

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ

الرَّحِيمِ

تقدیم به:

همسرم که سختی های دوران تحصیل را صبورانه تحمل
نموده و همواره مشوق و تکیه گاه من در طی این سال ها
بوده اند .

وهمین طور فرزندان دلبندم محمدحسین و محمد مهدی که
طراوت دهنده لحظه هایم هستند.

سپاسگزاری

حمد و سپاس خداوندگاری را که ستایش او مایه رحمت و برکت است و بی پایان او، هیچ سرانجامی مقدر نمی باشد. اینک که به لطف و یاری خداوند متعال توانستم این مجموعه را به پایان برسانم، بر خود لازم می دانم تا از همه کسانی که در انجام آن یاریم نموده اند، تشکر و سپاسگزاری نمایم .

بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از اساتید معظمی که در طی این دوران دلسوزانه آن چه در توان داشتند را در طبق اخلاص گذاشته و روشنی بخش را هم بودند، ابراز می نمایم .

همچنین از بذل توجه استاد محترم جناب آقای دکتر قاسم آقاپور که با ارائه نظرات ارزشمند خود من را گام به گام در جهت تهیه این پایان نامه یاری بخشیده و بر غنای آن افزوده اند، تشکر و قدردانی می نمایم .

تقدیر و تشکر فراوان از زحمات اساتید محترم جناب آقای دکتر علیرضا پورعلی و جناب آقای دکتر حمزه کیانی که زحمت مطالعه، ارزیابی و داوری پایان نامه را تقبل نمودند و سپاس فراوان از جناب آقای دکتر عظیم ملک زاده نماینده محترم شورای تحصیلات تکمیلی .

چکیده

کاربرد N-هالوساخارین به عنوان کاتالیزور در تبدیل الکل ها و فنل ها به تتراهیدروپیرانیل اترها و سایلیل اترها و در استیلایون الکل ها

توسط :

علی کاظمی مقدم

در این پایان نامه با توجه به اهمیت زیاد محافظت از الکل ها و فنل ها، جهت تغییر خصوصیات آن ها بخصوص در سنتزهای آلی، روشی مؤثر و با کارایی بالا برای تبدیل آن ها به تتراهیدروپیرانیل و سایلیل اترها، توسط مقدار کاتالیزوری از N-هالوساخارین و در مجاورت به ترتیب ۳،۴-دی هیدرو-۲H-پیران (DHP) و هگزامتیل دی سایلزان (HMDS) آن هم در دمای اتاق و در شرایط بدون حلال گزارش می شود. همچنین باتوجه به جایگاه گروه عاملی استر به عنوان مثال در صنعت و پزشکی، کاربرد این کاتالیزور در آسیلایون الکل ها و فنل ها همچنان در شرایط بدون حلال ارائه شده است.

رعایت برخی از مؤلفه های شیمی سبز، مانند اجرای کاتالیزوری و در شرایط بدون حلال واکنش، و دستیابی به بهره های بالای محصول آن هم در زمان های کوتاه و به شیوه شیمی گزین در هر یک از تبدیلات فوق بر اهمیت این روش می افزاید.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه.....	۲
۱-۱ واکنش گرهای N- هالوژنه.....	۲
۱-۱-۱ N- هالوساخارین.....	۲
۲-۱ محافظت گروه های عاملی.....	۳
۱-۲-۱ نقش گروه های محافظت کننده در سنتزهای آلی.....	۳
۱-۲-۱-۱ نقش گروه های محافظت کننده هیدروکسی.....	۳
۲-۲-۱ ویژگی های گروه های محافظت کننده.....	۳
۳-۲-۱ روش های محافظت گروه هیدروکسی.....	۴
۱-۳-۲-۱ مروری برخواص تترا هیدروپیرانیل اترها (THP اترها) و روش های سنتز آن ها.....	۵
۲-۳-۲-۱ مروری برخواص تری متیل سایللیل اترها و روش های سنتز آن ها.....	۱۵
۳-۳-۲-۱ خواص استرها و روش های سنتز آن ها.....	۲۵
۳-۱ شیمی سبز.....	۳۴
۱-۳-۱ بهره گیری از کاتالیزورها به جای واکنشگر های استوکیومتری درانجام واکنش های شیمیایی.....	۳۵
۲-۳-۱ انجام واکنش ها بدون استفاده از حلال.....	۳۶

