

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2025.08.011

偶氮苯修饰的 Pd(II) 催化剂用于光调控异腈聚合研究

贺楷^{1,2}, 周丽^{1,2}, 周星宇^{1,2}, 陈坤^{1,2}

(1. 合肥工业大学 化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2. 合肥工业大学 先进催化材料与反应工程安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230009)

摘要:文章合成了一种偶氮苯基团修饰的 Pd(II) 催化剂, 用于引发非手性、手性异腈单体的聚合。由于 Pd(II) 催化剂中偶氮苯基团在紫外光和可见光下的顺式和反式光异构化的特性, 使其在可见光或紫外光(365 nm)照射下引发异腈单体聚合时表现出不同的催化行为。Pd(II) 催化剂引发非手性异腈单体 A-1、手性异腈单体 L-1 和 D-1 聚合时, 它们在可见光照射下聚合的反应速率常数约为紫外光照射下反应速率常数的 6 倍; Pd(II) 催化剂引发手性异腈单体 L-1、D-1 在可见光照射下聚合得到的聚合物 poly-L-1₁₀₀ 和 poly-D-1₁₀₀ 均具有光学活性, 其摩尔吸光系数($\Delta\epsilon_{364}$) 分别为 -13.47、14.16 dm³/(cm·mol)。

关键词:偶氮苯; Pd(II) 催化剂; 光控; 聚异腈; 手性聚合物

中图分类号:O632.62 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2025)08-1079-07

Study on azobenzene-modified Pd(II) catalyst for photoswitchable polymerization of isocyanide

HE Kai^{1,2}, ZHOU Li^{1,2}, ZHOU Xingyu^{1,2}, CHEN Kun^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Anhui Province Key Laboratory of Advanced Catalytic Materials and Reaction Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: An azobenzene-modified Pd(II) catalyst was synthesized for the polymerization of achiral and chiral isocyanide monomers. Due to the cis and trans photoisomerization of azobenzene moiety on the Pd(II) catalysts, different catalytic behaviors during the polymerization process of isocyanide monomers under visible light or UV light(365 nm) irradiation were observed. The polymerization rates of achiral isocyanide monomer A-1 and chiral isocyanide monomers L-1 and D-1 under visible light irradiation were approximately six times higher than those under UV light irradiation. And the optical helical poly-L-1₁₀₀ and poly-D-1₁₀₀ were obtained by the polymerization of chiral isocyanide monomers L-1 and D-1 under visible light irradiation using the Pd(II) catalyst as initiator, and the molar absorptivities($\Delta\epsilon_{364}$) of the polymers could be up to -13.47 dm³/(cm·mol) and 14.16 dm³/(cm·mol), respectively.

Key words: azobenzene; Pd(II) catalyst; photoswitchable; polyisocyanide; chiral polymer

化学反应的反应速率和对映选择性等可以通过可控催化剂对光、热、pH 值等刺激的响应来控制^[1-3]。可控聚合是一个被广泛关注的领域, 其催化过程可通过外界刺激控制^[4-6]。聚合过程一般可以通过催化剂的外部刺激控制催化剂反应活性的变化来调节, 实现聚合过程可控和聚合产物成

分或性质可控^[7-9]。

在各种外界刺激中, 光因其简单易得、使用方便和用途广泛等优点而成为一种比较常见的刺激源, 光调控的催化剂已经广泛应用于人工聚合物合成领域^[10-11]。可控催化剂通常具有典型的刺激响应结构, 而偶氮苯基团作为一种光敏官能团

收稿日期:2023-02-22;修回日期:2023-03-16

基金项目:安徽省自然科学基金资助项目(2008085MB51);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(PA2021GDSK0064)

作者简介:贺楷(1998—),男,湖北赤壁人,合肥工业大学硕士生;

周丽(1981—),女,安徽宿州人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:lizhou@hfut.edu.cn.

可发生可逆光异构化(顺反异构),被广泛应用于修饰可控催化剂^[12-13]。此外,含有偶氮苯基团的多种光致变色化合物因其光致变色特性而被应用于分子机器和液晶等许多领域^[14-18]。然而,目前利用偶氮苯的光异构化特性修饰过渡金属催化剂调控聚合的研究较少。为此,本文在催化剂体系上引入一个偶氮苯的功能化基团,得到一种新型的可光转换催化剂,其结构可在不同光照条件下发生可逆改变。

聚异腈是具有代表性的静态螺旋聚合物之一,因其主链的刚性和稳定的静态螺旋而被广泛研究^[19-20]。由于主链的手性螺旋结构,聚异腈在对映体分离、不对称催化及圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)等领域均有着广泛的应用^[21-23]。虽然有关异腈的活性可控聚合已经有大量的报道,但有关光学活性螺

