



تهیه، شناسایی و مطالعه ضد میکروبی نانوچندسازه زئولیت Y- پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل

فرزانه آزادی^۱، افشین پوراحمد^{۱*}، شبثم سهراب نژاد^۲، محمد نیک پسند^۱

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، واحد رشت، دانشگاه آزاد اسلامی، رشت، ایران

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: زئولیت Y، MIL-53 و نانوکامپوزیت زئولیت - MOF سنتز شد. نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. در الگوی پراش نانوچندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 پیک‌های پراشی که فقط به زئولیت و همچنین پلیمر کوئوردیناسی اختصاص دارد، مشاهده شد. با توجه به نتیجه میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوچندسازه، مشخص شد که این ترکیب با ساختار هسته - پوسته سنتز شده است و در این تصویر دو ناحیه دیده می‌شود. یک ناحیه تاریک مربوط به زئولیت Y با قطری حدود ۵۰۰ نانومتر و یک قسمت روشن با متوسط قطری حدود ۶۰ نانومتر که مربوط به ترکیب MOF است. نتیجه‌های EDX نمونه نانوچندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 نشان می‌دهد که نانوچندسازه شامل همه عنصرهای تشکیل‌دهنده لازم است. عنصرهای O، C، Al، Si و Na به طور همگن در آن توزیع شده‌اند. در این پژوهش، ویژگی‌های ضدباکتری نمونه‌های تهیه‌شده به روش تعیین حداقل غلظت ممانعت‌کننده از رشد و انتشار از دیسک، در مقایسه با آنتی بیوتیک‌های استاندارد، علیه باکتری‌های (گرم منفی) *اشرشیاکلی* و *سودوموناس آئروژینوزا* و (گرم مثبت) *استافیلوکوکوس اورئوس* مورد بررسی قرار گرفت. نانوچندسازه فعالیت ضدباکتری با حداقل غلظت مهارکنندگی ۵۵ µg/ml را در مقابل باکتری‌های *اشرشیاکلی*، *سودوموناس آئروژینوزا* و *استافیلوکوکوس اورئوس* نشان داد.

واژگان کلیدی: چارچوب فلز-آلی، نانومتخلخل، زئولیت، ضدباکتری.

* pourahmad@iaurasht.ac.ir

۱- مقدمه

آن‌ها نیازمند الگوی آلی یا معدنی است که با برهم‌کنش قوی بین چارچوب معدنی و الگوی مورد استفاده در حین سنتز همراه می‌شود [۲]. افزون بر مواد متخلخل آلی و معدنی، مواد متخلخل هم وجود دارند که از پیوند یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی تهیه و سنتز شده‌اند که هم دارای ساختار منظمی هستند و هم مساحت سطح گسترده‌ای دارند که با نام پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل شناخته می‌شوند. در دهه‌های اخیر پلیمرهای کوئوردیناسیونی که

مواد نانومتخلخل می‌توانند آلی یا معدنی باشند. رایج‌ترین مواد متخلخل آلی، کربن فعال است که از گرماکافت مواد سرشار از کربن تهیه می‌شود. این ماده با این‌که از مساحت سطح بالایی برخوردار بوده، قابلیت جذب بالایی دارد؛ اما حفره‌های آن به صورت یکنواخت و منظم نیست [۱] از طرف دیگر، مواد متخلخل معدنی مانند زئولیت‌ها دارای ساختارهایی با آرایش منظم هندسی هستند که سنتز

به‌عنوان چارچوب‌های فلز-آلی^۱ نیز شناخته می‌شوند، توجه زیادی را به‌عنوان مواد نانومتخلخل به خود جلب کرده است [۳]. مهم‌ترین ویژگی‌های MOFها که کاربرد آن‌ها را افزایش می‌دهد عبارت‌اند از: تنوع ساختاری زیاد، تخلخل‌های پایدار و اندازه حفره‌های ریز، نظم بلوری بالا، مساحت سطح بسیار زیاد، قابلیت افزایش قطر حفره‌ها در پذیرفتن و رها کردن مولکول‌های میهمان (تنفس حفره)، امکان عامل‌دار کردن لیگاندهای موجود در ساختار و تهیه‌ی انواع متنوعی از نانوچندسازه‌های آن‌ها [۴].

زئولیت‌ها و چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان مواد نانومتخلخل دارای ویژگی‌های مشترکی مانند مساحت سطح ویژه بالا و حفره‌های میکرو یکنواخت هستند. اما از نظر پایداری گرمایی، مکانیکی و انعطاف‌پذیری ساختاری به‌طور کامل متفاوت هستند. یکی‌کردن زئولیت‌ها و چارچوب‌های فلز-آلی به شکل چندسازه‌های آن‌ها، باعث تولید مواد نانومتخلخل هیبریدی می‌شود که از مزایای هر دو ترکیب یعنی پایداری ساختاری، مکانیکی و گرمایی زئولیت‌های معدنی و انعطاف‌پذیری بالا و گروه‌های عاملی ویژه در چارچوب فلز-آلی، بهره‌مند می‌شوند. چندسازه‌های چارچوب فلز-آلی / زئولیتی با به‌کار بردن روش‌های گرمایی^۲، حلال گرمایی^۳ قابل سنتز هستند [۵].

