

无机手性纳米结构的可控构筑及其催化研究进展

马进越^{a,b} 黄露霏^a 周宝文^c 姚琳^{*,a}

(^a 上海交通大学 中英国际低碳学院 上海 201306)

(^b 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院 北京 100083)

(^c 上海交通大学 机械与动力工程学院 上海 200240)

摘要 具有强烈光学活性的无机手性结构因其具有独特的物理化学性质, 可将手性信号扩展至可见和近红外区域, 对于手性的检测与分析、手性合成、手性传感及相关光电领域的研究具有重要意义. 在过去的二十年里, 人们对无机手性结构进行了大量的研究, 从合成方法、手性起源理论到实际应用都取得了长足的进展. 重点聚焦具有手性催化应用潜力的无机手性纳米材料, 首先介绍了单个无机手性纳米粒子独特的手性效应、常用的构筑方法和手性起源机理, 并简要概述了无机纳米粒子作为构筑单元形成手性多级纳米结构的组装方法. 重点关注了无机手性纳米材料在手性催化领域的应用, 讨论了手性金属纳米结构、手性半导体纳米结构、手性陶瓷纳米结构及手性磁性纳米粒子用于手性催化的相关机理, 并对有代表性的最新进展进行了分析. 最后, 梳理了目前无机手性结构及其催化性能存在的不足和面临的挑战, 并对未来的研究方向进行了展望.

关键词 手性起源; 纳米结构; 不对称催化; 光学活性; 表面等离子体共振

Construction and Catalysis Advances of Inorganic Chiral Nanostructures

Ma, Jinyue^{a,b} Huang, Lufei^a Zhou, Baowen^c Yao, Lin^{*,a}

(^a China-UK Low Carbon College, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 201306)

(^b School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083)

(^c School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract Inorganic chiral structures with outstanding optical activity can extend optical signals to visible and near infrared regions due to their unique physical and chemical properties, which are of great significance for the detection and analysis of chirality, chiral synthesis, chiral sensing and related photoelectronic research. In the past two decades, the studies have been extensively carried out on inorganic chiral structures, and great progress has been made from synthesis methods, origins of chirality and practical applications. This review focuses on inorganic chiral nanomaterials with potential applications in chiral catalysis. Firstly, the unique chiral effect, common construction methods and chiral origin mechanism of single inorganic chiral nanoparticles are introduced, and the assembly methods of chiral hierarchical nanostructures using inorganic nanoparticles as the building blocks are briefly summarized. The applications of inorganic chiral materials in the field of chiral catalysis are emphasized. The related mechanisms of chiral metal nanostructures, chiral semiconductor nanostructures, chiral nanoceramics and chiral magnetic nanoparticles in chiral catalysis are discussed, and the latest representative progress is analyzed. At the end, the shortcomings and challenges of the existed inorganic chiral structures and catalytic performance are reviewed, and the future research direction is prospected.

Keywords origin of chirality; nanostructure; asymmetric catalysis; optical activity; surface plasmon resonance

1 引言

手性是描述物体自身不能与其镜像相重合的几何特征, 作为自然界中最基本的属性之一, 不仅为我们增添了美的享受, 更在生活的方方面面发挥着至关重要的作用. 大到宇宙星云及天体的螺旋状分布, 小至氨基酸等生物分子甚至亚原子粒子尺度^[1], 都有手性现象的存在. 自 1848 年 Pasteur 等^[2]首次发现酒石酸盐晶体的分

子尺度手性以来, 手性在分子水平上已有逐步深入的认识. 近年来, 手性材料在生物传感^[3]、光电器件^[4-6]、手性催化^[7]和药物输送^[8-9]等研究领域显示出极为重要的作用, 甚至能够模拟生物体系的活动, 在生命起源的揭秘及化学反应和疾病治疗的研究中具有重要的科学和实用价值. 尽管手性化学的概念最常与生物分子相关联, 但大多数生物分子的手性响应通常仅在紫外区 (190~300 nm) 有微弱的吸收信号, 难以实现多尺度手

* E-mail: yaol@sjtu.edu.cn

Received July 18, 2022; published August 25, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51902318) and the start-up project of Shanghai Jiaotong University.

项目受国家自然科学基金(No. 51902318)及上海交通大学启动项目资助.

性的传感和检测,传统的单一生物手性分子不足以满足宽波段圆二色性(circular dichroism, CD)检测的需要^[10],因此需要寻找新的有效途径弥补不足。

自 20 世纪 90 年代以来,纳米技术的研究和应用取得一系列突破性进展,纳米材料基于尺寸效应的优异物理化学性能激发了研究者对纳米尺度手性的兴趣^[11],通过合适的手段,可在纳米尺度得到与手性分子类似的结构(图 1)^[12-14]。相比于手性分子,手性纳米材料特别是纳米粒子的光学性质强烈依赖于尺寸和形状,因此设计构筑具有手性结构和性质的纳米材料有望扩展手性响应范围和增强手性信号^[15],也能加深对手性性质与材料结构之间关系的理解。研究较多的手性无机纳米材料有手性贵金属纳米材料和手性半导体纳米材料。1998 年 Schaaff 和 Whetten 等^[16]合成具有强烈光学活性的金-谷胱氨酸纳米团簇,拉开了广泛研究手性无机结构的序幕。此后,研究者利用众多配体构建具有光学活性的金属纳米团簇^[17-18],并对其手性来源展开理论计算和研究。2002 年 Garzón 等^[19]用第一性原理密度泛函理论、Gupta 势结合遗传算法模拟金纳米团簇的结构,从理论上预测巯基的稳定作用可以增强无机核本征的手性或使不具有本征手性信号的纳米团簇产生手性信号,Zeng 和 Schooss 等^[20-21]也相继用光电光谱和密度泛函计算方法证明本征手性纳米团簇的存在。与手性贵金属纳米材料相比,手性半导体纳米材料方面的研究起步较晚,2007 年 Gun'ko 等^[22]首次报道了手性青霉胺稳定的 CdS 量子点的 CD 光谱研究,引发了研究者对手性分子稳定的半导体纳米材料的研究兴趣,仅在十多年的研究时间里取得不少进展^[23-24],但同时也面临着图谱解析及模拟计算等挑战。此外,研究人员针对纳米陶瓷和磁性纳米粒子等较为特殊的纳米材料的手性也展开了大量的研究。总之,作为一种手性信号强、易于调控的结构,手性无机纳米材料正处于十分活跃的研究热潮,具有广阔的应用前景。

光学活性是手性物质最重要的特性之一^[25],不仅是无机手性纳米材料得以广泛应用的基础,更是探索手性结构的有力工具。物质与光的作用方式一般包括吸收、折射、散射和发射,基于这些相互作用,手性材料表现出不同的光学活性,如旋光性、圆二色性、圆偏振发光和拉曼光学活性等^[26-27]。其中研究最多的是圆二色性,它反映了手性物质对左、右旋圆偏振光吸收的差异^[28],当材料对左、右旋圆偏振光的吸收强度不同时,称该材料具有圆二色性。圆二色光谱则是记录吸收系数差值与对应的平面偏振光波长的图谱,往往与样品的紫外-可见吸收峰相对应,可用以帮助观察和测量手性物质结构和构象的变化^[29]。在对手性物质的光学活性进行表征时,为了消除样品浓度的影响引入一项重要参数称为各向异性因子 g -factor,即左、右旋圆偏振光的吸光度差与总吸光度之比,是量化手性物质对左、右旋圆偏

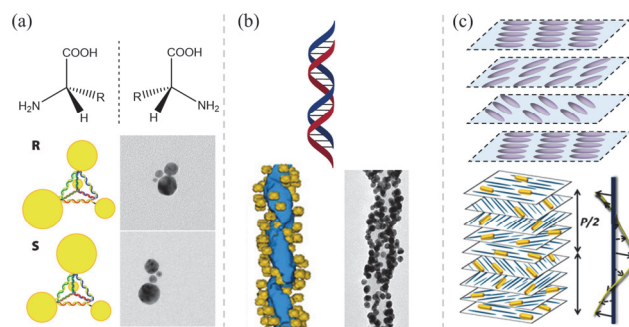


图 1 典型的手性分子及具有相似结构的无机手性材料

(a) 具有四面体手性碳原子的氨基酸分子和金纳米粒子形成的手性四面体^[12]; (b) DNA 分子的双螺旋结构和金螺旋结构^[14]; (c) 胆甾相液晶结构及金纳米棒和纤维素纳米晶体形成的手性等离子体薄膜^[13]

Figure 1 Typical chiral molecules and inorganic chiral materials with similar structures

(a) An amino acid molecules with a tetrahedral chiral carbon atom and a chiral tetrahedron formed by Au nanoparticles^[12]; (b) DNA double helix and gold helix^[14]; (c) Cholesteric liquid crystal structure, chiral plasmonic films formed by gold nanorods and cellulose nanocrystals^[13]

振光吸收程度差异的无量纲因子,最大值为 ± 2 ^[27]。为了使手性材料具有更优越的性能,近年来许多研究者致力于构筑高 g -factor 值的新型手性材料及阐明手性结构与 g -factor 间的构效关系^[30-31],可通过调节纳米粒子的几何形状以及由具有手性晶格的材料制备纳米粒子等方法使 CD 和 g -factor 显著增强。但从实际应用的角度出发,目前大多数无机手性纳米材料的 g -factor 仍有待提高。

手性材料的应用领域众多,特别是在手性催化方面取得了令人瞩目的成就。手性催化又称不对称催化,是合成颇具应用价值的纯光学活性分子的有力方法。因为生物医学药物和生物活性材料的设计必须在严格控制手性的基础上进行,所以手性催化的研究意义重大。过去几十年的手性催化研究主要集中于有机合成领域,已开发了诸如配位络合物及有机分子等高选择性的均相催化剂^[32-34],但由于催化剂和产物的分离困难、工业成本高以及有机产品中微量的有毒金属难以去除等缺陷,手性催化剂的工业应用不够理想,因此必须开发高选择性的易回收的新型手性催化剂。目前已有很多研究表明将不同组成的无机手性材料引入手性合成,能够很好地实现对映体选择性^[7,35]。特别是将纳米粒子组装为复杂的多级结构,不仅能保证催化剂较高的回收循环利用性,组装体间的协同效应更能提高催化效率及稳定性。更重要的是,对于一些使用复杂的金属-有机催化剂都难以实现的催化反应,将不同化学和光学性质的纳米粒子组装起来则能够使其成为可能^[36]。

作为一种集高光学活性、可调的表面特性、稳定性和生物友好性等优良性能于一体的新型无机材料,无机手性纳米粒子及其组装体不但能够实现手性信号由分子向纳米尺度的跨越,更在手性传感、纳米机器及不对称催化等领域展现出引人注目的应用前景。图 2 显示了

利用 Web of Science 检索无机手性结构及其催化应用相关的发文量,近年来的多数研究集中于无机手性结构的合成方法及其在光电感应或生物领域的用途^[37-38],但对其在不对称催化中的应用还鲜有系统的研究和总结.本综述回顾了研究者过去二十年间获得的有代表性的尤其是具有手性催化应用潜力的无机手性材料,主要包括手性金属、手性半导体、手性陶瓷、手性磁性纳米粒子及其手性组装体,并总结了各类无机手性材料的构筑方法.重点介绍了这些无机手性结构在不对称催化领域的最新研究和应用进展并对有代表性的工作进行分析讨论.最后基于现阶段无机手性结构及其催化性能存在的不足和面临的挑战进行分析,并对其今后发展做了进一步的展望.

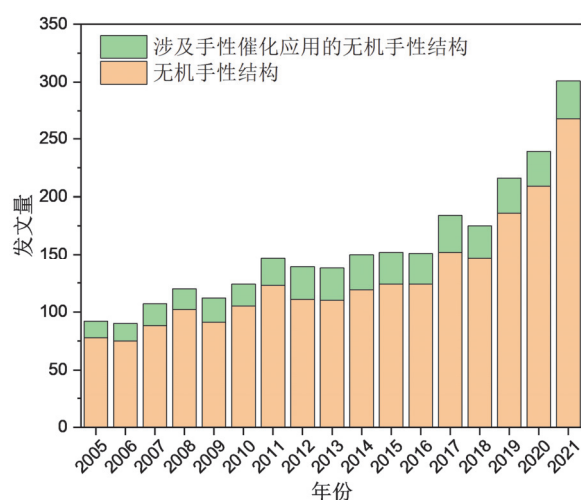


图2 Web of Science 关于无机手性结构及其手性催化应用的相关研究检索结果

Figure 2 Retrieved result of inorganic chiral structures and their chiral catalytic applications in Web of Science

2 无机手性纳米结构的手性来源及构筑方法

无机纳米粒子的手性往往与无机核本身的形状和纳米粒子表面的手性配体有关.根据产生手性的位置,一般可将纳米粒子的手性来源分为三类.第一类源自纳米粒子无机核自身的不对称性,如图3a所示,不对称断面的纳米四面体、扭曲的纳米棒及纳米螺旋等都属于这种情况,这是由于在热力学上手性的晶格扭曲更为稳定,完美对称的原子排列变为非对称排列时会造成熵增,在能量上更有利^[39-40].第二类是源于纳米粒子表面的不对称性,如图3b所示,可通过纳米粒子与表面配体的作用或原子蚀刻等方法破坏纳米粒子表面的对称性^[41],此时只有纳米粒子的表面能级受到影响,核的能级则未发生改变.为了使纳米粒子表面与配体产生较强的作用力,通常选用具有两个配位基团的手性配体,如青霉胺^[42]、半胱氨酸甲酯^[43]和 *N*-异丁酰半胱氨酸^[44]等都含有羧基和巯基两个配位基团.除了破坏纳米粒子表面的对称性,纳米粒子的手性也可来源于配体分子组成

的手性壳层,即配体在纳米粒子表面以不对称排列方式吸附从而产生局域手性.第三类称为手性场效应^[45],是无机纳米粒子独有的手性模式(图3c).通常是由于手性配体产生的不对称电场与无机纳米核发生耦合作用,使纳米粒子的电子态出现不对称极化而呈手性,而核的形貌可以是非手性的,这种不对称极化在实验中不易直接观察,但往往能够产生强烈的圆二色信号而被检测到.

