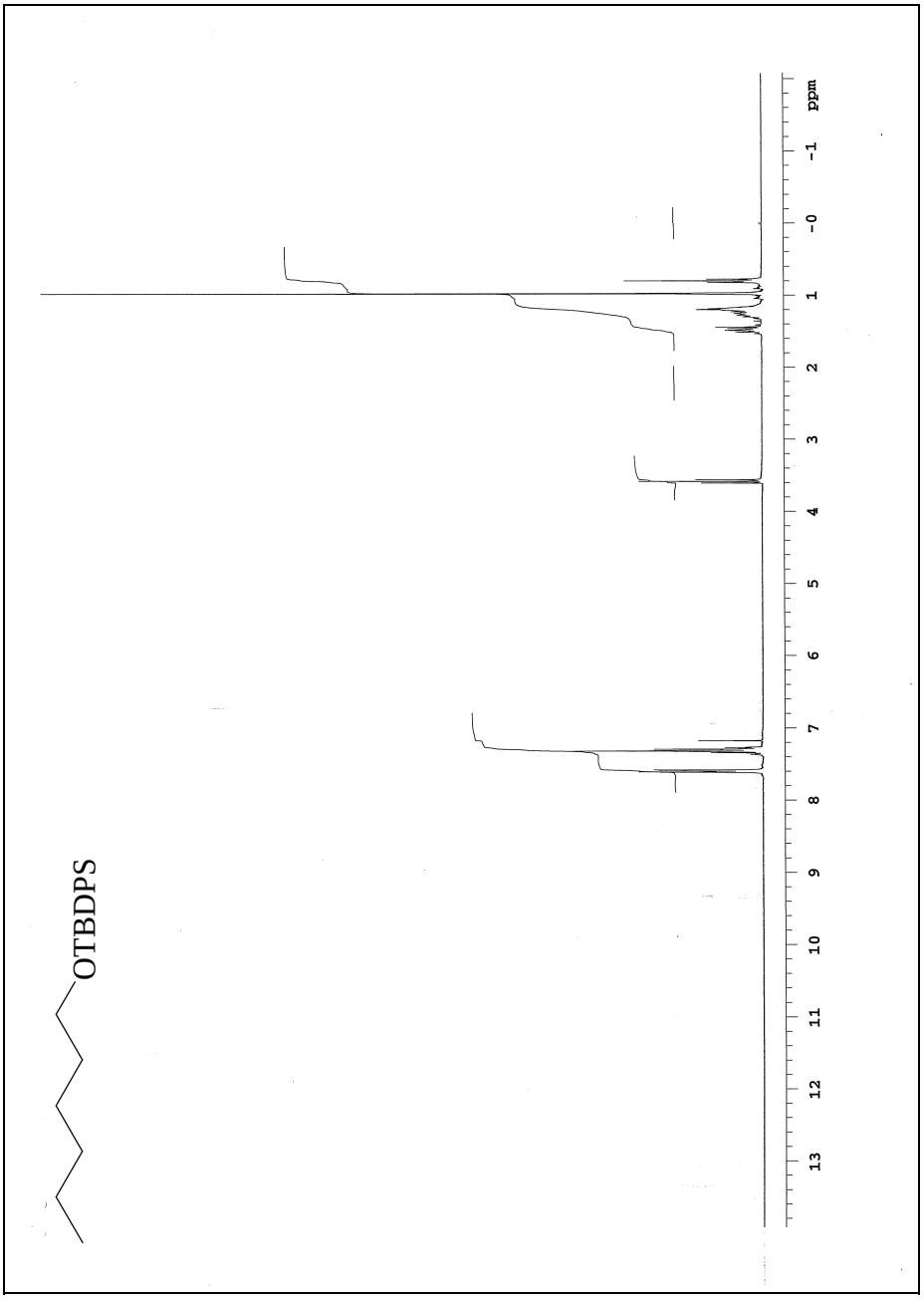
Şekil 5.28: *tert*-bütil(2-oktiloksi)dimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



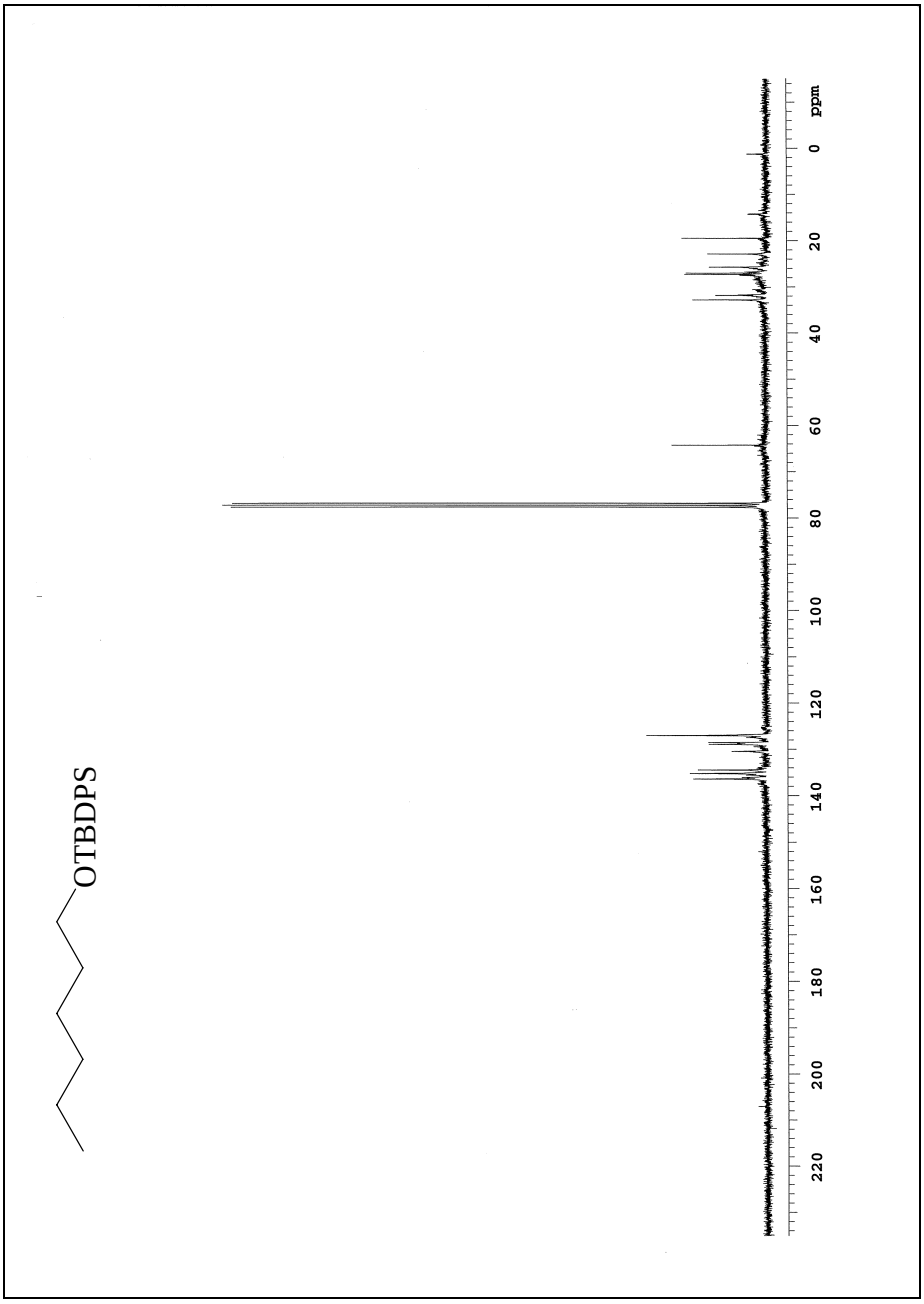
Şekil 5.29: *tert*-bütil(2-oktiloksi)dimetilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



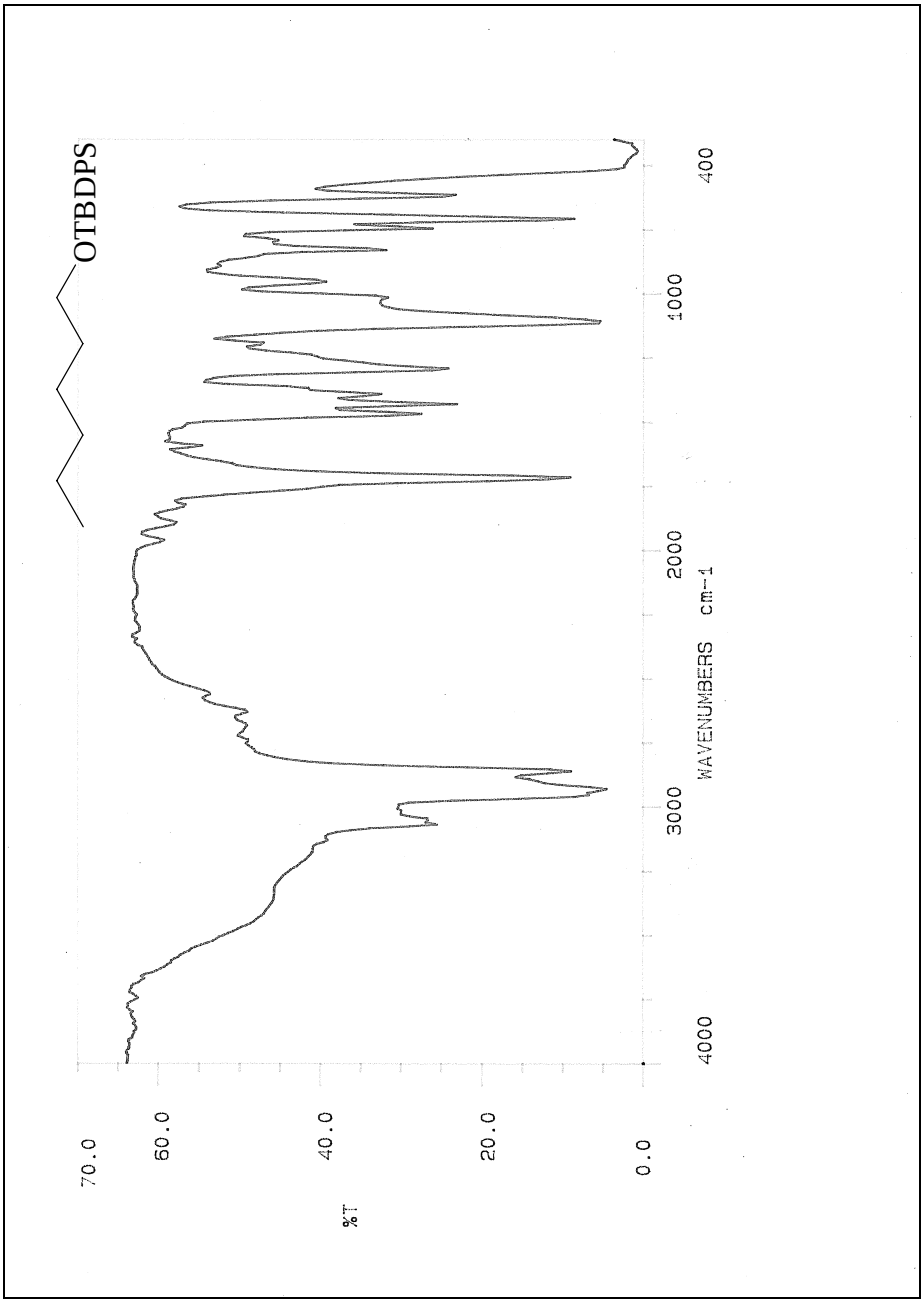
Şekil 5.30: *tert*-bütil(2-oktiloksi)dimetilsilanın IR spektrumu



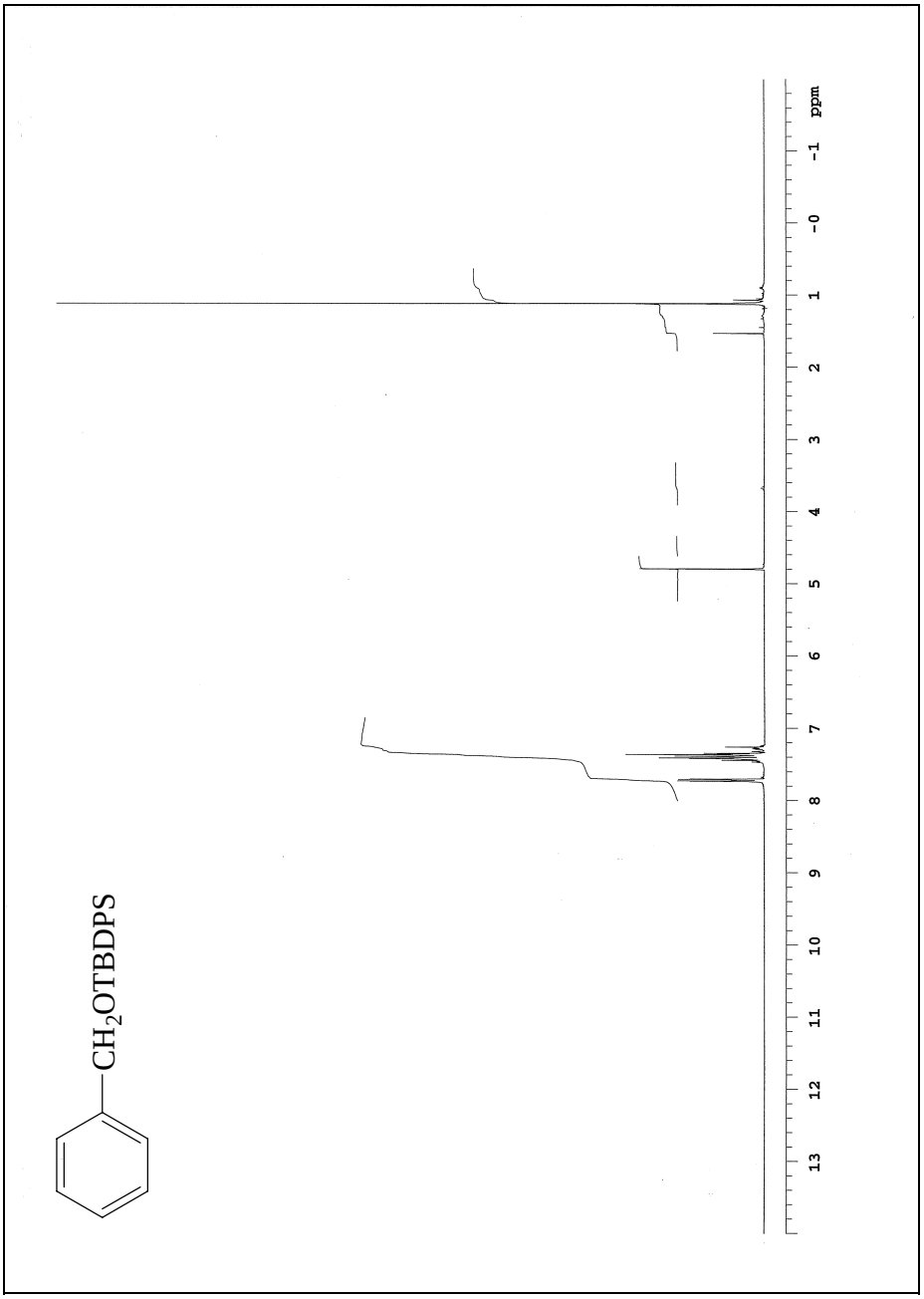
Şekil 5.31: *tert*-bütil(hekziloksi)difenilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



