

文章编号: 1008-9357(2025)03-0245-07

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240507001

两亲性氮杂氟化硼二吡咯组装体用于光热抗菌

赵泽人¹, 刘鑫², 郑斌²

(1. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026;

2. 合肥师范学院化学与制药工程学院, 合肥 230061)

摘要: 通过引入季铵基团对疏水性的氮杂氟化硼二吡咯(BDP-NH₂)进行了亲水性修饰,合成了两亲性的季铵修饰氮杂氟化硼二吡咯(BDP-QAS)。BDP-QAS作为小分子光热试剂,可以通过亲疏水作用,利用超声自组装方式得到了球状纳米粒子BD1。采用紫外-可见光谱进一步测试了BDP-QAS小分子和BD1组装体在660 nm激光辐照下的光谱变化情况。结果表明:分散状态下光谱变化明显,而聚集体状态下光谱变化不明显。通过测试BD1的光热效果,计算出其光热转换效率为45.1%。在5次加热-冷却循环实验中,光热转换效率基本保持不变。利用BD1的光热效果进行光热抗菌实验,BD1对金黄色葡萄球菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌都有显著的杀菌效果。

关键词: 光热试剂; 氮杂氟化硼二吡咯; 两亲性分子; 自组装; 光热抗菌

中图分类号: O648.1

文献标志码: A

Amphiphilic Aza Boron-Dipyrromethene Self-Assembly for Photothermal Antibacterial

ZHAO Zeren¹, LIU Xin², ZHENG Bin²

(1. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei Normal University, Hefei 230061, China)

Abstract: A hydrophobic boron-dipyrromethene (BODIPY) derivative with aza and ammonium groups (BDP-NH₂) was hydrophilically modified by introducing quaternary ammonium groups. This chemical modification led to the synthesis of an amphiphilic quaternary ammonium-modified aza-BODIPY (BDP-QAS) molecule, which was designed to serve as a highly efficient small-molecule photothermal agent. By leveraging the interactions between hydrophobic and hydrophilic regions and utilizing ultrasonic self-assembly techniques, spherical nanoparticles were successfully obtained and named BD1. The spectral changes of both the small molecule and the assembled nanoparticles under 660 nm laser irradiation were thoroughly investigated by ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy. Results showed that there were notable differences in the spectral changes between the dispersed state and the aggregated state, thereby confirming the effective photothermal properties of BD1. The photothermal conversion efficiency of BD1 was meticulously calculated to be 45.1%, demonstrating its high efficiency. Moreover, this efficiency was found to remain largely unchanged even after five repeated cycles of heating and cooling, indicating excellent stability. Furthermore, the outstanding photothermal properties of BD1 were exploited in

收稿日期: 2024-05-07

基金项目: 安徽省自然科学基金面上项目(210805 MB32); 安徽省优秀青年基金项目(2023 AH030097); 2023年安徽省大学生创新创业训练计划项目(S202314098099, S202314098100)

作者简介: 赵泽人(1999—), 男, 安徽铜陵人, 硕士生, 主要研究方向为染料多功能修饰用于抗菌领域应用。E-mail: zrzha@mail.ustc.edu.cn

通信联系人: 郑斌, E-mail: zhengbin@hfnu.edu.cn

引用格式: 赵泽人, 刘鑫, 郑斌. 两亲性氮杂氟化硼二吡咯组装体用于光热抗菌 [J]. 功能高分子学报, 2025, 38(3): 245-251.

Citation: ZHAO Zeren, LIU Xin, ZHENG Bin. Amphiphilic Aza Boron-Dipyrromethene Self-Assembly for Photothermal Antibacterial [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(3): 245-251.

photothermal antibacterial experiments. These experiments demonstrated that BD1 exhibited significant bactericidal effects against both *Staphylococcus aureus* and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA), showcasing its potential as a powerful photothermal antibacterial agent. Overall, the results highlight the promising applications of BD1 in photothermal therapy, particularly for antibacterial purposes, and suggest its potential use in medical treatments where effective bacterial eradication is required.

