·研究论文 ·

含大体积侧基纤维素类衍生物的合成及其金属离子 荧光识别性能研究

王宇清1 王 凡2* 代 枭1 王伟琪1 沈 军1,3*

(¹哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院 哈尔滨 150001)
(²铜陵学院机械工程学院 铜陵 244000)
(³北京科技大学土木与资源工程学院 北京 100083)

摘 要 以微晶纤维素为基质,通过6-位保护法和氨基甲酸酯化反应,合成了一种6-位具有大体积咔唑 侧基的区域选择性取代纤维素类衍生物,即纤维素-[2,3-(3,5-二甲基)-6-(4-(4-(3-(9-乙基-9H-咔唑-3)脲基) 苄基))]苯基氨基甲酸酯(Cel-1).由核磁共振氢谱和元素分析结果表明所合成衍生物的结构规整,取代基本 完全.基于12种金属离子对Cel-1的荧光识别性能进行了详细评价.结果表明,大体积纤维素衍生物Cel-1 可在DMSO/H₂O体系中对Fe³⁺和Cu²⁺实现高灵敏度和高选择性的双模式检测,同时对其他10种金属离子 均有极好的抗干扰能力.其中,在荧光模式和紫外可见光模式下,Cel-1对Fe³⁺和Cu²⁺的检测限均低于美 国国家环境保护局(EPA)所规定的2种离子在饮用水中可接受的最高浓度.证明所合成的大体积纤维素类 衍生物具有对Fe³⁺和Cu²⁺的高效特异性荧光识别性能,可作为化学传感器用于这2种金属离子的快速识 别与检测.此外,基于Cel-1制备的荧光墨水在自然光下不显示,但在紫外光下则可观察到明亮的蓝色荧 光,显示了其在防伪领域的应用潜能.

关键词 荧光传感,大体积侧基,纤维素类衍生物,金属离子识别,双模式检测

引用: 王宇清, 王凡, 代枭, 王伟琪, 沈军. 含大体积侧基纤维素类衍生物的合成及其金属离子荧光识别性能研究. 高分子学报, 2024, 55(10), 1335-1345

Citation: Wang, Y. Q.; Wang, F.; Dai, X.; Wang, W. Q.; Shen, J. Synthesis of cellulose derivative bearing bulky substituents and fluorescence recognition property for metal ions. *Acta Polymerica Sinica*, **2024**, 55(10), 1335–1345

作为自然界中含量最丰富的天然可再生手性 聚合物,纤维素具有规则的主链螺旋结构,且其 糖单位富含羟基,易于通过各类衍生化方法实现 其功能化^[1].迄今为止,已有多个系列不同结构 及功能的纤维素类衍生物问世,并在识别与传 感、催化、分离分析等领域展现出优异的应用性 能.其中,以纤维素酯类和纤维素苯基氨基甲酸 酯类衍生物的手性识别性能最为突出,可对多种 不同类型的手性化合物实现高效的手性识别与拆 分,已有多种衍生物实现商品化并广泛用于各领 域的对映体分离分析中^[2~11].

但传统的多糖类衍生物大多通过引入小体积 取代基实现衍生化,对于该类衍生物的研究已较 为系统,它们的手性识别性能主要依赖于聚合物 螺旋骨架的规则高阶结构和苯基氨基甲酸酯取代 基的有序排列,以及苯环上取代基的位置、数量

²⁰²⁴⁻⁰²⁻²³收稿,2024-04-12录用,2024-05-23网络出版;国家自然科学基金(基金号 51673052,21474024,51073046)、 黑龙江省自然科学基金重点项目(基金号 ZD2021B001)、黑龙江省自然科学基金联合引导项目(基金号 LH2023E063)和 铜陵学院人才科研启动基金(基金号 2023tlxyrc23)资助项目.

^{*} 通信联系人, E-mail: wangfan@hrbeu.edu.cn; shenjun@hrbeu.edu.cn

本文附有电子支持材料,与正文一并刊登在本刊网站http://www.gfzxb.org

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24055

和电子性质.直至目前,对于引入大体积侧基多 糖类衍生物的合成方法及其功能性特征的研究相 对较少,极大阻碍了多糖类天然大分子的功能化 及其荧光传感材料的进一步开发.大体积侧基可 能带来功能基团的多样化和材料的功能性拓展对 于构筑新一代具有高效广谱荧光传感性能的功能 材料具有重要意义. 近期, Ikai 等开发了几种带 有三噻吩基或苯并二噻吩基的纤维素和直链淀粉 基荧光传感材料,该类材料对手性芳香硝基化合 物表现出良好的对映选择性荧光响应[12~14].许凤 等用脲基将鲁米诺基团连接在醋酸纤维素上,用 于极端pH值的检测[15].近年来,基于天然可再生 聚合物的化学传感器越来越受到重视,因为相较 于有机小分子,它们在可降解和绿色环保方面有 着极大的优势.此外聚合物链可以实现信号增 强,提高对特定分析物的敏感性和结合能力[16].

铁离子在各种生命活动中起着至关重要的作 用[17]. 它参与氧气的运输和储存、DNA和RNA 的合成和酶催化反应等[18].体内Fe3+离子的失衡 会引发各种生理疾病,如缺铁性贫血、免疫功能 障碍、心血管疾病和帕金森等等[19~21].此外, Cu²⁺离子也是人体必需的微量元素,缺乏Cu²⁺离 子对人体的心血管发育、大脑和肝脏功能造成较 大影响[22,23]. 而 Cu2+离子的浓度过高则会导致癌 症、威尔逊氏症和糖尿病等[24].因此,如何实现 对Fe³⁺和Cu²⁺离子的高效识别及检测具有极为重 要的意义. 迄今为止, 已开发出多种化学传感器 用于这2种重要金属离子的检测.Cheng等开发 出了一种纤维素基荧光传感器,表现出对Fe³⁺离 子的检测有较低的检测限,但只能限于对Fe³⁺单 个离子的检测^[25]. Karagoz等开发出了一种罗丹 明基化学传感器,可同时用于对Cu²⁺和Hg²⁺的 检测,但仅能在荧光模式下实现有效检测[26].目 前已报道的化学传感器大都存在检测模式单一、 广谱性较差、易受其他离子干扰等问题,极大 限制了金属离子的识别与检测技术的进一步 发展.

