

**ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI
INSTITUTUL DE CHIMIE**

Cu titlu de manuscris
C.Z.U: 546.72-31:546.05(043.3)

IACOB MIHAIL

**SINTEZA NANOPARTICULELOR OXIZILOR METALICI
DIN PRECURSORI CLUSTERI AI FIERULUI ȘI
CARACTERIZAREA LOR**

141.01 CHIMIE ANORGANICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2016

Teza a fost elaborată în Laboratorul de Chimie Bioanorganică și Nanocompozite al Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei și Laboratorul de Polimeri Anorganici al Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași, România.

Conducător științific:

Turtă Constantin, Doctor Hab. în chimie, Profesor universitar, Academician, chimie anorganică

Conducător științific prin cotutelă:

Cazacu Maria, Doctor în chimie, Cercetător științific gr. I, chimie macromoleculară

Referenți oficiali:

1. **Palamaru Mircea Nicolae**, Doctor în chimie, Profesor universitar, chimie anorganică, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, România;
2. **Bulimestru Ion**, Doctor în chimie, Conferențiar universitar, chimie anorganică, Universitatea de Stat din Moldova.

Componența consiliului științific specializat:

1. **Bulhac Ion**, Dr. Hab. în chimie, conf. cerc. – președinte;
2. **Lazarescu Ana**, Dr. în chimie, conf. cerc. – secretar științific;
3. **Gulea Aurelian**, Dr. Hab. în chimie, Prof. univ., Academician – membru;
4. **Verejan Ana**, Dr. în chimie, conf. univ. – membru;
5. **Melnic Silvia**, Dr. în chimie, conf. univ. – membru;
6. **Veaceslav Ursachi**, Dr. Hab. în științe fizico-matematice, conf. cerc. – membru.

Susținerea va avea loc la 24 iunie 2016, ora 14:00

în ședința Consiliului științific specializat (D 05.141.01-02) din cadrul Institutului de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei (sala mică, Institutul de Chimie al A.Ș.M., etajul 3, str. Academiei 3, Chișinău, Republica Moldova MD-2028).

Teza de doctorat și autoreferatul pot fi consultate la biblioteca științifică a Academiei de Științe a Moldovei și la pagina Web a C.N.A.A. (www.cnaa.md).

Autoreferatul a fost expediat la 23.05.2016.

Secretar științific al Consiliului științific specializat,
Doctor în chimie



Lazarescu Ana

Conducător științific,
Doctor Habilitat în chimie,
Profesor Univ., Academician

Turtă Constantin

Conducător științific prin cotutelă,
Doctor în chimie, CSI



Cazacu Maria

Autor



Iacob Mihail

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII

Actualitatea temei. Oxizii de fier au prezentat interes pentru umanitate de secole. Primele dovezi în acest sens datează de circa 100000 ani [1] și reprezintă unelte pentru producerea și păstrarea ocrului (oxizi și hidroxizi de fier) utilizat pentru pictura corpului uman. Odată cu confirmarea faptului că materialele formate din particule nanometrice prezintă proprietăți diferite față de materialele în masă [2] s-au început numeroase cercetări pentru identificarea de noi proprietăți și aplicații. Nanoparticulele de oxizii de fier de dimensiuni nanometrice s-au dovedit a fi de interes în diferite domenii extrem de importante pentru omenire precum medicină, fizică aplicată, chimie, inginerie și altele [3–5]. Chiar dacă la acest moment există numeroase metode de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier, oamenii de știință lucrează în continuare la îmbunătățirea metodelor existente sau chiar crearea de noi metode. Prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier este un proces complex, prima provocare fiind găsirea condițiilor experimentale optime, care ar duce la prepararea de nanoparticule monodisperse. O altă problemă este selectarea sau stabilirea unui proces reproductibil, care ar putea fi industrializat fără proceduri complexe de purificare [5]. Anumite aplicații, precum cele biomedicale, necesită o selecție riguroasă a nanoparticulelor după dimensiuni și forme; de aceea, stabilirea unor procedee optime de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier cu caracteristici dimensionale și morfologice prestabilite reprezintă o sarcină importantă a oamenilor de știință. Drept precursor de fier în prepararea de nanoparticule de oxizi de fier se utilizează săruri metalice, utilizarea clusterilor homo- și heteronucleari ai fierului în acest sens fiind mai puțin studiată. De exemplu, oxizii de fier-crom sunt utilizați drept catalizatori pentru diferite reacții chimice. Toate metodele cunoscute în literatura de specialitate pentru prepararea acestora sunt limitate la utilizarea sărurilor metalice, deși se cunoaște că utilizarea unui amestec fizic dintre sărurile metalice duce la formarea de nanoparticule de oxizi micști nu foarte puri. De aceea, utilizarea unui cluster heteronuclear care ar conține fierul și cromul în raport prestabilit ar putea soluționa această problemă.

Scopul și obiectivele lucrării. Studiul se încadrează în domeniul nanomaterialelor de natură anorganică și are ca scop obținerea prin procedee chimice de oxizi de fier și oxizi micști din clusteri homo- și heteronucleari ai fierului. Pentru aceasta, s-au stabilit ca obiective: sinteza de clusteri homo- și heteronucleari ai fierului drept precursori pentru nanoparticule de oxizi metalici; prepararea nanoparticulelor din clusteri preformați prin adaptarea unor metode consacrate sau neconvenționale; optimizarea metodelor de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier cu dimensiuni și forme controlate; caracterizarea nanoparticulelor obținute utilizând diferite metode; identificarea potențialelor aplicații ale nanoparticulelor obținute.

Metodologia cercetării științifice. Prepararea nanomaterialelor raportate în această teză s-a realizat utilizând drept precursori clusteri ai fierului prin metoda solvotermală, descompunere termică, iradiere cu microunde, ultrasonare și calcinare. Caracterizarea precursorilor (clusteri de fier) și a nanoparticulelor obținute s-a realizat utilizând: metode spectrale, difracție de raze X, microscopii, măsurători magnetice și analize termice.

Noutatea și originalitatea științifică a studiului constă în folosirea pentru prima dată de clusteri ai fierului cu valență mixtă și ai celor heteronucleari fier-crom drept precursori pentru nanoparticule cu compoziție chimică prestabilă. Stabilizarea nanoparticulelor s-a realizat prin hidrofobizare cu surfactanți organici. În anumite condiții, s-a pus în evidență și raportat pentru prima dată în literatură auto-asamblarea fazei organice în prezența miezului anorganic într-o formă cu grad ridicat de ordonare (cristal smectic), utilă pentru aplicații optice. De asemenea, pentru prima dată, s-a utilizat un surfactant siliconic pentru conversia hidrofob-hidrofilă a suprafeței nanoparticulelor de oxid de fier. Un complex al fierului cu un ligand macromolecular original conținând segmente siloxanice a generat prin descompunere termică nanoparticule de oxid de fier acoperite cu bioxid de siliciu.

Problema științifică importantă soluționată constă în stabilirea procedeele optime de obținere a nanoparticulelor de oxizi ai fierului și micști cu compoziții, forme și dimensiuni controlate utilizând ca precursori compuși coordinativi.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării. Teza contribuie la înțelegerea procesului de preparare a nanoparticulelor de oxizi metalici. S-a demonstrat că, utilizând clusteri heteronucleari se obțin nanoparticule cu raport similar între metale ca în clusterul de plecare. Importanța aplicativă a tezei constă în posibilitatea utilizării procedeele elaborate pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi ai fierului utili în obținerea unor noi materiale.

Rezultatele științifice principale înaintate spre susținere:

- A fost demonstrată posibilitatea preparării nanoparticulelor de magnetită dintr-un cluster de fier cu valență mixtă și a nanoparticulelor de oxid de fier-crom utilizând drept precursor un cluster cu raport prestabilit dintre fier și crom.
- Au fost determinați parametrii optimi pentru prepararea nanoparticulelor cu diferite forme, utilizând aceeași instalație și variind doar parametrii de reacție: temperatura, tipul și concentrația reactanților.

- La anumite concentrații ale reactanților, nanoparticulele se auto-asamblează în cristale smectice. O astfel de organizare a nanoparticulelor acoperite cu acid oleic și dodecilamină a fost raportată pentru prima dată în literatură.
- Nanoparticule de oxizi de fier acoperite cu acid oleic și dodecilamină au fost încapsulate în surfactanți siliconici, utilizați pentru prima dată în stabilizarea nanoparticulelor de oxizi metalici. Nanoparticulele astfel obținute au permis încapsularea nistatinei, un medicament hidrofob luat drept model. În urma testelor de biocompatibilitate s-a demonstrat că surfactanții și nanoparticulele hibride sunt biocompatibile.

Implementarea rezultatelor științifice: S-a demonstrat posibilitatea co-încapsulării în sisteme de tip nanoparticule superparamagnetice – surfactanți siliconici a medicamentelor hidrofobe, ceea ce le face atractive pentru aplicații cum ar fi transportul de medicamente. De asemenea, oxizii de fier de tip $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s-au folosit ca adaosuri active pentru siliconi ducând la creșterea permitivității dielectrice a acestora.

Aprobarea rezultatelor științifice. Rezultatele principale ale tezei au fost prezentate sub formă de cinci comunicări orale și cinci postere la conferințele: The International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" (Chișinău, Moldova, 2015 și 2012); 15th International Balkan Workshop on Applied Physics (Constanța, România, 2015); Congresul internațional "Pregătim Viitorul Promovând Excelența", ediția XXV-a (Iași, România, 2015); The XXXIIInd Romanian Chemistry Conference (Căciulata-Călimanesti, Romania, 2014); The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of ASM (Chișinău, Moldova, 2014); Conferința "Zilele Academice Ieșene" (Iași, România, 2013); European Workshop "Polymer Science at Nanoscale" (Iași, România, 2013); 4th Bilateral Symposium on functional heterocyclic and heterochain polymers for advanced materials (Iași, România, 2012).

Publicațiile la tema tezei. Principalele rezultate ale tezei au fost publicate în șase articole științifice indexate ISI (*RSC Advances*, *Materials Research Bulletin*, *Colloids and Surfaces A*, *Designed Monomers & Polymers*; factor de impact însumat de 18,25) și un articol fără coautori în revista națională de categoria B "Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry".

Volumul și structura tezei. Teza constă din: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 213 surse, două anexe, 130 pagini, 88 figuri, 23 scheme și opt tabele.

Cuvintele-cheie: Oxizi de fier, oxizi micști, nanoparticule, clusteri, surfactanți siliconici, morfologie, spectroscopia Mössbauer, superparamagnetism.

CONȚINUTUL TEZEI

În **Introducere** sunt descrise actualitatea și importanța problemei abordate, scopul și obiectivele tezei, noutatea științifică a rezultatelor, problema științifică importantă soluționată în domeniul nanoparticulelor de oxizi metalici, importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării, aprobarea rezultatelor și publicații pe tema tezei și sumarul capitolelor tezei.

