

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 546: *Struktur, Stabilität und Reaktivität von Übergangsmetalloxid-Aggregaten* durchgeführt und finanziert. Ihr Schwerpunkt liegt bei der systematischen Analyse von Vanadiumoxidaggregaten, bei denen es sich um wichtige Übergangsmetalloxidkatalysatoren handelt. Zur Strukturuntersuchung kam Infrarotspektroskopie zum Einsatz. Die großen experimentellen Herausforderungen, die sich hier aus den geringen Teilchendichten und hohen Anforderungen an das Infrarotlasersystem ergeben, wurden durch Kopplung eines eigens für die Experimente an Vanadiumoxid-Ionen entwickelten Tandemmassenspektrometers mit dem Freien Elektronen Laser für Infrarotexperiment am FOM-Institut (Niederlande) gelöst. Dies stellt einen neuartigen experimentellen Ansatz zur Messung von Infrarotspektren von Gasphasenclustern dar. Durch die Verwendung indirekter Verfahren, wie der IRPD Spektroskopie unter Verwendung eines Edelgasbotenatoms, der IRMPD-Spektroskopie sowie Ionenakkumulierung in einer Radiofrequenz-Ionenfalle konnten die sich aus den geringen Teilchendichten ergebenden Probleme gelöst werden. Die an Vanadiumoxid-Kationen durchgeführten Infrarotexperimente führten zu weitreichenden Ergebnissen. So konnte für Mono- und Divanadiumoxiden nicht nur die Struktur, sondern auch der elektronische Grundzustand eindeutig bestimmt werden. Hierdurch wurden die zu Beginn der Arbeiten bestehenden Konflikte zwischen experimentellen und theoretischen Arbeiten gelöst. Weiterhin wurde ein Großteil der Infrarotspektren erstmalig experimentell vermessen. Dadurch konnten die zu Beginn der Experimente bestehenden Lücken in der Kenntnis der Struktur dieser Systeme geschlossen werden. Durch die Verwendung von Helium als Botenatom wurde eine ausreichende Messgenauigkeit erreicht, um die experimentellen Daten als Bewertungsmaß zur Beurteilung genauer quantenchemischer Rechnung verwenden zu können. Folglich konnten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. J. Sauer die gemessenen Daten verwendet werden, um Skalierungsfaktoren für mit der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des B3LYP Funktionals berechnete Schwingungsfrequenzen zu ermitteln. Weitaus höhere

Anforderungen an die Analyse stellen mit Argon als Botenatom gemessene Infrarotspektren. Die systematische Analyse des Einflusses von Helium und Argon als Botenatom zeigte, dass Argon viel stärker als Helium an das Ion gebunden wird und damit das Infrarotpektrum des zu untersuchenden Ions beeinflusst. Beim $V_3O_7^+$ führte die Adsorption von Argon überraschender Weise zur Stabilisierung eines energetisch ungünstigen Isomers, welches auch spektroskopiert wurde. Als wichtiges Ergebnis kann daher festgestellt werden, dass im Gegensatz zu Helium bei Vanadiumoxiden der Einfluss von Argon auf das zu spektroskopierende Ion nicht vernachlässigt werden kann. Vielmehr ist hier eine individuelle Betrachtung jedes einzelnen Komplexes zwingend erforderlich. Am Beispiel der Trivanadium-Kationen konnte jedoch auch hier gezeigt werden, dass eine eindeutige Zuordnung zur Struktur der Vanadiumoxide möglich ist.

Im Fall der Vanadiumoxidanionen kam die IRMPD Spektroskopie zur Anwendung. Mit ihrer Hilfe wurde die Struktur der $(V_2O_5^-)_n$ ($n = 2, 3, 4$) Cluster bestimmt. Bei allen drei handelt es sich um Vanadiumoxidkäfige. Weiterhin wurde eine größeninduzierte d -Elektronlokalisierung bei diesen Ionen nachgewiesen. Das Infrarotspektrum des $V_8O_{20}^-$ zeigt weiterhin sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der Festkörperoberfläche. Es konnten die strukturellen Gemeinsamkeiten und Unterschiede von Festkörper und Cluster aufgezeigt werden. Der Grundbaustein des Vanadiumoxidfestkörpers ist Vanadiumpentoxid (V_2O_5). Dieses ist gleichzeitig das Oxid, welches bei katalytischen Reaktionen, in welche Schwefeldioxid involviert ist, die Hauptrolle spielt. Deshalb wurde die Reaktion von Schwefeldioxid mit $(V_2O_5^-)_n$ ($n = 2, 3, 4$) untersucht. Hierzu wurden erstmalig infrarotspektroskopische Methoden mit reaktionskinetischen Experimenten verknüpft. Im Ergebnis dieser Experimente wurde der Reaktionsmechanismus, welcher zur Bildung von Vanadiumoxid- SO_2 Komplexen führt, aufgeklärt. Die gemessenen Infrarotspektren an den entstandenen Komplexen gaben Hinweise auf eine schwache Bindung zwischen Schwefeldioxid und den Vanadiumoxidanionen. So scheint die geometrische Struktur der Vanadiumoxid-Anionen durch die Schwefeldioxidadsorption nicht beeinflusst zu werden. Es gibt jedoch starke Hinweise auf eine Beeinflussung des d -Elektrons beim $V_4O_{10}^-$. Hier scheint das Schwefeldioxid eine teilweise Lokalisierung des im reinen Cluster delokalisierten Elektrons zu verursachen.

Eine weitere wichtige Gruppe chemischer Prozesse, bei denen Vanadiumoxide eine entscheidende Rolle spielen, sind die bei der Darstellung verschiedener organischer Verbindungen, wie z.B. Maleinsäureanhydrid, ablaufenden Reaktionen. Hier befindet sich das Vanadiumoxid in der Regel auf einem Trägeroxid. Der Einfluss dieses Trägers auf die katalytische Aktivität ist eine der wichtigsten Fragen in der heterogenen Katalyse. Hier können ebenfalls Gas-

phasenexperimente eine wichtige Rolle spielen. Hierdurch motiviert wurde in Kooperation mit der Katholieke Universiteit Leuven eine neue Laserverdampfungsquelle in Betrieb genommen. Mit dieser ist es möglich, gemischte Oxidcluster-Ionen zu erzeugen. Erste Infrarotexperimente an gemischten Titan–Vanadiumoxidclustern führten zu vielversprechenden Ergebnissen. Die Untersuchungen der Reaktion gemischter Oxidcluster mit Kohlenwasserstoffen sind die Experimente, welche zur Zeit vorbereitet werden. Dies schließt auch die Planung kommender Infrarotexperimente an diesen Systemen mit ein. Die Kombination der Reaktionskinetik mit Infrarotspektroskopie stellt auch hier die Methode dar, welche die Möglichkeit bietet, tiefgreifende Erkenntnisse über diese Reaktionen auf molekularer Ebene zu gewinnen.

