

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

Cu titlu de manuscris

C.Z.U: 546.72-31:546.05(043.2)

**IACOB MIHAIL**

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

**141.01 Chimie anorganică**

**Teză de doctor în științe chimice**

Conducător științific:

**Turtă Constantin,**

Academician, Profesor,  
Chimie anorganica

Conducător științific prin cotutelă:



Cazacu Maria,  
Doctor, CSI

Polimeri anorganici

Autor



Iacob Mihail

**CHIȘINĂU, 2016**

© **Iacob Mihail, 2016**

## CUPRINS

<b>ADNOTARE (română, rusă și engleză)</b> .....	5
<b>LISTA ABREVIERILOR</b> .....	8
<b>INTRODUCERE</b> .....	10
<b>1. STADIUL ACTUAL AL DEZVOLTĂRILOR ÎN DOMENIUL NANOPARTICULELOR DE OXIZI AI FIERULUI</b> .....	18
1.1. Clasificare și proprietăți.....	18
1.2. Strategii de preparare și stabilizare a nanoparticulelor de oxizi de fier .....	21
1.3. Metode de caracterizare.....	36
1.4. Aplicații.....	37
1.5. Concluzii.....	41
<b>2. PREPARAREA NANOPARTICULELOR DE OXIZI METALICI</b> .....	43
2.1. Precursori metalici pentru nanoparticule.....	43
2.2. Descompunerea precursorilor în solvenți organici.....	49
2.3. Prepararea nanoparticulelor în apă.....	76
2.4. Descompunerea termo-oxidativă în masă.....	74
2.5. Concluzii.....	84
<b>3. STRATEGII DE MODIFICARE A SUPRAFETEI NANOPARTICULELOR ȘI APLICAȚII</b> .....	86
3.1. Stabilizarea nanoparticulelor de oxid de fier hidrofobe cu surfactanți siliconici.....	86
3.2. Utilizarea nanoparticulelor de oxid de fier drept adaos pentru siliconi .....	102
3.3. Variația conductivității nanoparticulelor de oxizi de fier în funcție de temperatura și frecvență pentru aplicații în senzori.....	105
3.4. Concluzii.....	106
<b>4. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE</b> .....	108
4.1. Materiale și precursori pentru prepararea nanoparticulelor.....	108
4.2. Prepararea nanoparticulelor de oxizi metalici. Încapsularea nanoparticulelor în surfactanți siliconici. Prepararea nanocompozitelor siliconice.....	116
4.3. Metode și echipamente utilizate pentru sinteză, analiză și caracterizare.....	123
4.4. Concluzii.....	126
<b>CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI</b> .....	128
<b>RECOMANDĂRI PRACTICE</b> .....	130
<b>BIBLIOGRAFIE</b> .....	131

<b>ANEXA 1. MATERIALE SUPLIMENTARE PENTRU CAPITOLUL 2.....</b>	<b>146</b>
<b>ANEXA 2. MATERIALE SUPLIMENTARE PENTRU CAPITOLUL 3.....</b>	<b>171</b>
<b>DECLARAȚIE PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII.....</b>	<b>174</b>
<b>CV-ul AUTORULUI.....</b>	<b>175</b>

## 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-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 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as filler for silicones elastomers leads to increased dielectric permittivity.

## LISTA ABREVIERILOR

T <sub>C</sub>	– temperatura Curie
T <sub>M</sub>	– temperatura Morin
T <sub>N</sub>	– temperatura Neel
IR	– infraroșu
FTIR	– Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier
DLS	– difuzia dinamică a luminii
EDX	– dispersia de raze X după energii
WAXD	– difracția de raze X pe pulbere
SAXS	– difuzia de raze X la unghiuri mici
ED	– difracție de electroni
TG	– analiza termogravimetrică
DTG	– analiza termogravimetrică diferențială
DSC	– calorimetrie cu scanare diferențială
TEM	– microscopie electronică de transmisie
SEM	– microscopie electronică de baleaj
AFM	– microscopia de forță atomică
$\delta$	– deplasare izomerică
$\Delta E_q$	– desplicare cuadripolară
B <sub>hf</sub>	– câmp magnetic hiperfin
T <sub>B</sub>	– temperatura de blocare
H <sub>c</sub>	– câmp coercitiv
dc	– curent continuu
ZFC	– răcire în câmp magnetic nul



FC	– răcire în câmp magnetic diferit de zero
CMC	– concentrație critică micelară
THF	– tetrahidrofuran
MTT	– testul de viabilitate celulară
GPC	– cromatografie pe gel permeabil
DMF	– dimetilformamidă
XRF	– fluorescență de raze X
RMN	– rezonanță magnetică nucleară
UM	– ulei de masline
UFS	– ulei de floarea soarelui
HA	– hexadecilamină
DA	– dodecilamină
AO	– acid oleic
TCAA	– acid tricloracetic
fs	– foarte slab
s	– slab
m	– mediu
p	– puternic
fp	– foarte puternic
ESI	– ionizare prin electrospray

## INTRODUCERE

### *Actualitatea și importanța problemei abordate*

Oxizii de fier au prezentat interes pentru umanitate de secole. Primele dovezi în acest sens datează de circa 100000 ani în urmă [1] și reprezintă unelte pentru producerea și păstrarea oculului (oxizi și hidroxizi de fier) utilizat pentru pictura corpului uman. O dată cu confirmarea faptului că materialele formate din particule mici prezintă proprietăți diferite de materialele în masă [2] s-au început numeroase cercetări în identificarea de noi proprietăți și aplicații. Oxizii de fier de dimensiuni nanometrice s-au dovedit a fi de interes în mai multe domenii precum medicină, fizică aplicată, chimie, inginerie și altele [3–5]. Totodată, anumite aplicații necesită o selecție riguroasă a nanoparticulelor după dimensiuni și forme; de aceea stabilirea unor metode de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier cu caracteristici dimensionale și morfologice prestabilite reprezintă o sarcină importantă a oamenilor de știință.

Există 17 oxizi, oxo-hidroxizi și hidroxizi de fier, care diferă prin structură, compoziție și proprietăți (electrice, magnetice). Aceștia sunt formați din Fe, O și/sau OH. Deoarece anionii sunt mult mai mari decât cationii (raza ionului  $O^{2-}$  este de 0,14 nm, iar cele ale lui  $Fe^{III}$  și  $Fe^{II}$  sunt 0,065 și 0,082 nm respectiv), aranjarea anionilor determină structura cristalului și ușurința transformărilor topologice între diferiți oxizi ai fierului.

Se cunosc mai multe metode de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier: co-precipitarea [6–8], descompunerea termică [9,10], metoda hidrotermală [11,12], metoda solvotermală [13,14], ultrasonare [15–17], metoda electrochimică [18,19], din microorganisme sau bacterii [20,21] și altele [5,22]. 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]. Cea mai utilizată metodă este co-precipitarea care constă în amestecarea ionilor Fe(II) și Fe(III) într-o soluție bazică la temperatura camerei. Variind temperatura, valoarea pH-ului, raportul dintre ioni sau tipul de precursor se pot obține nanoparticule cu formă și dimensiune diferită [6,22]. Avantajul acestei metode este că putem obține cantități mari într-o singură etapă [5]. Totodată este foarte greu de controlat dimensiunea nanoparticulelor, de cele mai multe ori acestea obținându-se polidisperse [5,6]. Nanoparticule cu polidispersitate mai mică se pot obține prin metoda solvotermală sau descompunere termică, aceste metode fiind însă mult mai complicate pentru a fi industrializate, iar nanoparticulele formate se dispersează în special în solvenți organici [22].

Identificarea tipului de oxid de fier și a diferitelor caracteristici precum morfologia, proprietățile electrice și magnetice este importantă pentru stabilirea potențialului aplicativ, precum și pentru prepararea de materiale de calitate. Nanoparticulele de oxizi de fier pot fi caracterizate prin metode spectrometrice (spectroscopia în infraroșu, Raman, Mössbauer, ultraviolet-vizibilă, difuzia dinamică a luminii, absorbția de raze X după energii, rezonanță electronică de spin, Auger), metode difractometrice (difracția de raze X pe pulbere, difuzia razelor X la unghiuri mici, difracția de electroni, difracția de neutroni), analize termogravimetrice, magnetice și microscopii (microscopie electronică de transmisie, microscopie electronică de scanare, microscopie de tunelare, microscopie de forță atomică). De cele mai multe ori este necesar ca nanoparticulele să fie analizate prin mai multe tehnici pentru a confirma anumite observații.

Interesul față de nanoparticulele de oxizi de fier și multiplele aplicații unde s-au dovedit a fi utili sunt motivate în mare parte de proprietăților pe care le au și anume stabilitate, biocompatibilitate, proprietăți magnetice și accesibilitate. În medicină nanoparticulele de oxizi de fier sunt utilizate în aplicații precum: transport de medicamente [23], terapie prin hipertermie [24], agenți de contrast pentru tomografia de rezonanță magnetică nucleară [25], creșterea sau repararea de țesuturi [26], biosenzori [27], separare biochimică și bioanalize [28]. Pentru astfel de aplicații, nanoparticulele trebuie să fie monodisperse, de dimensiuni mici și cu valoare a magnetizării mare [29], iar pentru a asigura toleranța și biocompatibilitatea nanoparticulelor, acestea pot fi acoperite cu surfactanți optimizați pentru anumite aplicații [28].

Proprietățile electronice, optice și magnetice ale nanoparticulelor de oxid de fier au o importanță fundamentală pentru multe aplicații industriale precum elaborarea dispozitivelor electronice noi, stocare de date, refrigerare magnetocalorică, cerneală magnetică sau foto-anod în instalațiile pentru disocierea apei [30,31]. Drept catalizatori reciclabili, nanoparticulele de oxizi de fier s-au dovedit a fi eficiente în hidrogenarea selectivă a nitro-arenelor la anilină [32], în reacția Fenton [33], oxidarea monoxidului de carbon [34], oxidarea selectivă a tiolilor în disulfidele corespunzătoare [35], oxidarea alcoolului benzilic [36] și altele. Aceștia sunt utilizați și în calitate de pigmenți anorganici [37].

Luând în considerare aplicabilitatea în mai toate domeniile importante ale omenirii, devine foarte importantă stabilirea de metode optime în prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier cu caracteristici controlate. Chiar dacă la acest moment există numeroase metode de preparare a acestora, oamenii de știință lucrează în continuare la îmbunătățirea metodelor existente sau chiar crearea de noi metode. Drept precursor de fier în prepararea de nanoparticule de oxizi de fier se utilizează săruri metalice, iar utilizarea clusterilor homo- și heteronucleari ai fierului în acest

sens este puțin studiată. În plus, toate metodele cunoscute în literatura de specialitate pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier-crom sunt limitate la utilizarea sărurilor metalice, deși se cunoaște că utilizarea unui amestec mecanic 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 rapoarte prestabilite ar putea soluționa problema existentă. O altă problemă de importanță, atât din punct de vedere științific cât și aplicativ, este elaborarea de procedee optime pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier cu dimensiuni și forme diferite plecând de la clusteri de fier.

### ***Scopul și obiectivele tezei***

Scopul acestei lucrări a fost de a obține și caracteriza nanoparticule de oxizi de fier sau oxizi micști plecând de la clusteri homo- și heteronucleari ai fierului, optimizarea metodelor de preparare și identificarea potențialului aplicativ. Pentru realizarea scopului cercetării date, s-au stabilit următoarele obiective:

- Sinteza de clusteri homo- și heteronucleari ai fierului drept precursori metalici pentru nanoparticule oxidice;
- Prepararea nanoparticulelor de oxizi ai fierului din clusteri preformați prin adaptarea unor metode consacrate sau neconvenționale;
- Optimizarea metodelor de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier cu dimensiuni și forme prestabilite;
- Caracterizarea nanoparticulelor obținute utilizând diferite metode;
- Identificarea potențialelor aplicații ale nanoparticulelor obținute.

### ***Noutatea științifică a rezultatelor obținute***

- Pentru prima dată s-a utilizat drept precursor pentru nanoparticule un cluster de fier cu valență mixtă, obținându-se, așa cum se și dorea, nanoparticule de magnetită;
- Obținerea nanoparticulelor de oxid de fier-crom utilizând drept precursor un cluster de fier-crom a fost demonstrată pentru prima dată. În plus, raportul dintre fier și crom în nanoparticulele obținute este similar cu cel din precursorul utilizat;

- 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.
- Conversia cluster de fier – nanoparticule de oxid de fier s-a realizat utilizând diferite metode (descompunerea termică, metoda solvothermală, iradiere cu microunde, ultrasonare și calcinare). Totodată, a fost demonstrată influența diferiților parametri de reacție în cazul metodelor indicate asupra morfologiei nanoparticulelor obținute precum, tipul și concentrația reactanților, pH-ul amestecului de reacție și timpul de reacție;
- S-a reușit obținerea de nanoparticule de oxid de fier acoperite cu silice utilizând drept precursor un singur complex de fier cu ligand siloxanic;
- 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 încapsularea nistatinei, un medicament hidrofob luat drept model. În urma testelor de biocompatibilitate s-a demonstrat că surfactanții și nanoparticulele hibride sunt biocompatibile.
- Utilizarea nanoparticulelor de oxid de fier drept adaos pentru siliconi a dus la îmbunătățirea proprietăților dielectrice și mecanice ale acestora.

### ***Problema științifică soluționată***

S-au stabilit procedee 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 cu raport similar cu cel din clusterul heterometalic, utilizat drept precursor.

### ***Importanța teoretică și valoarea aplicativă a lucrării***

Teza contribuie la înțelegerea procesului de transformare a clusterilor homo- și heteronucleari ai fierului în nanoparticule de oxizi de fier prin diferite metode. Au fost preparați doi clusteri heterometalici și un complex de fier cu ligand siloxanic noi. S-a demonstrat că obținerea

nanoparticulelor de oxid de fier-crom poate fi realizată nu doar din sărurile de fier și crom, dar și utilizând drept precursor un cluster de fier-crom. În plus, raportul dintre fier și crom în nanoparticulele obținute este apropiat cu cel din precursorul utilizat. S-a mai demonstrat că utilizând clusteri de fier cu valență mixtă este posibilă obținerea de nanoparticule de magnetită. Morfologia nanoparticulelor rezultate poate fi controlată prin parametrii de reacție.

Importanța practică a tezei constă în posibilitatea utilizării procedeelor descrise de preparare a nanoparticulelor de oxizi ai fierului în obținerea unor noi tipuri de materiale constând în nanoparticule de oxizi metalici. Utilizând surfactanți siliconici originali și biocompatibili s-a demonstrat posibilitatea încapsulării nanoparticulelor individuale sau împreună cu un medicament hidrofob, lărgind astfel domeniul de aplicabilitate a nanoparticulelor, în special spre cele biomedicale. Utilizarea nanoparticulelor de oxid de fier drept adaos pentru siliconi a dus la îmbunătățirea proprietăților dielectrice și mecanice ale acestora, făcându-le astfel mai atractive pentru aplicații electro-mecanice. Datorită modificării de conductivitate a nanoparticulelor de oxizi de fier în dependență de temperatură sau frecvență, acestea pot fi utilizate drept elemente sensibile în construcția unor senzori de temperatură sau a unor dispozitive care să detecteze modificări de frecvență.

### ***Aprobarea rezultatelor și publicații***

Rezultatele principale ale tezei au fost prezentate sub formă de 5 comunicări orale și 5 postere la :

- The XVIII<sup>th</sup> International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry" (Chișinău, Moldova, 2015);
- 15<sup>th</sup> International Balkan Workshop on Applied Physics (Constanța, România, 2015);
- Congresul internațional "Pregătim Viitorul Promovând Excelența", ediția XXV-a (Iași, România, 2015);
- The XXXIII<sup>rd</sup> Romanian Chemistry Conference (Căciulata-Călimanesti, Romania, 2014);
- The International Conference dedicated to the 55<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of ASM (Chișinău, Moldova, 2014);
- Conferința "Zilele Academice Iașene" (Iași, România, 2013);
- European Workshop "Polymer Science at Nanoscale" (Iași, România, 2013);

- 4<sup>th</sup> Bilateral Symposium on functional heterocyclic and heterochain polymers for advanced materials (Iași, România, 2012);
- The XVII<sup>th</sup> International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry"(Chișinău, Moldova, 2012).

Principalele rezultate ale tezei au fost publicate în următoarele articole:

- Iacob M., Sirbu D., Tugui C., Stiubianu G., Sacarescu L., Cozan V., Zelenáková 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 (IF 3,84);
- Iacob M., Cazacu M., Turta C., Doroftei F., Botko M., Čižmár E., Zelenáková 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. (IF 2,29);
- 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 (IF 2,75);
- Racles C., Sillion 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. (IF 2,75);
- 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 (IF 3,84);
- Racles C., Sillion 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. (IF 2,78);
- Iacob M. Sonochemical synthesis of hematite nanoparticles. În: Chemistry Journal of Moldova, 2015, vol. 10 (1), p. 46-51.

## *Sumarul compartimentelor tezei*

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

Capitolul 1 este compus din cinci subcapitole în care este analizat stadiul actual al dezvoltărilor în domeniul nanoparticulelor de oxizi de fier. În acest capitol este formulată problema de cercetare și sunt sugerate direcțiile de soluționare ale acesteia. Capitolul începe cu clasificarea și descrierea proprietăților (electrice, magnetice) și transformările între diferite tipuri de oxizi de fier. În continuare, sunt descrise principalele metode de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier precum metoda de co-precipitare, descompunere termică, hidrotermală, solvotermală, ultrasonare, electrochimică și sol-gel. Capitolul continuă cu descrierea principalelor tehnici de identificare și caracterizare a nanoparticulelor de oxizi de fier, incluzând metode spectrale, de difractometrie, analize termice și imagistice. Capitolul se încheie cu principalele aplicații, unde oxizii de fier s-au dovedit a fi utili, și concluzii.

Al doilea capitol este structurat pe cinci subcapitole în care sunt prezentate diferite abordări în procesul de preparare a nanoparticulelor de oxizi metalici utilizând ca precursori clusteri homo- și heteronucleari ai fierului. Capitolul începe cu obținerea de clusteri homo- și heteronucleari ai fierului precum și a unui complex de fier cu ligand siloxanic drept precursori pentru nanoparticule. În continuare, este descrisă conversia precursorilor în nanoparticule de oxizi metalici, cu accent pe prepararea nanoparticulelor prin metoda descompunerii termice (una dintre cele mai eficiente metode chimice de preparare a nanoparticulelor). Aici este prezentată și demonstrată prepararea nanoparticulelor de magnetită dintr-un cluster de fier cu valență mixtă. Tot în premieră este demonstrată posibilitatea obținerii nanoparticulelor de oxizi de fier utilizând drept precursori clusteri heteronucleari ai metalelor respective. Având în vedere interesul deosebit al industriei pentru nanoparticule cu diferite morfologii, în continuare este prezentată optimizarea procesului de preparare al nanoparticulelor. De asemenea, s-a pus în evidență prin tehnici combinate (difracția de raze X pe pulbere, difuzia de raze X la unghiuri mici, microscopia optică de lumină polarizată și calorimetria diferențială) procesul de auto-asamblare în structuri ordonate de tip stratificat (cristale smectice) a fazei organice (acid oleic și dodecilamină) care stabilizează nanoparticulele de oxid de fier-crom și nanofirele de oxid de fier. Următoarea metodă utilizată pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier și oxizi micști descrisă în acest capitol este metoda solvotermală. Aici este prezentată influența diferiților parametri de reacție asupra morfologiei nanoparticulelor obținute cum ar fi tipul precursorului, concentrația de dodecilamină, oleat de sodiu sau a tipului de solvent. Capitolul continuă cu descrierea



proceselor de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier în mediu apos prin metode neconvenționale cum ar fi iradiere cu microunde sau ultrasonare. O altă metodă descrisă în capitolul doi este descompunerea termo-oxidativă a precursorului. Este demonstrată influența diferiților factori asupra morfologiei nanoparticulelor rezultate cum ar fi viteza de încălzire, temperatura de calcinare și tipul precursorului utilizat. Sunt prezentate datele de caracterizare a nanoparticulelor, atât prin metode spectrale, difractometrice, analize termice cât și magnetice. Capitolul se încheie cu concluzii.

Al treilea capitol conține patru subcapitole în care sunt prezentate strategii de modificare a suprafeței nanoparticulelor și identificarea potențialului aplicativ. Capitolul începe cu descrierea încapsulării nanoparticulelor de oxizi de fier acoperite cu acid oleic și dodecilamină (hidrofobe) în surfactanți siliconici originali, utilizați cu scopul de a le oferi caracter hidrofil la suprafață. Este descrisă co-încapsularea unui medicament în nanoparticulele deja încapsulate în surfactanți siliconici. Nanoparticulele formate sunt caracterizate utilizând metode spectrale și microscopia electronică de transmisie. Totodată, sunt prezentate teste de biocompatibilitate, atât pentru surfactanții utilizați, cât și pentru una din probele de nanoparticule încapsulate în aceștia. În continuare, este descrisă încorporarea nanoparticulelor de oxizi de fier în matrice siliconică și studiul influenței acestora asupra proprietăților electro-mecanice ale materialelor rezultate. Capitolul se încheie cu studiul variației conductivității nanoparticulelor de oxizi de fier în dependență de temperatură și frecvență urmat de concluzii.

Capitolul patru conține patru subcapitole, incluzând și concluzii, în care sunt descrise materialele utilizate în obținerea nanoparticulelor de oxizi de fier, procedee de preparare și metode de caracterizare ale acestora.

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

Oxizii de fier au fost utilizați de secole de către om. Hensilwood ș.a. [1] au raportat în 2011 descoperirea uneltelor pentru producerea ocrului (pigment pe bază de oxizi și hidroxizi de fier) și păstrarea acestuia în situl arheologic din peștera Blombos (Africa), care datează de 100000 de ani. Acest autor a sugerat că ocrul era utilizat pentru ca oamenii să-și picteze corpurile sau alte obiecte. Au fost găsite picturi cu animale realizate cu pigmentul galben de oxid de fier în situl neolitic din Pech Merle din Franța (vechi de ~ 25000 ani), în peștera Altamira din Spania (vechi de ~ 18000 ani) și în peștera Lascaux din Franța (vechi de ~ 17300 ani) [38]. În Egiptul antic, culoarea galbenă era asociată cu aurul, care era considerat veșnic și indestructibil, ocrul galben fiind utilizat atunci pentru pictarea mormintelor. Ocrul roșu (hematita) era utilizat de către egipteni drept ruj pentru femei [39]. Resursele naturale de oxizi de fier sunt practic inepuizabile. Acesta poate fi găsit în aproape toate structurile geosistemului: atmosferă, pedosferă, biosferă, hidrosferă și litosferă [37]. Ideea că particulele mici au proprietăți diferite de cele mari a fost discutată pentru prima dată de Feynman în 1959 [2]. Acesta a sugerat faptul că materialele cu dimensiunea de câțiva atomi se supun altor principii fizice (fizica cuantică) și au proprietăți, care diferă semnificativ de materialele mari. Afirmările lui Feynman au stat la baza formării unui nou domeniu de cercetare (nanotehnologii), care studiază materialele la scară nanometrică (1-100 nm). Oxizii de fier de dimensiuni nanometrice s-au dovedit a fi de interes în domenii precum medicină, fizică aplicată, chimie, inginerie și altele [3-5]. Anumite aplicații (de exemplu biomedicale) necesită utilizarea nanoparticulelor de anumite mărimi și forme, iar oxizii de fier naturali nu îndeplinesc aceste condiții. De aceea, sunt utilizate metode chimice care sunt optimizate pentru obținerea de nanoparticule monodisperse de forme și dimensiuni prestabilite.

## 1.1. Clasificare și proprietăți

Există 17 oxizi, oxo-hidroxizi și hidroxizi de fier [37].  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  a fost descoperit în 2011 de către Lavina ș.a. [40]. Aceștia sunt formați din Fe, O și/sau OH. Diferenții oxizi diferă între ei prin aranjarea în spațiu (Figura 1.1) a unității structurale; astfel sunt cinci oxo-hidroxizi polimorfi ( $\text{FeOOH}$ ) și patru oxizi de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Deoarece anionii sunt mult mai mari decât cationii (raza ionului  $\text{O}^{2-}$  este de 0,14 nm, iar cea a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  și  $\text{Fe}^{\text{II}}$  este de 0,065 și respectiv 0,082 nm), aranjarea anionilor determină structura cristalului și ușurința conversiei topologice între diferiți oxizi ai fierului.

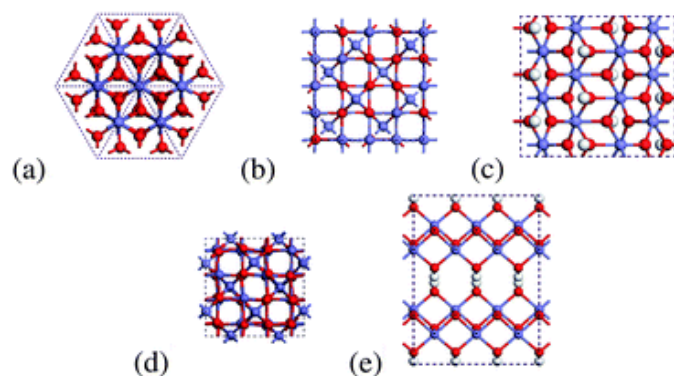


Fig. 1.1. Reprezentarea schematică a  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (b),  $\alpha$ -FeOOH (c),  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (d) și  $\gamma$ -FeOOH (e) [41].

Clasificarea oxizilor de fier este prezentată schematic în Tabelul 1.1. Există șapte oxizi, doi hidroxizi și opt oxo-hidroxizi de fier. În treisprezece oxizi, Fe este doar trivalent, iar în cinci este prezent și/sau Fe bivalent.

Tabelul 1.1. Clasificare oxizilor de fier.

	Oxizi	Oxo-hidroxizi	Hidroxizi
Fier (II)	FeO (wustita)		Fe(OH) <sub>2</sub>
Fier (III)	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematita)	$\alpha$ -FeOOH (goetita)	Fe(OH) <sub>3</sub>
	$\beta$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\beta$ -FeOOH (akagaenita)	
	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemita)	$\gamma$ -FeOOH (lepidocrocita)	
	$\varepsilon$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\delta$ -FeOOH (Feroxihita)	
		FeOOH de înaltă presiune	
		Fe <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O · 4H <sub>2</sub> O (Ferihidrita)	
		Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO) · nH <sub>2</sub> O	
Fier (II, III)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetita)	Fe <sup>III</sup> <sub>x</sub> Fe <sup>II</sup> <sub>y</sub> (OH) <sub>3x+2y-z</sub> (A <sup>-</sup> ) <sub>z</sub> ; unde A <sup>-</sup> este Cl <sup>-</sup> sau 0,5SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	
	F <sub>4</sub> O <sub>5</sub>		

Oxizii de fier diferă între ei și prin culoare. În Figura 1.2 sunt prezentate nuanțele de culoare pentru opt oxizi de fier [37]. Goetita este galbenă, akagaenita oranj, hematita roșie, ferihidrita roșu-maro închis, iar magnetita și wustita au culoare neagră.



Fig. 1.2. Culorile caracteristice pentru câțiva dintre oxizii de fier [37].

Hematita are cea mai intensă nuanță de roșu, această culoare datorându-se modului de aranjare în cristal. Octaedrele din structura cristalină a hematitei împart aceeași față și distanța Fe-Fe este de doar 0,29 nm. Aceasta influențează puternic tranzițiile perechilor de electroni. Pe de altă parte, celelalte minerale conțin doar octaedre care au în comun muchia și colțul, iar centrele Fe-Fe se află la distanță de 0,30 – 0,35 nm [37]. Culoarea oxizilor variază și în funcție de dimensiunea nanoparticulelor. De exemplu, culoarea goetitei poate varia de la galben la galben-marou în dependență de mărimea particulelor acesteia [42]. Și înlocuirea unor atomi de Fe cu alt metal poate duce la schimbarea culorii oxidului respectiv. Înlocuirea unor atomi de Fe cu Mn în hematită duce la schimbarea de la roșu la negru, iar înlocuirea unor atomi de Fe cu Al duce la o schimbare de culoare spre roșu mai intens [37].

Hematita, maghemita și wustita prezintă proprietăți de semiconductori iar magnetita are mai mult proprietăți similare cu cele ale metalelor. Pentru ca un compus să poată fi considerat semiconductor este important ca banda interzisă să fie mai mică de 5 eV, iar în cazul conductorilor banda interzisă nu există. Magnetita are banda interzisă 0,1 eV, hematita de 2,2 eV iar maghemita de 2,3 eV. În cazul oxo-hidroxyzilor, goetita are banda interzisă de 2,19 eV, lepidocrocita de 2,06 eV, akagaenita de 2,12 eV și  $\delta$ -FeOOH de 1,94 eV [37]. Este important de subliniat faptul că valoarea benzii interzise depinde de dimensiunea particulelor [43]. Oxizii de fier sunt cunoscuți ca materiale magnetice. Proprietățile magnetice ale acestora diferă de la un oxid la altul. Hematita este paramagnetică la temperaturi mai mari de temperatura Curie ( $T_C$ ) aflată la aproximativ 956 K, slab feromagnetică la temperatura camerei, iar la temperaturi mai joase de temperatura Morin ( $T_M$ ) la aproximativ 260 K trece în antiferomagnetică. Magnetita, maghemita și feroxihita sunt feromagnetice la temperatura camerei, iar lepidocrocita, akagaenita sunt paramagnetice. Goetita la temperatura camerei este antiferomagnetică și are temperatura

Neel ( $T_N$ ) de aproximativ 400 K. Temperatura de tranziție magnetică în cazul oxizilor de fier depinde și de dimensiunea particulelor. De exemplu, hematita la dimensiuni mai mici de 15 nm devine superparamagnetică la temperatura camerei [37].

Caracteristic pentru oxizii de fier este conversia între diferite tipuri de oxid. În condiții optime (mediu, pH, presiune, temperatură), aproape fiecare oxid poate fi transformat în altul [37]. Hematita și goetita sunt cei mai stabili dintre oxizi, reprezentând de multe ori produsul final al transformării celorlalți oxizi. Conversia dintre diferite tipuri de oxizi de fier este prezentată schematic în Figura 1.3.

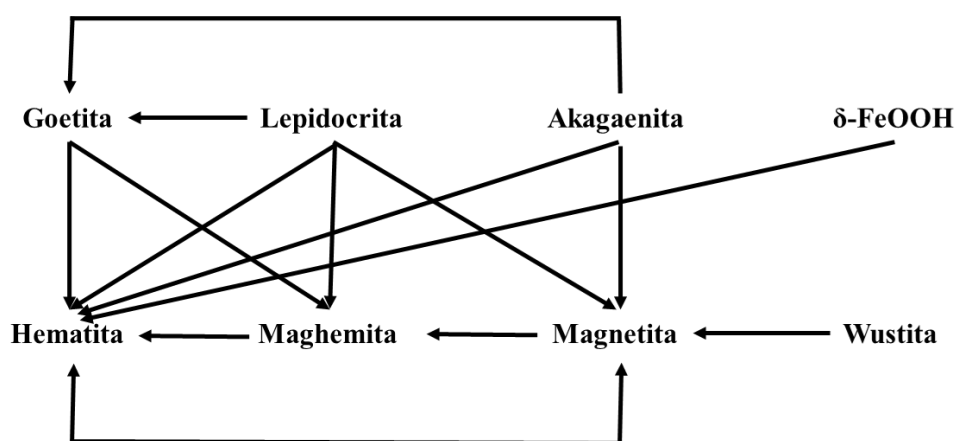


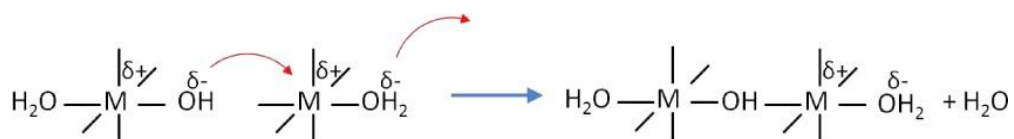
Fig. 1.3. Reprezentarea schematică a conversiei între oxizii de fier.

## 1.2. Strategii de preparare și stabilizare a nanoparticulelor de oxizi de fier

### *Mecanisme de formare a nanoparticulelor*

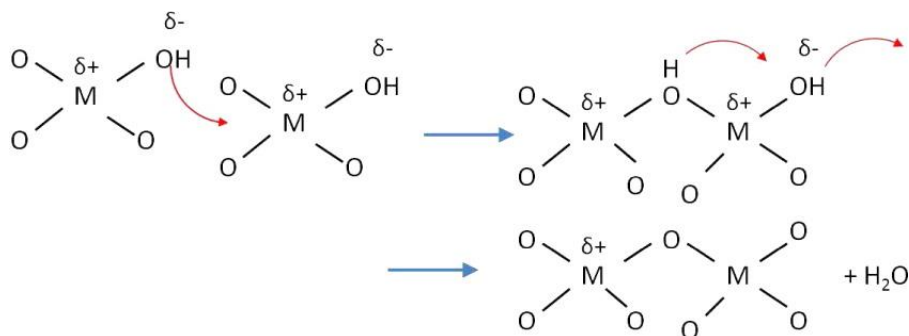
Formarea nanoparticulelor de cele mai multe ori este explicată prin teorii ale nucleației și creșterii. Nucleația, conform teoriei clasice, este prima etapă în formarea unei faze termodinamice noi sau a unei structuri noi prin auto-asamblare sau auto-organizare. Acest proces poate dura ore sau ani de formare spontană a nucleelor, care pot crește atunci când sunt mai mari de dimensiunea critică și este în mare măsură determinată de raportul dintre energia de suprafață și energia materialului. Conform regulii lui Ostwald [44], atunci când există câteva faze solide, formarea unei faze stabile din punct de vedere termodinamic poate fi precedată de un intermediar metastabil, care treptat se transformă în produsul final. Astfel, în mai multe sisteme, înainte de formarea produsului final cristalin, sunt identificați precursori amorfi. Există și cazuri în care nucleația și creșterea nanoparticulelor nu au loc prin adăugarea de atomi sau molecule individuale, ci prin agregarea de blocuri nanometrice precum clusteri sau nanoparticule. Mecanismele care implică astfel de precursori se numesc neclasice deoarece nu pot fi explicate prin teoria clasică a nucleației și creșterii [45,46].

Cel mai acceptat mecanism de formare a nanoparticulelor este LaMer [47], conform căruia procesul are loc în trei etape. În prima etapă concentrația reactanților crește treptat și eventual depășește solubilitatea. În următoarea etapă, concentrația reactanților ajunge la limita de suprasaturație și nucleația are loc rapid. Această nucleație rapidă duce la o scădere bruscă a concentrației reactanților. În ultima etapă nucleele formate cresc încet până se consumă reactanții. Pentru a avea un control bun asupra dimensiunii și formei nanoparticulelor formate este important de a separa procesul de nucleație de cel de creștere. În etapa de nucleație numărul și dimensiunea nucleelor poate fi controlată de nivelul de saturare a soluției, iar creșterea monodispersă poate fi controlată prin alegerea potrivită a concentrației reactanților și temperaturii de reacție [47]. Un mecanism care diferă substanțial de cel LaMer este mecanismul Finke-Watzky [46], unde nucleația și creșterea au loc simultan. Prepararea nanoparticulelor de oxid de fier poate fi descrisă prin diferite mecanisme. De cele mai multe ori, în timpul reacției de preparare a nanoparticulelor, ionii de fier în soluție formează ioni hexahidrați. Formarea acestora este influențată de diferiți factori precum starea de oxidare sau pH-ul. Dacă la temperatura camerei pentru Fe(II) hidroxilarea are loc la un pH de 7 – 9, în cazul Fe(III), aceasta are loc la un pH de 1 – 5. Complecșii metalici hidroxilați sunt instabili în soluție și condensează prin două mecanisme. În ambele cazuri substituția are loc datorită caracterului hidrofil al ligandului. Condensarea are loc prin eliminarea apei și formarea punților hidroxilice [46] (Schema 1.1).



Schema 1.1. Reprezentarea schematică a reacției de condensare cu eliminarea apei și formarea punților hidroxilice [46].

Complexul oxohidroxilic format nu are apă coordnată, care să poată fi eliminată. Astfel, condensarea are loc printr-un proces asociativ în două etape ducând la formarea apei și a punților de oxigen [46] (Schema 1.2).



Schema 1.2. Reprezentarea schematică a formării punților de oxigen printr-un proces asociativ în două etape ducând la formarea apei [46].

## ***Prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier***

În ultima perioadă au fost intens studiate și îmbunătățite diferite metode și procedee de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier și oxizilor micști. Se cunosc mai multe metode de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier: co-precipitarea [6–8,48–57], descompunerea termică [9,10,58–61], metoda hidrotermală [11,12,62–66], metoda solvotermală [13,14,67–70], metoda sonochimică [15–17,71,72], metoda electrochimică [18,19,73,74], din microorganisme sau bacterii [20,21,75] și altele [5,22]. Prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier este un proces complex. Prima provocare în procesul de obținere este găsirea condițiilor experimentale optime, care să conducă la obținerea de nanoparticule monodisperse. O altă problemă este selectarea sau stabilirea unui proces reproductibil, care ar putea fi industrializat fără proceduri complexe de purificare [5]. Cea mai frecvent utilizată metodă de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier este metoda co-precipitării [5,22].

Obținerea nanoparticulelor de oxid de fier prin **metoda co-precipitării** are loc prin amestecarea ionilor Fe(II) și Fe(III) într-o soluție bazică la temperatura camerei. Mărimea și forma nanoparticulelor depind de tipul precursorilor de fier utilizați în reacție (clorură, sulfat, nitrat și altele), de raportul dintre ioni, de temperatura reacției și valoarea pH-ului [6,22]. Conform termodinamicii reacției de preparare, precipitarea completă a magnetitei ar trebui realizată la un pH între 8 și 14, cu raportul stoechiometric dintre ionii de fier de 2 la 1 ( $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ) în atmosferă inertă [5,48]. În prezență de oxigen, magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) se transformă în maghemită ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [5,6,22]. Barbotând azot în soluția de reacție nu doar se protejează magnetita de oxidare, dar se obțin și nanoparticule cu dimensiuni mai mici [5,49]. Massart ș.a. [50] au fost primii care au reușit să obțină nanoparticule superparamagnetice de oxizi de fier cu dimensiuni controlate prin precipitarea în mediu bazic a sărurilor  $\text{FeCl}_3$  și  $\text{FeCl}_2$ . Aceștia au demonstrat influența bazei utilizate (amoniac, metilamină și hidroxid de sodiu), valorii pH-ului, a raportului  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  asupra randamentului reacției, diametrului și a polidispersității nanoparticulelor obținute. Prin ajustarea acestor parametri se pot obține nanoparticule cu dimensiuni de la 4,2 nm până la 16,6 nm [5]. Kirillov ș.a. [7] au prezentat obținerea de nanoparticule de magnetită prin co-precipitarea sulfatului de fier (II) și a clorurii de fier (III) în prezență de ioni de citrat, la temperatura camerei și în mediu de argon. Prin modificarea concentrației molare de citrat față de fier de 0 la 1,2 s-a reușit obținerea de nanoparticule cu dimensiuni diferite (de la 10,5 nm până la 4,4 nm). Kang ș.a. [51] au descris metoda de obținere a nanoparticulelor de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $8.5 \pm 1.3$  nm) prin co-precipitare, fără surfactanți, în soluție apoasă cu un raport  $\text{Fe(II)} / \text{Fe(III)} = 0.5$  și  $\text{pH} = 11 - 12$ , iar după oxidare în aer s-a obținut  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Multe publicații descriu sinteza nanoparticulelor cu dimensiuni variate, utilizând surfactanți ca dextran sau alcool polivinilic [52]. Surfactanții sunt utilizați drept agenți de stabilizare (protejare) pentru menținerea dimensiunii și dispersității în anumite medii ale particulelor [22]. Utilizând metoda de co-precipitare se pot obține și ferite de tipul  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [53,54],  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  [55],  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [56],  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  [57],  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  [8] și altele. Avantajul principal al metodei de co-precipitare este acela că se poate obține o cantitate mare de particule într-o singură reacție [5]. Totuși dimensiunea nanoparticulelor este foarte greu de controlat, de cele mai multe ori acestea obținându-se polidisperse [5,6]. Un alt dezavantaj al metodei date este că valoarea pH-ului în amestecul de reacție trebuie să fie ajustată, atât în etapa de sinteză cât și în etapa de purificare, iar o ușoară schimbare a acestuia poate duce la formarea de particule cu morfologie și dimensiune diferite [22].

Obținerea nanoparticulelor prin **descompunere termică** are la bază descompunerea termică a diferiților precursori de fier (săruri sau combinații complexe) în mediu organic și la temperatură înaltă [22]. Drept mediu organic se utilizează solvenți cu temperatură de fierbere înaltă și surfactanți. Dimensiunea și morfologia nanoparticulelor obținute poate fi influențată de raportul dintre reactivii utilizați în reacție, temperatura și timpul de reacție [6]. Sun și Zeng [58] au descris un procedeu de obținere a magnetitei prin descompunerea termică la temperatura de 265 °C a acetilacetonatului de fier(III) în eter fenilic, acid oleic și oleilamină. S-au obținut particule cu dimensiunea de până în 20 nm, care pot fi dispersate într-un solvent nepolar. Descompunerea directă a  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  duce la obținerea nanoparticulelor monodisperse de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [59]. Lee ș.a. [76] au raportat un procedeu de preparare la scară largă a nanoparticulelor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  plecând de la acetilacetonat de fier(III), alcool octilic și  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sau plecând de la acetilacetonat de fier(III) 1,2-hexadecandiol și alcool octilic. Reacția în ambele cazuri a avut loc la 210 °C timp de 30 min. Amara ș.a. [10] au studiat influența raportului molar dintre concentrația reactanților asupra dimensiunii și formei nanoparticulelor de magnetită obținute. La utilizarea raporturilor molare dintre ferocen și polivinilpirolidonă de 1:1, 1:2 și 1:5 s-au obținut nanoparticule cubice cu dimensiunea de 49, 41 și respectiv 29 nm. Când raportul molar dintre ferocen și polivinilpirolidonă a fost 5:1 s-au obținut nanoparticule sferice de 32 nm. Avantajul descompunerii termice constă în obținerea de nanoparticule monodisperse, iar dezavantajele metodei sunt date de temperatura înaltă de reacție și faptul că nanoparticulele în general se dispersează doar în solvenți nepolari [22].

Maity ș.a. [60] au studiat influența timpului de reacție asupra dimensiunii nanoparticulelor obținute prin metoda de descompunere termică. Pentru prepararea magnetitei, autorii au plecat de la un amestec format din acetilacetonat de fier, acid oleic și oleilamină. În cazul în care reacția s-a condus la 300 °C timp de 30 min s-au obținut nanoparticule de 5 nm. Mărind timpul de reacție



până la 2 h, dimensiunea nanoparticulelor a crescut până la 6 nm, iar după 24 h până la 11 nm. În cazul în care reacția de preparare a nanoparticulelor de magnetită a avut loc la 330 °C, variind timpul de reacție de la 30 min la 7 h, așa cum se vede din Figura 1.4, s-au obținut nanoparticule de la 7 la 11 nm [60].

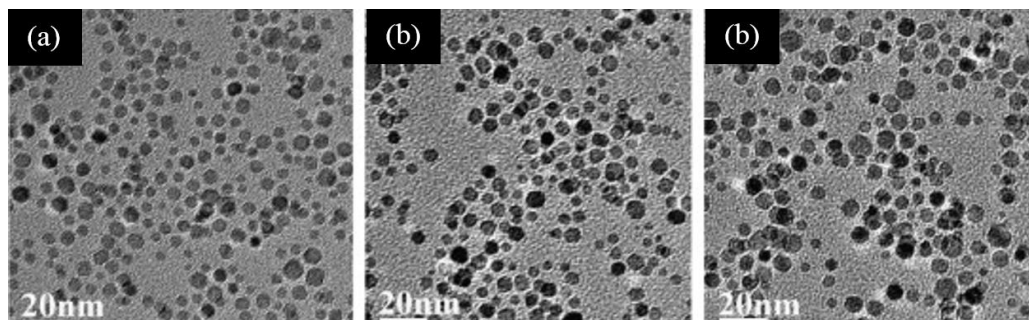


Fig. 1.4. Imagini TEM ale nanoparticulelor de magnetită obținute de Maity ș.a. [60] prin descompunere termică la 330 °C după 30 min (a), 2 h (b) și 24 h (c).

Nanoparticulele de oxizi de fier cu dimensiune și formă controlată sunt importante datorită corelației puternice între acești parametri și proprietățile magnetice ale acestora. Obținerea nanoparticulelor prin **metoda hidrotermală** are loc în containere sigilate, în soluții apoase la temperatură și presiune ridicate (130 – 250 °C, respectiv 0.3 – 4 MPa) a vaporilor [22]. Obținerea nanoparticulelor prin metoda hidrotermală poate fi realizată în prezență de surfactanți sau în absența acestora. Wang ș.a. [62] au descris un procedeu de preparare a nanoparticulelor de magnetită prin metoda hidrotermală, pornind de la clorura de fier(II) și o diamină fără a utiliza surfactanți. Sinteza a avut loc la 140 °C timp de 6 h și s-au obținut nanoparticule de magnetită de 40 nm. Zheng ș.a. [63] au descris obținerea nanoparticulelor de maghemită de circa 27 nm prin metoda hidrotermală, utilizând drept precursor de fier azotatul acestuia și bis(2-etilhexil) de sodiu în calitate de surfactant [22]. Nanoparticule de hematită de dimensiuni diferite au fost obținute printr-un procedeu hidrotermal simplu plecând de la clorura de fier(III) și polivinilpirolidonă utilizate în diferite rapoarte [64]. Prin metoda hidrotermală se pot obține nanoparticule aproape monodisperse ca dimensiune, dezavantajul acestora fiind randamentul mic [6].

**Metoda solvotermală**, similar celei hidrotermale, are loc în containere închise, doar că în acest caz reacțiile au loc în mediu organic. Dimensiunea și morfologia nanoparticulelor obținute pot fi influențate de tipul și concentrația reactivilor utilizați, temperatură, timp și presiune [67,68]. Xing ș.a. [13] au obținut nanoparticule de magnetită de diferite dimensiuni (10 și 53 nm) plecând de la clorura de fier(III) și etilen glicol. Reacția a avut loc la 200 °C timp de 10 h. Plecând de la clorura de fier(III), serină și fosfat de sodiu în raport molar de 2:1:0,65, Paredes-Garcia ș.a. [14] au obținut nanoparticule sferice de hematită cu dimensiunea de 10 nm.

Avantajul metodei solvotermale este reproductibilitatea procedeeelor și calitatea nanoparticulelor obținute (particule monodisperse), dezavantajul fiind randamentul mic cu care se obțin produșii prin această metodă.

O alternativă competitivă față de celelalte metode de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier este **metoda sonochimică**. Efectul chimic al ultrasonării apare datorită cavitației acustice, constând în formarea, creșterea și implozia bulelor în lichid. Colapsul prin implozie generează un punct local fierbinte prin compresia adiabatică sau prin formarea de unde de șoc în faza gazoasă din interiorul bulei care colapsează. Condițiile apărute în aceste puncte fierbinți au fost determinate experimental, ca având temperaturi tranzitorii de 5000 K, presiuni de 1000 atm și viteze de răcire de peste  $10^{10}$  K/sec [77]. Aceste condiții extreme sunt benefice pentru formarea de noi faze și au un efect puternic de rupere pentru aglomerate, fapt care conduce la obținerea de nanoparticule cu grad înalt de monodispersitate [22]. Plecând de la clorura de fier(II), utilizată drept precursor, și hidroxid de potasiu, utilizat în calitate de bază, în prezență de ultrasunete, Lukashova ș.a. [15] au obținut nanoparticule de magnetită de 25 nm. Nanoparticule cubice de magnetită s-au obținut prin utilizarea sulfatului de fier și a hidroxidului de sodiu în prezență de ultrasunete [16]. Prin metoda sonochimică se pot obține nanoparticule într-un timp mult mai scurt comparativ cu metodele descrise mai sus.

În cazul **metodei electrochimice** electrodul este utilizat drept reactant. Curentul trece prin doi sau mai mulți electrozi numiți anod și catod și plasați în soluție de electrolit. Aici anodul poate fi oxidat până la ioni metalici în electrolit, care ulterior sunt reduși până la metal utilizând catodul și în prezență de agenți de stabilizare. Această metodă este aplicabilă și pentru obținerea de oxizi de fier [78]. Nanoparticule de magnetită cu dimensiunea cuprinsă între 20 și 30 nm au fost preparate prin electro-oxidarea fierului în prezență de amină, care are rol de electrolit și agent de stabilizare [73]. Metoda electrochimică nu necesită temperaturi mari în timpul procesului de preparare a nanoparticulelor. Temperatura nu trebuie să depășească temperatura de fierbere a soluției de electrolit. Deoarece metoda electrochimică este bazată pe reacții de oxidare/reducere, alternând și ajustând potențialul celulei, se poate controla puterea de oxidare sau/și reducere, ceea ce oferă posibilitatea unui control mai bun al procesului de obținere a nanoparticulelor. Dezavantajul acestei metode este că de cele mai multe ori se obțin nanoparticule amorfe, care sunt dificil de caracterizat [78].

Prepararea nanoparticulelor prin **metoda sol-gel** constă în hidroxilarea și condensarea precursorilor în soluție, formând particule nanometrice sub formă de sol. Continuarea condensării și polimerizarea anorganică conduc la o rețea tridimensională de oxid metalic, care

este denumită gel umed. Deoarece aceste reacții sunt efectuate la temperatura camerei sunt necesare tratamente termice ulterioare pentru a obține starea cristalină finală.

Din literatură este clar că proprietățile unui gel sunt dependente de structura creată în timpul etapei de sol a procesului sol-gel [5]. Principalii parametri care influențează cinetica și reacțiile de creștere, hidroliză și condensare și ulterior structura și proprietățile gelului sunt următorii: solventul, temperatura, natura și concentrația precursorilor, pH-ul și agitarea [5]. Nanoparticule de hematită au fost obținute prin metoda sol-gel, utilizând drept agent de stabilizare gelatina. Dimensiuni de 30-40 nm și morfologia nanoparticulelor a fost puse în evidență prin TEM și SEM (Figura 1.5) [79].

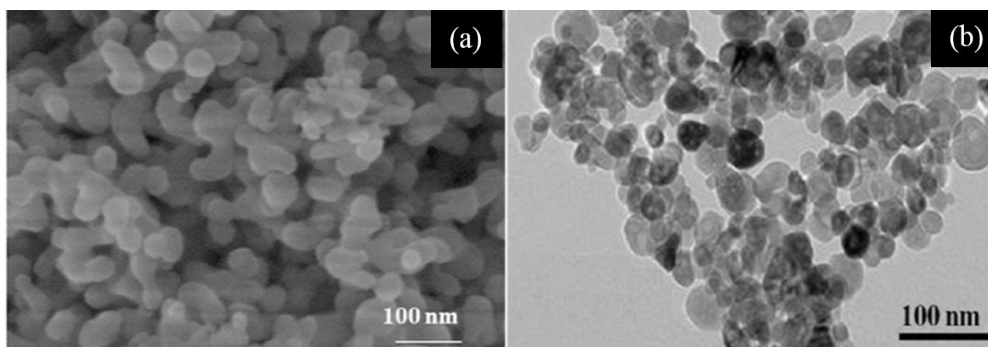


Fig. 1.5. Imagini SEM (a) și TEM (b) ale nanoparticulelor de hematită obținute prin metoda sol-gel [79].

### *Clusteri metalici drept precursori pentru nanoparticule de oxizi de fier*

Aplicațiile nanoparticulelor în tehnologiile de vârf se bazează pe materiale de puritate înaltă, cu anumite forme și dimensiuni. Numeroase studii au demonstrat că morfologia nanomaterialelor, în special a semiconductorilor, determină proprietățile opto-electronice, banda interzisă, activitatea fotocatalitică și altele. Pentru prepararea nanoparticulelor de oxid de fier cu formă și dimensiune prestabilite, de cele mai multe ori se utilizează metode chimice, care sunt mai versatile în comparație cu celelalte metode [80].

Așa cum s-a putut observa din capitolul 1.2.2, drept precursori metalici pentru prepararea oxizilor de fier sau oxizilor micști se utilizează de cele mai multe ori sărurile acestora. În ultimii ani, o atenție deosebită este acordată compușilor coordinativi, care oferă o serie de avantaje precum: creșterea solubilității, iar uneori și a volatilității precursorului, controlul mai bun al micro sau nanostructurilor formate [80]. Cele mai multe studii din domeniu se referă la descompunerea termică a complecșilor metalici cu liganzi care conțin oxigen precum acetilacetați, acetați sau oleați. Rezultatele bune în ceea ce ține de distribuția îngustă după dimensiune a nanoparticulelor este datorată separării nucleației de creștere la anumite temperaturi [81,82]. Variind condițiile de reacție

(timpul și temperatura), concentrațiile și tipul precursorilor se pot obține nanoparticule de diferite dimensiuni și forme. Park ș.a. [82] au descris un procedeu de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier de 12 nm la scară largă prin descompunerea termică a oleatului de fier(III) în prezență de 1-octadecenă la 320 °C. Pentru a înțelege mai bine mecanismul de formare a nanoparticulelor monodisperse de oxid de fier, aceștia au preluat din sistemul de reacție și analizat mai multe probe la diferite temperaturi și diferite perioade de timp. Când amestecul de reacție a fost menținut la 320 °C timp de 10, 20 și 30 min s-au obținut nanoparticule de 12 nm, iar atunci când amestecul de reacție a fost menținut pentru o zi la 260 °C s-au obținut nanoparticule slab cristaline de 9 nm. Ținând amestecul de reacție sub temperatura de descompunere a oleatului de fier(III) (200 °C) nu s-au obținut nanoparticule. Totodată autorii acestui studiu, bazându-se pe analizele spectrale, termice și microscopice, au propus un mecanism de formare a nanoparticulelor. Astfel, nucleația este declanșată la temperatura de 200-240 °C prin descompunerea unui ligand (oleat) din oleatul de fier prin eliminarea CO<sub>2</sub>. Creșterea nanoparticulelor este inițiată de descompunerea celorlalți doi liganzi (oleat) din precursor la temperatura de ~ 300 °C. Separarea nucleației de creșterea nanoparticulelor reprezintă un element cheie în prepararea de nanoparticule monodisperse [82]. Demortière ș.a. [83] a obținut nanoparticule de oxizi de fier cu dimensiuni diferite (Figura 1.6) prin descompunerea termică a oleatului de fier în prezență de acid oleic prin varierea tipului de solvent și raportul dintre oleatul de fier și acidul oleic.

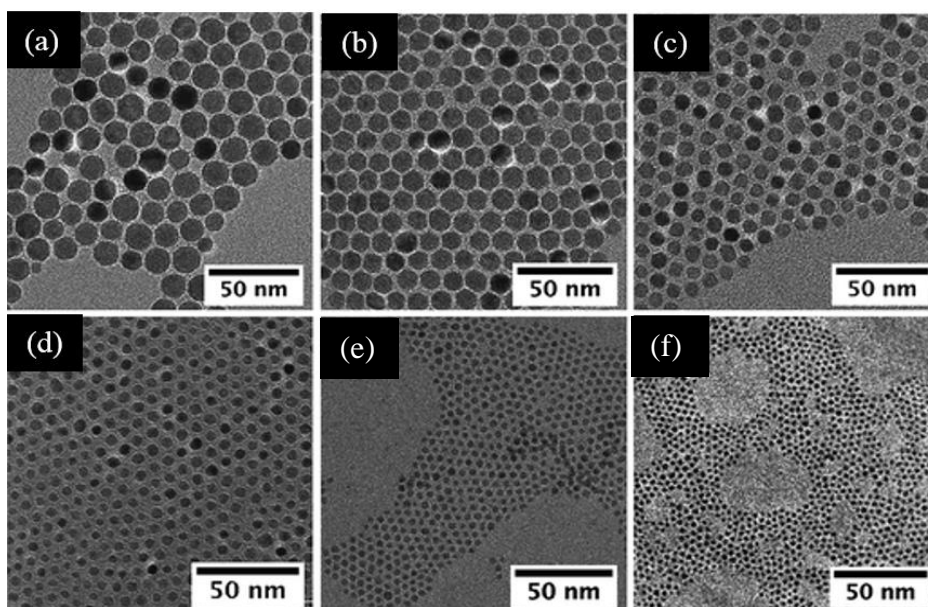
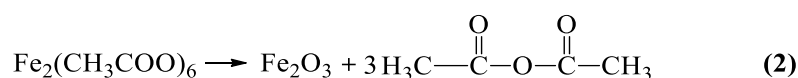
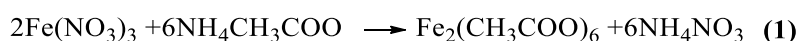


Fig. 1.6. Imagini TEM ale nanoparticulelor de oxid de fier obținute de Demortière ș.a. [83] prin descompunere termică utilizând diferiți solvenți și rapoarte molare ( $r$ ) dintre oleatul de fier și acidul oleic: a – 1-icosen ( $r = 1$ ); b - eter di-n-octilic ( $r = 2$ ); c - eter dibenzilic ( $r = 1$ ); d - eter di-n-octilic ( $r = 0,3$ ); e - hexadecenă ( $r = 0,5$ ); f - eter di-n-heclic ( $r = 0,5$ ).

Utilizând raportul molar de 1:1 dintre oleatul de fier și acid oleic și drept solvent 1-eicosene, s-au obținut nanoparticule de 14 nm, iar în cazul utilizării eterului dibenzilic nanoparticule de 9 nm. În cazul utilizării eterului di-n-octilic și a unui raport molar dintre precursorul metalic și acidul oleic de 2:1 s-au obținut nanoparticule de 11 nm, iar în cazul utilizării unui raport de 1:3, nanoparticulele obținute aveau 5 nm. Stabilind raportul molar dintre oleatul de fier și acidul oleic la 1:2 și utilizând hexadecena drept solvent s-au obținut nanoparticule de 3,5 nm, iar în cazul utilizării eterului di-n-hexilic nanoparticulele obținute aveau 2,5 nm.

Park ș.a. [84] au fost printre primii care au obținut nanoparticule de oxid de fier utilizând drept precursor metalic complexul acetat de fier. În prima etapă, aceștia au preparat precursorul metalic printr-un procedeu, care constă în adăugarea soluției de acetat de amoniu la soluția de azotat de fier(III) sub agitare puternică (raportul volumului acestor două soluții a fost de 1:1). Formarea acetatului de fier a fost confirmată utilizând spectroscopia în infraroșu. În a doua etapă, acetatul de fier a fost transformat în nanoparticule de oxid de fier prin calcinare la 250 °C timp de două ore. Reacția în două etape propusă este prezentată în Schema 1.3. Autorii acestui studiu au preparat nanoparticule de oxid de fier printr-un procedeu similar, unde în prima etapă are loc precipitarea azotatului de fier(III) în mediu puternic bazic (NaOH) care duce la formarea hidroxidului de fier(III), iar în a doua etapă hidroxidul este încălzit la 250 °C timp de două ore. S-a demonstrat că nanoparticulele preparate prin calcinarea acetatului de fier sunt superioare din punct de vedere calitativ celor preparate prin calcinarea hidroxidului de fier. Așa cum s-a observat din imaginile TEM, nanoparticulele obținute în ambele cazuri reprezintă agregate de particule mult mai mici (5-8 nm în cazul calcinării acetatului de fier(III) și 8-10 nm în cazul calcinării hidroxidului de fier(III)).



Schema 1.3. Schema reacției de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier propusă de Park ș.a. [84].

Augustyn ș.a. [85] au preparat nanoparticule de maghemită ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) prin descompunerea termică a unui amestec unde, drept precursor metalic s-a utilizat acetatul de fier (II), în calitate de agent de stabilizare acidul oleic, iar drept solvent 1-octadecena. Variind raportul dintre concentrațiile acetatului de fier(II) și acidului oleic, autorii acestui studiu au reușit să prepare nanoparticule cu dimensiuni diferite. Utilizând raportul acetat de fier(II) – acid oleic de 1:1, s-

au obținut nanoparticule de maghemită de 4,1 nm, la 1,5:1 s-au obținut nanoparticule de 3,5 nm, în timp ce la 3:1 s-au obținut nanoparticule de 9,2 nm.

Turta ș.a. [9] au obținut nanoparticule de maghemită de 1,3 și 5,5 nm (Figura 1.7) prin descompunerea termică la 320 °C, în atmosferă de argon, a furoatului de fier(III) utilizând ulei de floarea soarelui și 1,2-hexadecilamină sau dodecilamină drept agenți de stabilizare. Aici uleiul de floarea soarelui este utilizat ca o alternativă ieftină și accesibilă la surfactanții comerciali. În plus, autorii acestui studiu au observat că utilizarea dodecilaminei în locul 1,2-hexadecilaminei duce la obținerea unei faze uleioase iar pentru separarea nanoparticulelor din aceasta s-a utilizat 2-(5-sulfanil-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenol. Studiile prin spectroscopie Mossbauer și a proprietăților magnetice au indicat un comportament superparamagnetic pentru cele două probe preparate.

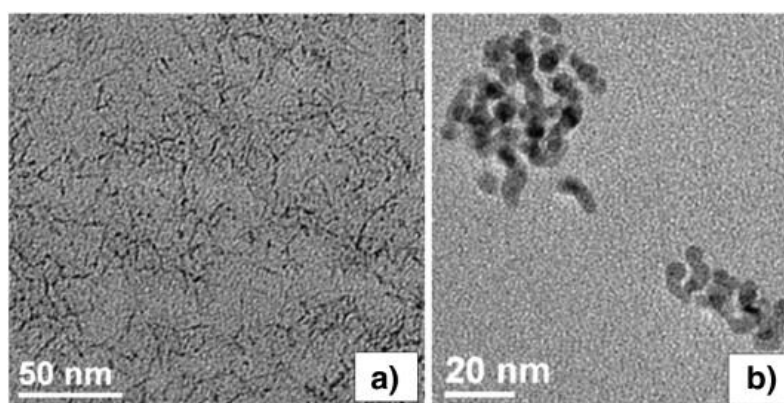
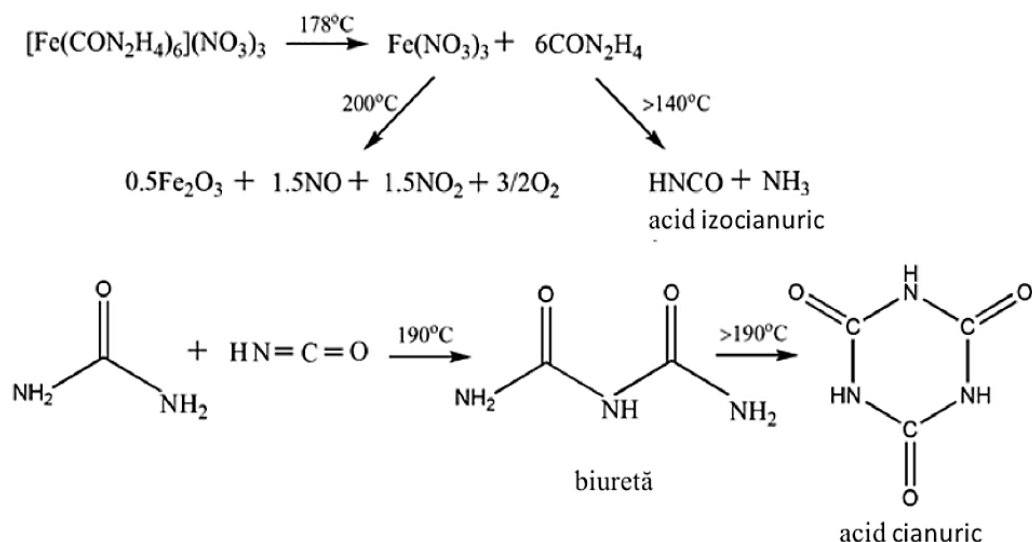


Fig. 1.7. Imagini TEM ale nanoparticulelor de maghemită obținute prin descompunere termică utilizând drept surfactanți ulei de floarea soarelui și 1,2-hexadecilamină (a) sau dodecilamină (b) [9].

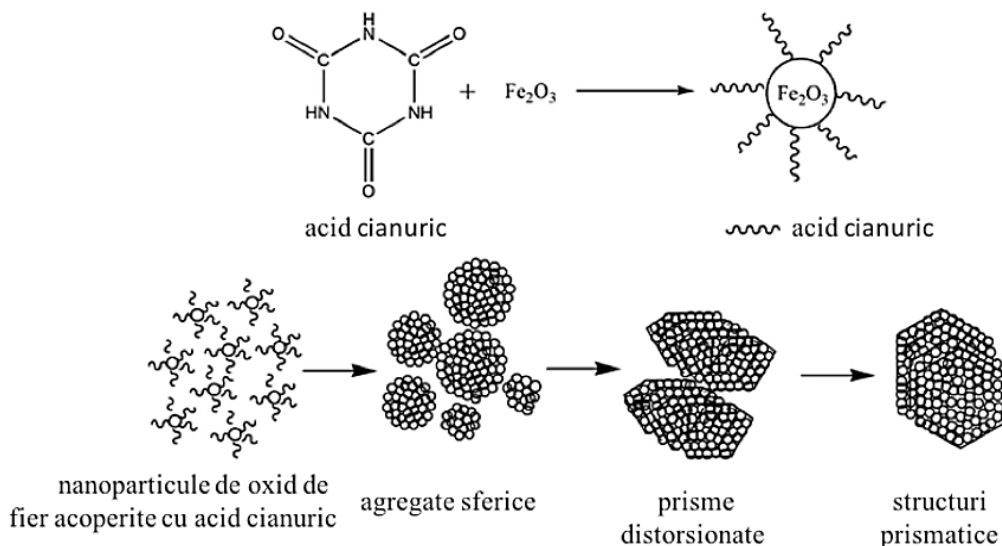
Sharma ș.a. [86] au obținut nanoparticule de oxid de fier auto-asamblate prismatic prin descompunerea termică la 200 °C a complexului  $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{NO}_3)_3$  în prezență de eter difenilic, utilizat drept solvent. Bazându-se pe investigațiile termogravimetrice, analiza elementală și FTIR, autorii acestui studiu au propus o schemă de reacție pentru formarea nanoparticulelor de oxid de fier (Schema 1.4).

