中国科学: 化学 2024 年 第 54 卷 第 6 期: 903 ~ 915
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

论 文

水热炭化合成色氨酸衍生手性碳量子点及其手性识别性能研究

范金玥, 徐明聪, 李伟, 安邦, 刘守新*

生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 东北林业大学, 哈尔滨 150040
* 通讯作者, E-mail: liushouxin@126.com

收稿日期: 2023-12-03; 接受日期: 2024-01-17; 网络版发表日期: 2024-03-11
国家自然科学基金面上项目(编号: 32371808)和国家自然科学基金重大项目(编号: 31890773)资助

摘要 在保留碳量子点性质的同时获得手性特征是手性碳量子点(CCQDs)合成的关键. 本研究以氨基葡萄糖(N-Glu)为碳源, 色氨酸对映体(L-/D-Trp)为手性源, 采用水热炭化法制备出在紫外光下能够发出明亮蓝色荧光的手性碳量子点(L-/D-NCQDs). 研究表明, L-/D-NCQDs的平均粒径为4.0~4.5 nm, 激发波长为310和368 nm, 发射波长为450 nm. 圆二色光谱证实了L-NCQDs和D-NCQDs为一对对映异构体, 在220、280和350 nm处呈现相反且对称的手性信号. 其中, 220 nm处较强的手性信号源于表面手性残基的保留. 280和350 nm的手性中心源于手性单体在碳核中的堆叠和光学跃迁. L-NCQDs对L-/D-天冬酰胺(L-/D-Asn)和L-/D-谷氨酰胺(L-/D-Gln)对映体展示出优异的手性识别性能. 左旋对映体对L-NCQDs的荧光发射强度无明显影响, 而右旋对映体能够显著增强L-NCQDs荧光发射强度, 在0~6.25 mM范围内具有较好的线性关系, 最低检测限为0.06和0.29 mM. 对映选择性$(I_D-I_0)/(I_L-I_0)$分别为8.7和4.0.

关键词 水热炭化, 手性碳量子点, 色氨酸, 手性识别

1 引言

手性碳量子点(chiral carbon quantum dots, CCQDs)具有碳量子点光稳定性高、毒性低、易于功能化及生物相容性好等优点[1,2], 同时兼具手性特征[3,4]. 自2016年Suzuki等[5]报道CCQDs的合成以来, 短时间内获得了科学界的极大关注[6~19]. 然而, 采用化学氧化法[4,5]、高温热解法[6~8]、微波法[9~12]或电化学法[13,14]等方法合成CCQDs存在过程繁琐、所需条件苛刻、来源单一和难以大规模生产等问题[15].

借鉴水热炭化法合成碳量子点的方法, 在合成CCQDs过程中, 手性前驱体之间或手性前体与碳源之间缩合, 形成较大的纳米颗粒, 最终炭化成小的CCQDs[15~17]. 产物具有手性结构易控制、光学性质可调、环境友好、水溶性优异等优点[18,19]. 该方法不仅能够得到具有较高石墨化程度的碳核, 还能够实现前驱体手性结构的传递. 例如, Zhang等[20]报道了水热炭化法合成CCQDs的方法. 他们将柠檬酸和L-/D-半胱氨酸置于聚四氟乙烯高压反应釜(Teflon)中, 在180℃水热反应1 h, 圆二色光谱(CD)显示原料的手性在

引用格式: Fan J, Xu M, Li W, An B, Liu S. Preparation of tryptophan-derived chiral carbon quantum dots by hydrothermal carbonization and their chiral recognition properties. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 903–915, doi: 10.1360/SSC-2023-0232

© 2024 《中国科学》杂志社

CCQDs得到了很好的继承和转移. Hu等[21]以L-/D-半胱氨酸为唯一原料, NaOH为添加剂, 通过水热炭化法, 在120℃反应16 h制备CCQDs, 产物表现出高度对称性的CD信号和较强的荧光发射. 但目前的研究大多局限于以柠檬酸和半胱氨酸为原料合成CCQDs, 有待探索更多的可用碳源和手性源.

天然存在的两种氨基酸对映异构体对生命活动表现出不同的生理效果[22]. 因此, 对氨基酸对映体的手性识别显得尤为重要. 相较于色谱分离法[23]和毛细管电泳法[24]等手性识别方法成本高、耗时长的限制, 基于CCQDs荧光变化的简单低成本传感平台不仅具有灵敏度高、速度快的优点, 还可以通过精确的立体结构实现特异性检测. Copur等[25]和Gao等[26]分别报道了用于识别赖氨酸对映体(L-/D-Lys)的功能化CCQDs制备方法. 还有研究人员通过CCQDs的荧光变化实现了异亮氨酸对映体[27]和L-天冬氨酸[28]的识别和检测. 但对于L-/D-Asn和L-/D-Gln的手性识别鲜有报道, CCQDs在手性识别领域更多的可行性有待拓宽.

基于上述考虑, 本文以天然生物质单糖衍生物氨基葡萄糖(N-Glu)为碳源, L-/D-Trp为手性源, 采用简单温和的水热炭化法制备了能发射明亮蓝色荧光的手性碳量子点(L-/D-NCQDs). L-/D-Trp的芳香结构为生成较大共轭结构的L-/D-NCQDs提供了有利条件, 而N-Glu表面的含氮官能团对L-/D-NCQDs的荧光发射起到调控作用. 分析了L-/D-NCQDs的粒径大小、物理化学性质和光学性质, 并通过圆二色光谱验证了手性结构的存在. 因其优异的光致发光性能和手性特征, 构建了基于L-NCQDs荧光变化的手性传感平台. 通过对L-NCQDs表面化学性质进行调控优化识别条件, 该传感平台能够简单、高效、快速、选择性地识别L-/D-Asn和L-/D-Gln对映体. 结果表明, 右旋待测物能够显著增强L-NCQDs的荧光发射强度, 在0~6.25 mM范围内具有较好的线性关系, 而左旋待测物对其荧光发射强度无明显影响.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

氨基葡萄糖, 上海蓝季科技发展有限公司; 乙醇、甲醇、丙酮、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO), 天津市光复科技发展有限公司; 氨基酸对映体(组氨酸、精氨酸、谷氨酸、天冬氨酸、丙氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸、脯氨酸、苯丙氨酸、甲硫氨酸、丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、天冬酰胺、谷氨酰胺), 上海麦克林生化科技有限公司; 赖氨酸, 上海吉至生化科技有限公司. 上述所有试剂均为市售分析纯, 可直接使用. SCIENTZ-10YG/A真空冷冻干燥机, 宁波新芝冻干设备有限公司; GZX-40MBE电热恒温鼓风干燥箱, 上海博讯实业有限公司.

2.2 L-/D-NCQDs的制备

L-/D-NCQDs通过一步水热炭化合成, 分别取0.5 g氨基葡萄糖(N-glu)和0.4 g色氨酸(L-/D-Trp)置于20 mL蒸馏水中, 充分搅拌后倒入50 mL聚四氟乙烯高压反应釜中, 于180℃下反应6 h, 反应后冷却到室温, 用0.22 μm纤维素滤膜过滤以除去固体沉淀后倒入500 Da的透析袋, 在蒸馏水中透析48 h后得到浅黄色L-/D-NCQDs溶液, 经冷冻干燥后得到黄色固体, 在常温下密封保存.

