

2,7-二芳基取代茆/茆酮的合成

李永清^{a,b} 彭雨晴^b 曹育才^{*,b} 曹贵平^{*,a}^(a) 华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室 上海 200237)^(b) 上海化工研究院有限公司 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室

上海市聚烯烃催化技术重点实验室 上海 200062)

摘要 2,7-二芳基取代茆/茆酮及其衍生物在有机半导体材料、化学传感器和茂金属催化剂等领域广泛应用. 传统合成方法难以满足多样性分子结构和性能调控的需求, 而 Pd 和 Ni 催化的芳基-芳基交叉偶联反应则成为制备 2,7-二芳基取代茆/茆酮的高效手段, 带有膦配体和 *N*-杂环卡宾配体等多种类型的金属催化剂得到应用. 综述了 2,7-二芳基取代茆酮、9-无取代 2,7-二芳基取代茆和 9-取代 2,7-二芳基取代茆三种类型化合物的合成方法及各种 Pd 和 Ni 配合物的使用条件. 总结了目前各种合成方法面临的挑战, 并展望了可能的解决方案.

关键词 联芳烃; 茆; 茆酮; 发光材料; 茂金属

Synthesis of 2,7-Diaryl Substituted Fluorenes and Fluorenones

Li, Yongqing^{a,b} Peng, Yuqing^b Cao, Yucui^{*,b} Cao, Guiping^{*,a}^(a) State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)^(b) State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co. Ltd., Shanghai 200062)

Abstract 2,7-Diaryl substituted fluorenes and fluorenones are widely used in fields of organic semiconductor, chemosensor, and metallocene catalysis. Traditional synthesis methods can not meet the requirements of flexible molecular structures and regulation of diverse properties. Aryl-aryl cross coupling reactions based on the catalysis of Pd and Ni complexes have become efficient methods for the preparation of 2,7-diaryl substituted fluorenes and fluorenones. Various types of metal catalysts with phosphine ligands and *N*-heterocyclic carbene ligands have been applied. The synthetic methods of 2,7-diaryl substituted fluorenones and 2,7-diaryl substituted fluorenes with or without 9-substitutions, and the conditions for the application of Pd and Ni complexes are reviewed. The challenges of various synthetic methods at present are summarized and a brief outlook on possible solutions is provided.

Keywords biaryl; fluorene; fluorenone; luminescent material; metallocene

2,7-二芳基取代茆/茆酮及其衍生物(图 1)具有较好的热稳定性及易于调控结构和性能等优点^[1-3], 不仅成功应用于有机发光^[4-7]、晶体管^[8-11]和太阳能电池^[12-13]等有机半导体材料, 还广泛应用于聚集诱导发光^[14-17]、化学传感器^[18-21]、离子交换和物质传输^[22-25]、茂金属聚烯烃催化剂^[26-27]和网格化学^[28-29]等众多前沿研究领域, 发展前景广阔.

然而, 2,7-二芳基取代茆/茆酮的合成依然面临挑战(图 2A). 传统合成方法以含有联芳基结构的 2,2'-联苯二甲酸为底物, 在大于 300 °C 的高温下脱水脱羧得到 2,7-

二芳基取代茆酮, 再通过还原反应将其转化为 9-无取代 2,7-二芳基取代茆^[30], 并通过碱性条件下的取代反应进一步生成 9-取代 2,7-二芳基取代茆^[31-33]. 该路线不仅产率偏低, 联芳基联苯二甲酸底物的制备是更大的难题.

20 世纪 80 年代发展起来的 Kumada、Negishi 和 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应^[34-37], 使用 Pd 和 Ni 配合物催化 ArMgX、ArZnX 和 ArB(OR)₂ 与卤代芳烃直接高效构建芳基-芳基结构^[38-39](图 2A), 为 2,7-二芳基取代茆/茆酮的合成提供了行之有效的手段. 以 2,7-二碘茆与苯基格氏试剂在 3 mol% 四(三苯基膦)钯(图 2B, **M2**) 催

* Corresponding authors. E-mail: caoyc@srict.cn; gpcao@ecust.edu.cn

Received November 7, 2023; revised December 11, 2023; published online December 21, 2023.

Project supported by the Shanghai Rising-Star Program (No. 22QB1402800).

上海市青年科技启明星计划(No. 22QB1402800)资助项目..

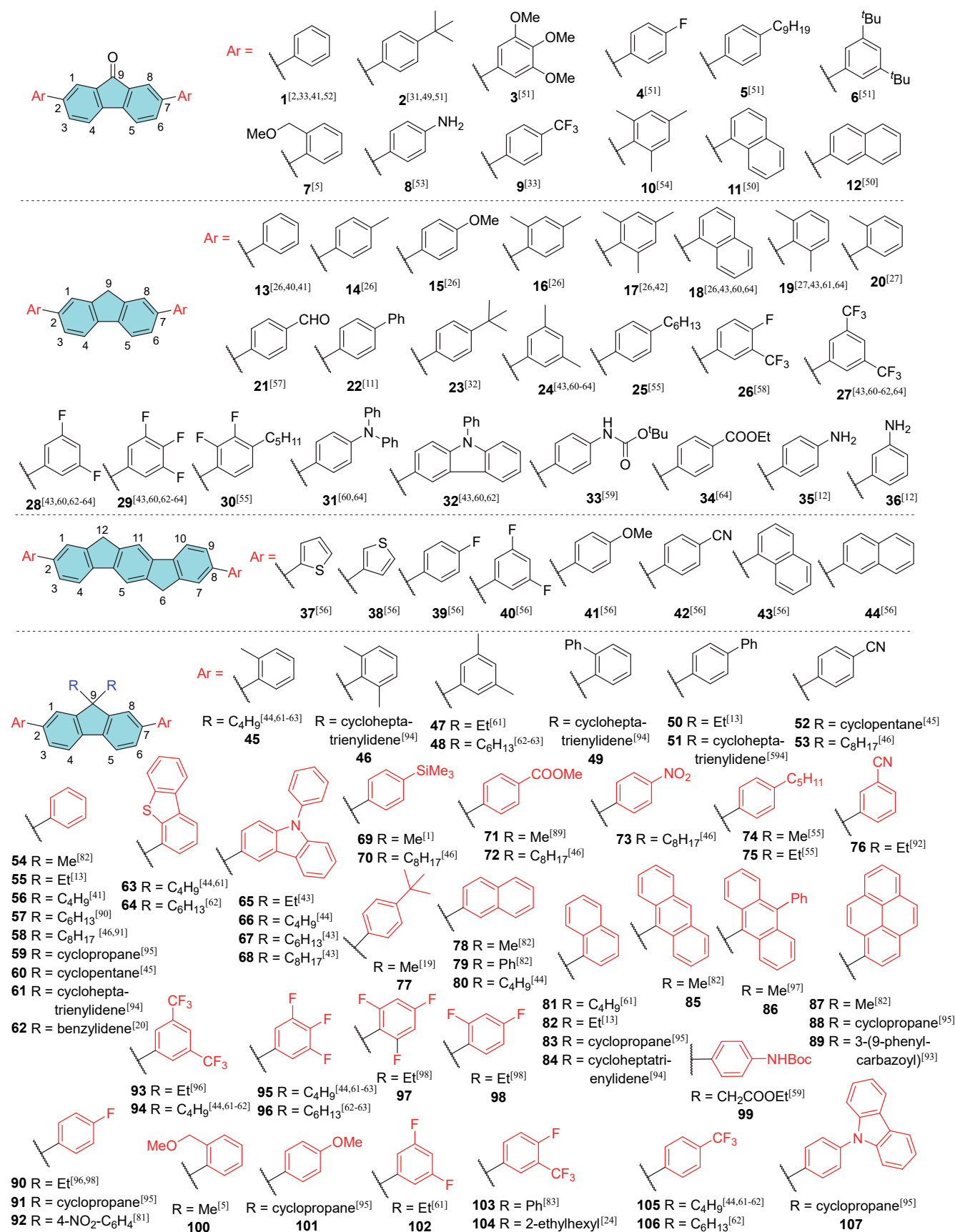


图1 文献报道的2,7-二芳基茚/茚酮结构

Figure 1 Reported molecular structures of 2,7-diaryl substituted fluorenes and fluorenone

