



Dr hab. Inż. Tomasz Gołofit, prof. Uczelni

Politechnika Warszawska

WYDZIAŁ CHEMICZNY

ZAKŁAD MATERIAŁÓW WYSOKOENERGETYCZNYCH

00-664 Warszawa, ul. Noakowskiego 3

tel. (022) 234-71-04, e-mail: tomasz.golofit@pw.edu.pl



Warszawa, 23.08.2024

RECENZJA ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Klaudii Pawlus

zatytułowanej

"Synteza i badanie właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych"

"Synthesis and investigation of the properties of energetic coordination compounds"

Podstawa wykonania recenzji

Uchwała Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej RDNCh.512.5.2024 z dnia 19 czerwca oraz pismo Przewodniczącej Rady Naukowej Dyscypliny Nauki Chemiczne Pani prof. dr hab. inż. Doroty Neugebauer z dnia 19 czerwca 2024 roku.

Podstawa prawna: zgodność z wytycznymi przedstawionymi w art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce.

Przedmiot recenzji

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska mgr inż. Klaudii Pawlus, która była realizowana na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Promotorem rozprawy był prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski, a promotorem pomocniczym dr hab. inż. Tomasz Jarosz.

Wybór tematu i określenie problematyki badawczej

Obecnie stosowane materiały wybuchowe (MW) mają szereg wad, takich jak duża wrażliwość na bodźce zewnętrzne, uciążliwa produkcja, toksyczność. Przykładem powszechnie stosowanego materiału wybuchowego, który posiada szereg wad jest 2,4,6-trinitrotoluen. Związek ten nie spełnia wymagań niewrażliwości na bodźce zewnętrzne, a przy jego produkcji powstają duże ilości odpadów. Przed MW stawiane są również coraz większe wymagania dotyczące efektywności energetycznej czy bezpieczeństwa użytkowania. Prowadzi to do

poszukiwań nowych materiałów wybuchowych. Badania prowadzone są nad otrzymaniem nowych materiałów wybuchowych molekularnych, a także nowych mieszanin wybuchowych. Poszukuje się nowych, niskotopliwych MW mogących zastąpić trotyl czy paliw raketowych, których składniki nie zawierają atomów chloru. Prowadzone są również badania nad wyeliminowaniem metali ciężkich z mas inicjujących.

Wśród nowych materiałów wybuchowych molekularnych dużą grupę stanowią koordynacyjne materiały wybuchowe (KMW). Związki te zbudowane są z kationów metali przejściowych. Kation metalu odpowiada za geometrię związku i ilość ligandów. Ligandami są cząsteczki obojętne lub aniony zawierające atom pierwiastka z wolną parą elektronową. W koordynacyjnych materiałach wybuchowych jako ligandy stosuje się amoniak, hydrazynę, aminy oraz związki o dużej zawartości azotu. Ligandy mają ujemny bilans tlenowy i w trakcie rozkładu są utleniane tlenem z reszt kwasowych. Z tego powodu anion powinien zawierać dużą ilość tlenu. Najczęściej stosuje się aniony kwasu chlorowego(VII) lub azotowego(V). Duża ilość publikacji w tematyce koordynacyjnych materiałów wybuchowych wskazuje, że jest to ważne zagadnienie, którym zajmuje się szereg ośrodków badawczych. Związki takie mogą znaleźć zastosowanie jako materiały wybuchowe inicjujące, kruszące oraz składniki paliw raketowych.

W mojej ocenie przyjęte przez Panią mgr inż. Klaudię Pawlus założenia pracy były w pełni słuszne, a postawiony cel sformułowany prawidłowo – otrzymanie nowych, wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych, zbadanie ich właściwości oraz próba wykorzystania ich jako zamiennik pentrytu w zapalnikach. Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej, dotyczącej syntezy i badania właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych jest istotna z naukowego i aplikacyjnego punktu widzenia.

Struktura i strona edytorska rozprawy

Praca została napisana w języku angielskim i jest obszernym opracowaniem liczącym 152 strony. Na końcu pracy umieszczono 25 stronicowy załącznik zawierający dodatkowe wykresy, zdjęcia i tabele przedstawiające uzyskane wyniki.

