

引用格式: 周凯丽, 邓卫星, 李晓丽, 等. 环四硅氧烷荧光探针及其对  $\text{Fe}^{3+}$  的检测[J]. 中国材料进展, 2025, 44(12): 1128-1134.  
ZHOU K L, DENG W X, LI X L, *et al.* Cyclotetrasiloxane Fluorescence Probe and Specific Detection Application of  $\text{Fe}^{3+}$  Ions[J]. Materials China, 2025, 44(12): 1128-1134.

## 环四硅氧烷荧光探针及其对 $\text{Fe}^{3+}$ 的检测

周凯丽<sup>1</sup>, 邓卫星<sup>1,2</sup>, 李晓丽<sup>1</sup>, 黄俊浩<sup>1</sup>, 谢婷婷<sup>2</sup>, 唐艳平<sup>2</sup>

(1. 桂林理工大学材料科学与工程学院, 广西 桂林 541000)

(2. 桂林师范学院化学与生命健康学院, 广西 桂林 541199)

**摘要:** 铁元素是哺乳动物体内含量最丰富的过渡金属, 对维持生命活动和健康至关重要, 铁元素的缺乏和过量都会导致严重的疾病, 因此铁离子的检测具有重要的意义。通过硅氢化反应制备了环丙沙星接枝四甲基环四硅氧烷  $\text{D}_4\text{H-HBC}$ , 并利用核磁、紫外和荧光光谱仪等对其化学结构和光谱特性进行了表征。研究表明,  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  是一种优异的  $\text{Fe}^{3+}$  荧光探针, 当  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度在  $5.5 \times 10^{-5}$  mol/L 以内时能够线性地测定其浓度, 检测极限为  $0.33 \mu\text{mol/L}$ , 远低于美国国家环境保护局限定的  $\text{Fe}^{3+}$  安全浓度上限。对  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  对  $\text{Fe}^{3+}$  的检测机理研究表明, 三价铁离子以其合适的离子半径, 与  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  环上 3 个空位的硅氢形成络合物, 导致  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  荧光猝灭。环四硅氧烷荧光探针对于  $\text{Fe}^{3+}$  有良好的选择性, 并为环状荧光探针的设计提供了新的思路。

**关键词:** 四甲基环四硅氧烷 ( $\text{D}_4\text{H}$ ); 环丙沙星;  $\text{Fe}^{3+}$  检测; 荧光探针

**中图分类号:** TQ422+.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)12-1128-07

## Cyclotetrasiloxane Fluorescence Probe and Specific Detection Application of $\text{Fe}^{3+}$ Ions

ZHOU Kaili<sup>1</sup>, DENG Weixing<sup>1,2</sup>, LI Xiaoli<sup>1</sup>, HUANG Junhao<sup>1</sup>,  
XIE Tingting<sup>2</sup>, TANG Yanping<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541000, China)

(2. Department of Chemistry and Pharmacy, Guilin Normal University, Guilin 541199, China)

**Abstract:** Iron is the most abundant transition metal in mammals, which is essential for maintaining life activities and health, and both deficiency and excess of iron can lead to serious diseases, so the detection of iron ions is of great significance. In this paper, ciprofloxacin grafted tetramethylcyclotetrasiloxane ( $\text{D}_4\text{H-HBC}$ ) was prepared by hydrosilylation. The chemical structure and optical characteristics were characterized by NMR, UV and fluorescence spectroscopy.  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  is an excellent  $\text{Fe}^{3+}$  fluorescence probe, linearly concentration dependent quenching was observed when the concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  is less than  $5.5 \times 10^{-5}$  mol/L, and the detection limit is  $0.33 \mu\text{mol/L}$ , much below the safe concentration limit for  $\text{Fe}^{3+}$  ions set by the U. S. Environmental Protection Agency. The quenching mechanism of  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  is most probably due to the formation of complex between the trivalent iron ions and three silicon hydrogen bonds at three vacancies on the  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  ring. Cyclotetrasiloxane fluorescent probe has good selectivity for  $\text{Fe}^{3+}$  and this work provides a new idea for the design of cyclic fluorescent probe.

收稿日期: 2024-07-08 修回日期: 2024-09-20

基金项目: “有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室/广西光电材料与器件重点实验室”开放基金资助项目(22Kf-6); 桂林师范学院校级科研项目(KYB202006, YJZX202102)

第一作者: 周凯丽, 女, 1993年生, 硕士研究生

通讯作者: 唐艳平, 女, 1984年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: typ2810@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202407004

**Key words:** tetramethylcyclotetrasiloxane ( $\text{D}_4\text{H}$ ); ciprofloxacin;  $\text{Fe}^{3+}$  ion detection; fluorescent probe

### 1 前言

铁元素在转运氧、造血、免疫等生物生理过程中具有重要的功能作用, 对于维持生命活动和健康至关重要, 是哺乳动物体内含量最丰富的过渡金属元素。缺铁会影响人体血红蛋白的合成, 引起缺铁性贫血; 婴幼儿缺铁

