



Tổng hợp nano-ZIF-90 từ kẽm sulfate heptahydrate và đánh giá độ bền của nó để hướng đến làm chất mang thuốc chữa bệnh ung thư

Synthesis of nano-ZIF-90 from zinc sulfate heptahydrate and evaluation of its stability for use as a cancer drug carrier

Tạ Ngọc Thiện Huy^{1,2}, Lê Văn Dương², Trần Thị Thảo Vy^{2,3}, Lê Ngọc Dương^{2,4}, Bùi Thị Thanh Hà⁵, Trịnh Xuân Bái⁶, Nguyễn Thị Linh⁷, Nguyễn Thị Hồng Phượng², Tạ Ngọc Đôn^{2*}

¹ Trường Đại học Kiên Giang

² Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội

³ Trường Đại học Nha Trang

⁴ Trường Đại học Đồng Đô

⁵ Trường Đại học Dược Hà Nội

* Email: don.tangoc@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 15/08/2025

Accepted: 24/09/2025

Published: 30/09/2025

Keywords:

ZIF-90; zinc sulfate heptahydrate; synthesis; characterization; cancer drug carrier

ABSTRACT

This paper reports the synthesis of nano-ZIF-90 from zinc sulfate heptahydrate at room temperature. The factors of solvent composition, crystallization time and repeatability of the synthesis process of nano-ZIF-90 from $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ have been reported. The stability of synthesized nano-ZIF-90 according to temperature and environmental pH to be used as a drug carrier for cancer treatment is also discussed. XRD, F-TIR, SEM, TEM, BET and DTA/TGA methods have been used to characterize the structure and properties of the studied samples. The synthesized nano-ZIF-90 material has crystallinity of 100 % (by XRD), specific surface area of $468 \text{ m}^2/\text{g}$ (by BET), crystal size of 43 nm (by TEM), and thermal stability up to 250°C . In particular, it was determined that at $\text{pH} = 5.5$, the nano-ZIF-90 structure began to break down, increasing the ability to deliver potential drug payloads due to structural collapse when using nano-ZIF-90 as a drug carrier.

Giới thiệu chung

ZIFs là một loại vật liệu khung imidazolate – kim loại với cấu trúc tinh thể 3 chiều, được xây dựng từ các tứ diện cation kim loại Me^{2+} (ví dụ: Zn^{2+} , Co^{2+}) nối cầu với anion imidazolate (Im^-) [1-4]. Trong thực tế, góc Me-Im-Me tương tự như góc Si-O-Si (145°) trong zeolite [5,6]. Vì vậy, ngày càng có nhiều loại ZIFs mới được tổng hợp

thành công nhờ sự đa dạng của các imidazole và kim loại [1,7,8].

Một trong số vật liệu ZIFs được nghiên cứu nhiều là ZIF-90. ZIF-90 đã được William Morris và cộng sự [9] tìm ra lần đầu tiên vào năm 2008. Với cấu trúc kiểu SOD (sodalite), ZIF-90 được xây dựng từ các tứ diện kẽm qua cầu nối là 2-imidazole carboxaldehyde (lcaH), với góc Zn-lca-Zn xấp xỉ 145° [10]. ZIF-90 có đường kính mao

quản bằng 0,35 nm và kích thước hốc lớn của mao quản bằng 1,12 nm [9], đã được nhiều nhà khoa học trên thế giới tổng hợp, đặc trưng và ứng dụng [11-18].

Từ đặc điểm cấu trúc rất đặc biệt của ZIF-90 trên đây, các nghiên cứu trên thế giới đã khai thác theo hướng vừa ứng dụng trực tiếp ZIF-90 tổng hợp được, vừa biến tính ZIF-90 sau tổng hợp để tạo ra các vật liệu có tính ứng dụng đa dạng. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu đầu tiên về tổng hợp nano ZIF-90 từ kẽm sulfate heptahydrate tại nhiệt độ phòng, nghiên cứu một số yếu tố có ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp, nghiên cứu độ lặp lại của quy trình tổng hợp, xác định độ bền của nano ZIF-90 tổng hợp để hướng đến ứng dụng làm chất mang thuốc chữa bệnh ung thư.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Sử dụng hóa chất gồm: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ của hãng JHD, China, độ tinh khiết 98%. 2-imidazole carboxaldehyde (IcaH), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), *N,N*-dimethyl formamide (DMF) của hãng ADAMAS, China, độ tinh khiết 97-99% và nước cất hai lần.

