

Redoxreaktionen des CO/N₂O-Systems, katalysiert durch das bimetallische Oxidclusterpaar AlVO₃⁺/AlVO₄⁺**

Zhe-Chen Wang, Nicolas Dietl, Robert Kretschmer, Thomas Weiske, Maria Schlangen* und Helmut Schwarz*

Professor K. Barry Sharpless zum 70. Geburtstag gewidmet

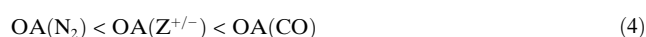
Wegen ihrer exzellenten katalytischen Eigenschaften in Redoxreaktionen haben Vanadiumspezies auf Trägermaterialien wie Aluminiumoxid (VO_x/Al₂O₃) in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Sie werden industriell unter anderem für die selektive Reduktion von N₂O und NO_x (x = 1,2), für die Oxidation von CO sowie für die oxidative Dehydrierung von Alkanen eingesetzt.^[1] Trotz der intensiven Nutzung hochmoderner Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen stellt die Analyse der „aktiven Zentren“ dieser Systeme und die Aufklärung der an ihnen stattfindenden katalytischen Prozesse nach wie vor eine große Herausforderung dar.^[2]

In Gasphasenexperimenten können reaktive Spezies unter genau kontrollierten Bedingungen untersucht werden; sie sind daher zur Beschreibung kinetischer und thermodynamischer Eigenschaften von chemischen Reaktionen besonders gut geeignet.^[3] Entsprechend sind auch Katalysezyklen in der Gasphase beschrieben worden, beispielsweise der Sauerstofftransfer von N₂O zu CO [Gl. (1)], vermittelt durch ionische Spezies Z^{+/-},^[3g,4] wie erstmals durch Kappes und Staley mit Fe⁺ als Katalysator beobachtet wurde.^[4]



In systematischen Studien wurden 26 Kationen der 4.-6. Periode auf eine katalytische Aktivität nach Gleichung (1) untersucht; lediglich 10 von ihnen, und zwar Ca⁺, Fe⁺, Ge⁺,

Sr⁺, Ba⁺, Os⁺, Ir⁺, Pt⁺, Eu⁺ und Y⁺, vermitteln den Sauerstofftransfer von N₂O zu CO.^[3g,4d,5] Ein weiteres Beispiel ist das System PtO₂⁺/PtO⁺/Pt, das sich durch eine hohe Umsatzzahl auszeichnet.^[4e] Auch kationische und anionische Cluster Pt_x⁺ (x = 6–8)^[6] bzw. Pt_x⁻ (x = 3–6)^[4g,h,7] können Reaktionen in der Gasphase effizient katalysieren. Die erfolgreiche Vermittlung eines Sauerstofftransports hängt von den Sauerstoffaffinitäten (OA) der in den Reaktionen (2) und (3) involvierten Spezies ab, die der Bedingung (4) genügen müssen.^[3g]



Wie jüngst in mehreren Studien beschrieben wurde, ermöglichen Metalloxidcluster, die ein radikalisches Sauerstoffzentrum enthalten (M-O_i[•]; M: Metall; O_i: terminales Sauerstoffatom), die selektive stöchiometrische Oxidation von CO und kleineren Alkanen.^[3a,c,4a,8] Castleman et al. beobachteten in der Reaktion von Al₂O₃⁺ mit CO die Bildung von Al₂O₂⁺,^[8f] allerdings wird hier in der Hauptreaktion Al⁺ erzeugt. Von der gleichen Arbeitsgruppe wurde auch für die Zirkoniumoxidcluster Zr_xO_{2x}⁺ und Zr_xO_{2x+1}⁻ (x = 1–4) eine Sauerstoffübertragung in der Reaktion mit CO beschrieben; bei diesen Systemen kann der Katalysezyklus durch Regeneration des Katalysators mit N₂O abgeschlossen werden.^[4a,b] Durch Dotierung der neutralen Zirkoniumoxidcluster Zr₂O₄ und Zr₂O₅ mit einem Metall, das ein Valenzelektron mehr bzw. weniger enthält (z. B. Nb bzw. Sc), sollte es nach theoretischen Studien möglich sein, auch neutrale bimetallische Oxidcluster zu erzeugen, die über ein M-O_i[•]-Zentrum verfügen.^[9] Darüber hinaus ist die Existenz einer M-O_i[•]-Einheit im neutralen VO₃-Cluster in experimentellen und theoretischen Arbeiten von Bernstein et al. belegt worden.^[10] Dass diverse binäre Oxidcluster mit einem M-O_i[•]-Zentrum auch Methan unter thermalisierten Bedingungen erfolgreich aktivieren, wurde kürzlich von den Arbeitskreisen von Schwarz und He beschrieben.^[11] Als ein Beispiel sei hier AlVO₄⁺ erwähnt,^[10b] bei dem das M-O_i[•]-Zentrum interessanterweise am Hauptgruppenelement Al und nicht auf dem Übergangsmetall V lokalisiert ist; tatsächlich beruht die kinetische und thermodynamische Triebkraft der Reaktion mit Methan auf den Eigenschaften dieser Al-O_i[•]-Einheit.^[11b]

