甲烷均相转化研究进展

胡安华, 常亮, 左智伟*

上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210

* 联系人, E-mail: zuozhw@shanghaitech.edu.cn

2019-02-13 收稿, 2019-04-17 修回, 2019-04-22 接受, 2019-06-10 网络版发表

国家自然科学基金(21772121, 21801165)资助

摘要 在绿色、经济的反应条件下实现甲烷的直接转化一直是化工能源领域面临的重大挑战之一。在过去的10年中, 有机合成化学家们相继发展了多种甲烷均相转化方法, 为利用丰富的甲烷作为化工原料来合成高附加值的化工产品提供了新的转化途径。本文从反应作用机制方面总结了近年来甲烷均相转化领域的研究进展, 包括过渡金属和主族金属参与的, 以及光促进的甲烷均相转化等。在这些研究进展中, 过渡金属催化的甲烷转化方法占据主要, 涌现了对甲烷碳氢键进行亲电活化、氧化加成和卡宾插入等多种不同活化机制。引人注意的是, 光催化模式利用清洁的光能为反应提供能量, 为甲烷的均相转化提供了一种更加绿色可持续的化学转化方案。文末对发展更多高效的光促甲烷转化反应及其应用前景进行了展望。

关键词 甲烷活化, 均相转化, 过渡金属催化, 可见光催化, 绿色化学

近年来, 随着勘探水平和开采技术的不断提高, 全球天然气的产量逐年上升, 将天然气作为基础化工原料的战略性优势越来越明显。然而, 天然气极难被液化, 使得它的储存和运输成本高昂。甲烷是天然气的主要成分, 将甲烷转化为液态产品如甲醇、乙酸等, 不仅可以有效解决运输难题, 而且能够实现天然气资源的高附加值利用。因此, 开发甲烷的高效转化反应具有非常重要的经济价值和战略意义。

甲烷分子高度对称, 碳氢键化学性质相对惰性, 极化程度弱, 键解离能高达105 kcal/mol, 同时自身酸度系数低($pK_a \sim 50$), 分子电离电势达到12.5 eV。相对而言, 反应体系中产物和溶剂的碳氢键反应活性往往要比甲烷的碳氢键更高。因此, 避免产品过度官能团化、抑制溶剂参与反应也成为反应选择性控制中的难题。此外, 甲烷气体在常用溶剂中的溶解度很低, 进一步加剧了甲烷均相转化的难度, 使之成为化学家持续关注的挑战

性课题。过去的一个世纪以来, 多相催化的甲烷转化反应取得了很大的突破^[1], 然而甲烷均相转化却进展缓慢。随着过渡金属催化的蓬勃发展, 化学家在甲烷均相转化领域逐渐取得了一系列重要突破, 如著名的Shilov催化过程等。针对这些研究成果, 许多综述文章对相应各个阶段取得的一些重要进展做了较为系统的总结^[2~5]。近年来, 随着化学家对绿色化学的广泛关注和追求, 一些高效的催化体系也不断涌现, 为促进甲烷的高效转化提供了新的思路。

本文对近10年甲烷均相转化领域取得的突出进展进行了总结, 包括过渡金属和主族金属参与的甲烷转化反应以及光促进的甲烷均相转化模式, 重点介绍了过渡金属催化和光促进的甲烷均相转化反应。总体上, 催化剂对甲烷惰性碳氢键的活化机制是这一领域研究的核心。它不仅决定了活性中间体的种类和后续转化类型, 同时还能够影响反应的选择性, 从而孵化出多种

引用格式: 胡安华, 常亮, 左智伟. 甲烷均相转化研究进展. 科学通报, 2019, 64: 1878–1886

Hu A H, Chang L, Zuo Z W. Recent advancement in homogeneous functionalizations of methane (in Chinese). Chin Sci Bull, 2019, 64: 1878–1886, doi: [10.1360/N972019-00115](https://doi.org/10.1360/N972019-00115)

新的催化反应模式,实现甲烷的多样性转化过程.我们从不同的催化反应活化机制出发,例如过渡金属参与的对甲烷碳氢键进行亲电活化、氧化加成和卡宾插入等策略,以及通过氢转移过程作用的光促甲烷转化模式等,概述甲烷均相转化体系中已有的优秀案例,希望能够为化学家发展更多绿色可持续的甲烷均相转化方案提供借鉴思路.

