

Experimentelle Bestimmung des aktiven Zentrums im heteronuklearen Redox-System $[AlVO_x]^{+•}/CO/N_2O$ ($x = 3, 4$) durch Gasphasen-Infrarotspektroskopie

Sreekanta Debnath, Harald Knorke, Wieland Schöllkopf, Shaodong Zhou,* Knut R. Asmis* und Helmut Schwarz*

Professor Hans-Joachim Freund und Professor Joachim Sauer gewidmet

Abstract: Das aktive Zentrum der Sauerstoffatom-Übertragungsreaktion $[AlVO_4]^{+•} + CO \rightarrow [AlVO_3]^{+•} + CO_2$ wurde durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen an kryogenen Ionen in Kombination mit Elektronenstrukturberechnungen bestimmt. Infrarot-Photodissoziationsspektren der entsprechenden He- und CO-Komplexe dieser heteronuklearen Metalloxdkationen zeigen, dass $[AlVO_3]^{+•}$ im Unterschied zu $[AlVO_4]^{+•}$ keine endständige Al-O₇-Gruppe mehr enthält, sehr wohl aber noch die V=O₇-Gruppe aufweist. Somit entspricht die Al-O₇-Einheit, in Einklang mit der theoretischen Voraussage, dem aktiven Zentrum des Redox-Systems $[AlVO_x]^{+•}/CO/N_2O$ ($x = 3, 4$).

Die an Metallen ablaufende Umwandlung $CO \rightarrow CO_2$ ist sowohl an Oberflächen^[1] als auch in der Gasphase^[2] eine der am besten erforschten Oxidationsreaktionen. Die katalytische Umsetzung von schädlichen Gasen wie CO oder Stickoxiden, die beim Verbrennen fossiler Energieträger anfallen, zu N₂ und CO₂ ist ökologisch wie ökonomisch von herausragender Bedeutung. Obwohl viele dieser Redox-Reaktionen exotherm sind (die Reaktionsenthalpie für $N_2O + CO \rightarrow N_2 + CO_2$ beträgt beispielsweise $\Delta_r H = -365 \text{ kJ mol}^{-1}$), laufen sie bei Raumtemperatur oder selbst bei höheren Temperaturen

in keinem nennenswerten Umfang spontan ab. Diese Reaktionsträgheit beruht auf den vergleichsweise hohen Reaktionsbarrieren (im Fall von N₂O/CO sind es mehr als 197 kJ mol^{-1}). Daher werden Katalysatoren benötigt, die energetisch tiefer liegende Reaktionspfade ermöglichen. Besonders zielführend haben sich in diesem Zusammenhang experimentelle Untersuchungen in der Gasphase in Kombination mit Elektronenstrukturrechnungen erwiesen, da sie zu einem verbesserten Verständnis der katalytischen Prozesse auf atomarer Ebene beitragen.^[2] So gelang z. B. Kappes und Staley^[3] in einem bahnbrechenden Experiment der Nachweis, dass ein einzelnes Fe⁺-Ion in der Lage ist, die durch Gleichungen (1) und (2) beschriebenen, gekoppelten Redox-



Reaktionen unter Umgebungsbedingungen effizient ablaufen zu lassen. Theoretische Untersuchungen, die durch Experimente über einen ausgedehnten Temperaturbereich ergänzt wurden, lieferten zudem faszinierende Details zu den Anforderungen an die elektronische Struktur sowie zu dynamischen Aspekten der Sauerstoffatom-Übertragung (O-Atom-Transfer; OAT) in diesem System,^[4] die einem zweistufigen Reaktionsschema folgt.^[5]

Anschließend wurden, vor allem von Böhme und Mitarbeitern,^[6] aber auch von anderen,^[2b,7] weitere atomare Kationen von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen getestet. In jüngerer Zeit rückten vermehrt Metalloxdcluster in den Fokus der Untersuchungen, wobei insbesondere heteronukleare Verbindungen mit dem Ziel erforscht wurden, den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus aufzuklären.^[2f,g] Dabei ging es ganz wesentlich um die Bestimmung des aktiven Zentrums^[8] des Metalloxdclusters, des so genannten aristokratischen Atoms.^[9]

Das Redox-Paar $[AlVO_x]^{+•}/CO/N_2O$ ($x = 3, 4$) bietet hierfür ein prototypisches Beispiel.^[10] Unter Einzelstoßbedingungen bei Raumtemperatur lässt sich das heteronukleare Metalloxdkation $[AlVO_4]^{+•}$ in Gegenwart von CO zuerst reduzieren und anschließend, nach Versetzen mit N₂O, wieder reoxidieren. In beiden Schritten laufen die OAT-Prozesse ohne Verluste und mit Wahrscheinlichkeiten (bezogen auf die Anzahl von Kollisionen) von 59% (Reduktion) bzw. 65% (Reoxidation) ab. Die Umsatzzahl dieses idealisierten katalytischen Zyklus beträgt 100.

