

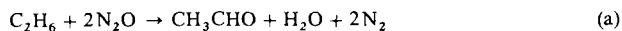
## Fe<sup>+</sup>-katalysierte Gasphasenoxidation von Ethan durch N<sub>2</sub>O<sup>\*\*</sup>

Von *Detlef Schröder* und *Helmut Schwarz\**

Professor Albert Eschenmoser zum 65. Geburtstag gewidmet

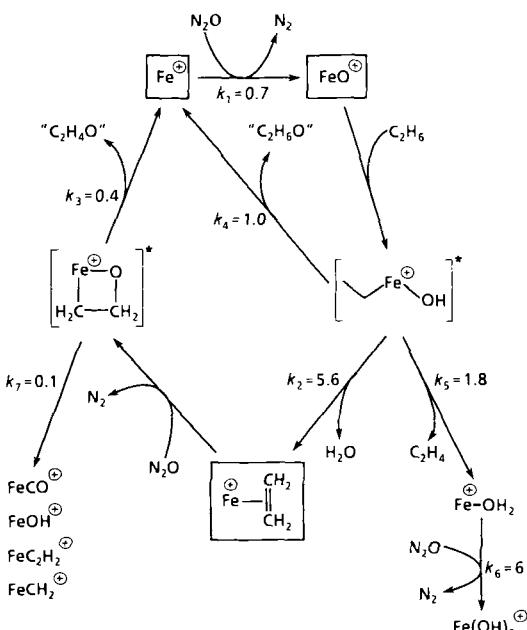
Obwohl thermodynamisch favorisiert, finden viele Oxidationsreaktionen bei Raumtemperatur nicht statt, es sei denn, die kinetischen Barrieren werden durch Katalysatoren erniedrigt. Dies ist für die Entstehung und Erhaltung des Lebens notwendig<sup>[11]</sup>, jedoch ein Hindernis, wenn *in vitro* einfache Substrate gezielt in „wertvollere“ Produkte umzuwandeln sind.

Wir berichten hier über eine Modellreaktion, bei der die Oxidation von Ethan mit  $\text{N}_2\text{O}$  [Gl. (a)] durch  $\text{Fe}^{2+}$



katalysiert wird. Obwohl der Prozeß stark exotherm ist ( $\Delta H_r = -121 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), findet er ohne  $\text{Fe}^{+2}$  nicht statt.

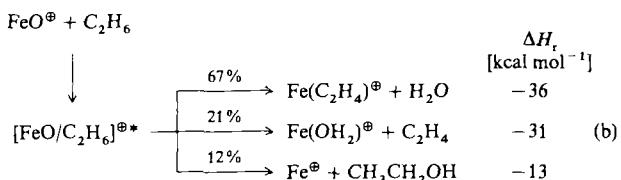
Die Oxidation erfolgt in der Gasphase, wobei sich die Einzelschritte des  $\text{Fe}^{4+}$ -katalysierten Cyclus (Schema 1) durch



Schema 1. Katalysecyclus zur  $\text{Fe}^{4+}$ -vermittelten Oxidation von  $\text{C}_2\text{H}_6$  durch  $\text{N}_2\text{O}$ . Die in  $\text{cm}^3 \text{Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1} \text{s}^{-1}$  angegebenen Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , müssen alle mit  $10^{-10}$  multipliziert werden.

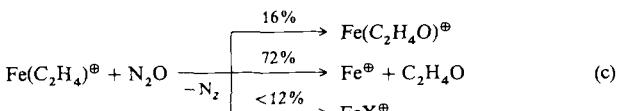
Fourier-Transform-Ionenzyklotronresonanz (FTICR) studieren lassen<sup>[2]</sup>. Zu den einzelnen Reaktionen ist festzustellen:

1) Bei der schon von *Freiser et al.*<sup>[7]</sup> untersuchten Reaktion von  $\text{FeO}^\oplus$  mit  $\text{C}_2\text{H}_6$  wird der Begegnungskomplex  $[\text{FeO}/\text{C}_2\text{H}_6]^\oplus*$  nicht beobachtet; hingegen findet man Produkte von drei Reaktionswegen [Gl. (b)] mit den in Schema 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$ . Alle Prozesse sind stark exotherm<sup>[8]</sup>.



