

El metano como materia prima: un reto vigente

Ana Caballero y Pedro J. Pérez

Resumen: El metano es el hidrocarburo más simple, gaseoso a temperatura ambiente, y que se encuentra en la naturaleza en grandes cantidades, ya que constituye hasta el 90% del gas natural. A pesar de su gran disponibilidad, su empleo como materia prima en la industria constituye aún un reto para la química actual. El único proceso industrial que emplea metano como materia prima es la obtención del llamado gas de síntesis, CO y H₂. En esta contribución se presentan las diferentes metodologías descritas para su activación y funcionalización mediante complejos de metales de transición, que pudieran servir de base a futuros desarrollos prácticos.

Palabras clave: metano, metanol, activación enlaces C-H, funcionalización enlaces C-H, catálisis.

Abstract: Gaseous at room temperature and available from natural or shale gas deposits, methane is the simplest hydrocarbon. In spite of being affordable, its use as raw material in Chemicals Industry yet constitutes a challenge for modern chemistry. Its unique use consists of the formation of synthesis gas (*syngas*), a mixture of carbon monoxide and molecular hydrogen. In this contribution, the distinct methodologies described for the activation and the functionalization of methane are described.

Keywords: methane, methanol, C-H bond activation, C-H bond functionalization, catalysis.

Introducción

El metano es el principal constituyente del *gas natural*, de cuya composición puede alcanzar el 80-90%.^[1] También se encuentra, junto al etano, en el denominado *gas pizarra*, una mezcla de hidrocarburos gaseosos atrapados entre estas rocas.^[2] El metano tiene un calor molar mayor que el de otros hidrocarburos (56 kJ/g) y por ello es un magnífico combustible. No obstante, a pesar de su estabilidad, su transporte es problemático en comparación con el de otros gases que pueden licuarse como el propano o butano. En lo que se refiere a su uso como materia prima en la industria, el único proceso de importancia en el que se emplea es aquel en el que se descompone para dar el denominado gas de síntesis (*syngas*), una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno molecular. Esta mezcla constituye el material de partida en la producción de metanol o de gasolinas sintéticas e hidrógeno gaseoso mediante el proceso de Fischer-Tropsch (Figura 1).^[3] Estas aplicaciones industriales pueden considerarse como ínfimas si se comparan con las que tienen los derivados del petróleo. Las dos principales corrientes que surgen de este en una refinería contienen, por un lado, gases como

el etileno, el propeno y el butadieno, y por otro una mezcla de compuestos aromáticos denominada BTX, por las siglas de benceno, tolueno y xileno. A partir de ambas corrientes pueden prepararse un sinfín de productos de primera generación que, a su vez, son materia prima para otros más especializados (Figura 1).^[3]

La disponibilidad de grandes cantidades de metano en nuestro planeta podría situarlo a la cabeza de una lista de materias primas para la industria química. Sin embargo, esta molécula tan simple presenta una elevada inercia química, debida fundamentalmente a dos motivos: una alta energía de disociación (105 kcal/mol)^[4] y una baja polaridad de sus enlaces C-H ($\chi_C = 2.55$; $\chi_H = 2.20$). La baja reactividad conduce a un problema no menos importante: la selectividad. Cuando el metano se convierte en otra molécula, ésta suele tener enlaces más reactivos que los del propio metano, lo que hace que la reacción avance a partir del primer producto y no del hidrocarburo inicial.

A pesar de lo anterior, se hacen necesarias rutas sintéticas prácticas a gran escala que puedan conducir, en un futuro cercano, a la conversión de metano en moléculas tales como metanol o ácido acético. Ello podría realizarse en las cercanías de los depósitos de este gas, para evitar los problemas mencionados de transporte. El químico actual debe entender por tanto como un reto el desarrollo de metodologías que permitan activar y funcionalizar, de manera secuencial, los enlaces C-H del metano. El objetivo de esta contribución es proporcionar los conceptos básicos ya descritos relacionados con esos dos conceptos, y los sistemas catalíticos conocidos, con el objetivo de despertar la curiosidad de grupos de investigación sobre esta área de trabajo que aún está por desarrollar.

1. Metano como fuente del gas de síntesis

El gas de síntesis o *syngas* es una mezcla de hidrógeno molecular y monóxido de carbono generado al quemar un



A. Caballero



P. J. Pérez

Laboratorio de Catálisis Homogénea, Unidad Asociada al CSIC, CIQSO-Centro de Investigación en Química Sostenible y Departamento de Química y Ciencia de los Materiales, Campus de El Carmen s/n, Universidad de Huelva, 21007-Huelva
C-e: ana.caballero@dqcm.uhu.es

Recibido: 25/04/2014. Aceptado 22/05/2014.

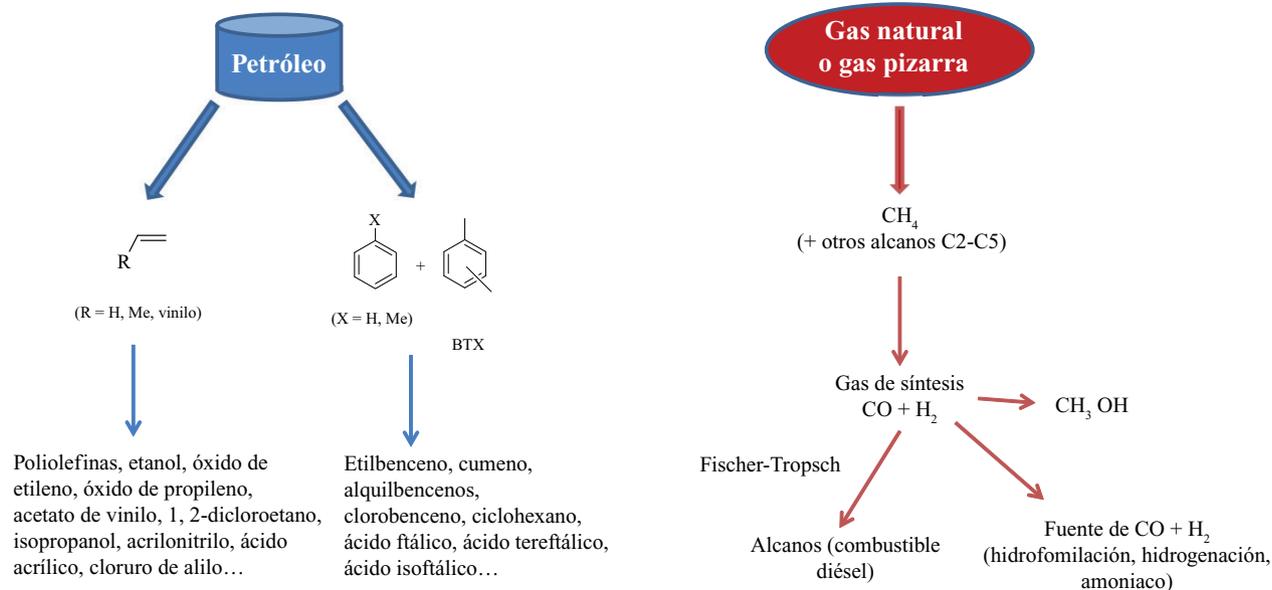
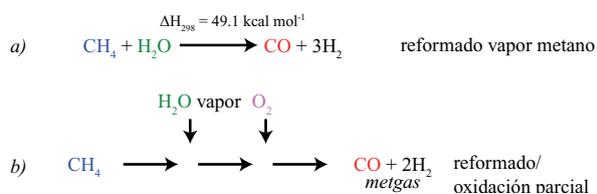


