

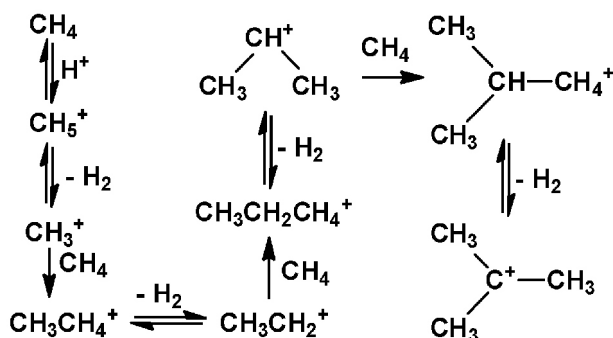
Szupersavak, metán és/vagy szén-monoxid reakcióinak in situ spektroszkópiai követése

HORVÁTH István Tamás*

Department of Chemistry, City University of Hong Kong, Kowloon, Hong Kong

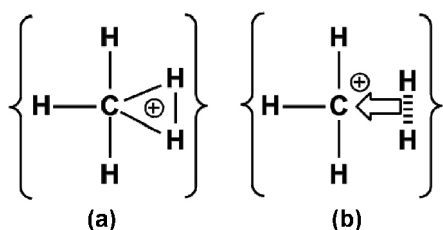
1. Bevezetés

Oláh György magyar származású amerikai Nobel-díjas kémikus egyik legfontosabb felismerése az volt, hogy a metán szupersavak jelenlétében lejátszódó reakciói során¹ elsőnek a metil karbónium kation, $[\text{CH}_5]^+$,² képződik, amely alacsony stabilitása következtében vagy deprotonálódik vagy molekuláris hidrogént veszít. Az utóbbi esetben képződő metil karbénium kation, $[\text{CH}_3]^+$, metánnal reagálva az etil karbónium kation, $[\text{CH}_3\text{CH}_4]^+$, kialakulását eredményezi. Hasonló reakciólépések és intermedierek képződése vezet az első stabil termék, a *t*-butil karbénium kation kialakulásához.³



1. ábra. A *t*-butil karbénium kation kialakulása metán szupersavak jelenlétében lejátszódó reakciója során.

A metil karbónium kation gáz fázisban való létezését és szerkezetét infravörös spektroszkópiai módszerekkel^{4,5} és elméleti számításokkal⁶⁻⁹ tanulmányozták. A $[\text{CH}_5]^+$ ötös koordinációjú szénatomjához három hidrogén atom kételektronos-kétcépusos kötéssel és két hidrogén atom egy kételektronos-három-centrumos kötéssel kapcsolódik (2a. ábra). A metil karbénium kation és a molekuláris hidrogén kételek-tronos kötése közötti kölcsönhatás szintén magyarázhatja a spektroszkópia adatokat (2b. ábra).



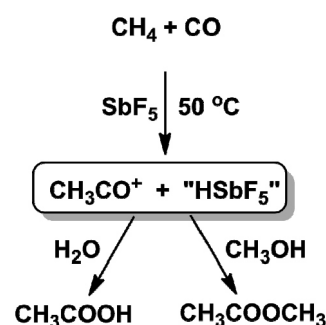
2. ábra. A metil karbónium kation két lehetséges szerkezete

2. Metán reakciója szupersavakban

A metil karbónium kation folyadék fázisban való létezését eddig még nem sikerült kísérletileg igazolni. A metán és $\text{HF}/\text{SbF}_5(1:1)$ szupersav reakciójában mi is csak a *t*-butil karbénium kationt tudtuk kimutatni.¹⁰ Ezzel szemben az ezerszer kisebb savasságú $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5(1:1)$ mágikus sav esetén a *t*-butil karbénium kation mellett C_{3-6} karbénium kationok is képződnek, jelezve, hogy a sáverősség jelentősen befolyásolja az intermedierek és a termékek stabilitását. Fontos kiemelni, hogy a karbónium és karbénium kationok képződési mechanizmusának feltérképezése jelentősen hozzájárult a világűrben található szénhidrogének eredetének megértéséhez.¹¹