2.3 L-NCQDs的稳定性研究

本文研究了不同pH条件下L-NCQDs的荧光发射行为. 配制0.2 mg/mL的L-NCQDs水溶液, 并用1 M NaOH和3 M HCl将溶液pH调节在1~13范围内. 向1 mL (1 mg/mL)的L-NCQDs水溶液中加入9 mL水、甲醇、乙醇、DMF、DMSO和丙酮溶剂. 超声分散后测量荧光发射光谱. 将所得样品在370 nm处激发, 获得荧光光谱.

2.4 手性识别及条件优化

在L-NCQDs溶液(0.2 mg/mL)中分别加入不同氨基酸对映体. 待混合5 min后, 测量荧光光谱(*E*x= 370 nm). 基于上述结果, 将Asn和Gln对映体加入到不同pH的L-NCQDs溶液中, 获得10 mM的L-/D-Asn和L-/D-Gln溶液, 记录前后荧光强度的变化. 为探究L-NCQDs荧光强度变化与D-Asn和D-Gln的浓度关系, 分别将不同浓度的D-Asn和D-Gln添加到L-NCQDs水溶液(0.2 mg/mL)中, 获得浓度在0~6.25 mM范围内的一系列混合溶液, 并在5 min后测量荧光强度变化(*E*x=370 nm).

2.5 分析与表征

使用高倍透射电子显微镜(TEM/HRTEM, JEM-

2100, 日本东京JEOL有限公司)观察L-/D-NCQDs的微观结构; 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, TV 1900, 美国Perkin Escalab公司)、X射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250 Xi型, 美国默赛飞有限公司)、拉曼光谱仪(Raman, Renishaw, 英国雷尼绍)、核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克科学仪器有限公司)和激光扫描粒度仪(Zeta, Zetasizer Nano ZS, 英国马尔文有限公司)分析L-/D-NCQDs的表面化学性质. 用紫外分光光度计(UV-vis, TU-1950, 北京普析有限公司)、荧光分光光度计(PL, Cary Eclipse, 美国安捷伦有限公司)和稳态/瞬态荧光光谱仪(FLS1000, 英国爱丁堡有限公司)分析L-/D-NCQDs的光学性质和荧光寿命; 使用圆二色光谱仪(CD, J-1500, 日本JASCO有限公司)对L-/D-NCQDs的手性结构进行分析.

3　结果与讨论

3.1　形貌及结构

通过TEM/HRTEM观察L-/D-NCQDs的形貌特征和粒径大小. 从L-NCQDs和D-NCQDs的微观图像(图1a, b)可以看出, 左旋碳点和右旋碳点具有相似的形貌特征, 均为类球形的纳米颗粒, 分散均匀, 无明显的团聚现象. HRTEM图像证实其具有高度结晶结构, 晶格间距为0.21 nm, 对应石墨的(100)晶面[29]. 图1c, d为L-NCQDs和D-NCQDs的尺寸分布图. 其中, L-NCQDs的粒径主要分布在2.0~7.0 nm之间, 平均粒径为4.5±1.2 nm. D-NCQDs的粒径介于2.5~5.0 nm之间, 平均粒径为4.0±0.6 nm, 略小于L-NCQDs, 呈现正态分布.

通过拉曼光谱(图2a)可以进一步分析其石墨化程度. L-NCQDs和D-NCQDs均具有两个明显的特征峰, 1360 cm^{-1}的D峰来自于无定形碳的特征峰, 而1605 cm^{-1}的G峰代表sp^2共轭结构的形成. 其强度之比(I_D/I_G)可表征炭材料的石墨化程度[30]. Raman图显示, L-NCQDs和D-NCQDs的I_D/I_G值相同, 为0.97, 表明它们具有相似的石墨化程度. 图2b为L-/D-NCQDs和L-/D-Trp的FTIR谱图, 展示了产物表面含有大量的含氧和含氮官能团化学官能团. 其中3408、3139 cm^{-1}处的红外吸收峰分别对应O–H、N–H的伸缩振动, 由于氢键的缔合使其呈现较宽吸收带[29]. 3047~2814 cm^{-1}对应C–H的伸缩振动, 1703 cm^{-1}则归属于C=O的吸收

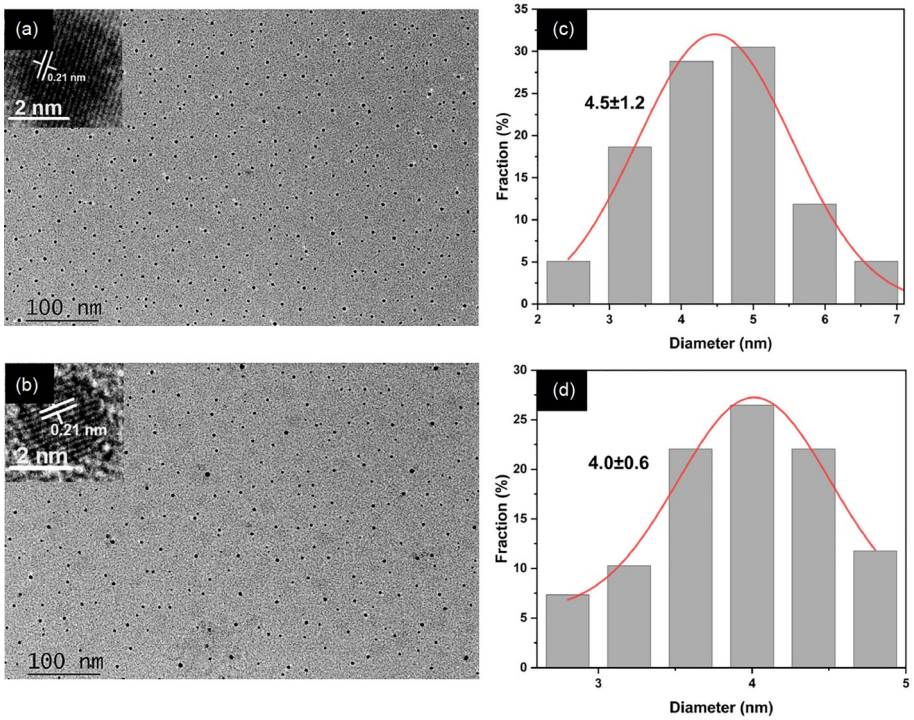


图 1　(a) L-NCQDs和(b) D-NCQDs的TEM图(插图: HRTEM图); (c) L-NCQDs和(d) D-NCQDs的尺寸分布图(网络版彩图)

Figure 1　TEM images of (a) L-NCQDs and (b) D-NCQDs (inset: HRTEM images); particle size distributions of (c) L-NCQDs and (d) D-NCQDs (color online).

