



UNIwersytet GDAŃSKI



WYDZIAŁ CHEMII
Katedra Chemii Ogólnej i Nieorganicznej



80-952 Gdańsk, ul. J. Sobieskiego 18, tel. (+48 58) 523 5373, fax (+48 58) 523 5472, e-mail: momo@chem.ug.edu.pl, www.chem.ug.edu.pl

dr hab. Mariusz Makowski, prof. nadzw. UG

Recenzja

rozprawy doktorskiej **Magister Malihy Kabir**

z tytułu:

„*Synthesis and thermal behaviour of 2,2'-bipyridine divalent transition metal chlorides and hexachloroplumbates.*

Stability and features of lead chlorides and chloroplumbates.”

Gdańsk, 12 czerwca 2013 r.

Ołów (*łac. plumbum*) jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych metali w przyrodzie. W połączeniach chemicznych występuje najczęściej na II i IV stopniu utlenienia. Znany jest on od ponad 4000 lat. W przeszłości, starożytni Egipcjanie stosowali go jako środek wczesnoporonny i jako barwnik do malowania rzęs i brwi (siarczek ołowiu). Starożytni Rzymianie natomiast stosowali ołów na skalę przemysłową do rur w stworzonym przez nich systemie wodociągowym. W średniowieczu jednym z głównych producentów ołowiu były kraje Europy Środkowej, w tym Polska. Dawniej ołów był ważnym surowcem do produkcji kul strzelniczych, czcionek drukarskich, czy później do wyrobu ołowianych żołnierzyków. Obecnie używa się ołowiu m.in. do produkcji płyt akumulatorowych, aparatury do produkcji kwasu siarkowego, w przemyśle farbiarskim, ceramicznym, fartuchów i pojemników osłony radiologicznej itp. Mimo, iż szkodliwe działanie ołowiu na organizm człowieka znane już było przed naszą erą, to dopiero pod koniec XIX w. zatrucie ołowiem zostało dobrze zbadane i opisane w literaturze naukowej. Uważa się, że ołów stanowi duże zagrożenie dla zdrowia człowieka. Może on pośrednio wpływać na wzrost ciśnienia tętniczego, generować stres oksydacyjny, który w efekcie doprowadza do zaburzeń funkcjonowania układu sympatycznego (arytmia lub zawał mięśnia sercowego), powoduje wraz z kadmem wzrost ilości blaszek miażdżycowych, wywiera wpływ na układ immunologiczny, wywołuje zaburzenia neurologiczne (neuropatia ołowicza) oraz może być przyczyną zaburzeń płodności, a także uszkodzenia nerek. Obecnie jednak choroby wywołane wystawieniem na ekspozycję ołowiem należą do rzadkości. Przedstawiona mi do recenzji praca doktorska Mgr Malihy Kabir dotyczy syntezy oraz badań nad stabilnością połączeń kompleksowych ołowiu z chlorem. Doktorantka w swoich badaniach wykorzystuje techniki eksperymentalne, tj. termogravimetrię, termiczną analizę różnicową i dyfraktometrię rentgenowską. Dodatkowo porównuje Ona wyniki swoich badań z rezultatami obliczeń *ab initio*.

Praca doktorska została napisana w języku angielskim. Struktura samej rozprawy doktorskiej Mgr Malihy Kabir jest zdaniem recenzenta typowa: składa się ona z 8 rozdziałów, tzn. wprowadzenia (12 stron), celu badań (1 strona), opisu części eksperymentalnej (5 stron), wyników i dyskusji (12 stron), wniosków (2 strony), streszczenia (2 strony), streszczenia w języku polskim (2 strony) oraz cytowanej literatury (131 pozycji). Na samym końcu pracy doktorskiej znajduje się rozdział stanowiący suplement do rozprawy. W suplementie znajdują się cztery opublikowane pozycje literaturowe, w których zawarte zostały wyniki stanowiące podstawę rozprawy doktorskiej Magister Malihy Kabir. Muszę zaznaczyć w tym miejscu, iż przedstawiona mi do recenzji dysertacja została napisana w sposób przemyślany, bardzo starannie i przejrzysto.



Wpłynęło dn. 12.06.2013
L.dz. JPipm

W rozdziale pierwszym, tzn. wprowadzeniu, Doktorantka charakteryzuje ołów oraz możliwości jego połączeń z chlorem. W związku z tym, że ołów znajduje się w 14 grupie układu okresowego pierwiastków i posiada cztery elektrony walencyjne może tworzyć połączenia chemiczne z innymi pierwiastkami na II i IV stopniu utlenienia. Dowodem na istnienie chlorków ołowiu i chloroołowianów na II i IV stopniu utlenienia są sole kompleksowe metali dwuwartościowych z 2,2'-bipirydyną.

