

## Abstrakt

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (bpy = 2,2'-bipyridyl) a jeho dikarboxybipyridylové deriváty, konkrétně  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$  (dcbpy = 4,4'-dikarboxy-2,2'-bipyridyl) a  $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$  byly použity jako modelové molekulové ionty pro výzkum mechanismu povrchově modifikované luminiscence, světlem indukované povrchové reaktivity adsorbátů v systémech s Ag nanočásticemi (NČ) a jako potenciální fotoexcitovaná redukční činidla  $\text{Ag}^+$  iontů schopná generovat Ag NČ in-situ. Byla studována stacionární a časově rozlišená luminiscence (konkrétně  $^3\text{MLCT}$  fosforescence)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$  chemisorbovaného na neagregované Ag NČ v hydrosolových systémech a porovnávána s výsledky získanými pro elektrostaticky vázaný  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Pozorovaný pokles intenzity emisních i excitačních spekter pro oba komplexy po jejich navázání na Ag NČ byl přisouzen překryvu jejich excitačních spekter s extinkcí povrchového plasmonu (SPE) Ag NČ. Tento překryv umožnil přenos energie z excitovaného stavu  $^3\text{MLCT}$  komplexů do excitovaného stavu povrchového plasmonu Ag NČ. Navíc bylo prokázáno, že chemisorpce komplexu se projevuje minimálně o jeden řád kratší dobou života  $^3\text{MLCT}$  excitovaného stavu než elektrostatická interakce. Dále bylo zjištěno pomocí nově vyvinuté strategie založené na cíleném spektrálním sondování metodou povrchem zesíleného (rezonančního) Ramanova rozptylu (SE(R)RS) a monitorování podpořeném faktorovou analýzou, UV/vis spektrálními měřeními a TEM mikroskopií, že  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$  a  $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$  podléhají plasmonem katalyzované dekarboxylační reakci v systémech s Ag NČ obsahujícími Ag(0) adsorpční místa. Mechanismus generování nosičů náboje byl stanoven jako nejpravděpodobnější mechanismus této reakce. Přítomnost Ag(0) adsorpčních míst na površích Ag NČ byla stanovena jako nezbytná podmínka pro průběh této reakce. Tato místa vytvářejí fázové rozhraní potřebné pro transport tzv. "hot elektronů" ( $e^-$ ) k  $\text{H}^+$  ko-reaktantům, které probíhá současně se štěpením vazby C–C a tvorbou  $\text{CO}_2$  způsobenými "hot dírami" ( $h^+$ ). V neposlední řadě bylo zjištěno, že zavedení dvou nebo šesti karboxylátových skupin se schopností silně přitahovat elektrony do struktury nativního  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  komplexu selektivně ovlivňuje schopnost výsledného komplexu působit jako fotoexcitované redukční činidlo  $\text{Ag}^+$  iontů a generovat Ag NČ "in situ". V případě  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dcbpy})]^{2+}$  byla tvorba Ag NČ detegována nárůstem RRS signálu komplexu na SERRS signál a také získáním TEM snímků "in situ" generovaných Ag NČ. Naproti tomu v případě  $[\text{Ru}(\text{dcbpy})_3]^{2+}$  vedla přítomnost šesti karboxylátových skupin ve struktuře komplexu ke ztrátě této schopnosti fotoexcitovaného komplexu.