

Prof. dr hab. inż. Jolanta Biegańska
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
Wydział Energetyki i Paliw
Katedra Energetyki Wodorowej
e-mail: biega@agh.edu.pl

Kraków, 09.08.2024 r.

Recenzja

rozprawy doktorskiej mgr inż. Klaudii PAWLUS

pt.: „**Synthesis and investigation of the properties of energetic coordination compounds**”

"Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych"

Promotorem rozprawy jest prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski, Profesor Politechniki Śląskiej, a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Tomasz Jarosz.

1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawą opracowania recenzji jest Pismo prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer, Przewodniczącej Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach z dnia 19 czerwca 2024 roku, dotyczące wykonania recenzji wspomnianej rozprawy.

2. Celowość podjęcia tematu

Podjęcie tematu „Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych” jest ważne i celowe z użytecznego punktu widzenia, szczególnie ze względu na toksyczność stosowanych dotychczas preparatów.

Opracowanie nowych substancji – wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych może stanowić alternatywę dla materiałów wybuchowych inicjujących – azydki ołowiu(II) (lead(II) azide – LA) i styfninianu ołowiu(II) (lead(II) styphnate – LS) oraz kruszącego materiału wybuchowego stosowanego w zapalnikach, lontach detonujących i pobudzacach – tetraazotanu pentaerytrytolu (pentaerythritol tetranitrate – PETN).

Doktorantka zauważa, że wysokoenergetyczne związki koordynacyjne, będące przedmiotem badań, wymagają spełnienia pewnych właściwości tj. braku wrażliwości na wilgoć i światło, łatwej zdolności zainicjowania i równocześnie bezpiecznej manipulacji. Powinny być również stabilne termicznie i chemicznie a w procesie rozkładu nie powinny generować toksycznych produktów gazowych.

Te spostrzeżenia zainspirowały Doktorantkę do podjęcia badań nad opracowaniem nowych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych cechujących się wysokimi parametrami bezpieczeństwa i fali uderzeniowej oraz szybkim przejściem deflagracji do detonacji. Słusznie zauważa, że z uwagi na zastosowanie, powinny mieć małą wrażliwość na tarcie i uderzenie a wysoką wartość całkowitej energii wybuchu i ciśnienia.

Doktorantka sformułowała problem badawczy i naświetliła cel rozprawy.

Głównym celem było:

- określenie możliwości otrzymania nowych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych (energetic coordination compounds – ECCs) zawierających ligand o charakterze aminy alifatycznej,
- zbadanie otrzymanych ECCs pod kątem parametrów bezpieczeństwa i możliwości praktycznego zastosowania jako „zielonej” alternatywy dla zastąpienia PETN stosowanego obecnie w zapalnikach.

Ważnym aspektem pracy było otrzymanie związków, bez konieczności prowadzenia wieloetapowej syntezy i procedur oczyszczania (wpływa to na obniżenie kosztów produkcji i zmniejsza ryzyko pracy z takimi materiałami) o parametrach energetycznych porównywalnych z właściwościami materiałów stosowanych w zapalnikach: LA i PETN.

Doktorantka zauważyła znaczenie opracowania nowych związków, które spełniając niektóre postulaty zielonej chemii (np. „mniej niebezpieczne syntezy chemiczne”, „projektowanie bezpieczniejszych produktów chemicznych”) zagwarantują skuteczność działania przy jednoczesnym zmniejszeniu toksyczności. Dodatkowo, proces rozkładu takich materiałów cechować powinna emisja nietoksycznych produktów gazowych (dym, tlenek węgla, azot). Przeważnie określa się je mianem „zielonych” materiałów wybuchowych (MW).

Wytyczne cele badawcze wpisują się w politykę Unii Europejskiej: „być przyjaznym dla środowiska, w którym żyjemy” – obniżenie szkodliwości stosowania substancji toksycznych.

Zadania badawcze nakreślone przez Doktorantkę obejmowały:

- wytypowanie, na podstawie danych literaturowych, amin alifatycznych 1,2-etylenodiaminy i 1,3-diaminopropanu do syntezy ECCs,
- syntezę wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych metali przejściowych (żelazo, nikiel, miedź, cynk) zawierających ligandy w postaci amin alifatycznych (1,2-etylenodiamina, 1,3-propylenodiamina, tris-(2-aminoetylo)amina i tris-(3-aminopropilo)amina) z anionem azotanowym i nadchloranowym,
- oznaczenie struktury i morfologii otrzymanych związków,
- ocenę wpływu długości łańcucha, jego stopnia rozgałęzienia i zawartości azotu w cząsteczce, na właściwości wybuchowe,
- ocenę wrażliwości na bodźce mechaniczne (tarcie i uderzenie),
- wyznaczenie temperatury zapłonu/wybuchu,
- określenie zdolności detonacyjnej (pomiar ciśnienia i prędkości detonacji).

