

有机合成中钯催化交叉偶联反应: 2010年诺贝尔化学奖成果简介

陈焱, 赖文勇*, 解令海, 黄维*

有机电子与信息显示国家重点实验室培育基地, 南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院, 南京 210046

* 联系人, E-mail: iamwhuang@njupt.edu.cn; iamwylai@njupt.edu.cn

2011-01-07 收稿, 2011-01-30 接受

国家重点基础研究发展计划(2009CB930601)、国家自然科学基金(20904024)、教育部博士点基金(20093223120004)、南京邮电大学攀登计划(NY210016)和江苏省“青蓝工程”项目资助

摘要 瑞典皇家科学院将 2010 年诺贝尔化学奖授予美国和日本的 3 位科学家理查德·海克(Richard F. Heck)、根岸英一(Ei-ichi Negishi)和铃木章(Akira Suzuki), 以表彰他们在“有机合成中钯催化交叉偶联反应”方面所做出的杰出贡献。他们的研究成果极大地促进了有机合成化学的发展, 广泛应用于合成制备具有特殊光电功能的高性能有机电子材料、具有复杂结构的天然产物和生物活性化合物以及一些精细化学品, 对学术界和工业界产生了重要影响。本文简要介绍了 Heck 反应、Negishi 反应和 Suzuki-Miyaura 反应的基本知识, 并讨论了其发展和应用概况。

关键词

Heck 反应
Negishi 反应
Suzuki-Miyaura 反应
钯
交叉偶联反应

2010 年 10 月 6 日, 瑞典皇家科学院宣布将 2010 年度诺贝尔化学奖授予美国和日本的 3 位科学家理查德·海克(Richard F. Heck)、根岸英一(Ei-ichi Negishi)和铃木章(Akira Suzuki), 以表彰他们在“有机合成中钯催化交叉偶联反应”方面所做出的杰出贡献。这三名科学家的科研成果极大地促进了人工制造复杂化学物质的发展, 多年来在有机合成化学、先进功能材料、生物制药等多个领域广泛应用, 已发展成为支撑有机电子、药物开发、精细化工等现代工业文明的重要技术手段^[1]。

Heck 在 1972 年率先发现, 不用高温和高压, 仅借助钯催化, 碳原子间就可以相互接近至可以发生反应的距离, 形成碳-碳单键, 实现碳链的增长。Negishi 在 1977 年, 以及 Suzuki 和 Miyaura 在 1979 年对这一理论进行了补充, 把研究范围扩大到更多有机分子, 使反应更温和, 适用性更广, 大大促进了这类反应在学术领域及工业领域中的应用。这些研究成果为化学界提供了一种更为精确和有效的工具,

极大地提高了化学家们创造先进化学物质的可能性。诺贝尔奖委员会在颁奖词中认为“这是当今最精湛的化学技术之一”, 还盛赞“科学家们在实验室中的非凡创造赋予了化学这个传统学科以艺术的价值”^[2]。

1 背景

众所周知, 碳是构成生命有机体的基础, 也是无数自然现象产生的原因, 如花朵的颜色、蛇的毒性以及杀菌物质(如青霉素)等。而有机化学是让人类能够构建自然的化学, 利用碳为功能分子提供稳定的架构, 从而合成出各种各样所需要的分子, 满足人类对各种功能的要求。药物、塑料和许多其他的工业化学品都包含有大的碳基分子, 为了制造这些复杂的有机材料, 化学家需要通过化学反应将碳原子连接在一起。但是, 碳原子在有机分子中与相邻原子之间的化学键往往是非常稳定的, 不易与其他分子发生化学反应。一百多年前人们已经想到办法, 法国科学家 Grignard 发明了一种试剂, 利用镁原子强行塞给碳原

英文引用格式: Chen Y, Lai W Y, Xie L H, et al. Palladium-catalyzed cross-couplings in organic synthesis: An introduction to the 2010 Nobel Prize in Chemistry (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2011, 56: 995-1006, doi: 10.1360/972010-2159

子两个电子,使碳原子变得活跃.这是一项非常重要的成果,使 Grignard 获得了 1912 年的诺贝尔化学奖.在此之后,因为研究碳-碳原子间的反应而获得诺贝尔化学奖的还有 1950 年的 Diels-Alder 反应、1979 年的 Wittig 反应和 2005 年的烯炔复分解反应.

但是这些方法在合成复杂大分子的时候有很大局限性:过于活跃的碳原子会产生大量副产物,反应效率低下.而用钯作催化剂可以解决这个问题,钯原子就像“媒人”一样,把不同的碳原子吸引到自己身边,使碳原子之间的距离变得很近,从而容易结合,也就是所谓的“偶联”反应,而钯原子本身不参与结合也不会被消耗掉.反应不需要把碳原子激活到很活跃的程度,副产物比较少,也容易除去,从而使反应变得更加精确和高效.

2 相关成果

在 20 世纪 50 年代,德国的化学股份有限公司 Wacker Chemie AG 首次成功地在工业生产中使用了钯催化剂将乙烯转化为乙醛,而乙醛是工业中涂料黏合剂、塑料软化剂以及醋酸生产中重要的原材料.科学家们受到鼓舞,开始对有机化学中使用钯作催化剂产生了极大的兴趣.1968 年,Heck 利用等当量的 PdX_2 与有机汞试剂催化烯炔与卤代烃的偶联反应,反应时通过 $\text{Pd}(\text{II})$ 与有机汞进行金属交换,从而形成 Pd 插入的卤代烃中间体,再与烯炔进行偶联.这种以有机汞为前体的 Heck 反应在室温下即可顺利进行,含有不饱和和官能团(如烯炔、羰基等)的化合物均可通过 Pd 的参与而进行碳-碳偶联.当然,从反应过程中我们也可以看到一定的不足:(1) 采用了毒性高并且昂贵的有机汞试剂;(2) 需要等当量的贵金属 $\text{Pd}(\text{II})$,所以往往需要加入 CuCl_2 重新氧化反应过程中形成的 $\text{Pd}(\text{0})$ 以满足 $\text{Pd}(\text{II})$ 的用量.随后,Heck 等人^[3-7]发表了一系列论文来说明在室温下发生的碳碳加成反应.他们将 PhPdCl 与乙烯反应直接得到苯乙烯.后来,Fitton 和 Mckeen 等人^[8,9]发现 $\text{Pd}(\text{0})$ 的膦配体与卤代芳烃氧化加成可以形成 $\text{Ar-Pd}(\text{L}_2)\text{-X}$ 配合物.受这一发现的启发,1972 年 Heck 等人发展了用催化量 Pd 催化烯炔的芳基化反应,也就是现在被广泛使用的 Heck 反应.虽然 Heck 反应已经很好地应用在化学的各个领域,但随着科学技术的不断进步以及人们要求的提高,Heck 反应仍处于金属催化的研究前沿领域,还有一些问题亟待改善.例如研究开发新型

膦配体来解决氯代物反应活性很低的难题.1999 年, Fu 小组^[10]报道了使用大位阻、富电子的 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 作为配体结合 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$,能有效地催化氯苯与双键的偶联,产率可达到 80%.但由于 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 配体易被氧化,且此催化剂对于含有吸电子基团的氯苯活性较低,因此很快又发展了环钯化合物.最早的环钯催化剂是 Herrmann 催化剂^[11],因其含磷量低、高效及结构新颖而成为很好的催化剂,其催化反应 15 h 可达到 90% 的转化率.此后还有研究学者对卡宾类配体^[12]以及纳米钯催化^[13]的 Heck 反应进行深入探讨.

1976 年, Negishi 等人^[14,15]在有机卤化物的钯催化交叉偶联方向开展了一系列的研究以开发更具化学选择性的有机金属试剂.开始时在有机锆试剂和有机铝试剂方面取得的积极成果鼓舞了他.1977 年, Negishi 等人^[16,17]取得了突破性进展,反应利用有机锌试剂和卤代芳香烃的偶联来增长碳链,副产物很少.锌试剂可以有多种方法来制备,一般是在反应过程中原位(*in situ*)生成使用.对于多种官能团都是稳定的,并且反应条件温和,选择性和产率高,唯一的不足就是锌试剂对水敏感,致使其使用范围受到限制.