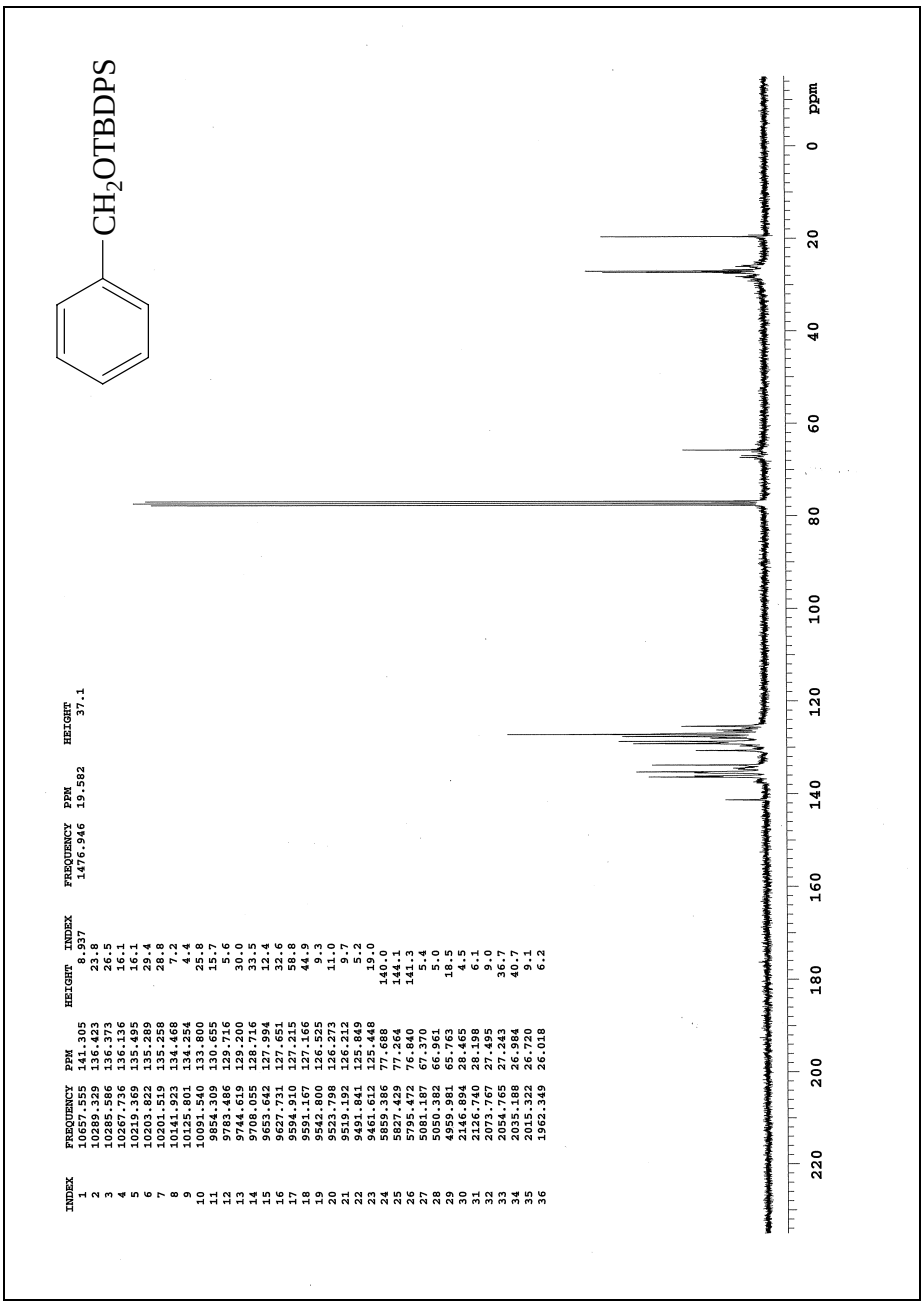
Şekil 5.32: *tert*-bütil(hekziloksi)difenilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



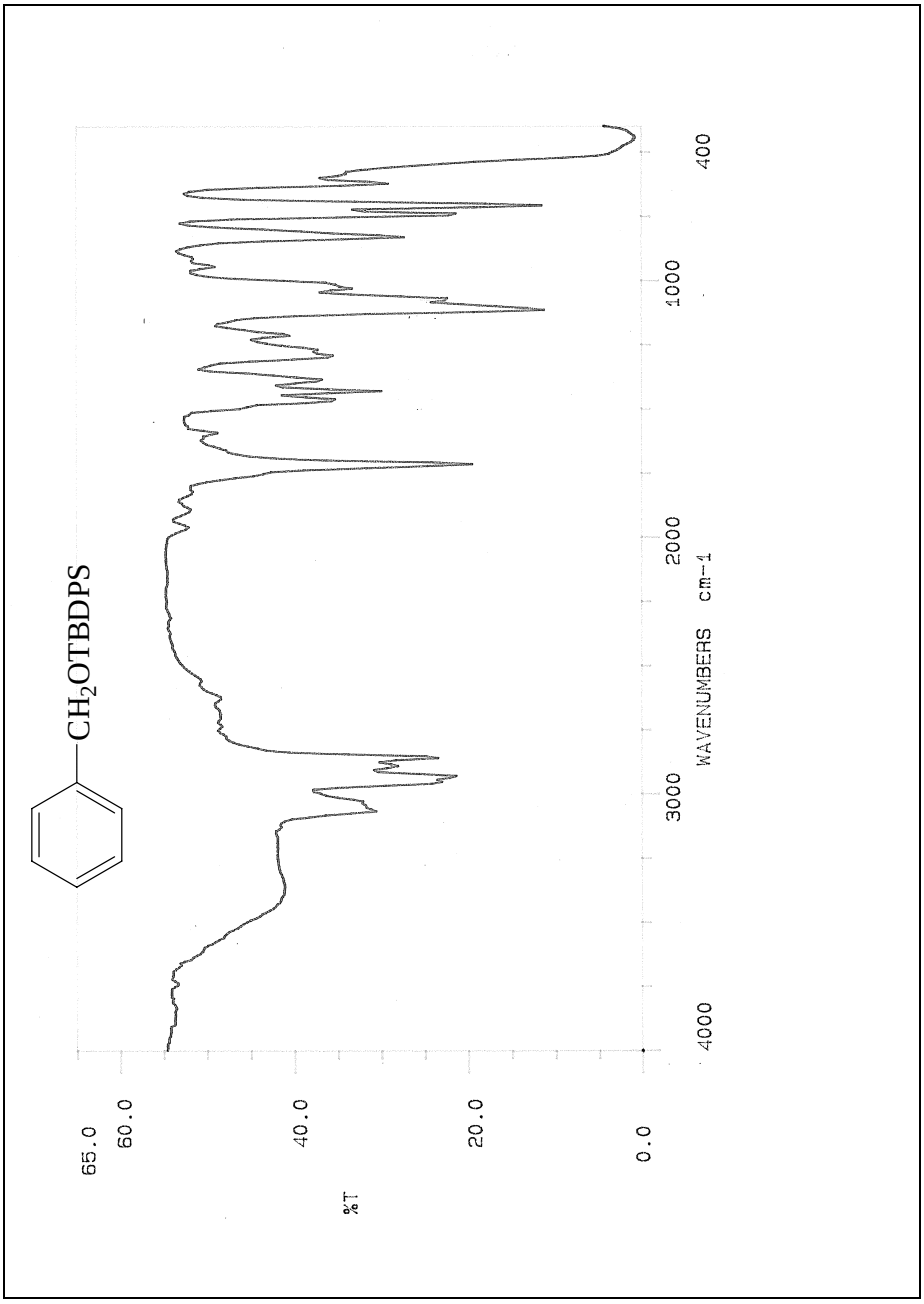
Şekil 5.33: *tert*-bütil(hekziloksi)difenilsilanın IR spektrumu



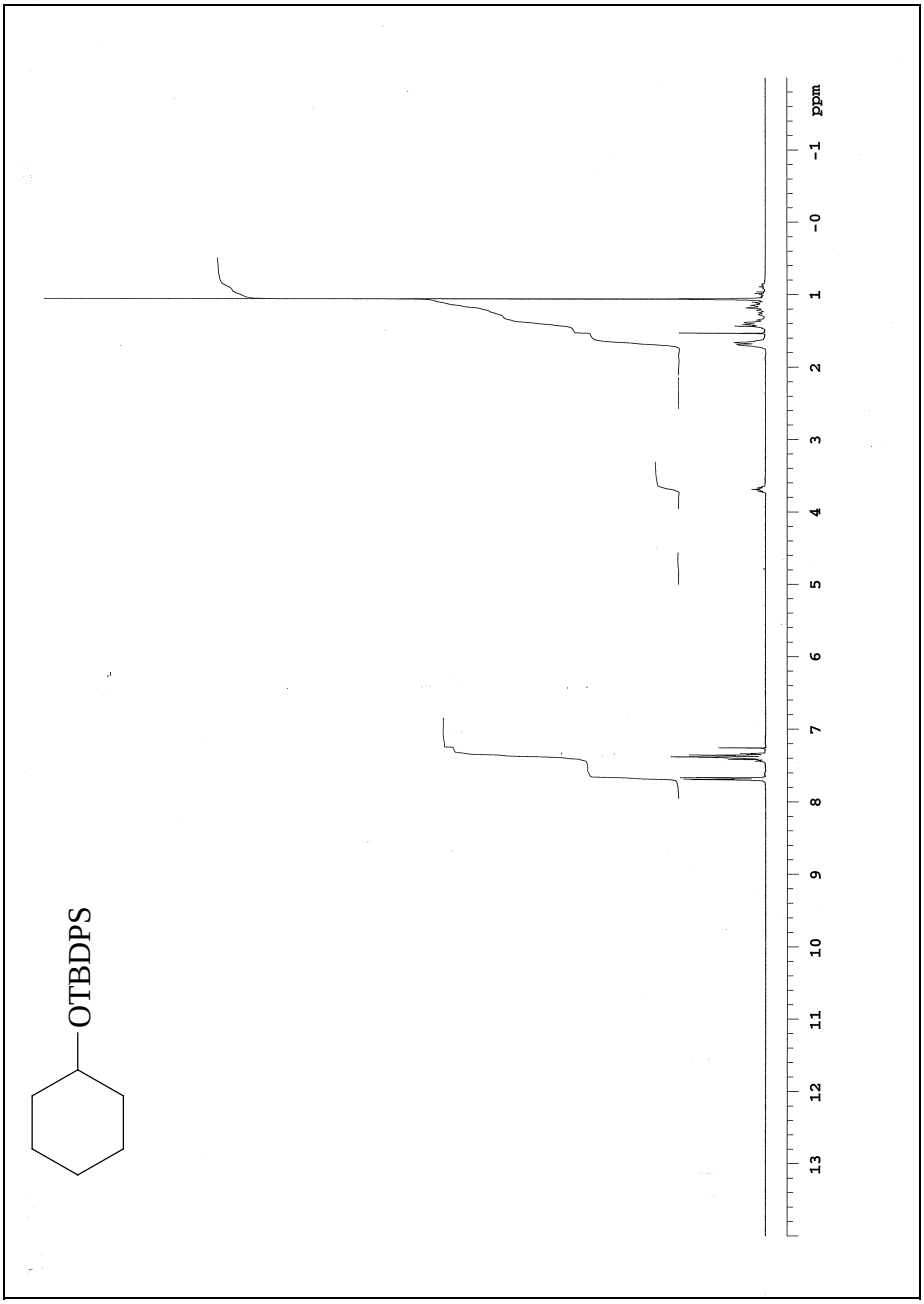
Şekil 5.34: Benziloksi(*tert*-bütil)difenilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



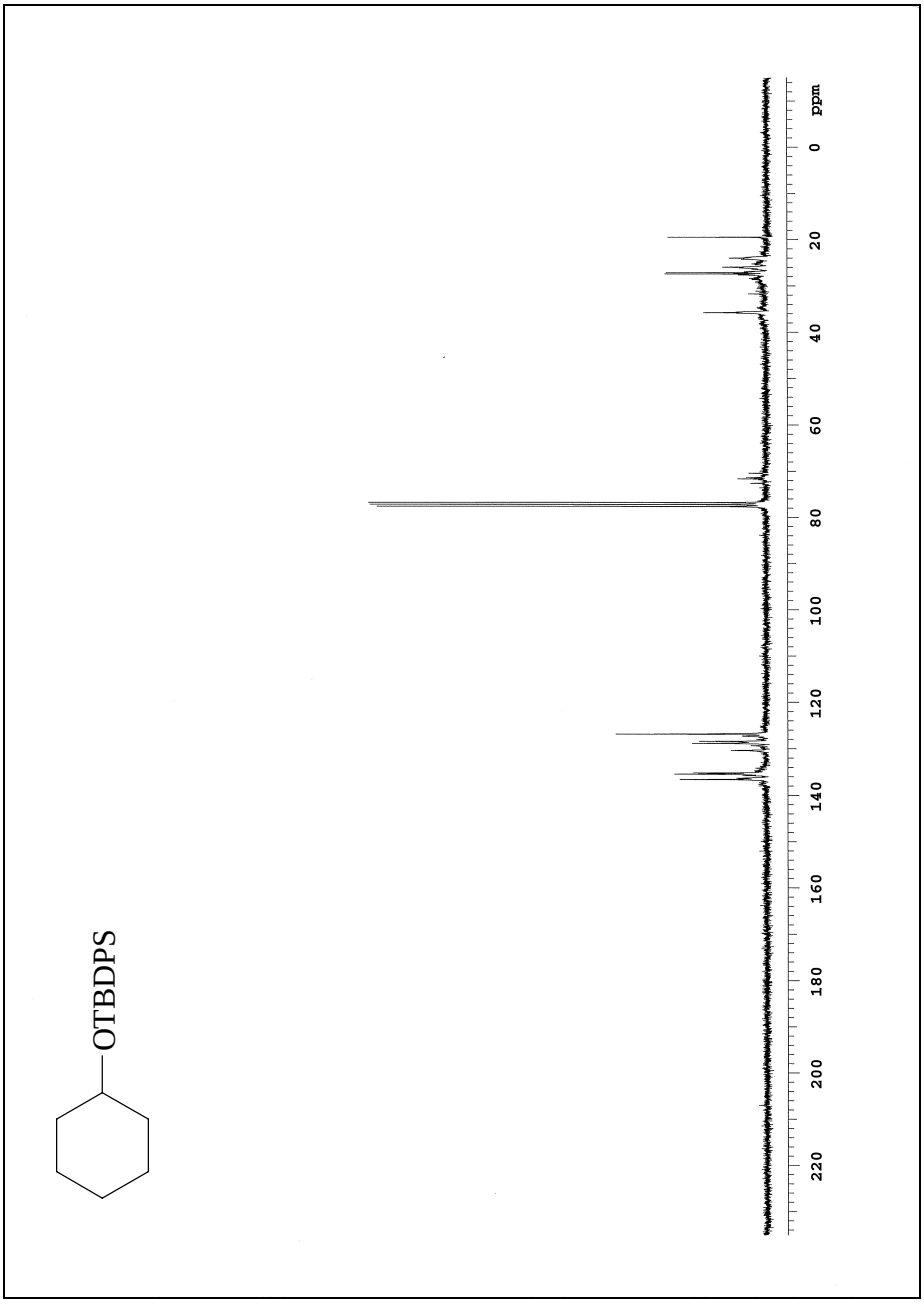
Şekil 5.35: Benziloksi(*tert*-bütil)difenilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



