



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

“Confronto tra un approccio chimico e spettro-elettrochimico per indagare processi di trasferimento elettronico in nanocluster di oro”

Relatore: Prof. Sara Bonacchi

Laureando: Ruben Pietro Vincenzo Di Fiore

Anno accademico 2022/2023

Indice

1. Introduzione.....	1
1.1 Monolayer-Protected Gold Cluster.....	1
1.2 Struttura chimica e proprietà chimico-fisiche di Au₂₅(SR)₁₈.....	2
1.3 Struttura chimica e proprietà chimico-fisiche di TCNQ.....	6
1.4 Struttura chimica e proprietà chimico-fisiche di TCB.....	6
1.5 Scopo della Tesi.....	7
2. Parte Sperimentale	8
2.1 Reagenti e solventi.....	8
2.2 Strumentazione e metodi.....	8
<i>Spettroscopia di Assorbimento UV-Vis</i>	<i>8</i>
<i>Spettrometria di massa Maldi-TOF.....</i>	<i>8</i>
<i>Analisi elettrochimica.....</i>	<i>9</i>
<i>Spettroscopia in emissione di fluorescenza.....</i>	<i>10</i>
2.3 Sintesi di Au₂₅(SC₄H₉)₁₈.....	10
<i>Sintesi di [Au₂₅(SC₄H₉)₁₈]⁻¹.....</i>	<i>10</i>
<i>Purificazione di [Au₂₅(SC₄H₉)₁₈]⁻.....</i>	<i>11</i>
<i>Ossidazione di [Au₂₅(SC₄H₉)₁₈]⁰.....</i>	<i>11</i>
2.4 Titolazioni	12
3. Risultati e discussioni	13
3.1 Caratterizzazione di Au₂₅(SC₄H₉)₁₈.....	13
3.2 Caratterizzazione TCB.....	16
3.3 Titolazione di [Au₂₅(SC₄H₉)₁₈]⁰ con TCB.....	19
3.4 Caratterizzazione TCNQ.....	21
3.5 Titolazione [Au₂₅(SC₄H₉)₁₈]⁰ con TCNQ seguita per via spettrofotometrica.....	26
3.6 Titolazione [Au₂₅(SC₄H₉)₁₈]⁰ con TCNQ seguita con spettroscopia in emissione di fluorescenza.....	29
3.7 Titolazione di [Au₂₅(SC₄H₉)₁]⁰ con TCNQ seguita tramite DPV.....	31
3.8 Elettrolisi di [Au₂₅(SC₄H₉)₁]⁰ e fluorescenza della specie ossidata	33
4. Conclusioni	36
5. Bibliografia	37

Abstract

I “monolayer-protected clusters, MPCs, ed in particolare i nanoclusters d’oro, rappresentano una famiglia di nanostrutture con peculiari caratteristiche sintetiche – sono infatti “atomically precise”, ovvero la loro stechiometria è perfettamente nota – e peculiari “molecular like properties”, ovvero proprietà chimico-fisiche dettate dalle loro ridotte dimensioni (diameter, $d < 2\text{nm}$). In particolare, lo studio delle proprietà ottiche ed elettrochimiche riveste un ruolo importante nell’ambito dei MPCs soprattutto considerando il potenziale impatto dei nanoclusters nel campo dell’elettro-fotocatalisi applicata alla sintesi di nuove molecole organiche.

In questo contesto, nel presente lavoro di Tesi di Laurea Triennale in Chimica, i processi di trasferimento elettronico omogeneo tra il $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ nanocluster ed una serie di ossidanti organici quali il tetracyano-p-quinodimethane, (TCNQ) ed il tetracyanobenzene, (TCB) sono stati analizzati utilizzando sia un approccio chimico sia spettro-elettrochimico. Lo scopo ultimo di tali studi è la valutazione non solo della termodinamica alla base di tali trasferimenti elettronici, ma anche l’analisi della stabilità e delle proprietà ottiche (assorbanza UV-Vis e Fluorescenza) del $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ nanocluster in funzione del suo stato di ossidazione.

Per condurre tali studi, è stata fatta la sintesi del $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$, la purificazione e caratterizzazione con tecniche quali MALDI, spettroscopia UV-Vis e tecniche elettrochimiche. Quindi, sono stati condotti degli studi elettrochimici per la caratterizzazione degli ossidanti organici selezionati al fine di effettuare una valutazione comparativa dei livelli energetici coinvolti e selezionare il miglior ossidante. Infine, un approfondito confronto tra un approccio chimico (ossidazione-riduzione organica in soluzione) ed un approccio spettro-elettrochimico (elettrolisi combinata con analisi degli spettri di assorbimento e di emissione) è stata condotta per studiare non solo le proprietà chimico-fisiche del nanocluster sottoposto a tali processi ossidativi, ma anche per valutare la formazione di eventuali complessi a trasferimento di carica tra il nanocluster e gli ossidanti organici, potenzialmente utili a stabilizzare le nanostrutture in soluzione.

Questo lavoro di tesi ha permesso di approfondire le conoscenze dei fenomeni di trasferimento elettronico riguardanti il $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ nanocluster, la loro stabilità chimica in funzione della carica e le loro proprietà ottiche che potranno trovare sviluppo in progetti di ricerca futuri in ambito catalitico

1. Introduzione

1.1 Monolayer-Protected Gold Cluster

I nanocluster di metalli nobili protetti da monostrati (MPCs) rappresentano un soggetto di ricerca innovativo e di crescente interesse. Le ragioni principali sono dovute alle migliori tecniche disponibili per il controllo della loro struttura e della loro composizione¹, le loro interessanti proprietà e la possibilità di modulare quest'ultime in funzione delle applicazioni finali senza modificare la struttura complessiva del cluster, ma agendo solo sulla composizione del *core* metallico e/o dei leganti organici esterni^{1,2}.

I nanocluster presentano caratteristiche chimico-fisiche sensibilmente diverse dalle nanoparticelle. Innanzitutto, i nanocluster possono essere preparati in maniera "atomically precise", ovvero con stechiometria ben definita proprio come le specie molecolari, mentre le nanoparticelle vengono solitamente definite indicandole all'interno di un range di dimensioni.

I nanocluster hanno dimensioni inferiori alle nanoparticelle, e in genere presentano un nucleo metallico inferiore ai 2 nm. Diminuendo le dimensioni del sistema, la struttura elettronica tipicamente metallica dell' Au evolve verso una struttura elettronica discreta che può, in alcuni casi, essere descritta con orbitali molecolari e non più con la teoria delle bande, come è invece necessario fare con l' Au metallico e le nanoparticelle di Au. Questo è particolarmente vero per gli MPC con numero di atomi di oro <130, per i quali insorgono proprietà di tipo molecolare. Infatti, nanocluster con diametro inferiore a 1.5 nm mostrano un gap HOMO-LUMO e proprietà ottiche, magnetiche ed elettrochimiche diverse da quelle del metallo massivo^{3,4}.

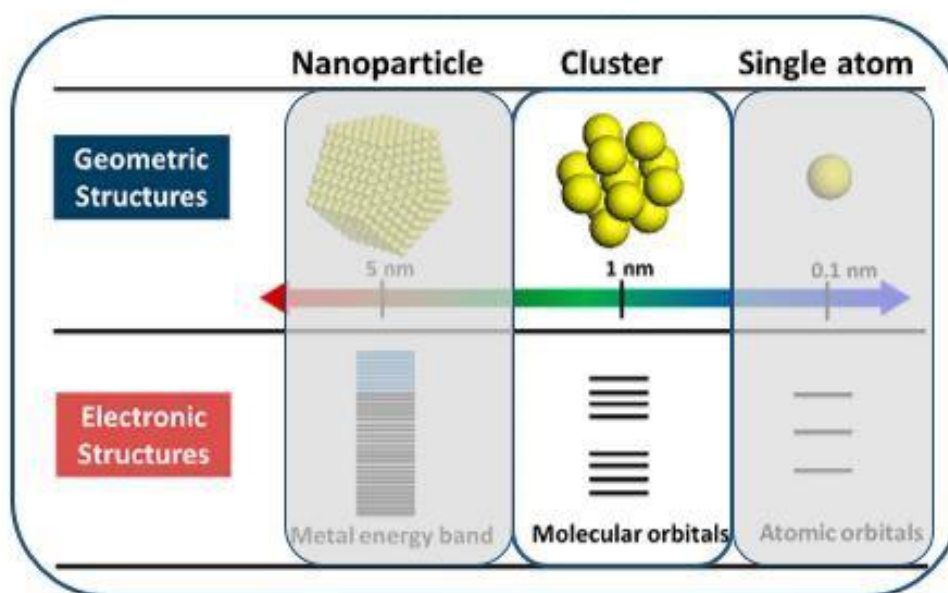


Figura 1 Confronto tra struttura elettronica di una nanoparticella, nanocluster protetto da un monostrato organico (MPC) e singolo atomo¹

Per esempio negli spettri di assorbimento non mostrano la banda plasmonica tipica dei sistemi nanoparticellari, ma un fingerprint caratteristico che dipende del numero di atomi metallici e dallo stato redox del nanocluster⁴. La spettroscopia UV-Vis rappresenta quindi una tecnica molto efficace e veloce per ottenere informazioni sulla monodispersità, sulla purezza e sullo stato di ossidazione del nanocluster.

1.2 Struttura chimica e proprietà chimico-fisiche di Au₂₅(SR)₁₈

Questo lavoro di tesi è incentrato su un cluster particolarmente stabile caratterizzato da 25 atomi di oro: l'Au₂₅(SR)₁₈, il quale è considerato come specie di riferimento per quanto riguarda i nanocluster molecolari. L'Au₂₅(SR)₁₈ è stato il primo MPC ad essere studiato in maniera sistematica e ad oggi viene considerato il nanocluster per eccellenza per lo studio della correlazione struttura-proprietà chimica nel mondo dei nanocluster a carattere molecolare. Questo perché: (i) è relativamente semplice da sintetizzare, (ii) si conosce un metodo di purificazione efficiente, (iii) è facilmente modificabile o funzionalizzabile e (iv) le sue possibilità applicative sono molto promettenti⁵.

In Figura 2⁶ si può osservare la struttura chimica del cluster

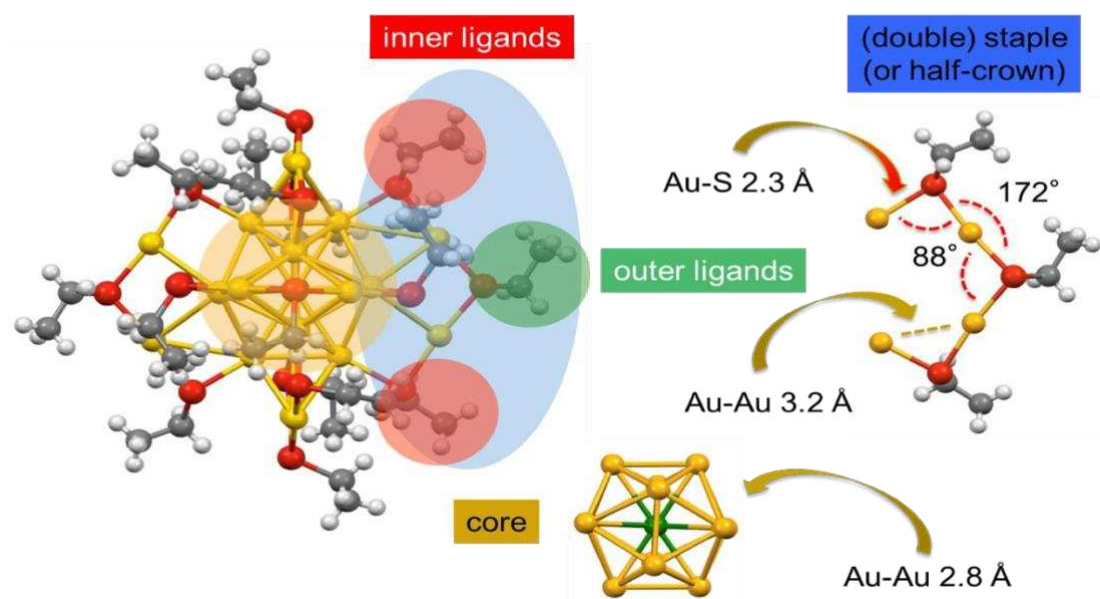


Figura 2 Struttura a raggi X di Au₂₅(SEt)₁₈. Au= giallo, S=rosso, C=grigio, H=bianco. In figura sono evidenziati i due tipi di leganti (interni ed esterni), il core metallico e la struttura degli staples⁶

Il core di Au₂₅ è costituito da 13 atomi di oro disposti in un icosaedro in cui il tredicesimo atomo occupa il centro della struttura. I restanti atomi di oro vanno a formare gli staples, strutture costituite da due atomi di oro e tre leganti legati in modo alternato tra di loro, che assieme formano il monostaplo protettivo che circonda completamente il core, proteggendolo e stabilizzandolo. Due dei leganti

vengono chiamati “leganti interni” in quanto vanno a legarsi direttamente al core. L’altro legante invece viene chiamato “legante esterno” in quanto si trova fra due atomi di oro dello staple e non si va a legare direttamente al core (vedi Figura sopra).

L’Au₂₅, nel suo stato di ossidazione “0”, è paramagnetico in quanto ha l’HOMO solo singolarmente occupato⁷. L’HOMO-LUMO risulta essere circa di 1.3 V⁸, valore che varia di qualche mV a seconda del legante utilizzato per la sua stabilizzazione. Per il legante butantiolo l’HOMO-LUMO GAP è di 1.299 V⁸

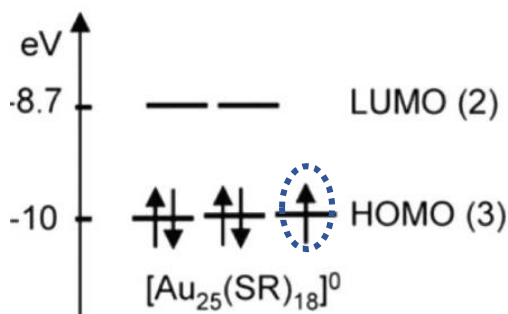


Figura 3 Orbitali [Au₂₅(SR)₁₈]⁰

In Figura 4 è riportato lo spettro UV/VIS dell’Au₂₅(SR)₁₈ con R=alcantioli di diversa lunghezza⁹ (con numero di atomi di carbonio variabile). Come già anticipato nel paragrafo 1.1, lo spettro UV/VIS non dipende dal legante. Si possono osservare i 3 picchi caratteristici dell’Au₂₅ a 400, 445 e 690 nm.

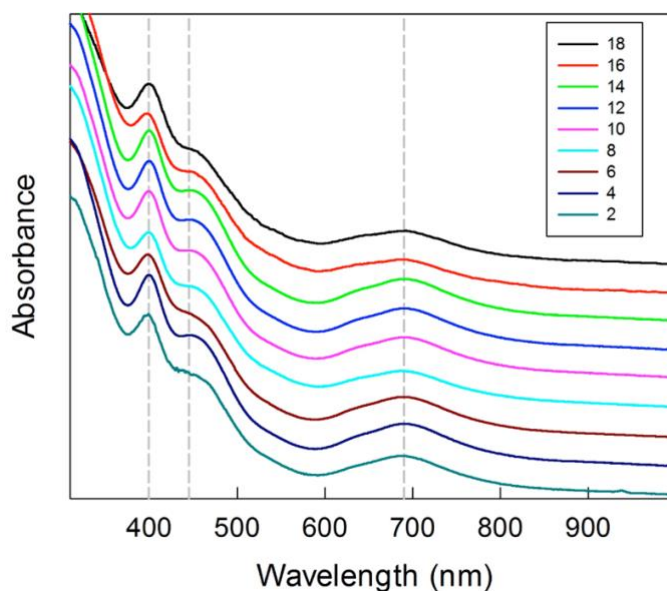


Figura 4 Spettri UV-VIS di Au₂₅(SR)₁₈ con R= catene con numero di carboni variabile da 2 a 18⁹

Dal punto di vista elettrochimico, l' $Au_{25}(SR)_{18}$ ha il comportamento di una specie redox molecolare.

