

1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯的合成与表征

朱正钟, 李姝慧, 陈佐长, 徐云彦, 张前炎, 谢素原*, 黄荣彬, 郑兰荪

(厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 自从作为富勒烯片段的心环烯分子被合成以来, 大量具有 C_5 对称性的碳-碳、碳-卤、碳-硼、碳-氧和碳-硫键修饰的心环烯衍生物陆续得到合成, 然而具有 C_5 对称性的碳-氮键修饰的心环烯衍生物至今还没有报道。本文通过五咪唑氮负离子对 1,3,5,7,9-五氯心环烯的亲核取代反应实现了碳-氮键偶联并得到具有 C_5 对称性的心环烯衍生物 1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯。该化合物的 C_5 对称结构得到了核磁共振波谱、高分辨质谱的证实, 其立体结构借助了密度泛函理论 (DFT) 计算模拟。咪唑基团作为一类富电子的含氮杂环, 其衍生物表现出了许多优异的光电性能和生物活性, 因此 1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯分子的成功合成不仅提供了一类新型的碳-氮键修饰的心环烯衍生物, 而且该分子有可能在超分子、光电材料、生物方面具有重要的潜在应用。

关键词: 心环烯; 咪唑; 1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯; 亲核取代反应

中图分类号: O 613.42; O 613.71 **文献标志码:** A

在 1966 年, 由 Barth 和 Lowton^[1]首次合成的心环烯被认为是第一个具有大 π 共轭的碗状分子。心环烯由五个围绕在中心五元环 (由 5 个 sp^2 杂化碳原子构成) 的苯环构成, 其 C_{5v} 对称的碗状结构以及独特的凹凸面电子不均匀分布性质, 引起了化学家的广泛兴趣。为了进一步有效调整心环烯的电子性质和反应性, 大量碳-碳^[2-12]、碳-卤^[2]、碳-硼^[13, 14]、碳-氧^[3]和碳-硫键^[3]修饰的心环烯衍生物得到深入研究, 修饰后的心环烯衍生物表现出了许多未修饰的心环烯本身所不具有的重要性质。其中有关 C_5 对称修饰的心环烯衍生物代表性例子如图 1 所示。在众多例子当中, 碳-碳偶联反应成为了最常用的修饰合成策略。比如利用 [Ni] 催化的 Negishi 碳-碳偶联反应合成得到 1,3,5,7,9-五烷基修饰的心环烯衍生物 (1)^[3], 以及通过 Negishi 或 Suzuki 偶联反应合成得到 1,3,5,7,9-五苯基修饰的心环烯衍生物 (2)^[3, 15]。另外一

种常用的修饰策略是通过无金属催化的 Ullman 反应合成得到含氧或硫原子修饰的心环烯衍生物，比如：1,3,5,7,9-五苯氧基心环烯衍生物（3）^[3]和 1,3,5,7,9-五乙硫基心环烯衍生物（4）^[3]。值得一提的是，上述五取代碗烯衍生物的 C₅ 对称性得益于 1,3,5,7,9-五氯心环烯（5）^[2]和 1,3,5,7,9-五硼酸频那醇酯心环烯（6）^[13]具有的 C₅ 区域选择性。尽管心环烯（C₂₀H₁₀）中的所有 10 个碳-氢键是一样的，但是 ICl 的氯化反应或 B₂Pin₂ 的硼化反应均能区域选择性地合成得到 1,3,5,7,9-五氯心环烯（5）和 1,3,5,7,9-五硼酸频那醇酯心环烯（6）。

