

doi: 10.12452/j.fxcxb.26062402

大尺寸金纳米颗粒作为催化-SERS增强双功能基底用于 Suzuki-Miyaura 反应的高效催化与原位 SERS 表征

王 丹^{1,2}, 杜奥旋^{1,2}, 谢 微^{1,2*}

(1. 南开大学 化学学院, 天津 300071; 2. 特种化学电源全国重点实验室, 天津 300071)

摘要: Suzuki-Miyaura 偶联反应是有机合成中构筑 C—C 键的核心策略, 广泛应用于药物分子及功能材料的合成。金纳米粒子因其独特的催化性能备受关注, 然而现有研究主要集中于小尺寸(< 10 nm)催化剂, 大尺寸金纳米颗粒在该偶联反应中的应用鲜有报道。该研究通过调控取代基结构, 成功制备了 70~80 nm 的大尺寸金纳米颗粒催化剂, 实现了 Suzuki-Miyaura 偶联反应的高效催化。借助大尺寸金纳米颗粒优异的局域表面等离子体共振效应, 结合表面增强拉曼散射(SERS)技术原位揭示了反应物分子在催化剂表面的吸附构型, 并实时监测了反应动力学过程。该工作拓展了大尺寸金纳米颗粒在有机催化中的应用范围, 也为利用原位光谱技术深入理解催化机制提供了新思路。

关键词: 金纳米颗粒; Suzuki-Miyaura 偶联反应; 原位 SERS 表征

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)08-0001-07

Large-sized Gold Nanoparticles as Catalytic-SERS Bifunctional Substrates for Efficient Catalysis and In Situ SERS Characterization of Suzuki-Miyaura Reactions

WANG Dan^{1,2}, DU Ao-xuan^{1,2}, XIE Wei^{1,2*}

(1. College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Chemical Power Sources, Tianjin 300071, China)

Abstract: The Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction is a cornerstone strategy for C—C bond construction in organic synthesis, finding broad applications in the synthesis of pharmaceutical molecules and functional materials. Gold nanoparticles have attracted considerable attention owing to their unique catalytic properties; however, existing studies have predominantly focused on small-sized catalysts (<10 nm), while the application of large-sized Au NPs in this coupling reaction remains largely unexplored. Herein, by regulating the substituent structure, we successfully prepared large-sized Au NPs (70–80 nm) as efficient catalysts for the Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction. Leveraging the superior localized surface plasmon resonance effect of the large-sized Au NPs, we combined surface-enhanced Raman scattering spectroscopy to in situ reveal the adsorption configurations of reactant molecules on the catalyst surface and to monitor the reaction kinetics in real time. This work not only expands the application scope of large-sized Au NPs in organic catalysis but also provides new insights into elucidating catalytic mechanisms through in situ spectroscopic techniques.

Key words: Au nanoparticles; Suzuki-Miyaura cross-coupling reaction; in situ SERS characterization

在有机合成领域, C—C 键的构建作为构筑复杂分子骨架的核心步骤, 一直备受关注。其中, Suzuki-Miyaura 偶联反应凭借反应条件温和、底物来源广泛、官能团兼容性强、产物易于分离纯化、空间位阻耐受性优异以及反应效率与选择性卓越等诸多优势, 于 2010 年荣获诺贝尔化学奖, 成为该领

收稿日期: 2026-06-24; 修回日期: 2026-07-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22574082); 高等学校学科创新引智计划(B25010); 物质绿色创造与制造海河实验室(25HHWCSS00013)

* 通讯作者: 谢 微, 博士, 教授, 研究方向: 表界面化学分析、中间物种的检测和活性位点的识别, E-mail: wei.xie@nankai.edu.cn

域最具代表性的反应之一^[1-3]。在偶联催化剂研究领域, Corma 等^[4]以 CeO_2 和 Y_2O_3 纳米晶体为载体, 成功制备了负载型 Au 催化剂, 实现了苯硼酸的高选择性自身偶联反应(选择性接近 100%)。机理研究表明, 载体表面稳定的阳离子 Au 物种(尤其是 Au^{3+})是催化 C—C 键形成的关键活性中心。随后, 阳离子金盐(如 AuCl 、 NaAuCl_4)及 Au^{III} 配合物被证实可高效催化苯硼酸的同聚反应, 进一步验证了 Au 物种在 C—C 键构建中的催化潜力。近期, Sakurai 等^[5]通过修饰羟基磷灰石载体表面, 优化了金纳米颗粒(Au NPs)的稳定性: 以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)稳定的金纳米团簇为模型, 发现磷元素的存在显著增强了 Au NPs 的稳定性, 而表面氟离子的引入则促进了 C—B 键的活化, 为 Au 基催化剂的设计提供了新思路。然而, 截至目前, 大尺寸金纳米颗粒(>10 nm)在 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的催化应用仍鲜有报道。