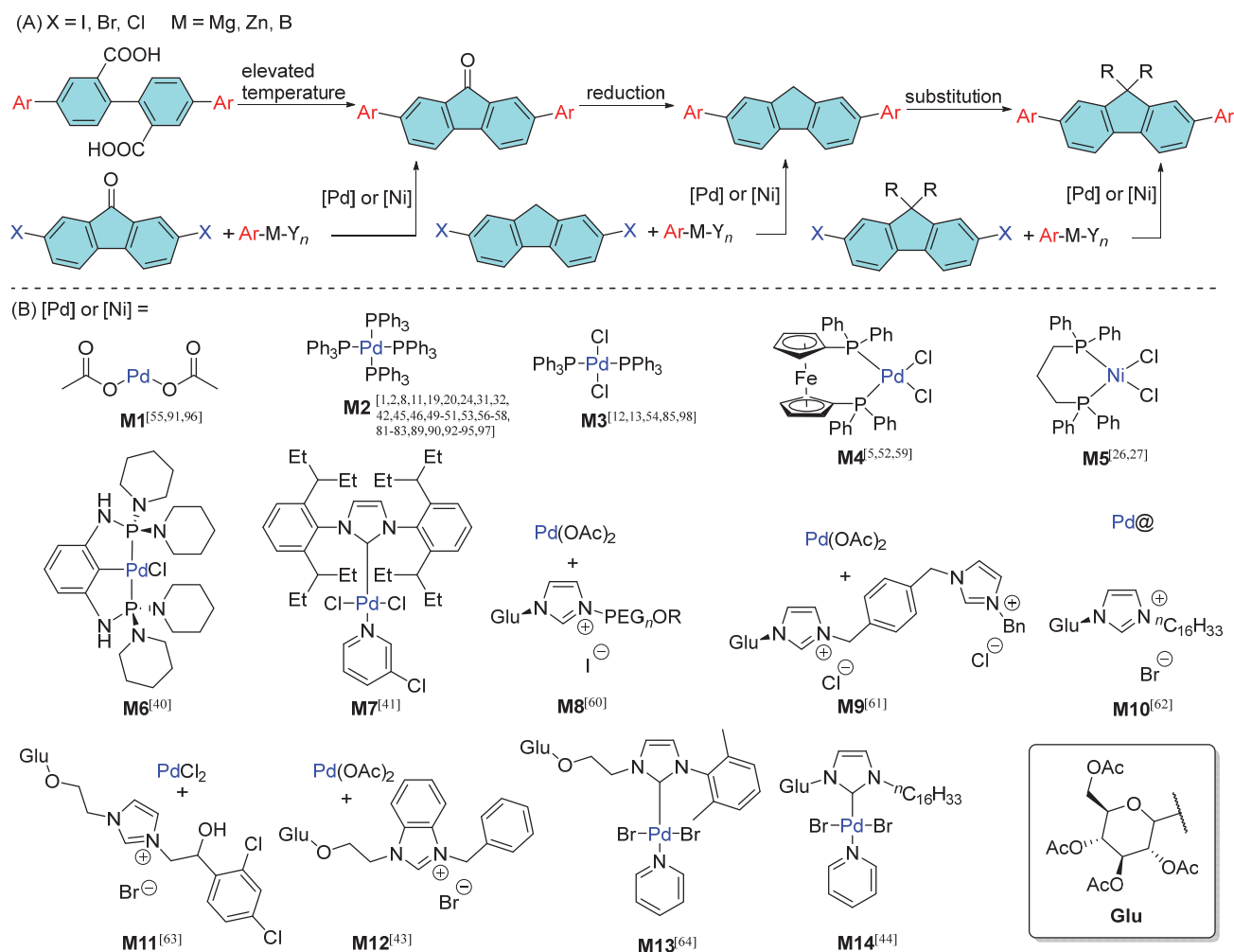


图 2 2,7-二芳基茆/茆酮主要合成方法(A)和相关催化剂(B)

Figure 2 Synthesis methods (A) and related catalysts (B) of 2,7-diaryl substituted fluorenes and fluorenones

化下的芳基-芳基交叉偶联反应为例, 在乙醚中回流 1.5 h 后 2,7-二苯基茆的气相色谱收率约为 90%^[26]. 由于卤代芳烃反应活性依照 ArI、ArBr 和 ArCl 的顺序降低, 将底物替换为 2,7-二溴茆后 2,7-二苯基茆的气相色谱收率降低至 73%. 经过催化剂配体设计, 钳形 Pd 配合物 **M6** 催化 2,7-二溴茆与苯硼酸的芳基-芳基交叉偶联反应双偶联产物收率可达 99%^[40]. N-杂环卡宾型 Pd 配合物 **M7** 则可在相对温和的条件下(反应温度 50~60 °C)催化 2,7-二氯茆与 PhB(OH)₂、PhMgBr 和 PhZnCl 的芳基-芳基交叉偶联反应, 双偶联气相色谱产率依次升高, 分别为 52%、63%和 77%^[41].

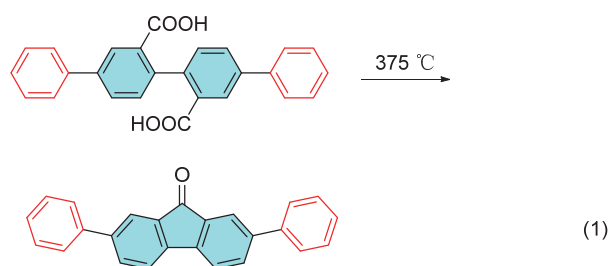
由于 2,7-二卤代茆酮、9-无取代 2,7-二卤代茆和 9-取代 2,7-二卤代茆分子结构上的差异, 三种类型底物在芳基-芳基交叉偶联反应中的活性存在差异, 双偶联产物和单偶联产物的选择性也有所不同^[42-44]. 以 **M7** 催化 2,7-二氯茆酮、9,9-二丁基-2,7-二氯茆和 2,7-二氯茆与苯硼酸的反应为例, 双偶联产物气相收率依次升高(分别

为 22%、34%和 52%), 单偶联副产物选择性依次降低(分别为 23%、10%和 6%)^[41], 9-位位阻可能导致氯代底物与 Pd 氧化加成反应速率降低(关于机理的讨论见第 4 节). 此外, 部分工作还以茆基双硼酸酯为底物研究了其与卤代芳烃的反应性^[45-46]. 已发表的综述大多关注材料性能研究进展, 较少提及 2,7-二芳基取代茆/茆酮的合成研究^[3,47-48]. 以下基于 2,7-二芳基取代茆酮、9-无取代 2,7-二芳基取代茆和 9-取代 2,7-二芳基取代茆, 综述三种类型化合物的各种合成方法以及 Pd 和 Ni 配合物的使用条件. 此外, 尽管茆并茆与茆的碳原子编号存在差异(图 1), 但两者芳基取代基相对位置类似, 在本文中一并综述.

1 2,7-二芳基茆酮的合成

早在 1959 年, Barnett 等^[30]使用对四联苯基-2',3'-二羧酸在 375 °C 高温下以 56% 的收率得到 2,7-二苯基茆酮 (Eq. 1). 但是四联苯基-2',3'-二羧酸需要 5-苯基邻氨基

苯甲酸经重氮化反应和缩合反应制备, 过程较为复杂.



较为简便的合成方法是使用 Pd 催化 2,7-二卤代茚酮与芳基化合物的芳基-芳基交叉偶联反应直接得到 2,7-二芳基茚酮(表 1). 由于 2,7-二卤代茚酮中羰基的存在, 具有反应活性的芳基格氏试剂难以通过 Kumada 交叉偶联反应直接应用, 但可将其转化为芳基锌化合物发生 Negishi 交叉偶联反应^[31]. 4-叔丁基溴苯和镁反应形成 4-叔丁基苯基溴化镁后, 再与氯化锌反应生成 4-叔丁基苯基氯化锌, 在四(三苯基膦)钯(**M2**)催化下, 可与 2,7-二溴茚酮在四氢呋喃中回流 6~10 h, 以 75%~81% 收率得到 2,7-二(4-叔丁基苯基)茚酮(**2**)^[31,49]. 需要注意的是, **M2** 的用量高达 10~30 mol%, 从生产成本和杂质分离的角度考虑都不利于工业化应用.

相比之下, 芳基硼化合物参与的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应在 2,7-二芳基茚酮的制备中应用更加广泛. 膦配体 Pd 催化剂 **M2** 和 **M4** 催化 2,7-二碘茚酮与多种芳基硼酸反应, 均能以较高产率(77%~93%)获得 2,7-二芳

基茚酮^[51-52](表 1, Entries 2~3). 1-萘硼酸和 2-萘硼酸的反应产率稍低(40%~60%)^[50]. 2,7-二溴茚酮也可与多种芳基硼酸或芳基硼酸酯反应, 达到中等以上收率(55%~91%). 值得注意的是, 使用空间体积稍小的 **M3**, 可以通过 2,7-二溴茚酮和 2,4,6-三甲基苯硼酸的偶联反应, 在茚基 2 位和 7 位引入苯环的同时引入邻位二甲基阻^[54](表 1, Entry 8), 但催化剂用量高达 20 mol%. 使用负载型 Pd@DCA-SBA 制备化合物 **1** 和 **9**, 催化剂用量从普遍水平(1~5 mol%)降低至 0.2 mol%^[33]. 此外, 氯代底物反应活化能要求高, 更难参与反应. 尽管 2,7-二氯茚酮可与苯硼酸在 *N*-杂环卡宾(NHC)型 Pd 催化剂催化下发生偶联反应^[41], 但气相色谱收率偏低(22%), 增加了目标产物分离难度.

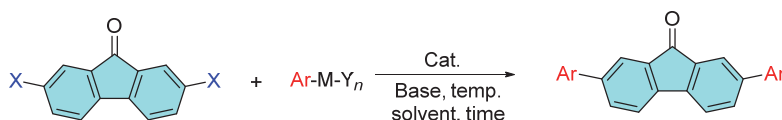
整体来看, 2,7-二芳基茚酮的制备需要较长的反应时间(一般大于 10 h). 与芳基锌化合物相比, 芳基硼化合物参与的 2,7-二芳基茚酮合成反应条件温和, 一些反应可在空气中完成, 并且反应溶剂体系中允许存在一定量的水分. 水的参与在 2,7-二芳基茚的合成反应中也普遍存在(详见下文).

2 9-无取代 2,7-二芳基茚的合成

9-位无取代的 2,7-二芳基取代茚可从相应结构的茚酮还原得到. 2,7-二苯基茚酮在二甘醇(DEG)中经 95% 水合肼 190 °C 至回流温度下还原为 2,7-二苯基茚(Eq. 2), 经甲苯重结晶后的收率仅为 56%^[30].

