

Universitatea “Babeş – Bolyai” Cluj – Napoca

Facultatea de Fizică

Universitatea de Medicină și Farmacie Iuliu Hațieganu Cluj Napoca

Facultatea de Farmacie

TEZĂ DE DOCTORAT

CORELARI MAGNETO-STRUCTURALE IN COMPLECȘI MOLECULARI

Conducător științific,

Prof.dr. Leontin David

Prof. Dr. Radu Oprean

Doctorand,

Catalin Vasile Berindean

Cluj – Napoca

2013

CUPRINS

CAP.1. Bazele unor metode spectroscopice și ale teoriei funcționalei de densitate (DFT) ..	4
1.1. Spectroscopia IR	4
1.2. Atribuiri structurale pe baza spectrelor vibraționale	8
1.3. Reguli de selecție pentru spectroscopia Raman	12
1.4. Împrăștierea Raman amplificată de suprafață (SERS)	14
a) Amplificarea bazată pe mecanismul de tip electromagnetic	15
b) Amplificarea bazată pe mecanismul de tip chimic	18
1.5. Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară RMN.....	19
1.6. Deplasarea chimică	22
1.7. Principiile de bază ale metodelor DFT	25
1.8. Seturi de bază în calcule de tip <i>Ab initio</i> și DFT	28
CAP. 2. Studii IR, Raman, SERS și DFT asupra amoxicilinei	36
2.1. Date generale asupra amoxicilinei	36
2.2. Metode computaționale de investigare a structurii moleculare.....	37
2.3. Rezultate și discuții.....	39
2.3.1. Adsorbția amoxicilinei pe suprafața de argint.....	45
2.3.2. Potențial electrostatic molecular.....	47
2.4. Concluzii parțiale.....	48
CAP.3. Metale tranzitionale, activitate biologică și proprietăți fizico-chimice ale complexilor metalici	49
3.1. Rolul biologic al metalelor tranzitionale	49
3.2. Activitatea biologică a complexilor metalici	51
3.3. Proprietăți fizico-chimice ale complexilor metalici.....	52
3.4. Clasificarea și proprietățile complexilor polioxometalați.....	58

3.4.1. Heteropolioxometalații compleți saturați.....	60
3.4.2. Heteropolioxometalații lacunari.....	61
CAP. 4. Studii spectroscopice ale unor noi polioxometalați cu fragmente trilacunare de tip Keggin.....	65
4.1. Date generale asupra polioxometalaților trilacunari.....	65
4.2. Sinteza complecșilor cu Ceriu (III)	65
4.2.1. Sinteza de $K_{19}[(BiW_9O_{33})_4WO_2(H_2O)]_2Ce_3(H_2O)_8(Bi_4O_4)] \cdot 48H_2O$ (1).....	66
4.2.2. Sinteza de $K_{15}[Ce_2(H_2O)_2(BiW_9O_{33})(W_5O_{18})_2] \cdot 21H_2O$ (2).....	66
4.3. Rezultate și discuții.....	67
4.3.1. Stabilitatea termică.....	67
4.4. Spectrele vibraționale.....	67
4.4.1. Spectrele FT-IR	67
4.4.2. Spectrele UV-VIS.....	69
4.5. Concluzii parțiale.....	70
Bibliografie.....	71

STUDII SPECTROSCOPICE ȘI TEORETICE ASUPRA MOLECULEI DE AMOXICILINĂ

În acest capitol sunt raportate studii experimentale și teoretice privind amoxicilina. Vibrațiile moleculare ale amoxicilinei au fost investigate prin FT-IR, FT-Raman și spectroscopii SERS. În paralel, calcule chimice cuantice bazate pe teoria densității funcționale (DFT) sunt utilizate pentru a determina caracteristicile geometrice, energetice și vibraționale ale moleculei, cu un accent deosebit pus pe interacțiunea și geometria adsorbției moleculei de pe un coloid de argint, la diferite valori ale pH-ului [66]. Spectrul SERS al amoxicilinei a fost înregistrat cu ajutorul unui laser de 532 nm și hidroxilamină redus de argint coloidal ca substrat SERS. Spectrele FT-IR și Raman de amoxicilină au fost atribuite pe baza calculelor DFT cu B3LYP hibrid de schimb de corespondență funcțională, împreună cu standardul 6-31G set de bază (d). Potențialul calculat molecular electrostatic a fost utilizat în combinație cu date SERS pentru a prezice adsorbția geometrică a moleculei pe Ag coloidal.

Amoxicilina este un bactericid cu spectru moderat, antibiotic β -lactam folosit pentru tratarea infecțiilor bacteriene cauzate de microorganisme sensibile.

În studiile anterioare, care utilizează spectroscopia IR au fost studiate unele modele tehnologice de amoxicilină trihidrat, inclus în etil-, metil-, metil-și carboxi-metil hidroxietil celuloză. Interacțiuni s-au stabilit numai între amoxicilină trihidrat și etilceluloză. Spectrele de adsorbție IR sugerează un antibiotic cu legături de H cu grupurile hidroxil în molecula etilceluloză. Diferențele IR spectrale observate nu sunt datorate transformării polimorfice; acest lucru a fost dovedit prin difracție pe pulbere cu raze X. Un alt studiu s-a bazat pe pregătirea de complecși folosind două metode și caracterizează apoi interacțiunile dintre AMOX și originalul β -CD. Skimmer și spectroscopia în infraroșu (FTIR) au fost folosite pentru a caracteriza starea solidă a sistemului binar. Complexarea de AMOX cu β -CD a fost dovedită prin FTIR, RMN, DSC, și HPLC [68].

Studiul prezintă spectrele experimentale și simulate FT-IR și Raman a compusului investigat. Spectrul de frecvențe SERS al amoxicilinei a fost, de asemenea, înregistrat cu ajutorul unui laser de 532 nm și hidroxilamină pe argint coloidal ca substrat SERS.

Spectrele IR și Raman de amoxicilină au fost atribuite pe baza calculelor DFT cu B3LYP hibrid de schimb de corespondență funcțională, împreună cu standardul 6-31G set de bază (d). Potențialul electrostatic molecular calculat a fost utilizat în combinație cu date SERS pentru a prezice geometria adsorbției moleculare pe Ag coloidal. Deplasarea benzilor SERS este însoțită de o schimbare importantă în intensitățile lor relative.

Spectrele FT-IR ale pudrei de amoxicilină au fost înregistrate la temperatura camerei cu ajutorul unui spectrometru FTIR Equinox 55 (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germania), spectrometru echipat cu un detector de DTGS și o configurare ATR cu cristale de ZnSe.

Spectrele FT-Raman au fost înregistrate într-o geometrie backscattering cu un accesoriu Bruker FRA 106/S Raman echipat cu un detector de Ge răcit cu azot.

Laserul 1064 nm Nd: YAG a fost folosit ca sursă de excitare și puterea laser măsurată la poziția eșantionului a fost de 300 mW. Toate spectrele au fost înregistrate cu o rezoluție de 4 cm⁻¹ prin adăugarea a 32 scanări.

Spectrele SERS au fost înregistrate folosind un spectrometru DeltaNu Advantage (DeltaNu, Laramie, WY), echipat cu o frecvență dublă care emite cu laser NdYAG la 532 nm. Puterea laserului a fost de 40 MW și rezoluția spectrală ~ 10 cm

Toate substanțele utilizate au fost de calitate analitică. Substratul de argint coloidal SERS a fost pregătit prin reducerea Ag⁺ cu hidroxilamină [69]. Pe scurt, 0.017 g azotat de argint au fost diluate în 90 ml de apă deionizată. Într-un recipient separat, 0.017 g de clorhidrat de hidroxilamină a fost diluat în 10 ml apă, apoi s-au adăugat 0.250 ml de soluție de hidroxid de sodiu, 2 mol / l (v). Soluția hidroxilamină / hidroxid de sodiu a fost apoi rapid adăugată la soluția de azotat de argint, amestecând viguros. După câteva secunde o soluție coloidală de culoare gri-marou s-a format și a fost amestecată timp de încă 10 minute. Valoarea pH-ului coloidului de argint, măsurată imediat după preparare, s-a dovedit a fi 8.5.

