



تهیه و بررسی نانوذرات اکسید روی از چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز روی با استفاده از روش تخریب حرارتی

نگار معتکف کاظمی*^۱ و شیرین حاجی اشرفی^۲

۱. گروه نانوفناوری پزشکی، دانشکده علوم و فناوری‌های نوین، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. گروه شیمی دارویی، دانشکده شیمی دارویی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

چکیده: بسپارهای کئوردیناسیونی متخلخل که چارچوب‌های فلز-آلی نامیده می‌شوند به دلیل حجم بالای حفره، شبکه حفره منظم با اندازه یکنواخت، مساحت سطح بالا، حضور همزمان گروه‌های آلی و معدنی توجه زیادی را جلب کرده‌اند و پتانسیل کاربردی گسترده‌ای دارند. در این پژوهش، چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه فلز روی $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ با روش محلولی (در دمای محیط) و حلال گرمایی (در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد) سنتز و سپس، نانوذرات روی اکسید (ZnO) با روش تخریب حرارتی و حذف بخش آلی تهیه شدند. نمونه‌ها با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) برای بررسی گروه‌های عاملی، پراش پرتو ایکس (XRD) برای تعیین ساختار بلوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای مطالعه اندازه و شکل، طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس (EDS) برای بررسی ترکیب شیمیایی، و طیف‌سنجی بازتاب انتشاری (DRS) برای تعیین جذب پرتو فرابنفش و گاف انرژی بررسی شدند. فعالیت ضدباکتری نانوساختارهای روی اکسید بر اشرشیاکلی (*E. coli*) بررسی شد. نتایج حاصله بیانگر این است که روش تخریب حرارتی چارچوب‌های فلز-آلی بر پایه فلز روی به صورت موفقیت‌آمیز برای تهیه نانوذرات روی اکسید استفاده شود و نانوذرات نهایی دارای فعالیت ضدباکتری مناسب بر اشرشیاکلی و سد کنندگی فرابنفش هستند، و می‌تواند پتانسیل خوبی برای کاربردهای متفاوت داشته باشند.

واژگان کلیدی: چارچوب‌های فلز-آلی، نانوذرات، اکسید روی، تخریب حرارتی.

motakef@iaups.ac.ir

روی اکسید یکی مواد با کاربرد فراوان و مورد تایید سازمان غذا و داروی ایالات متحده است [۲]. روی اکسید در مقیاس نانومتر می‌تواند شکل‌های متفاوت مانند نانوذره، نانومیله، نانوسیم، نانولوله، نانوشانه، نانوقفس، نانوفنر، نانوتسمه، نانوستون، نانووایسکر، نانوبوته و نانوجل داشته باشد و باعث ایجاد ویژگی و کاربردهای متفاوت شود [۳ و ۴]. سنتز نانومواد روی اکسید با روش‌های متفاوت انجام شده است [۵ و ۶]. روش تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی، یکی از روش‌های جدید و در حال گسترش تهیه نانومواد است [۷ و ۸].

۱- مقدمه

نانوفناوری طراحی، شناسایی، تولید و کاربرد مواد و ابزار و سیستم‌ها در مقیاس نانومتر است و با توجه به پتانسیل کاربردی گسترده و مزایای بالقوه عرصه‌های متفاوت دنیای امروز را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد. نانومواد به موادی گفته می‌شود که حداقل یکی از ابعاد آن‌ها در مقیاس نانومتر، به صورت کلی ۱ تا ۱۰۰ نانومتر باشد و به دلیل اندازه کوچک و نسبت بالا سطح به حجم، دارای ویژگی منحصر به فرد در مقایسه با مواد در حالت توده‌ای هستند [۱].

[۲۲] اشاره کرد. به تازگی روش تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی به عنوان روشی جدید برای سنتز نانوذرات روی اکسید مورد توجه قرار گرفته است [۸].

در بررسی پیشین نانوذرات روی اکسید با روش سنتز سبز و استفاده از عصاره جعفری و پیش ماده نمک روی استات دو آبه تهیه و بررسی شدند [۲۲]. در این پژوهش، نانوذرات روی اکسید با روش تخریب حرارتی پیش ماده چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز روی $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ تهیه شده با روش‌های محلولی و حلال گرمایی برای نخستین بار سنتز و بررسی شد. سپس، تفاوت اندازه، فعالیت ضدباکتری و خاصیت سدکنندگی پرتو فرابنفش دو نمونه تهیه شده با روش محلولی و حلال گرمایی بررسی شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

روی استات دو آبه ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Merck) برای تأمین مرکزهای فلزی و لیگاندهای بنزن ۱ و ۴ دی کربوکسیلیک اسید (BDC, Merck) و ۱ و ۴ دی آزا بی سیکلو [۲,۲,۲] اکتان (DABCO, Merck) برای تأمین پل‌های اتصال دهنده چارچوب فلز-آلی و دی متیل فرمامید (DMF, Merck) به عنوان حلال استفاده شد.

میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل فیلیپس XL300 - هلند برای بررسی شکل و اندازه استفاده شد. تجزیه و تحلیل ساختاری و ویژگی شیمیایی نمونه با طیف‌سنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس مدل TE-SCAN - MIRA3 بررسی شد. طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه پراش پودر - آمریکا با قرص KBr در دمای اتاق برای بررسی کیفی گروه‌های عاملی استفاده شد. ساختار بلوری با پراش پرتو ایکس با دستگاه مدل فیلیپس - فرانسه در دو تا ۵ تا ۳۰ برای چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز و ۱۰ تا ۱۰۰ برای نانوذرات روی اکسید با لامپ مس بررسی شد. روش DRS برای بررسی جذب پرتو فرابنفش و تعیین گاف انرژی استفاده شد (UV2550, Shimadzu).

به تازگی دسته جدیدی از مواد تحت عنوان بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل، چهارچوب‌های فلز-آلی، به دلیل داشتن همزمان دو بخش معدنی (فلزی یا کلاستر فلزی) و آلی (لیگاند)، پتانسیل کاربردی گسترده، قابلیت مهندسی و کنترل اندازه و شکل، تغییر گروه‌های عاملی سطح حفره‌ها و لیگاندها، تنوع یون‌های فلزی، تخلخل و مساحت سطح بالا توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند [۹-۱۱]. چهارچوب‌های فلز-آلی با خود تجمعی واحدهای سازنده تشکیل شده و به سرعت رشد می‌کنند [۱۲ و ۱۳]. پیوند بین فلز و لیگاند کووالانسی کوئوردیناسی "داتیو" است و نتیجه الکترون دهنده زوج الکترون آزاد لیگاند به عنوان باز لوئیس به کاتیون فلزی به عنوان اسید لوئیس و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین فلز مرکزی با بار مثبت و لیگاند قطبی شده با بار منفی است [۱۴]. رشد بسپار با برهم‌کنش‌های ضعیف غیرکووالانسی مانند هیدروژنی، واندروالسی، پای-پای ($\pi-\pi$)، فلز-فلز، آروماتیک-فلز، و آروماتیک-آروماتیک انجام می‌شود. شبکه‌ها در فضا می‌تواند در یک، دو، یا سه بعد رشد کنند و شبکه‌های تک بعدی، دو بعدی و سه بعدی تشکیل شود [۱۵-۱۷].

چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز روی به عنوان یکی از بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل پر کاربرد به دلیل مساحت سطح بالا و اندازه و شکل قابل کنترل با کاربردهای امید بخش بسیار یافته است [۱۸ و ۱۹]. در این میان چارچوب فلز-آلی $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ با روش‌های محلولی و حلال گرمایی سنتز و مشخصه‌یابی شد [۲۰].

نانوساختارهای روی اکسید (ZnO NPs) ویژگی فیزیکی و شیمیایی و زیستی منحصر به فرد دارند و به عنوان یکی از مهمترین مواد با کاربرد متفاوت هستند [۲۱]. فعالیت‌های ضدباکتری نانوذرات روی اکسید بر میکروارگانیسم‌ها به عنوان یکی از کاربردهای مهم و حائز اهمیت در سراسر جهان است [۲۲-۲۴]. کاربرد مهم دیگر استفاده از نانوذرات روی اکسید بر خاصیت سدکنندگی پرتو فرابنفش به دلیل افزایش خطر ابتلا به سرطان پوست و آسیب چشم ناشی از قرار گرفتن طولانی مدت است [۲۲]. امروزه گسترش روش‌های متفاوت سنتز نانوذرات روی اکسید حائز اهمیت است. از جمله روش‌های متداول سنتز این نانوذرات می‌توان به روش‌های شیمیایی [۳] و سنتز سبز