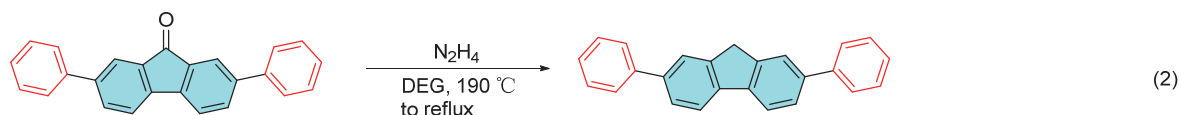
表 1 制备 2,7-二芳基茚酮的芳基-芳基偶联反应

Table 1 Aryl-aryl cross coupling reactions for the synthesis of 2,7-diaryl substituted fluorenones



Entry	X	MY _n	Cat. (loading/mol%)	Base	Solvent	Temp./°C	Time/h	Product (yield ^a /%)	Ref.
1	I	B(OH) ₂	M2	K ₂ CO ₃	Toluene/Water	Reflux	Over night	11 (60), 12 (40)	[50]
2	I	B(OH) ₂	M2 (4.0)	Na ₂ CO ₃	Toluene/Water	110	Over night	2 (93), 3 (80), 4 (93), 5 (90), 6 (77)	[51]
3	I	B(OH) ₂	M4 ·DCM (6.0)	K ₂ CO ₃	THF/Water	Reflux	Over night	1 (78)	[52]
4	Br	ZnCl	M2 (30.0)		THF	Reflux	10	2 (75)	[31]
5	Br	ZnCl	M2 (10.0)		THF	Reflux	6	2 (81)	[49]
6	Br	B(OH) ₂	M2 (3.3)	K ₂ CO ₃	Toluene/EtOH	80	8	1 (91)	[2]
7 ^b	Br	B(OH) ₂	M2	K ₂ CO ₃	THF/Water	75	24	8 (82)	[53]
8	Br	B(OH) ₂	M3 (20.0)	Cs ₂ CO ₃	Dioxane	80	12	10 (83)	[54]
9	Br	B(OH) ₂	M4 ·DCM (5.0)	Cs ₂ CO ₃	THF/DMF	60	o.n.	1 (83)	[52]
10	Br	B(OH) ₂	Pd @DCA-SBA (0.2)	K ₂ CO ₃	EtOH/Water	80	6	1 (86), 9 (82)	[33]
11	Br	B(OBu) ₂	M4 ·DCM (5.0)	Cs ₂ CO ₃	EtOH/DMF	65	o.n.	7 (55)	[5]
12	Cl	ZnCl	M7 (2.0)		THF/NMP	50	3	1 (23 (GC))	[41]
13	Cl	B(OH) ₂	M7 (2.0)	K ₂ CO ₃	1,4-Dioxane	60	12	1 (22 (GC))	[41]

^a Isolated yield unless otherwise noted, GC=GC yield. ^b Aliquat336 was added.



由于茚结构对芳基格氏试剂稳定, Kumada 交叉偶联反应可以应用于 2,7-二芳基茚的合成^[27]. 例如 Ni 催化剂 **M5** 催化 2,7-二碘茚和一系列具有对位或邻位取代基的芳基溴化镁在乙醚中回流反应 0.5 h, 可以中高收率得到多种 9-无取代 2,7-二芳基茚^[26]. 其中, 2,7-二苯基茚(**13**)气相色谱产率可达 90%, 带有单邻位位阻(**16** 和 **20**)和双邻位位阻(**17** 和 **19**)的偶联产物气相色谱产率可达 70%~80%. 这些邻位基团可能具有显著的位阻和电子效应, 其在茚基结构中的引入对于探究空间位阻和电子效应对光电性能和催化性能的影响规律具有重要意义^[65]. 与碘代底物相比, 溴代底物活性稍差. 2,7-二溴茚在 Ni 催化剂 **M5** 催化下与苯硼酸的 Kumada 交叉偶联反应中, 双偶联产物 **13** 的气相色谱产率由 90% 下降到 73%^[26]. 使用 Pd 催化剂 **M2** 催化 2,7-二溴茚和对叔丁基苯基氯化锌的 Negishi 交叉偶联反应, 偶联收率则高达 99%^[32].

2,7-二碘茚经 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应制备 9-无取代 2,7-二芳基茚则可在简单无配体 Pd 盐 **M1** 催化下实现^[55]. 使用碳酸钾为碱, 在丙酮和水的混合溶剂中回流, **M1** 直接催化 2,7-二碘茚与正己基苯硼酸的偶联反应, 即可得到 81% 的偶联收率. 而 **M1** 催化 2,7-二碘茚与 4-正戊基-2,3-二氟苯硼酸的偶联反应则以 85% 的较高收率得到偶联产物 **30**. 较高收率可能得益于碘代底物的高活性、带有吸电子基团苯硼酸的高反应性和 Pd 催化剂的高催化活性.

文献中制备 9-无取代 2,7-二芳基茚的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应更普遍使用 2,7-二溴茚, 这可能来源于对底物成本、易得性和稳定性的综合考虑. 催化 2,7-二溴茚与芳基硼酸交叉偶联反应的传统催化体系多以四(三苯基膦)钯 **M2** 为催化剂, 以碳酸钠和碳酸钾为碱, 在甲苯、甲苯/水或 NMP 等溶剂中加热或回流一段较长时间后终止反应, 再经重结晶或柱色谱分离得到较纯的双偶联产物^[11,56-58]. 但是由于底物取代基团的复杂性, 并限于 **M2** 的催化活性水平, 这类偶联反应的收率普遍不高(表 2, Entry 6~9). 特别是芳基硼酸芳环上给电子基团(如 OMe)带来的钝化效果^[39], **41** 的收率仅为 7%^[56], 而带有吸电子基团的 4-醛基苯硼酸得到的双偶联产物 **21** 的收率为 51%^[57]. 值得注意的是, 可能由于另一个苯环的共轭效应, **M2** 催化 2,8-二溴茚并茚与 1-萘硼酸和 2-萘硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应收率也仅为 7%~8%^[56].

单偶联副产物是 2,7-二卤代茚进行双交叉偶联反应时的主要副产物^[41], 此外, 由于催化体系的不同, 反应中还可能发生脱卤和芳基硼酸自偶联等副反应. Gao 等^[42]尝试在强碱 KO^tBu 条件下使用 6 mol% 的 **M2** 和叔丁醇/DME 溶剂体系, 催化 2,7-二溴茚与 2,4,6-三甲基苯硼酸的双偶联反应, 仅以 40% 收率得到 **17**. 需要注意的是, 由于发生脱溴反应和单偶联反应, 双交叉偶联反应的选择性仅为 57%.

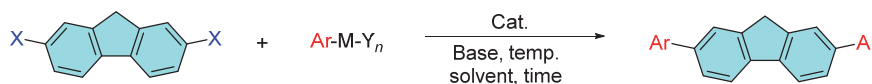
Pd 催化剂配体结构设计优化是提高双交叉偶联反应选择性和偶联产物收率的主要途径, 一方面通过提高 Pd 活性中心的富电子性提升交叉偶联反应中氧化加成反应速率, 另一方面通过大空间位阻提升还原消除反应速率, 从而达到提升催化活性的目的^[66-71].

二茂铁骨架 **M4** 催化叔丁氧羰基(BOC)保护的 9-氨基苯硼酸和 2,7-二溴茚的交叉偶联反应, **33** 的收率可以达到 90%^[59]. 钳形 Pd 催化剂 **M6** 催化苯硼酸和 2,7-二溴茚偶联, 以高达 99% 的收率得到 **13**, 不仅反应时间较传统催化体系大幅缩短(仅需 1.5 h), 而且催化剂用量也较传统催化体系大幅降低至 0.05 mol%^[40]. 尽管该体系体现出较好的经济性, 但未见基于茚基结构的双 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应底物拓展研究.

此后, Zhou 等^[72]设计了带有葡萄糖苷(Glu)结构单元的咪唑盐类配体, 并成功应用于 9-无取代 2,7-二芳基茚的合成, 广泛拓展了芳基硼酸底物的应用范围. 在乙醇/水混合溶剂中使用碳酸钾为碱, 0.05 mol% 用量的 **M8** 可高效催化 1-萘硼酸、2-甲基苯硼酸、3,5-二甲基苯硼酸、3,5-二(三氟甲基)苯硼酸、3,5-二氟苯硼酸和 3,4-5-三氟苯硼酸与 2,7-二溴茚偶联, 双偶联产物 **18**、**20**、**24**、**27**、**28** 和 **29** 的收率均大于 90%^[60]. 同样在乙醇/水混合溶剂中使用 **M9** 和强碱 KOH 催化 2,7-二芳基茚合成反应, **M9** 的用量降低至 0.01 mol% 时, **20**、**24** 和 **27** 的收率分别提高至 95%、97% 和 98%^[61]. 此外, 他们使用 Glu 结构结合长链烷基 NHC 合成了直径 1.7~2.1 nm 的高分散性水溶 Pd 纳米粒子, 并用于催化 **24**、**27**、**28** 和 **29** 的合成, 以叔丁醇钾为碱, 得到 94%~96% 收率时 **M10** 的用量仅需 0.0001 mol% 即可, 反应时间也仅需 0.1 h^[62]. **M11** 中含有的氧原子可能在反应中参与配位, 从而影响反应活性, 化合物 **24**、**28** 和 **29** 的合成可在纯水中完成, 收率为 93%~97%, 但是 **M11** 的用量需要增加至 1.5 mol%^[63]. **M12** 在 NHC 结构中引入苯环也可实现增加活性中心空间位阻的作用, 0.03 mol% 用量即可催化多种

表 2 制备 9-无取代 2,7-二芳基茱的芳基-芳基偶联反应

Table 2 Aryl-aryl cross coupling reactions for the synthesis of 2,7-diaryl substituted fluorenes without 9-substituents



