

سنتر نانوذرات چارچوب فلز-آلی دو فلزی $\text{Eu}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ به عنوان نانوحسگر لومینسانسی جهت شناسایی سیپروفلوکساسین

مجتبی سلیمانی*

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

چکیده

تهدید داروهای آنتی بیوتیک برای انسان و محیط زیست بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. سیپروفلوکساسین (Cip)، به عنوان یک داروی آنتی بیوتیک قوی کینولونی به طور گسترده در درمان های مختلف مورد استفاده می گیرد. این دارو در میان داروهای فلوروکینولونی بیشتر در آب های سطحی شناسایی می شود، که خطرات سلامتی حیوانات و انسان ها را به همراه خواهد داشت. از این رو، در این مطالعه نانو حسگر فلورسانسی چارچوب فلز-آلی دو فلزی با اوربیتال d-f از فلز واسطه روی (Zn^{2+}) و لانتانیدی **یورویوم** (Eu^{3+}) با فرمول مولکولی $[\text{EuZn}(\text{pzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**MOF-I**) $\text{H}_2\text{pzdc} = \text{H}_2\text{O}$ -۳ و پیرازین دی کربوکسیلیک اسید) جهت شناسایی آنتی بیوتیک Cip با استفاده از روش زیست سازگار امواج اولتراسونیک سنتز شد. ساختار و ویژگی های نانو حسگر **MOF-I** بوسیله آنالیزهای پراش اشعه ایکس پودری (PXRD)، تبدیل فوریه مادون قرمز (FT-IR)، آنالیز حرارتی (TGA)، طیف های فتولومینسانس (PL)، اسپکتروفتومتری فرابنفش - مرئی (UV-Vis) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شد. با توجه به نشر قرمز **MOF-I** ناشی از انتقالات 4f-5d فلز مرکزی Eu^{3+} مربوط به ترازهای انرژی ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0 \rightarrow 4$) جهت شناسایی Cip مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تجربی نشان می دهد نشر فلورسانس قرمز نانو حسگر **MOF-I** در حضور مولکول Cip و افزایش تدریجی غلظت آن، با استفاده از مکانیسم اثر فیلتر داخلی (IFE) خاموش می شود. از این رو، نانو حسگر **MOF-I** در تعیین Cip با پاسخ سریع، پایدار، گزینش پذیر با حساسیت بالایی همراه است. با توجه به همبستگی خطی خوب پاسخ فلورسانس نانو حسگر **MOF-I** به غلظت Cip در محدوده ۱ تا ۴۰ میکرومولار و کمترین حد تشخیص (LOD) برابر ۰/۳۲ میکرومولار، نشان دهنده قابل اطمینان و کاربردی بودن نانو حسگر سنتزی در شناسایی آنتی بیوتیک Cip است.

واژه های کلیدی: سیپروفلوکساسین، نانو حسگر لومینسانسی، چارچوب فلز-آلی دو فلزی، آنتی بیوتیک.

ایمیل نویسنده مسئول: soleimanimojtaba474@gmail.com

۱- مقدمه

که معمولاً در زمینه شناسایی به دلیل ویژگی‌های نوری قابل توجه‌شان مانند نشر طولانی‌مدت و پایداری آن استفاده می‌شوند. علاوه بر این، یون‌های لانتانیدی، به ویژه Eu^{3+} و تربیوم (Tb^{3+})، توسط لیگاندهای آلی در MOF از طریق اثرات آنتن حساس می‌شوند و نشر قوی مربوط به خود را به ترتیب قرمز و سبز منتشر می‌کنند [۸-۱۰].

از آنجایی که شدت فلورسنت یون‌های لانتانید به محیط کوئوردیناسیونی بسیار حساس است، MOF‌های لانتانیدی می‌توانند سطوح مختلفی از افزایش یا کاهش مقادیر یک گونه مهمان به عنوان مولکول هدف نشان دهند که به صورت پاسخ‌های «روشن کردن» یا «خاموش کردن» نشان داده می‌شود. همچنین استفاده از ترکیبات در مقیاس نانو به عنوان حسگرهای شناسایی ترکیبات شناخته شده هستند. این در حالی است که توسعه فناوری نانو در چینه‌های فرصت را برای توسعه تکنیک‌های جدید جهت شناسایی ترکیبات دارویی مانند Cip باز کرده است. همچنین، تابش امواج اولتراسونیک بر خواص نانوذرات از جمله اندازه و مورفولوژی تأثیرگذار بوده و از جمله روش‌های مناسب و زیست سازگار در سنتز نانو ترکیبات معدنی است [۱۱-۱۵].

در این مطالعه، سنتز نانو حسگر لومینسانسی چارچوب فلز-آلی دوفلزی از عناصر واسطه و لانتانیدی با فرمول مولکولی $\{[\text{EuZn}(\text{pzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (MOF-I) با استفاده از روش زیست سازگار اولتراسونیک در دمای محیط با رویکرد پایین به بالا با ویژگی لومینسانسی مبتنی بر نشر مرکز فلزی Eu^{3+} جهت شناسایی آنتی بیوتیک Cip مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر این، نشر فلورسانسی نانو حسگر MOF-I در حضور Cip خاموش شده است که معیاری مناسب جهت شناسایی سریع آنالیت مورد نظر خواهد بود. همچنین، نانو حسگر MOF-I می‌تواند به عنوان یک حسگر فلورسانسی مناسب جهت شناسایی Cip در حضور مداخله‌کننده دیگر مورد استفاده قرار گیرد.