[*] Prof. Dr. S. Zhou, Prof. Dr. H. Schwarz

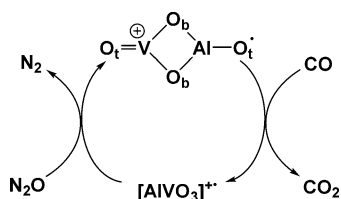
Institut für Chemie
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: Helmut.Schwarz@tu-berlin.de

Prof. Dr. S. Zhou
Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Chemical
Engineering Manufacture Technology
College of Chemical and Biological Engineering
Zhejiang University
310027 Hangzhou (China)
E-Mail: szhou@zju.edu.cn

M. Sc. S. Debnath, Dipl.-Phys. H. Knorke, Prof. Dr. K. R. Asmis
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Leipzig
Linnéstraße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)
E-Mail: knut.asmis@uni-leipzig.de

M. Sc. S. Debnath, Dr. W. Schöllkopf
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

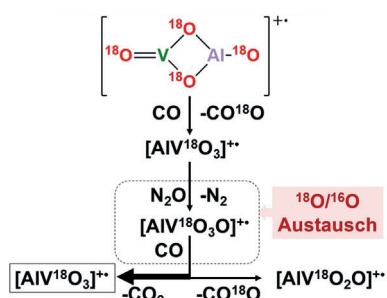
lytischen Zyklus (Schema 1) könnte im Prinzip beliebig hoch sein. In der Realität wird sie allerdings durch Reaktionen mit Verunreinigungen begrenzt (z. B. Wasserstoff-Übertragungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen).^[10]



Schema 1. Der Zyklus der Sauerstoffatom-Übertragung (oxygen-atom transfer, OAT) im $[\text{AlVO}_3]^+/\text{CO}/\text{N}_2\text{O}$ -Redox-System.

Der dem Redox-Prozess zugrunde liegende Reaktionsmechanismus konnte teilweise mit DFT-Rechnungen aufgeklärt werden. Insbesondere sagt die Theorie voraus, dass ausschließlich die endständige $\text{Al}-\text{O}_t$ -Einheit von $[\text{AlVO}_4]^{+}$ als aktives Zentrum für den OAT-Prozess (Schema 1) infrage kommt. Dagegen kann die $\text{V}=\text{O}_t$ -Einheit sowohl aus kinetischen wie auch aus thermodynamischen Gründen das Sauerstoffatom nicht zur CO-Oxidation beisteuern.^[10]

Grundsätzlich lässt sich das aktive Zentrum nicht durch Isotopenmarkierung (z. B. mit $[\text{AlV}^{18}\text{O}_4]^{+}/\text{CO}/\text{N}_2\text{O}$) bestimmen. Dennoch ermöglicht der Vergleich der Verhältnisse der Produktpaare $\text{CO}_2/[\text{AlV}^{18}\text{O}_3]^{+}$ und $\text{C}^{18}\text{OO}/[\text{AlV}^{18}\text{O}_2]^{+}$ einige interessante Rückschlüsse (Schema 2). Der erste



Schema 2. Schema der ^{18}O -Isotopensubstitutionsexperimente (^{18}O -Markierung).

Schritt – die Reduktion von $[\text{AlV}^{18}\text{O}_4]^{+}$ zu $[\text{AlV}^{18}\text{O}_3]^{+}$ durch CO – läuft ohne messbaren $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenaustausch ab, wodurch das Trioxid isotopenrein gebildet wird. Ebenso führt die Reoxidierung des Trioxids durch N_2O stets zu $[\text{AlV}^{18}\text{O}_3\text{O}]^{+}$. CCSD(T,full)/CBS//B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ-Rechnungen zeigen, dass dieser Reoxidationsschritt mit -219 kJ mol^{-1} hochgradig exotherm verläuft. Ein Teil dieser freiwerdenden Energie wird den Produkten in Form von kinetischer Energie übertragen, während der restliche Teil zu einer beträchtlichen Rotationsschwingungsanregung des Produkt-Ions führen kann. Sofern diese innere Energie nicht durch inelastische Stoßprozesse effizient abgeführt wird, kann sie zu intramolekularen Isomerisierungsprozessen führen, in deren Folge die $\text{Al}-\text{O}_t$ -Einheit in eine $\text{Al}-^{18}\text{O}_t$ -Einheit überführt wird.^[11] Folglich wird im letzten Schritt der

