

综述

## 抗菌剂研究进展

马威 拓婷婷 张淑芬\*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室 辽宁 大连 116023)

**摘要:** 该文从有机、无机和有机/无机复合抗菌剂3个方面总结了抗菌剂的种类、抗菌机理、研究现状及前景。大量研究表明,抗菌剂的高效性、安全性、持久性、稳定性等一直是抗菌剂分子设计、应用的目标。该文介绍的天然抗菌剂的衍生化、有机合成抗菌剂的高分子化以及将有机、无机试剂相复合的方法等都是围绕上述目标开展的研究工作,也是抗菌剂发展的方向。

**关键词:** 有机抗菌剂; 无机抗菌剂; 有机/无机复合抗菌剂; 综述

**中图分类号:** TQ455 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2012)06-0521-06

## Research Development of Antibacterial Agents

MA Wei, TUO Ting-ting, ZHANG Shu-fen\*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116023, Liaoning, China)

**Abstract:** In this paper, organic, inorganic and organic/inorganic composite antibacterial agents were reviewed through introduction of the type, mechanism, research status and prospects of the agents. Numerous studies show that achieving high antibacterial efficiency, safety, persistency and stability of antibacterial agents are forever the targets of the design and application of the agents. Derivatization of natural antibacterial agents, polymerization of organic synthetic antibacterial agents and composition of organic and inorganic agents are all research work contributing to achieving those targets and also development direction of antibacterial agents.

**Key words:** organic antibacterial agent; inorganic antibacterial agent; organic/inorganic composite antibacterial agent; overview

**Foundation items:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (20806013, 20923006); Doctoral Fund of Ministry of Education of China (200801411011) and the National Key Technology R&D Program (2011BAE07B08)

抗菌剂是指在一定时间内能杀死或抑制微生物活性的各种制剂,是对细菌、霉菌等微生物高度敏感的化学物质。抗菌剂的研究开发始于20世纪80年代初,根据抗菌剂的化学成分,可将其分为三类:有机抗菌剂、无机抗菌剂和有机/无机复合抗菌剂。

### 1 有机抗菌剂

有机抗菌剂研究起步较早,制备工艺也较成熟。

目前国内外研制的有机抗菌剂又可分为天然和合成有机抗菌剂两类。

#### 1.1 天然有机抗菌剂

天然有机抗菌剂是人类使用最早的抗菌剂,是从某些动植物体内提取的具有抗菌活性的有机物质,例如:蟹、虾壳中提炼的壳聚糖及其衍生物,薄荷、柠檬叶等的提取物等。

壳聚糖是目前广泛研究使用的天然抗菌剂。

收稿日期:2011-12-13; 定用日期:2012-02-23

基金项目:国家自然科学基金(20806013, 20923006); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(200801411011); 国家科技支撑计划项目(2011BAE07B08)

作者简介:马威(1977-),女,博士研究生。联系人:张淑芬(1960-),女,长江学者特聘教授,电话:0411-84986265, E-mail: zhangshf@dlut.edu.cn。

1979 年, Allen 等就提出壳聚糖具有广谱抗菌性、无毒等特点。Entsar 等<sup>[1]</sup>研究表明, pH、相对分子质量(简称分子量,下同)、脱乙酰度等对壳聚糖抗菌性有一定影响,一般 pH = 5.5 ~ 6.5 时抗菌性最强,分子量在  $10^4 \sim 10^5$  时抗菌性能良好,随着脱乙酰度增加抗菌性增强。

由于壳聚糖水溶性较差,限制其应用范围,因此研究对壳聚糖进行化学修饰改变其溶解性。张美云等<sup>[2]</sup>制备了抗菌谱较广的壳聚糖衍生物 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC)。与壳聚糖相比, HACC 对金黄色葡萄球菌、大肠杆菌等的杀菌作用明显提高。Jia 等<sup>[3]</sup>报道了 *N,N*-二甲基-*N*-丙基壳聚糖,由于其较 *N*-三甲基壳聚糖有较长的分子链,故对大肠杆菌的抗菌性也较后者显著增强。

