

Prof. dr hab. inż. Andrzej Maranda
Sieć Badawcza Łukasiewicz -
Instytut Przemysłu Organicznego
ul. Annopol 6
03-236 Warszawa
tel.: 604-942-969
e-mail: andrzej.maranda@ipo.lukasiewicz.gov.pl

Warszawa 07.08.2020

Recenzja

pracy doktorskiej

pt.: „**Synteza i badanie właściwości nitrowych pochodnych
2,2'-bibenzimidazolu i N-nadtlenku benzo[c]cynnoliny o zwiększonej
odporności na bodźce cieplne**”

wykonanej przez **mgr. inż. Łukasza Gutowskiego**,
promotor **prof dr hab. inż. Stanisław Cudziło**,
promotor pomocniczy **dr inż. Mateusz Szala**

Podstawą wykonania niniejszej recenzji jest pismo prof. dr. hab. inż. Stanisława Cudziły Dziekana Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej z dnia 25.06.2020.

A. Omówienie rozprawy

W dziedzinie indywidualnych kruszących materiałów wybuchowych (MW) można obecnie wyróżnić trzy kierunki badań, których celem jest otrzymywanie związków chemicznych charakteryzujących się:

- maksymalnymi parametrami detonacyjnymi,
- wysoką energetycznością oraz jednocześnie małą wrażliwością na bodźce mechaniczne,
- znaczną termoodpornością.

Trzeci z powyżej wymienionych kierunków eksperymentów znalazł się w centrum zainteresowania Autora przedstawionej do recenzji dysertacji. Dlatego **tematyka** recenzowanej rozprawy doktorskiej, dotycząca materiałów wybuchowych o podwyższonej stabilności, **jest bardzo aktualna**.

Praca została zredagowana na 89 stronach i zawiera 90 rysunków oraz 13 tabel. Można w niej wskazać dwa podstawowe elementy:

- analizę danych literatury przedstawiający stan wiedzy w zakresie tematyki pracy,
- oraz część eksperymentalną.

W oddzielnych rozdziałach zostały przedstawione: wprowadzenie, cel, zakres i sformułowanie tezy pracy, podsumowanie i wnioski oraz cytowana bibliografia.

We wprowadzeniu Autor rozprawy definiuje pojęcie „*termostabilne materiały wybuchowe*” (TMW). Proponuje strategię syntezy termoodpornych MW polegającą na otrzymaniu stabilnego chemicznie i termicznie prekursora, który jest uzupełniany grupami eksplozoforowymi. Stwierdza, że aromatyczne azole i azyny są potencjalnymi związkami chemicznymi mogącymi być zastosowanymi do syntezy TMW.

Przegląd literatury obejmuje dwa rozdziały (2 i 3). Pierwszy rozdział części literaturowej zawiera stan wiedzy dotyczącej syntezy i właściwości termoodpornych materiałów wybuchowych. Autor dysertacji analizuje czynniki teksturotwórcze podwyższające odporność MW na bodźce termiczne. Uważa, że z punktu widzenia odporności termicznej najważniejsza jest struktura molekularna i krystaliczna związku organicznego. Przedmiotem jego rozważań jest najbardziej popularny od wielu lat TMW 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB), charakteryzujący się temperaturą rozkładu około 350 °C, w przypadku którego wiązania CH-NO₂ i C-NH₂ są krótsze a wiązania C-C dłuższe niż w innych aromatycznych związkach nitrowych i aminowych. Analizuje również strukturę elektronową TATB i twierdzi, że efektywniejsze niż w jego przypadku uwspólnienie ruchliwych elektronów daje możliwość uzyskania bardziej stabilnego związku organicznego, czego przykładem jest TACOT, ulegający dekompozycji w temperaturze powyżej 400 °C.

