

以 Wurtz 偶合法为基础合成聚硅烷的研究进展

赵亚奇, 王成国, 陈国文, 赵东亮
(山东大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250061)

摘要: 简要介绍了以 Wurtz 偶合法为基础合成聚硅烷的研究进展, 指出 Wurtz 偶合法是合成聚硅烷(包括一维结构聚硅烷和多维结构聚硅烷)最常用的一种方法。在此基础上采用超声辐射可以改进 Wurtz 偶合法的缺点, 增大了 Wurtz 偶合法合成聚硅烷的应用范围。

关键词: 聚硅烷; Wurtz 偶合法; 声化学合成法

中图分类号: TQ324.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)11-0029-04

Advances in synthesis of polysilanes on basis of Wurtz coupling method

ZHAO Ya-qi, WANG Cheng-guo, CHEN Guo-wen, ZHAO Dong-liang

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: The progress in synthesis of polysilanes on the basis of Wurtz coupling method is chiefly summarized. It is pointed out that Wurtz coupling method is the most common one to synthesize polysilanes (including one-dimensional and multidimensional polysilanes). The shortcomings of Wurtz coupling way can be overcome by employing ultrasound irradiation, which enhances the utilizing frequency of Wurtz coupling.

Key words: polysilane; Wurtz coupling method; sonochemical synthesis

聚硅烷是一类主链完全由 Si—Si 单键组成的新型聚合物, 其主链的 σ 键电子的非定域作用赋予了聚硅烷独特的电子光谱、热致变色、光谱烧孔、场致发光、导电性及非线性光学特性等碳系及硅氧烷系聚合物所没有的物理、化学特性, 使其在制备高强度 SiC 陶瓷, 作为导电、光电导及电荷转移复合材料, 用于电子照相的光敏涂层, 作为高分辨光致刻蚀剂, 作为非线性光学材料, 制造发光二极管等多种电子器件方面已得到了广泛应用, 使其成为极有前途的功能性高分子材料, 引起了人们的极大兴趣^[1]。

自从 20 世纪 80 年代 West 等^[2]和 Wesson 等^[3]合成出成膜加工性、分子质量高的可溶性聚硅烷后, 标志着对聚硅烷这种新型功能材料研究的真正开端, 才激发了人们对聚硅烷合成及应用研究的巨大兴趣。通常聚硅烷包括环状聚硅烷及线型聚硅烷。而线型聚硅烷又包括均聚硅烷和共聚硅烷, 其取代基可为烷基、芳基、氢等, 可相同也可不同。这是一种较为普通的分类方法, 而 Matsumoto 等^[4]和 Watanabe 等^[5]提出了根据硅骨架维数进行分类: ①直线型主链的所谓“一维硅骨架结构”聚硅烷, 含均聚物和

共聚物; ②“二维硅骨架及沿这一骨架的二维 σ -共轭”网状聚硅烷; ③“二维硅骨架”的枝状聚硅烷。此外, 还有其他 3 种硅骨架的聚硅烷: 树枝状聚硅烷、有机硅纳米胶束和纳米晶体硅。

在众多合成聚硅烷的方法中, Wurtz 偶合法是合成一维聚硅烷最早、最常用的方法, 并且该法在多维聚硅烷的合成中也发挥着重要作用。而声化学法合成聚硅烷则是在 Wurtz 偶合法的基础上采用超声辐射, 与传统的合成方法比较, 其操作方便简单、反应条件温和、反应时间缩短、反应产率提高, 甚至引起某些在传统条件下不能进行的反应, 使得超声辐射在聚硅烷合成中的应用研究发展迅速。本文在前人研究的基础上, 对 Wurtz 偶合法和在此基础上的声化学法合成聚硅烷进行了简要概述。

1 Wurtz 偶合法合成聚硅烷

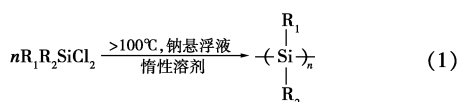
Wurtz 偶合法是合成聚硅烷最普遍的一种方法, 它是将二取代基二氯硅烷(或单取代基三氯硅烷)置于非极性芳香族惰性溶剂中, 在金属钠或钠钾合金的悬浮液存在下进行脱氯缩合。常用的溶剂有

