

Das Trifluormethoxysulfurylradikal, $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ **

Stefan von Ahsen* und Joseph S. Francisco

Schwefeloxide wie SO_2 und SO_3 spielen eine wichtige Rolle in der Chemie der Atmosphäre, unter anderem bei der Bildung von Smog und saurem Regen. Insbesondere ist die heterogene Chemie von Schwefelsäure in Stratosphärenwolken ein aktuelles Forschungsgebiet innerhalb der Atmosphärenchemie. Die Überführung von SO_2 in H_2SO_4 in homogen ablaufenden Reaktionen ist gut untersucht, hingegen ist über Wechselwirkungen von SO_x -Verbindungen mit CF_3O_y -Radikalen nur wenig bekannt. Da Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) Ozonabbau in der Stratosphäre verursachen, wurden sie durch alternative Verbindungen wie Fluorkohlenwasserstoffe (FKWs) und Hydrofluorether (HFEs) ersetzt. Sowohl die FCKWs als auch deren Ersatzstoffe sind Quellen für CF_3 - und CF_3O_y -Radikale.^[1] Nach allgemeiner Auffassung wird die Lebensdauer der CF_3O -Radikale im Wesentlichen durch ihre Reaktion mit NO oder CH_4 begrenzt.^[2] Während Methan eine Konzentration („mixing ratio“, Molenbruch) von etwa 1800 ppb (parts per billion, Moleküle auf 10^9 Moleküle) in der unteren Troposphäre aufweist, liegt NO nur in Konzentrationen von ca. 1 ppb vor. Allerdings ist die Reaktion des Trifluormethoxyradikals mit NO etwa 2000-mal schneller als mit Methan.^[3,4] Eine Reaktion von $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ mit Schwefeldioxid in atmosphärischen Prozessen ist bisher nicht in Betracht gezogen worden, obwohl die SO_2 -Konzentration, die abhängig vom Grad der Schadstoffbelastung der Atmosphäre zwischen 1 und 1000 ppb liegt, an die Methankonzentration heranreichen kann.^[3,4] Unseres Wissens liegen keine kinetischen Daten über die Reaktion von $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ mit SO_2 vor.

Hier berichten wir über die erste direkte spektroskopische Identifizierung und Charakterisierung des $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ -Radikals, isoliert in einer Edelgasmatrix. Das Radikal wird durch

[*] Dr. S. von Ahsen

Bergische Universität Wuppertal
Fachbereich C/ Anorganische Chemie
42097 Wuppertal (Deutschland)
Fax: (+49) 202-439-3052
E-mail: von.ahsen@freenet.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)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. J.S.F. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für den Humboldt-Forschungspreis. Die experimentellen Arbeiten wurden in den Laboratorien von Prof. Dr. H. Willner an den Universitäten Duisburg und Wuppertal durchgeführt. Ihm gebührt besonderer Dank für seine Unterstützung und für die hilfreichen Diskussionen.

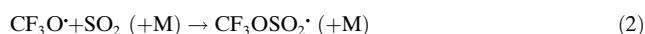
 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

die Reaktion von $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ mit SO_2 in der Matrix erzeugt. Hierbei wird nachgewiesen, dass eine Wechselwirkung von $\text{C}_n\text{F}_m\text{O}_y$ -Spezies mit SO_x existiert. Darüber hinaus wird die Übertragbarkeit der $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ -Bildung im Matrixexperiment auf atmosphärische Bedingungen diskutiert.

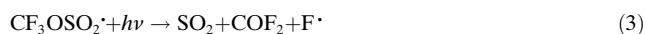
Eine Gasmischung von $\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$, SO_2 und Ar (im Verhältnis 1:10:1000) wurde einer Niederdruckpyrolyse unterzogen, und das Produktgemisch wurde sofort in einer Edelgasmatrix bei tiefen Temperaturen ausgefroren. Die Primärreaktion ist der thermische Zerfall des Peroxides [Gl. (1)], der auch in Abwesenheit von Schwefeldioxid beobachtet wurde:^[5]



