

# 金属-有机骨架化合物的抗菌性能及应用

陈琳琳

(泉州医学高等专科学校,泉州 362000)

**摘 要** 抗生素耐药性的不断加剧,已成为全球医药卫生领域的公共问题,开发新型抗菌材料是有效解决这一问题的方法之一。金属-有机骨架化合物是一种新型的纳米材料,由金属离子与有机配体配位自组装形成,具有高比表面积和孔隙率,且多孔结构丰富,可控。近年来,具有抗菌性能的金屬-有机骨架化合物受到广泛关注。综述了近年来报道的具有抗菌性能的金屬-有机骨架化合物的研究进展,探讨了金属-有机骨架化合物的抗菌机理,并展望了其在生物医药领域的应用前景。

**关键词** 金属-有机骨架化合物,抗菌,应用

## Metal-organic frameworks:antibacterial property and application

Chen Linlin

(School of Pharmacy,Quanzhou Medical College,Quanzhou 362000)

**Abstract** The growing antibiotic resistance has become a public problem in global medicine and health. And developing new antibacterial materials is an effective way to solve this problem. Metal-organic frameworks (MOFs) are new nanomaterials comprising metal ions linked by organic binding ligands. MOFs have high surface area and porosity, and the porous frame structure is rich and controllable. Recently, MOFs with antibacterial activity have been attracted much attention. Recent progress in reported MOFs with antibacterial activity was focused. The mechanisms of antibacterial action were systematically summarized, and the application of MOFs in the medicine and health were prospected.

**Key words** metal-organic frameworks,antibiosis,application

抗菌材料在我们的日常生活中已经越来越重要,它以不同形式有效保护着人类的健康<sup>[1]</sup>。目前,除了有机污染物、无机污染物及生物污染物会造成人类感染外,细菌感染的危害更大,它可导致手术失败,同时造成病人的痛苦和巨大的经济损失。尽管手术过程中使用的都是无菌器材,术前也会使用抗生素进行预防,但是仍然有 4%~6% 的手术失败是由细菌感染引起的<sup>[2]</sup>。因此,日常生活和医药行业迫切需要新型的抗菌材料。现在常用的抗菌材料包括抗生素<sup>[3]</sup>、金属离子及其氧化物<sup>[4]</sup>、抗菌肽<sup>[5]</sup>及季铵盐化合物<sup>[6]</sup>等。抗生素是快速有效的抗菌药物,但是抗生素滥用导致的细菌耐药性是医药领域一个严重的问题<sup>[7-8]</sup>,严重威胁人类健康。金属离子及其氧化物作为抗菌剂有很长的历史,它具有多种形式并具有较广的抗菌谱,能有效杀灭细菌和真菌<sup>[9-10]</sup>。但是,高浓度的金属离子及其氧化物对哺乳动物细胞具有一定的毒性<sup>[11]</sup>。作为新型抗菌剂的抗菌肽

虽然具有免疫调节和较广的抗菌谱及较高的抗菌能力,但其生产的高成本限制了它的应用<sup>[12-13]</sup>。而季铵盐化合物与抗生素类似,长期使用同样会导致细菌耐药性的产生。因而,方便、有效、低毒性的新型抗菌材料的开发是备受关注的。

金属-有机骨架化合物(MOFs),以其高的比表面积、丰富多样的结构以及可功能化修饰的孔道受到了人们的广泛关注。通过作为连接的有机配体与作为节点的金属离子或金属离子簇通过配位键自组装可以制备具有预期结构的 MOFs 材料并实现其结构的功能化。MOFs 材料作为一种新型功能化多孔材料,在气体吸附与分离、质子传导、药物缓释、传感、催化以及光电磁<sup>[14-15]</sup>等领域均展现出了潜在的应用价值。由于其结构可控以及功能的可修饰性<sup>[16-21]</sup>,MOFs 材料成为了一类极具发展前景的新型多孔材料。选择不同的无机金属簇、有机配体,或将具有特殊化学活性或者光学性质的掺杂剂掺杂到

