

سنتز و شناسایی هسته- پوسته با هسته‌ی سوپر پارامغناطیس مگنتیت و پوسته درختسان پلی (آمیدوآمین) PAMAM

محمد بنی‌اسدی^۱، مریم تاج آبادی^۲، سید محمد صادق نوربخش^{۳*} و مهدی کمالی^۴

- ۱- کارشناسی ارشد مهندسی پزشکی- بیو مواد، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
- ۲- استادیار مهندسی پزشکی- بیو مواد، مرکز تحقیقات مهندسی پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران
- ۳- استادیار مهندسی پزشکی- بیو مواد، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
- ۴- استادیار بیوتکنولوژی مولکولی- مرکز تحقیقات نانویوتکنولوژی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه الله (عج)، تهران، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۳، بازنگری نخست: شهریور ۱۳۹۳، بازنگری دوم: آبان ۱۳۹۳، پذیرش: آذر ۱۳۹۳

چکیده: در این بررسی ساختار هسته و پوسته با هسته شامل نانو ذرات سوپر پارامغناطیس اکسید آهن و پوسته پلی (آمیدوآمین) سنتز شد. نانو ذرات مگنتیت به روش هم رسوبی از محلول حاوی یون‌های آهن و در حضور آمونیم هیدروکسید تهیه شد؛ سپس عامل‌دار کردن سطح ذرات به کمک (۳-آمینو پروپیل) تری اتوکسی سیلان انجام و در نهایت درخت‌سان پلی (آمیدوآمین) روی سطح ذرات عامل‌دار شده تا نسل ۳٫۵ رشد داده شد. نمونه‌ها با پراش سنجی پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی فوریه فروسرخ (FT-IR) شناسایی شدند. وزن‌سنجی گرمایی (TGA) برای بررسی رفتار پوسته درخت‌سان و ارزشیابی ویژگی‌های مغناطیسی به روش مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) برای بررسی ویژگی‌های سوپر پارامغناطیسی هسته، صورت گرفت. نتیجه‌های بررسی XRD مگنتیت با خلوص بالا و رشد درخت‌سان‌ها بر سطح هسته را نشان می‌دهد. اندازه ذره به دست آمده با روش دبای شتر برای نانو ذره سوپر پارامغناطیس اکسید آهن ۱۰٫۳ و برای نمونه پوشش داده شده با درخت‌سان ۱۴٫۳ بود. نتیجه‌های FT-IR نیز روند مناسب واکنش آمین‌دار کردن و پلیمریزاسیون بر سطح نانو ذرات را تایید می‌کند. نتیجه‌های TGA، کاهش وزن ۸٫۲ و ۵۹٫۱ درصدی را به ترتیب برای نمونه با نسل صفر و ۳٫۵ درخت‌سان نشان می‌دهد. بیشینه مغناطش اشباع برای ذرات مگنتیت برابر ۶۷٫۹ و برای هسته-پوسته با پوسته‌ی نسل ۳٫۵ معادل ۶۰٫۵ و نشان دهنده هسته-پوسته سوپر پارامغناطیس است.

واژه‌های کلیدی: هسته-پوسته، نانو ذرات مگنتیت، درخت‌سان پلی (آمیدوآمین)، PAMAM، سوپر پارامغناطیس

مقدمه

از هسته‌های سوپر پارامغناطیس^۲ و پوسته‌های پلیمری درخت‌سان^۳ به صورت گسترده در کاربردهای پزشکی و غیرپزشکی مورد استفاده قرار گرفته است. نانو ذرات مغناطیسی که بخش بزرگی از نانو مواد را به خود اختصاص می‌دهند قابلیت بالایی در تشخیص

در سه دهه گذشته، پژوهش‌های گسترده‌ای در سنتز و به کارگیری نانو ساختارهای هسته- پوسته^۱ با ویژگی‌های و ویژگی‌های متنوع در کاربردهای گوناگون انجام شده است. در این بین استفاده

1. Core-Shell

2. Super paramagnetic

3. Dendrimer

سوپر پارامغناطیس مگنتیت موجب افزایش نیمه عمر این ذرات در جریان خون می‌شود و با تعویق انداختن پاک‌سازی^۵ نانو ذرات مگنتیت، اثر بخشی آن‌ها را بهبود می‌بخشد [۱۵]. به منظور دستیابی به این عملکردهای پوششی، گروه‌های متفاوت از پلیمرها مانند PEG [۱۷]، دکستران [۱۸]، کایتوسان [۱۹]، PEI [۲۰] و فسفولیپیدها [۲۱] مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. پژوهش بر روی پلیمرهای درخت‌سان در دهه ۱۹۷۰ آغاز شد. اما در سال ۱۹۸۴ نخستین خانواده پلیمر با شاخه‌های زیاد با توامالیا^۶ و همکارانش کشف شد [۲۲]. برخلاف پلیمرهای خطی، درخت‌سان‌ها ماکرومولکول‌هایی هستند که از یک هسته منشعب می‌شوند [۲۳]. حضور تعداد زیاد انشعاب‌های انتهایی موجب افزایش انحلال پذیری و واکنش پذیری درخت‌سان‌ها می‌شود [۲۳]. در این بررسی از درخت‌سان پلی (آمیدوآمین)^۷ (PAMAM) به عنوان پوسته‌ی مجموعه استفاده شد. درخت‌سان PAMAM قابل انحلال در آب بوده و حاوی آمین‌های انتهایی قابل تغییر و اصلاح است و امکان پیوند به بافت میزبان و یا پیوند مولکول‌های میهمان را فراهم می‌سازد [۲۴]، هم چنین وجود حفره‌های درونی در درخت‌سان‌های PAMAM به دلیل ساختار بی‌نظیرشان که حاوی پیوندهای سه‌گانه آمین و آمید است، می‌تواند مواد گوناگون را در برگرد [۲۳].

مطالعات زیادی بر روی درخت‌سان پلی (آمیدوآمین) صورت گرفته است و نسل‌های متفاوت آن از صفر تا ۱۰ دسترس است. (تجاری سازی شده است). این مشکل منجر به ایجاد گروه‌های محیطی متنوع از ۴ تا ۴۰۹۶ گروه عاملی با عملکرد گوناگون (به عنوان مثال آمین، کربوکسیلیک‌اسید، هیدروکسیل) و اوزان مولکولی متنوع در بازه ۶۵۷ تا ۹۳۵۰۰۰ g/mol شده است [۲۷]. گروه کتان^۸ سنتر پیوندهای PAMAM را با متوترکسات^۹ از نسل ۲/۵ با گروه انتهایی کربوکسیلیک‌اسید و نسل ۳ با گروه انتهایی آمین، انجام داده‌اند [۲۶]. یک مطالعه جدید با گروه هونگ^{۱۰} نیز توانایی پیوند PAMAM نسل ۵ را به فولیک‌اسید تأیید می‌کند [۲۷]. در حقیقت ساختار کلی یک هسته-پوسته شامل سه بخش

و درمان‌های کلینیکی به سبب ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله مومنتوم تشدید شده مغناطیسی، ویژگی‌های سوپرپارامغناطیس و قدرت برهم کنش‌های زیستی در سطوح سلولی و مولکولی دارند [۱]. امروزه نانو ذرات مغناطیسی کاربردهای وسیعی اعم از تولید غشاها، تولید برق، ساخت مواد وسایل ذخیره سازی اطلاعات و مهندسی پزشکی دارند [۲ و ۳]. هسته نانو ساختارهای هسته-پوسته‌ها از مواد متفاوت و با اندازه و شکل‌ها و ویژگی‌های مغناطیسی متفاوت ساخته می‌شوند [۱]، در این بین نانو ذرات آهن اکسید (مگنتیت^۱، Fe₃O₄) به عنوان مهم‌ترین دسته از ذرات مغناطیسی نه تنها به علت ویژگی‌های فوق‌العاده‌ای همچون اندازه ایده آل و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مناسب که به ریخت این ذرات وابسته است، بلکه به علت زیست سازگاری بالا و ویژگی‌های سوپرپارامغناطیس مورد توجه پژوهشگران است [۲، ۴، ۵]. اندازه این ذرات تا زیر ۱۰ nm نیز گزارش شده است [۶]، این مقدار از آن برای اهمیت دارد که با توجه به ابعاد سلول‌ها (۱۰ تا ۱۰۰ میکرون)، ویروس‌ها (۲۰ تا ۴۰ نانومتر)، پروتئین‌ها (۵ تا ۵۰ نانومتر) و حتی ژن‌ها (پهنای ۲ نانومتر و طول ۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر) امکان نفوذ و حتی نشانه گذاری انواع سلول‌ها و بافت را میسر می‌سازد.