In den Matrix-IR-Spektren der Pyrolyseproduktmischung sind die Absorptionsbanden von $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ neben denen von SO_2 , CO_2 und COF_2 zu beobachten. Darüber hinaus finden sich schwache Absorptionsbanden einer unbekannten Verbindung. Diese werden deutlich verstärkt, wenn die Produktmatrix bis auf 35 K erwärmt (getempert) wird. Hierbei nehmen die CF_3O -Absorptionsbanden ab.^[5] Da keine IR-Banden des Peroxids CF_3OOCF_3 beobachtet werden, ist eine Rekombination zweier CF_3O -Radikale auszuschließen. Ebenso findet sich kein Hinweis auf eine Bildung von FSO_2^{\cdot} (keine starke Absorptionsbande im Bereich der S-F-Streckschwingungen); auch wird keine Zunahme von COF_2 festgestellt. Somit ist ein Fluortransfer von $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ auf SO_2 ebenfalls auszuschließen – das nach der Thermolyse vorhandene Fluorphosgen ist bereits während der Pyrolyse durch die Nebenreaktion der CF_3O -Radikale mit den Wänden der Thermolysevorrichtung entstanden. Demnach ist nur eine Reaktion von $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ mit SO_2 nach Gleichung (2) in Einklang mit den Beobachtungen:



Wenngleich die Bildung von $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ eine plausible Annahme ist und quantenmechanische Berechnungen des IR-Spektrums von $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ gut mit den experimentellen Daten der unbekannten Verbindung übereinstimmen, bedurfte es weiterer experimenteller Beweise für die Existenz des neuen Radikals. Hierzu wurde die Thermolyseproduktmatrix, die nach dem Tempern und anschließenden Abkühlen auf 16 K kein $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ mehr enthält, mit UV-Licht ($\lambda > 280$ nm) bestrahlt. Dabei absorbiert die als $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ vermutete neue Verbindung UV-Licht. Ihre Absorptionsbanden nehmen ab, wobei COF_2 und SO_2 entstehen. Das ebenfalls entstehende Fluoratom ist IR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Wir erklären dies durch die UV-Licht-induzierte Rückreaktion der $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ -Bildung, wobei die entstehenden CF_3O -Radikale entweder anschließend in einem zweiten Schritt in $\text{COF}_2 + \text{F}^{\cdot}$ photolytisch gespalten werden oder die CF_3O -Radikale aus einem angeregten Zustand spontan dissoziieren [Gl. (3)]:



Da $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ unter ähnlichen Bedingungen verhältnismäßig langsam photolytisch gespalten wird,^[5] ist die spontane

Dissoziation wahrscheinlicher. Gleichung (3) zeigt für beide Fälle die Nettoreaktionsgleichung. Eine Bildung von $\text{CF}_3\dot{+}\text{SO}_3$ wird nicht beobachtet. Hier unterscheidet sich $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$ vom CF_3OCO -Radikal, das photolytisch hauptsächlich in $\text{CF}_3\dot{+}\text{CO}_2$ gespalten wird.^[6] Dies entspricht den Ergebnissen quantenmechanischer Rechnungen, die für die Reaktion $\text{CF}_3\text{OCO} \rightarrow \text{CF}_3\dot{+}\text{CO}_2$ ein exothermes Verhalten vorhersagen, während der Zerfall $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot \rightarrow \text{CF}_3\dot{+}\text{SO}_3$ endotherm sein sollte (stärker endotherm als $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot \rightarrow \text{CF}_3\text{O}\cdot+\text{SO}_2$). Anzumerken ist, dass keine Reaktion $\text{F}\cdot+\text{SO}_2$ unter den gewählten Bedingungen feststellbar ist und somit unseres Wissens der erste Nachweis eines FSO_2 -Radikals noch aussteht. Ein Differenz-IR-Spektrum der in einer Argonmatrix isolierten Thermolyseprodukte vor und nach der Photolyse ist in Abbildung 1 gezeigt. Die während der