另一方面, 表面增强拉曼散射(SERS)技术凭借其独特的分子指纹识别能力与显著的信号增强效应, 在生物分析、痕量检测及表面/界面科学等领域展现出广阔前景^[6-12]。基于贵金属纳米基底材料的局域表面等离子共振效应(LSPR), SERS 作为一种分子振动光谱技术能够实现拉曼散射信号强度 $10^6 \sim 10^{14}$ 倍的显著提升^[13-14], 在表界面微观变化过程的原位实时检测方面展现出巨大潜力。由于 LSPR 效应的尺寸依赖性^[15], 大尺寸金纳米颗粒具有更为优异的 SERS 增强性能, 一直是广为使用的理想 SERS 增强基底。目前已有研究报道了小尺寸 Au NPs(<10 nm)负载型催化剂在偶联反应中的成功应用, 且部分反应机制(如卤素离子吸附导致的催化剂中毒)与传统 Pd 催化体系存在差异^[16-17], 但小尺寸 Au NPs 的 SERS 增强性能有限, 难以通过原位 SERS 技术实时监测反应动力学过程。基于此, 本研究通过调控取代基结构, 成功实现了尺寸约 70 nm 的金方块对 Suzuki-Miyaura 偶联反应的高效催化, 并结合 SERS 技术原位追踪反应物分子在 Au NPs 表面的吸附构型, 实时检测了催化反应的动力学过程, 为深入理解 Au 基催化剂在 C—C 偶联反应中的作用机制提供了新视角。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

氯化钯(II)、L-抗坏血酸(AA)购自西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 乙醇、柠檬酸钠(SC)、对氯苯甲腈(CBN)、对溴苯甲腈(BBN)、4-氯苯硫酚(4-CTP)、4-溴苯硫酚(4-BTP)、溴化钠(NaBr)、硼氢化钠(NaBH_4)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)购自上海梯希爱化成工业发展有限公司; 氯金酸(HAuCl_4)、碳酸钾(K_2CO_3)购自上海麦克林生化科技有限公司; 苯硼酸(PBA)购自上海毕得医药科技股份有限公司; 浓盐酸购自永清县永飞化学试剂有限公司。所有试剂均为分析级, 无需进一步纯化即可使用。

1.2 金纳米颗粒的合成

1.2.1 70 nm 金纳米方块的合成 直径约为 70 nm 的金纳米立方体(Au NCs)以 CTAC 作为表面活性剂, 通过使用硼氢化钠和抗坏血酸分步还原法合成得到^[18], 具体步骤如下:

种子制备: 在 30 °C 下将 10 mL 0.1 mol/L CTAC 溶液和 86 μL 1% HAuCl_4 充分混合, 在 500 r/min 转速下持续搅拌, 随后快速加入 450 μL 新制冰 NaBH_4 水溶液。继续搅拌 2 min 使溶液充分混合, 可以观察到溶液很快由淡黄色转变为棕色。将此棕色胶体溶液在 30 °C 下静置 1 h, 使纳米颗粒充分生长形成种子。

生长溶液 A: 称取 0.32 g CTAC 粉末于 10 mL 玻璃瓶中, 加入 9.8 mL 去离子水, 设置转速为 500 r/min, 在 30 °C 水浴中搅拌溶解。随后, 依次加入 86 μL 1% HAuCl_4 水溶液、10 μL 0.01 mol/L NaBr 水溶液、75 μL 0.04 mol/L L-抗坏血酸和 65 μL 上一步骤中制备的 Au 种子胶体溶液。加入抗坏血酸后, 溶液变为无色, 加入种子胶体溶液后很快转变为粉红色, 此时快速吸取一定量反应液注入备好的生长溶液 B 中。

生长溶液 B: 将称取的 1.60 g CTAC 粉末以及 49 mL 水加入三口烧瓶中, 设置磁力搅拌转速为 700 r/min, 在 30 °C 水浴中搅拌溶解。随后, 向三口烧瓶中依次加入 430 μL 1% HAuCl_4 水溶液、50 μL 0.01 mol/L NaBr 水溶液、375 μL 0.04 mol/L L-抗坏血酸, 充分搅拌后再迅速加入 100 μL 粉红色生长溶液 A, 搅拌 2 min 后在 30 °C 水浴中静置 1 h。反应结束后超声 5 min 使 Au NCs 在胶体溶液中均匀分散, 1 020 g 离心 8 min, 水洗两次后重分散于 8 mL 水, 置于 30 °C 烘箱中备用。

1.2.2 80 nm 金纳米球的合成 80 nm 金纳米球由种子介导生长法制备^[19]。首先将 150 mL 2.2 mmol/L

柠檬酸钠水溶液在剧烈搅拌下加热至沸腾(110 °C), 随后迅速注入 1 mL 1%(质量分数, 下同)的 HAuCl_4 水溶液。几分钟后, 反应溶液的颜色变为酒红色, 表明金种子纳米颗粒生成。此时, 降低反应体系温度, 待温度降至 90 °C 时, 加入 850 μL 1% 的 HAuCl_4 溶液使纳米颗粒进一步生长。反应持续 30 min 后, 再次加入 850 μL 1% 的 HAuCl_4 , 继续搅拌 30 min。随后, 从反应体系中移除 55 mL 反应液, 再向反应体系中加入 53 mL 去离子水和 2 mL 60 mmol/L 的 SC 水溶液, 以继续纳米颗粒生长循环。这种生长过程共重复 5 次, 最终得到平均直径约为 80 nm 的 Au NPs, 该胶体溶液保存在 4 °C 冰箱中备用。值得注意的是, 在最后一次生长循环完成时无需移除溶液和添加 SC 水溶液。