1979 年, Suzuki 和 Miyaura 等人^[18,19]将硼酸衍生物作为亲核试剂引入钯催化的联芳香烃制备中,相比于之前的 Heck 反应,这样的改进拓宽了钯催化剂的使用范围.与其他钯催化的偶联反应相比, Suzuki-Miyaura 反应主要有以下几个优点:(1) 反应条件相对较温和,所用的各种硼酸及其衍生物相对于其他偶联反应中所用的有机金属试剂对环境要稳定得多,且容易保存;(2) 反应的后处理也很容易,且含硼副产物相对于别的有机金属试剂容易除去,这对于工业生产来说很有优势;(3) 反应中所用到的硼试剂对于很多官能团(例如羰基、羟基、氨基等)都是稳定的.这是由于硼原子的电负性(2.0)接近碳原子的电负性(2.5),而大大高于锂、镁以及大多数其他过渡金属原子(电负性值介于 0.85~1.75 之间);(4) 由于其使用的是低毒性的硼试剂,并且产生的是无毒的硼副产物,因此这一反应方法为用绿色化学合成碳-碳键提供了一条有效途径.

Heck 反应一般是指卤代烃与活化的不饱和烃在钯催化下生成主要为反式取代产物的反应,其中卤代烃多为芳基卤代烃,反应活性顺序为 $\text{ArI} > \text{ArBr} > \text{ArCl}$,温度一般在室温至 180℃ 之间.反应方程式(图 1)及催

化机理(图 2), 主要包括: (1) 卤代烃与 Pd(0)发生氧化加成反应, 生成 C-Pd 中间体 RPdX, Pd(0)变为 Pd(II); (2) 烯烃与 Pd 配位, 双键被活化, 烯烃与 R 基团同时连接在 Pd 上; (3) C=C 对 C-Pd 键的顺式共平面插入, 形成一个新的 C-Pd 键及 C-C 单键; (4) 中间体发生顺式脱氢, 即生成取代烯烃, 并产生 HPdX, 后者被碱还原失去 HX 变为 Pd(0), 从而推动催化循环过程继续进行。

Negishi 和 Suzuki-Miyaura 反应方程式(图 1)及催化机理(图 3), 通常被认为是一个普通的催化循环过程. 这个过程主要包括 3 个步骤: (1) 卤代烃与 Pd(0)发生氧化加成(oxidative addition)反应, 生成 C-Pd 中间体 RPdX, Pd(0)变为 Pd(II), 与 Heck 反应第一步完全相同; (2) 锌或者硼上的 R 基团转移到 Pd 上, 这时 R' 和 R 基团通过 Pd-C 键连在同一个 Pd 原子上, 叫做

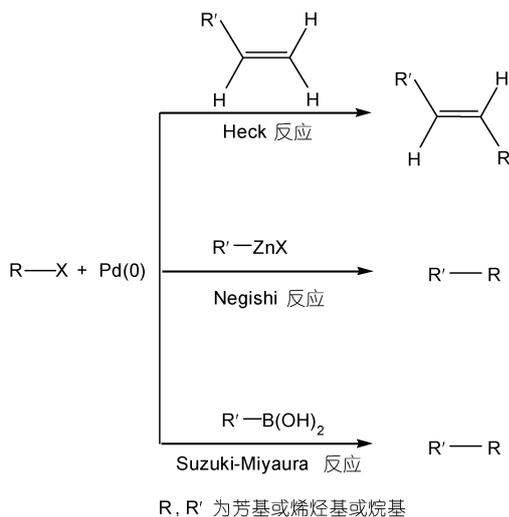


图 1 Heck 反应、Negishi 反应和 Suzuki-Miyaura 反应式

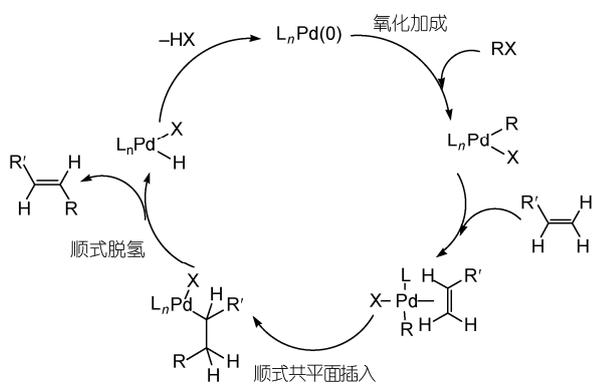


图 2 Heck 反应机理图

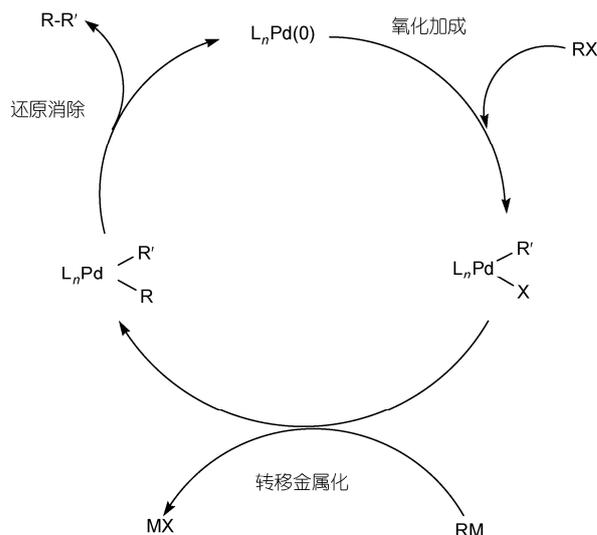


图 3 Negishi 反应和 Suzuki-Miyaura 反应机理图

转移金属化(transmetalation); (3) R' 和 R 基团发生偶联生成一个新的 C-C 单键, 且 R'-R 从 Pd 上脱去, 在这个过程中 Pd(II) 被还原为 Pd(0), 因此这一步叫做还原消除(reductive elimination). 在这个循环过程中氧化加成通常被认为是反应的控制步骤, 因此不难理解卤代芳烃反应活性顺序为 $\text{ArI} > \text{ArBr} > \text{ArCl}$. 当然, 这个反应的活性也很大程度上受到芳环上取代基性质的影响, 即推电子基团与供电基团以及空间位阻的影响. 通常来说, 相同结构的卤代烃, 芳环上的负电荷越强, 空间位阻越大, 则反应越慢. 当然还有其他方面的影响, 如反应中所用碱的碱性、催化剂的价态、配体以及所用的溶剂都对交叉偶联反应有很大的影响.

3 发展概况

虽然 3 位前辈为有机合成化学创造了很方便实用的碳-碳键形成的方法, 但大部分还是需要对环境不友好的有机溶剂做介质或反应条件不够简便高效. 而在当今绿色化学和可持续发展化学的背景下, 操作过程复杂、环境污染严重的反应已经不符合人与自然和谐发展的时代理念. 所以超临界流体二氧化碳(scCO₂)、离子液体(ILs)和水作为环境友好型的替代溶剂, 引起了人们的广泛关注^[20,21]. 为改变传统的加热方式中能量利用率低, 污染严重等缺点, 人们对此进行了改善, 研究表明, 微波、超声等先进技术已经应用在 Pd 催化碳-碳交叉偶联反应中, 并且取得了很好的效果.

