

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 (unică) 2011**

Obiectivele etapei:

1. Caracterizarea experimentală fizico-chimică a ionoforilor și a complexilor de Al^{+3} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} corespunzători. (Continuare din 2010)
2. Evaluarea selectivității și inter-selectivității ionoforilor la diferiți ioni ai metalelor grele precum și a sensibilității metodei SERS.
3. Raportare preliminară și diseminarea rezultatelor.

Valorificarea rezultatelor

a) Articole publicate în cadrul fazei

1. Surface-enhanced Raman scattering and DFT investigation of Eriochrome Black T metal chelating compound László Szabó, Krisztian Herman, Nicolae Leopold, Vasile Chiș, Spectrochimica Acta Part A, 79, 2011, 226-231

2. Surface-enhanced Raman scattering and DFT investigation of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and its metal complexes, László Szabó, Krisztian Herman, Nicoleta E. Mircescu, Alexandra Fălămaș, Loredana F. Leopold, Nicolae Leopold, Claudia Buzumurgă, Vasile Chiș, Spectrochimica Acta Part A, (submitted 2011).

3. FTIR, FT-Raman, SERS and DFT study of Calcon and its metal complexes, L. Szabó, K. Herman, N. E. Mircescu, A. Falamas, L. F. Leopold, N. Leopold, V. Chiș, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Physica, LVI, 2, 2011, 143-154.

b) Lucrări comunicate la conferințe

1. P132. Surface-enhanced Raman scattering and DFT investigation of Eriochrome Black T metal chelating compound, L. Szabó, N. Leopold, A. Fălămaș, C. Buzumurgă, V. Chiș, 14th European Conference on the Spectroscopy of Biological Molecules (ECSBM 2011), August 29st – September 3th 2011, Coimbra, Portugalia.

2. P45. Vibrational and DFT investigation of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and its metal complexes, L. Szabó, K. Herman, N. E. Mircescu, A. Fălămaș, L. F. Leopold, N. Leopold, C. Buzumurgă, V. Chiș, Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems (BIONANOSPEC 2011), September 4-7, 2011 Cluj-Napoca, Romania.

În conformitate cu obiectivele propuse pentru anul 2011 în cadrul acestui proiect, etapele au vizat caracterizarea fizico-chimică - teoretică și experimentală -, studii spectroscopice SERS a unor ionoforilor și a complexilor de Al^{+3} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} corespunzători. Au fost aleși următorii ionofori:

1. 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (**PAN**) (CAS: 85-85-8)
2. 1,5-Diphenylcarbazide (**DPC**) (CAS: 140-22-7)
3. Eriochrome black T (**EBT**) CAS: 1787-61-7

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 folosind un spectrometru Raman DeltaNu Advantage 210 (DeltaNu, Laramie, WY) echipat cu un laser HeNe emitând la 633 nm. Puterea laserului a fost de 4 mW și rezoluția spectrală de 10 cm^{-1} . Pentru toate măsurătorile SERS s-a adăugat 25 μl de analit la 0.5 mL de colloid de argint, concentrația finală a complexilor metalici în soluția coloidală fiind $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Pentru prepararea complexilor de metal au fost utilizate următoarele săruri de metal: clorură de aluminiu (III) hexahidrat, clorură de mangan (II) tetrahidrat, fier (III) hexahidrat, sulfat cupru (II) pentahidrat, sulfat zinc (II) heptahidrat și nitrat de plumb (II). Ionoforii (PAN, DPC, EBT) și sărurile de metal s-au dizolvat în metanol respectiv apă ultrapură. Complecși de PAN, DPC și EBT cu Al (III), Mn (II), Fe (III), Cu (II), Zn (II) și Pb (II) au fost preparate prin adăugarea 1 ml de soluție de sare de metal la diluție 10^{-3} M la 1 ml 10^{-3} M soluție PAN, DPC și EBT.

Pentru înregistrarea spectrelor RMN s-a folosit spectrometrul Avance 500 MHz UltraShield (Bruker) pentru măsurători pe probe lichide, folosind solvenți deuterati, câmpul magnetic disponibil în cazul acestui spectrometru de 11.4 T, este produs de o bobină supraconductoare aflată la temperatura heliului lichid. S-au efectuat măsurători pe nucleele ^1H și ^{13}C , iar ca standard intern s-a folosit tetrametilsilanul (TMS). Probele au fost preparate prin diluarea lor în DMSO- d_6 (semnal pentru ^1H la 2.512 ppm și 39.476 ppm pentru ^{13}C). Spectrele au fost înregistrate folosind un singur puls de excitare de $10 \mu\text{s}$ pentru ^1H și $8 \mu\text{s}$ pentru ^{13}C . Semnalul FID a fost achiziționat de 128 de ori pentru ^1H și de 2048 ori pentru ^{13}C .

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 vibracionale, RES, RMN, UV-Vis, sarcini atomice parțiale și altele. Cunoscând 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.

Optimizarea geometriei moleculare și calculul frecvențelor vibraționale au fost efectuate cu pachetul software Gaussian 09 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:

$$I_i = \frac{f(v_0 - v_i)^4 S_i}{v_i \left[1 - \exp\left(-\frac{hc v_i}{kT}\right) \right]}$$

unde v_0 numărul de undă al radiației laser excitatoare, v_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 09. 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. Numerele de undă calculate au fost scalate cu factorul 0.9614, corespunzător metodei B3LYP/6-31G(d), factor raportat în literatura de specialitate. Frecvențele de vibrație obținute sunt prezentate în tabelele următoare.

Deplasările chimice RMN au fost calculate folosind metoda GIAO (Gauge-Including Atomic Orbitals), implementată în programul Gaussian 09, folosindu-se funcționala hibridă B3LYP, cu seturile de bază 6-31G(d), 6-31+G(d,p) și cc-pVDZ.

În figurile de mai sus 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.

Studii spectroscopice de Rezonanță Magnetică Nucleară (RMN) asupra ionoforilor și a complexelor metalici corespunzători.

Moleculele PAN, DPC și EBT au fost dizolvate în apă deuterată în vederea înregistrării spectrelor RMN. Figura 1 din Anexa I. prezintă spectrul RMN ^1H al PAN(a), DPC(b) și EBT(c) obținut experimental.

