

# Univerzita Karlova v Praze

## Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie



**Jan Kožíšek**

Spektroskopické studium komplexů přechodných kovů s terpyridylovými ligandy  
Spectroscopy study of metal complexes with terpyridyl ligands

Bakalářská práce

Vedoucí práce: RNDr. Ivana Šloufová, Ph.D.

Školitel-konzultant: prof. RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.

prof. RNDr. Blanka Vlčková, CSc.

Praha, 2019

## Abstrakt

Práce je zaměřena na přípravu a charakterizaci oktaedrických komplexů 2,2':6',2''-terpyridinu (tpy) a jeho derivátů s rozdílnými substituenty: Cl (tpyCl), 4-chlorofenyl (tpyPhCl), 2-thienyl (Ttpy)) v poloze 4' střední pyridylové jednotky se železnatými ionty ( $\text{Fe}^{2+}$ ).

Na základě titrace ligandů  $\text{Fe}^{2+}$  ionty byla pomocí UV/vis spektroskopie sledována tvorba a stabilita komplexů. Bylo zjištěno, že molární absorpční koeficient pásu přenosu náboje z kovu do ligandu (MLCT) se zvyšuje v pořadí: tpy < tpyCl < tpyPhCl < Ttpy. Ve stejném pořadí narůstá i poloha maxima MLCT přechodu od 551 nm pro  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  až po 576 nm pro  $[\text{Fe}(\text{Ttpy})_2]^{2+}$ . Spektra Ramanova rozptylu (RS) ligandů byla změřena při excitaci 780 nm, v případě  $\text{Fe}^{2+}$  komplexů byla spektra měřena při 4 excitačních vlnových délkách (445, 532, 633 a 780 nm). Pro získání excitačních profilů jak RS, tak i SERS (povrchem zesíleného Ramanova rozptylu) byl zvolen  $[\text{Fe}(\text{tpyPhCl})_2]^{2+}$  komplex. Na základě DFT výpočtů byly přiřazeny pásy v RS a SERS spektrech jednotlivým vibračním módům v  $D_{2d}$  bodové grupě. Protože podobně jako u dříve publikovaného  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  docházelo v oblasti MLCT přechodu k aktivaci vibračních módů o E symetrii, je předpokládán příspěvek Herzberg-Tellerova mechanismu k celkovému molekulárnímu rezonančnímu zesílení signálu. Maximální zesílení všech pásů v RS excitačních profilech bylo pozorováno při excitaci 532 nm. Naproti tomu, v SERS spektrech byly nalezeny i pásy, jejichž maximální zesílení nastávalo při 633 nm excitaci. Porovnání s teoreticky vypočítaným spektrem a grafické zobrazení jednotlivých vibračních módů ukázalo, že se jedná zejména o rovinné vibrace bočních pyridylových jednotek. Lze tedy usoudit, že za této excitace v případě adsorpce  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$  komplexu na povrch Ag nanočástic dochází k jistým změnám v molekulové geometrii v excitovaném stavu oproti volnému komplexu v roztoku. Důvodem je pravděpodobně interakce substituentu Cl na středovém pyridinovém kruhu s Ag povrchem. Nad rámec práce byla sledována časová závislost vývoje SERS signálu systému Ag nanočástice/ $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$  po přidavku ethanolu. Zpracováním závislosti pomocí faktorové analýzy se podařilo získat informace o průběhu změn ve spektrech povrchové plasmonové extinkce, neboli o průběhu agregace systému přímo ze SERS spekter.

**Klíčová slova:** 2,2':6',2''-terpyridin,  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$  komplex, vibrační spektroskopie, Ramanův rozptyl, rezonanční Ramanův rozptyl, povrchem-zesílený Ramanův rozptyl, spektra povrchové plasmonové extinkce, excitační profil

## Abstract

The work is focused on preparation and characterization of octahedral Fe(II) complexes of 2,2':6',2''-terpyridine (tpy) substituted in 4' position by various groups: Cl (tpyCl), chlorophenyl (tpyPhCl) and 2-thienyl (Ttpy).

Formation and stability of prepared complexes were studied by UV/vis spectroscopy on the basis of titration of tpy ligands by Fe(II) ions. The molar absorption coefficient of the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) band was found to increase in the order: tpy < tpyCl < tpyPhCl < Ttpy. The MLCT band position increases in the same order, starting from 551 nm for  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  to 576 nm for  $[\text{Fe}(\text{Ttpy})_2]^{2+}$ . Raman scattering (RS) spectra of tpy ligands were obtained upon non-resonance 780 nm excitation. Four excitation wavelengths (445, 532, 633 and 780 nm) were used for measurement Fe(II) complexes. The excitation profiles of both Raman scattering and surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectra were constructed for  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$  complex. On the basis of DFT calculations performed for this complex, the Raman active modes have been assigned to the symmetry species of the  $D_{2d}$  point group. Similarly as for the previously studied  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  complex, activation of E modes in the region of MLCT band suggests contribution of Herzberg-Teller mechanism to the overall molecular resonance enhancement. The maximal enhancement of all Raman active bands in RS spectra was observed at excitation 532 nm. On the other hand, several bands with maximal enhancement at 633 nm excitation were found. Comparison with the spectrum obtained by DFT calculation and graphical display of the vibration modes showed these bands to be mainly in-plane vibrations of side pyridine rings of tpy unit. Therefore, some changes in molecular geometry in the excited state of the complex at this excitation occur if the complex is adsorbed on the Ag nanoparticle (AgNP) surface. The reason for it seems to be interaction of Cl atom in the 4' position of tpy with AgNP surface. Moreover, beyond the study, time evolution of SERS signal of the AgNP/  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$  system after addition of ethanol has been followed. Treatment of the spectral series by factor analysis enabled to obtain information about changes in surface-plasmon extinction spectra, about the aggregation stage of the system directly from the SERS spectra.

**Keywords:** 2,2':6',2''-terpyridin,  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$  complex, vibration spectroscopy, Raman scattering, resonance Raman scattering, surface-enhanced Raman scattering, surface plasmon extinction spectra, excitation profile

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval/a samostatně a že jsem uvedl/a všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 23.5.2019

Podpis

## **Poděkování**

Rád bych poděkoval své školitelce RNDr. Ivaně Šloufové, Ph.D. za trpělivost a cenné rady při vedení této práce. Dále bych chtěl poděkovat prof. RNDr. Jiřímu Vohlídalovi, CSc. a prof. RNDr. Blance Vlčkové, CSc. za jejich konzultace a dobré rady. Poděkování také náleží RNDr. Ireně Matulkové, Ph.D. a Bc. Jaroslavu Vackovi za teoretické výpočty komplexů. Děkuji RNDr. Veronice Gajdošové za pořízení TEM snímků. Na závěr bych poděkoval své rodině za podporu při studiu.

# Obsah

1	Úvod .....	1
2	Teoretická část .....	2
2.1	Terpyridylové ligandy .....	2
2.2	Terpyridylové komplexy .....	2
2.3	Ramanova spektroskopie .....	3
2.3.1	Rezonanční Ramanova spektroskopie .....	6
2.3.2	Povrchem-zesílená Ramanova spektroskopie .....	6
3	Cíle práce .....	10
4	Experimentální část .....	11
4.1	Chemikálie a nádobí .....	11
4.1.1	Chemikálie .....	11
4.1.2	Chemické nádobí .....	11
4.2	Příprava stříbrného koloidu .....	12
4.3	Příprava vzorků pro UV/vis spektrofotometrii .....	12
4.4	Příprava vzorků pro Ramanovu spektroskopii .....	14
4.4.1	Příprava roztoků a postup měření komplexů pomocí Ramanova rozptylu .....	14
4.4.2	Příprava pevných vzorků pro měření Ramanova rozptylu .....	15
4.4.3	Příprava vzorků pro měření povrchem-zesíleného Ramanova rozptylu .....	16
4.4.4	Příprava vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii .....	16
4.5	Instrumentace .....	16
4.5.1	NR, RR a SER(R)S spektroskopie .....	16
4.5.2	Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti .....	17
4.5.3	Transmisní elektronová mikroskopie .....	17
4.6	Zpracování a vyhodnocení spekter .....	17
4.6.1	Ramanova spektra a excitační profil komplexu Fe-tpyCl .....	17
4.6.2	Ramanova spektra komplexu Fe-tpyPhCl .....	17
4.6.3	Zpracování SERS spekter Ag-sol/Fe-tpyCl systému .....	18
5	Výsledky a diskuze .....	19
5.1	UV/Vis spektra ligandů a železnatých komplexů .....	19
5.2	Rezonanční a normální Ramanova spektra komplexů .....	22
5.2.1	Ligandy .....	22
5.2.2	Komplexy Fe-L v pevné fázi .....	24
5.2.3	Komplex Fe-tpyPhCl v roztoku .....	27
5.3	Povrchem zesílená Ramanova spektra Fe-tpyCl komplexu .....	28

5.3.1	Kinetika agregace Ag/Fe-tpyCl a Ag/Fe-tpyCl/EtOH systémů .....	28
5.3.2	Faktorová analýza SERS spekter Ag/Fe-tpyCl/EtOH systému .....	33
5.4	Srovnání teoretických a experimentálních spekter .....	37
5.5	Excitační profily Fe-tpyCl komplexu .....	41
5.5.1	NR/RR excitační profily Fe-tpyCl komplexu.....	41
5.5.2	SERS excitační profily Ag/Fe-tpyCl/EtOH systému .....	45
5.5.3	Porovnání excitačních profilů Fe-tpyCl NR/RS – SER(R)S .....	47
6	Závěr.....	49
7	Literatura.....	51
8	Seznam zkratk .....	53
9	Přílohy .....	54

# 1 Úvod

Oktaedrické komplexy dvojmocných kationtů přechodných kovů ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$ ,  $\text{Os}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Cd}^{2+}$ ) s tridentátním ligandem 2,2':6',2''-terpyridinem (tpy) a jeho deriváty jsou v posledních desetiletích ve středu zájmu díky jejich fotochemickým vlastnostem a potenciálnímu uplatnění v oblasti optoelektroniky.<sup>1,2</sup> Tyto komplexy se využívají jako spojky v metalo-supramolekulárních polymerech připravených z  $\alpha,\omega$ -bis(tpy-4'-yl) oligomerů a uvedených kovových iontů, které patří mezi konstitučně-dynamické polymery<sup>3</sup> (dynamery). Při volbě vhodného substituentu v poloze 4', například ligandu s koncovou -SH skupinou, je možno připravit tpy derivát, který má velkou adsorpční schopnost na povrch nanočástic kovů (Ag, Au). Takto funkcionalizované nanočástice kovů mohou na základě zakomplexování koncových tpy jednotek kationty kovů vytvářet samouspořádané funkční nanostruktury s řadou aplikací v nanoelektronice.<sup>4</sup>

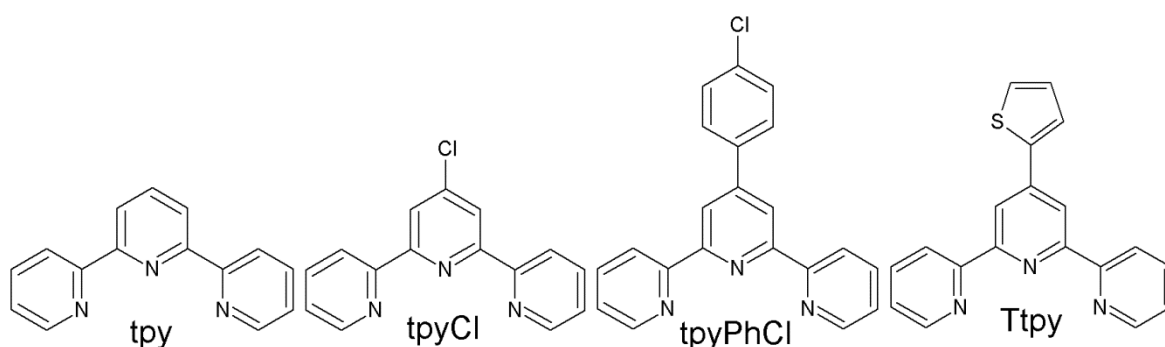
Předkládaná práce se věnuje spektroskopickému studiu derivátů tpy substituovaných v poloze 4', které jsou výchozími látkami při syntéze konjugovaných oligomerů vhodných pro tvorbu metalo-supramolekulárních polymerů. Zejména je studován  $\text{Fe}^{2+}$  komplex s derivátem terpyridinu substituovaným v poloze 4' atomem chloru a to jak pomocí spektroskopie Ramanova rozptylu, tak pomocí povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (surface-enhanced Raman scattering, SERS) v kombinaci s Ag nanočásticemi připravovanými chemickou syntézou. Pozornost byla věnována i rozboru naměřených spekter pomocí faktorové analýzy, sestavení Ramanských a SERS excitačních profilů a přiřazení jednotlivých vibračních pásů teoreticky vypočtenému spektru.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Terpyridylové ligandy

Poprvé byl 2,2':6',2''-terpyridin spolu s 2,2'-bipyridinem připraven v roce 1932 (Obrázek 1A), kdy Morgan a Burstall zahřívali pyridin s bezvodým chloridem železitým v autoklávu.<sup>5</sup> Jedná se o polypyridylové n-donorové ligandy s  $\pi$ -akceptorovými vlastnostmi, které mají vysokou vazebnou afinitu k přechodným kovům.<sup>6</sup> V této práci jsem se zaměřil především na studium komplexů terpyridinu a jeho derivátů, používaných jako výchozí sloučeniny pro syntézy bis-terpyridylových oligomerů pro metalo-supramolekulární polymery (Obrázek 1B, C, D).



**Obrázek 1:** A) 2,2':6',2''-terpyridin (tpy), B) 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridin (tpyCl), C) 4'-(4-chlorofenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (tpyPhCl), D) 4'-(thien-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridin (Ttpy).

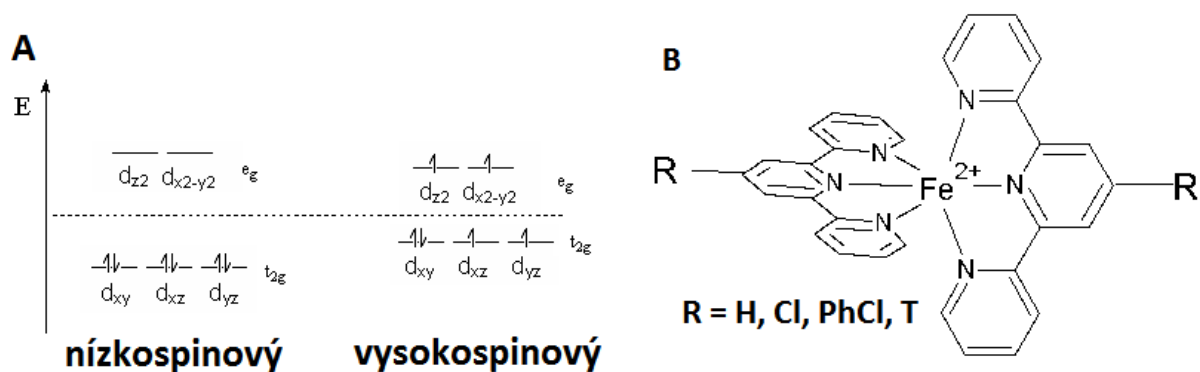
### 2.2 Terpyridylové komplexy

Elektronová struktura železnatých komplexů (konfigurace  $d^6$ ) závisí na pořadí ligandů ve spektrochemické řadě (nízkospinový  $\rightarrow$  vysokospinový komplex), a tedy síle krystalového pole (rozštěpením  $d-d$  hladin) (Obrázek 2A). Terpyridylové komplexy s  $Fe^{2+}$  ionty jsou obvykle za laboratorní teploty nízkospinové, oktaedrické a diamagnetické (Obrázek 2B). Terpyridin a v poloze 4'-substituované terpyridyly jsou symetrické a tvoří symetrické komplexy (mají pouze 1 izomer), zatímco bipy a fenantrolin jsou asymetrické ligandy (vytváří 2 enantiomery).<sup>7</sup> Symetrii kationtu a atomů dusíku ligandů můžeme aproximovat do  $D_{2d}$  symetrie.<sup>8</sup>

Tvorba terpyridylových komplexů probíhá při pokojové teplotě v jednom kroku ze dvou ekvivalentů tpy-R (kde R je substituent, nejčastěji na středním pyridylovém kruhu) a jednoho ekvivalentu železnaté soli. Tyto komplexy mají vysokou termodynamickou stabilitu díky chelátovému efektu, kdy kov s jedním terpyridinem tvoří dva pětičlenné kruhy. Konstanta stability oktaedrického železnatého komplexu ve vodě<sup>9</sup> má hodnotu  $\approx 10^{20}$ ,

v acetonitrilu<sup>10</sup>  $\approx 4 \cdot 10^{12}$ . Bis-terpyridinové komplexy určitých přechodných kovů (Co, v menší míře Fe) mají mírnou tendenci rozpadat se v polárních organických rozpouštědlech (dimethylformamid, dimethylsulfoxid) na mono-tpy komplexy.<sup>11,12,13</sup> Zrušit koordinační vazbu Fe-tpy lze velmi obtížně a jsou k tomu nutné specifické podmínky (vyšší teplota, změna pH, lepší vazebný partner). Tyto komplexy, poskytující zajímavé fotofyzikální a elektrochemické vlastnosti, se využívají v barvívem senzitivovaných solárních článcích (DSSC) a v elektrodové katalýze.<sup>13</sup>

Terpyridylové komplexy s  $\text{Fe}^{2+}$  jsou charakteristické svým modro-fialovým zabarvením, které způsobuje MLCT<sup>14</sup> (metal-to-ligand charge transfer) přechod s maximem při 551 nm ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \pi^*$ ). Absorpční pás MLCT se s různými substituenty v pozici 4' posouvá k vyšším vlnovým délkám.<sup>6</sup>



**Obrázek 2:** A) Spinové uspořádání iontu  $\text{Fe}^{2+}$ , B) struktura komplexu  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ .<sup>15</sup>

### 2.3 Ramanova spektroskopie

Ramanova spektroskopie patří spolu s infračervenou spektroskopií mezi vibračně-spektroskopické metody strukturní analýzy.<sup>16</sup> Vzájemně jsou to doplňkové metody, při nichž se liší základní podmínka vzniku vibrace a také zdroj excitačního záření. Výhodou Ramanovy spektroskopie oproti infračervené spektroskopii je možnost použití běžných optických materiálů (sklo, křemen) a vody jako rozpouštědla.

Základní podmínkou pro aktivitu vibrace v Ramanově spektru je změna polarizovatelnosti molekuly při dané vibraci, tedy schopnost měnit rozložení náboje vlivem vnějšího elektrického pole:

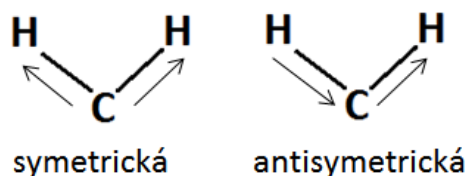
$$\frac{d\alpha}{dQ} \neq 0, \quad (2.1)$$

kde  $\alpha$  je polarizovatelnost a  $Q$  je normální souřadnice.

Základní podmínkou pro aktivitu vibrace v infračerveném spektru je změna dipólového momentu  $\mu$  při dané vibraci:

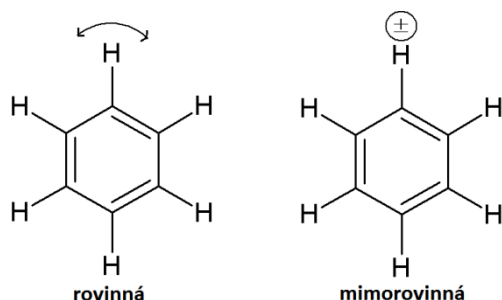
$$\frac{d\mu}{dQ} \neq 0. \quad (2.2)$$

Vibrace můžeme rozdělit do dvou skupin, tedy na valenční a deformační vibrace. Při valenčních vibracích dochází k posunu atomů ve směru vazeb mezi nimi a rozlišujeme zde symetrickou a antisymetrickou vibraci celé skupiny (Obrázek 3).



**Obrázek 3:** Valenční vibrace – symetrická a antisymetrická.

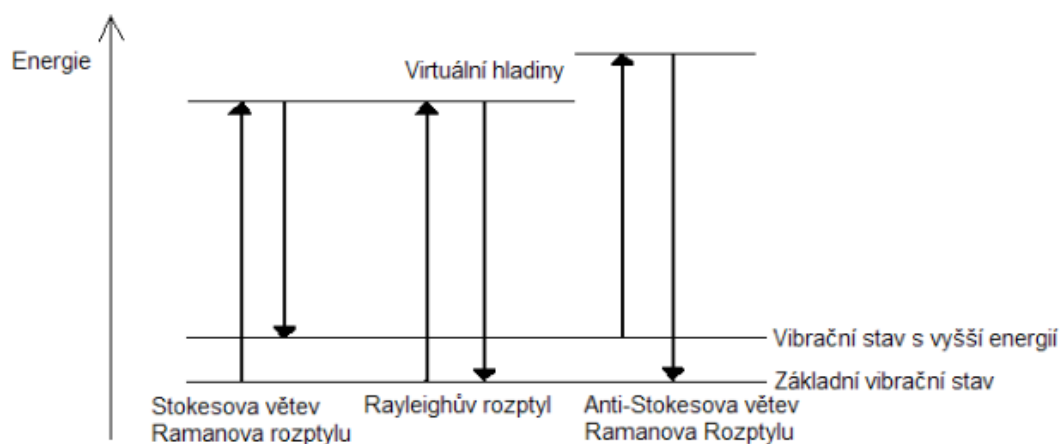
Při deformačních vibracích dochází k změnám vazebných úhlů. Těchto vibrací je více než valenčních vibrací, a proto je rozdělujeme ještě podle způsobu deformace. U planárních molekul (např. benzen) rozlišujeme vibraci rovinnou deformační, která je v rovině molekuly a mimorovinnou, která je k této rovině kolmá (Obrázek 4).



**Obrázek 4:** Deformační vibrace planární molekuly benzenu – rovinná a mimorovinná.

Ramanova spektroskopie byla poprvé objevena a popsána indickým fyzikem C. V. Ramanem v roce 1928. Je založena na interakci monochromatického záření se vzorkem, kdy dochází k rozptylování záření v ultrafialové, viditelné až blízké infračervené oblasti na molekulách vzorku za současné změny jejich vibračních stavů. Jen velmi malá část záření je rozptylována a přibližně 1% rozptýleného záření má jinou frekvenci, než dopadající záření. Rozptýlené záření o stejné frekvenci, jako je excitační záření, se nazývá Rayleighův rozptyl a záření o jiné frekvenci než excitační záření se nazývá Ramanův rozptyl.