为开发具有优秀荧光识别性能的多糖类功能 材料,最近我们合成了一类带有大体积苯并噻吩 或苯并呋喃侧基的纤维素苯基氨基甲酸酯类衍生 物,该类大体积衍生物表现出优秀的Fe³⁺离子识 别性能^[27-29].研究表明,侧基中引入的大体积荧 光基团(苯并噻吩或苯并呋喃)可有效增强电荷转 移过程,并协助氨基甲酸酯提供更多与Fe³⁺的结 合位点,从而提高了纤维素衍生物对Fe³⁺的识别 性能.上述衍生物是通过在糖单元3个位置上引 入相同的大体积侧基而合成.设想如果能够在不 同位置引入大体积荧光基团,可能会开发出具有 优异荧光性能的新一代衍生物.而不同结构侧基 的组合可能带来衍生物结构的变化及其手性识别 性能的提升,对于这方面的研究已较为系 统^[30~32].一些区域选择性取代的多糖衍生物表现 出比单一取代衍生物更高的手性识别能力,这也 意味着通过区域选择性取代可能合成具有更高识 别性能的荧光传感材料.

基于以上现状,本文工作通过6-位保护法 与氨基甲酸酯化反应合成了一种含大体积咔唑 侧基的区域选择性取代纤维素类衍生物,纤维 素-[2,3-(3,5-二甲基)-6-(4-(4-(3-(9-乙基-9H-咔 唑-3)脲基)苄基)苯基)]氨基甲酸酯(Cel-1).运用 核磁共振氢谱(¹H-NMR)和元素分析等手段对所 合成纤维素衍生物的结构进行表征.通过荧光光 谱和紫外光谱(UV-Vis)2种检测模式对Cel-1的 Fe³⁺和Cu²⁺识别性能进行评价,并通过Stern-Volmer曲线和紫外滴定等实验对Cel-1的金属离 子识别机理进行深入探讨.此外,基于Cel-1制 备荧光油墨,初步探索该类纤维素衍生物在防 伪领域的潜在应用性能.

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

微晶纤维素,DP=200,Merck公司;3,5-二 甲基苯基异氰酸酯,日本Daicel公司;N,N-二甲 基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、 二甲基亚砜(DMSO)、氯化锂(LiCl)、吡啶、甲 醇、四氢呋喃(THF),分析纯,天津市科密欧化 学试剂有限公司;三苯基氯甲烷、3-氨基-9-乙基 咔唑,金属盐酸盐,安徽泽升科技股份有限公 司;4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)(MDI)上海罗恩试 剂有限公司,所有反应试剂使用前均经过减压蒸 馏处理.

核磁共振波谱仪(美国Bruker公司Bruker 500 Spectrometer),测试温度为80℃,溶剂为氘代 DMSO,内标为四甲基硅烷;傅里叶变换红外光 谱仪(美国Perkin-Elmer公司Spectrum 100),测试 温度为室温,扫描范围为4000~500 cm⁻¹,样品与 KBr比例为1/100;荧光光度计(FL,美国Perkin Elmer公司LS55),测试温度为室温,测试模式为波长扫描,扫描范围为200~800 nm,扫描速度为200 nm/min,激发波长为280 nm;紫外-可见光分光光度计(上海美普达公司UV-6100),测试温度为室温,测试模式为波长扫描,光程为1.0 cm,扫描范围为200~1000 nm.

1.2 纤维素衍生物的合成

取适量微晶纤维素于 80 ℃真空干燥4h,在 无水 DMAc 中搅拌回流 12h,冷却至室温后加 入少量氯化锂,继续搅拌回流 2h,重新升温 至 70 ℃,加入适量无水吡啶,4h后加入过量 三苯基氯甲烷,反应 24h后停止,冷却至室温, 加入甲醇沉降离心并洗涤,60 ℃真空干燥至恒 重,得到白色固体,即为6-位保护纤维素,产率 为85%.

将上述6-位保护纤维素于80℃真空干燥4h,

在无水吡啶中搅拌回流4h后加入过量3,5-二甲 基苯基异氰酸酯,反应16h后停止,用甲醇充分 洗涤并真空干燥.将所得中间产物于室温下在含 有少量盐酸的四氢呋喃溶液中进行搅拌,反应 24h后停止,用甲醇洗涤并真空干燥,实现糖单 元6-位的去保护(Cel-R),产率为90%.

将4,4'-亚甲基双(异氰酸苯酯)和3-氨基-9-乙 基咔唑以一定比例加入到无水DMF中在60℃在 中搅拌回流,反应4h后加入适量Cel-R,升温至 80℃,继续搅拌回流24h后停止反应,冷却至室 温,用甲醇洗涤若干次后在60℃真空干燥24h, 得到粗产品,然后将粗产品充分溶解于DMSO中 再次纯化,用甲醇洗涤若干次后于60℃真空干 燥24h,得到棕色固体,即为纤维素-[2,3-(3,5-二甲苯基)-6-(4-(4-(3-(9-乙基-9H-咔唑-3))脲基)苄 基)苯基)]氨基甲酸酯(Cel-1),产率为56%.合成 路线如图1所示.



Fig. 1 Scheme of the synthesis of cellulose derivatives.

