

Recenzja

Rozprawy Doktorskiej p.t.:

**„Synteza i Badanie Właściwości Nitrowych Pochodnych 2,2’
– Bibenzimidazolu oraz N-tlenku benzo[c]cynnoliny o
Zwiększonej Odporności na Bodźce Ciepłe”**

wykonanej przez mgr inż. Łukasza Gutowskiego

We Wstępie do 7 Rozdziału, znanej dla zajmujących się materiałami wysokoenergetycznymi (MW), książki J.P.Argawala i R.D. Hodgsona, pod tytułem „Organic Chemistry of Explosives (Organic chemistry of explosives / J. P. Agrawal and R. D. Hodgson., Copyright C 2007 John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester), Autorzy stwierdzili, że nitrowe pochodne pięcio i sześciocłonowych związków hetero-cyklicznych, zawierających od 2 do 4 atomów azotu w pierścieniach, mogą wykazywać nawet lepsze właściwości detonacyjne jak i odpornościowe na bodźce mechaniczne i termiczne, niż większość klasycznych węglowodorowych materiałów wybuchowych. Zaś, w wielu przypadkach niska cena otrzymywania tych nitrowych związków heterocyklicznych, może być istotną konkurencją dla tych węglowodorowych MW.

Biorąc pod uwagę znaczenie tych związków, grupa badawcza pod kierunkiem prof. Stanisława Cudziło w Wojskowej Akademii Technicznej w

Warszawie od lat prowadzi intensywne badania tych związków. Ich przykładem są między innymi prace doktorskie: dr Marcina Nity, dotyczące triazolowych kompleksów miedzi, dr Rafała Lewczuka, dotycząca 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu i jego soli.

Praca doktorska mgr inż. Łukasza Gutowskiego p.t.: "Synteza i Badania Właściwości Nitrowych Pochodnych 2,2'-Bibenzimidazolu oraz N-tlenku benzo[c]cynnoliny o Zwiększonej Odporności na Bodźce Ciepłe" jest zasadnym kolejnym elementem badań grupy prof. S. Cudziło.

Rozprawa Doktorska mgr inż. Łukasza Gutowskiego, nie ma klasycznej formy, w której istnieją odrębne rozdziały: Wstęp, Część literaturowa, Część Eksperymentalna, Wyniki własne, Dyskusja, Wnioski, Cytowana Literatura. Taki układ wymagany jest dla artykułów publikowanych w czasopismach naukowych. Rozprawa mgr inż. Łukasza Gutowskiego ma układ książkowy, w którym poszczególne rozdziały są numerowane kolejno.

Rozdział 1, to Wprowadzenie, w którym Doktorant informuje o układach nitroheterocyklicznych, które mogą konkurować z klasycznymi MW. Jako odnośniki dla tych związków heterocyklicznych Doktorant wybrał:

-1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen(TATB)

-2,6-bis(pikryloamino)-3,5-dinitropirydynę (PYX), w którym wiązania wodorowe mają istotny wkład w stabilność tego związku;

- heksanitrostilben(HNS);

- tetra-2,3,5,6-dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalen (TACOT);

- 3-pikryloamino-1,2,4-triazol(PATO).

Doktorant dodał także krótkie opisy syntez tych odpowiedników i stwierdził, że aromatyczne azole i azyny, mogą być substratami dla ich przemian do nitrowych pochodnych o pożądanej stabilności i prędkości detonacji, tak jak substraty do syntez PYX czy HNS.

Rozkład termiczny danej cząsteczki wiąże się z wydzielaniem małych cząsteczek chemicznych, które mogą prowadzić do przegrupowań strukturalnych i w dalszej kolejności do końcowej destrukcji. Są to reakcje chemiczne i energie przekształceń i końcowych destrukcji można obliczyć ze wzoru Arrheniusa, znając współczynnik szybkości tych reakcji oraz czynnik częstości drgań wiązań w cząsteczce, w danej temperaturze. Końcowe destrukcje przebiegają poprzez rozerwanie najsłabszego wiązania.

W oparciu o te dane literaturowe, dla TATB, Doktorant obliczył jaką energię rozpadu musi mieć najsłabsze wiązanie w danej cząsteczce, aby ona nie uległa dekompozycji termicznej w 500°C. Energia ta wynosi 316 kJ/mol.

Jeśli dyskusja o właściwościach TATB i o znaczeniu tylko wiązań wodorowych w stabilności materiałach wybuchowych, to termostabilność TACOT wynika z oddziaływań kulombowskich, gdyż ten związek jest solą wewnętrzną solą o rozłączonych ładunkach plus i minus.