Key words: photothermal agents; aza boron-dipyrromethene; amphiphilic molecules; self-assembly; photothermal antibacterial

细菌感染造成的公共卫生威胁和社会经济损失愈发严重^[1], 科学家研究出许多抗细菌感染的方案, 其中应用最广泛的莫过于抗生素。自 1928 年发现青霉素以来, 抗生素一直是应对细菌感染的首选^[2]。随着抗生素的广泛使用, 细菌在受到抗生素的选择性压力下, 逐渐出现抗微生物药物耐药性^[3]。研究者们迫切希望找到抗生素的替代品, 以解决或缓解细菌耐药性问题^[4]。光热试剂 (PTAs) 通过将吸收的光能以非辐射跃迁的方式有效转化为热能, 导致局部区域温度升高并使热量向周围传播。在高温作用下, 细菌的细胞壁和细胞膜结构受到破坏, 导致胞内重要物质外溢, 同时引起蛋白质、酶甚至脱氧核糖核酸的损伤。这些影响干扰了细菌的内部结构和代谢活动, 造成了不可逆转的损害, 最终实现光热杀菌的效果^[5-7]。常见的 PTAs 大致分为无机和有机两类: 无机 PTAs 包括贵金属纳米粒子、碳基材料、过渡金属材料等^[8, 9]; 有机 PTAs 包括小分子染料、共轭聚合物^[10] 等。其中小分子染料由于吸收波长广泛、生物相容性良好和结构可调节而备受关注^[11, 12], 如吡啶菁绿 (ICG)^[13]、尼罗蓝 (Nile Blue)^[14]、氟化硼二吡咯 (BODIPY)^[15], 其中 BODIPY 因其优越的光稳定性和共轭结构导致吸收波长变长、光热转换效率高而成为光热试剂探索的热门方向。

Guo 等^[15] 通过构建以乙烯桥连接的 BODIPY 二聚体, 利用两亲性聚合物进行物理负载二聚体, 得到高光热转换效率 (60.3%) 的纳米粒子。因聚合物内部发生 J-聚集排列导致明显的分子间激子耦合, 使得吸收波长红移。Chen 等^[16] 通过聚乙二醇-叶酸 (PEG-FA) 和聚乙二醇-三苯基膦 (PEG-TPP) 封装形成肿瘤和线粒体双靶向纳米粒子, 合成的衍生物的光热转换效率为 40%, 且能实现光动力疗法 (PDT) 的协同治疗。对于这些小分子 PTAs, 由于其多为疏水结构, 难以稳定存在于人体内环境, 研究者们多以两亲性大分子进行物理负载^[17], 这种方式存在有效负载量难以控制、物理负载的 PTAs 在递送过程中易泄露、额外引入外源性物质使治疗策略更为复杂等问题。

本文选择了一种疏水性的氮杂氟化硼二吡咯 (BDP-NH₂), 通过合理的结构设计, 在引入季铵基团作为亲水基团后, 使其转换为两亲性的季铵修饰氮杂氟化硼二吡咯 (BDP-QAS), 并使其带正电荷。BDP-QAS 可通过亲疏水作用自组装形成球状纳米粒子, 由于分子聚集作用, 其光热转换效率良好, 组装体对细菌有着明显的杀灭效果。这对实现小分子 PTAs 光热杀菌解决细菌耐药性问题具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

N,N-二异丙基乙胺 (DIPEA)、5-羟基-2-硝基苯甲醛、2-溴乙醇、对硝基氯甲酸苯酯、*N,N*-二甲基乙二胺、碘甲烷 (CH₃I)、二氯甲烷 (DCM)、二甲基亚砜 (DMSO)、氘代二甲亚砜 (*d*₆-DMSO)、氘代氯仿 (CDCl₃): 分析纯, 安徽泽升科技股份有限公司; 氰基硼氢化钠 (NaCNBH₃): 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 四氢呋喃 (THF)、正己烷、甲醇、无水乙醇 (EtOH)、乙醚、乙腈 (MeCN)、冰醋酸、亚硝酸钠 (NaNO₂): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。以上试剂无特殊说明直接使用。蒸馏水在 Milli-Q® 水净化系统上去离子化处理, 得到的去离子水的电阻率为 18.2 MΩ/cm。金黄色葡萄球菌 (*S.aureus*, ATCC 25923 型)、耐甲氧西林金黄色葡萄球菌 (MRSA, USA300 LAC 型): 海博生物技术有限公司。

1.2 测试与表征

核磁共振氢谱 (¹H-NMR): 德国 Bruker 公司 400 MHz 型核磁共振氢谱仪, 傅里叶变换模式, 溶剂为 *d*₆-DMSO; 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis): 日本岛津公司 Shimadzu UV-3600i Plus 型紫外-可见光分度计, 2 mm 石英比色皿, 溶剂为 DMSO; 动态光散射 (DLS): 英国马尔文公司 Zetasizer Nano ZS 型动态光散射仪; 透射电子显微

镜 (TEM): 日本捷欧路公司 JEOL2010 型透射电子显微镜, 加速电压为 200 kV; 激光器: 长春镭仕光电科技有限公司 MX-GX-660/1000 mW 型, 波长 (660±5) nm, 功率密度 150 mW/cm²。