Spectrele RMN calculate corespund geometriilor PAN, DPC și EBT 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. Rezultatele sunt sumarizate în tabelul 1 din Anexa I. Concordanța bună între valorile experimentale și cele teoretice validează structura moleculară a liganzilor PAN, DCP și EBT obținută în urma calculelor DFT.

Studii spectroscopice Raman amplificat de suprafețe (SERS) asupra ionoforilor (PAN, DCP și EBT) și a complexelor metalici corespunzători. Studii spectroscopice SERS asupra ionoforilor în prezența de amestecuri ale ionilor metalelor grele Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și Pb^{2+} pentru evaluări de interselectivitate. Studiul influenței a diferiți factori ca timp de răspuns, pH-ul soluției, stabilitatea în timp asupra sensibilității SERS precum și asupra eficienței formării legăturilor metal-ionofor.

1. Molecula 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN)

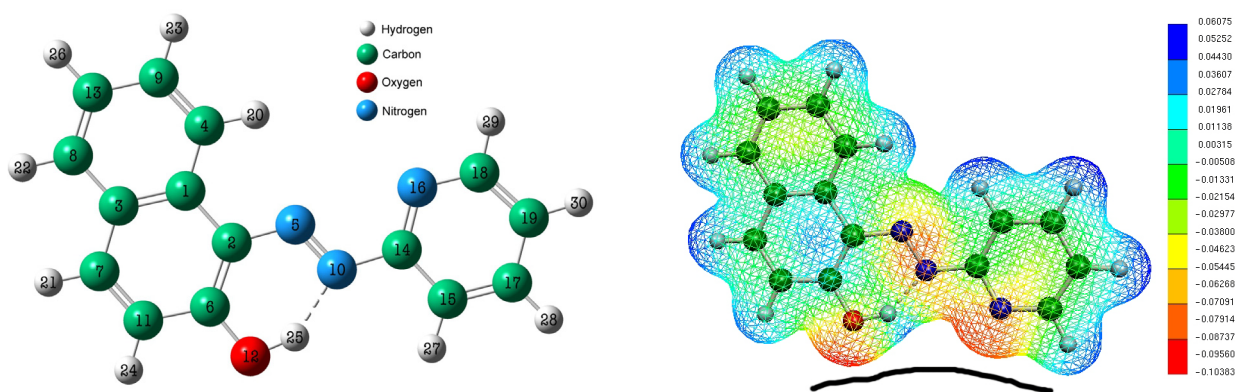


Figura 2. Geometria optimizată și potențialul electrostatic molecular 3D calculat B3LYP/6-31G(d) în unități atomice (a.u.) mapat pe isosuprafața densității electronice de 0.02 a.u. împreună cu schema geometriei de adsorbției a moleculei PAN pe suprafața de argint.

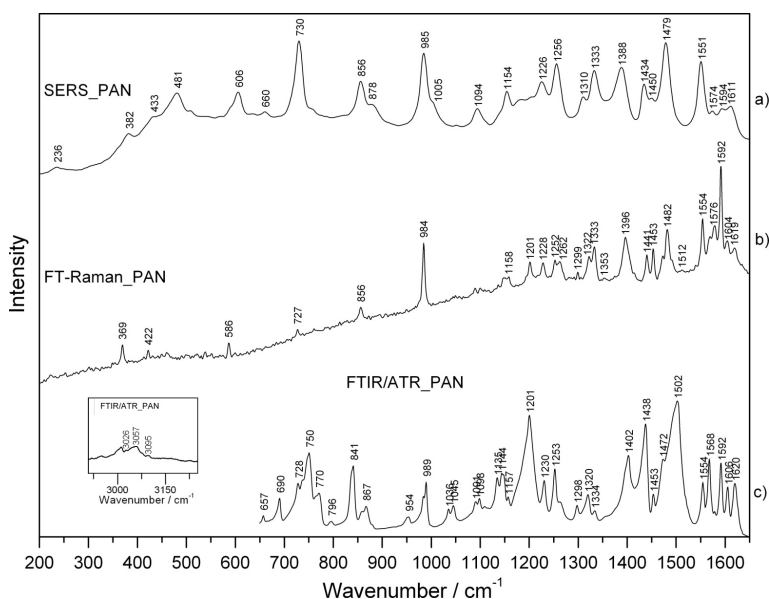


Figura 3. Spectrele SERS (a), FT-Raman (b) și FTIR/ATR (c) experimentale pentru molecula PAN.

de naftalină sunt prezente la 1201, 1230, 1253, 1334, 1402, 1453, 1472, 1502 și 1592 cm^{-1} . Benzile de la 1554

Spectrele experimentale FTIR/ATR, FT-Raman și SERS sunt prezentate în Figura 3. Cele mai intense moduri de vibrații SERS, Raman și IR experimentale și calculate ale moleculei PAN, împreună cu asignările propuse sunt rezumate în Tabelul 2 din Anexa I. După cum se poate observa în Tabelul 2, numerele de undă teoretice calculate sunt într-o bună concordanță cu valorile FTIR experimentale.

Benzile reprezentative din spectrul FTIR/ATR al PAN sunt 728, 750, 841, 989, 1098, 1157, 1201, 1230, 1253, 1334, 1402, 1438, 1453, 1472, 1554, 1592, 1604 și 1620 cm^{-1} . Unele dintre aceste benzi sunt prezente în spectrele Raman și SERS, dar ușor deplasate (vezi Tabelul 2 din Anexa I). Benzile de la 750 și 841 prezintă vibrația de întindere în afara planului ale grupării CH a celor două ringuri. Vibrația de întindere a legăturilor C-C cuplat cu vibrația de întindere a grupului CH al ringului

și 1568 cm^{-1} reprezintă vibrația de întindere a legăturilor C-C și C-N cuplată cu vibrația de întindere a grupării CH al ringului piridinic. Vibrația de întindere a legăturilor N=N apare la $1334, 1402, 1453, 1472$ și 1568 cm^{-1} . Banda IR de la 1626 și de la 1606 cm^{-1} este atribuită vibrațiilor de întindere a grupărilor C-OH și C=C ale ringului naftalinic. Numărul de undă calculat pentru această bandă este la 1611 cm^{-1} . Dublura acestei benzi și inintensitatea medie a ei pot fi explicate considerând interacțiunile intermoleculare ale legăturilor de hidrogen HB implicând grupul CO (vezi Figura 3). Asignări mai cuprinzătoare ale benzilor PAN FTIR sunt arătate în Tabelul 2 din Anexa I.

