

Synthese und Charakterisierung von atmosphärenrelevanten Verbindungen und Radikalen



Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der
Bergischen Universität Wuppertal

eingereichte Dissertation

von

Plácido García Juan

aus Alicante / Spanien

Wuppertal 2005

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20050817

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20050817>]

Referent:

Prof. Dr. H. Willner

Korreferent:

Prof. Dr. T. Benter

Tag der mündlichen Prüfung:

13.12.2005

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2001 bis April 2003 an der Gerhard-Mercator Universität Duisburg und anschließend bis Juli 2005 im Fach Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Willner angefertigt.

Danksagung

Auf diesem Wege möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mich auf dem Wege der Promotion persönlich und fachlich begleitet haben.

Herrn Prof. Dr. H. Willner gilt zunächst mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, die freundliche Unterstützung und die konstruktive Zusammenarbeit, die zum Gelingen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben.

Ich danke zudem Herrn Dipl.-Chem. H. Pernice, Herrn Dr. S. von Ahsen, Herrn Prof. J. S. Francisco und Herrn Dr. R. Kopitzky für die stete Hilfsbereitschaft und erfolgreiche Kooperation.

Die Zusammenarbeit und die stets herzliche Gastfreundschaft in Argentinien war wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Aus diesem Grunde geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. G. A. Argüello und Prof. Dr. C. Della Védova für ihre persönliche und fachliche Unterstützung und ihren Mitarbeitern Mauricio Erben und Maximiliano Burgos für ihre Anregungen und die hilfreiche Zusammenarbeit. Ich danke dem DAAD für die finanzielle Unterstützung dieses Proalar-Projektes und der damit erworbenen wertvollen Erfahrungen.

Ein Dank gilt auch den Mitarbeitern des Arbeitskreises Willner an der Universität Duisburg sowie an der Bergischen Universität Wuppertal für das gute und hilfreiche Arbeitsklima.

Ich bedanke mich bei Dipl.-Chem. T. Berends für die Messungen der Kristallstrukturen.

Bei Herrn Prof. H. Benter möchte ich mich bedanken für die Übernahme des Korreferats sowie für die Bereitstellung des Excimer-Lasers für die Matrix-Photolyseexperimente.

Mein größter Dank gebührt meiner Familie für die Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg und vor allem Ulrike Hensel für ihre Begleitung.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird über die Synthese und Charakterisierung einfacher halogener Verbindungen und Radikale berichtet, die durch den Abbau von FCKWs und ihrer Ersatzstoffe in der Atmosphäre entstehen.

Von diesen halogenierten Verbindungen sind hier insbesondere die wenig bekannten Peroxynitrate ClC(O)OONO_2 und $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$ sowie die Carbonylhalogenide FC(O)X , $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ zu nennen. Die Atmosphären-relevanten Radikale ClC(O)OO , $\text{CF}_3\text{OC(O)OO}$ und BrO_3 sowie die Molekülkomplexe CO/XF , $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ wurden in Edelgasmatrices isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Als Ausgangsverbindungen für die Matrixisolationsexperimente mussten neben den o.g. Peroxynitrat und Carbonylhalogeniden auch FBrO_3 und das Trioxid $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ synthetisiert werden.

In der Serie der Verbindungen $\text{CF}_3\text{OC(O)O}_x\text{C(O)OCF}_3$ mit $x = 0$ bis 3 war die Spezies mit $x = 1$ unbekannt und somit auch ein Synthesziel. Es gelang durch Reduktion des o. g. Trioxids mit CO das Säureanhydrid, $\text{CF}_3\text{OC(O)OC(O)OCF}_3$, herzustellen, umfassend spektroskopisch zu charakterisieren und seine Struktur zu bestimmen. Auch konnte durch Reaktion des Trioxids mit NO_2 das Peroxynitrat, $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$, erstmals in reiner Form hergestellt werden. Auch das zum $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$ isoelektronische Peroxid, $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)F}$, wurde im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal durch Photolyse von $\text{CF}_3\text{C(O)OC(O)CF}_3$, FC(O)C(O)F , CO und Sauerstoff synthetisiert und umfassend charakterisiert. Durch die Untersuchung der Zerfallskinetik wurde die O-O-Bindungsenergie ermittelt und mit denjenigen der verwandten symmetrischen Peroxiden, RC(O)OOC(O)R ($\text{R} = \text{F, CF}_3\text{O}$), verglichen.

Chlorformylperoxynitrat ließ sich in ausreichender Menge für eine vollständige Charakterisierung isolieren. Diese Verbindung diente auch als Vorläufer für die Matrixisolierung des bisher unbekanntes ClC(O)OO -Radikals durch Pyrolyse. Alternativ zu dieser Methode gelang die Bildung von ClC(O)OO durch Photolyse einer $\text{Cl}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ -Matrix. Die Anwendung von isoto-pen-reinem Sauerstoff ($^{18}\text{O}_2$) erleichterte die Zuordnung der Fundamentalschwingungen. Dieses Radikal hat sich als eine Schlüsselspezies in der Chemie der Venusatmosphäre erwiesen.

Die Photolyse der matrixisolierten Carbonylfluoride, XC(O)F , führt zur Spaltung in CO und XF . Dieser Vorgang wurde in dieser Arbeit dazu genutzt, die schwach gebundene CO/XF -Komplexe isoliert in Edelgasmatrix zu untersuchen. Die gebildeten Komplexe zeigen

unterschiedliche Verschiebungen der Bandenlage gegenüber den entsprechenden ungestörten matrixisolierten CO- und XF-Molekülen. Eine Blauverschiebung im Spektrum eines Komplexes im CO-Bereich entspricht einer Rotverschiebung im XF-Bereich und umgekehrt. Die Verschiebungen werden größer je stärker die Wechselwirkung zwischen CO und XF ist.

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit Versuche unternommen, BrO_3 IR-spektroskopisch zu charakterisieren. Dazu wurde FBrO_3 in Matrixexperimenten thermolysiert bzw. photolysiert. Die Photolyse ergab eine Reihe Verbindungen, die durch Vergleich mit bekannten bzw. berechneten IR-Spektren identifiziert werden konnten (FBrO , FBrO_2 , BrF , O_3 , BrO_2 , BrO_3).

Schlagworte: Atmosphärenchemie, Matrixisolationstechnik, Peroxynitrate, Peroxyradikale, Bromoxide, Spektroskopie.

Abstract

This thesis reports on the syntheses and characterization of several halogenated compounds and radicals which are formed by atmospheric degradation of CFCs and their derivatives.

Most notable of these halogenated compounds are the peroxy nitrates ClC(O)OONO_2 and $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$, of which not much is known so far, and the carbonyl halogenides FC(O)X ($\text{X} = \text{Cl, Br and I}$). The radicals ClC(O)OO , $\text{CF}_3\text{OC(O)OO}$ and BrO_3 , which can play a role in atmospheric chemistry, and the molecular complexes CO/XF ($\text{X} = \text{Cl, Br and I}$) have been isolated in noble gas matrices and spectroscopically characterized. The peroxy nitrates and carbonyl halogenides mentioned above, together with FBrO_3 and the trioxide $\text{CF}_3\text{OC(O)OOOC(O)OCF}_3$, were used as precursors for the matrix experiments on the latter radicals and complexes.

Within the family of compounds $\text{CF}_3\text{OC(O)O}_x\text{C(O)OCF}_3$, ($x = 0-3$) the member with $x = 1$ was still unknown, and its syntheses and characterization was one goal of this work. The preparation of this anhydride has been achieved by reduction of the trioxide $\text{CF}_3\text{OC(O)OOOC(O)OCF}_3$, with CO . It has been extensively characterized spectroscopically and its structure has been determined. Neat samples of the peroxy nitrate $\text{CF}_3\text{OC(O)OONO}_2$ have been obtained for the first time by reaction of the latter trioxide with NO_2 . An isoelectronic compound to this peroxy nitrate, the peroxide $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)F}$, has also been synthesized for the first time by photolysis of $\text{CF}_3\text{C(O)OC(O)CF}_3$, FC(O)C(O)F , CO and oxygen. After the purification of this compound, a broad investigation of its properties has been carried out. The analysis of the first order decomposition kinetics led to the determination of the O-O bond energy, which has been compared with those of the symmetrical peroxides RC(O)OOC(O)R ($\text{R} = \text{CF}_3\text{O or F}$).

Neat samples of chloroformyl peroxy nitrate could be obtained, which allowed a complete characterization of this substance. Pyrolysis of this compound enabled matrix isolation of the hitherto unknown radical ClC(O)OO . Alternatively this radical could be formed by photolysis of a $\text{Cl}_2/\text{CO}/\text{O}_2$ matrix. With the help of isotopically labelled oxygen ($^{18}\text{O}_2$), the vibrational normal modes could be assigned. This radical has been proposed as a key species in the atmospheric chemistry of Venus.

Photolysis of matrix isolated carbonyl fluorides, XC(O)F , leads to formation of CO and XF . This process has been employed in this work to study the weak complexes CO/XF isolated in noble gas matrices. The vibrational spectra of the species thus formed are

significantly shifted with respect to the uncomplexed, matrix isolated CO and XF. A complex that shows a blue shift in the CO wavenumber region also evinces a red shift in the corresponding XF area. The absolute value of the shift is proportional to the strength of the interaction between CO and XF.

Some attempts were made to characterize BrO_3 by IR-spectroscopy. For this purpose, FBrO_3 was pyrolyzed and photolyzed in combination with matrix experiments. The photolysis led to a series of products which could be identified by comparison with measured or calculated IR-spectra (FBrO , FBrO_2 , BrF , O_3 , BrO_2 , BrO_3).

Key words: Atmospheric Chemistry, Matrix Isolation Technique, Peroxynitrate, Peroxyradicals, Bromine Oxide, Spectroscopy.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	FCKWs, FKWs und HFes in der Atmosphäre. Überblick	1
1.2	Stand der Forschung und Aufgabenstellung	5
2	Acylperoxynitrate	13
2.1	ClC(O)OONO₂	15
2.1.1	Einführung	15
2.1.2	Synthese von ClC(O)OONO ₂	16
2.1.3	Struktur von ClC(O)OONO ₂	17
2.1.4	Spektroskopische Charakterisierung von ClC(O)OONO ₂	19
2.1.4.1	IR- und Raman-Spektren	19
2.1.4.2	UV-Spektrum	25
2.1.4.3	NMR-Spektrum	26
2.1.5	Eigenschaften von ClC(O)OONO ₂	27
2.1.6	Experimentelles	28
2.1.6.1	Synthese von ClC(O)OONO ₂	28
2.2	CF₃OC(O)OONO₂	29
2.2.1	Einführung	29
2.2.2	Synthese	30
2.2.3	Struktur von CF ₃ OC(O)OONO ₂	31
2.2.4	Spektroskopische Charakterisierung von CF ₃ OC(O)OONO ₂	33
2.2.4.1	IR- und Raman-Spektren	33
2.2.4.2	UV-Spektrum	36
2.2.4.3	NMR-Spektren	38
2.2.5	Eigenschaften von CF ₃ OC(O)OONO ₂	38
2.2.6	Experimentelles	40
2.2.6.1	Synthese von CF ₃ OC(O)OONO ₂	40
3	Das ClC(O)OO-Radikal	41
3.1	Erzeugung von ClC(O)OO-Radikalen durch Pyrolyse von ClC(O)OONO ₂	41
3.2	Erzeugung von ClC(O)OO-Radikalen durch Photolyse einer Cl ₂ /CO/O ₂ -Matrix.	41
3.3	Struktur des ClC(O)OO-Radikals	41
3.4	Spektroskopische Charakterisierung des ClC(O)OO-Radikals	43
3.4.1	IR- und Raman-Spektren	43
3.4.2	UV-Spektrum	47
3.4.3	Das <i>cis-trans</i> -Gleichgewicht.	48
3.5	Experimentelles	50
3.5.1	Pyrolyse von ClC(O)OONO ₂	50
3.5.2	Photolyse von Cl ₂ /CO/O ₂ -Gemischen	50

4	Matrixuntersuchungen an schwach gebundenen Komplexen: XF/CO (X = Cl, Br, I)	51
4.1	Einführung	51
4.2	Die Photolyse von IC(O)F. Untersuchungen an CO/IF-Komplexen	52
4.2.1	Präparation von IC(O)F	52
4.2.2	Eigenschaften von IC(O)F	53
4.2.2.1	IR- und Raman-Spektren von IC(O)F	53
4.2.3	Die Photochemie von IC(O)F	56
4.2.3.1	UV-Spektrum von IC(O)F	56
4.2.3.2	Matrix-Photolyse von IC(O)F	57
4.3	Die Photolyse von BrC(O)F. Untersuchungen an CO/BrF-Komplexen	62
4.3.1	Präparation von BrC(O)F	62
4.3.2	IR- und Raman-Spektren von BrC(O)F	62
4.3.3	Die Photochemie von BrC(O)F	64
4.3.3.1	UV-Spektrum von BrC(O)F	64
4.3.3.2	Photolyse von matrixisoliertem BrC(O)F	65
4.4	Die Photolyse von ClC(O)F. Untersuchung an CO/ClF-Komplexen	70
4.4.1	Die Photochemie von ClC(O)F	70
4.4.1.1	UV-Spektrum von ClC(O)F	70
4.4.1.2	Matrix-Photolyse von ClC(O)F	71
4.5	Experimentelles	74
4.5.1	Präparation von IC(O)F	74
4.5.2	Präparation von BrC(O)F	74
5	Bis(perfluormethyl)dicarbonat, CF₃OC(O)OC(O)OCF₃	76
5.1	Einführung	76
5.2	Synthese von CF ₃ OC(O)OC(O)OCF ₃	77
5.3	Struktur	78
5.3.1	DFT-Rechnungen	78
5.3.2	Röntgenstrahldiffraktometrie	79
5.4	Spektroskopische Charakterisierung	82
5.4.1	NMR-Spektren	82
5.4.2	Schwingungsspektren	83
5.5	Experimentelles	87
5.5.1	Synthesen	87
5.5.1.1	Synthese von CF ₃ OC(O)OOOC(O)OCF ₃	87
5.5.1.2	Synthese von CF ₃ OC(O)OC(O)OCF ₃	87
6	Perfluormethoxycarbonylfluorformylperoxid, CF₃OC(O)OOC(O)F	89
6.1	Einführung	89

6.2	Synthese von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	90
6.3	Struktur von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	90
6.4	Spektroskopische Charakterisierung von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	94
6.4.1	IR- und Raman-Spektren	94
6.4.2	UV-Spektrum	97
6.4.3	NMR-Spektren	98
6.5	Eigenschaften	99
6.6	Die O-O-Bindungsenergie von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	100
6.7	Experimentelles	106
6.7.1	Präparation von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	106
7	Versuche zur Herstellung von Bromtrioxid durch Photolyse von matrixisoliertem FBrO_3	107
7.1	Einführung	108
7.2	Synthese von FBrO_3	108
7.2.1	IR-Spektrum von FBrO_3	108
7.3	Matrixexperimente an FBrO_3	110
7.3.1	Pyrolyse von FBrO_3	110
7.3.2	Photolyse von FBrO_3	110
7.4	Experimentelles	114
7.4.1	Synthese von FBrO_3	114
8	Matrixisolationstechnik	115
8.1	Einführung in die Matrixisolationstechnik	115
8.2	Spektroskopische Methoden	116
8.2.1	FTIR-Spektroskopie	117
8.3	Matrixeffekte	117
9	Instrumentelles	119
9.1	Apparaturen	119
9.2	Spektrometer	119
9.3	Lichtquellen	120
9.4	Quantenchemischen Berechnungen	120
9.5	Präparation der Raman-Proben	121
9.6	Matrices	121
9.6.1	Präparation der Matrices	121
9.6.2	Erzeugung der CO/XF-Komplexe	122
9.6.3	Erzeugung von BrO_3	122
9.6.4	Matrixisolationsspektroskopie	123
9.6.5	Matrixapparatur	123
9.7	Dampfdruckmessungen	125
9.7.1	Dampfdruck von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$	125
9.7.2	Dampfdruck von $\text{ClC}(\text{O})\text{OONO}_2$	126
9.8	Berechnung der Absorptionsquerschnitte	126
Literatur		128

Anhang	137
Lebenslauf	142
Publikationsliste	144

1 FCKWs, FKWs und HFEs in der Atmosphäre

1.1 Überblick

Die Erdatmosphäre ist ein sehr komplexes System, das von einer Kombination zahlreicher chemischer Reaktionen, Winddynamik, elektromagnetischer Strahlung, Wetterphänomene usw. bestimmt wird. Wichtige Faktoren in der Atmosphäre sind, wie die Bestandteile (im Gas- und kondensiertem Zustand) miteinander wechselwirken, wie sie unter verschiedenen Einflüssen von Licht oder Wasser reagieren, wie sie sich im Laufe der Zeit entwickeln und welche Auswirkung das hat. Die gesamte Atmosphärenchemie hat nicht nur einen Effekt auf die Qualität der Luft oder des Wassers, sie beeinflusst die Energiebilanz, die letztendlich zu einer Klimawandlung führen könnte.^[1-3]

Die Luft besteht hauptsächlich aus N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 und Edelgasen. Im 20. Jahrhundert hat man das Studium der atmosphärischen Chemie auf die Untersuchung der Bestandteile im Spurenbereich (mit molaren Anteilen kleiner als einige ppm) konzentriert. Solche Spezies erwiesen sich als stark beeinflussend auf die Atmosphäre und Umwelt. Beobachtungen haben gezeigt, dass sich die Chemie der Atmosphäre auf lokalen, regionalen und globalen Skalen ändert.^[4-9] In den letzten Jahren finden diese Veränderungen mit höherer Geschwindigkeit statt als in der Vergangenheit (mit Ausnahme von Vulkanausbrüchen und Meteoriteneinschlägen).