استفاده بی‌مورد و بیش‌ازحد آنتی‌بیوتیک‌ها با آلوده کردن آب‌و‌خاک و تحریک تکثیر باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک، هم سلامت انسان و هم محیط‌زیست را تهدید می‌کند [۶ تا ۸]. فناوری نانو، یک روش مناسب برای توسعه عامل‌های ضدباکتری جدید به‌منظور کنترل باکتری‌های مقاوم به چند دارو است. سمیت نانوذرات بر میکروارگانیسم‌ها در نتیجه بر هم‌زدن ساختار سلول و نیز ایجاد استرس اکسیداتیو است. مواد ساختاری نانو در منسوجات و صنایع غذایی برای محدود کردن رشد باکتری‌ها استفاده می‌شود [۹]. پلیمرهای کوئوردیناسیونی که دارای فلزهای Ni، Zn و Ag هستند، ویژگی‌های ضدباکتری دارند. این ویژگی ضدباکتری پلیمرهای کوئوردیناسیونی به‌دلیل وجود یون‌های فلزی است که به‌راحتی وارد دیواره باکتری می‌شوند و سنتز پروتئین را تغییر می‌دهند. براساس مطالعه‌های انجام‌شده، پلیمرهای کوئوردیناسیونی مانند، HKUST-

1. Metal Organic Framework
2. Hydrothermal
3. Solvothermal

1، CuBTC و MOF-199 در برابر باکتری *اشرشیاکلی* از خود ویژگی ضدباکتری نشان می‌دهند [۱۰]. در مطالعه‌ای که بر روی ویژگی ضد میکروبی ZIF-67 و چندسازه آن علیه باکتری *اشرشیاکلی* انجام گرفت. دلیل ویژگی ضد میکروبی MOF به‌دلیل آزاد شدن یون‌های فلزی از این ترکیب بوده است. بنابراین، محیط اطراف سلول باکتری را تغییر می‌دهد که منجر به شکسته شدن تعادل یونی شده و کانال‌های یونی از بین می‌رود. افزون‌بر این، گروه‌های عاملی لیگاندهای آلی در MOF می‌توانند با کاتیون‌هایی مانند Ca^{2+} و Mg^{2+} در باکتری پیوند برقرار کنند. سرانجام، این رفتارها باعث پاره‌شدن غشای سلولی و سرازیر شدن سیتوپلاسم و در نهایت منجر به مرگ باکتری‌ها خواهد شد [۱۱]. در این پژوهش نخست زئولیت Y سنتز شد و سپس در حضور این زئولیت پلیمر کوئوردیناسیونی نانوساختار MIL-53 تهیه شد. نانوچندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 با روش‌های XRD، SEM، EDS و TEM مورد شناسایی قرار گرفت. با توجه به بررسی‌های انجام گرفته در منابع علمی کاربردهای بسیاری از زئولیت Y و یا چارچوب فلز-آلی MIL-53 گزارش شده است، اما تاکنون گزارشی از کاربردهای ضدباکتری MIL-53 و همچنین، نانوچندسازه آن مشاهده نشده است. نانوچندسازه ساخته‌شده پس از سنتز و شناسایی برای بررسی اثر ضد میکروبی بر باکتری‌های *استافیلوکوکوس اورئوس*، *اشرشیاکلی* و *سودوموناس آئروژینوزا* مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (۹۹/۹٪) به‌عنوان منبع یون فلزی استفاده شد. اتانول (۹۹/۷٪)، ترفتالیک اسید (H_2BDC ، ۹۹٪) و N، N دی‌متیل فرمامید (DMF) همه از شرکت Merck خریداری شد. هیدروکلریک اسید (HCl) و سدیم هیدروکسید (NaOH) برای تغییر pH محلول‌ها استفاده شد. سوکسینیک انیدرید و ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) از Merck و Sigma-Aldrich تهیه شد. واکنشگرهایی که به‌عنوان منبع سیلیسیم و آلومینیم به‌کار رفتند، سدیم سیلیکات Na_2SiO_3 (SiO_2 ۲۸/۷٪، Na_2O ۸/۰۹٪) و سدیم آلومینات $Na_2Al_2O_4$ بودند که از سیگما-آلدریج خریداری شدند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با استفاده از یک پراش سنج مدل X Pert Prompd گرفته شد. برای بررسی ریخت‌شناسی زئولیت، MOF و نانوچندسازه از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VP1430 LEO استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Philips CM 10 که با ولتاژ ۱۰۰ کیلوولت کار می‌کرد برای بررسی نانوچندسازه استفاده شد. تجزیه عنصری EDS با 360s-Cambridge به دست آمد. برای شناسایی گروه‌های عاملی نمونه‌های سنتز شده، دستگاه فروسرخ تبدیل فوریه مدل Shimadzu 8900 مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- سنتز زئولیت Y

زئولیت از راه سنتز گرمایی با اصلاحاتی در روش توصیف‌شده در مراجع به دست آمد [۱۲]. ۰/۱۴ گرم NaOH در ۰/۷ میلی‌لیتر آب حل شد و پس از آن ۰/۰۷ گرم $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ و ۰/۷۶ گرم از محلول Na_2SiO_3 افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زده شد. در مرحله دوم ۰/۰۰۵ گرم NaOH و ۰/۴۴ گرم $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ در ۴/۳۷ گرم از آب دیونیزه حل شد، سپس ۴/۷۵ گرم از محلول Na_2SiO_3 به آن افزوده شد. در پایان این مرحله، ۰/۵۵ گرم از محلول تهیه‌شده در مرحله اول افزوده شد و در نتیجه ژلی به دست آمد که به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد. پس از گذشت این مدت ژل به راکتوری منتقل و به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی شد. پس از آن، فراورده جامد با آب شست‌وشو داده شد تا به pH نزدیک به ۹ رسید. در انتها فراورده سانتریفیوژ و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت حرارت داده شد تا خشک شد.

۲-۴- سنتز زئولیت Y کربوکسیل دار شده

سوکسینیک انیدرید (۲/۵ گرم) و APTES (۵ میلی‌لیتر، ۹۷٪) در یک بالن ته گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری در حلال DMF (۱۵۰ میلی‌لیتر) حل شد. پس از این که محلول یادشده به مدت ۳ ساعت در حمام آب (۳۰ درجه سانتی‌گراد) هم‌زده شد، مخلوطی از زئولیت Y در DMF (۰/۵ گرم زئولیت، ۵۰ میلی‌لیتر DMF) به آن افزوده شد. پس از هم زدن به مدت ۱۲ ساعت، جامد با سانتریفیوژ جداسازی و به مدت ۵ بار با اتانول شسته شد. سرانجام، جامد در

خلای در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد تا زئولیت Y-COOH برای استفاده در آزمایش‌های زیر به دست آمد [۱۳].