۳۷.....	۳-۳-۱ اقتصادی بودن واکنش و افزایش بهره وری از مواد شیمیایی.....
۳۷.....	۴-۱ هدف از انجام این مطالعه.....
۳۹.....	فصل دوم بخش تجربی.....
۳۹.....	۱-۲-۱ بخش عمومی.....
۳۹.....	۲-۲-۱ تهیه N-برمو ساخارین.....
۴۰.....	۳-۲ روش کلی تتراهیدروپیرانیلاسیون الکل ها و فنل ها توسط کاتالیزور N-کلرو ساخارین.....
۴۰.....	۲-۳-۱ تهیه پاراکلرو بنزیل THP اتر با استفاده از کاتالیزور N-کلرو ساخارین.....
۴۱.....	۲-۴ روش کلی واکنش سایلیل دار کردن الکل ها و فنل ها توسط کاتالیزور N-کلرو ساخارین.....
۴۲.....	۲-۴-۱ فنیل تری متیل سایلیلوکسی متان.....
۴۲.....	۲-۵ آسیلاسیون الکل ها و فنل ها با استفاده از N-کلرو ساخارین به عنوان کاتالیزور.....
۴۲.....	۲-۵-۱ روش کلی استیلاسیون الکل ها و فنل ها به کمک N-کلرو ساخارین.....
۴۳.....	۲-۵-۱-۱ تهیه فنیل استات از فنل با استفاده از کاتالیزور N-کلروساخارین.....
۴۴.....	۲-۵-۲ بنزوئیلیلاسیون الکل ها و فنل ها به کمک کاتالیزور N-کلرو ساخارین.....
۴۴.....	۲-۵-۲-۱ تهیه بنزیل بنزوات از بنزیل الکل با استفاده از کاتالیزور N-کلروساخارین.....
۴۷.....	فصل سوم : بحث و نتیجه گیری.....
۴۸.....	۳-۱ تتراهیدروپیرانیلاسیون الکل ها به کمک DHP و نقش کاتالیزوری N-کلرو ساخارین (NCSac.) در آن.....
۵۸.....	۳-۲ واکنش سایلیلاسیون الکل ها و فنل ها به کمک HMDS و کاتالیزوری N-کلرو ساخارین (NCSac.).....
۶۸.....	۳-۳ آسیلاسیون الکل ها و فنل ها با استفاده از کربوکسیلیک انیدرید ها با کاتالیزور N-کلرو ساخارین.....
۸۱.....	۳-۴ نتیجه گیری.....

۸۲	فهرست منابع
۸۸	پیوست: مجموعه طیف ها
۸۸	شکل ۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ پاراکلرو بنزیل THP اتر
۸۹	شکل ۲: طیف FT-IR(KBr) پاراکلرو بنزیل THP اتر
۹۰	شکل ۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ فنیل تری متیل سایللوکسی متان
۹۱	شکل ۴: طیف FT-IR(KBr) فنیل تری متیل سایللوکسی متان
۹۲	شکل ۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ فنیل استات
۹۳	شکل ۶: طیف FT-IR(KBr) فنیل استات
۹۴	شکل ۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ بنزیل بنزوات
۹۵	شکل ۸: طیف FT-IR(KBr) بنزیل بنزوات

فهرست جداول

صفحه

عنوان

- جدول ۱-۳:** تبدیل ۴-کلرو بنزیل الکل به ۴-کلرو بنزیل تترا هیدرو پیرانیل اتر به کمک DHP و با استفاده از N-کلرو ساخارین به عنوان کاتالیزور در دمای اتاق و شرایط مختلف..... ۴۸
- جدول ۲-۳:** تبدیل الکل ها و فنل ها به THP اتر های متناظرشان به کمک DHP (۱/۵ eq.) و N-کلروساخارین (۱ mol%) در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق..... ۵۰
- جدول ۳-۳:** سایلیلاسیون بنزیل الکل به کمک HMDS و کاتالیزوری NCSac. در دمای اتاق و در شرایط مختلف..... ۵۸
- جدول ۴-۳:** تبدیل الکل ها و فنل ها به سایلیل اتر ها به کمک HMDS (۰/۸ eq.) و N-کلرو ساخارین (۰/۵ mol%) در شرایط بدون حلال و دمای اتاق..... ۶۱
- جدول ۵-۳:** تبدیل ۴-کلرو بنزیل الکل به ۴-کلرو بنزیل استات با استفاده از استیک انیدرید و N-کلرو ساخارین به عنوان کاتالیزور در شرایط بدون حلال و دمای اتاق..... ۶۹
- جدول ۶-۳:** اثر دما در استیلیلاسیون فنل به کمک استیک انیدرید (۱/۵ eq.) و کاتالیزور NCSac. (۵ mol%) در شرایط بدون حلال..... ۷۱
- جدول ۷-۳:** اثر دما در بنزوئیلیلاسیون بنزیل الکل به کمک بنزوئیک انیدرید (۱/۵ eq.)

