

氨基酸-铁纳米组装体的构筑及 组装动力学研究

邹昊洋, 赵智彤, 王怀志, 杨佳臻, 丁建勋

(中国科学院长春应用化学研究所, 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022)

摘要 通过超分子相互作用构筑了以 β -羟基氧化铁为结构基元的氨基酸-铁纳米组装体, 并探究了其在不同温度下的组装动力学, 明确了温度对其成核、生长及组装过程的影响. 通过优化组装条件, 制备了长度为179.1 nm, 宽度为36.1 nm的梭形纳米组装体, 其中总铁(Fe)含量达到49.6%, 络合Fe含量占32.1%. 细胞实验结果表明, 所制备的氨基酸-铁纳米组装体可以被人膀胱移行细胞癌T24细胞高效内吞, 并显著抑制其增殖, 半数最大抑制浓度(IC₅₀)为163.8 μ g/mL, 展现出优异的肿瘤治疗潜力, 在纳米药物领域具有很广阔的研究前景.

关键词 氨基酸; 羟基氧化铁; 纳米组装体; 组装动力学; 生物医用材料

中图分类号 O635.1; O614.8

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240385

Construction and Assembly Kinetics of Amino Acid-Iron Nano-assemblies

ZOU Haoyang, ZHAO Zhitong, WANG Huaizhi, YANG Jiazhen, DING Jianxun*

(Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract We employed supramolecular interactions to fabricate amino acid-iron nano-assemblies using β -iron hydroxide oxide as the building block. The dynamics of assembly at various temperatures was investigated, shedding light on how temperature influences the nucleation, growth, and assembly processes. By optimizing the assembly conditions, a shuttle-shaped nano-assembly with a length of 179.1 nm and a width of 36.1 nm was successfully prepared, featuring a total iron (Fe) content of 49.6%, with complex Fe accounting for 32.1%. Cell experiments demonstrated that this unique amino acid-iron nano-assembly could be efficiently uptaken by human bladder transitional cell carcinoma T24 cells and inhibited their proliferation, with a half maximal inhibitory concentration (IC₅₀) of 163.8 μ g/mL. These findings suggest that the nano-assembly possesses excellent tumor therapeutic potential and holds significant promise for research in the field of nanomedicine.

Keywords Amino acid; Hydroxy iron oxide; Nano-assembly; Assembly kinetics; Biomaterial

纳米材料的性能与其组装结构紧密相关, 实现其精确组装是当前纳米技术研究领域的关键问题之一^[1]. 纳米组装技术的核心在于利用氢键、范德华力和静电力等非共价相互作用, 引导基本结构单元自发有序地排列或组合, 从而形成稳定且具有规则几何形态的组装体系^[2]. 这种方法不仅能够创造出具有新颖性质的材料, 还可以在分子层面对材料结构和功能进行精确调控^[3].

收稿日期: 2024-08-15. 网络首发日期: 2024-10-22.

联系人简介: 丁建勋, 男, 博士, 研究员, 主要从事生物医用高分子材料方面的研究. E-mail: jxding@ciac.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52203201, 52273158)和吉林省科技发展计划项目(批准号: 20240101002JJ, 20210101114JC)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.52203201, 52273158) and the Science and Technology Development Program of Jilin Province, China(Nos.20240101002JJ, 20210101114JC).

羟基氧化铁(FeOOH)是一种广泛存在于地壳和地幔中的含铁(Fe)矿物,因其结构中含有大量氢键且具备铁磁性,可作为磁性材料、吸附剂、催化剂和生物医用材料等具有广阔的应用前景^[4,5]. 由于氢键的对称作用,纳米FeOOH通常呈现为一维的梭形晶体结构^[6,7]. 得益于独特的纳米尺寸和梭形结构,在生物医学领域一维纳米FeOOH常作为药物递送载体,其能够在肿瘤区域富集并高效进入细胞^[8]. 被肿瘤细胞摄取后,纳米FeOOH在细胞内的酸性条件下响应性解体并释放Fe³⁺,随后在肿瘤细胞中高浓度谷胱甘肽(GSH)的作用下,Fe³⁺被还原为Fe²⁺从而耗竭GSH,降低了谷胱甘肽过氧化物酶(GPX4)活性,使得脂质氧化物不能通过GPX4催化的谷胱甘肽还原酶反应代谢,从而通过Fe²⁺氧化脂质产生活性氧(ROS)及脂质过氧化物,诱导铁死亡,抑制肿瘤进展^[9]. 然而,无机FeOOH在体内解体速率较慢,这使得通过Fe³⁺释放引起的ROS积累不足,导致其单独使用的疗效并不显著^[10].