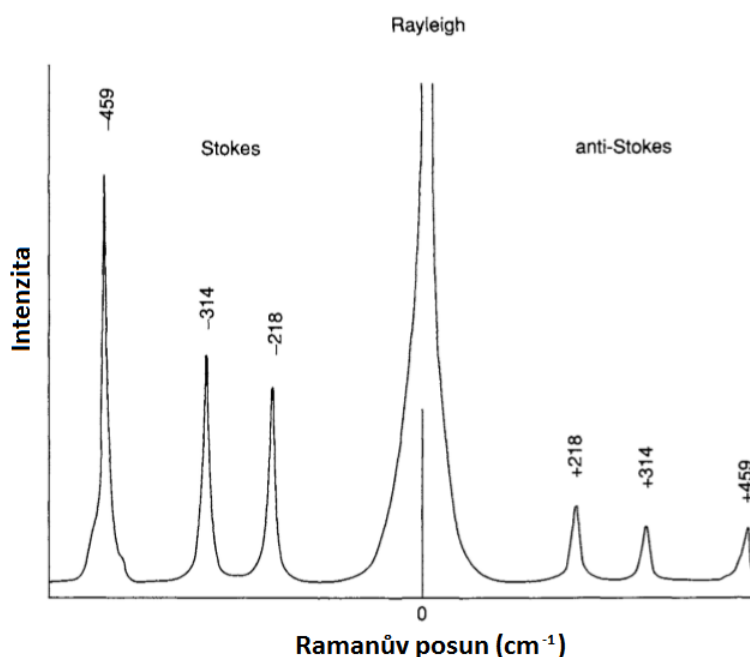
Molekula při interakci s excitačním zářením prochází přes virtuální hladinu excitovaného stavu a vrací se buď do základního stavu (Rayleighův rozptyl) nebo do jiného vibračního stavu (Ramanův rozptyl) (Obrázek 5).



**Obrázek 5:** Ramanův rozptyl.<sup>16</sup>

V Ramanově spektru jsou dvě sady linií symetricky rozmístěné okolo Rayleighova rozptylu (Obrázek 6). Stokesovy linie, kdy energie Ramanských fotonů je menší než energie excitačního záření, jsou za běžných podmínek intenzivnější a využívají se při zpracování a vyhodnocení naměřených spekter. Anti-Stokesovy linie, kdy energie Ramanských fotonů je větší než energie excitačního záření, jsou za běžných podmínek méně intenzivní, jelikož dochází k emisi záření z vyšších vibračních hladin, které jsou podle Boltzmannova rozdělení za normální teploty méně populovány než základní vibrační hladina. Stokesova a anti-Stokesova větve dávají stejnou informaci o frekvenci vibrace. Intenzita pásů ve spektru je závislá na frekvenci excitačního záření dle vztahu:

$$I \propto \nu_0^4. \quad (2.3)$$



**Obrázek 6:** Spektrum CCl<sub>4</sub> při excitaci 488 nm a Rayleighova rozptylu, Stokesova a anti-Stokesova linie.<sup>16</sup>

Naměřené vibrační spektrum (jak Ramanovo, tak infračervené) můžeme rozdělit na několik oblastí podle charakteristických skupin, které v nich nalezneme.<sup>17</sup> Takzvaná oblast „otisku prstu“ (pod  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) je vhodná pro identifikaci látek, zejména pokud se porovnává stejný fyzikální stav vzorku. Nenasycené vazby najdeme v rozmezí  $1600 - 2300\text{ cm}^{-1}$ . V oblasti nad  $2800\text{ cm}^{-1}$  se nacházejí valenční vibrace vodíkových atomů, zejména CH, NH a OH vazeb. Oproti infračervenému spektru nejvíce intenzivní pásy přísluší vibracím nepolárních skupin, kdy je rozdíl elektronegativit vazebných partnerů co nejmenší. Pokud má molekula střed symetrie, platí zde pravidlo, že vibrace aktivní v Ramanově spektru nejsou aktivní v infračerveném spektru a naopak.

### 2.3.1 Rezonanční Ramanova spektroskopie

Nejčastěji je Ramanův rozptyl buzen zářením, jehož energie je výrazně nižší než energie elektronových přechodů v molekule. V tomto případě hovoříme o normálním Ramanově rozptylu (NR). Některé typy barevných látek mohou však absorbovat excitační záření a generovat silný Ramanův rozptyl namísto fluorescence. Tento efekt nastane, pokud energie excitačního záření je blízká energii elektronového přechodu v molekule. V tomto případě hovoříme o rezonančním Ramanově rozptylu (RR).<sup>16</sup> Vibrační módy, u nichž dochází ke změnám vazebných délek nebo silových konstant při daném elektronovém přechodu, mohou být v RR spektrech zesílené až o 6 řádů. Intenzity ostatních pásů se ve spektru nikterak nemusí měnit. Největší zesílení vykazují skupiny, tzv. chromofory, které způsobují charakteristické zabarvení molekuly, a právě tyto skupiny nejvíce absorbují excitační záření. Nejsilnějšího zesílení dosáhneme, pokud se nám excitační energie záření rovná nebo blíží energií elektronového přechodu do prvního nebo druhého excitovaného stavu. Při porovnání s mimorezonanční Ramanovou spektroskopií, kdy je obvykle možno měřit vzorky o koncentracích minimálně  $10^{-2}\text{ M}$ , lze v RR měřit vzorky o koncentracích až  $10^{-8}\text{ M}$ . Avšak největší nevýhodou této metody je vysoké riziko fluorescence a fotodegradace vzorku při použití vyšších energií excitačního záření. Největší výhodou této metody spočívá ve studiu biologických makromolekul, které obsahují chromofory.

### 2.3.2 Povrchem-zesílená Ramanova spektroskopie

Povrchem-zesílený Ramanův rozptyl (surface-enhanced Raman scattering, SERS) byl poprvé změřen v roce 1974 M. Fleischmannem<sup>18</sup> a poté správně interpretován o 3 roky později zcela nezávisle dvěma skupinami: Jeanmaire a Van Duyne<sup>19</sup> a Albrecht a Creighton.<sup>20</sup>

Metoda je založena na současné interakci viditelného záření s nanočásticemi plasmonických kovů (nejčastěji Ag, Au) a molekulami adsorbovanými na jejich povrchu. Kombinací vlastností Ramanských metod SERS a SERRS (surface-enhanced resonance Raman scattering, povrchem zesílený rezonanční Ramanův rozptyl) lze dosáhnout velké citlivosti a spektrální detekce až na úrovni jednotlivých molekul.

### Mechanismy povrchem-zesílené Ramanovy spektroskopie

Intenzita  $I$  Ramanova rozptylu je definována vztahem:

$$I \sim |\vec{P}|^2, \quad (2.4)$$

kde  $\vec{P}$  je indukovaný dipólový moment. Indukovaný dipólový moment je definován vztahem<sup>21</sup>:

$$\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}_0, \quad (2.5)$$

kde  $\alpha$  je tenzor polarizovatelnosti a  $\vec{E}_0$  intenzita elektrického pole dopadajícího záření. Intenzita Ramanova rozptylu může být jednak zvýšena zvýšením intenzity elektrického pole excitačního záření  $\vec{E}_0$  v místě měřené molekuly a také zvýšením polarizovatelnosti molekuly. Faktor celkového zesílení Ramanova rozptylu  $G$  je definován poměrem intenzit SERS signálu ( $I_{\text{SERS}}$ ) a signálu Ramanova rozptylu ( $I_{\text{RS}}$ ) při stejném počtu rozptylujících molekul  $N$ :

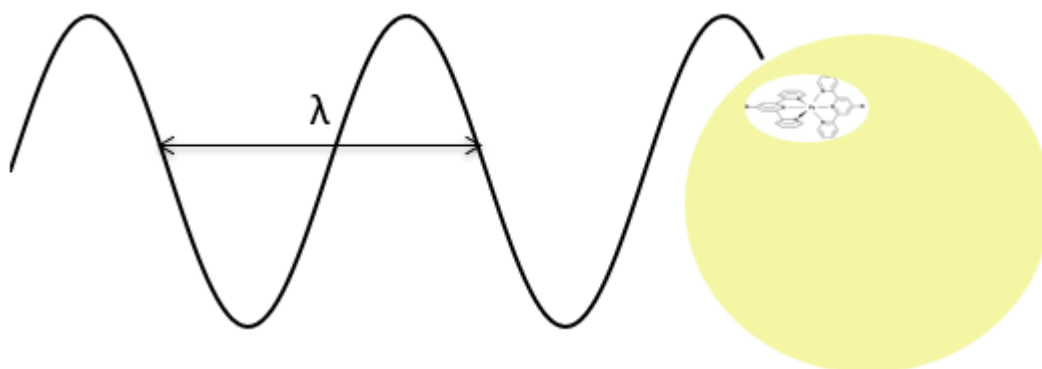
$$G = \frac{I_{\text{SERS}N}}{I_{\text{RS}N}}. \quad (2.6)$$

Faktor celkové zesílení Ramanova rozptylu se skládá ze dvou mechanismů, kterými jsou elektromagnetický mechanismus (EM) a mechanismus molekulární rezonance (MR), označovaný také jako chemický mechanismus.

Elektromagnetický mechanismus nastává, když elektrické pole dopadajícího a rozptylujícího se záření je zesilováno vlivem rezonanční excitace povrchového plasmonu kovu. EM mechanismus má faktor zesílení  $10^4$ - $10^{11}$ . Mechanismus molekulární rezonance (chemický mechanismus) nastává, když dochází k výrazné interakci molekuly a povrchu kovu, a tedy se mění polarizovatelnost dané molekuly. MR mechanismus má faktor zesílení  $10^2$ - $10^3$ .

Elektromagnetický mechanismus (EM) je základní mechanismus SERSu a uplatňuje se u všech typů molekul. Pro výklad EM mechanismu byl zvolen modelový systém pro molekulu lokalizovanou na povrchu kulové izolované nanočástice o velikosti poloměru  $r$  do 20 nm, kde

$r \ll \lambda_{\text{ex}}$  (Obrázek 7). Pokud dopadající záření o vhodné vlnové délce interaguje s plasmonickými nanočásticemi, kdy je splněna podmínka Mieova rezonančního rozptylu, tj. podmínka excitace povrchového plasmonu, vodivostní elektrony nanočástice začnou nuceně kmitat se stejnou frekvencí jakou má dopadající záření. Dojde tedy k vytvoření oscilujícího dipólu.



**Obrázek 7:** Plasmonová nanočástice – adsorbovaná molekula.

Velikost oscilujícího dipólu je dána dipólovým momentem, který je definován vztahem:

$$|\vec{P}| = r^3 \cdot g \cdot |\vec{E}_0|, \quad (2.7)$$

kde  $r$  je poloměr kovové nanočástice,  $\vec{E}_0$  je intenzita elektrického pole dopadajícího záření a  $g$  je faktor celkového zesílení dopadajícího záření.

Protože v rezonanci s povrchovým plasmonem bývá jak excitační, tak rozptýlené záření, dochází k zesílení Ramanova signálu vlivem obou záření. Faktor celkového zesílení EM mechanismu (2.8) můžeme tedy psát jako<sup>21</sup>:

$$G_{EM} = \frac{I_{(SERS)_N}}{I_{(RS)_N}} = k \cdot g^2 \cdot g'^2, \quad (2.8)$$

kde  $k$  je konstanta,  $g$  je faktor zesílení dopadajícího záření a  $g'$  je faktor zesílení rozptýleného záření. Faktor zesílení  $g$  je definován vztahem:

$$g = \frac{\varepsilon(\lambda_0) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda_0) + 2\varepsilon_m}, \quad (2.9)$$

kde  $\varepsilon(\lambda_0)$  je relativní komplexní permitivita kovu závislá na vlnové délce excitačního záření ( $\lambda_0$ ),  $\varepsilon_m$  je relativní permitivita prostředí. Faktor zesílení rozptýleného záření je definován vztahem:

$$g' = \frac{\varepsilon(\lambda_s) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\lambda_s) + 2\varepsilon_m}, \quad (2.10)$$

kde  $\lambda_s$  je vlnová délka rozptýleného záření.

Velikost zesílení ovlivňuje typ kovu, neboť rezonanční podmínky jsou splněny při jiných excitačních vlnových délkách (Ag  $\approx$  390 nm, Au  $\approx$  520 nm). V SERS spektroskopii se nejvíce využívají nanočástice z Ag a Au, které splňují rezonanční podmínku ve viditelné oblasti spektra.



### 3 Cíle práce

Cílem předkládané práce je studium Fe(II) komplexů terpyridylových derivátů pomocí Ramanova a povrchem zesíleného Ramanova rozptylu (SERS).

Za tímto účelem byly vytyčeny následující dílčí cíle:

- 1) Příprava a studium komplexace Fe(II) s terpyridylovými ligandy pomocí UV/vis spektroskopie.
- 2) Charakterizace připravených komplexů pomocí Ramanovy a SERS spektroskopie.
- 3) Pro vybraný komplex naměřit Ramanova a SERS spektra s vnitřním standardem a sestavit excitační profily.
- 4) Pro vybraný komplex přiřadit spektrální pásy teoreticky vypočtenému spektru s ohledem na symetrie jednotlivých vibračních módů.

## 4 Experimentální část

### 4.1 Chemikálie a nádoby

#### 4.1.1 Chemikálie

2,2':6',2''-terpyridin (tpy)	(Sigma-Aldrich, 98%)
4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridin (tpyCl)	(Sigma-Aldrich, 99%)
4'-(4-chlorofenyl)-2,2':6',2''-terpyridin (tpyPhCl)	(Sigma-Aldrich, 97%)
4'-(thien-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridin (Ttpy)	(K. Štenclová, <98%)
dusičnan stříbrný – AgNO <sub>3</sub>	(Merck, p.a.)
ethanol – CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (EtOH)	(Merck, Uvasol)
methanol – CH <sub>3</sub> OH (MeOH)	(Merck, Uvasol)
hydroxid sodný – NaOH	(Penta, p.a.)
hydroxylamin hydrochlorid – NH <sub>2</sub> OH·HCl	(Sigma-Aldrich, 99%)
chromsírová směs	(Lachner, typ A)
kyselina dusičná – HNO <sub>3</sub>	(Lachner, p.a.)
kyselina chlorovodíková – HCl	(Lachner, p.a.)
síran železnatý heptahydrát – FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	(Merck, p.a.)

#### 4.1.2 Chemické nádoby

Při práci s Ag hydrosoly byl kladen velký důraz na čistotu chemického nádobí a použitých měřících kyvet. Kyvety i nádoby byly nejprve důkladně promyty vodou, poté byly ponechány 5 minut v chromsírové směsi, opět promyty vodou, poté 5 minut v lučavce královské. Na závěr byly opakovaně opláchnuty redestilovanou vodou.

V případě vzorků ligandů a komplexů byla na umytí nádobí i kyvet použita redestilovaná voda nebo methanol v závislosti na rozpustnosti dané látky.

## 4.2 Příprava stříbrného koloidu

Ag koloid byl připraven podle postupu popsáným Leopoldem a Lendlem.<sup>22</sup> Pro přípravu zásobních roztoků bylo naváženo 0,03397 g dusičnanu stříbrného a rozpuštěno ve 20 ml redestilované vody ( $c = 0,01 \text{ M}$ ), dále bylo naváženo 0,0104 g hydroxylaminu hydrochloridu a rozpuštěno v 90 ml redestilované vody. Nakonec bylo naváženo 0,2 g hydroxidu sodného a rozpuštěno v 5 ml redestilované vody.

Příprava koloidu probíhala tak, že do Erlenmeyerovy baňky bylo nalito 90 ml roztoku  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  a dále bylo přidáno 0,3 ml 1M NaOH. Následně bylo za stálého míchání na magnetické míchače po kapkách přidáno 10 ml roztoku  $\text{AgNO}_3$ . Celá příprava probíhala za pokojové teploty a po přidání veškerého roztoku  $\text{AgNO}_3$  byl roztok po dobu 45 minut intenzivně míchán na magnetické míchače. Vzniklý koloid je zakalený, žlutý až žluto-hnědý v závislosti na velikosti nanočástic.

## 4.3 Příprava vzorků pro UV/vis spektrofotometrii

Pro studium vzniku komplexů terpyridylových derivátů s  $\text{FeSO}_4$  (Obrázek 2B) pomocí UV/vis spektroskopie byl postupně přidáván  $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  roztok  $\text{FeSO}_4$  v methanolu ve 100  $\mu\text{l}$  krocích k 10 ml  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  roztoku příslušného ligandu (L) ve vialce. Výsledné koncentrace ligandů ( $c_L$ ) i železnatých kationtů ( $c_{\text{Fe}}$ ) jsou uvedeny v tabulce 1. Titrace byla ukončena po 15ti krocích, kdy poměr koncentrací  $\text{Fe}^{2+}$  a ligandu dosáhl hodnoty 1,5. Vialky byly promíchány, uzavřeny a připraveny k měření. Měření probíhalo vždy několik hodin po přípravě. Vzhledem k tomu, že tpy a jeho deriváty tvoří s  $\text{Fe}^{2+}$  kationty oktaedrické komplexy dochází k plnému zakomplexování železa při poměru látkového množství  $\text{Fe}^{2+} : \text{L} = 1 : 2$  a vzniku komplexu  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$  (označovaného Fe-L), kde L je příslušný ligand.<sup>6,23,24</sup>

V případě ligandů tpy, tpyCl a Ttpy byl jako rozpouštědlo použit methanol, pro tpyPhCl byla použita směs acetonitrilu a methanolu v poměru 1:1.

**Tabulka 1:** Vzorky železnatých komplexů pro UV/vis spektroskopii Fe-tpy, Fe-tpyCl, Fe-Ttpy.

Vzorek	$c_L$ ( $10^{-5}$ M)	$c_{Fe}$ ( $10^{-5}$ M)	$c_{Fe}/c_L$	Vzorek	$c_L$ ( $10^{-5}$ M)	$c_{Fe}$ ( $10^{-5}$ M)	$c_{Fe}/c_L$
1	5.00	0.00	0	9	4.63	3.70	0.8
2	4.95	0.50	0,1	10	4.59	4.13	0.9
3	4.90	0.98	0,2	11	4.55	4.55	1
4	4.85	1.46	0,3	12	4.50	4.95	1.1
5	4.81	1.92	0,4	13	4.46	5.36	1.2
6	4.76	2.38	0,5	14	4.42	5.75	1.3
7	4.72	2.83	0,6	15	4.39	6.14	1.4
8	4.67	3.27	0,7	16	4.35	6.52	1.5

**Tabulka 2:** Vzorky železnatých komplexů pro UV/vis spektroskopii Fe-tpyPhCl.

Vzorek	$c_L$ ( $10^{-5}$ M)	$c_{Fe}$ ( $10^{-5}$ M)	$c_{Fe}/c_L$	Vzorek	$c_L$ ( $10^{-5}$ M)	$c_{Fe}$ ( $10^{-5}$ M)	$c_{Fe}/c_L$
1	5.00	0.00	0	9	4.73	2.37	0.50
2	4.96	0.31	0.06	10	4.70	2.65	0.56
3	4.93	0.62	0.12	11	4.67	2.92	0.63
4	4.90	0.92	0.19	12	4.65	3.06	0.66
5	4.86	1.22	0.25	13	4.63	3.25	0.70
6	4.83	1.51	0.31	14	4.59	3.62	0.79
7	4.79	1.80	0.38	15	4.55	3.99	0.88
8	4.76	2.09	0.44	16	4.46	4.70	1.05

## 4.4 Příprava vzorků pro Ramanovu spektroskopii

### 4.4.1 Příprava roztoků a postup měření komplexů pomocí Ramanova rozptylu

Pro přípravu Fe-tpyCl komplexu bylo naváženo 13,4 mg tpyCl a rozpuštěno ve 4 ml methanolu ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  M) a smícháno se 7 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  rozpuštěných v 1 ml methanolu ( $c = 5 \cdot 10^{-4}$  M). Poměr látkového množství  $\text{Fe}^{2+} : \text{tpyCl}$  byl 1:2. Následně byla vialka se vzorkem vysušena na rotační vakuové odparce a vzorek rozpuštěn v 1 ml destilované vody (roztok 1,  $c_1(\text{Fe-tpyCl}) = 0,0250$  M). Postupným ředěním destilovanou vodou byly připraveny roztoky komplexu o koncentracích uvedených v tabulce 3.

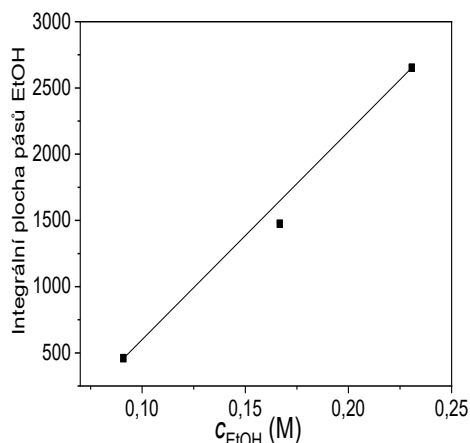
**Tabulka 3:** Příprava vzorků komplexů o různých koncentracích pro měření RS a RRS.

Vzorek	$c_{\text{komplex}} (10^{-3} \text{ M})$
1	25
2	8.3
3	2.8
4	1.4
5	0.6

Nejvyšší poměr signál – šum při měření Ramanových spekter byl získán pro roztok 2 o koncentraci  $c_2 = 0,0083$  M (Tabulka 3), proto byl vybrán pro finální měření. Vlastní měření bylo provedeno v křemenné kyvetě s optickou dráhou 0,2 mm. Kyveta byla naplněna 400  $\mu\text{l}$  vzorku.

Pro získání excitačních profilů jednotlivých Ramanových pásů bylo nutno přidat do roztoku tzv. vnitřní standard, tj. látku, která v oblasti excitačních vlnových délek nevykazuje rezonanční Ramanův rozptyl a umožňuje korekci Ramanova rozptylu komplexu na výkon dopadajícího laserového záření a absorpci vzorku. Jako vnitřní standard byl použit definovaný přídavek ethanolu. Množství ethanolu přidávaného ke vzorku bylo postupně zvyšováno, dokud nebyl nalezen vhodný poměr Ramanových pásů ethanolu a studovaného komplexu. Pro různé excitační vlnové délky,  $\lambda_{\text{ex}}$ , musel být použit různý přídavek ethanolu. Pro excitační vlnovou délku 445 nm byl zvolen přídavek ethanolu 40  $\mu\text{l}$ , pro excitační vlnové délky 532, 633 a 780 nm byl zvolen přídavek 120  $\mu\text{l}$ . Integrální intenzita pásu ethanolu pro přídavek 40  $\mu\text{l}$  byla přepočítána na hodnotu odpovídající přídávku 120  $\mu\text{l}$ , neboť

experimentálně byla při excitační vlnové délce 445 nm ověřena lineární závislost intenzity pásu ethanolu ( $882\text{ cm}^{-1}$ ) na objemu přídatku ethanolu ke vzorku (Obrázek 8).



**Obrázek 8:** Závislost integrované plochy pásu EtOH na koncentraci ve vzorku pro přepočítání koncentrace EtOH při  $\lambda_{\text{ex}} = 445\text{ nm}$ .

Pro přípravu Fe-tpyPhCl komplexu bylo naváženo 17 mg tpyPhCl a rozpuštěno ve směsi 2,5 ml methanolu a 1,5 ml acetonitrilu ( $5 \cdot 10^{-5}\text{ M}$ ) a smícháno se 6,9 mg  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  rozpuštěných v 1 ml methanolu ( $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ ). Následně byl vzorek odpařen na rotační vakuové odparce a rozpuštěn v 1 ml methanolu. Při přípravě vzorků pro Ramanovu spektroskopii bylo postupováno obdobně jako u komplexu  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$ , viz. tabulka 2.

#### 4.4.2 Příprava pevných vzorků pro měření Ramanova rozptylu

Pro měření Ramanových spekter volných ligandů (tpy, tpyCl, tpyPhCl) v pevné fázi byla zvolena excitační vlnová délka 780 nm. Při excitaci kratšími vlnovými délkami měření znemožňovala silná fluorescence vzorků. Spektra ligandů byla měřena na podložním laboratorním skle, kam byl nanesen vzorek ligandu a rozetřen do tenké vrstvy pomocí špachtle. Při měření byl použit výkon laseru 24 mW a objektiv s 50-ti násobným zvětšením.