1. STADIUL ACTUAL AL DEZVOLTĂRILOR ÎN DOMENIUL NANOPARTICULELOR DE OXIZI AI FIERULUI

Capitolul 1 prezintă o analiză aprofundată și critică a literaturii pentru stabilirea stadiului cercetărilor din domeniul nanoparticulelor de oxizi ai fierului. La început, este prezentată clasificarea oxizilor de fier și sunt descrise proprietățile magnetice și electrice ale acestora. În continuare, sunt prezentate strategii de preparare și stabilizare a nanoparticulelor de oxizi de fier. O atenție deosebită este acordată utilizării clusterilor metalici drept precursori pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier. În următoarele subcapitole sunt descrise metode de caracterizare și aplicații (cu accent pe cele biomedicale). În baza analizei situației din domeniul dat, au fost identificate probleme de cercetare și direcții de soluționare a lor; au fost formulate scopul și obiectivele tezei. Capitolul se încheie cu concluzii.

2. PREPARAREA NANOPARTICULELOR DE OXIZI METALICI

Domeniul nanoparticulelor de oxid de fier este unul larg studiat. Drept sursă de fier sau fier-metal sunt utilizate sărurile acestora. Utilizarea compușilor coordinativi ca sursă de nanoparticule de oxizi metalici este mai puțin studiată deși aceasta oferă o serie de avantaje precum solubilitatea într-o gamă mai largă de solvenți a precursorului și controlul mai bun al micro- sau nano-structurilor formate [6]. În acest capitol, sunt discutate prepararea de complecși cunoscuți dar și a unora noi, originali și utilizarea acestora pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier.

2.1. Precursori metalici pentru nanoparticule

Metodele cunoscute în literatură pentru prepararea nanoparticulelor de magnetită sau oxizi de fier-crom sunt limitate la utilizarea sărurilor metalice în diferite rapoarte. Utilizarea unui precursor unic cu metale (Fe, Cr) în raport prestabilit prin compoziția acestuia încă nu a fost studiată. De aceea, drept precursori pentru nanoparticule au fost preparați atât clusteri homo- cât și heteronucleari ai fierului. Astfel, au fost preparați doi clusteri noi: un cluster trinuclear de tip μ_3 -oxo al fierului și cromului în raport molar de 2:1 cu acidul 3-furancarboxilic

($[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$) notat cu *Fe2CrO(3FRF)* și un cluster heteronuclear de tip μ_3 -oxo al acidului 2-furancarboxilic pe bază de Fe(III) și Cr(III), cu compoziția $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, notat cu *FeCr2O(2FRF)*. Structura acestor compuși (Figura 1) a fost demonstrată utilizând spectroscopia FTIR, analiza EDX, spectroscopia Mossbauer și difracția de raze X pe monocristal.

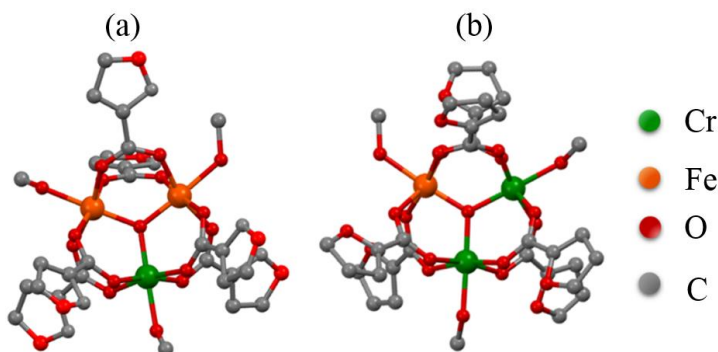


Fig. 1. Reprezentarea grafică a structurii clusterelor $\text{Fe}_2\text{CrO}(3\text{FRF})$ (a) și $\text{FeCr}_2\text{O}(2\text{FRF})$ (b).

Ceilalți compuși selectați drept precursori pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi metalici au fost raportați anterior în literatură, aceștia fiind ($[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [7], ($[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [8], ($[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [9], ($[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [10] și clusterul de Fe cu acidul 2-furoic ($[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3$) [11]. Confirmarea compoziției și structurii a fost realizată utilizând diferite tehnici de analiză precum spectroscopia FTIR, Mössbauer, EDX, XRF, analiză elementală și difracția de raze X pe monocristal.

Pe lângă clusterii homo și heteronucleari, a fost preparat și un complex de fier cu ligand siloxanic [12]. Complexul FePAZ a fost preparat și utilizat drept precursor pentru a studia efectul fragmentului dimetilsiloxanic din componența ligandului care stă la baza lui asupra stabilizării nanoparticulelor rezultate. În prima etapă, aldehida disiloxanică, 1,3-bis(formil-*p*-fenoximetil)tetrametildisiloxan (SA), a fost combinată cu o diamină siloxanică, 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan, obținându-se astfel o poliazometină (PAZ) solubilă (Figura 2). Formarea poliazometinei a fost confirmată prin FTIR și RMN. În cea de-a doua etapă, poliazometina (PAZ) obținută a fost reacționată cu clorura de fier(III) formându-se complexul de fier (FePAZ). Fiind un compus macromolecular cu lanturi flexibile, care nu cristalizează la temperatura camerei, caracterizarea acestuia prin metode difractometrice nu a fost posibilă. Totuși, complexarea și măsura în care aceasta s-a realizat s-au putut estima prin alte metode: FTIR, XRF, UV-Vis, spectrometrie de masă, spectroscopie Mossbauer.

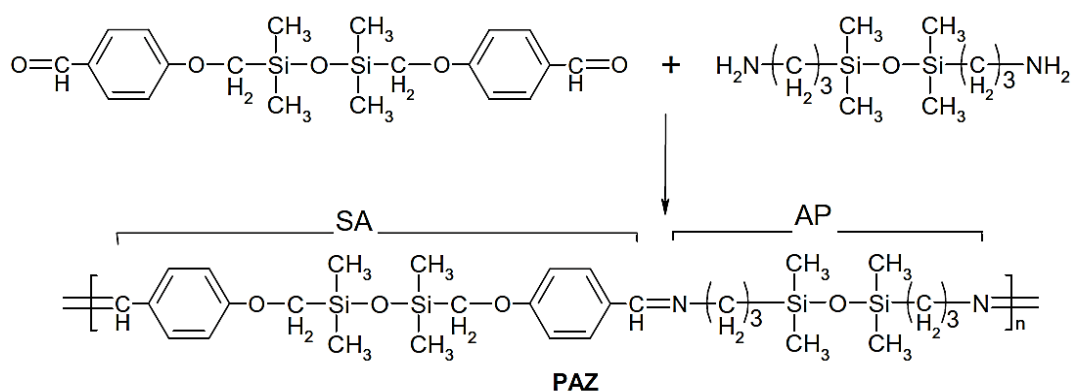


Fig. 2. Schema reacției de formare a poliazometinei (PAZ).

2.2 Descompunerea precursorilor în solvenți organici

Descompunerea termică a precursorilor homonucleari

Este cunoscut că dintre oxizii de fier, magnetita (Fe_3O_4) este unul dintre cei mai eficienți în aplicații precum cele biomedicale. Totuși, procedeele cunoscute din literatura de specialitate care se referă la obținerea nanoparticulelor de Fe_3O_4 sunt limitate la precursori precum sărurile de fier bivalent și trivalent. În acest caz, este mai dificil de stabilit corect raportul potrivit dintre sărurile bivalente și trivalente de fier pentru a obține nanoparticule de magnetită fără impurități de alte tipuri de oxid de fier. Pentru a rezolva această problemă importantă din domeniul nanoparticulelor de oxizi de fier, drept precursor a fost selectat complexul de fier cu valență mixtă. Utilizarea unui cluster (acetat) de fier cu valență mixtă cu structură bine stabilită drept precursor pentru nanoparticule a fost abordată pentru prima dată. Pentru realizarea conversiei cluster metalic – nanoparticule de oxizi de fier, s-a folosit una dintre cele mai cunoscute metode chimice de sinteză a nanomaterialelor și anume metoda descompunerii termice. Avantajul cel mai mare al acestei metode este acela că permite separarea nucleației de creștere, aceasta fiind condiția de bază pentru obținerea nanoparticulelor monodisperse prin metode chimice. În plus, creșterea nucleelor poate fi controlată prin formarea de legături noi de tip metal-ligand, apărând astfel posibilitatea de a influența puternic morfologia prin selectarea corectă a tipului și concentrației de surfactant.

Nanoparticulele de oxid de fier au fost obținute într-o singură etapă, prin descompunerea termică a amestecului format din acetatul de fier cu valență mixtă ($[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), utilizat drept sursă de fier, dodecilamină ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) și uleiul de floarea soarelui drept agenți de stabilizare, iar acidul tricloracetic ($\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$) a fost utilizat în calitate de solvent. Pentru înlăturarea surplusului de surfactant, materialul obținut a fost dispersat în hexan și sedimentat cu etanol, după care a fost centrifugat. Procesul de purificare a fost repetat de mai multe ori până la dispariția speciilor de surfactant liber din etanol. Pentru separarea particulelor mari de cele mai mici, materialul obținut a fost

dispersat în hexan și filtrat prin hârtie de filtru. Filtratul a fost notat cu NPT1a, iar precipitatul cu NPT1b și tratate în continuare ca două probe separate. Procedul de preparare a probelor NPT1a și NPT1b este reprezentat grafic în Figura 3(a). În spectrul FTIR s-a observat prezența benzilor caracteristice surfactanților și dispariția benzii caracteristice pentru acizii liberi. Conform analizei termogravimetrice, proba care a rămas pe filtru (NPT1b) conține circa 86 % oxid de fier (reziduu), în timp ce proba care a trecut prin filtru (NPT1a) are circa 24 % oxid de fier, restul de 14 % și respectiv 76 % constituind materialul organic utilizat pentru stabilizarea particulelor. Conform difracției de raze X pe pulbere, proba NPT1a este amorfă, iar picurile de difracție identificate în difractograma probei NPT1b coincid cu cele din baza de date ICDD pentru Fe_3O_4 .

Cantitatea mare de surfactant de la suprafața nanoparticulelor care au trecut prin filtru le oferă acestora o dispersabilitate mai bună în solvenți organici, făcând astfel posibilă măsurarea dimensiunii lor în soluție prin difuzia dinamică a luminii (DLS). Conform analizei DLS, nanoparticulele au dimensiuni cuprinse în intervalul 2,3 – 3,6 nm cu dimensiunea medie de 3 nm. Studiul de morfologie a fost realizat utilizând microscopia electronică de transmisie. Așa cum se poate observa din imaginea TEM, proba care a rămas pe hârtia de filtru (NPT1b) este polidispersă, atât ca formă cât și ca dimensiune (Figura 3(b), (c)), iar proba trecută prin filtru (NPT1a) constă în nanoparticule cu formă sferulitică și dimensiune de circa 3 nm (Figura 3(d), (e)). Faptul că nanoparticulele mari și polidisperse (după dimensiune) sunt atrase de magnet le face interesante pentru aplicații precum catalizatori magnetic reciclabili. Totuși, un interes aplicativ deosebit o au nanoparticulele mici superparamagnetice. De aceea, pentru proba NPT1a au fost realizate studii avansate cu ajutorul spectroscopiei Mössbauer și a măsurătorilor magnetice.