Reaktion von $[\text{AlV}^{18}\text{O}_3\text{O}]^{+}$ mit CO sowohl isotopenreines als auch isotopengemischtes Kohlendioxid im Verhältnis von ca. 2,8 zu 1 freigesetzt. Veränderung der Verzögerungszeit zwischen den einzelnen Reaktionsschritten oder der Thermalisierungsbedingungen, was im gegebenen FT-ICR-Aufbau nur in Grenzen machbar ist, haben keinen Einfluss auf dieses Verhältnis. Folglich bleibt die Frage, welche endständige MO-Gruppe ($\text{M}=\text{V}, \text{Al}$) des Metalloxidclusters an der Redox-Reaktion teilnimmt, unbeantwortet.

Hier beschreiben wir spektroskopische Untersuchungen an $[\text{AlVO}_x]^{+}$ ($x=3, 4$) in der Gasphase mithilfe der Infrarot-Photodissoziation (IRPD), welche die theoretische Vorhersage^[10] experimentell bestätigen. Dazu wurden die IRPD-Spektren der entsprechenden He- und CO-Komplexe dieser Kationen unter Verwendung der intensiven und weit durchstimmbaren IR-Strahlung eines Freie-Elektronen-Lasers (FEL)^[12] gemessen und mit den für verschiedene Isomere berechneten IR-Spektren verglichen.^[13] Das Ergebnis liefert eine eindeutige Bestätigung der theoretischen Analyse.

Abbildung 1 zeigt die berechneten harmonischen IR-Spektren (technische Details und Literaturstellen finden sich in den Hintergrundinformationen) für vier stabile $[\text{AlVO}_4]^{+}$ -Isomere (**1–4**) sowie für das He-komplexierte Isomer **1** (**1-He**). Der globale Grundzustand von $[\text{AlVO}_4]^{+}$ entspricht einem elektronischen Dublett-Zustand, dessen geometrische Struktur aus einem viergliedrigen Ring ($\text{V}-(\mu\text{-O})_2\text{-Al}$) mit endständigen VO- und AlO-Gruppen besteht (Abbildung 1; **1**). Ähnliche Bindungsgeometrien wurden bereits für $[\text{Zr}_2\text{O}_4]^{+}$,^[14] $[\text{V}_2\text{O}_4]^{+}$,^[15] $[\text{CeVO}_4]^{+}$,^[16] $[\text{VPO}_4]^{+}$,^[17] $[\text{Al}_2\text{O}_4]^{-}$ ^[18] sowie $[\text{Ti}_2\text{O}_4]^{-}$ ^[19] gefunden. Die anderen drei Isomere liegen energetisch um mehr als 100 kJ mol^{-1} höher und kommen daher für die Zuordnung zum Grundzustand schon allein aus energetischen Überlegungen nicht infrage. Dazu gehören das kettenförmige Isomer **4** (121 kJ mol^{-1}) sowie zwei cyclische Strukturen, die eine endständige $\text{Al}(\text{O}_2)$ -Gruppe (**2**; 140 kJ mol^{-1}) sowie eine endständige VO_2 -Gruppe (**3**; 163 kJ mol^{-1}) enthalten. Man beachte außerdem, dass die He-Komplexbildung des Isomers **1** keinen nennenswerten Einfluss auf das IR-Spektrum ausübt.

Der Vergleich der für die $[\text{AlVO}_4]^{+}$ -Isomere **1–4** berechneten IR-Spektren (Abbildung 1) mit dem gemessenen IRPD-Spektrum des He-komplexierten $[\text{AlVO}_4]^{+}$ -Ions (Feld 1 in Abbildung 2) lässt keinen Zweifel daran, dass ausschließlich das Isomer **1** durch Laserverdampfung (vgl. Abbildung S2 der Hintergrundinformationen) und anschließende He-Komplexbildung in der gekühlten Ionenfalle gebildet wird. Der Vergleich der gemessenen mit den berechneten Übergangsenergien der Schwingungsanregungen (Tabelle 1) liefert eine befriedigende bis hervorragende Übereinstimmung, besonders wenn man die Grenzen der in den Simulationen genutzten harmonischen Näherung berücksichtigt.

