

การสังเคราะห์อนุพันธ์ของไตรเอริลมีเทนแบบสมมาตร โดยใช้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

The synthesis of symmetrical triarylmethane derivatives using $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ as catalyst

สุริษา ถึงปัญญา¹ และ จเร จรัสจรรณพงษ์^{1*}

Surisa Tuengpanya¹ and Jaray Jaratjaroonphong^{1*}

¹ภาควิชาเคมีและศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีที่ง่าย สภาวะการทดลองที่ไม่รุนแรงและมีประสิทธิภาพสำหรับการสังเคราะห์สารในกลุ่มไตรเอริลมีเทนแบบสมมาตรผ่านปฏิกิริยาฟรีเดิล-คราฟท์ ของ electron-rich arenes กับ trialkyl orthoformate โดยใช้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (10 mol%) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้องพบว่า ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไตรเอริลมีเทนแบบสมมาตรในเปอร์เซ็นต์ปานกลางถึงสูง

คำสำคัญ : ไตรเอริลมีเทน / ปฏิกิริยาฟรีเดิล-คราฟท์ / $\text{Bi}(\text{OTf})_3$

Abstract

In this research, we have developed a simple, mild and efficient method for the synthesis of symmetrical triarylmethanes derivatives via Friedel-Crafts alkylation of electron-rich arenes with trialkyl orthoformate in the presence of $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (10 mol%) as catalyst under neat condition at room temperature. The reactions proceed smoothly to produce the corresponding symmetrical triarylmethane derivatives in moderate to high yields.

Keywords: Triarylmethanes / Friedel-Crafts reaction / $\text{Bi}(\text{OTf})_3$

*Corresponding author. E-mail : jaray@buu.ac.th

1. บทนำ

สารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนเป็นสารกลุ่มหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากจากนักวิทยาศาสตร์ เนื่องจากเป็นสารที่พบได้ ในผลิตภัณฑ์ธรรมชาติ เป็นสารสังเคราะห์ที่มีฤทธิ์ทางชีวภาพ มีประโยชน์ในทางการแพทย์ และมีประโยชน์ในทางอุตสาหกรรมสีเขียว (Kandela, Bartletta, & Indig, 2002; Parai, Panda, Chaturvedi, Manju, & Sinha, 2008; Taylor, Harris, & Jarvo, 2012; Mibu, Yokomizo, Uyeda, & Sumoto, 2005) การสังเคราะห์สารในกลุ่มไตรเออร์ลิมีเทนที่มีรายงานมาก่อนหน้านี้มีหลายวิธี เช่น ปฏิกิริยา palladium-catalyzed arylation ของ aryl(azaaryl) methanes กับ aryl halides (Niwa, Yorimitsu, & Oshima, 2007), cationic Pd(II)/bipyridine-catalyzed addition ของ arylboronic acids to arylaldehydes (Lin, & Lu, 2007) แต่อย่างไรก็ตามวิธีการสังเคราะห์สารในกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะทำปฏิกิริยาในสภาวะ ที่รุนแรง ใช้ระยะเวลาอันยาวนาน และหลายขั้นตอน โดยมีผู้วิจัยรายงานการพัฒนาวิธีสำหรับการสังเคราะห์สารในกลุ่มไตรเออร์ลิมีเทนผ่านปฏิกิริยา Friedel-Crafts ของสารประกอบ aromatic กับ aldehyde และ immine ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ เช่น $\text{AuCl}_3/\text{AgOTf}$ (Nair, Abhilash, & Vidya, 2005), $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2\text{-SnCl}_4$ (Podder, Choudhury, Roy, & Roy, 2007), $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2/\text{AcBr}$ (Kodomari, Nagamatsu, Akaike, & Aoyama, 2008), I_2 (Jarajjaroonphong, Sathalalai, Techasauvapak, & Reutrakul, 2009), $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Ac}_2\text{O}$ (Thirupathi, & Kim, 2010) และ $\text{FeCl}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ (Liu, He, & Wang, 2011; Li, Duan *et al.*, 2008) อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ค่อนข้างมีราคาแพง ต้องใช้สาร acylating agent เป็นตัวช่วยกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเพิ่มเติม หรือมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม แม้ว่าสารสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนจะมีอยู่มากมาย แต่พบว่ารายงานการสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตรที่วงอะโรมาติกทั้งสามวงมีโครงสร้างเหมือนกันยังมีรายงาน อยู่อยู่น้อย (Nair, Thomas, Mathew, & Abhilash, 2006) จึงเป็นงานวิจัยที่น่าสนใจในการศึกษา

