

Homogene Katalyse

Gold-Redoxkatalyse für die selektive Oxidation von Methan zu Methanol

Dirk E. De Vos* und Bert F. Sels

Stichwörter:

Gold · Homogene Katalyse · Methan ·
Oxidationen · Selen

Die Aktivierung und selektive Oxidation inerter C-H-Bindungen, z.B. in Methan, ist eine anspruchsvolle Aufgabe, die seit vielen Jahren untersucht wird. Gasphasenreaktionen wie die oxidative Kupplung von Methan zu Ethan und Ethen sowie die direkte Umwandlung von Methan in Oxidationsprodukte hatten nur begrenzten Erfolg.^[1] Um eine hohe Selektivität zu erzielen, wurden daher Flüssigphasenreaktionen bei moderateren Temperaturen untersucht.

Die Chemie der Übergangsmetallkatalysierten Oxidation von CH₄ kann bis auf eine frühe Studie von Snyder und Grosse zurückverfolgt werden.^[2] Sie oxidierten Methan bei 263 °C mit rauender Schwefelsäure unter Verwendung eines HgSO₄-Katalysators und erhielten oxidierte und sulfonierte Methanderivate in einer Gesamtausbeute von 44 %. Anhand einer weiterentwickelten Version dieses Prozesses wurde gezeigt, dass die Reaktion durch das Redoxpaar Hg^{II}/Hg^I vermittelt wird (Tabelle 1).^[3] Zur gleichen Zeit entdeckte Shilov, dass Alkane mithilfe von Pt^{II}/Pt^{IV} zu Alkoholen oxidiert werden können.^[4] Die Kombination eines Bipyrimidin-Platin(II)-Chelatkomplexes mit SO₃ als Oxidationsmittel wandelte Methan mit 72 % Ausbeute in Methanol und Methylester um.^[5] Vor kurzem haben Periana und Mitarbeiter nun berichtet, dass die Oxidation von Methan mit Gold als Katalysator und H₂SeO₄ als

Oxidationsmittel CH₃OSO₃H ergibt; bei 28 % CH₄-Umsatz betrug die Selektivität 94 %.^[6]

Der erste Schritt all dieser Reaktionen ist die Bildung eines Intermediates M-CH₃, möglicherweise durch elektrophile Substitution an einer Hg^{II}- oder Pt^{II}-Spezies.^[4b,c,7,8] Vor diesem Hintergrund erscheint der Einsatz von Gold folgerichtig, da Au^I mit Hg^{II} isoelektronisch ist und Au^{III} und Pt^{II} die gleiche Elektronenkonfiguration haben.

Diese neue homogene Goldkatalyse reicht sich in eine Serie von Transformationen ein, die hauptsächlich im vergangenen Jahrzehnt entdeckt wurden.^[9] Dabei wurde gezeigt, dass ionisches Gold, als Au^I oder Au^{III}, asymmetrische Adolreaktionen und Carbonylierungen katalysiert.^[10] Die Lewis-sauren Eigenschaften von Auⁿ⁺ wurden bei der Addition von Sauerstoff-Nucleophilen wie Wasser an Alkine genutzt, oder um C-C-Verknüpfungen von Alkinen zu katalysieren.^[11] Ebenso katalysiert ionisches Gold die Hydroarylierung von Alkinen mit elektronenreichen Arenen oder Furanen.^[12] Diese Reaktion erinnert stark an analoge Pd^{II}-katalysierte Kupplungen, bei denen eine Aktivierung der aromatischen C-H-Bindung durch eine elektrophile Pd^{II}-Verbindung als erster Schritt vorgeschlagen wurde.^[13] Zwar könnte man für Gold eine Aurierung der aromatischen Verbindung als ersten Schritt annehmen, es ist aber wahrscheinlicher, dass die goldkatalysierte Hydroarylierung eine klassische Friedel-Crafts-Reaktion ist.

Diese Liste ist längst nicht vollständig, es wird jedoch klar, dass sich der Redoxzustand von Gold bei keiner dieser Reaktionen ändert, obgleich zwei Redoxzustände, Au^I und Au^{III}, leicht

zugänglich sind. Im Fall von Kupplungen mit Arenen könnte man, analog zu Pd^{II}/Pd⁰, eine oxidative Kupplung von Arenen und Olefinen zu Alkenylarenen vorhersagen. Jedoch waren Versuche, einen derartigen Redoxprozess mit Gold zu entwickeln, bisher nicht erfolgreich.^[12a]