Die drei intensiven IRPD-Banden A–C erweisen sich als besonders nützlich bei der folgenden Diskussion, auf welcher Seite des heteronuklearen $[\text{AlVO}_4]^{+}$ -Clusters das Sauerstoffatom in der Reduktionsreaktion abstrahiert wird. Die Bande A bei 1032 cm^{-1} wird, in Übereinstimmung mit den bereits publizierten Spektren des homonuklearen $[\text{V}_2\text{O}_4]^{+}$ ^[15] sowie des heteronuklearen $[\text{VPO}_4]^{+}$,^[17] der Streckschwingung

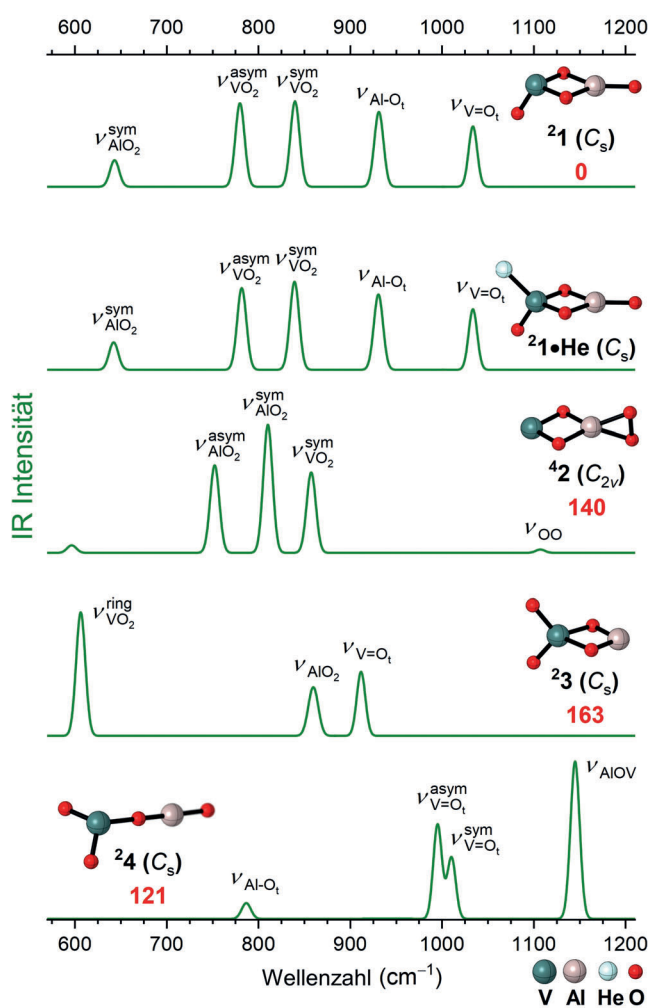


Abbildung 1. Simulierte B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ IR-Spektren der Isomere **1**, **2**, **3** und **4**. Die roten Zahlen geben die relativen CCSD-(T,full)/CBS(cc-pV[D:T]Z)//B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ-Energien (in kJ mol⁻¹) der verschiedenen [AlVO₄]⁴⁺-Isomere wieder. Die harmonischen Schwingungsfrequenzen der V=O-Mode wurden mit dem Faktor 0.9167, alle anderen Schwingungsfrequenzen mit dem Faktor 0.9832 skaliert. Weitere Details sind in Tabelle 1 und in den Hintergrundinformationen (Tabelle S1 und Abbildung S1) angegeben.

der endständigen V=O_t-Gruppe des Isomers **1** zugeordnet. Die Banden B (943 cm⁻¹) und C (817 cm⁻¹) entsprechen der Streckschwingungsanregung der endständigen Al-O_t-Gruppe bzw. der OVO-Einheit (symmetrische Ringstreckschwingung).