吉林大学张皓教授团队^[11]以 β -羟基氧化铁(β -FeOOH)纳米梭作为模板,通过超分子相互作用将其与氨基酸-铁络合物进行复合,构筑了一种超分子Fe递送系统(SIDS). SIDS在体内可以响应性解体,大幅提升Fe³⁺的释放速率,增强铁死亡效果. 同时,聚氨基酸外壳的包覆也提高了SIDS的生物安全性^[12,13]. 尽管SIDS的Fe含量达到42.6%,显著高于铁蛋白的Fe含量(质量分数约23%),但其中Fe络合物的占比仅为28.4%,仍有进一步提升的空间. 组装通常是在热力学驱动下沿着体系自由能减小的方向进行^[14]. 由于非共价相互作用相对较弱,通过控制pH、温度、反离子、浓度和溶剂等动力学参数,可以精确调节组装过程^[15]. 在一定范围内仅通过调控组装温度即可调节整个组装过程和结果. 温度不仅影响无机纳米材料的组装过程^[16],也能精确调节有机高分子材料的组装过程^[17,18].

本文首先探讨了纳米组装体在不同制备温度下的组装动力学. 通过计算各温度下纳米组装体的成核、生长和组装过程的拟合动力学参数,揭示了温度对纳米组装体组成和形态的影响. 研究结果表明,在30 °C的条件下,纳米组装体达到了32.1%(质量分数)的最高Fe络合物含量. 在这一最佳温度下,形成的纳米组装体呈现出长179.1 nm、宽为36.1 nm的梭形结构,总Fe含量(质量分数)超过了49%. 此外,还评估了这种氨基酸-铁纳米组装体在体外的抗肿瘤细胞增殖效果. 结果显示,该纳米组装体具有优异的细胞选择性和显著的抗肿瘤效果,对人膀胱移行细胞癌T24细胞的半数最大抑制浓度(IC₅₀)为163.8 μ g/mL. 实验结果为进一步开发和优化纳米组装体的合成及构效关系提供了新见解,也为其在生物医学领域的应用奠定了重要的理论和实验基础.

1 实验部分

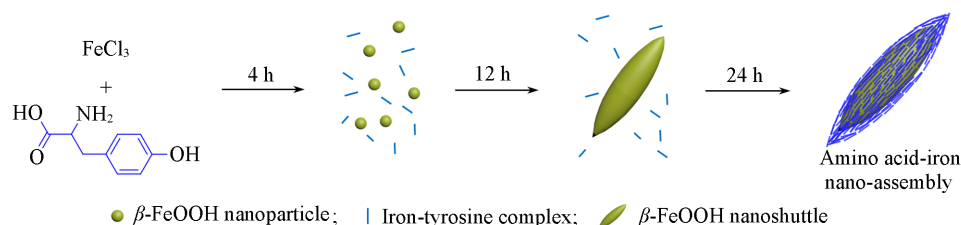
1.1 试剂与仪器

L-酪氨酸(纯度99%)购于吉尔生化有限公司;六水合三氯化铁、氢氧化钠和盐酸均为分析纯,购于西陇科技股份有限公司;还原型GSH和T24细胞购于北京索莱宝科技有限公司;人肠系膜下动脉血管内皮细胞Ealy926购于长春市科瑞迪生物科技有限公司;罗斯威尔公园纪念研究所-1640培养基购于美国Gibco公司;胎牛血清购于浙江天杭生物科技股份有限公司;磷酸盐缓冲溶液(PBS)、胰蛋白酶及青链霉素混合液购于武汉赛维尔生物科技有限公司;细胞增殖及毒性检测试剂盒-8(CCK-8)购于大连美仑生物技术有限公司.

3600型紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 日本Shimadzu公司);JEM-2100F型高分辨场发射透射电子显微镜(HRTEM, 日本JEOL公司);D8-ADVANCE型X射线衍射仪(XRD, 德国Bruker公司);ESCALAB MKII型X射线光电子能谱仪(XPS, 英国VG公司);Q500型热重分析仪(TGA, 美国TA公司);PerkinElmer型电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国NexON公司).

1.2 实验过程

1.2.1 氨基酸-铁纳米组装体的制备 首先,用去离子水制备1.0 mmol/L L-酪氨酸溶液和100.0 mmol/L FeCl₃溶液,并通过超声波处理以促进溶解. 接着,将100.0 mL L-酪氨酸水溶液与10.0 mL FeCl₃溶液混合,并调节混合溶液的pH至约2.20. 将此混合溶液置于30 °C的油浴锅中反应24 h,反应结束后冷却至室温,然后通过差速离心得到氨基酸-铁纳米组装体(Scheme 1). 按照相同的步骤,通过



Scheme 1 Self-assembly process of amino acid-iron nano-assemblies

改变反应温度(20, 40和50 °C), 获得相应的氨基酸-铁纳米组装体.

1.2.2 氨基酸-铁纳米组装体的结构表征 在反应进行到1, 2, 4, 6, 8, 12, 16和24 h时取样, 为了确保吸收峰处于仪器检测的精准范围, 用去离子水梯度稀释64倍后, 通过UV-Vis光谱仪检测其在300 nm处的吸收值, 监测反应过程. 在反应进行到4, 12和24 h时取样, 使用TEM监测材料形貌的变化. 反应终产物通过XRD测试其晶体结构. 同时, 将反应终产物涂覆在导电玻璃上进行XPS测试, 以表征组装体中的金属价态及结合组成. 此外, 使用TGA测试反应终产物的热稳定性, 并通过ICP-MS测定其Fe元素的含量.