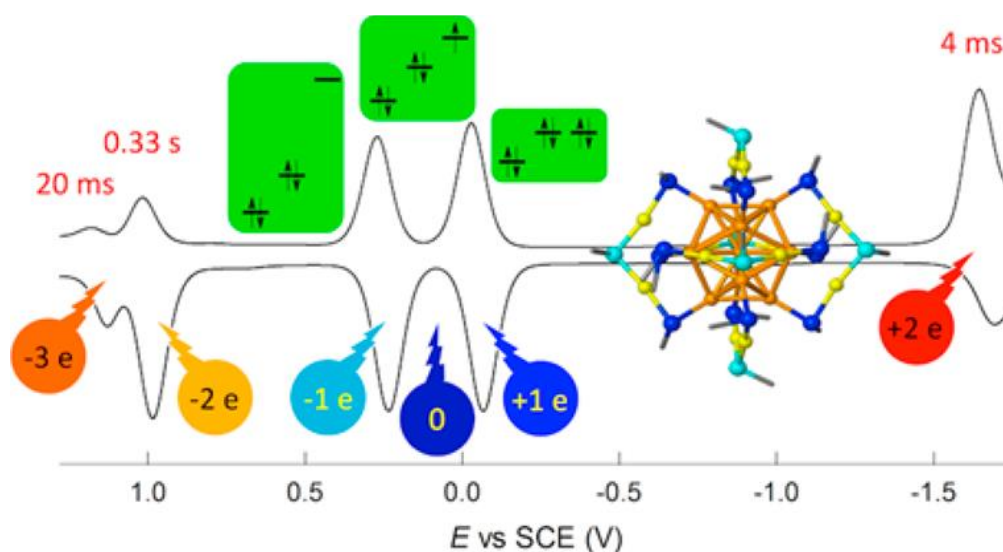


Figura 5 DPV di $[Au_{25}(SC_2H_4Ph)_{18}]^0$ 1mM in DCM/0.1 M TBAH. Elettrodo di lavoro: Glassy carbon. 25°C⁷

Dalla DPV riportata in figura 5, si possono sottolineare due processi redox reversibili:

- $[Au_{25}(SR)_{18}]^+ + e^- \rightleftharpoons [Au_{25}(SR)_{18}]^0$ con E^0 vs SCE=0.139 V
- $[Au_{25}(SR)_{18}]^0 + e^- \rightleftharpoons [Au_{25}(SR)_{18}]^-$ con E^0 vs SCE = -0.188V

Questi processi corrispondono alla perdita e all'acquisto di un elettrone da parte dello stato "0". Si possono inoltre osservare altri processi redox che però non risultano essere reversibili a causa dell'insorgere di processi chimici che coinvolgono il cluster⁹.

In figura 6 è riportato lo spettro di assorbimento UV/VIS della specie $[Au_{25}(SR)_{18}]^+$. Lo spettro è differente da quello della specie non ossidata, in quanto, come già accennato nel paragrafo 1, la tecnica è sensibile allo stato redox del cluster indagato. Si può osservare un che il picco a 400nm diventa un plateau e in generale nella zona tra 350 nm e 550 nm lo spettro ha una forma più smussata.

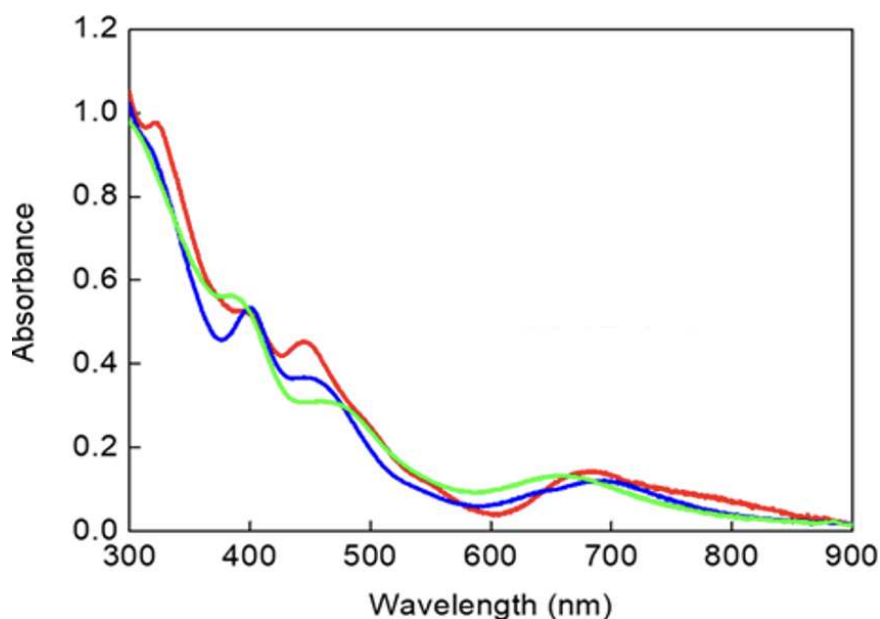


Figura 6 Spettro di assorbimento UV-VIS dei tre stati di ossidazione principali di $Au_{25}(SR)_{18}$: $[Au_{25}(SR)_{18}]^+$ (linea verde), $[Au_{25}(SR)_{18}]^0$ (linea blu) e $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ (linea rossa)

In figura 7 invece sono riportati gli spettri in emissione di fluorescenza delle specie $[Au_{25}(SR)_{18}]^+$, $[Au_{25}(SR)_{18}]^0$ e $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$. Le tre specie si differenziano tra di loro in quanto $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ ha il massimo di emissione spostato a 945 nm, $[Au_{25}(SR)_{18}]^0$ ha il massimo di emissione a 865 nm mentre $[Au_{25}(SR)_{18}]^+$ ha il massimo di emissione a 860 nm ed ha intensità di emissione molto più alta, a parità di concentrazione¹⁰.

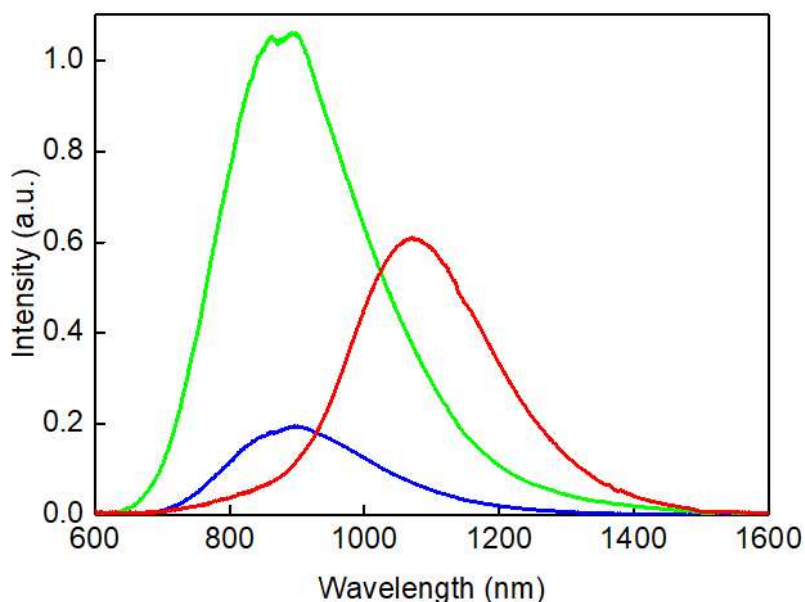


Figura 7 Spettri di emissione in fluorescenza di $[Au_{25}(SR)_{18}]^+$ (linea verde), $[Au_{25}(SR)_{18}]^0$ (linea blu) e $[Au_{25}(SR)_{18}]^-$ (linea rossa)

1.3 Struttura chimica e proprietà chimico-fisiche di TCNQ

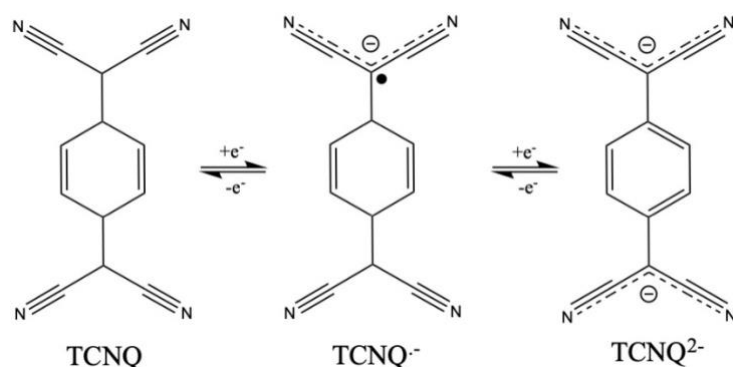


Figura 8 Meccanismo di riduzione del TCNQ

Il tetracyanoquinodimethane (TCNQ) è una molecola organica di particolare interesse, in grado di formare sali a trasferimento di carica caratterizzati da un'alta conducibilità all'interno dei quali svolge il ruolo di accettore di elettroni, grazie all'esteso sistema π che ne caratterizza la struttura. Questi sali hanno generica formula $M^{n+}(TCNQ^{\bullet-})_n$ dove M può essere un catione di un metallo o un'altra molecola organica donatrice di elettroni¹¹. Un esempio è il sale $TTF^+TCNQ^{\bullet-}$ sintetizzato per la prima volta nel 1973 e con conducibilità comparabile ad un metallo¹².

In soluzioni organiche diluite la specie TCNQ \bullet^- assume una colorazione verde brillante, mentre in soluzione concentrate assume una colorazione blu dovuta alla formazione di un dimero¹².

Gli spettri di assorbimento in soluzione dei sali di TCNQ \bullet^- , indipendentemente dal catione con cui va a formare il sale, mostrano delle bande caratteristiche tra 650 e 850 nm¹¹.

1.4 Struttura chimica e proprietà chimico-fisiche di TCB

Il tetracloro-p-benzochinone (TCB) è una molecola organica caratterizzata, allo stesso modo del TCNQ da un esteso sistema π . Come tutti i chinoni è un buon ossidante in grado di formare delle

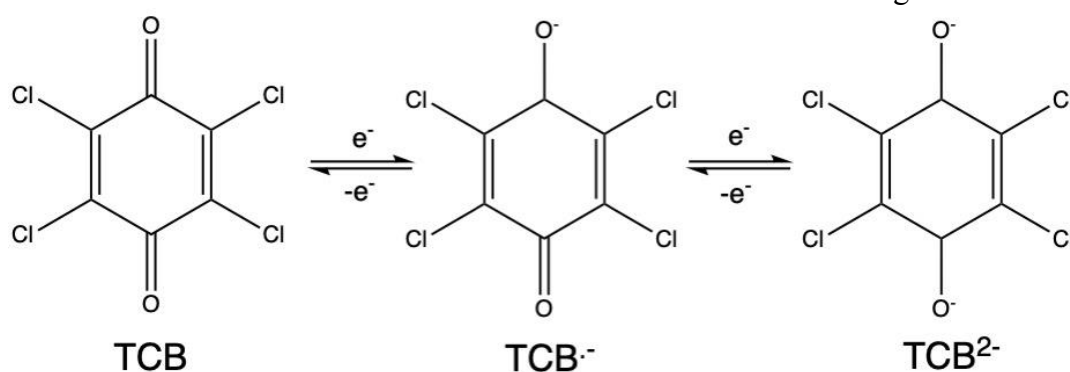


Figura 9 Meccanismo di riduzione TCB

coppie ioniche (totalmente solvate oppure in contatto). In soluzione acquosa la riduzione avviene in un unico step nel quale avviene il trasferimento di due elettroni¹³. In ambienti non acquosi invece la riduzione avviene in due passaggi successivi, ognuno dei quali coinvolge il trasferimento di un

singolo elettrone¹³. Il primo passaggio consiste nella formazione dell'anione radicale TCB^{•-} e il secondo passaggio nella formazione del dianione TCB²⁻. La determinazione di potenziale di questi due processi dipende fortemente dalla natura dell'elettrolita, l'equilibrio di protonazione e l'eventuale formazione di legami ad idrogeno intermolecolari¹³. La capacità dei chinoni di formare coppie ioniche è molto importante soprattutto in ambito biologico e farmaceutico perché molti processi cellulari e farmacologici consistono in processi redox che coinvolgono i chinoni¹³.

1.5 Scopo della Tesi

Lo scopo di questo lavoro di ricerca è quello di approfondire la conoscenza riguardante il nanocluster Au₂₅(SC₄H₉)₁₈ nel suo stato di ossidazione +1 al fine di valutarne la stabilità chimica e la capacità di formare sali a trasferimento di carica. A tal fine il cluster è stato ossidato sia utilizzando due molecole organiche come ossidanti (TCNQ e TCB), sia attraverso l'elettrolisi. In particolare, la scelta del TCNQ e TCB è stata dettata dalle loro ben note proprietà come versatili ossidanti organici ed anche dalla presenza in letteratura di numerosi esempi di coppie a trasferimento di carica particolarmente stabili tra le rispettive specie ridotte e nanostrutture quali fullereni¹⁴ e QuantumDots^{15,16}.

Per monitorare le reazioni di ossidazione e caratterizzare i prodotti sono state utilizzate diverse tecniche, tra cui la spettrofotometria in assorbimento UV/VIS, la spettroscopia in emissione di fluorescenza, la voltammetria ad impulsi differenziale (DPV) e la spettrometria di massa MALDI.

Attraverso queste indagini, si è cercato di comprendere la differenza tra i metodi ossidativi utilizzati e di identificare eventuali effetti sulla stabilità e sulla reattività dei prodotti al fine di valutare eventuali sviluppi di questi nuovi sistemi in ambiti applicativi quali l'elettronica applicata.

2. Parte Sperimentale

2.1 Reagenti e solventi

Per il presente lavoro abbiamo utilizzato i seguenti prodotti chimici :acido tetracloroaurico triidrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.9%), bromuro di tetraottilammonio ($[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}]_4\text{NBr}$, 98%) acquistati da Alfa Aesar (Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts, U.S.); sodio boroidruro (NaBH_4 , $\geq 99\%$), butantiolo ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}$, 99%), diclorometano ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\geq 99.9\%$), toluene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 99.8%), pentano (C_5H_{12} , $\geq 99\%$), tetraidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\geq 99.9\%$),esano (C_6H_{14} , 95%), trans-2-[3-(4-tert-Butylphenyl)-2-metyl-2-propenylidene]malonitrile (DCTB, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2 \geq 98\%$), Tetrabutylammonio esafluorofosfato (TBAH $\geq 98\%$), 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4 \geq 98\%$) acquistati da Merk, Sigma Aldrich (Merck KGaA, Darmstadt, Germany); acetonitrile (CH_3CN , $\geq 99.9\%$), Ferrocene ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe} \geq 99\%$), Metanolo ($\text{CH}_3\text{OH} \geq 98\%$) acquistati da Carlo Erba Reagenti S.A.S

2.2 Strumentazione e metodi

Spettroscopia di Assorbimento UV-Vis

Gli spettri di assorbimento UV-Vis sono stati registrati con due strumenti diversi:

- Spettrofotometro Thermo Scientific Evolution 60S. Software *VISIONlite* (Fischer Bioblock Scientific). Risoluzione spettrale 1nm, cuvette in vetro con cammino ottico di 10mm.
- Spettrofotometro Ocean Optics QE65000 equipaggiato con una sorgente di luce DH- 2000-BAL. Software Ocean optics (Ocean optics). Risoluzione spettrale era di 0.8 nm e sono state utilizzate cuvette con cammino ottico da 10mm, 1mm, 0.1mm.

Spettrometria di massa Maldi-TOF

Gli spettri di massa sono stati acquisiti con uno spettrometro Applied Biosystem 4800 MALDI-TOF/TOF equipaggiato con un laser Nd: YAG operante a 355 nm. La frequenza d'impulso (*firing rate*) del laser era di 2000 Hz, mentre l'accelerazione era data da una differenza di potenziale di 25 kV. Come matrice si è utilizzato il trans-2-[3-(4-tertbutilfenil)-2-metil-2-propenilidene] malononitrile (DCTB) . I campioni sono stati preparati facendo una soluzione della matrice e dell'analita in DCM in concentrazioni tali che il rapporto matrice: analita fosse 400:1. 3 μL di soluzione sono stati depositati nell'apposito porta-campione e seccati all'aria.

Analisi elettrochimica

Le misure voltammetrica ciclica (CV) e voltammetria ad impulsi differenziale (DPV) sono state condotte utilizzando la workstation elettrochimica CHI 660C (CHI Instruments, Inc.). Per gli esperimenti di DPV si sono utilizzati i seguenti parametri: ampiezza di picco di 50 mV; larghezza di impulso di 0.05 s; incremento per ciclo di 4 mV; periodo di impulso di 0.1 s. Per le CV invece si è utilizzata una velocità di scansione di 0.2 V/s. È stata utilizzata una microcella di vetro Pirex GO193 Jacketed cell Bottom (E.G. & G. Princeton Applied Research) che permette di lavorare con volumi di soluzione dell'ordine di 1 mL, dotata di camicia esterna per la circolazione dell'acqua di termostatazione. Tutte le analisi elettrochimiche sono state effettuate a 25°C, con una soluzione 0.1M di elettrolita TBAH sciolto in diclorometano. È stato utilizzato Argon (SIAD, 99.9995%) per deossigenare le soluzioni e mantenere l'atmosfera inerte durante gli esperimenti. Come elettrodo lavorante è stato utilizzato un elettrodo di carbone vetroso con area superficiale di $9.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, sottoposto prima di ogni analisi ad un processo di pulizia meccanica consistente in tre lucidature con pasta di diamante (Struer) 3 μm , 1 μm e 0.25 μm , ognuna seguita da lavaggio con acetone ed etanolo e sonicazione per 5 minuti. Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un filo di argento immerso in una soluzione di DCM/0.1M TBAH, separato dalla soluzione mediante un setto poroso. Alla fine di ogni esperimento quest'ultimo è stato calibrato utilizzando la coppia redox ferrocinaio/ferrocene (Fc^+/Fc) che ha un $E^\circ_{\text{Fc}^+/\text{Fc}} = 0.460 \text{ V}$ in DCM contro l'elettrodo al calomelano saturo in KCl (SCE). Come contro elettrodo è stato utilizzato un filo di platino.