Krótkie literaturowe wprowadzenie podzielone zostało na trzy części. W pierwszej Doktorantka charakteryzuje chlorki ołowiu na stopniach utlenienia 1-5, wskazując jednocześnie na warunki ich otrzymywania i ich trwałość w fazie gazowej i roztworze. Wprawdzie możliwe jest istnienie chlorków na stopniach utlenienia ołowiu od 1 do 5, to na drodze eksperymentalnej udało się wykazać tylko istnienie tych, które występują na 2 i 4 stopniu. Autorka rozważa również możliwości tworzenia się jednododatnich molekularnych jonów chloroołowiu, które mogłyby powstać w wyniku odszczepienia elektronu od odpowiedniego chlorku ołowiu. Eksperymentalnie znalezione zostały dowody tylko na istnienie kationu $PbCl^+$. Jednoudjemne chloroołowiany mogą się tworzyć w wyniku dodania HCl do odpowiedniego chlorku ołowiu. W literaturze znaleźć można eksperymentalne dowody na temat istnienia anionów $PbCl_3^-$ i $PbCl_5^-$. W ostatniej części wprowadzenia literaturowego zawarta została charakterystyka anionów chloroołowianowych takich jak: $PbCl_4^{2-}$; $PbCl_5^{2-}$; $PbCl_6^{2-}$; $PbCl_7^{2-}$; $PbCl_5^{3-}$; $PbCl_6^{3-}$ i $PbCl_6^{4-}$. Wymienione chloroołowiany mogły powstawać w wyniku przyłączenia jonu chlorkowego do odpowiedniego chlorku ołowiu. Istnienie anionu $PbCl_4^{2-}$ zostało potwierdzone w analizach spektroskopowych. Anion ten występuje m.in. jako materiał luminezujący w nieorganiczno-organicznym materiałach kompozytowych. Nie znalazła Kandydatka w literaturze, ani dostępnych krystalograficznych bazach danych dowodów na istnienie $PbCl_5^-$; $PbCl_6^{3-}$ oraz $PbCl_7^{2-}$. Najwięcej danych eksperymentalnych dotyczących istnienia i trwałości znaleźć można dla anionu $PbCl_6^{2-}$, który tworzy sole proste, tj. K_2PbCl_6 i bardziej złożone ze skompleksowanymi kationami metali takimi jak np. skompleksowany kobalt na I stopniu utlenienia. Bardzo ciekawy jest rozkład termiczny takiej soli, który związany jest z redukcją ołowiu z IV na II stopień utlenienia z jednoczesnym utlenianiem kobaltu z I na II. Generalnie można stwierdzić, iż potwierdzone zostało na drodze eksperymentalnej istnienie tych jonów, które powstały z trwałych chlorków ołowiu $PbCl_2$ i $PbCl_4$. Ta część pracy doktorskiej, jak i cała rozprawa nie jest obszerna, ale wyraźnie wskazuje co było przedmiotem badań Doktorantki.

Cel pracy został napisany na jednej stronie i sprowadza się do pięciu szczegółowych zadań badawczych:

- syntezy soli dwudodatnich skompleksowanych kationów metali zawierających anion heksachloroołowianowy(IV) i jego chlorkowych prekursorów;
- termicznej i termochemicznej analizy zsyntezowanych chloroołowianów;
- zbadania możliwości izolowania anionów pentachloroołowianowych(IV) i heksachloroołowianowych(IV) jedno- i dwudodatnich kationów metali w fazie stałej;
- analizy z wykorzystaniem metod teoretycznych możliwości tworzenia i stabilności indywidualnych stabilnych elektronowo będących rezultatem dwucząsteczkowych reakcji ołowiu, chlorków ołowiu, jonów chloroołowiu i chloroołowianowych, anionu chlorkowego i chloru na różnych stopniach utlenienia w fazie gazowej i wodzie;
- porównania wyników obliczeń teoretycznych z dostępnymi danymi eksperymentalnymi.

Opis warunków syntezy związków użytych w badaniach eksperymentalnych przedstawiony został na trzech stronach. W dwóch tablicach zawarte zostały wyniki analiz elementarnych zsyntezowanych do badań chlorków i chloroołowianów. Warunki analizy termogravimetrycznej (TG, DTG) oraz różnicowej analizy termicznej (DTA) przedstawione zostały ok. pół strony. Zdaniem recenzenta należałoby w tym miejscu poświęcić więcej uwagi na opisanie samej termogravimetrii oraz zróżnicowanej analizy termicznej. Jakie informacje można odczytać z krzywych TG, DTG i DTA? Użyte w badaniach metody obliczeniowe zostały opisane na ok. 1,5 strony. Doktorantka wymienia użyte w pracy metody, tj. MP2, PCM i informacje o bazach funkcyjnych. Nie znalazłem w pracy jednak informacji na czym polegają metody MP2 i PCM? Dlaczego użyty został model rozpuszczalnika PCM? Dlaczego użyta została metoda MP2? Co oznacza skrót nazwy użytej w obliczeniach jednej z baz 6-311+G*? Wprawdzie Doktorantka oświadcza, iż brała udział w wykonaniu charakterystyki termodynamicznej i kinetycznej badanych związków na podstawie wyników

obliczeń *ab initio*, które wykonali pracownicy Zakładu Chemii Kwantowej oraz Zakładu Teoretycznej Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, to zdaniem recenzenta umieszczenie bardziej rozbudowanego opisu samej metodologii obliczeniowej ułatwiłoby znacznie czytanie pracy.

