

## O p o n e n t n í p o s u d e k

doktorské disertační práce Ing. Dušana Klasovitého

„Syntéza polycyklických nitramínov“

Předložená práce je zaměřena na syntézu vybraných polycyklických nitramínů, které jsou v současné době předmětem značného zájmu výbušinářů. Důvod spočívá ve faktu, že tyto typy látek dosahují vysokých hustot, obsahují obvykle velké množství uvolnitelné energie a jejich citlivost k vnějším podnětům je střední ( ve stupnici O-nitro-, N-nitro- a C-nitrolátek).

Konkrétní cíl práce je zaměřen na přípravu dosud neúplně popsané látky tzv. bicyklooktogenu (*cis*-2,4,6,8-tetranitro-2,4,6,8-tetraazabicyklo[3.3.0]oktan, BCHMX), počínaje vstupními edukty a dále přes meziprodukty až po finální sloučeninu.

V teoretické části autor popsal různé typy polycyklických nitramínů a u výbušinářsky zajímavých látek jejich publikovanou přípravu a vlastnosti. Podrobněji se zaměřil na dosud známé syntézy BCHMX (včetně neúspěšných postupů) a nejčastěji využívaného meziprojektu – tetradraselné soli oktahydroimidazo[4,5-d]imidazoltetrasulfonové kyseliny (K-TACOS).

Tato kapitola je přehledně zpracována, několik překlepů je formálního charakteru a na kvalitu textu nemá vliv.

V praktické části autor popsal přípravu možných prekursorů BCHMX, tedy různých solí tetrasulfonové kyseliny bicyklického skeletu a zvláště se zaměřil na draselnou sůl (K-TACOS) jako vhodného meziprojektu pro následnou nitrolýzu. Dále věnoval značnou pozornost optimalizaci podmínek nitrolýzy, krystalizaci, čistoty a stanovení některých výbušinářských vlastností.

Vyhodnocení experimentů je uvedeno ve čtvrté kapitole (Výsledky a diskuse). Obecně je možné konstatovat, že obě tyto kapitoly jsou velmi přínosné jak z hlediska teorie, tak hlavně využitelnosti v technologické praxi. K oběma kapitolám mám několik poznámek a dotazů:

- str. 106 – ve které tabulce jsou uvedena data pro výrobní proces? (Tab.č.21?)
- str. 109 – chybí odkaz na tabulku č. 24 (str. 147)
- str. 129 – vliv teploty na výtěžek K-TACOS není obsahem tabulky č. 21, ale asi Tab.č.7.

- str. 139 – podmínky pro nárazníkový a hlavní nitrátor jsou opačné než je uvedeno na str. 105
- pokud jsou v textu uváděny odkazy na tabulku, je nutné uvést i číslo tabulky (str. 109, 144 a další).

Velkou pozornost a značný objem práce autor věnoval nalezení vlivu podmínek na výsledek reakcí. Nalezené závislosti správně vyhodnotil a umožnil tak rychlé odzkoušení v poloprovozní přípravě BCHMX. K této subkapitole jen malou poznámku: existují metody pro rychlejší získání těchto dat, např. řecko-latinské čtverce i jiné postupy.

Mám dvě otázky na autora: první se týká údaje z měření DTA (str. 149) „hodnota maxima“ – co se dá z uvedených hodnot vyvodit?

Druhá otázka: oponentovi je známo, že se autor experimentálně zabýval i přípravou tetranitrotetraazadioxaisowurtzitanu (AURORA). Můžete stručně uvést jaké byly výsledky?

Pokud se týká kapitoly literatura, doporučuji její přepracování do předepsaných forem a přiložit ji k předložené práci. Se Závěry práce je možné jen souhlasit.

Předložená práce je dobře rozčleněna, prokazuje vědecký přístup autora a značný objem vykonané práce. Přináší řadu nových poznatků a vytváří podmínky jak pro využití v technologické praxi, tak v pokračování syntéz vysokoenergetických polycyklických materiálů.

