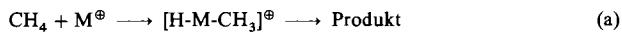


# Aktivierung von Methan

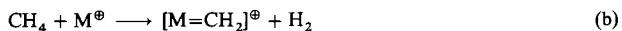
Von Helmut Schwarz\*

Die selektive Funktionalisierung von Alkanen<sup>[1]</sup> ist nach *Barton*<sup>[2]</sup> „the search for the chemists' Holy Grail“, und unter allen C-H-Bindungsaktivierungen kommt der Metall-vermittelten Aktivierung von Methan die größte Bedeutung zu. Dies ist einerseits durch das außerordentliche volkswirtschaftliche Interesse an einer gezielten Umwandlung von Methan in „wertvollere“ Produkte wie Methanol<sup>[3]</sup> oder dessen Oligomerisierung zu höheren Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[4]</sup>) bedingt; andererseits ist diese Umwandlung aus wissenschaftlicher Sicht eine Herausforderung, der bisher höchstens in Ansätzen begegnet werden konnte. In den letzten Jahren versuchten viele Arbeitsgruppen, wenigstens die prinzipiellen Aspekte der Methan-Aktivierung zu klären. Aus der Vielzahl der Erfolgsmeldungen<sup>[5]</sup> sollen hier nur jene vorgestellt werden, bei denen in molekularstrahlartigen Experimenten Methan in der Gasphase mit nackten Übergangsmetall-Ionen  $M^{\oplus}$  oder koordinativ ungesättigten Metallfragmenten  $ML^{\oplus}$  zur Reaktion gebracht wurde.

Frühere Versuche  $CH_4$  nach Gleichung (a) oxidativ zu addieren, scheiterten an der simplen Tatsache, daß die Insertion für die meisten Metall-Ionen  $M^{\oplus}$  ( $M = Sc, Y, La, Lanthanide, U, Ti, V, Nb, Cr, Fe, Co, Rh, Ni, Zn$ ) endotherm ist.



Nur bei elektronischer oder translatorischer Anregung konnte die Insertion realisiert werden. Auch die Dehydrierung [Gl. (b)], die bei höheren Alkanen mit vielen  $M^{\oplus}$  problemlos abläuft<sup>[6]</sup>, verursacht bei Methan Probleme, da die Reaktion nur für Metalle mit  $D^{\circ}(M^{\oplus}\text{-}CH_2) \geq 111 \text{ kcal mol}^{-1}$  exotherm ist. Übergangsmetall-Ionen  $M^{\oplus}$  der ersten und zweiten Periode erfüllen diese notwendige Bedingung nicht<sup>[7]</sup>.



Bei Metall-Ionen der dritten Reihe erfolgt die Dehydrierung, wie Experimente mit  $Ta^{\oplus}$ <sup>[8]</sup> und  $Os^{\oplus}$ <sup>[9]</sup> belegen. In einer kürzlich erschienenen Arbeit beschrieben *Irikura* und *Beauchamp*<sup>[10]</sup> die Reaktionen aller 5d-Elemente von  $Hf^{\oplus}$  bis  $Au^{\oplus}$  mit  $CH_4$ <sup>[11]</sup>. Sie konnten dabei auch zeigen, daß bei einigen Metallen nach der schnellen Dehydrierung langsame Ligandenkondensationsreaktionen folgen, bei denen mehrere  $CH_2$ -Einheiten verknüpft werden [Gl. (c)]. Beispielsweise entstehen mit  $W^{\oplus}$  und  $CH_4$  Ionen bis zur Kettenlänge von  $WC_8H_{16}^{\oplus}$  (Abb. 1 zeigt die ersten Kondensationsschritte). Die Exothermie der dehydrierenden  $CH_2$ -Kupplung [Gl. (c)] impliziert außerordentlich starke Bindungen des  $C_nH_{2n}$ -Fragments zum Metall-Ion. Aus thermochemischen Überle-

