

手性金属纳米团簇对映体拆分技术及应用的研究进展

高翔*, 李陈敏

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2025年3月10日; 录用日期: 2025年4月9日; 发布日期: 2025年4月27日

摘要

手性金属纳米团簇作为一类特殊的纳米材料, 近年来在手性催化、生物医学、光学材料以及信息存储等方面展现出巨大的应用潜力。本文从引言入手, 介绍了手性金属纳米团簇的研究背景和发展历程, 阐述了其在不对称催化、生物医学、光学材料等领域的广泛应用前景。在手性来源探究部分, 详细分析了手性金属内核、团簇表面配体不对称排列以及手性配体这三种手性来源, 并通过具体案例和研究成果来支撑这些观点。接着, 文章深入探讨了手性金属纳米团簇的对映体拆分技术, 包括超分子组装策略、结晶自组装、手性离子对策略、高效手性液相色谱法、手性配体拆分以及手性诱导剂拆分等方法, 每种技术都有相应的研究实例和成果展示。在应用部分, 重点阐述了手性金属纳米团簇在不对称催化和光学器件构建方面的应用, 通过具体的研究成果展示了其在这些领域的潜力。最后, 在总结与展望部分, 对目前的研究成果进行了总结, 并指出了未来研究的方向和面临的挑战, 如提高光学活性、实现大规模制备以及拓展应用领域等。

关键词

手性金属纳米团簇, 手性来源, 对映体拆分技术, 不对称催化

Research Progress on the Resolution Technology and Application of Chiral Metal Nanocluster Enantiomers

Xiang Gao*, Chenmin Li

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Mar. 10th, 2025; accepted: Apr. 9th, 2025; published: Apr. 27th, 2025

*通讯作者。

文章引用: 高翔, 李陈敏. 手性金属纳米团簇对映体拆分技术及应用的研究进展[J]. 材料科学, 2025, 15(4): 761-771.
DOI: 10.12677/ms.2025.154081

Abstract

Chiral metal nanoclusters, as a special type of nanomaterials, have demonstrated great potential in various fields such as chiral catalysis, biomedicine, optical materials, and information storage in recent years. This article begins with the introduction, presenting the research background and development history of chiral metal nanoclusters, and elaborating on their extensive application prospects in asymmetric catalysis, biomedicine, optical materials, etc. In the section on the exploration of chiral sources, the three sources of chirality—chiral metal cores, asymmetric arrangement of surface ligands on nanoclusters, and chiral ligands—are analyzed in detail, supported by specific cases and research results. Subsequently, the article delves into the resolution techniques of chiral metal nanoclusters, including supramolecular assembly strategies, crystalline self-assembly, chiral ion pair strategies, efficient chiral liquid chromatography, chiral ligand resolution, and chiral inducer resolution, each with corresponding research examples and achievements. In the application section, it focuses on the applications of chiral metal nanoclusters in asymmetric catalysis and the construction of optical devices, demonstrating their potential through specific research results. Finally, in the summary and outlook section, the current research achievements are summarized, and the future research directions and challenges are pointed out, such as improving optical activity, achieving large-scale production, and expanding application fields.

Keywords

Chiral Metal Nanoclusters, Chiral Sources, Enantiomeric Resolution Techniques, Asymmetric Catalysis

Copyright © 2025 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

手性是自然界中一种普遍存在的现象,从微观的亚原子粒子到宏观的星系结构,手性特征贯穿于各个尺度。在化学领域,手性分子因其独特的立体结构和物理化学性质而备受关注,尤其是在药物开发、不对称催化以及生物分子识别等领域[1] [2]。手性纳米材料作为连接手性分子与宏观不对称结构的桥梁,近年来在手性催化、生物医学、光学材料以及信息存储等方面展现出巨大的应用潜力[3]。

手性金属纳米团簇(Nanoclusters, NCs)作为一类特殊的纳米材料,其尺寸通常在 1~3 纳米之间,具有精确的原子组成和独特的电子结构[4]。这些纳米团簇不仅保留了金属的某些物理性质,还因尺寸效应和表面效应而展现出丰富的手性特征[5]。手性金属纳米团簇的研究始于 20 世纪 90 年代,随着合成技术与表征手段的不断进步,科学家们已经能够精确控制其组成、结构与性能,并深入探究其手性起源[6]。

近年来,手性金属纳米团簇的研究取得了显著进展。科学家们通过直接合成、配体交换以及对映体分离等方法,成功制备了一系列具有强光学活性的手性金属纳米团簇[7]。种类大致可以分为金基[8]-[10]、银基[11]-[13]、铜基[14]-[16]以及它们的合金纳米团簇[17]-[20]。同时,借助单晶 X 射线衍射、圆二色谱(CD)、振动圆二色谱(VCD)、圆偏振发光(CPL)等表征手段,深入解析了手性金属纳米团簇的结构与性能之间的关系。

2. 手性金属纳米团簇的来源探究

早期的理论计算研究表明,在硫醇配体保护的金团簇中,硫醇在金内核表面的吸附会使内核结构发

生扭曲,降低其对称性,从而诱导金内核具有手性[21]。然而尽管人们提出了一些推测,例如表面配体的不对称分布(例如,配体的手性排列)固有的手性金属内核(例如,金属原子的手性堆积),但由于结构未知,团簇手性的真正来源难以确定。但随着表征技术的进步,金属纳米团簇的结构能够被精确测定,团簇手性的来源才得以被真正确定下来。金属纳米团簇的手性可来源于以下三个方面:(1) 手性金属内核;(2) 团簇表面配体不对称排列;(3) 团簇表面的手性配体。

2.1. 手性金属内核

在团簇的合成过程中,团簇内核的金属原子有可能发生不对称排列,从而使得团簇存在固有手性。2014年,王泉明教授课题组合成的 $[\text{Au}_{20}(\text{PP}_3)_4]\text{Cl}_4$ (PP_3 为三(2-(2-二苯基膦基)乙基)膦)纳米团簇,这是首个被结构确定的具有手性无机核心的金纳米簇,其 Au_{20} 核心具有 C_3 对称性,由 Au_{13} 二十面体和 Au_7 螺旋基元组成,四齿磷配体 PP_3 的螯合作用增强了纳米团簇的稳定性(图1)[22]。此外,手性金属内核也存在于硫醇保护的金属纳米团簇中,例如,2018年,金荣超教授课题组合成了一种具有螺旋面心立方结构的 $\text{Ag}_{23}(\text{PPh}_3)_8(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{18}$ 纳米团簇,该团簇由两个扭曲的面心立方单元组成,这两个单元相对于彼此沿簇的纵向轴扭曲约 27° ,导致结构整体从方形变形为类似菱形的形状,该团簇的手性源于其金属核心的原子排列,而非保护配体的配置[23]。