1.3 纤维素基荧光传感器的制备

将纤维素衍生物 Cel-1 溶于 DMSO 中,浓度 为 1.0×10⁻⁵ mol/L. 另配制浓度为 1.0×10⁻³ mol/L 的 12 种金属离子水溶液(Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、 Ca²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺、Al³⁺和 Fe³⁺),使用时稀释.本文中所选用金属盐均为盐 酸盐.测试时将 Cel-1 溶液(2 mL)和不同的金属离 子溶液(1 mL)分别混合在 4 mL 比色皿中进行荧 光猝灭实验.测试所用溶液均现配现用.

2 结果与讨论

2.1 Cel-1的结构表征

纤维素衍生物Cel-1的核磁共振氢谱(¹H-NMR)

谱图如电子支持信息图S1所示.从图中可见,所 合成Cel-1的结构规整,且各基团特征峰均可得 到明确归属.从低场到高场,各谱峰的归属如 下:δ=9.45~8.30处为苯基氨基甲酸酯基团与脲 基中的氨基峰,δ=8.30~6.22处为苯基和咔唑基 上的质子峰,δ=5.12~3.29处是糖单元与亚甲基 的质子峰,δ=5.12~3.29处是糖单元与亚甲基 的质子峰,δ=2.23~1.92处为3,5-二甲基苯基上甲 基的质子峰.δ=1.60~1.06处为9-乙基咔唑基中 的甲基的质子峰.各质子峰面积比例与理论值 5:21:11:12:3非常接近,取代度为95%.此外,通过 元素分析法对Cel-1的元素组成进行了表征,结果 如电子支持信息表S1所示,计算值与理论值吻 合较好.以上结果表明,所合成的纤维素衍生物 Cel-1取代基本完全,结构规整,符合预期目标.

2.2 Cel-1的金属离子荧光识别性能

为获取纤维素衍生物 Cel-1 的激发波长,对 浓度为1.0×10⁻⁵ mol/L的 Cel-1 紫外吸收光谱(UV-Vis)进行了测定,结果示于电子支持信息图 S2 中.由电子支持信息图 S2 可知,Cel-1 紫外吸收 光谱中 270~320 nm 处的吸收峰是由咔唑环 π-π* 跃迁引起的,320~430 nm 处的吸收峰为咔唑环上 孤电子对 n-π*跃迁引起的^[33].可以看到,Cel-1的 最大吸收波长为 280 nm.根据 Lambert-Beer 定 律,摩尔吸收系数为7.4×10⁴ (L·mol⁻¹)/cm (电子 支持信息表 S2),大于2×10⁴ (L·mol⁻¹)/cm,表明 Cel-1具有非常高的光学灵敏度,可用作光学传 感材料.

通过LS55荧光光谱仪对纤维素衍生物Cel-1 在不同浓度(1000~1.0×10⁻⁷ mol/L)下的荧光发射 光谱进行了测定,如电子支持信息图S3所示.结 果表明,当Cel-1在DMSO溶液中时,其获得最 高荧光发射强度时的浓度为1.0×10⁻⁵ mol/L,因 此,选择浓度1.0×10⁻⁵ mol/L作为后续荧光猝灭 实验的测试浓度.为进一步确定纤维素衍生物 Cel-1的荧光性能,通过参比法测定Cel-1的荧光 量子产率,由计算得到Cel-1的荧光量子产率为 11.5%(电子支持信息表S2),表明纤维素衍生物 Cel-1的荧光量子产率满足荧光传感材料的需求.

图2为Cel-1在12种不同金属离子Li+、Na+、 K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Al3+和Fe3+作用下的荧光强度变化.如图2(a)所 示,当向体系中加入Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、 Fe²⁺、Co²⁺、Hg²⁺和Al³⁺时,Cel-1的荧光强度未 出现明显的变化;但当在Cel-1溶液中加入Fe3+ 和Cu²⁺后,可以观察到Cel-1的荧光强度出现强 烈的猝灭,其强度分别降低至原始强度的1%和 29%. 图 2(b)和 2(c)为添加 1000 nmol 的不同金属 离子后, Cel-1在日光下的颜色变化和365 nm紫 外灯照射下的荧光变化.由图可知,在加入Fe3+ 后,Cel-1的溶液颜色由无色变为黄色,其他金 属离子的加入并未对溶液颜色产生显著影响.当 在365 nm紫外灯照射下, Fe³⁺和Cu²⁺的加入分别 使得Cel-1溶液的荧光几乎完全猝灭或荧光强度 发生大幅度下降,而其他离子的加入对Cel-1溶 液的荧光强度几乎没有影响.这表明Cel-1对Fe³⁺ 和Cu²⁺2种金属离子具有高效的荧光识别性能.



Fig. 2 (a) The fluorescence intensity of Cel-1 in the presence of various metal ions; Fluorescence changes under daylight (b) and UV light irradiation (c) observed after the addition of different metal ions (1000 nmol) in Cel-1 solution ([glucose unit] = 1.0×10^{-5} mol/L).

