

Katowice, 8 marca 2024 r.

Prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Ocena pracy doktorskiej Pana mgr inż. Mateusza Piotra Gratzke zatytułowanej: Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych alkilopochodnych nitroguanidyny

Praca doktorska Pana Mateusza Piotra Gratzke jest poświęcona weryfikacji następującej hipotezy badawczej: czy możliwe jest otrzymanie topliwych kompozycji wybuchowych zawierających związki z grupy alkilnitroguanidyn, które mogą stanowić małowrażliwy zamiennik trotylu lub kompozycji z jego udziałem. Zatem głównym celem pracy było opracowanie i zoptymalizowanie syntezy wybranych alkilnitroguanidyn, a następnie zbadanie ich właściwości fizykochemicznych i wybuchowych oraz przeprowadzenie prób wykorzystania związków o najlepszym zestawie właściwości użytkowych w topliwych kompozycjach wybuchowych. Dalej Autor wymienia cele szczegółowe dotyczące metod syntezy, analizy struktury i właściwości otrzymanych związków, opracowania topliwych kompozycji wybuchowych z udziałem zsyntezowanych produktów, wykonania ładunków i wyznaczenia ich podstawowych parametrów detonacyjnych.

Dysertacja ma układ dość nietypowy, mianowicie wyniki badań własnych i część eksperymentalną zawarł Autor w jednym rozdziale. Nie stanowi to rzecz jasna problemu, ale myślę, że byłoby lepiej dla recenzenta by "Experimental" był oddzielnie. Inne, typowe i niezbędne elementy każdej rozprawy doktorskiej, a mianowicie streszczenia, spis treści, wykaz stosowanych skrótów, cytowana literatura są zawarte w dysertacji; łącznie 217 stron, wliczając suplement. Dorobek naukowy Autora otrzymałem w osobnym pliku, zatem wszelkie wymagania formalne zostały spełnione.

Dalej będę komentować kolejne fragmenty dysertacji w kolejności, w jakiej pojawiały się w pracy.

I tak krótki, jednostronicowy rozdział pierwszy (I) to "Wstęp", w którym Autor przedstawia szereg ważnych informacji – przyznam, że ciekawych zwłaszcza dla nie-specjalisty z zakresu materiałów wybuchowych.

Rozdział drugi, bardzo ważny, to licząca ponad 60 stron część literaturowa pracy, w której Autor przedstawił stan wiedzy odnośnie do wszystkich wątków badań własnych. Niewątpliwie Autor udowodnił, że znał stan wiedzy przystępując do sformułowania celu i zakresu badań własnych. Część literaturowa zawiera ogrom informacji faktograficznych, ale także, co bardzo ważne, ich krytyczną analizę. Byłem pod wrażeniem czytając tę część pracy – mam na myśli bogactwo treści, profesjonalizm komentarzy. Ponadto forma językowa jest bardzo dobra, co zachęca do wnikliwego czytania. Tak, niewątpliwie Autor jest bardzo dobrze przygotowany do pracy naukowej i rozumie, iż przegląd literatury to nie streszczenie tego co inni napisali, ale wnikliwa i krytyczna analiza stanu wiedzy. Dopiero takie podejście pozwala na sformułowanie innowacyjnych celów badawczych prowadzących do wyników poszerzających stan wiedzy, nie zaś do rezultatów przyczynkowych.

Rozdział trzeci zatytułowany "Hipoteza badawcza i cel pracy" w sposób jasny, precyzyjny, informuje czytającego o celu głównym badań jak i o zadaniach szczegółowych. Bardzo dobrze napisane – wiadomo czemu i dlaczego praca będzie poświęcona.

Rozdział czwarty zatytułowany "Część eksperymentalna" to kluczowy fragment dysertacji, w którym Autor przedstawia i komentuje wyniki swoich badań. Dziwi mnie jednak tytuł tego rozdziału – czy nie powinien nazywać się: "Wyniki badań własnych". A dodatkowo, osobno, powinien być rozdział zatytułowany "Część eksperymentalna", czyli jak w publikacjach (Experimental part)?

