

Cel projektu

Alkany i cykloalkany, czyli tzw. węglowodory nasycone – proste cząsteczki złożone wyłącznie z atomów węgla i wodoru – od dawna są przedmiotem zainteresowania chemików. Jednym z ambitnych wyzwań współczesnej technologii chemicznej jest wykorzystywanie owych lekkich węglowodorów (w tym metanu, najprostszego alkanu i głównego składnika gazu naturalnego) jako surowców przeznaczonego do przemysłowej produkcji bardziej złożonych cząstek organicznych. Możliwość prowadzenia przemysłowych syntez wartościowych produktów bezpośrednio z surowców naturalnych lub przetworzonych tylko w niewielkim stopniu w rafineriach pozwoliłaby znacząco obniżyć koszty produkcji (brak konieczności użycia wysoko przetworzonych substratów niedostępnych w naturze). Niestety, mała reaktywność wiązań $C(sp^3)-H$ sprawia że niekatalizowane reakcje chemiczne z udziałem alkanów i cykloalkanów, mające w zamierzeniu prowadzić do powstania cennych produktów, przebiegają z trudem lub nie przebiegają w ogóle (dobrą ilustracją tego problemu stanowi niewielka wydajność przemysłowej syntezy cykloheksanonu, niezbędnego w produkcji nylonu ale także cennego rozpuszczalnika do ekstrakcji kwasu cytrynowego, bezpośrednio z cykloheksanu). Pozwala to zrozumieć znaczenie poszukiwań efektywnych sposobów aktywacji wiązań $C(sp^3)-H$ w cząsteczkach lekkich węglowodorów. Jedną z możliwych ścieżek aktywacji wiązań CH jest ścieżka oksydacyjna t.j. powiązana z reakcjami ich utleniania. Celem niniejszego projektu wpisującym się w nurt tych poszukiwań jest rekonesans reaktywności trzech związków srebra dwuwartościowego będących bardzo silnymi utleniaczami w stosunku do modelowych lekkich węglowodorów alifatycznych – w szczególności metanu a także węglowodorów alicyklicznych o małych pierścieniach (takich jak cykloheksan) i ich pochodnych. Związki srebra(II) okazały się w nieodległej przeszłości skutecznie aktywować wiązania CH w węglowodorach aromatycznych – w niniejszym projekcie planujemy użyć związków wyjątkowo agresywnych w reakcjach utleniania, które powinny być zdolne do ataku także na węglowodory nasycone.

Realizowane badania

Reakcje między trzema związkami srebra(II): hydratami siarczanu srebra(II) $Ag(II)SO_4 \cdot x H_2O$, fluorosiarczanem srebra(II) $Ag(II)(SO_3F)_2$ oraz triflanem srebra(II) $Ag(II)(SO_3CF_3)_2$ ze związkami organicznymi prowadzone będą w mieszaninie cieczy (węglowódór) / ciała stałe (związek srebra), w środowisku bezwodnym i beztlenowym, w temperaturze otoczenia lub niższych. Analiza przebiegu reakcji i identyfikacja produktów będzie wymagać scharakteryzowania mieszaniny poreakcyjnej i stałego produktu standardowymi metodami chemii analitycznej (chromatografia, spektrometria mas, spektroskopia NMR, spektroskopie IR i Ramana, dyfraktometrii rentgenowskiej i in.). Wspomniane metody analityczne umożliwią rozdział mieszaniny poreakcyjnej oraz ustalenie budowy chemicznej powstałych produktów a także wydajności i selektywności reakcji. Ważną ścieżką badań będą stanowiły także systematyczne próby reaktywności trzech w/wym. soli srebra(II) z szeregiem związków organicznych o narastającej trudności do ich utlenienia w celu określenia przybliżonej „granicy reaktywności” oraz określenia rodzaju reaktywności (sprzężanie C-C, insercja O, itp.).

Powody podjęcia projektu

Poznanie reaktywności trzech ekstremalnie silnych utleniaczy w stosunku do modelowych związków będzie istotne z punktu widzenia badań podstawowych. Udana realizacja projektu pozwoli na wzbogacenie dotychczas używanych metod preparatyki organicznej o utlenianie z użyciem bardzo silnych (lecz niekoniecznie mało selektywnych!) utleniaczy opartych o związki srebra(II). Istotne jest przy tym, iż odpadowe związki srebra(I) mogą być dość łatwo regenerowane z użyciem metod elektrochemicznych i zamieniane z powrotem w wartościowe substraty, t.j. związki srebra(II). Możliwość efektywnej aktywacji wiązań $C(sp^3)-H$ z wykorzystaniem soli srebra(II) i przy zapewnieniu akceptowalnych wydajności oraz selektywności reakcji prowadzących do docelowych związków chemicznych stanowiłaby istotne *novum* pozwalając na opracowanie nowych technologii produkcji wartościowych związków chemicznych.