

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AROMATİK ASETAT GRUPLARININ ÇİNKO
ASETAT İLE SEÇİCİ DEASETİLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emel BİLGİÇ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mehmet NEBİOĞLU

Şubat 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**AROMATİK ASETAT GRUPLARININ ÇİNKO
ASETAT İLE SEÇİCİ DEASETİLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Emel BİLGİÇ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 21 / 01 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.



**Yrd. Doç. Dr.
Şenol BEŞOLUK
Jüri Başkanı**



**Yrd. Doç. Dr.
Mehmet NEBİOĞLU
Üye**



**Yrd. Doç. Dr.
Arif BARAN
Üye**

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu (BAP)
tarafından 2008-50-01-35 no'lu yüksek lisans projesi kapsamında desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmanın deneysel kısmı Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Organik Araştırma Laboratuvarı ve HPLC ve GC Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmayı büyük bir titizlikle yöneten, bu tezin hazırlanması ve yazılmasında bilgi ve tecrübesini eksik etmeyen hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mehmet NEBİOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana destek olan Sayın Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU, Doç. Dr. Mustafa ARSLAN, Yrd. Doç. Dr. Arif BARAN, Yrd. Doç. Dr. Mustafa ZENGİN, Araştırma görevlisi Fatih SÖNMEZ, Araştırma görevlisi Hülya DEMİRHAN, ve Araştırma görevlisi Hayriye GENÇ'e teşekkür ederim.

Başta bölüm başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN olmak üzere, tüm Kimya Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Ayrıca, beni her zaman büyük bir sabır ve fedakarlık ile destekleyen canım aileme, fikir ve tavsiyeleri ile bana destek olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülseren İLDEŞ'e sonsuz teşekkür ederim.

Emel BİLGİÇ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİ	2
2.1. Koruyucu Gruplar	2
2.1.1. Alkol koruyucu gruplar	2
2.1.2. Karbonil koruyucu gruplar	4
2.1.3. Amin koruyucu gruplar	4
2.1.4. Karboksilik asit koruyucu gruplar	5
2.2. Asetilleme	5
2.3. Ester Hidrolizi	6
2.3.1. Asidik Hidrolizi	6
2.3.2. Bazik Hidroliz (Sabunlaşma)	7
2.4. Korumanın Kaldırılması (Deasetilleme)	8
2.5. Çinko Asetat	9

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT	11
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	11
3.2. Deneysel Yöntemler	12
3.2.1. Yöntem A: 4-(2-asetoksietil)fenil asetat sentezi	12
3.2.2. Yöntem B: Çinko asetat ile deasetilleme	12
3.2.3. GC ile reaksiyon takibi	13

BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR	14
4.1. 4-(2-Hidroksietil)fenolün Asetillenmesi	14
4.2. 2-Naftolün Asetillenmesi	14
4.3. Fenolün Asetillenmesi	15
4.4. 4-Nitrofenolün Asetillenmesi	15
4.5. 2-Pentanolün Asetillenmesi	15
4.6. 1-(4-Hidroksifenil)etanonun Asetillenmesi	16
4.7. 2-Feniletanolün Asetillenmesi	16
4.8. 3-Fenilpropan-1-olün Asetillenmesi	16
4.9. 4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın Deasetillenmesi	17
4.10. 2-Naftil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın Deasetillenmesi	18
4.11. 4-Nitrofenil asetat ve 2-Feniletil asetatın Deasetillenmesi	19
4.12. Fenil asetat ve 2-Feniletil asetatın Deasetillenmesi	20
4.13. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 3-Fenilpropil asetatın Deasetillenmesi	22
4.14. 2-Naftil asetat ve 2-Feniletil asetatın Deasetillenmesi	23
4.15. 4-Nitro fenil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın Deasetillenmesi	24
4.16. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-Feniletil asetatın Deasetillenmesi	25
4.17. Fenil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın Deasetillenmesi	26
4.18. 2-Naftil asetat ve 2-Pentil asetatın Deasetillenmesi	27

4.19. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-Pentil asetatın Deasetillenmesi	28
4.20. 4-Nitrofenil asetat ve 2-Pentil asetatın Deasetillenmesi	29
4.21. Fenil asetat ve 2-Pentil asetatın Deasetillenmesi	30
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR	31
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	35
KAYNAKLAR	38
EKLER	42
ÖZGEÇMİŞ	52

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Aromatik
°C	: Santigrat derece
CF ₃ COOH	: Trifloroasetik Asit
d	: Dublet (ikili)
Ek	: Ekivalant
EtOH	: Etanol
g	: Gram
GC	: Gaz Kromatografisi
H ₂ SO ₄	: Sülfirik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
I ₂	: İyodür
m	: Multiplet (çoklu)
MeOH	: Metanol
mg	: Miligram
MHz	: Megahertz
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
R	: Alifatik
s	: Singlet (tekli)
sn	: Saniye
δ	: Kimyasal kayma

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Asetal koruyucu gruplar	3
Şekil 2.2.	Hidroksil gruplarının asetallenerek korunması	3
Şekil 2.3.	Eter kullanımı	4
Şekil 2.4.	Önemli silil eter koruyucu gruplar	4
Şekil 2.5.	Alkollerin NaOH varlığında asetillenmesi	6
Şekil 2.6.	Esterleşme	6
Şekil 2.7.	Asidik hidroliz	7
Şekil 2.8.	Bazik hidroliz	7
Şekil A.1	4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	42
Şekil A.2.	2-Naftil asetatın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	43
Şekil A.3.	Fenil asetatın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	44
Şekil A.4.	4-Nitrofenil asetatın ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	45
Şekil A.5.	2-Pentil asetatın ¹ H NMRspektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	46
Şekil A.6.	1-(4-Asetoksifenil)etanonun ¹ H NMRspektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	47
Şekil A.7.	2-Feniletil asetatın ¹ H NMRspektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	48
Şekil A.8.	3-Fenilpropil asetatın ¹ H NMRspektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	49
Şekil A.9.	4-(Asetoksietil)fenole ait ¹ H NMRspektrumu (CDCl ₃ , 300 MHz)	50

Şekil 4.1.	4-(2-Asetoksietil) fenil asetatın seçici deasetillenmesi	18
Şekil 4.2.	2-Naftil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	19
Şekil 4.3.	4-Nitro fenil asetat ve 2-Feniletil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	20
Şekil 4.4.	Fenil asetat ve 2-Feniletil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	21
Şekil 4.5.	1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 3-Fenilpropil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	22
Şekil 4.6.	2-Naftil asetat ve 2-Feniletil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	23
Şekil 4.7.	4-Nitrofenil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	24
Şekil 4.8.	1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-Feniletil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	25
Şekil 4.9.	Fenil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	26
Şekil 4.10.	2-Naftil asetat ve 2-Pentil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	27
Şekil 4.11.	1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-Pentil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	28
Şekil 4.12.	4-Nitrofenol ve 2-Pentil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	29
Şekil 4.13.	Fenil asetat ve 2-Pentil asetatın yarıştırmalı Deasetillenmesi	30
Şekil 4.14.	4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın seçici deasetillenme reaksiyon mekanizması	36

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1.	4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın deasetillenmesi sonucu elde edilen verim	17
Tablo 4.2.	2-Naftil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın deasetillenmesi sonucu elde edilen verim	19
Tablo 4.3.	4-Nitrofenil asetat ve 2-Feniletıl asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	20
Tablo 4.4.	Fenil asetat ve 2-Feniletıl asetatın deasetillemesinde elde edilen verim	21
Tablo 4.5.	1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 3-Fenilpropil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	22
Tablo 4.6.	2-Naftil asetat ve 2-Feniletıl asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	23
Tablo 4.7.	4-Nitrofenil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim.....	24
Tablo 4.8.	1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-Feniletıl asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	25
Tablo 4.9.	Fenil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	26
Tablo 4.10.	2-Naftil asetat ve 2-Pentil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	27
Tablo 4.11.	1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-Pentil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	28
Tablo 4.12.	4-Nitrofenil asetat ve 2-Pentil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	29
Tablo 4.13.	Fenil asetat ve 2-Pentil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim	30

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Aromatik Asetat, Alifatik Asetat, Seçici Deasetilleme, Çinko Asetat.

Fenolik hidroksil grupları çeşitli biyoaktif doğal ürünlerde bulunur. Fenol içeren bu ürünlerin sentezi ve değişimi için genellikle fenolik grupların korunmasına ihtiyaç duyulur. Bu koruma genellikle asetat bileşikleri tarafından gerçekleştirilir, çünkü asetat bileşikleri kolaylıkla uygulanıp ayrılabilir. Bu tür bileşiklerin korunmasının kaldırılması, bir başka deyişle deasetilenmesi için asidik veya bazik koşullar kullanılması (hidroliz) en çok bilinen ve uygulanan metotlardandır.

Bu çalışmada, tamamı asetilli alifatik ve aromatik hidroksil grupları içeren bileşiklerde aromatik asetat gruplarının seçici deasetillenmesi için alternatif olabilecek bir yöntem geliştirilmiştir. Metanol içinde çinko asetat reaktifi kullanılarak 55 °C'de hedeflenen reaksiyonlar yüksek verimde ve seçicilikte gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, oldukça kullanışlı bir yöntemle aromatik asetat grupları seçimli olarak deasetillenmiştir.

SELECTIVE DEACETYLATION OF AROMATIC ACETATES USING ZINC ACETATES

SUMMARY

Key Words: Aromatic Acetates, Aliphatic Acetates, Selective Deacetylation, Zinc Acetate.

Phenolic hydroxyl groups are found in various bioactive natural products. Synthesis and usage of these products containing phenol were usually needed to protect phenolic groups. This protection is usually performed by acetylation, because the acetate groups can be easily applied and separated. For deprotection or deacetylation of this type of compounds, hydrolysis in an acidic or basic conditions is the most well known and applied methods.

In this study, an alternative method had been developed for the selective deacetylation of aromatic acetates for compounds containing acetylated aliphatic and aromatic hydroxyl groups. The compounds were deacetylated at 55 °C in methanol using zinc acetate with an high yield and selectivity. As a result, a very useful alternative method were developed for deacetylation of the aromatic acetate groups.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Fonksiyonel grupların korunması ve korumanın kaldırılması, bu dönüşümler için geliştirilmiş olan pek çok metotta da vurgulandığı gibi organik sentez içinde önemli bir rol oynar ve yaygın bir biçimde uygulanır.

Fenolik hidroksil gruplar çeşitli biyoaktif doğal ürünlerde bulunur. Bu ürünlerin sentezi ve değişimi için genellikle fenolik grupların korunmasına ihtiyaç duyulur. Bu koruma genellikle asetat bileşikleri tarafından gerçekleştirilir, çünkü asetat bileşikleri kolaylıkla uygulanıp ayrılabilir. Bu tür bileşiklerin korunmasının kaldırılması bir başka deyişle deasetilenmesi için asidik ve bazik koşullar kullanılması veya hidroliz en çok bilinen ve uygulanan metotlardandır.

Bu çalışmada, aynı moleküldeki alifatik asetat gruplarının varlığında aromatik asetat gruplarının yarıştırmalı seçici deasetillenmesi için alternatif olabilecek bir yöntem geliştirilmiştir. Metanol içinde çinko asetat reaktifi kullanılarak 55 °C'de hedeflenen reaksiyonlar yüksek verimde ve seçicilikte gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, oldukça kullanışlı bir yöntemle aromatik asetat grupları seçimli olarak uzaklaştırılmıştır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİ

2.1. Koruyucu Gruplar

Bir koruyucu grup ya da koruma grupları bir sonraki kimyasal reaksiyonda kimyasal seçicilik elde etmek amacıyla bir fonksiyonel grubun kimyasal değişimi için moleküle uygulanır.

Hassas organik bileşiklerin hazırlanmasında, moleküllerin bazı özel kısımları gerekli reaktiflere veya kimyasal ortamlara dayanmayabilir. Bu nedenle bu kısımların korunması gereklidir.

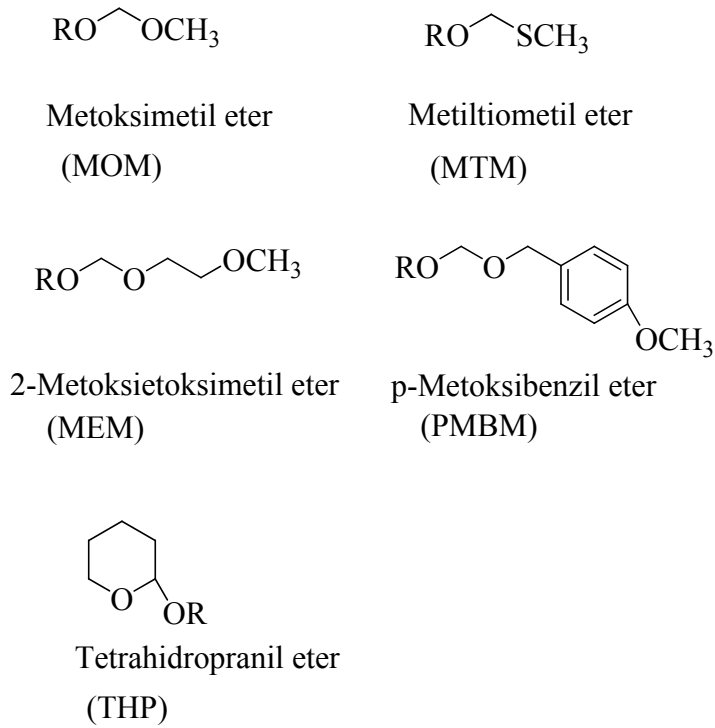
Koruyucu gruplar; iyi verimde kolay hazırlanabilir olmalı, seçimli olarak davranmalı diğer reaktif bölgelere etki etmemelidir. Koruma işleminde elde edilen ürün reaksiyon şartlarına uygun olmalı ve koruyucu grup yine seçici olarak kaldırılmalıdır [1].

2.1.1. Alkol koruyucu gruplar

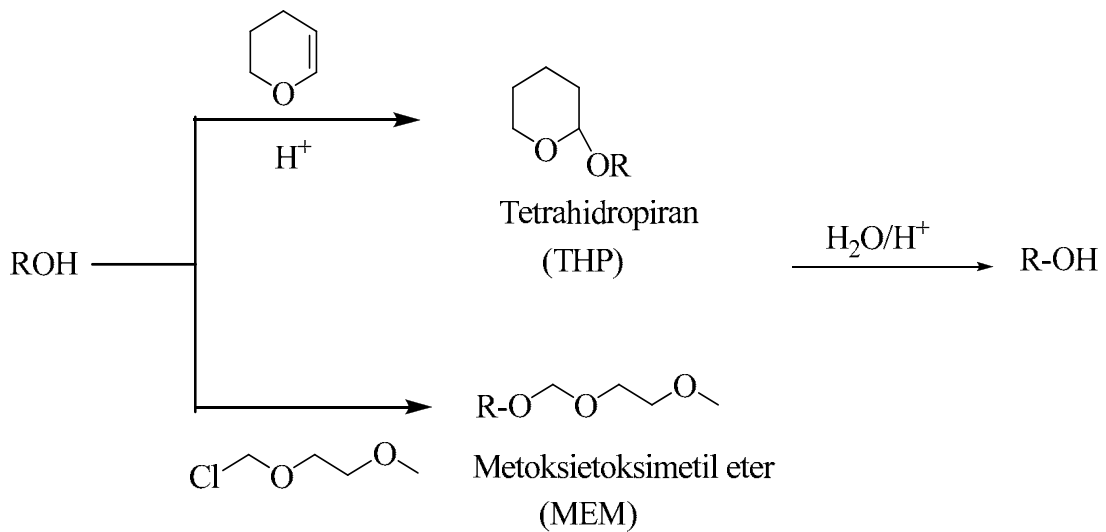
Tetrahidropiran (THP), Metoksimetil eter (MOM), β -Metoksietoksimetil eter (MEM), Metiltiometil eter (MTM) alkollerin korunmasında en çok kullanılan asetal koruyucu gruplardır ve aside duyarlıdır (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2).

Asetil grubu (Ac) asit veya baz ile, p-Metoksibenzil eter grubu (PMB) asit, hidroliz veya oksidasyon ile uzaklaştırılırken; diğer asetil koruyucu gruplarından daha güçlü olan Pivaloil grubu (Piv) asit, baz veya indirgen ayıraçlar ile uzaklaştırılır (Şekil 2.3).

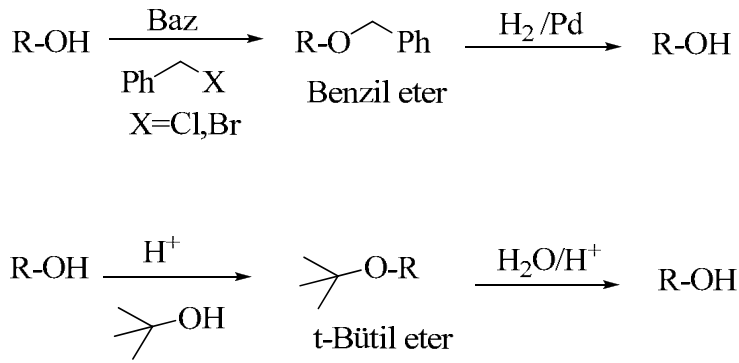
Trimetilsilil (TMS), t-bütildimetilsilil (TBDMS) ve triizopropilsilil (TIPS) alkollerin korunmasında en çok kullanılan silil eter koruyucu grupları olup, asit veya florit iyonu ile uzaklaştırılır (Şekil 2.4) [2].