3. Metán és szén-monoxid reakciója szupersavakban

A földgáz szelektív és gazdaságos átalakítása a kémia egyik legizgalmasabb megoldásra váró kihívása. A lehetséges reakciók közül kiemelkedik a metán, szén-monoxid és SbF_5 reakciója, amelyet a Shell kutatói irtak le 1969-ben.¹² Az 50 $^\circ\text{C}$ -on végrehajtott reakció során az acilium ion, $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$, és a „ HSbF_5 ” szelektív keletkezését feltételezték,¹³ amelyet a vízzel vagy metanollal való feldolgozás során keletkező ecetsav vagy metilacetát képződése igazolt (3. ábra).

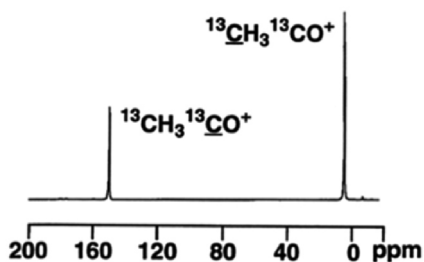


3. ábra. Metán és szén-monoxid reakciója SbF_5 -ben és a keletkező termék acilium ion reakciója vízzel és metanollal.

A metán és szén-monoxid alapú ecetsav gyártás természetesen sokkal olcsóbb lenne a napjainkban alkalmazott ródium vagy irídium katalizátorok jelenlétében végzett metanol karbonilezésnél.

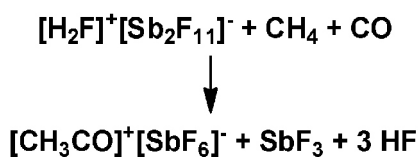
Nagy-nyomású NMR kísérleteinket zafír egykristályból és titán fejből készült csövekben végeztük.¹⁴ A metán és szén-monoxid reakciója mind a $\text{HF}/\text{SbF}_5(1:1)$ mind a $\text{HSO}_3\text{F}/\text{SbF}_5(1:1)$ szupersavban az acilium ion kialakulásához vezetett (4. ábra).¹⁵

* HORVÁTH István Tamás. Tel.: (+852) 3442-7878; fax: (+852) 3442-0522 ; e-mail: istvan.t.horvath@cityu.edu.hk.

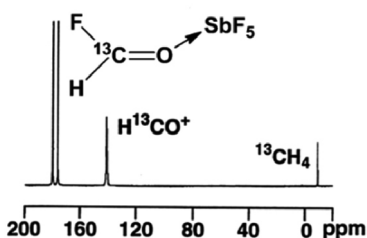


4. ábra. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 15 mmol HF/SbF₅(1:1), 34 atm $^{13}\text{CH}_4$, 19 atm ^{13}CO , 80 óra 80 $^{\circ}\text{C}$ -on.

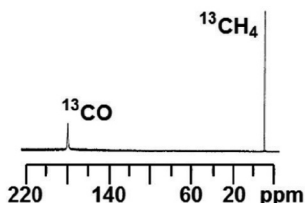
Az acilium ion keletkezése mellett SbF₃ és HF képződése is kimutatható volt, mely alapján a reakció stöchiometriája is meg lett határozva:



A két szupersavban történő reakciók között az a különbség, hogy az ezerszer savasabb HF/SbF₅(1:1) protonálja a szén-monoxidot és a formil kation, [HCO]⁺,¹⁶ egyensúlyban van a formil fluorid SbF₅ adduktjával (5. ábra). Ezzel szemben, a szén-monoxid nem protonálódik a HSO₃F/SbF₅(1:1) szupersavban és a formil fluorid SbF₅ addukt sem képződik (6. ábra).