1.2.3 氨基酸-铁纳米组装体的细胞内吞 通过ICP-MS检测氨基酸-铁纳米组装体在不同时间点的细胞内吞水平, 具体通过测定细胞内的Fe含量实现. 将处于对数生长期的T24细胞消化后离心, 并使用完全培养基重悬为单细胞悬液. 计数后, 以 1.0×10^5 个/孔的浓度将细胞接种于12孔板中, 培养24 h. 待细胞贴壁后, 分别在0, 1, 3, 6, 12和24 h时按100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的浓度加入纳米组装体, 每个时间点设置3组平行样, 并置于培养箱中, 孵育于37 °C、5%(体积分数)二氧化碳(CO_2)条件下, 取样. 在时间终点除去培养基, 并用PBS清洗3次以去除未被摄取的纳米组装体. 随后, 细胞经胰酶消化, 离心收集, 并用细胞裂解液裂解. 细胞裂解后, 在冰浴中超声匀浆, 定容后通过ICP-MS测定细胞内的Fe含量.

1.2.4 氨基酸-铁纳米组装体的细胞毒性 采用CCK-8法测定氨基酸-铁纳米组装体的细胞毒性. 将处于对数生长期的T24细胞经胰酶消化后离心, 并使用完全培养基将细胞重悬为单细胞悬液. 计数后, 以3500个/孔的浓度将细胞接种于96孔板中, 培养24 h, 待细胞贴壁后, 按400.0, 200.0, 100.0和50.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的梯度浓度加入纳米组装体. 将96孔板置于加湿培养箱中, 在37 °C, 5%(体积分数)二氧化碳的条件下孵育24 h. 之后去除培养基, 用PBS清洗细胞3次. 接着, 加入CCK-8试剂, 在37 °C下孵育30 min, 并在450 nm处测量吸光度, 检测细胞活力. 采用同样的方法测定纳米组装体对对照Ealy926细胞的细胞毒性.

2 结果与讨论

2.1 氨基酸-铁纳米组装体的动力学

为了探究氨基酸-铁纳米组装体的组装动力学过程, 在不同时间点取样, 通过UV-Vis光谱和TEM变化表征其组装动力学. 图1(A)~(D)分别示出了不同温度下制备的纳米组装体在反应过程中UV-Vis吸收光谱的变化. 随着反应时间的延长, 纳米组装体在300 nm处的特征吸收峰逐渐增强, 表明组装过程

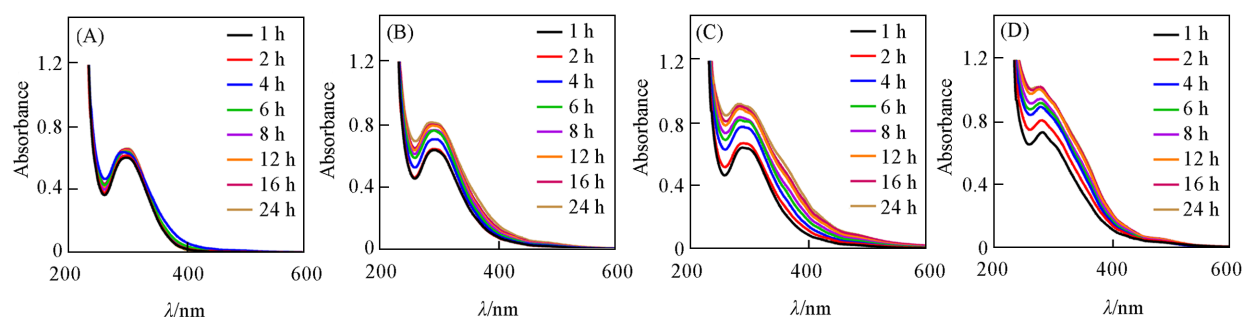


Fig. 1 UV-Vis spectra of nano-assemblies at different reaction times under 20 °C(A), 30 °C(B), 40 °C(C) and 50 °C(D)

的持续进行. 根据经典成核理论^[19], 反应进程与反应时间关系可通过以下拟合公式近似表示:

$$\lambda = k \ln t + A \quad (1)$$

式中: λ 为反应进程, 可用纳米组装体在 300 nm 处的吸收值进行指代; k [$(\ln h)^{-1}$] 为反应速率常数; t (h) 为反应时间; A 为与时间无关的常数. 结合曲线走势和 TEM 数据(图 2), 可将反应过程大致分为 3 个阶段: 0~4, 4~12 和 12~24 h. 各阶段拟合曲线的决定系数 r^2 均大于 0.9, 表明拟合结果与实验数据具有高度一致性.