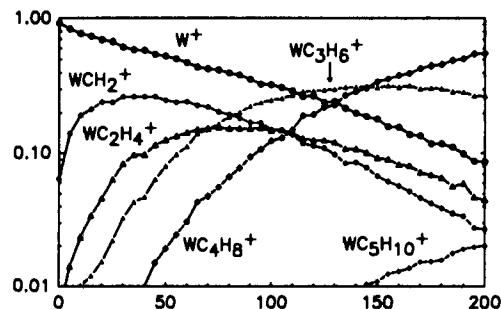


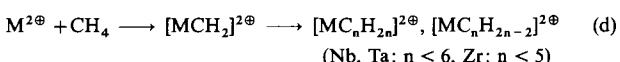
Abb. 1. Reaktion von markiertem  $^{186}W^{\oplus}$  mit Methan ( $3.5 \times 10^{-6}$  Torr). Aufgetragen ist die relative Intensität  $I$  gegen die Reaktionszeit  $t$ .

gungen folgt, daß beispielsweise für  $n = 4$  jede der beiden Metall-Kohlenstoff-Bindungen in dem resultierenden Metallacyclopantan eine Bindungsenergie von mindestens  $69 \text{ kcal mol}^{-1}$  haben muß.



Es ist nicht ausgeschlossen, daß *Beauchamps* Beobachtung von grundlegender Bedeutung für das Verständnis von Elementarprozessen in der  $C_1$ -Chemie ist, wird doch zum ersten Mal belegt, daß die für die Fischer-Tropsch-Synthese typische Kupplung von  $CH_2$ -Einheiten *nicht* prinzipiell an mehreren Metallzentren ablaufen muß.

Es sollte erwähnt werden, daß auch zweifach geladene Übergangsmetall-Kationen  $M^{2\oplus}$  ( $M = Nb, Ta, Zr$ ) neben Hydrid- und Ladungstransferreaktionen auch in der Lage sind,  $CH_4$  zu dehydrieren und Fischer-Tropsch-Reaktionsanaloge Kupplungen zu induzieren [Gl. (d)]<sup>[12]</sup>. Aufgrund von Konkurrenzreaktionen zum Elektronen- und Hydridtransfer [Gl. (e) und (f)] ist diese Variante allerdings nur von speziellerem Interesse.

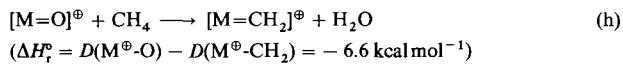
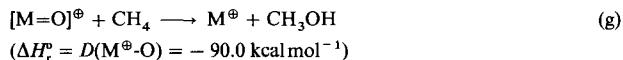


Besonders wichtig ist die direkte Oxidation von Methan zu Methanol durch Oxometallfragmente [Gl. (g)]; im Bereich der Enzym-vermittelten Prozesse hat hier die Methanmonoxygenase spektakuläre Bedeutung erlangt<sup>[11]</sup> oder die in Gleichung (h) beschriebene  $\sigma$ -Metathesereaktion. Die Untersuchung dieser Prozesse mit isolierten Metall-Ionen kann zu Recht als Modell für die komplizierten biochemischen oder heterogen-katalytischen Prozesse angesehen werden. Vernachlässigt man in erster Näherung entropische Effekte, die bei Gasphasenreaktionen vermutlich klein sind, dann werden die in den Gleichungen (g) und (h) beschriebenen Reaktionen nur dann ablaufen, wenn sie exotherm sind. Ein-

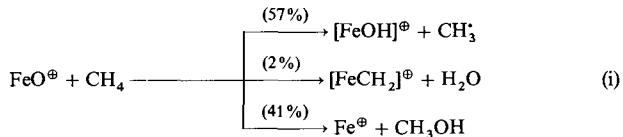
[\*] Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

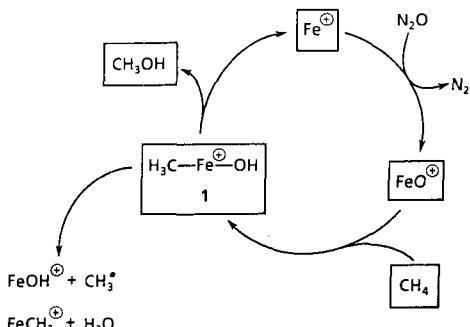
fache thermochemische Überlegungen führen somit zu den in den Gleichungen angegebenen Randbedingungen, aus denen beispielsweise folgt, daß beide Prozesse für jene Metalle günstig sind, deren Betrag von  $D(M^\oplus\text{-O})$  relativ gering sind.