S-a observat că spectrul Raman este acoperit de un semnal puternic de fluorescență atunci când moleculele sunt excitate cu radiația laser HeNe la lungimea de undă 633 nm . Pentru a evita acest inconvenient, a fost folosit un laser NdYAG ce emite la 1064 nm . Spectrul FT-Raman al moleculei PAN este prezentat în Figura 3. Asignarea benzilor FT-Raman și SERS a fost făcută comparând direct benzile experimentale cu benzile calculate prin metoda DFT considerând atât secvența de frecvențe cât și tiparul intensităților. Tabelul 1 din Anexa I. prezintă cele mai importante benzi FT-Raman și SERS cât și numerele de undă B3LYP/6-31G(d) calculate al moleculei PAN cu asignările aferente. Numerele de undă teoretice prezise sunt în bun acord cu valorile FT-Raman experimentale. Media deviațiilor absolute între experiment și teorie este 8.79 cm^{-1} .

Trecând de la spectrul FT-Raman la spectrul SERS al PAN în Figura 3, câteva benzi sunt deplasate și intensitățile relative se modifică datorită adsorbției moleculei pe suprafața de argint. Majoritatea benzilor SERS sunt deplasate spre frecvențe mai mari.

Spectrul SERS al PAN este dominat de benzi atribuite ringului naftalinic la $730, 856, 878, 1154, 1256, 1333, 1388, 1434, 1479, 1594$ și 1611 cm^{-1} , și benzi atribuite ringului piridinic la $636, 985, 1051, 1094, 1154, 1310, 1450$ și 1551 cm^{-1} .

Ca o amprentă vibrațională, banda de la 985 SERS și $984\text{ FT-Raman cm}^{-1}$ este asignată vibrației de respirație a ringului piridinic. Vibrația de respirație a ringului naftalinic este prezentă la 730 cm^{-1} în spectrul SERS iar în spectrul FT-Raman la 727 cm^{-1} .

La 1252 cm^{-1} în spectrul Raman și la 1256 cm^{-1} în spectrul SERS sunt prezente amprente spectrale ale vibrațiilor de deformare ale legăturilor CH și vibrațiilor de întindere ale legăturilor CC în ringul naftalinic. Pe de altă parte, la 1158 cm^{-1} în spectrul Raman și la 1154 cm^{-1} în spectrul SERS sunt prezente două vibrații de deformare ale ambelor ringuri. Alte benzi amplificate în spectrul SERS apar la numerele de undă 1479 cm^{-1} și 1551 cm^{-1} , asignate vibrațiilor de întindere ale legăturilor C-C, C-N și C-H ale ringului piridinic. Asignările mai cuprinzătoare ale benzilor SERS și FT-Raman al PAN sunt prezentate în Tabelul 1 din Anexa I.

După cum se poate observa din distribuția MEP (Figura 2) a moleculei PAN, sarcina negativă este localizată pe atomii de O și N. Astfel, atunci când este adăugată la soluția coloidală de argint, adsorbția moleculei la suprafața de argint se produce prin atomii de O și N.

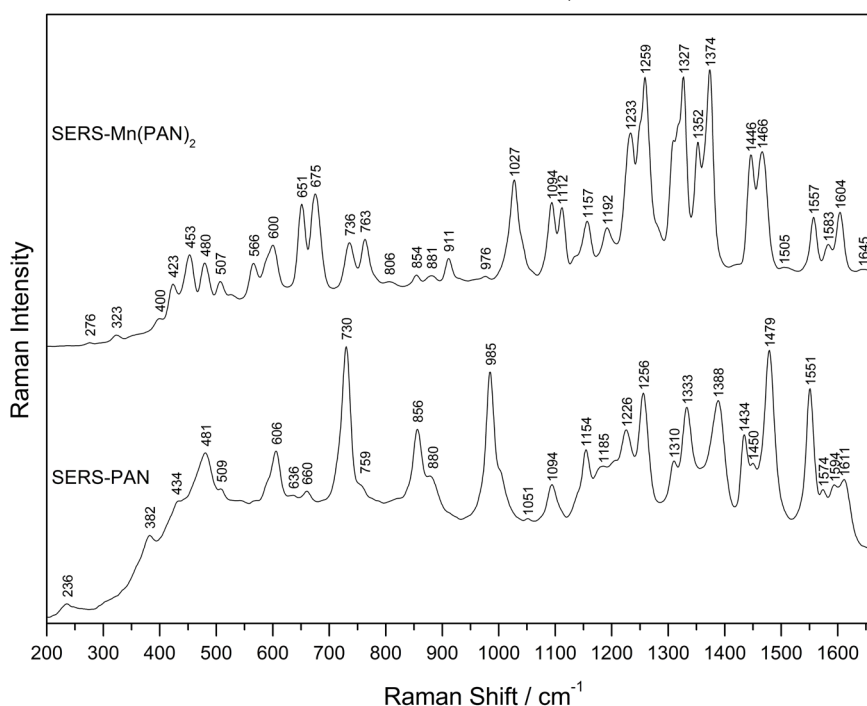


Figura 4. Spectrul SERS al PAN și Spectrul SERS al complexului PAN-Mn(II).

Spectrul SERS al PAN-Mn(II) este prezentat în Figura 4. Spectrul SERS al complexului PAN-Mn(II) prezintă câteva diferențe în comparație cu spectrul SERS al moleculei PAN. Unele benzi sunt deplasate cu până la $\sim 10\text{ cm}^{-1}$ iar intensitățile relative sunt modificate. Noi benzi pot fi observate la $566, 763, 911, 1027, 1112, 1352, 1645\text{ cm}^{-1}$. În particular, benzile de la $566, 600, 651$ și 675 cm^{-1} indică vibrații de întindere ale grupărilor Mn-O și Mn-N. Asignările benzilor SERS ale complexului PAN au fost efectuate comparând benzile experimentale cu spectrul calculat cu metoda DFT pentru complexul PAN-Mn(II). Tabelul 3 din Anexa I. prezintă cele mai

importante benzi SERS ale PAN, complexului PAN-Mn(II) și numerele de undă calculate cu metoda B3LYP/6-31G(d), cât și asignarea benzilor obținute prin calcule DFT.