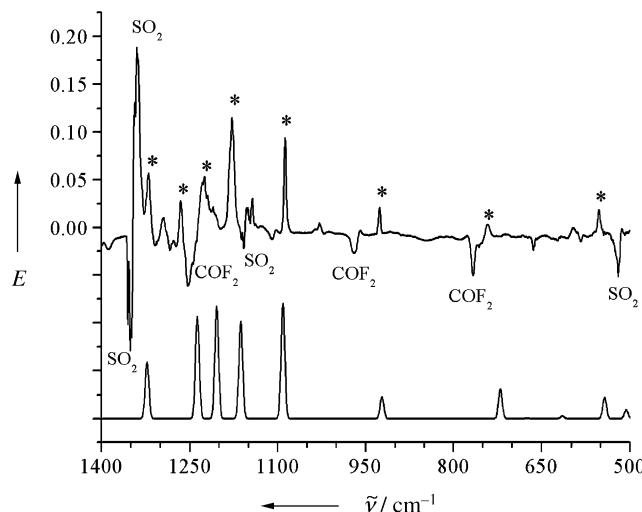


Abbildung 1. IR-Spektrum der Pyrolyseprodukte einer $\text{CF}_3\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{OOCl}/\text{SO}_2/\text{Ar}$ -Mischung, isoliert als Argonmatrix, nach dem Tempern (obere Kurve). Das abgebildete Spektrum ist die Differenz der Spektren vor und nach der Bestrahlung der Produkte mit UV-Licht. Die bei der Photolyse abnehmenden Banden zeigen eine positive Extinktion, die der Photolyseprodukte eine negative. Die dem $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$ zugeordneten Banden sind durch einen Stern (*) gekennzeichnet. Das simulierte IR-Spektrum von $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$ (untere Kurve) wurde um 0.2 Extinktionseinheiten nach unten verschoben.

Photolyse abnehmenden IR-Banden sind mit positiver Extinktion dargestellt, folglich erscheinen die IR-Absorptions der Photolyseprodukte als negative Banden. Im Bereich der SO_2 -Streckschwingungsbande tritt Inkompensation auf, die zunehmende Intensität der SO_2 -Deformationsschwingungsbande zeigt aber den Nettozuwachs an SO_2 . Die dem $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$ zugeordneten Banden sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Einige Banden, die durch die Photolyse abnehmen, stammen nicht vom $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$, da keine Zunahme während des Temperns der Matrix festgestellt wurde. Ihr Ursprung bleibt unklar. Wir haben elf Banden beobachtet, die beim Tempern an Intensität zunehmen und bei der Photolyse wieder Intensität verlieren. Tabelle 1 zeigt die Zuordnung zu den Grundschwingungen des $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$ -Radikals

Tabelle 1: Schwingungsspektroskopische Daten von $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$, isoliert in einer SO_2 -dotierten Ar-Matrix.

Argonmatrix	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)				B3LYP/6-31+G(d)		Beschreibung (Näherung) ^[a]	
	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$I_{\text{rel.}}^{[b]}$	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	I [km mol ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	I [km mol ⁻¹]		
1325	40	1322	176		1251	349	$\nu_a(\text{SO}_2)$	
1266	55	1237	320		1223	190	$\nu_a(\text{CF}_3)$	
1227	50	1204	351		1201	401	$\nu_a(\text{CF}_3)$	
1178	100	1163	304		1168	474	$\nu_s(\text{CF}_3)/$ $\nu_s(\text{SO}_2)/$ $\nu(\text{CO})$	
1087	87	1091	360		1046	183	$\nu_s(\text{SO}_2)/$ $\nu(\text{CO})/$ $\nu_s(\text{CF}_3)$	
926	26	922	69		908	35	$\nu_s(\text{CF}_3)/$ $\nu(\text{CO})$	
741	13	720	92		693	77	$\nu(\text{OS})$	
		674	1.0		658	0.48	$\delta(\text{CF}_3)/$ $\delta(\text{COS})$	
				615	7.5	602	6.9	
553	22	543	67		522	72	$\delta(\text{CF}_3)/$ $\gamma(\text{SO}_3)^{[c]}$	
514	[d]	506	28		478	28	$\delta(\text{SO}_2)$	
470	8	464	24		444	26	$\delta(\text{SO}_2)/$ $\delta(\text{CF}_3)$	
417	4	410	15		400	21	$\rho(\text{CF}_3)$	
321 ^[e]	1	313	1.6		292	2.0	$\delta(\text{SO}_2)$	
		303	3.0		279	4.3	$\rho(\text{CF}_3)$	
		147	0.65		140	0.93	$\delta(\text{COS})/$ $\rho(\text{CF}_3)$	
				79	0.47	70	0.42	$\tau(\text{FCOS})/$ $\tau(\text{COSO}_2)$
				49	0.55	40	0.69	$\tau(\text{COSO}_2)/$ $\tau(\text{FCOS})$