收稿日期: 2008-07-23

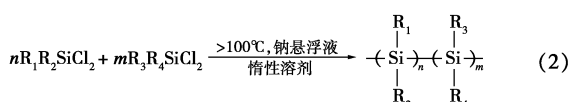
作者简介: 赵亚奇(1985-), 男, 博士生; 王成国(1958-), 男, 博士生导师, 主要从事高分子材料的合成与表征, 通讯联系人, 0531-88395322, duwangchg@yahoo.com.cn。

甲苯、二甲苯或较高沸点的烷烃。在使用的碱金属中,由于锂能发生齐环聚合作用而不如钠常用。其反应如式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)所示(式中 R、R₁₋₄ 代表自由基,可为烷基、芳基、氢等取代基)。

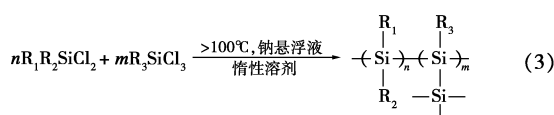
线型聚硅烷均聚物



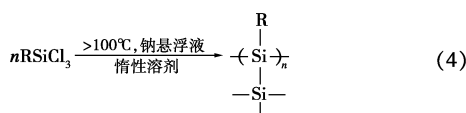
线型聚硅烷共聚物



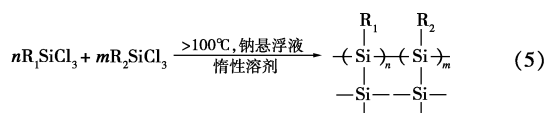
枝状聚硅烷共聚物



网状聚硅烷均聚物



网状聚硅烷共聚物



1.1 聚硅烷均聚物的合成

聚硅烷均聚物的合成反应较剧烈,放出大量的热,因此其取代基类型受到限制。除了常见的仅含碳、氢元素的聚硅烷, Wurtz 偶合法还可以用于合成某些杂原子取代芳基的聚硅烷、烷苯基取代的聚硅烷、碱溶性酚基聚硅烷、侧硅链含多环芳烃的聚硅烷以及环状聚硅烷^[1,6]。

通常聚合产物受硅原子取代基空间位阻影响很大,简单的对称二烷(芳)基二氯硅烷(烷基一般小于丙基)与钠反应获得的缩聚物具有高结晶度和不溶性,但是当侧基的链长增加或侧基引入芳基、或苯环上有正烷基或烷氧基取代基、或带有 2 个不同取代侧基或极性侧基、或含有酚基侧基取代的二氯硅烷却可获得可溶的聚硅烷缩聚物。

Harrah 和 Zeigler^[7]利用 Wurtz 钠缩合法合成了聚(4-甲氧基苯基甲基)硅烷,并对其电子光谱特性进行了研究。Majima 等^[8]利用 Wurtz 偶合法合成了粒径大于 0.1 mm 的聚(正丁基-正戊基)硅烷球形颗粒,其光致发光量子效率高达 0.3。刑欣等^[9]利用聚甲基硅烷(PMS, [(MeHSi)_x(MeSi)_{1-x}]_n)作为母

体,利用其 Si-H 活性基团通过高分子反应引入含硅侧基,合成了三甲基硅基取代聚硅烷(SPS),可用作 SiC 陶瓷先驱体。

1.2 聚硅烷共聚物的合成

与均聚硅烷相比,共聚物有以下 3 个优点:①可采用不同单体及单体比例来调节聚合物的物理、力学、电学性能等。②由于 Wurtz 反应条件激烈,许多不稳定单体难以获得高聚物,通过其他单体共聚仍可得到高聚物。③一些二氯硅烷单体的均聚物仅能得到低摩尔质量的聚合物,但这些单体共聚时可得到高摩尔质量的产物^[1]。