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจก็คือ bismuth(III)trifluoromethanesulfonate หรือ bismuth(III)triflate ($\text{Bi}(\text{OTf})_3$) ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีคุณสมบัติเป็น Lewis acid และมีการนำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารอินทรีย์อย่างกว้างขวาง และ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นพิษน้อย ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ สามารถเตรียมได้ง่าย และมีความเสถียรในอากาศ (Leonard, Wieland, & Mohan, 2002; Bothwell, Krabbe, & Mohan, 2011; Nguyen, Arnold, Peterson, & Mohan, 2004; Anzalone *et al.*, 2005; Khosropour, Khodaei, & Ghozati, 2004) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารอนุพันธ์ชนิด ต่างๆ ของไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตร ด้วยปฏิกิริยา Friedel-Crafts ระหว่าง electron-rich arenes กับ trialkyl orthoformate โดยใช้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

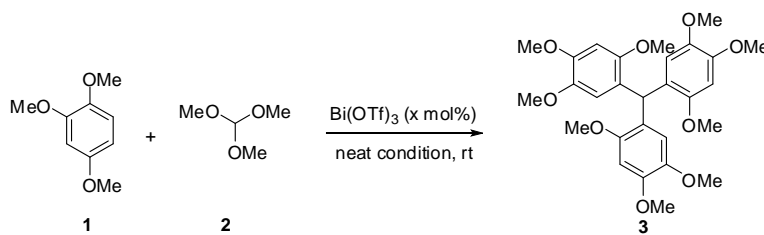
2. วิธีการทดลองสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตร

เติม electron-rich arenes (1.0 mmol) และ trialkyl orthoformate (1.0 mmol) ใส่ในหลอดทดลอง เติมตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วปิด หลอดทดลองด้วย septum คนตลอดเวลาด้วยเครื่อง magnetic stirrer ที่อุณหภูมิห้อง ตรวจสอบปฏิกิริยาด้วย TLC เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดเติม สารละลายอิ่มตัวของ NaHCO_3 (10 mL) เพื่อหยุดปฏิกิริยา แล้วทำการสกัดด้วยตัวทำละลาย EtOAc (2x20 mL) ตามด้วย น้ำ (10 mL) และสารละลายอิ่มตัวของ NaCl (10 mL) ตามลำดับ นำชั้น EtOAc มาทำให้แห้งด้วย Na_2SO_4 anhydrous นำไประเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator ได้ crude product จากนั้นนำ crude product ที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยใช้เทคนิค radial chromatography เพื่อแยกสาร ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการออกมา นำ fraction ของผลิตภัณฑ์ที่แยกได้ไประเหยตัวทำละลายด้วยเครื่อง rotary evaporator จากนั้นทำให้แห้ง ด้วยเครื่อง vacuum pump

3. ผลและอภิปรายผลการทดลอง

3.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตรโดยใช้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตรจะเกิดผ่านปฏิกิริยา Friedel-Crafts ระหว่าง 1,2,4-trimethoxybenzene (1) กับ trimethyl orthoformate (2) โดยใช้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย (neat condition) และทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งปฏิกิริยานี้จะถูกใช้เป็นโมเดลสำหรับการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์ลิมีเทน แบบสมมาตร (3) แสดงดังรูปที่ 1 สำหรับการหาสภาวะที่เหมาะสมนี้จะทำการศึกษานหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและชนิดของตัวทำละลาย ที่มีผลต่อการเกิดสารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตร

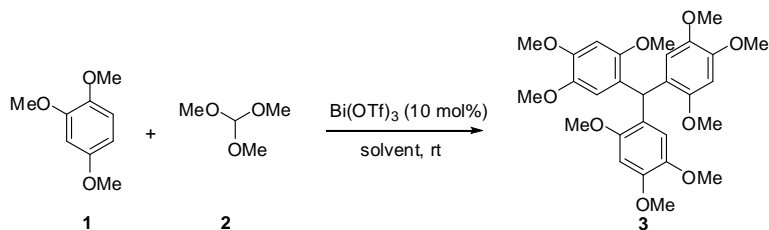


รูปที่ 1 โมเดลสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตร

การหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการเกิดสารประกอบไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตรแสดงผลการทดลองดังตารางที่ 1 เริ่มต้นเป็นปฏิกิริยาระหว่าง 1,2,4-trimethoxybenzene กับ trimethyl orthoformate ทำปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ตัวเร่ง พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยา (entry 1) จากนั้นจึงได้ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ลงไปในปฏิกิริยาโดยเริ่มต้นจากการใช้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ที่ 30 mol% ทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าได้ไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตรในเปอร์เซ็นต์ที่สูง >99% (entry 2) จากนั้นลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาลงเป็น 20 และ 10 mol% ของ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ในเปอร์เซ็นต์ที่สูงเช่นเดียวกัน (entries 3 และ 4) และต่อมาได้ลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงอีกเป็น 5 mol% พบว่าให้ผลิตภัณฑ์ในเปอร์เซ็นต์ที่ต่ำและใช้ระยะเวลาเพิ่มขึ้นถึง 6 ชั่วโมง (entry 5) ดังนั้น $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ 10 mol% ถูกเลือกเป็นปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตร

เมื่อหาปริมาณของตัวเร่งที่เหมาะสมได้แล้วจึงได้นำปริมาณของตัวเร่งนี้มาใช้ศึกษาผลของตัวทำละลายสำหรับการสังเคราะห์ไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตร โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง 1,2,4-trimethoxybenzene กับ trimethoxy orthoformate ใช้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (10 mol%) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มต้นที่ตัวทำละลาย toluene (entry 6) ซึ่งมีวงเบนซินเหมือนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จึงน่าจะเป็นตัวทำละลายที่ดี พบว่าต้องทำปฏิกิริยาเป็นเวลาถึง 24 ชั่วโมง จึงเกิดปฏิกิริยาขึ้นสมบูรณ์ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยามีความเข้มข้นลดลงเป็นผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง อย่างไรก็ตามภายใต้สภาวะที่ใช้ toluene เป็นตัวทำละลายให้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในเปอร์เซ็นต์ที่สูง (90%) จากนั้นได้ทดลองโดยเปลี่ยนชนิดตัวทำละลายเป็น CH_2Cl_2 ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วสูงกว่า toluene ทำให้สามารถละลายสารตั้งต้นและ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ได้ดีขึ้น พบว่าจะได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่มากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ ในเวลา 24 ชั่วโมงเช่นเดียวกัน เมื่อเปลี่ยนตัวทำละลายเป็น tetrahydrofuran (THF) และ methanol (CH_3OH) ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่มีขั้วสูงและมีอะตอมออกซิเจนอยู่ในโมเลกุล แม้ว่าจะทำให้ปฏิกิริยาละลายได้ดีขึ้นแต่อะตอมออกซิเจนของตัวทำละลายสามารถเกิด solvation รอบๆ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ไปเร่ง trimethyl orthoformate ได้ไม่ดีจึงส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์ในเปอร์เซ็นต์ที่ลดลงเพียง 31% (entry 8) และ 10% (entry 9) ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่าการทำปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวทำละลายและใช้ตัวทำละลายเป็น CH_2Cl_2 ต่างก็ให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่สูง คือ >99% แต่ตัวทำละลาย CH_2Cl_2 ต้องใช้ระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่มากกว่าถึง 24 ชั่วโมง และในการศึกษานี้ต้องการวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและต้นทุนต่ำ ดังนั้นการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลายจึงถูกเลือกเป็นสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการศึกษาต่อไป

ตารางที่ 1 ผลการศึกษาชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำปฏิกิริยาระหว่าง 1,2,4-trimethoxybenzene กับ trimethyl orthoformate^a



Entry	Catalyst (mol%)	Solvent	Time (h)	Isolated Yield ^b 3 (%)
1	0	-	24	- ^c
2	30	-	3	>99
3	20	-	3	>99
4	10	-	3	>99
5	5	-	6	80
6	10	Toluene	24	90
7	10	CH ₂ Cl ₂	24	>99
8	10	THF	24	31
9	10	CH ₃ OH	24	10