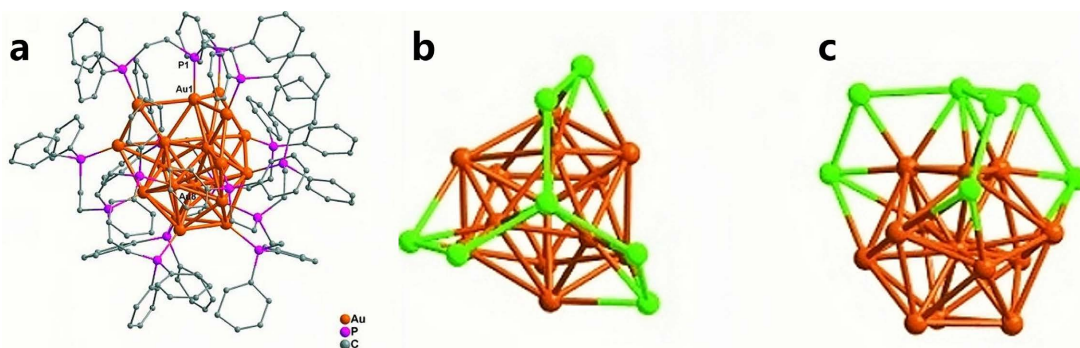


Figure 1. Overall structure diagram of Au_{20} cluster (a) and top view (b) and side view (c) of the Au_{20} metal core [22]

图 1. Au_{20} 团簇的整体结构图(a)和 Au_{20} 金属核的俯视图(b)与侧视图(c) [22]

2.2. 团簇表面配体不对称排列

金属-配体界面的不对称排列是团簇手性的重要来源。2007年,斯坦福大学 Roger D. Kornberg 教授等人首次报道了 $[\text{Au}_{102}(\text{SR})_{44}]$ 团簇的单晶结构。结构分析表明,该团簇的内核为非手性的 Au_{79} 截角十面体,其 Au_{79} 内核由19个具有“订书针”结构的硫醇金单体(RS-Au-SR)和2个硫醇-金“订书针”结构二聚体(RS-Au-SR-Au-SR)包裹。围绕在 Au_{79} 内核的顶部和底部的硫醇-金“订书针”结构单体具有对称的分布,然而,其腰上的硫醇-金“订书针”结构具有不对称分布,将整个团簇的对称性降至 C_1 ,从而使得整个团簇具有手性[24]。在2010年,Jin等人合成的 $[\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}]$ 团簇,其内核为面融合的双二十面体,具有 D_{3h} 对称性,为非手性的。然而,其外壳中的三个 RS-Au-SR 单体和六个 RS-Au-SR-Au-SR 二聚体围绕着内核顺时针或逆时针排列,将 $[\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}]$ 团簇的对称性降至 D_3 ,从而使得整个团簇具有手性[25]。

2.3. 手性配体

引入手性配体作保护剂是将手性引入金属纳米团簇最直接的方法。 R/S-BINAP (R/S-1,1' -联萘-2,2'-双二苯膦)是一种常见的手性配体。Tsukuda等人于2016年通过使用 R/S-BINAP 合成了 $[\text{Au}_8(\text{BINAP})_3(\text{PPh}_3)_2]_2$ + 纳米团簇,其具有双帽椅式 Au_8 核心,其中两个金原子被两个 PPh_3 配体配位,六个金原子被三个 BINAP

配体配位。团簇的金属核心本身不具备手性, 通过外围的手性配体给团簇引入了手性(图 2)[26]。臧双全教授课题组在 2023 年使用手性 N-杂环卡宾(NHC)配体合成了一例 Cu_3 金属纳米团簇, 该团簇的金属核心是一个三角形的铜(I)簇, 由三个铜原子组成, 具有 T 对称性, 而该团簇的手性是通过使用的手性 NHC 配体而引入的[27]。

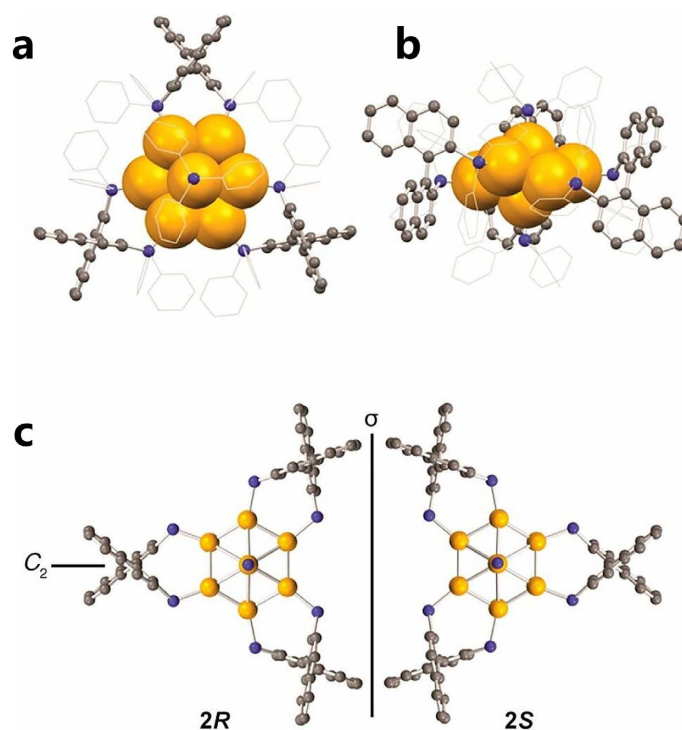


Figure 2. (a) The total crystal structure of Au_8 nanocluster by X-ray diffraction and (b) the comparison of the geometrical structures of R- Au_8 and S- Au_8 . In this figure, the gray, yellow, blue and green spheres represent carbon, gold, phosphorus and chlorine atoms respectively. In (a), the benzene ring of BINAP and PPh_3 is highlighted, and the benzene ring of the bipyridine part is depicted as a gray line [26]

