



STEFANO ZACCHINI, BEATRICE BERTI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
STEFANO.ZACCHINI@UNIBO.IT

NANOCLUSTER MOLECOLARI DEI METALLI NOBILI: COLLOIDI CON PRECISIONE ATOMICA

In questo articolo vengono brevemente presentati i nanocluster molecolari dei metalli nobili. Questi possono essere descritti come delle nanoparticelle metalliche ultrapicole (diametro <3 nm) perfettamente definite per quanto riguarda composizione, struttura e proprietà. Tali nanocluster rappresentano un punto di incontro tra la chimica dei cluster molecolari e dei colloidali e la nanochimica.

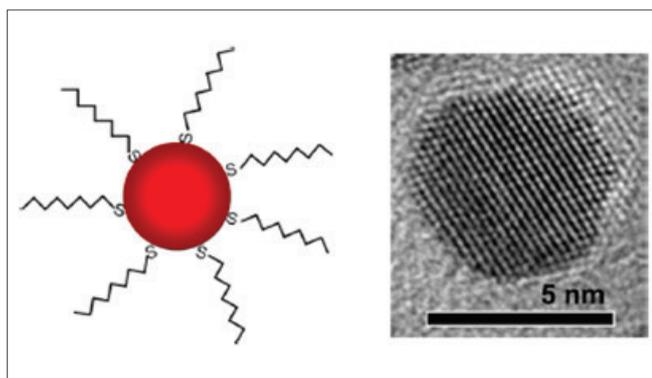


Fig. 1 - Rappresentazione schematica e immagine TEM ad alta risoluzione di una NP di Au protetta da tiolati

Introduzione

Le nanoparticelle (NP) a base di metalli nobili sono oggi di grandissimo interesse a livello sia scientifico che tecnologico [1]. Tra gli altri, Pt, Pd e Rh altamente dispersi su supporti di varia natura trovano innumerevoli applicazioni in catalisi eterogenea. Inoltre, NP di Au ed Ag sono state ampiamente studiate in campo biomedicale e per la sensoristica. In verità, fin dai tempi antichi NP di Au e Ag sono state impiegate dall'uomo per vari usi, anche se solo recentemente si ha avuto piena consapevolezza della loro natura.

I nanochimici sono spesso frustrati dal fatto che due NP non sono mai identiche e questo preclude la pro-

fonda comprensione di quelle proprietà delle NP che dipendono strettamente dalla loro struttura completa (cuore metallico e leganti alla superficie) [2]. Quindi, il poter controllare le NP con precisione atomica e risolvere completamente le loro strutture è stato per molto tempo un sogno per i nanochimici. Recentemente, questi risultati sono stati raggiunti, almeno nel caso di NP ultrapicole (1-3 nm). Queste sono le dimensioni tipiche dei nanocluster molecolari, il cui studio sistematico è iniziato negli anni Sessanta del secolo scorso e al quale ricercatori italiani quali Chini e Longoni hanno dato contributi fondamentali [3]. Nel corso degli anni l'interesse dei chimici che si occupano di cluster molecolari si è spostato verso specie di dimensioni crescenti [4]. Al contrario, i nanochimici sono passati da colloidali a NP sempre più piccole. Ora, questi due mondi si sono incontrati, e questo articolo parlerà proprio di tale incontro tra la chimica dei cluster molecolari e la chimica delle NP (ultrapicole) dei metalli nobili [5].

Uno sguardo alle nanoparticelle con gli occhi del chimico molecolare

Che cos'è una NP metallica e cos'è un cluster metallico? Partiamo dalla prima domanda. Per un chimico, una NP metallica è un oggetto costituito da un nucleo metallico circondato e stabilizzato da un

