

Side-on- oder End-on-Koordination von O₂ am FSO₃-Radikal: Matrixisolation und Ab-initio-Untersuchung von FSO₅**

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 FSO₃/O₂-Komplexes^[1] fand unser Interesse. Das als lineares Trioxy-Radikal FSO₂OOO angenommene Intermediat wurde spektroskopisch über eine starke, sichtbare Absorption bei 450 nm nachgewiesen.^[1] Es bildet sich bei der Laserphotolyse ($\lambda = 193$ nm) von FSO₂OF in Gegenwart von O₂ und zerfällt innerhalb weniger Millisekunden zu FSO₃ + O₂.^[1] Die kurze Lebensdauer erschwerte bisher eine weitergehende spektroskopische Untersuchung dieser Spezies. Wir haben bereits O₂-Komplexe von Oxy-

Radikalen, z.B. CF₃O/O₂,^[2] SF₅O/O₂,^[3] und ClO₄/O₂,^[4] in Edelgasmatrices untersucht; Disauerstoff-Komplexe von Polyoxy-Radikalen wie FSO₃ 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 FSO₃/O₂-Komplexes.

Das Infrarotspektrum der Vorstufe für die Synthese von FSO₃, des Peroxids FSO₂OOSO₂F (S₂O₆F₂),^[5,6] 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 FSO₃-Radikals.^[7] Dieses bildet sich bei der thermischen Dissoziation von S₂O₆F₂ nach Gleichung (1).



Wie aus Abbildung 1 (obere Reihe) hervorgeht, ist das eingesetzte S₂O₆F₂ bei einer Pyrolysetemperatur von 160 °C nahezu vollständig dissoziiert. Die Spektren zeigen viel schwächere Banden von HSO₃F, H₂O, CO₂, HF und S₂O₅F₂ als die Spektren aus früheren Arbeiten.^[7]

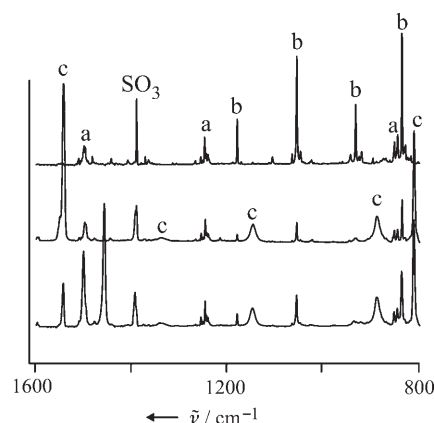


Abbildung 1. Infrarotspektrum der Produkte der Pyrolyse von FSO₂OOSO₂F bei 160 °C, isoliert in einer Ne-Matrix (obere Reihe), in einer mit 10% Sauerstoff (¹⁶/¹⁸O₂) dotierten Ne-Matrix (mittlere Reihe) und in einer mit 10% Sauerstoff (¹⁶/¹⁸O₂) dotierten Ne-Matrix (untere Reihe): Banden von a) FSO₂OOSO₂F, b) FSO₃ und c) FSO₃/O₂.

[*] 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“ (QUA-SAAR) 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 FSO_3 -Radikalen mit molekularem Sauerstoff wurden die Thermolyseprodukte von $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_2$ in einer Ne/O_2 -Matrix mit 10 % O_2 analysiert. Dieses Experiment führte zu einer starken Abnahme der Intensität aller Banden von FSO_3 sowie zum Erscheinen zusätzlicher, breiter Banden des neu gebildeten FSO_3/O_2 (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,