Daß  $\text{FeO}^\oplus$  der direkte Vorläufer für alle in Gleichung (b) aufgeführten Produkte ist, folgt aus einem Doppelresonanzexperiment: Wird die Resonanzfrequenz von  $\text{FeO}^\oplus$  eingeschossen, dann unterbleiben die Reaktionen. Hinweise auf die Struktur der  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus$ - und  $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$ -Ionen liefern Stoßaktivierungs- und Markierungsexperimente: Der  $\text{Fe-C-H-Komplex } m/z\ 84$  verliert bei Stoßanregung mit Argon spezifisch  $\text{C}_2\text{H}_4$ ; dieser Befund ist mit einer  $\text{Fe}(\text{Ethylen})^\oplus$ -Struktur verträglich. Auch beim Ion  $m/z\ 74$  entspricht die dominierende Reaktion mit Argon einer Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$ ; daneben werden zu jeweils ca. 10 %  $\text{H}^\cdot$  und  $\text{OH}^\cdot$  abgespalten. Läge statt eines  $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$ - ein  $\text{Fe}(\text{H})\text{OH}^\oplus$ -Komplex vor, so sollte aufgrund der Dissoziationsenergien  $D(M^\oplus - X)$ ,  $X = \text{H}, \text{OH}^{[9]}$ , bevorzugt  $\text{H}^\cdot$  abgespalten werden. Auch die thermochemischen Daten begünstigen die  $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$ -Struktur um mehr als 14 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[8]</sup>. Auf die Rolle von  $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$  als „Senke“ im Katalysezyklus wird später noch einzugehen sein. Der Begegnungskomplex  $[\text{FeO}/\text{C}_2\text{H}_6]^{*\bullet}$  entspricht vermutlich  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}^{*\bullet}$ , wie die Produktverteilung bei der Reaktion von  $\text{FeO}^\oplus$  mit  $\text{CH}_3\text{CD}_3$  andeutet: Beim Zerfall von  $(\text{FeO}/\text{CH}_3\text{CD}_3)^{*\bullet}$  entstehen fast ausschließlich  $\text{HDO}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$  als Neutralmoleküle.

2.) „Isoliertes“  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^{\oplus}$  reagiert mit  $\text{N}_2\text{O}$  unter Freisetzung von  $\text{N}_2$  [Gl. (c)]. Da der freigesetzte Stickstoff einen Teil der Anregungsenergie als Translations- und Schwingungsenergie aufnimmt, überrascht es nicht, daß ein Signal für  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^{\oplus}$  nachweisbar ist. Hauptprodukte sind allerdings  $\text{Fe}^{\oplus}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Beide Reaktionen liefern gemeinsam 88 % der Produkte; die in Schema 1 durch  $k_7$  angedeuteten Nebenprodukte ( $\Sigma < 12\%$ ) entstehen zu nahezu gleichen Anteilen ( $\text{X} = \text{CO}, \text{OH}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{CH}_2$ ).



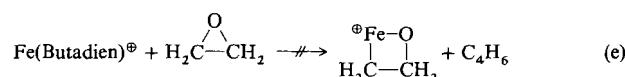
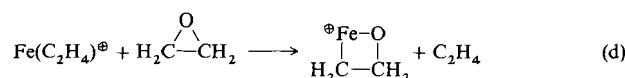
3) Bei dem Ion  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^{\oplus}$  handelt es sich höchstwahrscheinlich um ein Ferraoxacyclobutan, da das „isolierte“ Ion unter Stoßanregung nahezu ausschließlich zu  $\text{FeCH}_2^{\oplus}/\text{CH}_2\text{O}$  und  $\text{Fe}^{\oplus}/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  zerfällt. Die Entstehung von  $\text{FeCH}_2^{\oplus}$  wäre weder aus einem  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CHO})^{\oplus}$ - noch aus einem  $\text{Fe}(\text{CH}_2=\text{CHOH})^{\oplus}$ -Komplex möglich. Daß der Metallacyclus unter Stoßanregung nicht zu  $\text{FeO}^{\oplus}/\text{C}_2\text{H}_4$  zerfällt, folgt aus der Produktstabilität der beiden anderen denkbaren Cycloreversionen; hiernach ist  $\text{FeO}^{\oplus}/\text{C}_2\text{H}_4$  um wenigstens 20 kcal mol<sup>-1</sup> ungünstiger als  $\text{FeCH}_2^{\oplus}/\text{CH}_2\text{O}$ .