1.3 钯纳米颗粒的合成

钯纳米方块(Pd NCs)由种子介导生长法制备^[20]。将 100 mL 100 mmol/L 的 CTAB 溶液(称取 3.644 g CTAB 溶于 100 mL 去离子水)水浴加热至 50 °C。随后向三口烧瓶中加入 2.5 mL 浓度为 10 mmol/L 的 H_2PdCl_4 溶液以及参考文献[20]合成的 4 mL 钯纳米立方体种子胶体溶液, 搅拌混匀。5 min 后向体系中加入 1 mL 100 mmol/L 新制的 AA 溶液, 750 r/min 搅拌 2 min。随后将溶液于 50 °C 的水浴中静置 6 h。所得的钯纳米立方体胶体溶液在 1020 g 下离心 10 min, 弃去上清液后在超声下重分散于 15 mL 去离子水。再次离心、弃去上清液, 最终重新分散在 5 mL 去离子水中, 将所得的钯纳米立方体胶体溶液保存在 30 °C 烘箱中以备进一步使用。

1.4 Suzuki-Miyaura 偶联反应原位 SERS 检测

取 300 μL 待用的金属纳米颗粒胶体溶液于 1.5 mL 离心管中, 加入 10 μL 10 mmol/L 4-巯基卤代苯或 4-卤苯甲腈的乙醇溶液, 超声混匀后将离心管置于恒温振荡器孵育 1 h, 离心重分散于 100 μL 去离子水。用移液枪移取 4 μL 滴至洁净的硅片上, 红外灯下烘干后, 将硅片转移至微量反应池内。随后向反应池中加入 100 μL 100 mmol/L 的苯硼酸乙醇溶液和 100 μL 150 mmol/L 的 K_2CO_3 水溶液, 使用盖玻片将反应池密封, 即可进行 SERS 原位测试。所使用的拉曼光谱仪为法国 Horiba Jobin Yvon 公司的 LabRAM HR-Evolution 显微共聚焦拉曼光谱仪, 具体测试参数为: 光栅 1800 lines/mm, 激光波长 632.8 nm, 50 $\times$ 物镜, 激光功率密度 1.25 mW/ μm^2 , 采集时间 10 s, 采集次数 2 次; 所采集的光谱使用光谱仪配套软件基线校正功能进行基线校正。

2 结果与讨论

2.1 Au、Pd 纳米颗粒的表征

采用种子介导生成法分别成功合成了金纳米立方体和钯纳米立方体, 其 SEM 图像如图 1 所示。所制备的纳米立方体形貌均匀、结构清晰且分散性良好。对纳米颗粒的粒径进行统计分析可得, Au NCs 的边长集中分布在 70 nm 左右, 而 Pd NCs 的边长集中分布在 80 nm 左右。此外, 在微观形貌方面, Pd NCs 的顶角相对更尖锐, 而 Au NCs 的顶角相对较圆润。

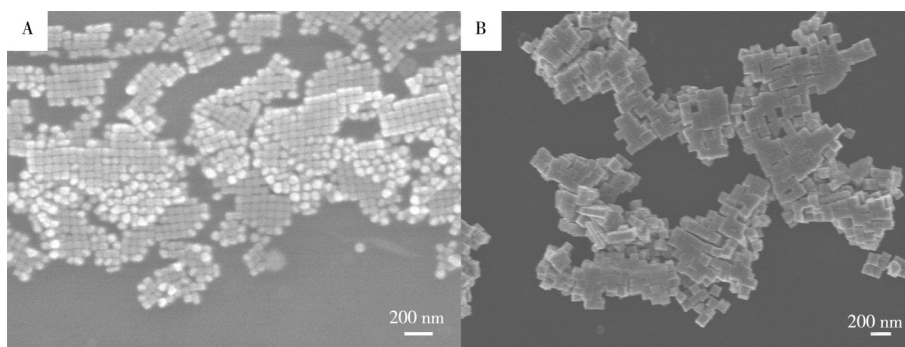


图1 Au NCs(A)和Pd NCs(B)的SEM图像
Fig. 1 SEM images of Au NCs(A) and Pd NCs(B)

2.2 取代基调控促进 Au NCs 催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应

将制备的 Au NCs 作为双功能基底材料, 在其表面分别孵育 4-CTP 和 4-BTP 两种巯基卤代苯分子。将孵育了反应物分子的 Au NCs 置于微量反应池中开展 Suzuki-Miyaura 偶联反应的原位 SERS 检测, 反

