

Aktiviertes Methan auf kleinen Platinclusterkationen**

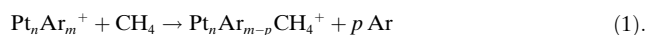
Dan J. Harding, Christian Kerpel, Gerard Meijer und André Fielicke*

Die katalytische Aktivierung von C-H-Bindungen in kleinen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Methan, ist eine Reaktion von bedeutendem technischem Interesse, da sie es erlaubt, funktionalisierte Produkte aus reichlich vorhandenen, billigen Rohstoffen herzustellen. Selbst für gut charakterisierte Platinoberflächen bleibt allerdings die Aufklärung der Details der Methanaktivierung, besonders der frühen Schritte, schwierig.^[1,2] Die schwache Physisorption von molekularem Methan auf Platinoberflächen und die einfache Dissoziation gehören ebenso zu den Herausforderungen wie die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Position von H-Atomen in vielen Oberflächenexperimenten aufgrund der schwachen Streuung von Röntgenstrahlung und Elektronen durch H-Atome und den fehlenden elektronischen Kernniveaus.^[3] Trotz allem konnten Yoshinobu et al. mittels Infrarot-Reflexionsabsorptionsspektroskopie zeigen, dass auf Pt(111) adsorbiertes CH₄ höchstens C_{3v}-Symmetrie hat.^[4] Die Adsorptionsgeometrie von Methan auf Pt(977) wurde von Öström et al. durch Röntgenabsorptionsspektroskopie bestimmt,^[5] wobei das Methan über ein einzelnes H-Atom gebunden vorliegt. Allerdings war es nicht möglich, zwischen endständiger und dreifach-verbrückender Bindung zu unterscheiden. Teilweise dehydrierte Reaktionsintermediate bzw. Produkte einschließlich Methyl, Methylen und Methyliden wurden ebenfalls intensiv untersucht (siehe z. B. Lit. [6]).

Reaktionen von Methan mit Platinatomen und -clustern sind zahlreich untersucht worden.^[7] Im Fall der Reaktion von kleinen ionischen Clustern mit CH₄ unter Einzelstoßbedingungen werden als Hauptprodukte Pt_n[C₂H]⁺-Komplexe gefunden.^[8–10] Es gibt einige theoretische Studien zur Wechselwirkung von Platinclustern^[11–13] und Platinoberflächen^[5,14,15] mit Methan, hauptsächlich mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT). Solche Rechnungen sind anspruchsvoll, aufgrund der Systemgröße, der Zahl der Elektronen und möglichen Reaktionswege sowie dadurch, dass gegebenenfalls mehrere elektronische Zustände und Übergänge zwischen ihnen berücksichtigt werden müssen.^[13] Die experimentelle spektroskopische Charakterisierung dieser Spezies, insbesondere der Reaktionsintermediate, kann daher wichti-

ge Informationen über ihre Strukturen sowie Referenzdaten für die Theorie liefern.

Kürzlich haben wir gezeigt, dass reaktive Intermediate unter thermalisierten Bedingungen in einem Flussreaktor gebildet werden können.^[16] Für das System Pt_n⁺-CH₄ war dieser Ansatz aufgrund einer schnellen Dehydrierung von CH₄, anscheinend im durch die Laserverdampfung erzeugten Metallplasma, nicht erfolgreich. Zur Stabilisierung von Komplexen entlang des Eingangskanals, speziell Pt_{3–5}CH₄⁺, setzten wir deshalb eine andere Methode ein, die deren spektroskopische Charakterisierung ermöglicht. Dieses wird erreicht durch Ligandenaustausch zwischen CH₄ und Ar an kalten vorgebildeten Pt_nAr_m⁺-Komplexen:



Der modifizierte experimentelle Aufbau ist in Abbildung 1 dargestellt. Platincluster werden durch Laserver-

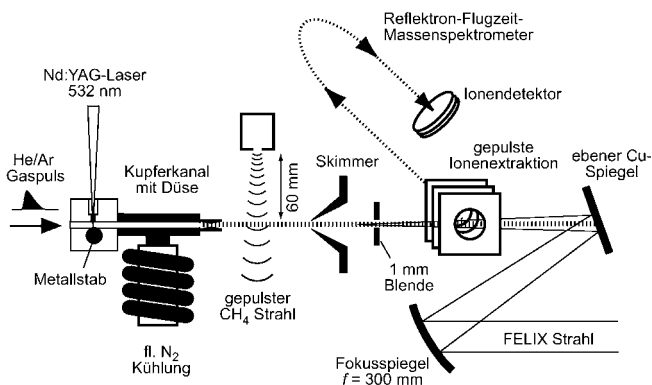


Abbildung 1. Schematischer Aufbau des Kreuzstrahl-experiments.

