

# 基于多面体低聚倍半硅氧烷的 有机-无机杂化纳米复合材料 用于锌离子荧光传感器

姜维娜, 姜海建, 周 惠, 成伟唯

(南京师范大学泰州学院, 泰州 225300)

**摘要** 以水杨醛和多面体笼状倍半硅氧烷(POSS)为原料, 设计合成了一种新型的有机-无机杂化的荧光传感器. 通过水杨醛与POSS-NH<sub>2</sub>反应, 得到了具有水杨醛-席夫碱结构的POSS-Sa, 并对其结构进行了红外光谱、紫外光谱及核磁共振波谱表征. 实验结果表明, 在锌离子(Zn<sup>2+</sup>)存在时, POSS-Sa的荧光效率显著提高. 随着锌离子浓度的增大, POSS-Sa的荧光强度逐渐增强, 且在一定的浓度范围内, POSS-Sa的荧光强度与锌离子浓度呈线性关系, 工作曲线为 $y=10.31x+455.38$  ( $R^2=0.997$ ), 线性范围为 $0.5\sim 50\times 10^{-7}$  mol/L, 检出限为 $1\times 10^{-8}$  mol/L. 该传感器对Zn<sup>2+</sup>具有高选择性和灵敏度, 应用于食品样品检测的回收率较高, 并且具有良好的生物相容性, 有望用于食品样品和体外细胞中Zn<sup>2+</sup>的检测.

**关键词** 多面体低聚倍半硅氧烷; 锌离子; 荧光探针; 水杨醛-席夫碱

中图分类号 O657; TB34

文献标志码 A

doi: 10.7503/cju20250237

## Organic-inorganic Hybrid Nanocomposite from Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane as a Fluorescent Sensor for Zn<sup>2+</sup> Ions

JIANG Weina, JIANG Haijian, ZHOU Hui, CHENG Weiwei\*

(Nanjing Normal University Taizhou College)

**Abstract** In this study, a novel organic-inorganic hybrid fluorescent sensor was designed and synthesized using salicylaldehyde and polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as raw materials. Through the reaction of salicylaldehyde with POSS-NH<sub>2</sub>, POSS-Sa with a salicylaldehyde-Schiff base structure was obtained, and its structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The results revealed that the fluorescence efficiency of POSS-Sa significantly increased in the presence of zinc ions (Zn<sup>2+</sup>). As the concentration of Zn<sup>2+</sup> increased, the fluorescence intensity of POSS-Sa gradually enhanced. Within a certain concentration range, the fluorescence intensity exhibited a linear relationship with Zn<sup>2+</sup> concentration, following the calibration curve of  $y=10.31x+455.38$  ( $R^2=0.997$ ). The linear detection range was  $0.5\sim 50\times 10^{-7}$  mol/L, with a detection limit of  $1\times 10^{-8}$  mol/L. This sensor demonstrated high selectivity and sensitivity toward Zn<sup>2+</sup> and was successfully applied to the detection of Zn<sup>2+</sup> in food samples, showing high recovery rates. Additionally, due to its good biocompatibility, the sensor holds potential for Zn<sup>2+</sup> detection in food samples and *in vitro* cellular environments.

收稿日期: 2025-08-31. 网络首发日期: 2025-10-29.

联系人简介: 成伟唯, 男, 博士, 副教授, 主要从事无机-有机杂化材料方面的研究. E-mail: cww8602@126.com

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究面上项目(批准号: 20KJD430008)资助.

Supported by the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions, China(No.20KJD430008).

**Keywords** Polyhedral oligomeric silsesquioxane;  $Zn^{2+}$ ; Fluorescent probe; Salicylaldehyde Schiff

锌离子( $Zn^{2+}$ )是人体中一种重要的过渡金属,作为必需的微量元素,在多种生理过程中发挥着关键作用.它在核酸和蛋白质合成、细胞分化和增殖、身体生长和再生、维持皮肤健康、免疫功能以及神经递质活性等方面起着至关重要的作用<sup>[1-4]</sup>.此外, $Zn^{2+}$ 还广泛应用于工业领域,如机械加工、合金生产、电池电极制造以及电镀防腐等方面<sup>[5,6]</sup>.然而,随着 $Zn^{2+}$ 在工业中的广泛应用,其在环境中积累日益增加,已成为一种污染物.过量摄入 $Zn^{2+}$ 可能导致多种不良健康影响<sup>[7-10]</sup>.近年来,关于荧光和磷光传感器的研究取得了进展,这些传感器包含磷光体或荧光团和金属螯合基团,主要用于 $Zn^{2+}$ 的检测<sup>[11-14]</sup>.然而,这些传感器在实际应用中通常面临合成复杂、溶解性差以及在生物环境中受限等挑战.因此,开发新型生物相容性荧光传感器用于金属离子检测是有机-无机杂化领域的一个重要发展方向<sup>[15]</sup>.聚倍半硅氧烷(POSS)是一种新型的有机-无机杂化纳米材料,具有无毒、无味、不挥发以及优异的生物相容性等特点,已广泛应用于生物医学、航空航天及防护膜等领域<sup>[16,17]</sup>.Catherine等<sup>[18]</sup>将BODIPY嫁接到POSS上开发了一种生物相容性荧光染料,用于研究细胞迁移.Xu等<sup>[19]</sup>将稀土配合物与POSS结合,制备了水溶性发光复合材料.本文通过一种简单温和的方法合成了由POSS与水杨醛组成的新型有机-无机杂化荧光传感器(POSS-Sa).该传感器能够高效检测 $Zn^{2+}$ ,同时保持良好的生物相容性.

