

Methanaktivierung

DOI: 10.1002/ange.200601273

Thermische Aktivierung von Methan: Es geht auch ohne Übergangsmetalle**

Detlef Schröder* und Jana Roithová*

Professor Antonín Holý zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Aktivierung von Methan unter milden Bedingungen und seine Umwandlung in Produkte höherer Wertschöpfung ist eine Herausforderung für die Zukunft, will man eine wesentlich effizientere Nutzung dieses Rohstoffs aus geologischen oder biogenen Quellen erreichen.^[1] Die meisten Varianten der Methanaktivierung bei niedrigen Temperaturen basieren auf der Übergangsmetallkatalyse; besonders vielversprechend ist die Funktionalisierung von Methan mithilfe von Platinkomplexen.^[2] Zwar können diese Katalysatoren Methan unter vergleichsweise milden Bedingungen aktivieren, sie sind jedoch entweder wegen der Kosten des Katalysators oder wegen der Art der gebildeten Produkte weit von großtechnischen Anwendungen entfernt.^[3]

Ein interessantes Katalysatorsystem für die Raumtemperaturaktivierung von Methan ist Li⁺-dotiertes Magnesiumoxid, auch wenn vor einer Verwendung in größerem Maßstab noch einige substantielle Verbesserungen erzielt werden müssen.^[1,4] An dieser Stelle kann Grundlagenforschung angewandte Wissenschaften ergänzen, wenn sie ein besseres Verständnis der Elementarprozesse auf molekulaarem Niveau vermitteln kann. Dementsprechend sind die Reaktionen von zweiatomigem MgO sowie von verschiedenen Modell-Clustern intensiv theoretisch untersucht worden.^[5–9] Die theoretischen Studien sagen vorher,^[10,11] dass die kationische Spezies [MgO]⁺ Methan sehr effizient aktivieren sollte, und für neutrales MgO ist die berechnete Aktivierungsbarriere ebenfalls niedrig.^[9] Auch experimentell sind die Elementarschritte in der Chemie des Magnesiums und seiner Oxide vielfach untersucht worden,^[12–19] doch gab

es bisher keinen Weg, das [MgO]⁺-Ion in für Reaktivitätsstudien ausreichenden Mengen zu erzeugen.

Hier stellen wir eine neue Methode zur Erzeugung von [MgO]⁺-Ionen mithilfe der Elektrospray-Ionisation (ESI)^[20] von wässrigen Magnesium(II)-nitrat-Lösungen bei härteren Ionisierungsbedingungen vor und berichten erstmals von der Gasphasenreaktivität dieses Kations.^[21–23] Bei milden ESI-Bedingungen liefert wässriges Mg(NO₃)₂ als vorherrschende einkernige Spezies vor allem Kationen des Typs [Mg(NO₃)(H₂O)_n]⁺ mit bis zu *n* = 4.^[24] Härtere Ionisierungsbedingungen bewirken eine sukzessive Abspaltung der H₂O-Liganden bis hin zum nackten [Mg(NO₃)]⁺, das bei weiterer Aktivierung unter Abspaltung von neutralem NO₂ als Hauptfragment das gewünschte [MgO]⁺-Ion liefert.^[25,26] Somit bietet ESI einen einfachen und effizienten Weg zur Erzeugung von [MgO]⁺, der zudem die Durchführung von Reaktivitätsstudien ermöglicht.

Mit Methan geht massenselektiertes [MgO]⁺ die Reaktion (1) ein, die eine Geschwindigkeitskonstante von *k* = (3.9 ± 1.3) × 10^{−10} cm³ s^{−1} aufweist, was etwa 40 % der gaskinetischen Stoßrate entspricht (Abbildung 1). Analog dazu bildet sich in

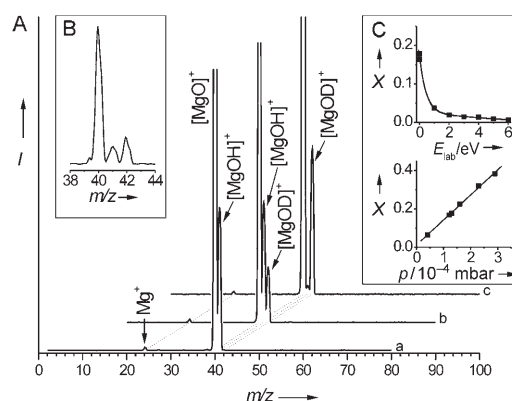
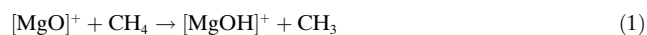