ScCO₂ 介质的物理性质可以通过改变温度和压力来调控,使得催化剂和反应产物的简便分离成为可能,并且 ScCO₂ 的低黏度和高扩散性能有利于物料和能量的转移,使得反应在超临界条件下呈现出更高的反应速率. 1998年,Carroll和Holmes^[22]首先报道了在超临界流体二氧化碳(scCO₂)中进行的 Heck 和 Suzuki-Miyaura 偶联反应. 由于大多数有商品出售的含膦、含胺配体的金属催化剂不溶于 scCO₂ 中,因此他们合成了可溶于 scCO₂ 中的含多氟烷基的膦配体钯催化剂,成功地进行了偶联反应,某些反应的产率超过传统溶剂中的反应产率. 后来,Rayner 研究小组^[23]使用有商品出售的含氟代阴离子的 Pd(O₂CCF₃)₂ 为催化剂前体,并使用在 scCO₂ 中溶解性较好的三(2-呋喃基)膦为配体,成功地进行了 scCO₂ 中的 Suzuki-Miyaura 偶联反应. 3年后,Holmes 研究小组^[24]应用不含氟代的 Pd(OAc)₂/P(t-Bu)₃ 催化剂也实现了在 scCO₂ 介质中进行的 Heck 和 Suzuki-Miyaura 偶联反应,进一步扩展了在超临界流体 scCO₂ 介质中进行催化反应的范围. 目前,Bhanage 等人^[25],Yeung 等人^[26]和 Early 等人^[27]已经将 ScCO₂ 介质成功地应用在钯催化的 Heck 反应中,在 scCO₂ 介质中利用钯-膦配合物催化碳-碳键偶联反应(图 4),可得到比常规溶剂中更高的转化率和选择性^[28].

ILs 除具有良好的溶解性能(能溶解无机物、金属有机物和高分子聚合物),还具有不挥发、不易燃、不易爆和较好的热稳定性^[29]. 可以根据反应和后处理的需要,设计调整 ILs 的阴离子结构使反应在均相中进行,后处理分层非均相操作. 还可以改变反应机理,诱导出新的催化活性,提高反应的转化率和选择性. Xiao 等人^[30]首次报道了卤代芳烃与多种富电子烯烃衍生物在 ILs 中的 Heck 偶联反应,他们认为,ILs 促进形成了离子型中间体,选择性地生成 Heck 偶联产物、反应产率高、区域选择性好、且无需与传统方法一样添加昂贵的或者有毒的卤素清除剂. Sirieix 等人^[31]报道的使用芳基或者苯基锌卤化物和各种芳基

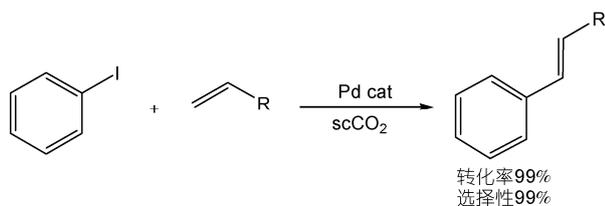


图 4 超临界流体 scCO₂ 介质中 Heck 偶联反应示意图^[28]

卤化物在 ILs 中用双苄基丙酮钯作为催化剂可以顺利进行 Negishi 偶联反应,产率为 70%~92%. Welton 研究小组^[32]首次报道了在 ILs 中的常温下反应的 Suzuki-Miyaura 偶联反应,芳基溴化物和芳基硼酸在离子液体 [bmim][BF₄] 中顺利进行芳基偶联反应,而且离子液体催化剂体系重复使用 3 次后未发现失活现象.

水由于具有安全无毒、便宜易得和容易与有机物分离等特点,是一种理想的绿色溶剂. 水的特殊溶解性质使得在许多类型的反应中水对反应速度和选择性都有一定的促进作用^[33]. Suzuki-Miyaura 反应可以在纯水中进行. 但是以纯水作为溶剂,芳基卤化物一般局限于溶于水的溴代芳基和碘代芳基,为了扩大应用范围和改善反应条件,增加底物的溶解度,常常在水中加入有机溶剂做助溶剂,形成水-有机溶剂体系,比如在水-丙酮溶液用 Pd(OAc)₂ 为催化剂可以顺利进行碘苯和苯硼酸的反应. 有关水相中钯催化的 Suzuki-Miyaura 反应已经得到深入研究并取得了良好的结果.

微波是一种快捷且有效的加热方式,与传统的加热方式相比,微波加热具有加热速度快、热效率高、节约能源、洁净、操作简单等优点. 将微波加热方式应用于有机合成,可以使反应时间大大缩短,可以提高产率,也可以使一些在常规加热方式下不能进行的反应顺利进行. Suzuki-Miyaura 反应大多在油浴等常规的加热方式进行,反应从开始到结束一般需要数小时到数十小时. 1996年,Larhed 等人^[34,35]最早将微波技术应用于 Suzuki-Miyaura 偶联反应,反应在单模反应器中进行,用 Pd(PPh₃)₄ 为催化剂,以水-乙醇-二甲醚为混合溶剂,实验表明,微波加速了钯催化的碳碳偶联反应,更高效地得到了产物. 在早期的微波合成化学中,常采用无溶剂的非均相体系,节约了溶剂,体现了原子经济性^[36]. 非均相体系的最大优点是通过简单的过滤即可将催化剂与反应液分离,使昂贵的钯催化剂可以回收再利用,降低了成本,同时也减少了对产物的污染,易于纯化. 一般地,在有机合成方面,均相反应体系中,催化剂有较高的催化活性,但是易生成难以分离的钯黑,而且昂贵的金属钯不易回收再利用,也就会对产物造成一定程度的污染,所以各有利弊. Villemin 等人^[37]将 5%(摩尔分数)的 Pd(OAc)₂ 负载到 KF/Al₂O₃ 载体上,在单模反应器中进行了 Heck, Suzuki-Miyaura 等偶联反应,得到了较高的产率. Leadbeater 等人^[38]以水为溶剂,

0.4%的均相 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂,在功率为60 W的微波作用下反应5~10 min,卤代芳烃都可以与苯硼酸发生Suzuki-Miyaura偶联反应,该反应成功的关键是相转移催化剂四丁基溴化铵(TBAB)的加入. Xie 等人^[39]在2004年将微波技术应用于Heck反应中,大大缩短了反应时间,有些反应只需10 min就能得到很好的收率. Öhberg 和 Westman^[40]在单模反应器中进行了Negishi反应,优化条件为在溶剂四氢呋喃中以 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 为催化剂,加热到160°C反应1 min生成双芳基的产物(反应过程如图5所示),产率为90%. Huang 课题组^[41~46]发展了微波辅助Suzuki-Miyaura多重偶联反应,快速高效地制备了一系列复杂多臂结构光电功能材料(代表性的反应过程如图6所示),获得了优异的光电性能,展现了广阔的应用前景.

超声(ultrasound)对加速反应有很好的效果.但是在碳碳偶联反应中利用超声的研究不多.2001年,Srinivasan 研究小组^[47]率先报道了超声促进的Heck反应,反应介质是离子液体 $[\text{bbim}]^+\text{Br}/[\text{bbim}]^+\text{BF}_4$,NaOAc为碱,很多底物可以在室温下进行.2002年,他又首先报道了在恒温的超声波的水缸中进行的Suzuki反应^[48],所用频率为50 kHz,卤代苯和苯硼酸在温度为30°C的离子液体 $[\text{bbim}][\text{BF}_4]$ 中,甲醇为

共溶剂, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 为催化剂,NaOAc为碱,进行超声反应.碘苯在20~30 min完成反应,产率为100%;溴苯在10~45 min完成反应,产率为82%~85%;氯苯在1~1.5 h完成反应,产率为42%~52%.2005年,Cravotto 等人^[49]设计了连续流动装置,使超声与微波联用成为可能,在Pd/C催化下,对比了其其对Suzuki-Miyaura反应的影响,结果表明,在超声和微波同时作用下的产率比单独作用时要高.

除此之外,还有一些优化钯催化碳碳偶联的技术正在快速发展中,如纳滤(Nanofiltration)技术^[50,51]、微反应器(Microreactors)技术^[52,53]、球磨机(Ball-milling conditions)技术^[54]和纳米催化技术^[55,56]等等.

更多的研究必须考虑到产品的经济效益,拒绝浪费资源,保护我们的环境,支持绿色化学,体现绿色化学的12个原则^[57]的精神.