Pro měření Ramanových spekter všech vzorků komplexů Fe-tpy, Fe-tpyCl a Fe-tpyPhCl byl zvolen stejný postup. Na podložní sklo byl nakápnut vzorek roztoku 1 (viz. Tabulka 2) příslušného komplexu a vysušen.

#### 4.4.3 Příprava vzorků pro měření povrchem-zesíleného Ramanova rozptylu

SERS aktivní systém Ag-sol/Fe-tpyCl byl připraven přidavkem 5  $\mu\text{l}$  roztoku komplexu o koncentraci  $2,8 \cdot 10^{-3}$  M (vzorek 3, Tabulka 2), případně vzorek 3 naředěný v poměru 1:10 ( $c_{3,\text{red}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$  M) k 1ml Ag koloidu v křemenné kyvetě o objemu 3 ml. Jako vnitřní standard byl opět využit ethanol, který byl ke koloidu přidáván v krocích po 500  $\mu\text{l}$  až do celkového objemu 2 ml. Vzhledem k vlivu velikosti a rychlosti přidavku ethanolu na agregaci byl postup pro vlastní měření upraven na 2 přidavky po 1 ml ethanolu.

#### 4.4.4 Příprava vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii

Vzorky SERS měření byly nanášeny na měděné sítě Electron Microscopy Sciences (typ CF400-Cu) potažené uhlíkovou fólií pro měření pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Síťka byla upevněna do pinzety a následně byla na síťku nanášena kapka vzorku a ponechána po dobu cca 5 min. Po uplynutí této doby byly zbytky rozpouštědla mezi hroty pinzety odsáty pomocí kruhového filtračního papíru a síťka byla umístěna do pořadače sítěk.

### 4.5 Instrumentace

#### 4.5.1 NR, RR a SER(R)S spektroskopie

NR, RR, a SERS spektra byla měřena DXR Ramanovým spektrometrem (Thermo Scientific) s možností excitace při čtyřech vlnových délkách: 445, 532, 633, 780 nm a vybaveným dvěma objektivy s velkou pracovní vzdáleností s 10násobným a 50násobným zvětšením. Pro kapalná měření byla použita křemenná kyveta (1 cm) upevněná v makro-adaptéru s bočním objektivem s 4násobným zvětšením, nebo v případě 0,2 cm kyvety byla položena na mikroskopický stolek. Výkony excitační laserů se pohybovaly v rozmezí 0,1 – 24 mW. Nižší výkony byly voleny pro měření pevných vzorků, aby se zabránilo jejich pálení. Při všech měřeních byla ve spektrometru použita difrakční mřížka „full-range“.

K měření a vyhodnocení kinetiky agregace byl využit spektrometr Monovista CRS+. Vzorky byly měřeny v makro komoře za použití excitace 785 nm, s výkonem 24,5 mW, mřížkou 150 g/mm, šterbinou 50  $\mu\text{m}$ , expozičním časem 500 ms a 30ti akumulacemi.

#### 4.5.2 Absorpční spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti

Pro měření elektronových spekter komplexů byl použit spektrometr Shimadzu UV-2401 s křemennými kyvetami o optické délce 1 cm. SERS aktivní systémy byly měřeny na přístroji Specord s600 (Analytik Jena). K měření byly použity křemenné kyvety s optickou dráhou 1 cm. UV/vis spektra komplexů byla měřena v křemenné kyvetě o optické dráze 1 cm v rozmezí 200 – 900 nm.

#### 4.5.3 Transmisní elektronová mikroskopie

Pro měření TEM snímků byl využit mikroskop TECNAI G2 Spirit (FEI) používající urychlovací napětí 120 keV.

### 4.6 Zpracování a vyhodnocení spekter

UV/vis spektra byla zpracována pomocí programu UVProbe 2.35 a OriginPro 2018. Ke zpracování SERS, RR a NR spekter byl použit program OriginPro 2018 a Omnic 9.

#### 4.6.1 Ramanova spektra a excitační profil komplexu Fe-tpyCl

U vybraných spekter roztoku komplexu Fe-tpyCl získaných dle postupu uvedeného v kap. 4.4.1. bylo odečteno pozadí kyvety a rozpouštědla. Pro tento účel byla naměřena spektra rozpouštědla (vody) v kyvetě za stejných podmínek, jako bylo provedeno měření komplexu. Pomocí programu OMNIC byly vyhodnoceny integrální intenzity vybraných vibračních pásů. Pro získání excitačních profilů, tj. závislosti relativní intenzity pásu na použité excitační vlnové délce, bylo nutné získané integrální intenzity korigovat pomocí pásu vnitřního standardu, konkrétně pásu  $882\text{ cm}^{-1}$  ethanolu. Integrální intenzity jednotlivých pásů byly poděleny plochou pásu ethanolu. Pro excitační vlnovou délku 445 nm bylo nutno použít navíc korekční člen na rozdílné množství přidaného ethanolu oproti ostatním excitačním vlnovým délkám (viz. kapitola 4.4.1).

#### 4.6.2 Ramanova spektra komplexu Fe-tpyPhCl

Vzhledem k tomu, že komplex Fe-tpyPhCl není rozpustný ve vodě, ale v methanolu, bylo nutné pro získání kvalitních Ramanových spekter komplexu odečíst ze spektra pásy rozpouštědla. Vzhledem k poměru intenzit pásů rozpouštědla a vzorku nebylo možné vytvořit excitační profil.



### 4.6.3 Zpracování SERS spekter Ag-sol/Fe-tpyCl systému

SERS spektra pro účely studia kinetiky agregace byla nejprve srovnána na základní linii pomocí programu Main z MFF UK.<sup>25</sup> Poté byla pomocí stejného programu zpracována pomocí faktorové analýzy používající algoritmus „singular value decomposition“, tedy rozklad na singulární hodnoty. Tato procedura poskytuje matici orthonormálních subspekter  $\mathbf{S}$ , jejich orthonormálních koeficientů  $\mathbf{V}$  a singulárních čísel  $\mathbf{W}$ .<sup>26</sup> Každé experimentálně naměřené spektrum je poté možno aproximovat pomocí vzorce:

$$Y_i(\nu) = \sum_{j=1}^M V_{ij} W_j S_j(\nu), \quad (4.1)$$

kde  $M$  představuje faktorovou dimenzi, neboli počet nezávislých subspekter.

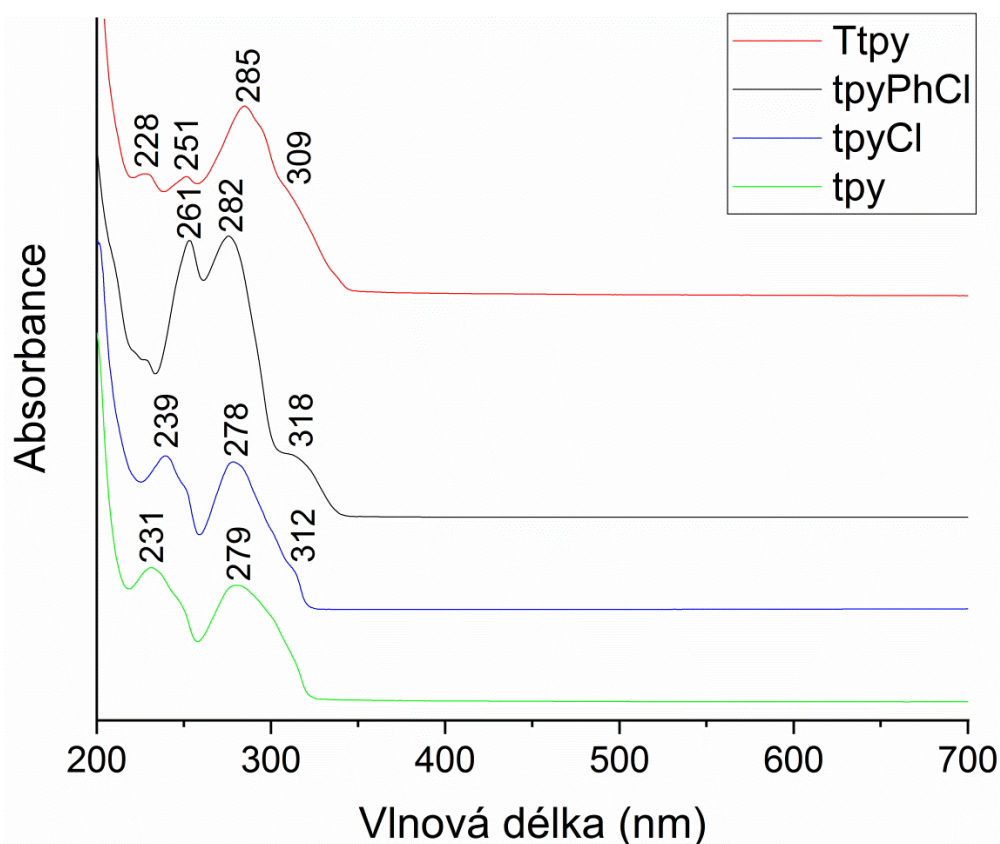
SERS excitační profil byl zpracován dle stejného postupu jako NR/RR profil uvedeného v kapitole 4.6.1.

## 5 Výsledky a diskuze

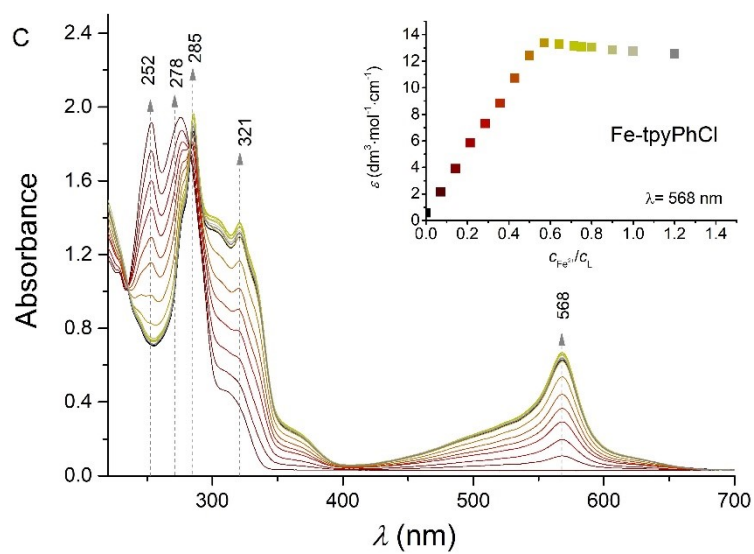
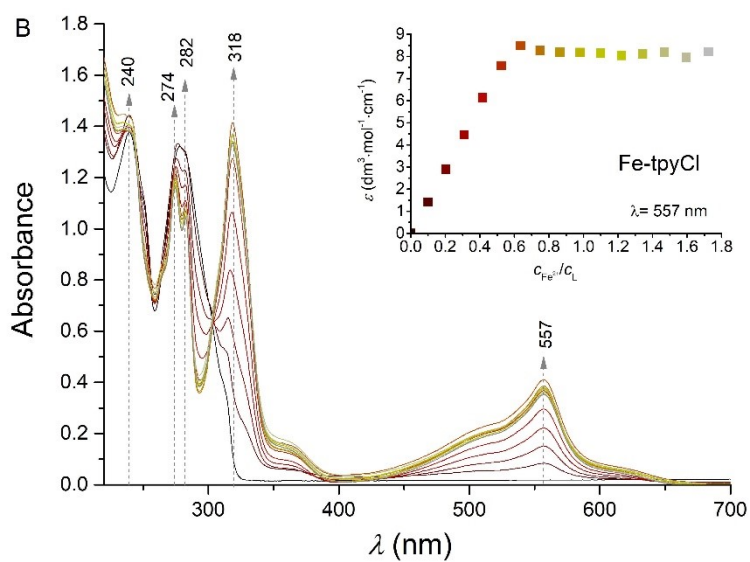
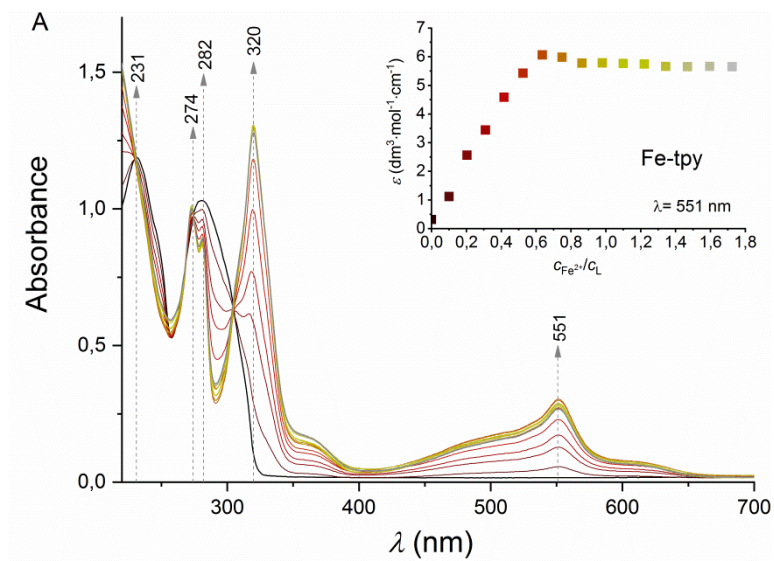
### 5.1 UV/Vis spektra ligandů a železnatých komplexů

Železnaté ionty v přítomnosti terpyridinových ligandů vytváří stabilní oktaedrické komplexy.<sup>8,9,23</sup> Mají charakteristické modro-fialové zbarvení jak v pevném stavu, tak ve vodném či methanolovém roztoku. Za toto zbarvení komplexu je zodpovědný absorpční pás v oblasti kolem 550 nm. Absorbance v této oblasti přísluší pásu přenosu náboje z kovu na ligand, v anglické literatuře označovaném zkratkou MLCT pás (metal-to-ligand charge transfer). Poloha tohoto pásu se mírně liší v závislosti na substituentu v poloze 4'. Naproti tomu absorpční pásy ležící v oblasti 200 – 300 nm přísluší vnitřním elektronovým přechodům ligandů, o čemž svědčí UV/vis spektra volných ligandů uvedených na obrázku 9.

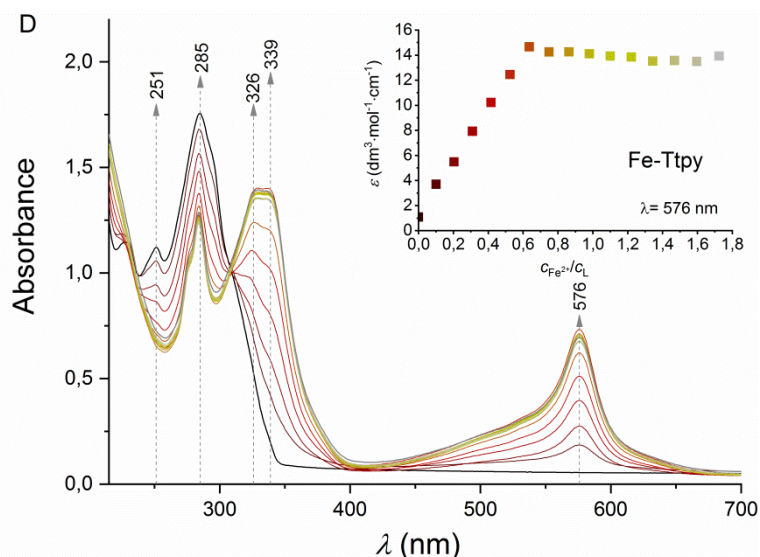
Protože intenzita MLCT pásu komplexu je přímo úměrná míře zakomplexování centrálního  $\text{Fe}^{2+}$  iontu, byl pás MLCT přechodu využit pro stanovení stability komplexu v nadbytku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů. V případě, že by docházelo k rozpadu komplexu, hodnota absorbance MLCT pásu by musela s dalšími přidávkami  $\text{Fe}^{2+}$  iontů od dosažení poměru  $c_{\text{Fe}} : c_{\text{L}} = 1:2$  klesat. Koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  iontů a ligandů použitých pro UV/vis měření jsou uvedeny v tabulce 1.



**Obrázek 9:** UV/vis spektrum ligandů –  $5 \cdot 10^{-5}$  M roztok tpy a tpyCl v methanolu, a tpyPhCl ve směsi methanol:acetonitril 1:1.



*Pokračování obrázku na další straně*



**Obrázek 10:** Změny v UV/vis spektrech při titraci tpy ligandu (L)  $\text{Fe}^{2+}$  ionty – tvorba komplexu  $[\text{Fe}(\text{L})_2]^{2+}$ . Vložený obrázek: hodnota molárního extinkčního koeficientu v maximu MLCT pásu v závislosti na poměru molárních koncentrací  $\text{Fe}^{2+}$  iontu a ligandu: A)  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$ , B)  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$ , C)  $[\text{Fe}(\text{tpyPhCl})_2]^{2+}$ , D)  $[\text{Fe}(\text{Ttpy})_2]^{2+}$ .

Na obrázku 10A jsou uvedeny změny v UV/vis absorpčních spektrech při titraci tpy ligandu železnatými ionty. Nejvýznamnější změnou ve spektrech je objevení se absorpčního pásu s maximem 551 nm, který odpovídá tvorbě komplexu s MLCT přechodem ( $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \pi^*$  (tpy)). Tvorba Fe-tpy komplexu je dále doprovázena nárůstem absorbance při 320 nm, částečným poklesem a zároveň štěpením v oblasti kolem 280 nm. Pás 231 nm přítomný ve spektru volného ligandu s přidávkou  $\text{Fe}^{2+}$  zaniká a absorbance v této oblasti narůstá. Pozorované změny ve spektrech jsou v naprostém souladu s předchozí studií sledování tvorby Fe-tpy komplexu v acetonitrilu.<sup>10</sup> Potvrdilo se tedy, že i v methanolu je možno sledovat přípravu železnatých komplexů s terpyridylovými ligandy.

V případě komplexu Fe-tpyCl dochází k posunu maxima MLCT pásu o 6 nm směrem k delším vlnovým délkám oproti komplexu Fe-tpy (Obrázek 10B). Zatímco se absorpční pás při 318 nm pro Fe-tpy komplex se posunul pouze o 2 nm k vyšším vlnovým délkám, v případě dubletu v oblasti kolem 280 nm nedošlo k žádnému posunu.

Nejvýraznější změny v UV/vis spektrech byly pozorovány při vzniku komplexu Fe-tpyPhCl díky přítomnosti dalšího aromatického kruhu v molekule ligandu (Obrázek 10C). Maximum MLCT pásu je oproti Fe-tpy komplexu posunuto o 17 nm směrem k delším vlnovým délkám, k hodnotě 568 nm. V oblasti vnitřních elektronových přechodů ligandu s přidávkou  $\text{Fe}^{2+}$  iontů mizí dublet 252 a 278 nm a naopak se objevuje výrazný pás 285 nm a pás 321 nm.

V případě komplexu Fe-Ttpy byly taktéž pozorovány výrazné změny spektra, opět s přítomností dalšího aromatického kruhu (Obrázek 10D). Dochází k posunu maxima MLCT o 25 nm směrem k vyšším vlnovým délkám oproti komplexu Fe-tpy. V oblasti vnitřních elektronových přechodů ligandu s přidavky  $\text{Fe}^{2+}$  iontů mizí pásy 251 nm a 285 nm a naopak přibývá výrazný dublet 326 a 339 nm. Z vložených grafů v obrázku 10 je patrné, že maximální hodnota extinkčního koeficientu byla dosažena při hodnotě poměru  $\text{Fe}/\text{L} \approx 0.6$ . Hodnota poměru  $c_{\text{Fe}}/c_{\text{L}}$  je posunuta vzhledem k obsahu  $\text{Fe}^{3+}$  ve zdroji  $\text{Fe}^{2+}$  iontů. Komplex  $\text{Fe}^{3+}$  s terpyridinem nevykazuje MLCT přechod. Tedy pro celkovou koncentraci železa je ekvivalence při poměru 0.6, avšak tento poměr právě odpovídá analytické koncentraci  $\text{Fe}^{2+}$  iontů v roztoku, a tedy poměru komplexu  $\text{Fe}^{2+}/\text{L} = 0.5$ .

Zároveň je vidět výrazný nárůst extinkčního koeficientu v řadě  $\text{Fe-tpy} < \text{Fe-tpyCl} < \text{Fe-tpyPhCl} < \text{Fe-Ttpy}$ . Pro Fe-tpy při plném ztitrování ligandu železnatými ionty nabývá hodnoty  $6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , pro komplex Fe-tpyCl hodnoty  $9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , pro komplex Fe-tpyPhCl hodnoty  $12.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  a pro komplex Fe-Ttpy hodnoty  $14.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Podobný trend sleduje rovněž extinkční koeficient i v oblasti elektronových přechodů samotných ligandů, neboť v oblasti 200 – 300 nm absorbance v případě Fe-tpy dosahovala maximálně 1.2, v případě Fe-tpyCl 1.4, pro Fe-tpyPhCl hodnoty 2.14 a pro Fe-Ttpy hodnoty 3.7.