Następnie Doktorant charakteryzuje nowe MW z grup: sprzężonych nitroarenów, diazoli i kaliksarenów. Z grupy nitroarenów opisuje proces syntezy i wybrane właściwości 5,5'-bis(2,3,6-trinitrofenylo)-2,2'-bi(1,3,4-oksadiazolu) (TKX-55) i 4,8-bis(2,4,6-trinitrofenylo)-difurazano[3,4-b:3'4'-e]pirazyny (BPDFP). Przedstawia głównie ich wrażliwości na bodźce termiczne i mechaniczne oraz parametry detonacyjne (prędkość i ciśnienie oszacowane numerycznie). Rozkład TKX-55 rozpoczyna się w temperaturze powyżej 335 °C a BPDFP w 415 °C. Parametry detonacyjne TKX-55 ($\rho_o=1,837 \text{ g/cm}^3$) są wyższe od standardowych TMW (heksanitrostilbenu i PYX-u), a BPDFP-u ($\rho_o=1,82 \text{ g/cm}^3$) wynoszą 7874 m/s i 28,2 GPa i są zbliżone do TATB.

W ramach termostabilnych nitrowych pochodnych diazoli Doktorant zaprezentował technologię syntezy oraz wytypowane parametry 4,4'-dinitro-3,3'-bipirozalu (DNP) i 4,7-diamino-3,8-dinitropirazolo[5,1-c][1,2,4]triazyny (DADNPT).

4,4'-Dinitro-3,3'-bipirozal i DADNPT mają wysoką odporność termiczną i rozkładają się odpowiednio w temperaturze 365 °C i 355 °C, a ich prędkości i ciśnienia detonacji wynoszą 8120 m/s i 26,9 GPa (DNP, $\rho_0=1,83 \text{ g/cm}^3$) oraz 8727 m/s i 32,6 GPa (DADNPT, ($\rho_0=1,90 \text{ g/cm}^3$)).

Ostatnią grupę termostabilnych MW, które opisał Doktorant w tym rozdziale pracy, były nitrowe pochodne kaliksarenów: 1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-oktanitro-2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenooktafen (ONTOBO) i 1²,5²-difluoro-1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-oktanitro-2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyklooktafen. ONTOBO rozkłada się egzotermicznie z największą szybkością w temperaturze 375,5 °C, a prędkość i ciśnienie detonacji ($\rho_0=1,75 \text{ g/cm}^3$) są na poziomie 7885 m/s i 27,6 GPa. Drugi ze scharakteryzowanych związków nitrowych ma pik rozkładu w temperaturze 334 °C, a prędkość i ciśnienie detonacji ($\rho_0=1,91 \text{ g/cm}^3$) mają wartość 8070 m/s i 29,5 GPa. W podsumowaniu do tego rozdziału Autor punktuje negatywne, z punktu widzenia potencjalnego zastosowania, cechy opisywanych materiałów wybuchowych.

W drugim rozdziale części literaturowej Doktorant opisuje otrzymywanie i właściwości 2,2'-bibenzimidazolu (BBD) i jego nitropochodnych. Między innymi przedstawia metody syntezy 2,2'-bibenzimidazolu i jego właściwości kwasowo-zasadowe. Podkreśla, że dotychczas otrzymano tylko dwie nitrowe pochodne BBD: 5,5'-dinitro-2,2'-bibenzimidazol i 5,5',6,6'-tetrametylo-4,4'-dinitro-2,2'-bibenzimidazol, ale nie podaje żadnych ich parametrów wybuchowych. Mimo to zakłada, że można otrzymać tetra nitropochodne, które powinny być termostabilnymi MW, biorąc pod uwagę wysoką odporność na temperaturę 2,2'-bibenzimidazolu.