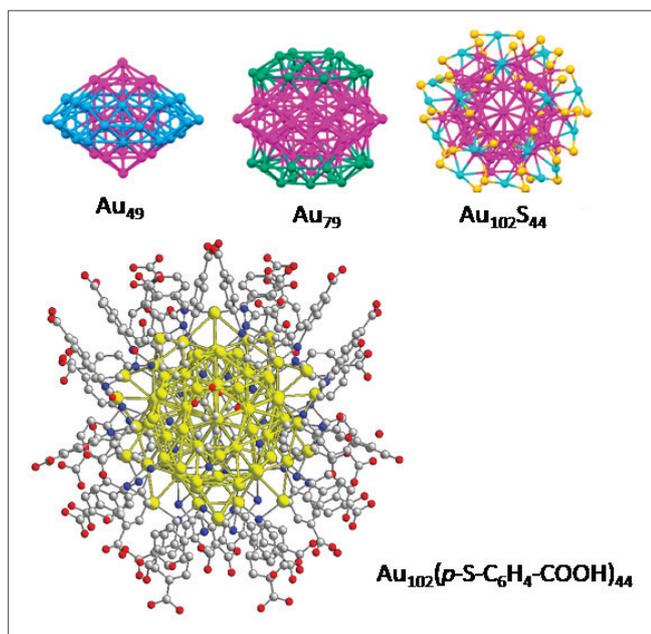


Fig. 2 - Struttura molecolare di $\text{Au}_{102}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_{44}$ (gli atomi di H sono stati omessi per chiarezza). Viene mostrato il decaedro centrale Au_{49} , il cuore metallico Au_{79} , e la struttura $\text{Au}_{102}\text{S}_{44}$ comprensiva dei staple motif superficiali

guscio di leganti. Le dimensioni del cuore metallico possono essere dell'ordine delle centinaia di nanometri, più comunemente qualche decina e, nel caso delle NP ultrapiùcole, qualche nanometro. Se si guarda al microscopio TEM ad alta risoluzione una NP di Au del diametro di ca. 5 nm (Fig. 1), si vede un cuore metallico con struttura cubica compatta (ccp, tipica dell'oro in forma massiva) ben definita, mentre la superficie è estremamente sfumata (il TEM vede gli atomi metallici pesanti, ma non i leganti). Per molto tempo si è pensato che il cuore delle NP metalliche adottasse sempre la stessa struttura del metallo in forma massiva (ccp nel caso di Au e Pt) indipendentemente dalle dimensioni (100, 10, 5, 3 nm, ad esempio). Allo stesso tempo i leganti si dovevano coordinare su tale superficie senza alterarla e formando un guscio protettivo (modello a leganti "innocenti").

Queste convinzioni ricevettero una grande scossa quando, nel 2007, fu pubblicata la struttura determinata mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo del primo nanocluster di Au protetto da tiolati, ossia $\text{Au}_{102}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_{44}$ [6]. Questo è costituito da un cuore Au_{79} che deriva da un decaedro,

sulla cui superficie sono legate 19 unità $\text{Au}(\text{SR})_2$ e due unità $\text{Au}_2(\text{SR})_3$, i cosiddetti "staple-motif" (Fig. 2). La presenza di un cuore metallico con un asse di simmetria C_5 non è sicuramente compatibile con la struttura ccp tipica dell'oro massivo. Inoltre, gli atomi di Au negli "staple-motif" mostrano la tipica coordinazione lineare S-Au-S che si trova in tutti i complessi dove l'oro è in stato di ossidazione +1. Ne segue che:

- 1) il cuore metallico delle NP ultrapiùcole non è uguale a quello del metallo allo stato massivo e delle NP più grandi;
- 2) i leganti alla superficie non sono innocenti.

Si può pensare che i tioli RSH quando si coordinano alla superficie della NP ossidino una parte di Au(0) a Au(+1) con sviluppo di H_2 e formazione del legante tiolato, RS^- . L'estrazione di atomi di oro come Au(+1) dal cuore della NP ne deforma la struttura compatta. L'entità di tali deformazioni è massima negli strati più esterni e decresce gradualmente negli strati più interni. Ne segue che, nel caso di NP di grandi dimensioni (>5 nm nel nostro caso) tali effetti sono limitati agli strati superficiali, mentre il cuore metallico mantiene la struttura ccp. Al contrario, nel caso delle NP ultrapiùcole, costituite da pochi strati di atomi di Au, le deformazioni interessano l'intera NP. Immediatamente dopo la pubblicazione della struttura di $\text{Au}_{102}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_{44}$, Whetten *et al.* [7] commentarono tale scoperta con le seguenti parole: "Do structures of this type hold generally for flatter clusters and extended SAMs, for smaller clusters with more highly curved surfaces, for non-aromatic R groups, and for diverse gold-plated and gold-alloy nanostructures? If so, then there is hardly a published interpretation (for example, of electron transfer, capacitance, or density) that will not be in need of revision or reinterpretation."