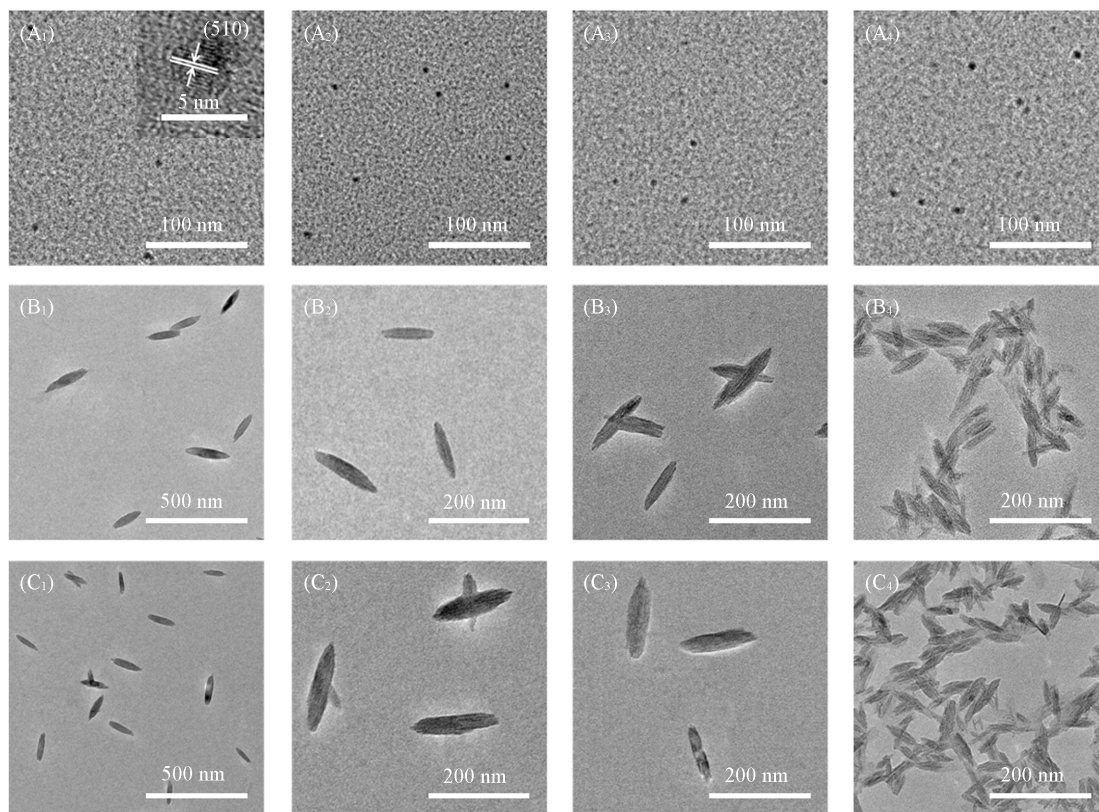


Fig. 2 TEM images of nano-assemblies prepared at different temperatures and time

Inset: high-resolution TEM image of one β -FeOOH nucleus. Time: (A₁–A₄) 4 h; (B₁–B₄) 12 h; (C₁–C₄) 24 h;

Temperature: (A₁–C₁) 20 °C; (A₂–C₂) 30 °C; (A₃–C₃) 40 °C; (A₄–C₄) 50 °C.

如 Scheme 1 所示, 氨基酸-铁纳米组装体的形成大致分为 3 个阶段. 在反应的第一阶段(0~4 h), 主要是 Fe^{3+} 水解后形成纳米粒子, 并进一步形成 β -FeOOH 核结构, 因此将该阶段定义为成核期 [图 2(A₁)~(A₄)]. 在此阶段中, 纳米晶核的尺寸与温度无明显的相关性, 在不同温度下制备的纳米粒子的尺寸均保持在 4~6 nm 之间. 根据图 2(A₁)插图中的 HRTEM 图像分析, 晶格条纹可对应于四方晶系 β -FeOOH 的 (510) 晶面, 证明这些纳米粒子确实为 β -FeOOH 的纳米晶核.

如图 3 和表 1 所示, 在 0~4 h 的时间区间内, 随着温度从 20 °C 升高至 50 °C, 反应速率常数 k 明显升高. 这主要归因于温度升高加速了 Fe^{3+} 的水解^[20], 同时促进了 β -FeOOH 核的形成. 值得注意的是, 300 nm 处的 UV-Vis 吸收值随温度升高而增加, 这表明成核速率的提高并没有体现为纳米粒子尺寸的增大, 而是体现在数量的增多^[21].