旋聚异腈的可控合成的研究并不多。本文设计并合成了一种偶氮苯基团修饰的 Pd(II) 催化剂,可引发异腈单体活性聚合,该催化剂的结构在紫外光(365 nm)和可见光的照射下能够发生可逆顺反异构的变化,因此在不同光照条件下引发非手性和手性异腈单体聚合时具有不同的聚合行为。本文研究了异腈单体在实验室可见光和紫外光(365 nm)条件下的光控聚合行为,并得到了相应的非手性和手性异腈聚合物。在不同光照射下,异腈单体聚合的反应速率常数相差约 6 倍。

相比于已知的光响应催化剂^[2],本文合成的 Pd(II) 催化剂利用过渡金属,不仅能够快速引发异腈单体的活性聚合,而且可通过改变光照条件来改变聚合反应速率,对于聚合反应有更好的控制效果。Pd(II) 催化剂(化合物 1)的合成步骤以及异腈单体的聚合反应如图 1 所示。

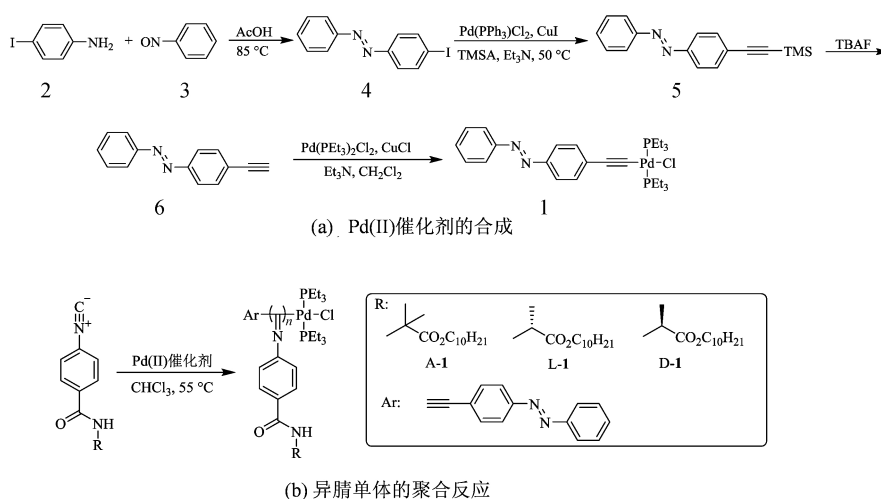


图 1 Pd(II) 催化剂的合成和异腈单体的聚合反应

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Bruker 600 MHz 超导核磁共振波谱仪(nuclear magnetic resonance, NMR)所用溶剂为 CDCl_3 , 内标为三甲基硅烷(TMS); Waters 2414 体积排除色谱(size exclusion chromatography, SEC)测试条件如下:温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$, 流动相为四氢呋喃(THF), 流速为 0.8 mL/min ; Jasco UV-4070 高效液相色谱仪(high performance liquid chromatography, HPLC)条件如下:波长为 225 nm , 手性柱为 AD-H, 洗脱液为正己烷、异丙醇(两者体积比为 $88:12$), 流动相流动速率为 0.5 mL/min ; JASCO J1500 圆二色谱仪(circular

dichroism, CD)测试条件如下:溶剂为 THF, 其质量浓度为 0.02 mg/mL , 温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$; 本实验使用 HSGF254 型薄层板硅胶($300\sim 400$ 目)。

所用试剂均为商品分析纯或化学纯, 异腈单体 A-1、D-1、L-1 均参考文献^[24]合成方法制得。

1.2 化合物和催化剂的合成

1.2.1 化合物 4 的合成

取化合物 2 和化合物 3 于 100 mL 两口瓶中, 将反应体系置换成 N_2 氛围, 在 N_2 氛围下用注射器向反应瓶中注入 20 mL 冰醋酸, 在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应, 使用薄层色谱法(thin-layer chromatography, TLC)跟踪反应进程, 约 10 h 后原料反应完全, 停止反应; 将反应液先加入水淬灭, 再用乙

酸乙酯进行萃取,使用无水硫酸钠干燥,抽滤后真空减压除去多余溶剂,粗产物用硅胶柱提纯,淋洗剂为石油醚。

1.2.2 化合物 5 的合成

取化合物 4、Pd(PPh₃)₂Cl₂、CuI 置于 100 mL 两口瓶中,将反应体系置换成 N₂ 氛围,在 N₂ 氛围下用注射器依次向反应瓶中注入 20 mL 无水三乙胺(Et₃N)、三甲基硅基乙炔(TMSA),将反应瓶置于 50 °C 油浴锅中反应,使用 TLC 跟踪反应进程,约 3 h 后原料反应完全,停止反应;然后用乙酸乙酯进行萃取,使用无水硫酸钠干燥,除去多余溶剂,粗产物用硅胶柱提纯,淋洗剂为石油醚和乙酸乙酯(体积比 10 : 1)。