## 1 实验部分

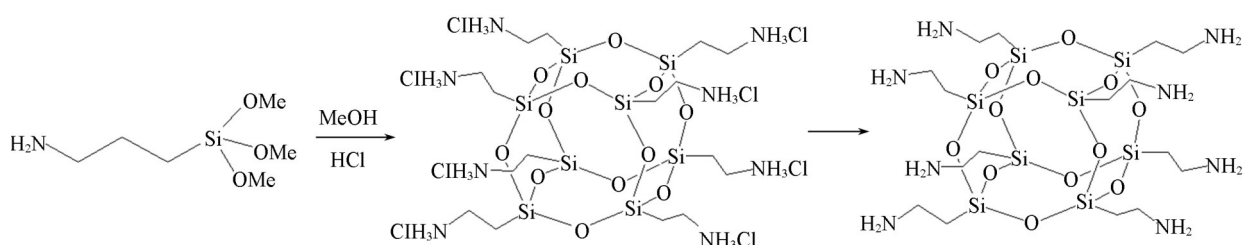
### 1.1 试剂与仪器

氨水、水杨醛和甲醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司; $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷,试剂纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;盐酸,分析纯,北京化工厂;阴离子树脂和磷酸盐缓冲液(PBS),分析纯,北京索莱宝科技有限公司;不同金属盐(A. R. 级)及其它试剂均为市售分析纯,实验水为二次蒸馏水.

LS55型荧光光谱仪,美国PerkinElmer公司;Lambda950型紫外光谱仪,美国PerkinElmer公司;Mastersizer 2000型激光粒度仪,英国马尔文仪器公司;JEM-1400型透射电镜,日本电子株式会社;PinAAche500型原子吸收光谱仪,美国PerkinElmer公司;LSM510型激光共聚焦扫描显微镜,德国蔡司公司.

### 1.2 实验过程

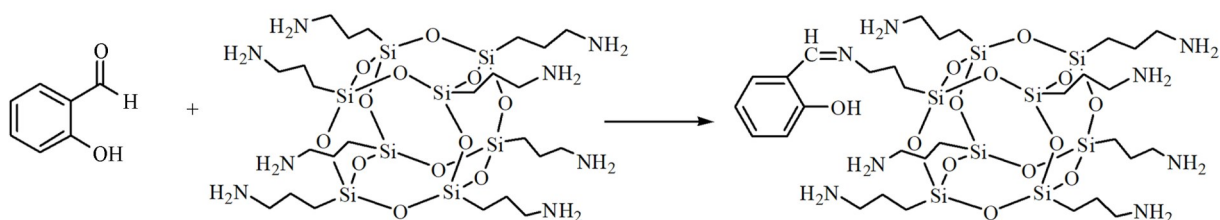
1.2.1 八氨基丙基氨基硅氧烷(POSS-NH<sub>2</sub>)的制备 POSS-NH<sub>2</sub>的制备路线<sup>[9]</sup>如Scheme 1所示.在500 mL三口烧瓶中加入180 mL甲醇,搅拌下加入7.5 mL  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷和15 mL盐酸,于90 °C加热回流18 h;加入125 mL 四氢呋喃,溶液立刻变浑浊,有白色沉淀生成.将产物抽真空、过滤,并用四氢呋喃清洗,得到白色微晶;放入真空烘箱中干燥(40 °C)24 h,得到2.34 g白色微晶固体.经过阴离子交换树脂Amberlite IRA-400处理后得到POSS-NH<sub>2</sub>.该胺盐应低温存储或立即制成甲醇溶液.



Scheme 1 Synthetic route of POSS-NH<sub>2</sub>

1.2.2 POSS-Sa 荧光传感器的合成 POSS-水杨醛(POSS-Sa)的合成路线如Scheme 2所示.取1.171 g POSS-NH<sub>3</sub>Cl粉末溶解在100 mL甲醇中,过阴离子树脂柱,得到POSS-NH<sub>2</sub>的甲醇溶液;取0.122g水杨

醛加入到 POSS-NH<sub>2</sub> 的甲醇溶液中, 室温下搅拌反应 8 h, 反应溶液颜色由无色变成黄色, 用透析袋透析 24 h. 反应结束后采用旋转蒸发器除去溶剂, 得到黄色粉末, 用蒸馏水反复洗涤后烘干, 得到产物 POSS-Sa. 0. 843g, 基于 POSS-NH<sub>2</sub> 投料量计算出 POSS-Sa 的合成产率为 72. 3%, 产率计算取 3 次平行合成实验的平均值, 方法重复性良好.