W podrozdziałach IV.1.1-1.15 Doktorant bardzo starannie opisał metody pomiarowe, które stosował w swoich badaniach. Myślę jednak, że krótkie wstępy o każdej z metod (np. NMR, analizie termicznej) są zbędne – to wiedza na poziomie studenckim.

Kolejny podrozdział jest poświęcony syntezie nitro-alkilo-guanidyn. Autor używa tu szereg razy określenia optymalizacja syntez, co nie jest adekwatne do tego, co w istocie zrobił. Jak wiadomo, optymalizacja wymaga zastosowania i zrealizowania ściśle określonego planu eksperymentów, zaś to, co Autor zrobił to próby polepszenia efektów syntez poprzez zmianę warunków ich prowadzenia. Doceniam wysiłki Doktoranta, gdy chodzi o uzyskanie możliwie najlepszych efektów procedur syntetycznych – to trudne zadanie, bardzo dobrze zrealizowane. Podrozdział 3.5 to podsumowanie badań nad syntezą zatytułowane przez Autora "Podsumowaniem optymalizacji". Chciałbym zapytać co oznacza termin oszacowana czystość? Jak oszacowana, i z jaką dokładnością?

Dalej mamy ważny podrozdział 3.7.1 poświęcony charakterystyce spektroskopowej otrzymanych pochodnych guanidyny. Analiza NMR, od której Autor rozpoczyna charakterystykę zsyntezowanych struktur nie jest najlepszej jakości. Gdy chodzi o widmo ^1H pokazane na str. 89 to nie jest ono satysfakcjonujące: brak stałych sprzężeń, nie rozszerzono odpowiednio sygnałów by multipletowość była widoczna, sygnały dodatkowe wcale nie są małe (brak ich integracji) no i przede wszystkim integracja jest nieadekwatna do liczby protonów. Także widma ^1H zamieszczone w suplemencie pozostawiają wiele do życzenia, zaś widmo pochodnej allilowej jest trudne do akceptacji, gdy chodzi o obszar protonów NH. W związku z tymi uwagami odnośnie do jakości widm ^1H NMR i braku ich profesjonalnej interpretacji mam zadanie dla Pana Magistra. Otóż, czy rozważał Pan struktury graniczne zsyntezowanych alkilo-nitro-guanidyn? I jaki wpływ na obraz widma ^1H NMR ma delokalizacja par elektronowych na atomach azotu, pary elektronowej tworzącej wiązanie podwójne oraz sprzężenie z grupą nitrową? Co do pozostałych analiz (FTIR, SR, analiza elementarna, analiza termiczna tj. TG-DSC, kalorymetria, i inne) nie mam uwag krytycznych. Szczególnie ważne są wyniki analizy elementarnej - niewatpliwie potwierdzają wysoką czystość otrzymanych związków, co jest kluczowe dla dalszych badań. Jednak, jak wytłumaczyć nie najlepszą jakość widm NMR i jednocześnie bardzo dobre wyniki analizy elementarnej? Sugeruję, iż widma ^1H zostały źle zarejestrowane – mam na myśli parametry spektrometru, co jest ważne szczególnie dla takich protonów jak te, związane z atomami azotu w analizowanych pochodnych guanidyny. Zatem analiza elementarna (bardzo dobra) jest decydująca - tak się zresztą przyjmuje w syntezie organicznej. W kolejnych podrozdziałach zbadano i omówiono wyniki pomiarów szeregu właściwości zsyntezowanych związków, a mianowicie: wrażliwość na bodźce mechaniczne, stabilność termiczną (technikami DSC/TG), gęstość, ciepło spalania i entalpię tworzenia (za pomocą kalorymetrii,

