

mgr Przemysław Jan Malinowski  
Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego  
Pracownia Oddziaływań Międzycząsteczkowych

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

**„Synteza i charakterystyka fizykochemiczna wybranych tlenowych pochodnych dwuwartościowego srebra”**

Promotor: dr hab. Wojciech Grochala, prof. UW

Związki srebra dwuwartościowego znane były od końca XIX wieku, kiedy Henri Moissan działając fluorem na blachę srebrną otrzymał fluorek srebra (II):  $\text{AgF}_2$ . Ze względu na bardzo wysoki potencjał utleniający pary  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$  wynoszący w wodnym środowisku kwaśnym +1,98 V i rosnący do +2,27 V w bezwodnym fluorowodorze (aHF), jest przyczyną dla której  $\text{Ag(II)}$  jest trwały jedynie w sąsiedztwie ligandów bardzo odpornych na utlenianie. Z tej przyczyny dotychczasowe badania nad związkami zawierającymi srebro dwuwartościowe były zdominowane przez układy fluorkowe, czego przyczyną jest znaczna odporność anionów fluorkowych na utlenianie.

Znacząco kowalencyjny charakter wiązania  $\text{Ag(II)-F}$  sprawia, że wiele spośród tych związków wykazuje interesujące właściwości magnetyczne, czego przykładem może być  $\text{AgF}_2$ , związek wykazujący bardzo złożoną strukturę magnetyczną, dla którego stała Curie-Weissa wynosi  $-715$  K. W roku 2001 pojawiła się publikacja sugerująca, że układy zawierające srebro dwuwartościowe posiadające określone właściwości strukturalne i magnetyczne mogą stanowić prekursor nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTSC), podobnie jak to się ma z układami  $\text{Cu(II)-O}$  np. w  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Przewidywania teoretyczne wykazały, że dla układów srebra (II) temperatura krytyczna nadprzewodnictwa,  $T_c$ , może osiągnąć nawet ok. 270 K.

Ponieważ w grupie fluorków srebra (II) do tej pory nie udało się wytworzyć takiego materiału, uzasadnione jest poszukiwanie potencjalnych kandydatów na prekursor HTSC także wśród innych pochodnych zawierających  $\text{Ag(II)}$ . Ze względu na dużą elektrojemność tlenu, którą przewyższa jedynie fluor, pochodne tlenkowe srebra (II) są logicznym kandydatem do przebadania pod kątem poszukiwania ciekawych własności magnetycznych oraz HTSC. Wymagane jest jednak rozszerzenie spektrum tych związków oraz poznanie ich własności.

Celem niniejszej pracy była synteza oraz charakterystyka nowych stałych tlenowych pochodnych srebra dwuwartościowego pod kątem struktury krystalicznej, właściwości magnetycznych, przebiegu rozkładu termicznego oraz widm oscylacyjnych. Jako układy docelowe wybrano następujące sole: siarczan (VI) srebra (II) ( $\text{AgSO}_4$ ), pirosiarczan srebra (II) ( $\text{AgS}_2\text{O}_7$ ), fluorosiarczan srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ), trifluorometanosulfonian srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ), azotan (V) srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ), nadchloran srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ ) oraz difluorofosforan srebra (II) ( $\text{Ag}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ ). Wyboru dokonano na podstawie wcześniejszych badań oraz danych literaturowych pozwalających przypuszczać, że ww. sole będą stabilne. Niektóre z nich zostały już częściowo scharakteryzowane (np.  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ ), jednak nie wyznaczono ich struktury krystalicznej. Ze względu na często spotykane zanieczyszczenia związków  $\text{Ag}(\text{II})$  solami  $\text{Ag}(\text{I})$ , konieczne było określenie własności także tych ostatnich.

W toku pracy otrzymano i scharakteryzowano następujące sole zawierające  $\text{Ag}(\text{II})$ :  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  oraz sól mieszaną  $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}(\text{II})$ :  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ . W każdym z tych przypadków sąsiednie atomy  $\text{Ag}(\text{II})$  łączą się wyłącznie przy pomocy mostków  $\text{Ag-O-X-O-Ag}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{S}$ ), natomiast nie spotyka się mostków  $\text{Ag}(\text{II})\text{-O-Ag}(\text{II})$ , analogicznych do tych, jakie są obecne w solach  $\text{Cu}(\text{II})$ , jak np.  $\text{CuSO}_4$  czy  $\text{Cu}(\text{PO}_2\text{F}_2)_2$ . Srebro (II) jest w tych związkach koordynowane przez 4 atomy tlenu w postaci kwadratu ( $\text{AgSO}_4$ ) lub 6 atomów tlenu tworzących wydłużony oktaedr. W strukturze  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$  wyróżnić można jeden atom  $\text{Ag}(\text{II})$ , który posiada pięć atomów tlenu w swojej sferze koordynacyjnej. Tworzą one piramidę kwadratową, przy czym atom tlenu w jej wierzchołku jest najbardziej odległy od atomu srebra.