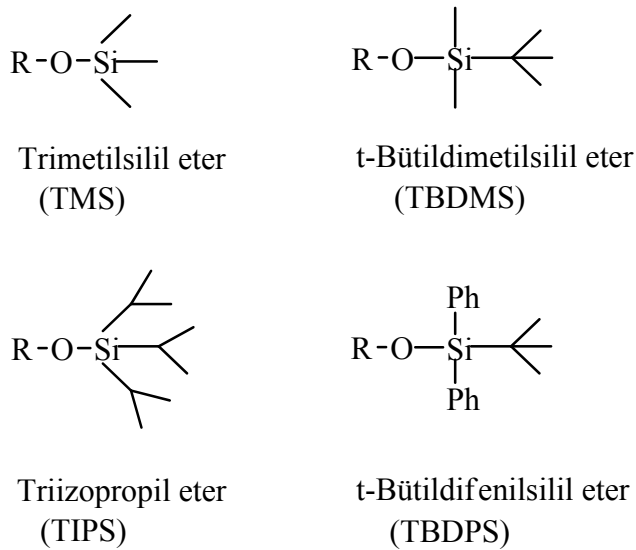
Şekil 2.1. Asetal koruyucu gruplar [2]



Şekil 2.2. Hidroksil gruplarının asetallenerek korunması [2]



Şekil 2.3. Eter kullanımı [2]



Şekil 2.4. Önemli silil eter koruyucu gruplar [2]

2.1.2. Karbonil koruyucu gruplar

Asetaller ve ketaller asit ile uzaklaştırılır. Genelde asiklik asetaller siklik asetallere göre daha kolay ayrılır. Açılaller levis asidi ile, Ditanlar metal tuzları veya oksitleyici ayıraçlar ile uzaklaştırılır [3].

2.1.3. Amin koruyucu gruplar

Karbobenziloksi (Cbz), Benzil (Bn) grupları hidroliz ile uzaklaştırılır.

9-Florenilmetiloksikarbonil (Fmoc) grubu (katı faz peptid sentezinde yaygındır). Baz ile uzaklaştırılır (piperidin gibi).

tert-Bütiloksikarbonil (Boc) grubu (katı faz peptid sentezinde yaygındır). Güçlü konsantre asite duyarlıdır (HCl veya CF_3COOH) gibi [3].

2.1.4. Karboksilik asit koruyucu gruplar

Metil esterleri asit veya baz ile, Benzil esterleri hidroliz ile uzaklaştırılır. Silil esterler asit, baz ve organik ayıraçlar ile uzaklaştırılırken; tert-Bütül esterleri asit baz ve organometalik ayıraçlar ile uzaklaştırılır [3].

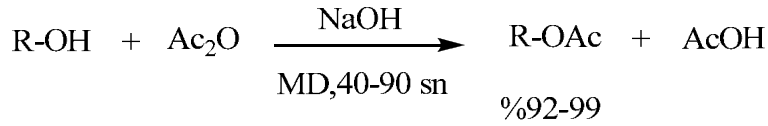
2.2. Asetilleme

Hidroksil grubun korunması için asetilleme en yaygın metotlardan biridir. Çünkü kolay hazırlanır ve kolaylıkla ılımlı asidik veya bazik koşullarda hidroliz olabilir. Hidroksil grupların asetillenmesi genellikle bazik veya asidik koşullar altında asetik anhidrit veya asetil klorür ile gerçekleştirilir. Bazik koşullar altında alkollerin asetilasyonu için birçok farklı metot, örneğin Piridin [4], DMAP (4-dimetilamino piridin) [5], Bu_3P (tribütül fosfin) [6], $MgBr_2 \cdot R_3N$ (magnezyum bromür-trialkilamin) [7], $KF-Al_2O_3$ (potasyum florür-aliminyum oksit) [8], amino fosfanez [9], literatürde bildirilmiştir.

Asetilasyon reaksiyonlarının asit katalizli çeşitleri örneğin $TMSOTf$ (trimetilsilil triflat) [10], $CoCl_2$ (kobalt(II) klorit) [11], $Sc(OTf)_3$ (skandiyum triflat) [12], $Cu(OTf)_2$ (bakır(II) triflat) [13], $Li(OTf)$ (lityum triflat) [14], $Sn(OTf)_3$ (kalay triflat) [15], $Cr(OTf)_3$ (krom triflat) [16], WO_3-ZrO_2 (tungsten(VI) trioksit-zirkonyum oksit) [17], $Bi(OTf)_3$ (bizmut triflat) [18], lipaz [19], ve I_2 [20] literatürde bildirilmiştir.

Son yıllarda, temiz ve hızlı olması nedeniyle organik sentez için tüm bilinen ısıtma reaksiyonlarında da yaygın olarak kullanımı bulunan mikrodalga ışınına başvurulmuştur.

Primer, sekonder ve tersiyer alkoller bile katalitik miktar NaOH (sodyum hidroksit-0.2 ek.) varlığında Ac_2O ile birlikte mikrodalga ışınlama altında ve tek çözücü koşulunda reaksiyon verir, iyi verimde asetat elde edilir [21].



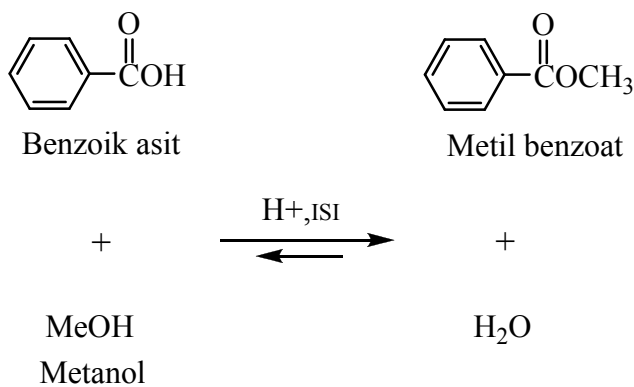
Şekil 2.5. Alkollerin NaOH varlığında asetillenmesi [21]

2.3. Ester Hidrolizi

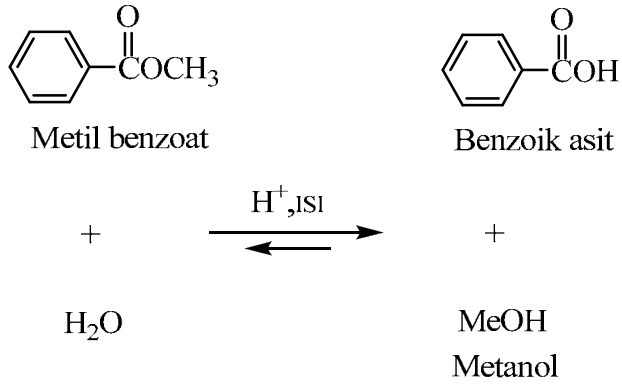
Esterlerin hidrolizi asit veya bazla yapılabilir.

2.3.1. Asidik hidroliz

Bir karboksilli asit ile bir alkolün esterleşmesi tersinir bir tepkimedir (Şekil 2.6). Esterleşmede dengenin ester yönüne kayması için alkolün aşırısı alınır. Tepkimeyi tersine çevirmek, yani bir esterin karboksilli aside asit katalizli hidrolizi için, suyun aşırısı kullanılır. Aşırı su dengeyi karboksilli asit yönüne kaydırır (Şekil 2.7).



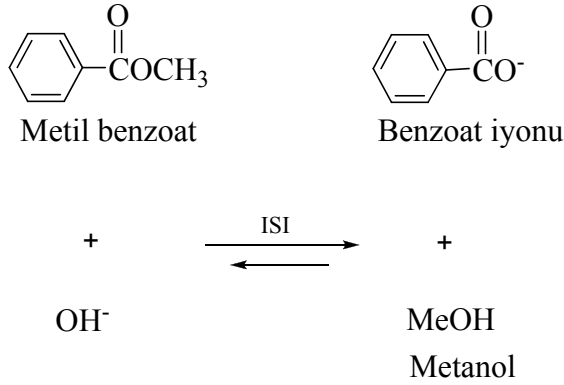
Şekil 2.6. Esterleşme



Şekil 2.7. Asidik hidroliz

2.3.2. Bazik hidroliz (sabunlaşma)

Bir esterin bazik hidrolizi, diğer adıyla sabunlaşma tersinir olmayan bir tepkimedir. Tersinir olmaması nedeniyle hidroliz verimi daha büyüktür. Tepkime baz içinde gerçekleştiğinden sabunlaşma ürünü karboksilat tuzudur.



Şekil 2.8. Bazik hidroliz

Esterlerin hidrolizi için bazen özel yöntemlerde uygulanır. Örneğin, dimetil sülfosit (DMSO) ve sodyum hidrürden (NaH) hazırlanan sodyum dimetil sülfosit ($\text{CH}_3\text{SOCH}_2\text{Na}$) esterleri kolayca hidroliz eder. Sterik engelli esterler için %100 lük H_2SO_4 kullanılır. Asitlere ve bazlara karşı duyarlı esterler veya bazla hidroliz edilemeyen esterler için LiI-piridin kullanılır.

2.4. Korumanın Kaldırılması (Deasetilleme)

Bir fonksiyonel grubu koruma ya da korumanın kaldırılması oldukça önemlidir ve organik kimyada sentez uygulamalarında yaygın bir biçimde kullanılır. Fenolik ya da alifatik esterlerin korumasının kaldırılması için asidik ve bazik koşullar kullanılması veya hidroliz bilinen metotlardandır. Fenil asetatın koruma kaldırılması için pek çok katalitik sistemler kullanılır fakat bu sistemler alifatik esterler için uygulanamaz. $Mg(OMe)_2$ [22], ve $HClO_4-SiO_2$ (perklorit asit-silisyum dioksit) [23], ile koruma kaldırılabilir.

Fenolik hidroksil gruplar çeşitli biyoaktif doğal ürünlerde yaygın biçimde bulunur. Fenol içeren ürünlerin sentezi ve değişimleri için genellikle fenolik grupların korunmasına ihtiyaç duyulur. Bu koruma genellikle asetat bileşikleri tarafından gerçekleştirilir, çünkü asetat bileşikleri kolaylıkla uygulanıp ayrılabilir. Aril asetatların korumasının kaldırılması genellikle asidik, bazik veya hidroliz koşulları altında gerçekleştirilir. Bununla birlikte bu koruma kaldırma metotları bileşiklerde bulunan hassas fonksiyonel grupları etkileyebilir. Aromatik asetatların seçici koruma kaldırma metotları sınırlıdır. Seçici miseller kullanılan bazı metotlar [24], $Zn-MeOH$ [25], siklodekstrin [26], metal enzimler [27], metal kompleksler [28] ve antikorlar [29] alkil asetat varlığında aril asetatların seçici koruma kaldırma metotları olarak bildirilmiştir.

Aril asetat veya benzoatların korumasının kaldırılması için çeşitli metotlar mevcuttur. Bunlar; metanol de etkinleştirilmiş çinko [25], DCM (diklor metan) içinde 2-bromo-1,3,2-benzodioksoboral [30], benzende nBuNH_2 [31], EtOH-DCM içinde guanidin [32], THF-sulu fosfat ayıracında N-metil-2-dimetilaminoasetohidroksiamik asit [33], mikrodalga ışını altında Al_2O_3 (aliminyum oksit) [34], doğal kaolinitik kil [4], $Yb(OTf)_3$ (yiterbiyum triflorometansülfonat) [35], DMSO da $80-125\ ^\circ C$ 'de Bi(III) mandelat olarak bildirilmiştir [28].

$25\ ^\circ C$ 'de ılımlı koşullar altında metanol içinde sodyum perborat kullanımı ile çeşitli asetatlar ilgili fenollere ayrılır. Seçici koruma kaldırma aril asetat yönüne iken alkil asetatların bu reaksiyon koşulları altında reaksiyon vermediği tespit edilmiştir [36].

Zn-MeOH [1], LiBH₄ [1], p-TsOH-SiO₂-H₂O [2], bis(tribütiltin)-oksit [37], mikrodalga ışını altında Al₂O₃ (aliminyum oksit) [34], aril asetatların korumasının kaldırılması için literatürde bildirilmiştir.

Bir takım asetatlar mikrodalga ışını altında silika jel ile desteklenen amonyum format kullanımıyla yüksek verimle, seçici ve hızlı bir şekilde deasetillenerek ilgili fenol elde edilmiştir. Bu proses çevreye zararsızdır [38].

Fenolik asetatların hidratlı katı perklorat (LiClO₄) kullanımı ile kolaylıkla seçici olarak korunması kaldırılabilir. Katı hidrat LiClO₄ aril asetatların seçici olarak koruma kaldırılması için etkili bir reaktiftir. Çeşitli aromatik asetatlar seçici olarak ilgili fenollere dönüştürülmüştür. Fakat alifatik asetatlar uzun bir reaksiyon zamanı sonrası bile ilgili alkollerine dönüştürülemediği [21].

2.5. Çinko Asetat

Kimyasal yapısı Zn(CO₂CH₃)₂ şeklindedir. Ancak daha yaygın olarak dihidrat [Zn(CO₂CH₃)₂].2H₂O yapısında bulunur. Her iki yapı da, kimyasal sentezler ve diyet uygulamalarında sıklıkla kullanılan renksiz katılardır. Çinko asetat, çinko karbonat ya da çinko metaline asetik asit etkimesiyle hazırlanır. Hemen hemen tüm çinko bileşikleri gibi bu tuz, Zn⁺² iyonlarından meydana gelmiştir. Asetat grubu çeşitli yollardan metal iyonlarına bağlanabilir ve çinko asetat hidrat çeşitleri için farklı bağlantılar gözlenir. Susuz çinko asetat, tetrahedral ortamda dört oksijen atomuna bağlı çinko içeren polimerik yapıdadır. Her tetrahedron asetat grupları aracılığıyla komşusuna bağlanır [39].

Çinko asetat; tıpta soğuk algınlıklarının tedavisinde uygulanan pastillerde, çinko eksikliklerinin tedavisinde, diyet uygulamalarında ve tropikal anti-kaşıntı merhemi olarak kullanılır. Ayrıca ahşap koruyucular, boya ve polimer olmak üzere birçok endüstriyel uygulamalarda da kullanılmaktadır.

Karbonil bileşiklerinin katalitik hidrosilasyonu [40], Knoevenagel kondenzasyonu [41], katı faz aldol kondenzasyonu [42], 1,5-benzodiazepin türevlerinin hızlı sentezi [43] son yıllarda çinko asetat kullanılarak yapılan bilimsel çalışmalardandır.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda IKA Labortechnik marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Çözücü uzaklaştırma işleminde BUCHI Rotavapor R-114 ve HEIDOLPH Laboroto 4000 döner buharlaştırıcı cihazları kullanıldı. Tartımlar OHAUS Analytical marka hassas terazide yapıldı.

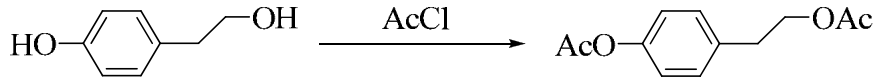
Aromatik ve Alifatik deasetilleme reaksiyonları SHIMADZU GC-17A marka Gaz kromotografi cihazı (OPTİMA-1 25m-0.25mm kapiler kolon) ile takip edildi.

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları VARIAN Infinity Plus 300 MHz'lik NMR cihazı ile elde edildi.

Çalışmalarda kullanılan çözücü ve kimyasallar Fluka, Merck, Alfa Easer ve Sigma firmalarından temin edildi. Çözücülerin tamamı reaksiyon öncesinde yüksek düzeyde saflaştırıldı.

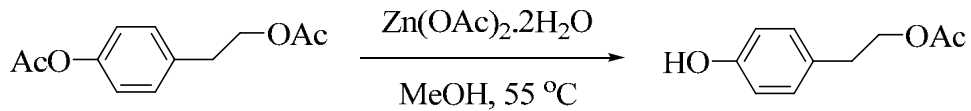
3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Asetilleme



(15 mmol) aromatik veya alifatik –OH grubu içeren bileşik 100 ml’lik dibi yuvarlak bir balona alındı. Üzerine 6.25 ml AcCl damla damla ilave edildi. Yarım saat buz banyosunda, 2 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Balon içindeki karışım 30 ml buzlu suya döküldü ve üzerine 100 ml diklormetan ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Organik faz ayırma hunisinde ayrıldıktan sonra 4 kez % 10 luk sodyum karbonat çözeltisi, 1 kez su ile yıkandı, magnezyum sülfat ile kurutuldu ve huni ile süzgeç kağıdından süzülerek döner buharlaştırıcı ile buharlaştırıldı.

3.2.2. Çinko asetat ile deasetilleme



100 ml’lik dibi yuvarlak çift boyunlu balon içine konulan (1 mmol) asetatlı bileşik 8 ml metanol ile çözüldü ve 0.183 g (1 mmol) çinko asetat dihidrat ilave edildi. Balonun üzerine geri soğutucu takılarak yağ banyosunda 55 °C’de 6 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonunda ortamdaki metanol döner buharlaştırıcıda buharlaştırıldıktan sonra balon 20 ml su ile yıkanarak 3 kez 20 ml etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik faz 2 kez doymuş sodyum karbonat ve 1 kez su ile yıkandıktan sonra magnezyum sülfat ile kurutuldu, huni ile süzgeç kağıdından süzüldü ve döner buharlaştırıcı ile buharlaştırıldı.

3.2.3. GC ile reaksiyon takibi

Yapılan deasetilleme reaksiyonlarının takibi için, saat başı aralıklarla reaksiyon ortamından 1 ml numune alınarak 5 ml aseton ile seyreltildi. Hazırlanan numuneler filtrelili şırıngalar kullanarak uygun sıcaklık programlarında GC cihazında yürütülerek deasetillenme yüzdeleri tespit edildi.

Sıcaklık programlarındaki veriler aşağıdaki gibidir.