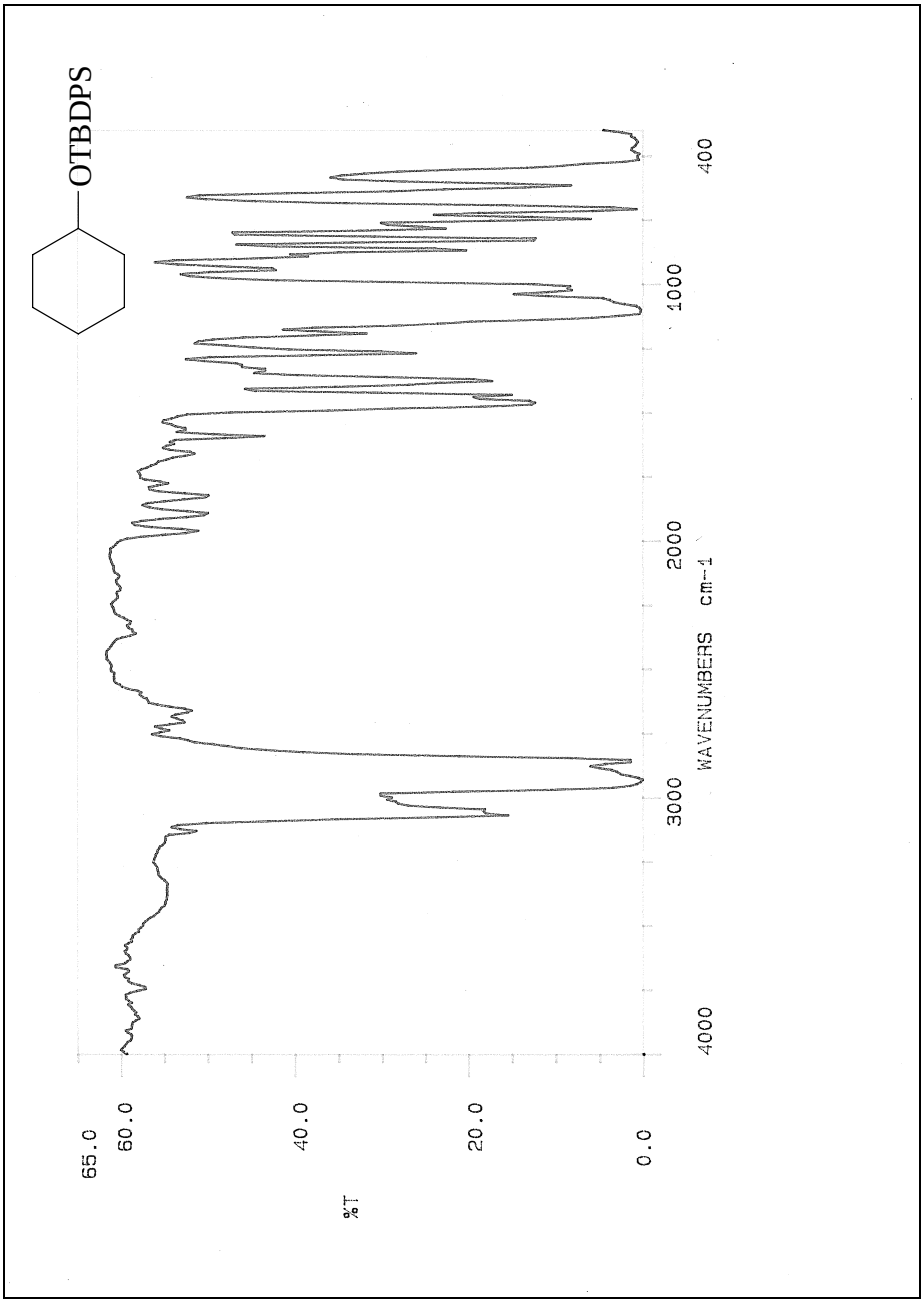
Şekil 5.36: Benziloksi(*tert*-bütil)difenilsilanın IR spektrumu



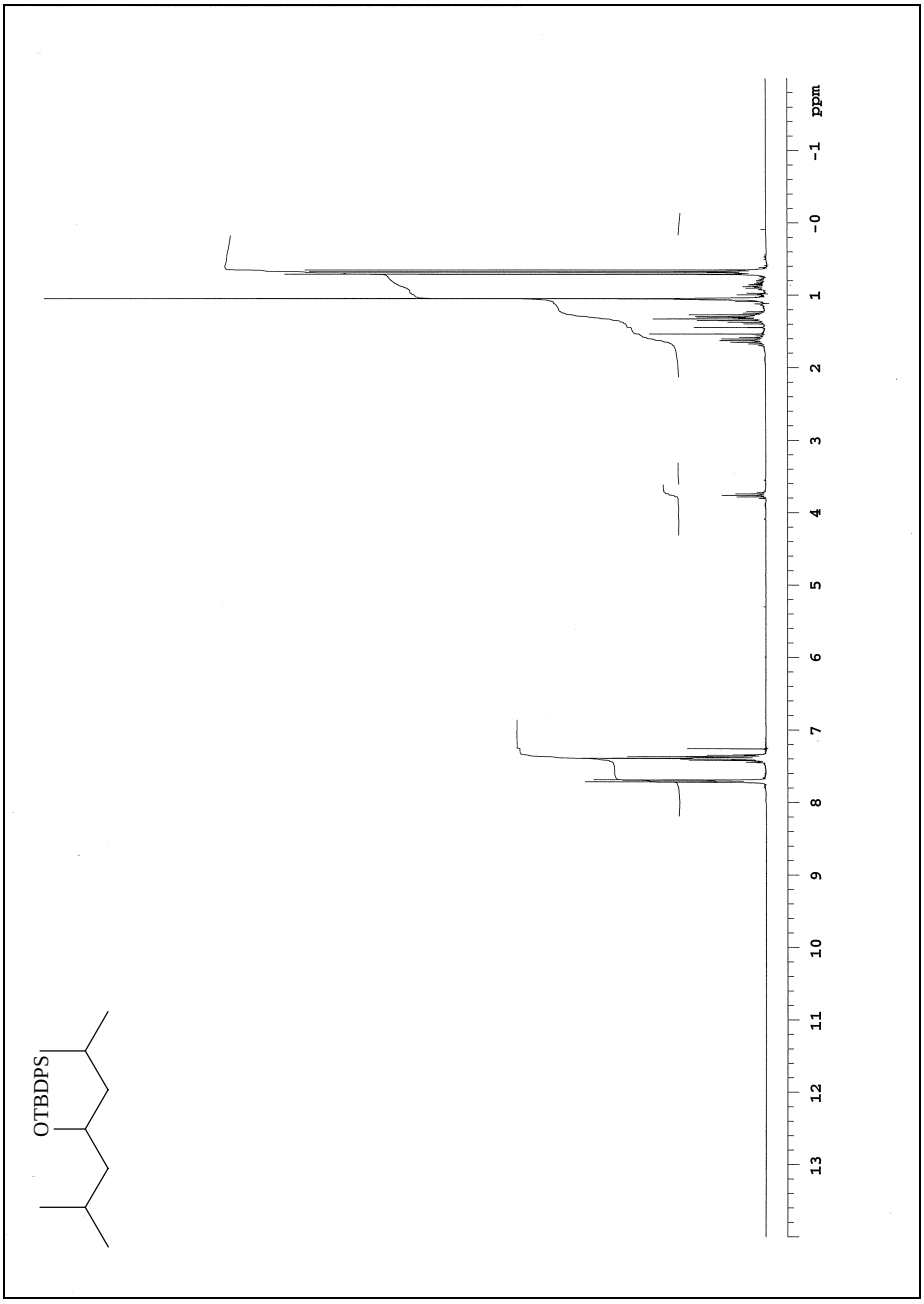
Şekil 5.37: *tert*-bütil(sikloheksiloksi)difenilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



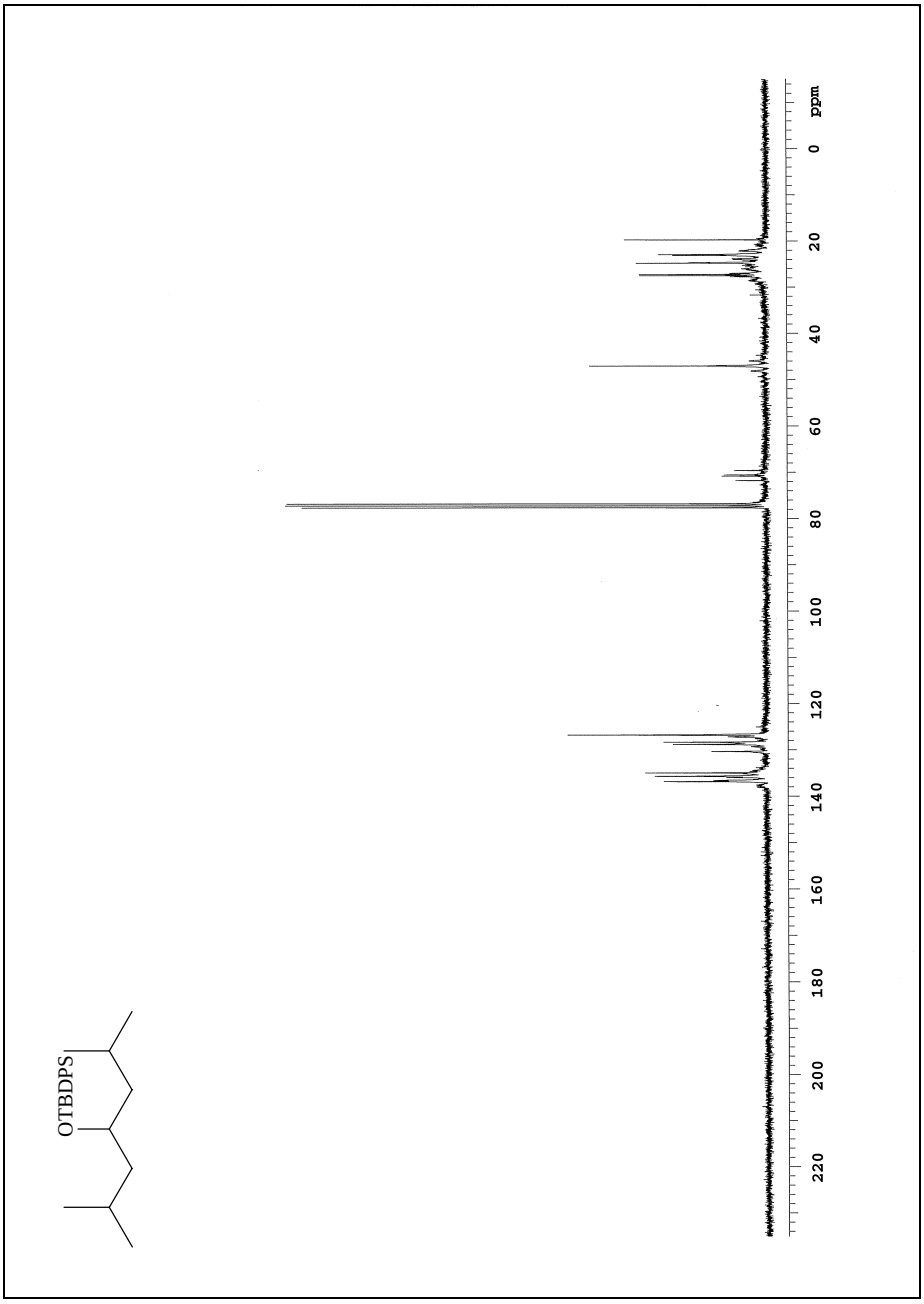
Şekil 5.38: *tert*-bütil(sikloheksiloksi)difenilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



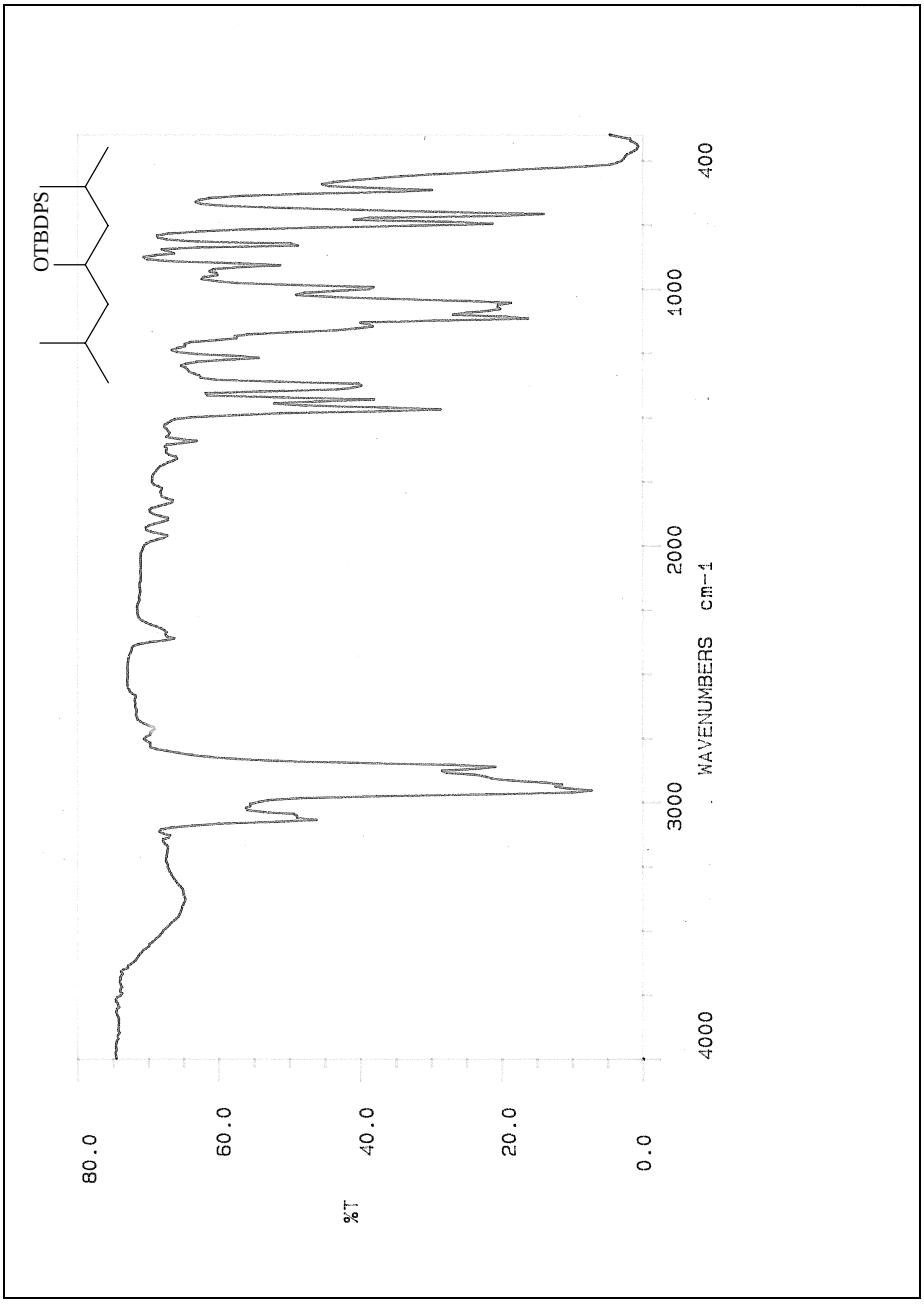
Şekil 5.39: *tert*-bütil(sikloheksiloksi)difenilsilanın IR spektrumu



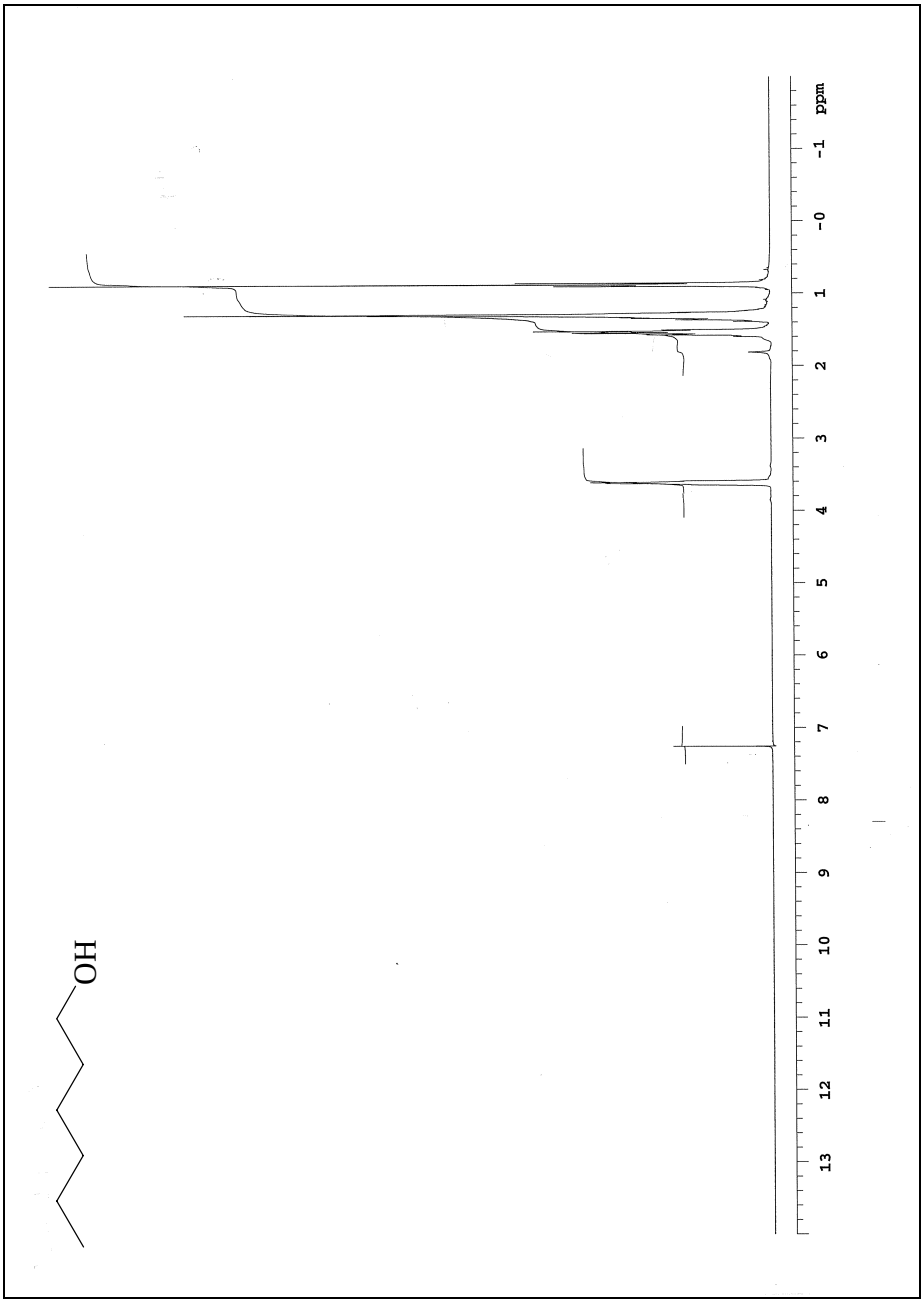
Şekil 5.40: *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)difenilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