3. Ogólna charakterystyka rozprawy

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska liczy 177 stron; zawiera 95 rysunków i 44 tabele. W pracy utrzymano następujące proporcje: przegląd literatury – 60 str. (ok. 1/3 obj. pracy), część eksperymentalna z wynikami i dyskusją – 35 stron.

W bibliografii (223 pozycje) wszystkie opracowania stanowią publikacje obcojęzyczne, z czego 49% to materiały źródłowe z ostatnich 10 lat.

4. Ocena merytoryczna rozprawy

Metodyka pracy

Doktorantka scharakteryzowała, w oparciu o obszerny przegląd literaturowy, związki koordynacyjne i opisała możliwości ich syntezy. Szczegółowo przedstawiła budowę, dobór metalu do syntezy (nie powinien być toksyczny), właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych zawierających ligand alifatyczny, ligandy heterocykliczne i oksadiazole oraz sposób oczyszczania. Zwróciła szczególną uwagę na właściwości energetyczne (ciśnienie, prędkość detonacji) i zauważyła, że są to często parametry obliczane w oparciu o programy komputerowe, co było kolejną inspiracją do wykonania rzetelnych badań tych właściwości w warunkach rzeczywistych.

Wskazała na istotny problem identyfikacji otrzymanych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych. W tym celu wprowadziła do analizy metody instrumentalne umożliwiające zarówno identyfikację grup funkcyjnych w cząsteczkach związku, ich morfologię jak i określenie właściwości redoks.

Z uwagi na charakter aplikacyjny – alternatywa dla stosownych MW, zaproponowała ocenę wrażliwości na bodźce mechaniczne, oraz w oparciu o analizy termochemiczne wyznaczyła temperatury zapłonu/wybuchu. Dla wybranych związków (potencjalnych MW do zastosowania w zapalnikach) przeprowadziła ocenę właściwości energetycznych w teście wybuchu podwodnego.

Podjęte przez Doktorantkę badania zaowocowały zsyntezowaniem i analizą 32 wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych zawierających aniony azotanowe i nadchloranowe metali przejściowych (żelaza, niklu, miedzi i cynku) z 1,2-etylenodiaminą, 1,3-propylenodiaminą, tris-(2-aminoetylo)aminą i tris-(3-aminopropylo)aminą jako ligandy alifatyczne. Związki otrzymano metodą syntezy w roztworze wodnym (nietoksyczny charakter soli metali i dobra rozpuszczalność ich oraz ligandów w wodzie).

Uzyskano szereg nowych związków ECCs, które nie były opisane w literaturze.

Ocena otrzymanych wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych obejmowała:

- analizę struktury za pomocą spektroskopii w podczerwieni IR-ATR, przy użyciu spektrometru Perkin-Elmer Spectrum Two (Waltham, MA, 36 USA) z uniwersalnym modulem osłabionego całkowitego współczynnika Odbicia (UATR) (Single 37 Reflection Diamond),
- identyfikację charakterystycznych grup funkcyjnych za pomocą spektroskopii Ramana, przy użyciu spektrometru Ramana InVia firmy Renishaw (Wielka Brytania) wyposażonego w mikroskop DM 2500 firmy Leica (Niemcy); źródłem wzbudzenia był laser gazowy helowo-neonowy,
- morfologię przy użyciu:
 - skaningowego mikroskopu elektronowego Inspect S50-FEI oraz Phenom z detektorem EDS; pole elektryczne 10 i 15 kV, powiększenie 2000x,
 - proszkowej dyfrakcji promieni rentgenowskich przy użyciu dyfraktometru Rigaku MiniFlex 600 z zastosowaniem krzemowego detektora paskowego na ciele stałym D/teX Ultra,
- właściwości redoks – informacje o zachodzących procesach elektrochemicznych, pomiarem woltamperometrii cyklicznej przeprowadzonej przy użyciu potencjostatów Metrohm-Autolab PGSTAT 302N i PGSTAT M101 w standardowym trójelektrodowym ogniwie elektrochemicznym,
- badanie wrażliwości na tarcie na aparacie Petersa wg normy PN-EN 13631-3:2005,
- badanie wrażliwości na uderzenie na kafarze według BAM, zgodnie z normą PN-EN 13631-4:2004,
- wyznaczenie temperatury zapłonu/wybuchu:
 - za pomocą Automatycznego Testera Temperatury Wybuchu – AET 402 (OZM Research, Bliznovice, Czechy) pracującego w zakresie temperatur od 100 do 400 °C,
 - techniką uzupełniającą poprzez analizę różnicowej kalorymetrii skaningowej (ang. differential scanning calorimetry – DSC) przy użyciu kalorymetru skaningowego DSC 3 (Mettler-Toledo), ogrzewając próbkę w zakresie temperatur od 20 do 350 °C,
- określenie parametrów energetycznych w prototypowych zapalnikach (dla wybranych sześciu ECCs) wykonane w teście wybuchu podwodnego zgodnie z normą EN 13763-15:2004; dane z czujnika rejestrowano kondycjonerem sygnału AMC VIBRO CONDITION 8000D i oscyloskopem Textronic a uzyskane przebiegi fali uderzeniowej analizowano za pomocą oprogramowania Origin,
- zdolność inicjalną względem PETN – zastępowano ten MW w zapalniku wybranymi ECCs.