Figura 1. Procesos químicos a partir de combustibles fósiles.

combustible fósil, como carbón, petróleo o gasolina. Este proceso requiere el concurso de catalizadores heterogéneos que operan a altas temperaturas.^[5] Asimismo, las condiciones de reacción empleadas son cruciales para el ajuste de la proporción de ambos gases al final del proceso, una característica fundamental que influye en el uso que se vaya a dar a dicha mezcla (metanol, hidroformilación, hidrogenación, síntesis de amoníaco...). Así, la relación equimolar, también llamada *water gas* u *oxogas*, se forma a partir de vapor de agua y carbón y se emplea en reacciones de hidroformilación. La relación $\text{CO}:2\text{H}_2$, también llamada *metgas*, (Esquema 1) se emplea para la síntesis de metanol, mientras que la mezcla conocida como *crack gas* es una mezcla $\text{CO}:3\text{H}_2$ derivada de la reacción de reformado del metano.^[3] Por tanto, la síntesis de metanol a partir del gas de síntesis generado desde metano requiere una corrección de la proporción de monóxido de carbono y de hidrógeno. Para ello se hace necesario conjugar el paso del reformado de metano con una posterior oxidación parcial, de tal suerte que la mezcla final $\text{CO}:\text{H}_2$ presente la estequiometría adecuada para la síntesis de metanol (Esquema 1).

El coste asociado al ajuste estequiométrico anterior ha impulsado nuevas investigaciones encaminadas a una obtención directa de tal mezcla. Recientemente, el grupo de Olah ha descrito la generación directa de *metgas* desde metano (Esquema 2) con una mezcla catalítica



Esquema 1. Generación del gas de síntesis a partir de metano.

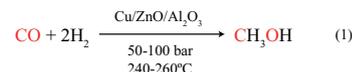
de NiO/MgO en el proceso conocido como *bi-reformado* que tiene lugar a 5-30 atm y 800-950°C, con conversiones y rendimientos de 70-75%.^[6]



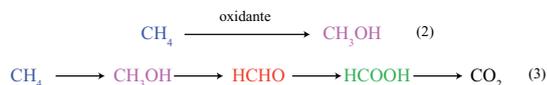
Esquema 2. Síntesis directa de *metgas* a partir de metano.

2.1. Metano como materia prima en la síntesis de metanol: hacia una fuente de energía alternativa

El proceso industrial de síntesis de metanol más común es el denominado proceso ICI, en el que se emplea *metgas* y un catalizador $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ bajo condiciones de trabajo de 50-100 bares y 240-260 °C (Ecuación 1).^[3]



Son varios los productos que se preparan a partir de metanol como materia prima, o que necesitan de este alcohol como disolvente de reacción. Sin embargo, uno de los campos de investigación actuales relacionados con este compuesto se basa en su uso como fuente de energía. De hecho, existe una denominada “economía del metanol”, que ha sido propuesta sobre la base de sus posibilidades para ser utilizado como combustible sólo o mezclado con gasolina.^[7,8] La celda de combustible de metanol (DMFC) es un dispositivo electroquímico en el que se generan agua y dióxido de carbono, además de electricidad. Esta celda, a diferencia de otras, no produce hidrógeno. Si bien esta celda está aún en fase de desarrollo, ya existe un número apreciable de aplicaciones que se basan en la misma, siempre que no se requiera una alta eficiencia. Los defensores de la economía del metanol indican que pudiera ser muy similar a la del hidrógeno, con la ventaja



del manejo del primero, un líquido fácil de transportar y relativamente estable en comparación con el segundo.

Debido a lo anterior, resultaría interesante desarrollar otra vía de preparación del metanol que fuera más favorable energéticamente que la del reformado del vapor de metano y posterior síntesis catalítica. Una ruta directa y con una gran economía atómica consistiría en la oxidación directa de metano (ecuación 2), que de hecho es el primer paso de la cadena de degradación de metano a CO_2 que se da en la naturaleza (ecuación 3). Pero esta reacción tiene algunos inconvenientes, como *a*) la ya comentada inercia del enlace C-H del metano, *b*) la selectividad, debido a que el producto resultante (metanol) sería más propenso a reaccionar que el propio material de partida; y *c*) el diseño experimental, ya que los inconvenientes anteriores también afectan a la selección del medio de reacción que podría ser más reactivo que el metano mismo.

