

Programul:	Resurse Umane
Tipul proiectului:	Proiecte de cercetare postdoctorala
Cod proiect:	PD_445

Sinteza privind activitatea de cercetare și obiectivele îndeplinite în cadrul proiectului
**DEZVOLTAREA DE NOI SENZORI RAMAN ULTRA-SENZITIVI PENTRU DETECTIA SI CUANTIFICAREA
 IONILOR METALELOR GRELE**

la etapa: **finală an 2010**

Obiectivele etapei:

1. Caracterizare teoretica fizico-chimica a ionoforilor si a complexilor de Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} corespunzatori.
2. 2. Caracterizarea experimentală fizico-chimica a ionoforilor si a complexilor de Fe^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} corespunzatori. (Continuare in 2011).

Valorificarea rezultatelor

a) Articole publicate în cadrul fazei

1. SERS Approach for Zn(II) Detection in Contaminated Soil,

L. Szabo, L.F. Leopold, I.B. Cozar, N. Leopold, K. Herman, V. Chis,
 Central European Journal of Chemistry (accepted 2011-01-20, in press)

2. IR, Raman, SERS and DFT Study of pindolol and verapamil,

I.B. Cozar, **L. Szabo**, N. Leopold, V. Chis, O. Cozar, L. David
 Journal of Molecular Structure (doi:10.1016/j.molstruc.2011.01.043)

b) Lucrări comunicate la conferințe

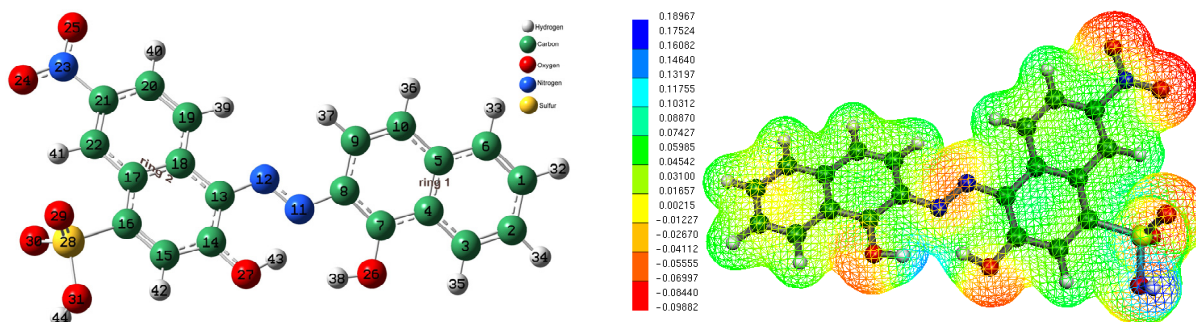
1. PS1-7 (p. 37) Zn (II) Determination in Contaminated Soil by SERS Spectroscopy, L. Szabó, L.F. Leopold, N. Leopold, I.B. Cozar, V. Chiș, EUCMOS 2010 - XXX European Congress on Molecular Spectroscopy, August 29st – September 3th 2010, Florenta, Italia

2. PS2-14 (p. 100) IR, SERS and DFT Study of Pindolol and Verapamil Drugs, I. B. Cozar, L. Szabó, O. Cozar, N. Leopold, V. Chis, L. David, EUCMOS 2010 - XXX European Congress on Molecular Spectroscopy, August 29st – September 3th 2010, Florenta, Italia

3. SERS, IR and DFT investigations of some metal-chelating compounds, L. Szabó, N. Leopold, L. F. Leopold, V. Chiș, I. B. Cozar, K. Herman, CNF 2010 Conferința Națională de Fizică - Iași 23-25 septembrie 2010

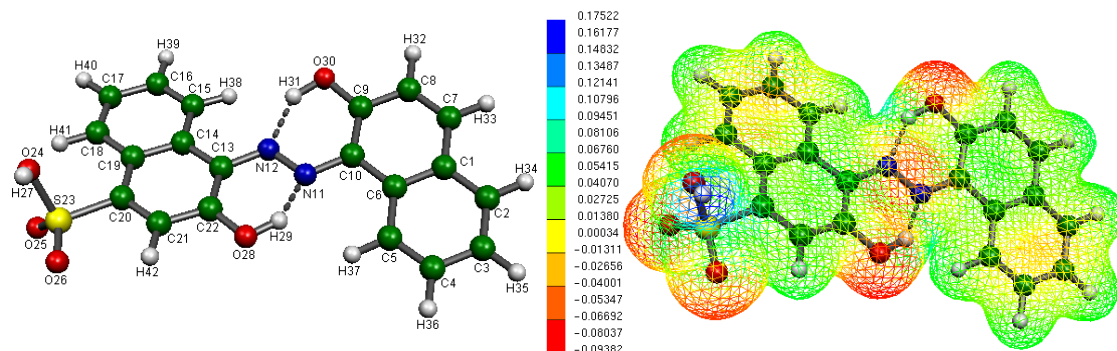
În conformitate cu obiectivele propuse în cadrul acestui proiect, prima etapa a vizat caracterizarea fizico-chimică - teoretică și experimentală – a unor ionofori, molecule cu proprietăți de legare a ionilor metalelor grele. Au fost aleși următorii ionofori:

1. Eriochrome black T (EBT) CAS: 1787-61-7

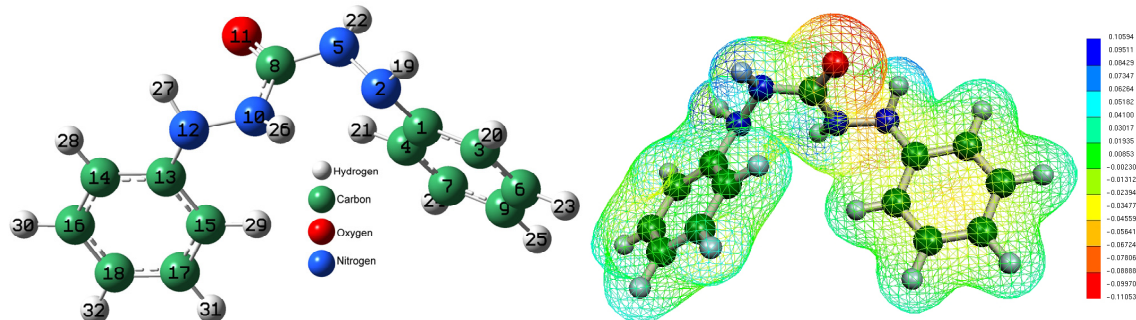


2. Molecula 2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-1-naphthylazo)naphthalene-4-sulfonic acid sodium salt (**Calcon**)