L'elettrolisi del TCB è stata condotta utilizzando la workstation elettrochimica CHI760D (CHI Instruments, Inc.). È stata utilizzata una cella spettroelettrochimica al quarzo a strato sottile con cammino ottico 0.1mm. Come elettrodo lavorante abbiamo utilizzato una griglia di Platino 6x7mm, come contro elettrodo un filo di platino e come elettrodo di riferimento un elettrodo di Ag in DCM/0.1M TBAH separato dalla soluzione da un setto poroso.

L'elettrolisi del TCNQ è stata condotta utilizzando la workstation elettrochimica CHI760D (CHI Instruments, Inc.). È stata utilizzata una cella elettrolitica in vetro Pyrex con un compartimento separato da un setto poroso all'interno del quale è stato posizionato il contro elettrodo. Sono stati utilizzati due elettrodi lavoranti: un elettrodo al carbone vetroso con area superficiale $9.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ per effettuare CV e misurare il potenziale di equilibrio della cella e un elettrodo di schiuma di carbonio in modo da aumentare l'area per effettuare l'elettrolisi. Come contro elettrodo abbiamo utilizzato un filo di platino. Come elettrodo di riferimento abbiamo utilizzato un filo di argento immerso in una soluzione di DCM/0.1M TBAH, separato dalla soluzione mediante un setto poroso.

L'elettrolisi del nanocluster è stata condotta utilizzando la workstation elettrochimica CHI760D (CHI Instruments, Inc.). Si è utilizzata una cuvetta di vetro come cella elettrochimica. Come elettrodo lavorante abbiamo utilizzato una griglia di platino 6x7mm, come contro elettrodo un filo di platino e come elettrodo di riferimento Ag in DCM/0.1M TBAH.

Spettroscopia in emissione di fluorescenza

Gli spettri in emissione di fluorescenza sono stati acquisiti con uno spettrofluorimetro Edinburgh modello FLS1000 dotato di doppi monocromatori e di una lampada a 450W a Xe arc come sorgente eccitatrice. Un fotomoltiplicatore (Hamamatsu R13456, risposta spettrale 185-980 nm) è stato utilizzato per registrare gli spettri di emissione nella regione UV-VIS; un detector sensibile al NIR raffreddato con un sistema ad azoto liquido (Hamamatsu R5509-73) è stato utilizzato per registrare gli spettri di emissione nella regione del NIR (500-1700 nm). Per tutti gli spettri di emissione lo step e il dual time sono stati settati a 1nm e 0.2 s, rispettivamente. Negli spettri di emissione il picco tra 1100 e 1200 nm è dovuto al riassorbimento da parte del solvente (DCM). La deformazione a 870 nm negli spettri di emissione è dovuta ad artifici strumentali.

2.3 Sintesi di $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$

Sintesi di $[Au_{25}(SC_4H_9)_{18}]^{-1}$: In un pallone da 250 mL vengono fatti reagire 499.5 mg (1eq) di acido tetracloroaurico ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$) e 833.4 eq (1.2 eq) di bromuro di tetraottilammonio (Oct_4NBr) in 40 mL di THF sotto agitazione con ancoretta magnetica per 15 minuti. La soluzione assume una colorazione bordeaux che conferma la formazione di $[Oct_4N][AuCl_4]$. Aggiungiamo poi goccia a goccia una soluzione preparato sciogliendo 0.82 mL (6 eq) di butantiolo in 10 mL di THF. La soluzione si schiarisce sempre di più diventando sempre più trasparente, conferma della formazione di un polimero Au-tiolo nel quale l'oro si trova allo stato di ossidazione +1, a causa della riduzione ad opera dell'eccesso di tiolo aggiunto. Dopo circa 60 minuti, quando la soluzione è completamente trasparente, aggiungiamo velocemente una soluzione preparata sciogliendo 480 mg (10 eq) di sodio boro idruro ($NaBH_4$) in 10 mL di acqua ghiacciata. La soluzione diventa immediatamente nera con sfumature arancioni sui bordi del pallone e comincia a bollire a causa della liberazione di idrogeno gassoso. Sul fondo del pallone si osserva la formazione di un precipitato bianco. La miscela viene lasciata reagire per almeno 48h. In questa fase si forma una soluzione polidispersa di nanoparticelle di Au. Grazie all'ambiente fortemente basico generato da $NaBH_4$ viene favorito il processo di formazione di $[Au_{25}(SC_4H_9)]^{-}[Oct_4N]^+$.

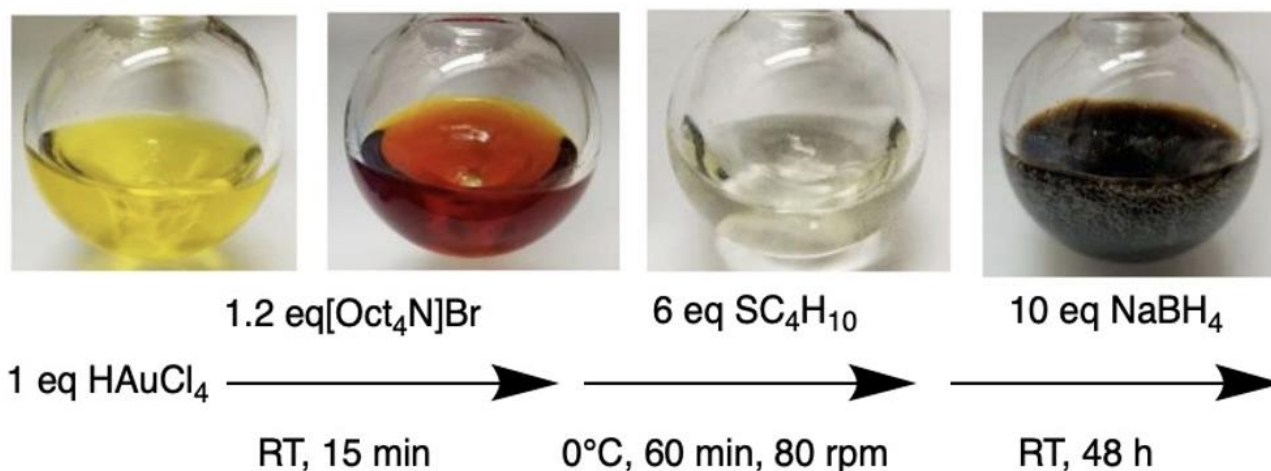


Figura 10 Steps per la sintesi del cluster

Purificazione di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^- [\text{Oct}_4\text{N}]^+$. Si filtra il prodotto di reazione con carta da filtro in modo da eliminare il precipitato bianco. Il solvente viene quindi eliminato ed otteniamo un prodotto marrone



Figura 11 Prodotto dopo evaporazione del solvente

Per eliminare le impurezze presenti (tetraottilammonio bromuro non reagito) facciamo tre estrazioni con imbuto separatore con 50mL di toluene (dove viene sciolto il cluster) e 50mL di acqua (dove il cluster non è solubile, ma tetraottilammonio sì). Viene evaporato nuovamente il solvente e otteniamo un prodotto nero con la consistenza di un liquido viscoso. A questo punto viene sciolto in 50mL di DCM e lasciato a riposo a temperatura ambiente per circa 2.5h. Questa operazione ha l'effetto di favorire il processo di ossidazione che verrà presentato di seguito.

Ossidazione di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^- [\text{Oct}_4\text{N}]^+$ a $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$. Filtriamo nuovamente la soluzione a causa della presenza di un precipitato bianco dovuto alla presenza di disolfuri. Evaporiamo poi il DCM e facciamo passare il prodotto all'interno di una colonna di silice eluendolo con toluene. In questa fase avviene l'ossidazione di Au_{25}^- ad Au_{25}^0 a opera dell'ossigeno atmosferico, catalizzata dalla silice. Durante questo processo il nanocluster si colora di verde in colonna, mentre in uscita si presenta come una soluzione nera con sfumature verdi. Il solvente viene evaporato e si presenta sottoforma di un film nero. Essendo presenti ancora impurezze di tioli, si effettuano dei lavaggi con acetonitrile dove i tioli sono solubili, mentre il nanocluster no.

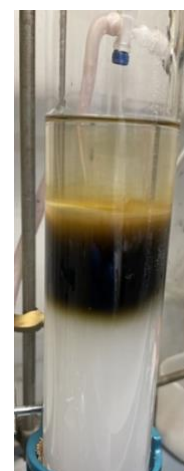


Figura 12
Colonna
cromatografica

2.4 Titolazioni

Durante il corso del lavoro sperimentale sono state eseguite 4 titolazioni:

1. Titolazione di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ con aggiunto fino a 5.00 eq di TCB seguita tramite spettroscopia in assorbimento UV/VIS
2. Titolazione di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ con aggiunta fino a 1 eq di TCNQ seguita tramite spettroscopia in assorbimento UV/VIS
3. Titolazione di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ con aggiunta fino a 1.50 eq di TCNQ seguita tramite spettroscopia di fluorescenza.
4. Titolazione di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ con 1.50 eq di TCNQ seguita tramite DPV

Per le prime due si sono preparati 3 mL di soluzione di cluster 0.03 mM e 1 mL di soluzione di titolante (TCNQ e TCB) a concentrazione tale che l'aggiunta di 10 μL corrispondesse a 0.25 equivalenti. Per la titolazione è stata posta la soluzione di cluster in una cuvetta con cammino ottico 10 mm all'interno dello spettrofotometro Ocean Optics ponendo un filtro ad assorbimento a densità neutra (densità ottica 0.4) davanti alla sorgente per evitare che il cluster si decomponga sottoposto a radiazioni UV intense ed in presenza di solventi alogenati. È stato registrato lo spettro della soluzione iniziale e poi lo spettro della soluzione dopo l'aggiunta di 0.25, 0.50, 0.75 e 1 eq di titolante (fino a 5.00 eq nel caso del TCB).

Per la terza titolazione si sono preparati 3 mL di soluzione di cluster tale che la sua assorbanza a 400 nm fosse di circa 0.5 (12.9 μM) e 1 mL di soluzione titolante di TCNQ a concentrazione tale che l'aggiunta di 10 μL corrispondesse a 0.25 eq. La soluzione di cluster è stata posta in una cuvetta con cammino ottico di 10 mm e si è registrato lo spettro di fluorescenza nel NIR per ogni aggiunta di 0.25 eq di TCNQ.

Per la quarta titolazione si sono preparati 2 mL di soluzione di cluster 0.5 mmol e 0.5 mL di soluzione di TCNQ a concentrazione tale che l'aggiunta di 50 μL corrispondesse a 0.5 equivalenti. È stata, quindi effettuata la DPV. Sono state poi fatte 3 aggiunte di 50 μL di soluzione di titolante a distanza di 40 minuti l'una dall'altra, registrando conseguentemente la risposta elettrochimica per valutare eventuali differenze.

3. Risultati e discussioni

3.1 Caratterizzazione di $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$.

Ultimata la sintesi del nanocluster (Sezione 2.3), è stata eseguita la sua caratterizzazione per mezzo di spettroscopia UV-Visibile, spettrometria di massa (MALDI-TOF) e voltammetria per valutare la stechiometria e la purezza del prodotto ottenuto. In particolare, per analizzare la qualità del cluster

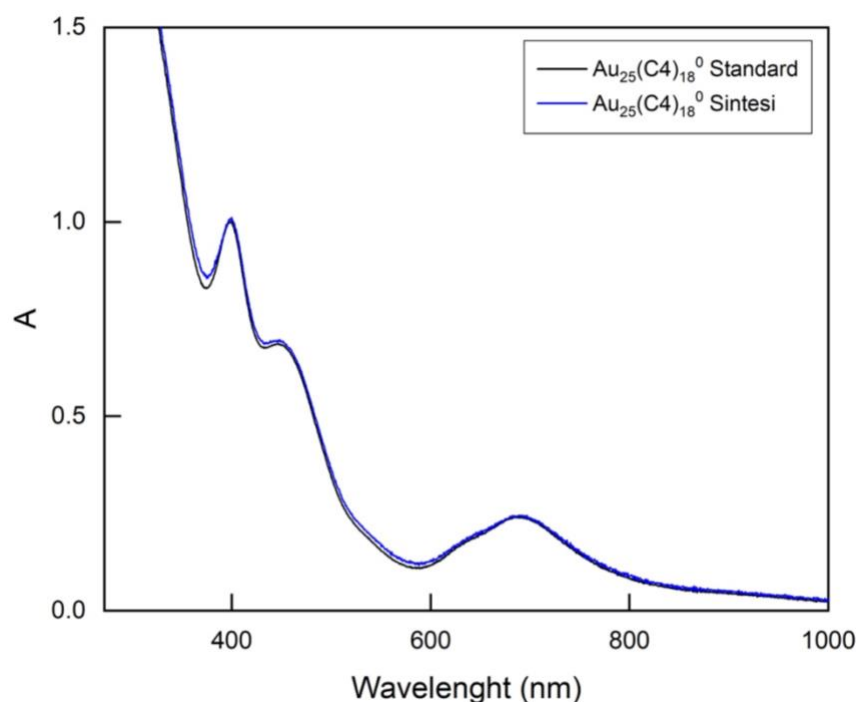


Figura 13 Spettro UV-Vis $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$. sintetizzato vs $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ standard

ottenuto, lo spettro di assorbimento (figura 13) viene comparato con quello di un campione noto e perfettamente puro. Nello spettro di assorbimento riportato si osservano i tre picchi caratteristici dell' $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$; la sovrapposizione quasi perfetta tra le due curve conferma la natura e l'alta purezza del cluster sintetizzato.

Nello spettro di massa riportato in figura 14 si può osservare il picco relativo allo ione molecolare a 6526.47 m/z e un picco di frammentazione a 5380.65 m/z relativo alla perdita di 4AuR, dove R=SC₄H₉. Il picco dello ione molecolare è stato confrontato con un pattern isotopico simulato per confermare la natura del cluster sintetizzato.

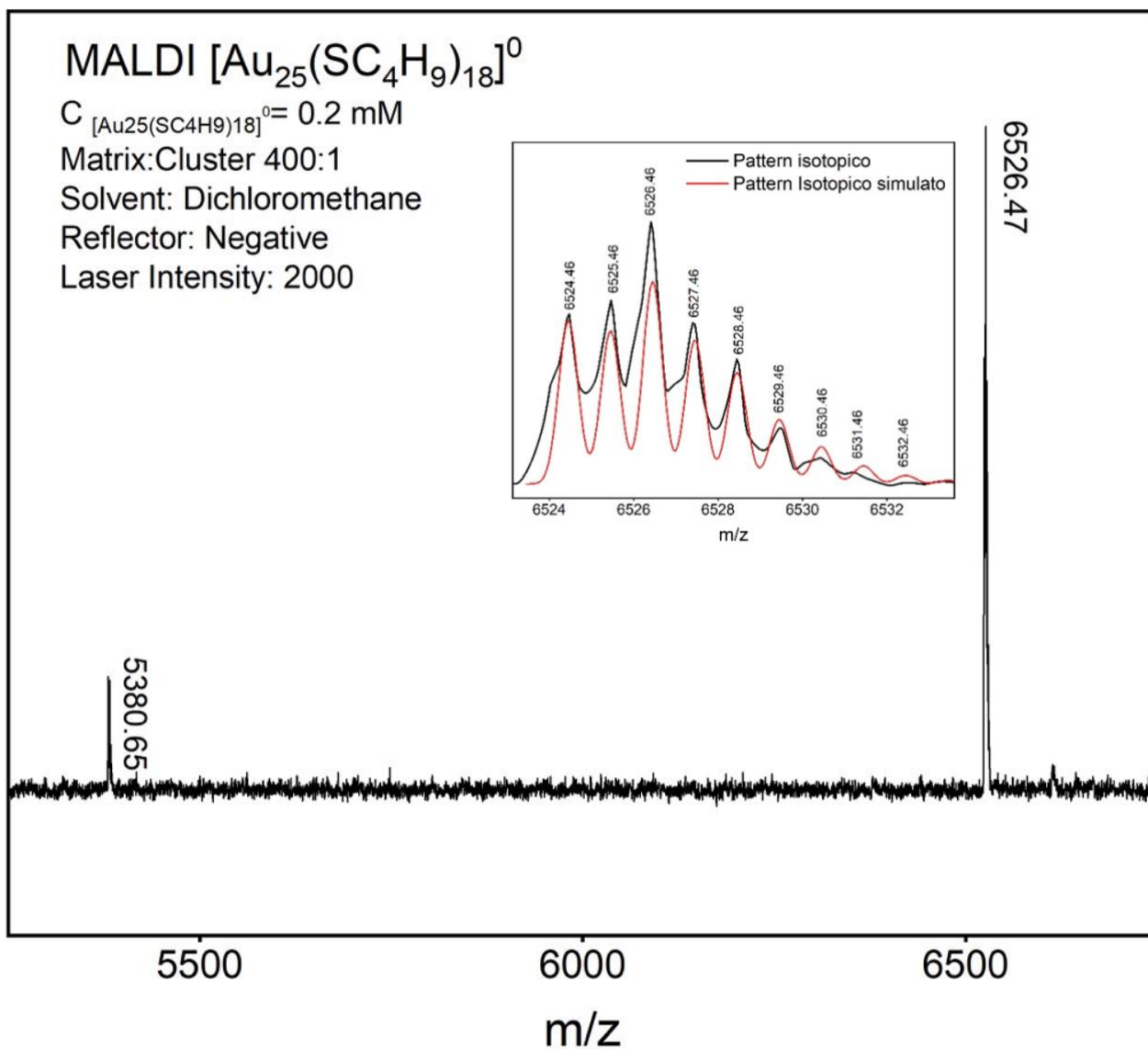


Figura 14 Spettro di massa MALDI di Au₂₅(SC₄H₉)₁₈ e confronto con pattern isotopico

La DPV riportata in figura 15 mostra i picchi caratteristici dell' Au_{25} . L'assenza di altri picchi, oltre a quelli caratteristici riportati in letteratura, conferma ulteriormente la purezza del campione sintetizzato.