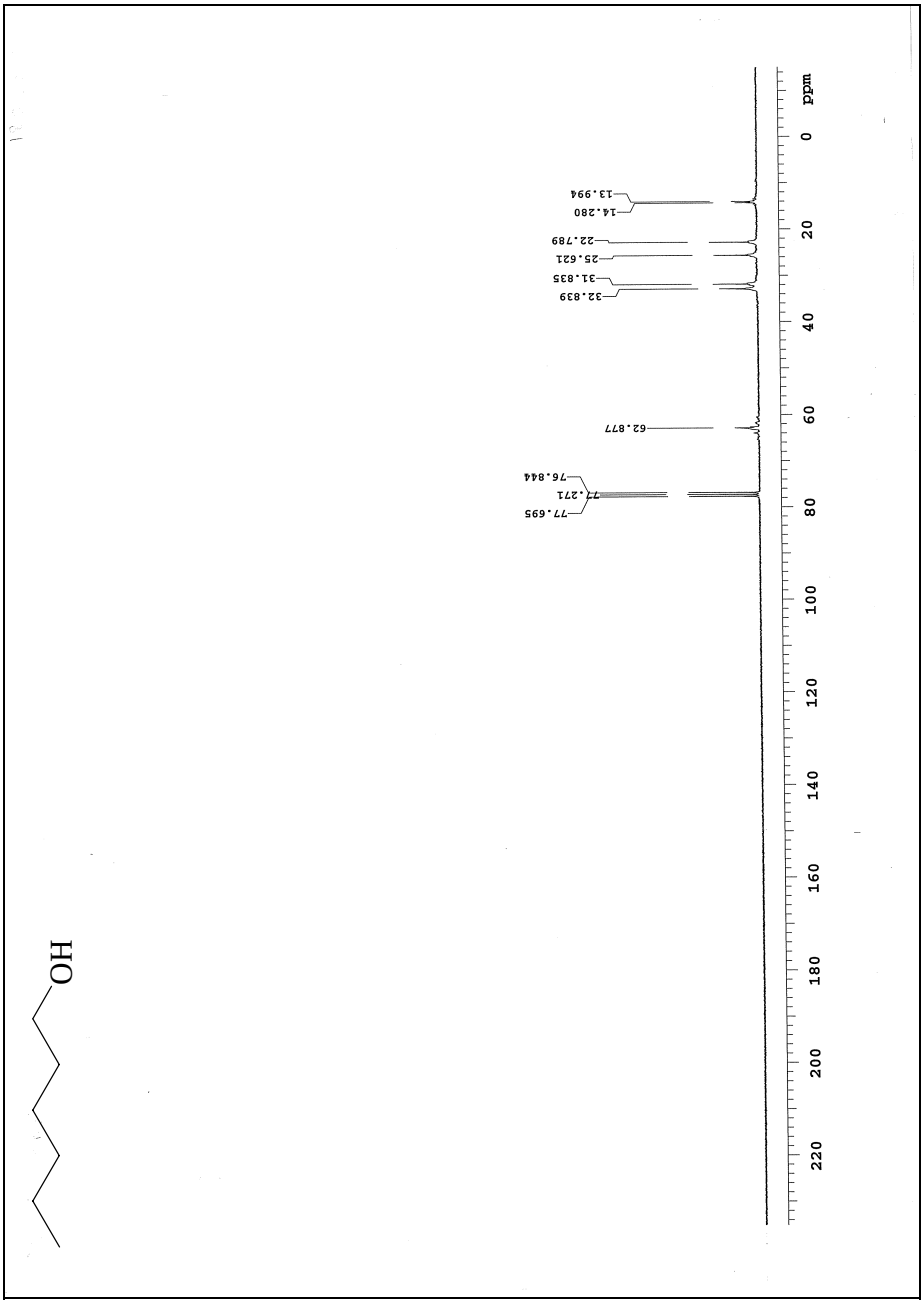
Şekil 5.41 : *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)difenilsilanın ^{13}C NMR spektrumu



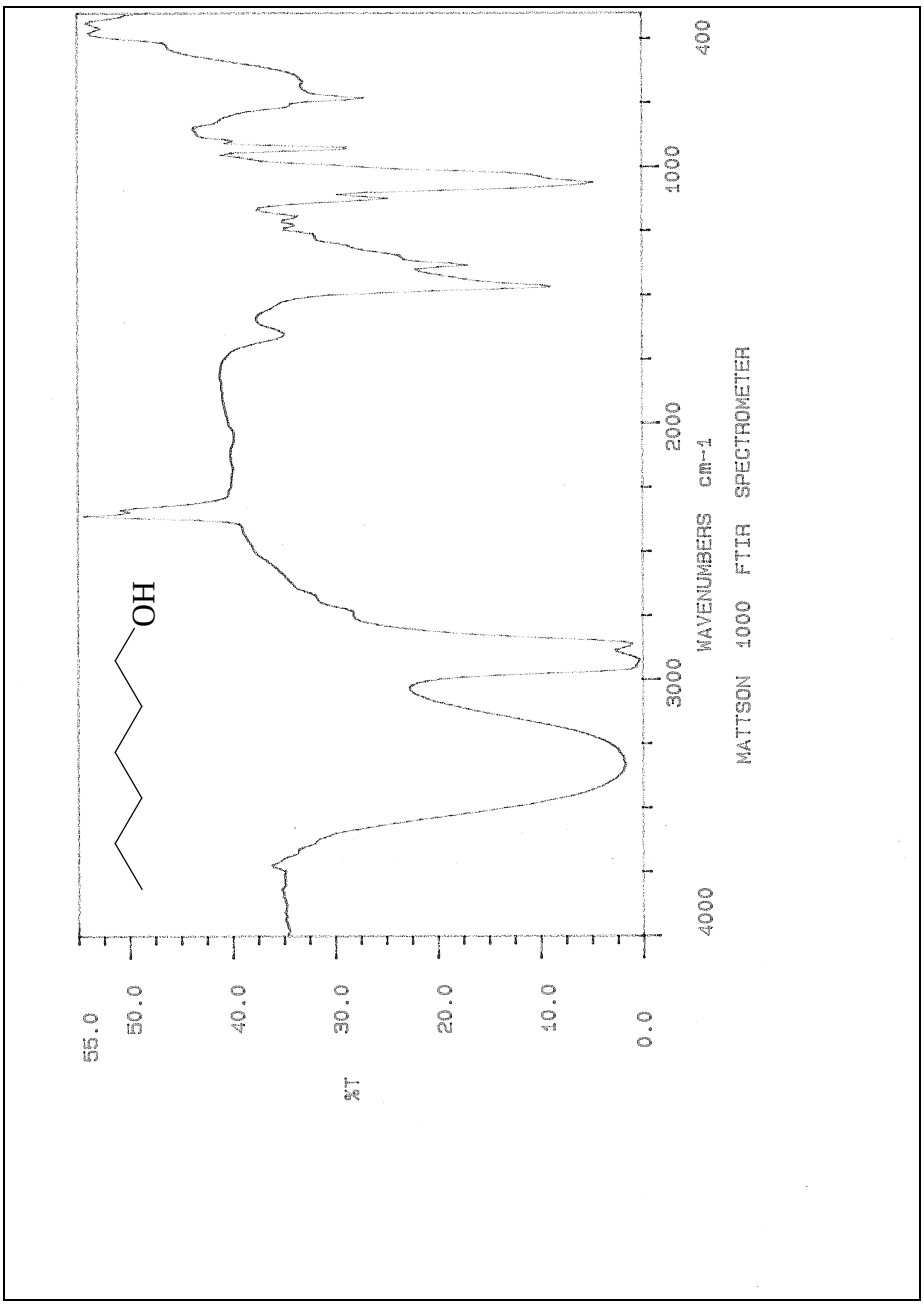
Şekil 5.42: *tert*-bütil(2,6-dimetil-4-heptiloksi)difenilsilanın IR spektrumu



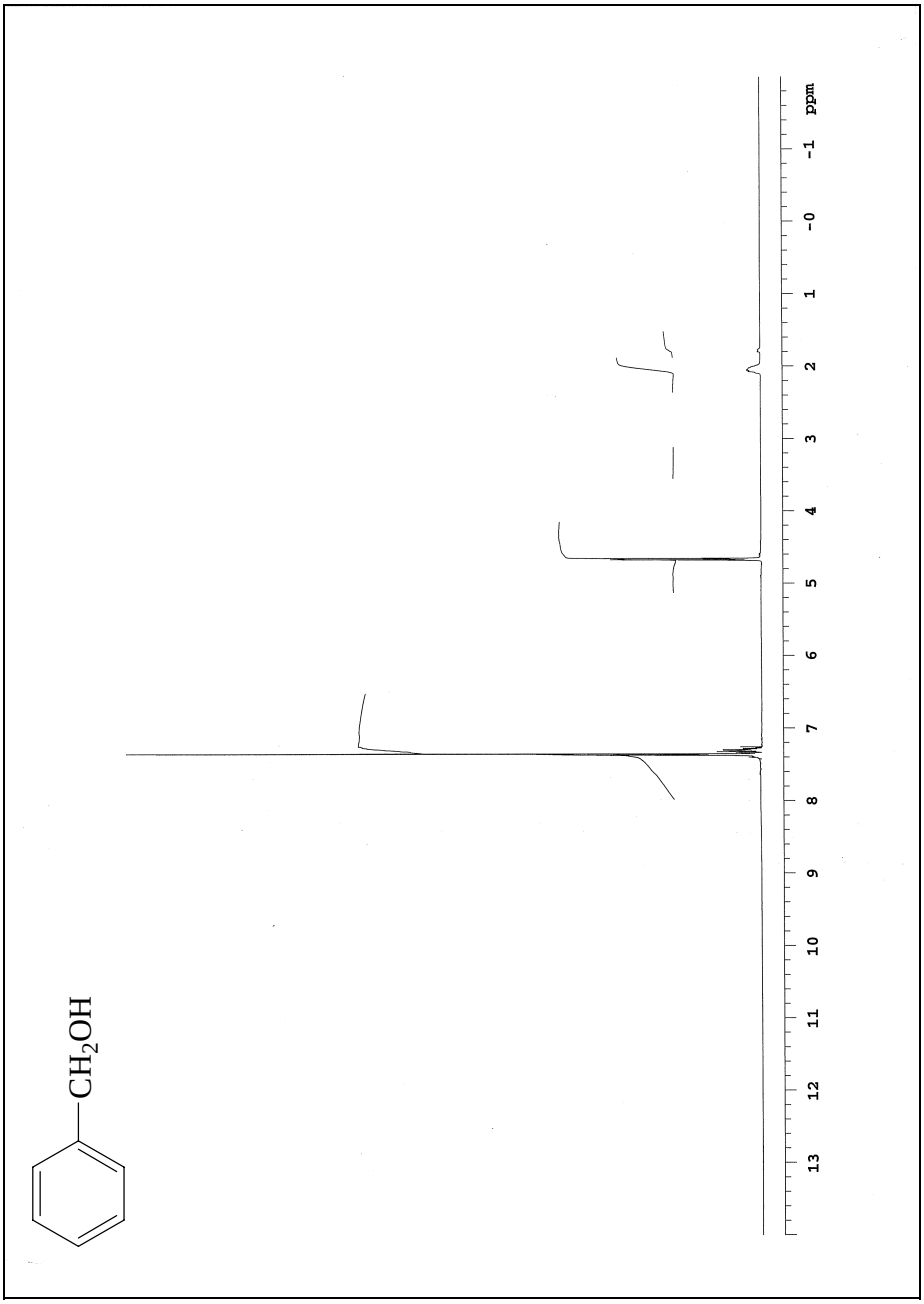
Şekil 5.43: 1-hekzanolün ^{1}H NMR spektrumu



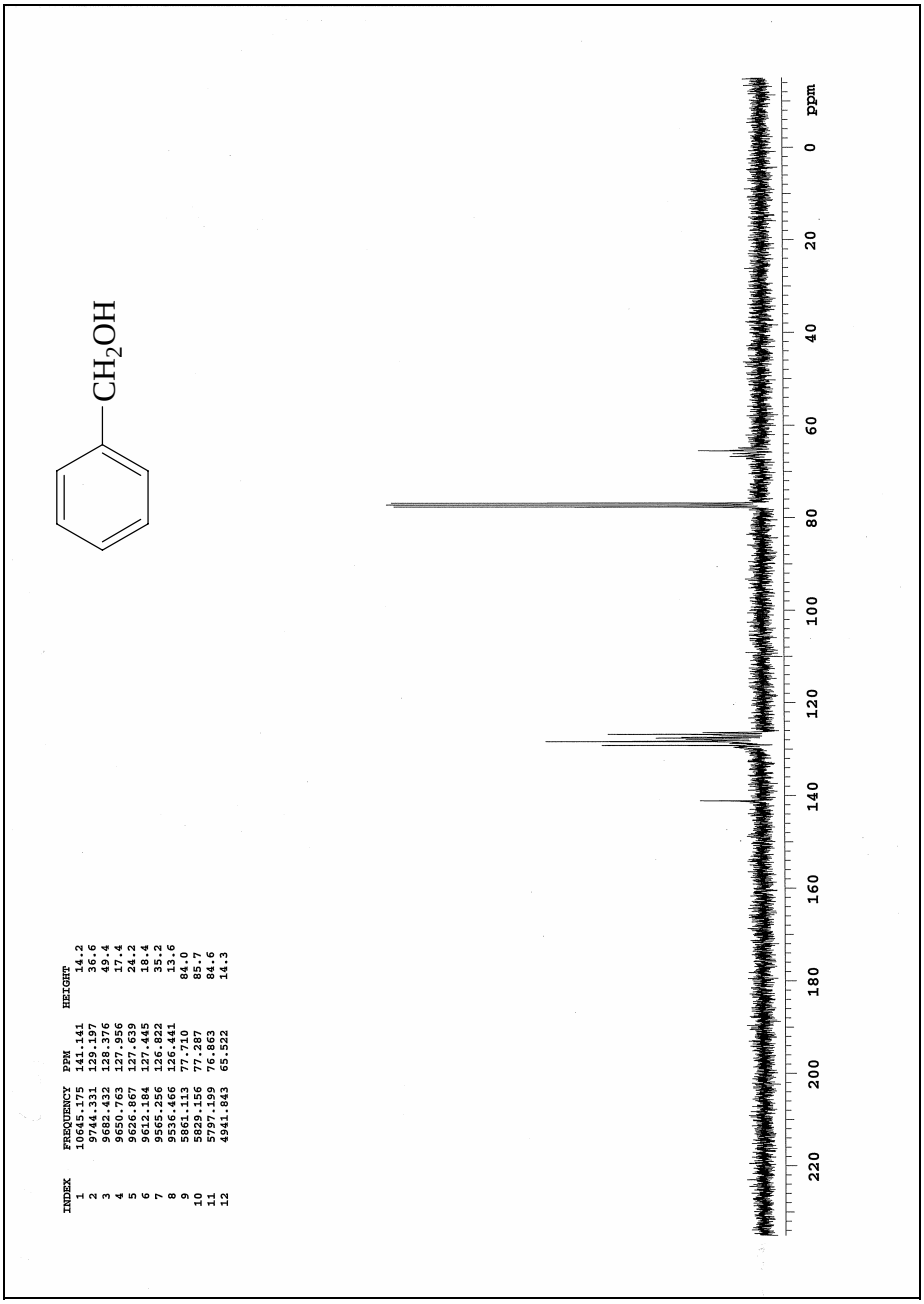
Şekil 5.44: 1-hekzanolün ^{13}C NMR spektrumu



