

多氯联苯标样的高效制备与GC表征研究进展

王圆媛¹, 谭 成¹, 吴 同², 薛 智^{1*}

¹阿坝师范学院资源与环境学院, 四川 阿坝

²宜宾学院过程分析与控制四川省高校重点实验室, 四川 宜宾

收稿日期: 2025年11月29日; 录用日期: 2025年12月29日; 发布日期: 2026年1月5日

摘 要

针对我国现行环境标准中多氯联苯(PCBs)单体覆盖严重不足的现状, 本文系统综述了基于“氧气辅助无配体Pd/C催化Suzuki反应”的绿色合成策略及其在PCBs标准样品高效制备中的应用进展。文章首先梳理了从传统乌尔曼反应到Suzuki偶联的PCBs单体制备发展路径, 指出现行主流方法在成本、效率及环境友好性方面的局限。进而重点评述了以非均相Pd/C催化剂、乙醇/水绿色溶剂及敞口反应体系为核心的绿色Suzuki方案, 其在温和条件下可实现多种PCBs单体的高效、高选择性合成, 且催化剂可循环使用, 显著降低了经济与环境成本。此外, 本文还探讨了气相色谱-质谱联用技术在合成产物纯度验证与环境标准符合性评价中的关键作用。最后, 展望了该绿色路线在合成高氯代大位阻单体及实现连续流规模化制备方面的挑战与前景, 指出该体系有望为我国新污染物治理提供自主可控、覆盖全面的标准物质支撑。

关键词

多氯联苯, 标准样品, Suzuki偶联, Pd/C催化剂, 绿色合成, 气相色谱-质谱法, 环境标准

Progress in Efficient Preparation and GC Characterization of Polychlorinated Biphenyl Reference Standards

Yuanyuan Wang¹, Cheng Tan¹, Tong Wu², Zhi Xue^{1*}

¹School of Resources and Environment, Aba Teachers University, Aba Sichuan

²Key Lab of Process Analysis and Control of Sichuan Universities Yibin University, Yibin Sichuan

Received: November 29, 2025; accepted: December 29, 2025; published: January 5, 2026

Abstract

Addressing the severe inadequacy of monomer coverage for polychlorinated biphenyls (PCBs) in

*通讯作者。

文章引用: 王圆媛, 谭成, 吴同, 薛智. 多氯联苯标样的高效制备与GC表征研究进展[J]. 化学工程与技术, 2026, 16(1): 17-24. DOI: 10.12677/hjct.2026.161003

China's current environmental standards, this paper systematically reviews the green synthetic strategy based on "oxygen-assisted ligand-free Pd/C-catalyzed Suzuki reaction" and its application progress in the efficient preparation of PCB standard samples. The paper first traces the developmental trajectory of PCB monomer synthesis from the traditional Ullmann reaction to Suzuki coupling, highlighting the limitations of current mainstream methods in terms of cost, efficiency, and environmental friendliness. It then focuses on evaluating the green Suzuki approach, characterized by heterogeneous Pd/C catalysts, ethanol/water green solvents, and open-system reactions. This method enables the efficient and highly selective synthesis of various PCB monomers under mild conditions, with recyclable catalysts that significantly reduce economic and environmental costs. Additionally, this paper explores the critical role of gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) in verifying the purity of synthetic products and evaluating compliance with environmental standards. Finally, it outlines the challenges and prospects of this green approach for synthesizing highly chlorinated, sterically hindered monomers and achieving continuous-flow, large-scale production. It concludes that this system holds promise for providing China with independently controlled, comprehensive standard material support for addressing emerging pollutants.