و کاتالیزور NCSac (۵ mol%) در شرایط بدون حلال..... ۷۲

جدول ۳-۸: استیلایسیون الکل ها و فنل های مختلف با استفاده از استیک انیدرید (۱/۵ eq.)

در حضور N-کلرو ساخارین (۵ mol%) به عنوان کاتالیزور در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق..... ۷۳

جدول ۳-۹: بنزوئیلایسیون الکل ها و فنل ها به کمک بنزوئیک انیدرید (۱/۵ eq.) و کاتالیزوری

N-کلرو ساخارین (۵ mol%) در شرایط بدون حلال و دمای ۸۵°C..... ۷۴

به نام خدا

کاربرد N-هالوساخارین به عنوان کاتالیزور در تبدیل الکل ها و فنل ها به
تتراهیدروپیرانیل اترها و سایللیل اترها و در استیلاسیون الکل ها

به وسیله ی :

علی کاظمی مقدم

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی :

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه : عالی

دکتر سید قاسم آقاپور، استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما).....

دکتر علیرضا پورعلی، دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر حمزه کیانی، استادیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر عظیم ملک زاده، استادیار شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی).....

شهریور ۹۰

فصل اول

مقدمه

فصل اول :مقدمه

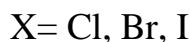
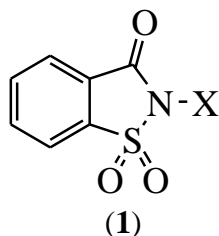
۱-۱- واکنش گرهای N-هالوژنه

واکنش گرهای N-هالوژنه به عنوان مثال N-هالوآمین ها، N-هالوآمیدها و یا ایمیدها، N-هالوسولفون آمیدها و یا ایمیدها و غیره، درتبدیل گروه های عاملی مختلف کاربردهای زیادی دارند که به عنوان نمونه می توان به واکنش های اکسیداسیون، محافظت و محافظت زدایی ازگروه های عاملی مختلف، هالوژن دارکردن ترکیبات آلی اشباع و غیراشباع و آسیلاسیون الکل ها، فنل ها، آمین ها و تیول ها و نیز اپوکسیداسیون آلکن ها اشاره نمود [۱].

۱-۱-۱- هالوساخارین N

N-هالوساخارین ها در تبدیلات آلی مختلفی بکار گرفته شده اند که از آن جمله می توان به اکسایش الکل ها، هالوژناسیون ترکیبات آروماتیک، هالوژناسیون موقعیت بنزیلی و α -کربونیل و غیره اشاره نمود.

N-هالوساخارین ها شامل N-کلرو، N-برمو و N-یدوساخارین (NCSac, NBSac and NISac) را می توان به راحتی از ساخارین یا سدیم ساخارین تهیه کرد [۲]. همچنین این مواد به صورت تجاری در دسترس شیمیدان ها و محققین شیمی قرار دارند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ : N - هالو ساخارین

۱-۲-۱ محافظت گروه های عاملی

۱-۲-۱ نقش گروه های محافظت کننده در سنتزهای آلی

گروه های محافظت کننده در سنتزهای چند مرحله ای نقش کلیدی دارند. وقتی هدف سنتز یک مولکول نسبتاً پیچیده است یک سری واکنش باید طراحی کرد که به محصول مطلوب منجر شود. در حال حاضر سنتز هائی که نیاز به پانزده تا بیست مرحله واکنش متوالی دارند رایج می باشند. در طراحی و اجرای چنین واکنش هائی نکته قابل توجه و مهم این است که گروه های عاملی که در مولکول وجود دارند با واکنش مورد نظر در مراحل مختلف رقابت می کنند. گاهی اوقات محافظت از یک گروه عاملی به منظور جلوگیری از تداخل با برخی واکنش ها در توالی سنتزی ضروری است با این توصیف که پس از انجام واکنش اصلی گروه محافظت کننده در نهایت برداشته می شود [۳].