1.3 中间体和目标产物的合成过程

BDP-QAS 的合成路线如图 1 所示。

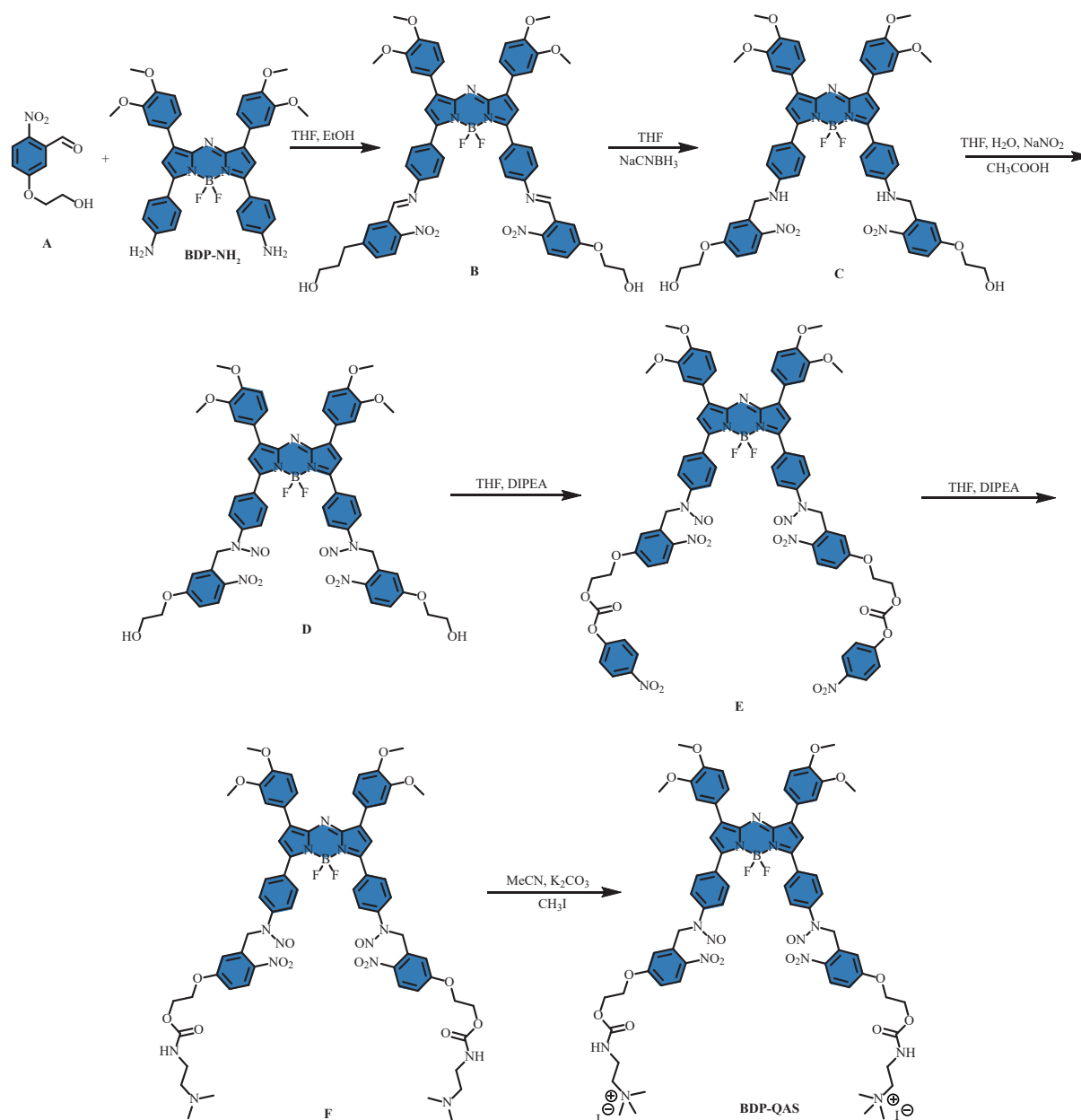


图 1 BDP-QAS 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of BDP-QAS

1.3.1 BDP-NH₂ 与 5-羟基乙氧基-2-硝基苯甲醛(A)的合成 BDP-NH₂ 和化合物 A 参照文献 [18] 合成。

1.3.2 化合物 B 的合成 首先, 将 BDP-NH₂ (150 mg, 0.22 mmol) 溶解于 10 mL THF 中, 加入 15 mL 无水乙醇, 混合均匀; 然后加入 A (1.43 g, 6.7 mmol), 搅拌溶解; 接着加入 2 mL 冰醋酸, 于 90 °C 下回流反应 24 h, 冷却后旋蒸除去溶剂得到黑色油状物, 加入 50 mL 无水乙醇, 超声分离, 使之析出沉淀, 抽滤得到滤饼; 最后用无水乙醇 (15 mL) 洗涤滤饼, 重复 3 次, 将滤饼置于真空干燥箱干燥, 得到黑色化合物 B (172 mg, 产率 75.8%)。产物为粗产品, 直接投入下一步反应使用。