parametry wybuchowe (oszacowano metodą Kamleta), zdolność do detonacji PrNQ. Niewątpliwie, ten fragment dysertacji jest napisany bardzo dobrze, pokazuje profesjonalizm Autora i zespołu, w którym badania były realizowane. Z kolei rozdział 4 jest poświęcony funkcjonalizacji alkilonitroguanidyn podstawnikami energetycznymi. Próby te podjęto ze względu na relatywnie niskie parametry energetyczne badanych alkilo-nitro-guanidyn, obliczone metodą Kamleta (rozdział 3.7.7.). Postanowiono zatem podjąć próby zmodyfikowania łańcucha alkilowego wybranych alkilonitroguanidyn przez przyłączenie do niego prostych grup funkcyjnych o charakterze eksplozoforowym. Dalej Doktorant opisuje szczegółowo syntezy wbranych układów, w tym wysiłki zmierzające do uzyskania najlepszych efektów, gdy chodzi o czystość i wydajność syntezowanych pochodnych. Jako chemik organik doceniam ten fragment pracy – to były trudne zadania syntetyczne, należy się Autorowi uznanie. Dalej, podobnie jak w przypadku alkilo-nitro-guanidyn, przedstawiono wyniki badań fizykochemicznych otrzymanych, zmodyfikowanych materiałów, w tym potwierdzających ich strukturę i czystość. Na szczęście i tym razem analiza elementarna jest adekwatna – w pełni potwierdza czystość otrzymanych związków. Nie mam zastrzeżeń, za wyjątkiem fragmentu dotyczącego NMR (^1H w szczególności). Następnie Autor omawia, jak poprzednio dla struktur wyjściowych, wyniki badań odnośnie do właściwości otrzymanych zmodyfikowanych pochodnych. Tak jak dla alkilo-nitro-guanidyn, badania te wykonano i opisano bardzo profesjonalnie, nie mam uwag. Muszę jednak zaznaczyć, iż moja wiedza, gdy chodzi o pomiary ściśle związane z właściwościami wybuchowymi badanych materiałów jest ograniczona. Zatem opinia eksperta od tej części dysertacji będzie znacznie ważniejsza od moich komentarzy.

Rozdział 5 to Badania kompozycji *n*-propylonitroguanidyny z wybranymi, kruszącymi materiałami wybuchowymi. Obszerne, bardzo profesjonalnie opisane badania przedstawione w tym punkcie potwierdziły, iż *n*-propylowa pochodna nitroguanidyny jest faktycznie najbardziej obiecującym materiałem do zastosowań w topliwych kompozycjach wybuchowych. Bardziej szczegółowy komentarz tego fragmentu dysertacji pozostawiam specjalistom od tego rodzaju testów.

Cytowana literatura: nie mam zastrzeżeń; zacytowano ponad 160 pozycji w tym większość z ostatnich kilkunastu lat. Nie ma wątpliwości, iż tematyka dysertacji jest aktualna i nowoczesna.

W suplemencie Autor zamieścił, między innymi, widma/analizy NMR. Brak struktur, które powinny być dodane do każdego widma utrudnia i zniechęca recenzenta do ich analizy. Jednakże, nie bacząc na trudności analizowałem dane NMR, rzecz jasna komentarz do większości analiz NMR zamieściłem wcześniej – krytyczny, gdy chodzi o analizę i opis widm, szczególnie w odniesieniu do protonów związanych z atomami azotu.

Na koniec jeszcze komentarz odnośnie do graficznej oraz językowej formy pracy. Oceniam te elementy bardzo pozytywnie, chociaż wolałbym, by np. procedury syntetyczne były opisane oddzielnie. Uchybienia, rzecz jasna, zawsze można znaleźć, ale nie zwykłem wymieniać błędów technicznych, bo przecież nie wpływają one na ocenę pracy naukowej. Szczególnie doceniam zdjęcia zamieszczone w dysertacji – bardzo pomagają "zobaczyć" pracę.