2.3 Cel-1对Fe³⁺和Cu²⁺的特异性荧光识别性能

通过荧光滴定实验对纤维素衍生物Cel-1对 Fe³⁺和Cu²⁺的特异性识别性能进行了评价.图3为 加入不同量Fe³⁺和Cu²⁺后,Cel-1的归一化荧光 发射光谱、离子浓度和Cel-1荧光强度关系曲线 及其Stern-Volmer图.如图3(a)所示,随着Fe³⁺的 加入量从0nmol开始增加,Cel-1溶液的荧光强 度逐渐下降,当Fe³⁺加入量达到1000nmol后, Cel-1的荧光几乎完全猝灭.这可以归因于Fe³⁺和 传感器Cel-1的荧光基团之间发生了电荷转移而 形成了络合物,使得荧光团上的电子云密度降 低,从而导致Cel-1荧光强度被显著猝灭.图3(c) 是根据Fe³⁺离子浓度与Cel-1的荧光强度绘制的 工作曲线.如图3(c)插图所示,Fe³⁺/Cel-1体系在 350~500 nm处的荧光强度与Fe³⁺离子浓度在0~ 90 µmol/L范围内,表现出良好的线性相关性,



Fig. 3 Fluorescence emission spectral changes of Cel-1 upon addition of different amounts of Fe^{3+} (a) and Cu^{2+} (b) (λ_{ex} =280 nm); Fluorescence intensity of Cel-1 as a function of Fe^{3+} (c) and Cu^{2+} (d) concentration in solution, the inset shows the linear range of the curve; Stern-Volmer plot of Cel-1 quenched by Fe^{3+} (e) and Cu^{2+} (f).

其线性回归方程为I = -6.5c + 924 (I为表示含有 Fe³⁺、Cu²⁺时 Cel-1 的荧光强度, c为Fe³⁺、Cu²⁺ 离子浓度),意味着本工作所制备的纤维素基传 感器 Cel-1 可实现对 Fe³⁺的定量检测.根据公式 LOD = 3 S_b/m (S_b 为空白溶液的标准差, m为校准 曲线的斜率),计算得到 Cel-1 对 Fe³⁺离子的检测 限(limit of detection, LOD)为 1.2 µmol/L; S_b 取 10次测试不含任何金属离子溶液时 Cel-1 荧光发射 强度的标准差^[23].如图 3(b)所示,随着 Cu²⁺的加入 量从 0 nmol 持续增加, Cel-1 的荧光强度逐渐下 降,当加入1.0×10³ nmol的Cu²⁺后,Cel-1的荧光强 度基本不再变化.图3(d)为Cel-1的荧光强度与Cu²⁺ 离子浓度的工作曲线.如图3(d)插图所示,Cu^{2+/} Cel-1体系在350~500 nm处的荧光强度与Cu²⁺离 子浓度为0~90 μ mol/L范围内,表现出良好的线 性相关性,其线性回归方程为I = -3.7c + 962,表 明Cel-1同样能以定量的方式实现对Cu²⁺的检测. 同理计算得到Cel-1对Cu²⁺的检测限为2.1 μ mol/L. 图3(e)和3(f)分别为Cel-1相对荧光强度(I_0/I)与 Fe³⁺、Cu²⁺离子浓度的Stern-Volmer图,其中 I_0 和 I分别表示不含 Fe³⁺、Cu²⁺和含有 Fe³⁺、Cu²⁺时 Cel-1 的荧光强度.由图可知 Cel-1 相对荧光强度 (I_0/I) 与 Fe³⁺、Cu²⁺离子浓度均呈现良好的线性关 系,表明 Fe³⁺、Cu²⁺2种金属离子对纤维素衍生物 的猝灭过程均遵循动态猝灭过程^[28].通过 Stern-Volmer 方程计算得到,Fe³⁺和Cu²⁺对 Cel-1 的猝灭 常数(K_{sv})分别为1.7×10⁴、5700 L/mol.以上分析 表明,本文所制备纤维素荧光传感材料 Cel-1 具 有优秀的 K_{sv} 值,且 Fe³⁺和 Cu²⁺ 2 种金属离子对 Cel-1 具有很强的猝灭能力.这是 Cel-1 作为荧光 传感器对 Fe³⁺和 Cu²⁺实现快速检测的必要条件.

2.4 Cel-1的抗干扰性能

为进一步验证所合成纤维素衍生物 Cel-1 对 Fe³⁺和Cu²⁺的选择性,本研究进行了抗干扰实验.向 Cel-1的DMSO/H₂O (*V:V*=2:1,浓度为10 µmol/L) 溶液中同时加入Fe³⁺或Cu²⁺ (1000 nmol)和其他 10种金属离子(1000 nmol),包括Li⁺、Na⁺、K⁺、 Mg²⁺、Ca²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Hg²⁺和Al³⁺.如 图4(a)所示,当其他金属离子与Fe³⁺共存时,纤 维素衍生物Cel-1的荧光强度与只存在Fe³⁺时没



Fig. 4 (a) The fluorescence intensity of Cel-1 in the presence of Fe^{3+} and different metal ions (1000 nmol); (b) The fluorescence intensity of Cel-1 in the presence of Cu^{2+} and different metal ions (1000 nmol).

有产生明显的差异.同样的现象可以在图4(b)中 观察到.这一结果表明,Cel-1具有优秀的抗干扰 性能,其他10种离子的存在不会对Cel-1的Fe³⁺ 或Cu²⁺识别与检测性能产生影响.这也是Cel-1能 够作为荧光传感材料被实际应用于这2种金属离 子检测的重要前提之一.为了深入研究Fe³⁺和 Cu²⁺同时存在时,Cel-1对2种金属离子的识别能 力,本研究测定了Fe³⁺和Cu²⁺同时存在时Cel-1 的荧光强度变化(电子支持信息图S4).结果表明, 若体系中同时存在Fe³⁺和Cu²⁺,Cel-1依然能够 有效识别出体系中的Fe³⁺,但是由于Fe³⁺相较于 Cu²⁺对Cel-1有着更强的荧光猝灭能力,使得 Cu²⁺对Cel-1的猝灭能力被掩蔽,无法通过Cel-1 的荧光响应对Cu²⁺的存在进行确定.

