

## مقاله پژوهشی

# سنتز سبز نانوجارچوب آلی-فلزی تمشک مانند بر پایه آهن (RL-MOF (Fe)) با استفاده از لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین و بررسی خواص بیولوژی آن

عنایت‌اله شیخ‌حسینی\* و مهدیه یحیی‌زاده‌فر

گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۵/۲۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۷/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۸/۱۱

## چکیده

با توجه به اهمیت ارائه روش‌های نوین و سبز در سنتز چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs) جدید با مورفولوژی و ساختار منحصربه‌فرد، از لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین سولفات مونوهیدرات و نترات آهن (III) برای سنتز نانوجارچوب آلی-فلزی تمشک مانند بر پایه آهن (RL-MOF (Fe)) استفاده شد. نانوجارچوب‌های آلی-فلزی RL-MOF (Fe) سنتز شده با SEM، XRD-EDS، TGA، اندازه‌گیری جذب و واجذب نیتروژن (BET)، آنالیز مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) و FT-IR شناسایی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که RL-MOF(Fe) دارای ساختار منظم و با آرایش تمشک مانند در ابعاد نانو می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری جذب و واجذب نیتروژن (BET) نشان داد که RL-MOF(Fe) به دلیل دارا بودن منافذ و مساحت سطح زیاد قابلیت استفاده در زمینه‌های مختلف نانوتکنولوژی را دارد. همچنین، بررسی خواص میکروبی نانوجارچوب سنتز شده شامل فعالیت ضدباکتریایی بر علیه سویه‌های گرم-منفی از جمله اشیشیاکلی (PTCC 1399)، سالمونلا انتریکا زیرگونه انتریکا (PTCC 1709)، کلبسیلاپنومونیه (PTCC 1290)، سویه‌های باکتریایی گرم-مثبت شامل استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس (PTCC 1435)، باسیلوس سرئوس (PTCC 1665)، استرپتوکوکوس پیوزنز (PTCC 1447) و قارچ کاندیدا آلیکنس (PTCC 5027) بر طبق موسسه استانداردهای آزمایشگاهی و بالینی (CLSI) و با روش برات میکرو دابلوشن بر مبنای قطر ناحیه مهار (IZD)، حداقل غلظت بازدارنده (MIC)، حداقل غلظت باکتری کشی (MBC)، حداقل غلظت قارچ کشی (MFC) مورد آزمایش قرار گرفت و با جنتامایسین به عنوان داروی ضدباکتری تجاری و تریپتافین به عنوان داروی ضدقارچ تجاری مقایسه شد. نتایج بدست آمده نشان داد که RL-MOF (Fe) سنتز شده در مقایسه با جنتامایسین به عنوان یک آنتی‌بیوتیک استاندارد و تریپتافین به عنوان داروی ضدقارچ، دارای فعالیت ضدباکتریایی و ضدقارچی قوی علیه سویه‌های آزمایش شده هستند و می‌توانند پتانسیل خوبی برای کاربردهای مختلف به ویژه در زمینه‌های پزشکی، دارویی و بهداشتی داشته باشند. نتایج همچنین اثربخشی این ترکیبات را در غلظت‌های پایین با  $128 \mu\text{g/mL}$  MBC برای استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس نشان می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوجارچوب آلی-فلزی، هیدروکسی کینولین، نترات آهن، خواص بیولوژیکی، نانوساختار.

## ۱- مقدمه

بوسیله نانوتکنولوژی تهیه شدند، می‌تواند در پیش‌گیری و درمان عفونت‌های باکتریایی موثر باشد [۱-۳]. از میان انواع نانومواد، چارچوب‌های آلی-فلزی به عنوان مواد هیبریدی متخلخل با ساختار بلوری سه بعدی که از یون‌های فلز معدنی

با توجه به مقاومت باکتری‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌های رایج و نیاز به داروهای جدید، استفاده از فرآورده‌های دارویی که

\*عده‌دار مکاتبات: عنایت‌اله شیخ‌حسینی

نشانی: گروه شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

تلفن: ۰۳۴-۳۳۲۱۰۰۴۳، دورنگار: ۰۳۴-۳۳۲۱۰۰۵۱، پست الکترونیکی: sheikhhosseiny@gmail.com

