

Recenzja rozprawy doktorskiej

mgr Malihy Kabir

pt.: „Synthesis and thermal behaviour of 2,2'-bipyridine divalent transition metal chlorides and hexachloroplumbates. Stability and features of lead chlorides and chloroplumbates”

Pogłębienie wiedzy na temat chemii danego pierwiastka jest niezmiernie ważne ze względów poznawczych. Mgr Maliha Kabir za cel pracy doktorskiej postawiła sobie otrzymanie i badanie trwałości termicznej nowych chloroołowianów zawierających dwudodatnie kationy pierwiastków dodatkowych, skompleksowane z 2,2'-bipirydyną lub z 2,2'-bipirydyną i wodą. Ponadto podjęła próbę uzyskania odpowiedzi na postawione przez siebie pytanie „*what are the parameters that determine the stability of chloroplumbates in the crystalline solid phase?*” poprzez oszacowanie termicznej trwałości ołowianów (PbCl_5^{1-} i PbCl_6^{2-}) zawierających kationy metali jedno- i dwudodatnich na podstawie obliczeń teoretycznych. Podjęła również próbę oceny możliwości otrzymywania, reaktywności i trwałości chlorków ołowiu i anionów chloroołowiowych w oparciu o wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych. Biorąc pod uwagę fakt, że analiza literatury zagadnienia pozwoliła Doktorantce na stwierdzenie, że nie prowadzono systematycznych badań mających na celu wyjaśnienie trwałości chlorków ołowiu i ołowianów, wybór tematyki pracy doktorskiej należy uznać za trafny. Jak zaznaczyłam wcześniej badania te są istotne z poznawczego punktu widzenia. Szkoda, że Doktorantka nie podjęła trudu wskazania chociażby potencjalnych możliwości zastosowania praktycznego badanych w pracy związków.

Rozprawa doktorska pod względem formalnym liczy 46 stron, 5 tabel, 2 rysunki oraz 131 pozycji bibliograficznych. Należy zauważyć, że pewnym niedociągnięciem jest brak tytułów artykułów źródłowych, co obecnie jest powszechne w publikacjach (Suplement nr 4), a ponadto jest pomocne dla czytelnika. Integralną częścią pracy doktorskiej są 4 suplementy stanowiące publikacje, w których w dwóch Doktorantka jest pierwszym autorem.

We wstępie teoretycznym Autorka opisała właściwości chlorków ołowiu i anionów chloroołowiowych z uwzględnieniem ich stabilności oraz reaktywności. Analizę literatury



DZIEKANAT
Wydziału Chemii UG

Wpłynęło dn. 15.07.2013

L.dz. 8010-KCH/IP-1077/2013

proceeding taking into account from one side the theoretical predictions of possibility of obtaining and thermodynamic stability of particular compounds, from the other side she made a thorough literature review of earlier conducted researches concerning properties, stability and reactivity of lead chlorides and lead chloroacetates. It should be emphasized, that the researches of lead chloroacetates were the subject of intensive, widely known works, conducted at the Faculty of Chemistry of Gdańsk University from the 1930s of the last century initiated by prof. Jerzego Szychlińskiego and continued in this center to the present time, among others by prof. Jerzego Błażejowskiego. This fact constitutes a specific guarantee of the correctness of the meritorious researches conducted by the Doctorant.

In the part of experimental work the Doctorant obtained chlorides of additional elements, whose divalent cations were complexed with 2,2'-bipyridine. These compounds were used by mgr M. Kabir as substrates for the synthesis in reaction with the compound obtained by herself hexachloroacetate (IV), of new, hitherto unknown compounds, such as: $[Me(bipy)_2(H_2O)_2]PbCl_6$ where Me: Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg and $[Pb(bipy)(H_2O)_4]PbCl_6$, $[Cd(bipy)_3]PbCl_6$ and $[bipyH_2]PbCl_6$.

An important part of the doctoral thesis of mgr M. Kabir was the study of thermal changes of the obtained compounds. A worthy emphasis is the fact, that for the thermogravimetric measurements, besides the OD-103 derivative grapher enabling only the registration of TG, DTG and DTA curves, the Doctorant used the TG 209 furnace of Netzsch equipped with the spectrometer in the infrared IFS 66 (Bruker). In this last case the experiment enabled the study of the process not only from the solid phase (weight loss, thermal effects) but, which is very important, from the gas phase through the identification of the gaseous products. The amount (TG curve) and the kind of gaseous products (IR spectra) gave the basis for the determination of the stages of the thermal decomposition of the studied compounds. For example, the Doctorant, studying the multistage thermal decomposition of lead chloroacetates of additional elements complexed with 2,2'-bipyridine or with 2,2'-bipyridine and water, proved, that with the increasing temperature the following products are released: water and Cl_2 , and eventually part of 2,2'-bipyridine, and in the later stages the remaining amount. An interesting result was the observation of the release of chlorine, most probably in the reaction of the subsequent chlorination of 2,2'-bipyridine. This was proved on the way of the quantitative determination of chlorine in the thermal decomposition conducted isothermally through the absorption in the aqueous solution of potassium iodide and the determination by the iodometric method. The evidence of the course of the chlorination reaction

była identyfikacja wydzielającego się fazy gazowej HCl (jednego z produktów tej reakcji) metodą spektroskopii w podczerwieni. Zdaniem Doktorantki proces chlorowania najprawdopodobniej ma miejsce w fazie stałej i może być katalizowany przez obecne w badanych związkach kationy metali przejściowych. Dalej mgr M. Kabir stwierdza, że w takim przypadku powinno się obserwować w produktach gazowych, analizowanych metodą spektroskopii w podczerwieni, jednoczesne wydzielanie się 2,2'-bipirydyny i produktów jej chlorowania, co w niektórych przypadkach istotnie miało miejsce (str. 26 rozprawy). Komentarza wymaga jednak fakt, że w publikacjach stanowiących suplement 1 i 2 do niniejszej rozprawy znaleźć można inne stwierdzenie informujące, że tą metodą nie obserwowano (oprócz HCl) obecności produktów chlorowania 2,2'-bipirydyny w produktach gazowych. Myślę też, że należy zgodzić się z faktem, że pełniejsze informacje o przebiegających przemianach termicznych badanych związków w fazie stałej można by jednak uzyskać badając pośrednie stałe produkty rozkładu, np. za pomocą spektroskopii w podczerwieni czy rentgenowskiej analizy fazowej.