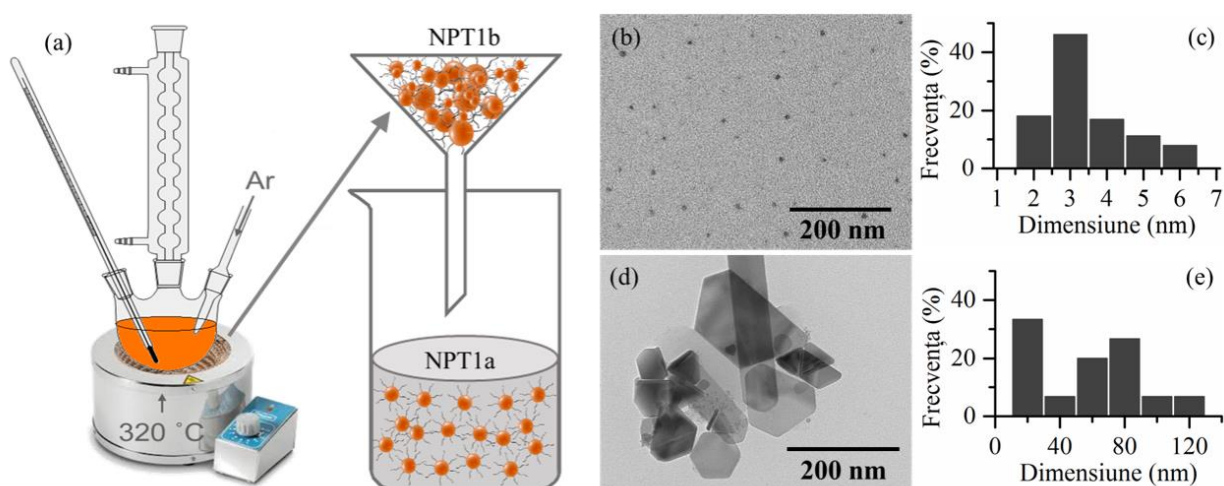


Fig. 3. Reprezentarea schematică a conversiei acetatului de fier cu valență mixtă ($[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) în nanoparticule de Fe_3O_4 (a); imagini TEM și histogramele de distribuție după dimensiune a particulelor NPT1b (b, c) și NPT1a (d, e).

Spectrul Mössbauer al probei NPT1a la temperatura de 80 K și mai sus prezintă un singur dublet, iar la 6,5 K un dublet și două sextete. Forma spectrelor Mössbauer, variația acestora cu temperatura și parametri obținuți sunt tipici pentru nanoparticulele de oxizi de fier și pot fi interpretați în limita fenomenului de superparamagnetism. Susceptibilitatea DC (curent continuu) a fost măsurată în câmp magnetic de 10 Oe (1 mT) în intervalul de temperatură 2-300 K în regim ZFC și FC (Figura 4(a), (b)). Dependența de temperatură a susceptibilității pentru NPT1a realizată în condiții ZFC (răcire în câmp zero) și FC (răcire în câmp) indică un comportament superparamagnetic al probei, similar cu observațiile din spectroscopia Mössbauer. Curba ZFC se rotunjește la temperatura de blocare $T_B \sim 38$ K, definită ca temperatura maximumului care indică un proces de blocare a particulelor mici, iar sub temperatura de blocare acestea prezintă un comportament paramagnetic [13]. Bucla de histerezis de magnetizare la 2 K și 10 K (Figura 4(c), (d)) indică interacțiuni feromagnetice în material cu un câmp coercitiv de 18,0 mT la 2 K și 17,5 mT la 10 K. Doar un histeriz mic s-a observat la 300 K (Figura 4(e)) cu un câmp coercitiv de 4,5 mT datorită efectului puternic al relaxării termice al momentelor magnetice. Având în vedere atât compoziția cât și rezultatele studiilor proprietăților fizice ale NPT1a, sunt sugerate două comportări magnetice în probă: superparamagnetism în cazul nanoparticulelor și interacțiuni feromagnetice slabe în aglomerate.

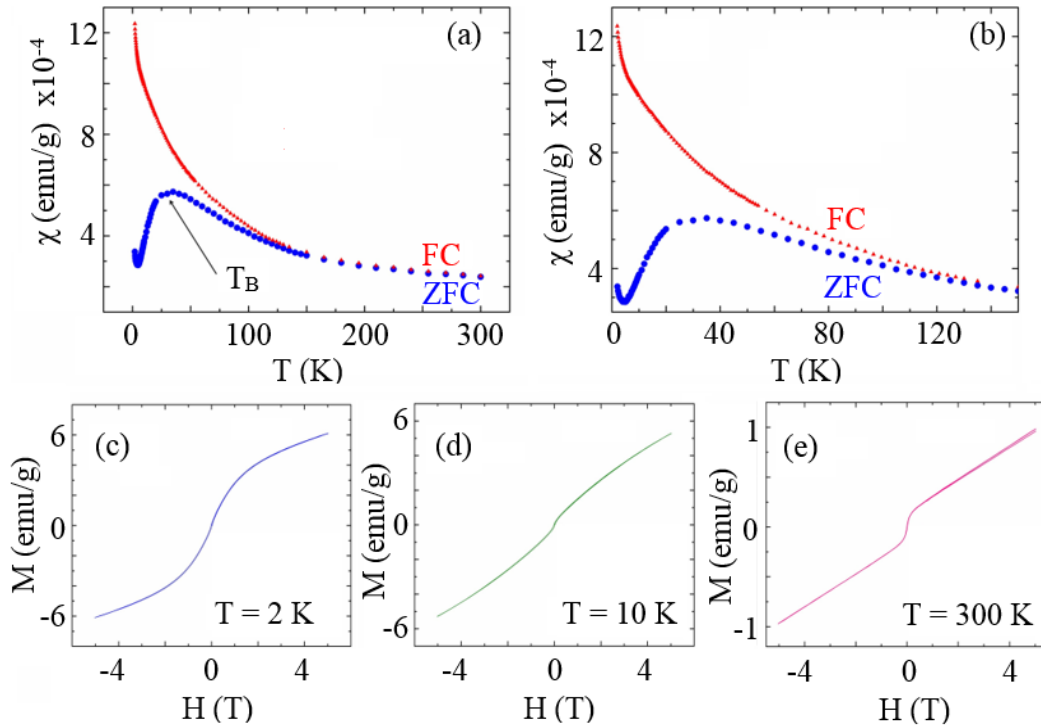


Fig. 4. Măsurători magnetice ale NPT1a: susceptibilitatea magnetică masică măsurată în regimuri ZFC și FC în câmpul magnetic de 1 mT (10 Oe) (a); detaliu al graficului (a) în jurul maximumului și al punctului T_B (b); bucla de histerezis a probei la 2 K (c), 10 K (d) și 300 K (e).

Descompunerea termică a precursorilor heteronucleari

Precursorul testat a fost un cluster heteronuclear de fier-crom. Deși nanoparticulele de oxid de fier-crom sunt cunoscute drept catalizatori cu proprietăți îmbunătățite față de oxizii de fier pentru diferite reacții, toate metodele cunoscute în literatură pentru obținerea acestora se limitează la amestecarea sărurilor de fier și crom în diferite rapoarte. Un cluster cu raportul dintre fier și crom prestabilit din structură a fost testat pentru prima dată drept precursor. Nanoparticulele NPT2 au fost preparate prin același procedeu utilizat în prepararea probei NPT1a, descrisă anterior, diferența fiind că în cazul dat a fost selectat drept precursor clusterul $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [14]. În spectrul FTIR sunt prezente, atât benzi caracteristice oxidului cât și benzi caracteristice agenților de stabilizare, iar cantitatea materialului organic, conform datelor obținute din analiza termogravimetrică, a fost determinată ca fiind 83 % din masa probei, restul de 17 % fiind oxidul de fier-crom. Conform analizei EDX, raportul dintre fier și crom este de aproximativ 1:2, similar cu cel din precursorul utilizat. Din imaginile TEM, s-a constatat că nanoparticulele au formă sferulitică și dimensiune de circa 3,5 nm, iar în dispersie, conform difuziei dinamice a luminii, dimensiunea particulelor este de circa 3 nm.

Difractograma WAXD înregistrată la doi ani după obținerea nanoparticulelor nu conține nici un pic de difracție, ceea ce indică prezența fazei amorfe în produs și implicit stabilitatea acesteia în timp, care poate fi explicată prin conținutul ridicat de componentă organică (agenți de stabilizare). În aplicații precum cele catalitice, nanoparticulele amorfe se bucură de un interes deosebit, datorită suprafeței specifice mari. Cristalizarea în timp duce la scăderea acestei caracteristici, ceea ce face dificilă păstrarea și utilizarea îndelungată a unor astfel de catalizatori. Stabilitatea formei amorfe și după doi ani, susținută de datele WAXD, face acest studiu valoros, atât din punct de vedere al cercetării fundamentale cât și al celei aplicative.

Nanoparticulele cu astfel de dimensiuni sunt interesante pentru diferite aplicații în special biomedicale, iar proprietățile magnetice sunt decisive în eficacitatea lor. Dependența magnetizării probei măsurate de câmpul magnetic la diferite temperaturi este prezentată în Figura 5. Curbele de magnetizare de la 10 K și 2 K sunt reversibile și nu s-a observat un histerezis. Aceste date experimentale sugerează prezența stării superparamagnetice dar, în comparație cu alte astfel de sisteme [15], temperatura de blocare T_B nu este evidențiată clar. S-a calculat momentul magnetic al nanoparticulelor de oxid de fier – crom din datele experimentale la 10 K și 2 K, utilizând o funcție Langevin simplă [16]. Valoarea mică a momentului magnetic al particulelor estimată prin această metodă ($m_P \sim 5.6 \times 10^{-3} \mu_B$) confirmă de asemenea o concentrație mică a atomilor magnetici în proba NPT2.

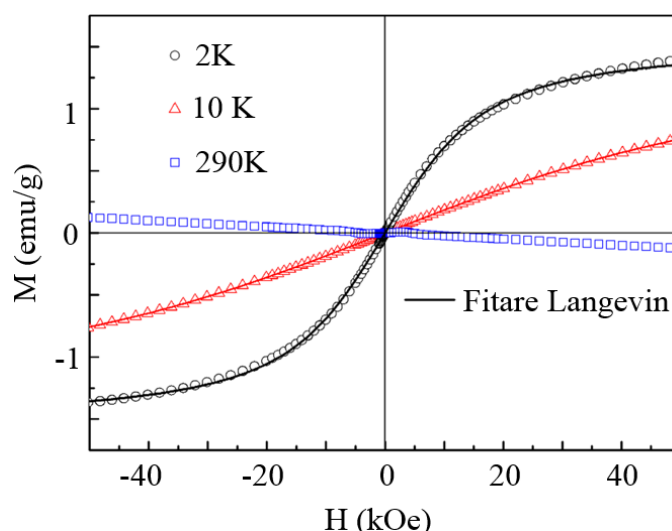


Fig. 5. Dependența câmpului de magnetizarea la diferite temperaturi (2, 10, 300 K) și fitarea Langevin pentru datele experimentale.