^a ทำปฏิกิริยาโดยใช้ 1 (1.0 mmol) กับ 2 (1.0 mmol) ภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย (neat condition) และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง

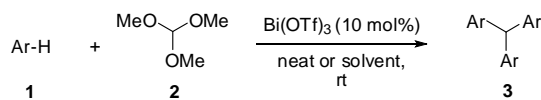
^b ร้อยละของสารผลิตภัณฑ์หลังจากแยกด้วยเทคนิค radial chromatography, ^c ไม่เกิดปฏิกิริยาเมื่อตรวจสอบด้วย TLC

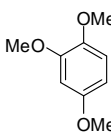
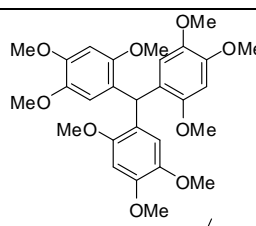

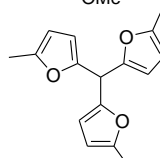

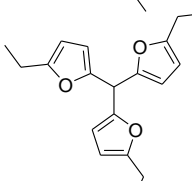

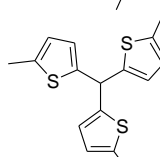

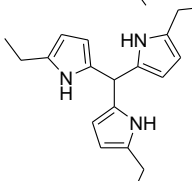

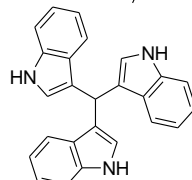
3.2 การศึกษาผลของ electron-rich arenes ชนิดต่างๆต่อการเกิดปฏิกิริยา Friedel-Crafts สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์มีเทนแบบสมมาตร

จากการหาสภาวะที่เหมาะสมพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไตรเออร์มีเทนแบบสมมาตร คือ การทำปฏิกิริยาโดยใช้ Bi(OTf)₃ (10 mol%) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นจึงนำสภาวะที่เหมาะสมนี้มาศึกษาผลของนิวคลีโอไฟล์ชนิดต่างๆ ซึ่งผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 2 เริ่มต้นเป็นปฏิกิริยาของ 1,2,4-trimethoxybenzene กับ trimethyl orthoformate ทำปฏิกิริยาที่เวลา 3 ชั่วโมง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 3a ในเปอร์เซ็นต์ที่สูง >99% (entry 1) ต่อมาได้เลือกใช้นิวคลีโอไฟล์ที่เป็นสารในกลุ่ม heteroarenes ได้แก่ 2-methylfuran, 2-ethylfuran ทำปฏิกิริยากับ trimethyl orthoformate โดยใช้ Bi(OTf)₃ (10 mol%) ภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลายและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ 3b-c ในเปอร์เซ็นต์ที่สูง (entries 2 และ 3) ภายใต้สภาวะเดียวกัน เมื่อใช้ 2-methylthiophene เป็นนิวคลีโอไฟล์ พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่ 24 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์ 3d เพียง 35 เปอร์เซ็นต์ (entry 4) ทั้งนี้เนื่องจาก 2-methylthiophene มีความเป็นนิวคลีโอไฟล์น้อยกว่า 2-methylfuran จึงเกิดปฏิกิริยาได้ไม่ดี นอกจากนี้ ยังพบว่าผลิตภัณฑ์ 3d มีคุณสมบัติ volatile โดยในการทดลองพบว่าเมื่อใช้นิวคลีโอไฟล์เป็น 2-methylfuran, 2-ethylfuran และ 2-methylthiophene จะได้ crude product เป็นสาร symmetrical triarylmethanes 3b-d ที่มีความบริสุทธิ์สูง โดยไม่ต้องไปแยกให้บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโครมาโทกราฟี (ตรวจสอบความบริสุทธิ์ด้วยเทคนิค TLC และ ¹H-NMR) แต่สาร 3d จะมีปริมาณที่ลดลงเมื่อตั้งทิ้งไว้ในภาชนะเปิด ในกรณีของ 2-ethylpyrrole เมื่อทำปฏิกิริยากับ trimethyl orthoformate พบว่า ได้ผลิตภัณฑ์ 3e ในเปอร์เซ็นต์ที่ต่ำ คือ 29 เปอร์เซ็นต์ (entry 5) เนื่องจากว่า 2-ethylpyrrole มีความเสถียรน้อย เกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็ว เมื่อทำปฏิกิริยานอกจากจะได้ผลิตภัณฑ์แล้วยังเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอีกหลายตัวที่ยังไม่สามารถระบุโครงสร้างได้ ในกรณีของ indole เมื่อทำปฏิกิริยากับ trimethyl orthoformate ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม (entry 6) พบว่าได้ผลิตภัณฑ์หลายชนิดที่ไม่สามารถระบุโครงสร้างได้ (complex mixture) ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากสาร indole มีความเป็นนิวคลีโอไฟล์สูงและมีตำแหน่ง