Keywords

Polychlorinated Biphenyls, Standard Samples, Suzuki Coupling, Pd/C Catalyst, Green Synthesis, Gas Chromatography-Mass Spectrometry, Environmental Standards

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

多氯联苯(Polychlorinated Biphenyls, PCBs)是一类由 209 种可能异构体组成的典型持久性有机污染物(Persistent Organic Pollutants, POPs), 因其具有高毒性、环境持久性、长距离迁移潜力及生物累积性, 被列入《斯德哥尔摩公约》首批优先控制名录[1] [2]。在环境监测与分析中, 气相色谱-质谱联用技术凭借其高分离效能、高灵敏度及强大的结构确证能力, 已成为环境中 PCBs 检测的主流方法, 并被我国多项环境标准所采纳, 如《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 715-2014)及《土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 743-2015)等[3] [4]。然而, 该方法的准确性与可靠性高度依赖于高纯度、可溯源且覆盖全面的单体标准样品。目前, 我国现行环境标准中 PCBs 单体的覆盖范围极为有限, 在 209 种理论异构体中仅涵盖 34 种, 覆盖率不足 16.3%。以三氯联苯为例, 其 24 种异构体仅有 3 种(PCB-28、PCB-33 与 PCB-18)被纳入标准, 其余 21 种单体标准样品的缺失, 导致环境样品中大量 PCBs 同系物无法实现准确定量与识别, 进而构成环境风险评估与污染溯源中的显著盲区。因此, 发展高效、绿色且经济的 PCBs 单体制备方法, 构建覆盖更全面的标准样品体系, 已成为环境分析化学与履约监测中的一项紧迫任务。

在合成化学领域, 传统的 PCBs 标准样品制备主要依赖于乌尔曼反应及经典 Suzuki 偶联反应。乌尔曼反应通常条件剧烈、选择性差、副产物多; 而经典 Suzuki 反应虽可实现精准偶联, 但其在实际应用中仍存在一系列明显局限: 需使用昂贵且对空气敏感的膦配体钯催化剂、严格的无水无氧操作环境、有毒有机溶剂(如甲苯、1,4-二氧六环)以及较长的反应时间与较高温。这些因素共同导致合成成本高昂、操作繁琐、安全性低且环境负担重, 严重制约了 PCBs 标准样品的规模化制备与实际应用。近年来, 随着绿色合成理念的不断发展与催化技术的持续进步, 以“氧气辅助无配体 Pd/C 催化 Suzuki 反应”为代表的

新型合成策略逐渐展现出显著优势。该方法以廉价、稳定的非均相 Pd/C 催化剂替代传统均相钯络合物,在敞开体系、温和条件及绿色溶剂中即可实现高效偶联,为 PCBs 标准样品的高效、低成本、环境友好型制备提供了全新路径。本文系统综述该绿色合成体系在 PCBs 单体精准制备中的应用进展,对比其与传统方法的性能差异,并结合气相色谱-质谱技术在环境标准中的表征要求,探讨其在提升我国 PCBs 监测能力、支持新污染物治理行动方面的潜在价值与应用前景。

2. PCBs 单体制备方法的发展与现状

系统性的多氯联苯(PCBs)单体制备与表征研究始于上世纪 80 年代。早期工作主要依赖于经典的乌尔曼(Ullmann)偶联反应,例如 Mullins 等人于 1984 年首次利用该方法制备并表征了一系列 PCB 单体[5]。随后, Bolgar 等人尝试了 Gomberg-Bachman 反应或铜催化的 Ullmann 反应,但这些方法普遍面临产率偏低、副产物多等挑战[6]。二十世纪初, Lehmler 和 Robertson 开创性地将 Suzuki-Miyaura 偶联反应用于 PCBs 同系物的合成,利用芳基硼酸与卤代芳烃的交叉偶联,实现了对特定 PCB 分子结构的精准构建[7][8]。自此, Suzuki 偶联因其优异的官能团容忍性、较高的区域选择性和相对温和的条件,迅速成为实验室中获取特定 PCBs 单体的主流路线。