2.5 紫外响应模式下Cel-1对Fe³⁺和Cu²⁺的特异 性识别性能

图5显示了在12种金属离子Li⁺、Na⁺、K⁺、 Mg²⁺、Ca²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Hg²⁺、Al³⁺ 和Fe³⁺的作用下,Cel-1的紫外吸收光谱变化趋势.其中,在加入Fe³⁺和Cu²⁺后,Cel-1的紫外可 见吸收光谱出现明显的增色效应,而其他离子的 加入对Cel-1的紫外吸收光谱影响甚微,表明在 紫外响应模式下,Cel-1对于Fe³⁺和Cu²⁺也具有 高选择性的识别性能.当加入Fe³⁺后,Cel-1在 270~310 nm和310~440 nm处的吸收峰均发生蓝 移,蓝移量Δλ分别为11和23 nm,其最大吸收峰 分别蓝移至269和330 nm处.而随着Cu²⁺的加入, Cel-1在270~310 nm处的吸收峰发生红移,红移



Fig. 5 Comparison of UV-Vis response of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions with other metal ions by adding 1000 nmol metal ions solution into Cel-1 ([glucose unit] = 1.0×10^{-5} mol/L). (The online version is colorful.)

量Δλ为2 nm,最大吸收峰红移至282 nm处.

增色效应的出现,与聚合物的结构变化密切 相关.相比其他金属离子,Fe³⁺有着更强的吸电 子效应,致使Fe³⁺与Cel-1侧链中的氨基甲酸酯 及其咔唑基团之间形成了更为稳定的金属配合 物,进而使得Cel-1的紫外吸收光谱产生显著的 增色效应和蓝移现象^[34,35],而吸电子能力较弱的 Cu²⁺的加入使得Cel-1仅仅发生了增色效应.

为进一步确定在紫外响应模式下 Cel-1 对 Fe³⁺和 Cu²⁺的特异性识别能力,进行了紫外滴定

实验.如图6(a)和6(b)所示,随着 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 离子 浓度的增加,Cel-1分别在270~440 nm和270~ 310 nm处的紫外吸收逐渐增强.在0~333 µmol/L 范围内,2种金属离子浓度与Cel-1的紫外吸收强 度之间具有线性关系,根据公式LOD = $3S_b/m$, 计算可得Cel-1对 Fe^{3+} 和Cu²⁺的检测限分别为0.9 和2.0 µmol/L (图6(c)和6(d)).结果表明,在紫外 响应模式下,纤维素衍生物Cel-1对 Fe^{3+} 和Cu²⁺ 同样具有优秀的识别性能,并可对这2种金属离 子实现定量检测.



Fig. 6 (a, c) UV-Vis spectra of Cel-1 by adding different concentrations of Fe^{3+} ions (0 to 1000 nmol) and Cu^{2+} ions (0 to 1000 nmol); (b, d) Linear graph displaying the relationship between the absorbance and different concentrations of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions ([glucose unit] = $1.0 \times 10^{-5} \,\mu$ mol/L). (The online version is colorful.)

为了与已报道识别材料对于金属离子Fe³⁺和 Cu³⁺的荧光识别性能进行更好的对比,将本文中 所制备纤维素衍生物和一些具有代表性的其他类 型金属离子探针对2种金属离子的检测性能同时 列于表1中.由表中结果对比可知,与小分子型、 量子点型、碳点型以及其他多糖类衍生物传感器 材料相比,本文中所制备的大体积纤维素荧光传 感材料 Cel-1 对 Fe³⁺和 Cu²⁺具有更为优异的荧光 识别性能,能够在低浓度下对Fe³⁺和Cu²⁺2种金 属离子同时实现高选择性识别.这表明通过区域 选择性取代在糖单元6-位引入的大体积咔唑单元 可有效增强纤维素衍生物对Fe³⁺和Cu²⁺的络合作 用,更有利于这2种金属离子与衍生物侧基之间 的电荷传递,进而使衍生物的荧光强度受到更为 强烈的淬灭,这也是Cel-1对Fe³⁺和Cu²⁺具有高 效特异性识别性能的主要原因.Cel-1可以在荧光

Sensors	LODs for Fe ³⁺	LODs for Cu ²⁺	Ref.
	(µmol/L)	(µmol/L)	
Fluorescein-based sensor	_ a	0.1	[36]
6-(Diethylamino)-1,2-dihydrocyclopenta[b]benzopyran derivative	19.5	_ a	[37]
MoS_2 quantum dots	0.4	_ a	[38]
Carbon quantum dots	2.0	_ a	[39]
P, Br co-doped carbon dots	_ a	4.4	[40]
Cel-1 in UV-Vis mode	0.9	2.0	This work
Cel-1 in fluorescence mode	1.2	2.1	This work
Amylose-benzothienylformate sensor	3.0	_ a	[27]
Cellulose-coumarin derivative sensor	3.7	_ a	[41]
Chitosan Schif sensor	5.1	8.7	[42]
Dialdehyde-BODIPY chitosan hydrogel	_ a	4.8	[43]
Naphthalene and cholesterol derivative organogels	8.3	9.1	[44]
Maximum acceptable Fe ³⁺ and Cu ²⁺ concentration in drinking	5.4	20.0	[27,45]
water set by US EPA			

Table 1 Comparison of sensing performance of various type sensors for detection of Fe³⁺ and Cu²⁺.

^aNot available.

和紫外双模式条件下实现对Fe³⁺和Cu²⁺的识别与 检测,且这2种模式下对于2种金属离子的检测 限均低于EPA所规定的2种离子在饮用水中可接 受的最高浓度.表明本研究所合成的大体积纤维 素衍生物Cel-1对于Fe³⁺和Cu²⁺具有优秀的识别 能力,在金属离子的快速识别与检测领域具有广 阔的应用前景.