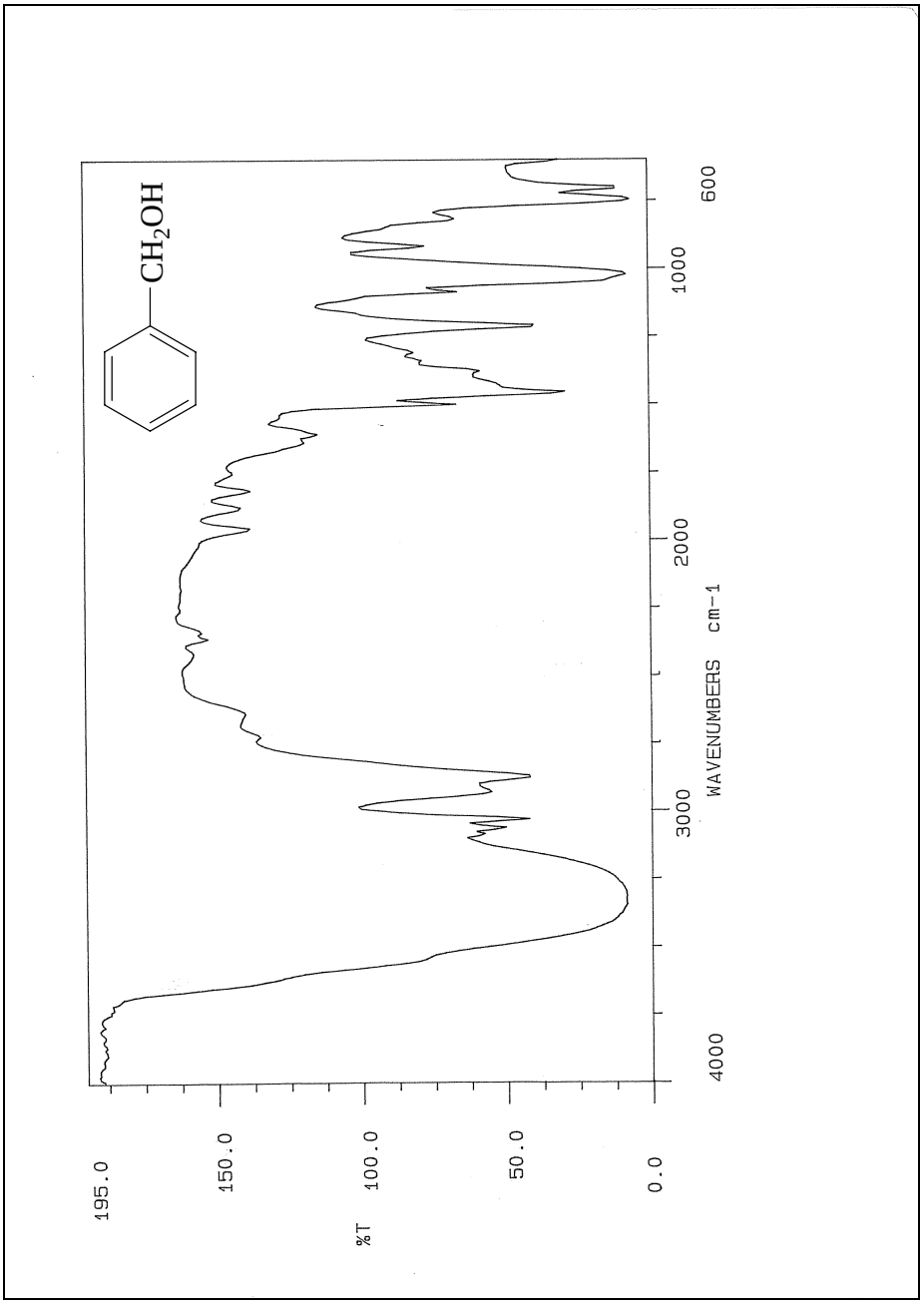
Şekil 5.45: 1-hekzanolün IR spektrumu



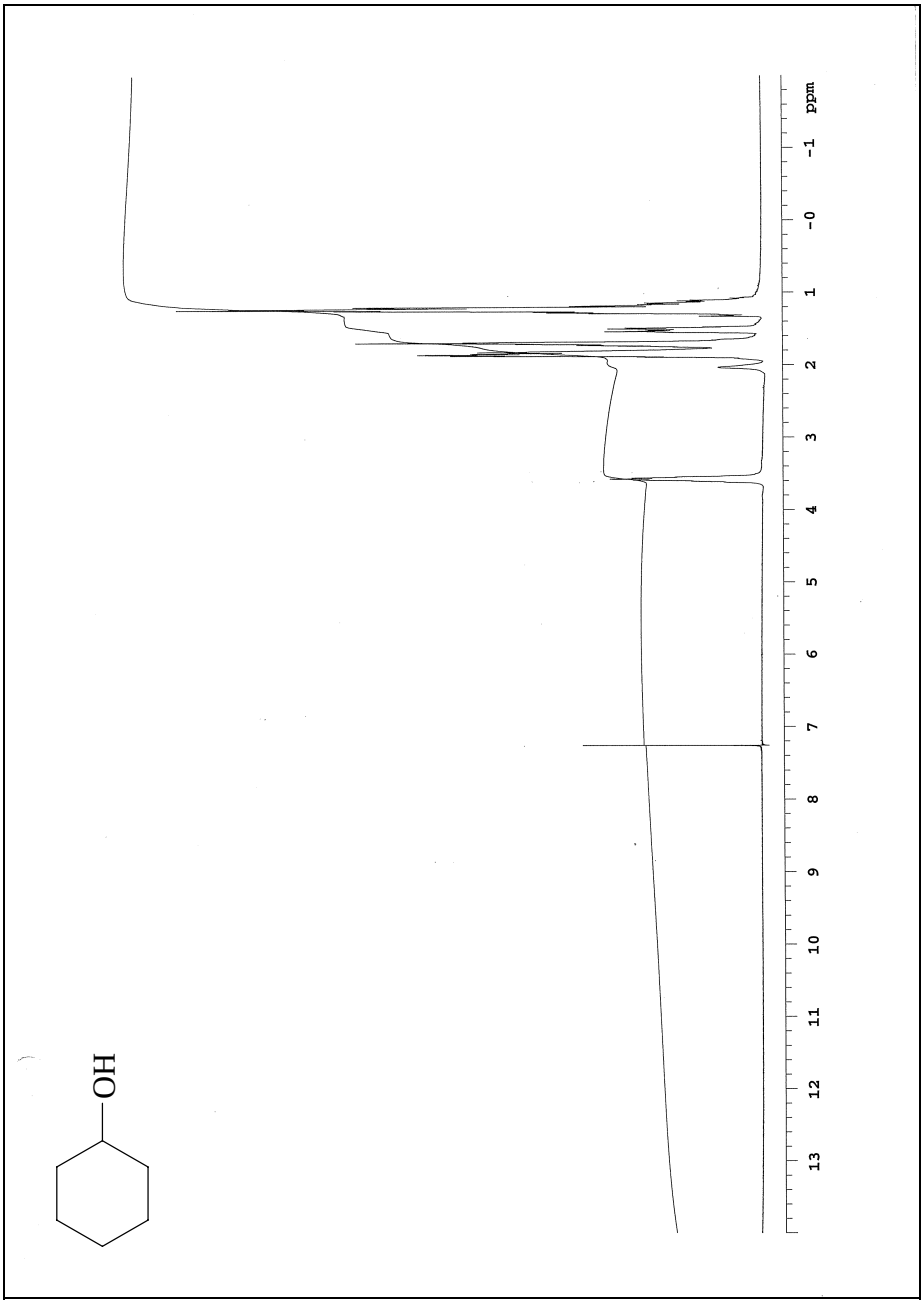
Şekil 5.46: Benzil alkolün ^{1}H NMR spektrumu



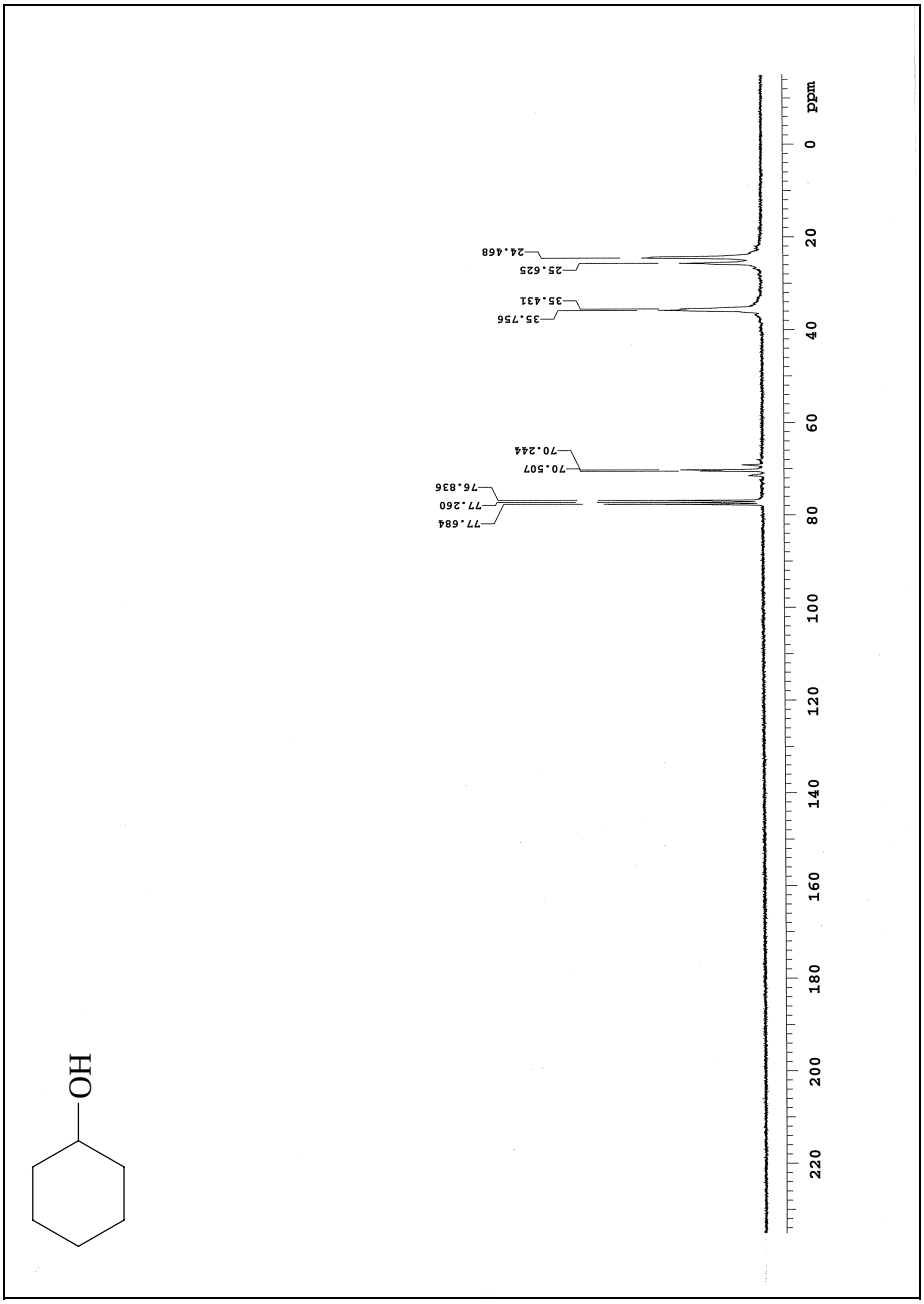
Şekil 5.47: Benzil alkolün ^{13}C NMR spektrumu