Wird [AlVO₃]³⁺ direkt durch Laserverdampfung erzeugt (Abbildung S2) und anschließend der He-Komplex gebildet, weist das gemessene IRPD-Spektrum (Feld II in Abbildung 2) eine exzellente Übereinstimmung mit dem für **5**-He berechneten Spektrum auf. Dies bestätigt, dass auch in diesem Fall ausschließlich das Isomer, das dem globalen Energieminimum entspricht, gebildet wird. Dieses Isomer weist ausschließlich eine V=O_t-, aber keine Al-O_t-Bindung auf. Im Unterschied hierzu liegt Isomer **6**, das eine Al-O_t-Gruppe enthält, energetisch um 106 kJ mol⁻¹ höher als Isomer **5**. Außerdem – und das ist entscheidend – stimmt das für **6**-He

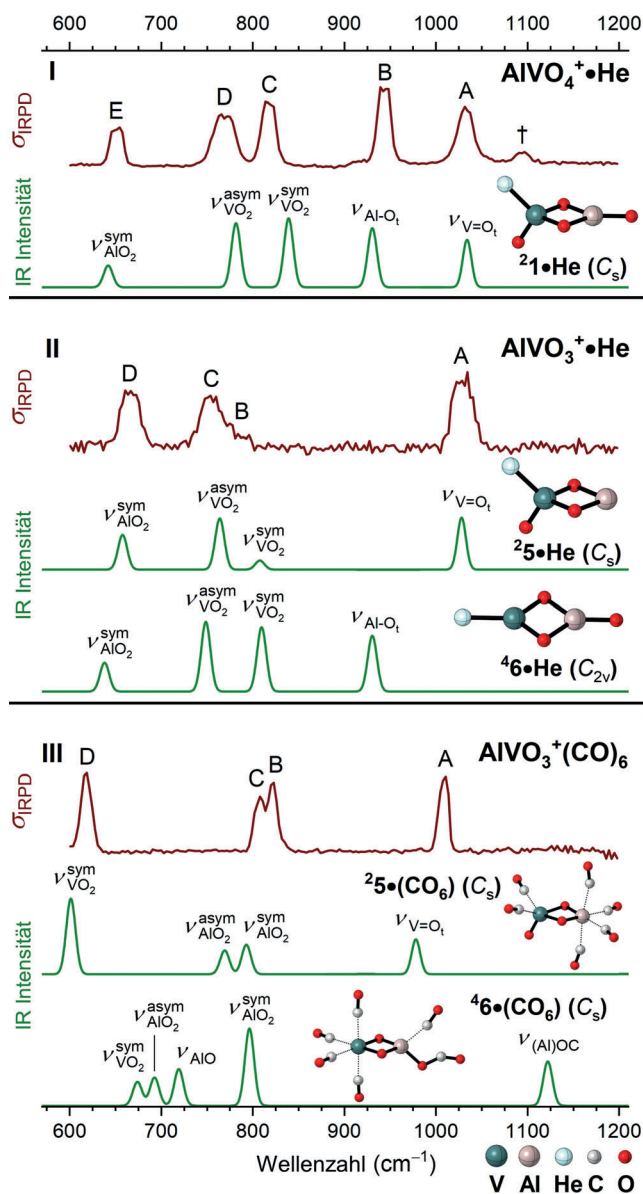


Abbildung 2. Vergleich der für I) [AlVO₄]⁴⁺·He, II) [AlVO₃]³⁺·He und III) [AlVO₃]³⁺·(CO)₆ gemessenen IRPD-Spektren (dunkelrote Linien) mit den harmonischen IR-Spektren (grüne Linien). Die Komplexe wurden entweder durch Massenselektion der jeweiligen [AlVO_x]⁴⁺-Kationen und anschließendes Einfangen in der Ionenfalle bei 12 K in reinem Heliumgas (I und II) oder durch Einfangen der [AlVO_x]⁴⁺-Kationen bei 60 K in einem Gasgemisch aus CO/He (III) gebildet. Die simulierten Spektren wurden durch Faltung der mit B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ berechneten harmonischen Frequenzen und Intensitäten mit einer Gaußkurve (10 cm⁻¹ volle Halbwertsbreite) erhalten. Frequenzen und Zuordnungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

berechnete IR-Spektrum nicht mit dem gemessenen Spektrum überein (Abbildung 2).

Des Weiteren fällt auf, dass die schwache IR-Bande B (783 cm⁻¹) in Feld II, die der symmetrischen Ringstreckschwingung der OVO-Gruppe zugeordnet wurde, der bedeutend stärkeren IR-Bande C in Feld I ([AlVO₄]⁴⁺·He) entspricht. Die erheblich geringere IR-Intensität dieser Bande im Spektrum von [AlVO₃]³⁺ lässt sich darauf zurückführen,

Tabelle 1: Vergleich der im Experiment beobachteten Bandenpositionen mit nach B3LYP-D3(BJ)/cc-pVTZ berechneten und skalierten harmonischen Übergangsenergien. Die Werte in Klammern geben die gemessene volle Halbwertsbreite des Übergangs an.