Nghiên cứu tổng hợp ZIF-90

Cân một lượng xác định $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rồi cho vào dung môi $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ theo tỷ lệ mol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ xác định, khuấy đến khi tan hết thu được dung dịch A. Tiếp đến, cân một lượng xác định IcaH rồi cho vào dung môi DMF theo tỷ lệ mol IcaH : DMF xác định, khuấy đến khi tan hết thu được dung dịch B.

Bảng 1: Thành phần và điều kiện tổng hợp ZIF-90 từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Ký hiệu	Thành phần dung môi DMF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, mol/mol	Thời gian kết tinh, h	Trọng lượng $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ trong mẫu, g
ZIF-D100	100 : 200	18	0,32
ZIF-D125	125 : 175		
ZIF-D150	150 : 150		
ZIF-H12	125 : 175	12	0,32
ZIF-H18		18	
ZIF-H24		24	
ZIF-Small	125 : 175	18	0,32
ZIF-Large	125 : 175	18	8,00

(Tỷ lệ mol $\text{Zn}^{2+} : \text{IcaH} = 1 : 4$, kết tinh ở nhiệt độ phòng)

Rót từ từ dung dịch A vào dung dịch B để tạo thành hỗn hợp phản ứng với tỷ lệ mol $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} : \text{IcaH} : \text{DMF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ xác định. Hỗn hợp này được kết tinh thủy nhiệt

trong thời gian 12-24 giờ, tại nhiệt độ phòng, có khuấy trộn liên tục. Kết thúc thời gian kết tinh, hỗn hợp phản ứng được lọc rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi nước rửa hết ion SO_4^{2-} , rồi sấy trong 2 giờ ở nhiệt độ 100 °C và sấy chân không trong 5 giờ ở nhiệt độ 150 °C. Thành phần mol của hỗn hợp phản ứng, các điều kiện về nhiệt độ và thời gian phản ứng trên mỗi mẫu được trình bày trong bảng 1. Để nghiên cứu sự lặp lại của quy trình, một mẫu được chuẩn bị với khối lượng $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tăng 25 lần trong hỗn hợp phản ứng lúc ban đầu.

Nghiên cứu độ bền của ZIF-90

Nghiên cứu độ bền của ZIF-90 theo nhiệt độ: Mẫu ZIF-90 được tổng hợp lượng lớn, chuẩn bị 5 mẫu nhỏ với lượng 0,5 gam rồi được đưa vào cốc nung và tiến hành nung trong không khí tương ứng tại nhiệt độ 250, 300, 350, 400 và 450 °C. Điều chỉnh tốc độ tăng nhiệt từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ cần thiết với tốc độ nâng nhiệt 5°/phút. Thời gian giữ tại nhiệt độ cần nung là 3 giờ. Kết thúc thời gian nung, các mẫu được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng và đưa vào lọ sạch để bảo quản.

Nghiên cứu độ bền của ZIF-90 theo pH môi trường: Tương tự thực nghiệm ở mục 2.3.1, 3 mẫu ZIF-90 với lượng 0,5 gam được phân tán vào từng cốc chứa 100 ml dung dịch NaOH có pH lần lượt bằng 5,5; 6,5 và 7,5. 3 cốc có pH khác nhau cùng được để yên lặn trong 12 giờ. Sau đó các mẫu được lọc lấy phần chất rắn, sấy khô ở 95 °C rồi sấy chân không trong 6 giờ ở 120 °C. Sau khi sấy chân không, các mẫu được làm nguội đến nhiệt độ phòng và đưa vào lọ sạch để bảo quản.

Đặc trưng các mẫu nghiên cứu

Các mẫu tổng hợp được đặc trưng bởi phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 ADVANCE-Bruker (Đức); phổ hấp thụ hồng ngoại (F-TIR) trên máy IMPACT FTIR 410 (Đức); chụp ảnh hiển vi điện tử (SEM) trên máy S-4800 (Nhật), chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua trên máy JEM 1010 (Nhật); xác định bề mặt riêng (BET) trên hệ Micromeritics Gemini VII 2390 (Mỹ).

Sử dụng phương trình Scherrer để tính kích thước tinh thể từ giản đồ XRD [17]:

$$L = K\lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$$

Trong đó: L là kích thước tinh thể (nm), K là hằng số (0,96), λ là bước sóng tia X (nm), β là chiều rộng tại một nửa pic có cường độ cực đại (FWHM) (radian) và θ là góc nhiễu xạ (radian).

