

· 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*} 代泉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-位具有大体积咪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-咪唑-3)咪基)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,代泉,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,doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24055

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*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24055

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

2024-02-23收稿,2024-04-12录用,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).

*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

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嗪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 Fe^{3+} 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, Cu^{2+} 离子也是人体必需的微量元素, 缺乏 Cu^{2+} 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 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 离子的检测有较低的检测限, 但只能限于对 Fe^{3+} 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 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 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咪唑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 Fe^{3+} 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(苯并噻吩或苯并咪唑)可有效增强电荷转移过程, 并协助氨基甲酸酯提供更多与 Fe^{3+} 的结合位点, 从而提高了纤维素衍生物对 Fe^{3+} 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咪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-咪唑-3)咪基)苄基)苯基)]氨基甲酸酯(Cel-1). 运用核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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)、二甲基亚砷(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-乙基咪唑, 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 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$, 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 °C 真空干燥 4 h, 在无水 DMAc 中搅拌回流 12 h, 冷却至室温后加入少量氯化锂, 继续搅拌回流 2 h, 重新升温至 70 °C, 加入适量无水吡啶, 4 h 后加入过量三苯基氯甲烷, 反应 24 h 后停止, 冷却至室温, 加入甲醇沉降离心并洗涤, 60 °C 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 °C 真空干燥 4 h,

在无水吡啶中搅拌回流 4 h 后加入过量 3,5-二甲苯基异氰酸酯, 反应 16 h 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 24 h 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-乙基咪唑以一定比例加入到无水 DMF 中在 60 °C 在中搅拌回流, 反应 4 h 后加入适量 Cel-R, 升温至 80 °C, 继续搅拌回流 24 h 后停止反应, 冷却至室温, 用甲醇洗涤若干次后在 60 °C 真空干燥 24 h, 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 °C 真空干燥 24 h, 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-咪唑-3)脲基)苄基)苄基)]氨基甲酸酯(Cel-1), 产率为 56%. 合成路线如图 1 所示.

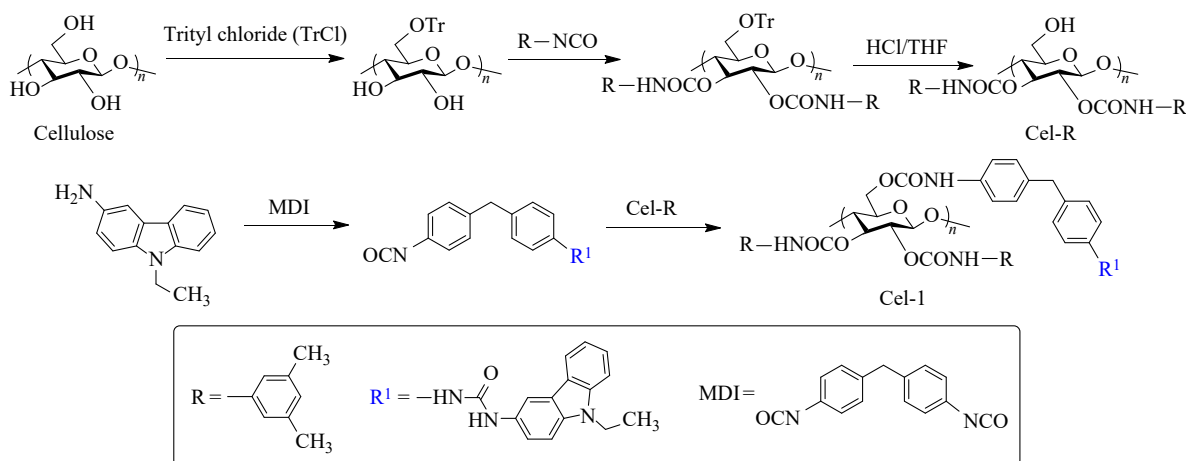


Fig. 1 Scheme of the synthesis of cellulose derivatives.