نانو ذرات آهن اکسید می‌توانند به منظور جلوگیری از تجمع و هم رسوبی مواد به صورت گسترده در زمینه‌های زیستی مانند تصویر برداری با رزونانس مغناطیسی^۲ (MRI) استفاده شوند [۷]. استفاده به عنوان حامل‌های دارویی در هسته سامانه‌های رهایش دارویی هسته-پوسته‌ای [۸ و ۱۱]، به عنوان ماده مورد استفاده در واکنش رزونانسی ناشی از تغییرات میدان مغناطیسی و ایجاد گرما (هایپرترمی^۳) [۱۲ و ۱۴] نیز از دیگر کاربردهای ذرات سوپرپارامغناطیسی مگنتیت است. قابلیت انحلال در آب و ویژگی‌های سوپر پارامغناطیس این ذرات که با مغناطش اشباع^۴ بالا (MS) همراه است، امکان همراه شدن با مولکول‌های زیستی و هدفمندسازی رهایش این مواد را فراهم می‌سازد [۱۵ و ۱۶]. ایجاد یک پوشش مناسب آلی و یا غیر آلی بر سطح هسته

1. Magnetite
5. Clearance

2. Magnetic Resonance Imaging
6. D.A.Tomalia
7. Poly(amidoamine)

3. Hyperthermia
8. Kannan

4. Saturation Magnetization
9. Methotrexate
10. Hong

کمک شایانی به این امر می‌شود [۳۱ و ۳۸].

سنتز و پیوند ساختار درخت‌سان بر سطح نانو ذرات مگنتیت به دو روش واگرا و همگرا صورت می‌پذیرد [۲۳]، اما برای سنتز پوسته درخت‌سان بر سطح هسته مگنتیت به طور کلی از روش واگرا استفاده می‌شود [۶]. انجام متوالی واکنش‌های متفاوت در دو مرحله باعث پلیمریزه شدن درخت‌سان PAMAM می‌شود این واکنش‌ها شامل مرحله اول، آلکیل‌دار کردن کامل آمین‌ها و مرحله دوم واکنش‌های آمیدی گروه استری است. تشکیل درخت‌سان پلی (آمیدوآمین) بر سطوح ذرات مگنتیت با گروه لیو^۴ [۳۹] و گروه پین^۵ [۴۰] نیز گزارش شده است.

هدف این پژوهش ساخت سامانه‌ای نوین است تا بتواند چندین ویژگی را در یک ساختار فراهم آورد، لذا سنتز هسته-پوسته با هسته‌ای از نانو ذرات سوپر پارامگناطیس مگنتیت و پوسته درخت‌سان پلی (آمیدوآمین) بر سطح هسته به عنوان یک اصلاح کننده هسته سامانه و عامل افزایش توانایی حمل مواد زیستی صورت پذیرفت و هسته - پوسته‌های سنتز شده مورد تجزیه قرار گرفتند و در گام‌های بعدی بررسی رفتار زیستی و توانمندی حمل مواد بیولوژیکی همچون داروها در دست بررسی است.

بخش تجربی

مواد و روش

سنتز مگنتیت

روش رسوب‌دهی همزمان برای سنتز نانوذرات سوپر پارامگناطیس اکسید آهن استفاده شد، برای این منظور به ترتیب محلول‌های ۰٫۱۲ و ۰٫۰۶ مولار از فرس کلرید هگزا هیدرات ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) و فریک سولفات هپتاهیدرات ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) در آب دوبار تقطیر، تهیه و سپس این دو محلول به یکدیگر افزوده شدند و در نهایت محیط مخلوط نهایی با عبور گاز N_2 از اکسیژن عاری و پس از آن برای دستیابی به محلول همگن و پراکندگی مناسب، محلول فوق در دستگاه سونیکاتور حمامی به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده شد.

است، لایه درونی یا هسته که نانو ذرات مگنتیت می‌باشند، لایه واسط که یک لایه نازک از گروه‌های عاملی واسط است و لایه بیرونی یا پوسته که متشکل از واحدهای پی در پی درخت‌سان PAMAM به صورت درخت‌سان است [۲۸ و ۲۹].

روش‌های گوناگونی برای سنتز نانو ذرات سوپر پارامگناطیس مگنتیت از جمله هم رسوبی و ته نشین سازی از سیال آبی و یا الکلی، رسوب‌گذاری اکسایشی، سل-ژل، میکرو امولسیون‌ها، تجزیه در اثر گرمای لیزر، متابولیسیم میکروبی و سنتز هیدروترمال استفاده می‌شود [۲، ۴، ۶ و ۳۰ تا ۳۳]، در این بین روش هم رسوبی و ته‌نشین‌سازی به علت سهولت و نیاز به تجهیزات اندک، انحراف از معیار کمتر از ۱۰ درصدی در ابعاد ذرات تولیدی و همچنین قابلیت صنعتی شدن گسترش یافته است [۲ و ۳۱]، اگرچه همچنان چالش‌هایی چون کنترل دقیق اندازه و ریخت شناسی ذرات مگنتیت تولید شده و نیز حضور هم زمان انواع اکسیدهای آهن، همچون مگنتیت Fe_3O_4 و مگه‌میت Fe_2O_3 نیز بر سر راه این روش تولید قرار دارد [۳۴].

پژوهش‌های گسترده‌ای برای رفع این موانع با تغییر در حلال‌های مورد استفاده در سنتز، غلظت مواد تشکیل دهنده و استفاده از انواع مواد فعال سطحی صورت گرفته است [۱۰ و ۳۵]، اما برای رسیدن به فراورده مناسب کنترل دقیق pH محلول حاوی نمک‌های آهن و دما همچنان در اولویت قرار دارد. نوپروکسا^۱ و همکارانش در بررسی خود تایید کرده‌اند سنتز مگنتیت در بازه دمایی ۲۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد، باعث تفاوت چندانی در اندازه بلورها نخواهد شد [۳۶]. هوسونو^۲ و همکارانش سنتز در دمای بالای 50°C را برای سنتز مگنتیت تک فاز مناسب می‌دانند [۳۷]. بیشتر پژوهشگران بر حفظ pH محلول نمک آهن به صورت اسیدی شدید ($\text{pH} > 2$) تاکید دارند [۶].

گروه‌های عاملی نقش به‌سزایی در سنتز لایه آلی در اطراف یک هسته معدنی برای تهیه سوسپانسیون پایدار برای سنتز نسل‌های درخت‌سان PAMAM به عنوان پوسته دارد، به همین برای با تشکیل پوشش آمینوسیلان^۳ در اطراف نانو ذرات مگنتیت

1. I. Nyirokosa

2. T. Hosono

3. Aminosilane

4. M. Liu

5. B. Pan

انجمادی قرار گرفت. ماده به دست آمده شده به عنوان نسل صفر G_0 در فرایند سنتز نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با PAMAM در نظر گرفته شد.

سنتز اکسید آهن اصلاح شده با درخت‌سان (DMIN)^۲

به طور کلی، توالی واکنش‌های شیمیایی برای تشکیل درخت‌سان PAMAM بر روی سطح نانو ذرات مگنتیت عامل‌دار شده شامل دو مرحله است. مرحله اول آلکیل‌دار کردن کامل آمین‌های نوع اول به روش افزایش میشل^۲ است هر بار واکنش آلکیل‌دار کردن منجر به تولید نیم نسل درخت‌سان PAMAM می‌شود. مرحله دوم واکنش‌های آمیدی گروه‌های استری^۳ است و هر بار انجام واکنش آمیدی نسل کاملی از پلیمر PAMAM را ایجاد می‌کند. تشکیل درخت‌سان پلی (آمیدوآمین) PAMAM بر سطح نانوذرات مگنتیت عامل‌دار شده با گروه آمینی براساس روش Liu و Pan با اندکی اصلاح صورت پذیرفت [۳۹ و ۴۰].

