

科学家首次实现单分子手性的实时原位精准监测

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/23174.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

科学家首次实现单分子手性的实时原位精准监测。

北京时间2023年5月15日，北京大学郭雪峰教授团队与合作者在Nature Chemistry期刊上发表题为Real-time monitoring of reaction stereochemistry through single-molecule observations of chirality-induced spin selectivity的新研究。

该研究首次构筑了碳基单分子自旋阀，阐明了具有长期争议的手性诱导自旋选择性内在物理机制。并进一步利用该机制以单分子分辨率实时监测了化学反应过程中的手性变化。

论文通讯作者是北京大学郭雪峰教授、以色列本·古里安大学的Yonatan Dubi教授以及加利福尼亚大学洛杉矶分校Kendall N. Houk教授，第一作者是杨晨和李延伟。

手性是分子立体构型的固有属性，是其空间反演对称性的破缺。在自然界，一对对映异构体在生命活动、化学反应、物理过程中表现出截然不同的性质，因此，对手性的精确检测以及不对称反应路径的准确调控是化学家一以贯之的目标，也是国内外几十年来研究的热点。现有的手性检测技术：柱色谱、热力学测量等，需要量身定制手性适配体；而圆二色谱需要目标手性分子具有特定生色团以及高纯度。在高通量合成以及精准化学的时代背景下，手性检测灵敏度和普适性亟待进一步提高。单分子检测达到了分析化学灵敏度的极限，而普通的单分子信号中手性相关的信息通常简并，难以拆分。因此，基于单分子检测的手性测量值得期待但依旧任重道远。

北京大学化学与分子工程学院郭雪峰课题组长期从事单分子科学与技术的研究，突破性发展了制备稳定单分子器件的普适性方法，构建了国际首例稳定可控的单分子电子开关，发展单分子检测的独特技术，开拓了单分子交叉科学研究的新领域。特别是，构筑石墨烯基单分子结，根据分子电导与其结构的密切关系，以电学或光电多模态表征方法先后实现了对光化学反应(Science 2016, 352, 1443; Nat. Commun. 2019, 10, 1450)、分子构象变化(Nano Lett. 2017, 17, 856; Matter 2021, 5, 1224)、非共价相互作用(Sci. Adv. 2016, 2, e1601113; Nat. Commun. 2018, 9, 807; Sci. Adv. 2021, 7, eabe4365; Chem 2022, 8, 243; Adv. Sci. 2022, 2200022)、基本有机反应(Nano Lett. 2018, 18, 4156; Sci. Adv. 2018, 4, eaar2177; J. Am. Chem. Soc. 2022, 144, 3146; Sci. Adv. 2021, 7, eabf0689; Adv. Mater. 2022, 2204827)、金属有机催化(Nat. Nanotechnol. 2021, 16, 1214; Nat. Commun. 2022, 13, 4552)、有机小分子催化(Matter 2021, 4, 2874)、反应尺度增加的复杂度涌现(J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 6577)、溶剂相互作用(JACS Au 2021, 1, 2271)等的研究。基于这些系统研究，应邀以Reactions in Single-Molecule Junctions为题撰写综述一篇(Nat. Rev. Mater. 2023, 8, 165)。这些研究突破了系综平均，描绘了动态、多维的单分子行为图像，开拓了单分子反应动力学可视化的新方向，被相关专家誉为具有中国标签的前沿研究方向。

尽管如此，对映异构体差异小，电导通常简并，难以区分。郭雪峰课题组曾锚定手性环糊精，通过手性-手性特异性相互作用，实现了多种氨基酸的手性检测，并建立指纹图谱 (Sci. Adv. 2021,7, eabe4365)。但检测的普适性仍需拓展，对反应过程中手性变化的实时跟踪更需要从0到1的突破。近日，他们与合作者利用电学检测中电子的内禀属性——自旋，结合具有普适性的手性诱导的自旋选择性效应(Chirality-induced spin selectivity, CISS)实现了对反应过程中不对称破缺的实时原位监测(图1)。