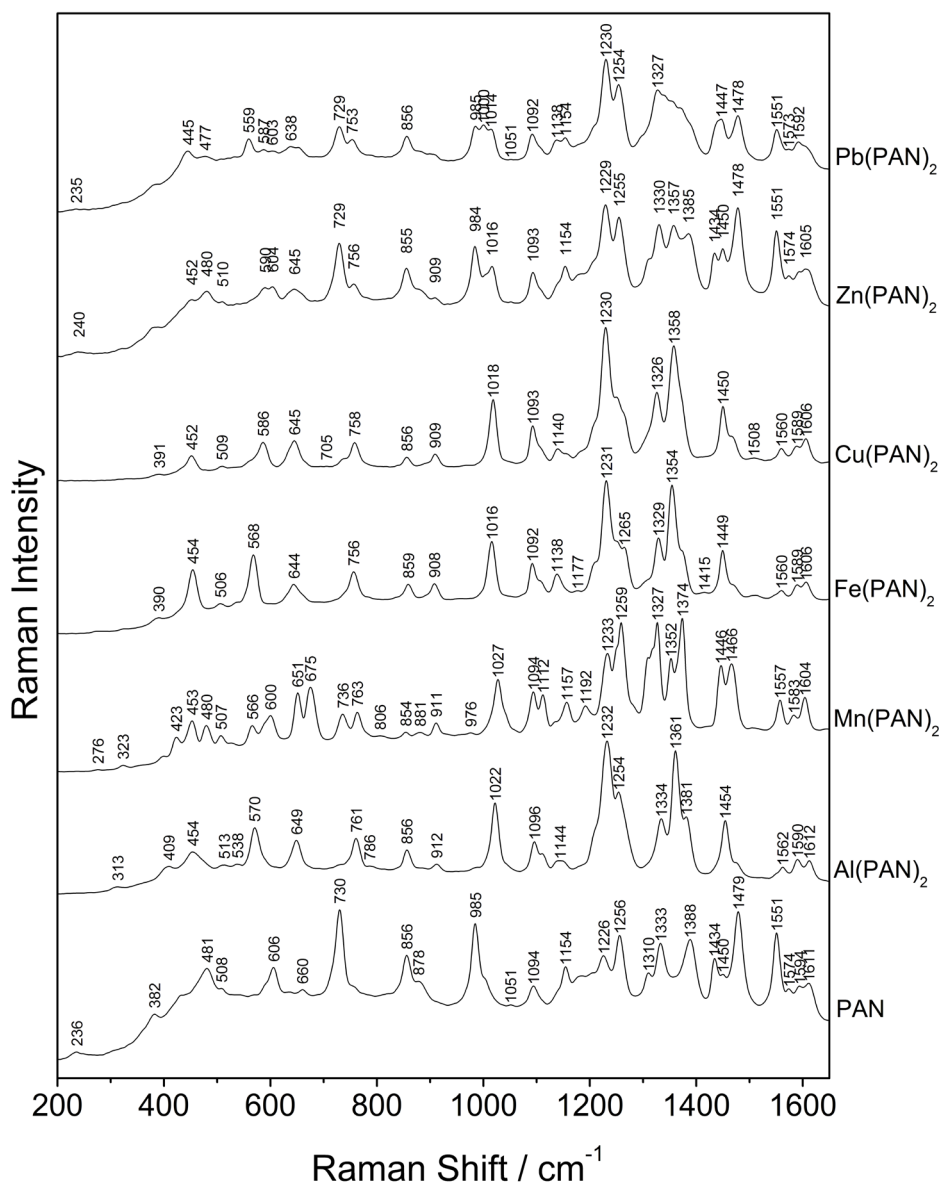


Figura 5. Spectrele SERS ale complexilor PAN cu Al(III), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Pb(II) preparați la raportul stoichiometric 1:2.

O analiză atentă a acestor spectre arată că complecși PAN-metal pot fi diferențiați după amprenta lor spectrală SERS. În figura 5 sunt date spectrele SERS ai tuturor complexilor investigați, PAN- Al(III), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Pb(II). Se observă la fel de ușor faptul că multe benzi SERS corespunzătoare complexilor PAN-Al(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Pb(II) sunt similare cu cele observate pentru complexul PAN-Mn(II), deplasările medii fiind în domeniul spectral de 10-20 cm⁻¹. Astfel, asignările acestor benzi SERS ai complexilor PAN-metal pot fi presupuse similare cu cele date pentru complexul PAN-Mn(II) în tabelul 3 din Anexa I. Cu toate acestea, pentru fiecare complex PAN-metal se pot identifica benzi caracteristice în spectrele lor date în figura 5.

În ceea ce urmează vom discuta benzile SERS caracteristice fiecărui complex, asignările lor fiind date în tabelul 4 din Anexa I. Banda de la 454 cm⁻¹ apare cu o intensitate semnificativ mai mare în spectrul SERS al complexului PAN-Fe, în timp ce banda de la 570 cm⁻¹ pentru complexul cu Al apare și pentru Fe, deplasat ușor spre roșu cu 2 cm⁻¹. La 600 cm⁻¹ se observă o bandă distinctă pentru complexul cu Mn, o bandă similară fiind prezentă la 606 cm⁻¹ în spectrul moleculei PAN.

Un dublet format de benzile de la 729 și 756 cm⁻¹ este caracteristic pentru complecșii cu Zn și Pb. Totuși, pentru Zn, banda de la 729 cm⁻¹ are o intensitate semnificativ mai puternică, iar banda de la 756 cm⁻¹ se deplasează la 753 cm⁻¹ pentru Pb. Banda componentă de la 756 cm⁻¹ este puternică pentru complexul cu Fe și Cu și pentru acești complecși apare fără componenta de număr de undă mai mică.