از زمان جنگ جهانی دوم، آنتی بیوتیک‌ها نقش مهمی در مبارزه با باکتری‌های عفونی برای بهبود سلامت انسان و حمایت از تولید دام داشته‌اند. اغلب آنها زیست تخریب‌پذیری اندکی داشته و به طور کامل در بدن متابولیزه نمی‌شوند. آنتی بیوتیک‌های فلوروکینولون به عنوان آنتی بیوتیک‌های حیاتی برای درمان انسان توسط سازمان بهداشت جهانی شناخته شده‌اند و به مدت دو دهه است که به طور گسترده در سراسر جهان استفاده می‌شوند. سیپروفلوکساسین (Cip) قوی‌ترین نسل دوم فلوروکینولون با اتم فلور در موقعیت ۶ است که از نالیدیکسیک اسید سرچشمه می‌گیرد [۱-۳]. این دارو برای انواع عفونت‌ها به ویژه عفونت‌های دستگاه ادراری، دستگاه تنفسی، دستگاه گوارش، پوست و بافت‌های نرم توصیه می‌شود که درمان موثری را در عمل بالینی ارائه می‌دهد. با این حال، شایان ذکر است که مصرف بیش از حد Cip می‌تواند عوارض جانبی شدیدی مانند سمیت کبدی، اختلالات سیستم عصبی مرکزی، نفریت بینابینی، زردی کلساتتیک و ائوزینوفیلی به همراه داشته باشد [۴, ۵]. در حال حاضر، روش‌های متعددی جهت تعیین موثر Cip وجود دارد که می‌توان به کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC)، الکتروفورز مویرگی (CE)، اسپکتروفتومتری، کروماتوگرافی مایع-طیف‌سنجی جرمی (LC-MS/MS) اشاره نمود. اگرچه این تکنیک‌ها دقیق هستند ولی معمولاً پیچیده بوده و به معرف‌های سمی و زمان آنالیز طولانی نیاز دارند. از این رو، ایجاد یک روش پاسخ ساده، قابل اعتماد و بسیار حساس برای شناسایی Cip مهم است [۶, ۷].

در مقایسه تکنیک‌های شناسایی، فلورسانس مزایایی از جمله حساسیت بالا، روش‌های کاربرپسند، قابلیت اطمینان عالی را ارائه می‌دهد. امروزه شناسایی فلورسانسی برپایه چارچوب‌های فلز-آلی به یک موضوع برجسته در زمینه تحقیقات تجزیه-ای تبدیل شده است که ناشی از تشدید نگرانی‌های مربوط به سلامت محیطی و انسان است. چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) مواد بلوری متخلخل دو یا سه بعدی با شبکه‌های گسترده، سنتز شده از واحدهای ساختمانی ثانویه (SBU)، نمک‌ها یا خوشه‌های کاتیون‌ها، لیگاندهای آلی با اتصالات از نوع کوئوردیناسیونی هستند. MOF‌های لومینسانس لانتانیدی شاخه مهمی از ترکیبات هستند

۲- بخش تجربی یا فعالیت‌های آزمایشگاهی (در صورت وجود)

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

در این کار، تمام مواد شیمیایی و حلال‌ها به صورت تجاری از شرکت سیگما آلدریج تهیه شده است. طیف‌های ارتعاشی از طریق دستگاه تبدیل فوریه مادون قرمز طیف (FT-IR) مدل Bruker VERTEX70 در محدوده عدد موج $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از قرص KBr ثبت شدند. پراش اشعه ایکس مدل Bruker D8 Advance جهت تهیه الگوهای پراش پرتو ایکس پودری (PXRD) در محدوده 2θ برابر ۵-۵۰ درجه استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بر روی دستگاه هیئت‌آچی مدل S-4800 بدست آمد. آنالیز حرارتی ترکیب (TGA) با استفاده از دستگاه وزن سنجی حرارتی مدل Q500 تحت اتمسفر N_2 با سرعت گرمایش $50 \text{ min} / ^\circ\text{C}$ از ۴۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. طیف‌های نشر لومینسانس بوسیله طیف‌سنج فتولومینسانس (PL) مدل Agilent Cary 5000 ثبت شد. طیف جذبی با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش - مرئی مدل Shimadzu 2550 ثبت شد.

