

文章编号: 1000-7032(XXXX)XX-0001-18

手性碳点在检测手性氨基酸中的应用研究进展

康俊豪¹, 魏铄蕴^{1,2*}, 曹逸莹¹, 张爱梅¹, 张 园^{1,2}, 马维玲¹

(1. 甘肃政法大学 司法警察学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 甘肃政法大学 甘肃省证据科学技术研究与应用重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 手性是生命体的基本属性, 手性氨基酸在生物活性、代谢途径及毒理学性质上存在显著差异, 实现对其高选择性识别在疾病诊断、药物分析及司法鉴定领域具有重要意义。手性碳点作为一种新兴的零维纳米材料, 兼具优异的光学性能与生物相容性, 在氨基酸对映体识别中展现出独特优势。本文综述了Ch-CDs的手性来源、制备策略、识别机理及传感模式, 系统梳理了其在半胱氨酸、赖氨酸、色氨酸、精氨酸和谷氨酰胺等典型氨基酸对映体检测中的研究进展, 并归纳了金属离子介导、无金属识别、比率荧光及多模式传感等代表性策略。总体来看, Ch-CDs在灵敏检测、便携读出和复杂样品分析方面具有良好应用潜力, 但其手性构效关系、信号放大机制及标准化评价体系仍不完善, 部分体系仍受外源金属离子依赖、抗干扰能力有限和重复性不足等问题制约。未来应重点聚焦高稳定性手性界面构建、作用机制解析与微型化智能读出平台开发, 以推动手性氨基酸检测向高选择性、高灵敏度和实际应用转化。

关键词: 手性; 手性碳点; 荧光传感机理; 氨基酸对映体

中图分类号:

文献标识码: A

DOI: 10. 37188/CJL. 20260148

CSTR: 32170. 14. CJL. 20260148

Research Progress on Chiral Carbon Dots for the Detection of Chiral Amino Acids

KANG Junhao¹, WEI Shuoyun^{1,2*}, CAO Yiyi¹, ZHANG Aimei¹, ZHANG Yuan^{1,2}, MA Weiling¹

(1. Judicial Police Academy, Gansu University of Political Science and Law, Lanzhou 730070, China;

2. Gansu Province Key Laboratory of Evidence Science and Technology Research and Application, Gansu University of Political Science and Law, Lanzhou 730070, China)

* Corresponding Author, E-mail: weisy@163.com

Abstract: Chirality is a fundamental property of living systems, and chiral amino acids differ markedly in bioactivity, metabolism, and toxicological behavior; therefore, selective discrimination of amino acid enantiomers is of great importance in disease diagnosis, pharmaceutical analysis, and forensic identification. As an emerging class of zero-dimensional nanomaterials, chiral carbon dots (Ch-CDs) combine excellent optical properties with favorable biocompatibility and thus offer distinct advantages for enantioselective sensing. This review summarizes the chiral origins, synthetic strategies, recognition mechanisms, and sensing modes of Ch-CDs, with a focus on recent advances in the detection of representative amino acid enantiomers, including cysteine, lysine, tryptophan, arginine, and glutamine. Representative sensing strategies based on metal-ion mediation, metal-free recognition, ratiometric fluorescence, and multimodal readout are systematically compared. Overall, Ch-CDs hold considerable promise for sensitive detection, portable signal readout, and analysis in complex matrices. However, their chirality-structure relationships, signal amplification mechanisms, and standardized evaluation criteria remain insufficiently understood, and some systems are still constrained by dependence on exogenous metal ions, limited anti-interference capability, and

收稿日期: XXXX-XX-XX; 修订日期: XXXX-XX-XX

基金项目: 甘肃省青年人才(团队项目)(2026QNTD020); 兰州市科技计划项目(2023-2-87)

Supported by Gansu Province Youth Talent Team Project (2026QNTD020); Lanzhou Science and Technology Plan Project (2023-2-87)

poor reproducibility. Future efforts should focus on constructing robust chiral interfaces, clarifying the underlying mechanisms, and integrating microfabricated and intelligent readout platforms to advance amino-acid enantiomer sensing toward higher selectivity, sensitivity, and practical applicability.

Keywords: chirality; chiral carbon dots; fluorescence sensing mechanisms; amino acid enantiomers

1 引 言

氨基酸是生物体内必不可少的组成部分,其在生物体内除了构建蛋白质外,还参与体内代谢过程,调节生理功能等,是维持人体生存、新陈代谢、生长和活动的基础^[1],而手性是自然界的本质属性之一,也是最容易观察到的一种现象,氨基酸也是一类重要的手性分子,自然界中除甘氨酸(Glycine, Gly)外其余 19 种氨基酸均呈手性结构^[2]。左旋结构的 L 型氨基酸一般多用于生物体的生命活动:如 L-半胱氨酸(L-cysteine, L-Cys)是维持体内氧化还原平衡的关键调节分子,有调节生物体神经活动的作用,其水平的异常波动与多种疾病的发生密切相关^[3-4]。而右旋结构 D 型氨基酸则在生物体内活性、毒性和代谢方面往往呈现出不同或相反的作用差异,D-赖氨酸(D-lysine, D-Lys)因不被代谢酶识别而带有细胞毒性,在一定程度上可能会诱发蛋白质错误折叠和线粒体功能障碍,对生物体正常生命活动造成不利的影响^[5]。

近年来,由于手性氨基酸分子与人体的基本活动息息相关,且常涉及神经离子检测和微量毒性检测,通过多种方式来识别各种类氨基酸对映体的方法十分重要。氨基酸对映体分析中常用高效液相色谱、气相色谱、薄层色谱法、毛细管电泳法、质谱法、及电化学法等方法^[6-10],这些方法在手性氨基酸检测中具有分离能力强、定量准确、灵敏度较高、适用范围较广且方法成熟可靠等优势,能够满足复杂样品中氨基酸对映体的定性与定量分析需求。然而,高效液相色谱所需的手性固定相或手性流动相添加剂合成难度大,价格成本高,部分手性选择剂适用范围有限。气相色谱法要求氨基酸先进行挥发性衍生化处理,操作步骤繁琐,且不适用于不稳定或难挥发样品。薄层色谱法虽然操作简单、成本较低,但分辨率、灵敏度和定量准确性相对有限。毛细管电泳法具有高效、快速和样品消耗少的优点,但重现性易受缓冲液组成、pH、手性选择剂和电渗流等因素影响^[11-13]。而电化学法在选择性和抗干扰能力依赖电极修饰材

料,实际复杂样品中的稳定性和通用性仍有待提高^[9]。鉴于此,开发一种能够克服复杂生物基质干扰、实现氨基酸对映体快速且高选择性识别的新分析方法非常重要。近年来,碳点(Carbon Dots, CDs)、量子点(Quantum Dots, QDs)、贵金属纳米粒子(Noble Metal Nanoparticles, NMNPs)、氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)以及金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOF)等纳米材料被广泛用于手性氨基酸的快速识别。其中,CDs 是一类尺寸小于 10 nm 的新型碳基材料,因具有毒性低、生物相容性良好、表面官能团丰富和荧光性质可调等特点,可用于色氨酸(Tryptophan, Trp)、酪氨酸(Tyrosine, Tyr)、赖氨酸(Lysine, Lys)、苯丙氨酸(Phenylalanine, Phe)等多种氨基酸对映体的检测^[14-16]。根据不同的形成机理、微观结构和性能可将 CDs 分为石墨烯量子点(Graphene quantum dots, GQDs)、碳量子点(Carbon quantum dots, CQDs)、碳纳米点(Carbon nanodots, CNDs)、以及聚合物点(Carbonized polymer dots, CPDs)^[17]。CDs 虽然荧光性能良好,但通常缺乏明确的手性识别位点,难以有效区分结构相近的氨基酸对映体^[18]。而手性碳点(Chiral carbon dots, Ch-CDs)可通过手性前驱体、手性配体修饰或手性基质组装,在碳核或表面构建手性微环境,并通过氢键、静电作用、疏水作用、 π - π 相互作用或金属配位等方式产生差异化响应,实现对映体选择性识别^[19]。与传统手性分析方法相比,Ch-CDs 检测手性氨基酸通常不依赖复杂分离过程,具有操作简便、样品消耗少、成本较低及信号可视化等优势,适合用于手性氨基酸的快速筛查和现场检测。尽管目前研究更多证明了 Ch-CDs 的对映体识别可行性,但对手性来源与光学响应之间的内在联系仍缺少清晰界定。如前驱体结构、反应条件和表面官能团等因素会共同影响碳核结构与表面态,使手性信号和荧光响应的来源难以准确区分,限制了不同研究结果之间的横向比较^[20]。此外,不同对映体间的响应差异有限,定量准确性、重复性仍不及色谱和毛细管电泳等成熟分离分析技术^[17]。因此,发展

结构可控、机理明确、抗干扰能力强的 Ch-CDs 传感体系,仍是该领域亟待解决的问题。

本文围绕 Ch-CDs 在氨基酸对映体识别中的研究进展,系统梳理了其合成策略、手性来源与识别机理,并归纳总结了其在多种典型氨基酸对映体检测中的应用。通过对不同构筑路径和传感模式的比较,本文旨在为构建高选择性、高灵敏度且便携化的手性氨基酸检测平台提供理论参考。

2 从传统碳点到手性碳点检测氨基酸的发展

2004 年, Xu 等^[21]首次发现了发出明亮荧光的 CQDs,自此, CQDs 已广泛应用于各类基础研究领域。早期研究多借助外源手性界面弥补 CDs 本身缺乏手性中心的不足,如 Ou 等^[22]将 GQDs 与壳聚糖复合,利用壳聚糖提供手性微环境, GQDs 放大电化学信号,实现了 Trp 对映体识别。 Xiao 等^[23]将氮掺杂碳点与环糊精(β -Cyclodextrin, β -CD)构建复合电极,使 Trp 对映体的氧化峰电位差由纯 β -CD 体系的 8 mV 提高至 32 mV,达到高效实现 Trp 对映体识别的效果。除电化学方法外, CDs 还可以通过荧光响应实现氨基酸检测, Zeng 等^[24]以谷胱甘肽(Glutathione, GSH)和乙二胺(Ethylenediamine, EDA)为原料制备 CDs 检测精氨酸(Arginine, Arg),检测限达 2.85×10^{-8} mol/L。但其对 L-Arg 与 D-Arg 响应无明显差异,说明 CDs 虽可用于氨基酸定量检测,却难以实现对映体区分。 Gao 等^[25]提出了一种用于所有天然氨基酸传感的 CQD-金属离子阵列,在 30 μ M 水平能区分所有天然氨基酸,表明此阵列化策略可有效拓展 CQDs 对氨基酸的识别范围,在氨基酸检测领域上表现出良好发展前景。但由于纯 CDs 缺乏天然手性活性中心,在氨基酸对映体选择性识别中存在识别位点不足、信号区分能力有限等缺陷,且 CDs 的荧光信号易受表面微环境、电子转移、能量转移及金属离子配位等过程的影响。

为了解决 CDs 对于手性氨基酸检测的发展限制,研究者通过引入手性前驱体、表面接枝手性配体或构建手性界面合成了不同种类的 Ch-CDs。 Copur 等^[26]通过手性配体对 CQDs 进行功能化,构建了手性 CQDs 纸基传感平台,实现了对 Lys 对映体的低成本、现场快速检测。其在溶液体系和纳米纸平台中的检测限(Limit of detection, LOD)分