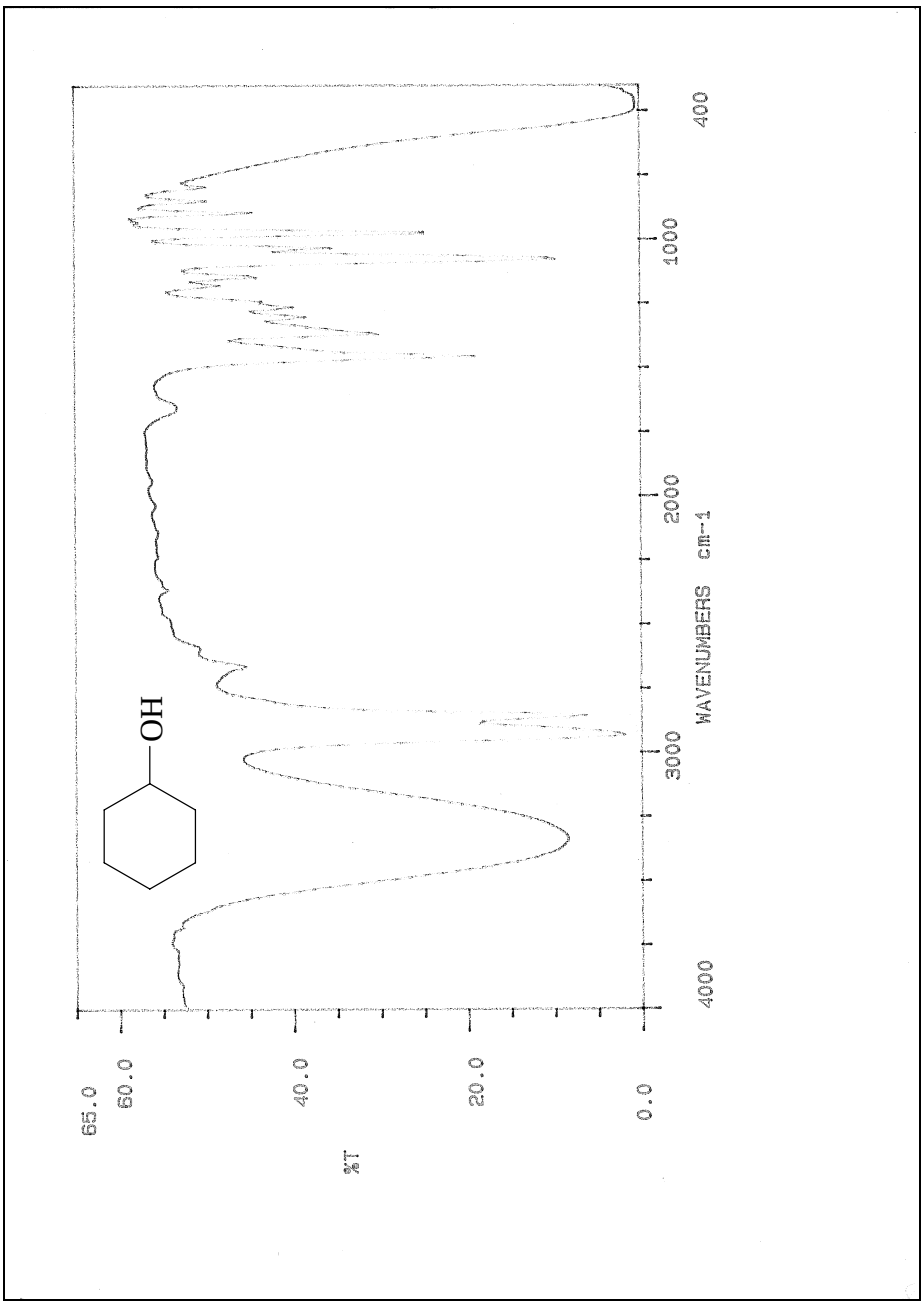
Şekil 5.48: Benzil alkolün IR spektrumu



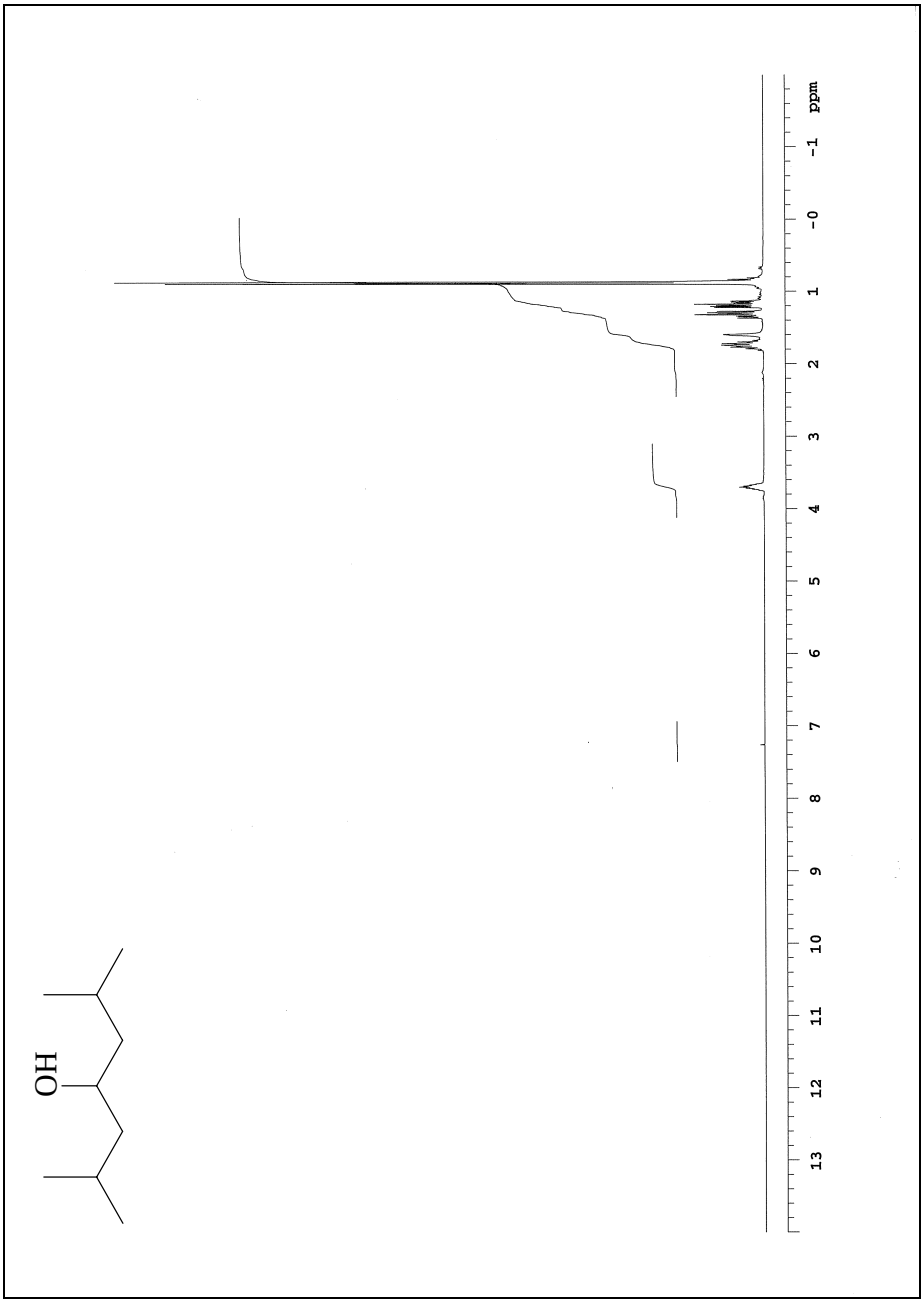
Şekil 5.49: Siklohekzanolün ^{1}H NMR spektrumu



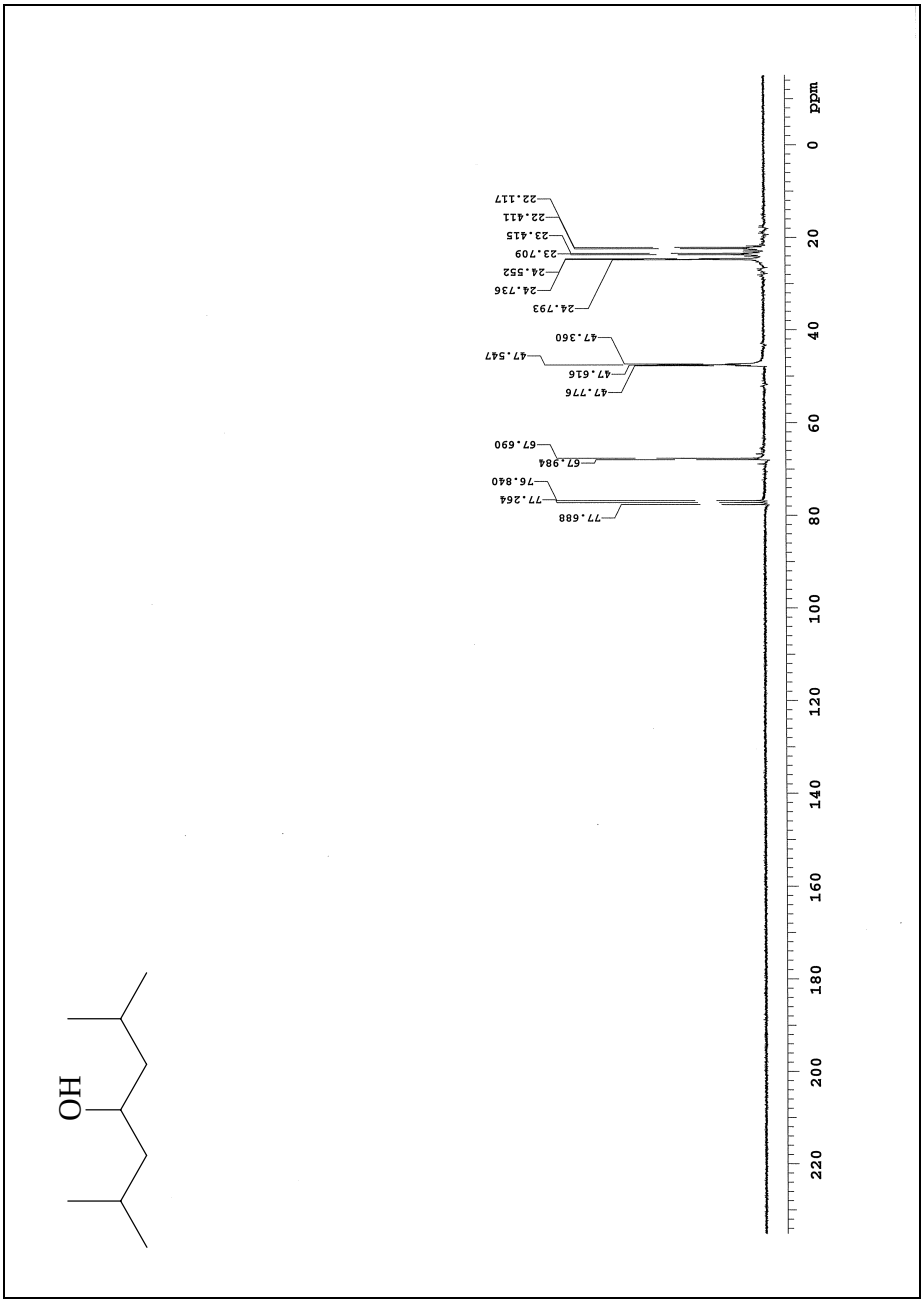
Şekil 5.50: Siklohekzanolün ^{13}C NMR spektrumu



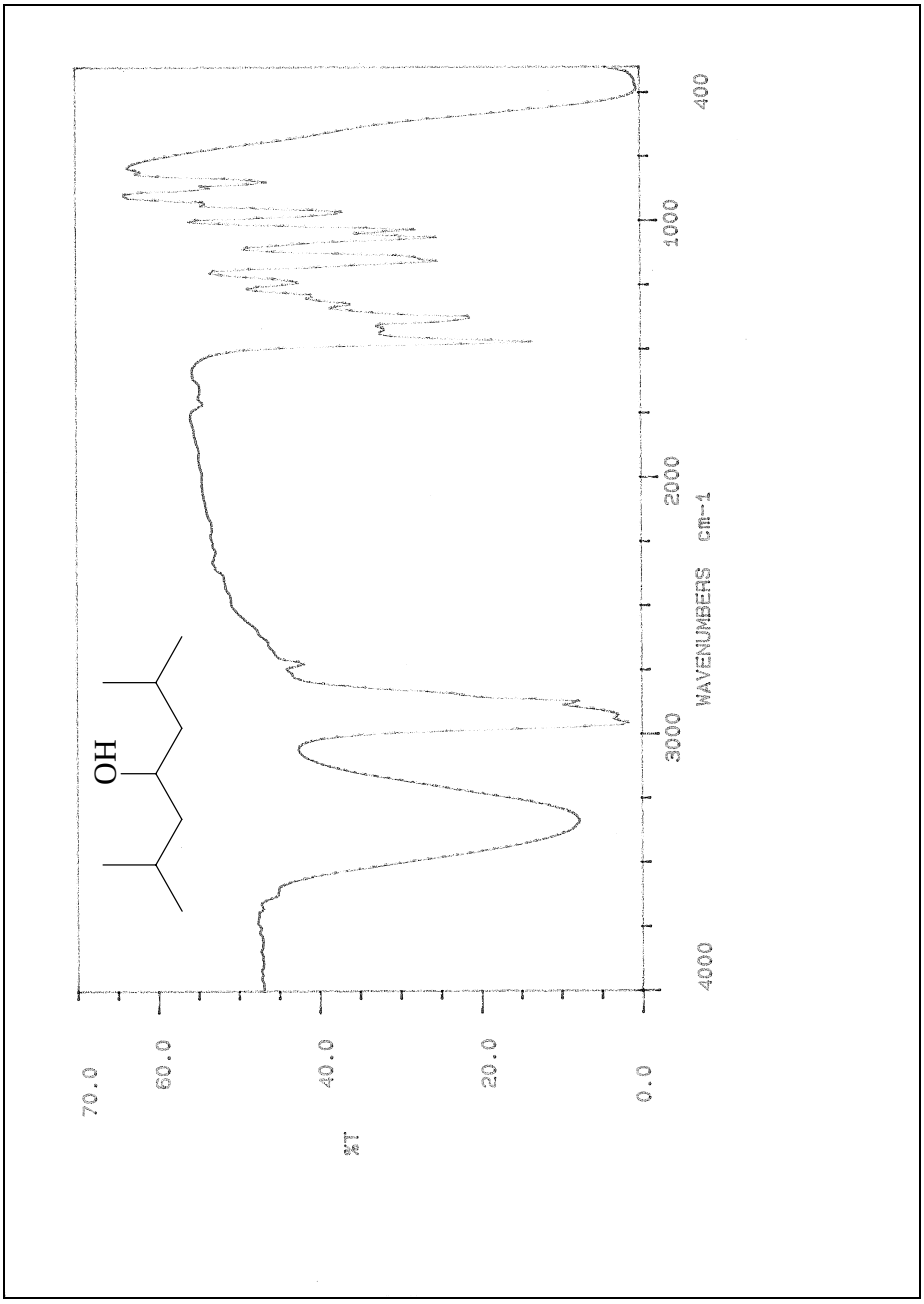
Şekil 5.51 : Siklohekzanolün IR spektrumu



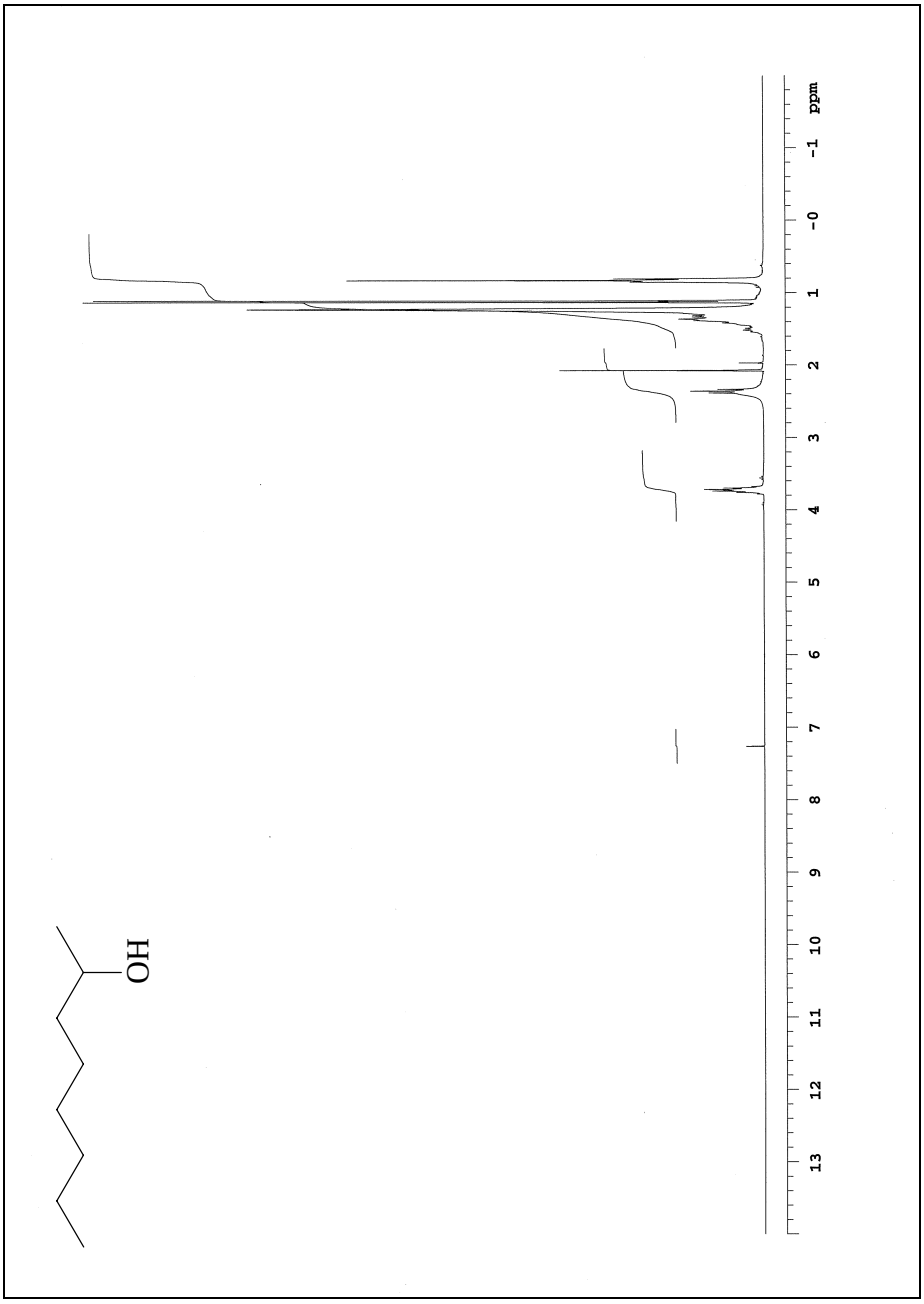
Şekil 5.52: 2,6-dimetil-4-heptanolün ^{1}H NMR spektrumu