Zastosowane metody badawcze są adekwatne do zakresu poszczególnych zadań.

Doktorantka prowadziła badania w skali laboratoryjnej. Dla potwierdzenia wyników wykonywała powtórzenia pięciokrotne. W niektórych przypadkach stosowała techniki potwierdzające (morfologia, temperatura zapłonu/wybuchu). Należy podkreślić, że przeprowadzono bardzo dużą liczbę eksperymentów świadczących o rzetelnym podejściu do pracy naukowej.

Biorąc pod uwagę: dobór tematu, problem badawczy, cel rozprawy jak również zastosowane metody i uzyskane wyniki, wyrażam przekonanie, że:

- rozpatrywany problem stanowi zagadnienie naukowe w dyscyplinie „Nauki Chemiczne” – otrzymywanie i badanie właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych gwarantujących skuteczność działania porównywalną do MW stosowanych w zapalnikach,
- cel rozprawy obejmujący syntezę nowych 32 ECCs spełniających „zieloną” alternatywę dla obecnie stosowanych MW został rozwiązany poprawnie,
- poprawnie dobrano i zastosowano metody badawcze – uwypuklenia wymaga fakt użycia licznych metod instrumentalnych a przede wszystkim zastosowania spektroskopii w podczerwieni i przedstawienia widm w całości oraz zastosowania po raz pierwszy widm ramanowskich do analizy struktury i identyfikacji nowych związków,
- poprawna jest interpretacja uzyskanych wyników – należy podkreślić ogrom pracy włożony przez Doktorantkę do wykonania licznych syntez, analiz i identyfikacji.

Biorąc pod uwagę powyższe jestem przekonana, że rozprawa zasługuje na wyróżnienie.

Zagadnienia naukowe rozwiązane samodzielnie przez Doktorantkę

Doktorantka dokonała przeglądu literatury w zakresie poruszanej tematyki, co pozwoliło na wyciągnięcie konstruktywnych wniosków i przeprowadzenie prac eksperymentalnych. Jest ważną częścią rozprawy, bo ukierunkowuje na badania w tym obszarze.

Prace eksperymentalne, których wyniki zamieszczono w rozdziale 5 (Experimental section) to najważniejsza część rozprawy – dowodzi samodzielności i dojrzałości badawczej.

Doktorantka przeprowadziła syntezy nowych związków, opracowała metody pozwalające na ich pełną identyfikację, zaproponowała i przeprowadziła badania przydatności aplikacyjnej, przeanalizowała wyniki badań i sformułowała wnioski.

Ocena znajomości przedmiotu zagadnienia przez Doktorantkę

W rozprawie wykazano się przeglądem literatury obejmującym 223 pozycje – publikacje zagraniczne z ostatnich lat. Dotyczą stricte prowadzonych badań z zakresu syntezy i właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych.

Doktorantka opisuje szczegółowo przedstawiane w literaturze związki spełniające postulaty zielonej chemii, które mogą być alternatywą dla LA, LS i PETN.

Wyciąga rzeczowe wnioski i dostrzega możliwości zastosowania nowo opracowanego materiału (Cu-L2-C) jako alternatywy PETN, co było zamiarem podejmowanych badań i realizacji doktoratu.

Uważam, że recenzowana rozprawa jest dowodem na eksperymentalne umiejętności Doktorantki i rzetelne przygotowanie do prowadzenia prac naukowych.

5. Uwagi dyskusyjne i wątpliwości

Po przeczytaniu ocenianej rozprawy doktorskiej nasuwają mi się pewne pytania.

W rozdziale 7 pkt. 5, napisała Pani, że: „... zmniejszenie liczby etapów syntezy (brak etapu oczyszczania) jest zaletą ze względu na zmniejszenie kosztów produkcji, ...”.

Moje pytanie brzmi:

1. Czy próbowano oszacować jaki faktycznie zysk można osiągnąć?

Kolejne pytanie dotyczy dalszych losów opracowanych związków.