用 Wurtz 法合成的共聚物,其物理、机械、电学性能可随各组分单元的性质而变化,难溶的均聚物共聚后会成为可溶的,而且各均聚体的许多优良特性(如热、氧化稳定性、高玻璃化转变温度)可转移到其共聚物上而不影响聚合物的溶解性。

顾晓天等^[10]为了改善聚硅烷的发光性能,利用二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷和甲基苯基二氯硅烷两两之间相互缩合,合成了几种不同组成及结构的甲基苯基共聚物聚硅烷,对其紫外光谱和荧光光谱特性进行了研究。Tang 等^[11]利用两步 Wurtz 法合成了具有大型枝状侧基的三元共聚聚硅烷,该聚硅烷具有优越的非线性光学特性。

1.3 Wurtz 偶合法的反应机理

Wurtz 偶合法可合成各种聚硅烷均聚物与共聚物,因而应用很广。该反应为多相聚合,具有 2 个特点:①在同一溶剂中,随取代基立体体积的增大,聚合反应产率下降;②聚合物的摩尔质量分布呈多峰分布,常有 3 个峰,分别为 < 1 500、3 000 ~ 4 000 和 10 000 至数百万。

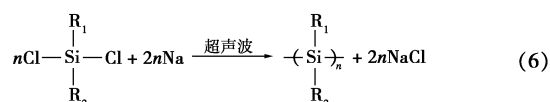
此法合成聚硅烷有明显缺点:①聚合反应空间位阻大,聚合反应产率低,一般小于 40%;②高分子质量聚合物在产物中所占比例小,伴随着大量低聚物及环状低聚物,由此造成分子质量分布宽、重复性差;③由于反应条件激烈,所带取代基类型受到限制,许多含有反应性官能团的单体难以缩聚;④该法还稍有危险性,成本较高,不适于工业生产。

Wurtz 反应中存在溶剂效应,因此可以在反应体系中加入二甘醇二甲醚助溶剂来改善产率、分子质量及其分布。胡慧萍等^[12]和陈德本等^[13]在反应体系中添加 10% 二甘醇二甲醚,聚甲基苯乙基硅烷的产率明显提高,分子质量趋于单分散分布。

Wurtz 型反应是放热反应,降低反应温度可以提高聚合物产量,改善其分子质量分布。目前常用的

降低反应温度的方法是用超声波选择沸点较低的溶剂。另外,还可以通过控制搅拌速度、反应时间、单体的滴加速度以及超声波的使用时间等,得到产率较高、单分散的聚合物^[6]。

2 声化学法合成聚硅烷



Wurtz 偶合法合成聚硅烷[式(6)]的反应温度需要超过金属钠的熔点(97℃),声化学合成法则在 Wurtz 偶合法的基础上,以超声波活化则可在低温下反应,因而有许多优点。采用超声波辐射进行聚硅烷的合成,可以解决聚合工艺中2个重要的问题:一是如何使所得的聚合物具有一定的分子质量范围和合适的分子质量分布,以符合产品性能上的要求;二是如何提高聚合速度和设备生产能力,降低成本^[14]。

与传统的合成方法比较,超声辐射合成法操作简便、反应条件温和、反应时间缩短、反应产率提高,甚至引起某些在传统条件下不能进行的反应。以 Wurtz 偶合法合成法为基础的声化学合成法正是在聚合过程中采用一定强度的超声辐射,降低了反应温度,缓和了实验过程,可望作为控制聚硅烷聚合物摩尔质量分布的一种手段。