别为 0.30 mmol/L 和 0.97 mmol/L。在此基础上, Wei 等^[27]采用 L-Trp 和 L-苏氨酸作为手性前驱体制备了 Ch-CDs,使手性分子直接参与碳点形成过程。该 Ch-CDs 的荧光量子产率(Quantum yield, QY)为 36.23%,对 L-Lys 表现出显著的选择性响应,而对 D-Lys 荧光响应较弱。利用荧光和圆二色光谱(circular dichroism, CD)双模式信号检测 L-Lys 的 LOD 分别为 16.51 nmol/L 和 24.38 nmol/L,并可在 5 min 内实现约 82% 的荧光猝灭响应,展现出优异的快速检测性能。

3 手性碳点的制备方法

2016 年首次报道了 Ch-CDs 的合成,标志着 Ch-CDs 合成研究的开端。当时的研究小组 Vázquez-Nakagawa 团队^[28]和 Suzuki 团队^[29]均采用两步法,通过手性配体修饰策略制备了具有手性光学活性的 CQDs。两个团队在两步法策略中,第一步于酸性条件下制备了 CQDs,随后以得到的非手性 CQDs 为基底,利用其表面的羧基等含氧官能团与手性分子发生共价反应,分别接枝手性醇或手性氨基酸,获得 Ch-CQDs。如图 1 所示,目前大部分 Ch-CDs 的制备大部分可分为一步法(a)、两步法(b)以及分子间和基质组装法(c)三类。

3.1 一步法

一步法又称一锅法,属于“自上而下”制备方法,这种方法通过将小分子前驱体,如碳源和手性源混合后,在特定反应条件下直接碳化并组装,使其呈现手性光学活性的 CDs。它主要包括水热法、溶剂热法、微波辅助法^[30]、热裂解法、电化学制备法^[31]等。

3.1.1 水热/溶剂热法

水热法和溶剂热法是制备 Ch-CDs 最常用的方法,其优势在于反应体系均一、条件温和,能够在碳化过程中部分保留手性前驱体的构型信息。 Zhang 等^[32]以柠檬酸(Citric acid, CA)和 L-/D-Cys 为前驱体,制备了具有镜像 CD 信号的 Ch-CDs, Cys 参与了碳点形成并将手性信息传递至碳核或表面结构,赋予了 Ch-CDs 识别对映体能力。在前驱体设计方面,不同结构类型的前驱体可以构建不同 Ch-CDs。 Liu 等^[33]以 CA 和 D-脯氨酸(Proline, Pro)为前驱体制备 Ch-CQDs,用于不对称羟醛缩合反应,产率可达 98%。 Das 等^[34]以 CA、乙基二胺及不同的手性分子为前驱体通过溶剂热法合成了氧、氮掺杂的 Ch-CDs,并系统比较了 L-Cys、L-谷

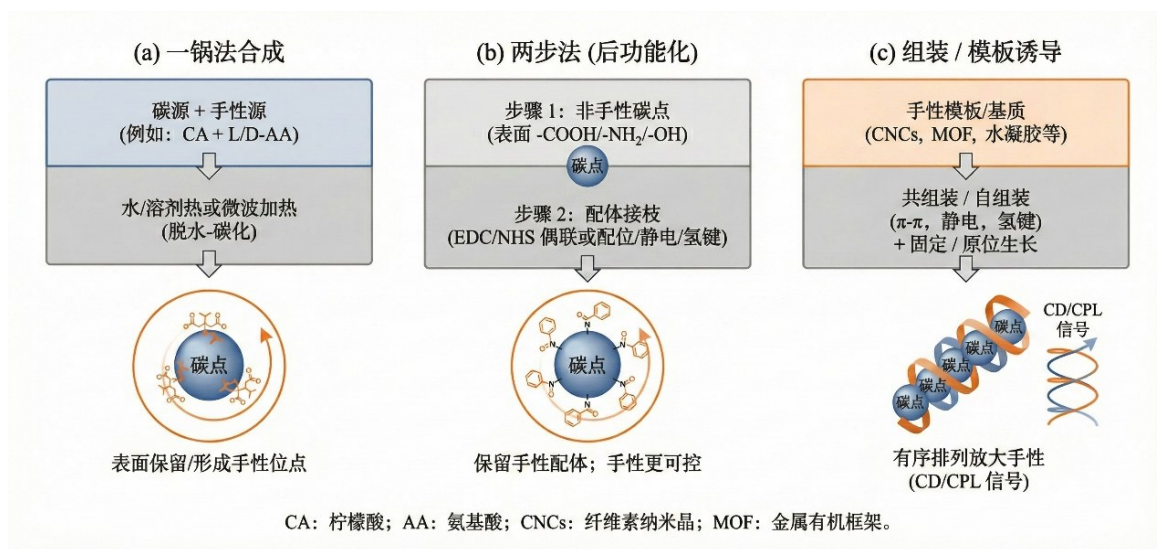


图1 手性碳点合成简易示意图。

Fig. 1 Schematic Illustration of Chiral Carbon Dot Synthesis.

胱甘肽 (Glutathione, L-Gsh)、L-苯丙氨酰甘氨酸 (Phenylalanylglycine, Phe-Gly) 和 L-Trp 等手性前驱体对 Ch-CDs 光学性质的影响。结果发现芳香族前驱体制备的 Ch-CDs-Phe-Gly 和 Ch-CDs-Trp 的 QY 分别为 55% 和 57%, 表明此芳香结构有利于调节碳点发光中心并提高荧光效率。Visheratina 等^[35]则利用 L-/D-Cys 和硼酸构建 N,S 共掺杂 Ch-CDs, 其中合成温度和时间会影响光致发光性能和手性信号, 随着碳化程度提高, 荧光性能增强, 但手性光学活性可能降低。说明杂原子的掺杂可调节碳点表面态和手性响应。Zhou 等^[36]以左氧氟沙星 (Levofloxacin, LEV) 和 L-Trp 为前驱体, 制备了绿色发射的 N,F-Ch-CQDs。CD 结果表明, 该体系的手性光学活性主要源自 LEV, 说明含氟手性前驱体可同时调节 Ch-CDs 的表面态、稳定性和荧光性能。近期, Hu 等^[37]以盐酸二甲双胍 (Metformin hydrochloride, MFH) 和 2,5-二羟基对苯二甲酸 (2,5-Dihydroxyterephthalic acid, DHTA) 为前驱体, 制备了黄绿色荧光 N-Ch-CDs。富氮前驱体和 DHTA 有利于形成含氮碳核及含氧官能团的表面结构, 为后续 Al³⁺ 配位提供作用位点。Al³⁺ 可通过形成 Al-O 键限制表面官能团旋转, 诱导聚集并增强荧光, L-Lys 则可显著猝灭体系的荧光, 而 D-Lys 响应较弱。该体系对 L-Lys 的线性检测范围为 0 - 200 $\mu\text{mol/L}$, LOD 为 0.42 $\mu\text{mol/L}$, 并已用于乳制品、人宫颈癌 HeLa 细胞检测。

综上所述, 水热法和溶剂热法的检测性能主要与前驱体结构密切相关。如 Cys 此类硫氨基酸

可提供 -SH、-NH₂ 和 -COOH 等配位或氢键位点, 有利于引入表面活性官能团和传递分子手性, 但其手性保留易受碳化程度影响。芳香族氨基酸 (Trp、PheGly) 或含共轭结构前驱体 (LEV) 等可在碳化过程中提供 π 共轭骨架, 促进 sp² 碳核和表面分子态发光中心的形成, 减少非辐射失活过程, 因此更有利于获得较高 QY。而富氮前驱体 (MFH) 或多羧基前驱体 (DHTA) 等所制备的掺杂型手性碳点拥有高荧光性, 能有效提升对映体选择性吸附或识别的精度, 并且掺杂杂原子能增强碳点结构刚性, 减少聚集, 提升在不同溶剂、温度条件下的稳定性。

3.1.2 微波法

微波法是利用微波辐射使前驱体脱水碳化的过程。该方法能够迅速达到反应所需的能量和温度, 提高反应效率。Victoria 等^[38]以 CA 和 L-/D-Cys 为前驱体, 制备了约在 250 nm 和 350 nm 处呈现镜像 CD 信号的 Ch-CDs。随着反应温度升高或时间延长, 表面游离的巯基含量明显下降, 残余手性信号随之减弱, 说明微波法虽然能够快速构建 Ch-CDs, 但手性信息对碳化程度十分敏感。Vulugundam 等^[39]以蔗糖为碳源, 以 (-)/(+)-金雀花碱为手性配体制备了 Ch-CDs。它对 L-Cys 的吸附率为 33%, 对 D-Cys 仅为 14%。对 Pro 对映体也表示出类似选择性, 说明刚性手性配体可在碳颗粒表面形成稳定的对映体识别界面。Arsh 等^[40]以对苯醌和 L-Cys 为前驱体制备了 N,S 掺杂 Ch-CDs, 表现出溶剂化变色和聚集诱导红移发光的特征。由此

可知,微波法更适合快速筛选前驱体和构建高通量合成体系,但局部升温和能量输入难以精确控制,可能导致粒径分布、碳化程度和手性信号稳定性存在差异。因此,该方法更适合快速制备和条件筛选,而在结构精确调控方面仍需优化。

3.1.3 其他合成方法

热解法是在惰性气氛下高温处理有机或生物质前驱体,使其经脱水、裂解、缩合和碳化形成粒径小于 10 nm 的碳点。该方法操作简单、反应快速,但固相热解易导致碳点团聚,且高温可能破坏手性分子,因而不利于手性特征的稳定保留^[41]。Zhou 等^[42]分别以谷氨酸(Glutamic Acid, Glu)对映体和 L-甲硫氨酸(L-Methionine, L-Met)为前驱体,制备了 Ch-CQDs。其中, L-Glu-Ch-CQDs 的 CD 信号会随浓度降低和分散状态改变而发生蓝移。将其掺入结构匹配的手性凝胶剂后, QY 提高至 32.5%,说明热裂解法所得到的 Ch-CQDs 可用于构建手性光学复合材料。电化学法可通过电压或电流驱动前驱体聚合, Hu 等^[43]以 L/D-Cys 为前驱体制备 L/D-Ch-CDs。除继承自 Cys 215 nm 的 CD 信号外,该体系在 248 nm 和 293 nm 处也出现新的信号,分别与 sp^2 碳网络的 $\pi-\pi$ 共轭及二硫键(S-S 键)诱导的空间构型有关。当电解时间延长至 168 h 时,过度氧化会导致手性信号消失。电化学方法具有响应快、成本低、易小型化和信号定量方便等优势,但由于氨基酸对映体在非手性电极上的氧化还原行为高度相似,其识别性能会受到手性界面构建质量和电子传递效率限制^[44]。热裂解法和电化学法所得 Ch-CDs 的荧光性能与手性响应不仅受到浓度、分散和聚集状态影响,还与反应时间、碳化程度及氧化程度密切相关。这类方法有助于理解手性形成过程,但若作为通用制备策略,还需进一步提高反应可控性和手性稳定性。

3.2 两步法

两步法通常先制备表面富含羧基、氨基或羟基的非手性 CDs,再通过共价偶联、静电作用、氢键或配位作用将手性配体修饰到 CDs 表面。与一步法相比,两步法可在较低温度下进行手性修饰,避免高温碳化对手性配体构型的破坏。Das 等^[45]以非手性 CDs 为种子,在室温下利用 L/D-Cys 进行表面修饰,获得具有镜像 CD 信号的 Ch-CDs。其 QY 由原始 CDs 的 2.5% 提高至 8.3%,说明 Cys 修饰不仅可引入手性位点,还能调节表面发光中