应体系中采集的随时间变化的 SERS 光谱数据见图 2。在与 Pd NCs 相同的反应条件下(见“1.4”), Au NCs 催化的反应体系的 SERS 谱图在测试时间内几乎未发生变化, 位于 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 左右的碳—卤键的伸缩振动峰强度保持不变, 且 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近未出现与产物联苯相关的特征峰^[21], 说明 Au NCs 几乎不能催化吸附在其表面的巯基卤代苯分子发生 Suzuki-Miyaura 偶联反应。

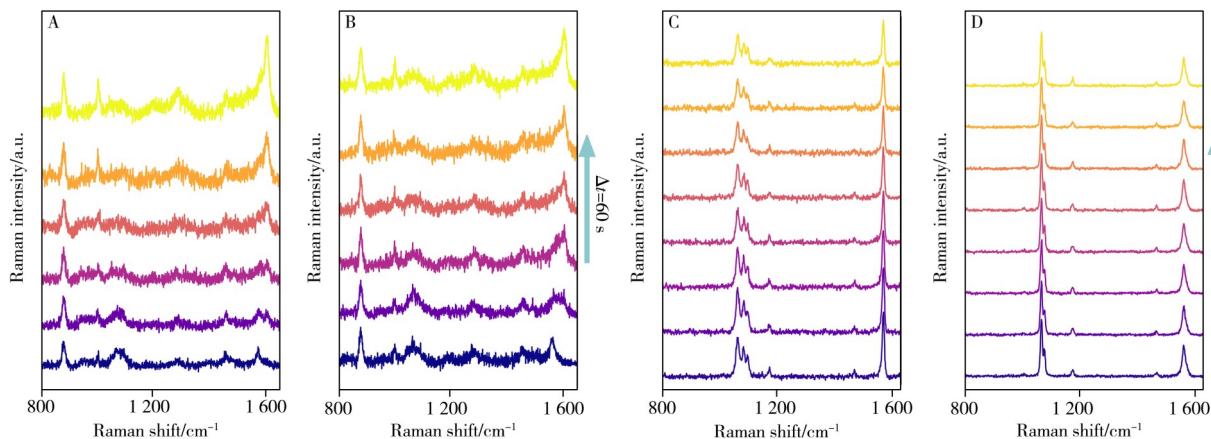


图 2 4-CTP(A)、4-BTP(B)作为反应物吸附在 80 nm Pd NCs 催化下的 Suzuki-Miyaura 偶联反应原位 SERS 光谱图; 4-CTP(C)、4-BTP(D)作为反应物吸附在 70 nm Au NCs 催化下的 Suzuki-Miyaura 偶联反应原位 SERS 光谱图
Fig. 2 In situ SERS spectra of the Suzuki-Miyaura coupling reaction of 4-CTP(A) and 4-BTP(B) as reactants under the catalysis of 80 nm Pd NCs; in situ SERS spectra of the Suzuki-Miyaura coupling reaction of 4-CTP(C) and 4-BTP(D) as reactants under the catalysis of 70 nm Au NCs

除巯基外, 氰基是另一类易吸附于金属纳米颗粒表面的功能基团, 利于分子 SERS 信号的增强。另一方面, 氰基兼具吸电子诱导效应和吸电子共轭效应, 能够通过电子效应对苯环对位取代基的电子分布产生显著调控作用。本研究选取对氯苯甲腈和对溴苯甲腈作为模型分子, 将这两种分子分别吸附在 Au NCs 和 Pd NCs 表面(大尺寸 Pd 纳米颗粒已被用作催化-等离子激元双功能纳米材料)^[22], 并在 632.8 nm 激发光下检测了该分子的 SERS 信号。采集的 SERS 谱图如图 3A 所示, $\sim 2\,126\text{ cm}^{-1}$ 左右归属于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键振动的特征峰仅在分子吸附在 Au NCs 上时出现, 而相同条件下吸附于 Pd NCs 表面的对氰基卤代苯分子未检测到对应 SERS 信号^[23-25]。

基于以 Au NCs 和 Pd NCs 两种纳米颗粒作为基底的对氰基卤代苯的 SERS 光谱特征差异进行分析, 发现对氰基卤代苯在 Au NCs 表面呈顶位吸附(图 3B), 而在 Pd NCs 表面更可能为面位吸附(图 3C)。这是由于与等离子激元耦合增强场方向一致的振动模式信号才能被显著增强, 而在面位吸附构型下, 氰基的伸缩振动方向与等离子激元近场增强方向呈近垂直取向, 导致该振动模式的 SERS 信号强度显著衰减^[26-27]。

随后对吸附在 Pd NCs 表面的对氰基卤代苯进行 Suzuki-Miyaura 偶联反应的原位 SERS 检测, 光谱结果如图 4 所示。从采集的不同反应时间的 SERS 光谱图中可以清楚地观察到 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 左右的位置并未出现对氰基卤代苯的苯环伸缩振动峰, 但随着反应的持续进行, 在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了联苯的苯环伸缩振动峰, 这进一步验证了对氰基卤代苯分子确实吸附在 Pd NCs 表面, 且呈面位吸附构型。