گرم، ۲ میلی‌مول) در ۲۵ میلی‌لیتر حلال DMF با روش محلولی در دمای محیط (روش محلولی) و دمای 100°C (روش حلال گرمایی) در زمان ۲/۵ ساعت سنتز شد. پودر سفید رنگ نهایی ابتدا صاف و سپس، سه بار با حلال DMF شستشو داده شد تا واکنشگر بدون واکنش خارج شوند و در نهایت، خشک شد. در این مرحله، MOF با دو روش محلولی و حلال گرمایی تهیه شد. در حقیقت تفاوت این دو روش در اندازه ذرات و مقدار تخلخل در دسترس و پتانسیل کاربردی MOF است که در گزارش‌های پیش بررسی و ارائه شده است. براساس نتایج روش حلال گرمایی به دلیل حضور دمای امکان هسته‌زایی بیشتر و تخلخل بالاتر MOF را در زمان ثابت انجام واکنش ایجاد می‌کند [۱۹] و [۲۰]. اهمیت و ضرورت این پژوهش، بررسی اثر دو روش سنتز محلولی و حلال گرمایی مورد استفاده برای سنتز MOF بر اندازه و ویژگی نانوذرات اکسید روی تهیه شده با روش تخریب حرارتی است. نانوذرات روی اکسید با تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز روی $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$ در کوره با دمای 550°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت با تشکیل رسوب خاکستری رنگ تهیه شد. در این مرحله، لیگندهای اتصال دهنده مراکز فلزی MOF با اعمال دمای 550°C درجه سانتی‌گراد تخریب شده و مراکز فلزی و در نتیجه هسته‌های فلزی و نانوذرات روی اکسید ایجاد می‌شود. از این رو شرایط سنتز اولیه MOF می‌تواند بر اندازه و ویژگی نهایی نانوذرات روی اکسید نهایی تاثیرگذار باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی

در پژوهش حاضر، شکل و اندازه نانوذرات روی اکسید با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد (شکل ۱). نانوذرات روی اکسید نهایی کروی شکل حاصل از تخریب حرارتی MOF با اندازه قطر $50-94\text{ nm}$ با روش محلولی و $44-69\text{ nm}$ با روش حلال گرمایی مشاهده شد. براساس نتایج افزایش دما باعث هسته‌زایی بیشتر و اندازه کوچکتر با نانوذرات یکدستر شد. حضور اثر دما و هسته‌زایی بیشتر با اندازه کوچکتر نانوذرات روی اکسید نهایی حاصل از روش تخریب حرارتی MOF سنتز شده با روش

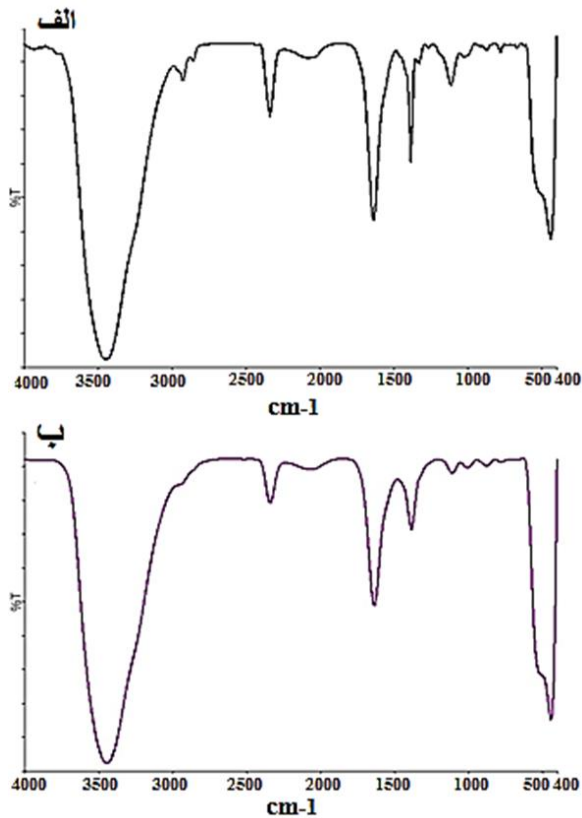
فعالیت ضدباکتری با روش انتشار دیسک علیه باکتری اشرشیاکلی، ATCC 1399 که از دانشگاه آزاد به دست آمد، با ارائه قطر هاله عدم رشد مورد بررسی قرار گرفت. محیط کشت جامد مولر هینتون آگار برای انجام تست‌های میکروبی استفاده شد. این محیط براساس دستور کار کارخانه سازنده مرک تهیه شد. مقدار 34 گرم پودر محیط کشت در 1 لیتر آب مقطر حل شد و سپس، با حرارت ملایم 1 دقیقه جوشانده شد. پس از تهیه محلول یکنواخت و شفاف به مدت 15 دقیقه در اتوکلاو 121°C درجه سانتی‌گراد استریل و سپس تا دمای $45-50^{\circ}\text{C}$ درجه سانتی‌گراد سرد شد. مقدار 50 میلی‌لیتر از آن را در هر پلیت استریل ریخته و اجازه می‌دهیم که در دمای اتاق خنک شود.

