

富勒烯作为模板剂的碗烯基分子笼构筑的自组装

孙卫东 叶琳 刘佳 郑璐 郭文彩 韩森凯
邵成园 江华*

(北京师范大学化学学院 理论与计算光化学教育部重点实验室 北京 100875)

摘要 设计合成了四吡啶基取代的碗烯衍生物 **COPY2**。通过核磁研究表明,在模板分子 C_{60} 或 C_{70} 存在下,配体 **COPY2** 与金属钯分别在室温和 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下通过自组装形成 1 : 1 分子笼络合物 $C_{60/70}\text{COPY2-Pd}$ 。当络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ 与 C_{70} 等物质的量混合或者络合物 $C_{70}\text{COPY2-Pd}$ 与 C_{60} 等物质的量混合于 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热 48 h 后,络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ 与 $C_{70}\text{COPY2-Pd}$ 的比例均为 4 : 1。将配体 **COPY2** 与 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 加入等物质的量 C_{60} 和 C_{70} 混合物中加热平衡后,络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ 与 $C_{70}\text{COPY2-Pd}$ 的比例同样为 4 : 1。当 C_{60} 和 C_{70} 的比例为 2 : 1 时,体系中只生成络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$; 而当 C_{60} 和 C_{70} 的比例为 1 : 2 时,平衡后络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ 与 $C_{70}\text{COPY2-Pd}$ 的比例为 3.3 : 1。这些结果表明,配体 **COPY2** 在金属钯存在时对 C_{60} 络合能力强于 C_{70} 的络合能力。加入 DMAP 能够实现络合物解离,释放笼内富勒烯并回收 **COPY2**。因此,配体 **COPY2** 可应用于室温下对 C_{60} 的富集。

关键词 碗烯; 分子笼; 富勒烯; 自组装

Self-Assembled of Corannulene-Based Molecular Cage with Fullerenes as Template

Sun, Weidong Ye, Lin Liu, Jia Zheng, Lu Guo, Wencai Han, Senkai
Shao, Chengyuan Jiang, Hua*

(Key Laboratory of Theoretical and Computational Photochemistry and Key Laboratory of Radiopharmaceuticals,
College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract A tetrapyridyl substituted corannulene derivative **COPY2** was designed and synthesized. Only in the presence of template molecule C_{60} or C_{70} , **COPY2** and palladium could form 1 : 1 molecular cage complex $C_{60/70}\text{COPY2-Pd}$ by self-assembly at room temperature and $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectively. C_{60} and C_{70} were used not only as a template for constructing target molecular cages, but also as a stabilizer for molecular cage. When 1.0 equiv. C_{70} mixed with $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ or 1.0 equiv. C_{60} mixed with $C_{70}\text{COPY2-Pd}$, the ratio of complex $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ to $C_{70}\text{COPY2-Pd}$ is 4 : 1 after the mixtures were heated at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 48 h, which is consistent with the ratio of **COPY2** and $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ mixed with C_{60} and C_{70} (1 : 1). Only the complex $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ was observed when the ratio of C_{60} to C_{70} is 2 : 1. However, even the ratio of C_{60} to C_{70} is 1 : 2, complex $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ is still the dominant species in the mixture. These results demonstrate that complexing ability of **COPY2** with C_{60} is stronger than that of **COPY2** with C_{70} . 4-Dimethylaminopyridine (DMAP) was chosen to dissociate the cage so as to release fullerene and ligand. Therefore, the ligand **COPY2** could be used to the enrichment of C_{60} at room temperature.

Keywords corannulene; molecular cage; fullerene; self-assembly

富勒烯及其衍生物有着广泛的应用,尤其是在材料科学,例如聚合物薄膜和液晶等方向具有突出的应用^[1]。富勒烯可以用作太阳能电池中的活性材料^[2]以及超导

材料^[3], 同样具很重要的生物应用价值^[4]。然而,富勒烯在这些领域的应用都受限于其繁琐且昂贵的纯化方法。目前,色谱技术是富勒烯纯化的最主要方法。氧化铝、

* Corresponding author. E-mail: jiangh@bnu.edu.cn

Received April 16, 2019; revised May 8, 2019; published online June 3, 2019.

Project supported by the Major State Basic Research Development Program of China (973 Program, No. 2015CB856502) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21572023, 21672026).

国家重点基础研究发展计划(973 计划, No. 2015CB856502)以及国家自然科学基金(Nos. 21572023, 21672026)资助项目。

石墨、活性炭、聚苯乙烯凝胶或 γ 环糊精可以被用作固定相^[5]。尽管高效柱可用于富勒烯的 HPLC 分离, 但需要大量的溶剂, 同时会导致富勒烯分解, 并且固定相对富勒烯存在不可逆吸附, 这些都会大大降低富勒烯的分离效率。由于这些方法繁杂, 并且耗费时间和能源, 往往很难获得高纯度的特定富勒烯。因此, 设计一种新型高效的富勒烯纯化方法具有重要的意义, 也是一项具有挑战性的工作。

随着主客体化学的发展^[6], 利用受体分子分离溶液中的富勒烯已经成为研究热点^[7]。许多富勒烯受体分子, 包括大环^[8]、分子笼^[9]和 MOFs^[10]等相关研究已有大量报道。由多个配体单元构筑的具有三维结构的分子笼可以提供更好的封装富勒烯的环境, 并且更多配体单元的存在可以增加受体与富勒烯之间的 π - π 相互作用, 能更好地实现对富勒烯的高稳定性和选择性络合。这些配体单元包括卟啉^[8b,11]、环三聚藜芦烯^[12]、杯芳烃^[13]、碗烯^[14]、 π -延伸的四硫富瓦烯^[15]和亚酞菁^[16]等。其中基于卟啉的分子笼备受人们的关注, 早在 1999 年, Aida 课题组报道了共价连接的锌卟啉分子笼, 其在室温下能够与 C_{60} 形成高度稳定的 1:1 的络合物, 这也是含金属卟啉的富勒烯受体分子著名例子之一^[8b]。随后各种各样的基于卟啉的富勒烯主体被报道。最近, Nitschke 课题组^[9a]利用卟啉构筑六面体金属配位超分子笼, 该分子笼具有较大的内部空腔, 能同时络合两分子的 C_{60} 或 C_{70} 。