O bandă cu intensitate mai slabă la 908 cm⁻¹ apare în spectrul SERS al complexului cu Fe, dar și la complecșii cu Al, Mn și Cu (ușor deplasate). Banda de la 984 cm⁻¹ prezentă la complexul cu Zn, are origine din banda de la

985 cm^{-1} a moleculei PAN și apare și pentru complexul cu Pb. Totuși, pentru ultimul complex, formează un triplet caracteristic (împreună cu benzile prezente la 1000 și 1014 cm^{-1}). Banda distinctă de la 1022 cm^{-1} pentru complexul cu Al, este de asemenea puternică pentru complexul cu Mn, Fe și Cu, dar este deplasată cu aproximativ 5 cm^{-1} .

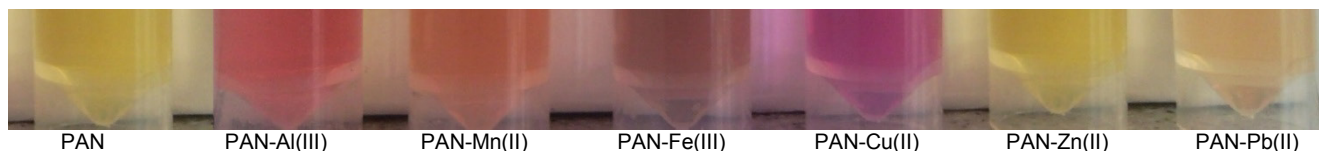
O bandă clară la 1192 cm^{-1} este văzută doar în spectrul complexului cu Mn. Banda de la 1232 cm^{-1} are o intensitate puternică pentru toți complecșii, exceptând pentru cel cu Mn. Pare a apărea din banda SERS de la 1226 cm^{-1} observată în spectrul moleculei PAN. Este acompaniată de o bandă distinctă, mai intensă la 1259 cm^{-1} în spectrul complexului cu Mn, dar este de asemenea intensă pentru restul complecșilor.

Pentru complexul cu Mn, banda de la 1327 cm^{-1} are tipar inversat al intensității comparat cu ceilalți complecși. Benzile de la 1361, 1354 și 1358 cm^{-1} pentru complecșii cu Al, Fe, Cu și Zn pot fi folosite pentru identificarea acestora cu ajutorul spectroscopiei SERS. O bandă distinctă puternică la 1374 cm^{-1} este reprezentativă pentru spectrul SERS al complexului cu Mn. În spectrul SERS al complexului cu Al, o bandă intensă se poate observa la 1454 cm^{-1} , care apare deplasată spre roșu cu 5-8 cm^{-1} pentru complecșii cu Mn, Fe, Cu și Zn.

Banda foarte intensă de la 1478 cm^{-1} este distinctă pentru complexul cu Zn și mai puțin evidentă pentru Pb. Pentru complexul cu Mn ea este deplasată spre roșu, la 1466 cm^{-1} . Complexul cu Zn are o altă bandă distinctă și intensă la 1551 cm^{-1} , care este observată și la complexul cu Pb, dar cu o intensitate mai scăzută și își are originea de la banda intensă observată pentru molecula PAN.

În final, banda de la 1604 cm^{-1} apare cu o intensitate apreciabilă doar pentru complexul Mn. În concluzie, putem arăta un număr de benzi SERS caracteristice pentru fiecare complex, cum sunt date în ultimul rând al tabelului 4 din Anexa I.

Figura 6 prezintă culoarea complecșilor PAN-metal cu Al(III), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Pb(II).



Au fost înregistrate și spectrele UV-VIS ale PAN și a complecșilor PAN- Al(III), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Pb(II), acestea sunt prezentate în figura 7.

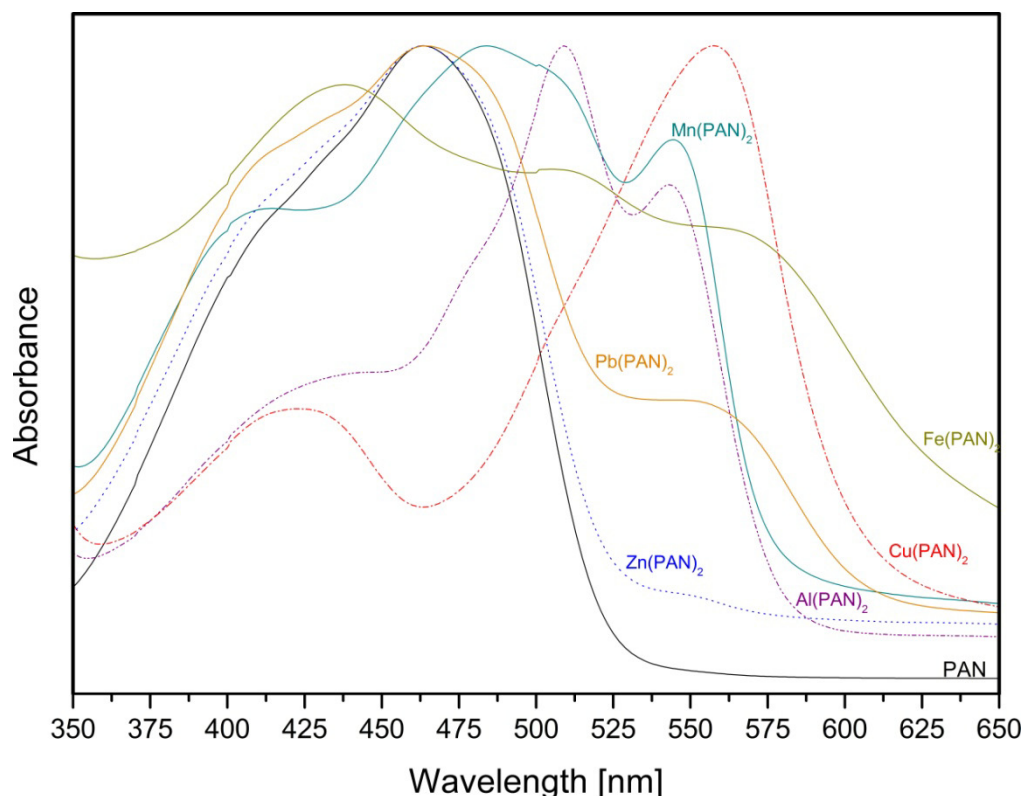


Figura 7. Spectrele de absorbție UV-VIS ale PAN și a complecșilor PAN- Al(III), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Pb(II).