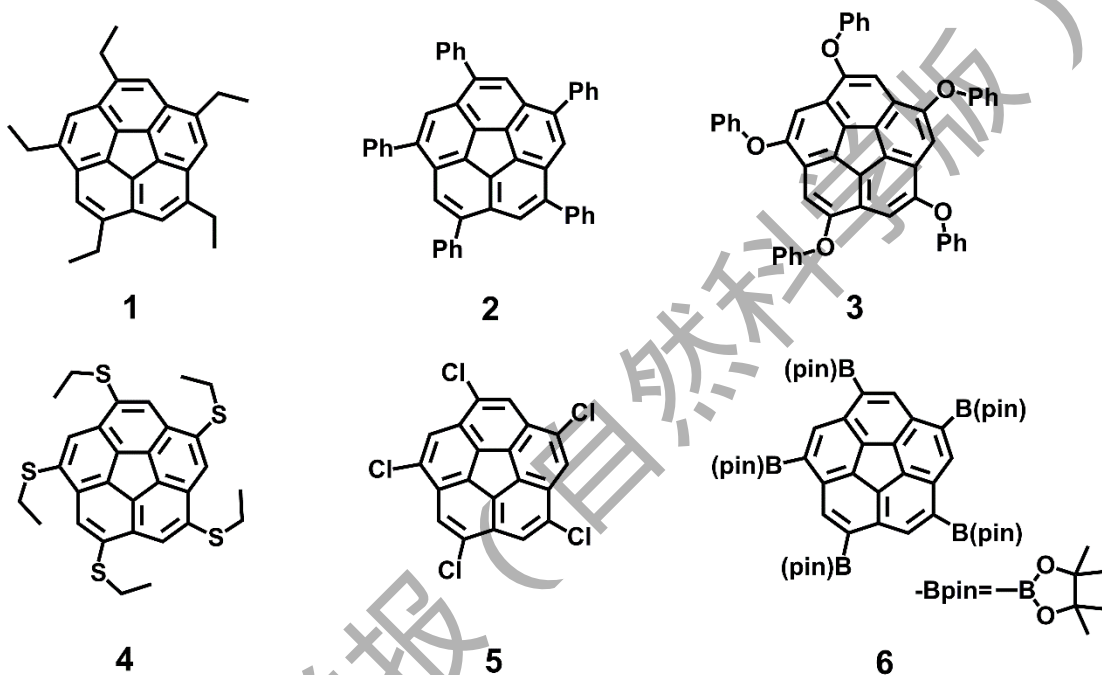


图 11.3,5,7,9-五取代心环烯的代表性例子

Fig.1 Examples of 1,3,5,7,9-penta-substituted corannulene derivatives

咪唑（又名苯并吡咯），是一类富电子的含氮杂环化合物，具有大的 π -共轭刚性平面结构，这种独特结构使其及衍生物表现出了许多优秀的光电性能和生物活性。咪唑基团具有卓越的给电子能力，其结构容易修饰，分子结构中引入咪唑基团可以提高化合物的稳定性和玻璃转化温度，并且其衍生物具有良好的空穴传输特性，因此咪唑基团通常被用来设计合成高稳定性、高效率的蓝色荧光材料^[16, 17]。在医药领域，天然咪唑生物碱的分离、提纯以及通过人工合成咪唑类化合物可以获得更好的生物活性^[18, 19]。

迄今为止杂芳基修饰的心环烯衍生物还鲜有报道，尤其是氮原子与心环烯外围碳原子直接相连的杂芳基类心环烯衍生物。相较于心环烯边缘的碳-碳键直接修饰，随着杂原子基团的引入，整个心环烯分子的电学性质将会发生显著的变化。本文利用含氮原子杂芳香化合物

一咪唑，在强碱（如 NaH）条件下脱氢得到的吡咯氮负离子，然后与 1,3,5,7,9-五氯心环烯发生亲核取代反应，从而实现碳-氮键偶联并得到具有 C₅ 对称性的目标分子 1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯；采用基质辅助激光解吸电离飞行时间 (MALDI-TOF) 高分辨质谱、核磁共振波谱证实了其分子结构，另外，通过紫外-可见光谱对其光吸收性质进行表征。

1 实验部分

1.1 试剂

氢氧化钠（60%，分散于矿物油中）和咪唑（99%）购于百灵威公司；N,N-二甲基甲酰胺（DMF）、二氯甲烷（DCM）、甲苯、盐酸、四氯乙烷、无水硫酸钠、石油醚和二硫化碳（CS₂）均为分析纯，购于国药集团药业股份有限公司；氘代三氯甲烷（99.8%）和氘代二氯甲烷（99.8%）购于安耐吉公司；高纯氮气（99.999%）购于福州新航气体公司。