Abbildung 1. A) Ion/Molekül-Reaktion von massenselektiertem [MgO]⁺ mit a) CH₄, b) CH₂D₂ und c) CD₄. Die Hauptreaktion ist die Abstraktion eines H(D)-Atoms unter Bildung von [MgOH]⁺ bzw. [MgOD]⁺. B) Neutralzuwachsspektrum mit Δ*m* = 2 in Gegenwart von CH₂D₂ mit dem erwarteten natürlichen Isotopenmuster von [MgO]⁺. C) Abhängigkeiten des [MgO]⁺-Umsatzes von der Wechselwirkungsenergie *E*_{lab} (oben) und dem Methandruck (unten). Das kleine Signal für [MgOH]⁺ in der Reaktion von CD₄ (Abbildung 1 A c) beruht auf H-Abstraktion aus Hintergrundwasser.

Gegenwart der deuterierten Reaktanten CH₂D₂ und CD₄ das [MgOD]⁺-Ion, und ein Neutralzuwachsspektrum zeigt exakt das erwartete Isotopenmuster von [MgO]⁺ als der einzigen Spezies, die Methan aktiviert (Abbildung 1 B).^[27,28] Ferner kann aus dem Verhältnis der ionischen Produkte [MgOH]⁺ und [MgOD]⁺ in der Reaktion mit CH₂D₂ ein intramolekularer kinetischer Isotopeneffekt (KIE) von 2.1 ± 0.1 abgeleitet werden. Ein ähnlicher Wert wurde für die Reaktion von CH₂D₂ mit [MoO₃]⁺ gefunden (KIE = 2.0),^[29] während im [V₄O₁₀]⁺/CH₂D₂-System, das als Prototyp für einen Mechanismus unter Abstraktion eines H-Atoms angesehen werden

[*] Dr. D. Schröder, Dr. J. Roithová
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik
Flemingovo nám. 2, 16610 Prag 6 (Tschechien)
Fax: (+420) 220-183-583
E-Mail: detlef.schroeder@uochb.cas.cz
jana.roithova@uochb.cas.cz

Dr. D. Schröder
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 303-142-1102

[**] Diese Arbeit wurde von der Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Nr. KJB4040302) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 546) unterstützt. Wir danken Prof. Pavel Jungwirth für anregende Diskussionen. D.S. dankt Prof. Helmut Schwarz (TU Berlin) für langjährige und großzügige Unterstützung.

kann, der KIE nur 1.35 beträgt^[30] und damit nahe dem KIE von ca. 1.3 für die H(D)-Abstraktion aus Methan durch freie OH-Radikale liegt.^[31] Es überrascht kaum, dass der *in*-termolekulare KIE für die Reaktion von $[\text{MgO}]^+$ mit CH_4 oder CD_4 mit 1.3 ± 0.2 deutlich kleiner ist.^[32]

Weitere mechanistische Rückschlüsse ergeben sich aus dem raschen Abfall des Umsatzes mit ansteigender Stoßenergie und der linearen Druckabhängigkeit, die beide voll auf konsistent mit dem Ablauf einer thermischen Ion/Molekül-Reaktion sind (Abbildung 1 C). Außer der H-Abstraktion wird in geringem Umfang auch Sauerstoffübertragung beobachtet [Reaktion (2)], wobei das Verzweungsverhältnis für



alle isotopologen Methane unter 2% liegt. In Spuren wird auch $[\text{MgCH}_2]^+ + \text{H}_2\text{O}$ beobachtet, doch liegt dieser Reaktionspfad an der Nachweisgrenze und soll hier nicht weiter behandelt werden. Die Experimente zeigen, dass $[\text{MgO}]^+$ ein effizientes Reagens zur Aktivierung von Methan ist, wobei die Abstraktion eines H-Atoms der Hauptreaktionsweg ist und die Sauerstoffübertragung nur eine Nebenrolle spielt.