4 应用

Heck, Negishi 和 Suzuki-Miyaura 的发现一开始并没有引起注意,但是随着时间的推移,人们开始注意到它的普适性,渐渐地它开始成为有机工作者必不可少的工具.它极大地推动了有机合成的发展,很多以前无法打通的路线也随着这三个反应的发现而变得豁然开朗,温和的反应条件和对很多活性官能

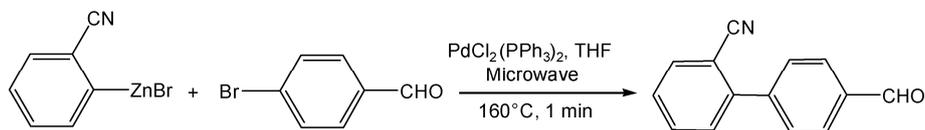


图5 微波辅助 Negishi 偶联反应示意图^[40]

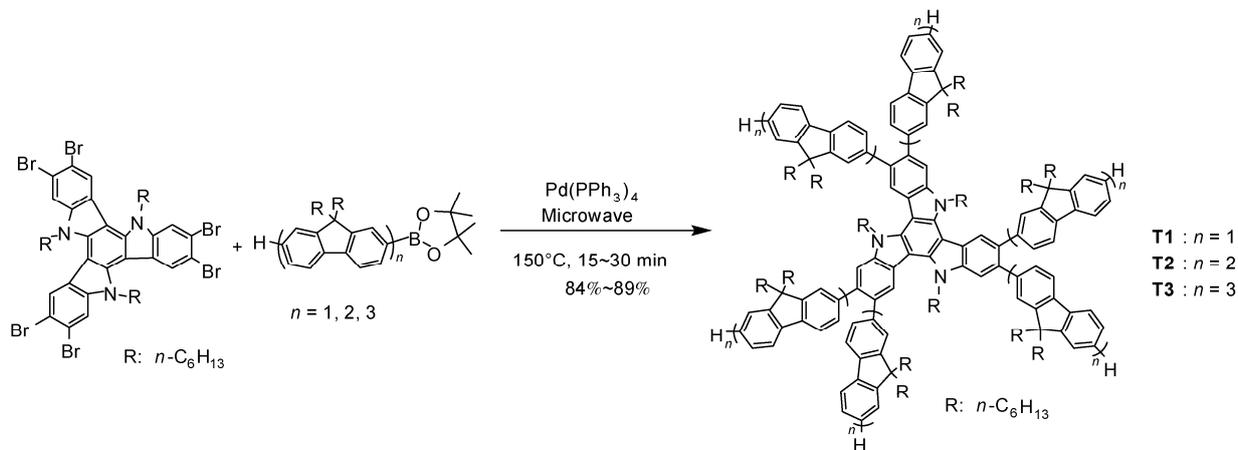


图6 微波增强多重 Suzuki-Miyaura 偶联反应示意图^[43]

团良好的兼容性是他们广泛应用的原因. 这三个反应已经广泛应用在大规模生产一些具有特殊功能的高性能有机电子材料、具有复杂结构的天然产物和生物活性化合物以及一些精细化学品. 特别是有机电子的迅速发展极大地促进了上述 3 个偶联反应在有机电子领域的应用. 以下举典型的例子简要介绍 3 个偶联反应在有机电子领域的应用和研究进展.

共轭聚合物都具有很强的 π - π 共轭作用, 电子或能量可在共轭聚合物链中传递, 这是它们具有良好的光学、电学和电化学性能的主要原因, 是 1977 年由 Heeger 等人^[58]首次研究发现的. 这一发现打破了有机材料不导电的传统观念, 为材料学、信息学、电子学和生物学等领域提供了新的发展机遇. 近年来, 以聚乙炔、聚芴、聚噻吩、聚吡咯、聚苯撑为典型代表的共轭高分子, 以其独特的光电性能, 结构与性能的可调控性, 受到有机电致发光(OLEDs)、有机场效应晶体管、有机太阳能电池、有机薄膜晶体管、有机电存储、生物传感等领域研究者的高度青睐. 通过钯催化的碳-碳偶联反应引入一些新的官能团或者构建特殊的分子结构是设计开发新型光电功能聚合物材料的主要途径^[59]. 例如在超薄 OLEDs 显示器件的研制过程中, 仅仅几个毫米厚、像塑料薄膜一样的有机电致发光材料大多利用钯催化交叉偶联反应而制备. 因此, 可以说, 这是一项今后也将继续为有机电子的进步做出贡献的技术.

聚芴及其衍生物是其中一类最重要的聚合物电致发光材料, 具有荧光效率高、溶解性好、通过芴 9 位碳原子容易进行结构修饰等优点. 最早在 1989 年, Yoshino 等人^[60]通过 FeCl_3 氧化偶联聚合的方法合成了可溶解的聚烷基芴, 但是其分子量低, 存在结构缺陷, 并且还有催化剂残留. 后来, 科学家们采用过渡金属催化的芳基偶联反应来聚合, 得到结构规整和分子量的聚芴, 其中就包括 Suzuki-Miyaura 反应^[61]. Wu 等人^[62]从 AB 型的单体出发采用 Suzuki-Miyaura 缩聚反应合成了全螺芴结构的分子链, 有效地抑制了刚性共轭分子链间聚集和激基缔合物的形成. Huang 等人^[63]采用 Suzuki-Miyaura 反应成功合成了芴和螺旋芴的交替共聚物(图 7), 螺环结构单元可以使得聚芴分子结构的二面角扩大, 降低了聚芴激子的产生几率, 提高了蓝光聚芴的色纯度, 成为有机电子领域提高蓝光材料稳定性的代表作之一. Jacob 等人^[64]合成了联芴结构的聚合物, 有效延

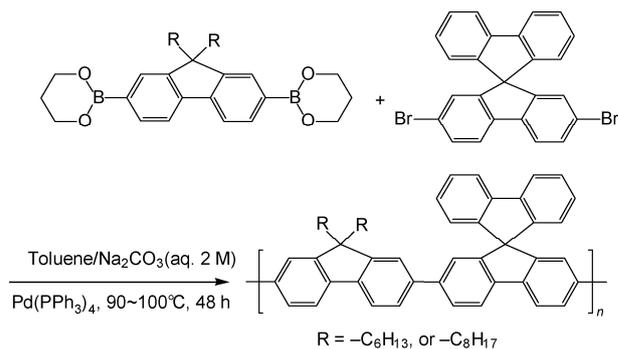


图 7 螺旋芴共轭聚合物反应式^[63]

长了主链的共轭长度, 增加了聚合物的化学稳定性. Ling 等人^[65]将芴单元和铈的配合物通过 Suzuki-Miyaura 偶联的方式共聚合得到具有较高色纯度的纯红光稀土共聚物, 有效融合了聚芴主链高的荧光效率和铈配合物高色纯度的特点. 基于 Suzuki 缩聚的方法, Huang 等人^[66,67]开发出了一类高效的芴苯结构蓝光交替共聚物, 制得深蓝光发射的 OLED 器件. 随后 Huang 等人^[68]通过将此聚合物离子化, 制备了水溶性的蓝光共轭聚合物(图 8), 为共轭聚合物在水溶性生物传感等领域的应用奠定了基础. Xin 等人^[69]采用 Suzuki 偶联反应成功地构建了骨架上含有噁二唑的超支化聚芴结构, 这种聚合物薄膜发出非常稳定的蓝光, 即使在氮气和空气中加热退火蓝光依然很稳定, 是一种很好的蓝光材料. Liu 等人^[70]成功地运用 Suzuki 共聚合的方法将带电荷的铈配合物引入到聚芴主链中, 得到了水溶性的离子型 π 共轭螯合聚合物(图 9). 与共混体系相比, 化学键的结合使得该共聚物具有更高的能量转移效率, 当投料比为 2 mol% 时, 主体芴单元到客体铈配合物间的能量转移过程即能完全完成. Lai 研究小组^[41-46,71-73]将微波加热引