1. Sıcaklık programı:

Kolon Sıcaklığı: 120 °C

Enjektör Sıcaklığı: 280 °C

Kolon Basıncı: 68 kPa(kilopaskal)

Kolon Akış Hızı: 1.95 ml / dakika

Toplam Akış Hızı: 99 ml/ dakika

Başlangıç sıcaklığı bu programda 120 °C'den 150 °C'ye (akış hızı 5 °C / dakika), 150 °C'den 280 °C'ye (akış hızı 20 °C / dakika) çıkmaktadır. 150 °C'deki bekleme süresi 2 dakikadır.

2. Sıcaklık programı:

Kolon Sıcaklığı: 80 °C

Enjektör Sıcaklığı: 280 °C

Kolon Basıncı: 68 kPa(kilopaskal)

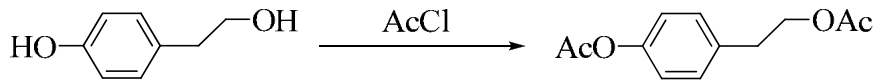
Kolon Akış Hızı: 2.35 ml / dakika

Toplam Akış Hızı: 122 ml/ dakika

Başlangıç sıcaklığı bu programda 80 °C'den 120 °C'ye (akış hızı 10 °C / dakika), 120 °C'den 280 °C'ye (akış hızı 30 °C / dakika) çıkmaktadır. 120 °C'deki bekleme süresi 3 dakikadır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR

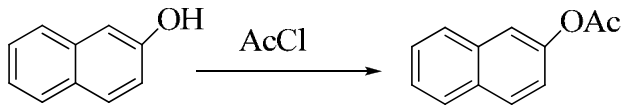
4.1. 4-(2-Hidroksietil)fenolün Asetillenmesi



2.07 g (15 mmol) 4-(2-hidroksietil)fenol, asetillenerek % 96 verimle 3.19 g 4-(2-asetoksietil)fenil asetat elde edildi. 4-(2-asetoksietil)fenil asetata ait ¹H NMR spektrumu Şekil A.1’de verilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 2.01 (3H, s, ROCOCH₃), 2.10 (1H, s, Ar-OH), 2.90 (2H, t, CH₂), 4.10 (2H, t, CH₂), 7.00 (2H, d, Ar- H), 7.10 (2H, d, Ar-H).

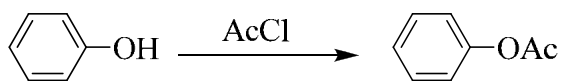
4.2. 2-Naftolun Asetillenmesi



5.76 g (40 mmol) 2-naftol, asetillenerek % 83 verimle 6.05 g 2-naftil asetat elde edildi. 2-naftil asetata ait ¹H NMR spektrumu Şekil A.2’de verilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 2.30 (3H, s, ArOCH₃), 7.20-7.80 (7H, m, Ar-H).

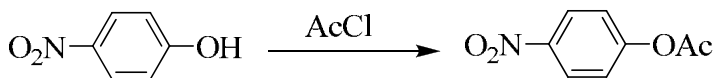
4.3. Fenolün Asetillenmesi



2.35 g (25 mmol) fenol, asetillenerek % 88 verimle 3 g fenil asetat elde edildi. Fenil asetata ait ^1H NMR spektrumu Şekil A.3’de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.30$ (3H, s, ArOCH_3), 7.10-7.40 (5H, m, Ar-H).

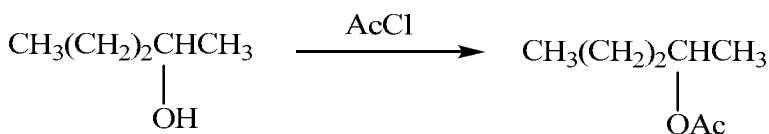
4.4. 4-Nitrofenolün Asetillenmesi



1.81 g (10 mmol) nitrofenol, asetillenerek % 87 verimle 2.26 g nitrofenil asetat elde edildi. 4-nitrofenil asetata ait ^1H NMR spektrumu Şekil A.4’te verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.30$ (3H, s, ArOCH_3), 7.20-7.30 (2H, d, Ar-H), 8.10-8.20 (2H, d, Ar-H).

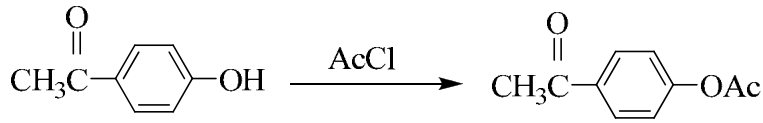
4.5. 2-Pentanolün Asetillenmesi



8.1 ml 2-pentanol, asetillenerek % 85 verimle 4.63 g 2-pentil asetat elde edildi. 2-pentil asetata ait ^1H NMR spektrumu Şekil A.5’te verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90$ (3H, d, CH_3), 1.10 (3H, t, CH_3), 1.20-1.60 (2H, m, CH_2), 2.00 (3H, s, CH_3), 4.90 (2H, m, CH_2).

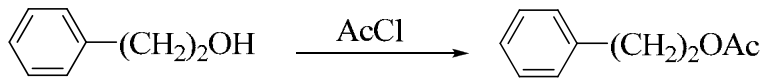
4.6. 1-(4-Hidroksifenil)etanonun Asetillenmesi



2.04 g (15 mmol) 1-(4-hidroksifenil)etanon, asetillenerek % 86 verimle 2.27 g 1-(4-asetoksifenil)etanon elde edildi. 1-(4-asetoksifenil)etanona ait ^1H NMR spektrumu Şekil A.6'da verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.30 (3H, s, ArOCOCH_3), 2.50 (3H, s, ArCOCH_3) 7.10-7.30 (2H, d, Ar-H), 7.80-7.90 (2h, d, Ar-H).

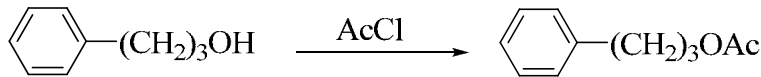
4.7. 2-Feniletanolun Asetillenmesi



4.88 g (40 mmol) 2-feniletanol, asetillenerek % 95 verimle 6.21 g 2-feniletıl asetat elde edildi. 2-feniletıl asetata ait ^1H NMR spektrumu Şekil A.7'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.00 (3 H, s, ROCH_3), 3.00(2H, t, CH_2), 4.30 (2H, t, CH_2), 7.20 (5H, m, Ar-H)

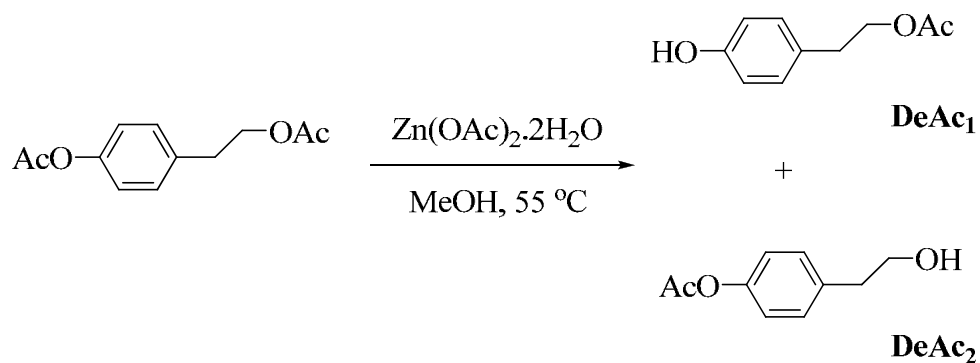
4.8. 3-Fenilpropan-1-olun Asetillenmesi



5.43 ml 3-fenilpropan-1-ol, asetillenerek % 98 verimle 7 g 3-fenilpropil asetat elde edildi. 3-fenilpropil asetata ait ^1H NMR spektrumu Şekil A.8'de verilmiştir.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 2.10 (3H, s, ROCH_3), 2.60 (2H, t, CH_2) 4.10 (2H, t, CH_2), 5.30 (2H, s, CH_2), 7.20-7.30 (5H, m, Ar-H)

4.9. 4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın Deasetillenmesi



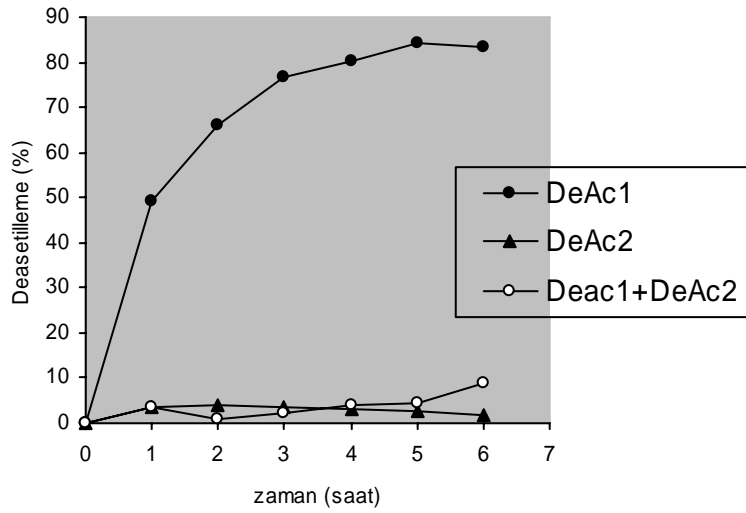
0.22 g (1 mmol) 4-(2-asetoksietil)fenil asetat, deasetillenerek 4-(2-hidroksietil)fenol elde edildi. Deasetilleme sonucu elde edilen bulgular Tablo 4.1 ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

Seçimli deasetilleme sonucunda elde edilen 4-(asetoksietil)fenole ait ¹H NMR spektrumu Şekil A.9’da verilmiştir.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ= 2.00 (3H, s, ROCOCH₃), 3.80-3.90 (2H, t, CH₂), 4.20-4.30 (2H, t, CH₂), 6.80 (2H, d, Ar-H), 7.10 (2H, d, Ar-H)

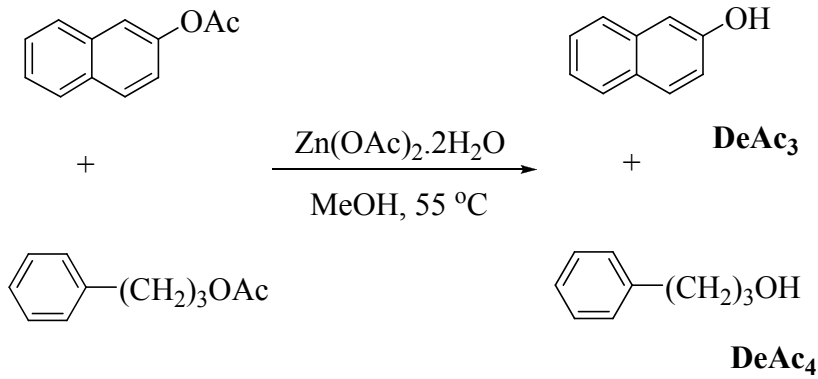
Tablo 4.1. 4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın deasetillenmesi sonucu elde edilen verim

Zaman(saat)	DeAc ₁ (%)	DeAc ₂ (%)	DeAc ₁ +DeAc ₂ (%)	Ac ₁ +Ac ₂ (%)
1	49.2	3.4	3.7	43.7
2	66.0	4.1	1.0	28.8
3	76.6	3.6	2.2	17.5
4	80.3	3.1	3.8	12.8
5	84.1	2.5	4.5	8.9
6	83.5	1.8	9.0	5.7



Şekil 4.1. 4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın seçici deasetillenmesi

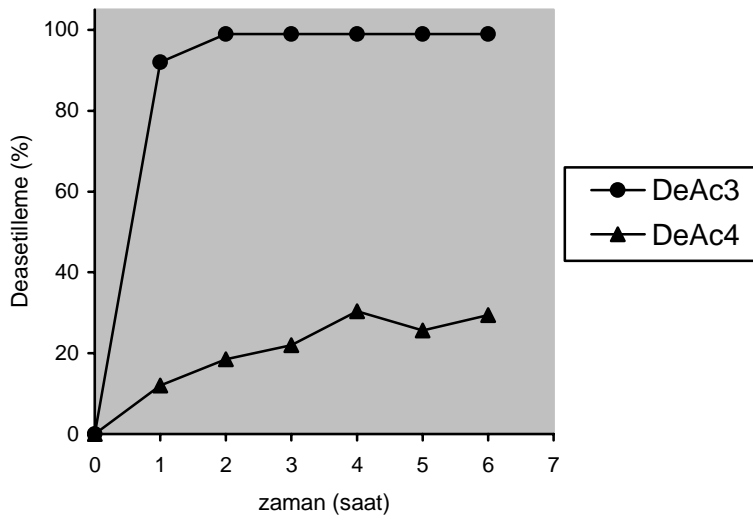
4.10. 2-Naftil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın Deasetillenmesi



0.186 g (1 mmol) 2-naftil asetat ve 0.178 g (1 mmol) 3-fenilpropil asetat, deasetillenerek 2-naftol ve 3-fenilpropan-1-ol elde edildi. Deasetillenme sonucu elde edilen bulgular Tablo 4.2 ve Şekil 4.2’de verilmiştir.

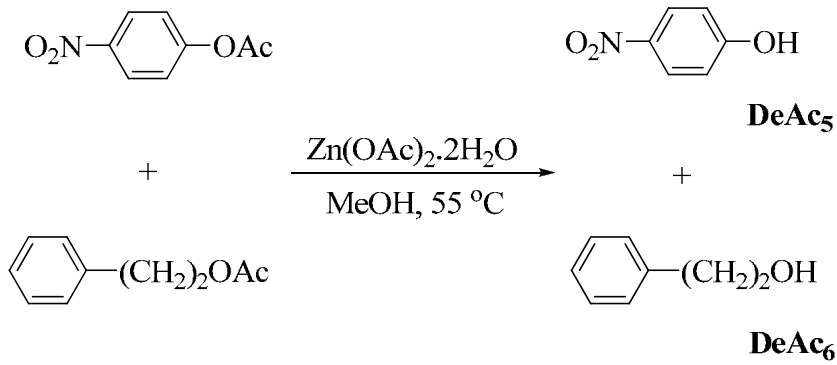
Tablo 4.2. 2-Naftil asetat ve 3-fenilpropil asetatın deasetillenmesi sonucu elde edilen verim

Zaman(saat)	DeAc ₃ (%)	DeAc ₄ (%)
1	92	12
2	99.2	18.5
3	>99	22
4	>99	30.4
5	>99	25.6
6	>99	29.4



Şekil 4.2. 2-Naftil asetat ve 3-fenilpropil asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

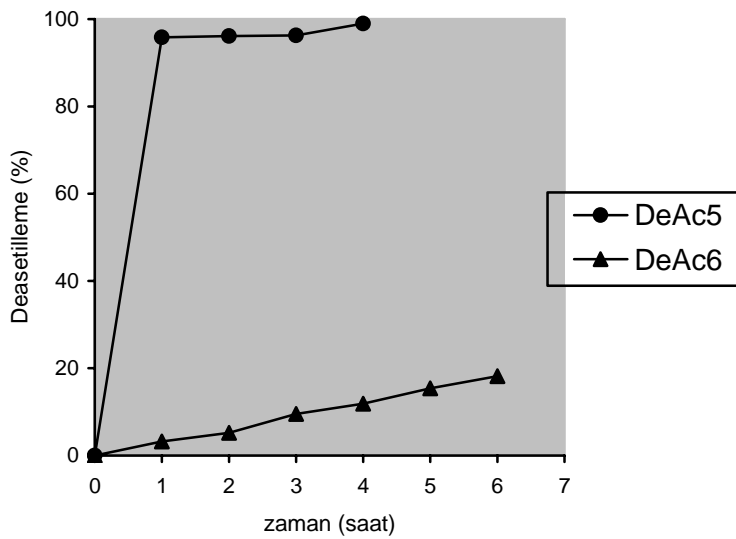
4.11. 4-Nitrofenil asetat ve 2-Feniletıl asetatın Deasetillenmesi



0,181 g (1 mmol) 4-nitrofenil asetat ve 0,164 g (1 mmol) 2-feniletıl asetat, deasetillenerek 4-nitrofenol ve 2-feniletanol elde edildi. Deasetilleme sonucunda elde edilen bulgular Tablo 4.3 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

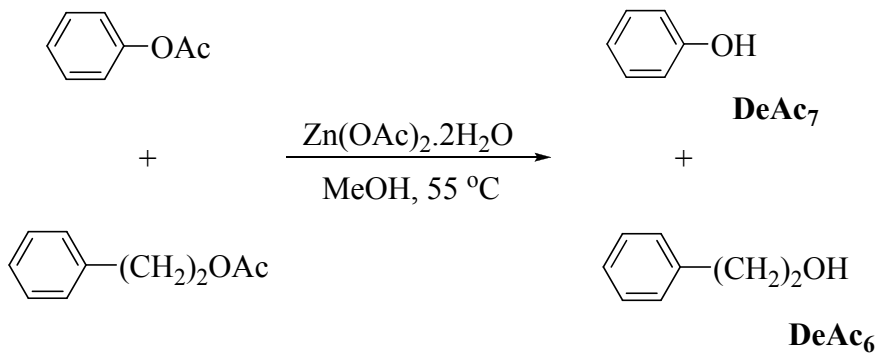
Tablo 4.3. 4-Nitro fenil asetat ve 2-feniletıl asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saat)	DeAc ₅ (%)	DeAc ₆ (%)
1	95.8	3.2
2	96.1	5.2
3	96.3	9.5
4	>99	11.9
5	>99	15.4
6	>99	18.2



Şekil 4.3. 4-Nitro fenil asetat ve 2-feniletıl asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

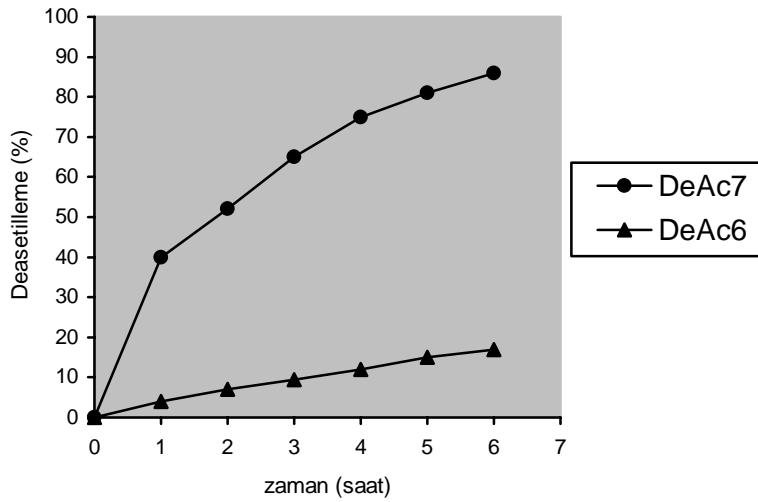
4.12. Fenil asetat ve 2-Feniletıl asetatın Deasetillenmesi



0.136 g (1 mmol) fenil asetat ve 0.164 g (1 mmol) 2-feniletıl asetat, deasetillenerek fenol ve 2-feniletanol elde edildi. Deasetilleme sonucu elde edilen bulgular Tablo 4.4 ve Şekil 4.4'te verilmiştir.