由图 4A~C 可见, 区别于 Pd NCs 作为 SERS 基底的情况, Au NCs 上约 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 处特征峰的出现印证了对对氰基卤代苯在 Au 表面呈现顶位吸附构型的推测。随着反应的持续进行, 位于 $1\,560\text{ cm}^{-1}$ 左右

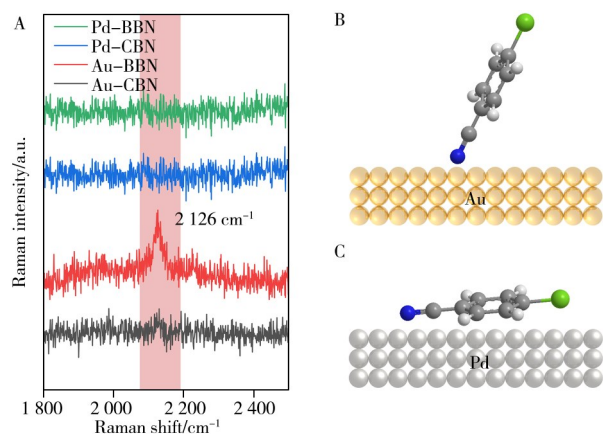


图 3 CBN、BBN 分子分别吸附于 Au NCs、Pd NCs 表面的 SERS 光谱图(A); CBN 分子在 Au NCs 表面(B)及 Pd NCs 表面(C)的吸附构型示意图

Fig. 3 SERS spectra of CBN and BBN molecules adsorbed on the surfaces of Au NCs and Pd NCs respectively(A); schematic diagrams of the adsorption configurations of CBN on the surfaces of Au NCs(B) and Pd NCs(C)

的对氰基卤代苯的苯环伸缩振动峰强度逐渐降低，与此同时，约 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 处联苯的苯环伸缩振动峰开始显现并不断增强，而在无激光照射的情况下则不会出现这种变化(图 4D)。这一系列光谱变化表明，通过调控反应物分子的取代基种类，Au NCs 成功实现了对 Suzuki-Miyaura 偶联反应的有效催化，推动了反应的顺利进行。

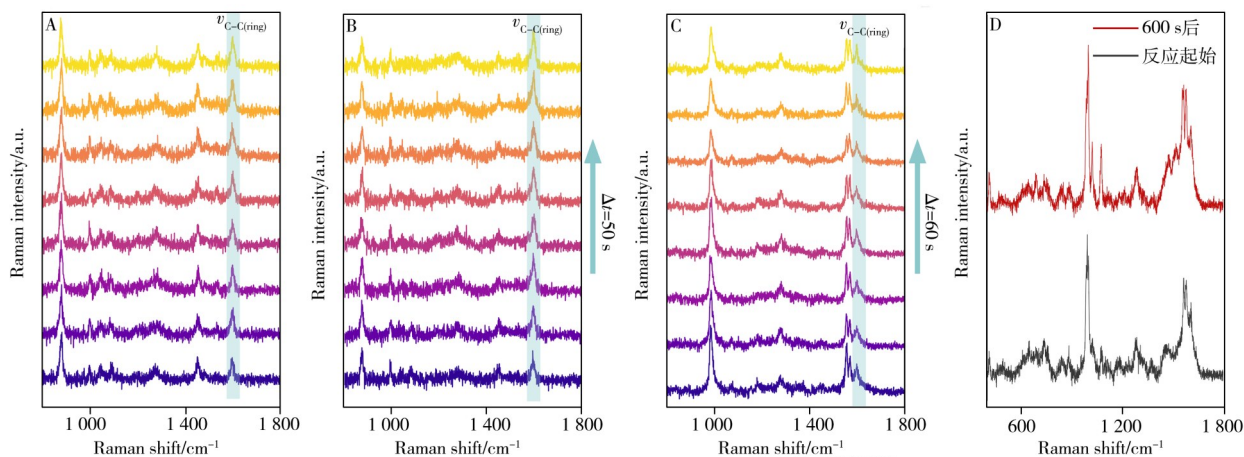


图 4 吸附在 Pd NCs 表面的 CBN(A)、BBN(B) 的 Suzuki-Miyaura 偶联反应原位 SERS 光谱图；以 Au NCs 作为双功能 SERS 基底采集的 BBN 分子的 Suzuki-Miyaura 偶联反应原位 SERS 光谱图(C)；无光条件下，CBN 作为反应物吸附在 70 nm Au NCs 表面采集的反应原位 SERS 光谱图(D)

Fig. 4 In situ SERS spectra of the Suzuki-Miyaura coupling reactions of CBN(A) and BBN(B) adsorbed on the surface of Pd NCs; the in situ SERS spectra of the Suzuki-Miyaura coupling reaction of BBN molecules collected using Au NCs as the bifunctional SERS substrate(C); the in situ SERS spectra of the coupling reaction where CBN adsorbed on the surface of 70 nm Au NCs acts as the reactant in the absence of light(D)

