

有机膦配体对钯分子偶联催化剂活性的影响

巨少英, 高安丽, 李 雪, 余 娟*, 陈 力

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用 3 种不同的有机膦配体, 设计和合成出 3 个有机膦钯(II)配合物, 测试和表征了它们的化学结构, 分别为 $\text{trans-}\{\text{Pd}[(\text{t-Bu})_2\text{PPh}]_2\text{Cl}_2\}$ 、 $\text{trans-}\{\text{Pd}(\text{Amphos})_2\text{Cl}_2\}$ 、 $\text{cis-}\{\text{Pd}(\text{Xantphos})\text{Cl}_2\}$ ($(\text{t-Bu})_2\text{PPh}$ =二叔丁基苯基膦、 Amphos =二叔丁基-(4-二甲基氨基苯基)膦、 Xantphos =4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽)。在 2 个 Suzuki 和 1 个 Sonogashira 偶联反应模型上, 测定了它们的催化活性, 考察了膦配体对钯分子偶联催化剂活性的影响, 发现膦配体对催化活性有重要影响, 且对应不同的反应模型其影响程度不同, 影响机制与膦配体的配位能力和分子的空间体积有关。

关键词: 膦配体; Pd(II)配合物; 偶联反应; 催化活性

中图分类号: O614.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)01-0016-06

Influence of organo-phosphine ligands on the catalytic activity of Pd(II) complexes in the coupling reactions

JU Shao-ying, GAO An-li, LI Xue, YU Juan*, CHEN Li

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Three Pd(II) complexes with various organophosphine ligands, $\text{trans-}\{\text{Pd}[(\text{t-Bu})_2\text{PPh}]_2\text{Cl}_2\}$ [$(\text{t-Bu})_2\text{PPh}$ =di-tert-butyl-phenyl phosphine], $\text{trans-}\{\text{Pd}(\text{Amphos})_2\text{Cl}_2\}$ [Amphos =di-tert-butyl-(4-dimethylamino phenyl)phosphine] and $\text{cis-}\{\text{Pd}(\text{Xantphos})\text{Cl}_2\}$ [Xantphos =4,5-Bis(diphenyl-phosphino)-9,9-dimethylxanthene] were prepared and characterized. Their catalytic activities were tested in two Suzuki and one Sonogashira coupling reaction models. It is found that the organophosphine ligand has an important influence on the catalytic activity of Pd(II) complexes in the coupling reactions, and that its catalytic activity depends on reaction models. The reaction mechanism is suggested to be associated with the coordination potency of the phosphine ligand with Pd(II) and its steric volume.

Key words: phosphine ligand; Pd(II) complex; coupling reaction; catalytic activity

有机膦钯配合物在 C-X(X=C, O, N)偶联反应中具有优越的催化性能, 广泛应用于有机光电功能材料、有机药物和天然产物的合成和生产中^[1-4]。有机膦钯配合物主要由中心钯原子和有机膦配体组成, 最有代表性的是四(三苯基膦)合钯 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ^[5]。 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 为 Pd(0)的化合物, 在空气中不稳定, 给

生产和应用带来不便^[6]。为了改善配合物的稳定性, 科技和工业界采用 Pd(II)替代 Pd(0)为中心原子, 同时引入氯离子作解离配体, 以平衡电荷, 得到可溶于有机溶剂的中性配合物, 例如二氯二(三苯基膦)合钯 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ ^[7-9], 因为大多数偶联反应需要在有机介质中进行。三苯基膦为最常见的有机膦配

收稿日期: 2020-09-18

基金项目: 云南省科研院所技术开发研究专项(2018DC005); 云南省技术创新人才培养对象项目(202105AD160048); 云南省转制科研院所技术开发研究专项(202104AR040016); 云南省科技计划项目(202102AB080007)

第一作者: 巨少英, 女, 硕士研究生。研究方向: 贵金属化学。E-mail: 1784869968@qq.com

*通信作者: 余 娟, 女, 硕士, 高级工程师。研究方向: 贵金属化学。E-mail: juanyu1210@126.com

体, 以其为配体的 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ 虽然对很多偶联反应有良好的催化性能, 但在有些重要的偶联反应中, 催化活性和选择性仍不尽人意。为此, 人们又选用不同的有机膦配体调控钯配合物的催化性能^[10-11]。目前, 有机膦配体是如何影响有机膦钯配合物催化性能的研究和报道并不多。本文选择 3 种不同的有机膦配体, 双(二叔丁基苯基膦)-*t*-Bu) $_2\text{PPh}$ ^[12]、双(二叔丁基-4-二甲氨基苯基膦)-Amphos^[13]、4,5-双二苯基膦-9,9-二甲基氧杂蒽-Xantphos^[14], 合成二氯有机膦钯配合物, 表征它们的化学结构、在 3 种偶联反应模型上测试催化活性, 以此探讨有机膦配体对钯配合物催化性能的影响, 为开展新型有机膦钯偶联催化剂提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