CAS: 2538-85-4



3. Molecula 1,5-Diphenylcarbazide (CAS: 140-22-7)



4. Molecula 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (**PAN**) (CAS: 85-85-8)

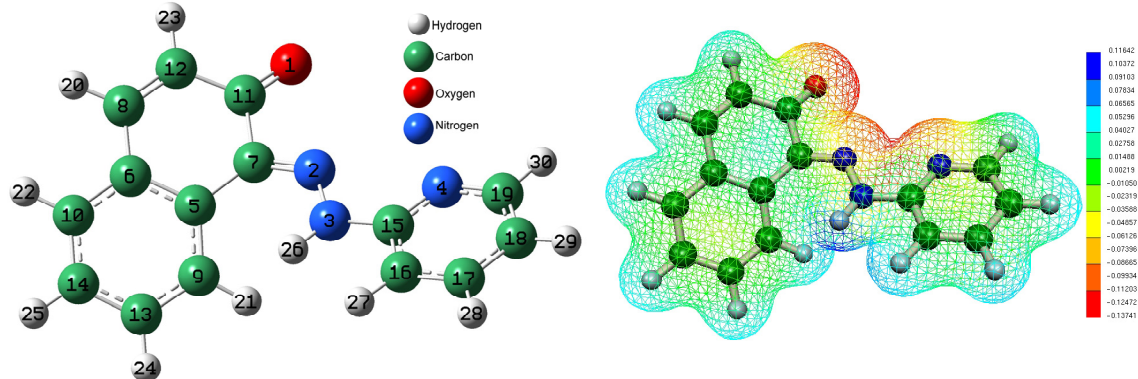


Figura 1. Geometriile optimizate și potențialele electrostatice calculate.

Metodele folosite

Spectrele IR au fost înregistrate cu un spectrometru cu transformată Fourier, Bruker Equinox 55. Spectrele prezintă vibrațiile caracteristice grupărilor moleculelor.

Spectrele FT-Raman au fost înregistrate cu un modul Raman FRA 106S, dotat cu laser NdYAG (1064 nm) și detector cu Ge de mare sensibilitate, atașat spectrometrului cu transformată Fourier, Bruker Equinox 55.

Spectrele SERS au fost înregistrate cu un spectrometru Raman DeltaNu Advantage 532 (DeltaNu, Laramie, WY) echipat cu laser NdYAG de 532 nm cu frecvența dubla. Puterea laserului este de 40 mW, iar rezoluția spectrală este de 10 cm^{-1} . Pentru toate măsurătorile SERS s-a folosit 25 μl de analit respectiv 0.5 ml coloid de argint.

Pentru caracterizarea teoretică fizico-chimică a ionoforilor, au fost efectuate calcule bazate pe teoria funcționalei de densitate (DFT). În special, aceste calcule sunt folosite pentru elucidarea structurilor geometrice și electronice ale moleculelor și pentru obținerea proprietăților lor electronice precum: orbitali moleculari, momente de dipol, cuadrupol, etc, spectre vibrationale, RES, RMN, UV-Vis, sarcini atomice parțiale și altele. Cunoșcând aceste proprietăți se poate urmări influența factorilor de structură și electronici asupra reacțiilor în care sunt implicați compușii studiați. Aceste studii contribuie la elucidarea relației dintre structura și activitatea moleculelor și la înțelegerea proprietăților precum și a comportamentului sistemelor moleculare complexe (complexi metalici, clusteri moleculari).

Potențialul electrostatic molecular (MEP) este strâns legat de densitatea electronică și descrie posibilitățile de atac electrofil, reacții nucleofile sau interacții de tip legături de hidrogen. MEP-urile pot de asemenea furniza informații legate de procese de recunoaștere moleculară, cum ar fi interacțiunea medicament-receptor, enzimă-substrat sau în cazul nostru ligand-ion metalic, deoarece două specii “se văd una pe cealaltă” prin potențialul electrostatic molecular.

Pentru o bună înțelegere a spectrelor IR și Raman, este necesară atribuirea corectă a tuturor benzilor vibraționale. Metodele chimiei cuantice, de la calculele semiempirice la metodele de tip DFT, oferă posibilitatea de a determina diferite proprietăți moleculare, fiecare metodă având avantajele ei.

Optimizarea geometriei moleculare și calculul frecvențelor vibraționale au fost efectuate cu pachetul software Gaussian 03W utilizând metode DFT cu funcționalele B3LYP și BLYP. Setul de bază folosit la aceste calcule a fost 6-31G(d). Activitățile Raman calculate (S_i) au fost convertite în intensități relative Raman (I_i) folosind următoarea ecuație:

$$I_i = \frac{f(\nu_0 - \nu_i)^4 S_i}{\nu_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_i}{kT}\right) \right]}$$

unde ν_0 numărul de undă al radiației laser excitatoare, ν_i număr de undă pentru al i-lea mod de vibrație calculat, c viteza luminii, h constanta lui Plank, k constanta lui Boltzman și T temperatura. Intensitățile experimentale și calculate sunt exprimate ca procent din cea mai intensă bandă. Geometriile au fost optimizate fără nici o

constrângere asupra simetriei moleculelor, folosind metoda gradientului analitic implementată în programul Gaussian 03W. Atribuirile modurilor vibraționale au fost efectuate prin observarea vizuală a modurilor animate în programul GaussView și prin compararea rezultatelor cu cele obținute pe compuși similari.

În figurile de mai jos sunt prezentate geometriile optimizate cu numerotarea atomilor precum și reprezentările potențialelor electrostatice moleculare, izosuprafața densității electronice fiind de 0.02 a.u.

Aceste rezultate vor fi folosite în continuare pentru modelarea complexilor ligand-ion metalic, precum pentru a afla prin ce atomi (grupari) adsorb la suprafața coloidală în cazul spectrelor SERS.

În continuare, după optimizarea geometriilor moleculare, au fost calculate modurile normale de vibrație ale moleculelor ligand, respectiv a complexilor ligand-ion metalic. Frecvențele de vibrație obținute sunt prezentate în tabelele următoare. Numerele de undă calculate au fost scalate cu factorul 0.9614, corespunzător metodei B3LYP/6-31G(d), factor raportat în literatura de specialitate.

1. Molecula EBT

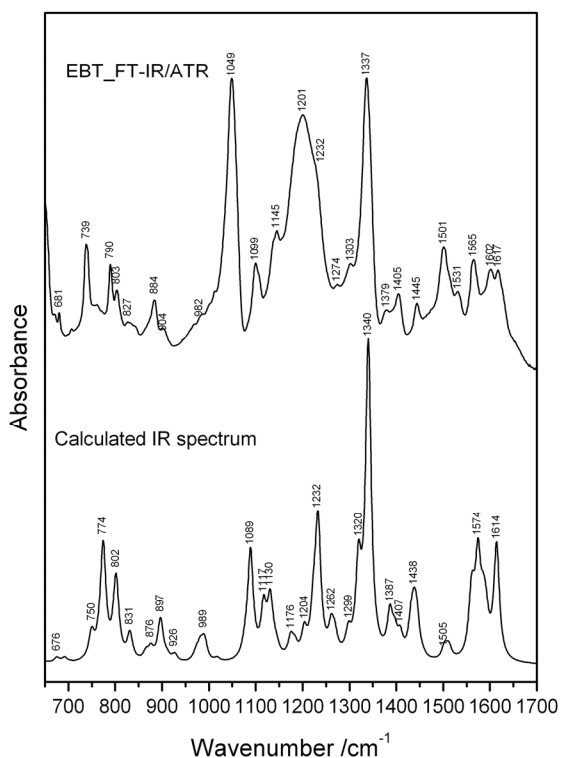


Figura 2 Spectrul FTIR/ATR experimental și IR calculat (B3LYP/6-31g(d)) pentru molecula EBT.