Come previsto da Whetten, alla scoperta di $\text{Au}_{102}(\text{p-S-C}_6\text{H}_4\text{-COOH})_{44}$ seguì la pubblicazione di molti altri nanocluster molecolari di oro stabilizzati da tiolati, con nuclearità (ossia numero di atomi metallici) che varia da 15 a 279 [8]. Inoltre, la chimica dei nanocluster molecolari è stata estesa ad altri metalli (Ag, Cu, Pt, tra gli altri), cluster bimetallici ed altri leganti. Oggigiorno la letteratura a tale riguardo è estremamente ricca e in continua espansione.

L'interesse per i nanocluster molecolari e le NP ultrapiucole con precisione atomica non è limitata ai più recenti sviluppi della chimica dei colloidali e NP, ma riguarda anche altri campi, tra i quali la catalisi eterogenea [9]. In tale senso una grande rilevanza hanno avuti gli studi di Haruta che per primo ha dimostrato come NP di Au di piccole dimensioni (<4-5 nm) supportate su ossidi metallici siano cataliticamente attive, mentre al di sopra di tale dimensione critica l'oro diventi completamente inerte [10].

Detto questo, non dobbiamo però dimenticarci che, in verità, la chimica dei cluster molecolari iniziò molto prima del 2007. Il termine "cluster metallico" fu infatti introdotto per la prima volta nel 1966 da Frank Albert Cotton, riferendosi ad una classe di composti "contenente un gruppo finito di atomi metallici tenuti assieme interamente, o perlomeno in modo significativo, da legami diretti tra gli atomi metallici, nonostante alcuni atomi non metallici possano essere strettamente associati al cluster" [11]. Cotton sentì la necessità di coniare tale definizione, visti i rapidi progressi che ci furono in quell'epoca nel campo dei cluster metallici molecolari, ed in particolare nel campo dei cluster carbonilici. Dalla definizione di cluster metallico di Cotton ai giorni nostri, sono stati riportati nella letteratura scientifica tantissimi esempi di cluster metallici, che si differenziano sia per i metalli coinvolti (metalli di transizione in alti e bassi stati di ossidazione; metalli di post-transizione ed elementi del blocco p della tavola periodica), che per i leganti presenti alla superficie. Sono inoltre noti cluster metallici nudi (ossia senza leganti) sia in fase gas, che in soluzione (ioni di Zintl), che allo stato solido (fasi di Zintl). Come anticipato nell'introduzione, l'interesse dei chimici che si occupano di cluster molecolari si è nel tempo spostato verso cluster sempre più grandi. Alcuni significativi esempi (Fig. 3) sono $[Al_{77}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}]^{2-}$ (diametro 2,6 nm) [12], $Ag_{490}S_{188}(SR)_{114}$ (3,5 nm) [13], $[Ni_{32}Pt_{24}(CO)_{36}]^{6-}$ (2,1 nm) [14], $Pd_{145}(PMe_3)_{30}(CO)_{60}$ (3,0 nm) [15].

NP di Au protette da tiolati

La sintesi dei nanocluster di Au protetti da tiolati prende spunto dalla sintesi di NP di Au pubblicata da Brust nel 1994 [16]. In breve, il metodo di Brust consiste nella riduzione di $HAuCl_4$ in sistema bifasico H_2O /toluene operata con $NaBH_4$ in presenza del