۲-۵- سنتز پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53

MIL-53 بر اساس روش توصیف‌شده در مراجع به دست آمد [۱۴]. برای سنتز MIL-53 (Al) دو محلول مورد نیاز بود. محلول (۱) که یک محلول آبی زردرنگ بود که با افزودن ۰/۵۶ گرم H_2BDC و ۰/۲۲ گرم NaOH در ۴ میلی‌لیتر آب دیونیزه تهیه شد. محلول (۲) با حل کردن $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (۲ گرم) در ۴ میلی‌لیتر آب دیونیزه آماده شد. محلول (۲) همراه با هم‌زدن به محلول (۱) افزوده شد. پس از ۱ ساعت هم زدن در دمای اتاق، پودر جامد سفید تشکیل شده توسط سانتریفیوژ از مخلوط جمع‌آوری شد و چندین بار با آب دیونیزه شسته و در دمای اتاق خشک شد.

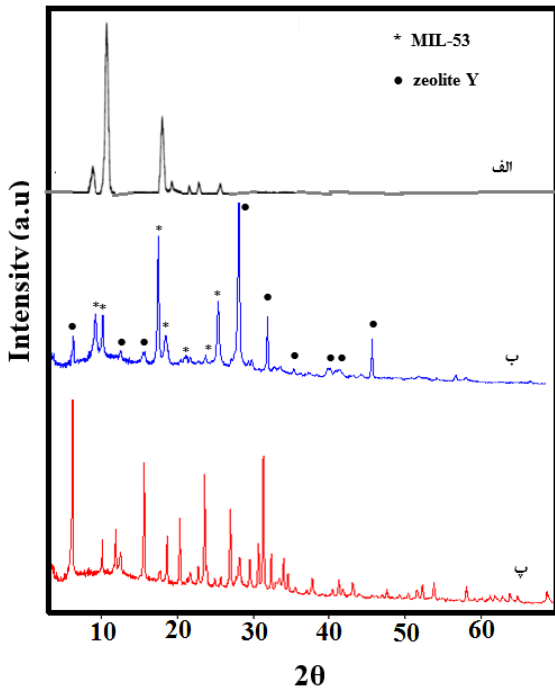
۲-۶- سنتز نانوچندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53

۰/۵ گرم زئولیت Y-COOH به مواد واکنش‌دهنده در هنگام سنتز MIL-53 افزوده شد و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. سپس مواد جامد چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک شد. در نهایت نانوچندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 به شکل پودر سفیدرنگ به دست آمد [۱۵].

۲-۷- تعیین اثر ضد میکروبی زئولیت Y، پلیمر کوئوردیناسیونی MIL-53 و نانوچندسازه

نخست در دو لوله آزمایش، هر کدام ۴ میلی‌لیتر سرم فیزیولوژی ریخته و استریل شد. سپس کلنی باکتری‌های *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشرشیاکلی* و *سودوموناس آئروژینوزا* جداشده از نمونه‌های بالینی در لوله‌های جداگانه تلقیح شد تا کدورتی مشابه ۰/۵ مک فارلند داشته باشند. پس از تهیه سوسپانسیون میکروبی مطابق با کدورت استاندارد ۰/۵ مک‌فارلند، یک سوآپ استریل آغشته به سوسپانسیون میکروبی شد و پس از گرفتن مایع اضافی آن توسط فشار دادن سوآپ به دیواره داخلی لوله، سوآپ مرطوب در سطح محیط مولر هیتون آگاری که پیش‌تر به دمای اتاق رسیده بود به‌طور یکنواخت کشت پر داده شد. ۱۵ دقیقه قبل از شروع این مرحله از آزمایش دیسک‌های آنتی‌بیوتیک متسیلین، ونکومایسین، آموکسی

و ۲۵/۱۷^۰ مشاهده می‌شود. با توجه به پیک‌های پراش اختصاص داده شده به MOF در نانوجندسازه و شباهت آن‌ها به پیک‌های پراش ساختارهای MIL-53 با حفره‌های باریک می‌توان نتیجه گرفت که چارچوب فلز-آلی سنتز شده دارای ساختاری با حفره‌های باریک است، البته سنتز MIL-53 با حفره‌های بزرگ نیز پیش‌ترک گزارش شده است [۱۷ و ۱۸].



شکل ۱: الگوی پراش پرتو ایکس (الف) MIL-53، (ب) نانوجندسازه و (پ) زئولیت Y.

شکل ۲ تصویرهای SEM زئولیت Y، MIL-53 و نانوجندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 را نشان می‌دهد.

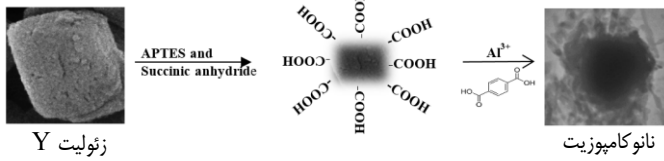
انباشتگی از ذرات زئولیت Y را می‌توان در شکل ۲-الف مشاهده کرد. تصویرهای SEM زئولیت Y، ریخت‌شناسی مکعبی شبیه به تصویرهایی که در مطالعه‌های Breck (۱۹۸۴) انجام گرفت را نشان می‌دهند [۱۹]. ریخت‌شناسی میله ماندی برای ترکیب MIL-53 مشاهده می‌شود (شکل ۲-ب). بلورهای MIL-53 با متوسط اندازه حدود ۲ میکرومتر در طول، حدود ۳۰۰ نانومتر در عرض و با قطری بین ۶۰ تا ۹۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. در این پژوهش، برای تهیه نانوجندسازه زئولیت Y - MOF نخست سطح زئولیت با افزودن گروه‌های کربوکسیلی اصلاح شد و سپس یون‌های Al^{3+} از طریق گروه‌های $-COOH$ بر روی