虽然有关富勒烯的主体研究取得了非常大的进展, 但是这些主体绝大多数是基于平面芳香配体所设计的, 因此与富勒烯曲面的 π - π 相互作用不是很理想, 进而影响了主体分子对富勒烯的络合能力。而碗烯因具有 π 共轭且非平面的特点而引起了人们极大的研究兴趣, 该曲面可被视为 C_{60} 的片段^[17]。碗烯的弯曲凹面长期以来被认为是络合表面缺电子凸形富勒烯的理想受体分子^[18]。Scott 课题组^[19]早在 2001 年首次报道了一系列单碗烯衍生物的受体分子, 通过核磁研究发现, 它们均可以与 C_{60} 形成 1:1 的络合物, 但其络合能力比不强。2012 年, 该课题组^[20]获得了 C_{60} 与单碗烯衍生物 1:1 络合的晶体结构, 这进一步证实了碗烯与富勒烯之前存在匹配的凹凸 π - π 相互作用。2007 年, Sygula 课题组^[14d,21]为了提高碗烯对富勒烯的络合能力, 合成了一系列双碗烯衍生物, 这种双碗烯结构能够通过协同作用与富勒烯形成更稳定的络合物, 为提高对富勒烯的络合力提供了新的途径。此后, 该课题组还尝试使用多碗烯受体分子提高对富勒烯的络合能力, 但并没有能有效提高其络合能力^[22]。Álvarez 课题组研究了一系列以金属铂为中心的双碗烯衍生物^[14c,23]以及通过三氮唑连接的多碗烯衍生物^[24], 但对富勒烯的络合能力并没有显著提升。最近, 陈

传峰课题组^[14a]通过乙炔键连氢化[5]螺烯骨架和两个碗烯片段合成了一个分子镊子碗烯衍生物, 该化合物表现出对 C_{70} 的高选择性。

由于基于共价键的受体分子合成难度大且对富勒烯的络合作用并不强, 而金属配位驱动的自组装是控制超分子合成的有效手段^[25], 利用它可以构筑结构复杂的超分子体系^[26,27]。因此, 我们课题组一直致力于利用金属配位作用构筑碗烯基分子笼。2017 年, 我们课题组^[28]报道了一种 1,3,5,7,9-五吡啶基碗烯衍生物 COPY (图 1), 它与金属 Ag 离子通过吡啶-金属配位自组装形成分子笼, 该笼显示了手性阴离子诱导的螺旋结构, 但它的空腔太小, 不能容纳大的客体分子。最近,

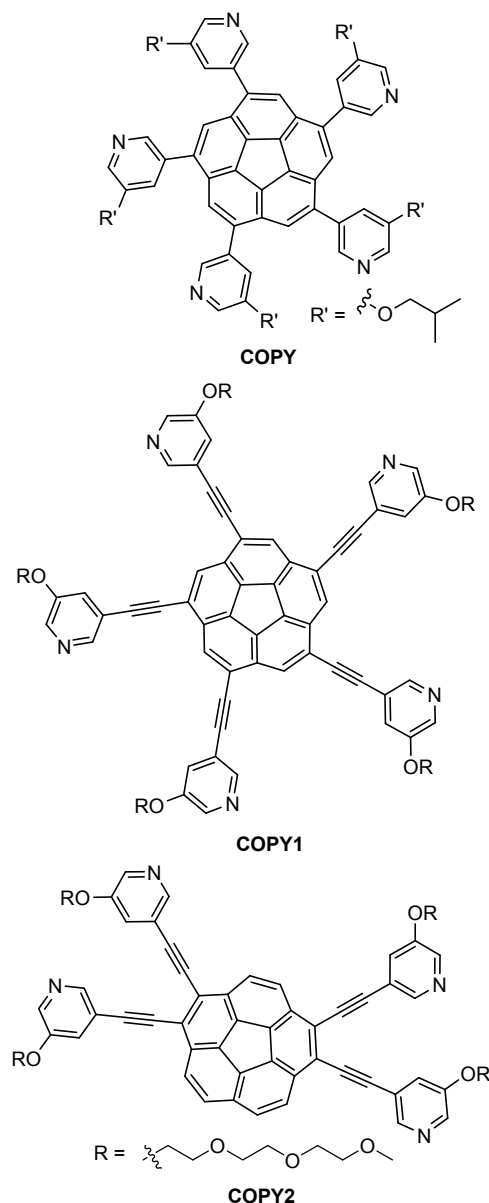


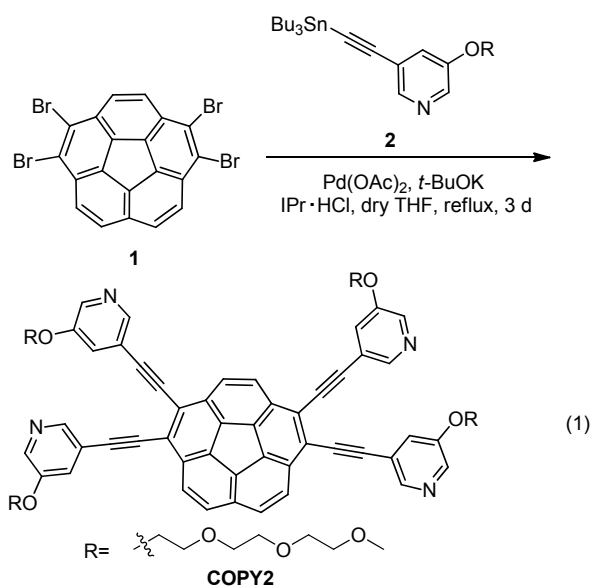
图 1 碗烯衍生物 COPY、COPY1 和 COPY2 的结构
Figure 1 Corannulene derivatives of COPY, COPY1 and COPY2

我们^[29]通过在碗烯和吡啶基团之间插入炔键增大配体的直径，合成了碗烯衍生物 **COPY1**，该配体能够与金属钿自组装构筑分子笼，利用该分子笼可同时分离提纯 C₆₀ 和 C₇₀，同时实现配体 **COPY1** 的高效回收。在此研究基础之上，本工作通过改变配体 **COPY1** 中吡啶基的数量以及其取代位点实现对自组装结构的调控，设计合成了四吡啶基取代的碗烯配体 **COPY2** (图 1)。由于对称性下降，配体 **COPY2** 需有富勒烯作为模板剂才能自组装形成分子笼，同时由于具有相对较大的缝隙，配体 **COPY2** 可以在室温下完成对 C₆₀ 的定量络合，利用核磁手段对其络合作用进行了研究。

1 结果与讨论

1.1 合成目标化合物的研究

配体 **COPY2** 的合成方法如 Eq. 1 所示. 根据文献方法合成化合物 **1**^[30] 和 **2**^[29], 通过 Stille 偶联反应得到目标化合物 **COPY2**. 合成中所有涉及的化合物均通过 ¹H NMR、¹³C NMR 以及质谱表征.



