

# Side-on- oder End-on-Koordination von O<sub>2</sub> am FSO<sub>3</sub>-Radikal: Matrixisolation und Ab-initio-Untersuchung von FSO<sub>5</sub>\*\*

Helmut Beckers, Placido Garcia, Helge Willner,\* Gustavo A. Argüello, Carlos J. Cobos und Joseph S. Francisco\*

Professor Friedhelm Aubke zum 75. Geburtstag gewidmet

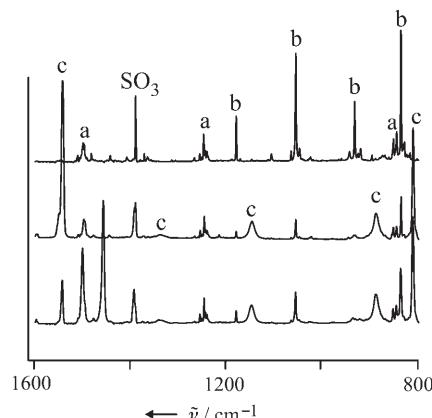
Oxy-Radikale von Nichtmetall-Verbindungen mit Stickstoff, Chlor oder Schwefel spielen eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie und bilden im Allgemeinen schwache Komplexe mit Disauerstoff. Eine Studie über die Kinetik von Bildung und Zerfall eines FSO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Komplexes<sup>[1]</sup> fand unser Interesse. Das als lineares Trioxy-Radikal FSO<sub>2</sub>OOO angenommene Intermediat wurde spektroskopisch über eine starke, sichtbare Absorption bei 450 nm nachgewiesen.<sup>[1]</sup> Es bildet sich bei der Laserphotolyse ( $\lambda = 193$  nm) von FSO<sub>2</sub>OF in Gegenwart von O<sub>2</sub> und zerfällt innerhalb weniger Millisekunden zu FSO<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>.<sup>[1]</sup> Die kurze Lebensdauer erschwerte bisher eine weitergehende spektroskopische Untersuchung dieser Spezies. Wir haben bereits O<sub>2</sub>-Komplexe von Oxy-

Radikalen, z.B. CF<sub>3</sub>O/O<sub>2</sub>,<sup>[2]</sup> SF<sub>5</sub>O/O<sub>2</sub>,<sup>[3]</sup> und ClO<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>,<sup>[4]</sup> in Edelgasmatrizes untersucht; Disauerstoff-Komplexe von Polyoxy-Radikalen wie FSO<sub>3</sub> sind bisher allerdings noch nicht ausreichend charakterisiert worden. Hier berichten wir über die Matrixisolation sowie über eine kombinierte UV/Vis/Infrarot-spektroskopische und quantenmechanische Charakterisierung des FSO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>-Komplexes.

Das Infrarotspektrum der Vorstufe für die Synthese von FSO<sub>3</sub>, des Peroxids FSO<sub>2</sub>OOSO<sub>2</sub>F (S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub>)<sup>[5,6]</sup> das in festem Argon bei 14 K oder in Neon bei 6 K isoliert wurde, zeigte keine Verunreinigungen, wohl aber eine Aufspaltung der Banden wegen des Auftretens unterschiedlicher Rotamere. Mit steigender Temperatur der Pyrolysedüse während der Matrixabscheidung ändern sich die relativen Intensitäten dieser Rotamerenbanden, und es erscheinen zusätzliche Banden des FSO<sub>3</sub>-Radikals.<sup>[7]</sup> Dieses bildet sich bei der thermischen Dissoziation von S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> nach Gleichung (1).



Wie aus Abbildung 1 (obere Reihe) hervorgeht, ist das eingesetzte S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>F<sub>2</sub> bei einer Pyrolysetemperatur von 160°C nahezu vollständig dissoziiert. Die Spektren zeigen viel schwächere Banden von HSO<sub>3</sub>F, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, HF und S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>F<sub>2</sub> als die Spektren aus früheren Arbeiten.<sup>[7]</sup>



**Abbildung 1.** Infrarotspektrum der Produkte der Pyrolyse von FSO<sub>2</sub>OOSO<sub>2</sub>F bei 160°C, isoliert in einer Ne-Matrix (obere Reihe), in einer mit 10% Sauerstoff (<sup>16/16</sup>O<sub>2</sub>) dotierten Ne-Matrix (mittlere Reihe) und in einer mit 10% Sauerstoff (<sup>16/18</sup>O<sub>2</sub>) dotierten Ne-Matrix (untere Reihe): Banden von a) FSO<sub>2</sub>OOSO<sub>2</sub>F, b) FSO<sub>3</sub> und c) FSO<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>.