Spectrul vibrațional IR

După cum se vede în figura 2 și tabelul 1, cele mai reprezentative benzi FTIR/ATR pentru molecula EBT sunt următoarele: 1049 cm^{-1} , indicând vibrații simetrice de întindere a grupului SO_3H ; bandă largă de la 1201 cm^{-1} ca urmare a vibrațiilor simetrice de întindere CC a inelului 2 de naftalină (tabelul 1) și banda de la 1337 cm^{-1} corespunzător vibrației de întindere simetric a grupului NO_2 . Benzile de la 1145 și 1303 cm^{-1} indică, de asemenea, vibrația de întindere simetrică a grupului SO_3H . Vibrațiile de întindere CC a inelului 2 de naftalină sunt de asemenea prezente la 1099, 1201, 1232, 1274 și 1303 cm^{-1} . Vibrația asimetrică de întindere a grupului NO_2 este prezenta la 1565 și 1617 cm^{-1} . În intervalul de 1445 - 1617 cm^{-1} apar vibrațiile CC de întindere a inelului 1 de naftalină. În intervalul de 739 - 982 cm^{-1} benzile sunt datorate suprapunerii vibrațiilor de deformare în plan a ambelor inele de naftalină. Benzile de la 681 și 827 cm^{-1} sunt datorate vibrațiilor out of plane CH a din inelul 1 de naftalină.

După cum se vede în figura 2 forma și trăsăturile principale ale spectrului IR sunt foarte bine reproduse de calcule.

Tabel 1. Numerele de undă IR experimentale si calculate selectate pentru molecula EBT.

Experimental wavenumbers (cm ⁻¹)		Calculated wavenumbers (cm ⁻¹)	
FTIR/ATR	B3LYP	Band assignment	
681	676	op. bending (ring1, ring2), op. bending (CH ring1)	
739	750	ip. (ring1, ring2) deformation	
790	774	v(SO31H) , ip. ring2 deformation	
803	802	op. bending (O27H), ip. ring2 deformation	
827	831	op. bending (CH ring1)	
884	897	ip. ring2 deformation, v(C21NO₂) , v(C16SO₃H)	
904	926	op. bending (C22H,C15H)	
982	989	ip. ring2 deformation, v(C16S) , δ(CH ring2)	
1049	1089	δ(O31H) , v_s(SO₃) , δ(CH ring2) , v(C16SO₃)	
1099	1117	v(CC ring2) , δ(O31H) , δ(CH ring2) , v(C13N12)	
1145	1130	δ(O31H) , v_s(SO₃) , δ(CH ring1, ring2)	
1201	1204	v(CC ring2) , δ(CH ring2)	
1232	1232	v(C8N11) , v(CC ring2, ring1) , δ(CH ring2, ring1)	
1274	1262	δ(CH ring1, ring2) , v(CC ring2) , δ(O26H)	
1303	1299	v(C13N12) , δ(O27H) , v(CC ring2) , δ(CH ring1, ring2)	
1337	1340	v_s(NO₂) , v(C21N23)	
1379	1387	v_{as}(CC ring2) , δ(O27H) , δ(CH ring2) , v(N12N11)	
1405	1407	v(N12N11) , v(CC ring2) , δ(CH ring1, ring2) , δ(O26H)	
1445	1438	v(CC ring1) , δ(CH ring1) , δ(O27H)	
1501	1505	v(CC ring1) , δ(CH ring1)	
1565	1574	v(CC ring2) , δ(O27H) , v_{as}(NO₂) , δ(CH ring2)	
1617	1614	v(CC ring1, ring2) , v_{as}(NO₂) , δ(CH ring1, ring2) , δ(O26H)	

v-stretching, v_{as}- asymmetric stretching, v_s- symmetric stretching, δ-in-plane bending, op.-out of plane, ip.-in plane; ring1- naphthalene (C1-C10), ring2- naphthalene(C13-C22)

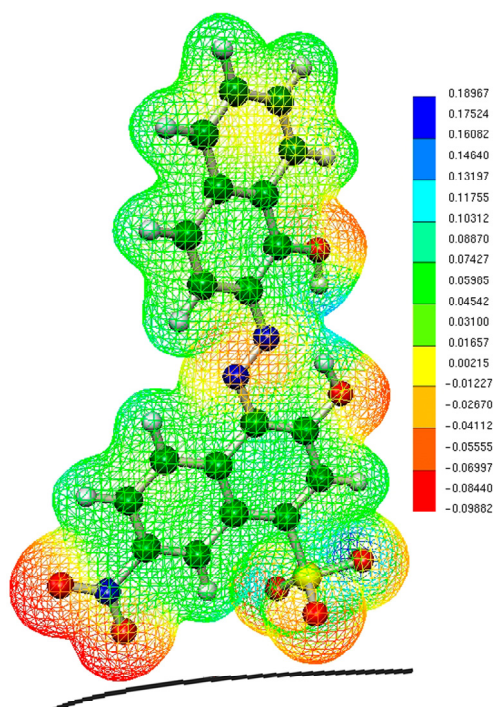


Figura 3. Imaginea schematica al geometriei de adsorbție pe suprafața de argint a moleculei EBT.

Adsorbția la suprafața coloidală

După cum se poate observa din distribuția MEP (figura 3) a moleculei EBT, sarcina negativa este situată în principal pe grupurile NO₂ și SO₃H. Astfel, atunci când este adăugată la soluția coloidală de argint, adsorbția moleculei la suprafața de argint se produce prin grupurile NO₂ și SO₃H. O adsorbție pe suprafața de argint prin grupurile SO₃H și NO₂ este susținută, de asemenea, de distribuția MEP.

Molecula EBT prezintă patru atomi care pot fi implicați în legarea ionilor metalici: O26, O27, N11 și N12.

Spectrul vibrational FT-Raman și SERS

Se observă că spectrul Raman al moleculei EBT este puternic depășită de emisie fluorescentă, atunci când a fost folosit linia laser de excitare de 532 nm. Prin urmare, spectrul FT-Raman a fost înregistrat, de asemenea, folosind un laser Nd: YAG, care emite la 1064 nm. Acest spectru, împreună cu spectrul SERS al moleculei EBT este prezentată în Figura 4.

Atribuirea benzilor FT-Raman și SERS a fost efectuată pe baza comparației directe între benzile experimentale și calculate DFT, luând în considerare atât, concordanța de frecvență cât și intensitatea modurilor de vibrație. Tabelul 2 prezintă cele mai

importante benzi FT-Raman și SERS, precum numerele de unda calculate cu metoda B3LYP/6-31G(d) cu atribuirea lor.

