

# Gasphasenaktivierung von Methan durch Metallkationen\*\*

Detlef Schröder\*

C-C-Kupplungen · C-H-Aktivierung ·  
Gasphasenreaktionen · Metallionen · Methan

**M**ethan ist ein wichtiger Energieträger und Rohstoff aus biogenen und petrologischen Quellen. Sieht man einmal von seiner schlchten Verbrennung ab, ist seine wirtschaftliche Verwendung jedoch konzeptionell sehr schwierig. Bei der Dampfreformierung wird Methan in Synthesegas überführt [Gl. (1)], aus dem anschließend Methanol gewonnen werden kann [Gl. (2)]; das CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis lässt sich dabei über die Wassergasreaktion einstellen.<sup>[1]</sup> Diese hochentwickelte Technologie ist jedoch mit erheblichen Investitionsvolumina behaftet und für kleinere Methanquellen nicht sinnvoll.



Die Suche nach alternativen Wegen zur Methanaktivierung wird daher intensiv verfolgt, wobei die selektive Partialoxidation gemäß Gleichung (3) besonders vielversprechend ist. Methanol als flüssiges, gut transportierbares und chemisch vielseitiges Produkt wurde sogar als Grundlage der zukünftigen Energiewirtschaft vorgeschlagen.<sup>[2]</sup> Scheinbar trivial, stellt uns Gleichung (3) jedoch vor beträchtliche Herausforderungen, da Methan von allen Kohlenwasserstoffen am wenigsten reaktiv ist und seine Aktivierung daher hochreaktive Katalysatoren erfordert. Methanol ist dagegen leicht weiter oxidierbar, was letztlich zur Totalverbrennung führt. Die selektive Funktionalisierung von Methan wird daher in der kondensierten Phase intensiv erforscht, und vielversprechende Systeme wurden bereits vorgestellt,<sup>[3]</sup> wengleich der Weg zu praktischen Anwendungen noch weit ist.<sup>[4]</sup>

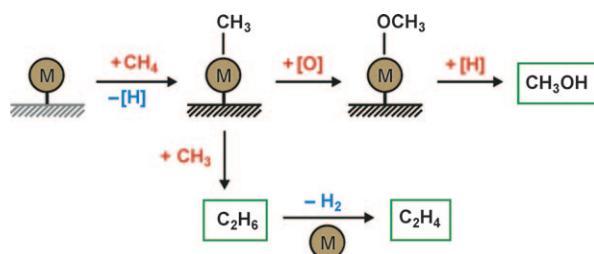


Untersuchungen kleiner, hochreaktiver Fragmente in der idealisierten Gasphase bieten einen komplementären Ansatz, um die Voraussetzungen für die C-H-Aktivierung von Methan zu bestimmen;<sup>[5,6]</sup> in diesem Bereich wurden in jüngster

Zeit erhebliche Fortschritte gemacht: 2006 wurde mit MgO<sup>+</sup> das erste Hauptgruppen-Metallocidkation gefunden, das Methan zu aktivieren vermag,<sup>[7]</sup> worauf V<sub>4</sub>O<sub>10</sub><sup>+</sup> als der erste Übergangsmetallcluster<sup>[8]</sup> und (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup> ( $n = 3-5$ ) als Hauptgruppen-Metallocidcluster folgten;<sup>[9]</sup> auch über Methanaktivierungen durch Ionen von Nichtmetallen wurde kürzlich berichtet.<sup>[10]</sup> Die meisten dieser Reaktionen werden von der radikaloiden Natur der Oxidkationen (mit Spin auf dem Sauerstoffatom) bestimmt, was die H-Abspaltung aus Methan besonders begünstigt und so zur Freisetzung von Methylradikalen führt. Dagegen vermitteln die Kationen einer Reihe von 5d-Elementen die Dehydrierung von Methan zu Metallcarben-Mono- oder -Dikationen MCH<sub>2</sub><sup>+2+</sup>,<sup>[6,11,12]</sup> und C-C-Kupplungen mit Methan werden für Dikationen ungesättigter Kohlenwasserstoffe beobachtet.<sup>[13]</sup>