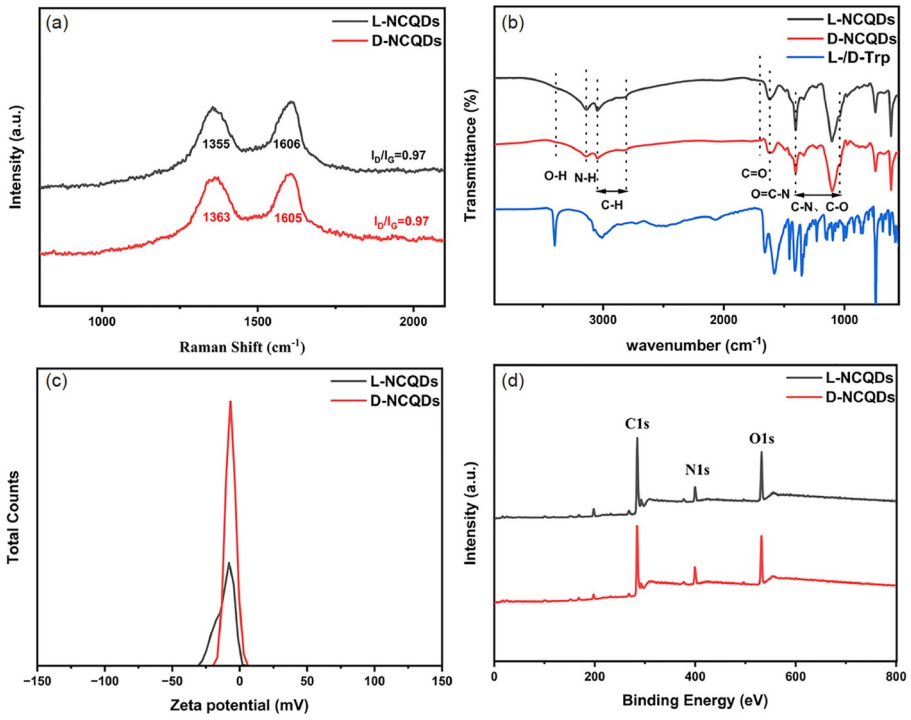


图 2 L-NCQDs和D-NCQDs的Raman光谱(a), Zeta电位图(c), XPS全光谱(d); (b) L-NCQDs、D-NCQDs和L-/D-Trp的FTIR光谱(网络版彩图)

Figure 2 (a) Raman, (c) Zeta potential, and (d) XPS full-scan of L-NCQDs and D-NCQDs; (b) FTIR of L-NCQDs、D-NCQDs and L-/D-Trp (color online).

峰, 1620 cm^{-1}对应O=C–N的伸缩振动[31]. 与手性源L/-D-Trp相比, L-/D-NCQDs保留了部分前驱体的结构, 吸收峰变得宽且少. 1404~1040 cm^{-1}对应芳香族杂环的C–N、C–O的伸缩振动, 进一步证实了原料在炭化过程中逐渐形成了大量的杂环多芳结构[32]. 为分析手性碳量子点的表面电荷情况, 我们探究了L-/D-NCQDs水溶液的Zeta电位. L-NCQDs的Zeta电位为−11.00±6.31 mV, D-NCQDs的Zeta电位为−6.73±3.80 mV (图2c), 表明它们表面存在带负电荷的组分如羧基、羟基和酰胺基等[33].

我们利用X射线光电子能谱对L-/D-NCQDs的元素组成和成键情况进行了进一步研究. L-/D-NCQDs的XPS全扫描结果如图2d所示. 其中L-NCQDs的元素含量分别为C: 70.62%, N: 10.91%, O: 18.47%. D-NCQDs的元素含量分别为C: 69.25%, N: 11.69%, O: 19.06%. 从L-NCQDs和D-NCQDs的XPS高分辨能谱(图3)可以看出它们处于相似的化学环境. 其中, C 1s的高分辨能谱(图3a, d)可以拟合为284.3 eV (C=C、C–C)、285.6 eV (C–N/C–O)、288.1 eV (C=O). 其中, C=C、C–C的峰面积最大, 意味着L-/D-NCQDs主要包含双键共轭结构和基于C=C的含氧官能团. O 1s的高分辨能谱(图3b, e)可以拟合为531.2 eV (C=O)、532.3 eV (C–O)[34,35]. N 1s的高分辨能谱(图3c, f)可以拟合为399.3 eV (吡啶N)、400.9 eV (吡咯N)、401.6 eV (石墨N). 以上结果表明, L-/D-NCQDs表面存在大量的羧基、羰基和羟基等含氧官能团和酰胺基等含氮官能团, 与FTIR和Zeta电位分析结果一致. L-NCQDs和D-NCQDs的物理化学结构无明显区别归因于原料前驱体相似的物理化学性质.

3.2 光学性质分析

如图4插图所示, L-/D-NCQDs水溶液在365 nm紫外灯的照射下呈现明亮的蓝色荧光. 图4a, c展示的L-NCQDs和D-NCQDs的紫外-可见吸收光谱, 其在218 nm处出现的较强吸收带归因于C=C的π-π*跃迁, 230~320 nm处较宽的吸收带和375 nm处较弱的吸收带来自于C=O/N的n-π*跃迁[36]. 进一步测得L-/D-NCQDs水溶液的光致发光和激发光谱得出最佳发射波长为

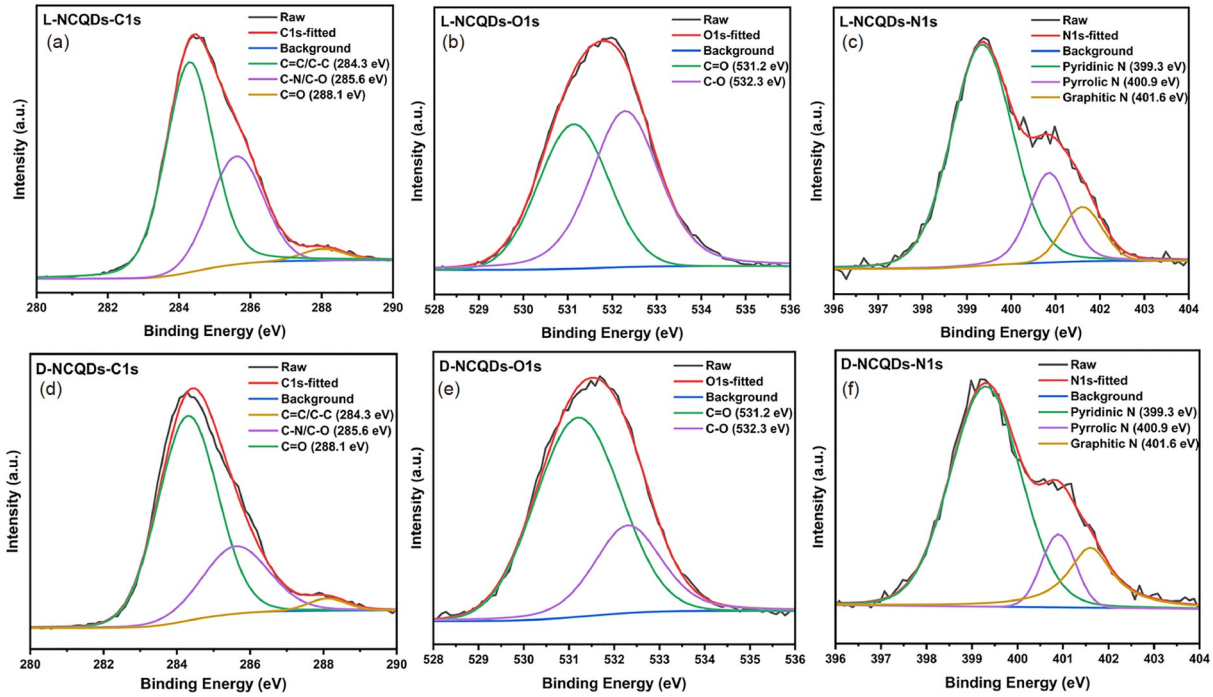


图 3　L-NCQDs的C 1s (a), O 1s (b), N 1s (c)光谱; D-NCQDs的C 1s (d), O 1s (e), N 1s (f)光谱(网络版彩图)

Figure 3　(a) C 1s, (b) O 1s, and (c) N 1s spectra of L-NCQDs; (d) C 1s, (e) O 1s, and (f) N 1s spectra of D-NCQDs (color online).

450 nm. 激发光谱在310和368 nm出现两个明显的峰, 与UV-Vis吸收光谱的峰一致.