Te rozłożenie ładunków, jest odpowiedzialne za silne oddziaływania międzycząsteczkowe, zapewniające wysoką gęstość i stabilność termiczną TACOT- patrz: sól potasowa difenyloaminy. Także oddziaływania typu van der Waalsa, spełniają taką rolę – patrz oktogen

Na rys.2.1 w przedstawionej strukturze TACOT ,występuje tylko ładunek plus, gdzie minus?

W dalszej części tego Rozdziału Doktorant stwierdza, że TATB, TACOT oraz HNS, choć posiadają zadawalającą termostabilność, gdyż rozkładają się powyżej 300°C , to ich właściwości detonacyjne są niezadawalające.

Jako, że znane jest, że wprowadzenie atomów azotu do termostabilnych związków energetycznych, zwiększa ich właściwości detonacyjne, Doktorant postuluje wprowadzenie zamiast atomów azotu, poliazotowych związków

heterocyklicznych. Szeroko opisane wprowadzenie pierścieni triazolowych spełnia takie warunki, ale Doktorant postuluje, że wprowadzenie dwuazotowych pierścieni heterocyklicznych -azoli, może także spełnić takie warunki. Przykładem takiego związku jest 5,5'-bis-(pikrylo)-2,2'-bi(1,3,4-oksadiazol)-TKX-55, w którym dwa pierścienie pikrylowe połączone są mostkiem dwu oksadiazolowym. Jego prędkość detonacji jest większa niż TATB, rozkłada się termicznie w 335°C

W kolejnych Rozdziałach Doktorant przedstawia kolejne związki posiadające w swych strukturach pierścienie diazolowe, ich syntezy oraz ich stabilności termiczne i detonacyjne i porównuje te właściwości z właściwościami TATB, HNS lub TACOT.

W tych strukturach pierścienie diazolowe, występują jako indywidualne cząsteczki, w układzie indenu związane z pierścieniem benzenowym lub jako dimery związane mostkiem metinowym C-C. W tych układach, wytwarzane jest sprzężenie elektronów π - π oraz n - π , zapewniające aromatyczność tych pochodny diazolowych. Dzięki temu ulegają one nitrowaniu wprowadzając eksplozorowe grupy NO_2 , do pierścieni fenyłowych lub diazolowych zwiększając odpowiednio ich parametry detonacyjne.

Niewiążące pary elektronowe atomów azotu, w tych układach, albo zapewniają aromatyczność, albo stają się centrami zasadowymi Lewisa- brak ich zaznaczeniach na atomach azotu, na wzorach cząsteczek.

Z przedstawionych w tych Rozdziałach związków, obiecującym jest 4,7-diamino-3,8-dinitropirazolo[5,1-c]trazyna – DADNPT - prędkość detonacji wynosi 8727m/s, a niewrażliwość na tarcie i uderzenie wynosi odpowiednio > 360N, 60J.

Poza tymi diazolowymi pochodnymi Doktorant przedstawił syntezy i właściwości wybuchowe nitrowych pochodnych fenyłowych eterów

koronowych, a zwłaszcza ośmiofenylowego, w którym niewiążące pary elektronowe tlenów (nie zaznaczone) zapewniają, choć słabą, jego aromatyczność.

Innym związkiem tej grupy, jest N—tlenek benzo[c]cynnoliny (BCO), który po wprowadzeniu 4 grup nitrowych daje (TNBCO) rozkładający się powyżej 300° C, i prawdopodobnie o prędkości większej niż trotyl.

Ta część Rozprawy, którą należy traktować jak Część Literaturową, sprawia wrażenie jakby nie dokonano jej należytej korekty, nadania właściwej formy edytorskiej oraz poprawy błędnych rysunków i części tekstu. Powoduje to, że tę Część Rozprawy czyta się trudno.

Np.: Rys.2.7, gdzie jest grupa nitrozowa? Rys.4.7, i tekst z nim związany.

Bardzo często opis biegu procesu syntezy danego związku w tekście nie jest poprzedzony Schematem, a jeśli jest to na następnej stronie. Dotyczy to także, rysunków. Doktorant omawia tylko wiązania wodorowe, nie zauważa innych oddziaływań: kulombowskich, van der Waalsa, które także decydują o stabilności cząsteczek.

Na rysunkach od 2.3 do 2.10, jedne z substratów umieszczane są pod strzałkami między substratami, a produktami. Każdy substrat ma być umieszczany, tam gdzie jest miejsce na substraty!