1.2 配体 COPY2 与金属钯的自组装研究

通常将 1 equiv. 的 **COPY2** 和 2 equiv. $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 混合于 $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ($\text{TCE-}d_2$) 溶液中, 分别在 25、40、55、70 和 100 °C 下加热 24 h. 通过核磁表征发现, 配体的核磁信号峰完全消失, 但并没有出现另一组清晰的核磁峰. 由此可见, 无客体分子存在时, 配体与金属钯自组装无法构筑单一结构的分子笼, 从核磁信号分析, 自组装形成了复杂的聚集状态^[31].

在构筑复杂超分子结构时, 客体分子通常可以起模板剂作用, 能有效促进目标结构的形成^[32]. 我们对客体

分子进行筛选, 最终发现富勒烯作为模板剂能够自组装构筑目标分子笼(图 2). 向配体 **COPY2** (1 equiv.)与 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (2 equiv.)的 $\text{TCE}-d_2$ 溶液中分别加入了 1 equiv. C_{60} 或 C_{70} , 混合均匀加热后, 可以定量形成络合物 $\text{C}_{60/70}\text{C} \text{COPY2-Pd}$. 络合物的结构得到核磁(图 3)和质谱的确认. 通过核磁谱图分析表明, 形成的络合物 $\text{C}_{60}\text{C} \text{COPY2-Pd}$ 芳香区产生了 6 组新的信号峰, 这 6 组信号分别是碗烯和吡啶基团的质子. 碗烯上质子 H_a 、 H_b 和 H_c 的三组峰由于受屏蔽作用增强, 均向高场移动, 其化学位移变化 $\Delta\delta$ 分别为 -0.11 、 -0.15 和 -0.10 . 吡啶基团上位于分子笼内侧的 H_d 质子受屏蔽作用向高场移动, 其 $\Delta\delta$ 为 -0.14 , 而位于分子笼外侧的 H_e 和 H_f 质子受金属配位作用影响向低场位移, 其 $\Delta\delta$ 分别为 0.13 和 0.07 . 由于 C_{70} 是椭圆的形状且分子笼本身存在两个同分异构体, 形成络合物 $\text{C}_{70}\text{C} \text{COPY2-Pd}$ 后吡啶基团的三组峰裂分为六组, 吡啶基团上位于分子笼内侧的 H_d 质子裂分为两组, 受屏蔽作用向高场移动, 其化学位移变化 $\Delta\delta$ 分别为 -0.03 和 -0.07 . 位于分子笼外侧的 H_f 质子也裂分为两组, 一组向低场移动, 其 $\Delta\delta$ 为 0.06 , 另外一组基本无变化. H_e 质子同样裂分为两组, 一组金属配位作用较强, 向低场移动, 其 $\Delta\delta$ 为 0.22 , 另外一组向高场微弱移动, $\Delta\delta$ 为 -0.05 . 碗烯上质子 H_a 、 H_b 和 H_c 的三组峰均向高场移动, 其 $\Delta\delta$ 分别为 -0.04 、 -0.30 和 -0.24 . 通过二维核磁扩散谱(DOSY)分析, 络合物 $\text{C}_{60}\text{C} \text{COPY2-Pd}$ 和 $\text{C}_{70}\text{C} \text{COPY2-Pd}$ 的扩散系数分别为 1.07×10^{-10} 和 $1.16 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 明显小于配体 **COPY2** 的扩散系数 $1.44 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. 说明形成络合物后, 其流体动力学半径比配体本身大. 上述络合物的扩散系数与我们之前报道的五取代的吡啶络合物 $\text{C}_{60/70}\text{C} \text{COPY1-Pd}$ 的扩散系数十分接近^[29], 表明这些络合物的尺寸大小也非常相似. 另外, 根据 ESI-HRMS 表征, 尽管没有观察到络合物 $\text{C}_{60}\text{C} \text{COPY2-Pd}$ 的分子离子峰 m/z 4028.4473, 但是观察到络合物 $[\text{C}_{60}\text{C} \text{COPY2-Pd}-n\text{Cl}]^{n+}$ 在 m/z 1982.1222 ($n=2$)和 1309.7328 ($n=3$)处有两个显著峰, 从而证实 C_{60} 与分子笼 **COPY2-Pd** 形成了 1 : 1 的络合物. 同样, 络合物 $[\text{C}_{70}\text{C} \text{COPY2-Pd}-n\text{Cl}]^{n+}$ (其中 $n=2$ 和 3)在 m/z 2050.6407 和 1349.7308 处的两个显著峰证实 C_{70} 与分子笼 **COPY2-Pd** 形成了 1 : 1 的络合物.

向络合物 $C_{60} \subset \text{COPY2-Pd}$ 或 $C_{70} \subset \text{COPY2-Pd}$ 中加入等物质的量分子笼 COPY1-Pd , 混合均匀加热, 用核磁监测其随时间的变化, 核磁测试在室温下进行(图 4)。通过核磁研究发现, 随加热时间的变化络合物 $C_{60/70} \subset \text{COPY2-Pd}$ 的峰逐渐减弱, 络合物 $C_{60/70} \subset \text{COPY1-Pd}$ 的峰逐渐增强, 130 °C 下加热 3 d 后, 核磁信