壳聚糖的抗菌机理随着环境及自身条件的变化而不同,一般认为高分子量壳聚糖溶于酸后,成为一种阳离子生物絮凝剂,絮凝过程中使菌体细胞聚沉,高分子链密集于菌体表面,形成高分子膜,影响细菌对营养物的吸收,阻止代谢废物排泄,导致菌体新陈代谢紊乱,起到杀菌、抑菌作用<sup>[4-6]</sup>;随着分子量降低,则可通过渗透作用穿过多孔细胞壁,进入细菌内部<sup>[5]</sup>,破坏细胞内含物的胶体状态,使其絮凝、变性,或直接干扰带负电荷的遗传物质 DNA 和 RNA<sup>[7-8]</sup>,抑制细菌繁殖,导致死亡;同时壳聚糖的有效基因  $-\text{NH}_3^+$  可与细菌细胞膜上的类脂-蛋白质复合物发生反应而变性,改变细胞膜通透性,或与细胞壁形成负电环境,破坏其完整性,使细胞壁逐渐溶解,直至细胞死亡。

近年来,壳聚糖及其衍生物的抑菌活性研究取得了一定进展,由于其对人体无毒、具有生物相容性等特点,广泛用于食品加工、化妆品及医药等行业,有很大的潜力和应用前景。

## 1.2 合成有机抗菌剂

合成有机抗菌剂根据其分子量的高低可分为低分子有机抗菌剂和高分子有机抗菌剂,二者的抗菌机理、应用效果是不同的。

### 1.2.1 低分子有机抗菌剂

低分子有机抗菌剂主要有季铵盐、季磷盐、有机金属、卤代胺和双胍类等,一般认为其作用机理为:抗菌剂吸附到细菌细胞表面;穿过细胞壁扩散进入细胞;与细胞膜相结合;破坏细胞膜;细胞内物质  $\text{K}^+$ 、DNA、RNA 泄漏;菌体死亡<sup>[9]</sup>。

季铵盐类有机抗菌剂价格低廉、杀菌速度快,应用广泛,根据其结构特点可分为单链季铵盐、双链季铵盐和混合季铵盐。最早研究的是单链季铵盐和双链季铵盐,单链季铵盐以新洁尔灭(苯扎溴铵)、度

米芬(十四烷基二甲基吡啶溴化铵)为代表,属于低效消毒剂;双链季铵盐以百毒杀(双十烷基二甲基氯化铵)为代表,可杀灭多种微生物,包括某些真菌和病毒;混合季铵盐通过功能互补达到亲水亲油平衡,杀菌性比单一季铵盐明显增强。魏兰芬等<sup>[10]</sup>用混合季铵盐(含双癸基氯化铵和正 12 ~ 16 烷基苄基氯化铵)进行乙肝表面抗原(HBs Ag)的破坏实验,结果发现 3 200 mg/L 或 800 mg/L 的混合季铵盐对 HBs Ag 作用 45 min 或 60 min 均可将其破坏,而单独使用上述两种季铵盐效果较差。混合季铵盐通过功能互补和微结构调整还可得到更多复配方式,以满足不同需要。

由于季铵盐的大量使用,细菌、真菌等对其逐渐产生了耐药性,影响抗菌效果。1990 年国外开始生产新一代广谱、高效的烷基季磷盐有机杀菌剂。季磷盐抗菌剂的结构与季铵盐类似,即季铵盐结构中的 N 原子被 P 原子取代。早期主要研究带有三苯基膦基团的季磷盐抗菌剂。Evans R<sup>[11]</sup>于 2002 年合成了一种新型季磷盐(见图 1)抗菌类物质,它主要应用于化学及制药工业。

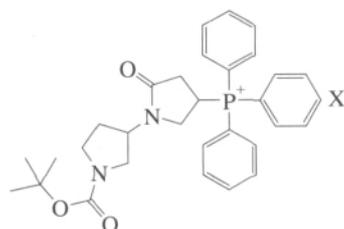


图 1 季磷盐结构示意图

Fig. 1 Structure of quaternary phosphonium salt

随后,研究人员发现带有长烷基链的季磷盐具有更佳的抗菌活性。其中,最具代表性的是 Kamazawa 等报道的系列带有长烷基链的三丁基膦化合物,当长链烷基的碳数为 12、14、16、18 时,对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌均有高效、快速的杀菌活性;单、双长烷基链的碳数分别为 10、14、18,这些季磷盐对所试的 11 种典型的微生物均有较好的抑制活性作用。而且单长烷基三甲基季磷盐对大肠杆菌及金黄色葡萄球菌抗菌活性随烷基链增长而增加,十八烷基三甲基季磷盐活性最强<sup>[12]</sup>。但由于合成材料数量有限、价格较高且合成条件比季铵盐苛刻,国内季磷盐的研究尚处于起步阶段。

