

وزارت علوم تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی (گرایش آلی)

تهیه 1- آمیدوآلکیل-2- نفتولها در شرایط بدون حلال
به عنوان کاتالیزور ارزان برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنلها و $P_2O_5-Al_2O_3$

توسط :

ام البنین شادپور

استاد راهنما :

دکتر سید علی پورموسوی

شهریور 1389

چکیده

واژه‌های کلیدی: فسفروس پنتا اکسید جذب شده روی آلومینا، $P_2O_5-Al_2O_3$ ، تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها و تهیه 1- آمیدوآلکیل-2- نفتول‌ها در شرایط بدون حلال

بوسیله‌ی

ام البنین شادپور

واژه‌های کلیدی: فسفروس پنتا اکسید جذب شده روی آلومینا، $P_2O_5-Al_2O_3$ ، تتراهیدروپیرانیل دار کردن، 1- آمیدوآلکیل-2- نفتول، DHP.

اخیراً استفاده از کاتالیزورها و معرف‌های تثبیت شده روی بستر جامدات و شرایط بدون حلال رواج یافته است، زیرا چنین معرف‌هایی فرآیندهای خالص‌سازی را تسهیل می‌کنند. از این رو ما می‌خواهیم در این پروژه کاتالیزور تثبیت شده جامدی، ساخته شده از فسفروس پنتا اکسید جذب شده روی آلومینا ($P_2O_5-Al_2O_3$) و کاربرد آن در تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها و تهیه مشتقات 1- آمیدوآلکیل-2- نفتول را معرفی کنیم. تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها از طریق مخلوط کردن ساده 3 و 4- دی هیدرو-2-H- پیران، الکل یا فنل و مقادیر کاتالیزوری از $P_2O_5-Al_2O_3$ در حلال n- هگزان و در دمای محیط انجام شد. 1- آمیدوآلکیل-2- نفتول‌ها از طریق واکنش سه جزئی آلدئید، 2- نفتول و آمید در مجاورت مقادیر کاتالیزوری از $P_2O_5-Al_2O_3$ تحت پرتو دهی میکروویو و در شرایط بدون حلال انجام شد.

فهرست مطالب

عنوان	شماره صفحه	
فصل اول مقدمه	2	
1-1- مروری بر واکنش گرهای تثبیت شده روی جامدات	2	
2-1- مروری بر سابقه فسفرس پنتا اکسید	3	
1-2-1- استفاده از P_2O_5 به عنوان کاتالیزور برای فرآیند تراکم بین 2- آمینوتیوفنل و آلدهیدهای آروماتیک	3	
2-2-1- $P_2O_5-SiO_2$ به عنوان کاتالیزور در واکنش ریتر	4	
3-2-1- $P_2O_5-Al_2O_3$ به عنوان کاتالیزور در تهیه 1،1- دی استات ها	5	
4-2-1- $P_2O_5-Al_2O_3$ به عنوان کاتالیزور در سنتز باز های شیف	5	
5-2-1- $P_2O_5-Al_2O_3$ به عنوان کاتالیزور در فرآیند تیو استال دار کردن آلدهیدها و کتونها	6	
3-1- مروری بر واکنش های تترا هیدرو پیرانیل دار کردن گروه هیدروکسی توسط 3و4-دی هیدرو-2-H- پیران	6	
1-3-1- $K_5CoW_{12}O_{40}.3H_2O$ به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها	7	
2-3-1- استفاده از مایعات یونی برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها	7	
3-3-1- استفاده از وانادیل استات به عنوان کاتالیزور برای تترا هیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها، فنل ها و تیول ها	9	
4-3-1- استفاده از $LiOTf$ به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها ..	10	
5-3-1- استفاده از ایندیم تریفیلات به عنوان کاتالیزور در فرآیند تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها	11	
6-3-1- $CaCl_2$ بدون آب به عنوان کاتالیزور در تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها	11	
7-3-1- استفاده از آلومینیم کلراید تثبیت شده بر روی پلی استایرن به عنوان یک کاتالیزور شیمی	گزین برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها	12
8-3-1- SO_3H/SiO_2 به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن	13	
9-3-1- استفاده از $CuSO_4.5H_2O$ به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها	13	