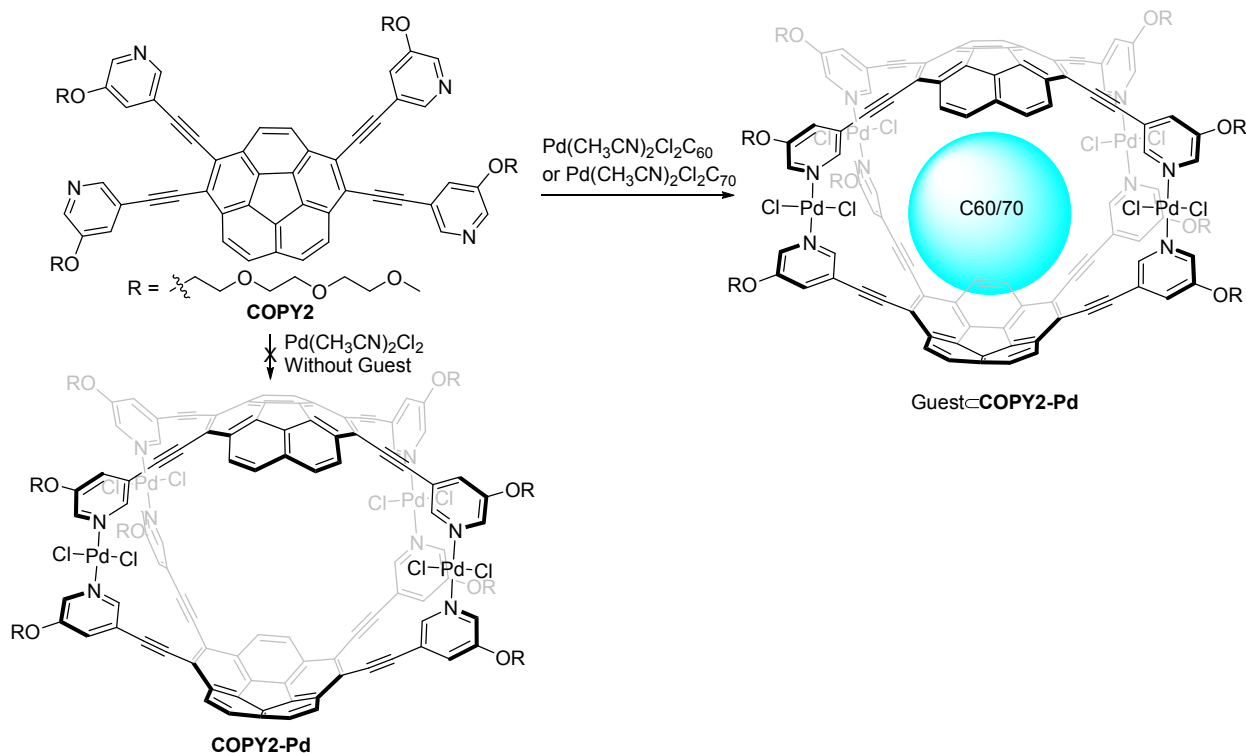


图2 配体 COPY2 与金属钯的自组装示意图
Figure 2 Self-assembly of COPY2 with $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$

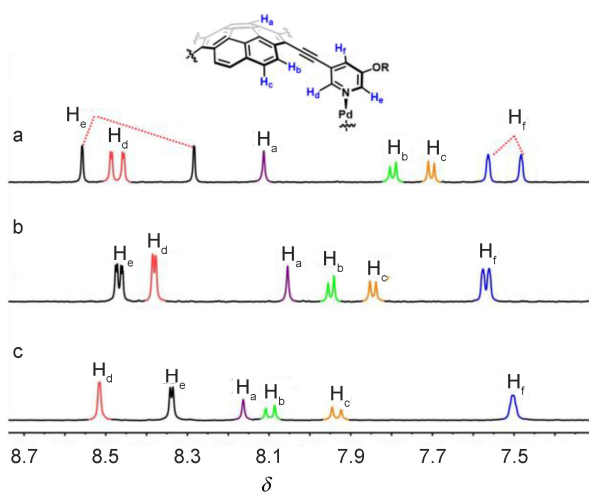


图3 (a)络合物 $\text{C}_{70}@\text{COPY2-Pd}$ 、(b) $\text{C}_{60}@\text{COPY2-Pd}$ 和(c)配体 COPY2 的部分核磁谱图(600 MHz, 298 K, TCE-d_2)
Figure 3 Part ^1H NMR (600 MHz, 298 K, TCE-d_2) spectra of (a) $\text{C}_{70}@\text{COPY2-Pd}$, (b) $\text{C}_{60}@\text{COPY2-Pd}$ and (c) COPY2

号只有络合物 $\text{C}_{60/70}@\text{COPY1-Pd}$ 的峰, 并没有游离分子笼 COPY2-Pd 或者配体 COPY2 的核磁信号峰。由此表明, 分子笼 COPY1-Pd 对 C_{60} 和 C_{70} 的络合能力更强, 能够将络合物 $\text{C}_{60/70}@\text{COPY2-Pd}$ 中的 C_{60} 和 C_{70} 完全夺取, 而络合物 $\text{C}_{60/70}@\text{COPY2-Pd}$ 一旦失去 C_{60} 或 C_{70} , 其分子笼结构也会解离, 富勒烯不仅是配体 COPY2 构筑分子笼的模板剂, 还是其稳定剂。

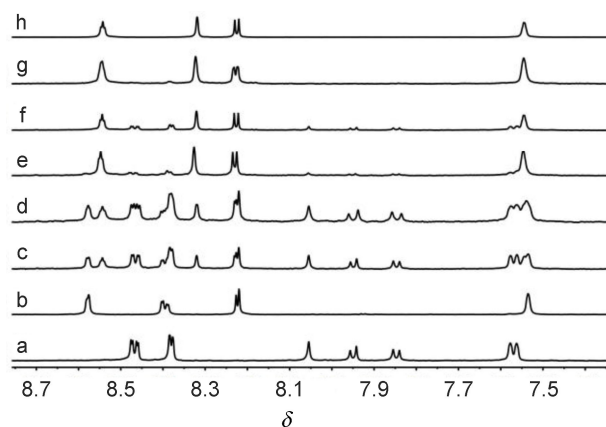


图4 (a)络合物 $\text{C}_{60}@\text{COPY2-Pd}$ 、(b)分子笼、络合物 $\text{C}_{60}@\text{COPY1-Pd}$, 以及络合物 $\text{C}_{60}@\text{COPY2-Pd}$ (250 μL , 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)与分子笼 COPY1-Pd (250 μL , 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)混合后加热至 90 $^{\circ}\text{C}$ (c) 5、(d) 9、(e) 24 h 和 130 $^{\circ}\text{C}$ (f) 5、(g) 16 h、(h) 3 d 后的部分核磁谱图(600 MHz, 298 K, TCE-d_2)
Figure 4 Part ^1H NMR (600 MHz, TCE-d_6 , 298 K) spectra of (a) $\text{C}_{60}@\text{COPY2-Pd}$, (b) COPY1-Pd, a mixture of $\text{C}_{60}@\text{COPY2-Pd}$ (250 μL , 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) and COPY1-Pd (250 μL , 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) was heated at 90 $^{\circ}\text{C}$ for (c) 6, (d) 9 and (e) 24 h, heated at 130 $^{\circ}\text{C}$ for (f) 5 h, (g) 16 h and (h) 3 d

1.3 基于配体 COPY2 的分子笼性能研究

通过核磁研究发现, 当 C_{60} 作为模板剂时, 配体

COPY2 在 25 °C 可以自组装形成络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ 。核磁谱图中有一套微弱小的核磁信号峰存在, 通过质谱分析, 这套小的核磁信号峰为体系中存在极少量的分子笼 **COPY2-Pd**。当 C_{70} 作为模板剂时, 在 55 °C 时可以完全形成络合物 $C_{70}\text{COPY2-Pd}$ 。由此说明, 由于配体 **COPY2** 只有四个吡啶取代基团, 这使其形成的分子笼具有较大的缝隙, 为富勒烯进入提供了更加宽敞的通道, 配体 **COPY2** 形成的分子笼与富勒烯的络合可以在相对较低的温度下进行。