1 过渡金属参与的甲烷均相转化

1.1 亲电活化模式

在一些贵重过渡金属参与下,甲烷的 σ -C-H键能够与金属中心产生弱配位作用,进而通过亲电活化催化模式实现其C-H键的活化.该过程一般经历以下两步:首先是高亲电性的金属催化剂(M^{n+})与甲烷形成 σ -配位,并通过亲电取代反应断裂甲烷中的C-H键,形成关键的 M^{n+} -CH₃中间体;然后,新形成的中间体经过氧化或配体插入(如CO)反应,进而还原消除得到目标产物,如甲醇、甲磺酸、乙酸.因此,这种活化途径往往要求所使用的金属催化剂离子比较软,容易极化,能与甲基形成比较强的共价键.同时该金属的高价态离子还具有一定的氧化性,能够顺利发生还原消除反应生成产物,比较典型的过渡金属阳离子如Pt²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Au⁺[6,7].

在Shilov催化过程的基础上,Periana研究组[8,9]实现了甲烷到硫酸氢甲酯的转化.他们设计向反应中引入有机配体,有效提高了铂催化剂的稳定性和溶解性.反应中活性催化剂Pt^{II}能迅速被发烟硫酸氧化成Pt^{IV},在关键的Pt^{II}-CH₃中间体氧化为Pt^{IV}-CH₃的过程中产生一个自我修复的过程,即直接被硫酸氧化得到的Pt^{IV}也能作为氧化剂,自身被还原为Pt^{II},避免了Pt^{II}催化剂很快失活,从而提高了甲烷转化为硫酸氢甲酯的效率,使甲烷的转化率高达90%.值得一提的是,发烟硫酸在体系中扮演多重角色,既作为反应的溶剂,又能够充当氧化剂.同时,硫酸氢甲酯产物中强吸电性的磺酰基避免了其碳氢键进一步氧化,因而反应选择性高达81%.然而,该反应需要使用昂贵的铂催化剂,在后处理过程中产生大量的酸性废液,增加了反应的环保成本.

2013年, Schüth研究组[10-12]进一步对反应中SO₃的浓度,铂催化剂的种类和浓度以及甲烷在溶剂中的浓度等因素进行了考察.他们发现在20%发烟硫酸中,以K₂PtCl₄作为催化剂前体能够显著提高催化效率,催化

剂转化频率(TOF)超过25000 h⁻¹.同时,利用固载的含氮配体,可以进一步提高Pt催化剂的回收率.

2006年,包信和研究组[13]报道了一种由甲烷和三氟乙酸合成三氟乙酸甲酯的高效方法.他们设计了一个新颖的氧化还原链式组合,利用Pd⁰/Pd^{II}、苯醌/氢醌和NO/NO₂/O₂的三重氧化还原接力,以氧气作为最终氧化剂,在较为温和的酸性条件下实现了甲烷的转化.该催化反应模式与甲烷的生物氧化过程[14]类似,实验表明,以有机分子作为协同催化剂,钯催化剂的催化效率得到了显著的提高,TOF达到1.9 × 10⁴ s⁻¹.值得一提的是,反应体系中Pd^{II}催化剂的回收率可以达到98%(图1).

2013年,元炯亮课题组[15]利用K₂PdCl₄/钼钒磷酸(HPA)/O₂的氧化还原组合,以三氟乙酸为溶剂,能够将甲烷氧化为三氟乙酸甲酯,甲烷的转化率提高至10.8%.同年,他们发现将体系中钯催化剂替换为PdCl₂(bpy),能够实现将甲烷一步氧化为甲醇[16].研究表明,以三氟乙酸和水(5:1)为混合溶剂,或者利用全氟辛烷作为甲烷和氧气的助溶剂,均可以使反应的收率进一步提高.