Optimizarea geometriei moleculare, potențialul electrostatic molecular (MEP) și calculele spectrelor vibraționale au fost efectuate cu pachetul de programe Gaussian 03W [70] folosind metode DFT cu hibridul B3LYP și chitul standard 6-31G. Nu a fost aplicată nici o restricție de simetrie în timpul optimizării geometriei.

Frecvențele vibraționale au fost calculate la o geometrie optimizată pentru a se asigura că nu s-au obținut frecvențe imaginare confirmând că acesta corespunde unui minim local pe suprafața de potențial energetic.

Atribuirea frecvențelor experimentale se bazează pe benziile de frecvență observate și modelul de intensitate a spectrului Raman și confirmate prin stabilirea unei corelații unu la unu între frecvențele observate și cele calculate teoretic.

Activitățile calculate Raman (S_i) au fost convertite la intensitățile relative Raman (II), folosind următoarea relație [73-75]:

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

Unde ν_0 este numărul de undă de excitație

Pentru parcela de spectre Raman simulate au fost folosite forme pure de Lorentzian cu întreaga lățime și înălțimea la jumătate (FWHM) de 15 cm^{-1} .

Ultima coloană din tabelul 1 conține propunerile care contribuie cel mai mult la diferite moduri normale în conformitate cu metoda B3LYP cuplate cu setul de baza 6-31G (d).

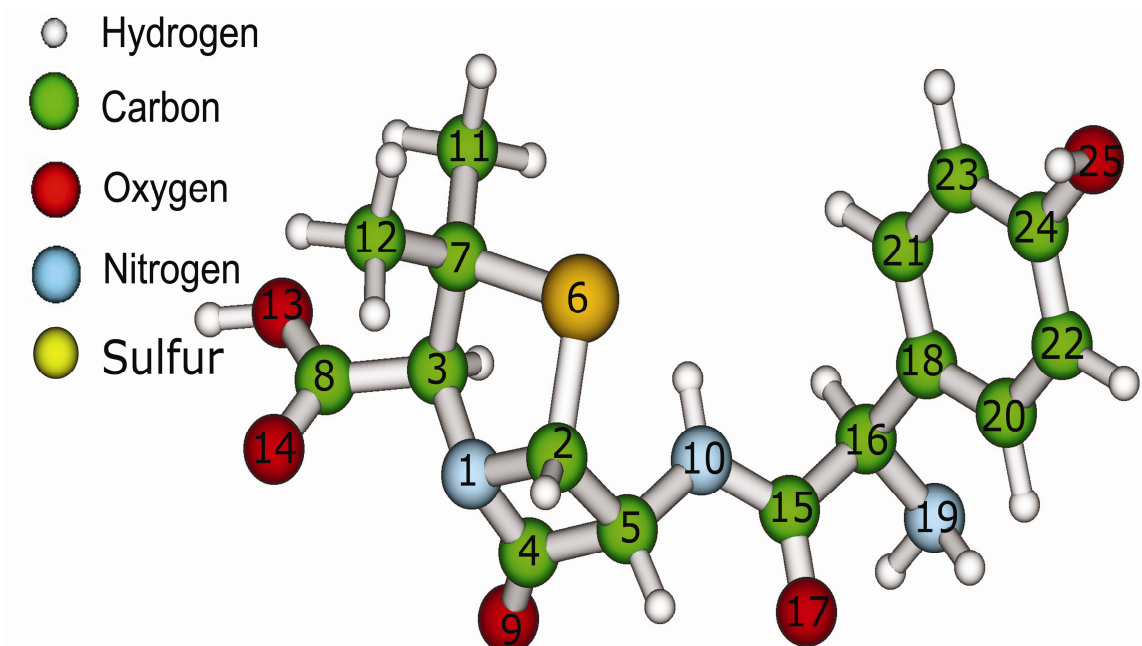
Numerele calculate au fost scalate de 0.9614 așa cum au propus Scott și Radom [76].

Pentru ajutor în modul de atribuire ne-am bazat pe o comparație directă între spectrele experimentale și cele calculate prin luarea în considerare atât a secvenței de frecvențe și intensitatea modelului și de comparații cu spectrele vibraționale de compuși similari [77-80].

Rezultate și discuții

După optimizarea geometrică, au fost calculate frecvențele vibraționale pentru amoxicilină. Nici o frecvență imaginară nu a fost obținută pentru geometria optimizată dată în fig 1. și astfel, reprezintă un minim adevărat pe suprafața de energie potențială.

Fig.1. Structura moleculară optimizată și sistemul de numerotare al atomiilor de amoxicilină



În Fig.2 sunt date spectrele experimentale și simulate FTIR / ATR ; în Fig.3 sunt date spectrele experimentale și simulate FT-Raman și SERS, în tabelul 1 sunt selectate benzi experimentale SERS, FT-Raman și sunt calculate numerele de undă ale amoxicilinei , iar în tabelul 2 sunt benzi experimentale selectionate FTIR/ATR și sunt calculate numerele de undă ale amoxicilinei.