2.6 Cel-1 在防伪领域的应用研究

鉴于Cel-1具有良好的发光性能,将Cel-1制 作成荧光墨水,初步检验其是否具备用于信息 加密的潜在性能.将Cel-1溶解于DMSO (1.0× 10⁻² mol/L)中制备成防伪油墨,然后用毛笔蘸取 油墨在滤纸上绘制防伪图案.如图7所示,用毛 笔在滤纸上写下了"HEU"3个字母,自然晾干 后,在日光下涂有Cel-1油墨的滤纸上没有观察 到任何痕迹(图7(a)).而用365 nm紫外灯照射时, 可以清晰地看到涂有Cel-1油墨的滤纸上具有蓝



Writting on filter paper daylight

Writting on filter paper UV light (365 nm)

Fig. 7 Photographs of Cel-1 on filter paper under visible light (a) and 365 nm UV light (b).

色荧光的"HEU"3个字母(图7(b)).这一现象表明,纤维素衍生物Cel-1可能具有用于防伪领域的应用潜能.

3 结论

结合区域选择性取代法和氨基甲酸酯化法成 功合成了6-位含大体积咔唑荧光基团的区域选择 性取代纤维素苯基氨基甲酸酯类衍生物Cel-1.所 制备衍生物Cel-1对Fe³⁺和Cu²⁺2种金属离子均具 有优秀的特异性荧光识别能力,可在DMSO/ H2O溶液中对Fe3+和Cu2+实现高灵敏度和高选择 性的双模式检测.而且在荧光模式和紫外可见光 模式下,Cel-1对Fe³⁺和Cu²⁺的检测限均低于EPA 所规定的2种离子在饮用水中可接受的最高浓 度.此外,Cel-1对于Fe³⁺和Cu²⁺的荧光检测具有 很强的抗干扰能力,可在本研究的12种金属离 子共存环境下实现对Fe3+和Cu2+的高效识别与检 测.大体积纤维素衍生物Cel-1对Fe³⁺和Cu²⁺所具 有的高效荧光识别性能,可能是由于金属离子 Fe³⁺和Cu²⁺能够与衍生物氨基甲酸酯侧基及其大 体积咔唑荧光基团产生配位相互作用而形成金属 配合物,为荧光团与金属离子之间的电荷传递提 供了通道,从而导致衍生物的荧光强度被强烈猝 灭.以上结果表明,将大体积荧光基团区域选择 性的引入糖单元6-位可有效制备具有优秀识别性 能的荧光识别材料.而不同结构取代基的组合可 能带来结构与性能更为优异的多糖类大分子,相 关工作正在进行中.本研究的合成策略为开发具有高效荧光识别性能的聚合物基识别材料及其在

金属离子快速识别、检测和防伪等领域的应用提 供了理论与实验依据.

REFERENCES

- 1 Carreira, E M; Yamamoto, H. Comprehensive Chirality. Amsterdam: Elsevier, 2012. 200-226.
- 2 Okamoto, Y. Chiral polymers for resolution of enantiomers. J. Polym. Sci. A Polym. Chem., 2009, 47(7), 1731–1739.
- 3 Yashima, E.; Iida, H.; Okamoto, Y. Enantiomeric differentiation by synthetic helical polymers. *Top. Curr. Chem.*, **2013**, 340, 41–72.
- 4 Ikai, T.; Okamoto, Y. Structure control of polysaccharide derivatives for efficient separation of enantiomers by chromatography. *Chem. Rev.*, 2009, 109(11), 6077–6101.
- 5 Chankvetadze, B. Recent trends in preparation, investigation and application of polysaccharide-based chiral stationary phases for separation of enantiomers in high-performance liquid chromatography. *Trac Trends Anal. Chem.*, **2020**, 122, 115709.
- 6 Okamoto, Y.; Ikai, T. Chiral HPLC for efficient resolution of enantiomers. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37(12), 2593–2608.
- 7 Zou, H.; Wu, Q. L.; Zhou, L.; Hou, X. H.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Chiral recognition and resolution based on helical polymers. *Chinese J. Polym. Sci.*, 2021, 39(12), 1521–1527.
- 8 Zou, H.; Liang, W. Q.; Wu, Q. L.; Zhou, L.; Hou, X. H.; Liu, N.; Wu, Z. Q. Inducing enantioselective crystallization with and self-assembly of star-shaped hybrid polymers prepared *via* "grafting to" strategy. *Chirality*, **2022**, 34(1), 61–69.
- 9 Hou, X. H.; Chen, X. J.; Gao, X.; Xu, L.; Zou, H.; Zhou, L.; Wu, Z. Q. Synthesis of cyclic polyolefin: ring-opening metathesis polymerization by binuclear vanadium complexes. *Chin. J. Chem.*, 2021, 39(5), 1181–1187.
- 10 Shen, J.; Okamoto, Y. Efficient separation of enantiomers using stereoregular chiral polymers. *Chem. Rev.*, **2016**, 116(3), 1094–1138.
- 11 邓恩停, 毕婉莹, 刘博, 张丽丽, 沈军. 基于分子模拟对多糖类衍生物手性识别机理的探索. 高分子学报, **2020**, 51(2), 214-220.
- 12 Ikai, T.; Suzuki, D.; Kojima, Y.; Yun, C.; Maeda, K.; Kanoh, S. Chiral fluorescent sensors based on cellulose derivatives bearing terthienyl pendants. *Polym. Chem.*, **2016**, 7(29), 4793–4801.
- 13 Ikai, T.; Suzuki, D.; Shinohara, K. I.; Maeda, K.; Kanoh, S. A cellulose-based chiral fluorescent sensor for aromatic nitro compounds with central, axial and planar chirality. *Polym. Chem.*, 2017, 8(14), 2257–2265.
- 14 Ikai, T.; Yun, C.; Kojima, Y.; Suzuki, D.; Maeda, K.; Kanoh, S. Development of amylose- and β -cyclodextrin-based chiral fluorescent sensors bearing terthienyl pendants. *Molecules*, **2016**, 21(11), 1518.
- 15 Nawaz, H.; Chen, S.; Zhang, X.; Li, X.; You, T. T.; Zhang, J.; Xu, F. Cellulose-based fluorescent material for extreme pH sensing and smart printing applications. ACS Nano, 2023, 17(4), 3996–4008.
- 16 Wu, X. X.; Yuan, X. S.; Liang, E. T.; Liu, L.; Lin, Y. F.; Xie, L. K.; Chai, X. J.; Xu, K. M.; Du, G. B.; Zhang, L. P. A flavonol-labelled cellulose fluorescent probe combined with composite fluorescent film imaging and smartphone technology for the detection of Fe³⁺. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2024**, 259, 129373.
- 17 Nan, X. J.; Huyan, Y. C.; Li, H. J.; Sun, S. G.; Xu, Y. Q. Reaction-based fluorescent probes for Hg²⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺/Fe²⁺. *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, 426, 213580.
- 18 Meynard, D.; Babitt, J. L.; Lin, H. Y. The liver: conductor of systemic iron balance. *Blood*, 2014, 123(2), 168–176.
- 19 Cappellini, M. D.; Musallam, K. M.; Taher, A. T. Iron deficiency anaemia revisited. J. Intern. Med., 2020, 287(2), 153-170.
- 20 Roemhild, K.; von Maltzahn, F.; Weiskirchen, R.; Knüchel, R.; von Stillfried, S.; Lammers, T. Iron metabolism: pathophysiology and pharmacology. *Trends Pharmacol. Sci.*, **2021**, 42(8), 640–656.
- 21 Fang, X. X.; Ardehali, H.; Min, J. X.; Wang, F. D. The molecular and metabolic landscape of iron and ferroptosis in cardiovascular disease. *Nat. Rev. Cardiol.*, 2023, 20(1), 7–23.
- 22 Yang, L. F.; Yang, P. P.; Lip, G. Y. H.; Ren, J. Copper homeostasis and cuproptosis in cardiovascular disease therapeutics. *Trends Pharmacol. Sci.*, 2023, 44(9), 573–585.
- 23 Dong, C. L.; Li, M. F.; Yang, T.; Feng, L.; Ai, Y. W.; Ning, Z. L.; Liu, M. J.; Lai, X.; Gao, D. J. Controllable synthesis of Tb-based metal-organic frameworks as an efficient fluorescent sensor for Cu²⁺ detection. *Rare Met.*, 2021, 40(2), 505–512.