1.3.3 化合物 C 的合成 将化合物 B (150 mg, 0.14 mmol) 溶解于 THF (30 mL) 中, 加入 5 mL 甲醇, 混合均匀后在冰浴中稳定 10 min。分批次加入 NaCNBH₃ (182 mg, 2.9 mmol) 作为还原剂, 在室温下搅拌 24 h, 溶液变为紫

色。利用柱层析分离产物,旋蒸除去溶剂,用4 mL二氯甲烷溶解后沉于40 mL正己烷中,离心得到沉淀。将沉淀物置于真空干燥箱干燥,得到紫色固体化合物 **C**(124 mg, 产率 82.6%)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8.21 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 8.06 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.77 (d, $J = 10.5$ Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.48 (s, 2H), 7.14~7.00 (m, 6H), 6.75 (d, $J = 9.2$ Hz, 4H), 4.81 (s, 4H), 4.06 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H), 3.84 (s, 6H), 3.75 (s, 6H), 3.68 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H)。

1.3.4 化合物 **D** 的合成 将化合物 **C**(100 mg, 0.1 mmol)溶解于15 mL THF中,加入5 mL冰醋酸,在冰浴中稳定10 min。滴加10 mL亚硝酸钠(66 mg, 1.0 mmol)水溶液,室温搅拌,进行亚硝化反应6 h。利用饱和碳酸氢钠水溶液进行中和,并用二氯甲烷进行萃取,饱和食盐水除水,无水硫酸钠干燥。柱层析分离产物,旋蒸除去溶剂,用4 mL二氯甲烷溶解后沉于40 mL正己烷中,离心得到沉淀,沉淀物置于真空干燥箱干燥,得到蓝色固体化合物 **D**(72 mg, 产率 68%)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8.25 (dd, $J = 9.1, 4.8$ Hz, 6H), 7.90 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.84 (dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.17~7.05 (m, 4H), 6.22 (d, $J = 2.8$ Hz, 2H), 5.66 (s, 4H), 4.87 (s, 2H), 4.00 (t, $J = 4.7$ Hz, 4H), 3.87 (s, 6H), 3.78 (s, 6H), 3.63 (s, 4H)。

1.3.5 化合物 **E** 的合成 将化合物 **D**(50 mg, 45.62 μ mol)溶解于10 mL的THF中,加入DIPEA(58 mg, 0.45 mmol),氮气保护,冰浴稳定10 min。加入10 mL对硝基氯甲酸苯酯(183 mg, 0.91 mmol)的THF溶液,室温搅拌反应6 h。将反应体系旋蒸除去溶剂,得到蓝色油状物,沉淀于30 mL乙醚中,离心得到沉淀物。柱层析提纯沉淀物,旋蒸除去溶剂,用4 mL二氯甲烷溶解后沉于40 mL正己烷中,离心得到沉淀,沉淀物置于真空干燥箱干燥,得到黑色固体化合物 **E**(52 mg, 产率 80%)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8.32~8.19 (m, 10H), 7.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.47 (d, $J = 9.3$ Hz, 4H), 7.15 (dd, $J = 20.7, 8.8$ Hz, 4H), 6.26 (s, 2H), 5.68 (s, 4H), 4.49 (s, 4H), 4.34 (s, 4H), 3.87 (s, 6H), 3.77 (s, 6H)。

1.3.6 化合物 **F** 的合成 将化合物 **E**(30 mg, 21 μ mol)溶解于5 mL的THF中,加入DIPEA,冰浴稳定10 min。加入化合物 *N,N*-二甲基乙二胺(19 mg, 0.21 mmol),氮气保护,并在室温反应6 h。旋蒸除去溶剂,得到蓝色油状物。利用DCM进行稀释,水洗,二氯甲烷萃取,饱和食盐水除水,加入无水硫酸钠干燥。柱层析提纯产物,旋蒸除去溶剂,用4 mL二氯甲烷溶解后沉于40 mL正己烷中,离心得到沉淀,沉淀物置于真空干燥箱干燥,得到蓝色固体化合物 **F**(27 mg, 产率 95%)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8.32~8.19 (m, 10H), 7.91 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.82 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.60 (s, 2H), 7.47 (d, $J = 9.3$ Hz, 4H), 7.15 (dd, $J = 20.7, 8.8$ Hz, 4H), 6.26 (s, 2H), 5.68 (s, 4H), 4.49 (s, 4H), 4.34 (s, 4H), 3.87 (s, 6H), 3.77 (s, 6H)。