图 2. (a) Au_8 纳米团簇的 x 射线总晶体结构和 (b) R- Au_8 与 S- Au_8 的几何结构比较。其中, 灰色、黄色、蓝色和绿色球分别代表碳、金、磷和氯原子。在图(a)中, 联萘基部分被突出显示, BINAP 和 PPh_3 的苯基环被描绘为灰色线[26]

3. 手性金属纳米团簇的对映体拆分技术

由于手性金属纳米团簇通常以外消旋体的形式存在, 因此需要对其进行对映体拆分才能获得单一对映体。而目前对于手性金属纳米团簇的拆分相对还是一件比较困难的事情, 而常用的对映体拆分技术包括: 1) 高效液相色谱(HPLC); 2) 手性离子对策略; 3) 结晶自拆分策略; 4) 超分子组装策略; 5) 手性配体诱导策略; 6) 手性诱导剂拆分策略。

3.1. 超分子组装策略

2018 年, Tang 等人通过一种超分子组装策略, 成功实现了已报道的一种具有内手性金属核的金纳米团簇 $\text{Au}_{20}(\text{PP}_3)_4\text{Cl}_4$ 的高效分离, 并对其光学活性和手性起源进行了深入研究。通过利用 α -环糊精(α -CD)与 Au_{20} 纳米团簇表面的有机配体之间的多重超分子相互作用, 实现了对映体的高效分离。通过在 DMF 溶剂中混合 Au_{20} 和 α -CD, 然后加入不良溶剂(如 CH_2Cl_2)诱导沉淀, 成功分离出富含右旋(R)和左旋(L)对映体的产物。通过多次分离过程, 使用毛细管电泳(CE)测定分离后 Au_{20} 的对映体纯度, 确定获得了高纯度(对映体过量值 $ee = 97\%$)的对映体(图 3) [28]。这种方法具有高效率、简单操作、低成本的特点, 但是普适性较差。

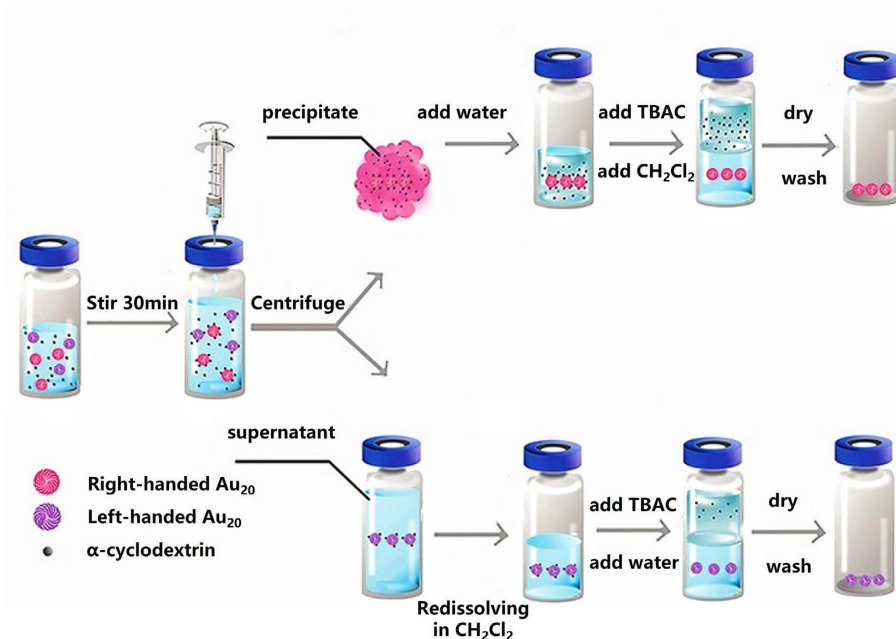


Figure 3. Flowchart of the supermolecular strategy for the resolution of enantiomers of $\text{Au}_{20}(\text{PP}_3)_4\text{Cl}_4$ clusters [28]
图 3. 超分子策略拆分 $\text{Au}_{20}(\text{PP}_3)_4\text{Cl}_4$ 团簇对映体的流程图[28]

3.2. 结晶自组装

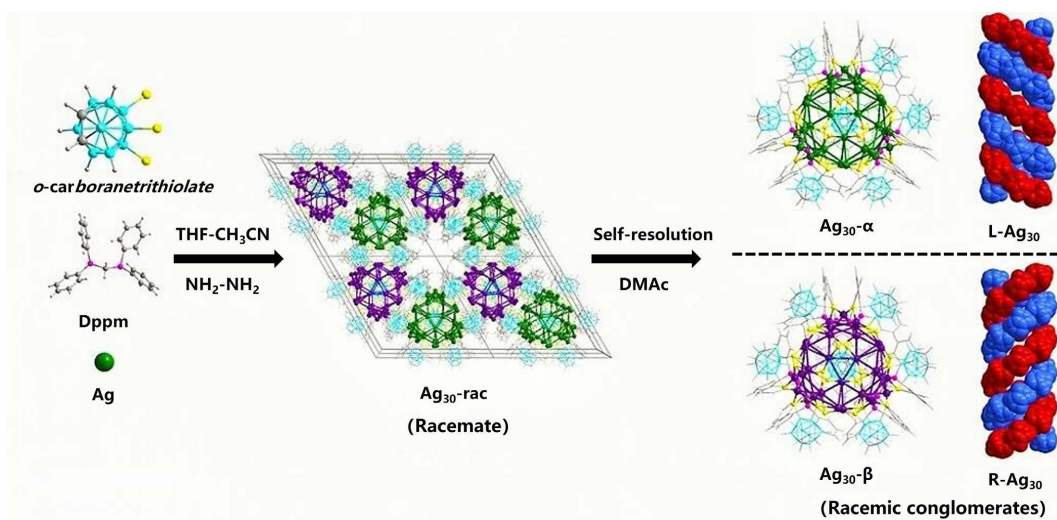


Figure 4. Schematic diagram of the synthesis and self-resolution of the racemic form $\text{Ag}_{30}\text{-rac}$ [29]
图 4. 外消旋体 $\text{Ag}_{30}\text{-rac}$ 的合成及自分辨示意图[29]