سیلین، اریترومایسین، استریتومایسین، تتراسیکلین، سفکسیم از یخچال خارج شد تا دمای آن‌ها به دمای اتاق برسد. دیسک‌های آنتی‌بیوتیک توسط پنس استریل و سرد شده، برداشته و در سطح پلیت قرار داده شدند. با پنس دیسک مختصری فشار داده شد تا به‌طور کامل با سطح محیط کشت تماس یابد. دیسک‌ها با فاصله ۲۰ میلی‌متر از لبه پلیت و ۲۰ میلی‌متر از دیسک‌های دیگر قرار داده شد سپس کشت به مدت ۲۴ ساعت در انکوباتور $37^{\circ}C$ قرار گرفت. پس از ۲۴ ساعت قطر هاله عدم رشد اندازه گرفته شد. پس از تهیه سوسپانسیون میکروبی مطابق با کدورت استاندارد ۰/۵ مک‌فارلند، یک سوآپ استریل آغشته به سوسپانسیون میکروبی شد. پس از گرفتن مایع اضافی آن، سوآپ مرطوب در سطح محیط مولر هیتتون آگاری که پیش‌تر به دمای اتاق رسید بود پخش شد. دیسک‌های تهیه شده حاوی غلظت‌های متفاوت زئولیت، MOF و نانوجندسازه روی این کشت میکروبی گذاشته شدند. سپس پلیت‌ها در انکوباتور با دمای ۱۳ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت انکوبه شد. در نهایت قطر هاله‌های عدم رشد باکتری در اطراف هر دیسک اندازه‌گیری شد و کمترین غلظت زئولیت Y، پلیمر کوئوردیناسیونی MIL-53 و نانوجندسازه که منجر به تشکیل هاله عدم رشد باکتری در اطراف دیسک شد به‌عنوان کمترین غلظت مهارکننده رشد باکتری (MIC) در نظر گرفته شد.

۳- نتیجه‌ها و بحث

۳-۱- شناسایی نانوجندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53

به‌منظور تأیید ساختار بلوری زئولیت Y، چارچوب فلز-آلی MIL-53 و نانوجندسازه، مطالعه پراش پرتو ایکس نمونه‌ها انجام گرفت. الگوی XRD نمونه‌های سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. الگوی XRD زئولیت Y (شکل ۱-پ) و MIL-53 (شکل ۱-الف) با الگوی ارائه شده در مقالات [۱۲، ۱۴، ۱۶] به‌طور کامل مطابقت داشته است. در الگوی پراش نانوجندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 (شکل ۱-ب) پیک‌های پراشی که فقط به زئولیت و همچنین، پلیمر کوئوردیناسیونی اختصاص دارد مشاهده می‌شود. پیک‌های پراش برای MIL-53 در نانوجندسازه در 20° ، 9.06° ، 10.05° ، 12.36° ، 17.33° ، 21.85° ، 23.6°



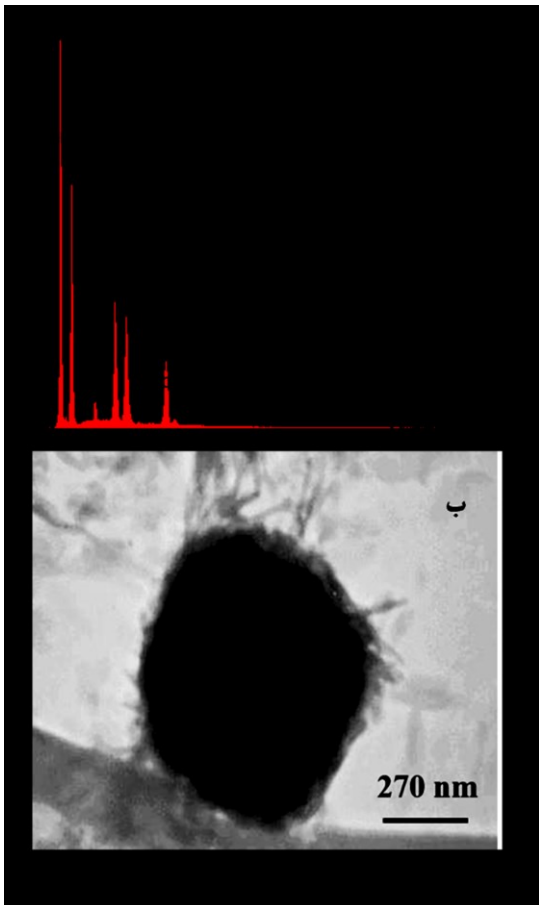
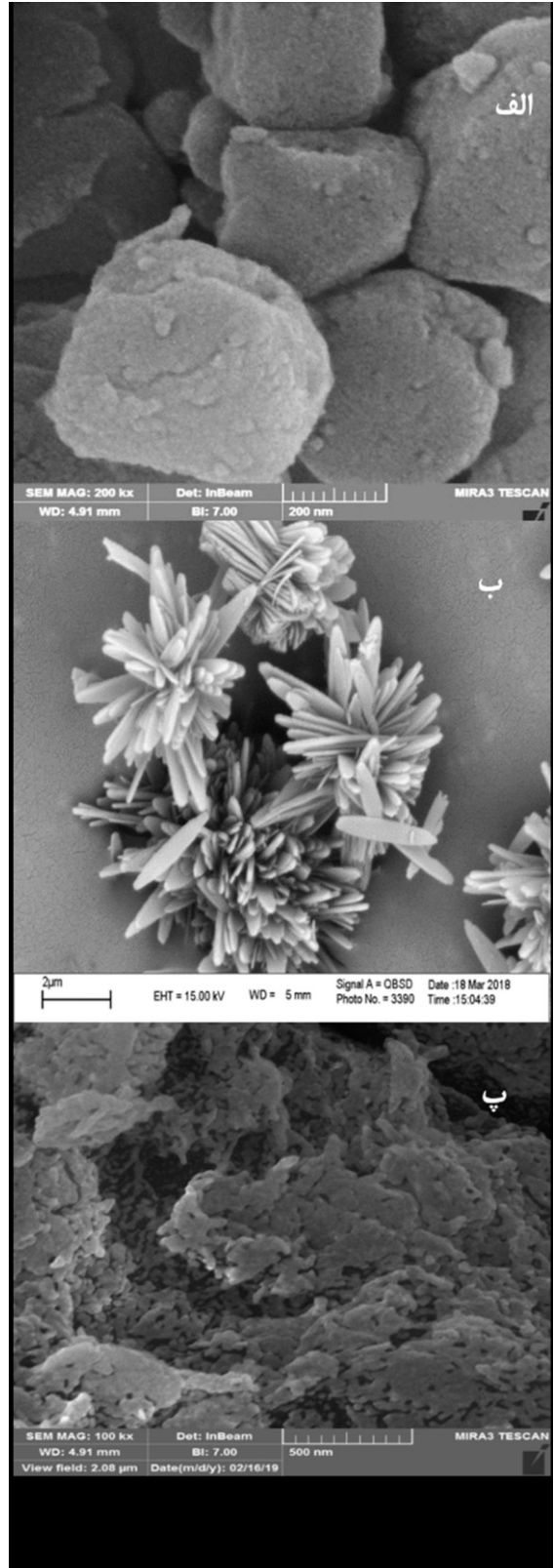
زئولیت Y