۲-۲- سنتز نانو حسگر MOF-I تحت امواج اولتراسونیک

نانوساختار MOF-I با استفاده از فرآیند امواج اولتراسونیک سنتز شد. ابتدا لیگاند $\text{pzdc} (0/2)$ (میلی مول) در ۱۰ میلی لیتر آب حل شد. با قرار دادن محلول تهیه شده در معرض امواج اولتراسونیک، ۵ میلی لیتر محلول آبی $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 (0/1)$ (مولار) و ۵ میلی لیتر محلول آبی $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 (0/1)$ (مولار) به صورت قطره قطره به محلول لیگاند اضافه شد. سپس ۵ میلی لیتر محلول $\text{NaOH} (0/5)$ (مولار) اضافه شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت تحت امواج اولتراسونیک در دمای اتاق قرار گرفت. پودر سفید رنگی تهیه شد که جهت فرآیندهای بیشتر ۳ مرتبه با اتانول شستشو داده شد. پودر بدست آمده به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

۳-۲- فرآیند شناسایی نشر لومینسانس نانو حسگر MOF-I جهت شناسایی Cip

جهت انجام فرآیند شناسایی Cip استفاده از پلتفرم نانو حسگر MOF-I، ۱۰ میلی گرم نانو حسگر MOF-I در ۱۰ میلی لیتر آب تحت امواج

اولتراسونیک به مدت ۵ دقیقه پراکنده (دیسپرس) کرده تا به صورت سوسپانسیون یکنواخت تهیه شود. سپس، ۱ میلی لیتر از غلظت‌های مختلف Cip، ۱ تا ۴۰ میکرومولار، به طور جداگانه به ۱۰ نمونه حاوی ۱ میلی گرم بر میلی لیتر از نانو حسگر MOF-I سوسپانسیون شده اضافه شد. پس از ۱۰ دقیقه، طیف فلورسانس از نمونه‌ها تحت تابش برانگیختگی با طول موج ۳۴۰ نانومتر به دست آمد. این فرآیند برای هر نمونه سه بار تکرار شد [۱۶].

۲-۴- بررسی گزینش پذیری نانو حسگر MOF-I نسبت به ترکیب Cip

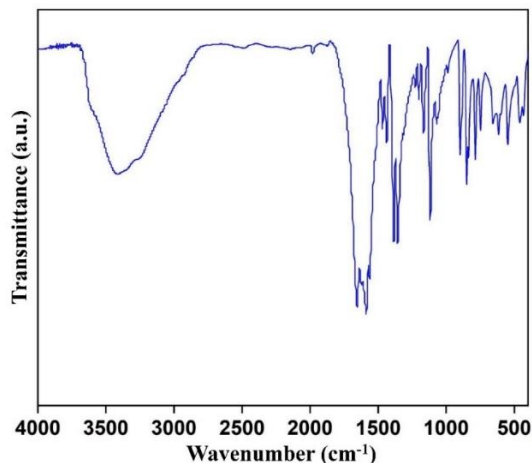
به منظور اثر مداخله‌کننده‌ها مانند میترونی‌دازول (Met)، پنی سیلین (Pen)، سولفامتوکسازول (Sul)، تتراسایکلین (Tet)، تری متوپریم (Tmp)، اسکوربیک اسید (AA)، گلوکز (Glu) روی نانو حسگر MOF-I در هنگام شناسایی Cip استفاده شد. جهت انجام فرآیند، ۱۰ میلی گرم نانو حسگر MOF-I در ۱۰ میلی لیتر آب تحت امواج اولتراسونیک پراکنده شد. در ادامه، به نمونه‌هایی از سوسپانسیون به دست آمده (۱ میلی گرم در میلی لیتر)، ۱ میلی لیتری از یون‌های مختلف با غلظت ۴۰ میکرومولار به‌طور جداگانه اضافه شد. پس از مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق جهت بررسی اثرگذاری گونه‌ها، طیف‌های نشری نانو حسگر MOF-I با استفاده از دستگاه فوتولومینسانس ثبت شدند.

۳- تجزیه و تحلیل نتایج

۳-۱- معرفی ساختاری چارچوب فلز - آلی گزارش شده MOF-I

آنالیز پراش پرتو ایکس تک بلور گزارش شده نشان می‌دهد که ترکیب MOF-I با فرمول مولکولی $\{[\text{EuZn}(\text{pzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ در سیستم مونوکلینیک با گروه فضایی $P21/n$ متبلور شده است [۱۶]. واحد بی‌تقارنی MOF-I شامل یک یون Zn^{2+} و یک یون Eu^{3+} است. واحد بی-تقارنی ساختار MOF-I شامل دو لیگاند H_2pzdc ، یک فلز Zn^{2+} ، Eu^{3+} ، سه مولکول آب کوئوردینه شده و یک مولکول آزاد است. یون Eu^{3+} به وسیله دنیای نانو چهار اتم اکسیژن از چهار لیگاند pzdc^{2-} ، دو اتم نیتروژن از دو حلقه لیگاند pzdc^{2-} و سه اتم اکسیژن از سه مولکول آب کوئوردینه شده است و

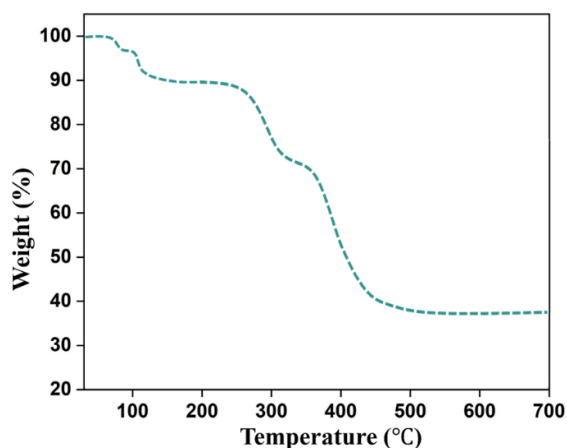
(نسبت داده و کوئوردینه شدن لیگاند را با مرکز فلز Eu^{3+} تأیید می‌کنند.