În Figura 8 din Anexa I. sunt prezentate spectrele SERS ale complecșilor PAN cu Al(III), Ca(II), Mn(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II) și Pb(II) la diferite valori a pH ului soluțiilor.

2. Molecula Eriochrome black T (EBT)

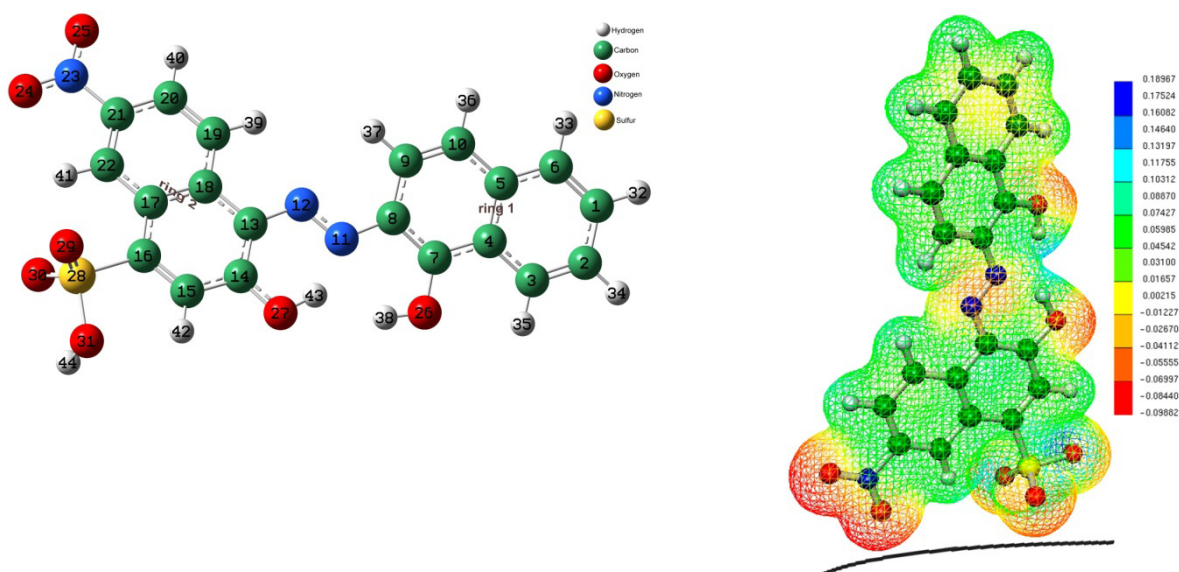


Figura 9 Geometria optimizată și potențialul electrostatic molecular 3D calculat B3LYP/6-31G(d) în unități atomice (a.u.) mapat pe isosuprafața densității electronice de 0.02 a.u. împreună cu schema geometriei de adsorbției a moleculei EBT pe suprafața de argint.

După cum se poate observa din distribuția MEP (figura 9) a moleculei EBT, sarcina negativa este situată în principal pe grupurile NO_2 și SO_3H . Astfel, atunci când este adăugată la soluția coloidală de argint, adsorbția moleculei la suprafața de argint se produce prin grupurile NO_2 și SO_3H . O adsorbție pe suprafața de argint prin grupurile SO_3H și NO_2 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.

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

Spectrul SERS a complexului EBT-Cu (II), obținut din EBT: CuSO_4 1:1 molar, este prezentată în Figura 10. Atomi 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 $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ și intensitățile relative sunt modificate. Deplasările mai importante sunt: $1293\text{-}1337 \text{ cm}^{-1}$, $1335\text{-}1362 \text{ cm}^{-1}$ și $1374\text{-}1402 \text{ cm}^{-1}$.

Banda de la 1337 cm^{-1} indică vibrații de tipul ν (CC ring1, ring2), ν (C7O26), δ (C10H, C15H, C22H, C3H). Vibrațiile ν (CC ring2, ring1), δ (CH ring1, ring2), ν (N11N12) apar la 1362 cm^{-1} , iar vibrațiile ν (C7O26), ν (CC ring2), ν (N11C8), δ (CH ring1, ring2) sunt prezente la 1402 cm^{-1} .

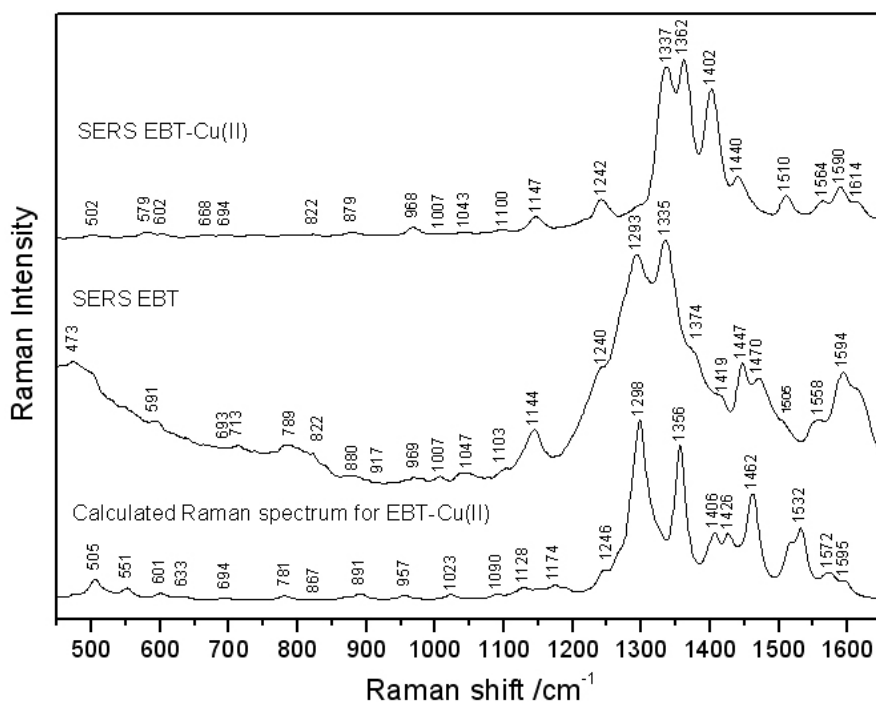


Figura 10. Spectrul Raman calculat cu metoda B3LYP/6-31G(d) (jos), spectrul SERS EBT (mijloc) și spectrul SERS a complexului EBT-Cu(II) (sus).