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^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+}), 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($^1\text{H-NMR}$)

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: $\delta=9.45\sim 8.30$ 处为苯基氨基甲酸酯基团与脲基中的氨基峰, $\delta=8.30\sim 6.22$ 处为苯基和咪唑基上的质子峰, $\delta=5.12\sim 3.29$ 处是糖单元与亚甲基的质子峰, $\delta=2.23\sim 1.92$ 处为 3,5-二甲苯基上甲基的质子峰, $\delta=1.60\sim 1.06$ 处为 9-乙基咪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 处的吸收峰是由咪唑环 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, 320~430 nm 处的吸收峰为咪唑环上孤电子对 $n-\pi^*$ 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 7.4×10^4 L/mol/cm (电子支持信息表 S2), 大于 2×10^4 L/mol/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 ($1000 \sim 1.0 \times 10^{-7}$ 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^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 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^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Al^{3+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 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, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 2 种金属离子具有高效的荧光识别性能.

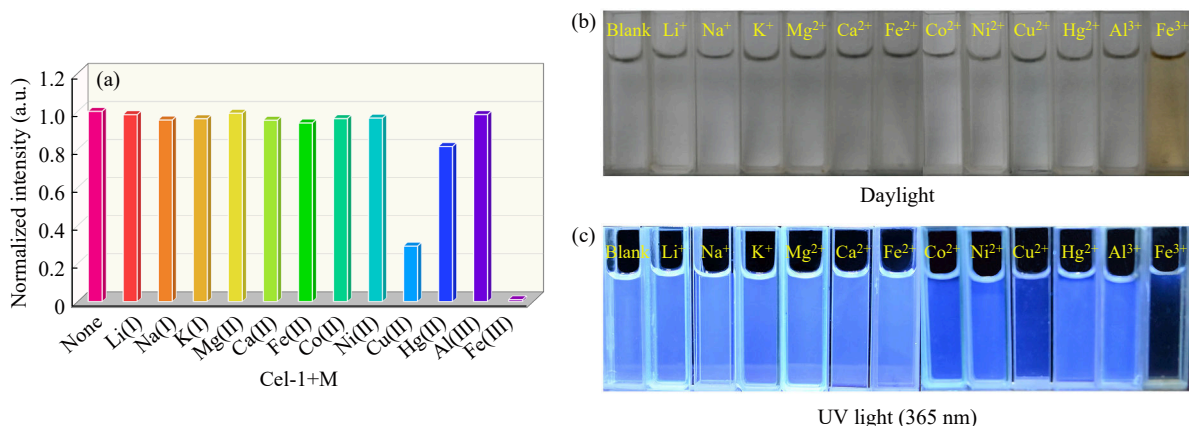


Fig. 2 (a) The fluorescence intensity of Cel-1 in the presence of various metal ions; Fluorescence changes under daylight (b) and UV light irradiation (c) observed after the addition of different metal ions (1000 nmol) in Cel-1 solution ($[\text{glucose unit}] = 1.0 \times 10^{-5}$ mol/L).

2.3 Cel-1 对 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的特异性识别性能进行了评价. 图 3 为加入不同量 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 的加入量从 0 nmol 开始增加, Cel-1 溶液的荧光强度逐渐下降, 当 Fe^{3+} 加入量达到 1000 nmol 后,

Cel-1 的荧光几乎完全猝灭. 这可以归因于 Fe^{3+} 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 Fe^{3+} 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, $\text{Fe}^{3+}/\text{Cel-1}$ 体系在 350~500 nm 处的荧光强度与 Fe^{3+} 离子浓度在 0~90 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, 表现出良好的线性相关性,