Rozprawa doktorska składa się z 9 rozdziałów i załącznika. Praca ma klasyczny układ treści. Rozdziały pracy to odpowiednio: 1. Wprowadzenie, 2. Cel i zakres pracy, 3. Przegląd literatury, 4. Podstawy teoretyczne stosowanych metod instrumentalnych, 5. Część eksperymentalna, 6. Wyniki i dyskusja, 7. Streszczenie, 8. Wnioski, 9. Bibliografia. Bibliografia zawiera 223 pozycje literaturowe. Cytowana literatura stanowi aktualne publikacje. Część badawcza pracy znajduje się od 85 do 122 strony oraz w załączniku od strony 153 do 177. W pracy i załączniku przedstawiono łącznie 44 tabele oraz 95 rysunków. W części opisowej pracy, niektóre wyniki są zdublowane, tzn. przedstawione w postaci wykresów i tabel, co nie powinno mieć miejsca. Wyniki zostały dwukrotnie przedstawione np.: w postaci wykresów (rys. 52 i 53) i tabeli (tab. 32).

Stwierdzam, że praca została napisana poprawnie pod względem edytorskim. Praca ma nieznaczne braki (np. brak w spisie treści rozdziałów: Spis rysunków, Spis tabel). Zdarzały się pojedyncze błędy edytorskie, np.

- brak odwołania w tekście do rys. 10, 41, 52, 53;
- brak odwołania w tekście do tabeli 30, 32;
- błędne odwołanie do tab. 9;

- nieprawidłowe oznaczenie związków; związku 18 na stronie 59; związków 19 i 20 na stronie 60, związków 11 i 13 str. 70;
- „puste przestrzenie” – np.: str. 38, 69, 86;
- nieprawidłowe nazewnictwo i wzory związków chemicznych, np.: azydek ołowiu PbN₆, anion nadchloranowy – zamiast chloranowy(VII);
- nieprawidłowy zapis wartości liczbowych (tabela 34);
- brak wartości liczbowych na osi Y, rys. 57;
- niespójny zapis literatury.

Jednak mieści się to w ogólnie przyjętych kryteriach dla prac naukowych. Pojawiające się błędy edytorskie nie umniejszają wartości pracy. Podsumowując, **zaprezentowana struktura pracy odpowiada oczekiwaniom stawianym rozprawom doktorskim.**

Ocena merytoryczna pracy

Ocena ogólnej wiedzy teoretycznej Doktorantki

Część teoretyczna pracy zawiera dwa rozdziały: „Przegląd literatury” oraz „Podstawy teoretyczne stosowanych metod instrumentalnych”. W przeglądzie literatury została opisana budowa związków koordynacyjnych, z wyszczególnieniem koordynacyjnych materiałów wybuchowych i wykorzystywanych do ich otrzymywania kationów, ligandów i anionów. Doktorantka przedstawiła różne drogi syntezy KMW oraz ich metody wydzielania i oczyszczania. Kolejne rozdziały pracy zawierają opisy KMW, pogrupowane w zależności od ligandów wchodzących w skład tych związków. Opisanymi grupami związków są KMW zawierające jako ligandy:

- amoniak,
- hydrazynę,
- ligandy alifatyczne, takie jak: 1,2-etylenodiamina, etylenodinitramina, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobutan, aminoguanidyna, 3-amino-1-nitroguanidyna, triaminoguanidyna, karbohydryd,
- związki heterocykliczne, takie jak: triazole, tetrazole, oksadiazole i ich pochodne.

Autorka opisując kolejne związki numerowała je, co ułatwia czytelnikowi zapoznanie się z zebranymi wynikami. W części literaturowej zaprezentowano 215 związków, przedstawiając ich właściwości fizykochemiczne i użytkowe. Autorka sygnalizuje, że w literaturze podanych jest wiele przykładów KMW jednak, dla wielu związków podane parametry detonacyjne są obliczone. W opisie związków przedstawionym w rozprawie, w niektórych miejscach brak informacji, czy cytowane dane są eksperymentalne czy teoretyczne, np.: tabela 7, 14, 21.

Doktorantka dokonała szerokiego przeglądu literatury (223 pozycje literaturowe). Niestety wśród cytowanych pozycji zabrakło prac opisujących wyniki badań nad kompleksowymi materiałami wybuchowymi prowadzonymi na Uczelni, w której Doktorantka realizowała swoje badania.