**基金项目:**福建省高等学校学科带头人培养计划(闽教师[2017]83号);泉州市科技计划项目(2018N118S)

**作者简介:**陈琳琳(1984-),女,硕士,讲师,主要研究方向为药物分析及纳米材料。

MOFs 材料中,实现对 MOFs 结构的设计、修饰和功能化,成为时下的热门研究。

近年来,MOFs 材料在生物医药领域的研究如药物传递、生物成像及抗菌等,受到了科研工作者的广泛关注。有文献报道 Co-MOFs、Zn-MOFs 和 Ag-MOFs 材料已被认为是生物抗菌材料<sup>[22]</sup>。有研究<sup>[23]</sup>表明由于 MOFs 具有释放金属离子以及提供特定位点的作用,可以在生物医药方面作为抗菌剂使用。另有文献<sup>[24-25]</sup>表明纳米粒子释放出的  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  均有一定的抗菌效果。相比于目前常用的一些抗菌材料,MOFs 复合材料具有低毒性、有效性、长效性等优势。

笔者综述了近几年来 MOFs 的抗菌性能和应用,表明 MOFs 具有较广的抗菌谱,有望成为解决抗生素耐药性的一个有效途径。

## 1 MOFs 的抗菌性能

### 1.1 银基 MOFs 的抗菌性能

Lu 等<sup>[26]</sup>在水热条件下合成了两种新型的银基 MOFs 材料 $[\text{Ag}_2(\text{O-IPA})(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{H}_3\text{O})]$ 和 $[\text{Ag}_5(\text{PYDC})_2(\text{OH})]$ ,它们都具有不对称杆状的 3D 结构。这两种结构的化合物在紫外-可见光和可见光下具有良好的热稳定性和光稳定性,同时可以调节  $\text{Ag}^+$  的释放速度,从而保持较长时间的抗菌活性。通过其对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌的作用来评价抗菌活性,结果表明这两种化合物对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌均具有良好快速的杀灭效果,最小抑菌浓度(MIC)分别为  $0.005\sim 0.015\text{mg/mL}$  和  $0.01\sim 0.02\text{mg/mL}$ ,而浓度为  $0.04\text{mg/mL}$  的银纳米粒子基本没有抗菌效果。说明这两种银基 MOFs 材料可以作为抗菌剂进行运用。

另一种银基 MOFs 材料是 $[\text{Ag}_3(3\text{-phosphonobenzoate})]$ <sup>[27]</sup>,通过对 6 种菌株(3 种金黄色葡萄球菌,1 种大肠埃希菌,2 种铜绿假单胞菌)的作用来评价其抗菌性能。发现 $[\text{Ag}_3(3\text{-phosphonobenzoate})]$ 均能抑制所用实验菌株的生长,其最小杀菌浓度(MBC)为  $20\sim 75\text{mg/mL}$ 。与卡那霉素和氨苄西林进行比较发现,该银基 MOFs 材料具有更广的抗菌谱。

此外还有 Liu 等<sup>[28]</sup>制备的 3 种 3-D 结构的银基 MOFs 材料( $[(\text{AgL})\text{NO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[(\text{AgL})\text{CF}_3\text{SO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $[(\text{AgL})\text{ClO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),通过控制  $\text{Ag}^+$  的释放速度,表现出优异的抗菌性能和耐用性。Wang 等<sup>[29]</sup>制备的 3 种 3-D 结构的银基 MOFs

材料 $[\text{Ag}_7(\text{bte})_4(\text{H}_2\text{O})(\text{HP}_2\text{W}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Ag}_7(\text{btp})_5(\text{HP}_2\text{W}_{16}\text{V}_2\text{O}_{62})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $[\text{Ag}_4(\text{btb})_{3.5}(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62})](\text{H}_2\text{btb})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌也同样具有良好的抗菌活性。