برای استانداردسازی غلظت مایع میکروبی برای آزمایش باید از کدورت استاندارد استفاده شود. کدورت استاندارد با باریوم‌سولفات معادل استاندارد نیم مک فارلند ساخته می‌شود و یا می‌توان از معادل نوری آن با نورسنجی استفاده کرد. مقدار کشت میکروبی مورد نیاز برای انجام آزمایش‌های میکروبی 1 میلی‌لیتر از محیط کشت مایع است که دارای 10^8-10^7 باکتری است. به عبارت دیگر کدورت شیرابه‌ای از باکتری‌ها در فاز لگاریتمی که مشابه لوله نیم مک فارلند باشد مناسب است. سپس، سوسپانسیون باکتری اشرشیاکلی موجود در محیط نیم‌مک‌فارلند با سواب استریل بر محیط مولر هینتون آگار به صورت چمنی کشت داده شد. در نهایت، دیسک‌های آغشته به نانوذرات که با غوطه‌ورسازی تهیه شدند را با فاصله مناسب در پلیت قرار داده شد. پلیت را در انکوباتور در دمای 37°C درجه سانتی‌گراد به مدت 24 ساعت گرمخانه قرار گرفت. سپس، قطر هاله عدم رشد برای دو نانوذره روی اکسید تهیه شده با روش تخریب حرارتی MOF سنتز شده با روش محلولی و حلال گرمایی اندازه‌گیری و گزارش شد.

۲-۲- روش سنتز

چارچوب فلز-آلی $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})]_n$ با استفاده از مواد سازنده‌ی مرکز فلز روی استات ($0/1332\text{ گرم}$ ، 2 میلی‌مول)، و لیگندهای BDC ($0/1\text{ گرم}$ ، 2 میلی‌مول) و DABCO ($0/035\text{ گرم}$)

$431\sim 444\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد. نتایج FTIR نانوذرات روی اکسید با گزارش‌های پیش مطابقت دارند [۲۴].

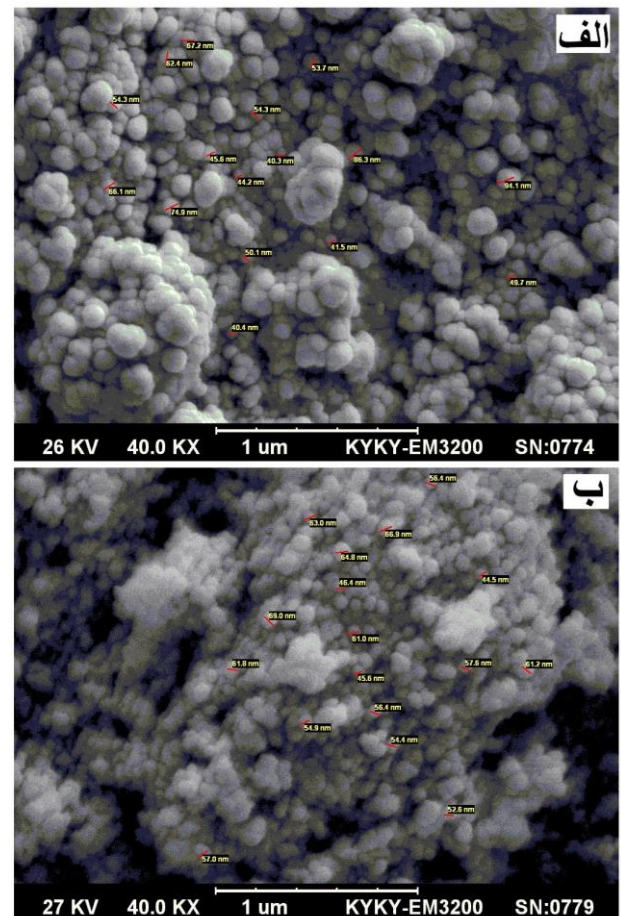


شکل ۲: طیف FTIR نانوذرات اکسید روی تهیه شده با روش الف) محلولی و ب) حلال گرمایی.

۳-۳- پراش پرتو ایکس

ساختار بلوری نانوساختارها با آنالیز پراش پرتو ایکس برای چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز روی $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{dabco})_n]$ و نانوذرات روی اکسید بررسی شد (شکل ۳). پیک‌های حاصل از نتایج XRD با استاندارد نانوذرات روی اکسید سازگار است و تایید کننده سنتز نمونه با ساختار بلوری و خلوص بالا است. پیک‌های مشخصه نانوذرات روی اکسید در ۲ تا ۳ ترتیب به ترتیب $34/44$ ، $31/73$ ، $36/28$ ، $47/55$ ، $56/62$ ، $62/83$ و $67/96$ درجه به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری با اندیس‌های (100) ، (002) ، (101) ، (102) ، (110) ، (103) و (112) است که با الگوی استاندارد روی اکسید با شماره (JCPDS 361451) مطابقت می‌کند [۲۲].