به عنوان گره‌ها و لیگاندهای آلی چنددندانه‌ای به عنوان پیوند دهنده (لینکر) تشکیل شده‌اند توجه تعداد زیادی از پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۴]. مواد بر پایه چارچوب آلی-فلزی بخاطر ویژگی‌های منحصر بفرد مانند: تنوع ساختاری، مساحت سطح ویژه بزرگ، انعطاف پذیری تعدیل پذیر (قابل کنترل)، تخلخل دائمی، عامل دار کردن آسان یون‌های فلزی و لیگاندهای آلی در چارچوب و پراکندگی یکنواخت مکان‌های پایدار فعال شیمیایی در زمینه‌های زیادی استفاده شده‌اند [۵-۹]. قابل توجه است که چارچوب‌های آلی-فلزی بر پایه آهن (MOFs(Fe)) علاقه فزاینده‌ای پیدا کرده‌اند، زیرا آهن در کانی‌های پوسته زمین فراوان است، غیر سمی و معمولاً ثابت شده است که مراکز کاتالیزوری فعال دارد [۱۱، ۱۰]. از طرفی به دلیل اینکه این ساختارها می‌توانند سطح بالایی با اندازه تخلخل بالا داشته باشند و به عنوان یک حامل مناسب برای انتقال و کنترل رهایش دارو پیشنهاد شده‌اند. از طرفی دانشمندان نشان دادند که خاصیت ضدباکتریایی و ضدقارچی ترکیبات با پیوند شدن به مراکز فلزی به دلیل اثر کیلیت فلز، می‌تواند افزایش یابد. کیلیت شدن قطبیت فلز را کاهش می‌دهد، زیرا باعث هم‌پوشانی اوربیتال‌های لیگاند و اشتراک جزئی بار مثبت یون فلزی با گروه‌های دهنده شده و این مساله غیرمستقر شدن الکترون‌های  $\pi$  روی کل حلقه کیلیت را افزایش می‌دهد و منجر به افزایش چربی دوستی کمپلکس می‌شود. از آنجایی که سلول میکروارگانیسم با غشای چربی محصور شده، مواد محلول در چربی می‌توانند از آن عبور کنند، اما از ورود کمپلکس به غشای چربی جلوگیری نموده و مکان‌های اتصال فلز را در آنزیم‌های میکروارگانیسم قفل می‌کنند. با افزایش چربی دوستی کیلیت، امکان ورود کمپلکس به غشای میکروارگانیسم فراهم می‌شود [۱۲].

از میان انواع لینکرها در چارچوب‌های آلی-فلزی، ۸-هیدروکسی کینولین (8-HQ) به دلیل خواص منحصر بفرد خود در فعالیتهای ضدباکتریایی توجه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است. ۸-هیدروکسی کینولین و مشتقات آن

در گیاهان یافت می‌شوند و به صورت مصنوعی نیز تهیه شده‌اند. مشتقات ۸-هیدروکسی کینولین به دلیل توانایی کیلیت خود نسبت به بسیاری از کاتیون‌های فلزی، کاربردهای زیادی پیدا کرده‌اند. به عنوان مثال، آن‌ها به عنوان نگهدارنده در صنعت نساجی و به عنوان قارچ کش در صنایع کشاورزی، کاغذ و چوب استفاده می‌شوند. علاوه بر این، آن‌ها بطور گسترده در تحقیقات کمپلکس فلز-فلز و به عنوان عوامل ضدباکتری، حشره کش، محافظ عصبی و ضد HIV در پزشکی استفاده می‌شوند [۱۴، ۱۳]. به عنوان مثال تحقیقات نشان داده است، برخی مشتقات ۸-هیدروکسی کینولین مانند ۵-کلرو-۷-یدو-۸-هیدروکسی کینولین برای درمان بیماری آلزایمر و اختلالات عصبی یا به عنوان یک داروی بالقوه (موثر) در درمان سرطان مفیدند [۱۵]. تیان و همکارانش در سال ۲۰۲۲ عفونت باکتریایی ناشی از زخم‌های جراحی را با استفاده از کامپوزیت چارچوب آلی-فلزی با دو مرکز فلزی درمان کردند [۱۶]. در سال ۲۰۲۱ هوآنگ و همکارانش فعالیت ضدباکتریایی نانو کامپوزیتی مرکب از چارچوب آلی-فلزی بر پایه آهن با نانوذرات نقره را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که کامپوزیت ساخته شده بیشترین فعالیت ضدباکتریایی را در برابر سویه‌های استافیلوکوکوس اورئوس (*S. aureus*) و اشرشیاکولی (*E. coli*) نشان می‌دهد [۱۷]. در سال ۲۰۱۳ سربسونگ و همکارانش کمپلکس‌های متفاوتی از ۸-هیدروکسی کینولین را سنتز کردند و خواص ضدباکتریایی این کمپلکس‌ها را مورد بررسی قرار دادند. کمپلکس‌های سنتز شده مهار رشد را در برابر بسیاری از سویه‌های باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی با حداقل غلظت کشندگی  $718/76-575/71 \mu M$  نشان دادند [۱۸]. در سال ۲۰۲۱ الفرهان و همکارانش کمپلکس‌های متفاوتی از ۸-هیدروکسی کینولین با فلزهای کبالت، نیکل، کادمیوم، آلومینیوم و لانتانیم را سنتز کردند و خواص ضدسرطانی آن‌ها را در برابر رده‌های سلولی سرطان سینه (MDA-MB231) و سرطان کبد (Hep-G2) مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که تمامی

در هر دقیقه و در جو گاز نیتروژن  $N_2$  در گستره دمایی ۲۵ تا  $800^\circ C$  بدست آمد. مساحت سطح موثر، قطر و حجم حفرات کریستال‌های RL-MOF(Fe) با آنالیزهای تخلخل سنجی جذبی برونار-ایمت-تلر (BET) و جذب و واجذب گاز نیتروژن (BET) و (بارت-جویئر-هالندا) (BJH) با دستگاه ASAP 2010 محاسبه گردید. بررسی خواص مغناطیسی با دستگاه Lakeshore (مدل ۷۴۰۷) تحت میدان مغناطیسی در دمای اتاق انجام شد. تهیه غلظت سوبه‌های باکتریایی با استفاده از اسپکتروفتومتر Jenway 6405 انجام گرفته است.