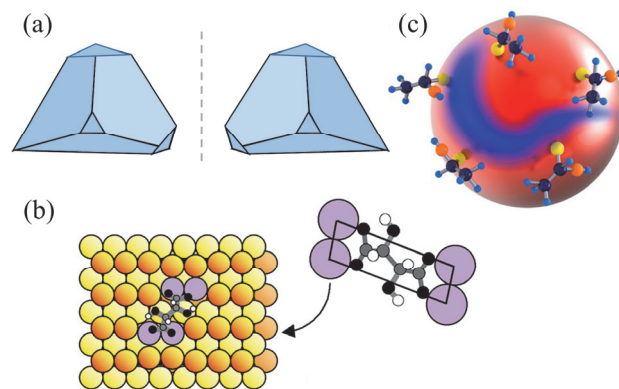


图3 纳米粒子的手性来源示意图

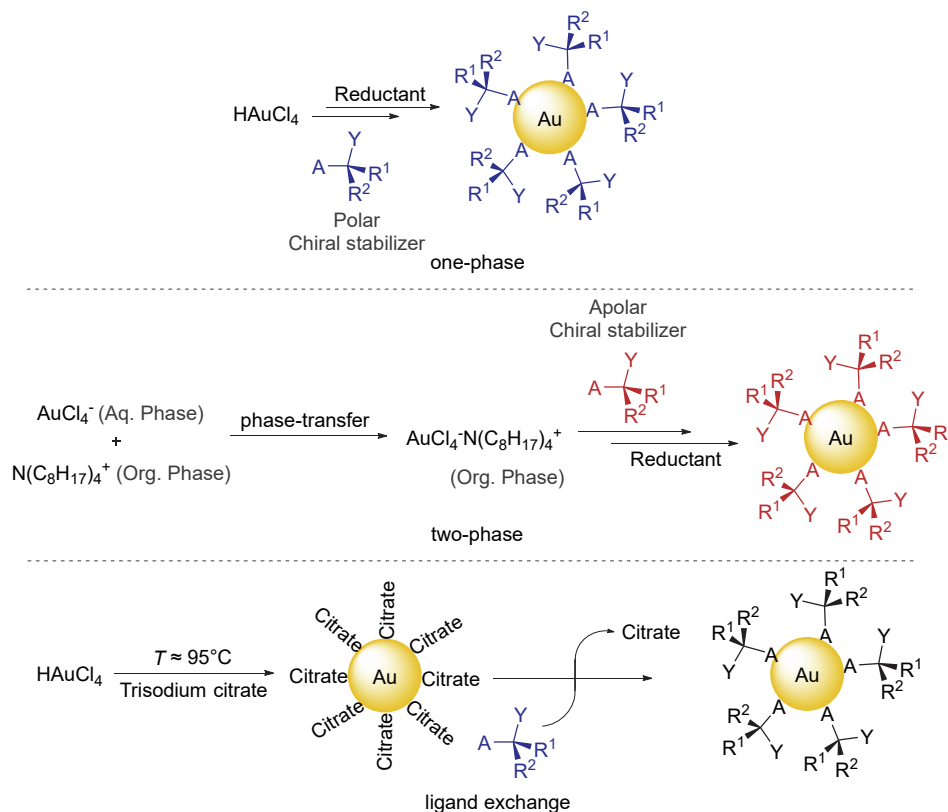
(a) 无机核自身具有手性形状; (b) 纳米粒子表面的不对称性^[41]; (c) 手性场效应^[40]

Figure 3 Schematic diagram of chiral origin of nanoparticles

(a) Inorganic core has chiral shape; (b) surface asymmetry of nanoparticles^[41]; (c) chiral field effect^[40]

对无机手性纳米材料的早期研究主要集中于金属团簇和金属纳米粒子.由于贵金属中存在大量自由电子,当入射光的振动频率与贵金属纳米粒子表面的自由电子谐振频率相匹配时,纳米粒子会对光子产生很强的吸收作用,使得贵金属纳米粒子具有独特的局域表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)现象^[46],在紫外-可见波段有明显的吸收峰.基于 SPR 效应构筑手性的方法有两种.第一种是由手性分子诱导的表面等离子体光学活性^[47],即利用手性分子对纳米粒子进行修饰,分子的手性偶极在光的作用下产生不对称电磁场并传导到纳米粒子表面,具有 SPR 效应的金属纳米粒子受到手性偶极的诱导产生手性电流,最终转换为纳米粒子的手性电磁场.第二种则是利用模板分子使金属纳米粒子排列成手性结构^[48],从而产生不对称电磁场,表现出强烈的光学活性,常用的模板分子有以手性高分子^[49]及 DNA^[50]为代表的软模板和手性多孔二氧化硅^[51]及手性多孔碳^[52]等硬模板.

当纳米粒子的尺寸减小到几个至几百个原子范围时被称为纳米团簇,特别是尺寸小于 2 nm 的贵金属将不再具有 SPR 效应,而出现类似手性分子的光学跃迁信号^[53],这种光学性质对金属团簇的种类和原子个数十分敏感.手性金属团簇主要通过自下而上的化学方法合成^[54],以图4所示的手性金团簇为例,对于均相体系可在金属盐前驱体中加入手性稳定剂直接一步还原得到手性金属团簇,而在非均相体系中需先进行金属盐的相

图4 合成手性金团簇的不同方法^[54]Figure 4 Different methods for synthesis of chiral gold clusters^[54]

转移再进行还原、成核和纳米团簇的生长过程。若手性稳定剂不能与还原剂相容时则需先合成不具有手性的金属团簇,再进行手性配体交换,这种两步间接合成法能够简化后续的分选纯化操作。

手性半导体纳米材料也是手性纳米材料的一个重要分支。块体半导体材料呈现连续的能带结构,而当材料减小到纳米尺度时,特有的量子限域效应和表面效应使半导体纳米材料呈现出与块体半导体截然不同的物理化学性质,电子态呈分立的能级结构^[55]。当半导体纳米材料的三维尺寸中的三个维度都小于其激子玻尔半径时得到三维量子限域材料量子点^[56]。由于量子点的能带电子结构随尺寸变化,因此通过控制量子点的大小和形状能够灵活调制其光学和物理性质,具有吸收和激发光谱宽、发射光谱窄以及化学稳定性好等特性^[57-58],所以对于半导体纳米材料的研究也多集中于量子点。手性半导体量子点通常在手性氨基酸配体的存在下合成,最常用的方法是先合成非手性的量子点,然后引入手性配体修饰或进行配体交换赋予量子点手性^[59],此外也可以将手性分子作为前体,由水热法或微波辅助电化学合成等方法直接制备具有本征手性的量子点^[60]。手性半导体纳米材料的研究历史并不长,虽然在十多年的发展中取得不少进展,但很多工作仍有待深入研究。

此外,无机纳米粒子可作为结构单元组装为具有复杂功能的高阶手性结构,产生不同于单独无机纳米粒子

的手性性质。Mann等^[61]早在1996年报道了有关纳米粒子手性组装方面的研究,证明金纳米粒子可以沿螺旋脂质带的边缘以近似螺旋的排列方式沉积在生物脂质管上。Stupp等^[62]使用手性有机模板生长了左旋和右旋的硫化镉螺旋,Wang等^[63]也利用多肽纤维模板合成了双螺旋金纳米粒子阵列,这些早期的研究证明了使用模板组装纳米粒子的可行性。自此,研究者构建了多种不同几何形貌的纳米粒子手性组装体,如互成夹角的一对纳米棒,这是最简单的一类纳米粒子手性组装体,以及类似于有机分子中碳原子 sp^3 杂化结构的不对称四面体。根据导致对称性破缺的驱动力,一般将纳米粒子的手性组装方法分为手性模板促进的组装、外场诱导的组装和本征手性相互作用驱动的组装三类^[27]。其中手性模板促进的自组装目前应用最为广泛,模板为组装提供手性构型,无机纳米粒子在模板上吸附生长进而复制模板的手性结构^[64]。例如Rosi等^[65]以肽为手性模板,通过选择肽共轭前体和调整纳米粒子的合成条件,制备了尺寸和组成可精确调控的金纳米粒子双螺旋结构,Liedl等^[66]将九个被含有巯基的DNA链修饰的金纳米粒子与具有特定结合位点的DNA折纸模板杂交,以极高的产量得到左手和右手金纳米粒子螺旋。手性模板促进的组装策略可以对纳米级别的粒子组件进行精确控制,并且十分适合生物领域的应用,但组装速度通常较慢。外场诱导的自组装则是一种高速的调制手段,磁场、电场、机械

力和圆偏振光^[39,67-68]等多种宏观尺度的手性外场都可能改变粒子间的相互作用从而控制自组装行为, 容易得到长程有序的手性组装体^[69]. 例如 Glotzer 等^[70]发现在可见光的照射下扁平带状 CdTe 纳米晶由于静电相互作用能够扭转为等量的左右螺旋结构, Lee 等^[71]通过调节两个并排放置条形磁铁的夹角在磁铁间形成了左旋或右旋的螺旋磁场, 将磁致等离子体 $\text{Ag}@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 核壳纳米粒子作为构建单元在螺旋磁场中实现了手性组装, 组装体的结构还能随着磁铁的旋转实时调控. 除模板和外场的诱导外, 作为构筑单元的纳米粒子自身的特征, 如形状、晶体结构和手性配体也会通过限制组装过程中的自由度或施加不对称的旋转力等方式影响自组装行为^[72]. 不过, 由于手性可控的单分散纳米粒子通常难以获得, 并且单个纳米粒子的手性与组装体间的关联还难以预测, 因此这种无机纳米粒子间相互作用驱动自组装目前研究较少.

3 无机手性纳米结构的不对称催化应用研究

自然界中的生命体内都蕴藏着大量的手性分子, 物质的左旋和右旋对生命活动起着至关重要的作用, 与我们的生命健康息息相关. 例如生物体中的糖类和氨基酸都具有特定单一的手性结构^[73], 相反构型的出现则可能代表着某些疾病或衰老. 特别是在制药行业, 大多数药物的药理活性依赖于某一种特定的对映体, 而其他构型可能不具有药理功能甚至产生毒副作用^[74-75]. 随着医药、农药和生物等领域的迅猛发展, 对手性物质的需求从数量到种类都在不断增长, 因此如何高效合成手性物质成为研究热点. 作为一种绿色的合成手段, 手性催化可实现手性增殖, 只需微量的催化剂即可高产率地合成大量所需的手性分子, 是获得手性物质最有效的方法之一^[76]. 因其极高的科学意义和重要的应用价值, 2021 年诺贝尔化学奖被授予“不对称催化”领域, 这也是继 2001 年手性催化氢化反应后不对称催化领域再次斩获这一殊荣. 在不对称催化反应中, 手性催化剂的重要地位毋庸置疑, 它既提供了手性诱导的来源, 同时起到稳定手性中间体的作用, 确保不对称催化反应的成功进行^[77]. 在这二十多年的发展中, 研究者逐渐将视野由均相手性催化扩展至多相手性催化, 以克服循环利用困难和成本高等问题^[78]. 其中, 无机手性纳米结构因优异的光学性质、可调的表面特性、稳定性和生物友好性脱颖而出, 在手性催化领域取得诸多进展. 本节将重点回顾和总结不同类型无机手性纳米材料在手性催化领域的典型工作, 并讨论无机手性纳米材料作为相关反应的手性催化剂时的催化机理.

3.1 手性金属纳米粒子和金属团簇及相关催化机理

前已述及, 手性金属纳米粒子及金属纳米团簇具有独特的 SPR 效应或是光学跃迁信号, 特别是其较高的比

表面积有利于产生高催化活性, 还可根据纳米粒子的性质灵活选择超速离心或磁分离等方法实现催化剂的分离和回收, 在手性催化领域具有很好的应用价值. 纳米粒子可通过不同的催化活性位点实现手性催化^[79], 如图 5 所示, 一种是纳米粒子自身即为催化位点, 另一种是纳米粒子作为载体, 对映选择性往往来自于表面功能化修饰的复杂金属有机配体. 到目前为止, 已有以铂、钯和铁等多种金属纳米材料作为手性催化剂或催化载体在不对称氢化反应及不对称加氢硅烷化等众多不对称合成体系中发挥着重要的作用. 下面将对手性金属纳米粒子和金属团簇在手性催化中的典型进展进行总结.