易造成生长发育迟缓, 影响其智力发育。而人体内铁元素过量则会导致机体氧化-抗氧化系统失衡, 直接损伤 DNA, 进一步诱发细胞突变<sup>[1,2]</sup>, 并与糖尿病、大肠癌、肝癌等疾病相关。我国《生活饮用水水质标准》明确规定居民饮用水铁含量应控制在 0.3 mg/L 以内, 做好铁的检测工作对保护身体健康及提高身体素质非常重要<sup>[3]</sup>。

与传统的检测方法相比, 荧光探针具有灵敏度高、响应速度快、检测成本低等优点, 因此荧光探针的设计和应用受到研究者的广泛关注<sup>[4]</sup>。荧光探针的检测机理主要分为 4 类: 荧光共振能量转移、光诱导电子转移、分子内电荷转移以及激发态分子内质子转移<sup>[3]</sup>。基于以上检测

机理, 已开发报道的  $\text{Fe}^{3+}$  荧光小分子探针有罗丹明类、四苯基乙烯类、喹啉类及氟化硼二吡咯 (BODIPY) 等, 然而上述探针在检测  $\text{Fe}^{3+}$  过程中存在无法排除其他金属离子干扰的缺陷, 且对  $\text{Fe}^{3+}$  的检测限较高<sup>[5]</sup>。因此, 开发新型  $\text{Fe}^{3+}$  荧光探针依然具有重要的科学意义。

本文通过硅氢化反应制备了环丙沙星接枝四甲基环四硅氧烷 ( $\text{D}_4\text{H-HBC}$ ) (如图 1 所示), 利用环四硅氧烷对  $\text{Fe}^{3+}$  的络合功能, 阻断环四硅氧烷与荧光单元之间的电子转移, 设计和制备了一种高效的  $\text{Fe}^{3+}$  荧光探针, 为环状荧光探针的设计提供了新的思路<sup>[6]</sup>。

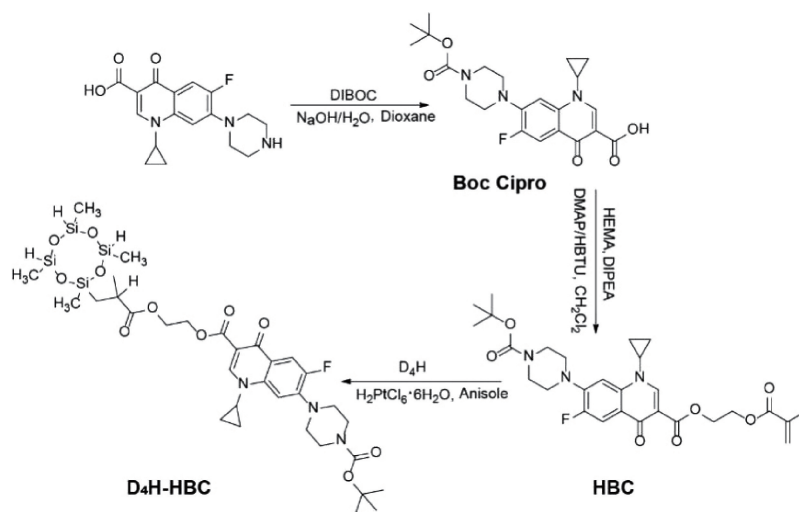


图 1  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  合成路线

Fig. 1 Synthesis route of  $\text{D}_4\text{H-HBC}$

## 2 实验

### 2.1 实验原料

环丙沙星、二碳酸二叔丁酯、苯并三氮唑-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸酯、4-二甲氨基吡啶、N,N-二异丙基乙胺、甲基丙烯酸羟乙酯、硫酸亚铁七水合物、六水合氯铂酸、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷, 采购于西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 金属硝酸盐( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) 的单元标准液采购于安庆市卓越化学试剂仪器有限公司; 1,4-二氧杂环己烷、盐酸、氢氧化钠、苯甲醚、二氯甲烷、异丙醇、石油醚等试剂均购自西陇科学有限公司; 超纯水通过水净化系统 (AXLM1820) 制备。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 Boc Cipro 的合成及表征

称取 5 g (15 mmol) 环丙沙星溶解于 50 mL 的 1,4-二

氧杂环己烷和水的混合溶液中(体积比 1:1), 加入 23 mL 的 1 mol/L NaOH 水溶液, 待溶液变澄清后, 加入 5 g (23 mmol) 二碳酸二叔丁酯, 室温下搅拌反应 17 h, 反应液过滤去除白色沉淀, 有机层用水洗涤后去除溶剂, 对粗产物使用层析柱分离提纯, 得到白色固体化合物 Boc Cipro, 产率为 90.5%。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, Chloroform-d)  $\delta$  (ppm): 8.80 (s, 1H), 8.07 (d,  $J = 12.9$  Hz, 1H), 7.49 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 3.68 (t,  $J = 5.0$  Hz, 4H), 3.54 (m, 1H), 3.29 (t,  $J = 5.0$  Hz, 4H), 1.50 (s, 9H), 1.42 (m, 2H), 1.21 (m, 2H)。

#### 2.2.2 HBC 的合成及表征

称取化合物 Boc Cipro 2.6 g (6 mmol)、苯并三氮唑-N,N,N',N'-四甲基脲六氟磷酸酯 5.7 g (0.04 mol) 和 4-二甲氨基吡啶 73 mg (0.6 mmol) 加入到三口烧瓶中, 加入 125 mL 二氯甲烷作为溶剂, 冷却至 0 °C 后加入 N,N-二异丙基乙胺 5.25 mL (0.03 mol)、甲基丙烯酸羟乙酯 2.9 g (22.5 mmol), 在 0 °C 反应 10 min 后, 将反应混合物在室