通过控制结晶条件, 使手性金属纳米团簇对映体分别结晶, 从而实现拆分。

2020 年, Zang 课题组报道了一种手性多硫醇保护的银纳米团簇 $\text{Ag}_{30}(\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_9\text{S}_3)_8\text{Dppm}_6$ 的合成和结构表征。通过在二甲基乙酰胺(DMAc)中重结晶, 实现了外消旋体的自发分离, 形成了手性同质晶体(R- Ag_{30} 和 L- Ag_{30}) (图 4)。该工作首次在团簇领域通过调节团簇合成溶剂体系实现了其结晶自拆分, 结晶自拆分不仅为团簇的手性分离提供了更简便有效的方法, 还为构筑手性团簇或者螺旋超结构提供了借鉴[29]。

2023 年, Wang 课题组本研究通过重结晶策略实现了从外消旋到单手性银纳米团簇的转化, 无需引

入任何手性因素(如手性配体或手性环境)。研究人员利用银纳米团簇在溶液中的快速构型翻转特性, 通过种子结晶法将外消旋的 Ag_{40} 纳米团簇转化为单手性晶体。通过 X 射线晶体学揭示了外消旋 Ag_{40} 纳米团簇的晶体结构, 并发现其在特定条件下可以自发地转化为单手性晶体[30]。

3.3. 手性离子对策略

2016 年, Zheng 等人展示了一种通过离子对策略实现手性金属纳米团簇不对称合成的新方法。作者利用手性铵阳离子实现了对负电荷手性金属纳米团簇的合成, 合成了一种新的硫醇化手性双金属团簇 $[\text{Ag}_{28}\text{Cu}_{12}(\text{SR})_{24}]^{4-}$ 。并且通过手性铵阳离子与负电荷纳米团簇之间的强离子对相互作用, 实现了外消旋混合物的分离和直接不对称合成[31]。该方式利用手性离子对与纳米团簇表面的配体形成离子对, 通过离子对的相互作用实现对映体的分离。优点是操作简便, 适用于多种类型的纳米团簇, 可以在较温和的条件下进行, 避免了高温或强酸碱等苛刻条件对纳米团簇结构的影响。缺点是要求团簇不能是电中性的, 并且可能会引入少量的杂质或副产物, 需要进一步的纯化步骤。

3.4. 高效手性液相色谱法

在早期, 用以分离团簇对映体的主要方法是使用手性高效液相色谱, 利用手性固定相与手性金属纳米团簇对映体之间的相互作用差异, 实现对手性金属纳米团簇的对映体拆分。早在 2012 年, Thomas Bürgi 等人首次实现了由非手性配体保护的金团簇 $(\text{Au}_{38}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24})$ 的对映异构体分离, 并对其圆二色光谱(CD)进行了研究, 图 5(a)~(f)。首先通过凝胶渗透色谱(GPC)分离出单一尺寸的 $\text{Au}_{38}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24}$ 团簇。将尺寸选择后的 $\text{rac-Au}_{38}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{24}$ 团簇溶解于流动相中, 流动相为正己烷/异丙醇(80:20), 在室温下分离。监测紫外吸收, 发现两个分离良好的峰(分别对应于对映异构体 1 和 2, 洗脱时间分别为 8.45 分钟和 17.45 分钟)。收集两个峰的洗脱液, 用于圆二色光谱测试, CD 光谱显示出完美的镜像关系, 各向异性因子高达 4×10^{-3} , 表明团簇具有显著的光学活性[32]。此后, 研究人员利用此方法分离出诸多的金属纳米团簇, 例如 $[\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}]$ [33], $[\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}]$ [33]等。这种方式是目前使用非常多的一种方式, 被广泛的用于金属纳米团簇的手性分离, 但是这要求团簇具有高稳定性、高溶解度且不易在溶液中外消旋化的特点。

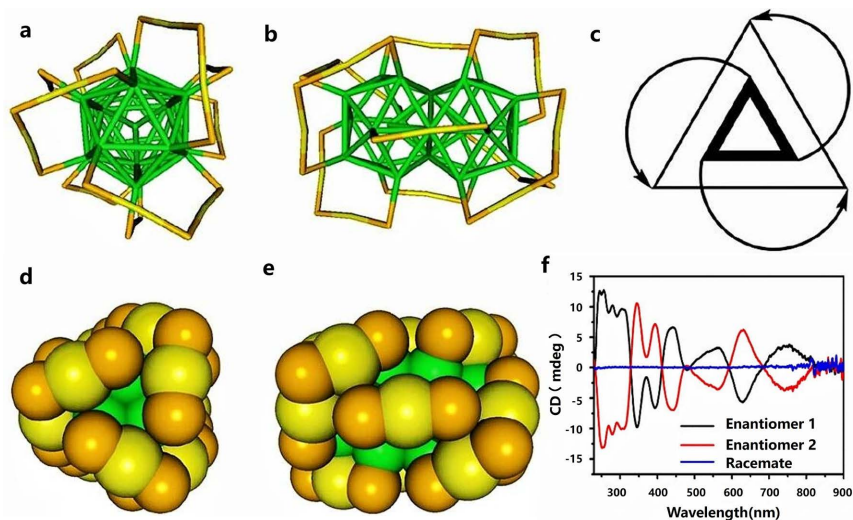


Figure 5. (a) Top view and (b) side view of the crystal structure of $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$. (c) Schematic diagram of the chiral $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ cluster. (d) Top view and (e) side view of the $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ cluster in the space-filling model. The enantiomeric form $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ and the CD spectra after chiral separation [32]

图 5. $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 晶体结构的(a)俯视图和(b)侧视图。该团簇手性的示意图(c)。在空间填充模式下的该团簇的俯视图(d)和侧视图(e)。外消旋体 $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ 以及手性拆分后的 CD 光谱[32]

