

Właściwości klasterów $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ i $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SR})_{18}$. Charakterystyka produktów syntez metodami obliczeniowymi, mikroskopowymi, spektroskopowymi i elektrochemicznymi

Konstanty Zdunek

Kierownik: dr hab. Agnieszka Więckowska, prof. ucz.

Klaster $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ i $\text{Au}_{24}\text{Pt}(\text{SR})_{18}$ są złożonymi cząstkami o wyjątkowej budowie przestrzennej, przejawiającymi znakomite właściwości katalityczne. Niestety wiele informacji zawartych w skromnej literaturze na temat tych układów jest niedokładnych lub wzajemnie sprzecznych. Niniejsza praca wyjaśnia część niejasności, z jakimi można się spotkać, oraz dokładnie opisuje szereg nowych, dotychczas nieomawianych własności.

Przeprowadzono cztery syntezy klasterów Au_{25} i Au_{24}Pt zabezpieczanych butanotiolanem i heksanotiolanem. Szczegółowo omówiono złożone procedury ich oczyszczania. Korzystając z danych ICP-MS oraz rozbudowanego aparatu matematycznego oszacowano średni molowy stosunek $\text{Au}_{25}:\text{Au}_{24}\text{Pt}$ w produktach zawierających Au_{24}Pt , wynoszący około 4,5:1. Wykazano, na podstawie danych spektroskopowych FT-IR, preferencję węglowodorowych łańcuchów alkanotiolowych Au_{24}Pt do występowania w konformacji *gauche* względem klasterów Au_{25} zabezpieczanych tym samym ligandem, czego przyczyną, zgodnie z wynikami obliczeń DFT, jest silny efekt Jahna-Tellera rdzenia Au_{12}Pt , stanowiący analogię tetragonalnego wydłużenia struktury oktaedrycznej. Dane spektroskopowe UV-Vis wskazują na obecność charakterystycznych przejść elektronowych skorelowanych z budową rdzenia, których porównanie z danymi TDDFT ukazuje kluczową dla nich rolę superatomowych orbitali S, P i D.

Woltamogramy CV wskazują na wysoce nernstowskie zachowanie sygnałów dubletu utlenienia Au_{25} i wysoką niestabilność form Au_{25}^{2+} . Za pomocą danych SWV wyznaczono długości (V) okien potencjałowych stabilności form o określonych ładunkach. Wykazano, że bardziej rozbudowane alkanotiolany przyczyniają się do większej termodynamicznej stabilności klasterów ze względu na poszerzanie dostępnych okien potencjałowych, co uzasadniono w oparciu o model *jellium*.

Na podstawie złożonych obliczeń DFT dla rzeczywistych układów zabezpieczanych butanotiolanem szczegółowo scharakteryzowano wybrane superatomowe orbitale S, P i D oraz wpływ efektu Jahna-Tellera na właściwości klastera Au_{24}Pt , również pod kątem jego właściwości elektrokatalitycznych. Autor przewiduje, że klaster Au_{24}Pt jest układem bardziej nukleofilowym względem Au_{25} .