温下搅拌反应 16 h; 萃取、干燥并在石油醚中沉降, 产物使用层析柱分离提纯, 得白色固体, 即为化合物 HBC, 产率为 87.3%。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$ (ppm): 8.52 (s, 1H), 8.07 (d,  $J$  = 13.1 Hz, 1H), 7.30 (d,  $J$  = 7.0 Hz, 1H), 6.17 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 4.57~4.48 (m, 4H), 3.69~3.63 (t,  $J$  = 4.8 Hz, 4H), 3.43 (m, 1H), 3.26~3.19 (t,  $J$  = 4.8 Hz, 4H), 1.97~1.95 (m, 3H), 1.50 (s, 9H), 1.33 (m, 2H), 1.14 (m, 2H)<sup>[7]</sup>。

### 2.2.3 $\text{D}_4\text{H-HBC}$ 的合成及表征

取 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷 1.208 mL (5.0 mmol) 溶于 2 mL 的苯甲醚中并置于 50 mL 的两口瓶中, 搅拌升温至 80  $^{\circ}\text{C}$  后加入 600  $\mu\text{L}$  质量分数为 1% 的氯铂酸-异丙醇溶液, 然后缓慢滴加 20 mL 含有 0.68 g (1.25 mmol) HBC 的苯甲醚溶液, 80  $^{\circ}\text{C}$  反应 8 h 后结束反应。反应液经减压蒸馏后由层析柱分离提纯, 得到橙黄色固体, 得到化合物  $\text{D}_4\text{H-HBC}$ , 产率为 53.3%。 $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, Chloroform- $d$ )  $\delta$  (ppm): 8.52 (s, 1H), 8.07 (d,  $J$  = 13.1 Hz, 1H), 7.29 (s, 1H), 4.54~4.42 (m, 4H), 3.68~3.65 (m, 4H), 3.61 (d,  $J$  = 5.1 Hz, 2H), 3.44 (m, 1H), 3.24~3.22 (m, 4H), 3.05~3.01 (m, 1H), 2.64~2.58 (m, 1H), 1.97 (s, 3H), 1.51 (s, 9H), 1.35 (m, 3H), 1.31~1.27 (m, 2H), 1.20 (m, 6H), 1.17~1.14 (m, 2H),

1.02 (q,  $J$  = 6.0 Hz, 1H), 0.81 (s, 1H), 0.05 (d,  $J$  = 35.7 Hz, 3H)。

### 2.3 分析与测试

所制备材料的  $^1\text{H}$  NMR 核磁共振谱图由 AVANCE III HD 400 核磁共振波谱仪 (瑞士布鲁克公司) 测定; 紫外-可见吸收光谱在 Lambda 365 紫外-可见分光光度计 (美国 PerkinElmer Instruments 公司) 上测定; 荧光光谱由 Fluoromax-4 型荧光分光光度计 (日本 HORIBA 公司) 测定。

## 3 结果与讨论

### 3.1 $\text{D}_4\text{H-HBC}$ 的结构分析

荧光探针  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的合成如图 1 所示, 首先利用二碳酸二叔丁酯对环丙沙星上的活泼氢进行保护得到 Boc Cipro; 然后利用甲基丙烯酸羟乙酯与 Boc Cipro 的酯化反应得到含有双键的 HBC; 最后将 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与 HBC 通过硅氢加成反应得到荧光探针  $\text{D}_4\text{H-HBC}$ 。图 2 是  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的核磁共振氢谱, 在  $\delta$  = 2.6 ppm、1.02 ppm 和 0.81 ppm 处出现连接在环四硅氧烷上的烷基链上氢的特征峰, 在  $\delta$  = 6.17 ppm 和 5.59 ppm 两处双键上的氢的特征峰消失, 除了苯环上邻近环丙基的氢的特征峰与溶剂峰有重叠外, 其他氢的特征峰清晰可见, 清楚地证明了  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的化学结构<sup>[7]</sup>。

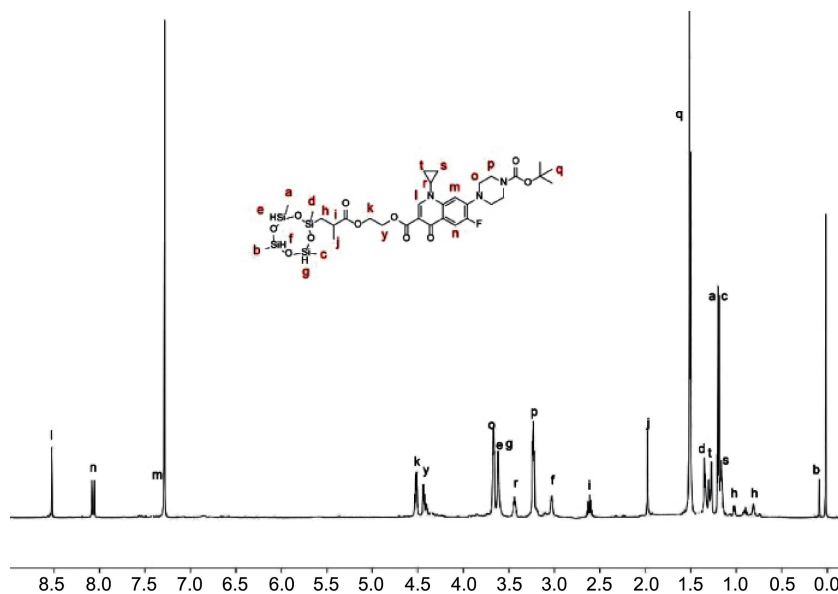


图 2  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  在氘代氯仿中的核磁共振图

Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectrum of  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  in  $\text{CDCl}_3$