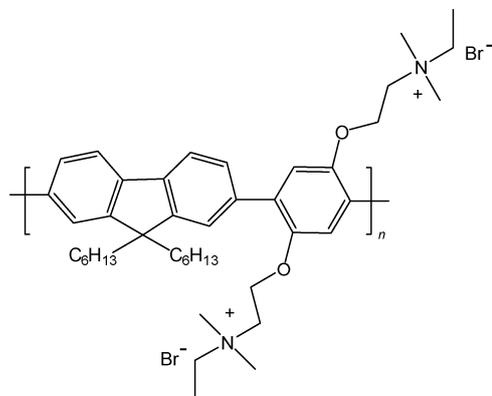


图 8 水溶性蓝光共轭聚合物结构式^[68]

入到多重 Suzuki-Miyaura 偶联反应中高产率高纯度地成功开发了一系列具有复杂多臂结构纳米大分子光电功能材料. 图 10 所示为六臂结构的单分散星状

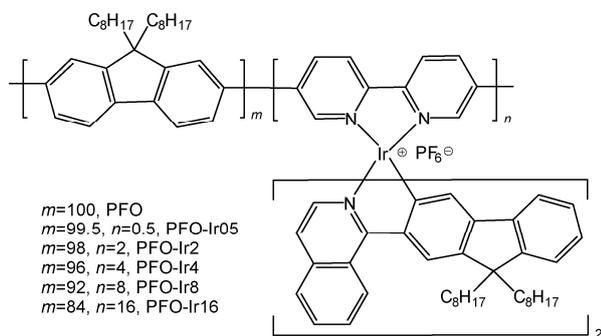


图 9 共聚合物 PFO(m)-Ir(n)结构式^[70]

纳米大分子苝基衍生物 **Tr1~Tr4**^[45]. 这种新颖的多臂结构纳米大分子在有机电致发光、有机激光等领域有着重要的应用潜力. 基于 **Tr3** 为增益介质有机激光器件, 得到了低阈值高效率的深蓝激光^[44]. Chen 等人^[74]采用直接碘化的方法得到一个反应中间体, 然后方便地得到含硅、锗、锡、硼、磷等杂原子的杂苝单体, 并以此为基础通过钯催化偶联反应得到了一系列杂苝共聚物^[75], 并在聚合物 OLEDs 中得到应用, 较好地改善了聚苝材料的光电性能.

聚噻吩及其衍生物也是一类重要的有机共轭高分子功能材料, 噻吩是五元芳杂环, 具有适中的能隙、较宽的光谱响应和良好的热稳定性, 是一类性能优异的 π -电子系共轭光电材料. 聚噻吩及其衍生物

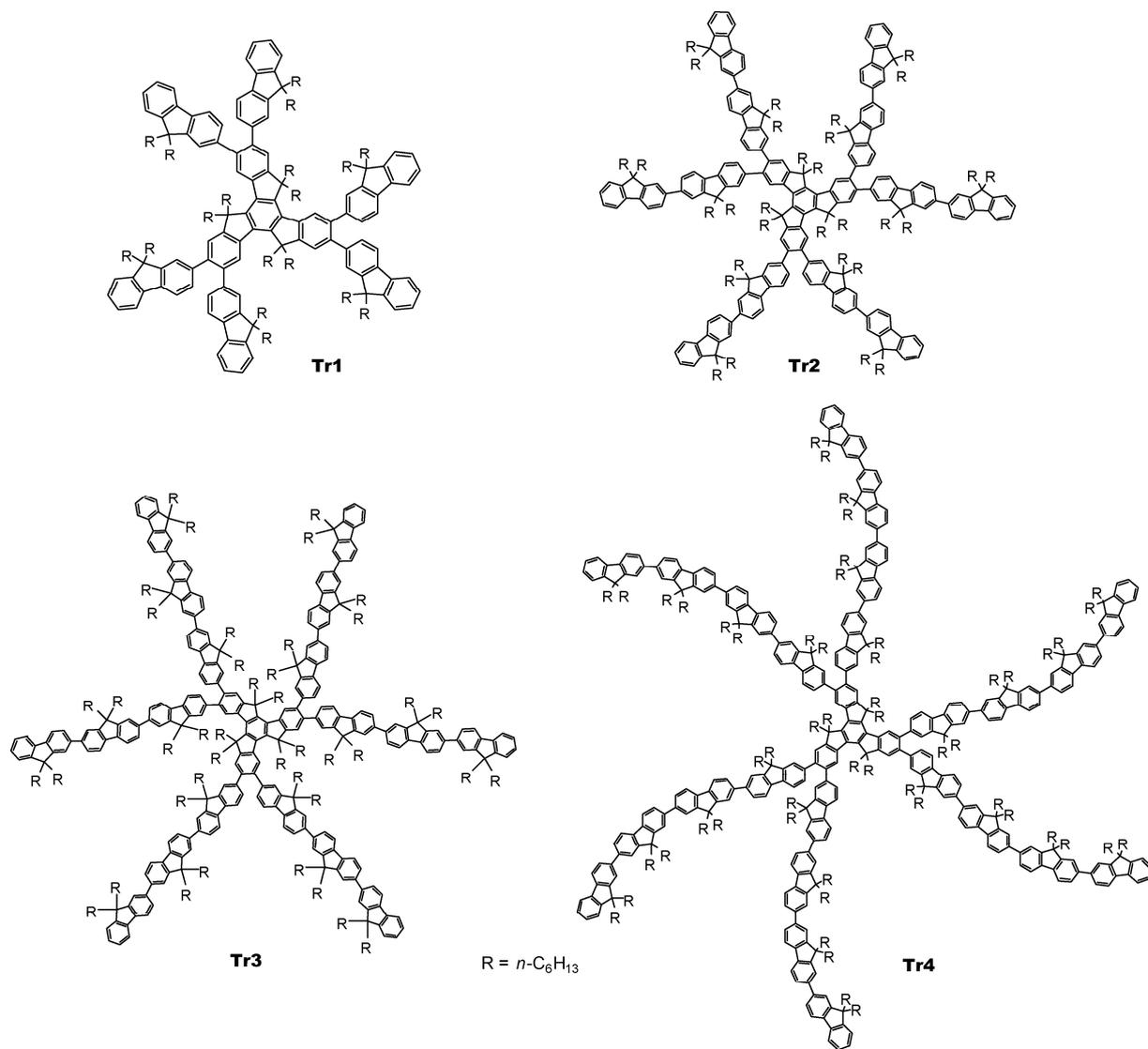


图 10 星状纳米大分子 **Tr1~Tr4** 结构式^[44]

具有可溶解性、高电导率和高稳定性等特点^[76]，而被广泛应用在导电材料、发光二极管材料、显示器材料、新型记忆材料和有机光伏材料等方面^[77,78]。Xie 等人^[79]结合 Suzuki-Miyaura 偶联反应设计合成了一种带有噻吩基元的螺二芴衍生物，获得了良好的耐热性能和稳定高效的蓝光发射性能。Huang 等人^[80]将芴结构单元与噻吩结构单元通过 Suzuki 缩聚反应进行共聚合成了芴-噻吩交替共聚物 P1(图 11)，显著改善了聚噻吩的薄膜量子效率。随后，Huang 课题组^[81,82]借助钯催化偶联反应通过改变噻吩和芴单体的聚合方式得到不同链接方式的芴-噻吩交替共聚物 P2~P5(图 11)，对聚合物材料的分子结构与光电性能之间的构效关系进行了深入系统的研究，有效实现了对芴-噻吩共聚物发光性能的可控调节。

聚合物薄膜太阳能电池具有制作工艺简单、重量轻、成本低、可制成大面积柔性器件等优点，近年来成为国内外的研究热点。本体异质结(BHJ)型聚合物太阳能电池通常由共轭聚合物(电子给体)和 PCBM