- 14-3-10- PdCl₂(CH₃CN)₂ به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل های نوع اول ... 14
- 11-3-11- استفاده از نیوبیوم کلراید به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها . 15
- 12-3-12- استفاده از فریک پر کلرات به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها 16
- 13-3-13- سولفونیک اسید تثبیت شده روی سیلیکا به عنوان کاتالیزور قابل بازیافت در تتراهیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها و فنلها..... 16
- 14-3-14- ترا کلرو ایندات تثبیت شده روی ایمید آزولیم به عنوان کاتالیزور در ترا هیدروپیرانیل دار کردن الکل ها 17
- 15-3-15- La(NO₃)₃ . 6H₂O به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل های نوع اول .. 18
- 16-3-16- استفاده از ۲،۴،۶- تری کلرو [۱،۳،۵] تری آزین به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها 19
- 17-3-17- *N,N'*- دی برمو -*N,N'*- 1 و 2- اتانادیل بیس (بنزن سولفونامید) به عنوان کاتالیزور تتراهیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها 20
- 18-3-18- CMS-HOAC به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها 21
- 19-3-19- استفاده از Fe(HSO₄)₃ به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها 22
- 20-3-20- برمو سوکسینیمید به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها در شرایط بدون حلال 23
- 21-3-21- پورفیرین قلع به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها 24
- 4-1-4- مروری بر واکنش های چند جزئی 25
- 5-1-5- مروری بر واکنش های تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها 25
- 1-5-1- استفاده از ید به عنوان کاتالیزور در سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها 27
- 2-5-1- K₅CoW₁₂O₄₀. 3H₂O به عنوان کاتالیزور در سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها 27
- 3-5-1- Montmorillonit K-10 در شرایط بدون حلال 28
- 4-5-1- کاتالیزور سولفامیک اسید در مجاورت امواج فرا صوت 29
- 5-5-1- پر کلریک اسید تثبیت شده روی سیلیکا به عنوان کاتالیزور در تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها .. 30
- 6-5-1- FeCl₃-SiO₂ به عنوان کاتالیزور در تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها 30
- 7-5-1- NaHSO₄-SiO₂ به عنوان کاتالیزور در تهیه 1- کرباماتو آلکیل 2- نفتولها 31
- 8-5-1- Fe(HSO₄)₃ به عنوان کاتالیزور در تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها 32
- 9-5-1- HClO₄- SiO₂ به عنوان کاتالیزور در تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها 33
- 10-5-1- سیانوریک کلراید آب دار به عنوان کاتالیزور در تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها 33
- 11-5-1- محیط یونی [TEBSA][HSO₄] به عنوان کاتالیزور 34
- 12-5-1- تیامین هیدروکلراید به عنوان کاتالیزور در سنتز آمیدو آلکیل نفتول ها 35
- 13-5-1- P₂O₅ به عنوان کاتالیزور در تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها 36
- 14-5-1- SILP به عنوان کاتالیزور در تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها 36
- 6-1-6- هدف از تحقیق 38

- 40 فصل دوم بخش تجربی
- 40-1- بخش عمومی
- 40-2- تهیه کاتالیزور فسفروس پنتاکسید جذب شده روی آلومینا ($P_2O_5-Al_2O_3$)
- 41-3-2- تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها
- 41-1-3-2- روش کلی تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها
- 41-2-3-2- تهیه 3- فنیل-1- پروپیل - تتراهیدروپیرانیل اتر با استفاده از کاتالیزور $P_2O_5-Al_2O_3$
- 42-4-2- تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها
- 42-1-4-2- روش کلی تهیه آمیدو آلکیل نفتول ها با استفاده از $P_2O_5-Al_2O_3$
- 42-2-4-2- تهیه N-[(فنیل)-(2- هیدروکسی- نفتالن-1- ایل)- متیل] استامید با استفاده از $P_2O_5-Al_2O_3$
- 42-3-4-2- Al_2O_3
- 45 فصل سوم بحث و نتیجه گیری
- 45-1-3- تهیه فسفروس پنتاکسید جذب شده روی آلومینا
- 46-2-3- تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها با استفاده از $P_2O_5-Al_2O_3$
- 46-1-2-3- بررسی اثر حلال در تتراهیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها
- 46-2-2-3- بررسی تأثیر کاتالیزور فسفروس پنتاکسید جذب شده روی آلومینا بر واکنش تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها
- 48-3-2-3- بررسی مقدار کاتالیزور $P_2O_5-Al_2O_3$ استفاده شده در تتراهیدرو پیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها
- 49-4-2-3- مقایسه کارایی کاتالیزور $P_2O_5-Al_2O_3$ با تعدادی از کاتالیزورهای گزارش شده در فرآیند تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها
- 56-3-3- تهیه مشتقات آمیدوآلکیل نفتول با استفاده از فسفروس پنتاکسید جذب شده بر سطح آلومینا
- 58-1-3-3- بررسی اثر حلال در تهیه N-[(فنیل)-(2- هیدروکسی- نفتالن-1- ایل)- متیل] استامید
- 58-2-3-3- بررسی اثر تغییر توان میکروویو در تهیه N-[(فنیل)-(2- هیدروکسی- نفتالن-1- ایل)- متیل] استامید
- 61-3-3-3- بررسی تأثیر کاتالیزور فسفروس پنتاکسید جذب شده روی آلومینا بر واکنش تهیه آمیدوآلکیل- نفتول
- 62-4-3-3- بررسی اثر میزان کاتالیزور $P_2O_5-Al_2O_3$ در تهیه N 1-[(فنیل)-(2- هیدروکسی- نفتالن-1- ایل)- متیل] استامید
- 64-5-3-3- مقایسه کارایی کاتالیزور $P_2O_5-Al_2O_3$ با تعدادی از کاتالیزورهای گزارش شده در تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها
- 72-6-3-3- مکانیسم پیشنهادی برای تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها
- 73-7-3-3- نتیجه گیری