Mittlerweile sind fast alle „nackten“ Metallkationen M<sup>+</sup> auf ihre Reaktivität mit Methan hin untersucht worden.<sup>[6,14]</sup> Völlig gerechtfertigt ist aber der Einwand, dass atomare Metallkationen eine starke Vereinfachung gegenüber der Real-katalyse sind und erst die Betrachtung massenselektierter Metallcluster Extrapolationen auf realistischere Bedingungen ermöglicht.<sup>[15]</sup> Während Platincluster in unterschiedlichen Ladungszuständen leicht Methan aktivieren,<sup>[16,17]</sup> wurden Goldcluster, ebenso wie die meisten anderen M<sub>n</sub><sup>+/-</sup>-Ionen, bisher als Methan gegenüber völlig unreaktiv eingestuft.<sup>[18]</sup>

Die C-H-Aktivierung von Methan ist jedoch nur der erste Schritt – die nächste wissenschaftliche und technologische Hürde besteht in der selektiven Umwandlung des erzeugten (freien oder komplexierten) Methylradikals in nutzbringende Produkte (Schema 1), z. B. durch C-O-Kupplung mit einem geeigneten Oxidationsmittel unter nachfolgender Bildung von Methanol [Gl. (3)]. Alternativ dazu kann die C-C-Kupplung von Methan gemäß Gleichung (4) zunächst zu Ethan und nachfolgend zur Basischemikalie Ethen führen.



**Schema 1.** C-H-Aktivierung von Methan mit nachfolgender C-O- oder C-C-Kupplung.

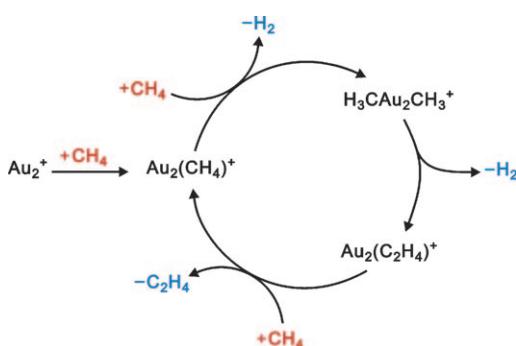
[\*] Dr. D. Schröder

Institute of Organic Chemistry and Biochemistry,  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
Flemingovo náměstí 2, 16610 Prag 6 (Tschechien)  
E-Mail: schroeder@uochb.cas.cz

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Academy of Sciences of the Czech Republic (Z40550506) und dem European Research Council (AdG HORIZOMS) unterstützt.



In diesem Heft berichten Lang et al., dass massenselektierte  $\text{Au}_2^+$ -Cluster eine C-C-Kupplung von Methan zu Ethen ermöglichen.<sup>[19]</sup> Für die experimentellen Arbeiten kam eine Ionenfalle zum Einsatz, in der, einfach gesagt, rund  $10^6$  (massenselektierte) Ionen bei Temperaturen von 200–300 K, Reaktionszeiten von Sekunden und Drücken bis zu 1 Pa manipuliert werden können. Die sorgfältige Analyse der Ergebnisse ermöglicht den Autoren Rückschlüsse in Bezug auf die Reaktionskinetik, die relevante Thermochemie und sogar die Aktivierungsenergien. In Kombination mit umfangreichen quantenchemischen Rechnungen gelang es den Autoren, einen Katalysezyklus für die dehydrierende Kupplung von Methan zu Ethen aufzustellen (Schema 2).