3. Activación de metano con complejos de metales de transición

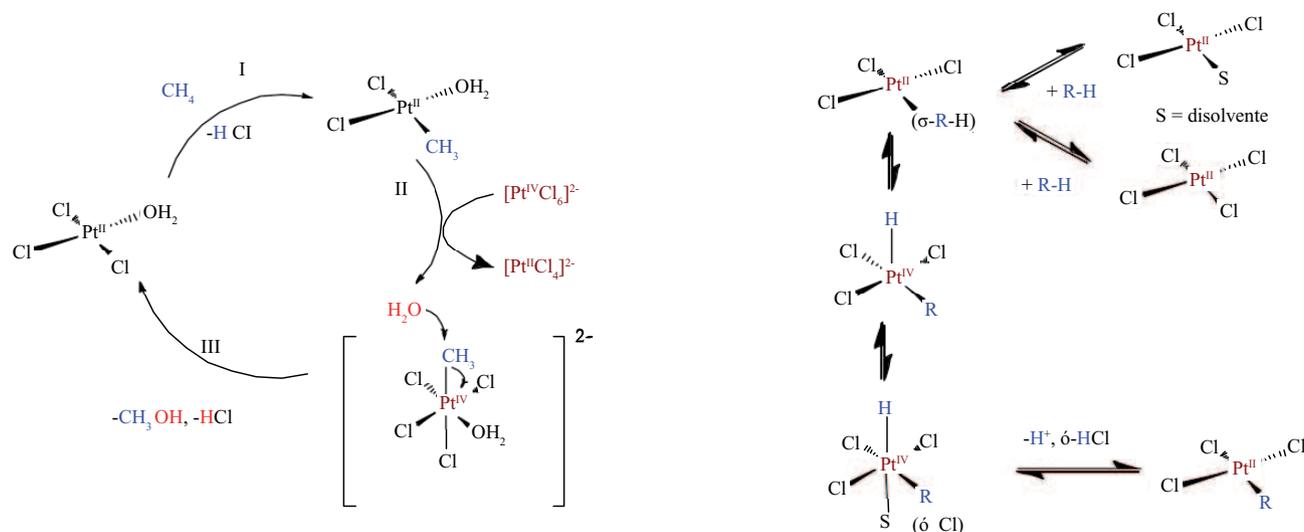
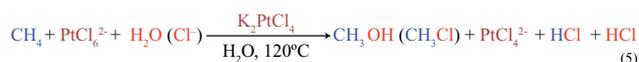
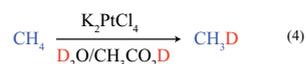
La principal estrategia desarrollada en la últimas décadas para favorecer la reactividad de metano se basa en el uso de complejos de metales de transición, a través de la reacción conocida como *activación de enlaces carbono-hidrógeno*.^[9-15] Esta reacción transcurre a través de la rotura de un enlace C-H y la formación de uno (o más) enlaces con una menor energía (generalmente enlaces M-C) y, por consiguiente, más propensos a una reacción ulterior que permita la *funcionalización* deseada (Esquema 3). En los apartados siguientes se describen los ejemplos más relevantes relativos a la activación de metano mediante esta estrategia.^[16]



Esquema 3. Activación y funcionalización de enlaces C-H.

3.1. La activación electrofílica del metano

A finales de los años 60 y principio de los 70 del pasado siglo, Shilov y colaboradores descubrieron el potencial de centros metálicos de platino para la funcionalización de enlaces C-H de metano, un proceso denominado como *activación electrofílica de enlaces C-H*.^[17] Los primeros resultados mostraron el intercambio H-D en el metano, empleando agua deuterada y ácido acético como medio de reacción en presencia de PtCl_4^{2-} (ecuación 4).^[18] Posteriormente la adición de complejos de Pt(IV) como oxidante estequiométrico condujo al primer ejemplo de la oxidación de metano hasta metanol o cloruro de metilo (ecuación 5).^[19] Aunque las conversiones fueron bajas, debido principalmente a la baja estabilidad de los catalizadores de Pt en agua, este descubrimiento abrió un área de investigación que todavía es activa. El mecanismo propuesto para esta transformación se muestra en el Esquema 4,^[20] y consta de tres pasos globales: activación del enlace C-H (I), reacción redox (II) y formación del enlace C-O (o C-X) (III). El paso de la activación C-H se muestra en el Esquema 4 (*dcha.*) más desarrollado, para el que se ha propuesto la formación de un intermedio alquil-hidruro, tras la interacción del enlace C-H con el centro metálico. El intermedio de geometría octaédrica así generado, por coordinación de una molécula de disolvente o un ligando cloruro, finalmente genera el complejo alquílico.



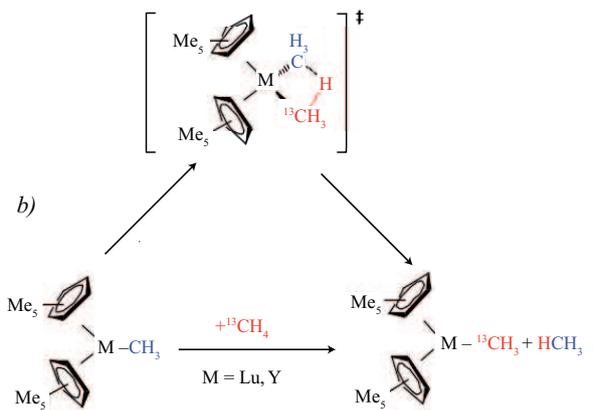
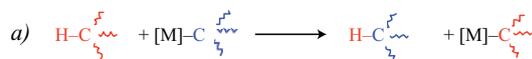
Esquema 4. Activación electrofílica de metano (sistema de Shilov). *Izqda.*: mecanismo simplificado. *Dcha.*: rutas posibles para el paso de activación C-H.

3.2. Activación del enlace C-H del metano inducido por complejos metálicos

Existen otros ejemplos en donde se observa disociación de los enlaces C-H del metano diferentes a las activaciones electrofílicas anteriores,^[21] como la activación de metano por metátesis de enlaces sigma, por adición oxidativa o por reacciones de adición 1,2.