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
47	جدول (1-3): تهیه 3- فنیل-1- پروپیل تتراهیدروپیرانیل اتر در حلال های مختلف و در شرایط بدون حلال
48	جدول (2-3): تهیه 3- فنیل-1- پروپیل تتراهیدروپیرانیل اتر با استفاده از مقادیر مختلف کاتالیزور
50	جدول (3-3): بررسی اثر کاتالیزور بر واکنش تتراهیدروپیرانیل دار کردن 3- فنیل-1- پروپانول
51	جدول (4-3): تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها در مجاورت $P_2O_5-Al_2O_3$ با 1 mmol از الکل (یا فنل) و 1/2mmol DHP در حلال n- هگزان و در دمای محیط
56	جدول (5-3): مقایسه تتراهیدروپیرانیل دار کردن 3- فنیل-1- پروپانول در مجاورت کاتالیزور- P_2O_5 با Al_2O_3 با فرآیند مشابه در مجاورت برخی از کاتالیزورهای گزارش شده
59	جدول (6-3): تهیه N- [فنیل]- (2- هیدروکسی - نفتالن-1- ایل)- متیل [استامید در حلال های مختلف و در شرایط بدون حلال
60	جدول (7-3): اثر تغییر تغییر هم زمان حلال و دما در تهیه N- [فنیل]- (2- هیدروکسی - نفتالن-1- ایل)- متیل [استامید
62	جدول (8-3): تهیه N- [فنیل]- (2- هیدروکسی - نفتالن-1- ایل)- متیل [استامید در توان های مختلف میکروویو
63	جدول (9-3): بررسی اثر کاتالیزور بر واکنش تهیه آمیدوآلکیل نفتول ها
64	جدول (10-3): تهیه 1- استامیدو بنزین-2- نفتول با مقادیر مختلف از کاتالیزور در دستگاه میکروویو با توان 450 وات
64	جدول (11-3): تهیه آمیدوآلکیل نفتولهای مختلف با استفاده از 1/2 mmol مشتق آمید، 1 mmol مشتق آلدهید و 1 mmol 2- نفتول در مجاورت 3/5 mol% از $P_2O_5-Al_2O_3$ در شرایط بدون حلال، در مجاورت کاتالیزور و در شرایط بدون کاتالیزور در دستگاه میکروویو با توان 450 وات
71	جدول (12-3): تهیه N- [2- نیترو فنیل]- (2- هیدروکسی - نفتالن-1- ایل)- متیل [استامید در شرایط مختلف

فهرست طیف‌ها

شماره طیف	عنوان
76.....	طیف (1-3) : طیف IR ترکیب 3- فنیل-1- پروپیل تتراهیدروپیرانیل اتر
77.....	طیف (2-3) : طیف IR ترکیب (-) - منتیل تتراهیدروپیرانیل اتر
78.....	طیف (3-3) : طیف IR ترکیب 2و4- دی کلروبنزیل تتراهیدروپیرانیل اتر
	طیف (4-3) : طیف H-NMR ترکیب N-[3-کلروفنیل]-2- هیدروکسی-نفتالن-1- ایل- متیل]
79.....	استامید
	طیف (5-3) : طیف H-NMR ترکیب N-[3-نیتروفنیل]-2- هیدروکسی-نفتالن-1- ایل- متیل]
80.....	استامید
	طیف (6-3) : طیف H-NMR ترکیب N-[4-کلروفنیل]-2- هیدروکسی-نفتالن-1- ایل- متیل]
81.....	استامید
	طیف (7-3): طیف H-NMR ترکیب N-[4-نیترو فنیل]-2- هیدروکسی-نفتالن-1- ایل- متیل]
82.....	استامید
	طیف (8-3) : طیف H-NMR ترکیب N- [فنیل]-2- هیدروکسی-نفتالن-1- ایل- متیل] استامید
83.....	

فصل اول مقدمه

1-1- مروری بر واکنش‌گرهای تثبیت شده روی جامدات¹

در واکنش‌های بدون حلال² یا واکنش‌های فاز جامد³ گاه از معرف‌ها به تنهایی استفاده می‌شود، ولی ممکن است از تثبیت آن‌ها بر بسترهای مختلف مثل: خاک رس، زئولیت، سیلیکا، آلومینا و ... نیز استفاده کنند [1]. در سال‌های اخیر β -زئولیت⁴ [2]، خاک‌های مونت‌موریلونیت⁵ [3]، سیلیکا و آلومینا به عنوان کاتالیزور و همچنین بستر جامد برای کاتالیزورهای دیگر، برای بدست آوردن نتایج بهتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این بین آلومینا، اکسید فلزی جالبی است، مثلاً استفاده وسیع آن در صنعت به عنوان استحکام دهنده، جاذب، واکنش‌گر خشک‌کننده⁶، بستر کاتالیزور و ... گزارش شده است [4-5].