Während erste Versuche, Reaktionen analog den Gleichungen (g) und (h) zu realisieren, fehlschlugen, konnten die Arbeitskreise von *Beauchamp*<sup>[19]</sup> und *Schwarz*<sup>[14]</sup> kürzlich demonstrieren, daß sowohl  $\text{OsO}^\oplus$  als auch  $\text{FeO}^\oplus$  [Gl. (i)]  $\text{CH}_4$  aktivieren können. Jüngste Untersuchungen<sup>[15]</sup> lieferten weitere Hinweise, welche Intermediate auf der  $[\text{Fe}, \text{C}, \text{H}_4, \text{O}]^\oplus$ -

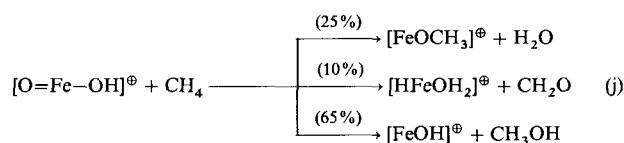


Hyperfläche durchlaufen werden ( $\text{CH}_4 \cdot \text{FeO}^\oplus$ ,  $\text{FeOH}^\oplus \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{Fe}(\text{H})\text{O}^\oplus$  oder  $\text{H}_2\text{C}=\text{Fe}(\text{H})\text{OH}^\oplus$ ). Obwohl in den bisher beschriebenen Experimenten [Gl. (i)],  $\text{Fe}^\oplus$  in äquimolaren Mengen eingesetzt wurde, bleibt die Chance einer *katalytischen* Aktivierung von  $\text{CH}_4$  mit  $\text{FeO}^\oplus$  gewahrt, da das im Zuge der reduktiven Eliminierung von  $\text{CH}_3\text{OH}$  regenerierte  $\text{Fe}^\oplus$  z. B. durch  $\text{N}_2\text{O}$  leicht dem Cyclus wieder zugeführt werden kann (Schema 1)<sup>[16]</sup>.



Schema 1.

Es wird vermutet, daß die Metallzentren in enzymatischen und auch enzymfreien Prozessen der Alkanoxidation bei den Eisen enthaltenden Systemen als hochvalente ionische Eisenoxide vorliegen<sup>[1, 2, 13, 17]</sup>. Über die genaue Oxidationsstufe des Eisens sowie die exakte Zusammensetzung der aktiven Zentren wird spekuliert. In Gasphasenexperimenten, in denen eine perfekte Kontrolle der Stöchiometrie und der Oxidationsstufen gewährleistet ist, wurde kürzlich gezeigt<sup>[18]</sup>, daß das  $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{-Oxid}$   $[\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}]^\oplus$  ebenfalls  $\text{CH}_4$  zu oxidieren vermag [Gl. (j)]. Bemerkenswert ist der Befund, daß



$[\text{O}=\text{Fe}-\text{OH}]^\oplus$ , ein 12e-Komplex, im Gegensatz zu  $\text{FeO}^\oplus$  (einem 11e-Komplex) keine Produkte liefert, die radikalischer Natur sind. Dieses Ergebnis ist vermutlich für das Verständnis der Mechanismen Enzym-vermittelter Oxygenierungen von Bedeutung.

Über Versuche, in der Gasphase ionische Porphyrinkomplexe  $[\text{MP}]^\oplus$  zu erzeugen und diese – nach Oxidation zu den entsprechenden Oxokomplexen – als enzymnahe Modelle für die durch beispielsweise Cytochrom-P-450-vermittelten C-H-Oxygenierungen einzusetzen, berichteten kürzlich *Irikura* und *Beauchamp*<sup>[19]</sup>. Während sowohl die Herstellung von  $[\text{MP}]^\oplus$  als auch die Oxidation zu  $[\text{Fe}(\text{P})\text{OH}]^\oplus$  gelangen, konnte  $[\text{Fe}(\text{P})\text{O}]^\oplus$  bisher nicht synthetisiert werden – vielleicht ist es nur eine Frage der Zeit.