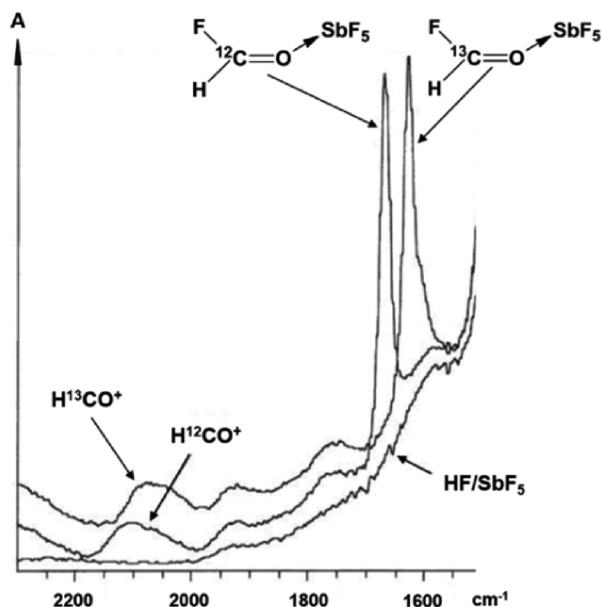
5. ábra. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 15 mmol HF/SbF₅(1:1), 34 atm $^{13}\text{CH}_4$, 19 atm ^{13}CO , 25 $^{\circ}\text{C}$ -on.



6. ábra. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: 11.5 mmol HSO₃F/SbF₅(1:1), 3.5 mmol $^{13}\text{CH}_4$, 3.5 mmol ^{13}CO , 25 $^{\circ}\text{C}$ -on.

A formil kation kísérleti észlelése nem várt eredmény volt, mivel korábban csak a gáz fázisban volt megfigyelhető.^{17,18} A folyadék fázisban való létezésének alaposabb igazolására számos nagy-nyomású infravörös és NMR spektroszkópiai kísérletet végeztünk.¹⁶

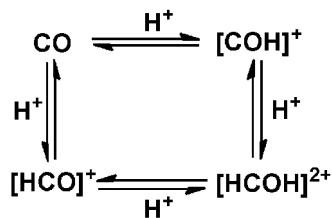
A HF/SbF₅(1:1) szupersav IR spektrumát a ReactIR 1000 készülékkel vettük fel (7. ábra). A 2000 cm⁻¹-től emelkedő alapvonalon kívül más sáv nem volt látható. Az oldat 28 atm szén-monoxid nyomás alá helyezése két új sáv megjelenését eredményezte. Amíg a 2110 cm⁻¹-nél észlelt széles sáv a formil kationhoz, addig az 1671 cm⁻¹-nél megjelent éles sáv a formil fluorid SbF₅ adduktjához volt rendelhető.



7. ábra. IR spektrumok 25 $^{\circ}\text{C}$ -on: HSO₃F/SbF₅(1:1) és N₂ (alsó), HSO₃F/SbF₅(1:1) és 28 atm ^{12}CO (középső), HSO₃F/SbF₅(1:1) és 28 atm ^{13}CO (felső).

A hozzárendelést megerősítette a kísérlet ^{13}CO -val történt megismétlése. A formil kation és a formil fluorid SbF₅ adduktjának sávjai a várt eltolódást mutatva, 2060 és 1629 cm⁻¹ hullámszám értékeknél jelentek meg.

Fontos kiemelni, hogy a [H¹³CO]⁺ ¹H-NMR jele 25 $^{\circ}\text{C}$ -on egy szinglet és a várt ¹H-¹³C csatolás nem észlelhető. Ez valószínűleg a CO, [HCO]⁺, [COH]⁺ és [HCOH]²⁺ között lejátszódó gyors egyensúlyi folyamatok eredménye.¹⁶



A metán és szén-monoxid szupersavban lejátszódó reakció magas szelektivitása azzal magyarázható, hogy az acilium kation protonnal vagy más karbónium vagy karbénium kationokkal való reakciója nem kedvezményezett. Noha egy pozitív töltésű intermedier, nem elég elektrofil ahhoz, hogy a metánnal reakcióba lépjen.