Ein Verständnis des gesamten Reaktionsverlaufs kann durch eine theoretische Betrachtung des $[\text{MgCH}_4\text{O}]^+$ -Systems erlangt werden. Angesichts der neuen experimentellen Befunde haben wir die vorherigen theoretischen Arbeiten zur $[\text{MgCH}_4\text{O}]^+$ -Hyperfläche^[10,11] auf einem höheren, wenn auch noch eingeschränkten Niveau berechnet.^[33] Im ersten Schritt bildet das $[\text{MgO}]^+$ -Ion einen bemerkenswert stabilen Begegnungskomplex mit Methan, in dem das Alkan an das stark elektrophile Metallzentrum koordiniert ist, während der Spin nahezu vollständig am Sauerstoffatom lokalisiert ist. Die Bindungssituation kann daher als $\text{CH}_4 \cdots \text{Mg}^{2+} \cdots \text{O}^-$ beschrieben werden, was dem Charakter eines Sauerstoff-zentrierten Radikals entspricht, der als essenziell für diese Art der Methanaktivierung angesehen wird.^[1-4] Die Aktivierung der C-H-Bindung erfolgt anschließend über eine Übergangsstruktur (TS), die energetisch sehr nahe am Eintrittspfad $[\text{MgO}]^+ + \text{CH}_4$ liegt. Da diese TS zugleich der energetisch höchste Punkt im gesamten Verlauf der Reaktionen (1) und (2) ist, stellt sie zudem auch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Produktbildung dar (Abbildung 2).

Von der TS führt die Reaktion zu einer Zwischenstufe, die sich am besten als der Komplex eines Methylradikals mit einem $[\text{MgOH}]^+$ -Ion beschreiben lässt; völlig übereinstimmend mit dieser Sichtweise ist der Spin vollständig an der Methylgruppe lokalisiert. $\text{CH}_3 \cdots [\text{MgOH}]^+$ fungiert ferner auch als Verzweigungspunkt für die Produktverteilung, an dem entweder direkt ein Methylradikal abgespalten wird oder eine Umlagerung über große Entfernung zu einer Rückbindung des Methylradikals an die Hydroxygruppe unter Entstehung eines Methanol-Mg⁺-Komplexes führt; aus diesem Komplex, der zugleich das globale Minimum der $[\text{MgCH}_4\text{O}]^+$ -Fläche ist, kann schließlich $\text{Mg}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ gebildet werden. Auch wenn die Sauerstoffübertragung gemäß Reaktion (2) deutlich exothermer als die H-Abstraktion ist, kann Reaktion (1) sehr effizient konkurrieren, da der direkte Zerfall des intermediären $\text{CH}_3 \cdots [\text{MgOH}]^+$ entropisch bevorzugt ist, nachdem die geschwindigkeitsbestimmende TS

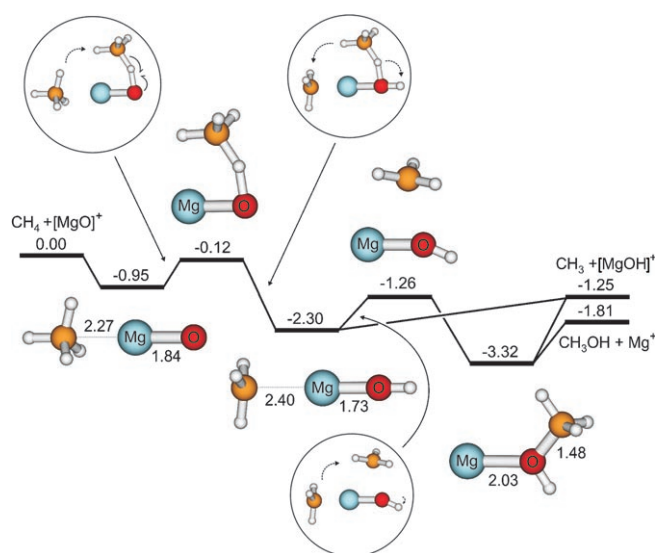


Abbildung 2. Potentialenergiefläche (in eV) der Reaktion von $[\text{MgO}]^+$ mit CH_4 auf dem MP2/6-311 + G(2d,2p)-Niveau; ausgewählte Bindungslängen sind in Å angegeben; orange C, weiß H, blau Mg, rot O. Die eingekreisten Strukturen deuten die Umlagerungen entlang der Reaktionskoordinate an. Es sei angemerkt, dass Berechnungen mit der Hybridmethode B3LYP qualitativ ähnliche Ergebnisse liefern.

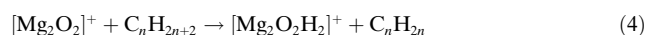
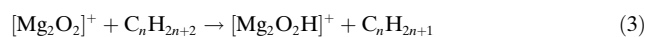
einmal überwunden wurde. Somit erklären die theoretischen Befunde sowohl alle vorherigen als auch die hier vorgestellten experimentellen Befunde.