În timpul încălzirii, complexul se topește la temperatura de 178 °C cu descompunerea acestuia în nitrat de fier și uree. Nitratul de fier se descompune la rândul lui formând la ~ 200 °C oxid de fier, NO, NO<sub>2</sub> și O<sub>2</sub>. Conversia ureei în acid izocianuric și amoniac are loc la peste 140 °C. În continuare, acidul izocianuric reacționează cu ureea la 190 °C formând C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, care mai departe trece în acid cianuric. Astfel, în timpul descompunerii termice a complexului utilizat ( $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{NO}_3)_3$ ), odată cu nanoparticulele de oxid de fier, se formează acidul cianuric.



Schema 1.4. Schemă de reacție pentru formarea nanoparticulelor de oxid de fier din  $[\text{Fe}(\text{CON}_2\text{H}_4)_6](\text{NO}_3)_3$  propusă de Sharma ș.a. [86].

Acidul cianuric în acest caz joacă rol de agent de stabilizare a nanoparticulelor formate, astfel încât nu este necesară utilizarea unui alt agent de stabilizare în timpul reacției. În acest studiu, autorii au demonstrat că timpul de reacție joacă un rol important în morfologia agregatelor de nanoparticule obținute. S-a demonstrat că atunci când reacția a durat 5 min, nanoparticulele s-au auto-asamblat în agregate sferice, iar după 70 min acestea aveau formă de structuri prismatice hexagonale, așa cum este prezentat în Schema 1.5 [86].



Schema 1.5. Reprezentarea grafică a formării nanoparticulelor prismatice [86].

S-a demonstrat că, complexii heteronucleari pot fi utilizați drept precursori pentru prepararea oxizilor multimetaliți (oxizilor micști) de puritate foarte înaltă datorită amestecării

speciilor metalice la nivel molecular [87]. Prezența liganzilor organici în precursorii metalici ajută la omiterea etapei de segregare a metalelor în timpul formării oxizilor. În plus, procesul de descompunere a complecșilor de cele mai multe ori are loc în condiții mult mai blânde decât în cazul realizării reacțiilor în stare solidă, condiții în care se pot obține oxizi de diferite dimensiuni și forme [87].

Interesul față de oxizii micști este datorat proprietăților electronice și magnetice obținute prin combinarea a diferite metale într-un singur oxid. De exemplu, oxidul de fier-crom a fost studiat datorită proprietăților catalitice mai bune comparativ cu catalizatorii pe bază de fier sau crom individuali. Performanța unor astfel de catalizatori este atribuită rolului cromului în protejarea oxizilor de fier împotriva agregării, încetării efectului de îmbătrânire și reducerea suprafeței specifice [88,89]. Metodele cunoscute în literatură pentru prepararea oxidului de fier-crom se bazează pe utilizarea unui amestec de săruri metalice de fier și crom (cloruri [90], nitrați [91] sau cloruri și nitrați [92]) drept precursori metalici și utilizarea diferitelor metode precum ultrasonare [89,92] sau metoda hidrotermală [90]. Utilizarea unui complex bimetalic drept precursor pentru prepararea nanoparticulelor de oxid de fier-crom încă nu a fost studiată, acesta reprezentând un obiectiv de interes, atât pentru cercetarea fundamentală cât și pentru cea aplicativă.

O altă provocare actuală pentru industrie ar fi stabilirea unor condiții optime de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier, sau oxizi micști cu anumite caracteristici cum ar fi: dimensiunea, forma, dispersabilitatea, cristalinitatea, suprafața specifică și proprietățile magnetice. Pentru a controla proprietățile nanoparticulelor încă din procedeele de preparare este necesar să se stabilească parametrii optimi de reacție (timpul, temperatura, tipul și concentrația precursorilor) la care să obținem nanoparticule cu caracteristici prestabilite.

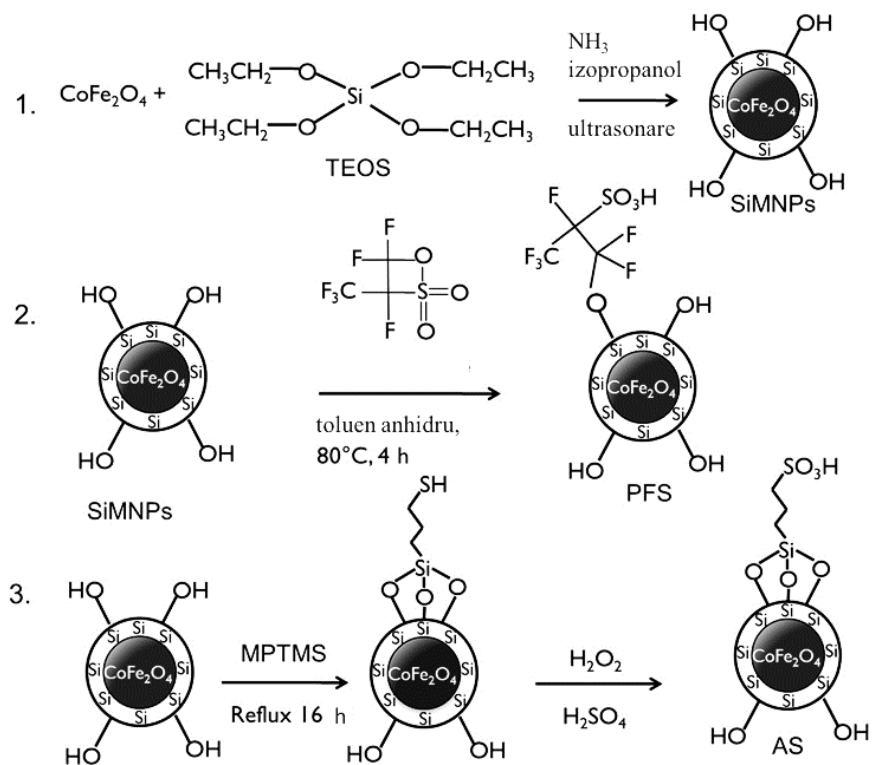
### ***Stabilizarea nanoparticulelor***

Cele mai multe aplicații ale nanoparticulelor de oxizi de fier necesită anumite condiții precum stabilitate și netoxicitate pentru o perioadă îndelungată de timp. Este cunoscut că nanoparticulele tind să se aglomereze, iar cel mai mare avantaj al procedeelor chimice de preparare este posibilitatea de a utiliza diferiți agenți de stabilizare, care nu permit agregarea particulelor și le oferă o bună solubilitate în diferiți solvenți. Tipul de surfactant este ales în dependență de metoda de preparare ținând cont de pH sau temperatura de reacție. De exemplu, pentru nanoparticulele obținute prin metoda co-precipitării, drept stabilizatori cel mai frecvent se utilizează citratul de sodiu, acidul oleic, dopamina, dextranul, chitosanul și polivinilpirolidona. Stabilizarea nanoparticulelor preparate prin descompunere termică se



realizează cu surfactanți de tipul acidului oleic sau oleilaminei, care face ca nanoparticulele să fie ușor dispersabile în solvenți organici. Pentru aplicații biomedicale este necesar ca nanoparticulele să fie dispersabile în apă, de aceea se poate realiza un schimb al liganzilor cu afinitate mai mare pentru oxidul de fier precum dopamina, carboxilații, fosfonații sau tiolii. Deși puțin studiate, de interes pentru aplicații biomedicale ar fi și încapsularea nanoparticulelor superparamagnetice de oxid de fier (sub 15 nm) acoperite deja cu un strat de surfactant în sisteme mai mari, precum și încapsularea medicamentelor în structurile astfel formate.

Indiferent de calea aleasă pentru stabilizarea nanoparticulelor, materialul obținut este de tip miez-coajă, unde miezul reprezintă nanoparticulele de oxizi de fier, iar coaja stratul stabilizator. Nanoparticulele de oxizi de fier pot fi acoperite cu stabilizatori monomerici, materiale anorganice sau stabilizatori polimerici. Dintre **stabilizatorii monomerici**, care se pot lega de suprafața nanoparticulelor, cei mai cunoscuți conțin grupe funcționale precum carboxilice (acidul citric [93,94], acidul gluconic [95], acidul dimercaptosuccinic [96]), fosfonice (acizi fosfonici [97]) sau sulfonice (acizi sulfonici [98]). *Acidul citric* este utilizat frecvent în stabilizarea nanoparticulelor de oxizi de fier. Se presupune că acest acid se leagă de suprafața nanoparticulelor prin coordinarea uneia sau a două grupe carboxilice. Cealaltă sau celelalte grupe carboxilice sunt expuse către solvent și duc la o stabilizare electrostatică a nanoparticulelor [6]. Răcuciu ș.a. [94] au preparat nanoparticule de magnetită acoperite cu acid citric cu dimensiuni diferite (7 – 12 nm) printr-un procedeu constând în două etape. În prima etapă s-au obținut nanoparticule de magnetită prin co-precipitarea clorurii de fier(II) sau a sulfatului de fier(II) și a clorurii de fier(III), iar în a doua etapă nanoparticulele au fost acoperite cu acid citric. Kotsmar ș.a. [93] au demonstrat că pH-ul influențează stabilitatea nanoparticulelor de oxid de fier acoperite cu acid citric. Astfel, la un pH de 6-8, nanoparticulele sunt stabile nu mai puțin de 2 luni în mediu apos. Totodată autorii acestui studiu au demonstrat că pH-ul influențează și dimensiunea nanoparticulelor formate. Peña ș.a. [99] au stabilizat nanoparticule de oxid de fier acoperite cu silice utilizând acidul perfloroalchilsulfonic și alchilsulfonic (Schema 1.6). În prima etapă, nanoparticulele de oxid de fier-cobalt sunt acoperite cu silice. Drept precursor pentru silice s-a utilizat tetraetilortosilicatul. Reacția are loc în mediu bazic la temperatura camerei, iar amestecul de reacție a fost supus ultrasonării. Într-o altă abordare are loc prepararea nanoparticulelor acoperite cu acidul perfloroalchilsulfonic. Reacția are loc la 80 °C în mediu nepolar pentru 4 h. În cea de-a treia încercare, așa cum este prezentat în Schema 1.6, s-au preparat nanoparticule de oxid de fier-crom stabilizate cu acidul alchilsulfonic. Aici este necesară o etapă suplimentară pentru a oxida gruparea –SH la –SO<sub>3</sub>H.



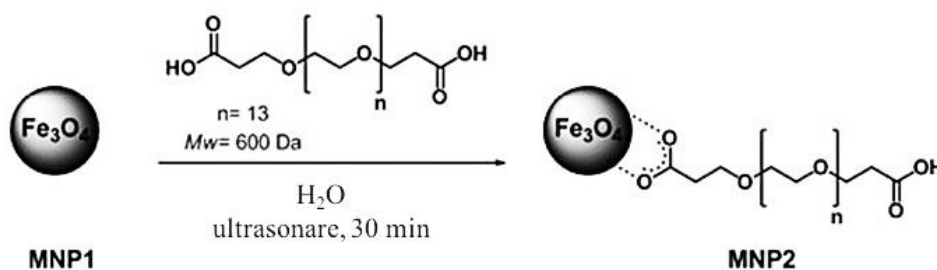
Schema 1.6. Reprezentarea schematică a preparării nanoparticulelor stabilizate cu silice (1), acid perfloroalchilsulfonic (2) și acidul alchilsulfonic (3) [99].

Mohapatra ș.a. [97] au stabilizat nanoparticule de oxid de fier preparate într-o etapă separată utilizând diferiți *acizi fosfonici* precum acidul fosfonoacetic, acidul 2-carboxietil fosfonic, acidul 3-aminopropil fosfonic, acidul 4-aminofenil fosfonic și acidul 4-carboxifenil fosfonic.

Nanoparticulele de oxizi de fier pot fi acoperite cu diferite **materiale anorganice** precum silice [100,101], aur [102] sau gadoliniu (III) [103]. Utilizarea unor astfel de stabilizatori oferă nu doar o bună stabilitate a nanoparticulelor în soluție, dar joacă un rol important și în legarea diferitor liganzi biologici de suprafața nanoparticulelor. Particulele astfel stabilizate au miezul format din oxidul de fier și coaja din materialul anorganic utilizat [5]. *Silicea* drept agent de stabilizare pentru nanoparticulele de oxizi de fier este de interes datorită numeroaselor avantaje pe care le oferă: stabilitatea excepțională în mediu apos și compatibilitatea cu diferite bioconjugate pentru introducerea diferitor liganzi în sistem, posibilitatea controlării grosimii stratului protector de silice, inerția chimică a matricii de siliciu, costul mic de producție și transparența optică [104]. Există diferite abordări în stabilizarea nanoparticulelor cu silice. Prima metodă are la bază procesul Stöber, unde silicea este formată *in situ* prin hidroliza și condensarea precursorului (de exemplu tetraetilortosilicat) [5]. O altă modalitate de a prepara nanoparticule de oxid de fier acoperite cu silice constă în depunerea din acidul silicic ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). S-a demonstrat

că această metodă este mai eficientă în acoperirea unei proporții mai mari din suprafața nanoparticulelor decât prima metodă descrisă [100].

Cei mai utilizați **agenți de stabilizare polimerici** în stabilizarea nanoparticulelor de oxizi de fier sunt dextranul [105], alcoolul polivinilic (PVA) [106] și polietilen glicolul (PEG) [107]. Faptul că polietilen glicolul este hidrofilic, solubil în apă și biocompatibil îl face atractiv în stabilizarea nanoparticulelor pentru ulterioare aplicații biomedicale ale acestora. Occhipinti ș.a. [108] au prezentat un procedeu simplu de funcționalizare a nanoparticulelor obținute cu polietilen glicol (Schema 1.7) prin adăugarea agentului de stabilizare la dispersia de nanoparticule sub iradiere cu ultrasunete. Dispersia nanoparticulelor astfel obținute a fost stabilă în apă pentru câteva luni.



Schema 1.7. Reprezentarea schematică a funcționalizării nanoparticulelor de magnetită cu PEG [108].

### 1.3. Metode de caracterizare

Oxizii de fier pot fi identificați sau caracterizați prin diferite metode, precum spectroscopie, difractometrie, magnetometrie, microscopie sau analize termice. Cu excepția analizelor termice, celelalte metode enumerate sunt nedistructive.

**Metodele spectroscopice** de caracterizare generează spectre, drept rezultat al interacțiunii radiațiilor electromagnetice cu materialul. Tipul interacțiunii (de exemplu tranziții electronice sau nucleare, vibrațiile moleculare) depinde de lungimea de undă a radiației electromagnetice [37]. Există mai multe metode spectroscopice utilizate pentru caracterizarea oxizilor de fier precum spectroscopia Mössbauer [109], în infraroșu (IR) [110–112], Raman [110,113,114], ultraviolet-vizibilă (UV-Vis) [115–117], difuzia dinamică a luminii (DLS) [118,119], absorbția de raze X de structură fină (XAFS) [120,121], dispersia radiației X după energii (EDX) [122,123], rezonanță electronică de spin (ESR) [109,124,125], Auger [126–128].

**Metodele difractometrice** implică interacțiunea razelor X (difracția de raze X la unghiuri mari (WAXD) și difuzia razelor X la unghiuri mici (SAXS)), interacțiunea electronilor (difracția de electroni, ED) sau a neutronilor (difracția de neutroni, ND) cu materialul analizat. Dintre

aceste metode, difracția de raze X pe pulbere este cea mai utilizată în identificarea și caracterizarea nanoparticulelor de oxizi de fier [37].

Există diferite tipuri de *microscopii* utilizate în studierea materialelor pe bază de oxizi de fier precum: optică, electronică (EM) și de scanare a probei. EM include microscopia electronică de transmisie (TEM) și de scanare (SEM). Microscopia de scanare a probei include microscopia prin tunelare (STM) și de forță atomică [37]. Din cauza dimensiunilor mici ale nanoparticulelor, microscopia optică nu este potrivită pentru studierea acestora [129]. Cu microscopia electronică de scanare se obțin imagini tri-dimensionale la o dimensiune moderată, iar prin microscopia electronică de transmisie imagini bi-dimensionale ale materialului analizat la dimensiuni de la câțiva nm până la câțiva μm. Utilizând microscopia electronică de transmisie de înaltă rezoluție (HRTEM), proba poate fi vizualizată la nivel de atomi [130]. Microscopia de scanare a probei permite analiza tri-dimensională a probei la nivel de nanometri sau chiar atomi. Această tehnică poate funcționa în două moduri. Cu microscopia prin tunelare, vârful ascuțit al cantileverului scanează îndeaproape ( $< 1$  nm) pe suprafața conductoare sau semiconductoare, iar prin microscopia de forță atomică proba (poate fi și neconductoare) este montată pe un tub piezoelectric, scanată cu vârful ascuțit montat pe un cantilever și se monitorizează reflexia cantileverului. Ambele moduri de funcționare ale microscopiei de scanare a probei sunt aplicabile pentru studiul morfologiei oxizilor de fier [129].

#### 1.4. Aplicații

Oxizii de fier sunt interesați, atât pentru cercetarea fundamentală cât și pentru cea aplicativă, datorită proprietăților pe care le au și anume stabilitate, biocompatibilitate, proprietăți magnetice și accesibilitate. Oxizii de fier și-au găsit aplicații în diferite domenii precum medicină și biologie, fizică aplicată, chimie, inginerie și altele [5].

Pentru aplicații biomedicale și farmaceutice, nanoparticulele de oxizi de fier ar trebui să fie monodisperse, de dimensiuni mici și valoarea magnetizării mare [29]. În plus, nanoparticulele trebuie să poseze o susceptibilitate magnetică mare la aplicarea unui câmp magnetic exterior și să-și piardă magnetizarea la înlăturarea acestuia. Pentru a asigura toleranță și biocompatibilitate nanoparticulelor, acestea pot fi acoperite cu surfactanți optimizați pentru anumite aplicații [28]. În medicină, nanoparticulele de oxizi de fier s-au dovedit a fi de interes pentru aplicații precum: transport de medicamente [23,131,132], hipertermie [24,133,134], agenți de contrast pentru tomografia de rezonanță magnetică nucleară [25,135,136], creșterea sau repararea de țesuturi [26,137], biosenzori [27,138,139], separare biochimică și bioanalize [28].

În domeniul transportului controlat de medicamente, nanoparticulele de oxizi de fier injectate intravenos urmează trei etape:

- sunt ghidate magnetic către țesutul vizat;
- sunt immobilizate în țesut în timp ce medicamentul este eliberat, utilizând un câmp magnetic;
- sunt eliminate din organism.

Transportarea nanoparticulelor injectate intravenos prin sânge este favorizată de forțele hidrodinamice ale fluxului sanguin. Imediat după injectare are loc interacțiunea dintre nanoparticule și proteinele din sânge. Proteinele sunt absorbite în dispersia de nanoparticule injectate, proces numit opsonizare. Nanoparticulele hidrofobe absorb mai rapid proteinele din sânge decât cele hidrofile. Nanoparticulele opsonizate sunt eliminate rapid din compartimentul vascular ca rezultat al capturării lor de către celulele macrofage din ficat (celule Kupfer), din splină și din măduva spinării, acestea fiind țesuturi care aparțin de sistemul reticuloendotelial. Astfel de acumulări de particule opsonizate în organele sistemului reticuloendotelial pot fi considerate favorabile atunci când acestea sunt vizate drept ținta tratamentului [28,140]. Pentru a împiedica absorbția de proteine la suprafața nanoparticulelor, acestea sunt acoperite cu un strat antiaderent de agent de stabilizare, cel mai utilizat fiind polietilen glicolul [141]. De asemenea, pentru a evita eliminarea rapidă a nanoparticulelor din țesutul vizat (bolnav), forța magnetică trebuie să fie mai puternică decât fluxul hidrodinamic al sângelui (artere  $> 10$  cm/s, capilare =  $0,05 - 0,1$  cm/s). Pentru o immobilizare eficientă a nanoparticulelor în țesut, având în vedere forțele hidrodinamice și browniene care acționează în fluxul sanguin, câmpul magnetic indus trebuie să fie  $\geq 1$  T. Este cunoscut că, până la 8 T, câmpul magnetic nu prezintă riscuri fiziologice semnificative [28]. În Figura 1.8 sunt prezentate schematic încărcarea medicamentului în nanoparticule acoperite cu acid oleic și pluronic, precum și modul în care are loc immobilizarea nanoparticulelor utilizând un câmp magnetic exterior [28].

Dimensiunea nanoparticulelor este un parametru important, care influențează farmacocinetica și biodistribuția nanoparticulelor injectate intravenos [142]. De exemplu, s-a demonstrat că proteinele sanguine sunt absorbite în cantitate mai mică pe particule mici (6% proteine pe particule de 80 nm) decât pe cele mai mari (23 și 34 % pe particule de 171 și respectiv 240 nm). Astfel, particulele mici sunt eliminate din sistem mai greu decât cele mai mari. Particulele mai mari de 200 nm sunt reținute în splină, pe când cele mai mici de 100 nm au o probabilitate mare de a fi reținute în țesutul parenchimal hepatic. Particulele mai mari de 4  $\mu$ m sunt reținute în principal în plămâni și pot duce la apariția unui embolism [28].

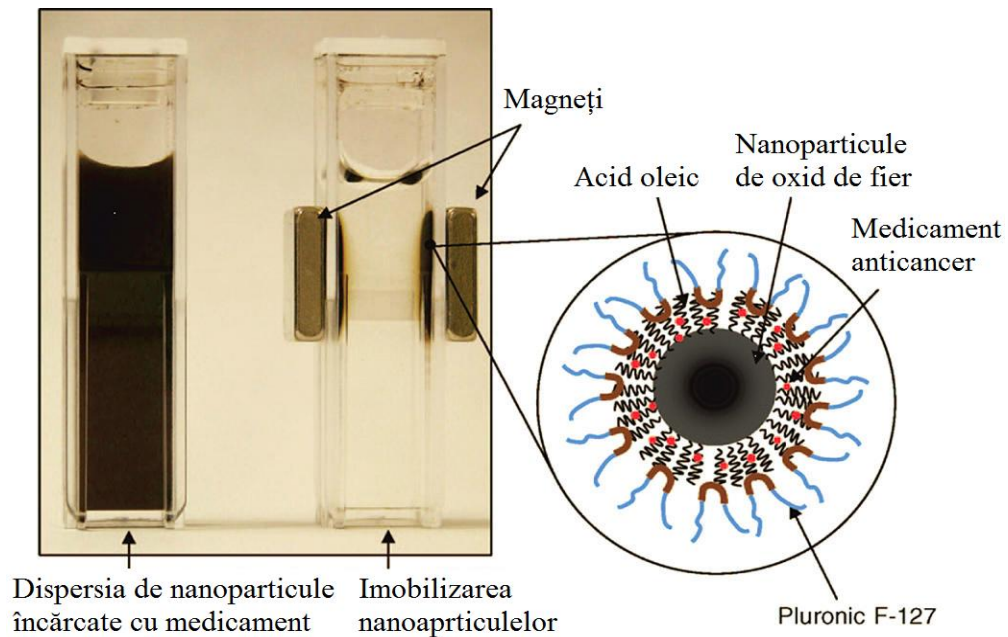


Fig. 1.8. Reprezentarea schematică a introducerii medicamentului în nanoparticulele acoperite cu agenți de stabilizare precum și imobilizarea acestora utilizând un câmp magnetic exterior [28].

Un alt domeniu de interes în cercetarea medicală și aplicații clinice este imagistica celulară. Aici sunt utilizate nanoparticule de oxid de fier superparamagnetice drept agent de contrast pentru a urmări migrarea celulelor. Pentru a putea utiliza nanoparticulele superparamagnetice drept biomarker patologic, acestea sunt legate de liganzi specifici pentru receptorii vizați (molecule vectori). Succesul direcționării în organism a unor astfel de nanoparticule funcționalizate depinde de:

- timpul de înjumătățire a concentrației în sânge, care trebuie să fie suficient de lung pentru a permite interacțiunea cu biomarkerii țintă;
- constante de afinitate suficient de mari pentru a asigura specificitatea unei astfel de interacțiuni;
- timpi de staționare prelungiți la organele țintă;
- îmbunătățire semnificativă a raportului semnal/zgomot pentru a permite detectarea acestora prin tomografie de rezonanță magnetică;
- toxicitate redusă;
- sinteză eficientă la nivel industrial;
- implementarea clinică.

Drept molecule vector pot fi utilizați anticorpi, peptide, polizaharide, aptameri și altele [143]. În ficatul, splina și țesutul ganglionilor limfatici sănătoase, nanoparticulele de oxid de fier reduc intensitatea semnalului pentru imagistica de rezonanță magnetică, deoarece celulele fagocitare absorb nanoparticulele. În țesuturile bolnave celulele fagocite nu reușesc să absoarbă nanoparticulele și prin urmare apare un semnal mai puternic în zona vizată. Kim ș.a. [144] au descris utilizarea nanoparticulelor de maghemită de 3 nm în calitate de agent de contrast de înaltă rezoluție pentru imagistica de rezonanță magnetică (Figura 1.9). În concentrații mici, acestea nu au prezentat semne de toxicitate.

Hipertermia este un alt domeniu de interes în medicină, unde se utilizează nanoparticule de oxid de fier. Abordarea clasică a hipertermiei constă în supunerea pacientului la un tratament cu unde electromagnetice cu frecvențe de ordinul sutelor de MHz. Termoablația unei tumori poate fi obținută cu o undă electromagnetică emisă cu un electrod de radio frecvență implantantă în aria patologică. O metodă mai puțin invazivă constă în iradierea ariei patologice cu o rețea externă de emițători dipolari rezonanți de microunde [145].

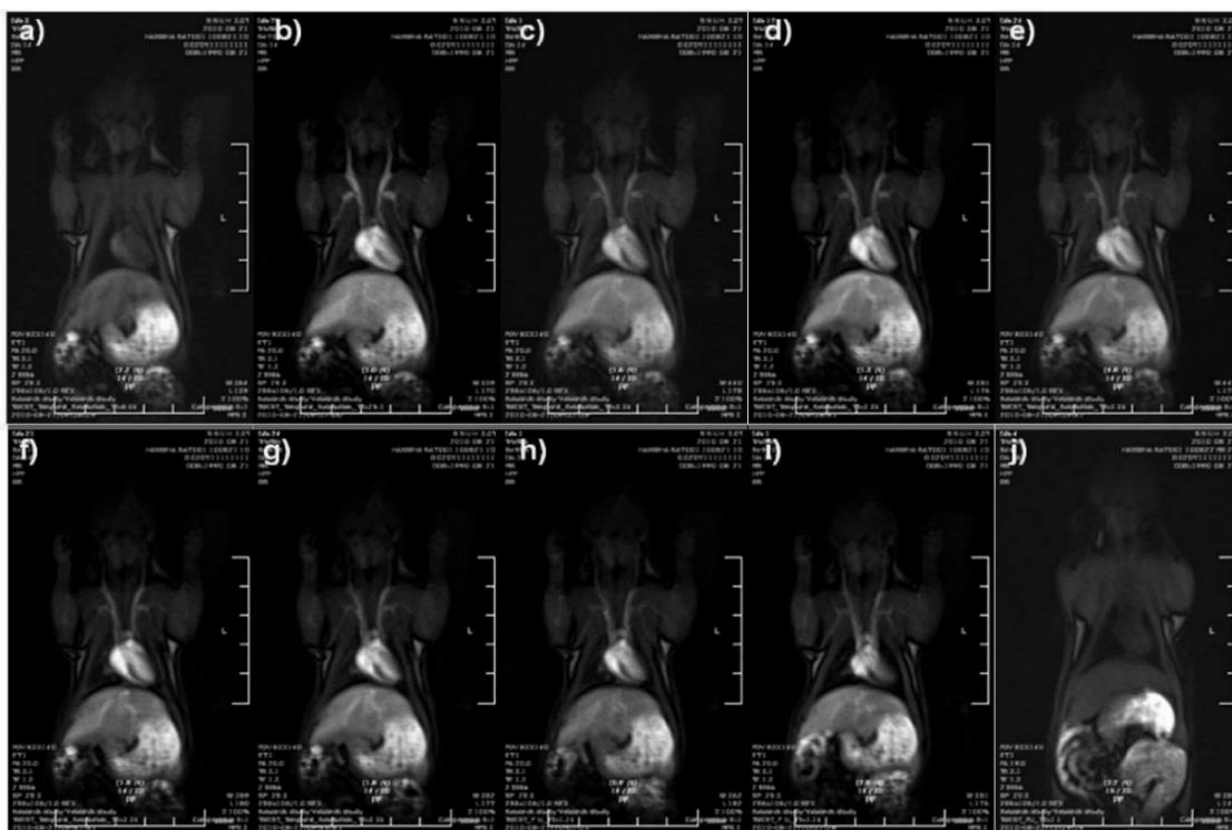


Fig. 1.9. Imagini de tomografie de rezonanță magnetică utilizând nanoparticule de maghemită [144] în calitate de agent de contrast colectate la 0 s (a), 30 s (b), 1 min (c), 2 min (d), 5 min (f), 10 min (g), 30 min (h), 60 min (i) și 24 h (j) după injectare a nanoparticulelor.

Hipertermia cu fluid magnetic implică dispersarea particulelor magnetice în interiorul țesutului țintă urmată de aplicarea unui câmp magnetic de curent alternativ având putere și frecvență suficiente pentru a determina încălzirea particulelor prin pierderi de histerezis magnetic sau relaxare Neel. Dintre tipurile de terapii prin mecanisme de hipertermie, cea bazată pe fluide magnetice are cel mai bun potențial de a ținti în mod selectiv celulele tumorii, permițând reducerea dozei de chemo- și radioterapie cu reducerea efectelor secundare toxice ale acestor terapii [131]. Martinez-Boubeta ș.a. [146] au demonstrat că nanoparticulele cubice de 20 nm, testate pentru utilizare în hipertermie, produc mai multă căldură decât nanoparticulele sferice de aceeași dimensiune. În Figura 1.10 sunt prezentate buclele de histerezis pentru nanoparticule sferice și cubice de maghemită obținute prin simulare pentru maghemită la temperatură joasă. S-a demonstrat că bucla de histerezis pentru nanoparticulele cubice este mai mare decât cea pentru nanoparticule sferice.

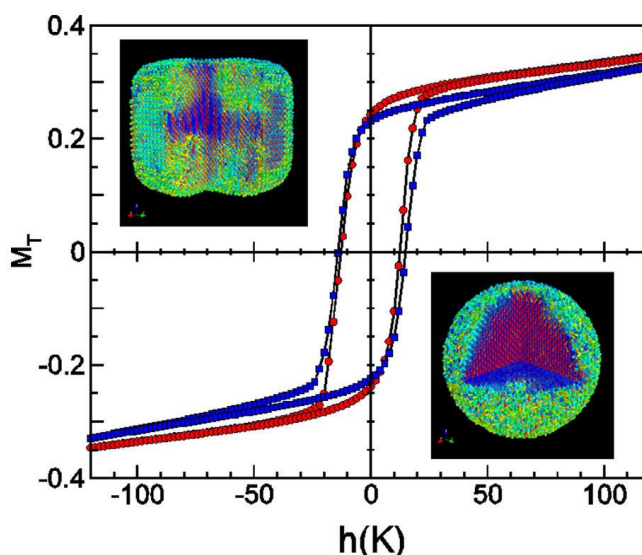


Fig. 1.10. Buclele de histerezis pentru particule sferice (20 nm, prezentat cu cercuri roșii în imagine) și cubice (20 nm, prezentat cu pătrate albastre în imagine) obținute prin simulare pentru maghemită la temperatură joasă [146].

Particulele nanometrice ale oxidului de fier posedă proprietăți unice, diferite de cele ale particulelor în masă. Proprietățile electronice, optice și magnetice ale nanoparticulelor de oxid de fier au o importanță fundamentală pentru multe aplicații industriale precum elaborarea dispozitivelor electronice noi, stocare de date, refrigerare magnetocalorică, cerneală magnetică sau fotoanod în instalațiile pentru disocierea apei [30,31]. Nanoparticulele de oxid de fier s-au dovedit a fi eficiente drept catalizatori reciclabili în oxidarea selectivă a tiolilor în disulfidele



corespunzătoare [35], în reacția Fenton [33], hidrogenarea selectivă a nitroarenelor la anilină [32], oxidarea CO [34], oxidarea alcoolului benzilic [36] și altele.

Oxizii de fier sunt utilizați în calitate de pigmenți anorganici [37]. Pigmenții naturali și sintetici sunt utilizați la obținerea vopselelor roșie, cafenie și neagră, sau în calitate de adaosuri, spre exemplu pentru sticle colorate [30].

## 1.5. Concluzii

Analiza datelor din literatură referitoare la nanoparticule în general și nanoparticule de oxizi de fier în special a permis definirea noțiunilor de bază, evidențierea realizărilor recente și identificarea provocărilor actuale în domeniu. Astfel, chiar dacă oxizii de fier sunt larg răspândiți în natură, aceștia nu îndeplinesc condițiile necesare pentru anumite aplicații (de exemplu biomedicale) și anume: stabilitate, dispersabilitate în anumite medii, dimensiuni și forme controlate. Nanoparticulele de oxid de fier pot fi obținute prin diferite metode: fizice, chimice sau biologice. Metodele chimice de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier s-au dovedit a fi extrem de eficiente datorită posibilității de a utiliza diferiți agenți de stabilizare și de a prepara nanoparticule de dimensiuni și forme controlate prin ajustarea parametrilor de reacție.

Toate metodele cunoscute în literatură pentru prepararea nanoparticulelor de oxid de fier-crom se bazează pe utilizarea a sărurilor metalice drept precursori, clusterii metalici fiind mai puțin abordați în acest scop. Prepararea oxizilor de fier-crom utilizând compuși coordinați drept precursori încă nu a fost studiată și reprezintă un alt domeniu de interes, atât științific cât și comercial.

Ținând cont de cele prezentate, *problema științifică propusă spre soluționare constă* în identificarea condițiilor optime de preparare a nanoparticulelor de oxizi ai fierului având compoziție, formă și dimensiuni prestabilite.

*Scopul* acestei lucrări a fost de a obține și caracteriza nanoparticule de oxizi de fier sau oxizi micști plecând de la clusteri homo- și heteronucleari ai fierului, optimizarea metodelor de preparare și identificarea potențialului aplicativ.

Pentru realizarea scopului cercetării date, s-au stabilit următoarele *obiective științifice*:

- Sinteza de clusteri homo- și heteronucleari ai fierului drept precursori metalici pentru nanoparticule oxidice;
- Prepararea nanoparticulelor de oxizi ai fierului din clusteri preformați prin adaptarea unor metode consacrate sau neconvenționale;

- Optimizarea metodelor de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier cu dimensiuni și forme prestabilite;
- Caracterizarea nanoparticulelor obținute utilizând diferite metode;
- Identificarea potențialelor aplicații ale nanoparticulelor obținute.

## 2. PREPARAREA NANOPARTICULELOR DE OXIZI METALICI

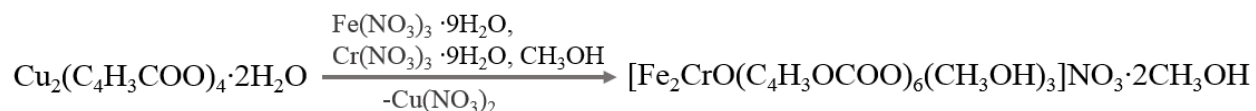
Domeniul nanoparticulelor de oxid de fier este unul larg studiat. Drept sursă de fier sau fier-metal sunt utilizate sărurile acestora. Utilizarea combinațiilor coordinative ca sursă de nanoparticule de oxizi metalici este mai puțin studiată deși acestea oferă o serie de avantaje precum: creșterea solubilității precursorului și controlul mai bun al micro sau nanostructurilor formate [80]. În plus, prezența liganzilor organici în precursorii metalici ajută la evitarea segregării metalelor în timpul formării oxizilor [87]. În capitolul de față vor fi discutate prepararea de complecși și clusteri metalici 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 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. Totodată, de interes este și prepararea de nanoparticule de oxid de fier acoperite cu silice utilizând un singur precursor care conține atât fier cât și siliciu.

#### *Clusteri homo și heteronucleari. Sinteza și caracterizare*

Un nou cluster trinuclear de tip  $\mu_3$ -oxo al fierului și cromului în raport molar de doi la unu cu acidul 3-furancarboxilic ( $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ) a fost obținut (Schema 2.1.) utilizând un amestec dintre  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Cu}_2\text{O}_{14}$ , azotat de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) și azotat de crom ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) în metanol. Reacția s-a condus sub agitare magnetică la 50 °C timp de o oră. Produsul final ( $\text{Fe}_2\text{CrO}(3\text{FRF})$ ) a fost obținut sub formă de monocristale de culoare roșu - închis.



Schema 2.1. Reprezentarea procedurii de sinteză a  $\text{Fe}_2\text{CrO}(3\text{FRF})$ .

Spectrul FTIR al compusului coordinativ  $\text{Fe}_2\text{CrO}(3\text{FRF})$  este prezentat în Figura A.1.1. Banda caracteristică oscilațiilor de valență  $\nu(\text{OH})$  a fost identificată la  $3616 \text{ cm}^{-1}$ , iar cea caracteristică vibrațiilor  $\nu(\text{CH})$  ale inelului furanic la  $3136 \text{ cm}^{-1}$ . Caracteristic pentru liganzii carboxilici sunt  $\nu_{\text{as}}$  și  $\nu_{\text{s}}$  ale oscilațiilor de valență ale grupelor  $\text{COO}^-$ , observate în compusul

Fe<sub>2</sub>CrO(3FRF) la 1591 și respectiv 1439 cm<sup>-1</sup>. Prezența inelului furanic este confirmată de benzile de la 1007 cm<sup>-1</sup> (ν(C-O-C)) și 874 cm<sup>-1</sup> (ν(inel)) [147]. Analiza compusului obținut (Fe<sub>2</sub>CrO(3FRF)) prin difracție de raze X pe monocristal indică obținerea unui compus cu structură tipică μ<sub>3</sub>-oxo – trinucleară. Deoarece difracția de raze X nu permite distingerea atomilor de Fe de cei de Cr, structura obținută are parametrii structurali (a = 13,872 Å, b = 22,347 Å, c = 14,440 Å) similari cu cei pentru complexul de fier. Deci, complexii sunt izostructurali, de aceea raportul dintre metale a fost determinat prin analiza EDX. Spectrul EDX (Figura 4.1.) evidențiază prezența în complex a ambelor metale, Fe și Cr, în raport molar 1,84:1, ceea ce corespunde formulei [Fe<sub>1,94</sub>Cr<sub>1,06</sub>O(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>OCOO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OH. Abaterea de la valoarea prestabilită poate fi atribuită viciilor de purificare și erorii aparatului EDX.

Complexul Fe<sub>2</sub>CrO(3FRF) a fost studiat prin spectroscopia Mössbauer la temperatura camerei. Spectrul Mössbauer (Figura 2.1.) și parametrii obținuți indică prezența ionilor de Fe(III) în stare de spin înalt (S = 5/2). Analiza valorilor deplasării de izomer la temperatura 300 K (0,42) demonstrează că natura anionilor și moleculelor solventului din sfera externă, nu influențează densitatea electronilor de tip s pe nucleu. Valorile despiciării de cuadrupol (ΔE<sub>Q</sub>) ale spectrelor Mössbauer pentru complexul heterotrinuclear este 0,63 mm/s.

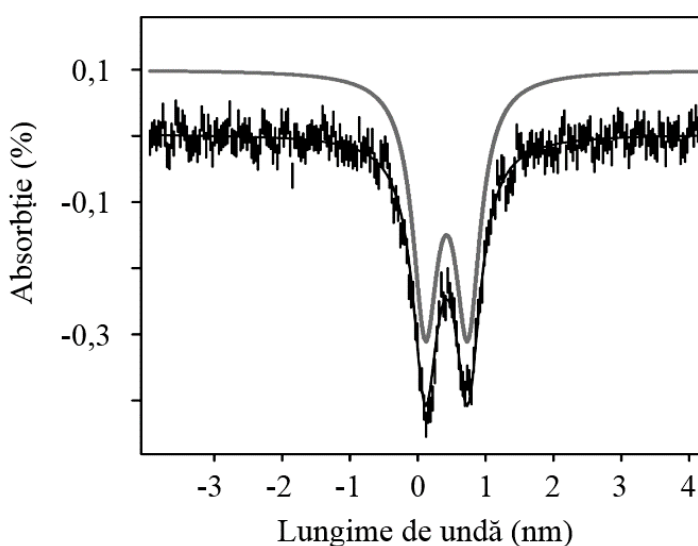
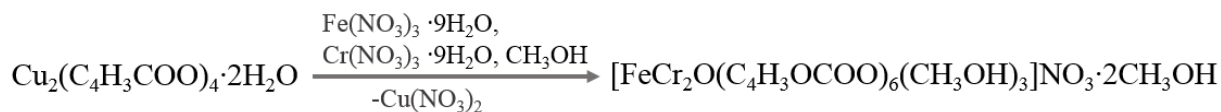


Fig. 2.1. Spectrul Mössbauer pentru Fe<sub>2</sub>CrO(3FRF) la temperatura camerei.

Un alt complex heteronuclear nou (*FeCr<sub>2</sub>O(2FRF)*) de tip μ<sub>3</sub>-oxo al acidului 2-furancarboxilic (C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>) pe bază de Fe(III) și Cr(III), cu compoziția ([FeCr<sub>2</sub>O(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>OCOO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OH), a fost preparat (Schema 2.2) prin metoda solvotermală, utilizând un amestec format din Cu<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>OCOO)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O și Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O în metanol. Reacția a avut loc la 60 °C timp de 5 h cu o viteză de încălzire și răcire

de 0,1 °C/min. Cristale de culoare roșu închis au fost observate chiar la deschiderea autoclavei în care a avut loc reacția (Figura 4.2).



Schema 2.2. Reprezentarea procedurii de sinteză a FeCr2(2FRF).

În spectrul FTIR al complexului FeCr2O(2FRF) (Figura A.1.2), banda de la 3618 cm<sup>-1</sup> este atribuită oscilațiilor de valență ν(OH), iar cea de la 3130 cm<sup>-1</sup> a fost atribuită vibrațiilor ν(CH) ale inelului furanic. Prezența inelului furanic este confirmată și de prezența benzilor 1016 cm<sup>-1</sup> (ν(C-O-C)) și 885 cm<sup>-1</sup> (ν(inel)). Caracteristice pentru liganzii carboxilici sunt ν<sub>as</sub> și ν<sub>s</sub> ale oscilațiilor de valență ale grupelor COO<sup>-</sup>, care în compusul analizat poate fi observat la 1605 cm<sup>-1</sup> și 1423 cm<sup>-1</sup>. Obținerea complexului FeCr2O(2FRF) sub formă de monocristale a permis analiza acestuia prin difracție de raze X pe monocristal. Acesta a arătat că clusterul are o structură tipică μ<sub>3</sub>-oxo – trinucleară. Cei trei atomi metalici sunt situați în vârfurile unui triunghi echilateral, iar atomul de oxigen este triplu coordinat în centru. Numărul de ordine pentru elementele Fe și Cr sunt foarte apropiate, fapt ce nu permite recunoașterea acestora în structură prin analiza cu raze X. Astfel, parametrii structurali obținuți coincid cu cei pentru furoatul-2 de fier ([Fe<sub>3</sub>O(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>OCOO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OH) [148]. Prezența fierului și a cromului a fost confirmată de analiza EDX (Figura 4.3.), iar raportul molar dintre Fe și Cr stabilit este de 1 la 1,88, ceea ce corespunde formulei [Fe<sub>1,04</sub>Cr<sub>1,96</sub>O(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>OCOO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OH. Abaterea de la valoarea prestabilită poate fi atribuită viciilor de purificare și erorii aparatului EDX.

În baza datelor EDX, FTIR și XRD a complecșilor Fe<sub>2</sub>Cr(3FRF) și FeCr<sub>2</sub>O(2FRF) au fost reprezentate structurile acestora în Figura 2.2.

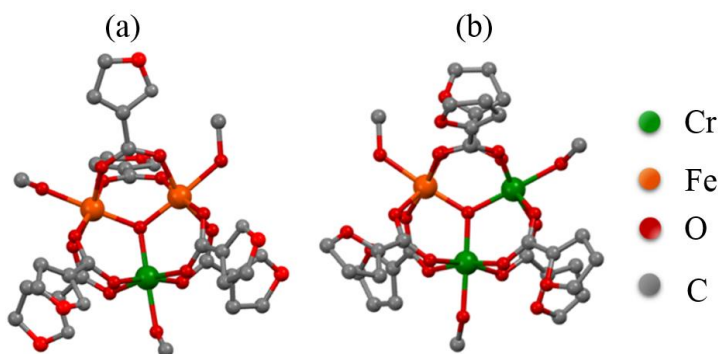


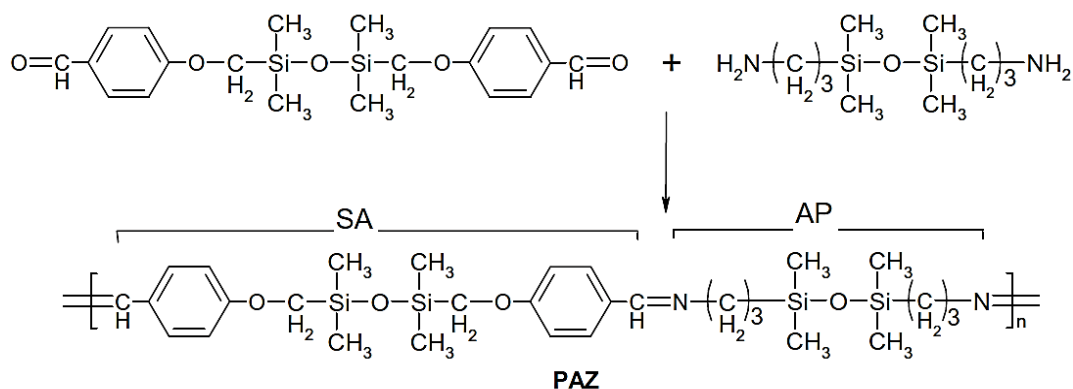
Fig. 2.2. Reprezentarea grafică a structurii interne a clusterilor Fe<sub>2</sub>CrO(3FRF) (a) și FeCr<sub>2</sub>O(2FRF) (b).

Ceilalți compuși selectați drept precursori pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi metalici au fost raportați anterior în literatură. Acetatul trinuclear de fier (III) de tip  $\mu_3$ -oxo ( $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), notat cu  $\text{Fe(III)}_3\text{O(AC)}$ , a fost preparat urmând procedeul descris în referința [149], acetatul trinuclear de fier cu valență mixtă ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]2\text{H}_2\text{O}$ ) notat cu  $\text{Fe(III)}_2\text{Fe(II)O(AC)}$  a fost preparat urmând procedeul descris în referința [150], acetatul trinuclear de Fe(III) și Cr(III) în raport molar de unu la doi ( $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a fost preparat urmând procedeul descris de Glowiak ș.a. [151] și a fost notat cu  $\text{FeCr}_2\text{O(AC)}$ , acetatul trinuclear de Fe și Co în raport molar de doi la unu ( $[\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), notat cu  $\text{Fe}_2\text{Co(AC)}$  a fost preparat printr-un procedeu similar cu cel descris de Sato ș.a. [152], complexul de Fe cu acidul 2-furoic ( $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ), notat cu  $\text{Fe}_3\text{O(2FRF)}$  a fost obținut prin procedeul raportat în referința [148]. Confirmarea compoziției și structurilor a fost realizată utilizând diferite tehnici de analiză precum spectroscopia FTIR, Mössbauer, EDX, XRF, analiză elementală și difracția de raze X pe monocristal.

### Complecși ai fierului cu liganzi macromoleculari cu spațiatori siloxanici. Sinteza și caracterizare

Complexul FePAZ a fost preparat și utilizat drept precursor pentru a studia efectul fragmentului dimetilsiloxanic din componența ligandului (Schema 2.3) care stă la baza lui asupra stabilizării nanoparticulelor rezultate.

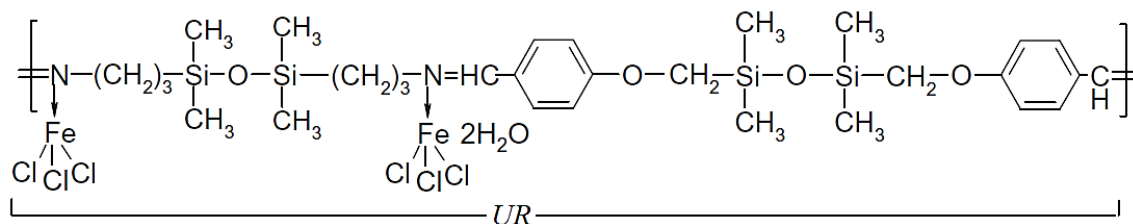
În prima etapă, aldehida disiloxanică 1,3-bis(formil-*p*-fenoximetil)tetramethildisiloxan (SA) a fost reacționată cu o diamină siloxanică, 1,3-bis(3-aminopropil)tetrametildisiloxan, obținându-se astfel o poliazometină (PAZ) solubilă (Schema 2.3). Formarea poliazometinei a fost confirmată în primul rând prin apariția în spectrul FTIR a benzii de la  $1645\text{ cm}^{-1}$  caracteristică grupei  $-\text{CH}=\text{N}-$  și absența benzii de absorbție de la  $1690\text{ cm}^{-1}$  caracteristică grupei  $\text{C}=\text{O}$  din aldehydă și a celor caracteristice aminei primare de la  $1581$ ,  $3293$  și  $3360\text{ cm}^{-1}$ .



Schema 2.3. Reprezentarea grafică a reacției de formare a poliazometinei (PAZ).

Benzile de absorbtie caracteristice grupărilor dimetilsiloxanice au fost identificate la 1254, 835 și 798  $\text{cm}^{-1}$  (Si-CH<sub>3</sub>), 1051  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si) (Figura 4.10). Spectrul RMN de asemenea confirmă producerea reacției de policondensare. Picul caracteristic protonului din grupa -CH=O de la 9,91 ppm dispare, fiind înlocuit de picul de la 8,22 ppm atribuit protonului din grupa N=CH nou formată. Picurile pentru ceilalți protoni se regăsesc în spectru în rapoartele corespunzătoare structurii propuse.

În cea de-a doua etapă, poliazometina (PAZ) obținută a fost reacționată cu clorura de fier(III) cu formarea complexului de fier (FePAZ), structura presupusă fiind prezentată în Schema 2.4.



Schema 2.4. Reprezentarea grafică a structurii complexului FePAZ.

În spectrul FTIR al compusului FePAZ (Figura 4.11), datorită coordinării ionului metalic, banda caracteristică grupeii -CH=N s-a deplasat la 1688  $\text{cm}^{-1}$  față de 1645  $\text{cm}^{-1}$  în poliazometina liberă. În spectrul din domeniul IR îndepărtat, banda de la 519  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită legăturii C-N [153,154], iar cele de la 382 și 331  $\text{cm}^{-1}$  sunt caracteristice vibrației legăturii Fe-Cl [147,155]. Investigațiile DSC ale complexului FePAZ (Figura A.1.3) indică temperatura de tranziție sticloasă ( $T_g$ ) la -16 °C, care este mai mare decât cea a ligandului PAZ (-23 °C) (Figura A.1.4). Prezența unei singure tranziții sticloase indică un polimer unitar cu morfologie monofazică.

Spectrometria de masă ESI a fost utilizată pentru a obține informații despre masa unității structurale și pentru a verifica natura polimerică a complexului solubil FePAZ. În spectrul ESI-MS în modul negativ au fost observate mai multe picuri de sarcină, care corespund maselor moleculare din domeniul oligomerilor. Atribuirea structurii a fost realizată luând în calcul faptul că fierul are numărul de coordinare șase și este trivalent în compusul FePAZ. Speciile detectate au 1 – 4 unități care se repetă (UR) și sunt descrise în Tabelul A.1.1. Curba GPC (cromatografie pe gel permeabil) pentru proba FePAZ înregistrată în DMF indică următoarele valori:  $M_n = 2700$  g/mol,  $M_w = 3040$  g/mol, iar indicele de polidispersitate este 1,13. Aceste măsurători indică valori mai mici ale masei moleculare comparativ cu cele ale lui PAZ ( $M_n = 3240$  g/mol,  $M_w = 3600$  g/mol). Aceasta diferență de masă moleculară este datorată cel mai probabil diferenței volumului hidrodinamic și a conformației în soluție. Aceste valori nu sunt absolute și există o corelare bună cu datele obținute prin spectrometria ESI-MS, confirmând astfel că FePAZ se comporta ca un oligomer.

Spectrul de absorbție în domeniul UV al complexului de fier (FePAZ) în etanol a fost comparat cu cel al ligandului (Figura 4.13).

Tabelul 2.1. Date UV pentru ligand (PAZ) și complex (FePAZ) în etanol.

	Lungime de undă ( $\lambda_{\max}$ , nm)/ $\epsilon$ (L/mol·cm)			
PAZ	270 / $4.05 \cdot 10^4$	288 / $2.63 \cdot 10^4$		
FePAZ	274 / $2.95 \cdot 10^4$	282 / $2.82 \cdot 10^4$	330 / $1.79 \cdot 10^4$	374 / $9.34 \cdot 10^3$

Astfel, în spectrul de absorbție al probei PAZ pot fi observate benzi caracteristice pentru tranzițiile  $\pi$ - $\pi^*$  ale grupării benzoil ( $\lambda_{\max} = 270$  nm) și tranzițiile  $\pi$ - $\pi^*$  ale azometinei cromofore ( $\lambda_{\max} = 288$  nm). În cazul complexului metalic FePAZ, benzile de absorbție au fost ușor deplasate la 274 și 282 nm, iar benzi noi au fost observate la 330 și 374 nm (umăr), fiind atribuite legăturii dintre metal și ligand (spectrul de absorbție al clorurii de fier(III) prezintă două benzi la 250 și 360 nm). Coeficienții de extincție ( $\epsilon$ , L/mol·cm) pentru azometină și complex sunt prezentate în Tabelul 2.1. Analiza cantitativă a Si în probele PAZ și FePAZ s-a realizat utilizând spectroscopia XRF (calibrare cu un compus siloxanic comercial). Valorile obținute privind cantitatea de Si (%) sunt în concordanță bună cu datele teoretice: PAZ are 18,53 % (calculat 18,26 %) iar FePAZ 11,29 % (calculat 11,07 %). Raportul dintre Si și Fe, în cazul probei FePAZ, a fost determinat ca fiind 1,95 (Figura 4.12).

Spectroscopia  $^1\text{H}$  RMN a fost utilizată pentru a calcula susceptibilitatea paramagnetică ( $\chi$ ) și momentul magnetic ( $\mu_{\text{eff}}$ ) pentru complexul de fier (FePAZ), urmând procedeul descris în referința [156]. Numărul ionilor paramagnetici pentru fiecare unitate structurală este  $n = 2$ . Valorile calculate sunt  $\chi_m = 29,203 \times 10^{-6}$  (c.g.s.);  $\mu_{\text{eff}} = 5,9$  B.M., valoare care este aproape identică cu cea corespunzătoare ionului de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\sqrt{35}$ ). Spectrul Mössbauer al complexului FePAZ, înregistrat la temperatura camerei (Figura 2.3), precum și parametrii obținuți ( $\delta = 0,367$  mm/s;  $\Delta E_Q = 0.649$  mm/s,  $\Gamma = 0.493$  mm/s.) confirmă prezența Fe(III) cu momentul electronic de spin  $S=5/2$  (stare de spin înalt) în înconjuraare tetraedrică.

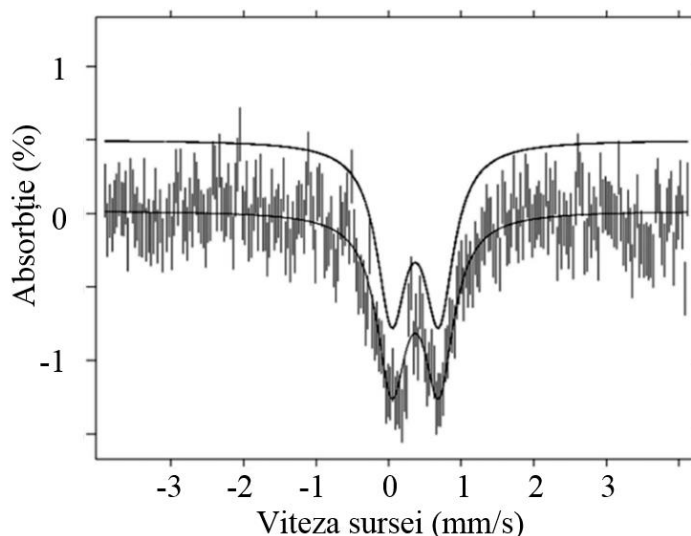


Fig. 2.3. Spectrul Mössbauer al probei FePAZ.



Comportamentul electrochimic al complexului obținut (FePAZ) în etanol cu adaos de soluție 0,1 M de fluorură de tetrabutilamoniu trihidrat (TBAF) a fost studiat utilizând voltmetria ciclică. Studiul a fost realizat în comparație cu azometina, utilizată drept ligand. Din Figura A.1.5 se poate observa că în cazul poliazometinei este prezent un pic de oxidare cu intensitate mică la + 60 mV, care corespunde procesului de transfer electronic de la nivelul grupei C=N. Pentru complex, în cazul scanării anodice, apariția a două picuri de oxidare aproape suprapuse sugerează că FePAZ este supus la două procese de oxidare consecutive cu potențial controlat. Primul vârf de oxidare ( $I_a$ ) apare la + 20 mV și poate fi atribuit procesului de transfer electronic implicând legătura CH=N din lanțul polimeric. În complex, vârful  $I_a$ , care corespunde oxidării CH=N, este deplasat către o valoare mai mică a potențialului comparativ cu ligandul (PAZ). Această diferență poate fi explicată prin delocalizarea electronilor în complex, care necesită un potențial mai mic pentru oxidare. Al doilea vârf de oxidare ( $II_a$ ) apare la  $\sim + 100$  mV, însoțit de vârful de reducere corespunzător la + 30 mV și poate fi atribuit proceselor de oxido-reducere centrate pe atomii de Fe coordinați în cadrul lanțului polimeric. Separarea vârfurilor acestei perechi ( $\Delta E_{II} = E_{IIa} - E_{IIc}$ ) este de  $\sim + 70$  mV, valoare care este caracteristică pentru un proces de transfer electronic slab (quasi) reversibil. În Figura A.1.6 sunt prezentate câteva voltamograme obținute la o concentrație mai mare al complexului FePAZ dizolvat în etanol și 0,1 TBAF. Potențialul aplicat a fost în intervalul dintre - 1 V și + 1,4 V cu o viteză de scanare de 50 mV/s. Detecția unei singure curbe reversibile de oxidare pentru fragmentele care conțin fier indică faptul că în acest polimer centrele de fier nu interacționează între ele. Flanagan ș.a. [157] au demonstrat că polimerii care conțin fier și atomii metalici sunt separați la o distanță mare unul de altul prezintă doar o interacțiune slabă între atomii de fier sau nu prezintă nici o interacțiune. Aceste rezultate indică faptul că oxidarea complexului de fier are loc printr-un proces ireversibil de transfer de electroni care corespunde legăturii C=N, urmată de procesul de oxido-reducere centrat pe atomii de Fe coordinați.

## 2.2 Descompunerea precursorilor în solvenți organici

### *Descompunerea termică a precursorilor homonucleari*

Este cunoscut că dintre toți oxizii de fier, magnetita ( $Fe_3O_4$ ) este mai eficientă 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 cazul dat este mai complicat de a determina 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 de fier cu valență mixtă cu structură bine stabilită drept precursor pentru nanoparticule nu a mai fost studiată. Pentru realizarea conversiei cluster metalic – nanoparticule de oxizi de fier s-a folosit cea mai cunoscută dintre metodele 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 ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), utilizat drept sursă de fier, dodecilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ ) 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. Procedeele de preparare a probelor NPT1a și NPT1b este reprezentat grafic în Schema 4.1.

În Figura 2.4 sunt prezentate comparativ spectrele FTIR ale probei NPT1a, uleiului de floarea soarelui și dodecilaminei. În spectrul FTIR al nanoparticulelor care au trecut prin hârtia de filtru (NPT1a) pot fi observate atât benzi caracteristice pentru oxidul de fier ( $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) cât și benzi caracteristice pentru agenții de stabilizare ( $3390 \text{ cm}^{-1} - \nu(\text{OH})$ ;  $3317 \text{ cm}^{-1} - \nu(\text{NH})$ ;  $2954 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ;  $2922 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$ ;  $2851 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ ;  $1586 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ;  $1420 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ ). Banda caracteristică pentru acizii nereacționați ( $\text{COOH}$ ) lipsește din spectrul probei NPT1a, ceea ce demonstrează că surfactanții sunt legați chimic de nanoparticule și că procesul de purificare a fost unul eficient [147]. În cazul probei NPT1b (Figura A.1.7), banda de la  $565 \text{ cm}^{-1}$  atribuită legăturii Fe-O este mult mai intensă, ceea ce sugerează un conținut mai mare de oxid de fier în precipitat (NPT1b) decât în filtrat (NPT1a). Deși cu intensitate mai mică decât în cazul probei NPT1a, în spectrul probei NPT1b se pot observa și benzile caracteristice acizilor grași, care acoperă suprafața nanoparticulelor ( $1641$  și  $1464 \text{ cm}^{-1}$  atribuite grupărilor  $\nu_{\text{as,s}}(\text{COO}^-)$  și  $2922$  și  $2957 \text{ cm}^{-1}$  atribuite grupărilor  $\nu_{\text{as,s}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$ ).

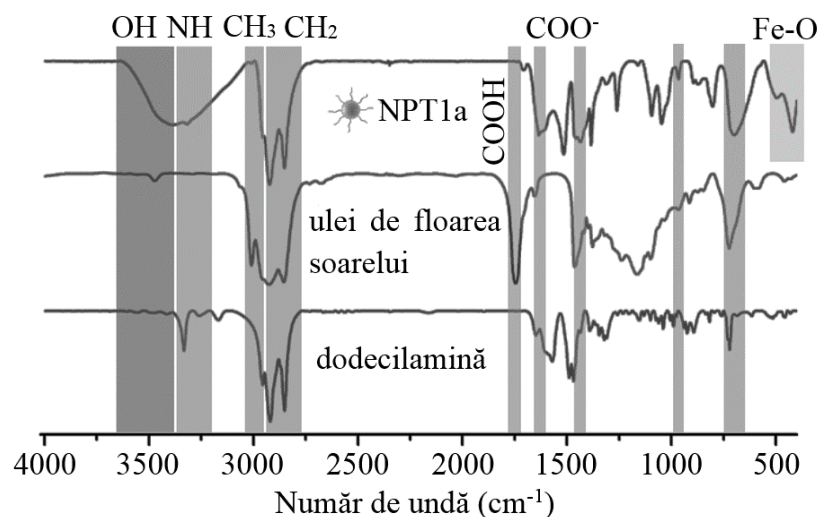


Fig. 2.4. Spectrele FTIR ale probei NPT1a și ale agenților de stabilizare utilizați (uleiul de floarea soarelui și dodecilamina).

Cantitatea de surfactant de pe suprafața nanoparticulelor a fost estimată prin analiza termogravimetrică. Așa cum se vede din Figura A.1.8, la încălzirea până la 700 °C, fracția NPT1a pierde ~ 76 % din masă în timp ce fracția NPT1b ~ 14 %. Astfel, cantitatea de oxid (reziduu) în materialele obținute se estimează ca fiind de ~ 24 % pentru NPT1a și respectiv ~ 86 % pentru NPT1b. Pierderile de masă care au avut loc în probe sunt atribuite evaporării solventului și descompunerii părții organice formată din agenții de stabilizare.

Materialele obținute au fost caracterizate prin difracția de raze X pe pulbere (anod de Cu). S-a observat că difractograma probei NPT1a (Figura 2.5(a)) nu prezintă maxime de difracție, ceea ce indică starea amorfă a acesteia. Proba NPT1b (Figura 2.5(b)) prezintă picuri de difracție, care sunt caracteristice pentru Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, iar o comparație a vârfurilor de difracție cu cele din baza de date ICDD pentru magnetită este prezentată în Tabelul A.1.2.

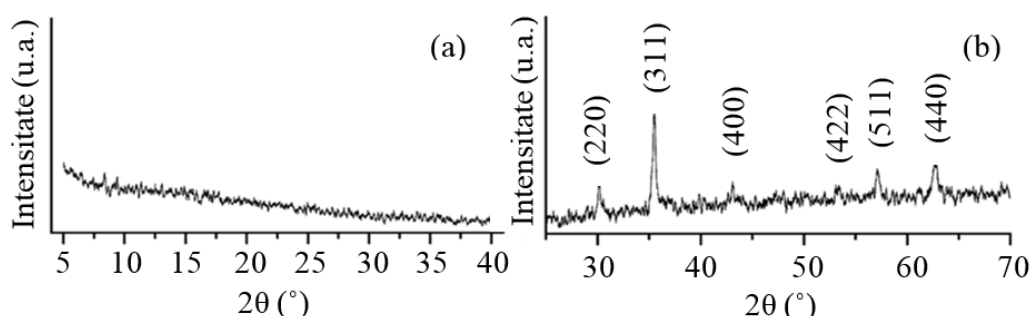


Fig. 2.5. Difractogramele WAXD pentru NPT1a (a) și NPT1b (b).