Așa cum se observa în Figura 4, spectrul FT-Raman prezintă în mod semnificativ mai puține benzi decât

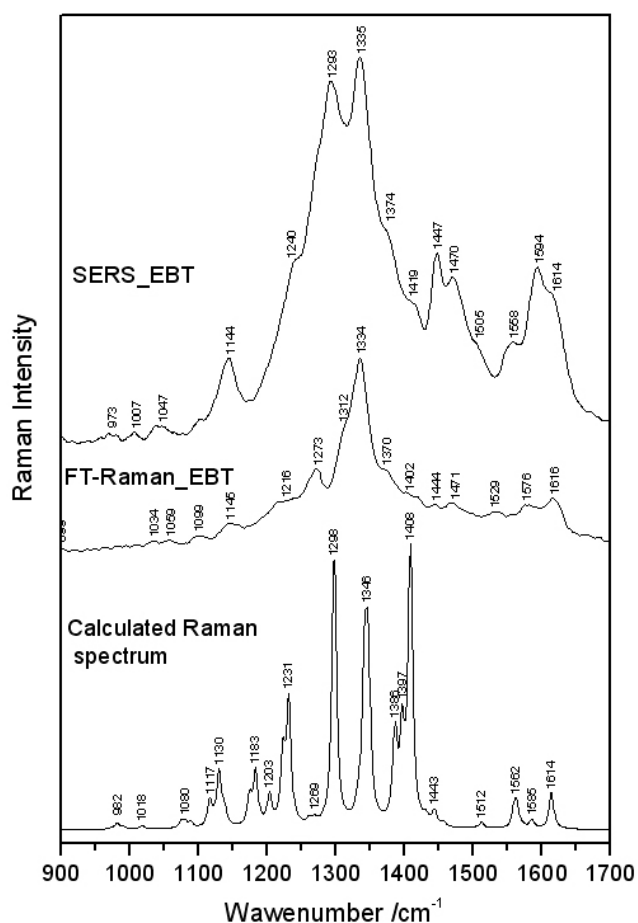


Figura 4. Spectrele experimentale FT-Raman, SERS și calculate B3LYP/6-31G(d) al moleculei EBT.

spectrul SERS, acest lucru datorandu-se fotosensibilității ridicate a acestei molecule. Din cauza iradierii laser, proba se încălzește și se obține un background puternic fluorescent, din care poate fi distins un număr limitat de benzi. Prin trecerea de la spectrul FT-Raman la SERS în Figura 4, mai multe benzi sunt deplasate și intensitățile relative modificate din cauza adsorbției moleculei la suprafața de argint. Cele mai multe dintre benzile SERS sunt deplasate la frecvențe mai înalte. O detaliere mai cuprinzătoare a benzilor SERS și FT-Raman EBT este prezentată în tabelul 2. Spectrul SERS EBT este dominat de mai multe benzi atribuite inelului 2 de naftalină, acestea fiind 1144, 1293, 1335, 1447, 1594 cm^{-1} . Aceste benzi vor fi folosite ca benzile marker în discuțiile următoare. Banda de la 1144 cm^{-1} indică vibrația de întindere simetrică a grupului SO_3H . Vibrațiile CC de întindere simetrică și asimetrică a inelului 2 de naftalină sunt prezente la 1293, 1335, 1374 și 1594 cm^{-1} . Vibrațiile de îndoire în plan ale grupurilor OH apar la 1293 cm^{-1} . Pe lângă vibrațiile menționate mai sus, în intervalul 1144-1614 cm^{-1} apar vibrațiile CH de îndoire în plan a ambelor inele de naftalină. În intervalul 1505-1614 cm^{-1} , apar vibrațiile de întindere asimetrică a grupului NO_2 , întotdeauna cuplate cu vibrații CC de întindere în inelele de naftalină și vibrațiile CH sau OH de îndoire în plan.

Spectrul SERS EBT arată o bandă largă în regiunea 1200-1400 cm^{-1} . Aceasta bandă se datorează contribuției vibrațiilor CC de întindere a inelului 2 de

naftalină. În schimb nu apare în spectrul SERS vibrația de întindere a grupurilor NO_2 și SO_3H , astfel că pentru această moleculă se poate deduce o adsorbție preponderent perpendiculară la suprafața metalică de Ag prin aceste grupuri NO_2 și SO_3H .

Table 2. Selected experimental FT-Raman, SERS bands (cm^{-1}) and B3LYP/6-31G(d) calculated vibrational frequencies (cm^{-1}) with important Raman intensities of EBT.

Experimental wavenumbers (cm^{-1})		Calculated wavenumbers (cm^{-1})	
SERS	FT-Raman	B3LYP	Band assignment
973	979	982	(ring2, ring1) breathing, $\delta(\text{CH ring2, ring1})$, $\delta(\text{O26H})$
1007	1034	1018	ip. ring1 deformation, $\delta(\text{CH ring1})$
1047	1059	1080	$\delta(\text{CH ring2})$, $\nu(\text{C21N23})$, ip. ring2 deformation
1144	1145	1130	$\delta(\text{O31H})$, $\nu_s(\text{SO}_3)$, $\delta(\text{CH ring1, ring2})$
	1172	1183	$\delta(\text{CH ring1})$, $\delta(\text{O26H})$, ip. ring1 deformation
1240	1216	1230	$\nu(\text{C8N11})$, $\delta(\text{CH ring1, ring2})$, $\delta(\text{C14O27H})$
1293	1273	1298	$\nu_{\text{as}}(\text{CC ring2})$, $\delta(\text{O27H})$, $\delta(\text{O26H})$, $\nu(\text{C13N12})$, $\delta(\text{CH ring2})$
1335	1334	1346	$\nu_{\text{as}}(\text{CC ring2})$, $\delta(\text{C14O27H})$, $\delta(\text{O26H})$, $\nu(\text{N12N11})$, $\nu(\text{C13N12})$, $\delta(\text{CH ring2})$
1374	1370	1386	$\nu_{\text{as}}(\text{CC ring2})$, $\delta(\text{C14O27H})$, $\nu(\text{N12N11})$, $\delta(\text{CH ring2})$
1419	1402	1408	$\nu(\text{N12N11})$, $\nu(\text{CC ring2})$, $\delta(\text{CH ring1, ring2})$, $\delta(\text{O26H})$, $\nu(\text{C7O26H})$
1447	1444	1443	$\delta(\text{CH ring1, ring2})$, $\delta(\text{C14O27H})$, $\nu(\text{CC ring1, ring2})$

1470	1471	1458	$\delta(\text{CH ring1, ring2}), \delta(\text{C14O27H}), \nu(\text{N12N11}), \nu(\text{CC ring1, ring2})$
1505		1512	$\nu(\text{CC ring2}), \delta(\text{O27H}), \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2), \delta(\text{CH ring2})$
1558	1529	1562	$\nu(\text{CC ring2}), \delta(\text{O27H}), \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2), \delta(\text{CH ring2})$
1594	1576	1585	$\nu(\text{CC ring2}), \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2), \delta(\text{CH ring2})$
1614	1616	1613	$\nu(\text{CC ring1, ring2}), \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2), \delta(\text{CH ring1, ring2})$

ν -stretching, ν_{as} - asymmetric stretching, ν_{s} - symmetric stretching, δ -in-plane bending, op.-out of plane, ip.-in plane
ring1- naphthalene (C1-C10), ring2- naphthalene(C13-C22)

Spectrul SERS a complexului EBT-Cu(II)

De asemenea s-au efectuat calcule DFT pe complexul EBT-Cu (II). După optimizarea geometrie, au fost calculate distribuția MEP și modurile normale de vibrație ale complexului.