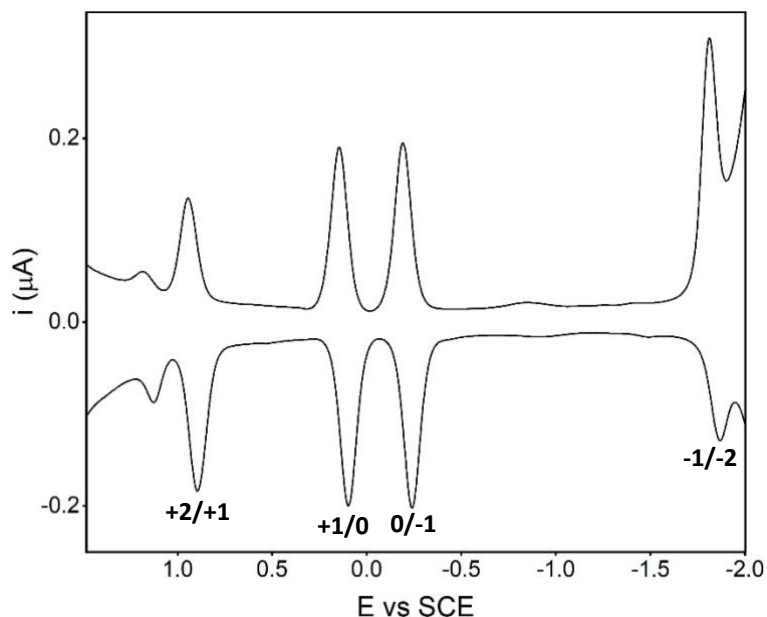


Figura 15 DPV $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$. Solvente DCM/ 0.1 M TBAH. Elettrodo lavorante: Glassy carbon. Controelettrodo : filo di Ag. Elettrodo di riferimento: Ag/TBAH 0.1M.

Figura 16 mostra lo spettro in emissione di fluorescenza del cluster nel suo stato di ossidazione (0) caratterizzato da una banda larga nel NIR con un massimo a circa 820 nm.

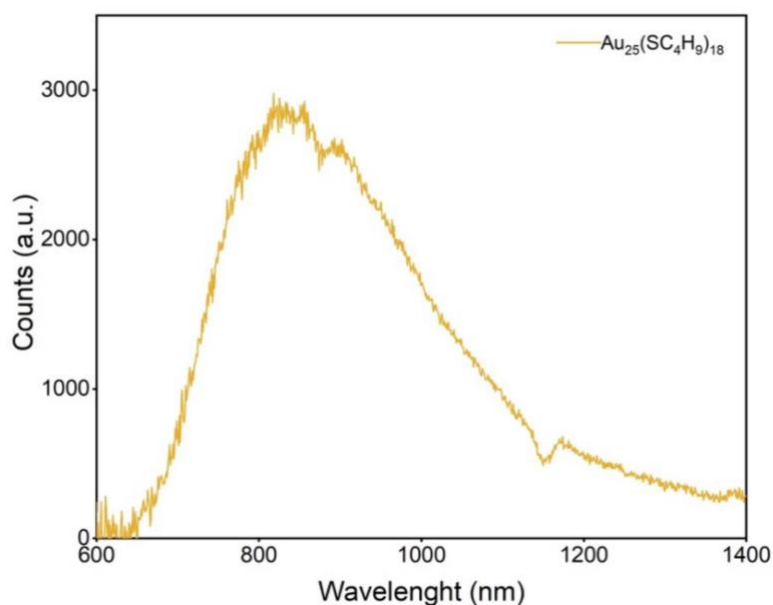


Figura 16 Spettro di emissione in fluorescenza $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ in DCM. Slit: 5x15. Lunghezza d'onda di eccitazione: 390 nm

3.2 Caratterizzazione TCB

Per studiare le caratteristiche elettrochimiche del TCB sono state effettuate voltammetrie cicliche. In particolare, voltammetrie cicliche ripetute con la stessa velocità di scansione sono state effettuate per valutare la stabilità elettrochimica del composto. L'assenza di ulteriori picchi elettrochimici durante le misure oltre a quelli attesi per il TCB evidenzia che non avvengono processi di degradazione della molecola. Non si osservano inoltre processi di adsorbimento della specie sull'elettrodo in quanto non ci sono variazioni nell'intensità di corrente. I picchi inoltre sono reversibili come risulta evidente dall'osservare i processi di riduzione con i corrispettivi processi di ossidazione e la differenza dei potenziali di picco di due picchi associati allo stesso processo è circa di 60 mV, come atteso per processi redox reversibili.

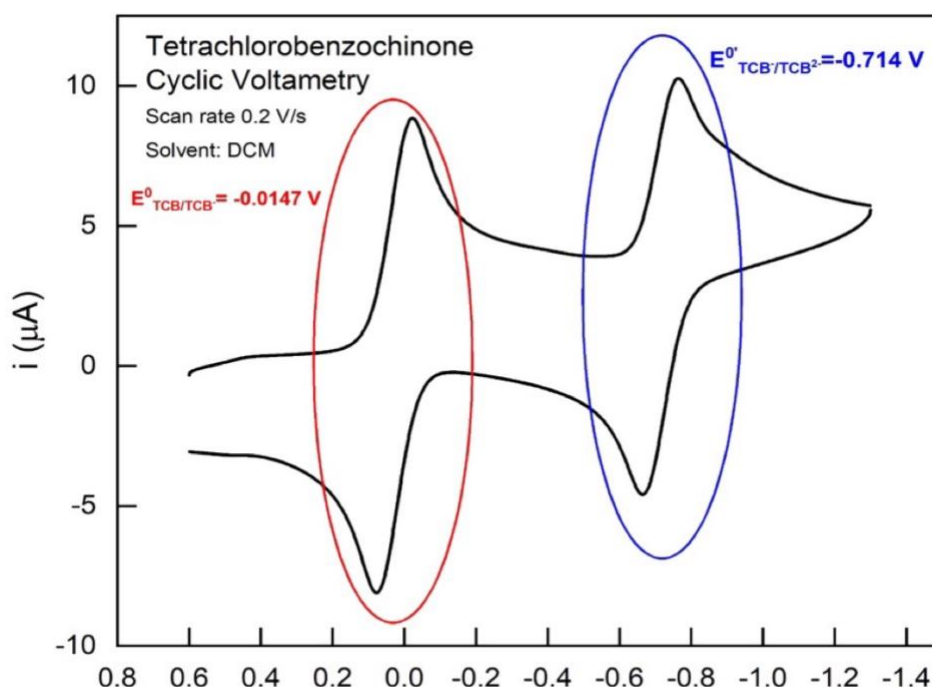


Figura 17 CV TCB. Solvente: DCM 0.1M TBAH. Elettrodo lavorante: Glassy carbon. Controelettrodo : filo di Ag. Elettrodo di riferimento: Ag/DCM 0.1M TBAH. Correzione del potenziale tramite ferrocene

Dalla voltammetria ciclica, possiamo ricavare anche i due potenziali di riduzione formale associati ai due processi di riduzione del TCB, calcolati come il potenziale a metà fra il potenziale di picco in ossidazione e il potenziale di picco in riduzione:

$$E^{\circ'} = \frac{E_p^{ox} - E_p^{red}}{2}$$

$E^{\circ'}_{[TCB/TCB^-]} \text{ vs SCE} = -0.0147 \text{ V}$, $E^{\circ'}_{[TCB^-/TCB^{2-}]} \text{ vs SCE} = -0.714 \text{ V}$

Di particolare interesse, per lo scopo finale della tesi, sono le proprietà UV-Vis delle specie ridotte del TCB. È stato pertanto valutato il loro potenziale di riduzione formale attraverso voltammetria ciclica in modo da ricavare quale fosse il valore di potenziale da applicare per effettuare l'elettrolisi (completa riduzione del composto). L'elettrolisi del TCB è stata eseguita applicando un E_{pulse} vs SCE = 0.1V (100 mV più negativo di E_p) per 15 minuti monitorando in tempo reale la variazione dello spettro UV/VIS grazie al set-up sperimentale descritto nel paragrafo 2.2. Si può osservare (figura 18) come non ci siano variazioni importanti nella forma dello spettro UV/VIS

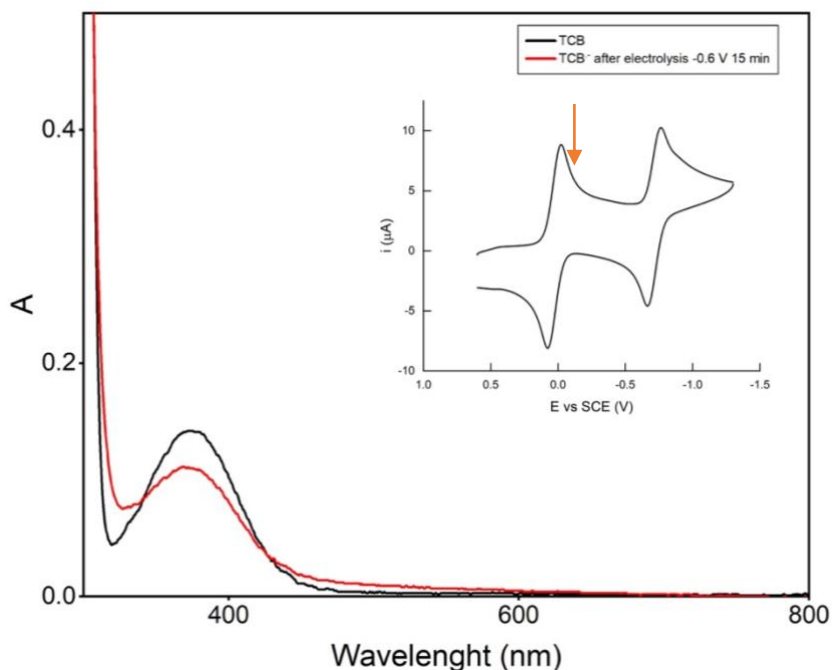


Figura 18 Spettro di assorbimento UV-VIS TCB e $TCB^{\bullet-}$ $5 \cdot 10^{-4} M$. CV di TCB $5 \cdot 10^{-4} M$ in DCM 0.1M TBAH, elettrodo lavorante griglia di platino, elettrodo di riferimento Ag/DCM 0.1M TBAH. , contro elettrodo Pt. La freccia indica il potenziale di elettrolisi

Infine, in figura 19 è stato confrontato l' ϵ del TCB e del $TCB^{\bullet-}$ rispetto a quello del cluster $[Au_{25}(SC_4)_{18}]^0$. I coefficienti di estinzione molare del TCB sono nettamente inferiori, rispetto al cluster, a tutte le lunghezze d'onda ed è pertanto possibile condurre la titolazione senza avere delle zone di sovrapposizione spettrale tra i due reagenti.

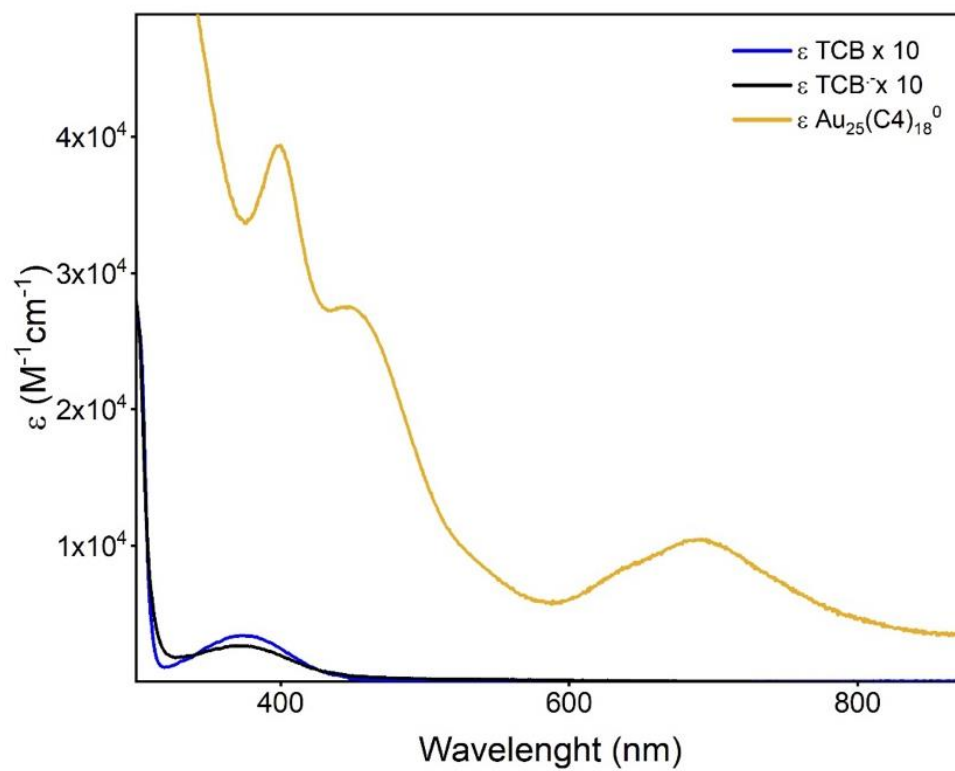
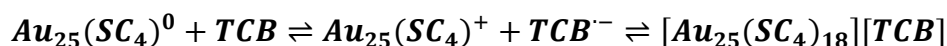


Figura 19 ϵ/λ $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$, TCB e TCB^- . Gli ϵ di TCB e della sua specie ridotta sono stati moltiplicati per 1000 in modo da poter essere visibili

3.3 Titolazione di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ con TCB



Nonostante la reazione di ossidoriduzione sia sfavorita in quanto il primo potenziale di riduzione formale del TCB sia inferiore di quello del cluster, come mostrato in figura 19, abbiamo proceduto sperimentalmente a verificare la formazione ipotetica di una coppia a trasferimento di carica $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4)_{18}][\text{TCB}]$ in grado di spostare l'equilibrio termodinamico verso i prodotti e quindi permettere l'avanzamento della reazione redox.

