



Posudek habilitační práce Ing. Jiřího Krupky, Ph.D. s názvem:

Technologické, katalytické a mechanistické aspekty hydrogenací nitrilů na tuhých katalyzátorech.

Předložená habilitační práce je velmi kompaktní a detailně se zabývá hydrogenací nitrilů na kovových katalyzátorech, a to od studia mechanismu, kinetických modelů, až po průmyslovou realizaci. Obecně lze konstatovat, že autor odvedl obrovské množství velmi užitečné práce, protože prostě objasnil, jaké katalyzátory použít při výrobě primárních aminů, sekundárních aminů a terciárních aminů, a co je velmi důležité, rovněž se podílel na vývoji příslušných technologií na provozních jednotkách. Výsledky své práce také publikoval v odborných mezinárodních časopisech s „impakt faktorem“. Mně osobně se práce velmi líbí, protože katalytická hydrogenace nitrilů je mnohastupňový proces, kde autor této habilitační práce jednotlivé kroky důkladně a pro čtenáře jasným způsobem rozebírá a diskutuje. A protože k experimentální a technologické práci autora je stěží co dodávat, jako podnět pro další bádání mám následující úvahu, která se vztahuje k teorii překryvné vrstvy.

Jakýkoliv katalyzátor, obecně může být REDOX (+/- e^-), acidobazický (+/- H^+) a jak asi nesprávně říkám „kovokomplexní“ (způsobuje přeuspořádání elektronů v ligandu). Zdá se, že všechny tři typy se v hydrogenaci nitrilů od alifatických mastných kyselin uplatňují. Zde mám ale jeden pohled, který v teorii tvorby kovokomplexních sloučenin říká, že silná vazba, převážně iontového charakteru vzniká interakcí silného nukleofilu a silného elektrofilu. Silná vazba rovněž vzniká, převážně kovalentní, interakcí slabého elektrofilu a slabého nukleofilu. Slabá vazba pak vzniká interakcí slabý – silný. Příroda samozřejmě preferuje energetický zisk. Takže v systému máme na počátku nitrilovou skupinu, která do koordinační vazby může dát π -elektron a nebo n-elektron (určitě ne oba najednou, tj., že by nitril utvořil dvě koordinační vazby současně). Potom máme imin, karben, nitren a finálně amin, případně sekundární amin a terciární amin. O tom, která vazba bude preferována, a jak silná bude, rozhodne povaha kovu. Takže ligand poskytne elektron, kov jej přijme, ale protože nemůže být atom do nějakého antivazebného orbitalu, nejspíše π^* (tzv. zpětná donace).



Po sorpci se tak ligand octne v aktivovaném stavu, kde teoreticky se tento aktivovaný stav může přiblížit stavu fotochemicky excitovanému, kde přechod elektronu je buď $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ anebo $n-n^*$. Rovněž se tím značně změní distribuce nábojů. Podíváme-li se na UV absorpci např. acetonitrilu, vidíme, že k excitaci vede UV záření pod cca. 210 nm. Takže, jestliže disociační energie H-H molekuly odpovídá přibližně 277 nm, potom vidíme, že ligand -CN v „excitovaném stavu“ (ať už je přechod $n-\pi^*$ nebo $\pi-\pi^*$) nepotřebuje k redukci atomární vodík, ale stačí molekula H_2 . Zde ale podotýkám, že například na RaNi bude aktivace nitrilové skupiny malá a že redukce nejspíše bude vyžadovat aktivovaný vodík Raney niklem. Podobný rozbor by se měl udělat i pro ostatní intermediáty, protože v jejich případě může být jejich aktivace jako ligandu úplně jiná. V případě niklu asi všechno běží přes aktivaci vodíku na jeho povrchu, a v případě niklu, amin/imin/nitril není katalytický jed, v případě palladia a platiny je. Jak lze dokázat, že nitril se sorbuje na povrch kovu a reaguje s molekulárním vodíkem, by asi šlo provedením pokusu s deuteriem, kde redukce by měla probíhat pomaleji, protože vazba D-D je silnější. Pokud je to opačně, tak se nic nezmění, protože D-D vazba pukne homolyticky na povrchu kovu a bude reagovat stejně rychle jako vodík s nitrilem.

Situace je o to složitější, že RaNi může oxidovat alkoholy. Takže pokud není vodík po ruce, tak může reverzibilně oxidovat amin na imin, a pokud má alfa vodík, tak z toho mohou vznikat různé podivné meziprodukty.

V celém systému se nesmí zapomenout na skutečnost, aby na konci procesu, pokud chceme například vyrábět amin, byla jeho vazba ke kovu slabší než vazba rozpouštědla ke kovu. Určitě bych v budoucnosti doporučoval se spojit s kvantovými chemiky a pokusit se celou situaci nasimulovat a předpovědět mechanismus hydrogenace alifatických nitrilů na různých katalyzátorech.



Univerzita
Pardubice
Fakulta
chemicko-technologická

Závěrem bych se chtěl autora této habilitační práce zeptat, do jaké míry je jisté, že RaNi je čistý, tj., jestli nějaký hliník nezbyl po loužení v atomové mřížce.

Práce je velmi solidním podkladem pro započetí habilitačního řízení v oboru Organická technologie, ve smyslu příslušných předpisů, a doporučuji tak předloženou práci k obhajobě před Vědeckou radou FCHT VŠCHT v Praze.

Pardubice 12.12.2017

prof. Ing. Radim Hrdina, CSc.
Ústav organické chemie a technologie
Fakulta chemicko-technologická
Univerzita Pardubice