1.2.3 化合物 6 的合成

取化合物 5 于 100 mL 两口瓶中,将反应体系置换成 N₂ 氛围,在 N₂ 氛围下用注射器向反应瓶中注入 10 mL 无水 THF,常温下搅拌,加入四丁基氟化铵(TBAF)溶液,使用 TLC 跟踪反应进程,约 0.5 h 后原料反应完全,停止反应,除去多余溶剂,粗产物用硅胶柱提纯,淋洗剂为石油醚和乙酸乙酯(体积比 10 : 1)。

1.2.4 Pd(II) 催化剂的合成

取化合物 6、Pd(PEt₃)₂Cl₂、CuCl 于 100 mL 两口瓶中,将反应体系置换成 N₂ 氛围避光,在 N₂ 氛围下用注射器依次向反应瓶中注入 5 mL 无水二氯甲烷(CH₂Cl₂)、无水 Et₃N,常温下搅拌,使用 TLC 跟踪反应进程,约 0.5 h 后原料反应完全,停止反应,除去多余溶剂,粗产物用硅胶柱提纯,淋洗剂为石油醚和乙酸乙酯(体积比 10 : 1)。

1.2.5 异腈单体的聚合

以非手性异腈单体 A-1 的聚合为例。在 N₂ 氛围下,将本实验合成的 Pd(II) 催化剂(1.70 mg, 0.003 0 mmol)、单体 A-1(100 mg, 0.30 mmol) 置于 10 mL 聚合瓶中,加入 1.5 mL CHCl₃ ($c(A-1)_0/c(Pd)_0=100, c(A-1)_0=0.2 \text{ mol/L}$), 在 55 °C 与所需光照条件下搅拌 8 h, 反应结束后加入大量甲醇沉淀,离心分离得到聚合物。

1.3 产物的表征

4-碘偶氮苯(化合物 4)为红色液体,其收率为 85%。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta(7.92\sim 7.91)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.87\sim 7.86)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.66\sim 7.65)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.53\sim 7.48)\times 10^{-6}$ (m, 3H, ArH)。

1-苯基-2-[4-[(三甲基硅基)乙炔基]苯基]二氮

苯(化合物 5)为红色液体,收率为 91%。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta(7.92\sim 7.91)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.87\sim 7.86)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.61\sim 7.60)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.54\sim 7.47)\times 10^{-6}$ (m, 3H, ArH), 0.28×10^{-6} (s, 9H, Si(CH₃)₃)。

4-乙炔基偶氮苯(化合物 6)为红色液体,其收率为 95%。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta(7.93\sim 7.92)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.89\sim 7.88)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.65\sim 7.63)\times 10^{-6}$ (d, $J=12.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.54\sim 7.48)\times 10^{-6}$ (m, 3H, ArH), 3.23×10^{-6} (s, 1H)。

Pd(II) 催化剂(化合物 1)为红色固体,其收率为 87%。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta(7.90\sim 7.88)\times 10^{-6}$ (d, $J=12.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.82\sim 7.81)\times 10^{-6}$ (d, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.52\sim 7.50)\times 10^{-6}$ (t, $J=6.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(7.47\sim 7.43)\times 10^{-6}$ (m, 1H, ArH), $(7.38\sim 7.36)\times 10^{-6}$ (d, $J=12.0 \text{ Hz}$, 2H, ArH), $(2.01\sim 1.98)\times 10^{-6}$ (m, 12H, CH₂), $(1.25\sim 1.20)\times 10^{-6}$ (m, 18H, CH₃); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) $\delta 152.79\times 10^{-6}$, 150.18×10^{-6} , 131.30×10^{-6} , 130.84×10^{-6} , 130.73×10^{-6} , 129.06×10^{-6} , 122.91×10^{-6} , 122.72×10^{-6} , 106.98×10^{-6} , 100.83×10^{-6} , 15.40×10^{-6} , 8.35×10^{-6} ; ³¹P NMR (81 MHz, CDCl₃, 25 °C): $\delta 18.26\times 10^{-6}$; 高分辨率质谱(high-resolution mass spectrometry, HRMS) (ESI-FT): C₂₆H₄₀ClN₂P₂Pd⁺, m/z 理论值为 583.138 5, 观测值为 583.138 0。

2 结果与讨论

2.1 Pd(II) 催化剂的光异构化

本实验分别用紫外光(365 nm)(UV)和可见光(Vis)照射 Pd(II) 催化剂的四氢呋喃溶液(测试温度为 25 °C, 质量浓度为 0.02 mg/mL)研究 Pd(II) 催化剂的光异构化,如图 2 所示。