1.2 仪器

Bruker AV400 和 AV500 核磁谱仪（氘代试剂为 CDCl₃，内标物为四甲基硅烷（TMS）），BrukerMALDI-TOF 质谱分析仪，安捷伦 Agilent6500 系列四级杆飞行时间串联质谱仪，Shimadzu 2550 型紫外可见-近红外吸收光谱仪，IKA RCT bas 磁力搅拌器，EYELA OSB-2100 旋转蒸发仪。

1.3 合成与表征

本实验使用的起始原料心环烯（7）是参照 Siegel 等报道的“Kilogram-Scale Production of Corannulene”合成的^[20]。为了合成目标分子 1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯（8），首先通过一步具有区域选择性的氯化反应得到 1,3,5,7,9-五氯心环烯（5）^[2]，然后通过一步亲核取代反应合成得到终产物—1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯衍生物（8），具体合成路线见图 2。

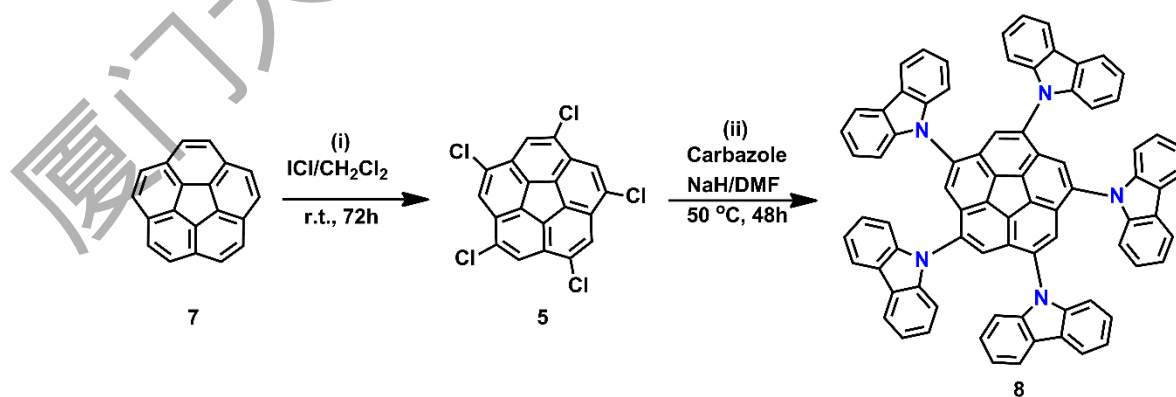


图 2 1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯（8）的合成路线图

Fig.2 Synthetic route for 1,3,5,7,9-pentacarbazolylicorannulene (8).

1.3.1 化合物 5 的合成

向 15 mL 双口圆底烧瓶中加入 125 mg 心环烯 (7) (0.5 mmol), 氮气保护下, 注入 6.2 mL ICl 的 DCM 溶液 (1 mol/L, 6.2 mmol), 常温下搅拌 3 d。待反应结束, 加入硫代硫酸钠水溶液淬灭, 静置后体系中有黄色固体析出, 抽滤得到粗产物。将粗产物转移至 150 mL 单口圆底烧瓶中, 加入适量四氯化乙烷, 不断升温至 140 °C, 补加少量四氯化乙烷直到完全溶解, 趁热过滤得到黄色丝状固体即产物五氯心轮烯 (5), 产率约为 37%。由于产物 5 在常用有机溶剂里溶解度很差, 故仅对其做了质谱表征, 质谱信号显示相对分子质量为 422, 与文献报道一致^[2]。

1.3.2 化合物 8 的合成与核磁波谱表征

向 50 mL 双口圆底烧瓶中加入 635 mg 氢化钠(含量 60%, 16 mmol), 注入 30 mL DMF, 氮气保护下加入 2.4 g 咪唑 (14.4 mmol), 反应 2 h 后得到棕色溶液。氮气流下加入 0.6 g 五氯心轮烯 (5) (1.4 mmol), 升温至 50°C 后反应 2d, 此时溶液为澄清的棕紫色。用稀盐酸淬灭反应, 加入 DCM 萃取, 有机层用无水硫酸钠干燥, 过滤后低压旋干, 最后用硅胶柱层析方法纯化, 洗脱剂为 V(CS₂):V(DCM) = 4:1, 产物 8 为黄色固体 0.18 g, 产率 11.8%。核磁谱图如图 3。

MALDI-TOF-MS m/z = 1075.4; ¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 8.05 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.46 (s, 1H), 7.27~7.19 (m, 6H). ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 141.72, 136.92, 136.71, 131.43, 126.10, 124.14, 123.64, 120.61, 120.46, 109.84.