钯催化体系活化甲烷的独特优势使化学家对其作用机制进行了深入研究. Strassner研究组[17-19]发现氮杂环卡宾(NHC)也能作为钯催化剂的配体,有效促进甲烷的亲电活化过程.另外,他们还发现利用NHC配体,其他更廉价的金属盐如Co(OAc)₂, Co(NO₃)₂等也能活化甲烷[20],以中等收率得到三氟乙酸甲酯.

Sanford研究组[21-23]对二价钯参与的甲烷活化过程作了较为细致的机理研究,他们认为该催化反应可能经历四价钯中间体.实验结果表明,以联吡啶衍生物作配体,在氧化剂如K₂S₂O₈、硝酸铈铵或AgBF₄等存在下, Pd^{II}-CH₃中间体被氧化时,能够通过转金属作用得到Pd^{IV}(CH₃)₂中间体,再经还原消除得到乙烷(图2);以高价碘化合物如PhI(OAc)₂, PhI(OCOCF₃)₂等为氧化剂时, CH₃-Pd^{II}中间体更倾向于直接发生还原消除反应,生成乙酸甲酯或三氟乙酸甲酯等产物.这一发现为甲烷在弱酸性条件下的转化途径提供了新的方向.

1.2 氧化加成模式

碳氢键的硼酸酯化反应是一类非常重要的官能团化反应,结合经典的过渡金属偶联反应如Suzuki-Miyaura偶联等,该类硼酸酯产物能够作为重要的合成砌块用于复杂分子的构建[24-27].

2016年, Sanford和Mindiola两个课题组[28,29]同时报道了利用联硼酸频哪醇酯B₂pin₂为反应试剂,以金属

图 1 (网络版彩色)氧化还原链式组合用于甲烷氧化^[13]
Figure 1 (Color online) Combined redox couples for oxidation of methane^[13]

图 2 (网络版彩色)甲烷经由四价钯中间体氧化为乙烷^[23]
Figure 2 (Color online) Formation of ethane via Pd(IV) intermediated oxidation of methane^[23]

(如Ir, Rh, Ru等)的复合物为催化剂, 实现了甲烷的硼化反应.

Sanford课题组^[28]发现不同的金属催化剂不仅在反应速率上表现出明显区别,同时反应的选择性也能通过催化剂结构的改变而得到调控(图3).例如在反应开

始阶段, 催化剂**1**的反应速率最快, 催化剂**2**次之, 催化剂**3**存在约2 h的引发期; 而在反应的选择性方面, 以催化剂**2**为催化剂时, 产物CH₃Bpin与过度官能团化产物CH₂(Bpin)₂的比例为4:1, 而换用催化剂**1**和催化剂**3**后, 该比例分别上升为9:1和21:1.

图3 (网络版彩色) 催化剂调控甲烷硼化反应的选择性^[28]

Figure 3 (Color online) Catalyst controlled selectivity in borylation of methane^[28]

在建立金属催化剂和配体的相关反应模型基础上, Mindiola课题组^[30,31]利用计算机模拟、筛选并发现可能的反应, 再通过高通量筛选实验对反应模型进行验证, 有效地提高了甲烷硼化反应的产率, 催化剂的转化次数(TON)达到104. 他们推测硼化反应的可能途径如下: 首先在膦配体存在下, $[\text{Ir}(\text{COD})(\mu\text{-Cl})_2]$ 发生配体交换形成活性单核Ir催化剂, 与甲烷发生氧化加成, 随后通过配体交换, 进而发生还原消除反应得到目标产物 CH_3Bpin , 同时 Ir-H 中间体与 B_2pin_2 作用再生催化剂, 完成催化循环.

1.3 卡宾插入模式

与以上两种碳氢键活化模式不同, 基于卡宾插入的催化反应利用金属卡宾中间体活化惰性碳氢键, 产物的形成过程中不再需要经历能垒较高的还原消除步骤, 从而提高了反应效率. 该活化模式中常见的金属催化剂为铑、铜、银或金的配合物.