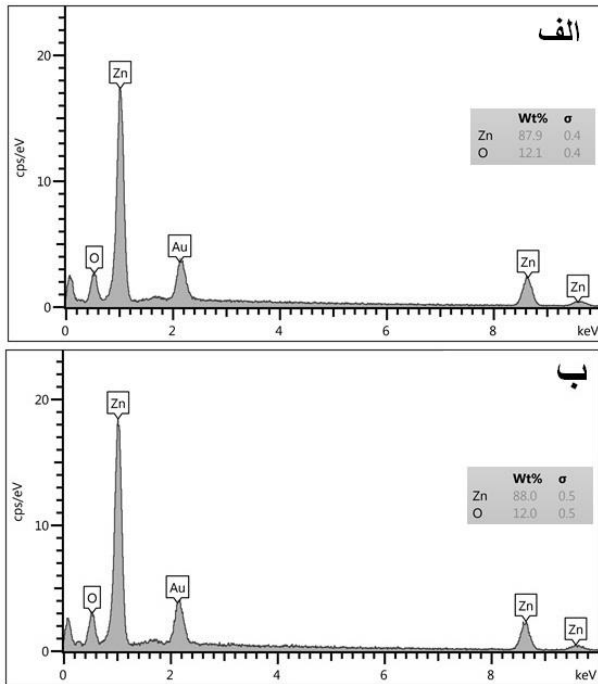
حلال گرمایی با نتایج اثر دما این نانوذرات حاصل از روش سنتز سبز مطابقت دارد [۲۲].



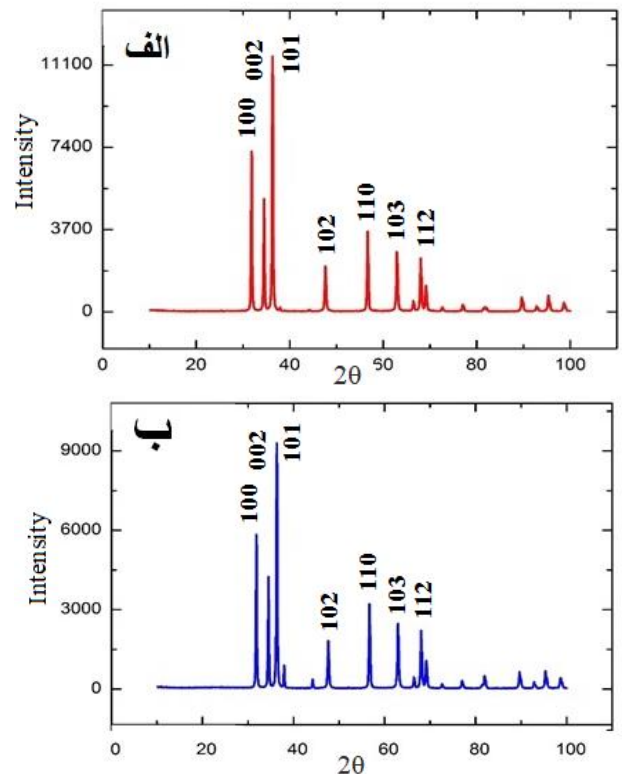
شکل ۱: تصویر SEM نانوذرات اکسید روی تهیه شده با روش الف) محلولی و ب) حلال گرمایی.

۳-۲- طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه

طیف‌سنجی فرورسرخ تبدیل فوریه گستره طیفی در گستره طول موج $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ با استفاده از سیستم تداخل سنج و تجزیه و تحلیل نتایج برای بررسی و شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در نانوذرات روی اکسید استفاده شد (شکل ۲). نوار پهن مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (O-H) در 3440 cm^{-1} ظاهر شد. نوار مربوط به کربن دی‌اکسید (CO_2) محیط در 2341 cm^{-1} مشاهده شد. نوار مربوط به نیترات (NO_3^-) در $1350\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد. نوار مشخصه نانوذرات روی اکسید مربوط به ارتعاش فلز-اکسیژن (Zn-O) در



شکل ۴: طیف EDS نانوذرات اکسید روی با روش الف) محلولی و ب) حلال گرمایی.



شکل ۳: طیف XRD برای نانوذرات روی اکسید تهیه شده با روش الف) محلولی و ب) حلال گرمایی.