Entry	X	MY _n	Cat. (loading/mol%)	Base	Solvent	Temp./°C	Time/h	Product (yield ^a /%)	Ref.
1	I	MgBr	M5 (3.0)	—	Ethyl ether	Reflux	0.5	13 (90 (GC)), 14 (70 (GC)), 15 (50 (GC)), 16 (70 (GC)), 17 (70 (GC)), 18 (60 (GC))	[26]
2	I	MgBr	M5 (0.8)	—	Ethyl ether	Reflux	0.5	19 (70), 20 (81)	[27]
3	I	B(OH) ₂	M1	K ₂ CO ₃	Acetone/Water	Reflux	—	25 (81), 30 (85)	[55]
4	Br	MgBr	M5 (3.0)	—	Ethyl ether	Reflux	0.5	13 (73 (GC))	[26]
5	Br	ZnCl	M2 (10.0)	—	THF	Reflux	4.0	23 (99)	[32]
6	Br ^b	B(OH) ₂	M2 (13.6)	Na ₂ CO ₃	NMP	100	Over night	37 (44), 38 (20), 39 (16), 40 (28), 41 (7), 42 (18), 43 (7), 44 (8)	[56]
7	Br	B(OH) ₂	M2 (5.0)	Na ₂ CO ₃	Toluene/MeOH	—	—	21 (51)	[57]
8	Br ^c	B(OH) ₂	M2 (2.0)	K ₂ CO ₃	Toluene	85	12.0	22	[11]
9	Br	B(OH) ₂	M2 (3.0)	Na ₂ CO ₃	Toluene/Water	Reflux	120.0	26	[58]
10	Br	B(OH) ₂	M2 (6.0)	KO ^t Bu	^t BuOH/DME	Reflux	0.083	17 (40)	[42]
11	Br	B(OH) ₂	M4 (10.0)	Cs ₂ CO ₃	DMF	90	16.0	33 (90)	[59]
12	Br	B(OH) ₂	M6 (0.05)	K ₂ CO ₃	^t BuOH/MeOH	100	1.5	13 (99)	[40]
13	Br	B(OH) ₂	M8 (0.05)	K ₂ CO ₃	EtOH/Water	110	1.0	18 (95), 20 (90), 24 (93), 27 (96), 28 (97), 29 (98), 31 (95), 32 (86)	[60]
14	Br	B(OH) ₂	M9 (0.01)	KOH	EtOH/Water	100	1.5	19 (93), 20 (95), 24 (97), 27 (98)	[61]
15	Br	B(OH) ₂	M10 (0.0001)	KO ^t Bu	EtOH/Water	Reflux	0.1	24 (96), 27 (96), 28 (94), 29 (96), 32 (90)	[62]
16	Br	B(OH) ₂	M11 (1.5)	K ₂ CO ₃	Water	90	1.5	24 (93), 28 (97), 29 (96)	[63]
17	Br	B(OH) ₂	M12 (0.03)	K ₂ CO ₃	EtOH/Water	Reflux	0.5	18 (93), 19 (92), 24 (94), 27 (96), 28 (95), 29 (97), 32 (94)	[43]
18	Br	B(OH) ₂	M13 (0.01)	K ₂ CO ₃	EtOH/Water	90	0.5	18 (92), 19 (91), 20 (92), 24 (94), 27 (96), 28 (98), 29 (96), 31 (96), 34 (93)	[64]
19	Br	B(pin)	M3 (10.0)	NaOH	Toulene/THF	Reflux	23.0	35 (56), 36 (65)	[12]
20	Cl	MgBr	M7 (2.0)	—	THF	50	3.0	13 (63 (GC))	[41]
21	Cl	ZnCl	M7 (2.0)	—	THF/NMP	50	3.0	13 (77 (GC))	[41]
22	Cl	B(OH) ₂	M7 (2.0)	K ₂ CO ₃	1,4-Dioxane	60	12.0	13 (52 (GC))	[41]

^a Isolated yield unless otherwise noted. GC=GC yield. ^b The substrate is indenofluorene. ^c Aliquat336 was added.

芳基硼酸与 2,7-二溴茱发生双交叉偶联反应^[43]. 与此同时, 他们还利用带有 Glu 单元的 NHC 配体合成了单体 Pd 催化剂前体 **M13**. **M13** 同样展示出对于芳基硼酸和 2,7-二溴茱双交叉偶联反应的高催化活性, 2-和 7-位苯环对位和间位含有一个或多个取代基团的双交叉偶联产物, 收率保持在 94%以上^[43]. 值得注意的是, 这一类催化剂对含有 2,6-二甲基位阻的芳基硼酸的偶联反应也有较好的催化效果, 尽管偶联产物收率与其他 2,7-二芳

基茱相比明显降低, 但仍保持在较高水平 (91%~93%)^[43-44].

虽然已经证实上述 Glu 结构 NHC/Pd 催化体系具有较高的催化活性和较好的底物适应性, 但所有催化体系只在 2,7-二溴茱参与的反应中应用, 并未应用于更具挑战性的氯代底物 2,7-二氯茱与芳基硼酸的交叉偶联反应中. Goldup 等^[41]尝试使用大体积富电子 NHC-Pd 催化剂 **M7** 催化 2,7-二氯茱分别与苯硼酸、苯基溴化镁和苯基

氯化锌的交叉偶联反应,考察该催化剂的催化效果和不同底物反应的差别, **13** 的气相色谱收率在 Suzuki-Miyaura、Kumada 和 Negishi 交叉偶联反应中依次升高,分别为 52%、63%和 77%。

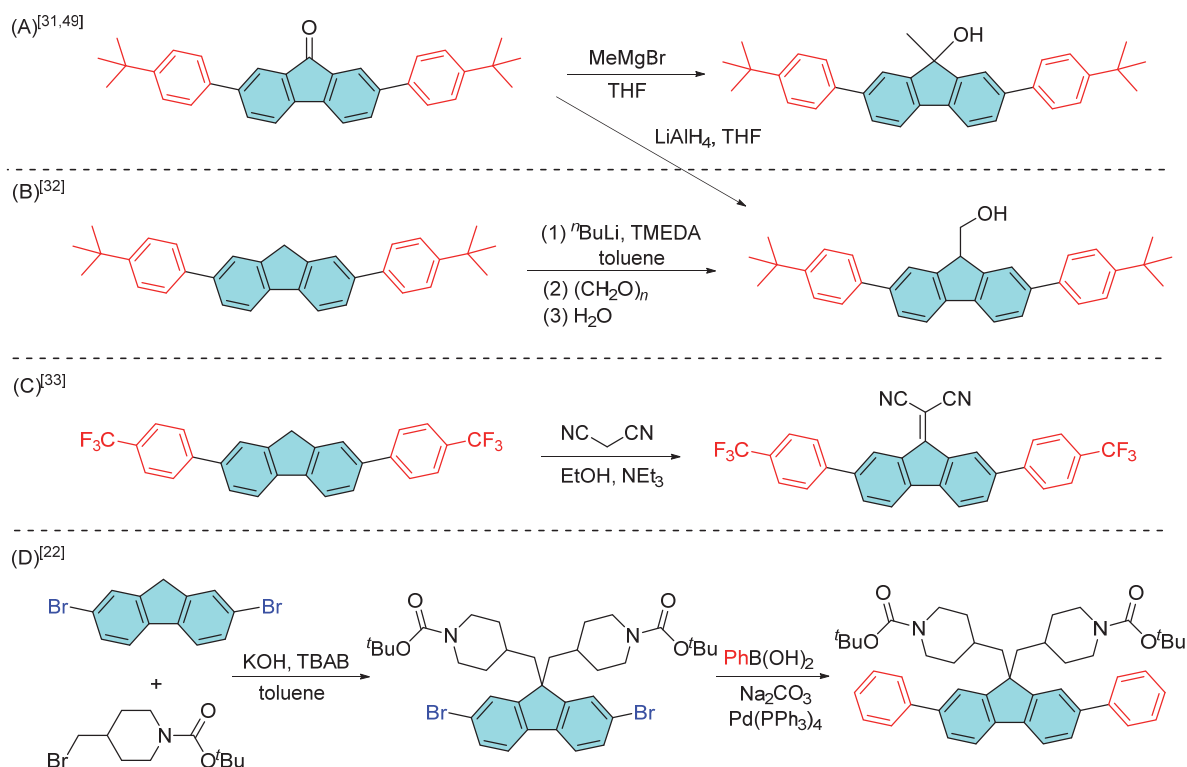
通过以上论述可以看出不同催化体系对 9-无取代 2,7-二芳基茚合成反应的重要影响,而其他反应条件也会影响反应效果。例如良好的溶剂体系可为偶联反应提供温度传导和底物充分接触的均相环境,所以溶剂体系的不同可能是偶联产物产率较大差异的原因^[39]。在 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中,碱具有活化芳基硼酸的重要作用,而水的引入可以促进无机碱的溶解,一方面发挥加快偶联速率的作用,另一方面促进了溶剂体系的绿色化,甚至纯水体系也有应用^[73-75]。此外,为了使各种反应底物实现充分接触和混合,在有机溶剂和水的混合体系中,还可添加适当的相转移催化剂(如 Aliquat336)促进双交叉偶联反应顺利进行^[76]。

3 9-取代 2,7-二芳基茚的合成

9-位烷基的引入可以提高茚的溶解性^[77]。9-取代 2,7-二芳基茚可以通过 9-无取代 2,7-二芳基茚在强碱(氢氧化钾和氢氧化钠等)存在时的取代反应^[32-33],或近年来发展的金属催化方法^[78-80]合成,也可以通过 9-取代 2,7-二芳基茚酮羰基的加成或还原衍生得到^[31,49]