No i rozdział V czyli "Podsumowanie i wnioski". Zgadzam się z Autorem, iż cele naukowe pracy zostały osiągnięte. Zsyntezowano i przebadano szeroką grupę alkilowych

pochodnych nitroguanidyny i wykazano, że pochodna *n*-propylowa jest najbardziej perspektywiczna jako składnik topliwych kompozycji wybuchowych. Co istotne, udane syntezy były wynikiem poszukiwań odpowiedniej strategii oraz testowania szerokiego wachlarza warunków prowadzenia syntez. Niepowodzeniem zakończyły się próby uzyskania pochodnych nitroalkilowych, ale to nie jest komentarz krytyczny, przeciwnie, pokazuje to, iż praca nie była przyczynkowa, że zawierała niezbędny/oczywisty dla badań naukowych element ryzyka. Doktorant wykazał także, iż przyłączenie do łańcuchów alkilowych alkilnitroguanidyn grup eksplozoforowych prowadzi do poprawy prognozowanych parametrów wybuchowych związków, lecz jednocześnie znacząco podnosi wrażliwość na bodźce mechaniczne, a także prowadzi do zaniku topnienia z utworzeniem stabilnej fazy ciekłej. Z tego powodu otrzymane pochodne nie mogą być zastosowane jako składniki topliwych kompozycji wybuchowych. Wykorzystując *n*-propylo-nitro-guanidynę wytworzono eksperymentalną kompozycję wybuchową, której parametry detonacyjne są korzystniejsze niż w przypadku trotylu (prędkość detonacji o ok. 10%, a ciśnienie o ok. 20%), Ponadto testowana kompozycja przejawia mniejszą wrażliwość na bodźce mechaniczne oraz pobudzenie cieplne i nie zawiera nitrozwiązków o wysokiej prężności par (szkodliwych dla personelu fabryk amunicyjnych). Doktorant wskazuje także, iż kompozycja PRX-1M charakteryzuje się właściwościami predestynującymi ją do zastosowania jako małowrażliwego materiału wybuchowego. Co ważne z praktycznego (technologicznego) punktu widzenia, wykorzystując PrNQ opracowano bazową kompozycję odlewaną z heksogenem jako składnikiem stałym, modyfikowaną za pomocą dodatku wosku w celu poprawy jej właściwości reologicznych oraz zmniejszenia kruchości. Opracowano także technologię odlewania jej tzn. tej kompozycji, ładunków o masie do kilkuset gramów. Ponadto, w podsumowaniu Autor przedstawia także scenariusz dalszych badań, które: a) mogłyby dotyczyć poszukiwań układów eutektycznych alkilnitroguanidyn lub dodatków stopowych, które pozwoliłyby na obniżenie temperatury topnienia kompozycji, co skutkowałoby obniżeniem kosztów ich przemysłowego wytwarzania; b) umożliwiłoby też zastosowanie pochodnej allilowej, która cechuje się nieco wyższą gęstością od *n*-propylo-nitroguanidyny; c) pozwoliłyby na rozszerzenie badań kompozycji do pełnego zakresu normy STANAG 4439, co wymagałoby stosownych dalszych badań.

Podsumowując, praca doktorska Pana mgr. Mateusza Piotra Gratzke spełnia wszystkie ustawowe, a także zwyczajowe wymagania stawiane rozprawom doktorskim. Dorobek naukowy Doktoranta dokumentujący Jego osiągnięcia jest bardzo dobry: współautorstwo w 5 publikacjach w dobrych czasopismach naukowych, 6 wystąpień konferencyjnych, staż naukowy w ramach programu Erasmus, udział w 4 projektach naukowych. Dlatego też wnioskuję do Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne – Wydział Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie, o nadanie Kandydatowi stopnia doktora nauk chemicznych. Ponadto, zważywszy na uzyskane wyniki oraz na dorobek naukowy Doktoranta, wnoszę o wyróżnienie rozprawy Pana mgr inż. Mateusza Piotra Gratzke.

Stanisław Krompiec