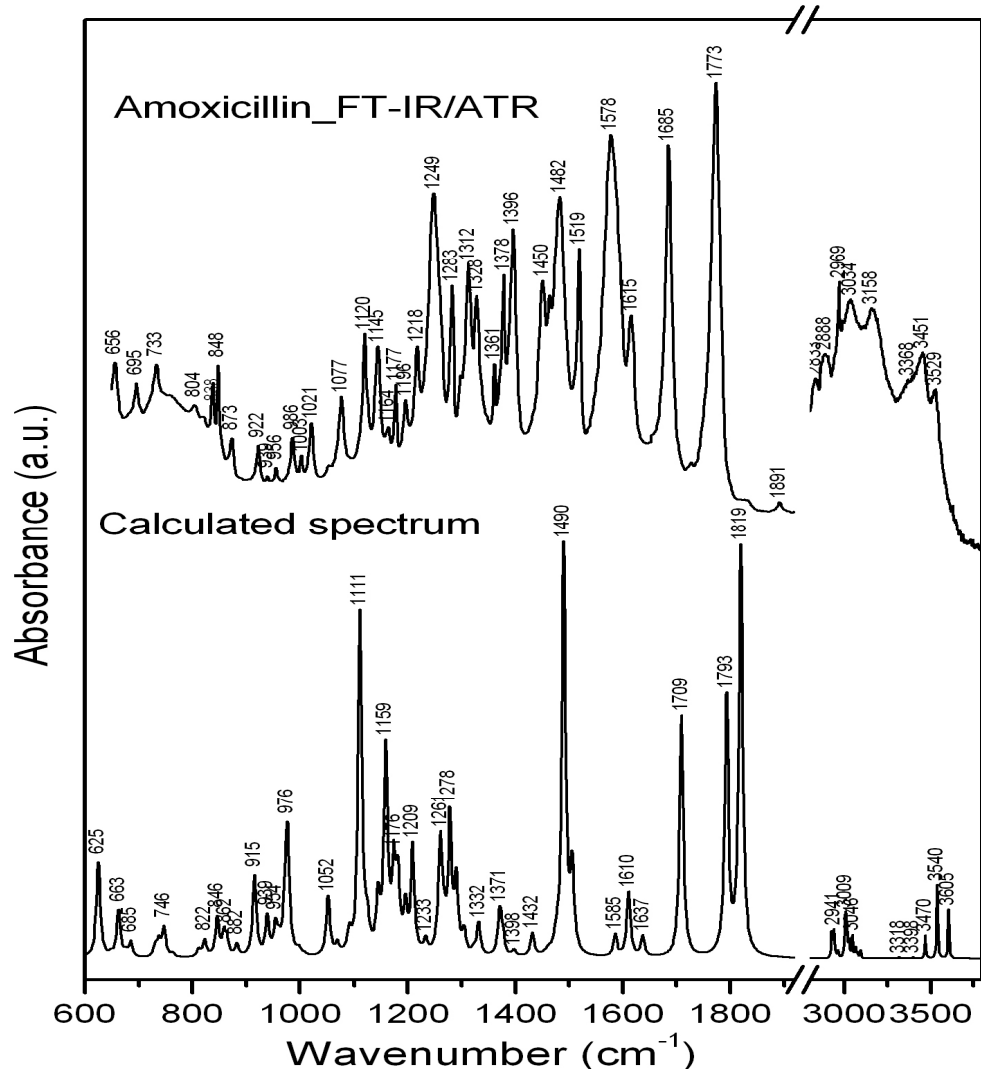


Fig.2. Spectre FTIR experimentale și calculate ale amoxicilinei.

După cum s-a văzut în Fig.2, principalele caracteristici ale spectrelor experimentale IR sunt foarte bine prezise de calcule.

Tabel 2. Benzi experimentale selecționate FTIR/ATR și numere de undă calculate ale amoxicilinei.

Experimental wavenumbers (cm⁻¹)	Calculated wavenumbers (cm⁻¹)	Band assignment
FTIR/ATR	B3LYP	
3529	3540	v(O13H)
3451	3470	v(N10H)
3368	3398	v _{as} (N19H ₂)
3034	3046	v _{as} (C21H,C23H)
2969	2963	v(C3H)
1773	1793	v(C8O14)+δ(O13H)
1685	1709	v(C15O17)+δ(N10H)
1615	1610	v(CC ring2)+δ(CH ring2)
1578	1585	v(CC ring2)+δ(CH ring2)+δ(O25H)
1482	1490	v(N10C15)+δ(N10H)+δ(C5H)
1450	1432	v(CC ring2)+δ(CH ring2)+δ(O25H)+δ(C16H)
1396	1398	δ _s (CH ₃)
1378	1371	δ(C3H)+δ(C8O ₂ H)+v(C3C8)
1328	1332	v(CC ring2)+δ(CH ring2)+δ(O25H)
1283	1278	v(N1C3)+δ(N10H)+δ(N19H ₂)+δ(CH)+δ(O13H)
1249	1233	δ(CH)
1218	1209	v(C5C2,C5C4,C3N1)+δ(N10H)+δ(CH)
1177	1176	δ(N10H,N19H ₂)+δ(CH)
1164	1159	δ(CH ring2)+δ(O25H)+δ(CH)+δ(N19H ₂)
1120	1111	δ(O13H)+δ(CH)+ δ(C8O ₂ H)+v(O13C8)
1021	1052	v(CC,CN ring1)+v(N1C4,C2N1)+δ(CH)+

		$\delta(\text{N19H}_2)+\delta(\text{C12H}_3)$
986	976	$\delta(\text{N19H}_2)+\text{op. bending CH ring2}$
956	954	$\delta(\text{CH})+\nu(\text{C16NH}_2)+\delta(\text{C15C16NH}_2)$
939	939	$\delta(\text{C8C3HN1})+\nu(\text{C8C3H,C2C5})+\delta(\text{CH})+$ $\delta(\text{O13H})+\delta(\text{N19H}_2)+\delta(\text{C12H}_3)$
922	915	$\nu(\text{C15C16H,C2C5})+\delta(\text{N19H}_2)+\delta(\text{C12H}_3)$
873	862	ring2 breathing+ $\delta(\text{CH ring2})+\delta(\text{CH})+\delta(\text{N19H}_2)$
848	846	op. bending CH ring2
834	822	op. bending CH ring2
733	746	$\delta(\text{O13H})+\delta(\text{C8O}_2\text{H})+\rho(\text{CH}_3)+\nu(\text{C7C3})$
656	663	$\delta(\text{O13H})$

ν - stretch, ν_s - symmetric stretch, ν_{as} - asymmetric stretch, δ - in plane bending, ρ - rocking, γ -out-of-plane bending, def.-deformation, ip.-in plane, op.-out of plane

ring1: pyrrole ring(N1-C2-S6-C7-C3); ring2: benzene ring(C18-C20-C21-C22-C23-C24)

Fig3. Arată spectre FT-Raman, DFT Raman și SERS calculate ale amoxicilinei. După cum se poate observa spectrul teoretic calculat reproduce bine spectrul FT-Raman.

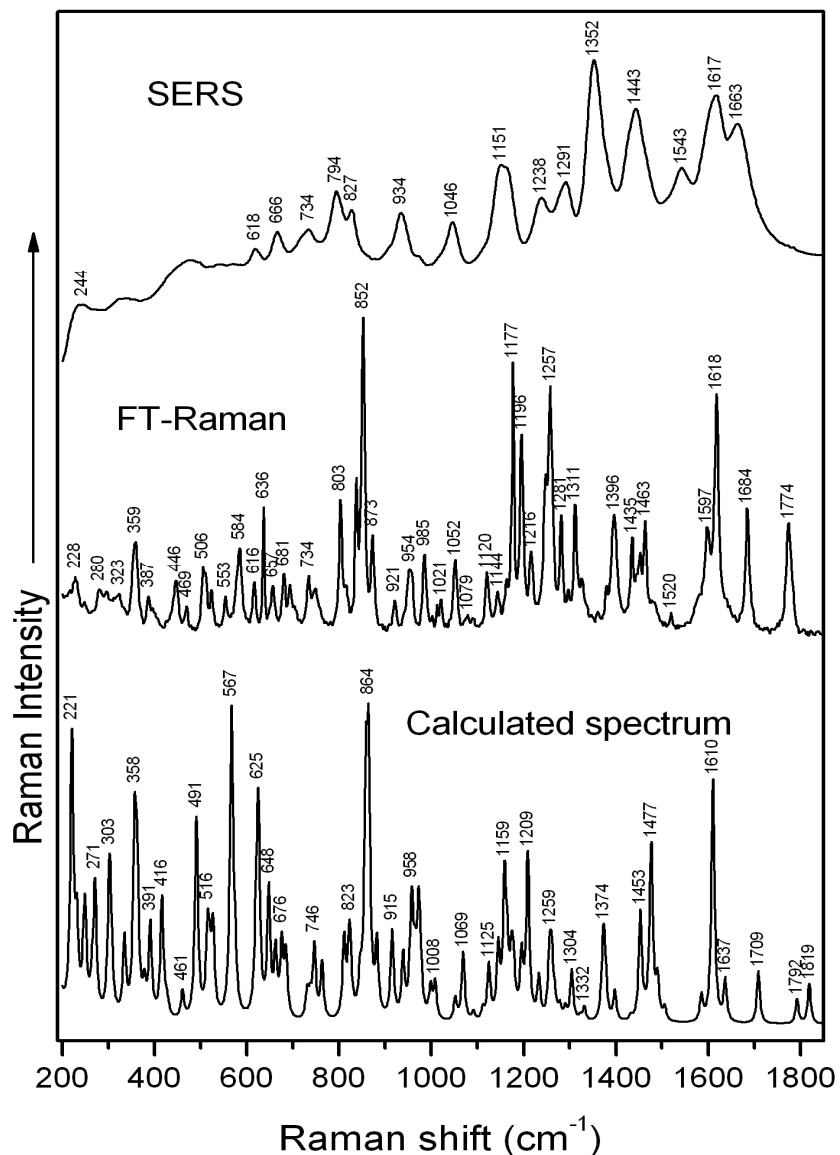


Fig.3. Spectre FT-Raman si SERS experimentale si calculate ale amoxicilinei

FT-Raman: Excitation -1064nm, P=300mW

SERS: Excitation – 532nm, P=40mW

Table 1. Selected experimental SERS, FT-Raman bands and calculated wavenumbers of amoxicillin.