(Scheme 1)。此外,较为简便的方法是在 2,7-二卤代茚-9-位进行取代反应生成 9,9-二取代-2,7-二卤代茚,再通过各种芳基-芳基交叉偶联反应,实现 9-取代-2,7-二芳基茚的合成^[22,81],也有文献报道了茚基二硼酸酯和卤代芳烃的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应,是对前述合成方法的补充。2,7-二卤代茚/茚酮^[8,28,45,82-86]和茚基二硼酸酯^[45-46,84,87-89]可参考文献过程合成。

制备 9-取代-2,7-二芳基茚的各种芳基-芳基偶联反应见表 3,最普遍使用的方法是 **M2** 催化的 9-取代-2,7-二溴茚与芳基硼酸的 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应。虽然这些 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应实现了许多 9-取代-2,7-二芳基茚的制备,但仍然存在一些问题:(1)反应时间过长,通常需要回流 1 d,有一些反应甚至需要回流 3 d,能耗过高^[24,90];(2)双偶联产物收率不高,且不同产物间收率差别大(38%~85%)^[55,91-92];(3) Pd 催化剂用量过高, **M2** 一般用量为 2~5 mol%,甚至有报道高达 10~20 mol%,导致合成和分离成本过高^[1,20,82,93]。使用含有 Glu 结构的 NHC/Pd 催化体系 **M9~M12** 和 **M14** 可使这些问题得到改善^[43,44,61-63]:(1)反应时间缩短至 0.5~1.5 h;(2)双偶联产物收率普遍大于 90%;(3)除水相中 **M11** 用量为 1.5 mol%,其他反应催化剂用量为 0.01~0.03 mol%,甚至可降低至 0.0001 mol%。尽管如此,文献中未见 **M9~M12** 和 **M14** 有效催化含有邻位二甲基

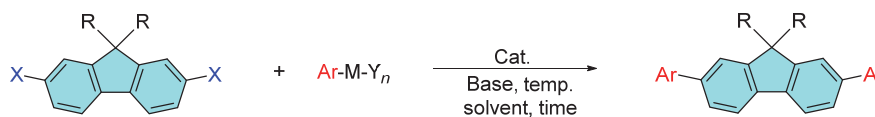


图式 1 9-取代 2,7-二芳基取代茚的合成方法

Scheme 1 Synthetic methods of 2,7-diaryl substituted fluorenes with 9-substituents

表3 制备 9-取代 2,7-二芳基芴的芳基-芳基偶联反应

Table 3 Aryl-aryl cross coupling reactions for the synthesis of 2,7-diaryl substituted fluorenes with 9-substituents



Entry	X	MY _n	Cat. (loading/mol%)	Base	Solvent	Temp./°C	Time/h	Product (yield ^a /%)	Ref.
1	I	B(OH) ₂	M2 (8.0)	K ₂ CO ₃	Toluene/Water	Reflux	40	59 (85), 83 (80), 88 (69), 91 (75), 101 (82), 107 (74)	[95]
2	Br	ZnCl	M2 (1.5)	—	THF	55	16	60 (77)	[45]
3	Br	B(OH) ₂	M1 (5.0)	K ₂ CO ₃	<i>i</i> PrOH/Water	85	24	93 (67)	[96]
4	Br	B(OH) ₂	M1 (5.0)	K ₂ CO ₃	EtOH/Water	85	24	90 (77)	[96]
5	Br	B(OH) ₂	M1	K ₂ CO ₃	Acetone/Water	Reflux	—	74 (58), 75 (38)	[55]
6	Br	B(OH) ₂	M1 /P ^t Bu ₃ (3.0)	K ₂ CO ₃	THF	70	24	58 (43)	[91]
7	Br	B(OH) ₂	M2 (2.5)	Na ₂ CO ₃	Toluene/Water	Reflux	48	57 (76)	[90]
8	Br	B(OH) ₂	M2 (2.0)	Na ₂ CO ₃	Toluene/Water	Reflux	24	103 (65)	[83]
9	Br	B(OH) ₂	M2 (3.0)	Na ₂ CO ₃	Toluene/Water	Reflux	72	104 (76)	[24]
10	Br	B(OH) ₂	M2 (10.0)	Na ₂ CO ₃	toluene/EtOH/Water	Reflux	24	54 , 78 , 79 , 85 , 87	[82]
11	Br	B(OH) ₂	M2 (3.6)	K ₂ CO ₃	toluene/EtOH/Water	Reflux	24	46 (60), 49 (74), 51 (74), 61 , 84	[94]
12	Br	B(OH) ₂	M2 (20.0)	Na ₂ CO ₃	toluene/EtOH/Water	Reflux	24	89 (77)	[93]
13	Br	B(OH) ₂	M2 (4.0)	Na ₂ CO ₃	toluene/EtOH/Water	Reflux	4	86 (65)	[97]
14	Br	B(OH) ₂	M2 (5.0)	K ₂ CO ₃	<i>i</i> PrOH/Water	85	24	76 (42)	[92]
15	Br	B(OH) ₂	M2 (15.0)	K ₂ CO ₃	THF/Water	66	9	62 (81)	[20]
16	Br ^b	B(OH) ₂	M2	K ₂ CO ₃	THF/Water	70	24	92 (85)	[81]
17	Br	B(OH) ₂	M2 (10.0)	Na ₂ CO ₃	THF/Water	reflux	Over night	69 (67)	[1]
18	Br	B(OH) ₂	M2 (3.0)	K ₂ CO ₃	1,4-Dioxane	110	24	77 (57)	[19]
19	Br	B(OH) ₂	M3 (4.0)	KOH	THF/Water	80	24	50 (65), 55 (83), 82 (61), 90 (77), 97 (71), 98 (82)	[13,98]
20	Br	B(OH) ₂	M4 (10.0)	Cs ₂ CO ₃	DMF	90	16	99 (70)	[59]
21	Br	B(OH) ₂	M9 (0.01)	KOH	EtOH/Water	100	1.5	45 (95), 47 (94), 63 (92), 81 (94), 94 (97), 95 (98), 102 (96), 105 (96)	[61]
22	Br	B(OH) ₂	M10 (0.0001)	KO ^t Bu	EtOH/Water	Reflux	—	45 (98), 48 (93), 64 (94), 94 (99), 95 (97), 96 (94), 105 (97), 106 (93)	[62]
23	Br	B(OH) ₂	M11 (1.5)	K ₂ CO ₃	Water	90	1.5	45 (96), 48 (94), 95 (98), 96 (95), 105 (97), 106 (92)	[63]
24	Br	B(OH) ₂	M12 (0.03)	K ₂ CO ₃	EtOH/Water	Reflux	0.5	65 (93), 67 (91), 68 (90)	[43]
25	Br	B(OH) ₂	M14 (0.05)	K ₃ PO ₄ •7H ₂ O	EtOH/Water	60	1	45 (92), 63 (95), 66 (93), 80 (93), 81 (94), 94 (96), 95 (94), 105 (95)	[44]
26	Br	B(OBu) ₂	M4 ·DCM (2.0)	Cs ₂ CO ₃	DMF/EtOH	65	Over night	100 (39)	[5]
27	Br	B(pin)	M2 (4.0)	K ₂ CO ₃	Toluene/Water	Reflux	24	58 (66)	[8]
28	Cl	MgBr	M7 (2.0)	—	THF	50	3	56 (69 (GC))	[41]
29	Cl	ZnCl	M7 (2.0)	—	THF/NMP	50	3	56 (72 (GC))	[41]
30	Cl	B(OH) ₂	M7 (2.0)	K ₂ CO ₃	1,4-Dioxane	60	12	56 (34 (GC))	[41]

^a Isolated yield unless otherwise noted. GC=GC yield. ^b Aliquat336 was added.位阻 9-取代 2,7-二芳基芴(如 **46**^[94])合成的报道。

芳基硼酸酯和 9-取代-2,7-二溴芴的 Suzuki-Miyaura 交叉

偶联反应也可以得到 9-取代 2,7-二芳基茆^[5,8]. 另一种合成路线先将 2,7-二卤代茆转化为茆基二硼酸酯再与卤代芳烃反应^[45](表 4), 所用的卤代芳烃以碘代芳烃为主^[46,89], 同样存在反应时间长(24 h~72 h)和催化剂用量高(2~4 mol%)等问题. 将 2,7-二溴茆的一个溴原子转化为硼酸酯, 则可进行分子间串联 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应, 得到聚茆类化合物^[91].

与合成 9-无取代 2,7-二芳基茆一样, 氯代底物的应用较为受限, 大体积富电子 NHC-Pd 催化剂 **M7** 催化 9,9-二正丁基-2,7-二氯茆和苯硼酸的反应**56**的气相色谱收率仅为 34%^[41].

此外, Thomas 等^[85]还研究了多芳基取代茆的合成(Scheme 2). 以 9,9-二乙基茆为起始原料, 通过控制 Br₂ 的用量可以定向合成二溴或三溴取代的 9,9-二乙基茆. 进一步控制 Br₂/KBrO₃ 的用量可以分别合成四溴和五溴取代的 9,9-二乙基茆. 这些多溴取代茆在 3.5 mol% **M3** 催化下转化为多苯基取代 9,9-二乙基茆 **108**、**109** 和 **110**, 收率分别为 80%、82%和 72%.

文献报道的偶联反应投料量一般小于 5 g, 少数过程可达 10 g^[24,31,53,81], 更大规模的制备过程报道则更少^[90,97]. Cho 等^[90]使用 **M2** 催化合成 **57**, 2,7-二溴-9,9-二正己基茆用量达到 57 g, 以 76%的收率得到 **57** (43 g). Yoon 等^[97]在研究苯基蒽取代茆蓝光材料时, 以 **M2** 为催化剂, 投入 2,7-二溴-9,9-二甲基茆 350 g, 回流反应 4 h 后, 以 63%的收率分离得到 **86** (450 g).