[a] ν = Stretschwiegung, δ, ρ = Deformationsschwingungen; τ = Torsionschwingung, γ = Out-of-Plane-Schwingung. [b] Relative integrierte Intensitäten. [c] Das S-Atom schwingt annähernd senkrecht zur Ebene der drei O-Atome, obwohl die OSO_2 -Gruppe nicht eben ist. [d] Überlappung mit $\delta(\text{SO}_2)$. [e] Aus einem nicht abgebildeten FIR-Spektrum.

kals und gibt eine Beschreibung der Schwingungsmoden. Die Beschreibung der Moden, basierend auf dem berechneten Spektrum, ist nur eine Näherung, da starke Schwingungskopplungen auftreten.

Die Rechnungen ergeben eine C_1 -Symmetrie für $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$ (allerdings nahe an C_s), und alle 18 Fundamentalschwingungen sind IR-aktiv. Die Schwingungen können näherungsweise in sieben Streck-, neun Deformations- (fünf von der CF_3O -Gruppe, drei von der SO_2 -Gruppe und eine COS-Winkeldeformation) und zwei Torsionsschwingungsmoden unterteilt werden. Das IR-Spektrum bestätigt die angenommene Konstitution, da ein isomeres CF_3OOSO eine O-O-Schwingung (zwischen 800 und 900 cm⁻¹) und eine ungewöhnlich hohe Frequenz für $\nu(\text{S=O})$ aufweisen sollte. Beides wird nicht beobachtet. Der Einsatz von isotopenmarkiertem S^{18}O_2 bei den Matrixexperimenten führte zu Isotopenshifts, die im Einklang mit den Werten aus DFT-Rechnungen sind.

Obwohl das Auftreten von zwei unabhängigen Diederwinkeln (entsprechend zwei Torsionsschwingungen) im $\text{CF}_3\text{OSO}_2\cdot$ -Molekül prinzipiell die Existenz mehrerer Rotamere erlaubt, wurden die Spektren nur einem Isomer

zugeordnet. Relaxed-Scan-Rechnungen zufolge werden bei Variation des Diederwinkels β (FCOS) von -180° bis $+180^\circ$ drei identische energetische Minima durchlaufen. Die Energiebarriere zwischen diesen Minima beträgt 5.9 kJ mol^{-1} . Jeweils eine C-F-Bindung der CF_3 -Gruppe befindet sich annähernd in *trans*-Stellung zur O-S-Bindung. Eine Variation des unabhängigen $\text{COS}=\text{O}$ -Diederwinkels von -180° (eine C_s -Konfiguration von $\text{CF}_3\text{-O-S(O)-O}^{\cdot}$ mit allen O-Atomen in der Symmetrieebene) bis $+180^\circ$ ergab zwei Minima mit C_1 -Symmetrie sowie identischer Energie und Struktur mit einer S=O-Bindung annähernd in *trans*-Stellung zur C-O-Bindung. Dies führt zum Auftreten zweier Enantiomere. In den Rechnungen zeigt sich, dass $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ in nur einer unterscheidbaren Form vorliegt und die Sauerstoffatome der SO_2 -Gruppe nicht symmetriekäquivalent sind.

Die berechnete Struktur (B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) eines Enantiomers ist in Abbildung 2 gezeigt. Die C-F-, C-O- und S=O-Bindungslängen zeigen keine Besonderheiten.

