

Aktivierung der C-H-Bindung von Methan bei Raumtemperatur durch nacktes $[P_4O_{10}]^{+}$ ^{**}

Nicolas Dietl, Marianne Engeser und Helmut Schwarz*

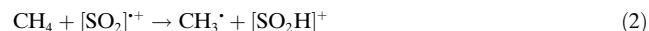
In memoriam Fulvio Cacace

Die Abstraktion eines Wasserstoffatoms zur Bildung von CH_3^{\cdot} aus CH_4 wird als entscheidender Schritt der oxidativen Dehydrierung und Dimerisierung von Methan angesehen.^[1] Basierend auf experimentellen und theoretischen Studien konnte gezeigt werden, dass für die erhöhte oxidative Reaktivität metallbasierter Katalysatoren sauerstoffzentrierte Radikale unerlässlich sind, um die homolytische Bindungsspaltung gemäß Gleichung (1) (M: Metall) zu ermöglichen.^[2]



Die vielleicht überzeugendsten experimentellen Ergebnisse wurden dabei aus sorgfältig durchgeführten Gasphasenstudien gewonnen.^[3] Dabei wurden massenselektierte, sich im Grundzustand befindende Metalloxide mit unterschiedlicher Stöchiometrie untersucht, unter anderem $[MgO]^{+}$,^[4] $[FeO]^{+}$,^[5] $[MoO_3]^{+}$,^[6] $[ReO_3(OH)]^{+}$,^[7] $[OsO_4]^{+}$,^[8] $[V_4O_{10}]^{+}$,^[9] und oligomere $[(Al_2O_3)_x]^{+}$ -Cluster ($x = 3-5$).^[10] Unter den Aluminiumoxidcluster-Kationen zeigten die mit einer ungeraden Zahl an Aluminiumatomen, die folglich über kein sauerstoffzentriertes Radikal verfügen, keinerlei Reaktivität gegenüber Methan.^[10,11] Weitere Studien über die Rolle sauerstoffzentrierter Radikale ergaben, dass auch andere Substrate, beispielsweise Ethylen oder Acetylen, durch radikalische Übergangsmetallocidcluster, z. B. durch neutrales VO_3 , aktiviert werden können.^[12]

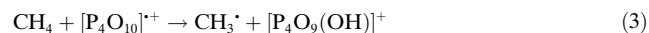
Kürzlich berichteten de Petris et al. über die Aktivierung von Methan bei Raumtemperatur durch Abstraktion eines Wasserstoffatoms, wobei erstmals ein metallfreies radikalisches Oxidkation eingesetzt wurde.^[13] Durch eine elegante Kombination von experimentellen und theoretischen Untersuchungen konnten sie zeigen, dass $[SO_2]^{+}$ eine effektive Aktivierung von Methan ermöglicht [Gl. (2)]. Die Ge-



schwindigkeitskonstante der Reaktion beträgt bei 298 K $k = 6.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ pro Molekül, was bezogen auf die Stoßhäufigkeit einer Reaktionseffizienz von 64% entspricht. Kleine kinetische Isotopeneffekte (KIEs) aus den Reaktionen von $[SO_2]^{+}$ mit CD_4 (1.23) und CH_2D_2 (1.30) und die durchgeföhrten CCSD(T)-Rechnungen lassen auf eine direkte Abstraktion schließen. KIEs derselben Größenordnung wurden auch schon für die Reaktion von $[V_4O_{10}]^{+}$ ^[9] und $[HO]^{+}$ ^[14] mit deuterierten Methanen berichtet.

Wir beschreiben im Folgenden, dass der metallfreie vierkernige Phosphoroxidcluster $[P_4O_{10}]^{+}$ bezüglich seiner strukturellen Eigenschaften und auch seiner Reaktivität gegenüber CH_4 dem vierkernigen $[V_4O_{10}]^{+}$ -Cluster^[9] erstaunlich ähnelt. Letzterer ist als angemessenes Modell für die oberflächenvermittelte C-H-Bindungsaktivierung vorgeschlagen worden.^[15] P_4O_{10} wird bisher in der präparativen Chemie wenig verwendet, und wenn dann hauptsächlich als Trocknungsmittel. Es sind weitere Untersuchungen nötig, um das volle Potenzial dieser Verbindung als heterogener metallfreier Katalysator bei mittleren Temperaturen abzuschätzen. Des Weiteren ist die erhöhte Reaktivität von $[P_4O_{10}]^{+}$ im Hinblick auf die allgemeine Annahme interessant, dass die Phosphate, die in industriellen Katalysatoren als Linker zwischen katalytisch aktiven Metalloxiden eingesetzt werden, katalytisch inaktiv sind.^[2f,16]