واکنش‌گرهای تثبیت شده بر روی جامدات واکنش‌گرهای منحصر به فردی هستند که طی دو دهه گذشته بسیار استفاده شده‌اند. به دلیل اینکه فعالیت و گزینش‌پذیری واکنش‌گرهای پخش شده روی سطح تثبیت‌کننده قابل اصلاح است و نیز محدوده سطح مؤثر آن می‌تواند بسیار افزایش یابد، انتظار می‌رود که نسبت به واکنش‌گرهای تثبیت نشده بهتر عمل کنند [6].

-
1. solid supported reagents
 2. solvent-free reactions
 3. solid state reactions
 4. β -zeolite
 5. Montmorillonite clays
 6. drying agent

سمیت پایین، پایداری، قیمت کم، کاربرد آسان، کاهش زمان واکنش‌ها، انتخابگری بیشتر و قابل استفاده مجدد بودن کاتالیزور از خصوصیات متداولی هستند که باعث شده، استفاده از این معرف‌ها رواج زیادی یابد [7-8]. در میان این معرف‌های تثبیت شده روی جامدات، به عنوان مثال می‌توان به $\text{HBF}_4\text{-SiO}_2$ به عنوان کاتالیزور در تهیه بیس‌ایندول‌آلکان‌ها¹ [9]، $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Silica}$ به عنوان کاتالیزور در تهیه آسیلال‌ها [10] و $\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$ به عنوان کاتالیزور در تهیه آمیدوآلکیل‌نفتول‌ها² [11] اشاره کرد.

2-1- مروری بر سابقه فسفروس‌پنتااکسید

اگرچه گزارشات زیادی مبنی بر استفاده از فسفروس‌پنتااکسید به عنوان واکنش‌دهنده در واکنش‌های آلی ذکر شده، اما استفاده از آن به علت اینکه در دمای اتاق به رطوبت هوا حساس است، مشکل است. به هر حال، تهیه فسفروس‌پنتااکسیدی که بر سطح آلومینا تثبیت شده باشد، $(\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3)$ آسان است و استفاده از واکنش‌گر را تسهیل می‌کند، علاوه بر این، این معرف با یک عمل صاف کردن ساده از محیط واکنش خارج می‌شود [12].

برخی از کاربردهای فسفروس‌پنتااکسید، فسفروس‌پنتااکسید تثبیت‌شده روی سیلیکا و فسفروس‌پنتااکسید تثبیت‌شده روی آلومینا، به این قرارند:

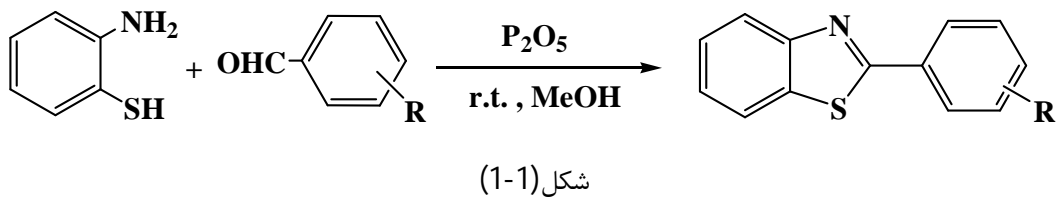
1-2-1- استفاده از P_2O_5 به عنوان کاتالیزور برای فرآیند تراکم بین 2-

آمینوتیوفنل و آلدهیدهای آروماتیک

نالاج³ و همکارانش در سال 2010 از P_2O_5 به عنوان کاتالیزور برای انجام فرآیند تراکم بین 2-

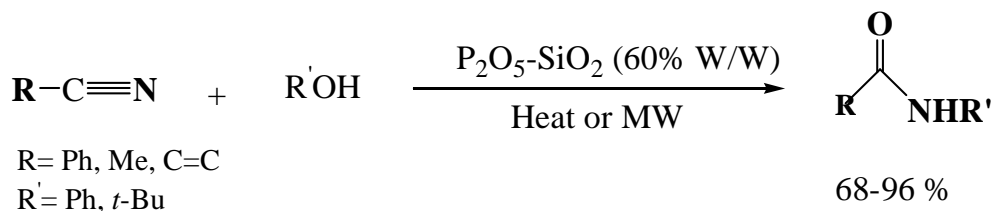
1. bisindoly alkanes
2. amidoalkyl naphthols
3. Santosh V. Nalage

آمینوتیوفنل و آلدهیدهای آروماتیک استفاده کردند (شکل 1-1) [13].