心。然而,这类 Ch-CDs 在连续光照 30 min 后荧光强度降至初始值的 70% 左右,表明在低温下修饰有利于保留手性配体结构,但其表面稳定性仍需提高。除小分子氨基酸配体外,多糖和环糊精等大分子手性前驱体也能用于构建 Ch-CDs。Ostadhossein 等^[46]以蔗糖为原料,制备了表面富含羧基、羟基和酯基等亲水官能团的 CDs。再利用 1-乙基-3-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺/N-羧基琥珀酰亚胺活化 CDs 表面羧基,并在室温下分别接枝 L/D-Pro 和 L/D-Phe、L/D-组氨酸、L/D-Trp、L/D-丙氨酸等氨基酸,获得氨基酸修饰型 Ch-CDs。CD 结果表明,CDs 通过氨基酸接枝后在其表面诱导了手性光学响应。两步法通常先构建含羧基、氨基、羟基等活性官能团的碳点骨架,再在修饰阶段引入手性源,从而在碳点表面构筑可调控的手性微环境。该策略不仅可避免手性构型在碳化过程中被破坏,还可根据目标识别对象灵活选择不同类型的手性源。不同接枝方式会影响 Ch-CDs 的手性稳定性和氨基酸对映体识别特异性,如静电作用、氢键作用及主客体包合作用条件温和,较易保留配体原有构象,但所得手性界面易受 pH、离子强度和溶剂环境影响。相比之下,共价偶联可增强配体界面结合力和手性位点稳定性,更适合构建长期使用的氨基酸对映体传感界面^[47-48]。因此,后续两步法构建 Ch-CDs 可通过氧化、胺化或引入多羧基、多氨基等复杂官能团,提高 CDs 表面可反应位点数量,并为多点识别提供更丰富的结合界面。还可优先发展高选择性的共价偶联策略,减少配体脱附或构象扰动。通过优化官能团密度、配体间距和接枝程度,避免过度修饰引起荧光猝灭、空间位阻或非特异性吸附,从而提高 Ch-CDs 的检测性能。

3.3 分子间和基质组装

分子间和基质组装法是利用非共价相互作用或手性模板诱导 CDs 或 Ch-CDs 及其前驱体有序排列,从而实现手性传递和手性放大^[49]。分子间组装指多个前体分子在溶液中通过超分子作用力先聚集在一起,形成具有一定空间取向的超分子组装体,从而为手性信息由分子尺度向纳米尺度传递提供结构基础^[50]。Đorđević 等^[50]利用 Arg 与手性 1,2-环己二胺前驱体之间的分子间作用,将分子手性传递至 CDs 核心,并进一步诱导超分子组装,说明前驱体的构型匹配和非共价作用可显

著影响 CDs 的手性表达。Lizundia 团队^[51]以 D-葡萄糖和三聚氰胺为前驱体,制备 N 掺杂 CDs 后将其与纤维素纳米晶(Cellulose nanocrystals, CNCs)通过蒸发诱导自组装构建 CNCs 基质诱导的 Ch-CDs 复合薄膜,该体系兼具左手性向列结构和光致发光特征。所得复合膜在 365 nm 激发下可发蓝光,N-CDs 在该体系中低负载时发射峰约为 498 nm,高负载时红移至 511 nm 并伴随聚集猝灭现象,说明基质组装中 CDs 的分散状态对发光性能具有重要影响。

基质组装法是利用 CNCs、水凝胶、MOF 等有序结构作为模板,诱导 CDs 在空间上有序排列并放大手性信号。Chekini 等^[52]以 CNCs 作为碳源和手性基底,通过原位合成 Ch-CDs@CNCs 复合纳米颗粒,在 460 nm 处的发光不对称因子可达 0.2。表明 CNCs 的手性表面可有效诱导 CDs 产生强圆偏振发光(circularly polarized luminescence, CPL)信号。

Liu 等^[53]将 L-/D-葡萄糖和磷酸二氢钠合成的 Ch-CDs 嵌入 MOF,构建 Ch-CDs@MOF 复合体系。该体系对 D-/L-PA 的氧化峰电位差由 0 mV 增至 31 mV。结果表明,MOF 的多孔骨架和 Ch-CDs 的手性位点可协同增强电子传递和对映体识别。总之,基质组装法有利于放大手性信号并拓展固态器件应用,但其手性表达高度依赖基质结构完整性。

与单一手性分子修饰相比,分子间组装策略更有利于构建规则的手性纳米结构,并产生较强的 CD 和 CPL 信号^[54]。其中,天然手性基质(CNCs 等)因来源广、结构有序且光学活性突出,已成为常用的手性组装模板^[55]。然而,该类体系对温度、溶剂环境和基质稳定性较为敏感,部分天然基质还存在易脆、易降解等问题^[47]。后续研究应重点发展结构稳定、环境耐受性强且可调控的手性模板或基质,以提高组装型 Ch-CDs 的手性信号稳定性和实际应用可靠性。

表 1 不同合成策略构建的 Ch-CDs 及其手性检测性能

Tab. 1 Preparation features and chiral recognition performance of Ch-CDs constructed by different strategies

前驱体	合成条件	合成方法	手性碳点类型	粒径大小	手性信号	量子产率	参考文献
石墨、(R)/(S)-2-苯基-1-丙醇	120 °C、48 h;	两步法	Ch-GQDs	22 ± 4 nm	CD: 320 - 350 nm; 正负相反	-	[28]
碳纤维、L-/D-Cys	80 °C、1 d, L-/D-Cys 室温反应 30 min	两步法	Ch-GQDs	2 - 7 nm	CD: 210 - 220, 250 - 265 nm; 镜像相反	-	[29]
CA、L-/D-Cys	180 °C、1 h	水热法	Ch-CQDs	2 - 5 nm	CD: 210, 245, 350 nm; 镜像相反	-	[32]
CA、D-Pro	180 °C、2 h	水热法	CA-DP-CQDs	5.5 ± 1.5 nm	CD: 208, 220 nm; 不对称羟醛反应产率 98%, ee 约 73%	-	[33]
CA、EDA、L-Cys/L-GSH/L-Phe-Gly/L-Trp	190 °C、8 h	溶剂热法	O,N 掺杂 Ch-CDs	Ch-CDs-EDA 6.3 ± 0.4 nm;	CD: 200 - 300, 300 - 400 nm;	41%;	[34]
				Ch-CDs-Cys 4.0 ± 0.4 nm;		30%;	
				Ch-CDs-Glu 5.2 ± 0.4 nm;		55%;	
				Ch-CDs-Phe 8.2 ± 0.8 nm;		57%	
L-/D-Cys、硼酸	150 °C、4 h	水热法	N,S 共掺杂 Ch-CDs	Ch-CDsTrp 5.2 ± 0.3 nm	CD: 200 - 400 nm	11%	[35]
				4.4 ± 0.5 nm; 5.3 ± 0.3 nm			
LEV、L-Trp	160 °C、6 h	水热法	N,F-Ch-CQDs	2.11 nm	CD: 继承 LEV 手性信号; FL: $\lambda_{em} = 500$ nm	22.78%	[36]
MFH、DHTA	180 °C、6 h	水热法	N-Ch-CDs	1.08 ± 0.05 nm	-	20.99%	[37]
CA、L-/D-Cys	160 °C、10 min	微波法	Ch-CDs	12 ± 3 nm	CD: 250, 350 nm; 镜像相反	-	[38]

续表							
前驱体	合成条件	合成方法	手性碳点类型	粒径大小	手性信号	量子产率	参考文献
蔗糖、(-)/(+)-金雀花碱	-	微波法	Ch-CNPs	21 ± 5 nm	吸附率：L-Cys 33%，D-Cys 14%；ee ≈ 19%	-	[39]
对苯醌、L-Cys	600 W、10 min	微波法	N,S掺杂Ch-CDs	2.7 ± 0.36 nm	-	36%	[40]
D-Glu、L-Glu、L-Met	-	热裂解法	Ch-CQDs	8.8 ± 0.8 nm	-	L-Glu-CQDs 20.9%；CQD-DGAm 32.5%	[42]
L-/D-Cys、氢氧化钠	约2 mA cm ⁻² ；24/72/120/168 h，72 h	电化学法	Ch-CDs	4-5 nm	CD：215，248，293 nm	11.5%	[43]
CDs、L-/D-Cys	180 °C、1 h，Cys室温24 h	两步法	Ch-CDs	6.9 ± 1.8 nm	CD：镜像相反；PL保持率 ≈ 70% (30 min)	2.5% → 8.3%	[45]
蔗糖、L-/D-Pro、L-/D-Phe、L-/D-His、L-/D-Trp、L-/D-Ala等	微波10 min，氨基酸室温24 h接枝	两步法	Ch-CDs	10 ± 3 nm / 14 ± 4 nm	CD：Phe/His/Ala/Cys镜像相反；Pro/ProOMe手性反转	-	[46]
Arg、1,2-环己二胺	240 °C、200 W、180 s	分子间组装法	Ch-CNDs	2.64 ± 0.89 nm	ECD/VCD：镜像相反	20%	[50]
D-Glu、三聚氰胺、CNCs	160 °C、4 h；与CNCs经EISA组装	分子间组装法	Ch-CDs复合薄膜	8.8 ± 0.8 nm	CD：696 → 532 nm；反射峰：708 → 463 nm	-	[51]
CNCs、乙二醇胺、硼酸	回流，6 h	基质组合法	Ch-CDs复合纳米颗粒	1.6 ± 0.9 nm；2.8 ± 2.3 nm	CPL：g _{lum} = 0.2 (460 nm)	-	[52]
L-/D-葡萄糖、磷酸二氢钠	750 W微波130 s；MOF电沉积-1.5 V、10 min，80 °C活化2 h	基质组合法	Ch-CDs@MOF	3-7 nm	CD：200-350 nm；镜像相反；ΔEp = 31 mV	-	[53]

注：实验未报道或无实验数据处以“-”表示。

4 手性碳点检测氨基酸对映体的荧光机制

Ch-CDs对氨基酸对映体的荧光检测通常源于表面手性位点与目标分子之间的差异化作用，并进一步调控荧光增强、猝灭或比率信号变化。本文重点讨论比率荧光、光致电子转移和金属离子介导的“开-关-开”三类代表性机制。

4.1 1 激发依赖型和本征双发射比率荧光传感

比率荧光传感通过两个发射信号的强度比值(Ratio, R)实现自校准读出,可削弱探针浓度、光源波动和样品背景荧光对检测结果的影响^[56]。如图2所示,Ch-CDs的比率荧光识别可采用激发依赖型和本征双发射型两种策略实现。前者依赖不同激发波长下多发光中心或表面态的差异响应,通过切换激发波长调控不同发射通道的相对强度或颜色输出。后者则在单一激发下利用两个本征发射通道的相对强度变化实现自校准检测,并通过目标对映体与Ch-CDs表面手性位点在空间匹配、氢键和静电作用上的差异引起R值变化,从而