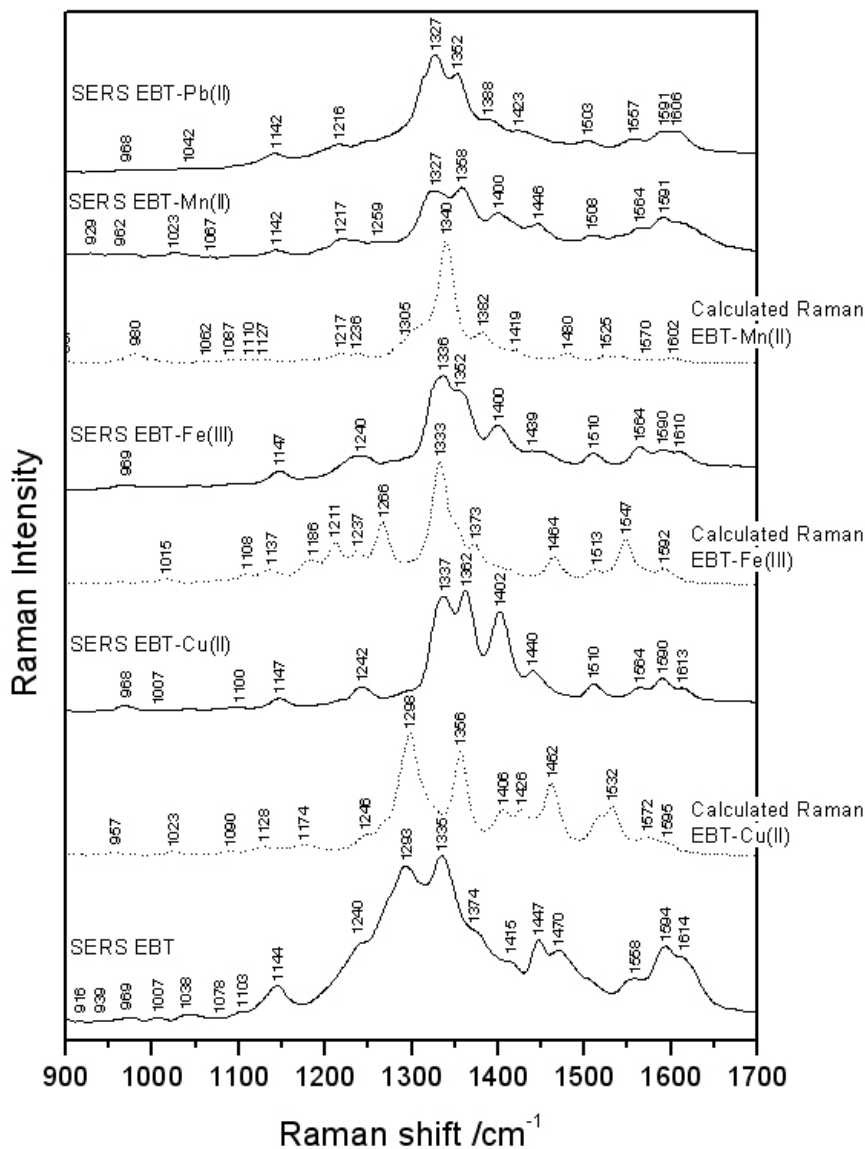


Figura 11. Spectrele SERS, respectiv spectrele Raman calculate cu metoda B3LYP/6-31G(d) ale ligandului EBT cu ionii Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Pb^{2+}

Atribuirile benzilor SERS a complexului EBT-Cu(II) a fost efectuată prin compararea benzilor experimentale cu cele calculate prin metoda DFT. Tabelul 5 din Anexa I. prezinta cele mai importante benzi EBT SERS, benzile SERS a complexului EBT-Cu(II) si numerele de unda calculate pentru acest complex prin metoda B3LYP/6-31G(d).

Mai mulți complecși EBT-metal pot fi diferențiate prin spectrul lor SERS caracteristic. Figura 11 arată spectrele SERS ale complecșilor EBT-Cu(II), -Fe(III), -Mn(II) și -Pb(II). Spectrele SERS a complecșilor EBT-metal arata similitudine în poziția de banda cu spectrul SERS al complexului EBT-Cu(II). Prin urmare, atribuirea benzilor SERS a complecșilor EBT-metal este similara cu atribuirea benzilor complexului EBT-Cu(II) care sunt prezentate în Tabelul 5 din Anexa I.