Scheme 2 Synthetic route of POSS-Sa

1.2.3 POSS-Sa 对不同金属离子的识别 配制 14 种常见金属离子 Co<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, La<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 和 Pb<sup>2+</sup> 的 1. 0×10<sup>-3</sup> mol/L 水溶液作为储备液. 取 3 mL POSS-Sa 甲醇溶液 (1. 0×10<sup>-5</sup> mol/L) 于石英荧光比色皿中, 分别加入等量 (30 μL) 各金属离子储备液, 使最终体系中金属离子浓度为 1. 0×10<sup>-5</sup> mol/L. 在 430 nm 激发波长下测定各体系的荧光发射光谱. 为评估 POSS-Sa 在实际样品中对 Zn<sup>2+</sup> 检测的抗干扰能力, 采用竞争性结合实验方法, 首先向 POSS-Sa 甲醇溶液中加入 Zn<sup>2+</sup> 至终浓度为 2. 0×10<sup>-6</sup> mol/L, 再分别加入其它金属离子至终浓度为 2. 0×10<sup>-5</sup> mol/L (Zn<sup>2+</sup> 浓度的 10 倍). 在相同测试条件下记录各体系的荧光强度变化.

1.2.4 POSS-Sa 对食物中锌离子的检测 选取绿茶、黄豆和苹果 3 种含锌食物作为测试样品. 先将样品分别磨碎干燥, 然后称取 0. 2 g 均匀的样品置于微波专用消解瓶中, 加入 5 mL 硝酸进行微波消解, 待溶液变成无色或黄色上清液后, 移出上清液到容量瓶中, 加 100 mL 水稀释定容, 检测时再用 0. 22 μm 的滤膜进行过滤. 消解后的样品分别采用荧光法和 AAS 原子吸收光谱仪检测 Zn<sup>2+</sup> 的含量.

1.2.5 细胞培养 将 HeLa 细胞在恒温培养箱 (37 °C, 5% CO<sub>2</sub>) 中培养 24 h 后取出, 用 pH=7. 40 的 PBS 缓冲液洗去死细胞, 并将活细胞消化下来, 待用. 将一定量的 POSS-Sa 加入到细胞培养液中, 最后体系中其质量浓度为 50 μg/mL. 继续培养 6 h, 移去细胞培养液, 用 pH=7. 40 的 PBS 缓冲液洗涤 3 次. 利用激光共聚焦成像仪观察 POSS-Sa 在 HeLa 细胞中的荧光成像 (激发波长为 450 nm).

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构性质表征

通过水杨醛与 POSS-NH<sub>2</sub> 反应, 得到具有席夫碱结构的 POSS-Sa, 并对其结构进行了红外光谱、核磁共振波谱以及元素分析等表征. 图 1 示出了 POSS-NH<sub>2</sub> 谱线 (a)、水杨醛谱线 (b) 和 POSS-Sa 谱线 (c) 的红外光谱图, 对比谱线 b 和 c 可以看到, 在 1690cm<sup>-1</sup> 处出现的峰归属为水杨醛的芳醛的 C=O 伸缩振动, 而水杨醛与 POSS-NH<sub>2</sub> 反应后 C=O 伸缩振动峰消失, 在 1640 cm<sup>-1</sup> 处出现的峰归属为 C=N 的伸缩振动; 对照谱线 a 可以看到, 谱线 c 中 1114 cm<sup>-1</sup> 处出现的峰归属为 Si—O—Si 的伸缩振动峰, 说明反应得到了 POSS-Sa. POSS-Sa 的 <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>OD) 谱图 (图 2) 中化学位移的归属分析如下: δ 8. 4 处为碳氮双键上的氢 (a), δ 7. 4 处是与碳氮双键邻位的苯环上的氢 (b); δ 6. 87 处为碳氮双键对位相连的苯环上的氢 (c); δ 6. 7 处为剩余苯环上的碳氢 (d). 图 3 为 POSS-Sa 的紫外吸收谱和荧光

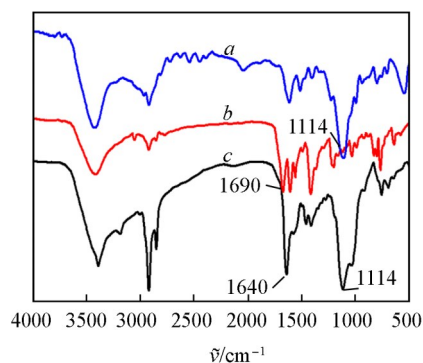


Fig. 1 FTIR spectra of POSS-NH<sub>2</sub>(a), salicylic aldehyde(b) and POSS-Sa(c)

发射谱,可以看出,POSS-Sa在405 nm处有个明显的特征吸收峰,这是反应形成的C=N引起的紫外-可见吸收.在最大激发波长下,POSS-Sa的荧光发射峰位于485 nm.这是由于POSS-Sa中水杨醛席夫碱结构具有共轭的特征,产生明显的荧光发光现象.