Właściwości magnetyczne ww. soli silnie zależą zarówno od kowalencyjności wiązania  $\text{Ag}(\text{II})\text{-O}$ , jak i geometrii połączeń między sąsiednimi centrami paramagnetycznymi. W przypadku  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ ,  $\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$  oraz  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$  nadwymiana odbywa się na ścieżce  $\text{Ag-OO-Ag}$  z pominięciem atomu siarki. Przypuszczalnie analogiczna sytuacja ma miejsce dla  $\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$ , jednak wymaga to potwierdzenia obliczeniami kwantowomechanicznymi. Wartości stałych sprzężeń wahają się od  $-37,4$  meV dla  $\text{AgSO}_4$  do  $+1,0$  meV dla  $\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$ . W przypadku difluorofosforanu sprzężenie jest słabe i najprawdopodobniej ferromagnetyczne. Zgodnie z oczekiwaniami, istnieje silny związek pomiędzy siłą sprzężenia magnetycznego a strukturą krystaliczną. W przypadku, gdy mostki łączące sąsiednie centra paramagnetyczne są zbliżone do liniowych, obserwuje się silne sprzężenie antyferromagnetyczne. W przypadku, gdy są one znacznie wygięte (do  $90^\circ$ ), sprzężenie jest słabe i ferromagnetyczne.

Wszystkie sole tlenkowe  $\text{Ag}(\text{II})$  wykazują niewielką trwałość termiczną i rozkładają się egzotermicznie do odpowiednich soli  $\text{Ag}(\text{I})$  w temperaturach nie wyższych niż  $140^\circ\text{C}$ . Produkty rozkładu są nietypowe dla danej grupy soli, czego najlepszym przykładem jest  $\text{AgSO}_4$ , który powyżej  $120^\circ\text{C}$  wydziela tlen z utworzeniem  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Mechanizm tej reakcji pozostaje nieznan.

Niepowodzeniem zakończyły się próby syntezy  $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$  oraz  $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ , ponieważ otrzymane produkty ulegają rozkładowi już w temperaturach poniżej  $0^\circ\text{C}$ , co uniemożliwia potwierdzenie ich tożsamości oraz określenie własności. W reakcji  $\text{AgSO}_4$  i  $\text{SO}_3$ , w założeniu mającej prowadzić do pirosiarczanu srebra (II),  $\text{AgS}_2\text{O}_7$ , otrzymano brązowe ciało stałe. Na obecnym etapie badań nie jest możliwe potwierdzenie tożsamości uzyskanego produktu, wiadomo jednak, że jest to słaby ferromagnetyk i że jego struktura zawiera mostki S-O-S.

W toku badań scharakteryzowano także sole srebra (I), które stanowiły zanieczyszczenia lub produkty rozkładu soli srebra (II). Znajdują się wśród nich  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{AgHSO}_4$ ,  $\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  oraz  $\text{AgPO}_2\text{F}_2$ . W przypadku dwóch ostatnich wyznaczono ich strukturę krystaliczną z danych proszkowych. Należy wspomnieć, że  $\text{AgS}_2\text{O}_6\text{CF}_3$  jest pierwszym poznanym trifluorometanodisarczanem.

W Tabeli 1 poniżej zamieszczono podsumowanie wybranych właściwości scharakteryzowanych soli  $\text{Ag}(\text{II})$ .

Tabela 1. Zestawienie właściwości scharakteryzowanych soli tlenowych  $\text{Ag}(\text{II})$ . AFM i FM oznaczają sprzężenie, odpowiednio, antyferromagnetyczne i ferromagnetyczne.

	$\text{AgSO}_4$	$\text{Ag}(\text{SO}_3\text{F})_2$	$\text{Ag}_3(\text{SO}_3\text{F})_4$ Bład! Nie zdefiniowano zakładki.	$\text{Ag}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$	$\text{Ag}_9(\text{PO}_2\text{F}_2)_{14}$	„ $\text{Ag}(\text{NO}_3)_2$ ”	$\text{AgSO}_4 + \text{SO}_3$
<b>Temp. rozkładu</b>	$110^\circ\text{C}$	$70^\circ\text{C}$	$75^\circ\text{C}$	$50^\circ\text{C}$	$140^\circ\text{C}$	$< 0^\circ\text{C}$	$70^\circ\text{C}$
<b>Produkty rozkładu termicznego</b>	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , $\text{O}_2$	$\text{AgSO}_3\text{F}$ , $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$	$\text{AgSO}_3\text{F}$ , $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$	$\text{AgSO}_3\text{CF}_3$ + prod. rozkł. $\text{SO}_3\text{CF}_3$	$\text{AgPO}_2\text{F}_2$ , $\text{POF}_3$	$\text{AgNO}_3$ + prod. gazowe	$\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , $\text{Ag}_2\text{SO}_4$
<b>Sprzężenie magnetyczne</b> [ $J$ ] = [meV]	1D AFM $J = -37,8$	2D AFM $J = 1$	1D AFM $J = -30$	1D AFM $J = -18$	Słabe, FM $T_c < 5 \text{ K}$	Nieznane	Słabe, FM $T_c < 14 \text{ K}$

Wyniki badań zostały opublikowane w ośmiu oryginalnych publikacjach naukowych w czasopismach z listy filadelfijskiej.