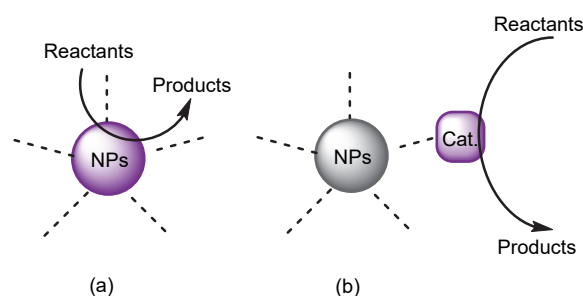


图 5 (a) 纳米粒子作为催化活性中心和 (b) 纳米粒子作为催化剂载体
Figure 5 (a) Nanoparticles as catalytic active parts and (b) nanoparticles as catalyst supports

3.1.1 手性分子修饰的金属纳米粒子

早期的金属纳米粒子催化体系大都集中在不对称氢化反应中^[80], Orito 等^[81]于 1979 年首次报道了辛可尼丁修饰的铂纳米粒子并展示了其催化 α -丙酮酸甲酯的不对称氢化反应, 如图 6 所示, 铂纳米粒子能够对映选择性还原 α -酮酸酯的酮羰基, 同时酯基不会受到明显影响. 此后的几十年里, 研究者为了改进催化剂体系和阐明催化反应机理进行了广泛研究, 目前普遍认为 Orito 纳米铂不对称氢化的对映选择性是由于手性修饰剂中叔胺氮原子质子化后与底物酯羰基氧原子间的氢键作用. 此外, 有人提出手性修饰剂中芳香基部分的氢原子与酮羰基氧原子间的氢键作用也是对映选择性的来源之一^[82].

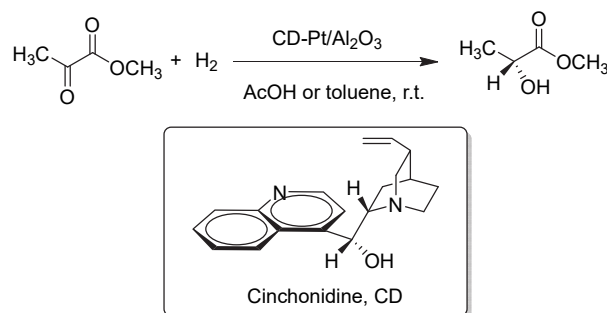


图 6 辛可尼丁修饰的铂纳米粒子催化丙酮酸甲酯的不对称氢化反应
Figure 6 Asymmetric hydrogenation of methyl pyruvate catalyzed by cinchonidine-modified Pt nanoparticles

除了不对称氢化反应, 手性分子修饰的金属纳米粒子作为手性催化剂也被引入不对称碳-碳键的形成及不对称硅氢化反应等众多体系. 2003 年 Fujihara 等^[83]合成了手性 1,1'-联萘-2,2'-双二苯膦稳定的铂纳米粒子 (BINAP-Pd), 并发现其在温和条件下能够催化苯乙烯与三氯硅烷的不对称加氢硅化反应(图 7), 这是一种合成手性醇的重要方法. 在(S)-BINAP-Pd 的存在下苯乙烯与三氯硅烷反应生成中间产物 1-苯基-1-三氯硅乙烷的产率为 81%, 随后在氟化钾的存在下, 过氧化氢氧化 1-苯基-1-三氯硅乙烷, 最终以 89% 的产率和 75% *ee*(对映体过量百分数)生成(S)-1-苯乙醇, 若在 0 °C 下进行反应 *ee* 值可增加至 95%, 而当(R)-BINAP-Pd 作催化剂时则得到手性(R)-1-苯乙醇. 这是较早的将手性金属纳米粒子用于不对称硅氢化的报道, 但未对催化机理进行详细说明.

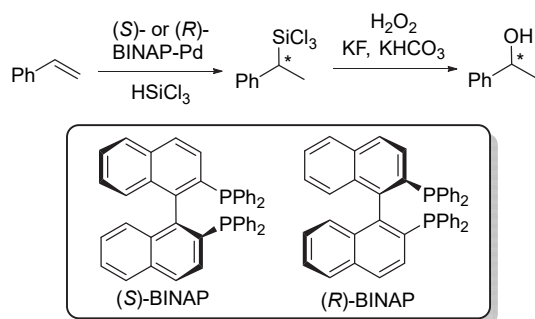


图 7 手性 BINAP 修饰的铂纳米粒子催化苯乙烯与三氯硅烷的不对称加氢硅化反应

Figure 7 Asymmetric hydrosilylation of styrene with trichlorosilane catalyzed by BINAP-modified Pt nanoparticles

除了上述单种金属催化的不对称反应, 王宇等^[84]研究了双金属体系的手性, 用半胱氨酸修饰 Au/Ag 合金制得手性合金纳米管, 在催化电化学反应中对氨基酸表现出良好的手性识别能力. 将手性合金纳米管作为电极测量酪氨酸的电催化伏安曲线和对映体的反应产率, 发现 L-半胱氨酸修饰的 Au/Ag 合金纳米管对 D-酪氨酸的氧化电流和反应产率均高于 L-酪氨酸, D-半胱氨酸修饰时则相反. 此外, 该合金纳米管对苏氨酸也表现出不对称电催化性能, 但选择性要低于酪氨酸, 这与苏氨酸中苯基的空间位阻有关. 在双金属体系催化电化学反应的研究中, 周宝文等^[85]设计了一种能以高法拉第效率(51%)和高转化频率(2176 h⁻¹)将二氧化碳选择性还原为甲烷的二元 Cu-Fe 电催化剂. 高的催化活性和选择性与铜和铁间的协同作用有关, 通过稳定反应中间体, 能够显著改变二氧化碳的线性构型, 降低反应能垒. 这种高效廉价的催化路线有望为金属纳米粒子在能源催化领域的应用提供新思路.

考虑到作为手性催化剂的金属纳米粒子多数情况下呈堆积状态, 限制了反应底物与催化剂活性位点的结合, 匡华等^[86]提出单层纳米粒子手性薄膜的制备策略,

用苯丙氨酸的 *d*-/*l*-对映异构体分别修饰金纳米粒子, 单层膜的形成是由于体系中加入的乙醇使纳米粒子表面电荷减少, 纳米粒子被困在油水界面. 单层金粒子手性膜可在圆偏振光照下催化葡萄糖对映体发生高选择性的光氧化反应, 其中 *d*-苯丙氨酸修饰的金纳米粒子手性膜对 L-葡萄糖显示出更高的氧化活性, 在左旋圆偏振光下的催化转化率达 93%. 这是因为苯丙氨酸对映体在金纳米粒子表面形成手性排列并与特定的葡萄糖对映体相互作用, 手性膜选择性地吸收特定光能的光子, 诱导物质-光子相互作用. 例如在 *d*-苯丙氨酸的修饰下薄膜倾向于在 600 nm 处吸收右旋圆偏振光, 金表面激发态等离激元作用于 O₂ 反键轨道, 形成瞬态负离子状态, 促进葡萄糖的氧化反应. 有效吸收的圆偏振光使得等离激元的形成速度显著加快, 局域电磁场得到最大程度的增强, 提高了催化效率.

3.1.2 利用手性模板排列的金属纳米粒子

分子印迹技术因制备工艺简单及易于保存手性信息等优点而被用于金属纳米粒子的手性催化研究中. 分子印迹技术是指在模板分子的存在下进行单体的聚合, 模板分子和单体间的相互作用会被“记忆”下来, 去除模板分子后, 聚合物内将形成与模板分子大小、形状和作用位点相匹配的立体空穴, 可对模板分子及其类似物产生选择性识别^[87]. 手性印迹法容易产生大量的手性空穴, 可以提供很好的手性识别效率. Kuhn 等^[88]以柱状聚乙二醇十六烷基醚液晶结构与手性分子扁桃酸的自组装结构为模板, 在其周围电沉积铂原子形成了具有扁桃酸印迹的介孔铂, 结构的形成过程如图 8a 所示. 这种手性印迹的介孔铂能够催化苯乙醛选择性电化学还原合成扁桃酸的反应, 图 8b 显示了反应的对映选择性机理, 首先苯乙醛手性碳原子的空间取向使苯乙醛选择性吸附在手性印迹的金属中, 由于局部环境的不对称性, 将生成与印迹结构空间构型相匹配的手性产物, 最后手性产物从反应位点脱附. (R)-印迹的电极对苯乙醛的电化学还原优先生成(R)-扁桃酸, *ee* 值为 5.66%, 反之(S)-印迹的电极以 11.73% 的 *ee* 值得到(S)-扁桃酸. 此外, 研究发现增加介孔中印迹位点的数量可以增大电极的对映选择性. 后续考虑到金属铂的成本较高, 他们又提出采用金属镍作为铂的替代, 在聚乙二醇十六烷基醚和手性化合物苯乙醇的存在下, 通过电沉积镍制备具有手性介孔表面的手性印迹结构^[89]. 同样, 所设计的材料可用于苯乙酮的对映体选择性电还原, 产物的 *ee* 值最高可达 80%.

为了提高手性印迹金属的结构稳定性, 在最近的一项研究中, Butcha 等^[90]考虑到金属合金中金属原子的尺寸差异将会延缓体相结构的位错从而使金属结构具有较好的稳定性, 设计合成了手性印迹的介孔铂-铱合金. 同样进行了印迹金属催化的苯乙酮对映体选择性电还原反应, 当使用(S)-苯乙醇印迹的手性介孔铂-铱合金电

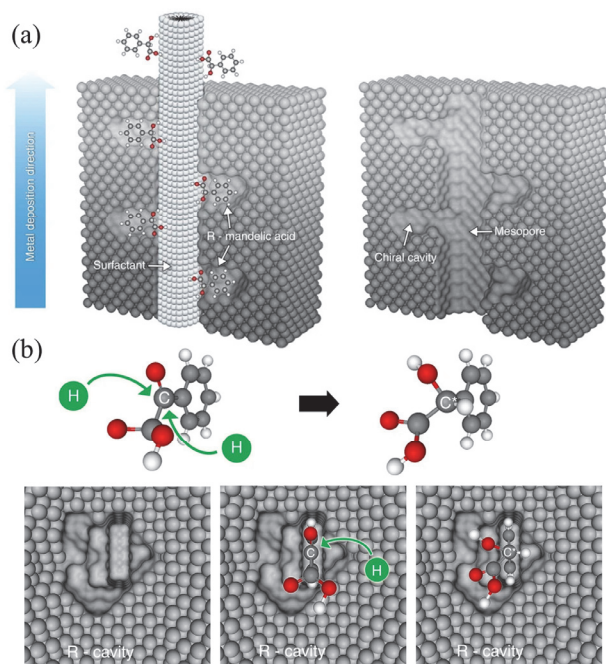


图 8 (a)手性印迹介孔铂的合成示意图及(b)苯乙醛酸还原为扁桃酸的对映选择性机理^[88]

Figure 8 (a) Schematic illustration of the synthesis of chiral-imprinted mesoporous Pt and (b) illustration of the concept of enantioselectivity for the reduction of PGA to MA^[88]

极时,最高可获得 53%的 *ee* 值,反之使用(*R*)-苯乙醇印迹的合金催化时 *ee* 值为 52%,手性印迹的合金催化剂可以优先生成相应的对映体.金属印迹的铂-钌合金催化剂较单金属相比具有更好的稳定性,经历三次电合成循环后仍保持了 90%的 *ee* 值,相对于单金属铂电极的电化学稳定性提高了三倍.

3.1.3 手性金属纳米团簇

金属纳米团簇是由几个到几百个金属原子构成的相对稳定的纳米聚集体,尺寸一般只有几个纳米.1998年 Zuo 等^[91]报道了聚乙烯 α -吡咯烷酮(PVP)为稳定剂,辛可尼丁修饰的铂簇合物催化丙酮酸乙酯和丙酮酸甲酯的不对称加氢反应.在稳定剂的作用下得到尺寸小且分布窄的铂团簇,除了粒径大于 3.9 nm 的较大团簇表现出略低的对映选择性,其他粒径的铂簇合物对丙酮酸乙酯和丙酮酸甲酯加氢反应的对映选择性几乎相同,但将溶剂乙醇换为乙酸时,不对称加氢反应的活性和对映选择性显著提高,两种 α -酮酸酯都以 100%的转化率得到对应产物,其中丙酮酸乙酯生成 92.2% *ee* 的(*R*)-乳酸乙酯,丙酮酸甲酯加氢生成(*R*)-乳酸甲酯的 *ee* 值则由 84.7%提高到 97.6%,这是由于在乙酸中质子化的辛可尼丁修饰剂与活化的羰基间的相互作用更紧密.类似的, Richards 等^[92]将手性双膦物质(4*R*,5*R*)-(–)-4,5-双(二苯基膦基)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环(DIOP)作为手性配体修饰铂纳米团簇,可以在丙酮酸乙酯的加氢反应中诱导对映体选择性并使反应速率提高 5~7 倍.