เกิดปฏิกิริยาได้หลายตำแหน่ง เมื่อทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่ไม่มีตัวทำละลายทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและเกิดต่อได้เป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ อีกหลายชนิด และผลิตภัณฑ์ต่างๆ มีความเป็นขั้วสูงและใกล้เคียงกันจึงอาจเป็นสาเหตุทำให้ไม่สามารถแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ได้

ตารางที่ 2 ผลการศึกษาชนิดของนิวคลีโอไฟล์โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง 1,2,4-trimethoxybenzene กับ trimethyl orthoformate โดยใช้ $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา^a



Entry	Ar-H		conditions	Isolated Yield ^b (%)
1		1a	no solvent, rt, 3h	 3a (>99)
2		1b	no solvent, rt, 1 h	 3b (>99)
3		1c	no solvent, rt, 1 h	 3c (>99)
4		1d	no solvent, rt, 24 h	 3d (35)
5		1e	no solvent, rt, 4 h	 3e (29)
6		1f	no solvent, rt, 1 h	 3f (cm) ^d

^a ทำปฏิกิริยาโดยใช้ **1** (1.0 mmol) กับ **2** (1.0 mmol) ภายใต้สภาวะที่ไม่มีตัวทำละลาย (neat condition) และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง

^b ร้อยละของสารผลิตภัณฑ์หลังจากแยกด้วยเทคนิค radial chromatography

^d cm = complex mixture

4. บทสรุปผลการทดลอง

จากผลการทดลอง พบว่า $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับการสังเคราะห์สารในกลุ่มไตรเออร์ลิมีเทนแบบสมมาตร โดยเกิดผ่านปฏิกิริยา Friedel-Crafts ของ electron-rich arenes กับ trimethyl orthoformate ภายใต้สภาวะที่ไม่ใช้ตัวทำละลาย และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง จากการทดลองพบว่า เมื่อใช้นิวคลีโอไฟล์เป็นสารในกลุ่ม arenes คือ 1,2,4-trimethoxybenzene พบว่าสามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไดโนเปอร์เซ็นต์ที่สูง ส่วนนิวคลีโอไฟล์เป็นสารในกลุ่ม heteroarenes เช่น 2-methylfuran กับ 2-ethylfuran พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ในเปอร์เซ็นต์ที่สูงเช่นกัน สำหรับ 2-methylthiophene กับ 2-ethylpyrrole พบว่าได้ผลิตภัณฑ์ในเปอร์เซ็นต์ที่ต่ำ ส่วน indole ไม่สามารถแยกผลิตภัณฑ์ที่ต้องการได้

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีและศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา (PERCH-CIC) และขอขอบคุณทุนอุดหนุนการวิจัยงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนจากรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา ประจำปีงบประมาณ 2556