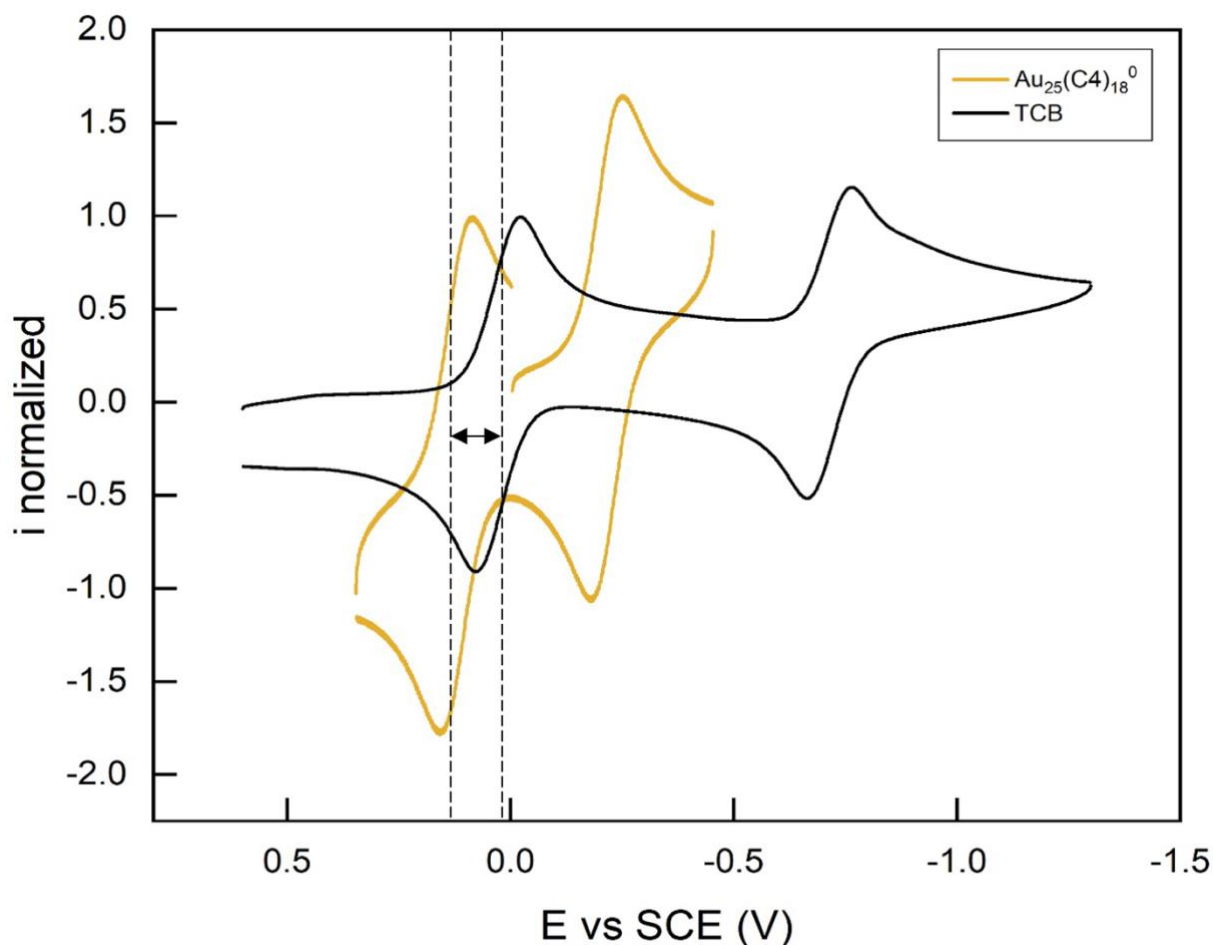


Figura 20 CV TCB vs $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$. Solvente: DCM 0.1M TBAH. Elettrodo lavorante: Glassy carbon. Controelettrodo: filo di Ag. Elettrodo di riferimento: Ag/DCM 0.1M TBAH. Correzione del potenziale tramite ferrocene. Corrente normalizzata sul primo picco in riduzione del TCB

$$\Delta E^{\circ'} = E_{\text{TCB}/\text{TCB}^-}^{\circ'} - E_{\text{Au}_{25}(\text{SC}_4)^+/\text{Au}_{25}(\text{SC}_4)^0}^{\circ'} = -0.0147\text{V} - 0.120\text{V} = -0.1347\text{V}$$

$$\Delta G^{\circ'} = -nF\Delta E^{\circ'} = +12.992\text{ kJ/mol}$$

È stata effettuata quindi una titolazione seguendo la reazione per via spettrofotometrica. In figura 21 si può osservare una diminuzione dell'assorbanza all'aumentare dell'aggiunta di TCB. La forma dello spettro rimane tuttavia identica senza subire alcuna alterazione attesa, ovvero senza che le bande caratteristiche del cluster ossidato siano evidenziabili. Pertanto, questo effetto potrebbe quindi essere imputato solo alla diluizione del campione.

I dati sperimentali non evidenziano né la formazione della specie TCB ridotta né la formazione di coppie a trasferimento di carica. Possiamo pertanto concludere che la nostra ipotesi iniziale non è corretta e che non si ha la formazione né del cluster in forma ossidata né della coppia a trasferimento di carica in grado di spostare l'equilibrio verso i prodotti.

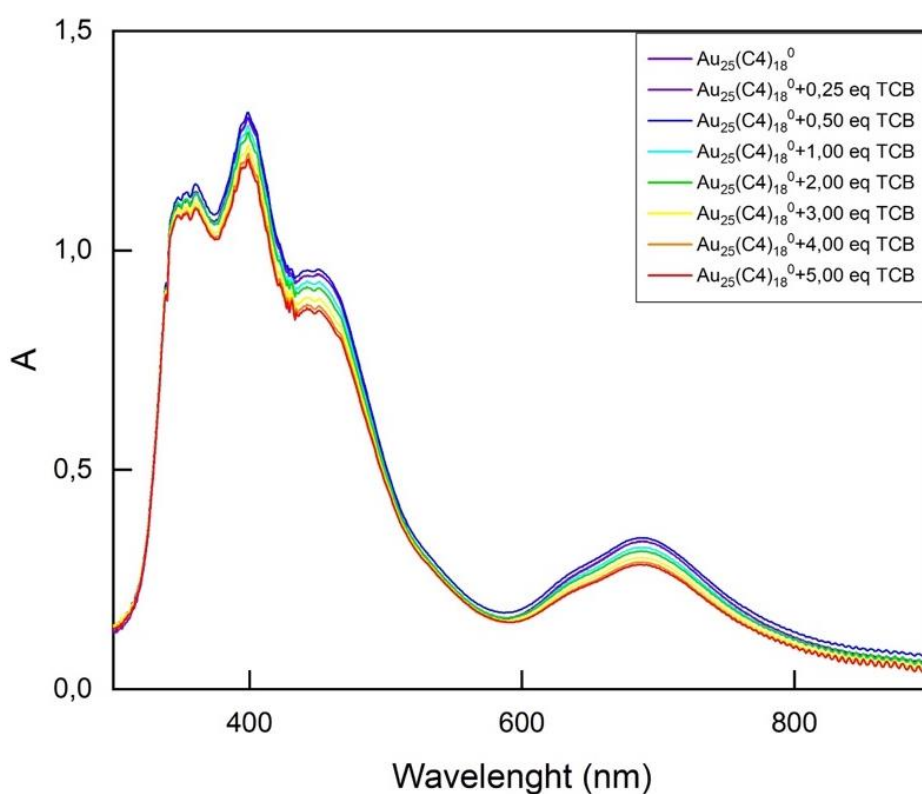


Figura 21 Titolazione di $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$ con 5 eq TCB in solvente DCM

3.4 Caratterizzazione TCNQ

Analogamente allo studio preliminare eseguito per caratterizzare il TCB, è stato effettuato lo studio delle caratteristiche elettrochimiche del TCNQ registrando voltammetrie cicliche ripetute con la stessa velocità di scansione. In modo analogo al TCB, anche per il TCNQ osserviamo che non avvengono processi di degradazione della molecola in quanto non si osservano la formazione di nuovi picchi. Non ci sono inoltre processi di adsorbimento della specie sull'elettrodo in quanto non ci sono variazioni nell'intensità di corrente. Analogamente al TCB, i processi elettrodici sono reversibili dato che siamo in grado di osservare i processi di riduzione con i corrispettivi processi di ossidazione e la differenza dei potenziali di picco di due picchi associati allo stesso processo è circa di 60 mV.

In particolare, la voltammetria ciclica del TCNQ mostra due picchi reversibili correlati al processo di formazione dell'anione radicale ($E^{\circ}_{[TCNQ/TCNQ^{\cdot-}]}$ vs SCE= 0.215 V) e del dianione ($E^{\circ}_{[TCNQ^{\cdot-}/TCNQ^{2-}]}$ vs SCE=-0.359 V).

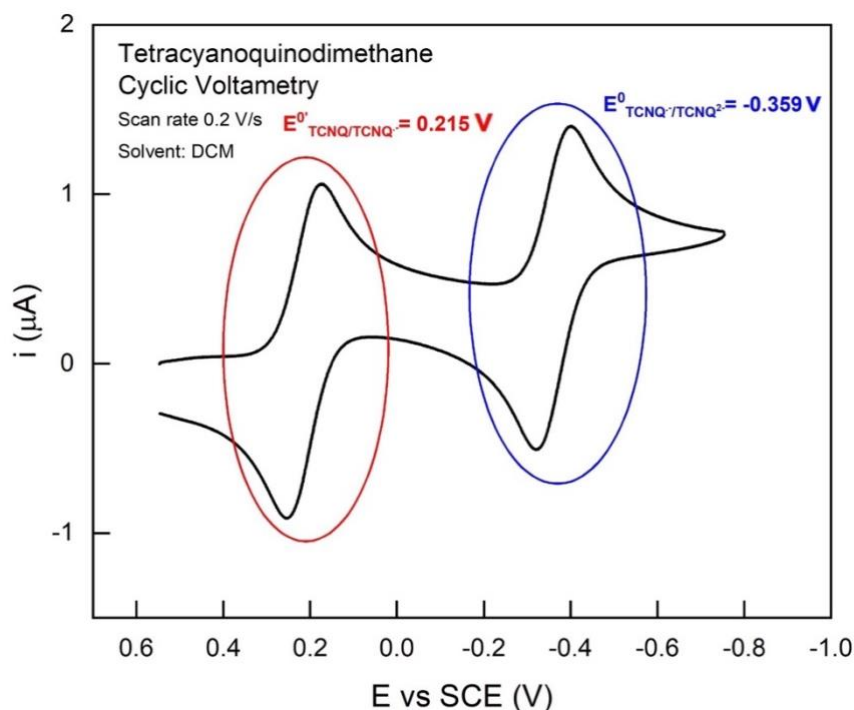


Figura 22 CV TCNQ. Solvente: DCM 0.1M TBAH. Elettrodo lavorante: Glassy carbon. Controelettrodo : filo di Ag. Elettrodo di riferimento: Ag/DCM 0.1M TBAH . Correzione del potenziale tramite ferrocene

Di particolare interesse, per lo scopo finale della tesi, sono le proprietà UV-Vis delle specie ridotte del TCNQ. È stato pertanto valutato il loro potenziale di riduzione formale attraverso voltammetria ciclica in modo da ricavare quale fosse il valore di potenziale da applicare per effettuare l'elettrolisi (completa riduzione del composto). È stata condotta la prima elettrolisi a E_{pulse} vs SCE = 0.07 V

(100 mV più negativo di E_p) per 15 minuti, si è prelevato una aliquota all'interno di una cuvetta con cammino ottico di 0.1 mm e si è registrato lo spettro UV/VIS. Successivamente è stata condotta la seconda elettrolisi a E_{pulse} vs SCE = -0.5 V (100 mV più negativo di E_p) per 15 minuti e poi si è registrato lo spettro UV/VIS alla stessa maniera.

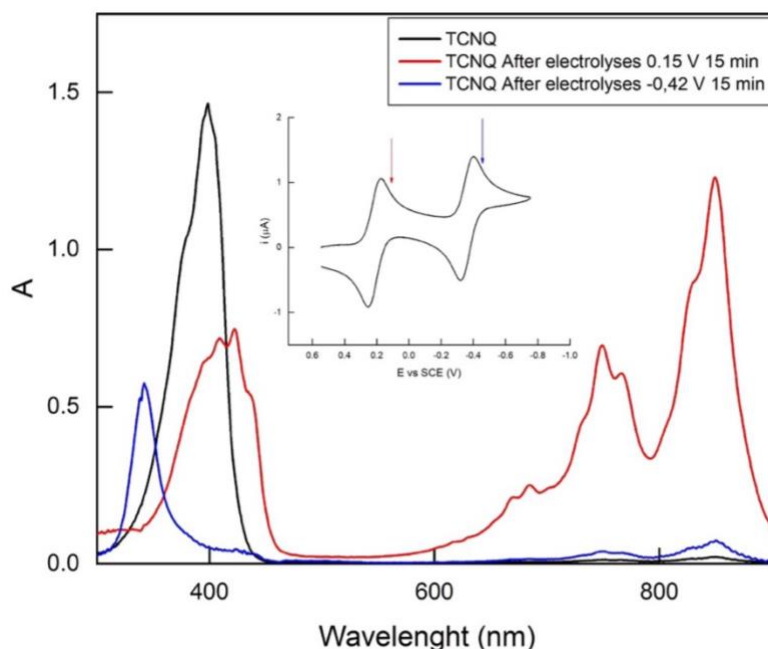
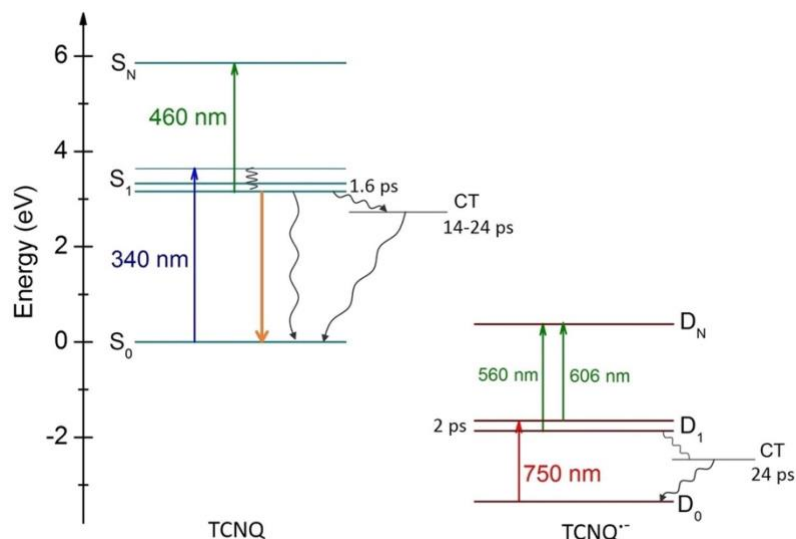


Figura 23 Spettri di Assorbimento UV/VIS TCNQ, $TCNQ^-$, $TCNQ^{2-}$ in DCM. Nella CV sono indicati con delle frecce i potenziali ai quali è stata effettuata l'elettrolisi

Figura 23 Si può osservare una variazione importante nello spettro di assorbimento di queste specie. In particolare, lo spettro di assorbimento della specie neutra TCNQ mostra la caratteristica banda nell'UV centrata a 394 nm; di particolare interesse è evidenziare la comparsa dei picchi in assorbimento a 686, 749, 850 nm a seguito della prima riduzione del TCNQ in accordo con i dati in letteratura ed attribuibili alle transizioni $D_0 - D_1$ e relative transizioni vibroniche parzialmente risolte^{15,17}(Schema 1). A seguito della seconda riduzione, le bande nel NIR vengono meno lasciando una componente spettrale tipica nel UV per la specie dianionica.



Schema 1 Schema dei livelli energetici del TCNQ e di TCNQ^{•-}

Il grafico degli ϵ del cluster $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4)_{18}^0$, del TCNQ e del TCNQ^{•-} (figura 24) evidenzia come tutte le specie abbiano dei coefficienti di estinzione molare molto alti, in particolar modo attorno i 400 nm. Le features particolari nella zona tra i 700 e 900 nm del TCNQ^{•-} possono tuttavia essere significative nell'identificazione della formazione di questa specie dato che sono in una regione spettrale trasparente al cluster

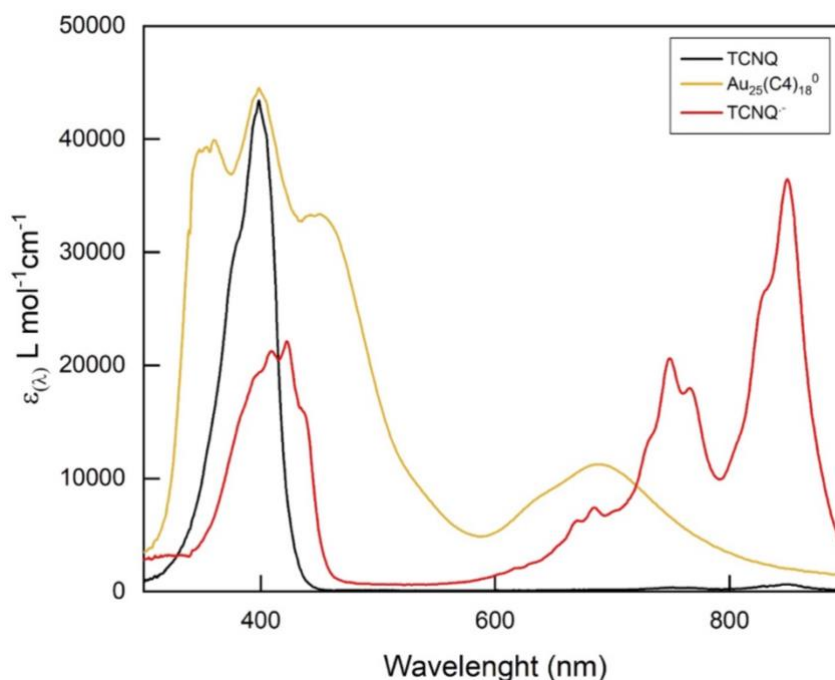


Figura 24 ϵ/λ [$\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$]⁰, TCNQ e TCNQ^{•-}.

Il TCNQ e la sua specie ridotta TCNQ^{•-} sono stati caratterizzati anche tramite spettrofotometria di emissione in fluorescenza. In particolare, è stato effettuato lo spettro in emissione del TCNQ solo nel visibile in quanto essendo lo spettro di assorbimento spostato a lunghezze d'onda molto basse, non ci aspetta emissione nel NIR.