PdCl_2 和 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 由贵研铂业股份有限公司提供, 纯度(质量分数, 下同) $\geq 98.0\%$; 有机膦配体(*t*-Bu) $_2\text{PPh}$ 、Amphos、Xantphos 购自阿法埃莎(天津)化学科技有限公司, 纯度均大于 98%; THF(AR, 500 mL)购自百灵威科技有限公司; 其它试剂和溶剂均为分析纯。

1.2 目标配合物的合成

将 1.77 g(10 mmol) PdCl_2 加入 100 mL THF, 在 65°C 下加热回流, 至 PdCl_2 完全溶解, 冷却至室温, 充换氮气 3 次, 并在氮气保护下, 分别滴加单齿膦配体(*t*-Bu) $_2\text{PPh}$ (4.45 g, 20 mmol), Amphos(5.31 g, 20 mmol) 和双齿膦配体 Xantphos (5.79 g, 10 mmol), 配体 0.5 h 滴加完毕, 分别析出有色沉淀, 减压蒸馏, THF 洗涤, 在 50°C 下真空干燥 2 h, 得到对应的目标配合物。

1.3 产物的表征

采用 Vario ELIII 型元素分析仪测定 C、H、N 含量; 钯含量采用常规还原-重量法测定; $^1\text{H-NMR}$ 谱图由 Avance III 500MHz 核磁共振仪测定; 采用德国布鲁克 AXS 公司的 Apex Duo 型 X 射线单晶衍射仪(XRD)测量单晶数据。

1.4 催化活性测定

选择 2 个典型的 Suzuki 偶联反应和 1 个 Sono-gashira 偶联反应进行了有机膦钯配合物的催化活性实验。通过预试验优化反应条件, 并在相同的反应条件下测定合成的 3 个有机膦钯配合物和对照催化剂 $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ 的催化转化率。

2 结果与讨论

2.1 产物的合成和化学组成

以 PdCl_2 为起始原料, 选择 THF 为反应介质、在氮气保护下, 通过配合加成反应(见图 1)合成了 3 种有机膦钯配合物。经元素分析和 $^1\text{H-NMR}$ 分析确定产物化学成分。

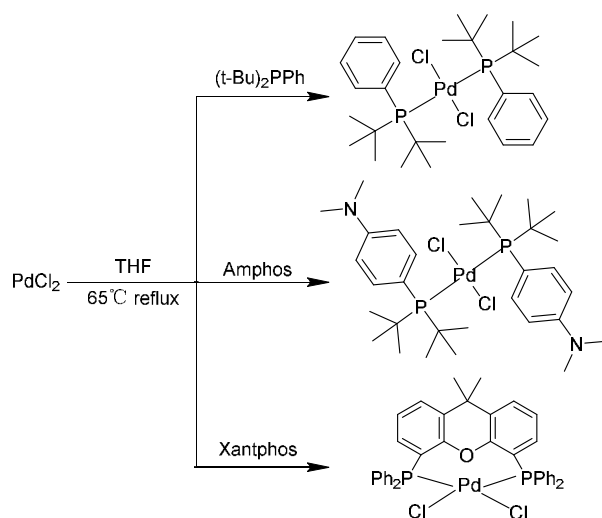


图 1 目标配合物的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of the complexes

1) 目标配合物 $\text{trans-}\{\text{Pd}[(\text{t-Bu})_2\text{PPh}]_2\text{Cl}_2\}$ 。黄色晶状粉末, 产量 5.9 g, 产率 95%。元素分析按 $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}$ 的计算值: C 54.0%, H 7.4%, Pd 17.1%; 实测值 C 54.6%, H 7.6%, Pd 17.0%。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta(10^{-6})$: 7.89 (s, 2H), 7.32 (d, $J=7.3$ Hz, 3H), 1.62 (t, $J=6.9$ Hz, 18H)。