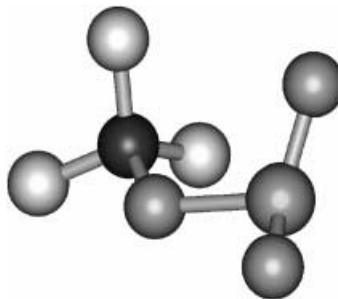


Abbildung 2. Berechnete Struktur [B3LYP/6-311++G(3df,3pd)] von $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$.

Ebenso ist die O-S-Bindung mit 1.686 \AA nicht ungewöhnlich lang. Der zentrale COS-Winkel beträgt 120.4° . Eine Auswahl von inneren Koordinaten sowie berechneten Partialladungen und Spindichten ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die berechnete Spindichteverteilung, die das Ausmaß der Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über das $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ -Radikal aufzeigt, beträgt am Schwefelatom 0.47, an jedem der doppelt gebundenen O-Atome 0.22 und am verbrückenden Sauerstoff 0.10 atomare Einheiten. Diese Werte geben die Spindichteverteilung wieder, die aus einem Ende der 80er Jahre publizierten ESR-Experiment abgeleitet wurde. Damals wurde das ESR-Spektrum einer Verbindung, die aus $\text{CF}_3\text{OS(O)}_2\text{Cl}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Radikalen durch Cl-Atom-Abstraktion in Toluol bei tiefen Temperaturen entstanden war, dem Radikal $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ zugeordnet.^[7]

Eine Relaxed-Scan-Rechnung in Abhängigkeit des O-S-Abstandes auf dem B3LYP/6-31+G(d)-Niveau ergibt ein anharmonisches Potential der O-S-Einfachbindung, welches näherungsweise mit einem Morse-Potential beschrieben werden kann. Die Potentialtiefe beträgt 51.2 kJ mol^{-1} . Auf einem höheren Theorieniveau (6-311++G(3df,3pd)-Basisatz) erhöht sich dieser Wert auf 71.9 kJ mol^{-1} . Mit steigendem Theorieniveau, d.h. durch Vergrößerung des Basis-

Tabelle 2: Berechnete Strukturparameter (B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) und Eigenschaften von $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$.

Koordinate ^[a]	Eigenschaft ^[a]		
$r(\text{O}-\text{S}) [\text{\AA}]$	1.686	$q(\text{S}) [\text{e}]$	+0.81
$r(\text{C}-\text{O}) [\text{\AA}]$	1.380	$q(\text{O}) [\text{e}]$	-0.66
$r(\text{C}-\text{F}) [\text{\AA}]$	1.327	$q(\text{F}) [\text{e}]$	-0.41
	1.336		-0.42
	1.324		-0.40
$r(\text{S}=\text{O}) [\text{\AA}]$	1.437	$q(\equiv\text{O}) [\text{e}]$	-0.34
	1.441		-0.34
$\alpha(\text{COS}) [^\circ]$	120.4	$q(\text{C}) [\text{e}]$	+1.76
$\alpha(\text{FCO}) [^\circ]$	111.7		
	111.6		
	106.9	$\rho_s(\text{S}) [\text{a.u.}]$	0.47
$\alpha(\text{OS}=\text{O}) [^\circ]$	102.6	$\rho_s(\equiv\text{O}) [\text{a.u.}]$	0.22
	109.0		0.22
$\beta(\text{FCOS}) [^\circ]$	164.1	$\rho_s(\text{O}) [\text{a.u.}]$	0.11
$\beta(\text{COS}=\text{O}) [^\circ]$	175.9		
Symmetrie: C_1		$\Delta E_{\text{diss}}^{[b]} [\text{kJ mol}^{-1}]$	+71.9
		$\Delta H_{\text{diss}}^{[b]} [\text{kJ mol}^{-1}]$	+63.4
		$\Delta G_{\text{diss}}^{[b]} [\text{kJ mol}^{-1}]$	+13.9

[a] r = Bindungslänge, q = Mulliken-Ladung, ρ_s = Spindichte. [b] Dissoziation: $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot} \rightarrow \text{CF}_3\text{O}^{\cdot} + \text{SO}_2$.