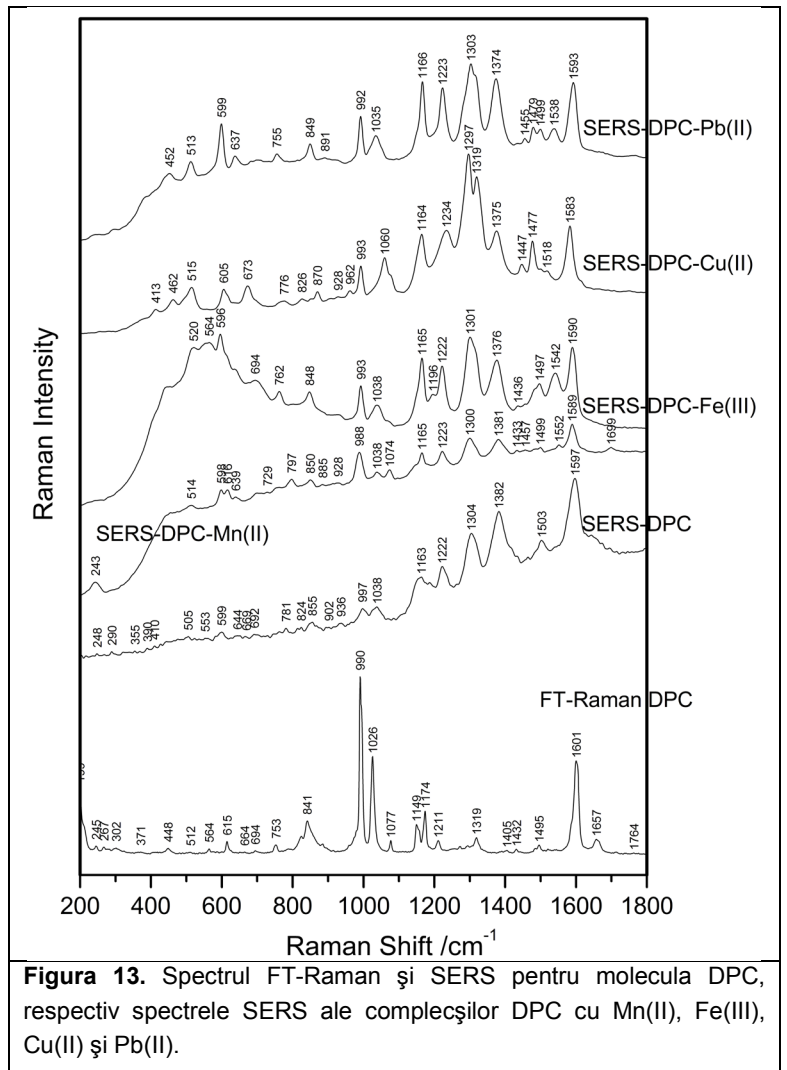
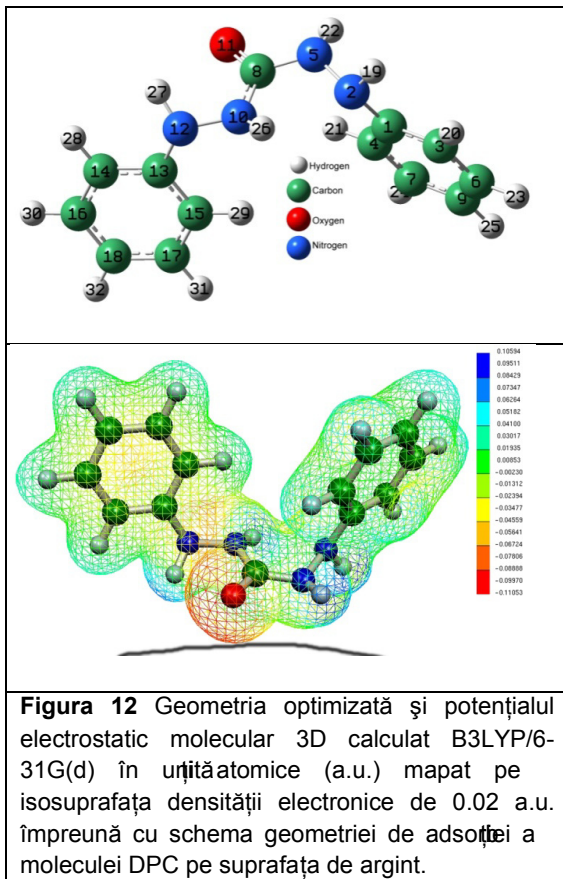
Fiecare spectru SERS ale complecșilor EBT-metal din Figura 11 prezintă o amprenta caracteristica spectrală.

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).

2. Molecula 1,5-Diphenylcarbazine (DPC)

Din distribuția potențialului electrostatic calculat se poate vedea că potențialul electrostatic negativ este concentrat în jurul atomului de oxigen, fapt care dovedește că adsorbția moleculei are loc cu ajutorul acestui atom. De asemenea, în spectrul SERS se pot vedea amplificate benzile Raman corespunzătoare vibrației de respirație ale inelelor benzenice de la 644, 1038 și 1597 cm^{-1} , dovadă a faptului că acestea sează perpendicular pe suprafața metalică. În urma acestor analize putem spune că molecula DPC adsoarbe de suprafața metalică cum este arătat în Figura 12.

Spectrele SERS ale moleculei DPC cât și ale complecșilor ei cu Pb(II), Fe(III) și Cu(II) sunt arătate în Figura 13. Acestea prezintă multe benzi comune, cum ar fi cea de la 1597 cm^{-1} (ușor deplasate spre albastru la complecși). Deasemenea, benzile de la 997 și 1038 apar în spectrele atât ale moleculei simple, cât și ale complecșilor acesteia cu Pb, Fe și Cu ușor deplasate. Benzile foarte intense de la 1307 și cea de la 1597 cm^{-1} care apar din nou în toate spectrele SERS, corespunzând vibrației de respirație al inelelor benzenice.



Totodată, spectrele SERS prezintă și multe benzi specifice fiecărui complex. În spectrul complexului DPC-Cu(II) apare o bandă distinctă la 1319 cm^{-1} , aceasta lipsind cu desăvârșire în spectrele moleculei DPC și a complexelor ei cu Pb(II), Fe(III) și Mn(II). Banda de la 599 cm^{-1} prezintă o intensitate mai puternică în spectrul complexului DPC-Pb(II), în timp ce banda de la 1060 cm^{-1} intensă în spectrul complexului DPC-Cu(II) este deplasată spre roșu cu 25 cm^{-1} . Spectrul complexului DPC-Mn(II) prezintă trei benzi distincte, una fiind la 1074 cm^{-1} iar celelalte două de la 598 și 616 cm^{-1} apărând într-un triplet. Astfel, după analiza benzilor distincte, putem spune că spectroscopia SERS este o metodă cu sensibilitate mare și poate fi folosită cu încredere pentru a distinge molecula DPC și complexii acesteia cu Pb(II), Cu(II), Fe(III) și Mn(II).

Amprentă spectrală specifică fiecărei molecule va fi folosită în continuare pentru identificarea ionilor metalelor grele din probele de sol și probele biologice.

Director proiect,
Dr. Szabo Laszlo