6. เอกสารอ้างอิง

- Kandela, I. K., Bartletta J. A., & Indig, G. L. (2002). Effect of molecular structure on the selective phototoxicity of triarylmethane dyes towards tumor cells. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1, 309-314.
- Parai, M. K., Panda, G., Chaturvedi, V., Manju, Y. K., & Sinha, S. (2008). Thiophene containing triarylmethanes as antitubercular agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 18, 289-292.
- Taylor, B. L. H., Harris, M. R., & Jarvo, E. R. (2012). Synthesis of enantioenriched triarylmethanes by stereospecific cross-coupling reactions. *Angewandte Chemie*, 124, 7910-7913.
- Mibu, N., Yokomizo, K., Uyeda, M., & Sumoto, K. (2005). Synthesis and antiviral activities of some 4,4'- and 2,2'-dihydroxytriphenylmethanes. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 53, 1171-1174.
- Niwa, T., Yorimitsu, H., & Oshima, K. (2007). Palladium-catalyzed direct arylation of aryl(azaaryl)methanes with aryl halides providing triarylmethanes. *Organic Letters*, 9, 2373-2375.
- Lin, S., & Lu, X. (2007). Cationic Pd(II)/bipyridine-catalyzed addition of arylboronic acids to arylaldehydes. One-pot synthesis of unsymmetrical triarylmethanes. *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 9757-9760.
- Nair, V., Abhilash, K. G., & Vidya, N. (2005). Practical synthesis of triaryl- and triheteroarylmethanes by reaction of aldehydes and activated arenes promoted by gold(III)chloride. *Organic Letters*, 7, 5857-5859.
- Podder, S., Choudhury, J., Roy, U. K., & Roy, S. (2007). Dual-reagent catalysis within Ir-Sn domain: Highly selective alkylation of arenes and heteroarenes with aromatic aldehydes. *The Journal of Organic Chemistry*, 72, 3100-3103.
- Kodomari, M., Nagamatsu, M., Akaike, M., & Aoyama, T. (2008). Convenient synthesis of triarylmethanes and 9,10-diarylanthracenes by alkylation of arenes with aromatic aldehydes using acetyl bromide and $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$. *Tetrahedron Letters*, 49, 2537-2540.
- Jaratjaroonpong, J., Sathalalai, S., Techasavapak, P., & Reutrakul, V. (2009). Iodine catalyzed Friedel-Crafts alkylation of electron-rich arenes with aldehydes: efficient synthesis of triarylmethanes and diarylalkanes. *Tetrahedron Letters*, 50, 6012-6015.
- Thirupathi, P., & Kim, S. S. (2010). Friedel-Crafts arylation reactions of N-sulfonyl aldimines or sulfonamidesulfones with electron-rich arenes catalyzed by $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Synthesis of triarylmethanes and bis-heteroarylmethanes. *The Journal of Organic Chemistry*, 75, 5240-5249.
- Liu, J., He, T., & Wang, L. (2011). FeCl_3 as Lewis acid catalyzed one-pot three-component aza Friedel-Crafts reactions of indoles, aldehydes, and tertiary aromatic amines. *Tetrahedron*, 67, 3420-3426.
- Li, Z., Duan, Z., Kang, J., Wang, H., Yu, L., & Wu, Y. (2008). A simple access to triarylmethane derivatives from aromatic aldehydes and electron-rich arenes catalyzed by FeCl_3 . *Tetrahedron*, 64, 1924-1930.

- Nair, V., Thomas, S., Mathew, S. C., & Abhilash, K. G. (2006). Recent advances in the chemistry of triaryl- and triheteroarylmethanes. *Tetrahedron*, 62, 6731–6747.
- Leonard, N. M., Wieland, L. C., & Mohan, R. S. (2002). Applications of bismuth(III) compounds in organic synthesis. *Tetrahedron*, 58, 8373-8397.
- Bothwell, J. M., Krabbez, S. W. & Mohan, R. S. (2011). Applications of bismuth(III) compounds in organic synthesis. *Chemical Society Reviews*, 40, 4649-4707.
- Nguyen, M. P., Arnold, J. N., Peterson, K. E., & Mohan, R. S. (2004). Environment-friendly organic synthesis using bismuth compounds. Bismuth triflate catalyzed synthesis of substituted 3,4-dihydro-2H-1-benzopyrans. *Tetrahedron Letters*, 45, 9369-9371.
- Anzalone, P. W., Baru, A. R., Danielson, E. M., Hayes, P. D., Nguyen, M. P., Panico, A. F., Smith, R. C., & Mohan, R.S. (2005). Bismuth compounds in organic synthesis. A one-pot synthesis of homoallyl ethers and homoallyl acetates from aldehydes catalyzed by bismuth triflate. *The Journal of Organic Chemistry*, 70, 2091-2096.
- Khosropour, A. R., Khodaei, M. M., & Ghozati, K. (2004). Bismuth(III)trifluoromethanesulfonate and trifluoroacetate as convenient and efficient catalysts for regio- and chemoselective ring opening of epoxides in reactions with anilines. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 40, 1332-1336.