

Gliwice, dn. 10.04.2024 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej pt. „*Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych alkilopochodnych nitroguanidyny*”
autorstwa mgr inż. Mateusza Piotra Gratzke
przygotowanej pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Stanisława Cudziło

Od końca lat 90 ubiegłego wieku w związku z doniesieniami o szkodliwości 2,4,6-trinitrotoluenu (TNT) jak i jego uciążliwej dla środowiska produkcji obserwujemy gwałtowny wzrost zainteresowania przedsiębiorców i naukowców badaniami nad wytworzeniem nowych topliwych materiałów wysokoenergetycznych (MW), które będą mogły zastąpić TNT. Powstają liczne prace naukowe opisujące coraz to nowe materiały jak i ich potencjalne zastosowania. Niestety, droga z laboratorium do wdrożenia rozwiązania na rynek jest zawsze żmudna, a w przypadku materiałów wysokoenergetycznych obfituje w wiele niespodzianek wynikających z niewystarczającej dostępności wiedzy o ich właściwościach. Obecnie w literaturze przedmiotu pojawiają się doniesienia dotyczące metod syntezy wielu potencjalnych rodzajów MW, jednak związki te zwykle wykazują wysoką temperaturę topnienia, często zbliżoną do temperatury rozkładu. Jedną z modyfikacji struktury pozwalającą na obniżenie temperatury topnienia MW jest przyłączenie do jego cząsteczki grup alkilowych. W omawianej rozprawie doktorskiej pt. "Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych alkilopochodnych nitroguanidyny", Autor, Pan mgr inż. Mateusz Gratzke podjął się syntezy pochodnych nitroguanidyny modyfikowanych grupami alkilowymi i eksploforowymi, optymalizacji metody syntezy n-propylonitroguanidyny, wytworzenia topliwej kompozycji na bazie n-propylonitroguanidyny, zbadania właściwości fizykochemicznych, parametrów bezpieczeństwa i podstawowych parametrów wybuchowych wytworzonych substancji i kompozycji.

Strona redakcyjna/ skład tekstu

Rozprawa doktorska, przygotowana w języku polskim, składa się z czterech rozdziałów obejmujących stronę merytoryczną (*wstęp, część literaturowa, część eksperymentalna, podsumowanie i wnioski*)



oraz dwóch kolejnych (*literatura, suplement*) stanowiących uzupełnienie treści. Całkowita objętość pracy to 218 stron, z których 169 stanowi część merytoryczna. Stosunek wprowadzenia do części eksperymentalnej pracy jest właściwy. W bibliografii przedstawiono 165, w większości aktualnych, pozycji literaturowych. W dysertacji brakuje sekcji dorobek naukowy, w której Autor przedstawiłby prace, w których jest współautorem. Rozprawa nie zawiera spisu rysunków i tabel. Zamieszczony na początku dysertacji wykaz skrótów i oznaczeń ułatwia lekturę pracy, lecz nie zawiera wszystkich wprowadzonych oznaczeń np. *n-BuNQ*, *n-PrNQ*, *i-BuNQ*, *EtNQ*, *MeNQ*. Przy czym w 2 pozycji jest wprowadzona błędna nazwa.

Strona edytorska samego składu tekstu jest akceptowalna. W tekście znajdują się liczne sieroty i wdowy, można również odnaleźć drobne błędy stylistyczne i braki w interpunkcji. Rysunki przedstawione w dysertacji są w większości wysokiej jakości i są właściwie dobrane do omawianych zagadnień. W pracy zamieszczono wiele zdjęć, które w niektórych przypadkach czytelniej zastąpiłyby schematy, szczególnie w przypadku np. zastosowanej aparatury (*rys. 63, 97, 99, 101, 102a, 113*). Autor nie numeruje także rysunków panelowych.

Ocena merytoryczna rozprawy

Stronę merytoryczną rozprawy oceniam dobrze. W podsumowaniu części literaturowej Autor formułuje hipotezę („*możliwe jest otrzymanie topliwych kompozycji wybuchowych zawierających związki z grupy alkilonitroguanidyn, które mogą stanowić małowrażliwy zamiennik trotylu lub kompozycji z jego udziałem*”), którą później z sukcesem udowadnia.