satzes unter Verwendung von diffusen Polarisationsfunktionen, nimmt die Stärke der O-S-Bindung zu. Für die Bildungsenthalpie ΔH_B und die Freie Bildungsenthalpie ΔG_B [nach Gl. (2)] werden stark negative Werte berechnet: $\Delta H_B = -63.4$ und $\Delta G_B = -13.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Gasphase, Standardbedingungen). Folglich ist die Bildung von $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ aus $\text{CF}_3\text{O}^{\cdot}$ und SO_2 auch unter atmosphärischen Bedingungen und nicht nur im Matrixexperiment eine spontane Reaktion.

Durch den Nachweis von $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ müssen weitere Reaktionswege sowohl für $\text{C}_n\text{F}_m\text{O}_y$ -Spezies als auch für SO_2 in Betracht gezogen werden. In Analogie zur Chemie des CF_3OCO -Radikals^[6,8–10] sollte die Bildung eines Peroxyradikals die wichtigste Reaktion des $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ -Radikals unter atmosphärischen Bedingungen sein [Gl. (4)]:



Im Allgemeinen werden Peroxyradikale in der Atmosphäre durch Spurengase wie NO zu den entsprechenden Oxyradikalen reduziert. Zu beachten ist, dass – ausgehend von SO_2 mit einem Schwefel(iv)-Atom – nun eine Verbindung mit Schwefel(vi) vorliegt. Folglich könnten prinzipiell CF_3O -Radikale die H_2SO_4 -Bildung aus SO_2 beschleunigen.

Weiterhin sind, ausgehend vom $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ -Radikal, Verbindungen des Typs $\text{CF}_3\text{OS(O)}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{OH}$, Halogen, OR) zugänglich. Unter diesen Verbindungen finden sich sehr stabile und sehr saure Spezies. Demnach könnte das $\text{CF}_3\text{OSO}_2^{\cdot}$ -Radikal zur Bildung von Supersäuren in der Atmosphäre führen. Bislang sind weder das Auftreten dergattiger Verbindungen in der Atmosphäre noch die damit verbundenen Konsequenzen für unsere Umwelt in Betracht gezogen worden. Weitere Arbeiten sind daher unerlässlich, um den möglichen Einfluss von Fluorkohlenstoff-Schwefel-Verbindungen auf die Atmosphärenchemie zu untersuchen.

Experimentelles

$\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$ wird als Nebenprodukt der in der Literatur beschriebenen Synthese von $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ gewonnen.^[9] Trockenes SO_2 wurde durch Reaktion von kommerziell erhältlichem SOCl_2 (99 %, Merck) mit Magnesiumoxid (Pulver, min. 98 %, Riedel de Haen) in fünffachem Überschuss hergestellt. Die Reaktionszeit betrug zwei Tage bei Raumtemperatur. Isotopenmarkiertes SO_2 (S^{16}O_2 , $\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, S^{18}O_2 -Mischung) wurde durch Hydrolyse von SCl_2 mit ^{18}O -angereichertem Wasser erhalten. Als Nebenprodukte entstehen hierbei HCl und elementarer Schwefel. Die in den Matrixexperimenten eingesetzten Verbindungen wurden vor ihrer Verwendung durch fraktionierende Kondensation in einer Vakuumapparatur gereinigt. Für die Matrixexperimente wurde eine Gasmischung von $\text{CF}_3\text{OC(O)OOCF}_3$, SO_2 und Argon (99.9999 %, Messer-Griesheim) im Verhältnis 1:10:1000 in einer Vakuumapparatur aus Edelstahl (1 L Volumen) hergestellt. Durch eine Edelstahlkapillare gelangte diese Mischung in die Pyrolysevorrichtung, die unmittelbar vor dem im Hochvakuum befindlichen Matrixträger montiert wurde. Die Pyrolysevorrichtung, eine heizbare Quarzdüse, wurde auf 633 K erwärmt, während der Matrixträger auf 16 K gekühlt wurde. In einem typischen Experiment wurden so 1 mmol der Gasmischung innerhalb von 15 min durchgesetzt. Nach dem Ausfrieren der Produktgas-mischung wurde die Temperatur des Matrixträgers 5 min auf 35 K erhöht und anschließend wieder auf 16 K abgekühlt. Die UV-Photolyse erfolgte mithilfe einer Xenon-Hochdrucklampe (150 W, AMKO) in Kombination mit Kantenfiltern (Schott). Die übliche Bestrahlungszeit betrug 2 min. Details zur Matrixisolationsapparatur finden sich in der Literatur.^[11]