### 3.2 $\text{D}_4\text{H-HBC}$ 的光物理性质

$\text{D}_4\text{H-HBC}$  的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱如图 3 所示。由图 3a 可见,  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  在 270 nm 处保留环丙沙星的强吸收峰, 而在 380 nm 处出现一个中等强度的吸

收峰, 并在 390 nm 处出现弱吸收峰, 这归因于  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  中不饱和烃/芳香烃的  $\pi$ - $\pi^*$  电子跃迁。如图 3b 所示,  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的吸光度随着浓度增加而增加, 基于朗伯-比尔定律测定其摩尔消光系数  $\epsilon$  为  $2.3 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

(图 3c)。在 380 nm 光源激发下, D<sub>4</sub>H-HBC 发出明亮的绿光, 发射峰位于 523 nm 处(图 3d), 相比于环丙沙星微弱的蓝光, 这主要得益于环四硅氧烷的给电子效应,

说明环四硅氧烷的大环结构显著影响了环丙沙星的光谱特性, 发射光谱发生了明显的红移<sup>[1]</sup>。

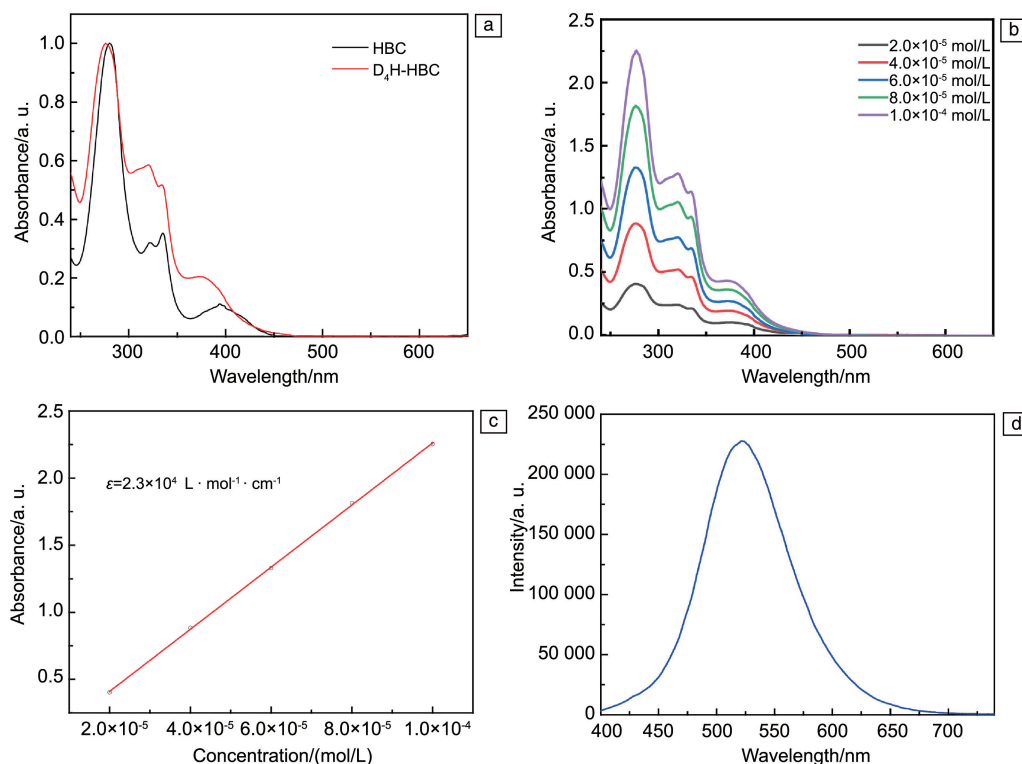


图 3 D<sub>4</sub>H-HBC 的光物理性质: (a) D<sub>4</sub>H-HBC 和 HBC 的紫外吸收光谱, (b) D<sub>4</sub>H-HBC 不同浓度下的紫外吸收光谱, (c) D<sub>4</sub>H-HBC 的摩尔消光系数, (d) D<sub>4</sub>H-HBC 在 380 nm 光源激发下的荧光光谱

Fig. 3 Photophysical properties of D<sub>4</sub>H-HBC: (a) UV-vis absorption spectrum of D<sub>4</sub>H-HBC and HBC, (b) absorption spectra of D<sub>4</sub>H-HBC under different concentrations ( $2 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-4}$  mol/L), (c) molar extinction coefficient of D<sub>4</sub>H-HBC, (d) fluorescence emission spectrum of D<sub>4</sub>H-HBC at excitation wavelength of 380 nm