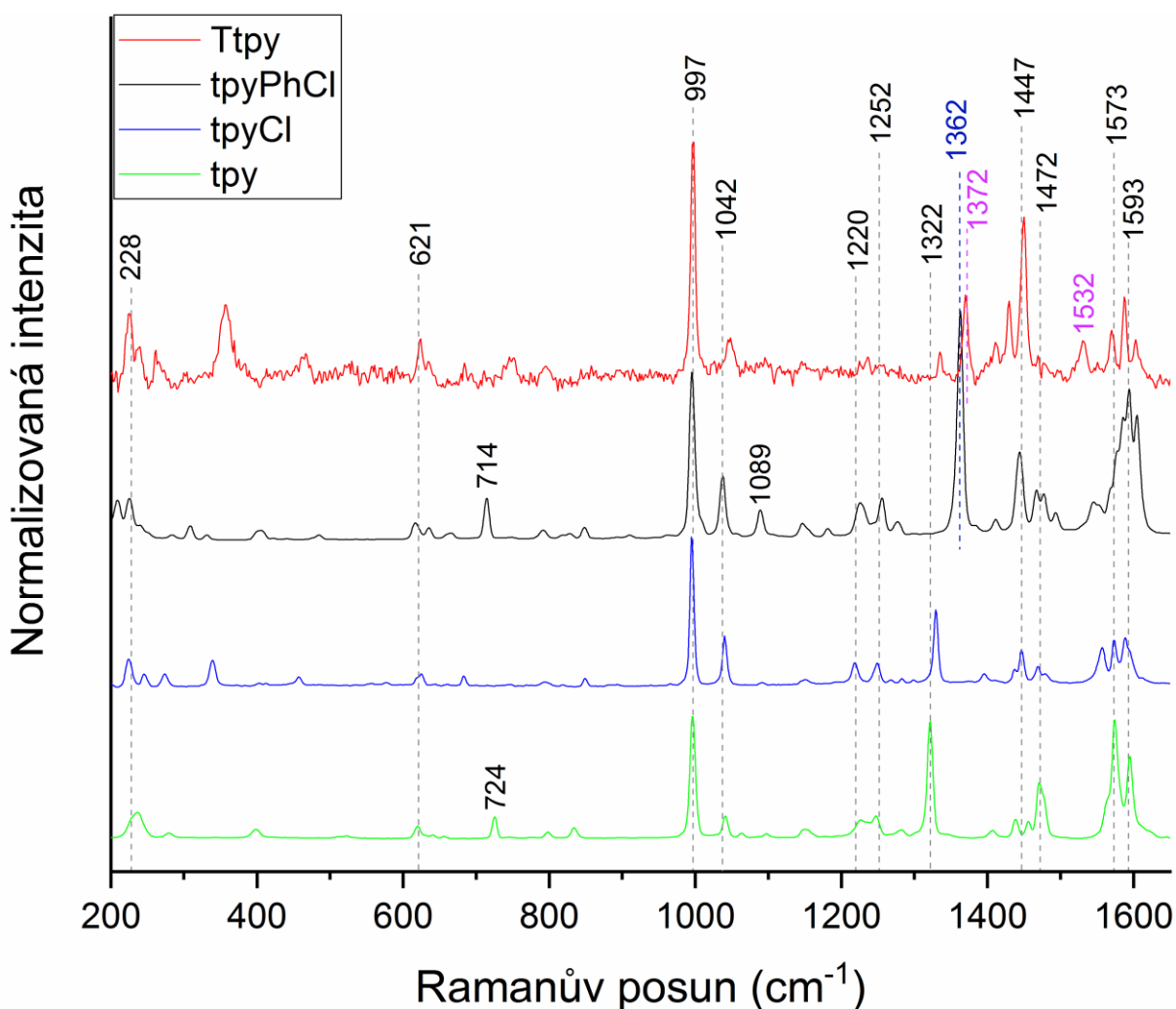
## 5.2 Rezonanční a normální Ramanova spektra komplexů

### 5.2.1 Ligandy

Pro získání informací o vibračních pásech studovaných látek byla změřena spektra volných ligandů v pevném stavu při excitaci 780 nm (Obrázek 11). Spektrální oblast si můžeme rozdělit na 4 oblasti – dolní spektrální oblast  $100 - 950 \text{ cm}^{-1}$ , ve které se nacházejí deformační vibrace vazeb  $\delta(\text{CC}, \text{CN})$  a rovněž valenční vibrace  $\nu(\text{C-Cl})$ , na oblast dýchacích vibrací  $950 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  a oblast  $1050 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ , kde dochází k překryvu valenčních vibrací  $\nu(\text{CC}, \text{CN})$  s deformačními vibracemi  $\delta(\text{CH})$ . V oblasti nad  $3000 \text{ cm}^{-1}$  se nachází valenční vibrace  $\nu(\text{CH})$  aromatických sloučenin.<sup>17,27</sup> V oblasti  $1700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$  se nenachází žádné pásy, to je v souladu s předpokladem, že zde nejsou žádné lineární násobné vazby. Z hlediska studia tvorby komplexů je pro nás velmi důležitá dýchací vibrace volných terpyridylových ligandů, která se nachází pod  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , konkrétně u studovaných ligandů při  $995 \text{ cm}^{-1}$ . V případě, že dojde k tvorbě komplexu s přechodným kovem, posouvá se tato hodnota nad

1000  $\text{cm}^{-1}$ . Tato skutečnost nám slouží také jako ukazatel, zda ve vzorku je či není přítomen volný ligand v detekovatelném množství.

Nejintenzivnější pásy ve spektru se nacházejí při 997, 1220, 1252, 1447, 1472, 1573 a 1593  $\text{cm}^{-1}$ . Pás při 997  $\text{cm}^{-1}$  odpovídá dýchací vibraci terpyridylových skupin, pásy při 1220, 1252, 1447, 1472, 1573 a 1593  $\text{cm}^{-1}$  odpovídají valenčním  $\nu(\text{CC})$  a  $\nu(\text{CN})$  vibracím a deformačním  $\delta(\text{CH})$  vibracím. Pás při 1362  $\text{cm}^{-1}$  ve spektru u tpyPhCl odpovídá  $\nu(\text{CC})$  vibraci fenylenového kruhu připojeného k terpyridylovému základu. Pásy 1372 a 1532  $\text{cm}^{-1}$  ve spektru Ttpy přísluší valenčním vibracím thienylové skupiny  $\nu(\text{CC},\text{CS})$ . Spektrum Ttpy jevílo silné fluorescenční pozadí, které bylo upraveno pomocí funkce v programu Omnic, originální spektrum ligandu Ttpy je přiloženo v příloze 1.

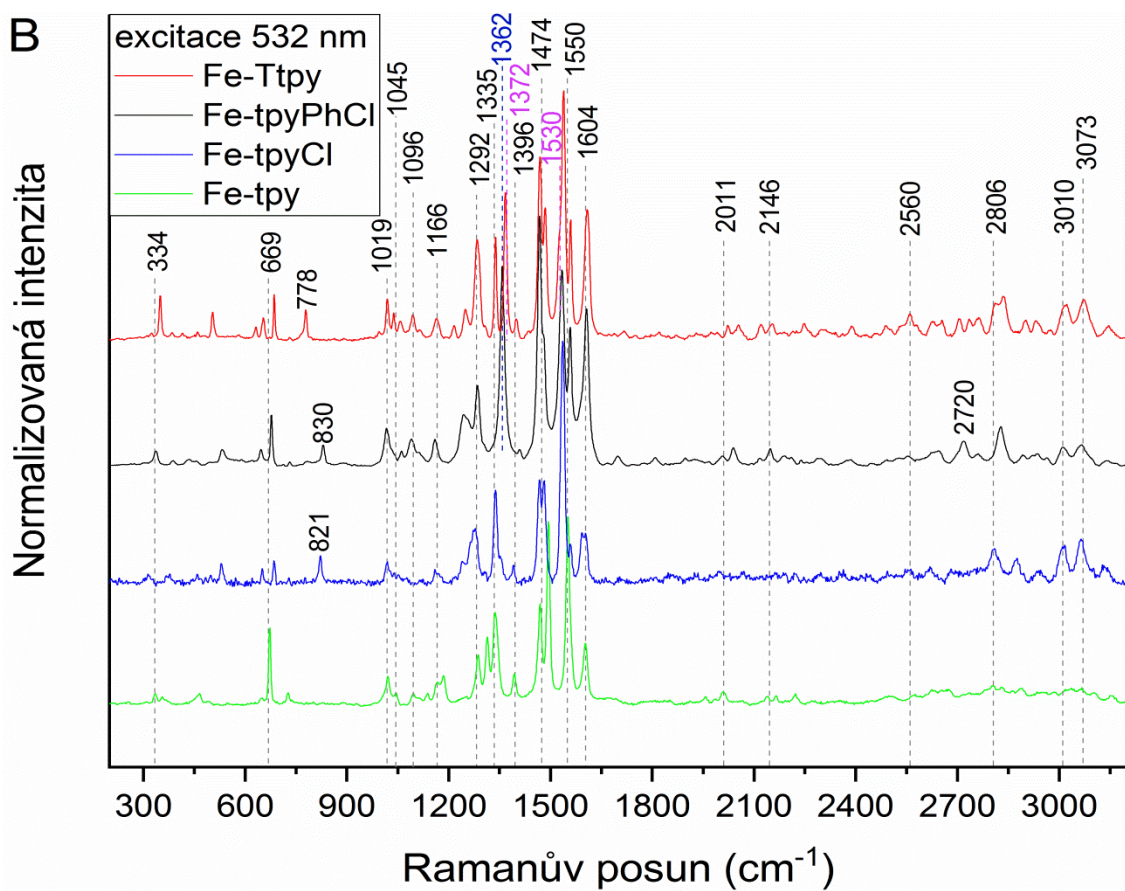
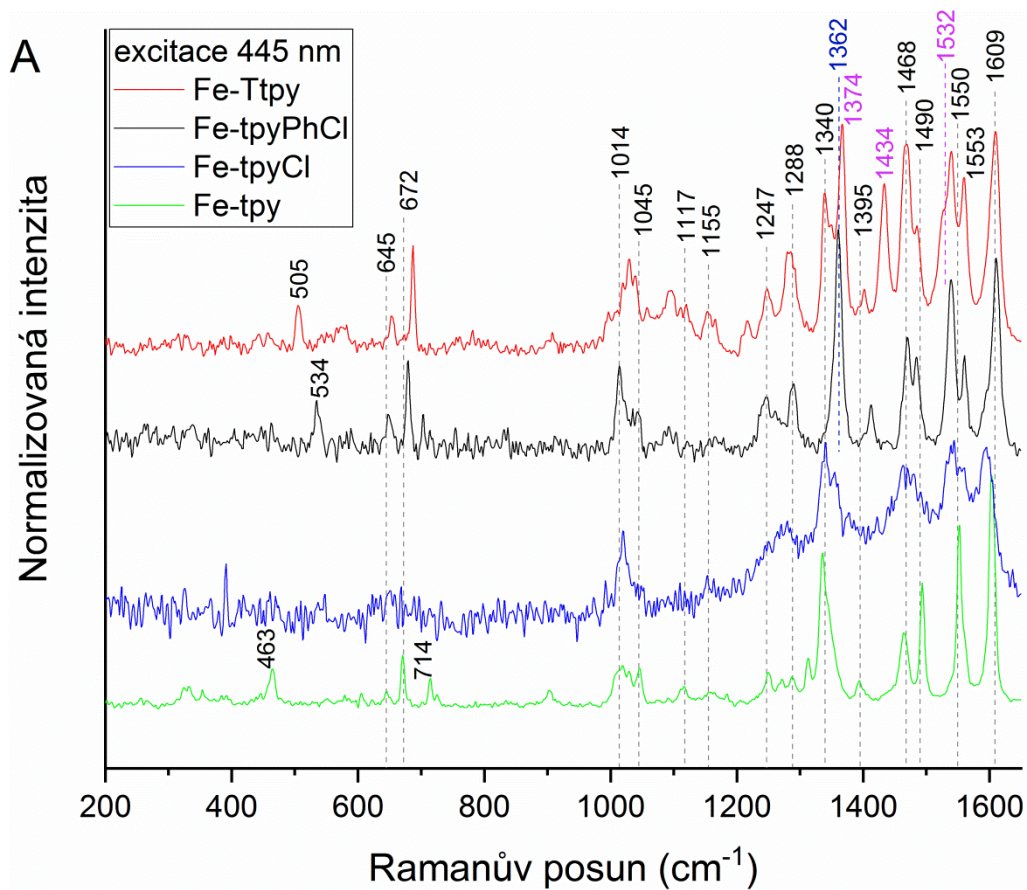


**Obrázek 11:** Ramanova spektra ligandů při  $\lambda_{\text{ex}} = 780 \text{ nm}$  v pevné fázi.

### 5.2.2 Komplexy Fe-L v pevné fázi

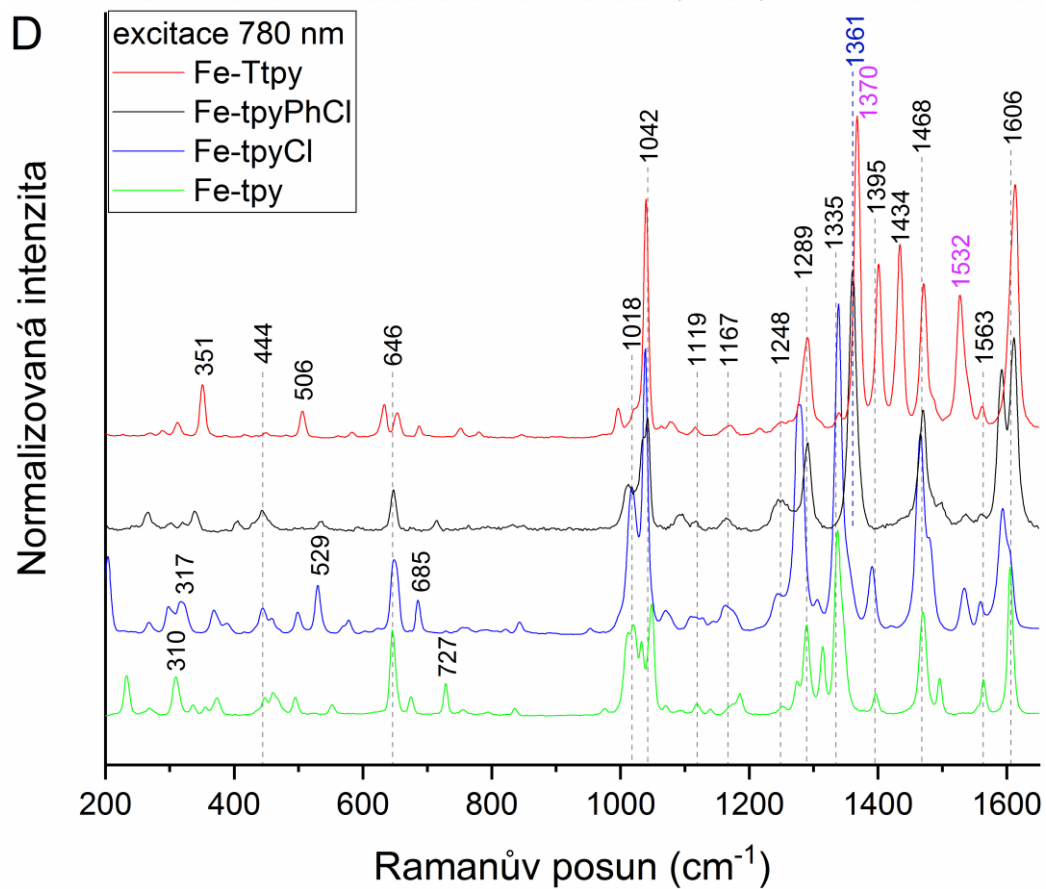
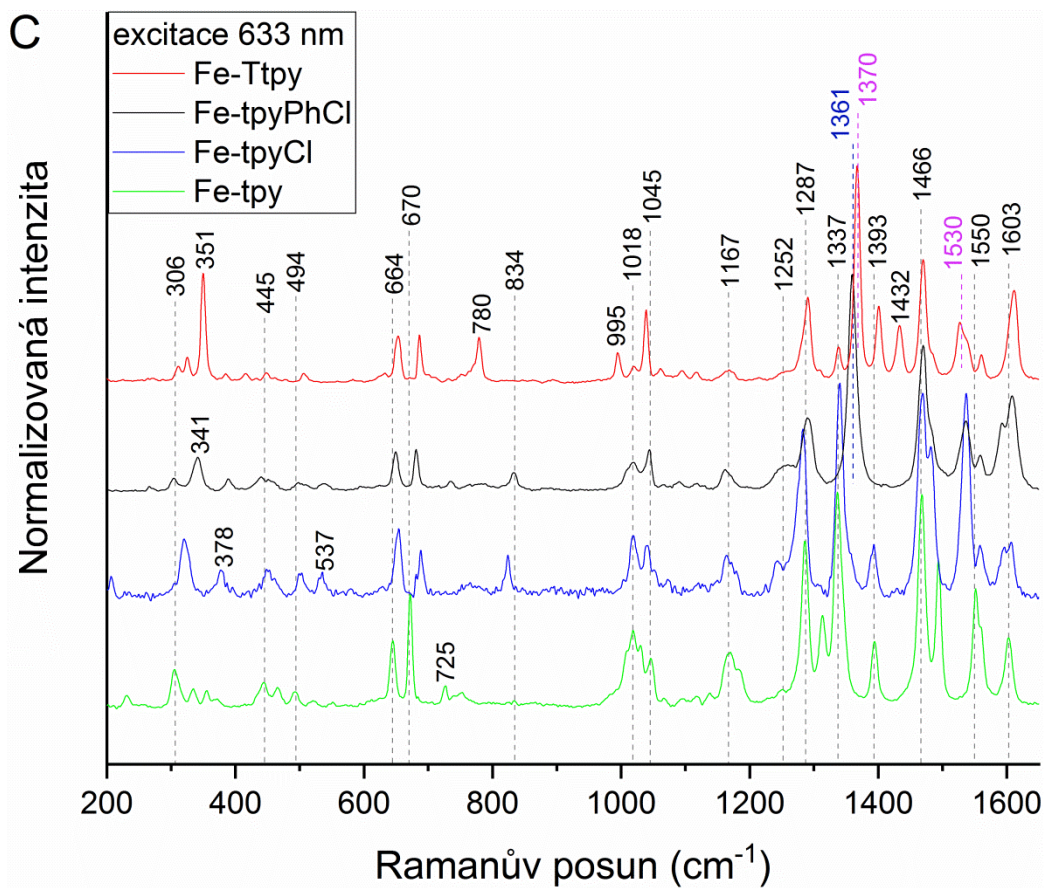
Všechny studované Fe-L komplexy mají MLCT přechod ve viditelné oblasti (551 nm Fe-tpy, 557 nm Fe-tpyCl, 568 nm Fe-tpyPhCl a 576 nm Fe-Ttpy), proto jejich Ramanova spektra výrazně závisí na použité excitační vlnové délce<sup>28</sup>. Při měření spekter vzorků v pevném stavu a použití  $\lambda_{\text{ex}} = 445$  nm je u všech vzorků zvýšené pozadí (Obrázek 12A), neboť při této excitaci, i když byl výkon laseru snížen na minimum, docházelo k silnému zahřívání vzorků a případně i jejich pálení.

Největší rozdíly mezi jednotlivými komplexy jsou patrné v nerezonančních spektrech při excitaci 780 nm (Obrázek 12D), zejména v oblasti valenčních vibrací  $\nu(\text{CC})$  a  $\nu(\text{CN})$  pyridylových jednotek. U komplexu Fe-tpyPhCl je valenční vibrace  $\nu(\text{CC,CN})$  posunuta z  $1335 \text{ cm}^{-1}$  typických pro Fe-tpy komplex na  $1361 \text{ cm}^{-1}$ , vliv substituentu PhCl je patrný i na štěpení valenční vibrace při ca  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . V případě komplexu Fe-Ttpy nastává ještě výraznější posun  $\nu(\text{CC,CN})$  až na  $1370 \text{ cm}^{-1}$  a navíc se v oblasti  $1350 - 1540 \text{ cm}^{-1}$  objevují pásy příslušející valenčním vibracím thienylové skupiny  $\nu(\text{CC,CS}) - 1395, 1434$  a  $1532 \text{ cm}^{-1}$ . Při excitaci 633 nm, která zasahuje již do oblasti MLCT přechodu nabývají na intenzitě pásy tpy u všech komplexů (Obrázek 12C). K maximálnímu zesílení těchto pásů je pozorováno při excitaci 532 nm, kdy jsou ve spektrech výrazné i pásy vyšších harmonických a kombinačních vibrací (overtonů). Při této excitaci jsou pozorovatelné prakticky jen pásy tpy, proto můžeme usuzovat, že LUMO orbital, do kterého směřuje MLCT přechod je lokalizovaný prakticky jen na tpy jednotce jako je tomu u Fe-tpy komplexu.<sup>28</sup> U komplexu Fe-tpyCl je patrný vliv těžkého atomu v poloze 4' – dochází k výraznému zesílení pásu  $1543 \text{ cm}^{-1}$  odpovídající vibraci  $\nu(\text{CC,CN}) + \delta(\text{CCH})$  (viz kapitola 5.5.3). Při excitaci 445 nm se zejména u Fe-Ttpy projevuje pre-resonanční efekt absorpčních pásů v oblasti 300 – 400 nm odpovídajícím  $\pi \rightarrow \pi^*$  přechodům terpyridylových jednotek, ale také absorpci thienylové jednotky, neboť zde opět nabývají na intenzitě zejména pásy valenčních vibrací  $\nu(\text{CC,CS}) 1434$  a  $1563 \text{ cm}^{-1}$ .



**Obrázek 12:** NR/RR spektra komplexů v pevné fázi při excitaci A) 445 nm, B) 532 nm.



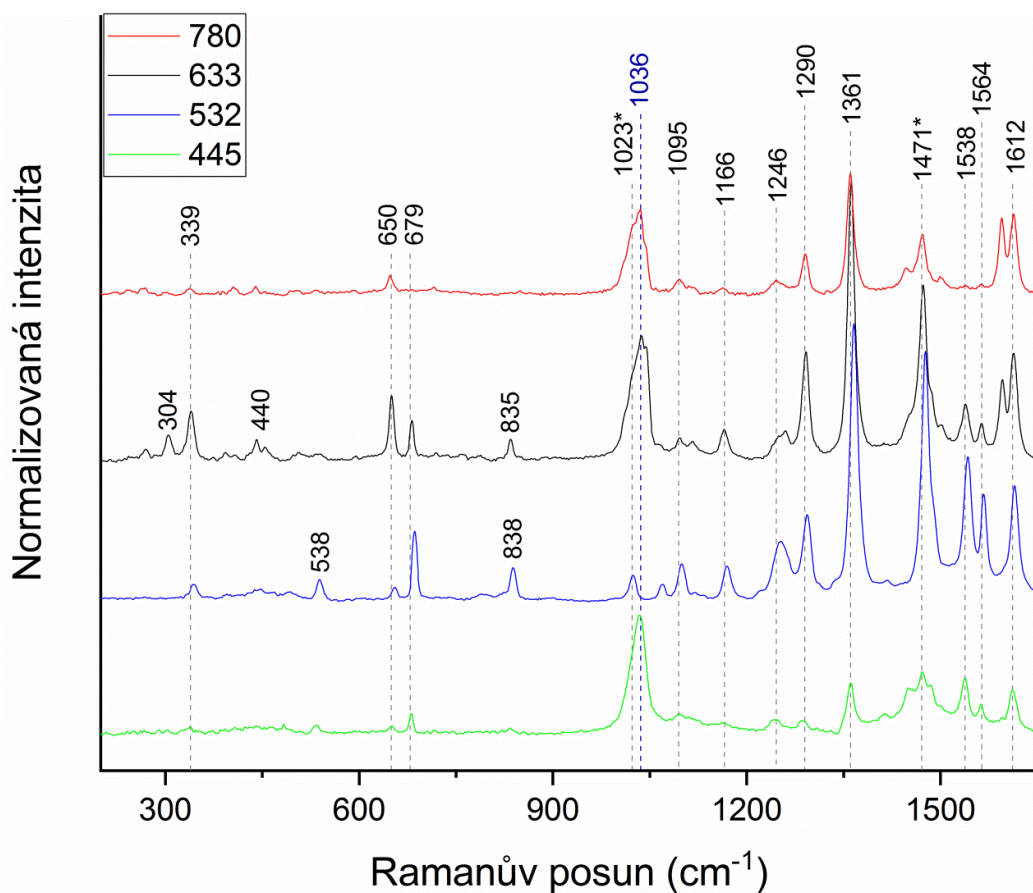


Obrázek 12 – pokračování: NR/RR spektra komplexů v pevné fázi při excitaci C) 633 nm, D) 780 nm.

### 5.2.3 Komplex Fe-tpyPhCl v roztoku

Pro měření komplexu  $[\text{Fe}(\text{tpyPhCl})_2]^{2+}$  bylo využito roztoku 2 o koncentraci  $c = 0,0083$  M, viz. tabulka 2. Protože komplex ani po vysušení nebyl rozpustný ve vodě, bylo jej nutno rozpouštět i po rekrystalizaci v methanolu. V příloze 2 jsou uvedena spektra včetně pásů rozpouštědla, na obrázku 13 jsou pásy rozpouštědla odečteny. Pásky při 1023, 1290, 1361, 1471 a 1612  $\text{cm}^{-1}$  příslušejí valenčním vibracím  $\nu(\text{CC}, \text{CN})$  a deformačním vibracím „v rovině“  $\delta(\text{CH})$ . Pásky ve spektru označené \* jsou ovlivněny pásky rozpouštědla. Jedná se zejména o pásky v oblasti 1000 – 1100  $\text{cm}^{-1}$ , tedy v oblasti dýchacích vibrací pyridylových kruhů. Zbytkový pás rozpouštědla není jen u  $\lambda_{\text{ex}} = 532$  nm, kdy je vlivem rezonance zesílení pásů na terpyridylu o několik řádů vyšší, takže jsou zde zcela patrné vibrace zakomplexovaných terpyridylových jednotek.