1.3.7 BDP-QAS 的合成 将化合物 **F**(3 mg, 2.26 μ mol)溶解于1 mL乙腈中,再加入无水碳酸钾(0.5 mg, 3.39 μ mol)。在冰浴中稳定10 min,滴加碘甲烷(1 mg, 6.78 μ mol),室温反应6 h。抽滤除去固体杂质,将滤液沉入15 mL正己烷中,离心得到沉淀物。沉淀物置于真空干燥箱干燥,得到蓝色固体化合物 BDP-QAS(2.6 mg, 产率 86.4%)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO) δ : 8.27 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 7.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 7.85 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.66 (d, $J = 14.9$ Hz, 4H), 7.60 (s, 2H), 7.14 (dd, $J = 8.9, 2.1$ Hz, 4H), 6.18 (s, 2H), 5.68 (s, 4H), 4.25 (s, 4H), 4.22 (s, 4H), 3.88 (s, 6H), 3.79 (s, 6H), 3.39 (dd, $J = 8.3, 5.8$ Hz, 8H), 3.04 (s, 18H)。

1.4 组装体的粒径测定

将0.5 mmol BDP-QAS溶解于1 mL的DMSO中,并将其逐滴滴入5 mL超纯水中,超声组装形成稳定的组装体。将超声结束后的组装体放置于透析袋(截留分子量为 1.4×10^4)中,在纯水中进行室温透析12 h除去有机溶剂,得到的组装体命名为BD1。

1.5 组装体的光热测定

用660 nm激光对1 mL的BD1组装体溶液(50 μ mol/L)进行辐照,通过加热-冷却实验5次以测试组装体的热稳定性,其中加热12 min,冷却15 min。对冷却曲线进行再拟合,计算得到光热转换效率(η)。

1.6 抗菌实验

参考文献[19],将100 μ L的BD1组装体溶液(30、50 μ mol/L)与细菌的PBS溶液(50 μ L, 10^6 CFU/mL)混合,摇床中37 $^{\circ}$ C条件下共孵育20 min。利用660 nm激光照射12 min,再于摇床中37 $^{\circ}$ C条件下共孵育10 min。于96孔板中稀释100倍后取15 μ L菌液涂于TSB琼脂板中,37 $^{\circ}$ C培养14 h后进行平板计数统计菌落数目,计算杀菌效率,平行测试3次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 组装体的粒径

BD1 组装体的 DLS 曲线和 TEM 图像如图 2 所示。通过 DLS(图 2(a))测得组装体平均粒径 $\langle D_h \rangle$ 约为 59 nm,并由 TEM(图 2(b))测试得到验证,组装体形貌为球状纳米粒子。证明对疏水性的 BDP-NH₂ 进行亲水基团修饰后,小分子 BDP-QAS 成功变为两亲性分子,可通过自组装形成纳米胶束,不需要外源两亲性嵌段聚合物进行物理负载。这对定量控制 PTAs 递送有着重要意义。