### 1.2.2 高分子有机抗菌剂

低分子杀菌剂虽然表现出杀菌速度快、抗菌效能高等优异特性;但是也存在耐热性能差、容易在溶剂和被添加基质中析出等缺点,并且分解产物常带有毒性。带有抗菌基团的有机高分子抗菌剂不但可

以克服上述缺点,而且同样具有很好的抗菌性能。目前,高分子抗菌剂的研究主要集中于高分子季铵盐、季磷盐及胍类等,其抗菌性能主要通过引入抗菌官能团获得,抗菌官能团可以通过带官能团单体的均聚、共聚或接枝的方式引入。

Tiller<sup>[13]</sup>等研究了聚4-乙烯基-N-吡啶溴季铵盐,结果表明,其对金黄色葡萄球菌有优良的抗菌性;季磷盐抗菌活性比相同结构季铵盐聚合物高出两个数量级,具有广谱、高效、低毒等优点。Nonaka等<sup>[14]</sup>通过共聚的方法制备出含季磷盐的高吸水性水凝胶,考察了季磷盐中不同烷基链长度对抗菌性能的影响,进一步制备出热敏性较好且有抗菌活性的高吸水性水凝胶。Adriana Popa等<sup>[15]</sup>将不同的季磷盐接枝到聚苯乙烯氯甲基化合物上,所得材料对革兰氏阴性菌和革兰氏阳性菌均具有很好的抗菌效果,且可重复使用。Westman等<sup>[16]</sup>对聚乙烯胺进行烷基化改性来制备两性亲高分子材料,利用其结构中多个高反应活性的氨基进行接枝反应,研究发现当烷基链为6个碳时对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抗菌效果较好。

树形分子结构致密,有很多有效的端基,如果其中一个官能团能与目标相互作用,那么这个官能团附近的其他官能团也可能产生协同作用。利用树形分子的这些特点进行高效抗菌剂的结构设计。Chris Zhisheng Chen等<sup>[17]</sup>成功修饰了聚丙烯亚胺树形分子,使其包含二甲基十二烷基季铵盐官能团(见图2)。



●代表不带端基的树状大分子

图2 树形大分子杀菌剂的结构示意图

Fig. 2 Structure of tree-form macromolecular fungicide

研究表明,表面有16个季铵基团的树形分子杀菌剂对大肠杆菌的杀菌功效比单一官能基的杀菌剂高两个数量级。这些杀菌剂对革兰氏阳性菌,例如金黄色葡萄球菌也很有效。含季铵基团的树形分子的一个优势是它的聚阳离子型结构。它通过加快初期吸附过程,干扰细胞膜和增强细胞的渗透性来促进灭菌过程。

随着科技进步和人们环保意识的增强,长效、低毒、广谱、生物相容性优良的高分子抗菌剂将有更好的发展。

## 2 无机抗菌剂

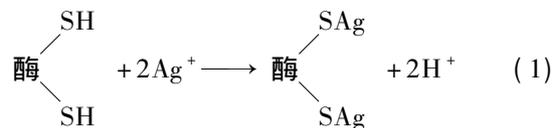
无机抗菌剂按照抗菌机理分为金属型无机抗菌

剂和光催化型无机抗菌剂。这类试剂具有安全、稳定性好等优点,较适用于塑料、建材、纤维等制品。其不足之处是价格较高、抗菌迟效性及对霉菌没有作用。

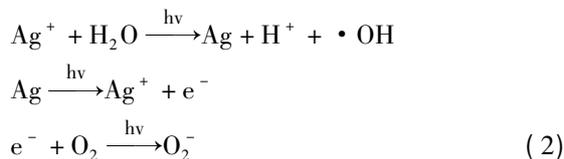
### 2.1 金属型无机抗菌剂

金属型无机抗菌剂是将银、铜、锌等金属或其离子担载在沸石、硅胶等多孔材料的一类抗菌剂,其中含银的抗菌剂具有良好的抗菌性。目前关于这类抗菌剂抗菌机理的研究没有定论,以银离子为例,普遍认为有两种机理<sup>[18]</sup>:

(1) 接触反应假说:当 $Ag^+$ 穿透微生物细胞壁进入细胞,到达带有负电荷的细胞膜时,吸附在细胞膜上,穿透细胞膜并与细菌中的巯基反应,使蛋白质凝固,破坏细胞合成酶活性,使其丧失分裂增殖能力而死亡,反应过程见式(1)。当菌体失去活性后,银离子又会从菌体中游离出来,重复进行杀菌,因此抗菌效果持久。