- 1) Der Ablauf einer thermischen Ion/Molekül-Reaktion mit einer Geschwindigkeit in der Größenordnung, aber doch unterhalb der gaskinetischen Stoßrate stimmt gut mit der Vorhersage einer geschwindigkeitsbestimmenden Barriere nur etwa 0.1 eV unterhalb des Eintrittspfades von $\text{MgO}^+ + \text{CH}_4$ überein.
- 2) Das beobachtete Verzweungsverhältnis der Reaktionen (1) und (2) ist in Einklang mit der berechneten Hyperfläche.
- 3) Schließlich stimmen die berechneten Enthalpien der Reaktionen (1) und (2) akzeptabel mit den Literaturdaten überein.^[12,13,17,34,35]

Das konzeptionell wichtigste Ergebnis der theoretischen Studie ist, dass die C-H-Aktivierung nicht als bloße Abstraktion eines Wasserstoffatoms angesehen werden kann, sondern dass während des gesamten Reaktionsverlaufs vom Begegnungskomplex bis hin zum Intermediat $\text{CH}_3 \cdots [\text{MgOH}]^+$ eine Wechselwirkung zwischen dem Magnesiumzentrum und dem Kohlenstoffatom besteht, die die Aktivierung der C-H-Bindung unterstützt. So liegt die Übergangsstruktur für die direkte H-Atomabstraktion durch das O-Atom in nahezu linearer Anordnung nur 0.01 eV unterhalb der getrennten Reaktanten und kann mit dem in Abbildung 2 gezeigten, durch die Mg-C-Wechselwirkung unterstützten Mechanismus nicht konkurrieren. Es stellt sich daher die Frage, ob die Betrachtung der Methanaktivierung durch Li⁺-dotiertes Magnesiumoxid als reine H-Abstraktion nicht eine zu grobe Vereinfachung ist. Auf der Basis des hier vorgestellten, unterstützten Mechanismus bietet sich eine Strategie

an, nach der die Methanaktivierung durch Einbeziehung Lewis-saurer Zentren erleichtert wird.

In einem allgemeineren Zusammenhang ergibt sich die Frage, ob derartige Studien zur Gasphasenreaktivität von zweiatomigem $[\text{MgO}]^+$ überhaupt Modelle für die Methanaktivierung an heterogenen Katalysatoren sein können. Auch in dieser Hinsicht kann ESI einen ersten Hinweis liefern, da unter den oben beschriebenen Ionisierungsbedingungen auch das Clusterion $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$ gebildet wird, das als einfachstes Oligomer von $[\text{MgO}]^+$ betrachtet werden kann.^[36] Detaillierte Studien dieses Ions stehen noch aus, erste Untersuchungen zur Reaktivität dieses Clusters zeigen aber, dass $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$ – nicht unerwartet – deutlich weniger reaktiv als $[\text{MgO}]^+$ selbst ist und in der Tat nicht mehr in der Lage ist, Methan zu aktivieren. Dennoch ist $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$ reaktiv genug, um kleine Kohlenwasserstoffe wie Propan und Butan zu aktivieren [Reaktionen (3) und (4) mit $n = 3$ und 4], auch wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten etwa eine Größenordnung unterhalb derer für das zweiatomige $[\text{MgO}]^+$ liegen.



Die Fähigkeit von $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$ zur Aktivierung von C-H-Bindungen im Allgemeinen und das Auftreten einer H-Atomabstraktion im Besonderen [Reaktion (3)] implizieren, dass der Radikalcharakter des Sauerstoffatoms auch im zweikernigen Cluster fortbesteht. Demnach ist die Assoziation zum Cluster zwar mit einer Abschwächung der Reaktivität verknüpft, doch bleibt das generelle Muster erhalten. Die geringere Reaktivität von $[\text{Mg}_2\text{O}_2]^+$ gegenüber der des Monomers kann der kleineren positiven Ladung der Magnesiumzentren im Cluster zugeschrieben werden, die den Energiegewinn bei der Koordination des Alkans herabsetzt und somit die Barriere der nachfolgenden C-H-Aktivierung erhöht. Zukünftige Strategien für die Aktivierung von Methan sollten nicht nur auf die Erzeugung besonders reaktiver O-zentrierter Radikale zielen, sondern sollten auch den möglichen zusätzlichen Energiegewinn durch Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen berücksichtigen.