Kim 等^[15]采用超声搅拌 MePhSiCl₂ 可得到高摩尔质量(约 10⁵ g/mol)的聚(甲基苯基硅烷)聚合物,且摩尔质量分布为单峰,而通常钠缩合机械搅拌方法得到低摩尔质量的聚硅烷聚合物[摩尔质量为 (4~10) × 10³ g/mol]。李金辉等^[16]将 MeHSiCl₂ 作为反应单体,研究了超声波条件下 Wurtz 聚合合成聚硅烷的反应动力学及机理。超声波的引入加快了聚合反应速率,使反应可在较低温度下进行。超声波之所以促进反应的发生,主要在于超声波的空化效应。Price 等^[17]研究了超声波存在条件下对 Wurtz 反应制备聚硅烷的影响,结果表明,超声活化加快了聚合反应速率,提高了聚合反应产率,并且通过改变超声波强度控制聚硅烷的分子质量分布。

某些二烷基取代单体如 (n-Hex)₂SiCl₂、(n-Hex)MeSiCl₂ 单独不能聚合,但与 MePhSiCl₂ 超声活化后却很易共聚。另外,采用传统的 Wurtz 钠缩合法合成含有乙烯基官能团侧基的聚甲基乙烯基二氯硅烷时,由于温度过高(>97℃),常使得侧链上的乙烯基基团之间发生交联,而钠表面又会被生成的聚

合物和氯化钠覆盖,从而使聚合反应速率降低,即需很长的反应时间才能达到一定的产率。过长的反应时间在一定程度上又使得产物降解或热解,分子质量分布宽化,而大分子质量产物的比例也会较低,仅得到少量可溶性聚合物,产率不足 2%。熊远钦等^[18]以甲基乙烯基二氯硅烷为单体,采用超声钠缩合法合成了聚(甲基-乙烯基)硅烷;在此基础上,以甲基乙烯基二氯硅烷和甲基苯基二氯硅烷为原料,合成了共聚硅烷和有一定交联程度的聚甲基乙烯基硅烷,为聚硅烷的官能团化提供了指导。

3 Wurtz 偶合法合成官能化聚硅烷和多维聚硅烷

3.1 Wurtz 偶合法合成官能化聚硅烷

将官能侧基引到 Si-Si 主链上对聚硅烷的物理、化学性质有很大影响,拓展了它的应用可能,因此在聚硅烷主链合成的方法渐趋成熟后,研究兴趣便转移到含有官能侧基的聚硅烷上来。含有官能侧基的聚硅烷可以从含有功能侧基的二氯硅烷通过 Wurtz 钠缩合方法来制备,Seiki 等^[19]以吡咯基烷取代的二氯硅烷为反应单体,在 75℃、Na 分散的甲苯溶剂中回流超过 10 h,合成了吡咯基取代的聚硅烷,提高了其电导性。而那些可以和钠反应的官能团如氨基、羟基等则要先用硅烷保护,钠缩合之后再用水解去除保护,恢复原来的官能性。直接钠缩合方法迄今仍是合成官能侧基聚硅烷的主要方法,但是其无法用于含活性侧基的聚硅烷的合成,对于这种情况,可以先合成聚硅烷,然后根据需要改变其侧基使其官能化,这种方法对于难以忍受 Wurtz 反应剧烈条件的活性侧基聚硅烷特别有用,常用的方法有自由基加成法和格氏试剂法^[1]。

3.2 Wurtz 偶合法合成多维聚硅烷

最早的网状聚硅烷是 Bianconi 和 Weidman^[20]以 RSiCl₃ 为单体,在 Na/K 合金和超声波同时作用下通过 Wurtz 偶合法合成的,所得的产物溶于有机溶剂,其刚性显著增强,用 X 射线衍射对产物进行观察,没有发现结晶现象或结构的周期性,说明产物中存在有几种构象建立的随机网状结构,可能由二维平面状结构组成或由许多融合的一环连接在一起形成开环结构。如果不采用超声波,这一偶合反应将是不完全的,且有残留的 Si-Cl 键。

制备枝状聚硅烷时,三氯烷基硅烷与甲基苯基二氯硅烷的共聚反应十分容易进行。产物中三氯硅烷的比例高于投料比。连续的共聚过程中可溶性

聚硅烷的形成说明大分子间的缩合并不占主导地位,否则会生成不溶的凝胶;但将甲基苯基二氯硅烷均聚后,再加入三氯硅烷单体,则会生成不溶物。显然,链端的阴离子与三氯硅烷反应形成了不溶性网状物。当反应混合物中还含有二氯硅烷时,二氯硅烷易与链端的阴离子反应,使链段增长。以氯作端基的枝状聚合物只与线型大分子阴离子反应,而不与枝状阴离子反应,这说明反应是按 SN2 机理进行的^[21]。