(2) 催化反应假说:在光作用下,银离子及银纳米颗粒起到催化活性中心的作用,激活水分子和空气中的氧,产生羟基自由基( $\cdot OH$ )及活性氧离子( $O_2^-$ ), $O_2^-$ 和 $\cdot OH$ 具有很强的氧化能力,能在短时间内破坏细菌增殖能力,致使细胞死亡。银离子的光催化过程见式(2)。



一般认为,通常情况下以第一种杀菌机理为主,光催化过程也起到一定作用。

金属/硅酸盐类抗菌剂载体一般有沸石、黏土、硅胶等。在使用过程中,金属离子从载体中缓释出来达到抗菌效果。Oya A等<sup>[19]</sup>将 $Ag^+$ 添加到蒙脱土中制得载银蒙脱土,具有较好的抗菌性能。但是 $Ag^+$ 离子与蒙脱土的结合不稳定,在光照的条件下也容易变色。郭彤等<sup>[20]</sup>将有抗菌性能的 $Cu^{2+}$ 与钠基蒙脱土进行离子交换制成载 $Cu^{2+}$ 蒙脱土,虽然具有良好的耐热性和抗菌长效性,但抗菌剂本身具有颜色,限制了其应用范围。

金属/磷酸盐类抗菌剂载体一般有磷酸铝、磷酸钙等。由于磷酸钙与生物具有良好的亲和性,以磷酸钙为载体的抗菌剂研究非常活跃。磷酸钙与银的化合物混合后在1000℃以上高温烧结,粉碎、研磨后即得银/磷酸钙抗菌粉体。由于 $Ag^+$ 具有较强的交换能力,银/磷酸钙抗菌剂通过缓释 $Ag^+$ 而具有抗菌作用。

以硼酸盐、硼硅酸盐或磷酸盐玻璃为载体,适量添加银、铜、锌盐及必要的氧化还原剂,将其制成粉末可得到金属/可溶性玻璃抗菌剂。这种试剂呈层状晶体结构,结构稳定,具有较好的缓释功能。Ahmed<sup>[21]</sup>等制备的载银磷酸盐玻璃具有优良的抗菌性能,而且磷酸盐的溶出使 pH 降低,抗菌性能增强。

金属/活性炭类抗菌剂以银/活性炭和银/碳纤维抗菌剂为代表,常常用于水的净化处理。王自强等<sup>[22]</sup>用醋酸银真空浸渍法制备了载银活性炭(Ag/AC),当载银量为 0.97% (质量分数) 时,Ag/AC 在 120 min 内杀灭  $10^{10}$  CFU/L 的大肠杆菌,在保持较高杀菌活性前提下,可实现银的缓释。谭三香等<sup>[23]</sup>将活性炭微球浸渍在氯化铜溶液中得到载铜活性炭微球。实验结果表明,载铜活性炭微球对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌具有良好的杀灭能力。

## 2.2 光催化型无机抗菌剂

光催化型无机抗菌剂是一类能被光子激活的半导体氧化物,包括  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ <sup>[24]</sup>、 $\text{ZrO}_2$  等。光催化型抗菌剂大都属于宽禁带的 *n* 型半导体氧化物。半导体的能带结构通常是由一个充满电子的低能价带(valenceband, VB) 和一个空的高能导带(conductionband, CB) 构成。价带和导带之间存在禁带。当以能量大于或等于半导体带隙能的光波辐射此半导体时,处于价带的电子( $e^-$ ) 就会被激发到导带上,价带生成空穴( $h^+$ ),从而在半导体表面产生具有高度活性的空穴电子对。光催化抗菌机理以  $\text{TiO}_2$  抗菌机理<sup>[25]</sup> 为例进行说明。

光催化型抗菌剂大多为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  晶体,它的禁带宽度为 3.2 eV 相当于波长为 387.5 nm 的光子能量。当波长小于或等于 387.5 nm 的光照射时,  $\text{TiO}_2$  价带中的电子被激发到导带形成带负电的高活性电子  $e^-$ ,同时在价带产生带正电的空穴  $h^+$ 。吸附在  $\text{TiO}_2$  表面的  $\text{H}_2\text{O}$  可被  $h^+$  氧化成  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$  被  $e^-$  还原为  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$  和  $\cdot\text{OH}$  能导致细菌蛋白质和脂类分解,从而杀灭细菌,机理见图 3。