[*] Dr. Z.-C. Wang, Dipl.-Chem. N. Dietl, Dipl.-Chem. R. Kretschmer, Dr. T. Weiske, Dr. M. Schlangen, Prof. Dr. H. Schwarz
Institut für Chemie, Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: maria.schlangen@mail.chem.tu-berlin.de
helmut.schwarz@mail.chem.tu-berlin.de

Prof. Dr. H. Schwarz
Chemistry Department, Faculty of Science
King Abdulaziz University, Jeddah 21589 (Saudi-Arabien)
E-Mail: hschwarz@kau.edu.sa

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und den Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ (verwaltet von der TU Berlin und finanziert von der DFG) unterstützt. Wir danken dem Institut für Mathematik der Technischen Universität Berlin für die bereitgestellten Rechenleistungen. Z.-C.W. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium und R.K. der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbands der Chemischen Industrie für ein Kékulé-Stipendium.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105691> zu finden.

In dieser Arbeit stellen wir mit $\text{AlVO}_3^+/\text{AlVO}_4^+$ das erste bimetallische Katalysatorpaar vor, das die Oxidation von CO durch N_2O in einem katalytischen Redoxzyklus vermittelt. Der erste Teilschritt, die Reaktion von thermalisiertem, massenselektiertem AlVO_4^+ mit CO, ist in Abbildung 1 a

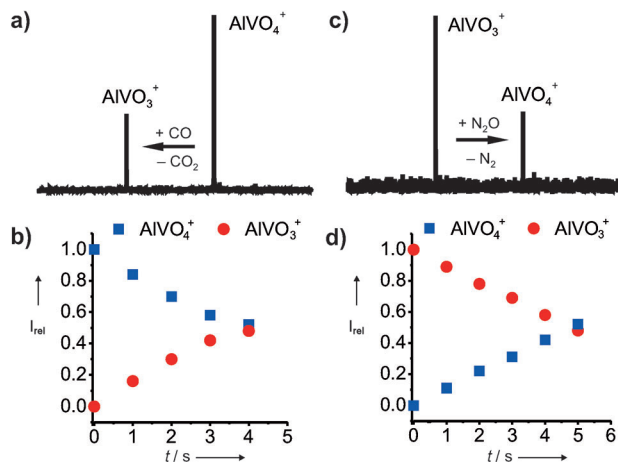
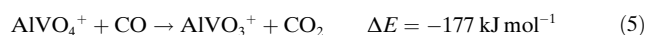
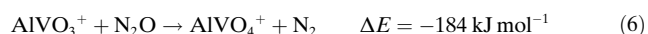


Abbildung 1. FT-ICR-Massenspektren der thermalisierten Reaktionen von a) AlVO_4^+ mit CO ($t=3$ s) und c) AlVO_3^+ mit N_2O ($t=2$ s); der Druck betrug in beiden Fällen (CO und N_2O) 8×10^{-9} mbar. Die Veränderungen der relativen Intensitäten der AlVO_4^+ - und AlVO_3^+ -Signale mit der Reaktionszeit sind in (b) und (d) wiedergegeben.

dargestellt. Die Intensität des Signals des AlVO_4^+ -Clusters nimmt mit steigender Reaktionszeit zugunsten des Signals des sauerstoffärmeren AlVO_3^+ -Clusterions ab (Abbildung 1 b). Weiterhin zeigen Dichtefunktionalrechnungen, dass Reaktion (5) deutlich exotherm ist (ΔE ist die um die Nullpunktschwingungsenergie korrigierte Reaktionsenthalpie).