مرحله اول، افزایش میشلی متیل آکریلات
گروه‌های آمینی است. در این واکنش ۵۰ ml از محلول ۵ درصد وزنی نسل کامل نانوذرات مگنتیت پوشش‌دار در اتانول خالص به مدت ۳۰ دقیقه با سونیکاتور کاوندی، به هم زده شد تا محلول یکنواختی به دست آید. سپس محلول به دست آمده با همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰۰ rpm تحت اتمسفر N_2 هم زده شد. ۲۰۰ ml از محلول اتانولی ۲۰ درصد حجمی متیل آکریلات در دمای صفر درجه سانتی‌گراد تهیه و به محلول فوق افزوده شد. سوسپانسیون پدید آمده به مدت ۴۸ ساعت به صورت پیوسته با همزن مغناطیسی با سرعت ۸۰۰ rpm همزده شد. سپس ذرات با اتانول ۳ بار شست‌وشو و به صورت مغناطیسی تفکیک و در انتها ذرات با سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ rpm خالص شدند. بدین ترتیب نیم نسل درخت‌سان PAMAM پدید می‌آید.

مرحله دوم، واکنش آمیدی گروه‌های استری است. در این مرحله پس از شست‌وشوی نیم‌نسل درخت‌سان، ۴۰ ml از محلول ۵۰٪ حجمی

محلول با غلظت ۰/۹ مولار از محلول آمونیم هیدروکسید (۲۵٪ Ammonium hydroxide, NH_4OH) در آب دو بار تقطیر، درون یک بالن دو دهانه و تحت عبور مداوم گاز N_2 و روی همزن مغناطیسی با سرعت هم زدن بسیار شدید (۸۰۰ rpm) قرار گرفت. محلول حاوی فروس کلرید و فریک سولفات به کمک دکانتور در دمای محیط به محلول قلیایی طی مدت ۲۰ دقیقه افزوده شد؛ برای تکمیل واکنش هم رسوبی، مخلوط به مدت ۱ ساعت تحت هم زدن بسیار شدید نگه داشته شد و به منظور اطمینان از مصرف کامل واکنشگرها و افزایش بازده واکنش، پس از گذشت ۱ ساعت با حفظ هم زدن بسیار شدید، دمای محلول به مدت ۳۰ دقیقه تا $70^\circ C$ افزایش یافت. پس از پایان واکنش، رسوبات به روش جدایش مغناطیسی با آهن‌ربای با قدرت ۱/۳ تسلا، تفکیک و با آب دو بار تقطیر ۳ بار شست‌وشو ذرات انجام شد؛ سپس مخلوط رسوبات به همراه مقدار اندکی اتانول خالص (۹۹/۹۹٪) برای مدت ۱۰ دقیقه در سانتریفیوژ با سرعت ۴۰۰۰ rpm قرار گرفت. در نهایت به منظور حذف کامل حلال از نانو ذرات به دست آمده و جلوگیری از ایجاد اختلال در مشخصه یابی از دستگاه خشک‌کن انجمادی^۱ استفاده شد.

عامل‌دار کردن مگنتیت با آمینوسیلان

برای استفاده از شرایط بهینه، محلول ۰/۰۱۲۸ مولار نانوذرات اکسید آهن در اتانول (۱۴۹ ml اتانول خالص و ۱ ml آب دوبار تقطیر) آماده شد؛ برای دستیابی به محلول یکنواخت، محلول فوق به مدت ۳۰ دقیقه تحت سونیکاتور کاوندی قرار گرفت. محلول یکنواخت به دست آمده بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و به کمک میکروپیپت (سمپلر)، مقدار ۳۵ μl از (۳-آمینوپروپیل) تری‌اتوکسی سیلان (APTS) به محلول افزوده و به مدت ۷ ساعت هم زده شد. ماده به دست آمده ۳ بار با اتانول خالص و به کمک جدایش مغناطیسی با آهن ربا شست‌وشو داده شد و با سانتریفیوژ رسوب‌گیری انجام گرفت. به منظور حذف کامل حلال، ماده رسوب داده شده به مدت ۲۴ ساعت در دستگاه خشک‌کن

1. Dendrimer Modified Iron oxide Nanoparticle

2. Michael addition

3. Amidation

متعلق به دانشگاه سمنان استفاده شد. بدین منظور از پودر جامد نانوذرات و پودر KBr قرص ویژه این تهیه و طیف نهایی در بازه 400 تا 4000 cm^{-1} به دست آمد.

ج- تجزیه گرمایی

وزن سنجی گرمایی^۳ (TGA) با دستگاه مدل PL-TGA ساخت شرکت Polymer Laboratories متعلق به پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به منظور بررسی رفتار پوسته‌ی درخت‌سانی، تحت اتمسفر نیتروژن انجام شد و میزان کاهش جرم در اثر افزایش گرما از دمای محیط تا 700°C مورد بررسی قرار گرفت. بدین صورت میزان کاهش جرم ناشی از پوشش پلیمری ناپایدار گرمایی به دست آمد. هم‌چنین با توجه به پایداری نانوذرات آهن اکسید تا دمای 700°C ، بررسی مقدار پیوند پوشش پلیمری بر سطح نانوذرات معدنی نیز صورت پذیرفت که اطلاعات بسیار مفیدی در زمینه شناسایی این ذرات در اختیار قرار داد.

د- بررسی مغناطیسی

به منظور بررسی ویژگی‌های مغناطیسی نانوذرات به دست آمده در هر مرحله، ماده به دست آمده با دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)^۴ متعلق به شرکت مغناطیس دقیق کویر کاشان مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی در دمای اتاق بر 2 mg از ماده به دست آمده و تحت میدانی به قدرت 10 kOe صورت پذیرفت.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های بررسی با پراش پرتو ایکس

با توجه به آن‌که در روش رسوب دهی هم‌زمان، عامل‌های متفاوتی همچون pH محلول نمک آهن، دمای اولیه و میزان اکسیژن محلول در حلال در تشکیل یون Fe^{3+} و Fe^{2+} و تبدیل این دو یون به یکدیگر تأثیر دارد [۱۶]، لذا pH محلول در عدد 1.7 و دما نیز در ابتدا بر روی 25°C و در ادامه به 70°C طبق نتیجه‌های

اتیلن دی‌آمین (Ethylenediamine (EDA), $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$) در اتانول به فالکن واکنش افزوده شد. آنگاه، فالکون از محیط اطراف به طور کامل ایزوله و تحت اتمسفر N_2 قرار داده شد و به مدت ۳ ساعت در دمای اتاق در حمام فراصوت قرار گرفت.

نانوذرات به دست آمده که شامل یک هسته مگنتیت و پوسته درخت‌سان PAMAM است، ۳ مرتبه با اتانول خالص شست‌وشو و به کمک آهن‌ربا جدایش مغناطیسی انجام گرفت و در انتها با سانتیفریوژ خالص شدند. باید توجه داشت تکرار مرحله اول و دوم به منظور به دست آمدن نسل کامل به تعداد مورد نیاز تکرار شد. در این بررسی پس از انجام سه باره مراحل فوق برای دستیابی به نسل سه و نیم ($G_{3.5}$) یک بار واکنش افزایش میشلی متیل آکریلات (MA) به گروه‌های آمینی انجام گرفت و مراحل شست‌وشو و تفکیک مانند موارد قبل صورت پذیرفت.

شناسایی نانو ذرات سنتز شده

الف- بررسی ساختار بلوری

برای بررسی و تشخیص ساختار بلوری نانوذرات هسته - پوسته تشکیل شده در هر مرحله‌ی سنتز، از دستگاه پراش پرتو ایکس^۱ ساخت شرکت BRUKER مدل D8ADVANCE با ولتاژ و جریانی به ترتیب معادل 40 kV و 30 mA متعلق به دانشگاه سمنان با لاستیک مسی با طول موج 1.5406 \AA (Cu k-alpha X-ray tube) استفاده شد. الگوی پراش پرتو ایکس در بازه $90^\circ < 2\theta < 10^\circ$ با اندازه گام 0.02° و زمان توقف در هر گام ۱ ثانیه انجام گرفته شده است.