[\*] Dr. H. Beckers, Dr. P. Garcia, Prof. Dr. H. Willner

FB C – Anorganische Chemie  
Bergische Universität Wuppertal  
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)  
Fax: (+49) 202-439-3053  
E-Mail: willner@uni-wuppertal.de

Prof. Dr. J. S. Francisco  
Department of Chemistry  
Earth and Atmospheric Sciences  
Purdue University  
1393 H.C. Brown Building, West Lafayette IN 47907 (USA)  
Fax: (+1) 765-494-0239  
E-Mail: francisc@purdue.edu

Prof. Dr. G. A. Argüello  
INFIQC  
Dpto de Físico Química  
Fac. de Ciencias Químicas  
Universidad Nacional de Córdoba  
Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba (Argentinien)

Dr. C. J. Cobos  
INIFTA  
Dpto de Química  
Fac. de Ciencias Exactas  
Universidad Nacional de La Plata CONICET, CICPBA  
Casilla de Correo 16, Sucursal 4, 1900 La Plata (Argentinien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde finanziell von der DFG und der Europäischen Kommission, Projekt-Nr. MRTN-CT-2004-512202, „Quantitative Spectroscopy for Atmospheric and Astrophysical Research“ (QUASAAR) gefördert. G.A.A. dankt der Volkswagen-Stiftung für ein Stipendium für den Austausch von Wissenschaftlern, und C.J.C. dankt dem Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie Göttingen für finanzielle Unterstützung aus dem Projekt „Partner Group for Chlorofluorocarbons in the Atmosphere“.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

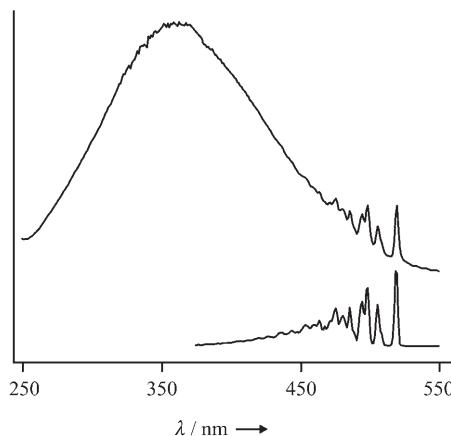
Zur Untersuchung der Reaktion von  $\text{FSO}_3$ -Radikalen mit molekularem Sauerstoff wurden die Thermolyseprodukte von  $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$  in einer  $\text{Ne}/\text{O}_2$ -Matrix mit 10%  $\text{O}_2$  analysiert. Dieses Experiment führte zu einer starken Abnahme der Intensität aller Banden von  $\text{FSO}_3$  sowie zum Erscheinen zusätzlicher, breiter Banden des neu gebildeten  $\text{FSO}_3/\text{O}_2(\text{FSO}_5)$ -Komplexes, wie der Ausschnitt aus dem IR-Spektrum in Abbildung 1 (mittlere Reihe) zeigt.

Im UV/Vis-Spektrum trat außerdem eine sehr starke und breite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 360 nm auf. Das Spektrum in Abbildung 2, obere Reihe,

**Tabelle 1:** Berechnete IR-Daten für zwei Isomere von  $\text{FSO}_3/\text{O}_2$ , experimentelle Bandenlagen [ $\text{cm}^{-1}$ ],  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenverschiebungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] sowie eine Zuordnung der beobachteten Grundschwingungen des matrixisolierten Komplexes.