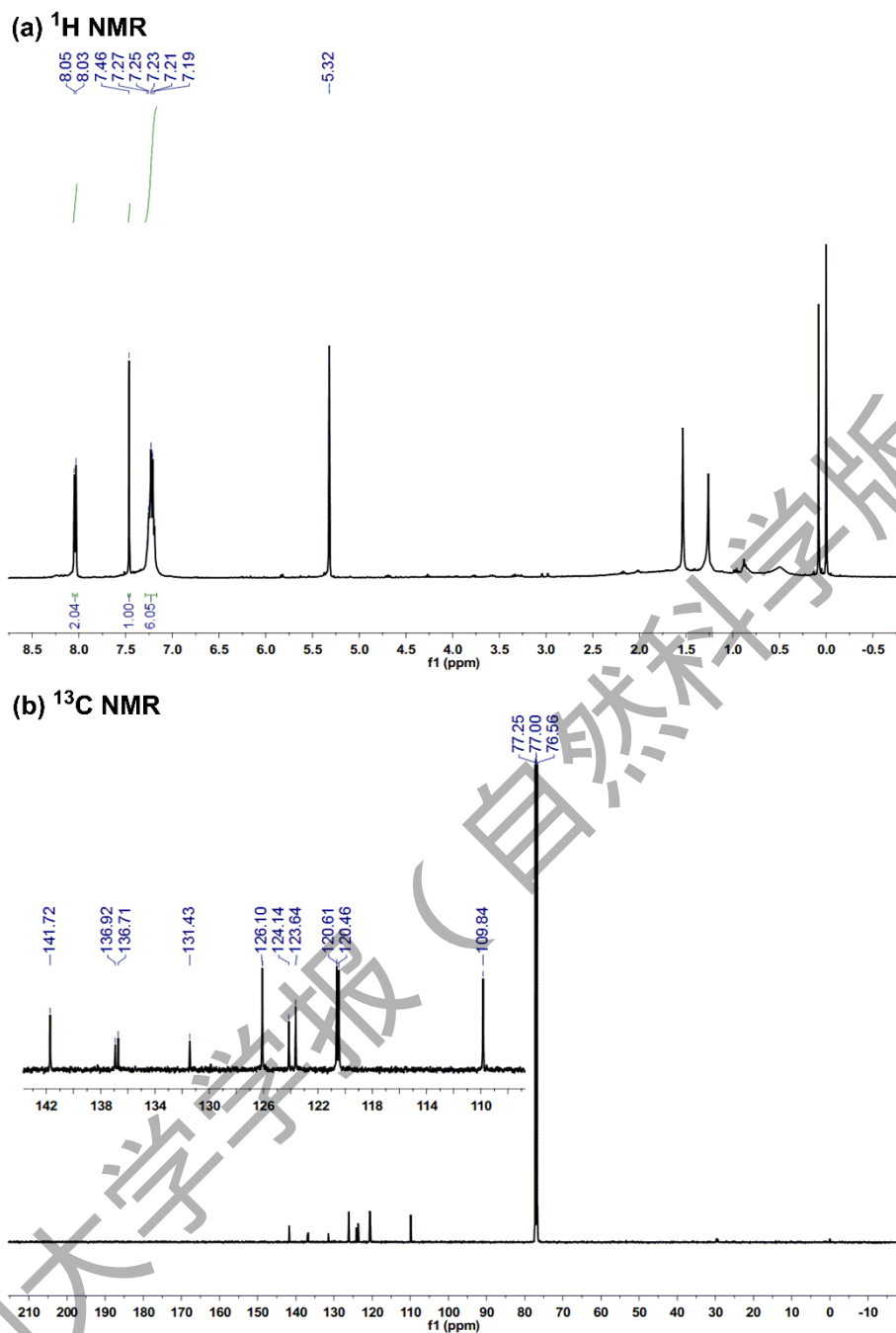


图3 1,3,5,7,9-五味唑基心环烯(8)的 ^1H -NMR(a)和 ^{13}C -NMR(b)谱图

Fig.3 ^1H NMR (a) and ^{13}C -NMR (b) spectra of 1,3,5,7,9-pentacarbazolylicorannulene (8)