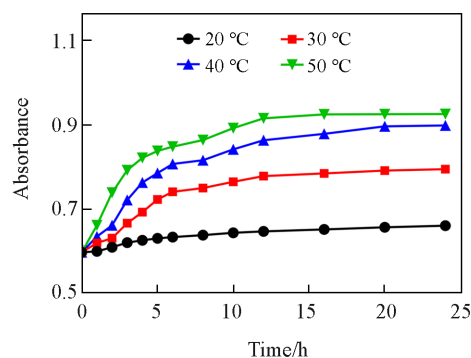


Fig. 3 UV-Vis absorption profiles of nano-assemblies vs. time at 300 nm

Table 1 Values of rate constant k for each reaction step fitted from Eq.(1)

Temperature/°C	$10^2 k_{\text{Step1}}/(\text{lnh})^{-1}$	$10^2 k_{\text{Step2}}/(\text{lnh})^{-1}$	$10^2 k_{\text{Step3}}/(\text{lnh})^{-1}$
20	1.50	1.95	1.89
30	5.07	4.44	1.09
40	8.60	8.30	0.72
50	10.94	7.28	0.12

在反应的第二阶段(4~12 h),成核完毕的纳米晶核利用溶液中剩余的离子逐步生长,这一阶段被称为生长期.由于氢键的对称性,FeOOH具有沿一维方向结晶成梭形结构的倾向性,纳米晶核开始逐渐沿(001)晶面聚集生长^[22].通过晶格条纹测量并对照JCPDS卡片,该暴露晶面为(510),与晶体取向生长的(001)晶面垂直,进一步证明了 β -FeOOH的一维组装取向^[23].在此阶段,温度的升高会加速分子的热运动,从而提升晶体的生长速度^[24].然而,由于在成核阶段温度升高导致晶核数目增多,在反应起始浓度相同的条件下,游离的离子数量相对减少,导致晶体的生长速度有所下降^[25,26].这也解释了为何在这一阶段,50 °C时的晶体生长速率 7.28×10^{-2} 要略低于40 °C下的 8.30×10^{-2} (表1).相应地,所形成的纳米梭尺寸也从40 °C时的(124.6±12.5) nm下降到50 °C时的(86.3±16.8) nm[图2(B₃)和(B₄)].这表明,虽然高温加速了生长过程,但因初期成核增多导致的原料分配不足,最终形成的纳米梭尺寸有所减小.

在反应的第三阶段(12~24 h),FeOOH纳米梭基本完成生长,以此为模板,L-酪氨酸与Fe³⁺络合物在纳米梭表面逐渐聚集并进一步组装,该阶段定义为组装期.如图4所示,XPS结果中显示了铁与羧基的配位键(Fe—COOH)和铁与氨基的配位键(Fe—NH₂)的存在,证明了L-酪氨酸Fe络合物的形成,且以Fe(III)的形式存在^[27].随着反应的进行,纳米梭的尺寸逐渐增大,表面的络合物包覆变得更加致密,最终在24 h左右完成组装,形成长径约为100~180 nm、短径约为20~40 nm的纳米组装体[图2(C₁)~(C₄)].

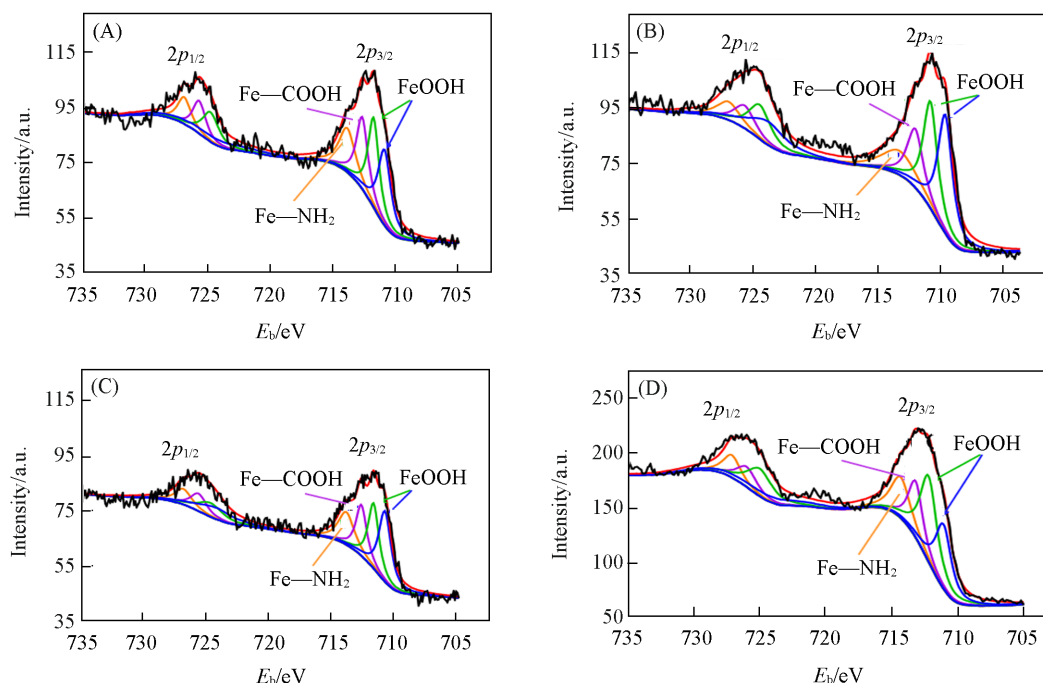


Fig. 4 XPS spectra of nano-assemblies prepared at 20 °C(A), 30 °C(B), 40 °C(C) and 50 °C(D)

这一阶段主要涉及氨基酸-铁络合物的逐步聚集和纳米组装体结构的逐渐优化.类似于“退火过程”,温度升高会加快粒子的运动,这不利于络合物在纳米梭表面形成规整的组装结构.因此,这一阶段的反应速率与温度呈负相关(表1).相应的,XPS结果显示,Fe—NH₂与Fe—COOH的含量在40和50 °C时低于30 °C时的含量(表2),进一步证明了较高温不利于该组装过程的进行.