beob.: $\text{FS}^{16}\text{O}_3/^{16}\text{O}_2$ <sup>[a]</sup>	$\Delta\nu^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ <sup>[b]</sup>	Zuordnung	ber.: <sup>[c]</sup>	
$\text{Ne}/\text{O}_2$ -Matrix	$\text{Ar}/\text{O}_2$ -Matrix	$\text{Ar}/\text{O}_2$ -Matrix	Isomer I <sup>[d]</sup>	Isomer II <sup>[d]</sup>
1543.8 (100)	1540.6	0.0	$\nu(\text{OO})$	1623 (567) 1628 (651)
1340 (5)	1335	40.2	$\nu_{as}(\text{SO}_2)$	1240 (26)
1148.6 (23)	1142.2	47.4	$\nu_s(\text{SO}_2)$	1105 (77) 1162 (18)
888.9 (38)	893.4	27.0	$\nu(\text{SO})$	927 (64) 1078 (71) 1012 (1)
811.1 (54)	811.1	12.9	$\nu(\text{SF})$	798 (215) 796 (226)
543.2 (16)	544.3	18.5	$\delta(\text{SO}_2)$	534 (28) 537 (26)
392.6 (7)	398.8	17.2	$\delta(\text{FSO})$	447 (7) 444 (2)

[a] Intensivste Matrixlage; relative integrierte Intensität in Klammern. [b] Isotopenverschiebung von  $\text{FS}^{18}\text{O}_3/^{16}\text{O}_2$  relativ zu  $\text{FS}^{16}\text{O}_3/^{16}\text{O}_2$ . [c] UB3LYP/6-311 + G(3df), absolute Bandenintensität [ $\text{km mol}^{-1}$ ] in Klammern. [d] Zuordnung siehe Lit. [9].

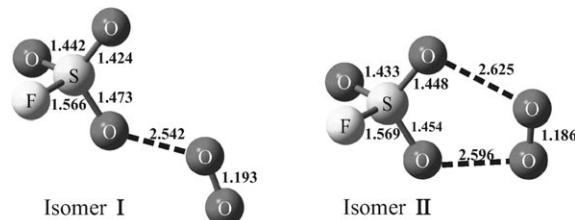


**Abbildung 2.** UV/Vis-Absorptionsspektrum von  $\text{FSO}_3$  (untere Reihe) und  $\text{FSO}_3/\text{O}_2$  (obere Reihe), die bei der Pyrolyse von  $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$  erhalten und bei 6 K in einer  $\text{Ne}$ -Matrix bzw. einer  $\text{Ne}$ -Matrix mit 10% Sauerstoff isoliert wurden.

zeigt eine Überlagerung der Spektren von  $\text{FSO}_5$  und ca. 50% nicht umgesetztem  $\text{FSO}_3$ . Die integrierte Absorption von  $\text{FSO}_5$  ist wesentlich stärker als die des strukturierten  $^2\text{E}(2)-\tilde{\chi}^2\text{A}_2$ -Übergangs von  $\text{FSO}_3$ . Dieser Befund stimmt mit den kürzlich beobachteten Absorptionsquerschnitten von  $\text{FSO}_5$  und  $\text{FSO}_3$  bei 450 nm überein ( $4.4 \times 10^{-17}$ <sup>[1]</sup> bzw.  $3.64 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Molek}\ddot{\text{u}}\text{l}^{-1}$ <sup>[18]</sup>).

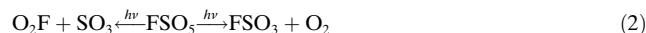
Experimentelle Lagen und Intensitäten der IR-Banden des  $\text{FSO}_3/\text{O}_2$ -Komplexes sind in Tabelle 1 den auf dem UB3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau berechneten Werten zweier Isomeren des Komplexes gegenübergestellt.<sup>[9]</sup> Die beiden Isomeren, ein lineares Trioxy-Radikal,  $\text{FSO}_2\text{OOO}$  (**I**), und ein cyclisches Isomer **II** mit side-on-koordiniertem  $\text{O}_2$  am  $\text{FSO}_3$ -Radikal, sind in Abbildung 3 dargestellt. Die beiden Isomeren haben auf dem Theorie-Niveau der Rechnungen sehr ähnliche Bildungsenthalpien (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen).

