



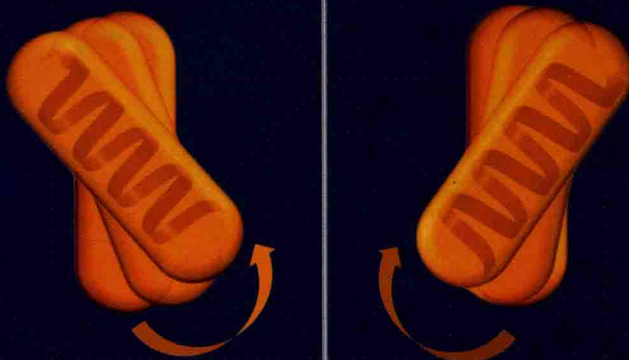
“十三五”国家重点出版物  
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Chiral Nanomaterials

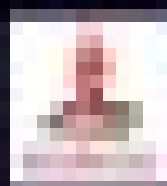
# 手性纳米材料

唐智勇 编著



化学工业出版社

非外借



王彦彦 教授

中国科学院大连化学物理研究所

大连 116023

wangyanyan@dicp.ac.cn

0411-84305000

0411-84305000

# 手性纳米材料

王彦彦 著



科学出版社



“十三五”国家重点出版物  
出版规划项目

纳米材料前沿 >

Chiral Nanomaterials

# 手性纳米材料

唐智勇 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书依据作者研究团队以及国内外手性纳米材料的最新研究进展,从纳米尺度的手性基本概念出发,系统介绍了手性超分子材料、手性聚合物材料、手性无机纳米材料和手性孔道纳米材料,通过具体的实例阐述了其结构设计的基本理念和合成步骤。最后,本书结合手性纳米材料的最新进展,阐明了其潜在应用和未来发展的前景和挑战。

本书可供从事手性纳米材料及其相关领域研究的人员及高等院校相关专业学生参考使用。

#### 图书在版编目(CIP)数据

手性纳米材料/唐智勇编著. —北京:化学工业出版社, 2017.10

(纳米材料前沿)

ISBN 978-7-122-30365-3

I. ①手… II. ①唐… III. ①纳米材料-研究  
IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第188933号

---

责任编辑:韩霄翠 仇志刚

文字编辑:向东

责任校对:宋玮

装帧设计:尹琳琳

---

出版发行:化学工业出版社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京瑞禾彩色印刷有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张12<sup>3</sup>/<sub>4</sub> 字数208千字

2018年5月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888

(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:88.00元

版权所有 违者必究

# NANOMATERIALS

纳米材料前沿

编委会

主 任 万立骏

副主任 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

刘云圻 孙世刚 张洪杰

周伟斌

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

包信和 陈小明 成会明

顾忠泽 刘 畅 刘云圻

孙世刚 唐智勇 万立骏

王春儒 王 树 王 训

杨俊林 杨卫民 张洪杰

张立群 周伟斌

## 总序

SERIES  
PREFACE

纳米材料是国家战略前沿重要研究领域。《中华人民共和国国民经济和社会发展第十三个五年规划纲要》中明确要求：“推动战略前沿领域创新突破，加快突破新一代信息通信、新能源、新材料、航空航天、生物医药、智能制造等领域核心技术”。发展纳米材料对上述领域具有重要推动作用。从“十五”期间开始，我国纳米材料研究呈现出快速发展的势头，尤其是近年来，我国对纳米材料的研究一直保持高速发展，应用研究屡见报道，基础研究成果精彩纷呈，其中若干成果处于国际领先水平。例如，作为基础研究成果的重要标志之一，我国自2013年开始，在纳米科技研究领域发表的SCI论文数量超过美国，跃居世界第一。

在此背景下，我受化学工业出版社的邀请，组织纳米材料研究领域的有关专家编写了“纳米材料前沿”丛书。编写此丛书的目的是为了及时总结纳米材料领域的最新研究工作，反映国内外学术界尤其是我国从事纳米材料研究的科学家们近年来有关纳米材料的最新研究进展，展示和传播重要研究成果，促进学术交流，推动基础研究和应用基础研究，为引导广大科技工作者开展纳米材料的创新性工作，起到一定的借鉴和参考作用。