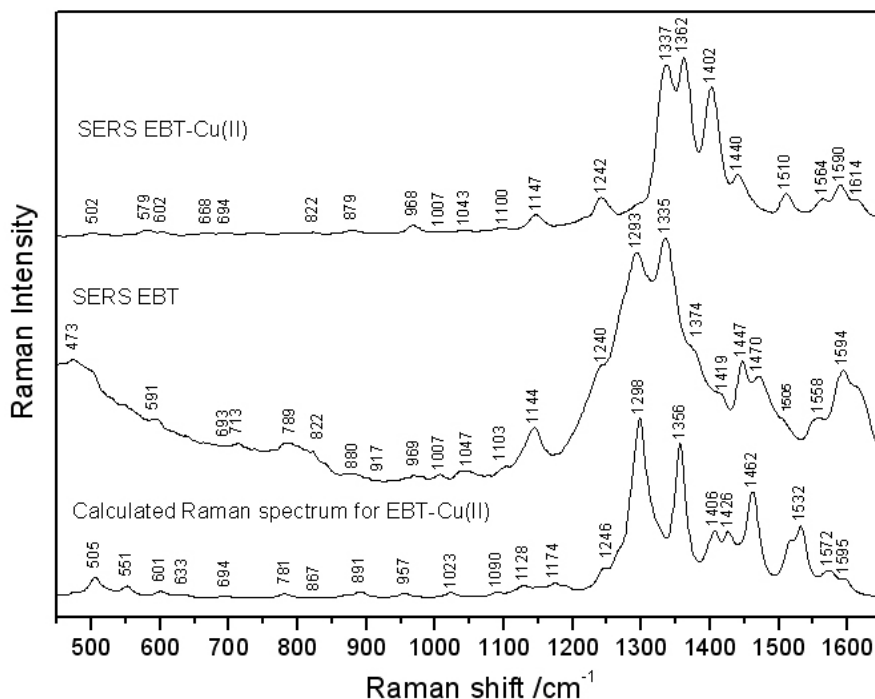


Figura 5. Spectrul Raman calculat cu metoda B3LYP/6-31G(d) (jos), spectrul SERS EBT (mijloc) și spectrul SERS a complexului EBT-Cu(II) (sus).

Spectrul SERS a complexului EBT-Cu (II), obținut din EBT: CuSO₄ 1:1 molar, este prezentată în Figura 5.

Atomii implicați în coordonarea ionului de Cu sunt O26, O27 și N11.

Spectrul SERS a complexului EBT-Cu(II) prezintă mai multe diferențe în comparație cu spectrul SERS EBT. Mai multe benzi sunt deplasate în sus cu ~ 30 cm⁻¹ și intensitățile relative sunt modificate. Deplasările mai importante sunt: 1293-1337 cm⁻¹, 1335-1362 cm⁻¹ și 1374-1402 cm⁻¹. Banda de la 1337 cm⁻¹ indică vibrații de tipul $\nu(\text{CC ring1, ring2}), \nu(\text{C7O26}), \delta(\text{C10H, C15H, C22H, C3H})$. Vibrațiile $\nu(\text{CC ring2, ring1}), \delta(\text{CH ring1, ring2}), \nu(\text{N11N12})$ apar la 1362 cm⁻¹, iar vibrațiile $\nu(\text{C7O26}), \nu(\text{CC ring2}), \nu(\text{N11C8}), \delta(\text{CH ring1, ring2})$ sunt prezente la 1402 cm⁻¹.

(CH ring1, ring2) sunt prezente la 1402 cm⁻¹.

Atribuirile benzilor SERS a complexului EBT-Cu(II) a fost efectuată prin compararea benzilor experimentale cu cele calculate prin metoda DFT. Tabelul 3 prezintă cele mai importante benzi EBT SERS, benzile SERS a complexului EBT-Cu(II) și numerele de undă calculate pentru acest complex prin metoda B3LYP/6-31G(d).

Table 3. Selected EBT SERS bands (cm⁻¹) and B3LYP/6-31G(d) calculated wavenumbers (cm⁻¹) of EBT-Cu(II).

Experimental wavenumbers (cm ⁻¹)		Calculated wavenumbers (cm ⁻¹)	
SERS EBT-Cu(II)	SERS EBT	B3LYP-Cu(II)	Band assignment
502		505	ip. (ring1, ring2) deformation, $\nu(\text{CuO27C14})$
579	591	601	ip. (ring2, ring1) deformation, $\nu(\text{CuO}_2), \nu(\text{C16SO}_3)$
668	693	633	ip. (ring2, ring1) deformation, $\nu(\text{CuO}_2), \nu(\text{C16SO}_3)$
694	713	694	$\nu(\text{Cu41O}_2), \text{ip. deformation ring3}, \delta(\text{C14O}), \delta(\text{C15H, C22H}), \nu(\text{S28O31H})$
790	789	781	$\nu(\text{S28O31H}), \nu(\text{CuO27})$
822	822	867	ring2, ring1 breathing, $\nu(\text{CuN11}), \delta(\text{C8N11N12}), \delta(\text{C10H, C15H, C22H, C3H})$
879	880	891	ring1, ring2 breathing, $\nu(\text{C16SO}_3), \nu(\text{C21NO}_2)$
968	968	957	ring2 breathing

1043	1047	1026	$\delta(\text{CH ring1}), \nu(\text{CC ring1})$
1147	1144	1174	$\delta(\text{CH ring1, ring2}), \nu(\text{CC ring1})$
1242	1240	1246	$\delta(\text{CH ring1}), \nu(\text{CC ring1})$
1337	1293	1298	$\nu(\text{CC ring1, ring2}), \nu(\text{C7O26}), \delta(\text{C10H, C15H, C22H, C3H})$
1362	1335	1356	$\nu(\text{CC ring2, ring1}), \delta(\text{CH ring1, ring2}), \nu(\text{N11N12})$
1402	1374	1406	$\nu(\text{C7O26}), \nu(\text{CC ring2}), \nu(\text{N11C8}), \delta(\text{CH ring1, ring2})$
1440	1447	1462	$\delta(\text{CH ring1}), \nu(\text{CC ring1}), \nu(\text{C7O26}), \nu(\text{N12N11})$
1510	1505	1532	$\nu(\text{CC ring1, ring2}), \nu(\text{N12N11}), \delta(\text{CH ring1, ring2})$
1564	1558	1572	$\nu(\text{CC ring2}), \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2), \delta(\text{CH ring2})$
1590	1594	1595	$\nu(\text{CC ring1}), \delta(\text{CH ring1})$
1613	1614	1598	$\nu_{\text{s}}(\text{CC ring2}), \nu_{\text{as}}(\text{NO}_2), \delta(\text{CH ring2})$