۱-۲-۱-۱ نقش گروه های محافظت کننده هیدروکسی

یکی از شرایط متداول در سنتز، آن است که در آن ها گروه هیدروکسی به صورت یک مشتق فاقد پروتون باید محافظت شود. مثال هایی از این شرایط عبارتند از: واکنش هایی که در آن ها واکنشگر گرینیارد یا سایر واکنش گرهای آلی فلزی حضور دارند از این جهت که پروتون اسیدی گروه هیدروکسی یک هم ارز مولی از واکنش گر آلی فلزی را از بین می برد همچنین در برخی موارد محافظت گروه هیدروکسی انحلال پذیری الکل ها در حلال های غیرقطبی را افزایش می دهد و یا این که در برخی موارد دیگر گروه محافظ، گروه هیدروکسی را در مقابل اکسایش محافظت می کند.

۱-۲-۲ ویژگی های گروه های محافظت کننده

در انتخاب یک گروه محافظت کننده باید به نکات زیر توجه شود:

- ✓ ماهیت گروهی که باید محافظت شود.
 - ✓ گروه محافظت کننده در دسترس و ترجیحاً غیر سمی باید بتواند به آسانی، به صورت انتخابی و با بهره بالا واکنش دهد تا محصول محافظت شده پایداری را در شرایط واکنش ایجاد نماید.
 - ✓ گروه محافظت کننده باید مشتقی را ایجاد کند که به آسانی از محصولات جانبی تجمع یافته هنگام تشکیل یا تجزیه، قابل جداسازی باشد.
 - ✓ گروه محافظت کننده باید حداقل گروه های عاملی اضافی را داشته باشد، تا از واکنش های جانبی ناخواسته، جلوگیری شود.
 - ✓ گروه محافظت کننده پس از انجام واکنش های اصلی مورد نظر به آسانی و با بهره بالا به کمک واکنشگرهای ترجیحاً غیر سمی قابل برداشت باشد آنهم به گونه ای که امکان حمله این واکنشگرها به گروه های عاملی تازه آزاد شده وجود نداشته باشد.
- با توجه به موارد مطرح شده هیچ یک از گروه های محافظت کننده، ایده آل نیستند و بنابراین دانش و هنر سنتز آلی برای رسیدن به جایگاهی مطلوب هنوز راهی طولانی را در پیش رو دارد [۳].

۱-۲-۳ روش های محافظت گروه هیدروکسی

روش های مختلفی برای محافظت گروه هیدروکسی وجود دارد واکنش های تترا هیدرو پیرانیلاسیون، سایلیلاسیون و آسیلاسیون الکل ها و فنل ها از مهمترین، عمومی ترین و پرکاربرد ترین این روشها محسوب می شوند که به تشریح یکایک آن ها می پردازیم.

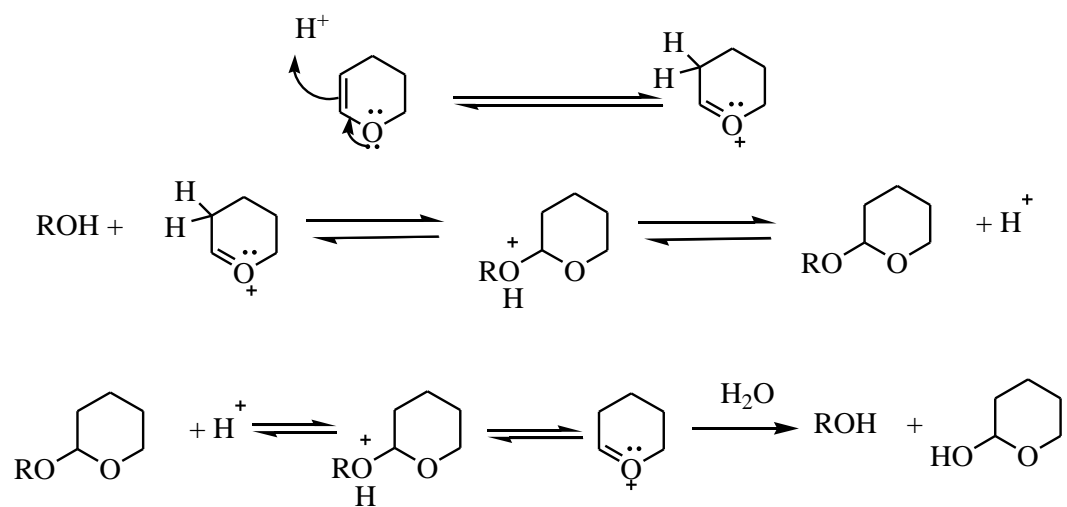
۱-۲-۳-۱ مروری بر خواص تترا هیدروپیرانیل اترها (THP اترها) و روش های