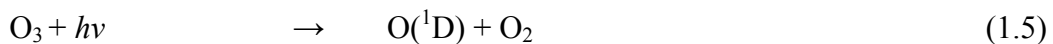
Selbst wenn die anthropogenen Emissionen im Vergleich zur Masse der Atmosphäre winzig sind, können sie erhebliche Wirkungen verursachen: i) Bestimmte Spezies können als Katalysator für chemische Prozesse wirken, wodurch kleine Mengen einen erheblichen Effekt haben. ii) Wenn eine Substanz nicht effizient aus der Atmosphäre entfernt wird, kann sie sich mit der Zeit anreichern und eine erhebliche Konzentration aufbauen. iii) Einige Spezies absorbieren elektromagnetische Strahlung in „Fenster-Regionen“ des atmosphärischen Infrarotspektrums, wo kleine Mengen eine große Wirkung haben.^[10] Dies ist der Fall bei dem so genannten „Treibhauseffekt“, wo durch die Anreicherung an bestimmten Spezies in der Luft eine Erhöhung der globalen Temperatur prognostiziert wird.^[11, 12] Zu den wichtigen Umweltproblemen, die mit den anthropogenen Emissionen verbunden sind, zählen die stratosphärische Ozonverminderung und der photochemische Smog (aus dem englischen **Smoke+Fog**).^[13, 14]

Ozon ist ein wichtiger Bestandteil der Stratosphäre (in 12-50 km Höhe), der das Leben auf den Kontinenten ermöglicht. Seine Schutzfunktion basiert auf der Absorption von kurzwelliger Sonnenstrahlung im Wellenlängenbereich 200-300 nm. Dabei entstehen Sauerstoffatome, die mit O₂ in einer termolekularen Reaktion Ozon bilden oder in einer bimolekularen Reaktion Ozon zersetzen. Dieser Zyklus wird durch den Chapman-Mechanismus beschrieben.^[15]



In den siebziger Jahren startete man in Nordamerika Studien über die menschliche Auswirkung auf die Umwelt (Study of Critical Environmental Problems-SCEP). Ein Teil dieser Studie befasste sich mit dem Effekt der Abgase von Überschallflugzeugen („Supersonic-Stratospheric-Transport“ (SST)) auf die Chemie der Stratosphäre. Eine Konsequenz der SST-Studie war die Identifizierung einer Reihe von Substanzen anthropogener Herkunft, die potentiell die Ozonschicht verändert können. Gegenstand der Untersuchungen waren u.a. die Auswirkung auf die NO_x-^[16, 17], HO_x-, BrO_x- und ClO_x-Zyklen. Ein indirekter Effekt auf die Konzentration des Ozons, besitzen auch infrarot-aktive Substanzen, die Temperatur der Stratosphäre ändern können.

Die Abnahme der stratosphärischen Ozon-Menge hat nicht nur Auswirkungen auf die Erhöhung der UV-B-Strahlung auf der Erdoberfläche, da ein Anstieg dieser Strahlung zur Veränderungen in der Chemie der Troposphäre führt, z.B. in der Konzentration des OH-Radikals, das an vielen atmosphärenrelevanten Oxidationszyklen beteiligt ist:



Im Jahre 1985 berichteten Farman *et al.*^[5] über eine erhebliche Verringerung der Ozongesamtmenge in der antarktischen Atmosphäre während des Frühlings. Es konnte gezeigt werden, dass der Abbau von stratosphärischem Ozon direkt mit der zunehmenden Konzentration von ClO_x/NO_x-Spezies in der Atmosphäre verbunden war.

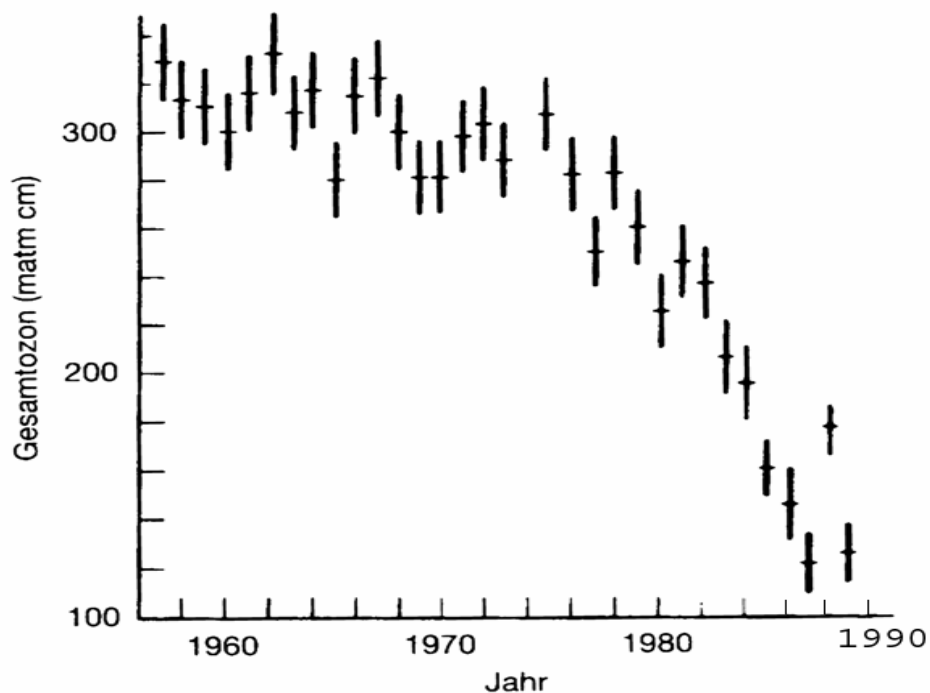
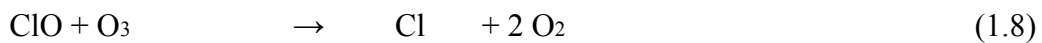
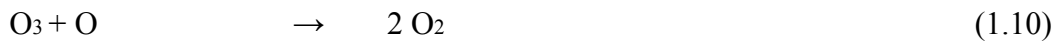
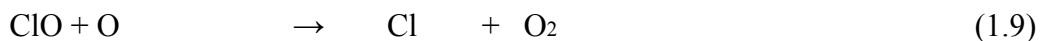
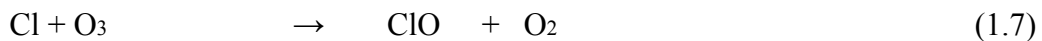


Abbildung 1.1 Oktobermittelwerte für Ozon-Säulendichten über der Station Halley Bay (Antarktis) in den Jahren 1957-1989. Eine Schicht von 1 mm Dicke bei einem Druck von 1 atm und einer Temperatur von 0°C entspricht 100 matm cm (Dobson units).^[5, 18]

Für diesen unerwartet starken Ozonverlust („Ozonloch“) hatte man zunächst keine Erklärung, wohl aber für den langsamen globalen Ozonverlust der Stratosphäre durch die Zunahme der Chloratom-Konzentration aus dem photochemischen Abbau der FCKs (Fluor-Chlor-Kohlenstoffe).^[19, 20] Hierauf wurde schon in den siebziger Jahren von Rowland und Molina^[21] hingewiesen. Eine der hervorragenden Eigenschaften von FCKs (CFCs, Chlorofluorocarbons), ihre hohe Stabilität, die wichtig für die industriellen Anwendungen u.a. als Kältemittel, Treibgase und Brandschutzmittel ist, ist auch für ihr Ozonabbaupotential (ODP, ozone depletion potential, im Vergleich zu CFCl_3) verantwortlich. Die FCKs haben eine lange atmosphärische Lebensdauer und können daher in die Stratosphäre diffundieren wo durch kurzweilige Sonnenstrahlung Chloratome abgespalten werden. Diese Chloratome greifen in das oben genannte Gleichgewicht ein (Gl.1.7) und zerstören katalytisch Ozonmoleküle.^[22]

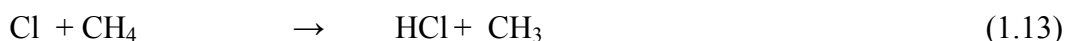
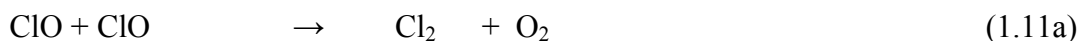


und

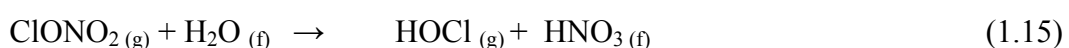


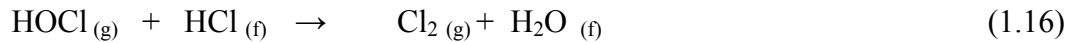
Auch Bromatome sind in Ozonabbauzyklen involviert. Der Ursprung von anthropogenen Bromspezies sind die so genannte Halone, FCK –Analoge.^[23-25] Brom ist ein 58-mal effizienterer Katalysator als Cl im Ozonabbauprozess.^[26] Sowohl für Cl- als auch für Br-Atome gibt es in den Ozeanen natürliche Quellen.

Ein Chloratom kann den katalytischen Zyklus mehrmals durchlaufen und dabei bis zu 100.000 Ozonmoleküle zerstören. Der Zyklus durch verschiedene Reaktionen unterbrochen werden, wenn die Chloratome bzw. Chloroxide sogenannte Reservoirspezies oder Senken bilden.



Im Winter, während der Polarnacht können sich aufgrund der tiefen Temperaturen Stratosphärenwolken (PSC) bilden. An den aus Salpetersäure- und Wasser-Kristallen bestehenden Wolken laufen heterogene Reaktionen ab, bei denen das Chlornitrat, ClONO_2 , mit HCl und Wassereis reagiert, wobei Cl_2 , HOCl und HNO_3 entstehen.^[27, 28]





Molekulares Chlor und HOCl werden als Gas freigesetzt während die Salpetersäure in den Eiskristallen bleibt, die letztendlich Wasser und Salpetersäure von dem Polarwirbel entfernen.

Am Ende der Polarnacht, im Frühling, werden die photolabilen Chlorverbindungen (Cl_2 , ClO_2 , $(\text{ClO})_2$) durch das Sonnenlicht gespalten. So entstehen in kurzer Zeit sehr viele freie Chloratome und Chloroxid, die wieder in den Ozonabbauzyklus eingehen und die Ozonschicht schnell zerstören, was der Ursprung des sogenannten „Ozonlochs“ im antarktischen Frühling ist. Erst nach und nach, wenn die Sonnestrahlung stärker und die Temperaturen höher werden verdampfen die Stratosphärenwolken, Stickstoffspezies (NO_2) werden freigesetzt und der Südpolarwirbel wird schwächer wobei wärmere und ozonreichere Luftmassen sich durchmischen können. Durch die stärkere Sonnenstrahlung und die Bindung von Chloratomen durch NO_2 sowie durch Transportprozesse in der Stratosphäre wächst die Konzentration von Ozon und so verschwindet das Ozonloch im Sommer.

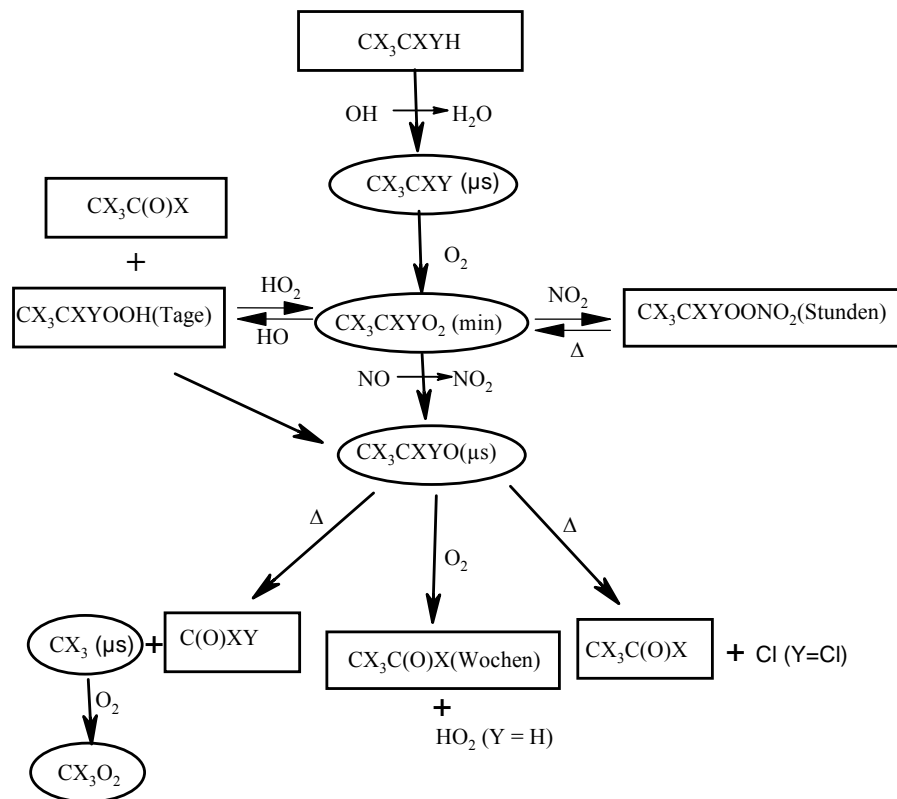
Die antarktische Atmosphäre ist im Winter durch einen starken Polarwirbel, eine kalte Luftmasse die der Kontinent umringt, isoliert. Dadurch wird der Transport von wärmeren und weniger belasteten Luftmassen gehindert mit der Konsequenz, dass die Chlor- und Bromspezies in diesem Gebiet sich anreichern. Am Nordpol, aufgrund der unterschiedlichen Topographie, wird die Luft mit wärmeren Luftströmen schneller durchmischt. Somit erreicht die Stratosphäre dort nicht so tiefe Temperaturen wie am Südpol und die Stratosphärenwolken können sich nicht in gleichem Ausmaß bilden bzw. die für die Bildung von Reservoirspezies notwendigen Stickstoffoxide werden von der Luft nicht entfernt. Das ist der Grund warum das Ozonloch über der Südhemisphäre im Frühling wesentlich größer ist als in der Arktis.

1.2 Stand der Forschung und Aufgabenstellung

Im Jahre 1987 wurde durch das *Montreal Protocol*^[24, 29-35] die weitere Produktion von Fluor-Chlor-Kohlenstoffen (und Brom-Analoga) mit dem Ziel eines stufenweisen Verbots reguliert. Dadurch wurde die Einführung neuer alternativer Substanzen beschleunigt. Für Anwendungen als Kältemittel wurden zunächst Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKWs) und Fluor-Kohlenwasserstoffe (FKWs) entwickelt. Diese neuen Substanzen weisen gleiche oder ähnliche physikalische Eigenschaften auf, haben aber den Vorteil, dass die Anwesenheit von H-Atomen im Molekül eine erhöhte chemische Reaktivität gegenüber OH-Radikalen

ergeben, so dass ihre Lebensdauer in der Troposphäre verkürzt wird. Dadurch wird ihr Ozonabbaupotential (ODP) stark verringert, z.B. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ mit $\text{ODP} = 0$ als Ersatz für CF_2Cl_2 mit $\text{ODP} = 0,9$ als Kältemittel. Diese Spezies werden von OH in der Troposphäre angegriffen.^[36] Nach der Wasserstoffabstraktion entsteht molekulares Wasser, das die treibende Kraft für die Reaktion darstellt. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante bestimmt in der Regel die troposphärische Lebenszeit.^[37, 38]

Eine neue Generation von FCK-Ersatzstoffen sind Etherderivate (HFE)^[39-41] und Fluortelomeralkohole (FTOH). Die FTOHs sind lineare, fluorierte Alkohole mit der Formel $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1, 3, 5, \dots$). Die Fluortelomeralkohole werden in einer Vielzahl industrieller Anwendungen eingesetzt und haben eine atmosphärische Lebensdauer von 11-20 Tagen. Die Lebensdauer von FCKWs und FKWs, liegt zwischen 1-250 Jahren im Bezug auf die dominierende Reaktion mit OH. Die Oxidation von Haloalkan-Verbindungen wird in der Troposphäre bei Tageslicht durch OH-Radikale initiiert (während der Nacht durch NO_3 -Radikale).^[26] Ein terminales Wasserstoffatom wird abstrahiert, wobei ein Haloalkyl-Radikal entsteht, das Sauerstoff addiert und ein Haloalkylperoxyradikal ergibt. Dieses Radikal reagiert weiter mit anderen Bestandteilen der Atmosphäre wie in Diagramm 1.1 für eine C2-Verbindung gezeigt.



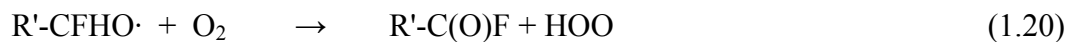
Schema 1.1 Troposphärische Oxidation von CX_3CXHYH , ($X, Y = Cl$ oder F). Die geschätzten Lebenszeiten sind in Klammern angegeben; die „Closed-Shell“-Spezies sind in Rechtecken, die Radikale in Ellipsen eingeschlossen. (Nach Ref.^[42])

Bei dem im Schema 1.1 wiedergegebenen Oxidationsvorgang sieht man, dass bestimmte Radikale wichtige Zwischenstufen in dem atmosphärischen Abbauprozess von FCKWs bzw. FKWs sind. Die Etherderivate^[43] können in einer analogen Form reagieren. FTOHs werden auch durch diesen Mechanismus unter Bildung von perfluorierten Carbonsäuren abgebaut.^[44, 45] Es ist daher von Bedeutung, nicht nur die involvierten Radikale sondern auch ihre Folgeprodukte zu untersuchen. Diese resultierenden „Closed-Shell“-Spezies sind nicht nur als Speicher-Spezies für R oder Senken chemisch interessant, sondern sie absorbieren auch Infrarotstrahlung im atmosphärischen Fenster und können daher wie die FKWs und FCKWs zum globalen Treibhauseffekt beitragen. (GWP, global warming potential, im Vergleich zu CO_2).^[46]

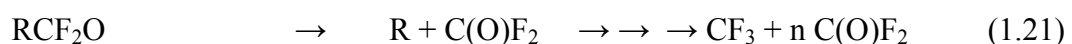
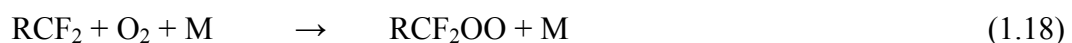
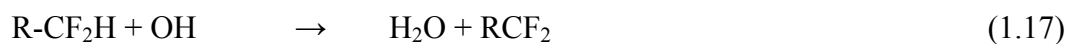
Nach der Wasserstoffabstraktion addieren die Radikale molekularen Sauerstoff. Die dabei entstandenen Peroxyradikale werden wieder durch NO oder O₃ zu den entsprechenden Oxyradikalen reduziert (Gl. 1.17-1.19):^[47]



Die Reaktion 1.19b ist aufgrund der niedrigen Konzentration von Peroxyradikalen und der vergleichsweise hohen Konzentration von NO in der natürlichen Atmosphäre sehr unwahrscheinlich, sie wird aber berücksichtigt bei der Untersuchung dieser Spezies unter Laborbedingungen.^[48, 49] Wenn noch H-Atome an der (C-O·)-Gruppe im Molekül gebunden sind werden sie unter Bildung von einer Carbonylgruppe und dem Radikal HOO abstrahiert (Gl. 1.20):

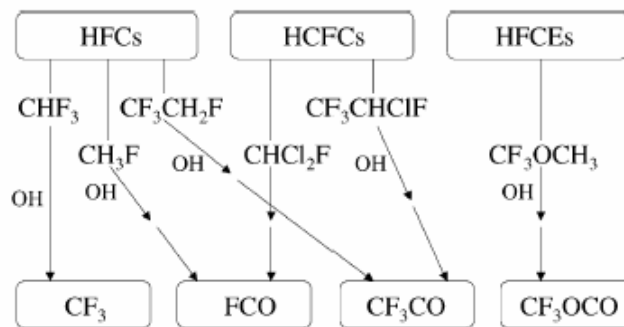


Langkettige perfluorierte Radikale spalten nach der Oxidation ein C(O)F₂-Molekül ab und ein neues Radikal, welches ein Kohlenstoffatom weniger besitzt, reagiert mit Sauerstoff nach Gl. 1.17-1.18 und erleidet einen weiteren Verlust einer C(O)F₂-Gruppe. Diese Sequenz wiederholt sich bis schließlich ein CF₃-Radikal entsteht.^[50-53]



Die meisten FCK-Ersatzstoffe enthalten eine CF₃-Gruppe und liefern CF₃-Radikale (bzw. CF₃O, CF₃OO), es können aber abhängig von der Substanz andere fundamentale Fluorkohlenstoffradikale produziert werden wie das Schema. 1.2 zeigt.