Wyniki i ich dyskusja to dwunastostronicowy opis spostrzeżeń na podstawie otrzymanych wyników w toku realizacji pracy doktorskiej. Doktorantka wykonała syntezę 10 chlorków dwuwartościowych metali skompleksowanych z 2,2'-bipirydyną, będących prekursorami do otrzymania odpowiednich 10 heksachloroołowianów. Niestety tylko jeden z otrzymanych związków nadawał się do analizy dyfraktometrycznej, tj. chlorek 2,2'-bipirydyno ołowiu(II) – $[Pb(bipy)]Cl_2$. Wyniki analizy termogravimetrycznej i różnicowej analizy termicznej otrzymanych do badań chloroołowianów wskazują, iż ich rozkład termiczny następuje kilkietapowo z jednoczesnym uwalnianiem H_2O (jeśli występuje ona w sferze koordynacyjnej) i Cl_2 w pierwszym etapie. Uwalnianie cząsteczki chloru w badanych termogravimetrycznie związkach zachodzi w przedziale temperaturowym od 420 do 470 K. Na podstawie analizy termogravimetrycznej Doktorantka dokonuje oszacowania z równania van't Hoffa entalpii dysocjacji dla poszczególnych etapów rozkładu badanych soli. Wartości te jednak nie korelują z cechami strukturalnymi i fizykochemicznymi badanych substancji. Wyniki obliczeń teoretycznych pokazują, iż trwałość termodynamiczna soli zawierających aniony $PbCl_5^-$ i $PbCl_6^{2-}$ oraz atom jedno- lub dwuwartościowego metalu zależą od rozmiarów termochemicznych promieni anionów i jonowych (termochemicznych) promieni kationów. Z uzyskanych w tej części poprawy rezultatów wynika, iż trwałe mogą być sole heksachloroołowianowe(IV) K, Rb i Cs. Natomiast trudne byłoby wyizolowanie w formie stałej sole pentachloroołowianowe(IV) zawierające proste atomy jedno- i dwuwartościowego metalu lub sole heksachloroołowianowe(IV) zawierające metal dwuwartościowy. Dopiero skompleksowanie metalu dwuwartościowego z 2,2'-bipirydyną i niekiedy wodą stwarza sprzyjające warunki do syntezy heksachloroołowianów(IV). Chciałbym w tym miejscu prosić Kandydatkę o wyjaśnienie pojęcia termochemicznego promienia anionu i kationu. W ostatniej części swoich badań przedstawia Doktorantka wyniki obliczeń *ab initio* reakcji dwucząsteczkowych w układach zawierających ołów, chlorki ołowiu, aniony chloroołowianowe, jony chlorołowiu, chlor i jony Cl^- dotyczące tworzenia różnych indywiduów, takich jak chlorki ołowiu i chloroołowiany na różnych stopniach utlenienia ołowiu. W większości, wyniki obliczeń pokrywają się z danymi eksperymentalnymi. W przypadku czterech indywiduów zawierających ołów na III stopniu utlenienia teoria dopuszcza ich istnienie, jednak nie udało się dotąd otrzymać tych związków na drodze eksperymentalnej.

Magister Maliha Kabir jest współautorką 4 opublikowanych prac w czasopismach z tzw. *listy filadelfijskiej*, 1 pracy w materiałach konferencyjnych, 3 prezentacji na zjazdach krajowych i zagranicznych. Wszystkie zawarte w recenzji uwagi nie zmieniają mojej pozytywnej opinii o przedstawionej mi do oceny rozprawie. Zawiera ona wymagane elementy nowości naukowej potwierdzone wynikami naukowymi wchodzącymi w skład rozprawy doktorskiej. Biorąc pod uwagę powyższe fakty stwierdzam, że przedłożona do oceny rozprawa spełnia wszystkie wymagania stawiane ustawą o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz stopniach i tytule w zakresie sztuki z dnia 14 marca 2003 r. (Dz. Ust. nr 65, poz. 595) oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodach doktorskim, w postępowaniu habilitacyjnym oraz w postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz.U. nr 204, poz. 1200, z dnia 22 września 2011 r.) a także zwyczajowe kryteria stawiane rozprawom doktorskim i wnosząc o dopuszczenie rozprawy do publicznej obrony.

Mawon Melowko