2) 目标配合物 $\text{trans-}[\text{Pd}(\text{Amphos})_2\text{Cl}_2]$ 。黄色晶状粉末, 产量 6.7 g, 产率 96%。元素分析按 $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pd}$ 的计算值: C 54.2%, H 7.9%, N 3.9%, Pd 15.0%; 实测值: C 54.6%, H 7.8%, N 4.1%, Pd 15.0%。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta(10^{-6})$: 7.72 (dt, $J=8.6, 4.2$ Hz, 2H), 6.63 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 2.97 (s, 6H), 2.00, 1.59 (m, 18H)。

3) 目标配合物 $\text{cis-}[\text{Pd}(\text{Xantphos})\text{Cl}_2]$ 。红色晶状粉末, 产量 7.2 g, 产率 96%。元素分析按 $\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Pd}$ 的计算值: C 61.9%, H 4.2%, Pd 14.1%; 实测值: C 62.0%, H 4.3%, Pd 14.0%。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) $\delta(10^{-6})$: 7.39 (d, $J=1.3$ Hz, 2H), 7.22 (ddd, $J=16.2, 10.3, 5.0$ Hz, 20H), 6.96

(t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 6.55 (dd, $J = 7.5, 1.7$ Hz, 2H), 1.73~1.65 (s, 6H)。

2.2 产物化学结构确定

目标配合物的晶体是通过 MeCN 与 CH_2Cl_2 混合溶剂挥发法培养得到(因 $\text{Pd}(\text{Amphos})_2\text{Cl}_2(\text{II})$ 未培养出单晶, 未进行后续表征), 在 APEX DUO 双光源单晶衍射仪上测定单晶衍射数据, 数据解析采用

直接法(SHELXTL)完成^[15], 结合 LP 因子和经验吸收校正, 所有非氢原子坐标和各向异性温度因子采用全矩阵最小二乘法进行修正^[16-18], 氢原子采用理论加氢的方法确定。相关晶体学数据如表 1 所列, 根据单晶 XRD 结果得到 $\text{trans}\{-\text{Pd}[(\text{t-Bu})_2\text{PPh}]_2\text{Cl}_2\}$ 和 $\text{trans}\{-\text{Pd}(\text{Amphos})_2\text{Cl}_2\}$ 的化学结构, 如图 2 所示。

表 1 目标配合物的晶体数据

Tab.1 Crystal structural data for the complexes

项目	$\text{Pd}[(\text{t-Bu})_2\text{PPh}]_2\text{Cl}_2$	$\text{Pd}(\text{Xantphos})\text{Cl}_2$
分子式	$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pd}$	$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{OP}_2\text{Pd} \cdot 2(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$
分子量	621.89	975.75
温度	100(2) K	
波长/nm	0.07107	0.15417
晶系	Orthorhombic	单斜晶系
点群	P_{bca}	$P_{121/n1}$
晶胞参数/nm	1.0798(9), 1.6307(14), 1.6502(14)	1.1365(3), 1.8118(4), 2.0383(5)
晶胞体积	$2.9059(4) \text{ nm}^3$	$4.12243(17) \text{ nm}^3$
理论密度	1.421 g/cm^3	1.572 g/cm^3
F(000)晶胞电子个数	1296	1976
晶体尺寸	$0.720 \times 0.650 \times 0.400 \text{ mm}^3$	$0.380 \times 0.120 \times 0.110 \text{ mm}^3$
2θ 范围	$2.46^\circ \sim 31.10^\circ$	$3.29^\circ \sim 72.45^\circ$
衍射点数目(收集/独立)	30594/4473 ($R_{\text{int}} = 0.0202$)	29944/8111 ($R_{\text{int}} = 0.0373$)
θ 完整性	$25.242^\circ/100.0\%$	
吸收修正	相应的半经验计算	
求精方法	F^2 全矩阵最小二乘法	
参加精修衍射点数目/ 几何限制数/参数数目	4473/0/158	8111/0/490
可观测衍射点[$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0198, wR_2 = 0.0459$	$R_1 = 0.0581, wR_2 = 0.1765$
R 指数 (所有数据)	$R_1 = 0.0229, wR_2 = 0.0475$	$R_1 = 0.0602, wR_2 = 0.1789$
Largest diff. peak and hole	0.410 and $-3.92 \times 10^{-4} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$	2.478 and $-2.194 \times 10^{-3} \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$