随后, 将L-NCQDs和D-NCQDs溶液(0.2 mg/mL)在不同激发波长下(320~400 nm)激发, 得到一系列发射光谱(图4b, d). 随着激发波长的增加(320~380 nm), 发射峰强度先增加后减小, 发射峰位置几乎不发生变化. 当激发波长为370 nm时, 发射峰强度达到最大值, 呈现激发独立性质. 但是, 当荧光激发波长增加到380 nm以上时, 会发生红移现象, 由其表面态引起, 证明手性碳量子点表面化学结构能够影响激子在激发下的捕获. 因此, 在以下实验中选择370 nm作为最佳激发波长.

我们测试了L-NCQDs在不同pH和溶剂状态下的荧光发射情况. 从图5a看出, 当L-NCQDs溶液的pH从1增加至4时, 荧光强度增加, 随后急剧下降, 并发生蓝移, 表明高pH会影响L-NCQDs的荧光发射中心. 我们比较了L-/D-NCQDs (pH 7~13)的Zeta电位变化(图S1, 网络版补充材料). 随着pH升高, 溶液中的OH^-与L-NCQDs表面的酰胺基和羧基结合, 负电荷密度增加, 抑制表面电荷的转移, 致使荧光强度降低, 说明表面态在荧光发射中起着重要作用[37]. 据报道, L-/D-NCQDs表面的缺陷与溶剂分子之间的特殊相互作用通常表现出溶剂效应. 这与溶剂的极性、溶剂和L-/D-NCQDs之间氢键的作用力大小以及溶剂偶极矩有关[38]. 将L-/D-NCQDs水溶液中分别分散在水、甲醇、乙醇、DMF、DMSO和丙酮溶剂中, 测量荧光发射光谱如图5b所示. 结果表明, L-/D-NCQDs与其他弱极性溶剂混合后呈现不同的荧光发射中心, 且荧光强度显著降低.

L-/D-NCQDs的荧光寿命和荧光量子产率由爱丁堡稳态/瞬态荧光光谱仪测定, 荧光衰减曲线由图S2所示. 通过二阶拟合公式计算得到L-NCQDs的平均荧光寿命τ_{avg}为14.82 ns, R^2=0.9990, QY为22.87%; D-NCQDs的平均荧光寿命τ_{avg}为13.69 ns, R^2=0.9992, QY为24.36% (见表1). 由此可见, 手性对荧光寿命和荧光量子产率的影响不明显.

3.3　手性分析

为探究本研究中L-/D-NCQDs的手性特征和手性来源, 测试了原料L-/D-Trp、N-Glu和手性碳点L-/D-NCQDs的CD光谱. 过程选用不同浓度的待测物

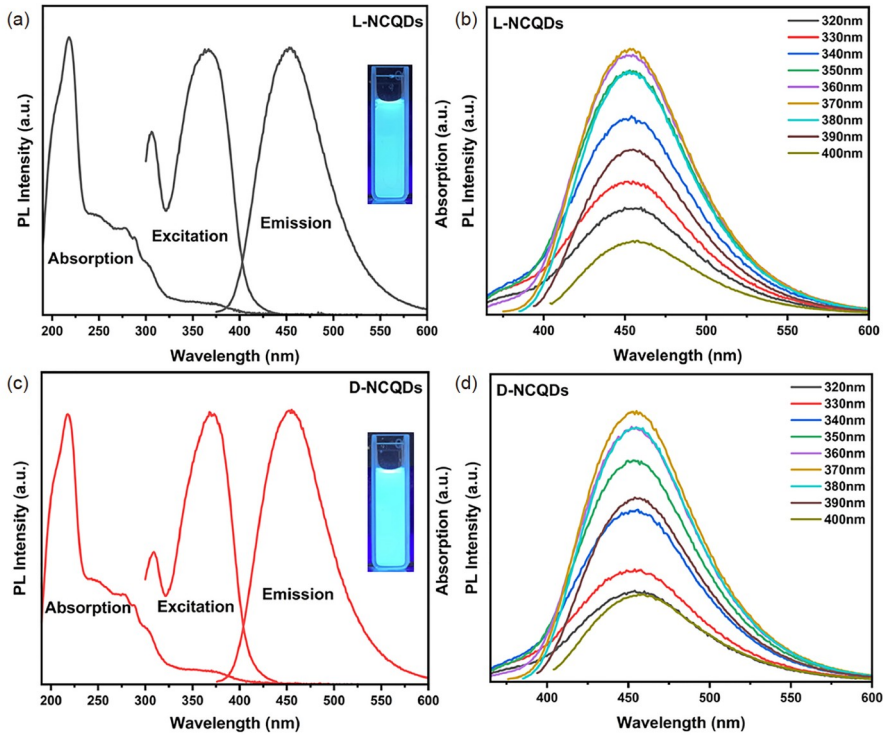


图 4 (a) L-NCQDs的UV-Vis光谱和激发发射光谱(插图: 365 nm紫外灯下的照片); (b) 在不同激发波长下的发射光谱; (c) D-NCQDs的UV-Vis光谱和激发发射光谱(插图: 365 nm紫外灯下的照片); (d) 在不同激发波长下的发射光谱(网络版彩图)

Figure 4 (a) UV-Vis, excitation and emission spectra (inset: photograph under 365 nm UV light), (b) emission spectra at different excitation wavelengths of L-NCQDs. (c) UV-Vis, excitation and emission spectra (inset: photograph under 365 nm UV light), (d) emission spectra at different excitation wavelengths of D-NCQDs (color online).

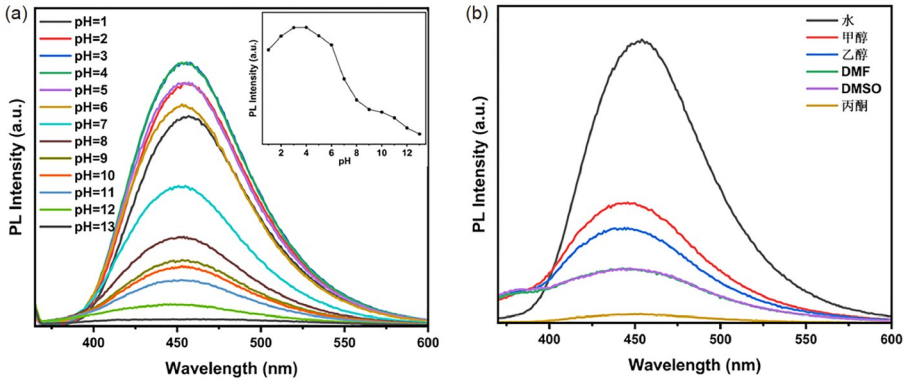


图 5 (a) L-NCQDs在不同pH下的PL发射光谱(插图显示了不同pH下的PL发射强度); (b) 不同溶剂下L-NCQDs水溶液的发光光谱(激发波长为370 nm) (网络版彩图)

Figure 5 (a) PL emission spectrum of L-NCQDs at different pH values (inset shows PL emission intensity at different pH values); (b) spectrum of L-NCQD aqueous solution mixed with different solvents (excited at 370 nm) (color online).