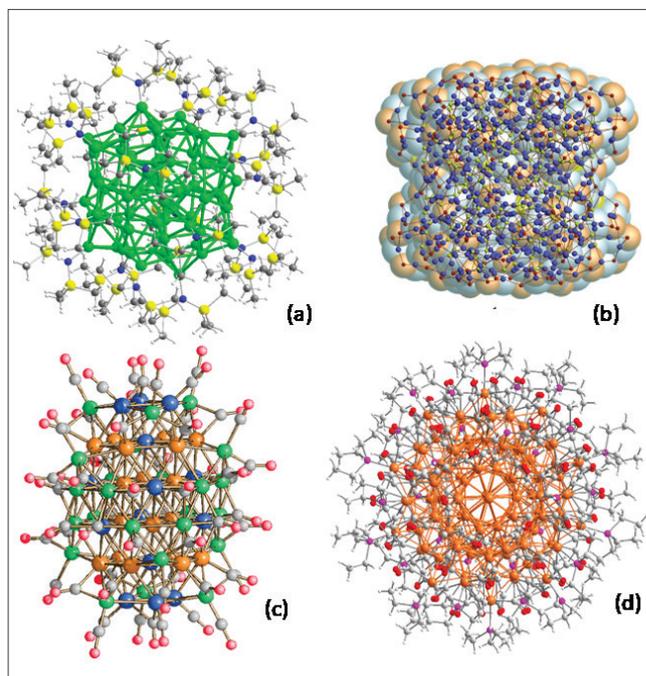


Fig. 3 - Struttura molecolare di (a) $[Al_{77}\{N(SiMe_3)_2\}_{20}]^{2-}$, (b) $Ag_{490}S_{188}(SR)_{114}$, (c) $[Ni_{32}Pt_{24}(CO)_{36}]^{6-}$ e (d) $Pd_{145}(PMe_3)_{30}(CO)_{60}$

legante RSH e di un catalizzatore a trasferimento di fase quale il tetraottilammonio bromuro (TOAB). Ne risultano NP di 1-3 nm di diametro, che in pratica sono delle miscele di nanocluster di Au protetti da tiolati. Anche, se in linea di principio, si potrebbe pensare di separare i vari nanocluster, il modo migliore per ottenere singole specie, ossia nanocluster con precisione atomica, consiste nel modificare opportunamente il metodo di Brust. Ad oggi, ci sono due protocolli sintetici di uso abbastanza generale che si possono applicare alla sintesi di singoli nanocluster molecolari:

- 1) Size-focusing;
- 2) Ligand-Exchange-Induced Size/Structure Transformation (LEIST) [2].

La metodologia size-focusing consiste in due fasi (Fig. 4). Nella prima fase, che è molto simile al metodo di Brust, un sale di Au(III) viene ridotto ad una miscela di nanocluster $Au_x(SR)_y$. Questo stadio è per lo più sotto controllo cinetico e i principali fattori che determinano la natura della miscela di nanocluster ottenuti sono temperatura, solvente, agente riducente, rapporto stechiometrico dei reagenti. Nel secondo stadio (thiol etching), si aggiunge alla miscela di nanocluster un eccesso di tiolo e la miscela viene

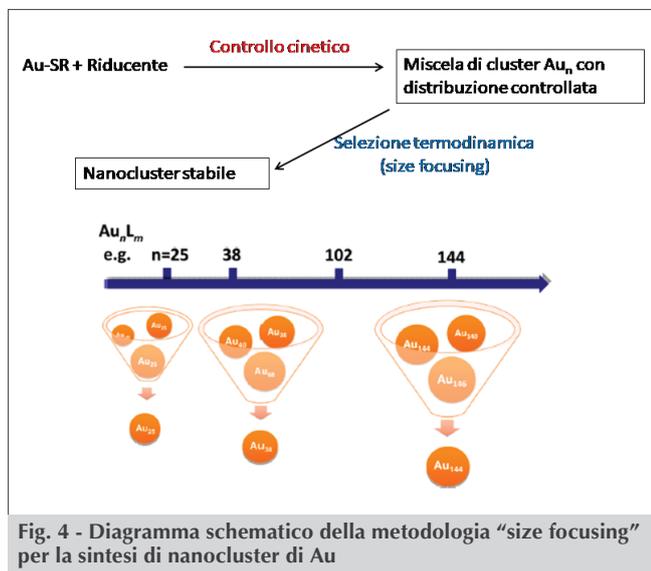


Fig. 4 - Diagramma schematico della metodologia "size focusing" per la sintesi di nanocluster di Au