Koncentrace MeOH byla v roztoku oproti koncentraci vzorku natolik vysoká, že poměr intenzit pásů MeOH oproti pásům vzorku neumožnil vytvoření reprezentativního excitačního profilu.



**Obrázek 13:** NR/RR spektra roztoku komplexu  $[\text{Fe}(\text{tpyPhCl})_2]^{2+}$  v MeOH při různých excitačních vlnových délkách (445, 532, 633, 780 nm). Vibrační pásy methanolu jsou ze spekter odečteny.

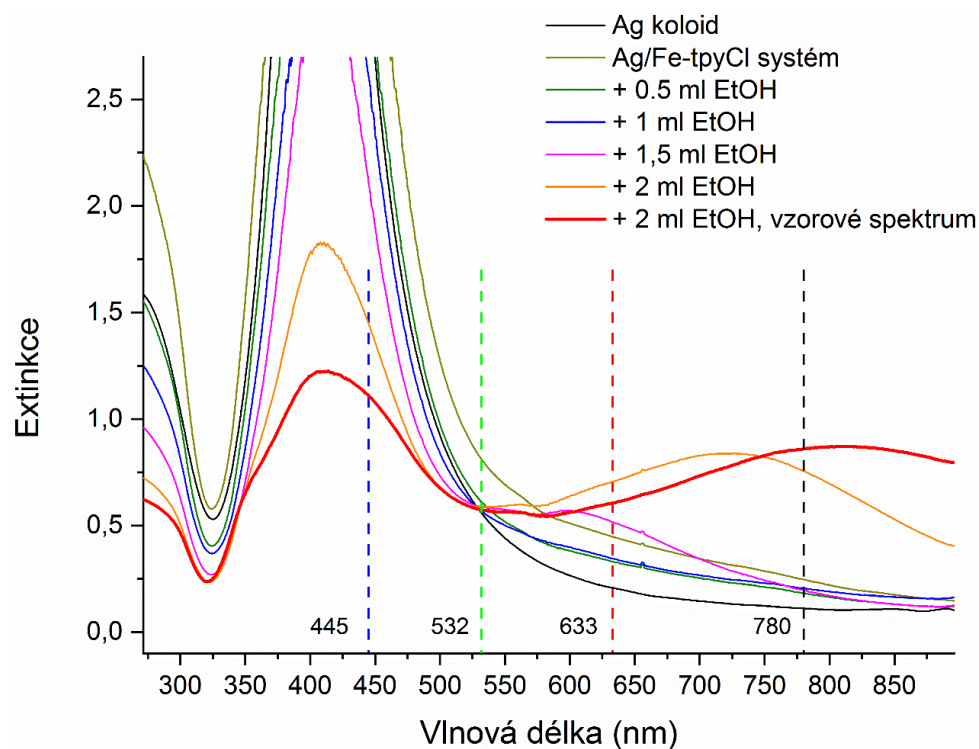
### 5.3 Povrchem zesílená Ramanova spektra Fe-tpyCl komplexu

SERS spektra Fe-tpyCl komplexu adsorbovaného na Ag nanočásticích (AgNČ) (systém označen Ag/Fe-tpyCl) uvedená v příloze 3 se v polohách vibračních pásů výrazně neliší od NR a RR spekter měřených v pevné fázi (Obrázek 12) a v roztoku (Příloha 4). Rozdíly v polohách pásů jsou do  $4 \text{ cm}^{-1}$ , což je v rámci rozsahu spektrálního rozlišení. Nejvíce se spektra liší kvalitou signálu, neboť díky povrchovému zesílení jsou patrné overtóny jak při 532 a 633 nm, kdy spadá excitační vlnová délka do oblasti maxima MLCT přechodu, tak při excitaci 445 nm, kdy excitační vlnová délka je na úplném počátku MLCT přechodu. Zároveň nebyly pozorovány žádné změny v polohách pásů, které by naznačovaly rozpad komplexu na povrchu nebo výměnu centrálního iontu  $\text{Fe}^{2+}$  za  $\text{Ag}^+$ .

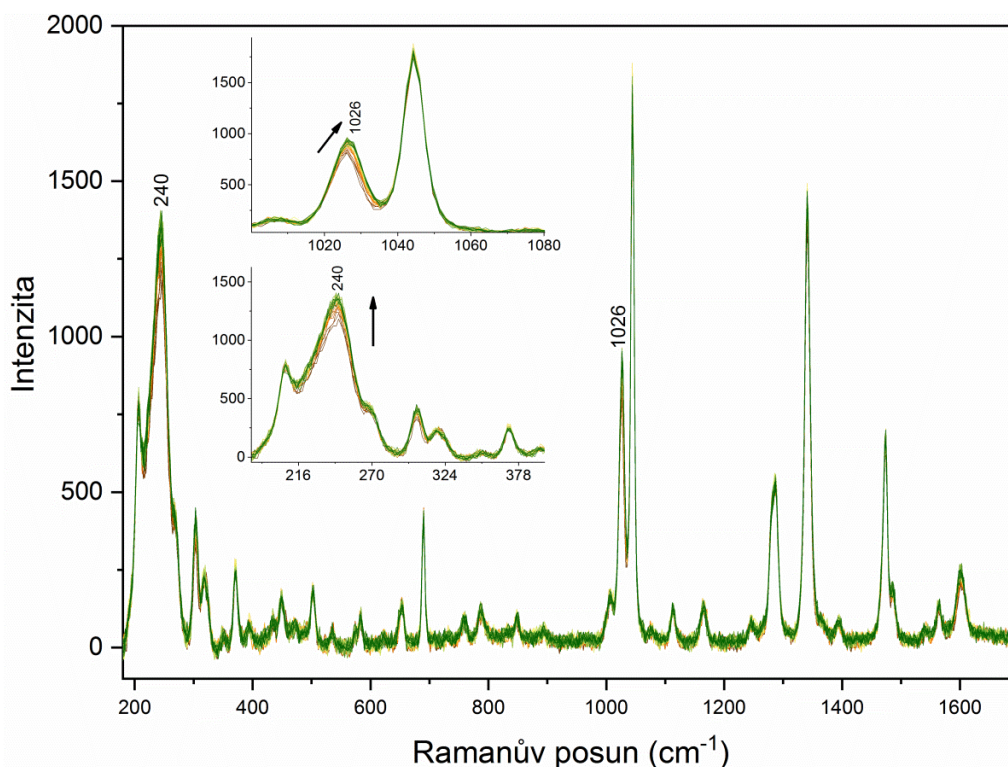
Jedním z cílů práce bylo získání a porovnání SER(R)S a NR/RR excitačních profilů neboli závislosti relativních intenzit pásů na použité vlnové délce. Proto byl k Ag/Fe-tpyCl systému přidáván ethanol coby vnitřní standard. V případě přípravy SERS aktivního Ag/Fe-tpyCl systému s ethanolem (Ag/Fe-tpyCl /EtOH) se však ukázalo, že zatímco přidavek Fe-tpyCl k Ag NČ způsoboval jen minimální agregaci NČ, po přidavku ethanolu v dostatečném množství pro použití coby vnitřní standard (2 ml EtOH k 1 ml Ag koloidu) nastala výrazná změna v barvě systému ze žluté do zelené, která se v čase měnila a odpovídala silné agregaci NČ. Bylo tedy nutné nalézt způsob, jak je možné i v tomto případě změřit SERS excitační profil, z tohoto důvodu jsem se zaměřil na sledování kinetiky agregace Ag/Fe-tpyCl/EtOH systému.

#### 5.3.1 Kinetika agregace Ag/Fe-tpyCl a Ag/Fe-tpyCl/EtOH systémů

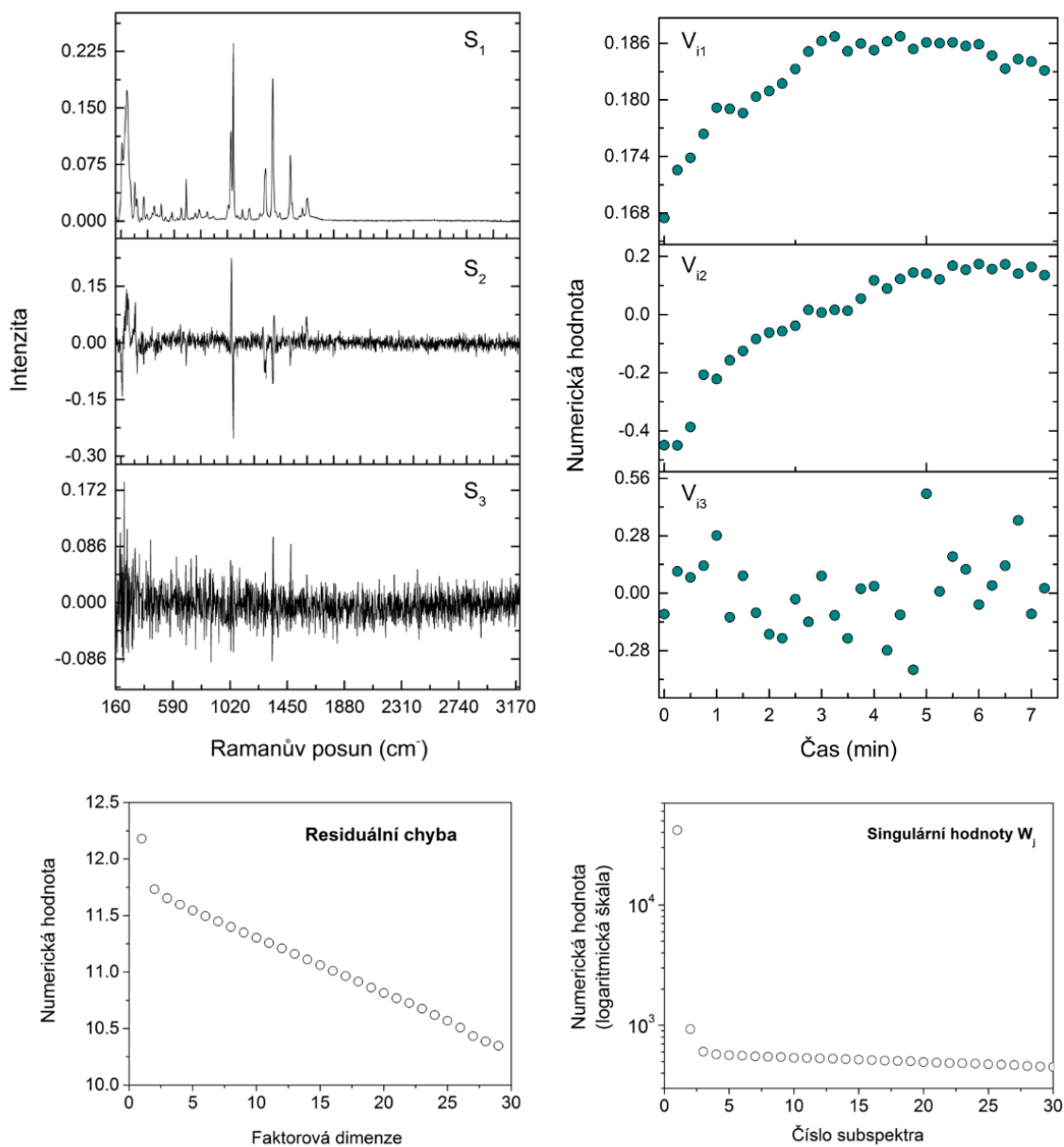
Po přidavku Fe-tpyCl k Ag koloidu nedocházelo v systému v řádu minut k žádným výrazným změnám. SPE spektrum ukazuje, že docházelo jen k minimální tvorbě agregátů provázených s posunem plasmonové extinkce k delším vlnovým délkám (Obrázek 14).



**Obrázek 14:** SPE spektrum Ag-koloidu a systému Ag/Fe-tpyCl s postupným přidavkem EtOH, proloženy excitační vlnové délky (445, 532, 633, 780nm) a MLCT pás komplexu Fe-tpyCl (557 nm). Spektrum Ag/Fe-tpyCl + 2 ml EtOH je měřeno ihned po přidavku EtOH, spektrum označené jako vzorové je měřeno po 15 minutách.



**Obrázek 15:** SERS spektrum (excitace 785 nm) systému Ag/Fe-tpyCl bez agregáčního činidla. Vložené obrázky: malé změny ve spektru popisující subspektrum  $S_2$ -FA. Spektra jsou srovnána na základní linii.



**Obrázek 16:** Faktorová analýza časového vývoje SERS spekter Ag/Fe-tpyCl systému (785 nm) bez přidavku ethanolu.

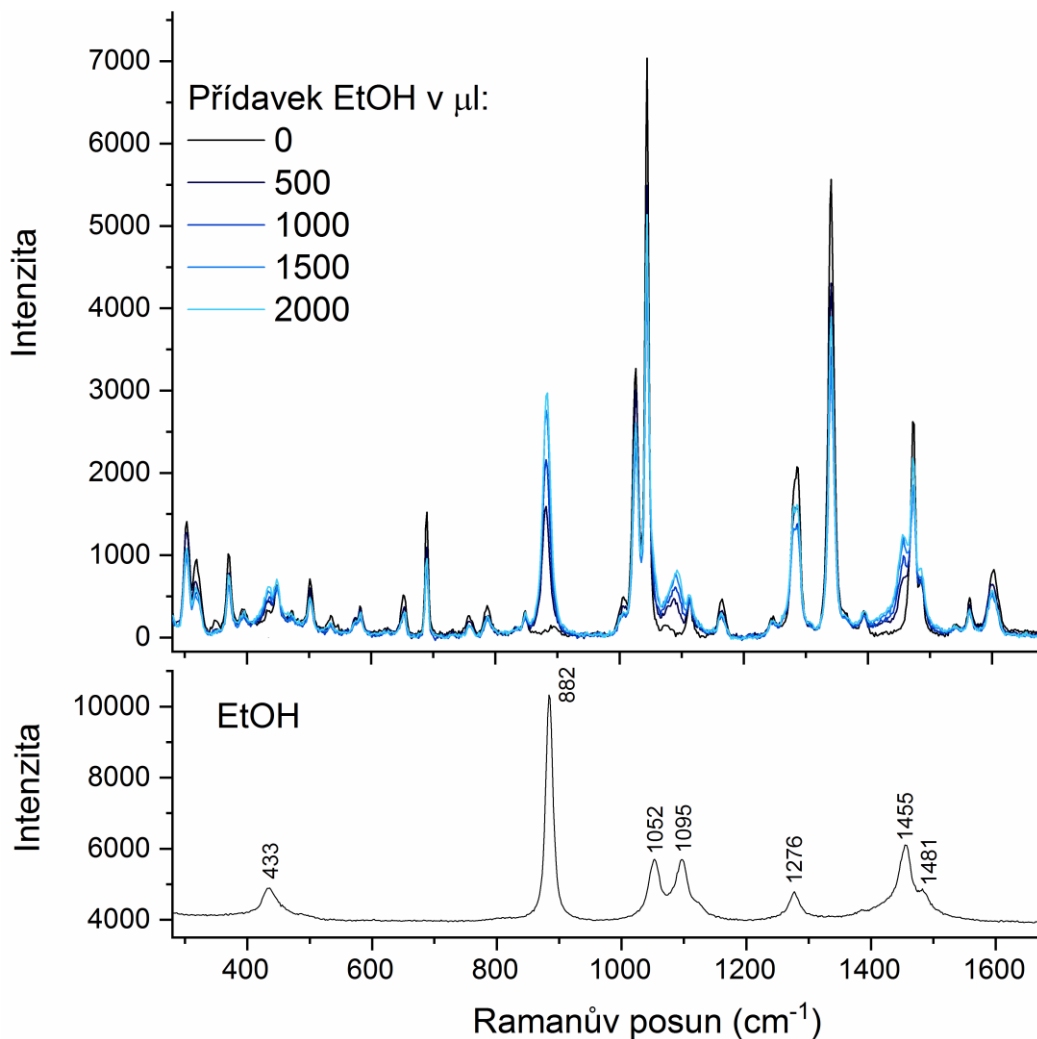
Časová závislost SERS spekter Ag/Fe-tpyCl systému měřená při excitaci 785 nm po dobu 7,5 minut od přípravy systému s krokem 15 s uvedená na obrázku 15 neprokuje žádné výrazné změny ve spektrech v čase. Stabilitu SERS signálu rovněž potvrzuje zpracování série spekter pomocí faktorové analýzy (Obrázek 16).<sup>25</sup> Z grafů singulárních hodnot  $W_i$  i residuální chyby (Obrázek 16) je patrné, že časový vývoj postihuje prakticky jen první subspektrum zachycující nárůst SERS signálu přibližně o 10 % v prvních 3 minutách. Poté byl již signál stabilní a prakticky se neměnil. Druhé subspektrum, jehož singulární hodnota  $W_2$  je

o 1,5 řádu nižší než  $W_1$  zachycuje pravděpodobně probíhající mírnou agregaci systému – narůstá intenzita vibračního pásu  $240\text{ cm}^{-1}$  od hodnoty 1183 k 1404 (Obrázek 15) náležící vibraci Ag-Cl.<sup>29</sup> Dále se o několik reciprokových centimetrů posouvá symetrická dýchací vibrace. Nejedná se zřejmě o posun kalibrace v čase, jelikož antisymetrická vibrace ( $1042\text{ cm}^{-1}$ ) a ostatní spektrální pásy se neposouvají. Obě tyto změny ustávají po cca 5 minutách.

V následujícím kroku byl k Ag/Fe-tpyCl systému přidáván EtOH v takovém množství, aby byl pás ethanolu při  $882\text{ cm}^{-1}$  pozorovatelný v SERS spektrech při všech použitých excitačních vlnových délkách. Bylo nutno použít přídavek 2 ml EtOH k 1 ml systému Ag/Fe-tpyCl. Systém už při přídávku 1 ml EtOH začal agregovat a při přídávku 2 ml agregoval velmi rychle, pravděpodobně změnou iontové síly roztoku, jak je patrné na SPE spektrech Ag/Fe-tpyCl/EtOH systémů (Obrázek 14). V SERS spektrech Ag/Fe-tpyCl/EtOH systémů s různými přídávky EtOH nejsou, kromě nárůstu pásu EtOH, patrné žádné změny v polohách pásů (Obrázek 17), nedochází tedy k interakci Fe-tpyCl komplexu s EtOH. Jelikož je agregace systému spojena se změnami v SPE spektrech, změnou barvy ze žluté do zelené, nejsou integrální plochy pásů EtOH přímo-úměrné přídávkům EtOH, tak jak tomu bylo v NR a RR spektrech Fe-tpyCl. Je tedy nutné při všech excitačních vlnových délkách použít stejné množství EtOH a zároveň zajistit stejný stupeň agregace, tj. stejné SPE spektrum. V praxi to znamenalo pro každou vlnovou délku připravit nový SERS aktivní systém, neboť výměna excitačního laseru a kalibrace systému zabere přibližně 45 minut a výše uvedené podmínky není možno udržet po takto dlouho dobu konstantní.

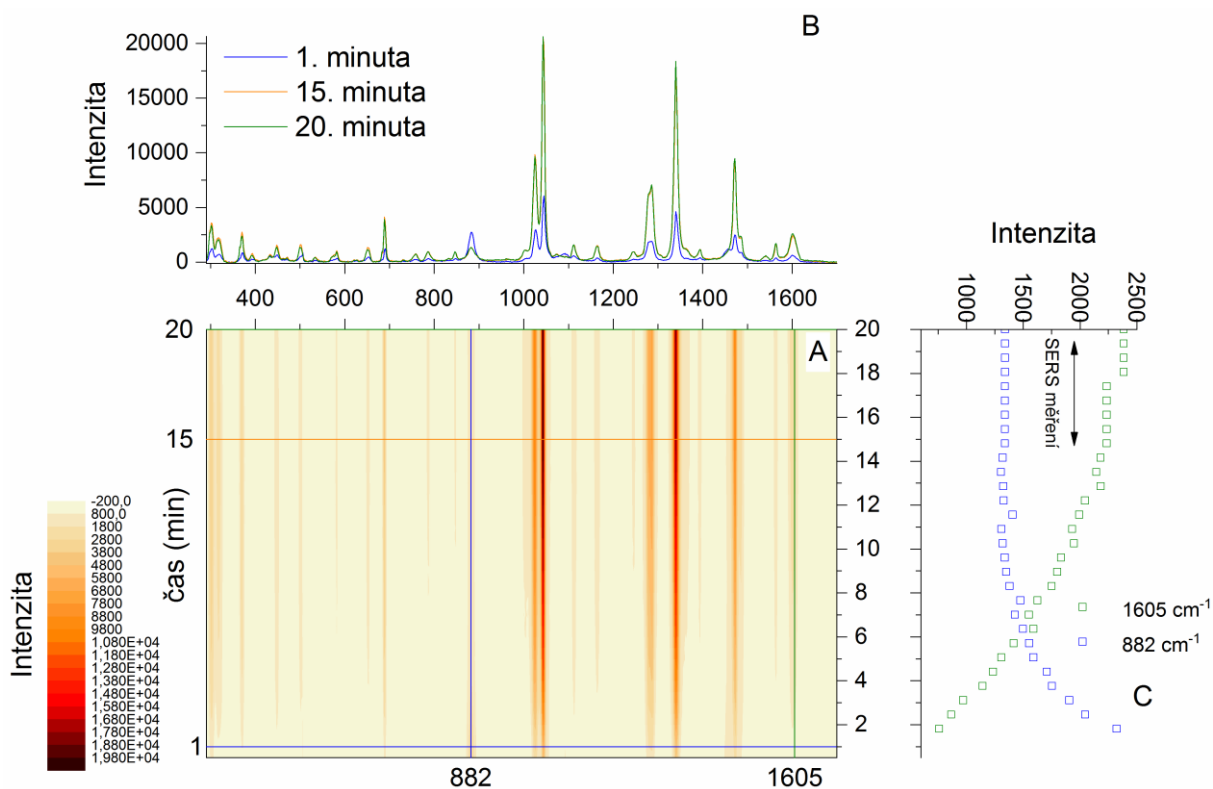
Pro změření spekter s vnitřním standardem EtOH bylo tedy postupováno následovně:

1. Nezbytné množství EtOH (2 ml), takové, aby byl pás  $882\text{ cm}^{-1}$  patrný na všech 4 excitačních vlnových délkách, bylo nalezeno při excitaci 532 nm, kdy je SERRS signál studovaného komplexu nejsilnější.
2. Po přípravě systému bylo sledováno SPE spektrum tak dlouho, dokud nebylo dosaženo takového stupně agregace, kdy již nedocházelo k výrazným změnám v SPE spektru a systém byl stabilní, tj. nesedimentoval a spektrum se shodovalo se spektrem „vzorovým“ (vzorové SPE spektrum v Obrázku 14 Ag/Fe-tpyCl 2ml).
3. Následně bylo změřeno SERS spektrum Ag/Fe-tpyCl/EtOH(2 ml) systému.



**Obrázek 17:** Časový vývoj pásů v systému Ag/Fe-tpyCl s přidavkem EtOH (excitace 785 nm).

Správnost tohoto postupu byla ověřena pomocí sledování časového vývoje SERS spekter Ag/Fe-tpyCl/EtOH(2 ml) systému při excitaci 785 nm (Obrázek 18). Časový vývoj SERS spekter ukázal, že intenzita EtOH pásu při 882 cm<sup>-1</sup> nejprve rychle klesala a přibližně od 12. minuty od přípravy již byla konstantní (Obrázek 18C). Naproti tomu SERS signál komplexu se nejprve zvyšoval s postupující agregací a prakticky konstantní hodnoty dosáhl po 15. minutě (rozdíl do 10 %). Ukázalo se, že vhodné časové rozpětí bylo mezi 15. – 20. minutou, což byl čas, kdy docházelo rovněž k ustálení SPE spekter. Rozdíl v intenzitě signálu v tomto časovém rozmezí a ve spektru změřeném v 35. minutě byl menší než 10%.