Experimental wavenumbers (cm ⁻¹) ¹⁾		Calculated wavenumbers (cm ⁻¹)	Band assignment
SERS	FT-Raman	B3LYP	
244	228	221	$\rho(\text{NH}_2)+\rho(\text{CH}_3)$
	280	271	$\rho(\text{CNH}_2)+$ op. Ring2 deformation
	323	303	$\rho(\text{CCH}_3)+\delta(\text{CCH}_3)$
	359	358	$\rho(\text{CCH}_3)+\delta(\text{CCH}_3)$
	387	391	op. ring2, ring1 deformation+op. ring2, ring1 bending
	446	416	ip. ring1 deformation+ $\delta(\text{COH})$
	469	461	ip. ring1 deformation+ $\delta(\text{NH})+\delta(\text{CCH}_3)$
	506	491	op. ring2 bending+ $\delta(\text{NH})$
	553	516	op. ring2, ring1 deformation+op. ring2, ring1 bending
	584	567	$\delta(\text{O13H})+\nu(\text{C7S6})+\delta(\text{C7CH}_3)+\delta(\text{CH}_3)$
618	616	$\delta(\text{O13H})+\delta(\text{CH})+\delta(\text{CH}_3)$	
666	636	ip. ring2 deformation+ring2 breathing	
734	734	$\delta(\text{O13H})+\delta(\text{C8O}_2\text{H})+\rho(\text{CH}_3)+\nu(\text{C7C3})$	
794	803	ip. Deformation	
827	838	823	op. bending ring2+ $\delta(\text{CH ring2})$
			ring2 breathing+ $\delta(\text{CH ring2})+\delta(\text{CH})+\delta(\text{NH}_2)$
852	864		
934	921	915	$\rho(\text{NH}_2)+$ op. bending
			ring1+ $\delta(\text{CH})+\nu(\text{C8C3})+\delta(\text{OH})$

	954	958	$\rho(\text{CH}_3)+\text{op. bending CH ring2}$	Tab elul 1. Nu mer e de und ă exp eri men tale sele ctat e □i num ere de und
	985	972	$\delta(\text{CH})+\nu(\text{C16NH}_2)+\delta(\text{C15C16NH}_2)$	
	1021	1008	$\rho(\text{CH}_3)$	
1046	1052	1069	$\nu(\text{C16NH}_2)+\delta(\text{NH}_2)+\delta(\text{CH})$	
	1120	1125	$\delta(\text{C12C7C11})+\rho(\text{CH}_3)$	
			$\delta(\text{CH})+\delta(\text{OH})+\delta(\text{CH ring2})+\nu(\text{CC ring2})$	
1151	1177	1159	$\delta(\text{CH})+\delta(\text{NH})+\nu(\text{C5N10})$	
	1196	1209	$\nu(\text{C24OH})+\delta(\text{CH ring2})$	
1238	1257	1259	$\delta(\text{CH})+\delta(\text{NH})+\delta(\text{CH ring2})+\text{ip. ring2 deformation}$	
	1311	1304	$\delta(\text{CH})+\rho(\text{NH}_2)+\rho(\text{NH}_2\text{CH})$	
1352	1396	1374	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1443	1435	1453	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
	1463	1477	$\nu(\text{CC ring2})+\delta(\text{CH ring2})$	
1617	1618	1610		

ν - stretch, ν_s - symmetric stretch, ν_{as} - asymmetric stretch, δ - in plane bending, ρ - rocking, γ -out-of-plane bending, def.-deformation, ip.-in plane, op.-out of plane
ring1: pyrrole ring(N1-C2-S6-C7-C3); ring2: benzene ring(C18-C20-C21-C22-C23-C24)

ă calculate B3LYP/6-31G(d) (cm^{-1}) ale amoxicilinei.

Tabelul 1 prezintă numere de undă calculate și alocarea acestora pe baza calculelor DFT. Benzile FT-Raman și SERS au fost corelate vizual cu spectrele calculate luând în considerare atât valorile numerelor de undă cât și intensitatea relativă, prin urmare atribuirea spectrelor FT-Raman și SERS a fost efectuată.

2.3.1. Adsorbția amoxicilinei pe suprafața de argint

A fost general acceptat faptul că contribuția la semnalul Raman consolidat de ansamblu este dată de două mecanisme diferite. Amplificare electromagnetică este dependentă de prezența pe caracteristicile de rugozitate de suprafață de metal și este cauzată de excitație de rezonanță a plasmonilor de suprafață.

În conformitate cu normele suprafeței de selecție [81,82], modurile normale cu o schimbare în polarizabilitatea componentului perpendicular pe suprafață sunt îmbunătățite.

Teoretic, interacțiunea amoxicilinei cu suprafața de argint poate fi stabilită prin, împrumutul de perechi de electroni din atomii de O și N, atomii S sau prin electronii π ai inelelor.

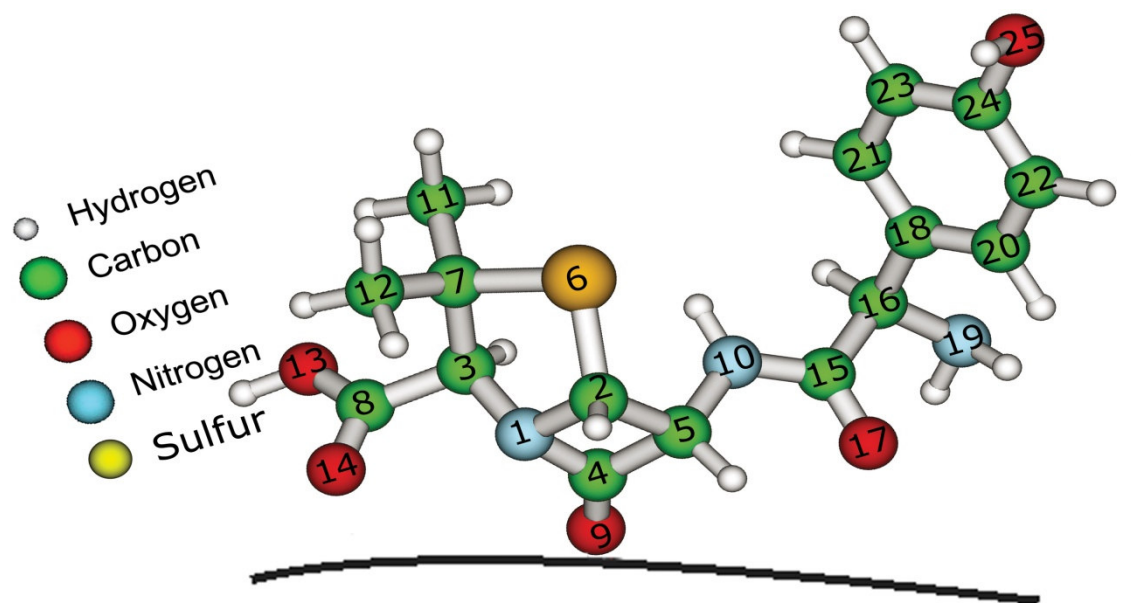
Adsorbția de amoxicilină pe suprafața de argint se deduce pe baza hărții moleculare electrostatice și a mai multor benzi de marcaj.

După cum se poate observa în figura 4 cea mai mare densitate de electroni este situată pe atomii de oxigen astfel adsorbția moleculei ar trebui să aibă loc prin intermediul chemisorbției de atomi de oxigen.