4) Die zentrale Frage in der Reaktion  $\text{FeC}_2\text{H}_4^{\oplus} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{\oplus} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  [Gl. (c)] betrifft die Konstitution von  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Für die Neutralverbindung wären Oxiran, Vinylalkohol und Acetaldehyd chemisch sinnvoll. Wie aus Schema 2 ersichtlich, wäre die Bildung jedes der drei Isomere ausgehend von  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^{\oplus}/\text{N}_2\text{O}$  exotherm. Da neutrale Spezies im FTICR-Experiment nicht direkt detektierbar sind, müssen sie indirekt nachgewiesen werden. Immerhin zeigt aber ein intensitätsschwaches Signal bei  $m/z$  43 ( $\text{CH}_3\text{CO}^{\oplus}$ ), daß im Zuge dieser Reaktion Sauerstoff auf die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit übertragen worden sein muß.

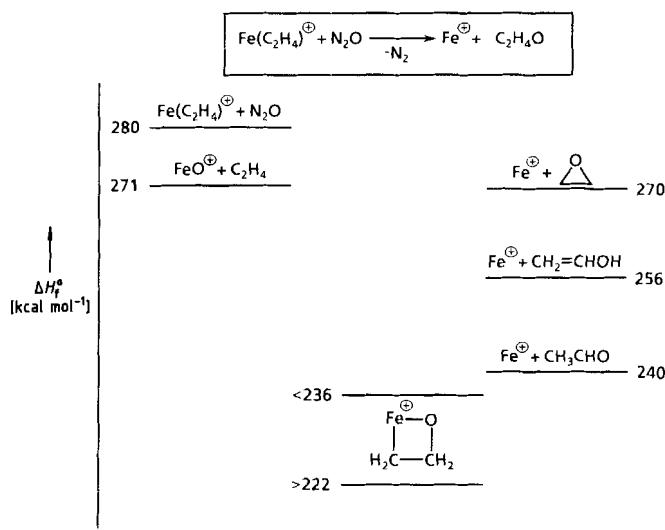
[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Schröder  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin gefördert.

Aus dem Auftreten bzw. Nichtauftreten der Ligandenverdrängungsreaktionen (d) und (e) lassen sich die Ober- und Untergrenzen der Bildungsenthalpie  $\Delta H_f^0$  des Metallacyclus  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$  abschätzen. Man erhält  $222 < \Delta H_f^0(\text{FeC}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus < 236 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

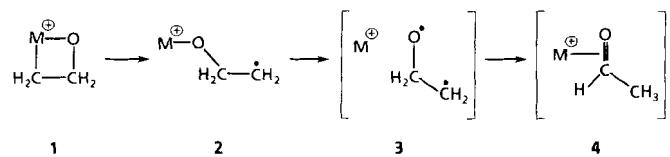


Daß trotz der stark exothermen Reaktion der Metallacyclus  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$  beobachtbar ist [Gl. (c)], muß damit zusammenhängen, daß der ebenfalls entstehende Stickstoff einen erheblichen Teil der Energie als kinetische Energie aufnimmt. Diese Vermutung erhält Gewicht durch die Beobachtung, daß in der um  $9 \text{ kcal mol}^{-1}$  weniger exothermen Reaktion  $\text{FeO}^\oplus + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$  der Begegnungskomplex *nicht* detektierbar ist; statt dessen lassen sich nur Folgeprodukte nachweisen. Wenn aber bei der Bildung von  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})^\oplus$  aus  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus$  und  $\text{N}_2\text{O}$  mindestens  $9 \text{ kcal mol}^{-1}$  der inneren Energie als Translationsenergie an  $\text{N}_2$  abgegeben werden, dann scheidet Oxiran aus thermochemischen Gründen zwangsläufig als Oxidationsprodukt von  $\text{C}_2\text{H}_4$  aus. Diese Feststellung wird untermauert durch ein unabhängig durchgeführtes Experiment:  $\text{Fe}^\oplus$ , das mit Argon ( $p \approx 5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ ) ca. 20 s thermalisiert wurde, reagiert mit zugesetztem Oxiran unter anderem zu  $\text{FeO}^\oplus$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  (25%); das bedeutet, daß  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus/\text{N}_2\text{O}$  via  $\text{Fe}^\oplus/\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  zu  $\text{FeO}^\oplus/\text{C}_2\text{H}_4$  umgesetzt würde, wenn  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  dem Oxiran entspräche. Im Experiment [Gl. (c)] wird dies nicht beobachtet.