سنز آن ها

گروه THP اتر همانند سایر استال ها و کتال ها عموماً نسبت به واکنش گرهای بازی و هسته دوست خنثی است و تحت شرایطی از قبیل کاهش هیدریدی، واکنش های آلی فلزی و یا واکنش های کاتالیز شده با باز در محلول آبی دست نخورده باقی می ماند.

گروه THP اتر از طریق افزایش الکل در حضور کاتالیزور های مختلف به بخش وینیل اتری در ۳،۴-دی هیدرو-۲H-پیران (DHP) به وجود می آید.

شیمی وارد کردن و برداشتن این گروه محافظت کننده در محیط اسیدی، در واقع همان به ترتیب تشکیل برگشت پذیر استال و هیدرولیز آن در این محیط می باشد که مکانیسم آن در شکل ۱-۲ ارائه شده است [۴].



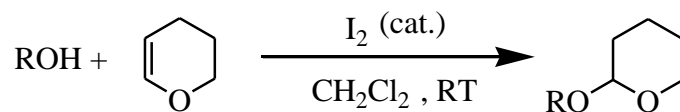
شکل ۱-۲: مکانیسم محافظت و محافظت زدائی از الکل و THP اتر در محیط اسیدی

نقص واکنش تتراهیدروپیرانیلاسیون در محافظت الکل ها در این واقعیت است که یک مرکز کایرال جدید در C(2) حلقه تتراهیدرو پیران ایجاد می شود که البته اگر الکل ناکایرال باشد این موضوع مشکلی را ایجاد نمی کند زیرا به این ترتیب یک مخلوط راسمیک ایجاد می شود

اما اگر الکل کایرال باشد این واکنش مخلوطی از دیاستومرها را ایجاد می کند که ممکن است خالص سازی یا شناسایی آن ها دشوار باشد. با این حال این واکنش محافظت کننده به طور وسیع در سنتزهای شیمی آلی مورد استفاده قرار می گیرد. علت این امر نیز ارزیابی عمومی این روش محافظت کردن، نصب آسان و پایداری عمومی THP اترها در برابر بیشتر واکنش گر های غیر اسیدی و همچنین آسانی محافظت زدایی از آن ها می باشد.

در ادامه برخی از تحقیقات که در این رابطه انجام شده است به طور خلاصه ارائه می شود:

در سال ۱۹۹۹ کومار^۱ و همکارانش از ید به عنوان کاتالیزور در واکنش تتراهیدروپیرانیلاسیون الکل ها و فنل ها به کمک ۳،۴-دی هیدرو ۲H-پیران و در دمای اتاق استفاده کردند (شکل ۳-۱) [۵].



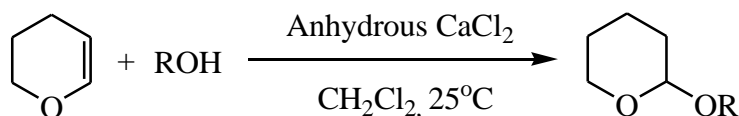
شکل ۳-۱: نقش کاتالیزوری ید در واکنش تتراهیدروپیرانیلاسیون الکل ها

از معایب این روش می توان به اجرای واکنش در شرایط حلالی (دی کلرو متان) و مقدار نسبتاً زیاد کاتالیزور مورد استفاده (۰/۱ eq.) اشاره کرد.