Kolejny rozdział rozprawy dotyczy wykorzystanych technik badawczych zastosowanych przez Autorkę w trakcie realizacji badań. Opisano metody spektroskopowe

pozwalające na identyfikację grup funkcyjnych występujących w związkach, takie jak: spektroskopia w podczerwieni oraz spektroskopia Ramana. Przedstawiono skaningową mikroskopię elektronową pozwalającą na analizę powierzchni próbek oraz dyfraktometrię rentgenowską wykorzystywaną do określenia parametrów sieci krystalograficznych. Kolejną opisaną techniką pomiarową była woltamperometria cykliczna. Metoda ta znajduje zastosowanie w jakościowych analizach środowiskowych, toksykologicznych i przemysłowych do oznaczania niewielkich ilości substancji oraz do badania przebiegu procesów elektrochemicznych. W rozdziale „Podstawy teoretyczne stosowanych metod instrumentalnych” zostały opisane metody oznaczania wrażliwość na tarcie i uderzenie, bodźce termiczne i zdolność do wykonania pracy. Są to metody pozwalające na sprawdzenie, czy badany związek jest bezpieczny w posługiwaniu i może znaleźć praktyczne zastosowanie jako materiał wysokoenergetyczny. Autorka przedstawiła znormalizowane metody badania wrażliwość na tarcie na aparacie Petersa oraz badania wrażliwości na uderzenie za pomocą młota wolnospadowego. Skrótowo zostały opisane metody termiczne badania materiałów: wyznaczanie temperatury zapłonu/wybuchu oraz analiza DSC. Ostatnią opisaną metodą były badania porównawcze zdolności do wykonania pracy w teście wybuchu podwodnego zgodnie z normą EN 13763-15.

Przedstawione w części teoretycznej informacje na temat syntezy koordynacyjnych materiałów wybuchowych oraz metody badawcze i ilość zacytowanych pozycji literaturowych wskazują, że **Doktorantka posiada ogólną wiedzę teoretyczną w zakresie związanym z tematyką rozprawy doktorskiej.**

Ocena umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej

Część eksperymentalna oraz omówienie wyników. Doktorantka przeprowadziła syntezy 32 związków kompleksowych żelaza, niklu, miedzi i cynku. Jako ligandy zastosowano 1,2-diaminoetan; 1,3-diaminopropan; tris(2-aminoetylo)aminę oraz tris(3-amino-propylo)aminę, a jako aniony: anion chloranowy(VII) i azotanowy(V). Wszystkie substancje otrzymano zgodnie z tym samym przepisem laboratoryjnym, zmieniając substraty wykorzystane do syntezy.

W otrzymanych substancjach potwierdzono występowanie zaplanowanych grup funkcyjnych za pomocą analizy widma IR. Autorka w tym rozdziale stwierdza również, że wiele z otrzymanych substancji zawiera wodę oraz amoniak. **Dlaczego więc, nie oznaczono zawartości wody w próbkach, skoro woda silnie wpływa na właściwości użytkowe MW? Skąd pochodzi amoniak w otrzymanych substancjach?** Autorka podsumowując pierwszy rozdział części eksperymentalnej zawierający opisy i interpretację widm IR w podczerwieni napisała, że wszystkie związki udało się otrzymać podając (w części eksperymentalnej) wydajności poszczególnych reakcji. **W jaki sposób policzono więc wydajność reakcji nie znając budowy otrzymanych związków czy zawartości wody?**

Podjęto próbę wykorzystania dyfrakcji rentgenowskiej do zbadania struktury otrzymanych substancji. Doktorantce nie udało się otrzymać dostatecznie dużych monokryształów. Wykonano pomiary dla proszków otrzymanych substancji. Potwierdzono, że zazwyczaj otrzymano układy wielofazowe lub amorficzne.

Kolejną metodą wykorzystaną do scharakteryzowania otrzymanych substancji była skaningowa mikroskopia elektronowa. Dokonano interpretacji otrzymanych obrazów.

Stwierdzono, że otrzymane KMW z ligandami 1,2-diaminoetanem i 1,3-diaminopropanem najczęściej wykazują strukturę krystaliczną a z pozostałymi ligandami strukturę amorficzną. Napisano również, że związki zawierające 1,3-diaminopropan charakteryzują się większym upakowaniem przestrzennym cząsteczek. **Na jakiej podstawie oznaczano upakowanie przestrzenne cząsteczek w otrzymanych substancjach, np.: stwierdzono większe upakowanie przestrzenne cząsteczek w związkach zawierających jako ligand 1,3-diaminopropan?**

Badania woltamperometrii cykliczne wykorzystano do określenia potencjałów utleniania i redukcji otrzymanych KMW. Zostały opisane procesy przebiegające podczas pomiarów. Autorka wspomina, że badania elektrochemiczne mogą zostać wykorzystane do oznaczenia stabilności koordynacji, jednak brak takich wniosków z przeprowadzonych badań.