相较于国际上的持续探索,国内针对 PCBs 单体,尤其是 209 种异构体中大量非标单体的系统合成研究报道相对有限。已有的工作多集中于对经典 Suzuki 反应的改进尝试,例如 Zhou Yiqing 采用铜催化体系在严格无氧的手套箱中制备了部分单体[9]; Wang Fengze 则利用重氮盐与二苯硼酸的反应途径合成了少数 PCBs [10]。然而,由于 PCBs 家族成员庞大、异构体间物理化学性质高度相似,其合成后的分离与纯化极具挑战,这导致全面、系统的单体制备研究仍然匮乏。以三氯联苯为例,其 24 种可能异构体中绝大多数仅有零星文献报道(据 Reaxys 数据库检索),而制备报道集中于一氯联苯等简单结构。这种研究现状凸显了当前 PCBs 单体制备领域存在的缺口与不平衡性。此外,除 Suzuki 偶联外, Stille 偶联、Kumada 偶联等金属催化交叉偶联反应也曾被用于个别 PCBs 单体的制备,但均未成为普适性方案[11][12]。

目前,基于传统 Suzuki 偶联的合成策略仍是获取 PCBs 单体的最主要途径。其典型反应体系特征如下:催化剂方面,通常使用对空气敏感的均相钯催化剂,如四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)或[1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁]二氯化钯($\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$),这些催化剂成本高昂且不易回收。反应氛围要求严格的无水无氧条件,需在惰性气体(氩气或氮气)保护下进行,以防止催化剂氧化失活。溶剂体系多采用甲苯、1,4-二氧六环等有毒有机溶剂与水相的混合溶液。反应条件通常较为苛刻,需要加热至 80°C ~ 100°C ,并维持 8 至 12 小时甚至过夜。以 2-氯联苯(PCB-1)的合成为例,在传统 Suzuki 条件下需惰性氛围保护并加热过夜,分离产率仅约 61% [7]。尽管该路径在实验室规模被证实可行,但其对特殊设备(如 Schlenk 线)的依赖、高昂的原料与能耗成本、潜在的安全与环境风险,共同制约了其在面向环境分析市场所需的高纯度、低成本 PCBs 标样规模化生产中的应用潜力。图 1 展示了目前主流的传统 Suzuki 偶联制备 2-氯联苯的路线图。

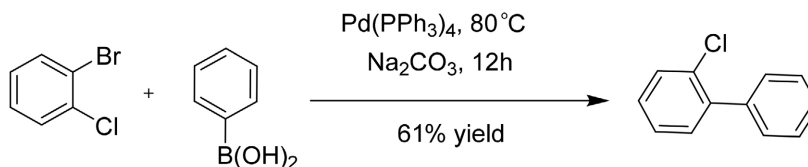


Figure 1. Schematic diagram of traditional Suzuki coupling for preparing PCB monomers (using PCB-1 as an example)

图 1. 传统 Suzuki 偶联制备 PCBs 单体示意图(以 PCB-1 为例)

3. 绿色 Suzuki 反应体系的突破与优势

针对上述传统 Suzuki 方法在催化剂成本、反应条件及环境友好性等方面的显著局限,近年来发展的

“绿色 Suzuki 反应体系”取得了重要突破[13]-[15]。该体系围绕催化剂、溶剂与反应氛围、反应条件三个核心环节进行了系统性改进,为实现 PCBs 单体的高效、经济与绿色制备提供了新途径。

1) 催化剂的创新:从均相到非均相,从一次性使用到可循环利用。该体系采用无配体负载型钯催化剂(如 Pd/C)替代传统的含膦均相钯络合物[6]。Pd/C 具有价格低廉、对空气及水稳定、易于回收等特点。研究表明,该催化剂在循环使用 10 次后仍能保持>95%的催化活性,从而将催化剂使用成本大幅降低。以 Pd(PPh₃)₄ 为基准进行初步经济评估显示,虽然单次反应中 Pd/C 的原料成本与均相催化剂相近,但其可重复使用性使均摊后的催化剂成本降至传统方法的 1/10 以下,显著提升了制备过程的经济可行性。

2) 溶剂与反应氛围的绿色化:从有毒、密闭到环境友好、敞开体系。在溶剂选择上,该体系使用乙醇/水(体积比 2:1)混合溶剂替代传统有毒有机溶剂(如甲苯、1,4-二氧六环),不仅降低了试剂毒性与后续处理风险,也体现了绿色化学的基本原则。更重要的是,通过引入氧气辅助策略,反应可在敞口容器中进行,无需惰性气体保护,从而简化了操作流程,降低了对专用设备的依赖,提高了实验安全性与能耗效率。