În Figura 2.6 sunt prezentate imaginile TEM și histogramele distribuției particulelor după dimensiune pentru probele NPT1a și NPT1b. Geometria nanoparticulelor pentru proba NPT1a poate fi aproximată ca sfere cu unele iregularități. Dimensiunile nanoparticulelor NPT1a sunt cuprinse

între 2 și 6 nm iar media estimată pe baza histogramei este de 3,5 nm. Materialul rămas pe filtru în etapa de purificare (NPT1b) reprezintă nanoparticule polidisperse ca formă și dimensiune. Separarea particulelor mari de cele mici prin hârtia de filtru, probabil, a avut loc nu doar datorită dimensiunilor mai mici ale nanoparticulelor ci și cantității mari de agenți de stabilizare, care ajută la dispersarea mai bună a nanoparticulelor în solvenți. Morfologia suprafeței nanoparticulelor a fost studiată prin AFM (microscopie de forță atomică) (Figura A.1.9). Din imaginea 2D a probei NPT1a (Figura A.1.9 a) se observă că nanoparticulele au dimensiuni de circa 25 nm. La o investigație mai avansată, linia de profil (Figura A.1.9 b) arată că particulele observate în imaginea 2D sunt aglomerate de nanoparticule mai mici, cu dimensiune similară cu cea observată din TEM. Nanoparticulele NPT1b, așa cum s-a văzut și din imaginile TEM, sunt polidisperse (Figura A.1.9 c), iar linia de profil (Figura A.1.9 d) demonstrează că particulele observate în imagine nu sunt aglomerate.

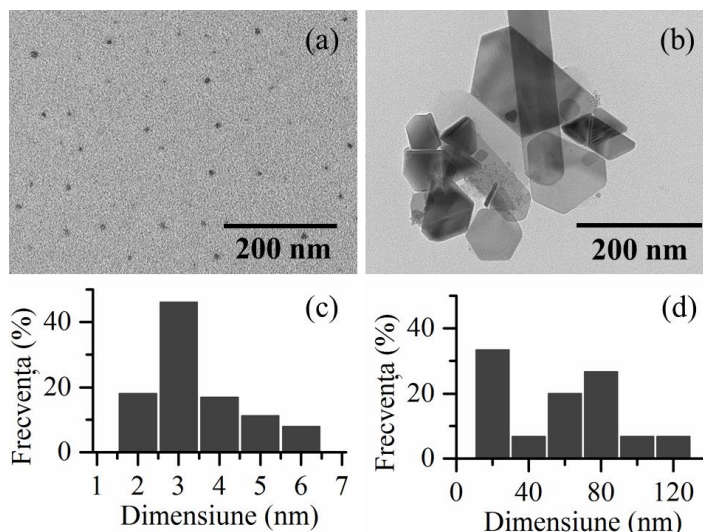


Fig. 2.6. Imagini TEM și histogramele distribuției particulelor după dimensiune pentru probele NPT1a (a, c) și NPT1b (b, d).

Cantitatea mare de surfactant care acoperă nanoparticulele NPT1a oferă acestora o stabilitate bună în solvenți. Dimensiunea particulelor NPT1a în dispersie (hexan) s-a studiat prin difuzia dinamică a luminii (Figura A.1.10). Astfel, nanoparticulele NPT1a au diametrul de 2,33-3,62 nm, dintre care 41,8 % au diametrul de 2,7 nm (Tabelul A.1.3). Dispersia de nanoparticule NPT1b nu este stabilă suficient timp pentru a putea fi analizată utilizând tehnica DLS.

Din studiul morfologiei nanoparticulelor obținute s-a putut observa că filtrarea materialului obținut este o metodă eficientă pentru separarea nanoparticulelor mari de cele cu dimensiuni mici (< 10 nm). Faptul că nanoparticulele mari și polidisperse (după dimensiune) sunt atrase de magnet (Figura A.1.11) le face atractive pentru aplicații precum catalizatori magnetici reciclabili [158]. Totuși, aplicații precum cele biomedicale necesită o selectivitate

mult mai mare, atât după dimensiune, cât și după proprietăți magnetice. De interes pentru astfel de aplicații sunt nanoparticulele care posedă o susceptibilitate magnetică mare la aplicarea unui câmp magnetic exterior, iar la înlăturarea acestuia magnetizarea să fie nulă. Astfel de proprietate o au materialele superparamagnetice [28]. Nanoparticulele NPT1a au dimensiuni mai mici de 10 nm (așa cum s-a demonstrat prin TEM, AFM și DLS), dimensiune la care oxizii de fier sunt superparamagnetici.

Nanoparticulele NPT1a au fost studiate prin spectroscopie Mössbauer la diferite temperaturi (Figura 2.7). Spectrul Mössbauer la temperatura de 80 K și mai sus prezintă un singur dublet, iar la 6,5 K un dublet și două sextete. Micșorarea temperaturii a redus semnificativ aria dubletului până la 12 % la 6,5 K. Parametrii spectrelor Mössbauer (Tabelul A.1.4.) au fost determinați prin fitarea spectrelor cu aplicația wmosss și approximate ca dublet sau ca dublet și sextete. Forma spectrelor Mössbauer, variația acestora cu temperatura și parametrii obținuți sunt tipici pentru nanoparticulele de oxizi de fier și pot fi interpretați în limita fenomenului de superparamagnetism. Pentru materialele amorfe nu este posibil să se determine prezența Fe(2+) sau Fe(3+) în înconjurarea tetraedrică sau octaedrică. Pentru a atribui componentele spectrului Mössbauer, acestea s-au corelat cu datele de dimensiune a nanoparticulelor obținute prin TEM și DLS. Dubletul cu un timp de relaxare foarte mic poate fi atribuit celor mai mici particule. Aria relativă a acestuia este de 12 % la 6,5 K și se corelează bine cu datele DLS care ne indică faptul că ~ 17 % din nanoparticule au dimensiunea de 2,2-2,5 nm. Sextetul I cu aria relativă de 53 % poate fi atribuit nanoparticulelor cu dimensiunea de 2,9-3,8 nm (~ 42% din DLS), iar sextetul II cu aria de 37 % poate fi atribuit nanoparticulelor de 2,5-4,2 nm. Este important de menționat că această atribuire este una aproximativă.

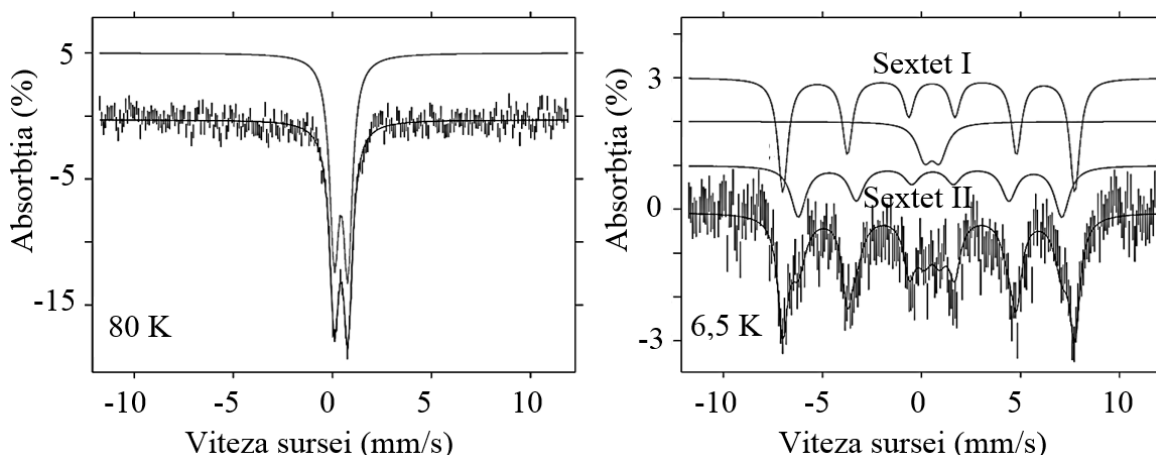


Fig. 2.7. Spectrele Mössbauer ale NPT1a la 80K și 6,5 K.

Susceptibilitatea DC a fost măsurată în câmp magnetic de 10 Oe (1mT) în intervalul de temperatură 2-300 K în regim ZFC și FC (Figura 2.8 (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 maximului care indică un proces de blocare a particulelor mici, iar sub temperatura de blocare acestea prezintă un comportament paramagnetic [159,160]. Bucla de histerezis de magnetizare la 2 K și 10 K (Figura 2.8(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 2.8(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.

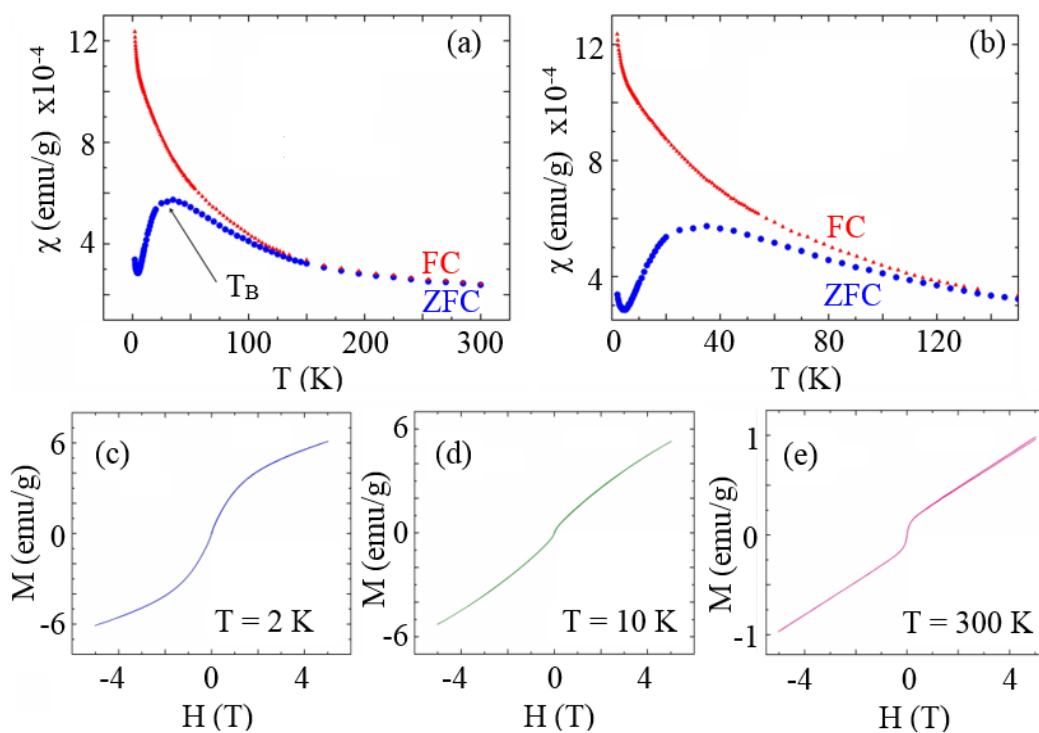


Fig. 2.8. Măsurători magnetice ale NPT1a: susceptibilitatea magnetică masică măsurată în regimuri ZFC și FC în câmpul magnetic de 1 mT (10 Oe) (a); detaliu al graficului (a) în jurul maximului și al punctului  $T_B$  (b); bucla de histerezis a probei la 2 K (c), 10 K (d) și 300 K (e).

#### ***Descompunerea termică a precursorilor heteronucleari***

Catalizatorii pe bază de oxizi de fier-crom sunt pe larg utilizați în industrie [161]. Totuși, toate metodele cunoscute din literatură pentru prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier-crom se

limitează la utilizarea sărurilor metalelor în calitate de precursori [89,92]. Obținerea de nanoparticule de oxizi de fier-crom dintr-o singură sursă moleculară (compus coordinativ pe bază de fier și crom) reprezintă o problemă de importanță atât științifică cât și industrială. Dacă în cazul utilizării drept precursori a sărurilor de fier și crom este dificil de obținut nanoparticule de fier-crom de puritate înaltă datorită formării ca impurități și a oxizilor homonucleari (oxizi de fier și oxizi de crom) utilizând un cluster heteronuclear pe bază de fier și crom acest fenomen este limitat sau împiedicat. De aceea, utilizând metoda descompunerii termice, drept una dintre cele mai eficiente metode chimice au fost testați pentru prima dată clusteri heteronucleari pe bază de fier și crom drept precursori pentru nanoparticule heteronucleare cu compoziție prestabilită.

Pentru obținerea nanoparticulelor de oxid de fier-crom s-a elaborat un procedeu similar cu cel al preparării NPT1a, diferența constând în utilizarea carboxi-clusterului trinuclear de fier-crom de tip  $\mu_3$ -oxo  $([\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  în locul celui de fier  $([\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ . Procedeu de preparare al NPT2 este prezentat grafic în Schema 4.2. Complexul trinuclear de fier-crom de tip  $\mu_3$ -oxo  $(\text{FeCr}_2\text{O}(\text{AC}))$  a fost utilizat drept precursor pentru a obține oxizi micști cu raport atomic dintre metale similar cu cel din clusterul de plecare. Totodată, utilizarea aceluiași procedeu de preparare ca cel pentru NPT1a ne va permite să apreciem aplicabilitatea metodei și pentru alți clusteri, în special pentru cei heteronucleari.

În Figura A1.12 este prezentat spectrul FTIR al NPT2, comparativ cu cel al  $\text{FeCr}_2\text{O}(\text{AC})$ . Se poate observa o deplasare a benzilor caracteristice carboxilatului în NPT2 la 1599 și 1468  $\text{cm}^{-1}$ , față de poziția lor în spectrul probei  $\text{FeCr}_2\text{O}(\text{AC})$  (1605 și respectiv 1454  $\text{cm}^{-1}$ ). Umărul de la 3057  $\text{cm}^{-1}$  (C-H din alchenil) indică prezența unor compuși nesaturați care au rezistat la tratamentul termic. Benzile de la 3316 și 1638  $\text{cm}^{-1}$  indică prezența aminei pe suprafața nanoparticulelor de oxid, iar cele caracteristice oxizilor metalici sunt prezente în domeniul 600-400  $\text{cm}^{-1}$ . Banda de la 538  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită vibrației Cr-O, în timp ce o bandă mai largă centrată la 640  $\text{cm}^{-1}$  poate fi atribuită vibrațiilor Fe-O [162]. Sunt de asemenea prezente benzi caracteristice surfactanților utilizați în sinteză. Benzile de la 2957 și 2920, 2851  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de alungire asimetrice și simetrice,  $\nu_{\text{as,s}}(\text{C-H})$  din grupele  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$  [163] (dodecilamina și acizi grași) și o altă pereche de benzi la 1547 și 1468  $\text{cm}^{-1}$  este atribuită vibrațiilor de alungire  $\nu_{\text{as,s}}(\text{COO}^-)$  din acizi grași (UFS), care demonstrează existența lor pe suprafața oxidului de fier-crom (NPT2) [147]. Prezența fierului și a cromului în NPT2 a fost pusă în evidență prin dispersia cu raze X după energii (Figura A.1.13). Raportul atomic dintre Fe și Cr a fost găsit ca fiind 1 la 1,8. Rezultatele analizei termogravimetrice (Figura 2.9) au relevat o stabilitate termică bună a nanoparticulelor obținute. Acestea încep să piardă masă la aproximativ 318 °C și procesul are loc în principal în două etape cu maximele, determinate prin

termogravimetrie diferențială (DTG), la 409 și 457 °C când are loc descompunerea surfactanților, care formează învelișul protector al nanoparticulelor. Schimbările de masă în timpul acestor procese au fost de 54 și respectiv 29 %. Masa reziduală la sfârșitul domeniului de temperatură analizat (750 °C) a fost de 17 % masic. Pierderea mare de masă (83 %) indică un conținut ridicat de componentă organică care formează stratul de acoperire al nanoparticulelor de oxid metallic.

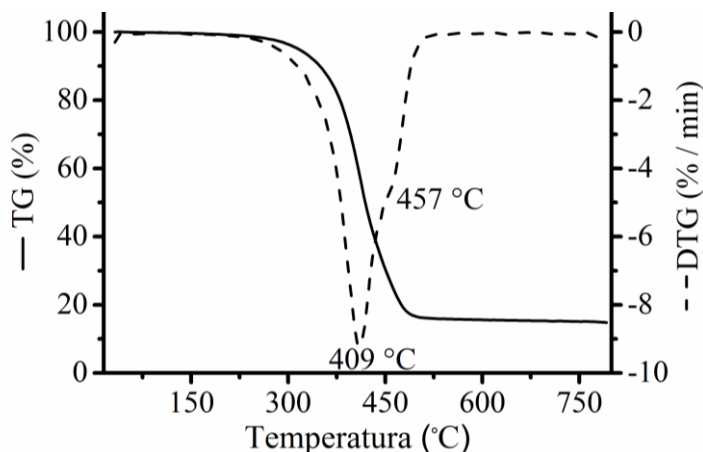


Fig. 2.9. Curba termogravimetrică (TG) și curba termogravimetrică diferențială (DTG) ale NPT2.

Difractograma WAXD (anod de Cu) înregistrată la doi ani după obținerea nanoparticulelor este prezentată în Figura A.1.14. Difractograma nu conține nici un pic, ceea ce indică prezența fazei amorse în produs și stabilitatea acesteia în timp, care poate fi explicată prin conținutul ridicat de componentă organică (agenți de stabilizare). În aplicații precum cele catalitice, de un interes deosebit se bucură nanoparticulele amorse, datorită suprafeței specifice mari. Faptul că nanoparticulele amorse de oxizi metalici încep să cristalizeze (scade suprafața specifică) în timp, ceea ce face dificilă utilizarea îndelungată a unor astfel de catalizatori. Astfel, având în vedere că difractograma WAXD chiar și după doi ani indică forma amorfă în probă, face acest studiu și mai valoros, atât pentru cercetarea fundamentală cât și pentru cea aplicativă.

În Figura 2.10 sunt prezentate imaginea TEM, modelul de difracție a electronilor și histograma distribuției nanoparticulelor NPT2 după diametru. Geometria particulelor poate fi aproximată ca fiind una sferică cu unele neregularități. Difracția de electroni (Figura 2.10(b)) a fost utilizată pentru a pune în evidență caracterul amorf al nanoparticulelor analizate (NPT2). Imaginile au fost procesate cu ImageJ 3.0 pentru a obține histograma derivată (Figura 2.10(c)). Analiza a demonstrat că dimensiunea particulelor s-a situat în domeniul 2 – 5 nm și diametrul mediu s-a găsit ca fiind  $3,5 \pm 1,5$  nm. Acestea sunt aglomerate în ansambluri sferice mai mari, de ordinul 50 – 100 nm. Imaginile AFM (Figura A.1.15(a), (c), (d)) prezintă morfologia suprafeței filmului de NPT2 pe o arie de 500 x 500 nm. La prima vedere, în imaginile 2D se poate observa



prezența aglomeratelor de diferite dimensiuni, în timp ce imaginile 3D (Figura A.1.15 d) relevă mai bine conturul nanoparticulelor individuale. Linia de profil (Figura A.1.15 b) pe una din particulele observate în imaginea 2D indică clar că acestea reprezintă agregate de nanoparticule de  $\sim 3$  nm, dimensiune similară cu cea obținută din investigațiile TEM. Dimensiunea nanoparticulelor dispersate în hexan a fost determinată utilizând difuzia luminii în regim dinamic (DLS), iar distribuția dimensională a particulelor după număr (%) este prezentată în Figura A.1.16. Conform rezultatelor DLS, 34,3 % din particule au 3,12 nm în diametru și valorile diametrului particulelor sunt distribuite în domeniul 2,33-4,85 nm. Astfel, deși în stare solidă nanoparticulele sunt aglomerate, în soluție acestea sunt dispersate la nivel de nanoparticule individuale. Nanoparticulele cu astfel de dimensiuni sunt interesante pentru diferite aplicații în special biomedicale, iar proprietăților magnetice sunt decisive în eficacitatea acestora.

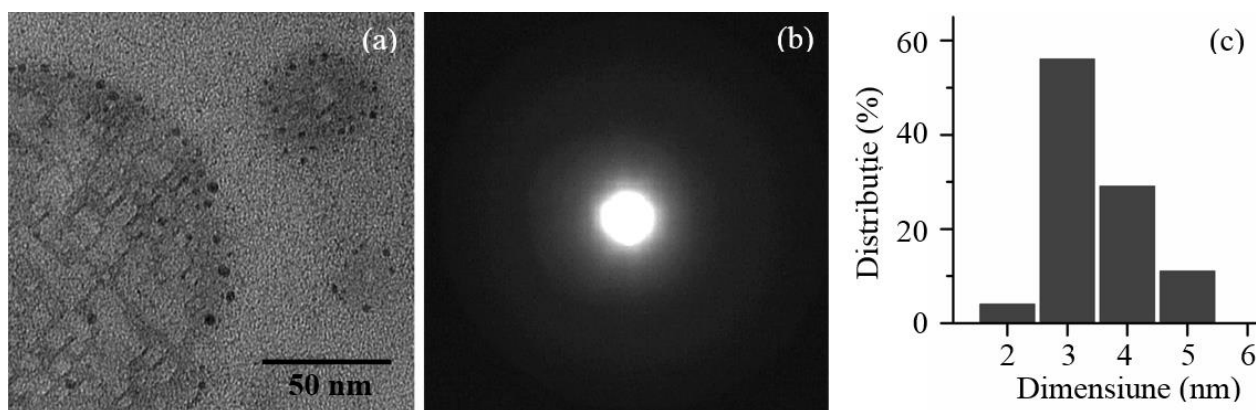


Fig. 2.10. Imagine TEM (a), difracție de electroni (b) și histograma distribuției după diametru (c) al probei NPT2.

Dependența magnetizării probei măsurate de câmpul magnetic la diferite temperaturi este prezentată în Figura 2.11. Curba de magnetizare măsurată la 300 K (pătrate albastre) prezintă o comportare diamagnetică dominantă la câmpuri mai mari. Aceasta este în acord cu rezultatele spectroscopiei de absorbție în infraroșu, unde spectrul FTIR confirmă prezența dodecilaminei pe suprafața nanoparticulelor de oxid și prezența unui strat de natură organică la suprafață este responsabilă pentru contribuția diamagnetică la magnetizarea totală. Odată cu scăderea temperaturii, devine mai puternică manifestarea proprietăților magnetice ale nanoparticulelor. Curbele de magnetizare de la 10 K (triunghiuri roșii) și 2K (cercuri negre) sunt reversibile și nu s-a observat un histerezis. Aceste date experimentale sugerează prezența stării superparamagnetice dar, în comparație cu alte astfel de sisteme [164–166], 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 [164].

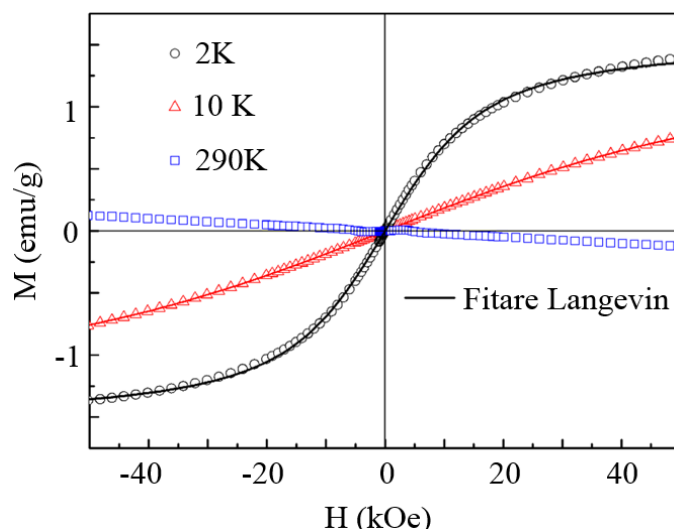


Fig. 2.11. Dependența câmpului de magnetizarea la diferite temperaturi (2, 10, 300 K) și fitarea Langevin pentru datele experimentale.

Valoarea mică a momentului magnetic a 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.

Procedeele de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier (NPT1a), prin metoda de descompunere termică din clusteri de fier ( $\text{Fe(III)(Fe(II)2O(AC))}$ ) a fost aplicat și pentru conversia clusterilor heteronucleari în oxizi micști de dimensiuni nanometrice. Pornind de la acetatul trinuclear de fier-crom de tip  $\mu_3\text{-oxo}$  ( $\text{FeCr}_2\text{O(AC)}$ ), s-au obținut pentru prima dată nanoparticule de oxid de fier-crom (NPT2) cu raportul dintre metale prestabilit din compusul inițial. Comparând rezultatele obținute în cazul NPT1a și NPT2 s-au observat că în ambele cazuri particulele de oxid metalic sunt acoperite cu înveliș organic și sunt amorfe. Cantitatea de stabilizator pe suprafață, așa cum s-a observat din datele analizei termogravimetrice, s-au dovedit a fi 86 % pentru NPT1a și 83 % pentru NPT2. Dimensiunea nanoparticulelor, determinată din imaginile TEM, este de aproximativ 3,5 nm în ambele cazuri, în timp ce dimensiunile nanoparticulelor în dispersie determinate prin DLS au fost de 2-4 nm cu o medie de 3 nm în cazul probei NPT1a și 2-5 nm cu dimensiunea medie de 3 nm în cazul probei NPT2. Aceste rezultate demonstrează fezabilitatea procedurii de obținere a nanoparticulelor de oxizi de fier NPT1a și în cazul oxizilor micști prin înlocuirea clusterului de fier cu unul de tip fier-metal, cât și reproductibilitatea acestui procedeu.

#### ***Optimizarea procesului de preparare pentru controlul formei și dimensiunii nanoparticulelor***

Una din problemele actuale, atât pentru știință cât și pentru industrie, este prepararea de nanoparticule cu formă, dimensiune și compoziție prestabilite utilizând aceeași instalație și

modificând doar anumiți parametri. Pe exemplul nanoparticulelor NPT1a și NPT2 s-a demonstrat că, modificând tipul precursorului din cluster homonuclear ( $\text{Fe(III)(Fe(II)2O(AC))}$ ) în unul heteronuclear ( $\text{FeCr2O(AC)}$ ), se obțin nanoparticule de oxizi de fier-crom cu raport prestabilit din precursor și cu dimensiune și caracteristici similare cu nanoparticulele de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (NPT1a). Utilizând aceeași instalație ca și cea utilizată pentru prepararea probelor NPT1 și NPT2 s-au realizat o serie de reacții în care s-au modificat diferiți parametri de reacție precum tipul și concentrația precursorului, tipul și concentrația agenților de stabilizare, timpul și temperatura de reacție. Sunt selectate și prezentate doar procedeele de preparare cu parametri de reacție optimizați pentru a obține nanoparticule de o anumită formă: cubică, sferică, aciformă sau nanofire. Probele NPT3-6 au fost preparate prin metoda de descompunere termică, plecând de la un amestec format dintr-un cluster metalic, agenți de stabilizare și solvent (Schema 4.3).

Drept cluster metalic pentru prepararea probei NPT3 s-au utilizat  $\text{Fe3O(2FRF)}$ , pentru prepararea probei NPT4 s-a utilizat  $\text{FeCr2O(2FRF)}$  iar pentru prepararea probei NPT5 și NPT6 s-a utilizat  $\text{Fe(III)3O(AC)}$ . Drept agenți de stabilizare pentru prepararea probei NPT3 s-au utilizat uleiul de măsline (UM) și hexadecilamina (HA), iar pentru prepararea lui NPT4, NPT5 și NPT6 acidul oleic (AO) și dodecilamina (DA). În calitate de solvent, în toate cazurile s-a utilizat acidul tricloracetic (TCAA). Prin spectroscopia FTIR (Figura A.1.17), s-a pus în evidență prezența materialului organic la suprafața nanoparticulelor. Benzile de la  $2853 - 2955 \text{ cm}^{-1}$  sunt prezente în spectrele tuturor probelor analizate și pot fi atribuite vibrațiilor de alungire simetrică și asimetrică ale legăturii saturate C-H din grupele  $\text{CH}_2$  și  $\text{CH}_3$  [167]. Aceste benzi indică prezența agenților de stabilizare cu lanț lung la suprafața nanoparticulelor. Benzile de la  $382-619 \text{ cm}^{-1}$  sunt caracteristice pentru oxizii metalici. Compusul NPT4 prezintă în spectru FTIR, pe lângă banda caracteristică vibrațiilor de legătură Fe-O ( $382, 619 \text{ cm}^{-1}$ ) și banda de la  $555 \text{ cm}^{-1}$ , care poate fi atribuită vibrației de legătură Cr-O [163]. Prezența aminei la suprafața nanoparticulelor este confirmată de benzile de la  $1603-1621 \text{ cm}^{-1}$  [167,168] care sunt prezente în toate spectrele. Prezența metalelor în probele analizate a fost confirmată prin spectroscopia EDX. În toate probele analizate se pot observa picuri caracteristice Fe, iar în cazul probei NPT4 (Figura A.1.18), s-au observat picuri caracteristice atât pentru Cr cât și Fe. Raportul atomic dintre Cr și Fe este de 1,83, similar cu cel al clusterului de plecare  $\text{FeCr2O(2FRF)}$  (1,84). Curbele termogravimetrice sunt prezentate în Figura A.1.19. Masa reziduală la sfârșitul domeniului de temperatură analizat ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a fost de 69 % pentru NPT3, 63 % pentru NPT4, 22 % pentru NPT5 și respectiv 15 % pentru NPT6. Pierderea de masă rezultă din evaporarea / descompunerea materialului organic care se află pe suprafața nanoparticulelor, așa cum s-a identificat din spectrele FTIR.

Morfologia probei NPT3 a fost studiată prin TEM (Figura 2. 12). Nanoparticulele analizate au forma cubică (Figura 2. 12(a)) și diametru de 78 nm (Figura 2. 12(b)). Totodată, la o mărire mai mare a particulelor (Figura 2.12(c)) se poate observa că acestea sunt de tip miez-coajă, unde miezul are un contrast mai mare (caracteristic pentru materiale anorganice) care reprezintă oxidul de fier, iar coaja care are un contrast mai slab (caracteristic compușilor organici) reprezintă agenții de stabilizare.

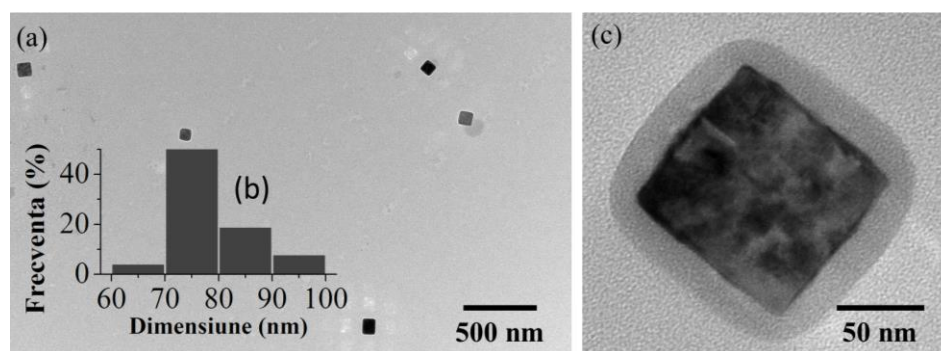


Fig. 2.12. Imagini TEM (a,c) și histograma distribuției după dimensiune (b) a probei NPT3.

În Figura 2.13 sunt prezentate imagini TEM și histograma distribuției după dimensiune pentru proba NPT4. La o primă analiză a grilei la TEM se observă sfere de aproximativ 1  $\mu\text{m}$  (Figura 2.13(a)). Focusarea pe una din particule permite observarea faptului că aceste sfere sunt formate din alte sfere mult mai mici (Figura 2.13(b)) cu dimensiune medie de 12,5 nm (Figura 2.13(c)). Nanoparticulele obținute sunt de tip miez – coajă (Figura 2.13(c)) și se auto-asamblează în sfere de aproximativ  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Formațiuni sferice de dimensiuni similare s-au observat și prin AFM (Figura A.1.20), confirmând astfel informația dată de imaginile TEM.

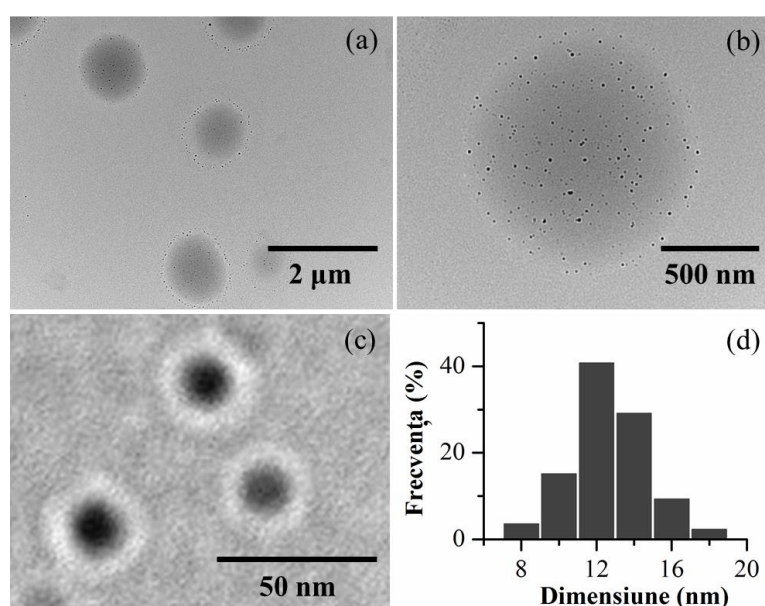


Fig. 2.13. Imagini TEM (a,b,c), și histograma distribuției după diametru (c) pentru proba NPT4.

În Figura 2.14 este prezentată imaginea TEM și histograma distribuției după dimensiune pentru proba NPT5. Din imaginea TEM (Figura 2.14(a)) se poate observa că materialul obținut se prezintă sub forma de sferulite, care de fapt sunt agregate de fire sub formă de „arici”. Dimensiunea agregatelor este de  $80 \pm 60$  nm (Figura 2.14(b)), iar firele care pot fi observate la suprafața sferulitelor au  $\sim 20$  nm în lungime și  $\sim 2$  nm în diametru.

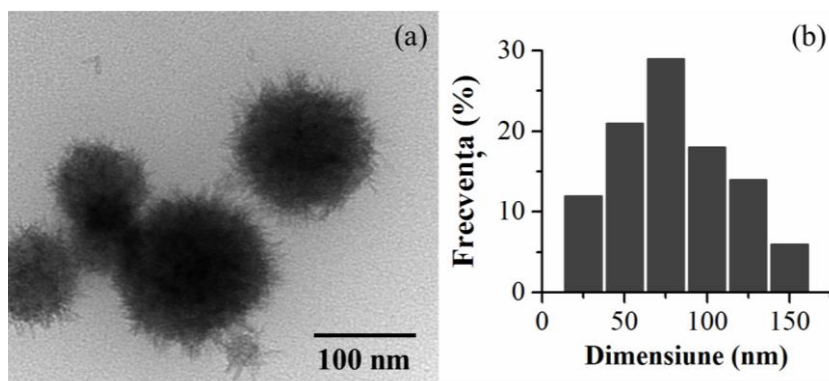


Fig. 2.14. Imagine TEM (a) și histograma distribuției după dimensiune (b) pentru proba NPT5.

Din imaginile TEM ale probei NPT6 (Figura 2.15), se poate observa că aceasta se prezintă sub formă de nanofire cu lungimea de  $\sim 110$  nm și  $\sim 3$  nm în diametru.

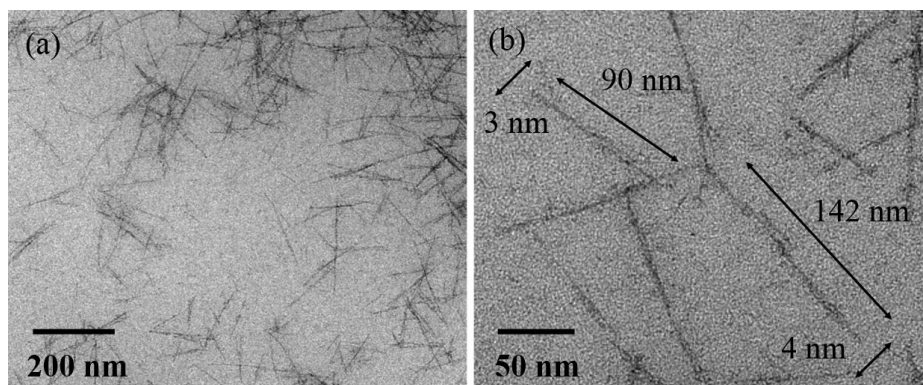


Fig. 2.15 Imagini TEM ale NPT6.

S-au obținut nanoparticule cu formă bine definită 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. Toate reacțiile au fost efectuate consecutiv menținând aceleași condiții diferența constând doar în volumul de acid oleic adăugat: 0.3 ml (NPT7, Figura 2.16(a)), 0.6 ml (NPT8, Figura 2.16(b)), 2.9 ml (NPT6, Figura 2.16(c)), 1.5 ml (NPT9, Figura 2.16(d)), 6 ml (NPT10, Figura 2.16(e)). S-au obținut nanofire doar la un adaos de acid oleic de 2,9 ml în condițiile date (Figura 2.16(c)), în celelalte cazuri obținându-se nanoparticule cu alte morfologii.

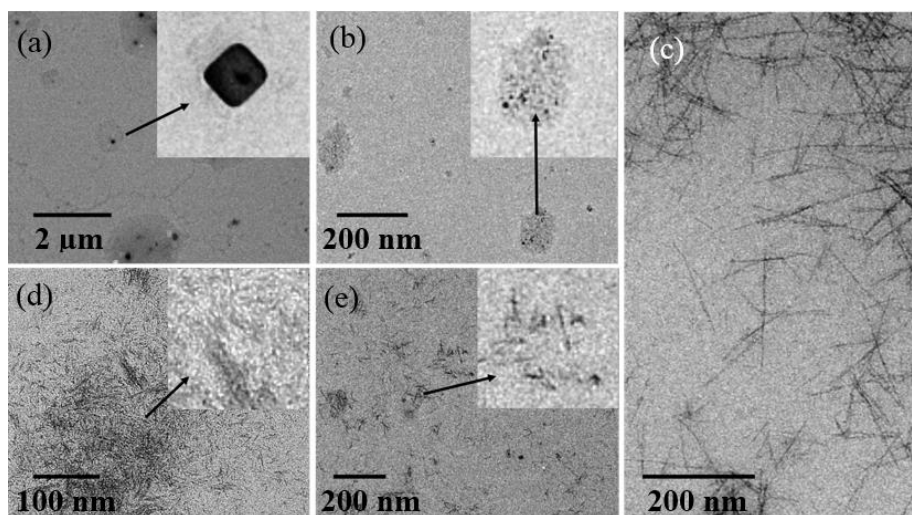


Fig. 2.16. Imagini TEM ale probelor NPT6 (c), NPT7 (a), NPT8 (b), NPT9 (d), NPT10 (e).

Probele NPT3-6 au fost analizate prin difracția de raze X pe pulbere (anod de Cu). Conform difractogramelor obținute probele NPT4-6 sunt amorfe. În Figura A.1.21 este prezentată difractograma pentru proba NPT3. Maximele de difracție observate coincid cu cele din baza de date ICDD (04-0755), caracteristice pentru maghemită ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), iar o comparație a acestora este prezentată în Tabelul A1.5. Spectrele Mössbauer pentru proba NPT6 la diferite temperaturi (7-293 K) sunt prezentate în Figura 2.17 iar parametrii acestora în Tabelul A1.6. 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.

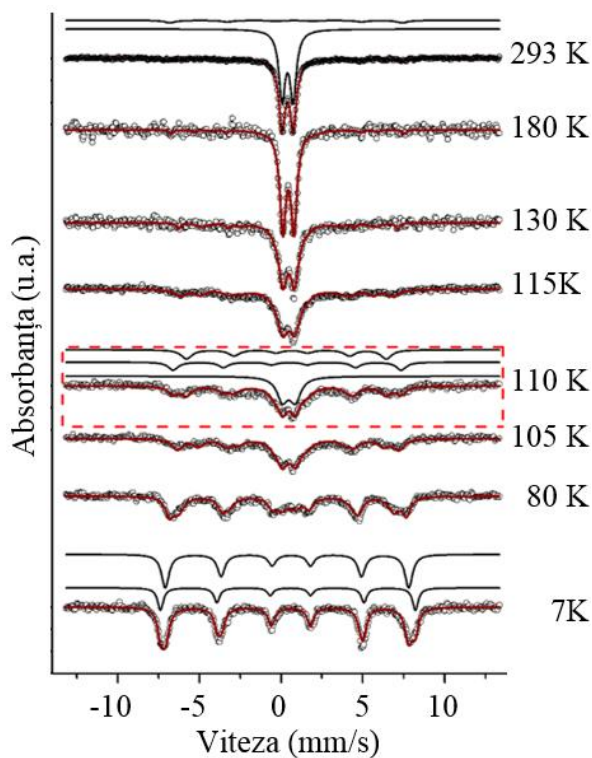


Fig. 2.17 Spectrele Mössbauer pentru proba NPT6.

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. Forma spectrelor Mössbauer, variația lor cu temperatura și valoarea parametrilor sunt tipice pentru nanoparticulele de oxizi de fier și pot fi interpretate în limita efectului de superparamagnetism. În Figura A.1.22 este prezentată dependența ariei dubletului și a sextetului (sextetelor însumate) de temperatură. Se poate observa clar că în domeniul de temperatură 110 – 115 K, ariile dubletului și a sextetelor devin egale și temperatura de blocare a fost estimată în regiunea unde cele două linii se intersectează (111 K).

Proprietățile magnetice ale probei au fost măsurate în câmpul magnetic al curentului continuu până la 7 T și în intervalul de temperatură de 5-300 K (Figura 2.18). 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 (1mT) arată ireversibilitatea ambelor curbe sub temperatura  $T_{irr} \sim 120$  K. Dependența de tip paramagnetic a magnetizării cu temperatura pentru curbele unite ZFC și FC a fost observată deasupra temperaturii  $T_{irr}$ .

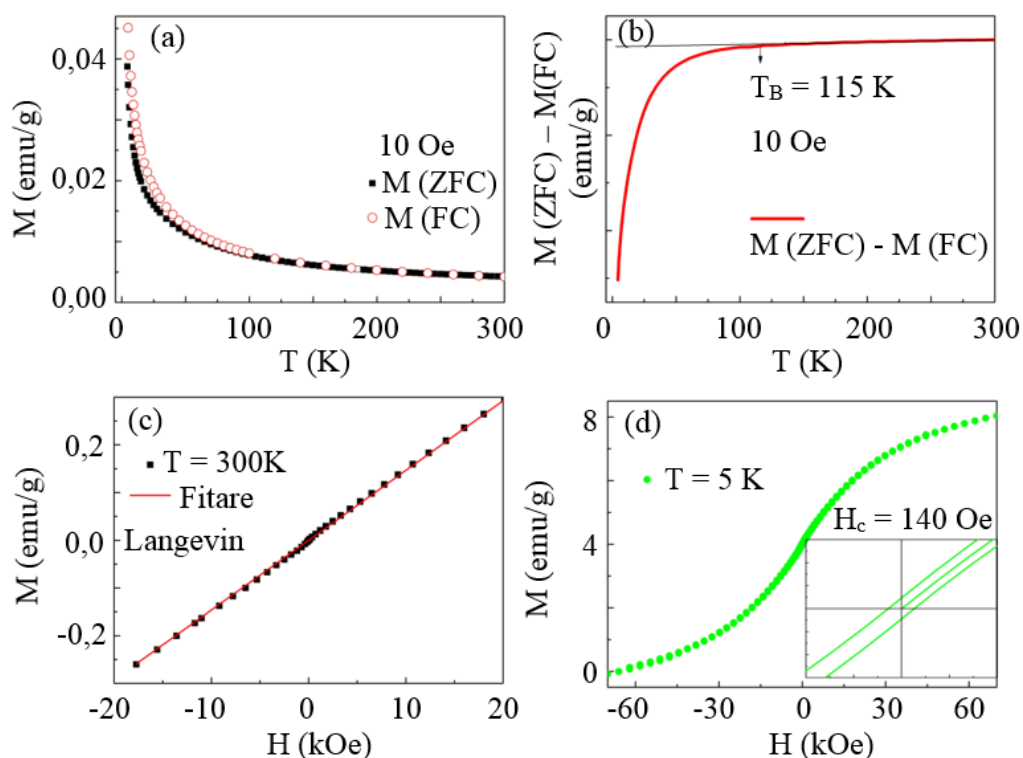


Fig. 2.18. Rezultatele măsurătorilor magnetice ale compusului studiat: (a) magnetizarea probei, măsurată în regim ZFC și FC, în câmpul magnetic de 1 mT (10 Oe); (b) diferența dintre magnetizarea ZFC și cea FC cu marcarea punctului  $T_B$ ; (c) buclele de histerezis ale probei la 300 K, inclusiv fitarea de tip Langevin a datelor experimentale; (d) buclele de histerezis ale probei la 5 K.

Un astfel de comportament sugerează existența stării superparamagnetice în probă, în ciuda absenței unui maximum tipic în curba de magnetizare ZFC. Pentru a identifica temperatura de blocare  $T_B$  a momentelor magnetice s-a folosit procedura raportată de Denardin [169] (Figura 2.18(b)). 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 (Figura 2.18(c), (d)). 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 [170] la 300 K. Această valoare este mai mică decât momentele magnetice raportate pentru diverse nanoparticule de oxid de fier [170,171] și ar putea explica lipsa maximumului în curba ZFC. Curba de magnetizare măsurată la 5 K (Figura 2.18(d)) 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. Un astfel de comportament a fost observat, de asemenea, pe diverse nanosisteme de oxid de fier [171–173] și este legată de fluctuațiile termice ale momentelor magnetice ale nanoparticulelor printr-o barieră de energie. 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 nanofirului. În cazul particulelor superparamagnetice cu anizotropie uniaxială temperatura de blocare  $T_B$  este legată de constanta de anizotropie  $K$  prin următoarea ecuație [172,174]:  $T_B = KV V/25kB$ , unde  $V$  reprezintă volumul. Valoarea constantei de anizotropie în proba studiată a fost calculată ca fiind  $56$  kJ/m<sup>3</sup>. Valoarea obținută este mai mare decât constanta de anizotropie a maghemitei în volum ( $5-15$  kJ/m<sup>3</sup>) datorită efectului mărimii nanometrice, dar este comparabilă cu cea a altor nanosisteme de tip maghemită [172].

### ***Metoda solvotermală***

Prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier prin metoda solvotermală este prezentată grafic în Schema 4.4. Nanoparticulele NPS1-3 au fost preparate pornind de la un amestec format din acetatul trinuclear de fier de tip  $\mu_3$ -oxo ( $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), utilizat drept sursă de fier, oleat de sodiu ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COONa}$ ) și/sau dodecilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ ) utilizați în calitate de agenți de stabilizare, iar drept solvent s-a utilizat acidul tricloracetic. S-au realizat trei reacții concomitent în care s-au utilizat aceleași cantități de  $\text{Fe(III)3O(AC)}$ , oleat de sodiu și acid



tricloracetic, diferența constând în concentrația dodecilaminei. Pentru prepararea NPS1, NPS2 și NPS3 s-a utilizat 1 g, 0,3 g și respectiv 0 g de  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ .

Analizând spectrele FTIR pentru NPS1-3 (Figura A.1.23 a), s-au observat benzi caracteristice grupelor carboxil la 1649-1641 și 1439  $\text{cm}^{-1}$ . Benzile de la 2853-2851 și 2922  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite grupelor  $\text{CH}_2$ , acestea fiind caracteristice pentru acizii grași [147]. Benzile caracteristice grupărilor  $\text{CH}_3$  au fost identificate la 2955  $\text{cm}^{-1}$  în spectrele tuturor probelor. Din datele obținute prin spectroscopia FTIR se poate deduce că nanoparticulele NPS1-3 sunt acoperite cu material organic (agenți de stabilizare). Prezența fierului în probele NPS1-3 a fost confirmată prin spectrele XRF (Figura A.1.23 b). Banda caracteristică elementului argon provine din condițiile de efectuare a experimentului, iar banda caracteristică rodiului provine de la catodul spectrometrului. Curbele TG pentru NPS1-3 sunt prezentate în Figura A.1.24. Masa reziduală la sfârșitul domeniului de temperatură analizat (700 °C) a fost 62,61 % pentru NPS1, 63,37 % pentru NPS2 și respectiv 30,36 % pentru NPS3. Din datele obținute se poate observa că, o dată cu scăderea cantității de dodecilamină ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ ) în procesul de obținere a nanoparticulelor NPS1-3, scade și cantitatea procentuală de material descompus care, cel mai probabil, reprezintă agenții de stabilizare de la suprafața particulelor.

Imaginile TEM (Figura 2.19) și histogramele de distribuție după dimensiune (Figura A.1.25) oferă informații privind forma și dimensiunea particulelor analizate. Proba NPS1 prezintă nanoparticule cu formă neregulată, iar dimensiunile acestora sunt de 7-44 nm cu o medie de 10 nm. În cazul probei NPS2 s-au obținut atât nanoparticule sferice cu dimensiunea medie de 7 nm, cât și nanofire cu lățimea de ~1,5 nm și lungimea de ~20 nm. Nanofirele sunt majoritare în proba NPS2. Particulele NPS3 au formă sferică cu dimensiunea de 20-146 nm, iar dimensiunea medie este de 55 nm. Astfel, concentrația dodecilaminei influențează atât morfologia cât și forma nanoparticulelor obținute.

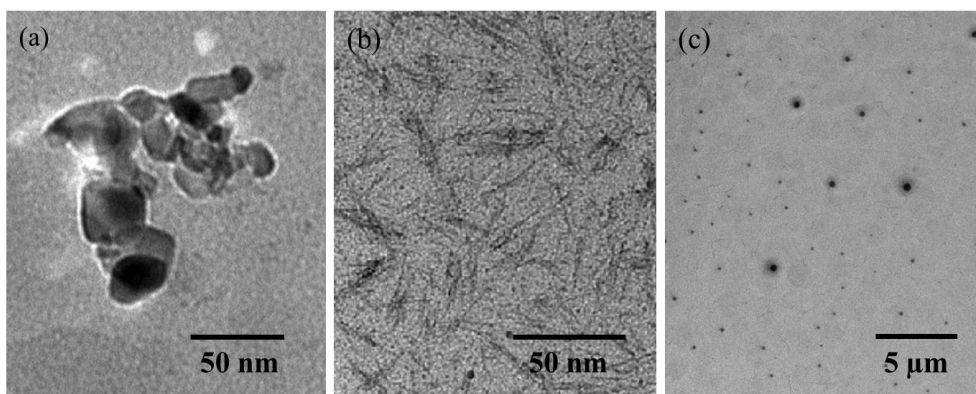


Fig. 2.19. Imaginile TEM pentru probele NPS1 (a), NPS2 (b) și NPS3 (c).

Conform analizei WAXD, difractogramele probelor NPS1 și NPS2 nu prezintă picuri de difracție, ceea ce sugerează comportamentul amorf al nanoparticulelor, iar pozițiile picurilor de difracție identificate în difractograma probei NPS3 (Figura A.1.26) coincid cu cele din baza de date caracteristice pentru  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 300664).

Totodată, s-a studiat influența diferiților reactanți și concentrații ale acestora în prepararea nanoparticulelor de oxizi de fier asupra morfologiei și dimensiunilor nanoparticulelor obținute. De exemplu, s-au realizat trei reacții concomitente prin metoda solvotermală, plecând de la aceeași cocntrație de Fe(III)3O(AC), oleat de sodiu și dodecilamină, dar utilizând diferiți solvenți. Pentru prepararea NPT4-NPT6 s-au utilizat acidul tricloracetic (CCl<sub>3</sub>COOH), alcoolul izopropilic ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH) și respectiv dimetilformamida ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOH). Se poate observa din imaginile TEM (Figura 2.20) că morfologia nanoparticulelor obținute nu diferă mult de la probă la probă și că acestea prezintă forme nerugulate. Conform histogramelor de distribuție (Figura A.1.27) dimensiunea nanoparticulelor obținute este de: 3-8 nm pentru proba NPS4, cu o medie de 5 nm; 3-10 nm pentru proba NPS5, cu o medie de 6 nm și 2-16 nm pentru NPS6, cu media de 6 nm.

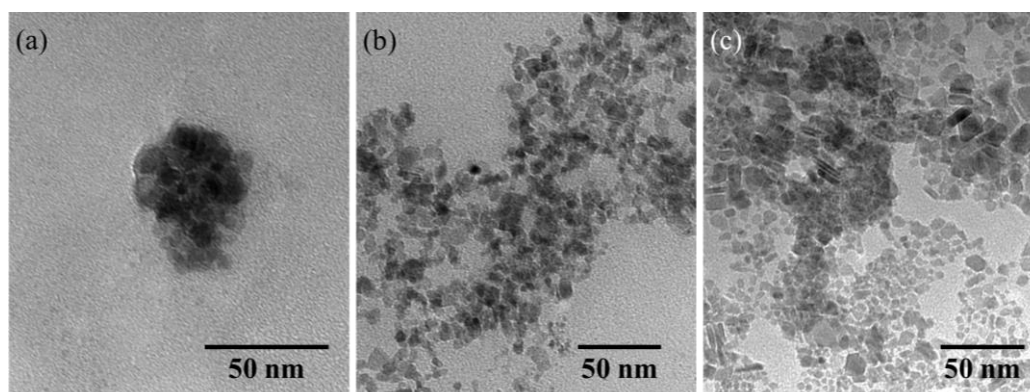


Fig. 2.20. Imaginile TEM pentru NPS4 (a), NPS5 (b) și NPS6 (c).

Realizând alte trei reacții concomitente, unde s-au utilizat aceleași concentrații de Fe(III)(AC), dodecilamină și acid tricloracetic, s-a studiat influența concentrației de oleat de sodiu asupra morfologiei și dimensiunii nanoparticulelor obținute. Imaginile TEM ale NPS7-NPS9 sunt prezentate în Figura 2.21, iar histogramele de distribuție după dimensiune ale acestora în Figura A.1.28. În cazul în care nu s-a utilizat oleat de sodiu (NPS7), s-au obținut nanoparticule de 2-60 nm cu dimensiunea medie de 5 nm, iar cele mai multe dintre nanoparticule au dimensiunea de până în 10 nm (Figura 2.21 a). În cazul utilizării a 0,25 g oleat de sodiu (NPS8) s-au obținut nanoparticule cu dimensiune medie de 3 nm (Figura 2.21 b) iar măbind concentrația oleatului de sodiu până la 1 g (NPS9) se obțin particule polidisperse de circa 74 nm (Figura 2.21 c).

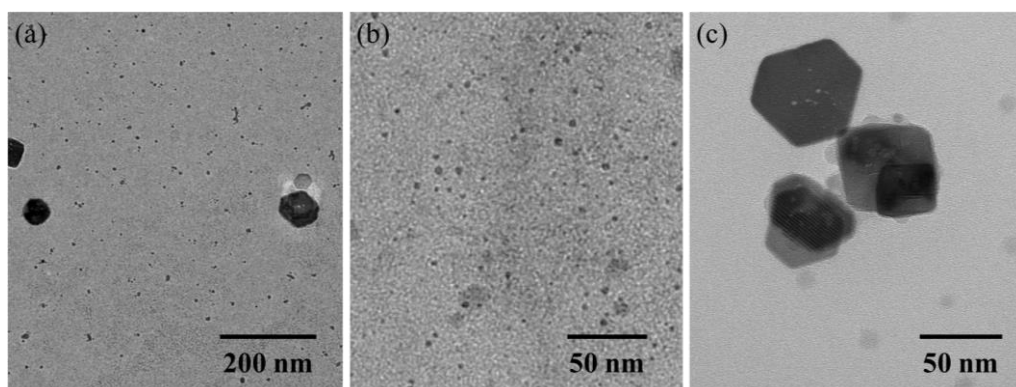


Fig. 2.21. Imaginile TEM pentru NPS7 (a), NPS8 (b) și NPS9 (c).

Deci, concentrația acidului oleic influențează atât forma cât și dimensiunea nanoparticulelor obținute. Totuși există o concentrație optimă (0,25 g), la care se obțin nanoparticule cu polidispersitate minimă.

Realizând două reacții similare și concomitente prin metoda solvotermală, s-a studiat influența precursorilor bimetalici (compuși complecși). Nanoparticulele NPS10 și NPS11 au fost preparate plecând de la clusterii  $\text{Fe}_2\text{CoO}(\text{AC})$  și respectiv  $\text{FeCr}_2\text{O}(\text{AC})$ . Morfologia nanoparticulelor obținute a fost studiată prin microscopia TEM (Figura 2.22). Se poate observa că în ambele cazuri particulele au formă sferică cu dimensiunea medie de 15 nm (Figura A.1.29).

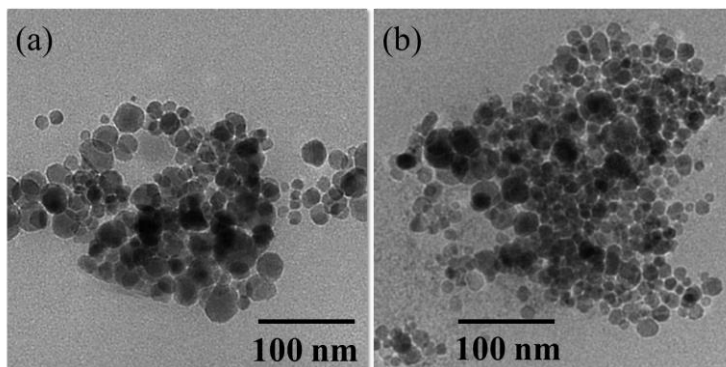
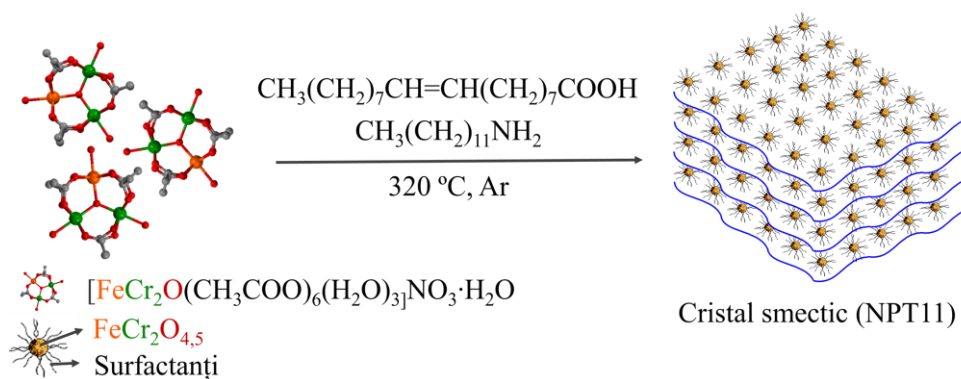


Fig. 2.22. Imaginile TEM pentru probele NPS10 (a) și NPS11 (b).

#### *Auto-asamblarea nanoparticulelor hibride*

Nanoparticule de oxid de fier-crom (NPT11) au fost preparate printr-o procedură similară cu cea utilizată pentru prepararea NPT1-10, constând în descompunerea termică a acetatului trinuclear  $\{\text{FeCr}_2\text{O}\}$  de tip  $\mu_3\text{-oxo}$ ,  $([\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ , drept sursă de metal, în prezența de acid oleic ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ) și dodecilamină ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ ) ca agenți de stabilizare și acid tricloracetic ( $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ) în calitate de solvent (Schema 2.5).



Schema 2.5. Reprezentarea grafică a procesului de preparare și auto-asamblare a nanoparticulelor de oxid de fier-crom.

O reacție similară, dar fără precursorul metallic ( $\text{FeCr}_2\text{O}(\text{AC})$ ) a fost efectuată pentru a studia influența miezului metallic asupra comportamentului învelișului organic (notat cu Sfs). Conform datelor din literatură, la temperatură ridicată ( $>300\text{ }^\circ\text{C}$ ) au loc mai multe procese: descompunerea carboxilaților alifatici ai metalului cu formarea de nanoparticule de oxid [81,175] și stabilizarea nanoparticulelor de către dodecilamină și acidul oleic. În plus, în cazul de față, datorită raportului atipic al reactanților, s-a observat auto-asamblarea nanoparticulelor acoperite cu material organic, care va fi discutat în continuare.

În spectrul FTIR al NPT11 (Figura A.1.30), benzile caracteristice oxizilor metalici au fost prezente în intervalul  $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Banda de la  $540\text{ cm}^{-1}$  este atribuită vibrației legăturii Cr-O, în timp ce o bandă mai largă centrată la  $621\text{ cm}^{-1}$  ar putea fi atribuită, conform datelor din literatură, vibrației legăturii Fe-O [163]. Multe alte benzi caracteristice pentru compușii organici utilizați în sinteză sunt de asemenea prezente. Două perechi de benzi la  $2956, 2870$  și  $2919, 2850\text{ cm}^{-1}$  atribuite vibrațiilor de întindere asimetrice și simetrice  $\nu_{\text{as,s}}(\text{C-H})$  din grupele  $\text{CH}_3$  și  $\text{CH}_2$  [147] sunt datorate dodecilaminei și acidului oleic. O altă pereche de benzi la  $1550$  și  $1434\text{ cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrațiilor de alungire  $\nu_{\text{as,s}}(\text{COO}^-)$  din grupele oleat, acestea existând la suprafața oxidului în proba NPT11 [162]. Din Figura A.1.30, se poate observa că există o deplasare semnificativă a benzilor de la  $1604$  și  $1454\text{ cm}^{-1}$ , comparativ cu cele din acetatul inițial ( $\text{FeCr}_2\text{O}(\text{AC})$ ). În plus, nu există nici o bandă specifică acidului carboxilic prezentă în spectru. Pe de altă parte, a fost demonstrat [162] că în timpul tratamentului termic, acidul oleic suferă modificări chimice care duc la pierderea caracterului nesaturat al acestuia. Benzile de la  $3314, 3415$  și  $1641\text{ cm}^{-1}$  indică prezența dodecilaminei pe suprafața nanoparticulelor de oxid. Spectrul FT-IR al fazei organice prelucrate în același mod (Figura A.1.30) confirmă existența unui amestec al componentelor ligandului. Benzile caracteristice dodecilaminei ( $3322, 3429, 1649\text{ cm}^{-1}$ ) sunt bine reprezentate, în

timp ce benzile specifice acidului carboxilic ( $1706$  și  $1741\text{ cm}^{-1}$ ) sunt foarte slabe (umeri), un fapt normal având în vedere raportul reactanților.

Imaginile TEM ale dispersiei de nanoparticule pulverizate pe grila de cupru acoperită cu carbon sunt prezentate în Figura 2.23(a) . Se observă că particulele sunt variate ca formă și mărime. Modelul de difracție electronică obținut (Figura 2.23(b)) este o dovadă a cristalinității probei. Imaginile au fost prelucrate cu ImageJ 3.0 pentru a obține histograma derivată (Figura 2.23(c)) din 351 de particule. Conform acestei histograme, particulele au o dimensiune cuprinsă între 6 și 14 nm, cu o dimensiune medie de 10,6 nm. Liniile EDX ale probei NPT11 (Figura 2.23(d)) obținută după scanarea a 250 nm din grilă demonstrează prezența atât a fierului cât și a cromului în materialul obținut. În liniile EDX au fost înregistrate intensități ridicate ale semnalelor atribuite metalelor pe grila TEM acoperită cu nanoparticule, în timp ce intensitatea semnalului este apropiată de zero pe suprafața sitei neacoperită de nanoparticule. Analiza cantitativă EDX-TEM nu este precisă datorită cantității foarte mici de probă depusă pe grila TEM.

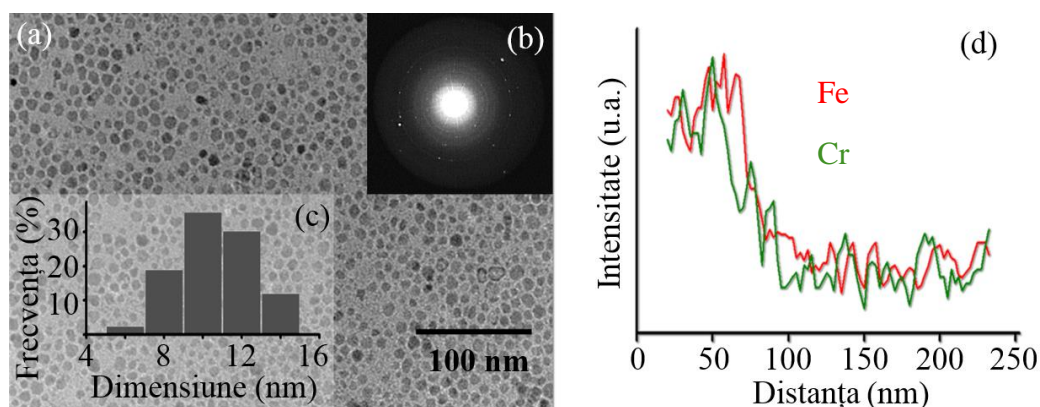


Fig. 2.23. Imagini TEM (a), difracția de electroni (b), histograma de distribuție a particulelor după dimensiune (c) și linie de scanare EDX (d) pentru proba NPT11.

Pentru evaluare cantitativă s-a folosit analiza EDX-SEM (Figura A.1.31) unde cantitatea de probă utilizată este mult mai mare. Prezența fierului și cromului este în mod clar demonstrată și, în plus, raportul atomic între cele două metale a fost găsit ca fiind 1,8 (Cr/Fe), care este similar cu cel din precursorul utilizat. Rezultatele EDX indică de asemenea prezența azotului din dodecilamină, care confirmă ipoteza prezenței aminei la suprafața particulelor așa cum s-a evidențiat și în spectrul FTIR. În plus, nu a fost detectat clorul la analiza EDX, confirmând astfel îndepărtarea completă a acidului tricloracetic în timpul etapelor de reacție și purificare.

Difracția de raze X pe pulbere a fost măsurată pe probele NPT11 și Sfs la temperatura camerei (Figura 2.24). Pentru proba NPT11, se pot observa vârfuri ascuțite de difracție, atât în regiunea de unghiuri medii ( $1,3-30^\circ 2\theta$ ), cât și în regiunea de unghiuri largi ( $30-70^\circ 2\theta$ ).