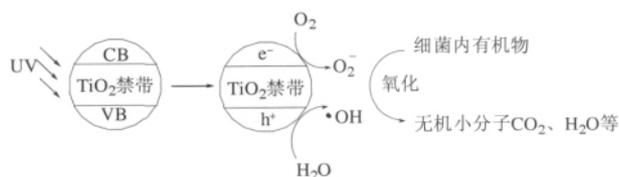


图 3 纳米  $\text{TiO}_2$  光催化反应机理示意图

Fig. 3 Photocatalytic reaction mechanism of nano  $\text{TiO}_2$

目前  $\text{TiO}_2$  光催化抗菌剂的研究主要集中在如何提高材料的光催化活性,如制备  $\text{TiO}_2$  纳米粉体和薄膜,一方面使材料的禁带变宽,电子/空穴具有更高的氧化还原电位;另一方面增大材料表面积,使表

面产生更多的活性自由基及活性氧,提高材料的光催化活性。此外,还可通过无机物包覆、有机物改性及表面贵金属沉积等对  $\text{TiO}_2$  进行表面修饰,以提高其分散性、化学稳定性和光催化效能。孙秀果等<sup>[26]</sup>在  $\text{TiO}_2$  表面包覆  $\text{SiO}_2$ ,包覆后的  $\text{TiO}_2$  具有较高的比表面积,在水性涂料中的分散性能得到明显改善。Hyeonjae Kim 等<sup>[27]</sup>将 Pt 负载到  $\text{TiO}_2$  纳米纤维上,对其催化活性进行评价发现,这种表面粗糙、具有大比表面积的改性催化剂的催化性能是未处理  $\text{TiO}_2$  纳米纤维的 5~7 倍。

## 3 有机无机复合抗菌剂

有机无机复合抗菌剂大致分为以下三类:(1) 有机抗菌剂添加到无机载体中;(2) 无机抗菌剂和有机载体形成的复合盐抗菌剂;(3) 稀土类复合抗菌剂。复合抗菌剂通过协同作用和优势互补,可提高抗菌剂性能和适用范围。这类试剂成为抗菌剂研究领域的热点。

Wu 等<sup>[28]</sup>用四乙氧基硅烷作为连接基团, *N*-[3-(三甲氧硅烷基丙基)]二乙撑三胺为稳定剂,利用原位还原法对硅酸盐进行纳米银有机改性,采用抑菌圈和平板计数法测试其抑菌性,结果显示抗菌性能良好。Noriko 等<sup>[29]</sup>采用层间插入技术将有机抗菌剂引入到  $\text{Ag}^+$  交换过的层状黏土间隙中,这类硅酸盐有足够的层间距离和耐热温度,在高温下使用时银离子和有机抗菌剂可一起慢慢释放出来,收到综合抗菌、防霉的效果。

日本在 1993 年就有关于含金属离子的酚醛复合抗菌剂的报道,其主要成分为含有银或铜、镍、锡等金属离子的酚醛环状缩合物<sup>[29]</sup>。张欣等<sup>[30]</sup>合成了酰基吡唑啉酮与  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  的配合物,实验表明,配体和配合物对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌都有一定的抑制作用,配合物的抑菌活性比配体的高,说明配合物形成后,过渡金属离子对配体的抑菌活性起到了增强的效应。张昌辉等<sup>[31]</sup>将纳米银粉与有机硅季铵盐进行复配制得  $\text{Ag-ASQA}$  复合抗菌整理剂,其抗菌性比纳米银粉高 20%,比有机硅季铵盐 ASQA 高 78%。Wu 等<sup>[32]</sup>将银离子掺入 PVA/PEI 中制成 PVA/PEI-Ag 薄膜,随着  $\text{Ag}^+$  浓度增大对大肠杆菌、绿脓杆菌、金黄色葡萄球菌和枯草杆菌等的抗菌性显著增强。Li 等<sup>[33]</sup>在 PAH/PAA 多层膜中嵌入银纳米粒子,其抗菌性更强更持久。Zhou Yong 等<sup>[34]</sup>将银掺杂到多肽脂质双层膜,制备抗菌纳米管作为传输载体。制备的纳米管对大肠杆菌有抑菌活性,因为在使用中银能够释放出来。这种银掺杂脂质纳米管可望用作对周围环境变化敏感