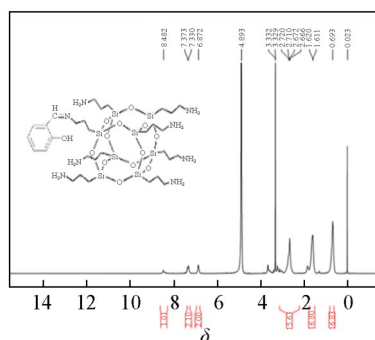


Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectra of POSS-Sa

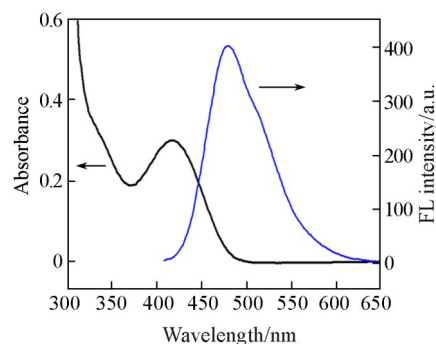


Fig. 3 UV-Vis spectra and fluorescence emission spectra of POSS-Sa

## 2.2 POSS-Sa对锌离子的选择性和灵敏度

将不同金属离子( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Pb}^{2+}$ )分别加入到POSS-Sa甲醇溶液中,检测其荧光发射谱图变化,考察POSS-Sa对不同离子的选择性.由图4可见,在POSS-Sa溶液中加入 $\text{Zn}^{2+}$ 后,荧光强度增大,产生明显的荧光响应;而其它金属离子的加入对POSS-Sa荧光强度的影响并不明显.为进一步研究POSS-Sa识别 $\text{Zn}^{2+}$ 的灵敏性,向POSS-Sa溶液中加入不同浓度的 $\text{Zn}^{2+}$ ,记录其在最大荧光发射峰处的荧光强度,得到荧光滴定光谱并绘制了滴定曲线.从图5可以看出,随着锌离子浓度的增大,POSS-Sa的荧光强度逐渐增大,且在一定的浓度范围内POSS-Sa的荧光强度与锌离子的浓度呈线性关系,工作曲线为 $y=10.31x+455.38$  ( $R^2=0.997$ ),线性范围为 $0.5\sim 50\times 10^{-7}$  mol/L,检出限为 $1\times 10^{-8}$  mol/L.

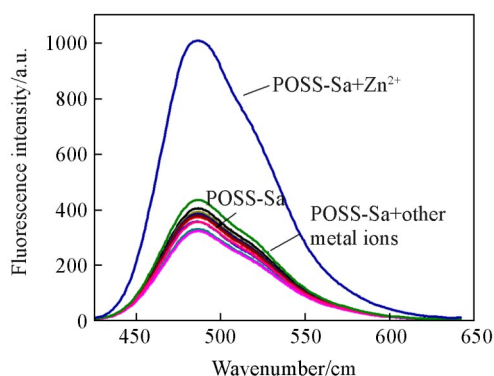


Fig. 4 Influence of different cations on fluorescence of fluorescence titration spectra with varying concentrations of  $\text{Zn}^{2+}$

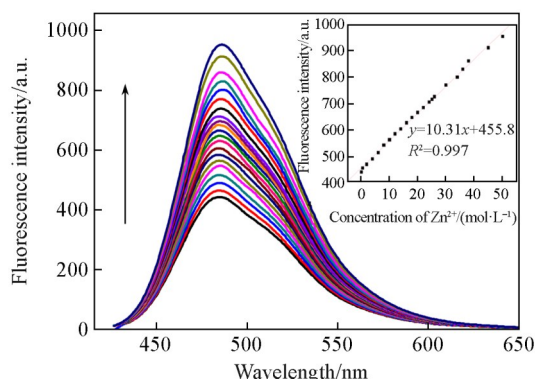


Fig. 5 Fluorescence titration of POSS-Sa and standard curve (inset)

## 2.3 其它金属离子的干扰

为验证其它金属离子对POSS-Sa识别锌离子过程中的干扰,先向POSS-Sa溶液中加入 $\text{Zn}^{2+}$ ,再向混合溶液中加入其它不同的金属离子,记录其最大荧光发射峰的强度.从图6可以看出,即使在高浓度(与 $\text{Zn}^{2+}$ 等摩尔比)的干扰离子存在下,POSS-Sa- $\text{Zn}$ 体系的荧光强度仍保持稳定,表明这些共存离子对 $\text{Zn}^{2+}$ 的检测几乎无干扰.结合图4中不同金属离子单独加入到POSS-Sa中荧光强度的情况,所有干扰离子组的荧光强度变化率均远低于 $\text{Zn}^{2+}$ 诱导的荧光增强率,说明无论是单独存在还是与 $\text{Zn}^{2+}$ 共存,干扰离子均未对POSS-Sa的荧光信号产生显著影响,进一步证实POSS-Sa对 $\text{Zn}^{2+}$ 具有高度特异性识别能力,可作为一种可靠的荧光探针用于复杂体系中 $\text{Zn}^{2+}$ 的定量分析.