通过向 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ 的 $\text{TCE-}d_2$ 溶液中加入等物质的量的 C_{70} , 同时向 $C_{70}\text{COPY2-Pd}$ 的 $\text{TCE-}d_2$ 溶液中加入等物质的量的 C_{60} , 将两个体系分别加热, 通过核磁监测其随时间的变化, 利用络合物 H_a 质子的积分计算络合物的比例(图 5), 最终两个体系中络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ 和 $C_{70}\text{COPY2-Pd}$ 的比例均为 4 : 1(图 6)。当温度升高至 130 °C 加热 2 d 后, 络合物的比例依然没有变化。由此表明分子笼对 C_{60} 具有更高的选择性, 其

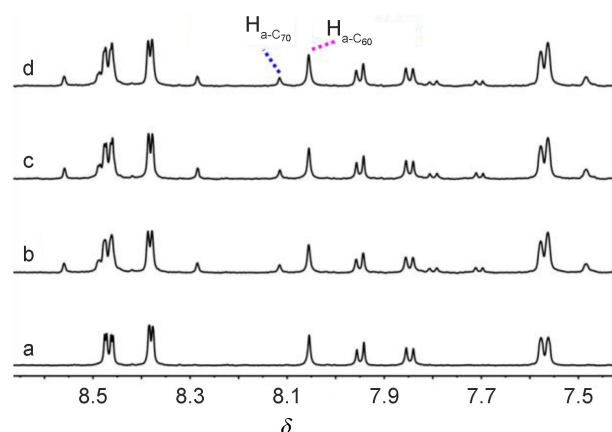


图 5 络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ (a) 以及络合物 $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ ($0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mL TCE-}d_2$) 加入 1.0 equiv. C_{70} 分别在 90 °C 下加热 (b) 12、(c) 24 和 (d) 48 h 的部分核磁图 (600 MHz, 298 K)
Figure 5 Part ^1H NMR (600 MHz, $\text{TCE-}d_2$, 298 K) spectra of (a) $C_{60}\text{COPY2-Pd}$, and $C_{60}\text{COPY2-Pd}$ ($0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $0.5 \text{ mL TCE-}d_2$) added C_{70} (1 equiv.) and heated at 90 °C for (b) 12 (c) 24 and (d) 48 h

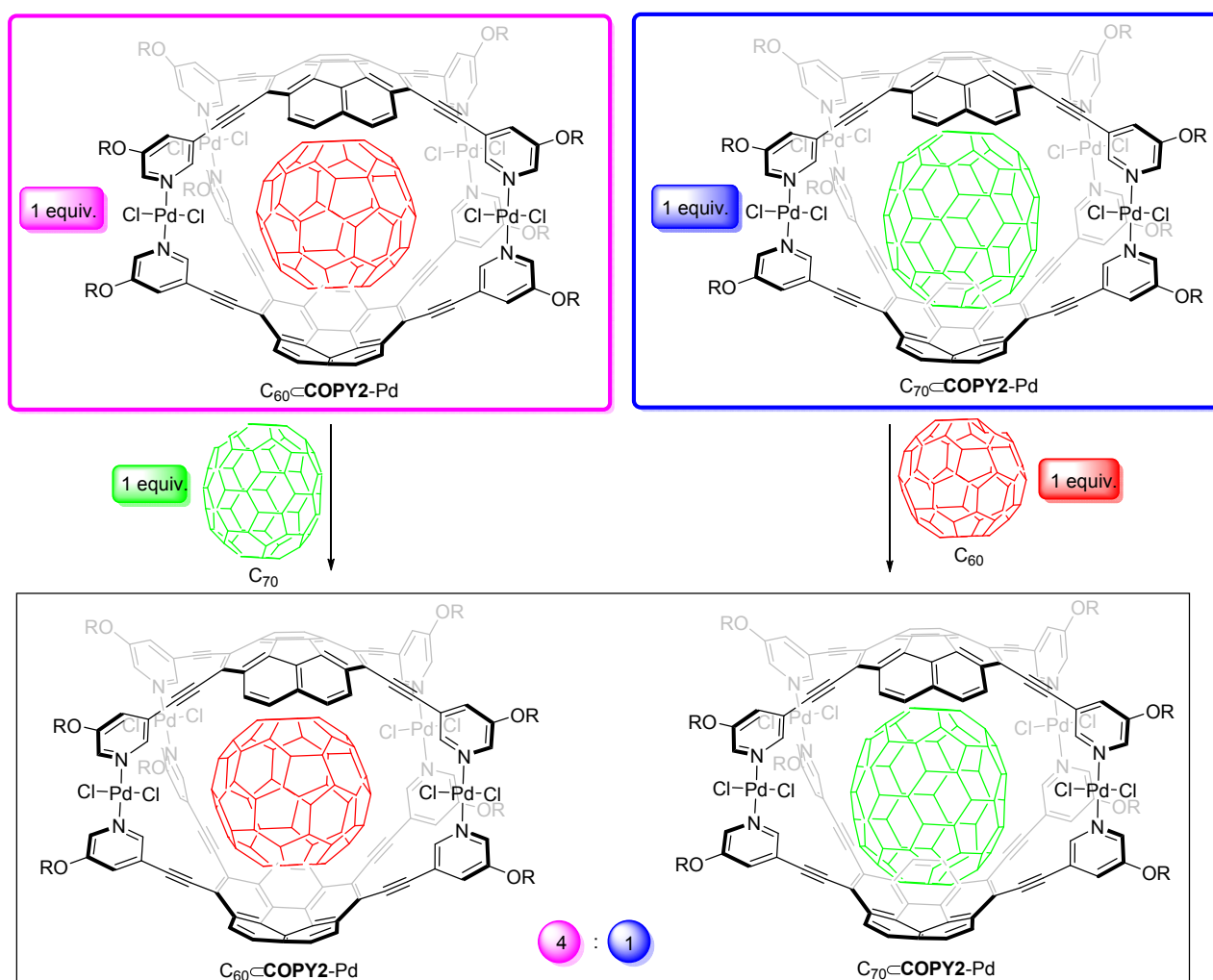


图 6 络合物 $C_{60/70}\text{COPY2-Pd}$ 的富勒烯置换示意图
Figure 6 Illustration of fullerene displacement for $C_{60/70}\text{COPY2-Pd}$