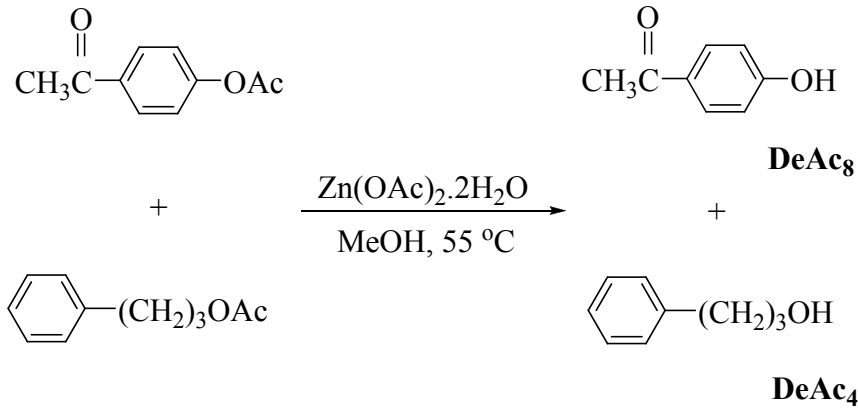
Tablo 4.4. Fenil asetat ve 2-feniletıl asetatın deasetillemesinde elde edilen verim

Zaman(saat)	DeAc ₇ (%)	DeAc ₆ (%)
1	40	4
2	52	7
3	65	9.4
4	75	12
5	81	15
6	86	17



Şekil 4.4. Fenil asetat ve 2-feniletıl asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

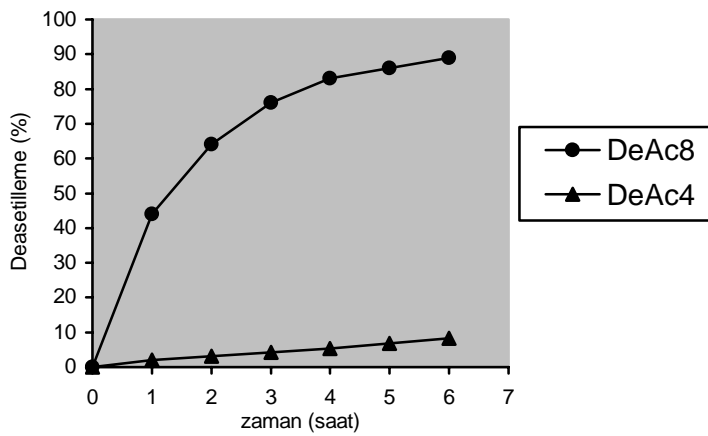
4.13. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 3-Fenilpropil asetatın Deasetillenmesi



0.178 g (1 mmol) 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 0.178 g (1 mmol) 3-fenilpropil asetat, deasetillenerek 1-(4-hidroksifenil)etanon ve 3-fenilpropan-1-ol elde edildi. Deasetilleme sonucu elde edilen bulgular Tablo 4.5 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.

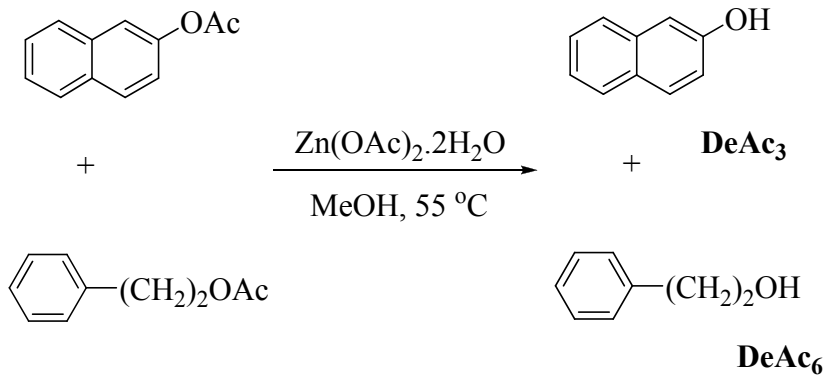
Tablo 4.5. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 3-fenilpropil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saatt)	DeAc ₈ (%)	DeAc ₄ (%)
1	44	2
2	64	3.2
3	76	4.3
4	83	5.4
5	86	6.8
6	97.2	8.2



Şekil 4.5. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 3-fenilpropil asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

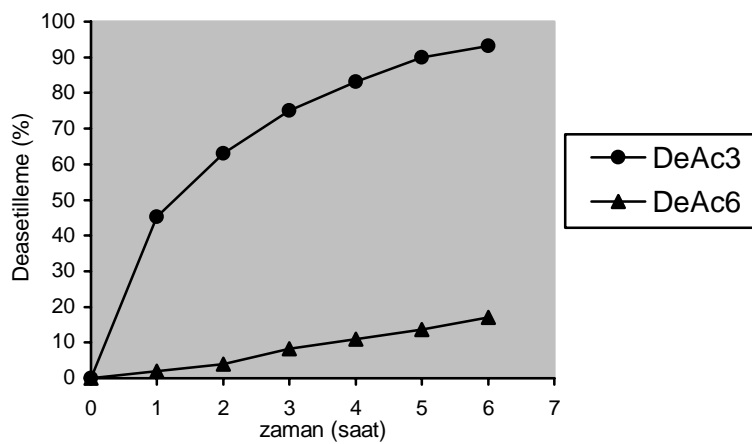
4.14. 2-Naftil asetat ve 2-Feniletıl asetatın Deasetillenmesi



0,186 g (1 mmol) 2-naftil asetat ve 0,164 g (1 mmol) 2-feniletıl asetat, deasetillenerek 2-naftol ve 2-feniletanol elde edildi. Deasetilleme sonucu elde edilen bulgular Tablo 4.6 ve Şekil 4.6’da verilmiştir.

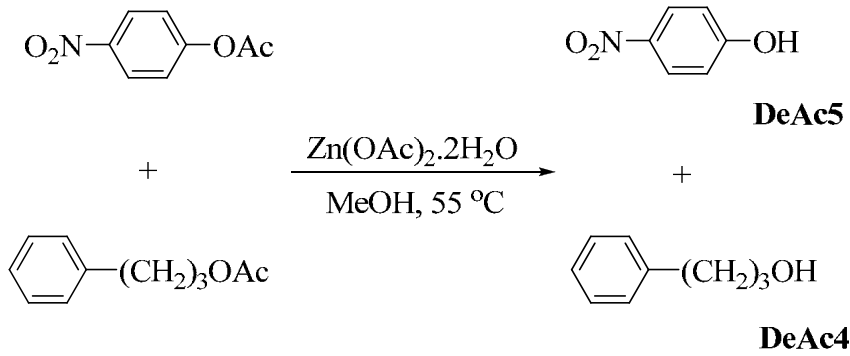
Tablo 4.6. 2-Naftil asetat ve 2-fenil-etıl asetatın deasetillenmesinde elde.edilen verim

Zaman(saatt)	DeAc ₃ (%)	DeAc ₆ (%)
1	45.2	2
2	63	4
3	75	8.3
4	83.1	11
5	90	13.7
6	93.2	17.1



Şekil 4.6. 2-Naftil asetat ve 2-fenil-asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

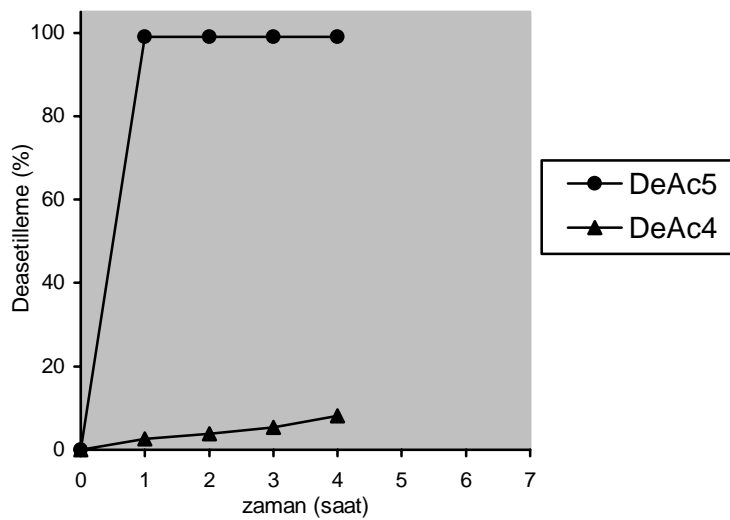
4.15. 4-Nitro fenil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın Deasetillenmesi



0.181 g (1 mmol) 4-nitrofenil asetat ve 0.178 g (1 mmol) 3-fenilpropil asetat, deasetillenerek 4-nitrofenol ve 3-fenilpropan-1-ol elde edildi. Deasetilleme sonucu elde edilen bulgular Tablo 4.7 ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

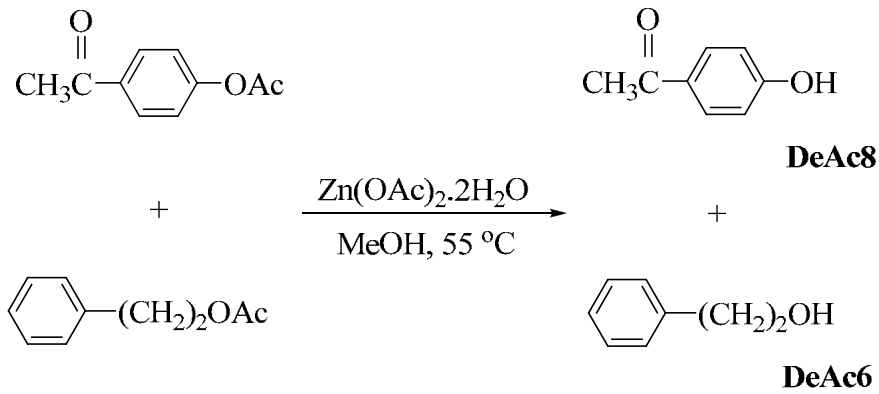
Tablo 4.7. 4-Nitrofenil asetat ve 3-fenilpropil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saatt)	DeAc ₅ (%)	DeAc ₄ (%)
1	99	2.6
2	>99	3.8
3	>99	5.4
4	>99	8.1
5	>99	10
6	>99	12



Şekil 4.7. 4-Nitrofenil asetat ve 3-fenilpropil asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

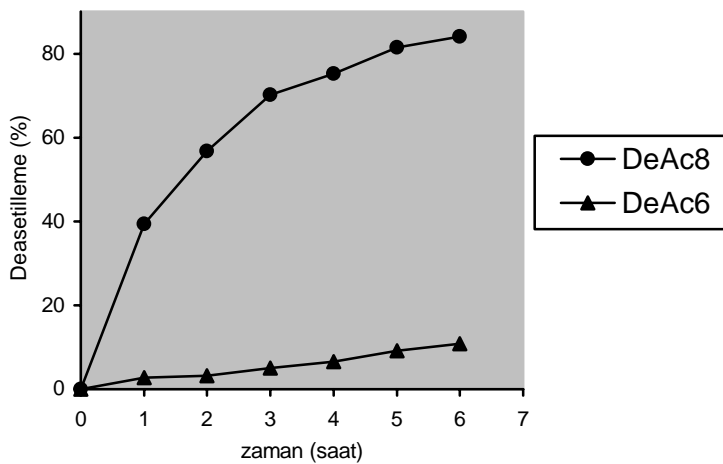
4.16. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-Feniletıl asetatın Deasetillenmesi



0.178 g (1 mmol) 1-(4-asetoksifenil)etanon ve 0.164 g (1 mmol) 2-feniletıl asetat, deasetillenerek 1-(4-hidroksifenil)etanon ve 2-feniletanol elde edildi. Deasetilleme sonucunda elde edilen bulgular Tablo 4.8 ve Şekil 4.8’da verilmiştir.

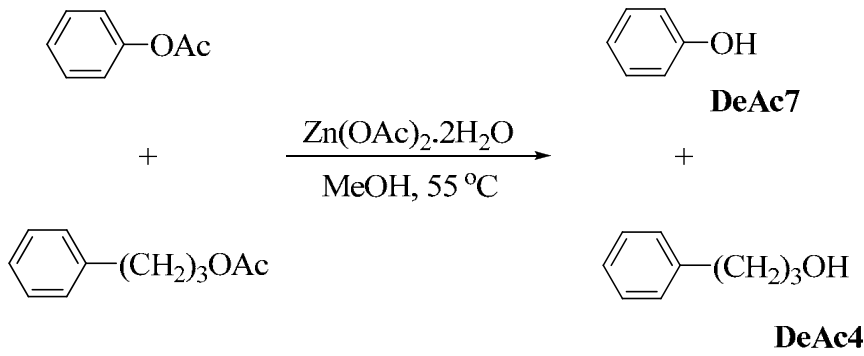
Tablo 4.8. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-feniletıl asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saat)	DeAc ₈ (%)	DeAc ₆ (%)
1	39.4	2.7
2	56.7	3.2
3	70.1	5.1
4	75.2	6.6
5	81.4	9.2
6	84	10.8



Şekil 4.8. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-feniletıl asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

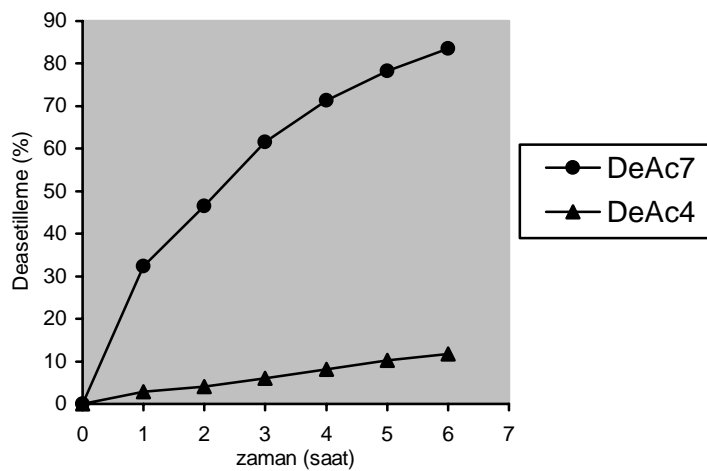
4.17. Fenil asetat ve 3-Fenilpropil asetatın Deasetillenmesi



0.136 g (1 mmol) fenil asetat ve 0.178 g (1 mmol) 3-fenilpropil asetat, deasetillenerek fenol ve 3-fenilpropan-1-ol elde edildi. Deasetilleme sonucunda elde edilen bulgular Tablo 4.9 ve Şekil 4.9’da verilmiştir.

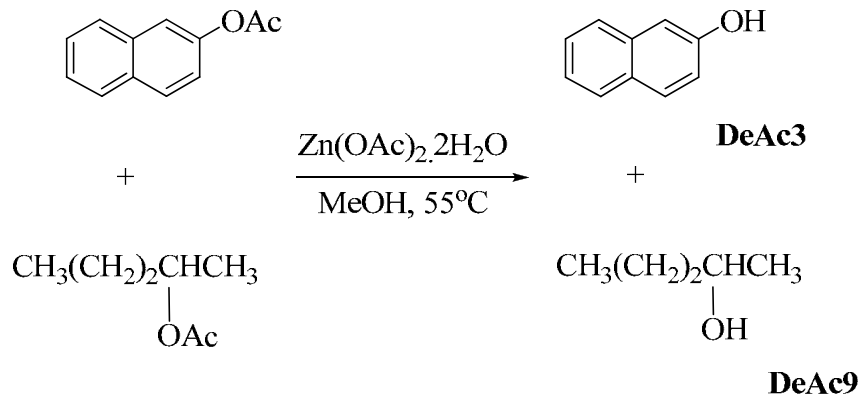
Tablo 4.9. Fenil asetat ve 3-fenilpropil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saat)	DeAc ₇ (%)	DeAc ₄ (%)
1	32.4	2.8
2	46.5	4
3	61.5	6
4	71.4	8.2
5	78.2	10.2
6	83.6	11.7



Şekil 4.9. Fenil asetat ve 3-fenilpropil asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

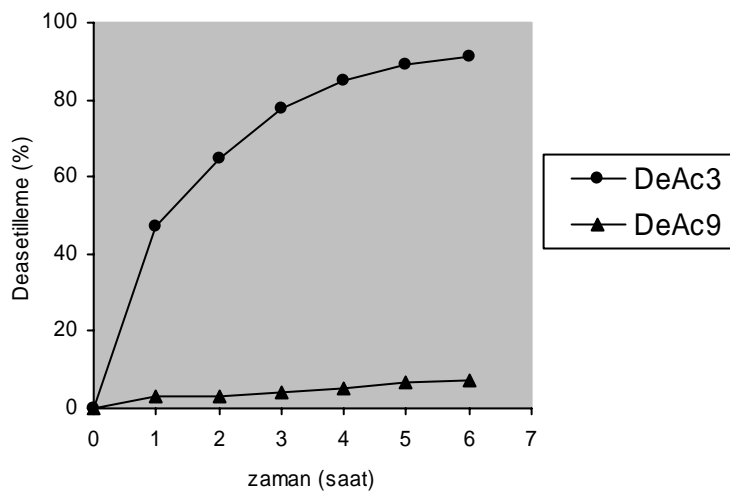
4.18. 2-Naftil asetat ve 2-Pentil asetatın Deasetillenmesi



0.186 g (1 mmol) 2-naftil asetat ve 0.13 g (1 mmol) 2-pentil asetat, deasetillenerek 2-naftol ve 2-pentanol elde edildi. Deasetilleme sonucu elde edilen bulgular Tablo 4.10 ve Şekil 4.10'da verilmiştir.