Przedstawione wprowadzenie, obejmujące historię badań nad topliwymi MW, metody elaboracji, ich właściwości i potencjalne zastosowania, wydaje się być przemyślane i dowodzi dobrego zaznajomienia Autora rozprawy z omawianym tematem. Wykorzystana nomenklatura i słownictwo specjalistyczne są poprawne, a rysunki ułatwiają zrozumienie przedstawianych zagadnień. Przyniesiona literatura jest aktualna i obejmuje zarówno artykuły naukowe publikowane w międzynarodowych periodykach jak i dokumenty normatywne. Jedyną uwagę mam do rys. 1, który w treści rozprawy jest prawidłowo opisany zgodnie z cytowanym źródłem jako zmiana potencjału chemicznego w funkcji temperatury, na rysunku oś rzędnych opisana jest jako wartość bezwzględna entalpii swobodnej (G) (która właściwie nie jest mierzalna, możemy mówić jedynie o zmianie tej funkcji), podpis rysunku mówi z kolei o zmianie energii swobodnej (ΔF) układu w funkcji temperatury.

Część rozprawy dotyczącą metodologii badań Autor rozpoczyna od przedstawienia i opisu aparatury wykorzystywanej do zdefiniowania struktury i charakteryzacji wytworzonych MW, tj. spektrometria (Ramana, FTIR-ATR, ^1H NMR, ^{13}C NMR), analizy termiczne (TG/DTA DSC), analiza elementarna, ciepło spalania, ciepło detonacji, wrażliwość na bodźce proste. W tej części pracy Autor, opisując spektrometrię FTIR-ATR, opisał technikę wielokrotnego odbicia, podczas gdy, wnioskując z zakresu pomiarowego prezentowanych w pracy widm, stosował jednodbiciową przystawkę diamentową. W opisie spektrometrii Ramana zabrakło informacji o długości fali lasera wzbudzającego oraz rzeczywistej energii padającej na próbkę. W przypadku technik NMR, Autor opisał wzorcowanie aparatu na tetrametylosilanie (TMS), którego Autor nie stosował w swoich badaniach (brak sygnału TMS na widmach prezentowanych w pracy). TMS nie jest oczywiście jedynym wzorcem w spektroskopii NMR. Zakładam, iż Doktorant wzorcował spektrometr na rozpuszczalnik DMSO.



Mnogość wykorzystywanych technik pomiarowych świadczy o wszechstronnych umiejętnościach Doktoranta, zarówno w zakresie doboru odpowiednich narzędzi jak i umiejętności korzystania z nich. Ze względu na "eksperymentalny" charakter omawianej rozprawy doktorskiej, spodziewałabym się jednak, że Autor poświęci więcej miejsca omówieniu niepewności pomiarowych, którymi obarczone są otrzymywane wyniki. W tekście nie odnalazłam informacji o:

- (a) sposobie wyznaczenia niepewności pomiarowych,
- (b) procedurze weryfikacji poprawności działania wykorzystywanych urządzeń pomiarowych, szczególnie w ujęciu np. walidacji czystości uzyskanego produktu metodami analizy elementarnej i termicznej.
- (c) ilości uśrednianych pomiarów oraz powtarzalności wyników.

Dodatkowo sam opis przeprowadzonych badań bywa niejasny, jak na przykład w punkcie 3.3.1.1 optymalizacja warunków syntezy PrNQ, gdzie Autor informuje, że „przeprowadzono szereg eksperymentów zmieniając temperaturę i czas kondycjonowania” nie podano informacji pozwalającej na ocenę powtarzalności syntezy w konkretnych warunkach. W praktycznie w całej pracy brak informacji o niepewnościach pomiarowych (oraz ewentualnych błędach pomiarowych). Wyjątek stanowi pomiar gęstości metodą piknometryczną której niepewność wyznaczana jest automatycznie. Wyniki badań przedstawiono z różną ilością miejsc znaczących w ramach tego samego eksperymentu tabela 35, 48, 52. Dyskusyjne jest w wyznaczenie odległości między sondami zwarciovymi w badaniu prędkości detonacji z dokładnością do setnej części mm. Na rys. 66 i 67 dane pomiarowe są przedstawione nieprawidłowo. Nie wolno łączyć punktów pomiarowych linią łamaną. Jeśli punkty nie układają się na linii prostej, wykreśla się ciągłą krzywą, bez nagłych załamań, która nie musi przebiegać dokładnie przez wszystkie punkty pomiarowe, gdyż są one obarczone niepewnościami.