Kolejny Rozdział 5, to Cel, zakres i sformułowanie tez pracy, w którym Doktorant po analizie danych literaturowych, jako cele swej Pracy Doktorskiej wyznaczył otrzymanie czteronitro 2,2'-bibenzoimidazolu-(TNBBI) oraz syntezy czteronitro BCO do TNBCO by opisać metodę tego procesu i wyznaczyć jego parametry detonacyjne. Te cele mają charakter nowatorski.

Aby tego dokonać wykonane będą następujące działania:

- synteza BBI i BCO oraz badania ich reaktywności w stosunku do różnych czynników nitrujących;

- optymalizacja syntez tri, tetra -BCO;
- potwierdzenie struktur otrzymywanych produktów **metodami analizy elementarnej, FTIR i NMR- H, C i N;**
- pomiary wrażliwości otrzymanych nitrowych pochodny na bodźce mechaniczne i termiczne;
- pomiary kalorymetryczne, metoda DSC i TG i w celu oznaczeniu standardowych entalpi tworzenia i parametrów detonacyjnych nitrowych pochodnych oraz ich parametrów kinetycznego rozkładu.

Wszystkie zamierzone syntezy zostały przeprowadzone i opisane w następujących rozdziałach. Syntezy prowadzono albo w autoklawach lub typowym układach: kolba okrągłodenna , termoprogramowane mieszadło magnetyczne, chłodnica zwrotna, wkraplacz. Jako mieszaniny nitrujące stosowano kwas azotowy i kwas azotowy dymiący – oleum (10%) lub kwas siarkowy (98%) lub kwas fosforowy. Reakcje prowadzono w różnych temperaturach, w różnym czasie oraz z różnymi ilościami substratów, aby otrzymać optymalne warunki prowadzenia poszczególnych reakcji. Silne mieszaniny nitrujące stosowano do wprowadzenia czwartej grupy nitrowej do pierścieni.

W Rozdziale 6 opisano syntezę BBI oraz jego soli.

Syntezy te przeprowadzono w autoklawie, stosując różne ilości substratów. Najlepsza wydajność wynosiła 60%. Pomiary DTA/TG wykazały ,że otrzymany BBI rozkłada się w ~406 °C.

W widmie protonowym NMR występują sygnały pochodzące od wiązań N-H i C-H pierścieni fenylowych. Rozszerzone ich widmo przedstawia dublet czterech sygnałów.

Doktorant przypisuje przesunięcia chemiczne od protonów związanych z węglami, które oznaczył w tekście, odpowiednimi numerach. To samo

dotyczyło widm atomów węgla w widmie „węglowym „ i atomów azotu w widmie „azotowym”.

Na rys 6.3 przedstawione jest widmo protonowe 2,2'-bibenzimidazolu, w rozszerzeniu w zakresie 7.00-7.10 ppm. Nie jest ono komentowane. Jest ono charakterystyczne dla 1,2 podstawionych pierścieni benzenowych, gdzie oddziaływania spinowe pomiędzy protonami: *orto* - *orto*, *orto-meta* dają rozszczepienie sygnałów tych protonów , takie jak na widmie na rys.6.3

W prawidłowej prezentacji widm NMR zamieszcza się strukturę badanego związku z odpowiednią numeracją atomów, by opis w tekście był zrozumiały i by móc stwierdzić prawidłowość przypisania przesunięć dla właściwego protonu.

To odnosi się do widm protonowych NMR w dalszych Rozdziałach.

Doktorant podaje w tekście, przesunięcia chemiczne sygnałów przypisanych do odpowiednich atomów, by udowodniać struktury otrzymywanych produktów.

Następne Rozdziały to opis otrzymywania i badania właściwości nitrowych pochodnych BBI. Działanie mieszaniną nitrującą $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ prowadzi do otrzymania 5,5',6,6' -tetranitro-bibenzimidazolu oraz jego niesymetrycznego izomeru 4,4',6,6'-tetranitro-bibenzimidazolu w stosunkach=9:1. Krystalizacja z acetonu usuwa ten niesymetryczny izomer.

Identyfikacja tych produktów została oparta o otrzymane protonowe widma NMR. Badania 5,5',6,6' -tetranitro-bibenzimidazolu metodą DTA.TG wykazały, że ten związek rozkłada się w 394,4 °C.

W następnym Rozdziale Doktorant opisuje nitrowania BBI za pomocą 100% kwasu azotowego. Jest to proces wysoce selektywny pozwalający otrzymać tylko izomer 5.5',6,6'- tetranitro-bibenzimidazol.