riscaldata per parecchie ore. Questo secondo stadio è prevalentemente controllato dalla termodinamica, ma può essere influenzato da tempo di reazione, presenza di ossigeno o iniziatori radicalici. L'essenza della metodologia size-focusing si basa sull'effettivo controllo della distribuzione delle dimensioni nei nanocluster iniziali $Au_x(SR)_y$ prima del secondo stadio. Complessivamente, la base del size-focusing è la diversa stabilità di tali nanocluster che, durante il secondo stadio, porta solo alla sopravvivenza della specie più robusta. Da questo punto di vista, la metodologia size-focusing ricorda la legge della selezione naturale, dove sopravvive solo il più forte. La metodologia LEIST (Fig. 5) consiste in una trasformazione "one single cluster to one single cluster", dove un ben definito nanocluster $Au_a(SR)_b$ (di solito ottenuto mediante size focusing) è trasformato in un diverso nanocluster $Au_n(SR')_m$ mediante trattamento del primo nanocluster con un eccesso di un diverso tiolo $R'SH$. A differenza delle reazioni di scambio di leganti, che vengono solitamente condotte a temperatura ambiente in presenza di quantità stechiometriche di tiolo, il LEIST richiede un largo eccesso di $R'SH$ e alte temperature in modo da superare le barriere energetiche per le trasformazioni di dimensioni e struttura.

A seguito di questi sviluppi nei metodi di sintesi dei nanocluster di Au protetti da tiolati, è stato possibile negli ultimi 10 anni ottenere un numero sempre crescente di nanocluster molecolari puri. Questo ne ha

permesso la cristallizzazione e, mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo, se ne è determinata la struttura totale (cuore metallico + guscio esterno dei leganti). Mentre le NP più grandi (>3 nm) e Au massivo adottano sempre la struttura ccp (fcc), nel caso dei nanocluster molecolari (NP ultrapiùcole, <3 nm) non c'è nessuna evidenza di una relazione semplice tra dimensione e struttura. Indipendentemente dalle dimensioni, si possono avere strutture ccp, bcc, hcp, icosaedriche o decaedriche. Il cuore metallico di tali nanocluster è sistematicamente ricoperto e protetto da "staple motif", del tipo $Au_n(SR)_{n+1}$ o più complessi, ma anche semplici ioni solfuro.

Dopo la sintesi e la caratterizzazione strutturale, ora è iniziato lo studio delle proprietà chimico-fisiche e delle potenziali applicazioni dei nanocluster di Au. Queste comprendono studi in ambito della catalisi, sensori chimici, applicazioni in ambito biologico e medico, tra le altre.

Conclusioni

Con la pubblicazione della struttura "totale" di $Au_{102}(p-S-C_6H_4-COOH)_{44}$ è stato aperto, per così dire, il vaso di Pandora. Come descritto nel paragrafo precedente, molti altri nanocluster molecolari di Au protetti da tiolati sono stati scoperti negli anni successivi. A questi si sono aggiunti poi nanocluster

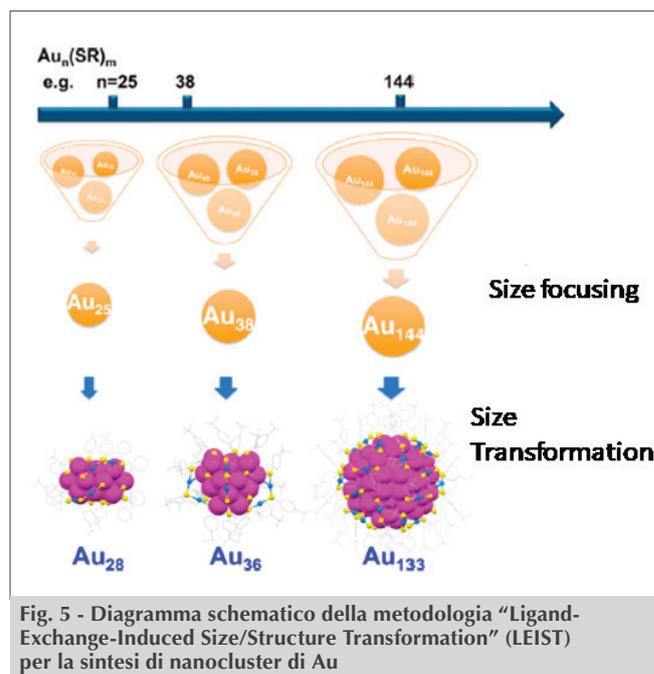


Fig. 5 - Diagramma schematico della metodologia "Ligand-Exchange-Induced Size/Structure Transformation" (LEIST) per la sintesi di nanocluster di Au

di Au con altri leganti, quali fosfine, selenolati e acetiluri. Si è poi passati a nanocluster di altri metalli, quali Ag e Cu, oltre che sistemi bimetallici [17].