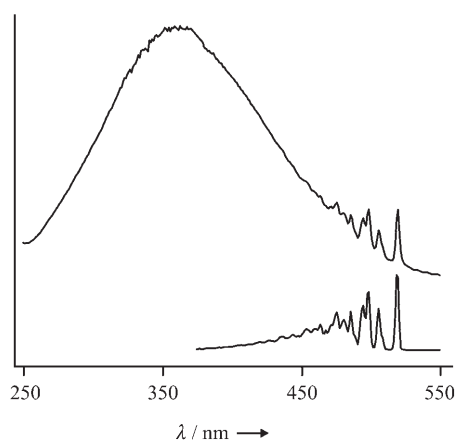


Abbildung 2. UV/Vis-Absorptionsspektrum von FSO_3 (untere Reihe) und FSO_3/O_2 (obere Reihe), die bei der Pyrolyse von $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$ erhalten und bei 6 K in einer Ne-Matrix bzw. einer Ne-Matrix mit 10 % Sauerstoff isoliert wurden.

zeigt eine Überlagerung der Spektren von FSO_5 und ca. 50 % nicht umgesetztem FSO_3 . Die integrierte Absorption von FSO_5 ist wesentlich stärker als die des strukturierten $^2\text{E}(2) \rightarrow \tilde{\text{X}}^2\text{A}_2$ -Übergangs von FSO_3 . Dieser Befund stimmt mit den kürzlich beobachteten Absorptionsquerschnitten von FSO_5 und FSO_3 bei 450 nm überein (4.4×10^{-17} [1] bzw. $3.64 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$ [8]).

Experimentelle Lagen und Intensitäten der IR-Banden des FSO_3/O_2 -Komplexes sind in Tabelle 1 den auf dem UB3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau berechneten Werten zweier Isomere des Komplexes gegenübergestellt.^[9] Die beiden Isomere, ein lineares Trioxy-Radikal, FSO_2OOO (**I**), und ein cyclisches Isomer **II** mit side-on-koordiniertem O_2 am FSO_3 -Radikal, sind in Abbildung 3 dargestellt. Die beiden Isomere haben auf dem Theorieniveau der Rechnungen sehr ähnliche Bildungsenthalpien (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen).

Die Zusammensetzung des FSO_3/O_2 -Komplexes wurde in Photolyse-Experimenten bestätigt. Bei der Photolyse von

Tabelle 1: Berechnete IR-Daten für zwei Isomere von FSO_3/O_2 , experimentelle Bandenlagen [cm^{-1}], $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenverschiebungen [cm^{-1}] sowie eine Zuordnung der beobachteten Grundschnitungen des matrixisolierten Komplexes.

beob.: $\text{FS}^{16}\text{O}_3/\text{O}_2$ ^[a]	$\Delta\nu^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ^[b]		Zuordnung	ber.: ^[c]	
	Ne/ O_2 -Matrix	Ar/ O_2 -Matrix		Isomer I ^[d]	Isomer II ^[d]
1543.8 (100)	1540.6	0.0	$\nu(\text{OO})$	1623 (567)	1628 (651)
1340 (5)	1335	40.2	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$	1240 (26)	
1148.6 (23)	1142.2	47.4	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$	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 $\text{FS}^{18}\text{O}_3/\text{O}_2$ relativ zu $\text{FS}^{16}\text{O}_3/\text{O}_2$. [c] UB3LYP/6-311 + G(3df), absolute Bandenintensität [km mol^{-1}] in Klammern. [d] Zuordnung siehe Lit. [9].

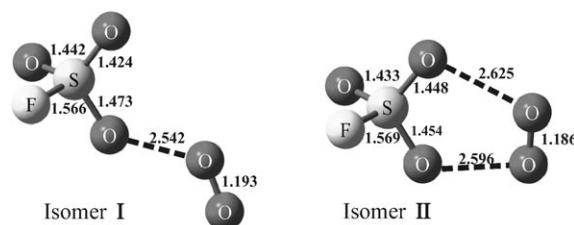
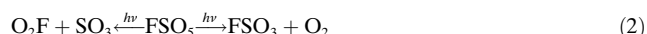


Abbildung 3. Auf dem UB3LYP/6-311 + G(3df)-Niveau berechnete Strukturen von zwei isomeren FSO_3/O_2 -Komplexen (Abstände in Å).

matrixisoliertem FSO_3 , FSO_5 und O_2 mit sichtbarem Licht verschwanden zeitgleich alle FSO_5 -Banden, und neue Banden der Zersetzungsprodukte SO_3 ,^[10] O_2F ^[11] und FSO_3 ^[7] 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 FSO_5 zunächst O_2 abspalten, das so gebildete FSO_3 dissoziiert zu $\text{SO}_3 + \text{F}$, und die F-Atome reagieren anschließend mit O_2 zu O_2F .