Table 2 Percentage of integral peak areas of different Fe binding states in XPS spectra of nano-assemblies at different temperatures

Sample	Percentage of integral peak area (%)			
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
β -FeOOH	27.4	24.7	32.6	34.7
Fe—COOH	28.1	28.6	26.5	30.1
Fe—NH ₂	24.0	24.9	21.1	18.8
Fe—NH ₂	20.5	21.8	19.8	16.4

2.2 氨基酸-铁纳米组装体的结构

由XRD谱图(图5)可见,在不同温度下合成的氨基酸-铁纳米组装体均呈现出与四方晶系 β -FeOOH(JCPDS No. 34-1266)相匹配的晶体结构,这表明反应温度并未改变 β -FeOOH纳米梭的晶相。此外,*L*-酪氨酸与Fe形成的络合物主要在纳米梭表面形成包覆层,并未渗透进入 β -FeOOH纳米梭的内部晶体结构,因此XRD谱图的峰形未明显变化。

根据上述研究结果,最终选取了30 °C作为反应温度以获得最高Fe络合物含量。通过ICP-MS检测,氨基酸-铁纳米组装体的总Fe含量(质量分数)达到了49.6%。这一数值不仅显著高于铁蛋白中大约23%的Fe含量,也超过了以往文献报道的Fe含量(42.6%)^[11]。这一较高的Fe含量表明所制备的纳米组装体在通过诱导肿瘤细胞铁死亡途径抑制肿瘤方面具有更大的潜力。

如图6(A)~(D)所示,通过元素分析面扫描可以观察到,纳米梭整体结构中Fe元素、氮(N)元素和氧(O)元素均匀分布,这一现象证实了Fe络合物已经成功且均匀地覆盖在纳米梭的表面。这种均匀的元素分布对于纳米组装体的表面功能化和后续应用至关重要。

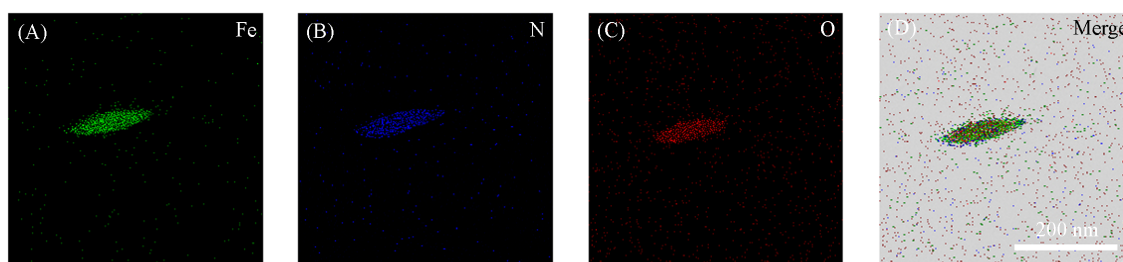


Fig. 6 Fe(A), N(B), O(C) and merge(D) mapping images of amino acid-iron nano-assembly detected by TEM

XPS分析揭示了氨基酸-铁纳米组装体中Fe的不同化学状态(图4),表明部分Fe³⁺与氨基酸的氨基和羧基形成了配位结构^[22]。特别是在30 °C条件下制备的纳米组装体中,通过积分峰面积计算, β -FeOOH与Fe络合物的相对含量比例为53.3:46.7,显示出Fe络合物的比例较高。

在氨基酸-铁纳米组装体的TGA曲线中,在100~160 °C区间的质量减少主要与 β -FeOOH中结晶水和氯离子(Cl⁻)的脱除有关,这部分的重量损失为2.7%(图7)。接下来,在160~280 °C的温度范围内,质量损失主要与 β -FeOOH向 α -三氧化二铁(α -Fe₂O₃)热分解过程中伴随的水分脱除有关^[11],质

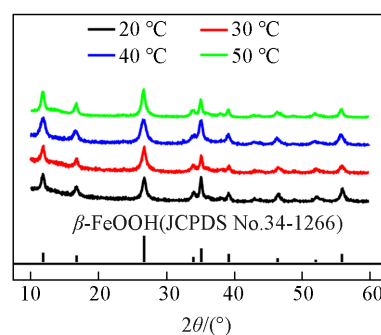


Fig. 5 XRD patterns of nano-assemblies after reaction at different temperatures for 24 h