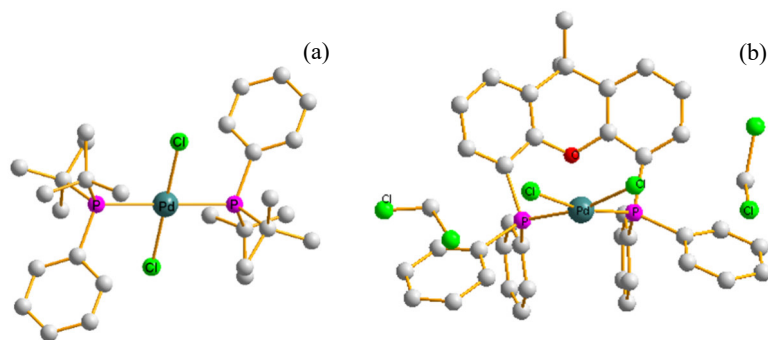


图 2 配合物 $\text{Pd}[(\text{t-Bu})_2\text{PPh}]_2\text{Cl}_2$ (a) 和 $\text{Pd}(\text{Xantphos})\text{Cl}_2$ (b) 的单晶结构图

Fig.2 Single crystal structure of complex $\text{Pd}[(\text{t-Bu})_2\text{PPh}]_2\text{Cl}_2$ (a) and $\text{Pd}(\text{Xantphos})\text{Cl}_2$ (b)

2.3 催化活性分析

2.3.1 Suzuki 偶联反应模型 I

取 2-溴噻吩(163 mg, 1 mmol), 对羟基苯硼酸(137 mg, 1 mmol), K_2CO_3 (276 mg, 2 mmol), Pd 催化剂(0.05mmol 相对于对羟基苯硼酸), 加入到 250 mL 双颈烧瓶中, 在氮气保护下, 加入 THF:H₂O=1.5:1 的混合溶剂 100 mL, 在 75°C 下搅拌, 反应 12 h 后, 用已建立的 HPLC 法测定产物 4-(2-噻吩基)苯酚浓度并计算转化率。对应的偶联反应式如式(I)所示。

2.3.2 Suzuki 偶联反应模型 II

称取 4,7-二溴苯并噻二唑(293 mg, 1 mmol), 对羟基苯硼酸片呐醇酯(220 mg, 1 mmol), K_2CO_3 (276 mg, 2 mmol), Pd 催化剂(0.05mmol 相对于 4,7-二溴苯并噻二唑), 加入到 250 mL 双颈烧瓶中, 氮气环

境下, 加入 THF : H₂O = 1:1(100 mL), 在 75°C 下搅拌, 反应 12 h 后, 用已建立的 HPLC 法测定产物 4-(7-溴苯并[1,2,5]噻二唑-4-基)苯酚浓度并计算转化率。对应的偶联反应式如式(II)所示。

2.3.3 Sonogashira 偶联反应模型 III

称取 4,7-二溴苯并噻二唑(293 mg, 1 mmol), 甲基丁炔醇(252 mg, 3 mmol), Pd 催化剂(0.05 mmol 相对于 4,7-二溴苯并噻二唑), 加入到 250 mL 双颈烧瓶中, 氮气环境下, 加入 THF:Et₃N = 1:1(100 mL), 在 25°C 下搅拌, 反应 12 h 后, 用已建立的 HPLC 法测定产物溴苯并噻二唑-甲基丁醇浓度并计算转化率。对应的偶联反应式如式(III)所示。

3 个目标配合物和 $[Pd(PPh_3)_4]$ 对 3 种偶联反应的催化转化率列于表 2。

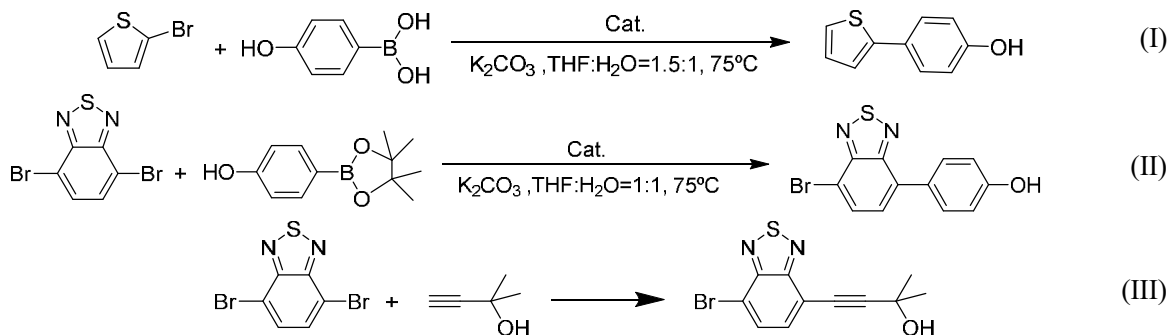


表 2 有机膦 Pd(II)配合物在偶联反应模型上的催化活性

Tab.2 Catalytic activity of the palladium(II) complexes in Suzuki coupling reaction