Die Geschwindigkeitskonstante $k(5)$ entspricht mit $4.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ einer Effizienz (ϕ) von 59 % relativ zum Kollisionslimit.^[12] Die Regeneration von AlVO_4^+ durch die Reaktion von AlVO_3^+ mit N_2O [Gl. (6); Abbildung 1 c,d] ist mit $k(6) = 4.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ geringfügig effektiver ($\phi = 65$ %).



Die beiden Reaktionen (5) und (6) verlaufen selektiv: Es werden weder Nebenprodukte noch die Begegnungskomplexe $[\text{AlVO}_x(\text{N}_2\text{O})]^+$ bzw. $[\text{AlVO}_x(\text{CO})]^+$ ($x=3,4$) gebildet. Prinzipiell ist die Umsatzzahl daher unendlich groß; sie wird jedoch durch Reaktionen mit Hintergrundverunreinigungen limitiert. Ein typisches Nebenprodukt ist AlVO_4H^+ , das aus AlVO_4^+ durch Wasserstoffabstraktion aus organischen Substraten oder Wasser entsteht.^[11b] Die Kombination der Reaktionen (5) und (6) ergibt die Gesamtreaktion (1), d. h. die durch das $\text{AlVO}_3^+/\text{AlVO}_4^+$ -Paar katalysierte Oxidation von CO durch N_2O . Auch wenn dieser Prozess mit -361 kJ mol^{-1} exotherm ist, findet er ohne Katalysator unter thermischen Bedingungen nicht statt, da er durch eine hohe Barriere kinetisch gehindert ist.

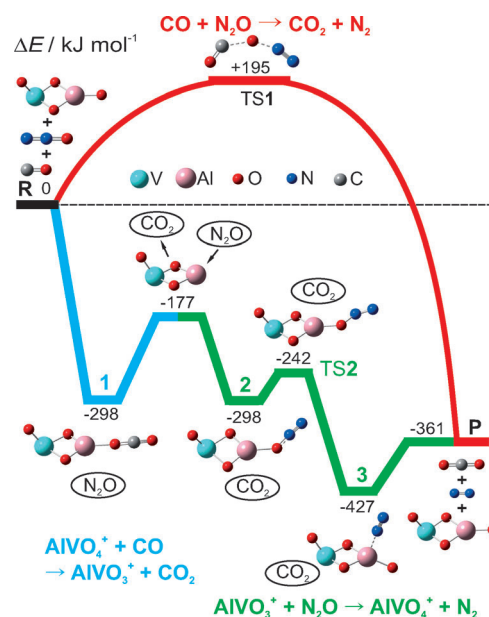


Abbildung 2. Potentialhyperflächen (B3LYP/TZVP) der Oxidation von CO durch N_2O ohne (rote Linie) und mit $\text{AlVO}_4^+/\text{AlVO}_3^+$ (blau/grüne Linie); die relativen Energien ΔE sind in kJ mol^{-1} angegeben und um die Nullpunktschwingungsenergie korrigiert. TS = Übergangszustand; R = $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} (+\text{AlVO}_4^+)$; P = $\text{CO}_2 + \text{N}_2 (+\text{AlVO}_4^+)$.

Die Potentialhyperflächen (PES) der durch das $\text{AlVO}_3^+/\text{AlVO}_4^+$ -Paar katalysierten Oxidation von CO durch N_2O sind in Abbildung 2 dargestellt. Der Dublettzustand entspricht dem elektronischen Grundzustand für alle Intermediate und Übergangszustände; die entsprechenden Quartettzustände liegen energetisch deutlich höher. Die unkatalysierte Oxidation (Abbildung 2, rote Linie) verläuft einstufig mit einer beträchtlichen Barriere von 195 kJ mol^{-1} (TS1); die berechnete Exothermie von -361 kJ mol^{-1} stimmt gut mit dem experimentell bestimmten Wert von -369 kJ mol^{-1} überein.^[13]