### 1.2 锌基 MOFs 的抗菌性能

锌离子是无毒的抗菌性阳离子,广泛用于皮肤科作为收敛剂、保湿剂及抗菌剂<sup>[30-32]</sup>。Tamames-Tabar 和他的团队<sup>[33]</sup>采用水热法用锌盐和壬二酸合成了锌盐 MOFs 材料,并命名为 BioMIL-5。该材料对金黄色葡萄球菌和表皮葡萄球菌的 MIC 和 MBC 分别为  $1.7\text{mg/mL}$  和  $3.4\text{mg/mL}$ 。在浓度为  $0.9\text{mg/mL}$  时,该材料可明显抑制表皮葡萄球菌的生长,并可持续 48h。另外,该材料可以控释  $\text{Zn}^{2+}$  的释放速度,保证其抗菌效果的持续性及材料的稳定性。这种材料具有良好的生物应用,可用于皮肤护理和作为化妆品原料。具有抗菌性能的锌基 MOFs 材料还有 ZIF-8<sup>[34]</sup>、Zn-SIM1<sup>[34]</sup> 及  $[\text{Zn}(\text{Im})(\text{L-Tyr})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ <sup>[35]</sup>。同时研究发现,基于咪唑配体的锌基 MOFs 材料对大肠埃希菌、枯草芽孢杆菌、沙门菌、铜绿假单胞菌、腐皮镰刀菌和黄曲霉具有较强的抗菌活性<sup>[34-36]</sup>。

### 1.3 钴基 MOFs 的抗菌性能

具有抗菌性能的钴基 MOFs 主要有 ZIF-67<sup>[37]</sup>、Co-SIM-1<sup>[37]</sup> 及 Co-TDM<sup>[38]</sup>。Aguado 和他的团队<sup>[37]</sup>研究发现,ZIF-67 和 Co-SIM-1 对酿酒酵母、假单胞菌及大肠埃希菌均有作用,而 ZIF-67 的抗菌作用更强。且 ZIF-67 和 Co-SIM-1 在 3 个月后仍保持较高的抗菌活性,表现出较强的稳定性和耐用性。另一项研究发现,结合 Co-SIM-1 制备的电纤维材料能有效地抑制假单胞菌和金黄色葡萄球菌的菌膜形成<sup>[39]</sup>。Co-TDM 可以在短时间内(1h)快速杀灭大肠埃希菌,其 MBC 为  $0.01\sim 0.015\text{mg/mL}$ <sup>[38]</sup>。

### 1.4 铜基 MOFs 的抗菌性能

铜是生物体保持生命活性的必需微量元素,也是最早被应用的无机类长效抗菌材料之一<sup>[40]</sup>。最流行的铜基 MOFs 材料之一是 CuBTC,也被称为 HKUST-1、Basolite C 300 或 MOF-199。Chiericatti 等<sup>[41]</sup>研究发现 CuBTC 对酵母菌和霉菌有抑制作用,24h 内可完全抑制酿酒酵母的生长,48h 内能使白地霉的菌落浓度由  $6.16\text{CFU/mL}$  减少为  $1.29\text{CFU/mL}$ (CFU)。Abbasi 等<sup>[42]</sup>通过层压法将 CuBTC 覆盖于蚕丝纤维上形成复合材料,该复合材料对大肠埃希菌和金黄色葡萄球菌均有抑制作用,

且对金黄色葡萄球菌的抑制作用更强。Rodríguez 等<sup>[43]</sup>将 CuBTC 固定在纤维素上,使改性的纺织品能洗涤和再利用,形成了制造抗菌纺织品的新途径。由于 CuBTC 在水中不稳定,Neufeld 等<sup>[44]</sup>将在水中稳定的铜基金属-有机骨架 Cu-BTTRI<sup>[45]</sup>与壳聚糖结合形成 chitosan/Cu-BTTRI 薄膜,这种薄膜能有效抑制铜绿假单胞菌的生长并最终阻止生物膜的形成,同时还能重复利用,可作为一种新型的生物膜抑制剂<sup>[44]</sup>。Sancet 等<sup>[46]</sup>研究发现 Cu-SURMOF 2 在人工海水中稳定,可以自主响应污染物的刺激,清除海洋细菌。