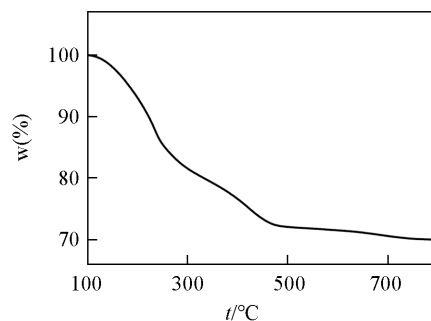


Fig. 7 TGA curve of amino acid-iron nano-assembly tested from 100 to 800 °C

量损失为 14.4%。在 280~450 °C 温度区间的质量减少则归因于聚氨基酸的分解, 质量损失为 6.2%。基于上述实验结果, 可以计算出在纳米组装体中, β -FeOOH 和 Fe 络合物的质量分数分别为 52.3% 和 32.1%。

2.3 氨基酸-铁纳米组装体的体外细胞实验

为了验证该氨基酸-铁纳米组装体能否进入细胞并发挥作用, 以 T24 细胞为模型, 通过 ICP-MS 测定其内吞情况。如图 8 所示, 细胞内的 Fe 含量随着孵育时间的延长逐渐增加, 且在 12 h 达到峰值, 在 12 h 的内吞量显著高于 6 h 的内吞量, 这表明纳米组装体能够逐步进入细胞并提升细胞内的 Fe 含量。

为了进一步验证其肿瘤抑制效果, 采用 CCK-8 法测定 T24 细胞经纳米组装体孵育后的生存率, 从而探讨其对肿瘤细胞的抑制作用。根据图 9(A), 纳米组装体在 GSH 水平较高的 T24 细胞中表现出一定的细胞毒性, 显著抑制了肿瘤细胞的生长, 其 IC_{50} 为 163.8 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。而在之前的研究中, SIDS 的 IC_{50} 约为 200.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ^[11], 这证明优化后的纳米组装体具有更好的肿瘤抑制效果。

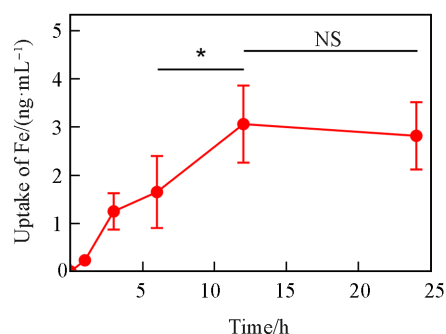


Fig. 8 Uptake of Fe tested by ICP-MS after incubating with nano-assembly for 0, 1, 3, 6, 12 and 24 h

The statistical data are represented as mean \pm SD($n=3$); NS: no significant difference; * $P<0.05$).

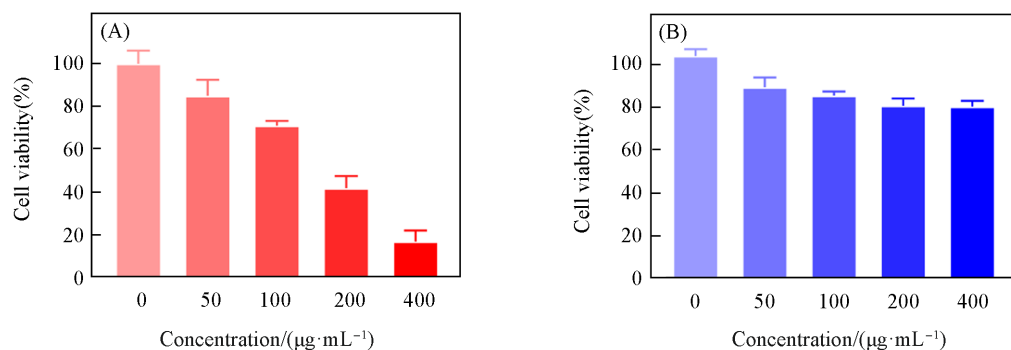


Fig. 9 Relative cell viability of T24 cells(A) and Ealy926 cells(B) tested by the CCK-8 assay after incubating with specific concentrations of nano-assembly for 24 h

The statistical data are represented as mean \pm SD($n=3$).

为了探讨纳米组装体对正常细胞的潜在毒性, 选择正常人肠系膜下腔动脉血管内皮细胞 Ealy926 作为对照。如图 9(B) 所示, 虽然纳米组装体对 GSH 水平较低的 Ealy926 细胞有一定抑制作用, 但未表现出显著的毒性, 表明纳米组装体的细胞毒性具有一定的选择性。

这种显著的细胞选择性毒性表明, 基于 β -FeOOH 与氨基酸-铁络合物的纳米组装体能够有效进入并杀伤肿瘤细胞, 同时对正常细胞无明显毒性, 显示出良好的肿瘤抑制潜力。这一发现为该纳米组装体在肿瘤治疗中的应用提供了有力支持, 表明其具有进一步开发作为抗肿瘤药物的前景。