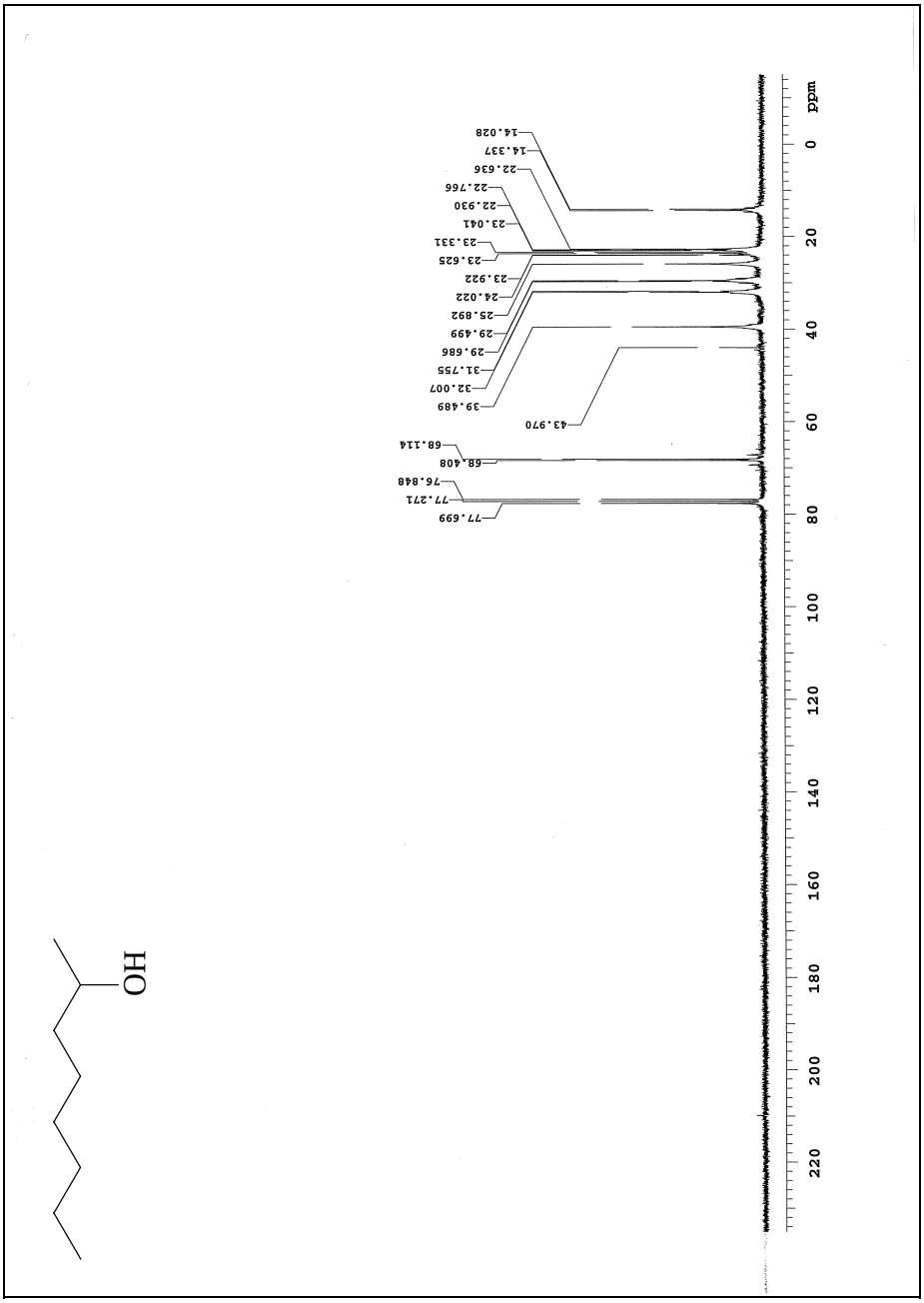
Şekil 5.53: 2,6-dimetil-4-heptanolün ^{13}C NMR spektrumu



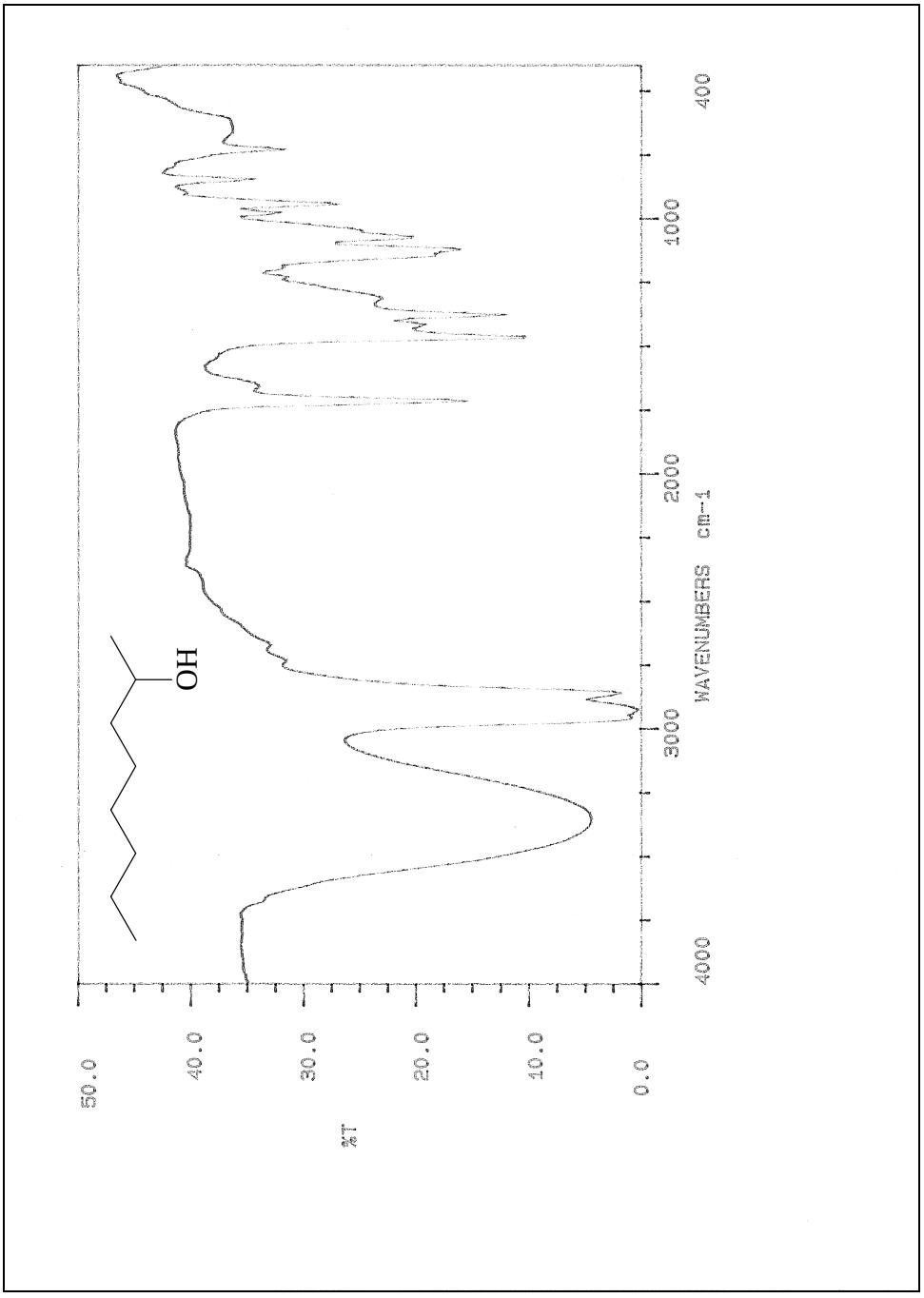
Şekil 5.54: 2,6-dimetil-4-heptanolün IR spektrumu



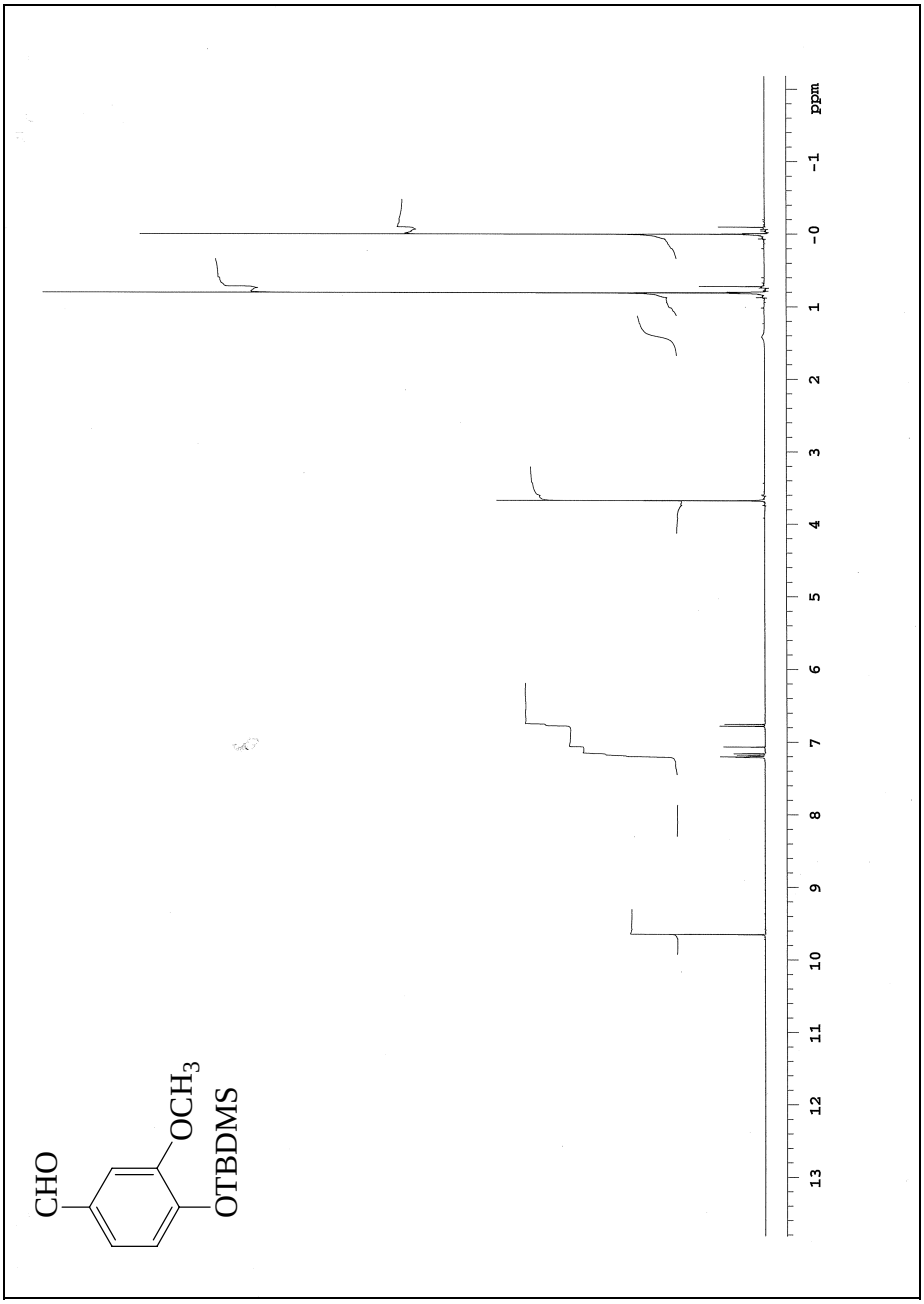
Şekil 5.55: 2-oktanolün ^{1}H NMR spektrumu



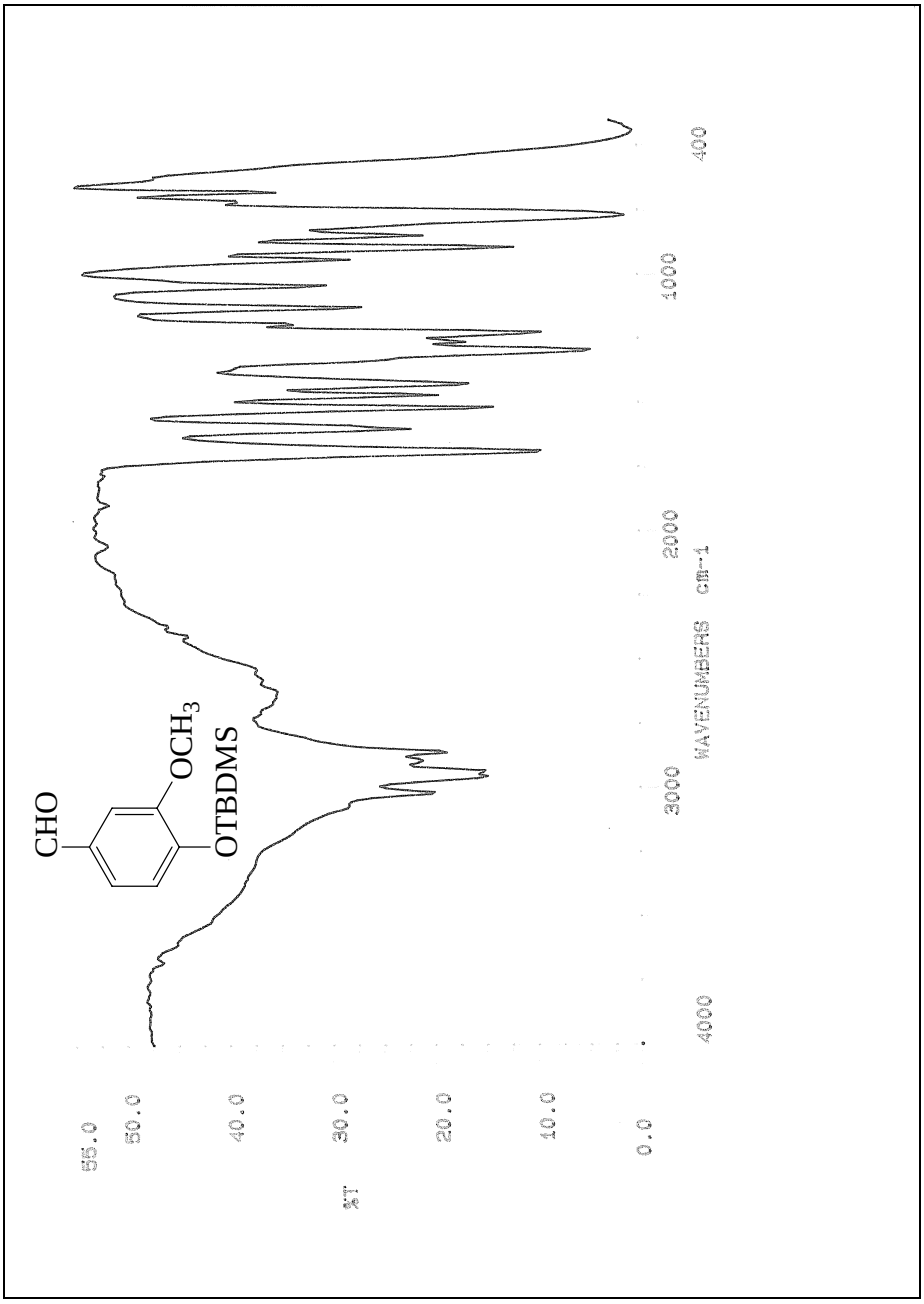
Şekil 5.56: 2-oktanolün ^{13}C NMR spektrumu