شکل ۲. طیف ارتعاشی FT-IR نانو حسگر MOF-I.

۳-۲-۳- بررسی TGA

آنالیز TGA ترکیب MOF-I جهت بررسی پایداری حرارتی براساس درصد کاهش وزن و افزایش دما در شکل ۳ نشان داده شده است. کاهش وزن در سه مرحله متمایز رخ می‌دهد. مرحله اول در دمای بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ درجه سانتیگراد، مرحله دوم بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد و مرحله سوم بین ۵۰۰ تا ۷۰۰ درجه سانتیگراد صورت می‌پذیرد که به فرایندهای خاصی اختصاص داده شده‌اند. مرحله اول شامل تبخیر مولکول‌های آب آزاد و کوئوردینه شده است. مرحله دوم مربوط به تجزیه لیگاندهای H_2pzdc بوده و مرحله سوم و نهایی شامل تجزیه چارچوب است که منجر به تشکیل EuO_2 و ZnO به عنوان محصولات نهایی خواهد شد.



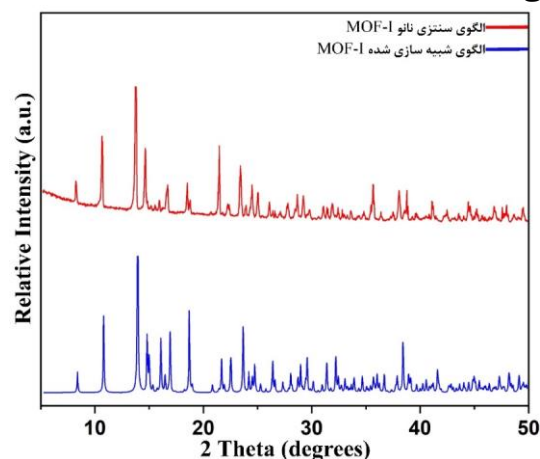
شکل ۳. منحنی TGA مربوط به نانو حسگر MOF-I.

یک هندسه منشوری سه ضلعی را تشکیل می‌دهد. همچنین یون Zn^{2+} پلی‌هدرون هشت وجهی انحراف یافته را تشکیل می‌دهد که در آن دو اتم نیتروژن از دو حلقه لیگاند pzdc^{2-} ، دو اتم اکسیژن از گروه‌های کربوکسیلات در صفحه استوایی، و دو اتم اکسیژن از گروه‌های کربوکسیلات در موقعیت محوری مشتق می‌شوند. در این ساختار، زنجیره یک‌بعدی Zn-pzdc و زنجیره یک‌بعدی Eu-pzdc از طریق اتم‌های اکسیژن از گروه‌های کربوکسیل pzdc^{2-} به یکدیگر متصل می‌شوند تا یک شبکه گسترده را تشکیل دهند.

۳-۲-۱- شناسایی آن به عنوان نانو حسگر MOF-I

۳-۲-۱-۱- بررسی الگوی PXRD

شکل ۱ مربوط به الگوی PXRD، شواهد روشنی از سنتز موفقیت‌آمیز نانو حسگر MOF-I را نشان می‌دهد. با توجه به الگوی PXRD، پیک‌های شاخص در 2θ برابر $8/3$ ، $10/7$ ، $13/7$ ، $14/7$ ، $16/8$ و $18/5$ درجه نشان‌دهنده پراش اصلی صفحات بلوری (۰۱۱)، (۰۲۱)، (۰۲۰)، (۰۳۱)، (۱۱۱) و (۱۳۰) از نانو ساختارهای چارچوب فلز-آلی MOF-I است که مطابقت خوبی را با الگوی شبیه‌سازی شده فاز بلوری از خود نشان می‌دهد.



شکل ۱. الگوهای PXRD نانو حسگر MOF-I (شبیه‌سازی و سنتز شده).

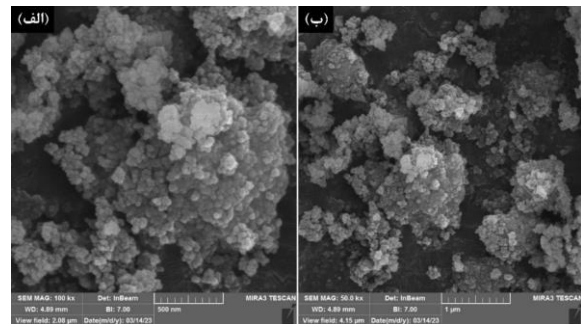
۳-۲-۲- بررسی طیف FT-IR

شکل ۲ داده‌های FT-IR از MOF-I باند پهن در محدوده $3415 - 3321 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حضور مولکول‌های H_2O را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در ناحیه‌های 1351 (s) ، 1388 (s) ، 1592 (s) و 1658 (s) به ترتیب ارتعاشات متقارن و نامتقارن گروه‌های کربوکسیلاتی (COO^-)

۳-۲-۴- مطالعات مورفولوژی توسط میکروسکوپ

الکترونی روبشی (SEM)

نانوساختارهای MOF-I با استفاده از تکنیک اولتراسونیک سنتز شدند. اندازه و مورفولوژی آنها توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر نشان می‌دهند نانوذرات ساختار MOF-I با اندازه تقریباً ۱۰۰ نانومتر تهیه شده‌اند (شکل ۴ الف و ب).