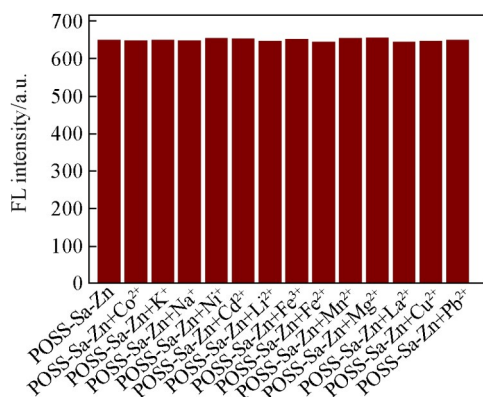


Fig. 6 Influence of other metal ions on fluorescence intensity of POSS-Sa-Zn system

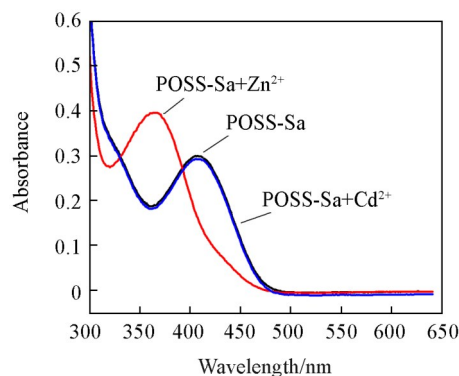


Fig. 7 Effect of  $Zn^{2+}$  on UV-Vis absorption of POSS-Sa

## 2.4 检测机理

紫外-可见吸收光谱分析揭示了 POSS-Sa 与不同金属离子的特异性相互作用机制. 实验比较了 POSS-Sa 溶液在加入  $Zn^{2+}$  和  $Cd^{2+}$  等金属离子前后的光谱变化(图 7). 结果表明,  $Zn^{2+}$  的引入诱导了显著的光谱变化: 405 nm 处的特征吸收峰发生明显蓝移( $\Delta\lambda=15$  nm), 同时伴随着 365 nm 处新吸收峰的出现. 这种典型的光谱位移现象表明 POSS-Sa 与  $Zn^{2+}$  之间发生了强烈的配位作用, 导致分子内电子云分布发生显著改变. 相比之下,  $Cd^{2+}$  等其它金属离子的加入并未引起明显的吸收光谱变化( $\Delta\lambda<2$  nm), 充分证明了 POSS-Sa 对  $Zn^{2+}$  的高度选择性识别能力.

为探究 POSS-Sa 与锌离子形成配合物的配位方式, 采用 Job 曲线法研究了二者形成配合物的化学计量比<sup>[20]</sup>. 实验中保持 POSS-Sa 与  $Zn^{2+}$  的总浓度不变( $3\times 10^{-5}$  mol/L), 改变 POSS-Sa 与锌离子的比例, 依次从 1:9 至 9:1, 测量其在最大荧光发生处的峰强度. 以发射峰强度的变化值( $\Delta F$ )为纵坐标, POSS-Sa 的摩尔分数  $\chi$  为横坐标作图并进行线性回归, 得到 Job 工作曲线. 从图 8(A)可以看出, 当 POSS-Sa 的摩尔分数为 0.5( $\chi=0.5$ )时, 荧光强度的变化值最大, 说明 POSS-Sa 与锌离子形成了化学计量比为 1:1 的配合物. 根据 Job's plot 实验结果, 推测 POSS-Sa 可能的结构如图 8(B)所示.

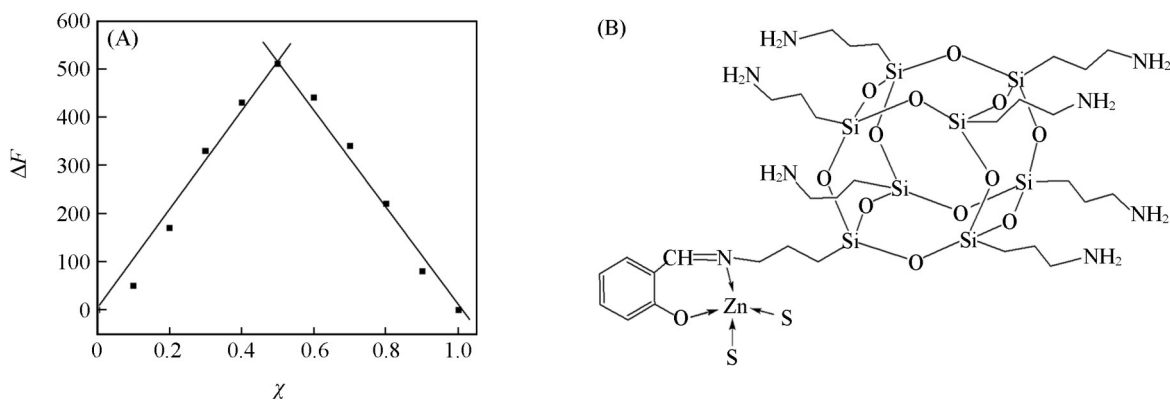


Fig. 8 Job's plots of POSS-Sa-Zn complexes in  $CH_3OH$ (A) and Probable structure of POSS-Sa-His complex(B)