ب- بررسی پیوندهای ساختاری

از طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ^۲ (FT-IR) برای بررسی ساختار نهایی هسته - پوسته و به ویژه بررسی پوسته‌ی درخت‌سان PAMAM و هم‌چنین بررسی بازده واکنشگرها در واکنش بهره گرفته شد. در این پژوهش از دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه فروسرخ ساخت شرکت SHIMADZU مدل FT-IR-8400S

1. X-ray Diffraction

2. Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy

3. Thermal Gravimetric Analysis

4. Vibrating Sample Magnetometry

5. Kilo Oersted

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با نسل‌های ۱، ۲، ۲.۵، ۳، ۳.۵ درخت‌سان PAMAM به عنوان پوسته که بر سطح هسته مگنتیت قرار دارد، مشاهده می‌شود شدت پیک‌های شاخص با افزایش نسل پوسته درخت‌سان PAMAM کاهش داشته، در حالی که با افزایش نسل پوسته درخت‌سان PAMAM عرض پیک‌های شاخص افزایش می‌یابد و هم چنین شدت پرتو ایکس زمینه به وضوح زیاد می‌شود، که این امر به علت ماهیت آمورف پوسته درخت‌سان است.

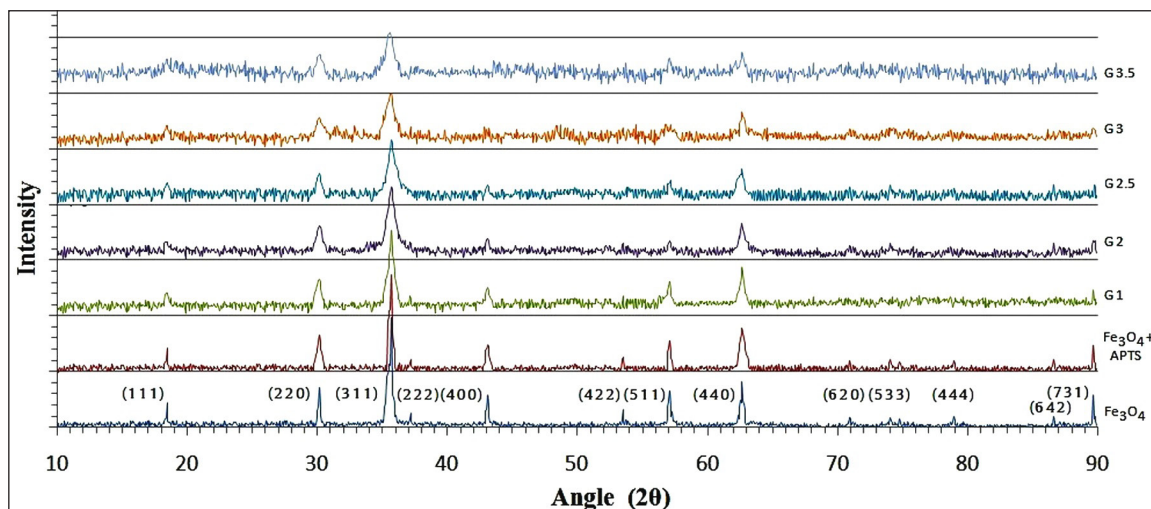
تعیین اندازه ذرات به کمک پرتو ایکس

با استفاده از معادله دبی شرر محاسبه میانگین اندازه بلوری در پودرها به دست آمد. نتیجه‌های به دست آمده از این محاسبه با نتیجه‌های به دست آمده از روش VSM برای ذرات مگنتیت و ذرات هسته-پوسته‌ها در مرحله‌های متفاوت سنتر در جدول ۱ مقایسه شده‌اند. به دلیل اهمیت ویژگی مغناطیسی هسته سوپرپارامغناطیس، از

نیروکسا و همکاران [۳۶] و هوسونو و همکارانش [۳۷] تنظیم و در تمامی مدت سنتر کنترل بر واکنش اکسایش صورت پذیرفت.

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های تهیه شده به روش رسوبدهی هم زمان در تصویر ۱ آورده شده است. پیک‌های قابل رویت به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰)، (۶۲۰)، (۵۳۳)، (۴۴۴)، (۶۴۲) و (۷۳۱) است، که با تطابق پیک‌های این صفحات و زوایای پراش مربوط به آن‌ها با کارت شماره ۱۹-۰۶۲۹ کمیته مشترک پراشگری استاندارد پودرها، مگنتیت بودن ذرات تایید شد [۴۱].

همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود الگوهای پراش پرتو ایکس هسته مگنتیت با لایه سطحی APTS تغییر جدی نسبت به مگنتیت نداشته و فقط از شدت پیک‌ها به مقدار ناچیزی کاسته و عرض پیک‌ها افزایش یافته است که این امر به علت تشکیل لایه APTS بر سطح نانو ذرات مغناطیسی مگنتیت است. در شکل ۱



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس نانو ذرات سوپرپارامغناطیس مگنتیت و هسته-پوسته‌ها، با نسل‌های متفاوت درخت‌سان

جدول ۱ اندازه ذرات مگنتیت و ابعاد هسته-پوسته‌ها با نسل‌های متفاوت درخت‌سان

G 3.5	G 3	G 2.5	G 2	G 1	Fe ₃ O ₄ +APTS	Fe ₃ O ₄	
۱۴٫۳	۱۴٫۰	۱۳٫۶	۱۳٫۳	۱۲٫۵	۱۱٫۸	۱۰٫۳	اندازه بلورها (محاسبه شده به روش دبی شرر (nm))
۱۴٫۳	۱۳٫۹	۱۳٫۴	۱۳٫۱	۱۲٫۴	۱۱٫۸	۹٫۸	اندازه ذرات (محاسبه شده با نتیجه‌های (VSM (nm))

1. Joint Committee On Powder Diffraction Standards (JCPDS)

2. Michael addition

3. Amidation

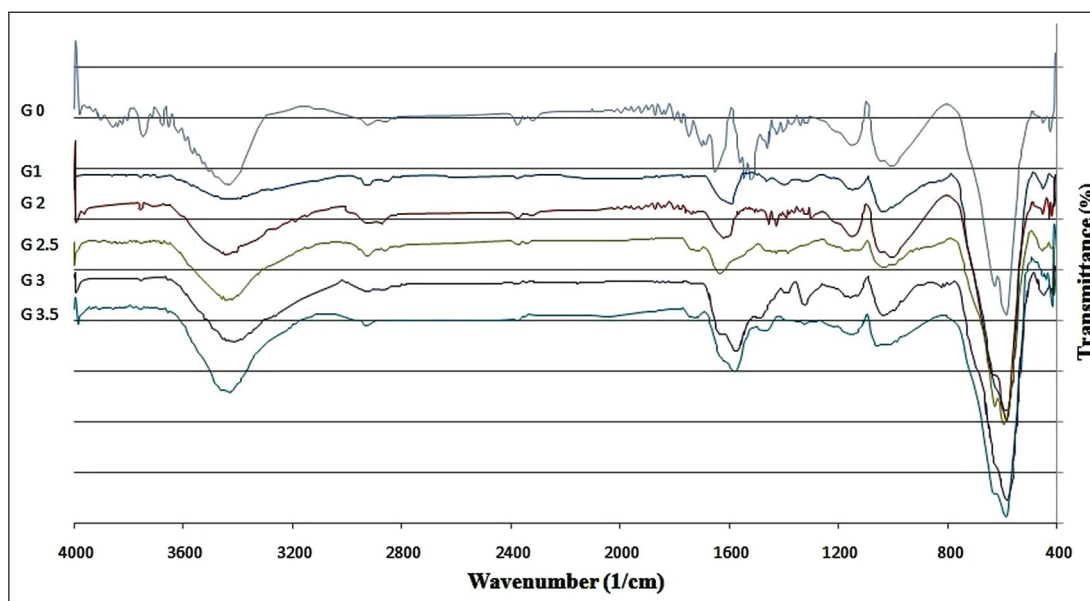
مقدار محاسبه شده از روی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها مقایسه شد که در جدول ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فضای بین صفحات بلوری که از نتیجه‌های پراش پرتو ایکس به دست آمده با مقدارهای فضای بین صفحات بلوری نظری که از داده‌های کارت شماره ۱۹-۰۶۲۹ کمیته مشترک پراش‌نگاری استاندارد پودرها استخراج شده [۴۱]، نزدیکی بیشتری داشته که سنتز Fe_3O_4 را تایید می‌کند.