3.2.1. Activación de metano por metátesis de enlaces sigma

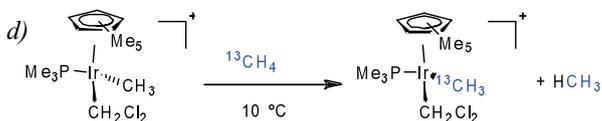
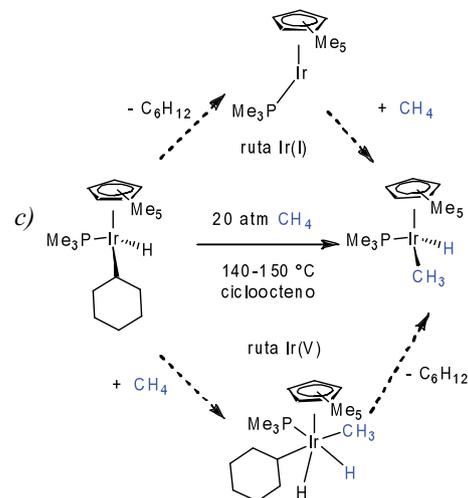
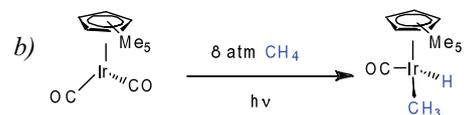
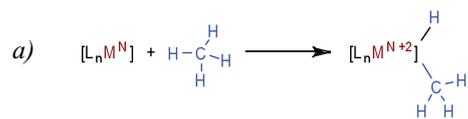
En las reacciones de metátesis de enlaces sigma los enlaces C-H interaccionan con un enlace M-C existente y se generan dos nuevos enlaces C-H y M-C (Esquema 5a). En el caso específico del metano, Watson descubrió que algunos complejos de lutecio y de ytrio con ligandos metilo y ciclopentadienilo^[22] experimentaban intercambio del grupo metilo con metano isotópicamente enriquecido en ¹³C (Esquema 5b). Estas reacciones transcurren mediante una primera coordinación sigma del enlace C-H al centro metálico que evoluciona a través de un estado de transición de cuatro centros desde el cual se forma el nuevo enlace M-C y el enlace sigma M-alcano, que finalmente se descoordina.



Esquema 5. La activación de metano a través de metátesis de enlaces sigma.

3.2.2. Activación de metano por adición oxidativa u oxidante

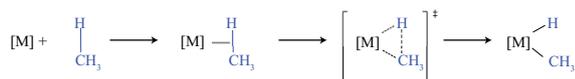
A principio de los años 80, los grupos de Bergman,^[23] Graham^[24] y Jones^[25] describieron por primera vez la reacción de adición de enlaces C-H de alcanos a complejos de Ir o Rh, un proceso en el que se generaban dos nuevos enlaces M-alquilo y M-hidruro (Esquema 6a). El estado de oxidación formal del metal en este tipo de transformaciones aumenta en dos unidades, por lo que se las conoce como adiciones oxidantes. Más tarde, Graham^[26] y Bergman,^[27] de forma independiente, aplicaron esta transformación al metano, empleando complejos de Ir(I) (Esquema 6b-c). En el primer caso el precursor era un



Esquema 6. Activación de metano por adición oxidante a centros de iridio.

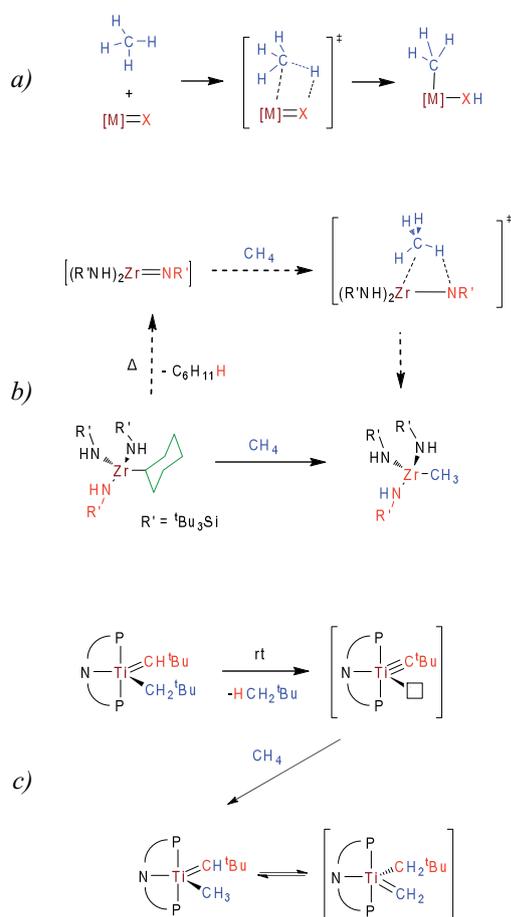
complejo dicarbonilo de Ir(I) que, bajo presión de metano y fotólisis, conducía al derivado metil-hidruro. Bergman y colaboradores emplearon un complejo hidruro-ciclohexilo de Ir(III) como material de partida, el cual reaccionaba a altas temperaturas (140-150°C) con metano para dar el producto de activación. Para esta reacción pueden proponerse dos rutas a través de intermedios Ir(I) y de Ir(V), si bien los experimentos mecanísticos revelaron que el camino de Ir(I) es el responsable de esta transformación. Años más tarde, de nuevo el grupo de Bergman^[28] describió una activación térmica de metano con un complejo catiónico conteniendo un grupo metilo y un ligando diclorometano (Esquema 6d), que a temperaturas de tan sólo 10°C activaba el metano en un experimento similar al descrito anteriormente y llevado a cabo por Watson. En este caso, los estudios mecanísticos indicaron que la activación tiene lugar a través de intermedios de Ir(V).

La reacción de adición oxidante precisa de una primera coordinación del enlace C-H al centro metálico, formando un complejo dihapto del alcano (Esquema 7).



Esquema 7. Adición oxidante de metano a través de un intermedio con interacción sigma.

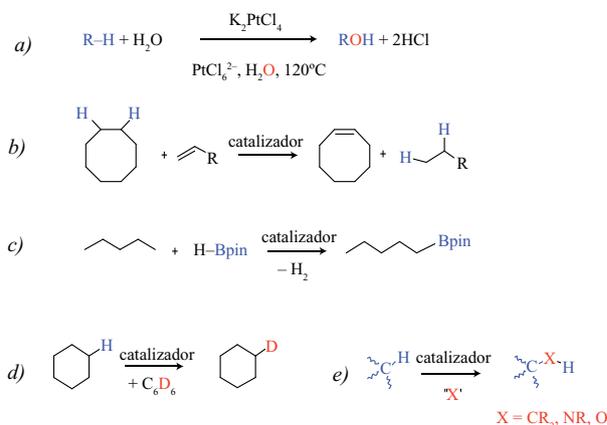
A pesar de haber sido propuesto durante décadas, sólo muy recientemente se ha descrito un complejo de rodio con metano coordinado de dicha forma, en un trabajo de Brookhart, Goldberg y colaboradores.^[29] El enlace metal-alquilo se forma de manera similar al del enlace metal-hidrógeno: debido a una donación desde un orbital molecular sigma del enlace C-H al metal, y algo de retrodonación dependiendo del metal a un orbital molecular antienlazante del enlace C-H.