以便获得更强的手性信号值. 图6a为手性源L-/D-Trp和N-Glu的CD光谱, 其中L-/D-Trp对映体在220 nm处呈现相反的对称信号. 而参与碳核形成的碳源N-Glu无明显的手性特征. L-/D-NCQDs的CD光谱由图6b所示. 从图中可以看出, L-NCQDs和D-NCQD在UV-vis波长区域对圆偏振光表现出相反的响应, 为一对对映

表 1　L-NCQDs和D-NCQDs荧光寿命的双指数函数拟合结果和荧光量子产率

Table 1　Fitting results of double exponential functions for fluorescene lifetime and fluorescence quantum yield of L-NCQDs and D-NCQDs

样品	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_{avg} (ns)	R^2	QY (%)
L-NCQDs	6.45	20.63	14.82	0.9990	22.87
D-NCQDs	5.21	20.63	13.69	0.9992	24.36

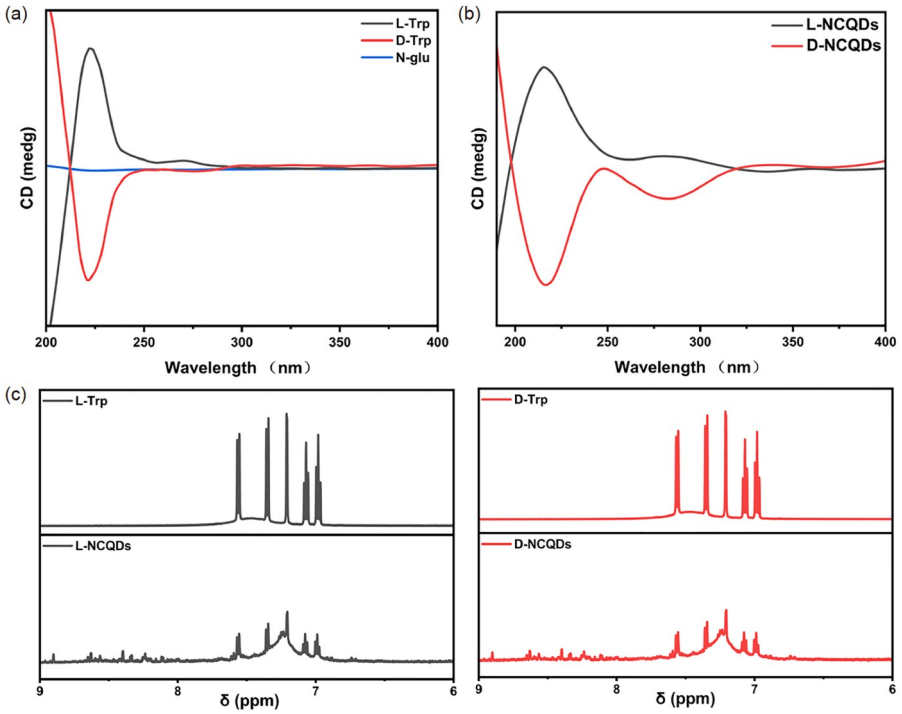


图 6　(a) L-/D-Trp和N-Glu的CD光谱图; (b) L-NCQDs和D-NCQDs的CD光谱图; (c) L-/D-Trp和L-/D-NCQDs的^{1}H NMR (DMSO, 500 MHz, rt) (网络版彩图)

Figure 6　CD spectra of (a) L/D-Trp and N-Glu, and (b) L-NCQDs and D-NCQDs. (c) The ^{1}H NMR spectra (DMSO, 500 MHz, rt) of L-/D-Trp and L-/D-NCQDs (color online).

异构体. 其中, 220 nm处的对称信号与原料L-/D-Trp的信号重合, 证明手性源成功将手性发色中心传递给了L-/D-NCQDs[36]. 在水热炭化反应过程中, 手性源和碳源在高温下依次进行缩聚和碳化. L-/D-Trp与N-Glu发生缩聚反应, 生成多肽链, 随后分子相互作用引起多肽链交联[32]. 在一步水热炭化反应中, 手性源L-/D-Trp参与碳核的形成, 同时未被破坏的手性残基在L-/D-NCQDs表面得到保留. L-/D-NCQDs在220 nm处的峰较L-/D-Trp的信号峰略宽是L-/D-NCQDs在高浓度下的聚集态引起的. 随着L-/D-NCQDs浓度的不断增加, 分子间氢键作用使相邻肽之间形成聚集体[39]. 反应过程中随着炭化程度的增加, L-/D-NCQDs由碳核和表面官能团组成. 为证明220 nm处的手性来源于未被破坏的手性源的手性残基而非手性源的残留, 我们测试了原料L-/D-Trp和产物L-/D-NCQDs的核磁共振氢谱(^{1}H NMR) (图6c). L-/D-NCQDs在光谱的芳香族区域(8.5~6.5 ppm)表现出与色氨酸同源的化学位移. 此外, 信号变宽且缺乏尖锐的分子信号, 证实了原料在热处理过程中形成大量的芳香结构, 未参与反应的小分子或低聚物得到了有效的纯化[9], 表明手性源以手性残基的方式存在L-/D-NCQDs表面.

为探究L-/D-NCQDs在280 nm处的手性来源, 我们测试了L-Trp溶液在230~300 nm处的圆二色信号, 如图7a所示. L-Trp在270 nm左右出现较弱的宽峰, 来自于

手性前体的聚集. L-/D-NCQDs的信号位置发生轻微红移是由于L-Trp在其内部形成低能级的手性发色团[18]. 我们推测这一手性信号来源于手性单体中的芳香环发生手性堆叠, 形成了新的手性中心. L-NCQDs在300~400 nm范围的CD光谱和UV-vis光谱如图7b所示. 在L-NCQDs的n-π*吸收带内, 其CD信号随波长变化产生轻微浮动, 并在340和356 nm处呈现相反的极值. 这种具有两个手性发色团的纳米粒子和有机分子相互作用产生的强烈信号变化的现象被称为激子耦合[32]. 手性发色团之间发生相互作用导致激发态分裂, 基态不变, 从而产生电子跃迁. 因此, 将340 nm处的手性归因于手性环境诱导手性发色团相互作用, 发生n-π*跃迁产生的. 由于炭化反应的进行, 手性源不断发生外消旋. 因此, 在较长波长处识别到圆二色信号强度较弱.

3.4 手性识别氨基酸对映体

本文考察了L-NCQDs对18种氨基酸对映体的识别能力, 如图8所示. 在相同条件下, 待测氨基酸均能使L-NCQDs的荧光强度发生改变. 其中, 碱性氨基酸和非极性氨基酸能够显著淬灭L-NCQDs的荧光. 酸性氨基酸谷氨酸能够使荧光增强. 丝氨酸(Ser)和苏氨酸(Thr)能够使荧光强度降低, 半胱氨酸(Cys)能够增强荧光发射. 但L-NCQDs对以上氨基酸对映体均没有手性识别能力, 而因对天冬酰胺(Asn)和谷氨酰胺(Gln)对映

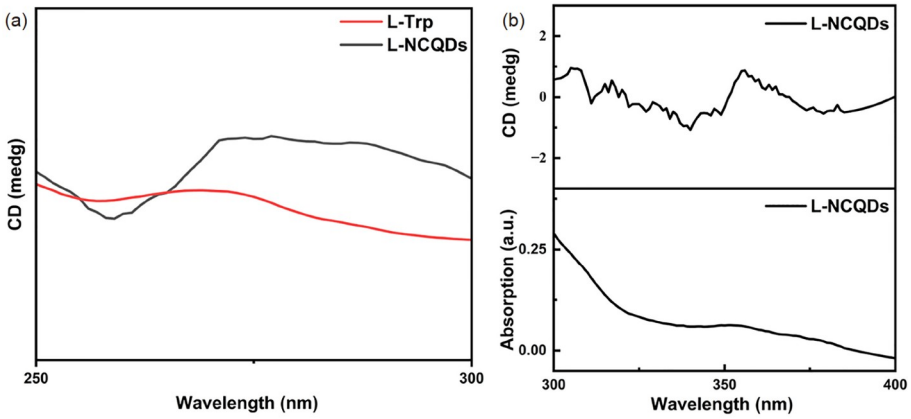


图 7 (a) L-Trp和L-NCQDs在250~300 nm范围内的圆二色谱; (b) L-NCQDs在300~400 nm范围内的圆二色谱和紫外吸收光谱(网络版彩图)

Figure 7 (a) CD spectra of L-Trp and L-NCQDs in the range of 250–300 nm; (b) CD and UV-vis spectra of L-NCQDs in the range of 300–400 nm (color online).