实验进一步考察了 POSS-Sa 在加入  $Zn^{2+}$  前后荧光寿命的变化, 并对其进行了双指数衰减动力学研究. 从图 9 可以看出, POSS-Sa 的平均荧光寿命为 0.95 ns, 当加入  $Zn^{2+}$  后平均荧光寿命增加为 5.81 ns, 推测是由于 POSS-Sa 与  $Zn^{2+}$  配位后, 分子间的电荷转移( ICT)引起体系非辐射能量转移(NSET)发生变化, 从而导致给体激发态寿命的延长<sup>[21,22]</sup>. 结合红外光谱分析, POSS-Sa 中水杨醛-席夫碱结构的羟基在  $3420\text{ cm}^{-1}$  处有较宽的强吸收峰, 表明羟基间存在氢键作用, 分子骨架呈一定柔性. 配位前羟基的给电子能力较弱, 且柔性骨架导致  $C=N$  键与苯环的共轭作用不充分, 电子难以从羟基向亚胺基进行有

效转移, 分子间电荷转移处于抑制状态, 因此荧光强度较低. 配位后  $Zn^{2+}$  的引入改变了电子云分布, 一方面,  $Zn^{2+}$  的空轨道与 O, N 原子的孤对电子形成配位键, O 原子电子云向  $Zn^{2+}$  偏移, 提升羟基氢的正电性, 促进电子离域, 使羟基的给电子能力增强; 另一方面,  $Zn^{2+}$  与 O, N 配位后形成稳定的螯合环, 限制了 C=N 键的自由旋转, 分子局部刚性增强, 刚性构型使 C=N 键与苯环的共轭平面完全重合, 电子转移路径更通畅, ICT 效率显著提升. 这一过程可通过荧光滴定实验得到进一步验证: 随着  $Zn^{2+}$  浓度增加, 荧光强度与  $Zn^{2+}$  浓度在一定范围内呈线性关系 ( $R^2 = 0.997$ ), 说明每增加 1 个  $Zn^{2+}$ , 就对应 1 个 POSS-Sa 完成分子内电荷转移, 二者结合具有高度特异性. 由此进一步推断, POSS-Sa 的荧光变化是由动态过程引起的. 从分子轨道理论角度, 刚性构型限制了分子内旋转, 抑制了非辐射能量转移路径, 同时促进分子间电荷转移 (ICT) 效率提升, 使荧光寿命从 0.95 ns 延长至 5.81 ns. 对比文献[23]中传统水杨醛-席夫碱类探针的检出限 ( $5 \times 10^{-8}$  mol/L), POSS-Sa 的笼状结构带来配位稳定性, 实现了更低检出限 ( $1 \times 10^{-8}$  mol/L).

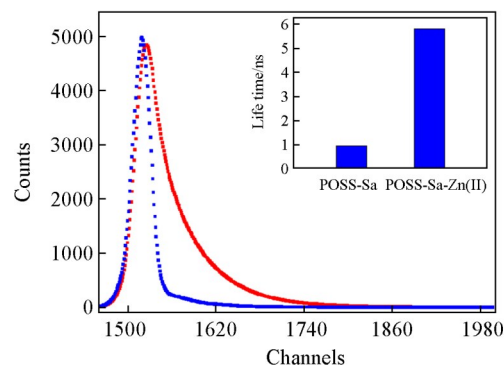


Fig. 9 Fluorescence lifetime of Poss-sa before and after adding  $Zn^{2+}$

## 2.5 POSS-Sa 对食物中锌离子的检测

为评估 POSS-Sa 荧光探针检测食品中锌离子的实际应用价值, 选取绿茶、黄豆和苹果 3 种具有代表性的含锌食品作为检测样品. 实验中每种样品均设置 2 组平行实验, 且每组实验进行 3 次平行样测定 (累计有效样本量  $n=6$ ), 分别采用 POSS-Sa 荧光探针法与经典的原子吸收光谱法 (AAS) 测定锌离子含量, 并进一步采用独立样本  $t$  检验法分析 2 种检测方法的差异. 检测结果如表 1 所示, 绿茶样品中,  $t=1.28$ , 自由度  $df=4$ ,  $p=0.27$  ( $p>0.05$ ); 黄豆样品中,  $t=1.53$ , 自由度  $df=4$ ,  $p=0.20$  ( $p>0.05$ ); 苹果样品中,  $t=1.82$ , 自由度  $df=4$ ,  $p=0.15$  ( $p>0.05$ ). 上述  $t$  检验结果表明, POSS-Sa 荧光探针法与 AAS 法的检测结果无显著性差异. 采用标准加入法验证了 POSS-Sa 荧光探针法的准确度, 3 种样品的平均回收率分别为 97.36%, 98.29% 和 98.17%, 符合食品检测中对方法回收率的合格标准 (90%~110%), 充分证实 POSS-Sa 荧光探针法用于食品中  $Zn^{2+}$  检测的准确性与可靠性. 相较于原子吸收光谱法, POSS-Sa 荧光探针法不仅在检测准确性、精密密度上表现优异, 还具备操作流程简便、无需复杂前处理步骤的优势; 同时, 该方法检测过程中无有害试剂残留, 更符合绿色环保的现代分析检测理念, 为食品中  $Zn^{2+}$  的高效、环保检测提供了新的技术选择.