Die stärkste Bande des in einer Ne-Matrix isolierten FSO_3/O_2 -Komplexes liegt bei 1543.8 cm^{-1} , die der durch Komplexbildung IR-aktivierten O-O-Schwingung zuzuordnen ist. Sie wird begleitet von einem starken Oberton bei 3063.4 cm^{-1} (nicht abgebildet). In Experimenten mit einer $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Gleichgewichtsmischung spalten diese Banden in jeweils drei Komponenten auf, die bei 1543.8, 1501.5 und 1458.2 cm^{-1} (Abbildung 1, untere Reihe) bzw. 3063.4, 2981.6 und 2896.2 cm^{-1} liegen. Auf den ersten Blick weist dieses $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenmuster auf äquivalent gebundene Sauerstoffatome der O_2 -Einheit hin, sodass eine End-on- O_2 -Koordination, analog zu der in den linearen Trioxy-Radikalen $\text{XO}-\text{OO}$ ($\text{XO} = \text{F}_3\text{CO}$,^[2] F_5SO ^[3] und ClO_4 ^[4]), zunächst ausgeschlossen wurde. Es zeigt sich jedoch, dass die $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopenmuster der

O₂-Einheiten von F–OO^[11] und dem erst kürzlich untersuchten F₃CO–OO^[12,13] sehr ähnlich zu dem von FSO₃/O₂ sind. Obwohl es im Fall von end-on-kordinierten Peroxy-Radikalen vier unterschiedliche Isotopomere gibt (R–¹⁶O¹⁶O, R–¹⁶O¹⁸O, R–¹⁸O¹⁶O, R–¹⁸O¹⁸O), treten im IR-Spektrum dieser Verbindungen lediglich drei O–O-Valenzbanden auf. Das ¹⁶/¹⁸O-Isotopenmuster der O–O-Valenzschwingung lässt somit keine eindeutigen Rückschlüsse auf eine End-on- oder Side-on-Koordination der O₂-Einheit zu.

Außer der Bande der O–O-Valenzschwingung von FSO₃/O₂ erscheinen vier weitere starke IR-Banden im Erwartungsbereich der S–O/F-Valenzschwingungen bei 1335, 1142, 893 und 811.1 cm^{–1}, die sich zweifelsfrei Streckschwingungen der FSO₃-Einheit zuordnen lassen. Diese Banden sind sehr breit; insbesondere die S–O-Banden zeigen eine große Halbwertsbreite von 12 cm^{–1} (Abbildung 1, mittlere Reihe), während die Halbwertsbreite der Bande der S–F-Schwingung bei 811.1 cm^{–1} lediglich 3.7 cm^{–1} beträgt. Außerdem zeigen diese Banden keine Aufspaltung und keine Verschiebung in Experimenten mit ¹⁸O-angereichertem Disauerstoff.