۳-۵- ضدباکتری

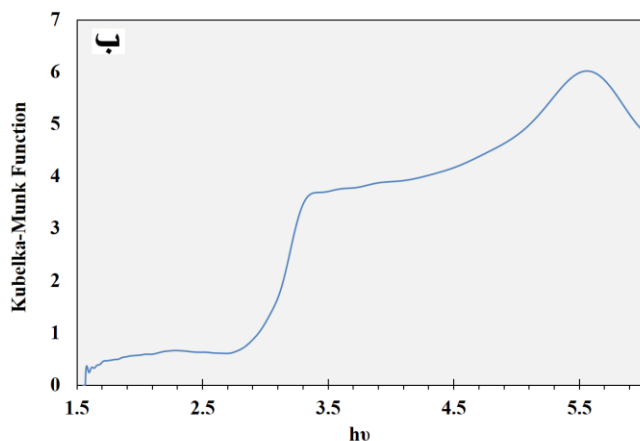
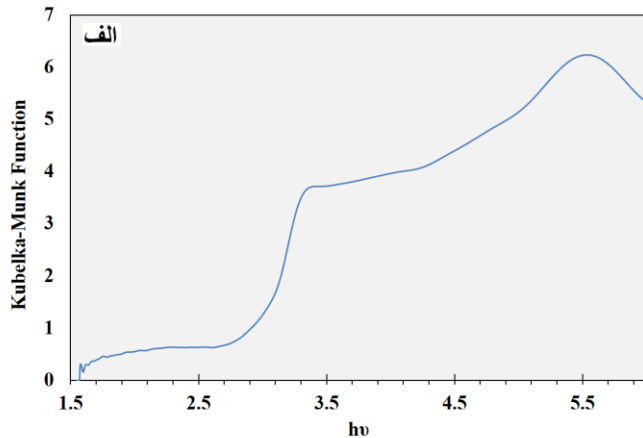
فعالیت ضدباکتری نانوذرات روی اکسید بر اثرشیاکولی به عنوان باکتری گرم منفی با روش انتشار دیسک و غلظت ثابت نانوذره (۰/۱ گرم بر میلی لیتر) بررسی شد. براساس نتایج قطر هاله عدم رشد باکتری ۸/۱ میلی متر برای روش محلولی و ۸/۶ میلی متر برای روش حلال گرمایی اندازه گیری شد که نشان دهنده اثر خوب ضدباکتری نانوذرات نهایی و اثربخشی بیشتر نانوذرات تهیه شده با روش حلال گرمایی به دلیل اندازه کوچکتر است، و با نتایج پیش مطابقت دارد [۲۲]. به عبارتی افزایش جزئی قطر هاله عدم رشد به دلیل نانوذرات روی اکسید یکدستر و با قطر کوچکتر تهیه شده با روش تخریب حرارتی MOF سنتز شده با حلال گرمایی ناشی از حضور اثر دما است. سازوکارهای اصلی فعالیت ضدباکتری نانوذرات روی اکسید عبارت از تماس مستقیم با دیواره های سلولی و تخریب سلول های باکتری، تولید گونه های اکسیژن واکنشی و انتشار یون های ضدمیکروبی به صورت عمده یون های Zn^{2+} است [۲۴]. در این مطالعه عوامل موثر بر فعالیت ضدباکتری می تواند یون های NO_3^- و Zn^{2+} باشند.

۳-۴- طیفسنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس

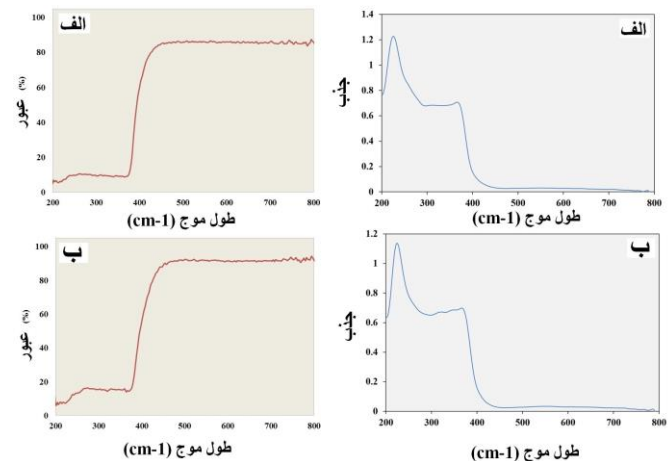
آنالیز طیفسنجی توزیع انرژی پرتوی ایکس برای بررسی ترکیب شیمیایی و خلوص نمونه با تاباندن شعاع الکترون به سطح نمونه و تهییج عنصرهای موجود در سطح نمونه صورت می گیرد. هر عنصر پرتو ایکس خفیفی با انرژی خاصی که مشخصه آن عنصر است، از خود متصاعد می کند. نتایج آنالیز EDS پیک های عنصر روی (Zn) در انرژی حدود ۱ و ۸/۵ و ۹/۵ کیلو الکترون ولت و اکسیژن (O) را نشان می دهد (شکل ۴). بر اساس این نتایج نمونه نهایی نانوذرات روی اکسید خلوص بالا دارد و گستره انرژی عنصر روی و اکسیژن برای نانوذرات ZnO با گزارش های پیش مطابقت دارد [۲۵].

طیف‌سنجی بازتاب انتشاری

طیف جذب DRS نانوذرات روی اکسید تهیه شده با روش محلولی و حلال گرمایی در گستره ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر برای تعیین ویژگی محافظتی نانوذرات در برابر پرتو فرابنفش بررسی شد (شکل ۵). براساس نتایج ویژگی سدکنندگی پرتو فرابنفش مشاهده شد، و با نتایج پیش مطابقت دارد [۲۲].