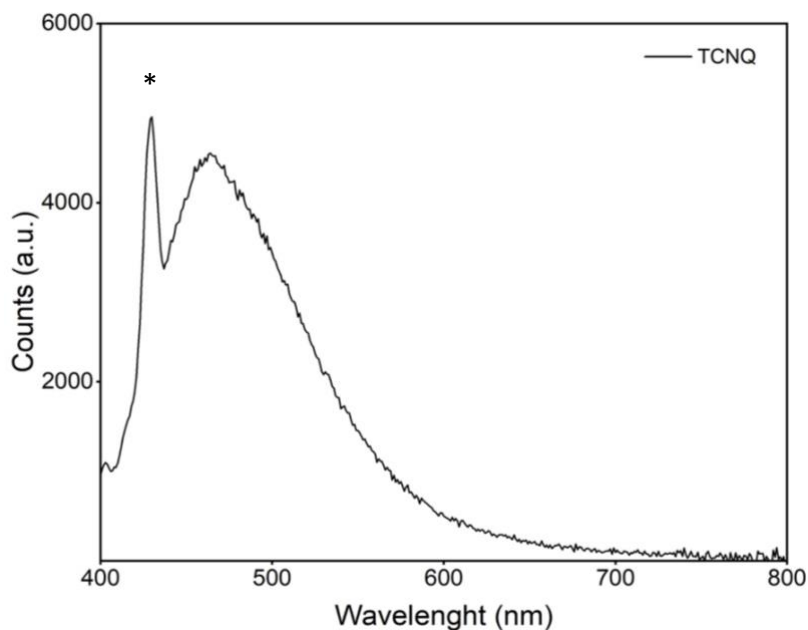


Figura 25 Spettro di emissione in fluorescenza di TCNQ. Slit: 5x20. Lunghezza d'onda di eccitazione: 390 nm. * Banda Raman del solvente (DCM)

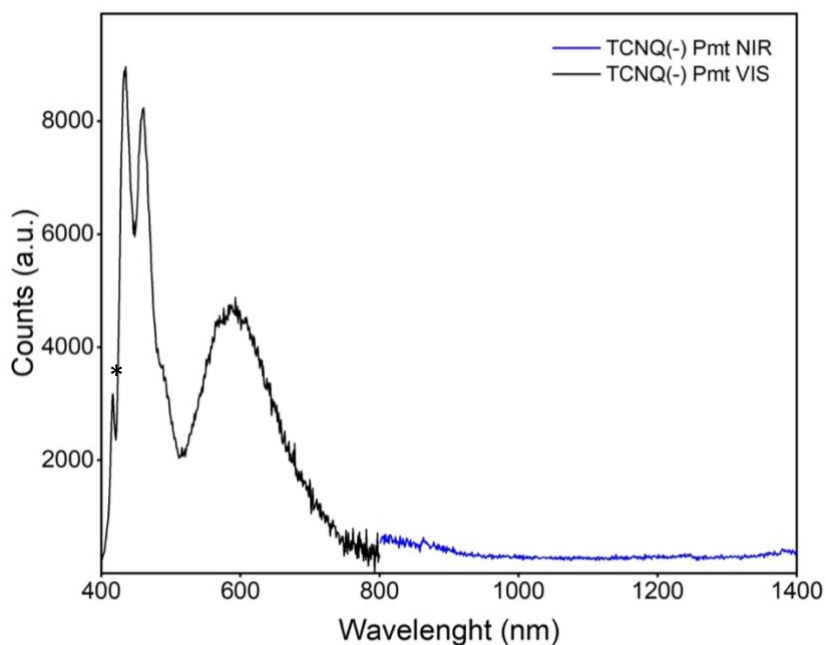
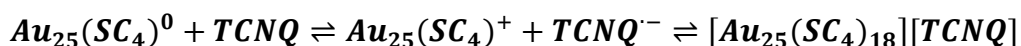


Figura 25 Spettro di emissione in fluorescenza TCNQ⁻. Slit 5x20. Lunghezza d'onda di eccitazione :390nm. Sono stati uniti i due grafici riguardanti l'emissione nel visibile e nel NIR, registrati con due rivelatori diversi. *Banda Raman del solvente (DCM)

Per il TCNQ^{•-} è stato invece effettuato lo spettro di emissione sia nel Visibile che nel NIR (figura 25). Dall'analisi degli spettri si ricava che nessuna delle due specie ha emissioni importanti nella zona in cui emette il cluster. Di conseguenza è possibile seguire la titolazione per fluorescenza senza avere interferenze da parte del TCNQ.

3.5 Titolazione $[Au_{25}(SC_4H_9)_{18}]^0$ con TCNQ seguita per via spettrofotometrica



L'ipotesi iniziale è che la reazione con il TCNQ, porti all'ossidazione del cluster e alla formazione di una coppia a trasferimento di carica. Figura 26 mostra le voltammetrie cicliche delle due specie. Importante evidenziare che la differenza dei potenziali formali relativi alla prima riduzione del TCNQ e all'ossidazione del cluster è positiva, pertanto, risulta un ΔG negativo. La reazione è termodinamicamente favorita.

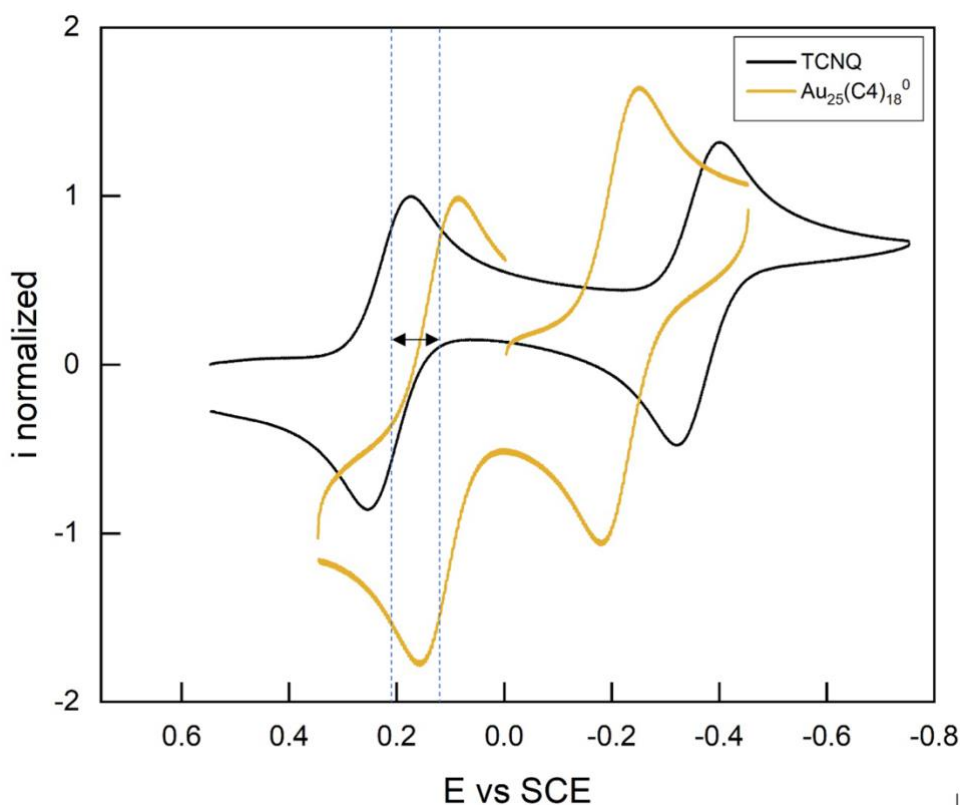


Figura 26 CV TCNQ vs $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$. Solvente: DCM 0.1M (TBA)(PF₆). Elettrodo lavorante: Glassy carbon. Controelettrodo: filo di Ag. Elettrodo di riferimento: Ag/DCM 0.1M TBAH. Correzione del potenziale tramite ferrocene. Corrente normalizzata sul primo picco in riduzione del TCNQ

$$\Delta E^{\circ'} = E_{TCNQ/TCNQ^-}^{\circ'} - E_{Au_{25}(SC_4)^+/Au_{25}(SC_4)^0}^{\circ'} = 0.215V - 0.120V = +0.095 V$$

$$\Delta G^{\circ'} = -nF\Delta E^{\circ'} = -9.166 \text{ KJ/mol}$$

È stata quindi effettuata la titolazione registrando lo spettro ogni aggiunta di 0.25 eq di TCNQ. La forma dello spettro di assorbimento cambia significativamente (figura 27). Si osserva infatti la comparsa tra 650 e 900 nm delle features caratteristiche del TCNQ^{•-} a riprova del fatto che la specie si sta riducendo durante il processo.

Tuttavia, si può osservare che la reazione non è andata a completamento analizzando due punti del grafico:

1. Il picco del TCNQ a 398 nm è ancora molto presente.
2. I picchi del TCNQ^{•-} caratteristici dovrebbero essere molto più intenso da un confronto con la concentrazione equivalente ipotetica per ossidare 1 equivalente cluster.

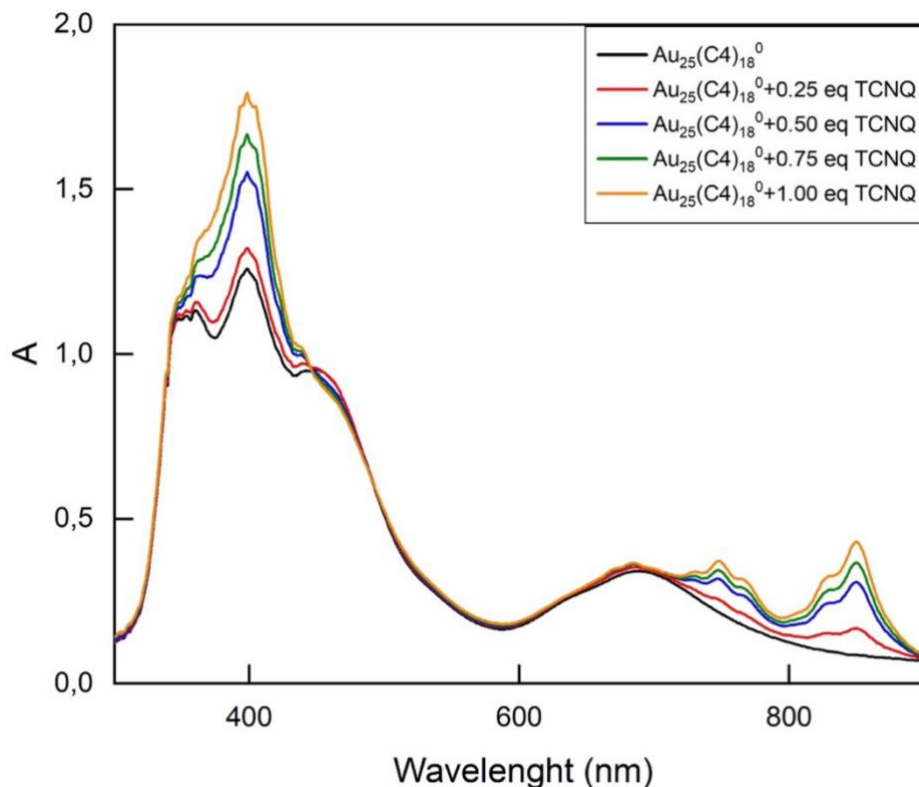


Figura 27 Titolazione di $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$ con 1 eq TCNQ in solvente DCM

Lo stato di ossidazione del cluster a fine reazione non è tuttavia analizzabile dallo studio degli spettri di assorbimento in quanto i picchi caratteristici dell' $[Au_{25}(SR)_{18}]^+$ sono coperti dai picchi di assorbimento del TCNQ.

A fine titolazione è stato effettuato uno spettro di massa MALDI (figura 28). In negative mode (il rilevatore predilige gli ioni negativi) siamo in grado di osservare una frammentazione tipica dell' $[Au_{25}(SC_4)_{18}]^0$ in cui i picchi più intensi sono quello relativo allo ione molecolare $[Au_{25}(SC_4H_9)_{18}]$ a 6525.91882 m/z e il picco a 5380.65295 m/z relativo alla specie $[Au_{21}(SC_4H_9)_{14}]$

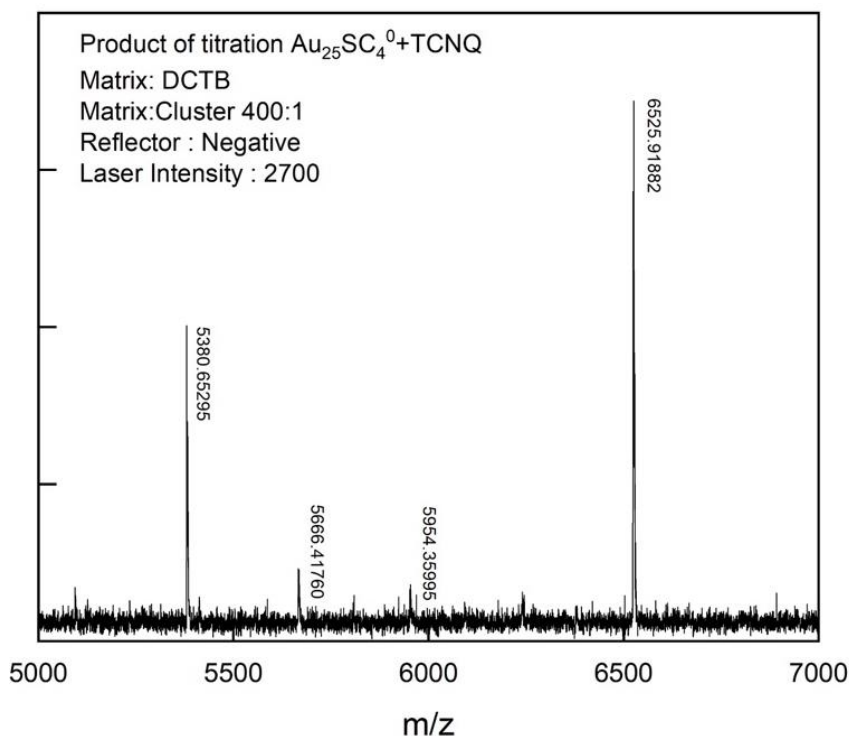


Figura 28 Spettro di massa Maldi prodotto titolazione di $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$ con 1 eq TCNQ

Sono stati quindi effettuati gli spettri UV/VIS del campione ogni 24 h per 3 giorni che evidenziano un cambio nella forma dello spettro di assorbimento (in particolare nella zona diagnostica tra 480 e 600 nm) giustificabili con una modifica strutturale del cluster a seguito della sua ossidazione.

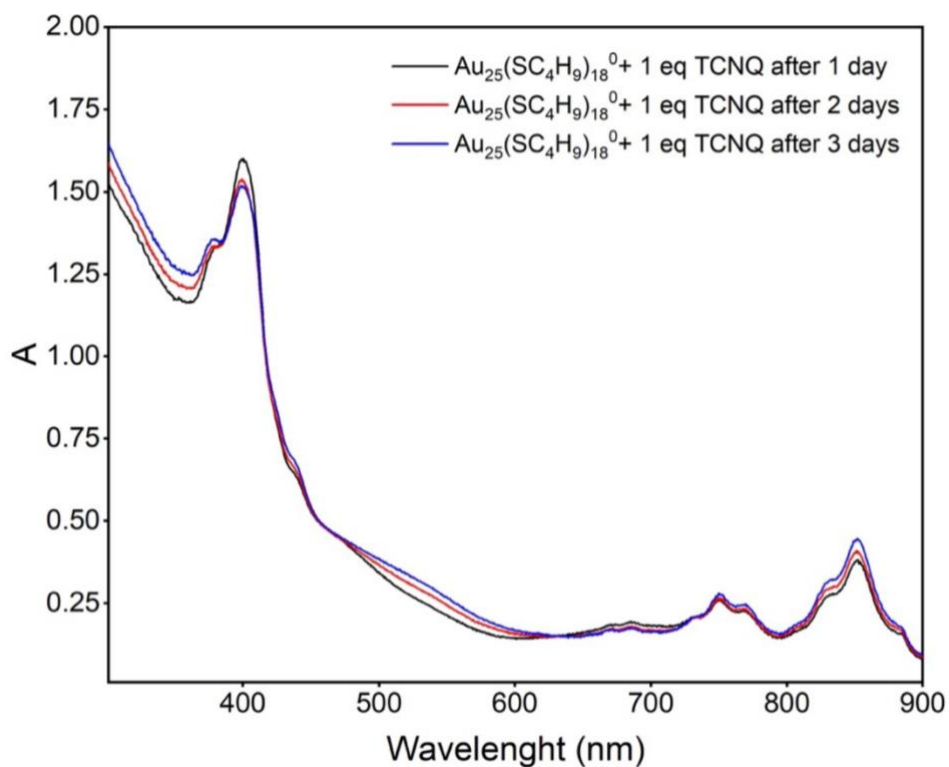


Figura 29 Spettri UV-VIS prodotto titolazione $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$ con 1 eq TCNQ. Solvente: DCM

3.6 Titolazione $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0$ con TCNQ seguita con spettroscopia in emissione di fluorescenza.

È stata effettuata la titolazione seguendola per spettroscopia di emissione in fluorescenza del cluster con aggiunta totale di 1 eq di TCNQ.