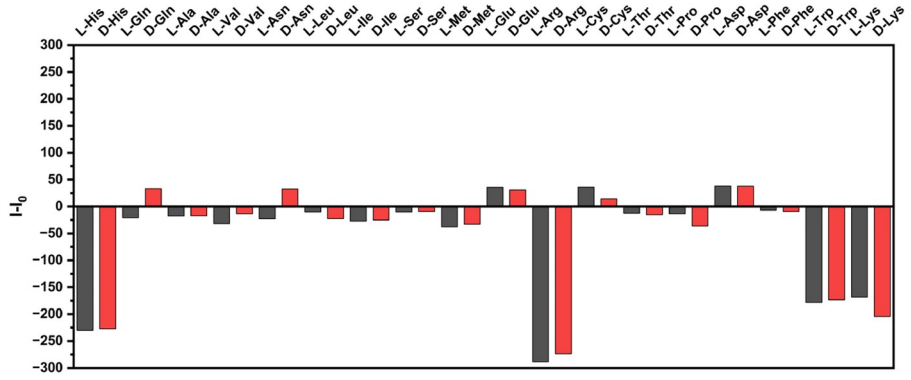


图 8 L-NCQDs对氨基酸对映体的识别能力(网络版彩图)

Figure 8 The ability of L-NCQDs to recognize amino acid enantiomers (color online).

体作用方式不同，表现出荧光增强和荧光淬灭的不同识别效果.

通过改变L-NCQDs溶液的pH能够实现表面化学结构的调控. 我们记录了天冬酰胺和谷氨酰胺对映体在pH为4~10的L-NCQDs溶液中的荧光光谱变化(图S3, S4). 表S1, S2为待测物对L-NCQDs溶液荧光发射强度的影响. 绘制荧光强度变化柱状图如图9所示，随着pH的增加, D-Asn和D-Gln对其光学性质的影响先增强后减小，当溶液pH为9时，荧光变化最为显著. 酸性条件下(pH≤7), L-Asn和L-Gln使溶液荧光强度降低; 碱性条件下(pH>7)使荧光强度增强，说明L-Asn与L-Gln优先与L-NCQDs表面的酸性官能团结合且L-NCQDs表面具有特殊的位点，能够优先结合具有相反旋光度的分子. 这种不同的荧光响应方式是L-NCQDs与手性待测物之间的空间位阻影响的[25,26]. 当溶液pH为8时，选择性最佳. 绘制对映选择性折线图如图9插图所示. 其中，Asn的对映选择性($(I_D-I_0)/(I_L-I_0)$)为8.7; Gln的对映选择性($(I_D-I_0)/(I_L-I_0)$)为4.0. 同时，考察了D-NCQDs对L-/D-Asn和L-/D-Gln的手性识别能力. 向D-NCQDs溶液(pH=8，0.2 mg/mL)中加入过量的L-/D-Asn和L-/D-Gln，溶液的荧光强度变化如图S5所示，对映选择性$(I_D-I_0)/(I_L-I_0)$分别为1.27和1.78，手性识别性能较L-NCQDs弱. 故本研究选用L-NCQDs作为L-/D-Asn和L-/D-Gln的手性识别探针.

以上研究证实了L-NCQDs作为光致发光对映选择性传感器的可能性. 将过量的L-/D-Asn和L-/D-Gln加入到L-NCQDs (pH=8)溶液中, 记录荧光光谱的变化如图10a，b所示. 添加D-Asn或D-Gln后溶液荧光强度增强，而加入L-Asn或L-Gln后荧光强度无明显变化. L-NCQDs、L-NCQDs+L-/D-Asn和L-NCQDs+L-/D-Gln在365 nm紫外灯下的照片如图10插图所示，进一步证实了L-NCQDs对D-Asn和D-Gln的对映选择性. 这一工作为构建新型手性识别氨基酸对映体提供了新的途径.

量子点作为荧光探针的手性识别机制主要包括待测物与量子点的静电相互作用或氢键作用取代抑制非辐射弛豫的配体，导致荧光淬灭和对映异构体与荧光探针的立体选择性相互作用增强辐射弛豫或抑制非辐射弛豫引起的荧光增强[40]. 我们测试了加入待测物前后体系的Zeta电位变化(表S3)，左旋待测物加入后，体系的电位值降低. 相反, 右旋待测物的加入能够增加体系的Zeta电位值. 因此，我们推断，D-Asn和D-Gln导致L-NCQDs发生荧光增强这一现象，主要归因于L-NCQDs表面带负电荷的官能团与右旋待测物发生选择性相互作用，限制了L-NCQDs表面官能团的振动和旋转，使表面态更加稳定，减少了激发态的非辐射弛豫.

当L-NCQDs溶液pH为9时，右旋对映体对其荧光强度影响最显著，为探究L-NCQDs溶液(pH=9)的荧光强度与D-Asn和D-Gln的浓度变化关系，进行一系列的PL测试. 如图11所示，L-NCQDs的荧光发射强度随D-Asn或D-Gln浓度的增加(0~20 mM)而不断升高. 绘制相对荧光强度($I-I_0$)与待测物浓度变化标准曲线(图11c，d)可见，在0~0.6 mM的浓度范围内具有良好的线性关系. 其中，D-Asn的回归方程为$I-I_0$=41.1451[D-Asn]−0.3497 (R^2=0.9899), 根据公式LOD=3σ/m (σ为空

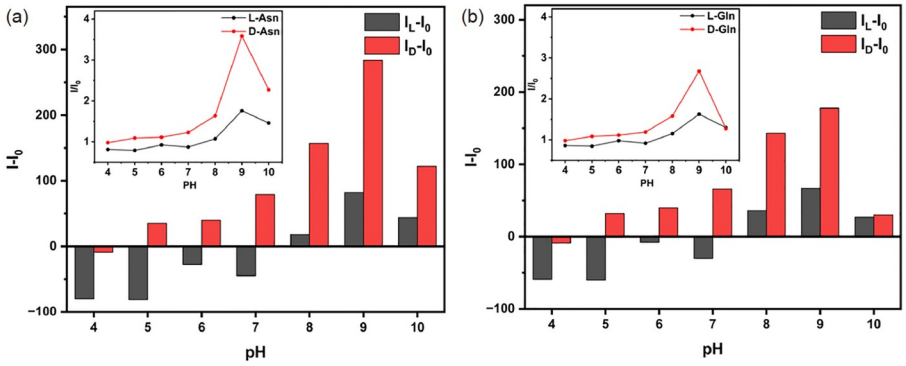


图 9　不同pH的L-NCQDs溶液加入L-Asn或D-Asn (a)和L-Gln或D-Gln (b)的荧光强度变化(插图: 左旋氨基酸和右旋氨基酸的相对荧光强度随pH的变化) (网络版彩图)

Figure 9　Fluorescence intensity changes of L-NCQDs solutions of different pH that were added to (a) L-Asn or D-Asn and (b) L-Gln or D-Gln (Inset: The relative PL intensity change for L-amino acids and D-amino acids *versus* pH values) (color online).