考虑到具有强吸附作用的手性配体可能毒化金属团簇的高活性中心导致对映选择性和反应速率降低, Toste 等^[35]将金属纳米团簇包裹在手性自组装单分子膜(SAM)中并将其固定在介孔二氧化硅载体上,制备了用于环丙烷化反应的不对称多相金催化剂(Au@SAM/MCF-17),图 9a 是金纳米团簇在手性膜和介孔二氧化硅中定向生长的示意图和用于形成单层膜的五种手性分子的化学结构.以戊酸丙炔酯和苯乙烯为反应物进行分子间的环丙烷化反应(图 9b),其中二脯氨酸作为合成 SAM 的手性分子时催化剂的催化活性最高,顺反异构体的比例为 9:1, *ee* 值为 51%,这是由于二脯氨酸较其它氨基酸多了一个活性中心并在 SAM 中构建了氢键网络,有利于高的选择性和催化活性.此外还研究了该催化剂对分子内环丙烷化反应的催化性能(图 9c),最高可使反应的对映选择性提高至 30%.总之,该研究认为手性 SAM 对映选择性的提高与形成的氢键网络有关,高度氧化的金作为活性物质和周围的手性 SAM 对于催化效果具有协同作用.在最新的一项研究中, Tamura 等^[93]提出一种在金属簇和载体间的界面引入手性修饰剂的特殊结构,以改善金属团簇因被大量手性修饰剂覆盖而出现的催化活性降低的现象.将 2-氨基-2'-羟基-1,1'-联萘(NOBIN)作为手性修饰剂吸附在氧化铈负载的钕纳米团簇上,所得多相手性催化剂能够催化苯乙酮的不对称加氢反应(图 9d),产物 1-苯乙醇的 *ee* 值最高为 53%.通过密度泛函理论优化结构,提出了(*R*)-NOBIN 中 NH_2 基团和 OH 基团在氧化铈负载的钕纳米团簇上的双位点吸附状态(图 9e).基于此提出了图 9f 所示的苯乙酮在多相手性催化剂上的吸附和对映选择性机理,由于苯乙酮羰基上的氧原子与(*R*)-NOBIN 中的氨基间的氢键作用和苯乙酮中的芳香环与氧化铈表面的空间位阻,苯乙酮被引入(*R*)-NOBIN、钕纳米团簇和氧化铈间的手性环境中,氢气在钕纳米团簇上解离产生的氢原子进攻羰基,最终生成(*R*)-1-苯乙醇.

3.2 手性半导体纳米结构

手性半导体纳米材料也在手性催化反应中发挥着重要的作用,特别是手性半导体量子点独特的物理化学性质,在不对称光催化方面呈现出很好的应用价值.目前有关手性半导体纳米材料在手性催化方面的应用还比较少,下面将对已报道的相关重要工作进行介绍.

Soni 等^[94]在 *L*-脯氨酸的存在下由共沉淀法合成了手性 ZnS 量子点并将其成功用于不对称羟醛缩合反应.选择了十种不同的芳香族和脂肪族醛分别与丙酮进行缩合反应,发现 *L*-脯氨酸修饰的 ZnS 量子点对于这些反应具有很好的催化性能,产物均为(*R*)- β -羟基羰基化合物,其中以 1-萘甲醛为反应物时得到高达 70%的产率和 95%的 *ee* 值.研究认为 ZnS 量子点表面的锌离子通过充当 Lewis 酸并为离去基团提供配位点以促进 *L*-脯氨酸的催化活性(图 10),反应的对映选择性则与羰基和锌上配

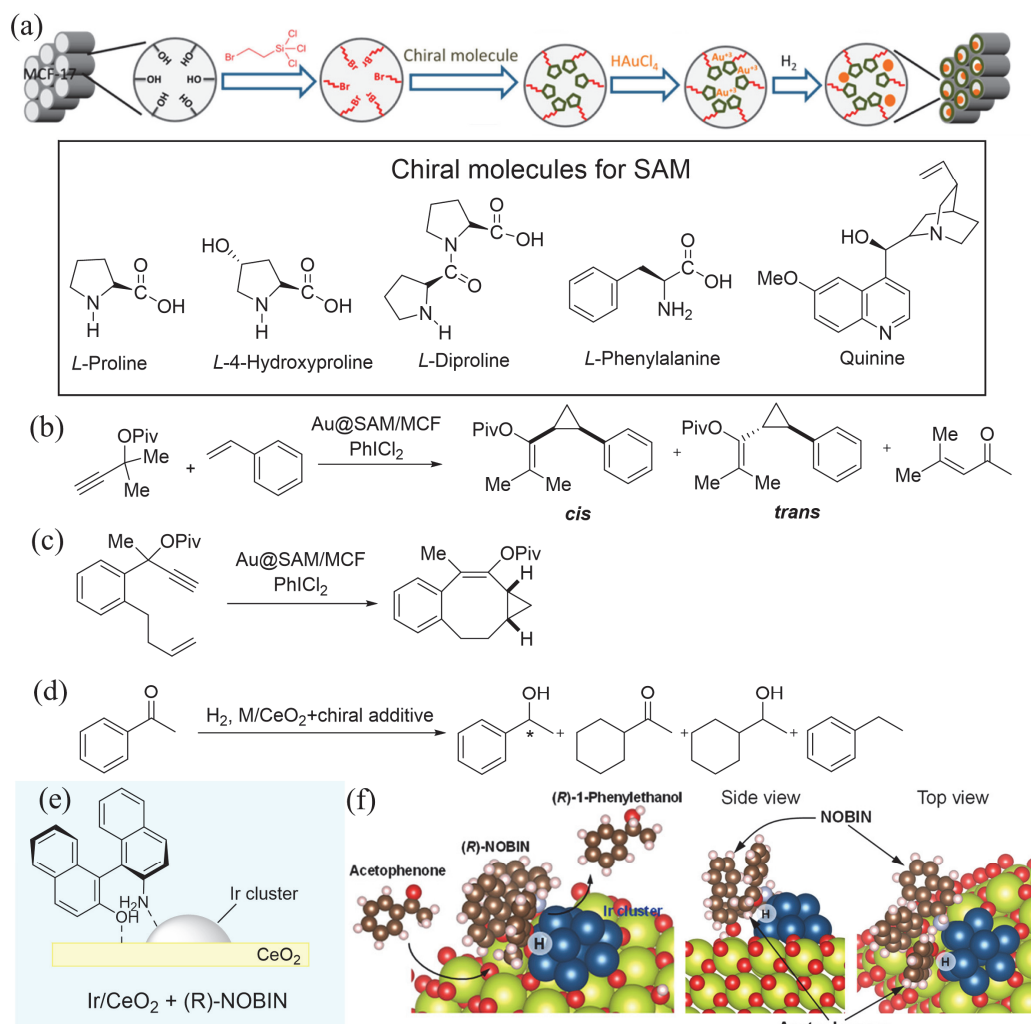


图 9 (a) 封装在手性自组装单分子膜/介孔二氧化硅载体中的金纳米团簇的制备示意图和形成单层膜的五种手性分子的化学结构、(b, c) Au@SAM/MCF-17 催化的分子间环丙烷化和分子内环丙烷化反应^[35]、(d) CeO₂ 负载催化剂上苯乙酮的不对称加氢反应和(e, f) (R)-NOBIN 在氧化铱负载的铱纳米团簇上的吸附、苯乙酮在多相手性催化剂上的吸附和对映选择性机理示意图^[93]

Figure 9 (a) Preparation of Au nanoclusters encapsulated in chiral SAM/mesoporous MCF-17 support and chemical structures of five chiral molecules for SAM, (b, c) Au@SAM/MCF-17 catalyzed intermolecular cyclopropane synthesis and intramolecular cyclopropane synthesis^[35], (d) hydrogenation of acetophenone over CeO₂-supported catalysts, and (e, f) schematic diagram of adsorption of (R)-NOBIN on Ir₁₀/CeO₂, adsorption and enantioselectivity of acetophenone on heterogeneous chiral catalysts^[93]

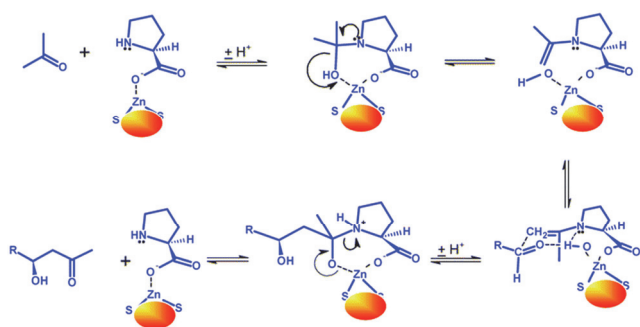


图 10 *l*-脯氨酸修饰的 ZnS 量子点催化不对称羟醛缩合反应的反应机理^[94]

Figure 10 Reaction mechanism of asymmetric Aldol condensation catalyzed by *l*-proline modified ZnS quantum dots^[94]

位羟基形成氢键的过程有关。此外根据不同芳香醛的反应,发现其中的芳环对反应物的空间和电子取向都起到

重要作用,并且能够稳定过渡态,使产物具有特定的构型。魏为力等^[95]由手性硫醇配体半胱氨酸对 MoS₂ 晶体进行共价修饰得到手性二维过渡金属二硫化物量子点,并发现它们在铜离子的存在下具有类似过氧化氢酶的活性,对酪氨酸的催化氧化具有对映选择性。其中 *d*-半胱氨酸修饰的 MoS₂ 量子点与 *d*-酪氨酸具有更高的亲和力,呈现出更高的 *d*-酪氨酸催化氧化活性,反之亦然。催化氧化的对映选择性达 6.77,高于以往报道的具有类似过氧化氢酶活性的无机纳米材料。推测较高的亲和力和选择性与铜离子在 MoS₂ 量子点表面形成的铜离子络合物有关,更详细的机制有待进一步研究。

光催化是指半导体材料在光的激发下,通过将光能转化为化学能,促进化合物合成或分解的过程^[96],作为一种清洁环保、经济性好的可持续新兴技术,能够为太阳能的高效利用和环境污染的治理提供解决方案。鉴于

半导体纳米粒子在光催化和手性催化各自的特点及优势,许多研究者致力于设计手性光催化体系,设计策略一般可分为两类^[97],第一类是构建同时包含光氧化还原催化和手性催化的双催化体系,在这种体系中光催化剂和手性催化剂之间相互独立,反应通常以光氧化还原-手性催化串联的方式进行;第二类则是将光催化活性成分和手性催化剂整合到一个双功能体系中,在可见光下同时用于激发和立体选择性控制,即使没有额外的光催化剂,反应也能由可见光激发.2012年König等^[98]首次将CdS用于醛的不对称 α -烷基化反应但未取得成功,主要原因是CdS的导带势低,还原能力较弱,不足以断裂C—Br键.随后他们用L-脯氨酸修饰的CdS研究了*N*-芳基四氢异喹啉与酮的光催化Mannich反应,产物收率较好,但立体选择性较低.近来,量子点在分子间[2+2]环加成反应的立体选择性光催化中取得了突破,该反应是许多药物的核心成分四取代环丁烷的重要合成策略.Weiss等^[99]利用适当尺度的CdSe量子点在可见光下成功催化4-乙烯苯甲酸类底物的同分子或异分子间[2+2]环加成反应(图11a),这种双功能催化体系能够以高达98%的可调控区域选择性(在头对头型和头对尾型之间)和非对映选择性得到以往研究中很难制备的反式环丁烷衍生物.这是由于可见光下CdSe量子点能够选择性地给特定的有机分子三线态提供能量,三线态激发态有足够长的寿命为分子间环加成提供时间并且能够最大程度减少副反应的发生,有利于光驱动[2+2]环加成反应,此外量子点与底物羧酸间的弱相互作用能够克服位阻效应.此外,将半导体材料作为电极应用于电催化有助于实现能源的清洁和高效利用.周宝文等^[100]在 n^+p 硅晶片上将少量铁原子层修饰在GaN纳米线阵列的含氮端,可作为水裂解制氢的有效催化剂.无

缺陷的GaN纳米线与少量的铁原子层间的强电子相互作用为载流子分离提供了有效的电子跃迁通道,析氢速率达 $306\ \mu\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,法拉第效率约为98%,该研究将为手性半导体纳米结构在能源催化领域的应用带来一定的启发.

考虑到通过SPR效应捕获可见光和近红外光子可以激活大禁带半导体获得更宽范围的电磁光谱,同时具有强粒子间等离子体耦合的组装体可以增强局域电磁场,改善界面电荷的分离,从而增强半导体的光活化,在最新的一项工作中,Govorov等^[101]将金和二氧化钛纳米粒子组装到二氧化硅手性纳米带上形成具有偏振相关反应活性的等离子体基光催化剂,右手和左手扭曲的杂化催化剂具有符号相反的强科顿耦合CD信号(图11b),可有效催化多环芳烃分子在水溶液中的光转化,当其用于激活等离子体组分的圆偏振光的方向与手性底物的手性相匹配时可以提高反应产率(图11c).这是由于光催化剂在圆偏振光下产生的热载流子密度具有偏振依赖性,只有匹配的圆偏振光方向和手性底物才能诱导电荷的有效活化,从而将活性氧的活性转化为多环芳烃分子的反应活性.几乎同时,王鹏鹏等^[102]也报道了一类手性等离子体金属-半导体纳米结构,分别在具有手性扭曲螺旋、多面体和螺旋桨结构的金纳米粒子上生长银层中间体,然后与硫、磷等元素的阴离子反应生成具有半导体壳的手性杂化纳米粒子,可用于光催化分解水制氢.该杂化纳米粒子的光催化活性也表现出对圆偏振光方向的依赖性,这也与催化剂和圆偏振光的手性匹配时有效产生的高能电子有关.