1.3.3 1,3,5,7,9-五味唑基心环烯的紫外吸收光谱表征

将 1,3,5,7,9-五味唑基心环烯溶解于 10 $\mu\text{mol/L}$ 二氯甲烷中, 测定其液态紫外-可见吸收光谱 (图 4 (a)); 取 1 mg 1,3,5,7,9-五味唑基心环烯样品与适量 BaSO_4 固体混合研磨, 测定其固态紫外-可见吸收光谱 (图 4 (b))。

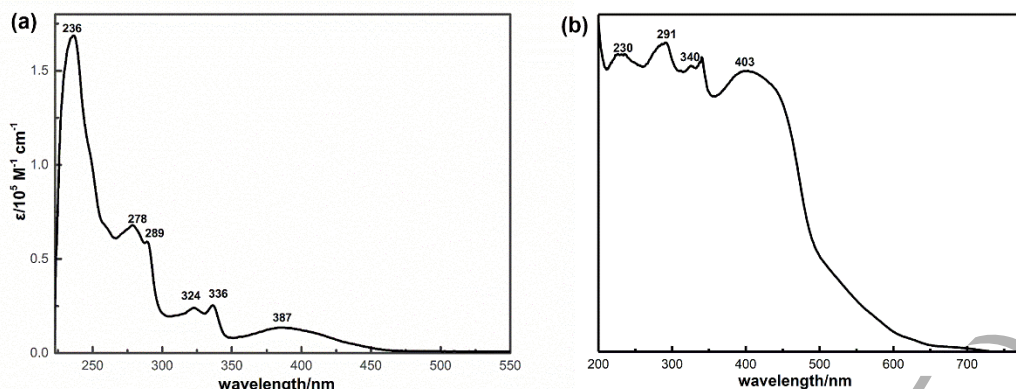


图 4 1,3,5,7,9-五味唑心环烯 (**8**) 的液态紫外-可见吸收光谱图(a)和固态紫外-可见吸收光谱图(b)

Fig.4 Liquid (a) and Solid (b) UV-Vis absorption spectrum of 1,3,5,7,9-pentacarbazolylicorannulene (**8**)

2 结果与讨论

根据高分辨质谱显示的相对分子质量 1075.333 6, 可以确定该化合物的分子式为 $C_{80}H_{45}N_5$, 这一点和期望合成得到的 1,3,5,7,9-五味唑心环烯的分子式一致。从 ^{13}C -NMR (图 3 (b)) 中可以看出, 仅仅在芳香区有 10 种碳的信号峰, δ 在 109.84~141.72 之间, 反映了该化合物具有 C_5 的高对称性。目标化合物简单的 1H -NMR 信号峰 (图 3 (a)) 也证实了该化合物具有较高的对称性, δ 7.46 的单峰归属为心环烯的边缘氢, δ 8.05 的双峰归属为咪唑基团的 4,5 位上的氢, 咪唑基团其他的位置的氢由于化学环境相差较小, 显示为重叠的多重峰, δ 在 7.19~7.27 之间。综合质谱以及核磁谱图的分析, 目标产物的结构应该如图 2 中化合物 **8** 所示。