催化剂	模型 I	模型 II	模型 III
$Pd(PPh_3)_4$	60%	60%	40%
$trans-\{Pd[(t-Bu)_2PPh]_2Cl_2\}$	72%	45%	35%
$trans-[Pd(Amphos)_2Cl_2]$	47%	56%	10%
$cis-[Pd(Xantphos)Cl_2]$	58%	76%	20%

由表 2 数据可见：对于偶联反应模型 I 和 III, 催化活性的顺序是 $trans-\{Pd[(t-Bu)_2PPh]_2Cl_2\} > cis-[Pd(Xantphos)Cl_2] > trans-[Pd(Amphos)_2Cl_2]$, $trans-\{Pd[(t-Bu)_2PPh]_2Cl_2\}$ 的活性最高。而对偶联反应模型 II, 催化活性的顺序为 $cis-[Pd(Xantphos)Cl_2] > trans-[Pd(Amphos)_2Cl_2] > trans-\{Pd[(t-Bu)_2PPh]_2Cl_2\}$, $cis-[Pd(Xantphos)Cl_2]$ 的活性最高。这些结果表明, 膦配体对钯分子偶联催化剂的活性有着重要的影响, 且对不同反应模型影响不一样。有机膦钯在 3 个偶联反应模型的总体活性有这样的趋势：模型 I $\approx$ 模型 II $>>$ 模型 III, 表明有机膦钯分子偶联催化剂在

Suzuki 反应模型上比 Sonogashira 反应模型上表现出较高的催化活性。

$trans-\{Pd[(t-Bu)_2PPh]_2Cl_2\}$ 对偶联反应模型 I、III, 均显示相对高的活性。其配体 $(t-Bu)_2PPh$ 和 Amphos 均为单齿膦配体, 生成的钯配合物均为反式构型。但在 Amphos 配体上, 存在一个拉电子的 -NMe₂ 基团, 会引起配合原子 P 上的电荷密度减少、配位能力下降, 配合物的稳定性相应降低, 这可能是 $trans-\{Pd[(t-Bu)_2PPh]_2Cl_2\}$ 的催化活性远大于 $trans-[Pd(Amphos)_2Cl_2]$ 的主要原因。在催化剂 $cis-[Pd(Xantphos)Cl_2]$ 中, Xantphos 为双齿膦配体, 虽然 Xantphos 也存在拉电子的氧杂蒽, 会减低 P 原子的配位能力。但是, 双齿膦配体与 Pd 配位形成的螯环稳定效应, 会额外增加配合物的稳定性。

偶联反应模型 II 是 4,7-二溴苯并噻二唑与对羟基苯硼酸片呐醇酯的偶联反应, 相对于偶联反应模型 I 和 III, 反应底物的分子体积增大, 偶联反应的空间位阻增加, 因此, 就要求配合物中催化活性中心钯原子周围的基团尽量小, 以有利于底物靠近和配位。3 个有机膦钯配合物中, $cis-[Pd(Xantphos)Cl_2]$

因采用体积相对大的双齿膦配体,加之其螯环的稳定效应,因此对反应模型II的催化活性最好。

3 结论

1) 设计、合成了以 3 个不同有机膦为配体、氯离子为解离基团的 Pd(II)的配合物,经成分测定、¹H-NMR 分析和 XRD 表征确定其化学结构分别为 trans-{Pd[(t-Bu)₂PPh]₂Cl₂}、trans-[Pd(Amphos)₂Cl₂]、cis-[Pd(Xantphos)Cl₂]。

2) 在 3 个偶联反应模型上测试了合成产物的催化活性,探讨了以有机膦为配体对催化活性的影响。结果表明,膦配体对钯分子偶联催化剂的活性有重要影响,且对不同反应模型其影响不同。认为与有机膦与 Pd(II)配位形成的配合物稳定性有关,存在稳定性越高,催化活性越好的趋势。同时,当催化的底物分子体积较大时,选用体积较小的有机膦作配体,可以减小底物与催化剂之间的空间阻力,提高催化活性。