实现对映体识别^[57]。激发依赖型适合构建多色响应Ch-CDs,但检测时需要频繁切换激发波长,对光源配置、仪器校准和现场便携化提出更高要求^[48,58]。Wei等^[48]制备了可通过激发波长调控实现多色发射的Ch-CDs,其红色发射L型Ch-CDs可用于识别L-天冬氨酸(L-Aspartic acid, L-Asp)和L-Lys,检测限分别为80 nM和55.60 nM,并进一步构建了基于智能手机红绿蓝(RGB)通道分析的可视化平台。本征双发射型在单一激发波长下即可获得两个固有发射通道,操作更简便,更适合固定激发光源或便携式检测场景。但本征双发射体系也更容易受到双发射峰光谱重叠的影响,若两个发射峰间距较小或目标物同时改变两个发射中心的荧光强度,则会削弱比值信号的区分度,从而造成定量误差和对映体识别准确性下降^[57,59]。Chang等^[59]以中性红和尿素为前驱体制备了双发射Ch-CDs。L-Lys对440 nm发射峰有选择性增强作用,而542 nm发射峰保持不变,且D-Lys无显著响应。该体系可通过I₄₄₀/I₅₄₂实现Lys对映体识别。同时,该体系还可利用542 nm发射峰对pH的响应,在

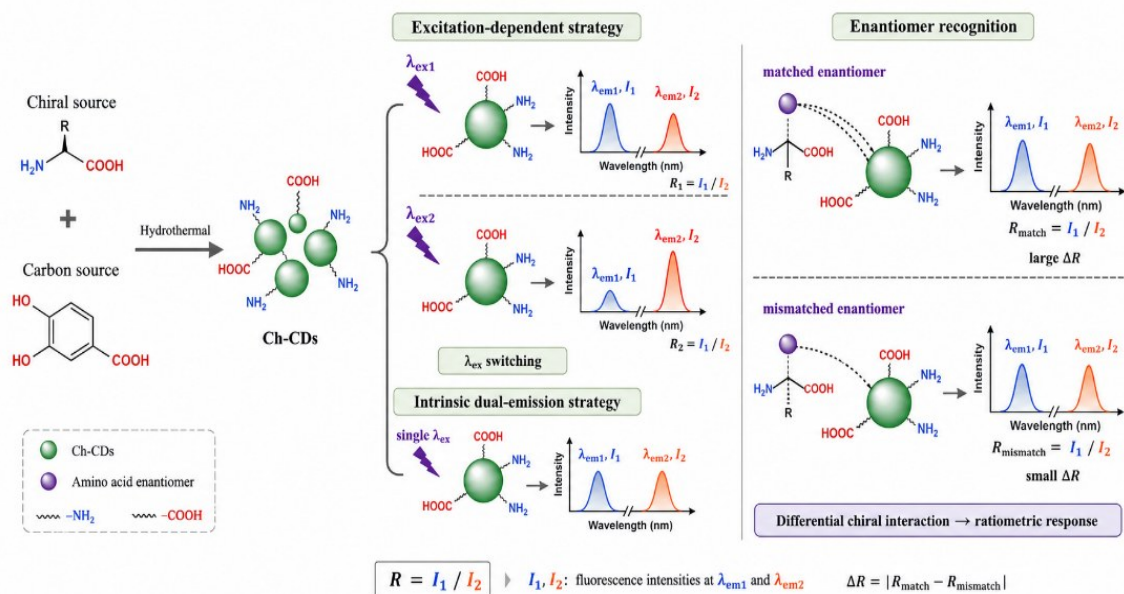


图2 Ch-CDs 激发依赖型和本征双发射型比率荧光传感策略及氨基酸对映体识别机制示意图

Fig. 2 Schematic illustration of excitation-dependent and intrinsic dual-emission ratiometric fluorescence sensing strategies of Ch-CDs for amino acid enantiomer recognition.

pH 2.0 - 3.4 和 3.4 - 8.0 范围内实现了比率检测,说明双发射 Ch-CDs 可通过不同发射通道分别响应手性分子和微环境因素。从本征双发射策略本身来看,其定量准确性和识别可靠性仍受两个发射峰分离度及响应独立性的影响。Wu 等^[60]以藤茶粉为绿色碳源前驱体,以氯化胆碱和 D-(-)-果糖组成的天然深共熔溶剂(Natural Deep Eutectic Solvent, NADES)作为反应溶剂及手性来源,制备了 N,Cl 共掺杂 Ch-CDs。其在 390 nm 和 450 nm 处具有两个发射峰, L-Trp 主要增强 390 nm 荧光,而 D-Trp 对 450 nm 发射影响较弱, L-/D-Trp 的对映选择性系数(I_1/I_D)在 1 nm 时可达 4.5。但两个发射峰存在一定重叠,说明双发射峰间距过小时可能会降低信号比值。为提高识别可靠性,Chang 等^[61]以对苯二胺和 L-/D-酒石酸为前驱体制备了红/蓝双发射 L-/D-Ch-CDs,在 365 nm 激发下于 420 nm 和 614 nm 处发射。L-Trp 可同时引起比率荧光和 CD 信号变化。该实验可结合 96 孔板、3D 打印装置和智能手机程序实现手持式读出,说明多模式信号交叉验证可降低单一荧光信号带来的误差,更适合复杂样品和现场检测需求。

总体而言,激发依赖型体系在多色响应和可视化分析方面更灵活,而本征双发射体系在单激发、便携化和定量稳定性方面更具优势,即面向不同检测需求时各有侧重。后续研究中,应注重进

一步提高双发射峰的分离度、增强两个发射通道对目标对映体的差异响应,并结合智能检测设备,提升 Ch-CDs 比率传感体系在复杂基质中识别氨基酸对映体的可靠性。

4.1 2 由电子转移主导的荧光传感

光致电子转移(Photoinduced electron transfer, PET)是指在特定波长激发下,电子在 CDs 与猝灭剂之间发生转移的光物理过程。PET 本质上发生在激发态,电子转移通道一旦打开,激发态能量更容易通过非辐射衰减耗散,导致荧光减弱^[62]。如图 3 所示,在 Ch-CDs 识别手性氨基酸体系中,由于目标氨基酸对映体与 Ch-CDs 表面手性位点发生差异化结合时的空间匹配程度不同,会改变电子供体和受体之间的距离、取向及相互作用强度,从而调控 PET 过程产生不同荧光响应^[63]。通常,匹配程度较高的对映体可更有效抑制 PET 过程,使辐射跃迁增强、荧光寿命延长并产生更强荧光,而匹配程度较低的对映体对 PET 的调控较弱,荧光恢复或增强不明显。Wang 等^[64]采用葡萄茶作为前驱体,以 NADES 作为环保溶剂、掺杂剂和手性源,制备了 N,Cl 共掺杂 Ch-CDs,其检测限为 10 nM。L-Lys 与该 Ch-CDs 表面手性位点之间的空间匹配和多重相互作用更强,能有效地调控激发态电子转移过程,减少非辐射失活并促进辐射跃迁,从而增强荧光。L-Lys 加入后荧光寿命由

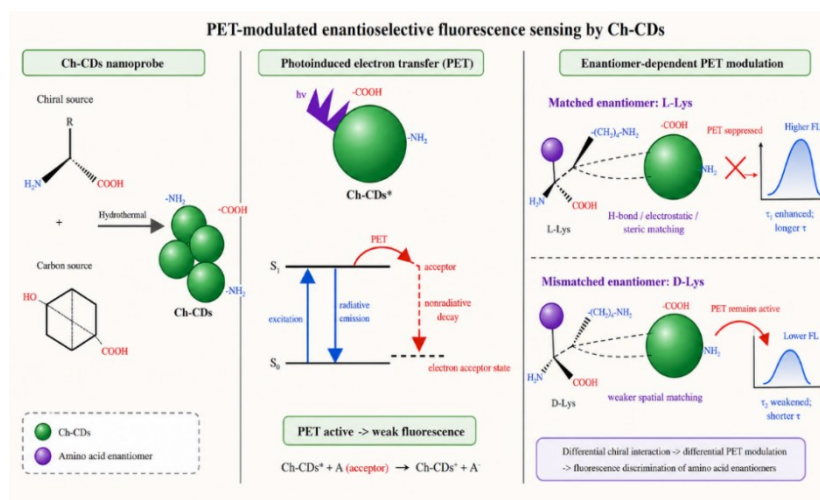


图3 Ch-CDs对氨基酸对映体识别中的PET调控机制示意图

Fig. 3 Schematic illustration of PET-modulated enantioselective fluorescence sensing of amino acid enantiomers by Ch-CDs

2. 26 ns 延长至 3. 73 ns, D-Lys 体系仅变化至 2. 41 ns, 说明 L-Lys 更有效地调控 Ch-CDs 的激发态衰减过程, 该差异化响应主要与 PET 过程有关^[65]。Li 等^[66]构建了 Fe-Ch-CDs 荧光探针用于 Trp 对映体识别。Fe³⁺与 Ch-CDs 络合后引起荧光猝灭, 而 L-Trp 可显著增强 Fe-Ch-CDs 荧光并蓝移, D-Trp 则无明显响应。该体系对 L-Trp 的检测限为 3. 98 μM 。通过 UV-vis 光谱及时间分辨荧光衰减结果表明, L-/D-Trp 与 Fe-Ch-CDs 之间相互作用强度和电子转移过程存在差异, 从而导致不同的激发态衰减行为和荧光响应。

4.1 3 由金属离子介导的“开-关-开”荧光传感

由金属离子介导的荧光“开-关-开”传感体系通常涉及静态猝灭和动态猝灭效应。静态猝灭归因于 Ch-CDs 与猝灭剂结合生成无荧光的基态复合物; 动态猝灭则源自猝灭剂与激发态 Ch-CDs 发生的碰撞过程, 该碰撞通过能量转移或电荷转移促使激发态无辐射失活并跃迁回基态^[67]。Gao^[68]等以 CA 和 Asp 为原料, 溶合 Sn²⁺制备了 Ch-CDs-Sn 用于检测 Lys 对映体(如图 4 所示), Sn²⁺首先与 Ch-CDs 表面的含氧、含氮官能团发生配位作用, 形成非发光复合物, 导致荧光强度降低。由于这一过程主要发生在激发前, 激发态寿命仅由 9. 62 ns 轻微变化至 9. 32 ns, 说明猝灭并非由显著的激发态碰撞失活所主导, 而更符合静态猝灭特征。随后, Lys 通过其氨基和羧基与 Sn²⁺竞争配位, 使 Sn²⁺从 Ch-CDs 表面解离, 荧光信号随之恢复。Li 等^[69]构建的 Cys-Ch-CDs/Cu²⁺体系更接近动态猝灭过程, Cu²⁺具有顺磁性和电子转移能力, 可与 Cys-

Ch-CDs 表面羧基、氨基或巯基等位点作用, 并在激发态过程中促进电子转移或碰撞失活, 从而导致荧光猝灭。加入 L-Lys 后, L-Lys 通过氨基和羧基与 Cu²⁺竞争配位, 削弱 Cu²⁺对激发态 Ch-CDs 的猝灭作用, 使荧光信号恢复。该体系对 L-Lys 的线性检测范围为 0 - 520 μM , LOD 为 13. 70 μM 。Bhattacharya 等^[70]以 CA 和 D-/L-Asp 为前驱体, 制备了 N 掺杂手性碳点 N-Ch-CDs, 构建 Hg²⁺介导的荧光“开-关-开”体系用于 Cys 对映体检测。