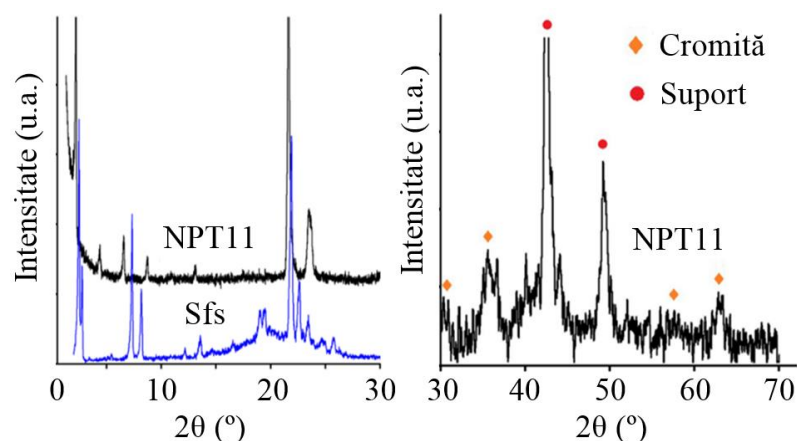


Fig.2.24. Difractogramele WAXD pentru probele NPT11 și Sfs la unghiuri de 1,3-30  $2\theta$  (a) și difractograma probei NPT11 la unghiuri 30-70  $2\theta$ .

Aceste două regiuni au fost tratate separat. În primul rând, atribuirea vârfurilor de difracție în regiunea de unghiuri largi a fost realizată prin compararea cu cele din baza de date ICDD și s-a observat că acestea corespund cu structura bine stabilită a oxidului de fier-crom (ICDD 34-140) (Tabel A.1.7). Aplicând formula Scherrer [176], dimensiunea cristalitelor a fost calculată ca fiind 11,3 nm. Această valoare este în bună concordanță cu dimensiunea medie măsurată prin TEM. Al doilea aspect relevat de difracția de raze X pe pulbere este prezența mai multor vârfuri de difracție în regiunea 1,3-30°  $2\theta$ . Acest fapt indică o auto-asamblare a nanoparticulelor, formând structuri stratificate ordonate. În Tabelul A.1.8 sunt prezentate valorile  $2\theta$ , distanțele Bragg  $d$ , vectorii de undă,  $Q = 2\pi/d$  [177] și rapoartele succesive ale  $Q_i/Q_1$  (în care  $i = 1-6$ ). După cum se poate observa, cele șase reflecții la unghiuri mici–medii sunt în raport de 1: 2: 3: 4: 5: 6, ceea ce indică un grad ridicat de ordonare a structurii stratificate. Acest tip de ordonare a fost raportat de alți autori [88] și este atribuit fazei cristaline smectice. Pentru proba Sfs, se poate observa că difractograma (Figura 2.24(a)) prezintă poziții diferite ale vârfurilor de difracție în comparație cu difractograma probei NPT11. Amestecul de componente organice (acid oleic și dodecilamină) a prezentat un vârf ascuțit de difracție la 2,48° ( $2\theta$ ), care corespunde unei distanțe Bragg de 35,6 Å. Având în vedere faptul că cele două componente organice ar putea interacționa (prin legături de hidrogen sau legături covalente amidice), o simulare în HyperChem a geometriei unui model chimic de amidă (Figura A.1.32) a dat o lungime moleculară a formei total extinse de 36,8 Å. Astfel este rezonabil să se presupună că asociațiile moleculare formate de cele două componente prezintă un mezomorfism smectic cu o spațiere a stratului de aproximativ 36 Å. Aceasta este în sine un rezultat interesant și sunt necesare investigații suplimentare pentru a observa influența diferiților factori, cum ar fi raportul reactanților, prezența acidului tricloracetic sau a temperaturii asupra auto-asamblării în acest

sistem. Pentru moment, s-au comparat doar observațiile cu privire la proba NPT11 cu proba Sfs, obținută în același mod dar fără precursor metallic. Vârful de difracție ascuțit și puternic la  $21,6^\circ$  în NPT11 și la  $21,9^\circ$  în Sfs, cu o valoare  $d$  de  $4,1 (4,05) \text{ \AA}$  ar putea fi atribuit dimensiunii transversale a moleculei de surfactant. Prin compararea celor două difractograme XRD, este evident că ordonarea cristalului smectic este caracteristică pentru materialul nanocompozit (NPT11) și această organizare este complet diferită față de amestecul de materiale organice prelucrate în aceleași condiții. Astfel se poate concluziona că miezul metallic este responsabil pentru inducerea ordinii ridicate în acest material. Procesul de auto-asamblare al probei NPT11 este prezentat în Schema 2.5.

Influența nanoparticulelor metalice asupra compuşilor lichid cristalinini a fost raportată în literatură. De exemplu, prezența nanoparticulelor metalice (nanoparticule de Au) influențează stabilitatea fazelor cristalelor lichide [178] și/sau domeniul mezofazei [179]. Alte studii au raportat o îmbunătățire pronunțată a birefringenței și anizotropiei dielectrice a cristalelor lichide în prezența nanoparticulelor feroelectrice [180]. Proba cu nanoparticule (NPT11) a fost investigată în continuare sub expunere termică prin utilizarea microscopiei optice în lumină polarizată. La încălzire, materialul birefringent moale s-a topit formând un fluid izotrop. La răcire, o textură sferulitică birefringentă s-a format la aproximativ  $53^\circ\text{C}$  (Figura 2.25(a)). Aplicarea unei tensiuni de forfecare pe lamela superioară a arătat că textura nu este fluidă, aceasta comportându-se ca un solid moale. Această observație confirmă datele de difracție cu raze X, indicând forma de cristale smectice. Este cunoscut faptul că, cristalele lichide sunt materiale fluide, în timp ce cristalele smectice cu grad mai ridicat de ordonare sunt o clasă intermediară de materiale între cristalele clasice (solide) și cristalele lichide [177]. Măsurători de calorimetrie (DSC) au fost efectuate pentru a confirma comportamentul probei observat prin microscopie optică în lumină polarizată. După cum se poate observa în Figura A.1.33, la încălzire, materialul cristalin se topește la  $76,8^\circ\text{C}$  formând un lichid izotrop. La răcire, acest lichid izotrop cristalizează la  $55,9^\circ\text{C}$  în acord cu observațiile de microscopie. Este important de menționat că aceste date calorimetrice demonstrează că proba se comportă ca un compus omogen unitar, așa cum era de așteptat din abordarea procesului de preparare a nanoparticulelor. Partea organică (Sfs) singură, în absența componentei anorganice, a prezentat un comportament termic complet diferit în DSC: mai multe picuri endoterme (în intervalul  $40\text{-}120^\circ\text{C}$ ) la prima încălzire, două vârfuri exoterme la răcire și două endoterme în a doua scanare la încălzire la  $16,4$  și  $32,4^\circ\text{C}$  (Figura A.1.34). Aceasta confirmă existența unei faze de cristal lichid, care este totuși diferită de auto-asamblarea probei NPT11.

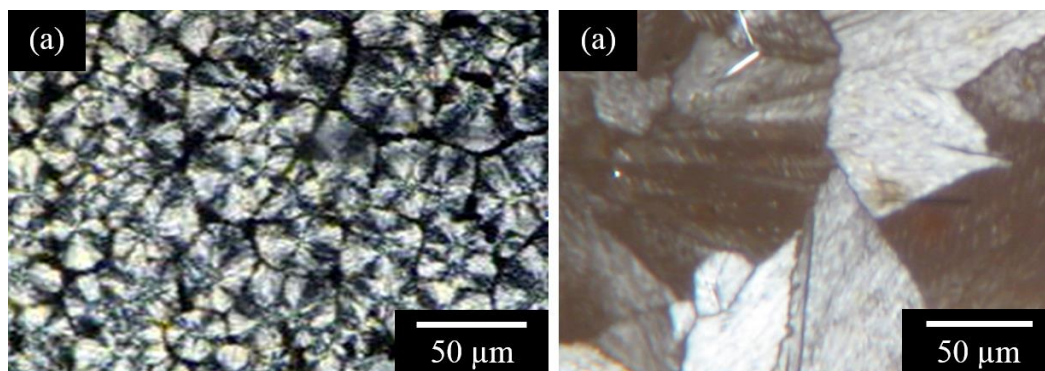


Fig. 2.25. Imagine microscopie în lumină polarizată pentru proba NPT11 (a) și Sfs (b).

Amestecul de surfactanți (Sfs) a fost de asemenea analizat prin microscopie optică polarizată și a prezentat o textură mozaic (Figura 2.25(b)). Această textură este frecvent întâlnită în cazul fazelor smectice și nu este specifică pentru un proces de cristalizare. Imaginea este diferită de cea a nanoparticulelor care au arătat o textură sferulitică (Figura 2.25(a)).

Nanoparticulele de oxid de fier-crom (NPT11) au fost caracterizate și prin difuzie de raze X la unghiuri mici (SAXS). Acest studiu (Figura 2.26) a confirmat structura lamelară a fracției organice care acoperă nanoparticulele de oxid. Intensitatea modelului de împrăștiere a fost reprezentat grafic ca funcție de modulul vectorului de împrăștiere  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ), arătând intensitățile maxime Bragg pentru valori specifice ale vectorului de împrăștiere  $q$  în curbele SAXS. Distanța de repetare dintre lamele,  $D$ , a fost calculată ca valoarea medie de la primul și de la al doilea ordin de difracție în conformitate cu  $D = 2\pi/q_1$  pentru vârful de difracție de primul ordin și  $D = 4\pi/q_2$  pentru vârful de difracție de ordinul al doilea. Această distanță s-a dovedit a fi 41 Å. Dimensiunea nanoparticulelor ( $R_g$ ) a fost calculată din graficul Guinier. Valoarea estimată pentru  $R_g$  s-a găsit a fi de 11,7 nm, presupunând particule globulare. Astfel, rezultatele SAXS sunt în concordanță cu cele obținute din WAXD, atât în ceea ce privește distanța inter-lamelară (Tabelul A.1.8) cât și în privința dimensiunii nanoparticulelor.

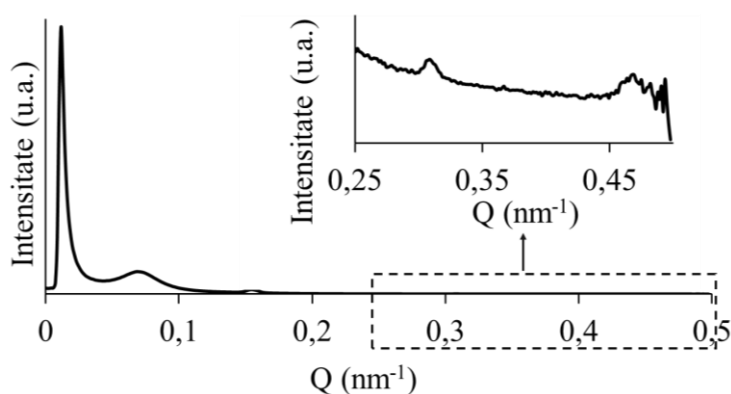


Fig. 2.26. Spectrul SAXS al probei NPT11.



Stabilitatea termică a nanoparticulelor acoperite cu înveliș organic a fost investigată prin analiza termogravimetrică (Figura 2.27(a)) și rezultatele au fost comparate cu cele ale fazei modelului organic Sfs (Figura 2.27(b)), precum și cu cele pentru clusterul inițial. Pe curbele TG și DTG ale probei NPT11 (Figura 2.27(a)), se poate observa că până la temperatura de 252 °C nu există procese cu pierdere de masă. Pe curba DTA, vârful endotermic detectat la  $T_{\max} = 76.9$  °C este în acord cu rezultatul scanării DSC (Figura A.1.33) și poate fi atribuit procesului de topire. Procesul principal de descompunere are loc în limitele de temperatură ~252 - 442 °C cu  $T_{\max} \sim 387$  °C (DTG) și ar putea fi atribuit evaporării/descompunerii surfactanților care formează stratul exterior de protecție al nanoparticulelor. Valoarea vârfului de pe curba DTG este aproape de punctul de fierbere al acidului oleic (360 °C). Pierdere în greutate în timpul evaporării/descompunerii termice este mai mult de 85% din masa inițială; pe baza acestui rezultat s-ar putea estima că raportul masic între învelișul de surfactant și oxidul de fier-crom este ~4:1. Pe baza conținutului de azot determinat (2,5% în greutate) se poate estima că aproximativ 33% din masa nanomaterialului hibrid constă din dodecilamină.

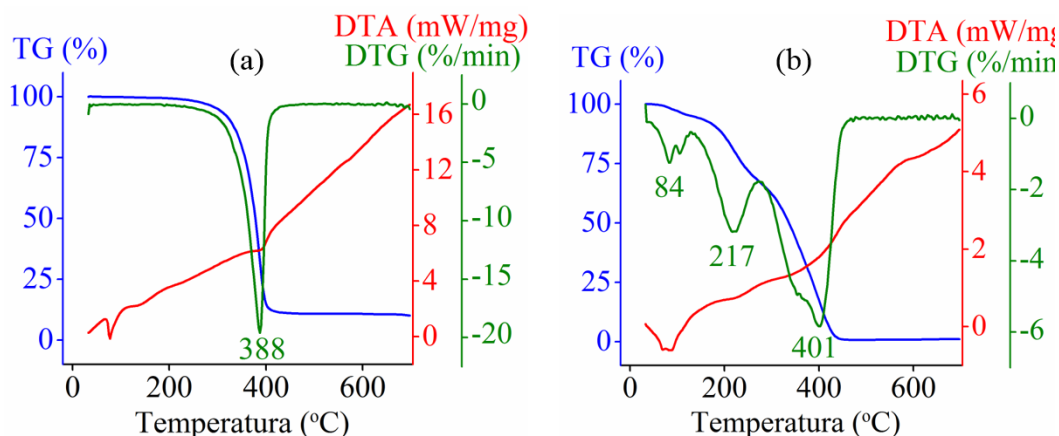


Fig. 2.27. Curbele TG, DTG, DTA pentru proba NPT11 (a) și Sfs (b).

În Figura 2.27(b) se poate observa că faza organică Sfs are o stabilitate termică mai redusă, pierderea de masă având loc în mai multe etape, începând de la aproximativ 83 °C. Acest comportament poate fi atribuit volatilității ridicate a ingredientelor organice care nu sunt implicate în formarea de legături cu nanoparticulele de oxid metalic. Cu toate acestea, procesul de descompunere principal a avut loc în jurul valorii de 400 °C, asemănător cu cel al probei NPT11.

Sensibilitatea pentru curent continuu (dc) a fost măsurată în câmpul magnetic aplicat de 10 Oe (1 mT) în intervalul de temperatură 2-300 K în regimurile ZFC și FC (Figura 2.28 (a)). Dependența de temperatură a susceptibilității probei studiată în regimurile ZFC și FC prezintă principalele caracteristici ale sistemelor superparamagnetice: curbele ZFC sunt rotunjite la maximum la temperatura de blocare  $T_B \sim 38$  K (în câmp magnetic de 1 mT), definită ca temperatura unui proces

de blocare a particulelor mici. Se observă o comportare paramagnetică la temperaturi mai mari decât  $T_B$  [159,160]. Bucla histerezisului de magnetizare la 2 K (Figura 2.28(c)) indică interacțiuni feromagnetice în material cu câmpul coercitiv de 18,0 mT, datorate blocării momentelor magnetice ale nanoparticulelor de către câmpul magnetic extern. Deși a fost observată o scădere puternică a câmpului coercitiv  $H_c$  în vecinătatea  $T_B$ , histerezisul slab ( $\sim 2$  mT) încă mai există la temperaturi peste  $T_B$  (Figura 2.28(b)). Având în vedere formele curbelor ZFC și FC obținute din măsurători ale susceptibilității la curent continuu, care indică în mod clar natura superparamagnetică a materialului, existența unui histerezis la temperatură mai ridicată decât  $T_B$  ar putea fi rezultatul prezenței unui câmp magnetic mic înghețat în magnetul supraconductor.

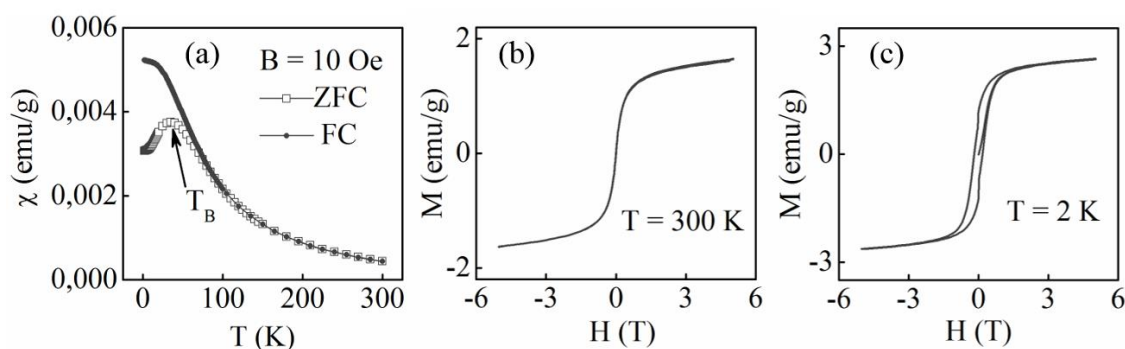


Fig. 2.28. Măsurători magnetice ale probei NPT11: susceptibilitatea magnetică masică măsurată în regimuri ZFC și FC în câmpul magnetic de 1 mT (10 Oe) (a); bucla de histerezis a probei la 300 K (b) și 2 K (c).

O auto-asamblare similară cu cea observată în cazul probei NPT11 s-a observat și pentru nanofirele de oxid de fier descrise anterior (NPT6). Vârfurile de difracție identificate în regiunea  $1,5\text{--}30^\circ 2\theta$  a difractogramei probei NPT6 (Figura 2.29) indică un nivel înalt de ordonare al materialului (structură stratificată). În Tabelul A.1.9 sunt prezentate datele de difracție de raze X pe pulbere (WAXD): unghiurile  $2\theta$  ( $^\circ$ ), distanța Bragg ( $d$ ), vectorul  $Q$  și raportul vectorilor ( $Q_i / Q_1$ ). După cum se poate observa, cele șase reflecții la unghiuri mici–medii sunt în raport de 1: 2: 3: 4: 5: 6. Așa cum s-a discutat și în cazul auto-asamblării probei NPT11, astfel de valori indică un grad ridicat de ordonare a structurii stratificate. O astfel de ordonare poartă numele de cristal smectic. Proba NPT6 a fost analizată prin împrăștiere de raze X la unghiuri mici (SAXS). Echipamentul utilizat ne-a permis să analizăm proba în regiunea  $q = 0,0006\text{--}0,15 \text{ \AA}^{-1}$ . În Figura A.1.35 este prezentată variația intensității în dependență de vectorul de împrăștiere în scară logaritmică. Prezența unui vârf de difracție în regiunea apropiată de limita de detecție a dispozitivului (în regiunea de valori mari ale vectorului  $q$ ) sugerează că elementele din sistem au un nivel de ordonare care urmează o anumită grupă de simetrie. Corelarea datelor SAXS cu cele WAXD (Figura 2.29 insert) confirmă

această informație și indică că acest vârf reprezintă primul maxim de difracție observat în difractograma WAXD. Grupa de simetrie a acestui material a fost identificată ca fiind lamelară, iar distanța interlamelară a fost determinată ca fiind 6,1 nm ( $d = 2\pi/q_p$ ).

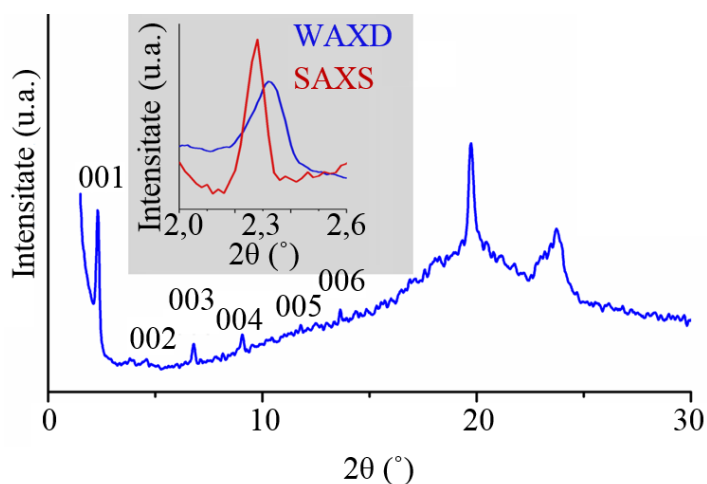


Fig. 2.29. Difracția de raze X pe pulbere (WAXD) în regiunea 1,5–30 °2θ a nanofirelor de oxid de fier acoperite cu acid oleic și dodecilamină (NPT6). În insert-ul din imagine este prezentată o comparație a difractogramelor WAXD și SAXS în regiunea 2–3 °2θ.

Comportamentul termic al probei NPT6 a fost studiat utilizând atât microscopia optică în lumină polarizată (POM) cât și calorimetria de scanare diferențială (DSC). Așa cum se vede din Figura 2.30, materialul analizat la temperatura camerei prezintă o textură birefringentă cu formă neregulată, care nu poate fi atribuită particulelor. La încălzire, la ~40 °C această textură începe să curgă, iar la ~65 °C devine un fluid izotrop. Această tranziție este observată și în curbele DSC (Figura A.1.36), care conțin un maxim exoterm (58,4 °C) la încălzire și un maxim endoterm (35,6 °C) la răcire. Această tranziție termică s-a reprodus și după trei cicluri de încălzire – răcire și demonstrează omogenitatea probei. Datele POM, DSC, XRD și SAXS se corelează bine și indică nivelul înalt de ordonare (cristal smectic) al materialului obținut.

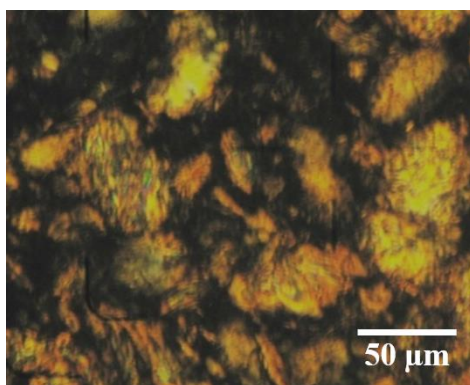


Fig. 2.30. Imagine de microscopie optică în lumină polarizată a probei NPT6 la 22 °C.

### 2.3. Prepararea nanoparticulelor în apă

#### *Iradie cu microunde*

Pentru prepararea de nanoparticule prin iradiere cu microunde s-a plecat de la un amestec de  $\text{Fe(III)3O(AC)}$  ( $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), utilizat drept sursă de fier, și apă amoniacală, utilizată pentru a controla pH-ul din sistemul de reacție. Pentru obținerea oxizilor NPM0 și NPM2, pH-ul a fost ajustat la 12, iar pentru NPM1, pH-ul sistemului de reacție a fost ajustat la 11. Proba NPM0 a fost obținută prin adăugarea apei amoniacale (utilizată pentru modificarea pH-ului) la soluția apoasă de  $\text{Fe(III)3O(AC)}$ , fără operații suplimentare (agitare, încălzire) și utilizată ca martor. Probele NPM1 și NPM2 au fost obținute prin adăugarea apei amoniacale la soluția apoasă de  $\text{Fe(III)3O(AC)}$  și iradiate cu microunde (300W) la 70 °C timp de 5 minute așa cum este indicat în Schema 4.5. Precipitatul obținut în toate cele 3 cazuri a fost spălat cu apă distilată până la un pH neutru. Spectrele FTIR ale NPM0-2 sunt similare pentru toate cele 3 cazuri și sunt prezentate în Figura A.1.37(a). Benzile caracteristice vibrațiilor legăturilor Fe-O au fost identificate în domeniul 620 – 450  $\text{cm}^{-1}$ , iar benzile din regiunea 3435 – 3119  $\text{cm}^{-1}$  și 1400  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite vibrației legăturii OH [181,182]. Prezența fierului în probele NPM0-NPM2 a fost confirmată prin dispersia de raze X după energii (Figura A.1.37(b)).

Imaginile TEM ale NPM0-2 sunt prezentate în Figura 2.31. Probele NPM 0-1 se prezintă sub forma de particule cu formă neregulată. În proba NPM2, din cauza modificării pH-ului, se observă și o schimbare de morfologie. Aici, pe lângă particulele cu formă neregulată de aproximativ 10 nm, s-au observat aglomerate de baghete de 80 -100 nm în lățime, care l-a rândul lor sunt formate din baghete de circa 15 nm.

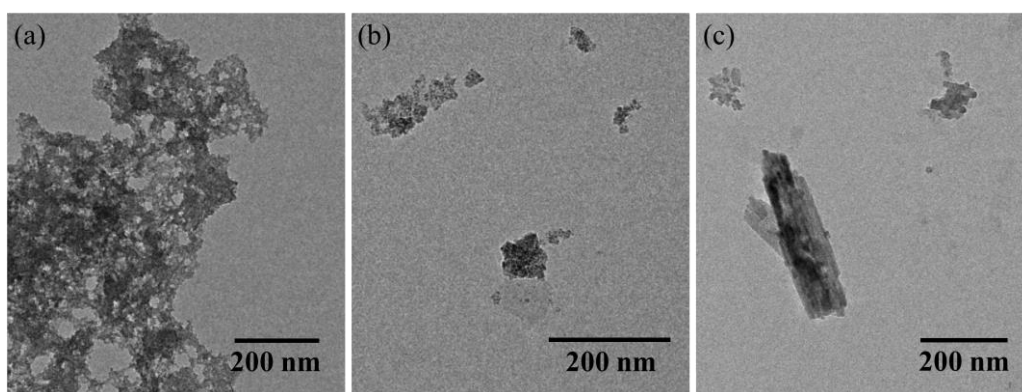


Fig. 2.31. Imagini TEM ale NPM0 (a), NPM1 (b) și NPM2 (c).

Din difractogramele WAXD (anod de Mo) ale probelor NPM0-2 (Figura 2.32(a)) se poate observa că probele NPM0 și NPM1 sunt amorfe (nu prezintă maxime de difracție), în timp ce proba NPM2 este cristalină (prezintă maxime de difracție).

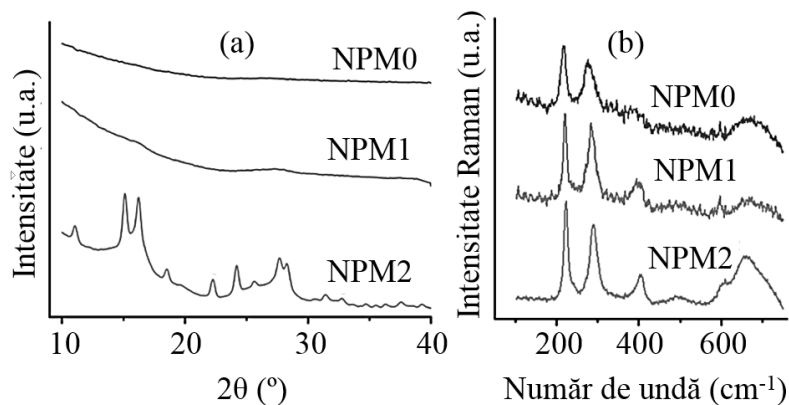


Fig. 2.32. Difractogramele WAXD (a) și spectrele Raman (b) ale NPM0-2.

Picurile identificate pentru proba NPM2 sunt tipice pentru  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 33-0664), iar o comparație cu cele din baza de date ICDD este prezentată în Tabelul A.1.10. Spectrele Raman ale NPM 0-2 sunt prezentate în Figura 2.32 (b), modelele spectrale fiind similare. Benzile identificate în spectre (223, 290, 406, 609, 659 cm<sup>-1</sup>) sunt tipice pentru  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematită) [183,184].

### Ultrasonare

Nanoparticulele de oxid de fier amorfe (NPU1-2) au fost obținute printr-o procedură, care constă în descompunerea acetatului  $\mu_3$ -oxo trinuclear de fier ([Fe<sub>3</sub>O(CH<sub>3</sub>COO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O) în mediu bazic (pH 11) și iradiere cu ultrasunete, așa cum este prezentat în Schema 4.6. Probele NPU1-2 au fost preparate prin procedee similare, diferența constând doar în timpul (5 min în cazul NPU1 și respectiv 30 min în cazul NPU2) de iradiere cu ultrasunete (525 W). Totodată, proba NPU2 a fost supusă unui tratament termic la 400 °C (NPU2T), pentru a urmări modificările de morfologie și cristalinitate pe care le suferă aceasta în urma calcinării.

Spectrele FTIR ale probelor NPU1 și NPU2 sunt prezentate în Figura A.1.38(a). Benzii caracteristice legăturilor Fe-O sunt prezente în domeniul 617 – 407 cm<sup>-1</sup>. Prezența Fe în probele NPU1-2 a fost confirmată prin dispersia de raze X după energii (Figura A.1.38(b)). În Figura 2.33 sunt prezentate imaginile TEM ale probelor NPU1 (a), NPU2 (b), și NPU2T (c). Probele NPU1 și NPU2 prezintă un material cu formă neregulată. Tratănd termic proba NPU2 se poate observa formarea de agregate sferoidice cu dimensiunea de ~ 20 nm.

Difractogramele WAXD (anod de Mo) pentru probele NPU1, NPU2 și NPU2T sunt prezentate în Figura A.1.39. Difractogramele NPU1 și NPU2 nu conțin picuri de difracție, ceea ce ne indică forma amorfă a acestor probe, iar din difractograma probei NPU2T se poate observa că aceasta prezintă picuri de difracție tipice pentru hematită (ICDD 33-0664), o comparație a picurilor identificate în probă cu cele din baza de date ICDD fiind prezentată în Tabelul A.1.11.

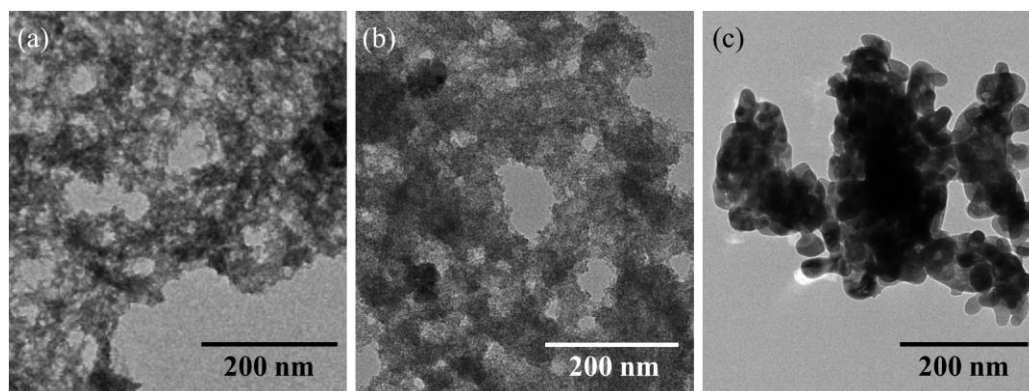


Fig. 2.33. Imagini TEM ale NPU1 (a), NPU2 (b) și NPU2T (c).

O altă abordare a procesului de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier prin metoda sonochimică a fost aplicată pentru prepararea probei NPU3, unde s-a plecat de la același cluster metalic ( $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) ca în cazul preparării NPU2, doar că pH-ul a fost schimbat spre puternic bazic (11,7) prin adăugarea hidroxidului de sodiu la amestecul de reacție. Iradierea cu ultrasunete s-a realizat timp de 30 min, iar puterea cu care s-a iradiat amestecul de reacție a fost mai slabă (200 W) decât în cazul preparării NPU2 (525 W). Produsul obținut a fost spălat până la ajustarea unui pH de 6,5 și calcinat la 600 °C timp de 10 h. Spectrul FTIR al probei NPU3 este prezentat în Figura A.1.40(a). Benzile de la 552, 474 446 și 384  $\text{cm}^{-1}$  sunt tipice pentru hematită ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [185]. Totodată, pe lângă benzile caracteristice oxidului pot fi observate și alte benzi, care pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor OH și CO de la ionii absorbiți din mediu. Pentru a confirma posibilitatea înlăturării ionilor absorbiți la suprafața nanoparticulelor, proba NPU3 a fost ținută în etuva de vid, la 100°C timp de 10 h, iar la produsul obținut (NPU3a) s-a înregistrat spectrul FTIR. Se poate observa dispariția picurilor atribuite grupărilor CO și OH, iar picurile caracteristice oxidului de fier sunt mai clar evidențiate. Proba NPU3a a fost realizată doar pentru a demonstra posibilitatea înlăturării moleculelor absorbite la suprafața nanoparticulelor și nu a fost studiată în detaliu. Prezența fierului și a oxigenului în materialul preparat a fost confirmată de datele obținute din spectrul EDX (Figura A.1.40(b)).

Din imaginea TEM a produsului NPU3 (Figura A.1.41(a)) se poate observa că particulele au formă neregulată. Imaginea a fost procesată cu ImageJ 3.0 [186] pentru a obține histograma distribuției după dimensiune a nanoparticulelor (Figura A.1.41(b)). Nanoparticulele NPU3 au dimensiuni cuprinse între 10 și 40 nm, media estimată fiind de 20 nm.

Difracția de raze X pe pulbere (Figura A.1.42) a fost măsurată la temperatura camerei, utilizând drept sursă de raze X anod de cupru. Maximele de difracție observate în difractogramă indică clar că materialul obținut (NPU3) este cristalin, iar pozițiile acestora coincid cu cele din baza de date corespunzătoare pentru  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (ICDD 33-0664), așa cum este prezentat în Tabelul A.1.12.

Aplicând formula Scherrer [176], dimensiunea cristalitelor a fost calculată ca fiind 15 nm. Spectrul Raman a fost înregistrat pentru a confirma observațiile XRD privind tipul de oxid obținut (Figura A.1.43. Benzile identificate în spectru (222, 241, 289, 404, 493, 607, 656  $\text{cm}^{-1}$ ) sunt tipice pentru hematită ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [183,184]. Astfel, datele obținute din spectrul Raman se corelează cu cele din difracție de raze X pe pulbere și confirmă faptul că materialul obținut reprezintă  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

## 2.4. Descompunerea termo-oxidativă în masă

### *Descompunerea precursorilor urmărită gravimetric*

Așa cum este prezentat în Schema 4.7 nanoparticule de oxid de fier sau oxizi micști au fost obținute printr-un procedeu care constă în calcinarea directă a  $\mu_3$ -oxo carboxi-clusterilor trinucleari de fier(III) sau fier(III)-crom(III) în aparatul de analiză termogravimetrică (în aer, cu viteza de încălzire 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Pentru obținerea probelor NPC1 și NPC2 s-au calcinat compușii  $\text{Fe(III)3O(AC)}$  ( $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) și respectiv  $\text{FeCr}_2\text{O(2FRF)}$  ( $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) până la 750  $^\circ\text{C}$ , iar pentru obținerea probei NPC3 s-a calcinat complexul  $\text{Fe}_2\text{CrO(3FRF)}$  ( $[\text{Fe}_2\text{CrO}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ ) până la 600 $^\circ\text{C}$ . Limita superioară de temperatură (600 sau 750  $^\circ\text{C}$ ) a fost impusă de performanța echipamentului pe care s-a făcut experimentul.

În Figura A.1.44 sunt prezentate curbele termogravimetrice ale descompunerii compușilor  $\text{Fe(III)3O(AC)}$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O(2FRF)}$  și  $\text{Fe}_2\text{CrO(3FRF)}$ . În cazul compusului  $\text{Fe(III)3O(AC)}$ , descompunerea lui totală are loc la 322  $^\circ\text{C}$ , iar masa reziduului la 750  $^\circ\text{C}$  este de 41 % din masa inițială. Descompunerea totală a furoatului în cazul complecșilor  $\text{FeCr}_2\text{O(2FRF)}$  și  $\text{Fe}_2\text{CrO(3FRF)}$  are loc la 425 și respectiv 429  $^\circ\text{C}$ , iar reziduurile sunt de 34,8 și 35,4 % din masa inițială a compușilor supuși calcinării. Reziduurile obținute au fost notate cu NPC1-NPC3, așa cum se vede și din Schema 4.7 și analizate prin diferite metode fizice (FTIR, EDX, TEM și WAXD).

În Figura A.1.45 sunt prezentate spectrele FTIR pentru reziduurile obținute, NPC1-3. Benzile din domeniul 600 – 370  $\text{cm}^{-1}$  pentru probele NPC1-3 pot fi atribuite vibrațiilor legăturilor Fe-O și / sau Cr-O. În cazul probei NPC1, benzile la 528, 465 și 382  $\text{cm}^{-1}$  sunt tipice pentru hematită [37]. Pentru probele NPC2 și NPC3 benzile din regiunea discutată sunt suprapuse, ceea ce face dificilă atribuirea acestora. Nanoparticulele de oxizi de fier pot absorbi la suprafață diferiți ioni atât de natură organică, cât și anorganică. De asemenea, diferiți compuși pot fi stocați în porii particulelor de oxizi de fier [37]. Astfel, în spectrul FTIR pot fi observate și alte benzi decât cele caracteristice vibrațiilor de legătură metal – oxigen. Benzile din regiunea 3435 – 3119  $\text{cm}^{-1}$  și 1400  $\text{cm}^{-1}$  sunt caracteristice vibrației legăturii OH [181,182]. Se observă benzi și în domeniul 1700 –

900  $\text{cm}^{-1}$ , atribuite vibrațiilor de legătură C-O, care ar putea aparține compușilor formați (de exemplu bioxid de carbon în urma calcinării clusterilor de plecare). Benzile din domeniul 1700 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite alungirii legăturii C-O, cele din domeniul 1150 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  sunt atribuite alungirii total simetrice a legăturii C-O [187]. Prezența și raportul dintre metale în probele NPC1-3 a fost pusă în evidență prin dispersia radiației X după energii (EDX). În proba NPC1, ca metal, este prezent doar fierul, iar în cazul probelor NPC2 și 3 sunt prezenți fierul și cromul în raport de 1 la 2,2 și respectiv 1,9 la 1. Raportul dintre fier și crom a rămas similar cu cel din precursorii complecși supuși calcinării (CM 2-3).

Analizând proba NPC1 prin XPS (Figura 2.34), s-a determinat că proba, excluzând hidrogenul (care nu poate fi determinat prin XPS [188]), conține 50,88 % Fe, 33,29 O și 15,83% C. Spectrul de înaltă rezoluție pentru O 1s a fost rezolvat obținând picuri cu energii caracteristice Fe-O, C-O și O-H. Aceste date confirmă informațiile obținute prin FTIR. Picurile de la 711 eV și 725 eV sunt caracteristice pentru Fe 2p<sub>3/2</sub> și 2p<sub>1/2</sub> din hematită. Spectrul XPS mai prezintă un pic satelit localizat la 719 eV și poate fi atribuit doar prezenței ionilor de Fe<sup>3+</sup> din hematită, valoarea energiei de legătură fiind prea mare pentru a putea fi atribuită unui alt tip de oxid de fier [189]. Figura 2.34(c și d) confirmă informațiile obținute din FTIR cu privire la prezența ionilor absorbiți pe suprafața nanoparticulelor. Astfel, pot fi observate atât benzi pentru legătura O-H din apă cât și benzi cu energii caracteristice legăturilor C-O și C-C.

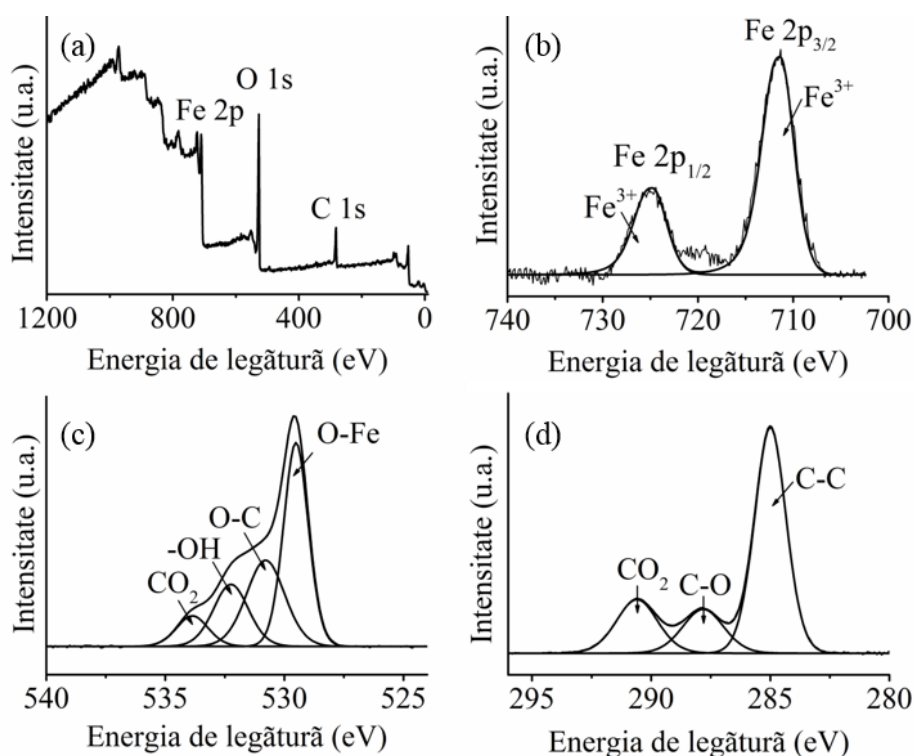


Fig. 2.34. Spectrul general și spectrele XPS de înaltă rezoluție Fe 2p(b), O 1s(c), C 1s(d) ale probei NPC1.



În Figura A.1.46 sunt prezentate imaginile TEM și histogramele de distribuție ale probelor NPC1-3. În toate cele trei cazuri (NPC1-NPC3) s-au obținut atât nanoparticule cu dimensiuni și formă apropiate (Figura A.1.46(a), (b), (c)) cât și particule mai mari, polidisperse (Figura A.1.46(d), (e), (f)). Histogramele distribuției după dimensiune (Figura A.1.46(g), (h), (l)) au fost calculate pentru particulele mici din imaginile prezentate în Figura A.1.46(a), (b), (c), deoarece în timpul analizei grilei cu particule la TEM, acestea s-au găsit a fi majoritare. Astfel, s-au obținut nanoparticule de 2-6 nm în cazul probei NPC1, 2-7 nm în cazul probei NPC2 și 5-14 nm în cazul probei NPC3.

Difracția de raze X pe pulbere (anod de Mo) a fost utilizată pentru identificarea de faze a materialului cristalin. Picurile de difracție identificate (Figura 2.35) au fost comparate cu cele din baza de date ICDD pentru diferiți oxizi, așa cum este prezentat în Tabelul A1.13. S-a observat că picurile identificate pentru proba NPC1 corespund cu cele pentru hematită (ICDD 33-0664), proba NPC2 are o structură cristalină similară cu cea a oxidului  $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$  (ICDD 35 1112), iar proba NPC3 cu cea a oxidului  $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$  (ICDD 34-0412). În toate cele trei cazuri avem poziții ale picurilor de difracție asemănătoare, deoarece toți oxizii menționați cristalizează în sistem trigonal.

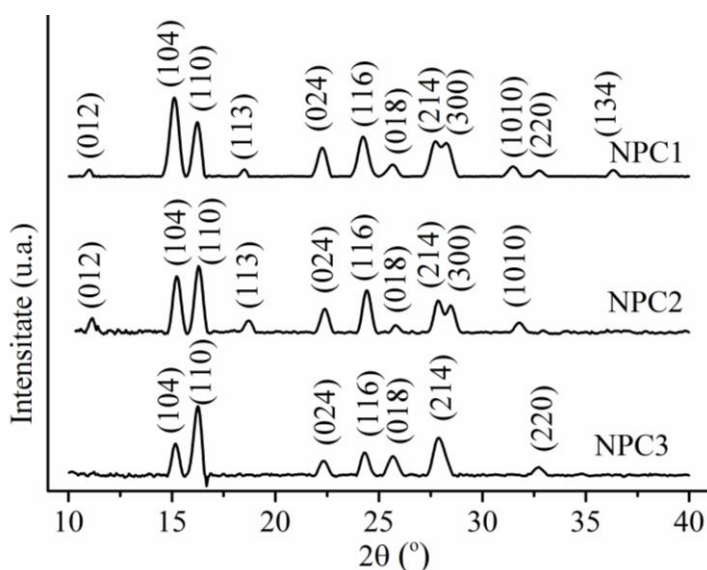


Fig. 2.35. Difractogramele WAXD pentru NPC1-3.

### *Calcinarea clusterilor metalici*

Nanoparticulele de oxid de fier sau oxizi micști au fost obținute printr-o procedură care constă în descompunerea carboxi-clusterilor trinucleari de fier de tip  $\mu_3\text{-oxo}$  ( $\text{Fe(III)}_3\text{O(AC)}$ ) sau fier-crom ( $\text{FeCr}_2\text{O(2FRF)}$ ) prin calcinare la 600 °C timp de 5h în aer. Reziduurile obținute în cazul calcinării  $\text{Fe(III)}_3\text{O(AC)}$  ( $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) și  $\text{FeCr}_2\text{O(2FRF)}$  ( $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) au fost notate cu NPC4 și respectiv NPC5.

Comparativ cu procedeul de preparare al nanoparticulelor NPC1-NPC3, unde temperatura a fost ridicată cu 10 °C/min, pentru prepararea probelor NPC4 și NPC5, ridicarea temperaturii s-a făcut cu 50 °C/min. Spectrele FTIR ale probelor NPC4 și NPC5 sunt prezentate în Figura 2.36(a) și au benzi similare cu cele obținute pentru probele NPC1-3. Vibrațiile legăturilor Fe-O și/sau Cr-O se pot observa în domeniul 584 – 384 cm<sup>-1</sup>. În cazul probei NPC4, benzile de la 548, 473 și 384 sunt atribuite vibrației legăturii Fe-O și sunt tipice pentru hematită [37]. Benzile din regiunea 3435 – 3119 cm<sup>-1</sup> și 1400 cm<sup>-1</sup> sunt caracteristice vibrației legăturii OH [181,182], iar cele din domeniul 1700 – 900 cm<sup>-1</sup> pot fi atribuite vibrațiilor de legătură C-O [187]. Prezența și raportul dintre metale în probele NPC4, și NPC5 s-au determinat prin dispersia radiației X după energii (Figura 2.36(b)). În proba NPC4 s-a observat prezența fierului, iar în cazul NPC5 sunt prezenți atât cromul cât și fierul în raport molar de 2,3 la 1. Reziduul de calcinare a probei NPC4 are o culoare maro-roșu, tipică pentru hematită, în timp ce cel al probei NPC5 are colorare neagră, diferită de cea caracteristică formei alfa a oxidului de fier(III) [37]. Aceasta este o confirmare în plus a formării unui oxid mixt între fier și crom în proba NPC7.

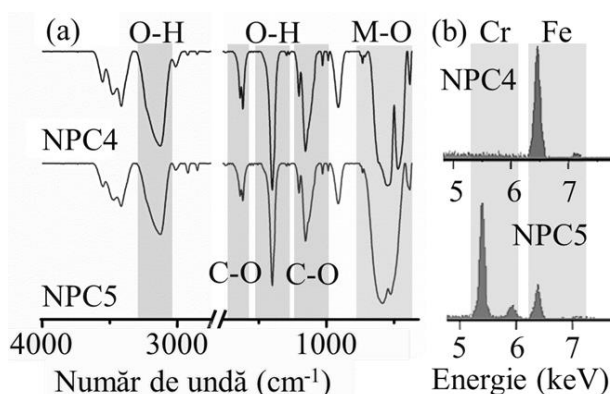


Fig. 2.36. Spectrele FTIR (a) și spectrele EDX (b) probelor NPC4, NPC5.

Imaginile TEM și histogramele distribuției după diametru ale particulelor probelor NPC4, și NPC5 sunt prezentate în Figura 2.37. Comparativ cu particulele obținute în cazul probelor NPC1-NPC3, aici particulele au dimensiuni mai mari (50 – 350 nm). Dimensiunile medii ale particulelor obținute au fost de 183 nm pentru NPC4 și 203 nm pentru NPC5.

Difractogramele WAXD (anod de Mo) sunt prezentate în Figura A.1.47. Picurile de difracție identificate au fost comparate cu cele din baza de date ICDD pentru diferiți oxizi, așa cum este prezentat în Tabelul A1.14. Picurile identificate pentru NPC4 corespund cu cele pentru hematită (ICDD 33-0664), iar NPC5 are o structură cristalină similară cu cea a oxidului Cr<sub>1,3</sub>Fe<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub> (ICDD 35-1112). Similar cu probele NPC1-NPC3 avem poziții ale picurilor de difracții asemănătoare, deoarece toți oxizii menționați cristalizează în sistem trigonal.

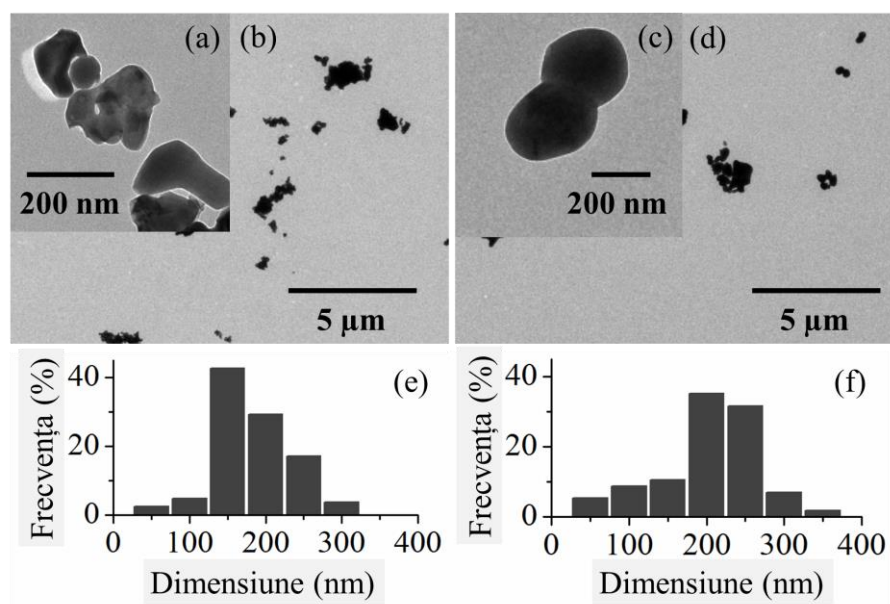


Fig. 2.37. Imagini TEM și histogramele distribuției după diametru ale probelor NPC4 (a,b și respectiv e) și NPC5 (c,d și respectiv f).

#### *Calcinarea complexilor metalici care conțin siliciu*

Similar procedurii de obținere a probelor NPC4-5, s-a studiat reziduul obținut în urma calcinării compusului FePAZ (Schema 2.4), care conține atât fier cât și siliciu. Reziduul obținut a fost notat cu NPC6 și studiat prin diferite metode de caracterizare.

Spectrul FTIR al NPC6 este prezentat în Figura 2.38(a). Benzile identificate în spectrul FTIR de la 548, 467 și 384  $\text{cm}^{-1}$  sunt tipice pentru hematită ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Prezența silicei este confirmată prin benzile de la 1094  $\text{cm}^{-1}$ , caracteristică vibrației de alungire a legăturii Si-O-Si și 804  $\text{cm}^{-1}$ , atribuită vibrațiilor de forfecare a legăturii Si-O [190]. Comparativ cu spectrele probelor NPC1-NPC5, unde aceștia au absorbit la suprafață apă și dioxid de carbon, aici se pot observa doar picuri cu intensitate foarte slabă la 3429 și 1628. Aceasta poate fi datorată faptului că oxidul de fier obținut, are deja la suprafața sa silice. Prezența atât a Fe cât și a Si a fost confirmată prin EDX (Figura 2.38(b)), iar raportul atomic dintre aceștia este de 1 la 2,2.

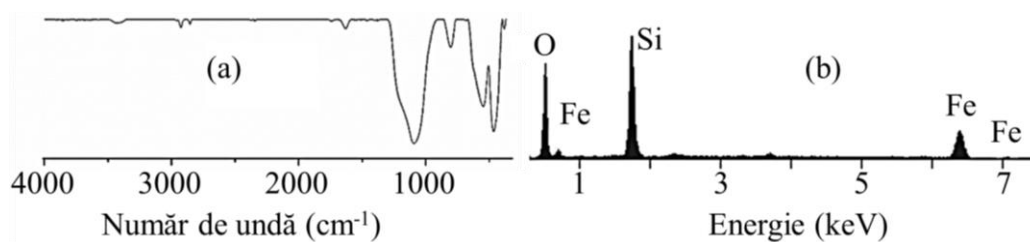


Fig. 2.38. Spectrele FTIR (a) și EDX (b) ale probei NPC6.

Morfologia nanoparticulelor a fost studiată utilizând microscopia electronică de transmisie (TEM). Din imaginile TEM (Figura 2.39(a)) ale probei NPC6, se poate observa că nanoparticulele au formă neregulată cu dimensiunea medie de 29 nm (Figura 2.39(b)) și că acestea sunt acoperite cu un alt material ( $\text{SiO}_2$ ), care are un contrast mai slab. Trasând o linie EDX (Figura 2.39(c)) pe un aglomerat de particule se poate observa că siliciul și fierul se află împreună în probă și nu separat. Prezența siliciului în complexul (FePAZ) utilizat drept precursor a dus nu doar la stabilizarea particulelor, dar și la obținerea de nanoparticule mult mai mici decât în cazul utilizării unui complex care nu conține siliciu (NPC4-5).

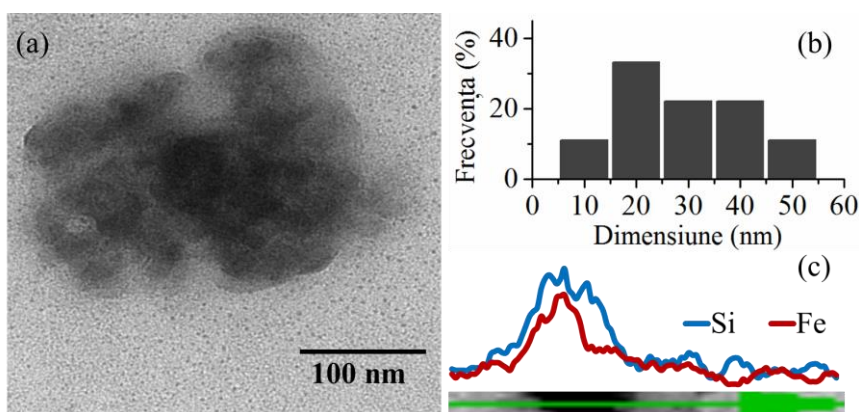


Fig. 2.39. Imagine TEM (a), linie EDX (b) și histograma distribuției după diametru a probei NPC6.

Difractograma WAXD (anod de Mo) pentru compusul NPC6 este prezentată în Figura A.1.48(a). Picurile de difracție identificate sunt tipice pentru hematită ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), iar o comparație a picurilor de difracție cu cele din baza de date ICDD este prezentată în Tabelul A1.15. Silicea este un material amorf astfel încât nu prezintă picuri de difracție. Spectroscopia Raman a fost utilizată pentru confirmarea formei oxidului obținut (Figura A.1.48(b)). Picurile identificate în spectru ( $227, 247, 294, 411, 498, 612, 659 \text{ cm}^{-1}$ ) sunt caracteristice pentru hematită ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [183,184]. Astfel, datele obținute din spectrul Raman se corelează cu cele din difracția de raze X pe pulbere și confirmă încă o dată că materialul obținut reprezintă forma  $\alpha$  a oxidului de Fe(III).

## 2.5. Concluzii

- S-au preparat carboxi-clusteri homo- și heteronucleari ai fierului și un complex al fierului cu un ligand macromolecular conținând fragmente siloxanice care au servit drept precursori pentru nanoparticule de oxizi metalici.
- Descompunerea termică a clusterilor homo- și heteronucleari de fier în prezență de agenți de stabilizare s-a dovedit a fi cea mai eficientă dintre metodele utilizate pentru prepararea

nanoparticulelor de oxizi metalici. La anumite concentrații ale reactanților s-a evidențiat auto-asamblarea în cristale smectice a părții organice a nanoparticulelor, comportare de interes pentru aplicații în optoelectronică.

- S-au obținut nanoparticule superparamagnetice de magnetită utilizând pentru prima dată drept precursor acetatul trinuclear de fier cu valență mixtă.
- Prin utilizarea unui cluster heteronuclear, fier-crom, s-au obținut pentru prima dată nanoparticule de oxizi micști cu raport prestabilit între cele două metale.
- Procedul de preparare prin descompunere termică a nanoparticulelor a fost optimizat pentru obținerea nanoparticulelor cu diferite morfologii (sferice, cubice, fire) și dimensiuni (de la câțiva nm la câteva zeci de nm), acesta fiind un rezultat extrem de important pentru industrializarea ulterioară.
- S-au obținut nanoparticule cu morfologii și dimensiuni diferite prin metoda solvotermală din clusteri homo- și heteronucleari de fier.
- Nanoparticule de oxizi de fier s-au obținut prin metode neconvenționale constând în iradierea cu microunde sau cu ultrasunete a soluției apoase de clusteri de fier în mediul bazic. Procesul a fost optimizat prin ajustarea pH-ului și a timpului de reacție.
- Calcinarea clusterilor homo- și heteronucleari ai fierului a condus la obținerea nanoparticulelor polidisperse de oxizi metalici. Calcinând în condiții similare un complex de fier al unui ligand de tip poliazometa cu spațiator tetrametildisiloxanic (FePAZ), s-au obținut nanoparticule de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  acoperite cu silice, mult mai uniforme ca dimensiune față de cele obținute din carboxi-clusteri.

### 3. STRATEGII DE MODIFICARE A SUPRAFETEI NANOPARTICULELOR ȘI APLICAȚII ALE ACESTORA

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

Pentru diferite aplicații precum cele biomedicale, nanoparticulele de oxid de fier trebuie să fie suficient de mici încât să dețină susceptibilitate magnetică mare la aplicarea unui câmp magnetic extern și să piardă magnetizarea la înlăturarea acestuia [143]. Astfel, au fost selectate două probe (NPT1a și NPT11) care îndeplinesc acest criteriu. Nanoparticulele magnetice selectate sunt hidrofobe și pot fi dispersate doar în solvenți nepolari sau slab polari. Acidul oleic, utilizat drept surfactant, este legat de suprafața particulelor prin legături chimice între grupările carboxilice din acid și grupările hidroxilice de pe suprafața oxidului. Pentru aplicații biomedicale este necesar ca particulele să fie hidrofile (pentru a permite obținerea de dispersii stabile în apă). Pentru a asigura biocompatibilitatea nanoparticulelor, au fost utilizate mai multe materiale organice și anorganice: polimeri biocompatibili, polizaharide, aur sau silice [131]. Modificarea învelișului hidrofob de pe suprafața particulelor în unul hidrofilic poate fi realizată prin utilizarea polietilenglicolului și acidului folic [191–193], acidului poliacrilic, polietileniminei sau glutationei [194]. Anumite strategii pentru dispersarea nanoparticulelor magnetice în apă implică intercalarea moleculelor amfifile în învelișul hidrofobic de pe suprafața nanoparticulelor [191,195,196]. Cyclodextrina și surfactanți de tipul pluronicului sunt utilizați pentru dispersarea particulelor acoperite cu acid oleic în apă prin transfer de fază din hexan [181,197].

Surfactanții siliconici sunt mai puțin studiați, deși au concentrația critică micelară (CCM) mică, performanțe unice în ceea ce privește scăderea tensiunii superficiale și pot prezenta atât proprietăți hidrofobe cât și oleofobe [198]. Aceste proprietăți ale surfactanților siliconici îi fac extrem de atractivi pentru stabilizarea nanoparticulelor în mediu apos chiar și atunci când sunt utilizați în cantități mici. Un avantaj al surfactanților siliconici este că la segmentul polisiloxanic pot fi atașate o diversitate de grupe hidrofile [199].

#### *Surfactanți siliconici utilizați pentru încapsularea nanoparticulelor de oxid de fier*

Pentru dispersarea în mediu apos, nanoparticulele hidrofobe selectate (NPT1a și NPT11) au fost acoperite cu patru surfactanți siliconici (SNC, SNP, SAN, LaPC), utilizați pentru prima dată în stabilizarea nanoparticulelor de oxid de fier. Trei dintre aceștia au fost raportați anterior în literatură și au fost testați în diferite sisteme drept surfactanți [200–204]. Structura chimică a acestora este prezentată în Figura 3.1.

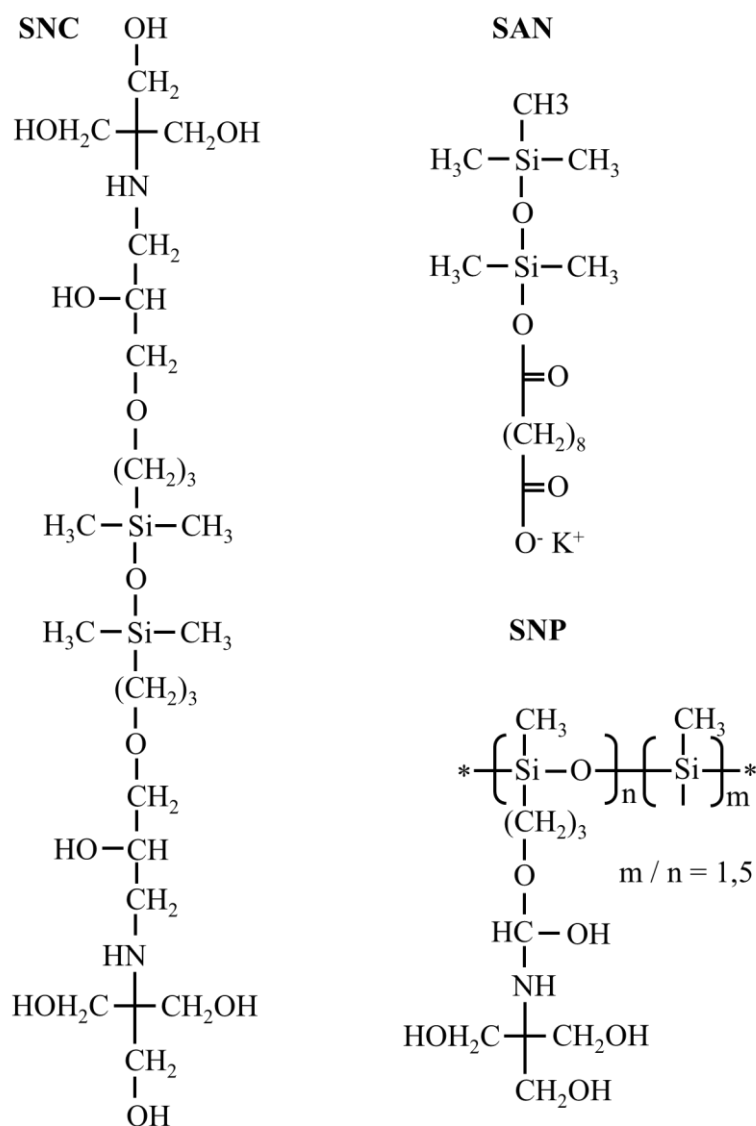


Fig. 3.1. Structura chimică a surfactanților siliconici SNC, SNP și SAN.

Cei doi surfactanți neionici (SNC și SNP) au proprietatea de a coborî tensiunea superficială la valori foarte mici ale acesteia, iar surfactantul anionic (SAN), chiar dacă prezintă un efect mai moderat, s-a dovedit a fi eficient în stabilizarea nanoparticulelor de polimer [200,201]. Aria unei molecule de surfactant la interfața aer-apă la saturația de suprafață ( $A_m$ ), a fost calculată cu ajutorul formulelor 3.1 și 3.2.

$$\Gamma = \frac{1}{2.303RT} \left( \frac{\delta\gamma}{\delta \log C} \right)_T \quad (3.1)$$

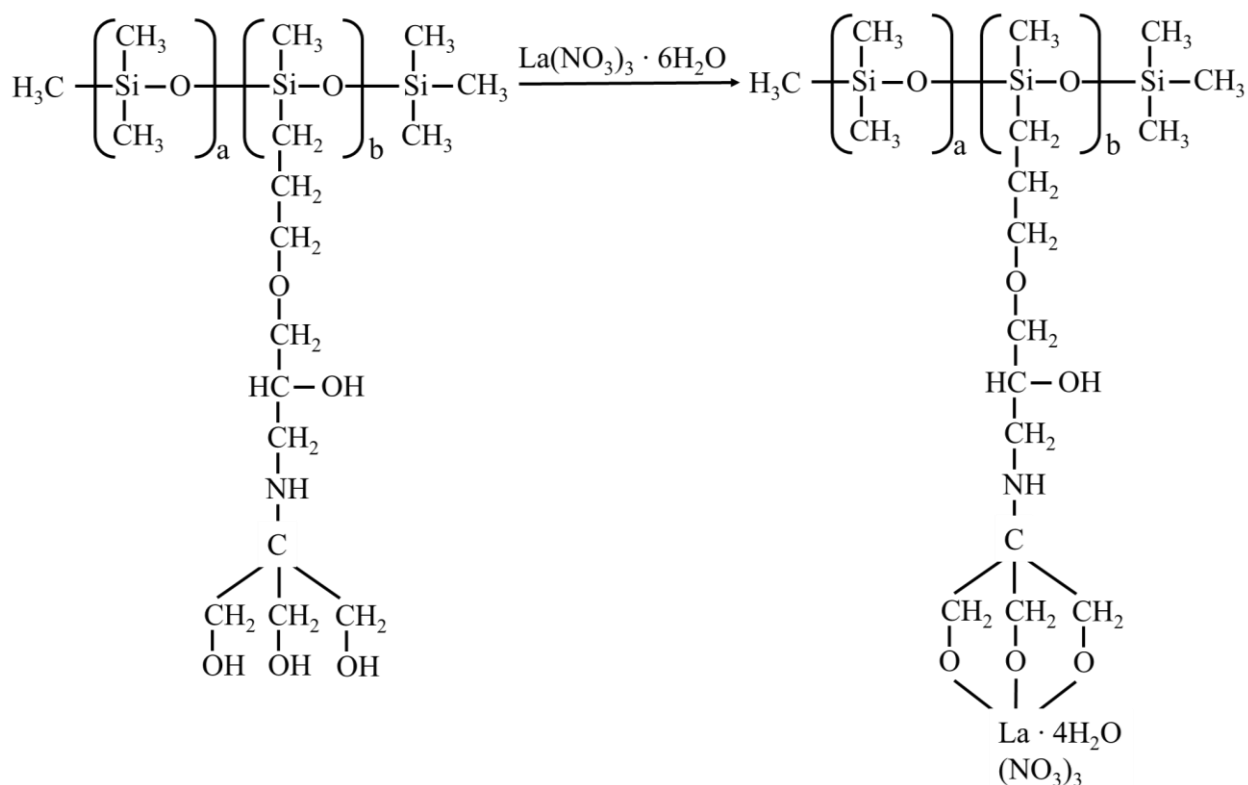
$$A_m = \frac{1}{N\Gamma} \quad (3.2)$$

Concentrația în exces de la suprafață  $\Gamma$  ( $\text{mol/m}^2$ ) a fost calculată cu forma aproximată a ecuației izotermei de adsorbție Gibbs (formula 3.1). Valorile pantei curbei variației tensiunii de suprafață în funcție de logaritmul concentrației ( $\log C$ ) au fost date de programul tensiometrului (KSV Sigma),  $R$  este constanta gazelor ( $8.3144 \text{ J/mol}$ ) iar  $N$  este numărul lui Avogadro. Proprietățile de suprafață ale surfactanților SNC, SNP și SAN obținute din măsurătorile realizate cu tensiometru sunt indicate în Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Proprietățile de suprafață ale surfactanților SNC, SNP și SAN.

