

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorgestellten Arbeit wurde die Struktur und Reaktivität von Vanadiumoxid-Ionen in der Gasphase charakterisiert. Zur Durchführung dieser Experimente wurde ein eigens für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente entwickeltes Tandem-Massenspektrometer mit dem Freien Elektronenlaser für Infrarotexperimente des FOM-Institutes (Niederlande) gekoppelt. Unter Verwendung der Botenatom-Methode wurde mit diesem neuartigen experimentellen Aufbau erstmalig die elektronische und geometrische Struktur kleiner Vanadiumoxid-Kationen systematisch untersucht und mit hoher Genauigkeit bestimmt. So wurde mit Helium als Botenatom die Schwingungsfrequenz von VO^+ sechs mal genauer als bisher gemessen und sein elektronischer Grundzustand bestimmt. Die sehr hohe Auflösung der mit der Botenatom-Methode gewonnenen Infrarotspektren ermöglichten zusätzlich die Bestimmung der Rotationstemperatur dieses Kations. Weiterhin wurde durch systematische Untersuchungen ein $V-O-V-O$ Ring als Grundbaustein von Divanadiumoxid-Kationen bestimmt und seine spektroskopische Signatur charakterisiert. Dieses Ergebnis stellt die erste eindeutige experimentelle Bestätigung dieser theoretisch für Metalloxide vorausgesagten Grundstruktur dar. Die Genauigkeit der gemessenen Infrarotspektren ist hoch genug, um als Bewertungsmaß zur Beurteilung genauer quantenchemischer Rechnungen verwendet werden zu können. Folglich wurde in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. J. Sauer die gemessenen Spektren der Mono- und Divanadiumoxide verwendet, um verlässliche Skalierungsfaktoren für mit der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung des B3LYP Funktionals berechnete Schwingungsfrequenzen zu bestimmen. Bei den größeren Trivanadiumoxid-Kationen wurden erstmalig die lange vermuteten Käfige als Grundbaustein von Gasphasenclustern experimentell nachgewiesen. Weiterhin wurde der Einfluss von Helium und Argon als Botenatom auf die Vanadiumoxid-Kationen systematisch untersucht. Im Ergebnis dieser Expe-

rimente kann festgestellt werden, dass Argon im Vergleich zu Helium sehr stark an das Kation gebunden wird. Diese starke Bindung hat signifikanten Einfluss auf die Bindungslängen im Kation und beeinflusst das Infrarotspektrum. 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. Die Ergebnisse zur IRPD-Spektroskopie unter Verwendung von Argon als Botenatom zeigen somit auch deutlich die Grenzen der Botenatom-Methode auf. Diese sind erreicht, wenn die Bindung zwischen Ion und Botenatom so stark wird, dass die Bindungslängen im Ion beeinflusst werden. Bei Verwendung der Botenatom-Methode zur Infrarotspektroskopie muss daher bei der Wahl des Botenatoms sein möglicher Einfluss auf das zu spektroskopierende System zuvor eingehend untersucht werden.

Im Fall der Vanadiumoxidanionen kam die IRMPD Spektroskopie zur Anwendung. Mit ihrer Hilfe wurde erstmalig die Struktur der $(V_2O_5^-)_n$ ($n = 2, 3, 4$) Cluster ermittelt. Auch hier wurden Vanadiumoxidkäfige als Grundbaustein bestimmt. Weiterhin wurde erstmalig eine größeninduzierte Lokalisierung des d -Elektrons in der Gasphase nachgewiesen. Das Infrarotspektrum des $V_8O_{20}^-$ zeigt weiterhin sehr gute Übereinstimmung mit dem Spektrum der Festkörperoberfläche und es konnten die strukturellen Gemeinsamkeiten sowie Unterschiede zwischen Festkörper und Cluster aufgezeigt werden.

Der Grundbaustein des Vanadiumoxid-Festkörpers ist Vanadiumpentoxid (V_2O_5). Vanadiumpentoxid spielt die Hauptrolle bei katalytischen Reaktionen, in welche Schwefeldioxid involviert ist. Aus diesem Grund wurde exemplarisch die Reaktion von Schwefeldioxid mit $(V_2O_5^-)_n$ ($n = 2, 3, 4$) untersucht. Hierzu wurden erstmalig infrarotspektroskopische Methoden mit reaktionskinetischen Experimenten verknüpft. Dieser Ansatz stellt eine neuartige Methode dar, welche die Möglichkeit bietet, einen tieferen Einblick als bisher in die Mechanismen von Gasphasenreaktionen zu erhalten. Im Ergebnis dieser Experimente wurde der Reaktionsmechanismus, welcher zur Bildung von Vanadiumoxid- SO_2 Komplexen führt, aufgeklärt. Die gemessenen Infrarotspektren der Reaktionsprodukte gaben Hinweise auf eine schwache Bindung zwischen Schwefeldioxid und den Vanadiumoxidanionen. Folglich wird die geometrische Struktur der Vanadiumoxid-Anionen durch die Schwefeldioxidadsorption nicht beeinflusst. Das beobachtete Fragmentationsmuster im Vergleich zu den Spektren und den Fragmentationskanälen der reinen Anionen stützen diese Schlussfolgerung. Es gibt jedoch starke Hinweise auf

eine Beeinflussung des d -Elektrons beim $V_4O_{10}^-$. Hier verursacht das Schwefeldioxid eine teilweise Lokalisierung des im reinen Cluster delokalisierten Elektrons, was sich in einer Verschiebung der $V-O-V$ Moden im Infrarotspektrum offenbart.

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 Gasphasenexperimente 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 ersten 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.