2-2-1- $P_2O_5-SiO_2$ به عنوان کاتالیزور در واکنش ریتر

تمدن و همکارانش در سال 2007 از $P_2O_5-SiO_2$ به عنوان کاتالیزور در واکنش ریتر¹ استفاده کردند (شکل 2-1) [14].

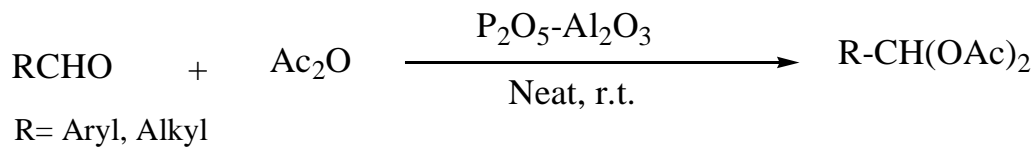


واکنش ریتر یک واکنش مهم برای تشکیل پیوند کربن- نیتروژن است، که برای تهیه N -ترشیوبوتیل آمیدها (که پیش ماده‌ای مهم برای تشکیل آمین‌هاست) و همچنین در صنایع داروسازی کاربرد دارد.

1. Ritter reaction

1-2-3- P₂O₅ - Al₂O₃ به عنوان کاتالیزور در تهیه 1,1- دی استات‌ها

حاجی‌پور و همکارانش در سال 2007 از P₂O₅ - Al₂O₃ به عنوان کاتالیزور برای سنتز شیمی‌گزین 1,1- دی استات‌ها از آلدهیدها استفاده کردند (شکل 3-1) [15].

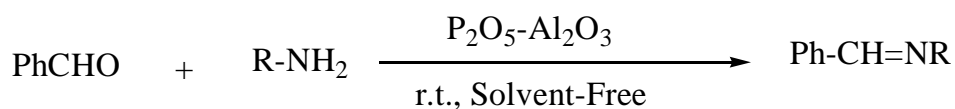


شکل (3-1)

این واکنش در دمای محیط و در شرایط بدون حلال انجام می‌شود.

1-2-4- P₂O₅-Al₂O₃ به عنوان کاتالیزور در سنتز بازهای شیف

نائمی و همکارانش در سال 2006 از P₂O₅-Al₂O₃ به عنوان کاتالیزور برای سنتز تک‌ظرف بازهای شیف¹ استفاده کردند [4].

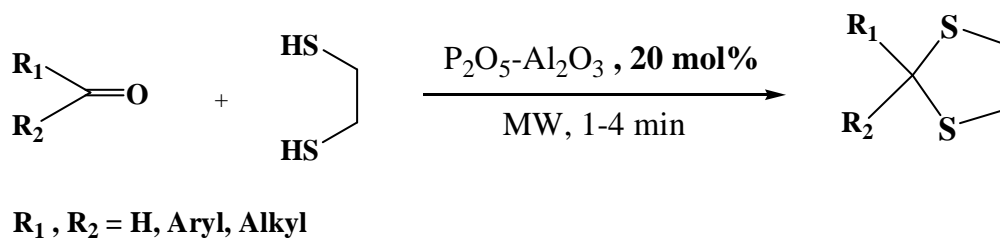


شکل (4-1)

1. Schiff bases

1-2-5- P₂O₅-Al₂O₃ به عنوان کاتالیزور در فرآیند تیواستال دار کردن آلدهیدها و کتون‌ها

زارعی و همکارانش در سال 2009 از P₂O₅-Al₂O₃ به عنوان کاتالیزور در فرآیند تیواستال دار کردن¹ آلدهیدها و کتون‌ها، تحت پرتودهی میکروویو استفاده کردند (شکل 5-1)[16].



شکل (5-1)

3-1- مروری بر واکنش‌های تتراهیدروپیرانیل دار کردن گروه هیدروکسی توسط ۳،۴-دی هیدرو-2-H-پیران

گروه تتراهیدروپیرانیل مکرراً برای محافظت الکل‌ها و فنل‌ها استفاده شده است، چون به راحتی تهیه می‌شود، قیمت پایین، اتصال آسان و پایداری عمومی در برابر اکثر واکنش‌گرهای غیر اسیدی دارد و نیز در مجاورت هیدریدها، واکنش‌گرهای آلکیل‌دارکننده، گرینیارد و سایر واکنش‌گرهای آلی-فلزی، پایدار است و به آسانی می‌تواند از روی مولکول برداشته شود. علاوه بر این‌ها به عنوان گروه‌های محافظت کننده پایدار در پپتیدها، نوکلئوزیدها، نوکلئوتیدها و کربوهیدرات‌ها به کار می‌روند [17]. معمولاً هر واکنش‌گر اسیدی یا هر واکنش‌گری که یک اسید درجا² باشد، می‌تواند برای تولید گروه THP مورد استفاده واقع شود [18].