طریق محاسبه فضای بین صفحات بلوری (d -value) سعی در مطمئن شدن از سنتز Fe_3O_4 و عدم تشکیل Fe_2O_3 با توجه به داده‌های استخراج شده از الگوی پراش پرتو ایکس شد. با توجه به آن‌که عامل شبکه سلول واحد بلوری برای مگنتیت برابر 0.8396 nm و این کمیت برای فاز گامای مگهمیت برابر 0.8348 nm بوده و ساختار بلوری هر دو مکعبی است، مقدار فضای بین صفحات بلوری برای هر دو ماده در حالت نظری محاسبه و با

جدول ۲ مقایسه مقدارهای d -value نظری مگنتیت و مگهمیت و d -value محاسبه شده از نتیجه‌های پراش پرتو ایکس

زاویه پراش (2θ)	صفحات بلوری	d -value محاسبه شده با نتیجه‌های پراش پرتو ایکس	d -value محاسبه شده نظری برای Fe_3O_4 *	d -value محاسبه شده نظری برای Fe_2O_3 *
۱۸٫۲۸	(۱ ۱ ۱)	۰٫۴۸۴۲	۰٫۴۸۵۰	۰٫۴۸۲۰
۳۰٫۱۵	(۲ ۲ ۰)	۰٫۲۹۶۴	۰٫۲۹۶۰	۰٫۲۹۵۰
۳۵٫۴۹	(۳ ۱ ۱)	۰٫۲۵۴۵	۰٫۲۵۳۲	۰٫۲۵۱۰
۴۳٫۰۷	(۴ ۰ ۰)	۰٫۲۰۹۸	۰٫۲۰۹۹	۰٫۲۰۸۹
۵۳٫۷۰	(۴ ۲ ۲)	۰٫۱۷۰۹	۰٫۱۷۱۰	۰٫۱۷۰۰
۵۷٫۰۲	(۵ ۱ ۱)	۰٫۱۶۱۳	۰٫۱۶۱۵	۰٫۱۶۱۰
۶۳٫۸۲	(۴ ۴ ۰)	۰٫۱۴۷۶	۰٫۱۴۸۰	۰٫۱۴۷۰
۸۹٫۶۳	(۷ ۳ ۱)	۰٫۱۰۹۲	۰٫۱۰۹۳	۰٫۱۰۸۶

* در محاسبه فضای بین صفحه‌های بلوری مگنتیت و مگهمیت به صورت نظری، از داده‌های کارت شماره ۱۹-۰۶۲۹ کمیته مشترک پراش‌نگاری استاندارد پودرها استفاده شده است [۴۱].



شکل ۲ طیف‌های FT-IR نمونه‌های مربوط به مراحل متفاوت سنتز پوسته درخت‌سان PAMAM بر سطح هسته

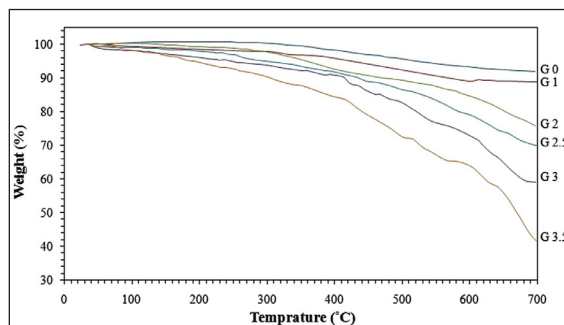
بررسی طیف‌های FT-IR

سطح هسته مگنتیت است. پیک 1718 cm^{-1} که به گروه انتهایی استر^۱ تعلق دارد، در نسل‌های ۰/۵، ۲/۵ و ۳/۵ مشاهده می‌شود که موید حضور پیوند استر CO_2CH_3 در این نسل‌ها است [۵۳ تا ۵۵]، اما در نمونه‌های دارای نسل‌های کامل و در گروه آمینی مشاهده نمی‌شود که نشانه انجام واکنش آمیدی مناسب است. باید افزود در بررسی‌های گذشته حضور این پیوند مشاهده می‌شد، که با اصلاح سنتز و انجام تمامی مراحل سنتز تحت اتمسفر N_2 ، حذف شده است.

پیک 1480 cm^{-1} مرتبط با متیلن [۵۶] و نوارهای جذب در بازه 2861 و 2935 cm^{-1} به ترتیب برای ارتعاش کششی متقارن و پادمقارن گروه C-H است [۵۲، ۵۶ و ۵۷] و پیک 3418 cm^{-1} نیز برای ارتعاش خمشی گروه آمین ثانویه است [۵۱ و ۵۷].

نتیجه‌های آزمون TGA

در نمودارهای شکل ۳ منحنی وزن از دست رفته بر حسب دما برای نمونه‌های با نسل‌های گوناگون درخت‌سان رشد یافته به عنوان پوسته پلیمری آورده شده است. به ترتیب ۸/۲، ۱۱/۶، ۲۴/۴، ۳۰/۰۲، ۴۱/۰۲ و ۵۹/۱۴ درصد از وزن اولیه برای نمونه‌های با نسل‌های درخت‌سان G0، G1، G2، G2.5، G3 و G3.5 تا دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد از دست رفته است.



شکل ۳ منحنی وزن از دست رفته بر حسب دما برای هسته-پوسته با پوسته شروع کاهش وزن در نمونه‌های با پوسته درخت‌سان گوناگون نسل‌های درخت‌سان نشان می‌دهد. این در حالی است که در G2 و G1، G0 در دمای 300°C است، این در حالی است که در

به لحاظ تایید تشکیل لایه APTS بر سطح هسته مگنتیت و همچنین تشکیل نسل‌های متوالی درخت‌سان PAMAM به عنوان پوسته، از مراحل متفاوت سنتز نمونه برداری شد و و طیف‌های FT-IR این نمونه‌ها در شکل ۲ آورده شده اند.

نوارهای جذب در بازه 420 تا 446 cm^{-1} و همچنین نوارهای جذب شدید در بازه 581 تا 629 cm^{-1} مربوط به هسته نانو ذرات سوپر پارامغناطیس مگنتیت است، البته مکان اولیه پیک‌ها باید به ترتیب 370 و 570 cm^{-1} باشد که به علت کوچک بودن ذرات (ابعاد در حد نانو) به سمت طول موج‌های کوچک‌تر کشیده شده‌اند [۴۳ و ۴۴]. الگوی مربوط به نمونه با نسل صفر درخت‌سان (نانو ذرات مگنتیت به همراه پوشش APTS) دارای پیکی در 993 cm^{-1} است که با پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N که در 1048 cm^{-1} قرار دارد، هم پوشانی دارد [۴۵ و ۴۶]. پیک 1148 cm^{-1} نیز مربوط به پیوند Si-C در مجموعه $\text{Si-CH}_2(\text{CH})_x\text{CH}_3$ و پیک 1544 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O در مجموعه $\text{Si-O}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ است که تایید کننده پیوند APTS بر سطح هسته نانو ذرات مگنتیتی است [۴۶]. پیک‌های 2855 و 2922 cm^{-1} حضور پیوند CH_2 را در گروه‌های آمینوپروپیل نشان می‌دهد و پیک 3444 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های عاملی آزاد NH_2 در انتهای APTS است [۴۷ تا ۴۹]، که نشان دهنده وضعیت مورد نظر برای تأمین شرایط واسط برای پیوند پلیمر به هسته معدنی است.

پیک 1151 cm^{-1} حضور پیوند C=O در گروه استر را نشان می‌دهد [۵۰]، که ممکن است با پیوند Si-C در $\text{Si-CH}_2(\text{CH})_x\text{CH}_3$ هم پوشانی داشته باشد. پیک 1570 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش خمشی پیوند N-H و ارتعاش کششی پیوند C-N در آمید نوع دوم است و پیک 1631 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند C-O در آمید نوع اول تعلق دارد [۴۰ و ۵۱ تا ۵۳].