در سال ۲۰۰۳ بندگار^۲ و همکارانش تتراهیدروپیرانیلاسیون الکل ها و فنل ها را با استفاده از DHP و کلسیم کلرید بدون آب به عنوان کاتالیزور در حلال دی کلرو متان و در دمای اتاق انجام دادند (شکل ۴-۱) [۶].

¹ -Kumar

² -Bandger



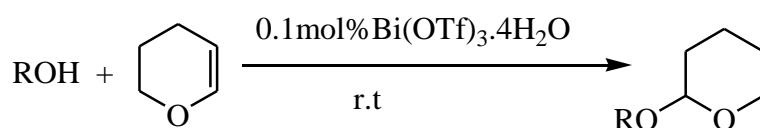
شکل ۴-۱: استفاده از CaCl_2 در واکنش تتراهیدروپیرانیلاسیون

این واکنش بر روی الکل های نوع اول، دوم، سوم، فنل ها، الکل های پروپارژیلی والکل های بنزیلی قابل انجام است.

از مزایای دیگر این روش ملایم بودن واکنش، ارزانی و در دسترس بودن کاتالیزور، جداسازی آسان آن را می توان برشمرد.

اما از معایب این روش نیز سرعت نسبتاً کم و زمان های نسبتاً طولانی واکنش، مقدار نسبتاً زیاد کاتالیزور (۲۰ mol%)، استفاده از حلال های آلی فرار (دی کلرومتان) و حساس بودن کاتالیزور به رطوبت را می توان عنوان کرد.

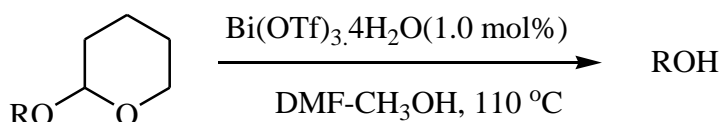
در همین سال، استفنز^۱ و همکارانش با بیسموت تریفلات به عنوان کاتالیزور و DHP واکنش تتراهیدروپیرانیلاسیون الکل های مختلف شامل نوع اول، دوم، سوم، بنزیلی، آلیلی، پروپارژیلی و فنل ها را انجام دادند. این واکنش ها تحت شرایط بدون حلال، در دمای اتاق و با استفاده از مقدار بسیار کم کاتالیزور (۰/۱ mol%) انجام شد (شکل ۵-۱) [۷].



شکل ۵-۱: استفاده از کاتالیزور بیسموت تریفلات در تبدیل الکل ها به THP اترها

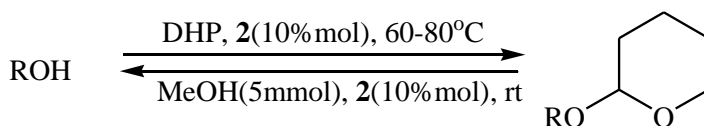
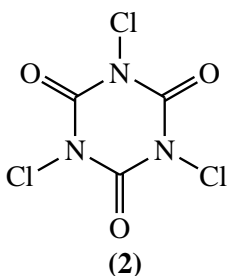
¹-Stephens

به هر حال این روش همراه با کاستی های مختلفی نیز می باشد که مهم ترین آن ها عبارتند از: عدم دسترسی و تجاری نبودن کاتالیزور، اجرای واکنش تحت گاز نیتروژن، سرعت کم و زمان طولانی واکنش و نیز بهره های نه چندان بالای واکنش. همچنین این کاتالیزور می تواند در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد، در حلال متانول و دی متیل فرمامید (DMF) واکنش محافظت زدایی از THP اترها را نیز انجام دهد (شکل ۶-۱).



شکل ۶-۱: واکنش محافظت زدایی از THP اترها توسط بیسموت تریفلات

از طرفی در سال ۲۰۰۴ فیروزآبادی و همکارانش از تری کلروایزوسیانیوریک اسید^۱ (TCCA) بعنوان کاتالیزور برای تتراهیدرو پیرانیلاسیون الکل ها و فنل ها در دمای ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد و در شرایط بدون حلال استفاده کردند (شکل ۷-۱) [۸].