Schema 1.2 Schematische Darstellung des Abbaus von FKWs, FCKWs und Etherderivaten.
(Nach Ref.^[47])



OH = Angriff von OH-Radikale in der Troposphäre mit H₂O als Endprodukt.

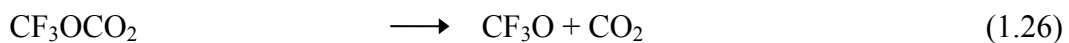
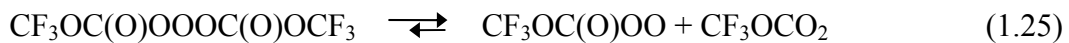
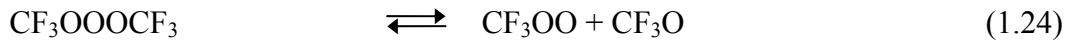
→→ = Reaktionssequenz via Peroxy- und Oxyradikale durch O₂/NO +Dissoziationszyklus
(Gl. 1.18-1.20)

Die Radikale CF₃,^[54, 55] FCO,^[56] CF₃OC(O)^[57-59] und einige Oxoderivate, (CF₃O),^[60-64] CF₃OO,^[65-71] CF₃O·O₂,^[72, 73] FCO₂,^[74-76] FC(O)OO,^[70, 77] CF₃OC(O)OO^[78]) sind spektroskopisch charakterisiert. Das CF₃OCO₂-Radikal wurde bisher nicht beobachtet und ist nur durch vorgeschlagene Reaktionsmechanismen und quantenchemische Rechnungen postuliert.^[79-81] Die Rekombination dieser Radikale ergibt eine große Anzahl an Verbindungen. Einige solcher Spezies wie Peroxide (ROOR') und Trioxide (ROOOR') besitzen eine schwache O-O-Bindung. Da diese Bindungen thermisch gespalten werden können, sind diese Moleküle wiederum als potentielle Vorläufer für die Untersuchung von RO_x geeignet. Oxy- und Peroxyradikale können durch thermische Spaltung von den vergleichsweise schwachen O-O-Bindungen aus Peroxiden und Trioxiden erhalten werden:



Solche Spezies sind für die Untersuchung der entsprechenden Radikale durch Thermolyse geeignet. Die Stärke der O-O-Bindung perfluorierter Peroxide und Trioxide ist vom Substituent „R“ abhängig, wie z.B. das Bis(trifluormethyl)trioxid, CF₃OOOCF₃ mit einer O-O-Bindungsenergie von ca. 125 kJ·mol⁻¹^[82, 83] und einer Lebensdauer von mehr als 65 Wochen bei 26 °C.^[84] Das Bis(trifluormethyl)trioxidicarbonat, CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃, hingegen besitzt eine O-O-Bindungsenergie von nur 86,5 kJ·mol⁻¹ und es überlebt nur einige Minuten bei Raumtemperatur.^[85] Die großen Unterschiede in den Lebensdauern beruhen nicht

nur auf den unterschiedlichen Bindungsenergien, sondern auch auf sekundäre Reaktionen, die die Radikale eingehen. Im Fall von CF_3OCO_2 ist die Abspaltung von CO_2 so schnell, dass eine denkbare Rekombination mit $\text{CF}_3\text{OC(O)OO}$ zur Zurückbildung vom Trioxid nicht möglich ist und bis heute diese Spezies nur theoretisch untersucht werden konnte.^[81]



Peroxide besitzen in der Regel eine größere Aktivierungsenergie für die O-O-Spaltung als Trioxide (FC(O)OOCF_3 : $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,^[86] $\text{CF}_3\text{C(O)OOC(O)CF}_3$: $129 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,^[87] $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$: $119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[80]) und werden daher erst bei höheren Temperaturen gespalten. Trioxyradikale können durch Addition von molekularem Sauerstoff an Oxyradikale generiert werden:^[72, 73]



Seit langem bekannt und gut erforscht sind Perfluormethylether sowie Bis(trifluormethyl)-peroxid und -trioxid, $\text{CF}_3\text{O}_x\text{CF}_3$ ($x = 1,2,3$).^[84, 88-97] Die Synthese des Bis(fluorformyl)peroxids wurde schon 1960 von Arvia *et al.*^[98] beschrieben, es ist vollständig charakterisiert und seine Reaktivität erforscht.^[99-105] Durch Niederdruck-Pyrolyse von Fluorformylperoxid konnte man die UV-Vis- und IR-Spektren^[74] der matrixisolierten Spezies und das NIR-Spektrum^[76] des FCO_2 -Radikals aufnehmen. Die Herstellung und Struktur des entsprechenden Trioxids, FC(O)OOC(O)F , wurde erst im Jahre 2004 veröffentlicht^[106] und als Ausgangsverbindung für Untersuchungen am FC(O)OO -Radikal verwendet.^[70] Das FC(O)OONO_2 ^[107, 108] erwies sich als eine bessere Quelle für dieses Radikal.^[70] Das Bis(trifluormethyl)peroxydicarbonat, $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$, wird durch Reaktion von CF_3 -Radikalen mit Sauerstoff und CO in der Gasphase gebildet.^[80, 109] Um das Trioxid $\text{CF}_3\text{OC(O)OOOC(O)OCF}_3$ zu synthetisieren, wird dieselbe Reaktion bei tieferer Temperatur durchgeführt.^[85] Durch Thermolyse dieses Trioxids und anschließender Isolierung der Produkte in einer Edelgasmatrix wird das $\text{CF}_3\text{OC(O)OO}$ -Radikal erhalten.^[78] In Analogie zum FC(O)OO -Radikal erwartet man, dass das $\text{CF}_3\text{O(O)OONO}_2$ eine bessere Quelle für $\text{CF}_3\text{OC(O)OO}$ ist als das Trioxid. Dieses Peroxynitrat konnte bisher präparativ nicht isoliert

werden und nur einige IR-Banden wurden beobachtet.^[39] Bei der Pyrolyse von $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ konnte das CF_3OCO_2 -Radikal nicht identifiziert werden. In der Verbindungsserie $\text{FC(O)O}_x\text{C(O)F}$ ist auch das Mitglied mit $x = 1$ bekannt.^[110] Das Anhydrid der Fluorameisensäure wurde durch Reduktion von FC(O)OOC(O)F erhalten, isoliert und charakterisiert. Das $\text{CF}_3\text{OC(O)OC(O)OCF}_3$, das formal das Bis(perfluormethyl)dicarbonat bzw. das Anhydrid von $\text{CF}_3\text{OC(O)OH}$ ist, wurde noch nicht identifiziert.

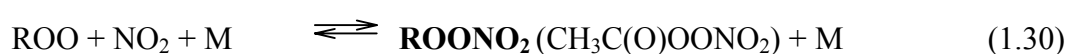
Von den asymmetrischen Kombinationen dieser Radikale sind bis jetzt nur die mit einer Carbonylgruppe bekannt: $\text{CF}_3\text{OOC(O)F}$,^[111, 112] $\text{CF}_3\text{OC(O)F}$.^[113-115] Die ganze Reihe der Dicarbonylverbindungen, $\text{CF}_3\text{OC(O)O}_x\text{C(O)F}$ ($x = 1-3$), ist noch unbekannt.

Eines der wichtigsten Umweltprobleme in den Städten ist der sogenannte „Photosmog“. Diese relative neue Art von Luftverschmutzung ist aufgrund des dichten Verkehrs in großen Städten besonders ausgeprägt. Die Hauptbestandteile des Photosmogs sind Ozon und Peroxyacetylnitrat (PAN). Das PAN reizt die Augen und schädigt Pflanzen.^[26]

Der Mechanismus für die Bildung von Ozon in der Troposphäre ist die Photolyse von NO_2 :



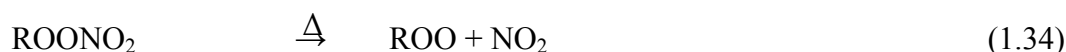
Dieser Mechanismus kann nicht erklären warum während einer Photosmog-Episode, an Tagen mit viel Verkehr, die Konzentration von NO in der Nacht bzw. von NO_2 Tagsüber maximal ist. Die Verbindungen, die aus den Verkehrsgasen stammen (NO_x , CO, Kohlenwasserstoffe) müssen eine Schlüsselrolle in der Oxidation von NO zu NO_2 spielen. Der folgende Mechanismus wurde vorgeschlagen:



Das PAN, und in allgemein Peroxynitrate, entstehen bei diesem Mechanismus in thermischem Gleichgewicht mit Peroxoradikalen und Stickstoffdioxid. Aus diesem Grund

werden Fluorkohlenstoffperoxynitrate ($R_F\text{OONO}_2$) als mögliche Reservoirs für $R_F\text{OO}$ und NO_2 betrachtet.^[116, 117] Sie wirken als Transportmittel von RO_x und NO_x aus Industrie-belasteten Regionen zu anderen weniger belasteten Gebieten.

Die O- NO_2 -Bindungsenergie bei Acylperoxynitrat liegt in der Größenordnung von 105-120 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$: 119 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;^[118] $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$: 117 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;^[119] $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$: 107 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[120]) und ist in der Regel die schwächste Bindung im Molekül. Diese Eigenschaft lässt sich nutzen, um das Molekül bei relativen niedrigen Temperaturen (200-300 °C) zu spalten ohne die Dissoziation anderer Bindungen zu verursachen und so diverse Peroxyradikale zu erzeugen.^[70, 121]



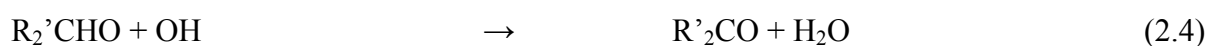
Die entstandenen Radikale können anschließend mit verschiedenen Methoden untersucht werden. In unserem Fall werden derartige Experimente an einer Matrixisoliationsapparatur durchgeführt.

Aus den obigen Ausführungen wird deutlich, dass halogenierte Spezies für die Atmosphärenchemie von großer Bedeutung sind. Um die spektroskopischen, physikalischen und chemischen Kenntnisse über einige dieser atmosphärenrelevanten Stoffe zu erweitern bestand die Aufgabe für diese Arbeit:

- (i) die unbekanntes bzw. wenig untersuchten Acylperoxynitrate $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ und $\text{ClC}(\text{O})\text{OONO}_2$ in reiner Form herzustellen und umfassend zu charakterisieren.
- (ii) Matrixisolationsexperimente an den Peroxyradikalen $\text{ClC}(\text{O})\text{OO}$ und $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OO}$, an CO/XF -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und an BrO_3 durchzuführen.
- (iii) die unbekanntes Verbindungen aus der Serie $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}_x\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$, $\text{X} = 0-3$, und das Peroxid $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ zu synthetisieren. Diese Verbindungen spielen bei dem Abbau von FCK-Ersatzstoffen in Laborexperimenten eine mögliche Rolle und schließen Lücken in der Systematik der Verbindungen, die nur aus den Elementen C, F und O bestehen.

2 Acylperoxynitrate

Aufgrund der stetig wachsenden Anwendung von FCK-Ersatzstoffen, ist die Untersuchung der Abbaumechanismen dieser wasserstoffhaltigen Verbindungen unter Atmosphären-ähnlichen Bedingungen von großer Bedeutung. Auf dem Weg zum vollständigen Abbau der FCKWs in der Troposphäre entstehen durch Reaktion mit Sauerstoff Peroxyradikale als Zwischenstufe. Diese instabilen Spezies gehen verschiedene Reaktionen ein wie z.B.:



Die Reaktion (2.3) wird in Laboruntersuchungen beobachtet. Die Konzentration von RO_2 in der Troposphäre ist zu niedrig, um dort von Bedeutung zu sein.

Ein wichtiger Reaktionspfad ist die Reaktion von Peroxyradikalen mit NO_2 (Gl. 1.29). Der vorgeschlagene atmosphärische Abbaumechanismus von X_3CCH_3 ($\text{X} = \text{F}$ und oder Cl) verläuft über die Peroxyradikale $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{O}_2$ und $\text{CX}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$,^[19, 122, 123] die nach Reaktion mit NO_2 Peroxynitrate bilden.

Bei den tiefen Temperaturen in der höheren Troposphäre beträgt die thermische Lebensdauer von RO_2NO_2 zwischen Stunden und Millionen von Jahren^[124] und sie können so über große Entfernung durch Winde in wärmere Atmosphärenschichten transportiert werden. Die Bindungsenergie von Peroxynitrat nimmt mit zunehmender Elektronegativität des Restes R zu, was zu einer erhöhten thermischen Stabilität von fluorierten und chlorierten Peroxynitrat führt.^[124]

Der troposphärische Abbau von FCKWs führt zur Bildung einer Reihe von halogenierten Radikale. Ein Teil dieser Radikale ist stabil gegen Dissoziation und in der Lage mit Sauerstoff und NO_2 zu reagieren. Zu diesen Spezies gehören unter anderen das

CF_3OONO_2 ^[117, 125] und die Acylperoxynitrate, RC(O)OONO_2 , mit $\text{R} = \text{Cl}$,^[126] F ,^[108] CF_3 ^[119, 123, 127] und CF_3O .^[39]

2.1 ClC(O)OONO_2

2.1.1 Einführung

Einige perfluorierte Peroxynitrate wurden im Labor synthetisiert. Diese Verbindungen sind gut charakterisiert und vergleichsweise stabil bei Raumtemperatur. Die chlorierten Peroxynitrate sind dagegen weniger gut erforscht.^[123]

Ähnlich wie das OH-Radikal bei den OH-katalysierten Reaktionen in der Troposphäre kann auch das Cl-Atom^[128-130] wirken. In belasteten Regionen, in denen CO, NO_x und NaCl-Aerosole in höherer Konzentration auftreten, wird die Bildung von Chlorformylperoxynitrat, ClC(O)OONO_2 , vorausgesagt. Die Kinetik der Reaktion $\text{Cl} + \text{CO}$ wurde unter atmosphärischen Bedingungen untersucht^[131-133] und das ClC(O)OO -Radikal wurde dabei als eine der Schlüsselspezies im katalytischen Oxidationszyklus von CO in Anwesenheit von Cl und O₂ vorgeschlagen.^[132] Dieses Radikal, ClC(O)OO ,^[121] ist durch FTIR-Spektroskopie identifiziert worden (siehe Kapitell 3). In den höheren Atmosphäreschichten der Venus wird CO₂ durch die starke Sonnenstrahlung photodissoziiert, die beobachtete Konzentration von CO und O₂ ist aber viel geringer als man sie durch diesen Vorgang erwarten würde. Der Grund dafür ist in der katalytischen Rekombination von CO und O₂ mit dem ClC(O)OO -Radikal als Zwischenstufe zu sehen.^[134, 135]

In Laboruntersuchungen hat man das ClC(O)OONO_2 als ein Produkt der Oxidation von Chlororganischen Verbindungen in der Luft und als das Hauptprodukt bei der UV-Bestrahlung einer Mischung aus Cl₂, NO₂ und CO identifiziert.^[126] Diese Verbindung wurde durch wenige IR-Banden in der Gasphase und seinen monomolekularen Zerfall charakterisiert.^[124, 126] Die vergleichsweise hohe thermische Stabilität von ClC(O)OONO_2 ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten von anderen Acylperoxynitraten.^[136] Darum wäre eine Anreicherung dieses Peroxynitrats in der Atmosphäre denkbar.

Das Ziel der nachfolgenden Untersuchung ist die Synthese und Isolierung von ClC(O)OONO_2 in ausreichender Menge, um seine physikalischen, spektroskopischen und strukturellen Eigenschaften zu studieren.