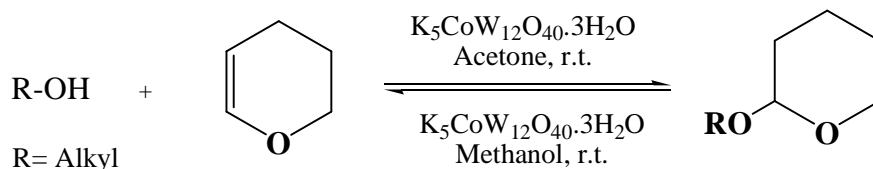
در دهه اخیر کاتالیزورهای متنوعی برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن گروه هیدروکسی استفاده

1. thioacetalization
2. in situ

شده است، که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌کنیم :

1-3-1- $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$ به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها

حبیبی و همکارانش در سال 2001 از $K_5CoW_{12}O_{40} \cdot 3H_2O$ به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها استفاده کردند (شکل 6-1)[19].



شکل (6-1)

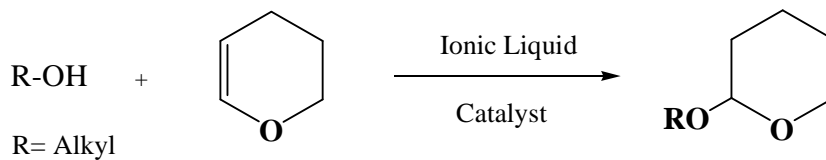
در این واکنش الکل‌های مختلف در مجاورت DHP و 0/01 گرم از کاتالیزور، در حلال استون و در دمای اتاق، به تتراهیدروپیرانیل اتر مربوطه تبدیل می‌شوند (با بازده 60 – 100 درصد). در همین شرایط فنل‌ها آهسته‌تر واکنش می‌دهند و تتراهیدروپیرانیل اتر مربوطه را با بازده 5 – 55 درصد تولید می‌کنند. فرآیند تتراهیدروپیرانیل زدایی از THP اترها نیز با استفاده از این روش امکان‌پذیر است. از مزایای این روش می‌توان به قابل بازیافت بودن کاتالیزور، استخراج آسان و زمان‌های کوتاه واکنش اشاره کرد .

2-3-1- استفاده از مایعات یونی برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل‌ها

برانکو¹ و همکارانش در سال 2001 از مایعات یونی به عنوان محیطی قابل بازیافت برای واکنش

1. Luís C. Branco

تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها استفاده کردند. این واکنش در حلال دی کلرومتان در مجاورت سه کاتالیزور TPP. HBr ، PPTS و TSOH انجام شد (شکل 7-1)[20].

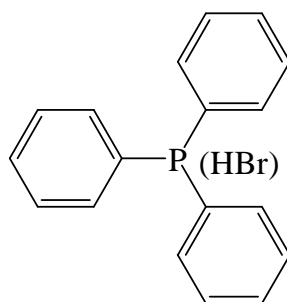


شکل (7-1)

محیطهای یونی مورد استفاده در این روش عبارتند از:

- 1) [bmim][PF₆] = 1- n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat
- 2) [bmim][BF₄] = 1- n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

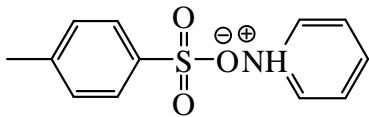
واکنش در مجاورت 10 مول درصد از هر کدام از سه کاتالیزور و در دمای اتاق بعد از 5 دقیقه کامل می شود. ساختار این کاتالیزورها به شکل زیر است:



TPP. HBr

(triphenylphosphine hydrobromide)

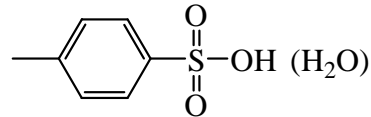
شکل (8-1)



PPTS

pyridinium p-toluenesulphonate

شکل (10-1)



TSOH

p-toluenesulphonic acid monohydrate

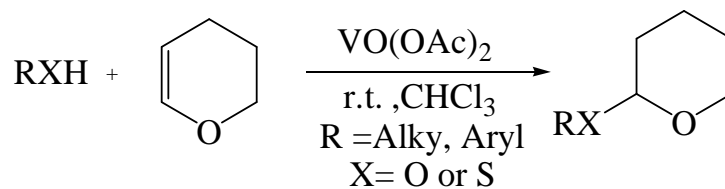
شکل (9-1)

1-3-3_ استفاده از وانادیل استات به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل دار

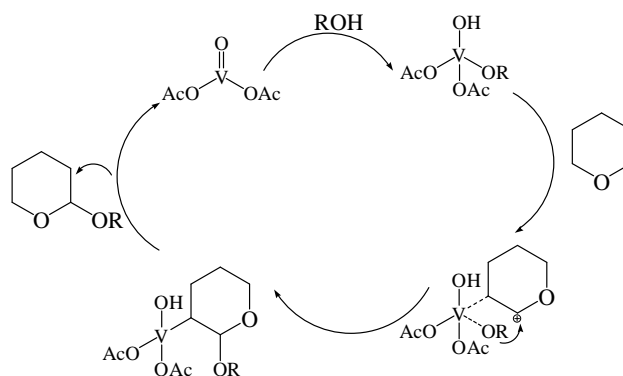
کردن الکل ها، فنل ها و تیول ها

چوداری¹ و همکارانش در سال 2001 از وانادیل استات به عنوان کاتالیزور برای تتر هیدرو

پیرانیل دار کردن الکل ها، فنل ها و تیول ها استفاده کردند (شکل 11-1) [21].