## 2 MOFs 的抗菌机理

为什么这些 MOFs 材料会具有抗菌活性?是因为中心金属离子的活性,MOFs 的尺寸大小,金属离子的释放导致结构变化还是其他机制导致? Lu 等<sup>[26]</sup>通过实验证实了 $[\text{Ag}_2(\text{O-IPA})(\text{H}_2\text{O})\cdot(\text{H}_3\text{O})]$ 和 $[\text{Ag}_3(\text{PYDC})_2(\text{OH})]$ 抗菌活性的大小取决于 $\text{Ag}^+$ 释放的多少,通过 $\text{Ag}^+$ 的释放,破坏离子平衡和离子通道,从而破坏细胞膜的完整性,达到杀灭细菌的效果。而 Berchel 等<sup>[27]</sup>也提出了和 Lu 相同的理论,认为 $[\text{Ag}_3(3\text{-phosphonobenzoate})]$ 的抗菌活性来自于 $\text{Ag}^+$ 的释放,同时,基于 MOFs 的结构,MOFs 可作为 $\text{Ag}^+$ 的贮存器,保证 $\text{Ag}^+$ 可以持续稳定的释放。Rueff 等<sup>[47]</sup>也证明了 $\text{Ag}^+$ 的释放量取决于 MOFs 的结构。Tamames-Tabar 等<sup>[48]</sup>则发现 BioMIL-5 的抗菌长效性是基于 BioMIL-5 结构的逐步降解使 $\text{Zn}^{2+}$ 能稳定而递进的释放。通过微生物学检验及对 CuBTC 表面形貌的观察表明 CuBTC 的抗菌性能与其结构的逐步降解及 $\text{Cu}^{2+}$ 的缓慢释放密切相关<sup>[41]</sup>。而 CuBTC 覆盖于蚕丝纤维上所形成复合材料的抗菌性能与 $\text{Cu}^{2+}$ 的抗菌能力有关<sup>[42]</sup>。另有实验表明 CuBTC 可以通过 $\text{Cu}^{2+}$ 的释放破坏细胞膜造成细菌死亡<sup>[43]</sup>。Cu-SURMOF 2 的抗菌机制同样也是由于 $\text{Cu}^{2+}$ 的释放破坏细胞壁,导致细菌死亡<sup>[46]</sup>。

图 1 为 11 种 MOFs 的结构图。由图可见,这些 MOFs 的结构均为 3D 结构,这种结构可以作为金属离子的贮存器,随着 MOFs 结构的降解逐步释放金属离子,这也是 MOFs 具有持续抗菌效果的原因<sup>[23]</sup>。同时,金属离子释放的机制在材料降解的过程中不发生变化<sup>[23]</sup>。

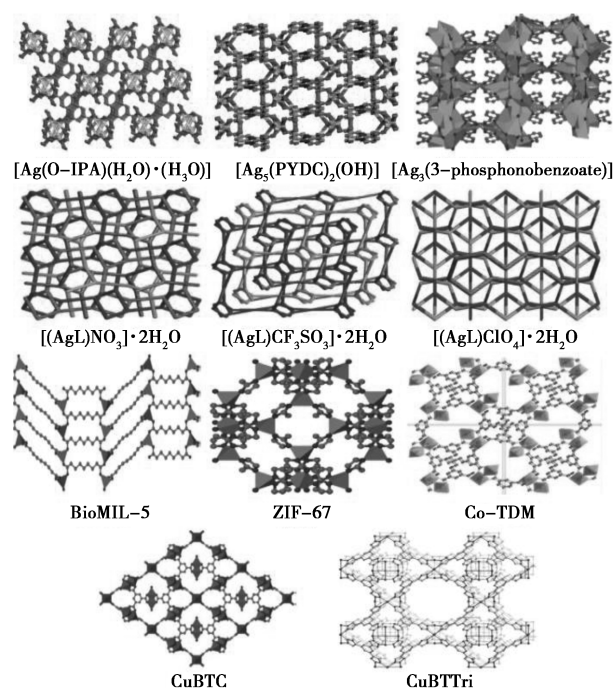


图 1 MOFs 的结构图<sup>[26-28,33,37-38,41,45]</sup>

综上所述,MOFs 的抗菌机理是:抗菌活性主要来自于金属离子,抗菌持续性取决于金属离子的释放速度,抗菌活性高低取决于金属离子的生物利用度,生物利用度与离子浓度密切相关,而金属离子的生物利用度、毒性及释放速度则取决于 MOFs 的结构<sup>[22]</sup>。