马洪等^[22]通过“预聚”与“混聚”2种方法合成了甲基苯乙基二氯硅烷与三氯甲基硅烷的枝状聚硅烷,研究发现产物中三氯硅烷的比例高于投料比,说明三氯硅烷更易参与反应进入聚硅烷。采用混聚法时聚合物产率较高,但其产物的摩尔质量较低。采用预聚法时,随着投料中三氯硅烷比例的提高,共聚物的紫外吸收光谱由典型的线型聚硅烷的吸收光谱转变为典型的枝状聚硅烷的吸收光谱。彭志坚等^[23]采用相似的方法以甲基苯乙基二氯硅烷和甲基正己基二氯硅烷合成了枝状共聚硅烷,发现采用“预聚”工艺可以合成分子质量很高的枝状聚硅烷。

喻颖等^[24]以苯基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷为原料,利用 Wurtz 反应使其共聚生成聚(苯基-二甲基)硅烷,研究发现随着苯基三氯硅烷含量的减小,产物的枝化度减小,产率逐渐减小。于江等^[25]以甲基苯基二氯硅烷和甲基三氯硅烷为反应单体,在甲苯溶剂回流条件下进行钠缩合反应,合成了相对重均分子质量为 1.21×10^4 的超支化聚硅烷。

4 结语

聚硅烷作为一种新型的功能性高分子材料,对其进行不论是理论上还是实践上的研究都有重要意义。以 Wurtz 偶合法为基础合成不同的聚硅烷聚合物,并以其为原材料开发了众多具有不同功能特性的电子/光学器件,具有举足轻重的作用。但是,以 Wurtz 偶合法合成聚硅烷存在上述缺点,采用超声活化已经成为改善 Wurtz 偶合法合成聚硅烷的重要途径。目前,聚硅烷不仅成了有机硅工业新的生长点,还可望发展成为重要的新型材料。但该领域的研究尤其是应用研究仅处在初始阶段,仍有许多亟待解决的问题。

参考文献

[1] 冯圣玉,张洁,李美江,等.有机硅高分子及其应用[M].北京:化

学工业出版社,2004.