2.3 催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应的 Au 基催化剂优化

通过种子介导生长法，成功实现了大尺寸球形 Au 纳米颗粒(Au NPs)的合成，其 TEM 表征图像如图 5A 所示。观察发现，所制备的 Au NPs 的尺寸均匀、形貌规整且分散性良好。粒径统计分析结果表明，Au NPs 的直径主要集中在 80 nm 左右。图 5B 展示了不同纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱图，结果显示 Au NPs 具备出色的 LSPR 效应，适用于以 632.8 nm 激光作为光源的高灵敏 SERS 检测。

以 Au NPs 作为双功能基底，在其表面分别孵育 CBN、BBN 分子后进行 Suzuki-Miyaura 偶联反应的原位 SERS 检测，相关实验结果如图 6 所示。在相同的实验条件下，BBN 展现出更快的反应速率以及更高的反应转化率，与 Suzuki-Miyaura 反应的常规体相动力学规律一致。通过对比吸附在 Au NCs 和 Au NPs 两种基底上的 BBN 分子的反应动力学结果发现，以 Au NPs 作为双功能基底时，BBN 的反应转化率较 Au NCs 作为基底时显著提升了 1.5 倍，这主要归因于碳卤键与催化剂表面活性位点的有效接触是反应发生的必要条件，而相较于表面平整的立方体，球形 Au NPs 因表面原子错落排布，使得表面吸附分子的碳卤键能够更高效地接近催化剂活性位点，从而显著提升了反应速率与转化率。

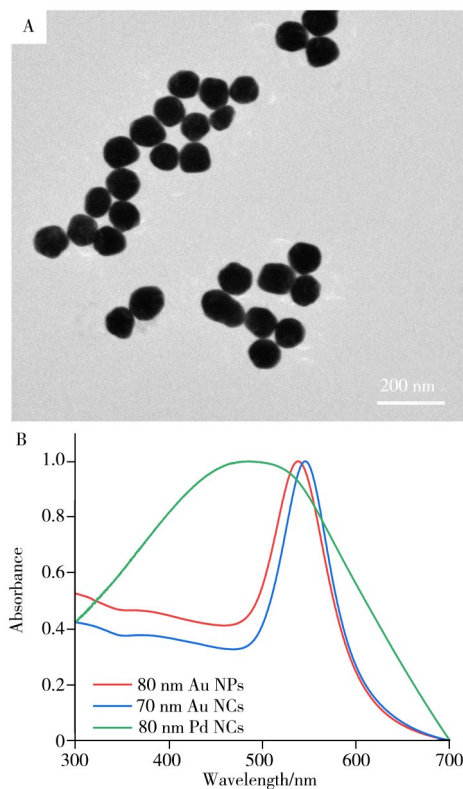


图 5 直径约为 80 nm 的 Au NPs 的 TEM 图像(A)；不同纳米颗粒的紫外-可见吸收光谱图(B)

Fig. 5 The TEM image of Au NPs with a diameter of approximately 80 nm(A); UV-Vis absorption spectra of different nanoparticles(B)

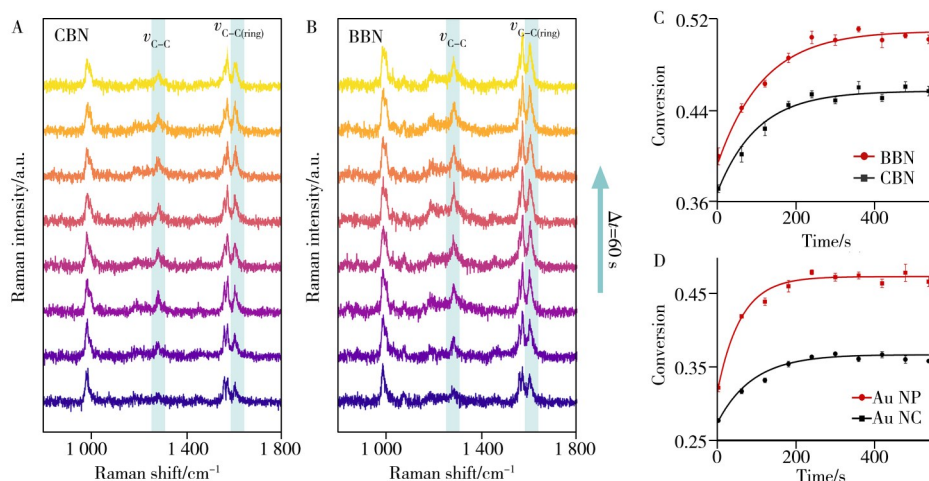


图6 吸附在 Au NPs 表面的 CBN(A)、BBN(B) 的 Suzuki-Miyaura 偶联反应原位 SERS 光谱图以及反应动力学曲线对比图 (C); BBN 分子分别吸附在 Au NPs 以及 Au NCs 表面的反应动力学曲线对比图 (D)