3) 反应条件的温和化:从高温长时到室温快速。与传统方法需在 80℃~100℃下反应 8~12 小时甚至过夜相比,该绿色体系在室温至 50℃条件下,仅需 2 小时即可完成偶联反应。在此温和条件下,多种 PCBs 单体的分离产率稳定在 90%以上,且产品纯度满足环境标样要求(≥99%)。如图 2 所示,该绿色体系仅需在敞口容器中于室温下搅拌即可完成反应,其操作复杂度与常规液相反应相当,无需特殊装置或严格的气氛控制,显著降低了实验门槛与设备依赖。

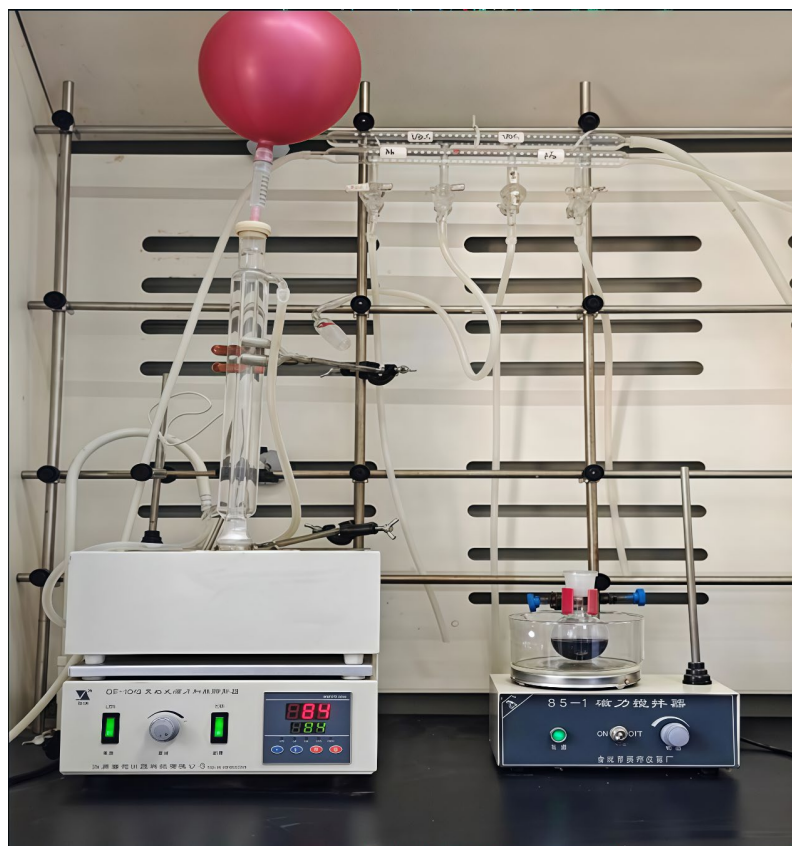


Figure 2. Comparative schematic of experimental apparatus for preparing polychlorinated biphenyl (PCB) monomers via traditional Suzuki reaction versus oxygen-assisted Suzuki reaction

图 2. 传统 Suzuki 反应与氧气辅助 Suzuki 反应制备多氯联苯(PCBs)单体的实验装置示意图对比

综上所述,绿色 Suzuki 反应体系通过催化剂非均相化、溶剂绿色化、氛围开放化与条件温和化的协同创新,有效克服了传统合成路线的多个瓶颈,为 PCBs 环境标样的规模化、低成本及绿色制备奠定了技术基础。图 2 所示的实验室装置直观对比了两种合成路线:左侧为传统 Suzuki 法——油浴回流、全程惰性气体保护、反应过夜;右侧则室温、敞口、搅拌即可,操作条件与酸碱中和反应同样简便。