从图 2 可以看出:紫外光照射溶液时,随着紫外光照射时间的延长,存在 n- π^* 吸收带于 290 nm 处的强度明显增加,而在 $\pi-\pi^*$ 吸收带于 380 nm 处的强度明显下降;将光源改为可见光, Pd(II) 催化剂的紫外和可见光谱近似恢复到原来的形状。由此可见, Pd(II) 催化剂在紫外光和可见光的照射下能够发生可逆光异构化。

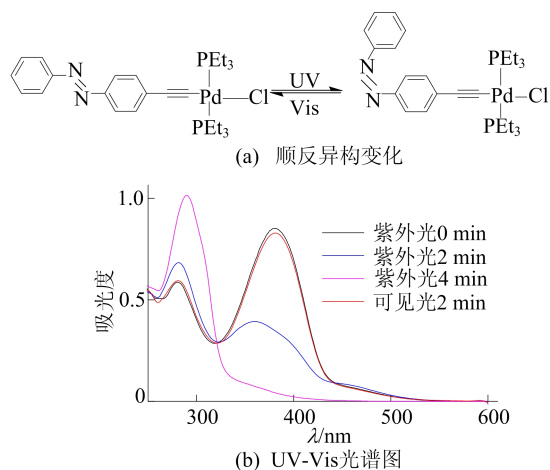


图 2 Pd(II) 催化剂的顺反异构变化与 UV-Vis 光谱图

2.2 动力学研究

在可见光照射下对 Pd(II) 催化剂引发异腈单体 A-1 聚合进行动力学研究。单体 A-1 在不同聚合时间下的 HPLC 谱图如图 3 所示。

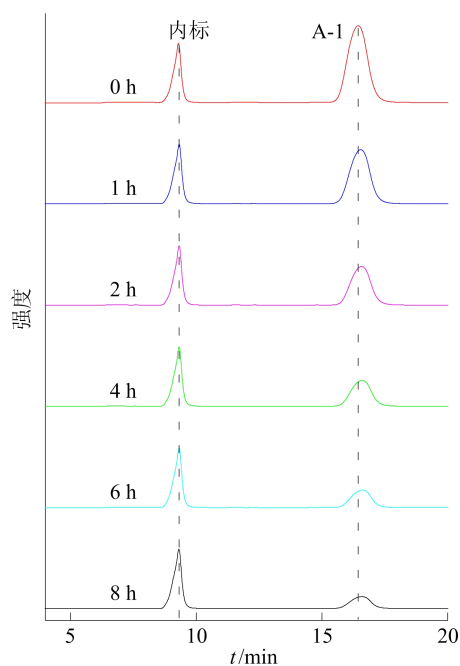
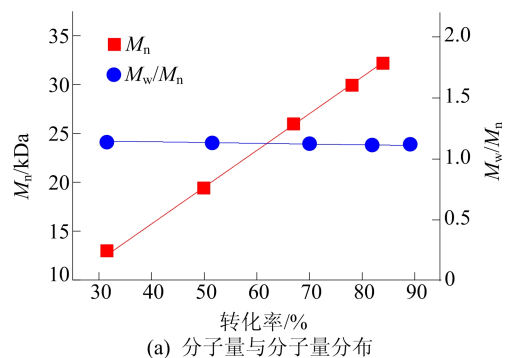


图 3 A-1 在可见光照射下聚合的 HPLC 谱图

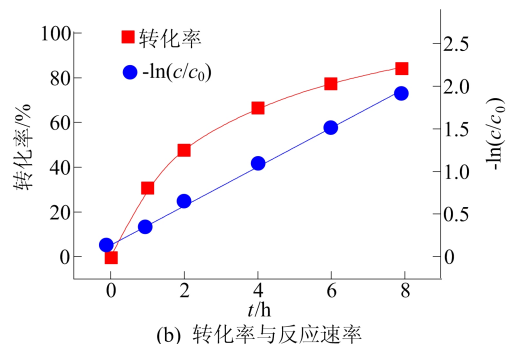
异腈单体 A-1 与 Pd(II) 催化剂的初始摩尔比为 100, HPLC 图中内标为对苯二甲醚, 用量为单体质量的 15%。异腈单体 A-1 在可见光照射下聚合的动力学参数随时间变化如图 4 所示。

从图 3、图 4 可以看出: 异腈单体 A-1 聚合快速进行, 8 h 内单体转化率可达 85%; 同时聚合物 poly-A-1₁₀₀ 的分子量 (M_n) 随单体转化率的增加呈线性增加, 且整个聚合过程中分子量分布 (M_w/M_n) 小于 1.25; 动力学分析表明该聚合反应速率