Hg²⁺加入后, N-Ch-CDs 的荧光逐渐猝灭, 其 LOD 分别为 129 nM 和 192 nM。研究表明, Hg²⁺加入后 UV-vis 吸收峰未发生明显位移, 也未出现等吸收点, 而 Ch-CDs 的荧光寿命由 3. 78 ns 显著缩短至 0. 53 ns, 说明该过程主要属于动态猝灭。XPS 结果进一步表明, Hg²⁺可与 Ch-CDs 表面含氧、含氮官能团结合, 并通过非辐射电子转移引起荧光猝灭。随后加入 L-Cys 后, L-Cys 与 Hg²⁺竞争结合, 使 N-Ch-CDs/Hg²⁺体系解离并恢复荧光。由此可见, 静态猝灭更强调基态复合物形成和较稳定的识别界面, 其优势在于具有较好的检测稳定性和选择性, 通常具备更低的检测限和更强的抗背景荧光干扰能力, 但由于依赖荧光碳点与猝灭剂在基态形成稳定的非荧光复合物, 因此该过程对溶液微环境较为敏感。动态猝灭具有响应快、过程简单等优势, 适合快速检测, 但由于更依赖激发态电子转移、能量转移或碰撞失活过程, 容易受到温度、溶液黏度、扩散速率和激发态寿命等因素影响, 因而在复杂基质中容易出现稳定性不足或抗干扰能力下降等问题, 一般检测限相对较高。

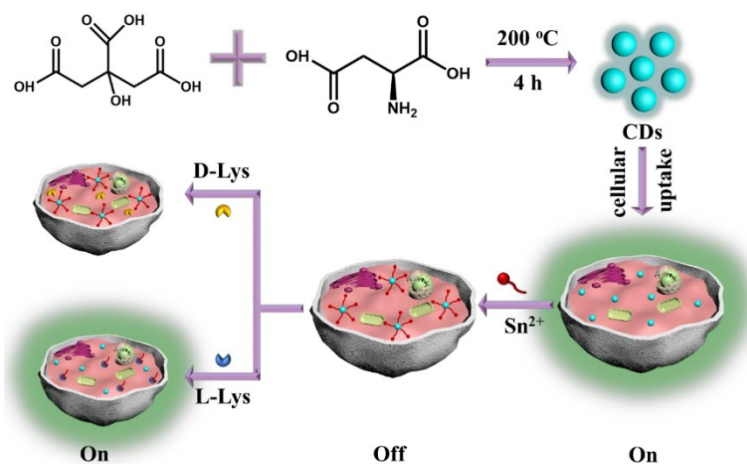


图4 用于构建Ch-CDs探针以 On-Off-On 模式检测 Lys 对映体示意图^[68]

Fig. 4 Schematic illustration for fabricating Ch-CDs-based nanoprobes for assaying Lys enantiomers in an on-off-on model^[68]

不同金属离子的选择会对猝灭类型和手性识别效果产生一定的影响。 Sn^{2+} 更易与Ch-CDs表面含氧、含氮官能团形成相对稳定的基态配位复合物,因此表现出静态猝灭特征。 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 等有较强配位能力或电子转移能力的金属离子,则可通过激发态电子转移等非辐射过程引起动态猝灭。其中, Cu^{2+} 介导体系中荧光恢复主要依赖目标氨基酸与 Cu^{2+} 的竞争配位,而 Hg^{2+} 体系则常与Cys等含巯基氨基酸发生强相互作用,削弱Ch-CDs/金属离子复合体系并恢复荧光。因此,金属离子不仅决定荧光猝灭强度,还会影响目标对映体的竞争配位能力、荧光恢复效率、对映体区分程度及抗干扰能力。后续研究应根据目标氨基酸侧链的配位能力和空间结构,合理匹配金属离子种类与Ch-CDs表面手性位点,以获得更高的荧光性能和更稳定的对映体识别信号。

5 手性碳点用于氨基酸对映体的选择性检测

不同类型氨基酸在生物体中具有不同作用,如Cys参与机体氧化还原平衡调控,其水平变化与细胞内金属离子响应、活细胞检测及疾病相关生理过程密切相关^[71]。Lys和Arg不仅参与蛋白质构建,还与食品蛋白氧化、乳化性质及加工品质相关,其中Arg还是一氧化氮合成前体,参与血管内皮功能和心血管稳态调节^[72]。不同构型的Trp具有不同代谢行为^[73]。Gln则是免疫细胞和肠道黏膜细胞的重要能源底物,具有维持肠道黏膜细胞和免疫细胞的活性的功能^[74]。因此使用Ch-CDs实现对氨基酸对映体检测对生物分析、食品检测

和疾病研究具有非常重要的意义。

5.1 半胱氨酸(Cysteine, Cys)

Cys是脂肪族含巯基的氨基酸。Abraham等^[71]以CA、尿素和L-/D-Met为前驱体,制备了蓝光的M-Ch-CDs,并构建 Fe^{2+} 介导的荧光体系用于L-Cys识别。该体系对L-Cys的LOD为0.71 - 0.94 μM ,已成功用于人血清加标样品中的检测。如图5所示,该体系的荧光响应不仅可通过荧光光谱定量读取,也可在紫外灯下实现可视化识别,为Ch-CDs在Cys的便携式检测中提供了依据。Han^[75]开发了L-Met-CDs@ Fe^{3+} 体系用于Cys对映体识别。加入L-Cys后可削弱 Fe^{3+} 对CDs的荧光猝灭作用,检出限为0.623 $\mu\text{mol/L}$,响应时间约5 min,可用于尿液、胎牛血清和饮料实际样品的分析。Mashriqi等^[76]制备了QY为89.87%的Ch-CDs,通过Ch-CDs@ Fe^{3+} 体系选择性检测L-Cys。与D-Cys相比,L-Cys更容易与Ch-CDs/ Fe^{3+} 形成的手性识别界面匹配,因此荧光恢复更明显。该工作还将高QY手性碳点拓展至复杂生物基质中的LEV检测和细胞成像,展现出一定的应用潜力。Unni等^[77]以CA、EDA、L-/D-酒石酸为前驱体制备了蓝色发光的Ch-CDs探针,并构建了以 Hg^{2+} / Pd^{2+} 介导的荧光体系用于L-/D-Cys识别。该体系在液相中对L-Cys/D-Cys的LOD分别可达8.65/4.233 μM (Hg^{2+} 体系)和10.29/10.31 μM (Pd^{2+} 体系)。并可在真实水样中实现氨基酸对映体检测。

5.2 色氨酸(Tryptophan, Trp)

左旋结构的L-Trp是一种必需氨基酸,而D-Trp则通常具有一定毒性和不同的代谢途径。由于Trp等芳香族氨基酸含有吲哚环、苯环或酚羟

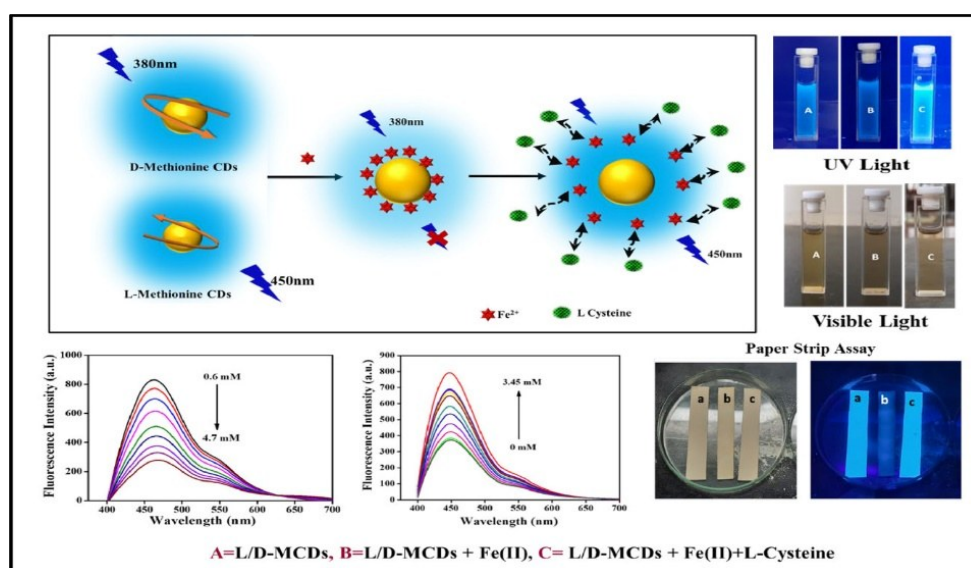


图5 L-/D-MCDs(M-Ch-CDs)/Fe²⁺体系对 L-Cys 的荧光“关-开”检测机制及可视化响应示意图^[71]

Fig. 5 Schematic illustration of the fluorescence “turn-on” detection of L-Cys by the L-/D-MCDs(M-Ch-CDs)/Fe²⁺ system and its visual response

基芳香结构,能够与 Ch-CDs 表面的 sp²碳核、芳香前驱体残基或 β -CD 等手性识别单元发生 $\pi - \pi$ 作用、疏水包合作用、氢键和空间匹配。而且这类芳香环结构刚性较强,方向性更明显,容易把微小构型差异转化为荧光增强、猝灭、峰位移动或寿命变化^[66]。随着 CDs 的发展,研究人员逐渐利用 CDs 与手性主体混合来实现对 Trp 对映体的识别^[78]。Li^[79]等合成了 Ch-CDs,引入了 Fe³⁺构建荧光识别体系。Fe³⁺与 Ch-CDs 表面官能团配位后能显著猝灭其荧光,在加入 D-Trp 后荧光恢复较弱,而加入 L-Trp 后荧光强度随浓度升高逐渐增强,且荧光恢复信号与 L-Trp 浓度在 0 - 1040 μ M 范围内呈良好线性关系,LOD 为 3.98 μ M。为减少金属离子参与带来的体系复杂性,Lang 等^[80]将 L-Phe 修饰于 CDs 表面制备 L-P-Ch-CDs, D-Trp 可显著猝灭其荧光,而 L-Trp 对其影响较弱, D-Trp 的线性范围为 0.3 - 4.2 mM, LOD 为 0.06 mM。通过调控 Ch-CDs 表面手性配体,同样可以在不依赖金属离子介导的情况下实现 Trp 对映体的快速差异识别。近期, Li 等^[73]将 Ch-CDs、CNCs 和 β -CD 整合为手性选择性水凝胶 (Chirality-selective hydrogel, CCHG),构建了凝胶态荧光/室温磷光双模式平台,并发现 CCHG 对 L-Trp 表现出明显的荧光增强响应。随着 L-Trp 浓度增加, CCHG 在约 430 nm 处的荧光发射强度逐渐升高,并在 100 - 800 μ M 范围内表现出良好线性关系, LOD 为 1.21 μ M (如图 6 A-C 所示)。相比之下, D-Trp 加入后仅引起较弱

的荧光增强,且响应强度明显低于 L-Trp,表明该 CCHG 体系能够有效区分 Trp 对映体(图 6D)。研究人员认为这种差异响应主要来源于 CCHG 中 β -CD 手性空腔与 L-Trp 之间更强的主客体相互作用,以及多重氢键和 $\pi - \pi$ 相互作用共同诱导的空间匹配差异。该研究将 Trp 对映体识别由 Ch-CDs 溶液荧光探针拓展至凝胶态双模式传感平台,为构建可视化、固态化和复杂样品适用的 Ch-CDs 传感体系提供了新的思路。

5.3 精氨酸(Arginine, Arg)