Schema 2.

Die Entscheidung zugunsten von Acetaldehyd wird durch ein „mechanistisches Kriterium“ erleichtert. Armentrout, Beauchamp et al.<sup>[6, 10]</sup> weisen darauf hin, daß die schwächste Bindung in einem Metallacyclus des Typs 1 die Metall-Kohlenstoff-Bindung ist. Ein Bruch dieser Bindung mag, über diverse Ion/Dipolkomplexe, zu einem „metallgebundenen“ Diradikal 3 führen (Schema 3). Für ein freies Diradikal  $\text{OCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$  favorisieren experimentelle Daten und MO-Berechnungen<sup>[11]</sup> eine Isomerisierung zu  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Trifft dies auch in Gegenwart von  $\text{M}^\oplus$  zu, dann resultiert im vorlie-



Schema 3.

genden Fall der Komplex 4. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß auch das Nebenprodukt  $\text{Fe}(\text{CO})^\oplus$  (4%) aus Reaktion (c) durch reduktive Eliminierung von  $\text{CH}_4$  aus 4 entstanden sein könnte. Der Hauptweg wäre aber die Abspaltung von  $\text{CH}_3\text{CHO}$  und die Regenerierung von  $\text{Fe}^\oplus$ , das nun seinerseits einen neuen Cyclus startet.  $\text{Fe}^\oplus$ , daran besteht kein Zweifel, fungiert als Katalysator in Reaktion (a). Aus den in Schema 1 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  läßt sich abschätzen, daß ein einzelnes  $\text{Fe}^\oplus$ -Ion ca. 2.5 Moleküle  $\text{C}_2\text{H}_6$  umsetzt. Wo liegen die Senken, die die Turn-over-Zahl (noch) so klein halten? 1) Der Metallacyclus 1 ( $\text{M} = \text{Fe}$ ) zerfällt nicht nur mit  $k_3 = 0.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$  zu  $\text{Fe}^\oplus$  und  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , sondern liefert auch andere Nebenprodukte ( $k_7 = 0.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$ ); gemeinsam ist allen der Verlust von  $\text{Fe}^\oplus$ . 2) Eine starke Senke ist der Reaktionsweg mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_5$ :  $\text{Fe}(\text{OH}_2)^\oplus$  setzt sich rasch mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$  um, das mit  $\text{C}_2\text{H}_6/\text{N}_2\text{O}$  allerdings nur unmeßbar langsam weiterreagiert;  $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$  ist also eine Sackgasse. Daß  $\text{FeO}^\oplus$  mit  $\text{C}_2\text{H}_6$  reagiert, während  $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$  reaktionsträge ist, verdient Beachtung: Obwohl beide Eisen-enthaltenden Ionen die formale Oxidationsstufe III aufweisen, ist für eine effiziente Aktivierung von CH-Bindungen nicht nur die Oxidationsstufe des Metalls allein maßgeblich.