Hiệu suất tổng hợp được tính theo công thức [17]:

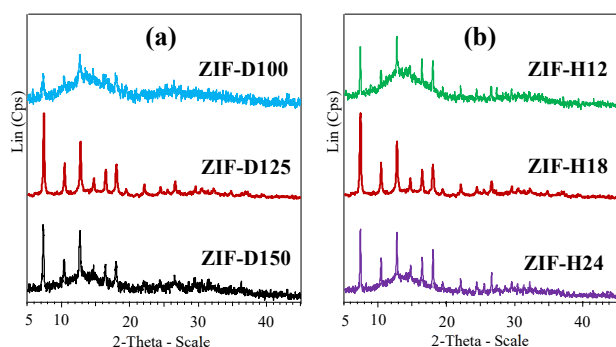
$$Y (\%) = (M_{tt}/M_{lt}) \cdot 100$$

Trong đó: Y là hiệu suất tổng hợp (%), Mtt là khối lượng mẫu ZIF-90 thu được (g), Mlt là khối lượng lý thuyết tối đa tính theo chất giới hạn (g).

Kết quả và thảo luận

Ảnh hưởng của thành phần dung môi và thời gian kết tinh ZIF-90 từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần dung môi và thời gian kết tinh đến quá trình tổng hợp ZIF-90 từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ được trình bày trong hình 1.



Hình 1: Giản đồ XRD của các mẫu nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần dung môi (a) thời gian kết tinh (b)

Từ hình 1a có thể thấy, giản đồ XRD của các mẫu với thành phần dung môi khác nhau là khác nhau. Mẫu Z-D125 với tỷ lệ mol DMF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 125 : 175 cho đường nền phẳng, bộ pic đặc trưng cho ZIF-90 đã xuất hiện hết trên phổ đồ với cường độ mạnh, không lẫn pha lạ. Trong khi đó, mẫu Z-D100 với tỷ lệ mol DMF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 100 : 200 và mẫu Z-D150 với tỷ lệ mol DMF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 150 : 150 đều xuất hiện nền vô định hình. Điều này được giải thích là do khi tỷ lệ mol DMF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 100 : 200 với độ kiềm thấp nhất làm cho quá trình liên kết giữa lca^- và Zn^{2+} diễn ra chậm, sau 18 giờ kết tinh chưa đủ để tạo ra ZIF-90 có độ tinh thể cao. Khi tỷ lệ mol DMF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 150 : 150, mặc dù thể tích dung dịch phản ứng không thay đổi, nhưng ở tỷ lệ này, môi trường phản ứng có độ kiềm cao nhất do lượng DMF nhiều nhất, cũng xuất hiện nền vô định hình nhưng ít hơn. Như vậy, trong điều kiện thực nghiệm đã tiến hành, tỷ lệ mol DMF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 125 : 175 thuận lợi nhất cho quá trình tách H^+ khỏi HELM và xúc tiến hình thành liên kết Zn-elm-Zn để tạo ra cấu trúc ZIF-90.

Trên hình 1b, kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian kết tinh khác nhau đến quá trình hình thành ZIF-90 cho thấy rõ, khi thời gian kết tinh thấp (12 giờ), giản đồ XRD của mẫu tổng hợp chứa lượng vô định hình khá lớn là do thời gian chưa đủ để các tứ diện Zn^{2+} ghép nối hết với các imidazolate nên các pic ZIF-90 có cường độ thấp

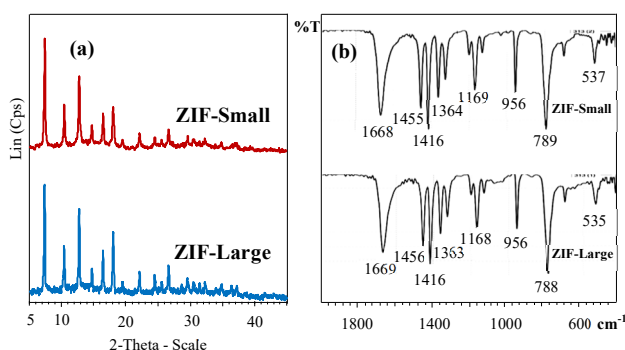
và vẫn còn đường nền vô định hình cao. Khi thời gian kết tinh tăng lên 24 giờ, giản đồ XRD vẫn thấy xuất hiện nền vô định hình yếu. Điều này có lẽ là do trong điều kiện phản ứng đã thực hiện, mẫu kết tinh trong 18 giờ đã đạt cực đại về độ tinh thể ZIF-90. Kéo dài thêm thời gian kết tinh lên 24 giờ có thể đã có một phần tinh thể ZIF-90 bị phá vỡ tạo ra nền vô định hình này.