Arg 是人体生理代谢中的关键半必需氨基酸^[81]。由于 Arg 缺乏芳香环结构,难以通过 π - π 堆积或疏水相互作用与 Ch-CDs 表面形成稳定、方向性较强的识别界面,同时其侧链柔性较高,胍基可形成多点氢键和强静电吸附,容易造成 L-/D-Arg 均与探针发生较强的非特异性结合,从而削弱对映体之间的信号差异^[82]。故目前针对精氨酸的手性识别仍是难点。因此,现有 Arg 识别体系通常在 Ch-CDs 表面引入羧基、羟基、氨基、吡咯 N 或磷酸基等位点,以适配 Arg 胍基的正电荷和多氢键供体特征。基于这一思路, Liao^[72]采用左旋多巴和 N-甲基邻苯二胺盐酸盐制备了 Ch-CDs 用于快速有效检测 Arg 对映体。在该体系中, L-Arg 和 D-Arg 的胍基均可通过氢键和静电作用与探针表面的羟基、氨基和芳香结构结合,引起荧光增强,但响应强度存在差异。该体系在 0.2 - 5.0 mM 范围内实现定量检测, L-Arg 和 D-Arg 的 LOD 分别为

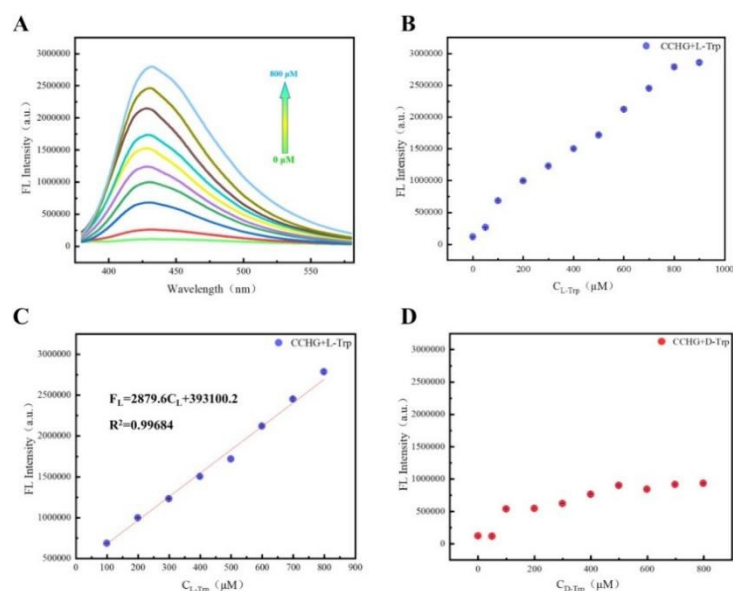
图6 CCHG 对 Trp 对映体的荧光响应及线性识别性能^[73]

Fig. 6 Fluorescence response and linear sensing performance of CCHG toward Trp enantiomers

0.049 mM 和 0.12 mM。与之相比, Liu^[83]等进一步构建了由蓝色发光 Ch-CDs 和卟啉红色发光单元组成的双比率荧光传感器 L-/D-Ch-CDs。该体系在 493 nm 和 650 nm 处具有双发射峰, Arg 与探针表面 N、O 官能团及卟啉结构发生作用后, 可引起两个发射通道的相对强度变化, 从而通过比率信号降低单一荧光强度受探针浓度、光源波动和背景干扰的影响。该双比率体系显著提高了灵敏度, 其 L-Ch-CDs 和 D-Ch-CDs 对 Arg 的 LOD 分别低至 23.87 μM 和 2.39 μM , 并可用于尿液、鼠血浆和细胞成像分析。该研究还构建了基于智能手机的固态可视化检测平台, 实现了对 Arg 的便携式识别。

5.4 谷氨酰胺 (Glutamine, Gln)

Gln 同样属于缺乏芳香环结构类型氨基酸。Liao 等^[84]以 N-甲基-1,2-苯二胺二盐酸盐和 L-Trp 为

前驱体制备 Ch-CDs, 构建了采用 H_2O_2 刻蚀机制的荧光/比色双模式传感体系用于 Gln 对映体识别。在多种氨基酸存在下, TCDs 的荧光响应对 Gln 对映体表现出明显差异 (图 7A), 而比色响应进一步放大了 L-/D-Gln 之间的信号差别, 同时该体系对 Val 对映体也具有一定区分能力 (图 7B)。以荧光强度变化作为定量信号时, Gln 的线性检测范围为 0.1 – 5.0 mM, LOD 为 1.30 μM 。该结果有助于降低单一荧光信号受背景干扰造成的误判, 为缺乏芳香环结构的中性氨基酸对映体检测提供了思路。随后其团队^[85]又扩大了手性源选择范围, 利用 3,5-二氨基苯甲酸、N,N-二甲基邻苯二胺和 D-Cys 为原料, 合成了一种 N 掺杂 Ch-CDs。加入 D-Gln 后, N-Ch-CDs 在 487 nm 处的荧光逐渐减弱, 而 L-Gln 引起的变化不明显。以荧光强度变化作为定量信号时, D-Gln 在 0.5 – 10 mM 范围内与 F/F_0 呈良

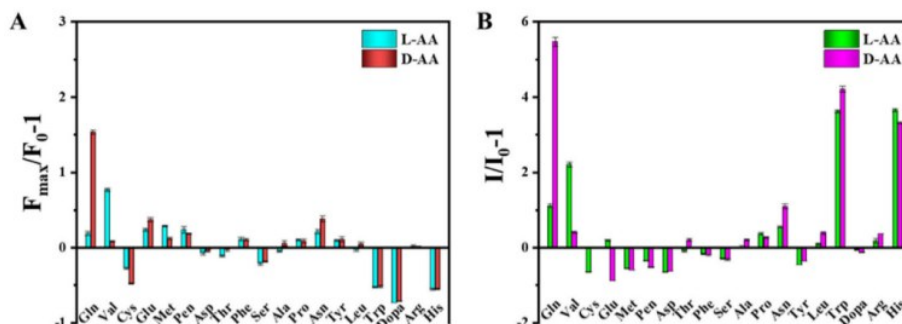
图7 TCDs 对氨基酸对映体的双模式手性识别能力 (A) 荧光响应; (B) 比色响应^[84]

Fig. 7 Dual-mode chiral recognition capability of TCDs toward amino acid enantiomers (A) fluorescence response and (B) colorimetric response

好线性关系,LOD 为 0.11 mM。与此同时,D-Gln 可使 410 nm 处吸光度增加,溶液由浅黄色变为黄褐色。以比色吸收强度变化作为定量信号时,线性范围为 0.5 – 20 mM,LOD 为 7.7 μ M。

表 2 Ch-CDs 用于氨基酸对映体识别的检测性能对比

Tab. 2 Detection performance comparison of Ch-CDs for amino acid enantiomer recognition

前驱体	分析物	样本	检测范围	抗干扰数据	检测限	量子产率	参考文献
CA、尿素、L-/D-Met	Cys	人血清	—	—	0.71 – 0.94 μ M	35.08%	[71]
CA、L-Met	Cys	尿液;胎牛血清;饮料	0.1 – 12 μ M	50 mmol/L 干扰物不影响响应	0.623 μ M	22.38%	[75]
—	Cys	—	—	—	1.7 mM	89.87%	[76]
CA、EDA、L-/D-酒石酸	Cys	水样;纸基/水凝胶	—	回收率 98% – 101%; RSD<7%	FL: 2.80 – 10.31 μ M; RGB: 1.0184 – 16.047 μ M	56%, 55%	[77]
CA、EDA、EGTA、L-Cys	Trp	—	0 – 1040 μ M	—	3.98 μ M	23.63%	[79]
CDs、L-Phe	Trp	—	0.3 – 4.2 mM	L-Trp 约 20% 响应;选择性系数最高 3.3	0.06 mM	—	[80]
Ch-CDs、CNCs、 β -CD	Trp	水凝胶	100 – 800 μ M	—	1.21 μ M	—	[73]
左旋多巴、N-甲基邻苯二胺盐酸盐	Arg	磷酸盐缓冲液	0.2 – 5.0 mM	—	L: 0.049 mM; D: 0.12 mM	—	[72]
L-/D-Ch-CDs、吡啶	Arg	尿液;鼠血浆;细胞	—	—	L-Ch-CDs: 23.87 μ M; D-Ch-CDs: 2.39 μ M	—	[83]
N-甲基邻苯二胺盐酸盐、L-Trp	Gln	—	0.1 – 5.0 mM	—	1.30 μ M	—	[84]
3,5-二氨基苯甲酸、N、N-二甲基邻苯二胺、D-Cys	Gln	—	FL: 0.5 – 10 mM; UV: 0.5 – 20 mM	回收率 95.8% – 114%/ 96.5% – 113%, RSD 1.12% – 1.68%	FL: 0.11 mM; UV: 7.7 μ M	—	[85]

注:“—”表示文献未报道或未能核实。RSD 为相对标准偏差,FL 为荧光模式,UV 为比色/吸收模式,RGB 为智能手机颜色读出模式。

综上,Ch-CDs 的氨基酸对映体识别性能应从检测限、线性范围、响应时间、选择性、抗干扰能力及复杂样品适用性等方面综合评价,其表现主要受 QY、表面手性位点密度、发光中心稳定性及目标氨基酸与手性位点空间匹配程度影响^[86]。其中,检测限和线性范围与荧光背景及猝灭/恢复效率相关,选择性和抗干扰能力则取决于氢键、静电、配位、疏水作用及立体位阻等差异化相互作用。值得注意的是,许多体系仍依赖 Fe³⁺/Fe²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺等金属离子作为信号介质,虽可放大荧光猝灭/恢复响应,但可能扰乱金属稳态并诱导氧化应激,Ag⁺、Hg²⁺、Pb²⁺、Cu²⁺等重金属离子还存在较高潜在细胞毒性^[87-89]。因此,发展不依赖金属离子的 Ch-CDs 识别体系是后续值得关注的方向。如 Hou 等^[90]以 L-/D-Cys 为前驱体制备 Ch-CQDs,用于检测异亮氨酸(Isoleucine, Ile)对映体。该 Ch-CQDs 对 L-Ile 表现出明显荧光增强,而对 D-Ile 基本无明显响应。L-Ile 检测线性范围为 0 – 30 mM, LOD 为 0.29 mM。此外,上述研究者们还通过非共价建作用力、构建双比率 Ch-CDs 以及荧光/比色双模式体系用于识别氨基酸对映体,避免外源金属离子带来的竞争配位和潜在生物毒性。然

而,这些体系对氨基酸对映体检测虽然具有响应快、操作简单,能避免金属离子毒性和竞争配位干扰等优势,但在灵敏度、对映选择性和复杂样品适用性上仍弱于部分金属介导体系。

6 总结与展望

尽管该领域已取得持续进展,但 Ch-CDs 从实验室研究走向应用仍面临若干关键问题:(1) 手性来源、碳点结构与光学响应之间的构效关系尚未完全明确。前驱体组成、碳化程度、表面官能团和手性微环境均可能影响对映选择性。(2) 由于现实检材,尤其腐败检材,基质复杂度显著高于模拟体系或常规生物样本,同时复杂基质中的背景荧光、共存组分和结构相近氨基酸可能干扰其荧光响应与手性识别,从而影响氨基酸对映体的准确定性和定量^[91-92]。(3) 目前成熟的研究体系仍依赖于金属离子介导,Ch-CDs 表面位点及目标氨基酸侧链之间的匹配关系,复杂基质中的共存离子、蛋白质、硫醇类小分子和结构相近氨基酸可能产生竞争配位干扰。此外,部分金属离子在细胞或生物样品中还可能引发毒性或金属稳态扰动。