Wie in Abbildung 1 gezeigt, reagiert massenselektiertes $[P_4O_{10}]^{+}$ bei Raumtemperatur mit Methan durch Wasserstofftransfer [Gl. (3)]. Die Geschwindigkeitskonstante $k =$



$6.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ pro Molekül entspricht einer Reaktionseffizienz von 66%. Durch die Reaktion mit CH_2D_2 (Abbildung 1c) wurde ein intramolekularer kinetischer Isotopen-

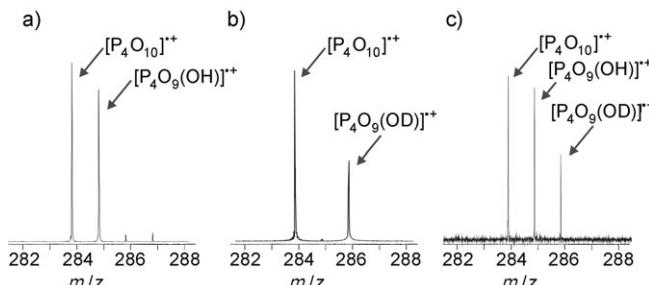


Abbildung 1. Massenspektrum der Reaktion von $[P_4O_{10}]^{+}$ mit a) CH_4 , b) CD_4 und c) CH_2D_2 (jeweils $2.2 \times 10^{-10} \text{ mbar}$).

* N. Dietl, Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 303-142-1102
E-Mail: Helmut.Schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Dr. M. Engeser
Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie
Universität Bonn (Deutschland)

** Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt, insbesondere durch den SFB 813 und den Exzellenzcluster „Unicat“ (finanziert von der DFG und verwaltet von der TU Berlin). Für hilfreiche Diskussionen bedanken wir uns bei Dr. Maria Schlangen, Dr. Xinhao Zhang, Dr. Detlef Schröder und Prof. Rudolf Zahradník.

effekt von $KIE = 1.6$ bestimmt. Als logische Schlussfolgerung aus Gleichung (3) muss die Energie der neu gebildeten O-H-Bindung im ionischen Cluster größer sein als die Energie der C-H-Bindung in Methan (439 kJ mol^{-1}).^[17]

Weitere Einblicke in die mechanistischen Details der C-H-Aktivierung sollten Dichtefunktionalrechnungen liefern. Um die Ergebnisse abzusichern, wurden die Energien aller aus den DFT-Optimierungen resultierenden Strukturen zusätzlich mit der exakteren Ab-initio-Methode CCSD(T) bestimmt und verglichen. Nach UB3LYP-Rechnungen hat das stabilste Isomer des ionischen $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$ -Clusters eine annähernd tetraedrische Käfigstruktur mit C_s -Symmetrie, wobei eine der terminalen P-O-Bindungen gegenüber den Bindungen in neutralem P_4O_{10} von 1.46 auf 1.57 Å verlängert ist, bedingt durch das Fehlen eines Elektrons in der entsprechenden P=O-Bindung (Abbildung 2). Die Spindichte gleicht in ihrer Form einem p-Orbital und ist vor allem am terminalen Phosphoryl-Sauerstoffatom lokalisiert. Der $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$ -Cluster ist dem $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+$ -System^[9] nicht nur strukturell bemerkenswert ähnlich, sondern auch hinsichtlich des potentiellen Verlauf seiner Reaktion mit CH_4 .

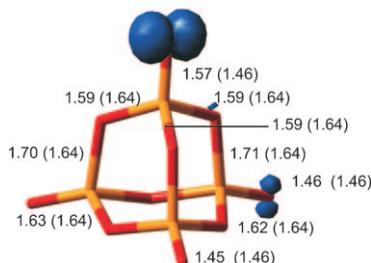


Abbildung 2. Stabilste unter Verwendung von DFT mit dem UB3LYP-Funktional berechnete $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$ -Struktur (gelb: Phosphor, rot: Sauerstoff). Die blauen Oberflächen symbolisieren die Spindichte im Molekül. Die P-O-Bindungslängen für $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$ und P_4O_{10} (in Klammern) sind in Å angegeben.