常数为 0.23 h^{-1} , 聚合反应符合一级反应机理。结果表明, Pd(II) 催化剂是异腈单体 A-1 活性可控聚合的优良引发剂。



(a) 分子量与分子量分布



(b) 转化率与反应速率

图 4 异腈单体 A-1 在可见光照射下聚合的动力学分析

基于 Pd(II) 催化剂的光异构化特性, 本文对异腈单体聚合过程中的光开关现象进行研究。与 Pd(II) 催化剂引发异腈单体 A-1 在可见光照射下聚合相比, 在紫外光 (365 nm) 照射下进行平行实验, 除紫外光外, 其他条件均相同。异腈单体 A-1 在不同紫外光照射下聚合反应的 HPLC 谱图如图 5 所示, 其动力学分析如图 6 所示。

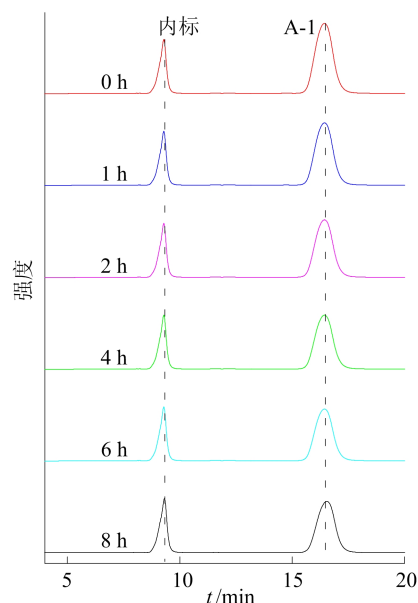


图 5 异腈单体 A-1 在紫外光照射下聚合的 HPLC 谱图

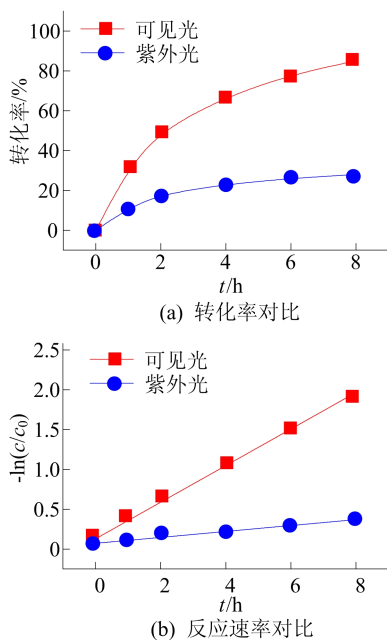


图 6 异腈单体 A-1 在可见光和紫外光照射下聚合动力学对比

由图 5、图 6 可知,在紫外光照射下异腈单体 A-1 在 8 h 后转化率仅为 28%,反应速率常数为 0.04 h^{-1} ,远低于可见光条件下异腈单体 A-1 聚合的转化率和反应速率。虽然可见光和紫外光照

射下的聚合反应均符合一级反应机理,但可见光照射下聚合反应速率约为紫外光照射下聚合反应速率的 6 倍。

2.3 光控聚异腈研究

在相同的条件下,对 Pd(II) 催化剂在不同光照条件下引发手性异腈单体 D-1、L-1 聚合进行研究。利用 HPLC 分析 D-1、L-1 分别在可见光和紫外光(365 nm)照射下聚合过程中相关动力学参数随时间的变化如图 7 和图 8 所示。从图 7、图 8 可以看出:异腈单体 D-1 聚合快速进行,可见光照射下,8 h 后 D-1 的转化率为 86%,反应速率常数为 0.23 h^{-1} ,而在紫外光照射下异腈单体 D-1 转化率仅为 31%,反应速率常数为 0.04 h^{-1} ;可见光照射下异腈单体 L-1 聚合 8 h 后转化率达 88%,反应速率为 0.25 h^{-1} ,而在紫外光照射下单体转化率仅为 32%,反应速率常数为 0.04 h^{-1} 。由此可知,利用 Pd(II) 催化剂引发手性异腈单体聚合时,在可见光照射下单体的转化率与聚合反应速率常数均高于紫外光照射下,原因可能是不同光照条件下 Pd(II) 催化剂发生顺反异构导致催化剂活性发生了变化。