类似有关纳米材料研究的丛书其他出版社也有出版发行，本丛书与其他丛书的不同之处是，选题尽量集中系统，内容偏重近年来有影响、有特色的新颖研究成果，聚焦在纳米材料研究的前沿和热点，同时关注纳米新材料的产业战略需求。丛书共计十二分册，每一分册均较全面、系统地介绍了相关纳米材料的研究现状和学科前沿，纳米材料制备的方法学，材料形貌、结构和性质的调控技术，常用研究特定纳米材料的结构和性质的手段与典型研究结果，以及结构和性质的优化策略等，并介绍了相关纳米材料在信息、生物医药、环境、能源等领域的前期探索性应用研究。

丛书的编写，得到化学及材料研究领域的多位著名学者的大力支持和积极响应，陈小明、成会明、刘云圻、孙世刚、张洪杰、顾忠泽、王训、杨卫民、张立群、唐智勇、王春儒、王树等专家欣然应允分别

担任分册组织人员，各位作者不懈努力、齐心协力，才使丛书得以问世。因此，丛书的出版是各分册作者辛勤劳动的结果，是大家智慧的结晶。另外，丛书的出版得益于化学工业出版社的支持，得益于国家出版基金对丛书出版的资助，在此一并致以谢意。

众所周知，纳米材料研究范围所涉甚广，精彩研究成果层出不穷。愿本丛书的出版，对纳米材料研究领域能够起到锦上添花的作用，并期待推进战略性新兴产业的发展。

万立骏

识于北京中关村

2017年7月18日

手性是自然界广泛存在的现象，在化学、药理学、生物学和医学等领域扮演着重要的角色。若分子无法与其镜像重合，称为手性分子。结构成镜像对称的分子即手性对映异构体。在分子尺度，物质的左旋和右旋对生命活动起着至关重要的作用。例如，生物体内的氨基酸、糖类和核酸等都具有单一的手性结构。在药学方面，某些分子的左旋或右旋异构体具有完全相反的药理作用和毒性，为避免手性药物产生的不良影响，手性药物的对映选择性合成是药学领域的研究热点。因此，研究物质手性在生命起源、化学反应、疾病治疗中的作用，具有重要的科学和实用价值。时至今日，分子尺度的研究已经较为成熟，对手性的研究和探索不断促进不同领域科学和技术的进步，尤其在纳米科学领域。

自20世纪90年代以来，纳米材料的制备和表征有了巨大的发展。纳米材料展现出基于尺寸效应的优异的物理和化学性能。纳米材料的研究热潮激发了研究人员对于纳米尺度手性的兴趣。当手性由分子尺度延伸到纳米尺度，由于纳米材料的结构和性质的可设计性，手性纳米材料表现出独特而丰富的手性效应。通过构建手性纳米材料，打破传统纳米结构的高对称性，将为化学合成、手性传感、催化和以超材料为基础的先进光学器件的发展提供新机遇。近年来，国内外研究人员致力于探索手性纳米材料的制备方法、表征技术及其在化学、物理、光学或生物学领域的新效应，挖掘纳米尺度的手性新概念，开展了系统深入的研究工作，并已经取得了诸多激动人心的成果。过去十年来，笔者研究团队在手性无机纳米材料的手性起源和光学性质方面也开展了一系列的研究工作，并致力于探索手性纳米材料在分离、催化、传感及生物治疗等方面的应用。为了促进国内纳米科学的发展，尤其是手性纳米科学领域的研究，笔者在阅读大量文献的基础上，整理、归纳了目前国内外手性纳米材料领域的重要进展，结合团队研究成果，撰写了本书。

本书从纳米尺度的手性基本概念出发，逐一介绍了手性纳米材料的构建方法、表征手段及其表现出来的独特的手性效应。第1章从手性的定义出发，介绍了手性的起源、产生、传递和放大以及手性的表征



手段。第2章介绍了凝胶因子诱导的手性超分子体系、手性放大、手性记忆以及自发对称性破缺等特殊的手性超分子体系。第3章主要介绍三大类手性聚合物材料——手性高分子材料、金属-有机框架化合物以及手性水凝胶材料。第4章总结了现有的手性无机纳米材料，主要涉及手性贵金属纳米材料和手性半导体纳米材料，并对不同手性无机纳米材料的构建方式及手性来源进行了详细的介绍。第5章对现有报道的手性孔道纳米材料进行了分类和总结，并逐一介绍了手性孔道纳米材料的设计理念和构造方法。第6章结合具体实例介绍了手性纳米材料在检测和识别中的应用，并探讨了手性纳米材料的生物纳米安全效应。