Die IR-Spektren wurden mit einem IFS-66/Vs-FT-IR-Spektrometer aufgenommen (Bruker). 64 Scans wurden addiert, die Auflösung betrug 0.5 cm^{-1} . Messungen im Mittelinfrarotbereich erforderten einen KBr-Strahlteiler, ein KBr-Fenster und einen DTGS-Detektor; Ferninfrarotmessungen erfolgten mithilfe einer Gebedampften Mylar-Folie ($6 \mu\text{m}$) als Strahlteiler, eines PE-Fensters und eines DTGS-Detektors. UV-Spektren wurden mit einem Lambda-900-Spektrometer (Perkin Elmer) mit einem Datenpunkt-abstand von 1 nm (1 s Integrationszeit, 1 nm Spaltbreite) unter Verwendung einer Quarzfaserkabeloptik (Hellma) aufgenommen. Alle Spektren wurden in Reflexion gemessen.

Die quantenmechanischen Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian98 durchgeführt.^[12] Zur Berechnung der Strukturen, Energien und Schwingungsfrequenzen wurde die Dichtefunktionalmethode^[13] B3LYP^[14,15] mit einem 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz verwendet. Relaxed-Scan-Rechnungen, bei denen eine innere Koordinate variiert wird und alle anderen optimiert werden, wurden mit dem kleineren 6-31+G(d)-Basissatz durchgeführt. Die aus diesen Rechnungen erhaltenen Strukturen an den energetischen Minima wurden durch eine weitere Geometrieeoptimierung unter Verwendung des größeren Basissatzes überprüft. Die Simulation des IR-Spektrums basiert auf den berechneten Bandenlagen und -intensitäten (6-311++G(3df,3pd)-Basissatz). Die simulierten IR-Absorptionsbanden haben die Kontur einer Gauß-Funktion mit der Halbwertsbreite 10 cm^{-1} . Die Ergebnisse der Relaxed-Scan-Rechnungen finden sich in den Abbildungen S1 bis S4 in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 4. Februar 2004 [Z53925]

Stichwörter: Atmosphärenchemie ·

Dichtefunktionalrechnungen · IR-Spektroskopie ·
Matrixisolation · Radikale

- [3] Mischungsverhältnisse atmosphärischer Spurengase: E. Uhrek, Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, **2004** (www.atmosph-re.mpg.de/enid/25i.html).
- [4] Kinetische Daten verschiedener Studien: NIST-webbook (<http://kinetics.nist.gov>), zit. Lit.
- [5] G. A. Argüello, H. Willner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3466.
- [6] S. von Ahsen, J. Hufn, H. Willner, J. S. Francisco, *Chem. Eur. J.* **2001**, *8*, 1189.
- [7] C. Chatgilialoglu, D. Griller, S. Rossini, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2734.
- [8] F. E. Malanca, G. A. Argüello, E. H. Staricco, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *103*, 19.
- [9] G. A. Argüello, H. Willner, F. E. Malanca, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1195.
- [10] M. A. Burgos Paci, G. A. Argüello, P. García, H. Willner, *Int. J. Chem. Kinet.* **2003**, *35*, 15.
- [11] H. Schnöckel, H. Willner in *Infrared and Raman Spectroscopy. Methods and Applications* (Hrsg.: B. Schrader), VCH, Weinheim, **1994**, S. 297.
- [12] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *GAUSSIAN 98 Rev. A.5*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [13] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- [14] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [15] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

[1] J. S. Francisco, M. M. Maricq, *Adv. Photochem.* **1995**, *20*, 79.
[2] J. S. Francisco, M. M. Maricq, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 391.