BADANIE REAKTYWNOŚCI RODNIKÓW ARYLOWYCH OSADZONYCH NA POWIERZCHNI PODŁOŻY SERS

Łukasz Gutowski1, Malwina Liszewska1, Bartosz Bartosewicz1,Bogusław Budner1, Jan Weyher,2 Bartłomiej Jankiewicz1 \*

# 1Instytut Optoelektroniki, Wojskowa Akademia Techniczna

# 1Instytut Wysokich Ciśnień, Polska Akademia Nauk

\*autor korespondencyjny: lukasz.gutowski@wat.edu.pl

Alifatyczne i aromatyczne tiole są powszechnie stosowane do modyfikacji powierzchni metalicznych podłoży wykorzystywanych we wzmocnionej powierzchniowo spektroskopii Ramana (SERS). Funkcjonalizacja zachodzi poprzez kowalencyjne połączenie atomu siarki   
z atomem metalu. Tak zmodyfikowane podłoża mogą zostać wykorzystane do tworzenia wolnych rodników zakotwiczonych na powierzchni metalu, co znacząco ułatwiłoby ich analizę, gdyż obecnie wymaga ona zaangażowania zaawansowanych metod spektroskopowych [1].

W pracy zbadano reaktywność rodników arylowych osadzonych na powierzchni warstwy metalu szlachetnego (złota, srebra oraz stopu tych metali) [2]. Monowarstwa prekursora rodników została utworzona przy użyciu pochodnych tiofenolu i merkaptanu benzylu, podstawionych w pozycji para grupą nitrową, a także atomem bromu i jodu. Powyższe związki chemiczne osadzono na podłożu z azotku galu (GaN), na które wcześniej naniesiono odpowiednią warstwę metaliczną [3]. Następnie podłoża zanurzono w probówce z metanolem i naświetlano promieniowaniem UV emitowanym przez 14 lamp rtęciowych (λ = 253,7 nm) umieszczonych w komercyjnym fotoreaktorze RPR-200 przez 1, 3, 6, 12 i 24 godziny. Przeprowadzono również 24-godzinnne naświetlania wybranych związków za pomocą żarówki Vita-Lite 32W 2G11 imitującej światło naturalne, aby sprawdzić jego wpływ na reakcję fotolizy. Po naświetlaniu, wszystkie podkłady SERS zbadano za pomocą konfokalnego spektrometru ramanowskiego Renishaw inVia Reflex. Widma zebrano w co najmniej 100 punktach na powierzchni podkładów SERS, celem uśrednienia widma. Do porównania użyto widm tiofenolu i merkaptanu benzylu naniesionych na odpowiednie podłoża, które to były spodziewanymi produktami reakcji substytucji atomów bromu i jodu, a także grupy nitrowej [4-5]. Ponadto w przypadku (4-jodofenylo)-metanotiolu przeprowadzono również naświetlania podkładów nim sfunkcjonalizowanych za pomocą własnoręcznie zrobionej lampy UV  
 (λ = 254 nm) natomiast widma zebrano za pomocą przenośnego spektrometru ramanowskiego B&W Tek i-Raman Plus.

1. H.H Henk, M. Winkler, W. Sander, One Century of Aryne Chemistry, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42,   
   502-528.
2. Ł. Gutowski et al. Investigation of organic monoradicals reactivity using surface-enhanced Raman spectroscopy, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2022, In Press.
3. I. Dzięcielewski et al. *Impact of temperature-induced coalescence on SERS properties of Au nanoparticles deposited on GaN nano-columns*, Appl. Surf. Sci. 2016, 378, 30-36,
4. P. E. Williams et al. and Reactivity of Gaseous Distonic Radical Ions with Aryl Radical Sites, Chem. Rev. 2013, 113 (9), 6949-6985.
5. F. Widjaja et al. Direct Comparison of Solution and Gas-Phase Reactions of the Three Distonic Isomers of the Pyridine Radical Cation with Methanol, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134 (4), 2085-2093.

Badania finansowane były z UGB WAT 22-828 oraz projektu GBMON/13-993/2018/WAT.