的 DNA 或生物技术药物传输的载体。

稀土离子由于其特殊的电子层结构,可使菌类的代谢过程停止,同时又具有抗炎、杀菌、抗癌、抗凝血、镇痛作用。由于稀土离子形成配合物后可增强其抑菌效果,因此近年来,这一领域逐步引起人们的重视和关注。唐慧安等<sup>[35]</sup>分别合成了不同稀土配合物并进行抑菌实验,证明配合物的抑菌能力优于单独配体及相应稀土离子。王春艳等<sup>[36]</sup>合成了3种稀土乙酸-8-羟基喹啉三元配合物/羟基磷灰石的纳米有机/无机主客体组装复合生物抗菌材料,其对大肠杆菌和金黄葡萄球菌有较强的抑制作用,这种作用是稀土金属与8-羟基喹啉协同作用的结果。

#### 4 结束语

随着时代发展和科技进步,与人们生活息息相关的纺织品、卫生用品、食品包装、医用材料等领域对其抗菌、抑菌功能有了新的和更高的要求。新型抗菌剂的研究备受关注,有着广阔的应用前景。如何实现抗菌试剂的高效性、安全性、持久性和稳定性是研究的重点。上述分析表明,有机类抗菌剂的研究除针对抗菌官能基构性关系外,天然类试剂衍生化和合成类试剂高分子化也是研究重点;无机类抗菌剂虽普遍具有较好的安全性和稳定性,但一些品种存在与有机基质的相容性不好、抗菌速度慢、颜色干扰等问题。总的来说,两类试剂从应用性能上来看各有优缺点。通过有机无机复合来制备新型抗菌剂是一种提升抗菌和应用性能的方法,但在复合过程中,有机、无机试剂的选择、复合方法、复合性能等方面还有待更深入的研究。

#### 参考文献:

- [1] Entsar I R, Mohamed E T B, Christian V S, *et al.* Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action [J]. *Biomacromolecules* 2003, 4(6): 1457-1466.
- [2] 张美云, 郭惠萍. 季铵盐壳聚糖的制备及其在抗菌纸中的应用 [J]. *中国造纸* 2008, 27(2): 14-17.
- [3] Jia Z, Shen D, Xu W. Synthesis and antibacterial activities of quaternary ammonium salt of chitosan [J]. *Carbohydrate Research*, 2001, 333: 1-6.
- [4] 杨冬芝, 刘晓飞, 李治. 壳聚糖抗菌活性的影响因素 [J]. *应用化学* 2000, 17(6): 598-602.
- [5] 郑连英, 朱江峰, 孙昆山. 壳聚糖的抗菌性能研究 [J]. *材料科学与工* 2000, 18(2): 22-24.
- [6] Helander I M, Nurmiho-Lassila E L, Ahvenainen R, *et al.* Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria [J]. *International Journal of Microbiology*, 2001, 71: 235-244.
- [7] Issam S, Adele M G, Adele C P, *et al.* Chitosan polymer as bioactive coating and film against *Aspergillus niger* contamination [J]. *Journal of Food Science* 2005, 70(2): 100-104.
- [8] Coma V, Deschamps A, Martialgros A. Bioactive packaging materials from edible chitosan polymer-antimicrobial activity assessment on dairy-related contaminants [J]. *Journal of Food Science* 2003, 68(9): 2788-2792.
- [9] 张跃军, 赵晓蕾. 季铵盐杀生剂杀生性能与机理研究进展 [J]. *精细化工* 2010, 27(12): 1145-1152.
- [10] 魏兰芬, 林军明, 许激. 复合季铵盐对乙型肝炎表面抗原破坏作用的试验观察 [J]. *中国消毒学杂志*, 1999, 16(1): 33-35.
- [11] Evans R. Preparation of *N*-protected-3-pyrrolidine-lactam substituted phosphonium salts [P]. WO: 14332, 2002.
- [12] 张昌辉, 谢瑜, 徐旋. 抗菌剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2007, 26(9): 1237-1242.
- [13] Tiller J, Liao C J, Lewis K, *et al.* Designing surfaces that kill bacteria on contact [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2001, 98: 5981-5985.
- [14] Nonaka T, Yamada K J, Watanabe T, *et al.* Preparation of super absorbent polymer hydrogels from trialkyl-4-vinylbenzyl phosphonium chloride-acrylamid emethylene-bisacrylamide terpolymers and their properties [J]. *Journal Applied Polymer Science* 2000, 78(10): 1833-1844.
- [15] Adriana P, Davidescu C M, Trif R, *et al.* Study of quaternary 'Onium' salts grafted on polymers: antibacterial activity of quaternary phosphonium salts grafted on 'gel-type' styrene-divinylbenzene copolymers [J]. *Reactive and Functional Polymers* 2003, 55: 151-158.
- [16] Westman E H, Monica E, Enarsson L E, *et al.* Assessment of antibacterial properties of polyvinylamine (PVAm) with different charge densities and hydrophobic modifications [J]. *Biomacromolecules* 2009, 10: 1478-1483.
- [17] Chris Zhisheng Chen, Stuart L Cooper. Recent advances in antimicrobial dendrimers [J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(11): 843-846.
- [18] 孙剑, 乔学亮, 陈建国. 无机抗菌剂的研究进展 [J]. *材料导报* 2007, 21: 344-348.
- [19] Oya A, Banse F, Ohashi F, *et al.* An antimicrobial and antifungal agent derived from montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 1991, 6: 135-142.
- [20] 郭彤, 许梓荣. 体外厌氧条件下载铜蒙脱石杀菌效果的研究 [J]. *中国生物医学工程学报* 2004, 23(3): 259-264.
- [21] Ahmed A A, Ali A A, Mahmoud D A R, *et al.* Study on the preparation and properties of silver-doped phosphate antibacterial glasses (Part I) [J]. *Solid State Sciences* 2011, 13(5): 981-992.
- [22] 王自强, 刘守新. 醋酸银真空浸渍制备杀菌功能载银活性炭及其表征 [J]. *环境科学* 2011, 32(1): 145-150.
- [23] 谭三香, 谭绍早, 刘应亮, 等. 载铜活性炭微球的制备及抗菌性能 [J]. *无机材料学报* 2010, 25(3): 299-305.
- [24] Zhang L L, Daskalakis N, O'Neill A J, *et al.* Mechanistic investigation into antibacterial behavior of suspensions of ZnO nanoparticles against *E. coli* [J]. *Journal of Nanoparticle Research* 2010, 12: 1625-1636.
- [25] Fu G F, Vary P S, Lin C T, *et al.* Anatase TiO<sub>2</sub> nanocomposites for antimicrobial coatings [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 8889-8898.
- [26] 孙秀果, 张建民, 彭政. 用二氧化硅表面改性纳米二氧化钛的制备及表征 [J]. *硅酸盐学报* 2007, 35(9): 1174-1177.
- [27] Hyeonjae K, Yeongsoo C, Nariyasu K, *et al.* Preparation of Pt-loaded TiO<sub>2</sub> nanofibers by electrospinning and their application for WGS reactions [J]. *Applied Catalysis A: General* 2009, 352(1/2): 265-270.