Eingegangen am 31. März 2006

Online veröffentlicht am 21. Juli 2006

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Magnesium · Massenspektrometrie · Methanaktivierung · Wasserstoffabstraktion

- [1] J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, 63, 165.
- [2] M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 2471.
- [3] J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 220, 27.
- [4] J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 970.
- [5] K. J. Borve, L. G. M. Pettersson, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 7401.
- [6] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8023.
- [7] M. A. Johnson, E. V. Stefanovich, T. N. Truong, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 3196.
- [8] A. d'Ercole, C. Pisani, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 9743.

- [9] C.-W. Hu, H.-Q. Yang, N.-B. Wong, Y.-Q. Chen, M.-C. Gong, A.-M. Tian, C. Li, W.-K. Lee, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2316.
- [10] M.-A. D. Stiakki, A. C. Tsipis, C. A. Tsipis, C. E. Xanthopoulos, *New J. Chem.* **1994**, 18, 203.
- [11] D. Nachtigallová, M. Roeselová, R. Zahradník, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 270, 357.
- [12] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 942.
- [13] L. Operta, E. C. Tews, T. J. McMahon, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9152.
- [14] N. F. Dalleska, P. B. Armentrout, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1994**, 134, 203.
- [15] M. R. France, S. H. Pullins, M. A. Duncan, *Chem. Phys.* **1998**, 239, 447.
- [16] Q. Chen, R. K. Milburn, A. C. Hopkinson, D. K. Bohme, J. M. Goodings, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, 184, 153.
- [17] A. Andersen, F. Muntean, D. Walter, C. Rue, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 692.
- [18] J. I. Lee, D. C. Sperry, J. M. Farrar, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 6180.
- [19] Z. Huang, M. Chen, Q. Liu, M. Zhou, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 11380.
- [20] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, 246, 64.
- [21] Für eine Übersicht der Ionisierungsbedingungen bei der Elektrospray-Ionisation siehe: N. B. Cech, C. G. Enke, *Mass Spectrom. Rev.* **2001**, 20, 362.
- [22] Die Experimente wurden mit einem Tandem-Massenspektrometer von QHQ-Konfiguration (Q: Quadrupol, H: Hexapol) durchgeführt, das über eine ESI-Quelle verfügt.^[11] Die Ionen wurden durch ESI wässriger $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen erzeugt, mithilfe von Q1 massenselektiert, im Hexapol einem Methandruck von ca. 10^{-4} mbar ausgesetzt und die ionischen Produkte dann mithilfe von Q2 analysiert. Die Wechselwirkungsenergie im Hexapol (E_{lab}) wurde von 0 bis 10 eV variiert; alle thermischen Reaktivitätsdaten beziehen sich auf eine nominell auf 0 eV gesetzte Wechselwirkungsenergie.
- [23] D. Schröder, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 219, 729.
- [24] Y.-H. Zhang, M. Y. Choi, C. K. Chan, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1712.
- [25] Z. L. Cheng, K. W. M. Siu, R. Guevremont, S. S. Berman, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 1370.
- [26] D. Schröder, M. C. Holthausen, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 14407.
- [27] In einem Neutralzuwachsspektrum werden zwei Massenanalytoren unabhängig voneinander bei fixierter Differenz (Δm) zwischen ihnen abgestimmt, sodass nur Ionen, die in einer Reaktion im Hexapol einen bestimmten Massenzuwachs erfahren, den Detektor erreichen können. Im vorliegenden Fall mit $\Delta m = 2$ werden nur die Ionen detektiert, die ein Deuteriumatom aus CH_2D_2 abstrahieren können. Jegliche andersartige reaktive Ionen, z. B. $[\text{MgOH}]^+$, würden zu einer Abweichung von dem beobachteten Isotopenmuster des $[\text{MgO}]^+$ führen.^[28]
- [28] D. Schröder, H. Schwarz, S. Schenk, E. Anders, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5241; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5087.
- [29] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 6252.
- [30] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4681.
- [31] G. Saueressig, J. N. Crowley, P. Bergamaschi, C. Bruhl, C. A. M. Brenninkmeijer, H. Fischer, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **2001**, 106, 23127.
- [32] Siehe auch: C. Shi, M. Xu, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 216.
- [33] Die Berechnungen erfolgten mit der Möller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung unter Verwendung der in Gaussian 98 enthaltenen 6-311 + G(2d,2p) Basissätze. Alle Minima und

Übergangsstrukturen wurden durch Frequenzanalysen charakterisiert, und die angegebenen Energien enthalten die Nullpunktsschwingungsenergien. Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A.

Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

- [34] M. Sodupe, C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 195, 494.
- [35] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2644.
- [36] J. M. Recio, R. Pandey, A. Ayuela, A. B. Kunz, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 4783.