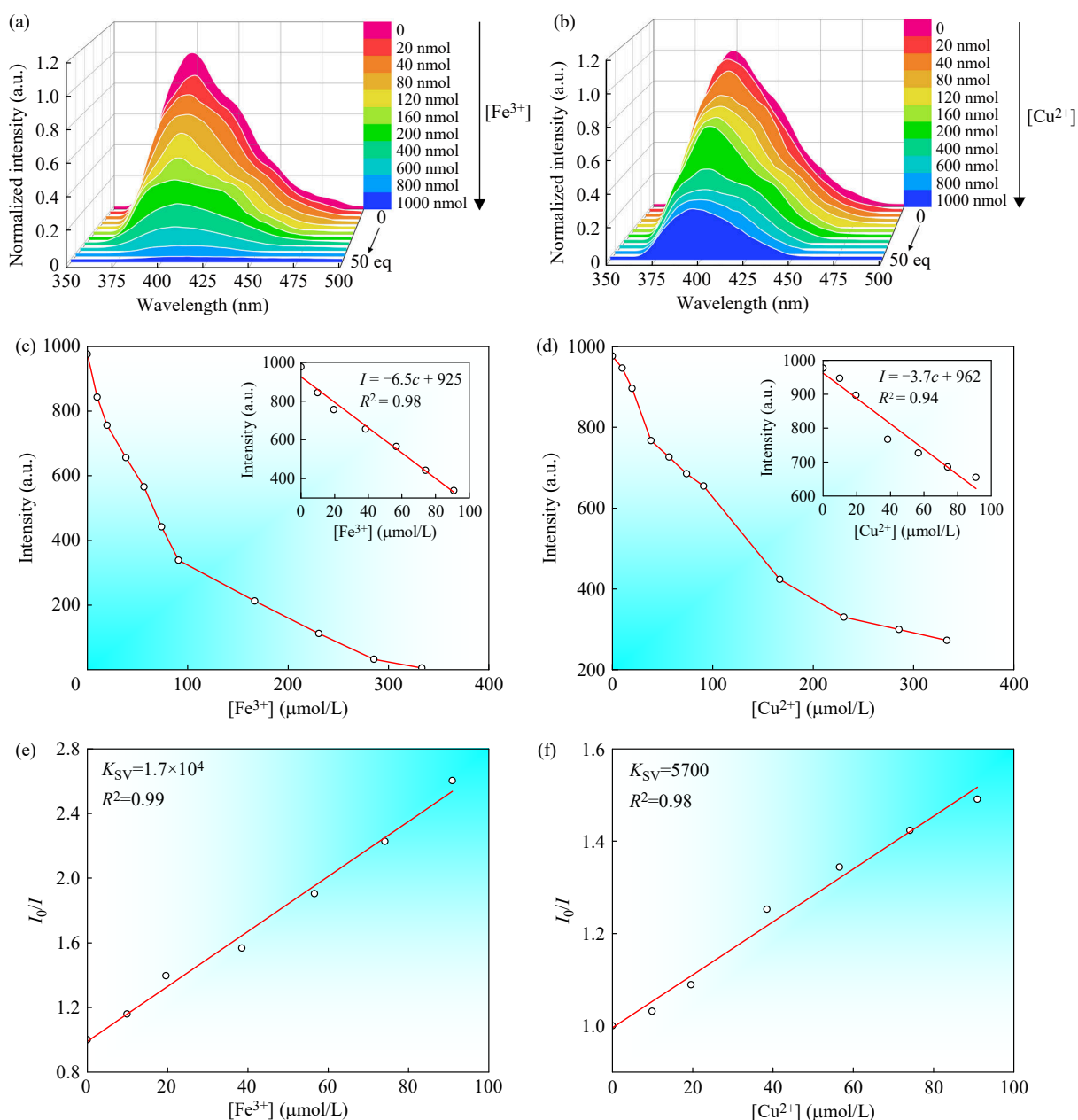


Fig. 3 Fluorescence emission spectral changes of Cel-1 upon addition of different amounts of Fe^{3+} (a) and Cu^{2+} (b) ($\lambda_{\text{ex}}=280 \text{ nm}$); Fluorescence intensity of Cel-1 as a function of Fe^{3+} (c) and Cu^{2+} (d) concentration in solution, the inset shows the linear range of 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 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 时 Cel-1 的荧光强度, c 为 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 的定量检测. 根据公式 $\text{LOD} = 3S_b/m$ (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 Fe^{3+} 离子的检测限 (limit of detection, LOD) 为 $1.2 \mu\text{mol/L}$; 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 Cu^{2+} 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 $1.0 \times 10^3 \text{ nmol}$ 的 Cu^{2+} 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 Cu^{2+} 离子浓度的工作曲线. 如图 3(d) 插图所示, Cu^{2+} /Cel-1 体系在 $350 \sim 500 \text{ nm}$ 处的荧光强度与 Cu^{2+} 离子浓度为 $0 \sim 90 \mu\text{mol/L}$ 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 Cu^{2+} 的检测. 同理计算得到 Cel-1 对 Cu^{2+} 的检测限为 $2.1 \mu\text{mol/L}$. 图 3(e) 和 3(f) 分别为 Cel-1 相对荧光强度 (I_0/I) 与 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 离子浓度的 Stern-Volmer 图, 其中 I_0 和