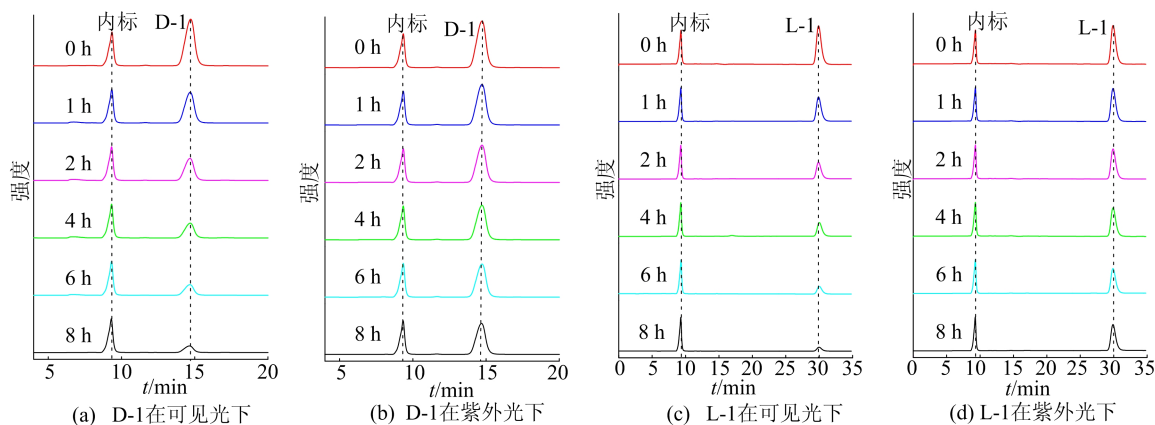


图 7 异腈单体 D-1、L-1 在可见光和紫外光(365 nm)照射下聚合的 HPLC 谱图

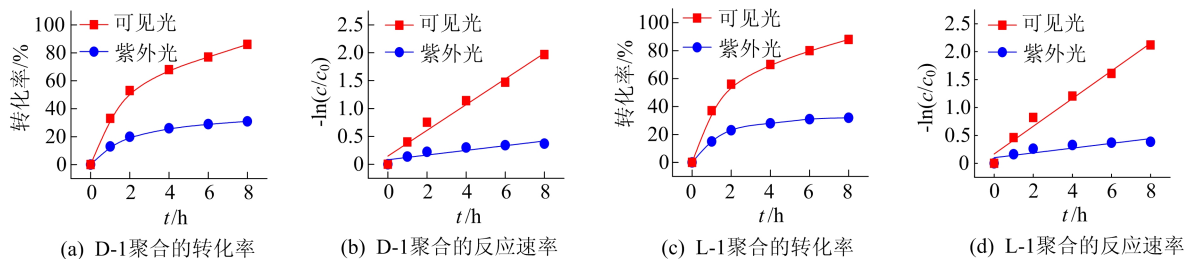


图 8 异腈单体 D-1、L-1 在可见光和紫外光照射下聚合动力学对比

用 CD 对聚合物的光学活性进行研究,2 种手性单体在可见光下聚合分别得到聚合物 poly-D-1₁₀₀ 和 poly-L-1₁₀₀,其 CD 谱图如图 9 所示。

从图 9 可以看出,2 种聚合物 poly-D-1₁₀₀ 和 poly-L-1₁₀₀ 均在 364 nm 处有最大吸收峰,最大吸收波长下均具有明显的科顿效应,poly-D-1₁₀₀ 在最大吸

收波长处的 $\Delta\epsilon_{364}$ 为 $14.16 \text{ dm}^3/(\text{cm} \cdot \text{mol})$, 表明形成了右手螺旋过量的聚异腈, 而 poly-L-1₁₀₀ 的 CD 谱图与 poly-D-1₁₀₀ 的 CD 谱图呈镜像关系, 其 $\Delta\epsilon_{364}$ 为 $-13.47 \text{ dm}^3/(\text{cm} \cdot \text{mol})$, 表明形成了左手螺旋过量的聚异腈。

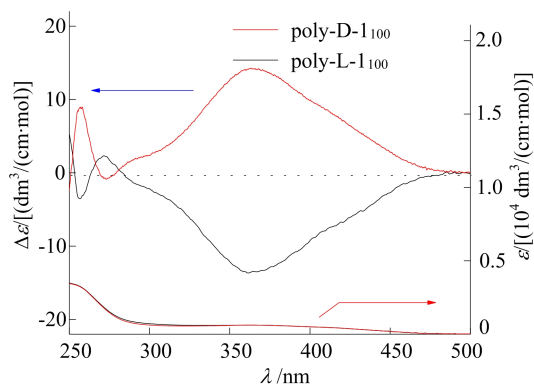


图 9 poly-D-1₁₀₀ 和 poly-L-1₁₀₀ 在可见光照射下的 CD 谱图

3 结 论

本文发现偶氮苯基团修饰的 Pd(II) 催化剂能够引发异腈单体 A-1、L-1 及 D-1 活性可控聚合, 得到分子量可控、分子量分布较窄的聚异腈。由于 Pd(II) 催化剂中偶氮苯基团的光异构化可以改变催化剂的反应活性, Pd(II) 催化剂引发异腈单体 A-1、L-1 及 D-1 在可见光照射下的聚合反应速率常数约为紫外光(365 nm)照射下的 6 倍。此外, Pd(II) 催化剂引发手性单体 L-1、D-1 聚合可得到光学活性螺旋聚异腈, 可见光照射下所得的聚异腈 poly-L-1₁₀₀ 和 poly-D-1₁₀₀ 的 $\Delta\epsilon_{364}$ 分别为 -13.47 、 $14.16 \text{ dm}^3/(\text{cm} \cdot \text{mol})$ 。该研究为可控合成手性螺旋聚异腈提供了一种新的策略。

[参 考 文 献]

[1] ROMANAZZI G, DEGENNARO L, MASTRORILLI P, et al. Chiral switchable catalysts for dynamic control of enantioselectivity [J]. ACS Catal, 2017, 7(6): 4100-4114.