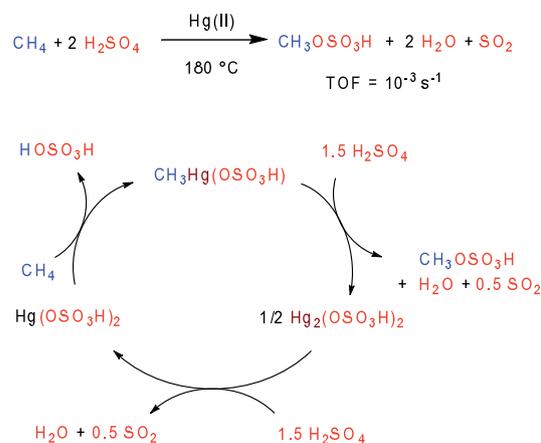
Esquema 8. Activación de metano por reacción de adición 1,2 a enlaces insaturados metal-ligando.

3.2.3. Activación de metano por reacciones de adición 1,2

En el apartado anterior se ha descrito la adición del enlace C-H a un centro metálico, y la formación de dos enlaces M-C y M-H. En determinados complejos de metales de la parte izquierda del bloque d se ha descubierto un modo de activación de metano en el que el enlace C-H se adiciona a un enlace múltiple metal-ligando.



Esquema 9. Funcionalización catalítica de alcanos.



Esquema 10. Funcionalización catalítica de alcanos.

(Esquema 8a).^[21] Esta transformación transcurre a través de un estado de transición de cuatro centros similar al ya comentado para la reacción de metátesis de enlaces sigma. El primer ejemplo fue descrito por Wolczanski y colaboradores, con un complejo de zirconio (IV) (Esquema 8b).^[30] Mediante calentamiento el complejo trisamidoalquilzirconio genera un complejo insaturado que adiciona metano a lo largo del enlace Zr=N. Miodola y colaboradores han descrito un ejemplo similar basado en complejos de Ti con enlaces múltiples M-C (Esquema 8c).^[31] La activación de metano a temperatura ambiente con el complejo (PNP)Ti≡CH^tBu (PNP = ligando difosfinamida tridentado) da lugar a (PNP)Ti=CH^tBu(CH₃).

4. Funcionalización de metano

Son pocos los ejemplos conocidos de funcionalización catalítica efectiva de alcanos^[11] (Esquema 9): a) la activación electrofílica, b) la reacción de deshidrogenación de alcanos, c) la borilación catalítica, d) el intercambio H-D, e) la inserción formal de carbenos, nitrenos o del grupo oxo en los enlaces C-H de alcanos. La ruta a) corresponde a la química de Shilov, mientras que las rutas b)-d) están basadas en otros modos de activación explicados anteriormente, principalmente adiciones oxidantes y/o metátesis

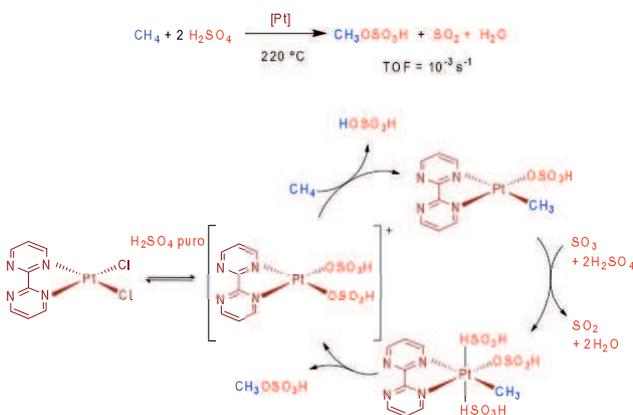
de enlaces sigma. La ruta *e*) difiere de cualquier de estas vías, ya que la formación de los productos de funcionalización tiene lugar sin ninguna interacción de los enlaces C-H con el centro metálico.^[32]

Dada la escasez de procedimientos de funcionalización catalítica de alcanos, resulta obvio que los aplicables al metano sea todavía inferior. A continuación se describen los distintos sistemas catalíticos descritos a tal efecto, un hecho que hace que la conversión de este hidrocarburo en moléculas con otros grupos funcionales siga siendo un desafío para la química moderna.

4.1. Funcionalización de metano por formación de un enlace C-O: el sistema *Catalytica*

Los descubrimientos de Shilov y colaboradores abrieron el campo de la activación electrofílica de alcanos a un número importante de grupos de investigación. Con diferencia, el de mayor éxito resultó ser el de Periana y colaboradores. En 1993 describieron un sistema catalítico basado en mercurio para la oxidación catalítica de metano, usando ácido sulfúrico como medio de reacción (Esquema 10),^[33] con valores de TOF de 10^{-3} s^{-1} . Poco después, Sen y colaboradores describieron la misma transformación empleando varios oxidantes como $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, Ce(IV), Pd(II) o Hg(II) como catalizadores, en ácido sulfúrico al 98%, pero sólo los dos últimos funcionalizaron metano de manera catalítica.^[34]

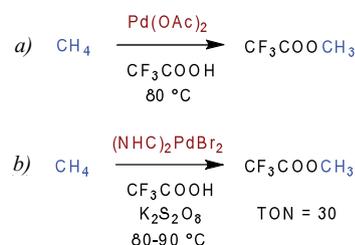
La funcionalización de metano basada en mercurio condujo al denominado sistema *Catalytica*, descrito en 1998 por el grupo de Periana,^[35] el cual emplea un catalizador de Pt que promueve la oxidación de metano a bisulfato de metilo y es hasta la fecha el sistema catalítico más activo en términos de selectividad (80% en bisulfato de metilo), conversión (90%) y rendimiento (72%). Como variante de la química de Shilov, en la cual la presencia de ligandos no parecía de utilidad, este sistema se articula alrededor de un complejo (N-N)Pt(II), siendo el derivado de bipyrimidina el que mostró la mayor actividad catalítica debido a su alta estabilidad bajo condiciones de reacción drásticas. El mecanismo propuesto para esta transformación (Esquema 11) se asemeja al del sistema que utiliza mercurio. El metano se activa electrofílicamente para dar un intermedio metil-



Esquema 11. Funcionalización electrofílica de metano (Sistema *Catalytica*).

platino. A continuación tiene lugar una oxidación de Pt(II) a Pt(IV) con la consiguiente reducción de SO_3 a SO_2 . Finalmente la eliminación reductora de bisulfato de metilo regenera la especie activa de Pt(II) que reinicia el ciclo catalítico. Así, el centro de Pt(II) *activa* al metano mientras que la *funcionalización* tiene lugar desde el centro de Pt(IV). El bisulfato de metilo puede hidrolizarse hasta metanol, y el dióxido de azufre generado en el proceso puede transformarse en ácido sulfúrico con el catalizador apropiado. Ello podría llevar a pensar en una posible aplicación de este sistema. Sin embargo, el principal problema radica en la actividad: los valores de TOF de 10^{-3} s^{-1} se alejan de los valores requeridos para usos industriales (1 s^{-1}).