I 分别表示不含 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 和含有 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 时 Cel-1 的荧光强度. 由图可知 Cel-1 相对荧光强度 (I_0/I) 与 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 离子浓度均呈现良好的线性关系, 表明 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 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, Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对 Cel-1 的猝灭常数 (K_{SV}) 分别为 $1.7 \times 10^4 \text{ L/mol}$ 、 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的选择性, 本研究进行了抗干扰实验. 向 Cel-1 的 DMSO/ H_2O ($V:V = 2:1$, 浓度为 $10 \mu\text{mol/L}$) 溶液中同时加入 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} (1000 nmol) 和其他 10 种金属离子 (1000 nmol), 包括 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 和 Al^{3+} . 如图 4(a) 所示, 当其他金属离子与 Fe^{3+} 共存时, 纤维素衍生物 Cel-1 的荧光强度与只存在 Fe^{3+} 时没

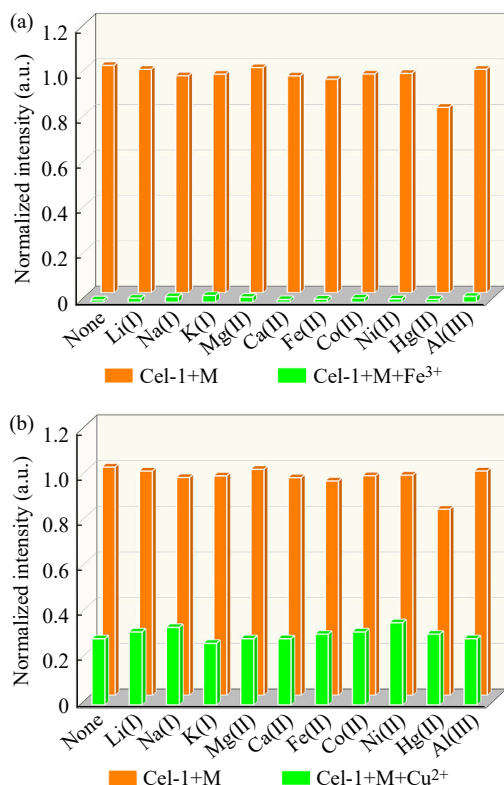


Fig. 4 (a) The fluorescence intensity of Cel-1 in the presence of Fe^{3+} and different metal ions (1000 nmol); (b) The fluorescence intensity of Cel-1 in the presence of Cu^{2+} and different metal ions (1000 nmol).

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 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} , Cel-1 依然能够有效识别出体系中的 Fe^{3+} , 但是由于 Fe^{3+} 相较于 Cu^{2+} 对 Cel-1 有着更强的荧光猝灭能力, 使得 Cu^{2+} 对 Cel-1 的猝灭能力被掩蔽, 无法通过 Cel-1 的荧光响应对 Cu^{2+} 的存在进行确定.

2.5 紫外响应模式下 Cel-1 对 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的特异性识别性能

图 5 显示了在 12 种金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 的作用下, Cel-1 的紫外吸收光谱变化趋势. 其中, 在加入 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 也具有高选择性的识别性能. 当加入 Fe^{3+} 后, Cel-1 在 $270\sim 310 \text{ nm}$ 和 $310\sim 440 \text{ nm}$ 处的吸收峰均发生蓝移, 蓝移量 $\Delta\lambda$ 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 Cu^{2+} 的加入, Cel-1 在 $270\sim 310 \text{ nm}$ 处的吸收峰发生红移, 红移

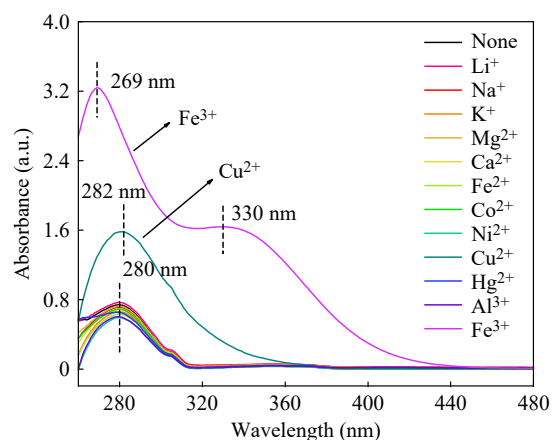


Fig. 5 Comparison of UV-Vis response of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions with other metal ions by adding 1000 nmol metal ions solution into Cel-1 ($[\text{glucose unit}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$). (The online version is colorful.)