به محلول شامل (۵/۴۳۲ g، ۱۳/۳۶۵ mmol) از لینکر ۸- هیدروکسی کینولین سولفات یک آبه حل شده در آب بدون یون در دمای  $80^\circ C$ ، (۱/۸ g، ۴/۴۵۵ mmol) نمک نترات آهن (III) حل شده در ۲۰ mL آب بدون یون اضافه شد و اجازه داده شد دو ساعت در دمای  $80^\circ C$  بهم زده شود. از آن‌جایی که انتظار می‌رود  $Fe^{3+}$  با سه لیگاند (۸- هیدروکسی کینولین) پیوند برقرار کند بنابراین نسبت فلز به لیگاند سه در نظر گرفته شد. سپس بعد از شوک حمام آب سرد و خراش دادن کف ظرف رسوبات MOF بیشتری تشکیل شدند. رسوبات حاصل سه مرتبه با آب در حال جوش به منظور حذف واکنش‌گرهای اولیه و تهیه رسوبات MOF خالص شست و شو داده شدند و در نهایت رسوبات MOF حاصل به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای  $70^\circ C$  خشک شدند. بررسی فعالیت‌های ضدباکتریایی و ضدقارچی نانوجارچوب آلی-فلزی RL-MOF(Fe) در برابر سوبه‌های باکتریایی گرم-منفی از جمله اشیریشیاکلی (PTCC 1399)، سالمونلا انتریکا زیرگونه انتریکا (PTCC 1709)، کلبسیلا پنومونیه (PTCC 1290)، سوبه‌های باکتریایی گرم-مثبت شامل استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس (PTCC 1435)، باسیلوس سرئوس (PTCC 1665)، استرپتوکوکوس پیوژنز (PTCC 1447) و قارچ‌هایی از جمله کاندیدا آلیکنس (PTCC 5027) که از مرکز کلکسیون میکروارگانیسم‌های صنعتی (PTCC) تهران-ایران تهیه شدند، براساس روش ارائه

کمپلکس‌های سنتز شده فعالیت ضدسرطانی قابل توجهی را در مقایسه با داروی شیمی درمانی سیس پلاتین از خود نشان دادند [۱۹].

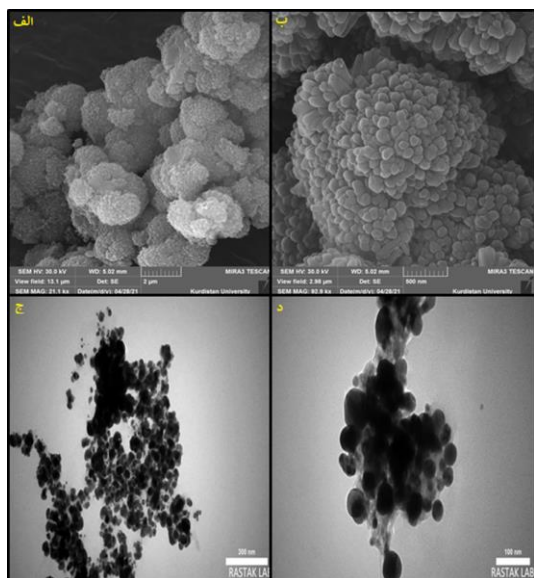
با توجه به اهمیت سنتز جارچوب‌های آلی-فلزی در مقیاس نانو، قابلیت سرعت بخشیدن به واکنش‌های آلی به عنوان نانوکاتالیست و به دلیل دارا بودن خواص بیولوژیکی جالب کومارین‌ها، در این کار تحقیقاتی برای اولین بار نانوجارچوب‌های آلی-فلزی با ساختار تمشک مانند بر پایه آهن (RL-MOF(Fe)) با استفاده از لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین سنتز و شناسایی شد و خواص ضد میکروبی آن مانند فعالیت ضدباکتریایی و ضدقارچی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، تمام مواد شیمیایی بکار رفته برای تهیه نانوجارچوب آلی-فلزی شامل ۸-هیدروکسی کینولین سولفات یک آبه و نترات آهن III از شرکت سیگما-آلدریج و سوبه‌های باکتریایی از مرکز ملی ذخایر ژنتیکی و زیستی ایران (IBRC) تهیه شدند.

پلورینگ، ساختار فاز و اندازه کریستال RL-MOF(Fe) با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس PC-APD و تابش  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$ ) و تابش مس تک‌رنگ گرافیت ( $\lambda_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$ ) (فیلیس، هلند) تعیین شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌های آنالیز XRD از نرم‌افزار X'Pert HighScore Plus استفاده شد. الگوی XRD در محدوده  $2\theta = 5^\circ - 55^\circ$  با پهنای  $0.16^\circ$  بدست آمد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنج پراکندگی انرژی (EDS) توسط دستگاه (KYKY & EM 3200) به ترتیب برای مشاهده ریخت‌شناسی سطح و مشخص نمودن ترکیب عنصری RL-MOF(Fe) استفاده شدند. آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) توسط دستگاه (EM208s PHILIPS) عبوری (TEM) توسط دستگاه (EM208s PHILIPS) انجام شد. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی توسط دستگاه STA-1500 با سرعت گرمایش  $10^\circ C$

حدوداً ۱۴۰-۳۰ nm است. توجه داشته باشید که تضاد آشکاری بین ذرات کروی محیطی و هسته‌ها در شکل (۱-د) با بزرگنمایی بالا مشاهده می‌شود که نشان دهنده ساختار سه بعدی ترکیب سنتز شده است.