شکل (11-1)

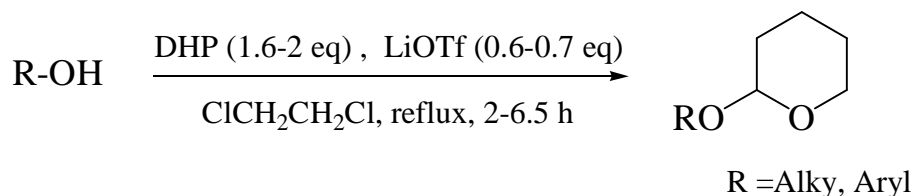


شکل (12-1)

شکل 1-12 مکانیسم پیشنهادی برای انجام این واکنش را نشان می‌دهد. این واکنش در حلال کلروفرم و در دمای اتاق انجام می‌شود. از مزایای این روش سهولت جداسازی کاتالیزور، بی‌اثر بودن معرف بر گستره وسیعی از گروه‌های عاملی، انتخابگری برای دی‌ال‌های متقارن و سمیت پایین را می‌توان نام برد.

1-3-4- استفاده از LiOTf به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها

بابک کریمی و همکارش در سال 2002 از LiOTf به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها استفاده کردند. این واکنش در حلال 1 و 2- دی‌کلرواتان و در شرایط تقطیر برگشتی¹ انجام می‌شود (شکل 1-13)[22].



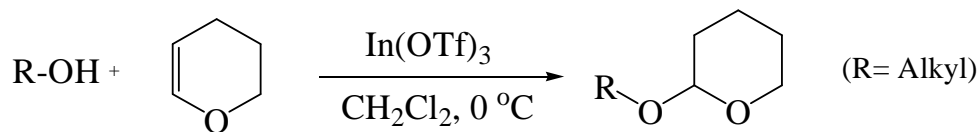
شکل (1-13)

از مزایای این روش می‌توان به شرایط خنثی در واکنش، سادگی و انتخابگری در مونو تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن دی‌ال‌ها اشاره کرد. معایب این روش عبارتند از: زمان‌های نسبتاً طولانی برای انجام واکنش و استفاده از شرایط سخت تقطیر برگشتی.

1. Reflux

5_3_1 - استفاده از ایندیم تریفیلات به عنوان کاتالیزور در فرآیند تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها

میننو¹ در سال 2002 از ایندیم تریفیلات² به عنوان کاتالیزور برای انجام فرآیند تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنلها استفاده کرد . این واکنش در حلال دی کلرومتان انجام می شود و دمای این واکنش ، دمای صفر درجه سانتیگراد است (شکل 1-14)[23].



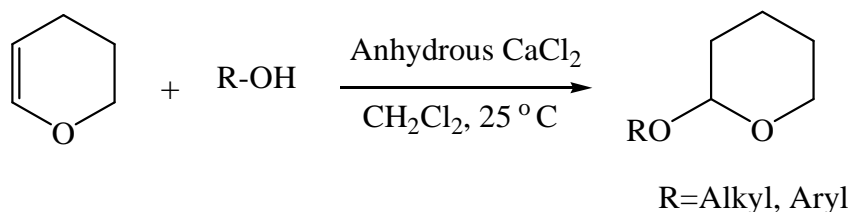
شکل (14-1)

فرآیند تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها با استفاده از این روش ، با وجود گستره وسیعی از گروه های عاملی بر روی مولکول های مختلف ، با موفقیت انجام شد. از معایب این روش نیاز به زمان های بسیار طولانی برای انجام واکنش برگشت است.

6_3_1 - بدون آب به عنوان کاتالیزور در تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنلها

بندگار³ و همکارانش در سال 2003 از کلسیم کلراید فاقد آب⁴ برای انجام فرآیند تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنلها استفاده کردند (شکل 1-15)[24].

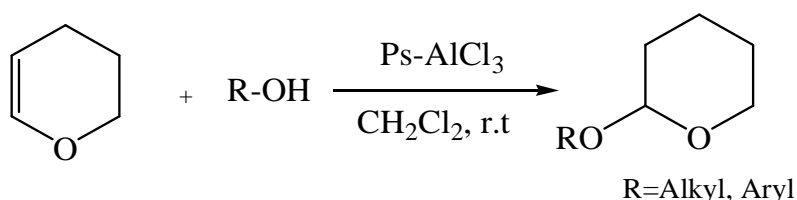
-
1. Tomoko Mineno
 2. indium triflate
 3. Babasaheb P. Bandgar
 4. Anhydrous Calcium Chloride



شکل (15-1)

این واکنش که در دمای 25°C انجام می‌شود، برای الکل‌های نوع سه، که در فرآیند تتراهیدرو پیرانیل‌دار کردن فعالیت اندکی دارند، بازده نسبتاً خوبی ارائه می‌کند.