Doktorantka podjęła też próbę oceny stabilności termicznej badanych związków oszacowując entalpie ich rozkładu w poszczególnych etapach. W tym celu mgr M. Kabir zastosowała zmodyfikowane równanie van't Hoffa i wykorzystała dane z krzywych TG do wyznaczenia wartości entalpii reakcji zachodzących w kolejnych etapach dysocjacji termicznej badanych soli. Zastosowanie powyższego równania jest możliwe przy odpowiednich założeniach, a w szczególności, że układ w całym zakresie temperatur osiąga stan równowagi. Jak słusznie Doktorantka zauważa, istnieje podstawowa trudność w dokładnym wyznaczeniu stopni przemiany w poszczególnych etapach. Dotyczy to zwłaszcza złożonych, wielostadialnych procesów, w przypadku których do obliczeń wzięte były dane w wersji cyfrowej otrzymane z krzywych TG i DTG zarejestrowanych w termoanalyzerze firmy Netzsch (str. 28 rozprawy). W świetle tego ważnym byłoby przedyskutowanie warunków eksperymentalnych rejestracji krzywych termogravimetrycznych badanych związków użytych w dalszej kolejności do wyznaczenia ciepła dysocjacji poszczególnych etapów. Przykładowo nasuwa się pytanie, czy zastosowana w termoanalyzerze TG 209 (Netzsch) szybkość ogrzewania próbki, wynosząca 20 K min^{-1} (Suplement 1 i 2) nie była zbyt wysoka.

Bardzo ciekawą częścią rozprawy doktorskiej i jednocześnie odpowiedzią na wcześniej postawione przez Doktorantkę pytanie było wykorzystanie wyników obliczeń kwantowo-chemicznych do stwierdzenia faktu, że trwałość termodynamiczna chloroołowianów zawierających aniony PbCl_5^{1-} i PbCl_6^{2-} oraz jednododatnie lub dwudodatnie

kationy metali zależy od termodynamicznych promieni anionów i kationów. Przykładowo, pokazano, że dla zapewnienia trwałości termodynamicznej chloroołowianów typu Me(II)PbCl_6 wielkości promieni kationów powinny być większe od 0.273 nm (dodatnia wartość $\Delta_{d298}H^0$). Zważywszy na fakt, że dwudodatnie kationy badanych metali nie osiągają tych rozmiarów, sole typu Me(II)PbCl_6 nie są termodynamicznie trwałe i dotąd ich występowania nie udowodniono. Należy zdecydowanie podkreślić, że zależność stabilności chloroołowianów kationów dwudodatnich od wielkości ich promieni znajduje potwierdzenie w eksperymentach prowadzonych przez mgr M. Kabir i uzasadnia bardzo ważny wniosek w rozprawie, że dopiero powiększenie rozmiarów dwudodatnich kationów przez ich skompleksowanie z 2,2'-bipirydyną lub z 2,2'-bipirydyną i wodą stwarza warunki do otrzymania tego typu soli. Natomiast dla związków typu Me(I)PbCl_6 zapewnienie ich termodynamicznej stabilności ma miejsce, gdy promień kationu jest większy od 0.116 nm. Eksperymentalnym dowodem na to jest istnienie stabilnych chloroołowianów K, Rb i Cs, jonów spełniających powyższy warunek. Związki te były przedmiotem wcześniejszych badań prowadzonych przez Profesorów Szychlińskiego i Błażejowskiego.

Ważnym punktem rozprawy doktorskiej było wykorzystanie obliczeń kwantowo-chemicznych do prognozowania otrzymywania, stabilności a także reaktywności w fazie gazowej i ciekłej chlorków ołowiu i chloroołowianów w układzie $\text{Pb/Cl}_2/\text{Cl}^{1-}$.

Z przedstawionych przez Doktorantkę dobrze udokumentowanych ośmiu wniosków, szczególnie interesującym wydaje się stwierdzenie, że jeden z badanych związków, tj. $[\text{Pb}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{PbCl}_6$ zawiera w swoim składzie ołów na dwóch stopniach utlenienia, odpowiednio 2+ w kationie i 4+ w anionie, co stwarza możliwość wewnątrzcząsteczkowej wymiany elektronów i może mieć znaczenie z aplikacyjnego punktu widzenia.

Przedstawione przeze mnie wcześniej w recenzji nieliczne komentarze czy uwagi, aczkolwiek mogące być tematem do dyskusji, nie zmniejszają w żaden sposób wartości rozprawy jako całości oraz wkładu Autorki w rozszerzeniu wiedzy dotyczącej chlorków ołowiu i chloroołowianów, w szczególności chloroołowianów zawierających dwudodatnie kationy pierwiastków dodatkowych skompleksowane z 2,2'-bipirydyną lub z 2,2'-bipirydyną i wodą.

W podsumowaniu stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Malihy Kabir spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim. Wnioskuje o jej przyjęcie i dopuszczenie do publicznej obrony przed Radą Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego.