**Schema 2.** Vereinfachte Darstellung des Katalysezyklus zur C-C-Kupplung von Methan zu Ethen nach Lang et al.<sup>[19]</sup>

Die Arbeit ist in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert:

- 1) Anders als bei den meisten Gasphasenstudien wird ein Druckbereich erschlossen, in dem Mehrfachstöße sowohl die Stabilisierung von Intermediaten als auch das Ablauen endothermer Reaktionen ermöglichen.
- 2) Der Katalysezyklus zeigt einen Weg zur Methankupplung bei niedrigen Temperaturen auf, und die kinetische Analyse liefert detaillierte Einblicke in den Reaktionsmechanismus.
- 3) Unter Mehrfachstoßbedingungen wirkt das Methan nicht nur als Reaktant, sondern setzt auch das an  $\text{Au}_2^+$  koordinierte Ethen frei.

Diese Befunde sind in Bezug auf die so genannte „pressure gap“ interessant,<sup>[20]</sup> die häufig die Übertragung von Modellstudien auf die Realkatalyse verhindert. Lang et al. gelingt es, diese Lücke zu verkleinern, was ihre Arbeit zu einem wichtigen Beitrag der Grundlagenforschung zur Katalyse macht, möglicherweise gar mit Relevanz für die Praxis.

Eingegangen am 19. November 2009

- [1] J.-P. Lange, *Catal. Today* **2001**, *64*, 3–8.
- [2] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [3] a) R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560–564; b) J. A. Labinger, J. E. Ber-

caw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514; c) M. Lersch, M. Tilset, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2471–2526.

- [4] J. A. Labinger, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *220*, 27–35.
- [5] D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354.
- [6] Für Methan und kleine Alkane: a) D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114–18119; b) M. Schlangen, H. Schwarz, *Dalton Trans.* **2009**, *10155–10165*; c) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, DOI: 10.1021/cr900183p.
- [7] a) D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835–5838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705–5708. Siehe auch: b) A. Bozovic, D. K. Bohme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 5940–5951.
- [8] S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797–4801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681–4685.
- [9] S. Feyel, J. Döbler, R. Hockendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1972–1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1946–1950.
- [10] a)  $\text{BF}_2^+$ : F. Pepi, A. Tata, S. Garzoli, M. Rosi, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 21–27; b)  $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ : N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955–4957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861–4863; c)  $\text{SO}_2^+$ : G. de Petris, A. Troiani, M. Rosi, G. Angelini, O. Ursini, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4248–4252; d)  $\text{As}^+$ ,  $\text{Se}^+$ : X. Zhang, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11559–11565.
- [11] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2769–2770.
- [12] L. G. Parke, C. S. Hinton, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10469–10480, zit. Lit.
- [13] a) C. L. Ricketts, D. Schröder, C. Alcaraz, J. Roithová, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4779–4783; b) J. Roithová, C. L. Ricketts, D. Schröder, *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *280*, 32–37.
- [14] A. Shayesteh, V. V. Lavrov, G. K. Koyanagi, D. K. Bohme, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5602–5611.
- [15] a) G. E. Johnson, E. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2008**, *105*, 18108–18113; b) G. E. Johnson, R. Mitric, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1–9.
- [16]  $\text{Pt}_n^-$ : a) U. Achatz, C. Berg, S. Joos, B. S. Fox, M. K. Beyer, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *320*, 53–58; b) C. Adlhart, E. Uggerud, *Chem. Commun.* **2006**, 2581–2582;  $\text{Pt}_n^0$ : c) D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3742–3749;  $\text{Pt}_n^+$ : d) T. Hanamura, M. Ichibashi, T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11465–11469; e) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4999–5006; f) G. Kummerlöwe, I. Balteanu, Z. Sun, O. P. Balaj, V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 183–188; g) C. Adlhart, E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6883–6890.
- [17] a) D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, A. Kaldor, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 353–355; b) K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1233–1237; c) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, *Eur. Phys. J. D* **2009**, *52*, 139–142.
- [18] Für den spektakulären Effekt eines einzelnen Argonatoms auf die Methanaktivierung durch  $\text{Rh}_2^+$ : G. Albert, C. Berg, M. Beyer, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 235–241.
- [19] S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. M. Barnett, U. Landman, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 993–996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 980–983.
- [20] R. Imbihl, R. J. Behm, R. Schlögl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3459.