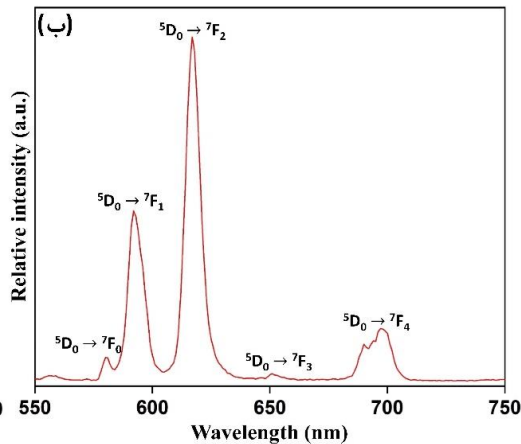


شکل ۴. تصاویری از نانوذرات ساختارهای MOF-I.

۳-۲-۵- ویژگی‌های لومینسانسی نانو حسگر

MOF-I

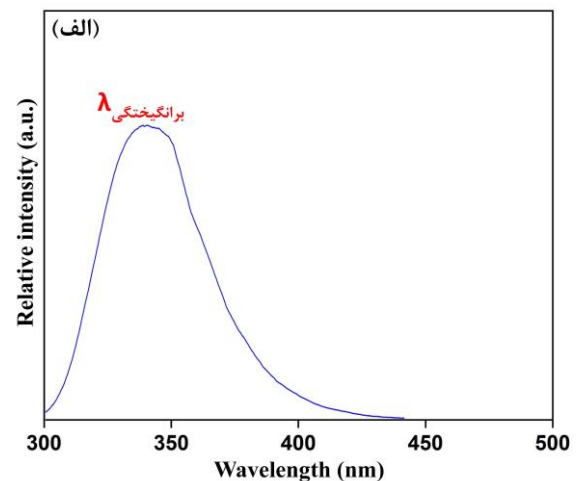
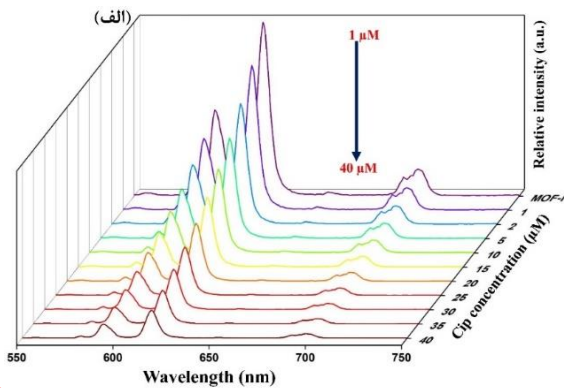
طیف برانگیختگی نانو حسگر MOF-I با نشر لومینسانس قرمز در طول موج ۶۱۲ نانومتر ثبت شد (شکل ۵ الف و ب). هنگامی که ترکیب در طول موج ۳۴۰ نانومتر برانگیخته می‌شود، نشر قرمز رنگ شدیدی را نشان می‌دهد. پیک‌های نشری در طول موج‌های ۵۷۸، ۵۹۱، ۶۱۲، ۶۵۰ و ۶۷۶ نانومتر مربوط به انتقالات $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ($J=0 \rightarrow 4$) قوی‌ترین نشر در طول موج ۶۱۲ نانومتر را می‌توان به انتقال $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ نسبت داد که به محیط کوئوردیناسیونی حساس است.



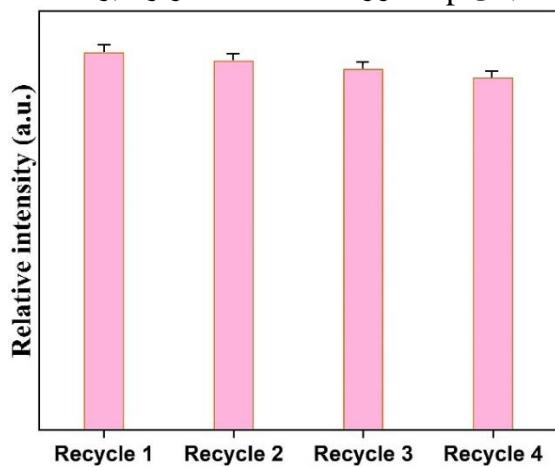
شکل ۵. الف) طیف برانگیختگی در طول موج ۳۴۰ نانومتر، ب) نشر لومینسانس حسگر MOF-I در دمای اتاق.