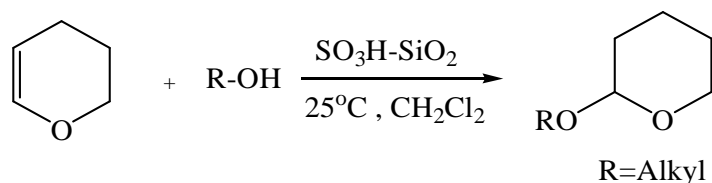
7-3-1- استفاده از آلومینیم کلراید تثبیت شده بر روی پلی استایرن به عنوان یک کاتالیزور شیمی‌گزین برای تتراهیدرو پیرانیل‌دار کردن الکل‌ها
 بهمن تمامی و همکارش در سال 2004 از آلومینیم کلراید تثبیت شده بر روی پلی استایرن به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدرو پیرانیل‌دار کردن الکل‌ها استفاده کردند (شکل 16-1) [25].



شکل (16-1)

برای تهیه این کاتالیزور آلومینیم کلراید بدون آب در شرایط تقطیر برگشتی در حلال دی‌سولفیدکربن به پلی استایرن (8% دی‌وینیل بنزن) اضافه می‌شود. در این روش کاتالیزور پلیمری، بدون تغییر باقی می‌ماند، و حداقل تا شش بار بدون این که فعالیت آن کاهش یابد قابل استفاده است.

1-3-8- SO₃H-SiO₂ به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن شیمیزو¹ و همکارانش در سال 2004 از SO₃H-SiO₂ (0.5 %) به عنوان کاتالیزور برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها استفاده کردند (شکل 1-17)[26].

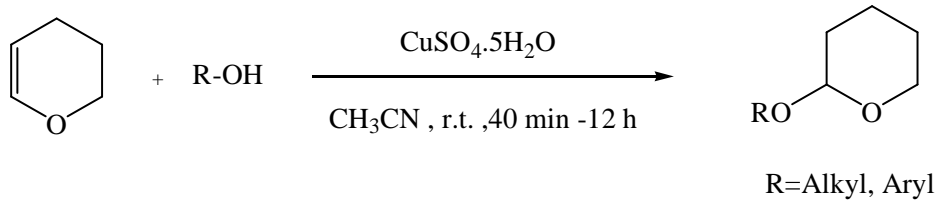


شکل (17-1)

مزیت این روش این است که قدرت اسیدی کاتالیزور، بر پیوندهای دوگانه و سه گانه الکل های آلیلی و استیلنی تأثیری ندارد. عیب این روش استفاده از حلال دی کلرومتان است..

1-3-9- استفاده از CuSO₄.5H₂O به عنوان کاتالیزور برای انجام فرآیند تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنلها خان² و همکارانش در سال 2004 از سولفات مس پنج آبه³ برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها و فنلها استفاده کردند. از این کاتالیزور برای انجام فرآیند تتراهیدروپیرانیل زدایی از THP اترها نیز استفاده شده است (شکل 1-18)[27].

1. Ken- ichi Shimizu
2. Abu T. Khan
3. Cupric sulfate pentahydrate



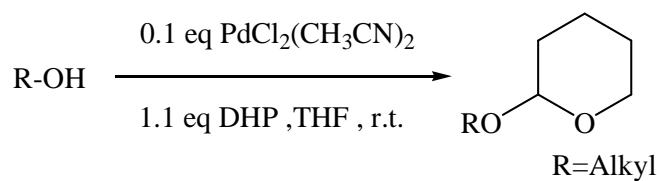
شکل (18-1)

در این روش 20 مول درصد از کاتالیزور در حلال استونیتریل و در دمای اتاق برای تبدیل الکل به THP اثر مربوطه مورد استفاده قرار می‌گیرد. عیب این روش عدم انتخابگری در تتراهیدروپیرانیل دار کردن دی‌ال‌ها است.

10-3-1 - $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ به عنوان کاتالیزور تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن

الکل‌های نوع اول

وانگ¹ و همکارانش در سال 2004 از $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ به عنوان کاتالیزور در فرآیند تتراهیدروپیرانیل‌دار کردن الکل‌های نوع اول استفاده کردند (شکل 19-1)[28].



شکل (19-1)

در این روش الکل‌های نوع اول در مجاورت الکل‌های نوع دوم، سوم و فنل‌ها به طور انتخابی تتراهیدروپیرانیل‌دار می‌شوند. این واکنش در حلال THF کاملاً خشک انجام می‌شود.

1. Yan- Guang Wang