

# Oponentský posudek diplomové práce Bc. Martina Kubíčka

## „Methylendinitramin“

Oponent: Ing. Kamil Dudek, Ph.D.  
Explosia, a.s.  
Výzkumný ústav průmyslové chemie  
Semtín 107  
530 50 Pardubice

Předložená diplomová práce obsahuje všechny náležitosti, které diplomová práce má obsahovat. Práce je napsána trochu komplikovaným způsobem, který pravděpodobně souvisí s malou zkušeností v sestavování takových prací diplomantem. V textu nebyly nalezeny žádné významné gramatické chyby, pouze pár drobných překlepů, které se běžně v těchto pracích vyskytují.

V Úvodu diplomové práce je popsán cíl diplomové práce, důvody, proč byl vybrán methylendinitramin a jeho srovnání s dalšími sloučeninami obsahující dvě nitraminoskupiny vázané na jeden uhlík.

Teoretická část diplomové práce obsahuje literární rešerši, která v první části popisuje obecné vlastnosti methylendinitraminu. V další části diplomant shrnuje publikované možnosti přípravy methylendinitraminu z hexamethylentetraminu, methylenbisacetamidu, formamidu a hexamethylentetraminu, nitramidu a formaldehydu, dinitromočoviny a formaldehydu, a na závěr z cyklických nitraminů.

Ke kapitolám Teoretická část mám následující připomínky:

- Vypracovaná rešerše obsahuje zbytečně velké množství informací, která rešerše tohoto typu má obsahovat. Je zbytečné tam uvádět detaily postupů, jako jsou reakční podmínky apod.
- Také bych chtěl upozornit, že je potřeba si sjednotit používané jednotky, např. jednou uvádíte rychlost v m/s a na další straně jako  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Experimentální část je rozdělena do 4 kapitol. V první části diplomant popisuje přípravu methylendinitraminu vycházející z formamidu a hexamethylentetraminu, kde odzkoušel 2 publikované metody, které poté modifikoval. Připravené sloučeniny analyzoval a identifikoval běžně používanými technikami v organické syntéze. V druhé části diplomant popisuje pokusy o přípravu methylendinitraminu vycházející z paraformaldehydu a močoviny, kde v první fázi se pokoušel připravit methylenbismočovinu podle 2 publikovaných metod. Protože se mu nepodařilo izolovat methylenbismočovinu v požadované čistotě, tak nedošlo k následným reakcím a methylendinitramin touto metodou nebyl připraven, a proto diplomant se soustředil na pokus o přípravu methylendinitraminu vycházející z nitromočoviny a formaldehydu. Ani v tomto případě nebyl methylendinitramin izolován z výsledné směsi, ale byl pouze identifikován při TLC chromatografii jako jeden z mnoha produktů. V poslední části diplomant popisuje způsob, jakým stanovil citlivosti methylendinitraminu k nárazu a ke tření.

V kapitole Výsledky a diskuse jsou zhodnoceny jednotlivé syntézní postupy studovaných sloučenin, charakterizovány výhody a nevýhody jednotlivých syntézních postupů a je

zdůvodněno, proč některé reakce se nepodařilo reprodukovat ve srovnání s publikovanými postupy.

Ke kapitolám Experimentální část a Výsledky a diskuse mám následující připomínky:

- Pro větší přehlednost v použitých reakčních podmínkách při jednotlivých postupech bych navrhol sestavit pro danou reakci obecný postup a všechny reakční podmínky a faktory ovlivňující reakci shromáždit do přehledné tabulky.
- V kap. 2.1.2 – Příprava methyldinitroformamidu. Zde popisujete 7 různých příprav methyldinitroformamidu, kde jste každý postup nějakým způsobem modifikoval a hledal optimální podmínky pro nitraci. Bohužel z vašeho zápisu a uvedených výsledků mi není zcela srozumitelné o jaké změny šlo a jaký měli vliv na výtěžek a kvalitu produktu. Můžete mi to prosím shrnout a vysvětlit?
- V kap. 2.1.2 – Příprava methyldinitroformamidu, str. 35, poslední odstavec: „Produkty nitrace methyldinitroformamidu...“. Prosím o vysvětlení, jak to, že jste identifikoval v produktu methyldinitramin již při této reakci, a také co myslíte tvrzením, že „...skvrny blíže neidentifikované látky, kterou pravděpodobně je methyldinitroformamid.“ Ale ta byla vaším cílem?
- V kap. 2.1.3 – Příprava methyldinitraminu v postupu „Hydrolyza methyldinitroformamidu v HCl“ neuvádíte výtěžek reakce.
- V kap. 2.2 – Příprava vycházející z paraformaldehydu a močoviny, příprava methylenbismočoviny, postup B uvádíte dvě hodnoty bodu tání produktu, jak jste k tomuto výsledku dospěl?
- V kap. 2.2 – Příprava vycházející z paraformaldehydu a močoviny, Rekrystalizace methylenbismočoviny ze směsi methanol/voda neuvádíte navážky?
- V kap. 2.2 – Příprava vycházející z paraformaldehydu a močoviny, Separace methylenbismočoviny. U obou postupů postrádám informaci, zdali byly produkty analyzovány.
- V kap. 2.3 – Příprava methyldinitraminu z nitromočoviny a formaldehydu, Příprava sodné soli nitromočoviny. Uvádíte výtěžek 104% pro vlhký produkt, proč?
- V kap. 2.3 – Příprava methyldinitraminu z nitromočoviny a formaldehydu, Reakce nitromočoviny s formaldehydem. U všech 3 postupů v textu uvádíte, že produkty byly analyzovány tenkovrstvou chromatografií, ale výsledky tam nejsou, proč?

V kapitole Závěr diplomant shrnuje dosažené výsledky během svého výzkumu, kde uvádí, že se mu podařilo připravit methyldinitramin pouze metodou vycházející z hexamethylentetraminu a formamidu, tudíž jako jediná je vhodná pro poloprovozní přípravu. Pro zbylé dvě metody diplomant navrhuje další zkoumání, kde jako klíčové se mu jeví nalezení vhodného pH při reakci. Závěrem konstatuje, že citlivost methyldinitraminu ke tření a nárazu je menší než citlivost hexogenu.

Ke kapitole Závěr mám následující připomínky:

- V textu „Metodu přípravy methyldinitraminu....lze snadno realizovat v poloprovozních podmínkách.“ Teplota 140°C není běžně používanými topnými médii (teplá voda, pára) v poloprovozních jednotkách dosažitelná. Bylo by nutné použít k ohřevu topného oleje nebo ohřev elektrický.
- Uvádíte, že celkový výtěžek reakce vycházející z hexamethylentetraminu a formamidu je kolem 35%, můžete mi vysvětlit jak jste k tomuto číslu došel?
- V textu : „Hydrolyza methyldinitroformamidu v kyselině mravenčí je výhodná tím, že kromě methyldinitraminu vzniká i kyselina mravenčí jako odpadní produkt.“ Mohl byste mi toto tvrzení vysvětlit?

Závěrem lze konstatovat, že diplomantem předkládaná diplomová práce se zabývá velice zajímavou oblastí chemie energetických materiálů. Výsledky této diplomové práce jsou velkým přínosem v oblasti syntéz dinitraminových sloučenin, které jsou dnes intenzivně studovány, z důvodu nutnosti nahradit stávající toxické sloučeniny v běžně vyráběných trhavinách a propelentech, ale mohou najít uplatnění i jako prekurzory pro nové, méně toxické primární trhaviny. Diplomant prokázal znalost studované problematiky, ale potřeboval by ale výrazně zlepšit způsob vyhodnocování a prezentace získaných výsledků. Zejména jde o to, aby výsledky byly srozumitelné čtenáři a byly ve zřejmém vztahu k pokusům prováděným v experimentální části.

**Doporučuji** předloženou diplomovou práci přijmout k obhajobě a hodnotím ji chvalitebně -mínus.

V Pardubicích 30. 5. 2013

Ing. Kamil Dudek, Ph.D.