手性量子点在圆偏振光的激发下还可以实现生物大分子的选择性切割.匡华等^[103]发现*L*-*D*-半胱氨酸修饰的CdTe量子点可以在相应的圆偏振光照射下显示出

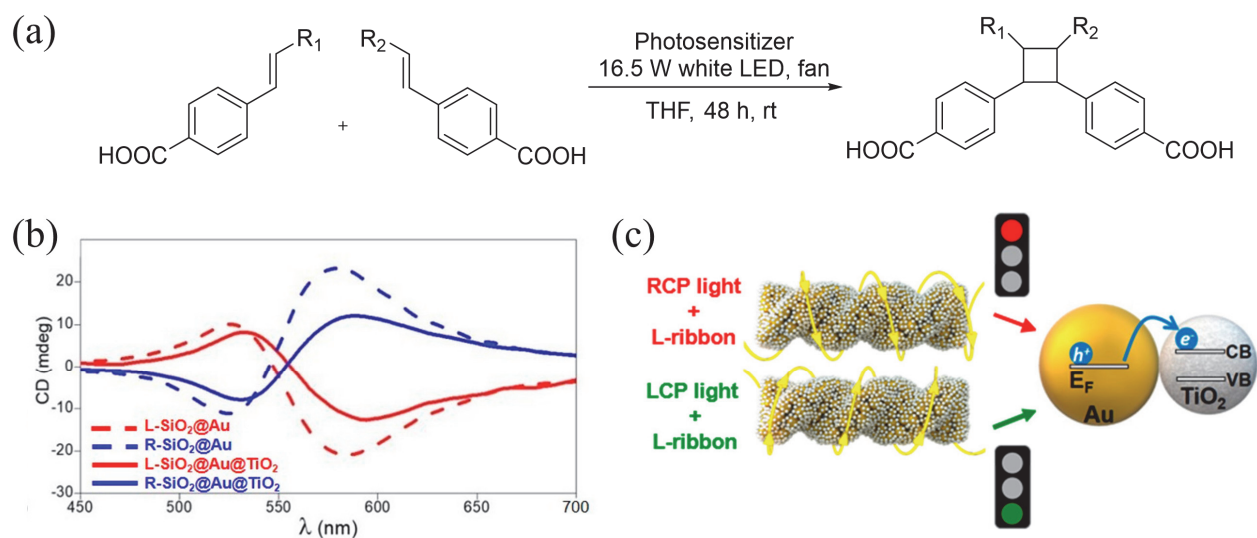


图 11 (a) CdSe 量子点催化的 4-乙烯苯甲酸类底物的同分子或异分子间[2+2]环加成反应^[99]、(b) SiO₂@Au 和 SiO₂@Au@TiO₂ 纳米带的 CD 谱图以及(c) *L*-手性杂化催化剂与左旋/右旋圆偏振光之间的不对称相互作用原理图^[101]

Figure 11 (a) Homo- and hetero-intermolecular [2+2] photocycloadditions of 4-vinylbenzoic acid derivatives catalyzed by CdSe quantum dots^[99], (b) CD spectra of the SiO₂@Au and SiO₂@Au@TiO₂ nanoribbons and (c) asymmetric interaction between a left (*L*)-handed hybrid and LCP/RCP light^[101]

类似 DNA 核酸内切酶的特性, 能够对 DNA 的特定位点进行选择性光诱导切割. 在右旋圆偏振光下 *L*-半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点的裂解率高于在左旋圆偏振光下, *D*-半胱氨酸修饰的 CdTe 量子点则相反, 这种现象是手性量子点对左右旋圆偏振光的吸收差异造成的. 手性 CdTe 量子点通过半胱氨酸的手性识别实现在 DNA 特定的片段长度和位点上的选择性切割, 量子点作为电子供体诱导活性氧生成, DNA 作为受体使磷酸二酯键断裂, 图 12 展示了圆偏振光照射下手性 CdTe 选择性切割 DNA 的过程. 此后, 该课题组^[104]以 *D*-*L*-青霉胺为配体一步法制备了 *g*-factor 高达 0.01 的手性硫化铜量子点, 可用作光催化剂在圆偏振光的触发下选择性切割蛋白质. 光照反应 12 h 后牛血清白蛋白的 CD 谱图在 220 nm 处的谱带下降了 62%, 表明牛血清白蛋白的二级结构遭到很大破坏. *L*-青霉胺修饰的量子点在左圆偏振光的照射下具有最高的催化性能, 认为是由于手性光能使更多具有匹配手性的量子点被激活, 导致热电子数量增加, 进一步增加了作为切割蛋白质活性物质的羟基自由基的数量.

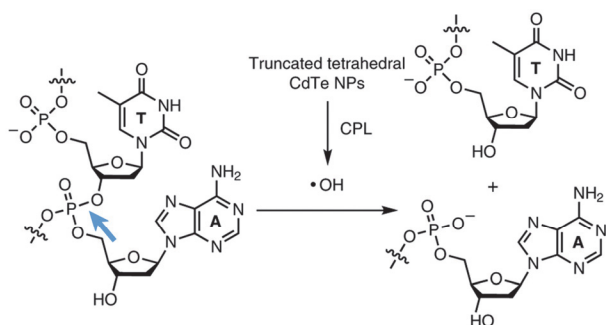


图 12 圆偏振光照射下手性 CdTe 量子点选择性切割 DNA 的剪切模型(其中蓝色箭头表示断裂的键)^[103]

Figure 12 DNA shearing model of Cys-CdTe quantum dots under circularly polarized light irradiation (the blue arrow indicates the cleaved bond)^[103]

3.3 手性陶瓷纳米结构

陶瓷属于传统的无机非金属材料, 早在距今一万年前的新石器时代已被人类使用^[105], 重要程度可见一斑. 传统陶瓷主要以石英和粘土等天然矿物质为原料经粉碎、塑形及烧结等工艺处理制得, 一般限于日常和建筑使用. 先进陶瓷则是在传统陶瓷的基础上发展起来的, 以人工合成的高质量超细粉体为原料经精密控制的工艺制造而成, 通常具有高熔点、高的硬度和强度以及低的导电性和导热性, 能够应用于众多工业领域^[106]. 随着纳米技术的深入研究, 纳米陶瓷即特征尺度(直径、粒径等)在 1~100 nm 范围的各种形态的陶瓷材料应运而生. 大的比表面积及小尺寸效应使纳米陶瓷的力学性能和超塑性大为提高, 有效克服了传统陶瓷的不足, 甚至还被赋予光、电及磁等功能特性^[107-108]. 此外, 研究者越来越认识到氨基酸在陶瓷矿物表面的吸附行为和聚合反应可能与地球早期多肽、蛋白质和其他生物分子的形成

成有关, 有助于揭示生命起源的奥秘^[109]. 因此, 具有手性的纳米陶瓷材料引起人们极大的兴趣, 已经成功制备了二氧化钛^[110]、氧化钼^[111]等手性陶瓷纳米粒子和陶瓷多孔薄膜^[112]等多种手性陶瓷材料, 这些手性陶瓷在手性催化领域已有了一些应用. 下面根据化学组成将手性陶瓷纳米结构分为手性陶瓷氧化物、手性多金属氧酸盐和手性沸石三大类, 围绕它们在手性催化中的相关研究和应用进行阐述.

3.3.1 手性陶瓷氧化物

几乎所有的陶瓷氧化物在适当的合成条件下都可以具有手性, 不同种类的手性陶瓷氧化物会产生不同的手性结构^[1], 能够在不对称催化中发挥各自的作用. 具有非外消旋手性表面特征的陶瓷氧化物能够进行对映体选择性催化. 早在 2003 年, Soai 等^[113]成功将溶胶-凝胶法制得的左旋和右旋的螺旋二氧化硅作为手性诱导剂用于嘧啶基烷醇的不对称合成中. 当反应物嘧啶-5-甲醛在左旋二氧化硅螺旋的存在下与二异丙基锌反应时, 能够以 93% 的收率得到 97% ee 的 (*R*)-5-嘧啶基烷醇. 相反, 在右旋二氧化硅螺旋的存在下则以 92% 的收率获得 96% ee 的 (*S*)-5-嘧啶基烷醇. 后来, 他们又制备了具有介孔结构的六方棒状二氧化硅螺旋^[114], 同样进行了嘧啶基烷醇的不对称催化合成(图 13), 并提出螺旋二氧化硅对映选择性的机理. 一是手性二氧化硅对二异丙基锌的不对称活化形成了手性锌物种, 使嘧啶甲醛的选择性加成成为可能; 二是手性二氧化硅螺旋的表面能够选择性吸附非手性的嘧啶-5-甲醛, 使得二异丙基锌加成到择优表面上; 三是反应最初生成的吡啶醇对映体的选择性吸附导致反应溶液中对映体的不平衡, 并且随着反应的进行这种对映体失衡被放大, 最终得到过量的某种对映体产物.

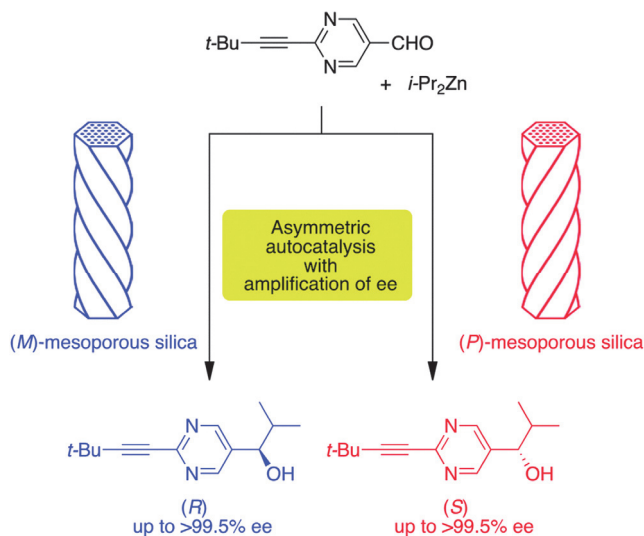


图 13 以手性介孔二氧化硅为多相固体催化剂对映选择性合成 5-嘧啶基烷醇^[114]

Figure 13 Enantioselective synthesis of 5-pyrimidinyl alkanol using chiral mesoporous silica as heterogeneous solid catalyst^[114]

此外,陶瓷纳米粒子还可以通过与表面的手性配体或有机壳层结合来诱导手性催化. Kotov 等^[115]报道了以脯氨酸和天冬氨酸为表面配体的氧化钨水合物手性陶瓷纳米粒子,并研究了其对于形成二肽的催化性能. 天冬氨酸在结构上比脯氨酸多一个羧基,能够与纳米粒子表面形成额外的 C—O—W 键,因此由天冬氨酸修饰的纳米粒子 CD 强度更高. 天冬氨酸修饰的纳米粒子能够催化天冬氨酸二肽的形成,天冬氨酸和脯氨酸共同修饰的纳米粒子使得生成的天冬氨酸-脯氨酸二肽的含量较高,而使用脯氨酸修饰的纳米粒子不能得到脯氨酸二肽,这可能与脯氨酸吡咯环中的氮与氧化钨粒子表面的配位有关. 研究认为天冬氨酸较强的二肽催化性能与羧基在纳米粒子表面的双重配位有关,羧基中的碳原子与纳米粒子表面键合而被亲电活化,有利于与氨基中未成对电子形成碳氮键. 曲晓刚等^[116]采用原位法合成了聚丙烯酸包覆的氧化铈纳米粒子,再通过酰胺化的方法将氨基酸修饰到其表面,得到具有立体选择性的氧化铈纳米陶瓷. 分别研究了苯丙氨酸和组氨酸等八种极性和非极性氨基酸修饰的氧化铈纳米粒子对 3,4-二羟基苯丙氨酸(DOPA, 一种抗帕金森病的常用药物)的催化氧化情况. 其中苯丙氨酸和组氨酸修饰的纳米粒子对 DOPA 的氧化具有高的催化效率和对映选择性,起到类似氧化酶的作用(图 14a),*d*-苯丙氨酸修饰的纳米粒子对 *L*-DOPA 的结合亲和力更强,而 *d*-组氨酸修饰的纳米粒子对 *d*-DOPA 的催化氧化更有效. 根据图 14b 中的相互作用模型,*d*-苯丙氨酸较高的催化氧化能力是因为 *d*-苯丙氨酸和 *L*-DOPA 间的相互作用形成三个氢键,同时芳环间的 π - π 堆积进一步增强了这种相互作用,对于组氨酸的催化机理则仍有待进一步研究.

近来,基于手性分子和电子自旋的手性诱导自旋选择性(chirality-induced spin selectivity, CISS)效应备受关注,手性分子对各种电子过程具有显著的自旋选择性,

对于不同自旋取向的电子传输能力不同,意味着可以从手性分子中以优选的自旋取向提取或注入电子. 基于 CISS 效应,可以将电子自旋作为对映选择性化学试剂^[117]. Ghosh 等^[118]将手性酒石酸铜配合物的电解质溶液在多晶金衬底上电沉积得到手性氧化铜薄膜,证明了无机氧化铜薄膜的 CISS 效应,并用于提高电催化水裂解的化学选择性. 由于析氧反应的电子自旋依赖性和自旋极化反应中间体的产生,手性氧化铜阳极能够选择性地产生氧气并抑制副产物过氧化氢的生成,同时保持了比用有机手性分子涂覆的电极高几个数量级的电流. 类似的,其他的手性金属氧化物也应具有相近的性质,将这类基于 CISS 效应的手性陶瓷氧化物作为手性电催化剂能够为提高电化学转化的选择性提供一种新的途径.