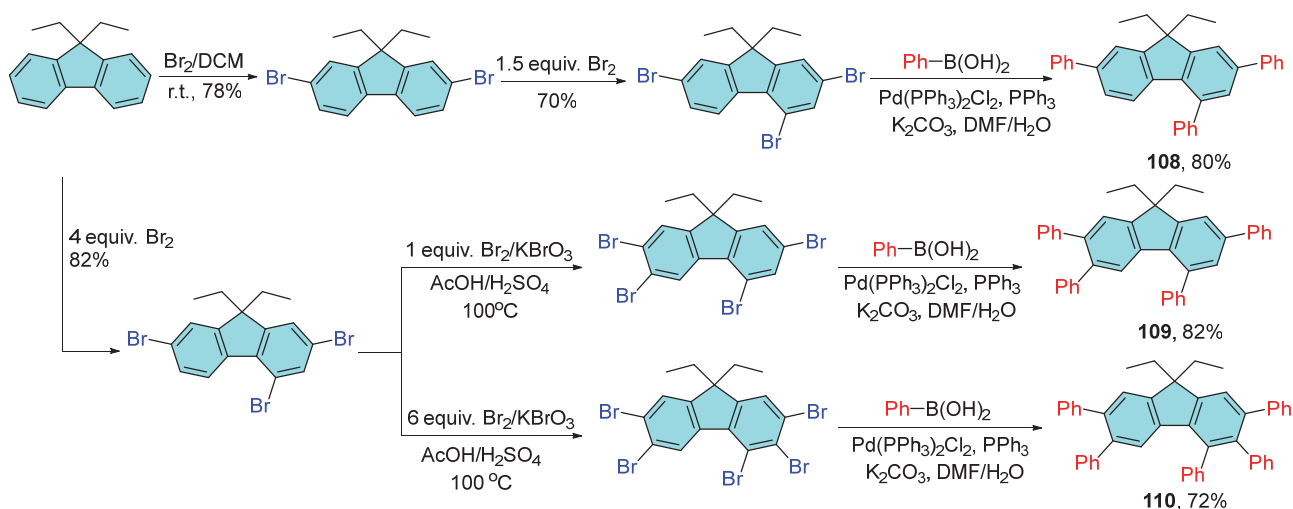
4 双 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应机理

Grisorio 等^[91]在研究 **M1** 催化 9,9-二正辛基-2,7-二溴茆与苯硼酸的交叉偶联反应时, 可以分离得到等物质的量的二溴代起始原料和双交叉偶联产物, 而没有单偶联产物(Scheme 3). 据此他们推断在第一次氧化加成、转金属化和还原消除反应后, 第二个溴原子继续进行预先氧化加成反应, 生成了第二次氧化加成产物, Pd 原子依然存在于茆基骨架上. 进一步转金属化和还原消除反应可以得到双交叉偶联产物 **58**.

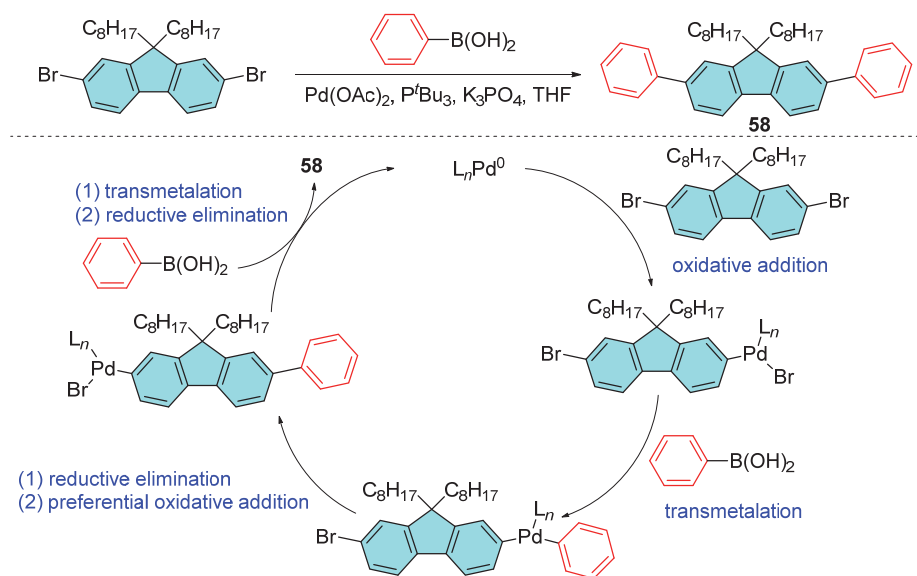
表 4 制备 9-取代 2,7-二芳基茆的芳基-芳基偶联反应

Table 4 Aryl-aryl cross coupling reactions for the synthesis of 2,7-diaryl substituted fluorenes with 9-substituents

Entry	X	BY _n	Cat. (loading/mol%)	Base	Solvent	Temp./°C	Time/h	Product (yield/%)	Ref.
1	I	pdo	M2 (4)	K ₃ PO ₄ ·nH ₂ O	Toluene	Heated	24	53 (87), 58 (66), 70 (64), 72 (73), 73 (98)	[46]
2	Br	pin	M2	Na ₂ CO ₃	Toluene/Water	Reflux	25	52 (60)	[45]
3	I	pin	M2 /PPh ₃ (3)	K ₂ CO ₃	THF	Reflux	72	71 (92)	[89]



图式 2 多苯基取代茆的合成
Scheme 2 Synthesis of polyphenylated fluorenes



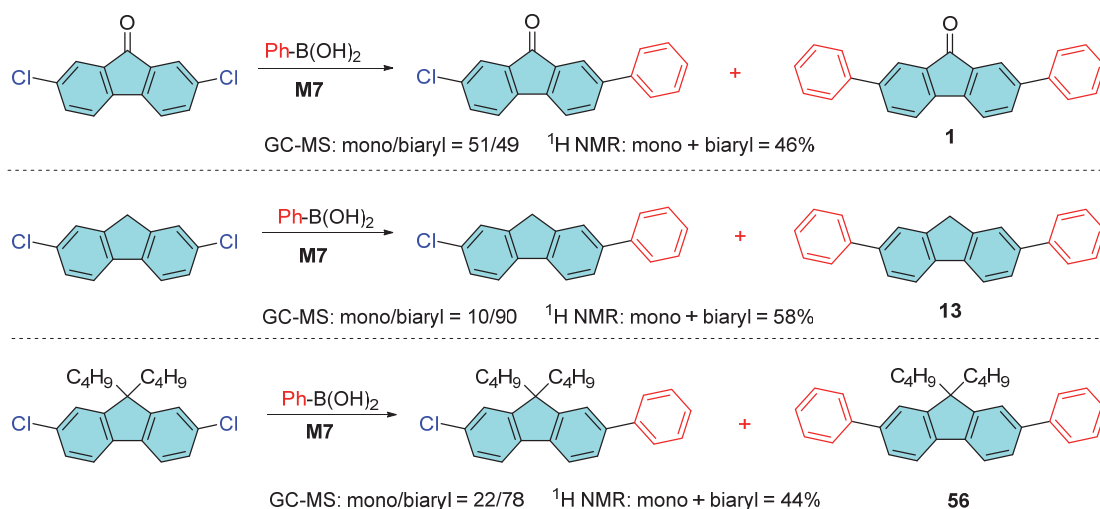
图式 3 2,7-二溴茱参与的交叉偶联反应

Scheme 3 Cross coupling reaction of 2,7-dibromo substituted fluorene

与此不同, Goldup 等^[41]使用 **M7** 催化 2,7-二氯茱/茱酮与苯硼酸的交叉偶联反应时使用气质联用(GC-MS)表征得到的粗产物, 发现含有一个氯原子的单交叉偶联产物(mono)和双交叉偶联产物(biaryl)按照一定比例同时存在(Scheme 4). 核磁氢谱表征得到的粗产物显示 mono+biaryl 的合并核磁收率为 44%~58%, 进一步分离出了 2-氯-7-苯基茱酮, 并通过核磁共振氢谱确认了结构. 该研究表明氯原子参与的交叉偶联反应与溴原子参与的交叉偶联反应可能经历不同的反应过程. 此外, 较低的核磁收率暗示粗产物中可能存在未完全转化的起始原料或其他副产物. 2,7-二卤代茱/茱酮参与的双 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应机理目前尚缺乏统一认识, 仍有待深入研究.