2.1.2 Synthese von ClC(O)OONO₂

Die Darstellung von reinem ClC(O)OONO₂ basiert auf der von Spence *et al.* publizierten Methode^[126] und erfolgt durch Photolyse einer Mischung aus NO₂, Cl₂, CO und O₂ im Verhältnis 1: 1: 10: 50 mit einer Halogenlampe bei – 70 °C. Das entstandene Peroxynitrat wird anschließend durch fraktionierende Kondensation der Produkte gereinigt. Die tiefe Temperatur bei der Synthese erhöht die Lebensdauer der für die Reaktion wichtigen Radikale (ClCO, ClC(O)OO). Die Reaktion wird mit den durch sichtbares Licht produzierten Cl-Atomen gestartet, die mit CO und O₂ reagieren (Gleichung 2.1.1-2.1.2):



Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht (2.1.1) fast vollständig auf der linken Seite,^[132] nur bei tiefer Temperatur ist die Lebensdauer des ClCO- Radikals groß genug, um mit dem Überschuss an Sauerstoff zu reagieren.^[131, 132] Bei Raumtemperatur ist $k_{2.1.2}$ ($4,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 760 torr, 298 K) eine Größenordnung größer als $k_{2.1.1}$ ($3,4 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$; 760 torr, 298 K),^[132] so dass aufgrund des Sauerstoff-Überschusses bereits kleine Konzentrationen des ClCO-Radikals schnell abreagieren. Diese Tatsache und die tiefe Temperatur tragen zur Unterdrückung von $k_{2.1.1}$ ($4,9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$; 14-200 torr N₂/CO, 185-260 K) bei. Die Reaktion wird durch Rekombination des Chlorformylperoxyradikals mit NO₂ beendet.

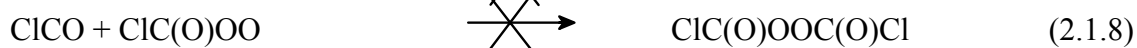
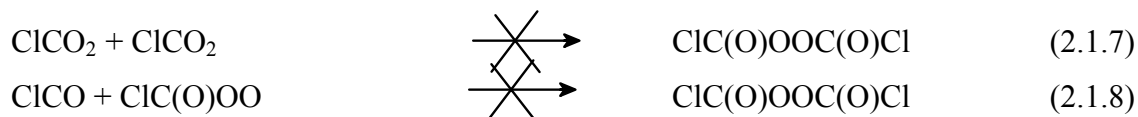


Einige konkurrierende Reaktionen sind:



Die Reaktionen (2.1.4-2.1.5) führen zur katalytischen Oxidation von CO unter Bildung von CO₂. Eine schnelle Produktion von CO₂ wird beobachtet, wenn kein NO₂ mehr in der

Reaktionsmischung vorhanden ist. Eine mögliche Rekombination zur Bildung vom ClC(O)OOC(O)Cl nach dem Muster von anderen Haloacylradikalen, RC(O)OOC(O)R ($\text{R} = \text{F}, \text{CF}_3, \text{CF}_3\text{O}$) ist aufgrund der schnellen CO_2 -Abspaltung und der Kurzlebigkeit von ClCO_2 , wie verschiedene Experimente gezeigt haben, ausgeschlossen.



Die Abspaltung von Sauerstoff unter Bildung von ClCO_2 -Radikalen (Gl. 2.1.4) erfordert den Zusammenstoß von zwei ClC(O)OO -Radikalen, was aufgrund der niedrigen Konzentration und der tiefen Temperatur vergleichsweise langsam geschieht. Somit wird die Bildung von CO_2 vermieden solange genug NO_2 vorhanden ist, um die Peroxyradikale abzufangen. Die Reaktion von ClC(O)OO mit NO_2 ist eine Radikalrekombination und verläuft daher ohne Aktivierungsenergie d.h. tiefe Temperaturen sollten diese Reaktion nicht verlangsamen.

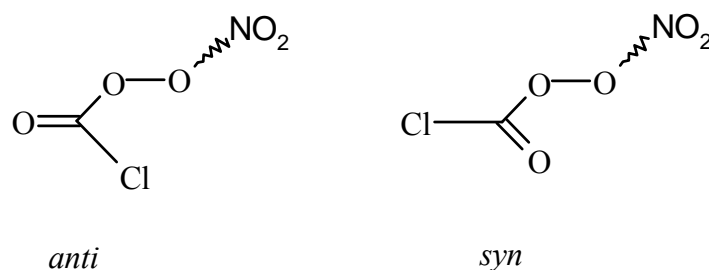
Unter den gewählten Bedingungen ($-70\text{ }^\circ\text{C}$; Unterschuss an NO_2) betrug die Ausbeute bezogen auf umgesetztes NO_2 ca. 85 %.

Chlorformylperoxynitrat kann bei Raumtemperatur in Glasapparaturen unzersetzt gehandhabt werden. Die Halbwertszeiten bei 298,4 und 293,7 K betragen 33 bzw. 61 Minuten.^[126] Die Aktivierungsenergie für die Spaltung der O- NO_2 -Bindung wurde zu ca. $115,5\text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmt^[126, 136]. Die homologe Verbindung FC(O)OONO_2 ist viel stabiler und besitzt eine Halbwertszeit von ca. 20 Stunden bei $20\text{ }^\circ\text{C}$.^[108]

2.1.3 Die Struktur von ClC(O)OONO_2

Die Struktur des reinen gasförmigen ClC(O)OONO_2 konnte durch Gaselektronenbeugung (GED) in Zusammenarbeit mit H. Oberhammer (Universität Tübingen) aufgeklärt werden. Zwei stabile Strukturen, mit relativer *syn*- bzw. *anti*-Orientierung der C=O-Gruppe gegenüber der O-O-Bindung, wurden durch quantenchemische Rechnungen vorausgesagt.

Schema 2.1.1



Die MP2-Näherung und die B3LYP-Methode zusammen mit dem Basissatz 6-311++G(2df) wurden verwendet. Das *syn*-Konformer ist 13,6 (MP2) bzw. 12,6 kJ mol⁻¹ (B3LYP) stabiler als die *anti*-Form. Erfahrungsgemäß reproduzieren die Rechnungen mit der B3LYP-Methode die geometrische Parameter und die Schwingungsfrequenzen besser als die Rechnungen mit der MP2-Methode, die Energie wird durch die MP2-Näherung genauer wiedergegeben. Eine Übersicht über die aus dem GED-Experiment ermittelten und berechneten Bindungsparameter gibt Tabelle 2.1.1., die Struktur ist in Abbildung 2.1.2 gezeigt.

Tabelle 2.1.1. Experimentelle und berechnete geometrische Parameter von ClC(O)O-ONO₂.

	GED ^a	B3LYP/6-311++G(2df)	MP2/ 6-311++G(2df)
C=O	1,177(2)	1,175	1,184
N=O	1,185(2)	1,183	1,185
C-O1	1,366(9)	1,376	1,373
O-O	1,418(6)	1,408	1,408
N-O	1,511(8)	1,532	1,570
C-Cl	1,725(3)	1,747	1,729
O1-O2-N	108,0(12)	109,5	107,5
O2-O1-C	110,4(10)	110,6	109,3
O1-C=O3	128,0(11)	127,6	127,5
O1-C-Cl	105,7(5)	105,6	105,6
O3=C-Cl	126,3(8)	126,8	126,9
O4=N=O5	134,0(14)	134,9	136,8
O2-N=O4	116,7(9)	116,2	115,0
O2-N=O5	109,3(9)	108,8	108,2
φ(O1-O2-N=O4)	-3,6	-3,6	-1,2
φ(O2-O1-C=O3)	-4,6	-4,6	-4,3
φ(C-O1-O2-N)	86,7(19)	87,9	81,1

^a Siehe Abbildung 2.1.2 für Atombezeichnung.

Die Radialverteilung der xyz der GED-Experimente konnte nur durch eine Struktur mit *syn*-periplanar Orientierung der C=O-Bindung gegenüber der O–O-Bindung reproduziert werden. Anders als bei anderen Acylperoxynitraten sind die ClC(O)OO- und NO₂-Reste

jeweils planar. Der Winkel zwischen beiden Ebenen beträgt fast 90° , φ (C-O1-O2-N) = 86.7° . Auch diese Verbindung besitzt eine sehr lange O–NO₂-Bindung, 1,511 Å, (zum Vergleich: 1,514 Å für FC(O)OONO₂), was mit der beobachteten niedrigen Bindungsenergie im Einklang steht.

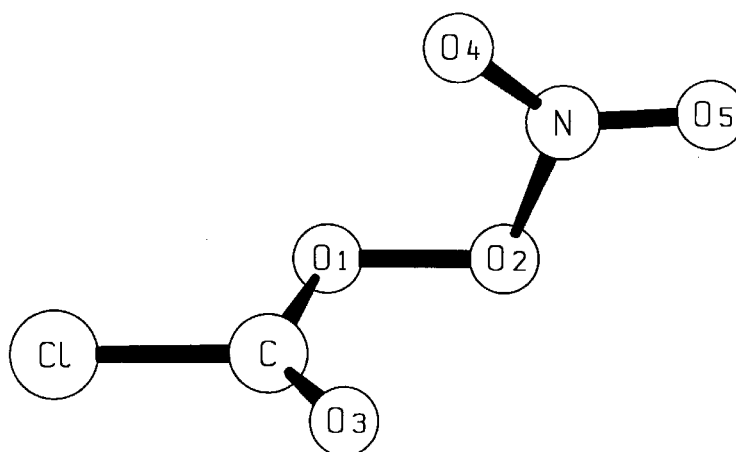


Abbildung 2.1.2. Molekulare Struktur von ClC(O)OONO₂

2.1.4 Spektroskopische Charakterisierung von ClC(O)OONO₂

2.1.4.1 IR- und Raman-Spektren

Durch die quantenchemischen Rechnungen weiß man, dass es zwei stabile Konformere, *syn* und *anti*, für das Peroxynitrat gibt. Um die Spektren von beiden Isomeren beobachten zu können, wurden Proben in Ne- und Ar-Matrix isoliert und durch IR-Spektroskopie untersucht. Die ClC(O)OONO₂-Ne/Ar-Mischung wurde als Molekularstrahl durch eine Pyrolysendüse vor dem Matrixträger geleitet. Während der Durchflusszeit wird die Mischung innerhalb von Millisekunden thermisch equilibriert und unmittelbar danach bei 7 K bzw. 15 K ausgefroren. Mehrere Experimente wurden zwischen Raumtemperatur und 450 °C vorgenommen. Es wurde keine Änderung bzw. kein weiteres Isomer in der Temperaturspanne 25 bis 150 °C erkannt. Bei höheren Temperaturen dissoziierte das Peroxynitrat in ClC(O)OO und NO₂.^[121] Das Vorliegen nur eines einzigen Isomers ist nicht überraschend, wenn man die berechnete freie Enthalpiedifferenz $\Delta G_{s-a} \approx 13 \text{ kJ mol}^{-1}$ betrachtet. Es wird nur mit einem Anteil zwischen ein und drei Prozent des *anti*-Isomers in diesem Temperaturbereich

gerechnet. In Abbildung 2.1.3 ist ein Spektrum von ClC(O)OONO₂, isoliert in Ne- und Ar-Matrix wiedergegeben.

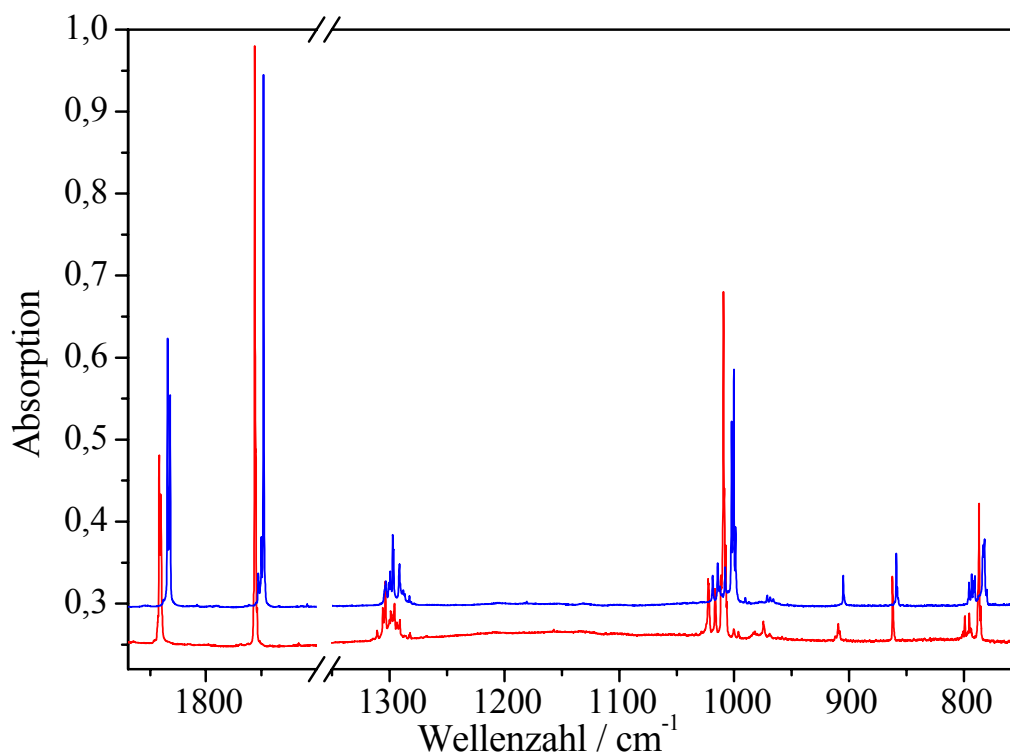


Abbildung 2.1.3 IR Spektrum von ClC(O)OONO₂, isoliert in Ne- (Rot) und Ar-Matrix (Blau)

Das IR-Spektrum in Ar-Matrix weist die übliche Rotverschiebung in Bezug auf das Spektrum in Ne-Matrix auf. Die Spektren der matrixisolierten Substanz sind bei der Zuordnung der Schwingungsbanden sehr wertvoll und vervollständigen sie mit Information über schwache Banden, Kombinationsschwingungen und Obertönen, die oft in der Gasphase nicht sichtbar sind.

Das Raman-Spektrum wurde im festen Zustand bei -196 °C aufgenommen und ist in Abbildung 2.1.4 wiedergegeben.

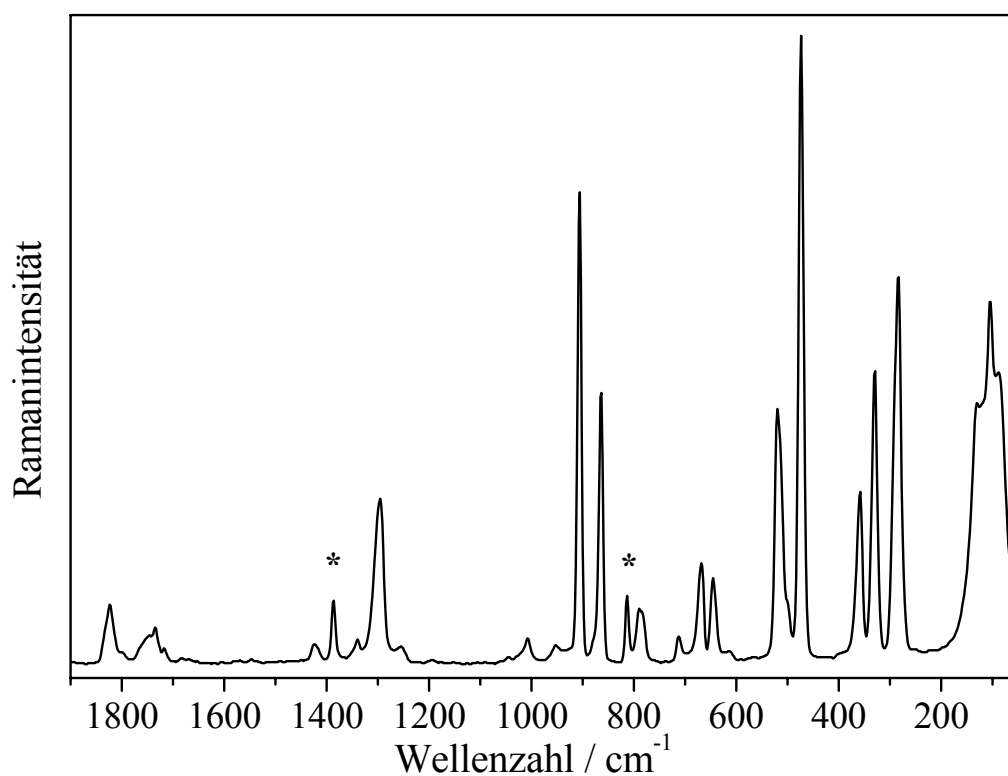


Abbildung 2.1.4. Raman-Spektrum von ClC(O)OONO_2 in festem Zustand (-196 °C), (* : Verunreinigung).

Die Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten wurden mit der B3LYP/6-311++G(2df)-Methode berechnet. Diese Methode liefert in der Regel eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren. In Abbildung 2.1.5 ist das berechnete mit dem gemessenen IR-Spektrum verglichen.