Các kết quả thực nghiệm thu được cho thấy ZIF-90 được tạo thành có độ tinh khiết cao trong điều kiện: Tỷ lệ thành phần mol Zn^{2+} : lcaH : DMF : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 1 : 4 : 125 : 175, phản ứng trong 18 giờ ở nhiệt độ phòng, có khuấy trộn liên tục.

Độ lặp lại của quy trình tổng hợp ZIF-90 từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Hình 2a trình bày giản đồ XRD và phổ F-TIR của mẫu ZIF-90 tổng hợp với lượng nhỏ (ZIF-Small) và lượng lớn gấp 25 lần (ZIF-Large). Các điều kiện khác được giữ nguyên như đã trình bày trong bảng 1.

Có thể dễ dàng quan sát thấy 2 giản đồ XRD trên hình 2a là tương tự nhau, chúng chỉ xuất hiện một bộ pic đặc trưng cho ZIF-90, đường nền phẳng và không lẫn pha lạ, chứng tỏ 2 mẫu này có độ tinh thể cao, độ lặp lại tốt, tương tự như kết quả đã thảo luận trong [17,19].



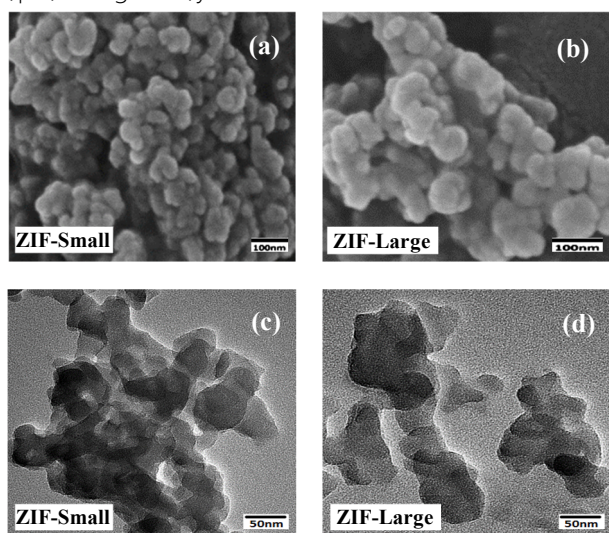
Hình 2: Giản đồ XRD (a) và phổ F-TIR (b) của mẫu ZIF-90 lượng nhỏ (ZIF-Small) và lượng lớn (ZIF-Large)

Kết quả chụp phổ F-TIR của 2 mẫu này được trình bày trên hình 2b. Từ đây có thể nhận thấy, các đám phổ xuất hiện trên hình 2b tương tự như xuất hiện trong phổ F-TIR của ZIF-90 tinh khiết đã được thảo luận trong [17]. Trong đó, đám phổ xung quanh 1668 cm^{-1} xuất hiện với cường độ mạnh, đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết $\text{C}=\text{O}$, chứng minh sự có mặt của các nhóm aldehyde trong tinh thể ZIF-90 [19]. Các đám phổ xung quanh vùng 1455 , 1416 và 1364 cm^{-1} tương ứng đặc trưng cho dao động uốn của liên kết $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ trong vòng imidazolate [20]. Các đám phổ xung quanh vùng 956 và 789 cm^{-1} tương ứng đặc trưng cho dao

động uốn trong và ngoài mặt phẳng của vòng imidazolate [19]. Trong khi đó, các đám phổ xung quanh vùng 533 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết Zn-N [21]. Các kết quả phân tích F-TIR này đã chứng tỏ ZIF-90 đã được tạo thành với độ tinh khiết tốt, độ lặp lại đáng tin cậy.

Hình 3 mô tả ảnh SEM và TEM của mẫu ZIF-90 lượng nhỏ và mẫu ZIF-90 lượng lớn. Quan sát ảnh SEM cho thấy, mẫu ZIF-90 lượng nhỏ (hình 3a) và mẫu ZIF-90 lượng lớn (hình 3b) đều xuất hiện các hạt tinh thể có kích thước nhỏ, không quan sát thấy tinh thể lạ. Kích thước tinh thể theo SEM trung bình bằng 51 nm đối với mẫu ZIF-90 lượng nhỏ và bằng 59 nm đối với mẫu ZIF-90 lượng lớn.

Đối với ảnh TEM, cả 2 hình 3c (mẫu ZIF-90 lượng nhỏ) và hình 3d (mẫu ZIF-90 lượng lớn) cũng được cho là tương tự nhau. Kích thước tinh thể đo được tương ứng bằng 43 và 46 nm. Các kết quả SEM và TEM đã chứng minh quy trình tổng hợp ZIF-90 từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cho độ lặp lại đáng tin cậy.