Także, 5,5',6,6' -tetranitro-bibenzimidazol można otrzymać stosując kwasy azotowe o mniejszych stężeniach do 80%. W tych stężeniach tego kwasu, występuje kation nitroniowy NO_2^+ odpowiedzialny za nitrowanie pierścieni aromatycznych bez produktów utlenienia.

Odporność na uderzenie tego izomeru wynosi: 15J, a na tarcie: 360 N.

Temperatura rozkładu – 394°C, i wymienione odporności na bodźce mechaniczne, lokują 5.5',6,6'- tetranitro-bibenzimidazol w grupie termostabilnych materiałów wybuchowych.

Te zachęcające właściwości tego związku były postawą do dalszych jego badań: wyznaczenia kinetyki rozkładu oraz standardowej entalpii tworzenia i prędkości detonacji. (metoda Kissingera, i pomiary kalorymtryczne).

Wyznaczona energia rozkładu wyniosła 289.359 kJ/mol a współczynnik częstości $A = 4.4 \times 10^{15} \text{s}^{-1}$, standardowa energia tworzenia: -470.5 kJ/mol , a prędkość detonacji: 6200 m/s. Jednak te wyliczone wartości ciepła tworzenia i prędkości detonacji są mniejsze niż dla TATB i TACIO i dlatego TNBBI nie będzie konkurencją dla tych klasycznych termostabilnych MW.

Wiadomo, że utworzenie soli amin podnosi ich temperaturę topnienia i rozkładu danej aminy, dlatego Doktorant postanowił zsyntezować sole sodowe, potasowe i amoniowe 5.5',6,6'- tetranitro-bibenzimidazolu. Protonowe, węglowe i azotowe widma NMR nie potwierdziły otrzymania soli sodowych, potasowych, tylko otrzymano sól amonową. Sól ta uwalnia amoniak w ~zakresie temperatur 180 -230 °C, a pozostałość rozkłada się w 387°C, czyli niej niż TNBBI.

Wrażliwość na bodźce mechaniczne tej soli są trochę niższe niż TNBBI, a jej standardowa entalpia tworzenia i prędkość detonacji wynoszą: 578.4 kJ/mol i 5780 m/s, czyli niższe odpowiednio niż dla TNBBI.

W następnych rozdziałach Doktorant opisuje syntezę i identyfikację nitropochodnych N-tlenku benzo[c]cynnoliny oraz jej właściwości.

Do udowodnienia otrzymania produktu poszczególnych syntez Doktorant zastosował technikę cienkowarstwowej chromatografii-TLC oraz metody multijądrowego NMR i technik DTA/TG.

Na Rys 7.1 przedstawiona jest płytka TLC z rozwiniętym produktem otrzymanym podczas syntezy N-tlenku benzo[c]cynnoliny. Widoczna jest tylko jedna plamka po stronie produktów, brak plamek substratów. Doktorant tylko stwierdza ten fakt .

Interpretacje widm, protonowych(np.: dlaczego dublety , tryplety i itd), węglowych i azotowych są fragmentaryczne stwierdzające tylko, że udowodniają strukturę otrzymanego produktu. Przypisane przesunięcia chemiczne wodorów i węgla w widmach, przedstawione są na rysunku struktury N-tlenku benzo[c]cynnoliny – rys 7.5.

Z termogramu DTA/TG, który wykonano w atmosferze powietrza, wynika, że otrzymany produkt topi się w przedziale 130 – 150 °C i ulega powolnemu utlenieniu z silnym egzotermicznym efektem w 263°C.

Reakcje nitrowania N-tlenku benzo[c]cynnoliny biegły dwuetapowo: w pierwszym etapie w reakcji tego tlenku z dymiącym kwasem azotowym (5), otrzymano dwie pochodne -trinitrowe, które rozdzielono za pomocą chromatografii kolumnowej na : 2,4,8-trinitro i 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnolinę. Struktury te zidentyfikowano interpretując widma protonowe, węglowe i azotowe. Na Rys.7.10. przedstawiona jest struktura izomeru 2,4,8 oraz przesunięcia chemiczne w widmach protonowych . węglowych i azotowych, poszczególnych wodorów, węgla i azotu w tej strukturze. Zaś na Rys.7.15 przedstawiono strukturę izomeru 2,4,10 z odpowiednimi przesunięciami chemicznymi wodorów, węgla i azotu.

W ostatnim Rozdziale 7.3 Doktorant opisuje syntezę N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny.

Syntezę tę prowadzono z użyciem 15% oleum i 100% HNO₃ w 115°C. Te ostre warunki zapewniły otrzymanie pożądanego produktu. Po oczyszczeniu surowego produktu zostały zapisane jego widma NMR: protonowe, węglowe i azotowe.