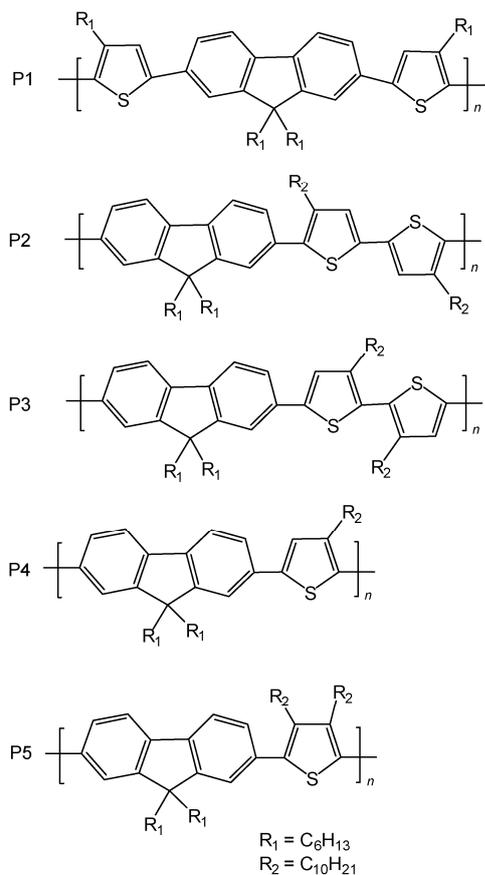


图 11 芴和噻吩共聚物的结构式^[80-82]

(C₆₀ 的可溶性衍生物，电子受体)共混组成，可以获得比较高的能量转化效率(PCE)并有望实现商业化，得到广泛研究。钯催化交叉偶联反应在聚合物光伏材料的合成过程中同样扮演着重要的角色。1995 年 Heeger 研究小组^[83]首次制备了聚苯乙烯撑(PPV)衍生物作为共轭聚合物给体光伏材料，PCE 不到 1%。聚 3-己基噻吩(P3HT)是当前最具代表性的共轭聚合物光伏给体材料^[84]。Cao 等人^[85]利用 Suzuki-Miyaura 偶联反应合成了含杂硅芴的共聚物 PSiF-DBT(图 12)，器件的开路电压、短路电流和 PCE 分别达到 0.90 V，9.5 mA/cm² 和 5.4%。Yang 等人^[86]利用 Suzuki-Miyaura 偶联反应合成了聚合物 PBDTTBT(图 13)，器件的开路电压和 PCE 达到 0.92 V 和 5.66%。2010 年初，Yu 等人^[87]利用另外一种钯催化的偶联反应——Stille 偶联反应合成的聚合物太阳能电池 PCE 达到了 7.4%，首次突破了 7%，展现了聚合物太阳能电池美好的发展前景。

另一类备受关注的电子材料是液晶材料。液晶显示屏于 1973 年第一次作为显示装置配备于计算机上，之后其应用又扩展到个人电脑、手机及电视机等领域，推动了产业的发展。而使上述应用的扩大成为可能的正是液晶材料的改进。通过扩大使用温度范围、提高稳定性、减小驱动电压、提高响应速度等，使液晶面板的应用逐步扩大，而推动这些变化的正是液晶材料的技术进步。液晶材料的改进是通过开发

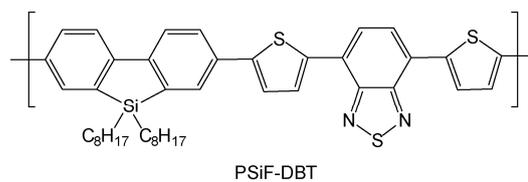


图 12 共聚物 PSiF-DBT 的结构式^[85]

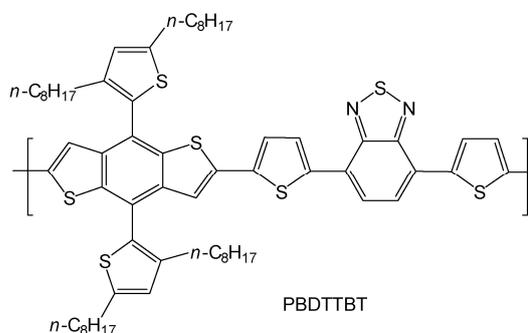


图 13 聚合物 PBDTTBT 的结构式^[86]

新的液晶分子实现的. 要把新设想的液晶分子实际制造出来, 通常需要解决把难以结合的碳原子连结起来的难题. 作为本届诺贝尔化学奖而受到好评的“交叉偶联反应”, 就是利用金属介质来自由操纵碳原子, 从而使高效合成目标液晶分子成为可能. 钯催化交叉偶联反应的有机合成法在推动液晶显示器技术和产业的发展方面发挥了关键作用.

诺贝尔化学奖委员会主席拉尔斯·哲兰德说: “有人告诉我说, 目前 25% 的合成药品都由这 3 种反应中的一种制成, 因此, 他们的发明对制药工业具有举足轻重的影响. 钯具有非常神奇的属性, 它可以两个不同的碳原子连接在一起, 使得它们更靠近并且在非常温和的环境下就能发生反应”. 例如抗肿瘤药物 Discodermolide 最初于 1990 年科学家在加勒比深海的海绵 *Discodermia dissoluta* 中提炼出的, 其结构式如图 14 所示. 与紫杉醇相比, Discodermolide 的水溶性好, 药效强, 其最重要的特点是 Discodermolide 不会产生多向抗药性, 而且与紫杉醇合用还会增加疗效. 但是限制 Discodermolide 进行研究和成为临床抗癌药的一个重要因素就是它的供应问题, 它从加勒比深海的海绵中分离出来的产率仅为 0.002%, 这远远不能满足研究的需要, 更达不到临床所需. 1993 年 Schreiber 研究小组^[88]首次报道了 Discodermolide 的立体异构体的合成, 随后在 1996 年报道了 Discodermolide 的全合成方法^[89], 其中的关键步骤包含 Negishi 反应. 如今, 经过许多研究小组的努力, 科学家已经开始将

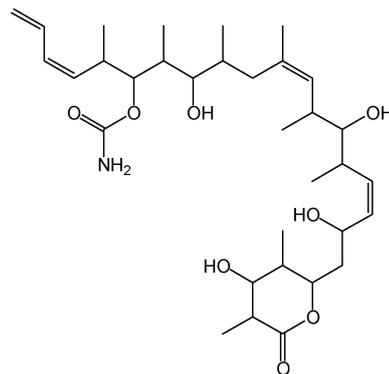


图 14 Discodermolide 的结构式^[89]

Discodermolide 进行临床测试. 科学家也使用该方法制造出了新的抗体和许多其他有用的药物, 包括抗炎镇痛药物萘普生(Naproxen)、抗高血压药物缬沙坦(Valsartan)等等.

5 结语

3 位前辈虽然都已迈入垂暮之年, 但是钯催化的碳-碳交叉偶联反应这个领域却依然充满生机和活力, 很多科学家们对此做出了一定的贡献, 使这类反应应用到更多的行业中去, 特别是随着纳米技术的发展, 借助新的催化体系, 有机催化的研究正在快速发展. 相信在全世界科学家的共同努力下, 钯催化的碳-碳交叉偶联反应这个领域将会越来越完善, 也将获得更广泛的应用.