3.5. 手性配体拆分

2017 年, Zheng 等人通过使用混合配体(包括二膦和硫醇)合成具有原子精度的内禀手性金属纳米团簇, 并实现了从外消旋(racemic)到光学纯对映异构体的一步合成。 Ag_{78} 团簇具有一个 Ag_{66} 的核心, 由 $\text{Ag}@\text{Ag}_{21}$ 内核和 Ag_{44} 外壳组成。 $\text{Ag}@\text{Ag}_{21}$ 内核由三个相互穿插的二十面体组成, 具有 D_3 对称性。 Ag_{44} 外壳由 26 个面顶 Ag 原子、6 个蝴蝶状 Ag_4 单元(两个三角形共享一条边)和 12 个顶点顶 Ag 原子组成(图 6(a))。团簇的手性来源于表面配体的扭曲排列。每个 $[\text{Ag}_4(\text{DPPP})_2(\text{SPhCF}_3)_8]^{4-}$ 单元包含四个 PAgS_3 四面体单元, 这些单元通过 DPPP 配体的 C-C 键角限制而具有相同的取向。在此基础上, 使用一对手性双膦配体(2S, 4S)-(-)-2,4-双(二苯基磷)戊烷和(2R, 4R)-(+)-2,4-双(二苯基磷)戊烷(2s,4s-BDPP 和 2r,4r-BDPP)来代替非手性的 DPPP 配体合成团簇。2s,4s-BDPP 和 2r,4r-BDPP 的使用限制了双膦配体上-C-C-C-部分的扭动, 从而使 $[\text{Ag}_4(2s,4s/2r,4r\text{-BDPP})_2(\text{SPhCF}_3)_8]$ 单元只向一个方向扭转, 实现了对映体选择性拆分(图 6(b)) [34]。这种方法可以精确控制手性结构的形成, 实现对映体的选择性合成, 同时手性配体的引入可以增强纳米团簇的光学活性, 提高其在手性催化和光学材料中的应用潜力。但是手性配体的种类相对较少、成本较高, 限制了其大规模应用。

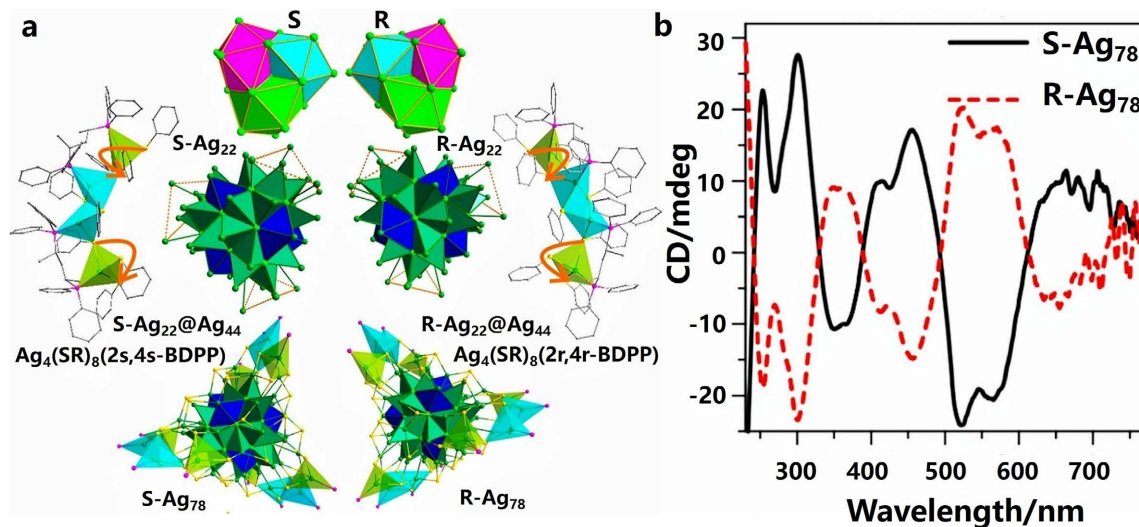


Figure 6. (a) Crystal structure of the chiral cluster Ag_{78} . (b) CD spectrum of the chiral cluster Ag_{78} [34]

图 6. (a) 手性团簇 Ag_{78} 的晶体结构。 (b) 手性团簇 Ag_{78} 的 CD 光谱[34]

3.6. 手性诱导剂拆分

2021 年, Zang 等人首次使用了通过在 $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ 金属纳米团簇的外消旋体溶液中加入手性分子(如 R/S-环氧丙烷), 观察到了镜像对称的圆二色光谱信号(图 7(a)~(d))。这种方法利用了手性分子与纳米簇之间的相互作用, 诱导了进一步的结构变形, 从而实现了的对映体的光学富集[35], 并通过理论计算模拟 60 个环氧丙烷分子在团簇周边, 诱导了团簇的形变(图 7(e)~(h))。2022 年, Zheng 等人使用了一对含有磷杂环的光学富集剂(R/S-(3,5-二氧杂-4-磷杂环庚[2,1-a;3,4a']二萘基)二甲胺, 简称 R/S-MA, 将 R-MA 或 S-MA 加入 $\text{Ag}_{22}\text{Cu}_7$ 溶液中, 通过非共价相互作用(如 $\text{C-H}\cdots\text{F}$ 、 $\text{C-H}\cdots\pi$ 和 $\pi\cdots\pi$)诱导对映体的富集。在加入 R-MA 或 S-MA 后, 溶液的圆二色光谱(CD)显示出特征峰, 且具有完美的镜像对称性[36]。这是最近新兴的一种手性拆分方法, 优点是简单易操作, 但是缺点是目前的研究较少, 普适性不高。