## 2.6 POSS-Sa 对细胞内的锌离子检测

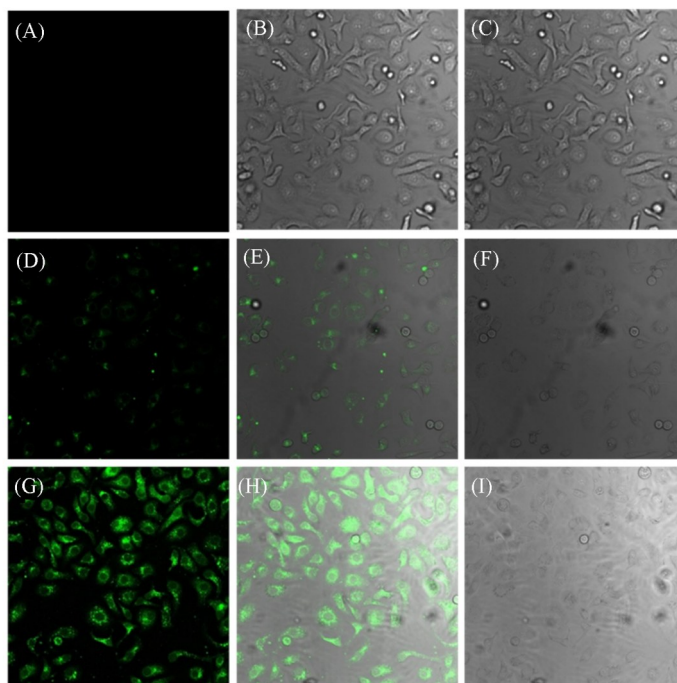
Table 1 Determination of  $Zn^{2+}$  in food samples and statistical analysis\*

Sample	Detection Method	Sample size, $n$	$10^6$ Average detection value	SD	$t$ -test	Significance annotation
Green Tea	POSS-Sa	6	4.254	0.062	$t=1.28$	ns
	AAS	6	4.369	0.037	$p=0.27$	
Soybean	POSS-Sa	6	3.279	0.017	$t=1.53$	ns
	AAS	6	3.336	0.018	$p=0.20$	
Apple	POSS-Sa	6	0.187	0.004	$t=1.82$	ns
	AAS	6	0.192	0.003	$p=0.15$	

\* Sample size  $n=6$ , which is the cumulative effective sample size of 2 groups of experiments  $\times$  3 parallel samples for each sample; SD is the standard deviation, reflecting the degree of dispersion of parallel sample data results; the significance annotation "ns" represents  $p>0.05$  (independent samples  $t$ -test), indicating that there is no significant difference between the two detection methods.

POSS-Sa 进入细胞后成像结果如图 10 所示. 由图 10(A)~(F) 可见, 当激发光波长为 405 nm 时, HeLa 细胞经含有 POSS-Sa 的培养液培养后, 细胞内呈现绿色荧光, 说明 POSS-Sa 已进入细胞中, 并在

细胞中产生荧光[图 10(D)~(F)]. 再将锌离子加入到经含有 POSS-Sa 的培养液培养的细胞中, 继续培养 2 h, 发现细胞内的荧光出现明显增强[图 10(G)~(I)], 这说明锌离子进入细胞后与 POSS-Sa 发生相互作用, 使 POSS-Sa 荧光增强, 得到明显的细胞成像. 由此说明, POSS-Sa 对细胞内的锌离子检测是可行的, 并且有望将该法应用到细胞标记或靶向标记上.



**Fig. 10** Images of HeLa cells treated with probe POSS-Sa

(A—C) Fluorescence images of HeLa cells incubated without POSS-Sa, (A) by green channel; (C) bright field image; (B) Merged images of (A) and (C). (D—F) fluorescence images of HeLa cells incubated with POSS-Sa without any sample, (D) by green channel; (F) bright field image; (E) Merged images of (D) and (F). (G—I) fluorescence images of HeLa cells incubated after adding Zn ions, (G) by green channel; (I) bright field image; (H) Merged images of (G) and (I).

### 3 结 论

采用基于多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)修饰的水杨醛-席夫碱(POSS-Sa)作为高效荧光传感器开发了一种简单、新颖且快速的  $\text{Zn}^{2+}$  离子荧光检测方法. 实验结果表明, POSS-Sa 对  $\text{Zn}^{2+}$  离子表现出高的选择性和灵敏度, 在常见干扰离子 ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{La}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$ ) 存在下仍能保持特异性响应. 当与  $\text{Zn}^{2+}$  结合时, POSS-Sa 在 480 nm 处具有显著的荧光增强效应, 其荧光发射强度与  $\text{Zn}^{2+}$  浓度在  $0.5\sim 50\times 10^{-7}$  mol/L 范围内呈现良好的线性关系 ( $R^2=0.997$ ), 检出限低至  $1\times 10^{-8}$  mol/L. 实验中 POSS-Sa 的合成采用一步席夫碱反应, 室温下搅拌 8 h 即可完成反应, 产物产率达 72.3%, 无需复杂反应装置与严苛反应条件. 文献<sup>[23]</sup>报道的同类探针多采用多步合成策略, 不仅反应步骤繁琐, 还需高温反应条件, 最终产物产率不足 50%. 相比之下, 本文合成路线显著降低了操作复杂度与能耗, 提升了合成效率, 更利于后续规模化制备与实际应用. 此外, POSS 材料具有优异的生物相容性, POSS-Sa 可顺利进入 HeLa 细胞并实现  $\text{Zn}^{2+}$  的荧光成像, 且在细胞培养 24 h 后仍无明显细胞毒性, 为细胞内  $\text{Zn}^{2+}$  动态监测提供了可能. 而 Kumarasamy 等<sup>[24]</sup>报道的同类 BODIPY 基  $\text{Zn}^{2+}$  探针因水溶性差、细胞穿透能力弱, 难以进入细胞内部, 仅能用于体外溶液体系检测, 应用场景受限. 本文报道的 POSS-Sa 有效突破了这一局限, 良好的生物相容性使其能够应用于 HeLa 细胞中  $\text{Zn}^{2+}$  的荧光成像检测, 在细胞培养 24 h 后仍能保持稳定的荧光信号. POSS-Sa 可同时满足食品样品检测与体外细胞成像需求, 应用范围更广泛. 这些特性表明 POSS-Sa 不仅适用于食品和环境样品分析, 更有望发展成为活细胞内  $\text{Zn}^{2+}$  动态监测的有效工具, 为生物医学研究和临床诊断提供新的技术手段.