## 3 抗菌 MOFs 的应用

基于 MOFs 的结构和抗菌性能,其作为新型的抗菌材料不仅可以用于药物治疗、个人护理,还可以作为医疗器械、外科手术材料、医药固定设备和硬件,同时还能在环境保护中发挥作用,如清除污染物等。MOFs 可作为辅料用于局部杀菌剂的制备,也可作为乳膏或凝胶的活性成分,改善剂型的粘附力和渗透性,提高生物利用度。利用 MOFs 的性能,将 MOFs 固定到不同类型的纤维上,可以开发出具有新性能的新产品,如生产出具有抗菌性能的新敷料用于临床,这种材料不仅可以达到抗菌的目的,还可大大缩短伤口愈合的时间。还能用于纺织业,作为抗菌纺织品用于卫生服装或其他需要隔离细菌的场合<sup>[42,49]</sup>。具有抗菌性能的 MOFs 还能作为涂层、医用塑料或玻璃的添加剂等,如医用导管、植入材料或手术用具<sup>[50]</sup>。具有抗菌性能的 MOFs 在食品保存及水体保护上同样具有应用前景<sup>[46]</sup>。Pu 等<sup>[49,51]</sup>研发的生物分子 MOFs 可以去除污水中的一些阴离子染料。

## 4 结语

综上所述,在回顾具有抗菌性能 MOFs 发展现状的同时,分析了这些 MOFs 的抗菌性能并探讨了其抗菌机理。MOFs 是一种具有超高孔隙率的材料,具有巨大的比表面积( $1000 \sim 10000 \text{ m}^2/\text{g}$ )以及稳定的骨架结构。作为抗菌材料,MOFs 显示出了极大的优势,如抗菌谱广、有效性高、稳定性强和作用时间短等。同时我们知道 MOFs 的抗菌性能主要来自金属离子,而金属离子的释放控制决定于 MOFs 高度有序的立体多孔结构。虽然具有抗菌性能的 MOFs 已有长足发展,但是仍有一些未解决的问题。有些 MOFs 在水中的分散性不好,使其难以保持抗菌的稳定性;有的 MOFs 骨架在水溶液中会发生结构变化,造成功能受阻;有的 MOFs 原料昂贵,难以进行大规模生产。因此,需要根据实际要求和相关理论研究来制备作为抗菌材料的 MOFs。