Die Koordination von Methan an den $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$ -Cluster und die Wasserstoffabstraktion sind mit einem signifikanten Energiegewinn von 162 kJ mol^{-1} (DFT) bzw. 168 kJ mol^{-1} (CCSD(T)) verbunden (Abbildung 3). Dabei ist erwähnenswert, dass kein Begegnungskomplex des Typs $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+ \cdot \text{CH}_4$ gefunden werden konnte, was darauf hindeutet, dass die Wasserstoffabstraktion ohne signifikante Barriere direkt zum Intermediat $[\text{P}_4\text{O}_9(\text{OH})]^+ \cdot \text{CH}_3$ verläuft. Für das $[\text{V}_4\text{O}_{10}]^+ / \text{CH}_4$ -System haben Moleküldynamikrechnungen ergeben, dass das Bilden der O-H-Bildung und das Brechen der C-H-Bindung nach etwa 450 fs abgeschlossen sind. Angesichts der durchaus ähnlichen Potentialhyperflächen der beiden Reaktionspaare $[\text{X}_4\text{O}_{10}]^+ / \text{CH}_4$ ($\text{X} = \text{V}, \text{P}$) gehen wir von einer ähnlichen Zeitskala der C-H-Bindungsaktivierung im $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+ / \text{CH}_4$ -System aus. Im Intermediat $[\text{P}_4\text{O}_9(\text{OH})]^+ \cdot \text{CH}_3$ ist die Methylgruppe nur schwach an das Wasserstoffatom der neu gebildeten Hydroxygruppe gebunden. Mit dem Verlust des CH_3 -Radikals unter Bildung von $[\text{P}_4\text{O}_9(\text{OH})]^+$ ist die Reaktion abgeschlossen. Die berechnete Reaktionswärme von -115 kJ mol^{-1} (DFT) bzw. -127 kJ mol^{-1} (CCSD(T)) und die vernachlässigbaren Barrieren sind völlig in Einklang mit

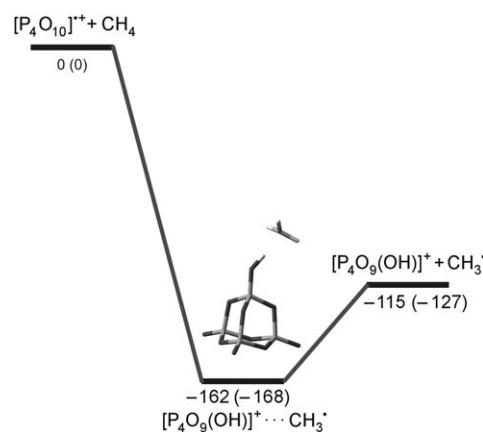


Abbildung 3. Energiediagramm für die Reaktion von $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$ mit Methan; angegeben sind die Nullpunktsschwingungsenergie-korrigierten Werte der DFT- und CCSD(T)-Rechnungen (in Klammern) in kJ mol^{-1} relativ zum Eintrittspfad.

dem experimentell beobachteten Ablauf der Ion/Molekülreaktion (3) bei Raumtemperatur. Somit ist mithilfe einer Kombination von experimentellen und theoretischen Methoden das erste Beispiel einer thermischen Aktivierung von Methan durch ein mehrkerniges, metallfreies Oxidationsgefunden worden.

Experimentelles

Alle Experimente wurden an einem Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz(FT-ICR)-Massenspektrometer mit einem 7.05-T-Magneten und einer Standard-70-eV-EI-Quelle (Bruker APEX IV) durchgeführt. P_4O_{10} wurde mit einer Schubstange bei 350°C (Quellentemperatur 180°C) in die Quelle gebracht. Die entstandenen Ionen wurden in die FT-ICR-Zelle geleitet, die bei einem Druck kleiner 10^{-10} mbar betrieben wurde. Anschließend wurde massenselektiertes $[\text{P}_4\text{O}_{10}]^+$ mit einem Argonpuls thermalisiert.^[18] Nach sorgfältiger Re-Isolierung und einer variablen Reaktionszeit von 0–5 s wurden die Ionen über eine Standard-Anregungs-Detektions-Sequenz charakterisiert. Zur Untersuchung der Reaktivität wurde Methan über ein Leckventil bei konstantem Druck in der Größenordnung von 2.5×10^{-10} mbar in die Zelle geleitet. Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung wurde ausgehend von einer Kinetik erster Ordnung bestimmt, nach Kalibrierung der gemessenen Drücke und unter Berücksichtigung der veränderten Empfindlichkeit der Druckmessröhre gegenüber Methan.^[19] Für den Fehler der Geschwindigkeitskonstante muss ein Wert von $\pm 50\%$ angenommen werden.