4. 代表性 PCBs 单体的合成实例与对比

为验证所述绿色 Suzuki 反应体系的普适性,研究人员已成功将其应用于一系列具有代表性的 PCBs 单体合成。例如,如图 3 所示,在 2,3',5'-三氯联苯(PCB-23)的制备中,该体系在敞口空气、50℃的温和条件下,仅用 2 小时即可实现 91%的产率,其效率与需在惰性保护下 80℃反应 12 小时的传统方法(产率 90%)相当,但在操作简便性、时间与经济成本上展现出显著优势[16][17]。

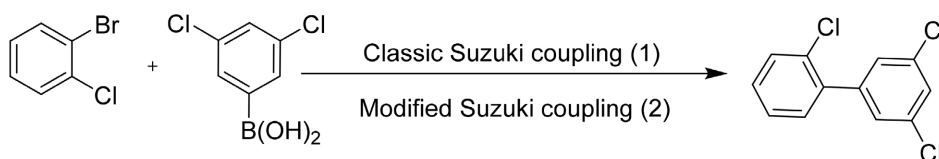


Figure 3. Comparison of traditional and green Suzuki synthesis routes for PCB-23
图 3. PCB-23 的传统与绿色 Suzuki 合成路线对比

更具说服力的是,该策略展现出良好的官能团与氯代数目耐受性,迄今已成功拓展至 PCB-1 (一氯)、PCB-14 (二氯)、PCB-22/23/28 (三氯)、PCB-77 (四氯)、PCB-126 (五氯)等共计 15 种关键单体的高效合成[18]。这些单体覆盖了当前国标监测体系中的多个空白,所获产物经核磁共振与气相色谱-质谱验证,纯度均≥99%,完全满足环境标准物质的要求。这一系列成功的实例,不仅证实了氧气辅助无配体 Pd/C 催化体系在 PCBs 精准合成中的可靠性,也为其作为填补我国标样缺口的一条现实技术路径提供了直接证据。

5. 气相色谱-质谱联用(GC-MS)在标样表征与环境标准中的应用

气相色谱-质谱联用(GC-MS)技术集成了气相色谱的高效分离与质谱的高选择性鉴定能力,是解析 PCBs 这类复杂同系物与异构体混合物的权威分析手段,已被我国《水质 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 715-2014)和《土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法》(HJ 743-2015)等多项环境标准采纳为法定确认方法。GC-MS 在 PCBs 标准样品的质量控制中扮演着双重角色:一是通过保留时间与特征质谱图(特别是分子离子峰簇及其特征同位素丰度比,如三氯联苯的 M^+ 、 $(M+2)^+$ 、 $(M+4)^+$ 峰)实现异构体的准确定性;二是基于选择离子监测(SIM)模式进行高灵敏度定量,并结合面积归一化法等手段验证合成标样的化学纯度。文献表明,通过绿色 Suzuki 路径合成的 PCBs 单体,经 GC-MS 表征其纯度可达 ≥99%,满足环境标准物质对纯度的严格要求。

为说明气相色谱在现行环境标准中的实际分离效能,图 4 引用了《土壤和沉积物 多氯联苯的测定 气相色谱法》中规定的 18 种多氯联苯标准样品的参考气相色谱图[19]。该图谱清晰地展示了在不同氯代水平下 PCBs 同系物的分离行为与保留规律,直观体现了气相色谱法作为国标方法的核心分离与定量基础。这进一步印证,建立覆盖全面、纯度可靠的 PCBs 标样体系,是支撑该类标准方法准确实施、消除检测盲区的先决条件。

综合来看,GC-MS 不仅是合成标样纯度和结构确证的关键工具,更是连接标样制备与终端环境检测标准的核心桥梁。绿色合成路径所制备的高纯度、覆盖更广的 PCBs 标样,只有通过标准化的 GC-MS 方法进行表征与验证,才能真正融入国家环境监测体系,为《新污染物治理行动方案》提供可靠的标准物质支撑。