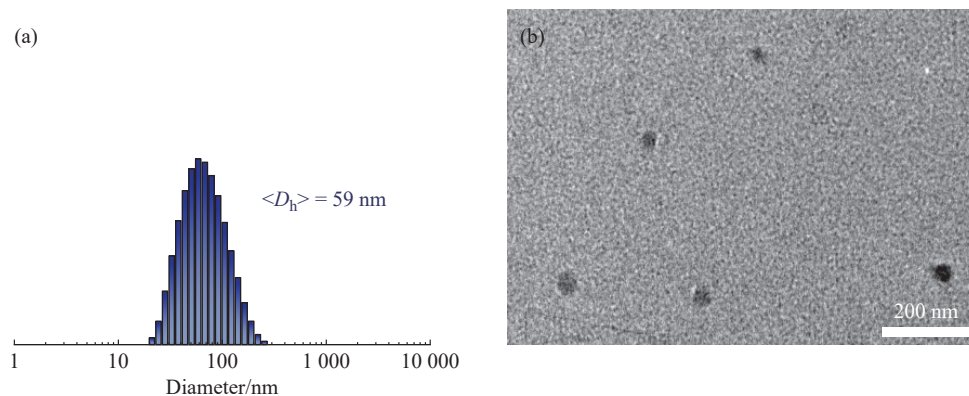


图2 BD1 的 (a) DLS 曲线和 (b) TEM 图像

Fig. 2 (a) DLS curve and (b) TEM image of BD1

2.2 UV-Vis 分析

用 660 nm 激光对 BDP-QAS 及组装体 BD1 进行紫外-可见光谱测试,其时间依赖光谱如图 3 所示。在 660 nm 激光辐照下,随着时间的推移,小分子 BDP-QAS 在 710 nm 处的吸收峰逐渐下降,770 nm 处的吸收峰逐渐上升,吸收峰出现红移现象,这是由于本文设计的 BDP-QAS 分子在吸收了能量之后释放 NO。当使用相同激光源对组装体 BD1 进行刺激,组装体的光谱变化并不明显,仅在 710 nm 处有轻微吸收峰下降。这可能是因为两亲性分子 BDP-QAS 的亲疏水作用形成聚集体,影响了分子运动,继而分子吸收的能量更多地以非辐射跃迁的方式消耗^[20],光热转换效率得到了有效提高。

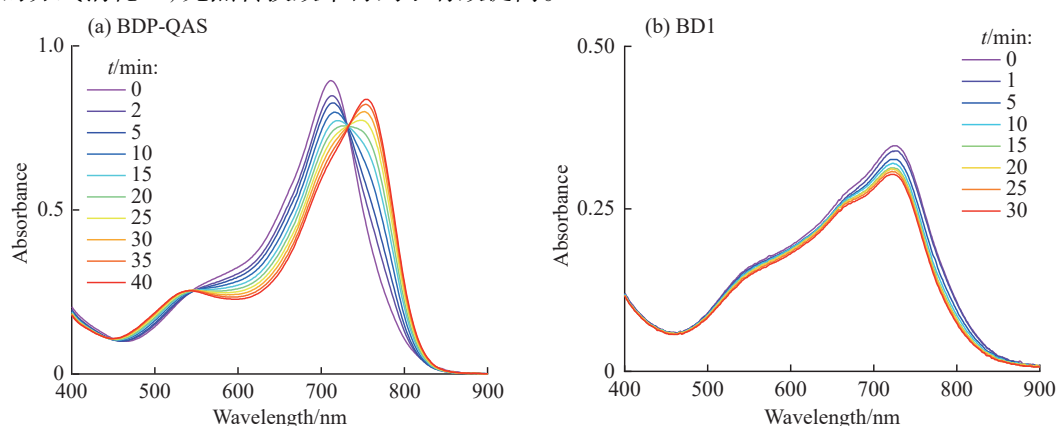


图3 (a) BDP-QAS 小分子($c=120\ \mu\text{mol/L}$)与 (b) BD1 组装体($c=50\ \mu\text{mol/L}$)的 UV-Vis 谱图

Fig. 3 UV-Vis spectra of (a) BDP-QAS ($c=120\ \mu\text{mol/L}$) and (b) BD1 ($c=50\ \mu\text{mol/L}$)

2.3 光热效果分析

用 660 nm 激光辐照组装体 BD1,并对 BD1 进行光热效果评价。从图 4(a, b)可以看出,相比于纯水,组装体水溶液显示出光照后温度急剧升高的现象,温度变化(ΔT)明显大于纯水的变化。通过对组装体的加热-冷却实验得到的冷却曲线(图 4(a))进行再拟合(图 4(c))得到斜率,根据文献 [21] 的计算方法得到组装体的光热转换效率为 45.1%。为验证组装体的热稳定性,我们还进行了 5 次循环加热-冷却实验。如图 4(d)所示,经过 5 次循环后,组装体光热性能没有明显变化,说明组装体具有优异的热稳定性和光热转换效果。