本书的完成是笔者研究团队的共同努力，在此对郭俊博士、石林博士、侯珂博士、郝昌龙博士、韩冰博士、高小青博士和郑永龙博士表示感谢。化学工业出版社在本书的编审、校对等方面做了大量的工作，在此表示感谢。

由于编者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请同行专家及读者批评指正。

唐智勇

2017年6月



# NANOMATERIALS

手性纳米材料

1.1 对称性与手性	002
1.2 手性与生命	006
1.3 手性起源与对称性破缺	007
1.4 手性放大	015
1.5 手性传递与转移	021
1.6 手性的表征方法	022
1.6.1 圆二色吸收光谱	023
1.6.2 圆二色振动光谱	030
1.6.3 圆二色荧光光谱	035
参考文献	040

2.1 手性超分子简介	044
2.2 分子间弱相互作用力	045
2.3 凝胶因子诱导超分子手性	046
2.3.1 手性凝胶因子自组装	047
2.3.2 手性分子诱导的手性超分子体系	051
2.4 手性放大	058
2.4.1 分子类似物诱导的手性放大	059
2.4.2 二元体系中的手性放大	060
2.4.3 纳米尺度上手性放大	061
2.5 手性记忆	062

## Chapter 1

### 第1章

#### 绪论

001

## Chapter 2

### 第2章

#### 手性超分子材料

043

# Chapter 3

## 第3章

### 手性聚合物材料

077

2.5.1 非共价键诱导形成的螺旋聚合物中的手性记忆	062
2.5.2 J或H聚集体的手性记忆效应	064
2.5.3 配位化合物手性笼子中手性记忆效应	064
<b>2.6 自发对称性破缺和非手性分子构建的手性超分子体系</b>	<b>065</b>
2.6.1 液晶和香蕉形分子	065
2.6.2 溶液体系和胶束	067
2.6.3 凝胶系统	070
2.6.4 空气/水界面和LB薄膜	070
2.6.5 超分子手性的控制	072
2.6.6 外消旋组装	073
<b>参考文献</b>	<b>074</b>

<b>3.1 手性高分子</b>	<b>078</b>
3.1.1 手性单体聚合	078
3.1.2 手性环境诱导	082
3.1.3 手性液晶高分子	086
<b>3.2 金属-有机框架化合物</b>	<b>091</b>
3.2.1 MOFs简介	091
3.2.2 手性MOFs	093
3.2.3 手性MOFs的合成方法	094
<b>3.3 手性水凝胶</b>	<b>100</b>
3.3.1 手性水凝胶的制备	101
3.3.2 手性水凝胶的应用	104
<b>参考文献</b>	<b>106</b>

<b>4.1 手性贵金属纳米材料</b>	<b>112</b>
4.1.1 手性贵金属纳米团簇	112
4.1.2 手性等离子体纳米材料	121
4.1.3 物理方法构建的贵金属手性结构	137
<b>4.2 手性半导体纳米材料</b>	<b>143</b>
4.2.1 概述	143
4.2.2 手性半导体纳米材料的研究现状	145
4.2.3 手性半导体纳米材料的潜在应用	148
4.2.4 总结和展望	152
<b>参考文献</b>	<b>152</b>
<b>5.1 手性分子筛</b>	<b>158</b>
<b>5.2 无机手性二氧化硅</b>	<b>161</b>
5.2.1 简介	161
5.2.2 凝胶因子制备无机手性二氧化硅	163
5.2.3 表面活性剂制备无机手性二氧化硅	168
<b>5.3 手性金属氧化物</b>	<b>173</b>
<b>参考文献</b>	<b>176</b>
<b>6.1 手性纳米材料的检测与识别应用</b>	<b>180</b>
<b>6.2 手性纳米材料的生物安全效应</b>	<b>185</b>
<b>6.3 总结与展望</b>	<b>187</b>
<b>参考文献</b>	<b>188</b>
<b>索引</b>	<b>189</b>