شدت پیک‌های 1570 و 1631 cm^{-1} با توجه به افزایش نسل درخت‌سان PAMAM با رشد مواجه می‌شود که نشانه موفقیت در قرارگیری بازوهای درخت‌سان PAMAM به صورت پی‌درپی بر

پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آمین تشکیل شده و منجر به افزایش گرانی در نمونه‌های با نسل‌های کامل درخت‌سان می‌شود که این امر خود باعث حذف دشوار گروه‌های آمینی در این مرحله است؛ اما در مرحله دوم، ساختار و ساختمان پوسته‌ی درخت‌سان PAMAM تخریب و تجزیه می‌شوند [۵۰].

هم چنین با توجه به پایداری نانو ذرات مگنتیت تا دمای $^{\circ}\text{C}$ 700 (ثبات هسته مغناطیسی) با بررسی نمودارهای شکل ۳، می‌توان میزان پایداری پیوند بین هسته و پوسته را ارزشیابی کرد. همان طور که مشاهده می‌شود روند کاهش وزن به صورت یکنواخت است که نشان دهنده عدم شکست ناگهانی در زنجیره پلیمری و یا جدا شدن پوسته درخت‌سان از هسته معدنی در حین افزایش دماست و این بیان کننده پیوند ایده آل هسته و پوسته است.

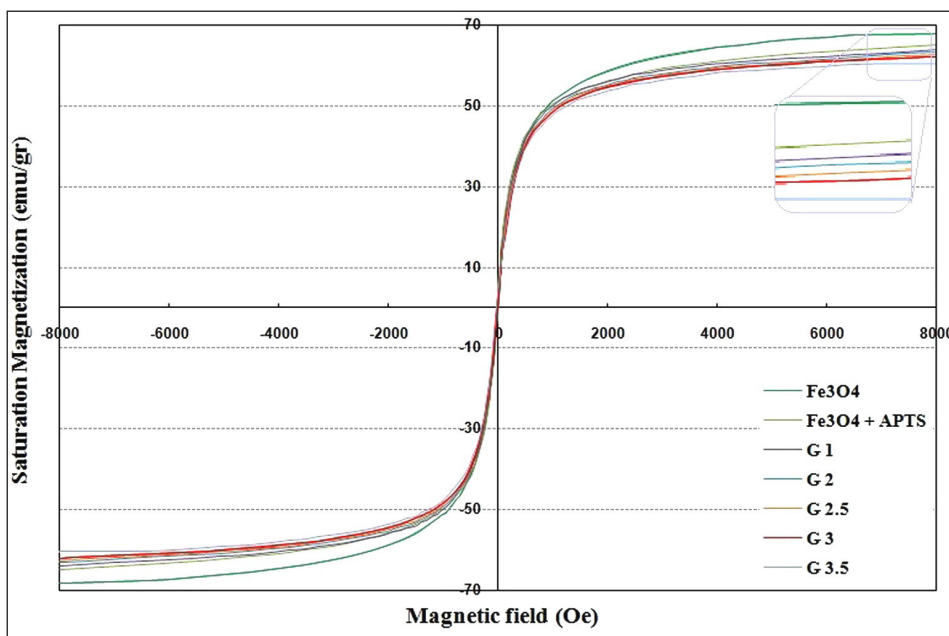
نتیجه‌های تجزیه VSM

نمودار مربوط به نتیجه‌های VSM نمونه‌ها در شکل ۴ و میزان مغناطش اشباع نمونه‌های گوناگون در جدول ۳ آورده شده است. نتیجه‌های به دست آمده، رفتار سوپرپارامغناطیس هسته (نانو ذرات

نمونه‌های با درخت‌سان نسل‌های G2.5 و G3 این دما به $^{\circ}\text{C}$ 200 و در نمونه‌های با پوسته‌ی نسل G3.5 درخت‌سان به کمتر از $^{\circ}\text{C}$ 200 کاهش می‌یابد. داده‌های TGA با بررسی‌های قبلی شباهت دارد [۵۲ و ۵۸]. علت کاهش وزن به‌طور عمده تبخیر پوسته درخت‌سان و یا تبدیل بخش‌های آلی (پوسته درخت‌سان) به کربن و به بیان دیگر کربنی شدن است [۵۹].

افزایش نسل با افزایش وزن از دست رفته، همراه است. علت این موضوع افزایش طول زنجیره کربنی^۲ و افزایش وزن مولکولی پوسته درخت‌سان است. اگرچه نیو^۲ و همکارانش در بررسی خود اعلام کرده‌اند در نمونه‌های با پوسته نیم نسل به دلیل گروه استر انتهایی، دمای پایداری گرمایی کمتر از $^{\circ}\text{C}$ 200 خواهد بود [۶۰]، اما به علت آنکه در نمونه‌های با نسل‌های کامل درخت‌سان، تجزیه آمین‌ها از همان ابتدای افزایش دما آغاز می‌شود، پایداری گرمایی به نسبت کمتری را در نسل‌های کامل نسبت به نیم نسل‌ها شاهد هستیم.

با توجه به منحنی TGA از دست دادن پوسته درخت‌سان PAMAM در دو مرحله قابل توضیح است. در مرحله نخست



شکل ۴ نمودار مربوط به نتیجه‌های VSM نمونه‌ها در مراحل متفاوت سنتز

1. Carbonization 2. C-backbone 3. Y. Niu

گونه که مشاهده می‌شود این مقادارها با تفاوت اندکی از ابعاد محاسبه شده به روش دبای شرر قرار دارند.

نتیجه گیری

در این پژوهش، سنتر یک نانوساختار هسته-پوسته، شامل هسته نانوذره سوپرپارامغناطیس اکسید آهن و پوسته درخت‌سان PAMAM نسل ۳٫۵ انجام شد. با تطابق نتیجه‌های پراش‌سنجی پرتو ایکس با کارت شماره ۰۶۲۹-۱۹ کمیته مشترک پراش‌نگاری استاندارد پودرها، تشکیل نانو ذرات سوپر پارامغناطیس مگنتیت خالص مورد تایید قرار گرفت و محاسبه فضای بین صفحه‌های بلوری نیز خلوص بالای مگنتیت را نشان داد که با افزایش لایه درخت‌سان PAMAM در نسل‌های بالاتر، کاهش در شدت پیک‌های شاخص و افزایش پرتو ایکس زمینه الگوی پراش پرتو ایکس نانو هسته-پوسته‌ها مشاهده شد. تشکیل لایه APTS بر سطح هسته مگنتیت به عنوان لایه واسط و همچنین تشکیل نسل‌های پی در پی درخت‌سان PAMAM به عنوان پوسته‌ی درخت گونه با طیف FT-IR مورد تایید قرار گرفت. درصد کاهش وزن در اثر افزایش دما تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد برای نمونه با پوسته نسل G0 برابر ۸/۲ و در بیشترین مقدار برابر ۵۹٫۱۴ که برای نمونه با پوسته درخت‌سان نسل G3.5 است، متغیر بود. علت افزایش وزن از دست رفته با افزایش نسل، افزایش طول زنجیره کربنی و افزایش وزن مولکولی پوسته درخت‌سان است. شروع کاهش وزن در نمونه‌ها با پوسته‌ی نسل G0، G1 و G2 درخت‌سان در دمای ۲۰۰ °C و در نمونه‌های با پوسته‌ی نسل G2.5 و G3 دما به ۳۰۰ °C و در نمونه با پوسته نسل G3.5 به کمتر از ۲۰۰ °C کاهش یافت. نتیجه‌های مغناطیس‌سنجی نمونه‌ار تعاشی رفتار سوپر پارامغناطیس هسته (نانو ذرات مگنتیت) را تایید کرده و مغناطش اشباع ۶۷٫۹ را

مگنتیت) را تایید می‌کنند و به دلیل ابعاد کوچک ذرات (در حد نانو) و میزان مغناطش اشباع به دست آمده می‌توان گفت ذرات دارای یک حوزه مغناطیسی^۱ هستند. همان گونه که مشاهده می‌شود، در دمای انجام آزمون VSM (دمای اتاق) حلقه‌ای مشاهده نمی‌شود و روند مغناطش برگشت‌پذیر، بدون بازدارندگی مغناطیسی^۲ و همچنین عدم مغناطش پسماند^۳ دیده می‌شود. مغناطش اشباع نانو ذرات نسبت به بالک مگنتیت که دارای مغناطش اشباع ۹۲ EMU/g است، کاهش نشان می‌دهد، سه علت عمده این موضوع، وجود لایه غیر مغناطیسی در سطوح ذرات، توزیع و پراکندگی کاتیون‌ها و همچنین اثر اسپینی است [۳۰، ۳۷ و ۴۲]. می‌توان گفت وجود یک لایه مغناطیس مرده که خود ناشی از مغناطیس زدایی با اسپین سطوح در مواد پارامغناطیس است، علت کاهش مغناطش اشباع است [۴۲]. کاهش مغناطش اشباع با تشکیل نسل‌های درخت‌سان بر سطح نانو ذرات مگنتیت، افزایش می‌یابد که به دلیل غیر مغناطیسی بودن پوسته درخت‌سانی PAMAM است [۶۱].