نانوکامپوزیت

شماتیک ۱: چگونگی عامل دار شدن زئولیت Y و تشکیل نانوکامپوزیت.

سطح زئولیت بر جذب، و در ادامه هسته‌زایی و رشد MIL-53 بر روی زئولیت آغاز شد (شماتیک ۱).

تصویر SEM از نانوچندسازه نشان داد که ذرات میله مانند کوچکی از MIL-53 تمام سطح زئولیت Y را پوشانده است (شکل ۲-پ). نتیجه‌های EDX نمونه نانوچندسازه زئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 در شکل ۳-الف نشان می‌دهد که نانوچندسازه شامل همه عناصر تشکیل دهنده لازم است. عنصرهای O، C، Al، Na و Si به‌طور همگن در آن توزیع شده‌اند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوچندسازه در شکل ۳-ب نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در این تصویر دو ناحیه دیده می‌شود. یک ناحیه تاریک مربوط به زئولیت Y با قطری حدود ۵۰۰ نانومتر و یک قسمت روشن با متوسط قطری حدود ۶۰ نانومتر که مربوط به ترکیب MOF است.

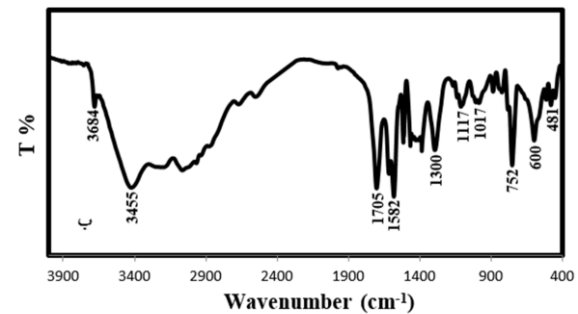
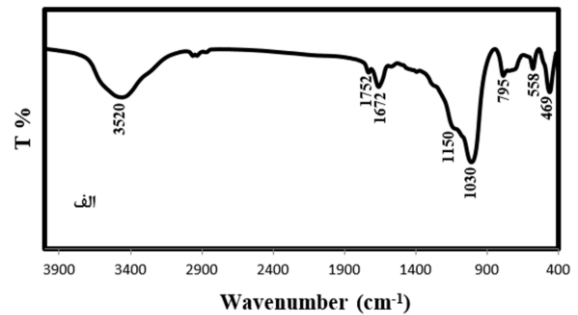


۳-۲- بررسی فعالیت‌های ضدباکتری زئولیت Y، پلیمر کوئوردیناسیونی MIL-53 و نانوجندسازه

در پژوهش حاضر، بررسی مقاومت آنتی‌بیوتیکی باکتری‌های مورد مطالعه، نشان داد که سویه سودوموناس آئروژینوزا مقاوم به تتراسیکلین، آموکسی‌سیلین، و حساس به سفکسیم و اریترومايسين، سویه استافیلوکوکوس اورئوس مقاوم به آموکسی‌سیلین، متی‌سیلین و تتراسیکلین و حساس به اریترومايسين، ونکومايسين و سفکسیم بوده، اثرشیاکلی مورد مطالعه مقاوم به تتراسیکلین، آموکسی‌سیلین و حساس به سفکسیم و اریترومايسين بود. در بررسی اثر ضد میکروبی هر سه نمونه زئولیت Y، MOF و نانوجندسازه به روش انتشار از دیسک هر سه باکتری، اثرشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزا و استافیلوکوکوس اورئوس جدا شده از نمونه‌های بالینی به این مواد حساس بوده‌اند و در اطراف دیسک هاله عدم رشد باکتری مشاهده شد. حداقل غلظت مهارکننده رشد نانوجندسازه زئولیت Y- پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 برای هر سه باکتری ۵۵ میکروگرم بود. قطر هاله عدم رشد یکی از شاخص‌های تعیین‌کننده ویژگی ضد میکروبی یک ترکیب است. برای مقایسه، قطر هاله عدم رشد ایجاد شده توسط برخی دیسک‌های استاندارد آنتی‌بیوتیک به همراه زئولیت Y، MIL-53 و نانوجندسازه در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ مقایسه اثر ضد باکتریایی زئولیت Y، MIL-53 و نانوکامپوزیت در مقایسه با آنتی‌بیوتیک‌های استاندارد.

