

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Badania strukturalne odmian polimorficznych i związków interkalowanych tlenku arsenu(III)

Tlenek arsenu(III) jest związkiem chemicznym występującym zarówno w postaci cząsteczek As_4O_6 jak i w formie makrowarstw $(As_2O_3)_n$ odznaczających się znaczną elastycznością i różnorodnością konformacji. Struktury krystaliczne odmian polimorficznych As_2O_3 podobnie jak konformacja pojedynczych makrowarstw As_2O_3 są determinowane przez międzycząsteczkowe oddziaływania $As\cdots O$, a w przypadku związków interkalowanych, związków warstwowego As_2O_3 z solami, również przez oddziaływania arsen \cdots anion i tlen \cdots kation. Z powodu pośredniej siły oddziaływań $As\cdots O$ w porównaniu z oddziaływaniami pozostałych azotowców z tlenem oraz znacznej elastyczności makrowarstw $(As_2O_3)_n$, tlenek arsenu(III) jest dobrym układem modelowym do badania wpływu różnorodnych czynników takich jak ciśnienie czy oddziaływania z obcymi jonami na jego strukturę krystaliczną. Celem niniejszej pracy było zbadanie, jak te czynniki kierują upakowaniem drobin w ciele stałym, oraz próba zrozumienia natury wtórnych (ang. *secondary*) oddziaływań $As\cdots O$ i roli stereoaktywnej wolnej pary elektronowej na rdzeniach arsenu w tworzeniu tych oddziaływań.

Opracowaliśmy dwie nowe metody otrzymywania czystej fazy kładetytu II, jednoskośnej odmiany polimorficznej As_2O_3 , nie wymagające stosowania podwyższonej temperatury ani podwyższonego ciśnienia. Wykonaliśmy obliczenia DFT dla kładetytu I i II, jednoskośnych odmian polimorficznych tlenku arsenu(III), których wyniki zgodnie z danymi literaturowymi wskazują, że kładetyt II jest fazą metastabilną, a układ kładetyt I/kładetyt II jest monotropowy. Obliczenia te pozwoliły przypuszczać, że kładetyt II ulegać będzie przemianom polimorficznym pod ciśnieniami wyższymi niż 15 GPa. Przewidywania te potwierdziliśmy podczas wysokociśnieniowych badań dyfrakcyjnych przeprowadzonych na monokryształach kładetytu II na synchrotronie European Synchrotron Radiation Facility. Wykazaliśmy, że kładetyt II ulega kilku odwracalnym przemianom polimorficznym pod zwiększonym ciśnieniem i wyznaczyliśmy struktury krystaliczne powstających trzech nowych odmian As_2O_3 .

Z kolei wysokociśnieniowe badania strukturalne arsenolitu, regularnej odmiany tlenku arsenu(III), wykazały, że nie ulega on amorfizacji ani żadnym przemianom polimorficznym poniżej 30 GPa. Stwierdziliśmy, że cząsteczki As_4O_6 o budowie klatkowej ulegają deformacjom

polegającym na tym, że atomy arsenu i tlenu są odpowiednio wypychane na zewnątrz i wypychane do środka cząsteczek. Odkryliśmy, że hel, stosowany jako medium przenoszące ciśnienie, wnika do powierzchniowej warstwy monokryształu arsenolitu powyżej 3 GPa. W wyniku tego procesu powstaje kryształ hybrydowy zbudowany z rdzenia w postaci arsenolitu i powierzchniowej warstwy klatratu helowego. Dane dyfrakcyjne pochodzące od klatratu pozwoliły na rozwiązanie i udokładnienie jego struktury krystalicznej oraz na ustalenie jego stechiometrii ($\text{As}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{He}$).

Jako pierwsi wyznaczyliśmy eksperymentalny rozkład gęstości elektronowej w monokryształe arsenolitu i przeanalizowaliśmy go w oparciu o kwantową teorię atomów w cząsteczkach (QTAIM). Scharakteryzowaliśmy oddziaływania $\text{As}\cdots\text{O}$ w oparciu o tę teorię i zaobserwowaliśmy zadziwiający efekt rozproszenia wolnej pary elektronowej arsenu. Stwierdziliśmy, że jest ona rozdzielona na trzy domeny znajdujące się w przybliżeniu w położeniu *trans* względem wiązań $\text{As}-\text{O}$. Potwierdziliśmy zaobserwowane zjawisko analizując rozkład funkcji lokalizacji elektronu (ELF), w którym znaleźliśmy trzy atraktory w położeniu *trans* względem pierwotnych (ang. *primary*) wiązań $\text{As}-\text{O}$.

Po raz pierwszy otrzymaliśmy i scharakteryzowaliśmy strukturalnie związki interkalowane tlenku arsenu(III) zawierające niesferyczne aniony. Wykazaliśmy, że związki $\text{NH}_4\text{N}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ i $\text{KN}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3$ są izostrukuralne ze znanymi interkalatami As_2O_3 z halogenkami potasu i amonu. Stwierdziliśmy, że decydującym czynnikiem wiążącym strukturę są oddziaływania jonowe występujące pomiędzy naładowanymi warstwami kationów i anionów, rozseparowanymi przez warstwy As_2O_3 . Obliczenia wskazują, że istotną rolę odgrywają również oddziaływania kationów z warstwami tlenku arsenu(III). Otrzymane wyniki pozwoliły na zaproponowanie mechanizmu krystalizacji interkalatów.

Wyniki badań opisane zostały szczegółowo w następującym cyklu publikacji, stanowiącym podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej:

- [D1] Guńka, P. A.; Dranka, M.; Piechota, J.; Żukowska, G. Z.; Zalewska, A.; Zachara, J. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5663–5670.
- [D2] Guńka, P. A.; Kraszewski, K.; Chen, Y.-S.; Zachara, J. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 12776–12783.
- [D3] Guńka, P. A.; Gontarz, Z.; Zachara, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 11020–11027.
- [D4] Guńka, P. A.; Dziubek, K. F.; Gładysiak, A.; Dranka, M.; Piechota, J.; Hanfland, M.; Katrusiak, A.; Zachara, J. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3740–3745.
- [D5] Guńka, P. A.; Dranka, M.; Hanfland, M.; Dziubek, K. F.; Katrusiak, A.; Zachara, J. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 3950–3954.

Piotr Guńka