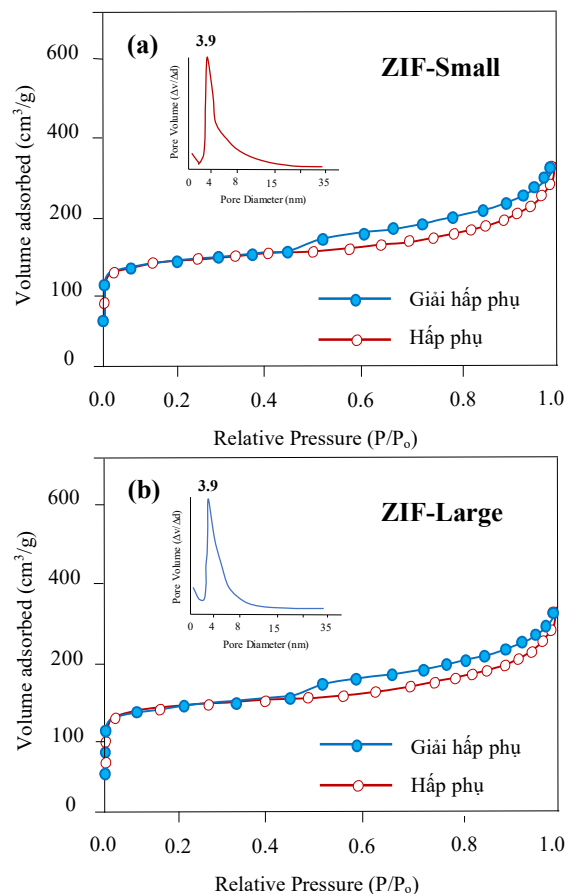
Hình 3: Ảnh SEM (a) và TEM (c) của mẫu ZIF-90 lượng nhỏ (ZIF-Small); ảnh SEM (b) và TEM (d) của mẫu ZIF-90 lượng lớn (ZIF-Large)

Kết quả hấp phụ - giải hấp phụ N_2 và phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình của mẫu ZIF-90 lượng nhỏ và mẫu ZIF-90 lượng lớn được trình bày trong hình 4.

Trên hình 4a, giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ N_2 của mẫu ZIF-Small xuất hiện vòng trễ nhỏ trong khoảng áp suất tương đối từ 0,42-0,99, tương tự như ZIF-90 được tổng hợp từ ZnCl_2 [17]. Tuy nhiên, độ dốc ở vùng áp suất tương đối cao của mẫu ZIF-Small trên hình 4a thấp hơn đối với mẫu ZIF-90 được tổng hợp theo [17], là do diện tích bề mặt ngoài của mẫu ZIF-Small chỉ bằng $79\text{ m}^2/\text{g}$, trong khi diện tích bề mặt ngoài của mẫu ZIF-90 [17]

<https://doi.org/10.62239/jca.2025.052>

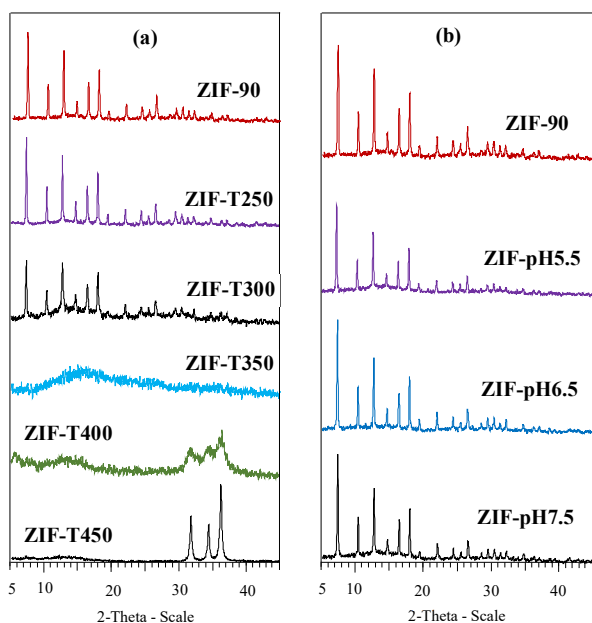
bằng $198\text{ m}^2/\text{g}$. Phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình của ZIF-90 được tổng hợp từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tập trung ở 3,9 nm, bề mặt riêng Langmuir = $606\text{ m}^2/\text{g}$, BET = $468\text{ m}^2/\text{g}$ thấp hơn các mẫu ZIF-90 tổng hợp từ [17,18] do anion SO_4^{2-} có độ phân cực cao và hòa tan kém trong dung môi hữu cơ nên khó loại bỏ hoàn toàn trong bước hoạt hóa, dẫn đến một phần lỗ xốp bị che lấp làm giảm diện tích bề mặt.