Periana y colaboradores también describieron el empleo de haluros de oro para promover la oxidación estequiométrica de metano a bisulfato de metilo, bajo condiciones similares a las del sistema de Pt.^[36] Además, varios grupos han descrito la oxidación de metano a compuestos del tipo $\text{CH}_3\text{-OR}$. Así, Sen y colaboradores han empleado $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ para convertir metano en $\text{CH}_3\text{OCOCF}_3$ en presencia de ácido trifluoroacético (Esquema 12a).^[37] En una transformación similar, el grupo de Herrmann encontró que un complejo $(\text{NHC})_2\text{PdBr}_2$ catalizaba la oxidación de metano con $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ en ácido trifluoroacético (Esquema 12b).^[38]



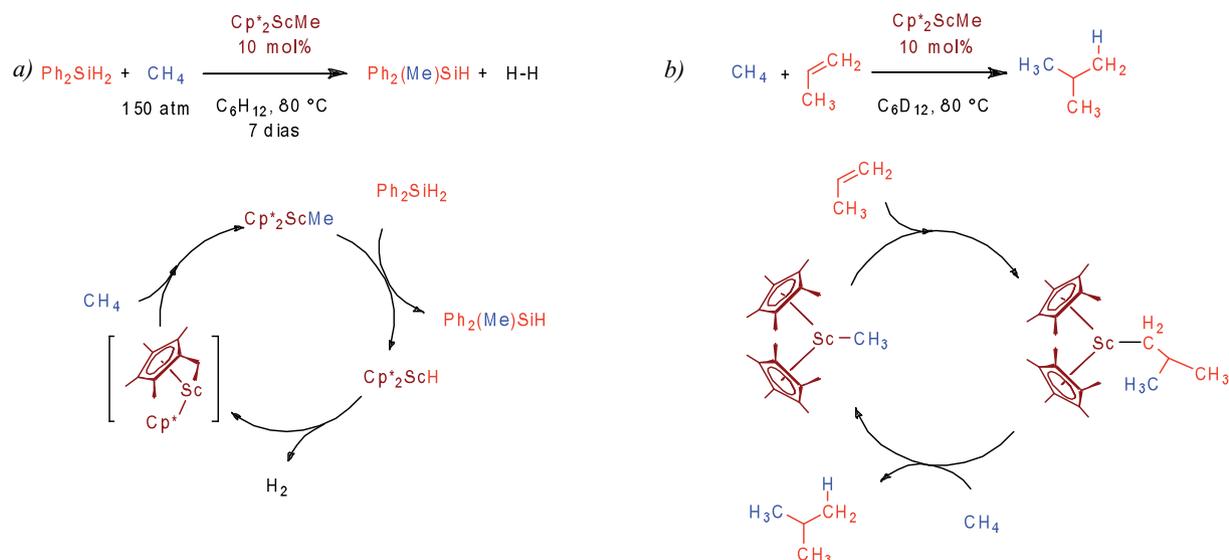
Esquema 12. Otros ejemplos de funcionalización de CH_4 por formación de enlaces C-O.

4.2. Funcionalización de metano mediante formación de enlaces C-C

Un segundo tipo de funcionalización de metano conduce a la formación de nuevos enlaces C-C. De nuevo, son pocos los ejemplos conocidos: *a*) la formación de ácido acético,^[39,40] *b*) la hidrometilación de olefinas y deshidrosilación de metano^[41-43] y *c*) la formación de ésteres propiónicos, como resultado de una nueva transformación en la que se insertan unidades carbénicas a enlaces C-H del metano.^[45]

4.2.1. Transformación de metano en ácido acético

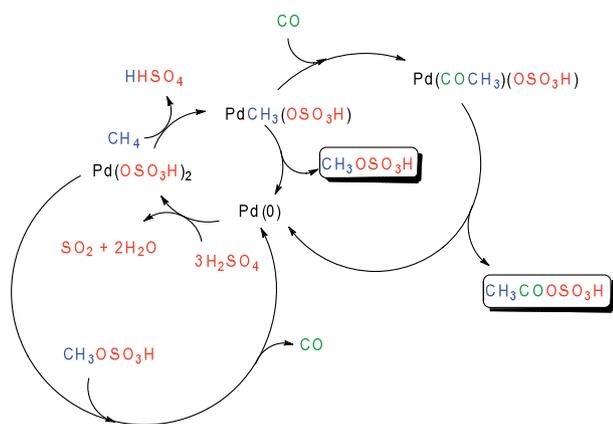
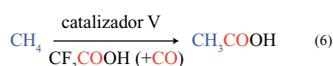
De nuevo el grupo de Periana proporcionó el primer ejemplo de la formación de ácido acético a partir de metano bajo condiciones de reacción similares a las del sistema *Catalytica*, empleando sales de Pd(II) como catalizadores, aunque con bajas conversiones ($\text{TON} = 4$).^[39] Estudios mecanísticos basados en marcaje isotópico con ^{13}C han demostrado la incorporación de dos moléculas de metano en la de ácido acético. Esta propuesta mecanística involucra la activación electrofílica de



Esquema 14. Funcionalización de metano catalizada por Sc.

metano así como la oxidación del mismo a CO, el cual más tarde es activado vía un intermedio acilo para finalmente originar el derivado del ácido acético (Esquema 13).