Abschließend sei noch das Ergebnis eines weiteren Tests erwähnt, der als Maß für die Güte der  $k_i$ -Werte in Schema 1 angesehen werden darf (die ja ihrerseits aus der Reaktion von „isolierten“ Zwischenstufen hergeleitet worden sind). Verwendet man die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Bestimmung der Zeitabhängigkeit der im Katalysecyclus auftretenden Ionen  $\text{Fe}^\oplus$ ,  $\text{FeO}^\oplus$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$ , so erhält man die in Abbildung 1 wiedergegebenen Funktionen. Theorie (ausgezogene Linie) und Experiment (Meßpunkte) stimmen angesichts der hinlänglich bekannten Fehlermöglichkeiten bei FTICR-Intensitätsmessungen gut überein. Vergleicht man Theorie und Experiment, so folgt: 1) Bei der „Isolierung“ der Zwischenpro-

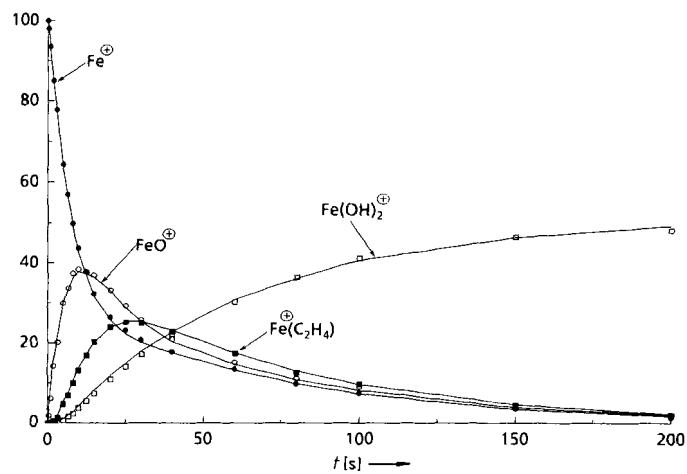


Abb. 1. Zeitliche Abhängigkeit der Ionenhäufigkeit für  $\text{Fe}^\oplus$ ,  $\text{FeO}^\oplus$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)^\oplus$  und  $\text{Fe}(\text{OH})_2^\oplus$  im Intervall  $0 < t < 200 \text{ s}$ . Ausgezogene Linien basieren auf einer numerischen Lösung der jeweiligen Differentialgleichungen unter Benutzung der in Schema 1 angegebenen  $k_i$ -Werte (siehe Text). •, □, ○, △ = Meßwerte.

dukt ist keine merkliche Anregung eingetreten. 2) Zusätzliche Intermediate brauchen bei der Modellierung des Katalysecyclus nicht berücksichtigt zu werden.

Eingegangen am 15. Juni 1990 [Z 4017]

CAS-Registry-Nummern:

[FeOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup>, 129871-75-6; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 74-84-0; N<sub>2</sub>O, 10024-97-2; Fe<sup>⊕</sup>, 14067-02-8; FeO<sup>⊕</sup>, 12434-84-3; [Fe(H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>)]<sup>⊕</sup>, 109801-95-8.