### 3.3 D<sub>4</sub>H-HBC 对离子的选择

为考查 D<sub>4</sub>H-HBC 对各种离子的荧光响应性, 研究中向 D<sub>4</sub>H-HBC 乙醇溶液中加入不同离子并测定其荧光光谱变化。如图 4a 所示, D<sub>4</sub>H-HBC 对大部分金属离子无识别, 荧光光谱变化不明显, 当加入 Fe<sup>3+</sup> 明显导致荧光猝灭<sup>[2]</sup>; 如图 4d 所示, 5 μg/mL Fe<sup>3+</sup> 几乎可以完全猝灭浓度为 1.0 × 10<sup>-4</sup> mol/L 的 D<sub>4</sub>H-HBC 的荧光, 荧光强度猝灭至探针强度的 1/7 左右。荧光探针能够在复杂环境中保持良好的选择性至关重要。图 4c 展现了 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光探针的抗干扰能力, 在 Cr<sup>3+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Hg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、Mn<sup>2+</sup> 等其他等量金属离子存在的情况下, D<sub>4</sub>H-HBC 荧光发射强度基本保持不变, 混合金属离子并不会引起 D<sub>4</sub>H-HBC 明显的荧光猝灭<sup>[8, 9]</sup>。然而向混合溶液中加入 Fe<sup>3+</sup> 则引起很强的荧光猝灭, 说明 D<sub>4</sub>H-

HBC 荧光探针对 Fe<sup>3+</sup> 具有极高的选择性, 并对其他金属离子保持良好的抗干扰能力。此外, 图 4b 表明常见阴离子如 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等也不会对 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光强度有明显影响<sup>[10]</sup>。

### 3.4 D<sub>4</sub>H-HBC 的荧光光谱滴定实验

进一步研究 Fe<sup>3+</sup> 浓度对荧光探针 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光光谱的影响规律, 向 D<sub>4</sub>H-HBC 溶液中加入不同浓度的 Fe<sup>3+</sup>, D<sub>4</sub>H-HBC 荧光强度变化如图 5a 所示, 随着 Fe<sup>3+</sup> 浓度的增加, D<sub>4</sub>H-HBC 在 521 nm 处的荧光强度随 Fe<sup>3+</sup> 浓度递增而下降<sup>[11]</sup>。当 Fe<sup>3+</sup> 的浓度在 0~5.5 × 10<sup>-5</sup> mol/L 之间时, Fe<sup>3+</sup> 浓度与 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光强度具有良好的线性相关性, 斯特恩-沃尔默常数( $K_{sv}$ )<sup>[5]</sup>为 1.1 × 10<sup>4</sup> L · mol<sup>-1</sup>。D<sub>4</sub>H-HBC 探针对 Fe<sup>3+</sup> 的检测极限为 0.33 μmol/L, 低于美国国家环境保护局(EPA)规定的安全 Fe<sup>3+</sup> 浓度(5.37 μmol/L), Fe<sup>3+</sup> 安全上限浓度处于 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光探针的工作区间<sup>[3, 12]</sup>。