为了能够更深入的理解 1,3,5,7,9-五味唑心环烯的分子结构, 用 Gaussian09 软件对其进行密度泛函理论 (DFT) 计算, 用到的方法和基组是 B3LYP/6-31G(d,p)。分子结构优化结果显示, 1,3,5,7,9-五味唑心环烯中 5 个咪唑基团和心环烯母体是扭曲连接的, 并且 5 个咪唑基团呈现出不同的扭曲二面角, 5 个咪唑基团像 5 片叶轮生长在心环烯的母体上 (图 5)。从轨道能量计算结果看, 该分子的未占有电子的能级最低的轨道 (LUMO) 和已占有电子的能级最高的轨道 (HOMO) 都是二重简并的, 这一点与未修饰的心环烯^[21]相似。然而, 简并的 LUMO 轨道却只集中在 1,3,5,7,9-五味唑心环烯分子当中的心环烯部分, 简并的 HOMO 轨道基本都集中在 5 个富电子咪唑基团上 (图 5)。

从 1,3,5,7,9-五味唑心环烯的分子结构的理论计算结果分析, 5 个咪唑基团不仅呈现强的给电子能力, 而且这 5 个咪唑基团可以在心环烯的边缘上通过改变二面角表现出一定的转动

灵活性。因此，这 5 个基团以及心环烯母体本身恰好可以构成一个具有一定弹性的空腔，该空腔有利于促进与缺电子的球状富勒烯结合，以“ball-and-socket”形式组装成有趣的超分子共晶。

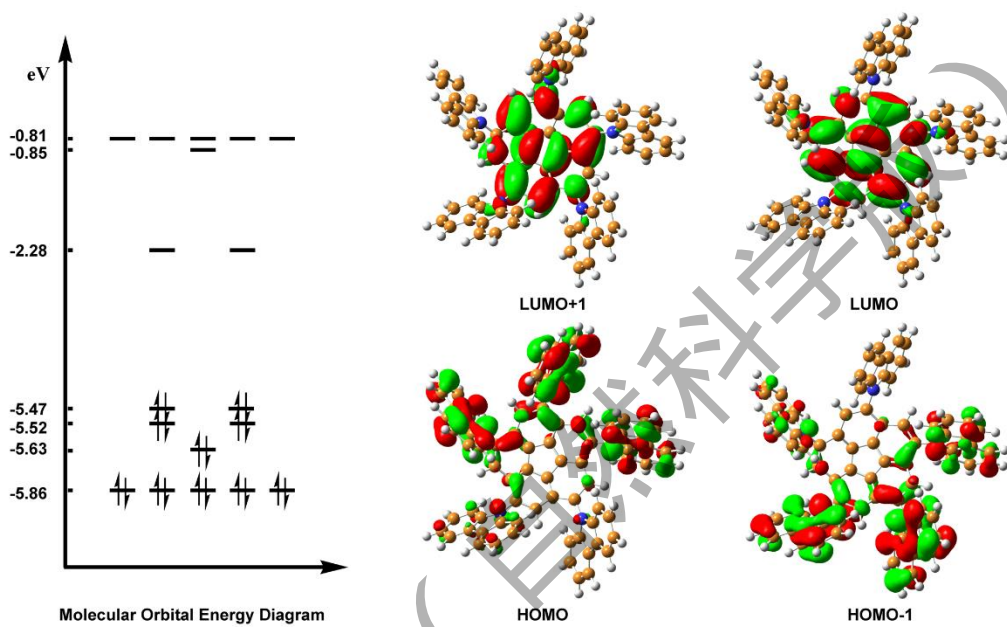


图 5 1,3,5,7,9-五味唑基心环烯分子的理论计算结构及轨道图

Fig.5 Calculated structure and molecular orbital of 1,3,5,7,9-pentacarbazolyborannulene.

五味唑基心环烯的液态紫外-可见吸收光谱呈现出比较宽的吸收范围，其主要吸收峰有 236, 278, 289, 324, 336, 和 387 nm，起始吸收波长为 465 nm。最强的吸收发生在 236 nm 处，属于 π 带吸收，此处的吸光系数最大，可达 $1.69 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ，边带吸收为 451 nm，计算得到的能级差为 2.75 eV，DFT 理论计算得到的能级差为 3.19 eV，相对偏差为 13.8%。与未修饰的心环烯^[22]相比，1,3,5,7,9-五味唑基心环烯的紫外最大吸收波长呈现较大的红移（约 100 nm），这是因为唑基团与心环烯间存在部分共轭作用，使得整个 π 体系扩大，该吸收是由 $\pi - \pi^*$ 跃迁造成的。五味唑基心环烯的固态紫外-可见吸收光谱与液体紫外-可见吸收光谱差别较大，固体状态下的五味唑基心环烯在可见光范围内的吸收比液体状态下强很多。五味唑基心环烯的固态紫外-可见吸收光谱主要吸收峰有 230, 291, 340, 和 403 nm，但其起始吸收波长可延伸至 730nm 左右，液体和固体状态下的紫外-可见吸收的差别应该是由五味唑基心环烯溶液和固体状态下不同的聚集状态导致。