Die Zusammensetzung des  $\text{FSO}_3/\text{O}_2$ -Komplexes wurde in Photolyse-Experimenten bestätigt. Bei der Photolyse von



**Abbildung 3.** Auf dem UB3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau berechnete Strukturen von zwei isomeren  $\text{FSO}_3/\text{O}_2$ -Komplexen (Abstände in  $\text{\AA}$ ).

matrixisoliertem  $\text{FSO}_3$ ,  $\text{FSO}_5$  und  $\text{O}_2$  mit sichtbarem Licht verschwanden zeitgleich alle  $\text{FSO}_5$ -Banden, und neue Banden der Zersetzungsprodukte  $\text{SO}_3$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{O}_2\text{F}$ <sup>[11]</sup> und  $\text{FSO}_3$ <sup>[7]</sup> traten auf. Die Entstehung dieser Produkte weist auf zwei unterschiedliche, stöchiometrische Photolysereaktionen (2) hin,



die entweder gleichzeitig oder nacheinander ablaufen können. Im zweiten Fall kann  $\text{FSO}_5$  zunächst  $\text{O}_2$  abspalten, das so gebildete  $\text{FSO}_3$  dissoziert zu  $\text{SO}_3 + \text{F}$ , und die F-Atome reagieren anschließend mit  $\text{O}_2$  zu  $\text{O}_2\text{F}$ .

Die stärkste Bande des in einer  $\text{Ne}$ -Matrix isolierten  $\text{FSO}_3/\text{O}_2$ -Komplexes liegt bei 1543.8  $\text{cm}^{-1}$ , die der durch Komplexbildung IR-aktivierten O-O-Schwingung zuzuordnen ist. Sie wird begleitet von einem starken Oberton bei 3063.4  $\text{cm}^{-1}$  (nicht abgebildet). In Experimenten mit einer  $^{16/18}\text{O}$ -Gleichgewichtsmischung spalten diese Banden jeweils drei Komponenten auf, die bei 1543.8, 1501.5 und 1458.2  $\text{cm}^{-1}$  (Abbildung 1, untere Reihe) bzw. 3063.4, 2981.6 und 2896.2  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Auf den ersten Blick weist dieses  $^{16/18}\text{O}$ -Isotopenmuster auf äquivalent gebundene Sauerstoffatome der  $\text{O}_2$ -Einheit hin, sodass eine End-on- $\text{O}_2$ -Koordination, analog zu der in den linearen Trioxy-Radikalen  $\text{XO}-\text{OO}$  ( $\text{XO} = \text{F}_3\text{CO}$ ,<sup>[2]</sup>  $\text{F}_5\text{SO}$ ,<sup>[3]</sup> und  $\text{ClO}_4$ ,<sup>[4]</sup>) zumindest ausgeschlossen wurde. Es zeigt sich jedoch, dass die  $^{16/18}\text{O}$ -Isotopenmuster der

$O_2$ -Einheiten von  $F-OO^{[11]}$  und dem erst kürzlich untersuchten  $F_3CO-OO^{[12,13]}$  sehr ähnlich zu dem von  $FSO_3/O_2$  sind. Obwohl es im Fall von end-on-koordinierten Peroxy-Radikalen vier unterschiedliche Isotopomere gibt ( $R-^{16}O^{16}O$ ,  $R-^{16}O^{18}O$ ,  $R-^{18}O^{16}O$ ,  $R-^{18}O^{18}O$ ), treten im IR-Spektrum dieser Verbindungen lediglich drei O-O-Valenzbanden auf. Das  $^{16/18}O$ -Isotopenmuster der O-O-Valenzschwingung lässt somit keine eindeutigen Rückschlüsse auf eine End-on- oder Side-on-Koordination der  $O_2$ -Einheit zu.

Außer der Bande der O-O-Valenzschwingung von  $FSO_3/O_2$  erscheinen vier weitere starke IR-Banden im Erwartungsbereich der S-O/F-Valenzschwingungen bei 1335, 1142, 893 und  $811.1\text{ cm}^{-1}$ , die sich zweifelsfrei Strettschwingungen der  $FSO_3$ -Einheit zuordnen lassen. Diese Banden sind sehr breit; insbesondere die S-O-Banden zeigen eine große Halbwertsbreite von  $12\text{ cm}^{-1}$  (Abbildung 1, mittlere Reihe), während die Halbwertsbreite der Bande der S-F-Schwingung bei  $811.1\text{ cm}^{-1}$  lediglich  $3.7\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Außerdem zeigen diese Banden keine Aufspaltung und keine Verschiebung in Experimenten mit  $^{18}O$ -angereichertem Disauerstoff.