4. Személyes emlékek

Oláh Györggyel 1980-as évek elejétől voltam kapcsolatban és gyakran találkoztunk konferenciákon. Beszélgetéseink a kémiáról hetekre elláttak gondolatokkal és a világról alkotott véleménye is maradandó nyomokat hagyott. Segítőkészsége és mindeki irányába megmutatózó kedvessége híres volt. Emberként és tudósként is örök példa marad valamennyiünk számára.

Hivatkozások

1. Olah, G. A.; Schlosberg, R. H. *J. Amer. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2726 – 2728. <https://doi.org/10.1021/ja01012a066>
2. Tal'roze, V. L.; Lyubimova, A. K. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1952**, *86*, 909 – 912.
3. Olah, G. A. *J. Amer. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 808 – 820. <https://doi.org/10.1021/ja00758a020>
4. White, E. T.; Tang, J.; Oka, T. *Science* **1999**, *284*, 135 – 137. <https://doi.org/10.1126/science.284.5411.135>
5. Asvany, O.; Yamada, K. M. T.; Brunken, S.; Potapov, A.; Schlemmer, S. *Science*, **2015**, *347*, 1346 – 1349. <https://doi.org/10.1126/science.aaa3304>
6. Marx, D.; Parrinello, M.; *Nature* **1995**, *375*, 216 – 218. <https://doi.org/10.1038/375216a0>
7. Schreiner, P. R.; Kim, S.-J.; Schaefer, H. F.; Schleyer, P. v. R. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3716 – 3720. <https://doi.org/10.1063/1.466147>
8. Scuseria, G. E. *Nature* **1993**, *366*, 512 – 513. <https://doi.org/10.1038/366512a0>
9. Muller, H.; Kutzelnigg, W.; Noga, J.; Klopper, W. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1863 – 1869. <https://doi.org/10.1063/1.473340>

5. Köszönetnyilvánítás

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani John A. Gladysz-nak és Peter de Rege-nek a több éves együttműködésükért. Köszönöm az Exxon Corporate Research (Annandale, New Jersey, USA) és az Amerikai Tudományos Alap (National Science Foundation, Washington DC, USA, CHE9401572) támogatását.

10. de Rege, P. J. F.; Gladysz, J. A.; Horváth, I. T. Abstracts of Papers of the ACS (Part 1, 203-INOR), 1998, 215, U761-U761.
11. Smith, D.; Adams, N. G. *Astrophys. J.* **1978**, *220*, L78 – L92. <https://doi.org/10.1086/182642>
12. Hogveen, H.; Lukas, J.; Roobek, C. F. *Chem. Commun.* **1969**, 920-921. <https://doi.org/10.1039/C29690000920>
13. Hogveen, H. *Rec. Trav. Chim.* **1967**, *86*, 809 – 815. <https://doi.org/10.1002/recl.19670860803>
14. Horváth, I. T.; Ponce, E. C. *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 1104 – 1105. <https://doi.org/10.1063/1.1142016>
15. de Rege, P. J. F.; Gladysz, J. A.; Horváth, I. T. *Adv. Synth. & Cat.* **2002**, *344*, 1059 – 1062. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200212\)344](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200212)344)
16. de Rege, P. J. F.; Gladysz, J. A.; Horváth, I. T. *Science* **1997**, *276*, 776 – 779. <https://doi.org/10.1126/science.276.5313.776>
17. Woods, R. C.; Dixon, T. A.; Saykally, R. A.; Szanto, P. G. *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1269 – 1272. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.35.1269>
18. Amano, T. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3595 – 3599. <https://doi.org/10.1063/1.446216>

Monitoring the reactions of superacids, methane and/or carbon monoxide by in situ spectroscopy

The reaction of alkanes with superacids, including the roles of carbonium and carbenium cations, was perhaps the most important discovery of Prof. George A. Olah, the late Hungarian-American Noble laureate. The reaction of methane with HSF/SbF₅(1:1) or HSO₃F/SbF₅(1:1) starts with the protonation of CH₄ to results in the methyl carbonium cation, [CH₅]⁺, which either eliminate a proton or a molecular hydrogen. In the latter case, the resulting methyl carbenium ion, [CH₃]⁺, reacts with CH₄ to yield the ethyl carbonium cation. The elimination of hydrogen from [CH₃CH₄]⁺ results in the ethyl carbenium cation, which reacts with methane to yield the *normal*-propyl carbonium cation. [(CH₃CH₂CH₄)⁺ eliminates molecular hydrogen to form *iso*-propyl carbenium cation. After the reaction of [(CH₃)₂CH]⁺ with methane, the product *sec*-butyl carbonium cation loses molecular hydrogen to yield the *tert*-butyl carbenium cation, the first stable product in the superacid HSO₃F/SbF₅(1:1).