## Chapter 4

---

### 第4章

#### 手性无机纳米材料

111

---

## Chapter 5

---

### 第5章

#### 手性孔道纳米材料

157

---

## Chapter 6

---

### 第6章

#### 手性纳米材料的应用

179

---

# Chapter 1

## 第1章 绪论

- 1.1 对称性与手性
- 1.2 手性与生命
- 1.3 手性起源与对称性破缺
- 1.4 手性放大
- 1.5 手性传递与转移
- 1.6 手性的表征方法

## 1.1 对称性与手性

要想深入理解手性以及手性分子与手性物理场的相互作用往往需要明确手性与对称性的相互关系。因此，在这一节中，我们将对对称性和手性进行简单的介绍。首先我们介绍几种必需的对称性算符。

### (1) 空间反演算符——宇称算符 $\hat{P}$

宇称算符定义为在笛卡尔坐标系中，把一个系统从原有的空间坐标投射到完全相反的坐标中去。以一个粒子的空间坐标 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 为例，经过宇称算符操作后将得到 $-\mathbf{r}(-x, -y, -z)$ 。宇称算符也等同于进行一次镜面的反映操作后再接着绕垂直于该镜面的轴旋转 $180^\circ$ 。按照这种理解，一个物质经过宇称算符后将得到其镜面对映异构体。

根据物理矢量在宇称算符运算前后其符号的正负是否改变可以分为两类：第一类如描述位置、速度、电场、重力场的矢量 $\mathbf{r}$ 、 $\mathbf{v}$ 、 $\mathbf{E}$ 、 $\mathbf{G}$ ，在经过宇称算符 $\hat{P}$ 后其符号会发生改变，我们称为极矢量或真矢量 [图 1.1 (a)]；第二类如描述物体角动量的 $\mathbf{L}$ 和磁场强度的 $\mathbf{B}$ ，在经过宇称算符后其符号不会发生改变，我们称这一类矢量为轴矢量或赝矢量 [图 1.1 (b)]。

如果描述一个粒子物理过程的基本定律在该粒子的空间坐标 $(x, y, z)$ 经过宇称算符 $\hat{P}$ 后得到的 $(-x, -y, -z)$ 还具有同样的表达形式，我们则称该过程具有宇称守恒性。根据宇称守恒性，一个粒子与其镜像除了自旋方向相反外还应该

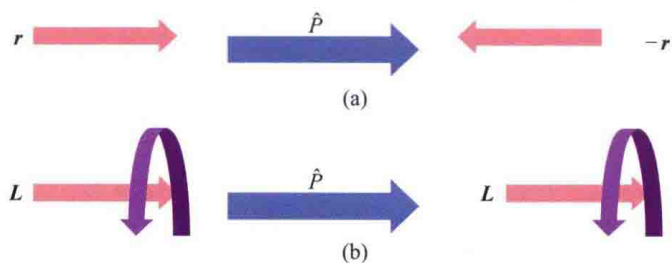


图 1.1 常见真矢量 $\mathbf{r}$  (a) 和常见赝矢量 $\mathbf{L}$  (b) 的对称性操作

具有完全一样的运动规律。然而实际上，这一定律在弱相互作用环境中并不适用，如互为镜像关系的对映体不一定具有同样的运动规律，这一现象称为宇称不守恒定律。

### (2) 时间反演算符 $\hat{T}$

类比于空间反演算符，我们同样可以定义时间反演算符  $\hat{T}$ 。简单而言，时间反演算符  $\hat{T}$  即反转时间流的方向后观察到的粒子的运动规律。如在描述粒子运动规律的四维空间中，我们以  $-t$  时间轴代替  $t$  时间轴后观察到的图像，这也可以形象地理解为我们在看电影时选择了后退模式。

在  $\hat{T}$  算符下矢量符号不变的物理量称为时间偶矢量，如位置矢量  $r$ 、加速度  $a$  等物理量，如图 1.2 (a) 所示；反之，如果该物理量的符号发生了改变我们就称为时间奇矢量，如角动量  $L$ 、速度  $v$  等，如图 1.2 (b) 所示。

### (3) 电荷转换算符 $\hat{C}$

顾名思义，电荷转换算符  $\hat{C}$  就是转变粒子所带电荷的符号，如从电子转换为反电子。

通过上面的介绍，我们已经了解了几种常见的对称性操作，那么手性和对称性之间到底又是一种怎样的内在关系呢？关于这个问题，早在 1986 年 L.D.Barron<sup>[1]</sup> 就从对称性的角度提出了对于手性的定义：