Es sind nur wenige goldvermittelte homogene Redoxreaktionen bekannt. Ionisches Gold katalysiert beispielsweise die Oxidation von Alkanen mit H₂O₂ zu Alkylhydroperoxiden, die jedoch vermutlich radikalisch verläuft.^[14a] [AuCl₂(NO₃)]⁺ fördert die Oxidation von Thioethern zu Sulfoxiden bei Raumtemperatur unter 1 atm O₂. Hierbei reduziert der Thioether, in einem langsamem Schritt, Au^{III} zu Au^I, das schnell durch O₂ zu Au^{III} reoxidiert wird (Schema 1); Au⁰ wird dabei nicht gebildet. Dieser Prozess zeigt, dass Au^{III}/Au^I-Redoxzyklen in organischen Reaktionen möglich sind.^[14b] Weiterhin katalysiert ionisches Gold die oxidative Carbonylierung von Anilin zu Phenylcarbamaten mit O₂ als Oxidationsmittel.^[15] Diese Reaktion wird auch durch das Redoxpaar Pd^{II}/Pd⁰ katalysiert,^[15c] im Fall der goldkatalysierten Reaktion ist jedoch nicht vollständig geklärt, ob ionisches Gold oder kolloidales Goldmetall als aktiver Katalysator wirkt.

Die Verwendung von Selensäure als Oxidationsmittel ist für den erfolgreichen Einsatz von Gold bei der katalytischen Oxidation von Methan entscheidend. Periana et al. hatten bereits zuvor gezeigt, dass Au^{III} Methan stöchiometrisch zu Methanol oxidiert.^[3] Erst die Verwendung von H₂SeO₄ als Oxidationsmittel ermöglichte jedoch eine katalytische Variante, denn Selensäure ist eines der wenigen Reagentien, die Au⁰

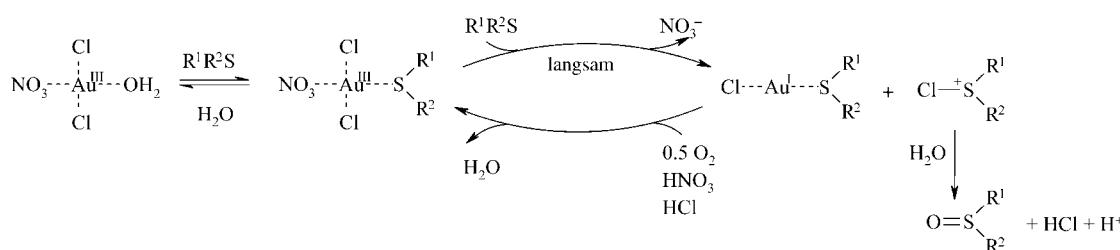
[*] Prof. Dr. D. E. De Vos, Prof. Dr. B. F. Sels

Centre for Surface Chemistry und Katalyse
K.U.Leuven
Kasteelpark Arenberg 23
3001 Leuven (Belgien)
Fax: (+32) 1632-1998
E-mail: dirk.devos@agr.kuleuven.ac.be

Tabelle 1: Reaktionscharakteristika der metallkatalysierten Oxidation von CH₄ in der flüssigen Phase.

Katalysator	Solvans und Oxidationsmittel	T [K]	CH ₄ -Umsatz [%]	Selektivität [%]	[Produkte] ^[a]	CH ₄ /Kat. ^[b]	TON ^[c]	TOF [h^{-1}] ^[d]	Lit.
Hg(OSO ₃ H) ₂	100% H ₂ SO ₄	453	50	85% CH ₃ OSO ₃ H	≈ 1.5 M	36	15	3.6 ^[e]	[3]
[Pt(bpym)Cl ₂] ^[f]	102% H ₂ SO ₄	493	90	81% CH ₃ OSO ₃ H	1 M	29	24	10	[5]
Au ⁰	3 M SeO ₃ in 96% D ₂ SO ₄ 3 M SeO ₃ in 96% D ₂ SO ₄ + 2% SO ₃	453	8 28	77% CH ₃ OSO ₃ D 94% CH ₃ OSO ₃ D	0.18 M 0.63 M	580 29	32 8	3.6 2.7	[6]

[a] Endkonzentration von Methanol und seinen Derivaten. [b] Molverhältnis $\text{CH}_4/\text{Katalysator}$. [c] TON = Mole Produkt pro Mole Katalysatormetall.
 [d] TOF (turnover frequency): Umsatzfrequenz; TOF = Mole Produkt pro Mole Metall pro Zeiteinheit. [e] Maximalwerte in getrennten Experimenten.
 [f] bpym = 2,2'-Bipyrimidin.