قطر هاله عدم رشد (mm)			
ماده ضد باکتری	اشرشیاکلی	سودوموناس آئروژینوزا	استافیلوکوکوس اورئوس
تتراسیکلین	۰	۰	۰
آموکسی‌سیلین	۰	۰	۰
متی‌سیلین	-	-	-
اریترومايسين	۱۴	۱۲	۱۶
سفکسیم	۱۵	۱۶	۱۴
ونکومايسين	-	-	۱۲
زئولیت Y (۹۰ µg)	۶	۵	۵
MIL-53 (۸۰ µg)	۷	۶	۵
نانوکامپوزیت (۵۵ µg)	۱۰	۹	۶



شکل ۴: طیف فرسرخ تبدیل فوریه نمونه‌های (الف) زئولیت Y عامل دار شده و (ب) نانوکامپوزیت.

برای تأیید وجود گروه‌های کربوکسیل بر روی سطح زئولیت از طیف فرسرخ تبدیل فوریه نمونه استفاده شد. حضور پیک‌هایی در ناحیه 1670 تا 1750 cm^{-1} به وجود گروه‌های کربوکسیل در زئولیت مربوط است (شکل ۴-الف). در طیف FTIR زئولیت عامل دار شده که به عنوان هسته در نانوجندسازه هسته-پوسته عمل می‌کند، ارتعاش‌های خمشی و کششی پیوند Si-O-Si در ناحیه‌های 469 ، 795 و 1030 cm^{-1} مشاهده می‌شود. همچنین، پیک در 1705 cm^{-1} به هیدروکسیل‌های ترکیب زئولیت عامل دار شده مربوط است. یون‌های Al^{3+} با گروه‌های کربوکسیل سطح زئولیت عامل دار شده برهم‌کنش داشته و در ادامه موجب تشکیل و رشد بلورهای MIL-53 بر روی سطح زئولیت را می‌کند (شماتیک ۱). در طیف فرسرخ تبدیل فوریه نانوجندسازه هسته-پوسته پیک‌های ارتعاشی پیوند Si-O-Si زئولیت به تقریب در همان ناحیه‌ها مشاهده می‌شوند (شکل ۴-ب). پیک‌های دیگر در ناحیه‌های طیفی 1117 و 1300 cm^{-1} به حرکت‌های خمشی و کششی حلقه ترکیب ترفتالیک اسید مربوط است. پیک گروه‌های پل MIL-53 (Al-OH-Al) در ناحیه 3455 cm^{-1} همراه با یک شانه طیفی در 3684 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲۰]. ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل (C=O) لیگاند‌های تشکیل‌دهنده MOF در 1705 cm^{-1} دیده می‌شود. همچنین، گروه‌های کربوکسیل لیگاند که به مراکز فلزی کوئوردینه شده‌اند در 1582 cm^{-1} مشاهده می‌شوند.

قرار دارند، بستگی دارد. میزان واکنش مس و نقره در گروه IB و روی در گروه IIB بالاترین بود، سپس آلومینیم در گروه III و کمترین میزان واکنش در قلع و سیلیسیم، هر دو در گروه IV یافت شد. بنابراین، می‌توان ارتباطی بین فعالیت میکروبی و میزان ظرفیت عنصر برقرار کرد، که فعالیت ضدباکتری با افزایش تعداد الکترون‌های ظرفیتی ماده کاهش می‌یابد [۳۰].

۴- نتیجه‌گیری

ژئولیت Y، چارچوب فلز-آلی MIL-53 و نانوچندسازه ژئولیت Y - پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MOF با ساختار هسته - پوسته سنتز شد. بررسی نتیجه‌های XRD، EDS، SEM و TEM صحت ساختار نمونه‌های تهیه‌شده را اثبات کرد. در تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری، ترکیب ژئولیت Y با ساختار مکعبی، پلیمر کوئوردیناسیونی نانومتخلخل MIL-53 با ریخت‌شناسی میله مانند و نانوچندسازه به شکل ترکیبی که ذرات میله مانند MIL-53 تمام سطح ژئولیت Y را پوشانده است، مشاهده شد. نانوچندسازه سنتز شده برای فعالیت‌های ضد میکروبی مورد استفاده قرار گرفت. در بررسی اثر ضد میکروبی نانوچندسازه به روش انتشار از دیسک هر سه باکتری، اشرشیاکلی، سودوموناس آئروژینوزا و استافیلوکوکوس اورئوس جدا شده از نمونه‌های بالینی به این ماده حساس بوده‌اند و در اطراف دیسک هاله عدم رشد باکتری مشاهده شد.

سپاس‌گزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد رشت صمیمانه تشکر می‌کند.