dampfung eines Targets aus ¹⁹⁴Pt erzeugt. Zugabe von 0.2 % Ar zum Trägergas He und Kühlung des Thermalisierungskanals auf 180 K liefert (ohne CH₄) eine Verteilung von Pt_n-Ar_{0–5}⁺-Clustern. Für experimentelle Details siehe Lit. [17]. Nach Expansion aus der Quelle kreuzt der Clusterstrahl einen CH₄-Molekularstrahl aus einem gepulsten Ventil. Die Reaktionsprodukte werden in einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Unter diesen (nahezu) Einzelstoßbedingungen beobachten wir die Bildung von Pt_nCH₄Ar_{0–4}⁺-Komplexen. Die Adsorptionsenergie wird durch das Abdampfen der Ar-Atome effektiv entfernt und dadurch der Komplex in einem frühen lokalen Minimum auf dem Weg der Dehydrierung eingefroren. Pt_n⁺-Cluster ohne Ar-Liganden bilden vorwiegend Pt_nCH₂⁺-Komplexe, in Übereinstimmung mit früheren Experimenten unter Einzelstoßbedingungen.^[8–10] Ähnliche Änderungen der Reaktivität mit der Ar-Bedeckung, von schneller Dehydrierung hin zur Bindung von CH₄,

[*] Dr. D. J. Harding, C. Kerpel, Prof. Dr. G. Meijer, Dr. A. Fielicke
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: fielicke@fhi-berlin.mpg.de

[**] Wir danken der „Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM)“ für Strahlzeit am FELIX sowie den FELIX-Mitarbeitern, insbesondere Dr. B. Redlich und Dr. A. F. G. van der Meer, für ihre Mithilfe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FI893/3-1) gefördert. D.J.H. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201107042> zu finden.

wurden auch für atomare Pt^+ -Ionen beobachtet.^[18] Auch die Abhängigkeit der Reaktion von Rh_nAr_m^+ mit Methan von der Ar-Bedeckung wurde detailliert untersucht,^[19] wobei die Komplexe $\text{Rh}_n[\text{C}_4\text{H}]^+$ und $\text{Rh}_n[\text{C}_2\text{H}]^+$ gefunden wurden, während die meisten reinen Rh_n^+ -Cluster (außer Rh_2^+) unreaktiv gegenüber Methan sind. Massenspektrometrie allein kann jedoch keine genaue Information über die Struktur dieser Komplexe liefern.

In dieser Studie haben wir die experimentellen Schwingungsspektren von $\text{Pt}_n\text{CH}_4\text{Ar}_{1-4}^+$ -Komplexen zwischen 650 und 1600 cm^{-1} durch Infrarot-Mehrphotonendissoziation (IR-MPD) mittels FELIX („free electron laser for infrared experiments“) bestimmt.^[20] Im untersuchten Bereich liegen die charakteristischen C-H-Deformationsschwingungen der CH_2^- , CH_3^- und CH_4^- -Spezies. Für die Strukturbestimmung haben wir zusätzlich DFT-Rechnungen für eine Reihe von $\text{Pt}_n[\text{C}_4\text{H}]^+$ -Komplexen auf dem TPSS/def2-TZVP-Niveau^[21] mittels Turbomole durchgeführt.^[22] Die Ausgangsstrukturen der Platincluster entsprechen niederenergetischen Geometrien und Spinmultiplizitäten, die wir in einer kombinierten IR-MPD- und Theorie-Studie der reinen Pt-Cluster gefunden haben.^[23] Die IR-MPD-Spektren und die bestübereinstimmenden berechneten Spektren sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Schwingungsmoden wurden basierend auf der Bewegung der nichtgebundenen H-Atome zugeordnet. Mehrere alternative Strukturen einschließlich teilweise dehydrierter $\eta_1\text{-CH}_4^-$ und $\eta_3\text{-CH}_4^-$ -Komplexe wurden in Betracht gezogen, ergaben aber weniger gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Spektren. Beispiele dafür sind in den Hintergrundinformationen gezeigt.