5 结论与展望

2,7-二芳基取代茱/茱酮的合成可以通过传统合成方法实现各种中间体和茱/茱酮之间的转化, 但金属催化的芳基-芳基交叉偶联反应以其温和的反应条件、高效的偶联效率、较强的底物适应性和反应活性调控的灵活性而应用更加广泛. 在芳基镁、芳基锌和芳基硼化合物导向的 Kumada、Negishi 和 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应中, Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应具有基团耐受性好和底物敏感性不高等优点而应用最多. 值得注意的是, 近年来报道的 Glu 结构 NHC/Pd 催化体系(**M8**~**M14**)在溴原子导向的 9-取代和 9-无取代 2,7-二芳基茱合成中展现出催化活性高和底物范围广的特点, 催化剂



图式 4 2,7-二氯茱/茱酮参与的交叉偶联反应

Scheme 4 Cross coupling reactions of 2,7-dichloro substituted fluorenes and fluorenone

用量达到微量水平(0.01~0.05 mol%), 最低仅需要 0.0001 mol%即可得到 90%~99%的双偶联产物收率。还需注意到, 该体系不仅可在体积比 1:1 的乙醇/水混合溶剂中催化偶联反应, **M11** 还可在纯水中实现多种 9-取代和 9-无取代 2,7-二芳基茆的合成, 展现出绿色化的优势。

应该注意到, 通过芳基-芳基交叉偶联反应制备 2,7-二芳基取代茆/茆酮还存在一些问题需要解决: (1)通常 Pd 催化剂用量需大于 1 mol%, 不仅带来合成成本的提高, 还影响 Pd 催化剂的最终分离, 也提高了产品纯化成本, 高效催化体系仍然缺乏; (2)尽管 NHC 型 Pd 催化剂的用量比传统膦配体 Pd 催化剂低, 且 2,7-二芳基取代茆产率较高, 但仅限于 2,7-二溴茆参与的反应, 对于氯代底物活性仍然较低; (3)合成芳环上含有邻位二取代基位阻的 2,7-二芳基取代茆/茆酮的方法较少, 收率明显低于不含取代基位阻的产物, 且取代基仅限于甲基。

要解决这些问题, 充分发挥茆和茆酮 2,7-位不同芳基取代基对化合物结构和材料性能的灵活调控作用, 拓宽反应的底物适应性, 使其工业化应用更具优势, 以下几个方向值得关注。首先, 要促进溴原子导向的偶联反应向微量化和绿色化方向发展, 特别是水相中催化剂用量小于 0.01 mol%的微量催化体系, 这有赖于新型催化体系设计和优化, 提高非均相环境中各种物质混合均匀性和有效接触, 如水溶性催化剂的应用。其次, 发展新型 NHC 配体 Pd 催化剂, 提升氯原子导向的偶联反应的活性和产率, 例如 NHC 骨架上不同空间位阻基团的引入和弱连接辅助配体的设计。最后, 反向设计偶联过程, 研究茆基 2,7-二硼酸(酯)与芳基卤代物的反应也是解决这些问题的一个可能方向。此外, 鉴于联芳基结构中邻位位阻的调控敏感性(微扰作用)和空间位置制约效应(限域作用), 未来还应关注位阻型 2,7-二芳基取代茆/茆酮的制备研究, 如含有邻位二取代基位阻的 2,7-二芳基取代茆/茆酮。

References

- [1] Rizzo, F.; Polo, F.; Bottaro, G.; Fantacci, S.; Antonello, S.; Armelao, L.; Quici, S.; Maran, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2060.
- [2] Du, X.; Xu, F.; Yuan, M.-S.; Xue, P.; Zhao, L.; Wang, D.-E.; Wang, W.; Tu, Q.; Chen, S.-W.; Wang, J. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 8724.
- [3] Huo, Y. P.; Fang, X. M.; Huang, B. H.; Zhang, K.; Nie, X. L.; Zeng, H. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1169 (in Chinese). (霍延平, 方小明, 黄宝华, 张焜, 聂晓李, 曾和平, 有机化学, **2012**, *32*, 1169.)
- [4] Liu, D.; De, J.; Gao, H.; Ma, S.; Ou, Q.; Li, S.; Qin, Z.; Dong, H.; Liao, Q.; Xu, B.; Peng, Q.; Shuai, Z.; Tian, W.; Fu, H.; Zhang, X.; Zhen, Y.; Hu, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6332.
- [5] Kobin, B.; Bianchi, F.; Halm, S.; Leistner, J.; Blumstengel, S.; Henneberger, F.; Hecht, S. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 7717.
- [6] Lin, H.-Y.; Sher, C.-W.; Lin, C.-H.; Tu, H.-H.; Chen, X. Y.; Lai, Y.-C.; Lin, C.-C.; Chen, H.-M.; Yu, P.; Meng, H.-F.; Chi, G.-C.; Honjo, K.; Chen, T.-M.; Kuo, H.-C. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2017**, *9*, 35279.
- [7] Watanabe, K.; Sakamoto, T.; Taguchi, M.; Fujiki, M.; Nakano, T. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10996.
- [8] Kim, Y. G.; Shaik, B.; Jang, Y. J.; Park, S. Y.; Kim, J. Y.; Lee, S.-G. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2016**, *16*, 2979.
- [9] Liu, D.; Liao, Q.; Peng, Q.; Gao, H.; Sun, Q.; De, J.; Gao, C.; Miao, Z.; Qin, Z.; Yang, J.; Fu, H.; Shuai, Z.; Dong, H.; Hu, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 20274.
- [10] Liu, D.; Wu, X.; Gao, C.; Li, C.; Zheng, Y.; Li, Y.; Xie, Z.; Ji, D.; Liu, X.; Zhang, X.; Li, L.; Peng, Q.; Hu, W.; Dong, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202200791.
- [11] Locklin, J.; Ling, M. M.; Sung, A.; Roberts, M. E.; Bao, Z. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2989.
- [12] Vaitukaityte, D.; Magomedov, A.; Rakstys, K.; Kwiatkowski, S.; Kamarauskas, E.; Jankauskas, V.; Rousseau, J.; Getautis, V. *RSC Adv.* **2023**, *13*, 26933.
- [13] Krucaite, G.; Beresneviciute, R.; Tavgeniene, D.; Grigalevicius, S.; Zhang, B.; Gruodis, A.; Chernyakova, K.; Karpicz, R. *Opt. Mater.* **2021**, *119*, 111345.
- [14] Du, X.; Su, H.; Zhao, L.; Xing, X.; Wang, B.; Qiu, D.; Wang, J.; Yuan, M.-S. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5*, 7508.
- [15] Duan, Y.; Ju, C.; Yang, G.; Fron, E.; Coutino-Gonzalez, E.; Semin, S.; Fan, C.; Balok, R. S.; Cremers, J.; Tinnemans, P.; Feng, Y.; Li, Y.; Hofkens, J.; Rowan, A. E.; Rasing, T.; Xu, J. *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 8968.
- [16] Li, X.; Guan, J.; Hao, C.; Yu, Z.; Zheng, J. *Chin. J. Chem. Phys.* **2021**, *34*, 867.
- [17] Turelli, M.; Ciofini, I.; Wang, Q.; Ottociano, A.; Labat, F.; Adamo, C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 17769.
- [18] Cheng, J.; Liu, Z.; Wang, D.; Chen, K.; You, Y.; Zhou, X. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e5168.
- [19] Han, Y.; Zhao, J.; Yang, H.; Huang, X.; Zhou, X.; Hui, T.; Yan, J. *J. Mol. Struct.* **2020**, *1217*, 128395.
- [20] Tahir Waseem, M.; Muhammad Junaid, H.; Gul, H.; Ali Khan, Z.; Yu, C.; Anjum Shahzad, S. *J. Photochem. Photobiol., A* **2022**, *425*, 113660.
- [21] Yemam, H. A.; Mahl, A.; Tinkham, J. S.; Koubek, J. T.; Greife, U.; Sellinger, A. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 8921.
- [22] Allushi, A.; Bakvand, P. M.; Jannasch, P. *Macromolecules* **2023**, *56*, 1165.
- [23] Pan, D.; Olsson, J. S.; Jannasch, P. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 981.
- [24] Ghosh, S.; Banerjee, S. *J. Membr. Sci.* **2014**, *470*, 535.
- [25] Sprick, R. S.; Bonillo, B.; Clowes, R.; Guiglion, P.; Brownbill, N. J.; Slater, B. J.; Blanc, F.; Zwiijnenburg, M. A.; Adams, D. J.; Cooper, A. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1792.
- [26] Alt, H. G.; Zenk, R. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *522*, 39.
- [27] Esteb, J. J.; Bergeron, M.; Dormady, C. N.; Chien, J. C. W.; Rausch, M. D. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 97.
- [28] Li, B.; Zhou, J.; Bai, F.; Xing, Y. *Dyes Pigm.* **2020**, *172*, 107862.
- [29] Staehler, C.; Grunenberg, L.; Terban, M. W.; Browne, W. R.; Doellerer, D.; Kathan, M.; Etter, M.; Lotsch, B. V.; Feringa, B. L.; Krause, S. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 8253.
- [30] Barnett, M. D.; Daub, G. H.; Hayes, F. N.; Ott, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4583.
- [31] Sakamoto, T.; Fukuda, Y.; Sato, S.-I.; Nakano, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9308.
- [32] Watanabe, K.; Sakamoto, T.; Nakano, T. *Chirality* **2011**, *23*, E28.
- [33] Mohammadkhani, A.; Bazgir, A. *Mol. Catal.* **2018**, *447*, 28.
- [34] Li, H. B.; Seechurn, C.; Colacot, T. J. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1147.
- [35] Seechurn, C.; Kitching, M. O.; Colacot, T. J.; Snieckus, V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062.
- [36] Suzuki, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722.
- [37] Colacot, T. J. *Platinum Met. Rev.* **2011**, *55*, 84.
- [38] Ni, C.; Shen, A.; Cao, Y. C.; Ye, X. F. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 278 (in Chinese). (倪晨, 沈安, 曹育才, 叶晓峰, 有机化学, **2014**, *34*, 278.)
- [39] Li, Y. Q.; Cao, Y. C.; Ye, X. F.; Zhou, H. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**,