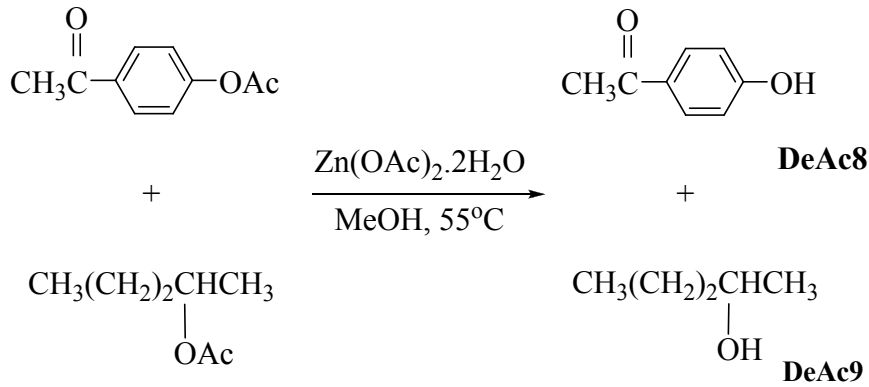
Tablo 4.10. 2-Naftil asetat ve 2-pentil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saatt)	DeAc ₃ (%)	DeAc ₉ (%)
1	47.1	3.2
2	65	2.9
3	77.7	4
4	85	5.2
5	89.3	6.5
6	91.2	7.1



Şekil 4.10. 2-Naftil asetat ve 2-pentil asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

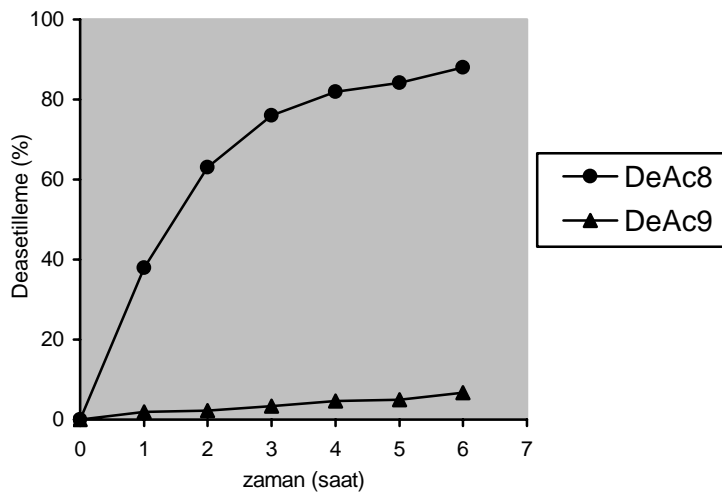
4.19. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-Pentil asetatın Deasetillenmesi



0.178 g (1 mmol) 1-(4-asetoksifenil)etanon ve 0.13 g (1 mmol) 2-pentil asetat, deasetillenerek 1-(4-hidroksifenil)etanon ve 2-pentanol elde edildi. Deasetilleme sonucunda elde edilen bulgular Tablo 4.11 ve Şekil 4.11’de verilmiştir.

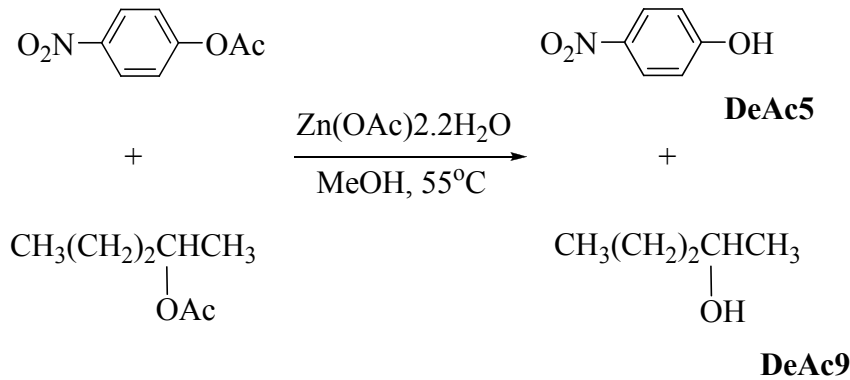
Tablo 4.11. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-pentil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saatt)	DeAc ₈ (%)	DeAc ₉ (%)
1	38	2
2	63.1	2.3
3	76	3.3
4	82	4.7
5	84.1	5
6	88	6.7



Şekil 4.11. 1-(4-Asetoksifenil)etanon ve 2-pentil asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

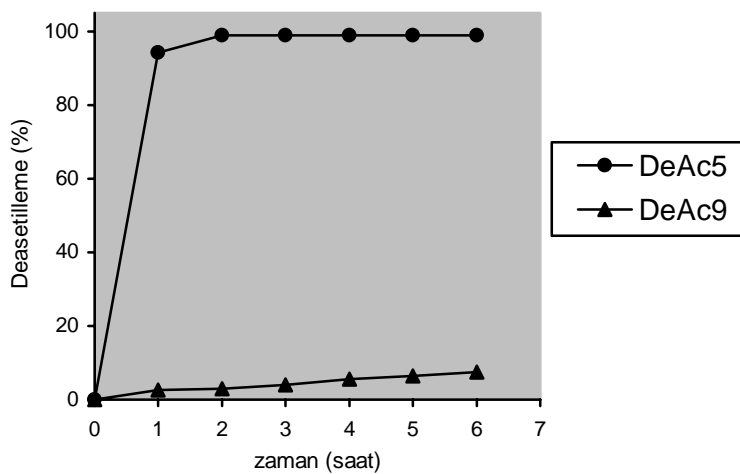
4.20. 4-Nitrofenil asetat ve 2-Pentil asetatın Deasetillenmesi



0.181 g (1 mmol) 4-nitrofenil asetat ve 0.13 g (1 mmol) 2-pentil asetat, deasetillenerek 4-nitrofenol ve 2-pentanol elde edilmiştir. Deasetilleme sonucunda elde edilen bulgular Tablo 4.12. ve Şekil 4.12.'de verilmiştir.

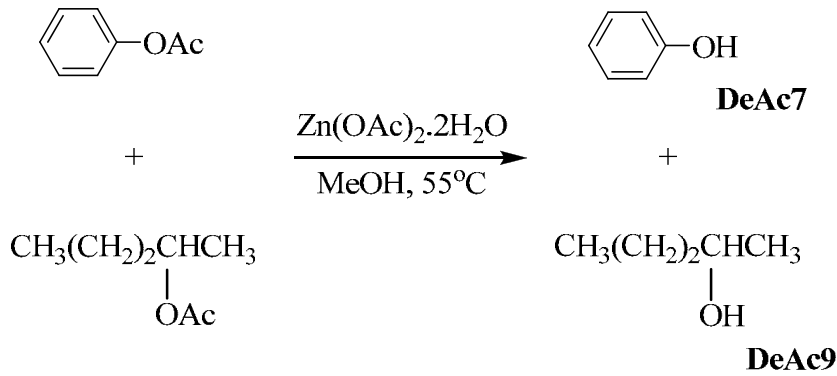
Tablo 4.12. 4-Nitrofenil asetat ve 2-pentil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saat)	DeAc ₅ (%)	DeAc ₉ (%)
1	94.3	2.6
2	99	2.9
3	>99	4
4	>99	5.6
5	>99	6.4
6	>99	7.5



Şekil 4.12. 4-Nitrofenol ve 2-pentil asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

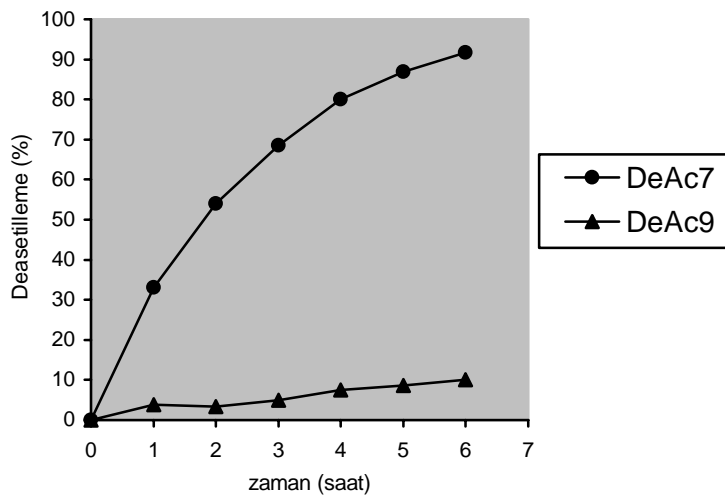
4.21. Fenil asetat ve 2-Pentil asetatın Deasetillenmesi



0.136 g (1 mmol) fenil asetat ve 0.13 g (1 mmol) 2-pentil asetat, deasetillenerek fenol ve 2-pentanol elde edildi. Deasetilleme sonucunda elde edilen bulgular Tablo 4.12. ve Şekil 4.12.'de verilmiştir.

Tablo 4.13. Fenil asetat ve 2-pentil asetatın deasetillenmesinde elde edilen verim

Zaman(saat)	DeAc ₇ (%)	DeAc ₉ (%)
1	33	3.8
2	54	3.4
3	68.6	4.9
4	80	7.5
5	86.9	8.6
6	91.7	10.1



Şekil 4.13. Fenil asetat ve 2-pentil asetatın yarıştırmalı deasetillenmesi

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

Deney 4.9'daki 4-(2-hidroksietil)fenol ve 4-(2-asetoksietil)fenil asetat 1. sıcaklık programında GC cihazında yürütülerek ilk olarak bu maddelerin alıkonma süreleri 8,14 ve 11,5 olarak tespit edildi. Seçimli deasetilleme sonucunda elde edilen 4-(asetoksietil)fenol ve 4-(2-hidroksietil)fenil asetatın alıkonma süreleri ise 10,5 ve 9,8 dakika olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon süresince, bu sürelerle karşılık gelen alan verileri ile % DeAc1 ve %DeAc2 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.1'de verilen bu verimlere göre % DeAc1'in hedeflenen şekilde arttığı, 6.saatte ise % DeAc2'nin artmasına bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir.

Ayrıca Deney 4.9'da seçimli deasetilleme sonucunda elde edilen 4-(2-asetoksietil)fenolün ¹H NMR'ına göre (Şekil A.1 ve Şekil A.9) Ac2'nin 2.03 ppm, Ac1'in 2.28 ppm'e karşılık gelmesi bilgisine dayanarak söz konusu ¹H NMR'a bakıldığında 2.31 ppm'de bulunan pikin büyük bir ölçüde azaldığını yani bu asetil grubunun molekülden seçimli olarak ayrıldığını göstermektedir.

Deney 4.10'daki 2-naftil asetat, 2-naftol, 3-fenilpropil asetat ve 3-fenilpropan-1-ol GC cihazında 1. sıcaklık programında yürütülerek alıkonma sürelerinin 11.1, 10.0, 7.1 ve 5.0 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelerle karşılık gelen alan verileri ile % DeAc3 ve % DeAc4 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.2'de verilen bu verimler göre 6.saatte % DeAc3'ün % 99, % DeAc4'ün % 29.4 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Deney 4.11'deki 4-nitrofenil asetat, 4-nitrofenol, 2-feniletıl asetat ve 2-feniletanol GC cihazında 2. sıcaklık programında yürütülerek alıkonma sürelerinin 10.6, 11.2, 8.2, ve 5.6 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelerle karşılık gelen alan verileri ile % DeAc5 ve % DeAc6 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit

edildi. Tablo 4.3'te verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc5'in % 99, % DeAc6'nın % 18.2 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Deney 4.12'deki fenil asetat, fenol, 2-feniletıl asetat ve 2-fenil etanol GC cihazında 2. sıcaklık programında yürütülerek alıkonma sürelerinin 4.7, 3.8, 8.2, ve 5.6 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelele karşılık gelen alan verileri ile % DeAc7 ve % DeAc6 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.4'te verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc7'nin % 86, % DeAc6'nın % 17 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini açıklamaktadır.

Deney 4.13'teki 1-(4-asetoksifenil)etanon, 1-(4-hidroksifenil)etanon, 3-fenilpropil asetat, ve 3-fenilpropan-1-ol GC cihazında 1. sıcaklık programında yürütülerek alıkonma sürelerinin 8.6, 8.4, 7.0 ve 4.9 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelele karşılık gelen alan verileri ile % DeAc8 ve % DeAc4 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.5'te verilen bu verimlere göre 6.sattte % DeAc8'in % 97.2, % DeAc4'ün % 8.2 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Deney 4.14.'teki 2-naftıl asetat, 2-naftol, 2-feniletıl asetat ve 2-feniletanol GC cihazında 2. sıcaklık programında yürütülerek alıkonma sürelerinin 11.6, 11.0, 8.2, ve 5.6 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelele karşılık gelen alan verileri ile % DeAc3 ve % DeAc6 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.6'da verilen bu verilere göre 6.saatte DeAc3'ün % 93.2, % DeAc6'nın % 17.1 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini açıklamaktadır.

Deney 4.15'teki 4-nitrofenil asetat, 4-nitrofenol, 3-fenilpropil asetat ve 3-fenilpropan-1-ol GC cihazında 1. sıcaklık programında yürütülerek alıkonma sürelerinin 9.00, 10.0, 7.1 ve 4.9 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelele karşılık gelen alan verileri ile % DeAc5 ve % DeAc4 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.7'de verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc5'in % 99, % DeAc4'ün % 12 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Deney 4.16 'daki 1-(4-asetoksifenil)etanon, 1-(4-hidroksifenil)etanon, 2-feniletıl asetat ve 2-feniletanol GC cihazında 2. sıcaklık programında yürütülerek alıkona sürelerinin 10.4, 10.3, 8.2 ve 5.5 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelele karşılık gelen alan verileri ile % DeAc8 ve % DeAc6 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.8 'de verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc8 'in % 84, % DeAc6 'nın % 10.8 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Deney 4.17 'deki fenil asetat, fenol, 3-fenilpropil asetat, 3-fenilpropan-1-ol GC cihazında 1. sıcaklık programında yürütülerek alıkona sürelerinin 3.2, 2.7, 7.1 ve 4.9 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelele karşılık gelen alan verileri ile % DeAc7 ve % DeAc4 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.9 'da verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc7 'nin % 83.6, % DeAc4 'ün % 11.7 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini açıklamaktadır.

Deney 4.18 'deki 2-naftil asetat, 2-naftol, 2-pentil asetat ve 2-pentanol GC cihazında 2. sıcaklık programında yürütülerek alıkona sürelerinin 11.6, 11.1, 3.2, ve 2.3 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelele karşılık gelen alan verileri ile % DeAc3 ve % DeAc9 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.10'da verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc3 'ün % 91.2, % DeAc9 'un % 7.1 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Deney 4.19 'daki 1-(4-asetoksifenil)etanon, 1-(4-hidroksifenil)etanon, 2-pentil asetat ve 2-pentanol GC cihazında 2. sıcaklık programında yürütülerek alıkona sürelerinin 10.4, 10.3, 3.2, ve 2.3 dakika olduğu belirlendi Reaksiyon süresince, bu sürelele karşılık gelen alan verileri ile % DeAc8 ve % DeAc9 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.11 'de verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc8 'in %88, % DeAc9 'un % 6.7 olması seçimli olarak deasetillenmenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Deney 4.20 'deki 4-nitrofenil asetat, 4-nitrofenol, 2-pentil asetat ve 2-pentanol GC cihazında 2. sıcaklık programında yürütülerek öncelikle her birinin alıkona

sürelerinin 10.5, 11.1, 3.2, ve 2.3 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelerle karşılık gelen alan verileri ile % DeAc5 ve % DeAc9 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.12’de verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc5’in %99, % DeAc9’un % 7.5 olması seçimli olarak deasetillemenin gerçekleştiğini açıklamaktadır.

Deney 4.21’deki fenil asetat, fenol, 2-pentil asetat ve 2-pentanol GC cihazında 2. sıcaklık programında yürütülerek alıkonma sürelerinin 4.7, 3.8, 3.2, ve 2.3 dakika olduğu belirlendi. Reaksiyon süresince, bu sürelerle karşılık gelen alan verileri ile DeAc7 ve % DeAc9 olmak üzere deasetillenme yüzdeleri tespit edildi. Tablo 4.13’te verilen bu verimlere göre 6.saatte % DeAc7’nin % 91.7 % DeAc9’un % 10.1 olması seçimli olarak deasetillemenin gerçekleştiğini göstermektedir.