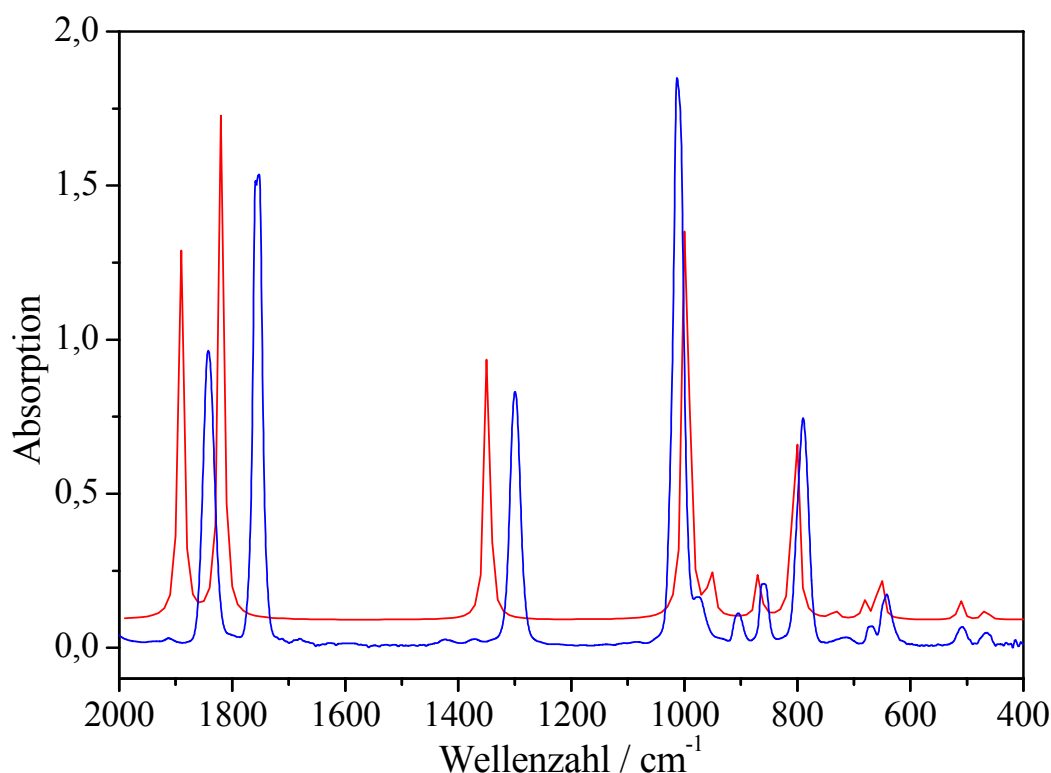


Abbildung 2.1.5 Experimentelles (blau) und berechnetes (rot) IR-Spektrum von ClC(O)OONO₂

Die B3LYP- Methode überschätzt meist die Stärke der π -Bindungen ($\nu(\text{C}=\text{O})$; $\nu(\text{NO}_2)$). Verschiedene Rechnungen an diversen F-C-O-haltigen Molekülen haben gezeigt, dass die Überschätzung für C=O-Valenzschwingungen oft mit dem Skalierungsfaktor 0,973 korrigiert werden kann, (in diesem Fall 0,974). Andere Methoden liefern bei den Berechnungen von Bindungssystemen häufig noch größere Abweichungen zwischen experimentellen und theoretischen Schwingungsfrequenzen. Die Bandenlänge und relative Intensität der restlichen Valenzschwingungen sind relativ gut vorausgesagt. Eine Übersicht über die beobachteten und berechneten Bandenlagen und relativen Intensitäten wird in Tabelle 2.1.2 angegeben.

Tabelle 2.1.2 Beobachtete und berechnete Bandenlagen und –Intensitäten in den Schwingungsspektren von ClC(O)OONO₂.

IR (gas)	I ^a	Ne- Matrix ^b	I ^a	Raman (-196 °C)	Berechnet ^c (Rel. Int.)	Zuordnung / Beschreibung	
3034	2,3	3033,8	2,4			ν ₂ ⁺ ν ₃	
2017	3,0	2023,3	2,9			2 ν ₄	
1842	50	1841,9	57	1823w	1890,6(65)	ν ₁	ν (C=O)
1756	77	1755,9	90	1734w	1819,3(90)	ν ₂	ν _{as} (NO ₂)
1299	41	1303,6	54	1295m	1348,3(51)	ν ₃	ν _s (NO ₂)
1013	100	1009,3	100	1008 vw	996,6(100)	ν ₄	ν (C-O)
977	7,4	974,7	11			ν ₁₀ ⁺ ν ₁₄	
905	3,6	909,6	5,6	906 s	953,3(10)	ν ₅	ν (O-O)
863	7,7	862,3	9,4	864 m	868,2(8,4)	ν ₆	δ(O-C=O)
790	38	786,9	29	790 w	803,5(46)	ν ₇	δ (NO ₂)
714	0,8	711,9	2,0	713 vw	733,9(1,8)	ν ₈	oop O-NO ₂
669	3,5	672,6	2,1	646 w	681,5(3,3)	ν ₉	oop ClC(O)O
642	7,6	644,7	8,2		653,7(10)	ν ₁₀	δ (O-O-N)
510	2,4	511,4	2,0	520 m	511,6(3,5)	ν ₁₁	ν (Cl-C)
467	1,3	467,7	2,3	474 vs	466,2(2,2)	ν ₁₂	δ(Cl-C=O)
				359 m	356,2(1,7)	ν ₁₃	ρ(NO ₂)
				330 s	321,2(1,4)	ν ₁₄	
				284 s	282,8(0,5)	ν ₁₅	δ(Cl-C-O)
				105 s	89,8(<0,01)	ν ₁₆	

^a Relative integrierte Intensitäten, ^b Intensivste Komponente der Matrixaufspaltung, ^c B3LYP/6-311++G(2df), 100% = 486 km mol⁻¹, ν₁₇ = 80,5(0,03); ν₁₈ = 70,2 (0,1) cm⁻¹

Basierend auf der in der Gasphase bestimmten Struktur, besitzt das ClC(O)OONO₂ C₁-Symmetrie und hat daher 18 IR- und Raman-aktive Fundamentalschwingungen: 7 Valenz-, 8 Deformations- und 3 Torsionsschwingungen. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit bekannten Gruppenfrequenzen (ν(C=O): 1842; ν_{as} (NO₂) : 1756 ; ν_s (NO₂) : 1299 cm⁻¹),

isostrukturellen Verbindungen wie FC(O)OONO₂^[108] und den berechneten Verschiebungsvektoren.

Die Zuordnung der hochfrequenten Banden ist bis 714 cm⁻¹ unkompliziert. Bei niedrigeren Wellenzahlen sind die Fundamentalschwingungen stark miteinander gekoppelt und das macht eine genaue Beschreibung der Deformationsschwingungen praktisch unmöglich. Die Streckschwingungen sind in der Regel besser definiert. Die Ausnahme sind die Cl-C(O)-, (510 cm⁻¹), und die O-NO₂-Streckschwingung, die nach den berechneten Verschiebungsvektoren stark gekoppelt sind.

Nach Siebert^[137] gibt es für ONO₂-haltige Moleküle, RONO₂, einen Zusammenhang zwischen der Elektronegativität von R und dem Mittelwert der NO₂-Streckschwingungen gerechnet nach:

$$v_m = [(v_{as}^2 + v_s^2)/2]^{0.5}$$

Für ClC(O)OONO₂ ($v_m = 1545 \text{ cm}^{-1}$) liegt der Mittelwert aufgrund der kleineren Elektronegativität der ClC(O)O-Gruppe, erwartungsgemäß etwas niedriger als der von FC(O)OONO₂ (1550 cm^{-1})^[108]. Dieser Wert ist mit dem von CF₃C(O)OONO₂^[127] ($v_m = 1546 \text{ cm}^{-1}$) vergleichbar und liegt etwas höher als der von ClONO₂ (1533 cm^{-1}).

2.1.4.2 UV-Spektrum

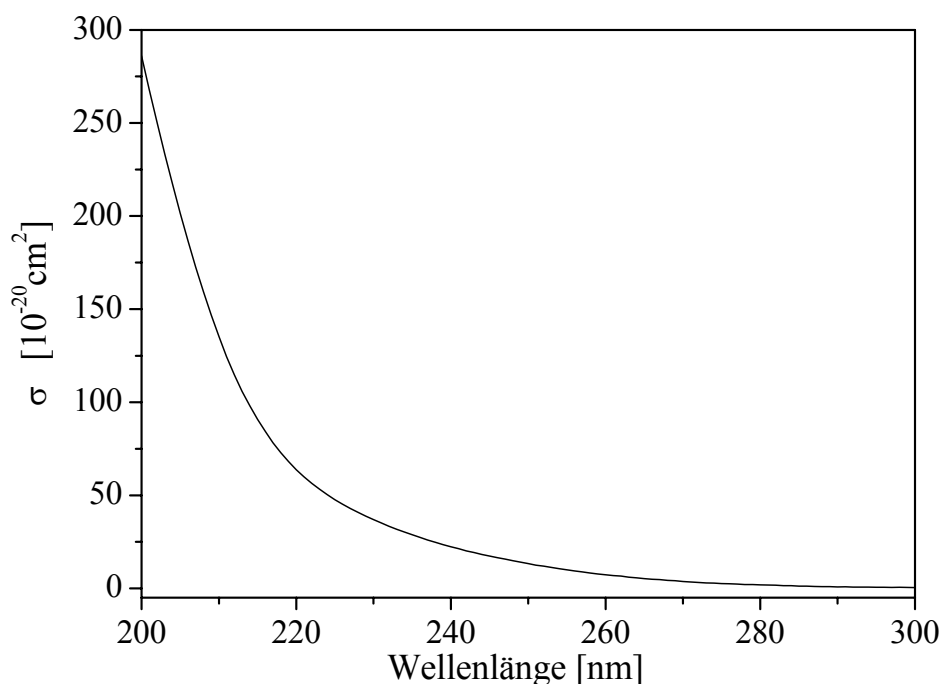


Abbildung 2.1.6 UV-Spektrum von ClC(O)OONO₂ in der Gasphase

Das Spektrum zeigt den langwelligen Teil einer Absorptionsbande deren Maximum außerhalb des Messbereiches liegt. Es ist sehr ähnlich in Form und Intensität wie das Spektrum vom CF₃ONO₂,^[138] und FC(O)OONO₂.^[108] Der Ursprung dieser Bande ist ein elektronischer Übergang n→π* der Chromophoren C=O oder NO₂. Im Fall von CF₃ONO₂ ist die Anregung eines am Stickstoff lokalisierten nichtbindenden Elektrons in ein antibindendes Orbital des π-Systems für diesen Übergang verantwortlich.

In Tabelle 2.1.3 sind die numerischen Werte der Absorptionsquerschnitte für ClC(O)OONO₂ im Vergleich zu FC(O)OONO₂ dargestellt.

Tabelle 2.1.3. Absorptionsquerschnitte von RC(O)OONO₂

λ / nm	$\sigma [10^{-20} \text{ cm}^2]$		λ / nm	$\sigma [10^{-20} \text{ cm}^2]$	
	Cl	F		Cl	F
200	286	221	250	13	13
205	202	154	255	10	10
210	135	101	260	7,3	7,4
215	91	68	265	5,3	5,3
220	64	52	270	3,8	3,7
225	48	21	275	2,6	2,5
230	37	33	280	1,8	1,2
235	29	27	290	0,84	0,80
240	24	21	300	0,47	
245	17	17			

Die Absorptionsquerschnitte sind vergleichsweise klein für beide Verbindungen bis 230 nm, wobei sie etwas größer für das Chlorderivat sind. Nur bei sehr kurzen Wellenlängen fangen die Verbindungen an nennenswert zu absorbieren, was eine beträchtliche photochemische Stabilität in der Troposphäre bedeutet.

2.1.4.3 NMR-Spektrum

Das ¹³C-NMR-Spektrum von ClC(O)OONO₂ wurde im reinen Zustand bei -50 °C aufgenommen und besteht aus einem Singulet bei 148,8 ppm. Beim Vergleich mit anderen Acylperoxynitrat (Tabelle 2.1.4.) beobachtet man einen Anstieg der Resonanzfrequenz mit abnehmender Elektronegativität der Substituenten, was auf einen größeren Anteil des paramagnetischen Terms in der Abschirmung am Kohlenstoffatom hindeutet.

Tabelle 2.1.4. ^{13}C -Chemische Verschiebung für $\text{R}(\text{O})\text{OONO}_2$

R	F ^a	Cl ^b	CF ₃ O ^c	CF ₃ ^d	CH ₃ ^e
$\delta^{13}\text{C}(\text{O})/\text{ppm}$	144,8	148,8	145,8	155,4	167,0
Ref.	[108]			[127]	[127]

^a Reine Substanz, mit CD_3OD und CCl_3F als externer Lock und Standard. ^b Reine Substanz mit CD_2Cl_2 als externer Standard bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$. ^c In CD_2Cl_2 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. ^d Reine Substanz mit $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_3\text{F}$ als externer Standard und Lock bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. ^e In CDCl_3 (25 %) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.5 Eigenschaften von $\text{ClC}(\text{O})\text{OONO}_2$

Reines $\text{ClC}(\text{O})\text{OONO}_2$ ist ein farbloser Feststoff, der bei $-84\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmilzt. Die Dampfdruckkurve (Abbildung 2.1.7) zwischen -60 und $+10\text{ }^\circ\text{C}$ wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\log p/p^\circ = 4,595 - 1618,9/T \quad (T \text{ in K}, r^2 = 0,993)$$

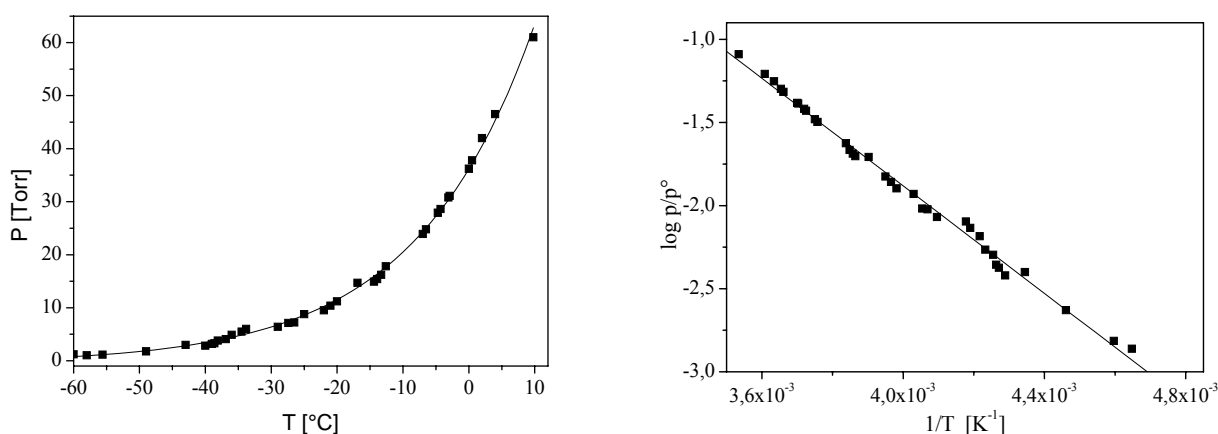


Abbildung 2.1.7 Dampfdruckkurve von flüssigem $\text{ClC}(\text{O})\text{OONO}_2$ zwischen -60 und $+10\text{ }^\circ\text{C}$

Der extrapolierte Siedepunkt beträgt $+80\text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta H_v = 13,5\text{ kJ mol}^{-1}$). Die Siedetemperatur ist wesentlich höher als die vom $\text{FC}(\text{O})\text{OONO}_2$ (Sp. $+32\text{ }^\circ\text{C}$; $\Delta H_v = 12,9\text{ kJ mol}^{-1}$).^[108]

2.1.6 Experimentelles

2.1.6.1 Synthese von ClC(O)OONO₂

Die Gewinnung von reinem ClC(O)OONO₂ erfolgte in Anlehnung an die beschriebene Photolyse von NO₂, Cl₂, CO und O₂.^[126] Die Temperatur und die Mischungsverhältnisse wurden geändert und die Photolyse wurde mit dem sichtbaren Licht einer Halogen-Lampe durchgeführt.

In einem evakuierten 5 L Reaktionskolben, der durch einen flexiblen Edelstahl-Wellenschlauch mit einer Glasvakuumapparatur gebunden war, wurden 1 mmol NO₂ und 1 mmol Cl₂ eingelassen (Gesamtdruck von 9 mbar). Danach wurde CO in den Kolben bis zu einem Enddruck von 55 mbar (10 mmol CO) und anschließend O₂ bis 280 mbar (50 mmol O₂) hinzugefügt. Der Reaktionskolben wurde in einem großen Dewar-Gefäß mit Ethanol/Trockeneis auf – 70 °C gekühlt. In der Mitte des Kolbens befand sich eine Halogen-Tauchlampe (Osram Halolux, 250 W) innerhalb eines mit Wasser gekühlten Glasrohrs.

Nach dem Einschalten der Lampe wurde die Reaktion mittels FTIR-Spektroskopie verfolgt. Dazu wurden in regelmäßigen Abständen kleine Proben aus der Reaktionsmischung über den Wellenschlauch in die evakuierte Gasküvette, die sich im Proberaum eines FTIR-Spektrometers befand, eingelassen. Dabei wurde die Abnahme der Absorptionsbanden von NO₂ (1617 und 750 cm⁻¹) verfolgt. Nach kurzer Zeit konnte man schon einige der typischen Absorptionsbanden von ClC(O)OONO₂ (1013 und 1756 cm⁻¹) beobachten. Nach ca. 3 Stunden war das gesamte NO₂ aufgebraucht und innerhalb von Minuten wurde das restliche CO in CO₂ umgewandelt (667 und 2350 cm⁻¹), was den Endpunkt der Reaktion signalisierte.

Der Inhalt des Kolbens wurde langsam unter ständigem Pumpen durch drei auf –196 °C gekühlte U-Fallen geleitet. Die nicht kondensierbaren Gase (O₂, CO) wurden dabei abgepumpt. Das Rohprodukt aus mehreren Reaktionen wurde gesammelt und in einer Reihe von U-Fallen bei – 60, – 90 und – 196 °C fraktioniert. Die bei – 60 und – 90 °C kondensierten Produkte wurden weiter fraktioniert bis bei – 90 °C reines ClC(O)OONO₂ erhalten wurde. Bei – 196 °C wurde hauptsächlich CO₂ mit kleineren Mengen an Cl₂CO, ClNO₂ und Cl₂ als Nebenprodukte gefunden. Diese wurden durch ihre bekannten IR-Spektren identifiziert und verworfen. Chlor ließ sich durch seine charakteristische gelbe Farbe und die fehlende IR-Absorption identifizieren.

Die Ausbeute an ClC(O)OONO₂ bezogen auf NO₂ betrug 85 %.

2.2 CF₃OC(O)OONO₂

2.2.1 Einführung

CF₃OC(O)OONO₂ kann beim troposphärischen Abbau von fluorierten Ethern (HFes) wie z.B. CF₃OCH₃ entstehen.^[39, 40] Die OH-initiierte Oxidation ergibt zunächst CF₃OC(O)H. Dieser Trifluormethylameisensäureester reagiert weiter mit OH-Radikalen unter H-Abspaltung:



In Regionen wo die lokale Konzentration von CO hoch genug ist, kann das CF₃OC(O)-Radikal auch als Produkt des Abbauprozesses von CF₃-haltigen FCKWs entstehen.



Die Reaktion von CF₃OCO-Radikalen mit überschüssigem Sauerstoff und NO₂ führt dann zur Bildung des Peroxynitrats.