3 结论

本文通过咪唑氮负离子与 1,3,5,7,9-五氯心环烯发生亲核取代反应在心环烯边缘区域选择性地引入 5 个咪唑基团得到 1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯。其结构得到核磁共振波谱和高分辨质谱以及 DFT 理论计算的证实和模拟。紫外-可见光谱显示 1,3,5,7,9-五咪唑基心环烯的吸收相对于心环烯本身的吸收发生了较大红移,这应该是由咪唑的强给电子性质和扩大的共轭体系所引起的。5 个咪唑基团与心环烯母体形成的独特空腔结构和掺入 N 原子而增加的富电子性质,使得该五咪唑基心环烯衍生物在与富勒烯的超分子共晶化学、光电材料、生物等方面具有重要的潜在应用。由于咪唑基团有多个可修饰的位置,所以该分子的继续衍生化修饰研究工作正在进行之中,另外有关心环烯分子其他类型的碳-氮键修饰的心环烯衍生物^[23]研究也在进行中。

参考文献:

- [1] BARTH W E, LAWTON R G. Dibenzo[ghi,mno]fluoranthene[J]. J Am Chem Soc, 1966, 88(2): 380-381.
- [2] SEIDERS T J, ELLIOTT E L, GRUBE G H, et al. Synthesis of corannulene and alkyl derivatives of corannulene[J]. J Am Chem Soc, 1999, 121(34): 7804-7813.
- [3] GRUBE G H, ELLIOTT E L, STEFFENS R J, et al. Synthesis and properties of sym-pentasubstituted derivatives of corannulene[J]. Org Lett, 2003, 5(5): 713-716.
- [4] JACKSON E A, STEINBERG B D, BANCU M, et al. Pentaindenocorannulene and tetraindenocorannulene: New aromatic hydrocarbon π systems with curvatures surpassing that of C_{60} [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(3): 484-485.
- [5] STEINBERG B D, JACKSON E A, FILATOV A S, et al. Aromatic π -systems more curved than C_{60} . The complete family of all indenocorannulenes synthesized by iterative microwave-assisted intramolecular arylations[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(30): 10537-10545.
- [6] GHORBANI M, NASERPOUR E. The clar number of fullerene C_{24n} and carbon nanocone $CNC_4[n]$ [J]. Iranian J Math Chem, 2011, 2(1): 53-59.
- [7] KAWASUMI K, ZHANG Q, SEGAWA Y, et al. A grossly warped nanographene and the consequences of multiple odd-membered-ring defects[J]. Nat Chem, 2013, 5(9): 739-744.