Rezultatele obținute prin diferite tehnici de caracterizare sunt similare pentru cele două probe (NPT1a și NPT2). Deci, procedeul de preparare a nanoparticulelor din clusteri de fier utilizat pentru obținerea probei NPT1a este reproductibil și aplicabil pentru prepararea oxizilor micști.

Optimizarea procesului de preparare pentru controlul formei și dimensiunii nanoparticulelor

O problemă actuală în domeniul nanoparticulelor de oxizi metalici este prepararea nanoparticulelor cu forme și dimensiuni diferite utilizând aceeași instalație. În cazul dat, pentru optimizarea procesului de preparare au fost efectuate mai multe reacții variind parametrii de reacție precum temperatura, concentrația și tipul de reactanți. Aici sunt prezentate câteva exemple pentru obținerea de nanoparticule cu anumite forme (cubică, sferică, nanofire ș.a.).

Prin metoda descompunerii termice (350 °C), utilizând un amestec de reacție format din $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3$, ulei de masline, hexadecilamină și acid tricloracetic, s-au obținut nanocuburi (NPT3) de circa 75 nm, așa cum s-a determinat din imaginile TEM (Figura 6).

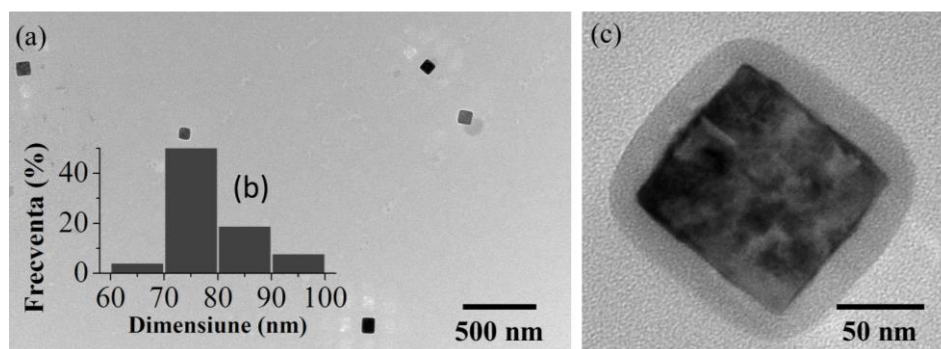


Fig. 6. Imagini TEM (a,c) și histograma distribuției după dimensiune (b) a probei NPT3.

Conform spectroscopiei FTIR, nanoparticulele sunt acoperite cu agenți de stabilizare, iar din analiza termogravimetrică s-a constatat că circa 31 % din masa probei o reprezintă materialul organic care acoperă particulele, iar aproximativ 69 % (reziduu) este oxidul de fier. Prezența surfactantului și modul în care acesta acoperă nanoparticulele pot fi observate și din imaginile TEM. Picurile de difracție identificate în difractograma WAXRD pentru proba NPT3 sunt tipice pentru γ – Fe_2O_3 , numit și maghemită.

Nanoparticule sferice de oxid de fier-crom (NPT4) s-au obținut prin metoda descompunerii termice utilizând un amestec de reacție format din $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, acid oleic, dodecilamină și acid tricloracetic. Prezența surfactantului la suprafața nanoparticulelor a fost demonstrată utilizând spectroscopia FTIR, iar ponderea acestuia (37 %) în masa probei s-a estimat prin analiza termogravimetrică. Raportul dintre metale a fost pus în evidență prin analiza EDX și este similar cu cel din precursorul utilizat. Pe imaginile TEM (Figura 7), se observă particule sferice de circa 1 micrometru; totuși, măbind imaginea se constată că de fapt, acestea sunt formate din particule mult mai mici de circa 12 nm. Sfere cu dimensiuni similare au fost observate și prin investigațiile AFM.

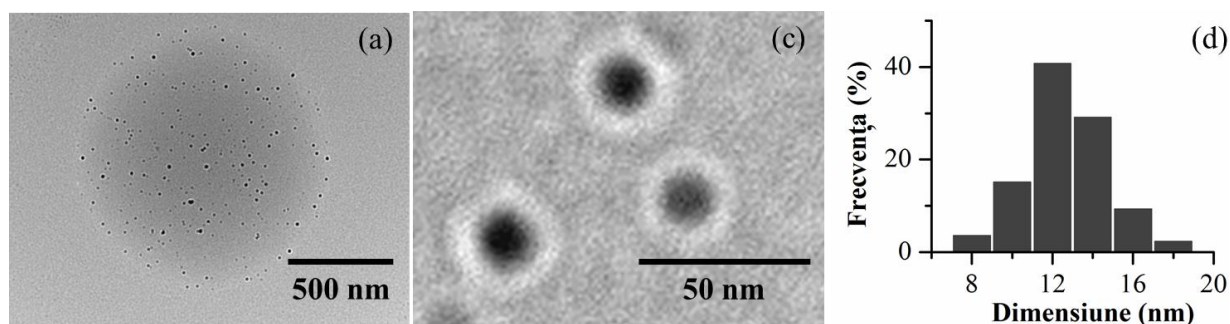


Fig. 7. Imagini TEM (a,b,c), și histograma distribuției după diametru (c) pentru proba NPT4.

Utilizând drept precursor $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, în prezență de acid oleic, dodecilamină, acid tricloracetic, s-au obținut nanoparticule (NPT5) amorfe, care au o formă asemănătoare unor arici și dimensiuni de circa 80 nm (Figura 8).

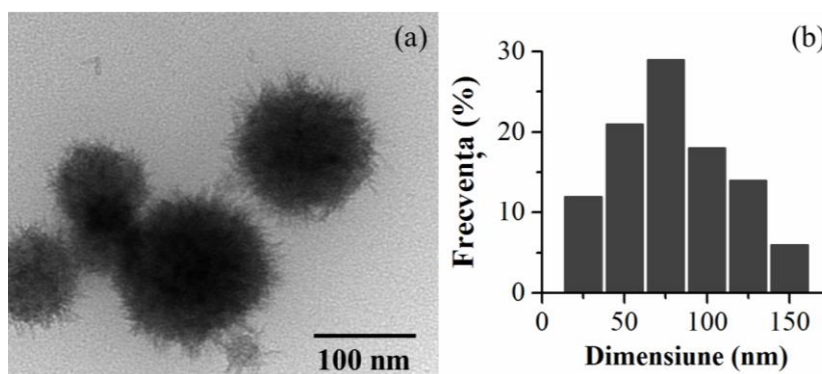


Fig. 8. Imagine TEM (a) și histograma distribuției după dimensiune (b) pentru proba NPT5.

Prezența agenților de stabilizare a fost confirmată prin spectroscopia FTIR, iar din analiza termogravimetrică s-a demonstrat că circa 22 % din masa particulelor obținute o reprezintă oxidul de fier, restul fiind materialul organic care acoperă particulele.

Plecând de la un amestec de reacție similar cu cel utilizat pentru prepararea probei NPT5 și variind concentrația surfactanților, s-au obținut nanofire (Figura 9) amorfe cu lungimea de circa 100 nm și diametrul de aproximativ 3 nm [17]. Conform analizei termogravimetrice, nanofirele obținute sunt alcătuite din aproximativ 22 % oxid de fier și 78 % surfactant.

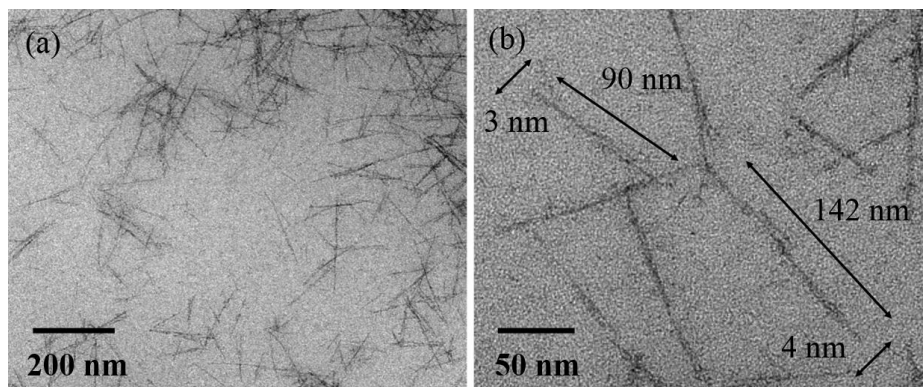


Fig. 9. Imagini TEM ale probei NPT6.

Nanofirele de oxid de fier sunt extrem de interesante în diferite aplicații datorită suprafeței specifice mari; de aceea au fost studiate și proprietățile magnetice ale acestora. Spectrele Mössbauer pentru proba NPT6 la diferite temperaturi (7-293 K) sunt prezentate în Figura 10 (e). La temperatura camerei, spectrul prezintă un dublet intens ($\delta = 0,40$ mm/s; $\Delta E_Q = 0,68$ mm/s) și un sextet de intensitate mică (fitat la $< 9\%$), care este aproape de nivelul liniei de zgomot din spectru. O astfel de formă a spectrului este constantă până la 130 K. De la 115 K, aria sextetului crește astfel încât la 110 K acesta devine predominant în spectru. La 80 K, se mai poate observa un dublet de intensitate mică iar în spectrul măsurat la 7 K acesta dispare complet fiind format din două sextete. În domeniul de temperatură 110 – 115 K, ariile dubletului și ale sextetelor devin egale, aceasta fiind temperatura de blocare. Proprietățile magnetice ale probei (Figura 10) au fost măsurate în câmpul magnetic al curentului continuu până la 7 T și în intervalul de temperatură de 5-300 K. Dependența de temperatură a magnetizării măsurată în regimurile ZFC (răcire în câmp zero) și FC (răcire în câmp) într-un câmp magnetic extern de 10 Oe (1 mT) arată ireversibilitatea ambelor curbe sub temperatura $T_{irr} \sim 120$ K. Pentru a identifica temperatura de blocare T_B a momentelor magnetice, s-a folosit procedura raportată de Denardin [18]. Valoarea $T_B \sim 115$ K estimată prin măsurătorile SQUID este comparabilă cu cea obținută din analiza prin spectroscopia Mössbauer. Existența procesului de blocare a momentelor magnetice în proba studiată a fost confirmată de asemenea din dependența de câmp a magnetizării la diferite temperaturi.