W ostatnim rozdziale części literaturowej Autor zestawia metody syntezy i właściwości N-tlenku benzo[c]cynnoliny (BCO) oraz jego nitrowych pochodnych. Substancją wyjściową do syntezy BCO jest 2,2'-dinitrobifenyl, który może być redukowany za pomocą: tlenku cynku i wodorotlenku potasu lub w etanolu, hydrazyną, borowodorkiem sodu, bizmutem i ołowiem. Inną metodą jaką przedstawia Doktorant jest synteza BCO z wykorzystaniem aniliny i nitrobenzenu w obecności tert-butanolanu potasu, jednak jak podkreśla została zakwestionowana przez polskich badaczy. W kolejnych podrozdziale opisuje metody syntezy i właściwości nitrowych pochodnych BCO. W podsumowującej tę część tabeli zestawia właściwości trzech nitropochodnych BCO: N-tlenek 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny, N-tlenek 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny i N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny

mających temperatury rozkładu (onset/pik DSC) odpowiednio 342/365 °C, i 335/354 °C i 333/67 °C, a więc są interesujące dla Autora z punktu widzenia tematyki realizowanej przez Niego pracy. Jednak należy podkreślić, że nie mają one zbyt wysokich gęstości (odpowiednio: 1,70 g/cm³, 1,77 g/cm³ i 1,75 g/cm³), a więc potencjalnie nie mogą charakteryzować się wysokimi parametrami detonacyjnymi.

Kolejny rozdział pracy obejmuje: cel, zakres i sformułowanie tezy pracy. Oryginalnymi rozwiązaniami jakie Autor proponuje jest zsyntetyzowanie tetra nitropochodnych 2,2'-bibenzimidazolu (TNBBI), będących zdolnych do tworzenia złożonych soli z metalami oraz związkami organicznymi, które jak zakłada powinny mieć interesujące (tutaj chyba rozumie wysokie?) parametry detonacyjne.

W przypadku BCO zakłada, że jego nitrowanie dymiącym kwasem azotowym(V) umożliwi bezpośrednio otrzymanie mieszaniny pochodnych trinitrowych. Zauważa, że dotychczas nie zaproponowano wydajnej metody syntezy TNBCO ani nie wyznaczono jego parametrów detonacyjnych. Te spostrzeżenia i uwagi są podstawą do sformułowania tezy pracy, do której realizacji wyznacza osiem celów cząstkowych.

Obok opisanych powyżej rozdziałów dotyczących wnikliwej analizie danych literaturowych, najważniejszym elementem rozprawy są wyniki badań przeprowadzonych eksperymentów oraz szacowań numerycznych. Identyfikację zsyntetyzowanych związków przeprowadził techniką multijądrowego rezonansu magnetycznego. Do określenia właściwości termicznych (temperatur topnienia i rozkładu) zastosował technikę różnicowej analizy termicznej sprzężonej z grawimetrią. Parametry równania Arrheniusa wyznaczył stosując technikę DSC oraz termograwimetrię. Wykorzystując znormalizowane metody zbadał wrażliwości na tarcie i uderzenie otrzymanych związków chemicznych. Oszacował również parametry detonacyjne za pomocą kodu termochemicznego CHEETAH. Rezultaty doświadczeń Doktorant przedstawił w dwóch rozdziałach.

Pierwszy rozdział części eksperymentalnej obejmuje syntezę i określenie właściwości 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu oraz jego soli. W pierwszym etapie eksperymentów Doktorant otrzymał 2,2'-bibenzimidazol i przeprowadził jego identyfikację wykonując widma ¹H-NMR, ¹³C-NMR i ¹⁵N-NMR. Wykonał analizę termiczną połączonymi technikami DTA/DTG i stwierdził maksimum pików rozkładu w temperaturze 405,9 °C. Następnie przeprowadził proces nitrowania zsyntetyzowanego 2,2'-bibenzimidazolu. Nitrował BBI mieszaniną kwasu

azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI). Uzyskał widma $^1\text{H-NMR}$ dla surowego produktu i po rekrytalizacji z acetonu. Efektem rekrytalizacji było otrzymanie czystego 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu (TNBBI). Wykonał również nitrowanie BBI samym kwasem azotowym(V), stosując stężenia 70%, 80% 90% i 100%. Stwierdził, że proces nitrowania najlepiej jest prowadzić przy 80% stężeniu kwasu azotowego(V) i w granicach temperatur 50-60 °C, chociaż zakres temperatur nie został w ramach wykonanych doświadczeń jednoznacznie potwierdzony. Wykorzystując otrzymane próbki TNBBI wykonał badania wrażliwości na bodźce mechaniczne i wyznaczył energie aktywacji. Próbki TNBBI były niewrażliwe na tarcie, wrażliwość na uderzenie była taka sama jak trotylu a energia aktywacji była wyższa niż TATB. Pik rozkładu, przy szybkości ogrzewania 16 K/min miał wartość 669,6 K. Wyniki szacowań numerycznych pokazały, że TNBBI ma znacznie niższe parametry detonacyjne niż trotyl.

Doktorant otrzymał również sole sodową i amonową TNBBI a ich strukturę potwierdził techniką multijądrową NMR. W przypadku soli diamonowej TNBBI stwierdził, że maksimum pików rozkładu jest położony w 387 °C, a oszacowane parametry detonacyjne są niższe niż TNBBI.

Drugi rozdział części eksperymentalnej zawiera wyniki doświadczeń dotyczących syntezy i badań właściwości nitropochodnych N-tlenku benzo[c]cynnoliny. W pierwszym etapie badań Doktorant syntetyzuje i identyfikuje N-tlenek benzo[c]cynnoliny. Przeprowadza również analizę termiczną uzyskanego produktu technikami DTA/TG, wyznaczając maksimum pików rozkładu na poziomie 263,0 °C. W kolejnej serii doświadczeń syntetyzuje trinitropochodne N-tlenku benzo[c]cynnoliny: izomery 2,4,8-TrNBCO i 2,4,10-Tr-NBCO, których strukturę potwierdza wykonując widma: $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ i $^{15}\text{N-NMR}$. Wykonał dodatkowo analizę termiczną określając temperatury rozkładu wynoszące w pikach 346,6 °C (2,4,8-TrNBCO) i 344,4 °C (2,4,10-TrNBCO).

Ostatni cykl badań, dotyczący ściśle tezy pracy, obejmował syntezę i badania właściwości N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny. Substratem do otrzymywania TNBCO był 2,4,8-TrNBCO, nitrowany mieszaniną oleum i kwasu azotowego(V). Z uzyskanego produktu Autor odseparował związek o wyższym współczynniku retencji i wykonał widma NMR, na podstawie których stwierdził pełne znitrowanie N-tlenku benzo[c]cynnoliny. Następnie przeprowadził optymalizację procesu syntezy TNBCO. W ostatniej serii eksperymentów wyznaczył wrażliwości na

bodźce mechaniczne uzyskanych nitrowych pochodnych BCO, które pokazały, że TNBCO jest z badanych związków najbardziej wrażliwy na uderzenie przy braku wrażliwości na tarcie. Oszacował numerycznie parametry detonacyjne TNBCO, uzyskując zbliżone wartości do TACOT-u a niższe w stosunku do TATB.

Ostatnim podpunktem części doświadczalnej jest podsumowanie wyników badań. Obejmuje omówienie najważniejszych według Doktoranta wyników eksperymentów. Zawiera cztery wnioski, w których głównie podkreśla opracowanie oryginalnych metod otrzymywania zaplanowanych związków nitrowych.

Bibliografia zawiera 106 pozycji, w ramach których nie stwierdziłem udziału Autora pracy. Prawie wszystkie dotyczące artykułów są angielskojęzyczne, z wyjątkiem pięciu cytowanych w języku niemieckim. Lata publikacji artykułów są bardzo zróżnicowane, dotyczą zarówno drugiej dekady XXI wieku jak i końca XIX wieku. Tak szeroki zakres badań literaturowych wykonanych przez Doktoranta, świadczy zarówno o jego pracowitości jak i umiejętności docierania do bardzo szerokiego spektrum danych, pozwalających określić luki, w których można prowadzić oryginalne badania, a nie powielać dostępne wyniki.