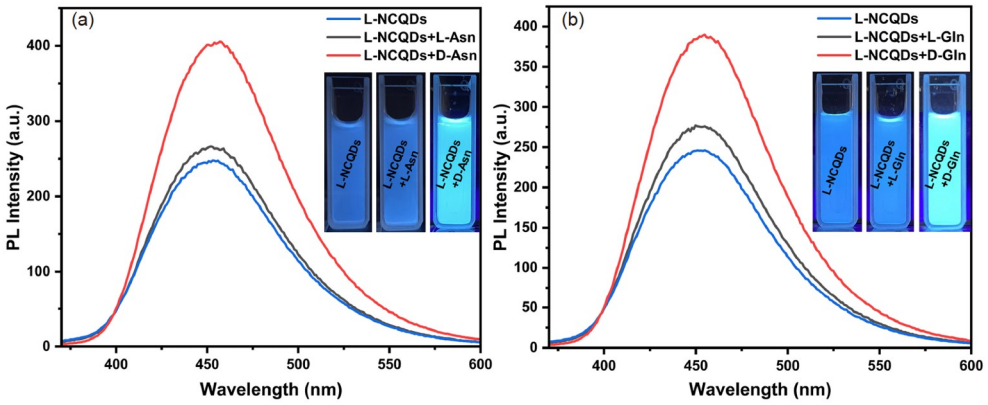


图 10 (a) 向L-NCQDs(0.2 mg/mL)中加入天冬酰胺(10 mM)对映体的荧光光谱(插图: L-NCQDs、L-NCQDs+L-Asn和L-NCQDs+D-Asn在365 nm紫外光下的照片); (b) 向L-NCQDs(0.2 mg/mL)中加入谷氨酰胺(10 mM)对映体的荧光光谱(插图: L-NCQDs、L-NCQDs+L-Gln和L-NCQDs+D-Gln在365 nm紫外光下的照片) (网络版彩图)

Figure 10 (a) PL spectrum of L-NCQDs (0.2 mg/mL) with Asn enantiomers (inset: The photographs of L-NCQDs、L-NCQDs+L-Asn and L-NCQDs+D-Asn under a 365 nm UV lamp). (b) PL spectrum of L-NCQDs (0.2 mg/mL) with Gln enantiomers (inset: The photographs of L-NCQDs、L-NCQDs+L-Gln and L-NCQDs+D-Gln under a 365 nm UV lamp) (color online).

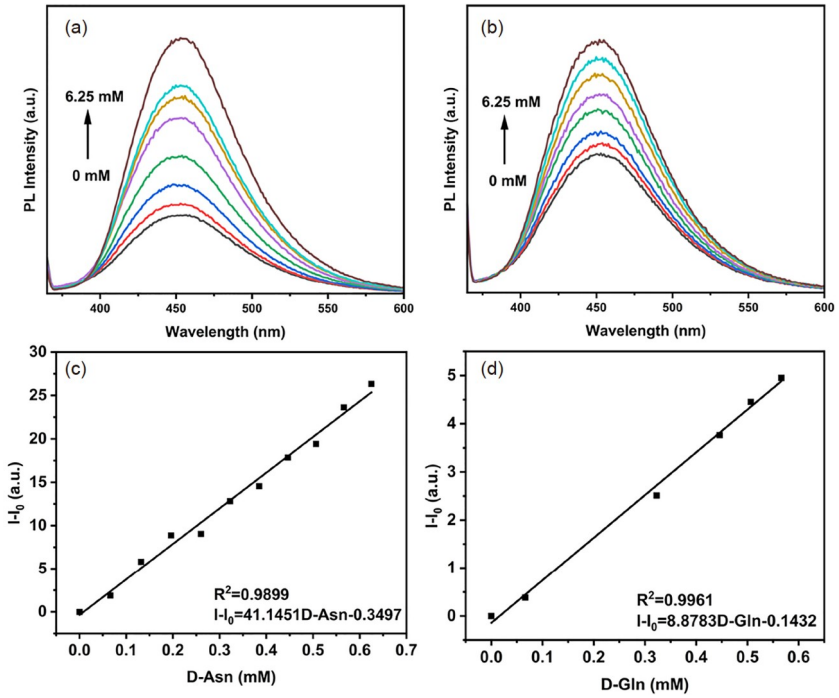


图 11 (a) D-Asn存在下L-NCQDs的荧光光谱(0~6.25 mM); (b) D-Gln存在下L-NCQDs的荧光光谱(0~6.25 mM); (c) L-NCQDs荧光变化与D-Asn浓度的线性关系; (d) L-NCQDs荧光变化与D-Gln浓度的线性关系(网络版彩图)

Figure 11 (a) Fluorescence spectra of L-NCQDs in the presence of D-Asn (0–6.25 mM); (b) Fluorescence spectra of L-NCQDs in the presence of D-Gln (0–6.25 mM) (c) The linear relationship between the fluorescence change of L-NCQDs and D-Asn concentration (d) The linear relationship between the fluorescence change of L-NCQDs and D-Gln concentration (color online).

白样品的标准偏差; m为拟合直线的斜率), 计算LOD (信噪比为3)为0.06 mM. D-Gln的回归方程为 $I-I_0$=8.8783[D-Gln]−0.1432 (R^2=0.9961), LOD为0.29 mM.

4 结论

本文以氨基葡萄糖为碳源, L-/D-Trp为手性源, 采用水热炭化法, 合成了L-/D-NCQDs. 因手性前驱体的物理化学性质相似, L-NCQDs和D-NCQDs表现出相似的形貌特征、物理化学结构和光学性质. L-/D-NCQDs表面具有丰富的含氧和含氮官能团, 可在水溶液中均匀分散, 平均粒径分别为4.5±1.2和4.0±0.6 nm. 最佳激发波长为310和368 nm, 最佳发射波长为450 nm. 受表面官能团的质子化-去质子化作用影响, 其荧光发射行为受溶液pH影响显著. 本文通过圆二色光谱对L-/D-NCQDs的手性进行了验证并提出了可能的手性来源. 结果表明, L-NCQDs和D-NCQDs呈现出相反的旋光性. 手性来源主要为: (1) 手性源L-/D-Trp以手性残基的形式将手性中心成功传递到L-/D-NCQDs表面, 在220 nm处呈现相反的对称信号; (2) 手性源在L-/D-NCQDs内部聚集并形成较低能级的手性发色团; (3) 手性环境诱导手性发色团相互作用, 发生n-π*跃迁形成新的手性中心.