In der ersten Hälfte des Katalysezyklus wird ein Sauerstoffatom von AlVO_4^+ zu CO transferiert [Gl. (5)], wobei zunächst das Kohlenstoffatom von CO an das radikalische Sauerstoffatom der Al-O_i-Einheit unter Bildung einer linearen CO₂-Einheit im Intermediat $[\text{O}_i\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{AlOCO}]^+$ (1) bindet; dieser Prozess ist mit einem Energiegewinn von -298 kJ mol^{-1} stark exotherm. Der Bruch der geschwächten VO₃Al⁺-OCO Bindung benötigt 121 kJ mol^{-1} und führt ohne Barriere zu AlVO_3^+ und CO₂.

Die zweite Hälfte des Katalysezyklus ist die Reduktion von N_2O durch AlVO_3^+ [Gl. (6)]. Hier wird im ersten Reaktionsschritt N_2O über dessen Sauerstoffatom an das Al-Atom des Clusters gebunden, was nach den Berechnungen gegenüber anderen möglichen Prozessen, wie dem Stickstofftransfer oder der Addition von N_2O an das Vanadiumatom, energetisch bevorzugt ist. Die Bildung des Begegnungskomplexes $[\text{O}_i\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{Al}(\text{ON}_2)]^+$ (2) erfolgt ungehindert, und die so erhaltene Energie kann zur Überwindung der Barriere für die Spaltung der schwachen O-N₂-Bindung (TS2) sowie für die im letzten Schritt erfolgende Separierung der Produkte (3 → P) genutzt werden. Anschließend wird die radikalische termi-

nale Al-O_i-Einheit regeneriert, die somit für den nächsten Katalysezyklus zur Verfügung steht.^[14]

Es ist zu beachten, dass die Reaktion durch das nicht-radikalische terminale Sauerstoffatom der V=O_i-Einheit nicht katalysiert werden kann: DFT-Rechnungen für die Reaktion $[\text{O}_i\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{AlO}_i]^+ + \text{CO} \rightarrow [\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{AlO}_i]^+ + \text{CO}_2$ sagen eine kinetische Barriere voraus, und die Reaktion ist außerdem thermodynamisch weniger begünstigt als die Reaktion $[\text{O}_i\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{AlO}_i]^+ + \text{CO} \rightarrow [\text{O}_i\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{Al}]^+ + \text{CO}_2$ (Abbildung 3).

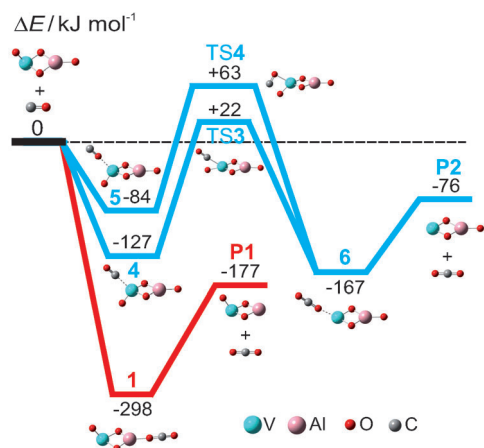


Abbildung 3. Die Reaktion $[\text{O}_i\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{AlO}_i]^+ + \text{CO} \rightarrow [\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{AlO}_i]^+ + \text{CO}_2$ (in blau dargestellt) weist eine kinetische Barriere auf und ist zudem thermodynamisch weniger günstig als die Reaktion $[\text{O}_i\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{AlO}_i]^+ + \text{CO} \rightarrow [\text{O}_i\text{V}(\mu\text{-O})_2\text{Al}]^+ + \text{CO}_2$ (in rot dargestellt).