Pozostałe, wykorzystane metody badawcze pozwoliły na scharakteryzowanie otrzymanych substancji w aspekcie użytkowym. Wrażliwość na tarcie wszystkich otrzymanych substancji była mniejsza niż azydku ołowiu i porównywalna lub mniejsza niż pentrytu. Wrażliwość na uderzenie była bardzo zróżnicowana i ulegała dużym zmianom wraz ze zmianą kationu, ligandów i anionów występujących w związkach. Duży rozrzut otrzymanych wartości może być również związany z wodą występującą w związkach o czym nie wspomina Doktorantka. Podobnie dużą zmienność wyznaczonych wartości uzyskano wyznaczając temperaturę rozkładu.

Badania wydajności energetycznej przeprowadzono dla sześciu otrzymanych substancji, które wytypowano uwzględniając wrażliwość na tarcie i uderzenie oraz temperaturę rozkładu termicznego. Punktem odniesienia był zapalnik referencyjny zawierający azydek ołowiu jako materiał inicjujący i pentryt jako materiał kruszący. W pierwszym etapie badań zastosowano wybrane substancje jako materiały wybuchowe kruszące. Przygotowano zapalniki zawierające azydek ołowiu oraz badane substancje. Stwierdzono, że większy wpływ na wydajność energetyczną otrzymanych substancji ma anion niż ligand oraz, że najkorzystniej jest stosować związki zawierające anion chloranowy(VII). W trakcie badania substancje, które zawierały aniony azotanowy(V) deflagrowały, co wyklucza je z zastosowania w detonatorach. Następnie zbadano, czy substancje zawierające anion chloranowy(VII) można wykorzystać jako materiały wybuchowe inicjujące. Przygotowano zapalniki zawierające jako materiał wybuchowy kruszący pentryt a jako materiał inicjujący wykorzystano substancje, które detonowały w pierwszym etapie badań zdolności do detonacji. We wszystkich przypadkach nie zaobserwowano pobudzenia do detonacji, co wyklucza je jako zamienniki azydku ołowiu. Otrzymane substancje natomiast mogą znaleźć zastosowanie jako kruszące MW, konieczne jest jednak przeprowadzenie kolejnych badań, np. badań kompatybilności.

Wykorzystane metody analityczne powinny pozwolić na potwierdzenie struktury otrzymanych związków, jest to szczególnie ważne przy otrzymywaniu nowych związków, o czym wspomina autorka na wstępie 6 rozdziału. Pomimo tego, w pracy badawczej nie wykorzystano metod pozwalających na lepsze scharakteryzowanie otrzymanych substancji np.: oznaczenie składu pierwiastkowego otrzymanych związków, zawartości wody. Charakterystyka związków pod względem jakościowym a nie ilościowym nie jest wystarczająca. Niewielka zawartość dodatkowej substancji może znacząco zmieniać właściwości mieszaniny, co wykorzystuje się np. przy flegmatyzowaniu materiałów wybuchowych. Woda może znacząco wpływać na wrażliwość na bodźce zewnętrzne

i parametry użytkowe związku. Autorka wspomina, że niektóre związki zawierały wodę, nie oznaczając jej. W pracy naukowej istotne jest zapoznanie się ze stanem wiedzy w danym temacie oraz publikowanie uzyskanych wyników. W trakcie recenzji publikacji uzyskuje się informacje o jakości przeprowadzonych badań, a często także sugestie o niedociągnięciach i brakach w przeprowadzonych badaniach. Gdyby Doktorantka podjęła próby publikacji otrzymanych wyników to recenzenci wykazali by konieczność przeprowadzenia dalszych badań pozwalających lepiej scharakteryzować otrzymane substancje.