2011年, Pérez课题组^[32]报道了以银催化剂与重氮化物形成银卡宾中间体, 对甲烷碳氢键进行插入, 生成丙酸乙酯的方法(图4). 他们发现, 超临界的二氧化碳既能溶解催化剂和甲烷, 同时自身反应活性又很低, 不与金属卡宾催化剂作用. 在40°C条件下, 以多氟取代的催化剂4为催化剂, 丙酸乙酯产率为19%, 催化剂的TON达到478. 值得一提的是, 多氟取代的大位阻配体结构不仅能有效增加银催化剂在超临界二氧化碳中的溶解度, 而且大大提高了银催化剂的亲电能力, 从而提高了其反应活性. 同时, 由于体系中溶解的甲烷远远多于产物, 使现场生成的高活性银卡宾中间体能够选择性地活化甲烷碳氢键, 避免产物的过度官能团化.

进一步的研究表明, 催化剂5具有更高的催化活性, 其TON达到734. 同时, 降低催化剂的当量, 控制二氧化碳的分压比例和维持较低浓度的重氮底物, 可以有效抑制重氮化物自身偶联等副反应^[33,34]. 此外, 他们发现铜催化剂形成的卡宾物种也具有活化甲烷的潜力^[35], 尽管反应的收率只有4%, 但却为发展更经济的催化体系提供了一种新的方向.

2 主族金属参与的甲烷均相转化

除了昂贵的过渡金属, 一些主族金属阳离子也能通过亲电活化模式活化甲烷. 2014年, Periana课题组^[36]报道了主族元素 Tl^{III} 和 Pb^{IV} 参与的甲烷转化反应. 他们发现相比 d^{10} 的过渡金属(Pt^{II} , Pd^{II} , Rh^{III} 和 Ir^{III} 等)而言, 含有 d^{10} 的主族金属如 Tl^{III} ($E^0=1.2\text{ V}$)和 Pb^{IV} ($E^0=1.5\text{ V}$)没有配体场稳定效应, 能够更快地与甲烷碳氢键发生配位. 当以 $\text{Tl}(\text{TFA})_3$ 或者 $\text{Pb}(\text{TFA})_4$ 作为氧化剂时, 甲烷能够被氧化为三氟乙酸甲酯, 产率达到70%以上. 通过机理实验, 他们认为该主族金属参与的亲电活化体系中, 甲烷的C-H键发生不可逆的断裂, 生成 $\text{M}^{\text{n}+}\text{-CH}_3$ 中间体是反应的决速步. 基于此, 他们认为主族金属氧化剂的亲电活性越高, 反应的速率越快. 值得一提的是, 由于低价态的 Tl^{I} 能够被氧气氧化为 Tl^{III} , 他们预期可以利用氧气作为氧化剂, 实现主族金属催化的甲烷转化过程.

3 光促进的甲烷均相转化

2018年, Ohkubo课题组^[37]发展了一种将甲烷一步氧化为甲醇和甲酸的方法. 该反应仅需在常温常压下, 以 NaClO_2 为引发剂, 氧气为氧化剂, 用氙灯进行光照就能实现甲烷的选择性氧化, 产物甲醇和甲酸的比例

图4 (网络版彩色)卡宾插入反应用于甲烷的烷基化反应^[32]
Figure 4 (Color online) Carbene insertion mechanism for alkylation of methane^[32]

为1:6. 值得一提的是, 他们以全氟取代的正己烷和水为混合溶剂, 利用反应中各组分在两相体系中的溶解性差异来提高选择性, 如底物甲烷, 中间体甲基自由基等大部分溶于有机相, 而产物分子甲醇和甲酸在水相中溶解度更大, 从而使氧化产物在水相富集, 避免了产物分子的过度氧化. 此外, 通过理论计算, 作者认为产物中甲酸的比例高于甲醇的现象源于关键中间体甲氧自由基更倾向于快速重排成比较稳定的碳中心自由基 ($\Delta E = -3.6$ kcal/mol), 而与该重排过程相竞争的是甲氧自由基与甲烷分子间经过分子间氢转移过程产生甲基自由基 ($\Delta E = 1.3$ kcal/mol). 基于此, 尽管甲醇在标准反应条件下不发生氧化反应, 但是甲烷的氧化产物却以甲酸为主.