Hình 4: Giản đồ hấp phụ và giải hấp phụ N_2 , phân bố lỗ xốp vùng mao quản trung bình của các mẫu ZIF-90 lượng nhỏ (a) và lượng lớn (b)

Quan sát hình 4b dễ dàng nhận thấy mẫu ZIF-Large tương tự như ZIF-Small về hình dạng đường hấp phụ, giải hấp phụ cũng như đều xuất hiện vùng mao quản trung bình tập trung tại 3,9 nm – là mao quản trung bình thứ cấp, được tạo nên từ khe hở giữa các hạt tinh thể có kích thước nano. Mẫu ZIF-Large đo được bề mặt riêng BET = $457\text{ m}^2/\text{g}$, Langmuir = $600\text{ m}^2/\text{g}$, bề mặt ngoài = $76\text{ m}^2/\text{g}$, mao quản trung bình cũng tập trung ở 3,9 nm.

Tóm lại, thông qua 5 phương pháp đặc trưng (XRD, F-TIR, SEM, TEM, hấp phụ - giải hấp phụ N_2) trên đây đã chứng minh quy trình tổng hợp ZIF-90 từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ cho độ lặp lại đáng tin cậy, mở đường cho tổng hợp ZIF-90 quy mô lớn hơn để ứng dụng chúng trong tương lai.



Hình 5: Giản đồ XRD của mẫu ZIF-90 được nung tại nhiệt độ khác nhau (a) và được ngâm tại pH khác nhau (b)

Kết quả nghiên cứu độ bền của ZIF-90

Kết quả nghiên cứu độ bền của ZIF-90 theo nhiệt độ và theo pH môi trường thông qua phương pháp XRD được trình bày trên hình 5.

Theo đó, hình 5a là giản đồ XRD của mẫu ZIF-90 được nung tại các nhiệt độ khác nhau. Từ hình 5a, dễ dàng quan sát thấy giản đồ XRD của mẫu ZIF-T250 là ZIF-90 nung ở 250 °C hoàn toàn giống mẫu ZIF-90 chưa nung, đã chứng tỏ khi nung ở 250 °C cấu trúc khung của ZIF-90 vẫn được bảo toàn. Quan sát mẫu ZIF-90 được nung ở 300 °C (mẫu ZIF-T300) thấy các đỉnh pic nhiễu xạ tia X của ZIF-90 vẫn đầy đủ nhưng cường độ đã giảm đi một phần. Độ tinh thể các mẫu ZIF-90, ZIF-T250 và ZIF-T300 tính theo phương trình Scherrer tương ứng bằng 100, 100 và 60 %. Như vậy, khi ZIF-90 nung trong 3 giờ ở nhiệt độ 300 °C thì cấu trúc khung của ZIF-90 đã bị phá vỡ đến 40 %. Đường nền của mẫu ZIF-T300 cao hơn các mẫu ZIF-90 và ZIF-T250 là do một phần cấu trúc khung đã bị phá vỡ, chuyển từ dạng tinh thể sang vô định hình.

Khi nung ZIF-90 ở 350 °C, quan sát XRD của mẫu ZIF-T350 thấy rõ toàn bộ pha tinh thể của ZIF-90 đã biến mất, chuyển hoàn toàn sang pha vô định hình. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên 400 °C, XRD của mẫu ZIF-400 ngoài đường nền vô định hình, bắt đầu xuất hiện pha tinh thể chưa rõ ràng của ZnO ở vùng góc $2\theta = 31-37^\circ$. Tiếp tục nâng nhiệt độ nung lên 450 °C thì pha vô định hình đã hoàn toàn biến mất và thay vào đó là sự xuất hiện pha tinh thể với cường độ rất mạnh của ZnO, đặc trưng bởi 3 pic tại các giá trị góc $2\theta = 31,7^\circ$; $34,4^\circ$ và $36,3^\circ$.

Như vậy, cấu trúc khung của ZIF-90 đã bị biến đổi theo nhiệt độ nung. Ở nhiệt độ nung 300 °C, khung ZIF-90 đã bị phá vỡ đến 40 %, bị phá vỡ hoàn toàn khi nung ở nhiệt độ ≥ 350 °C.