对 C_{60} 的络合能力强于 C_{70} 。最近, Xavi Ribas 课题组报道了基于锌卟啉的分子笼, 他们发现该分子笼对 C_{60} 和 C_{70} 的络合能力分别为 $\log K_a = 7.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $\log K_a = 8.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可以看出, 其分子笼对 C_{70} 的络合能力大约是 C_{60} 的 10 倍。但是当该锌卟啉分子笼与 C_{60} 和 C_{70} 以 1 : 1 : 1 的比例混合, 平衡后体系中 C_{70} 络合物与 C_{60} 的络合物比例为 9 : 1, 而并不是形成完全的 C_{70} 络合物, 该结论与我们文中的结论类似^[9d,33]。

将配体 **COPY2** ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.5 mL, 1 equiv.) 与 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (2 equiv.) 和 C_{60}/C_{70} (1 equiv./1 equiv.) 混合后加热, 通过 ^1H NMR 监测络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 和 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 两组独立信号峰随时间的变化(图 7), 通过核磁积分发现, 最终络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 和 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的比例为 4 : 1, 并不随体系加热而变化。这与置换实验中最终络合物的比例一致。此外, 我们进一步改变了 C_{60}/C_{70} 的混合比例, 加热平衡后, 通过核磁积分得到络合物 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 和 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的比例。当 $C_{60} : C_{70}$ 的比例分别为 1 : 2 和 1 : 5 时, 加热平衡后得到络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 和 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的比例分别为 3.3 : 1 和 2.4 : 1, 由此可见, 当体系中 C_{70} 的含量增加, 有利于形成更多的络合物 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$, 但由于分子笼对 C_{60} 的络合能力强于 C_{70} , 平衡后在体系中络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的含量仍然多于 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的含量; 但是当 $C_{60} : C_{70}$ 的比例

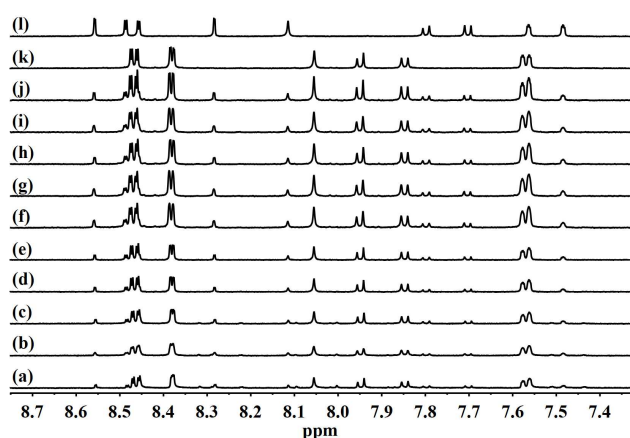


图 7 配体 **COPY2** ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.5 mL, 1 equiv.) 与 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (2 equiv.) 和 C_{60}/C_{70} (1 equiv./1 equiv.) 混合后分别在 90 °C 加热(a) 12, (b) 24 和(c) 48 h; 110 °C 加热(d) 12, (e) 24 和(f) 48 h; 130 °C 加热(g) 12, (h) 24, (i) 36 和(j) 48 h 以及(k)络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$, (l)络合物 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的部分核磁谱图(600 MHz, 298 K, TCE-d_2)

Figure 7 Part ^1H NMR (600 MHz, TCE-d_2 , 298 K) spectra of a mixture of **COPY2** ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.5 mL, 1 equiv.) and $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ (2 equiv.) added C_{60}/C_{70} (1 equiv./1 equiv.) and heated at 90 °C for (a) 12, (b) 24 and (c) 48 h, 110 °C for (d) 12, (e) 24 and (f) 48 h, 130 °C for (g) 12, (h) 24, (i) 36 and (j) 48 h, (k) $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$, (l) $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$

分别为 2 : 1 和 5 : 1 时, 加热平衡后完全得到络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$, 在体系中没有观察到络合物 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的存在。由此表明, 配体 **COPY2** 形成的分子笼对 C_{60} 的络合能力强于 C_{70} 。

如何从络合物中释放封装的富勒烯并回收受体分子对高效分离提纯富勒烯具有重要意义。加入配位能力更强的 4-二甲基氨基吡啶(DMAP), 从而可以解离并释放笼内富勒烯。向络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的 TCE-d_2 溶液中滴加 DMAP, 通过核磁滴定表明, 随着 DMAP 的滴加, 络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 逐渐解离。当 DMAP 滴加至 22 equiv. 时, 络合物 $C_{60}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 的 ^1H NMR 信号消失, 说明络合物完全解离, 同时出现配体 **COPY2** 的信号峰。当加入 18 equiv. DMAP 时, 络合物 $C_{70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 完全解离释放富勒烯。由此表明, 通过加入 DMAP 能够实现络合物的解离, 释放出游离的富勒烯以及配体。

2 结论

设计合成了一种四吡啶基取代的碗烯衍生物 **COPY2**。通过核磁研究表明, 配体 **COPY2** 与 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 在溶液中都无法自组装形成有序分子笼结构。其可能的原因是配体 **COPY2** 对称性较差, 使其在无外界驱动力的条件下无法自组装形成分子笼。加入富勒烯作为模板剂时, 配体 **COPY2** 与 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ 在溶液中通过吡啶基与金属钯的 N—Pd—N 配位作用自组装形成有序分子笼结构, 利用络合能力更强的分子笼 **COPY1-Pd** 夺取络合物 $C_{60/70}\text{C} \cdot \text{COPY2-Pd}$ 中的 $C_{60/70}$ 后, 其分子笼结构也会同时解离。因此, C_{60} 和 C_{70} 不仅作为形成分子笼络合物的模板剂, 同样作为分子笼结构的稳定剂。由于配体 **COPY2** 形成的分子笼具有较大的缝隙, 这为富勒烯进入提供了更加宽敞的通道, 因此, 配体 **COPY2** 与金属钯可以在室温下与 C_{60} 自组装形成分子笼络合物结构, 而加热至 55 °C 可以与 C_{70} 自组装形成分子笼络合物结构。通过富勒烯置换实验和富勒烯混合物竞争性络合实验研究, 配体 **COPY2** 展现出对 C_{60} 更强的络合能力。通过加入 DMAP 能够实现络合物解离, 释放笼内富勒烯以及配体 **COPY2**。因此, 配体 **COPY2** 可应用于室温下对 C_{60} 的富集。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

原料均购于 Innochem、J&K、Alfa 以及 Acros 等试剂公司, 溶剂为市售分析纯, 碗烯原料由天津大学药学院 Jay S. Siegel 教授课题组提供。分离提纯中使用的硅胶为 200~300 目, 购于烟台化学工业研究所。氘代试剂