最近, 本课题组^[38]以廉价的铈盐为光催化剂, 醇为氢转移催化剂, 利用光促配体到金属电子转移(ligand-to-metal charge transfer, LMCT)的跃迁模式, 实现了室温条件下甲烷的胺化、烷基化和芳基化等反应. 研究表明, 铈催化剂可以有效地利用光能, 活化醇类化合物产生高活性的烷氧自由基中间体^[39-42], 该中间体通过分子间的氢转移模式(醇的O-H键键解离能约105 kcal/mol), 能够活化甲烷产生甲基自由基, 随后与自由基捕获试剂发生偶联反应, 得到甲基化产物(图5). 以偶氮试剂为自由基捕获试剂, 可以高效构建碳氮键, 该反应催

化效率较高, TON(Turnover Number)可以达到2900.

以缺电子的双键和质子化的芳杂环为自由基捕获试剂, 利用铈催化剂和醇催化剂的协同催化作用, 以56%和19%的收率分别得到了甲烷烷基化和芳基化的产物(图6). 值得一提的是, 我们进一步利用流动化学技术, 以甲烷胺化反应为模板, 进行了小规模放大实验, 甲烷胺化的产物产量可以达到0.6 mmol/d. 实验结果表明, 气液两相反应在流动化学装置中的反应效率大大提高, 反应时间大幅缩短. 该光促催化反应模式仅需要可见光照射, 在室温下就能实现甲烷碳氢键的活化, 为进一步探索更多甲烷转化途径提供了新的活化方案.

4 总结与展望

甲烷是天然气的主要成分, 有望替代石油成为下一代清洁能源, 为化工生产提供廉价的起始原料, 因此, 甲烷碳氢键的高效活化一直是吸引化学家们不断探索的研究目标. 发展低成本、高效、绿色的甲烷转化方法是科学家们面临的重大挑战, 降低反应的温度和压力, 利用廉价的催化剂提高甲烷转化反应的选择性, 在更温和的反应条件下实现甲烷的高效转化, 从而改善现有的能量密集型甲烷转化途径成为越来越紧迫的需求. 在过去的10年里, 化学家在甲烷的均相转化领域取得了一些非常瞩目的成果, 新的催化体系不断被

图 5 (网络版彩色) 甲烷的室温胺化反应^[38]Figure 5 (Color online) Amination of methane under ambient temperature^[38] 图 6 (网络版彩色) 甲烷的烷基化和芳基化^[38]Figure 6 (Color online) Alkylation and arylation of methane^[38]

开发, 新的催化反应作用机制不断被挖掘, 从而实现了包括甲烷的氧化、硼化、胺化、烷基化和芳基化等一系列转化, 为将甲烷作为储量丰富、廉价的C1化工原料, 合成高附加值的液态化工产品提供了理论基础。

值得一提的是, 传统的催化反应一般在加热条件下进行, 以热能为反应提供活化能, 而近来受到有机化学家广泛关注的新兴催化模式, 比如光催化、电催化等, 它们能通过光促电子转移或电极氧化/还原等手段

实现对催化剂或关键中间体的选择性活化, 在提高反应的选择性方面能够体现出优势。例如, 光促甲烷均相转化这一催化模式, 利用清洁光能作为反应能量来源, 使得一系列化学转化能够在较为温和的反应条件下顺利进行, 为发展更多绿色可持续的甲烷均相转化反应提供了新的方向。深入挖掘新型光催化剂, 提高其催化效率, 对光能的利用效率以及对甲烷转化反应的适用范围, 就成为光促甲烷均相转化反应产业化进程中的

下一个研究目标. 随着光氧化还原反应的发展, 将光促进的氧化还原反应与传统过渡金属参与的偶联反应^[43]相结合, 已经产生了许多令人耳目一新的催化反应模式, 极大地拓宽了光促反应的应用范围. 同时, 电催化的模式已在有机合成反应中取得了很多突破^[44], 不仅可以在温和条件下产生自由基中间体^[45,46], 也能调控过渡金属的氧化态^[47,48], 有利于开发新型过渡金属催

化反应机制, 在温和条件下实现惰性碳氢键的活化. 此外, 电氧化还原催化模式还能够避免使用当量的氧化剂或还原剂, 为发展原子经济性的化学转化过程提供了另一个强大的平台, 在甲烷均相转化中具有很大的发展潜力^[49]. 这些新的催化反应模式将为开发更多绿色可持续的甲烷均相转化方案开辟更为广阔的空间, 相信在未来会进一步促进甲烷均相转化领域的发展.