شکل ۱: الف) تصویر SEM، ب) تصویر SEM با بزرگنمایی بالا نانوجارچوب RL-MOF(Fe)، ج) تصویر TEM و د) تصویر TEM با بزرگنمایی بالا نانوجارچوب RL-MOF(Fe).

آنالیز طیف سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، یک افزونه در دستگاه‌های SEM جهت تشخیص درصد عناصر در نمونه‌های جامد است. این آنالیز می‌تواند با استفاده از EDS منحصربفرد ساطع شده از نمونه، نوع عنصر و درصد وزنی یا اتمی آن را تشخیص بدهد. بنابراین، نوع عناصر شیمیایی و توزیع و پراکندگی عناصر در نمونه RL-MOF(Fe) توسط آنالیز EDS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج آنالیز EDS نشان داد که نانوساختار RL-MOF(Fe) تهیه شده از عناصر کربن (۵۱/۶۶ w/w%)، اکسیژن (۲/۵۷ w/w%)، نیتروژن (۴/۹۵ w/w%) و آهن (۴۰/۸۲ w/w%) تشکیل شده است (شکل ۲). عدم وجود جذب‌های اضافی بیانگر خالص بودن نانوجارچوب سنتز شده می‌باشد.

شده منطبق بر دستورالعمل‌های موسسه استانداردهای آزمایشگاهی و بالینی (CLSI) MO7-A9، M26-A، M02-A11، M44-A، M27-A2 صورت پذیرفت [۲۶-۲۰].

### ۳- نتایج و بحث

امروزه روش‌های مختلفی جهت شناسایی و آنالیز مواد وجود دارد که یکی از معروف‌ترین آن‌ها، روش‌های میکروسکوپی می‌باشد. در این روش‌ها می‌توان تصاویر بزرگنمایی شده از نمونه بدست آورد. میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، یکی از انواع بسیار معروف میکروسکوپ‌های الکترونی است که امروزه کاربردهای بسیاری در فناوری نانو پیدا کرده است. آنالیز SEM به عنوان یکی از مهمترین آنالیزها در بررسی مورفولوژی سطح ماده در مقیاس میکرومتر و نانومتر مطرح می‌شود. مطالعه مورفولوژی و ریخت‌شناسی سطح نانوساختار RL-MOF (Fe) با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به شکل (۱-الف)، تمام نانوذرات مورفولوژی سه بعدی با ساختار تمشک مانند دارند که تقریباً نمای کروی با اندازه‌های ۱-۳ μm را نشان می‌دهند. با توجه به شکل (۱-ب) به خوبی مشخص می‌شود که این نانوساختارها برجستگی‌هایی با اندازه تقریبی بین ۷۰-۱۵۰ nm دارند که ظاهر تمشک مانند را به نانوساختار سنتز شده می‌دهند. مشاهده دقیق تصویر SEM با بزرگنمایی بالا (شکل ۱-ب) نشان می‌دهد که به دلیل وجود انشعاب‌های زیاد، نانوساختارها سطح ناهمواری دارند.

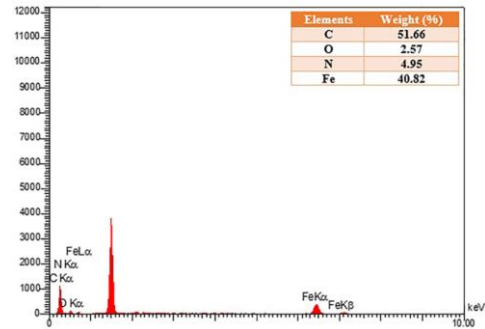
از سوی دیگر، آنالیز TEM یک تکنیک قدرتمند برای مطالعه اندازه و یکنواختی نانوساختارها است و عمدتاً کنتراست یا تباین خوبی از نمونه‌ها ارائه می‌دهد. تصاویر TEM (شکل ۱-ج) تصاویر حاصل از SEM را تایید می‌کند و نشان می‌دهد که نانوساختار سنتز شده از ذرات کروی زیادی تشکیل شده است، که اندازه متوسط هر ذره کروی