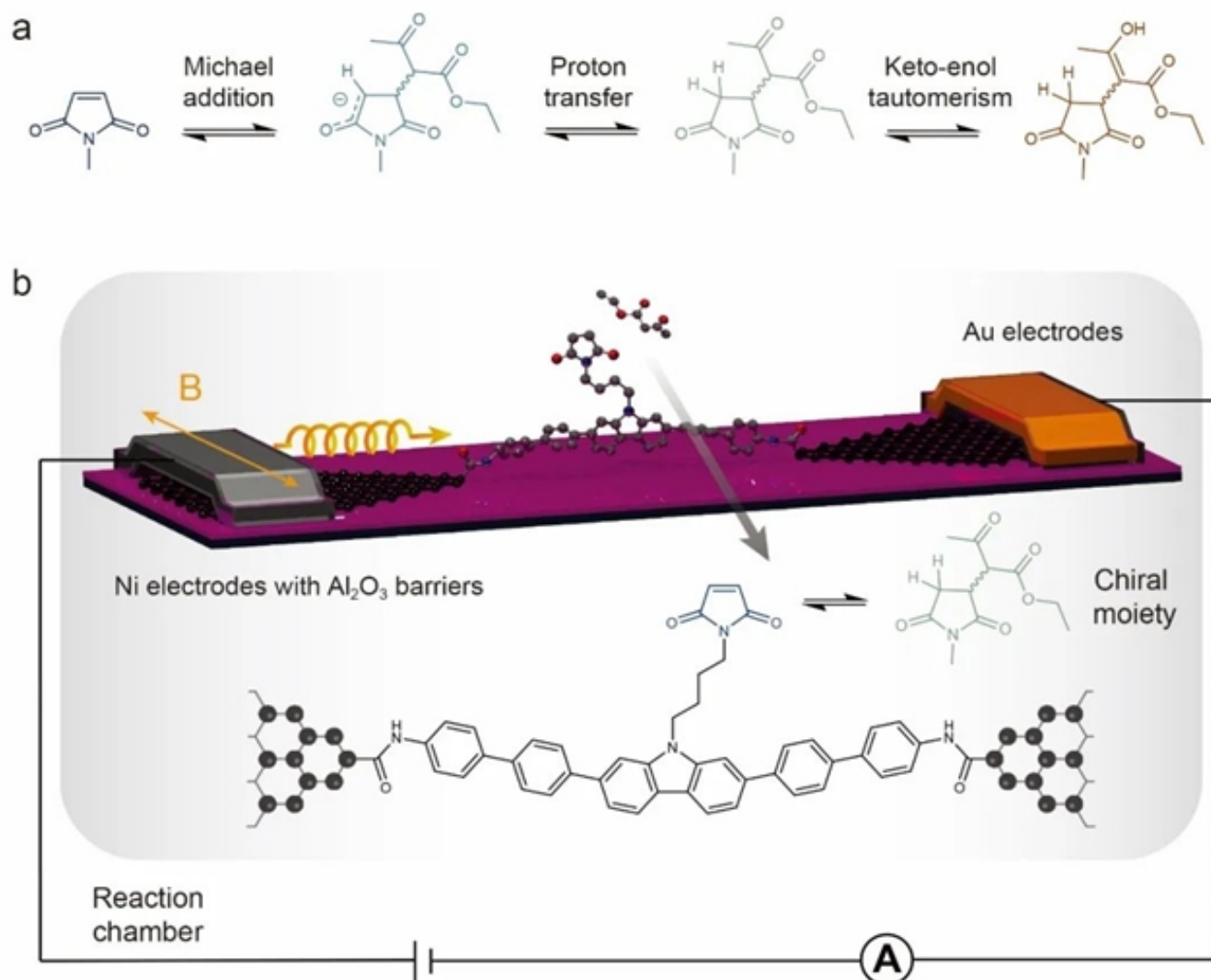


图1：利用CISS效应监测单分子手性变化示意图。

CISS是对映异构体对通过的自旋极化电流的选择性过滤效应，使得手性分子在构筑自旋电子器件方面展现了非凡的潜力。但该现象的本征机制长期存在争议。主流观点认为手性分子产生巨大的螺线管磁场，但依旧难以解释实验中自旋极化率比该理论预测高几个数量级的事实。首先，为了阐明CISS效应的本征机制，郭雪峰课题组将传统器件的一侧金电极更换为磁化的铁磁电极实现自旋注入，并将手性反应中心(马来酰亚胺的Michael加成)设计于导电通道之外(图1b)。产物的对映异构体同样展现了相当高的自旋选择性，表明了碳基单分子自旋阀的成功构筑(图2)，属于国际首例。这一实验现象也说明：手性小分子的螺线管磁场仅提供初始但必不可少的对称性破缺，CISS效应可归因于金属(Au)中(自旋轨道诱导)表面磁化方向与手性分子引起的诱导螺线管场的对齐，即电极的自旋滤波，从而可得到相当高的自旋极化率。为了验证该机理，基于Landauer方程拟

合未磁化情况下的I – V曲线获得单分子器件基本参数后，可准确模拟得到自旋注入下的电流过滤效应，与实验基本一致(图2)，从而阐明了具有长期争议的CISS机制，为自旋电子学的进一步发展奠定基础。