3.3.2 手性多金属氧酸盐

多金属氧酸盐(Polyoxometalates, POMs)是一种由三个或三个以上过渡金属通过氧原子配位桥联而成的金属-氧簇类化合物^[119],有强的 Lewis 和 Brønsted 酸性及可逆氧化还原活性,可用作多种有机反应的高效固体酸催化剂和电子转移催化剂^[120]. 鉴于 POMs 优异的催化性能,开发具有手性的 POMs 用于不对称催化成为十分有吸引力的研究方向. 由于大多数 POMs 团簇是中心对称的,具有本征手性的 POMs 很少见,因此将手性引入 POMs 是一项具有挑战性的工作. 在结构上,研究人员试图通过去除或用其他的金属原子取代 POMs 结构中的某些金属原子以打破原本的对称性^[121],但这种方法并没有对团簇的整体形状造成太多改变,产生的手性非常微弱. 相比之下,将手性有机配体结合到 POMs 骨架中则很容易得到手性 POMs^[122],是制备手性 POMs 最常用的方法. 此外,还可以将不同的 POMs 共组装以形成手性. 已有不少报道成功赋予 POMs 手性,并致力于拓展其在手性催化和手性分离等方面的应用^[123-125]. 罗三中

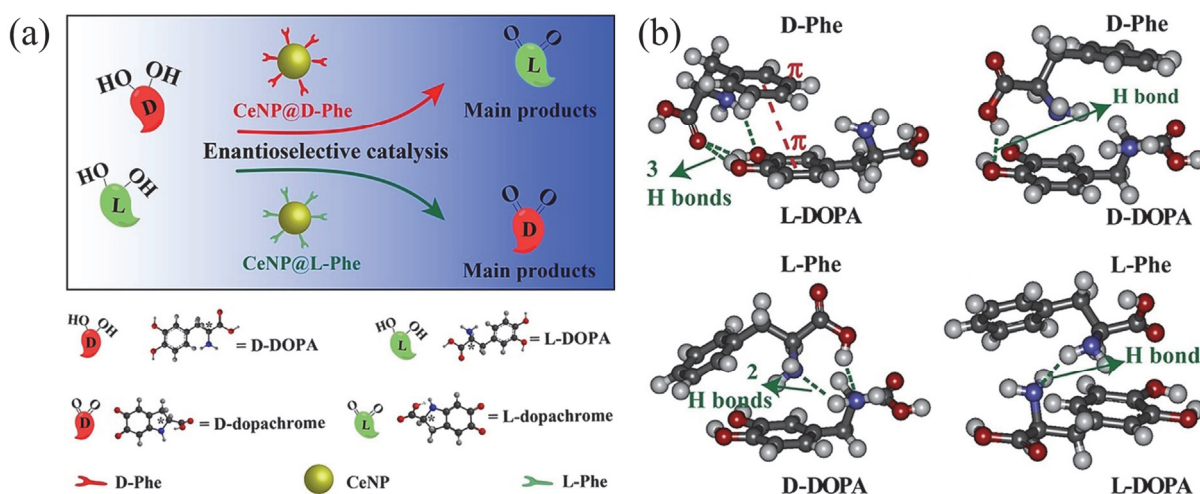


图 14 (a) 苯丙氨酸修饰的氧化铈纳米粒子立体选择性催化氧化 DOPA 对映体的示意图和(b)苯丙氨酸与 DOPA 分子间的连接示意图^[116]
Figure 14 (a) Illustration of stereoselective catalytic oxidation of the DOPA enantiomers by the phenylalanine-modified CeNP and (b) schematic diagram of the connection between phenylalanine and DOPA molecules^[116]

等^[126]基于酸碱催化理论,考虑到多胺固有的高酸性,将 POMs 缓慢添加到手性胺的四氢呋喃(THF)溶液中制得高效可回收的手性胺-POMs 催化剂,对丙酮和对硝基苯甲醛的羟醛反应具有优异的立体选择性(图 15)。其中酸性最强的手性二胺- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化剂的催化效果最好,当手性胺的负载量降低至 1%时仍具有 87%的产率和 91%的 *ee* 值。除了上述对硝基苯甲醛的反应,在该手性 POMs 催化剂的存在下丙酮与多种芳香醛及环酮的反应也具有高达 51%~99%的收率和 95%~>99%的 *ee* 值。

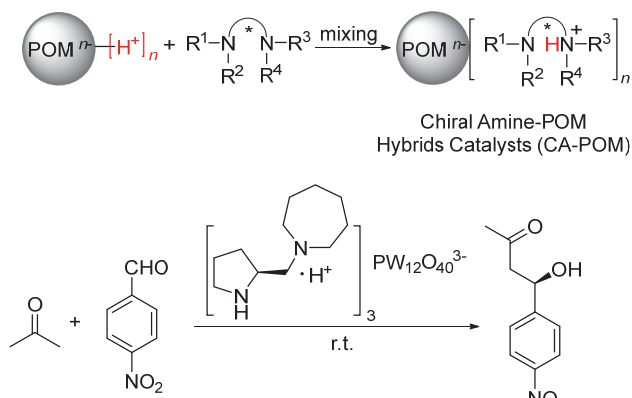


图 15 手性胺-POMs 催化剂的制备策略及手性二胺- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化丙酮和对硝基苯甲醛的羟醛反应^[126]

Figure 15 Preparation strategy of chiral amine-POMs catalyst and Aldol reaction of acetone with *p*-nitrobenzaldehyde catalyzed by chiral diamine- $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ^[126]

近来, Qi 等^[127]提出了一种降低 POMs 对称性的新策略,通过剥离、共价键修饰和重组等步骤,将非手性的 POMs 簇 LaW_{10} 有序限制在手性离子液体修饰的层状双金属氢氧化物中,如图 16a 所示,制得基于 POMs 的二维手性复合催化剂。*l*-*d*-吡咯烷型离子液体诱导了 POMs 分子的手性,在 *E*-肉桂醇的不对称环氧化反应中表现出高达 96%的产率和 93%的 *ee* 值。当没有 POMs 簇 LaW_{10} 分子参与时反应不能进行,证明催化的活性位点是 LaW_{10} 。图 16b 是环氧化反应的催化机理示意图,首先手性 $\text{W}=\text{O}_t$ 位被过氧化氢活化为过氧钨酸盐中间体,然后反应底物由氢键进入 POMs 的活性位点,疏水部分连接在手性离子液体上。第三步,底物的 $\text{O}-\text{H}$ 键的去质子化伴随质子向过氧基的转移,过氧基团形成电负性的共轭体系,随后形成双键以产生中间态。同时,手性离子液体与 POMs 之间的氢键也加强了亲电试剂与手性离子间的作用,提供了额外的空间取向。最后, $\text{W}-\text{O}$ 配位的原有结构恢复,形成了对映选择性环氧化合物。此外,这种 POMs 限域的手性构建策略具有一定的普适性,图 16a 中除 LaW_{10} 外的其余四种 POMs 都可成功插层到离子液体修饰的双金属氢氧化物层中,并且都对 *E*-肉桂醇的不对称环氧化反应表现出明显的催化活性和对映选择性。

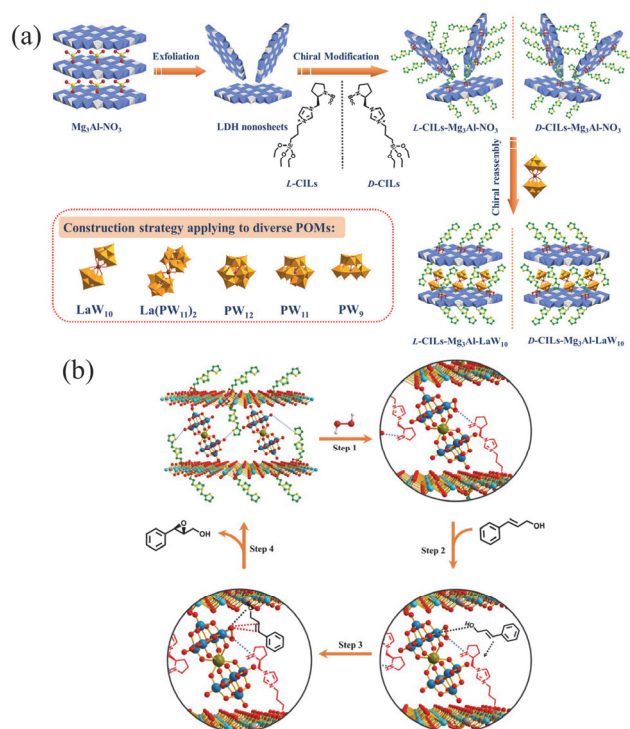


图 16 (a)手性离子液体-Mg₃Al-POMs 二维手性复合催化剂的合成示意图以及(b)二维手性复合催化剂催化不对称环氧化反应的机理示意图^[127]

Figure 16 (a) Schematic illustration of the synthetic procedures of a series of chiral catalysts CILs-Mg₃Al-POMs and (b) schematic illustration of the mechanism of enantioselective epoxidation^[127]

3.3.3 手性沸石

沸石是一种呈骨架状结构的多孔硅铝酸盐矿物,骨架由硅氧四面体和铝氧四面体通过氧桥原子连接构成,具有规则孔道或笼型结构^[128-129]。丰富的孔道结构和良好的热化学稳定性使其在吸附、催化、分离和离子交换等领域应用广泛。具备固有手性骨架的沸石是研究者十分感兴趣的一种材料,因为手性沸石兼具形状选择性和对映选择性,是不对称催化的理想选择^[130]。然而目前存在的手性沸石数量很少,截至 2019 年已知的沸石骨架中仅有 8 种具有本征手性结构^[131],能够进行手性催化的沸石数量十分有限。 β 沸石是第一个被人们知晓的手性沸石,由如图 17a 所示的手性的多形体 A(四方晶系)、非手性的多形体 B(单斜晶系)和少量单斜晶系的多形体 C 组成,其中多形体 A 含有三维 12 元环

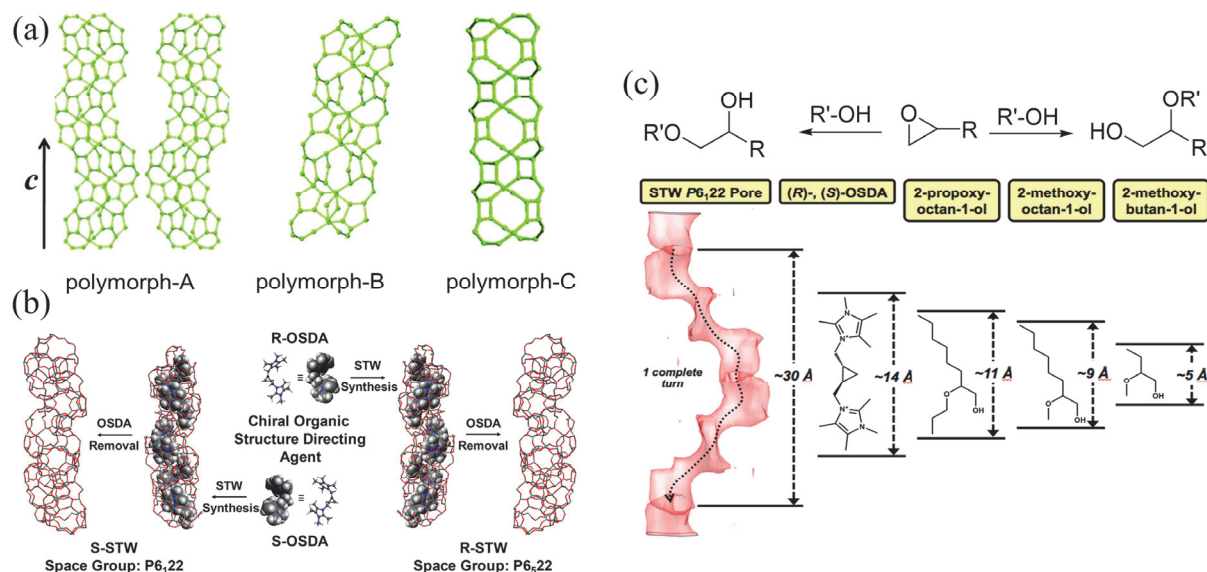


图 17 (a) 多形体-A、多形体-B 和多形体-C 的通道特性^[131]、(b)用有机结构导向剂合成手性分子筛的示意图以及(c)环氧化物及分子筛螺旋孔的相对尺寸示意图^[130]

Figure 17 (a) Channel characteristics of polymorph-A, polymorph-B, and polymorph-C^[131], (b) schematic diagram of synthesis of chiral molecular sieve with organic structure-directing agent and (c) schematic diagram of relative size of epoxides and spiral holes of molecular sieves^[130]

与反式二苯乙烯氧化物接触,发现在相同条件下,富含多形体A的手性 β 沸石对于反应产物(*R,R*)-二醇具有5%的对映体过量值,而在普通 β 沸石下反应的 ee 值为0.虽然选择性较低,但可以证明使用手性沸石进行不对称催化的可行性,推动了后续对于手性沸石的探索.经过近30年的不懈努力,Davis课题组^[136]终于成功制备并表征了第一个手性分子筛.他们借助理论计算设计了咪唑类二聚体手性有机结构导向剂,成功在典型的富硅、氟介导的无机反应条件下引导STW型锆硅酸盐分子筛的形成(图17b).这种分子筛对环氧化物的开环反应显示出对映选择性,且 ee 值随环氧化物长度的增加而增加,图17c显示了所研究的环氧化物及分子筛螺旋孔尺寸的相对大小.此外, ee 值还随亲核试剂醇中R基团的增大而增大.手性分子筛的成功合成创造了一种廉价的新型手性合成方法,将有望降低单一对映异构体药物的生产成本.