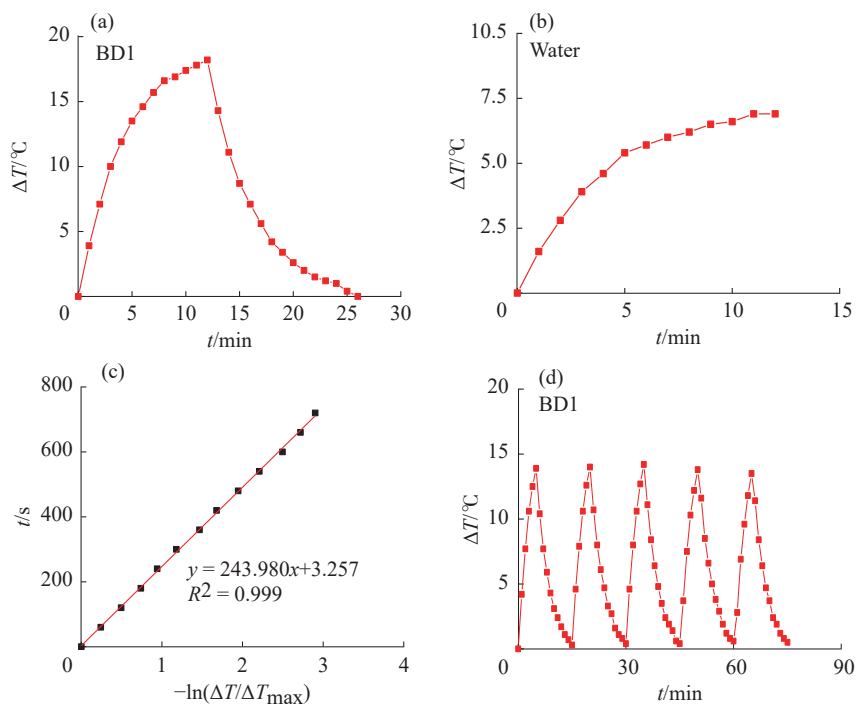


图 4 (a) BD1 的加热-冷却曲线; (b) 纯水的持续加热曲线; (c) 对冷却曲线的拟合; (d) BD1 的 5 次加热-冷却循环曲线

Fig. 4 (a) Heating and cooling curve of BD1; (b) Heating curve of water; (c) Fitting the cooling curve; (d) Heating-cooling cycle curves translated five times of BD1

2.4 对金黄色葡萄球菌及耐甲氧西林金黄色葡萄球菌的光热抗菌效果

组装体 BD1 对金黄色葡萄球菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌的杀灭效果如图 5 所示。组装体 BD1 有着良好的光热抗菌效果, 不仅对 *S. aureus* 起杀菌作用, 其杀菌效果同样作用于耐药细菌 MRSA。当 $c(\text{BD1})=30 \mu\text{mol/L}$ 时, 组装体已经有约 70% 的抗菌效果; 当 $c(\text{BD1})=50 \mu\text{mol/L}$ 时, 组装体几乎可以杀死所有的细菌。这为我们解决细菌耐药性问题提供了一定的借鉴意义。

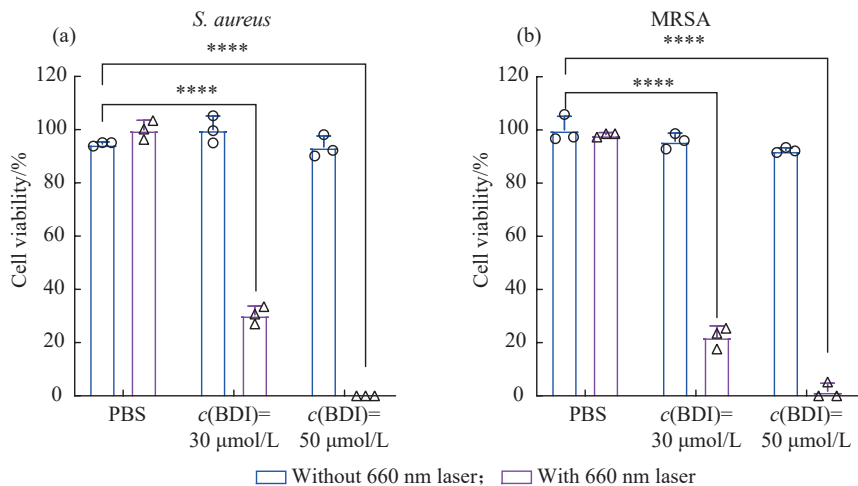


图 5 BD1 对(a)金黄色葡萄球菌和(b)耐甲氧西林金黄色葡萄球菌的杀灭效果(与无光照组的显著性差异**** $p<0.0001$)

Fig. 5 Killing effect of BD1 on (a) *S. aureus* and (b) MRSA (**** $p<0.0001$, compared to the group without irradiation)

3 结 论

(1) 通过引入亲水基团季铵盐, 使疏水性的 BDP-NH₂ 分子变为两亲性分子, 从而可以自组装形成纳米胶束 BD1。

(2) 组装体 BD1 在 660 nm 红光刺激下光谱变化较小,同时其具有 45.1% 的光热转换效率,循环实验证明其稳定性良好,是一种潜在的光热试剂。

(3) 组装体 BD1 对金黄色葡萄球菌和耐甲氧西林金黄色葡萄球菌都有着明显的抗菌效果。

参考文献:

- [1] TAUBES G. The bacteria fight back [J]. *Science*, 2008, 321(5887): 356-361.
- [2] WRIGHT G D. Molecular mechanisms of antibiotic resistance [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(14): 4055-4061.
- [3] IPPOLITO G, LEONE S, LAURIA F N, WENZEL R P. Methicillin-resistant *staphylococcus aureus*: The superbug [J]. *International Journal of Infectious Diseases*, 2010, 14: S7-S11.
- [4] XIE M, GAO M, YUN Y, MALMSTEN M, ROTELLO V M. Antibacterial nanomaterials: Mechanisms, impacts on antimicrobial resistance and design principles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(17): e202217345.
- [5] BORZENKOV M, PALLAVICINI P, TAGLIETTI A, ALFONSO L D. Photothermally active nanoparticles as a promising tool for eliminating bacteria and biofilms [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2020, 11(1): 1134-1146.
- [6] CHEN Y, GAO Y, CHEN Y, LIU L, MO A, PENG Q. Nanomaterials-based photothermal therapy and its potentials in antibacterial treatment [J]. *Journal of Controlled Release*, 2020, 328: 251-262.
- [7] 郭敏,侯光晖,胥伟军,钱军民. 刺激响应性共聚物修饰金纳米棒的制备及其抗肿瘤性能 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(1): 44-53.
- [7] GUO M, HOU G H, XU W J, QIAN J M. Preparation of stimulus-responsive copolymer-decorated gold nanorods and their anti-tumor effect [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2022, 35(1): 44-53.
- [8] RAJAKUMAR G, ZHANG X H, GOMATHI T, WANG S F, ANSARI M A, MYDHILI G, NIRMALA G, ALZOHAIRY M A, Chung I M. Current use of carbon-based materials for biomedical applications: A prospective and review [J]. *Processes*, 2020, 8(3): 355.
- [9] LV Z, HE S, WANG Y, ZHU X. Noble metal nanomaterials for NIR-triggered photothermal therapy in cancer [J]. *Advanced healthcare materials*, 2021, 10(6): 2001806.
- [10] FAN S, LIN W, HUANG Y, XIA J, XU J F, ZHANG J, PI L. Advances and potentials of polydopamine nanosystem in photothermal-based antibacterial infection therapies [J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2022, 13: 829712.
- [11] ZHOU B, LI Y, NIU G, LAN M, JIA Q, LIANG Q. Near-infrared organic dye-based nanoagent for the photothermal therapy of cancer [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(44): 29899-29905.
- [12] LV S, MIAO Y, LIU D, SONG F. Recent development of photothermal agents (PTAs) based on small organic molecular dyes [J]. *ChemBioChem*, 2020, 21(15): 2098-2110.
- [13] YANG L, ZHANG C, LIU J, HUANG F, ZHANG Y, LIANG X J, LIU J. ICG-Conjugated and 125I-labeled polymeric micelles with high biosafety for multimodality imaging-guided photothermal therapy of tumors [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2020, 9(5): 1901616.
- [14] ZHU K, QIAN S, GUO H, WANG Q, CHU X, WANG X, LU S, PENG Y, GUO Y, ZHU Z, QIN T, LIU B. pH-Activatable organic nanoparticles for efficient low-temperature photothermal therapy of ocular bacterial infection [J]. *ACS Nano*, 2022, 16(7): 11136-11151.
- [15] GUO X, YANG J, LI M, ZHANG F, BU W, LI H, WU Q, YIN D, JIAO L, HAO E. Unique double intramolecular and intermolecular exciton coupling in ethene-bridged aza-bodipy dimers for high-efficiency near-infrared photothermal conversion and therapy [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(44): e202211081.
- [16] CHEN D, ZHANG J, TANG Y, HUANG X, SHAO J, SI W, LI J, ZHANG Q, HUANG W, DONG X. A tumor-mitochondria dual targeted aza-BODIPY-based nanotheranostic agent for multimodal imaging-guided phototherapy [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2018, 6(27): 4522-4530.
- [17] LADJ R, BITAR A, EISSA M M, FESSI H, MUGNIER Y, DANTEC R L. Polymer encapsulation of inorganic nanoparticles for biomedical applications [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2013, 458(1): 230-241.
- [18] ADARSH N, SHANMUGASUNDARAM M, RAMAIAH D. Efficient reaction based colorimetric probe for sensitive detection, quantification, and on-site analysis of nitrite ions in natural water resources [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(21): 10008-10012.
- [19] GAO F, SHAO T Y, YU Y P, XIONG Y J, YANG L H. Surface-bound reactive oxygen species generating nanozymes for selective antibacterial action [J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 745.
- [20] XU C, YE R, SHEN H, LAM J W Y, ZHAO Z, TANG B Z. Molecular motion and nonradiative decay: Towards efficient photothermal and photoacoustic systems [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(30): e202204604.
- [21] REN W, YAN Y, ZENG L, SHI Z, GONG A, SCHAAF P, WANG D, ZHAO J, ZOU B, YU H, CHEN G. A near infrared light triggered hydrogenated black TiO₂ for cancer photothermal therapy [J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2015, 4(10): 1526-1536.

(责任编辑:王吉晶)