Na podstawie oznaczonych przesunięć chemicznych Doktorant stwierdził, że udowadniają one strukturę N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny. Wzór strukturalny tego związku uzupełniony jest odpowiednimi wartościami przesunięć chemicznych poszczególnych atomów.

Na Rys. 7.20. przedstawione jest widmo protonowe N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny. W tym widmie występują słabo rozdzielone dublety sygnałów, które Doktorant opisuje w tekście jako singlety?. Te małe „rozdzielenie” sugeruje nierównocенność, choć nieznaczną, pierścieni fenylowych w tym związku.

Badania DTA/TG wykazały, że ta czteronitro pochodna topi się w około 260°C i rozkłada w temperaturach powyżej 300°C. Te dane, wskazują, że związek poddany tym badaniom mógł zawierać zanieczyszczenia.

Badania optymalizacji syntezy tej pochodnej, dały najlepszą jego wydajność = 42.1%. Wyznaczone parametry reakcji jego termicznego rozkładu, pozwoliły określić energię tej reakcji = 175,891 kJ/mol i wartość A = 2.3x 10¹³/s. Zaś pomiary kalorymetryczne wykazały, że ta pochodna posiada dodatnią standardową entalpię tworzenia = 284kJ/mol, a jej prędkość detonacji wynosi 7223 m/s. Te dane lokują N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny, wśród termostabilnych materiałów wybuchowy takich, jak TATB, HNS lub TACOT.

Ale, jak Doktorant podał, kryterium 300° C, jako najniższą temperaturę, w której termostabilne materiały się topią lub termicznie rozkładają, to

temperatura topnienia N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny wynosząca $\sim 260^{\circ}\text{C}$ nie pozwala zaliczyć tego związku do termostabilnych MW. Znane mi kryterium termostabilności = 200°C , jeśli jeszcze obowiązuje, zaliczy N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny, do termostabilnych MW.

W Rozdziale - Podsumowanie Doktorant streścił pokrótce opisy syntez i właściwości badanych związków i za najważniejsze uznał otrzymanie tetranitrobibenzimidazlu, oraz syntezę N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny, które po zbadaniu ich właściwości detonacyjnych i termostabilności, Doktorant, zaproponował rozważenie dołączenie ich do grupy termostabilnych MW.

Reasumując, muszę stwierdzić, że dla zwiększenia wiarygodności proponowanych struktur otrzymywanych związków, same techniki NMR nie zawsze są w pełni wiarygodne do stwierdzania obecności grup funkcyjnych. Doktorant powinien zastosować zapowiadane w Rozdziale Cel Pracy, metodę FTIR i analizę elementarną, choćby dla najważniejszych związków. Dla ułatwienia czytania Rozprawy, korzystnie byłoby umieszczenia na początku, spisu omawianych w Rozprawie związków wraz z ich akronimami oraz dokonanie dokładnej korekty.

Do pozytywów Rozprawy mgr inż. Łukasza Gutowskiego należą:

- opisy syntez i wydzielania badanych związków;
- interpretacja wyników DTA/TG i metod kalorymetrycznych wraz z wykorzystaniem do obliczeń energii rozkładu termicznego, standardowej energii tworzenia oraz prędkości detonacji badanych związków;
- doskonała forma spisu cytowanej literatury;
- wykorzystanie wartości przesunięć chemicznych w protonowych, węglowych i azotowych NMR do udowodniania struktur badanych związków;

- obiektywne przedstawianie otrzymywanych wyników;
- szczerzy komentarz właściwości otrzymanych wyników, mimo, że nie zawsze, spełniały oczekiwania .

To wskazuje o szczerości naukowej, mgr inż. Łukasz Gutowski , co jest godne uznania.

Te pozytywy przewyższają moje uwagi zawarte w mojej Recenzji i dlatego stwierdzam że Rozprawa Doktorska mgr inż. Łukasza Gutowskiego p.t.:” Synteza i Badania Właściwości Nitrowych Pochodnych 2,2’ – Bi-benzimidazolu oraz N-tlenku benzo[c]cynnoliny o Zwiększonej Odporności na Bodźce Ciepłne”, spełnia kryteria określone w art. 13 Ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65 poz. 595 ze zm. w Dz. U. z 2005 r. Nr 164 poz. 1365) i wnoszę do Rady Wydziału Nowych Technologii i Chemii o dopuszczenie mgr inż. Łukasza Gutowskiego, do dalszych etapów postępowania w celu nadania Mu stopnia doktora z dziedziny Nauk Technicznych – dyscyplina Technologia Chemiczna.

Wicenty Skupiński