یکی از روش‌های بررسی خواص مواد، بررسی تغییرات فیزیکی و شیمیایی آن‌ها در حین گرمایش است. در روش‌های آنالیز حرارتی مواد، تغییراتی که در ویژگی‌های فیزیکی مواد در اثر تغییر دما بوجود می‌آید اندازه‌گیری شده و این اندازه‌گیری‌ها مبنای بررسی خواص حرارتی مواد خواهند بود. از این‌رو، تجزیه و تحلیل حرارتی RL-MOF(Fe) برای تعیین دمای دقیق موردنیاز برای تجزیه آن انجام شد. جدول ۱ تجزیه و تحلیل حرارتی RL-MOF(Fe) را به عنوان محصول نهایی نشان می‌دهد. همان‌طور که از منحنی TGA برداشت می‌شود، RL-MOF(Fe) وزن خود را در دمای  $49^{\circ}\text{C}$  از دست می‌دهد. دماهای اول و دوم  $49^{\circ}\text{C}$  و  $98^{\circ}\text{C}$  هستند که در آن‌ها کاهش وزن جزئی به ترتیب ناشی از ناپدید شدن حلال و تبخیر حلال‌هایی است که در ساختار شبکه به دام افتاده‌اند. سومین دما  $258^{\circ}\text{C}$  است، جایی که کاهش وزن ناشی از تجزیه لیگاند است. کاهش وزن اصلی کاتالیزور در  $340^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که مربوط به تجزیه نهایی است. بنابراین، داده‌های بدست آمده پایداری حرارتی بالایی را در دماهای بالا نشان می‌دهند، از این رو نانوساختار RL-MOF(Fe) در بررسی‌های میکروبی از پایداری بالایی برخوردار است.

جدول ۱: داده‌های TGA و DSC نانوجارچوب RL-MOF(Fe).

شماره مراحل	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )	نتایج
۱	۴۹	ناپدید شدن حلال
۲	۹۸	تبخیر حلال‌هایی که در ساختار شبکه به دام افتاده‌اند
۳	۲۵۸	تجزیه لیگاند
۴	۳۴۰	تجزیه نهایی

بررسی ویژگی‌های ریخت‌شناسی، تعیین تخلخل و سطح ویژه نانوساختارهای RL-MOF(Fe) آنالیز جذب-واجذب  $\text{N}_2$  انجام شد، زیرا برای داروهای یکی از مهمترین ویژگی‌هایی که باید در مورد آن اطلاعات داشت دانستن سطح دقیق ماده است. برای تعیین توزیع اندازه حفرات تنوری بارت-جوینر-

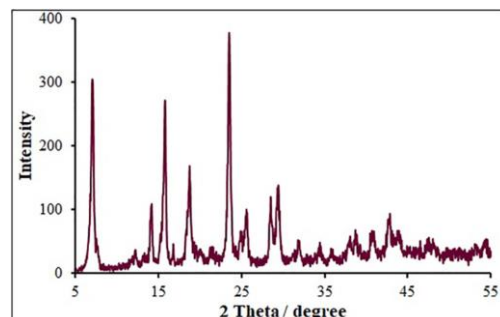


شکل ۲: طیف EDS نانوجارچوب RL-MOF(Fe).

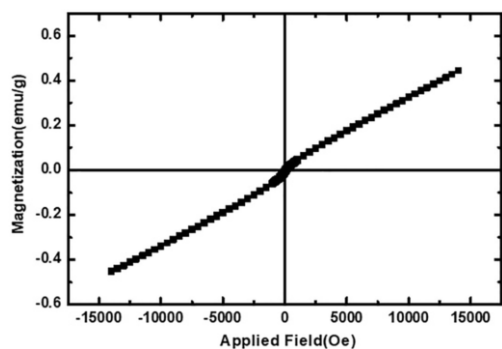
روش پراش اشعه ایکس (XRD) یک تکنیک غیرمخرب برای تعیین فازهای کریستالی موجود در مواد جامد و آنالیز خواص ساختاری است. ساختار کریستالی، فاز، خلوص و اندازه بلورهای RL-MOF(Fe) توسط آنالیز XRD مطالعه شد. طیف XRD، RL-MOF(Fe) در شکل ۳ نشان داده شده است. سه قله پراش تیز مشخصه RL-MOF(Fe) در  $2\theta$  در  $7/04$ ،  $15/76$  و  $23/48$  ظاهر شدند که پراکندگی مناسب نانوذرات RL-MOF(Fe) را تایید می‌کنند. اندازه کریستال RL-MOF(Fe) سنتز شده با فرمول دبای-شرر برآورد شد (معادله ۱).

$$D = k\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

در این معادله،  $k$  عددی ثابت و حدود  $0/9$  است،  $\lambda$  (طول موج پرتو ایکس،  $1/54056$  آنگستروم برای لامپ مس)،  $\theta$  (نصف زاویه پراش براگ) و  $\beta$  (پهنای پیک در نیمه ارتفاع ماکزیمم شدت پیک پراکندگی، بر حسب واحد رادیان) است. متوسط اندازه بلورهای RL-MOF(Fe)،  $99/7 \text{ nm}$  بود.

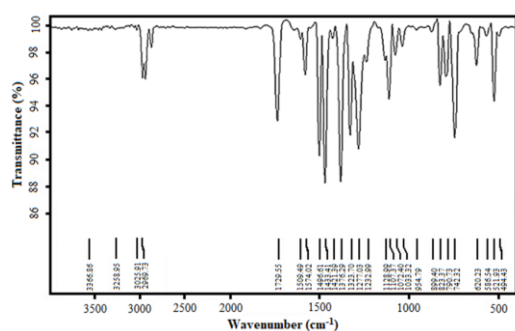


شکل ۳: طیف XRD نانوجارچوب RL-MOF(Fe).



شکل ۵: منحنی خواص مغناطیسی نانوچارچوب تمشک مانند بر پایه آهن RL-MOF(Fe).