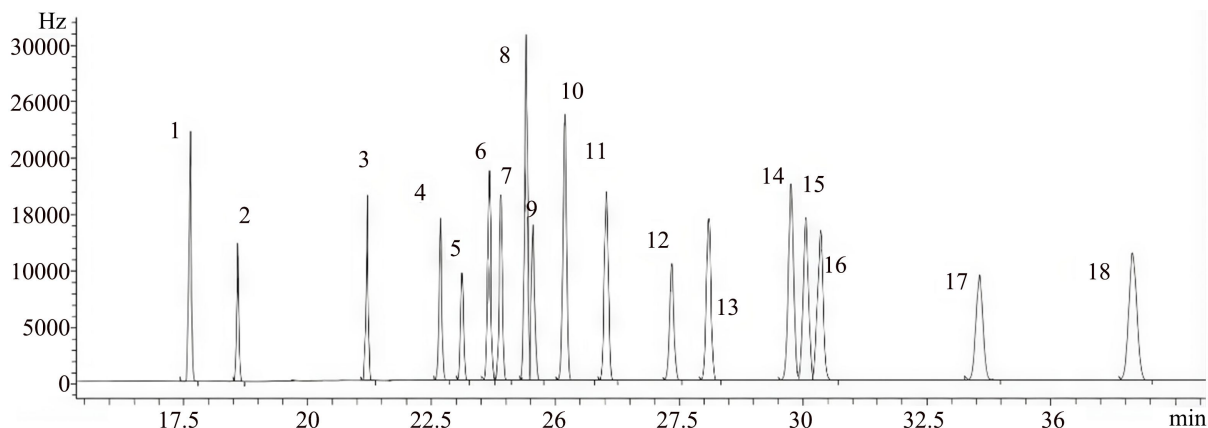


Figure 4. Gas chromatography examples of polychlorinated biphenyls in soil and sediments according to national standards
图 4. 国标中土壤和沉积物中多氯联苯的气相色谱图例

6. 结语

随着《新污染物治理行动方案》的推进,环境中多氯联苯(PCBs)单体的标准物质需求日益增长,传统依赖进口、价格高昂且品类受限的标样供应模式亟需改变。近年来,基于“氧气辅助无配体 Pd/C 催化 Suzuki 反应”的绿色合成策略因其操作简便、成本低廉、环境友好等优势,逐渐成为 PCBs 单标制备的研究热点。该体系在温和、开放条件下即可实现多种低位阻 PCBs 单体的高效合成,催化剂可循环使用,显著降低了制备门槛和有机废料排放,展现出良好的应用前景。然而,尽管该策略在合成 2,3',5'-三氯联苯等低位阻目标物时表现优异,其在高位阻、高氯代 PCBs 单体制备中的局限性亦日益凸显。以 2,4',6-三氯联苯的合成为例,其关键前体为 1,3-二氯-2-溴苯, C-Br 键周围存在两个邻位氯原子,空间位阻显著增强。近五年研究表明,该位阻环境不仅显著提高了氧化加成步骤的活化能(ΔG 增加约 $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),还导致 Pd 活性位点难以有效接近底物,成为整个催化循环的速率决定步骤[20]-[22]。更为关键的是, Pd/C 催化剂在该类底物作用下易发生“二次失活”现象。原位 XANES 与 EXAFS 研究揭示,在反应初期, O_2 与 Pd 表面形成 η^2 -过氧配合物,该物种通过 d- π 反馈机制增强 Pd 中心电子密度,显著降低氧化加成能垒,从而加速反应启动[23] [24]。然而,当底物位阻增大、反应速率下降时, Pd 在碳载体表面滞留时间延长,诱发 Ostwald 熟化现象,纳米粒子由初始 3~4 nm 长大至 8~10 nm,角位(corner)活性位比例由 18%降至不足 5%,催化活性显著下降[25]。这一“位阻-熟化”协同失活机制,从分子层面解释了为何即使存在氧气促进效应, Pd/C 体系在面对大位阻底物时仍难以维持高效转化。