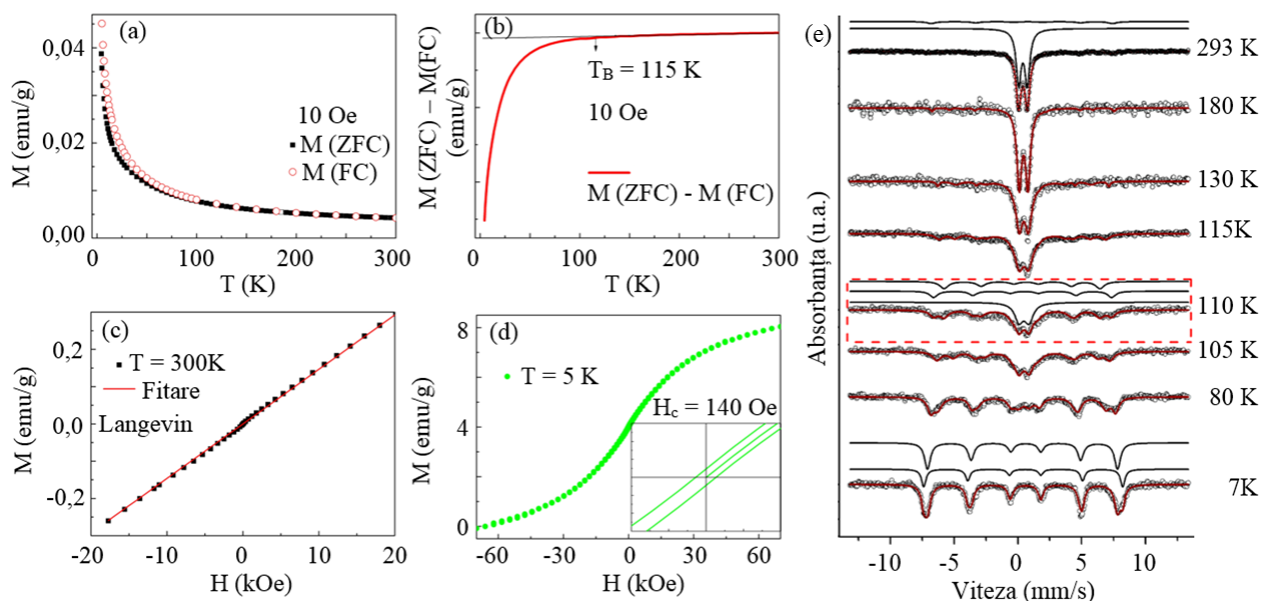


Fig. 10. Rezultatele măsurătorilor magnetice: (a) magnetizarea probei, măsurată în regim ZFC și FC, în câmpul magnetic de 1 mT (10 Oe); (b) diferența dintre magnetizarea ZFC și cea FC cu marcarea punctului TB; (c) buclele de histerezis ale probei la 300 K, inclusiv fitarea de tip Langevin a datelor experimentale; (d) buclele de histerezis ale probei la 5 K și (e) spectrele Mössbauer pentru proba NPT6.

Curba de magnetizare la temperatura camerei prezintă caracteristica paramagnetică tipică. Valoarea momentului magnetic al particulelor superparamagnetice $m_p \sim 38\mu_B$ a fost obținută din fitarea datelor experimentale cu funcția Langevin [19] la 300 K. Curba de magnetizare măsurată la 5 K prezintă histerezis, cu coercivitate slabă a $H_c \sim 140$ Oe și confirmă interacțiunile feromagnetice datorate procesului de blocare la temperaturi mai joase decât T_B . Odată cu scăderea temperaturii de la 300 K la 5 K, valoarea magnetizării de saturație crește de la 0,30 emu/g la 4,12 emu/g. În comparație cu alte nanoparticule de oxid de fier, au fost observate buclele de histerezis nesaturate și de asemenea o creștere mai pronunțată a magnetizării odată cu scăderea temperaturii. Presupunem că aceasta se datorează suprafeței mai mari și morfologiei anizotrope a nanofirelor.

Obținerea nanoparticulelor cu formă bine definită a fost posibilă prin efectuarea unor serii de reacții în care s-au variat diferiți parametri. De exemplu, pentru a obține nanofire (NPT6), s-au efectuat mai multe reacții în care s-a variat concentrația acidului oleic utilizat drept agent de stabilizare.

Metoda solvotermală

Nanoparticule de oxid de fier au fost preparate prin metoda solvotermală, utilizând un amestec de reacție similar cu cel folosit în cazul descompunerii termice (cluster metalic, agenți de stabilizare și solvent). Au fost realizate mai multe experimente pentru a studia influența asupra morfologiei nanoparticulelor obținute a tipului de precursor, concentrației de dodecylamină, de

oleat de sodiu, utilizate drept agenți de stabilizare și respectiv tipul solventului. S-a stabilit că tipul precursorului ($[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) nu influențează considerabil morfologia nanoparticulelor obținute. Există o concentrație optimă a surfactanților (dodecilaminei și oleatului de sodiu) pentru prepararea de nanoparticule cu distribuție îngustă după dimensiune, iar în lipsa acestora se obțin nanoparticule polidisperse. Tipul solventului selectat (acidul tricloracetic, alcoolul izopropilic sau dimetilformamidă) nu influențează morfologia nanoparticulelor obținute.

Auto-asamblarea nanoparticulelor hibride

Prin metoda descompunerii termice, utilizând un amestec de reacție format din $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dodecilamină, acid oleic și acid tricloracetic s-au obținut nanoparticule (NPT11) superparamagnetice de oxid de fier-crom cu dimensiunea de aproximativ 11 nm [20]. Totodată, s-a observat că materialul obținut are o ordonare avansată. Pentru a înțelege dacă materialul organic se poate auto-asambla în mod similar în lipsa oxidului de fier-crom, a fost realizată o altă reacție fără a utiliza precursorul metalic (Sfs). Analizând nanoparticulele NPT11 prin microscopie optică în lumină polarizată și difracție de raze X pe pulbere, s-a observat că nanoparticulele obținute au o ordonare avansată. Prin microscopie optică în lumină polarizată (Figura 11(b)) se observă o birefrință a fazei formate la răcire (53 °C), iar prin difracția de raze X pe pulbere (Figura 11(a)) se observă maxime de difracție foarte precise, care respectă ordinele de difracție precizate pe figură; raportul vectorilor de difracție se află în relația de 1 la 2 la 3 la 4 la 5 și la 6. Această serie a valorilor este specifică unei ordonări de tip stratificat arătată în modelul grafic prezentat, (Figura 11(c)) numite cristale smectice (o fază care este situată între faza solidă de cristal clasic, care este dur, și faza de cristal lichid, care este fluid).

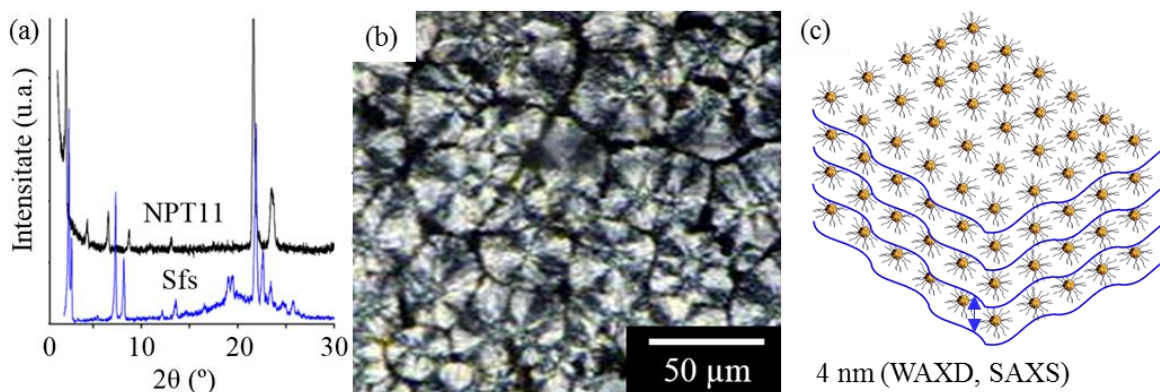


Fig. 11. Difactogramele WAXRD ale probelor NPT11 și SFS (a), imagine de microscopie optică înregistrată la 50 °C (b) și reprezentarea schematică a auto-asamblării particulelor NPT11 (c).

Analiza SAXS confirmă cele observate prin difracție de raze X pe pulbere (formarea structurii lamelare cu distanța dintre lamele de ~ 4 nm), iar tranzițiile din curbele DSC sunt similare cu cele observate prin microscopie optică în lumină polarizată. În mod similar s-au auto-asamblat și nanofirele de oxid de fier (NPT6), doar că în acest caz temperatura de cristalizare este mai joasă (36°C) iar distanța dintre straturi este de circa 6 nm [17]. Deci, la anumite concentrații ale reactanților, nanoparticulele hibride se auto-asamblează în cristale smectice. O astfel de ordonare este interesantă pentru aplicații în optoelectronică. În cazul probei preparate în lipsa precursorului metalic (Sfs), o astfel de auto-asamblare nu s-a realizat.

2.3. Prepararea nanoparticulelor în apă

Utilizând acetatul trinuclear de fier trivalent drept precursor, s-au obținut nanoparticule prin metode neconvenționale. În cazul iradierii cu microunde la pH 11 s-au obținut nanoparticule amorfe iar la pH 12 au rezultat nanoparticule cristaline de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Prin microscopia electronică de transmisie s-a constatat formarea de nanoparticule atât cu formă alungită, cât și cu formă neregulată. Prin ultrasonarea unui amestec de reacție similar s-au obținut nanoparticule amorfe. În urma calcinării acestora s-au obținut nanoparticule sferulitice de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de circa 25 nm [21]. Nanoparticulele amorfe, datorită suprafeței specifice mari, sunt de interes în aplicații precum cataliză.

2.4. Descompunerea termo-oxidativă în masă

Calcinând acetatul de fier și furoatul de fier-crom la 600°C timp de 5 h s-au obținut nanoparticule de hematită (NPC4) și respectiv oxid de fier-crom (NPC5). Din imaginile de microscopie electronică de transmisie, s-a determinat că particulele formate sunt polidisperse cu dimensiunea medie de circa 200 nm. În cazul calcinării complexului de fier cu ligand siloxanic (FePAZ), s-au obținut nanoparticule (NPC6) de circa 25 nm. Prin corelarea imaginilor TEM cu datele din spectroscopie FTIR și EDX, s-a tras concluzia că nanoparticulele obținute conțin atât oxid de fier (hematită) cât și silice.

3. STRATEGII DE MODIFICARE A SUPRAFEȚEI NANOPARTICULELOR ȘI APLICAȚII

În acest capitol, sunt prezentate rezultate preliminare ale studiilor făcute în vederea identificării potențialului aplicativ al materialelor preparate. În prima parte a capitolului, este prezentată modificarea suprafeței nanoparticulelor pentru aplicații biomedicale, iar în cea de-a doua parte efectele nanoparticulelor de oxizi de fier, încorporate într-o matrice polimerică (siliconică) asupra proprietăților materialului rezultat.