Da weder die berechneten relativen Energien (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen) noch ein Vergleich von experimentellen und berechneten Grundschriftungs-Wellenzahlen (Tabelle 1 sowie Tabellen S2 und S3 in den Hintergrundinformationen)^[9] eindeutige Belege für die bevorzugte Bildung entweder eines linearen oder eines cyclischen Isomers liefern, wurden zusätzliche Matrixisolationsexperimente mit ¹⁸O-angereichertem S₂O₆F₂^[13] durchgeführt. Diese Experimente geben Einblick in den Koordinationsmodus der O₂-Einheit im FSO₃/O₂-Komplex. Die beobachteten ¹⁶/¹⁸O-Isotopenverschiebungen beim Einsatz von zu 95 % mit ¹⁸O angereichertem S₂O₆F₂^[12] sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt. In Experimenten mit weniger stark angereichertem S₂¹⁸O₆F₂ (64 %) spalten die Banden bei 1335 und 1142 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 ¹⁸O/¹⁶O-Isotopenverschiebungen von Δν = 40.2 und 47.7 cm^{–1} als auch die Lage dieser Banden entsprechen den Erwartungen für zwei terminale S=O-Valenzschwingungen einer SO₂-Gruppe. Ein analoges Aufspaltungsmuster zeigen die Banden ν₃ (1351.3 cm^{–1}, Δν = 43.5 cm^{–1}) und ν₁ (1147.2 cm^{–1}, Δν = 50.0 cm^{–1}) von molekularem SO₂.^[14]

Die breite Bande bei 893 cm^{–1} spaltet lediglich in zwei nicht weiter aufgelöste Linien auf. Die Aufspaltung beträgt ca. 27 cm^{–1}, und das Verhältnis der ¹⁸O/¹⁶O-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 ¹⁸O/¹⁶O-Isotopenmuster und die Position dieser Schwingung bei 893 cm^{–1} zweifelsfrei auf eine einzige S–O-Einfachbindung hin. Die sehr starke Bande bei 811 cm^{–1} wird wegen ihrer deutlich kleineren ¹⁸O/¹⁶O-Isotopenverschiebung von 12 cm^{–1} der S–F-Valenzschwingung der FSO₃-Einheit zugeordnet. Aus dem ¹⁸O/¹⁶O-Isotopenmuster und der Lage der drei SO-Valenzschwingungsbanden geht somit hervor, dass die Reaktion von FSO₃ mit O₂ 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 % O₂ dotierten Ne-Matrices isolierte FSO₃ wird nur zum Teil zu FSO₃-Radikalen umgesetzt (Abbildung 1). Der Umsatz in Ar-Matrices (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 FSO₃ mit O₂ schließen. Auf eine quantitative Reaktion in O₂-dotierten Ar-Matrices weist auch das Auftreten der intensivsten FSO₃/O₂-Banden in den IR-Spektren früherer Arbeiten hin: Nibler et al.^[7] beobachteten in den Spektren von in einer Ar-Matrix isoliertem FSO₃ schwache Banden bei 1544 und 811 cm^{–1} und ordneten diese der unbekannten Spezies „A“ zu, die nun als das FSO₃/O₂-Radikal identifiziert werden kann, das sich vermutlich mit Spuren von Luft gebildet hat.

Die ermittelte Bindungsenthalpie des FSO₃/O₂-Komplexes von 42.7 kJ mol^{–1} (Tabelle 2) ist in Einklang mit dem

Tabelle 2: Ermittlung der Bindungsenthalpie von FSO₃/O₂ auf der Grundlage isodesmischer Reaktionen und experimenteller Aktivierungsenergien (ΔH₂₉₈ in kJ mol^{–1}).

Reaktion		ΔH ₂₉₈
FSO ₃ /O ₂ + FSO ₂ OF → FSO ₂ OOO ₂ SF + O ₂ F	(1)	35.1 ^[a]
FSO ₂ OOO ₂ SF → FSO ₃ + FSO ₃	(2)	92.4 ± 2.9 ^{[8] [b]}
FSO ₃ + F → FSO ₂ OF	(3)	–138.4 ± 3.8 ^{[15] [b]}
O ₂ F → F + O ₂	(4)	53.6 ^[c]
FSO ₃ /O ₂ → 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,∞} ≈ ΔH₂₉₈). [c] Aus den Bildungsenthalpien von F (79.2 ± 0.3 kJ mol^{–1}) und O₂F (25.6 ± 2.1 kJ mol^{–1}) (Lit. [16]) ermittelter Wert. [d] Aus den Reaktionsenthalpien von (1)–(4) berechneter Wert.