Wie oben erwähnt, ist die Reaktion von Al_2O_3^+ mit CO bereits beschrieben worden, wobei Al^+ als Hauptprodukt und Al_2O_2^+ als erstes Nebenprodukt gebildet werden.^[8f] Obwohl die Regeneration von Al_2O_3^+ durch die Oxidation von Al_2O_2^+ durch N_2O möglich ist, sind sowohl die katalytische Selektivität als auch die Effizienz des $\text{Al}_2\text{O}_2^+/\text{Al}_2\text{O}_3^+$ -Paares, bedingt durch die Bildung von Al^+ , deutlich geringer als die des hier beschriebenen Systems $\text{AlVO}_3^+/\text{AlVO}_4^+$. Durch den Austausch eines Aluminiumatoms in $\text{Al}_2\text{O}_2^+/\text{Al}_2\text{O}_3^+$ durch eine V=O_i-Einheit^[15] wird die Bildung von Al^+ unterbunden.^[16]

Wir haben hier gezeigt, dass $\text{AlVO}_3^+/\text{AlVO}_4^+$ ein geeignetes Katalysatorpaar für die katalytische Oxidation von CO durch N_2O ist. Die theoretischen Untersuchungen ergaben, dass die Reaktion durch das Sauerstoffatom der Al-O_i-Einheit und nicht durch das der V=O_i-Einheit vermittelt wird. Somit könnte die vorliegende Arbeit Hinweise auf die Natur des aktiven Zentrums $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ -basierter Katalysatoren geben, was für die Entwicklung effizienter Katalysatorsysteme zur Lösung der Abgasproblematik bei Automobilen hilfreich sein kann.^[17]

Experimentelles

Die Ionen-Molekül-Reaktionen wurden an einem Spectrospin-CMS-47X-FT-ICR-Massenspektrometer, ausgestattet mit einer externen Ionenquelle,^[18] durchgeführt. Die Clusterkationen AlVO_x^+ ($x=3,4$) wurden durch Laserverdampfung (Nd:YAG-Laser, 1064 nm) eines

Aluminium-Vanadium-Targets unter Verwendung von He/O₂-Trägergas (ca. 1 % O₂) erzeugt. Die entstandenen Ionen wurden durch elektrostatische Potentiale in die FT-ICR-Zelle im Zentrum eines 7.05-T-Magneten geleitet. Nach der Thermalisierung durch Argonpulse (ca. 2×10^{-6} mbar) wurden die AlVO_x^+ -Ionen ($x=3,4$) massenselektiert und die Reaktantengase CO und N₂O über ein Leckventil bei konstantem Druck in die Zelle geleitet. Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung wurden unter Annahme einer Kinetik pseudoerster Ordnung bestimmt, wobei die Druckmessung unter Berücksichtigung der veränderten Empfindlichkeit nach Kalibrierung der Druckmessröhre erfolgte. Die Geschwindigkeitskonstanten sind mit einem Fehler von $\pm 30\%$ behaftet,^[19] und für die thermalisierten Clusterionen wurde eine Temperatur von 298 K angenommen.^[19]

Die Rechnungen wurden mit Gaussian 09^[20] unter Verwendung des Hybriddichtefunktional B3LYP^[21] basierend auf der nichteingeschränkten Kohn-Sham-Lösung^[22] und mit TZVP-Basisätzen durchgeführt.^[23] Die Eignung des B3LYP/TZVP-Ansatzes wurde bereits in Arbeiten über kationische,^[24] anionische^[25] und neutrale Übergangsmetalloxidcluster,^[10] Hauptgruppenoxidcluster wie MgO^+ ,^[8g,26] $(\text{Al}_2\text{O}_3)_x^+$ ($x=3-5$)^[8e] oder $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$,^[8d] die binären Cluster AlVO_4^+ ,^[11b] AlVO_5^- ,^[27] V_2SiO_8^- ,^[28] V_2SiO_7^+ ,^[11d] und $\text{V}_3\text{PO}_{10}^+$,^[11a,c] sowie deren Reaktionen mit kleinen Alkanen belegt. Zur Optimierung der Übergangszustandsstrukturen wurde entweder der Berny-Algorithmus^[29] oder die synchrone, transitgeführte Quasi-Newton (STQN)-Methode^[30] verwendet. Die Anfangsstrukturen der Übergangszustände wurden durch relaxierte Scans einer geeigneten Reaktionskoordinate auf der Potentialhyperfläche erhalten. Zur Klassifizierung der stationären Punkte als Minima oder Übergangszustände wurden Schwingungsfrequenzen berechnet. Die relativen Energien wurden um die Nullpunktschwingungsenergien korrigiert. Rechnungen zu den intrinsischen Reaktionskoordinaten entlang des Reaktionspfades wurden durchgeführt, um die Übergangszustände mit den zugehörigen Minima zu verbinden.^[31]