Die Rechnungen wurden mit der Hybrid-Dichtefunktionalmethode UB3LYP^[20] unter Verwendung von Triple- ζ -Basisätzen mit Polarisationsfunktionen TZVP^[21] ausgeführt. Schwingungsfrequenzen wurden auf gleichem Niveau bestimmt, um die gefundenen stationären Punkte als Minima oder Übergangsstrukturen zu charakterisieren und um die Nullpunktsschwingungsenergie-Korrektur durchzuführen. Die Energie aller stationären Punkte wurde darüber hinaus in Einzelpunktrechnungen mit der Coupled-Cluster-Methode CCSD(T),^[22] unter Verwendung derselben TZVP-Basisätze, bestimmt. Für alle Rechnungen wurde das Programm Gaussian03^[23] verwendet.

Eingegangen am 24. März 2009
Online veröffentlicht am 27. Mai 2009

Stichwörter: C-H-Aktivierung · Cluster ·
Dichtefunktionalrechnungen · Gasphasenreaktionen · Radikale

- [1] a) J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 970; b) J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63*, 165; c) A. A. Fokin, P. R. Schreiner, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1035; d) J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 27; e) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471.
- [2] a) H. F. Liu, R. S. Liu, K. Y. Liew, R. E. Johnson, R. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4117; b) S. T. Ceyer, *Science* **1990**, *249*, 133; c) R. Zahradník, *J. Mol. Catal.* **1993**, *82*, 265; d) M.-A. D. Stiakaki, A. C. Tsipris, C. A. Tsipris, C. E. Xanthopoulos, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 203; e) Z. Zhang, X. E. Verykios, M. Baerns, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1994**, *36*, 507; f) X. Bao, M. Muhler, R. Schlögl, G. Ertl, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 185; g) D. Nachtigallová, M. Roeselová, R. Zahradník, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *270*, 357; h) A. J. Nagy, G. Mestl, R. Schlögl, *J. Catal.* **1999**, *188*, 58; i) P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 117; j) M. Lundberg, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 264; k) D. Bakells, C. Raymand, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Chem. Commun.* **2008**, 744; l) D. Bakells, C. Raymand, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10090; m) D. Bakells, C. Raymand, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Chem. Commun.* **2009**, 1772; n) J. Sauer in *Computational Modeling of Principles and Mechanisms of Transition Metal-Based Catalytic Processes* (Hrsg.: K. Morokuma, J. Musaev), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 231.
- [3] Übersichtsartikel: a) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973; b) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Struct. Bonding (Berlin)* **2000**, *97*, 91; c) H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2319; d) D. Schröder, H. Schwarz, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *22*, 1; e) G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 18108; f) D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114.
- [4] D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705.
- [5] D. Schröder, A. Fiedler, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1215.
- [6] I. Kretzschmar, A. Fiedler, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6252.
- [7] M. K. Beyer, C. B. Berg, V. E. Bondybey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1840.
- [8] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 75.
- [9] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681.
- [10] S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 1946.
- [11] Eine theoretische Studie am geschlossenschaligen System CaO/CH₄ bestätigte ebenfalls, dass für eine Wasserstoffatomabstraktion aus CH₄ einauerstoffzentriertes Radikal absolut notwendig ist. Dabei ist der Wasserstofftransfer leicht exotherm, seine Aktivierungsbarriere allerdings extrem hoch: H.-Q. Yang, C. W. Hu, S. Qin, *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 343.
- [12] a) D. R. Justes, R. Mitri, N. A. Moore, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6289; b) N. A. Moore, R. Mitrić, D. R. Justes, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3015; c) F. Dong, S. Heinbuch, Y. Xie, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, Z.-C. Wang, K. Deng, S.-G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1932; d) G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4732; e) G. E. Johnson, R. Mitrić, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13912; f) G. E. Johnson, R. Mitrić, M. Nüssler, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5460.
- [13] G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248.
- [14] G. Saueressig, J. H. Crowley, P. Bergamaschi, C. Brühl, C. A. M. Brenninkmeijer, H. Fischer, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **2001**, *106*, 23127.
- [15] K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6136.
- [16] Einige Beispiele sind: a) M. Thomas, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1673; b) *Appl. Catal. A* **1997**, *157*, (der gesamte Band); c) G. J. Hutchings, *Catal. Lett.* **2001**, *75*, 1; d) M. Conte, et al., *Science* **2006**, *313*, 1270.
- [17] J. Berkowitz, G. B. Ellison, D. Gutman, *J. Phys. Chem. B* **1994**, *98*, 2744.
- [18] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y.-M. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Bohme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175.
- [19] J. E. Bartmess, R. M. Georgiadis, *Vacuum* **1983**, *33*, 149.
- [20] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [21] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [22] J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5968.
- [23] M. J. Frisch et al., Gaussian03, revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford **2004**.