W kolejnym rozdziale Autor przedstawia syntezy alkilowych oraz zawierających grupy eksplozoforowe pochodnych nitroguanidyny a także waliduje ich strukturę chemiczną na podstawie widm NMR oraz spektroskopii wibracyjnej. Analiza widm wibracyjnych jest wykonana poprawnie. Brakuje dopasowania linii bazowej w widmach spektroskopii Ramana. Wyznaczenie położenia pików na widmach FTIR-ATR z dokładnością do setnej cm^{-1} , podczas gdy rozdzielczość zastosowanego aparatu to $\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$ jest także błędnym przedstawieniem wyników. Podstawową metodą identyfikacji niskocząsteczkowych związków organicznych jest spektrometria NMR, dlatego problematyczny jest brak całek na widmach S18, S20, S24, S26, S28, co czyni ich analizę ilościową niemożliwą. Dodatkowo, sygnał przy 2,76 ppm, który Autor przypisał grupie hydroksylowej w etanolu w widmach ^1H NMR np. S1 związku MeOH nie pochodzi od zanieczyszczenia etanolem, gdyż w DMSO sygnały etanolu pojawiają się odpowiednio przy: 1,06 ppm ($-\text{CH}_3$), 3,44 ppm ($-\text{CH}_2-$), 4,55 ppm ($-\text{OH}$) (doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00417). Sygnał ten (2,76 ppm) należało przyporządkować protonom CH_3 w MeNQ, gdyż tylko w tym przypadku wartości całek są zgodne z postulowaną strukturą.



Do przetestowania stawianych hipotez, tj. wykonania małowrażliwej topliwej kompozycji, Autor wybrał n-alkiloguanidyny. Taki dobór materiałów bazowych świadczy o przemyślanym planie badawczym i pozwala na sprawdzenie właściwości fizykochemicznych w szerokim zakresie konfiguracji kompozycji. Rezultaty zebrane w ramach realizacji badań przedstawione zostały zarówno w postaci wykresów jak i tablic, co daje możliwość ich dalszego wykorzystania, choćby do przygotowania symulacji komputerowych. Poza ilościowym i jakościowym opisem danych, Autor przedstawił wysokiej jakości zdjęcia pozwalające potwierdzić parametry detonacyjne uzyskanych materiałów i wytworzonych z nich kompozycji, które stanowią znakomite uzupełnienie przedstawianych wyników. Opis otrzymywanych wyników jest spójny i składa się w logiczną całość, która potwierdza stawiane przez Doktoranta tezy badawcze.

W mojej ocenie przeprowadzone prace badawcze mogą być interesujące zarówno z punktu widzenia nauk podstawowych - próby zrozumienia mechanizmów rządzących materią w poprzez modyfikacje chemiczną struktury cząsteczek w kierunku projektowania na miarę ich właściwości fizykochemicznych jak i potencjalnych zastosowań - praktycznego wykorzystania opracowanych kompozycji. Myślę, że Autor mógł pokusić się o bardziej szczegółowe i szersze przedstawienie wniosków płynących ze zrealizowanych badań.

Uważam, że Doktorantowi udało się potwierdzić stawiane tezy i wykazać, że możliwe jest otrzymanie topliwych kompozycji wybuchowych zawierających związki z grupy alkilonitroguanidyn, które mogą stanowić małowrażliwy zamiennik trotylu lub kompozycji z jego udziałem.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że rezultaty badań przeprowadzonych w ramach realizacji ocenianej rozprawy doktorskiej przedstawione zostały jedynie w jednej publikacji w recenzowanym periodyku o zasięgu międzynarodowym i współczynniku Impact Factor 1,8 (70 pkt MNiSW), a Doktorant jest współautorem kolejnych pięciu artykułów o sumarycznym współczynniku IF przekraczającym wartość 29.

Podsumowanie

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do oceny rozprawa doktorska dotyczy interesującego zagadnienia o dużym potencjale aplikacyjnym, postawione tezy są przemyślane i sprawnie udowodnione przez Autora w ramach dobrze zaplanowanego programu badawczego. Słaby dorobek publikacyjny w zakresie tematyki pracy doktorskiej nie umniejsza wysokiej wartości merytorycznej przygotowanej rozprawy, w której poza brakiem dyskusji niepewności pomiarowych, nie dopatrzyłam się większych uchybień.

Mając na uwadze powyższe, stwierdzam, że recenzowana rozprawa doktorska spełnia warunki określone w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (t.j. Dz. U. z 2023 r. poz.742 z późn. zm.) i na tej podstawie wnioskuję do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wojskowej Akademii Technicznej o przyjęcie rozprawy doktorskiej Pana mgr. inż. Mateusza Piotra Gratzke i dopuszczenie go do publicznej obrony.