Sonuç olarak; yapılan deneysel çalışmalarda, aromatik asetat gruplarının deasetillenme yüzdelerinin %90’ı aştığı, alifatik asetat gruplarının deasetillenme yüzdelerinin ise % 10’un altında olduğu görülmüştür. Bu yüzden, aynı ya da farklı moleküllerdeki alifatik asetat gruplarının varlığında aromatik asetat gruplarının seçimli olarak deasetillendiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, öncelikle aromatik ve alifatik hidroksil grupları içeren bir bileşik tamamen asetillenmiştir. Daha sonra bu bileşikteki aromatik asetat grubu seçici olarak deasetillenmiştir. Kullanılan yöntem hem alifatik hem de aromatik asetat grupları içeren daha fazla bileşik üzerinde denenebilir. Bu amaçla p-asetoksi benzil asetat seçici deasetilleme reaksiyonunda kullanılmıştır. Benzilik karbokasyon kararlılığından dolayı reaksiyonda kullanılan MeOH ile p-metoksi benzil asetat oluşturduğu tespit edilmiştir. Başka çözücüler kullanılarak p-asetoksi benzil asetatın benzer reaksiyonlar verip vermediği denenebilir.

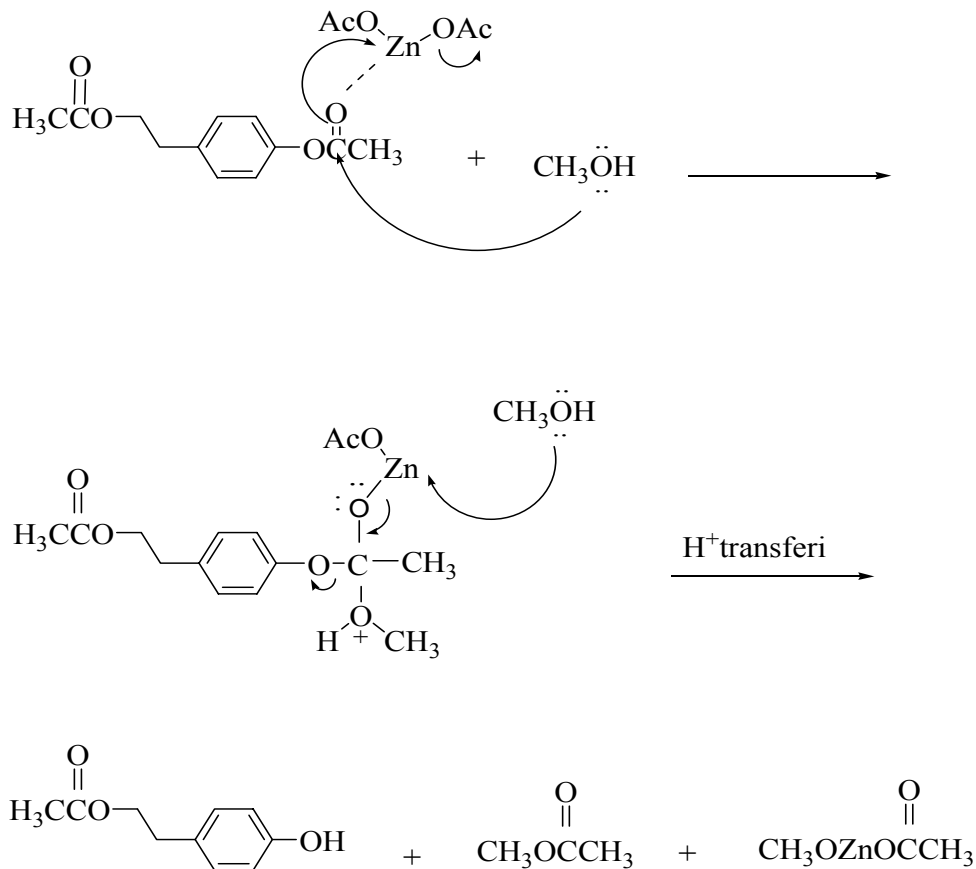
Seçici deasetilleme için geliştirilen bu yöntem literatürde yer alan yöntemlere göre kabul edilebilir bir verimle gerçekleştirilmiştir. Başka reaktif kullanmadan sadece çinko asetat ile 6 saatte gerçekleştirilmiş olan seçimli deasetilleme reaksiyonlarında substratın kimyasal yapısına göre reaksiyon hızının değiştiği tespit edilmiştir. Fenilasetatın deasetillenme süresinin diğer aromatik asetatlara göre daha yavaş gerçekleştiği yarışmalı deasetilleme grafiklerinden görülmektedir. 4-nitro fenil asetatın yapısında bulunan nitro grubunun aromatik halkadan elektron çekmesi özelliğinden dolayı, kullanıldığı tüm deneylerde 1 saat içinde seçimli olarak deasetillendiği gözlenmiştir. 2-naftil asetatta bulunan aromatik yapının konjugasyon etkisi ve 1-(4-asetoksifenil)etanonun yapısındaki asetil grubunun elektron çekici grup olması nedeniyle seçimli deasetilleme hızlarının herhangi bir süstitüent içermeyen fenil asetata göre daha hızlı deasetillendiği görülmektedir.

Reaksiyon süresi uzadığında alifatik asetat gruplarının da deasetillenmeye başladığı gözlenmiştir. Bu yüzden farklı aromatik asetat grupları için farklı optimum reaksiyon süreleri önerilebilir. Aromatik deasetilleme yüzdesinin %80'i aştığı, alifatik deasetilleme yüzdesinin % 10'un altında kaldığı süreler göz önünde bulundurulduğunda 4-nitrofenil asetat için 1 saat, 2-naftil asetat için 3 saat, 1-(4-

asetoksifenil)etanon için 4 saat ve fenil asetat için 5 saat optimum deasetilleme reaksiyon süresi olarak verilebilir.

Söz konusu reaksiyonlar oda sıcaklığında ve 80-85 °C gibi yüksek sıcaklıkta da gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında deasetillemenin gerçekleşmediği, 80-85 °C de ise deasetillemenin seçimli olmadığı tespit edilmiştir. Seçimli deasetillemenin yüksek verimde gerçekleşmesinden dolayı 55 °C reaksiyon sıcaklığı olarak uygulanmıştır.

Çinko asetat varlığında gerçekleşen seçimli deasetilleme için önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 4.14’de verilmiştir. Öncelikle, çinko asetatın elektron yoğunluğu fazla olan aromatik asetat grubunu tercih ettiği düşünülmektedir. Hidroliz esnasında metanol ile birlikte hidrat suyunun da etkin olduğu söylenebilir.



Şekil 4.14. 4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın seçici deasetillenme reaksiyon mekanizması

Deasetilleme basamağında kullanılan çinko asetatın, dihidrat yapısında da kullanılabilmesi; anhidrat yapısına göre daha ucuz ve kolay elde edilebilir olması avantaj sağlamaktadır. Kullanılan çinko asetatın ortamdan kolay uzaklaştırılması için silika, alumina gibi katı destek materyal yüzeyine tutturulması denenebilir.

KAYNAKLAR

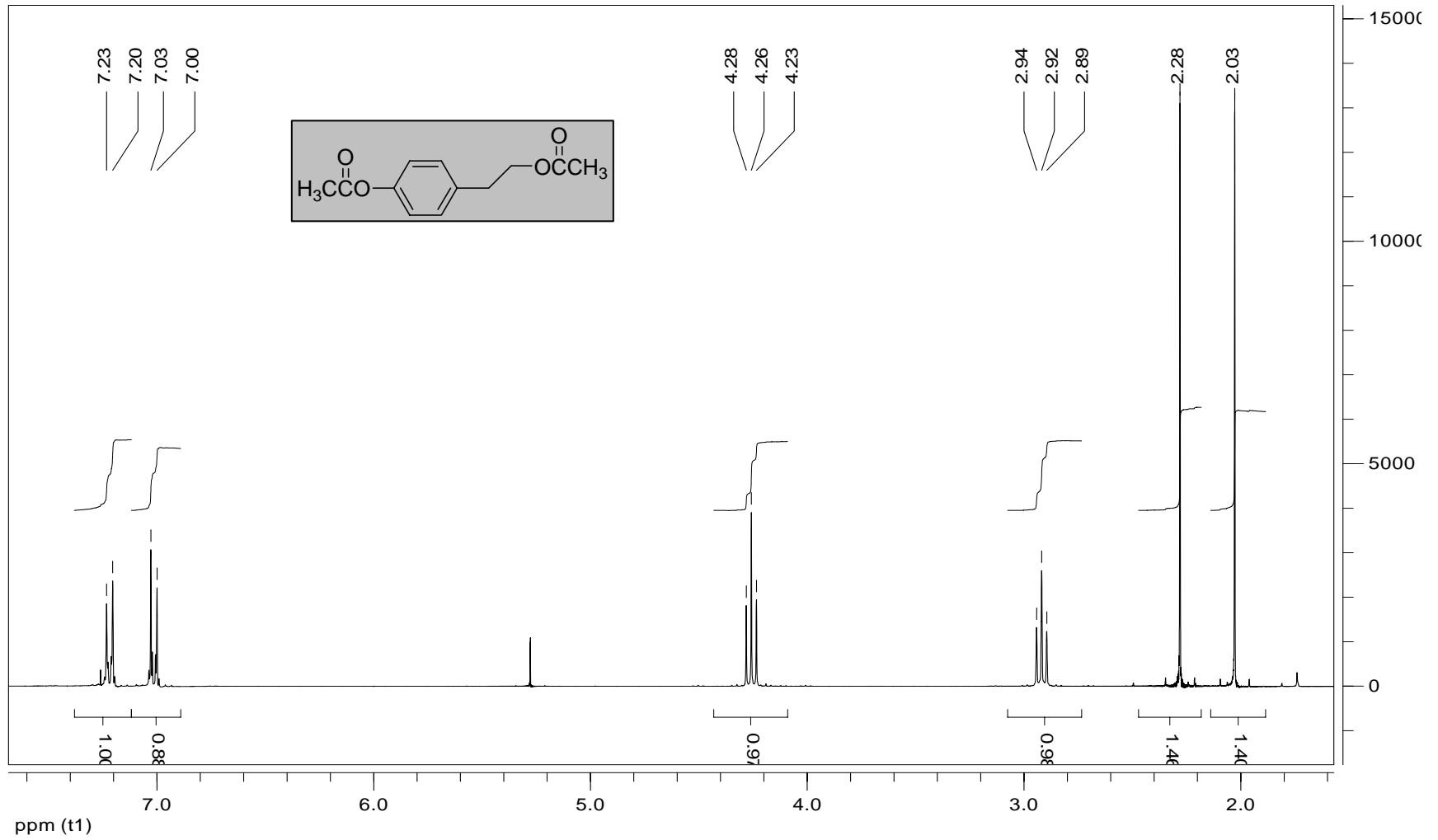
- [1] GREENE, T.W., WUTS, P.G.M., "Protective Groups in Organic Synthesis (3rd ed.)", Wiley, New York, 1999.
- [2] KOCIENESKI, P. J., "Protecting Groups", Thieme, Stuttgart, 1994.
- [3] ROBERTSON, J., "Protecting Groups Chemistry", New York, 2000.
- [4] BANDGAR, B. P., UPPALLA, L. S., SAGAR, A. D. and SADAVARTE, V. S. "A Mild Procedure for Rapid and Selective Deprotection of Aryl Acetates Using Natural Kaolinitic Clay as A Reusable Catalyst", Tetrahedron Lett., 42, 1163-1165, 2001.
- [5] SCRIVEN, E. F. V. "4-Dialkylaminopyridines: Super Acylation and Alkylation Catalysts", Chem. Soc. Rev., 12, 129-161, 1983.
- [6] VEDEJS, E. and DIVER, S. T., "Tributylphosphine: A remarkable acylation catalyst", J. Am. Chem. Soc., 3358-3359, 1993.
- [7] VEDEJS, E. and DAUGULIS, O., "Dual Activation in The Esterification of Hindered Alcohols with Anhydrides Using MgBr₂ and A Tertiary Amine", J. Org. Chem., 61, 5702-5703, 1996.
- [8] VEEJENDRA, K., YADAV, K., BABU, G. and MITTAL, M., "KF-Al₂O₃ Is An Efficient Solid Support Reagent for The Acetylation of Amines, Alcohols, and Phenols", Tetrahedron, 57, 7047-7051, 2001.
- [9] D'SA, B. A. and VERKADE, J. G., "Superbase-Promoted Acylation of Hindered Alcohols", J. Org. Chem., 61, 2966-2966, 1996.
- [10] PROCOPIOU, A. P., BAUGH, D. P. S., FALCK, S. S. and INGLIS, A. G. G., "An Extremely Powerful Acylation Reaction of Alcohols with Acid Anhydrides Catalyzed by Trimethylsilyl Trifluoromethane Sulfonate", J. Org. Chem., 63, 2342-2347, 1998.
- [11] IQBAL, J. and SRIVASTAVA, R. R., "Cobalt (II) Chloride Catalyzed Acylation of Alcohols with Acetic Anhydride", J. Org. Chem., 57, 2001-2007, 1992.

- [12] ISHIARA, K., KUBOTA, M., KURIHARA, H. and YAMAMOTO, H., "Scandium Trifluoromethane Sulfonate as An Exteremly Active Lewis Acid Catalyst in Acylation of Alcohols with Acid Anhydride and Mixed Anhydride", *J. Org. Chem.*, 61, 4560, 1996.
- [13] SARAVANAN, P., SINGH, V. K., "An Efficient Method for Acylation Reaction", *Tetrahedron Lett.*, 40, 2311-2614, 1999.
- [14] KARIMI, B., MALEKI, J., "Lithium Trifluoromethanesulfonate (LiOTf) as A Recyclable Catalyst for Highly Efficient Acetylation of Alcohols and Diacetylation of Aldehydes Under Mild and Neutral Reaction Conditions", *J. Org. Chem.*, 68, 4951-4954, 2003.
- [15] TOSHIMA, K., MUKAYIAMA, S., KINOSHITA, M., TATSUTA, K., "The Diethylisopropylsilyl Group: A New Protecting Group for Alcohols", *Tetrahedron Lett.*, 30, 6413-6416, 1989.
- [16] DALPOZZO, R., DE NINO, A., MAIUOLO, L., PROCOPIO, A., NARDI, M., BARTOLI, G., ROMEO, R., "Highly Efficient and Versatile Acetylation of Alcohols Catalyzed by Cerium(III) Triflate", *Tetrahedron Lett.*, 44, 5621-5624, 2003.
- [17] REDDY, B., SREEKANTH, P. M., "Eco-Friendly WO_3-ZrO_2 Solid Acid Catalyst for Acylation of Alcohols and Phenols", *Synth. Commun.*, 32, 2815-2819, 2002.
- [18] ORITA, A., TANAHASHI, C., KAKUDA, A., OTERA, J., "Highly Powerful and Practical Acylation of Alcohols with Acid Anhydride Catalyzed by $Bi(OTf)_3$ ", *J. Org. Chem.*, 66, 8926-8934, 2001.
- [19] ALLEVI, P., CIUFFREDA, P., LONGO, A., ANASTASIA, M., "Lipase-Catalysed Chemoselective Monoacetylation of Hydroxyalkylphenols and Chemoselective Removal of a Single Acetyl Group from Their Diacetates", *Tetrahedron Asymmetry*, 9, 2915-2924, 1998.
- [20] KARTHA, K. P.R., FIELD, R. A., "Iodine: A Versatile Reagent in Carbohydrate Chemistry IV. Per-O-Acetylation, Regioselective Acylation and Acetolysis", *Tetrahedron*, 53, 11753-11766, 1997.
- [21] RAJABI, F., SAIDI, M.R., "A Cheap, Simple, and Versatile Method for Acetylation of Alcohols and Phenols and Selective Deprotection of Aromatic Acetates Under Solvent-Free Condition", *Synthetic Communications*, 35, 483-491, 2005.
- [22] XU, Y.C., BIZUNEH, A.; WALKER, C. A., "Reagent for Selective Deprotection of Alkyl Acetates", *J. Org. Chem.*, 61, 9086, 1996.