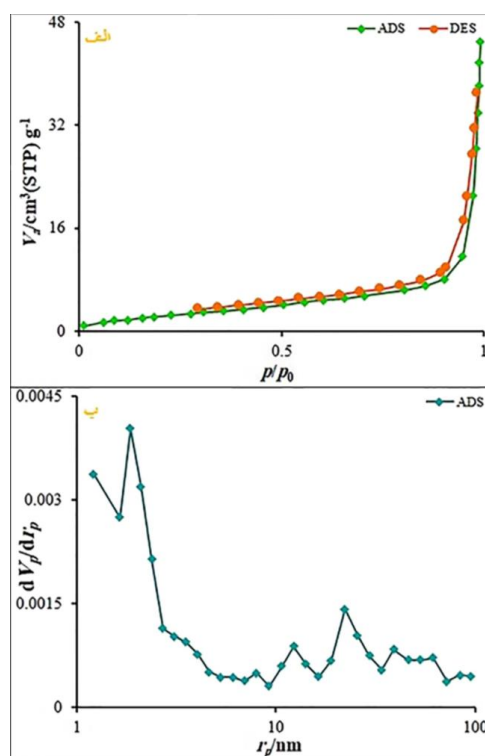
به منظور بررسی گروه‌های عاملی موجود در RL-MOF(Fe) از تکنیک طیف‌سنجی مادون قرمز (FT-IR) استفاده شد. منحنی FT-IR نانوچارچوب آلی-فلزی RL-MOF(Fe) پیک‌های (s,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ ),  $1574 \text{ cm}^{-1}$ , (s,  $\nu(\text{S}=\text{O})$ ),  $1323 \text{ cm}^{-1}$ , (s,  $\nu(\text{Fe}-\text{N})$ ),  $620 \text{ cm}^{-1}$  و (s,  $\nu(\text{Fe}-\text{O})$ ),  $521 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد و سایر فرکانس‌های ارتعاش کششی که مشارکت RL-MOF(Fe) را در ساختار کمپلکس چارچوب آلی-فلزی نشان می‌دهند به شرح زیر هستند، پیک‌های (عدد موج) در  $1495 \text{ cm}^{-1}$  و  $1463 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش  $\text{C}=\text{C}$  کششی، جذب در ناحیه  $1376 \text{ cm}^{-1}$  و  $1107 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ ، پیک در  $1323 \text{ cm}^{-1}$  متعلق به  $\text{S}=\text{O}$  و جذب در ناحیه  $1072 \text{ cm}^{-1}$  به پیوند  $\text{C}-\text{O}$  نسبت داده می‌شوند (شکل ۶).



شکل ۶: طیف IR نانوچارچوب آلی-فلزی تمشک مانند بر پایه آهن RL-MOF(Fe).

با توجه به خواص بیولوژیکی نانو ساختارهای سنتز شده در پروژه‌های قبلی [۲۰، ۲۱، ۲۳]، در این تحقیق نیز عملکرد ضد میکروبی RL-MOF(Fe) از جمله اثرات ضدقارچی و

هالند (BJH) استفاده شد. RL-MOF (Fe) سنتز شده ایزوترم نوع IV را نشان داد که در شکل ۴ نشان داده شده است. این نوع ایزوترم ماهیت مزوپروس نمونه و منافذ صفحه‌ای موازی را نشان می‌دهد. با استفاده از داده‌های اکسل (BET) پارامترهای ساختاری بدست آمده مانند مساحت سطح، اندازه و حجم منافذ RL-MOF(Fe) به ترتیب  $161/07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ،  $27/45 \text{ nm}$ ،  $0/066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  بود.



شکل ۴: الف) ایزوترم جذب-واحد  $\text{N}_2$  نانوچارچوب RL-MOF(Fe) و ب) نتایج BJH بدست آمده برای RL-MOF(Fe).

خواص مغناطیسی نانوچارچوب آلی-فلزی RL-MOF (Fe) در حضور میدان مغناطیسی با استفاده از VSM اندازه‌گیری شد. شکل ۵ منحنی خواص مغناطیسی RL-MOF (Fe) را در دمای اتاق نشان می‌دهد. این رفتار ثابت کرد که نانوذرات RL-MOF (Fe) خواص فوق پارامغناطیس دارند. RL-MOF (Fe) دارای یک مغناطیس پسماند کوچک ( $0/02 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ) و اجباری ( $H_c$ ,  $200/0 \text{ Oe}$ ) است که نشان دهنده رفتار مغناطیسی آن‌ها است و مغناطیس اشباع را نشان می‌دهد ( $M_s$ ,  $0/45 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

حداقل مقدار غلظت مهارکنندگی، اثر ترکیب سنتزی در محدوده  $1024-128 \mu\text{g/mL}$  بود. براساس نتایج، به دلیل غشای خارجی موجود در باکتری‌های گرم-منفی تاثیر ترکیب سنتزی بر باکتری‌های گرم-مثبت بیشتر از باکتری‌های گرم-منفی است [۱۲]. همچنین میزان آسیب‌پذیری دیواره سلولی در سویه‌های مختلف باکتریایی به دلیل تفاوت نفوذپذیری غشاء متفاوت از هم می‌باشند، لذا میزان حساسی باکتری‌ها بسیار متفاوت است. اثرات ضد میکروبی ترکیب سنتز شده با تربینافین به عنوان یک داروی ضدقارچ استاندارد و جنتامایسین به عنوان یک داروی ضدباکتری استاندارد مقایسه شد. نانو ساختار RL-MOF(Fe) به دلیل داشتن اندازه ذراتی در محدوده نانومتر به دیواره سلولی نفوذ کرده و به دلیل حضور ۸-هیدروکسی کینولین در ساختار خود فعالیت ضد میکروبی قابل قبولی از خود ارائه داده است.