Compusul	CMC (mg/l)	$\gamma_{\text{ccm}}$ (mN/m)	$A_m$ ( $\text{Å}^2/\text{moleculă}$ )
SNC	66.5	29.14	37.1
SNP	45	25.4	21.1
SAN	100	45	51.3

Se poate observa că SAN are cea mai mare valoare pentru concentrația critică micelară, datorată naturii ionice a acestuia responsabilă de repulsia electrostatică puternică comparativ cu surfactanții neionici. Este cunoscut că auto-asamblarea surfactanților, în special forma și dimensiunea agregatelor, influențează proprietățile și domeniul de aplicabilitate ale soluțiilor de surfactanți. Suprafața pentru o moleculă în stratul de adsorbție saturat este cel mai important factor care determină valoarea parametrului de împachetare  $v_0/a_0$ , deși și grupa hidrofobă a surfactantului are un rol în determinarea mărimii și formei agregatelor la echilibru [205].

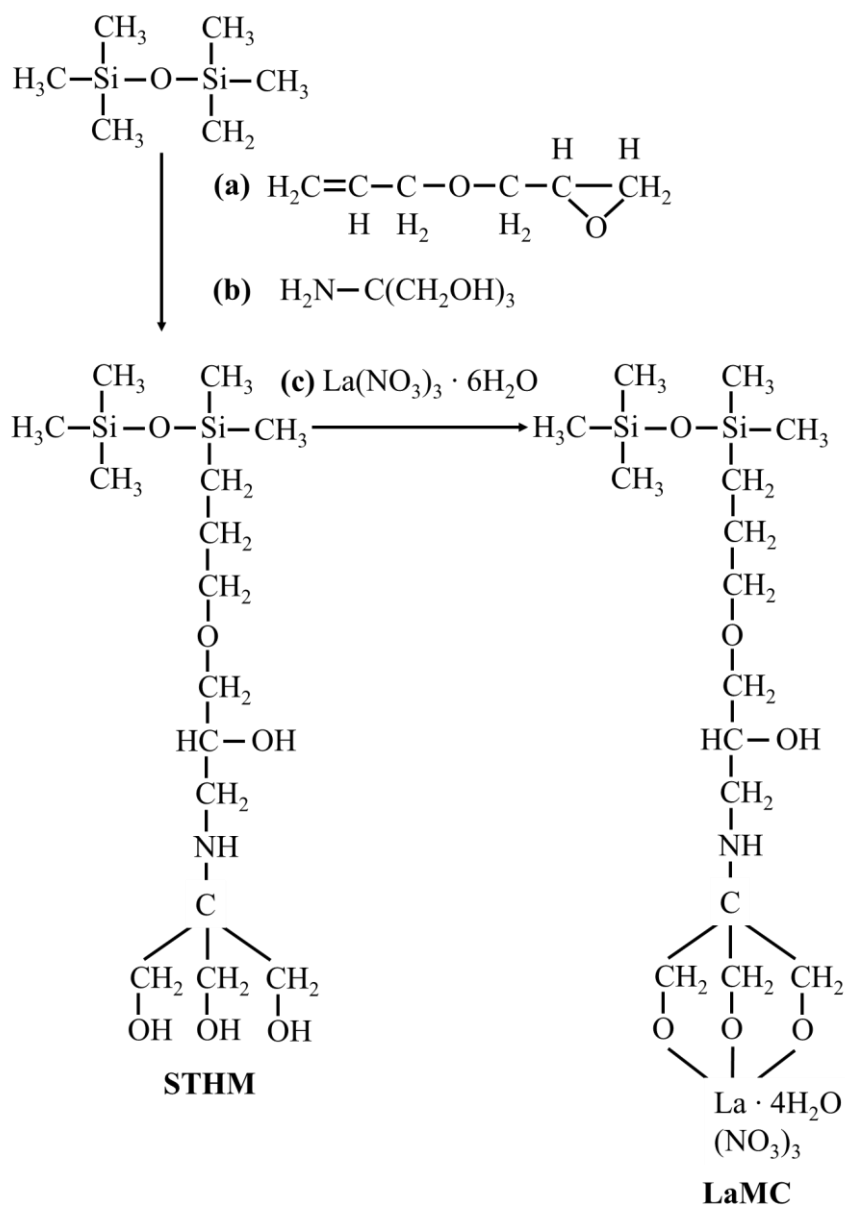


Schema 3.1. Reprezentarea schematică a sintezei complexului polimeric de lantan (LaPC).



Un alt surfactant utilizat în stabilizarea nanoparticulelor hidrofobe este complexul polimeric (LaPC), a cărui structură este prezentată în Schema 3.1. Compusul LaPC a fost preparat prin adăugarea de azotat de lantan ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) la soluția fierbinte de copolimer STHP în DMF. Soluția obținută a fost agitată la  $100^\circ\text{C}$  timp de 2 ore și 12 ore la temperatura camerei.

Complexul LaPC este amorf, de aceea caracterizarea acestuia prin difracție de raze X pe monocristal nu a fost posibilă. În scopul evaluării cât mai corecte a structurii complexului LaPC, a fost preparat și un compus model. La început a fost preparat un disiloxan monosubstituit cu trometamol urmând procedeul descris în referința [201], după care a fost complexat în condiții similare cu azotatul de lantan (Schema 3.2). Reacția a avut loc în trei etape: hidrosililarea (a), adăugarea aminei (b) și complexarea (c).



Schema 3.2. Reprezentarea schematică a sintezei complexului model (LaMC).

Determinarea compoziției compusului model (LaMC) a fost realizată pas cu pas utilizând spectroscopia FTIR și RMN. Desfășurarea reacției de hidrosililare și formarea compusului glicidil-substituit au fost confirmate de dispariția benzii caracteristice legăturii Si-H ( $2155\text{ cm}^{-1}$ ) din spectrul FTIR. În spectrul  $^1\text{H}$  RMN, deplasările chimice caracteristice compusului inițial (proton Si-H la  $4,7\text{ ppm}$  și picurile atribuite protonilor legăturii duble alilice la  $5,9 - 5,98$  și  $5,25 - 5,35\text{ ppm}$ ) au dispărut, fiind prezente semnalele protonilor de la grupele nou formate ( $0,5\text{ ppm}$  –ă și  $1,6\text{ ppm}$  –â). Adiția THAM (tris(hidroximetil)aminometan) a fost confirmată de dispariția benzii IR caracteristică grupelor glicidil din reactant ( $3052, 1159$  și  $910\text{ cm}^{-1}$ ), precum și prin prezența unei noi benzi de absorbție la  $1654\text{ cm}^{-1}$ , care este caracteristică pentru aminele secundare. Spectrul  $^1\text{H}$  RMN de asemenea a confirmat structura compusului. Formarea complexilor de lantan a fost urmărită prin spectroscopie FTIR, demonstrându-se că ionii de  $\text{NO}_3^-$  pot coordina metalul ca ligand monodentat sau bidentat chelant simetric și asimetric, sau bidentat punte [147]. O atribuire exactă a benzilor nitrat utilizând spectroscopia FTIR nu este simplă, dar este posibilă determinarea naturii monodentate sau bidentate a ligandului. Analizând spectrul FTIR al complexului de lantan (LaPC) în comparație cu cel al ligandului siloxanic (STHP) și al azotatului de lantan ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), au fost identificate benzi noi sau deplasate caracteristice pentru  $\text{NO}_3^-$  [147,206], așa cum este prezentat în Tabelul 3.2

Tabelul 3.2 Benzile FTIR atribuite vibrațiilor de alungire  $\nu(\text{NO}_3^-)$  din spectrul probelor LaMC și LaPC.

Proba	Vibrații de alungire $\nu(\text{NO}_3^-)$ , $\text{cm}^{-1}$				
	$\nu_1$	$\nu_4$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_1 - \nu_4$
LaMC	1491	1313	1065	818	178
	1437	1362	(suprapus)		75
LaPC	1495	1312	1060	835	183
	1439	1354			85

Luând în considerație perechile de benzi identificate în spectre, precum și distanța dintre benzi se poate deduce că în structura LaPC sunt prezente două moduri de coordinare ale ligandului nitrat și anume bidentat, care corespunde valorilor mari ale  $\nu_1 - \nu_4$  și monodentat pentru valori mici ale lui  $\nu_1 - \nu_4$ . Absența benzii de absorbție de la  $1380\text{ cm}^{-1}$  indică lipsa grupelor nitrat libere. În Figura 3.2 este prezentată structura presupusă a fragmentului din complexul metalic (LaPC) unde este prezentat  $\text{NO}_3^-$  în ambele moduri de coordinare: monodentat și bidentat. Co-existența a două moduri de coordinare pentru liganzi nitrat a mai fost raportată anterior [207,208].

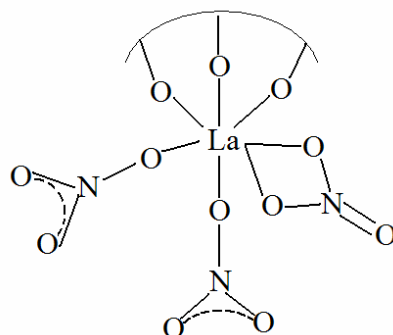


Fig. 3.2. Structura presupusă a fragmentului din complexul metalic (LaPC) unde este prezentat  $\text{NO}_3^-$  în ambele moduri de coordinare: monodentat și bidentat.

În Figura A.2.1. sunt prezentate spectrele FTIR ale probei LaPC în regiunea medie și IR îndepărtat. Banda caracteristică pentru OH a fost deplasată de la  $3400\text{ cm}^{-1}$  în azotatul de lantan la  $3379\text{ cm}^{-1}$  în complex și are o intensitate mai mică comparativ cu cea din reactanți [147]. Apa de rețea absoarbe la  $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$ . Benzile de absorbție caracteristice siloxanului au fost identificate în spectrul compusului model (LaMC) la  $1254, 1045$  și  $842\text{ cm}^{-1}$ , iar cele prezente în spectrul probei LaPC au fost identificate la  $1034 - 1109\text{ cm}^{-1}$ . În IR îndepărtat, în domeniul  $350 - 250\text{ cm}^{-1}$ , pentru complecși care conțin grupe nitrat au fost propuse o bandă pentru alungirea MO monodentat și două pentru bidentat [147]. În spectrul probei LaPC au fost identificate trei benzi ( $344, 295$  și  $264\text{ cm}^{-1}$ ), care de asemenea sugerează co-existența a două moduri de coordinare. Benzi intense sunt prezente la  $382$  și  $411\text{ cm}^{-1}$  și sunt atribuite lui  $\nu(\text{MO})$  [147].

Spectrul ESI-MS în modul de ionizare negativ a fost utilizat pentru atribuirea compoziției, conform Formulei 3.3, unde  $m/z$  reprezintă raportul dintre masă și sarcină, MW masa moleculară a probei,  $n$  reprezintă numărul total al sarcinilor ionilor, iar H masa unui proton ( $1,008\text{ Da}$ ).

$$\frac{m}{z} = \frac{MW - nH^+}{n} \quad (3.3.)$$

În spectrul de masă al complexului model (Figura A.2.2), vârful de la  $M/z = 386,83$  cu  $z=2$  a fost atribuit compoziției reprezentate în Figura 3.1, care are  $M = 777,6$  ( $M/z = 387,8$ ). Atribuirea picurilor pentru cea mai probabilă compoziție a complexului de La ca  $[\text{LaL}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  a fost utilizată pentru a identifica structurile similare în spectrul de masă al complexului polimeric. În spectrul ESI-MS al probei LaPC în modul de ionizare negativ sunt prezente mai multe picuri, iar atribuirea lor este prezentată în Tabelul 3.3. Luând în considerație structura oligomerului inițial, s-a considerat că, capătul lanțului trimetilsilil formează o unitate hexametildisiloxanică, notată cu CE. Unitatea structurală care conține complexul metalic a fost notată cu SU, iar unitatea dimetilsiloxanică (fragment ne-substituit) a fost notată cu U.

Tabelul 3.3. Datele ESI-MS (modul negativ de ionizare) pentru complexul polimeric (LaPC) în metanol.

Sarcina, z	M/z găsit	Compoziție atribuită <sup>a</sup>	M/z calculat
4	387.18	CE+SU+7U+2DMF+2H <sub>2</sub> O	387.21
2	1004.36	CE+2SU+5U+2H <sub>2</sub> O+2CH <sub>3</sub> OH	1004.99
1	1036.83	CE+SU+2U+2H <sub>2</sub> O	1036.05
4	1040.37	CE+5SU+7U+2H <sub>2</sub> O	1040.07
2	1077.89	CE+2SU+7U+3CH <sub>3</sub> OH	1077.09
2	1113.89	CE+2SU+8U+3CH <sub>3</sub> OH	1114.22
2	1151.41	CE+2SU+9U+3CH <sub>3</sub> OH	1151.30
4	1336.46	CE+6SU+13U+3H <sub>2</sub> O+ CH <sub>3</sub> OH	1336.16
1	1361.73	CE+SU+4U+2DMF+2H <sub>2</sub> O +CH <sub>3</sub> OH	1361.45

<sup>a</sup>CE = capetele lanțului (hexametildisiloxan); SU = unitate substituită; U= unitate dimetilsiloxanică

Pe de o parte, o polidispersitate largă poate fi presupusă datorită multiplelor specii detectate în spectrul ESI-MS, iar pe de altă parte rezultatele prezentate în Tabelul 3.3 indică o bună corelare între masele identificate și cele calculate ale speciilor din probă. Aceasta dovedește că atribuirea structurii compusului model (LaMC) și în consecință structura fragmentului complexului metalic (SU) din polimer [LaL(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O] a fost corectă.

Prezența lantanului și raportul relativ față de alte elemente în complexul polimeric a fost pus în evidență prin EDX (Figura A.2.3). Raportul atomic calculat din datele EDX dintre Si și La este de 2,65, iar raportul atomic dintre N și La este 3,9. Ambele valori se corelează bine cu datele teoretice calculate pentru compoziția complexului polimeric și anume: Si / La = 2,5 și N / La = 4. În curba DSC a probei LaPC s-a detectat o tranziție sticloasă la -30 °C, care este foarte aproape de cea a copolimerului inițial (-26 °C). Aceasta demonstrează că mobilitatea lanțurilor polisiloxanice nu a suferit modificări semnificative în urma reacției de complexare. Spectrele de emisie ( $\lambda_{exc} = 286$  nm) al ligandului (STHP) și al complexului corespunzător (LaPC) sunt prezentate în Figura A.2.4. Banda de emisie din spectrul probei LaPC este mai largă și deplasată de la 363 nm în STHP la 402 nm. Acest rezultat este similar cu cel raportat în literatură pentru alți complecși polimerici cu lantan [209].

Auto-asamblarea complexului polimeric de lantan (LaPC) în soluție a fost investigată prin măsurători de tensiune de suprafață. Așa cum se poate observa din Figura 3.3, variația lui  $\gamma$  în funcție de concentrație are o formă tipică pentru surfactanți și este similară cu curba obținută pentru ligand.

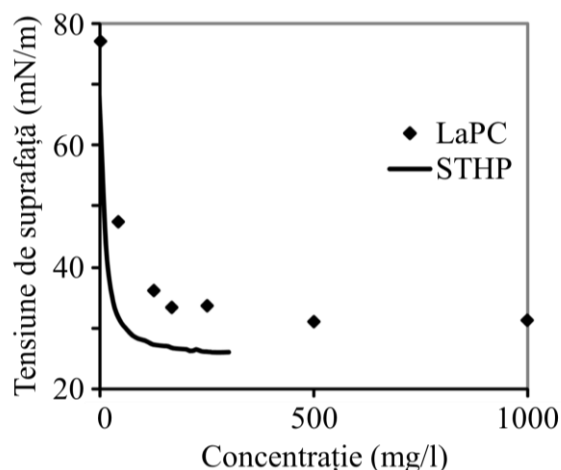


Fig. 3.3. Variația tensiunii de suprafață a complexului polimeric (LaPC) în comparație cu ligandul inițial (STHP).

Valoarea concentrației critice micelare (CMC) și tensiunea de suprafață la echilibru au fost găsite ca fiind de 150 mg/L și respectiv 34 mN/m. Ambele valori sunt mai mari pentru complex comparativ cu ligandul STHP (45 mg/L și respectiv 25.4 mN/m) [201]. Totuși, valorile obținute sunt similare cu cele raportate pentru alte tipuri de surfactanți siloxanici [200,210], care au valoarea CMC de 100 – 200 mg/L și tensiune specifică la echilibru de 27 – 45 mN/m. Auto-asamblarea compusului LaPC a fost de asemenea studiată utilizând difuzia dinamică a luminii. Într-o soluție diluată (0,05 %) de LaPC distribuția după intensitate obținută este  $Z_{ave} = 170$  nm (Figura A.2.5), iar distribuția după număr indică un maxim la 9 nm, sugerând asocierea agregatelor mici în agregate mai mari, iar valoarea potențial Zeta obținută este de 65,5 mV, ceea ce indică o foarte bună stabilitate a dispersiei. Investigațiile TEM (Figura 3.4) ale probei LaPC au confirmat formarea de agregate sub formă de vezicule, similare cu cele observate pentru ligand (STHP) [204].

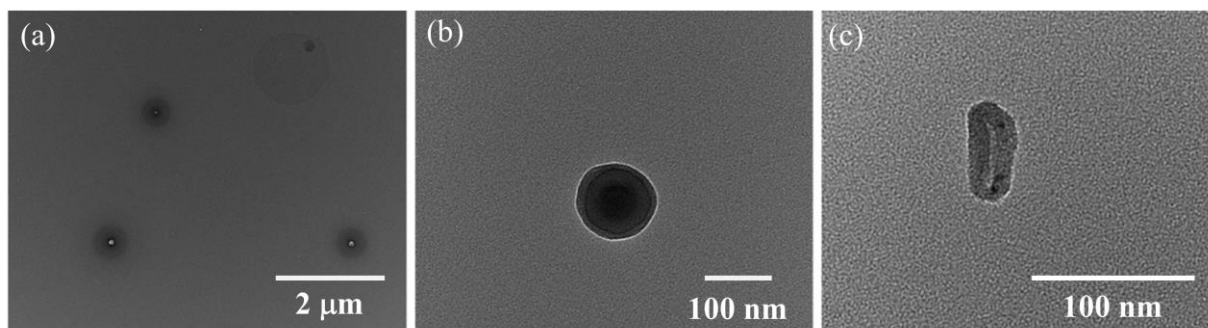
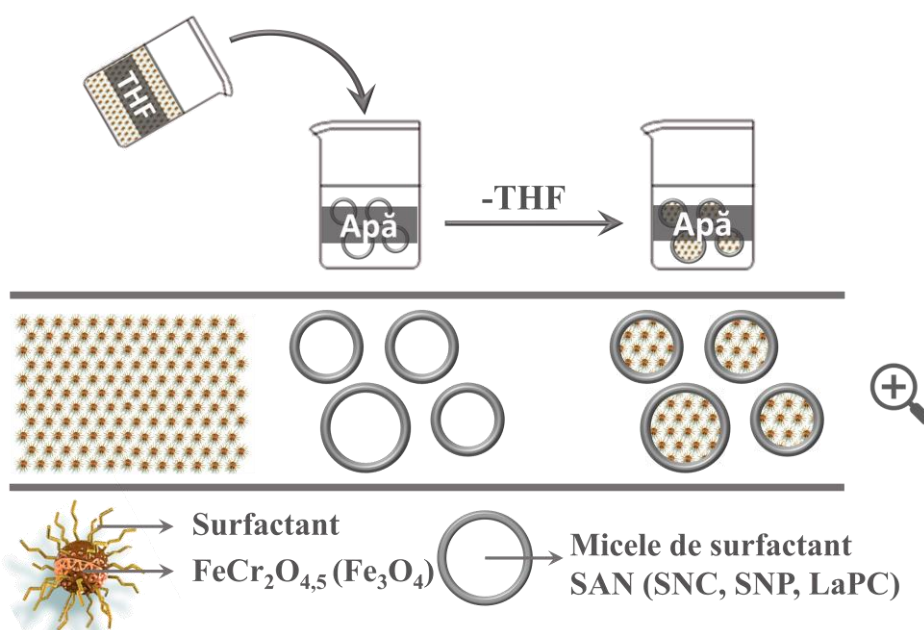


Fig. 3.4. Imagini TEM ale veziculelor de LaPC formate în apă.

### ***Încapsularea nanoparticulelor de oxid de fier în surfactanți siliconici***

Nanoparticulele de oxid de fier (NPT1a) și oxid de fier-crom (NPT11) preparate și caracterizate așa cum s-a descris în capitolul 2 deși sunt de interes, aplicabilitatea lor în domeniul biomedical unde trebuie dispersate în apă este limitată din cauza hidrofobicității. Utilizând surfactanții siliconici SNC, SNP și SAN s-a încercat transferarea nanoparticulelor de oxizi de fier din mediu organic în mediu apos. Pentru aceasta, nanoparticulele NPT1a și NPT11 au fost dizolvate în THF și adăugate la soluția diluată de surfactant în apă, după care solventul organic a fost înlăturat (Schema 3.3). Concentrația surfactanților a fost aleasă de aproximativ 10 ori mai mare decât cea a CMC.



Schema 3.3. Reprezentarea grafică a procesului de încapsulare a nanoparticulelor de oxizi de fier în surfactanții siliconici (SAN, SNC, NPS).

Dispersia în apă a fost analizată prin DLS, fără ultrasonare sau diluare. În toate cazurile, rezultatele DLS indică prezența de materiale cu  $Z_{ave}$  de 100 – 200 nm, iar particulele inițiale nu au fost observate. Aceasta sugerează că nanoparticulele de oxizi de fier au fost încapsulate în agregate mai mari în mediu apos. Observațiile TEM oferă mai multe detalii despre încapsularea nanoparticulelor în surfactanți siliconici și informații despre morfologia și dimensiunile lor reale.

În cazul dispersiei apoase de NPT1a, cel mai bun rezultat în ceea ce privește stabilitatea acesteia a fost obținut prin utilizarea surfactantului SNP. Aceeași procedură aplicată pentru surfactantul SNC a dus la o dispersie stabilă pentru un timp scurt, iar cu SAN s-a observat separare de fază prin această metodă. În acest caz, cu cât aria moleculei ( $A_m$ ) este mai mică, cu

atât dispersia este mai stabilă. Imaginile TEM ale dispersiei apoase de nanoparticule NPT1a încapsulate în surfactantul SNC sunt prezentate în Figura 3.5. Se pot observa particule individuale mai mici de 20 nm, care tind să formeze agregate circulare.

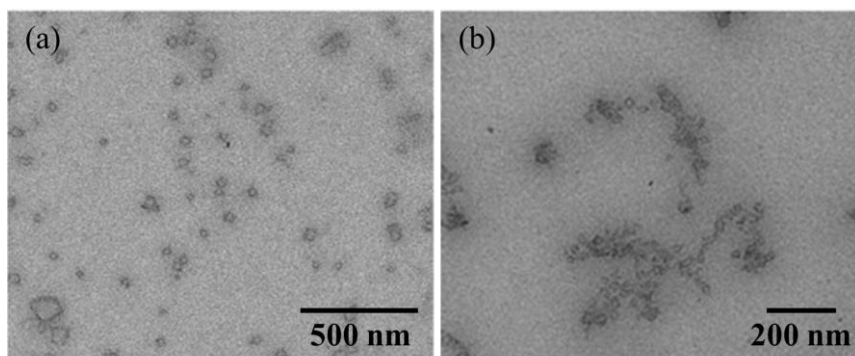


Fig. 3.5. Imagini TEM ale soluției apoase de NPT1a-SNC.

În cazul dispersiei NPT1a-SNP, imaginile TEM (Figura 3.6(a)) indică formarea de particule cu diametrul 12 – 25 nm (dimensiunea medie este de 18 nm). Totodată s-au observat și puține agregate mai mari (Figura 3.6(b)).

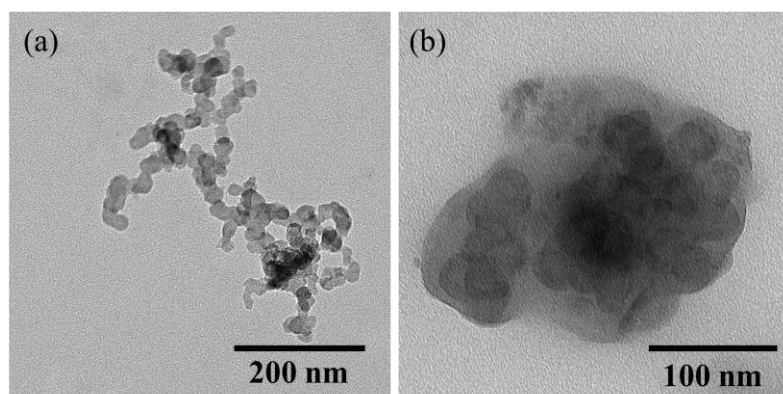


Fig. 3.6. Imagini TEM (a,b) ale soluției apoase de NPT1a-SNP.

Un rezultat foarte bun al stabilității dispersiei apoase NPT1a-NPS a fost pus în evidență prin valoarea de 54 mV a potențialului Zeta, măsurat după o săptămână (Figura 3.7).

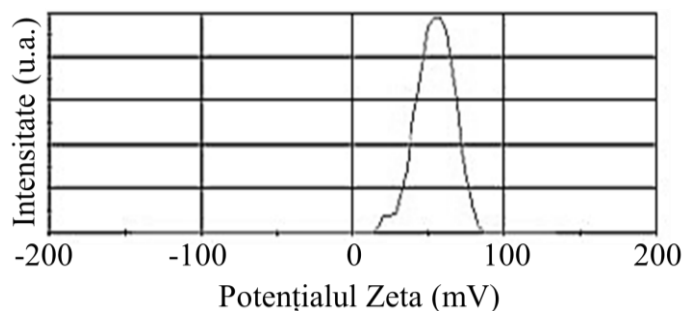


Fig. 3.7. Potențialul Zeta al soluției apoase de NPT1a-SNP.

Așa cum s-a menționat și anterior, dispersia apoasă de NPT1a-SAN preparată prin utilizarea metodei similare cu cea de obținere a dispersiilor NPT1a-SNC și NPT1a-SNP duce la separări de fază. Totuși, un rezultat foarte bun s-a obținut prin utilizarea altei proceduri. Dispersia de NPT1a în hexan a fost turnată peste dispersia apoasă de surfactant, agitate și lăsate în repaus. În timp, faza apoasă a început să se tulbure și să se coloreze (Figura 3.8(a), (b)), indicând astfel transferul nanoparticulelor din hexan în apă. Transferul nanoparticulelor, probabil, a avut loc până la saturarea fazei apoase. Astfel, măsurând potențialul Zeta după un an de zile (Figura 3.8 c) al dispersiei apoase de NPT1a-SAN s-a observat un pic îngust cu maximumul la 40 mV.

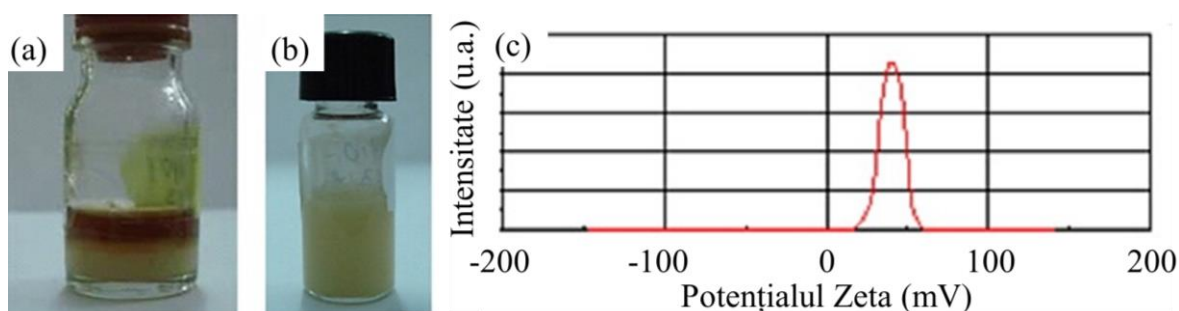


Fig. 3.8. Transferul nanoparticulelor din hexan în apă (a), nanoparticulele dispersate în mediu apos după înlăturarea hexanului (b) și potențialul Zeta al dispersiei de nanoparticule NPT1a-SAN după un an (c).

Imaginile TEM (Figura 3.9(a), (b)) ale acestei dispersii apoase (NPT1a-SAN) indică că particulele sunt acoperite individual cu surfactant, iar spectrul EDX (Figura 3.9(c)) confirmă prezența siliciului și a fierului în materialul format.

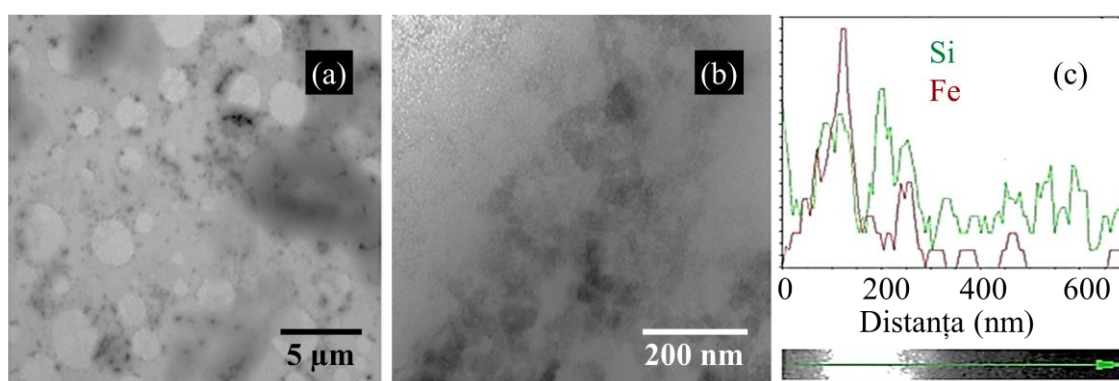


Fig. 3.9. Imagini TEM (a,b) și spectrul EDX (c) ale dispersiei apoase de NPT1a-SAN.

În cazul nanoparticulelor de oxid de fier-crom (NPT11), dispersabilitatea în apă este practic inversată comparativ cu NPT1a. Cel mai bun rezultat a fost obținut prin utilizarea surfactantului SAN, iar SNC nu a reușit să încapsuleze nanoparticulele NPT11, folosind aceeași procedură ca în



cazul încapsulării NPT1a. Totuși, dispersia NPT11-SAN a fost stabilă pentru mult timp și chiar după ce s-au observat separări, aceasta se re-dispersează prin ultrasonare. În Figura 3.10, sunt prezentate imaginile TEM și crio-TEM ale dispersiei NPT11-SAN. Așa cum se poate observa, această probă prezintă o morfologie complet diferită, comparativ cu dispersia de NPT1a. Din imaginile TEM se vede clar că particulele au fost acoperite cu surfactantul siloxanic.

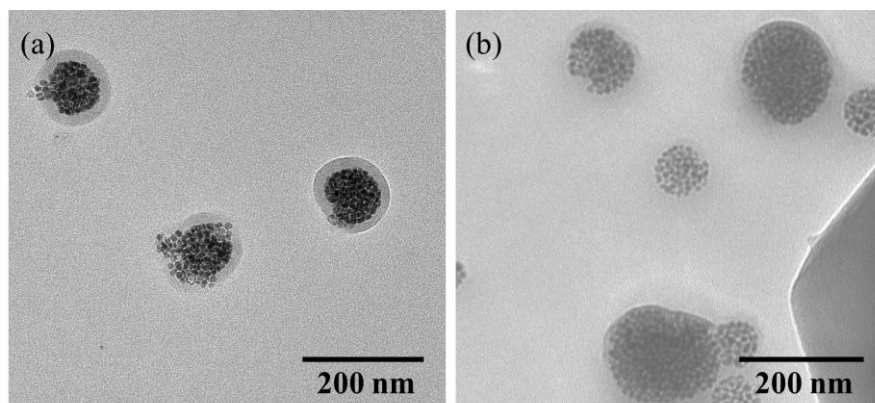


Fig. 3.10. Imagini TEM (a) și crio-TEM (b) ale dispersiei NPT11-SAN.

Dimensiunea agregatelor observate în TEM se corelează cu dimensiunea obținută din DLS (Figura 3.11). Totuși, doar pe baza imaginilor TEM (Figura 3.10(a)) și luând în considerare vidul înalt, este foarte complicat de apreciat dacă nanoparticulele tind să iasă din surfactant. Analiza crio-TEM (Figura 3.10(b)) vine să completeze observațiile din TEM, deoarece în acest caz particulele au fost înghețate. Astfel se poate observa că veziculele sunt stabile și nu tind să se distrugă în mediu apos. Nici în curba DLS nu au fost observate particule individuale.

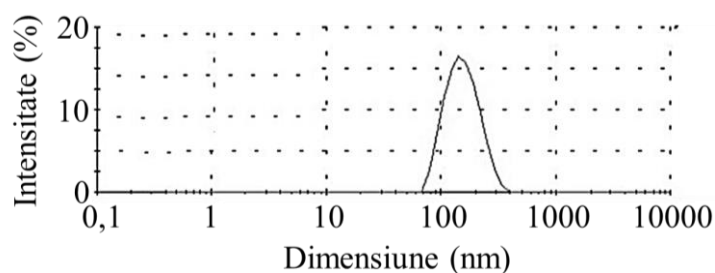


Fig. 3.11. Curba DLS a dispersiei NPT11-SAN.

Dispersia în apă a nanoparticulelor NPT1a și NPT11 utilizând LaPC a fost realizată similar cu funcționalizarea nanoparticulelor utilizând surfactanții SNC, SNP și SAN. Pentru soluția apoasă NPT11-LaPC, rezultatele măsurătorilor DLS (Figura 3.12) indică prezența în soluție de particule cu dimensiunea de 260 nm, iar particulele mici (NPT11) nu au fost observate.

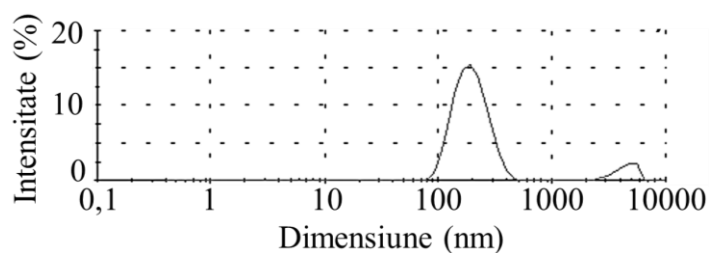


Fig. 3.12. Curba DLS a dispersiei NPT11-LaPC.

Morfologia nanoparticulelor NPT11-LaPC a fost studiată prin microscopia electronică de transmisie (Figura 3.13), iar imaginile TEM obținute ne confirmă încapsularea cu succes a nanoparticulelor NPT11.

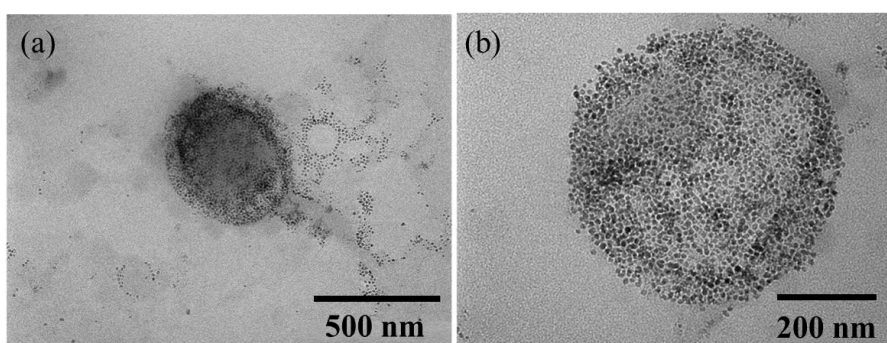


Fig. 3.13. Imagini TEM (a,b) ale probei NPT11-LaPC.

Dispersia apoasă a probei NPT1a-LaPC a fost analizată utilizând difuzia dinamică a luminii. Conform datelor DLS (Figura 3.14), proba studiată conține particule de 178 nm.

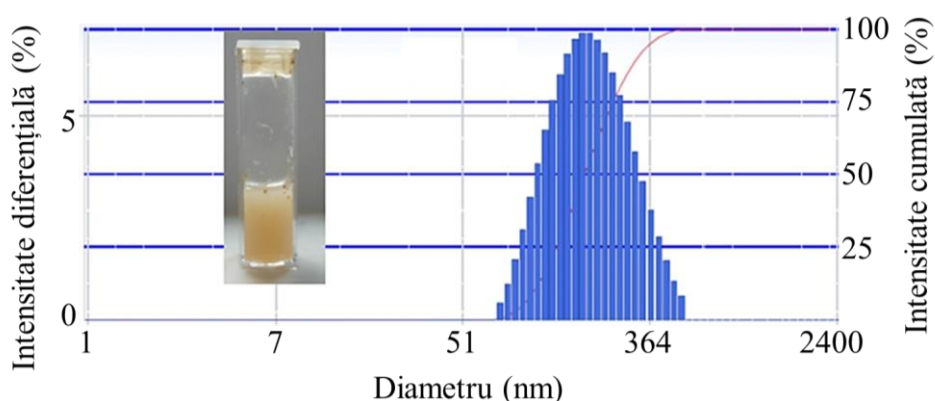


Fig. 3.14. Curba DLS a dispersiei NPT1a-LaPC.

Imaginile TEM (Figura 3.15(a)) indică formarea de particule sferice de 100-300 nm, care tind să se aglomereze pe grila de TEM după uscare. Nanoparticule mici individuale nu se observă, iar imaginea TEM prezentată conține o zonă în care acestea ies din vezicula de surfactant (probabil datorită vacuumului din instalația de TEM). Linia EDX (Figura 3.15(b)) demonstrează prezența elementelor Fe, Si și La în compusul format.

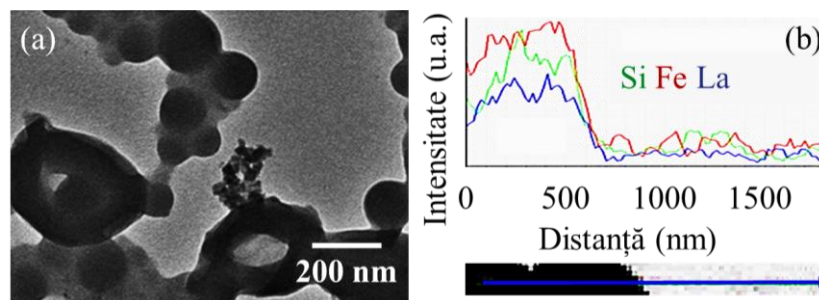


Fig. 3.15. Imagine TEM și linie de scanare EDX ale dispersiei NPT1a-LaPC.

### *Co-încapsularea nanoparticulelor de oxid de fier și a unui medicament hidrofob în surfactanți siliconici*

Utilizând o cantitate mică de surfactant siloxanic hidrofil s-a încercat încapsularea nanoparticulelor superparamagnetice de oxid de fier (NPT1a) împreună cu un medicament hidrofob (nistatina (Nis)). Anterior s-a reușit încapsularea nistatinei în surfactanți siliconici, dar fără nanoparticule de oxizi metalici [204]. 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. Stabilitatea dispersiei nanoparticulelor de oxid de fier cu SNC și SNP a fost destul de slabă, dar aceasta a fost semnificativ îmbunătățită în cazul SNP prin adăugarea soluției tampon de fosfat (pH 6,5) sau acid clorhidric (pH 1) (Figura 3.16(a)). În cazul surfactantului SNC, instabilitatea dispersiei a cauzat flocularea și distrugerea particulelor. Nici surfactantul ionic SAN nu a fost eficient în încapsularea nistatinei, chiar dacă a dat rezultate bune în încapsularea nanoparticulelor de oxid de fier separat. Probabil în cazul încapsulării atât a nanoparticulelor cât și a nistinei, surfactantul siloxanic a asigurat o stabilizare mai bună, iar echilibrul hidrofil-lipofil exprimat prin numărul HLB (care are o valoare mai mică pentru surfactantul SNP mai hidrofob) constituie motivul eficienței mai mari a acestui surfactant în astfel de sisteme.

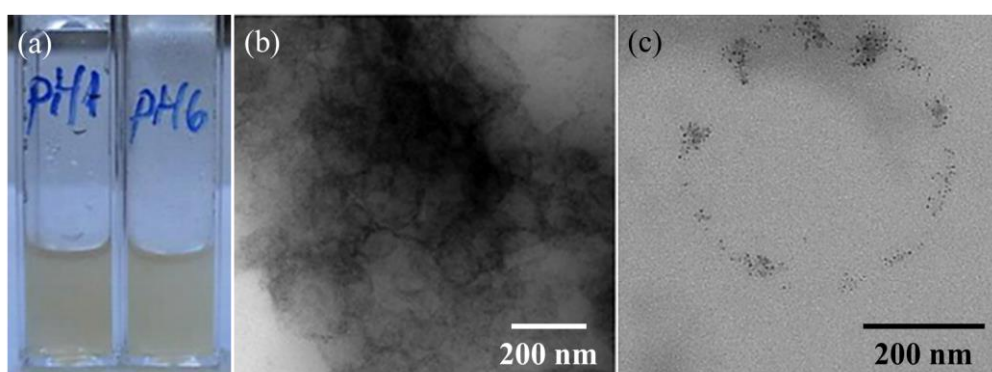


Fig. 3.16. Dispersia apoasă de NPT1a-Nis-SNP după 24 h (a) și imagini TEM ale acesteia (b,c).

Diametrul formațiunii NPT1a-Nis-SNP de ~400 nm a fost determinat prin DLS. Valoarea absolută a potențialului Zeta este de 26.3 mV, fapt ce confirmă o stabilitate coloidală bună a formațiunii. Imaginile TEM (Figura 3.16(b)) indică formarea de vezicule uniforme ca mărime, care conțin nanoparticulele în pereții acestora, iar aceasta se vede bine din Figura 3.16(c) unde sub fasciculul de electroni partea organică a materialului s-a descompus. Aceste rezultate vin să urmeze logica observațiilor din studiul încapsulării nistatinei în surfactanți siliconici fără nanoparticule de oxid metalic [204], unde s-a tras concluzia că solubilizarea medicamentului a fost obținută prin interacțiuni fizice, în stratul hidrofob al veziculelor de surfactant.

Formațiuni similare s-au observat și în cazul utilizării surfactantului SNC, dar acestea nu au o stabilitate atât de bună în timp. Analizele TEM (în modul STEM) și spectrul EDX ale acestora sunt prezentate în Figura 3.17. În spectrul EDX se poate observa prezența Fe din nanoparticulele de oxid de fier (NPT1a), Si din surfactantul siloxanic (SNC) și N din nistatină. Aceasta confirmă prezența celor 3 componente în materialul obținut.

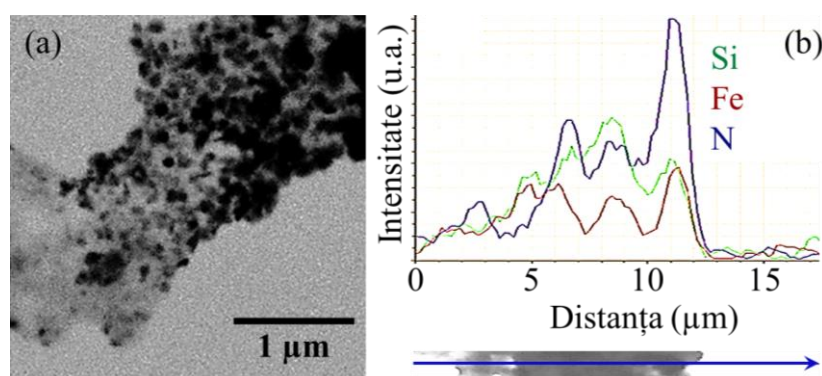


Fig. 3.17. Imagine STEM (a) și spectrul EDX (b) al NPT1a-Nis-SNC.

Aceste încercări demonstrează că este posibil de încapsulat atât medicamentul cât și nanoparticulele de oxid de fier în surfactanți siliconici. Nistatina a fost aleasă drept model pentru medicamente slab solubile. Similar cu nistatina ar putea fi încapsulați și agenți antitumorali, utilizând o cantitate mică de surfactant.

### ***Teste de biocompatibilitate***

Este cunoscut că dimensiunea maximă a particulelor pentru aplicații biomedicale este de câteva sute de nanometri, fiind limitate de formarea unor granuloame din cauza fagocitozei nespecifice realizată de către celulele reticuloendoteliale din ficat și splină [211]. Nanoparticulele magnetice hidrophile sunt interesante în aplicații precum transport de

medicamente și agent de contrast. Biocompatibilitatea este un factor cheie în utilizarea nanoparticulelor pentru aplicații biomedicale.

Biocompatibilitatea surfactanților SNC și SAN a fost testată pentru prima dată. Testele MTT (Figura 3.18) au fost realizate utilizând diferite concentrații ale surfactanților. Absorbanta formazanului la 570 nm este reprezentată în funcție de concentrație și în comparație cu soluția martor fără surfactant. Așa cum se vede din Figura 3.14, pentru concentrații mai mici de 1 g/l, până la 90% din celule sunt viabile chiar și după 48 ore. Se poate observa o scădere ușoară a viabilității celulelor la concentrații mai mari de surfactanți, rezultatul rămânând unul satisfăcător.

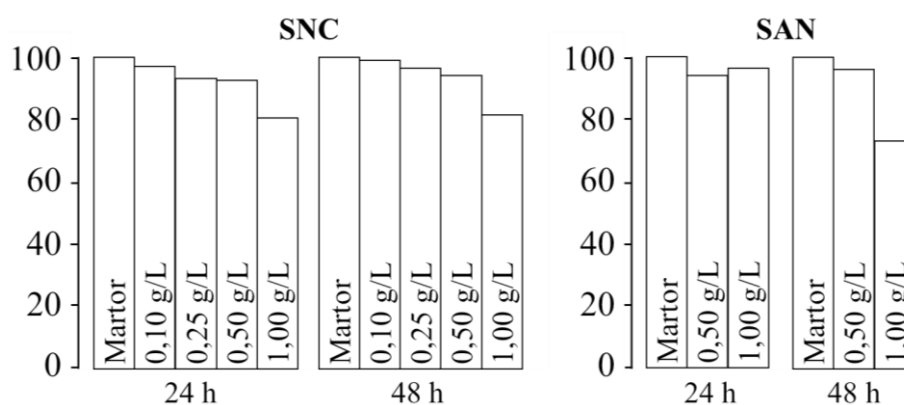


Fig. 3.18. Citotoxicitatea (testele MTT) pentru surfactanții SNC și SAN comparativ cu proba martor fără surfactant.

Testul MTT (Figura 3.19) a fost realizat și pentru dispersia NPT1a-SNC, care a fost diluată cu mediu de cultură Eagle cu minim de elemente esențiale modificat conform lui Dulbecco/Vogt, în diferite proporții.

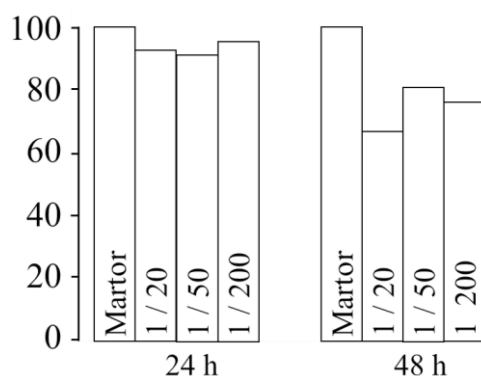


Fig. 3.19. Citotoxicitatea (testele MTT) pentru dispersia apoasă a NPT1a-SNC.

Soluția de surfactant și dispersia de nanoparticule au fost filtrate separat pe un filtru de 0,2 μm, după care amestecate și THF-ul a fost lăsat să se evapore pentru 48 ore. Dispersia apoasă de nanoparticule rămasă (concentrația surfactantului fiind de 1.67 g/l) fost tratată așa cum este

descriș în partea experimentală pentru testele MTT. Viabilitatea celulelor a fost de ~90 % după 24 ore și ~70 % după 48 ore. Aceste rezultate sunt extrem de reușite, luând în considerare că nanoparticulele (NPT1a) testate separat s-au dovedit a fi citotoxice cel mai probabil datorită cantității mari de dodecilamină la suprafața acestora.

### 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 umplutură, 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. Datorită valorii mici a modului de elasticitate, polidimetilsiloxanii sunt utilizați pentru construirea de membrane flexibile cu aplicații în dispozitive de acțuare magnetică, acestea permițând obținerea unor forțe și deplasări mai mari față de actuatorii electrostatici sau piezoelectrics.

Utilizând polidimetilsiloxan ca matrice polimerică și NPU3 drept adaos s-au preparat o serie de compozite: PN1 (0% de NPU3), PN2 (3% de NPU3), PN3 (5% de NPU3) care s-au reticulat la temperatura camerei. Rezultatele analizei EDX (Figura 3.20) confirmă prezența în probe a elementelor Si și Fe așa cum era de așteptat.

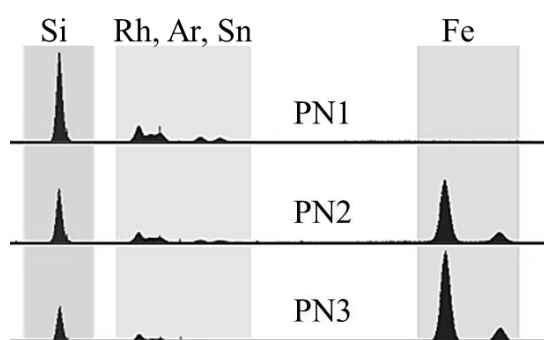


Fig. 3.120. Date EDX privind compoziția probelor.

În imaginile SEM în fractură (Figura 3.17) se observă că în matricea siloxanică există o dispersie uniformă a particulelor de oxid de fier sub formă de aglomerate de dimensiune ~1  $\mu\text{m}$ , densitatea acestor particule crescând odată cu conținutul procentual de nanoparticule introdus în probă.

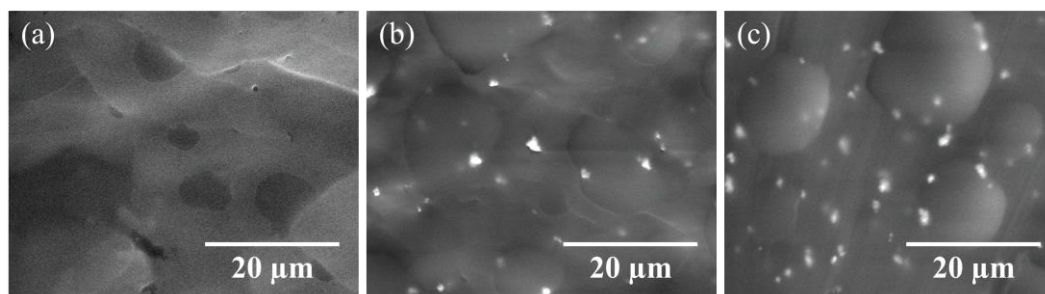


Fig. 3.21. Imagini SEM în secțiune ale filmelor PN1 (a), PN2 (b) și PN3 (c).

Un aspect important al utilizării nanoparticulelor este efectul acestora asupra proprietăților elastomerilor dielectrice cum este polidimetilsiloxanul. În acest scop, filmele compozite cu matrice siloxanică având încorporate nanoparticule de oxid de fier au fost testate din punct de vedere al proprietăților dielectrice (Figura 3.21). Odată cu introducerea nanoparticulelor în matricea siloxanică are loc o creștere a valorii constantei dielectrice a elastomerilor (Figura 3.22(a)) cu atât mai mare cu cât conținutul de nanoparticule de oxid de fier este mai mare, creșterea manifestându-se pe tot domeniul de frecvențe testat ( $10^0 - 10^6$  Hz). Factorul de pierderi dielectrice prezintă valori reduse ( $<0.05$ ) pe întreg domeniul de frecvențe testat (Figura 3.22 b) fiind vizibilă tranziția specifică siloxanilor, ceea ce demonstrează o bună încorporare a nanoparticulelor în matricea siloxanică. Introducerea de nanoparticule de oxid de fier nu modifică foarte mult valoarea conductivității probelor la temperatura camerei, acestea având un comportament de izolator dielectric (Figura 3.22 c). Acest set de proprietăți dielectrice fac aceste probe de elastomeri dielectrice utilizabile atât pentru acțuație electromecanică cât și pentru recoltare de energie.

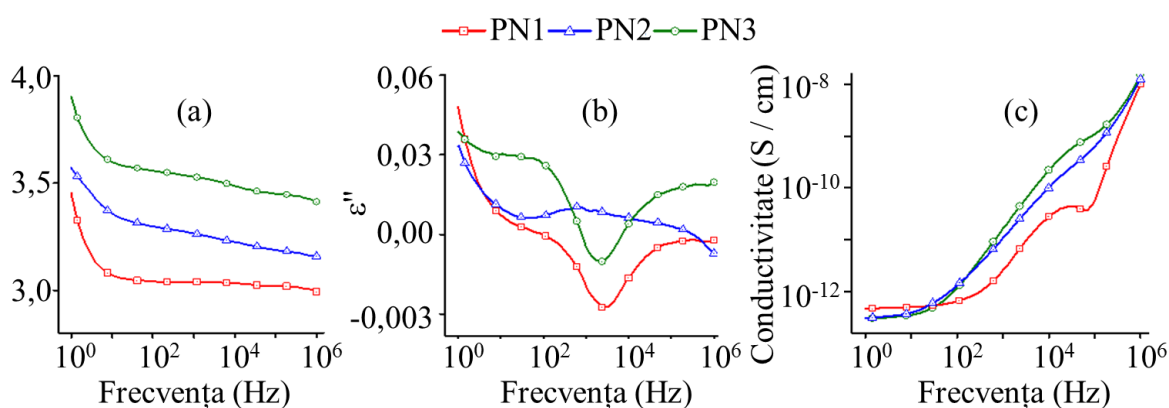


Fig. 3.22. Proprietăți dielectrice ale probelor: (a) constanta dielectrică; (b) factorul de pierderi; (c) conductivitatea probelor.

Introducerea a 3% nanoparticule în matricea siloxanică (PN2) are un efect ranforsant asupra probei, conducând la creșterea valorii efortului și a alungirii la rupere, pentru aceasta din

urmă obținându-se o valoare de ~1100% față de lungimea inițială a probei (Figura 3.23). Introducerea în matricea siloxanică a unui procent mai mare de nanoparticule (5% - NP3) conduce la scăderea valorilor pentru alungirea la rupere față de proba inițială deoarece agregatele mai numeroase de particule acționează ca un concentrator de efort, ducând la ruperea mai rapidă a probei la alungire.

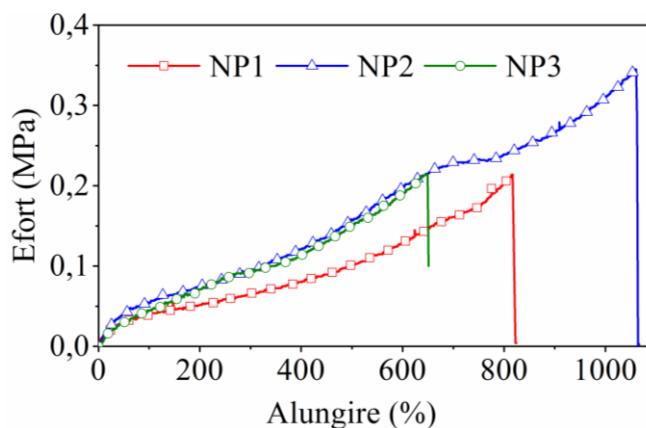


Fig. 3.23. Curbele efort-alungire pentru probele testate.

Modulul Young a fost calculat în zona de alungire elastică a filmelor (10%) (Tabelul 3.4), observându-se o ușoară creștere a valorii pentru proba cu 3% nanoparticule în comparație cu proba de referință. Din punct de vedere al proprietăților mecanice, utilizarea a 3% nanoparticule de oxid de fier conduce la cele mai bune rezultate.

Tabelul 3.4. Valorile modulului Young.

Proba	Modulul Young (MPa)
PN1	0,0134
PN2	0,0145
PN3	0,0090

La măsurătorile de rezistență la curenți înalți ale materialelor compozite s-a observat că, odată cu creșterea conținutului procentual de oxid de fier în probă și implicit cu creșterea permitivității dielectrice are loc și o creștere a valorilor tensiunii de străpungere de la 17,7 MV/m pentru proba de referință PN1 până la 47,0 MV/m pentru proba cu cel mai mare conținut de oxid de fier PN3 (Figura 3.24). Acesta este un aspect deosebit de pozitiv pentru potențialul aplicativ al acestor compozite în dispozitive electromecanice.



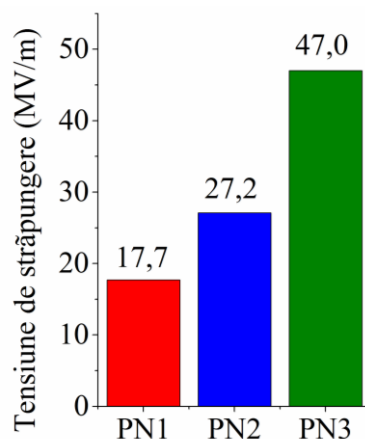


Fig. 3.24. Valoarea tensiunii de străpungere pentru probele testate.

Filmele de elastomeri cu particule de oxid de fier au fost testate pentru variația conductivității și s-a constatat o creștere liniară a valorii acestei proprietăți cu temperatura de la 20 până la 100 °C (Figura 3.25). Această comportare face posibilă utilizarea acestor filme ca elemente sensibile în construcția unor senzori de temperatură pentru domeniul temperaturilor moderate (20-100 °C).

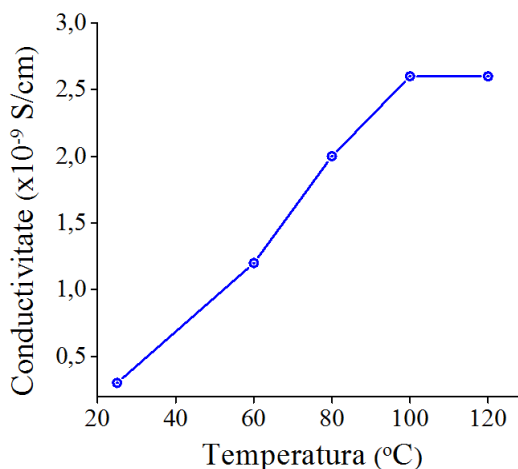


Fig. 3.25. Rezultatele testelor de variație a conductivității cu temperatura pentru proba PN3.

### 3.3. Variația conductivității nanoparticulelor de oxizi de fier în funcție de temperatură și frecvență pentru aplicații în senzori.

Obținerea de nanomateriale sensibile la stimuli externi cum ar fi temperatura sau frecvența sunt de interes în medicină, robotică, senzori și altele. În acest sens s-a testat dependența conductivității de temperatură și frecvență pentru proba NPU2 (Figura 3.26). Hematita (NPU2) a fost selectată datorită stabilității termice [37]. În regiunea 1, variația conductivității cu temperatura

pentru o frecvență dată este mai puțin importantă, astfel că saltul de conductivitate de la o frecvență la alta poate chiar să ajungă la trei ordine de mărime (de exemplu, între curbele 0,1 Hz și 10<sup>5</sup> Hz există un salt de conductivitate de aproximativ 10<sup>3</sup> S/cm). În regiunea 2, odată cu depășirea pragului de 187 °C rezultă o diminuare a saltului de conductivitate odată cu creșterea temperaturii în funcție de frecvență. După pragul de 187 °C, creșterea de conductivitate este mai importantă datorită creșterii mobilității purtătorilor de sarcină. Creșterea conductivității în funcție de temperatură este mai importantă pentru frecvențe joase (până la 1 kHz) deoarece gradul de dezordine indus prin încălzire contribuie la o scădere a polarizării materialului datorată câmpului electric extern aplicat. Rezultă că, conductivitatea este mărimea invers proporțională cu polarizarea. Astfel de sisteme pot fi de interes drept elemente sensibile în construcția unor senzori de temperatură sau a unor dispozitive, care să detecteze modificări de frecvență.

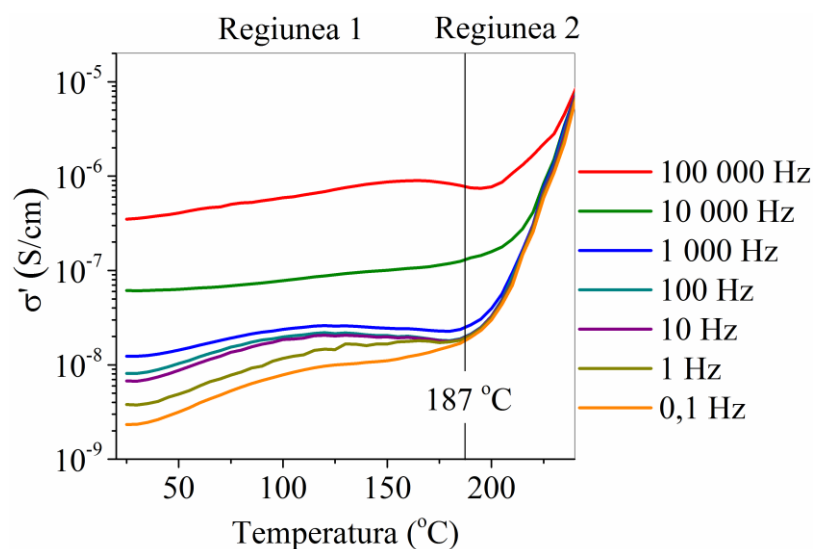


Fig. 3.26. Dependența conductivității de temperatură și frecvență pentru proba NPU2.

### 3.4. Concluzii

- În scopul obținerii de materiale hidrofille, utile pentru aplicații biomedicale, nanoparticule superparamagnetice hidrofobe au fost încapsulate în surfactanți siliconici cu proprietăți de suprafață foarte bune testați pentru prima dată în acest scop. Atât surfactantul cât și nanoparticulele încapsulate s-au dovedit a fi biocompatibile.
- S-a reușit co-încapsularea cu succes a unui medicament hidrofob (nistatina) în nanoparticulele hibride oxid de fier -surfactant siliconic care pot servi drept sisteme de livrare controlată de medicamente.

- Utilizând nanoparticule de hematită drept adaos la matricea siliconică, s-a reușit îmbunătățirea proprietăților acesteia precum: mărirea constantei dielectrice, creșterea tensiunii de străpungere și îmbunătățirea la anumite concentrații a proprietăților mecanice.
- S-a demonstrat variația conductivității nanoparticulelor de oxid de fier preparate în funcție de temperatură și frecvență, ceea ce le face atractive în prepararea de senzori.

## 4. METODE DE SINTEZĂ, ANALIZĂ ȘI CARACTERIZARE

### 4.1. Materiale și precursori pentru prepararea nanoparticulelor.

#### *Prepararea compusului Fe<sub>2</sub>CrO(3FRF)*

Pentru prepararea compusului [Fe<sub>2</sub>CrO(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>OCOO)<sub>6</sub>(CH<sub>3</sub>OH)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>·2CH<sub>3</sub>OH, separat s-au dizolvat 0,5 g (0.8 mmol) de complex al Cu cu acidul 3-furancarboxilic (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>14</sub>) [212] în 5 ml metanol și 0,44 g (0,22 mmol) azotat de fier (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) și 0,22 (0.11 mmol) azotat de crom (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) în 5 ml metanol. Amestecul s-a încălzit la 50 °C, sub agitare magnetică, timp de 1 h. Soluția obținută a fost lăsată pentru cristalizare. Peste câteva zile au apărut monocristale de culoare roșu - închis. Monocristalele obținute au fost potrivite pentru analiza prin difracție de raze X.

*FTIR* ( $\nu_{max}$  (KBr),  $cm^{-1}$ ): 3616s, 3445m, 3150s, 3136s, 2729fs, 2305fs, 2239fs, 1591fp, 1578fp, 1510fp, 1439fp, 1385p, 1369fp, 1234m, 1219fp, 115p, 1080m, 1043fs, 1007m, 972p, 874p, 845s, 797m, 779p, 743m, 640m, 602m, 517s, 388fs).

*XRD*:  $a = 13,872 \text{ \AA}$ ,  $b = 22,347 \text{ \AA}$ ,  $c = 14,440 \text{ \AA}$ .

*Spectroscopia Mössbauer*: dublet:  $\delta_{Fe} 0,42$ ;  $\Delta E_Q 0,63$ ;  $\Gamma 0,45$ .

*EDX*: (Fe:Cr = 1,84:1, Figura 4.1).