- [1] A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 5; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 5.
- [2] Bedingungen: In der externen Ionenquelle eines Spectrospin-CMS-47X-Massenspektrometers [3] werden Fe<sup>⊕</sup>-Ionen aus einem Stahltarget mittels eines Nd-YAG-Lasers (Spectron Systems;  $\lambda = 1064$  nm) durch Laserdesorption-/ionisation erzeugt [4]. Die Metall-Ionen werden mit einem System elektrischer Potentiale und Linsen zur eigentlichen ICR-Zelle transferiert. Hier werden sie, nach Abbremsen, im magnetischen Feld eines supraleitenden Magneten (Oxford Instruments) gespeichert (maximale Feldstärke 7.05 T). Das Isotop <sup>56</sup>Fe<sup>⊕</sup> wird durch Doppelresonanzexperimente „isoliert“ und mit N<sub>2</sub>O ( $p = 8 \times 10^{-8}$  mbar) zu FeO<sup>⊕</sup> umgesetzt [5]. Da diese Reaktion stark exotherm ist (1.8 eV) [6], entstehen die Produkte mit beträchtlicher Anregungsenergie, die allerdings durch Stöße mit der Umgebung abgeführt wird. FeO<sup>⊕</sup> wird „re-isoliert“ und nach Freiser [7] mit C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $p = 1.2 \times 10^{-8}$  mbar) zur Reaktion gebracht. Hauptprodukt ist FeC<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>⊕</sup> (70%), das nach erneuter „Isolierung“ erneut mit N<sub>2</sub>O reagiert. Hierbei entstehen hauptsächlich (> 80%) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sup>⊕</sup> und Fe<sup>⊕</sup>. Das regenerierte Fe<sup>⊕</sup> schließt den Kreislauf und steht für einen erneuten Cyclus zur Verfügung. – Es ist festzustellen, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  – innerhalb der Fehlergrenzen von  $\pm 15\%$  – unabhängig vom „Alter“ des Fe<sup>⊕</sup> gleich bleiben.
- [3] Detaillierte Beschreibung: a) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 93 (1989) 243; b) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 621.
- [4] a) B. S. Freiser, *Talanta* 32 (1985) 697; b) B. S. Freiser, *Anal. Chim. Acta* 178 (1985) 137.
- [5] a) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1286; b) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 942.
- [6] S. K. Loh, E. R. Fisher, L. Lian, R. H. Schultz, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 3159.
- [7] T. C. Jackson, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1252.
- [8] Alle Reaktionsenthalpien wurden unter Benutzung bekannter  $\Delta H_f$ -Werte [kcal mol<sup>-1</sup>] abgeschätzt: Fe<sup>⊕</sup> 282; FeO<sup>⊕</sup> 259; Fe(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sup>⊕</sup> 260; Fe(H<sub>2</sub>O)<sup>⊕</sup> 196; Fe(H)OH<sup>⊕</sup> 211–223; Fe(Butadien)<sup>⊕</sup> 261; N<sub>2</sub>O 20; C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 12; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> – 20; H<sub>2</sub>O – 57; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O – 12; CH<sub>2</sub>=C(H)OH – 26; CH<sub>3</sub>CHO – 44; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH – 56; CH<sub>2</sub>=CH–CH=CH<sub>2</sub> 27.
- [9] T. F. Magnera, D. E. David, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4100.
- [10] a) L. F. Halle, P. B. Armentrout, J. L. Beauchamp, *Organometallics* 2 (1983) 1829; b) H. Kang, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 5663; c) E. R. Fisher, P. B. Armentrout, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1674.
- [11] a) A. Lifshitz, H. Ben-Hamon, *J. Chem. Phys.* 87 (1983) 1782; b) J. G. Serafin, C. M. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 6019; c) F. W. McLafferty, *Science (Washington DC)* 247 (1990) 925; d) C. Wesdemiotis, B. Leyn, A. Fura, F. W. McLafferty, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

## FeO<sup>⊕</sup> aktiviert Methan \*\*

Von Detlef Schröder und Helmut Schwarz\*

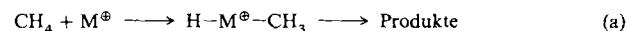
Professor Rolf Huisgen zum 70. Geburtstag gewidmet

Der Metall-vermittelten Aktivierung von Methan kommt unter allen CH-Bindungsaktivierungen die größte Bedeutung zu<sup>[1]</sup>. Dies hängt nicht nur mit dem außerordentlichen volkswirtschaftlichen Interesse an einer gezielten Umwandlung von Methan in „wertvollere“ Produkte wie Methanol zusammen; auch aus wissenschaftlicher Sicht ist dies eine

[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. D. Schröder  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

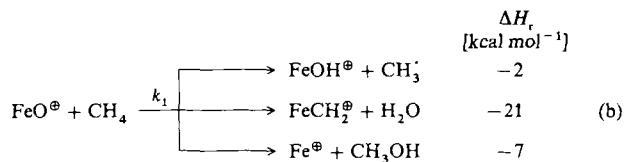
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Herausforderung, der bisher höchstens in Ansätzen genügt werden konnte. Der bei vielen Substraten erfolgreich praktizierte Weg, Informationen über die Detailschritte der Aktivierung von CH-/CC-Bindungen durch Reaktion mit „nackten“ Übergangsmetall-Ionen zu erhalten<sup>[2]</sup>, scheitert an der simplen Tatsache, daß die oxidative Addition der meisten Metall-Ionen M<sup>⊕</sup> (M = Ti, V, Co, Fe, Nb, Rh, Sc, Y, La, Lu, Co, Ni, Zn und U)<sup>[3]</sup> an CH<sub>4</sub> [Gl. (a)] endotherm ist<sup>[4]</sup>.