Pombeiro y colaboradores han descrito un segundo ejemplo utilizando complejos de vanadio, ácido trifluoroacético y peroxodisulfato (ecuación 6).^[40] Las evidencias experimentales sugieren que este proceso es de naturaleza radicalaria, donde el metano proporciona el grupo metilo mientras que el ácido trifluoroacético es la fuente del grupo carbonilo. Además del ácido acético, también se detectaron como productos minoritarios fluoroacetato de metilo y sulfato de metilo.



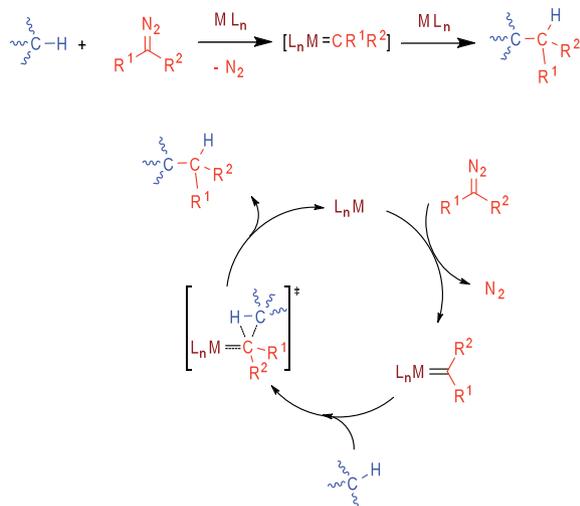
Esquema 13. Conversión de metano en ácido acético bajo condiciones del Sistema Catalítica.

4.2.2. Reacciones de sililación deshidrogenativa de metano e hidrometilación de olefinas

Tilley y colaboradores emplearon las capacidades del escandio para promover la activación de metano mediante metátesis de enlaces sigma desarrollando dos sistemas catalíticos. En primer lugar describieron la deshidrosililación de metano, una reacción en la cual Ph_2SiH_2 se convierte en Ph_2MeSiH bajo presión de metano empleando el complejo Cp^*_2ScMe como catalizador (Esquema 14a)^[41,42] con la liberación de un equivalente de H_2 por molécula de metano funcionalizada. En un segundo trabajo, el grupo de Tilley encontró que el complejo Cp^*_2ScMe catalizaba la adición de metano al doble enlace de propeno, dando lugar a isobutano (Esquema 14b).^[43]

4.2.3. Funcionalización de metano por inserción de grupos carbeno

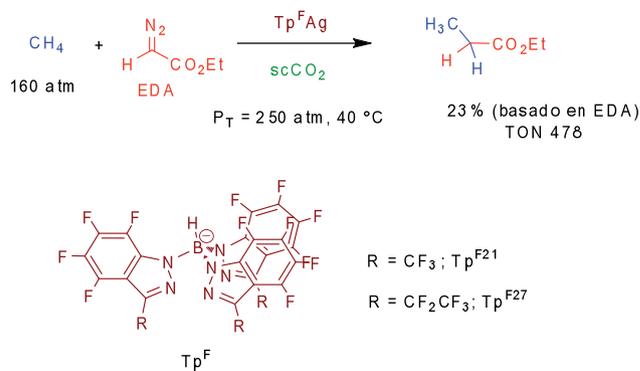
Una estrategia completamente diferente a las presentadas hasta ahora para funcionalizar metano consiste en la transferencia de unidades carbénicas desde la esfera de coordinación de un complejo de un metal de transición y la inserción formal de este grupo en un enlace C-H (Esquema 15).^[32] Esta estrategia se ha desarrollado con éxito en la funcionalización de alcanos lineales y ramificados $\text{C}_5\text{-C}_8$ con catalizadores basados en Rh, Cu, Ag y Au.^[32] El ciclo catalítico propuesto comienza con la formación del intermedio metalocarbeno por reacción de un centro metálico y un diazocompuesto. Este intermedio carbénico interactúa, de manera concertada, con un nucleófilo débil como son los enlaces C-H de alcanos no activados. Por ello se requiere que el intermedio metalocarbeno sea altamente electrofílico. A diferencia de las anteriores estrategias, en este caso no hay interacción entre el alcano y el centro metálico, y no se forman por tanto enlaces M-C y/o M-H. La no formación de estos complejos es lo que favorece el establecimiento de un ciclo catalítico más eficiente que



Esquema 15. Conversión de metano en ácido acético bajo condiciones del Sistema Catalytica.

los basados en la activación organometálica. Este sistema tiene como inconveniente la existencia de una reacción colateral que es la formación de olefinas debidas al acoplamiento de dos moléculas de diazocompuesto, que puede ser minimizadas manteniendo un concentración baja de diazocompuesto en el medio de reacción.^[44] La regioselectividad observada en este tipo de transformaciones sigue el orden de reactividad C-H terciario > C-H secundario > C-H primario,^[32] paralelo al de las energías de disociación de estos enlace y opuesta a la descrita en la activación organometálica.

En el caso del metano, a la dificultad que supone la presencia de un enlace muy poco reactivo hay que unir la naturaleza gaseosa del hidrocarburo, que implica la necesidad de un disolvente para el catalizador y el diazocompuesto. Comoquiera que cualquier otro enlace C-H o C-X va a ser más reactivo que el metano, la elección de dicho disolvente no es trivial. Para solucionar este inconveniente, se requiere un medio de reacción que sea inerte hacia la reacción de transferencia de grupos carbeno. Pérez, Asensio, Etienne y colaboradores han desarrollado esta metodología con CO₂ supercrítico como medio de reacción (scCO₂).^[45] Estos grupos ha preparado catalizadores basados en plata del tipo Tp^{F21}AgL y Tp^{F27}AgL con un alto contenido en flúor, para favorecer su solubilidad en scCO₂. Además los centros metálicos son deficientes en densidad electrónica, como se deduce de los valores de $\nu(\text{CO})$ de 2165, 2166 cm⁻¹ para Tp^{F21}Ag(CO) y Tp^{F27}Ag(CO), respectivamente. Todo ello favorece la reacción del metalcarbeno con el enlace C-H del metano (Esquema 16). De esta forma, bajo una presión total de 250 atm y a una temperatura de 40°C se pudo obtener un 19% de propionato de etilo, basado en el diazoacetato de etilo inicial, con un valor de TON = 478.^[45]



Esquema 16. Funcionalización de metano por inserción de carbenos desde diazoacetato de etilo catalizada por plata y empleando scCO₂ como medio de reacción.