2. Czy będzie Pani aplikować wdrożenie i jakie badania należy jeszcze wykonać by była szansa powodzenia?

6. Uwagi szczegółowe i redakcyjne

Rozprawa została starannie zredagowana przez Doktorantkę. Znalazłam jednak błędy typu redakcyjnego:

- str. 4 – Table 1 (wiersz 3d) jest „ $T_{\text{det. [K]h}} 3401$ ”, powinno być „ $T_{\text{det. [°C]h}} 3127.85$ ”,
- str. 14 – (wiersz 11d) jest „... temperature (298 K) ...”, powinno być „... temperature (24.85 °C) ...”,
- str. 39 – (wiersz 12g) jest „... below (Fig. 9):”, powinno być „... below (Tab. 9):”,
- str. 46 – (wiersz 8g) jest „(143 K); (123 K); (133 K)”, powinno być „(-130.15 °C); (-150.15 °C); (-140.15 °C)”,
- str. 65 – (wiersz 12d) jest „textbf(180)”, powinno być „(180)”
- str. 79 – (wiersz 6d) jest „... (at 298 K) ...”, powinno być „... (at 25 °C) ...”,
- str. 91 – (wiersz 18g) jest „... of 5 K/min ...”, powinno być „... of 5 °C/min ...”,
- str. 130 – [7] jest „*Journal of hazardous materials*, ...”, powinno być „*Journal of Hazardous Materials*, ...”, podobnie [11], [42], [54], itd. Uwaga dotyczy innych pozycji Bibliography – należałoby ujednolicić wielkość liter,
- str. 132 – [31] jest „*Research*, pages 208–10, 2018.”, powinno być „*Research*, 3(2), 8-10, 2018.”,
[32] jest „*Langmuir*, 2023.”, powinno być „*Langmuir*, 39(26), 8941-9272, 2023.”,
- str. 135 – [56] jest „material (n= 65.60%), 2011.”, powinno być „material (n= 65.60%), *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 637(3-4), 450-455, 2011.”,
- str. 136 – [67] jest „MAINTENANCE MANUAL. Department of the army technical manual. CHANGE, 100:2, 1964.” Nie odnaleziono tego opracowania.
[71] jest „..., 2009.”, powinno być „..., *European Journal of Organic Chemistry*, (35), 6198-6204, 2009.”,

- str. 138 – [81] jest „Kenneth D Karlin, Jon Zubieta, et al. Copper coordination chemistry: biochemical & inorganic perspectives. (No Title), 1983. ”, powinno być „ *Copper coordination chemistry: biochemical & inorganic perspectives* / edited by Kenneth D. Karlin and Jon Zubieta. Guilderland, N.Y.: Adenine Press, 1983.”,
[89] jest „ ... *Explosivstoffe*, 8(-):181, 1970.”, powinno być „ ... *Explosivstoffe*, 8(8):181-183, 1970.”,
- str. 140 – [103] jest „2011.”, powinno być „ *European Journal of Inorganic Chemistry*, (15), 2367-2379, 2011.”,
[105] jest „-, -(-)-, 2016.”, powinno być „*ACS Applied Materials & Interfaces*, 33(8), 21674-21682, 2016.”,
- str. 150 – [198] jest „CRC press, 2011.”, powinno być „CRC Press. Taylor & Francis Group. 2011.”,
[201] jest „Raman spectroscopy. *New York*,”, powinno być „*Raman spectroscopy*. New York: McGraw-Hill,”,
- str. 151 – [221] jest „ ... of cl-20 with binders htpb, pban, gap and polynimmo. ... ”, powinno być „ ... of CL-20 with binders HTPB, PBAN, GAP and polyNIMMO. ... ”.

Wykazane uwagi nie pomniejszają wartości recenzowanej rozprawy i nie mają wpływu na końcową ocenę.

7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Podjęcie tematu badawczego i założenia rozprawy doktorskiej uważam za celowe, prawidłowo uzasadnione. Doktorantka wykazuje bardzo dobrą wiedzę na ten temat. Opracowała i zsyntezowała 32 nowe wysokoenergetyczne związki koordynacyjne, z których 6 może stanowić alternatywę dla PETN w zapalnikach.

Dowodła umiejętności samodzielnego formułowania problemów naukowych oraz prowadzenia badań dla ich rozwiązania wraz z analizą i prezentowaniem wyników.

W moim przekonaniu, przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii PAWLUS pt.: „*Synthesis and investigation of the properties of energetic coordination*” („*Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych*”) przygotowana pod opieką promotora – prof. dr hab. inż. Mieczysława Łapkowskiego, Profesora Politechniki Śląskiej i promotora pomocniczego dr hab. inż. Tomasza Jarosza, spełnia wszystkie warunki i wymagania stawiane rozprawom doktorskim w rozumieniu Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018 poz. 1668).

Wnioskuje o przyjęcie rozprawy przez Radę Naukową Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej w Gliwicach i dopuszczenie jej Autorki do publicznej obrony.

Wnioskuje również o wyróżnienie przedmiotowej rozprawy.

*Podpisano odręcznie przez
autora*