参考文献

- Schwach P, Pan X, Bao X. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects. *Chem Rev*, 2017, 117: 8497–8520
- Crabtree R H. Aspects of methane chemistry. *Chem Rev*, 1995, 95: 987–1007
- Cavaliere V N, Wicker B F, Mindiola D J. Homogeneous organometallic chemistry of methane. *Adv Organomet Chem*, 2012, 60: 1–47
- Caballero A, Pérez P J. Methane as raw material in synthetic chemistry: The final frontier. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8809–8820
- Gunsalus N J, Koppaka A, Park S H, et al. Homogeneous functionalization of methane. *Chem Rev*, 2017, 117: 8521–8573
- Shilov A E, Shteinman A A. Activation of saturated hydrocarbons by metal complexes in solution. *Coord Chem Rev*, 1977, 24: 97–143
- Shilov A E, Shul'pin G B. Activation of C–H bonds by metal complexes. *Chem Rev*, 1997, 97: 2879–2932
- Periana R A, Taube D J, Gamble S, et al. Platinum catalysts for the high-yield oxidation of methane to a methanol derivative. *Science*, 1998, 280: 560–564
- Mironov O A, Bischof S M, Konnick M M, et al. Using reduced catalysts for oxidation reactions: Mechanistic studies of the “periana-catalytica” system for CH₄ oxidation. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 14644–14658
- Soorholtz M, White R J, Zimmermann T, et al. Direct methane oxidation over Pt-modified nitrogen-doped carbons. *Chem Commun*, 2013, 49: 240–242
- Zimmermann T, Bilke M, Soorholtz M, et al. Influence of catalyst concentration on activity and selectivity in selective methane oxidation with platinum compounds in sulfuric acid and oleum. *ACS Catal*, 2018, 8: 9262–9268
- Zimmermann T, Soorholtz M, Bilke M, et al. Selective methane oxidation catalyzed by platinum salts in oleum at turnover frequencies of large-scale industrial processes. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 12395–12400
- An Z, Pan X, Liu X, et al. Combined redox couples for catalytic oxidation of methane by dioxygen at low temperatures. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16028–16029
- Duester G. Involvement of alcohol dehydrogenase, short-chain dehydrogenase/reductase, aldehyde dehydrogenase, and cytochrome P450 in the control of retinoid signaling by activation of retinoic acid synthesis. *Biochemistry*, 1996, 35: 12221–12227
- Yuan J, Liu L, Wang L, et al. Partial oxidation of methane with the catalysis of palladium(II) and molybdovanadophosphoric acid using molecular oxygen as the oxidant. *Catal Lett*, 2013, 143: 126–129
- Yuan J, Wang Y, Hao C. Water-promoted palladium catalysts for methane oxidation. *Catal Lett*, 2013, 143: 610–615
- Meyer D, Zeller A, Strassner T. Platinum complexes with pyrimidine-functionalized *N*-heterocyclic carbene ligands—Synthesis and solid state structures. *J Organomet Chem*, 2012, 701: 56–61
- Munz D, Meyer D, Strassner T. Methane CH activation by palladium complexes with chelating bis(NHC) ligands: A DFT study. *Organometallics*, 2013, 32: 3469–3480
- Meyer D, Strassner T. CH-activation of methane—Synthesis of an intermediate? *J Organomet Chem*, 2015, 784: 84–87
- Strassner T, Ahrens S, Muehlhofer M, et al. Cobalt-catalyzed oxidation of methane to methyl trifluoroacetate by dioxygen. *Eur J Inorg Chem*, 2013, (21): 3659–3663
- Lanci M P, Remy M S, Kaminsky W, et al. Oxidatively induced reductive elimination from (t-Bu₂bpy)Pd(Me)₂: Palladium(IV) intermediates in a one-electron oxidation reaction. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15618–15620
- Remy M S, Cundari T R, Sanford M S. Computational and experimental studies of methyl group exchange between palladium(II) centers. *Organometallics*, 2010, 29: 1522–1525
- Lotz M D, Remy M S, Lao D B, et al. Formation of ethane from mono-methyl palladium(II) complexes. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8237–8242
- Li Q, Liskey C W, Hartwig J F. Regioselective borylation of the C–H bonds in alkylamines and alkyl ethers: Observation and origin of high reactivity of primary C–H bonds beta to nitrogen and oxygen. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8755–8765
- Hartwig J F, Cook K S, Hapke M, et al. Rhodium boryl complexes in the catalytic, terminal functionalization of alkanes. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2538–2552