تعیین اندازه ذرات با نتیجه‌های VSM

برای محاسبه اندازه ذرات سنتر شده در مراحل گوناگون می‌توان از فرمول ۱ بهره برده شد، در این فرمول am اندازه ذرات، k_B ثابت بولتزمن، T دما برحسب کلوین، μ_0 نفوذپذیری مغناطیسی در خلاء، M_B مغناطش بالک مگنتیت، M_S مغناطش ذرات مگنتیت و dM/dH وقتی H به صفر میل می‌کند نشان دهنده حساسیت مغناطیسی اولیه است.

$$a_M^3 = \frac{18k_B T}{\pi \mu_0 M_B M_S} \left(\frac{dM}{dH} \right)_{H \rightarrow 0} \quad (1)$$

اندازه ذرات محاسبه شده در جدول ۱ آورده شده است، همان

جدول ۳ میزان مغناطش اشباع نمونه‌ها

G 3.5	G 3	G 2.5	G 2	G 1	Fe ₃ O ₄ +APTS	Fe ₃ O ₄	
۶۰٫۵	۶۲٫۱	۶۲٫۶	۶۳٫۲	۶۳٫۹	۶۵٫۴	۶۷٫۹	میزان مغناطش اشباع (EMU/g)

1. Monodomain

2. Coercivity

3. Remanence

چنین نتیجه‌های به دست آمده از مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی، ابعاد ذرات ۹۸ و ۱۴۳ nm را برای مگنتیت و هسته-پوسته با پوسته نسل سه و نیم را نشان می‌دهد. این ساختار می‌تواند به صورت بالقوه به عنوان یک حامل مناسب برای دارورسانی هدفمند مورد استفاده قرار گیرد که این بخش از پژوهش در مراحل پایانی است.

نشان داد. میزان مغناطش اشباع برای هسته-پوسته نسل سه و نیم ۶۰٫۵ بود این روند کاهشی تا نسل سه و نیم به علت رشد پوسته‌ی غیر مغناطیسی درخت‌سان PAMAM اتفاق افتاد. اندازه ذرات بلوری محاسبه شده به روش دبای شرر برای مگنتیت و هسته-پوسته با پوسته نسل سه و نیم به ترتیب برابر ۱۰۳ و ۱۴۳ و هم

مراجع

- [1] Sun, C.; Lee J.S.H.; Zhang M.Q.; *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60, 1252-1265, 2008.
- [2] Hong, R.; Li, J.; Wang, J.; Li H.; *China Particuol*, 5, 186-191, 2007.
- [3] Tabares, B.J.; Gil, A.A.Z.; Isaza, F.J.; *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, 50, 9-16, 2009.
- [4] Chena, L.; Xua, Z.; Daib, H.; Zhang, S.; *J. Alloys Compd.*, 497, 221-227, 2010.
- [5] Racuciu, M.; *Curr. Appl. Phys.*, 9, 1062-1066, 2009.
- [6] Tajabadi, M.; Khosroshahi, M.E.; Bonakdar S.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 431, 18-26, 2013.
- [7] Sanvicens, N.; Marco, M.P.; *Trends in Biotechnology*, 26, 425-433, 2008.
- [8] Mehta, R.V.; Upadhyay, R.V.; Charles, S.W.; Ramchand, C.N.; *Biotechnol. Tech*, 11, 493-496, 1997.
- [9] Racuciu, M.; Creang, D.E.; Airinei, A.; *Eur. Phys. J, E* 21, 117-121, 2006.
- [10] Yu, C.H.; Tam, K.; Tsang, E.S.C.; *Elsevier B.V.*, 113-141, 2009.
- [11] Xu, X.Q.; Shen, H.; Xu, R.; Xu, J.; Li X.J.; Xiong X.M.; *Appl. Surf. Sci.*, 252, 494-500, 2005.
- [12] Sonvico, F.; Mornet, S.; Vasseur, S.; Dubernet, C.; Jaillard, D.; Degrouard, J.; Hoebeke, J.; Duguet, E.; Colombo, P.; Couvreur, P.; *Bioconjug. Chem.*, 16, 1181-1188, 2005.
- [13] Zhao, D.L.; Zeng, X.W.; Xi, Q.S.; Tang, J.T.; *J. Alloys Compd.*, 469, 215-218, 2009.
- [14] Varadan, V.K.; Chen, L.; Xie, J.; *Nanomedicine: design and applications of magnetic nanomaterials, nanosensors and nanosystems*, Wiley, USA, 1 edition, 421-450, 2008.
- [15] Kim, J.E.; Shin, J.Y.; Cho, M.H.; *Archives of Toxicolog*; 86, 685-700, 2012.
- [16] Gnanaprakash, G.; Mahadevan, S.; Jayakumar, T.; Kalyanasundaram, P.; Philip, J.; Raj, B.; *Mater. Chem. Phys.*, 103, 168-175, 2007.
- [17] Mukhopadhyay, A.; Nidhi, J.; Krishnananda, C.; Goutam, D.; *ACS applied materials & interfaces* 4, 1, 142-149, 2011.
- [18] Lüdtke-Buzug, K.; Sven, B.; Timo, S.; Tobias, K.; Thorsten, M.B.; In 4th Eur. Con. Inter. Fede. for Medical and Biological Eng., Springer Berlin Heidelberg, 2343-2346, 2009.
- [19] Hong, S.; Yongmin, C.; Ilsu, R.; *J. Korean Phys. Soc.*, 56, 868-873, 2010.
- [20] Yiu, H.; Pickard, M.R.; Olariu, C.I.; Williams, S.R.; Chari, D.M.; Rosseinsky, M.J.; *Pharmaceutical research*; 29.5, 1328-1343, 2012.
- [21] De, C.; Marcel, P.M.; Heiko, L.; Hodenius