## 参考文献

- [1] Lim H N, Huang N M, Loo C H. Facile preparation of graphene-based chitosan films: enhanced thermal, mechanical and antibacterial properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, 358(3): 525-530.
- [2] Shi L, Chen J, Teng L, et al. The antibacterial applications of graphene and its derivatives[J]. *Small*, 2016, 12(31): 4165-4184.
- [3] Pandey H, Parashar V, Parashar R, et al. Controlled drug release characteristics and enhanced antibacterial effect of graphene nanosheets containing gentamicin sulfate [J]. *Nanoscale*, 2011, 3(10): 4104-4108.
- [4] Liu Y, Wang X L, Yang F, et al. Excellent antimicrobial properties of mesoporous anatase  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  composite films[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2008, 114(1): 431-439.
- [5] Yu W H, Wang H L, Liu S, et al. N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for high-capacity supercapacitors and battery anodes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(16): 5973-5983.
- [6] Jia Z, Shen D, Xu W. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan[J]. *Carbohydrate Research*, 2001, 333(1): 1-6.
- [7] Kümmerer K. Resistance in the environment[M]. Berlin, Heidelberg: Springer, *Pharmaceuticals in the Environment*, 2004, 223-231.
- [8] Carey D E, Mcnamara P J. The impact of triclosan on the spread of antibiotic resistance in the environment[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 5(780): 1-11.
- [9] Rana D, Matsuura T. Surface modifications for antifouling membranes[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(4): 2448-2471.
- [10] Lok C N, Ho C M, Chen R, et al. Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles[J]. *Journal of Proteome Research*, 2006, 5(4): 916-924.
- [11] Ahamed M, Alsalhi M S, Siddiqui M K. Silver nanoparticle applications and human health[J]. *Clinica Chimica Acta*, 2010, 411(23): 1841-1848.
- [12] Yeaman M R, Yount N Y. Mechanisms of antimicrobial peptide action and resistance[J]. *Pharmacological Reviews*, 2003, 55(1): 27-55.
- [13] Mclean D T, Lundy F T, Timson D J. IQ-motif peptides as novel anti-microbial agents[J]. *Biochimie*, 2013, 95(4): 875-880.
- [14] Chen T H, Wang L, Trueblood J V, et al. Poly(isophthalic acid) (ethylene oxide) as a macromolecular modulator for metal-organic polyhedra[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(30): 9646-9654.
- [15] Mithun P, Adarsh N N, Dastidar P. Secondary building unit (SBU) controlled formation of a catalytically active metal-organic polyhedron (MOP) derived from a flexible tripodal ligand[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(3): 1331-1337.
- [16] Vardhan H, Yusubov M, Verpoort F. Self-assembled metal-organic polyhedra: an overview of various applications[J]. *Cheminform*, 2016, 47(18): 171-194.
- [17] Niu Z, Fang S, Liu X, et al. Coordination-driven polymerization of supramolecular nanocages [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(47): 14873-14876.
- [18] Cook T R, Zheng Y R, Stang P J. Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 44(11): 734-777.
- [19] Abourahma H, Coleman A W, Moulton B, et al. Hydroxylated nanoballs: synthesis, crystal structure, solubility and crystallization on surfaces [J]. *Chemical Communications*, 2001, 22(22): 2380-2381.
- [20] Mallick A, Garai B, Díaz D, et al. Hydrolytic conversion of a metal-organic polyhedron into a metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 125(51): 14000-14004.
- [21] Zhukhovitskiy A V, Zhong M J, Keeler E G, et al. Highly branched and loop-rich gels via formation of metal-organic cages linked by polymers[J]. *Nature Chemistry*, 2016, 8(1): 33-41.
- [22] Martín-Betancor K, Aguado S, Rodea-Palomares I, et al. Co, Zn and Ag-MOFs evaluation as biocidal materials towards photosynthetic organisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 595: 547-555.
- [23] Wyszogrodzka G, Marszałek B, Gil B, et al. Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications[J]. *Drug Discovery Today*, 2016, 21(6): 1009-1018.
- [24] Brayner R, Ferrarioliou R, Brivois N, et al. Toxicological impact studies based on *Escherichia coli* bacteria in ultrafine