Erste Hinweise auf die Bildung von CF₃OC(O)OONO₂ gab es bei Smog-Kammer-Experimenten mit CF₃OCH₃.^[39] Die Oxidation wurde von Cl-Atomen initiiert. Durch Subtraktion von Nebenprodukten mittels Referenzspektren, erhielt man das IR-Spektrum von CF₃OC(O)OONO₂ in geringer Qualität. Es fehlt aber eine vollständige spektroskopische und physikalisch-chemische Charakterisierung, die nachfolgend beschrieben wird.

2.2.2 Synthese

Das Trifluormethoxycarbonylperoxynitrat, CF₃OC(O)OONO₂, wurde durch Umsetzung von CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃ mit NO₂ in einem 5 L Pyrex-Kolben in Anwesenheit eines Stoßpartners (M = O₂ bzw. N₂, p = 500 mbar) bei 0 °C gewonnen. Um das Produkt vom überschüssigen NO₂ zu isolieren, wurde das Reaktionsgemisch mit O₃ behandelt und das gebildete N₂O₅ durch fraktionierende Kondensation von restlichen Produkten abgetrennt. Nach der Reinigung betrug die Ausbeute bezogen auf das für die Synthese von CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃ eingesetzte Trifluoressigsäureanhydrid (siehe experimentelle Beschreibung) 15 %.

Das Trioxid, CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃, zerfällt bereits ab –35 °C in Oxy- und Peroxyradikale.^[85]



Die Reaktion dieser Radikale mit NO₂ in Gegenwart eines Kollisionspartners, führt zur Bildung des gewünschten Peroxynitrats (Gl. 2.2.6):



Obwohl es keinen direkten Beweis für das Vorliegen des CF₃OCO₂-Radikals gibt, wird seine Existenz aus dem Reaktionsmechanismus für die Bildung von CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃^[85] und CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃^[79, 109] postuliert. Das kurzlebige CF₃OCO₂ ist unter den gewählten Bedingungen instabil^[81] und dissoziiert in CF₃O und CO₂. Das nachgewiesene CF₃ONO₂^[138] und CO₂ bestätigen diesen Mechanismus.

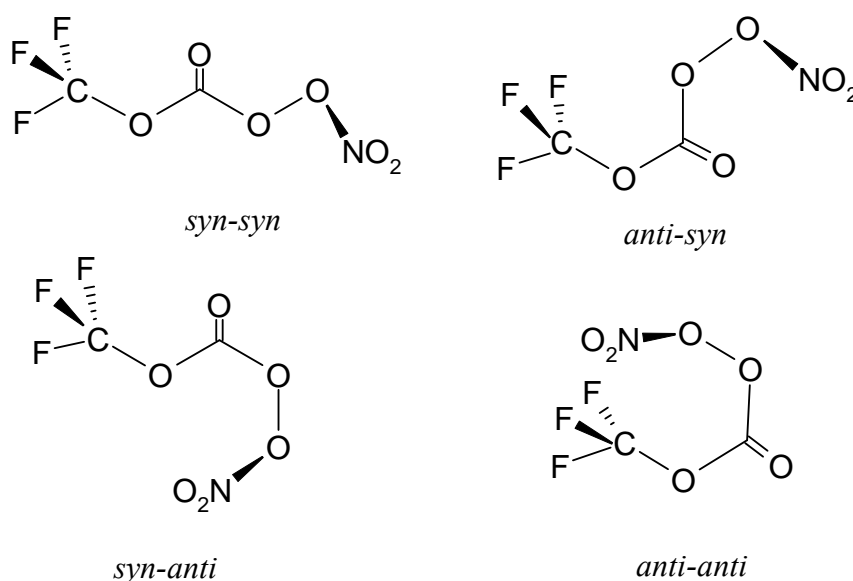
CF₃ONO₂ und CO₂ sind leichter flüchtig als das Peroxynitrat und konnten leicht abgetrennt werden. NO₂ und das gesuchte Produkt besitzen einen ähnlichen Dampfdruck. Um eine vollständige Trennung durch fraktionierende Kondensation zu ermöglichen, wurde das NO₂ mit Ozon zu N₂O₅ oxidiert werden.

Die Versuche zur Herstellung von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ durch Photolyse einer Mischung aus $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$, CO , O_2 und NO_2 waren nicht erfolgreich. Neben CO_2 und anderen Nebenprodukten, wurden CF_3ONO_2 und CF_3OONO_2 identifiziert.

2.2.3 Die Struktur von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$

Die Struktur von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ konnte bisher nicht experimentell ermittelt werden. Daher wurden die strukturellen Parameter durch quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-311G(d)) vorausgesagt. Die fünf unabhängigen Diederwinkel entlang der längsten Kette im Molekül ergeben eine große Anzahl von möglichen Rotameren, durch die Kombination von *syn*, *anti* und *gauche* Orientierungen. Einige strukturelle Anforderungen begrenzen jedoch diese Zahl. Die CF_3 -Gruppe befindet sich bei CF_3OCO -haltigen Molekülen immer in einer gestaffelten Orientierung gegenüber der $\text{O}-\text{C}(\text{O})$ -Bindung^[139, 140] (siehe Schema 5.1 im Kapitel 5). Die $\text{OC}(\text{O})\text{O}$ - und die ONO_2 -Einheit sind planar wobei jeweils eine $\text{N}=\text{O}$ -Bindung *anti*-periplanar, die andere *syn*-periplanar relativ zur $\text{O}-\text{O}$ -Bindung angeordnet ist. Der Diederwinkel um der Peroxybindung, ($\varphi(\text{COON})$) in Acylperoxynitraten, $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$, und bei dem isoelektronischen $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (Kap. 6) beträgt ca. 90° (*gauche*), (siehe Tabelle 2.2.2). Folglich bleiben lediglich vier mögliche Isomere übrig, die durch zwei Diederwinkel beschrieben werden, $\varphi(\text{COCO})$ und $\varphi(\text{OCOO})$:

Schema 2.2.1



Die drei stabilsten Isomere, *syn-syn*, *anti-syn* und *syn-anti* ohne imaginäre Frequenzen wurden berechnet. Das *syn-syn*-Konformer stellt ein globales energetisches Minimum dar, in

Übereinstimmung mit verwandten Verbindungen wie CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃,^[85] FC(O)OONO₂,^[108] und CF₃OC(O)OOC(O)F. Die Struktur des stabilsten Rotamers ist in Abbildung 2.2.2 gezeigt. Die berechneten Strukturparameter für die drei Konformere werden in Tabelle 2.2.1 angegeben.

Tabelle 2.2.1. Berechnete Strukturparameter für die drei stabilen Konformere von CF₃OC(O)OONO₂

Rotamer	<i>syn-syn</i>	<i>syn-anti</i>	<i>anti-syn</i>	Rotamer	<i>syn-syn</i>	<i>syn-anti</i>	<i>anti-syn</i>
R C ₂ -F ₁	1,325	1,325	1,324	α F ₁ CO	106,0	105,8	105,8
R C ₂ -F ₁₀	1,330	1,328	1,333	α F ₁₀ CO	111,5	111,4	111,7
R C ₂ -F ₁₁	1,330	1,328	1,332	α F ₁₁ CO	111,4	111,5	111,9
R C ₂ -O ₃	1,390	1,393	1,388	α COC	118,3	118,1	125,1
R O ₃ -C ₄	1,359	1,359	1,363	α OC=O	129,3	128,7	123,1
R C ₄ =O ₁₂	1,180	1,181	1,177	α OCO	103,0	111,2	109,5
R C ₄ -O ₅	1,380	1,375	1,380	α COO	110,1	115,1	110,8
R O ₅ -O ₆	1,399	1,410	1,400	α OON	109,2	109,2	109,1
R O ₆ -N ₇	1,551	1,546	1,556	α ON=O ₈	108,8	108,9	108,7
R N ₇ =O ₈	1,183	1,184	1,182	α ON=O ₉	115,9	116,0	115,9
R N ₇ =O ₉	1,184	1,185	1,183				
φ F ₁ COC	-179,2	179,8	-178,3	φ F ₁₀ COC	- 60,3	- 61,5	- 59,6
φ COCO	178,8	179,7	- 4,4	φ F ₁₁ COC	61,9	61,0	63,0
φ OCOO	175,0	- 6,4	174,7	φ COC=O	- 1,1	- 0,7	176,3
φ COON	87,6	90,2	87,3	φ OON=O ₈	175,2	172,8	176,2
				φ OON=O ₉	- 4,7	- 6,6	- 3,7
ΔG ^o _{rel} [kJ/mol]	0,0	6,6	10,4				

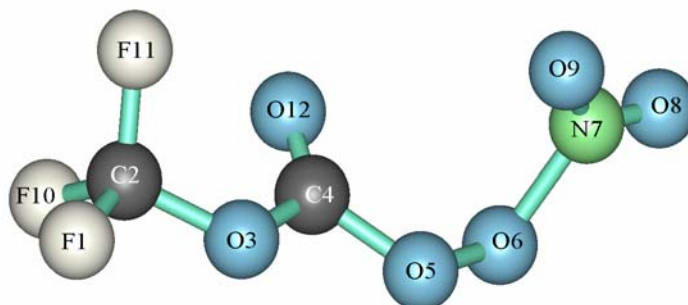


Abbildung 2.2.2. Berechnete stabilste (*syn-syn*) Molekülstruktur für CF₃OC(O)OONO₂

Der berechnete COON-Diederwinkel für das *syn-syn*-Konformer liegt mit 87,6 ° sehr nah an den für ähnliche Verbindungen gemessenen Werten. Der O–NO₂-Abstand ist mit

1,551 Å etwas länger aber vergleichbar mit den, durch Elektronenbeugung ermittelten Werten. Der berechnete O-O-Abstand (1,399 Å) für das stabilste Konformer ist erwartungsgemäß etwas kürzer als der berechnete O-O-Abstand für das isoelektronische *syn-syn*-CF₃OC(O)OOC(O)F (1,428 Å) (siehe Kap. 6). Eine Übersicht über die Diederwinkel $\varphi(\text{COON})$, O–N- und O–O-Abstände von verschiedenen Acylperoxynitrat zeigt Tabelle 2.2.2.

Tabelle 2.2.2. Wichtige Bindungsparameter für Peroxynitrate vom Typ RC(O)OONO₂.

R	CH ₃ ^a	CF ₃ ^a	F ^a	Cl ^a	CF ₃ O ^b
$\varphi(\text{COON})$	84,7(13)	85,8(29)	86,2(14)	86,7(19)	87,6
r O-N (Å)	1,492(7)	1,526(10)	1,514(6)	1,511(8)	1,551
r O-O (Å)	1,418(12)	1,408(8)	1,420(6)	1,418(6)	1,399
Ref.	[141]	[141]	[108]	Diese Arbeit	Diese Arbeit

^a Gemessen durch Elektronenbeugung in der Gasphase (GED). ^b Bestimmt durch DFT-Rechnung, B3LYP/6-311(d,p). Die Winkel- und Abstandseinheiten sind in Grad (°) bzw. Å. Die experimentellen Unsicherheiten in Klammern sind 3 σ -Werte.

Der lange O-N-Abstand deutet auf eine schwache Bindung hin, die eine Dissoziation von CF₃OC(O)OONO₂ in CF₃OC(O)OO und NO₂ begünstigt.

2.2.4 Spektroskopische Charakterisierung von CF₃OC(O)OONO₂

2.2.4.1 IR- und Raman-Spektren

Es wurden IR-Spektren von CF₃OC(O)OONO₂ in der Gasphase und isoliert in Edelgasmatrices aufgenommen. Das Raman-Spektrum wurde in flüssigem Zustand bei Raumtemperatur gemessen. Abbildung 2.2.3 zeigt die IR- und Raman-Spektren.

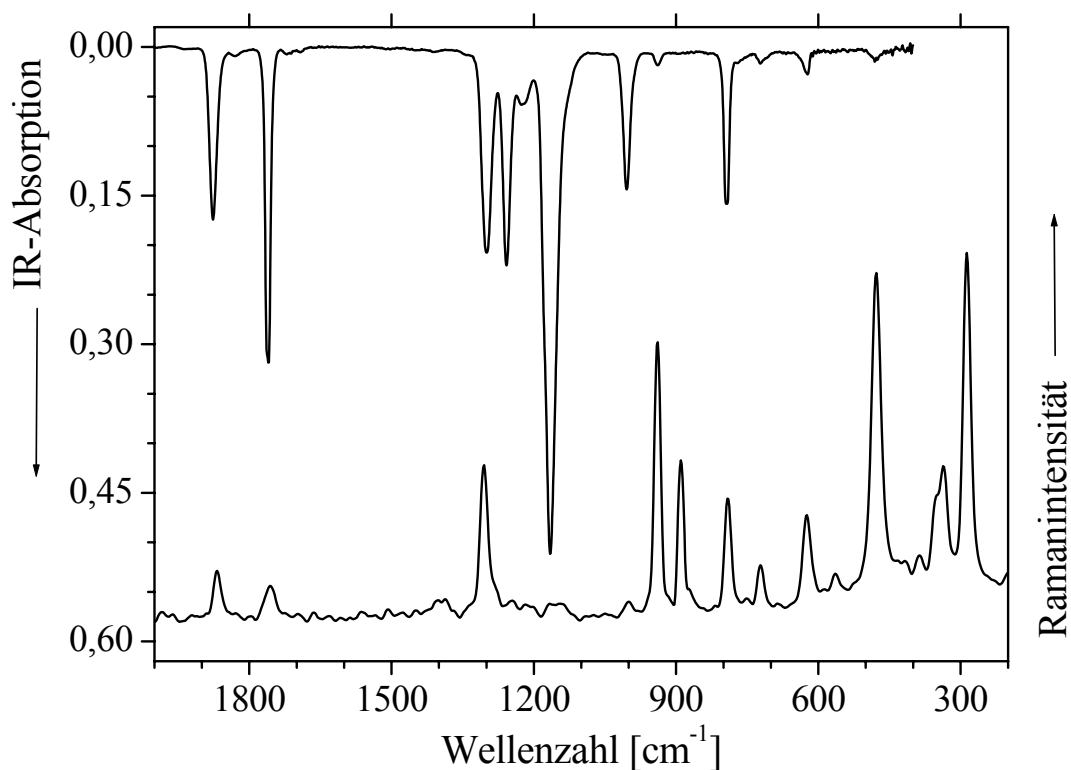


Abbildung 2.2.3. IR- und Raman-Spektrum bei Raumtemperatur von CF₃OC(O)OONO₂

Wie bereits diskutiert, ist die NO₂-Gruppe *gauche* relativ zur O–O-Bindung orientiert, was zur C₁-Symmetrie für alle drei Isomere führt. Bei dieser Symmetrie wird erwartet, dass alle 30 Fundamentalschwingungen IR- und Raman-aktiv sind: 11 Streck-, 14 Deformations- und 5 Torsionsschwingungen. Die Deformationen setzen sich aus 5 unabhängigen Winkeln des CF₃O-Tetraeders, 2 Winkeln der O-C(O)-O-Einheit, 2 in der O-NO₂-Einheit, jeweils einem vom α (COC), α (COO) und α (OON) und zwei „out-of-plane“ aus den planaren CO₃- und O-NO₂-Resten zusammen. Aufgrund der ähnlichen Atommassen und Bindungsstärken im CF₃OC(O)OONO₂ wird eine starke Schwingungskopplung erwartet, die die Beschreibung der Schwingungen schwer macht. Trotzdem wird eine annähernde Zuordnung für das *syn-syn*-Konformer in Tabelle 2.2.3 angegeben. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich mit strukturell verwandten Verbindungen wie FC(O)OONO₂^[108] und CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃^[85] und mit Hilfe der berechneten Verschiebungsvektoren.

Tabelle 2.2.3. Experimentelle und berechnete Fundamentalschwingungen von CF₃OC(O)OONO₂.

IR (Gasphase)		IR (Ar- Matrix)		Raman (Flüssig)		B3LYP/ 6-311G(d) ^a		Zuordnung	Beschreibung
ν [cm ⁻¹]	Int. ^b	ν [cm ⁻¹]	Int. ^c	ν [cm ⁻¹]	Int. ^d	ν [cm ⁻¹]	Int. ^e		
3049	1,7	3040,1	1,8					$\nu_2 + \nu_4$	
		1998,4	0,9					2 ν_8	
1877	34	1870,5	69	1868	w	1927	29	ν_1	ν C=O
		1822,0	0,6					ν_1 ¹³ C	
1759	62	1755,1	87	1757	w	1858	36	ν_2	ν_{as} NO ₂
		1508,7	0,8					$\nu_{11} + \nu_{14}$	
1299	40	1303,6	36	1305	m	1370	17	ν_3	ν_s NO ₂
		1294,9	35	1290	sh	1285	24	ν_4	ν_{as} CF ₃
		1283,5	7,9					$\nu_{10} + \nu_{21}$	
1258	43	1250,8	77			1242	33	ν_5	ν_{as} CF ₃
		1232,3	(2,5)					<i>syn-anti</i>	
1226	11	1223,2	18			1218	15	ν_6	ν_s C-O-C
		1179,4	4,6					$\nu_{11} + \nu_{21}$	
		1160,1	20					$\nu_{12} + \nu_{21}$	
1165	100	1153,3	100	1145	vw	1154	100	ν_7	ν_{as} C-O-C
		1131,5	(2,5)					<i>syn-anti</i>	
1004	28	1002,3	34			1021	35	ν_8	ν O-O
		987,8	(1,7)					<i>syn-anti</i>	
939	3,4	941,8	4,6	939	s	973	1,1	ν_9	ν_s O-C-O
		892,8	0,4	890	s	895	0,28	ν_{10}	ν_s CF ₃
795	30	790,6	45	790	m	815	21	ν_{11}	δ NO ₂
770	1,8	774,8	1,5			774	1,5	ν_{12}	δ O-C=O
		754,4	3,0			764	0,63	ν_{13}	oopCO ₃
722	2,0	724,0	4,1	721	w	724	1,1	ν_{14}	δ O-C(O)-O
		701,0	2,7			714	1,3	ν_{15}	oop ONO ₂
623	4,1	628,1	8,6	624	m	636	3,9	ν_{16}	δ
		615,2	0,1			609	0,1	ν_{17}	δ CF ₃
		563,0	0,2	566	vw	556	0,06	ν_{18}	δ CF ₃
481	2,6	477,1	1,6	478	s	483	1,9	ν_{19}	δ O-N=O
				417	vw	429	0,04	ν_{20}	
		(388) ^f		388	vw	383	0,2	ν_{21}	
				351	m	350	0,7	ν_{22}	
				335	m	331	0,2	ν_{23}	
				287	s	282	0,26	ν_{24}	

^a Weitere berechnete Banden (IR-Intensitäten, km mol⁻¹): 162(0,86); 110(0,28); 97(0,08); 72(0,13); 48(0,04); 43(0,01). ^b Relative Absorption am Bandenmaximum; ^c Relative integrierte Intensität. ^d w: schwach; m: mittel; s: stark; sh: Schulter. ^e Relative Intensitäten; 100 % = 1141,4 km mol⁻¹. ^f Berechnet aus Kombinationsbanden.