[2] KONDO M, NAKAMURA K, KRISHNAN C G, et al. Photoswitchable chiral phase transfer catalyst [J]. ACS Catal, 2021, 11(3): 1863-1867.

[3] MENG J, CHANG F, SU Y, et al. Switchable catalysts used to control suzuki cross-coupling and aza-michael addition/asymmetric transfer hydrogenation cascade reactions [J]. ACS Catal, 2019, 9(9): 8693-8701.

[4] PADILLA-VLEZ O, O'CONNOR K S, LAPOINTE A M, et al. Switchable living nickel(II) α -diimine catalyst for ethylene polymerisation [J]. Chem Commun, 2019, 55(53):

7607-7610.

- [5] LAI A, HERN Z C, DIACONESCU P L. Switchable ring-opening polymerization by a ferrocene supported aluminum complex [J]. ChemCatChem, 2019, 11(16): 4210-4218.
- [6] PLAHER A J, WILLIAMS C K. Heterotrimetallic carbon dioxide copolymerization and switchable catalysts; sodium is the key to high activity and unusual selectivity [J]. Angew Chem, 2021, 60(24): 13372-13379.
- [7] PENG D, CHEN C. Photoresponsive palladium and nickel catalysts for ethylene polymerization and copolymerization [J]. Angew Chem, 2021, 60(41): 22195-22200.
- [8] HUANG Y, HU C, ZHOU Y, et al. Monomer Controlled Switchable copolymerization: a feasible route for the functionalization of poly(lactide) [J]. Angew Chem, 2021, 60(17): 9274-9278.
- [9] PARK S, BYUN S, RYU H, et al. Reversibly photoswitchable catalysts for olefin metathesis reactions [J]. ACS Catal, 2021, 11(22): 13860-13865.
- [10] TUTEN B T, KEER L D, WIEDBRAUK S, et al. Visible-light-induced passerini multicomponent polymerization [J]. Angew Chem, 2019, 58(17): 5672-5676.
- [11] JIANG J, YE G, WANG Z, et al. Heteroatom-doped carbon dots (CDs) as a class of metal-free photocatalysts for PET-RAFT polymerization under visible light and sunlight [J]. Angew Chem Int Ed, 2018, 57(37): 12037-12042.
- [12] NGUYEN T H L, GIGANT N, JOSEPH D. Advances in direct metal-catalyzed functionalization of azobenzenes [J]. ACS Catal, 2018, 8(2): 1546-1579.
- [13] ABDULLAH H, KO Y R, KUO D H, et al. Effects of Tin in La-Sn-codoped Zn(O, S) photocatalyst to strongly cleave the azo bond in azobenzene with in situ generated hydrogen [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(14): 16186-16199.
- [14] CHOI Y J, KIM J T, YOON W J, et al. Azobenzene molecular machine: light-induced wringing gel fabricated from asymmetric macrogelator [J]. ACS Macro Lett, 2018, 7(5): 576-581.
- [15] IAMSAARD S, ANGER E, AHOFF S J, et al. Fluorinated azobenzenes for shape-persistent liquid crystal polymer networks [J]. Angew Chem, 2016, 55(34): 9908-9912.
- [16] TU Y F, PENG F, HEUVELMANS J M, et al. Motion control of polymeric nanomotors based on host-guest interactions [J]. Angew andte Chemie, 2019, 58(26): 8687-8691.
- [17] 毛著鹏, 夏立新, 王少霞. 偶氮苯液晶分子结构与性能的研究 [J]. 广东化工, 2022, 49(16): 32-34.
- [18] 刘苏毓, 丁飞, 李茜, 等. 偶氮苯类 DNA 纳米机器 [J]. 高等学校化学学报, 2022, 43(8): 53-63.
- [19] ZHOU L, XU X H, JIANG Z Q, et al. Selective synthesis of single-handed helical polymers from achiral monomer and a mechanism study on helix-sense-selective polymerization [J]. Angew Chem, 2021, 60(2): 806-812.