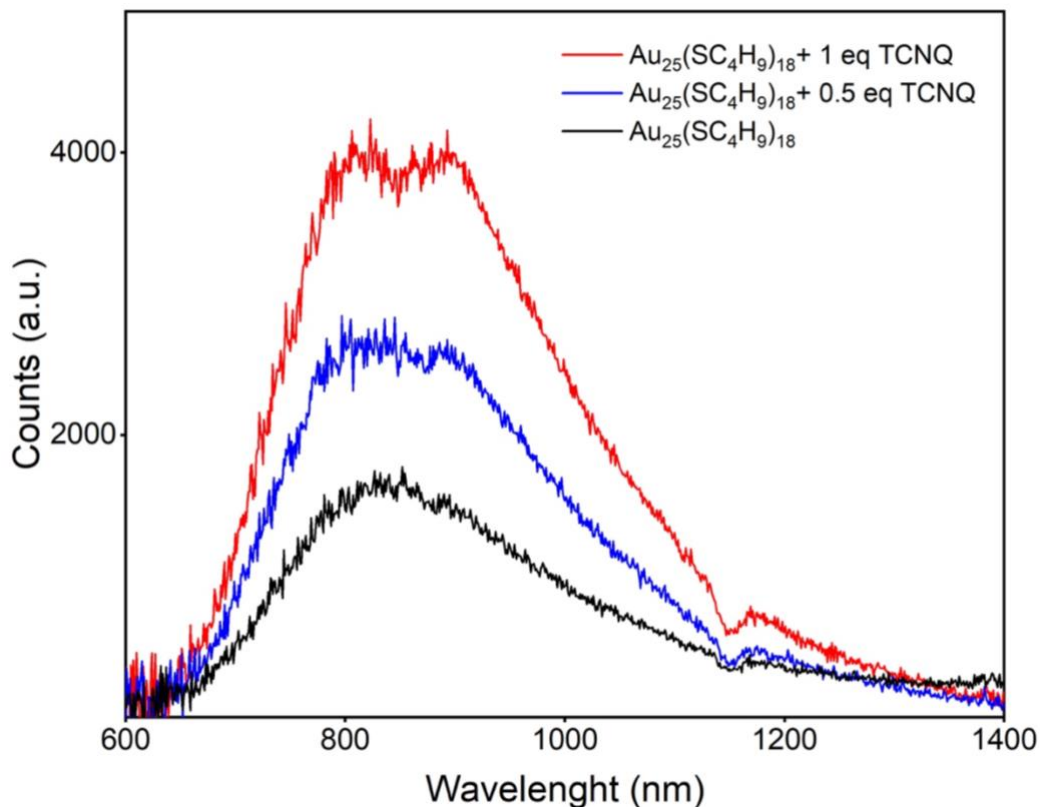


Figura 30 Titolazione $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ con 1 eq TCNQ. Solvente DCM. Slit: 5×10 . Lunghezza d'onda di eccitazione: 445 nm

Dal grafico degli spettri di emissione, registrati dopo 10 minuti dall'aggiunta di ossidante, si può vedere come l'emissione aumenta con l'aumentare delle aggiunte. Questo risultato sperimentale è in accordo con la formazione della specie ossidata (+1) così come riportato in letteratura¹⁰ Hesari et al. hanno infatti dimostrato con tecniche di spettro-elettrochimica ed elettrochemioluminescenza che la specie ossidata $[\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}]^+$ ha una banda di emissione sovrapponibile con quella della specie neutra, ma una maggiore resa quantica di emissione.

Tuttavia, i nostri dati sperimentali in fluorescenza hanno evidenziato – in analogia allo studio UV/Vis descritto nel precedente paragrafo - una evoluzione temporale dello spettro di emissione con un progressivo aumento di quest'ultimo. Abbiamo pertanto eseguito uno studio cinetico registrando il valore dell'emissione in corrispondenza del massimo (820 nm) dopo l'aggiunta di 1 equivalenti di TCNQ per circa 30 minuti.

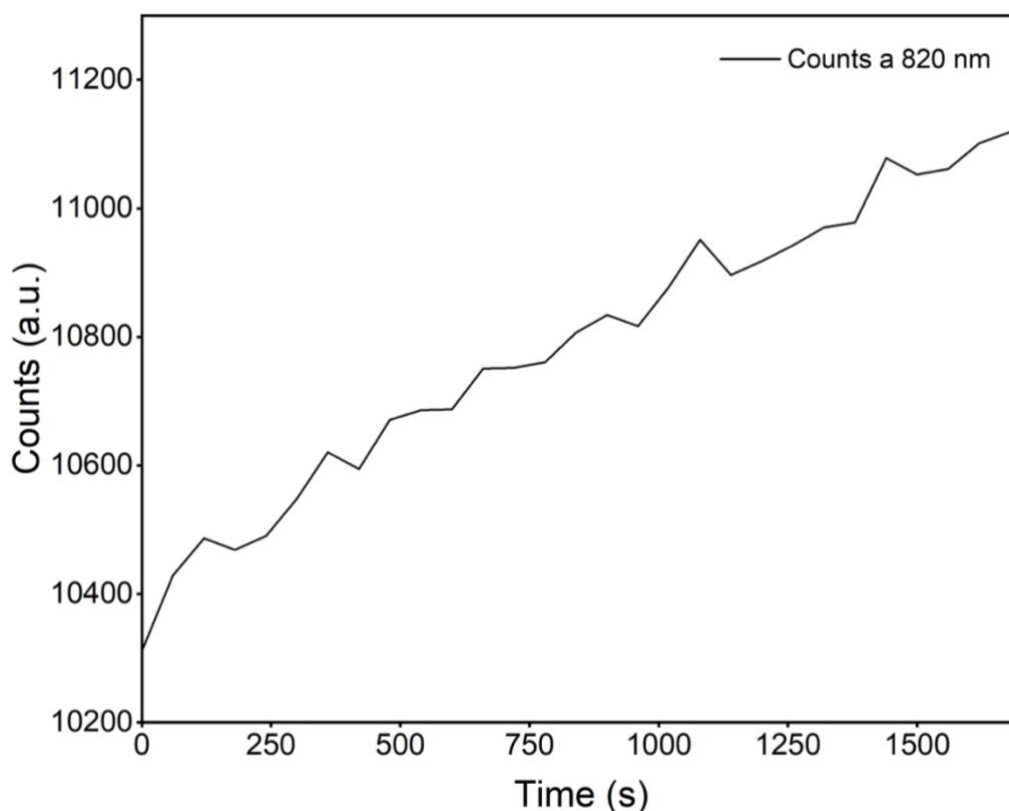


Figura 31 Emissione a 820 nm nel tempo dopo l'aggiunta a $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$ di 1.50 eq di TCNQ

Figura 31 mostra la cinetica dello spettro di emissione ed evidenzia un continuo incremento dell'intensità di emissione del cluster. Questi risultati sperimentali riscontrati per la prima volta rispetto ai dati in letteratura possono essere giustificati ipotizzando che il cluster una volta ossidato non sia chimicamente stabile e si trasforma in un'altra struttura.

3.7 Titolazione di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_1]^0$ con TCNQ seguita tramite DPV.

Per verificare la stabilità del cluster ossidato abbiamo seguito la titolazione con TCNQ per via elettrochimica (DPV) (figura 32).. Come atteso, si osserva la comparsa dei picchi relativi al TCNQ a 0.164 V ed a -0.413 V.

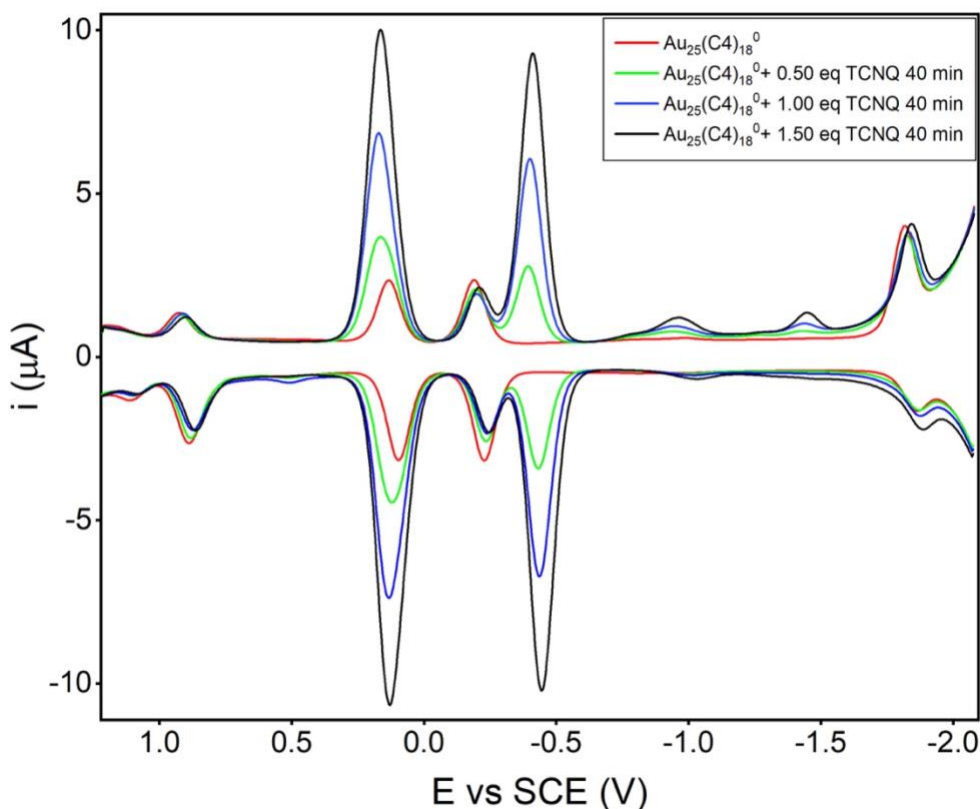


Figura 32 Titolazione $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ con 1.50 eq TCNQ seguita tramite DPV. Elettrodo lavorante: Glassy carbon. Controelettrodo : filo di Ag. Elettrodo di riferimento: Ag/DCM 0.1M TBAH . Solvente DCM 0.1M TBAH

Tuttavia, come è evidenziato nell'ingrandimento riportato in figura 33, si osservano anche dei nuovi picchi durante la titolazione i quali sembrano spostarsi man mano che aumenta l'aggiunta di ossidante. Questi picchi potrebbero indicare la formazione della coppia ionica oppure la formazione di nuove specie derivanti dalla trasformazione del cluster dato che si osserva anche un leggero shift di potenziale e una variazione di intensità di corrente nei picchi relativi al cluster (0.885 V, -0.192 V, -1.885V della DPV in riduzione)

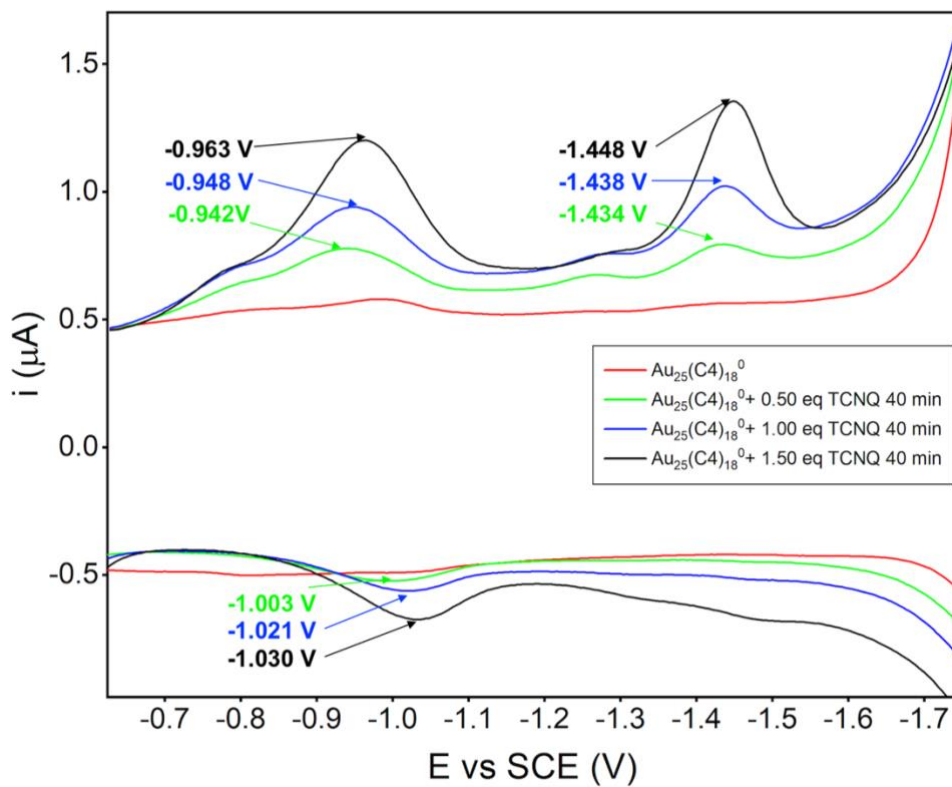


Figura 33 Ingrandimento Titolazione $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ con 1.50 eq TCNQ seguita tramite DPV. Elettrodo lavorante: Glassy carbon. Controelettrodo : filo di Ag. Elettrodo di riferimento: Ag/DCM 0.1M TBAH saturo. Solvente: DCM 0.1M TBAH

3.8 Elettrolisi di $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_1]^0$ e fluorescenza della specie ossidata

Per approfondire queste nostre ipotesi, abbiamo sottoposto il cluster ad elettrolisi. Preliminarmente, è stato determinato il potenziale di picco relativo al processo redox di ossidazione del cluster ($[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^0 \rightarrow [\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^+ + e^-$) attraverso voltammetria ciclica. Si è condotta quindi l'elettrolisi ponendoci ad un potenziale di E_{pulse} vs SCE = -0.5 V (100 mV più positivo di E_p) per 80 minuti. Si è successivamente registrato lo spettro di assorbimento del prodotto (figura 34) che evidenzia la formazione della specie ossidata desiderata per confronto con lo spettro dell' $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}^+$ (figura 6).

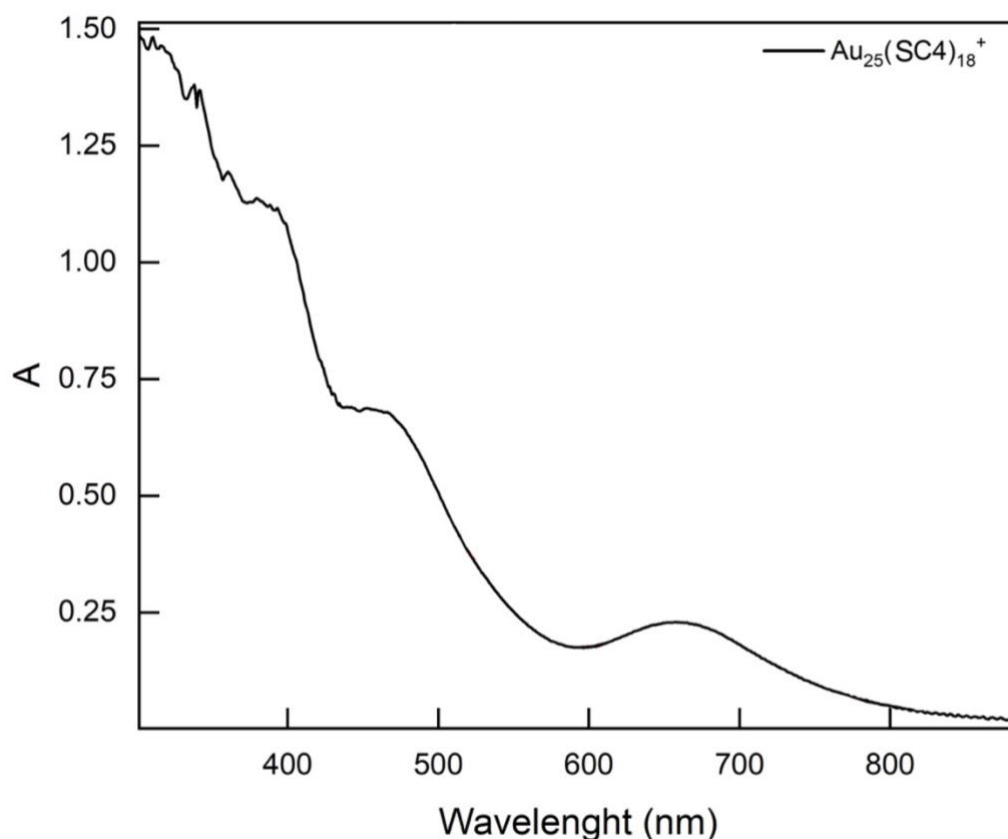


Figura 34 Spettro UV/VIS di $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ dopo elettrolisi. Solvente: DCM

Si è quindi registrato lo spettro di emissione in fluorescenza della soluzione contenente il cluster ossidato per via elettrochimica. Dal confronto con lo spettro del cluster effettuato prima dell'elettrolisi (figura 35) si osserva un forte incremento di emissione, quest'ultimo risulta essere inoltre maggiore rispetto a quello osservato dopo ossidazione per via chimica (TCNQ). Questa differenza può essere spiegata considerando che l'ossidazione per via chimica con il TCNQ è meno quantitativa rispetto all'ossidazione per via elettrochimica; tuttavia, non spiega la formazione di nuovi picchi nella DPV riconducibili, pertanto, a specie diverse dal cluster originale