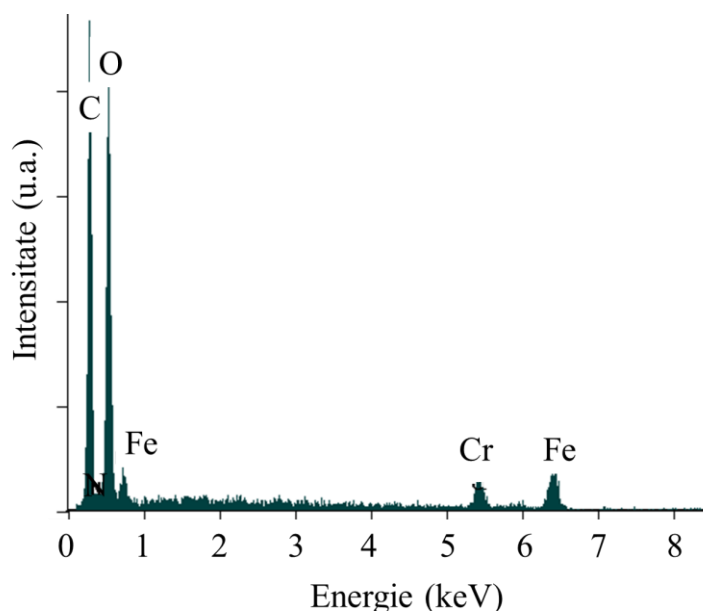


Fig. 4.1. Spectrul EDX al probei Fe<sub>2</sub>CrO(3FRF).

### *Prepararea compusului FeCr2O(2FRF)*

Compusul  $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ , a fost preparat prin metoda solvotermală. La un amestec format din furoat de cupru ( $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 0,42 g, 0,67 mmol), nitratii de fier ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0,25 g, 0,62 mmol) și crom ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 g, 1,25 mmol) s-au adăugat 5 ml metanol. Amestecul obținut a fost agitat la temperatura camerei până la dizolvarea totală a reactanților. Soluția a fost introdusă în autoclava pentru reacții solvotermale și ținută pentru 5 h la 60 °C. Viteza de încălzire și răcire a fost de 0,1 °C/min. Cristale de culoare roșu închis (Figura 4.2) au fost observate direct la deschiderea autoclavei în care a avut loc reacția. Monocristalele obținute au fost potrivite pentru analiza prin difracție de raze X.

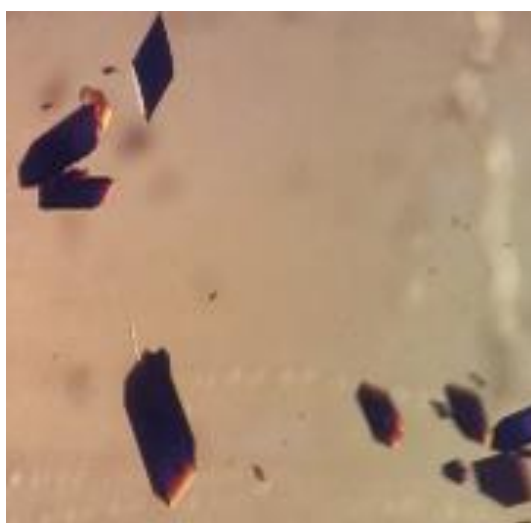


Fig. 4.2. Imagine monocristale ( $\text{FeCr}_2\text{O}(\text{2FRF})$ ) observate în autoclavă după reacție.

*FTIR* ( $v_{\text{max}}$  (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ ): 3618fs, 3140fs, 1605p, 1582p, 1475fp, 1423fp, 1377p, 1232m, 1205p, 1142m, 1078s, 1016m, 937m, 885s, 802s, 793fs, 779s, 640s, 615s, 594s, 519s, 376fs.

*EDX*: (Fe:Cr = 1,88:1, Figura 4.3.).

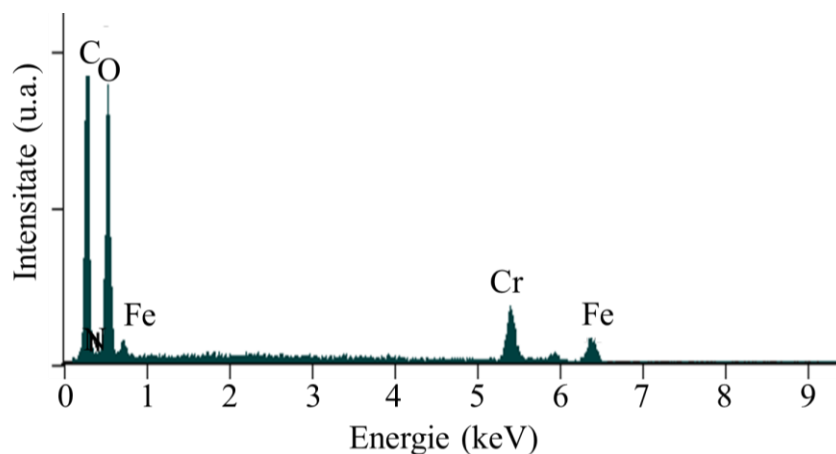


Fig. 4.3. Spectru EDX al probei  $\text{FeCr}_2\text{O}(\text{2FRF})$ .

### Prepararea compusului $Fe(III)3O(AC)$

Compusul  $Fe(III)3O(AC)$ , care reprezintă acetatul trinuclear de fier (III) de tip  $\mu_3$ -oxo ( $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3 \cdot 4H_2O$ ) a fost preparat printr-o metodă raportată în literatură [149], utilizând un amestec format din  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $CH_3COONa$ , acid acetic glacial și apă distilată. Structura compusului (Figura 4.4) a fost confirmată prin FTIR și XRD.

FTIR ( $\nu_{max}$  (KBr),  $cm^{-1}$ ): 3413p, 2636fs, 2545fs, 420fs, 1688p, 468fs, 1589fp, 1450fp, 1385fp, 1292p, 1035m, 951s, 898fs, 835s, 822s, 662p, 613p, 527s.

XRD: literatură [149]:  $a = 15.69(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.77(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.32(4) \text{ \AA}$ ; obținut:  $a = 15.65 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.765 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.31 \text{ \AA}$ .

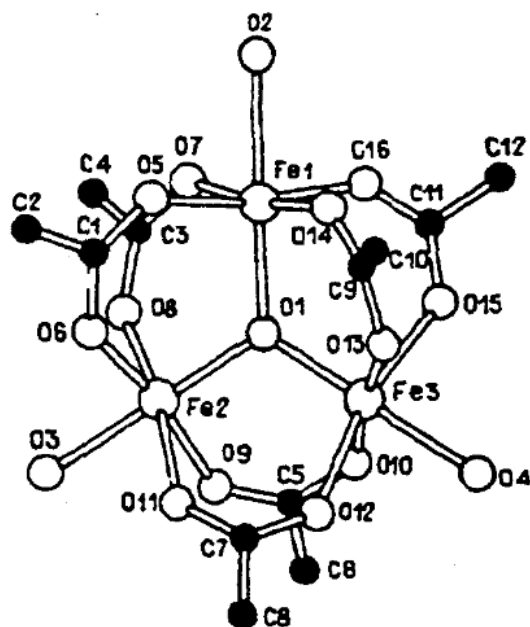


Fig. 4.4. Structura moleculară a  $[Fe_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]^+$  [149].

### Prepararea compusului $Fe(III)2Fe(II)O(AC)$

Acetatul trinuclear de fier cu valență mixtă  $[Fe_2^{III}Fe^{II}O(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot 2H_2O$  notat cu  $Fe(III)2Fe(II)O(AC)$ , a fost preparat printr-un procedeu raportat în literatură [150], utilizând  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  și  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  în raport molar de 1:2, acetat de calciu ( $(CH_3COO)_2Ca$ ) și acid acetic glacial. Identitatea compusului obținut a fost confirmată prin FTIR (Figura 4.5), analiza elementală și spectroscopie Mössbauer (Figura 4.6).

FTIR ( $\nu_{max}$  (KBr),  $cm^{-1}$ ): 3421p, 1586fp, 1420fp, 1349m, 1050s, 1033s, 715m, 663p, 618m, 468w, 561w).

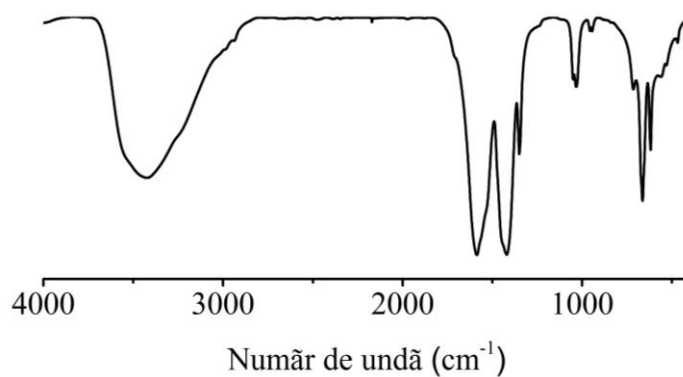


Fig. 4.5. Spectrul FTIR al compusului Fe(III)2Fe(II)O(AC).

*Analiza elementală:* Calculat C, 23,00 %; H, 4,49 %. Determinat: C, 23,22 %; H, 4,57 %;

*Spectroscopia Mössbauer* (Dublet 1:  $\delta_{\text{Fe}}$  1.27;  $\Delta E_{\text{Q}}$  2.68;  $\Gamma$  0.56; Dublet 2:  $\delta_{\text{Fe}}$  0.56;  $\Delta E_{\text{Q}}$  0.81;  $\Gamma$  0.54).

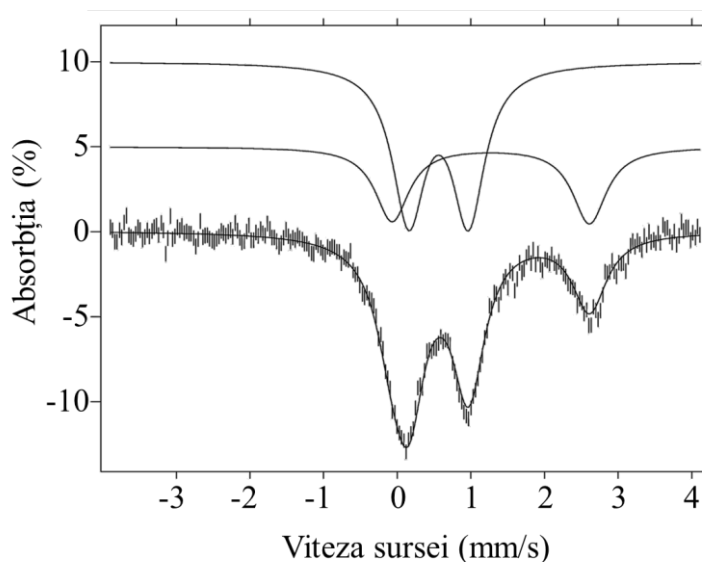


Fig. 4.6. Spectrul Mössbauer al compusului Fe(III)2Fe(II)O(AC).

### ***Prepararea compusului Fe3O(2FRF)***

Compusul Fe3O(2FRF) ( $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ ) a fost obținut sub formă de monocristale roșiatice printr-un procedeu raportat în literatură [148] dintr-un amestec format din  $\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și metanol. Structura compusului (Figura 4.7) a fost confirmată prin FTIR și analiză elementală.

*FTIR* ( $v_{\text{max}}$  (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ ): 3435p, 3154p, 1591fp, 1564p, 1510fp, 1437fp, 1385fp, 1369fp, 1219p, 1155p, 1080m, 1007m, 972p, 874p, 845s, 826s, 781s, 743m, 638p, 602p, 515p.

*Analiza elementală:* Calculat Fe, 15,63; C, 39,20 %; H, 3,57 %; N, 1,31 %. Determinat: Fe, 16,01%; C, 39,72 %; H, 3,16 %; N, 1,54.

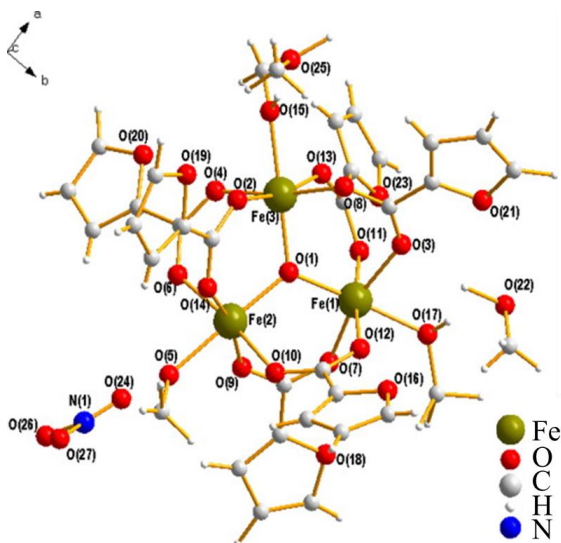


Fig. 4.7. Structura moleculară a complexului  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_6(\text{CH}_3\text{OH})_3]\text{NO}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  [148]

#### *Prepararea compusului FeCr2O(AC)*

Compusul  $[\text{FeCr}_2\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (FeCr2O(AC)) a fost obținut sub formă de monocristale urmând procedeul descris de Glowiak ș.a. [151] utilizând un amestec de  $\text{Fe}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  în raport molar de 1 la 2,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , acid acetic glacial și apă distilată. Reacția s-a condus la 40 °C timp de 30 min sub agitare magnetică. Compusul a fost obținut sub formă de monocristale, ceea ce a permis investigarea acestuia prin difracția de raze X pe monocristal. Compoziția compusului a fost confirmată prin EDX (Fig. 4.8) și FTIR.

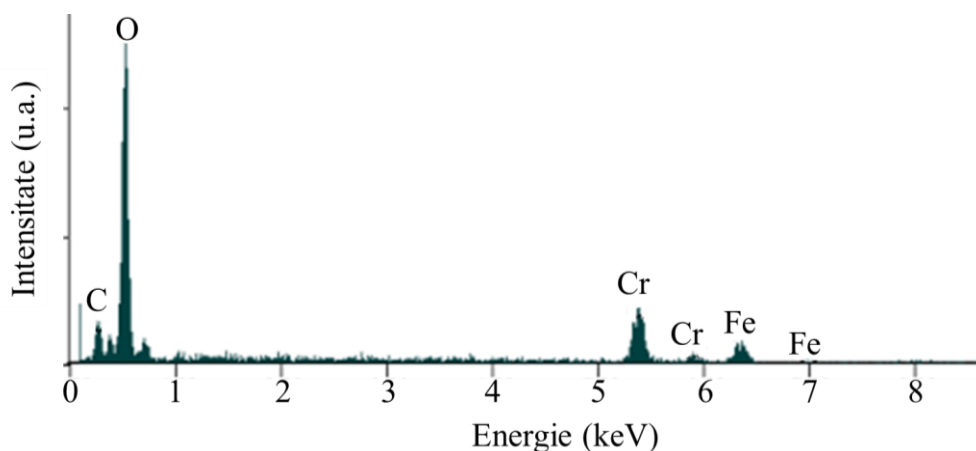


Fig. 4.8. Spectrul EDX al compusului FeCr2O(AC).



*FTIR* ( $\nu_{max}$  (KBr),  $cm^{-1}$ ): 3415fs, 3315m, 2956m, 2919fp, 2872m, 2850fp, 1641p, 1563m, 1471m, 1463m, 1450s, 1435s, 1377fs, 1265s, 1241s, 1234s, 1206fs, 1163s, 1123fs, 962m, 729s, 720s, 621s, 540fs).

### **Prepararea compusului $FeCr_2O(AC)$**

Compusul  $Fe_2CoO(AC)$  ( $[Fe_2CoO(CH_3COO)_6(H_2O)_3]NO_3 \cdot H_2O$ ) a fost preparat urmând procedeul descris de Sato ș.a. [152], utilizând  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  și  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  în raport molar de 2 : 1,  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ , acid acetic glacial și apă distilată. Entitatea compusului a fost confirmată prin FTIR și XRF (Figura 4.9).

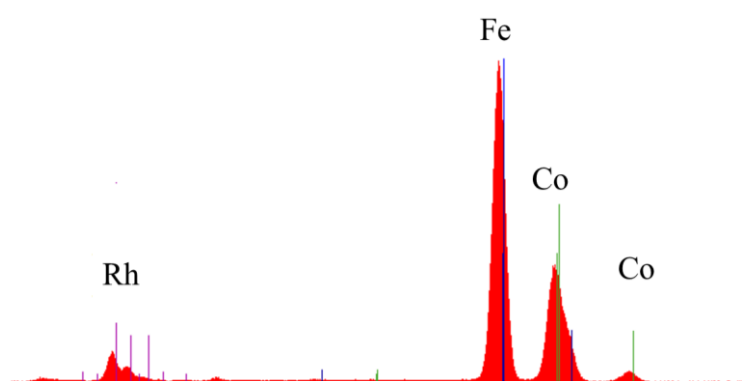


Fig. 4.9. Spectrul XRF al compusului  $Fe_2CoO(AC)$ .

*FTIR* ( $\nu_{max}$  (KBr),  $cm^{-1}$ ): 3435m, 3315m, 2986s, 2936s, 1588fp, 1420fp, 1349p, 1265s, 1241fs, 1049s, 943fs, 1163s, 725s, 663p, 619m, 563s, 532s.

### **Prepararea poliazometinei PAZ**

Amestecul de 0,31 g de aldehydă salicilică (0,77 mmol) și 0,21 ml de 1,3-bis(3-aminopropil)-1,1,3,3-tetrametildisiloxan (0,19 g, 0,77 mmol) s-a dizolvat în 3 ml amestec de metanol : clorură de metilen (1 : 1 volum). Soluția obținută a fost agitată timp de 4 h la temperatura de 60 °C, după care solventul a fost îndepărtat în vid. Spectrul FTIR al poliazometinei PAZ este prezentat în Figura 4.10.

*FT-IR* ( $\nu_{max}$  (KBr)): 3414 m, 2957 p, 2925 p, 2898 p, 1645 p, 1605 fp, 1578 p, 1510 p, 1417 m, 1286p, 1254fp, 1165p, 1051fp, 835fp, 798fp, 704 m, 600 m, 530 m.

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$   $\delta$ , ppm): 8.22 (m, 2H, CH=N), 7.72–7.51 (m, 4H aromatic, orto la –CH=), 7.02–6.73 (m, 4H aromatic, orto la –O–), 3.85–3.60 (m, 4H CH<sub>2</sub>–O–; 4H CH<sub>2</sub>–N=), 1.80–1.72 (m, 4H C–CH<sub>2</sub>–C), 0.64–0.50 (m, 4H C–CH<sub>2</sub>–Si), 0.35–0.05 (m, 24H, CH<sub>3</sub>–Si).

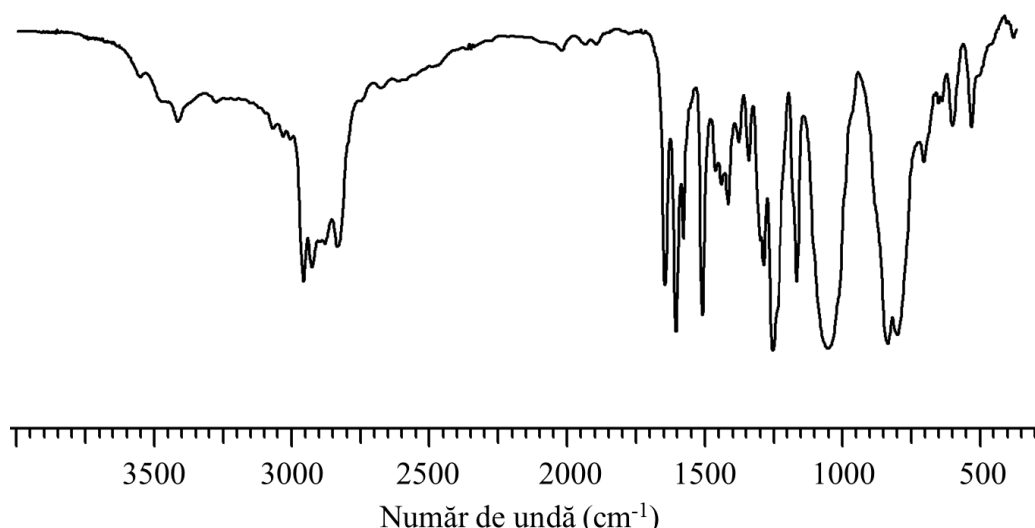


Fig. 4.10. Spectrul FTIR al ligandului PAZ.

*UV-Vis* ( $\lambda_{max}$ , nm /  $\epsilon$ , L/mol·cm): 270 /  $4,05 \times 10^4$ , 288 /  $2,63 \times 10^4$ .

*XRF*: Si (calculat) = 18,26 %; Si (determinat XRF) = 18,53 %.

#### ***Prepararea compusului FePAZ***

Separat 0.20 g (0.32 mmol) PAZ și 0.35 g (1.3mmol)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  au fost dizolvate în metanol/diclorometan (1 / 1 volum). La soluția fierbinte de PAZ (50 °C), a fost adăugată soluția de clorură de fier prin picurare, după care amestecul de reacție a fost agitat la 60 °C timp de 2h. Solventul a fost îndepărtat și produsul de culoare maro a fost spălat cu apă de câteva ori și uscat. Spectrul FTIR al compusului FePAZ este prezentat în Figura 4.11, spectrul XRF în Figura 4.12, iar spectrele de absorbție al probelor PAZ și FePAZ este sunt prezentate în Figura 4.13.

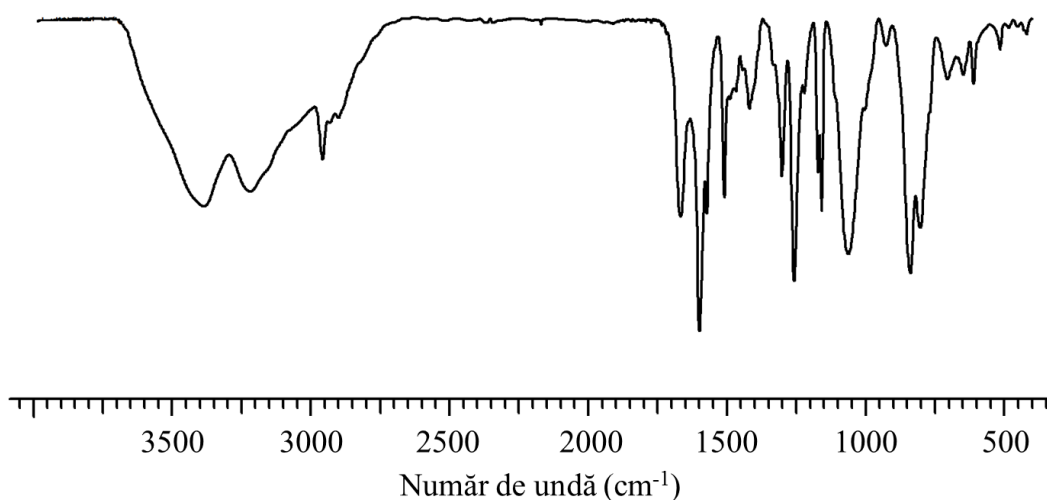


Fig. 4.11. Spectrul FTIR al complexului FePAZ.

*FT-IR* ( $\nu_{\max}$  (KBr)): 3391p, 3221p, 2959p, 2901p, 1668p, 1597fp, 1508p, 1425 m, 2300p, 1258fp, 1159p, 1059fp, 925 m, fp 802s, 704m, 646 m, 610 m, 515 m.

*Parametrii spectrului Mössbauer*:  $\delta = 0.367$  mm/s,  $\Delta EQ = 0.649$  mm/s,  $\Gamma = 0.493$  mm/s.

*$^1H$  NMR*:  $\chi_m = 29,203 \times 10^6$  (c.g.s.);  $\mu_{\text{eff}} = 5.9$  B.M.

*XRF*: Si (calculat) = 11,29 %; Si (determinat XRF) = 11,07 %. Si : Fe = 1 : 1,95.

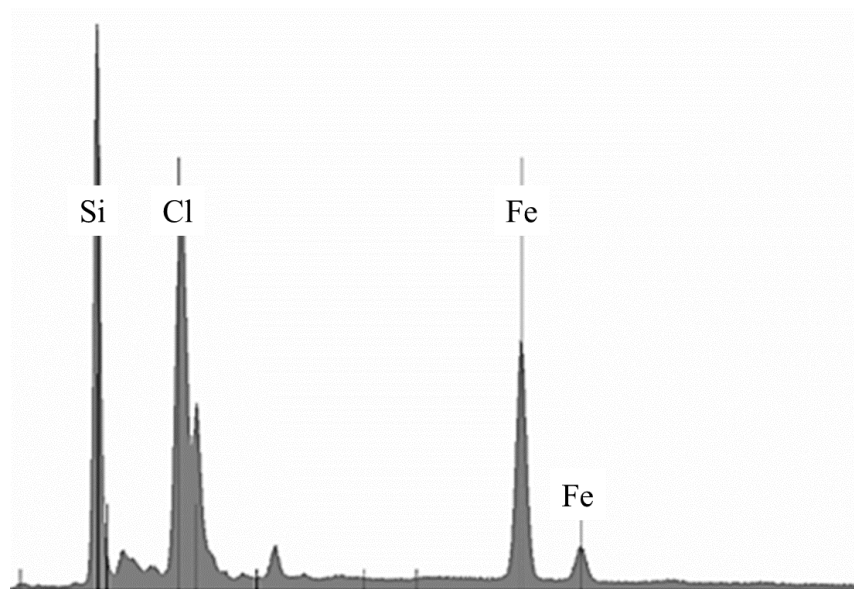


Fig. 4.12. Spectru XRF al probei FePAZ.

*UV-Vis* ( $\lambda_{\max}$ , nm /  $\epsilon$ , L/mol·cm): 274 /  $2,95 \times 10^4$ , 282 /  $2,82 \times 10^4$ , 330 /  $1,79 \times 10^4$ , 374 /  $9,34 \times 10^3$ .

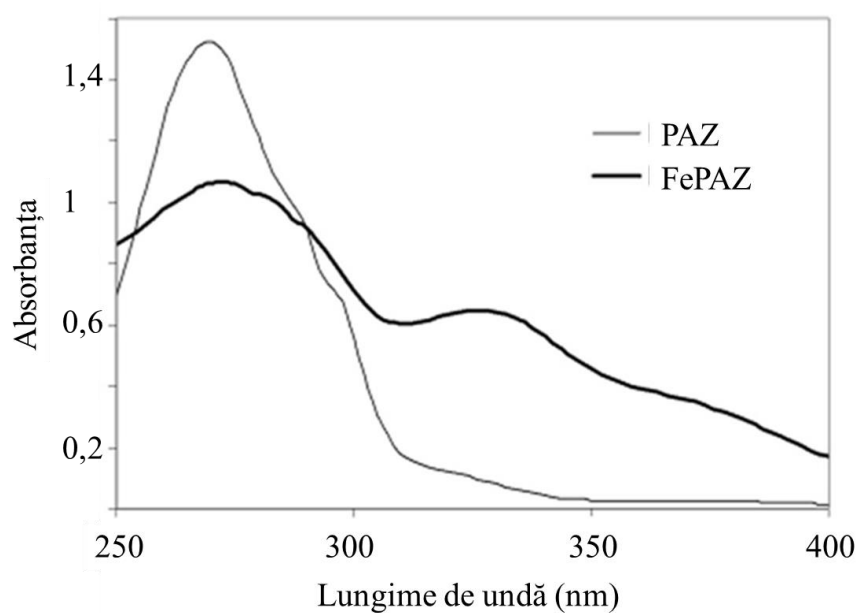


Fig. 4. 13. Spectrele de absorbție ale probelor PAZ și FePAZ.

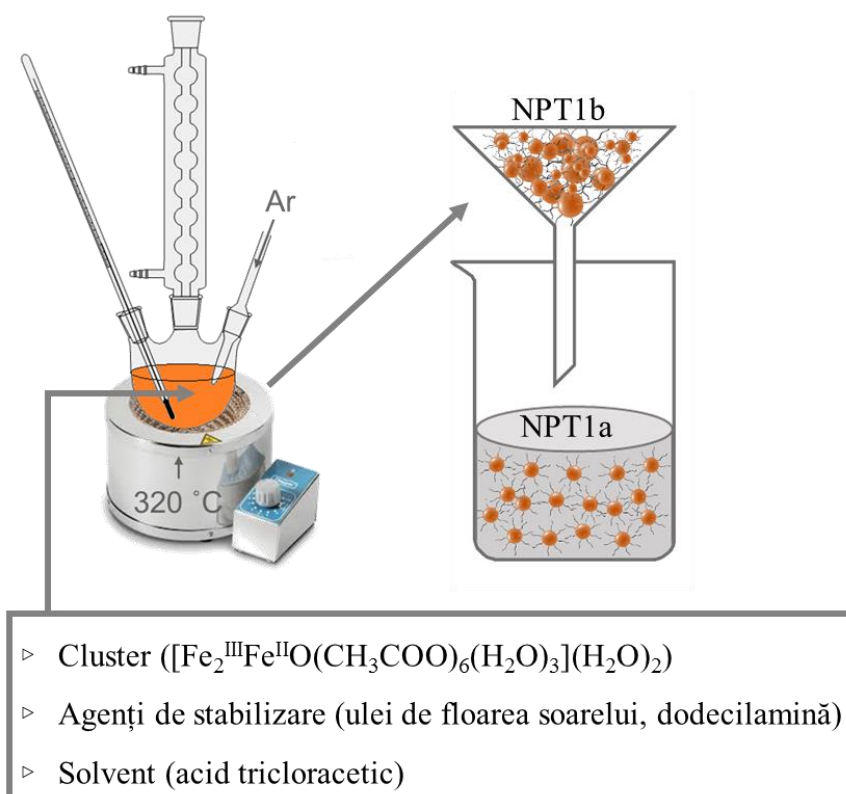
*Polidimetilsiloxan- $\alpha$ ,  $\omega$ -diol (PDMS)* de masa 60700 (determinat prin cromatografie pe gel permeabil) a fost preparat prin procedeul descris de Cazacu ș.a. [213] constând în polimerizarea cationică cu deschidere de ciclu a monomerului octametilciclotetrasiloxan (D4).

Uleiul de floarea soarelui (Sorica) folosit a fost unul produs de Argus România, iar uleiul de masline (Costa d'Oro) de Carrefour România. Celelalte substanțe au fost procurate de la firmele producătoare (Sigma-Aldrich, Fluka și Chemical Company) și utilizate fără purificare suplimentară.

#### 4.2. Prepararea nanoparticulelor de oxizi metalici. Încapsularea nanoparticulelor în surfactanți siliconici. Prepararea nanocompozitelor siliconice.

##### *Prepararea nanoparticulelor NPT1a și NPT1b (descompunere termică)*

Reprezentarea grafică a procedurii de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier din  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prin metoda descompunerii termice și de separare a probelor NP1a de NP1b este prezentat în Schema 4.1.

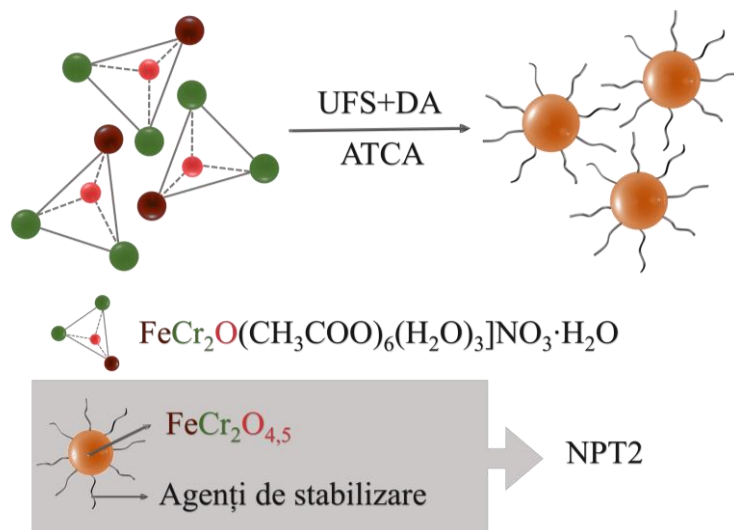


Schema 4.1. Reprezentarea schematică a procedurii de conversie a  $[\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  în nanoparticule de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (NPT1a și NPT1b).

Nanoparticulele NPT1a și NPT1b au fost preparate prin introducerea unui amestec format din  $\text{Fe(III)2Fe(II)O(AC)}$  (0,4 g, 0,63 mmol), dodecilamină (2,0 g, 10,79 mmol), acid tricloracetic (2,5 g, 15 mmol) și ulei de floarea soarelui (4 ml), într-un balon cu 3 gâturi dotat cu refrigerent, termometru, și un tub de sticlă pentru a barbotă argon și plasat într-o manta de încălzire. Amestecul a fost treptat încălzit până la 320 °C, menținut 30 min la această temperatură și treptat răcit. Compusul format a fost spălat prin dispersare în hexan și filtrat pentru a separa particulele mari, filtratul fiind notat cu NPT1a iar precipitatul cu NPT1b. Ambele probe au fost redispersate în hexan și etanol după care centrifugate pentru a înlătura surplusul de surfactant.

### ***Prepararea nanoparticulelor NPT2 (descompunere termică)***

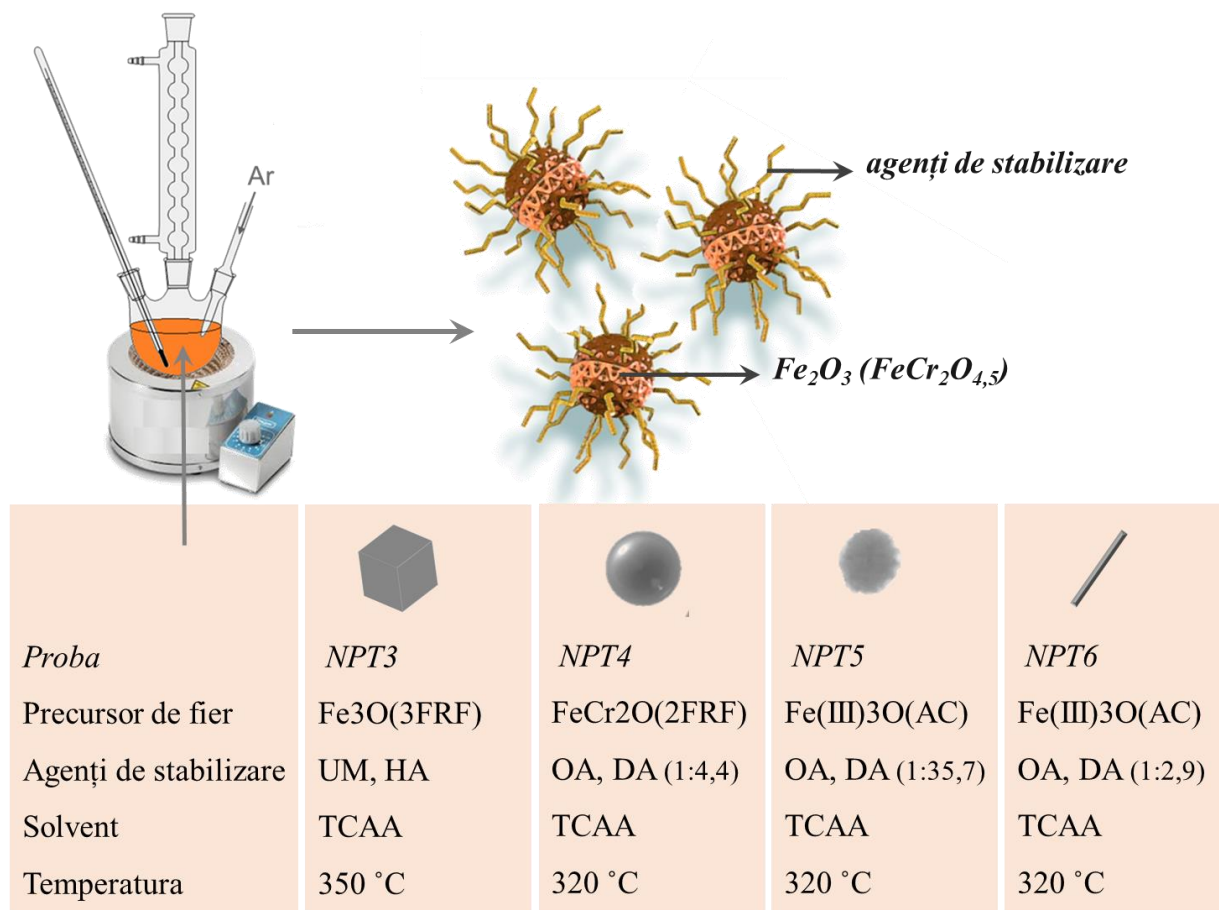
Nanoparticulele NPT2 au fost preparate printr-un procedeu similar cu cel raportat pentru obținerea probei NPT1a, utilizând un amestec de reacție format din 0,4 g de  $\text{FeCr}_2\text{O(AC)}$ , 4 ml de ulei de floarea soarelui, 2,0 g de dodecilamină și 2,5 g de acid tricloracetic. Reacția a avut loc la 320 °C timp de 30 min. Înlăturarea surplusului de surfactant a avut loc prin dispersarea materialului obținut în hexan și etanol, urmat de centrifugare. Reprezentarea schematică a procedurii de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier-crom (NPT2) din  $\text{FeCr}_2\text{O(AC)}$  este prezentat în Schema 4.2.



Schema 4.2. Reprezentarea grafică a procesului de preparare a nanoparticulelor NPT2 (UFS – ulei de floarea soarelui, ATCA – acid tricloracetic, DA – dodecilamină).

### Prepararea nanoparticulelor NPT3 - NPT11 (descompunere termică)

Reprezentarea grafică a obținerii de nanoparticule cu morfologii diferite (NPT3 - NPT6) prin metoda descompunerii termice este reprezentată în Schema 4.3.



Schema 4.3. Reprezentarea procesului de preparare a nanoparticulelor NPT3-6.

Nanoparticulele NPT3-NPT11 au fost preparate utilizând același procedeu descris pentru obținerea probelor NPT1a și NPT2 dar utilizând amestecul de reacție, timpul de reacție și temperatura, așa cum sunt indicate în Tabelul 4.1.

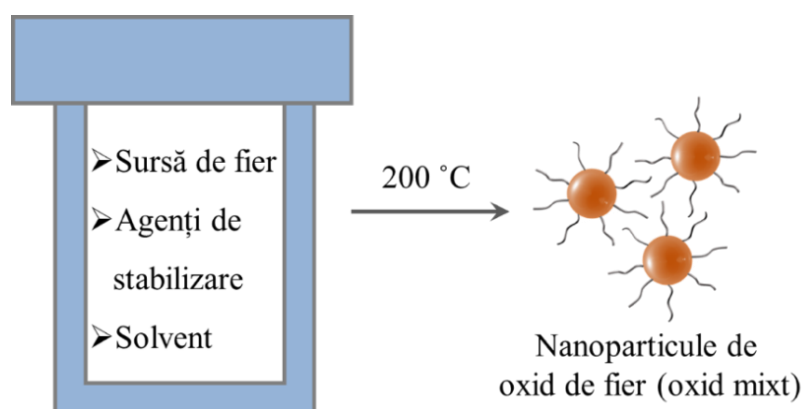
Tabelul 4.1. Parametrii de reacție la care au fost preparate nanoparticulelor NPT2-NPT11.

Proba	Amestecul de reacție	Timpul (min)	T (°C)
NPT3	1 g Fe <sub>3</sub> O(2FRF), 12 ml ulei de masline, 6,0 g hexadecilamină, 9,7 g acid tricloracetic	10	350

NPT4	1 g FeCr2O(3FRF), 2,1 ml acid oleic, 5,4 g dodecilamină, 6 g acid tricloracetic	30	320
NPT5	1 g Fe(III)3O(AC), 0,2 ml acid oleic, 4,2 g dodecilamină, 4,2 g acid tricloracetic	30	320
NPT6	1 g Fe(III)3O(AC), 2,9 ml acid oleic, 5,0 g dodecilamină, 6,3 g acid tricloracetic	30	320
NPT7	1 g Fe(III)3O(AC), 0,3 ml acid oleic, 5,0 g dodecilamină, 6,3 g acid tricloracetic	30	320
NPT8	1 g Fe(III)3O(AC), 0,6 ml acid oleic, 5,0 g dodecilamină, 6,3 g acid tricloracetic	30	320
NPT9	1 g Fe(III)3O(AC), 1,5 ml acid oleic, 5,0 g dodecilamină, 6,3 g acid tricloracetic	30	320
NPT10	1 g Fe(III)3O(AC), 6,0 ml acid oleic, 5,0 g dodecilamină, 6,3 g acid tricloracetic	30	320
NPT11	0,8 g FeCr2O(AC), 0,12 ml acid oleic, 4,0 g dodecilamină, 5,0 g acid tricloracetic	60	320

#### ***Prepararea nanoparticulelor NPS1-NPS11 (metoda solvotermală)***

Grafic, procesul de de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier (oxid mixt) prin metoda solvotermală este reprezentat în Schema 4.4.



Schema 4.4. Reprezentarea grafică a procesului de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier (oxid mixt) prin metoda solvotermală.

Pentru prepararea probelor NPS1-NPS11, amestecurile de reacție indicate în Tabelul 4.2 au fost încărcate în autoclave de teflon care, după închidere au fost introduse în soba hidrotermală. Programul de temperatură a fost încălzire cu viteza de 1 °C/min, fiecare probă până la temperatura maximă prezentată în Tabelul 4.2, menținerea la acest maxim timp de 30 min și ulterior răcirea cu aceeași viteză (1 °C/min). Produsul reacției a fost dispersat în hexan și filtrat prin hârtie de filtru. Particulele din filtrant au fost sedimentate cu etanol și centrifugate.

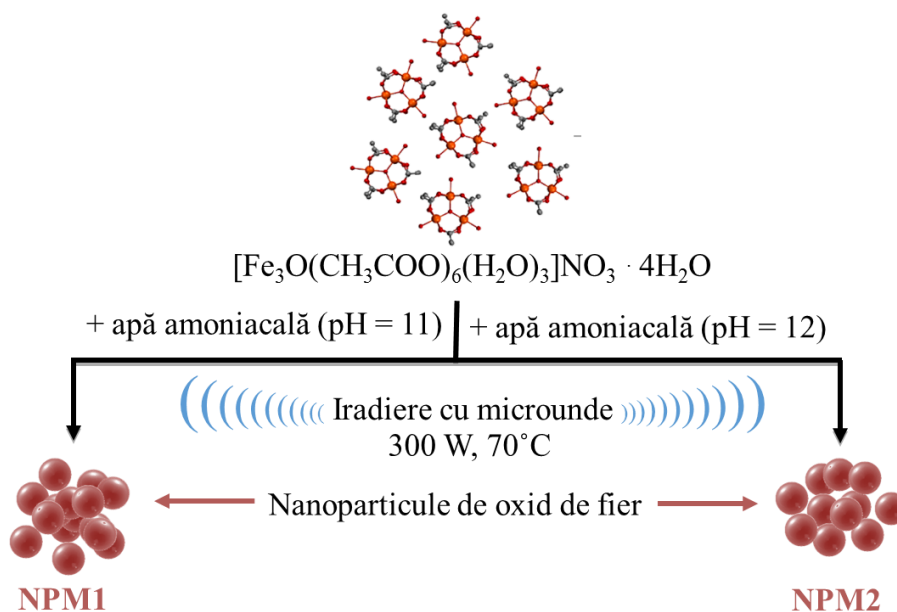
Tabelul 4.2. Parametrii de reacție pentru sinteza solvotermală a nanoparticulelor NPS-NPS11.

Proba	Amestecul de reacție	T (°C)
NPS1	0,5 g Fe(III)3O(AC)1, 0,25 g oleat de sodiu, 1,0 g dodecilamină, 1,0 g acid tricloracetic	250
NPS2	0,5 g Fe(III)3O(AC), 0,25 g oleat de sodiu, 0,3 g dodecilamină, 1,0 g acid tricloracetic	250
NPS3	0,5 g Fe(III)3O(AC), 0,25 g oleat de sodiu, 1,0 g acid tricloracetic	250
NPS4	0,3 g Fe(III)3O(AC), 0,2 g oleat de sodiu, 1,5 g dodecilamină, 2,0 g acid tricloracetic	250
NPS5	0,3 g Fe(III)3O(AC), 0,2 g oleat de sodiu, 1,5 g dodecilamină, 0,94 ml alcool izopropilic	250
NPS6	0,3 g Fe(III)3O(AC), 0,2 g oleat de sodiu, 1,5 g dodecilamină, 0,94 ml dimetilformamidă	250
NPS7	1,0 g Fe(III)3O(AC), 1,0 g dodecilamină, 1,5 g acid tricloracetic	200
NPS8	1,0 g Fe(III)3O(AC), 0,25 g oleat de sodiu, 1,0 g dodecilamină, 1,5 g acid tricloracetic	200
NPS9	1,0 g Fe(III)3O(AC), 1,0 g oleat de sodiu, 1,0 g dodecilamină, 1,5 g acid tricloracetic	200
NPS10	0,5 g Fe2Co(AC), 0,25 g oleat de sodiu, 1,0 g dodecilamină, 11 ml alcool izopropilic	250
NPS11	0,5 g FeCr2O(AC), 0,25 g oleat de sodiu, 1,0 g dodecilamină, 11 ml alcool izopropilic	250



### *Prepararea nanoparticulelor NPM0 - NPM2 (iradiere cu microunde)*

Procesul de preparare a nanoparticulelor de oxizi de fier prin iradiere cu microunde este reprezentat grafic în Schema 4.5. Pentru prepararea nanoparticulelor, 0,2 g de Fe(III)3O(AC) au fost dizolvate în 1 ml de apă distilată, după care s-au adăugat 2 ml apă amoniacală (25 %), pH-ul fiind ajustat la 12. Precipitatul obținut a fost spălat cu apă distilată (până la un pH mediu) și centrifugat. Proba a fost notată cu NPM0 și a fost utilizată drept martor. Soluții similare au fost utilizate pentru prepararea NPM1 și NPM2, doar că în primul caz pH-ul a fost ajustat până la 11 adăugând 2 ml apă amoniacală (25%), iar pentru prepararea celei de-a doua probe pH-ul a fost ajustat până la 12 prin adăugarea a 4 ml apă amoniacală (25 %). Aceste soluții au fost introduse în reactorul cu microunde și iradiate (300 W) la 70 °C timp de 5 min. Similar cu proba NPM0, precipitatul a fost spălat cu apă distilată până la pH neutru (6,5).

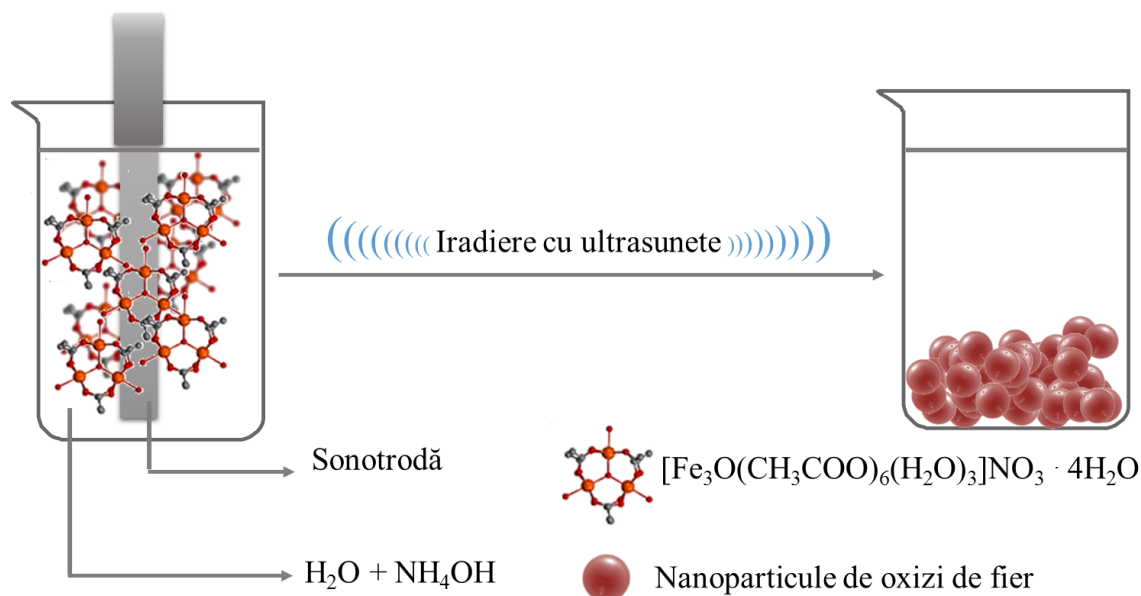


Schema 4.5. Reprezentare grafică a procesului de preparare a nanoparticulelor NPM1 și NPM2.

### *Prepararea nanoparticulelor NPU1-NPU3 (ultrasonare)*

Procesul de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier prin ultrasonare este reprezentat grafic în Schema 4.6. Pentru prepararea NPU1 și NPU2, 1,5 g de Fe(III)3O(AC) au fost dizolvate în 20 ml apă distilată și ultrasonate timp de 1 min la 100 °C, după care la soluția dată s-au adăugat 40 ml apă amoniacală (25 %). Pentru a obține proba NPU1 soluția a fost ultrasonată 10 min și respectiv 30 min pentru prepararea NPU2. Proba NPU3 a fost preparată prin dizolvarea a 1 g de Fe(III)3O(AC) (1,38 mmol) în 5 ml apă și ultrasonate pentru 5 min la temperatura camerei. La acest amestec s-au adăugat 5 ml de soluție apoasă de hidroxid de sodiu (25 M) și ultrasonat (200 W, 24 KHz) pentru încă 30 minute. Precipitatul a fost spălat cu apă distilată până la ajustarea

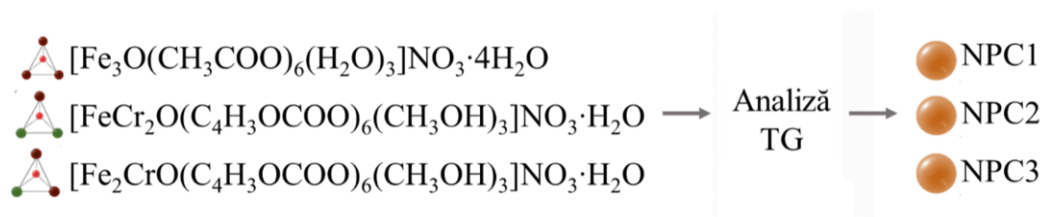
unui pH mediu și centrifugat, iar produsul obținut a fost calcinat (50 °C/min) până la 600 °C și menținut la această temperatură timp de 10 h.



Schema 4.6. Reprezentare grafică a procesului de preparare a nanoparticulelor NPU1-2.

### **Prepararea nanoparticulelor NPC1 - NPC3** (descompunerea precursorilor urmărită gravimetric)

Grafic, procesul de preparare a nanoparticulelor de oxid de fier prin descompunere termică uscată urmărită gravimetric este reprezentat în Schema 4.7. Nanoparticulele NPC1 și NPC2, au fost obținute prin calcinarea (10 °C/min) până la la 750 °C în aparatul de analize termogravimetrice a 0,5 g de Fe(III)3O(AC) și respectiv 0,5 g FeCr2O(2FRF). Proba NPC3 a fost preparată prin calcinarea (10 °C/min) până la 600 °C în aparatul de analize termogravimetrice a 0,5 g de Fe2CrO(3FRF).



Schema 4.7. Reprezentare grafică a procesului de preparare a nanoparticulelor NPC1-NPC3.

### **Prepararea nanoparticulelor NPC4 - NPC6 (calcinarea clusterilor metalici)**

Probele NPC4, NPC5 și NPC6 au fost preparate prin calcinarea a 0,5 g de Fe(III)3O(AC), 0,5 g FeCr2O(2FRF), și respectiv 0,5 g de FePAZ în cuptorul de calcinare prin încălzire cu 50 °C/min până la 600 °C și menținute la această temperatură timp de 5 h.

### ***Încapsularea nanopaticulelor în surfactanții SNC, SNP și SAN***

20 mg de nanoparticule (NPT1a, NPT11) au fost dispersate în tetrahidrofuran (3 ml). Această soluție a fost injectată în 6 ml de soluție diluată de surfactant (0,8 g/l pentru SNC, 0,4 g/l pentru SNP, 1 g/l pentru SAN), după care solventul organic a fost înlăturat.

### ***Încapsularea nanopaticulelor în surfactantul LaPC***

12 mg nanoparticule (NPT1a, NPT11) au fost dispersate în 1,5 ml tetrahidrofuran și injectate în 3 ml soluție de surfactant în apă (0,05% LaPC), după care solventul organic a fost înlăturat.

### ***Încapsularea medicamentului (nistatina) și a nanopaticulelor în surfactanți siliconici***

În prima etapă, nanoparticulele NPT1a au fost încapsulate în surfactantul siliconic (SNC, SNP) utilizând 6 ml soluție de SNC (0,8 g/l) sau SNP (0,4 g/l). În a doua etapă, 3 ml soluție de nistatină în metanol (11 mg) au fost injectați în dispersia de nanoparticule încapsulate în surfactanți siliconici, după care solventul organic a fost înlăturat. În majoritatea experimentelor s-au observat flocoane, care însă au putut fi evitate prin ajustarea pH-ului utilizând soluții tampon de fosfat (pH = 6,5) sau HCl (pH=1).

### ***Prepararea compozitelor PDMS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PN1-PN3)***

2 g de PDMS ( $\overline{M}_v = 60700$ ) au fost dizolvate în 5 ml toluen, după care s-a adăugat proba NPU3 (0,00 g pentru PN1, 0,06 g pentru PN2 și respectiv 0,10 g pentru PN3). După omogenizarea amestecului dat (agitare magnetică) s-au adăugat 0,2 ml de tetraetilortosilicat, iar după încă 5 min de agitare s-au adugat 0,1 ml dibutilstaniudilaurat. Amestecul obținut a fost turnat în forme de teflon și lăsat pentru reticulare.

#### **4.3. Metode și echipamente utilizate pentru sinteză, analiză și caracterizare**

*Spectrele IR* au fost înregistrate utilizând aparatul Bruker Vortex 70 FT-IR în modul de transmisie la temperatura camerei cu o rezoluție de 2 cm<sup>-1</sup>. Domeniul de analiză este 400-4000 cm<sup>-1</sup>. Probele au fost încorporate în pastile de KBr.

*Spectrele EDX* și imaginile SEM au fost obținute utilizând microscopul electronic de scanare de tip Quanta 200.

*Spectrele XRF* au fost înregistrate utilizând aparatul EX-2600X-Calibur SDD (30 μA, 15 kV, 200 s, domeniul 10 keV în vid).

*Spectrele Mössbauer* au fost înregistrate utilizând un spectrometru în regim de lucru cu accelerare constantă (MS4, Edina, SUA). Drept sursă de radiație  $\gamma$  s-a utilizat izotopul  $^{57}\text{Co}$  (3.7 GBq) în matrice de rodiiu. Probele au fost măsurate în domeniul de temperatură 6,5 – 300 K. Pentru calcularea spectrelor s-a utilizat programul WMOSS (Edina).

Dimensiunea medie și distribuția particulelor în soluție au fost evaluate prin măsurători de *difuzia dinamică a luminii (DLS)*, utilizând un instrument de tip Malvern Zetasizer NS (Malvern Instruments, Anglia) cu un laser cu lungimea de undă de 633 nm.

*Imaginile de microscopie electronică de transmisie (TEM)* au fost obținute utilizând un microscop electronic de tip HITACHI HT7700 în modul de contrast înalt (cu tensiunea de accelerare de până la 100 kV). Pentru analiză, câteva picături din dispersiile de nanoparticule au fost depuse pe grile de cupru acoperite cu carbon și uscate la etuvă timp de 24 h.

*Difracția de raze X*. Difractogramele pentru probele NPT1 – NPT11, NPS1 – NPS3, NPS10, NPS11, Sfs și NPU3 au fost obținute utilizând difractometru de tip Bruker D8 Advance cu anod de Cu, în timp ce pentru probele NPM0 – NPM2 și NPC1 – NPC6 utilizând un instrument de tip Oxford-Diffraction XCALIBUR E CCD cu anod de Mo.

Analiza probelor prin *difuzia de raze X la unghiuri mici (SAXS)* a fost utilizată pentru caracterizarea structurilor nanometrice. Datele au fost colectate utilizând un instrument de tip Bruker-Nanostar U. Intensitatea împrăștierei razelor X a fost măsurată ca funcție a vectorului de împrăștiere  $q$  ( $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ , unde  $2\theta$  este unghiul de împrăștiere, iar  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X (1.54 Å)). Grupa spațială a fost determinată utilizând programul SGI.

*Spectrele Raman* au fost înregistrate utilizând un spectrometru de tip Renishaw InVia Reflex, care utilizează un laser de 632,8 nm (HeNe) în domeniul 100-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Probele au fost investigate la putere mică pentru a evita degradarea probei.

*Analiza termogravimetrică* a fost realizată cu un aparat de tipul Mettler Toledo TGA-SDTA851e utilizând atmosferă de azot (20 ml / min), cu 10 °C / min, în creuzete de alumina. Datele au fost procesate utilizând programul Mettler Toledo STAR.

*Măsurătorile DSC* au fost realizate utilizând instrumentul DSC 200 F3 Maia (Netzsch, Germania). Aproximativ 9 mg de probe au fost încălzite într-un creuzet de aluminiu cu 10 °C/min. Azotul, drept atmosferă inertă, a fost utilizat cu un debit de 100 ml/min.

*Măsurătorile magnetice* au fost realizate utilizând un magnetometru SQUID MPMS3 (Quantum Design). Probele sub formă de pulbere au fost plasate în capsule de gelatină, iar

semnalul de fond pentru capsule a fost extras din valoarea obținută pentru magnetizarea totală. Magnetizarea a fost măsurată în intervalul de temperaturi de 2 – 300 K în regim ZFC și FC.

*Imaginile de microscopie de forță atomică (AFM)* au fost obținute cu un microscop de tip SPM Solver Pro-M platform (NT-MDT, Rusia), utilizând un cantilever rectangular (NSG 10/Au). Probele au fost analizate sub formă de filme subțiri din dispersii de nanoparticule depuse pe suprafețe de sticlă.

*Spectrele dielectrice* au fost înregistrate utilizând un spectrometru dielectric de tipul Novocontrol “Concept 40” (Hundsangen, Germany). Măsurătorile au fost realizate la frecvențe de 1–100000 Hz.

*Măsurătorile mecanice* au fost realizate utilizând un aparat de tipul TIRA test 2161 (Maschinenbau GmbH Ravenstein, Germania) la temperatura camerei. Pentru aceasta, probele au fost tăiate sub formă de haltere (50x8.5x4 mm) și întinse cu 20 mm/min.

*Măsurătorile de testare a tensiunii de străpungere* s-au realizat pe o instalație realizată în laboratorul de polimeri anorganici al Institutului de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași. Măsurătorile de străpungere s-au realizat prin aplicarea unui semnal de tip rampă cu o rată de creștere de 1000 V/s între doi electrozi circulari de aluminiu aranjați coaxial. Pentru a limita atât dispersiile de curent în mediu înconjurător cât și pentru a asigura siguranța în timpul măsurătorilor, electrozii au fost încapsulați într-un material izolator. Pentru a asigura uniformitatea distribuției câmpului electric, ambele suprafețe de contact ale electrozilor au fost netezite, având o rugozitate de 3 nm. Electrocul de înaltă tensiune are marginile rotunjite cu raza de rotunjire de 0,5 mm și un diametru de 25 mm, în timp ce electrocul de masă are raza de 150 mm. Drept sursă de tensiune s-a utilizat un amplificator de înaltă tensiune TREK20/20C-HS având un interval de tensiune cuprins între 0 – 20 kV. De asemenea, pentru generarea semnalului s-a utilizat un generator de semnal TEKTRONIX AFG3000. Pentru a măsura tensiunea electrică aplicată pe electrozi s-a utilizat o sondă de înaltă tensiune conectată la un osciloscop digital. Valoarea tensiunii de străpungere a fost înregistrată prin variația tensiunii electrice în timp, colectată pe electrocul de masă. Pentru a elimina erorile cauzate de potențialul contact imperfect dintre electrod și probă s-au efectuat cinci măsurători.

Reacțiile efectuate prin metoda solvotermală au fost realizate utilizând o *soba hidrotermală* de tip Venticell 55.

Reacțiile în câmp de ultrasunete au fost realizate utilizând un *reactor cu ultrasunete* de tip SONICS VCX 750.

Reacțiile în câmp de microunde au fost realizate într-un *reactor cu microunde* de tip DISCOVER LabMate.

*Metoda MTT*: citotoxicitatea materialului a fost evaluată *in vitro*, pe celule de tipul MG63 utilizând ca standard testele MTT. Celulele au fost plasate pe suporturile pentru culturi celulare cu 24 h înainte de test, utilizând  $2 \times 10^4$  densitate de celule. Mediul de cultură a fost suplinit cu 10% BFS și 1% P/S/N. Proba a fost preparată ca soluție de 10 g/L în apă distilată și sterilizată prin filtrare cu filtru de 0,2  $\mu\text{m}$ . Teste de citotoxicitate au fost realizate pe concentrații de 100 (2 g/L), 50 (1 g/L), 25 (0.5 g/L), 10 (0.2 g/L) și 5  $\mu\text{l}$  (0.1 g/L) suspensie de material. Aceeași cantitate de apă dublu distilată a fost adăugată la proba martor. Testul MTT a fost realizat după 24 și 48 h după incubarea probelor cu cultura de celule. După fiecare test, mediul de cultură a fost înlocuit cu 0,5 ml soluție de lucru MTT (0,25 mg/mL) în DMEM cu BFS și P/S/N. Suporturile pentru culturi celulare au fost incubate la întuneric și 37 °C pentru 3 h. După incubare soluțiile MTT din fiecare cultură au fost înlocuite cu 1 ml izopropanol pentru a solubiliza cristalele de formazan. Absorbanța soluției de formazan a fost măsurată la lungime de undă de 570 nm, utilizând spectrometru UV-1700 Pharm Spec. Viabilitatea celulelor a fost calculată prin normalizarea absorbantei obținute pentru cultura de celule incubate cu probele experimentale la proba martor (cultura de celule incubate cu același volum de apă dublu distilată).

#### 4.4. Concluzii

S-au preparat: un complex metalic cu ligand siloxanic nou, trei clusteri homo- și patru heteronucleari de fier dintre care doi neraportați în literatură.

Plecând de la complecși și clusteri homo- și heteronucleari ai fierului s-au preparat:

- șase probe de nanoparticule prin calcinare;
- două probe de nanoparticule prin iradiere cu microunde și o probă martor;
- trei probe prin ultrasonare;
- 12 probe de nanoparticule prin descompunere termică;
- 11 probe prin metoda solvotermală;
- două probe de nanoparticule hidrofobe au fost încapsulate în patru surfactanți siliconici;
- două probe de nanoparticule au fost înglobate împreună cu un medicament (nistatina) în doi surfactanți siliconici;

- s-au preparat trei filme polimerice dintre care două conțin nanoparticule de oxid de fier.

În total, s-au obținut 35 probe de nanoparticulele, care au fost analizate utilizând diferite metode de studiu precum: FTIR, spectroscopia Mössbauer, Raman, XRF, EDX, DLS, WAXD, SAXS, TG, DSC, magnetometrie, TEM și AFM.

## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

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 cu raport similar cu cel din clusterul heteroatomic utilizat drept precursor.

Din lucrările efectuate putem concluziona următoarele:

- Pentru prima dată s-a reușit obținerea nanoparticulelor de magnetită utilizând drept precursor un cluster de fier cu valență mixtă;
- Obținerea nanoparticulelor de oxid de fier-crom utilizând drept precursor clusteri de fier-crom a fost demonstrată pentru prima dată. În plus, raportul dintre fier și crom în nanoparticulele obținute este similar cu cel din precursorul utilizat;
- Au fost determinați parametrii optimi pentru prepararea nanoparticulelor cu diferite forme, utilizând aceeași instalație și variind doar parametrii de reacție: temperatura, tipul reactanților și concentrația reactanților;
- 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;
- Conversia cluster de fier – nanoparticule de oxid de fier a fost posibilă utilizând diferite metode (metoda solvotermală, iradiere cu microunde, ultrasonare și calcinare). Totodată, a fost demonstrată influența diferitor parametri de reacție în cazul metodelor indicate asupra morfologiei nanoparticulelor obținute precum, tipul și concentrația reactanților, pH-ul amestecului de reacție și timpul de reacție;
- Calcinând un complex de fier cu ligand siloxanic s-au obținut nanoparticule de oxid de fier acoperite cu silice;
- 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 încapsularea nistatinei, un medicament hidrofob luat drept model. În urma testelor de



biocompatibilitate s-a demonstrat că surfactanții și nanoparticulele hibride sunt biocompatibile.

- Utilizarea nanoparticulelor de oxid de fier drept adaos pentru siliconi a dus la îmbunătățirea proprietăților dielectrice și mecanice ale acestora.
- S-a evidențiat variația conductivității nanoparticulelor de oxid de fier preparate în funcție de temperatură și frecvență, ceea ce le face atractive în prepararea de senzori.

## RECOMANDĂRI PRACTICE

Procedeele de preparare a nanoparticulelor din clusteri homo- și heteronucleari de fier se recomandă a fi aplicate și pentru clusteri ai altor metale.

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).

Nanoparticulele auto-asamblate în cristale smectice se recomandă pentru a fi testate în aplicații optice sau ca senzori de temperatură.

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 îveliș pentru medicament până la eliberarea lui la locul țintă.