(下转第536页)

客体缔合体系具有良好增黏功能和耐盐性质,并可调节用量控制增黏程度,使其在生物医药领域有潜在的应用前景。

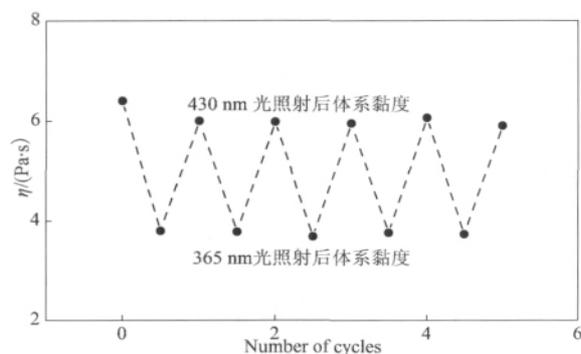


图 8 质量浓度为 50 g/L PAM-Ad 和 31 g/L *trans*-Azo  $\beta$ -CD Dimer 混合溶液在不同波长光照后体系黏度的变化

Fig. 8 Viscosities of 50 g/L PAM-Ad solutions with 31 g/L *trans*-Azo  $\beta$ -CD Dimer at 25 °C after successive light irradiation

#### 参考文献:

- [1] Connors K A. The stability of cyclodextrin complexes in solution [J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(5): 1325–1358.
- [2] Li S, Purdy W C. Cyclodextrins and their applications in analytical chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 1992, 92(6): 1457–1470.
- [3] Li J, Yang C, Li H Z *et al.* Cationic supramolecules composed of multiple oligoethylenimine-grafted  $\beta$ -cyclodextrins threaded on a polymer chain for efficient gene delivery [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(22): 2969–2974.
- [4] Fujita H, Ooya T, Kurisawa M *et al.* Thermally switchable polyrotaxane as a model of stimuli-responsive supramolecules for nano-scale devices [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 1996, 17(171): 509–515.
- [5] Ooya T, Yui N. Multivalent interactions between biotin-polyrotaxane conjugates and streptavidin as a model of new targeting for transporters [J]. *Journal of Controlled Release*, 2002, 80(1/2/3): 219–228.