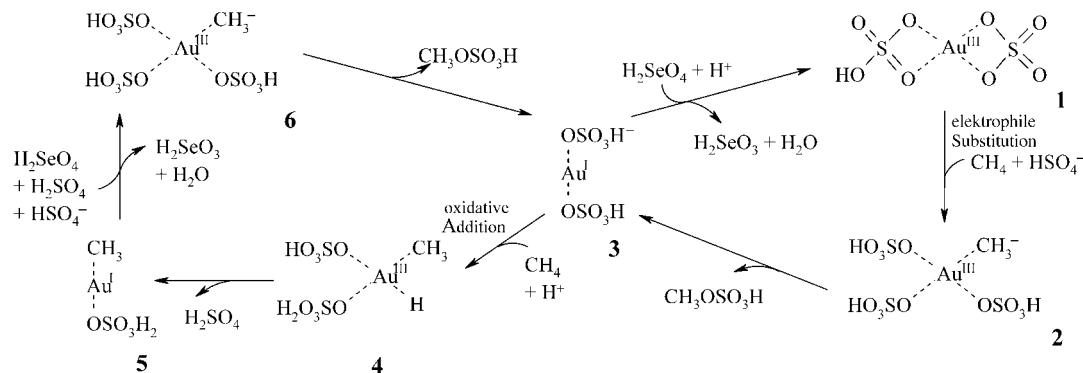
Schema 1. Au^{III}/Au^I-Redoxzyklus in organischen Reaktionen.

lösen – sie könnte sogar kolloidale Au⁰-Partikel wieder auflösen, sofern sich diese unter den drastischen Reaktionsbedingungen bildeten. Allerdings sollte die direkte Reaktion zwischen H₂SeO₄ und Methan nicht vernachlässigt werden: Ein Vergleich mit Blindexperimenten hat gezeigt, dass etwa 20% des CH₃OH auf diesem Weg gebildet werden. Eine solche spontane Reaktion vermindert nicht notwendigerweise die Selektivität. Der Schutz von Methanol als Methylhydrogensulfat reduziert die Reaktivität der CH₃-Gruppe beträchtlich, nicht nur für die elektrophile Aktivierung, sondern auch für Radikalprozesse infolge H-Atom-Abstraktion.^[16]

Sowohl Experimente als auch Rechnungen deuten darauf hin, dass sich der Katalysezyklus aus der Bildung einer Au-CH₃-Verbindung, der Oxidation des Metalls und der Eliminierung des Produktes zusammensetzt, wenn auch nicht unbedingt in dieser Reihenfolge. In den analogen platinvermittelten Reaktionen erfolgt die Oxidation des Metalls vor der Eliminierung des Produktes.^[4b,5,8] Bei der Quecksilberkatalyse ist es umgekehrt: Zuerst wird das Produkt eliminiert, dann wird Hg^I reoxidiert.^[3] Wie ist die Reihenfolge dieser Schritte bei der Goldkatalyse? Sie hängt davon ab, ob Methan an Au^I aktiviert wird (durch oxidative Addition, 3→4 in Schema 2) oder an Au^{III} (durch elektrophile Sub-

stitution, **1→2** in Schema 2). Das Gold liegt zwar größtenteils als Au^{III} vor, aber der mit der oxidativen Addition von CH_4 an Au^{I} beginnende Pfad ist energetisch bevorzugt und muss deshalb ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Bei der Diskussion künftiger Anwendungen dieses Prozesses spielen Umweltaspekte eine Rolle. In geringen Mengen ist Selen als Spurenelement in der Nahrung notwendig, in hohen Konzentrationen ist es jedoch toxisch. Daher muss in einem geschlossenen Reaktor gearbeitet und ein Entweichen von Selen, z.B. als Selenit im Abwasser oder als SeO_2 im Abgas, vermieden werden. Auch das Lösungsmittel der Reaktion, H_2SO_4 , sorgt für Probleme: Da die



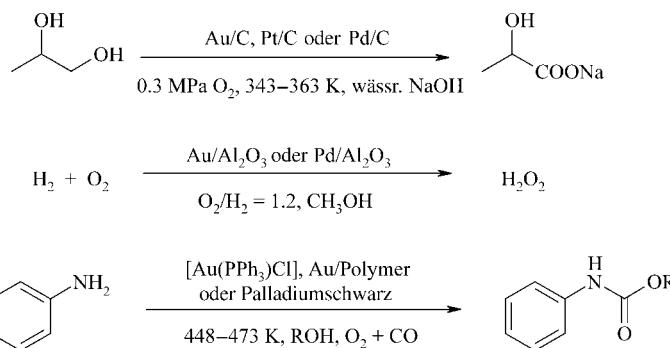
Schema 2. Mögliche Pfade für die goldkatalysierte Oxidation von Methan.