Da weder die berechneten relativen Energien (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen) noch ein Vergleich von experimentellen und berechneten Grundschwingungs-Wellenzahlen (Tabelle 1 sowie Tabellen S2 und S3 in den Hintergrundinformationen)<sup>[9]</sup> eindeutige Belege für die bevorzugte Bildung entweder eines linearen oder eines cyclischen Isomers liefern, wurden zusätzliche Matrixisolationsexperimente mit  $^{18}O$ -angereichertem  $S_2O_6F_2^{[13]}$  durchgeführt. Diese Experimente geben Einblick in den Koordinationsmodus der  $O_2$ -Einheit im  $FSO_3/O_2$ -Komplex. Die beobachteten  $^{16/18}O$ -Isotopenverschiebungen beim Einsatz von zu 95 % mit  $^{18}O$  angereichertem  $S_2O_6F_2^{[12]}$  sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. In Experimenten mit weniger stark angereichertem  $S_2^{18}O_6F_2$  (64 %) spalten die Banden bei 1335 und  $1142\text{ cm}^{-1}$  jeweils in drei Gruppen von partiell überlappenden Banden auf. Dieses Muster weist auf eine Beteiligung von zwei äquivalenten oder nahezu äquivalenten O-Atomen hin. Sowohl die  $^{18}O/^{16}O$ -Isotopenverschiebungen von  $\Delta\nu=40.2$  und  $47.7\text{ cm}^{-1}$  als auch die Lage dieser Banden entsprechen den Erwartungen für zwei terminale S=O-Valenzschwingungen einer SO<sub>2</sub>-Gruppe. Ein analoges Aufspaltungsmuster zeigen die Banden  $\nu_3$  ( $1351.3\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu=43.5\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\nu_1$  ( $1147.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta\nu=50.0\text{ cm}^{-1}$ ) von molekularem SO<sub>2</sub>.<sup>[14]</sup>

Die breite Bande bei  $893\text{ cm}^{-1}$  spaltet lediglich in zwei nicht weiter aufgelöste Linien auf. Die Aufspaltung beträgt ca.  $27\text{ cm}^{-1}$ , und das Verhältnis der  $^{18}O/^{16}O$ -Wellenzahlen,  $866.4/893.4=0.970$ , ist nur wenig größer als der berechnete Wert für eine zweiatomige SO-Gruppe (0.962). Somit weisen das  $^{18}O/^{16}O$ -Isotopenmuster und die Position dieser Schwingung bei  $893\text{ cm}^{-1}$  zweifelsfrei auf eine einzige S-O-Einfachbindung hin. Die sehr starke Bande bei  $811\text{ cm}^{-1}$  wird wegen ihrer deutlich kleineren  $^{18}O/^{16}O$ -Isotopenverschiebung von  $12\text{ cm}^{-1}$  der S-F-Valenzschwingung der  $FSO_3$ -Einheit zugeordnet. Aus dem  $^{18}O/^{16}O$ -Isotopenmuster und der Lage der drei SO-Valenzschwingungsbanden geht somit hervor, dass die Reaktion von  $FSO_3$  mit  $O_2$  zum linearen Isomer **I** und nicht zum cyclischen Isomer **II** führt, denn für **II** werden zwei äquivalente S-O-Einfachbindungen und nur eine terminale S=O-Bindung erwartet. Obwohl DFT-Rechnungen zufolge

beide Isomere nahezu energiegleich sein sollten (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen), wurde nur **I** experimentell nachgewiesen.