(下转第 1091 页)

- [2] 牛艳,王晓静,陈翔,等. 中国番茄产业发展的现状问题和对策及宁夏番茄产业发展成效[J]. 黑龙江农业科学, 2022(12):70-74.
- [3] GARCIA D, NARVÁEZ-VÁSQUEZ J, OROZCO-CÁRDENAS M L. Tomato (*Solanum lycopersicum*) [J]. Methods Mol Biol, 2015, 1223:349-361.
- [4] REEM N T, VAN ECK J. Application of CRISPR/Cas9-Mediated gene editing in tomato [J]. Methods Mol Biol, 2019, 1917:171-182.
- [5] 张宏,李颖杰,王文颖,等. 微生物硫循环网络的研究进展[J]. 微生物学报, 2021, 61(6):1567-1581.
- [6] 王亚鑫,吴玉,张洪琳,等. 微生物硫代谢及其驱动下建立的生物生态关系[J]. 微生物学报, 2022, 62(3):930-948.
- [7] DAOU C, ZHANG H. Functional and physiological properties of total, soluble, and insoluble dietary fibres derived from defatted rice bran [J]. J Food Sci Technol, 2014, 51(12):3878-3885.
- [8] RAUSCH T, WACHTER A. Sulfur metabolism: a versatile platform for launching defence operations [J]. Trends Plant Sci, 2005, 10(10):503-509.
- [9] LABIDI J, CARTIGNY P, HAMELIN C, et al. Sulfur isotope budget (^{32}S , ^{33}S , ^{34}S and ^{36}S) in pacific-antarctic ridge basalts: a record of mantle source heterogeneity and hydrothermal sulfide assimilation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 133(8):47-67.
- [10] DOOLEY F D, NAIR S P, WARD P D. Increased growth and germination success in plants following hydrogen sulfide administration [J]. PLoS ONE, 2013, 8(4):e62048.
- [11] MARZLUF G A. Molecular genetics of sulfur assimilation in filamentous fungi and yeast [J]. Annu Rev Microbiol, 1997, 51(7):73-96.
- [12] GOTOR C, LAUREANO-MARIN A M, MORENO I, et al. Signaling in the plant cytosol: cysteine or sulfide? [J]. Amino Acids, 2015, 47(10):2155-2164.
- [13] HATZFELD Y, LEE S M, LEE M S, et al. Functional characterization of a gene encoding a fourth ATP sulfurylase isoform from *Arabidopsis thaliana* [J]. Gene, 2000, 248(1/2):51-58.
- [14] RAVILIOUS G E, NGUYEN A, FRANCOIS J A, et al. Structural basis and evolution of redox regulation in plant adenosine-5'-phosphosulfate kinase [J]. Proceedings of National Academy of Sciences, 2012, 109(1):309-314.
- [15] WU Z L. Phosphatase-coupled universal kinase assay and kinetics for first-order-rate coupling reaction [J]. PLoS ONE, 2011, 6(8):21-32.
- [16] BROMKE M A, HOEFGEN R, HESSE H. Phylogenetic aspects of the sulfate assimilation genes from *Thalassiosira pseudonana* [J]. Amino Acids, 2013, 44:1253-1265.
- [17] GRANT K, CAREY N M, MENDOZA M, et al. Adenosine 5'-phosphosulfate reductase (*APR2*) mutation in *Arabidopsis* implicates glutathione deficiency in selenate toxicity [J]. Biochemical Journal, 2011, 438(2):325-335.
- [18] HESSE H, TRCHSEL N, SUTER M, et al. Effect of glucose on assimilatory sulphate reduction in *Arabidopsis thaliana* roots [J]. Journal of Experimental Botany, 2003, 54(388):1701-1709.

(责任编辑 闫杏丽)

(上接第 1084 页)

- [20] LI Y X, XU L, KANG S M, et al. Helicity-and molecular-weight-driven self-sorting and assembly of helical polymers towards two-dimensional smectic architectures and selectively adhesive gels [J]. Angew Chem, 2021, 60(13):7174-7179.
- [21] LIU N, ZHOU L, WU Z Q. Alkyne-palladium(II)-catalyzed living polymerization of isocyanides: an exploration of diverse structures and functions [J]. Acc Chem Res, 2021, 54(20):3953-3967.
- [22] SONG X, LI Y X, ZHOU L, et al. Controlled synthesis of one-handed helical polymers carrying achiral organoiodine pendants for enantioselective synthesis of quaternary all-carbon stereogenic centers [J]. Macromolecules, 2022, 55(11):4441-4449.
- [23] XU L, GAO B R, XU X H, et al. Controlled synthesis of cyclic-helical polymers with circularly polarized luminescence [J]. Angew Chem, 2022, 61(28):e202204966.
- [24] KAJITANI T, OKOSHI K, SAKURAI S, et al. Helix-sense controlled polymerization of a single phenyl isocyanide enantiomer leading to diastereomeric helical polyisocyanides with opposite helix-sense and cholesteric liquid crystals with opposite twist-sense [J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(3):708-709.

(责任编辑 闫杏丽)