Una domanda che è sorta più recentemente riguarda la possibilità che questi cluster, che quasi sempre si ottengono per riduzione con NaBH_4 , possano contenere idruri sulla superficie o all'interno della gabbia metallica. Alcune evidenze sperimentali ottenute negli ultimi anni sembrano supportare tale ipotesi. Del resto, la natura idrurica del reagente di Stryker $[\text{H}_6\text{Cu}_6(\text{PR}_3)_6]$, noto dal 1971, è stata provata mediante diffrazione di neutroni su cristallo singolo. A questo sono seguiti parecchi altri esempi di nanocluster poli-idrurici di Cu, che contengono da 7 a 32 atomi di Cu e possono contenere fino a 20 idruri [18]. Ora, l'attenzione inizia a rivolgersi a possibili poli-idruri di Ag e Au [19].

D'altra parte, nanocluster molecolari di metalli in basso stato di ossidazione contenenti idruri sono noti da oltre 40 anni [20]. Quelli che oggi si chiamano nanocluster molecolari o NP ultrapicole (con precisione atomica) sono in fin dei conti i cluster metallici definiti anni fa da Cotton. La letteratura chimica è piena di esempi di cluster metallici, i quali includono: gli ioni di Zintl; cluster organometallici e cluster carbonilici; cluster con metalli in alto stato di ossidazione stabilizzati da alogeni, calcogeni, alcolati e ammidi; cluster dei semimetalli, dei metalli di post-transizione e dei metalli del blocco p; nanocluster dei metalli da conio stabilizzati da fosfine e tiolati, e così via. I cluster metallici appaiono, scompaiono e riappaiono periodicamente nella storia della chimica, magari con nomi e forme diverse, ma sempre fedeli alla definizione di Cotton [21]. Oggigiorno, l'interesse per la nanochimica e le nanotecnologie ha riaperto l'interesse per nanocluster e NP ultrapicole sia da un punto di vista della scienza di base che delle sue potenziali applicazioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Chakraborty, T. Pradeep, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8208.
- [2] R. Jin, C. Zeng, M. Zhou, Y. Chen, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 10346.
- [3] P. Chini, G. Longoni, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7225.
- [4] I. Ciabatti, *Rendiconti della Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL. Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, Serie V, Vol. XXXVII, Parte II, Tomo II, 2013, pp. 45-57.
- [5] S. Zacchini, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, 4125.
- [6] P.D. Jadzinski, G. Calero, C. J. Ackerson *et al.*, *Science*, 2007, **318**, 430.
- [7] R.L. Whetten, R.C. Price, *Science*, 2007, **318**, 407.
- [8] N.A. Sakthivel, S. Theivendran, V. Ganeshraj *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 15450.
- [9] J. Liu, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 34.
- [10] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, **16**, 405.
- [11] F.A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.*, 1966, **20**, 389.
- [12] A. Ecker, E. Weckert, H. Schnöckel, *Nature*, 1997, **387**, 379.
- [13] C. Anson, A. Eichhöfer, I. Issac *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 1326.
- [14] C. Femoni, M.C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, *Chem. Commun.*, 2004, 2274.
- [15] N. Tran, D.R. Powell, L.F. Dahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 4121.
- [16] M. Brust, M. Walker, D. Bethell *et al.*, *Chem. Commun.*, 1994, 801.
- [17] X. Liu, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **359**, 112.
- [18] R.S. Dhayal, W.E. van Zyl, C.W. Liu, *Acc. Chem. Res.*, 2016, **49**, 86.
- [19] R. Ishida, S. Hayashi, S. Yamazoe *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 2368.
- [20] I. Ciabatti, C. Femoni, M.C. Iapalucci *et al.*, *J. Clust. Sci.*, 2014, **25**, 115.
- [21] B. Berti, C. Femoni, M.C. Iapalucci *et al.*, *Eur. J.*

Noble Metal Molecular Nanoclusters: Colloids with Atomic Precision

In this paper, we briefly present the molecular nanoclusters of noble metals. These may be described as ultrasmall metal nanoparticles (diameter <3 nm), whose composition, structure and properties are perfectly defined. These nanoclusters represent a meeting point between the chemistry of molecular clusters and colloids and nanochemistry.