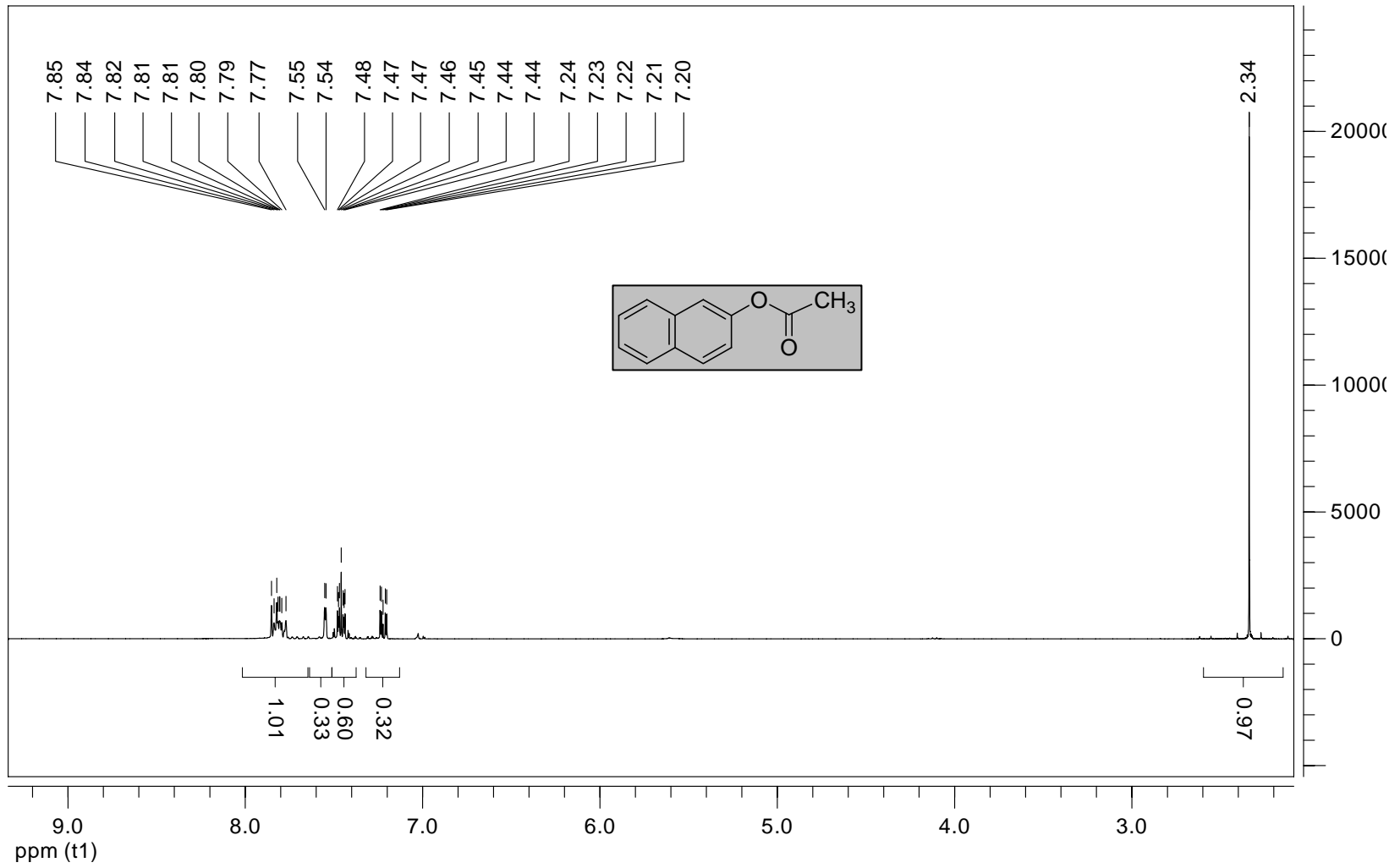
- [23] TIWARI, P., MISRA, A. K., "Selective Removal of Anomeric O-Acetate Groups in Carbohydrates Using $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ ", *Tetrahedron Lett.*, 47, 3673, 2006.
- [24] KUNITAKE, T., OKAHATA, Y., SAKAMOTO, T., "Multifunctional Hydrolytic Catalyses. 8. Remarkable Acceleration of The Hydrolysis of p-Nitrophenyl Acetate by Micellar Bifunctional Catalysts" *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7799, 1976.
- [25] GONZALES, A.G., JORGE, Z.D., DORTA, H.L., RODRIGUEZ, F.L., "Deacylation of Aromatic Acetates. A New Method of Selective Protection of The Hydroxyl Function" *Tetrahedron Lett.*, 22, 335, 1981.
- [26] TEE, O. S., MAZZA, C., LE ZANO-HEMMER, R., GIORGI, B., "Ester Cleavage by Cyclodextrins in Aqueous Dimethyl Sulfoxide Mixtures. Substrate Binding Versus Transition State Binding", *J. Org. Chem.*, 59, 7602, 1994.
- [27] CRAMPTON, M.R., HOLT, K. E., PEREY, J. M., "1-(2-Acetoxyethoxy)-2,4,6-Trinitrobenzene. A New Substrate for Enzyme Catalysed Hydrolysis", *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1701, 1990.
- [28] BEISSELIER, V. L., POSTAL, M, DUNACH, E., "Bi(III) as New Catalyst for The Selective Hydrolysis of Esters", *Tetrahedron Lett.*, 38, 2981, 1997.
- [29] GUO, J., HUANGAND W., SCANLAN, T. S., "Kinetic and Mechanistic Characterization of An Efficient Hydrolytic Antibody: Evidence for The Formation of An Acyl Intermediate", *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 6062, 1994.
- [30] KING, P.F., STROUD, S.G., "Mild Homogeneous Deblocking Employing 2-Bromo-1,3,2-Benzodioxaborole", *Tetrahedron Lett.*, 26, 1415, 1985.
- [31] BELL, K.H., "Facile Selective Aminolysis of Phenolic Benzoates with 1-Butanamine in Benzene", *Tetrahedron Lett.*, 27, 2263, 1986.
- [32] KUNESCK, N., POISSON, C. M. J., "Utilisation de la Guanidine Comme Agent Désacétylant Sélectif: une Méthode de Désacétylation Instantanée Applicable Aux Sucres", *Tetrahedron Lett.*, 28, 3569, 1987.
- [33] ONO, M., ITOH, I., "N-Methyl-2-Dimethylaminoacetohydroxamic Acid as A New Reagent for The Selective Cleavage of Active Esters Under Neutral Conditions", *Tetrahedron Lett.*, 30, 207, 1989.
- [34] LEY, S.V., MYNETT, D.M., "Microwave Promoted Hydrolysis of Esters Absorbed on Alumina A New Deprotection Method for Pivaloyl Groups", 793, 1993.

- [35] SHARMA, G.V.M., ILANGOVA, A., "Ytterbium Triflate Mediated Selective Deprotection of Acetates", *Synlett*, 12, 1963, 1999.
- [36] BANDGAR, B.P., UPPALLA, L.S., SAGAR, A.D., SADAVARTE, V.S., PATIL, V., "Facile and Selective Deprotection of Aryl Using Sodium Perborate Under Mild and Neutral Conditions", *New J. Chem.*, 26, 1273-1276, 2002.
- [37] SALOMON, C. J., MATA, E. G., MASCARETTI, O. A., "Bis (tributyltin) Oxide. A Mild, Neutral and Selective Reagent for Cleavage of Esters. Scope and Limitation of The Reaction", *Tetrahedron Lett.*, 32, 4239, 1991.
- [38] RAMESH, C., MAHENDER, G., RAVINDRANATH, N., DAS, B., "A Convenient, Rapid, Highly Selective and Eco-Friendly Method for Deprotection of Aryl Acetates Using Silica Gel Supported Ammonium Formate Under Microwave Irradiation", *Green Chemistry*, 5, 68-70, 2003.
- [39] KAYA, E., "Anomerik Asetat Gruplarının Çinko Asetat ile Seçici Deasetillenmesi", Yüksek Lisans Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [40] INAKAGI, T., YAMADA, Y., PHONG, L.T., FURUTA, A., ITO, J.I., NISHIYAMA, H., "Catalytic Hydrosilylation of Carbonyl with Zinc (II) Acetate: Asymmetric Induction Collaborated with N₂S₂ Ligands", *Synlett*, 2, 253-256, 2009.
- [41] LIU, X.W., JIANG, H., GONG, H., "Knoevenagel Condensation Catalyzed by Zinc Acetate Under Solvent Free Condition at Room Temperature", *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 27 (1), 131-133, 2007.
- [42] SENFUSS, U., "Solid-Phase Aldol Condensations Mediated by Zinc Acetate and 2,2 Bipyridine Under Weakly Basic Conditions", *Tetrahedron Letters*, 44 (11), 2371-2374, 2003.
- [43] PASHA, M.A., JAYASHANKARA, V.P., "An Expedious Synthesis of 1,5-Benzodiazepine Derivates Catalysed by Zinc Acetate Dihydrate", *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, 15 (4), 397-398, 2006.

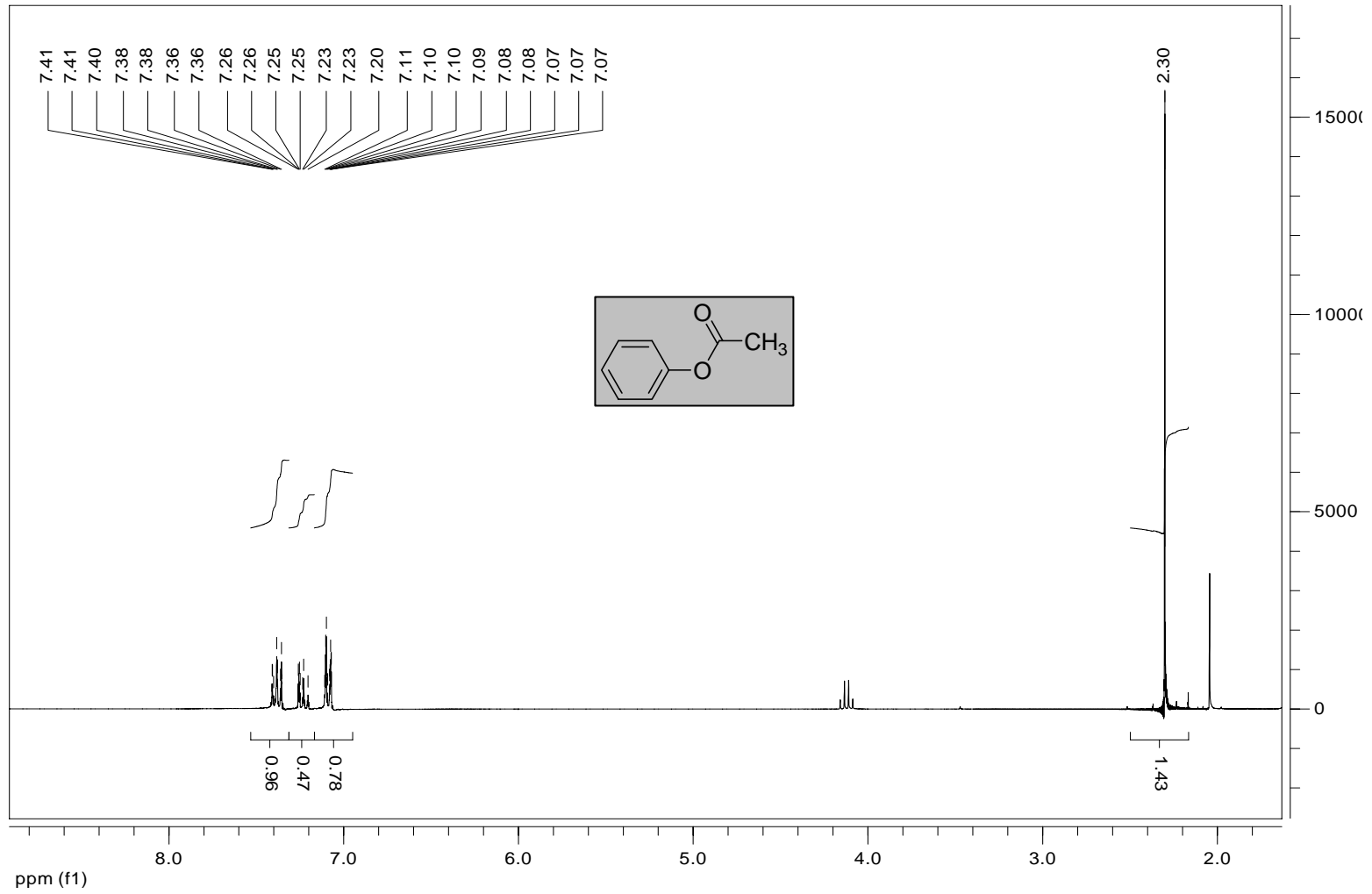
EKLER



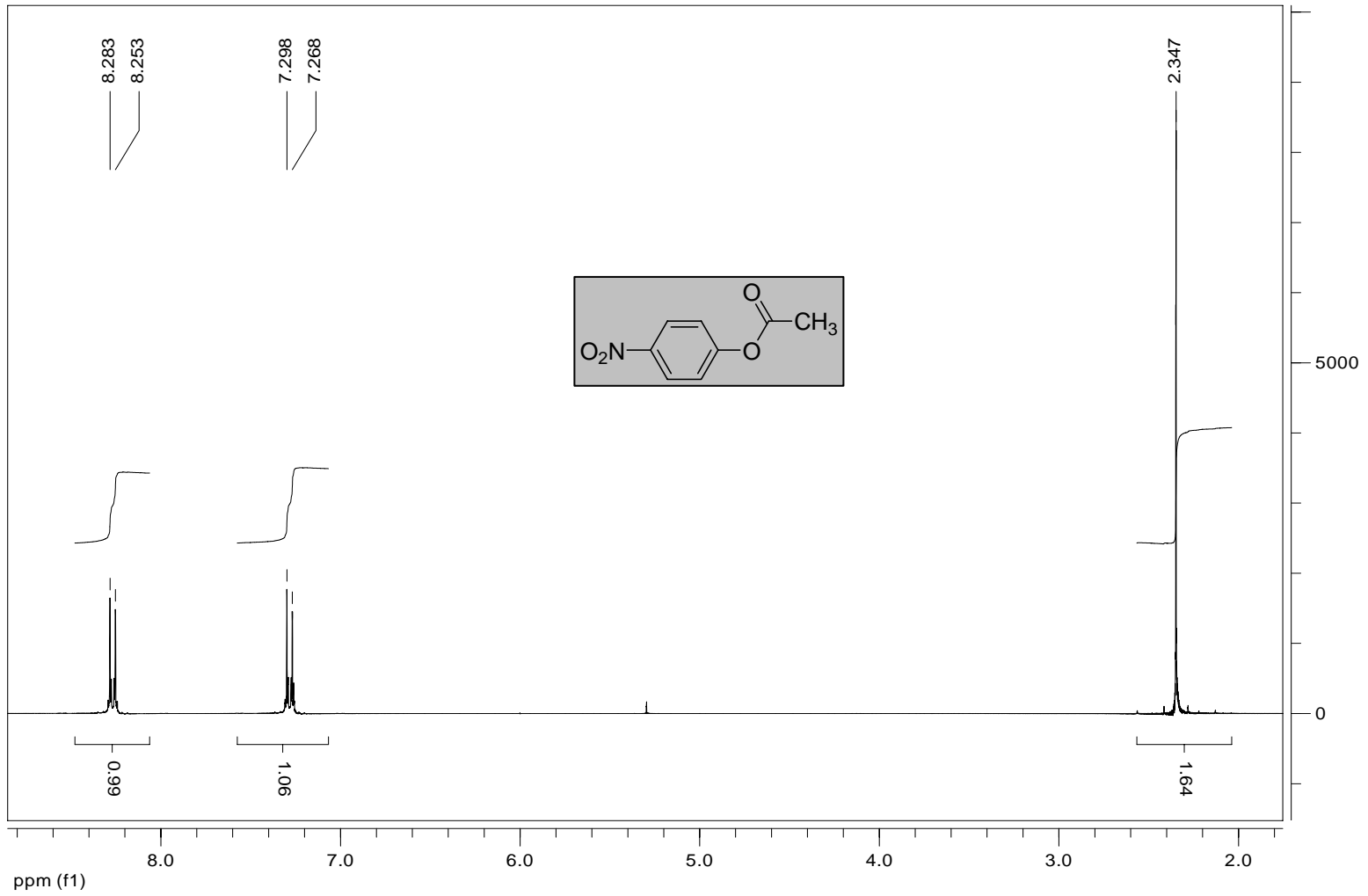
Şekil A.1 4-(2-Asetoksietil)fenil asetatın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃, 300 MHz)



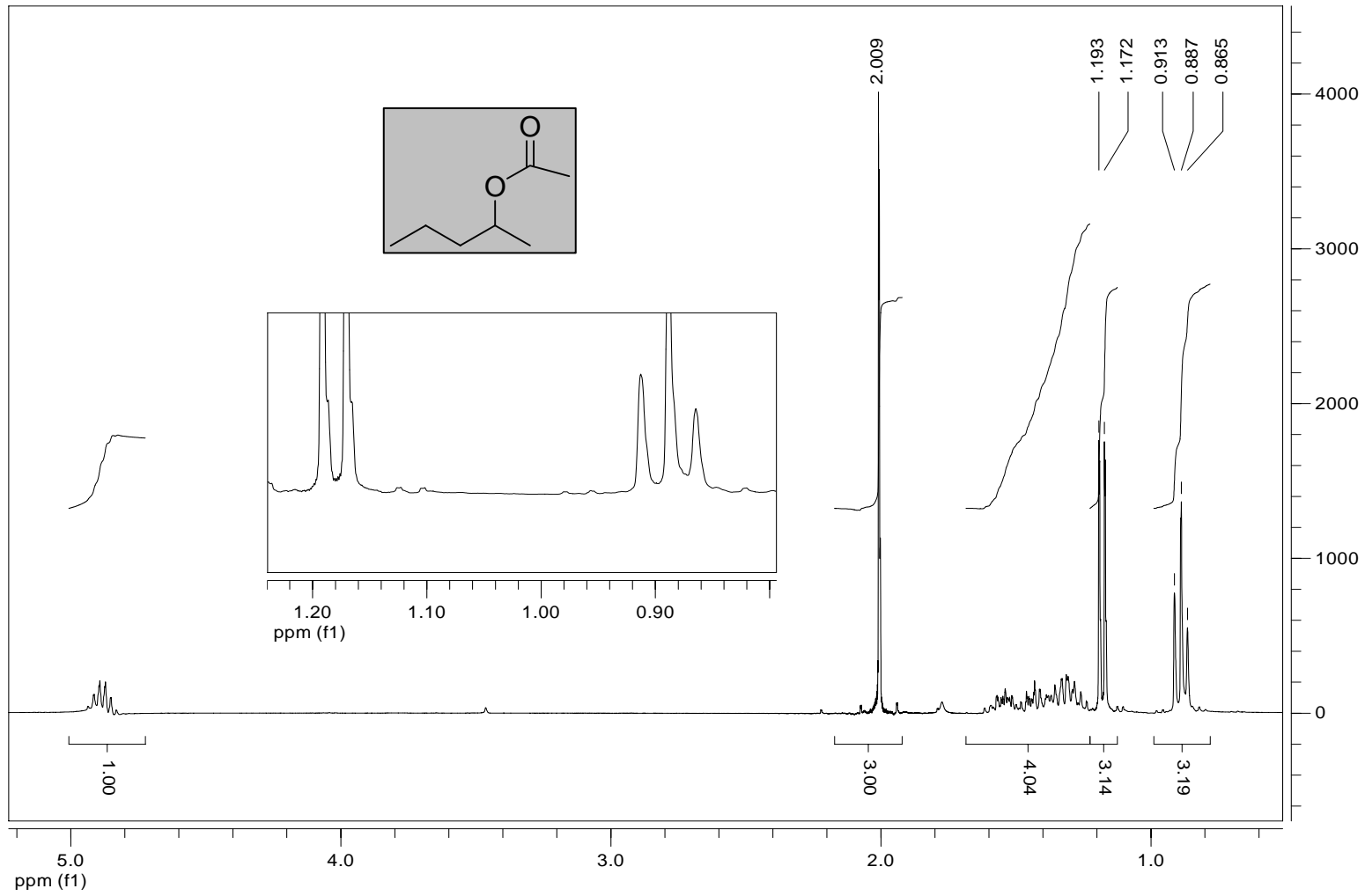
Şekil A.2. 2-Naftil asetatın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 300 MHz)