- 26 Liskey C W, Hartwig J F. Iridium-catalyzed borylation of secondary C–H bonds in cyclic ethers. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 12422–12425
- 27 Wei C S, Jimenez-Hoyos C A, Videa M F, et al. Origins of the selectivity for borylation of primary over secondary C–H bonds catalyzed by Cp*-rhodium complexes. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 3078–3091
- 28 Cook A K, Schimler S D, Matzger A J, et al. Catalyst-controlled selectivity in the C–H borylation of methane and ethane. *Science*, 2016, 351: 1421–1424
- 29 Smith K T, Berritt S, González-Moreiras M, et al. Catalytic borylation of methane. *Science*, 2016, 351: 1424–1427
- 30 Ahn S, Sorsche D, Berritt S, et al. Rational design of a catalyst for the selective monoborylation of methane. *ACS Catal*, 2018, 8: 10021–10031
- 31 Carlsen R, Wohlgemuth N, Carlson L, et al. Dynamical mechanism may avoid high-oxidation state Ir(V)–H intermediate and coordination complex in alkane and arene C–H activation by cationic Ir(III) phosphine. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 11039–11045
- 32 Caballero A, Despagne-Ayoub E, Mar Diaz-Requejo M, et al. Silver-catalyzed C–C bond formation between methane and ethyl diazoacetate in supercritical CO₂. *Science*, 2011, 332: 835–838
- 33 Fuentes M Á, Olmos A, Muñoz B K, et al. Catalytic functionalization of methane and light alkanes in supercritical carbon dioxide. *Chem Eur J*, 2014, 20: 11013–11018
- 34 Olmos A, Gava R, Noverges B, et al. Measuring the relative reactivity of the carbon-hydrogen bonds of alkanes as nucleophiles. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 13848–13852
- 35 Gava R, Olmos A, Noverges B, et al. Discovering copper for methane C–H bond functionalization. *ACS Catal*, 2015, 5: 3726–3730
- 36 Hashiguchi B G, Konnick M M, Bischof S M, et al. Main-group compounds selectively oxidize mixtures of methane, ethane, and propane to alcohol esters. *Science*, 2014, 343: 1232–1237
- 37 Ohkubo K, Hirose K. Light-driven C–H oxygenation of methane into methanol and formic acid by molecular oxygen using a perfluorinated solvent. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 2126–2129
- 38 Hu A, Guo J J, Pan H, et al. Selective functionalization of methane, ethane, and higher alkanes by cerium photocatalysis. *Science*, 2018, 361: 668–672
- 39 Guo J J, Hu A, Chen Y, et al. Photocatalytic C–C bond cleavage and amination of cycloalkanols by cerium(III) chloride complex. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15319–15322
- 40 Hu A, Guo J J, Pan H, et al. δ -Selective functionalization of alkanols enabled by visible-light-induced ligand-to-metal charge transfer. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 1612–1616
- 41 Guo J J, Hu A, Zuo Z. Photocatalytic alkoxy radical-mediated transformations. *Tetrahedron Lett*, 2018, 59: 2103–2111
- 42 Hu A, Chen Y, Guo J J, et al. Cerium-catalyzed formal cycloaddition of cycloalkanols with alkenes through dual photoexcitation. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 13580–13585
- 43 Twilton J, Le C C, Zhang P, et al. The merger of transition metal and photocatalysis. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0052
- 44 Wang F, Stahl S S. Merging photochemistry with electrochemistry: Functional group tolerant electrochemical amination of sp³ C–H bonds. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1–7
- 45 Yan M, Kawamata Y, Baran P S. Synthetic organic electrochemical methods since 2000: On the verge of a renaissance. *Chem Rev*, 2000, 117: 13230–13319
- 46 Tang S, Liu Y, Lei A. Electrochemical oxidative cross-coupling with hydrogen evolution: A green and sustainable way for bond formation. *Chem*, 2018, 4: 27–45
- 47 Ma C, Fang P, Mei T S. Recent advances in C–H functionalization using electrochemical transition metal catalysis. *ACS Catal*, 2018, 8: 7179–7189
- 48 Yang Q L, Li Y Q, Ma C, et al. Palladium-catalyzed C(sp³)–H oxygenation via electrochemical oxidation. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 3293–3298
- 49 O'Reilly M E, Kim R S, Oh S, et al. Catalytic methane monofunctionalization by an electrogenerated high-valent Pd intermediate. *ACS Cent Sci*, 2017, 3: 1174–1179