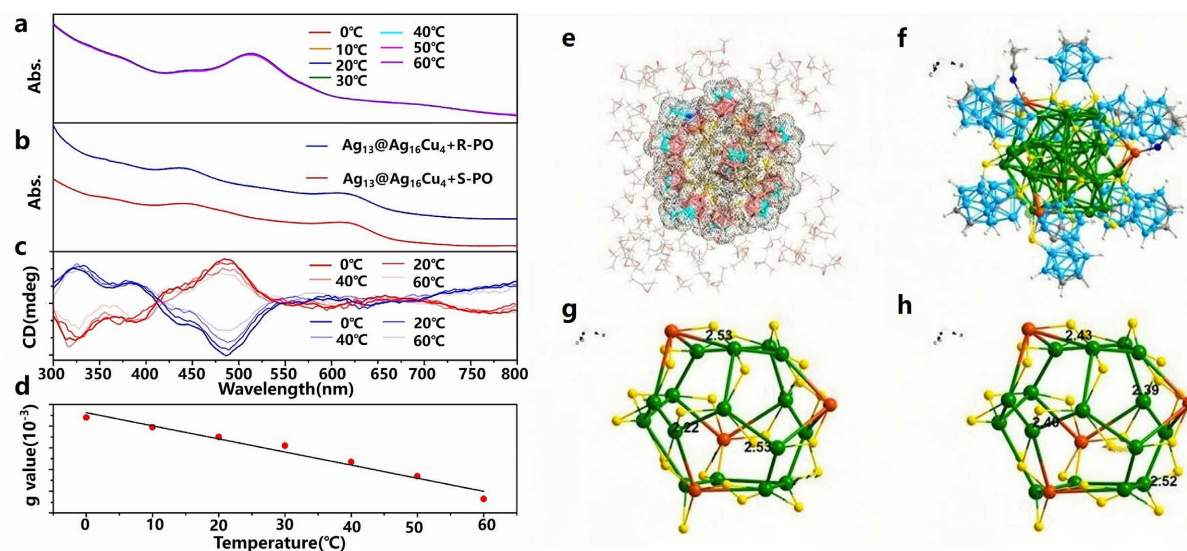


Figure 7. (a) UV absorption spectra of $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ dissolved in CH_3CN at different temperatures; (b) UV absorption spectra of $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ dissolved in a mixed solvent of CH_3CN and PO at room temperature; (c) and (d) CD spectra and gabs factors of $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ dissolved in a mixed solvent of CH_3CN and PO at different temperatures respectively; (e) Structural model of 60 S-PO molecules surrounding the S- $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ cluster molecule; (f) Overlap diagram of S- $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ after structure optimization with and without S-PO (transparent and light-colored parts); (g) and (h) Comparison of interface bond lengths of S- $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ with and without S-PO (right and left respectively) [35]

图 7. (a) $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ 溶解于 CH_3CN 在不同温度下的紫外吸收光谱; (b) $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ 溶解于 CH_3CN 和 PO 混合溶剂下的室温紫外吸收光谱; (c) (d) 分别为 $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ 溶解于 CH_3CN 和 PO 混合溶剂下不同温度的 CD 光谱和 gabs 因子; (e) 60 个 S-PO 分子围绕 S- $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ 团簇分子的结构模型; (f) S- $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ 在有(透明浅色部分)和无 S-PO 下结构优化后的重叠图; (g) (h) S- $\text{Ag}_{13}@\text{Ag}_{16}\text{Cu}_4$ 在有(右)和无(左)S-PO 下其界面键长对比[35]

4. 手性金属纳米团簇的应用

手性金属纳米团簇由于在不对称催化, 药物设计, 手性识别和分离等领域的潜在应用, 成为纳米科学的一个研究热点。目前, 主要的应用是不对称催化领域以及基于圆偏振发光性质去构建光学器件, 例如 Wang 等人合成了手性金属纳米团簇 $\text{Au}_7\text{Ag}_8(\text{dppf})_3(\text{L-D-proline})_6(\text{BF}_4)_2$ (简称 L-/D- Au_7Ag_8), 并对其结构、光学活性以及在不对称醛醇反应中的催化性能进行了系统研究。实验结果表明, L-/D- Au_7Ag_8 在可见光区域表现出显著的 CD 信号, 最大不对称因子达到 2.4×10^{-3} , 远高于之前报道的其他手性金属团簇。并且, 在醛醇反应中, Au_7Ag_8 的转化数(TON)是游离脯氨酸的三倍, 每个脯氨酸位点的 TON 达到 12, 表现出更高的催化效率和对映选择性(最高 71% ee), 这归因于金属核心与脯氨酸之间的协同作用(图 8)。此外, Au_7Ag_8 在反应后结构保持完整, 具有良好的稳定性。该研究不仅揭示了金属团簇与有机配体协同作用的机制, 还为设计新型高效手性催化剂提供了新的思路[37]。Zang 等人通过合理设计多齿手性 N-杂环卡宾(NHC)配体, 并采用模块化构建策略, 合成了一系列金属核心为 AuCu_4 的手性金属纳米团簇。这些金属簇通过配体调节实现了热活化延迟荧光(TADF), 从而获得了超过 93.0%的固态光致发光量子产率, 并伴随圆偏振发光。这些金属簇在溶液中展现出圆偏振光发射(CPL), 其不对称因子(glum)在 10^{-4} 到 10^{-3} 的水平, 表明其具有良好的手性光学活性。基于这些金属纳米团簇的溶液法制备的 CP-OLED 器件实现了高达 20.8%的外量子效率(EQE), 亮度超过 5600 cd/m^2 , 这是迄今为止报道的基于 NHC 保护金属簇的 OLED 中效率最高的。这项研究通过合理设计和合成具有 TADF 特性的手性金属簇, 实现了高性能的圆偏振光发射材料, 并在 OLED 中取得了优异的性能。这不仅为开发新型圆偏振光发射材料提供了新的策略, 也为货币金属基发光材料的进一步应用奠定了基础[38]。

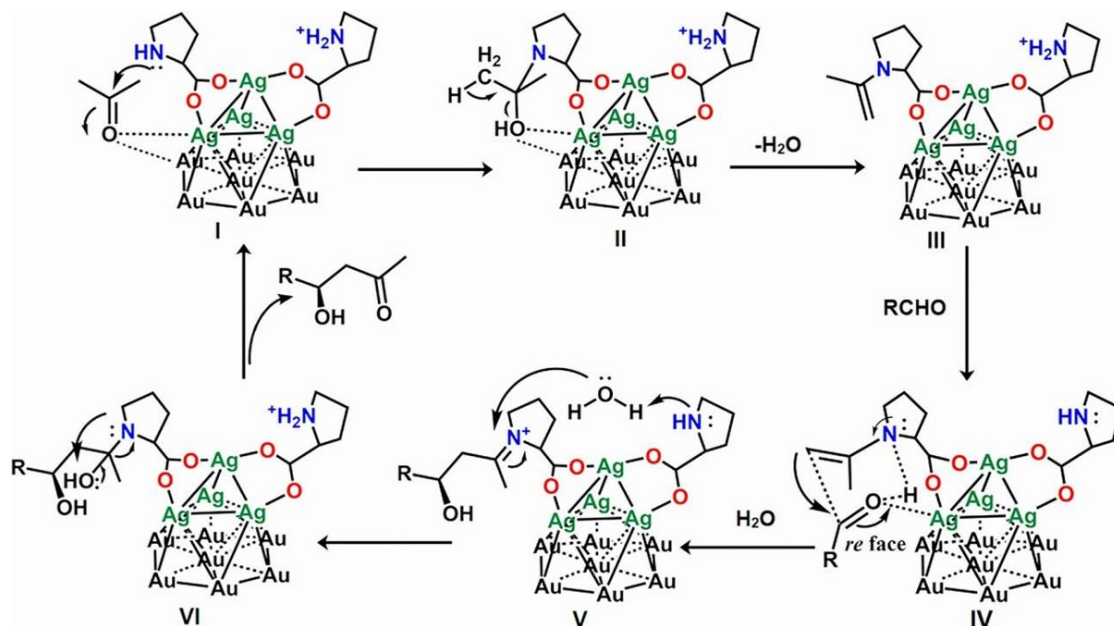


Figure 8. The reaction mechanism of the asymmetric Aldol reaction catalyzed by Au_7Ag_8 for the formation of β -hydroxy ketone from ketone and ether [37]