- M.; J. Physics: Condensed Matter, 15.15, 1425, 2003.
- [22] Tomalia, D.A.; Baker, H.; Dewald, J.; Hall, M.; Kallos, G.; Martin, S.; Roeck, J.; Ryder, J.; Smith, P.; Polymer Journal, 17.1, 117-132, 1985.
- [23] Harris, H.B.; Turner, B.L.; Dendrimers: Synthesis, Applications and Role in Nanotechnology, Nova Science Pub Inc, USA, 100-124, 2013.
- [24] Wang, X.; Inapagolla, R.; Kannan, S.; Lieh-Lai, M.; Kannan, R.M.; Bioconjugate chemistry, 18, 791-799, 2007.
- [25] Svenson, S.; Tomalia, D.A.; Adv. Drug Deliv. Rev., 57, 2106-2129, 2005.
- [26] Gurdag, S.; Khandare, J.; Stapels, S.; Matherly, L.H.; Kannan, R.M.; Bioconjug. Chem., 17, 275-283, 2006.
- [27] Hong, S.; Leroueil, P.R.; Majoros, I.J.; Orr, B.G.; Jr, J.R.B.; Banaszak-Holl, M.M.; Chem. Biol., 14, 107-115, 2007.
- [28] Tomalia, D.A.; Prog. Polym. Sci., 30, 294-324, 2005.
- [29] Peng, X.; Pan, Q.; Rempel, G.L.; Chem. Soc. Rev., 37, 1619-1628, 2008.
- [30] Guang, Y.W.; Lai, Z.T.; Jing, Q.X.; Guo, Z.J.; Li, Y.; Mater. Sci. Eng. B, 136, 101-105, 2007.
- [31] Iwasaki, T.; Kosaka, K.; Watano, S.; Yanagida, T.; Kawai, T.; Mater. Res. Bull., 45, 481-485, 2010.
- [32] Belous, A.G.; Pashkova, E.V.; Elshanskii, V.A.; Ivanitskii, V.P.; Inorg. Mater., 36, 343-351, 2000.
- [33] Stolyar, S.V.; Bayukov, O.A.; Gurevich, Y.L.; Denisova, E.A.; Iskhakov, R.S.; Ladygina, V.P.; Puzyr, A.P.; Pustoshilov, P.P.; Bitekhtina, M.A.; Inorg. Mater., 42, 763-768, 2006.
- [34] Tao, K.; Dou, H.; Sun, K.; Colloids Surf., A 320, 115-122, 2008.
- [35] Molday, R.S.; Magnetite iron-dextran microsphere, U.S. Patent No. 4452773, Canada, 1984.
- [36] Nyirokosa, I.; Nagy, D.C.; Posfai, M.; Eur. J. Mineral, 21, 293-302, 2009.
- [37] Hosono, T.; Takahashi, H.; Fujita, A.; Joseyphus, R.J.; Tohji, K.; Jeyadevan, B.; J. Magn. Magn. Mater., 321, 3019-3023, 2009.
- [38] Liu, Z.L.; Wang, H.B.; Lu, Q.H.; Du, G.H.; Peng, L.; Du, Y.Q.; Zhang, S.M.; Yao, K.L.; J. Magn. Magn. Mater., 283, 258-262, 2004.
- [39] Mingjun, L.; Fréchet, J.M.J.; Pharmaceutical science & technology today, 2.10, 393-401, 1999.
- [40] Pan, B.; Feng, G.; Gu, H.; J. colloid and interface science, 284.1, 1-6, 2005.
- [41] Yu, B.Y.; Seung-Yeop, K.; J. Materials Chemistry, 20.38, 8320-8328, 2010.
- [42] Faiyas, A.P.A.; Vinod, E.M.; Joseph, J.; Ganesan, R.; Pandey, R.K.; J. Magn. Magn. Mater., 322, 400-404, 2010.
- [43] Feng, B.; Hong, R.Y.; Wang, L.S.; Guo, L.; Li, H.Z.; Ding, J.; Zheng, Y.; Wei, D.G.; Colloids Surf., A 328, 52-59, 2008.
- [44] Hong, R.Y.; Li, J.H.; Li, H.Z.; Ding, J.; Zheng, Y.; Wei, D.G.; J. Magn. Magn. Mater., 320, 1605-1614, 2008.
- [45] Dussan, K.J.; Giraldo, O.H.; Cardona, C.A.; in: Eur. Cong. of Chemical Eng. (ECCE-6), Copenhagen, 2007.
- [46] Launer, P.J.; Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations, Laboratory For Materials Inc, Burnt Hills, USA, 100-158, 1987.
- [47] Yamaura, M.; Camilo, R.L.; Sampaio, L.C.; Macedo, M.A.; Nakamura, M.; Toma, H.E.; J. Magn. Magn. Mater, 279, 210-217, 2004.

- [48] Mohapatra, S.; Pramanik, N.; Mukherjee, S.; Ghosh, S.K.; Pramanik, P.; *J.Mater.Sci.*, 42, 7566-7574, 2007.
- [49] Ma, M.; Zhang, Y.; Yu, W.; Shen, H.Y.; Zhang, H.Q.; Gu, N.; *Colloids Surf.*, A212, 219-226, 2003.
- [50] Zheng, P.; Gao, L.; Sun, X.; Mei, S.; *Iran. Polym. J.*, 18, 257-264, 2009.
- [51] Chou, C.M.; Lien, H.L.; *J. Nanopart. Res.*, 13, 2099- 2107, 2011.
- [52] Baykal, A.; Toprak, M.S.; Durmus, Z.; Senel, M.; Sozeri, H.; Demir, A.; *J. Supercond. Nov. Magn*, 25, 1541-1549, 2012.
- [53] Li, J.; Chen, Q.; Yang, L.; *Surf. Coat. Technol.*, 205, S257-S260, 2010.
- [54] Tsubokawa, N.; Ichioka, H.; Satoh, T.; Hayashi, S.; Fujiki, K.; *React. Funct. Polym.*, 37, 75-82, 1998.
- [55] Tomita, S.; Sato, K.; Anzai, J.I.; *J. Colloid Interface Sci.*, 326, 35-40, 2008.
- [56] Tsubokawa, N.; Takayama, T.; *React. Funct. Polym.*, 43, 341-350, 2000.
- [57] Pan, B.; Cui, D.; Sheng, Y.; Ozkan, C.; Gao, F.; He, R.; Li, Q.; Xu, P.; Huang, T.; *Cancer Res.*, 67, 1856-1863, 2007.
- [58] Shi, X.; Wang, S.H.; Shen, M.; Antwerp, M.E.; Chen, X.; Li, C.; Petersen, E.J.; Huang, Q.; Weber Jr, W.J.; Baker Jr, J.R.; *Biomacromolecules*, 10, 1744-1750, 2009.
- [59] Bevis, J.A.; Bottom, R.; Duncan, J.; Farhat, I.A.; Forrest, M.J.; Furniss, D.; Gabbott, P.; MacNaughtan, B.; Nazhat, S.N.; Saunders, M.; Seddon, A.; *Thermogravimetric analysis*, in: P. Gabbott (Ed.), *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell Publishing Ltd, USA, 87-97, 2008.
- [60] Niu, Y.; Lu, H.; Wang, D.; Yue, Y.; Feng, S.; *J. Organomet. Chem.*, 696, 544-550, 2011.
- [61] Herea, D.D.; Chiriac, H.; *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.*, 2, 549-552, 2008.

Synthesis and characterization of core-shell nanostructure containing super paramagnetic magnetite and Poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers

M. Baniasadi¹, M. Tajabadi², M.S. Nourbakhsh^{3,*} and M. Kamali⁴

1. MSc. in biomedical Engineering- Biomaterials, Faculty of New Science and Technology, Semnan University, Semnan, Iran
2. Assistant prof. of Biomedical Engineering-Biomaterials, Biomedical Engineering Research Center, Baghiatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. Assistant prof. of Biomedical Engineering-Biomaterials, Faculty of New Science and Technology, Semnan University, Semnan, Iran
4. Assistant prof. of Molecular Biotechnology, Nanobiotechnology Research Center, Baghiatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received: July 2014, First Revised: September 2014, Second Revised: November 2014, Accepted: December 2014

Abstract: In this study, the core shell structures with SPION cores and PAMAM shells were synthesized. Super-paramagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) prepared by coprecipitation of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with NH_4OH . The surface of nanoparticles functionalized by 3-amino propyl tri ethoxy silane (APTES), and finally 3G polyamidoamine (PAMAM) dendrimers were coated on the surface of functionalized nanoparticles. The samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The behavior of dendrimer shell was analyzed by thermal gravimetric analysis and SPION core properties were characterized by Vibrating Sample Magnetometer s (VSM). XRD results confirmed the high purity magnetite, where peak density decreases with coating of dendrimer. The particle size obtained by Debye- sherre measurement was 10.3 nm and 14.3 for SPION, and dendrimer coated SPION respectively. FT-IR spectra of PAMAM-grafted nanoparticles also verified the functionalization and polymerization on the surface of the nanoparticles. TGA weight change results showed that the weigh loss was 8.2 % and 59.14 % of initial weigh for zero generation and 3.5 G dendrimers, respectively. Maximum saturation magnetization is 67.9 for magnetite nanoparticles and 60.5 for core-shell structure with 3.5 G dendrimer shell, which confirms the super-paramagnetic properties of synthesized structure.

Keywords: Core-shell, Magnetite nanoparticles, Dendrimers poly (amido amine), PAMAM, Superparamagnetic