Eingegangen am 11. August 2011

Online veröffentlicht am 27. September 2011

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen ·

Gasphasenreaktionen · Massenspektrometrie · Radikalanionen · Reaktionsmechanismen

- [1] a) C. Oliva, S. Cappelli, I. Rossetti, N. Ballarini, F. Cavani, L. Forni, *Chem. Eng. J.* **2009**, *154*, 131; b) E. Kondratenko, M. Cherian, M. Baerns, *Catal. Today* **2006**, *112*, 60; c) N. R. Shiju, M. Anilkumar, S. P. Mirajkar, C. S. Gopinath, B. S. Rao, C. V. Satyanarayana, *J. Catal.* **2005**, *230*, 484; d) K. Routray, K. Reddy, G. Deo, *Appl. Catal. A* **2004**, *265*, 103; e) M. A. Banares, I. E. Wachs, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, *33*, 359; f) E. V. Kondratenko, M. Baerns, *Appl. Catal. A* **2001**, *222*, 133; g) M. Ruitenbeek, A. J. van Dillen, F. M. F. de Groot, I. E. Wachs, J. W. Geus, D. C. Koningsberger, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 241.
- [2] a) J. E. Molinari, I. E. Wachs, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12559; b) J. N. J. van Lingen, O. L. J. Gijzen, B. M. Weckhuysen, J. H. van Lenthe, *J. Catal.* **2006**, *239*, 34; c) D. E. Keller, F. M. F. de Groot, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 10223.
- [3] a) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/ange.201006424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, DOI: 10.1002/anie.201006424, zit. Lit.; b) J. Roithová, D. Schröder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1170; c) M. Schlangen, H. Schwarz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2009**, 10155; d) G. E. Johnson, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1; e) G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18108; f) D. Schröder, H.

- Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114; g) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336; h) H. Schwarz, D. Schröder, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2319; i) D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973; j) H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 820.
- [4] a) G. E. Johnson, R. Mitrić, M. Nössler, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5460; b) G. E. Johnson, R. Mitrić, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13912; c) F. Rondinelli, N. Russo, M. Toscano, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7489; d) V. Blagojevic, G. Orlova, D. K. Böhme, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3545; e) M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretzschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 142; f) K. M. Ervin, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *20*, 127; g) Y. Shi, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1757; h) P. A. Hintz, K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 7897; i) M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1286.
- [5] F. Rondinelli, N. Russo, M. Toscano, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 1886.
- [6] O. P. Balaj, I. Balteanu, T. T. J. Roßteuscher, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6681; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6519.
- [7] a) L. Lv, Y. Wang, Y. Jin, *Theor. Chem. Acc.* **2011**, *130*, 15; b) C. K. Siu, S. J. Reitmeier, I. Balteanu, V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Eur. Phys. J. D* **2007**, *43*, 189.
- [8] a) N. Dietl, C. van der Linde, M. Schlangen, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5068; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4966; b) Y. X. Zhao, X. N. Wu, J. B. Ma, S. G. He, X. L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1925; c) X. N. Wu, Y. X. Zhao, W. Xue, Z. C. Wang, S. G. He, X. L. Ding, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3984; d) N. Dietl, M. Engeser, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4955; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4861; e) S. Feyel, J. Döbler, R. Höckendorf, M. K. Beyer, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1972; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1946; f) G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4732; g) D. Schröder, J. Roithová, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5705; h) S. Feyel, J. Döbler, D. Schröder, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4797; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4681.
- [9] M. Nöbler, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, G. E. Johnson, E. C. Tyo, A. W. Castleman, Jr., *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 407.
- [10] a) F. Dong, S. Heinbuch, Y. Xie, E. R. Bernstein, J. J. Rocca, Z. C. Wang, X. L. Ding, S. G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1057; b) Z. C. Wang, W. Xue, Y. P. Ma, X. L. Ding, S. G. He, F. Dong, S. Heinbuch, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5984; c) F. Dong, S. Heinbuch, Y. Xie, J. J. Rocca, E. R. Bernstein, Z. C. Wang, K. Deng, S. G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1932.
- [11] a) N. Dietl, R. F. Höckendorf, M. Schlangen, M. Lerch, M. K. Beyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1430; b) Z. C. Wang, X. N. Wu, Y. X. Zhao, J. B. Ma, X. L. Ding, S. G. He, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *489*, 25; c) J. B. Ma, X. N. Wu, Y. X. Zhao, X. L. Ding, S. G. He, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 12223; d) X. L. Ding, Y. X. Zhao, X. N. Wu, Z. C. Wang, J. B. Ma, S. G. He, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11463.
- [12] T. Su, M. T. Bowers, *J. Chem. Phys.* **1973**, *58*, 3027.
- [13] S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, (Suppl 1).
- [14] Eine aktuelle Studie zur Bindungssituation von N–O sowie über den Mechanismus der N–O-Spaltung in N₂O durch ungesättigte Metallkomplexfragmente ist: J. G. Andino, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12576.
- [15] Es ist zu beachten, dass Al₂O₃⁺ entsprechend unseren Rechnungen die Grundzustandsstruktur [Al(μ -O)₂AlO]⁺ und somit einen rhombischen Kern hat. Der Austausch des zweifach koordinierten Aluminiumatoms durch eine V=O₁-Einheit führt zur Grundzustandsstruktur von AlVO₄⁺, genauer zu [O₁V(μ -O)₂-AlO]⁺. Dies trifft in gleicher Weise auch auf Al₂O₂⁺ und AlVO₃⁺ zu.
- [16] Bei der Wiederholung der Reaktion Al₂O₃⁺ + CO mit unserem FT-ICR-Massenspektrometer konnte lediglich die Bildung von Al₂O₂⁺ beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass das durch Castleman et al. generierte Al₂O₃⁺ einen größeren Anteil des [Al(μ -O)Al(O₂)]⁺-Isomers enthält. Die Bildung von Al⁺ könnte sich dann durch die Reaktion [Al(μ -O)Al(O₂)]⁺ + CO → Al⁺ + AlCO₂ + O₂ erklären.
- [17] K. H. Becker, J. C. Lörzer, R. Kurtenbach, P. Wiesen, T. E. Jensen, T. J. Wallington, *Chemosphere Global Change Sci.* **2000**, *2*, 387.
- [18] a) K. Eller, W. Zummack, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 621; b) K. Eller, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1989**, *93*, 243.
- [19] D. Schröder, H. Schwarz, D. E. Clemmer, Y. Chen, P. B. Armentrout, V. I. Baranov, D. K. Böhme, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1997**, *161*, 175.
- [20] Gaussian09, Revision A.02, M. J. Frisch, et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [21] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; c) C. T. Lee, W. T. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [22] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [23] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.
- [24] a) Y. X. Zhao, X. N. Wu, Z. C. Wang, S. G. He, X. L. Ding, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1736; b) Y. X. Zhao, X. L. Ding, Y. P. Ma, Z. C. Wang, S. G. He, *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *127*, 449; c) Z. C. Wang, X. L. Ding, Y. P. Ma, H. Cao, X. N. Wu, Y. X. Zhao, S. G. He, *Chin. Sci. Bull.* **2009**, *54*, 2814; d) S. Feyel, D. Schröder, X. Rozanska, J. Sauer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4677.
- [25] a) J. B. Ma, X. N. Wu, Y. X. Zhao, S. G. He, X. L. Ding, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1761; b) H. J. Zhai, J. Döbler, J. Sauer, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13270.
- [26] D. Schröder, J. Roithová, E. Alikhani, K. Kwapien, J. Sauer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4110.
- [27] Z. C. Wang, X. N. Wu, Y. X. Zhao, J. B. Ma, X. L. Ding, S. G. He, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3449.
- [28] Y. X. Zhao, X. N. Wu, J. B. Ma, S. G. He, X. L. Ding, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12271.
- [29] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.
- [30] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- [31] a) D. G. Truhlar, M. S. Gordon, *Science* **1990**, *249*, 491; b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5523; c) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 2154; d) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363; e) K. Fukui, *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161.