-
- [8] LAMPART S, ROCH L M, DUTTA A K, et al. Pentaindenocorannulene: properties, assemblies and C₆₀ Complex.[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(47): 14648-14652.
- [9] PAPPO D, MEJUCH T, REANY O, et al. Diverse functionalization of corannulene: easy access to pentagonal superstructure[J]. *Org Lett*, 2009, 11(5): 1063-1066.
- [10] STUPARU M C. Synthesis and properties of star polymers with a C₅-symmetric bowl-shaped aromatic core[J]. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2012, 50(13): 2641-2649.
- [11] SCOTT LT. Fragments of fullerenes: novel syntheses, structures and reactions[J]. *Pure Appl Chem*, 1996, 68(2): 291-300.
- [12] MORALES-MORALES D, GRAUSE C, KASAOKA K, et al. Highly efficient and regioselective production of trisubstituted alkenes through Heck couplings catalyzed by a palladium phosphinito PCP pincer complex[J]. *Inorg Chim Acta*, 2000, 300-302: 958-963.
- [13] ELISEEVA M N, SCOTT LT. Pushing the Ir-Catalyzed C-H polyborylation of aromatic compounds to maximum capacity by exploiting reversibility[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(37): 15169-15172.
- [14] ROS S D, LINDEN A, BALDRIDGE K K, et al. Boronic esters of corannulene: potential building blocks toward icosahedral supramolecules[J]. *Org Chem Front*, 2015, 2(6): 626-633.
- [15] PAPPO D, MEJUCH T, REANY O, et al. Diverse functionalization of corannulene: easy access to pentagonal superstructure [J]. *Org Lett*, 2009, 11(5): 1063-1066.
- [16] KOTCHAPRADIST P, PRACHUMRAK N, TARSANG R, et al. Pyrene-functionalized carbazole derivatives as non-doped blue emitters for highly efficient blue organic light-emitting diodes[J]. *J Mater Chem C*, 2013, 1(32): 4916-4924.
- [17] YUAN W, ZHANG M, ZHANG X, et al. The electron inductive effect of CF₃ on penta-carbazole containing blue emitters: Trade-off between color purity and luminescent efficiency in TADF OLEDs[J]. *Dyes Pigm*, 2018, 159: 151-157.
- [18] WAN M, RAHMAT A, OTHMAN F, et al. Antiproliferative properties of Clausine-B against cancer cell lines[J]. *Malays J Med Sci*, 2009, 16(3): 29-34.
- [19] KAWAMURA K, KAWAMURA N, KAWAGOE Y, et al. Suppression of hydatidiform molar growth by inhibiting endogenous brain-derived neurotrophic factor/tyrosine kinase B signaling[J]. *Endocrinology*, 2012, 153(8): 3972-3981.
- [20] BUTTERFIELD A M, GILOMEN B, SIEGEL J S. Kilogram-scale production of corannulene[J].

Org Process Res Dev, 2012, 16(4): 664-676.

[21] BRUNO C, BENASSI R, PASSALACQUA A, et al. Electrochemical and theoretical investigation of corannulene reduction processes[J]. J Phys Chem B, 2009, 113(7): 1954-1962.

[22] ROUILLE G, JAGER C, STEGLICH M, et al. IR, Raman, and UV/Vis spectra of corannulene for use in possible interstellar identification[J]. Chemphyschem, 2008, 9(14): 2085-2091.

[23] XUY Y, TIAN H R, LIS H, et al. Flexible decapyrrylcorannulene hosts[J]. Nat Commun, 2018. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08343-6>.

Synthesis and characterization of 1,3,5,7,9-pentacarbazolylicorannulene

ZHU Zhengzhong, LI Shuhui, CHEN Zuochang, XU Yunyan, ZHANG Qianyan, XIE Suyuan*,
HUANG Rongbin, ZHENG Lansun

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and
Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Since the synthesis of corannulene, a subunit of fullerene, a large number of C_5 -symmetric carbon-carbon, carbon-halogen, carbon-boron, carbon-oxygen and carbon-sulfur bond-modified corannulene derivatives have been successively synthesized. However, a carbon-nitrogen bond-modified corannulene derivative has not been reported so far. In this work, a C_5 -symmetric corannulene derivative 1,3,5,7,9-pentacarbazolylicorannulene was synthesized with a carbon-nitrogen bond coupling reaction and a nucleophilic substitution reaction of carbazole nitrogen anion to 1,3,5,7,9-pentachlorocorannulene. The C_5 -symmetric molecular structure was confirmed using NMR spectroscopy and high resolution mass spectrometry (HRMS). The spatial structure was calculated based on density functional theory (DFT). As a class of electron-rich nitrogen heterocycles, carbazole and its derivatives exhibited excellent photoelectric properties and biological activities. Therefore, the successful synthesis of the 1,3,5,7,9-pentacarbazolylicorannulene provides a new class of carbon-nitrogen bond modified corannulene derivatives, which may show important potential applications in supramolecular

self-assembly, optoelectronic materials and biological aspects.

Keywords: corannulene; carbazole; 1,3,5,7,9-pentacarbazoylcorannulene; nucleophilic substitution reaction

厦门大学学报 (自然科学版)