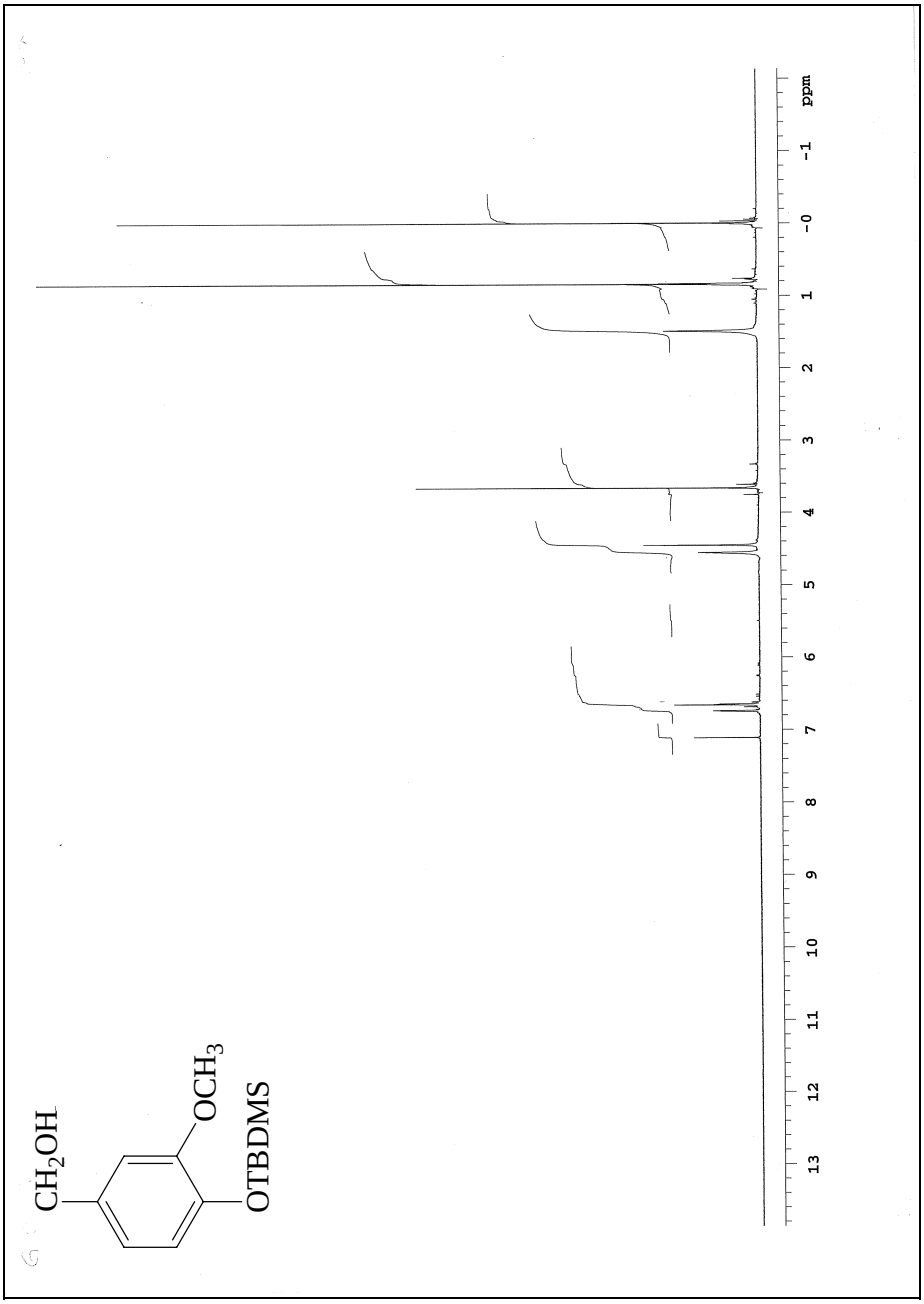
Şekil 5.57: 2-oktanolün IR spektrumu



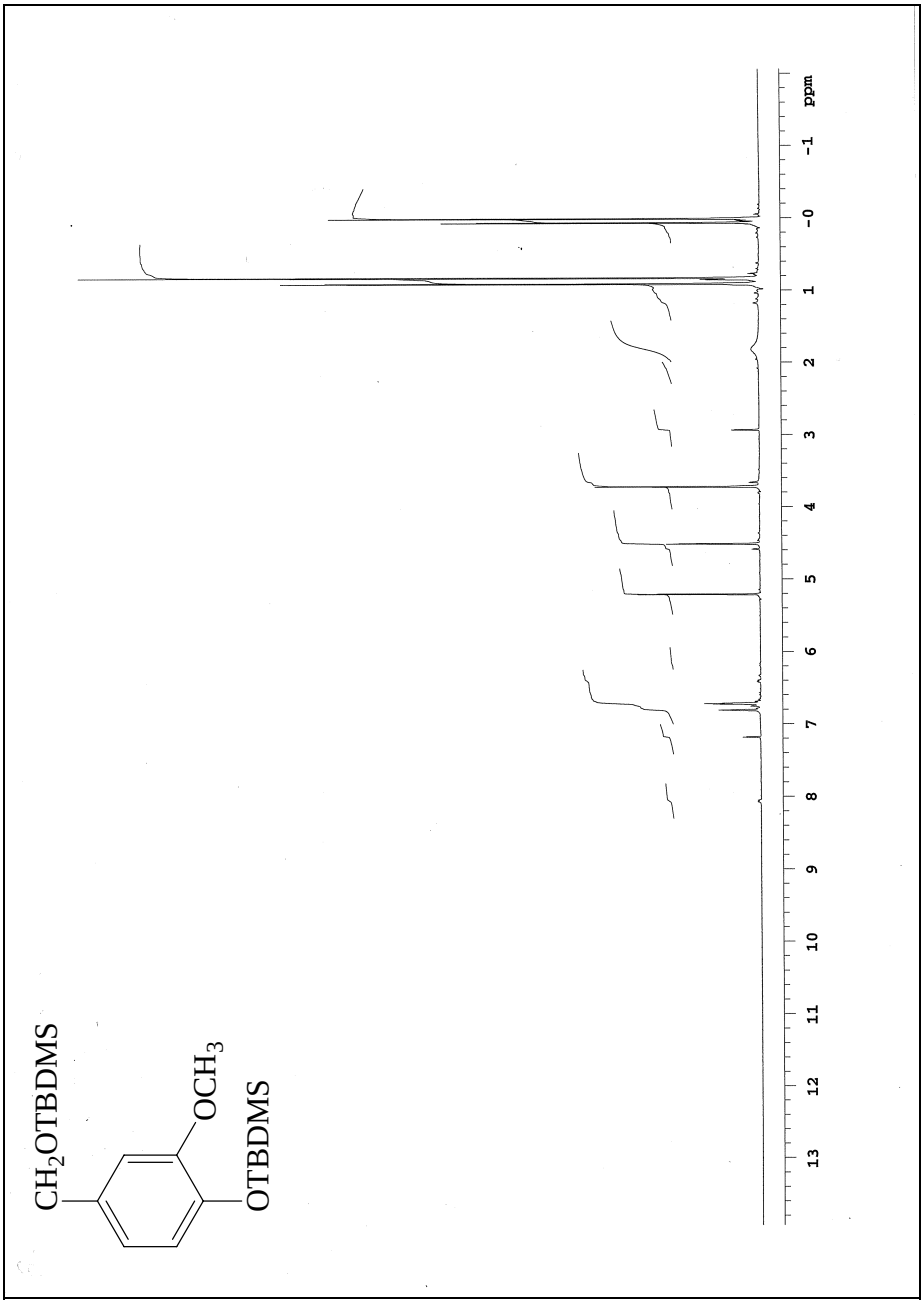
Şekil 5.58: 4-(*tert*-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenzaldehitin ^{1}H NMR spektrumu



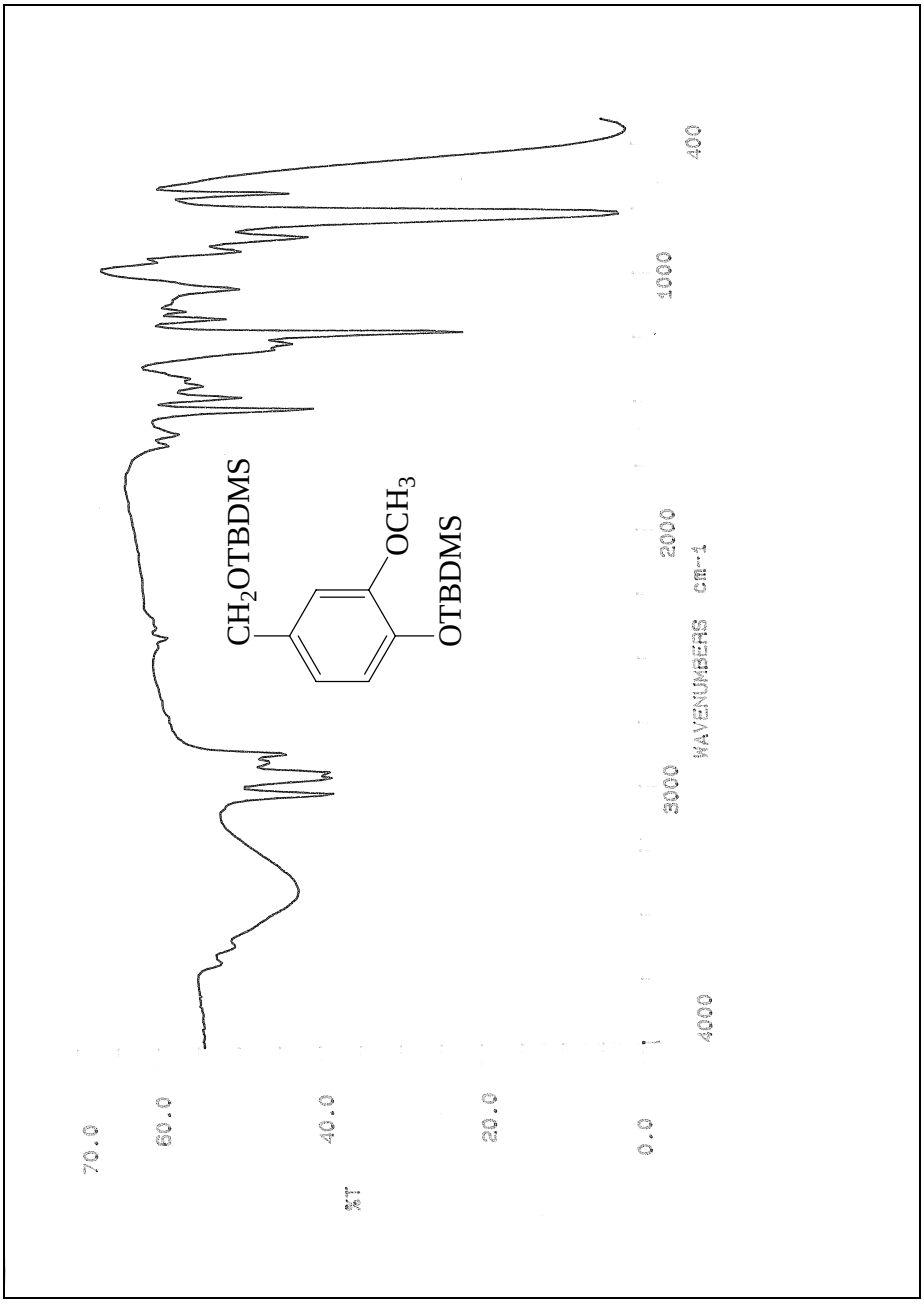
Şekil 5.59: 4-(*tert*-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenzaldehitin IR spektrumu



Şekil 5.60: 4-(*tert*-bütildimetilsiloksi)-3-metoksi benzil alkolün ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.61 : *tert*-bütil(4-(*tert*-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenziloksi)dimetilsilanın ^{1}H NMR spektrumu



Şekil 5.62: *tert*-bütil(4-(*tert*-bütildimetilsililoksi)-3-metoksibenziloksi)dimetilsilanın IR spektrumu

KAYNAKLAR

Balduzzi S., Brook M.A., **1999**, "Alkoxyallysilanes: Functional Protecting Groups", Tetrahedron, 56, 1617-1622.

Beynek H., **1997**, "Studies On The Synthesis Of Alkenes And Polysiphenol", UMIST

Chari M. A., Shobha D., Mukkanti K., **2006**, "Silica gel/$FeCl_3$: An efficient and recyclable heterogenous catalyst for one step synthesis of 4(3H)-quinazolinones under solvent free conditions", Catalysis Communications, 7, 787–790.

Chibiryaev A.M., Kimpe N.D., Tkachev A.V., **2000**, "Michael addition of ethyl acetoacetate to α,β-unsaturated oximes in the presence of $FeCl_3$: a novel synthetic route to substituted nicotinic acid derivatives" Tetrahedron Lett., 41, 8011-8013.

Clark J. H., **1980**, "Fluoride Ion As A Base In Organic Synthesis" Chemical Reviews, 80, 429-452.

Clark J. H., **1994**, "Catalysis of Organic Reactions by Supported Inorganic Reagents",VCH.

Crouch R.D., **2004**, "Selective Monodeprotection of bis-silyl Ethers" Tetrahedron, 60, 5833-5871.

Corey, E. J., Cho, H.; Rücker C., Hua, D. H., **1981**, "Studies with trialkylsilyltriflates: new syntheses and applications." Tetrahedron Lett., *22*, 3455–3458.

Corey E. J., Venkateswarlu A., **1972**, "Protection of hydroxyl groups as *tert*-butyldimethylsilyl derivatives." J. Am. Chem. Soc., 94, 6190-6191.

Das B., Reddy K.R., Thirupathi P., **2006**, "A simple, efficient and highly selective deprotection of t-butyldimethylsilyl (TBDMS) ethers using silica supported sodium hydrogen sulfate as a heterogeneous catalyst" Tetrahedron Lett., 47, 5855-5857.

Davies, J.S.; Higginbotham, L.C. L.; Tremeer, E. J. ; Brown, C.; Treadgold, **1992**, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 3043

Gillard, J.W.; Fortin, R.; Morton, H. E.; Yoakim, C.; Quesnell, C. A.; Daignault, S.; Guindon, Y., **1988**, J. Org. Chem., 53, 2602.

Greene, T. W.; Wuts, P. G. M.; **1991**, "Protective Groups In Organic Synthesis", second edition, John Wiley & Sons, New York.

Hergott, H. H.; Simchen G., **1980**, Liebigs Ann. Chem.

Jempty T. C:, Gogins K. A: Z., Mazur Y., Miller L. L:, **1981**, "$FeCl_3/SiO_2$ Reacts as Oxidant or Lewis Acid with Phenol Ethers", J.Org. Chem., 46, 4545-4551

Karimi B., Zamani A., Zareyee D., **2004**, "N-Iodosuccinimide (NIS) as a mild and highly chemoselective catalyst for deprotection of tert-butyldimethylsilyl ethers" Tetrahedron Lett., 45, 9139-9141.

Keinan, E., Mazur, Y.; **1978**, "Reactions in Dry Media. Ferric Chloride Adsorbed on Silica Gel. A Multipurpose, Easily Controllable Reagent", J. Org. Chem, 43, 1020.

Kishore G.D., Baskaran S., **2005**, "A Facile, Catalytic, and Environmentally Benign Method for Selective Deprotection of *tert*-Butyldimethylsilyl Ether Mediated by Phosphomolybdic Acid Supported on Silica Gel" J.Org. Chem., 70, 4520-4523

Markgraf, J.H., Choi, B.Y., **1998**, "An Aldehyde Derivative" J. Chem. Ed., 75, 2, 222.

McKillop, A.; Young, D. W., **1979**," Organıc-Synthesis Using Supported Reagents", Synthesis, 401, 481

Miller, L. L.; Stewart, R. F.; Gillespie, J. P.; Ramachandran, V.; So, Y. H.; Stermitz, F. R., **1978**, "Synthesis of Morphinandienones, a Dihydrophenanthrone, and Pummerer's Ketones by Anodic Coupling", J. Org. Chem., 43, 1580

Myers, A. G.; Goldberg, S. D., **2000**, "Protective Groups – Silicon-Based Protection of the Hydroxyl Group" Angew. Chem., 15, 2732.

Nelson T. D.,Crouch R.D., **1996**, "Selective deprotection of silyl ethers.", Synthesis, 1031-1069.

Pierce, A., E., **1968**, "Silylation of Organic Compounds", Pierce Chemical Co., Rockford III

Sauer R. O., **1944**, "Derivatives of the Methylchlorosilanes. I. Trimethylsilanol and its Simple Ethers", J. Am. Chem. Soc., 66, 1707

Suzuki T., Watahiki T., Oriyama T., **2000**, "A novel and efficient method for the silylation of alcohols with methallylsilanes catalyzed by $Sc(OTf)_3$" Tetrahedron Lett., 41, 8903-8906.

Van Look G., Simchen G., Heberle J., **1995**, "Silylating Agents", Fluka Chemie AG.

Watahiki T., Matsuzaki M., Oriyama T., **2003**, "A novel and simple method for the silylation of alcohols in DMSO–hexane without a catalyst" Green Chemistry, 5, 82-84.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma boyunca bilgilerini ve manevi desteğini esirgemeyen T.Ü. Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü Organik Anabilim Dalı Öğretim Üyesi sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Hayrettin BEYNEK'e teşekkür etmekten mutluluk duyarım.

Her konuda her zaman yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürler.

ÖZGEÇMİŞ

1983 Edirne doğumluyum. İlköğrenim ve lise öğrenimimi Edirne'de tamamladım. 2000 yılında Hacettepe Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya (İng.) bölümünü kazandım. 2005 yılında mezun oldum, aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünün Organik Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına kabul edildim ve halen devam etmekteyim.