Nanocompozite PDMS-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sunt recomandate pentru utilizarea în calitate de traductori pentru generarea sau recoltarea de energie.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Henshilwood C.S., D'Errico F., Van Niekerk K.L. ş. 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. ş. 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. ş. a. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications. In: *Chemical reviews*, 2008, vol. 108 (6), p. 2064–2110.
- [6] Lu A-H., Salabas E.L., Schüth F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2007, vol. 46 (8), p. 1222–1244.
- [7] Kirillov V.L., Balaev D.A., Semenov S.V. ş. a. Size control in the formation of magnetite nanoparticles in the presence of citrate ions. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2014, vol. 145 (1-2), p. 75–81.
- [8] Mosleh Z., Kameli P., Ranjbar M. ş. a. Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexaferrite nanoparticles. In: *Ceramics International*, 2014, vol. 40 (5), p. 7279–7284.
- [9] Turta C., Melnic S., Prodius D. ş. a. Sunflower oil coating on the nanoparticles of iron(III) oxides. In: *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, vol. 13 (12), p. 1402–1405.
- [10] Amara D., Grinblat J., Margel S. Solventless thermal decomposition of ferrocene as a new approach for one-step synthesis of magnetite nanocubes and nanospheres. In: *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22 (5), p. 2188-2195.
- [11] Zhang Z.J., Chen X.Y., Wang B.N. ş. a. Hydrothermal synthesis and self-assembly of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles with the magnetic and electrochemical properties. In: *Journal of Crystal Growth*, 2008, vol. 310 (24), p. 5453–5457.
- [12] Khalil M., Yu J., Liu N. ş. a. Hydrothermal synthesis, characterization, and growth mechanism of hematite nanoparticles. In: *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, vol. 16 (4), p. 2362-2372.
- [13] Xing R., Xu F., Liu S. ş. a. Surfactant-free fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanospheres with selective shape. In: *Materials Letters*, 2014, vol. 134 , p. 71–74.

- [14] Paredes-Garcia V., Toledo N., Denardin J. ş. a. One pot solvothermal synthesis of organic acid coated magnetic iron oxide nanoparticles. In: *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2013, vol. 58 (4), p. 2011–2015.
- [15] Lukashova N.V., Savchenko A.G., Yagodkin Y.D. ş. a. Investigation of structure and magnetic properties of nanocrystalline iron oxide powders for use in magnetic fluids. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586 , p. S298–S300.
- [16] Abbas M., Takahashi M., Kim C. Facile sonochemical synthesis of high-moment magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanocube. In: *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, vol. 15 (1), p. 1354-1366.
- [17] Marchegiani G., Imperatori P., Mari A. ş. a. Sonochemical synthesis of versatile hydrophilic magnetite nanoparticles. In: *Ultrasonics sonochemistry*, 2012, vol. 19 (4), p. 877–882.
- [18] Rodríguez-López A., Paredes-Arroyo A., Mojica-Gomez J. ş. a. Electrochemical synthesis of magnetite and maghemite nanoparticles using dissymmetric potential pulses. In: *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, vol. 14 (8), p. 993-1002.
- [19] Fajaroh F., Setyawan H., Widiyastuti W. ş. a. Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system. In: *Advanced Powder Technology*, 2012, vol. 23 (3), p. 328–333.
- [20] Bharde A.A., Parikh R.Y., Baidakova M. ş. a. Bacteria-mediated precursor-dependent biosynthesis of superparamagnetic iron oxide and iron sulfide nanoparticles. In: *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 2008, vol. 24 (11), p. 5787–5794.
- [21] Arakaki A., Nakazawa H., Nemoto M. ş. a. Formation of magnetite by bacteria and its application. In: *Journal of the Royal Society, Interface*, 2008, vol. 5 (26), p. 977–999.
- [22] Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. In: *Nanoscale research letters*, 2008, vol. 3 (11), p. 397–415.
- [23] Mody V.V., Cox A., Shah S. ş. a. Magnetic nanoparticle drug delivery systems for targeting tumor. In: *Applied Nanoscience*, 2013, vol. 4 (4), p. 385–392.
- [24] Wabler M., Zhu W., Hedayati M. ş. a. Magnetic resonance imaging contrast of iron oxide nanoparticles developed for hyperthermia is dominated by iron content. In: *International journal of hyperthermia*, 2014, vol. 30 (3), p. 192–200.
- [25] Wang Y-X.J. Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application. In: *Quantitative Imaging in Medicine and Surgery*, 2011, vol. 1 (1), p. 35–40.
- [26] Meddahi-Pellé A., Legrand A., Marcellan A. ş. a. Organ repair, hemostasis, and in vivo bonding of medical devices by aqueous solutions of nanoparticles. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2014, vol. 53 (25), p. 6369–6373.
- [27] Ali A., Alsalhi M.S., Atif M. ş. a. Potentiometric urea biosensor utilizing nanobiocomposite of chitosan-iron oxide magnetic nanoparticles. In: *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, vol. 414 (1), p. 012024.
- [28] Reddy L.H., Arias J.L., Nicolas J. ş. a. Magnetic nanoparticles: design and characterization,

- toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. In: *Chemical reviews*, 2012, vol. 112 (11), p. 5818–5878.
- [29] Lee A., Yeoh G.H., Lim S.H. *et al.* Investigation of the effect of magnetic field on ferrofluid in microelectromechanical devices (MEMS). In: *Fourth International Conference on Smart Materials and Nanotechnology in Engineering*. Gold Coast, 2013, p. 879316.
- [30] Zboril R., Mashlan M., Petridis D. Iron(III) Oxides from Thermal Processes Synthesis, Structural and Magnetic Properties, Mössbauer Spectroscopy Characterization, and Applications. In: *Chemistry of Materials*, 2002, vol. 14 (3), p. 969–982.
- [31] Kim J.Y., Magesh G., Youn D.H. *et al.* Single-crystalline, wormlike hematite photoanodes for efficient solar water splitting. In: *Scientific reports*, 2013, vol. 3 , nr. 2681.
- [32] Jagadeesh R.V., Surkus A-E., Junge H. *et al.* Nanoscale Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes to anilines. In: *Science*, 2013, vol. 342, p. 1073–1076.
- [33] Shin S., Yoon H., Jang J. Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. In: *Catalysis Communications*, 2008, vol. 10 (2), p. 178–182.
- [34] Zheng Y., Cheng Y., Wang Y. *et al.* Quasicubic alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with excellent catalytic performance. In: *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2006, vol. 110 (7), p. 3093–3097.
- [35] Rajabi F., Kakeshpour T., Saidi M.R. Supported iron oxide nanoparticles: Recoverable and efficient catalyst for oxidative S-S coupling of thiols to disulfides. In: *Catalysis Communications*, 2013, vol. 40 , p. 13–17.
- [36] Shi F., Tse M.K., Pohl M-M. *et al.* Tuning catalytic activity between homogeneous and heterogeneous catalysis: improved activity and selectivity of free nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in selective oxidations. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2007, vol. 46, p. 8866–8868.
- [37] Cornell R.M., Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Second Edition. Wiley-VCH. Weinheim: Wiley-VCH; 2004. 703 p.
- [38] Kipfer B.A. *Dictionary of Artifacts*. John Wiley & Sons, 2008. 360 p.
- [39] Hamilton R. *Ancient Egypt: The Kingdom of the Pharaohs*. Barnes & Noble, 2007. 256 p.
- [40] Lavina B., Dera P., Kim E. *et al.* Discovery of the recoverable high-pressure iron oxide Fe<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, vol. 108 (42), p. 17281–17285.
- [41] Guo H., Barnard A.S. Naturally occurring iron oxide nanoparticles: morphology, surface chemistry and environmental stability. In: *Journal of Material Chemistry A*, 2013, vol. 1 (1), p. 27–42.
- [42] Churchman J.G., Lowe D.J. Alteration, Formation, and Occurrence of Minerals in Soils. In: *Handbook of Soil Sciences: Properties and Processes*. Florida: CRC Press, 2011. 1442 p.
- [43] Erni R., Browning N.D. Quantification of the size-dependent energy gap of individual CdSe quantum dots by valence electron energy-loss spectroscopy. In: *Ultramicroscopy*, 2007, vol.

- 107 (2-3), p. 267–273.
- [44] Van Santen R.A. The Ostwald step rule. In: *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, vol. 88 (24), p. 5768–5769.
- [45] Baumgartner J., Dey A., Bomans P.H.H. *et al.* Nucleation and growth of magnetite from solution. In: *Nature materials*, 2013, vol. 12 (4), p. 310–314.
- [46] Thanh N.T.K., Maclean N., Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. In: *Chemical reviews*, 2014, vol. 114 (15), p. 7610–7630.
- [47] Carpenter M., Mathur S., Kolmakov A. *Metal Oxide Nanomaterials for Chemical Sensors*. Springer Science & Business Media; 2012.
- [48] Jolivet J-P., Chanéac C., Tronc E. Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. In: *Chemical communications*, 2004, (5), p. 481–487.
- [49] Gupta A.K., Wells S. Surface-Modified Superparamagnetic Nanoparticles for Drug Delivery: Preparation, Characterization, and Cytotoxicity Studies. In: *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 2004, vol. 3 (1), p. 66–73.
- [50] Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. In: *IEEE Transactions on Magnetics*, 1981, vol. 17 (2), p. 1247–1248.
- [51] Kang Y.S., Risbud S., Rabolt J.F. *et al.* Synthesis and Characterization of Nanometer-Size Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. In: *Chemistry of Materials*, 1996, vol. 8 (9), p. 2209–2211.
- [52] Lee J., Isobe T., Senna M. Magnetic properties of ultrafine magnetite particles and their slurries prepared via in-situ precipitation. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, vol. 109 , p. 121–127.
- [53] Maaz K., Karim S., Mumtaz A. *et al.* Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321 (12), p. 1838–1842.
- [54] Joshi S., Kumar M., Chhoker S. *et al.* Structural, magnetic, dielectric and optical properties of nickel ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. In: *Journal of Molecular Structure*, 2014, vol. 1076 , p. 55–62.
- [55] Kai Z., Ruoyu H., Yu N. Study on preparation and photo-catalytic properties of nano ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. In: *Speciality Petrochemicals*, 2014, vol. 31 (3), p. 16–20.
- [56] Faham M., Shokrollahi H., Yousefi G. *et al.* PEG Decorated Glycine Capped Mn-Ferrite Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Method for Biomedical Application. In: *Advanced Materials Research*. 2014, vol. 829, p. 274–278.
- [57] Guo M., Zhang TH., Dong J. *et al.* Magnesium Ferrite Powder and its Composite Electrospinning Nano-Fiber Preparation. In: *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 842, p. 83–86.
- [58] Sun S., Zeng H. Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2002, vol. 124 (28), p. 8204–8205.

- [59] Rockenberger J., Scher E.C., Alivisatos A.P. A New Nonhydrolytic Single-Precursor Approach to Surfactant-Capped Nanocrystals of Transition Metal Oxides. In: *Journal of the American Chemical Society*, 1999, vol. 121 (49), p. 11595–11596.
- [60] Maity D., Choo S-G., Yi J. ş. a. Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321 (9), p. 1256–1259.
- [61] Maity D., Kale S.N., Kaul-Ghanekar R. ş. a. Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol). In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321 (19), p. 3093–3098.
- [62] Wang J., Sun J., Sun Q. ş. a. One-step hydrothermal process to prepare highly crystalline Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with improved magnetic properties. In: *Materials Research Bulletin*, 2003, vol. 38 (7), p. 1113–1118.
- [63] Zheng Y., Cheng Y., Bao F. ş. a. Synthesis and magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. In: *Materials Research Bulletin*, 2006, vol. 41 (3), p. 525–529.
- [64] Zhu M., Wang Y., Meng D. ş. a. Hydrothermal Synthesis of Hematite Nanoparticles and Their Electrochemical Properties. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116 (30), p. 16276–16285.
- [65] Mizutani N., Iwasaki T., Watano S. ş. a. Effect of ferrous/ferric ions molar ratio on reaction mechanism for hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles. In: *Bulletin of Materials Science*, 2008, vol. 31 (5), p. 713–717.
- [66] Mizutani N., Iwasaki T., Watano S. ş. a. Size control of magnetite nanoparticles in hydrothermal synthesis by coexistence of lactate and sulfate ions. In: *Current Applied Physics*, 2010, vol. 10 (3), p. 801–806.
- [67] Lian S., Li H., He X. ş. a. Hematite homogeneous core/shell hierarchical spheres: Surfactant-free solvothermal preparation and their improved catalytic property of selective oxidation. In: *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, vol. 185 , p. 117–123.
- [68] Niederberger M., Pinna N. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents*. London: Springer-Verlag, 2009. 209 p.
- [69] Yu S., Wan J., Yu X. ş. a. Preparation and characterization of hydrophobic magnetite microspheres by a simple solvothermal method. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010, vol. 71 (3), p. 412–415.
- [70] Chaleawlert-umpon S., Pimpha N. Morphology-controlled magnetite nanoclusters via polyethyleneimine-mediated solvothermal process. In: *Materials Chemistry and Physics*, 2012, vol. 135 (1), p. 1–5.
- [71] Dang F., Enomoto N., Hojo J. ş. a. Sonochemical synthesis of monodispersed magnetite nanoparticles by using an ethanol-water mixed solvent. In: *Ultrasonics sonochemistry*, 2009, vol. 16 (5), p. 649–654.

- [72] Bang J.H., Suslick K.S. Sonochemical synthesis of nanosized hollow hematite. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2007, vol. 129 (8), p. 2242–2243.
- [73] Cabrera L., Gutierrez S., Menendez N. ş. a. Magnetite nanoparticles: Electrochemical synthesis and characterization. In: *Electrochimica Acta*, 2008, vol. 53 (8), p. 3436–3441.
- [74] Ibrahim M., Serrano K.G., Noe L. ş. a. Electro-precipitation of magnetite nanoparticles: An electrochemical study. In: *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 55 (1), p. 155–158.
- [75] Lovley D.R., Stolz J.F., Nord G.L. ş. a. Anaerobic production of magnetite by a dissimilatory iron-reducing microorganism. In: *Nature*, 1987, vol. 330 (6145), p. 252–254.
- [76] Lee G., Hyun-Wook K., Lee S.C. ş. a. Large-scale Facile Synthesis of Monodisperse Iron Oxide Nanoparticles in Alcohol. In: *Journal of Analytical Science & Technology*, 2010, vol. 1 (2), p. 130–133.
- [77] Suslick K.S. Sonochemistry. In: *Science (New York, N.Y.)*, 1990, vol. 247 (4949), p. 1439–1445.
- [78] Ramimoghadam D., Bagheri S., Hamid S.B.A. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, vol. 368 , p. 207–229.
- [79] Samira B., Chandrappa K.G., Sharifah B.A.H. Generation of hematite nanoparticles via sol-gel method. In: *Research Journal of Chemical Sciences*, 2013, vol. 3 (7), p. 62–68.
- [80] 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.
- [81] Yu W.W., Falkner J.C., Yavuz C.T. ş. a. Synthesis of monodisperse iron oxide nanocrystals by thermal decomposition of iron carboxylate salts. In: *Chemical communications*, 2004, vol. 20, p. 2306–2307.
- [82] Park J., An K., Hwang Y. ş. a. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. In: *Nature Materials*, 2004, vol. 3 (12), p. 891–895.
- [83] Demortière A., Panissod P., Pichon B.P. ş. a. Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. In: *Nanoscale*, 2011, vol. 3 (1), p. 225–232.
- [84] Park J.Y., Oh S.G., Ha B.H. Characterization of iron(III) oxide nanoparticles prepared by using ammonium acetate as precipitating agent. In: *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2001, vol. 18 (2), p. 215–219.
- [85] Augustyn C.L., Allston T.D., Hailstone R.K. ş. a. One-Vessel synthesis of iron oxide nanoparticles prepared in non-polar solvent. In: *RSC Advances*, 2014, vol. 4 (10), p. 5228–5235.
- [86] Sharma G., Jeevanandam P. Synthesis of self-assembled prismatic iron oxide nanoparticles by a novel thermal decomposition route. In: *RSC Adv.*, 2013, vol. 3 (1), p. 189–200.
- [87] John H. Thurston., Teyeb O.E., Daniel T. ş. a. Nanostructured Bimetallic Oxide Ion-Conducting Ceramics from Single-Source Molecular Precursors. In: *Chemistry of*



- Materials, 2003, vol 15 (23), p. 4407-4416.
- [88] Garcia-Márquez A., Demortière A., Heinrich B. ş. a. Iron oxide nanoparticle-containing main-chain liquid crystalline elastomer: towards soft magnetoactive networks. In: *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21 (25), p. 8994.
- [89] Nguyen D.P., Tran Q.T., Trinh X.S. ş. a. Crystallization and magnetic properties of amorphous iron–chromium oxide nanoparticles synthesized by sonochemistry. In: *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2012, vol. 3 (1), nr. 015017.
- [90] Sorescu M., Diamandescu L., Tarabasanu-Mihaila D. ş. a. Iron and chromium mixed-oxide nanocomposites. In: *Hyperfine Interactions*, 2010, vol. 196 (1-3), p. 359–368.
- [91] Liu X., Shen K., Wang Y. ş. a. Preparation and catalytic properties of Pt supported Fe-Cr mixed oxide catalysts in the aqueous-phase reforming of ethylene glycol. In: *Catalysis Communications*, 2008, vol. 9 (14), p. 2316–2318.
- [92] Phu N.D., Sy T.X., Cao H.T. ş. a. Amorphous iron-chromium oxide nanoparticles prepared by sonochemistry. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2012, vol. 358 (3), p. 537–543.
- [93] Kotsmar C., Yoon K.Y., Yu H. ş. a. Stable Citrate-Coated Iron Oxide Superparamagnetic Nanoclusters at High Salinity. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, vol. 49 (24), p. 12435–12443.
- [94] Răuciu M., Creangă D.E., Airinei A. Citric-acid-coated magnetite nanoparticles for biological applications. In: *The European Physical Journal. E*, 2006, vol. 21 (2), p. 117–121.
- [95] Sun X., Zheng C., Zhang F. ş. a. Size-Controlled Synthesis of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles Coated with Glucose and Gluconic Acid from a Single Fe(III) Precursor by a Sucrose Bifunctional Hydrothermal Method. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, vol. 113 (36), p. 16002–16008.
- [96] Ruiz A., Morais PC., Bentes de Azevedo R. ş. a. Magnetic nanoparticles coated with dimercaptosuccinic acid: development, characterization, and application in biomedicine. In: *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, vol. 16 (11), p. 2589-2609.
- [97] Mohapatra S., Pramanik P. Synthesis and stability of functionalized iron oxide nanoparticles using organophosphorus coupling agents. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, vol. 339 (1-3), p. 35–42.
- [98] Portet D., Denizot B., Rump E. ş. a. Nonpolymeric Coatings of Iron Oxide Colloids for Biological Use as Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, vol. 238 (1), p. 37–42.
- [99] Peña L., Ikenberry M., Hohn K.L. ş. a. Acid-Functionalized Nanoparticles for Pretreatment of Wheat Straw. In: *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2012, vol. 03 (03), p. 342–352.
- [100] Liu X., Xing J., Guan Y. ş. a. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic silica supports and their use for protein immobilization. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical*

- and Engineering Aspects, 2004, vol. 238 (1-3), p. 127–131.
- [101] Alwi R., Telenkov S., Mandelis A. ş. a. Silica-coated super paramagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) as biocompatible contrast agent in biomedical photoacoustics. In: *Biomedical Optics Express*, 2012, vol. 3 (10), p. 2500–2509.
- [102] Iglesias-Silva E., Vilas-Vilela J.L., López-Quintela M.A. ş. a. Synthesis of gold-coated iron oxide nanoparticles. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2010, vol. 356 (25-27), p. 1233–1235.
- [103] Santra S., Jativa S.D., Kaittanis C. ş. a. Gadolinium-encapsulating iron oxide nanoprobe as activatable NMR/MRI contrast agent. In: *ACS Nano*, 2012, vol. 6 (8), p. 7281–7294.
- [104] Turcheniuk K., Tarasevych A.V., Kukhar V.P. ş. a. Recent advances in surface chemistry strategies for the fabrication of functional iron oxide based magnetic nanoparticles. In: *Nanoscale*, 2013, vol. 5 (22), p. 10729–10752.
- [105] Tassa C., Shaw S.Y., Weissleder R. Dextran-coated iron oxide nanoparticles: a versatile platform for targeted molecular imaging, molecular diagnostics, and therapy. In: *Accounts of Chemical Research*, 2011, vol. 44 (10), p. 842–852.
- [106] Rose P.A., Praseetha P.K., Bhagat M. ş. a. Drug embedded PVP coated magnetic nanoparticles for targeted killing of breast cancer cells. In: *Technology in Cancer Research and Treatment*, 2013, vol. 12 (5), p. 463–472.
- [107] García-Jimeno S., Estelrich J. Ferrofluid based on polyethylene glycol-coated iron oxide nanoparticles: Characterization and properties. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, vol. 420 , p. 74–81.
- [108] Occhipinti E., Verderio P., Natalello A. ş. a. Investigating the structural biofunctionality of antibodies conjugated to magnetic nanoparticles. In: *Nanoscale*, 2011, vol. 3 (2), p. 387–390.
- [109] Birchall T., Greenwood N.N., Reid A.F. Mossbauer, electron spin resonance, optical, and magnetic studies of iron(III) in oxide host lattices. In: *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1969, p. 2382.
- [110] Li Y-S., Church J.S., Woodhead A.L. Infrared and Raman spectroscopic studies on iron oxide magnetic nano-particles and their surface modifications. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, vol. 324 (8), p. 1543–1550.
- [111] Chamritski I., Burns G. Infrared- and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. In: *The journal of physical chemistry. B*, 2005, vol. 109 (11), p. 4965–4968.
- [112] Mendelovici E., Yariv S. Infrared study of the thermal transformation of goethite to magnetite in alkali-iodide disks. In: *Thermochimica Acta*, 1980, vol. 36 (1), p. 25–38.
- [113] Hanesch M. Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies. In: *Geophysical Journal International*, 2009, vol. 177 (3), p. 941–948.
- [114] De Faria D.L.A., Venâncio S.S., de Oliveira M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides

- and oxyhydroxides. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, vol. 28 (11), p. 873–878.
- [115] Kebede A., Singh A.K., Rai P.K. ş. a. Controlled synthesis, characterization, and application of iron oxide nanoparticles for oral delivery of insulin. In: *Lasers in medical science*, 2013, vol. 28 (2), p. 579–587.
- [116] Kumar B., Smita K., Cumbal L. ş. a. Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles for 2-arylbenzimidazole fabrication. In: *Journal of Saudi Chemical Society*, 2014, vol. 18 (4), p. 364–369.
- [117] Zhang X., Niu Y., Li Y. ş. a. Synthesis, optical and magnetic properties of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with various shapes. In: *Materials Letters*, 2013, vol. 99, p. 111–114.
- [118] Lim J., Yeap S.P., Che H.X. ş. a. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. In: *Nanoscale Research Letters*, 2013, vol. 8 (1), nr. 381.
- [119] Goloverda G., Jackson B., Kidd C. ş. a. Synthesis of ultrasmall magnetic iron oxide nanoparticles and study of their colloid and surface chemistry. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009, vol. 321 (10), p. 1372–1376.
- [120] Zhang M., Pan G., Zhao D. ş. a. XAFS study of starch-stabilized magnetite nanoparticles and surface speciation of arsenate. In: *Environmental pollution*, 2011, vol. 159 (12), p. 3509–3514.
- [121] Balasubramanian C., Joseph B., Gupta P. ş. a. X-ray absorption spectroscopy characterization of iron-oxide nanoparticles synthesized by high temperature plasma processing. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2014, vol. 196, p. 125–129.
- [122] Mishra D., Arora R., Lahiri S. ş. a. Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by solvothermal method. In: *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2014, vol. 50 (5), p. 628–631.
- [123] Harifi T., Montazer M. In situ synthesis of iron oxide nanoparticles on polyester fabric utilizing color, magnetic, antibacterial and sono-Fenton catalytic properties. In: *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, vol. 2 (3), p. 272.
- [124] Noginov M.M., Noginova N., Amponsah O. ş. a. Magnetic resonance in iron oxide nanoparticles: quantum features and effect of size. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 2007, vol. 320 (18), p. 2228–2232.
- [125] Köseoğlu Y., Aktaş B. ESR studies on superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>nanoparticles. In: *Physica Status Solidi C*, 2004, vol. 1 (12), p. 3516–3520.
- [126] Bizjak M., Zalar A., Panjan P. ş. a. Characterization of iron oxide layers using Auger electron spectroscopy. In: *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253 (8), p. 3977–3981.
- [127] Mitchell D.F. Quantitative analysis of iron oxides using Auger electron spectroscopy combined with ion sputtering. In: *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1981, vol. 18 (3), p. 690–694.
- [128] Den Daas H., Gijzeman O.L.J., Geus J.W. Low energy Auger electron spectroscopy of iron oxide: oxidation of one monolayer of iron on Cu(100). In: *Surface Science*, 1993, vol. 290

- (1-2), p. 26–34.
- [129] Schwertmann U., Cornell RM. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*. 2nd, Completely Revised and Enlarged Edition. Weinheim: WILEY-VCH, 2000. 188p.
- [130] Spence J.C.H. *Experimental high-resolution electron microscopy*. Oxford University Press, 1988. 427 p.
- [131] Laurent S., Dutz S., Häfeli U.O. ş. a. Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. In: *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, vol. 166 (1-2), p. 8–23.
- [132] Chertok B., Moffat B.A., David A.E. ş. a. Iron oxide nanoparticles as a drug delivery vehicle for MRI monitored magnetic targeting of brain tumors. In: *Biomaterials*, 2008, vol. 29 (4), p. 487–496.
- [133] Silva A.C., Oliveira T.R., Mamani J.B. ş. a. Application of hyperthermia induced by superparamagnetic iron oxide nanoparticles in glioma treatment. In: *International journal of nanomedicine*, 2011, vol. 6 , p. 591–603.
- [134] N’Guyen T.T.T., Duong H.T.T., Basuki J. ş. a. Functional iron oxide magnetic nanoparticles with hyperthermia-induced drug release ability by using a combination of orthogonal click reactions. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2013, vol. 52 (52), p. 14152–14156.
- [135] Laurent S., Boutry S., Mahieu I. ş. a. Iron oxide based MR contrast agents: from chemistry to cell labeling. In: *Current Medicinal Chemistry*, 2009, vol. 16 (35), p. 4712–4727.
- [136] Dagata J.A., Farkas N., Dennis C.L. ş. a. Physical characterization methods for iron oxide contrast agents encapsulated within a targeted liposome-based delivery system. In: *Nanotechnology*, 2008, vol. 19 (30), nr. 305101.
- [137] Bregya A., Kohlera A., Steitzb B. ş. a. Electromagnetic Tissue Fusion Using Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles: First Experience with Rabbit Aorta. In: *The Open Surgery Journal*, 2008, vol. 2 (3-9), p. 3–8.
- [138] Kaushik A., Khan R., Solanki P.R. ş. a. Iron oxide nanoparticles-chitosan composite based glucose biosensor. In: *Biosensors & Bioelectronics*, 2008, vol. 24 (4), p. 676–683.
- [139] Chauhan N., Pundir C.S. An amperometric biosensor based on acetylcholinesterase immobilized onto iron oxide nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes modified gold electrode for measurement of organophosphorus insecticides. In: *Analytica Chimica Acta*, 2011, vol. 701 (1), p. 66–74.
- [140] Blunk T., Hochstrasser D.F., Sanchez J.C. ş. a. Colloidal carriers for intravenous drug targeting: plasma protein adsorption patterns on surface-modified latex particles evaluated by two-dimensional polyacrylamide gel electrophoresis. In: *Electrophoresis*, 1993, vol. 14 (12), p. 1382–1387.

- [141] Peng X-H., Qian X., Mao H. ş. a. Targeted magnetic iron oxide nanoparticles for tumor imaging and therapy. In: *International Journal of Nanomedicine*, 2008, vol. 3 (3), p. 311–321.
- [142] Zhang G., Yang Z., Lu W. ş. a. Influence of anchoring ligands and particle size on the colloidal stability and in vivo biodistribution of polyethylene glycol-coated gold nanoparticles in tumor-xenografted mice. In: *Biomaterials*, 2009, vol. 30 (10), p. 1928–1936.
- [143] Laurent S., Bridot J-L., Elst L.V. ş. a. Magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications. In: *Future medicinal chemistry*, 2010, vol. 2 (3), p. 427–449.
- [144] Kim B.H., Lee N., Kim H. ş. a. Large-scale synthesis of uniform and extremely small-sized iron oxide nanoparticles for high-resolution T1 magnetic resonance imaging contrast agents. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133 (32), p. 12624–12631.
- [145] Paulides M.M., Bakker J.F., Chavannes N. ş. a. A patch antenna design for application in a phased-array head and neck hyperthermia applicator. In: *IEEE transactions on bio-medical engineering*, 2007, vol. 54 (11), p. 2057–2063.
- [146] Martinez-Boubeta C., Simeonidis K., Makridis A. ş. a. Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. In: *Scientific Reports*, 2013, vol. 3 , nr. 1652.
- [147] Nakamoto K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. John Wiley & Sons, 1986. 484 p.
- [148] Melnic S., Prodius D., Simmons C. ş. a. Biotechnological application of homo- and heterotrinnuclear iron(III) furoates for cultivation of iron-enriched *Spirulina*. In: *Inorganica Chimica Acta*, 2011, vol. 373 (1), p. 167–172.
- [149] Turte K.I., Shova S.G., Spatar F.A. ş. 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.
- [150] 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.
- [151] Głowiak T., Kubiak M., Szymańska-Buzar T. ş. 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.
- [152] 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.
- [153] Annigeri S.M., Naik A.D., Gangadharmath U.B. ş. a. Symmetric binuclear complexes with an “end-off” compartmental Schiff base ligand. In: *Transition Metal Chemistry*, vol. 27 (3), p. 316–320.
- [154] Tunçel M., Özbülbul A., Serin S. Synthesis and characterization of thermally stable Schiff base

- polymers and their copper(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes. In: *Reactive and Functional Polymers*, 2008, vol. 68 (1), p. 292–306.
- [155] Chervonova U.V., Gruzdev M.S., Kolker A.M. *et al.* Iron(III) complexes on the basis of azomethine derived from 4,4'-dodecyloxybenzoyloxybenzoyl-4-oxy-2-hydroxybenzaldehyde. In: *Russian Journal of General Chemistry*, 2010, vol. 80 (10), p. 1954–1962.
- [156] Evans D.F. The determination of the paramagnetic susceptibility of substances in solution by nuclear magnetic resonance. In: *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1959, p. 2003–2005.
- [157] Flanagan J.B., Margel S., Bard A.J. *et al.* Electron transfer to and from molecules containing multiple, noninteracting redox centers. Electrochemical oxidation of poly(vinylferrocene). In: *Journal of the American Chemical Society*, 1978, vol. 100 (13), p. 4248–4253.
- [158] Gawande M., Rathi A., Branco P. *et al.* Sustainable Utility of Magnetically Recyclable Nano-Catalysts in Water: Applications in Organic Synthesis. In: *Applied Sciences*, 2013, vol. 3 (4), p. 656–674.
- [159] Kim D.K., Zhang Y., Voit W. *et al.* 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.
- [160] Chikazumi S. *Physics of Ferromagnetism*. Clarendon Press, 1997. 668p.
- [161] Chen L.S., Lü G.L. Study on the effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the reduction behavior of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Journal of Materials Science*, vol. 34 (17), p. 4193–4197.
- [162] Willis A.L., Turro N.J., O'Brien S. Spectroscopic Characterization of the Surface of Iron Oxide Nanocrystals. In: *Chemistry of Materials*, 2005, vol. 17 (24), p. 5970–5975.
- [163] Amonette J.E., Rai D. Identification of noncrystalline (Fe,Cr)(OH)<sub>3</sub> by infrared spectroscopy. In: *Clays and Clay Minerals*, 1990, vol. 38 (2), p. 129–136.
- [164] Zelenáková A., Zelenák V., Michalík Š. *et al.* Structural and magnetic properties of CoO-Pt core-shell nanoparticles. In: *Physical Review B*, 2014, vol. 89 (10), p. 104417.
- [165] Bedanta S., Kleemann W. Supermagnetism. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, vol. 42 (1), nr. 013001.
- [166] Mørup S., Hansen M.F., Frandsen C. Magnetic interactions between nanoparticles. In: *Beilstein journal of nanotechnology*, 2010, vol. 1 (1), p. 182–190.
- [167] Coates J.P. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2000. 23 p.
- [168] Iacob M., Cazacu M., Racles C. *et al.* Iron–chromium oxide nanoparticles self-assembling into smectic mesophases. In: *RSC Advances*, 2014, vol. 4 (12), p. 6293–6299.
- [169] Denardin J.C., Brandl A.L., Knobel M. *et al.* Thermoremanence and zero-field-cooled/field-cooled magnetization study of Co<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> granular films. In: *Physical Review B*, 2002, vol. 65 (6), nr. 064422.
- [170] Tadic M., Kralj S., Jagodic M. *et al.* Magnetic properties of novel superparamagnetic iron oxide

- nanoclusters and their peculiarity under annealing treatment. In: *Applied Surface Science*, 2014, vol. 322, p. 255–264.
- [171] Tucek J., Zboril R., Petridis D. Maghemite nanoparticles by view of Mössbauer spectroscopy. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, vol. 6 (4), p. 926–947.
- [172] Espinosa A., Muñoz-Noval A., García-Hernández M. ş. a. Magnetic properties of iron oxide nanoparticles prepared by seeded-growth route. In: *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, vol. 15 (4), p. 1514.
- [173] Vollath D., Szabó D.V., Taylor R.D. ş. a. Synthesis and properties of nanocrystalline superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Nanostructured Materials*, 1995, vol. 6 (5-8), p. 941–944.
- [174] Gubin SP., Koksharov YA., Khomutov GB. ş. a. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. In: *Russian Chemical Reviews*, 2005, vol. 74 (6), p. 489–520.
- [175] Valor A., Reguera E., Torres-García E. ş. a. Thermal decomposition of the calcium salts of several carboxylic acids. In: *Thermochemica Acta*, 2002, vol. 389 (1-2), p. 133–139.
- [176] Patterson A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. In: *Physical Review*, 1939, vol. 56 (10), p. 978–982.
- [177] Seddon J.M. Structural Studies of Liquid Crystals by X-ray Diffraction. *Handbook of Liquid Crystals Set*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998. p. 635–679.
- [178] Mallia V.A., Vemula P.K., John G. ş. a. In: Situ Synthesis and Assembly of Gold Nanoparticles Embedded in Glass-Forming Liquid Crystals. In: *Angewandte Chemie*, 2007, vol. 119 (18), p. 3333–3338.
- [179] Cseh L., Mehl G.H. The design and investigation of room temperature thermotropic nematic gold nanoparticles. In: *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128 (41), p. 13376–13377.
- [180] Kaczmarek M., Buchnev O., Nandhakumar I. Ferroelectric nanoparticles in low refractive index liquid crystals for strong electro-optic response. In: *Applied Physics Letters*, 2008, vol. 92 (10), p. 103307.
- [181] Gonzales M., Krishnan K.M. Phase transfer of highly monodisperse iron oxide nanocrystals with Pluronic F127 for biomedical applications. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, vol. 311, p. 59–62.
- [182] Brian C. Smith. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. 1st ed. CRC Press, 1998. 288p.
- [183] Jubb A.M., Allen H.C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, vol. 2 (10), p. 2804–2812.
- [184] De Faria D.L.A., Venâncio S.S., De Oliveira M.T. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. In: *Journal of Raman Spectroscopy*, 1997, vol. 28 (11), p. 873–878.
- [185] Jose L. Rendon C.J.S. IR Spectra of Powder Hematite: Effects of Particle Size and Shape. In:

- Clay Minerals, 1981, vol. 16 (4), p. 375–382.
- [186] Abràmoff M.D., Magalhães P.J., Ram S.J. Image Processing with ImageJ. In: *Biophotonics International*, 2004, vol. 11 (7), p. 36–41.
- [187] Bargar J.R., Kubicki J.D., Reitmeyer R. ş. a. ATR-FTIR spectroscopic characterization of coexisting carbonate surface complexes on hematite. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, vol. 69 (6), p. 1527–1542.
- [188] Stojilovic N. Why Can't We See Hydrogen in X-ray Photoelectron Spectroscopy? In: *Journal of Chemical Education*, 2012, vol. 89 (10), p. 1331–1332.
- [189] Ahmmad B., Leonard K., Shariful Islam M. ş. a. Green synthesis of mesoporous hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles and their photocatalytic activity. In: *Advanced Powder Technology*, 2013, vol. 24 (1), p. 160–167.
- [190] Lien Y-H., Wu T-M., Wu J-H. ş. a. Cytotoxicity and drug release behavior of PNIPAM grafted on silica-coated iron oxide nanoparticles. In: *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, vol. 13 (10), p. 5065–5075.
- [191] Boni A., Albertazzi L., Innocenti C. ş. a. Water dispersal and functionalization of hydrophobic iron oxide nanoparticles with lipid-modified poly(amidoamine) dendrimers. In: *Langmuir*, 2013, vol. 29 (35), p. 10973–10979.
- [192] Zhang Y., Kohler N., Zhang M. Surface modification of superparamagnetic magnetite nanoparticles and their intracellular uptake. In: *Biomaterials*, 2002, vol. 23 (7), p. 1553–1561.
- [193] Landmark K.J., DiMaggio S., Ward J. ş. a. Synthesis, characterization, and in vitro testing of superparamagnetic iron oxide nanoparticles targeted using folic acid-conjugated dendrimers. In: *ACS Nano*, 2008, vol. 2 (4), p. 773–783.
- [194] Xu Y., Qin Y., Palchoudhury S. ş. a. Water-soluble iron oxide nanoparticles with high stability and selective surface functionality. In: *Langmuir*, 2011, vol. 27 (14), p. 8990–8997.
- [195] Pellegrino T., Manna L., Kudera S. ş. a. Hydrophobic nanocrystals coated with an amphiphilic polymer shell: A general route to water soluble nanocrystals. In: *Nano Letters*, 2004, vol. 4 (4), p. 703–707.
- [196] Shen L., Laibinis P.E., Hatton T.A. Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. In: *ACS Macro Letters*, 1999, vol. 15 (2), p. 447–453.
- [197] Wang Y., Wong J.F., Teng X. ş. a. “Pulling” Nanoparticles into Water: Phase Transfer of Oleic Acid Stabilized Monodisperse Nanoparticles into Aqueous Solutions of alpha-Cyclodextrin. In: *Nano Letters*, 2003, vol. 3 (11), p. 1555–1559.
- [198] Randal M.H. *Silicone Surfactants*. New York: Crc Press; 1999. 376 p.
- [199] Racles C., Hamaide T. Synthesis and Characterization of Water Soluble Saccharide Functionalized Polysiloxanes and Their Use as Polymer Surfactants for the Stabilization of Polycaprolactone Nanoparticles. In: *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, vol. 206 (17), p. 1757–1768.



- [200] Racles C., Hamaide T., Ioanid A. Siloxane surfactants in polymer nanoparticles formulation. In: *Applied Organometallic Chemistry*, 2006, vol. 20 (4), p. 235–245.
- [201] Racles C. Siloxane-Based Surfactants Containing Tromethamol Units. In: *Soft Materials*, 2010, vol. 8 (3), p. 263–273.
- [202] Racles C., Cazacu M., Hitruc G. ş. a. On the feasibility of chemical reactions in the presence of siloxane-based surfactants. In: *Colloid and Polymer Science*, 2009, vol. 287 (4), p. 461–470.
- [203] Racles C. Polydimethylsiloxane-indomethacin blends and nanoparticles. In: *AAPS PharmSciTech*, 2013, vol. 14 (3), p. 968–976.
- [204] Racles C., Mares M., Sacarescu L. A polysiloxane surfactant dissolves a poorly soluble drug (nystatin) in water. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 443, p. 233–239.
- [205] Nagarajan R. Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail. In: *Langmuir*, 2002, vol. 18 (1), p. 31–38.
- [206] Yan Z-Z., Tang Y., Liu W-S. ş. a. Synthesis, characterization and luminescent properties of lanthanide complexes with an unsymmetrical tripodal ligand. In: *Journal of Luminescence*, 2008, vol. 128 (9), p. 1394–1398.
- [207] Wang Q., Yang Z-Y., Qi G-F. ş. a. Synthesis, crystal structure, antioxidant activities and DNA-binding studies of the Ln(III) complexes with 7-methoxychromone-3-carbaldehyde-(4'-hydroxy) benzoyl hydrazone. In: *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2009, vol. 44 (6), p. 2425–2433.
- [208] Curtis N.F., Curtis Y.M. Some Nitrate-Amine Nickel(II) Compounds with Monodentate and Bidentate Nitrate Ions. In: *Inorganic Chemistry*, 1965, vol. 4 (6), p. 804–809.
- [209] Ganesan S.V., Natarajan S. A lanthanum pyromellitate coordination polymer with three-dimensional structure. In: *Journal of Chemical Sciences*, 2004, vol. 116 (2), p. 65–69.
- [210] Racles C., Iacob M., Butnaru M. ş. a. Aqueous dispersion of metal oxide nanoparticles, using siloxane surfactants. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 448, p. 160–168.
- [211] Kuan-Ju C., Mitch A.G., Hao W., Hsian-Rong T. Supramolecular Nanoparticles for Molecular Diagnostics and Therapeutics. *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012. p. 1-16.
- [212] Paluchowska B., Maurin J.K., Leciejewicz J. Dinuclear copper(ii) complexes with 3-furancarboxylic acid and 2-thiophencarboxylic acid. In: *Journal of Coordination Chemistry*, 2006, vol. 44 (1-2), p. 183–192.
- [213] Cazacu M., Marcu M. Silicone Rubbers. Contributions to Polydimethylsiloxane- $\alpha,\omega$ -Diols Synthesis by Heterogeneous Catalysis. In: *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 1995, vol. 32, p. 1019–1029.

## ANEXE

### Anexa 1. Materiale suplimentare pentru capitolul 2

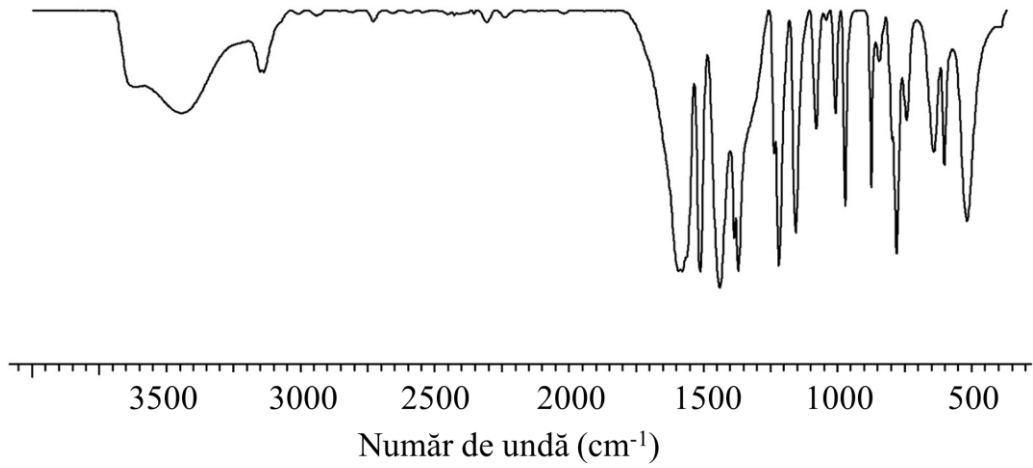


Fig. A.1.1. Spectrul FTIR al probei Fe<sub>2</sub>CrO(3FRF).

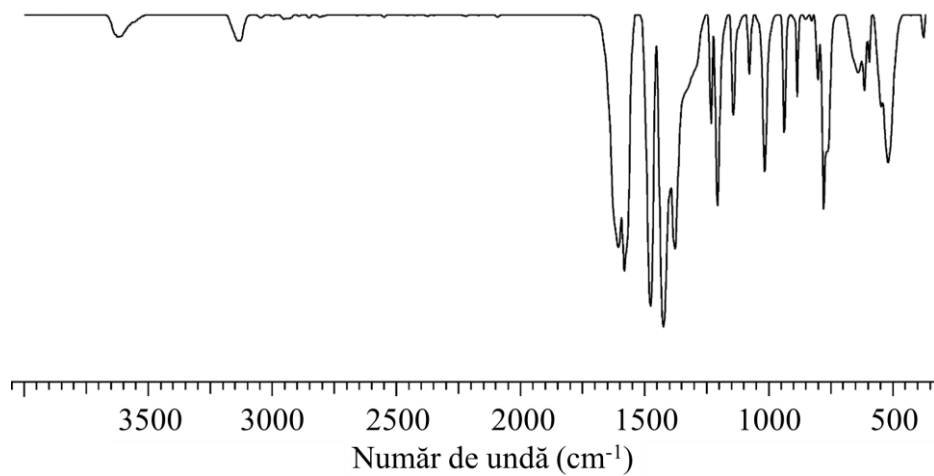


Fig. A.1.2. Spectrul FTIR al probei FeCr<sub>2</sub>O(2FRF).

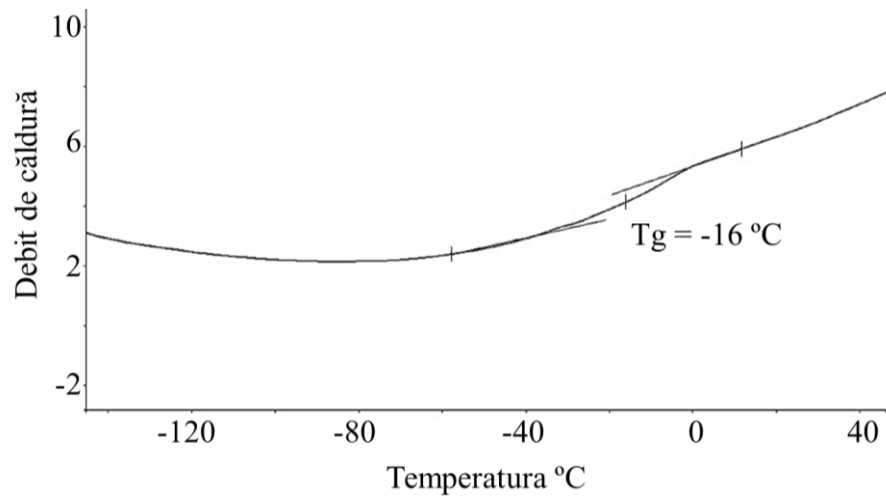


Fig. A.1.3. Curba DSC a probei FePAZ.

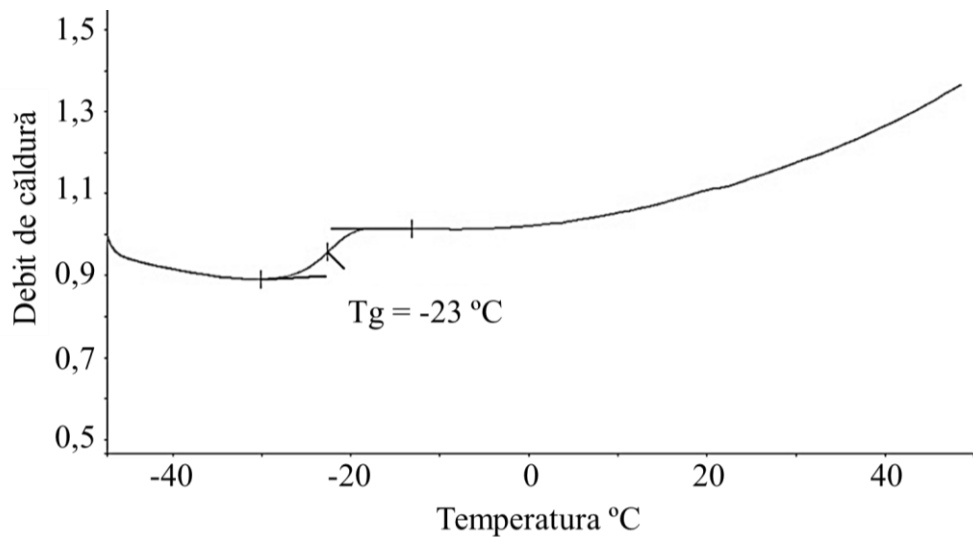


Fig. A.1.4. Curba DSC a probei PAZ.

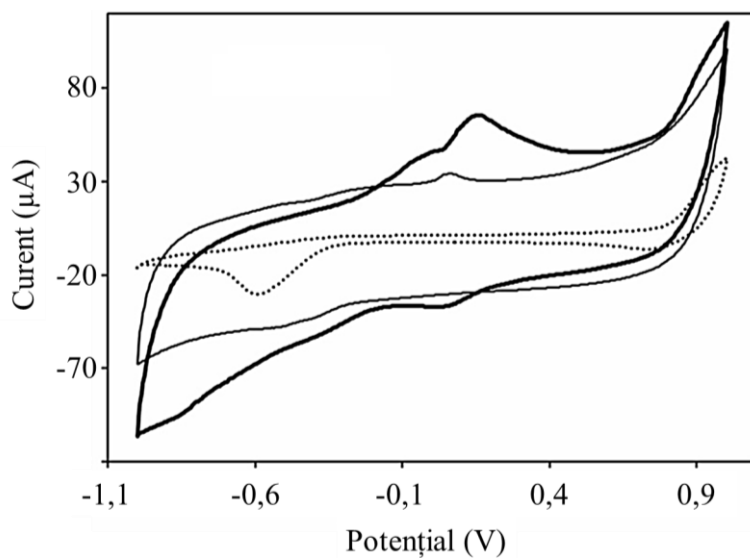


Fig. A.1.5. Comparația datelor de voltametrie ciclică ale FePAZ (linie groasă) și ale lui PAZ (linie subțire) dizolvați în etanol și în prezență de TBAF drept electrolit (linie punctată).

Tabelul A.1.1. Datele ESI-MS și atribuirea picurilor  
(modul negativ de ionizare, metanol) pentru complexul FePAZ.

Sarcina, z	M/z găsită	Atribuirea structurii*	M/z calculat
3	416.73	$H_2-UR^{**}-AP-H_2$	418.33
3	460.67	$H_2-UR-AP-H_2 + 5H_2O + MeOH$	459.73
3	486.65	$O-SA-UR-O + H_2O + MeOH$	487.07
4	719.95	$O-(UR)_2-SA-AP(FeCl_3 \cdot 2H_2O)-H_2 + MeOH$	720.62
4	790.47	$O-(UR)_3-H_2 + H_2O + MeOH$	790.7
4	1045.65	$O-(UR)_4-H_2 + 5H_2O + MeOH$	1045.58

\* Fragmentele AP și SA sunt prezentate în Schema 2.3

\*\*  $\{[AP(FeCl_3 \cdot 2H_2O)_2]-SA\}=UR$ (Schema 2.4)

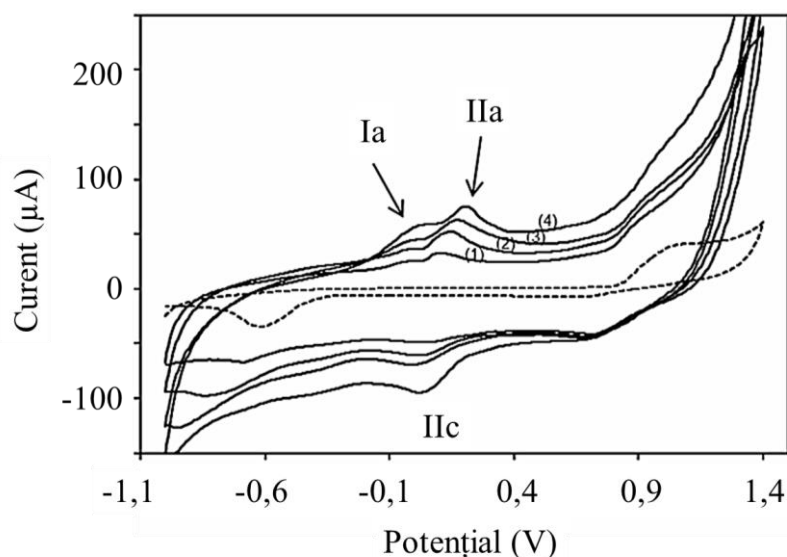


Fig. A.1.6. Voltametrie ciclică în TBAF, utilizat drept suport de electrolit fără (linie punctată) sau cu soluție de FePAZ cu concentrație mărită în etanol (linie continuă): 1) 0.33 mM; 2) 0.56 mM; 3) 0.74 mM, and 4) 0.88 mM.

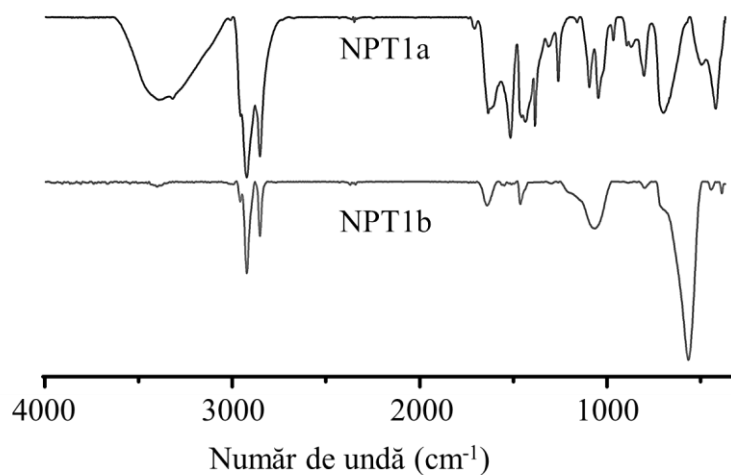


Fig. A.1.7. Spectrele FTIR ale probelor NPT1a și NPT1b.

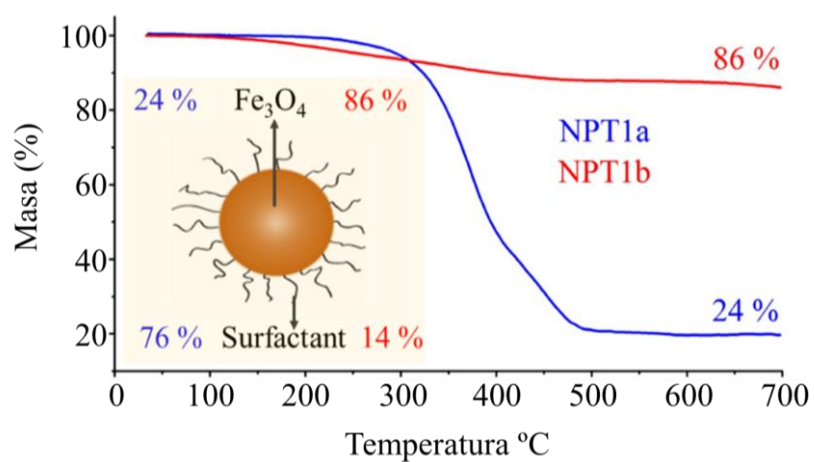


Fig. A.1.8. Curbele termogravimetrice pentru NPT1a și NPT1b.

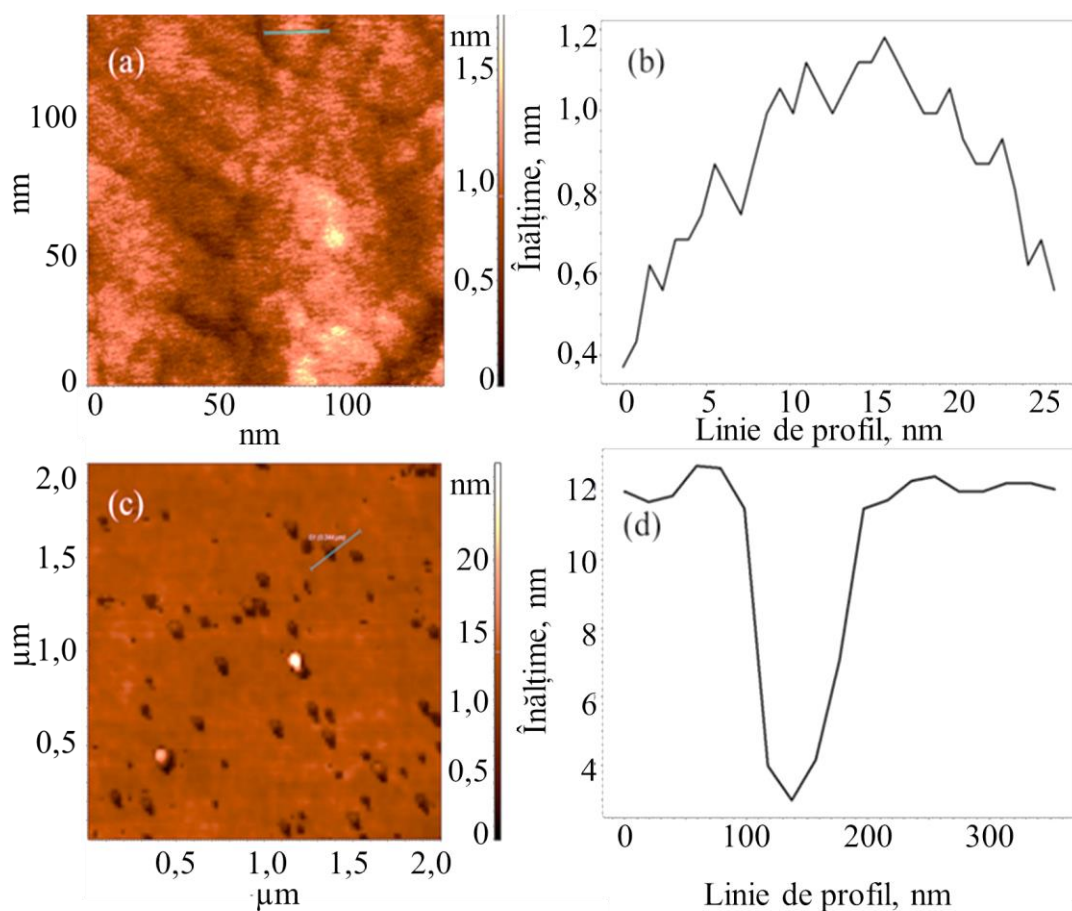


Fig. A.1.9. Imaginile 2D și liniile de profil AFM pentru probele NPT1a (a,b), NPT1b (c,d).

Tabelul A.1.2. Picurile de difracție identificate pentru NPT1b comparate cu cele din baza de date ICDD pentru magnetită.

$2\theta(^{\circ})$ NPT1b	$2\theta(^{\circ})$ Magnetită 19-0629
30,17	30,10
35,54	35,42
43,03	43,05
53,17	53,39
56,97	56,94
62,58	62,52

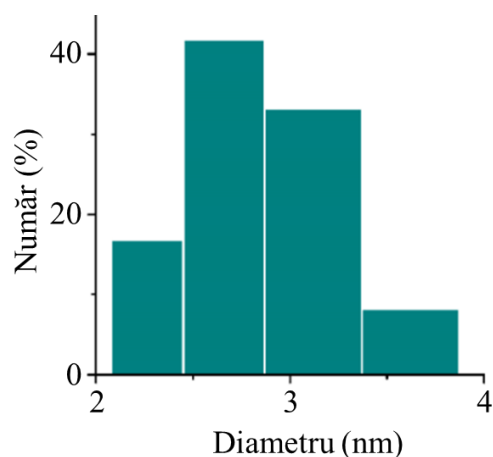


Fig. A.1.10. Distribuția nanoparticulelor NPT1a după număr (DLS).

Tabelul A.1.3. Distribuția diametrului nanoparticulelor NPT1a după număr (DLS).

Diametru (nm)	Număr(%)
0.400 – 2.00	0.00
2.33	16.8
2.70	41.8
3.12	33.2
3.62	8.2
> 4.2	0



NPT1b lipire magnet 5 sec 10 sec 20 sec 40 sec îndepărtare magnet agitare

Fig. A.1.11. Aspectul suspensiei de nanoparticule NPT1b în prezența sau în absența unui magnet.

Tabelul A.1.4. Parametrii spectrelor Mossbauer ale probei NPT1a.

T, K	Componenta	mm/s			S <sub>abs</sub> , %	H <sub>eff</sub> , KOe
		$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$		
80	Dublet	0.47	0.67	0.57	100	-
6,5	Dublet	0.53	0.76	0.90	12	-
	Sextet I	0.48	-0.17	0.60	53	459.0
	Sextet II	0.50	-0.12	0.90	37	414.3

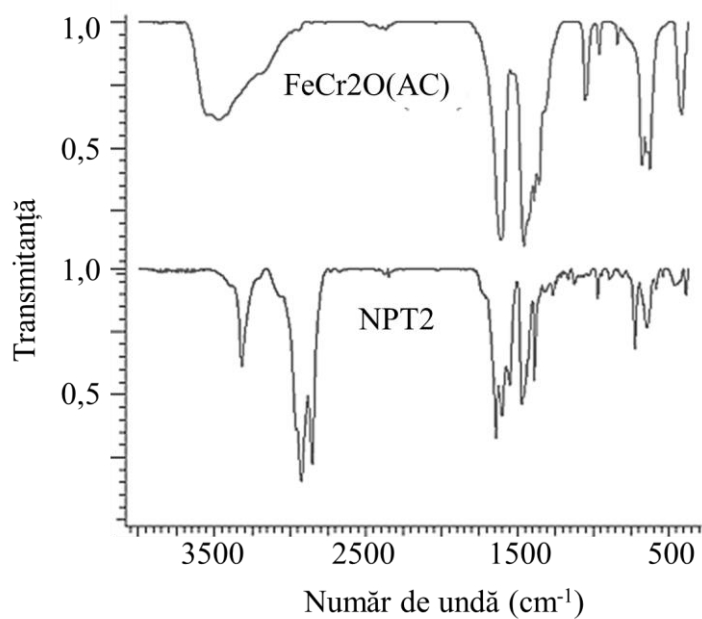


Fig. A.1.12. Spectrele FTIR ale FeCr<sub>2</sub>O(AC) și NPT2.

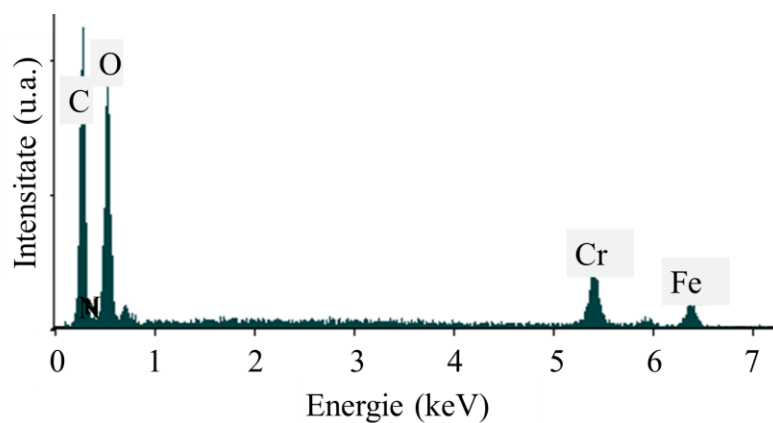


Fig. A.1.13. Spectrul de dispersie de raze X după energii (EDX) al probei NPT2.

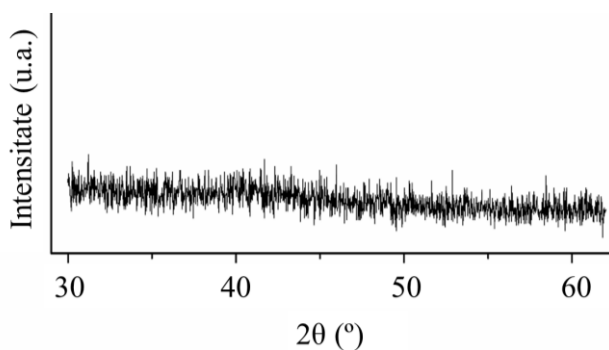


Fig. A.1.14. Difractograma WAXD al NPT2.



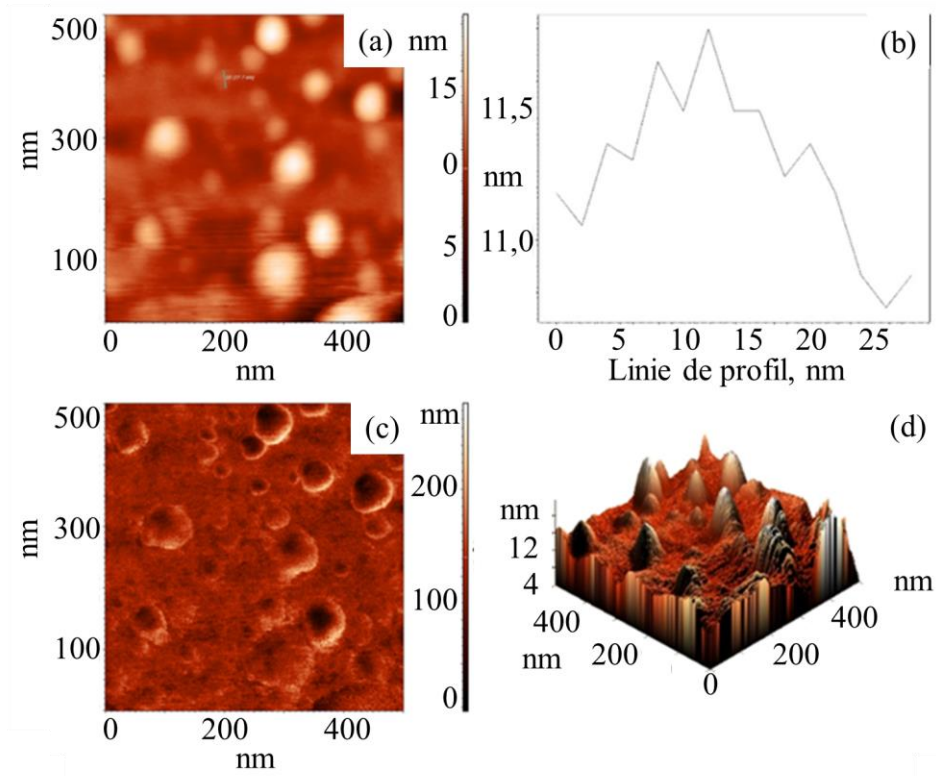


Fig. A.1.15. Imagine 2D (a), linie de profil (b), imagine de fază (c) și imagine 3D (d) a nanoparticulelor NPT2 obținute prin AFM.