- [6] Guo M, Jiang M, Pispas S *et al.* Supramolecular hydrogels made of end-functionalized low-molecular-weight PEG and  $\alpha$ -cyclodextrin and their hybridization with SiO<sub>2</sub> nanoparticles through host-guest interaction [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(24): 9744–9749.
- [7] Zhao S P, Lee J H, Xu W J. Supramolecular hydrogels formed from biodegradable ternary COS-g-PCL-b-MPEG copolymer with  $\alpha$ -cyclodextrin and their drug release [J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(16): 2201–2208.
- [8] Gosselet N M, Beucler F, Renard E *et al.* Association of hydrophobically modified poly(*N,N*-dimethylacrylamide hydroxyethylmethacrylate) with water soluble  $\beta$ -cyclodextrin polymers [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 155(2/3): 177–188.
- [9] Sandier A, Brown W, Mays H. Interaction between an adamantane end-capped poly(ethylene oxide) and a  $\beta$ -cyclodextrin polymer [J]. *Langmuir*, 2000, 16(4): 1634–1642.
- [10] Kretschmann O, Choi S W, Ritter H *et al.* Switchable hydrogels obtained by supramolecular cross-linking of adamantyl-containing LCST copolymers with cyclodextrin dimers [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(26): 4361–4365.
- [11] Zhong N, Byun H S, Bittman R. An improved synthesis of 6-O-monomethyl-6-deoxy- $\beta$ -cyclodextrin [J]. *Tetrahedron Letter*, 1998, 39(7): 2919–2920.
- [12] Melton L D, Slessor K N. Synthesis of monosubstituted cyclohexaamyloses [J]. *Carbohydrate Research*, 1971, 18(1): 29–37.
- [13] Li S J, Taura D, Hshidzume A *et al.* Light-switchable janus [2] rotaxanes based on  $\alpha$ -cyclodextrin derivatives bearing two recognition sites linked with oligo(ethylene glycol) [J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2010, 5(10): 2281–2289.
- [14] Yamada H, Fujita E, Nishimura S I. High performance polymer supports for enzyme-assisted synthesis of glycoconjugates [J]. *Carbohydrate Research*, 1998, 305(3/4): 443–461.
- [15] Gosselet N M, Naranjo H, Renard E *et al.* Association of poly-*N*-[tris(hydroxymethyl)methyl]acrylamide with a water soluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38: 649–654.

(上接第 525 页)

- [28] Wu K H, Chang Y C, Zheng M Z *et al.* Preparation and characterization of Ag-deposited aminosilane-modified silicate by chemical reduction method [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2011, 49(8): 566–573.
- [29] Noriko C K, Kiyoshi S, Motoki I *et al.* Synthesis, structural characterization and antimicrobial activities of zinc complexes with four thiosemicarbazone and two semicarbazone ligands [J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2003, 96(2/3): 298–310.
- [30] 张欣, 徐海珍, 王瑾玲, 等. 酰基吡啶啉酮配合物的合成、结构、量化计算及生物活性 [J]. *无机化学学报*, 2001(4): 551–556.
- [31] 张昌辉, 谢瑜, 赵霞. Ag-ASQA 复合抗菌剂的合成和性能评价 [J]. *日用化学工业*, 2008, 38(6): 356–359.
- [32] Wu K H, Yu P Y, Hsieh Y J *et al.* Preparation and characterization of silver-modified poly(vinyl alcohol)/

polyethylene-imine hybrids as a chemical and biological protective material [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 2170–2177.

- [33] Li Z, Lee D, Sheng X X *et al.* Two-level antibacterial coating with both release-killing and contact-killing capabilities [J]. *Langmuir*, 2006, 22(24): 9820–9823.
- [34] Zhou Yong, Masaki Kogiso, Masumi Asakawa *et al.* Antimicrobial nanotubes consisting of Ag-embedded peptidic lipid-bilayer membranes as delivery vehicles [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21: 1742–1745.
- [35] 唐慧安, 王流芳, 杨汝栋. 稀土土素配合物的合成、表征及抗菌活性 [J]. *稀土*, 2001, 22(3): 15–18.
- [36] 王春艳, 于红, 李尚宇, 等. 稀土乙酸 8-羟基喹啉三元配合物/羟基磷灰石的纳米有机/无机主客体组装复合抗菌生物材料 [J]. *复合材料学报*, 2008, 25(6): 107–110.