theoretischen Wert von 44.4 kJ mol^{–1} aus Rechnungen auf dem PMP2//MP2/6-311 + G(3df)-Niveau und mit Befunden aus neueren kinetischen Untersuchungen.^[1] Zum Vergleich lassen sich die Bindungsdissoziationsenergien von F–OO (D₂₉₈^o = 53.6 kJ mol^{–1})^[16] und Cl–OO (D₂₉₈^o = 23.2 kJ mol^{–1})^[17] heranziehen. Trotz der geringen FSO₂O–OO-Bindungsenergie unterscheiden sich die Grundschriftungs-Wellenzahlen der FSO₃-Einheit im Komplex beträchtlich von denen des freien FSO₃-Radikals. Dies spricht für die Bildung einer neuen molekularen FSO₃-Spezies und weniger für die eines molekularen FSO₃/O₂-Van-der-Waals-Komplexes.

Die intensive UV-Bande von FSO₃ bei 360 nm (Abbildung 2) lässt sich einem Charge-Transfer-Übergang zuordnen [Gl. (3)]. Allerdings zeigt die Differenz aus der Elektronen-



affinität von FSO₃ (534 kJ mol^{–1})^[18] und der Ionisierungsenergie von O₂ (1170 kJ mol^{–1})^[19] dass die spontane Bildung eines geladenen Komplexes O₂⁺FSO₃[–] eher unwahrschein-

lich ist. Die Rotverschiebung der Bande der O-O-Streckschwingung von FSO_5 gegenüber der Absorption von matrixisoliertem O_2 (1548 cm^{-1} , IR-aktiv in der Matrix) spricht ebenfalls gegen einen $\text{O}_2 \rightarrow \text{FSO}_3$ -Bruttoladungstransfer.

Der erste vollständig charakterisierte Disauerstoff-Komplex eines Polyoxy-Radikals – die Titelverbindung 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 FSO_5 -Radikal eine besondere Bedeutung zu. Fluoroxo-Radikale wie 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- O_2 -Koordination an Polyoxo-Radikalen wie FSO_3 bleibt eine Herausforderung.

Experimentelles

Bis(fluorsulfuryl)peroxid wurde nach Literaturangaben^[6] hergestellt und in Glas-Vakuumpapparaturen gehandhabt.

Abscheidung der Matrices: Kleine Mengen (ca. 0.1 mmol) reiner Proben wurden in eine U-Rohrfalle überführt und auf eine Temperatur von -105°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 (Innendurchmesser 4 mm mit einer Auslassöffnung von 1 mm, beheizt über eine Länge von 20 mm) auf ca. 160°C erhitzt und auf den kalten Matrixträger (14 oder 6 K für Ar- bzw. Ne-Matrices) abgeschieden. Photolyse-Experimente wurden mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe (TQ 150, Heraeus) in Kombination mit einer wassergekühlten Quarzlinse und verschiedenen Kantenfiltern (Schott) durchgeführt. Details der Matrixapparatur sind an anderer Stelle beschrieben.^[20]

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 cm^{-1} aufgenommen. Im Bereich $650\text{--}80\text{ cm}^{-1}$ wurden ein He(I)-gekühltes Si-Bolometer und ein Gebeschichteter 6- μm -Mylar-Strahlteiler eingesetzt. Spektren in diesem Bereich wurden mit 64 Scans und einer apodisierten Auflösung von 0.5 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^[21] durchgeführt. In allen Rechnungen wurde der $6\text{-}311 + \text{G}(3\text{df})$ -Basissatz^[24] verwendet. Die Geometrieoptimierung erfolgte mit Spin-unbeschränkten Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden und dem B3LYP-Hybridfunktional.^[22,23] 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 Grundschriftungs-Wellenzahlen von zwei isomeren 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 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 · Matrixisolation · 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 cm^{-1} (Ar-Matrix) keiner berechneten SO-Streckschwingung von **II** zuordnen lässt und die bei 1012 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 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 Hybridfunktionalen 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.