图 8. Au_7Ag_8 催化酮与醚的不对称 Aldol 反应生成 β -羟基酮的反应机理[37]

5. 总结与展望

手性金属纳米团簇(CNCs)的研究已取得显著进展, 其精确的原子结构和多样的手性来源为深入探究手性纳米材料的性质提供了宝贵平台。通过直接合成、配体交换和对映体分离等方法, 已成功制备出多种具有独特光学活性的 CNCs, 如强圆二色性和圆偏振发光特性。这些 CNCs 在不对称催化、生物医学、电子学和光学等领域展现出广阔的应用前景。

尽管手性金属纳米团簇的研究已经取得了一定的成果, 但仍然面临着一些挑战。例如, 如何进一步提高其光学活性, 如何实现手性金属纳米团簇的大规模制备, 以及如何拓展其在更多领域的应用等。未来的研究需要在以下几个方面进行深入探索: 一是开发新型的手性配体和合成方法, 以实现手性金属纳米团簇的高效合成与性能调控; 二是深入理解手性传递机制, 从原子层面揭示手性起源; 三是加强手性金属纳米团簇在实际应用中的研究, 如在不对称催化、生物医学成像与治疗、光学材料等领域, 推动其从基础研究向实际应用的转化。我们相信, 随着研究的不断深入, CNCs 有望为手性材料科学带来新的突破, 为相关领域的技术创新提供坚实基础。

参考文献

- [1] Gautier, C. and Bürgi, T. (2009) Chiral Gold Nanoparticles. *ChemPhysChem*, **10**, 483-492. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800709>
- [2] Helgert, C., Pshenay-Severin, E., Falkner, M., Menzel, C., Rockstuhl, C., Kley, E., *et al.* (2011) Chiral Metamaterial Composed of Three-Dimensional Plasmonic Nanostructures. *Nano Letters*, **11**, 4400-4404. <https://doi.org/10.1021/nl202565e>
- [3] Ma, W., Xu, L., de Moura, A.F., Wu, X., Kuang, H., Xu, C., *et al.* (2017) Chiral Inorganic Nanostructures. *Chemical Reviews*, **117**, 8041-8093. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00755>
- [4] Jin, R., Zeng, C., Zhou, M. and Chen, Y. (2016) Atomically Precise Colloidal Metal Nanoclusters and Nanoparticles: Fundamentals and Opportunities. *Chemical Reviews*, **116**, 10346-10413. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00703>
- [5] Li, S., Li, N., Dong, X., Zang, S. and Mak, T.C.W. (2024) Chemical Flexibility of Atomically Precise Metal Clusters.

- Chemical Reviews*, **124**, 7262-7378. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00896>
- [6] Li, Y., Higaki, T., Du, X. and Jin, R. (2020) Chirality and Surface Bonding Correlation in Atomically Precise Metal Nanoclusters. *Advanced Materials*, **32**, Article 1905488. <https://doi.org/10.1002/adma.201905488>
- [7] Zhu, Y., Guo, J., Qiu, X., Zhao, S. and Tang, Z. (2020) Optical Activity of Chiral Metal Nanoclusters. *Accounts of Materials Research*, **2**, 21-35. <https://doi.org/10.1021/accountsmr.0c00057>
- [8] Liao, L., Zhuang, S., Yao, C., Yan, N., Chen, J., Wang, C., *et al.* (2016) Structure of Chiral Au₄₄(2,4-Dmbt)₂₆ Nanocluster with an 18-Electron Shell Closure. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 10425-10428. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07178>
- [9] Yao, L. and Yam, V.W. (2016) Diphosphine-Stabilized Small Gold Nanoclusters: From Crystal Structure Determination to Ligation-Driven Symmetry Breaking and Anion Exchange Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 15736-15742. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10168>
- [10] Luo, P., Zhai, X., Bai, S., Si, Y., Dong, X., Han, Y., *et al.* (2023) Highly Efficient Circularly Polarized Luminescence from Chiral Au₁₃ Clusters Stabilized by Enantiopure Monodentate NHC Ligands. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202219017. <https://doi.org/10.1002/anie.202219017>
- [11] Liu, W., Wang, J., Yuan, S., Chen, X. and Wang, Q. (2021) Chiral Superatomic Nanoclusters Ag₄₇ Induced by the Ligation of Amino Acids. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 11430-11435. <https://doi.org/10.1002/anie.202100972>
- [12] Zhang, M., Dong, X., Wang, Z., Luo, X., Huang, J., Zang, S., *et al.* (2021) Alkynyl-Stabilized Superatomic Silver Clusters Showing Circularly Polarized Luminescence. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 6048-6053. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02098>
- [13] Luo, X., Gong, C., Pan, F., Si, Y., Yuan, J., Asad, M., *et al.* (2022) Small Symmetry-Breaking Triggering Large Chiroptical Responses of Ag₇₀ Nanoclusters. *Nature Communications*, **13**, Article No. 17. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28893-6>
- [14] Dong, G., Pan, Z., Han, B., Tao, Y., Chen, X., Luo, G., *et al.* (2023) Multi-Layer 3D Chirality and Double-Helical Assembly in a Copper Nanocluster with a Triple-Helical Cu₁₅ Core. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202302595. <https://doi.org/10.1002/anie.202302595>
- [15] Jia, T., Guan, Z., Zhang, C., Zhu, X., Chen, Y., Zhang, Q., *et al.* (2023) Eight-Electron Superatomic Cu₃₁ Nanocluster with Chiral Kernel and NIR-II Emission. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 10355-10363. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c02215>
- [16] Wang, L., Yan, X., Tian, G., Xie, Z., Shi, S., Zhang, Y., *et al.* (2023) Chiral Copper-Hydride Nanoclusters: Synthesis, Structure, and Assembly. *Dalton Transactions*, **52**, 3371-3377. <https://doi.org/10.1039/d2dt03788b>
- [17] Yu, W., Hu, D., Xiong, L., Li, Y., Kang, X., Chen, S., *et al.* (2019) Isomer Structural Transformation in Au-Cu Alloy Nanoclusters: Water Ripple-Like Transfer of Thiol Ligands. *Particle & Particle Systems Characterization*, **36**, Article 1800494. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201800494>
- [18] Chai, J., Yang, S., Chen, T., Li, Q., Wang, S. and Zhu, M. (2021) Chiral Inversion and Conservation of Clusters: A Case Study of Racemic Ag₃₂Cu₁₂ Nanocluster. *Inorganic Chemistry*, **60**, 9050-9056. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c01049>
- [19] Sun, X., Guo, Z., Tang, X., Xu, Z., Sun, J., Xie, Z., *et al.* (2023) Chiral Alkynyl-Stabilized Ag/Cu Nanoclusters from Spontaneous Resolution. *ChemNanoMat*, **9**, e202200514. <https://doi.org/10.1002/cnma.202200514>
- [20] Zhang, M., Gao, K., Dong, X., Si, Y., Jia, T., Han, Z., *et al.* (2023) Chiral Hydride Cu₁₈ Clusters Transform to Superatomic Cu₁₅Ag₄ Clusters: Circularly Polarized Luminescence Lighting. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 22310-22316. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c08241>
- [21] Garzn, I.L., Beltrn, M.R., Gonzlez, G., Gutierrez-Gonzlez, I., Michaelian, K., Reyes-Nava, J.A., *et al.* (2003) Chirality, Defects, and Disorder in Gold Clusters. *The European Physical Journal D—Atomic, Molecular and Optical Physics*, **24**, 105-109. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2003-00187-4>
- [22] Wan, X., Yuan, S., Lin, Z. and Wang, Q. (2014) A Chiral Gold Nanocluster Au₂₀ Protected by Tetradentate Phosphine Ligands. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 2923-2926. <https://doi.org/10.1002/anie.201308599>
- [23] Liu, C., Li, T., Abroshan, H., Li, Z., Zhang, C., Kim, H.J., *et al.* (2018) Chiral Ag₂₃ Nanocluster with Open Shell Electronic Structure and Helical Face-Centered Cubic Framework. *Nature Communications*, **9**, Article No. 744. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03136-9>
- [24] Jadzinsky, P.D., Calero, G., Ackerson, C.J., Bushnell, D.A. and Kornberg, R.D. (2007) Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution. *Science*, **318**, 430-433. <https://doi.org/10.1126/science.1148624>
- [25] Qian, H., Eckenhoff, W.T., Zhu, Y., Pintauer, T. and Jin, R. (2010) Total Structure Determination of Thiolate-Protected Au₃₈ Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 8280-8281. <https://doi.org/10.1021/ja103592z>