- 24 An, Y. M.; Li, S. N.; Huang, X. Q.; Chen, X. S.; Shan, H. Y.; Zhang, M. Y. The role of copper homeostasis in brain disease. *Int. J. Mol. Sci.*, 2022, 23(22), 13850.
- 25 Ma, Y. Q.; Cheng, X. J. Readily soluble cellulose-based fluorescent probes for the detection and removal of Fe³⁺ ion. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 253, 127393.
- 26 Ozmen, P.; Demir, Z.; Karagoz, B. An easy way to prepare reusable rhodamine-based chemosensor for selective detection of Cu²⁺ and Hg²⁺ ions. *Eur. Polym. J.*, **2022**, 162, 110922.
- 27 Wang, F.; Wang, W. Q.; Wang, Y. Q.; Zhang, L. L.; Okamoto, Y.; Shen, J. Cellulose/amylose derivatives bearing bulky substituents as reversible fluorescent sensors for detection of Fe³. *Carbohydr. Polym.*, **2023**, 320, 121249.
- 28 Wang, F.; Wang, W. Q.; Wang, Y. Q.; Zheng, W.; Zheng, T.; Zhang, L. L.; Okamoto, Y.; Shen, J. Synthesis of amylose and cellulose derivatives bearing bulky pendants for high-efficient chiral fluorescent sensing. *Carbohydr. Polym.*, 2023, 311, 120769.
- 29 Wang, F.; Wang, Y. Q.; Min, Y. X.; Li, J. Q.; Zhang, L. L.; Zheng, T.; Shen, J.; Okamoto, Y. Preparation of cellulose derivative bearing bulky 4-(2-benzothienyl)phenylcarbamate substituents as chiral stationary phase for enantioseparation. *Chirality*, 2022, 34(5), 701–710.
- 30 Kaida, Y.; Okamoto, Y. Optical resolution on regioselectively carbamoylated cellulose and amylose with 3,5-dimethylphenyl and 3,5-dichlorophenyl isocyanates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, 66(8), 2225–2232.
- 31 Shen, J.; Wang, F.; Bi, W. Y.; Liu, B.; Liu, S. Y.; Okamoto, Y. Synthesis of cellulose carbamates bearing regioselective substituents at 2,3- and 6-positions for efficient chromatographic enantioseparation. *J. Chromatogr. A*, **2018**, 1572, 54–61.
- 32 Dai, X.; Bi, W. Y.; Sun, M. C.; Wang, F.; Shen, J.; Okamoto, Y. Chiral recognition ability of amylose derivatives bearing regioselectively different carbamate pendants at 2,3- and 6-positions. *Carbohydr. Polym.*, 2019, 218, 30–36.
- 33 Johnson, G. E. Spectroscopic study of carbazole by photoselection. J. Phys. Chem., 1974, 78(15), 1512–1521.
- 34 Pundi, A.; Chang, C. J.; Chen, J.; Hsieh, S. R.; Lee, M. C. A chiral carbazole based sensor for sequential "on-off-on" fluorescence detection of Fe³⁺ and tryptophan/histidine. *Sens. Actuat. B Chem.*, 2021, 328, 129084.
- 35 Nawaz, H.; Chen, S.; Li, X.; Zhang, X.; Zhang, X. M.; Wang, J. Q.; Xu, F. Cellulose-based environment-friendly smart materials for colorimetric and fluorescent detection of Cu²⁺/Fe³⁺ ions and their anti-counterfeiting applications. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 438, 135595.
- 36 Leng, X.; Wang, D.; Mi, Z. X.; Zhang, Y. C.; Yang, B. Q.; Chen, F. L. Novel fluorescence probe toward Cu²⁺ based on fluorescein derivatives and its bioimaging in cells. *Biosensors*, **2022**, 12(9), 732.
- 37 He, Y. Q.; Sun, X. F.; Yan, X. M.; Li, Y.; Zhong, K. L.; Tang, L. J. A colorimetric, NIR, ultrafast fluorescent probe for ferric iron detection based on the PET mechanism and its multiple applications. J. Mater. Chem. C, 2022, 10(23), 9009–9016.
- 38 Ruan, L. M.; Zhao, Y. J.; Chen, Z. H.; Zeng, W.; Wang, S. L.; Liang, D.; Zhao, J. L. Ethylenediamine-assisted hydrothermal method to fabricate MoS₂ quantum dots in aqueous solution as a fluorescent probe for Fe³⁺ ion detection. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 528, 146811.
- 39 Nagaraj, M.; Ramalingam, S.; Murugan, C.; Aldawood, S.; Jin, J. O.; Choi, I.; Kim, M. Detection of Fe³⁺ ions in aqueous environment using fluorescent carbon quantum dots synthesized from endosperm of Borassus flabellifer. *Environ. Res.*, 2022, 212(PtB), 113273.
- 40 Zhou, W. Y.; Mo, F. W.; Sun, Z. S.; Luo, J. B.; Fan, J. Q.; Zhu, H. N.; Zhu, Z. P.; Huang, J. Q.; Zhang, X. G. Bright redemitting P, Br Co-doped carbon dots as "OFF-ON" fluorescent probe for Cu²⁺ and L-cysteine detection. *J. Alloys Compd.*, 2022, 897, 162731.
- 41 Yu, X. B.; Xu, Y. T.; Liu, F.; Zhang, W.; Sun, Y.; Fang, Y. J.; Fang, L. Y.; He, X. F.; Na, H. N.; Zhu, J. One-pot *in situ* functionalization of cellulose in a CO₂ switchable solvent for the fluorescent detection of Fe³⁺. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(43), 23511–3522.
- 42 Gupta, H.; Kaur, K.; Singh, R.; Kaur, V. Chitosan Schiff base for the spectrofluorimetric analysis of E-waste toxins: pentabromophenol, Fe³⁺, and Cu²⁺ ions. *Cellulose*, **2023**, 30(3), 1381–1397.
- 43 Xiong, S. Y.; Sun, W.; Chen, R.; Yuan, Z. Q.; Cheng, X. J. Fluorescent dialdehyde-BODIPY chitosan hydrogel and its highly sensing ability to Cu²⁺ ion. *Carbohydr. Polym.*, 2021, 273, 118590.
- 44 Guo, C. M.; Zhou, Y. F.; Chen, X.; Wang, Y.; Shan, J. H.; Hou, J. Q. Fluorescent sensors and rapid detection films for Fe³⁺ and Cu²⁺ based on naphthalene and cholesterol derivative organogels. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, 2023, 663, 131045.
- 45 Qian, D.; Wang, Z.; Xiao, Z. X.; Fang, C. J. A fluorescent probe for the detection of Cu(II) in water and tumor cells. *Inorg. Chem. Commun.*, **2021**, 126, 108471.