ضدباکتری بررسی شد. اثرات ضدباکتریایی روی سویه‌های گرم-منفی و گرم-مثبت و اثرات ضدقارچی با استفاده از قطر ناحیه بازدارندگی (IZD)، حداقل غلظت مهارکنندگی (MIC)، حداقل غلظت باکتری کشی (MBC) و حداقل غلظت قارچ کشی (MFC) مورد بررسی قرار گرفتند. جدول ۲ فعالیت ضد میکروبی نانوچارچوب آلی-فلزی-RL-MOF(Fe) را نشان می‌دهد.

نانوچارچوب آلی-فلزی RL-MOF(Fe) تاثیر زیادی بر قارچ‌ها، سویه‌های گرم-منفی و سویه‌های گرم-مثبت داشت. خاصیت ضدباکتری یک ترکیب از روی قطر هاله ایجاد شده در اطراف دیسک مشخص می‌شود به طوری که هر چه قطر هاله بیشتر باشد، خاصیت ضدباکتری نمونه مورد نظر بیشتر خواهد بود. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین قطر هاله در برابر استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس ایجاد شده است. با توجه به

جدول ۲: فعالیت‌های ضد میکروبی نانوچارچوب آلی-فلزی RL-MOF(Fe) در مقابل باکتری‌های گرم-منفی و گرم-مثبت و قارچ‌ها.

		باکتری/قارچ	نانوچارچوب آلی-فلزی RL-MOF(Fe)	ضد باکتری و ضدقارچ الف/ب
گرم-منفی	۱۳۹۹	قطر ناحیه بازدارندگی	۱۳/۷۴	۲۰/۵۲
		حداقل غلظت مهارکنندگی	۱۰۲۴	۳۲
		حداقل غلظت باکتری کشی	۱۰۲۴	۶۴
	۱۷۰۹	قطر ناحیه بازدارندگی	-	۱۷/۱۹
		حداقل غلظت مهارکنندگی	-	۸
		حداقل غلظت باکتری کشی	-	۸
	۱۲۹۰	قطر ناحیه بازدارندگی	-	۱۵/۹۳
		حداقل غلظت مهارکنندگی	-	۸
		حداقل غلظت باکتری کشی	-	۱۶
گرم-مثبت	۱۴۳۵	قطر ناحیه بازدارندگی	۱۵/۳۷	۱۸/۲۷
		حداقل غلظت مهارکنندگی	۱۲۸	۲
		حداقل غلظت باکتری کشی	۲۵۶	۴
	۱۶۶۵	قطر ناحیه بازدارندگی	۱۳/۵۸	۱۹/۶۷
		حداقل غلظت مهارکنندگی	۵۱۲	۴
		حداقل غلظت باکتری کشی	۱۰۲۴	۴
	۱۴۴۷	قطر ناحیه بازدارندگی	-	۱۴/۱۷
		حداقل غلظت مهارکنندگی	-	۴
		حداقل غلظت باکتری کشی	-	۸
قارچ	۵۰۲۷	قطر ناحیه بازدارندگی	۱۱/۹۵	۲۵/۰۶
		حداقل غلظت مهارکنندگی	۲۰۴۸	۶۴
		حداقل غلظت قارچ کشی	۴۰۹۶	۱۲۸

قطر ناحیه بازدارندگی (IZD) بر حسب میلی‌متر (mm)، مقادیر MIC، MBC و MFC بر حسب میکروگرم بر میلی‌لیتر ( $\mu\text{g/mL}$ ).  
الف: جنتامایسین برای باکتری، ب: تربینافین برای قارچ.