Xia等^[137]在氟化物介质中合成了一系列掺入金属的 β 沸石,这种手性 β 沸石对顺芷酸的加氢反应具有较高的催化活性,在负载铂的手性沸石的作用下反应底物的转化率可达56.7%,负载钯的手性沸石可使底物的转化率达82.6%.无需添加任何手性修饰剂,可得到约9%~11%的 ee 值,其中*R*-(一)-对映体占主导地位,而将普通的 β 沸石用于相同的反应时只能得到外消旋产物,对映体选择性接近于零.类似的,Yan等^[132]在富含手性多形体A的Ti- β 沸石上进行了烯烃的不对称环氧化反应.对于 β -甲基苯乙烯的环氧化反应,含65%多形体A的 β 沸石催化剂可得到5.67%的 ee 值,这一值在普通 β 沸石的作用下仅为0.5%,可忽略不计.对于1-苯基-1-环己烯的环氧化反应,所得顺式环氧化物的 ee 值

达11.4%,远高于普通 β 沸石.这一研究也充分证明手性 β 沸石可以进行对映选择性的分离和合成,但没有发现对映体过量值与多形体A在 β 沸石中所占比例的定量关系.

3.4 手性磁性纳米粒子

磁性纳米粒子的设计初衷是开发一种易回收、可重复使用的非均相催化剂^[138].手性磁性纳米粒子通常由手性有机层包覆超顺磁的纳米粒子核构成,兼具手性和磁性的特质,特别是通过施加外部磁场即可去除和回收,易于分离且可重复使用,在手性催化领域展现出很好的应用潜力.林文斌等^[139]通过水热和共沉淀法合成了钌络合物修饰的Fe₃O₄手性磁性纳米粒子,如图18a所示,可将多种芳香酮催化加氢为相应的仲醇.用0.1%的磁性纳米粒子在溶剂异丙醇中氢化1-萘乙酮,底物完全转化得到(*R*)-(1-萘基)乙醇, ee 值高达98%.此外,由于Fe₃O₄纳米粒子表现出的超顺磁性,该手性催化剂很容易由磁沉淀法回收.受上述磁性纳米粒子负载过渡金属手性催化剂的启示,罗三中等^[140]由磁性纳米粒子负载不对称有机催化剂开发了Fe₃O₄纳米粒子负载的手性伯胺催化剂.研究表明伯胺的不对称催化性能可以成功转移至磁性纳米粒子表面,对于丙酮或环己酮的直接羟醛缩合反应都能以高收率和高立体选择性得到所需的醛醇产物,重复使用11次后活性和立体选择性没有明显下降.Yamashita等^[141]将油酸和油胺稳定的非手性FePd纳米粒子通过简单的液相配体交换与手性BINAP结合,得到FePd手性磁性纳米粒子,其对卤化萘和硼酸的不对称Suzuki-Miyaura偶联反应具有催化活性(图18b).(*S*)-BINAP修饰的FePd磁性纳米粒子作为手性催化剂可得到相应产物(*S*)-联萘,产率大于99%,对映选

择性为 48%, (*R*)-BINAP 修饰的 FePd 纳米粒子则以相同的产率和对映选择性得到(*R*)-联萘。

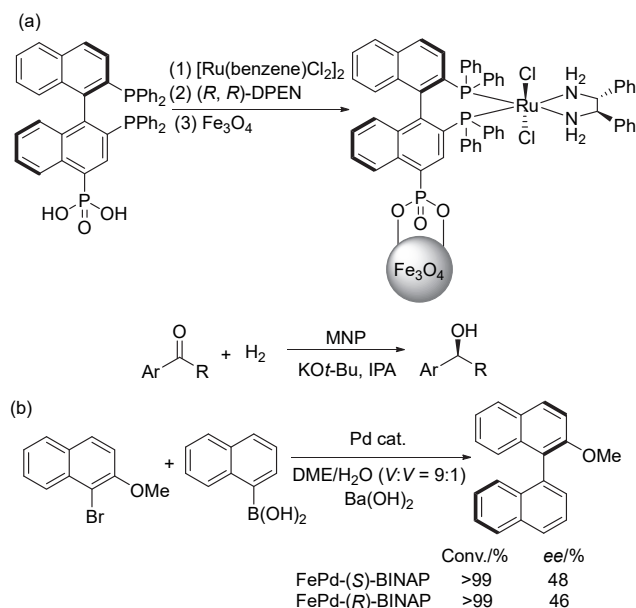


图 18 (a) 手性钌络合物修饰的磁铁矿纳米粒子及其催化的芳香酮不对称加氢反应^[139]以及(b)手性 BINAP 配体修饰的 FePd 磁性纳米粒子作为不对称偶联反应的可回收催化剂^[141]

Figure 18 (a) Chiral Ru complexes modified magnetite nanoparticles and its application in the asymmetric hydrogenation of aromatic ketones^[139] and (b) FePd magnetic nanoparticles modified with chiral BINAP ligand as a recoverable catalyst for the asymmetric coupling reaction^[141]

Safaei-Ghomi 等^[142]采用 *L*-脯氨酸功能化纳米 Fe_3O_4 制得新型手性磁性催化剂, 并通过苯甲醛、苯胺和环己酮的一锅三组分不对称 Mannich 反应(图 19a)研究其催化活性. 当催化剂的负载量仅为 0.03 g 时反应在 1.5 h 内完成, β -氨基酮的最高产率为 90%. 此外还发现 *L*-脯氨酸修饰的 Fe_3O_4 手性磁性催化剂对多种醛、苯胺衍生物和环己酮的偶联反应具有普适性, 能使多个不同 Mannich 反应的产物中反式和顺式的异构体比率高达 99%. 催化反应的机理如图 19b 所示, 首先脯氨酸基团亲核进攻环己酮, 然后甲醇胺上的羟基脱水生成烯胺, 烯胺随后与过渡态的亚胺形成 C—C 键, 最后水解为不对称 Mannich 产物。

此外, Kotov 课题组^[143]在磁性纳米粒子的研究中取得卓越进展. 以 *L*-*D*-半胱氨酸为表面配体合成了具有手性晶格扭曲的顺磁性 Co_3O_4 纳米粒子, *g*-factor 最高可达 0.02, 约为同等尺寸非磁性纳米粒子的十倍之多. 配体交换实验和拉曼散射光谱结果表明纳米粒子的手性来自于无机核, 即手性由氨基酸配体从纳米粒子表面传递到无机核的晶格扭曲. 更有趣的是, Co_3O_4 纳米粒子在紫外范围内对圆偏振光的透过率受磁场的可逆调制. 这项工作不仅揭示了手性从表面配体向纳米粒子核心转移的机制, 更为手性活动的实时调控开辟了途径, 有望促进手性磁性纳米粒子在不对称催化的进一步发展。

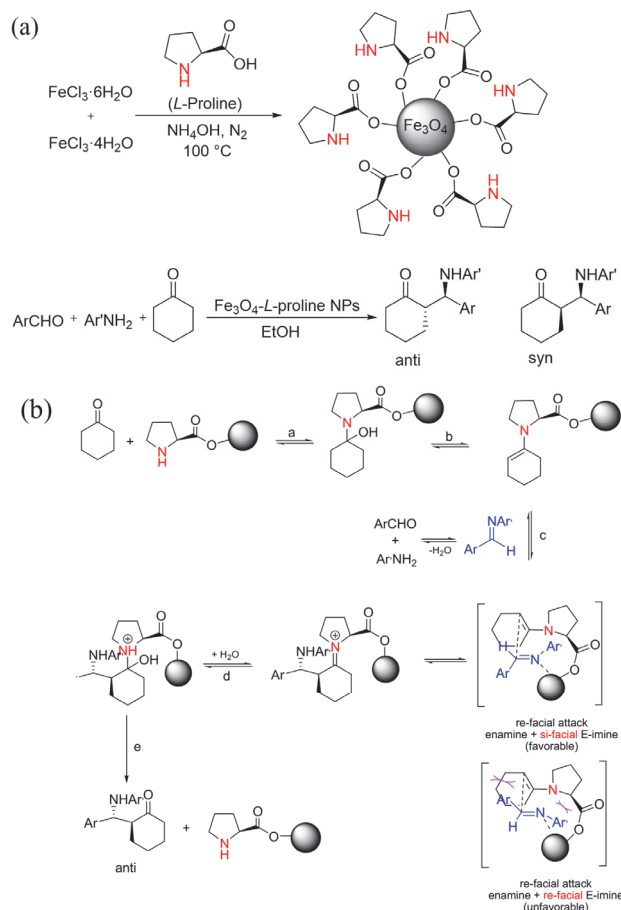


图 19 (a) Fe_3O_4 -*L*-脯氨酸纳米粒子的制备示意图和其催化的苯甲醛、苯胺和环己酮的一锅三组分不对称 Mannich 反应及(b) *L*-脯氨酸- Fe_3O_4 手性催化剂催化 Mannich 反应的机理^[142]

Figure 19 (a) Schematic procedure for the preparation of Fe_3O_4 -*L*-proline nanoparticles and its catalytic one-pot, three-component Mannich reaction of benzaldehyde, aniline and cyclohexanone, and (b) proposed mechanism of Mannich reaction catalyzed by Fe_3O_4 -*L*-proline^[142]

4 结论与展望

作为纳米材料领域的重要研究方向, 无机手性结构不仅涉及材料和生命科学, 更与生命的起源息息相关. 特别是药物和农药等众多领域对手性物质需求的不断增长, 手性物质的高效合成受到广泛重视. 无机手性材料因其具有易于分离、可调的表面活性及选择性好等特点特别适合作为手性合成的催化剂. 本文对手性金属、手性半导体、手性陶瓷及手性磁性纳米粒子等无机手性纳米材料的构筑方法和手性来源进行了系统的总结和讨论, 对各类无机手性材料独特的手性效应进行了阐述, 重点聚焦它们在手性催化领域的应用情况和具体的催化机制. 无机手性结构在手性催化领域的研究与应用主要向“精准、高效、实用、普

具有挑战. 因为无机核的合成、表面配体的选择和手性结构的组装策略等众多内外在因素都会影响无机手性结构的性质, 而目前对许多无机物来说手性中心或键的精细结构、无机核与表面配体的相互作用机理还不十分清楚. 未来进一步将理论计算与手性结构的设计相结合, 可以获取一些无法从实验直接观察的手性精细结构, 帮助研究人员更好地掌握手性起源, 以实现对手性结构的精确控制. 其次, 将无机手性材料作为手性催化剂时, 尽管人们提出了很多假设与模型, 但迄今为止对其催化机理的了解还远远不够. 为了准确高效地控制手性催化过程, 需要系统研究各类无机手性催化剂的催化机理. 再者, 继续开发新的可用于手性催化的无机手性材料. 目前在无机手性催化剂作用下实现的不对称合成仅占到已知有机反应中很小的一部分, 亟需开发反应底物普适性广的、原子经济性好的无机手性催化剂, 将催化性能拓展至更多反应类型, 特别是在目前备受关注的能源催化领域, 如电催化还原 CO_2 、光电催化分解水制氢、燃料电池阴阳极反应以及污染物光电催化降解等. 最后, 尽管已有一些无机手性催化剂能够以高选择性合成手性物质, 但目前的多数研究存在催化剂用量高或效率不理想等问题, 真正能投入工业生产的手性催化剂屈指可数. 因此在保持优良催化性能的同时, 需要提高无机手性催化剂的选择性和稳定性, 逐渐使无机手性催化剂从实验室条件实现工程化.

作者简介



马进越, 1999 年出生, 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院在读硕士研究生, 目前在上海交通大学中英国际低碳学院进行手性催化剂的光、电及热催化方面的研究.



黄露霏, 2000 年出生, 硕士研究生. 2022 年在中央民族大学生命与环境科学学院获得理学学士学位. 2022 年起就读于上海交通大学中英国际低碳学院, 导师为姚琳副教授, 主要研究领域为手性催化剂的光、电及热催化.



周宝文, 上海交通大学副教授, 博士生导师, 国家海外高层次人才, 2016 年在中国科学院化学研究所获博士学位. 2017 年 6 月~2020 年 12 月在加拿大 McGill 大学和美国密歇根大学电气工程与计算机科学系从事博士后研究. 研究兴趣为 III-nitrides/Si 人工光合作用集成器件与系统、清洁能源与动力和环境污染控制.



姚琳, 上海交通大学副教授, 博士生导师. 2015 年获得中国科学院理化技术研究所理学博士学位, 2018 年~2020 年在美国密歇根大学做访问学者和研究助理. 主要研究兴趣为光/热智能功能材料、无机手性材料的可控制备及其在低碳和能源领域的应用.