3.1. Stabilizarea nanoparticulelor de oxid de fier hidrofobe cu surfactanți siliconici

Pentru aplicații biomedicale este important ca nanoparticulele să fie suficient de mici încât să dețină susceptibilitate magnetică mare la aplicarea unui câmp magnetic extern și să piardă magnetizarea la înlăturarea acestuia. Totodată, nanoparticulele trebuie să fie încapsulate în surfactanți biocompatibili, iar dispersiile acestora să fie stabile suficient timp încât să permită îndeplinirea sarcinilor pentru care au fost create. Au fost selectate două probe de nanoparticule, care corespund cel mai bine cerințelor enumerate pentru aplicații biomedicale. Totuși, acestea sunt hidrofobe, iar pentru aplicații biomedicale trebuie să fie hidrofile. Modificarea învelișului hidrofob de pe suprafața particulelor în unul hidrofilic poate fi realizată prin utilizarea diferitor agenți de stabilizare. În cazul de față, au fost selectați patru surfactanți siliconici, care au fost utilizați pentru prima dată pentru încapsularea unor astfel de sisteme [22, 23].

Încapsularea nanoparticulelor este prezentată schematic în Figura 12. Nanoparticulele au fost dispersate în THF și adăugate la soluția diluată de surfactant în apă, după care solventul organic a fost înlăturat. Utilizând procedeul descris, s-a realizat încapsularea nanoparticulelor de oxid de fier-crom în surfactantul SAN.

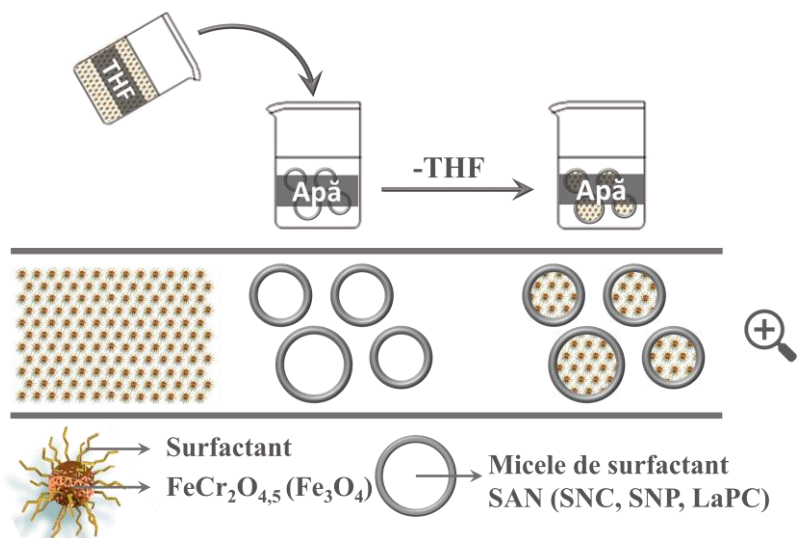


Fig. 12. Reprezentarea grafică a procesului de încapsulare a nanoparticulelor de oxizi de fier în surfactanți siliconici (SAN, SNC, NPS).

În Figura 13 sunt prezentate imaginile TEM ale nanoparticulelor, înainte și după încapsulare. Din imaginile TEM și crio-TEM se vede clar că particulele au fost acoperite cu surfactantul siloxanic. Dimensiunea agregatelor observate în TEM se corelează cu dimensiunea obținută din DLS, acestea fiind de aproximativ 200 nm. Utilizând surfactanți siliconici, a fost posibilă atât

încapsularea individuală a nanoparticulelor de oxizi metalici formând particule cu dimensiuni mai mici de 20 nm cât și încapsularea acestora ca agregate de circa 400 nm.

În urma testelor MTT, atât surfactanții cât și un sistem hibrid s-au dovedit a fi biocompatibile, un rezultat promițător în utilizarea ulterioară a acestora în diferite aplicații biomedicale.

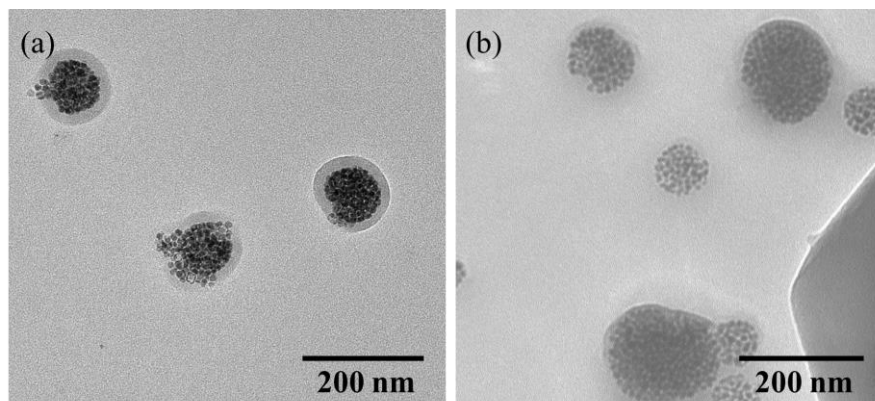


Fig. 13. Imagini TEM (a) și crio-TEM (b) ale dispersiei NPT11-SAN.

S-a încercat încapsularea nanoparticulelor superparamagnetice de oxid de fier împreună cu un medicament hidrofob (nistatina) în surfactanții siloxanici. Anterior s-a reușit încapsularea nistatinei în astfel de surfactanți, dar fără nanoparticule de oxizi metalici. Nanoparticulele de oxid de fier (NPT1a) au fost mai întâi încapsulate în surfactanții siliconici, așa cum s-a descris anterior, iar medicamentul a fost introdus în următoarea etapă. Linia de scanare EDX pentru dispersia nanoparticulelor de magnetită și nistatină încapsulate în surfactantul SNC demonstrează prezența în particulele formate a azotului din nistatina, a fierului din oxid și desigur a siliciului din surfactant. Din imaginea dispersiei nanoparticulelor de magnetită și nistatină încapsulate în surfactantul SNP s-a observat că aceasta a rămas stabilă chiar și după 24 ore.

3.2. Utilizarea nanoparticulelor de oxid de fier drept adaos pentru siliconi

Datorită posibilității de a combina proprietățile polimerilor și nanoparticulelor într-un singur material, nanocompozitele polimerice prezintă interes pentru aplicații în tehnică. Nanoparticulele se încorporează în matrici polimerice, fie ca material de umplură, fără alt efect decât acela de a mări volumul acestora și a le reduce prețul de cost, fie cu rol activ pentru a le conferi anumite proprietăți (rezistență mecanică, rezistență termică, anumite proprietăți electrice, magnetice, optice, etc.). Polimerii siloxanici sunt o clasă de compuși macromoleculari, care oferă o combinație de proprietăți (inerție chimică și biologică, flexibilitate și elasticitate, rezistență la radiații UV, stabilitate termică) care îi face utili în multe domenii, cum ar fi cele de acțiune. Totuși, acești polimeri au permitivitate dielectrică mică care limitează performanțele lor în astfel de aplicații. O

cale uzuală pentru îmbunătățirea acestei caracteristici constă în încorporarea de materiale anorganice adecvate în matricea siliconică. Din această perspectivă, nanoparticule NPU3 au fost încorporate în diferite procente în matricea siliconică obținând o serie de compozite: PN1 (0 % de NPU3), PN2 (3 % de NPU3), PN3 (5 % de NPU3). Modul de dispersie a nanoparticulelor în matricea polimerică a fost evidențiat prin microscopia electronică de scanare. Utilizarea oxidului de fier a dus la creșterea constantei dielectrice cu până la 13 %, a alungirii la rupere cu până la 29 %, iar tensiunea de străpungere cu până la 165 %.

4. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE

Capitolul al 4-lea începe cu informații despre materialele utilizate pentru sinteză și metodele de preparare a precursorilor. Au fost sintetizați drept precursori pentru nanoparticule trei clusteri homo- și patru heteronucleari de fier dintre care doi neraportati în literatură și un complex nou de fier cu ligand siloxanic. Sunt prezentate procedeele de preparare a nanoparticulelor, de încapsulare a acestora în surfactanți siliconici și de prepararea nanocompozitelor siliconice. Au fost preparate 12 probe de nanoparticule prin descompunere termică, 11 probe prin metoda solvotermală, două prin iradiere cu microunde, trei prin ultrasonare și șase prin calcinare. Capitolul continuă cu prezentarea metodelor și echipamentelor utilizate pentru sinteză, analiză și caracterizare. Metodele de caracterizare utilizate în cadrul acestei teze sunt: spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier, spectroscopie Raman, dispersia de raze X după energii, fluorescență de raze X, UV-Vis, Mössbauer, spectrometrie de masă, difracție de raze X pe pulbere, împrăștiere de raze X la unghiuri mici, analiză termogravimetrică, calorimetrie diferențială cu scanare, microscopie optică, microscopie electronică (de transmisie și de scanare), microscopie de forță atomică, difuzia dinamică a luminii, magnetometrie ș.a. La sfârșitul acestui capitol sunt prezentate concluzii.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În baza activităților care au stat la baza elaborării acestei teze și a rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii:

1. Pentru prima dată s-a reușit obținerea nanoparticulelor de magnetită, utilizând drept precursor un cluster de fier cu valență mixtă.
2. Obținerea nanoparticulelor de oxid de fier-crom utilizând drept precursor clusteri de fier-crom a fost demonstrată pentru prima dată. Raportul dintre fier și crom în nanoparticulele obținute este similar cu cel din precursorul utilizat.
3. Au fost determinați parametrii optimi pentru prepararea nanoparticulelor cu diferite forme, utilizând aceeași instalație și variind doar condițiile de reacție: temperatura, tipul și concentrația reactanților.
4. La anumite concentrații ale reactanților, faza organică care acoperă nanoparticulele se auto-asamblează în cristale smectice. O astfel de organizare a învelișului nanoparticulelor a fost raportată pentru prima dată în literatură.
5. Conversia cluster de fier – nanoparticule de oxid de fier a fost realizată utilizând diferite metode (metoda solvothermală, iradiere cu microunde, ultrasonare și calcinare). Totodată, a fost demonstrată influența diferitor parametri de reacție în cazul metodelor enumerate asupra morfologiei nanoparticulelor obținute precum, tipul și concentrația reactanților, pH-ul amestecului de reacție și timpul de reacție.
6. Calcinând un complex de fier cu ligand siloxanic (FePAZ) s-au obținut nanoparticule de oxid de fier acoperite cu silice.
7. Pentru a lărgi domeniul de aplicabilitate al nanoparticulelor obținute, acestea au fost încapsulate în surfactanți siliconici, utilizați pentru prima dată în stabilizarea nanoparticulelor de oxizi metalici. Nanoparticulele astfel obținute au permis co-încapsularea nistatinei, un medicament hidrofob luat drept model. Pe baza testelor de biocompatibilitate, s-a demonstrat că surfactanții și nanoparticulele hibride sunt biocompatibile.
8. Utilizarea nanoparticulelor de oxid de fier drept adaos pentru siliconi a condus la îmbunătățirea proprietăților dielectrice și mecanice ale acestora.