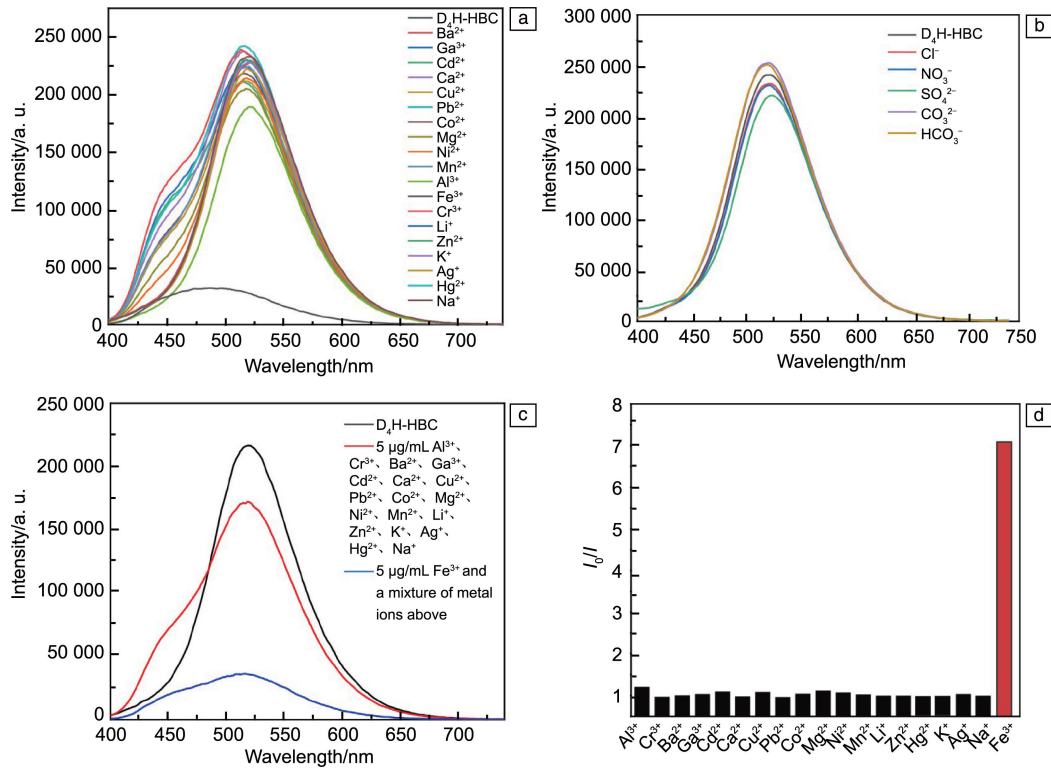


图 4 加入不同金属离子对乙醇中 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光光谱的影响 (a); 不同阴离子对乙醇中 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光光谱的影响 (b); 含 Fe<sup>3+</sup> 及不含 Fe<sup>3+</sup> 的混合金属离子对乙醇中 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光光谱的影响 (c); 不同金属离子对乙醇中 D<sub>4</sub>H-HBC 的荧光猝灭效率 (d)

Fig. 4 Fluorescence emission spectra of D<sub>4</sub>H-HBC (1.0×10<sup>-4</sup> mol/L) in ethanol by adding different metal ions (λ<sub>ex</sub> = 380 nm, C<sub>metal ion</sub> = 5 μg/mL) (a); fluorescence emission spectra of D<sub>4</sub>H-HBC (1.0×10<sup>-4</sup> mol/L) in ethanol by adding different anion (C<sub>anion</sub> = 5 mmol/L, λ<sub>ex</sub> = 380 nm) (b); fluorescence emission spectra of D<sub>4</sub>H-HBC (1.0×10<sup>-4</sup> mol/L) in ethanol upon the addition of Fe<sup>3+</sup> in the presence or absence of a mixture of metal ions (λ<sub>ex</sub> = 380 nm) (c); fluorescence quenching efficiency of D<sub>4</sub>H-HBC (1.0×10<sup>-4</sup> mol/L) in ethanol by adding metal ions (C<sub>metal ion</sub> = 5 μg/mL) (d)

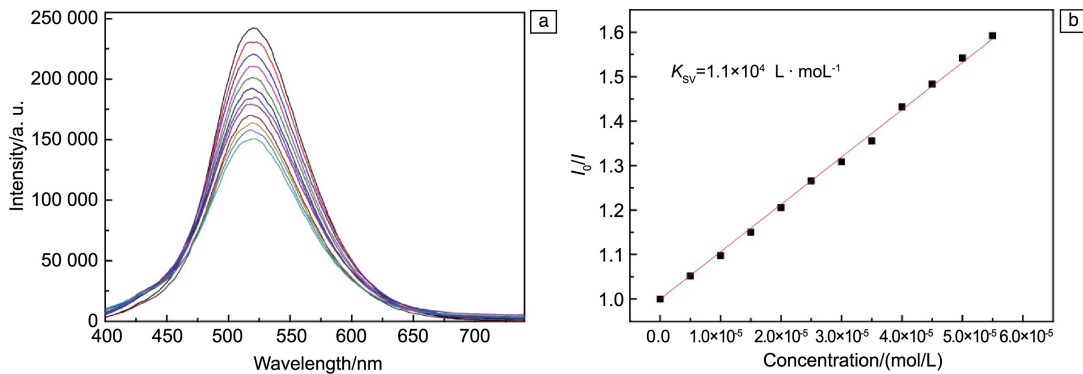


图 5 不同 Fe<sup>3+</sup> 离子浓度对乙醇中 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光光谱的影响 (a), Fe<sup>3+</sup> 离子对乙醇中 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光猝灭的 Stern-Volmer 曲线 (b)

Fig. 5 Fluorescence spectra of D<sub>4</sub>H-HBC (1.0×10<sup>-4</sup> mol/L) in ethanol upon addition of Fe<sup>3+</sup> ([Fe<sup>3+</sup>] = 0~5.5×10<sup>-5</sup> mol/L, λ<sub>ex</sub> = 380 nm) (a), Stern-Volmer plot of D<sub>4</sub>H-HBC with different concentrations of Fe<sup>3+</sup> in ethanol (b)

### 3.5 D<sub>4</sub>H-HBC 的荧光探针工作原理

进一步探索 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光探针的工作原理, 研究了 Fe<sup>2+</sup> 对 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光探针荧光特性的影响, 以及 Fe<sup>3+</sup> 对 D<sub>4</sub>H-HBC 前驱体 HBC 荧光特性的影响。研究发现, Fe<sup>3+</sup>

对 D<sub>4</sub>H-HBC 前驱体 HBC 的荧光特性几乎不会产生影响 (如图 6b 所示), 因此可见 Fe<sup>3+</sup> 引发的 D<sub>4</sub>H-HBC 荧光猝灭并不是由于 Fe<sup>3+</sup> 与环丙沙星结构之间的相互作用而引起<sup>[6]</sup>。向含有 Fe<sup>3+</sup> 的 D<sub>4</sub>H-HBC 溶液中滴加 NaOH 溶液,