购于北京伊诺凯有限公司。无水二氯甲烷(DCM)和四氢呋喃(THF)均使用 Inert 溶剂系统处理, 无水三乙胺(TEA)通过氯化钙(CaH_2)除水蒸馏得到。

一维核磁由布鲁克(Bruker AVANCE) 400 MHz 或者日本电子(JEOL) 400 MHz 和 600 MHz 检测, 二维核磁通过布鲁克 500 MHz 核磁共振仪检测。氘代试剂化学位移为: CDCl_3 : ^1H δ 7.26, ^{13}C δ 77.16; $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$: ^1H δ 6.00, ^{13}C δ 73.8; TNB: ^1H δ 0.00。化合物的质谱数据由 SCIEX TripleTOF 5600+ 和 APEXII 型 FT-ICR 质谱仪检测。

3.2 实验方法

3.2.1 配体 COPY2 的合成

将化合物 **1** (102 mg, 0.18 mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (21 mg, 0.09 mmol)、叔丁醇钾(21 mg, 0.18 mmol)和 1,3-双(2, 6-二异丙基苯基)氯化咪唑翁($\text{IPr}\cdot\text{HCl}$) (77 mg, 0.18 mmol) 混合于反应瓶中, 用氩气抽换气三次, 用注射器加入无水四氢呋喃(THF) (20 mL), 将该溶液在 50 $^\circ\text{C}$ 搅拌反应 30 min。然后, 将化合物 **2** (1.0 g, 1.8 mmol)溶于 THF, 用注射器加入反应体系中, 并将反应体系在氩气下回流 3 d。反应冷却至室温, 减压旋蒸除去溶剂后, 粗产物通过硅胶柱色谱纯化, 用从二氯甲烷(DCM)到 DCM/MeOH/氨水($V:V:V=100:2:1$)的溶剂梯度洗脱, 得到黄色油状产物 **COPY2**, 166 mg, 产率 71%。 ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 8.54 (d, $J=1.7$ Hz, 4H), 8.34 (d, $J=2.8$ Hz, 4H), 8.13 (s, 2H), 8.08 (d, $J=8.7$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.50~7.44 (m, 4H), 4.19 (t, $J=4.7$ Hz, 8H), 3.89 (t, $J=4.6$ Hz, 8H), 3.77~3.72 (m, 8H), 3.70~3.67 (m, 8H), 3.65 (m, $J=6.4$, 3.1, 1.7 Hz, 8H), 3.53 (dq, $J=4.6$, 2.4 Hz, 8H), 3.35 (d, $J=3.0$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (126 MHz, TCE- d_2) δ : 154.5, 144.6, 138.6, 135.0, 134.2, 132.1, 131.0, 130.6, 128.6, 127.0, 126.7, 125.0, 124.5, 123.1, 123.1, 120.2, 96.0, 95.8, 89.6, 74.1, 73.9, 73.7, 71.8, 70.8, 70.4, 70.3, 69.3, 68.1, 58.9, 45.8。HRMS-ESI calcd for $\text{C}_{76}\text{H}_{79}\text{N}_4\text{O}_{16}$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 1303.5491, found 1303.5484。

辅助材料(Supporting Information) 化合物 **COPY2** 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、二维核磁以及高分辨质谱。这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载。

References

- [1] Prato, M. J. *Mater. Chem.* **1997**, 7, 1097.
- [2] Dennler, G.; Scharber, M. C.; Brabec, C. J. *Adv. Mater.* **2009**, 21, 1323.
- [3] Iwasa, Y. *Nature* **2010**, 466, 191.
- [4] Liu, G. F.; Filipovic, M.; Ivanovic-Burmazovic, I.; Beuerle, F.; Witte, P.; Hirsch, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 3991.
- [5] Hirsch, A.; Brettreich, M. *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2005**.
- [6] (a) Shi, H.; Cheng, X.; Lin, Q.; Yao, H.; Zhang, Y.; Wei, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 1718.
(b) Bai, D.; Zhou, Y.; Lu, J.; Liu, Q.; Chen, Q.; Tao, Z.; Xiao, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 1477.
(c) Li, W.; Qu, W.; Zhang, H.; Li, X.; Lin, Q.; Yao, H.; Zhang, Y.; Wei, T. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2639.
(d) Yang, L.; Hu, J.; Zeng, W.; Wu, Y.; Li, X.; Zhang, D.; Jin, W. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, 37, 2654.
(e) Yi, J.; Chen, M.; Xue, S.; Tao, Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, 36, 653.
- [7] (a) Garcia-Simon, C.; Costas, M.; Ribas, X. *Chem., Soc. Rev.* **2016**, 45, 40.
(b) Canevet, D.; Perez, E. M.; Martin, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9248.
(c) Tashiro, K.; Aida, T. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 189.
- [8] (a) Lu, Y.; Fu, Z. D.; Guo, Q. H.; Wang, M. X. *Org. Lett.* **2017**, 19, 1590.
(b) Tashiro, K.; Aida, T.; Zheng, J.-Y.; Kinbara, K.; Saigo, K.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9477.
- [9] (a) Rizzuto, F. J.; Nitschke, J. R. *Nat. Chem.* **2017**, 9, 903.
(b) Kishi, N.; Akita, M.; Yoshizawa, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 3604.
(c) Mahata, K.; Frischmann, P. D.; Wurthner, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15656.
(d) Meng, W.; Breiner, B.; Rissanen, K.; Thoburn, J. D.; Clegg, J. K.; Nitschke, J. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3479.
(e) Kishi, N.; Li, Z.; Yoza, K.; Akita, M.; Yoshizawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11438.
- [10] (a) Inokuma, Y.; Arai, T.; Fujita, M. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 780.
(b) Sun, D.; Tham, F. S.; Reed, C. A.; Boyd, P. D. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2002**, 99, 5088.
- [11] (a) Zhang, C.; Wang, Q.; Long, H.; Zhang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20995.
(b) Yanagisawa, M.; Tashiro, K.; Yamasaki, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11912.
(c) Shoji, Y.; Tashiro, K.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6570.
- [12] (a) Huerta, E.; Metselaar, G. A.; Fragos, A.; Santos, E.; Bo, C.; de Mendoza, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 202.
(b) Huerta, E.; Cequier, E.; de Mendoza, J. *Chem. Commun.* **2007**, 5016.
(c) Huerta, E.; Isla, H.; Pérez, E. M.; Bo, C.; Martín, N.; Mendoza, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5351.
(d) Li, M.-J.; Huang, C.-H.; Lai, C.-C.; Chiu, S.-H. *Org. Lett.* **2012**, 14, 6146.
- [13] (a) Ke, X. S.; Kim, T.; Lynch, V. M.; Kim, D.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13950.
(b) Ke, X. S.; Kim, T.; Brewster, J. T.; Lynch, V. M.; Kim, D.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 4627.
(c) Tian, X. H.; Chen, C. F. *Chem.-Eur. J.* **2010**, 16, 8072.
(d) Haino, T.; Fukunaga, C.; Fukazawa, Y. *Org. Lett.* **2006**, 8, 3545.
(e) Haino, T.; Yanase, M.; Fukazawa, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 997.
(f) Haino, T.; Yanase, M.; Fukazawa, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, 36, 259.
(g) Atwood, J. L.; Koutsantonis, G. A.; Raston, C. L. *Nature* **1994**, 368, 229.
- [14] (a) Yang, D. C.; Li, M.; Chen, C. F. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9336.
(b) Yanney, M.; Fronczek, F. R.; Sygula, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 11153.
(c) Alvarez, C. M.; Garcia-Escudero, L. A.; Garcia-Rodriguez, R.; Martin-Alvarez, J. M.; Miguel, D.; Rayon, V. M. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15693.
(d) Sygula, A.; Fronczek, F. R.; Sygula, R.; Rabideau, P. W.; Olmstead, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3842.
- [15] (a) Davis, C. M.; Lim, J. M.; Larsen, K. R.; Kim, D. S.; Sung, Y. M.; Lyons, D. M.; Lynch, V. M.; Nielsen, K. A.; Jeppesen, J. O.;