References

- [1] Fan, J.-C.; Kotov, N. A. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, e1906738.
- [2] Pasteur, L. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris)*, **1848**, *26*, 535.
- [3] Hao, C.-L.; Xu, L.-G.; Sun, M.-Z.; Ma, W.; Kuang, H.; Xu, C.-L. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1802372.
- [4] Liang, Z.-P.; Tang, R.; Qiu, Y.-C.; Wang, Y.; Lu, H.-B.; Wu, Z.-G. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 1401 (in Chinese). (梁志鹏, 唐瑞, 邱雨晨, 王阳, 陆洪彬, 吴正光, 化学学报, **2021**, *79*, 1401.)
- [5] Jiang, S.; Song, Y.-X.; Kang, H.-M.; Li, B.; Yang, K.-L.; Xing, G.-X.; Yu, Y.; Li, S.-Y.; Zhao, P.-S.; Zhang, T.-Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 3385.
- [6] Liu, L.-X.; Yang, Y.; Wei, Z.-X. *Acta Chim. Sinica* **2022**, *80*, 970 (in Chinese). (刘丽萱, 杨扬, 魏志祥, 化学学报, **2022**, *80*, 970.)
- [7] Yan, J.; Feng, W.-C.; Kim, J.-Y.; Lu, J.; Kumar, P.; Mu, Z.-Z.; Wu, X.-C.; Mao, X.-M.; Kotov, N. A. *Chem. Mater.* **2019**, *32*, 476.
- [8] Xia, Y.-S.; Nguyen, T. D.; Yang, M.; Lee, B.; Santos, A.; Podsiadlo, P.; Tang, Z.-Y.; Glotzer, S. C.; Kotov, N. A. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 580.
- [9] Ge, R.; Zhu, Y.-Y.; Wang, H.-F.; Gu, S.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2022**, *42*, 424 (in Chinese). (葛锐, 朱园园, 王海峰, 古双喜, 有机化学, **2022**, *42*, 424.)
- [10] Wen, Y.; He, M.-Q.; Yu, Y.-L.; Wang, J.-H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2021**, *289*, 102376.
- [11] Xia, Y.-S.; Zhou, Y.-L.; Tang, Z.-Y. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1374.
- [12] Mastroianni, A. J.; Claridge, S. A.; Alivisatos, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8455.
- [13] Querejeta-Fernandez, A.; Chauve, G.; Methot, M.; Bouchard, J.; Kumacheva, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4788.
- [14] Cheng, J.-J.; Le Saux, G.; Gao, J.; Buffeteau, T.; Battie, Y.; Barois, P.; Ponsinet, V.; Del

- von Freymann, G.; Linden, S.; Wegener, M. *Science* **2009**, *325*, 1513.
- [16] Schaaff, T. G.; Knight, G.; Shafiqullin, M. N.; Borkman, R. F.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10643.
- [17] Si, S.; Gautier, C.; Boudon, J.; Taras, R.; Gladiali, S.; Bürgi, T. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12966.
- [18] Zeng, C.-J.; Li, T.; Das, A.; Rosi, N. L.; Jin, R.-C. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10011.
- [19] Garzón, I. L.; Reyes-Nava, J. A.; Rodríguez-Hernández, J. I.; Sigal, I.; Beltrán, M. R.; Michaelian, K. *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 073403.
- [20] Gu, X.; Bulusu, S.; Li, X.; Zeng, X.-C.; Li, J.; Gong, X.-G.; Wang, L.-S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 8228.
- [21] Lechtken, A.; Schooss, D.; Stairs, J. R.; Blom, M. N.; Furche, F.; Morgner, N.; Kostko, O.; von Issendorff, B.; Kappes, M. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2944.
- [22] Moloney, M. P.; Gun'ko, Y. K.; Kelly, J. M. *Chem. Commun.* **2007**, 3900.
- [23] Govan, J. E.; Jan, E.; Querejeta, A.; Kotov, N. A.; Gun'ko, Y. K. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6072.
- [24] Choi, J. K.; Haynie, B. E.; Tohgha, U.; Pap, L.; Elliott, K. W.; Leonard, B. M.; Dzyuba, S. V.; Varga, K.; Kubelka, J.; Balaz, M. *ACS Nano* **2016**, *10*, 3809.
- [25] Oh, S. S.; Hess, O. *Nano Convergence* **2015**, *2*, 24.
- [26] Xiao, L.; An, T.-T.; Wang, L.; Xu, X.-L.; Sun, H.-D. *Nano Today* **2020**, *30*, 100824.
- [27] Lv, J.-W.; Gao, X.-Q.; Han, B.; Zhu, Y.-F.; Hou, K.; Tang, Z.-Y. *Nat. Rev. Chem.* **2022**, *6*, 125.
- [28] Staszak, K.; Wieszczycza, K.; Marturano, V.; Tylkowski, B. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *397*, 76.
- [29] Ranjbar, B.; Gill, P. *Chem. Biol. Drug Des.* **2009**, *74*, 101.
- [30] Gonzalez-Rubio, G.; Mosquera, J.; Kumar, V.; Pedraza-Tardajos, A.; Llombart, P.; Solis, D. M.; Lobato, I.; Noya, E. G.; Guerrero-Martinez, A.; Taboada, J. M.; Obelleiro, F.; MacDowell, L. G.; Bals, S.; Liz-Marzan, L. M. *Science* **2020**, *368*, 1472.
- [31] Lu, J.; Xue, Y.; Kotov, N. A. *Isr. J. Chem.* **2021**, *61*, 851.
- [32] Ahrendt, K. A.; Borths, C. J.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243.
- [33] Li, Y.-J.; Zhou, K.-X.; Wen, Z.-R.; Cao, S.; Shen, X.; Lei, M.; Gong, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15850.
- [34] Peng, L.; Li, K.; Xie, C.-D.; Li, S.; Xu, D.; Qin, W.-L.; Yan, H.-L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 17199.
- [35] Gross, E.; Liu, J. H.; Alayoglu, S.; Marcus, M. A.; Fakra, S. C.; Toste, F. D.; Somorjai, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3881.
- [36] Li, S.; Liu, J.; Ramesar, N. S.; Heinz, H.; Xu, L.-G.; Xu, C.-L.; Kotov, N. A. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4826.
- [37] Zhou, Y.-L.; Marson, R. L.; van Anders, G.; Zhu, J.; Ma, G.-X.; Ercius, P.; Sun, K.; Yeom, B.; Glotzer, S. C.; Kotov, N. A. *ACS Nano* **2016**, *10*, 3248.
- [38] Xu, L.-G.; Wang, X.-X.; Wang, W.-W.; Sun, M.-Z.; Choi, W. J.; Kim, J. Y.; Hao, C.-L.; Li, S.; Qu, A.-H.; Lu, M.-R.; Wu, X.-L.; Colombari, F. M.; Gomes, W. R.; Blanco, A. L.; de Moura, A. F.; Guo, X.; Kuang, H.; Kotov, N. A.; Xu, C.-L. *Nature* **2022**, *601*, 366.
- [39] Yeom, J.; Yeom, B.; Chan, H.; Smith, K. W.; Dominguez-Medina, S.; Bahng, J. H.; Zhao, G.-P.; Chang, W.-S.; Chang, S.-J.; Chuvilin, A.; Melnikau, D.; Rogach, A. L.; Zhang, P.-J.; Link, S.; Kral, P.; Kotov, N. A. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 66.
- [40] Ma, W.; Xu, L.-G.; de Moura, A. F.; Wu, X.-L.; Kuang, H.; Xu, C.-L.; Kotov, N. A. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8041.
- [41] Humblot, V.; Haq, S.; Muryn, C.; Hofer, W. A.; Raval, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 503.
- [42] Gautier, C.; Burgi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7077.
- [43] Nakashima, T.; Kobayashi, Y.; Kawai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10342.
- [44] Gautier, C.; Burgi, T. *J. Am. Chem. Soc.</*

- [87] Chen, L.-X.; Xu, S.-F.; Li, J.-H. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2922.
- [88] Yuthalekha, T.; Wattanakit, C.; Lapeyre, V.; Nokbin, S.; Warakulwit, C.; Limtrakul, J.; Kuhn, A. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12678.
- [89] Assavapanumat, S.; Ketkaew, M.; Kuhn, A.; Wattanakit, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18870.
- [90] Butcha, S.; Assavapanumat, S.; Ittisanronnachai, S.; Lapeyre, V.; Wattanakit, C.; Kuhn, A. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1314.
- [91] Zuo, X.-B.; Liu, H.-F.; Liu, M.-H. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1941.
- [92] Kraynov, A.; Richards, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 884.
- [93] Tamura, M.; Hayashigami, N.; Nakayama, A.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 868.
- [94] Shah, E.; Soni, H. P. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17453.
- [95] Zhang, H.; He, H.; Jiang, X.-M.; Xia, Z.-N.; Wei, W.-L. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 30680.
- [96] Kohtani, S.; Kawashima, A.; Miyabe, H. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 630.
- [97] Jiang, C.-H.; Chen, W.; Zheng, W.-H.; Lu, H.-F. *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 8673.
- [98] Cherevatskaya, M.; Neumann, M.; Fuldner, S.; Harlander, C.; Kummel, S.; Dankesreiter, S.; Pfitzner, A.; Zeitler, K.; König, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 4062.
- [99] Jiang, Y.-S.; Wang, C.; Rogers, C. R.; Kodaimati, M. S.; Weiss, E. A. *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 1034.
- [100] Zhou, B.-W.; Ou, P.-F.; Rashid, R. T.; Vanka, S.; Sun, K.; Yao, L.; Sun, H.-D.; Song, J.; Mi, Z. T. *iScience* **2020**, *23*, 101613.
- [101] Negrin-Montecelo, Y.; Movsesyan, A.; Gao, J.; Burger, S.; Wang, Z. M. M.; Nlate, S.; Pouget, E.; Oda, R.; Comesana-Hermo, M.; Gonorov, A. O.; Correa-Duarte, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1663.
- [102] Tan, L.-L.; Yu, S.-J.; Jin, Y.-R.; Li, J.-M.; Wang, P.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112400.
- [103] Sun, M.-Z.; Xu, L.-G.; Qu, A.-H.; Zhao, P.; Hao, T.-T.; Ma, W.; Hao, C.-L.; Wen, X.-D.; Colombari, F. M.; de Moura, A. F.; Kotov, N. A.; Xu, C.-L.; Kuang, H. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 821.
- [104] Hao, C.-L.; Gao, R.; Li, Y.; Xu, L.-G.; Sun, M.-Z.; Xu, C.-L.; Kuang, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 7371.
- [105] Denry, I.; Holloway, J. A. *Materials* **2010**, *3*, 351.
- [106] Lakhdar, Y.; Tuck, C.; Binner, J.; Terry, A.; Goodridge, R. *Prog. Mater. Sci.* **2021**, *116*, 100736.
- [107] Ming, W.-Y.; Jiang, Z.-W.; Luo, G.-F.; Xu, Y.-J.; He, W.-B.; Xie, Z.-B.; Shen, D.-L.; Li, L.-W. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1491.
- [108] Sharma, N.; Kumar, R.; Mitra, R.; Charalambous, H.; Chuang, A. C.; Biswas, K.; Jha, S. K. *Ceram. Int.* **2022**, *48*, 25168.
- [109] Hazen, R. M.; Sverjensky, D. A. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* **2010**, *2*, a002162.
- [110] Cleary, O.; Purcell-Milton, F.; Vandekerckhove, A.; Gun'ko, Y. K. *Adv. Opt. Mater.* **2017**, *5*, 1601000.
- [111] Li, Y.-W.; Cheng, J.-J.; Li, J.-G.; Zhu, X.; He, T.-C.; Chen, R.; Tang, Z.-K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 10236.
- [112] van Popta, A. C.; Sit, J. C.; Brett, M. J. *Appl. Opt.* **2004**, *43*, 3632.
- [113] Sato, I.; Kadowaki, K.; Urabe, H.; Jung, J. H.; Ono, Y.; Shinkai, S.; Soai, K. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 721.
- [114] Kawasaki, T.; Araki, Y.; Hatase, K.; Suzuki, K.; Matsumoto, A.; Yokoi, T.; Kubota, Y.; Tatsumi, T.; Soai, K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8742.
- [115] Jiang, S.; Chekini, M.; Qu, Z.-B.; Wang, Y.-C.; Yeltik, A.; Liu, Y.-G.; Kotlyar, A.; Zhang, T.-Y.; Li, B.; Demir, H. V.; Kotov, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13701.
- [116] Sun, Y.-H.; Zhao, C.-Q.; Gao, N.; Ren, J.-S.; Qu, X.-G. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 18146.
- [117] Evers, F.; Aharony, A.; Bar-Gill, N.; Entin-Wohlman, O.; Hedegard, P.; Hod, O.; Jelinek, P.; Kamieniarz, G.; Lemesko, M.; Michaeli, K.; Mujica, V.; Naaman, R.; Paltiel, Y.; Refaely-Abramson, S.; Tal, O.; Thijssen, J.; Thoss, M.; van Ruitenbeek, J. M.; Venkataraman, L.; Waldeck, D. H.; Yan, B. H.; Kronik, L. *Adv*