参考文献:

- [1] LUNDGREN R, PETERS B, ALSABEH P, et al. A P,N-ligand for palladium-catalyzed ammonia arylation: Coupling of deactivated aryl chlorides, chemoselective arylations, and room temperature reactions[J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(24): 4165-4168.
- [2] SURRY DAVID S, BUCHWALD STEPHEN L. Dialkylbiaryl phosphines in Pd-catalyzed amination: A user's guide[J]. *Chemical Science*, 2011, 2(1): 27-50.
- [3] MIYURA N, SUZUKI A. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds[J]. *Chemical Reviews*, 1995, 95(7): 2457-2483.
- [4] NICOLAOU K C, BULGER P G, SARLAH D, et al. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in total synthesis[J]. *Angewandte Chemie*, 2005, 44(29): 4442-4489.
- [5] CHENG X, MA S. [Pd(PPh₃)₄]-catalyzed diastereoselective synthesis of trans-1,2-diazetidines from 2,3-allenyl hydrazines and aryl halides[J]. *Angewandte Chemie*, 2008, 47(24): 4581-4583.
- [6] PEACOCK D M, JIANG Q, HANLEY P S, et al. Reductive elimination from phosphine-ligated alkylpalladium(II) amido complexes to form sp³ carbon-nitrogen bonds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(14): 4893-4904.
- [7] 靳晓娟, 张阳阳, 左川, 等. 双(二甲氧基苯基膦)二氯化钯(II)的合成及化学结构表征[J]. *贵金属*, 2018, 39(3): 33-37.
- JIN X J, ZHANG Y Y, ZUO C, et al. Synthesis and chemical structure characterization of bis-(dimethoxyphenyl-phosphine) palladium(II) dichloride[J]. *Precious Metals*, 2018, 39(3): 33-37.
- [8] 巨少英, 张阳阳, 李雪, 等. 冠状四核钯(II)配合物的合成和晶体结构[J]. *贵金属*, 2021, 42(1): 41-46.
- JU S Y, ZHANG Y Y, LI X, et al. Synthesis and crystal structure of crown-shaped nuclear palladium(II) complex [J]. *Precious Metals*, 2021, 42(1): 41-46.
- [9] 巨少英, 李雪, 高安丽, 等. 双(二叔丁基苯基膦)二氯化 Pt(II)配合物的合成及结构测试[J]. *贵金属*, 2021, 42(2): 62-66.
- JU S Y, LI X, GAO A L, et al. Synthesis and structure test of bis(di-tert-butylphenylphosphine)platinum(II) dihalide complexes[J]. *Precious Metals*, 2021, 42(2): 62-66.
- [10] QIU Z, HE Y, XIAO H. Study on the deactivation kinetics of Pd(PPh₃)₂Cl₂ in the monocarbonylation of benzyl chloride[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2004, 13(3): 177-183.
- [11] WASSERSCHIED P, KEIM W. Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(21): 3772-3789.
- [12] 李宪平, 黄海平, 李一志, 等. 双吡啶双齿桥联环状四核钯(II)配合物的合成和结构研究[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(6): 1126-1128.
- LI X P, HUANG H P, LI Y Z, et al. Synthesis and crystal structure of a bipyrazolate doubly-bridged tetrapalladium(II) cyclic complex [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(6): 1126-1128.
- [13] 张忠兴, 黄辉, 于澍燕. 双吡啶桥联的大环状钯(II)配合物的合成与结构[J]. *无机化学学报*, 2004, 20(7): 849-852.
- ZHANG Z X, HUANG H, YU S Y. Synthesis and structure of a dipyrazol-bridged macrocyclic palladium(II) complex[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 20(7): 849-852.
- [14] 余娟, 左川, 叶青松, 等. 双膦氯化钯的制备、结构表征及催化活性评价[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(5): 728-733.
- YU J, ZUO C, YE Q S, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of bis(nitrile) dichloropalladium(II)[J]. *Journal of Yunnan University (Natural*

Sciences Edition), 2014, 36(5): 728-733.