Das bei 6 K in mit 10 %  $O_2$  dotierten Ne-Matrizes isolierte  $FSO_3$  wird nur zum Teil zu  $FSO_5$ -Radikalen umgesetzt (Abbildung 1). Der Umsatz in Ar-Matrizes (ca. 14 K), die mit der gleichen Menge Sauerstoff dotiert sind, erfolgt dagegen quantitativ. Diese Beobachtung lässt auf eine niedrige, wenngleich signifikante Aktivierungsenergie für die bimolekulare Reaktion von  $FSO_3$  mit  $O_2$  schließen. Auf eine quantitative Reaktion in  $O_2$ -dotierten Ar-Matrizes weist auch das Auftreten der intensivsten  $FSO_3/O_2$ -Banden in den IR-Spektren früherer Arbeiten hin: Nibler et al.<sup>[7]</sup> beobachteten in den Spektren von in einer Ar-Matrix isoliertem  $FSO_3$  schwache Banden bei  $1544$  und  $811\text{ cm}^{-1}$  und ordneten diese der unbekannten Spezies „A“ zu, die nun als das  $FSO_3/O_2$ -Radikal identifiziert werden kann, das sich vermutlich mit Spuren von Luft gebildet hat.

Die ermittelte Bindungsenthalpie des  $FSO_3/O_2$ -Komplexes von  $42.7\text{ kJ mol}^{-1}$  (Tabelle 2) ist in Einklang mit dem

**Tabelle 2:** Ermittlung der Bindungsenthalpie von  $FSO_3/O_2$  auf der Grundlage isodesmischer Reaktionen und experimenteller Aktivierungsenergien ( $\Delta H_{298}$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).

Reaktion	$\Delta H_{298}$
$FSO_3/O_2 + FSO_2OF \rightarrow FSO_2OOO_2SF + O_2F$	(1) $35.1^{[a]}$
$FSO_2OOO_2SF \rightarrow FSO_3 + FSO_3$	(2) $92.4 \pm 2.9^{[8]}^{[b]}$
$FSO_3 + F \rightarrow FSO_2OF$	(3) $-138.4 \pm 3.8^{[15]}^{[b]}$
$O_2F \rightarrow F + O_2$	(4) $53.6^{[c]}$
$FSO_3/O_2 \rightarrow FSO_3 + O_2$	(5) $42.7^{[d]}$

[a] Berechneter Wert der isodesmischen Reaktion (UB3LYP/6-311+G(3df)-Niveau). [b] Experimentelle Aktivierungsenergie (Hochdruckgrenze; Annahme:  $E_{a,\infty} \cong \Delta H_{298}$ ). [c] Aus den Bindungsenthalpien von F ( $79.2 \pm 0.3\text{ kJ mol}^{-1}$ ) und  $O_2F$  ( $25.6 \pm 2.1\text{ kJ mol}^{-1}$ ) (Lit. [16]) ermittelter Wert. [d] Aus den Reaktionsenthalpien von (1)–(4) berechneter Wert.

theoretischen Wert von  $44.4\text{ kJ mol}^{-1}$  aus Rechnungen auf dem PMP2//MP2/6-311+G(3df)-Niveau und mit Befunden aus neueren kinetischen Untersuchungen.<sup>[1]</sup> Zum Vergleich lassen sich die Bindungsdissoziationsenergien von  $F-OO$  ( $D_{298}^{\circ}=53.6\text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[16]</sup> und  $Cl-OO$  ( $D_{298}^{\circ}=23.2\text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[17]</sup> heranziehen. Trotz der geringen  $FSO_2O$ -OO-Bindungsenergie unterscheiden sich die Grundschwingungs-Wellenzahlen der  $FSO_3$ -Einheit im Komplex beträchtlich von denen des freien  $FSO_3$ -Radikals. Dies spricht für die Bildung einer neuen molekularen  $FSO_5$ -Spezies und weniger für die eines molekularen  $FSO_3/O_2$ -Van-der-Waals-Komplexes.

Die intensive UV-Bande von  $FSO_5$  bei  $360\text{ nm}$  (Abbildung 2) lässt sich einem Charge-Transfer-Übergang zuordnen [Gl. (3)]. Allerdings zeigt die Differenz aus der Elektronen-



affinität von  $FSO_3$  ( $534\text{ kJ mol}^{-1}$ )<sup>[18]</sup> und der Ionisierungsenergie von  $O_2$  ( $1170\text{ kJ mol}^{-1}$ ),<sup>[19]</sup> dass die spontane Bildung eines geladenen Komplexes  $O_2^+ FSO_3^-$  eher unwahrscheinlich ist.

lich ist. Die Rotverschiebung der Bande der O-O-Streckschwingung von  $\text{FSO}_5$  gegenüber der Absorption von matrixisoliertem  $\text{O}_2$  ( $1548 \text{ cm}^{-1}$ , IR-aktiv in der Matrix) spricht ebenfalls gegen einen  $\text{O}_2 \rightarrow \text{FSO}_5$ -Bruttoladungtransfer.