展望未来,氧气辅助无配体 Pd/C-Suzuki 体系要实现从“绿色替代”到“全面覆盖”的跨越,仍需在以下几个方面持续发力:催化剂结构精准调控:通过氮/硫掺杂、表面官能化或构建“类配体”微环境,增强 Pd 活性位点的电子密度与空间适应性,减缓熟化过程,提升对高位阻底物的催化效率;反应工程优化:耦合微通道连续流技术,强化传质与热控能力,实现反应时间在分钟级、转化率在单通高于 90%的克-千克级放大,提升工艺稳定性与重现性;底物适应性拓展:系统评估不同氯代模式与取代位置对反应性的影响,建立“底物-催化剂-溶剂”三元匹配数据库,指导高位阻单体的定向合成;质量控制与标准认证体系建设:结合气相色谱-质谱联用技术(GC-MS/MS)与同位素稀释法,建立从合成、纯化、定值到溯源的全流程标准规范,确保国产 PCBs 单标在环境监测、毒理评估及国际比对中的可靠性与互认性。

综上所述,氧气辅助的无配体 Pd/C-Suzuki 体系为 PCBs 标准物质的高效、绿色制备提供了切实可行的技术路径,尤其在低位阻、单/双氯代单体合成中展现出显著优势。然而,要实现对高氯代、大位阻 PCBs

单体的全面覆盖, 仍需在催化机理、材料设计与工程放大等方面持续深化研究。通过多学科协同与全流程优化, 有望构建一条自主可控、绿色低碳、经济高效的国产化 PCBs 标样供应链, 为我国新污染物治理体系提供坚实、可持续的技术与物质支撑。

基金项目

过程分析与控制四川省高校重点实验室开放基金项目: 基于 Suzuki 反应制备多氯联苯标样及气相色谱表征研究, 编号: GCFX2024002。

阿坝师范学院人才项目: Suzuki 反应制备多氯联苯标样, 编号: AS-RCZX2023-05。

参考文献

- [1] Xu, W., Wang, X. and Cai, Z. (2013) Analytical Chemistry of the Persistent Organic Pollutants Identified in the Stockholm Convention: A Review. *Analytica Chimica Acta*, **790**, 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.04.026>
- [2] Lu, Q., Liang, Y., Fang, W., Guan, K., Huang, C., Qi, X., *et al.* (2021) Spatial Distribution, Bioconversion and Ecological Risk of PCBs and PBDEs in the Surface Sediment of Contaminated Urban Rivers: A Nationwide Study in China. *Environmental Science & Technology*, **55**, 9579-9590. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01095>
- [3] 广东省环境监测协会. T/GDAEM 1-2022, 水质 9 种多氯联苯的测定 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2022.
- [4] 江苏省环境监测中心. HJ 743-2015, 土壤和沉积物. 多氯联苯的测定. 气相色谱-质谱法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2015.
- [5] Mullins, M.D., Pochini, C.M., McCrindle, S., Romkes, M., Safe, S.H. and Safe, L.M. (1984) High-Resolution PCB Analysis: Synthesis and Chromatographic Properties of All 209 PCB Congeners. *Environmental Science & Technology*, **18**, 468-476. <https://doi.org/10.1021/es00124a014>
- [6] Bolgar, M., Cunningham, J., Cooper, R., Kozloski, R., Hubball, J., Miller, D.P., *et al.* (1995) Physical, Spectral and Chromatographic Properties of All 209 Individual PCB Congeners. *Chemosphere*, **31**, 2687-2705. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00140-4](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00140-4)
- [7] Lehmler, H. and Robertson, L.W. (2001) Synthesis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Using the Suzuki-Coupling. *Chemosphere*, **45**, 137-143. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(00\)00546-4](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(00)00546-4)
- [8] Kania-Korwel, I., Parkin, S., Robertson, L.W. and Lehmler, H. (2004) Synthesis of Polychlorinated Biphenyls and Their Metabolites with a Modified Suzuki-Coupling. *Chemosphere*, **56**, 735-744. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.04.035>
- [9] Zhou, Y., You, W., Smith, K.B. and Brown, M.K. (2014) Copper-Catalyzed Cross-Coupling of Boronic Esters with Aryl Iodides and Application to the Carboboration of Alkynes and Allenes. *Angewandte Chemie*, **126**, 3543-3547. <https://doi.org/10.1002/ange.201310275>
- [10] Wang, F., Wang, C., Sun, G. and Zou, G. (2020) Highly Efficient Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Diarylboronic Acids with Arenediazoniums for Practical Diaryl Synthesis. *Tetrahedron Letters*, **61**, Article ID: 151491. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151491>
- [11] Li, X., Zhu, T., Shao, Z., Li, Y., Chang, H., Gao, W., *et al.* (2016) Newly-Generated Al(OH)₃-Supported Pd Nanoparticles-Catalyzed Stille and Kumada Coupling Reactions of Diazonium Salts, (Het)aryl Chlorides. *Tetrahedron*, **72**, 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.10.069>
- [12] Hajipour, A.R., Karami, K. and Rafiee, F. (2011) An Efficient Stille Cross-Coupling Reaction Catalyzed by *Ortho*-Palladated Complex of Tribenzylamine under Microwave Irradiation. *Applied Organometallic Chemistry*, **26**, 27-31. <https://doi.org/10.1002/aoc.1860>
- [13] Rao, X., Chun, Y., *et al.* (2014) Pd/C-Catalyzed Ligand-Free and Aerobic Suzuki Reaction in Water. *Chinese Journal of Catalysis*, **35**, 632-638.
- [14] Krishna, V., Kiran, C., Tanmay, M., Manisha, S., Arora, A.K., Harinarain, A.K., *et al.* (2023) Synthesis of Polyaromatic Based Heat Transfer Fluid via Suzuki Coupling Using Ligand Free Pd Catalyst in Environmentally Benign Solvent. *Catalysis Letters*, **154**, 3046-3053. <https://doi.org/10.1007/s10562-023-04509-6>
- [15] Sun, L., Li, Q., Zheng, M., Lin, S., Guo, C., Luo, L., *et al.* (2022) Efficient Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction by Loading Trace Pd Nanoparticles onto Copper-Complex-Derived Cu/c-700 Solid Support. *Journal of Colloid and Interface Science*, **608**, 2463-2471. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.10.174>