Benzile de marcaj ale inelului de benzen (inelul 2) au fost identificate la 852 cm^{-1} , 1177 cm^{-1} și 1257 cm^{-1} . Aceste benzi sunt mai puțin reprezentate în spectrele SERS astfel inelul de benzen nu se află în imediata apropiere a suprafeței de argint. Benzi intense în spectrele SERS sunt observate la 1352 cm^{-1} și la 1443 cm^{-1} datorită legăturilor C-H de asemenea la 1663 datorită vibrației de întindere a legăturii C=O.

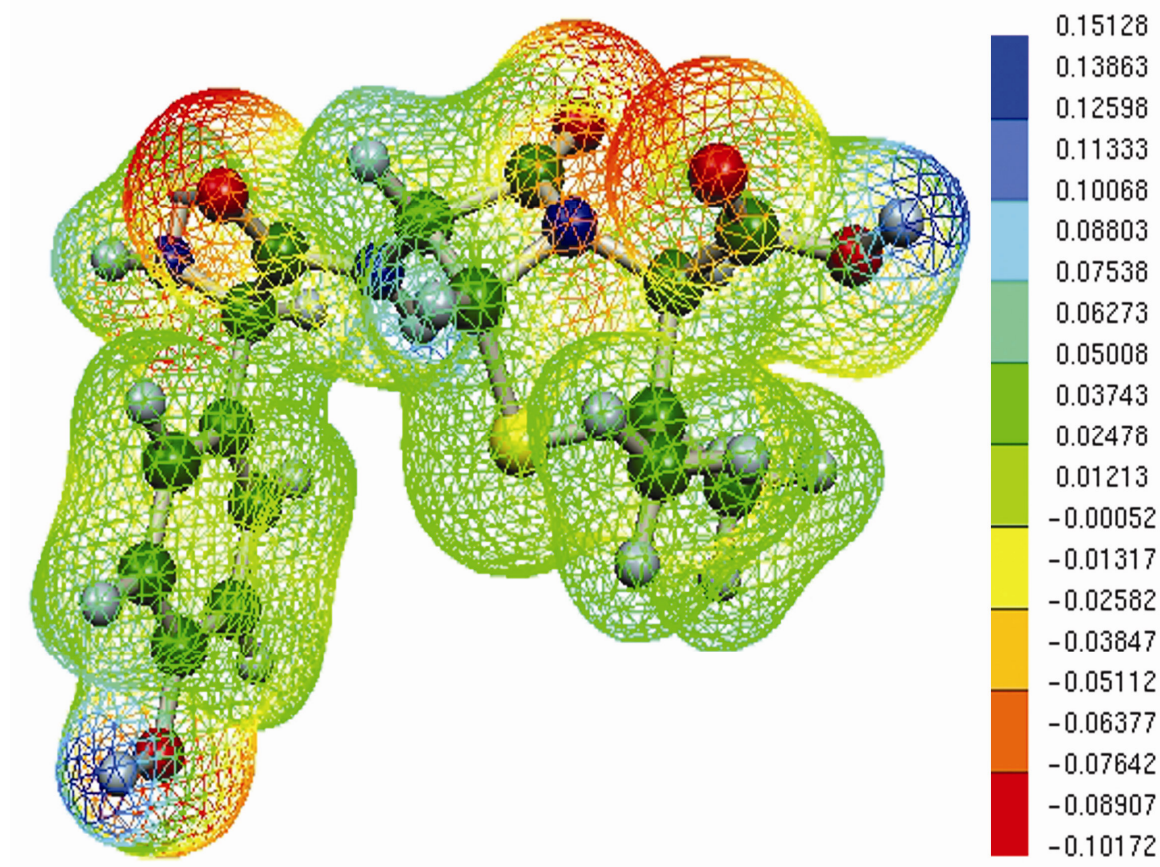
Lipirea amoxicilinei la suprafața Siver se poate realiza prin diferiți atomi. Absența în spectrul SERS a benzilor datorită vibrațiilor unde atomul de sulf din inel este implicat, ne permite să presupunem că acest atom nu este implicat în adsorbția moleculei pe suprafața de argint.

Astfel s-a dedus adsorbția moleculei precum e prezentat în figura de mai jos:



2.3.2. Potențial electrostatic molecular

Potențialele moleculare electrostatice au fost folosite pentru interpretarea și estimarea comportamentului reactiv de o mare varietate de sisteme chimice în reacții atât electrophile cât și nucleofilice, studiul proceselor biologice de recunoaștere și interacțiuni ale hidrogenului. [83,84]. Pentru a prezice locurile reactive ale atacurilor electrophile și nucleofilice ale moleculei investigate, MEP a fost calculat cu B3LYP/6-31G(d) geometrie optimizată. Figura 4 prezintă harta calculată 3d a conturului electrostatic potențial de amoxicilină în [au], densitatea de electroni în suprafață fiind 0.02 a.u.



2.4. Concluzii parțiale

Calculule DFT au fost realizate pentru optimizarea geometriei și calculul de frecvențe vibraționale al amoxicilinei.

Spectre FT-Raman și FTIR ale amoxicilinei au fost înregistrate și alocarea numerelor vibraționale a fost realizată cu ajutorul calculelor DFT.

Din regulile SERS de selecție câteva benzi marker și harta potențialului electrostatic geometria adsorbției amoxicilinei pe suprafața de argint a fost dedusă.

References

- [1]. A. Bebu, L. Szabó, N. Leopold, [C. Berindean](#), L. David, *Journal of Molecular Structure* 993, 52, 2011
- [2] Calborean, A., D. Maniu, V. Chis, T. Iliescu and V. K. Rastogi (2007), *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9 (2007) 680-685
- [3] Elwalily, A. M., M. A. H. Elsayed, M. A. Korany and S. M. Galal, *Journal of Clinical Pharmacy and Therapeutics* 17:(2), (1992) 101-105.
- [4] Qu, N., M. C. Zhu, H. Mi, Y. Dou and Y. L. Ren, *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 70:(5), (2008) 1146-1151
- [5] Hasanpour, F., A. A. Ensafi and T. Khayamian , *Analytica Chimica Acta* 670:(1-2) (2010) 44-50
- [6] Wen, A. D., T. J. Hang, S. N. Chen, Z. R. Wang, L. K. Ding, Y. Tian, M. Zhang and X. X. Xu, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 48:(3), (2008) 829-834
- [7] A. Pîrnău, V. Chiş, O. Oniga, N. Leopold, L. Szabo, M. Baias, O. Cozar, *Vib. Spectrosc.*, 48 (2008) 289–296
- [8] L.M. Gasheva, G. Kalinkova, E. Minkov and V. Krestev, *Journal of Molecular Structure*, Volume 115, March 1984
- [9] [Catherine Bisson-Boutelliez](#), [Stephane Fontanay](#), [Chantal Finance](#) and [Francine Kedzierewicz](#), *AAPS PharmSciTech* ,11 (2001) 574-81.
- [10] N. Leopold, B. Lendl, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5723.
- [11] Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M.

Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

[13] P. Jankovics, T. Németh, J. Németh-Palotás, H. Koszegi-Szalai, *Chromatographia*, 68 (2008) S43.

[14] J.N. Latosińska, M. Latosińska, J. Kasprzak, *Phys. Lett.*, 462 (2008) 295.