Fig. 6 In situ SERS spectra of the Suzuki-Miyaura coupling reaction of CBN(A) and BBN(B) adsorbed on the surface of Au NPs and the comparison diagram of the reaction kinetics curves(C); comparison diagram of the reaction kinetics curves of the adsorption of BBN molecules on the surface of Au NPs and Au NCs(D)

通过调控入射激光的功率密度大小, 对吸附在 Au NPs 表面的 CBN 分子的 Suzuki-Miyaura 偶联反应进行原位 SERS 检测, 进一步探究 Au 纳米颗粒催化这一偶联反应的可能机制。通过分析采集的光谱图像以及相应的动力学趋势(图 7), 可以发现: 随着激光功率密度的逐步提升, 反应速率呈现持续加快的趋势, 而反应的转化率则呈现出先显著升高而后趋于稳定的变化规律。具体而言, 当激光功率密度低于 $0.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 时, 反应转化率随激光功率密度增大而提高, 而当激光功率密度达到 $0.3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 及以上时, 反应转化率基本保持恒定。由于激光功率密度与纳米颗粒单位时间内产生的热电子数目呈正相关关系, 上述实验结果有力地表明了 Au 纳米颗粒催化的 Suzuki-Miyaura 偶联反应的进行主要受等离子效应激发的热电子驱动。

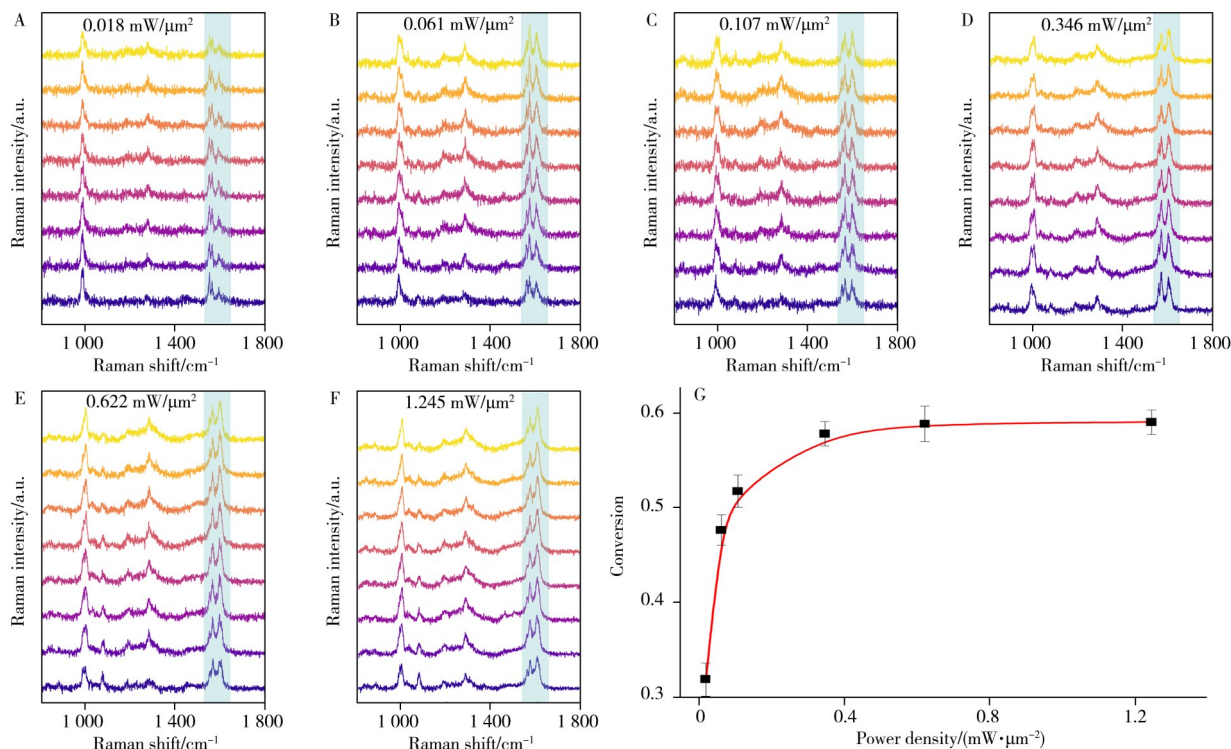


图7 不同激光功率密度下吸附在 Au NPs 表面的 CBN 分子的 Suzuki-Miyaura 偶联反应原位 SERS 光谱图(A~F); 吸附在 Au NPs 表面的 CBN 分子在不同激光功率密度下催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应的转化率(G)

Fig. 7 In situ SERS spectra of the Suzuki-Miyaura coupling reaction occurring on Au NPs under different laser power densities, with CBN as the reactant(A~F); conversion rates of the Suzuki-Miyaura coupling reaction catalyzed by CBN molecules adsorbed on Au NPs under various laser power densities(G)