Die experimentellen Spektren der $[\text{C}_4\text{H}]$ -Komplexe zeigen Banden im Bereich $1140\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$, in Übereinstimmung mit einer symmetrieinduzierten Aufspaltung der e^- (1534 cm^{-1}) und t_2 -Schwingungsmoden (1306 cm^{-1}) des freien Methans. Die weite Aufspaltung, insbesondere für $n = 4,5$ lässt auf eine erhebliche Aktivierung der C-H-Bindungen in den Komplexen schließen. Für $n = 3$ ist das am besten übereinstimmende berechnete Spektrum nicht das des gefundenen niedrigstenergetischen Isomers, einer teilweise dehydrierten Spezies, sondern das für molekular adsorbiertes $\eta_2\text{-CH}_4$, welches über zwei H-Atome zu einem Pt-Atom im Cluster bindet. Für $n = 4$ ist die molekular gebundene Spezies die von uns gefundene niedrigstenergetische Struktur, während für $n = 5$ molekular und dissoziativ adsorbierte Spezies im Wesentlichen isoenergetisch sind. In beiden Fällen liefern adsorbierte $\eta_2\text{-CH}_4$ -Spezies die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Spektren. Im trigonal-bipyramidalen Pt_5^+ gibt es zwei verschiedene Arten von Pt-Atomen, drei- und vierfach koordinierte, zu denen CH_4 binden kann. Die berechneten Energien für diese Bindungsstellen unterscheiden sich (CH_4 am vierfach koordinierten Pt-Atom liegt um 0.29 eV höher), allerdings sind sich die berechneten Frequenzen und relativen Intensitäten sehr ähnlich, sodass es schwierig ist, die bevorzugte Bindungsstelle zu identifizieren.

Insgesamt ist für $n = 4,5$ die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut, bezüglich Zahl, Position und relativer Intensität der Banden. Die Übereinstimmung für Pt_3CH_4^+ ist weniger gut als für die größeren Cluster, aber das intensive ρ_w -Signal bei etwa 1400 cm^{-1} zeigt eine ähnliche

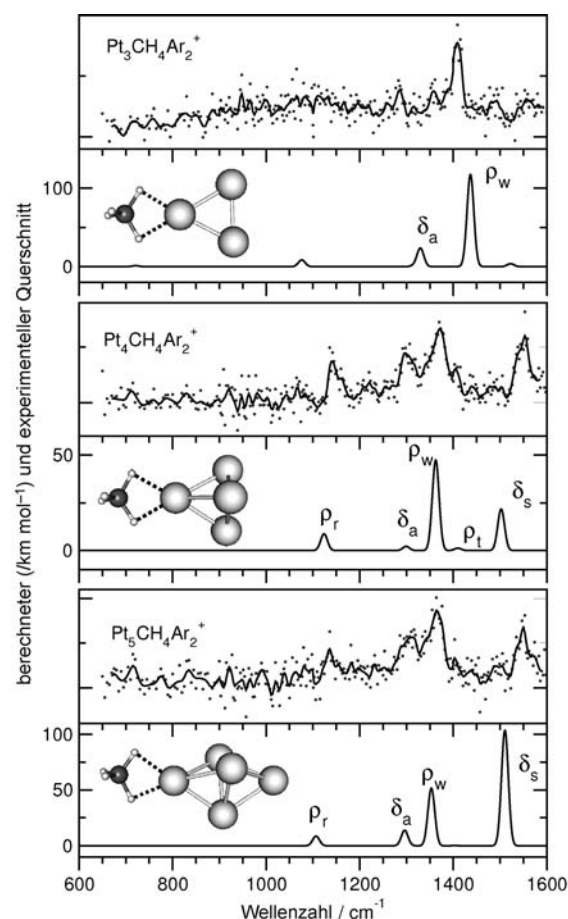


Abbildung 2. Experimentelle IR-MPD-Spektren von $\text{Pt}_n\text{CH}_4\text{Ar}_2^+$ ($n = 3\text{--}5$), bestimmt aus der Abnahme des Ionensignals dieser Komplexe. Die intensivsten Banden entsprechen einer Abnahme des Signals um ungefähr 60%. Die experimentellen Daten (graue Punkte) wurden durch eine binomische 9-Punkt-Mittelung geglättet. Gezeigt sind außerdem die berechneten Strukturen und Spektren für die Pt_nCH_4^+ -Komplexe, welche die beste Übereinstimmung mit dem Experiment liefern. Die berechneten Schwingungsfrequenzen sind mit einem Faktor von 0.97 skaliert.