مراجع

- [1] S.M. Manocha, "Porous Carbons," Sadhana, 28, 335-348, 2003.
- [2] Gh. Mehmandoust, A. Pourahmad, "Preparation of ZSM-12 Zeolite from RHS and Its Application for Synthesis of n-type ZnO Semiconductor Nanoparticles: A Green Chemistry Approach,"

همان‌طور که نتیجه‌های جدول نشان می‌دهد، قطر هاله عدم رشد باکتری برای نانوچندسازه بزرگ‌تر از MOF و بسیار بزرگ‌تر از ژئولیت است. به عبارت دیگر ویژگی ضدباکتری نانوچندسازه از دو نمونه دیگر بیشتر است. هر سه نمونه سنتز شده دارای اثر ضد میکروبی هستند که می‌توان علت این اثر را به حضور آلومینیم در ساختار آن‌ها نسبت داد، ضمن آن که لیگاند آلی نیز در ساختار MOF و نانوچندسازه می‌تواند اثر تقویت‌کننده‌ای در فعالیت ضد میکروبی آن‌ها داشته باشد. در بررسی‌های انجام‌شده در منابع علمی در مورد اثر ضدباکتری عنصر آلومینیم و ترکیب‌های آن و نتیجه‌های به دست آمده می‌توان به توضیح‌های زیر اشاره کرد. دسته وسیعی از نانوذرات اکسیدهای فلزی همچون نانوذرات آلومینیوم در برابر اشرشیاکلی [۲۱]، نانوذرات اکسید قلع در برابر باسیلوس سوبتیلیس، استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی [۲۲]، نانوذرات بیسموت در برابر سودوموناس آئروژینوزا، آسیتوباکتر بائومانی و اشرشیاکلی [۲۳]، نانوذرات اکسید کلسیم در برابر اشرشیاکلی [۲۴]، از نظر ویژگی‌های ضد میکروبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین، برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی نانوذرات اکسیدهای فلزی، سایر عنصرها با آن‌ها ترکیب می‌شود که این عمل با ترکیب یک عنصر با ظرفیت بالاتر نسبت به اکسید اولیه فلزی انجام می‌شود. با عمل ترکیب، ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی و نوری اکسیدهای فلزی دست‌خوش تغییر می‌شود [۲۵] مانند عمل آمیختن سایر عنصرها در ساختار اکسیدروی به منظور افزایش کارایی ضد میکروبی آن در مطالعه‌های متفاوتی از جمله آمیختن عنصر آهن [۲۵]، آلومینیوم [۲۶]، نقره [۲۷] و مس [۲۸]. مورد بررسی قرار گرفته است. در مطالعه دیگری که بر روی اثر ضد میکروبی یک نوع خاک رس علیه باکتری اشرشیاکلی انجام گرفته [۲۹] مشخص شد که دلیل مؤثر بودن این نوع خاک رس بر باکتری به دلیل حضور آلومینیم در ساختار ترکیب است که نفوذپذیری غشای باکتری را تغییر می‌دهد. آلومینیم با فسفولیپیدهای غشای باکتری واکنش داده و باعث افزایش حمل و نقل داخل سلولی فلزها به درون باکتری می‌شود. این نتیجه‌ها اهمیت تأثیر آلومینیم را برای تقویت سمیت فلزهای واسطه علیه پاتوژن‌های انسانی نشان می‌دهد. در پژوهشی دیگر که به بررسی ویژگی‌های ضدباکتری نقره، مس، آلومینیوم، روی، برنج، برنز، قلع و سیلیسیم در مبارزه با باکتری‌های کلی فرم در آب‌های آلوده انجام شده است، روند معقول مشاهده شده است. در این مطالعه این بود که فعالیت میکروبی فلزها به گروهی که در جدول تناوبی

“Nanoporous metal organic frameworks as hybrid polymer-metal composites for drug delivery and biomedical applications,” *Drug discovery today*, 22, 625-637, 2017.

[11] L. Qian, D. Lei, X. Duan, S. Zhang, W. Song, Ch. Hou, R. Tang, “Design and preparation of metal-organic framework papers with enhanced mechanical properties and good antibacterial capacity,” *Carbohydrate Polymers*, 192, 44-51, 2018.

[12] L.B. Bortolatto, R.A.A. Boca Santa, J.C. Moreira, D.B. Machado, M.A.P.M. Martins, M.A. Fiori, N.C. Kuhnen, H.G. Riella, “Synthesis and characterization of Y zeolites from alternative silicon and aluminium Sources,” *Microporous Mesoporous Materials*, 248, 214-221, 2017.

[13] Y. Song, D. Hu, F. Liu, Sh. Chen, L. Wang, “Fabrication of fluorescent SiO₂@zeolitic imidazolate framework-8 nanosensor for Cu²⁺ detection,” *Analyst*, 140, 623-629, 2015.

[14] M. Sánchez-Sánchez, N. Getachew, K. Díaz, M. Díaz-García, Y. Chebude, I. Díaz, “Synthesis of metal-organic frameworks in water at room temperature: salts as linker sources,” *Green Chemistry*, 17, 1500-1509, 2015.

[15] H. Liu, L. Chen, J. Ding, “A core-shell magnetic metal organic framework of type Fe₃O₄@ZIF-8 for the extraction of tetracycline antibiotics from water samples followed by ultra-HPLC-MS analysis,” *Microchim Acta*, 184, 4091-4098, 2017.

[16] Z. Dai, D.T. Lee, K. Shi, S. Wang, H.F. Barton, J. Zhu, J. Yan, Q. Ke, G.N. Parsons, “Fabrication of a freestanding metal organic framework predominant hollow fiber mat and its potential applications in gas separation and catalysis,” *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 3803-3813, 2020.

Journal of inorganic and organometallic polymers and materials, 28, 2213-2220, 2018.

[3] Sh. Sohrabnezhad, A. Pourahmad, M.F. Karimi, “Magnetite-metal organic framework core@shell for degradation of ampicillin antibiotic in aqueous solution,” *Journal of solid state chemistry*, 288, 121420, 2020.

[4] C. Yang, X. You, J. Cheng, H. Zheng, Y. Che, “A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin,” *Applied catalysis B: environmental*, 200, 673-680, 2017.

[5] Sh. Sohrabnezhad, A. Pourahmad, M. Salahshoor, “Matrices based on meso antibacterial framework,” *Journal of the chinese chemical society*, doi.org/10.1002/jccs.201900496.

[6] F. Baquero, J. L. Martínez, R. Canton, “Antibiotics and antibiotic resistance in water environments,” *Current opinion in biotechnology*, 2008, 19, 260-265, 2008.