۳-۳- شناسایی ترکیب Cip با استفاده از نانو حسگر MOF-I

جهت بررسی کاربرد نانو حسگر MOF-I، از آن برای شناسایی Cip استفاده شد. شکل ۶ طیف فلورسانس نانو حسگر MOF-I را در حضور غلظت‌های مختلف Cip نشان می‌دهد. مشاهده شده است که شدت فلورسانس نانو حسگر MOF-I به تدریج با افزایش غلظت Cip کاهش می‌یابد. پاسخ فلورسانس نانو حسگر MOF-I همبستگی خطی خوب ($R^2 = 0.9905$) بر اساس معادله $(y = -1094x + 52311)$ را در محدوده غلظتی در محدوده ۱-۴۰ میکرومولار با LOD برابر 0.32 میکرومولار نشان می‌دهد (شکل ۷ الف و ب). بنابراین، نانو حسگر MOF-I برای تشخیص Cip پاسخ سریع و پایداری مناسبی را نشان می‌دهد.



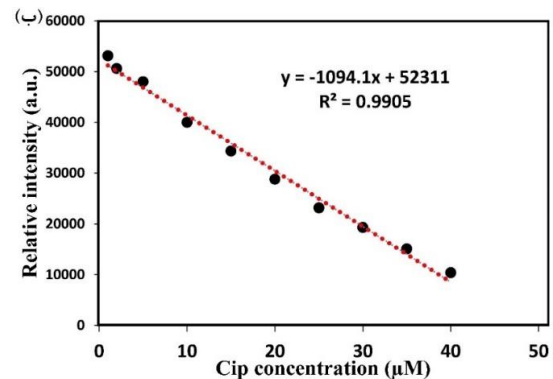
گرفت. همان‌طور که در شکل ۸ نشان داده شده است پس از بازیابی نشر لومینسانس نانوحسگر MOF-I با افزودن Cip، شدت لومینسانس به سطح قبل از افزودن Cip با شستشوی اولتراسونیک باز می‌گردد. این در حالی است که پس از چهار چرخه متوالی که هر یک شامل اضافه کردن Cip و شستشوی اولتراسونیک است، شدت نشر لومینسانس نانوحسگر بازیافت شده تغییر محسوسی نداشته است. این مشاهدات حاکی از آن است که نانوحسگر MOF-I می‌تواند به طور موثر جهت تشخیص Cip مورد استفاده مجدد قرار گیرد.



شکل ۸. شدت نشر لومینسانس نانوحسگر MOF-I در طول موج ۳۴۰ nm پس از چهار مرتبه بازیابی.

۳-۶- مطالعه اثر مزاحمت

همچنین، نانوحسگر MOF-I در حضور تداخل‌کننده‌های مختلف بیشترین خاموشی نشر لومینسانسی را نسبت به Cip داشته و نشان‌دهنده گزینش‌پذیری بالای نانو حسگر MOF-I نسبت به آن است. با توجه به شکل ۹، پاسخ نشر لومینسانسی حسگر MOF-I در حضور تداخل‌کننده‌های مختلف مانند به منظور اثر مداخله‌کننده‌ها مانند Met، Pen، Sul، Tet، Tmp، و Glu با غلظت ۴۰ میکرومولار در pH برابر ۷ بدون تغییر باقی می‌ماند. نتایج نشان می‌دهد که حسگر MOF-I دارای قابلیت ضدتداخلی مناسبی بوده و سطح انتخاب‌پذیری بالایی را نسبت به Cip نشان می‌دهد. شکل ۱۰ نشان می‌دهند که عملکرد متمایز حسگر MOF-I تنها متاثر از Cip بوده و هرگونه تداخل احتمالی در حضور Cip را می‌توان ناچیز در نظر گرفت.

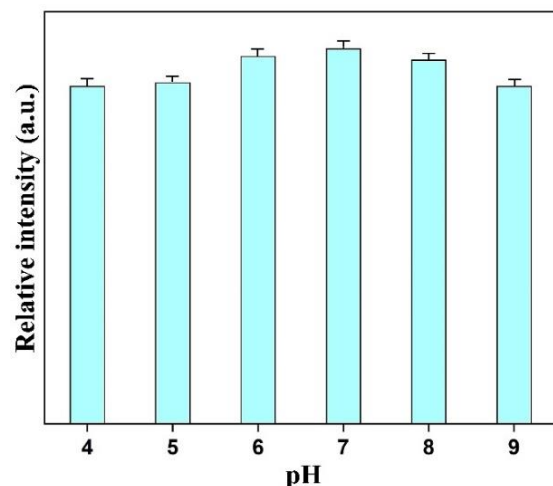


شکل ۹. الف) خاموشی تدریجی طیف نشر فلورسانس نانوحسگر MOF-I در غلظت‌های مختلف Cip، ب) همبستگی خطی بین غلظت Cip و شدت نشر فلورسانس نانوحسگر MOF-I.

۳-۴- مطالعه اثر pH روی شناسایی نانوحسگر

MOF-I

شکل ۷ اثر pH بر رفتار لومینسانس نانوحسگر MOF-I را نشان می‌دهد. شدت نشر لومینسانس نانوحسگر MOF-I در pHهای مختلف با استفاده از طیف‌های اسپکتروسکوپی فلورسانس ثبت شده است. داده‌ها نشان می‌دهد با افزایش pH، به ویژه در محدوده ۶-۷، بالاترین مقدار نشر از نانوحسگر قابل مشاهده است. با توجه به اینکه پلتفرم حسگری در pH برابر ۷ بهترین پاسخ را دارد، تمام مراحل شناسایی در pH برابر ۷ انجام شد.