ν -stretching, ν_{as} - asymmetric stretching, ν_{s} - symmetric stretching, δ -in-plane bending, ip.-in plane ring1- naphthalene (C1-C10), ring2- naphthalene(C13-C22)

Spectrele SERS ale complexelor EBT-metal

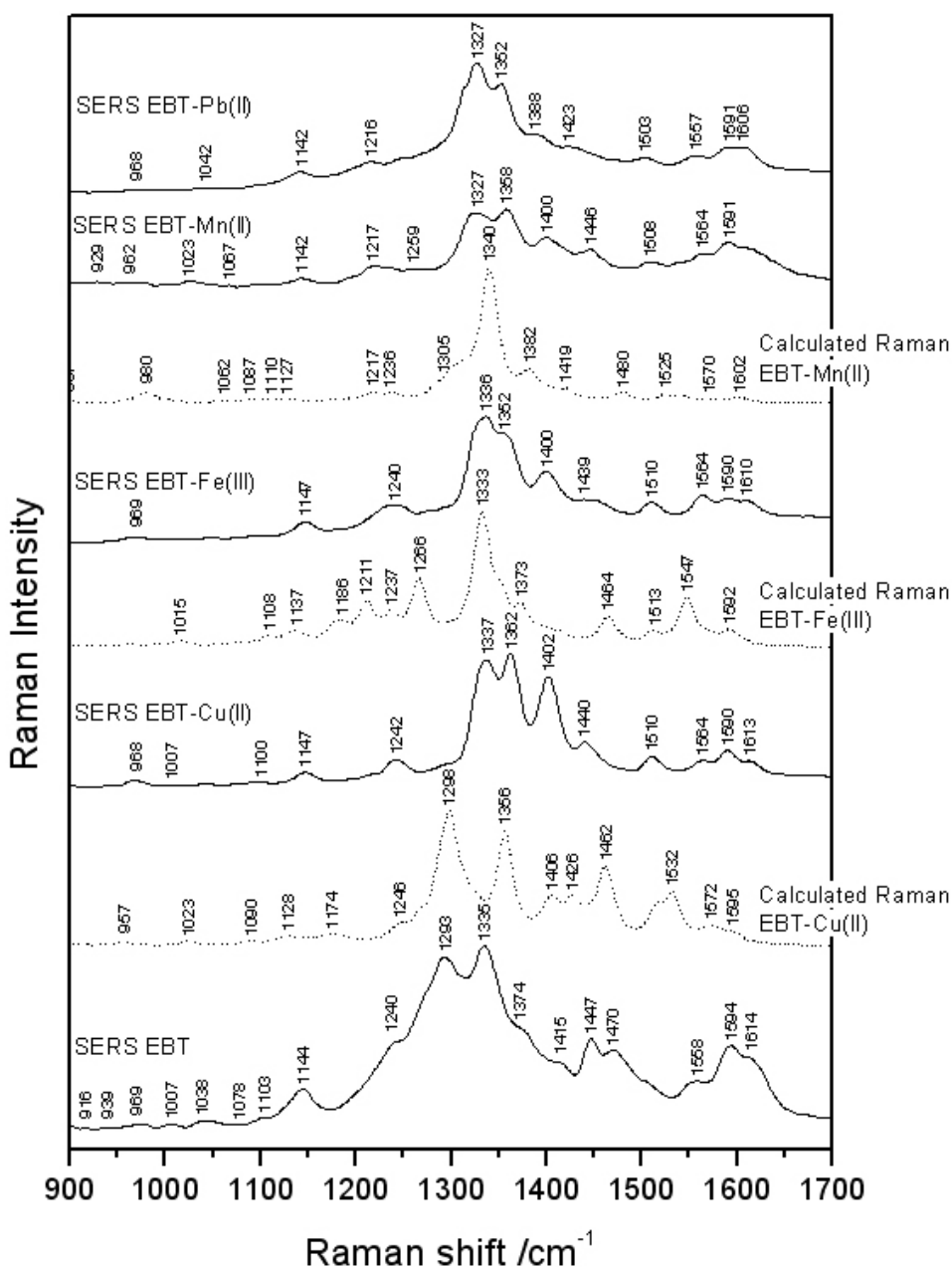


Figura 6. Spectrele SERS, respectiv spectrele Raman calculate cu metoda B3LYP/6-31G(d) ale ligandului EBT cu ionii Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+}

Mai mulți complecși EBT-metal pot fi diferențiate prin spectrul lor SERS caracteristic. Figura 6 arată spectrele SERS ale complexelor EBT-Cu(II), -Fe(III), -Mn(II) și -Pb(II). Spectrele SERS a complexelor EBT-metal arata similitudine în poziția de banda cu spectrul SERS al complexului EBT-Cu(II). Prin urmare, atribuirea benzilor SERS a complexelor EBT-metal este similara cu atribuirea benzilor complexului EBT-Cu(II) care sunt prezentate în tabelul 3.

Figura 6 prezintă spectrul SERS EBT, spectrele Raman calculate cu metoda B3LYP/6-31G(d) și spectrele SERS ale complexelor EBT-Cu(II), -Fe(III), -Mn(II) și -Pb(II), preparate la raportul molar de 1:1, EBT:sare de ion metalic.

Fiecare spectru SERS ale complexelor EBT-metal din Figura 6 prezintă o amprenta caracteristică spectrală.

Mai jos sunt enumerate câteva benzi SERS marker reprezentative pentru fiecare complex EBT-metal, cum ar fi: 1242, 1337, 1362, 1402, 1510, 1590 cm^{-1} pentru EBT-Cu(II), 1240, 1336, 1352, 1400, 1510, 1564 cm^{-1} pentru EBT-Fe(III), 1217, 1327, 1358, 1400, 1591 cm^{-1} pentru EBT-Mn(II) și 1216,

1327, 1352, 1388, 1591 cm^{-1} pentru EBT-Pb (II).

Amprentă spectrală specifică fiecărei molecule va fi folosită în continuare pentru identificarea ionilor metalelor grele.