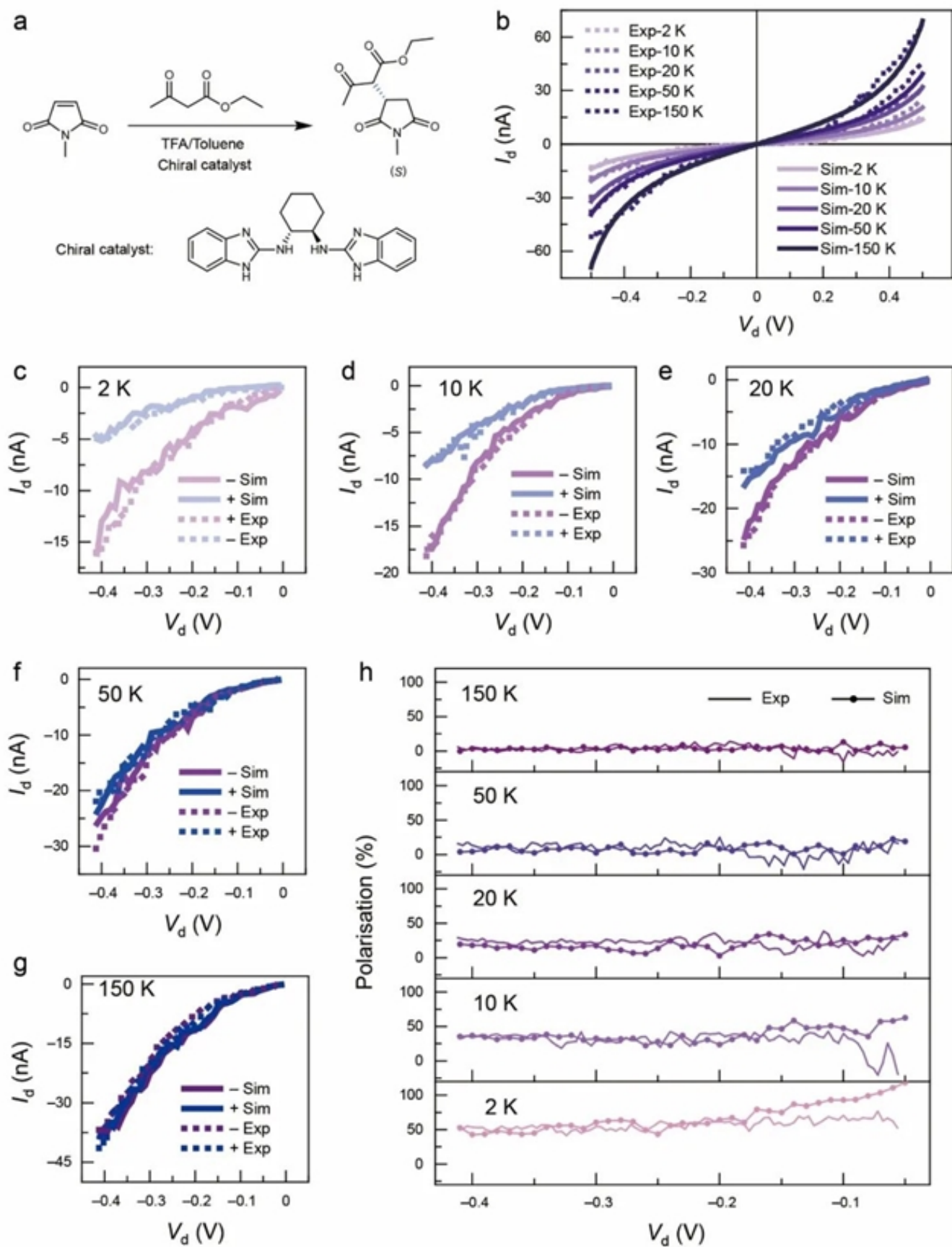


图2：S构型产物作为手性中心的石墨烯基单分子自旋阀过滤不同自旋极化电流的实验结果与理论

模拟。

基于此，他们利用石墨烯基单分子自旋阀进一步实时监测Michael加成反应。相较于常规的监测信号，产物的电导值发生退简并，对映异构体变得可区分。通过与固定构型产物的绝对电导比对，可准确指认两种电导态的绝对(S或R)构型(图3)。基于对反应轨迹的可视化，可对反应中手性变化实现单分子分辨的实时原位监测，对反应过程中对称性破缺的走向有了清晰的认识(图3)。