为突破上述瓶颈,未来研究可重点聚焦以下几个层面:首先,应进一步解析 Ch-CDs 的手性识别机理,并根据目标氨基酸侧链结构进行靶向设计,并结合 CD 光谱、荧光光谱仪等仪器方法联合理论计算,阐明前驱体手性、碳核结构、表面官能团与激发态电子/能量转移之间的关系。同时,可借鉴分子印迹和多位点协同识别等策略,在 Ch-CDs 表面构建更明确和稳定的手性识别位点,以提高其对结构相近氨基酸对映体的区分能力。其次,针对金属离子依赖性较强的问题,未来可优先发展以手性氨基酸、短肽、 β -CD 或手性多糖为手性源的不依赖外源金属离子的 Ch-CDs 体系,通过共价偶联或表面包覆在碳点外层构建稳定手性界面,使目标氨基酸依靠氢键、静电作用和空间匹配产生差异响应。同时,可结合比率荧光或荧光寿

命数据,并在复杂基底中通过简单前处理去除基质干扰,从而提高体系在真实样品中的抗干扰能力和定量准确性。最后,应加强推动 Ch-CDs 传感与 AI、智能图像处理和便携式检测技术深度融合。将智能手机 RGB 读出、便携式可视化传感平台、多通道传感阵列与模式识别算法结合,建立“样品检测-信号采集-数据分析-结果判别”一体化平台。机器学习算法可用于建立前驱体组成、合成反应条件、表面化学结构、手性微环境与光学响应之间的关系模型,能辅助预测和优化特定氨基酸对映体的识别性能。而主成分分析、线性判别分析则可以依靠数据驱动方法,从而提高复杂基质中对映体检测的准确性和抗干扰能力,并拓展其在药物分析、生物健康监测以及司法鉴定领域等的应用^[93-94]。

参 考 文 献:

- [1] MITSUHASHI S. Current topics in the biotechnological production of essential amino acids, functional amino acids, and dipeptides [J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2014, 26: 38-44.
- [2] O'DONOGHUE P, PRAT L, HEINEMANN I U, *et al.* Near-cognate suppression of amber, opal and quadruplet codons competes with aminoacyl-tRNA^{Pyl} for genetic code expansion [J]. *FEBS Letters*, 2012, 586(21): 3931-3937.
- [3] YANG X, CUI F, REN R, *et al.* Red-emissive carbon dots for “switch-on” dual function sensing platform rapid detection of ferric ions and L-cysteine in living cells [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(7): 12575-12583.
- [4] LI R, ZHU C, LI W, *et al.* A new nanosensor for the chiral recognition of cysteine enantiomers based on gold nanorods [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(15): 12706-12710.
- [5] ZHANG D, ZHANG Y, HUANG Y, *et al.* L-arginine and L-lysine alleviate myosin from oxidation: their role in maintaining myosin's emulsifying properties [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(10): 3189-3198.
- [6] Dołowy M., Pyka A. Application of TLC, HPLC and GC methods to the study of amino acid and peptide enantiomers: a review. *Biomedical Chromatography*, 2014, 28: 84-101. DOI: 10.1002/bmc.3016
- [7] Kitagawa F., Otsuka K. Recent progress in capillary electrophoretic analysis of amino acid enantiomers. *Journal of Chromatography B*, 2011, 879: 3078-3095. DOI: 10.1016/j.jchromb.2011.03.016
- [8] Yao Z. -P., Wan T. S. M., Kwong K. -P., Che C. -T. Chiral analysis by electrospray ionization mass spectrometry/mass spectrometry. 1. Chiral recognition of 19 common amino acids. *Analytical Chemistry*, 2000, 72: 5383-5393. DOI: 10.1021/ac000729q
- [9] ZOU J, ZHAO G Q, ZHAO G L, *et al.* Fast and sensitive recognition of enantiomers by electrochemical chiral analysis: Recent advances and future perspectives [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 471: 214732. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214732.
- [10] BHUSHAN R, BRUCKNER H. Marfey's reagent for chiral amino acid analysis: a review [J]. *Amino Acids*, 2004, 27(3-4): 231-247.
- [11] Rosini E., D'Antona P., Pollegioni L. Biosensors for D-Amino Acids: Detection Methods and Applications. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, 21, 4574. DOI: 10.3390/ijms21134574
- [12] Ilisz I., Péter A., Lindner W. State-of-the-art enantioseparations of natural and unnatural amino acids by high-performance liquid chromatography. *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2016, 81: 11-22. DOI: 10.1016/j.trac.2016.01.016
- [13] Yu X., Yao Z. -P. Chiral recognition and determination of enantiomeric excess by mass spectrometry: A review. *Anal. Chim. Acta*, 2017, 968: 1-20. DOI: 10.1016/j.aca.2017.03.021

- [14] Han C., Li H. Chiral recognition of amino acids based on cyclodextrin-capped quantum dots. *Small*, 2008, 4: 1344-1350. DOI: 10.1002/smll.200701221
- [15] Mao X., Li H. Chiral imaging in living cells with functionalized graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1: 4267-4272. DOI: 10.1039/C3TB20729C
- [16] Song G., Zhou F., Xu C., Li B. A universal strategy for visual chiral recognition of α -amino acids with L-tartaric acid-capped gold nanoparticles as colorimetric probes. *Analyst*, 2016, 141: 1257-1265. DOI: 10.1039/C5AN02434J
- [17] DÖRING A, USHAKOVA E, ROGACH A L. Chiral carbon dots: synthesis, optical properties, and emerging applications [J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11(1):75.
- [18] SCIORTINO A, CANNIZZO A, MESSINA F. Carbon nanodots: a review—from the current understanding of the fundamental photophysics to the full control of the optical response [J]. *C*, 2018, 4(4): 67.
- [19] ZOR E, BINGOL H, ERSOZ M. Chiral sensors [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 121: 115662. DOI: 10.1016/j.trac.2019.115662.
- [20] SHI L, LU S. Precise carbon dots synthesis: building bridges between organic chemistry and inorganic chemistry [J]. *Science Bulletin*, 2022, 67(23): 2369-2371. DOI: 10.1016/j.scib.2022.11.013.
- [21] XU X, RAY R, GU Y, *et al.* Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(40):12736-12737.
- [22] OU J, TAO Y, XUE J, *et al.* Electrochemical enantio-recognition of tryptophan enantiomers based on graphene quantum dots-chitosan composite film [J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 57: 5-9. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.04.004.
- [23] XIAO Q, LU S Y, HUANG C S, *et al.* Novel N-doped carbon dots/ β -cyclodextrin nanocomposites for enantioselective recognition of tryptophan enantiomers [J]. *Sensors*, 2016, 16(11):1874.
- [24] ZENG X, ZHANG L, YANG J, *et al.* A novel carbon dots derived from reduced L-glutathione as fluorescent probe for the detection of the L-/D-arginine [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(24):15216-15228.
- [25] GAO Y, GAO F, ZHANG G, *et al.* Sensor array based on single carbon quantum dot for fluorometric differentiation of all natural amino acids [J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(12):858.
- [26] COPUR F, BEKAR N, ZOR E, *et al.* Nanopaper-based photoluminescent enantioselective sensing of L-lysine by L-cysteine modified carbon quantum dots [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 279:305-312.
- [27] WEI S, WANG C, WANG Y, *et al.* Chiral carbon dots derived from tryptophan and threonine for enantioselective sensing of L-/D-Lysine [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 662: 48-57.
- [28] VÁZQUEZ-NAKAGAWA M, RODRÍGUEZ-PÉREZ L, HERRANZ M A, *et al.* Chirality transfer from graphene quantum dots [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(4):665-668.
- [29] SUZUKI N, WANG Y, ELVATI P, *et al.* Chiral graphene quantum dots [J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2):1744-1755.
- [30] 卢双燕, 梁瑜, 王鲁敏, 等. 基于氮掺杂碳点与 β -环糊精复合材料对色氨酸手性光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(S1):433-434.
LU S Y, LIANG Y, WANG L M, *et al.* Chiral spectroscopic study of tryptophan based on nitrogen-doped carbon dots and beta-cyclodextrin composites [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(S1):433-434. (in Chinese)
- [31] SHI X Y, WANG Y, PENG C, *et al.* Enantio-recognition of tyrosine based on a novel magnetic electrochemical chiral sensor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 241:386-394.
- [32] ZHANG Y, HU L, SUN Y, *et al.* One-step synthesis of chiral carbon quantum dots and their enantioselective recognition [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(65):59956-59960.
- [33] LIU S, HE Y, LIU Y, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of chiral carbon dots with high asymmetric catalytic activity for an enantioselective direct aldol reaction [J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(30):3680-3683.
- [34] DAS A, KUNDELEV E V, VEDERNIKOVA A A, *et al.* Revealing the nature of optical activity in carbon dots produced from different chiral precursor molecules [J]. *Light: Science & Applications*, 2022, 11(1):92.
- [35] VISHRATINA A, HESAMI L, WILSON A K, *et al.* Hydrothermal synthesis of chiral carbon dots [J]. *Chirality*, 2022, 34(12):1503-1514.
- [36] 周冬灵. 手性碳量子点的合成及其在分子识别中的应用研究 [D]. 太原: 山西师范大学, 2023.
ZHOU D L. *Synthesis of chiral carbon quantum dots and their applications in molecular recognition* [D]. Taiyuan: Shanxi