شکل ۶: تابع Kubelka-Munk بر حسب $h\nu$ نانوذرات روی اکسید با روش (الف) محلولی و (ب) حلال گرمایی.



شکل ۵: طیف DRS نانوذرات روی اکسید با روش (الف) محلولی و (ب) حلال گرمایی.

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، نانوذرات روی اکسید با روش تخریب حرارتی چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز روی $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ تهیه شدند. بر اساس نتایج SEM نانوذرات کروی شکل از چارچوب فلز-آلی بر پایه فلز روی $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ تهیه شد. طیف XRD خلوص نانوذرات روی اکسید بلوری و طیف EDS حضور عنصرهای روی و اکسیژن را تایید کرد. براساس نتایج نانوذرات تهیه شده از MOF سنتز شده با روش حلال گرمایی دارای اندازه کوچکتر با توزیع یکدستر و فعالیت ضدباکتری و گاف انرژی بیشتر هستند. مشاهده فعالیت ضدباکتری بر اشرشیاکولی و سدکنندگی پرتو فرابنفش چشم انداز آینده گسترش پژوهش‌های نانوذرات روی اکسید در صنایع متفاوت مانند پزشکی، دارویی، غذایی، و آرایشی و بهداشتی را بیش از گذشته نشان می‌دهد.

اختلاف انرژی (بر حسب واحد الکترون ولت) بین بالاترین نوار ظرفیت و پایین‌ترین نوار رسانایی را انرژی نوار ممنوعه یا گاف انرژی گویند. گاف انرژی با نتایج DRS از تابع Kubelka-Munk بر حسب $h\nu$ قابل اندازه‌گیری است. با برون‌یابی ناحیه‌ای از نمودار با تغییرات صعودی و شبه خطی و قطع آن با محور افقی می‌توان گاف انرژی را بدست آورد. مقدار گاف انرژی اکسید روی به‌عنوان یکی از اعضای مهم خانواده نیم‌رسانا II-VI دارای گاف انرژی $2/3$ الکترون ولت است. بر اساس نتایج حاصل از شکل ۶ نانوذرات اکسید روی حاصل از تخریب حرارتی MOF سنتز شده با روش محلولی گاف انرژی $3/3$ الکترون ولت و روش حلال گرمایی $3/5$ الکترون ولت دارند. کاهش اندازه نانوذرات باعث افزایش گاف انرژی می‌شود که نتایج با گزارش‌های پیش مطابقت دارند [۲۶].

a curcumin zinc complex,” *Arabian journal of chemistry*, 7, 1178–1184, 2014.

[9] H.C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, “Introduction to metal–organic frameworks,” *Chem. Rev.*, 1122, 673-674, 2012.

[10] V.F. Cheong, P.Y. Moh, “Recent advancement in metal–organic framework: synthesis, activation, functionalisation, and bulk production,” *Materials Science and Technology*, 34(9), 1025-1045, 2018.

[11] S. Qiu, G. Zhu, “Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal organic frameworks with multifunctional properties,” *Coordination chemistry rev.*, 253, 2891-2911, 2009.

[12] J.C. Bailar, “Coordination polymers”, *Prep inorg react*, 1, 1-27, 1964.

[13] J.Y. Cheng, Y.B. Dong, R.Q. Huang, M.D. Smith, “Synthesis and characterization of new coordination polymers generated from oxadiazole-containing ligands and IIB metal ions,” *Inorg chim acta*, 358, 891-902, 2005.

[14] C. Janiak, “A critical account on π – π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen containing ligands,” *Journal chem soc dalton trans*, 21, 3885-3896, 2000.

[15] A.N. Khlobystov, A.J. Blake, N.R. Champness, D.A. Lemenovskii, A.G. Majouga, N.V. Zyk, M. Schroder, “Supramolecular design of one dimensional coordination polymers based on silver(I) complexes of aromatic nitrogen donor ligands,” *Coord chem rev.*, 222, 155-192, 2001.

[16] M. Du, X.J. Zhao, “[Cu(bipy)_{2.5}(H₂O)](ClO₄)₂(H₂O)(CH₃OH)_{1.5}]_n (bipy = 4,4'-bipyridine): organic template effect in

[1] Z. Huang, H. Chen, A. Yip, G. Ng, F. Guo, Z.K. Chen, M.C. Roco, “Longitudinal patent analysis for nanoscale science and engineering: country, institution and technology field,” *Journal of nanoparticle research*, 5, 333-363, 2003.

[2] J.W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, D. G. Wingett, “Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications,” *Expert opinion on drug delivery*, 7(9), 1063–1077, 2010.

[3] Y. Chen, R. Yu, Q. Shi, J. Qin, F. Zheng, “Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO clusters,” *Materials letters*, 61, 4438–4441, 2007.