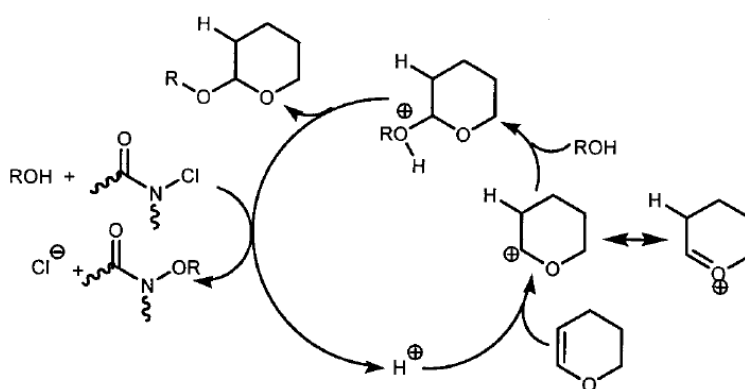


ROH= Primary, Secondary and Tertiary Alcohols and Phenols

شکل ۷-۱: استفاده از کاتالیزور TCCA در تولید و تجزیه THP اتر

¹- Trichloroisocyanuric acid

ارزانی، تجاری و در دسترس بودن، از مزایای این کاتالیزور و اجرای واکنش در شرایط بدون حلال از مزایای این روش محسوب می شوند و البته کندی واکنش مخصوصاً در مورد فنل ها، دمای بالای انجام واکنش و استفاده از مقدار نسبتاً زیاد کاتالیزور ($10 \cdot \text{mol} / \%$) از معایب این روش به شمار می آیند. مکانیسم پیشنهادی برای انجام این واکنش به صورت شکل ۸-۱ می باشد.



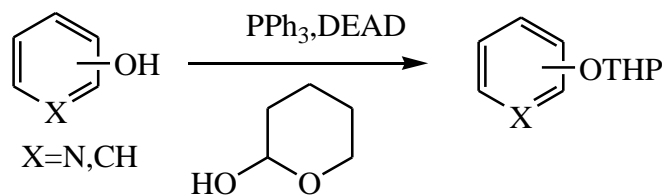
شکل ۸-۱: مکانیسم واکنش تتراهیدروپیرانیلاسیون الکل ها و فنل ها توسط TCCA

شایان ذکر است که در این گزارش [۸] همچنین از TCCA به عنوان کاتالیزور برای محافظت زدایی از THF اترها نیز البته در مجاورت متانول و در دمای اتاق استفاده شده است (شکل ۷-۱).

در سال ۲۰۰۵ عزوز^۱ و همکارانش تتراهیدرو پیرانیلاسیون را بر روی فنل ها و پیریدینول ها که نسبتاً غیرفعال هستند با استفاده از ۲-هیدروکسی تتراهیدروپیران و واکنش گر میتسونوبو^۲ در حلال THF انجام دادند (شکل ۹-۱) [۹].

^۱ -Azzouz

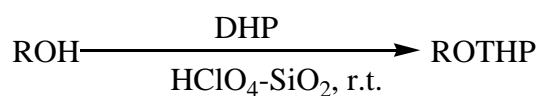
^۲ -Mitsunobu



شکل ۱-۹: تتراهِیدروپیرانیلاسیون با استفاده از واکنش گر میتسونوبو

شاید بزرگ ترین مزیت این روش انتخابی بودن آن بین فنل و الکل باشد به نحوی که در ترکیبی که شامل گروه هیدروکسی هم از نوع فنلی و هم الکل معمولی می باشد گروه هیدروکسی فنلی در واکنش شرکت کرده ولی گروه الکی دست نخورده باقی می ماند. بهر حال استفاده استوکیومتری از واکنش گر میتسونوبو، اجرای واکنش در شرایط حلالی (THF)، زمان نسبتاً زیاد و بعمل آوری سخت آن از نقاط ضعف این کار محسوب می شود.

همچنین در سال ۲۰۰۶ خان^۱ و همکارانش از پرکلریک اسید تثبیت شده بر روی سیلیکاژل و DHP برای محافظت الکل ها و فنل ها به صورت THP اتر استفاده کردند. واکنش در شرایط دمای اتاق، بدون استفاده از حلال بر روی الکل های مختلف و فنل ها در زمان های بسیار کوتاه و با بهره های بالا انجام شد (شکل ۱-۱۰) [۱۰].



R=alkyl, aryl

شکل ۱-۱۰: استفاده از HClO₄-SiO₂ در واکنش تتراهِیدروپیرانیلاسیون

¹ -Khan