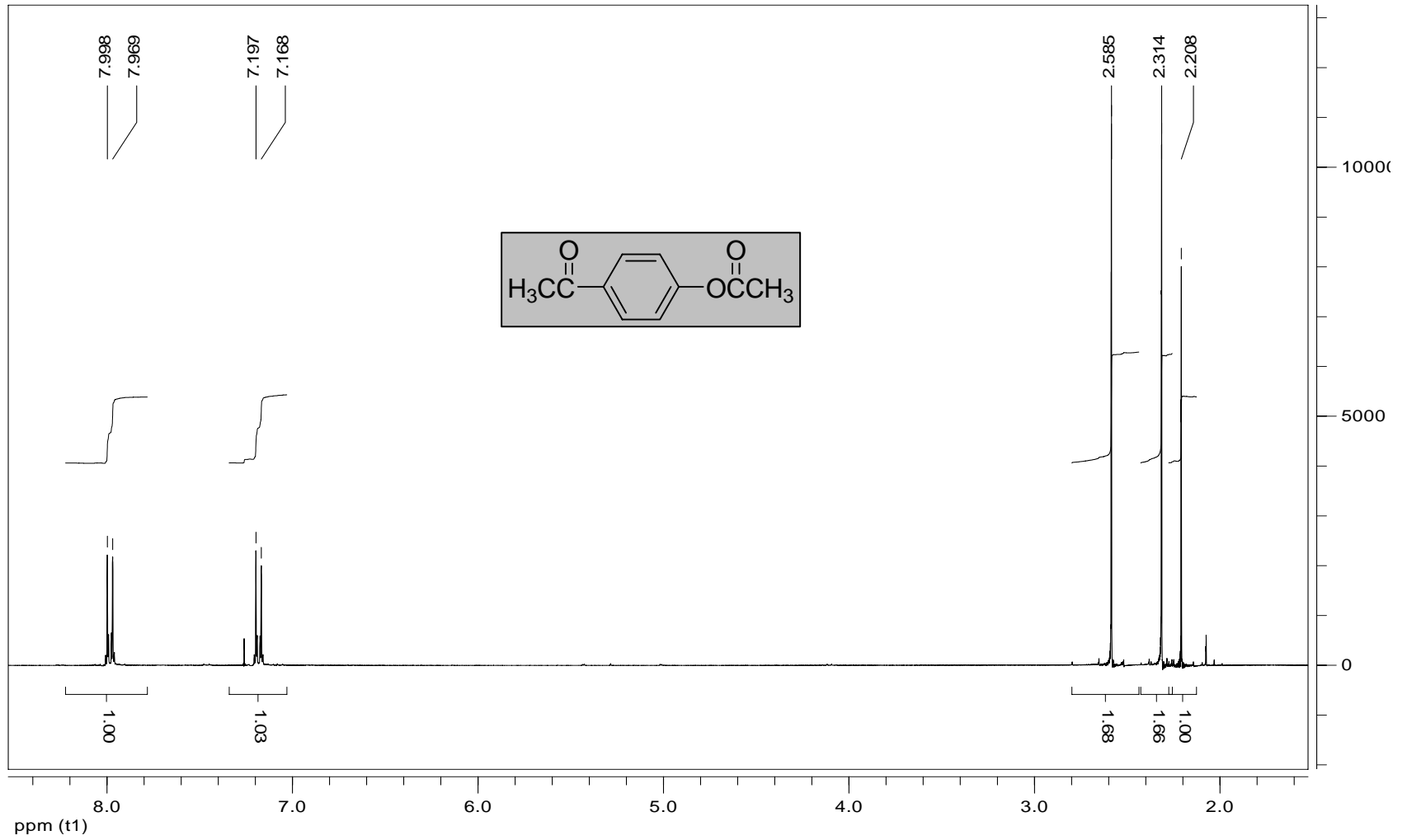
Şekil A.3. Fenil asetatın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 300 MHz)



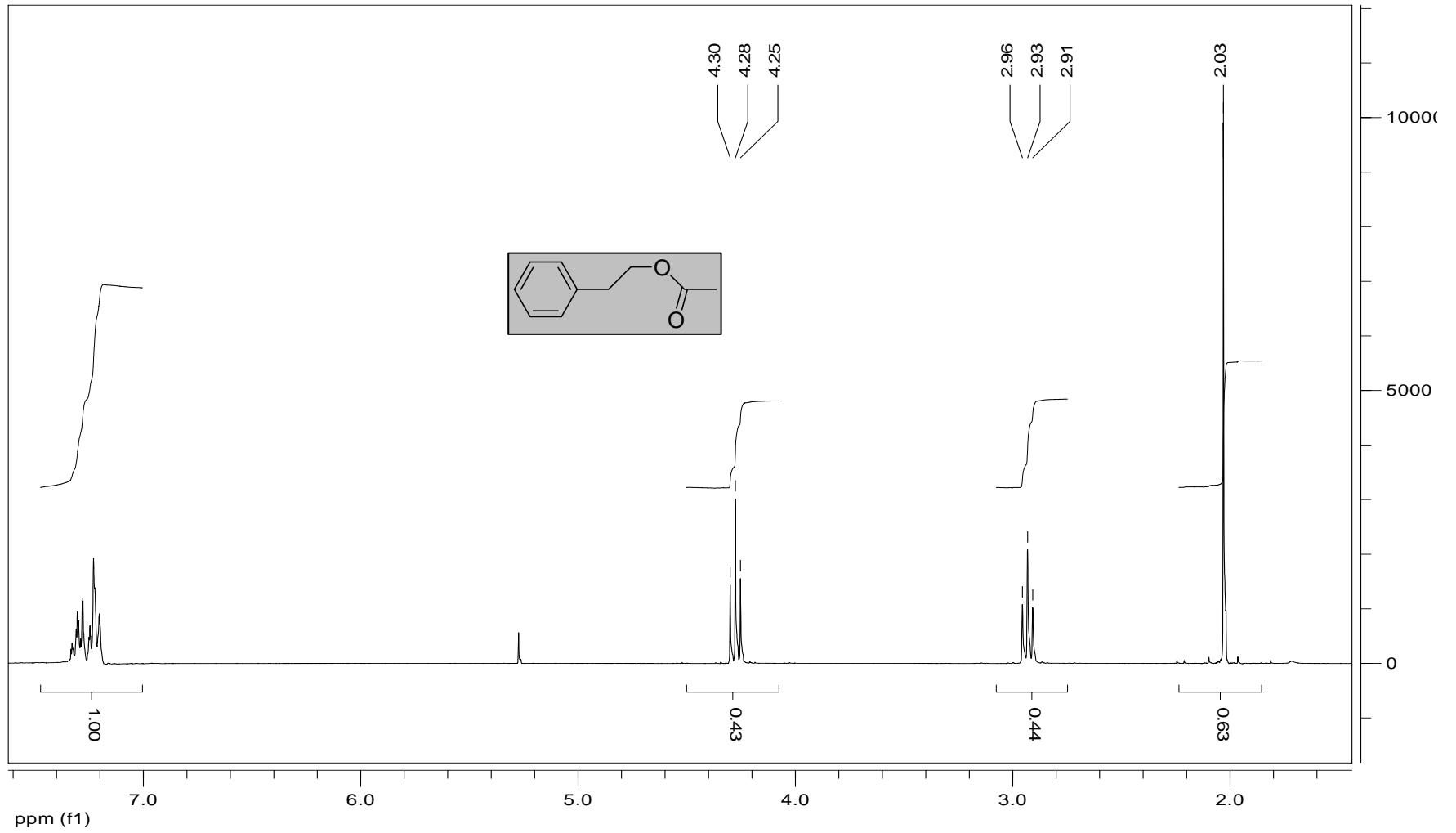
Şekil A.4. 4-Nitrofenil asetatın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 300 MHz)



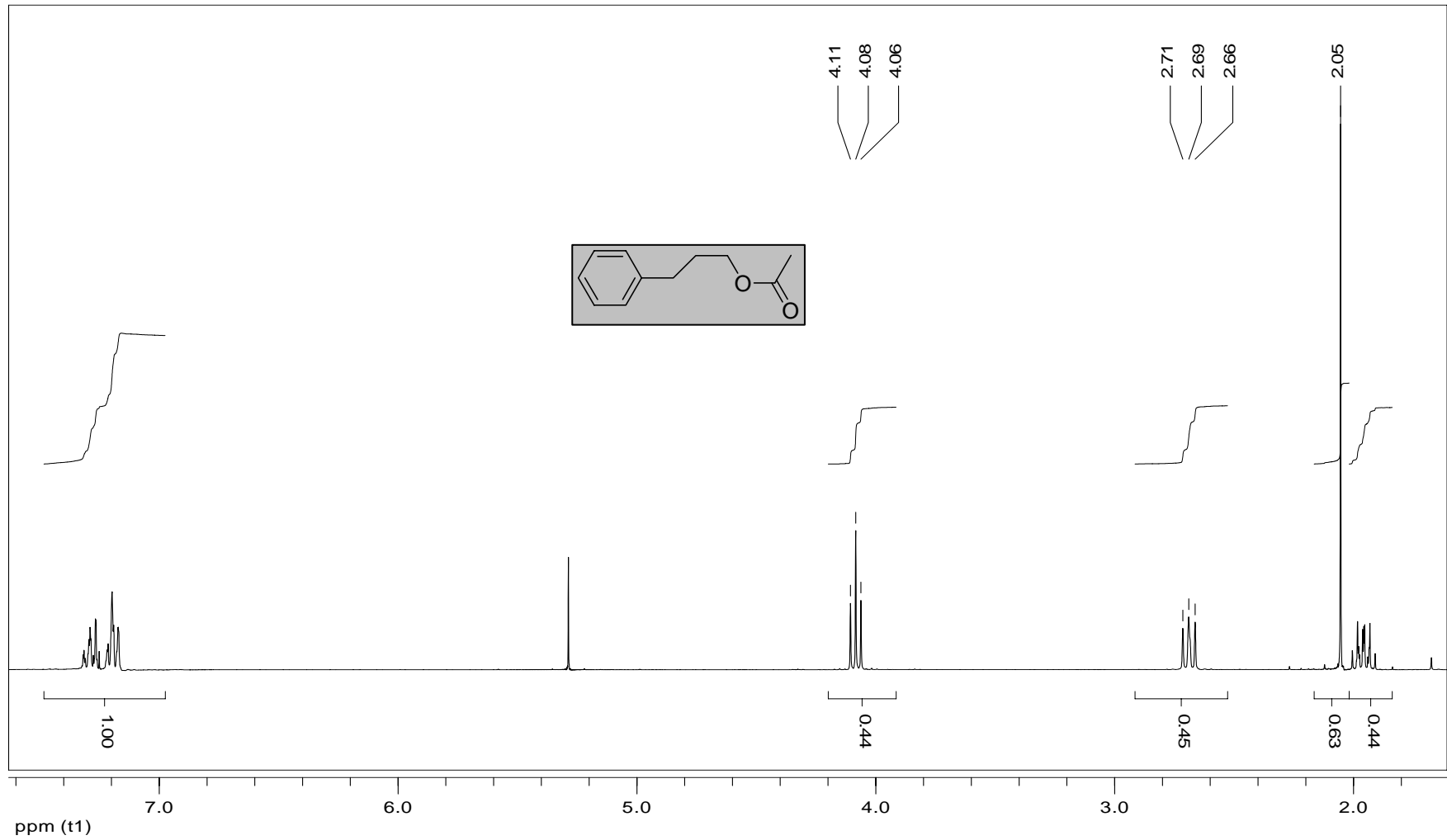
Şekil A.5. 2-Pentil asetatın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃, 300 MHz)



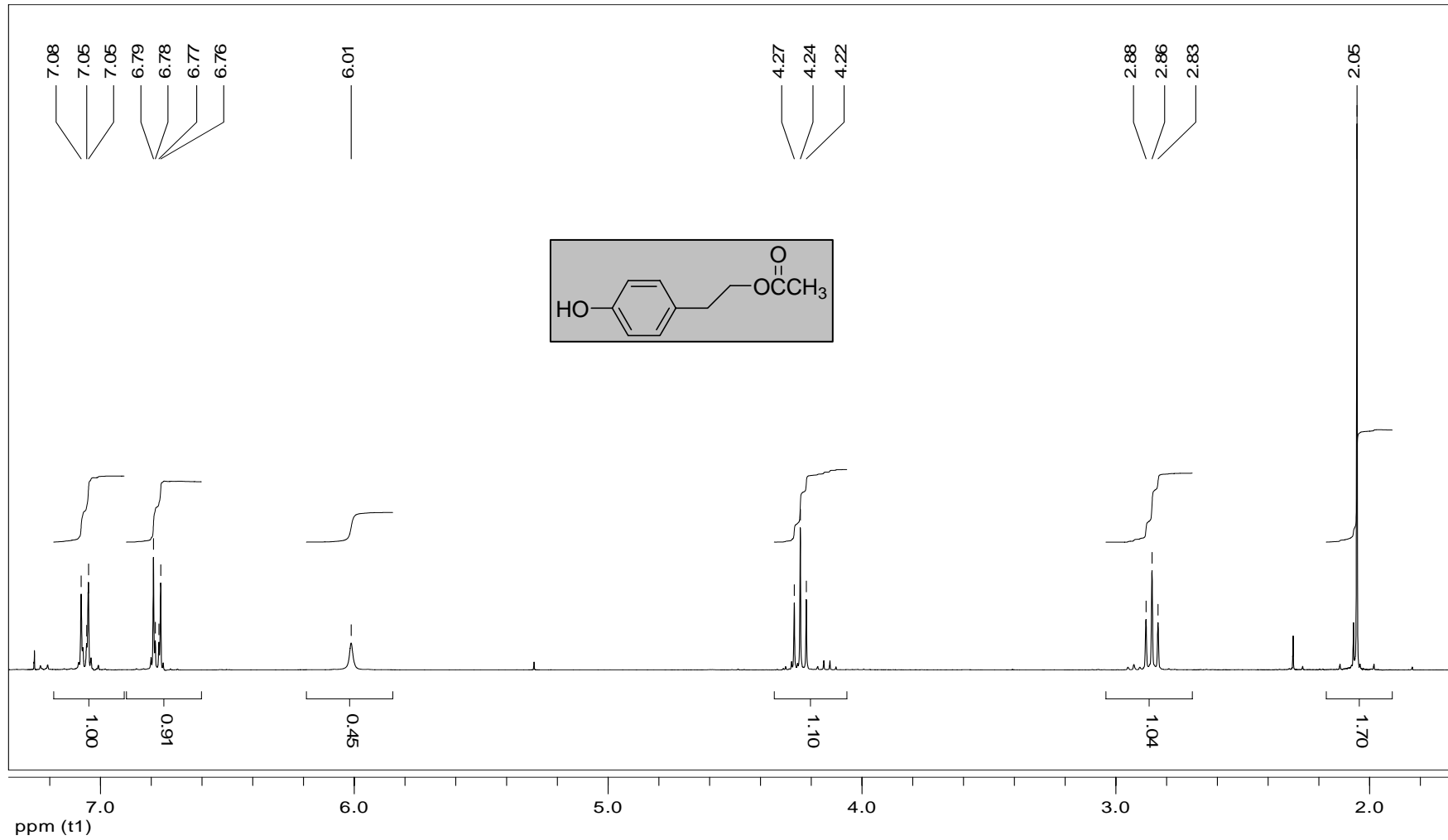
Şekil A.6. 1-(4-Asetoksifenil)etanonun ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 300 MHz)



Şekil A.7. 2-Fenil etil asetatın ^1H NMR spektrumu (CDCl_3 , 300 MHz)



Şekil A.8. 3-Fenil propil asetatın ¹H NMR spektrumu (CDCl₃, 300 MHz)



Şekil A.9. 4-(Asetoksietil)fenolün ¹H NMR spektrumu (CDCl₃, 300 MHz)

ÖZGEÇMİŞ

Emel BİLGİÇ, 1983 yılında İstanbul'da doğdu, ilk ve orta öğrenimini Gebze'de tamamladı. 2006 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 2007 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.