Trên hình 5b, kết quả nghiên cứu độ bền của ZIF-90 theo pH môi trường đã được đề cập. Kết quả trên hình 5b ghi nhận tất cả các đỉnh nhiễu xạ tia X vẫn được bảo toàn sau khi mẫu ZIF-90 được ngâm trong môi trường có pH khác nhau. Tuy nhiên, mẫu ZIF-90 được ngâm trong môi trường có pH=5,5 (mẫu ZIF-pH5.5) có cường độ pic giảm nhẹ, chứng tỏ trong môi trường có pH = 5,5, một phần tinh thể ZIF-90 đã bị phá vỡ. Độ tinh thể tính theo XRD thông qua phương trình Scherrer tương ứng với các mẫu được ngâm trong dung dịch có pH bằng 5,5; 6,5 và 7,5 tương ứng được xác định bằng 80 % (mẫu ZIF-pH5.5), 100 % (mẫu ZIF-pH6.5) và 100 % (mẫu ZIF-pH7.5). Như vậy, các mẫu ngâm trong dung dịch có pH bằng 6,5 và 7,5 không bị phá vỡ cấu trúc, chứng tỏ tại pH $\geq 6,5$ cấu trúc ZIF-90 rất bền, tương tự như cấu trúc ZIF-90 ban đầu chưa xử lý (ZIF-90).

Kết quả nghiên cứu trên đã khẳng định, ZIF-90 thể hiện sự ổn định ở độ pH $\geq 6,5$, trong khi ở độ pH thấp hơn (5,5) giống như pH của môi trường xung quanh tế bào ung thư, khung ZIF-90 không ổn định. Điều này có nghĩa là chất mang thuốc dựa trên nano ZIF-90 có khả năng phân phối thuốc chống ung thư nhắm mục tiêu ung thư do sự sụp đổ của khung bởi môi trường xung quanh tế bào ung thư. Kết quả này phù hợp với kết quả đã được báo cáo trong tài liệu [22].

Kết luận

- Nano ZIF-90 đã được tổng hợp thành công lần đầu tiên từ $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và IcaH trong dung môi DMF và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Quá trình kết tinh được thực hiện trong 18 giờ ở nhiệt độ phòng, có khuấy trộn liên tục, tỷ lệ mol trong hỗn hợp phản ứng $\text{Zn}^{2+} : \text{IcaH} : \text{DMF} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 4 : 125 : 175$. ZIF-90 tạo thành với quy trình tổng hợp cho độ lặp lại đáng tin cậy, độ tinh thể cao, bề mặt riêng bằng $606 \text{ m}^2/\text{g}$ (theo Langmuir) và bằng $468 \text{ m}^2/\text{g}$ (theo BET), kích thước hạt bằng 43 nm (theo TEM).

- Đã nghiên cứu xác định được độ bền cấu trúc khung nano ZIF-90 tổng hợp được bằng phương pháp XRD, đồng thời xác định được độ bền cấu trúc của nano ZIF-90 trong các dung dịch có pH khác nhau. Kết quả thu được đã khẳng định, vật liệu nano ZIF-90 được tổng hợp có độ bền cấu trúc đến trên 250 °C, nung ở nhiệt độ cao hơn sẽ dần dần bị phân hủy và cuối cùng chuyển thành ZnO. Sau khi ngâm 12 giờ trong các dung dịch có pH khác nhau thì cấu trúc nano ZIF-90 đã bị phá vỡ một phần (20 %) tại giá trị pH = 5,5. Từ giá trị pH $\geq 6,5$ thì cấu trúc khung nano ZIF-90 vẫn được bảo toàn.

<https://doi.org/10.62239/jca.2025.052>

Kết quả về độ bền nhiệt đến trên 250 °C của nano ZIF-90 cho phép có thể sử dụng vật liệu này làm chất hấp phụ hay chất xúc tác tại các điều kiện nhiệt độ không quá 250 °C. Đặc biệt hơn, kết quả về sự phân hủy một phần cấu trúc nano ZIF-90 tại pH = 5,5 đã mở ra một khả năng sử dụng vật liệu này làm chất mang thuốc nhắm tế bào ung thư để chữa bệnh ung thư trên cơ thể người.