3 结 论

本文制备的 70 nm Au 纳米方块, 具备出色的等离激元特性, 成功应用于系统性探索大尺寸 Au 纳米颗粒作为催化-等离激元双功能基底催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应的可行性。通过向苯环结构中引入氰基取代基, 实现了对卤代芳烃电子结构的有效调控, 弱化碳卤键键能, 进而突破了大尺寸 Au 纳米颗粒在催化 Suzuki-Miyaura 偶联反应中的活性限制, 使对氰基卤代苯在 70 nm Au NCs 催化下高效转化为联苯衍生物。此外, 进一步优化了 Au 纳米催化剂结构, 表面原子错落排布的球形 Au NPs 因显著增强了碳卤键与催化活性位点的空间接触效率, 使反应转化率提升约 1.5 倍。总体而言, 本研究揭示了 Au 纳米颗粒等离激元热电子驱动的 Suzuki-Miyaura 偶联反应机制, 进一步拓展了金纳米颗粒在多相催化反应原位光谱表征领域的应用。

参考文献:

- [1] Miyaura N, Yamada K, Suzuki A. *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20: 3437-3440.
- [2] Yin L X, Liebscher J. *Chem. Rev.*, **2007**, 107: 133-173.
- [3] Wang F, Li C H, Yan C H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135: 5588-5601.
- [4] Carretin S, Corma A, Sanchez. *Appl. Catal. FA.*, **2005**, 291: 247-252.
- [5] Haesuwannakij S, Yakiyama Y, Sakurai H. *ACS Catal.*, **2017**, 7(4): 2998-3003.
- [6] Gruenke N L, Cardinal M F, Mcanally M O. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(8): 2263-2290.
- [7] Yilmaz M, Babur E, Ozdemir M. *Nat. Mater.*, **2017**, 16(9): 918-924.
- [8] Laing S, Jamieson L E, Faulds K. *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, 1(8): 0060.
- [9] Zong C, Xu M, Xu L J. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(10): 4946-4980.
- [10] Xiang L, Jia J J, Mao X T, Liu X T, Niu M S, Tu T Y, Wu M X, She Y B, Wang S T, Shen C H. *J. Instrum. Anal.* (向玲, 贾俊杰, 毛雪婷, 刘晓彤, 牛曼思, 屠婷瑶, 吴美霞, 余远斌, 王松涛, 沈才洪. 分析测试学报), **2026**, 45(1): 77-87.
- [11] Zou T T, Xu Z L, Yang J Y, Wang H, Sun Y M, Shen Y D. *J. Instrum. Anal.* (邹婷婷, 徐振林, 杨金易, 王弘, 孙远明, 沈玉栋. 分析测试学报), **2018**, 37(10): 1174-1181.
- [12] Zeng M J, Ma W W, Tang Y C. *J. Instrum. Anal.* (曾敏静, 马玮玮, 唐浴尘. 分析测试学报), **2024**, 43(1): 95-106.
- [13] Schlücher S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53(19): 4756-4795.
- [14] Ma H, Li J F, Ren B. *J. Light Scatt.* (马昊, 李剑锋, 任斌. 光散射学报), **2025**, 37(3): 357-514.
- [15] Link S, El-sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103: 8410-8426.
- [16] Han J, Liu Y, Guo R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131: 2060-2061.
- [17] Parmentier T E, Lazaridou A, Hutchings G J. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2025**, 13: 9654-9667.
- [18] Wu H L, Kuo C H, Huang M H. *Langmuir*, **2010**, 26: 12307-12313.
- [19] Bastus N G, Comenge J, Puentes V. *Langmuir*, **2011**, 27: 11098-11105.
- [20] Niu W X, Zhang L, Xu G B. *ACS Nano*, **2010**, 4(4): 1987-1996.
- [21] Zhao Y R, Du L L, Li H X, Xie W, Chen J. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, 10: 1286-1291.
- [22] Wang D, Shi F X, Jose J, Hu Y F, Zhang C C, Zhu A N, Grzeschik R, Schlücker S, Xie W. *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(11): 5003-5009.
- [23] Du L L, Shi G D, Zhao Y R, Chen X, Sun H M, Liu F M, Cheng F Y, Xie W. *Chem. Sci.*, **2019**, 10: 9605-9612.
- [24] Su H S, Zhang X G, Sun J J, Jin X, Wu D Y, Lian X. B, Zhong J H, Ren B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57: 13177-13181.
- [25] Wang Y H, Liang M M, Zhang Y J, Chen S, Radjenovic P, Zhang H, Yang Z L, Zhou X S, Tian Z Q, Li J F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57: 11257-11261.
- [26] Fang Y, Ding S Y, Zhang M, Steinmann S N, Hu R, Mao B W, Feliu J M, Tian Z Q. *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142(20): 9439-9446.
- [27] Sun J J, Su H S, Yue H L, Huang S C, Huang T X, Hu S, Sartin M M, Cheng J, Ren B. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, 10(10): 2306-2312.

(责任编辑: 盛文彦)