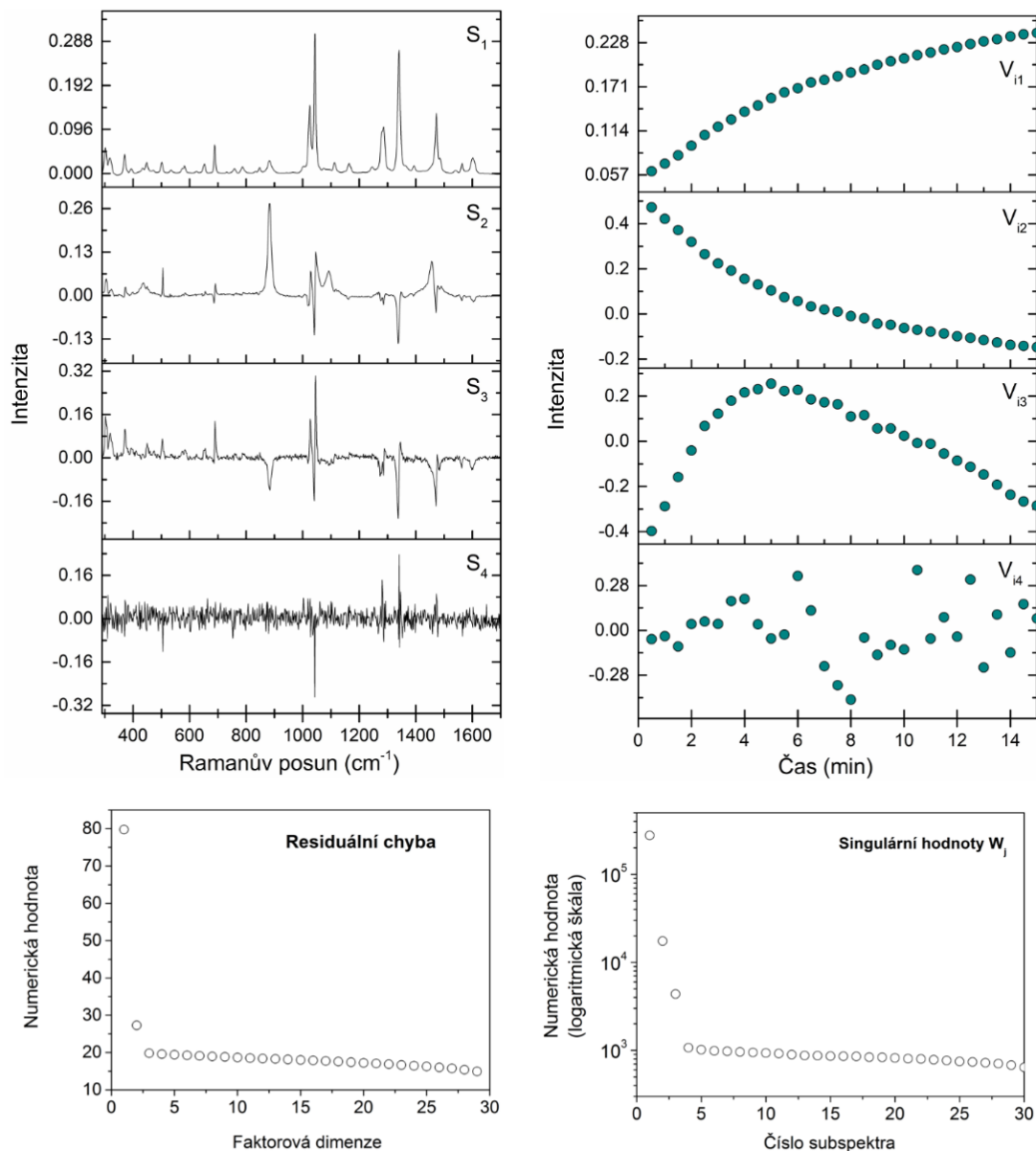


**Obrázek 18:** A) Časový vývoj SERS spekter systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH 2 ml při excitaci 785 nm (2 ml). B) Vybraná SERS spektra v 1., 15. a 20. minutě. C) Časový vývoj intenzit pásů ethanolu (882 cm<sup>-1</sup>) a Fe-tpyCl komplexu (1605 cm<sup>-1</sup>).

### 5.3.2 Faktorová analýza SERS spekter Ag/Fe-tpyCl/EtOH systému

Přestože se v systému vyskytují jen 2 interagující složky, které poskytují Ramanovo spektrum – Fe-tpyCl a EtOH, poskytla faktorová analýza časového vývoje 3 subspektra (Obrázek 19), jak je patrné z hodnot  $W_j$  a reziduální chyby. První subspektrum je průměrné spektrum a  $V_{11}$  koeficienty vyjadřují nárůst intenzity SERS signálu. Druhé subspektrum zachycuje největší změny v polohách, posunech a relativních intenzitách pásů. V tomto případě je největší změnou ve spektru změna intenzity signálu EtOH, konkrétně pokles intenzity Ramanova rozptylu EtOH v čase, tak jak narůstá extinkce při 785 nm, tj. narůstá absorbance roztoku při vlnové délce excitačního záření. Třetí subspektrum zachycuje jemnější detaily ve spektru, nicméně nelze zanedbat, jelikož hodnota  $W_3$  je sice o půl řádu nižší než hodnota  $W_2$ , ale zároveň téměř o půl řádu vyšší než následující hodnoty  $W_j$ , kde  $j > 3$ . Koeficienty  $V_{13}$  rovněž ukazují jasný trend – v prvních 5ti minutách prudčeji rostou a poté pozvolně klesají.





**Obrázek 18:** Faktorová analýza SERS spekter (excitace 785 nm) systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH (2 ml) s původním koloidem.

Pokusili jsme se objasnit, který proces nebo děj je příčinou třetího subspektra. Protože byla již vyčerpána původní šarže připraveného koloidu, byl experiment proveden s novou šarží koloidu připraveného podle téhož návodu.

Nový koloid agregoval rychleji než původní koloid, nicméně po změření SERS spekter systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH (2 ml) a jejich vyhodnocení pomocí faktorové analýzy bylo dosaženo stejných výsledků jako v experimentu s původní šarží koloidu, jen na poněkud modifikované časové škále (rychlost agregace byla přibližně 4x vyšší) (Příloha 5). Závislost  $V_{ij}$

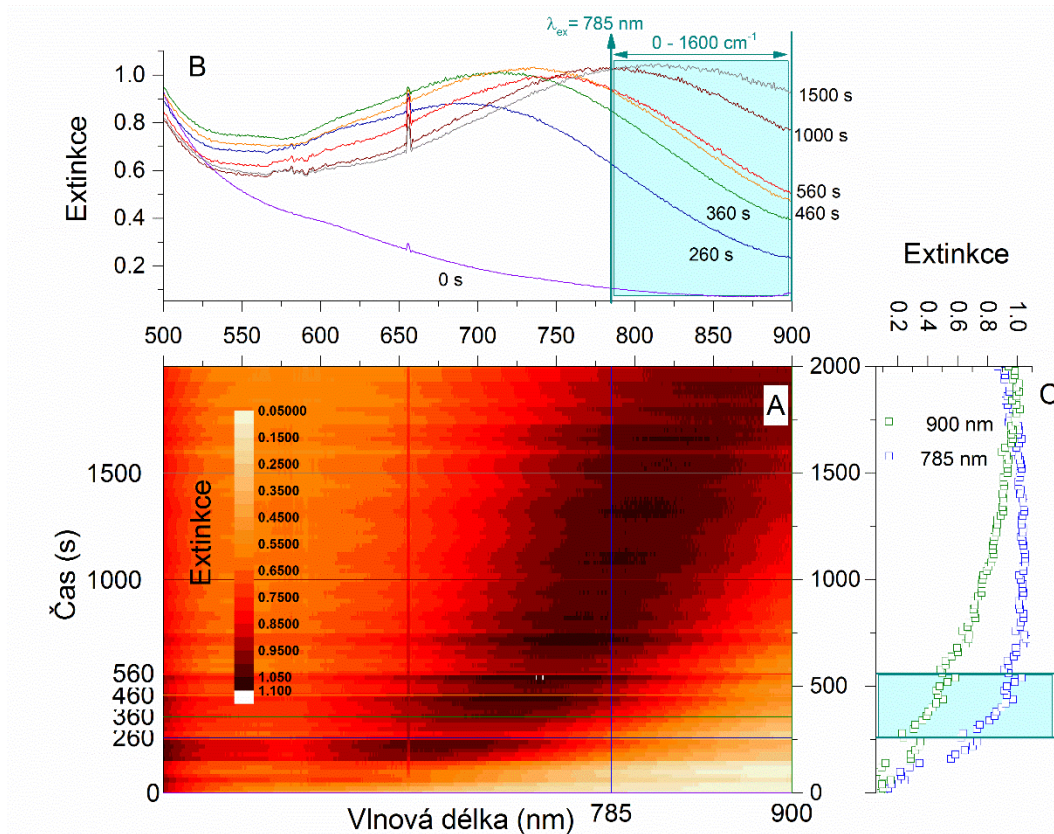
koeficientů byla opět stejná pro první tři subspektra a rovněž vlastní subspektra byla prakticky totožná se subspektry z prvního experimentu (Příloha 6).

Ve třetím subspektru je patrné, že pásy do cca  $800\text{ cm}^{-1}$  mají kladné hodnoty, zatímco pásy při vyšších vlnočtech mají hodnoty záporné. Příspěvek tohoto subspektra k danému spektru opět nejprve roste a poté klesá.

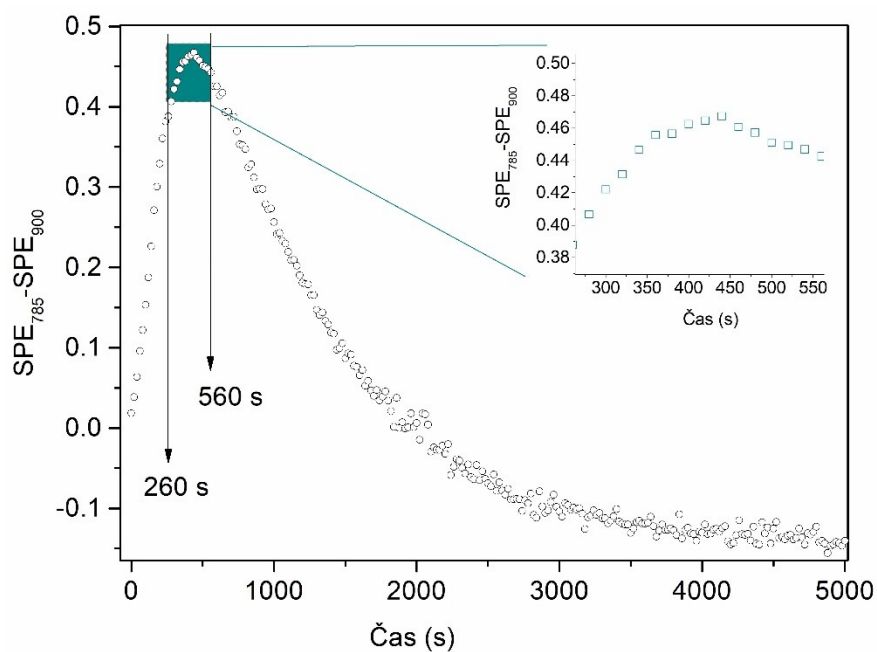
Pro objasnění tohoto jevu jsme změřili časový vývoj SPE spekter pomocí UV/vis spektrometru s CCD detektorem, který umožňuje měření spektra v celém rozsahu vlnových délek současně. Protože je kyvetový prostor spektrometru při měření volně dostupný, umožňuje přidání složek a jejich smísení se systémem přímo během měření. Tento postup není možný u uzavřeného kyvetového prostoru v Ramanově spektrometru. Měření pomocí Ramanova spektrometru má zpoždění oproti měření UV/vis spektrometru o 1–2 minuty. Dále je si nutno uvědomit, že absolutní srovnání časové osy není obvykle možné u dvou SERS experimentů probíhajících nezávisle na sobě, neboť rychlost přidavku, zamíchání systému, či drobné nečistoty na stěnách kyvety mají vliv na rychlost agregace. Avšak několikerým opakováním experimentu bylo ověřeno, že systémy se chovají zcela reprodukovatelně, co se týče jejich kvalitativního průběhu – tj. dosáhnou stejného stupně agregace, stejných intenzit SERS spekter, ale liší se jen časovou škálou v řádu jednotek až desítek sekund.

Obrázek 20A zachycuje časový průběh agregace systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH (2 ml). Tmavý pás ve spektru ukazuje posun maxima extinkčního pásu agregovaného koloidu k delším vlnovým délkám (Obrázek 20B).

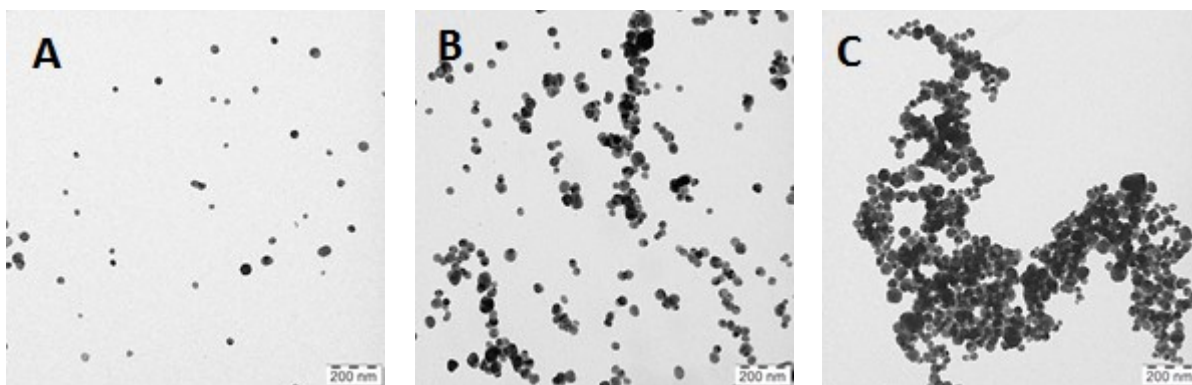
Protože při SERS měření dochází k zesílení Ramanského signálu nejen vlivem excitujícího záření, ale i vlivem rozptýleného záření (viz. vzorec 2.7), je v obrázku 20B zachycena vlnočtová oblast Ramanova rozptylu v rozsahu  $0 - 1600\text{ cm}^{-1}$  při excitaci 785 nm. Obrázek 20C ukazuje, že průběh nárůstu extinkce při 785 nm a 900 nm, což odpovídá  $1600\text{ cm}^{-1}$  Ramanova posunu, není totožný. Jestliže si vyneseme rozdíl v extinkci při 900 nm – 785 nm (tj.  $1600\text{ cm}^{-1} - 0\text{ cm}^{-1}$  v Ramanově posunu), získáme prakticky stejnou závislost jako pro koeficienty 3. subspektra (Obrázek 21). Domníváme se tedy, že 3. subspektrum ve FA SERS spekter Ag/Fe-tpyCl/EtOH systémů zachycuje průběh agregace, přesněji posun maxima SPE křivek, vznik větších fraktálních agregátů (Obrázek 22). Tomuto faktu odpovídá i charakter 3. subspektra, kdy pásy při nižších vlnočtech mají kladné hodnoty, a naopak pásy při vyšších vlnočtech mají hodnoty záporné.



**Obrázek 20:** FA SERS spekter: A) Časový průběh agregace systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH s (2 ml). B) Průběh extinkčního maxima agregovaného koloidu pro vybrané časy. C) Průběh nárůstu extinkce při 785 nm a 900 nm.



**Obrázek 21:** Průběh extinkce systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH v závislosti na čase (2 ml). Vložený obrázek: Rozdíl extinkce 785 nm a 900 nm v rozmezí 260 s – 560 s.



**Obrázek 22** – Snímky TEM: A) Ag koloid; B) systém Ag/Fe-tpyCl/EtOH (2 ml) deponovaný ihned po měření SERS; C) systém Ag/Fe-tpyCl/EtOH (2 ml) deponovaný po sedimentaci.

#### 5.4 Srovnání teoretických a experimentálních spekter

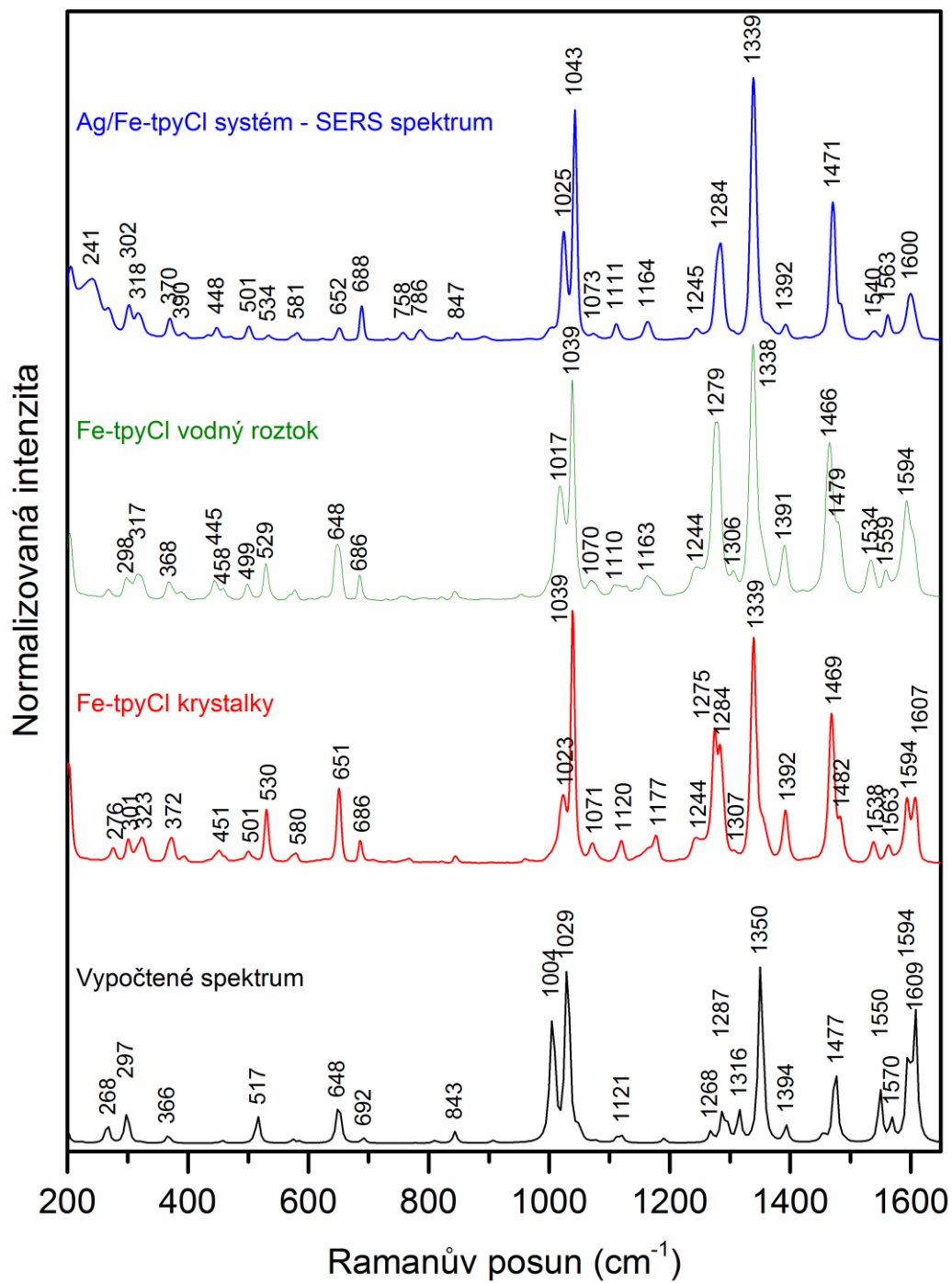
Teoretické spektrum Fe-tpyCl bylo vypočteno pomocí DFT („density functional theory“) metody programem Gaussian 09 s využitím metody B3LYP (Becke, 3 parametry, Lee-Yang-Parr) a bázi LANL2-DZ pro vlnovou délku 780 nm (Obrázek 23). V případě teoretického spektra musela být Ramanská aktivita přepočítána podle vzorce 5.1 na Ramanskou intenzitu<sup>28</sup> při zanedbání teplotní závislosti (teplotní závislost byla položena rovna 1) a za použití škálovacího koeficientu  $f = 0,975$ :<sup>30</sup>

$$I_i = \frac{f \cdot (\nu_0 - \nu_i)^4 \cdot S_i}{\nu_i \cdot B_i}, \quad (5.1)$$

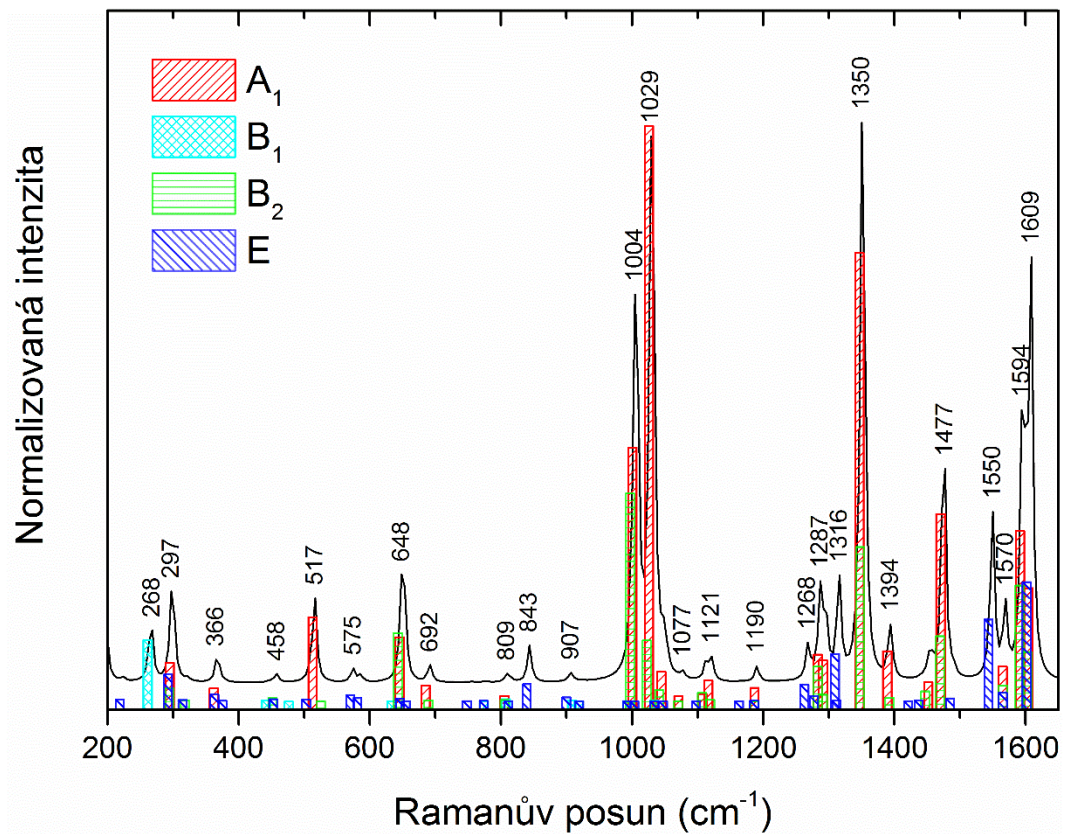
$$B_i = 1 - \exp\left(-\frac{h \cdot c \cdot \nu_i}{k \cdot T}\right), \quad (5.2)$$

kde  $\nu_0$  je vlnčet excitačního záření,  $\nu_i$  je vlnčet  $i$ -tého normálního vibračního módu (vlnčety v  $\text{cm}^{-1}$ ),  $S_i$  je vypočtená Ramanská aktivita,  $h$  je Planckova konstanta,  $c$  je rychlost světla,  $f$  je vhodně zvolený korekční člen pro intenzity pásů.  $B_i$  je teplotní faktor ovlivňující intenzitní příspěvek excitovaných vibračních stavů. Největší shoda mezi vypočteným a experimentálně změřeným spekter je pro komplex v pevné fázi ve formě malých krystalků.