Research Article

Synthesis of Cellulose Derivative Bearing Bulky Substituents and Fluorescence Recognition Property for Metal Ions

Yu-qing Wang¹, Fan Wang^{2*}, Xiao Dai¹, Wei-qi Wang¹, Jun Shen^{1,3*}

(¹College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)
(²College of Mechanical Engineering, Tongling University, Tongling 244000)
(³School of Civil and Resource Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

Abstract A regioselectively substituted cellulose derivative with bulky pendants at the 6-position, that is the cellulose-[2,3-(3,5-dimethyl)-6-(4-(4-(3-(9-ethyl-9H-carbazole-3)ureido)benzyl))]phenylcarbamate (Cel-1), was successfully synthesized using cellulose as substrate by 6-position-protection method and carbamoylation. The ¹H-NMR spectrum and elemental analysis data indicated that the cellulose derivative was structurally regular with almost complete substitution as expected. The fluorescent recognition property of Cel-1 was then evaluated in detail based on twelve metal ions. The results indicated that the bulky cellulose derivative (Cel-1) could realize excellent dual-mode recognition to both Fe³⁺ and Cu²⁺ with high sensitivity and high selectivity in the DMSO/H₂O system, together with high anti-counterfeiting ability to the other ten metal ions tested in the study. Especially, the limits of detection of Cel-1 for Fe³⁺ and Cu²⁺ in both fluorescence and UV-visible modes were lower than the maximum acceptable concentrations of the two ions in drinking water as defined by the United States Environmental Protection Agency (EPA). It demonstrated that the obtained bulky cellulose derivative possessed high-efficient and specific fluorescent recognition ability for Fe³⁺ and Cu²⁺, which could be used as chemosensors for the rapid recognition and detection of the two metal ions. In addition, the fluorescence under ultraviolet light, suggesting its potential in the anti-counterfeiting related field.



Keywords Fluorescent sensing, Bulky pendants, Cellulose derivatives, Metal ion recognition, Dual mode detection

* Corresponding authors: Fan Wang, E-mail: wangfan@hrbeu.edu.cn

Jun Shen, E-mail: shenjun@hrbeu.edu.cn