- [15] SANTANILLA A B, REGALADO E L, PEREIRA T, et al. Nanomole-scale high-throughput chemistry for the synthesis of complex molecules[J]. *Science*, 2015, 347 (6217): 49-53.
- [16] MANE P A, DEY S, PATHAK A K, et al. Xantphos-capped Pd(II) and Pt(II) macrocycles of aryldithiolates: Structural variation and catalysis in C-C coupling reaction[J]. *Inorganic chemistry*, 2019, 58(5): 2965-2978.

【上接第 9 页】

- [23] HOU T, LUO Q, LI Q, et al. Modulating oxygen coverage of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXenes to boost catalytic activity for HCOOH dehydrogenation[J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 4251.
- [24] ZENG Q, WANG X, XIE X, et al. $\text{TiO}_2/\text{TaS}_2$ with superior charge separation and adsorptive capacity to the photodegradation of gaseous acetaldehyde[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122395.
- [25] LI Y, WU X, LI J, et al. Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{Cs}_2\text{WO}_3$ heterostructure as smart window coating for UV isolating, Vis penetrating, NIR shielding and full spectrum photocatalytic decomposing VOCs[J]. *Applied Catalysis B - Environmental*, 2018, 229: 218-226.

- [26] RAO Z, SHI G, WANG Z, et al. Photocatalytic

【上接第 15 页】

- [16] ZHOU L, MAO J Y, REN Y, et al. Biological spiking synapse constructed from solution processed bimetal core-shell nanoparticle based composites[J]. *Small*, 2018: 1800288.
- [17] WAN T, PAN Y, DU H, et al. Threshold switching induced by controllable fragmentation in silver nanowire networks [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(3): 2716-2724.
- [18] ZHANG P, WEI Y, OU M, et al. Behind the role of bromide ions in the synthesis of ultrathin silver nanowires[J]. *Material Letters*, 2018, 213: 23-26.
- [19] KUO C L, HWANG K C. Nitrate ion promoted formation of Ag nanowires in polyol processes: A new nanowire growth mechanism[J]. *Langmuir*, 2012, 28(8): 3722-9.
- [20] ZENG X, ZHOU B, GAO Y, et al. Structural dependence of silver nanowires on polyvinyl pyrrolidone (PVP) chain length[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(49): 495601.
- [21] WANG L, WANG Z, ZHAO W, et al. Controllable

- [17] JAYASHREE R S, SPENDELOW J S, YEOM J, et al. Characterization and application of electrodeposited Pt, Pt/Pd, and Pd catalyst structures for direct formic acid micro fuel cells[J]. *Electrochimica acta*, 2005, 24(50): 4674-4682.

- [18] YANG T, YANG C, Le J, et al. Atomically isolated Pd sites within Pd-S nanocrystals enable trifunctional catalysis for direct, electrocatalytic and photocatalytic synthesis of H_2O_2 [J]. *Nano Research*, 2022, 15(3): 1861-1867.

degradation of gaseous VOCs over $\text{Tm}^{3+}\text{-TiO}_2$: Revealing the activity enhancement mechanism and different reaction paths[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125078.

- [27] GAO Z, WANG J, MUHAMMAD Y, et al. Enhanced moisture-resistance and excellent photocatalytic performance of synchronous N/Zn-decorated MIL-125(Ti) for vaporous acetaldehyde degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124389.
- [28] HAUCHECORNE B, TERRENS D, VERBRUGGEN S, et al. Elucidating the photocatalytic degradation pathway of acetaldehyde: An FTIR *In situ* study under atmospheric conditions[J]. *Applied Catalysis B - Environmental*, 2011, 106: 630-638.

multiple depression in a graphene oxide artificial synapse [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2017, 3(1): 1600244.

- [22] WANG L, WANG Z, LIN J, et al. Long-term homeostatic properties complementary to Hebbian rules in CuPc-based multifunctional memristor[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 35273.
- [23] DIAZ-ALVAREZ A, HIGUCHI R, SANZ-LEON P, et al. Emergent dynamics of neuromorphic nanowire networks [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 14920.
- [24] JIA Y, CHEN C, JIA D, et al. Silver nanowire transparent conductive films with high uniformity fabricated via a dynamic heating method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(15): 9865-71.
- [25] 殷乔楠. 氧化钛阻变器件开关特性对尺寸和环境湿度依赖性的研究[D]. 南京: 南京大学, 2016
- YIN Q N. Investigations on the size and humidity dependent resistive switching in TiO_2 based unipolar devices[D]. Nanjing: Nanjing University, 2016.