B. Ogólna ocena rozprawy

Opiniowana dysertacja jest oryginalnym opracowaniem w dziedzinie chemii, które w znacznym stopniu poszerza wiedzę dotyczącą problematyki termoodpornych materiałów wybuchowych. Wykonując kolejne etapy eksperymentów Autor udowodnił wszechstronną znajomość zagadnień dotyczących tematyki badań, której źródłem był wnikliwy przegląd literatury. Doktorant zrealizował założony cel pracy. Liczba zastosowanych metod badawczych jest adekwatna do zakresu poszczególnych zadań. Należy podkreślić, że przeprowadził bardzo dużą liczbę eksperymentów, co świadczy o rzetelnym podejściu do pracy naukowej. Uzyskał szerokie spektrum oryginalnych wyników. Wykazał się umiejętnością wielopłaszczyznowej i jednocześnie krytycznej analizy wyników eksperymentów oraz szacowań numerycznych. Uważam, że opiniowana dysertacja jest dowodem na eksperymentalne umiejętności Doktoranta i przygotowanie do prowadzenia samodzielnych prac naukowych. Praca jest napisana w sposób przejrzysty, a przyjęty układ umożliwia czytelnikowi w prosty sposób śledzić kolejne etapy realizacji zaplanowanych zadań.

C. Uwagi dyskusyjne i krytyczne

Analiza kolejnych rozdziałów opracowania pozwoliły mi wychwycić pewne uchybienia czy niedostatki pracy, które jednak nie rzutują na jej wysoki poziom zarówno merytoryczny jak i redakcyjny.

- Autor prawie w całej pracy stosuje prawidłowe nazewnictwo chemiczne zalecane przez IUPAC. Jednak w nielicznych przypadkach popełnia błędy pisząc podchloryn sodu (str. 6) czy też nie podając stopień utlenienia przy nazwie kwasu azotowego(V).
- Czego się Doktorant spodziewał syntezując sole sodową i amonową 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu, bo chyba nie wysokich parametrów detonacyjnych, szczególnie w przypadku pochodnej sodu?
- W tabeli 4.1 (str. 34) zestawia podstawowe właściwości nitrowych pochodnych N-tlenku benzo[c]cynnoliny (nie podając źródła) ale je nie porównuje z analogicznymi danymi doświadczalnymi, które wyznaczył w ramach przeprowadzonych eksperymentów.
- Uważam, że wniosek 4 (str. 83) nie jest spójny logicznie, ponieważ Autor najpierw pisze, że „...N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny wydaje się być zdolnym do detonacji.”, a w kolejnym zdaniu twierdzi *a priori*, że „Parametrami detonacyjnymi dorównuje takim termostabilnym MW jak HNS czy TACOT”.
- Autor nie miałby dylematów ze zdolnością do detonacji zsyntetyzowanych materiałów, gdyby przeprowadził w tym kierunku badania, które jednak nie znalazły się w planowanych zadaniach. Również istotnym uzupełnieniem eksperymentów dotyczących pomiarów parametrów detonacyjnych byłby pomiar prędkości tego procesu.

D. Wniosek końcowy

Recenzowana praca pt.: „**Synteza i badanie właściwości nitrowych pochodnych 2,2'-bibenzimidazolu i N-nadtlenku benzo[c]cynnoliny o zwiększonej odporności na bodźce cieplne**” spełnia warunki określone Ustawą „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki”. Na podstawie analizy rozprawy doktorskiej mgr. inż. Łukasza Gutowskiego wnioskuję o dopuszczenie jej Autora do kolejnych etapów przewodu doktorskiego, a samą pracę oceniam bardzo wysoko.