2. Molecula Calcon

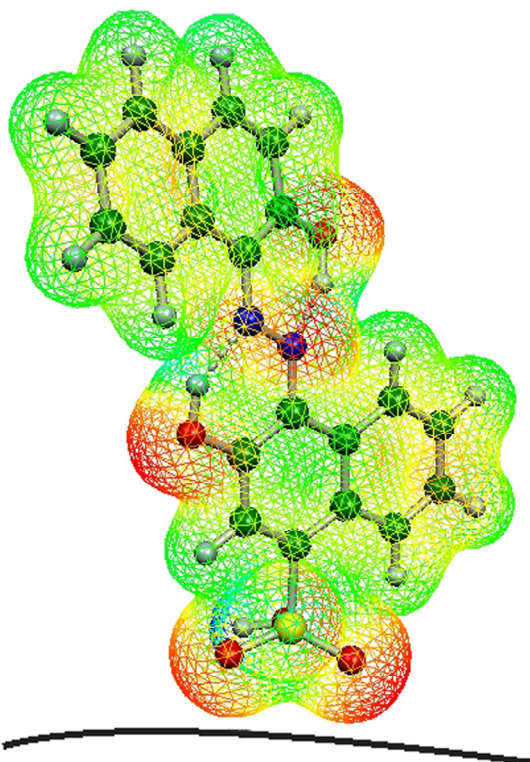


Figura 7. Imaginea schematica al geometriei de adsorbție pe suprafața de argint a moleculei Calcon.

După cum se vede în figura 8, cele mai reprezentative benzi FTIR/ATR pentru molecula Calcon sunt următoarele: 739, 878, 1048, banda larga de la 1122, respectiv 1436, 1543 cm^{-1} , indicând vibrații de întindere a grupului SO_3H și a inelelor de naftalina (tabel 4). Tot aici apar vibrațiile de CH bending din inelele de naftalina.

După cum se vede în figura 2 forma și trăsăturile principale ale spectrului IR sunt foarte bine reproduse de calcule.

Adsorbția la suprafața coloidală

După cum se poate observa din distribuția MEP (figura 7) a moleculei Calcon, sarcina negativa este situată în principal pe grupul SO_3H . Astfel, atunci când este adăugată la soluția coloidală de argint, adsorbția moleculei la suprafața de argint se produce prin grupul SO_3H . O adsorbție pe suprafața de argint prin grupul SO_3H este susținută, de asemenea, de distribuția MEP.

Molecula Calcon prezintă patru atomi care pot fi implicate în legarea ionilor metalici: O28, N11, N12 și O30.

Calculul teoretic arată că molecula Calcon prezintă două legături de hidrogen intramoleculare.

Spectrul vibrational IR

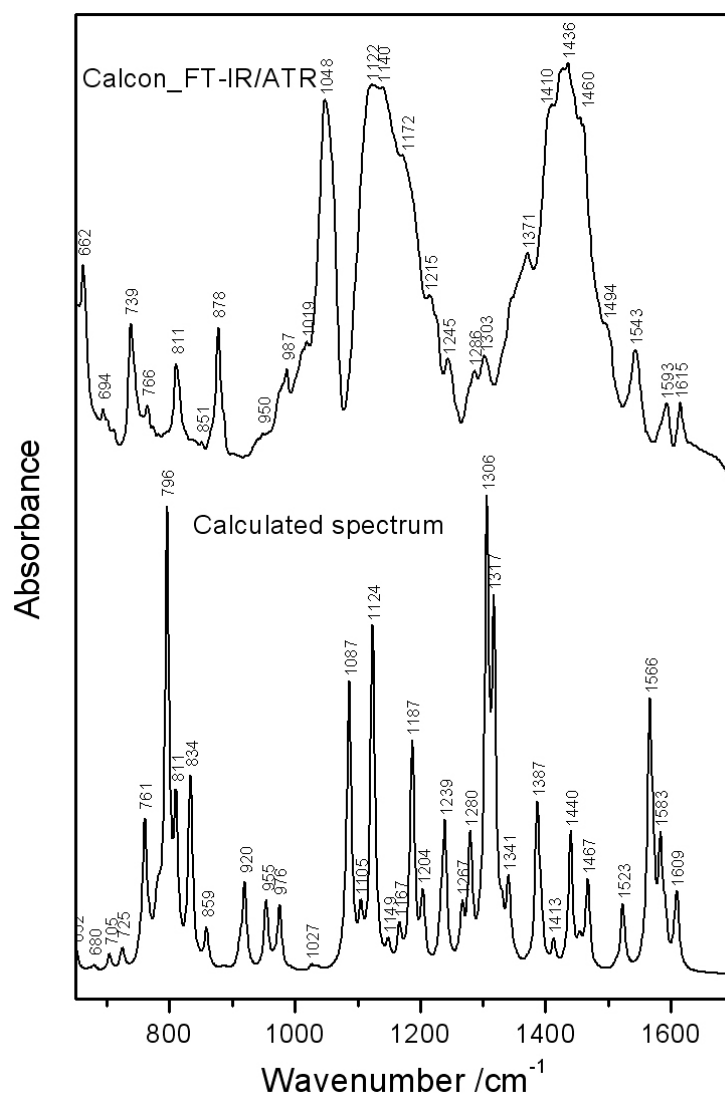


Figura 8 Spectrul FTIR/ATR experimental și IR calculat (B3LYP/6-31g(d)) pentru molecula Calcon.

Tabel 4. Numerele de undă IR experimentale și calculate selectate pentru molecula Calcon.

Experimental wavenumbers (cm ⁻¹)	Calculated wavenumbers (cm ⁻¹)	
	B3LYP	Band assignment
662	652	ip. ring2 deformation, ρ (SO ₃ H), δ (CH ring2)
739	761	ip. ring2 deformation, ν (SO ₃ H), δ (CH ring2), ν (C20SO ₃ H)
811	796	op. bending CH ring2, ip. ring2 deformation, ν (SO ₃ H)
878	920	ip. (ring1, ring2) deformation, δ (CH ring1, ring2), ν (C20SO ₃ H)
1048	1087	δ (O24H), δ (CH ring1, ring2)
1122	1124	δ (O24H), ν (SO ₃ H)
1140	1149	δ (CH ring1, ring2)
1172	1187	δ (CH ring1, ring2), ν (C10N11)
1215	1204	δ (CH ring1)
1245	1239	δ (CH ring1, ring2), ip. (ring1, ring2) deformation, δ (O30H)
1286	1280	ν (CC ring1), δ (CH ring1, ring2), ν (N12N11), δ (O30H, O28H), ν (C9O30H)
1303	1306	ν (C10N11), δ (O30H, O28H), ν (CC ring1), δ (CH ring1)
1371	1387	ν (N12N11), δ (O28H), ν (CC ring1, ring2), δ (CH ring1, ring2)
1410	1413	δ (CH ring1), δ (O30H), ν (CC ring1)
1436	1440	δ (CH ring2, ring1), ν (C22O28H), ν (CC ring2)
1460	1467	ip. ring1 deformation, δ (CH ring1), δ (O30H)
1543	1566	ν_s (CC ring2), δ (O30H, O28H)
1593	1583	ν_s (CC ring1, ring2), δ (O30H, O28H), δ (CH ring2, ring1)
1615	1609	ν_{as} (CC ring1), δ (O30H), δ (CH ring1)

ν -stretching, ν_{as} - asymmetric stretching, ν_s - symmetric stretching, δ -in-plane bending, op.-out of plane, ip.-in plane; ring1- naphthalene (C1-C10), ring2- naphthalene(C13-C22)

Spectrele SERS ale complexilor Calcon-metal

Mai mulți complexi Calcon-metal pot fi diferențiate prin spectrul lor SERS caracteristic. Figura 9 arată spectrele SERS ale complexilor EBT-Cu(II), -Fe(III), -Mn(II) și -Pb(II). Spectrele SERS a complexilor Calcon-metal arata similitudine în poziția de banda cu spectrul SERS al complexului Calcon-Cu(II). Prin urmare, atribuirea benzilor SERS a complexilor Calcon-metal este similara cu atribuirea benzilor complexului Calcon-Cu(II).

