

โครงการ: การสังเคราะห์ไตรเอริลมีเทนและไดเอริลอัลคิลมีเทนอย่างง่ายและมีประสิทธิภาพด้วยปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟท์อัลคิลเลชันของอัลดีไฮด์โดยใช้ไอโอดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จเร จรัสจรรณพงศ์^{1*} และ วิชัย รุ่งตระกูล²

¹ภาควิชาเคมีและศูนย์ด้านนวัตกรรมทางเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยบูรพา, ชลบุรี, ประเทศไทย

²ภาควิชาเคมีและศูนย์ด้านนวัตกรรมทางเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยมหิดล, กรุงเทพฯ, ประเทศไทย

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาการใช้โมเลกุลไอโอดีนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างมีประสิทธิภาพสำหรับปฏิกิริยาฟรีเดล-คราฟท์อัลคิลเลชันของสารประกอบอะโรมาติกที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูงกับอัลดีไฮด์ชนิดต่างๆในตัวทำละลายโทลูอีนที่อุณหภูมิห้องภายใต้ระบบเปิดและสภาวะที่ไม่รุนแรง ในงานวิจัยนี้ค้นพบว่าตัวทำละลายที่ใช้มีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยา โดยตัวทำละลายโทลูอีนเป็นตัวทำละลายที่ดีที่สุดที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีทั้งสารตั้งต้นอัลดีไฮด์ชนิดอะโรมาติกและชนิดอะลิฟาติก ขณะที่ตัวทำละลายอื่นๆจะทำให้ประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาลดลงและทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ในร้อยละผลิตภัณฑ์ที่น้อยลง แม้ว่าปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์ชนิดอะโรมาติกในตัวทำละลายไดคลอโรมีเทนจะให้สารประกอบไตรเอริลมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ในร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูงแต่ปฏิกิริยาของอัลดีไฮด์ที่สามารถเกิดอินอลไอเซชันได้จะได้อัลคิลเลชันเป็นไดเอริลอัลเคนในร้อยละผลิตภัณฑ์ต่ำ โดยทั่วไปพบว่าปฏิกิริยาของสารประกอบอะโรมาติกที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูงกับอัลดีไฮด์ชนิดอะโรมาติกและใช้ไอโอดีน 10 โมล% ในตัวทำละลายโทลูอีนจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นอนุพันธ์สารประกอบไตรเอริลมีเทนในเปอร์เซ็นต์ปานกลางถึงสูง ขณะที่ถ้าใช้อัลดีไฮด์ชนิดอะลิฟาติกมาทำปฏิกิริยาพบว่าได้สารประกอบไตรเอริลอัลคิลมีเทนเป็นผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้นำวิธีการที่ค้นพบไปประยุกต์ใช้สังเคราะห์สารประกอบไตรเอริลมีเทนที่มีฤทธิ์ทางชีวภาพ 3 ชนิด ได้แก่ 4,4'-dihydroxytriphenylmethane (ยับยั้ง KSP kinesin), 4-chlorophenyl bis(4-hydroxyphenyl)methane (ฤทธิ์ยับยั้งไวรัส) และ 1,1'-(((4-chlorophenyl)-methylene)-dinaphthalen)-2-ol (ต้านการอักเสบและยับยั้งเชื้อรา) โดยการใช้สารตั้งต้นเป็นอัลดีไฮด์และอะโรมาติกที่เหมาะสมและพบว่าสามารถสังเคราะห์ได้อย่างมีประสิทธิภาพโดยไม่มีผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้น ข้อดีอีกประการหนึ่งของการสังเคราะห์สารประกอบไตรเอริลมีเทนและไดเอริลอัลคิลมีเทนด้วยวิธีการนี้คือใช้สภาวะการทดลองในการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรงและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ: ไตรเอริลมีเทน, ไดเอริลอัลเคน, ไอโอดีน, ฟรีเดล-คราฟท์

Outputs

1. Jaratjaroonphong J, Sathalalai S, Techasauvapak P, Reutrakul V. *Iodine catalyzed Friedel–Crafts alkylation of electron-rich arenes with aldehydes: efficient synthesis of triarylmethanes and diarylalkanes* Tetrahedron Letters **2009**; 50: 6012-6015.

* Corresponding author.

Tel.: 0-3810-3053; Fax: 0-3839-3494

E-mail: jaray@buu.ac.th

Molecular iodine-catalyzed facile synthesis of triarylmethane and diarylalkylmethane via efficient Friedel-Crafts alkylation of aldehydes

Jaray Jaratjaroonphong^{1*} and Vichai Reutrakul²

¹Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Burapha University, Chonburi, Thailand

²Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, Thailand

Abstract

An efficient molecular iodine catalyzed Friedel-Crafts alkylation of electron-rich arenes with a wide variety of aldehydes under “open flask” and mild conditions has been developed. In the research, we found that a remarkable solvent effect existed in our iodine-catalyzed reaction. Toluene was the best solvents for good transformation in both aromatic and aliphatic aldehyde acceptors, while the others were less effective and lower product yields were obtained. Although reaction of the aromatic aldehyde acceptor in CH₂Cl₂ gave a high yield of triarylmethanes, reaction of enolizable aldehyde in CH₂Cl₂ was unaccomplished to afford diarylalkanes in a low yield. Typically, the reaction of electron-rich arenes with aromatic aldehydes in toluene in the presence of 10 mol% of iodine provides the corresponding triarylmethane derivatives (TRAMs), regioselectively, in good to excellent yields. On the other hand, a series of diarylalkane derivatives is synthesized smoothly by reaction with aliphatic aldehydes. Moreover, the utility and applicability of this method for the synthesis of three bioactive triarylmethanes i.e. 4,4'-dihydroxytriphenylmethane (KSP Kinesin inhibitor), 4-chlorophenyl bis(4-hydroxyphenyl)-methane (antiviral activity) and 1,1'-(((4-chlorophenyl)methylene)dinaphthalen)-2-ol (anti-inflammatory and antifungal activities) varying the aldehyde and arene motifs were accomplished. In each case, exclusive triarylmethanes selectively was observed and no by product was formed. Mild reaction conditions and environmentally friendly catalyst make this transformation an attractive option for the straightforward preparation of triarylmethanes and diarylalkylmethanes

Keywords: triarylmethanes, diarylalkanes, iodine, Friedel-Crafts

Outputs

1. Jaratjaroonphong J, Sathalalai S, Techasauvapak P, Reutrakul V. *Iodine catalyzed Friedel–Crafts alkylation of electron-rich arenes with aldehydes: efficient synthesis of triarylmethanes and diarylalkanes* Tetrahedron Letters **2009**; 50: 6012-6015.

* Corresponding author.

Tel.: 0-3810-3053; Fax: 0-3839-3494

E-mail: jaray@buu.ac.th