5. Conclusiones y perspectiva

Esta contribución ha pretendido realzar la necesidad de aumentar la investigación en el área de la funcionalización de metano. A pesar de los grandes avances hechos por la comunidad científica en las últimas décadas en diversos campos de investigación que van desde la síntesis de moléculas complejas como productos naturales, síntesis de moléculas enantioméricamente puras hasta la química de polímeros, la valorización sintética de hidrocarburos saturados, y particularmente metano, es uno de los objetivos pendientes de la Química actual. El empleo del metano como materia prima, en especial para la síntesis de metanol mediante una simple oxidación, es uno de los grandes retos pendientes.

Bibliografía

- [1] *NaturalGas.org*. <http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>
- [2] *Shale-gas europe*, <http://www.shalegas-europe.eu/en/index.php/resources/shale-gas-faq#gen1>.
- [3] H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 5th ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [4] Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press: Boca Ratón, FL, **2007**.
- [5] J. Rostrup-Nielsen, L. J. Christiansen, *Concepts in Syngas Manufacture*, Imperial College press, London, **2011**.
- [6] G. A. Olah, A. Goeppert, M. Czaun, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 648-650.
- [7] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and gas: The Methanol Economy*, 2nd ed, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [8] G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 2636-2639.

- [19] R. G. Bergman, *Nature*, **2007**, 446, 391-393.
- [10] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature*, **2002**, 417, 507-513.
- [11] P. J. Pérez, *Alkane C-H Activation by Single-Site Metal Catalysis*, Springer, Dordrecht, 2012.
- [12] K. I. Goldberg, A. S. Goldman, *Activation and functionalization of C-H bonds*, ACS Symp. Ser. 885, Am. Chem. Soc., Washington DC, **2004**.
- [13] G. Dyker, *Handbook of C-H transformations*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [14] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Activation and Catalytic Reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*. Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [15] a) Número especial en activación C-H: *Chem. Rev.*, **2010**, 110, núm. 2. b) Número especial en activación C-H: *Acc. Chem. Res.*, **2012**, 45, núm. 6.
- [16] V. N. Cavaliere, D. N. Mindiola, *Chem. Sci.*, 2012, 3, 3356-3365.
- [17] A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2879-2932.
- [18] N. F. Gol'dshleger, M. B. Tyabin, A. E. Shilov, A. A. Shteinman, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1969**, 43, 1222-1223.
- [19] N. F. Gol'dshleger, A. A. Shteinman, A. E. Shilov, V. V. Es'kova, *Russ. J. Phys. Chem.*, **1972**, 46, 785.
- [20] Ver referencia 11, Capítulo 2: *Alkane functionalization via electrophilic activation*, por J. A. Labinger.
- [21] J. F. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry: From Bonding to Catalysis*, University Science books, **2009**.
- [22] P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6491-6493.
- [23] A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 352-354.
- [24] J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 3723-3723.
- [25] W. D. Jones, F. J. Feher, *Organometallics*, **1983**, 2, 562-563.
- [26] J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 7190-7191.
- [27] M. J. Wax, J. M. Stryker, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 1121-1122.
- [28] B. A. Arndsten, R. G. Bergman, *Science*, **1995**, 270, 1970-1973.
- [29] a) Véase referencia 11, Capítulo 1: *Introduction: Alkane Activation by Single-Site Metal Catalysis*, por T. B. Gunnoe. b) W. H. Bernskoetter, C. K. Schauer, K. I. Goldberg, M. Brookhart, *Science*, **2009**, 326, 553-556. c) W. H. Bernskoetter, S. Kloek-Hanson, S. K. Busak, Z. Davis, P. S. White, R. Swartz, K. I. Golberg, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 8603-8613. d) See R. D. Young, A. F. Hill, W. Hillier, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 13806-13809 e) R. D. Young, D. J. Lawes, A. F. Hill, G. E. Ball, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 8294-8297. f) G. E. Ball, C. M. Brookes, A. J. Cowan, T. A. Darwish, M. W. George, H. K. Kawanami, P. Portius, J. P. Rourke, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2007**, 104, 6927-6932.
- [30] C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 8731-8733.
- [31] J. A. Flores, V. N. Cavaliere, P. D. Buck, B. Pinter, G. Chen, M. G. Crestani, M.-H. Baik, D. J. Mindiola, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 1457.
- [32] Ver referencia 11, Capítulo 5, *Alkane C-H oxygenation catalyzed by transition metal complexes*, por M. Costas y colaboradores, y Capítulo 6, *Alkane catalytic functionalization by carbene or nitrene insertion reactions*, por P. J. Pérez y colaboradores.
- [33] R. A. Periana, D. J. Taube, E. R. Evitt, D. G. Löffler, P. R. Wentreck, G. Voss, T. Masuda, *Science*, **1993**, 250, 340-343.
- [34] A. Sen, M. A. Benvenuto, M. Lin, A. C. Hutson, N. Basicakes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 998-1003.
- [35] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science*, **1998**, 280, 560-563.
- [36] C. Jones, D. Taube, V. R. Ziatdinov, R. A. Periana, R. Nielsen, J. Oxgaard, W. A. Goddard, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 43, 4626-4629.
- [37] E. Gretz, T. F. Oliver, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 8109-8111.
- [38] M. Muehlhofer, T. Strassner, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 1745-1747.
- [39] R. A. Periana, O. Mironov, D. Taube, G. Bhalla, C. J. Jones, *Science*, **2003**, 301, 814-818.
- [40] M. V. Kirillova, M. L. Kuznetsov, P. M. Reis, J. A. L. Silva, J. J. R. Fraústo da Silva, A. J. L. Pombeiro, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 10531-10545.
- [41] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 803-805.
- [42] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 643-656.
- [43] A. D. Sadow, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7971-7977.
- [44] A. Caballero, M. M. Díaz-Requejo, S. Trofimenko, T. R. Belderráin, P. J. Pérez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2848-2852.
- [45] A. Caballero, E. Despagnet-Ayoub, M. M. Díaz-Requejo, A. Díaz-Rodríguez, M. E. González-Núñez, R. Mello, B. K. Muñoz, W. Solo Ojo, G. Asensio, M. Etienne, P. J. Pérez, *Science*, **2011**, 332, 835-838.