- [6] M. Almasi, V. Zelenak, P. Palotai, E. Benova, A. Zelenakova, *Inorganic Chemistry Communications*, **93**, 2018, 115.
- [7] C.C. Wang, X.D. Du, J. Li, X.X. Guo, P. Wang, J. Zhang, *Applied Catalysis B: Environmental*, **193**, 2016, 198.
- [8] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M.B. Kurade, S.W. Ji, B.H. Jeon, *Coordination Chemistry Reviews*, **380**, 2019, 330.
- [9] S. Keskin, S. Kizilel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 2011, 1799.
- [10] M. Cheng, C. Lai, Y. Liu, G.M. Zeng, D.L. Huang, C. Zhang, L. Qin, L. Hu, C.Y. Zhou, W.P. Xiong, *Coordination Chemistry Reviews*, **368**, 2018, 80.
- [11] J.C. Espinosa, C. Catala, S. Navalon, B. Ferrer, M. Alvaro, H. Garcia, *Applied Catalysis B: Environmental*, **226**, 2018, 242.
- [12] D. Yinhu, M.M. Foroughi, Z. Aramesh-Boroujeni, S. Jahani, M. Peydayesh, F. Borhani, M. Khatami, M. Rohani, M. Dusek, V. Eigner, *RSC Advances*, **10**, 2020, 22891.
- [13] W. Wang, P. Chen, X. Chen, H. Zhou, X. Fu, J. Liu, Y. Liu, X. Cheng, X. Song, G. Zhu, *Surfaces and Interfaces*, **33**, 2022, 102153.
- [14] Y. Jia, L. Zhang, B. He, Y. Lin, J. Wang, M. Li, *Materials Science and Engineering: C*, **117**, 2020, 111243.
- [15] J. Kljun, I.E. Leon, S. Persic, J.F. Cadavid-Vargas, S.B. Etcheverry, W. He, Y. Bai, I. Turel, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **186**, 2018, 187.
- [16] M. Tian, L. Zhou, C. Fan, L. Wang, X. Lin, Y. Wen, L. Su, H. Dong, *Acta Biomaterialia*, **158**, 2022, 152.
- [17] X. Huang, S. Yu, W. Lin, X. Yao, M. Zhang, Q. He, F. Fu, H. Zhu, J. Chen, *Journal of Solid State Chemistry*, **302**, 2021, 122442.
- [18] S. Srisung, T. Suksrichavalit, S. Prachayasittikul, S. Ruchirawat, V. Prachayasittikul, *International Journal of Pharmacology*, **9**, 2013, 170.
- [19] B.S. Al-Farhan, L.H. Abdel Rahman, A.M.M. El-Saghier, D.A. El-Ezz, A.A. Marzouk, M.R. Shehata, E.M. Abdalla, *Molecules*, **26**, 2021, 4725.
- [20] M. Moghaddam-Manesh, D. Ghazanfari, E. Sheikhsosseini, *Applied Organometallic Chemistry*, **34**, 2020, e5543.
- [21] M. Moghaddam-Manesh, E. Sheikhsosseini, D. Ghazanfari, M. Akhgar, *Bioorganic Chemistry*, **98**, 2020, 103751.
- [22] S. Hosseinzadegan, N. Hazeri, M.T. Maghsoudlou, M. Moghaddam-Manesh, M. Shirzaei, *Journal of the Iranian Chemical Society*, **17**, 2020, 3271.
- [23] M. Moghaddam-Manesh, D. Ghazanfari, E. Sheikhsosseini, M. Akhgar, *Acta Chimica Slovenica*, **67**, 2020, 276.
- [24] M. Moghaddam-Manesh, H. Beyzaei, M. Heidari Majid, S. Hosseinzadegan, K. Ghazvini, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **58**, 2021, 2174.
- [25] S. Nakamura, A. Hatanaka, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**, 2002, 7639.

[۲۶] محمدرضا مقدم‌منش، دادخدا غضنفری، عنایت‌اله شیخ‌حسینی، محمدرضا اخگر،

"سنتر مشتقات او ۳ دی تین با استفاده از حلال اتکتیک سبز گلیسرول: پتاسیم کربنات و بررسی فعالیت ضدباکتریایی علیه سویه‌های باکتریایی مشترک بین آبزیان و انسان"، مجله علمی-پژوهشی شیمی کاربردی، ۱۵، ۱۳۹۹، ۳۰۱.

## ۴- نتیجه گیری

بطور خلاصه در این پژوهش برای اولین بار نانوجارچوب آلی-فلزی تمشک مانند بر پایه آهن RL-MOF(Fe) با روش ساده، سریع و مقرون به صرفه در یک واکنش هم‌رسوبی بدون هیچ گونه تثبیت کننده سنتز شد. تصاویر SEM بیانگر وجود RL-MOF(Fe) با ساختار منظم و با آرایش تمشک مانند در ابعاد نانو می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری جذب و واجذب نیتروژن نشان داد که RL-MOF(Fe) دارای منافذ نسبتاً حجیم و مساحت سطح زیادی است. اثرات ضدباکتریایی روی سویه‌های گرم-منفی و گرم-مثبت و اثرات ضدقارچی نانوساختار RL-MOF(Fe) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که نانوساختار RL-MOF(Fe) عملکرد بسیار خوبی در برابر باکتری‌ها و قارچ‌های مقاوم دارد.

## سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان (شهید سپهد حاج قاسم سلیمانی) تشکر می‌کنند.

## مراجع

- [1] A.R. Koohdareh, D. Taherinia, E. Akbarzadeh, M.R. Golami, *Chemical Physics Letters*, **809**, 2022, 140160.
- [2] Q. Wang, H. Xu, X. Qian, G. He, H. Chen, *Applied Catalysis B: Environmental*, **322**, 2023, 122104.
- [3] M. Liao, X. Gao, W. Gao, T. Hu, J. Xie, P. Gao, H. Xiao, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 2021, 9280.
- [4] H. Wang, L. Jiang, J. Chen, M. Fu, Z. Diao, H. Liu, H. Guo, *Process Biochemistry*, **99**, 2020, 147.
- [5] N.A.A. Qasem, R. Ben-Mansour, M.A. Habib, *Applied Energy*, **210**, 2018, 317.