量 $\Delta\lambda$ 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, Fe^{3+} 有着更强的吸电子效应, 致使 Fe^{3+} 与Cel-1侧链中的氨基甲酸酯及其咪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 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 $\mu\text{mol/L}$ 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 $\text{LOD} = 3S_b/m$, 计算可得Cel-1对 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 的检测限分别为0.9和2.0 $\mu\text{mol/L}$ (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 Cu^{2+} 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.

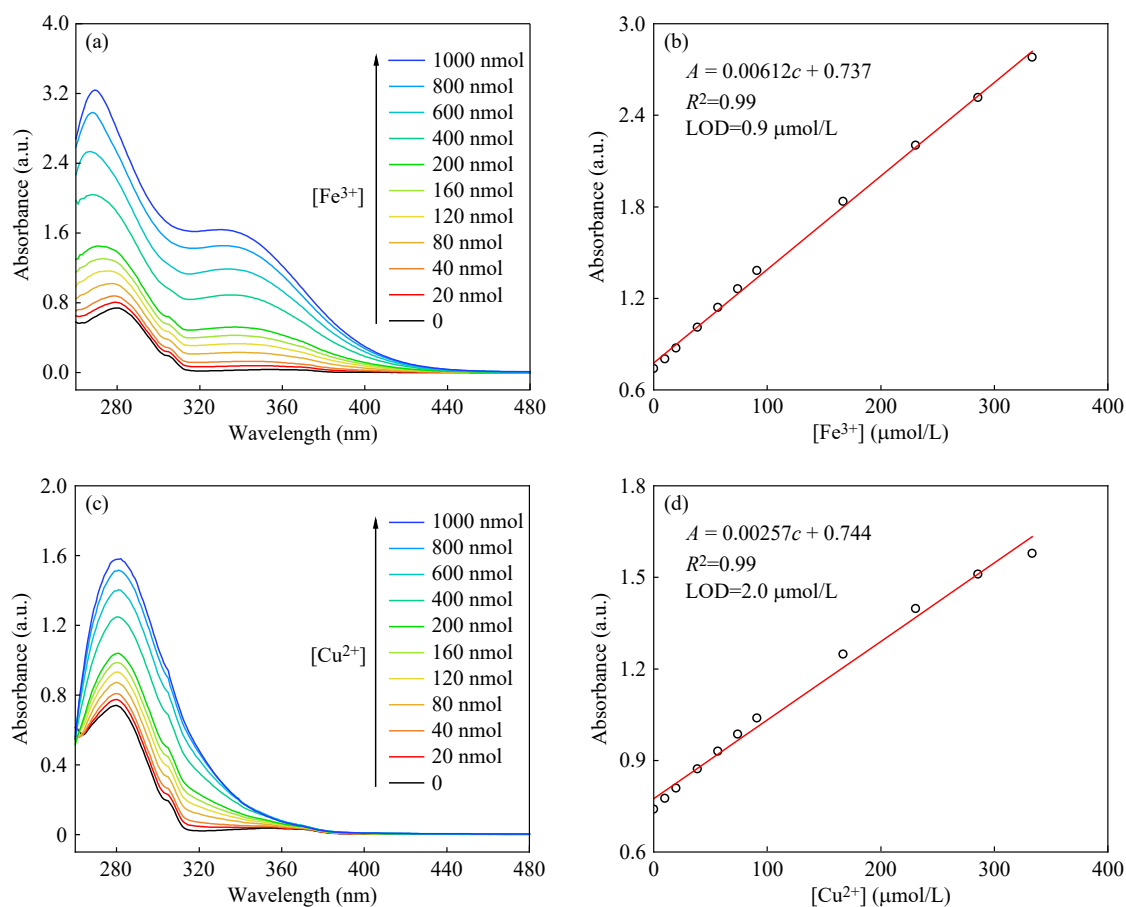


Fig. 6 (a, c) UV-Vis spectra of Cel-1 by adding different concentrations of Fe^{3+} ions (0 to 1000 nmol) and Cu^{2+} ions (0 to 1000 nmol); (b, d) Linear graph displaying the relationship between the absorbance and different concentrations of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions ([glucose unit] = 1.0×10^{-5} $\mu\text{mol/L}$).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