- [2] West R, David L D, Djurovich P I, *et al.* Phenylmethylpolysilanes: Formable silane copolymers with potential semiconducting properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1981, 103: 7352 - 7354.
- [3] Wesson J P, Williams T C. Organosilane polymers: II. Poly (ethylmethyl-co-dimethylsilylene) and poly (methylpropyl-co-dimethylsilylene) [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1981, 18(3): 959 - 965.
- [4] Matsumoto N, Teramae H, Fujino M. In *Advances in Chemistry* [M]. Washington D C: American Chemical Society, 1989.
- [5] Watanabe A. Optical properties of polysilanes with various silicon skeletons [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, 685(1/2): 122 - 133.
- [6] 陈希茜,余兆祥.聚硅烷的合成与应用[J].河南化工,2004(12): 1 - 4.
- [7] Harrah L A, Zeigler J M. Electronic spectra of polysilanes [J]. *Macromolecules*, 1987, 20: 601 - 608.
- [8] Majima Y, Kawata Y, Nakano Y, *et al.* Polysilane spherulites and their high photoluminescence quantum yields [J]. *Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry*, 1997, 35: 427 - 430.
- [9] 刑欣,李效东,刘琳,等.三甲基硅基取代聚硅烷的合成与性能研究[J].高分子学报,2007(5): 428 - 433.
- [10] 顾晓天,袁良正,张茂根,等.几种甲基/苯基聚硅烷的光谱性能 [J].东南大学学报:自然科学版,2005,35(6): 954 - 957.
- [11] Tang H D, Luo J D, Qin J G, *et al.* A novel synthetic strategy to develop second-order nonlinear optical polysilanes for potential photorefractive effects [J]. *Macromolecules Rapid Communications*, 2000, 21: 1125 - 1129.
- [12] 胡慧萍,黄可龙,潘春跃,等.聚硅烷的合成、表征及光敏性研究 [J].高分子材料科学与工程,2001,17(2): 149 - 153.
- [13] 陈德本,李高全,傅鹤鉴,等.聚硅烷共聚物的合成及表征的研究 [J].四川大学学报:自然科学版,1997,34(5): 673 - 678.
- [14] 颜家华,彭玉成.高聚物的超声波合成研究进展 [J].高分子材料科学与工程,1998,14(5): 20 - 21.
- [15] Kim H K, Matyjaszewski K. Preparation of polysilanes in the presence of ultrasound [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, 110: 3321 - 3323.
- [16] 李金辉,陈来,张峰君,等.超声波法合成聚硅烷的速率 [J].上海大学学报:自然科学版,2005,11(3): 307 - 310.
- [17] Price G J, Patel A M. The application of ultrasound to the synthesis of poly(organosilanes) [J]. *European Polymer Journal*, 1996, 32 (11): 1289 - 1295.
- [18] 熊远钦,倪宇,于江,等.含乙烯基基团的聚硅烷的合成与表征 [J].湖南大学学报:自然科学版,2007,34(10): 82 - 85.
- [19] Seki S, Kunimi Y, Nishida K, *et al.* Optical properties of pyrrolyl-substituted polysilanes [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2000, 611(1/2): 64 - 70.
- [20] Bianconi P A, Weidman T W. Poly(*n*-hexylsilylene): Synthesis and properties of the first alkyl silicon [RSi]_n network polymer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, 110: 2342 - 2344.

(下转第 34 页)

产量 9.58 g/L。蔡婷等^[11]对丁二酸放线杆菌 NJ113 的发酵液用高效液相色谱进行分析检测,丁二酸产量 12 g/L。朱蕾蕾等^[1]从牛的瘤胃中筛选获得一株产琥珀酸的兼性厌氧菌 SW0580,初步发酵表明该菌能发酵 60 g/L 葡萄糖产生 25.8 g/L 的丁二酸。苏溧等^[12]对 *Actinobacillus succinogenes*130Z 厌氧发酵产丁二酸的培养条件进行了初步研究,在最佳条件下,在血清瓶中在 37℃ 下培养 24 h,丁二酸产量达 8.3 g/L,在 5 L 发酵罐中培养、葡萄糖质量浓度分别为 10 g/L 和 100 g/L 时,丁二酸产量分别达到 8.2 g/L 和 45.6 g/L,收率分别为 80% 和 65%。

1.2 发酵方式

随着生物工程技术的迅速发展和成熟,利用微生物发酵法大规模生产丁二酸已经引起各个国家的关注。但是得到一种经济上可行的丁二酸发酵生产方式是迫在眉睫的。而发酵制备丁二酸至关重要的是利用廉价的原料和营养成分来获得高产量以及高产物浓度。如利用微生物菌种,以农业产物玉米、木薯等为基本原料,不仅可以得到安全的食品医药级产品,同时还能农产品的深加工及转化为高附加值产品提供一条可行的途径。同时琥珀酸发酵是典型的厌氧发酵,由于二氧化碳在琥珀酸产生菌代谢过程中起着至关重要的作用,因此目前对发酵工艺的研究主要集中于如何让琥珀酸产生菌在代谢过程中最大限度地利用二氧化碳,当前研究者大多采用了持续不断地通入二氧化碳的发酵工艺,保证了琥珀酸产生菌对二氧化碳的固定,这是琥珀酸发酵工艺之中与其他有机酸发酵不同的地方。姜岷等^[13]研究了稀酸水解玉米皮制备丁二酸发酵糖液的工艺条件,其糖液经活性炭脱色,在厌氧发酵条件下,玉米皮水解液可替代葡萄糖作为丁二酸发酵的碳源。江南大学孙志浩等^[14]从瘤胃中筛选得到的微生物琥珀酸放线杆菌,在厌氧条件下和维持 pH 5.5~7.5 的环境下,利用制糖废糖蜜进行分批或补料分批厌氧发酵 30~60 h,达到产琥珀酸质量浓度 30~60 g/L,琥珀酸对消耗糖产率 70%~84%,生产强度 0.9~1.2 g/(L·h),糖利用率 90%~95%。董晋军等^[15]利用廉价糖蜜原料发酵法生产琥珀酸,分批发