Blauverschiebung in den experimentellen und den berechneten Spektren. Die von uns identifizierten Strukturen ähneln den für Pt_3CH_4^+ ^[11] und Pt_4CH_4^+ ^[13] vorhergesagten.

Für die Untersuchung des Aktivierungsgrades der C-H-Bindungen in den Komplexen vergleichen wir die C-H-Bindungslängen mit denen in kleinen Kohlenwasserstoffen. Die am stärksten aktivierte C-H-Bindung in Isobutan, die tertiäre, hat eine Länge von 1.122 Å während in freiem CH_4 die C-H-Bindung 1.087 Å , lang ist, eine Änderung um etwa 0.03 Å .^[24] Die am stärksten aktivierten Bindungen in den Komplexen mit $n = 3,4,5$ haben eine berechnete Länge von 1.15 Å , 1.13 Å bzw. 1.14 Å , während diese für die „nichtaktivierten“ Bindungen im freien CH_4 1.09 Å beträgt. Ein solche Streckung der C-H-Bindungen um bis zu 0.06 Å in den Komplexen verdeutlicht die starke Aktivierung des Methans. Zum Vergleich beträgt die Bindungslänge in $\eta_1\text{-CH}_4$ auf $\text{Pt}(977)$ $1.18 \pm 0.05\text{ Å}$.^[5] Die Pt- CH_4 -Bindung erfüllt das Bild einer agostischen Wechselwirkung zwischen einem besetzten C-H- sp^3 -Orbital und einem Pt-d-Orbital.^[13,14,25]

Auch die nach IR-Anregung für die verschiedenen Clusterkomplexe beobachteten Dissoziationskanäle liefern wertvolle Informationen. Abbildung 3 stellt die Änderungen der massenspektrometrischen Intensitäten der im IR-MPD-Pro-

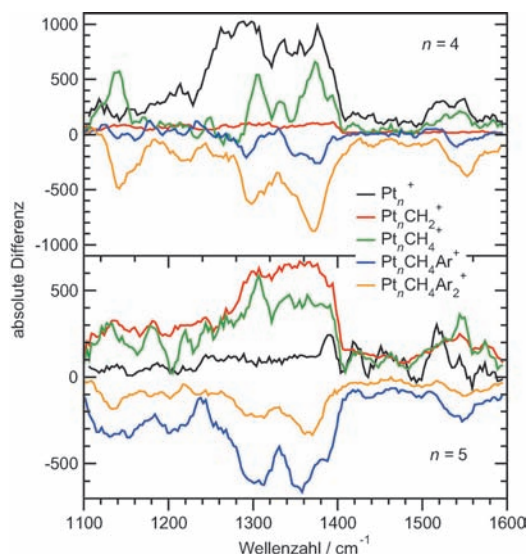


Abbildung 3. Absolute Änderungen in den massenspektrometrischen Intensitäten der Komplexe mit 4 und 5 Pt-Atomen induziert durch IR-MPD.

zess wesentlichen Spezies für $n=4,5$ dar. Für die $Pt_{3,5}^+$ -Komplexe finden wir eine Zunahme (die Ar-Komplexe nehmen entsprechend ab) hauptsächlich in den Produkten $Pt_{3,5}CH_2^+$ und $Pt_{3,5}CH_4^+$. Dieses zeigt, dass die IR-Anregung neben der Dissoziation unter Verlust von Ar oder CH_4 auch zu einer teilweisen Dehydrierung führen kann. Demgegenüber wird bei Pt_4^+ keine Intensitätszunahme für $Pt_4CH_2^+$ beobachtet, was auf eine geringere Geschwindigkeit der Dehydrierung im Vergleich zur Abdampfung von Ar oder CH_4 hinweist. Diese verminderte Reaktivität von Pt_4^+ ist im Einklang mit vorherigen Studien,^[8–10] legt aber nahe, dass zusätzlich zum Fehlen einer thermodynamischen Triebkraft nach Koszinowski et al.^[9] im Fall von Pt_4^+ auch die Barriere zur partiellen Dehydrierung höher zu sein scheint als für die anderen Clustergrößen. Eine höhere Barriere für die Dehydrierung von CH_4 an Pt_4^+ im Vergleich zur Desorptionsenergie passt zu Rechnungen von Lv et al., in denen der Übergangszustand (ÜZ) für die Insertion von Pt_4^+ in eine C-H-Bindung energetisch höher gefunden wird als die einzelnen Spezies, im Unterschied zu Pt_3^+ , wo der ÜZ etwas niedriger liegt. Außerdem könnten noch entropische Einflüsse von Bedeutung sein, da die Zahl der Reaktionswege für die Abdampfung sicher höher ist als für die Dehydrierung.