شکل ۷. تغییرات شدت فلورسانس نانوحسگر MOF-I در pHهای مختلف.

۳-۵- مطالعه تکرارپذیری نانوحسگر MOF-I

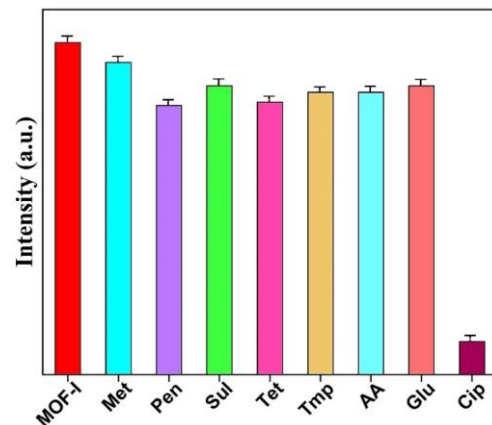
کاربردهای عملی به شدت به بازیابی حسگر لومینسانسی بستگی دارد، از این‌رو، آزمایش بازیابی نانوحسگر MOF-I مورد بررسی قرار

۴- نتیجه‌گیری

در این مطالعه رویکرد مناسب جهت سنتز ساختار دو فلزی غیریکسان با اوربیتال‌های d و f از فلز لانتانیدی Eu^{3+} و فلز واسطه Zn^{2+} در حضور لیگاند H_2pzdc با بهره‌گیری از روش سنتزی زیست سازگار امواج اولتراسونیک به صورت ذرات نانو به عنوان نانو حسگر فلورسانسی MOF-I جهت شناسایی آلاینده دارویی Cip با گزینش‌پذیری و حساسیت بالا گزارش شد. بررسی خواص نوری نانو حسگر MOF-I نشان دهنده نشر فلورسانس قرمز در طول موج ۶۱۲ نانومتر حاصل از طول‌موج برانگیختگی ۳۶۰ نانومتر است که می‌توان به انتقالات $4f-5d$ فلز مرکزی Eu^{3+} مربوط به ترازهای انرژی ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($J=0 \rightarrow 4$) نسبت داد. با توجه به شدت نشر لومینسانس قرمز قابل توجه نانو حسگر MOF-I، جهت شناسایی ترکیب Cip مورد استفاده قرار گرفته شد. نتایج نشان می‌دهد در حضور Cip، کاهش قابل ملاحظه‌ای در شدت نشر فلورسانس قرمز نانو حسگر MOF-I ایجاد می‌شود که ناشی از همپوشانی طیف جذبی ترکیب Cip و طیف برانگیختگی نانو حسگر MOF-I با پیروی از مکانیسم IFE است. همچنین، کمترین حد تشخیص بدست آمده از نتایج برابر $0.32/\mu\text{g}$ میکرومولار است. گزینش‌پذیری و حساسیت بالای عملکردی بسیار مناسب از ویژگی‌های قابل ملاحظه نانو حسگر سنتزی گزارش شد.

۵- منابع

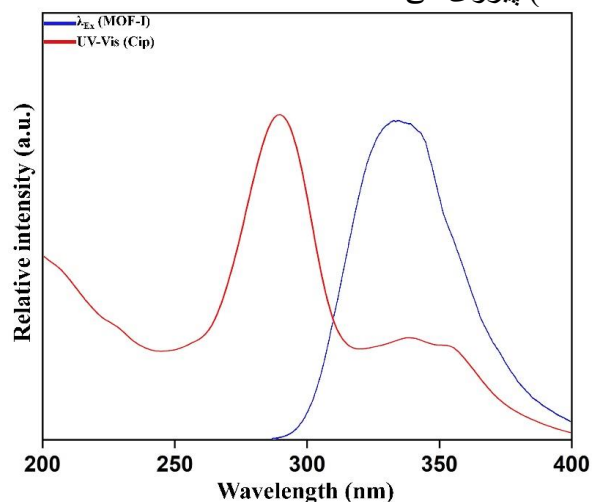
- [1] A. Demain, Medicinal research reviews.;9, 821-42, (2009). DOI: 10.1002/med.20154.
- [2] A. Johnson, V. Keller, E. Dumont, Science of the Total Environment.; 511:747-55, (2015). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.055
- [3] A. Kohanski, D. Dwyer, J. Collins, Nature Reviews Microbiology.;6, 423-3, (2010). DOI: 10.1038/nrmicro2333.
- [4] T. Vasconcelos, D. Henriques, A. König, Chemosphere.;4, 487-93, (2009). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.03.022
- [5] Y. Lin, K. Hsiao, A. Lin, Environmental Science and Pollution Research.;25:2303, (2018). DOI: 10.1007/s11356-017-0666-y.



شکل ۹. تأثیر گونه‌های تداخل احتمالی بر روی پلتفرم شناسایی MOF-I.