[7] J.A. Lindsay, M.T. Holden, “Understanding the rise of the superbug: investigation of the evolution and genomic variation of *Staphylococcus aureus*,” *Functional & Integrative Genomics*, 6, 186-201, 2006.

[8] J.L. Martinez, “Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants,” *Environmental Pollution*, 157, 2893-2909, 2009.

[9] M. Veerrapandian, K.S. Yun, “Functionalization of biomolecules on nanoparticle: specialized for antibacterial applications,” *Applied Microbiology and Biotechnology*, 90, 1655-67, 2011.

[10] S. Beg, M. Rahman, A. Jain, S. Saini, P. Midoux, C. Pichon, F.J. Ahmad, S. Akhter,

nanoparticles,” *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 1, 81–84, 2015.

[24] S. Rezaei-Zarchi, A. Javed, M. Javeed Ghani, S. Soufian, F. Barzegari Firouzabadi, A. Bayanduri Moghaddam, et al., “Comparative study of antimicrobial activities of TiO₂ and CdO nanoparticles against the pathogenic strain of *Escherichia coli*,” *Iranian Journal of Pathology*, 5, 83–9, 2010.

[25] T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T. Ramakrishna Reddy, “Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis,” *Modern Electronic Materials*, 3, 76–85, 2017.

[26] M. Poloju, N. Jayababu, M.V. Ramana Reddy, “Improved gas sensing performance of Al doped ZnO/CuO nanocomposite based ammonia gas sensor,” *Materials Science and Engineering B*, 227, 61–67, 2018.

[27] R. Chauhan, A. Reddy, J. Abraham, “Biosynthesis of silver and zinc oxide nanoparticles using *Pichia fermentans* JA2 and their antimicrobial property,” *Applied Nanoscience*, 5, 63–71, 2015.

[28] S. Muthukumar, R. Gopalakrishnan, “Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method,” *Optical Materials*, 34, 1946–1953, 2012.

[29] S. Carolina Londono, H.E. Hartnett, L.B. Williams, “Antibacterial activity of aluminum in clay from the Colombian Amazon,” *Environmental Science & Technology*, 51, 2401–2408, 2017.

[30] A.J. Varkey, “Antibacterial properties of some metals and alloys in combating coliforms in contaminated water,” *Scientific Research and Essays*, 5(24), 3834–3839, 2010.

[17] A. Boutin, S. Couck, F.X. Coudert, P. Serra-Crespo, J. Gascon, F. Kapteijn, A.H. Fuchs, J.F. M. Denayer, “Thermodynamic analysis of the breathing of amino-functionalized MIL-53(Al) upon CO₂ adsorption,” *Microporous and Mesoporous Materials*, 140, 108–113, 2011.

[18] S. Couck, E. Gobechiya, C.E.A. Kirschhock, P. Serra-Crespo, J. Juan-Alcaniz, A.M. Joaristi, E. Stavitski, J. Gascon, F. Kapteijn, G.V. Baron, J.F. M. Denayer, “Adsorption and Separation of Light Gases on an Amino-Functionalized Metal–Organic Framework: An Adsorption and In Situ XRD Study,” *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 5, 740–750, 2012.

[19] D. W. Breck, “Zeolite molecular sieves,” John Wiley & Sons. Inc. New York. 1984.

[20] S. Rostamnia, H. Xin, N. Nouruzi, “Metal–Organic frameworks as a very suitable reaction inductor for selective solvent-free multicomponent reaction: IRMOF-3 as a heterogeneous nanocatalyst for Kabachnik–Fields three-component reaction,” *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 99–103, 2013.

[21] M.A. Ansari, H. M. Khan, A.A. Khan, S.S.S. Cameotra, Q. Saquib, J. Musarrat, “Interaction of Al₂O₃ nanoparticles with *Escherichia coli* and their cell envelope biomolecules,” *Journal of Applied Microbiology*, 116, 772–83, 2014.

[22] Y.W. Baek, Y.J. An, “Microbial toxicity of metal oxide nanoparticles (CuO, NiO, ZnO, and Sb₂O₃) to *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, and *Streptococcus aureus*,” *Science of the Total Environment*, 409, 1603–8, 2011.

[23] A.M. Jassim, S.A. Farhan, J.A. Salman, K.J. Khalaf, M.F. Al Marjani, M.T. Mohammed, “Study the antibacterial effect of bismuth oxide and tellurium



Preparation, Characterization and Antimicrobial Study of Zeolite Y - MOF Nanoporous Coordination Polymer Nanocomposite

F. Azadi¹, A. Pourahmad^{1,*}, Sh. Sohrabnezhad², M. Nikpassand¹

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Rasht Branch, Islamic Azad University, Rasht, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract: Zeolite Y, MIL-53, and zeolite – MOF nanocomposite were synthesized. Synthesized samples were evaluated using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive X-Ray spectroscopy and transmission electron microscopy. The XRD profiles of the zeolite Y /MIL-53 nanoporous coordination polymer nanocomposite depicted diffraction peaks that had been ascribed to individual MIL-53 MOF and zeolite Y. Based on the transmission electron microscopy result of the nanocomposite, it was determined that the compound was synthesized with a core-shell structure. TEM image of the consisted of two regions. One dark region related to Zeolite Y with a diameter of about 500 nm and light part with an average diameter of 60 nm that related to the MIL-53 shell. The EDX spectra of the core@shell sample show that the nanocomposite contained O, C, Al, Na, and Si elements. In this research, disk diffusion method and MIC were used to evaluate the antibacterial activity of prepared samples on gram-negative (*E. coli* and *Pseudomonas aeruginosa*) and gram-positive (*S. aureus*) compared to standard commercial antibiotic disks. Nanocomposite exhibited antibacterial activity with minimal inhibitory concentration of 55 µg/mL against *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *S. aureus*.

Keywords: Metal organic framework, Nanoporous, Zeolite, Antibacterial.