则  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的荧光逐渐恢复(如图 6c 所示), 这一现象说明  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  之间并未发生氧化还原反应, 荧光猝灭时  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  依然保持分子结构的完整性。 $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的荧光光谱显示其发射峰位于 523 nm 处, 表现为明亮的绿色, 相比环丙沙星的淡蓝色荧光有较大的红移, 说明环四硅氧烷结构与环丙沙星结构之间有明显的电子转移。当加入  $\text{Fe}^{3+}$  后,  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的荧光猝灭, 说明  $\text{Fe}^{3+}$  改变了环四硅氧烷的电子分布, 阻断了环四硅氧烷结构与环丙

沙星结构之间的电子转移, 从而导致荧光猝灭<sup>[13]</sup>。图 7 展示了  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  对  $\text{Fe}^{3+}$  检测的机理: 由于硅原子和氢原子之间的电负性差异, 硅氢键的氢显示出负电性, 未被占位的 3 个硅氢与  $\text{Fe}^{3+}$  形成络合物, 改变了环四硅氧烷环体的电子分布, 从而阻隔了环四硅氧烷与环丙沙星之间的电子转移, 导致  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  荧光猝灭<sup>[14]</sup>。 $\text{D}_4\text{H-HBC}$  能够实现对  $\text{Fe}^{3+}$  的特异性检测, 而对  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  等三价离子无任何响应, 可能与其离子半径有重要关系。 $\text{Fe}^{3+}$  离子

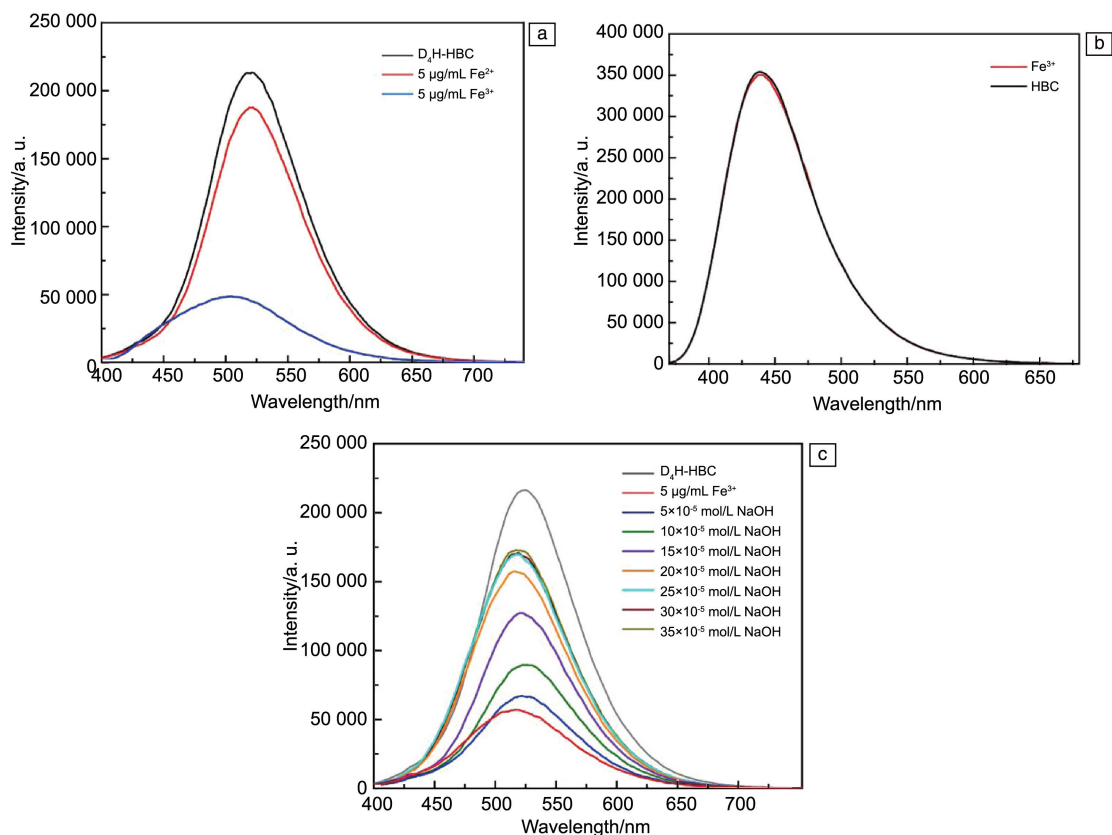


图 6  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  对乙醇中  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  荧光光谱的影响(a),  $\text{Fe}^{3+}$  对乙醇中  $\text{HBC}$  荧光光谱的影响(b),  $\text{OH}^-$  离子对乙醇中  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  (含  $5 \mu\text{g/mL Fe}^{3+}$ ) 荧光光谱的影响(c)

Fig. 6 Fluorescence spectra of  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L) in ethanol upon addition of  $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Fe}^{2+}$  ( $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \mu\text{g/mL}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \mu\text{g/mL}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm) (a), fluorescence spectra of  $\text{HBC}$  ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L) in ethanol upon addition of  $\text{Fe}^{3+}$  (b), effect of hydroxyl on fluorescence emission spectrum of  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L) in ethanol and in the presence of  $5 \mu\text{g/mL Fe}^{3+}$  (c)