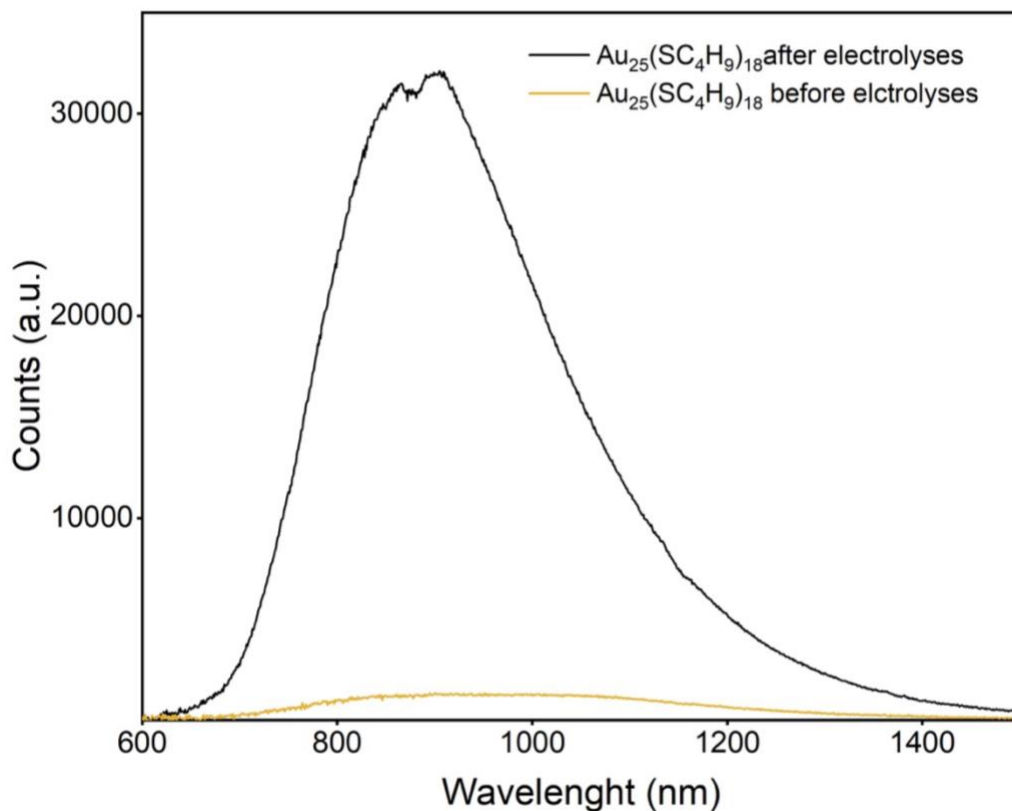


Figura 35 Spettro di emissione $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$ dopo elettrolisi paragonato a $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$ prima dell'elettrolisi. Slit 5×10 . Lunghezza d'onda di eccitazione: 450

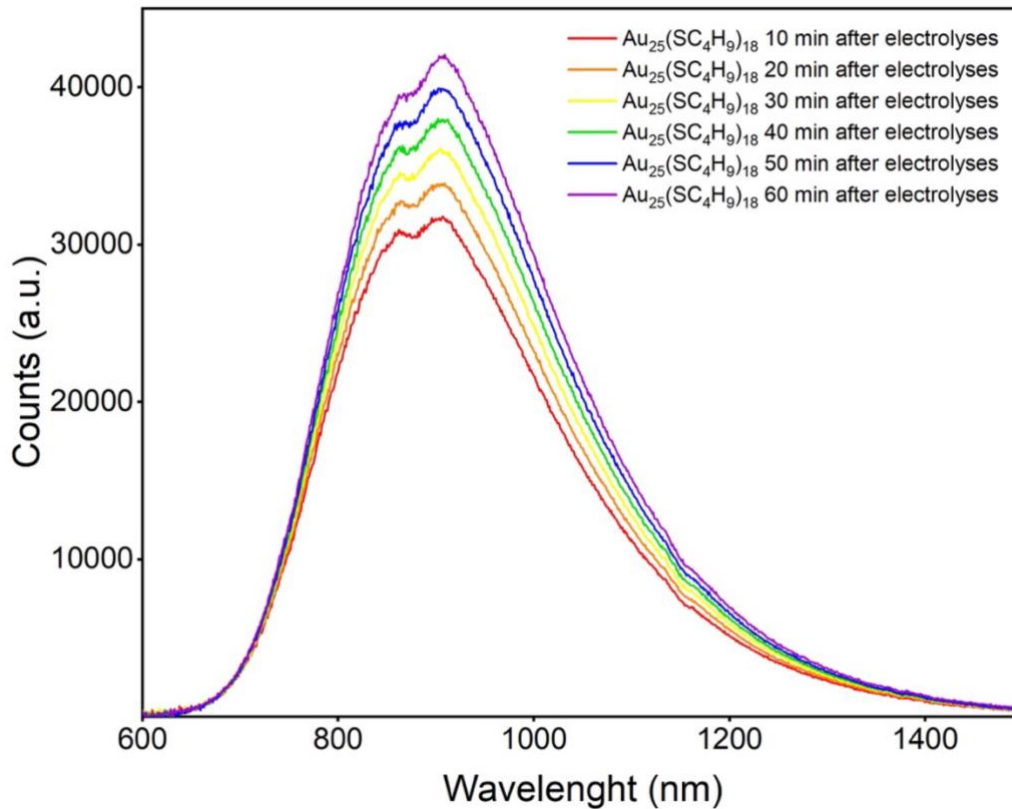


Figura 36 Spettri di emissione $Au_{25}(SC_4H_9)_{18}$ dopo elettrolisi registrati ogni 10 minuti per un'ora. Slit 5×10 . Lunghezza d'onda di eccitazione 490 nm.

Infine, sono stati registrati degli spettri di emissione ogni 10 minuti per un'ora (figura 36). Quello che si osserva è che, nonostante non ci sia più un potenziale applicato, l'emissione continua ad aumentare. Questo risultato conferma che l'incremento dell'emissione del cluster ossidato non è solo legato al suo stato di carica ma, anche alla formazione di altre specie.

Per confermare l'ipotesi che il core del cluster si sta modificando a seguito della ossidazione, abbiamo diviso in due vials il campione derivante dall'elettrolisi al fine di monitorare anche l'effetto della temperatura sulla stabilità. Una vial è rimasta per 24 h a temperatura ambiente e l'altra vial è rimasta per 24h alla temperatura di -80°C . Si sono registrati gli spettri UV/VIS di entrambe le soluzioni e sono stati paragonati allo spettro ottenuto subito dopo l'elettrolisi (figura 37 e 38).

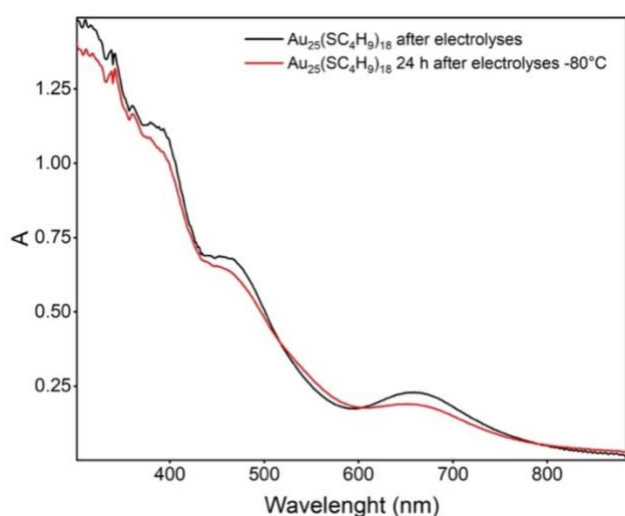


Figura 37 Spettro UV/VIS del campione di $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ sottoposto ad elettrolisi e mantenuto a -80°C per 24 h

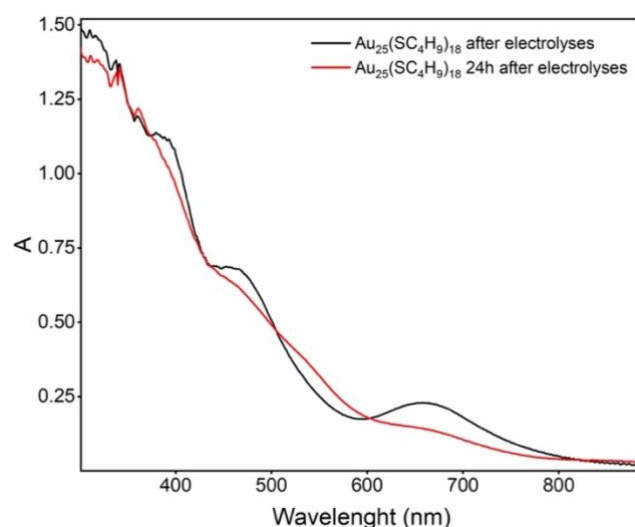


Figura 38 Spettro UV/VIS del campione di $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ sottoposto ad elettrolisi e mantenuto a T_{amb} per 24 h

In entrambi i casi, anche se più evidente nel campione mantenuto a temperatura ambiente, si vede come la forma dello spettro cambi e si perdano le features caratteristiche dell' $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^+$. Questa è una ulteriore prova che questo stato di ossidazione per il cluster non è stabile, e avvengono altre reazioni che lo portano a trasformarsi in altre specie.

Inoltre, nello spettro del campione mantenuto a temperatura ambiente (figura 38) si può notare nella zona tra 480 e 600 nm un incremento dell'assorbanza simile a quello osservato nello spettro del prodotto di reazione della titolazione con 1 eq di TCNQ effettuato dopo 3 giorni (figura 29). Questo dato suggerisce che anche l'ipotetica coppia ionica tra $[\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}]^+$ e TCNQ non stabilizza la forma ossidata del cluster.

4. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo quello di approfondire lo studio delle proprietà chimico-fisiche del nanocluster di oro protetto da un monostrato organico, $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ nella sua forma mono-ossidata (+1).

In particolare, sono stati confrontati i risultati sperimentali ottenuti sfruttando due differenti approcci per condurre l'ossidazione del cluster: i) ossidazione chimica con l'impiego di ossidanti molecolari quali, il tetracyano-p-quinodimethane, (TCNQ) ed il tetracyanobenzene (TCB); ii) ossidazione elettrochimica seguita per via spettro-elettrochimica. È stata inoltre verificata la possibilità di formare una coppia stabile, allo stato fondamentale, a trasferimento di carica tra il cluster ossidato ed il TCNQ ridotto così come riportata in letteratura per nanostrutture simili, quali i QuantumDots e Fullerene.

Sperimentalmente è stata eseguita la sintesi e la caratterizzazione del cluster, $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$. È stato quindi condotto uno studio elettrochimico preliminare, con tecnica di voltammetria ciclica, per misurare i potenziali formali di ossido-riduzione del cluster e delle due molecole, TCNQ e TCB, in diclorometano al fine di calcolare i relativi parametri termodinamici ovvero, la spontaneità o meno del processo di ossidazione del cluster. Dai risultati ottenuti, il TCB non può ossidare spontaneamente in cluster. Viceversa, il TCNQ è termodinamicamente favorito nella ossidazione del cluster. I dati sperimentali ottenuti tramite titolazione del $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$ a seguito dell'aggiunte progressive del TCNQ confermano infatti la riduzione di quest'ultimo – come risulta evidente dalla comparsa dei tipici picchi nel NIR nello spettro di assorbimento del TCNQ ridotto – e l'ossidazione del cluster riscontrabile dall'aumento dell'intensità dello spettro di emissione di quest'ultimo, come atteso da letteratura. Tuttavia, da una analisi temporale approfondita degli spettri di assorbimento e di emissione del cluster ossidato per via chimica e dal confronto con l'ossidazione condotta per via spettro-elettrochimica è emersa una instabilità strutturale del cluster nella sua forma ossidata.

In conclusione, questo lavoro di tesi ha permesso di studiare processi ossidati del cluster $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$, di valutarne la sua stabilità chimica nello stato di carica (+1) e la formazione di coppie a trasferimento di carica in grado di stabilizzare il cluster ossidato. Sebbene i risultati sperimentali non abbiano dimostrato la formazione di una specie ossidata di cluster stabile nel tempo con l'impiego di TCNQ, possibili sviluppi futuri prevedono lo studio di una più ampia libreria di agenti ossidanti e/o di funzionalizzazioni specifiche dei leganti organici 'capping ligands' in grado di stabilizzare la forma ossidata del $\text{Au}_{25}(\text{SC}_4\text{H}_9)_{18}$.

5. Bibliografia

- (1) Jin, R.; Zeng, C.; Zhou, M.; Chen, Y. Atomically Precise Colloidal Metal Nanoclusters and Nanoparticles: Fundamentals and Opportunities. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10346–10413. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00703>.
- (2) Chakraborty, I.; Pradeep, T. Atomically Precise Clusters of Noble Metals: Emerging Link between Atoms and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (12), 8208–8271. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00769>.
- (3) Antonello, S.; Maran, F. Molecular Electrochemistry of Monolayer-Protected Clusters. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *2* (1), 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.02.005>.
- (4) Jin, R. Atomically Precise Metal Nanoclusters: Stable Sizes and Optical Properties. *Nanoscale* **2015**, *7* (5), 1549–1565. <https://doi.org/10.1039/C4NR05794E>.
- (5) Kang, X.; Chong, H.; Zhu, M. Au₂₅(SR)₁₈: The Captain of the Great Nanocluster Ship. *Nanoscale* **2018**, *10* (23), 10758–10834. <https://doi.org/10.1039/C8NR02973C>.
- (6) Dainese, T.; Antonello, S.; Gascón, J. A.; Pan, F.; Perera, N. V.; Ruzzi, M.; Venzo, A.; Zoleo, A.; Rissanen, K.; Maran, F. Au₂₅(SET)₁₈, a Nearly Naked Thiolate-Protected Au₂₅ Cluster: Structural Analysis by Single Crystal X-Ray Crystallography and Electron Nuclear Double Resonance. *ACS Nano* **2014**, *8* (4), 3904–3912. <https://doi.org/10.1021/nn500805n>.
- (7) Antonello, S.; Perera, N. V.; Ruzzi, M.; Gascón, J. A.; Maran, F. Interplay of Charge State, Lability, and Magnetism in the Molecule-like Au₂₅(SR)₁₈ Cluster. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (41), 15585–15594. <https://doi.org/10.1021/ja407887d>.
- (8) Antonello, S.; Dainese, T.; De Nardi, M.; Perotti, L.; Maran, F. Insights into the Interface Between the Electrolytic Solution and the Gold Core in Molecular Au₂₅ Clusters. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (8), 1237–1244. <https://doi.org/10.1002/celec.201600276>.
- (9) Antonello, S.; Arrigoni, G.; Dainese, T.; De Nardi, M.; Parisio, G.; Perotti, L.; René, A.; Venzo, A.; Maran, F. Electron Transfer through 3D Monolayers on Au₂₅ Clusters. *ACS Nano* **2014**, *8* (3), 2788–2795. <https://doi.org/10.1021/nn406504k>.
- (10) Hesari, M.; Workentin, M. S.; Ding, Z. Thermodynamic and Kinetic Origins of Au₂₅⁰ Nanocluster Electrochemiluminescence. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (46), 15116–15121. <https://doi.org/10.1002/chem.201404870>.
- (11) Melby, L. R.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. **Substituted Quinodimethans. II. Anion-Radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan.** *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (17), 3374–3387. <https://doi.org/10.1021/ja00876a029>.
- (12) Van De Wouw, H. L.; Chamorro, J.; Quintero, M.; Klausen, R. S. Opposites Attract: Organic Charge Transfer Salts. *J. Chem. Educ.* **2015**, *92* (12), 2134–2139. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00340>.
- (13) Guin, P. S.; Das, S.; Mandal, P. C. Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review. *Int. J. Electrochem.* **2011**, *2011*, 1–22. <https://doi.org/10.4061/2011/816202>.
- (14) Eichhorn, D. M.; Yang, S.; Jarrell, W.; Baumann, T. F.; Beall, L. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Barrett, A. G. M.; Hoffman, B. M. [60]Fullerene and TCNQ Donor–Acceptor Crystals of Octakis(Dimethylamino) Porphyrazine. *J. Chem Soc Chem Commun* **1995**, No. 16, 1703–1704. <https://doi.org/10.1039/C39950001703>.
- (15) Ma, L.; Hu, P.; Kloc, C.; Sun, H.; Michel-Beyerle, M. E.; Gurzadyan, G. G. Ultrafast Spectroscopic Characterization of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and Its Radical Anion (TCNQ⁻). *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *609*, 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.06.029>.
- (16) Knowles, K. E.; Malicki, M.; Parameswaran, R.; Cass, L. C.; Weiss, E. A. Spontaneous Multielectron Transfer from the Surfaces of PbS Quantum Dots to Tetracyanoquinodimethane. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (19), 7264–7271. <https://doi.org/10.1021/ja4003074>.
- (17) Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. Resonance Raman Spectroelectrochemistry. 2. Scattering Spectroscopy Accompanying Excitation of the Lowest 2B_{1u} Excited State of the

Tetracyanoquinodimethane Anion Radical. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (14), 4029–4033.
<https://doi.org/10.1021/ja00430a001>.