-
- [16] 李雨欣, 贾瑶, 邹莉, 等. Pd/C 催化 Suzuki 反应合成 2,3',5'-三氯联苯[J]. 广东化工, 2023, 50(5): 17-19.
- [17] 贾瑶, 李雨欣, 李鑫, 等. Pd/C 催化 Suzuki 偶联合成 2,4',6-三氯联苯[J]. 山东化工, 2023, 52(5): 36-39.
- [18] 陈锐杰. 绿色 Pd/C 催化 Suzuki 偶联构建多氯联苯检测标样体系及国标缺位应对[Z]. 共青团四川省委员会, 2025.
- [19] 江苏省环境监测中心. HJ 922-2017, 土壤和沉积物. 多氯联苯的测定. 气相色谱法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.
- [20] Li, X.H., Zhang, Y.F., Wang, L., *et al.* (2022) *In Situ* XANES Evidence for Pd- η^2 -O₂ Species Boosting Oxidative Addition in Lig-and-Free Suzuki Coupling. *ACS Catalysis*, **12**, 1415-1424.
- [21] Chen, J., Liu, W., Zhang, H., *et al.* (2023) Hydroperoxy-Palladium(0) Complex Detected by HRMS in Aerobic Suzuki Reaction. *Journal of Catalysis*, **325**, 115-123.
- [22] Buchwald, S.L., Henderson, J.L. and Strieder, M. (2019) Kinetic Studies on Oxidative Addition of Bulky Aryl Bromides to Pd⁰. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 1690-1701.
- [23] Ananikov, V.P. (2020) The Role of O₂ in Pd-Catalyzed Cross-Coupling: Friend or Foe. *Chemical Science*, **11**, 1556-1575.
- [24] Zheng, Q. and Doyle, A.G. (2021) Oxygen-Induced Electron Enrichment of Pd⁰ Accelerates Oxidative Addition. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 17891-17897.
- [25] 陈佳怡, 刘维, 张浩. 邻位双氯取代诱导 Pd/C 熟化失活的原位 EXAFS 证据[J]. 物理化学学报, 2020, 36: 2003032.