Bande	Experiment [cm ⁻¹]	skalierte harmonische Wellenzahl [cm ⁻¹]	Zuordnung
[AlVO₄He]⁺			
†	1094 (17)	n.a.	Oberton der antisymmetrischen AlO ₂ -Streckschwingung
A	1032 (19)	1034 ^[a]	VO-Streckschwingung
B	943 (16)	930 ^[b]	AlO-Streckschwingung
C	817 (18)	839 ^[b]	symmetrische VO ₂ -Streckschwingung
D	769 (28)	781 ^[b]	antisymmetrische VO ₂ -Streckschwingung
E	651 (16)	641 ^[b]	symmetrische AlO ₂ -Streckschwingung
[AlVO₃He]⁺⁺			
A	1029 (21)	1028 ^[a]	VO-Streckschwingung
B	783 (20)	808 ^[b]	symmetrische VO ₂ -Streckschwingung
C	754 (24)	764 ^[b]	antisymmetrische VO ₂ -Streckschwingung
D	666 (20)	658 ^[b]	symmetrische AlO ₂ -Streckschwingung
[AlVO₃(CO)₆]⁺⁺			
A	1008 (10)	978 ^[a]	VO-Streckschwingung
B	822 (10)	793 ^[b]	symmetrische AlO ₂ -Streckschwingung
C	807 (11)	769 ^[b]	antisymmetrische AlO ₂ -Streckschwingung
D	618 (12)	601 ^[b]	symmetrische VO ₂ -Streckschwingung

[a] Skalierungsfaktor 0.9167 (VO-Streckschwingungen). [b] Skalierungsfaktor 0.9832 (alle restlichen Moden).

dass im [AlVO₃]⁺⁺-Cluster nur eine kleine Dipolmomentsänderung mit dieser Schwingungsmoden verbunden ist (weitere Details hierzu finden sich in Abbildung S1).

Als nächstes soll nun der zentralen Frage, ob das Isomer **5** auch – und möglicherweise ausschließlich – durch die Reaktion des Redox-Paares [AlVO₄]^{+/0}/CO gebildet wird, nachgegangen werden. Zu diesem Zweck wurde ein Gasgemisch aus Kohlenmonoxid und Helium in die Ionenfalle eingeleitet, wobei die höhere Temperatur von 60 K verhindert, dass CO an den Wänden der Ionenfalle kondensiert. Die gemessenen Flugzeit-Massenspektren (siehe Abbildung S3) zeigen, dass auch unter Mehrfachstoßbedingungen das [AlVO₄]⁺⁺ sehr effizient (> 98 %; siehe Abbildung S3) in [AlVO₃]⁺⁺ umgewandelt wird. Weitere Stöße mit CO-Molekülen, die unter den gegebenen Bedingungen unvermeidbar sind, führen ausschließlich zur “Solvatisierung” von [AlVO₃]⁺⁺ durch CO, d.h. zur Bildung der Komplexe [AlVO₃]⁺⁺(CO)₀₋₇. Dabei wird hauptsächlich der [AlVO₃]⁺⁺(CO)₆-Komplex gebildet (siehe hierzu Abbildung S2), dessen IRPD-Spektrum sich anhand des CO-Verlustes messen lässt und in Feld III von Abbildung 2 dargestellt ist. Der dort gezeigte Vergleich mit

den simulierten IR-Spektren der Isomere **5**-(CO)₆ und **6**-(CO)₆ liefert den deutlichen Hinweis, dass in der Tat das am Hauptgruppenmetallatom gebundene Sauerstoffatom der Al-O_T-Gruppe in der Redox-Reaktion übertragen wird.^[20] Die Beobachtung, dass Hauptgruppenmetalloxide eher als Übergangsmetalloxide in diversen katalytischen Prozessen als aktives Zentrum fungieren, scheint eine allgemeine Struktureigenschaft einer ganzen Reihe von Metalloxidclustern zu sein.^[21] Darüber hinaus spielen diese Zentren auch bei der thermischen Aktivierung starker C-H-Bindungen durch Metall-Oxyl-Gruppen eine entscheidende Rolle, wie in einem anderen Zusammenhang bereits berichtet wurde.^[22]