条件 1：一个系统经过宇称变换  $\hat{P}$  后得到的镜像异构体不能与其本体重合；

条件 2：本体与镜像之间不能通过时间反演算符  $\hat{T}$  进行相互转换。

据此 L.D.Barron 又提出了“真手性”和“假手性”的概念：如果该系统仅满足第一个条件，我们称该系统仅具有“假手性”；如果该系统能够同时满足以上两个条件，我们才称该系统具有“真手性”。形象地理解一个物体或者是一个物理场与其在三维空间上的镜面是不能重合的，但如果经过时间反演（也即时间逆流）

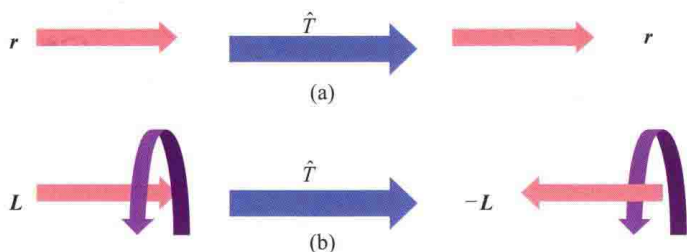


图 1.2 常见偶矢量  $r$  (a) 和常见奇矢量  $L$  (b)



后能够与其本体重合，就称为假手性场（具体实例可以参见下文）。

回顾历史，人类对手性与对称性之间关系的理解也是一个循序渐进的过程。早在1848年，Pasteur<sup>[2]</sup>就提出了自己对手性的定义：“如果一个物质不能与其镜像重合，就认为该物质具有手性。”并且Pasteur认为生物体系中的均一手性来源于自然界中的不对称场。受到同时代法拉第<sup>[3]</sup>旋光效应的影响，早期人们对不对称场的理解大都集中于磁场和旋转的引力场上。如那时候的Pasteur试图通过磁场的诱导生长出暴露特定手性晶面的晶体以及期望在旋转引力场下进行的化学反应能够得到过量的手性产物。尽管这些实验都以失败告终，但却间接表明：无论是简单的旋转引力场还是磁场都不能诱导产生手性，即这些场都是“非手性场”或者“假手性场”。

下面我们以磁场和旋转场为例通过对称操作来分析其是否属于手性场。以磁场强度 $\mathbf{B}$ 和角动量 $\mathbf{L}$ 来分别描述磁场和旋转场，由于这两个矢量都属于赝矢量，因此经过宇称算符 $\hat{P}$ 的作用后，其符号都不会发生改变。这也就意味着通过算符 $\hat{P}$ 作用后得到的镜像异构体与其自身没有区别，即镜像与本体可以重合，所以这些场都不是手性场。同样的道理，对于简单的电场 $\mathbf{E}$ 和重力场 $\mathbf{G}$ 等真矢量，虽然在 $\hat{P}$ 的作用下其符号会改变，但这只需要通过把得到的镜像旋转 $180^\circ$ 就可以和其本体重合，所以这些场也不是手性场。见图1.3。

因此我们可以推论单一的任意物理场都不可能满足L.D.Barron对于手性场的第一条定义，因此也就不可能称为手性场。那么多个物理场的组合又能否构成手性场呢？早在1894年，Pierre Curie<sup>[4]</sup>试图重复Pasteur的实验，但这一次她用了一组平行和反平行的电场磁场的组合场，如图1.4所示。

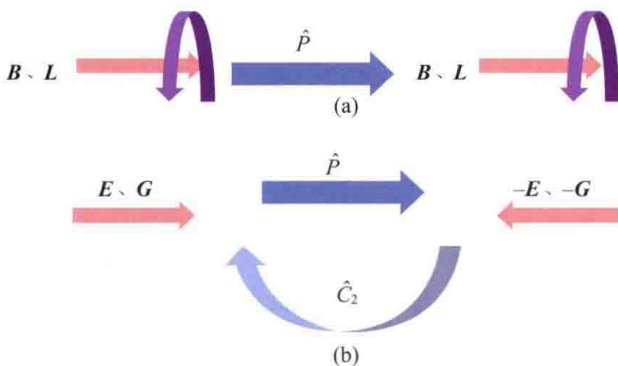


图1.3 真矢量 (a) 和赝矢量 (b) 在 $\hat{P}$ 作用下的情形