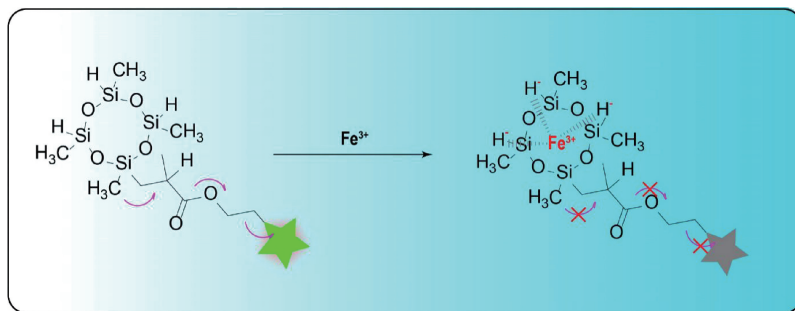


图 7  $\text{Fe}^{3+}$  猝灭  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的机制示意图

Fig. 7 Plausible mechanism of fluorescence quenching of  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  by  $\text{Fe}^{3+}$

半径为 0.065 nm,  $\text{Cr}^{3+}$  离子半径为 0.052 nm,  $\text{Al}^{3+}$  离子半径为 0.054 nm, 3 种离子的半径差别较大, 只有离子半径较大的  $\text{Fe}^{3+}$  可与环四硅氧烷中的 3 个硅氢形成络合体, 所以实现了  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  对  $\text{Fe}^{3+}$  的特异性检测<sup>[1]</sup>。 $\text{Fe}^{2+}$  的半径为 0.079 nm, 离子半径较大, 同时  $\text{Fe}^{2+}$  无法同时与 3 个硅氢配合, 因此如图 6a 所示, 5  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的  $\text{Fe}^{2+}$  对  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的荧光强度影响很小, 不会导致  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  的荧光猝灭<sup>[4, 15]</sup>。

## 4 结 论

通过硅氢化反应制备了环丙沙星接枝四甲基环四硅氧烷  $\text{D}_4\text{H-HBC}$ , 并对其化学结构和光谱特性进行了表征。在离子响应性研究中发现  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  对  $\text{Fe}^{3+}$  具有良好的选择性, 是一种高灵敏度的  $\text{Fe}^{3+}$  荧光探针, 同时兼具优异的稳定性和抗干扰能力。 $\text{D}_4\text{H-HBC}$  溶液的荧光强度与  $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  以内  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度呈较好的线性关系, 检测极限为 0.33  $\mu\text{mol/L}$ , 远低于美国国家环境保护局限定的  $\text{Fe}^{3+}$  安全浓度上限。 $\text{D}_4\text{H-HBC}$  对  $\text{Fe}^{3+}$  的选择性检测机制可能是  $\text{Fe}^{3+}$  以其合适的离子半径, 与  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  环上 3 个空位的硅氢形成络合体, 阻断环四硅氧烷与环丙沙星之间的电子转移, 导致  $\text{D}_4\text{H-HBC}$  荧光猝灭。环四硅氧烷荧光探针具有良好的生物相容性、低毒性并且具有良好的抗干扰性和较高灵敏度, 是一款优异的  $\text{Fe}^{3+}$  探针, 并为环状荧光探针的设计提供了新的思路。

## 参考文献 References

[1] HUANG L, RAN Z, LIU X, *et al.* *Inorganic Chemistry*[J], 2022, 61

(35): 14156–14163.

- [2] CUI J, ZHU X, LIU Y, *et al.* *ACS Applied Nano Materials*[J], 2022, 5(5): 7268–7277.
- [3] RASIN P, MANAKKADAN V, VADAKKEDATHU P V N, *et al.* *ACS Omega*[J], 2022, 7(37): 33248–33257.
- [4] GU Y, LU J, LIU H, *et al.* *Crystal Growth & Design*[J], 2022, 22(8): 4874–4884.
- [5] OLGAC N, KARAKUS E, SAHIN Y, *et al.* *Electroanalysis*[J], 2021, 33(9): 2115–2121.
- [6] FU Y, FINNEY N S. *RSC Advances* [J], 2018, 8(51): 29051–29061.
- [7] DAS D, SRINIVASAN S, KELLY A M, *et al.* *Polymer Chemistry*[J], 2016, 7(4): 826–837.
- [8] KUNDU A, MAITY B, BASU S. *ACS Biomaterials Science & Engineering*[J], 2022, 8(11): 4764–4776.
- [9] ANANTHANARAYANAN A, WANG X, ROUTH P, *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(20): 3021–3026.
- [10] CONG S, JIANG Z, ZHANG R, *et al.* *Analytical Chemistry* [J], 2022, 94(18): 6695–6702.
- [11] YING R, LU H, XU S. *New Journal of Chemistry*[J], 2019, 43(16): 6404–6410.
- [12] PAL S C, MUKHERJEE D, DAS M C. *Inorganic Chemistry* [J], 2022, 61(31): 12396–12405.
- [13] LIU Y, XU Z, WANG J, *et al.* *Luminescence*[J], 2014, 29(7): 945–951.
- [14] HU Y, WANG J, LONG L, *et al.* *Luminescence*[J], 2016, 31(1): 16–21.
- [15] LI B, TIAN J, ZHANG D, *et al.* *Luminescence*[J], 2017, 32(8): 1567–1573.