Tài liệu tham khảo

1. A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 43(1) (2009) 58–67. <https://doi.org/10.1021/ar900116g>
2. T.N. Don, N.T.H. Phuong, N.T.M. Thu, N.T.T. Huyen, T.X. Bai, T.N.T. Huy, D. Mo, N.T. Nghia, H.T.L. Anh, N.T. Linh, B.T.T. Ha, L.T.N. Quynh, T.T. Hai, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 12(3) (2023) 1–16. <https://doi.org/10.51316/jca.2023.041>
3. T.N. Don, N.T.H. Phuong, N.T.T. Huyen, T.N.T. Huy, N.V. Thanh, B.T.T. Ha, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 13(1) (2024) 1–21. <https://doi.org/10.62239/jca.2024.024>
4. T.N. Don, N.T.H. Phuong, N.T.M. Thu, N.T.T. Huyen, T.N.T. Huy, N.V. Thanh, D. Mu, N.T. Nghia, P.T.M. Huong, N.T. Linh, H.T.L. Anh, B.T.T. Ha, T.A. Vy, T.T. Hai, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 12(4) (2023) 1–18. <https://doi.org/10.62239/jca.2023.060>
5. T.N. Don, V.D. Thang, P.T. Huyen, P.M. Hao, N.K.D. Hong, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 159 (2006) 197–200. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81567-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81567-3)
6. K.D.H. Nguyen, N.T. Dinh, N.L.T. Nguyen, T.N. Don, *J. Porous Mater.*, 24(2) (2017) 559–566. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0291-z>
7. T.T. Hai, T.T.T.V. Ta, N.T. Thao, P.T.M. Huong, T.N.T. Huy, L.N.T. Long, N.T.M. Thu, L.V. Duong, T.N. Don, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 14(2) (2025) 38–42. <https://doi.org/10.62239/jca.2025.022>
8. T.T. Hai, P.T.M. Huong, T.N.T. Huy, D.N. Lam, P.Q. Huy, N.S. Tuan, N.X. Thong, N.H. Giang, L.V. Duong, T.N. Don, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 13(4) (2024) 79–84. <https://doi.org/10.62239/jca.2024.078>
9. W. Morris, C.J. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 12626–12627. <https://doi.org/10.1021/ja805222x>
10. F.K. Shieh, S.C. Wang, S.Y. Leo, K.C.W. Wu, *Chem. Eur. J.*, 19(34) (2013) 11139–11142. <https://doi.org/10.1002/chem.201301560>
11. K. Zhang, R.P. Lively, M.E. Dose, A.J. Brown, C. Zhang, J. Chung, S. Nair, W.J. Koros, R.R. Chance, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 3245–3247. <https://doi.org/10.1039/C3CC39116G>
12. C.G. Jones, V. Stavila, M.A. Conroy, P. Feng, B.V. Slaughter, C.E. Ashley, M.D. Allendorf, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 7623–7630. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11760>
13. X. Li, B. Tang, W. Huang, H. Yu, Z. Anorg. Allg. Chem., 645 (2019) 73–78. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800303>
14. H.Y. Chen, C.W. Chang, *J. Phys. Chem. C*, 124(16) (2020) 8854–8860. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01472>
15. X. Li, B. Yan, W. Huang, H. Bian, X. Wang, J. Zhu, S. Dong, Y. Wang, W. Chen, *Chem. Eng. J.*, 428 (2022) 132501. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132501>
16. T. Taghizadeh, A. Ameri, A. Talebian-Kiakalaieh, S. Mojtavavi, A. Ameri, H. Forootanfar, S. Tarighi, M.A. Faramarzi, *Int. J. Biol. Macromol.*, 166 (2021) 1301–1311. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.11.011>
17. T.N. Don, L.V. Duong, N.T.H. Phuong, N.T.T. Huyen, T.N.T. Huy, D. Mo, B.T.T. Ha, V.A. Tran, *Can. J. Chem. Eng.*, 103(1) (2025) 311–322. <https://doi.org/10.1002/cjce.25382>
18. T.N.T. Huy, N.V. Thanh, T.T.T. Vy, L.N. Duong, N.T. Thao, B.T.T. Ha, N.T. Phuong, L.V. Duong, T.N. Don, *Vietnam J. Catal. Adsorpt.*, 14(2) (2025) 71–76. <https://doi.org/10.62239/jca.2025.018>
19. W. Xie, F. Wan, *Energy Convers. Manage.*, 198 (2019) 111922. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111922>
20. J. Dou, W. Bian, X. Zheng, Q. Yue, Q. Song, S. Deng, L. Wang, W. Tan, W. Li, B. Zhou, *Mater. Chem. Phys.*, 297 (2023) 127345. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127345>
21. Y. Xin, D. Zhang, Y. Zeng, P. Qi, *Anal. Biochem.*, 663 (2023) 115021. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2022.115021>
22. F. Ge, R. Qiao, P. Song, Y. Tao, L. Zhu, W. Zhang, W. Li, L. Gui, *Mater. Res. Express*, 8 (2021) 045012. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abed89>