Problema științifică importantă soluționată și descrisă în cadrul acestei teze constă în aceea că s-au stabilit condiții optime de obținere a nanoparticulelor de oxizi metalici cu diferite forme și dimensiuni utilizând drept precursori clusteri de fier. Totodată, a fost demonstrată posibilitatea obținerii nanoparticulelor de magnetită, utilizând drept precursor acetatul trinuclear

de fier cu valență mixtă, și nanoparticule de oxid de fier-crom conținând cele două metale în raport similar cu cel din clusterul heteroatomic utilizat drept precursor.

Pe baza cercetărilor efectuate și a rezultatelor obținute se pot face următoarele **recomandări**:

1. Procedeele de preparare a nanoparticulelor din clusteri homo- și heteronucleari de fier se recomandă a fi aplicate și pentru clusteri ai altor metale.
2. Obținerea de nanoparticule metalice cu formă și dimensiune controlate prin parametrii de reacție (tipul și concentrația reactanților, temperatura de reacție) obținute prin metoda solvothermală din clusteri homo și heteronucleari ai fierului se pretează pentru reproducerea la scară mai mare (pilot sau industrial).
3. Nanoparticulele auto-asamblate în cristale smectice se recomandă pentru a fi testate în aplicații optice sau ca senzori de temperatură.
4. Nanoparticulele superparamagnetice de oxid de fier sau fier-crom încapsulate în surfactanți siliconici, precum și cele cu medicament încorporat sunt recomandate pentru utilizare în aplicații biomedicale. Miezul magnetic are rolul de transportor, în timp ce surfactantul siliconic servește drept înveliș pentru medicament până la eliberarea lui la locul țintă.
5. Nanocompozitele PDMS-Fe₂O₃ sunt recomandate pentru realizarea de membrane flexibile ca elemente active în traductori electromecanici.

BIBLIOGRAFIE

1. Henshilwood C.S., D'Errico F., Van Niekerk K.L. ș. a. A 100,000-year-old ochre-processing workshop at Blombos Cave, South Africa. In: *Science*, 2011, vol. 334, p. 219–222.
2. Rao C.N.R., Cheetham A.K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. In: *Journal of Material Chemistry*, 2001, vol. 11 (12), p. 2887–2894.
3. Mahmoudi M., Sant S., Wang B. ș. a. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. In: *Advanced drug delivery reviews*, 2011, vol. 63 (1-2), p. 24–46.
4. Mohapatra M., Anand S. Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides – a review. In: *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2011, vol. 2 (8), p.127-146.
5. Laurent S., Forge D., Port M. ș. a. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. In: *Chemical reviews*, 2008, vol. 108 (6), p. 2064–2110.
6. Hubert-Pfalzgraf L.G. Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, vol. 6 (1), p. 102–120.
7. Turte K.I., Shova S.G., Spatar F.A. ș. a. Crystal, molecular, and electronic structure of carboxylate $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. In: *Journal of Structural Chemistry*, 1994, vol. 35 (2), p. 248–255.
8. Turte K.I., Shova S.G., Spatar F.A., Mazus M.D. MTI. Synthesis and crystal structure of a mixed-valence trinuclear iron. In: *Zh. Strukt. Khim.*, 1994, vol. 35 , p. 112–114.
9. Głowiak T., Kubiak M., Szymańska-Buzar T. ș. a. Crystal and molecular structure of the trinuclear chromium(III) and iron(III) complex, $[\text{Cr}_2\text{FeO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$. In: *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1977, vol. 33 (10), p. 3106–3109.
10. Sato T., Ambe F. An Oxo-Centered Trinuclear Cobalt(II)–Diiron(III) Acetate–Aqua Complex. In: *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, 1996, vol. 52 (12), p. 3005–3007.
11. Melnic S., Prodius D., Simmons C. ș. a. Biotechnological application of homo- and heterotrinuclear iron(III) furoates for cultivation of iron-enriched *Spirulina*. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2011, vol. 373 (1), p. 167–172.
12. Racles C., Silion M., Arvinte A., **Iacob M.**, Cazacu M. Synthesis and characterization of poly(siloxane–azomethine) iron(III) coordination compounds. În: *Designed Monomers &*

- Polymers, 2013, vol. 16 (5), p. 425-435.
13. Kim D.K., Zhang Y., Voit W. ş. a. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. In: Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2001, vol. 225 (1-2), p. 30–36.
 14. **Iacob M.**, Cazacu M., Turta C., Doroftei F., Botko M., Čižmár E., Zeleňáková A., Feher A. Amorphous iron–chromium oxide nanoparticles with long-term stability. În: Materials Research Bulletin, 2015, vol. 65, p. 163-168.
 15. Mørup S., Hansen MF., Frandsen C. Magnetic interactions between nanoparticles. In: Beilstein journal of nanotechnology, 2010, vol. 1 (1), p. 182–190.
 16. Zeleňáková A., Zeleňák V., Michalík Š. ş. a. Structural and magnetic properties of CoO-Pt core-shell nanoparticles. In: Physical Review B, 2014, vol. 89 (10), p. 104417.
 17. **Iacob M.**, Sirbu D., Tugui C., Stiubianu G., Sacarescu L., Cozan V., Zeleňáková A., Čižmár E., Feher A., Cazacu M. Superparamagnetic amorphous iron oxide nanowires self-assembled into ordered layered structures. În: RSC Advances 2015, vol. 5, p. 62563-62570.
 18. Denardin JC., Brandl AL., Knobel M. ş. a. Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ granular films. In: Physical Review B, 2002, vol. 65 (6), nr. 064422.
 19. Tadic M., Kralj S., Jagodic M. ş. a. Magnetic properties of novel superparamagnetic iron oxide nanoclusters and their peculiarity under annealing treatment. In: Applied Surface Science, 2014, vol. 322 , p. 255–264.
 20. **Iacob M.**, Cazacu M., Racles C., Ignat M., Cozan V., Sacarescu L., Timpu D., Kajňáková M., Botko M., Feher A., Turta C. Iron-Chromium Oxide Nanoparticles Self-Assembling into Smectic Mesophases. În: RSC Advances, 2014, vol. 4 (12), p. 6293-6299.
 21. **Iacob M.** Sonochemical synthesis of hematite nanoparticles. În: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol. 10 (1), p. 46-51.
 22. Racles C., **Iacob M.**, Butnaru M., Sacarescu L., Cazacu M. Aqueous Dispersion of Metal Oxide Nanoparticles, using Siloxane Surfactants. În: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2014, vol. 448, p. 160–168.
 23. Racles C., Silion M., **Iacob M.** Lanthanum complex of a multifunctional water-soluble siloxane compound–synthesis, surface activity and applications for nanoparticles stabilization. În: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2014, vol. 462, p. 9-17.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE LA TEMA TEZEI

Articole științifice:

1. **Iacob M.**, Sirbu D., Tugui C., Stiubianu G., Sacarescu L., Cozan V., Zeleňáková A., Čižmár E., Feher A., Cazacu M. Superparamagnetic amorphous iron oxide nanowires self-assembled into ordered layered structures. În: RSC Advances 2015, vol. 5, p. 62563-62570. DOI: 10.1039/C5RA10469F.
2. **Iacob M.**, Cazacu M., Turta C., Doroftei F., Botko M., Čižmár E., Zeleňáková A., Feher A. Amorphous iron–chromium oxide nanoparticles with long-term stability. În: Materials Research Bulletin, 2015, vol. 65, p. 163-168. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.01.055.
3. Racles C., Silion M., **Iacob M.** Lanthanum complex of a multifunctional water-soluble siloxane compound—synthesis, surface activity and applications for nanoparticles stabilization. În: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2014, vol. 462, p. 9-17. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.08.016.
4. Racles C., **Iacob M.**, Butnaru M., Sacarescu L., Cazacu M. Aqueous Dispersion of Metal Oxide Nanoparticles, using Siloxane Surfactants. În: Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2014, vol. 448, p. 160–168. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.02.029.
5. **Iacob M.**, Cazacu M., Racles C., Ignat M., Cozan V., Sacarescu L., Timpu D., Kajňáková M., Botko M., Feher A., Turta C. Iron-Chromium Oxide Nanoparticles Self-Assembling into Smectic Mesophases. În: RSC Advances, 2014, vol. 4 (12), p. 6293-6299. DOI: 10.1039/C3RA47072E.
6. Racles C., Silion M., Arvinte A., **Iacob M.**, Cazacu M. Synthesis and characterization of poly(siloxane–azomethine) iron(III) coordination compounds. În: Designed Monomers & Polymers, 2013, vol. 16 (5), p. 425-435. DOI: 10.1080/15685551.2012.747161.
7. **Iacob M.** Sonochemical synthesis of hematite nanoparticles. În: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol. 10 (1), p. 46-51.

Teze la conferințe științifice:

1. **Iacob M.**, Racles C., Tugui C., Stiubianu G., Cazacu M. μ_3 -oxo trinuclear iron carboxy-clusters as effective alternative sources for their oxide nanoparticles. În: 15th International Balkan Workshop on Applied Physics. Constanța: Universitatea Ovidiu, 2-4 iunie 2015.
2. **Iacob M.**, Cazacu M., Racles C., Ignat M., Cozan V., Sacarescu L., Timpu D., Kajňáková M., Botko M., Feher A., Turta C. Chromite nanoparticles self-assembling into smectic

mesophases. În: European Workshop "Polymer Science at Nanoscale". Iași: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”, 22-23 octombrie 2013, Co. 8, p. 39.