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Finney L. A., O'Halloran T. V., *Science*, **2003**, *300*(5621), 931—936
- [ 2 ] Stiles L. I., Ferrao K., Mehta K. J., *Clin. Exp. Med.*, **2024**, *24*, 38
- [ 3 ] Kumar V., Kumar A., Singh K., Avasthi K., Kim J. J., *Eur. J. Nutr.*, **2021**, *60*, 55—64
- [ 4 ] Kozłowski H., Luczkowski M., Remelli M., Valensin D., *Coordin. Chem. Rev.*, **2015**, *256*(19–20), 2129—2141
- [ 5 ] Kundu D., Adams B. D., Duffort V., Vajargah S. H., Nazar L. F., *Nat. Energy*, **2016**, *1*(10), 1—8
- [ 6 ] Ding Y., Tang Y., Zhu W., Xie Y., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*(5), 1101—1112
- [ 7 ] Peng J., Xu W., Teoh C. L., Han S., Kim B., Samanta A., Er J. C., Wang L., Yuan L., Liu X., Chang Y. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(6), 2336—2342
- [ 8 ] Xu H., Ling R., Gao R. F., Gao M. C., Zhu C. C., *J. Food Saf. Qual.*, **2015**, *6*(3), 1011—1015
- [ 9 ] Liu M., Tan H., Liu Z., Wang W., Zeng W., *Chin. J. Organ. Chem.*, **2013**, *33*(8), 1655
- [ 10 ] Wang Z., Yang J., Yang Y., Xu X., Li M., Zhang Y., Fang H., Xu H., Wang S., *Chin. J. Org. Chem.*, **2018**, *38*(6), 1401—1413
- [ 11 ] Yang J., Fang H., Fang X., Xu X., Yang Y., Rui J., Wu C., Wang S., Xu H., *Tetrahedron*, **2016**, *72*(30), 4503—4509
- [ 12 ] Zhou X., Cheng J., Li L., Chen Q., You Y., Xiao H., Huang W., *Sci. China Mater.*, **2018**, *61*(5), 752—757
- [ 13 ] Feng Y., Xu H. Y., Nie W. Y., Ying J. Y., *Chin. Chem. Lett.*, **2010**, *21*(6), 753—757
- [ 14 ] Park M. J., Eom J. H., Kim H. U., Kim J. H., Kim J. Y., Lee C., Hwang D. H., *Synthetic Met.*, **2014**, *188*, 46—52
- [ 15 ] Kowalewska A., *Current Org. Chem.*, **2017**, *21*(14), 1243—1264
- [ 16 ] Xu Q., Li Z., Li H., *Chemistry*, **2016**, *22*(9), 3037—3043
- [ 17 ] Moein A., Kebritchi A., *Silicon*, **2023**, *15*, 5845—5875
- [ 18 ] Catherine M., Joseph B., *Chem. commun.*, **2025**, *2*(4), 996—998
- [ 19 ] Xu Q. Q., Li Z. Q., Li H. R., *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 3037—3043
- [ 20 ] Mabrouk M., Hammad S. F., Abdelaziz M. A., Mansour F. R., *Chem. Central J.*, **2018**, *12*, 143
- [ 21 ] Cai Y. Q., Cui Q. Y., Zhang H. R., Ma X. L., Xue M. Q., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(51), 914—921
- [ 22 ] Chen L. X., Lin J., Huang B. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(5), 1089—1098(陈良贤, 林娟, 黄宝华. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(5), 1089—1098)
- [ 23 ] Wang M., Yang J., Yang Y., Xu X., Li M., Zhang Y., Fang H., Xu H., Wang S., *Chin. J. Org. Chem.*, **2018**, *38*, 1401—1413
- [ 24 ] Kumarasamy K., Devendhiran T., Chien W. J., Lin M. C., Ramasamy S. K., Yang J. J., *Methods*, **2024**, *223*, 35—44

(Ed.: F, K)