Die von uns identifizierten Strukturen für Methan adsorbiert auf kleinen Clustern unterscheiden sich von den Bindungsgeometrien auf ausgedehnten Platinoberflächen.^[5] Davon abgesehen, scheinen sich die Reaktionspfade zu ähneln und unsere Resultate stützen das Modell von De Witt et al., nach dem die dissoziative Adsorption von Methan auf Pt über ein flaches Minimum mit vergleichbaren Barrieren für Dehydrierung und Desorption verläuft.^[2] Die experi-

mentellen Dissoziationskanäle und die berechnete C-H-Aktivierung stimmen gut mit den Ergebnissen früherer FT-ICR-Reaktivitätsstudien überein, in denen Pt_4^+ insgesamt weniger reaktiv ist und außerdem viel weniger aktiv in der Dehydrierung. Dadurch, dass sich die C-H-Bindungsaktivierung auf zwei Bindungen verteilt, einhergehend mit einer verminderten Aktivierung jeder einzelnen Bindung, lässt sich die bereits früher gefundene geringere Aktivität von deponierten Pt-Nanoclustern im Vergleich zu ausgedehnten Oberflächen verstehen.^[2] Diese reduzierte Aktivierung könnte andererseits auch einen Vorteil darstellen, da sie eine bessere Kontrolle der Reaktivität von Methan an nanostrukturierten Katalysatoren ermöglicht.

Eingegangen am 5. Oktober 2011

Online veröffentlicht am 6. Dezember 2011

Stichwörter: C-H-Bindungsaktivierung · Cluster · Molekularstrahlen · Platin · Schwingungsspektroskopie

- [1] T. V. Choudhary, E. Aksoylu, D. W. Goodman, *Catal. Rev.* **2003**, 45, 151–203; A. L. Marsh, K. A. Becraft, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13619–13622; H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 10276–10297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 10096–10115.
- [2] K. M. DeWitt, L. Valadez, H. L. Abbott, K. W. Kolasinski, I. Harrison, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 6705–6713.
- [3] D. P. Woodruff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2262–2273.
- [4] J. Yoshinobu, H. Ogasawara, M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 2176–2179.
- [5] H. Öström, H. Ogasawara, L.-Å. Näslund, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 146104; H. Öström, H. Ogasawara, L.-Å. Näslund, K. Andersson, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 144702.
- [6] C. Papp, T. Fuhrmann, B. Tränkenschuh, R. Denecke, H.-P. Steinrück, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 442, 176–181.
- [7] C. Heinemann, R. Wesendrup, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 239, 75–83; X.-G. Zhang, R. Liyanage, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5563–5575; H.-G. Cho, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 12293–12295; D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3742–3749.
- [8] 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; T. Hanamura, M. Ichihashi, T. Kondow, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 11465–11469.
- [9] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4999–5006.
- [10] G. Kummerlöwe, I. Balteanu, Z. Sun, O. P. Balaj, V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, 254, 183–188; C. Adlhart, E. Uggerud, *Chem. Commun.* **2006**, 2581–2582; C. Adlhart, E. Uggerud, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6883–6889.
- [11] H. Basch, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, 586, 35–46.
- [12] L. Xiao, L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 1657–1663; F. Xia, Z. Cao, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10078–10083.
- [13] L. Lv, Y. Wang, Q. Wang, H. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 17610–17620.
- [14] J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2006–2026.
- [15] F. Viñes, Y. Lykhach, T. Staudt, M. Lorenz, C. Papp, H. Steinrück, J. Libuda, K. Neyman, A. Görling, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 6530–6539.
- [16] S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, P. Gruene, M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer, S. R. Mackenzie, J.

- Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1448–1449; S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, M. Haertelt, C. Kerpel, P. Gruene, G. Meijer, A. Fielicke, S. R. Mackenzie, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2489–2497.
- [17] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 83–88.
- [18] U. Achatz, M. Beyer, S. Joos, B. S. Fox, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 8200–8206.
- [19] G. Albert, C. Berg, M. K. Beyer, U. Achatz, S. Joos, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *268*, 235–241.
- [20] D. Oepke, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.
- [21] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401; D. Andrae, U. Häußerman, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152; F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [22] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [23] D. J. Harding, C. Kerpel, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide), CRC, Boca Raton, **1995**.
- [25] M. Brookhart, M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6908–6914.