

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 (Fe^{2+}).

Na základě titrace ligandů 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 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