[15] R.G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1989

[16] K. Chruszcz, M. Baranska, K. Lewinski, L. M. Proniewicz, *Vib. Spectroscop.*, 32 (2003) 199

[17] N. S. Goncalves, R. Cristiano, M. G. Piyyolatti, F. da Silva Miranda, *J. Mol. Struct.*, 733 (2005) 53

[18] N. Sundaraganesan, S. Ayyappan, H. Umamaheswari, B. Dominic Joshua, *Spectrochim. Acta A*, 66 (2007) 17

[19] V. Chiş, A. Pîrnău, T. Jurcă, M. Vasilescu, S. Simon, O. Cozar, L. David, *Chem. Phys.*, 36 (2005) 153

[20] L. Szabo, V. Chiş, A. Pîrnău, N. Leopold, O. Cozar, Sz. Orosz, *Vib. Spectrosc.*, 48, (2008) 297.

[21] H. Krawczyk, A. Pietras, A. Kraska, *Spectrochim. Acta A*, 66 (2007) 9.

[22] V. Chiş, A. Pîrnău, M. Vasilescu, R. A. Varga, O. Oniga, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 831 (2008) 63.

[23] J.A. Creighton, *Surf. Sci.* 124 (1983) 209.

[24] M. Moskovits, J.S. Suh, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5526.

[25] P. Politzer, J. S. Murray, in: *Theoretical Biochemistry and Molecular Biophysics: A Comprehensive Survey*, Vol. 2, Protein. D. L. Beveridge and R. Lavery, Eds., Adenine Press, Schenectady, NY, 1991, Chap. 13. *Electrostatic Potential Analysis of Dibenzo-p-dioxins and Structurally Similar Systems in Relation to Their Biological Activities.*

[26] P. Politzer, J. Murray, *Theor. Chem. Acc.*, 108 (2002) 134.

STUDII SPECTROSCOPICE ALE UNOR NOI POLIOXOMETALAȚI CU FRAGMENTE TRILACUNARE DE TIP KEGGIN

Polioxometalați (POMs) sunt o clasă de compuși anorganici cu clustere metal-oxigen. Ei constau dintr-o structură poliedrică de tip carcasă care poartă o sarcină negativă, compensată de cationi externi sau pot conține un heteroatom central (i), înconjurat de un cadru numit cluster. În general, heteroatomii adecvați includ elemente din categoria a III-VI, de wolfram, de molibden, vanadiu, de niobiu și tantal [113-114].

Clusterul de polioxowolfram cuprinde o pluralitate de atomi de metal (adend), care pot fi identici sau diferiți lipiți de atomi de oxigen. Datorită razei corespunzătoare a fiecăruia și bunelor proprietăți de a accepta electroni, clusterul metalic este substanțial limitat la câteva elemente, inclusiv de wolfram, molibden, vanadiu, niobiu și tantal.

Fragmentele trilacunare de tip Keggin [α -B-X_{III}W₉O₃₃]⁹⁻ (X=As, Sb, Bi) sunt blocuri de construcție adecvate pentru sinteza polioxometalaților [115]. Speciile constau din două, trei, patru, șase și douăsprezece [α -B-X_{III}W₉O₃₃]⁹⁻ unități impregnate de cationi lantanici, în scopul de a forma noi clase de materiale, cu un grup mare de anioni [116].

Două mari complexe ale ceriului $K_{19}[(BiW_9O_{33})_4WO_2]Ce_3(H_2O)_8(Bi_4O_4) \cdot 48H_2O$ (**1**) și $K_{15}[Ce_2(H_2O)_2(BiW_9O_{33})(W_5O_{18})_2] \cdot 21H_2O$ (**2**) au fost sintetizate și caracterizate în urma analizei chimice, UV-Vis și FT-IR.

Sinteza complexilor cu Ceriu (III)

Mecanismul de reacție rămâne obscur, chiar dacă rezultatele au fost obținute în ceea ce privește complexe de echilibru, care implică formarea de specii, chiar dacă un fel de semi-sinteză a fost efectuată, începând de la lacunarele Keggin $[XM_{11}O_{39}]^{(12-n)}$ sau $[XM_9O_{34}]^{(14-n)}$.

Sinteza de polioxometalați trilacunari obținuți mai jos ca unități ale scheletului de noi polioxometalați complecși cu metalele din blocul f, respectiv cu unele fragmente organostanice au fost efectuate cu ajutorul unor componente, prin acidularea până la un pH-ul 7-8, așa cum se arată în literatura de specialitate [117].

Sinteza de $K_{19}[(BiW_9O_{33})_4WO_2(H_2O)]_2Ce_3(H_2O)_8(Bi_4O_4)] \cdot 48H_2O$ (1)

Na_2WO_4 (3,3 g, 10 mmol) a fost dizolvat în 30 ml de H_2O la încălzire la 95 °C timp de 20 de minute. Apoi, pentru a obține soluția trebuie adăugat încet o soluție de $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.196 g, 0.405 mmol) în 1.54 ml de soluție de HCl (6 M) iar pH-ul a fost ajustat la 7,5 prin adăugarea de KOH (2 M). Amestecul a fost păstrat la 90 °C pentru o perioadă suplimentară de 20 de minute. În urma filtrării, a fost adăugată $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.469 g, 1 mmol) dizolvat în 1,8 ml CH_3COOH de concentrație 1M. Apoi am adăugat o soluție de (4 g) KCl în 15 ml de apă. Un precipitat fin portocaliu format imediat, a fost izolat prin decantare și recristalizat cu 5 ml de apă fierbinte. Culoarea portocalie s-a format după câteva zile. Aceste cristale au fost stabile în lichidul initial, dar scazute in solvent si în aer ramanand doar culoarea portocalie.

Anal. Calc: K: 5.67; Bi: 12.75; W: 53.30; Ce: 3.20; H₂O: 6.59. S-au găsit: K: 5.38; Bi: 12.42; W: 53.52; Ce: 3.02; H₂O: 6.42. Randament: 74%.

Sinteza de $K_{15}[Ce_2(H_2O)_2(BiW_9O_{33})(W_5O_{18})_2] \cdot 21H_2O$ (2)

$Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.43 g, 0.89 mmol) și $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (0.67 g, 1.8 mmol) substanțe solide s-au dizolvat în 4 ml soluție apoasă de HCl 6M prin încălzire H_2WO_4 (4.2 g, 17 mmol) (soluție 1) și KOH (2,5 g, 45 mmol) (soluție 2) au fost dizolvate în apă caldă (60 ml la 80 °C). Peste soluția 1 s-a adăugat soluția 2 prin agitare continuă, la temperatura camerei.

pH-ul a fost menținut la cca. 7, prin adăugarea soluției apoase de KOH, și în cele din urmă ajustate la cca. 7.5. Soluția rezultată a fost filtrată, iar filtratul acoperit a fost

răcit la 5 °C într-un pahar. După două zile s-au obținut microcristale de culoare portocaliu pal, care au fost izolate prin filtrare și recristalizate cu 20 ml de apă fierbinte. Culoarea finală a fost galben-portocaliu.

Calculule analitice: K: 9.63; Bi: 3.43; W: 57.38; Ce: 4.43; H₂O: 6.80.. S-au găsit: K: 9.00; Bi: 3.52; W: 57.82; Ce: 4.60; H₂O: 6.61. Randament: 60%.

Rezultate și discuții

Stabilitatea termică

Analiza chimică experimentală a fost făcută prin absorbție atomică. Cantitatea de apă a fost determinate prin diferența dintre probele inițiale și cele rezultate prin încălzire (la 120 °C, respectiv calcinare la 560 °C, timp de 30 minute).

Spectrele FT-IR au fost luate cu un spectrofotometru Perkin-Elmer FT-IR 1730 peste proba solida KBR în intervalul 4000 la 400 cm⁻¹.

Spectrele UV și vizibil electronice au fost înregistrate în soluții apoase (apă bidistilată), având concentrația molară (M) de $5 \cdot 10^{-5}$ pentru domeniul UV și $5 \cdot 10^{-3}$ concentrația molară (M) pentru analiza Vis, folosind spectrofotometru Jasco V-670.