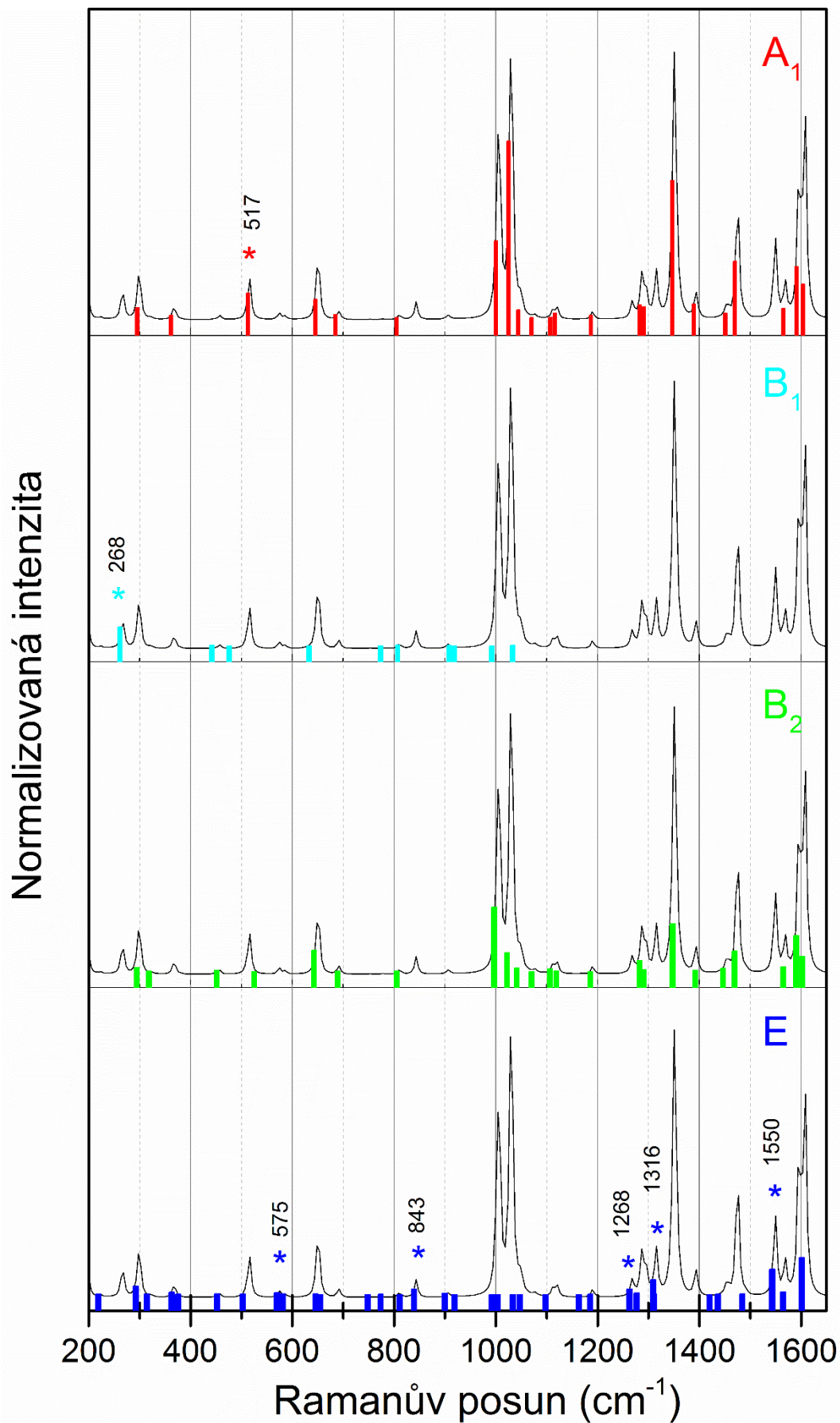
Dále byly k jednotlivým Ramanským pásům přiřazeny příspěvky jednotlivých vibračních módů o různých symetriích. Na obrázku 24 a v příloze 7, kde jsou přiřazeny vibrační módy o různých symetriích k jednotlivým pásům jak v teoretickém, tak experimentálním spektru. V následujícím obrázku (Obrázek 25) jsou vibrační módy roztříděny podle symetrie. Jak je z obrázku patrné, jen několik pásů o nízkých intenzitách je tvořeno pouze módy o jedné určité symetrii. Tyto pásy jsou ve spektrech označeny \*. U naprosté většiny pásů se jedná o překryv několika módů o různých symetriích.



**Obrázek 23:** Porovnání vypočteného spektra s experimentální získanými spektry pro Fe-tpyCl komplex.



**Obrázek 24:** Souhrn příspěvku jednotlivých vibračních módů o různých symetriích k příslušným pásům pro Fe-tpyCl komplex.



**Obrázek 25:** Příspěvků jednotlivých vibračních módů o různých symetriích k příslušným pásům, rozdělení dle symetrie vibrací pro Fe-tpyCl komplex.

## 5.5 Excitační profily Fe-tpyCl komplexu

### 5.5.1 NR/RR excitační profily Fe-tpyCl komplexu

Změny v relativních intenzitách pásů v nerezonančních Ramanových spektrech v porovnání s rezonančními spektry odráží změny v molekulární geometrii při přechodu ze základního elektronového stavu do excitovaného elektronového stavu. Proto jsem se v dalším kroku věnoval podrobnějšímu studiu změn relativních intenzit pásů Fe-tpyCl komplexu se změnou excitační vlnové délky, tedy změření excitačního profilu komplexu.

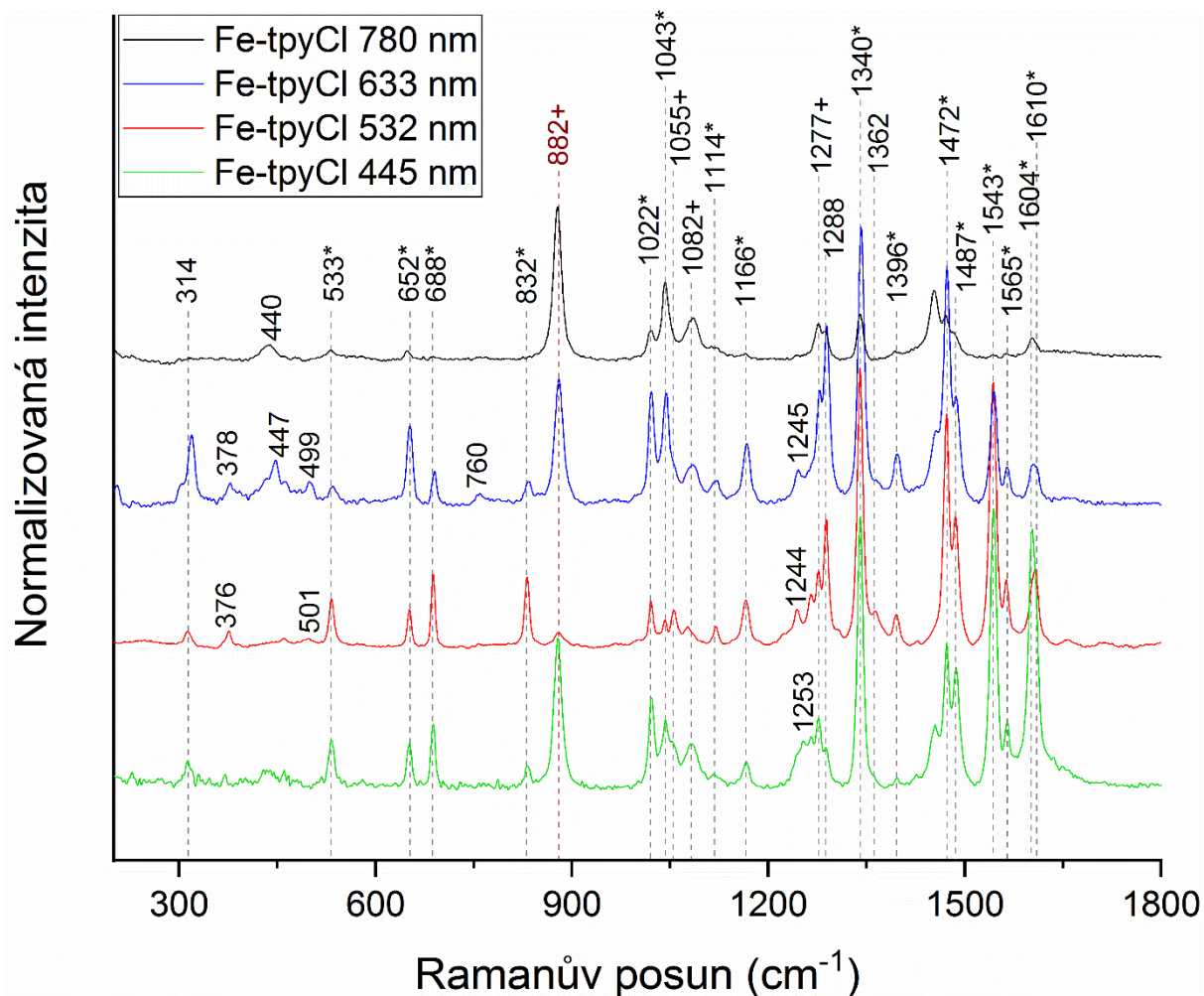
Pro získání NR a RR spekter Fe-tpyCl komplexu (Obrázek 26) vhodných pro sestavení excitačních profilů byly použity roztoky Fe-tpyCl komplexu s přídavky ethanolu připravené dle postupu uvedeného v kapitole 4.4.1, v příloze 8 je přiloženo spektrum v celém rozsahu. Spektra byla měřena na čtyřech excitačních vlnových délkách 445, 532, 633 a 780 nm. Obrázek 27 ukazuje průmět excitačních vlnových délek do elektronového absorpčního spektra Fe-tpyCl komplexu. Vlnové délky 445 – 633 nm zasahují do MLCT pásu komplexu, v principu se tedy jedná o RR spektra, při excitaci 780 nm je měřeno NR spektrum komplexu. Z předchozí studie víme, že v případě Fe-tpy komplexu je MLCT pás tvořen třemi elektronovými absorpčními pásy.<sup>28</sup> Hlavní elektronový absorpční pás při 557 nm odpovídá přechodu  $A_1 \rightarrow E$ , rameno při cca 520 nm přechodu  $A_1 \rightarrow B_2$  a rameno při 630 nm opět  $A_1 \rightarrow E$  při symetrii  $D_{2d}$ . Vzhledem ke shodné symetrii komplexů a podobnosti jejich struktury i UV/vis spekter, je možno předpokládat stejnou symetrii přechodů i pro Fe-tpyCl komplex. Protože je zároveň excitace 445 nm velmi blízko elektronovému přechodu v oblasti 300 – 400 nm (viz. Obrázek 27), lze očekávat, že pre-rezonanční efekt tohoto přechodu rovněž přispívá k celkovému profilu spektra měřenému při excitaci 445 nm.

Pro vlastní výnos excitačního profilu (Obrázek 28) byly vybrány pásy, které nejsou ovlivněny pásy EtOH a zároveň je bylo možno rozseparovat při všech excitačních vlnových délkách. Tyto pásy jsou v obrázku 28 označeny hvězdičkou (\*).

Pět nejsilnějších pásů ve spektrech (Obrázek 28) při jednotlivých excitacích je uvedeno v tabulce 4. Ačkoli všechny pásy dosahují maximálního zesílení při excitaci 532 nm, liší se pořadí nejsilněji zesílených pásů při jednotlivých vlnových délkách. Je tedy vidět, že k rezonančnímu zesílení přispívá více absorpčních pásů, při excitaci 445 nm nastává pravděpodobně dodatečné zesílení díky pre-rezonančnímu efektu na základě  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronového přechodu tpy ligandů. Bohužel nemáme k dispozici excitační vlnové délky



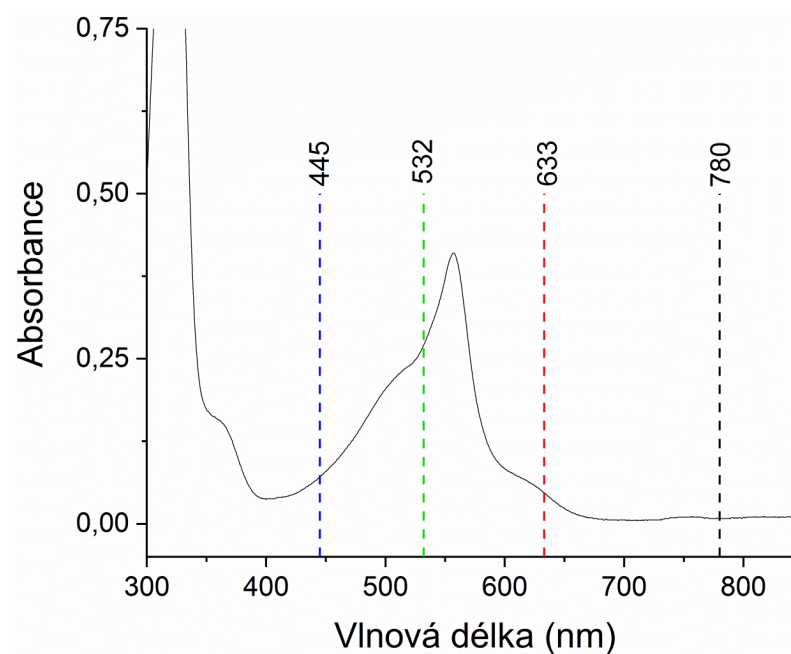
v oblasti 532 – 633 nm, které by pomohly lépe přiřadit příspěvky jednotlivých pásů MLCT přechodu k celkovému zesílení. Vzhledem k tomu, že mezi 5ti nejvýrazněji zesílenými pásy je kromě pásů, k jejichž intenzitě významnou měrou přispívají totálně symetrické módy o symetrii  $A_1$ , i pás 1543 ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) o symetrii E, lze konstatovat, že podobně jako u  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$  <sup>28</sup> a u  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2]^{2+}$  <sup>31</sup> přispívá k molekulárnímu zesílení Ramanova signálu Herzberg-Tellerův mechanismus.



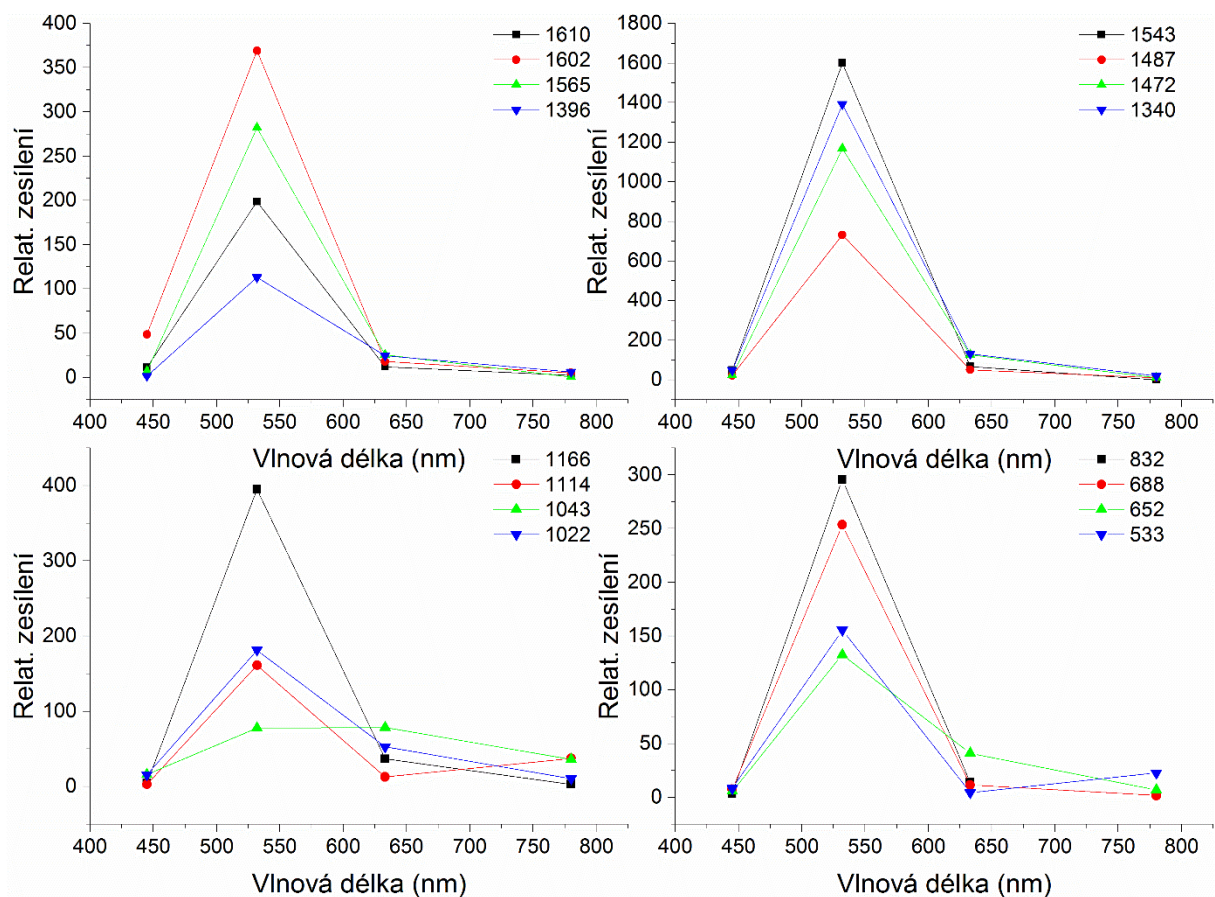
**Obrázek 26:** NR/RR roztoku komplexu  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$  při různých excitačních vlnových délkách s přidavkem vnitřního standardu – EtOH (445 nm – 40  $\mu\text{l}$ , 532, 633, 780 nm – 120  $\mu\text{l}$ ). Pás na  $882\text{ cm}^{-1}$  přísluší EtOH; \* - pásy použité při výnosu excitačního profilu, + - pásy ovlivněny příspěvkem EtOH.

**Tabulka 4** – Pořadí pěti nejintenzivnějších pásů Fe-tpyCl v RR/NR spektrech pro jednotlivé excitační vlnové délky.

Excitační vlnová délka (nm)	Pořadí pásů podle zesílení (cm <sup>-1</sup> )
445	1602 > 1543 > 1340 > 1472 ≈ 1487
532	1543 > 1340 > 1472 > 1487 > 1602
633	1340 > 1472 > 1043 > 1543 > 1022
780	1043 > 1340 > 1472 > 1286 > 1272



**Obrázek 27:** UV/vis spektrum komplexu Fe-tpyCl (poměr  $c_M/c_L = 0.5$ ) s vloženými excitačními vlnovými délkami.

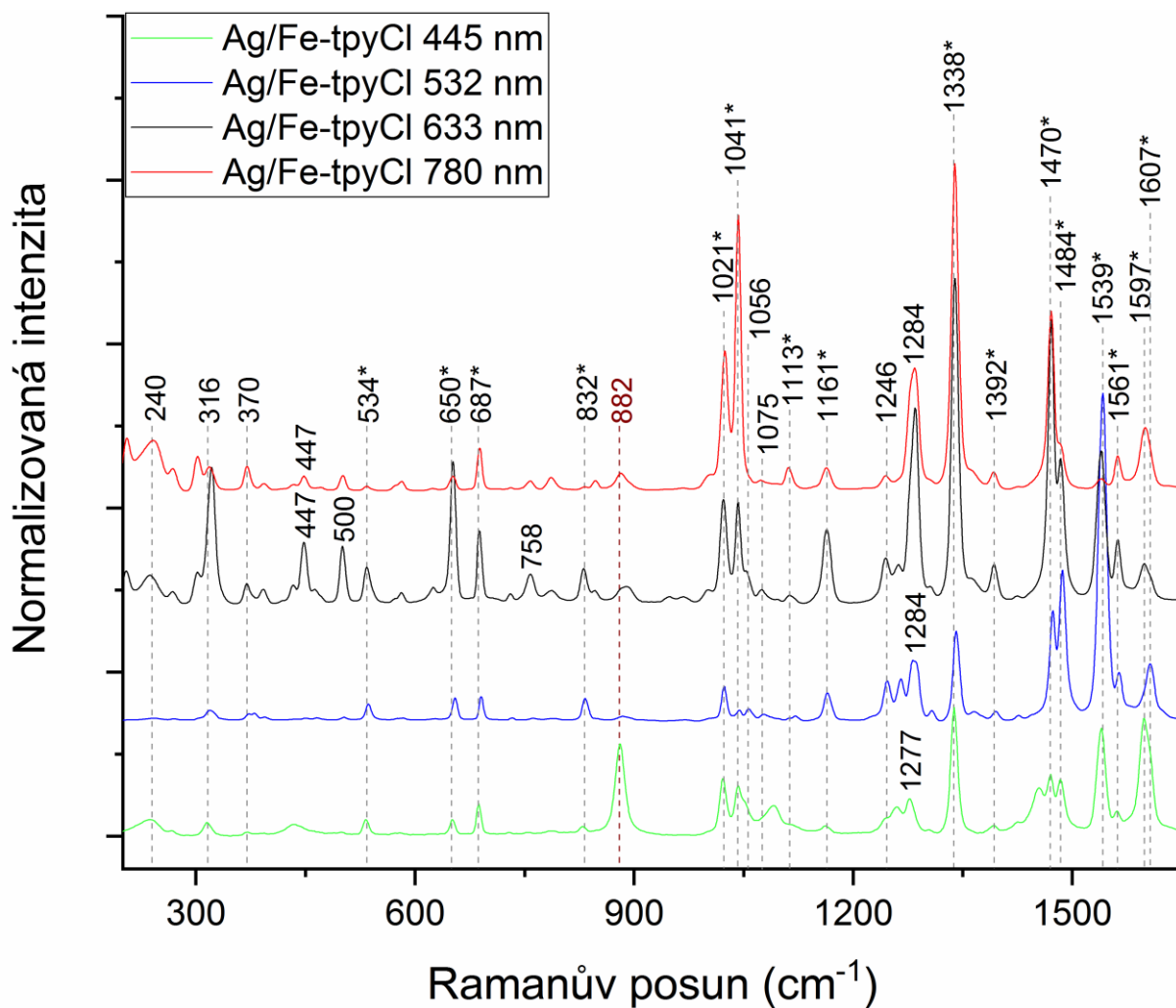


**Obrázek 28:** Závislost relativního zesílení pászů NR/RR spekter komplexu Fe-tpyClna excitační vlnové délce. Vypočítané faktory zesílení jsou násobené 100x.