Der freie-Enthalpie Unterschied (ΔG°) zwischen *syn-syn* und den weniger stabilen Konformeren beträgt 6,6 bzw. 10,4 kJ mol⁻¹. Folglich sind nach $\Delta G = -RT \ln K_p$ diese Rotamere lediglich zu 7 % (*syn-anti*) bzw. 1 % (*anti-syn*) am gesamten CF₃OC(O)OONO₂ äquilibriumierten Gemisch bei 25 °C beteiligt. Die IR- und Raman-Spektren der Substanz in der Gasphase bzw. im flüssigen Zustand bei Raumtemperatur deuten auf die Anwesenheit eines einzigen Konformeres, *syn-syn* hin. Nur bei den IR-Spektren der matrixisolierten Probe kann man Absorptionsbanden des zweiten Isomers, *syn-anti*, erkennen: 1232,3, 1131,5 und 987,8 cm⁻¹. Diese Banden zeigen nach den quantenchemischen Rechnungen starke Frequenzverschiebungen bezogen auf die entsprechenden Fundamentalschwingungen des stabilsten Konformers. Die restlichen Banden dieses Konformers sind entweder zu schwach oder werden von den Banden des *syn-syn*-Konformers überlappt und konnten nicht beobachtet werden.

2.2.4.2 UV-Spektrum

In Abbildung 2.2.4 wird das UV-Spektrum von CF₃OC(O)OONO₂ in der Gasphase zwischen 200 und 300 nm gezeigt. Es handelt sich um eine unstrukturierte Absorption deren Maximum außerhalb der Detektionsgrenze des Spektrometers liegt. Die Absorption von kurzwelligem UV-Licht führt zu einem dissoziativen angeregten Zustand.

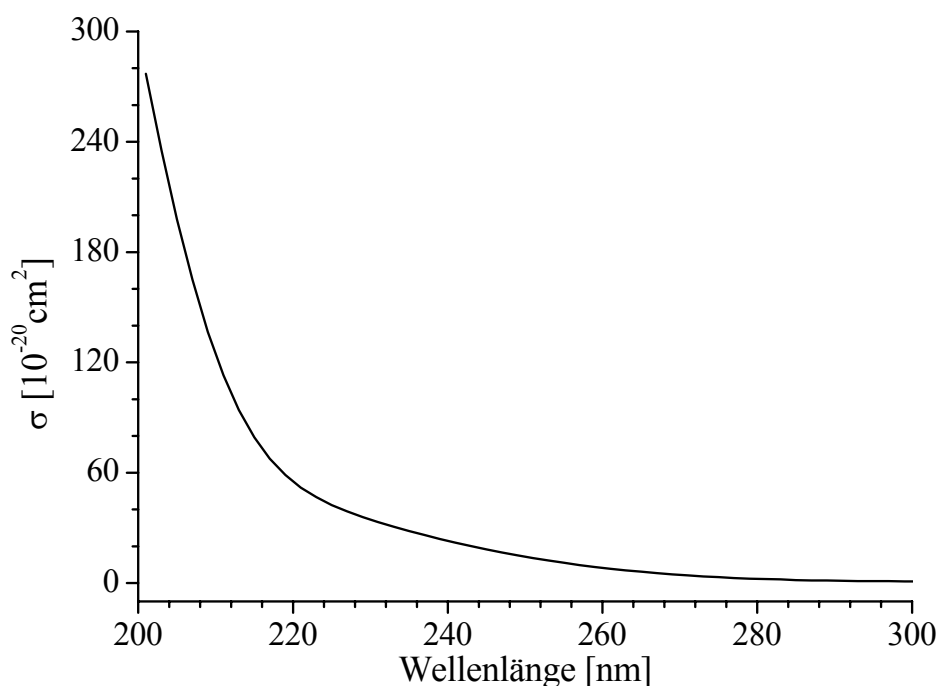


Abbildung 2.2.4. UV-Spektrum von CF₃OC(O)OONO₂

Das Spektrum von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ ähnelt den UV-Spektren von verwandten Verbindungen wie $\text{FC}(\text{O})\text{OONO}_2$,^[108] $\text{ClC}(\text{O})\text{OONO}_2$ und $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$.^[127] Die Tabelle 2.2.4 gibt einen Vergleich der Absorptionsquerschnitte von $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$ (R = CF_3O , F und CF_3).

Tabelle 2.2.4. UV-Absorptionsquerschnitte von $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$

λ / nm	$\sigma [10^{-20} \text{cm}^2]$			λ / nm	$\sigma [10^{-20} \text{cm}^2]$		
	CF_3O	F	CF_3		CF_3O	F	CF_3
200	290	221	348	250	13	13	20
205	198	154	245	255	10	10	14
210	123	101	164	260	7,5	7,4	10
215	78	68	121	265	5,3	5,3	6,9
220	57	52	91	270	3,6	3,7	4,7
225	42	21	75	275	2,4	2,5	3,1
230	33	33	61	280	1,5	1,2	2,0
235	27	27	47	290	0,50	0,80	0,95
240	22	21	36	300	0,11		
245	17	17	28				

Die Absorptionsquerschnitte von $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ sind durchschnittlich 1,5-mal größer als die von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$, was zu einer vergleichsweise größeren Photoinstabilität vom sogenannten FPAN führt. Die Werte für das $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ liegen näher an den von $\text{FC}(\text{O})\text{OONO}_2$ was in Übereinstimmung mit der Aussage ist, dass eine erhöhte Elektronegativität des R-Restes ein stabileres Peroxynitrat ergibt. Die CF_3O -Gruppe wird aufgrund dieser hohen Elektronegativität als „Pseudo-Fluoratom“ bezeichnet.

Die Überlappung des Absorptions- mit dem Sonnen-Spektrum in der tiefen Atmosphäre ist sehr gering, daher wird die Photolyse von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ nicht der die Lebensdauer begrenzende Faktor sein.

2.2.4.3 NMR-Spektren

Die Kernresonanzspektren der Kerne ¹⁹F und ¹³C von CF₃OC(O)OONO₂ gelöst in CD₂Cl₂ mit wenig CCl₃F als Standard, wurden bei – 30 °C aufgenommen. Die chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind in Tabelle 2.2.5 wiedergegeben.

Tabelle 2.2.5. NMR-Chemische Verschiebung [ppm] und Kopplungskonstante [Hz] von CF₃OC(O)OONO₂ und verwandten Verbindungen.

Ref.	CF ₃ OC(O)OONO ₂	FC(O)OONO ₂	CF ₃ C(O)OONO ₂	CF ₃ OC(O)OOC(O)F
		a	b	c
δ_C (CF ₃)	119,1	---	115,0	119,9
δ_C (CO)	145,8	144,8	155,4	144,8
δ_F (CF ₃)	– 58,4	(–32,2)	– 73,9	-59,7
¹ J _{CF}	270,0	(307,0)	286,0	268,0
² J _{CF}	---	---	45,8	---
³ J _{CF}	2,3	---	---	---

a Ref. [108] b Ref. [127] c Ref. [142]

Die chemischen Verschiebungen der ¹⁹F- und ¹³C-Kerne stimmen mit den Werten der isoelektronischen Verbindung CF₃OC(O)OOC(O)F fast überein. Die Werte von 119-120 ppm und 140-146 ppm für die ¹³C- Verschiebung und von ca. –60 ppm für die ¹⁹F-Verschiebung sind typisch für Moleküle mit dem CF₃OC(O)O-Fragment.^[85, 109, 142] Hier lässt sich auch der Effekt der Elektronegativität des Restes R auf die Carbonylgruppe in RC(O)OONO₂ beobachten. Während die ¹³C-chemische Verschiebung der C=O-Gruppe für R = CF₃O mit 145,8 ppm nur etwas höher als die Verschiebung für R = F, 144,8 ppm liegt, beträgt sie für R = CF₃ 155,4 ppm. Dieser Trend liegt auch in der Serie RC(O)OOC(O)R ($\delta^{13}\text{C}=\text{O}$ von R = F : 142,3 ppm;^[143] R = CF₃O: 145,5 ppm,^[109] R = CF₃: 153,8 ppm^[87]).

2.2.5 Eigenschaften von CF₃OC(O)OONO₂

CF₃OC(O)OONO₂ schmilzt bei –89 °C zu einer farblosen Flüssigkeit. Die Dampfdruckkurve wurde zwischen –60 ° and –10 °C aufgenommen. Die logarithmische

Abhängigkeit des Druckes mit der Temperatur kann durch folgende Gleichung parametrisiert werden:

$$\log p/p^\circ = (6,11 \pm 0,04) - (1982 \pm 9) / T \quad (T \text{ in K, } r^2 = 0,9999)$$

Aus der erhaltenen Gleichung beträgt der extrapolierte Siedepunkt 51 °C (zum Vergleich: der von FC(O)OONO₂ beträgt 32 °C).^[108]

Wie andere Peroxynitrate wird CF₃OC(O)OONO₂ thermisch in CF₃OC(O)OO und NO₂ gespalten und kann neben CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃^[78] als eine „saubere“ Quelle für die Untersuchung dieses Radikals fungieren. Das Peroxynitrat wurde in Matrixexperimenten bei verschiedenen Temperaturen in Ar (Abb. 2.2.4) und Ne pyrolysiert und anschließend ausgefroren. Die optimale Temperatur für die Spaltung der O–NO₂-Bindung betrug 210 °C. Es wurden Hinweise für die Bildung zweier Konformere, *syn-syn* und *syn-anti* gefunden. Eine ausführliche Untersuchung und Beschreibung des CF₃OC(O)OO-Radikals wurde bereits durchgeführt.^[78]

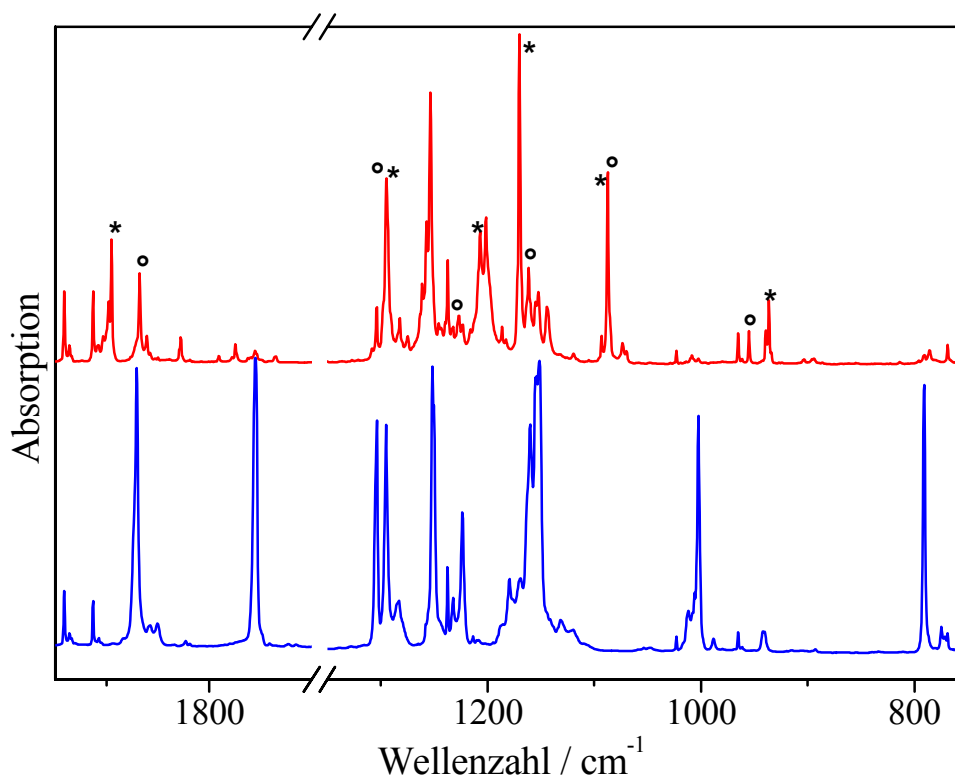


Abbildung 2.2.5. IR-Spektren von CF₃OC(O)OONO₂ (blau) und seine Thermolyseprodukte bei 210 °C (rot) isoliert in Ar-Matrix bei 16 K. Die mit (*) markierten Banden, gehören zum *syn-syn*-CF₃OC(O)OO-Konformer; (°) zum *syn-anti*-CF₃OC(O)OO-Konformer

2.2.5 Experimentelles

2.2.5.1 Die Synthese von CF₃OC(O)OONO₂

CF₃OC(O)OONO₂ wurde durch Umsetzung von CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃ mit NO₂ in einem 5L-Gefäß aus Pyrex-Glas bei 0 °C hergestellt. Die Synthese des Bis(trifluormethyl)trioxydicarbonats erfolgte nach einer Literaturvorschrift.^[85] Eine Mischung aus Trifluoressigsäureanhydrid (2 mmol) und CO (20 mmol) wurde zusammen mit überschüssigem Sauerstoff (70 mmol) bei -40 °C mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe photolytisiert. Nach Abpumpen der Nebenprodukte bei -40 °C verblieb kondensiertes reines CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃ an den Gefäßwänden. Zum Trioxid wurden 5 mmol NO₂ in den Kolben eingelassen und die Temperatur langsam auf 0 °C eingestellt. Nach 3 Stunden war fast das gesamte Trioxid verbraucht. Dies war an Gasproben zu erkennen, die im IR-Spektrum eine Bande bei 970 cm⁻¹ aufweisen. CF₃OC(O)OONO₂ konnte dabei gleichzeitig durch die neuen Banden bei 1165 und 1759 cm⁻¹ erkannt werden.

Die Reaktionsprodukte wurden bei -196 °C kondensiert und in einen 250 ml Kolben mit Young-Ventil überführt. Um den Überschuss an NO₂ zu oxidieren, wurde bei -196 °C eine kleine Menge O₃ (0,15 mmol) zugegeben und der Kolben langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Der Kolben wurde erneut mit flüssigem Stickstoff abgekühlt und die nicht kondensierbare Produkte (O₂) bei -196 °C abgepumpt. Eine kleine Portion (ca. 0,01 mmol) des Produktgemisches wurde FTIR-spektroskopisch untersucht. Dieser Vorgang wurde vier Mal wiederholt bis kein NO₂ mehr (1617 und 750 cm⁻¹) vorhanden war. Das Produkt der Oxidation von NO₂ mit O₃ ist N₂O₅, das bei -90 °C vom Peroxynitrat leicht abzutrennen ist. Versuche größere Mengen an O₃ zuzufügen oder schneller aufzuwärmen führten zu kleinen Explosionen im Kolben und zur Zersetzung des Peroxynitrats.

Die Produkte wurden durch wiederholte fraktionierende Kondensation in einer Reihe von U-Fallen bei -196, -120 und -90 °C aufgetrennt. Bei -120 °C erhielt man sauberes Peroxynitrat. Als Nebenprodukte entstanden neben CO₂ und N₂O₅ hauptsächlich CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ und CF₃ONO₂. Die Ausbeute bezogen auf das zur Synthese von CF₃OC(O)OOOC(O)OCF₃ verwendete Trifluoressigsäureanhydrid betrug ca. 15 %.

3 Das ClC(O)OO-Radikal

Das ClC(O)OO-Radikal wurde im Rahmen dieser Arbeit matrixisoliert und sowie IR- als auch UV-spektroskopisch charakterisiert. Durch Thermolyse-Experimente konnte ein Konformeren-Gleichgewicht festgestellt werden.

3.1 Die Erzeugung von ClC(O)OO-Radikalen durch Pyrolyse von ClC(O)OONO₂

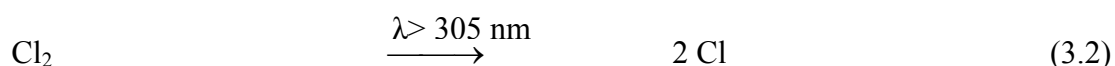
Die Synthese von ClC(O)OONO₂ (siehe Kapitel 2.2) durch Photolyse von Cl₂, NO₂, CO und O₂ ermöglichte nun die Untersuchung des ClC(O)OO-Radikals. Wie bei anderen Peroxynitrat-arten ist die O–NO₂-Bindung die schwächste im Molekül und darum läuft bei der Pyrolyse folgende Reaktion ab:



In Matrixexperimenten lässt sich das ClC(O)OO-Radikal durch Niederdruckpyrolyse von ClC(O)OONO₂ in überschüssigem Inertgas (Ar/Ne) erzeugen und bei 16 bzw. 6 K in Matrix isolieren. Die maximale Ausbeute erreicht man bei einer Temperatur von 200 °C. Unterhalb dieser Temperatur ist die Ausbeute gering, oberhalb treten sekundäre Reaktionen ein, die zu einer Zersetzung des Radikals führen (CO₂, ClO).

3.2 Die Erzeugung von ClC(O)OO-Radikalen durch Photolyse einer Cl₂/CO/O₂-Matrix.

Alternativ zu der oben genannte Pyrolyse, gelang die Erzeugung von ClC(O)OO-Radikalen auch durch Photolyse einer Mischung von Cl₂ und CO isoliert in O₂-Matrix in einem Verhältnis 1:20:400 mit einer Halogenlampe ($\lambda > 305$ nm). Der Mechanismus dieser Reaktion ist auch für die Synthese von ClC(O)OONO₂ von Bedeutung (siehe Kapitel 2).