We have confirmed these results by recording a high-pressure ¹³C{¹H}-NMR of a solution of 12.5 mmol HF/SbF₅(1:1) under 23.5 atm ¹³C-methane heated at 80 °C for 16 hours. The two peaks at 335 and 42 ppm can be assigned to the carbon atoms of the carbenium cation and the

three methyl groups, respectively. In the case of the 1000 times less acidic HSO₃F/SbF₅(1:1), besides the presence of the *tert*-butyl carbenium cation, a series of C₃₋₆ carbenium cations formed, indicating that the acidity of the superacids has a major effect on the stability of the intermediates and products.

The mechanistic aspects of the chemistry of methane and other hydrocarbons in superacids have contributed significantly to the understanding of some of the most important acid catalyzed petrochemical processes in refineries as well as the origin of hydrocarbons in the universe.

When HF/SbF₅(1:1) or HSO₃F/SbF₅(1:1) were treated with 34 bar of ¹³C-methane and 19 bar ¹³C-carbon monoxide in a single crystal sapphire high-pressure NMR tube at 80 °C for 80 hours, the formation of acylium cation, [CH₃CO]⁺[SbF₆]⁻, SbF₃ and HF were observed. The acylium cation was identified by both NMR (¹³C peaks at 149 and 1 ppm) and IR (bands at 1618 and 662 cm⁻¹). The presence of side product SbF₃ was confirmed by the IR bands at 619 and 575 cm⁻¹. The *in situ* NMR has revealed the transient formation of the formyl cation, [HCO]⁺[SbF₆]⁻ and the SbF₅ adduct of

formyl fluoride, $\text{H(F)C=O} \rightarrow \text{SbF}_5$, immediately after the pressurization of the NMR tube with methane and carbon monoxide, even before heating the reaction mixture.

Accordingly, superacid HF/SbF_5 (1:1) reacts with ^{13}C -carbon monoxide at room temperature to yield formyl cation, $[\text{HCO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ (^{13}C at 149 ppm) and the SbF_5 adduct of formyl fluoride, $\text{H(F)C=O} \rightarrow \text{SbF}_5$ (^{13}C at 179 ppm). It should be noted that the ^1H -NMR signal of the $[\text{HCO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$ is a singlet and the expected ^1H - ^{13}C coupling was not observable. This is probably due to the fast equilibria between CO , $[\text{HCO}]^+$, $[\text{COH}]^+$ and $[\text{HCOH}]^{2+}$. These results were confirmed by monitoring the reaction with high-pressure infrared measurements using the ReactIR 1000 System (ASI Applied System Inc.). It should be noted that the 1000 times less acidic $\text{HSO}_3\text{F/SbF}_5$ (1:1) did not

protonate the dissolved carbon monoxide (NMR: ^{13}C at 184 ppm), indicating the importance of the strength of the acid.

The carbonylation of methane with carbon monoxide in superacid $[\text{H}_2\text{F}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ leads to the exclusive formation of the acylium cation, $[\text{CH}_3\text{CO}]^+ [\text{SbF}_6]^-$, the primary activation product, antimony trifluoride, SbF_3 and three equivalents of hydrogen fluoride, HF . Thus, the electrophilic activation of methane leads to a cationic species, which is protected from further electrophilic activation. In addition, the acylium cation is not electrophilic enough to activate either methane or carbon monoxide. This approach therefore successfully combines full protection of the initial product from the species activating methane and fine-tuning the reactivity of the initial product resulting in total control of selectivity.