Spectrele vibraționale

Spectrele FT-IR

În spectrele FT-IR ale primului complex (Figura 4.1.) se pot observa prezența unor benzi de valență caracteristice pentru edificiul polioxowolfram, arătând stabilizarea polioxoanionului trilacunar de coordinare a ionilor de ceriu [118].

Benzile corespunzătoare vibrațiilor de alungire ale gruparilor tricentrice W-O_C-W și W-O_e-W sunt împărțite în două componente. La frecvențele joase pot fi observate benzile de distorsiune $\nu_{as}(O_i O_i-P-)$ și benzile de alungire $\nu_{as}(W-O_i)$.

În spectrele IR al compusului secundar (Figura 4.1.) se pot observa, de asemenea, prezența unor benzi de vibrație caracteristice pentru edificiul

polioxowolframic. Corespunzătoare vibrațiilor asimetrice ale grupărilor terminale C-O_t, acestea se extind și se deplasează spre frecvențe mai mari cu 16 cm⁻¹ așa cum sugerează banda.

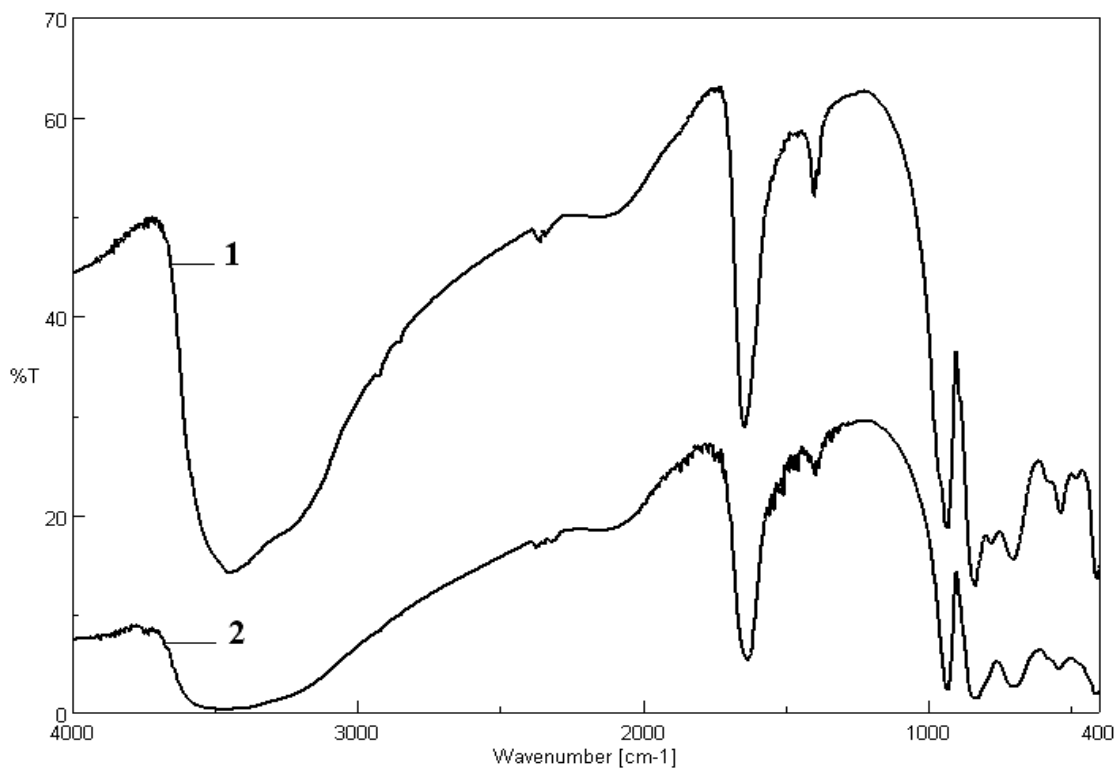


Fig. 4.1. Spectrele FT-IR ale $K_{19}[(BiW_9O_{33})_4WO_2(H_2O)]_2Ce_3(H_2O)_8(Bi_4O_4)] \cdot 48H_2O$ (1) și $K_{15}[Ce_2(H_2O)_2(BiW_9O_{33})(W_5O_{18})_2] \cdot 21H_2O$ (2)

În ambele spectre afișate spectrele complexilor de ceriu reprezintă o bandă situată la 727 cm⁻¹ caracteristică structurii de tip sandwich. Tabelul (**Tab. 5.**) următor prezintă poziția unor benzi importante în infraroșu și rolul ce le revine în cazul celor două complexe.

Tabelul 5: FT – IR data for (1) and (2)

IR frequency (cm ⁻¹)		Band assignments
Complex (1)	Complex (2)	
933 vs	934	$\nu_{as}(W=O_t)$
871 sh	887 sh	$\nu_{as}(W-O_e-W)$
831 vs	837 vs	$\nu_{as}(W-O_e-W)$
796 sh	781 vs	$\nu_{as}(W-O_e-W)$
700 vs	704 vs	$\nu_{as}(W-O_e-W)$
582 m	581 m	$\delta(W-O_{c,e}-W)$
544 m	538 m	$\delta(W-O_{c,e}-W)$
486 m	482 m	$\delta(W-O_{c,e}-W)$

Abbreviations: vs – very strong; m – medium; sh – shulder; as – asymmetric deformation; ν – stretching; δ – bending; O_e – edge oxygen atom; O_t – terminal oxygen atom.

4.4.2. Spectrele UV-VIS

Spectrele electronice de polioxometalați arată rata de transfer din câmpul benzilor situate între 190-400 nm (Figura 4.2) și benzile cristaline între 400-1200 nm (figura 4.3.). Spectrele UV electronice ale ambelor complexe (Figura 6.2.) au caracteristici spectrale foarte asemănătoare. Acest spectru conține o caracteristică a benzii de absorbție a unui transfer de electroni de $p(O_t) \rightarrow d(W)$ la λ 200nm ,194.5 nm pentru complexul (1), 195 nm pentru complexul (2)). O bandă de transfer $p(O_{c,e}) \rightarrow d(W)$ este reprezentată în spectrele electronice de doi umeri pentru fiecare complex: de la 244 la 289 nm pentru complexul (1) și de la 249.5 până la 299.5 nm pentru complexul (2) .

