



Gliwice, dnia 26 kwietnia 2011 r.

Recenzja

Pracy doktorskiej mgr inż. Janusza Bełzowskiego pt „, Koordynacyjne związki metali przejściowych jako materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia”

Ważny od wieków i nadal aktualny temat to pozyskanie efektywnych materiałów wybuchowych nie stwarzających poważnego zagrożenia tak w toku produkcji jak i trakcie magazynowania, transportu i stosowania. W tym nurcie mieszczą się prace grupy badawczej kierowanej przez Prof. Wojewódkę. ukierunkowane na uzyskanie jako materiałów wybuchowych związków koordynacyjnych metali przejściowych o wysokich parametrach wybuchowych, bezpiecznych podczas produkcji, transportu, użytkowania i przechowywania oraz wytwarzających nieduże ilości substancji toksycznych. Szczególną uwagę zwrócono na materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia o umiarkowanej prędkości detonacji, znajdujące zastosowanie w procesach tłoczenia, zgrzewania, przy produkcji materiałów strzałowych nie zawierających dodatków inicjujących, w tym materiałów wybuchowych które można pobudzić promieniowaniem laserowym. Jako rozwiązanie spełniające wymienione założenia wytypowano kompleksy soli metali przejściowych kobaltu, miedzi, cynku, kadmu, niklu, chromu i rtęci z ligandami takimi jak hydrazyna, 1,2-etylenodiamina, 5-aminotetrazol, 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol.

Realizacja programu została bardzo dobrze zaprogramowana. Wyróżnić tu można kilka istotnych zadań :

- otrzymywanie wyjściowych soli
- otrzymywanie kompleksów metali przejściowych
- określenie struktury otrzymanych połączeń
- określenie parametrów bezpieczeństwa syntezowanych materiałów wybuchowych
- badania parametrów wybuchowych otrzymanych związków

- ocena ekonomiki procesu wytwarzania nowych materiałów wybuchowych

Badania zostały poprzedzone obszernymi studiami literaturowymi. Doktorant cytuje ponad siedemdziesiąt pozycji. Część literaturowa omawia zasadnicze dla tematyki pracy zagadnienia, takie jak metody otrzymywania i zastosowania kompleksów metali przejściowych jako bezpiecznych materiałów wybuchowych.

Ponieważ kluczowa dla realizacji programu jest bezpieczeństwo operacji z użyciem materiałów wybuchowych doktorant skoncentrował uwagę na metodach badania materiałów wybuchowych zwracając szczególną uwagę na metody wyznaczania parametrów wpływających na właściwości fizykochemiczne materiałów wybuchowych. Rozdział ten jest zwarty i zawiera omówienie zasadniczych kierunków badawczych związanych z pracą doktorską. Wymagało to wielkiej pracy i świadczy o znajomości tematyki, ponieważ dokonano właściwego wyboru istotnych pozycji i wątków badawczych.

Studia literaturowe były punktem wyjścia do określenia kierunków syntezy złożonych kompleksów. Analiza danych literaturowych doprowadziła doktoranta do wniosku, że kompozycje kompleksowych materiałów wybuchowych i klasycznych materiałów wybuchowych mają dobre parametry detonacyjne i wysoką odporność na bodźce proste, a więc są perspektywnym materiałem wybuchowym. Jako obiecujące wytypowano kompleksy kobaltu, chromu, miedzi, niklu, cynku zawierające jako ligandy związki heterocykliczne o dodatniej entalpii tworzenia, a jako aniony połączenia tlenowe chloru (VII), jodu (VII), chloru (V), bromu (V), manganu (VII) o silnych właściwościach utleniających. Przy wyborze ligandów przyjęto jako kryteria wysoką wartość entalpii rozkładu utworzonego kompleksu i znaczny wzrost ilości moli produktów gazowych w reakcji wybuchowej. Wytypowano jako potencjalne materiały wybuchowe kompleksy o liczbie koordynacyjnej 4 i 6 co pozwoliło uzyskać wysoki stosunek azotu do węgla i powstanie znacznych ilości gazów w wyniku rozkładu materiałów. Warunki te spełniają wybrane ligandy hydrazyna, 1,2-etylenodiamina, 5-aminotetrazol, 5-(2,4,6-trinitrofenylo)aminotetrazol.