Der erste vollständig charakterisierte Disauerstoff-Komplex eines Polyoxy-Radikals – die Titelverbindung  $\text{FSO}_5$  – zeigt ungewöhnliche spektroskopische Eigenschaften und unerwartete Bindungseigenschaften. Wegen der aktiven Rolle von Oxy-Radikalen des Schwefels in der Chemie der Atmosphäre kommt dem  $\text{FSO}_5$ -Radikal eine besondere Bedeutung zu. Fluoroxy-Radikale wie  $\text{FSO}_3$  können für atmosphärisch relevante Spezies als molekulare Modelle fungieren, in denen ein OH-Radikal (das Oxidationsmittel mit der größten Bedeutung in der Atmosphäre) durch ein Fluoratom substituiert ist. Die eindeutige Charakterisierung von Komplexen mit Side-on- oder End-on- $\text{O}_2$ -Koordination an Polyoxy-Radikalen wie  $\text{FSO}_3$  bleibt eine Herausforderung.

## Experimentelles

Bis(fluorsulfuryl)peroxid wurde nach Literaturangaben<sup>[6]</sup> hergestellt und in Glas-Vakuumapparaturen gehandhabt.

Abscheidung der Matrices: Kleine Mengen (ca. 0.1 mmol) reiner Proben wurden in eine U-Rohrfalle überführt und auf eine Temperatur von  $-105^\circ\text{C}$  abgekühlt. Das Matrixgas – Argon, Neon oder eine Inertgas/Sauerstoff-Mischung – wurde über die kalte Probe geleitet ( $1\text{--}3 \text{ mmol h}^{-1}$ ), die resultierende Gasmischung in einem Quarz-Rohr (Inndurchmesser 4 mm mit einer Auslassöffnung von 1 mm, beheizt über eine Länge von 20 mm) auf ca.  $160^\circ\text{C}$  erhitzt und auf den kalten Matrixträger (14 oder 6 K für Ar- bzw. Ne-Matrices) abgeschieden. Photolyse-Experiments wurden mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe (TQ 150, Heraeus) in Kombination mit einer wassergekühlten Quarzlinsenoptik und verschiedenen Kantenfiltern (Schott) durchgeführt. Details der Matrixapparatur sind an anderer Stelle beschrieben.<sup>[20]</sup>

Spektroskopische Untersuchungen: Matrix-Infrarotspektren wurden unter Verwendung einer Transferoptik im Reflexionsmodus mit einem Bruker-IFS-66v-FT-Spektrometer aufgenommen. Im Bereich  $5000\text{--}650 \text{ cm}^{-1}$  wurden ein MCT-Detektor und ein KBr/Ge-Strahlteiler verwendet. Spektren wurden mit 64 Scans und einer apodisierten Auflösung von  $0.12 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Im Bereich  $650\text{--}80 \text{ cm}^{-1}$  wurden ein He(I)-gekühltes Si-Bolometer und ein Gebeschichteter 6- $\mu$ -Mylar-Strahlteiler eingesetzt. Spektren in diesem Bereich wurden mit 64 Scans und einer apodisierten Auflösung von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  registriert. Matrix-UV/Vis-Spektren wurden im Bereich  $200\text{--}600 \text{ nm}$  mit einem Lambda-900-Instrument (Perkin-Elmer) im Reflexionsmodus aufgenommen. Hierbei wurden zwei 2 m lange Quarzlichtleitfasern mit einer speziellen Kondensoroptik (Hellma) verwendet. Spektren wurden mit einem Spalt von 0.5 (oder 2) nm, einem Datenpunktabstand von 0.1 (0.4) nm und einer Messzeit pro Datenpunkt von 0.52 s aufgenommen.