[4] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, “Zinc oxide—from synthesis to application: a review,” *Materials (Basel)*, 7(4), 2833–2881, 2014.

[5] H. Ma, P.L. Williams, S.A. Diamond, “Ecotoxicity of manufactured ZnO nanoparticles a review,” *Environ. Pollut*, 172, 76–85, 2013.

[6] H. Agarwal, S. Venkat Kumar, S. Rajeshkumar, “A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles –An eco-friendly approach,” *Resource efficient technologies*, 3, 406–413, 2017.

[7] F. Shahangi Shirazi, K. Akhbari, “Preparation of zinc oxide nanoparticles from nanoporous metal–organic framework with one-dimensional channels occupied with guest water molecules,” *Inorganica chimica acta*, 436, 1–6, 2015.

[8] M.I. Khalil, M.M. Al-Qunaibit, A.M. Al-zahem, J. P. Labis, “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of

- [22] S. Hajiashrafi, N. Motakef-Kazemi, "Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using parsley extract," *Nanomed res j*, 3(1), 44-50, 2018.
- [23] A. Singh, N.B. Singh, S. Afzal, T. Singh, I. Hussain, "Zinc oxide nanoparticles: a review of their biological synthesis, antimicrobial activity, uptake, translocation and biotransformation in plants," *Journal of materials science*, 53(1), 185–201, 2018.
- [24] A. Sirelkhatim, S. Mahmud, A. Seeni, N. Haida Mohamad Kaus, L. Chuo Ann, S. Khadijah Mohd Bakhori, H. Hasan, D. Mohamad, "Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism," *Nano-micro letters*, 7(3), 219–242, 2015.
- [25] H. Sarma, D. Chakraborty, K.C. Sarma, "Structural and optical properties of ZnO nanoparticles," *IOSR Journal of Applied Physics*, 6(4), 8-12, 2014.
- [26] V.R. Venu Gopal, S. Kamila, "Effect of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles: a comparative study," *Applied Nanoscience*, 7(3-4), 75–82, 2017.
- formation of a novel bilayer coordination polymer with large chiral channels," *Inorg chem commun*, 7, 1056-1060, 2004.
- [17] B.F. Hoskins, R. Robson, "Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod like segments," *Journal am chem soc*, 111, 5962-5964, 1989.
- [18] M.R. Mehmandoust, N. Motakef-Kazemi, F. Ashouri, "Nitrate adsorption from aqueous solution by metal–organic framework MOF-5," *Iranian journal of science and technology, Transactions a: science*, 1-7, 2018.
- [19] N. Motakef-Kazemi, S.A. Shojaosadati, A. Morsali, "*In situ* synthesis of a drug-loaded MOF at room temperature," *Microporous and mesoporous materials*, 186, 73-79, 2014.
- [20] N. Motakef-Kazemi, S.A. Shojaosadati, A. Morsali, Evaluation of the effect of nanoporous nanorods $Zn_2(bdc)_2(dabco)$ dimension on ibuprofen loading and release," *Journal of the iranian chemical society*, 13(7), 1205-1212, 2016.
- [21] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, "Zinc oxide—from synthesis to application: a review," *Materials*, 7(4), 2833–2881, 2014.

Preparation and Evaluation of Zinc Oxide Nanoparticles from Metal-Organic Framework Based on Zinc Metal by Thermal Degradation Method

N. Motakef Kazemi^{*1}, S. Hajiashrafi²

1. Department of Medical Nanotechnology, Faculty of Advanced Sciences & Technology, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: Porous coordination polymers, called metal-organic frameworks, have attracted considerable attention due to high volume of pore, regular pore framework with uniform size, high surface area, simultaneous presence of organic and inorganic groups, and it have the wide application. In this research, metal-organic frameworks based on zinc metal $[Zn_2(bdc)_2(dabco)]_n$ were synthesized by solution (at room temperature) and solvothermal (at 90 °C) and then zinc oxide nanoparticles (ZnO) were dissolved by thermal degradation and removal of organic section. The samples were investigated by Fourier transform infrared (FTIR) for investigation functional groups, X-ray diffraction (XRD) for determination of crystalline structure, scanning electron microscopy (SEM) for studding of size and morphology, X-ray diffusion spectroscopy (EDS) for investigation of chemical composition, and Diffuse reflection spectroscopy (DRS) for determination of ultraviolet radiation absorption. Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles was evaluated against *Escherichia coli* (*E. coli*). The results indicated that thermal degradation of metal-organic frameworks based on zinc metal can be used successfully to preparation of zinc oxide nanoparticles and final nanoparticles have an appropriate antibacterial activity against *E. coli* and UV-blocking, and can have a good potential for different applications.

Keywords: Metal- organic framework, Nanoparticles, Zinc oxide, Thermal degradation.