酵和分批补料发酵在 48 h 内生产强度分别为 0.97 g/(L·h) 和 1.15 g/(L·h)。为增加生产强度,进一步降低生产成本,首次尝试进行两级双流半连续发酵生产琥珀酸。

另外琥珀酸的最佳发酵过程大约在中性 pH 下进行,但酸的产生会降低 pH,不利于微生物生长,因此,必须通过加碱来调节 pH。Datta 等^[16]在发酵过程中采用添加氢氧化钙调节 pH,使得在发酵过程同时结晶出琥珀酸钙。美国 Applied Carbochemicals 公司等^[17]在生产过程中,用氨将 pH 控制在 6.0 以上,副产物硫酸铵可实现循环利用;用 NaOH、MgOH 中和发酵液,均形成可溶的琥珀酸钠等盐。考虑到对丁二酸产率的影响,若在培养液中加入少量的营养物质以及金属盐对生产速率和产率均有提高^[18],如维生素, Ca、Mg 盐等。

1.3 代谢调控

代谢工程的兴起使得生产丁二酸变为可能,也取得了一定的成效,但是其发酵强度还不够高,且过程中伴随着其他有机酸的积累,因此还不适于工业化生产。代谢工程以系统生物学为基础,为菌种改造、代谢调控提供了更合理的依据。图 2 是厌氧条件下丁二酸产生菌的代谢途径。

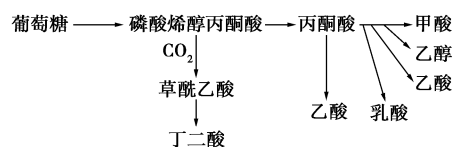


图 2 产丁二酸细菌的葡萄糖代谢途径

由图 2 代谢途径可以看出,磷酸烯醇式丙酮酸是琥珀酸发酵的一个非常重要的中间体,在厌氧条件下,它可被 2 种不同的酶即磷酸烯醇式丙酮酸羧化激酶和丙酮酸激酶催化。磷酸烯醇式丙酮酸羧化激酶是一种固定二氧化碳的酶,在有二氧化碳存在的情况下,它可以将磷酸烯醇式丙酮酸转化为草酰乙酸,进而被后续的苹果酸脱氢酶、延胡索酸酶和延胡索酸脱氢酶转化而生成琥珀酸;而丙酮酸激酶不能固定二氧化碳,它可将磷酸烯醇式丙酮酸转化为丙酮酸,进而生成乙酰辅酶 A,由此进入了典型的

(上接第 32 页)

- [21] 喻颖,徐冰,黄世强. 多维聚硅烷的研究进展[J]. 有机硅材料, 2005, 19(1): 26-31.
- [22] 马洪,苏志珊,曾红梅,等. 聚硅烷用作紫外亚微米光刻胶[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2001, 38(6): 863-866.

- [23] 彭志坚,司文捷,傅鹤鉴,等. 高分子质量的枝状聚硅烷的合成与表征[J]. 高分子学报, 2002(3): 301-308.
- [24] 喻颖,马年方,黄世强. 枝状聚(苯基-二甲基)硅烷的合成及其性质研究[J]. 弹性体, 2006, 16(1): 13-15.
- [25] 于江,张正华,倪宇,等. 一种超支化聚硅烷的合成和性能[J]. 高分子学报, 2007(1): 81-84. ■