3 结 论

合成了一种基于 β -FeOOH 与氨基酸-铁络合物的纳米组装体。通过精确调控反应温度, 不仅精准控制了纳米组装体的形貌与尺寸, 还能够调节其组分。通过对组装动力学过程的分析, 明确了温度对纳米组装体成核、生长与最终组装过程的影响。首先, Fe^{3+} 水解形成 β -FeOOH 核; 接着, 沿一维方向定向组装, 生成梭形结构; 最后, 氨基酸与 Fe^{3+} 配位, 形成氨基酸-铁配位网络, 并包覆在 β -FeOOH 纳米梭表面。依据动力学结果及组装机制, 进一步筛选出长 179.1 nm、宽 36.1 nm、Fe 含量高达 49.6% 且络合 Fe 占比 32.1% 的梭形纳米组装体。细胞实验结果验证了该纳米组装体的细胞选择性毒性与肿瘤

抑制效果. 在T24细胞中, 纳米组装体在24 h的IC₅₀达到163.8 μg/mL. 这一研究中的纳米组装体制备技术及其动力学参数的优化, 为开发模拟生物铁蛋白的新型纳米材料提供了重要的科学依据. 由于其独特的结构和功能, 该纳米组装体展现出了作为肿瘤治疗剂的巨大潜力.

参 考 文 献

- [1] Zhang S., Pelligra C., Feng X., Osuji C., *Adv. Mater.*, **2018**, 30(18), 1705794
- [2] Bishop K., *Nat. Mater.*, **2022**, 21, 501—502
- [3] Wang J., Wang T., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(3), 377—387 (王军, 王铁. 高等学校化学学报, **2020**, 41(3), 377—387)
- [4] Ahmad W., Hou Y., Ahmad N., Wang K., Zou C., Wan Z., Aftab S., Zhou S., Pan Z., Gao H., Liang C., Yan W., Ling M., Lu Z., *Small Methods*, **2024**, 8(9), 2301434
- [5] Tian S., Zhang Y., Sha Q., Zhang X., Yang T., Yan X., Han N., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 485, 150069
- [6] Zhang M., Jin H., Liu Y., Wan L., Liu S., Zhang H., *Acta Biomater.*, **2023**, 169, 517—529
- [7] Lei Z., Sun X. W., Wang X., Liu Z., Song T., Tian J., *Phys. Rev. B*, **2023**, 108(18), 184105
- [8] Wilhelm S., Tavares A. J., Dai Q., Ohta S., Audet J., Dvorak H. F., Chan W. C. W., *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1, 16014
- [9] Hien V. X., Hung P. T., *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2020**, 107, 104857
- [10] Pei C., Liu C., Wang Y., Cheng D., Li, R. Shu, W., Zhang C., Hu W., Jin A. Yang Y., Wan J., *Angew. Chem.*, **2020**, 132(27), 10923—10927
- [11] Liu S., Zhang M., Jin H., Wang Z., Liu Y., Zhang S., Zhang H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 145, 160—170
- [12] Yang J. Z., Ding J. X., *Chin. J. Appl. Chem.*, **2022**, 39(5), 855—856 (杨佳臻, 丁建勋. 应用化学, **2022**, 39(5), 855—856)
- [13] Liu Y., Zhuang Y. L., Ding J. X., *J. Funct. Polym.*, **2023**, 36(1), 1—5 (刘洋, 庄雅灵, 丁建勋. 功能高分子学报, **2023**, 36(1), 1—5)
- [14] Packwood D., Han P., Hitosugi T., *Nat. Commun.*, **2017**, 8(1), 14463
- [15] Wang J., Liu K., Xing R., Yan X., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45(20), 5589—5604
- [16] Jia Q., An Z., Li M., Liu R., Xiao W., Zhang J., *Small*, **2023**, 19(4), 2205735
- [17] Ghosh G., Barman R., Mukherjee A., Ghosh U., Ghosh S., Fernández G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61(5), e202113403
- [18] Chittari S., Obermeyer A., Knight A. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, 145(11), 6554—6561
- [19] Zhang R., Khalizov A., Wang L., Hu M., Xu W., *Chem. Rev.*, **2012**, 112(3), 1957—2011
- [20] Jiang T., Zhang Y., Jiang J., Liu Z. W., Liu Z. T., Li G., *Small*, **2024**, 20(30), 2308352
- [21] Chen Z., Russo S. P., Mulvaney P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(31), 21600—21611
- [22] Wei X., Mou X., Zhou Y., Li Y., Shen W., *Sci. China Chem.*, **2016**, 59, 895—902
- [23] Bera S., Banerjee S., Das R., Pradhan N., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144(16), 7430—7440
- [24] Lee S., Schneider N. M., Tan S. F., Ross F. M., *ACS Nano*, **2023**, 17(6), 5609—5619
- [25] Pitto-Barry A., Barry N. P. E., *Angew. Chem.*, **2019**, 131(51), 18653—18657
- [26] Li J., Deepak F. L., *Chem. Rev.*, **2022**, 122(23), 16911—16982
- [27] Zhang P., Hou Y., Zeng J., Li Y., Wang Z., Zhu R., Ma T., Gao M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, 58(32), 11088—11096

(Ed.: V, K, S)