Fiecare spectru SERS ale complexilor Calcon-metal din Figura 9 prezintă o amprenta caracteristica spectrală.

Mai jos sunt enumerate câteva benzi SERS marker reprezentative pentru fiecare complex Calcon-metal, cum ar fi: 1095, 1149, 1288, 1325, 1373, 1440, 1508, 1591 cm⁻¹ pentru Calcon-Cu(II), 1145, 1236, 1285, 1325, 1370, 1438, 1507, 1559 cm⁻¹ pentru Calcon-Fe(III), 1148, 1331, 1385, 1448, 1503, 1568, 1609 cm⁻¹ pentru Calcon-Mn(II) și 715, 823, 1320, 1372, 1616 cm⁻¹ pentru Calcon-Pb (II).

Amprentă spectrală specifică fiecărei molecule va fi folosită în continuare pentru identificarea ionilor metalelor grele.

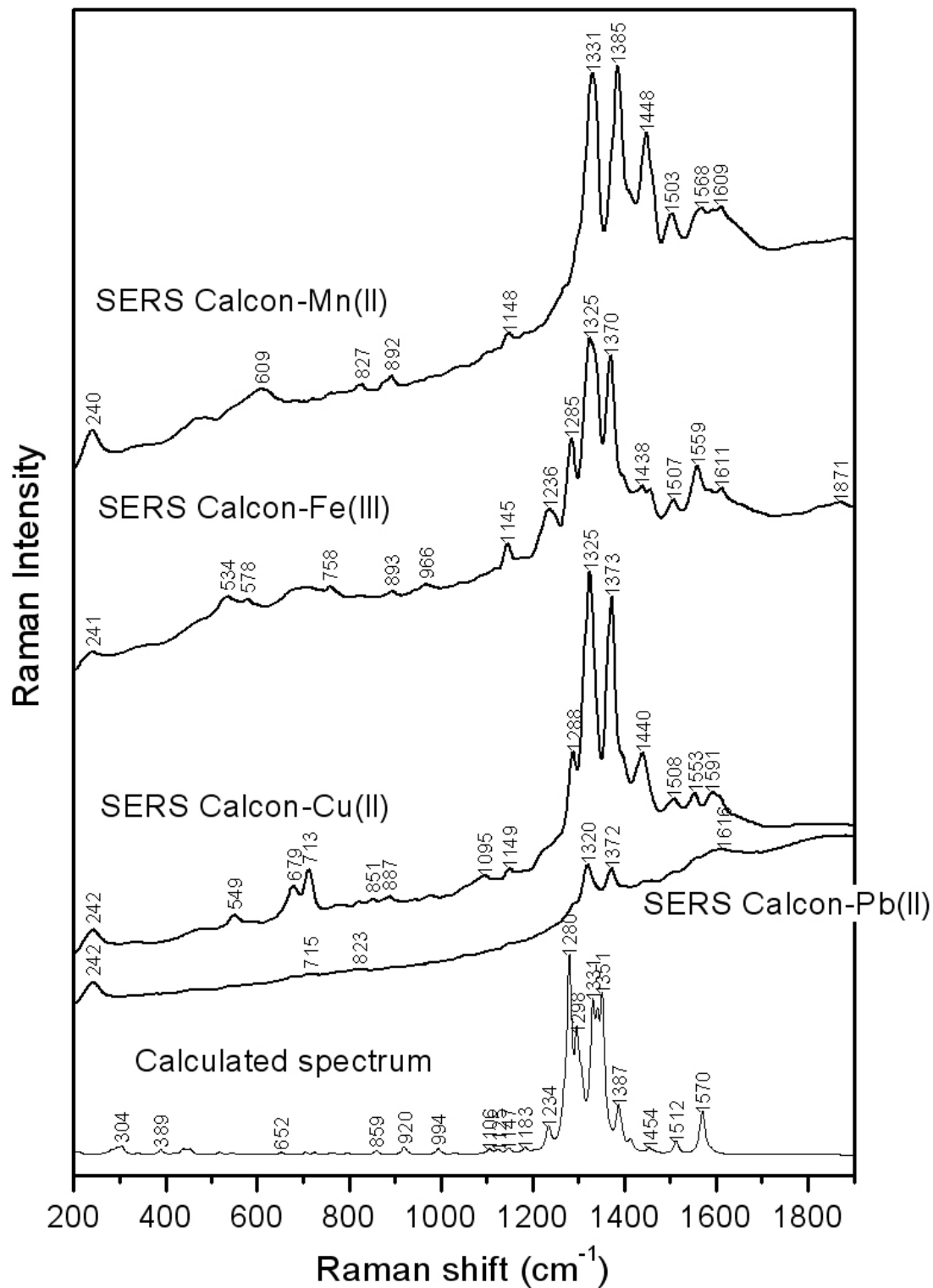


Figura 9. Spectrul Raman calculat cu metoda B3LYP/6-31G(d) al ligandului Calcon si Spectrele SERS ale ligandului Calcon cu ionii Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} .

Spectrul RMN calculat

Spectrul RMN calculat corespunde geometriei Calcon optimizate în fază gazoasă folosind trei seturi de bază: 6-31G(d) la care au fost adăugate funcțiile de polarizare pentru atomii de hidrogen, precum funcțiile difuze pentru atomii grei și setul cc-pVDZ. Valorile deplasărilor chimice calculate sunt prezentate în tabelul 5. Acest ultim set de bază s-a demonstrat a fi foarte eficient pentru calculul deplasărilor chimice ale moleculelor de carbon.

Tabel 5. Deplasările chimice calculate prin metoda B3LYP NMR(Giao) pentru molecula Calcon (în ppm).

Nucleu	deplasare chimica calculate cu setul de baza cc-pVDZ (ppm)	Nucleu	deplasare chimica calculate cu setul de baza 6-31G(d) (ppm)
C1	121.56	H27	4.86
C2	123.59	H29	12.39
C3	118.56	H31	12.8
C4	123.31	H32	7.07
C5	114.96	H33	7.66
C6	125.6	H34	7.59
C7	131.35	H35	7.41
C8	113.67	H36	7.6
C9	148.77	H37	8.2
C10	124.29	H38	8.26
C13	126.42	H39	7.62
C14	125.96	H40	7.51
C15	115.21	H41	8.5
C16	122.8	H42	7.65
C17	119.52		
C18	121.67		
C19	117.64		
C20	138.71		
C21	115.91		
C22	144.55		

Amprentă spectrală specifică fiecărei molecule va fi folosită în continuare pentru identificarea ionilor metalelor grele.

Director proiect,
Dr. Szabó László