- 31, 1538 (in Chinese).
(李永清, 曹育才, 叶晓峰, 周慧, 有机化学, **2011**, 31, 1538.)
- [40] Bolliger, J. L.; Frech, C. M. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, 352, 1075.
- [41] Groombridge, B. J.; Goldup, S. M.; Larrosa, I. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 3832.
- [42] Zhang, Z.; Ji, H. Y.; Fu, X. L.; Yang, Y.; Xue, Y. R.; Gao, G. H. *Chin. Chem. Lett.* **2009**, 20, 927.
- [43] Wen, X.; Wang, J.; He, L.; Wei, B.; Xie, Y. *J. Carbohydr. Chem.* **2022**, 41, 369.
- [44] Xie, Q.; Li, J.; Wen, X.; Huang, Y.; Hu, Y.; Huang, Q.; Xu, G.; Xie, Y.; Zhou, Z. *Carbohydr. Res.* **2022**, 512, 108516.
- [45] Destri, S.; Pasini, M.; Botta, C.; Porzio, W.; Bertini, F.; Marchio, L. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 924.
- [46] Kotaka, H.; Konishi, G.-I.; Mizuno, K. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 181.
- [47] Wei, R. B.; Liu, Y.; Guo, J. J.; Liu, B.; Zhang, D. W. *Chin. J. Org. Chem.* **2008**, 28, 390 (in Chinese).
(魏荣宝, 刘洋, 郭金晶, 刘博, 张大为, 有机化学, **2008**, 28, 390.)
- [48] Qin, C.; Liu, W.; Nie, Y.; Gao, Y.; Miao, J.; Li, T.; Jiang, X. *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 2232 (in Chinese).
(秦成远, 刘威, 聂永, 高迎, 苗金玲, 李天瑞, 蒋绪川, 有机化学, **2020**, 40, 2232.)
- [49] Sakamoto, T.; Watanabe, K.; Shichibu, Y.; Konishi, K.; Sato, S.-I.; Nakano, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 945.
- [50] Ju, C.; Li, X.; Yang, G.; Yuan, C.; Semin, S.; Feng, Y.; Rasing, T.; Xu, J. *Dyes Pigm.* **2019**, 166, 272.
- [51] Thirion, D.; Poriol, C.; Metivier, R.; Rault-Berthelot, J.; Barriere, F.; Jeannin, O. *Chem.-Eur. J.* **2011**, 17, 10272.
- [52] Xu, J.; Semin, S.; Niedzialek, D.; Kouwer, P. H. J.; Fron, E.; Coutino, E.; Savoini, M.; Li, Y.; Hofkens, J.; Uji-I, H.; Beljonne, D.; Rasing, T.; Rowan, A. E. *Adv. Mater.* **2013**, 25, 2084.
- [53] Liu, Y.-W.; Huang, J.; Tan, J.-H.; Zeng, Y.; Ding, Q.; Xiang, X.-W.; Liu, Y.-J.; Zhang, H.-L. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, 55, 2373.
- [54] Qiu, S.; Zhang, Y.; Huang, X.; Bao, L.; Hong, Y.; Zeng, Z.; Wu, J. *Org. Lett.* **2016**, 18, 6018.
- [55] Dmochowska, E.; Bombalska, A.; Kula, P. *Liq. Cryst.* **2020**, 47, 17.
- [56] Hadizad, T.; Zhang, J.; Wang, Z. Y.; Gorjanc, T. C.; Py, C. *Org. Lett.* **2005**, 7, 795.
- [57] Kuhnert, N.; Patel, C.; Jami, F. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7575.
- [58] Salunke, A. K.; Ghosh, A.; Banerjee, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 106, 664.
- [59] Holloway, L. R.; Bogie, P. M.; Lyon, Y.; Ngai, C.; Miller, T. F.; Julian, R. R.; Hooley, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 8078.
- [60] Zhou, Z. G.; Zhao, Y.; Zhen, H. Y.; Lin, Z. H.; Ling, Q. D. *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, 30, 924.
- [61] Zhou, Z.; Yuan, Y.; Xie, Y.; Li, M. *Catal. Lett.* **2018**, 148, 2696.
- [62] Zhou, Z.; Li, M.; Liu, G.; Xu, G.; Xue, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, 33, e4942.
- [63] Zhou, Z.; Xie, Q.; Zhou, X.; Yuan, Y.; Pan, Y.; Lu, D.; Du, Z.; Xue, J. *Carbohydr. Res.* **2020**, 496, 108079.
- [64] Zhou, Z.; Xie, Q.; Li, J.; Yuan, Y.; Liu, Y.; Lu, D.; Xie, Y. *Catal. Lett.* **2022**, 152, 838.
- [65] Wu, Y.; Dou, Z. J.; Wu, C. M.; Chen, H. B.; Zhang, Z. M.; Wang, X. X.; Yin, Z. Q.; Song, X.; He, C. L.; Yue, G. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2018**, 38, 2896 (in Chinese).
(吴瑶, 豆正杰, 吴彩梅, 陈华保, 张祖民, 王显祥, 殷中琼, 宋旭, 贺常亮, 乐贵洲, 有机化学, **2018**, 38, 2896.)
- [66] Frisch, A. C.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 674.
- [67] Marion, N.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1440.
- [68] Martin, R.; Buchwald, S. L. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1461.
- [69] Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5151.
- [70] Valente, C.; Çalimsiz, S.; Hoi, K. H.; Mallik, D.; Sayah, M.; Organ, M. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 3314.
- [71] Biffis, A.; Centomo, P.; Del Zotto, A.; Zeccal, M. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 2249.
- [72] Krishnaraj, P.; Reddy, S. R. *New J. Chem.* **2023**, 47, 974.
- [73] Polshettiwar, V.; Decottignies, A.; Len, C.; Fihri, A. *ChemSusChem* **2010**, 3, 502.
- [74] Hooshmand, S. E.; Heidari, B.; Sedghi, R.; Varma, R. S. *Green Chem.* **2019**, 21, 381.
- [75] Xu, P.; Duan, X. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2019**, 39, 3315 (in Chinese).
(徐鹏, 段新红, 有机化学, **2019**, 39, 3315.)
- [76] Jose, D. E.; Kanchana, U. S.; Mathew, T. V.; Anilkumar, G. *J. Organomet. Chem.* **2020**, 927, 121538.
- [77] Kelley, C. J.; Ghiorghis, A.; Kauffman, J. M. *J. Chem. Res., Synop.* **1997**, 446.
- [78] Biswas, A.; Bains, A. K.; Adhikari, D. *Catal. Sci. Technol.* **2022**, 12, 4211.
- [79] Sharma, R.; Mondal, A.; Samanta, A.; Srimani, D. *Catal. Sci. Technol.* **2023**, 13, 611.
- [80] Mondal, A.; Sharma, R.; Pal, D.; Srimani, D. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 10363.
- [81] Liu, Y.; Zhang, Y.; Wu, X.; Lan, Q.; Chen, C.; Liu, S.; Chi, Z.; Jiang, L.; Chen, X.; Xu, J. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 1068.
- [82] Peng, Z.; Tao, S.; Zhang, X.; Tang, J.; Lee, C. S.; Lee, S.-T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 2165.
- [83] Huang, W. Y.; Chang, M. Y.; Han, Y. K.; Huang, P. T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 5872.
- [84] Liu, J. J.; Qin, H.; Bar, X. W. *Acta Polym. Sin.* **2011**, 42, 217 (in Chinese).
(刘进军, 秦红, 巴信武, 高分子学报, **2011**, 42, 217.)
- [85] Kumar, S.; Karthik, D.; Thomas, K. R. J.; Hundal, M. S. *Tetrahedron Lett.* **2014**, 55, 1931.
- [86] Kotha, S.; Ali, R. *J. Chem. Sci.* **2019**, 131, 1.
- [87] Asai, K.; Konishi, G.-I.; Sumi, K.; Kawauchi, S. *Polym. Chem.* **2010**, 1, 321.
- [88] Liu, L. L.; Song, W. L.; Zhang, Z. Y.; Sun, P. F.; Lu, X. M.; Fan, Q. L.; Huang, W. *Acta Polym. Sin.* **2011**, 42, 724 (in Chinese).
(柳露林, 宋文利, 张志勇, 孙鹏飞, 卢晓梅, 范曲立, 黄维, 高分子学报, **2011**, 42, 724.)
- [89] Li, L.; Wang, Z.; Chen, Q.; Zhou, X.; Yang, T.; Zhao, Q.; Huang, W. *J. Solid State Chem.* **2015**, 231, 47.
- [90] Jung, S. H.; Suh, D. H.; Cho, H. N. *Polym. Bull.* **2003**, 50, 251.
- [91] Grisorio, R.; Mastroilli, P.; Suranna, G. P. *Polym. Chem.* **2014**, 5, 4304.
- [92] Liu, Z.-P.; Li, X.; Jiang, J.; Zhao, Y.-Y.; Zhao, X.-H.; Chen, H.-B. *Chin. J. Lumin.* **2013**, 34, 579 (in Chinese).
(刘志鹏, 李星, 江晶, 赵亚云, 赵秀华, 陈红兵, 发光学报, **2013**, 34, 579.)
- [93] Tao, S. L.; Zhou, Y. C.; Lee, C. S.; Zhang, X. H.; Lee, S. T. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2138.
- [94] Han, Q.; Su, Q.; Tang, L.; Feng, J.; Lu, P.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 18702.
- [95] Wang, Z.; Shao, H.; Ye, J.; Zhang, L.; Lu, P. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 253.
- [96] Zhao, Y.-Y.; Liu, Z.-P.; Zhao, X.-H.; Zhang, J.; Li, X. *Chin. J. Lumin.* **2014**, 35, 156 (in Chinese).
(赵亚云, 刘志鹏, 赵秀华, 张洁, 李星, 发光学报, **2014**, 35, 156.)
- [97] Lee, H. W.; Kim, H. J.; Kim, Y. S.; Kim, J.; Lee, S. E.; Lee, H. W.; Kim, Y. K.; Yoon, S. S. *Displays* **2015**, 39, 1.
- [98] Dubey, D. K.; Krucaite, G.; Swayamprabha, S. S.; Yadav, R. A. K.; Blazelevicius, D.; Tagare, J.; Chavhan, S.; Hsueh, T.-C.; Vaidyanathan, S.; Grigalevicius, S.; Jou, J.-H. *Org. Electron.* **2020**, 79, 105633.

(Lu, Y.)