W pracy doktorskiej przedstawiono prostą i bezpieczną metodę otrzymywania związków kompleksowych wykazujących cechy materiałów wybuchowych. Syntezy kompleksów przeprowadzono w środowisku wodnym lub w mieszaninach woda metanol lub woda etanol. Otrzymane kompleksy oczyszczano przez krystalizację. Przydatność opracowanej metody zilustrowano otrzymując kilkadziesiąt nowych kompleksów metali przejściowych.

Przedstawione podejście do rozwiązania trudnego i ryzykownego zadania syntetycznego jest

dowodem dobrego przygotowania Doktoranta do pracy naukowej w zakresie materiałów wybuchowych.

Budowę otrzymanych połączeń zaproponowano na podstawie widm absorpcyjnych w zakresie podczerwieni (widm IR), wyników analizy elementarnej oraz danych uzyskanych metodą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej (XRF). Analiza tych danych pozwala na przedstawienie propozycji budowy związków, ale jak słusznie zauważył doktorant określenie struktury kompleksów jest możliwe metodami rentgenostrukturalnej analizy kryształów. Niestety nie udało się otrzymać kryształów pozwalających na przeprowadzenie pomiarów, niemniej moim zdaniem należy kontynuować próby krystalizacji gdyż po przeprowadzeniu analiz strukturalnych znacznie podniesie to wartość naukową pracy. Sposób przedstawienia wyników pomiarów spektrofotometrycznych budzi moje zastrzeżenia. Zgodnie z przyjętymi dla nowych związków zasadami należało podać charakterystyczne pasma adsorpcyjne i dokonać ich interpretacji. Wyniki zebrane w Tabelach są dość fragmentaryczne, pominięto szereg pasm charakterystycznych dla grup funkcyjnych obecnych w analizowanych związkach. Dla przykładu w przypadku kompleksów 5-aminotetrazolu (Tablica 25) zamieszczono jedno pasmo absorpcyjne grupy aminowej. Tymczasem dla amin I-rz. powinny być obecne dwa pasma asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających w obszarze $3300-300\text{ cm}^{-1}$ Można oczekiwać obecności pasma drgań deformacyjnych N-H w obszarze $1650-1580\text{ cm}^{-1}$.

Badania właściwości otrzymanych materiałów obejmujące parametry bezpieczeństwa, parametry wybuchowe wykonano na podstawie standardowych procedur lub korzystając z rozwiązań opracowanych w IPO w Warszawie. Uzyskane wyniki potwierdzają celowość prowadzonych badań i wskazują, że otrzymane związki mogą znaleźć zastosowanie do konstrukcji zapalników i zapłonników inicjowanych promieniowaniem laserowym. Recenzowana praca doktorska zredagowana jest w sposób typowy dla prac eksperymentalnych z chemii . Czytałem ją z przyjemnością, ponieważ napisana jest bardzo dobrze.

Sposób prowadzenia badań nie budzi zastrzeżeń. Na uwagę zasługuje zaangażowanie doktoranta w realizację trudnego zadania badawczego. Różnorodność stosowanych technik w badaniach właściwości syntezowanych materiałów, sposób analizy wyników pomiarów dowodzi dobrego przygotowania doktoranta do pracy naukowej.

Jak już zaznaczyłem praca napisana jest w sposób jasny, czytelny i bardzo staranny. Znalazłem stwierdzenia które moim zdaniem są dyskusyjne i nie zawsze czytelne. Z obowiązku recenzenta podaję kilka przykładów.

Niezręczne sformułowanie: Str. 22 Światło lasera rozbija na rodniki pojedyncze cząsteczki, które doprowadzają do rozbicia następnych, co wywołuje reakcję

Nie jest mi znane określenie hemolityczny rozpad wiązania (str 23)

Niefortunne jest stwierdzenie (str 46): W pracy wytypowano metale 4 okresu oraz 12 grupy układu okresowego jako reprezentację bloku d....

Nie rozumiem opisu etapu syntezy „ Roztwór wkrapłano aż do zaniku próby na całkowite strącenie“ (Str 54).

Tych kilka uwag nie zmienia mojej pozytywnej oceny rozprawy doktorskiej.

Biorąc pod uwagę wyniki przedstawione przez mgr inż. Janusza Bełzowskiego w pracy pt „ Koordynacyjne związki metali przejściowych jako materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia” z całym przekonaniem stwierdzam, że spełnione są wymagania stawiane pracom doktorskim przez ustawę o stopniach i tytułach naukowych i wnioskuję o dopuszczenie Pana Janusza Bełzowskiego do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a horizontal line at the end, positioned on the right side of the page.