构建基于L-NCQDs构建的手性传感平台对L-/D-Asn和L-/D-Gln具有较好的选择性识别效果. 其中D-Asn和D-Gln侧链上的酰胺基团能够与荧光探针的立体选择性相互作用, 限制了L-NCQDs表面官能团的振动和旋转, 使表面态更加稳定, 并导致荧光强度显著增强. 其在0~6.25 mM的浓度范围内具有良好的线性关系, 相关系数R^2分别为0.9899和0.9961. 最低检测限分别为0.06和0.29 mM. 而L-Asn和L-Gln对其影响不明显, 进而可实现对映异构体的选择性识别. 对映选择性$(I_D-I_0)/(I_L-I_0)$分别为8.7和4.0. 该手性传感平台具有简单、快速、高效和低成本等优点, 具有较好的应用前景.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

1 Gao X, Lu Y, Zhang R, He S, Ju J, Liu M, Li L, Chen W. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 2302–2309
2 Duan XH, Li HW, Wu Y. *Anal Chim Acta*, 2023, 1243: 340814
3 Döring A, Ushakova E, Rogach AL. *Light Sci Appl*, 2022, 11: 75
4 Vázquez-Nakagawa M, Rodríguez-Pérez L, Herranz MA, Martín N. *Chem Commun*, 2016, 52: 665–668
5 Suzuki N, Wang Y, Elvati P, Qu ZB, Kim K, Jiang S, Baumeister E, Lee J, Yeom B, Bahng JH, Lee J, Violi A, Kotov NA. *ACS Nano*, 2016, 10: 1744–1755
6 Li RS, Gao PF, Zhang HZ, Zheng LL, Li CM, Wang J, Li YF, Liu F, Li N, Huang CZ. *Chem Sci*, 2017, 8: 6829–6835
7 Yuan M, Guo Y, Wei J, Li J, Long T, Liu Z. *RSC Adv*, 2017, 7: 49931–49936
8 Zhang M, Ma Y, Wang H, Wang B, Zhou Y, Liu Y, Shao M, Huang H, Lu F, Kang Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 5877–5886
9 Bartolomei B, Corti V, Prato M. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202305460
10 Askari F, Rahdar A, Trant JF. *Sensor Actuat B-Chem*, 2019, 22: 100251,doi:10.1016/j.snb.2019.100251
11 Vulugundam G, Misra SK, Ostadhossein F, Schwartz-Duval AS, Daza EA, Pan D. *Chem Commun*, 2016, 52: 7513–7516
12 Ostadhossein F, Vulugundam G, Misra SK, Srivastava I, Pan D. *Bioconjugate Chem*, 2018, 29: 3913–3922
13 Zhang ML, Wang HB, Wang B, Ma YR, Huang H, Liu Y, Shao MW, Yao BW, Kang ZH. *Small*, 2019, 15: SI
14 Hu L, Li H, Liu C, Song Y, Zhang M, Huang H, Liu Y, Kang Z. *Nanoscale*, 2018, 10: 2333–2340
15 Wei YY, Chen L, Wang JL, Yu SP, Liu XG, Yang YG. *Prog Chem*, 2020, 32: 381–391 (in Chinese) [卫迎迎, 陈琳, 王军丽, 于世平, 刘旭光, 杨永珍. 化学进展, 2020, 32: 381–391]
16 Ru Y, Ai L, Jia T, Liu X, Lu S, Tang Z, Yang B. *Nano Today*, 2021, 34: 100953
17 Rao X, Yuan M, Jiang H, Li L, Liu Z. *New J Chem*, 2019, 43: 13735–13740
18 Ru Y, Sui L, Song H, Liu X, Tang Z, Zang S, Yang B, Lu S. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 14091–14099
19 Zhao J, Li L, Li F, Liu H, Li Z, Wang Y. *Nanoscale*, 2020, 12: 12748–12752
20 Zhang Y, Hu L, Sun Y, Zhu C, Li R, Liu N, Huang H, Liu Y, Huang C, Kang Z. *RSC Adv*, 2016, 6: 59956–59960

21 Hu L, Sun Y, Zhou Y, Bai L, Zhang Y, Han M, Huang H, Liu Y, Kang Z. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 946–953
22 Wu S, Ye Q, Wu D, Tao Y, Kong Y. *Anal Chem*, 2020, 92: 11927–11934
23 Lomenova A, Hroboňová K. *Food Anal Methods*, 2018, 11: 3314–3323
24 Contino A, Maccarrone G, Remelli M. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405: 951–959
25 Copur F, Bekar N, Zor E, Alpaydin S, Bingol H. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 279: 305–312
26 Gao P, Xie Z, Zheng M. *Sens Actuat B-Chem*, 2020, 319: 128265
27 Hou X, Song J, Wu Q, Lv H. *Anal Chim Acta*, 2021, 1184: 339012
28 Wei S, wang B, Zhang H, Wang C, Cui S, Yin X, Jiang C, Sun G. *Chem Eng J*, 2023, 466: 143103
29 Yang Y, Wang Q, Li G, Guo W, Yang Z, Liu H, Deng X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 2617–2629
30 Hallaji Z, Bagheri Z, Ranjbar B. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 3202–3210
31 Zhao D, Xu M, Dai K, Liu H, Jiao Y, Xiao X. *Mater Chem Phys*, 2023, 295: 127144
32 Das A, Kundelev EV, Vedernikova AA, Cherevkov SA, Danilov DV, Koroleva AV, Zhizhin EV, Tsypkin AN, Litvin AP, Baranov AV, Fedorov AV, Ushakova EV, Rogach AL. *Light Sci Appl*, 2022, 11: 92
33 Chang D, Zhao Z, Shi H, Feng J, Yang Y, Shi L. *Sens Actuat B-Chem*, 2022, 362: 131792
34 Liu H, Xie Z, Zheng M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 39858–39865
35 Wang M, Li C, Zhou M, Xia Z, Huang Y. *Green Chem*, 2022, 24: 6696–6706
36 Wei Y, Chen L, Wang J, Liu X, Yang Y, Yu S. *RSC Adv*, 2019, 9: 3208–3214
37 Liu Y, Li W, Wu P, Ma C, Wu X, Xu M, Luo S, Xu Z, Liu S. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 281: 34–43
38 Bai J, Ma Y, Yuan G, Chen X, Mei J, Zhang L, Ren L. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 9709–9718
39 Ma W, Wang B, Yang Y, Li J. *Chin Chem Lett*, 2021, 32: 3916–3920
40 Zhang JY, Li L. *Chem Reagents*, 2021, 43: 152–162 (in Chinese) [张军瑶, 李莉. 化学试剂, 2021, 43: 152–162]

Preparation of tryptophan-derived chiral carbon quantum dots by hydrothermal carbonization and their chiral recognition properties

Jinyue Fan, Mingcong Xu, Wei Li, Bang An, Shouxin Liu*

Key Laboratory of Bio-based Material Science & Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China
** Corresponding author (email: liushouxin@126.com)*

Abstract: The key to preparing chiral carbon quantum dots (CCQDs) is to preserve the properties of carbon quantum dots while endowing them with chiral characteristics. Herein, chiral carbon quantum dots (L-/D-NCQDs) were synthesized by hydrothermal carbonization method using glucosamine (N-Glu) as the carbon source and tryptophan enantiomer (L-/D-Trp) as the chiral source, emitting bright blue fluorescence under UV lamp. It is showed that L-/D-NCQDs have an average diameter of 4.0−4.5 nm, a maximum excitation wavelength of 310 and 368 nm, and a maximum emission wavelength of 450 nm. Circular dichroism spectra confirms that L-NCQDs and D-NCQDs are pairs of enantiomers with opposite and symmetric chiral signals at 220, 280 and 350 nm. The stronger chiral signal at 220 nm was attributed to the retention of surface chiral residues, and the chiral centers at 280 and 350 nm were attributed to the aggregates of chiral molecules and optical transitions in carbon nucleus. L-NCQDs exhibited excellent chiral recognition for L-/D-asparagine (L-/D-Asn) and L-/D-glutamine (L-/D-Gln). The fluorescence intensity of L-NCQDs had no observable change in the presence of left-handed enantiomers, but enhanced obviously in the presence of right-handed enantiomers. This method displayed a linear range of 0–6.25 mM with the detection limit of 0.06 and 0.29 mM. The enantioselectivity $(I_D-I_0)/(I_L-I_0)$ can reach up to 8.7 and 4.0, respectively.

Keywords: hydrothermal carbonization, chiral carbon quantum dots, tryptophan, chiral recognition

doi: 10.1360/SSC-2023-0232