为了与已报道识别材料对于金属离子 Fe^{3+} 和 Cu^{3+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 具有更为优异的荧光

识别性能, 能够在低浓度下对 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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-位引入的大体积咪唑单元可有效增强纤维素衍生物对 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 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 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 具有高效特异性识别性能的主要原因. Cel-1可以在荧光

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

Sensors	LODs for Fe ³⁺ ($\mu\text{mol/L}$)	LODs for Cu ²⁺ ($\mu\text{mol/L}$)	Ref.
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 Schiff 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 water set by US EPA	5.4	20.0	[27,45]

^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

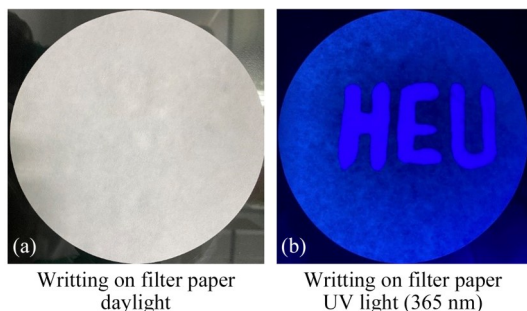


Fig. 7 Photographs of Cel-1 on filter paper under visible light (a) and 365 nm UV light (b).

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-位含大体积咪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咪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 Fe^{3+} . *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 Hg^{2+} , Cu^{2+} and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. *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 Cu^{2+} 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 red-emitting 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.

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

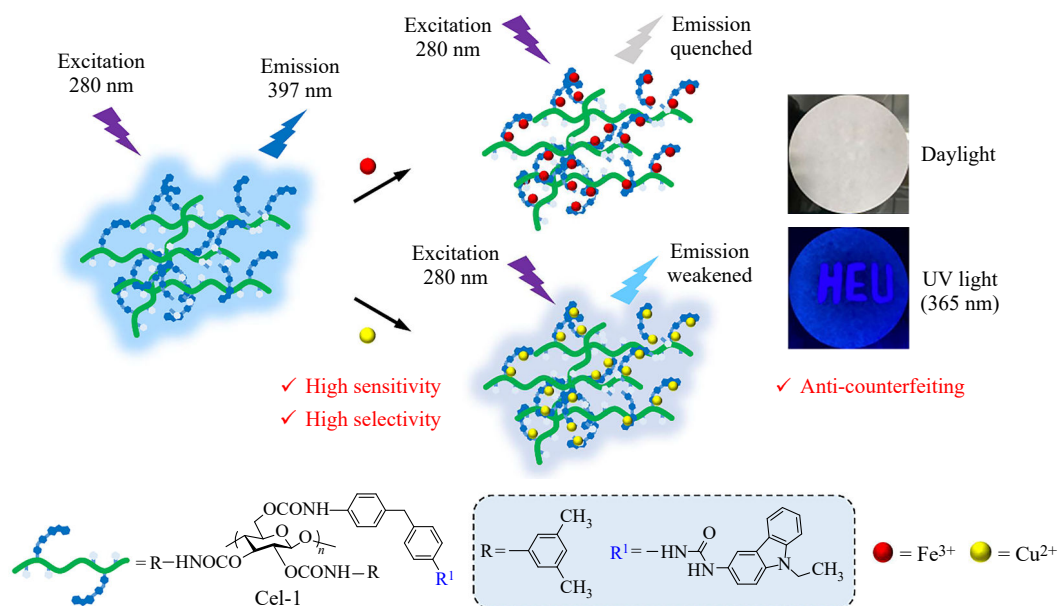
Yu-qing Wang¹, Fan Wang^{2*}, Xiao Dai¹, Wei-qi Wang¹, Jun Shen^{1,3*}

(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 fluorescent ink prepared based on Cel-1 could not be observed under natural light, whereas emitted bright blue 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