۳-۷ مکانیسم شناسایی Cip با استفاده از پلتفرم شناسایی MOF-I

در ادامه بررسی شناسایی Cip با استفاده از پلتفرم لومینسانسی MOF-I، مکانیسم شناسایی ترکیب از اهمیت خاصی برخوردار است. بررسی طیف جذبی UV در شکل ۱۰ نشان می‌دهد طیف جذبی ترکیب Cip با طیف برانگیختگی پلتفرم MOF-I همپوشانی داشته و سبب خاموشی طیف نشری قرمز رنگ MOF-I شده است. در این حالت، با افزایش غلظت ترکیب Cip، پلتفرم شناسایی انرژی کمتری جهت برانگیخته شدن الکترون‌ها جذب کرده و متناسب با آن میزان نشر ساطع شده کاهش پیدا می‌کند. از این رو مکانیسم شناسایی با فرآیند اثر فیلتر داخلی (Inner Filter Effect) یا IFE پیروی می‌کند.



شکل ۱۰. همپوشانی طیف برانگیختگی MOF-I با طیف جذبی UV-vis ترکیب Cip.



- [6] Y. Sun, J. Zhao, L. Liang. *Microchimica Acta.*;188,1-22, (2021). DOI: 10.1007/s00604-020-04671-3.
- [7] L. Davis, N. Kumar, L. Nijm. *Journal of Chromatography B.*; 26, 2421, (2010). DOI: 10.1016/j.jchromb.2010.08.001.
- [8] H. Zhou, J. Long, O. Yaghi. *ACS Publications.*;4, 673, (2012). DOI: 10.1021/cr300014x.
- [9] C. Liu, J. Wang, J. Wan, C. Yu. *Coordination Chemistry Reviews.*;432, 213743, (2021). DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213743.
- [10] S. Yang, V. Karve, A. Justin, I. Kochetygov, J. Espin, M. Asgari. *Coordination Chemistry Reviews.*;42, 13525, (2021). DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213525.
- [11] R. Yuan, H. He. *Inorganic Chemistry Frontiers.*;7, 4293, (2020). DOI: 10.1039/D0QI00955E.
- [12] G. Wang, Y. Li, W. Shi, B. Zhang, L. Hou. *Sensors and Actuators B: Chemical.*;331, 129377, (2021). DOI: 0.1016/j.snb.2020.129377.
- [13] X. Yue, C. Wu, Z. Zhou, L. Fu, Y. Bai. *Foods.*;11, 3138, (2022). DOI: 10.3390/foods11193138.
- [14] B. Fu, J. Chen, Y. Cao, F. Gao. *Sensors and Actuators B: Chemical.*;369, 132261, (2022). DOI: 10.1016/j.snb.2022.132261.
- [15] X. An, X. Zhu, J. Liu, L. Zou, G. Li, B. Ye. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*;269, 120775, (2022). DOI: 10.1016/j.saa.2021.120775.
- [16] H. Zhang, H. Li, P. Chen, P. Yan. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.*;6, 346-52, (2018). DOI: 10.1002/zaac.201700392.

Investigating of Bimetallic Metal-Organic Framework $\text{Eu}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ as a Luminescent Nanosensor for Ciprofloxacin Detection

Mojtaba Soleimani*

Department of chemistry, Lahijan Branch, Islamic Azad University, Lahijan, Iran

ABSTRACT

The threat of antibiotics to humans and the environment has received increasing attention. Ciprofloxacin (Cip), a potent quinolone antibiotic, is widely used in various treatments. Among fluoroquinolones, it is most frequently detected in surface waters, which poses health risks to animals and humans. Therefore, in this study, a bimetallic metal-organic framework fluorescence nanosensor with d-f orbitals of transition metal zinc (Zn^{2+}) and lanthanide europium (Eu^{3+}) with molecular formula $\{[\text{EuZn}(\text{pzdc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (MOF-I) (H_2pzdc = 2,3-pyrazine dicarboxylic acid) was synthesized using a biocompatible ultrasonic method for the detection of the antibiotic Cip. The structure and properties of the MOF-I nanosensor were characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier transform infrared (FT-IR), thermal analysis (TGA), photoluminescence (PL) spectra, ultraviolet-visible (UV-Vis) spectrophotometry, and scanning electron microscopy (SEM). Considering the red emission of MOF-I resulting from the 4f-5d transitions of the central metal Eu^{3+} corresponding to the energy levels ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=0 \rightarrow 4$), it was investigated for the detection of Cip. Experimental results show that the red fluorescence emission of the MOF-I nanosensor in the presence of Cip molecule and its gradual increase in concentration is quenched using the inner filter effect (IFE) mechanism. Therefore, the MOF-I nanosensor is associated with a fast, stable, selective response with high sensitivity in the determination of Cip. Given the good linear correlation of the fluorescence response of the MOF-I nanosensor to Cip concentration in the range of 1 to 40 μM and the lowest limit of detection (LOD) of 0.32 μM , it indicates the reliability and applicability of the synthetic nanosensor in identifying the antibiotic Cip.

Keywords: Ciprofloxacin, Luminescence Nanosensor, Bimetallic Metal-