Ausgenommen sind nur jene Fälle, bei denen M<sup>⊕</sup> entweder elektronisch angeregt ist (wie bei Ti<sup>⊕</sup><sup>[5]</sup> oder Cr<sup>⊕</sup><sup>[6]</sup>) oder die Barriere der oxidativen Addition durch eine kinetische Anregung von M<sup>⊕</sup> überwunden wird<sup>[2b, 7]</sup>. Die Reaktion von nackten Metallatomen M (M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn) mit CH<sub>4</sub> in einer Edelgasmatrix gelingt ebenfalls nur nach photochemischer Anregung von M<sup>[8]</sup>. Der zuweilen nützliche Weg, CH-/CC-Bindungen nicht durch einzelne Metall-Ionen, sondern durch homo- oder heteronukleare ionische Cluster zu aktivieren<sup>[9]</sup>, war bisher ebenfalls erfolglos<sup>[10]</sup>.

Ein naheliegendes Experiment, die Reaktionsenthalpie der Methan-Aktivierung günstig zu beeinflussen, ist die Verwendung von MO<sup>⊕</sup> anstelle von M<sup>⊕</sup><sup>[11]</sup>. Tatsächlich gelang es Freiser et al.<sup>[12]</sup>, die Reaktionsbereitschaft von Alkanen durch Einsatz von FeO<sup>⊕</sup> statt Fe<sup>⊕</sup> zu erhöhen. Die Autoren berichten allerdings, daß „kaltes“ FeO<sup>⊕</sup> mit CH<sub>4</sub> in der Gasphase *nicht* reagiert, obwohl alle in Gleichung (b) aufgeführten Prozesse exotherm sind<sup>[13]</sup>.



Wir können dieses Ergebnis<sup>[12]</sup> nicht bestätigen. FeO<sup>⊕</sup>, unter FTICR(Fourier-Transform-Ionen-Cyclotronresonanz)-Bedingungen<sup>[14]</sup> aus Fe<sup>⊕</sup> und N<sub>2</sub>O erzeugt, liefert alle in Gleichung (b) aufgeführten Produkte, und zwar im Verhältnis 57:2:41<sup>[19]</sup>. Die Vermutung, daß das unter unseren Bedingungen erzeugte FeO<sup>⊕</sup> angeregt sein könnte<sup>[20]</sup> und somit für die Aktivierung von CH<sub>4</sub> verantwortlich wäre, ist unbegründet. Dies folgt unmittelbar aus Kontrollexperimenten, bei denen FeO<sup>⊕</sup> unter den unterschiedlichsten Bedingungen (Variation der Trapping-Zeit oder der Quench-Partner) mit CH<sub>4</sub> zur Reaktion gebracht wurde, ohne daß eine Änderung der Produktverteilung oder der Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  festzustellen war. Für  $k_1$  erhalten wir einen Wert von  $k_1 = 2.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Dieser Wert ist zwar deutlich kleiner als der für die analoge Reaktion von FeO<sup>⊕</sup> mit C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $k = 8.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[12, 21]</sup>), aber immerhin um zwei Größenordnungen größer als die Geschwindigkeitskonstante der Assoziationsreaktion von M<sup>⊕</sup> mit CH<sub>4</sub><sup>[3b]</sup>.

Die Reaktionen von FeO<sup>⊕</sup> mit CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> bzw. CD<sub>4</sub> ergeben die in Gleichung (c) angegebene Produktverteilungen<sup>[22]</sup>, die Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ermöglichen. Aus dem Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit von FeOD<sup>⊕</sup> und FeOH<sup>⊕</sup> (Reaktion mit CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub>) erhält man als kinetischen Isotopeneffekt  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 4.6$ ; vergleicht man die Verteilung der Produkte FeOX<sup>⊕</sup> (X = H, D) und Fe<sup>⊕</sup> bei CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>D<sub>2</sub> und CD<sub>4</sub>, so folgt, daß die Bildung von Fe<sup>⊕</sup>,