3. **Iacob M.**, Tugui C., Sirbu D., Stiubianu G., Cazacu, M. Superparamagnetic iron oxide nanowires self-assembled into smectic crystal. În: The XVIIIth International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". Chișinău: Institutul de Chimie al AȘM, 8-9 octombrie 2015, p.78.
4. **Iacob M.**, Cazacu M., Racles C., Zgardan C., Cuzan O., Straistari T., Sacarescu L., Cozan V., Turta C. From iron clusters to iron oxides nanoparticles. În: The International Conference dedicated to the 55th anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of ASM. Chișinău: Institutul de Chimie al AȘM, 28-30 mai 2014, p. 81.
5. **Iacob, M.** Mossbauer study of supermagnetic iron oxides nanoparticles. În: The XVIIth International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". Chișinău: Institutul de Chimie al AȘM, 24-26 Octombrie 2012, p.116.
6. Racles, C., Cazacu, M., **Iacob, M.**, Sillion, M. Siloxane compounds with surface activity and complexing ability. În: The XVIIth International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry". Chișinău: Institutul de Chimie al AȘM, 24-26 Octombrie 2012, p. 176.
7. **Iacob M.**, Cazacu M., Racles C., Ursu L., Sacarescu L., Turta C. Strategies for the preparation of iron oxide nanoparticles from carboxy-clusters. În: The XXXIII-nd Romanian Chemistry Conference. Caciulata-Calimanesti, 1-3 octombrie 2014, p. 19.
8. **Iacob M.**, Cazacu M., Racles C., Cozan V., Sacarescu L., Timpu D., Turta C. Nanoparticule de oxizi de fier cu morfologii și dimensiuni controlate. În: Conferința "Zilele Academice Iașene". Iași: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” 3-5 octombrie 2013, Co. 26, p. 58.
9. Racles C., Sacarescu L., **Iacob M.**, Butnaru M., Mares M. Compusi siloxanici multifunctionli. În: Conferința "Zilele Academice Iașene". Iași: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” 3-5 octombrie 2013, C. 12, p. 30.
10. **Iacob, M.**, Cazacu, M., Racleş, C., Hitruc, E.G., Săcărescu, L., Tîmpu, D., Airinei, A., Turtă. C. Sinteza și studiul nanoparticulelor amorfe de magnetită. În: Conferința "Zilele Academice Iașene". Iași: Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” 3-5 octombrie 2013, P. 27, p. 91.

ADNOTARE

Iacob Mihail: „*Sinteza nanoparticulelor oxizilor metalici din precursori clusteri ai fierului și caracterizarea lor*”, teză de doctor în științe chimice, Chișinău, 2016. Teza constă din: introducere, patru capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie cu 213 surse, două anexe, 130 pagini, 88 figuri, 23 scheme și opt tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 17 publicații științifice (șapte articole și 10 teze la conferințe).

Cuvinte cheie: Oxizi de fier, oxizi micști, nanoparticule, clusteri, surfactanți siliconici, morfologie, spectroscopia Mössbauer, superparamagnetism.

Domeniul de studiu: științe ale naturii.

Scopul și obiectivele lucrării. Studiul se încadrează în domeniul nanomaterialelor de natură anorganică și are ca **scop** obținerea prin procedee chimice de oxizi de fier și oxizi micști din clusteri homo- și heteronucleari ai fierului. Pentru aceasta, s-au stabilit ca **obiective**: sinteza de clusteri homo- și heteronucleari ai fierului drept precursori pentru nanoparticule de oxizi metalici; prepararea nanoparticulelor din clusteri preformați prin adaptarea unor metode consacrate sau neconvenționale; optimizarea metodelor de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier cu dimensiuni și forme controlate; caracterizarea nanoparticulelor obținute utilizând diferite metode; identificarea potențialelor aplicații ale nanoparticulelor obținute.

Noutatea și originalitatea științifică a studiului constă în folosirea pentru prima dată de clusteri ai fierului cu valență mixtă și ai celor heteronucleari fier-crom drept precursori pentru nanoparticule cu compoziție chimică prestabilită. Stabilizarea nanoparticulelor s-a realizat prin hidrofobizare cu surfactanți organici. În anumite condiții, s-a pus în evidență și raportat pentru prima dată în literatură auto-asamblarea fazei organice în prezența miezului anorganic într-o formă cu grad ridicat de ordonare (cristal smectic), utilă pentru aplicații optice. De asemenea, pentru prima dată, s-a utilizat un surfactant siliconic pentru conversia hidrofob-hidrofila a suprafeței nanoparticulelor de oxid de fier. Un complex al fierului cu un ligand macromolecular original conținând segmente siloxanice a generat prin descompunere termică nanoparticule de oxid de fier acoperite cu bioxid de siliciu.

Problema științifică soluționată: S-au stabilit procedee optime de obținere a nanoparticulelor de oxizi ai fierului și micști cu compoziții, forme și dimensiuni controlate utilizând precursori adecvați.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării. Teza contribuie la înțelegerea procesului de preparare a nanoparticulelor de oxizi metalici. S-a demonstrat că, utilizând clusteri heteronucleari se obțin nanoparticule cu raport similar între metale ca în clusterul de plecare. Importanța aplicativă a tezei constă în posibilitatea utilizării procedeelelor elaborate pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi ai fierului utili în obținerea unor noi materiale.

Implementarea rezultatelor științifice: S-a demonstrat posibilitatea co-încapsulării în sisteme de tip nanoparticule superparamagnetice – surfactanți siliconici a medicamentelor hidrofobe, ceea ce le face atractive pentru aplicații cum ar fi transportul de medicamente. De asemenea, oxizii de fier de tip $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ s-au folosit ca adaosuri active pentru siliconi ducând la creșterea permitivității dielectrice a acestora.

АННОТАЦИЯ

Якоб Михаил: „*Синтез и характеристика наночастиц оксидов металлов на основе кластеров железа*”, диссертация доктора в химических науках, Кишинэу, 2015. Диссертация состоит из: введения, четырех глав, основных выводов и рекомендаций, библиография из 213 наименований, 3 приложений, 135 страниц, 93 рисунков, 23 схем, 13 таблиц. Результаты опубликованы в 17 научных работах (7 статей и 10 тезисов).

Ключевые слова: оксиды железа, смешанные оксиды, наночастицы, кластеры, силиконовые сурфактанты, морфология, мессбауэровская спектроскопия, суперпарамагнетизм.

Область исследования. Работа относится к естественным наукам в области наноматериалов неорганической природы.

Цель работы: химический синтез оксидов железа и смешанных оксидов исходя из гомо- и гетероядерных кластеров железа. Для этого были поставлены следующие **задачи:** получение гомо- и гетероядерных кластеров железа – предшественников наночастиц оксидов металлов; получение наночастиц из имеющихся кластеров с использованием известных или нетрадиционных методов; оптимизация методов получения наночастиц оксидов железа определенных форм и размеров; характеристика полученных наночастиц с использованием разных методов; определение потенциальных областей применения полученных наночастиц.

Научная новизна и оригинальность: впервые предложено использование кластеров железа смешанной валентности и гетероядерных кластеров типа железо-хром в качестве предшественников наночастиц с определенной структурой и химическим составом. Предложена стабилизация наночастиц путем гидрофобизации поверхностно-активными органическими веществами и впервые установлен пример процесса образования упорядоченной структуры, в которой принимают участие элементы исходного органического вещества, аддитивно «собирающиеся» в присутствии неорганической субстанции (crystal smectic) и представляющий интерес для оптики. Реализованы ранее не описанные превращения гидрофильно-гидрофобной поверхности наночастиц оксида железа с участием силиконового поверхностно-активного вещества. Продемонстрировано, что комплекс железа с силиконо-содержащим макромолекулярным лигандом в условиях термического разложения ренерирует наночастицы оксида железа покрытые диоксидом кремния.

Решенная научная проблема: установлены оптимальные условия получения наночастиц оксидов железа определенных форм и размеров с использованием предшественников оригинального строения.

Теоретическое и прикладное значение работы. Диссертация вносит вклад в понимание способа получения наночастиц оксидов металлов исходя из гомо- и гетероядерных кластеров железа. Наглядно показано, что при использовании гетероядерных кластеров наночастицы могут быть получены с соотношением металлов идентичным в исходном кластере. Прикладное значение работы состоит в возможности использования разработанных методов для получения новых материалов на основе наночастиц оксида железа.

Внедрение полученных научных результатов: продемонстрирована возможность совместного капсулирования суперпарамагнитных наночастиц с кремний содержащими гидрофобными поверхностно-активными веществами для потенциального транспорта лекарственных средств. Кроме того, оксиды железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, были использованы в качестве активных добавок, что привело к увеличению диэлектрической проницаемости силиконов.

ANNOTATION

Iacob Mihail: „**Synthesys of metallic oxides nanoparticles from iron clusters precursors and their characterisation**”, thesis for Ph.D. in chemical sciences, Chişinău, 2016. The thesis consists of introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, 213 references, two annexes, 130 pages, 88 figures, 23 charts, eight tables. The results are published in 17 scientific publications (seven articles and 10 theses at conferences).

Keywords: iron oxides, mixed oxides, nanoparticles, silicone surfactants, Mossbauer spectroscopy, superparamagnetism.

Field of study: Nature Sciences

The aim and the objectives of the thesis: The study falls under the field of inorganic nanomaterials and aims at obtaining iron oxides and mixed oxides through chemical processes, starting from homo- and heteronuclear iron clusters. In order to do this, the following targets were set: synthesis of homo- and heteronuclear clusters of iron as metal precursors for nanoparticles; preparation of nanoparticles from preformed clusters by adapting established methods or by unconventional methods; optimization of the methods for obtaining iron oxides nanoparticles with preset sizes and shapes; characterization of the nanoparticles obtained by using various methods; identifying potential applications of the obtained nanoparticles.

Novelty and relevance of the study consists in the use of the iron mixed valence clusters and of the heteronuclear iron-chromium clusters as precursors for nanoparticles with predetermined structure and chemical composition. Stabilization of the nanoparticles was achieved by hydrophobic treatment with organic surfactants. It was highlighted and reported for the first time in the literature the self-assembly of organic phase in the presence of inorganic core (metal oxide) in a phase with a high degree of ordering (smectic crystal), which is useful for optical applications. Also, for the first time, silicone surfactant was used for hydrophobic – hydrophilic conversion treatment of the iron oxide nanoparticles surface. An iron complex with a newly synthesized macromolecular ligand containing siloxane segments generated iron oxide nanoparticles covered with silica through thermal decomposition.

Scientific problem solved in this thesis: Optimal processes were established for obtaining iron oxide and mixed oxides nanoparticles with preset structure, shape and size by using suitable precursors.

The theoretical importance and potential application value of the work: The thesis contributes to the understanding of the process for preparation of metal oxides nanoparticles. It has been shown that by using heteronuclear clusters could be obtained nanoparticles with the same ratio of metals as the starting cluster. The applicative importance of the thesis consists in the possibility of using the procedures that were developed for the synthesis of iron oxide nanoparticles in the preparation of new materials.

Implementation of scientific results: It was demonstrated the possibility of co-encapsulating hydrophobic drugs inside systems consisting of superparamagnetic nanoparticles - silicone surfactants, which makes them attractive for applications such as targeted drug delivery inside the human body. Also, using α -Fe₂O₃ nanoparticles as filler for silicones elastomers leads to increased dielectric permittivity.

IACOB MIHAIL

**SINTEZA NANOPARTICULELOR OXIZILOR METALICI
DIN PRECURSORI CLUSTERI AI FIERULUI ȘI
CARACTERIZAREA LOR**

141.01 CHIMIE ANORGANICĂ

Autoreferatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 23.06.2016
Hârtie offset. Tipar offset.
Coli de tipar.: 2,5 coli de autor.

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tiraj 50 ex.
Comanda nr. 137401

Editura PIM.,
Șos. Stefan cel Mare nr. 11, 700067, Iași