参考文献

- 1 The Nobel Prize in Chemistry 2010. Information for the Public[EB/OL]. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/info.html
- 2 Bäckvall J E. Palladium-Catalyzed Cross Couplings in Organic Synthesis: Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2010[EB/OL]. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/Sciback_2010.pdf
- 3 Heck R F. Acylation, methylation, and carboxyalkylation of olefins by Group VIII metal derivatives. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 5518–5526
- 4 Heck R F. The arylation of allylic alcohols with organopalladium compounds. A new synthesis of 3-aryl aldehydes and ketones. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 5526–5531
- 5 Heck R F. Allylation of aromatic compounds with organopalladium salts. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 5531–5534
- 6 Heck R F. The palladium-catalyzed arylation of enol esters, ethers, and halides. A new synthesis of 2-aryl aldehydes and ketones. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 5535–5538
- 7 Heck R F. Aromatic haloethylation with palladium and copper halides. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 5538–5542
- 8 Fitton P, McKeon J E. Reactions of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) with olefins bearing electron-withdrawing substituents. *Chem Comm*, 1968, 4–6
- 9 Fitton P, Johnson M P, McKeon J E. Oxidative additions to palladium(0). *Chem Comm*, 1968, 6–7
- 10 Litke A F, Fu G C. Heck reactions in the presence of P(*t*-Bu)₃: Expanded scope and milder reaction conditions for the coupling of aryl chlorides. *J Org Chem*, 1999, 64: 10–11

- 11 Herrmann W A, Brossmer C, Ofele K, et al. Palladacycles as structurally defined catalysts for the Heck olefination of chloro- and bromoarenes. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34: 1844–1848
- 12 Xu L J, Chen W P, Xiao J L. Heck reaction in ionic liquids and the in Situ identification of *N*-heterocyclic carbene complexes of palladium. *Organometallics*, 2000, 19: 1123–1127
- 13 Reetz M T, Westermann E. Phosphane-free palladium-catalyzed coupling reactions: The decisive role of Pd nanoparticles. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 165–168
- 14 Negishi E-I, Baba S. Novel stereoselective alkenyl-aryl coupling via nickel-catalysed reaction of alkenylanes with aryl halides. *J Chem Soc Chem Comm*, 1976, 596–597
- 15 Baba S, Negishi E-I. A novel stereospecific alkenyl-alkenyl cross-coupling by a palladium- or nickel-catalyzed reaction of alkenylalanes with alkenyl halides. *J Am Chem Soc*, 1976, 98: 6729–6731
- 16 Negishi E-I, King A O, Okukado N. Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickel- or palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides. *J Org Chem*, 1977, 42: 1821–1823
- 17 King A O, Okukado N, Negishi E-I. Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides. *J Chem Soc Chem Comm*, 1977, 683–684
- 18 Miyaura N, Yamada K, Suzuki A. A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20: 3437–3440
- 19 Miyaura N, Suzuki A. Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst. *J Chem Soc Chem Comm*, 1979, 866–867
- 20 Sheldon R A. Green solvents for sustainable organic synthesis: State of the art. *Green Chem*, 2005, 7: 267–268
- 21 Andrade C K Z, Alves L M. Environmentally benign solvents in organic synthesis: Current topics. *Curr Org Chem*, 2005, 9: 195–218
- 22 Carroll M A, Holmes A B. Palladium-catalysed carbon-carbon bond formation in supercritical carbon dioxide. *Chem Comm*, 1998, 1395–1396
- 23 Shezad N, Oakes R S, Rayner C M. Use of fluorinated palladium sources for efficient Pd-catalysed coupling reactions in supercritical carbon dioxide. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 2221–2224
- 24 Early T R, Gordon R S, Holmes A B, et al. Palladium-catalysed cross-coupling reactions in supercritical carbon dioxide. *Chem Comm*, 2001, 1966–1967
- 25 Bhanage B M, Fujita S, Arai M. Heck reactions with various types of palladium complex catalysts: Application of multiphase catalysis and supercritical carbon dioxide. *J Organomet Chem*, 2003, 687, 211–218
- 26 Yeung L K, Johnston K P, Crooks R M. Catalysis in supercritical CO₂ using dendrimer-encapsulated palladium nanoparticles. *Chem Comm*, 2001, 2290–2291
- 27 Early T R, Gordon R S, Carroll M A, et al. Palladium-catalysed cross-coupling reactions in supercritical carbon dioxide. *Chem Comm*, 2001, 1966–1967
- 28 楼芝英, 严新焕. 超临界流体中的催化反应. *化学通报*, 2001, 64: 569–572
- 29 Bäckvall J E, Adams R. Organometallic chemistry in ionic liquids. *J Organomet Chem*, 2005, 690: 3489
- 30 Mo J, Xu L J, Xiao J L. Ionic liquid-promoted, highly regioselective Heck arylation of electron-rich olefins by aryl halides. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 751–760
- 31 Sirieix J, Oberger M, Betzemeier B, et al. Palladium catalyzed cross-couplings of organozincs in ionic liquids. *Synlett*, 2000, 11: 1613–1615
- 32 Mathews C J, Smith P J, Welton T. Palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids. *Chem Comm*, 2000, 1249–1250
- 33 Li C J, Chen L. Organic chemistry in water. *Chem Soc Rev*, 2006, 35: 68–82
- 34 Larhed M, Lindeberg G, Hallberg A. Rapid microwave-assisted Suzuki coupling on solid-phase. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37: 8219–8222
- 35 Larhed M, Hallberg A. Microwave-promoted palladium-catalyzed coupling reactions. *J Org Chem*, 1996, 61: 9582–9584
- 36 Basu B, Das P, Bhuiyan M M H, et al. Microwave-assisted Suzuki coupling on a KF-alumina surface: Synthesis of polyaryls. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 3817–3820
- 37 Villemin D, Caillot F. Microwave mediated palladium-catalysed reactions on potassium fluoride/alumina without use of solvent. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42: 639–642
- 38 Leadbeater N E, Marco M. Ligand-free palladium catalysis of the Suzuki reaction in water using microwave heating. *Org Lett*, 2002, 4: 2973–2976
- 39 Xie X G, Lu J P, Pan X F, et al. Pd/C-catalyzed Heck reaction in ionic liquid accelerated by microwave heating. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45: 809–811
- 40 Öhberg L, Westman J. One-pot three step solution phase syntheses of thiohydantoins using microwave heating. *Synlett*, 2001, 12: 1893–1896
- 41 Lai W Y, He Q Y, Zhu R, et al. Kingked star-shaped fluorene/triazatruxene co-oligomer Hybrids with enhanced functional properties for high-performance, solution-processed, blue organic light-emitting diodes. *Adv Funct Mater*, 2008, 265–276