Gewinnung von Methanol eine Verdünnung mit Wasser einschließt, muss die Schwefelsäure anschließend wieder konzentriert werden. Es lohnt sich deshalb, andere inerte Lösungsmittel, z.B. Wasser, in Betracht zu ziehen. Sen und Mitarbeiter sowie Sames und Mitarbeiter haben gezeigt, dass katalytische C-H-Aktivierung an elektrophilem Pt^{II} in Wasser möglich ist,^[17] jedoch gibt die sehr niedrige Löslichkeit von Methan (0.25 g L⁻¹ bei 100°C und 2 MPa) noch zu denken. Ferner ermöglicht die Oxidation von H₂SeO₃ mit Cl₂ oder H₂O₂ eine Wiederverwendung der Selensäure. Für einen kommerziell verwertbaren Prozess sind Umsatzzahlen (turnover numbers, TON) über 3000 h⁻¹ notwendig, und die Oxidationsprodukte müssen mit einer Konzentration um 5 M erhalten werden (vgl. Tabelle 1). Vor allem bezüglich des CH₄-Umsatzes und der TON erscheint die Platin-Katalyse noch immer mehr zu versprechen als die Goldkatalyse, bis zu einer industriellen Umsetzung der metallkatalysierten Oxidation von Methan müssen jedoch in jedem Fall noch bedeutende Fortschritte erzielt werden.

Bezeichnenderweise wird Gold sowohl in der heterogenen als auch in der homogenen Oxidationskatalyse nicht länger als inert angesehen, sondern es bietet eine faszinierende Alternative und ist Platin und Palladium oftmals überlegen (Schema 3). Analog zu trägerfixiertem Pt⁰ und Pd⁰ oxidiert Au⁰/C Alkohole zu Säuren, und die Goldkatalysatoren sind weniger anfällig gegen die Auswaschung des Metalls oder die Vergiftung durch Adsorption von Säuren.^[18] Bei der direkten Herstellung von H₂O₂ aus H₂ und O₂ kann trägerfixiertes Gold anstelle von Palladium verwendet werden. Das entstehende Hydroperoxid kann *in situ* für die Epoxidierung von Propen verwendet werden.^[19] Das ähnliche Verhalten von Palladium- und Goldkatalysatoren bei der oxidativen Carbonylierung von Aminen wurde bereits erwähnt.^[15]

Mit der von Periana und Mitarbeitern entdeckten Au-katalysierten Oxidation von Methan^[6] beansprucht Gold nun auch auf diesem Gebiet einen Platz neben den anderen Edelmetallen.

Online veröffentlicht am 26. November 2004



Schema 3. Beispiele gold-, platin- und palladiumkatalysierter Reaktionen.

- [1] a) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165–174; b) O. V. Krylov, *Catal. Today* **1993**, *18*, 209–302; c) D. Wolf, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3545–3547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3351–3353.
- [2] J. C. Snyder, A. V. Grosse, U.S. Patent 2493038, **1950** [*Chem. Abstr.* **1950**, *44*, 20151].
- [3] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentzcek, G. Voss, T. Masuda, *Science* **1993**, *259*, 340–343.
- [4] a) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879–2932; b) S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2298–2311; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2180–2192; c) A. Sen in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, S. 1081–1092.
- [5] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564.
- [6] C. J. Jones, D. Taube, R. A. Periana, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4726–4729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4626–4629.
- [7] A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 550–557.
- [8] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- [9] G. Dyker, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4407–4409; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237–4239.
- [10] a) Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405–6406; b) A. Togni, S. D. Pastor, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1649–1664; c) Q. Xu, Y. Imamura, M. Fujiwara, Y. Souma, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1594–1598.
- [11] a) J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418; b) E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4745–4747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563–4565; c) R. Casado, M. Contel, M. Laguna, P. Romero, S. Sanz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11925–11935; d) A. S. K. Hashmi, T. M. Frost, J. W. Bats, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11553–11554; e) C. Nieto-Oberhuber, M. Paz Munoz, E. Bunuel, C. Nevado, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2456–2460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402–2406.
- [12] a) M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, *2003*, 3485–3496; b) A. S. K. Hashmi, L. Schwarz, J.-H. Choi, T. M. Frost, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2382–2385; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2285–2288; c) Z. Shi, C. He, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3669–3671.
- [13] a) C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 633; b) M. Dams, S. Celen, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3636–3639; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3512–3515.
- [14] a) G. B. Shul'pin, A. E. Shilov, G. Süss-Fink, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 7253–7256; b) E. Boring, Y. V. Geletii, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1625–1635.
- [15] a) F. Shi, Y. Deng, *Chem. Commun.* **2001**, 443–444; b) F. Shi, Y. Deng, *J. Catal.* **2002**, *211*, 548–551; c) F. Ragaini, C. Cognolato, M. Gasperini, S. Cenini, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2992–2995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2886–2889.
- [16] A. Sen, M. A. Benvenuto, M. Lin, A. C. Hutson, N. Basickes, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 998–1003.
- [17] a) M. Lin, C. Shen, E. A. Garcia-Zayas, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1000–1001; b) B. D. Dangel, J. A. Johnson, D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8149–8150.
- [18] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.* **1998**, *176*, 552–560.
- [19] a) P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.* **2002**, 2058–2059; b) A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1572–1574; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1546–1548.