- [26] Takano, S. and Tsukuda, T. (2016) Amplification of the Optical Activity of Gold Clusters by the Proximity of BINAP. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **7**, 4509-4513. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.6b02294>
- [27] Ma, X., Si, Y., Hu, J., Dong, X., Xie, G., Pan, F., *et al.* (2023) High-Efficiency Pure Blue Circularly Polarized Phosphorescence from Chiral n-Heterocyclic-Carbene-Stabilized Copper(I) Clusters. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 25874-25886. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c10192>
- [28] Zhu, Y., Wang, H., Wan, K., Guo, J., He, C., Yu, Y., *et al.* (2018) Enantioseparation of Au₂₀(PP₃)₄Cl₄ Clusters with Intrinsically Chiral Cores. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 9059-9063. <https://doi.org/10.1002/anie.201805695>
- [29] Huang, J., Wang, Z., Zang, S. and Mak, T.C.W. (2020) Spontaneous Resolution of Chiral Multi-Thiolate-Protected Ag₃₀ Nanoclusters. *ACS Central Science*, **6**, 1971-1976. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01045>
- [30] Ma, A., Du, W., Wang, J., Jiang, K., Zhang, C., Sheng, W., *et al.* (2023) Transforming Silver Nanoclusters from Racemic to Homochiral via Seeded Crystallization. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **14**, 5095-5101. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c00794>
- [31] Yan, J., Su, H., Yang, H., Hu, C., Malola, S., Lin, S., *et al.* (2016) Asymmetric Synthesis of Chiral Bimetallic [Ag₂₈Cu₁₂(SR)₂₄]⁴⁻ Nanoclusters via Ion Pairing. *Journal of the American Chemical Society*, **138**, 12751-12754. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b08100>
- [32] Dolamic, I., Knoppe, S., Dass, A. and Bürgi, T. (2012) First Enantioseparation and Circular Dichroism Spectra of Au₃₈ Clusters Protected by Achiral Ligands. *Nature Communications*, **3**, Article No. 798. <https://doi.org/10.1038/ncomms1802>
- [33] Zeng, C., Li, T., Das, A., Rosi, N.L. and Jin, R. (2013) Chiral Structure of Thiolate-Protected 28-Gold-Atom Nanocluster Determined by X-Ray Crystallography. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 10011-10013. <https://doi.org/10.1021/ja404058q>
- [34] Yang, H., Yan, J., Wang, Y., Deng, G., Su, H., Zhao, X., *et al.* (2017) From Racemic Metal Nanoparticles to Optically Pure Enantiomers in One Pot. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 16113-16116. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10448>
- [35] Huang, J., Si, Y., Dong, X., Wang, Z., Liu, L., Zang, S., *et al.* (2021) Symmetry Breaking of Atomically Precise Fullerene-Like Metal Nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, **143**, 12439-12444. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c05568>
- [36] Deng, G., Lee, K., Deng, H., Malola, S., Bootharaju, M.S., Häkkinen, H., *et al.* (2023) Alkynyl-Protected Chiral Bimetallic Ag₂₂Cu₇ Superatom with Multiple Chirality Origins. *Angewandte Chemie International Edition*, **62**, e202217483. <https://doi.org/10.1002/anie.202217483>
- [37] Wang, J., He, R., Liu, W., Feng, Q., Zhang, Y., Liu, C., *et al.* (2023) Integration of Metal Catalysis and Organocatalysis in a Metal Nanocluster with Anchored Proline. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 12255-12263. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c02567>
- [38] Ma, X., Li, J., Luo, P., Hu, J., Han, Z., Dong, X., *et al.* (2023) Carbene-Stabilized Enantiopure Heterometallic Clusters Featuring EQE of 20.8% in Circularly-Polarized OLED. *Nature Communications*, **14**, Article No. 4121. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-39802-w>