- 42 Lai W Y, Zhu R, Fan Q L, et al. Monodisperse six-armed triazatruxenes: Microwave-enhanced synthesis and highly efficient pure-deep- blue electroluminescence. *Macromolecules*, 2006, 39: 3707–3709
- 43 Lai W Y, Chen Q Q, He Q Y, et al. Microwave-enhanced multiple Suzuki couplings toward highly luminescent starburst monodisperse macromolecules. *Chem Comm*, 2006, 1959–1961
- 44 Lai W Y, Xia R D, He Q Y, et al. Enhanced solid-state luminescence and low-threshold lasing from starburst macromolecular materials. *Adv Mater*, 2009, 21: 355–360
- 45 Lai W Y, Xia R D, Bradley D D C, et al. 2,3,7,8,12,13-Hexaaryltruxenes: An *ortho*-substituted multiarm design and microwave-accelerated synthesis toward starburst macromolecular materials with well-defined π delocalization. *Chem Eur J*, 2010, 16: 8471–8479
- 46 Lai W Y, Liu D, Huang W. Towards highly substituted starburst macromolecular semiconductors: Microwave synthesis, spectroscopy and electrochemical properties. *Macromolecular Chem Phys*, 2011, 212: 445–454
- 47 Deshmukh R R, Rajagopal R, Srinivasan K V. Ultrasound promoted C–C bond formation: Heck reaction at ambient conditions in room temperature ionic liquids. *Chem Comm*, 2001, 1544–1545
- 48 Rajagopal R, Jarikote D V, Srinivasan K V. Ultrasound promoted Suzuki cross-coupling reactions in ionic liquid at ambient conditions. *Chem Comm*, 2002, 616–617
- 49 Cravotto G, Beggiano M, Penoni A, et al. High-intensity ultrasound and microwave, alone or combined, promote Pd/C-catalyzed aryl–aryl couplings. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 2267–2271
- 50 Vankelecom I F J. Polymeric membranes in catalytic reactors. *Chem Rev*, 2002, 102: 3779–3810
- 51 Dijkstra H P, van Klink G P M, van Koten G. The use of ultra- and nanofiltration techniques in homogeneous catalyst recycling. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 798–810
- 52 Jähnisch K, Hessel V, Baerns M, et al. Chemistry in microstructured reactors. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 406–446
- 53 Watts P, Haswell S J. The application of micro reactors for organic synthesis. *Chem Soc Rev*, 2005, 34: 235–246
- 54 Nielsen S F, Peters D, Axelsson O. The Suzuki reaction under solvent-free conditions. *Synth Commun*, 2000, 30: 3501–3509
- 55 Cassol C C, Umpierre A P, Machado G, et al. The role of Pd nanoparticles in ionic liquid in the Heck reaction. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 3298–3299
- 56 Klingelhofer S, Heitz W, Forster S, et al. Preparation of palladium colloids in block copolymer micelles and their use for the catalysis of the Heck reaction. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 10116–10120
- 57 Sheldon R, Arends I, Hanefeld U. *Green Chemistry and Catalysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007
- 58 Heeger A J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers. The fourth generation of polymeric materials. *Rev Mod Phys*, 2001, 73: 681–700
- 59 黄春辉, 李富友, 黄维. 有机电致发光材料与器件导论. 上海: 复旦大学出版社, 2005. 4
- 60 Fukuda M, Sawada K, Yoshino K. Fusible conducting poly(9-alkylfluorene) and poly(9,9-dialkylfluorene) and their characteristics. *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: 1433–1435
- 61 Miyaura N, Suzuki A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chem Rev*, 1995, 95: 2457–2483
- 62 Wu Y G, Li J, Fu Y Q, et al. Synthesis of extremely stable blue light emitting poly(spirobifluorene)s with Suzuki polycondensation. *Organ Lett*, 2004, 6: 3485–3487
- 63 Yu W L, Pei J, Huang W, et al. Spiro-functionalized polyfluorene derivatives as blue light-emitting materials. *Adv Mater*, 2000, 12: 828–831
- 64 Jacob J, Sax S, Müllen K, et al. Ladder-type pentaphenylenes and their polymers: Efficient blue-light emitters and electron-accepting materials via a common intermediate. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6987–6995
- 65 Ling Q D, Kang E T, Huang W, et al. Synthesis and nearly monochromatic photoluminescence properties of conjugated copolymers containing fluorene and rare earth complexes. *Macromolecules*, 2003, 36: 6995–7003
- 66 Yu W L, Pei J, Cao Y, et al. New efficient blue light emitting polymer for light emitting diodes. *Chem Comm*, 1999, 1837–1838
- 67 Zeng G, Yu W L, Chua S J, et al. Spectral and thermal spectral stability study for fluorine-based conjugated polymers. *Macromolecules*, 2002, 35, 6907–6914
- 68 Liu B, Yu W L, Lai Y H, et al. Synthesis of a novel cationic water-soluble efficient blue photoluminescent conjugated polymer. *Chem Comm*, 2000, 551–552
- 69 Xin Y, Wen G A, Huang W, et al. Hyperbranched oxadiazole-containing polyfluorenes: Toward stable blue light PLEDs. *Macromolecules*, 2005, 38: 6755–6758
- 70 Liu S J, Zhao Q, Chen R F, et al. π -Conjugated chelating polymers with charged Iridium complexes in the backbones: Synthesis, characterization, energy transfer, and electrochemical properties. *Chem Eur J*, 2006, 12: 4351–4361
- 71 Xia R D, Lai W Y, Levermore P A, et al. Low-threshold distributed-feedback lasers based on pyrene-cored starburst molecules with 1,3,6,8-attached oligo(9,9-dialkylfluorene) arms. *Adv Funct Mater*, 2009, 19: 2844–2850
- 72 Lai W Y, He Q Y, Ma Z, et al. Synthesis and characterization of 2,3,7,8,12,13-hexabromotruxene and its hexaaryl derivatives. *Chem Lett*, 2009, 38: 286–287

- 73 Liu F, Lai W Y, Tang C, et al. Synthesis and characterization of pyrene-centered starburst oligofluorenes. *Macromol Rapid Commun*, 2008, 29: 659–664
- 74 Chen R F, Fan Q L, Zheng C, et al. A general strategy for the facile synthesis of 2,7-dibromo-9-heterofluorenes. *Org Lett*, 2006, 8: 203–205
- 75 Chen R F, Zhu R, Fan Q L, et al. Synthesis, structure, and optoelectronic properties of phosphafluorene copolymers. *Org Lett*, 2008: 2913–2916
- 76 McCullough R D. The chemistry of conducting polythiophenes. *Adv Mater*, 1998, 10: 93–116
- 77 Shirota Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1–25
- 78 Pei J, Yu W L, Huang W, et al. A novel series of efficient thiophene-based light-emitting conjugated polymers and application in polymer light-emitting diodes. *Macromolecules*, 2000, 33: 2462–2471
- 79 Xie L H, Fu T, Hou X Y, et al. An efficient synthesis of novel spiro[[8H]indeno[2,1-b]-thiophene-8,9'-fluorene] building block for blue light-emitting materials. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 6421–6424
- 80 Pei J, Yu W L, Huang W, et al. The synthesis and characterization of an efficient green electroluminescent conjugated polymer: Poly[2,7-bis(4-hexylthienyl)-9,9-dihexylfluorene]. *Chem Comm*, 2000, 1631–1632
- 81 Liu B, Yu W L, Lai Y H, et al. Blue-light-emitting fluorene-based polymers with tunable electronic properties. *Chem Mater*, 2001, 13: 1984–1991
- 82 Liu B, Yu W L, Huang W, et al. Synthesis, characterization, and structure-property relationship of novel fluorene-thiophene-based conjugated copolymers. *Macromolecules*, 2000, 33: 8945–8952
- 83 Yu G, Gao J, Hummelen J C, et al. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 1995, 270: 1789–1791
- 84 Li G, Shrotriya V, Huang J S, et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat Mater*, 2005, 4: 864–868
- 85 Wang E G, Wang L, Lan L F, et al. High-performance polymer heterojunction solar cells of a polysilafluorene derivative. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 033307
- 86 Huo L J, Hou J H, Zhang S Q, et al. A polybenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene derivative with deep HOMO level and its application in high-performance polymer solar cells. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1500–1503
- 87 Liang Y Y, Xu Z, Xia J B, et al. For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Adv Mater*, 2010, 22: E135–E138
- 88 Nerenberg J B, Hung D T, Somers P K, et al. Total synthesis of the immunosuppressive agent (–)-discodermolide. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 12621–12622
- 89 Hung D T, Nerenberg J B, Schreiber S L. Syntheses of discodermolides useful for investigating microtubule binding and stabilization. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 11054–11080

Palladium-catalyzed cross-couplings in organic synthesis: An introduction to the 2010 Nobel Prize in Chemistry

CHEN Yao, LAI WenYong, XIE LinHai & HUANG Wei

Nanjing University of Posts and Telecommunications, Nanjing 210046, China

The 2010 Nobel Prize in Chemistry was awarded by the Royal Swedish Academy of Sciences to Professor Richard F. Heck, Professor Ei-ichi Negishi and Professor Akira Suzuki for “palladium-catalyzed cross-couplings in organic synthesis”. The discoveries made by these three organic chemists have had a great impact on academic research and industrial applications. Their reactions have proved extremely powerful and are widely used for the synthesis of organic electronic materials, new drugs, pharmaceuticals and biologically active compounds. In this report, we present a brief introduction to the 2010 Nobel Prize in Chemistry and the related Heck, Negishi, and Suzuki-Miyaura reactions. We also discuss the recent advances and applications involving these reactions, especially in the field of organic electronics.

Heck reaction, Negishi reaction, Suzuki-Miyaura reaction, palladium, cross-coupling

doi: 10.1360/972010-2159