- [1] a) A. E. Shilov: *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Boston 1984; b) C. L. Hill (Hrsg.): *Activation and Functionalization of Alkanes*, Wiley Interscience, New York 1989; c) J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg: *Selective Hydrocarbon Activation: Principles and Progress*, VCH Publishers, New York 1990.
- [2] D. H. R. Barton, *Aldrichimia Acta* 23 (1990) 3.
- [3] H. D. Gesser, N. R. Hunter, C. B. Prakash, *Chem. Rev.* 85 (1985) 235.
- [4] R. B. Anderson: *The Fischer-Tropsch-Synthesis*, Academic, Orlando 1984.
- [5] Für weiterführende Literatur zu anderen, Schlagzeilen produzierenden Arbeiten siehe: a) Tieftemperatur, Palladium(n)-vermittelte Oxidation von Methan zu Methanolderivaten: L.-C. Kao, A. C. Hutson, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 700; b) Molekularstrahlexperimente zur dissoziativen Assoziation von  $\text{CH}_4$  an Ni-Oberflächen: S. T. Ceyer, *Science* 249 (1990) 133; c) Matrixexperimente mit 1) Übergangsmetallfragmenten: R. N. Perutz, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 1103 und 2) photochemisch angeregten Metallatomen: R. H. Hauge, J. L. Margrave, Z. Kafafi, in L. Andrews, M. Moskovits (Hrsg.): *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, Elsevier, Amsterdam 1989, Kapitel 10; d) Methan-Aktivierung durch „freie“  $\text{Pt}_x$ -Cluster ( $x = 2-5$ ): D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kalder, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3742; e) Fortschritte durch gezielte Dotierung von traditionellen Katalysatoren mit 1)  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Zusätzen zu  $\text{ZnO}$ : Z. Sojka, R. G. Herman, K. Kler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 185 und 2) Lanthanoid/Rutheniumoxid-Katalysatoren: A. T. Ashcraft, A. K. Cheetham, J. S. Foord, M. L. H. Green, C. P. Grey, A. J. Murrell, P. D. F. Vernon, *Nature* 344 (1990) 319.
- [6] Übersicht: K. Eller, H. Schwarz, *Chem. Rev.*, im Druck.
- [7] J. A. Martinho Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* 90 (1990) 629.
- [8] S. W. Buckner, T. J. MacMahon, G. D. Byrd, B. S. Freiser, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3511.
- [9] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 75.
- [10] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2769.
- [11] Eine detaillierte Analyse der elektronischen Strukturen dieser Metall-Ionen und ihre Rolle bei der  $\text{CH}_4$ -Aktivierung wird demnächst erscheinen. Für die Reaktivität sind sowohl die Promotions- und Austauschenergien wie auch die relativen und absoluten Größen der s- und d-Orbitale von  $\text{M}^\oplus$  maßgeblich: K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [12] a) J. R. Gord, B. S. Freiser, S. W. Buckner, *J. Chem. Phys.* 91 (1989) 7530; b) T. J. MacMahon, Y. A. Ranasinghe, B. S. Freiser, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [13] Übersicht: P. A. Frey, *Chem. Rev.* 90 (1990) 1343.
- [14] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1433.
- [15] D. Schröder, H. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [16] Für die  $\text{Fe}^\oplus$ -vermittelte *katalytische* Oxidation von z. B.  $\text{C}_2\text{H}_6$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  siehe D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1431.
- [17] a) P. R. Ortiz de Montellano (Hrsg.): *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York 1986; b) D. Mansay, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 741; c) D. H. R. Barton, E. Csuhai, D. Doller, N. Ozbalik, G. Balavoine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87 (1990) 3401.
- [18] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [19] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 2767.