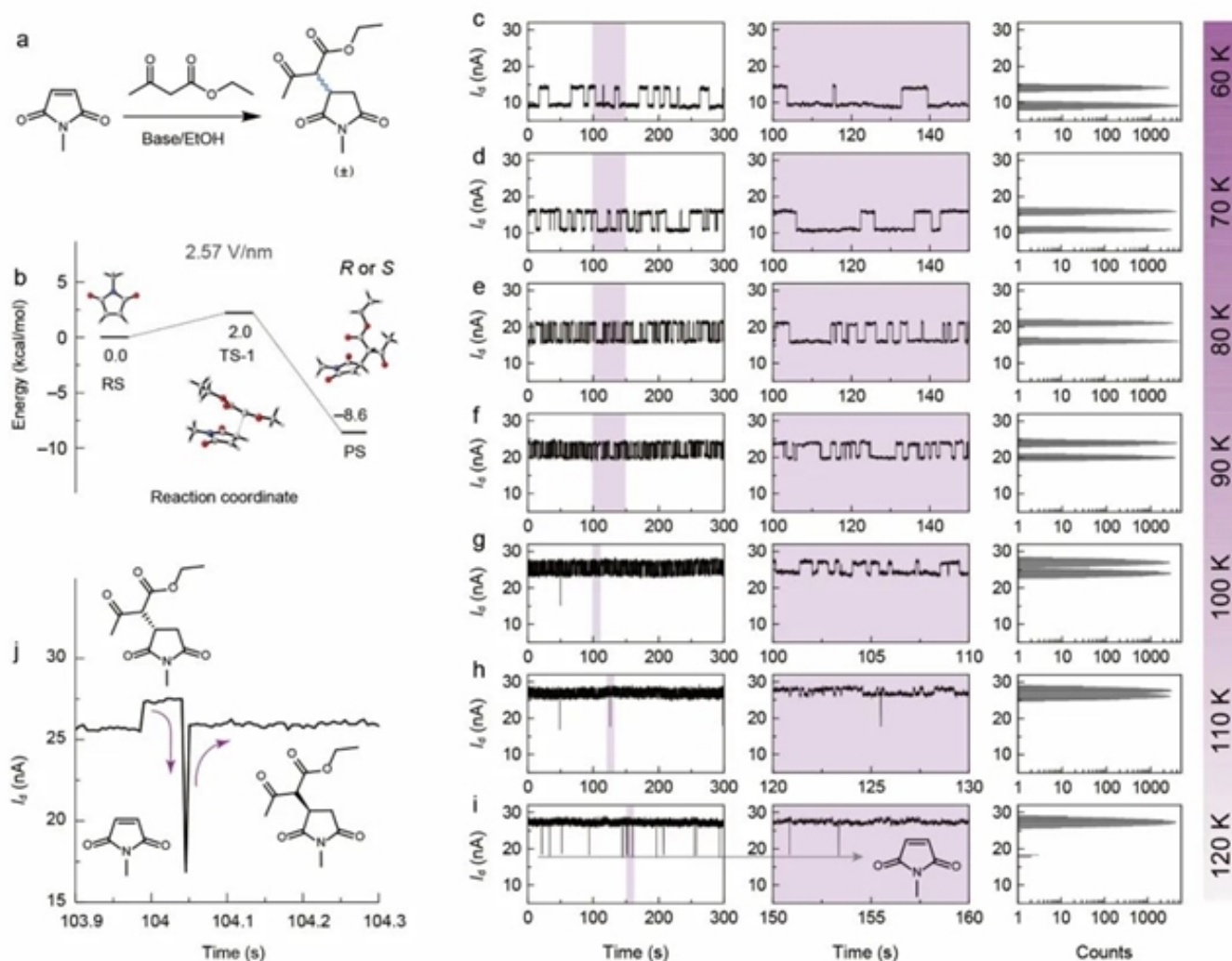


图3：化学反应中手性变化的实时原位监测。

不同于宏观实验中需等待反应一段时间后才可监测产物的对映体过量值，该单分子技术可以做到信号与分子状态的严格同步，从而直接观测反应坐标上手性相关的中间体，实时判断单个产物的立体构型。因此，能够在(手性)单分子复杂行为中发掘出突破系综平均的大量微观个体信息，包括关键的潜手性中间体、对称性破缺的反应轨迹、分子间的立体选择性相互作用、手性的传递与放大机制、分子尺度上不对称反应特性随时间的演化等。该单分子手性监测技术基于分子手性与电子自旋的耦合关系，具有普适性。而实时监测催化反应的电学平台为监测不对称反应机理提供了新思路和新方法，为揭示新的反应过程、指导宏观不对称合成提供了无限可能。

该研究得到了国家自然科学基金委、科技部和北京分子科学国家研究中心的联合资助。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-023-01212-2>

作者：郭雪峰等 来源：《自然—化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发