Praca z materiałami wybuchowymi wymaga od naukowca odpowiedniej wiedzy i doświadczenia. Jest to szczególnie istotne przy syntezie i badaniu nowych materiałów wybuchowych inicjujących, które mogą być bardzo wrażliwe na bodźce zewnętrzne. Z tego powodu, pomimo uwag krytycznych, które przedstawiłem powyżej uważam, że **Doktorantka przedstawiając uzyskane wyniki w rozprawie doktorskiej wykazała się umiejętnością samodzielnego prowadzenia prac naukowych.**

Ocena oryginalnego rozwiązania problemu naukowego

Celem pracy było otrzymanie i scharakteryzowanie nowych, kompleksowych materiałów wybuchowych mogących zastąpić pentryt w zapalnikach. W pracy otrzymano i scharakteryzowano 32 substancje o właściwościach wybuchowych. Niestety w części eksperymentalnej i omówieniu wyników nie zamieszczono odnośników literaturowych do związków opisanych już w literaturze. **Autorka nie zaznaczyła, które związki są nowe, a które były już opisane w literaturze, lecz nie zbadano ich właściwości użytkowych**, np.: chloranowe(VII) i azotanowe(V) kompleksy miedzi, niklu i cynku, z ligandem 1,2-diaminoetanu zostały otrzymane i dobrze scharakteryzowane [1], kompleksy miedzi, niklu i cynku posiadające jako ligand 1,3-diaminopropan zostały otrzymane i częściowo scharakteryzowane [2]. W podsumowaniu opisano wpływ długości łańcucha i stopnia rozgałęzienia na wydajność wybuchową, jednak nie uwzględniono wpływu wody na oznaczone parametry.

Tematyka recenzowanej rozprawy doktorskiej dotyczy syntezy i badania właściwości wysokoenergetycznych związków koordynacyjnych. **Otrzymano i scharakteryzowano nowe kompleksowe materiałów wybuchowych.** Zbadano ich właściwości w aspekcie bezpieczeństwa posługiwania się, takie jak.: wrażliwość na tarcie i uderzenie oraz temperaturę rozkładu. **Są to cenne informacje pozwalające na praktyczne zastosowanie uzyskanych wyników** – prowadzenie dalszych badań nad wykorzystaniem otrzymanych substancji nie tylko jako materiały wybuchowe inicjujące i kruszące (co było celem rozprawy doktorskiej), ale również jako składniki mieszanin wysokoenergetycznych, np. paliw raketowych.

Literatura

- [1] J. Belzowski, "Koordynacyjne związki metali przejściowych jako materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia," *Silesian University Technol. Gliwice, Pol.*, 2011.
- [2] G. Singh and D. K. Pandey, "Studies on energetic compounds: Part 35: kinetics of thermal decomposition of nitrate complexes of some transition metals with propylenediamine," *Combust. Flame*, vol. 135, no. 1–2, pp. 135–143, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0010-2180(03)00155-X.

Uwagi i pytania do Doktorantki

1. Proszę podać, które z otrzymanych substancji nie zostały jeszcze opisane w literaturze (synteza i/lub właściwości)?
2. Dlaczego nie oznaczono zawartości wody w próbkach, skoro woda silnie wpływa na właściwości użytkowe MW?
3. Skąd pochodzi amoniak w otrzymanych substancjach, jeżeli nie dodawano go jako substrat?
4. W jaki sposób policzono wydajność reakcji nie znając budowy otrzymanych związków czy zawartości wody w próbkach?
5. W jaki sposób oznaczano stopień upakowania cząsteczek na zdjęciach ze skaningowej mikroskopii elektronowej?
6. Jaki był cel badań procesów elektrochemicznych przebiegających w roztworach otrzymanych substancji?

Wniosek końcowy

Autorka rozprawy doktorskiej wykazała się wiedzą w zakresie kompleksowych materiałów wybuchowych, umiejętnością samodzielnego prowadzenia badań naukowych oraz korzystania z nowoczesnych narzędzi i metod badawczych. Część z otrzymanych i przebadanych substancji to nowe układy, które poszerzają wiedzę w zakresie kompleksowych materiałów wysokoenergetycznych.

Recenzowana praca spełnia warunki stawiane rozprawom doktorskim przez art.13-ty ustawy „o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” (Dziennik Ustaw z dn. 14.03.2003 wraz z późniejszymi zmianami) oraz art. 187 ustawy Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce z dn. 20 lipca 2018 r. (Dz. U. z 2023 r. poz. 742 z późn. zm.).
Wnioskuje do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Politechniki Śląskiej o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr inż. Klaudii Pawlus do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Tomasz Gołofit

Dr hab. Inż. Tomasz Gołofit, prof. Uczelni