Autor zvolil dobrý přístup k dosažení navržených cílů, velmi dobře zvládl nejen syntetické postupy, ale i měření základních výbušinářských parametrů. Prokázal schopnosti k samostatné vědecké činnosti ve výzkumu i vývoji a splňuje tak podmínky § 47, odst.4 zákona č. 111/1998 Sb o vysokých školách. Doporučuji proto doktorskou disertační práci Ing. Dušana Klasovitého k obhajobě.

V Pardubicích 21.8.2010

  
doc.Ing.Pavel Vávra,CSc.

Oponentní posudek na doktorskou disertační práci Ing. Dušana Klasovitého „Syntéza polycyklických nitraminů“

Disertační práci vypracoval Ing. Dušan Klasovitý na Ústavu energetických materiálů FCHT Univerzity Pardubice. Práce je klasicky rozdělena na úvod, teoretickou a praktickou část, diskusi výsledků a závěr. Oceňuji samostatné uvedení cílů práce.

V teoretické části uvádí doktorand základní typy oxa- a aza-polycyklických sloučenin s nitraminovými fragmenty v molekulovém skeletu, syntetické postupy jejich přípravy, jejich fyzikální a chemické (tedy i energetické) vlastnosti, zmiňuje rovněž i mechanismy reakcí, které se uplatňují při jejich vzniku, při jejich reakcích a to i rozkladných.

Těžištěm experimentální práce je hledání optimálních podmínek pro možnou výrobu tzv. bicyklooktagenu (BCHMX), kterou lze rozdělit do tří stupňů. V prvním stupni si připravuje prostou neutralizací příslušné soli (Li, Na, K, Mg, Ca a Ba) a amonnou sůl kyseliny sulfamové.

Ve druhém stupni se smíšenou kondenzací kalium-sulfamátu, glyoxalu a formaldehydu vytváří základní skelet tetraazabicyklooktanový zabudovaný v molekule tetra~~k~~alium-2,4,6,8-tetra~~a~~zabicyklo[3.2.0]oktan-2,4,6,8-tetra~~s~~ulfonátu (K-TACOS) a ten následnou nitrolýzou za různých podmínek přechází na cílovou molekulu BCHMX, která se mu stává předmětem rozsáhlého „výbušninářského“ zkoumání.

Své připomínky směřuji hlavně k syntetické části disertace a k formě disertace samotné.

1. Kondenzace kalium-sulfamátu s glyoxalem a s formaldehydem je uváděna jako princip nové syntézy. Protože není uveden odkaz na literaturu tak předpokládám, že se jedná o reakci původní. Je tomu skutečně tak?
2. Pokusil jste se z K-TACOS uvolnit a izolovat volnou tetrasulfonovou kyselinu H-TACOS nebo její přechodný vznik se předpokládá při nitrolýze K-TACOS na BCHMX?
3. Je škoda, že se autor nepokusil alespoň o náznak alternativní syntézy např. tím, že by použil místo glyoxalu sloučeninu ve stejném oxidačním stupni – 1,1,2,2-tetrahalogenethan (chlor, brom) a místo formaldehydu dichlor nebo dibrommethan. Nebo se o to už někdo neúspěšně pokusil?
4. Názvy sloučenin na začátku věty nebo u samostatně stojících názvů se píší velkými písmeny i tehdy, když jim předcházejí číselné lokanty.
5. Je zbytečné uvádět konfigurační tvar názvu sloučeniny, pokud se v textu vyskytuje jenom

její konstituční vzorec, str. 26, 33).