Rechnungen: Quantenmechanische Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN03<sup>[21]</sup> durchgeführt. In allen Rechnungen wurde der 6-311+G(3df)-Basisatz<sup>[24]</sup> verwendet. Die Geometrieeoptimierung erfolgte mit Spin-unbeschränkten Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden und dem B3LYP-Hybridfunktional.<sup>[22,23]</sup> Alle stationären Punkte wurden über eine Analyse der Schwingungsfrequenzen als lokale Minima identifiziert. Darüber hinaus wurden vergleichende DFT-Untersuchungen zur relativen Enthalpie sowie zu den Grundschwingungs-Wellenzahlen von zwei isomeren  $\text{FSO}_5$ -Radikalen unter Verwendung verschiedener Hybridfunktionale (B3LYP, B98, mPW1PW91, PBE1PBE, B97-2) durchgeführt (siehe Tabellen S1–S3 in den Hintergrundinformationen). Adäquate

„Coupled-Cluster“-Rechnungen an  $\text{FSO}_5$  scheiterten bisher an der begrenzten Leistungsfähigkeit des verwendeten Computersystems.

Eingegangen am 24. Oktober 2006,  
veränderte Fassung am 7. Februar 2007  
Online veröffentlicht am 12. April 2007

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Matrixisolierung · Radikale · Schwingungsspektroskopie

- [1] A. E. Croce, C. J. Cobos, E. Castellano, *J. Fluorine Chem.* **1997**, 82, 91.
- [2] G. A. Argüello, H. Willner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 3466.
- [3] M. Kronberg, S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 253.
- [4] R. Kopitzky, H. Grothe, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5601.
- [5] F. B. Dudley, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 513.
- [6] D. Zhang, C. Wang, F. Mistry, B. Powell, F. Aubke, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 76, 83.
- [7] E. M. Suzuki, J. W. Nibler, K. A. Oakes, D. Eggers, Jr., *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, 58, 201.
- [8] C. J. Cobos, A. E. Croce de Cobos, H. Hippler, E. Castellano, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3089.
- [9] Ein Vergleich der experimentellen und berechneten Wellenzahlen fällt zugunsten von **I** aus, da sich die schwache Bande bei  $1335 \text{ cm}^{-1}$  (Ar-Matrix) keiner berechneten SO-Streckschwingung von **II** zuordnen lässt und die bei  $1012 \text{ cm}^{-1}$  vorhergesagte SO-Streckschwingung von **II** eine so geringe berechnete Intensität aufweist, dass ihr experimenteller Nachweis fraglich scheint. Die in Tabelle 1 angegebene Zuordnung führt jedoch zu einer besseren Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Wellenzahlen von **II**, wenn die schwache Bande bei  $1335 \text{ cm}^{-1}$  der Kombination  $(811 + 544) \text{ cm}^{-1} = 1355 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet wird. Weitergehende DFT-Rechnungen unter Verwendung von neueren, für schwach gebundene Komplexe geeignet erscheinenden Hybirdfunktionalen ergaben keine signifikanten Unterschiede zu den berechneten Wellenzahlen und Intensitäten in Tabelle 1 (siehe Tabellen S2 und S3 in den Hintergrundinformationen).
- [10] S.-H. Jou, M.-Y. Shen, C.-H. Yu, Y.-P. Lee, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5745.
- [11] M. E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 84, 74.
- [12] S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4690.
- [13] H. Willner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] L. Schriver-Mazzuoli, A. Schriver, M. Wierzejewska-Hnat, *Chem. Phys.* **1995**, 199, 227.
- [15] A. E. Croce de Cobos, C. J. Cobos, E. Castellano, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 274.
- [16] P. Campuzano-Jost, A. E. Croce, H. Hippler, M. Siefke, J. Troe, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 5317.
- [17] J. M. Nicovich, K. D. Kreutter, C. J. Shackelford, P. H. Wine, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 179, 367.
- [18] S. T. Arnold, T. M. Miller, A. A. Viggiano, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, 218, 207.
- [19] T. A. York, J. Comer, *J. Phys. B* **1983**, 16, 3627.
- [20] H. G. Schnöckel, H. Willner in *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications* (Hrsg.: B. Schrader), VCH, Weinheim, **1994**, S. 297.
- [21] Gaussian03 (Revision B.05): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [22] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [23] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [24] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650.