Summary for “甲烷均相转化研究进展”

Recent advancement in homogeneous functionalizations of methane

Anhua Hu, Liang Chang & Zhiwei Zuo*

*School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China** Corresponding author, E-mail: zuozhw@shanghaitech.edu.cn

Methane is one of the most abundant and inexpensive carbon-based feedstocks on earth. It is the major component of natural gas, which is considered as a greener fuel and promising alternative to petroleum for energy and chemicals production. However, the prevalent methane utilization was largely limited by its chemical properties and existing processes for methane upgrading. On one side, the low boiling point of methane (109 K at 1 atm), rendered the liquefaction of methane for long-distance transportation economically impractical. On the other side, the direct conversion of methane to value-added liquid chemicals is rewarding, but challenging processes due to its inert chemical properties, namely, high bond dissociation energy (~105 kcal/mol), ionization potential (12.6 eV), relatively low solubility in solvents. Moreover, the functionalized products (e.g., methanol, acetic acid) and the solvents (e.g., hexane, acetonitrile) show the higher reactivities than methane, resulting the selectivity issues, such as the overfunctionalizations and solvent activations. Accordingly, the development of efficient selective processes to directly convert methane into value-added liquid products under economical and green reaction conditions has been of significant importance and remains one of the grand challenges in synthetic chemistry.

In the 20th century, considerable efforts have been devoted to the selective oxidation of methane to methanol and methanol derivatives. In the initial stage, the processes were dominated by energy intensive systems with harsh reaction conditions, such as high temperature, high pressure and high catalyst loading. Therefore, new catalytic modes have been highly demanding for the sake of more sustainable and affordable methane conversion process. During the last decade, a variety of direct C–H functionalizations of methane has been achieved in the realm of synthetic organic chemistry. Nevertheless, in comparison to the advancement in heterogeneous functionalization of methane, the homogenous approach remains relatively underdeveloped, thusly intriguing opportunities lies therein.

The recent advancement of transition metal homogenous catalysis has greatly facilitated the direct activation of those symmetric C–H bonds of methane. Amongst the reported transformations, strategies including electrophilic activation, carbene insertion and oxidative addition have been frequently employed in homogeneous functionalizations of methane. In some cases, main-group metals could also function in a similar pathway. Notably, photocatalysis that can directly utilize light energy for chemical activation, has also been applied in the homogenous functionalization of methane. As reactions largely proceed by free radicals, the intermolecular hydrogen atom transfer process should be the crucial step in this catalytic pattern. Pleasingly, the mild reaction conditions and high selectivity of these photo-induced functionalizations have paved a way for developing more cost-effective and environmentally benign functionalizations of methane.

Herein, we aim to highlight the recent advance in homogeneous functionalizations of methane, in particular, underline the novel transition metal catalytic and photocatalytic manifolds that we would anticipate spur more brilliant studies towards the versatile functionalizations of methane. The context was thus arranged in three parts according to the mechanism of homogenous functionalization endeavors, including the transition metal catalyzed methane activation, main-group metals mediated electrophilic activation of methane and photocatalytic functionalizations of methane. We believe this classification of existing literatures would shed some light on the future progress in homogenous functionalizations of methane.

methane activation, homogeneous functionalization, transition metal catalysis, photocatalysis, green chemistrydoi: [10.1360/N972019-00115](https://doi.org/10.1360/N972019-00115)