6. Konfigurační předpony *cis-* / *trans-* se v názvech sloučenin mají psát kurzivou. Proto považují za nešťastné psát celé názvy kurzivou, protože v nich nelze odlišit ty morfemy, které v názvu kurzivou musí být uvedeny.
7. Pořadí atomů v charakteristických skupinách připojených k molekulovému skeletu psané jako např.: SO<sub>3</sub>M-N (74), ONO<sub>2</sub>-C (59), NHSO<sub>3</sub>K-N (54), SO<sub>3</sub>K-N (60, 125) působí neprofesionálně až odpudivě (roztroušeny v celém textu).
8. Chybný tvar názvů spirosloučenin (29).
9. Odlučitelné 'a-předpony' se řadí podle „OSN“, tedy oxa- , thia- ,aza- (31).
10. Na str. 36 ve schématu 28 se jedná o amoniový a nikoliv amidinový ion, a ve schématu 29 má být dimethylaminotrimethylstannan.
11. Nesrovnalosti v názvech kyseliny sulfamové. Proč je uváděna jednou správně a podruhé jako kyselina sulfaminová? Podobně u jejích solí: může být sulfaman draselný nebo kalium-sulfamát. Není správně tvar sulfamát draselný a už vůbec ne sulfaminát draselný. (Str. 42, 53 ...).
12. Alternativní název H-TACOS má být *cis*-oktahydroimidazo[4,5-d]imidazol-1,3,4,6-tetrasulfonová kyselina a nikoliv -----tetrasulfamová.
13. Je nutné rozlišovat mezi azolidinem resp. diazolidinem a azetidinem (53).
14. První věta na str. 124 v odstavci 4.2.1 je nesrozumitelná.
15. Pokud se v textu autor odkazuje na předcházející schémata, bylo by vhodné kromě jejich čísel uvést i stránku, kde se vyskytují. Obtížnou orientaci způsobuje i to, že je stejné schema označeno dvěma odlišnými čísly (schema 54 na str. 51 a na str. 134 je na na str. 58 označeno číslem 66).
16. Orientaci v textu snižuje i to, když se uvádí jednou uvedené reakční schema v kompletní formě i s číslem mezi množinou reakčních schemat s vyššími pořadovými čísly (schéma 63 na str. 54 a 128). V tomto schématu je jedna molekula kyseliny mravenčí uvedena navíc.
17. Mám rovněž výhrady i ke způsobu popisu experimentů, kterými autor sleduje výtěžky BCHMX při nitrolýze K-BCHMX v závislosti na použitém nitačném činidle, teplotě reakce, kvalitě K-soli, nebo k popisu přípravy jednotlivých solí H-TACOS. Snad by stačilo popsat vzorový experiment a všechny ostatní analogicky provedené pokusy shrnout do tabulky. Podstatně by se tak snížil počet stránek disertace, což by jí jenom prospělo. Prospělo by to i snažší orientaci v textu.
18. Způsob citace použité literatury je neuvěřitelně nestandardní. Předpokládám, že doktorand donese k obhajobě seznam použité literatury ve formě hodné důležitosti písemné formy doktorské disertační práce, např. podle kritérií doporučených Chemickými listy a objasní,

jak k této nepříjemné situaci došlo.

19. Řadu poznámek k nepřesnostem a chybám v názvosloví a ve vzorcích jsem vpisoval tužkou přímo do textu práce.
20. V předložených dokumentech jsem postrádal seznam publikačních výstupů, bylo by žádoucí jej k obhajobě donést.

Disertační práci však musím hodnotit jako celek. Přes výhrady k nalezeným chybám musím konstatovat, že disertační práce obsahuje přiměřeně rozsáhlou teoretickou část logicky propojenou na experimentální výsledky. Autor získal velmi cenné podklady pro případný realizační výstup – technologický postup výroby BCHMX. Respekt budí i podrobné studium výbušninářských vlastností. Po zvážení všech souvislostí konstatuji závěrem, že disertační práce Ing. Dušana Klasovitého obsahuje dostatečné množství původních výsledků. Uchazeč prokázal, že je schopen samostatné vědecké činnosti ve výzkumu i ve vývoji a splňuje tak podmínky § 47, odst. 4 zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách.

### **Doporučuji**

doktorskou disertační práci Ing. Dušana Klasovitého k obhajobě.

V Praze dne 18.8.2010



Prof. Ing. František Liška, CSc.