Es ist uns damit gelungen, das aktive Zentrum im heteronuklearen Metalloxidcluster [AlVO₄]⁺⁺ mittels IRPD-Spektroskopie eindeutig zuzuordnen. Solche Gasphasencluster dienen als Modellsysteme, an denen zum einen hochwertige Rechnungen durchgeführt werden können und zum anderen Sauerstoffatom-Übertragungsprozesse, die Teilschritte in komplexeren katalytischen Zyklen darstellen, untersucht werden können.^[23] Der hier verfolgte Ansatz, potenziell interessante Reaktionen zuerst durch hochempfindliche Massenspektrometrie aufzuspüren und diese danach durch die aufwendigere Methode der Gasphasen-Schwingungsspektroskopie kryogener Ionen im Zusammenwirken mit Elektronenstrukturrechnungen zu erforschen, ermöglicht die Entschlüsselung der Struktureigenschaften von isobaren und isomeren Systemen. Darüber hinaus ist er vielseitig anwendbar, beispielsweise zur zukünftigen Untersuchung der Umwandlung von Methan mit Kohlendioxid durch metallbasierte Heterogenkatalysatoren.^[24]

Danksagung

Die Arbeiten an der TU Berlin wurden vom FCI und der DFG (“UniCat”) unterstützt. Die AG Asmis dankt der DFG für Unterstützung im Rahmen des SFB 1109 “Understanding of Metal Oxide/Water Systems at the Molecular Scale”. Die Arbeiten an der Zhejiang University wurden vom “Fundamental Research Funds for the Central Universities of China” (2018QNA4040) gefördert. Weiterer Dank gilt Dr. Thomas Weiske, Dr. Maria Schlangen-Ahl, Dr. Xiaoyan Sun und Sandy Gewinner für ihre technische Unterstützung sowie Andrea Beck für ihr Mitwirken beim Erstellen des Manuskripts.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

[1] a) H.-J. Freund, G. Meijer, M. Scheffler, R. Schlögl, M. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10064–10094; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10242–10275; b) B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F.

- Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li, T. Zhang, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 634–641; c) A. Nilsson, J. LaRue, H. Öberg, H. Ogasawara, M. Dell’Angela, M. Beye, H. Öström, J. Gladh, J. K. Nørskov, W. Wurt, F. Abild-Pedersen, L.-G. M. Pettersson, *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *675*, 145–173.
- [2] Siehe folgende Übersichtsartikel: a) D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336–2354; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388–2406; b) M. L. Kimble, A. W. Castleman, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 163–167; c) Z.-C. Wang, S. Yin, E. R. Bernstein, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2415–2419; d) Q.-Y. Liu, S.-G. He, *Chem. J. Chin. Univ.* **2014**, *35*, 665–688; e) S. M. Lang, I. Fleischer, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, U. Landman, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2275–2289; f) H. Schwarz, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4302–4314; g) weitere Literaturstellen finden sich bei: L.-N. Wang, X.-N. Li, L.-X. Jiang, B. Yang, Q.-Y. Liu, H.-G. Xu, W.-J. Zheng, S.-G. He, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3349–3353; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 3407–3411.
- [3] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1286–1287.
- [4] a) J. J. Melko, S. G. Ard, J. A. Fournier, J. Li, N. S. Shuman, H. Guo, J. Troe, A. A. Viggiano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11257–11267; b) V. G. Ushakov, J. Troe, R. S. Johnson, H. Guo, S. G. Ard, J. J. Melko, N. S. Shuman, A. A. Viggiano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19700–19708.
- [5] a) H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *237*, 75–105; b) D. Schröder, S. Shaik, H. Schwarz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 139–145; c) J. N. Harvey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 331–343; d) S. Shaik, *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *354/355*, 5–14; e) J. N. Harvey, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2014**, *4*, 1–14.
- [6] a) G. K. Koyanagi, D. K. Böhme, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8964–8968; b) V. V. Lavrov, V. Blagojevic, G. K. Koyanagi, G. Orlova, D. K. Böhme, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5610–5624; c) V. Blagojevic, G. Orlova, D. K. Böhme, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3545–3555.
- [7] M. Brönstrup, D. Schröder, I. Kretschmar, H. Schwarz, J. N. Harvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 142–147.
- [8] J. Sauer, H.-J. Freund, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 109–125.
- [9] H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1926**, *30*, 145–171.
- [10] Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, T. Weiske, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12351–12354; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12559–12562.
- [11] Von einem der Gutachter wurde die Vermutung geäußert, dass bei der Oxidation von $^2[\text{AlVO}_3]^+$ durch N_2O auch elektronisch angeregtes $^4[\text{AlVO}_4]^+$ entsteht. Dieser Prozess ist zwar Spinverboten, und ein Teil der freiwerdenden Energie von 219 kJ mol^{-1} wird sicherlich in kinetische Energie umgesetzt. Dennoch kann dieser Prozess rein energetisch nicht ausgeschlossen werden, da $^4[\text{AlVO}_4]^+$ “nur” 130 kJ mol^{-1} über dem Grundzustand $^2[\text{AlVO}_4]^+$ liegt.
- [12] Siehe einen der folgenden Übersichtsartikel zur FEL-IRPD-Spektroskopie: a) K. R. Asmis, J. Sauer, *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 542–562; b) K. R. Asmis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9270–9281; c) L. Jašíková, J. Roithová, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3374–3390.
- [13] Zu diesem Ansatz ist der folgende Essay lesenswert: “Kombination von hochwertiger Spektroskopie, Quantenchemie und Katalyse: nicht nur eine Modeerscheinung”; F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11003–11010; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11147–11154.
- [14] G. von Helden, A. Kirilyuk, D. van Heijnsbergen, B. Sartakov, M. A. Duncan, G. Meijer, *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 31–39.
- [15] K. R. Asmis, G. Meijer, M. Brümmer, C. Kaposta, G. Santambrogio, L. H. Wöste, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6461–6470.
- [16] L. Jiang, T. Wende, P. Claes, S. Bhattacharyya, M. Sierka, G. Meijer, P. Lievens, J. Sauer, K. R. Asmis, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11187–11192.
- [17] N. Dietl, T. Wende, K. Chen, L. Jiang, M. Schlangen, X. Zhang, K. R. Asmis, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3711–3721.
- [18] X. Song, M. R. Fagiani, S. Gewinner, W. Schöllkopf, K. R. Asmis, F. A. Bischoff, F. Berger, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 244305.
- [19] X. Song, M. R. Fagiani, S. Debnath, M. Gao, S. Maeda, T. Taketsugu, S. Gewinner, W. Schöllkopf, K. R. Asmis, A. Lyalin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 23154–23161.
- [20] Die Struktur 6-(CO)_6 sollte man besser als einen Komplex von $[\text{AlVO}_2]^+$ mit fünf CO- und einem CO_2 -Liganden ansehen. Sollte dieser Komplex in der Redox-Reaktion überhaupt gebildet werden, müsste es infolge der Photoabsorption zur Abspaltung von n CO und CO_2 kommen, was aber nicht der Beobachtung entspricht.
- [21] a) G. E. Johnson, R. Mitríć, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13912–13920; b) G. E. Johnson, R. Mitríć, M. Nöbller, E. C. Tyo, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5460–5470; c) J.-B. Ma, Z.-C. Wang, M. Schlangen, S.-G. He, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1226–1230; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1264–1268; d) J.-B. Ma, B. Xu, J.-H. Meng, X.-N. Wu, X.-L. Ding, X.-N. Li, S.-G. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2991–2998; e) X. Sun, S. Zhou, L. Yue, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 9990–9993; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 10122–10126.
- [22] Übersichtsartikel: a) X.-L. Ding, X.-N. Wu, Y.-X. Zhao, S.-G. He, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 382–390; b) N. Dietl, M. Schlangen, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5544–5555; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5638–5650; c) W. Lai, C. Li, H. Chen, S. Shaik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5556–5578; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5652–5676; d) H. Schwarz, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 1413–1431; e) H. Schwarz, S. Shaik, J. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17201–17212.
- [23] Anmerkung bei der Korrektur (16. Mai 2018): Dr. A. Viggiano hat uns am 15. Mai 2018 über seine Experimente/Rechnungen zur Rolle nicht-reaktiver Bindungsstellen im $[\text{AlVO}_x]^+/\text{CO}/\text{N}_2\text{O}$ -Redox-System ($x=3, 4$) informiert. In Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen bildet die endständige Al–O₂-Gruppe das aktive Zentrum. Die (nicht-reaktive) Bildung eines N_2O -Komplexes am Vanadiumatom ist ursächlich für die reduzierte Effizienz des Redox-Prozesses.
- [24] Viele Literaturverweise hierzu finden sich bei: J. Li, P. González-Navarrete, M. Schlangen, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7780–7789.