- Kim, D.; Park, J. S.; Sessler, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10410.
- (b) Jurow, M.; Farley, C.; Pabon, C.; Hageman, B.; Dolor, A.; Drain, C. M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4731.
- (c) Canevet, D.; Gallego, M.; Isla, H.; de Juan, A.; Perez, E. M.; Martin, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3184.
- (d) Grimm, B.; Santos, J.; Illescas, B. M.; Muñoz, A.; Guldi, D. M.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17387.
- (e) Isla, H.; Gallego, M.; Pérez, E. M.; Viruela, R.; Ortí, E.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1772.
- (f) Pérez, E. M.; Sánchez, L.; Fernández, G.; Martín, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7172.
- (g) Komatsu, N. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 204-209.
- [16] (a) Sanchez-Molina, I.; Grimm, B.; Krick Calderon, R. M.; Claessens, C. G.; Guldi, D. M.; Torres, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10503.
- (b) Shimizu, S.; Nakano, S.; Hosoya, T.; Kobayashi, N. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 316.
- [17] Becker, H.; Javahery, G.; Petrie, S.; Cheng, P. C.; Schwarz, H.; Scott, L. T.; Bohme, D. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11636.
- [18] Nestoros, E.; Stuparu, M. C. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6503.
- [19] Mizyed, S.; Georghiou, P. E.; Bancu, M.; Cuadra, B.; Rai, A. K.; Cheng, P.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12770.
- [20] Dawe, L. N.; AlHujran, T. A.; Tran, H. A.; Mercer, J. I.; Jackson, E. A.; Scott, L. T.; Georghiou, P. E. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5563.
- [21] Abeyratne Kuragama, P. L.; Fronczek, F. R.; Sygula, A. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5292.
- [22] Yanney, M.; Sygula, A. *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2604.
- [23] Alvarez, C. M.; Aullon, G.; Barbero, H.; Garcia-Escudero, L. A.; Martinez-Perez, C.; Martín-Alvarez, J. M.; Miguel, D. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2578.
- [24] Alvarez, C. M.; Barbero, H.; Ferrero, S.; Miguel, D. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6081.
- [25] (a) Huang, F.; Wang, G.; Ma, L.; Wang, Y.; Chen, X.; Che, Y.; Jiang, H. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 12106.
- (b) Yu, C.; Ma, L.; He, J.; Xiang, J.; Deng, X.; Wang, Y.; Chen, X.; Jiang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15849.
- (c) Wang, G.; Xiao, H.; He, J.; Xiang, J.; Wang, Y.; Chen, X.; Che, Y.; Jiang, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 3364.
- (d) Li, Q.; Huang, F.; Fan, Y.; Wang, Y.; Li, J.; He, Y.; Jiang, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3235.
- [26] (a) Li, M.; Chen, L.-J.; Cai, Y.; Luo, Q.; Li, W.; Yang, H.-B.; Tian, H.; Zhu, W.-H. *Chem* **2019**, *5*, 634.
- (b) Zheng, W.; Wang, W.; Jiang, S. T.; Yang, G.; Li, Z.; Wang, X. Q.; Yin, G. Q.; Zhang, Y.; Tan, H.; Li, X.; Ding, H.; Chen, G.; Yang, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 583.
- (c) Gao, W.-X.; Fan, Q.-J.; Lin, Y.-J.; Jin, G.-X. *Chin. J. Chem.* **2018**, *36*, 594.
- (d) Zhou, J.; Zhang, Y.; Yu, G.; Crawley, M. R.; Fulong, C. R. P.; Friedman, A. E.; Sengupta, S.; Sun, J.; Li, Q.; Huang, F.; Cook, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7730.
- (e) Liu, C. L.; Zhang, R. L.; Lin, C. S.; Zhou, L. P.; Cai, L. X.; Kong, J. T.; Yang, S. Q.; Han, K. L.; Sun, Q. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12474.
- [27] Jiang, H.; Li, Q.; Wang, G. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 1065.
- [28] Huang, F.; Ma, L.; Che, Y.; Jiang, H.; Chen, X.; Wang, Y. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 733.
- [29] Sun, W.; Wang, Y.; Ma, L.; Zheng, L.; Fang, W.; Chen, X.; Jiang, H. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14667.
- [30] (a) Fellows, W. B.; Rice, A. M.; Williams, D. E.; Dolgoplova, E. A.; Vannucci, A. K.; Pellechia, P. J.; Smith, M. D.; Krause, J. A.; Shustova, N. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2195.
- (b) Butterfield, A. M.; Gilomen, B.; Siegel, J. S. *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 664.
- [31] (a) Tashiro, S.; Tominaga, M.; Kusukawa, T.; Kawano, M.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Fujita, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3267.
- (b) Tominaga, M.; Tashiro, S.; Aoyagi, M.; Fujita, M. *Chem. Commun.* **2002**, 2038.
- [32] Schmitt, M.; He, B.; Mal, P. *Org. Lett.* **2008**, 2513.
- [33] Garcia-Simon, C.; Garcia-Borras, M.; Gomez, L.; Parella, T.; Osuna, S.; Juanhuix, J.; Imaz, I.; Maspoch, D.; Costas, M.; Ribas, X. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5557.

(Li, L.; Fan, Y.)