

Oponentský posudek diplomové práce Bc. Martina Zahálky

„Příprava 4,6-dinitrobenzofuroxanu“

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

Předložená diplomová práce je sepsána přehledně a obsahuje všechny náležitosti, které diplomová práce má obsahovat. Práce je napsána jednoduchým, ale výstižným způsobem. 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 k studiu syntézy 4,6-dinitrobenzofuroxanu a jeho následné využití pro oblast energetických materiálů ve formě Meisenheimerových komplexů.

Teoretická část diplomové práce obsahuje literární rešerši, která v první části popisuje vlastnosti a použití benzofuroxanu a jeho derivátů. V další části diplomant shrnuje ostatní deriváty benzofuroxanu a jejich přípravy a přípravu Meisenheimerových komplexů.

Ke kapitolám Teoretická část mám následující připomínky:

- Na stranách 19, 27 a 31 jsou uvedeny odkazy na literaturu jiným stylem, než se vyskytuje v celé práci. Současně bych navrhoval, aby odkazy na literaturu ve formě horního indexu, které vycházejí na konec věty, byly před tečkou, příp. čárkou.
- Na straně 20 uprostřed diplomant uvádí: „...a rekrystalizace z ethanolu může být problém“. Prosím o bližší objasnění tohoto tvrzení.
- Na straně 24 v kap. 2.3 používáte zkratky, které nejsou zahrnuty v seznamu zkratk. Mohl byste prosím vysvětlit, co znamená zkratka CL-14?

Experimentální část je rozdělena do 9 kapitol. V úvodní kapitole diplomant popisuje přípravu benzofuroxanu, a v následujících přípravy 4,6-dinitrobenzofuroxanu z benzofuroxanu za použití dvou typů nitračních směsí. Pro lepší identifikaci studovaného produktu diplomant také syntetizoval 4,6-(¹⁵N₂)dinitrobenzofuroxan. V dalších kapitolách diplomant popisuje další možnou metodu přípravy 4,6-dinitrobenzofuroxanu přes 6-nitrobenzofuroxan. Součástí experimentální části je i pokus o redukci 4,6-dinitrobenzofuroxanu. Všechny připravené sloučeniny analyzoval a identifikoval běžně používanými technikami v organické syntéze.

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

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

- V textu experimentální části, a ani v diskusi jsem nenašel zmínku, že jednotlivé syntézy byly prováděny více než jedním experimentálním pokusem, jak je patrné z textu. Předpokládám, že výsledky nejsou založeny na jednom pokusu!

- V kap. 3.1 – Příprava benzofuroxanu. Můžete vysvětlit relativně velký rozdíl ve vámi stanoveném bodu tání oproti literárnímu odkazu? Přitom elementární analýza vychází velice dobře.
- V kap. 3.2 – Nitrace benzofuroxanu směsí $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Z textu a ani nadpisu není jasné, jaký produkt jste izoloval.
- V kap. 3.3 – Nitrace benzofuroxanu směsí $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Totéž jako v kapitole 3.2, z textu a ani nadpisu není jasné, jaký produkt jste izoloval. Současně bych se chtěl zeptat, proč jste k analýze nepoužil stejné metody jako v kap. 3.2 a také, proč jste použil pro krystalizaci jiné rozpouštědlo, než v kap. 3.2.
- V kap. 3.6 – Nitrace 6-nitrobenzofuroxanu. Z textu a ani nadpisu není jasné, jaký produkt jste izoloval. Proč neuvádíte u tohoto produktu bod tání?
- V kap. 3.7 – Redukce 4,6-dinitrobenzofuroxanu. Při TLC analýze uvádíte, že „...byla prokázána přítomnost látek odlišných od výchozího 4,6-dinitrobenzofuroxanu“. Jaký produkt jste izoloval, když uvádíte výtěžek?
- V kap. 3.8 – Příprava 4,6-dinitrobenzofuroxanu z pikrylchloridu, rakce v 1-propylalkoholu. Postrádám analýzu produktu, jedná se opravdu o čistý 4,6-dinitrobenzofuroxan, když píšete o hnědém prášku? Totéž v bodě c), jak můžete počítat výtěžek, když z textu není jednoznačné, že jste připravil čistou látku?
- V kap. 3.9 – Dvoukroková příprava 4,6-dinitrobenzofuroxanu z pikrylchloridu. Z textu je patrné, že jste použil 3 různá rozpouštědla pro stejnou reakci, v jednom případě jste zahříval směs na 90°C , abyste odtáhl methanol, ale v druhých dvou případech jste to neprováděl, nebo to aspoň neuvádíte. Proč? Jakého produktu se týká elementární analýza na konci kapitoly 3.9?

V kapitole Závěr diplomant shrnuje dosažené výsledky během svého výzkumu, kde uvádí, že se mu podařilo připravit 4,6-dinitrobenzofuroxan nitrací benzofuroxanu. Vedle nitrace benzofuroxanu diplomant se pokoušel o přípravu 4,6-dinitrobenzofuroxanu nitrací 6-nitrobenzofuroxanu, který si připravil reakcí 1-chloro-2,4-dinitrobenzenu s azidem sodným v prostředí methanol/voda za zvýšené teploty. Zlepšení výtěžku reakce, čistoty a izolace produktu navrhuje diplomant jako námět pro další práci.

Poslední přípravou 4,6-dinitrobenzofuroxanu diplomant popisuje postup z pikrylchloridu. Postup využívající prostředí methanol/voda považuje za nevyhovující, a proto hledal jiná prostředí s vyšším bodem varu. Jako nejvhodnější reakční prostředí diplomant vybral 1-butylalkohol.

Ke kapitole Závěr mám následující připomínky:

- V 1. odstavci došlo k nesprávně uvedeným výtěžkům pro jednotlivé nitrační směsi při přípravě 4,6-dinitrobenzofuroxanu z benzofuroxanu. Můžete vysvětlit, proč jste jako alternativu ke klasické nitrační směsi zvolil směs s KNO_3 ?
- Z práce je patrné, že některé metody přípravy 4,6-dinitrobenzofuroxanu nebyly pravděpodobně z časových důvodů detailněji prostudovány a reakce nejsou optimalizovány z hlediska laboratorního měřítka. Ale i přesto, bych se vás chtěl zeptat, která ze studovaných metod by podle vás našla nejlepší uplatnění v průmyslové praxi.

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 benzofuroxanových sloučenin, které jsou dnes intenzivně studovány, z důvodu nutnosti nahradit stávající toxické sloučeniny v běžně vyráběných třaskavinách. Diplomová práce je sepsána přehledně a obsahuje všechny náležitosti, které

diplomová práce má obsahovat a zadání bylo splněno v plném rozsahu. Diplomant prokázal znalost studované problematiky, je schopen orientovat se v studované problematice, jen je potřeba ještě zapracovat na lepším způsobu vyhodnocení získaných výsledků.

Doporučuji předloženou diplomovou práci přijmout k obhajobě a hodnotím ji stupněm

velmi dobře.

V Pardubicích 28.5. 2015



Ing. Kamil Dudek, Ph.D.