- Normal University, 2023. (in Chinese)
- [37] 胡开馨. 聚集诱导荧光增强碳点传感器的制备及其在赖氨酸对映体检测中的应用 [D]. 长春: 长春工业大学, 2025.
- HU K X. *Preparation of aggregation-induced emission-enhanced carbon dot sensors and their application in the detection of lysine enantiomers* [D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2025. (in Chinese)
- [38] VICTORIA F, MANIOUDAKIS J, ZAROUBI L, *et al.* Tuning residual chirality in carbon dots with anti-microbial properties [J]. *RSC Advances*, 2020,10(53):32202-32210.
- [39] VULUGUNDAM G, MISRA S K, OSTADHOSSEIN F, *et al.* (-)/(+)-sparteine induced chirally-active carbon nanoparticles for enantioselective separation of racemic mixtures [J]. *Chemical Communications*, 2016,52(47):7513-7516.
- [40] ARSHAD F, SK M P. Aggregation-induced red shift in N,S-doped chiral carbon dot emissions for moisture sensing [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019,43(33):13240-13248.
- [41] SHI Y, SU W, TENG Q, *et al.* Opportunity and application of chiral carbon dots [J]. *Matter*, 2023,6(9):2776-2806.
- [42] ZHOU L, ZHENG D, WU B, *et al.* Gel systems doped with chiral carbon dots for optical combination [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020,3(2):946-952.
- [43] HU L, LI H, LIU C, *et al.* Chiral evolution of carbon dots and the tuning of laccase activity [J]. *Nanoscale*, 2018,10(5):2333-2340.
- [44] JIA Y, WU W, CHEN R, *et al.* Magneto-electrochemical method for chiral recognition of amino acid enantiomers [J]. *Analyst*, 2024, 149: 3732-3738. DOI: 10.1039/D4AN00547C.
- [45] DAS A, AREFINA I A, DANILOV D V, *et al.* Chiral carbon dots based on L-/D-cysteine produced via room temperature surface modification and one-pot carbonization [J]. *Nanoscale*, 2021,13(17):8058-8066.
- [46] Ostadhossein F, Vulugundam G, Misra S K, Srivastava I, Pan D. Chirality inversion on the carbon dot surface via covalent surface conjugation of cyclic α -amino acid capping agents [J]. *Bioconjugate Chemistry*, 2018, 29(11): 3913-3922. DOI: 10.1021/acs.bioconjchem.8b00736.
- [47] 邓艳梅, 支云飞, 陕绍云, 等. 纤维素纳米晶手性模板的研究进展 [J]. 复合材料学报, 2023,40(4):1981-1991.
- DENG Y M, ZHI Y F, SHAN S Y, *et al.* Research progress on chiral templates of cellulose nanocrystals [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2023,40(4):1981-1991. (in Chinese)
- [48] WEI S, WANG B, ZHANG H, *et al.* Portable smartphone platform based on tunable chiral fluorescent carbon dots for visual detection of L-Asp and L-Lys [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,466:143103.
- [49] XING P, ZHAO Y. Controlling supramolecular chirality in multicomponent self-assembled systems [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018,51(9):2324-2334.
- [50] ĐORĐEVIĆ L, ARCUDI F, D'URSO A, *et al.* Design principles of chiral carbon nanodots help convey chirality from molecular to nanoscale level [J]. *Nature Communications*, 2018,9:3442.
- [51] LIZUNDIA E, NGUYEN T D, VILAS J L, *et al.* Chiroptical luminescent nanostructured cellulose films [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017,1(5):979-987.
- [52] CHEKINI M, PRINCE E, ZHAO L, *et al.* Chiral carbon dots synthesized on cellulose nanocrystals [J]. *Advanced Optical Materials*, 2020,8(4):1901911.
- [53] LIU Z X, KUANG X, SUN X, *et al.* Electrochemical enantioselective recognition penicillamine isomers based on chiral C-dots/MOF hybrid arrays [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019,846:113151.
- [54] WANG X, FENG C. Chiral fiber supramolecular hydrogels for tissue engineering [J]. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 2023,15(2):e1847.
- [55] LV P, YAO Y, LI D, *et al.* Self-assembly of nitrogen-doped carbon dots anchored on bacterial cellulose and their application in iron ion detection [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017,172:93-101.
- [56] CHEN B B, LIU M L, GAO Y T, *et al.* Design and applications of carbon dots-based ratiometric fluorescent probes: a review [J]. *Nano Research*, 2023,16(1):1064-1083.
- [57] LIU Y Q, LIANG F Y, SUN J L, *et al.* Synthesis strategies, optical mechanisms, and applications of dual-emissive carbon dots [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(21): 2869. DOI: 10.3390/nano13212869.
- [58] PAN L, SUN S, ZHANG A, *et al.* Truly fluorescent excitation-dependent carbon dots and their applications in multicolor cellular imaging and multidimensional sensing [J]. *Advanced Materials*, 2015,27(47):7782-7787.

- [59] CHANG D, ZHAO Z H, SHI H, *et al.* Ratiometric fluorescent carbon dots for enantioselective sensing of L-lysine and pH discrimination in vivo and in vitro [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 362: 131792. DOI: 10.1016/j.snb.2022.131792.
- [60] WU Q, CHEN Y, WANG Y L, *et al.* Dual emission chiral carbon dots as fluorescent probe for fast chiral recognition of tryptophan enantiomers [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2025, 1334: 343414.
- [61] CHANG D, WANG S, YAN Y N, *et al.* Engineering chiral carbon dots for triple-mode discrimination of tryptophan enantiomers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 512: 162592. DOI: 10.1016/j.cej.2025.162592.
- [62] 孙文颖. 基于荧光碳量子点的生物传感平台的构建及应用研究 [D]. 2021.
SUN W Y. *Construction and application of biosensing platforms based on fluorescent carbon quantum dots* [D]. 2021. (in Chinese)
- [63] NIU H Y, LIU J W, O'CONNOR H M, *et al.* Photoinduced electron transfer (PeT) based fluorescent probes for cellular imaging and disease therapy [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(7): 2322-2357.
- [64] WANG M, LI C, ZHOU M, *et al.* Natural deep eutectic solvent assisted synthesis and applications of chiral carbon dots [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(17): 6696-6706.
- [65] BORTOLAMI M, CURULLI A, DI MATTEO P, *et al.* Carbon dots in enantioselective sensing [J]. *Sensors*, 2024, 24(12): 3945.
- [66] LI J Q, DU N, GUAN R F, *et al.* Construction of a chiral fluorescent probe for tryptophan enantiomers/ascorbic acid identification [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(19): 23642-23652. DOI: 10.1021/acsami.3c02423.
- [67] ZHENG M, XIE Z, QU D, *et al.* On-off-on fluorescent carbon dot nanosensor for recognition of chromium(VI) and ascorbic acid based on the inner filter effect [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 13242-13247.
- [68] GAO P L, XIE Z G, ZHENG M. Chiral carbon dots-based nanosensors for Sn(II) detection and lysine enantiomers recognition [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 319: 128265.
- [69] LI J Q, WANG F H, ZHANG H, *et al.* One-pot synthesis of fluorescent nanoprobes based on D-Cys-based CDs and quantitative detection of lysine enantiomers [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2025, 339: 126143.
- [70] BHATTACHARYA A, SAMANTA D, SHAW M, *et al.* Sensitive detection of Hg^{2+} and L-cysteine through optical asymmetry-tuned fluorescence switch off-on behavior in N-doped chiral carbon dot [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2025, 8(1): 503-518. DOI: 10.1021/acsabm.4c01416.
- [71] ABRAHAM M K, R J R, MADANAN A S, *et al.* A comparative study of Fe(II) doped chiral L/D-methionine carbon dots (MCDs) as a "turn-on" fluorescent probe for the sensitive detection of L-cysteine [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2024, 1311: 138333. DOI: 10.1016/j.molstruc.2024.138333.
- [72] 廖璇. 新型碳点的制备及其用于荧光法和比色法识别氨基酸对映体的研究 [D]. 兰州: 兰州大学, 2024.
LIAO X. *Preparation of novel carbon dots and their application in fluorescent and colorimetric recognition of amino acid enantiomers* [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2024. (in Chinese)
- [73] LI S J, WANG H Y, DU N, *et al.* Stereospecific chiral carbon dots hydrogel for dual-mode fluorescence/phosphorescence discrimination of tryptophan enantiomers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2026, 538: 176588. DOI: 10.1016/j.cej.2026.176588.
- [74] NEWSHOLME P. Why is L-glutamine metabolism important to cells of the immune system in health, postinjury, surgery or infection? [J]. *The Journal of Nutrition*, 2001, 131(9): 2515S-2522S.
- [75] 韩鹏飞. 手性碳量子点的合成及其在半胱氨酸对映体和左氧氟沙星检测中的应用 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2024.
HAN P F. *Synthesis of chiral carbon quantum dots and their applications in the detection of cysteine enantiomers and levofloxacin* [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2024. (in Chinese)
- [76] AL-MASHRIQI H, ZHANG Y, CHEN J, *et al.* Fabrication of chiral fluorescence carbon dots-based nanosensor for selective sensing of L-cysteine, antibiotic drug in biological fluid, and bioimaging application [J]. *Materials Today Chemistry*, 2025, 49: 103050.
- [77] UNNI A, BERA S, SABNAM S, *et al.* Chiral fluorescent carbon dots as multi-phased sensors for Hg^{2+} , Pd^{2+} , and cysteine enantiomers [J]. *Analytical Chemistry*, 2026, 98(16): 11731-11748.

- [78] GUO D, HUANG Y, CHEN C, *et al.* A sensing interface for recognition of tryptophan enantiomers based on porous cluster-like nanocomposite films [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(12):5880-5885.
- [79] 李金秋. 以氨基酸为前驱体的手性荧光探针的构建及应用 [D]. 济南: 济南大学, 2024.
- LI J Q. *Construction and application of chiral fluorescent probes using amino acids as precursors* [D]. Jinan: University of Jinan, 2024. (in Chinese)
- [80] LANG B, MA W, LIAO X, *et al.* Modifying carbon dots with L-phenylalanine for rapid discrimination of tryptophan enantiomers [J]. *Analytical Methods*, 2024, 16(24): 3907-3916.
- [81] GAMBARDILLA J, KHONDKAR W, MORELLI M B, *et al.* Arginine and endothelial function [J]. *Biomedicines*, 2020, 8(8):277.
- [82] SCHUG K A, LINDNER W. Noncovalent binding between guanidinium and anionic groups: focus on biological- and synthetic-based arginine/guanidinium interactions with phosph[on]ate and sulf[on]ate residues [J]. *Chemical Reviews*, 2005, 105(1):67-114. DOI: 10.1021/cr040603j.
- [83] LIU M, ZHANG H, WANG C, *et al.* Dual ratiometric fluorescence sensors based on chiral carbon dots for the sensitive and specific detection of arginine [J]. *Analytical Chemistry*, 2025, 97(3):1941-1948.
- [84] LIAO X, WU B, LI H, *et al.* Fluorescent/colorimetric dual-mode discriminating Gln and Val enantiomers based on carbon dots [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(39):14573-14581.
- [85] LIAO X, LU C, DUAN Y, *et al.* Preparation of D-NCCDs and its application in fluorescent/colorimetric dual-mode discrimination of glutamine enantiomers [J]. *Microchimica Acta*, 2024, 191:704. DOI: 10.1007/s00604-024-06788-1.
- [86] WU Z L, WANG D M, HUANG J, *et al.* Chiral carbon dots: Strategies for chirality control, long-wavelength emission, and their biomedical applications
- [87] DOMAILLE D W, QUE E L, CHANG C J. Synthetic fluorescent sensors for studying the cell biology of metals [J]. *Nature Chemical Biology*, 2008, 4:168-175. DOI: 10.1038/nchembio.69.
- [88] LAI Y, GAO F F, GE R T, *et al.* Metal ions overloading and cell death [J]. *Cell Biology and Toxicology*, 2024, 40:72. DOI: 10.1007/s10565-024-09910-4.
- [89] KOYAMA H, KAMOGASHIRA T, YAMASOBA T. Heavy metal exposure: molecular pathways, clinical implications, and protective strategies [J]. *Antioxidants*, 2024, 13(1):76. DOI: 10.3390/antiox13010076.
- [90] HOU X D, SONG J Y, WU Q, *et al.* Chiral carbon quantum dots as fluorescent probe for rapid chiral recognition of isoleucine enantiomers [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1184:339012. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339012.
- [91] UIFĂLEAN A, IACOBESCU M, SALANĂ L C, *et al.* Biological and analytical perspectives on D-amino acids in cancer diagnosis and therapy [J]. *Pharmaceuticals*, 2025, 18(5): 705.
- [92] HAO C. Recent progress in detecting enantiomers in food [J]. *Molecules*, 2024, 29(5): 1106.
- [93] DUMAN A N, JALILOV A S. Machine learning for carbon dot synthesis and applications [J]. *Materials Advances*, 2024, 5(18): 7097-7112.
- [94] SHI T, LIUYE S, CHEN Y, *et al.* Carbon dot-based fluorescent sensor array for multi-target chiral discrimination of all amino acids [J]. *Microchemical Journal*, 2026, 221: 116965. DOI: 10.1016/j.microc.2026.116965.



康俊豪(2002-),男,重庆两江新区人,硕士研究生,2025年于重庆人文科技学院获得法学学士学位,主要从事司法鉴定微量物证方面的研究。

E-mail: 1824650094@qq.com



魏铄蕴(1983-),女,甘肃庆阳人,博士,副教授,硕士生导师,2013年于兰州大学获得博士学位,主要从事新型荧光纳米材料的制备及其应用等方面的研究。

E-mail: weisy@163.com