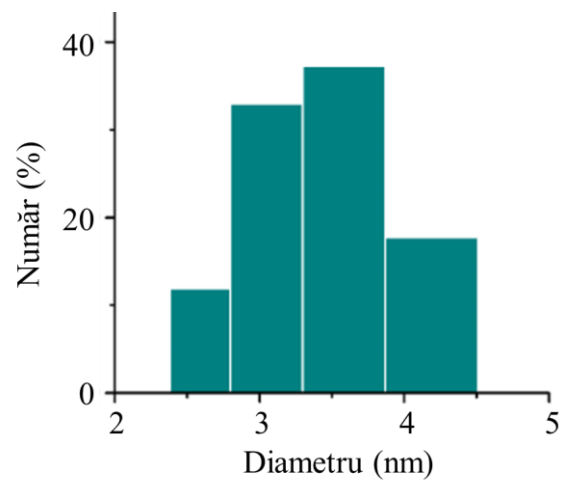


Fig. A.1.16. Distribuția nanoparticulelor NPT2 după număr (DLS).

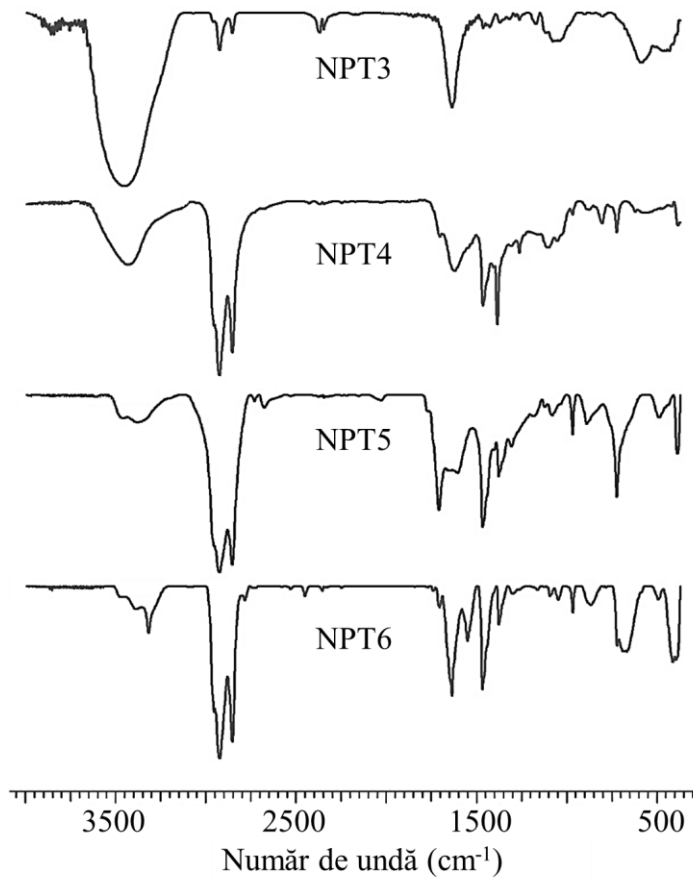


Fig. A.1.17. Spectre FTIR ale probelor NPT3-6.

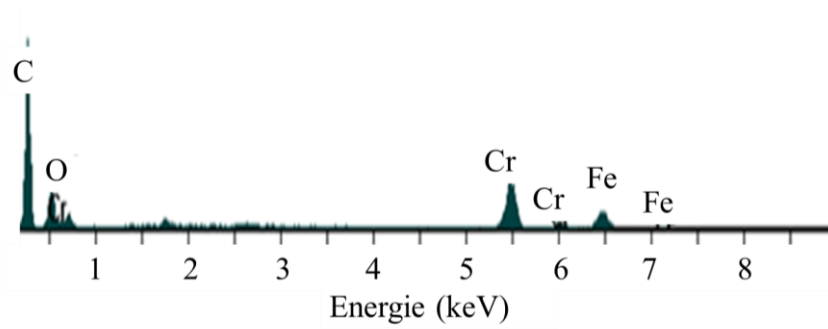


Fig. A.1.18. Spectru EDX al probei NPT4.

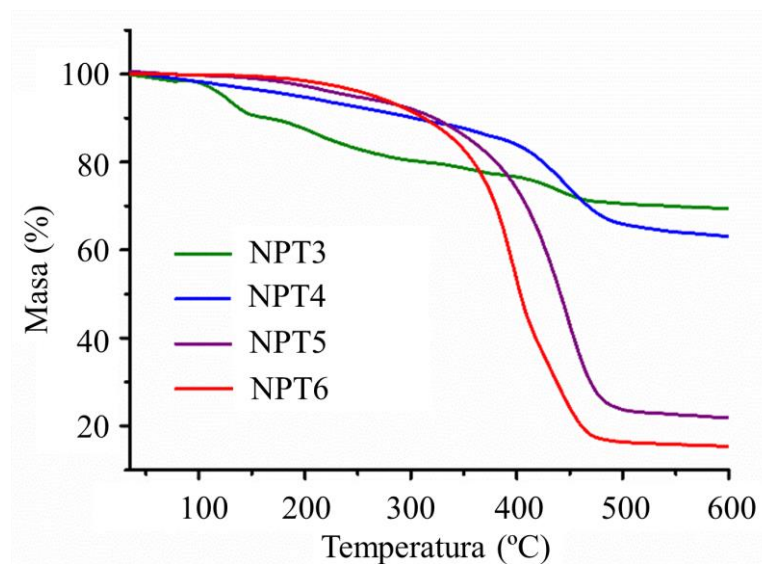


Fig. A.1.19. Curbele termo gravimetrice ale probei NPT3-6.

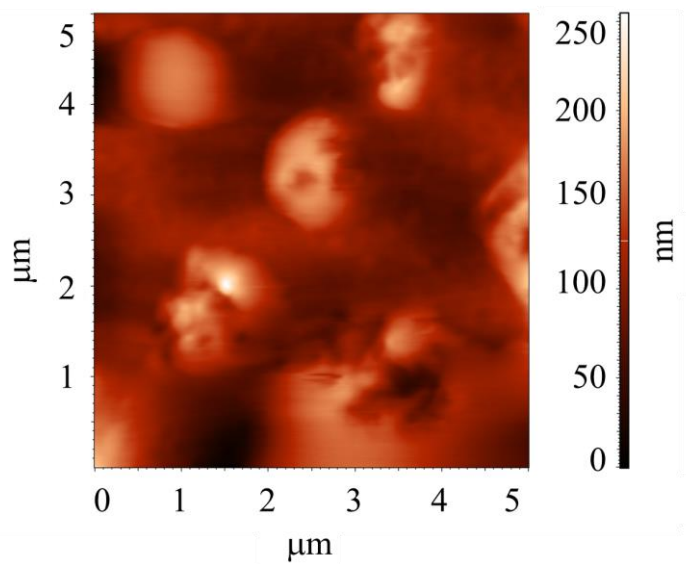


Fig. A.1.20. Imagine 2D a nanoparticulelor NPT4 obținută prin AFM.

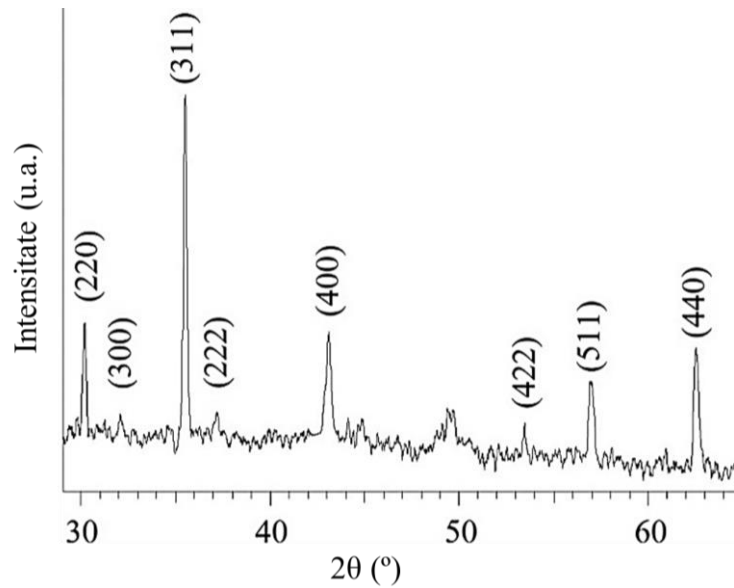


Fig. A.1.21. Difractograma WAXD pentru proba NPT3.

Tabelul A1.5. Picurile de difracție identificate pentru NPT3 comparate cu cele din baza de date ICDD pentru maghemită.

2 $\theta$ (°) NPT3	2 $\theta$ (°) Maghemită 39-1346
30,15	30,24
32,20	32,12
35,49	35,63
37,17	37,25
43,11	43,28
49,57	50,00
53,48	53,73
57,01	57,27
62,59	62,93

Tabelul A.1.6. Parametrii spectrelor Mossbauer pentru proba NPT6 la 293 și 7K.

Temperatura, K	Deplasare izomerică, $\delta$ , mm/s	Scindare cuadripolară, $\Delta E_Q$ , mm/s	Câmp hiperfin, $H_{int}$ , kG	Lățimea liniei $\Gamma$ , mm/s
RT	0.40	0.68	-	0.46
7 K	0.49	-0.16	481	0.41
	0.49	-0.27	460	0.54

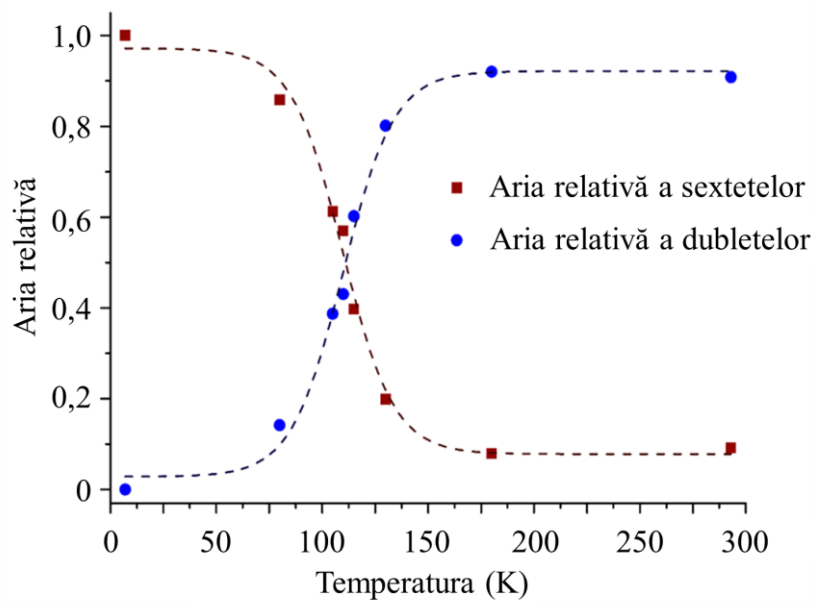


Fig. A.1.22. Dependența ariei dubletului (●) și a sextetului (sextetelor însumate) (■) de temperatură.

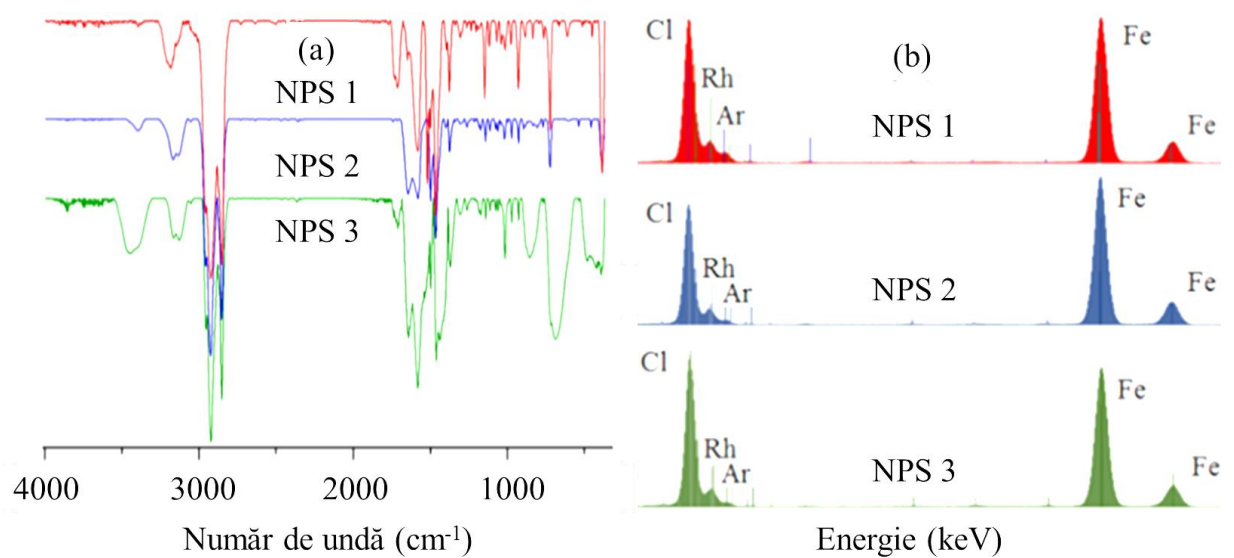


Fig. A.1.23. Spectrele FTIR (a) și XRF (b) ale probei NPS1-3.

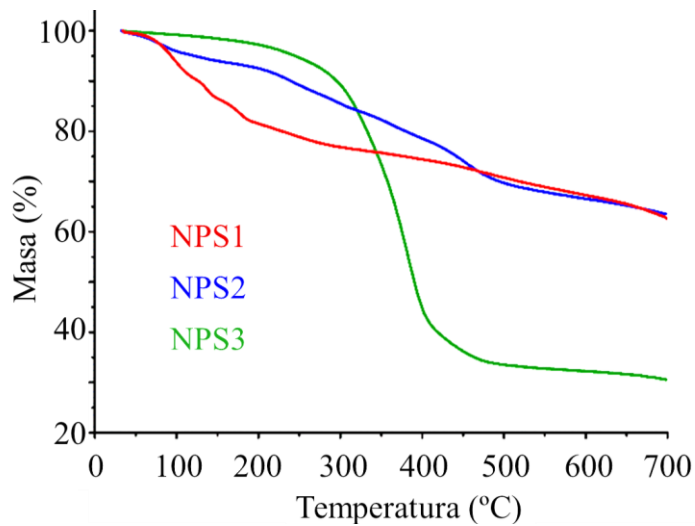


Fig. A.1.24. Curbele TG ale NPS1-3.

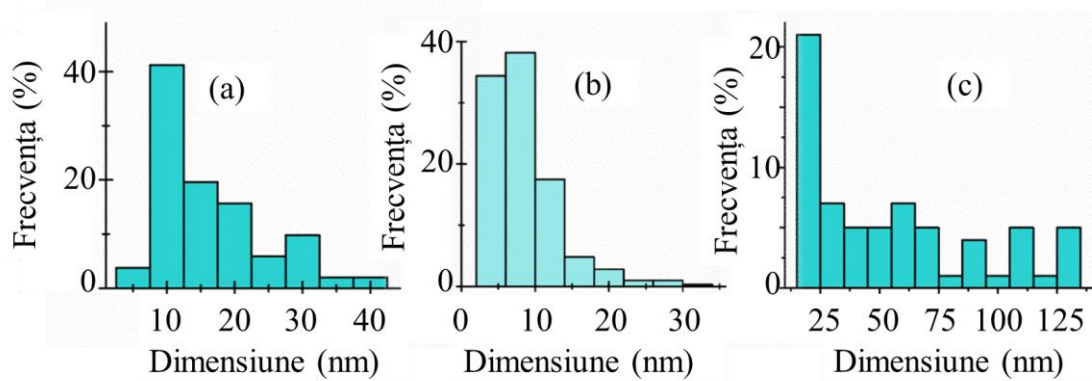


Fig. A.1.25. Histogramele de distribuție după dimensiune a nanoparticulelor NPS1 (a), NPS2 (b) și NPS3 (c).

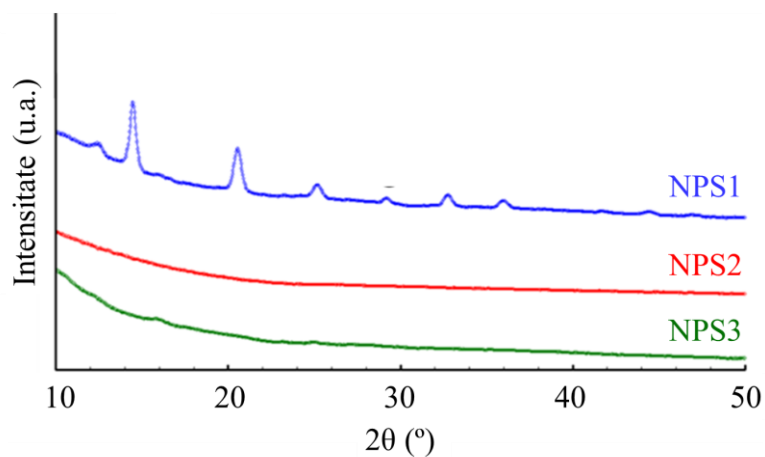


Fig. A.1.26. Difractogramele XRD pentru proba NPS1-3.

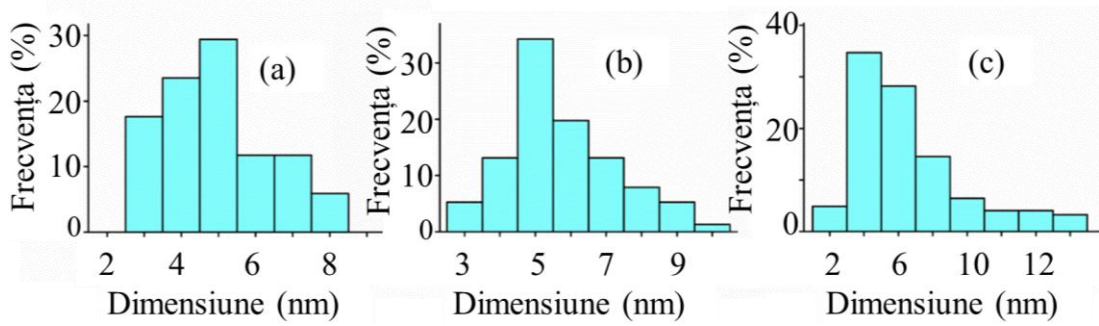


Fig. A.1.27. Histogramele de distribuție după dimensiune a nanoparticulelor NPS4 (a), NPS5 (b) și NPS6 (c).

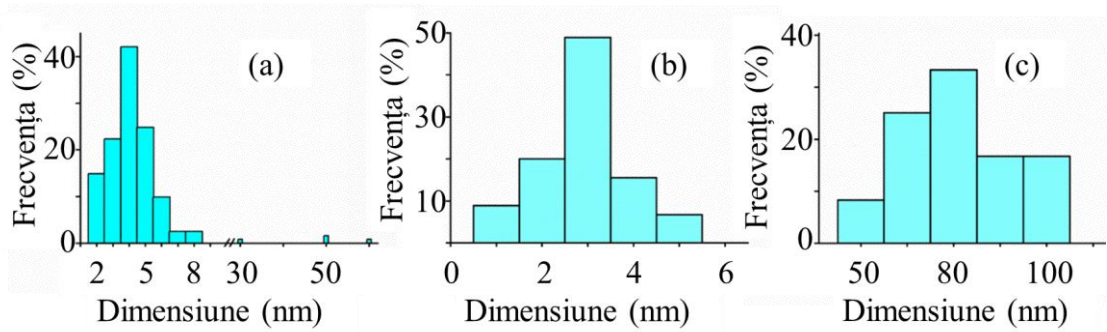


Fig. A.1.28. Histogramele de distribuție după dimensiune a nanoparticulelor NPS7 (a), NPS8 (b) și NPS9 (c).

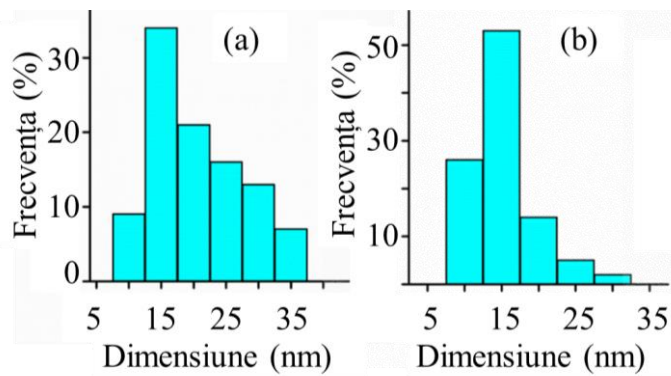


Fig. A.1.29. Histogramele de distribuție după dimensiune a nanoparticulelor NPS10 (a) și NPS11 (b).

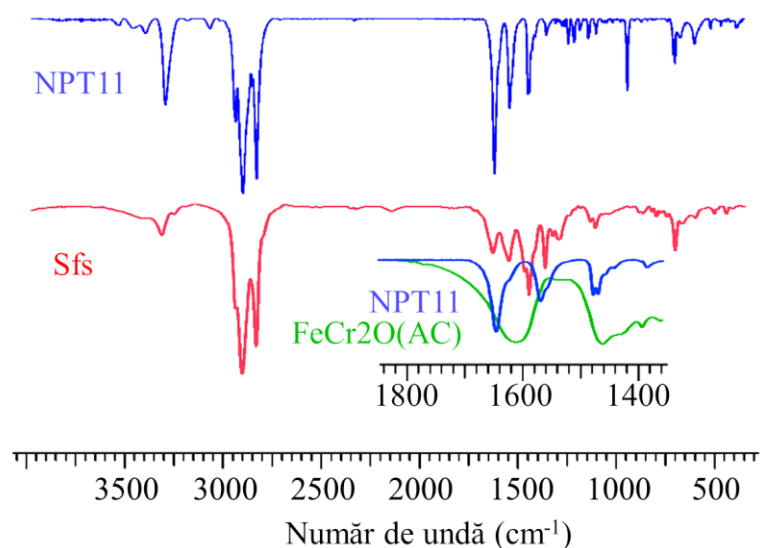


Fig. A.1.30. Spectrele FTIR ale probelor NPT11, Sfs și FeCr2O(AC).

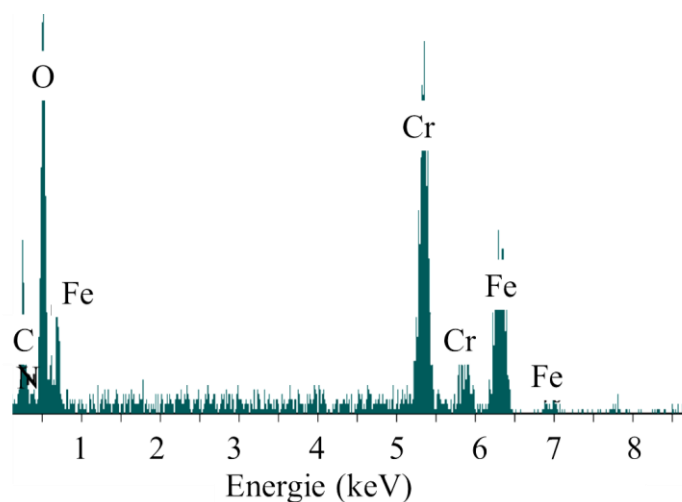


Fig. A.1.31. Spectrul EDX al probei NPT11.

Tabelul A.1.7. Picurile de difracție identificate pentru NPT11 comparate cu cele din baza de date ICDD pentru cromită.

d (Å)	d (Å)
NPT11	Cromita ICDD 34-140
2,93	2,93
2,52	2,53
1,60	1,61
1,48	1,48



Tabelul A.1.8. Datele de difracție a razelor X pe pulbere în regiunea 1,3-30° 2θ pentru proba NPT11 la temperatura camerei.

Numărul vârfului	2 θ (°)	Distanța Bragg, d (Å)	Vectorul Q (Å <sup>-1</sup> )	Raportul vectorilor, Q <sub>i</sub> / Q <sub>1</sub> , (i = 1 ÷ 6)
1	2.18	40.5	0.155	1.00
2	4.39	20.2	0.313	2.01
3	6.57	13.5	0.468	3.01
4	8.72	10.1	0.620	4.00
5	10.89	8.1	0.774	4.99
6	13.13	6.7	0.933	6.01

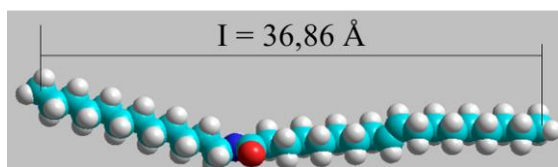


Fig. A.1.32. Simulare în HyperChem a geometriei unui model chimic de amidă.

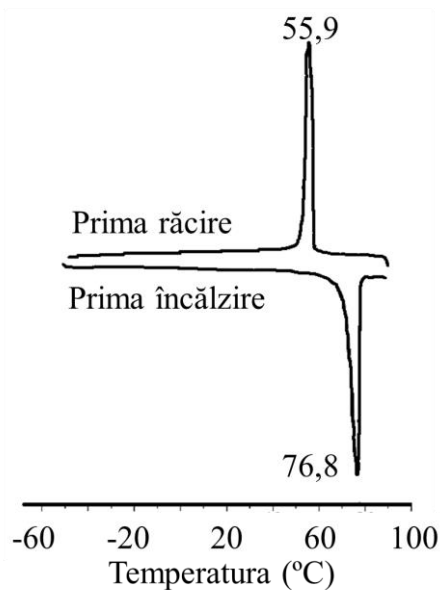


Fig. A.1.33. Curba DSC pentru proba NPT11.

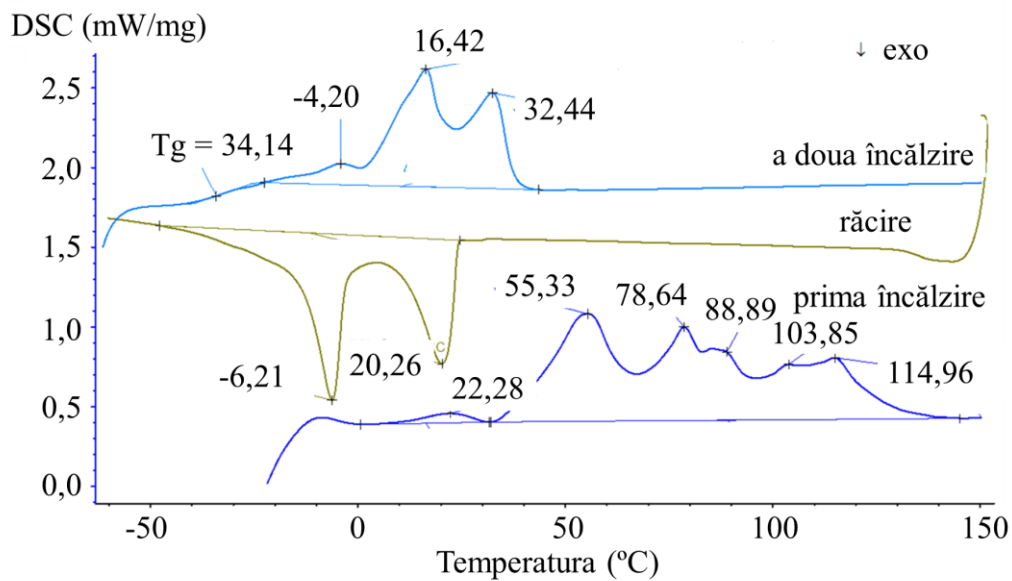


Fig. A.1.34. Curbele DSC pentru proba Sfs.

Tabelul A.1.9. Datele de difracție de raze X pe pulbere pentru proba NPT6 la temperatura camerei.

Numărul vârfului	$2\theta$ (°)	Distanța Bragg, $d$ (Å)	Vectorul $Q$ (Å <sup>-1</sup> )	Raportul vectorilor, $Q_i / Q_1, (i = 1 \div 6)$
1	2.32	41.62	0.151	1.00
2	4.60	20.06	0.313	2.07
3	6.79	13.40	0.469	3.11
4	9.07	9.96	0.631	4.18
5	11.79	7.63	0.824	5.45
6	13.64	6.58	0.955	6.33

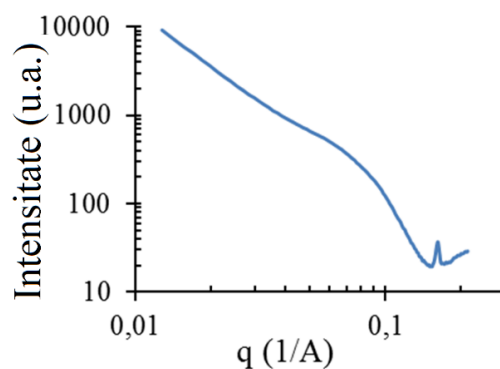


Fig. A.1.35. Spectrul SAXS al probei NPT6.

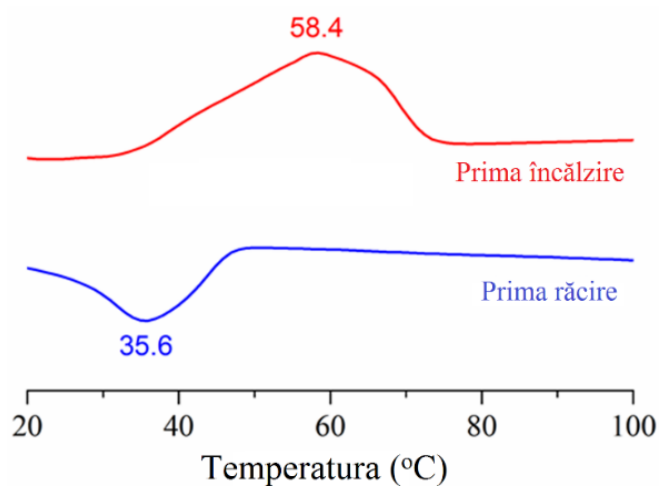


Fig. A.1.36. Curbele DSC ale probei NPT6.

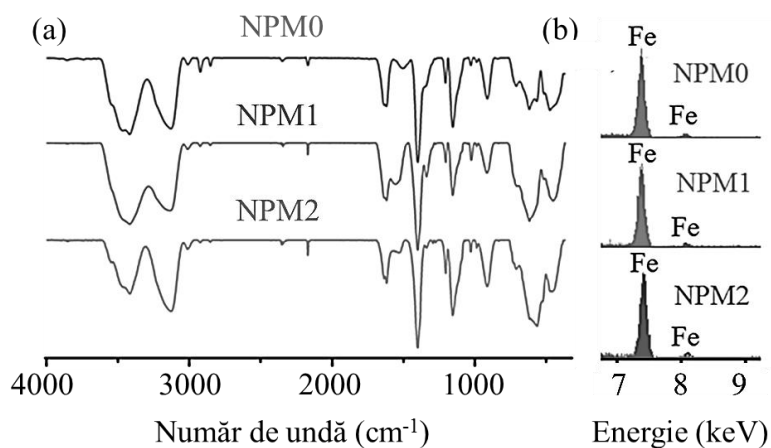


Fig. A.1.37. Spectre FTIR (a) și EDX (b) ale probei NPM0-2.

Tabelul A1.10. Picurile de difracție identificate pentru NPM2 comparate cu cele din baza de date ICDD pentru hematită.

2 $\theta$ (°) NPM2	2 $\theta$ (°) Hematită 33-0664
11,06	11,05
15,14	15,10
16,21	16,19
18,50	18,49
22,26	22,22
24,19	24,17
25,59	25,63

27,70	27,62
28,27	28,24
31,42	31,38
32,75	32,72
34,71	34,69
35,54	35,50
36,33	36,22
37,58	37,49
39,30	39,26

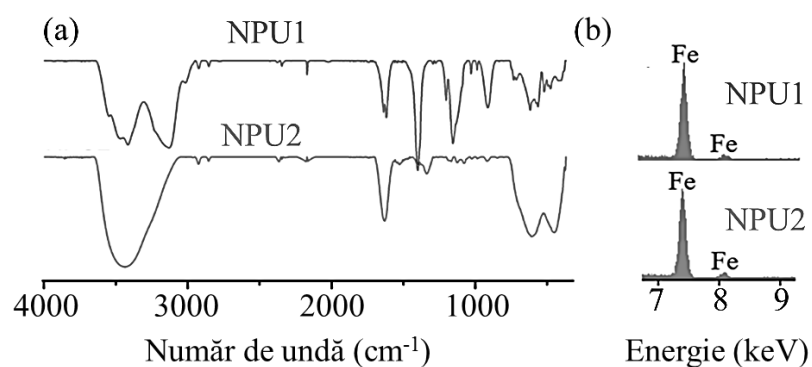


Fig. A.1.38. Spectre FTIR (a) și EDX (b) ale probei NPU1-2.

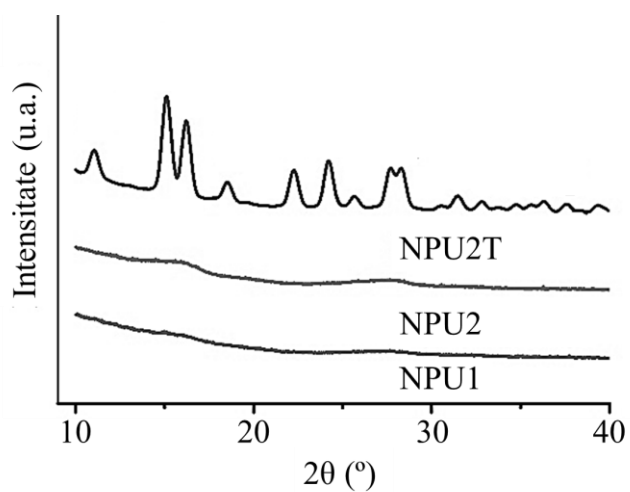


Fig. A.1.39. Difractogramele WAXD ale probelor NPU1, NPU2 și NPU2T.

Tabelul A1.11. Picurile de difracție identificate pentru NPU2 (400 °C) comparate cu cele din baza de date ICDD pentru hematită.

2 $\theta$ (°) NPU2 (400 °C)	2 $\theta$ (°) Hematită 33-0664
11,06	11,05
15,10	15,10
16,21	16,19
18,54	18,49
22,26	22,22
24,23	24,17
25,66	25,63
27,70	27,62
28,27	28,24
31,46	31,38
32,81	32,72
34,75	34,69
35,60	35,50
36,33	36,22
37,61	37,49
39,37	39,26

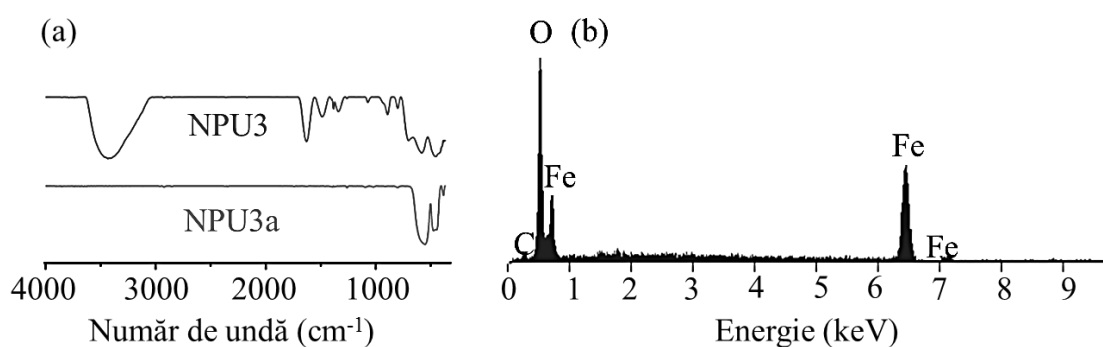


Fig. A.1.40. Spectrele FTIR ale probelor NPU3, NPU3a (a) și spectrul EDX al probei NPU3 (b).

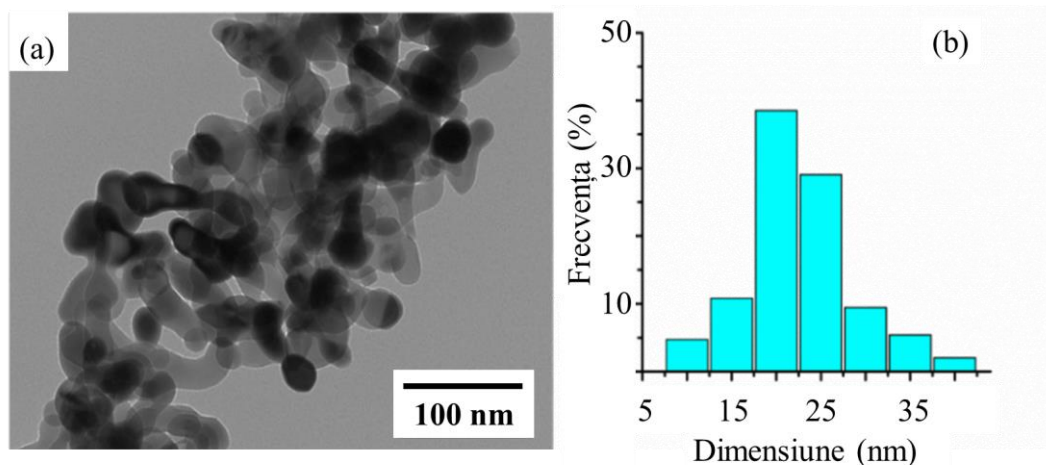


Fig. A.1.41. Imagine TEM (a) și histograma de distribuție după dimensiune a probei NPU3 (b).

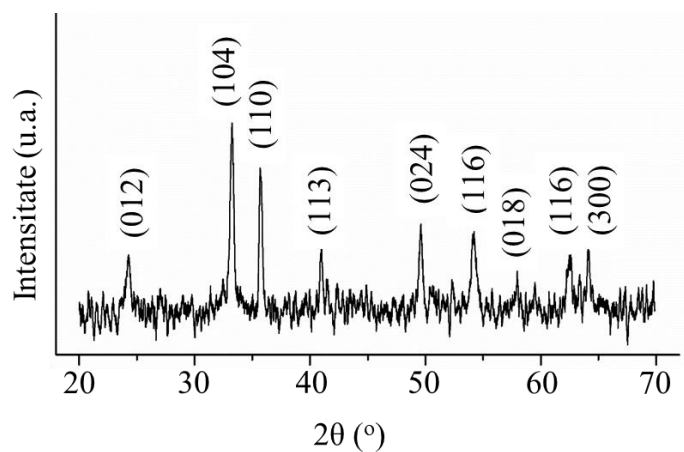


Fig. A.1.42. Difractograma de raze X pe pulbere pentru proba NPU3.

Tabelul A1.12. Picurile de difracție identificate pentru NPU3 comparate cu cele din baza de date ICDD pentru hematită.

2 $\theta$ (°) NPU3	2 $\theta$ (°) Hematită 33-0664
24,27	24,14
33,25	33,15
35,71	35,61
40,91	40,85
49,54	49,48
54,34	54,09
57,96	57,43
62,45	62,45
64,04	63,99

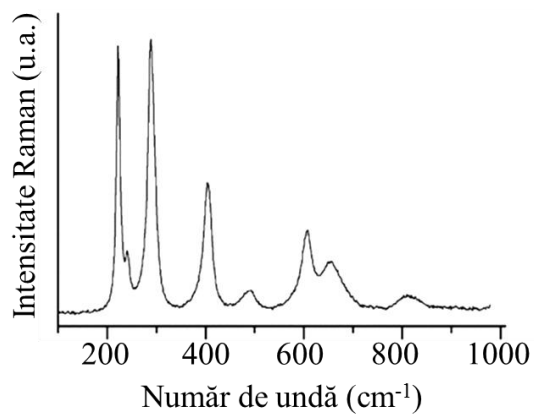


Fig. A.1.43. Spectrul Raman pentru proba NPU3.

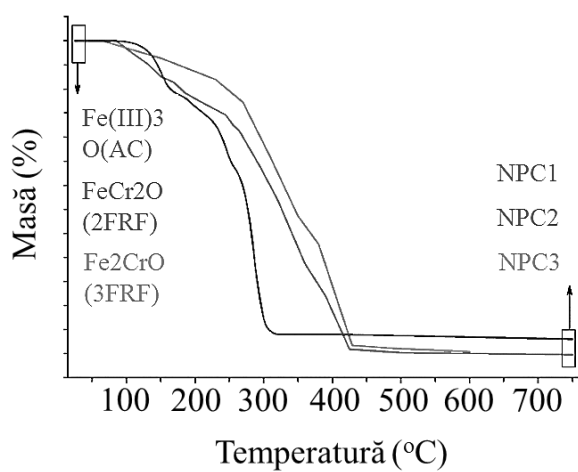


Fig. A.1.44. Curbele termogravimetrice ale  $\text{Fe(III)}_3\text{O(AC)}$ ,  $\text{FeCr}_2\text{O(2FRF)}$  și  $\text{Fe}_2\text{CrO(3FRF)}$ .

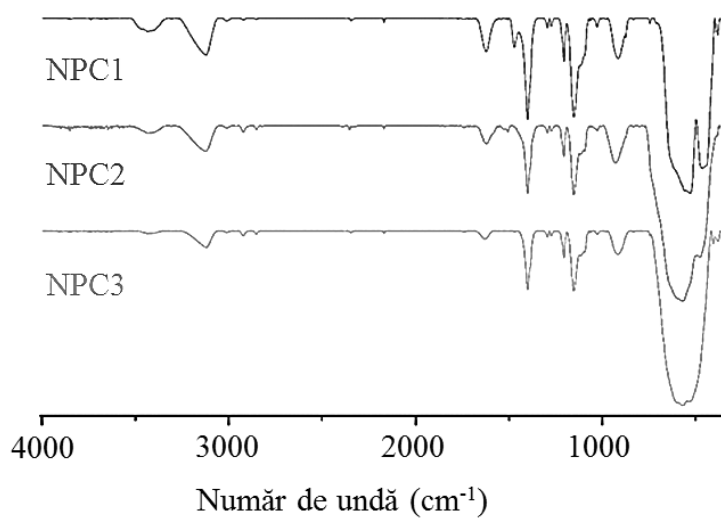


Fig. A.1.45. Spectrele FTIR ale probei NPC1-3.

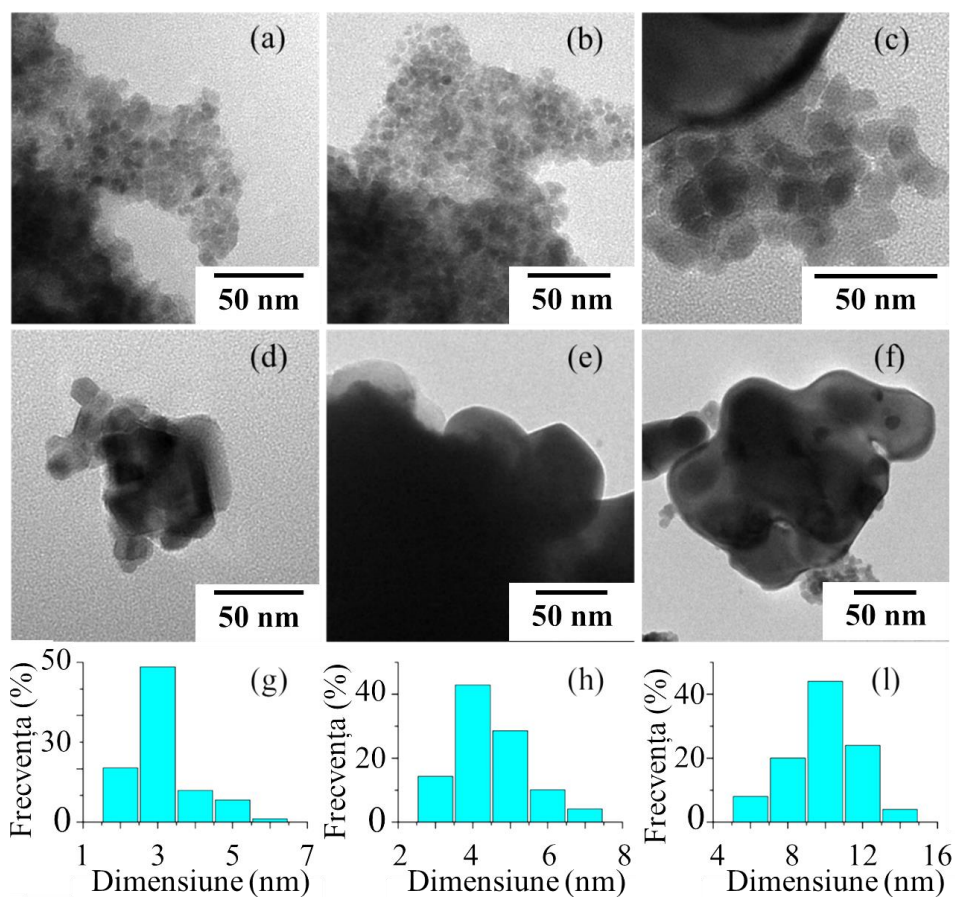


Fig. A.1.46. Imagini TEM pentru NPC1 (a,d), NPC2 (b,e), NPC3 (c,f) și histogramele distribuției după diametru a nanoparticulelor NPC1(g), NPC2(h), NPC3(l).

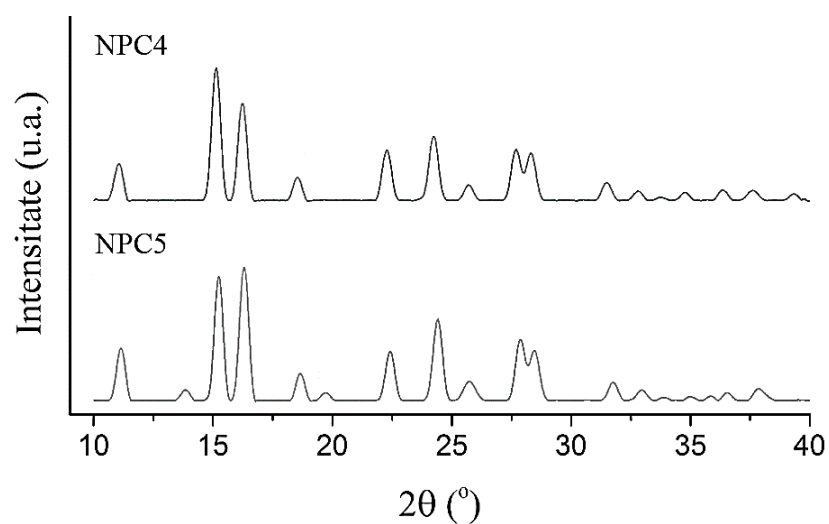


Fig. A.1.47. Difractogramele WAXD pentru NPC4-5.



Tabelul A1.13. Vârfuri de difracție identificate pentru NPC1-3 comparate cu cele din baza de date ICDD pentru oxizii indicați.

2 $\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)
NPC1	Hematită (ICDD 33-0664)	NPC2	Cr <sub>1,3</sub> Fe <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 35-1112)	NPC3	(Fe <sub>0,6</sub> Cr <sub>0,4</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 34-0412)
11,06	11,05	11,31	11,14	15,10	15,19
15,10	15,10	15,21	15,23	16,28	16,26
16,28	16,19	16,32	16,32	22,30	22,32
18,54	18,49	18,68	18,65	24,30	24,30
22,33	22,22	22,44	22,39	25,80	25,82
24,30	24,17	24,44	24,37	27,87	27,74
25,66	25,63	25,80	25,78	32,67	32,80
27,74	27,62	27,84	27,85		
28,27	28,24	28,45	28,47		
31,49	31,38	31,74	31,69		
32,78	32,72				
36,36	36,22				

Tabelul A1.14. Picurile de difracție identificate pentru NPC4-5 comparate cu cele din baza de date ICDD pentru oxizii indicați.

2 $\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)	2 $\theta$ (°)
NPC4	Hematită (ICDD 33-0664)	NPC5	Cr <sub>1,3</sub> Fe <sub>0,7</sub> O <sub>3</sub> (ICDD 35-1112)
11,06	11,05	11,13	11,14
15,14	15,10	15,24	15,23
16,25	16,19	16,32	16,32
18,54	18,49	18,64	18,65
22,26	22,22	19,72	19,79
24,23	24,17	22,40	22,39
25,77	25,63	24,41	24,37
27,67	27,62	25,66	25,78
28,31	28,24	27,84	27,85
31,49	31,38	28,49	28,47
32,82	32,72	31,75	31,69
34,79	34,69	32,93	32,99
36,28	36,22	36,50	36,52
37,57	37,49	37,82	37,81
39,37	39,26		

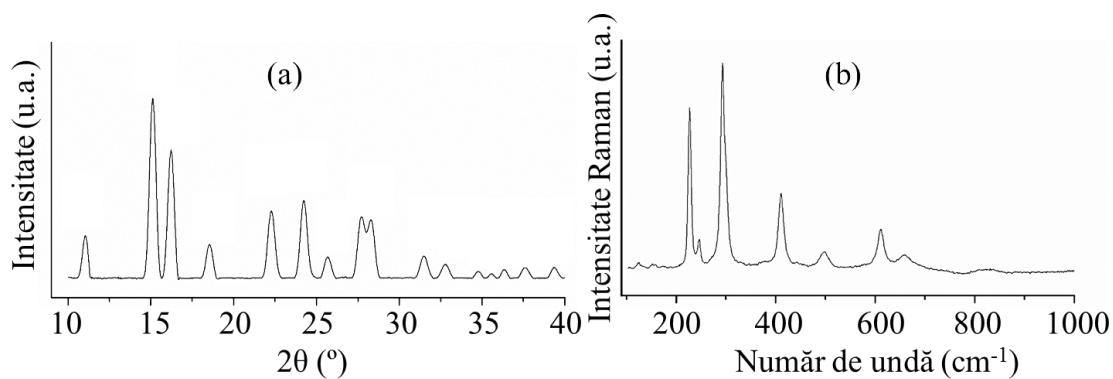


Fig. A.1.48. Difractograma WAXD (a), și spectrul Raman (b) pentru NPC6.

Tabelul A1.15. Picurile de difracție identificate pentru NPC6 comparate cu cele din baza de date ICDD pentru hematită.

2 $\theta$ (°) NPC6	2 $\theta$ (°) Hematită 33-0664
11,04	11,05
15,13	15,10
16,23	16,19
18,55	18,49
22,25	22,22
24,25	24,17
25,67	25,63
27,70	27,62
28,31	28,24
31,44	31,38
32,79	32,72
34,78	34,69
35,57	35,50
36,28	36,22
37,56	37,49
39,34	39,26

## Anexa 2. Materiale suplimentare pentru capitolul 3

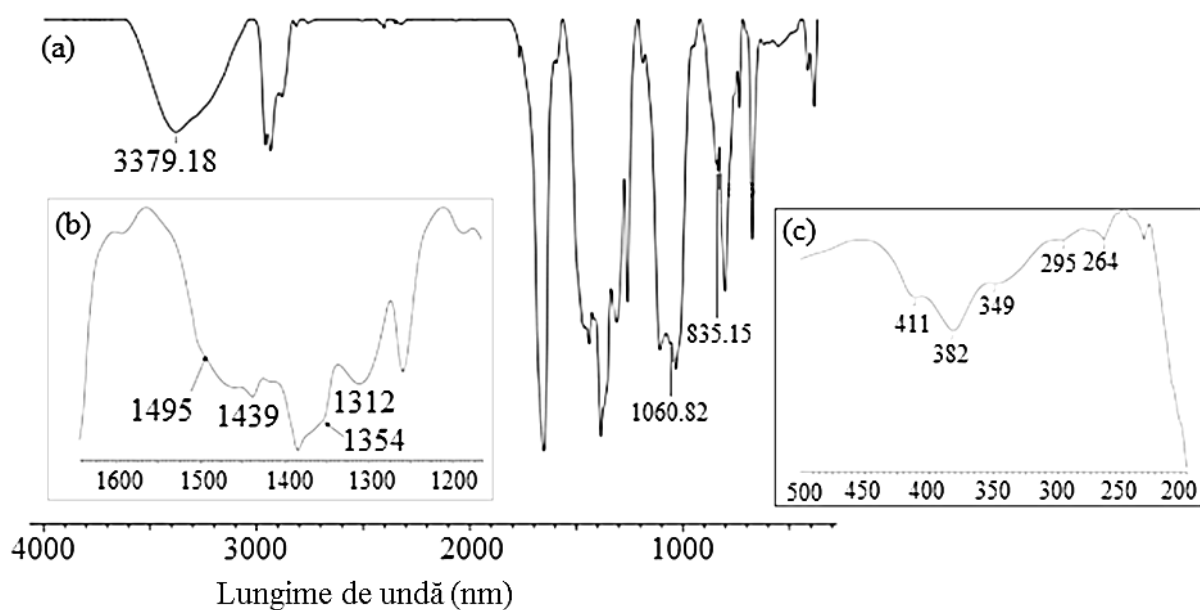


Fig. A.2.1. Spectrele FTIR ale probei LaPC în regiunea medie (a), mărire pe regiunea 1600 – 1200  $\text{cm}^{-1}$  (b) și IR îndepărtat (c).

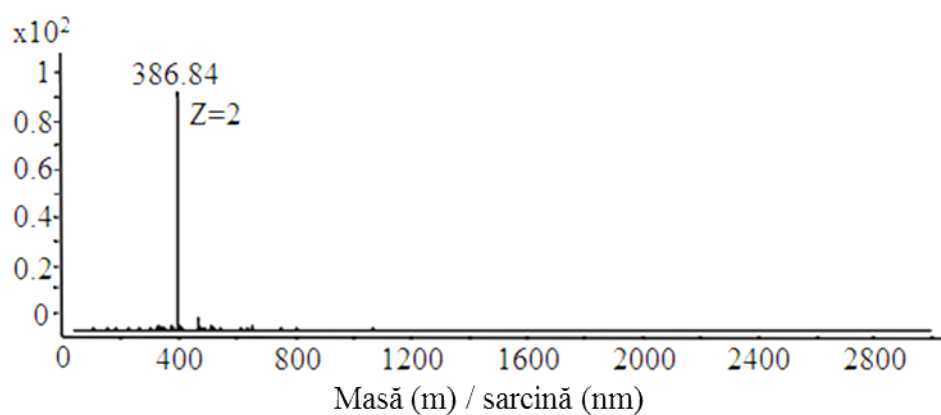


Fig. A.2.2. Spectrul ESI-MS al complexului model LaMC.

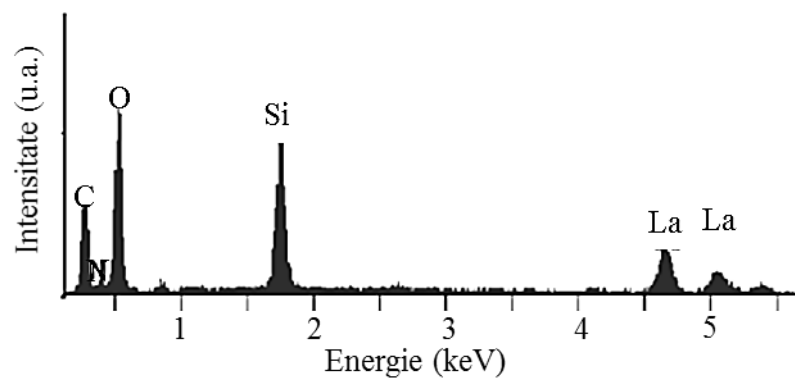


Fig. A.2.3. Spectrul EDX al probei LaPC.

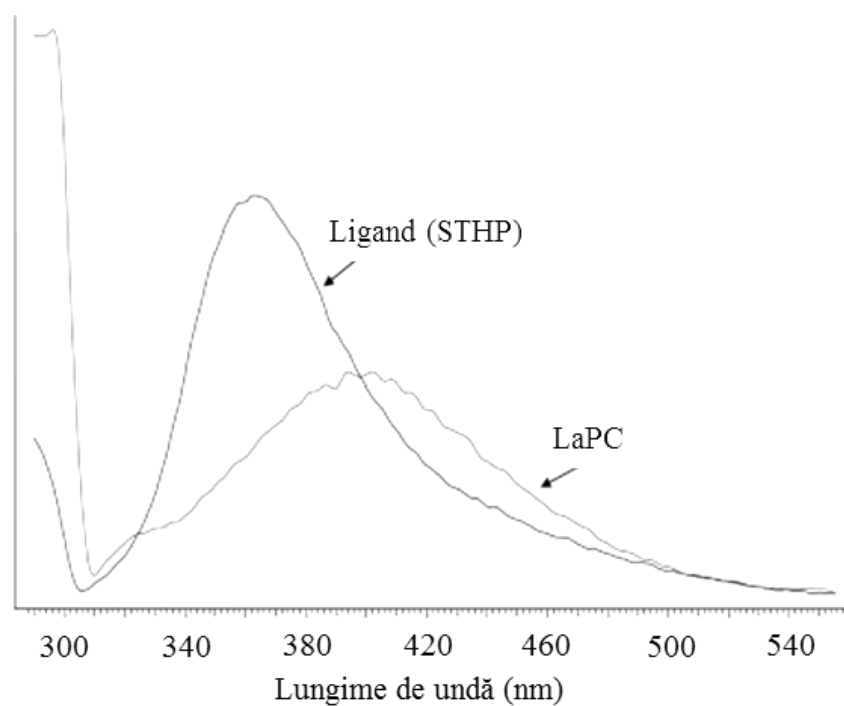


Fig. A.2.4. Spectrele de emisie ale ligandului polimeric (STHP) și complexului de lantan corespunzător (LaPC).

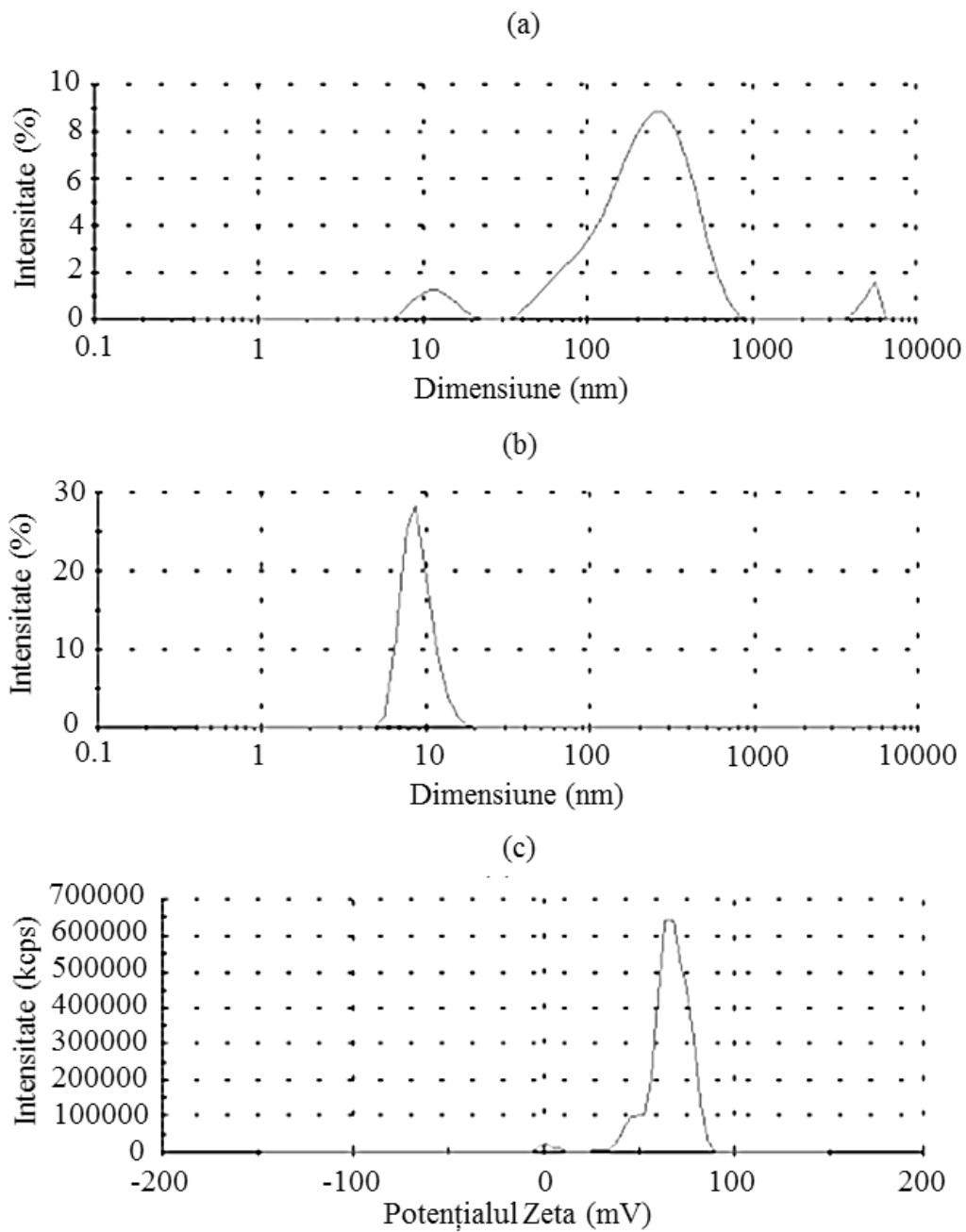


Fig. A.2.5 Distribuția dimensiunii (DLS) după intensitate (a) și număr (b); potențialul Z al soluției diluate de LaPC (c).

## DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

Subsemnatul, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Iacob Mihail

Data: 03.04.2016



## CV-UL AUTORULUI

**Numele de familie și prenume:** Iacob Mihail

**Data și locul nașterii:** 8 august, 1986, or. Criuleni, Republica Moldova

**Cetățenia:** moldovenească și română

### **Studii și activitate profesională:**

- 2014 – prezent: Cercetător științific, Institutul de Chimie al Academiei de Științe a Moldovei, Chișinău;
- 2010 – 2015: Doctorat în Chimie, Universitatea Academiei de Științe a Moldovei, Chișinău;
- 2008 – 2009: Masterat în Chimie, Universitatea Academiei de Științe a Moldovei, Chișinău;
- 2004 – 2008: Facultatea de Biologie și Chimie, Universitatea de Stat din Tiraspol, Chișinău;
- 2003 – 2004: Liceul teoretic „Nicolae Donici”, Dubăsarii Vechi;
- 1993 – 2003: Școala medie „Mălăiești”, Mălăieștii Noi.



### **Stagii:**

- 20 februarie – 19 martie 2011: Stagiarea tinerilor cercetători din statele CSI. Institutul Unificat de Cercetări Nucleare, Dubna, Rusia;
- 8 – 10 Iulie 2013: Școala de vară „STREAM”, Iasi, Romania;
- 25 – 27 Martie 2014: „ESNAM Training School on Dielectric Elastomer Transducers”, 2014, Darmstadt, Darmstadt, Germania;
- 4 – 12 aprilie 2014: Stagiu COST, Acțiunea MP1003, „Composite materials with polymeric matrix and organic-inorganic nanoparticles”, EMPA, Dübendorf, Elveția.

**Domeniile de interes științific:** nanoparticule de oxizi metalici, în special oxizi de fier; nanoparticule magnetice cu aplicații în medicină, nanocompozite; spectroscopia Mossbauer.

### **Participări în proiecte științifice:**

- 2013 – prezent: New Coordination Networks Containing Polyfunctional Flexible Bridges (PN-II-ID-PCE-2012-4-0261);
- 2012 – 2014: Sinteza și Studiul Complecșilor Polinucleari ai Metalelor s- nd- 4f în Calitate de Catalizatori în Procese Chimice, Substanțe Poroase și Precursori ai Nanomaterialelor (14.518.02.05A);
- 2012 – 2014: Sinteza și Studiul Complecșilor și Nanoparticulelor în Calitate de Substanțe Biologic Active, Înalt Poroase și Puncte Cuantice Pentru Biologie, Agricultură și Sorbție (11.817.08.24A);

- 2012 – 2013: POLISILMET: Synthesis and Study of the Polymeric Metallosiloxanes - New Materials for Catalysis and Nanosciences, proiect PC7;
- 2011 – 2012: Sinteza și Studiul Fotosensibilizatorilor cu Acidul Furancarboxilic, Derivații Ferocenporfirinici, Quinolinpiridinei și Imidazolului (11.832.08.12A);
- 2010 – 2012 Proiect STCU4610: Advanced Light Emissive Device Structures.

**Participări la foruri științifice (17 comunicări orale și 16 postere):** Conferința “Zilele Academice Iașene” (Iași, 2011, 2013, 2015), “The 6<sup>th</sup> edition of the International Conference, Advanced Topics in Optoelectronics, Microelectronics and Nanotechnologies” (Constanța, 2012), “4th Bilateral Symposium on functional heterocyclic and heterochain polymers for advanced materials” (Iași, 2012), “The XVII<sup>th</sup> International Conference, Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry (Chișinău, 2012), “European Workshop, Polymer Science at Nanoscale” (Iași, 2013), ediția a XXIV-a a congresului internațional “Pregătim Viitorul Promovând Excelența” (Iași, 2014), “The International Conference dedicated to the 55<sup>th</sup> anniversary from the foundation of the Institute of Chemistry of ASM” (Chișinău, 2014), “The XXXIII<sup>nd</sup> Romanian Chemistry Conference” (Căciulata-Călimănești, 2014), ediția a XXV-a a congresului internațional “Pregătim Viitorul Promovând Excelența” (Iași, 2015).

**Lucrări științifice publicate:** 44 de lucrări științifice dintre care două publicații singur autor, 16 articole (13 în reviste indexate ISI; 3 articole cu factor de impact mai mic de 2,5; cinci articole cu factor de impact de 2,5 – 3,5; trei articole cu factor de impact de 3,5 – 4,5; un articol cu factor de impact de 4,5 – 5,5 și un articol cu factor de impact mai mare de 5,5 ), 27 teze ale comunicărilor științifice, 1 brevet de invenție.

**Premii și mențiuni:** locul trei la “concursul pentru selectarea celor mai buni tineri cercetători ai Institutului de Chimie al A.Ș.M. în baza rezultatelor științifice obținute pe parcursul anului 2012”; locul unu la “concursul pentru selectarea celor mai buni tineri cercetători ai Institutului de Chimie al A.Ș.M. în baza rezultatelor științifice obținute pe parcursul anului 2015”.

**Cunoașterea limbilor:** româna (maternă), engleza (mediu), rusa (avansat).

**Date de contact**

**Adresa:** mun. Chișinău, Str. Academiei 3, bir. 231

**E-mail:** [iacob.mihai@icmpp.ro](mailto:iacob.mihai@icmpp.ro)

**Telefon:** +373 22 739722