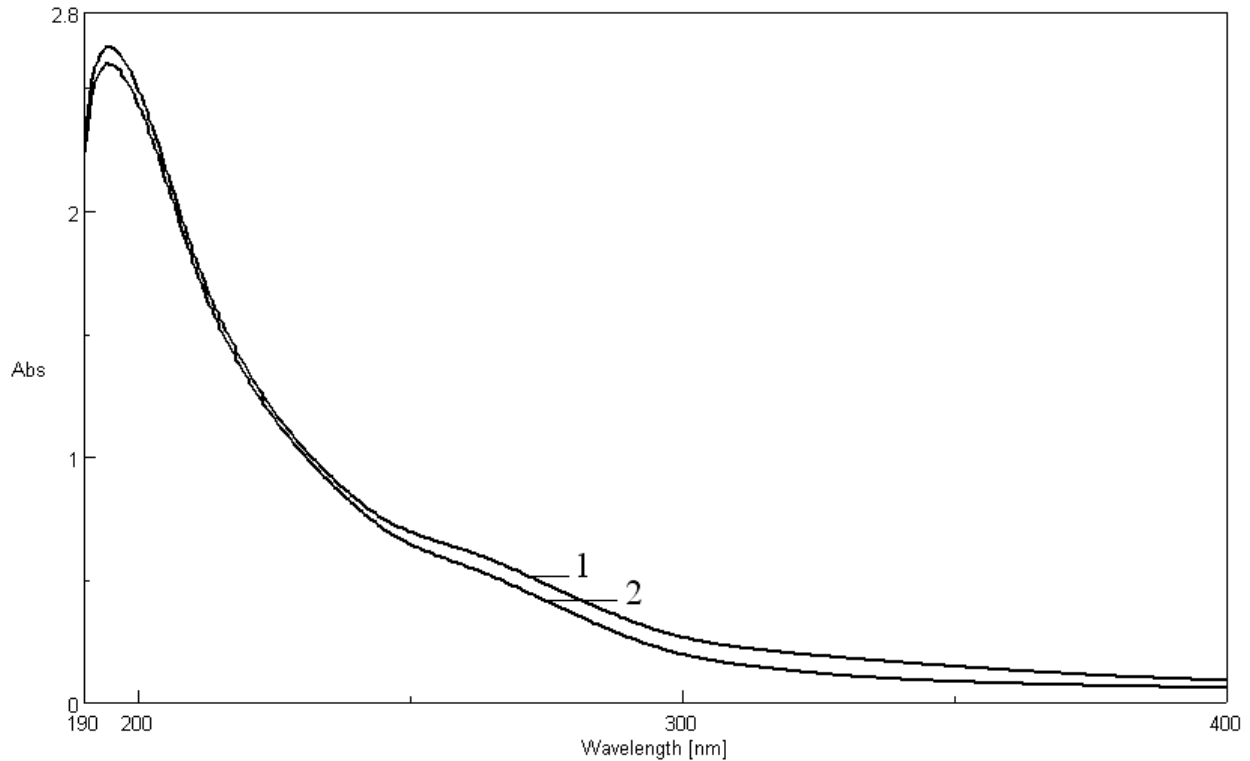


Fig.4. 2. Spectrele UV a polioxowolframaților (1) și (2) în soluție apoasă (10^{-5} M)

În spectrele Vis a celor doi compuși (Figura 4.3) un umăr a fost observat la ~ 450 nm, care a fost atribuit absorbției transferului de sarcină dintre ligand-metal [119].

Faptul că absorbanta a crescut, de asemenea, a fost văzută și atribuită benzii de transfer de sarcină ale ionului Ce (III) coordonat la ligant [120].

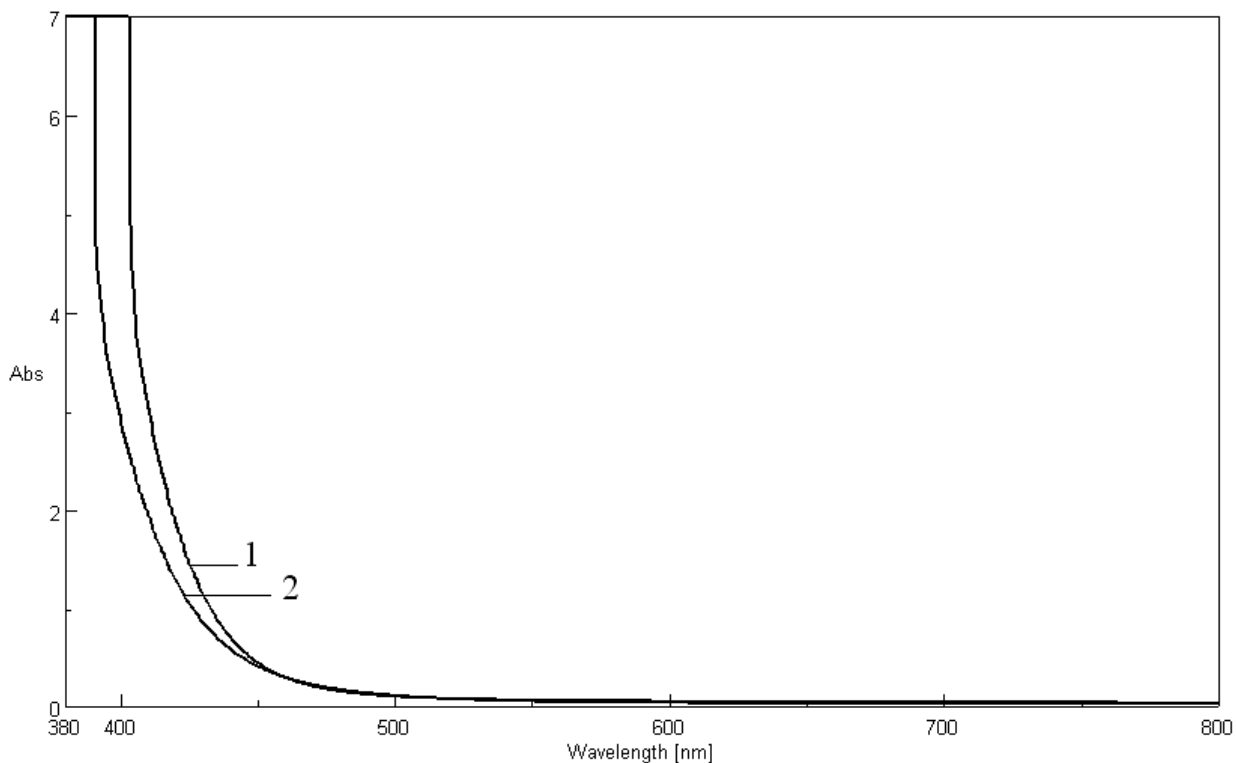


Fig. 4.3. Spectre Vis ale complexului(1) și (2) în soluție apoasă (10^{-3}M)

Concluzii

Acest lucru raportează sinteza și caracterizarea a doi noi complecși ai Ce (III). Analiza compușilor s-a bazat pe analiza elementară, FT-IT și spectroscopie UV-Vis.

Analiza elementală este în bun acord cu valorile calculate pentru formula moleculară a complecșilor propuși.

Ambele complexe arată similar în spectrele IR indicând structuri similare ce dovedesc că transferul de sarcină în interiorul polioxoanionilor nu afectează coordinația ionului tranzițional. Comparativ cu ligandul, toate caracteristicile vibrațiilor de distorsiune apar în intervalul $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, ce indică coordonarea ionului de Ce (III). Spectrele IR, UV și VIS sunt caracteristice acestui tip de polioxometalați.

- [1] D. Rusu, D. Mare, C. Berindean, A. Ungurean, O. Baban, L. David, *Studia UBB Physica*, Vol. 57 (LVII), 287-92, 2012.
- [2] A. Muller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **98**, 239 (1998).
- [3] K. Kim, M. T. Pope, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 986, 2001.
- [4] G. Xue, J. Vaissermann, P. Gouzerh, *J. Cluster Sci.* **13**(3), 405 (2002).
- [5] H. Naruke, T. Yamase, *Bull. Soc. Jpn.* **74**, 1289 (2001).
- [6] H. Naruke, T. Yamase, *Bull. Soc. Jpn.* **75**, 1275 (2002).
- [7] G. Xue, J. Vaissermann, P. Gouzerh, *J. Cluster Sci.* **13**(3), 405 (2002).
- [8] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic, Group Frequencies: Tables and Charts*, third edition, Wiley, Chichester, 2001.
- [9] H. Naruke, T. Yamase, *Bull. Soc. Jpn.* **74**, 1289 (2001).
- [10] A. Marcu, A. Stanila, D. Rusu, M. Rusu, O. Cozar, L. David, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **9**(3), 741(2007).
- [11] H. Naruke, T. Yamase, *Bull. Soc. Jpn.* **75**, 1275 (2002).
- [12] M.S. Masond, O. H. Abd El-Hamid, *Transition Metal Chemistry* **14**, 233 (1989).
- [13] A. R. Tomsa, L. Muresan, A. Koutsodimou, P. Falaras, M. Rusu, *Polyhedron* **22**, 2901 (2003).
- [14] W. Hosny, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **28**, 1029 (1998).
- [15] M. Pope, A. Muller, Eds. *Polyoxometalates. From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands 1994.