- ZnO nanoparticles colloidal medium[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(4): 866-870.
- [25] Raffi M, Mehrwan S, Bhatti T M, et al. Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli*[J]. *Annals of Microbiology*, 2010, 60(1): 75-80.
- [26] Lu X Y, Ye J W, Zhang D K, et al. Silver carboxylate metal-organic frameworks with highly antibacterial activity and biocompatibility[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2014, 138(17): 114-121.
- [27] Berchel M, Gall T L, Denis C, et al. A silver-based metal-organic framework material as a 'reservoir' of bactericidal metal ions[J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35(5): 1000-1003.
- [28] Liu Y, Xu X, Xia Q, et al. Multiple topological isomerism of three-connected networks in silver-based metal-organoboron frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(15): 2608-2610.
- [29] Wang X, Zhao D, Tian A, et al. Three 3D silver-bis(triazole) metal-organic frameworks stabilized by high-connected Wells-Dawson polyoxometallates[J]. *Dalton Transactions*, 2014, 43(13): 5211-5220.
- [30] Wang K B, Geng Z R, Yin Y X, et al. Morphology effect on the luminescent property and antibacterial activity of coordination polymer particles with identical crystal structures[J]. *Crystengcomm*, 2011, 13(16): 5100-5104.
- [31] Plum L M, Rink L, Haase H. The essential toxin: impact of zinc on human health[J]. *Int J Environ Res Public Health*, 2010, 7(4): 1342-1365.
- [32] Schwartz J R, Marsh R G, Draeos Z D. Zinc and skin health: overview of physiology and pharmacology[J]. *Dermatologic Surgery*, 2010, 31(s1): 837-847.
- [33] Tamames-Tabar C, Imbuluzqueta E, Guillou N, et al. A Zn azelate MOF: combining antibacterial effect[J]. *Crystengcomm*, 2014, 17(2): 456-462.
- [34] Aguado S, Canivet J, Farrusseng D. Facile shaping of an imidazolate-based MOF on ceramic beads for adsorption and catalytic applications[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(42): 7999-8001.
- [35] Wojciechowska A, Gagor A, Wysocki R, et al. Synthesis, structure and properties of  $[Zn(l-Tyr)_2(bpy)]_2 \cdot 3H_2O \cdot CH_3OH$  complex: the orethical, spectroscopic and microbiological studies[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2012, 117: 93-102.
- [36] Refat M S, El-Korashy S A, Ahmed S. Preparation, structural characterization and biological evaluation of l-tyrosinate metal ion complexes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 881(1): 28-45.
- [37] Aguado S, Quirós J, Canivet J, et al. Antimicrobial activity of cobalt imidazolate metal-organic frameworks[J]. *Chemosphere*, 2014, 113(23): 188-192.
- [38] Zhuang W, Yuan D, Li J R, et al. Highly potent bactericidal activity of porous metal-organic frameworks[J]. *Advanced Healthcare Materials*, 2012, 1(2): 225-238.
- [39] Quirós J, Boltes K, Aguado S, et al. Antimicrobial metal-organic frameworks incorporated into electrospun fibers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 189-197.
- [40] Dollwet H. Historic uses of copper compounds in medicine[J]. *Trace Elem Med*, 1985, 2: 80-87.
- [41] Chiericatti C, Basilico J C, Basilico M L Z, et al. Novel application of HKUST-1 metal-organic framework as antifungal; biological tests and physicochemical characterizations[J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2012, 162(6): 60-63.
- [42] Abbasi A R, Akhbari K, Morsali A. Dense coating of surface mounted CuBTC metal-organic framework nanostructures on silk fibers, prepared by layer-by-layer method under ultrasound irradiation with antibacterial activity[J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2012, 19(4): 846-852.
- [43] Rodríguez H S, Hinestroza J P, Ochoa-Puentes C, et al. Antibacterial activity against *Escherichia coli* of Cu-BTC (MOF-199) metal-organic framework immobilized onto cellulosic fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(19): 5829-5836.
- [44] Neufeld B H, Neufeld M J, Lutzke A, et al. Metal-organic framework material inhibits biofilm formation of *Pseudomonas aeruginosa*[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(34): 1702255.
- [45] Demessence A, Alessandro D M, Foo M L, et al. Strong CO<sub>2</sub> binding in a water-stable, triazolate-BrDEged metal-organic framework functionalized with ethylenediamine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(25): 8784-8786.
- [46] Sancel M P A, Hanke M, Wang Z, et al. Surface anchored metal-organic frameworks as stimulus responsive antifouling coatings[J]. *Biointerphases*, 2013, 8: 29.
- [47] Rueff J M, Perez O, Caignaert V, et al. Silver-based hybrid materials from meta- or para-phosphonobenzoic acid: influence of the topology on silver release in water[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(5): 2152-2159.
- [48] Tamames-Tabar C, Cunha D, Imbuluzqueta E, et al. Cytotoxicity of nanoscaled metal-organic frameworks[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 2(3): 262-271.
- [49] Moritz M, Geszke-Moritz M. The newest achievements in synthesis, immobilization and practical applications of antibacterial nanoparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228(14): 596-613.
- [50] Eby D M, Luckarift H R, Johnson G R. Hybrid antimicrobial enzyme and silver nanoparticle coatings for medical instruments[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, 1(7): 1553-1560.
- [51] Pu F, Liu X, Xu B, et al. Miniaturization of metal-biomolecule frameworks based on stereoselective self-assembly and potential application in water treatment and as antibacterial agents[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(14): 4322-4328.

收稿日期: 2018-07-21

修稿日期: 2018-09-14