### 5.5.2 SERS excitační profily Ag/Fe-tpyCl/EtOH systému

SER(R)S spektra systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH (2 ml) změřená při 4 excitačních vlnových délkách (445, 532, 633 a 780 nm, Obrázek 29) po ustálení SPE křivky (popsané v kapitole 5.3.1) byla použita pro sestavení SER(R)S excitačních profilů (Obrázek 30). Ve srovnání s NR a RR spektry Fe-tpyCl komplexu se ve spektrech nově objevuje pás  $240\text{ cm}^{-1}$  příslušející Ag-Cl vibraci, který je typický pro SERS spektra látek měřených na Ag koloidu připravených redukcí  $\text{AgNO}_3$  pomocí  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ . Tento pás je patrný ve spektrech při excitacích 445, 633 a 780 nm. Ve spektru při excitaci 532 nm, tedy v oblasti maximálního molekulárního zesílení, se nacházejí pouze pásy Fe-tpyCl komplexu. Ve srovnání s NR a RR spektry komplexu se podařilo získat za stejných podmínek mnohem kvalitnější spektra, zejména v oblasti vlnových délek pod  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Pás  $882\text{ cm}^{-1}$  přísluší vnitřnímu standardu EtOH. Pro sestavení excitačního profilu byly použity následující pásy: 534, 650, 687, 832, 1021, 1041, 1161, 1338, 1392, 1470, 1484, 1539, 1561, 1597 a  $1607\text{ cm}^{-1}$  (ve spektrech na obrázku 29 označené \*).

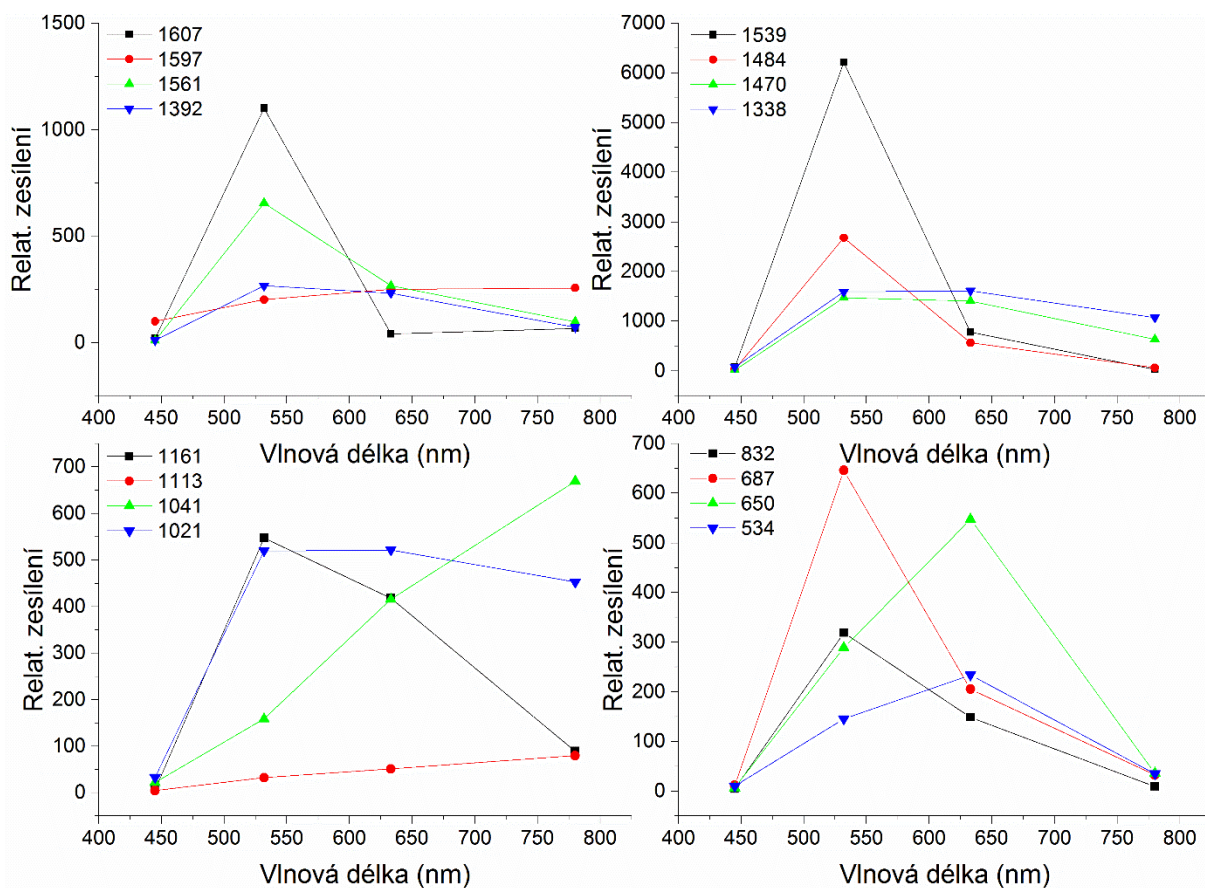
Při sledování závislosti zesílení jednotlivých vibračních módů v závislosti na vlnové délce je nutno zauvažovat i EM SERSu, který, vzhledem k průběhu SPE spektra daného systému (Obrázek 14), způsobuje výrazné zesílení pásů při excitaci 780 nm. Při této excitační vlnové délce dochází k excitaci velkých fraktálních agregátů obsahujících tzv. „hot spoty“<sup>32</sup>, tedy místa s velkým EM zesílením (Obrázek 22). Naopak, ačkoli při 445 nm excitační vlnová délka rovněž zasahuje do oblasti velké plasmonové extinkce, nedochází k výraznému SERS zesílení, neboť v tomto případě jsou excitovány zejména izolované nanočástice Ag a drobné agregáty. Tabulka 5 uvádí pořadí 5ti nejintenzivnějších pásů ve spektru pro danou excitační vlnovou délku. V případě SER(R)S systému Ag/Fe-tpyCl většina pásů dosahuje maximálního zesílení při excitační vlnové délce 532 nm, jako v případě NR/RR spekter Fe-tpyCl, nicméně některé pásy jsou maximálně zesílené při excitační vlnové délce 633 nm (především jde o pás  $650\text{ cm}^{-1}$ ).



**Obrázek 29:** Vybrané SER(R)S systémy Ag/Fe-tpyCl se stejnou plasmonovou extinkcí měřené při různých excitacích. Pásky označené \* byly použity pro výnos excitačního profilu. Zvýrazněn červeně pás EtOH.

**Tabulka 5** – Pořadí pěti nejvíce zesílení pásů Fe-tpyCl v SER(R) spektrech pro jednotlivé excitační vlnové délky.

Excitační vlnová délka (nm)	Pořadí pásů podle zesílení ( $\text{cm}^{-1}$ )
445	1597 > 1338 > 1539 > 1484 > 1021
532	1539 > 1484 > 1338 > 1470 > 1607
633	1338 > 1470 > 1539 > 1484 > 1021
780	1338 > 1041 > 1470 > 1021 > 1597



**Obrázek 30:** SER(R)S excitační profil systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH. Vypočítané faktory zesílení jsou vynásobené 100x.

### 5.5.3 Porovnání excitačních profilů Fe-tpyCl NR/RS – SER(R)S

Relativní intenzity v NR/RR oproti SER(R)S spektrům se pro některé pásy liší. Nejvýraznější rozdíly jsou patrné při excitaci 532 nm, kdy v SERRS spektru výrazně narůstá intenzita pásu 1539  $\text{cm}^{-1}$  a klesá intenzita pásu 1470  $\text{cm}^{-1}$  oproti RR spektru. Tento rozdíl mezi RR a SERRS spektry nebyl pozorován pro Fe-tpy komplex.<sup>28</sup>

Zajímavý je rozdíl v relativním zesílení několika pásů při excitaci 633 nm ve srovnání s pásy zesílenými při 532 a 445 nm a ve srovnání se spektrem bez rezonančního zesílení při 780 nm. Pro tento účel jsem vyhodnocoval jen pásy, u kterých je zcela nepochybné přiřazení experimentu k teoreticky vypočítaným pásům, vlnočty teoretického spektra jsou uvedeny v závorce. Jde zejména o pás 653 (648)  $\text{cm}^{-1}$ , který při porovnání s pásem 687 (692)  $\text{cm}^{-1}$  nabývá výrazně vyšší intenzity právě při excitaci 633 nm. V menší míře se dále se jedná o pásy 1470 a 1161  $\text{cm}^{-1}$ . Z tabulky 6 a přílohy 7 vyplývá, že se jedná zejména o pásy s výrazným příspěvkem  $A_1$  vibračních módů a zároveň se jedná ve všech případech o rovinné vibrace lokalizované zejména na vnějších pyridylových jednotkách. Naproti tomu pás 687

(692)  $\text{cm}^{-1}$ , který nabývá maximální zesílení při 532 nm je tvořen vibrací lokalizovanou na všech 3 pyridylových jednotkách a zahrnující valenční vibraci Fe-N vnitřního kruhu.

**Tabulka 6** – Pásky zesílené při excitaci 633 nm a přiřazení vypočítaných vibračních módů.

Exp.	Teor.	Vibrační mód	Přiřazení	Symetrie	
650	648	52+55	$\delta(\text{CNC})_{\text{i.p.,vněj.}}$ $\delta(\text{CCC})_{\text{i.p., vněj.}}$ $\nu(\text{FeN})_{\text{sym, vněj.}}$	$\text{A}_1 + \text{B}_2$	
1161	1190	113	$\delta(\text{CCH})_{\text{i.p.,vněj.}}$	$\text{A}_1$	
1470	1477	136+137	$\delta(\text{CCH})_{\text{i.p.,vněj.}}$ $\nu(\text{CC})_{\text{inter ring.}}$ $\nu(\text{C}_2\text{C}_3)_{\text{inter ring.}}$ $\nu(\text{C}_5\text{C}_6)_{\text{inter ring.}}$	$\text{A}_1 + \text{B}_2$	
687	692	58	$\delta(\text{CNC})_{\text{i.p.,vněj.+vnitř.}}$ $\delta(\text{CCC})_{\text{i.p., vněj.+vnitř.}}$ $\nu(\text{C-Cl})$ $\nu(\text{FeN})_{\text{sym, vnitř.}}$	$\text{A}_1$	
1539	1550	140+141	$\nu(\text{CC})_{\text{vnitř.}}$ $\nu(\text{CN})_{\text{vnitř.}}$ $\delta(\text{CCH})_{\text{i.p.,vnitř.}}$ méně: $\nu(\text{CC})_{\text{vněj.}}$ $\nu(\text{CN})_{\text{vněj.}}$ $\delta(\text{CCH})_{\text{i.p.,vněj.}}$	$\text{E}$	

Poznámka: Vlnočty odpovídající teoretickému výpočtu jsou škálovány faktorem 0,975. i.p. = rovinná vibrace (in-plane), sym = symetrická valenční vibrace, vněj. = vibrace lokalizovaná zejména na vnějších pyridylových kruzích, vnitř. = vibrace lokalizovaná zejména na vnitřním pyridylovém kruhu, inter ring. = vibrace CC vazby spojující střední a boční pyridylové jednotky.

Protože nejvyššího rezonančního zesílení dosahují vibrace, které „sledují“ změnu geometrie molekuly při přechodu ze základního elektronového stavu do vyššího excitovaného stavu, domníváme se, že elektronový přechod při cca 625 nm zahrnuje největší změnu v geometrii vnějších pyridylových jednotek.

## 6 Závěr

- (1) Byly úspěšně připraveny komplexy terpyridinu a jeho derivátů se železnatými ionty, které mají obdobnou stabilitu pro poměr  $c_M/c_L = 0.5$  jako Fe-tpy komplex. Molární extinkční koeficient roste v pořadí: Fe-tpy ( $6 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) < Fe-tpyCl ( $9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) < Fe-tpyPhCl ( $12.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) < Fe-Ttpy ( $14.5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Maximum absorpčního MLCT pásu také roste v pořadí: Fe-tpy (551 nm) < Fe-tpyCl (557 nm) < Fe-tpyPhCl (568 nm) < Fe-Ttpy (576 nm).
- (2) Spektra volných ligandů byla měřena při excitaci 780 nm. Spektra komplexů v pevné fázi a v roztoku byla proměřena na všech excitačních vlnových délkách. Spektra ligandů se výrazně neliší, liší se jen pásy substituentů v poloze 4'. Spektrum Fe-tpyPhCl v roztoku methanolu má výrazně potlačené pásy vlivem silného signálu MeOH, který byl pro daný vzorek použit jako rozpouštědlo, což znemožnilo proměření excitačních profilů pro tento komplex. Vliv substituentů se nejvýrazněji projevuje štěpením pásů (zejména pásu  $1550 \text{ cm}^{-1}$ ) v oblasti valenčních  $\nu(\text{CC})$  a  $\nu(\text{CN})$  vibrací.
- (3) V SERS kinetických měřeních systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH (2 ml), AgNČ po přidavku komplexu agregovaly jen velmi mírně. Agregace NČ byla pozorována až po přidavku EtOH coby vnitřního standardu v množství větším než 1 ml EtOH k 1 ml Ag/Fe-tpyCl systému. Faktorová analýza spekter poskytla 3 subspektra, ve kterých byl zaznamenán průběh agregace systému projevující se poklesem signálu ethanolu. Pro sérii experimentů se domníváme, že třetí subspektrum odpovídá vlivu rozdílného sekundárního EM zesílení, tj. vlivem zesílení rozptýleného záření. Tento předpoklad nám potvrdil výnos rozdílů SPE spekter při 785 a 900 nm, který má stejný průběh křivky jako 3. subspektrum.
- (4) Excitační profily byly vytvořeny pro NR/RR spektra Fe-tpyCl a SERS spektra systému Ag/Fe-tpyCl, kde byl jako vnitřní standard použit EtOH. Excitační NR/RR Fe-tpyCl vykazuje nejvyšší zesílení pásů při excitaci 532 nm. Zároveň bylo pozorováno zesilování netotálně symetrických vibrací následkem Herzberg-Tellerova mechanismu. Pro získání SER(R)S spekter pro sestavení excitačního profilu systému Ag/Fe-tpyCl/EtOH bylo nutno vyčkat do ustálení SPE spektra systému, k čemuž docházelo přibližně po 15té minutě od přípravy systému. Pro většinu spektrálních pásů docházelo k maximálnímu zesílení při 532 nm excitaci, nicméně na rozdíl od



NR/RR spekter, pro některé pásy bylo pozorované maximální zesílení při 633 nm excitaci. Bylo zjištěno, že se jedná zejména o rovinné vibrace bočních pyridylových jednotek. Lze tedy usoudit, že v případě adsorpce Fe-tpyCl komplexu na povrch Ag nanočástic dochází k jistým změnám v molekulové geometrii v excitovaném stavu molekuly oproti volnému komplexu v roztoku, pravděpodobně vlivem interakce substituentu Cl na středovém pyridylovém kruhu.

- (5) Z výpočtu teoretického spektra Fe-tpyCl komplexu se podařilo přiřadit jednotlivé vibrační módy o různých symetriích jednotlivým vibračním pásům v experimentálních spektrech při excitaci 780 nm. Největší shoda mezi teoretickým a experimentálním spektrem byla pozorována pro Fe-tpyCl komplex měřený v pevném stavu.

## 7 Literatura

- (1) Naath, B.; Bhattacharya, S.; Sengupta, S.; Kanti, T.; Datta, J.; Naskar, S. A Novel Ruthenium Sensitizer with – OMe Substituted Phenyl-Terpyridine Ligand for Dye Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, *134*, 107–118.
- (2) Park, N. Effect of Bidentate and Tridentate Additives on the Photovoltaic Performance and Stability of Perovskite Solar Cells. *R. Soc. Chem.* **2019**, *7*, 4977–4987.
- (3) Harriman, A.; Ziesel, R. Making Photoactive Molecular-Scale Wires. *Chem. Commun.* **1996**, *15*, 1707–1716.
- (4) Winter, A.; Hager, M. D.; Newkome, G. R.; Schubert, U. S. The Marriage of Terpyridines and Inorganic Nanoparticles : Synthetic Aspects , Characterization Techniques , and Potential Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5728–5748.
- (5) Morgan, G. T.; Burstall, F. H. 3. Dehydrogenation of Pyridine by Anhydrous Ferric Chloride. *J. Chem. Soc.* **1932**, 20–30.
- (6) Andres, B. P. R.; Schubert, U. S. New Functional Polymers and Materials Based on 2,2':6',2''-Terpyridine Metal Complexes. *Adv. Mater.* **2004**, *16* (13), 1043–1068.
- (7) Shardlow, E. J. Metal Complexes of Alkyne- Functionalised 2,2':6',2''- Terpyridine Ligands, Universität Basel, 2007.
- (8) Baker, A. T.; Goodwin, H. A. Crystal Structure of Bis-(2,2':6',2''-Terpyridine)Iron(II) Bis(Perchlorate) Hydrate. *Aust. J. Chem.* **1985**, *38*, 207–214.
- (9) Constable, E. C. 2,2':6',2''-Terpyridines: From Chemical Obscurity to Common Supramolecular Motifs. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (2), 246–253.
- (10) Vitvarová, T.; Zedník, J.; Bláha, M.; Vohlídal, J.; Svoboda, J. Effect of Ethynyl and 2-Thienyl Substituents on the Complexation of 4'-Substituted 2,2':6',2''-Terpyridines with Zn<sup>2+</sup> and Fe<sup>2+</sup> Ions, and the Spectroscopic Properties of the Ligands and Formed Complex Species. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 24, 3866–3874.
- (11) Bellér, G., Lente, G., Fábrián, I. Kinetics and Mechanism of the Autocatalytic Oxidation of Bis(Terpyridine)Iron(II) by Peroxomonosulfate Ion (Oxone) in Acidic Medium. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8270–8277.
- (12) Andres, P. R. Supramolecular Assemblies and Materials Based on 2,2':6':2''-Terpyridine Metal Complexes, Technische Universiteit Eindhoven, 2004.
- (13) Chem, J. M.; Henderson, I. M.; Hayward, R. C. Kinetic Stabilities of Bis-Terpyridine Complexes with Iron ( II ) and Cobalt ( II ) in Organic Solvent Environments. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 21366–21369.
- (14) Myers, A. B. Resonance Raman Intensities and Charge-Transfer Reorganization Energies. *Chem. Rev.* **2002**, *96* (3), 911–926.
- (15) Shardlow, E. J. Diploma Thesis-Metal Complexes of Alkyne- Terpyridine Ligands, Universität Basel, 2007.
- (16) Ferraro, J. R.; Nakamoto, K.; Brown, C. W. *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd ed.; Academic press: London, U.K., 2003.
- (17) Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Contents*, 3rd ed.; John Wiley& Sons Ltd.: Chichester, U.K., 2004.

- (18) Fleischmann, M., Hendra, P.J., McQuillan, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 26 (2), 2–5.
- (19) Jeanmaire, D. L.; Duynes, R. P. V. A. N. Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part I. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. *J. Electroanal. Chem* **1977**, 84, 1–20.
- (20) Albrecht, M.G., Creighton, J. A. Anomalous Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode. *J. Am. Chem.Soc.* **1977**, 4009 (1), 5215–5217.
- (21) Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, L., Ed.; Chichester, U.K., 2006.
- (22) Leopold, N.; Lendl, B. A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107 (24), 5723–5727.
- (23) Hofmeier, H.; Schubert, U. S. Recent Developments in the Supramolecular Chemistry of Terpyridine-Metal Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33 (6), 373–399.
- (24) Constable, E. C. 2,2':6',2''-Terpyridines: From Chemical Obscurity to Common Supramolecular Motifs. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (2), 246–253.
- (25) Hanzlíková, J.; Procházka, M.; Štěpánek, J.; Bok, J.; Baumruk, V.; Anzenbacher, P. jr. Metalation of in Silver Colloids Studied via Time Dependence of Surface-Enhanced Resonance Raman Spectra. *J. Raman. Spectrosc.* **1998**, 29, 575–584.
- (26) Šloufová, I.; Vlčková, B.; Mojžeš, P.; Matulková, I.; Císařová, I.; Procházka, M.; Vohlídal, J. Probing the Formation, Structure, and Reactivity of Zn(II), Ag(I), and Fe(II) Complexes with 2,2':6',2''-Terpyridine on Ag Nanoparticles Surfaces by Time Evolution of SERS Spectra, Factor Analysis, and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122 (11), 6066–6077.
- (27) Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*, 4th ed.; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, U.K., 2005; Vol. 82.
- (28) Sloufova, I.; Vlckova, B.; Prochazka, M.; Svoboda, J.; Vohlidal, J. Comparison of SERRS and RRS Excitation Profiles of [Fe(Tpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (Tpy = 2,2':6',2''-Terpyridine) Supported by DFT Calculations: Effect of the Electrostatic Bonding to Chloride-Modified Ag Nanoparticles on Its Vibrational and Electronic Structure. *J. Raman Spectrosc.* **2014**, 45 (5), 338–348.
- (29) Munsok, K.; Koichi, I. Surface-Enhanced Raman Scattering Study on the Structure of 2,2'-Bipyridine Adsorbed on an Ag Electrode. *J. Electroanal. Chem* **1985**, 188, 137–151.
- (30) Precomputed vibrational scaling factors <https://cccbdb.nist.gov/vibscalejust.asp>.
- (31) Hansen, P. E. R. W. Vibrational Studies on Bis-Terpyridine-Ruthenium ( II ) Complexes Raman Spectra. *Spectrochim. Acta* **1994**, 50 (I), 169–183.
- (32) Stockman, M. I.; Shalaev, V. M.; Botet, R.; George, T. F. Enhanced Raman Scattering by Fractal Clusters: Scale-Invariant Theory. *Phys. Rev. B* **1992**, 46 (5), 2821–2831.

## 8 Seznam zkratek

NČ - nanočástice

AgNČ – stříbrné nanočástice

UV/vis – spektroskopie v ultrafialové a ve viditelné oblasti

NR – mimorezonanční (normální) Ramanův rozptyl

RR – Rezonanční Ramanův rozptyl

SERS – povrchem-zesílený Ramanův rozptyl

SER(R)S – povrchem-zesílený rezonanční Ramanův rozptyl

SPE – povrchová plasmonová extinkce (surface–plasmon extinction)

MLCT – přenos elektronu z kovu na ligand (metal-to-ligand charge transfer)

tpy – 2,2':6',2''-terpyridin

tpyCl – 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridin

tpyPhCl – 4'-(4-chlorofenyl)-2,2':6',2''-terpyridin

Ttpy – 4'-(thien-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridin

Fe-tpy – bis-(2,2':6',2''-terpyridin) železnatý komplex -  $[\text{Fe}(\text{tpy})_2]^{2+}$

Fe-tpyCl – bis-(4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridin) železnatý komplex -  $[\text{Fe}(\text{tpyCl})_2]^{2+}$

Fe-tpyPhCl – bis-(4'-(4-chlorofenyl)-2,2':6',2''-terpyridin) železnatý komplex -  $[\text{Fe}(\text{tpyPhCl})_2]^{2+}$

Fe-Ttpy – bis-(4'-(thien-2-yl)-2,2':6',2''-terpyridin) železnatý komplex -  $[\text{Fe}(\text{Ttpy})_2]^{2+}$

FA – faktorová analýza

bipy – 2,2'-bipyridin

EM – elektromagnetický mechanismus

MR –molekulární rezonance

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

LUMO – nejnižší neobsazený molekulový orbital (lowest unoccupied molecular orbital)