So wird auch die Bildung einiger Nebenprodukte verständlich wie z.B. Cl₂CO:

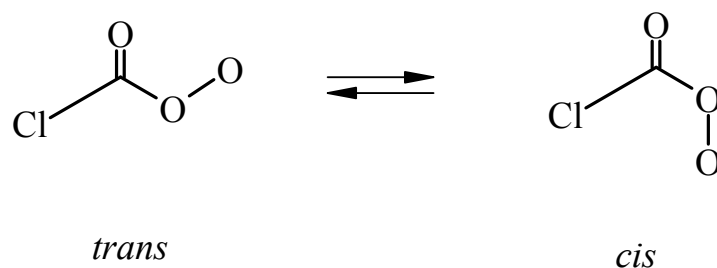


In einem weiteren Versuch wurde auch ClC(O)OO in einer Matrix aus Cl₂:CO:O₂:Ne bzw. Ar in einem Verhältnis 1:5:20:700 durch Photolyse generiert. Die Ausbeute in diesen Fällen ist deutlich geringer als in Sauerstoffmatrix.

3.3 Die Struktur des ClC(O)OO-Radikals

Im Peroxynitrat ClC(O)OONO₂ ist die berechnete und gemessene Struktur der ClC(O)OO-Einheit fast planar mit einem Diederwinkel $\phi(\text{O}_2\text{-O}_1\text{-C=O}_3) = 4,6^\circ$. Das Radikal kann zwei planare Konformationen einnehmen, *cis* $\phi(\text{ClCOO}) = 0^\circ$ und *trans* $\phi(\text{ClCOO}) = 180^\circ$.

Schema 3.1



Die strukturellen Parameter dieses Radikals wurden mit der B3LYP-Methode und dem 6-311++G(2df)-Basissatz berechnet. Sie sind in Tabelle 3.1 den Ergebnissen von coupled-Cluster-Rechnungen [CCSD(T)] mit dem aug-cc-pVDZ Basissatz gegenübergestellt.^[121]

Tabelle 3.1. Berechnete Strukturparameter von ClC(O)OO

	rCl-C	rC=O	rC-O	rO-O	α O=C-O	α O=C-Cl	α COO	ϕ (ClCOO)
<i>trans</i> -ClC(O)OO ^a	1,747	1,188	1,434	1,344	126,5	127,7	110,4	180,0
<i>trans</i> -ClC(O)OO ^b	1,737	1,170	1,421	1,321	126,2	127,9	112,2	180,0
<i>cis</i> -ClC(O)OO ^a	1,741	1,192	1,438	1,337	117,8	127,0	114,8	0,0
<i>cis</i> -ClC(O)OO ^b	1,732	1,174	1,425	1,314	118,0	127,2	116,7	0,0

^a Ref.^[121] (CCSD(T)_aug-cc-pVDZ). Abstände in (Å), Winkel in (°). ^b Diese Arbeit; B3LYP/6-311++G(2df)

Abgesehen von Abweichungen des C=O-Abstands, ergeben beide Rechenmethoden sehr ähnliche Abstände und Winkel. Das *trans*-ClC(O)OO ist stabiler als das *cis*-ClC(O)OO. Die Energiedifferenz beträgt 1,9 kJ mol⁻¹ (B3LYP) und ist damit etwas höher als der mit CCSD(T) berechnete Wert von 1,5 kJ mol⁻¹.

3.4 Spektroskopische Charakterisierung des ClC(O)OO-Radikals

3.4.1 IR-Spektren

Die Pyrolyse von ClC(O)OONO₂ ergibt in Abhängigkeit der Temperatur verschiedene Nebenprodukte wie NO₂, CO, CO₂, ClO und Cl₂CO. Die höchste Konzentration von ClC(O)OO wurde bei einer Pyrolysentemperatur von 200 °C gefunden. Die IR-Spektren der Produkte der Thermolyse von ClC(O)OONO₂ mit anschließender Isolierung in Ne-Matrix sowie die IR-Spektren der Produkte der Photolyse eines Cl₂/CO-Gemisches isoliert in O₂-Matrix sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

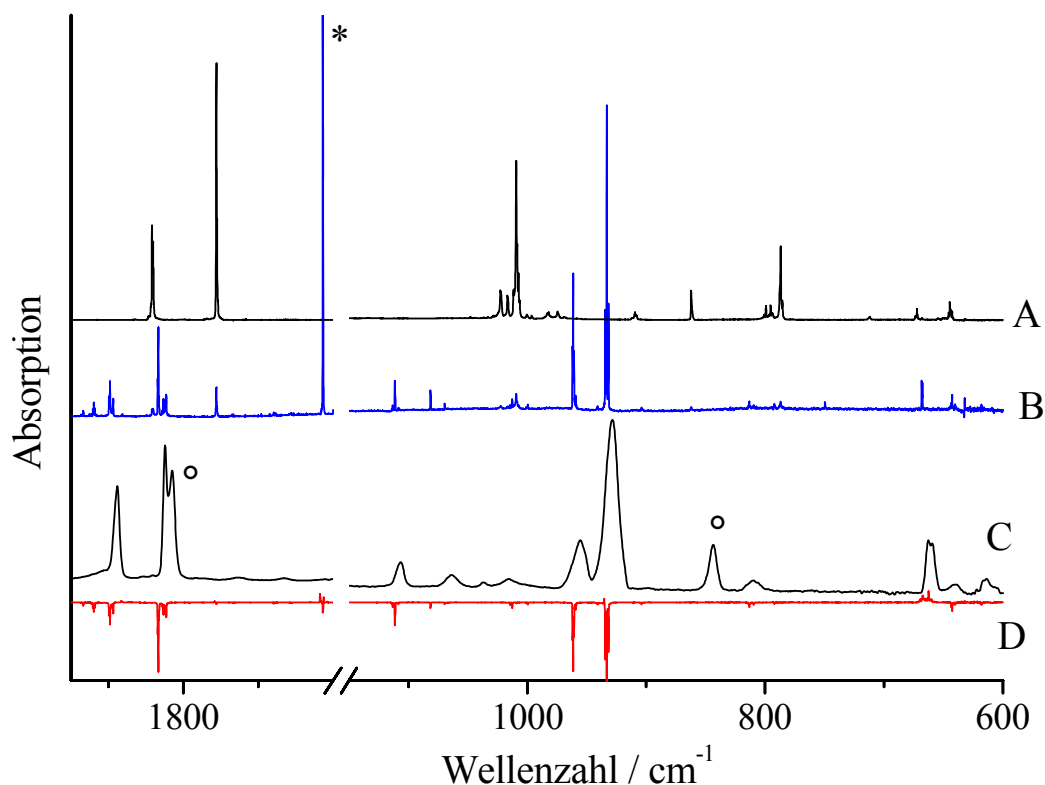


Abbildung 3.2. IR-Matrixspektren von (A) ClC(O)OONO₂ isoliert in Ne-Matrix bei 7 K; (B) den Produkten der Pyrolyse bei 250 °C; (D) der Photolyse der Produkte von (B) mit $\lambda = 254$ nm (Differenzspektrum: vor der Photolyse minus nach der Photolyse); und (C) IR-Matrixspektrum der Produkte der Photolyse (Halogenlampe) einer Cl₂/CO-Mischung (1:20) isoliert in O₂-Matrix bei 17 K. [(*) : NO₂; (°) : COCl₂]

Sowohl *cis*- als auch *trans*-ClC(O)OO besitzt C_s-Symmetrie und somit lautet die irreduzible Darstellung:

$$\Gamma_{\text{Vib}} = 7 A' (\text{IR, Ra p}) + 2 A'' (\text{IR, Ra dp})$$

Die 9 Grundswingungen lassen sich in vier Valenzschwingungen, drei Deformationen, eine „out-of-plane“-Bewegung des C-Atoms und eine Torsion der Molekülkette einteilen.

Die Banden des *cis*- und *trans*-Isomers konnten durch Vergleich mit den Berechnungen zugeordnet werden. Im Bereich um 1850 cm⁻¹ gibt es aufgrund einer Fermi-Resonanz von $\nu(\text{C}=\text{O})$ mit $2\nu_3$, größere Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Werten.

Experimente mit $^{18}\text{O}_2$ lieferten zusätzliche Information für die Identifizierung von ClC(O)OO. Für das in $^{18}\text{O}_2$ -Matrix durch Photolyse generierte *cis*-ClC(O)OO-Radikal sind die Banden bei 1106, 955, 640 und 569, um 51, 13, 10 bzw. 19 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Die erste drei gemessenen Verschiebungen sind konsistent mit den berechneten Verschiebungen^[121] für die O–O-, C–O- und C–Cl-Streckschwingungen. Die beobachtete und experimentelle Bandenlagen und Intensitäten des ClC(O)OO-Radikals nach Thermolyse von ClC(O)OONO₂ isoliert in Ne- und Ar-Matrix, sowie nach Photolyse von einer Cl₂/CO/O₂-Matrix sind in Tabelle 3.2 wiedergegeben.

Tabelle 3.2. Experimentelle und berechnete IR-Bandenlagen und Intensitäten von ClC(O)OO.

Ne ^a		Ar ^a		¹⁶ O ₂ ^b	¹⁸ O ₂ ^b	B3LYP/ 6-311++G(2df)		Zuordnung/ Beschreibung
Trans	Cis	Trans	Cis			Trans	Cis	
v/Int. ^c	v/Int. ^c	v/Int. ^c	v/Int. ^c	v/Int. ^c	Δv ^d	v/Int. ^e	v/Int. ^e	
	1920/4		1902/6					2 ν_3
1898/32		1886/44		1888/35	-3	1909/82		} ν_1 A'/ ν C=O
	1833/40		1824/47	1824/37	-8		1889/89	
1823/11		1811/23						2 ν_3
	1111/9		1106/15	1106/9	-51		1164/13	} ν_2 A'/ ν O-O
1067/0,4		1064/0,8				1123/1		
1013/1		1009/2						2 ν_5
	962/49		952/46	955/28	-13		934/72	} ν_3 A'/ ν C-O
933/100		925/100		928/100	-1	918/100		
	813/2		809/3	811/7			802/10	} ν_4 A'/ ν C-Cl
	643/3		637/4	640/5	-10		635/6	
617/2		614/3		615/5	0	625/3	620/4	} ν_8 A''/ oop
			607/3					
	571/7		567/3	569/2	-19		576/7	ν_5 A' / δ ClC(O)
						497/2	466/0,1	ν_6 A' / δ O-C(O)
						404/0,6		ν_7 A / γ
						287/0,2	274/0,5	ν_7 A' / δ ClC(O)
						135/0,1	130/0,2	ν_9 A''/ τ

^a Produkte der Pyrolyse von ClC(O)OONO₂ bei 200 °C. ^b Produkte der Photolyse (Halogenlampe) von Cl₂/CO in O₂-Matrix (1:20:400). ^c Relative integrierte Intensität. ^d ¹⁶/¹⁸O Isotopenverschiebung. ^e Relative Intensität, 100 \equiv 414 km mol⁻¹.

3.4.2 UV-Spektrum

Das UV-Spektrum einer Mischung aus Cl₂, CO und O₂ isoliert in Ne-Matrix bei 7 K (1:5:20:700) nach 1 Stunde Photolyse mit dem Licht einer Halogenlampe wird in Abbildung 3.3 gezeigt.

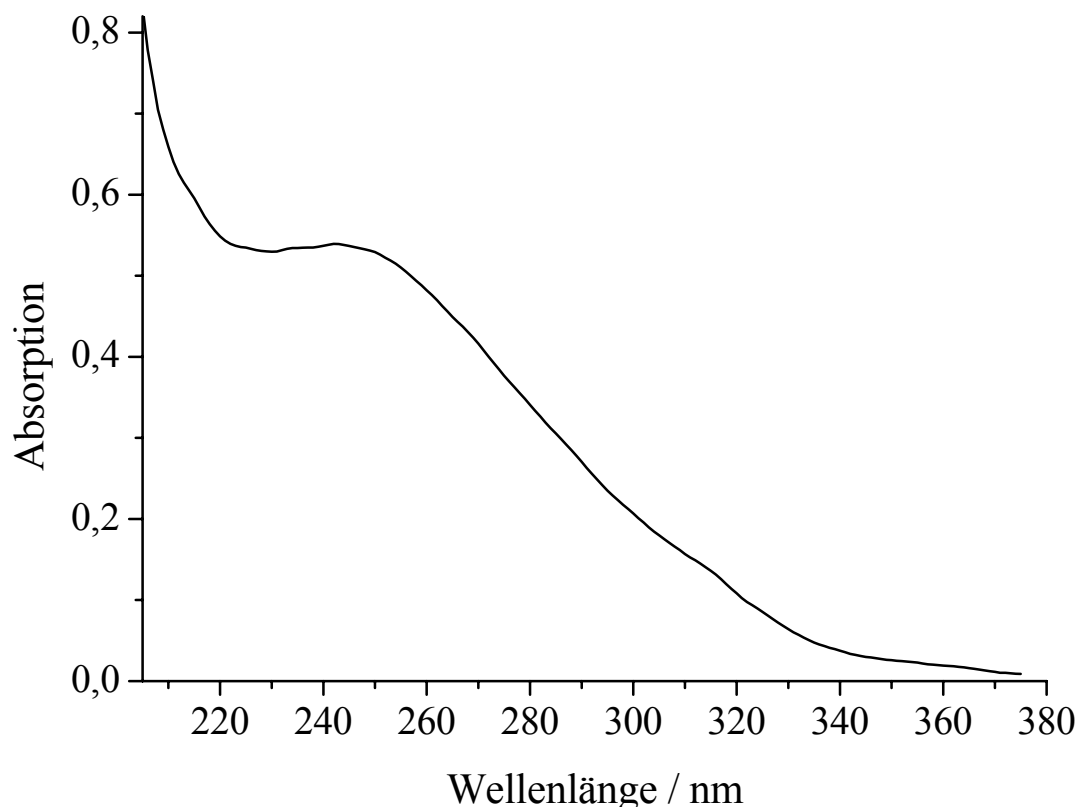


Abbildung 3.3. UV-Spektrum von ClC(O)OO isoliert in Ne-Matrix

Das ClC(O)OO zeigt wie andere Peroxyradikale^[70, 78, 144, 145] eine strukturlose breite Absorptionsbande. Das Maximum der Bande liegt bei 250 nm. Die Position des Bandenmaximums scheint abhängig zu sein von der Elektronegativität des Substituenten R in RC(O)OO. Das FC(O)OO-Radikal zeigt ein Maximum bei 235 nm^[70] und das CF₃OC(O)OO ein Absorptionsmaximum bei 240 nm.^[73] Die Absorption bei diesen Radikalen wurde dem $2^2A'' \leftarrow X^2A'$ Übergang zugeordnet. Wenn man das ClC(O)OO-Radikal mit dem Licht einer Quecksilber-Niederdrucklampe photolysiert ($\lambda = 254\text{nm}$) beobachtet man eine schnelle Abnahme der Intensität der IR-Banden (siehe Abb. 3.2).

3.4.3 Das *cis-trans*-Gleichgewicht.

In den Pyrolysenexperimenten von ClC(O)OONO₂ wurde beobachtet, dass das Intensitätsverhältnis der Banden 952/925 cm⁻¹ in Ar-Matrix von der Düsetemperatur abhängig ist.

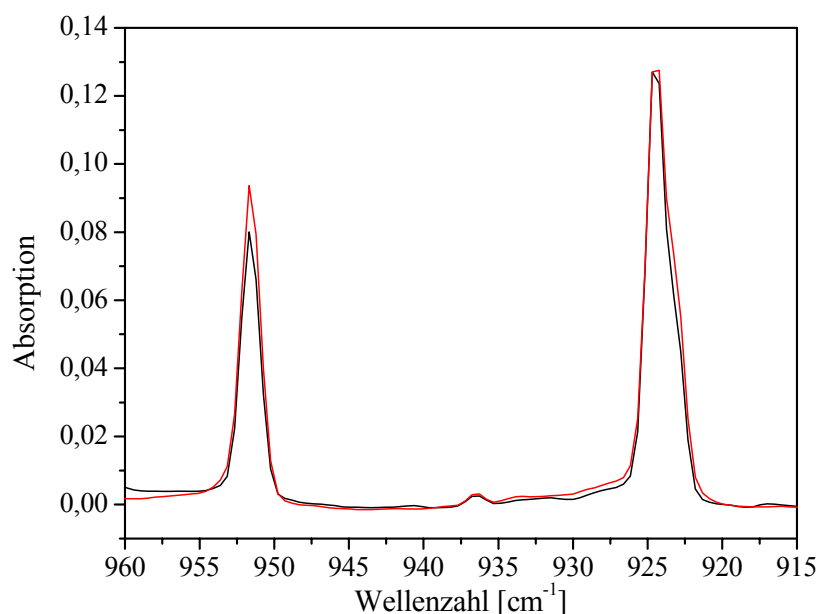


Abbildung 3.4 Abschnitt der Ar-Matrix-IR-Spektren von ClC(O)OO in der $\nu(\text{CO})$ -Region, ($\nu_t(\text{C-O})$: 925, $\nu_c(\text{C-O})$: 952 cm⁻¹). Produkte der Pyrolyse von ClC(O)OONO₂: Rot bei 200 °C; Schwarz bei 150 °C.

Unter der Annahme gleicher Absorptionsquerschnitte für beide Konformere, ist das molare Verhältnis gleich dem Verhältnis der integrierten Extinktionen. Nach der Methode von Van't Hoff und Ullich kann man nun die Enthalpiedifferenz zwischen beiden Konformeren durch folgenden Ausdruck berechnen:

$$\frac{X_c}{X_t} = \frac{E_c}{E_t} = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad \text{bzw.} \quad \ln\left(\frac{E_c}{E_t}\right) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Aus der Darstellung von $\ln(E_c/E_t)$ gegen T^{-1} sollte sich eine Gerade ergeben deren Steigung die Enthalpie durch die Konstante R ist.

Um Störungen durch Absorption des Eduktes oder Nebenprodukte zu vermeiden, wurde für diese Rechnung die $\nu(\text{C-O})$ Streckschwingung (in Ar ν_{trans} bei 925, ν_{cis} bei 952 cm⁻¹) für beide Konformere ausgewählt. In Abbildung 3.4 erkennt man wie bei Erhöhung der Temperatur I_{cis} auf Kosten von I_{trans} wächst. In Tabelle 3.3 sind die entsprechenden Werte zwischen 150 und 350 °C aufgelistet.

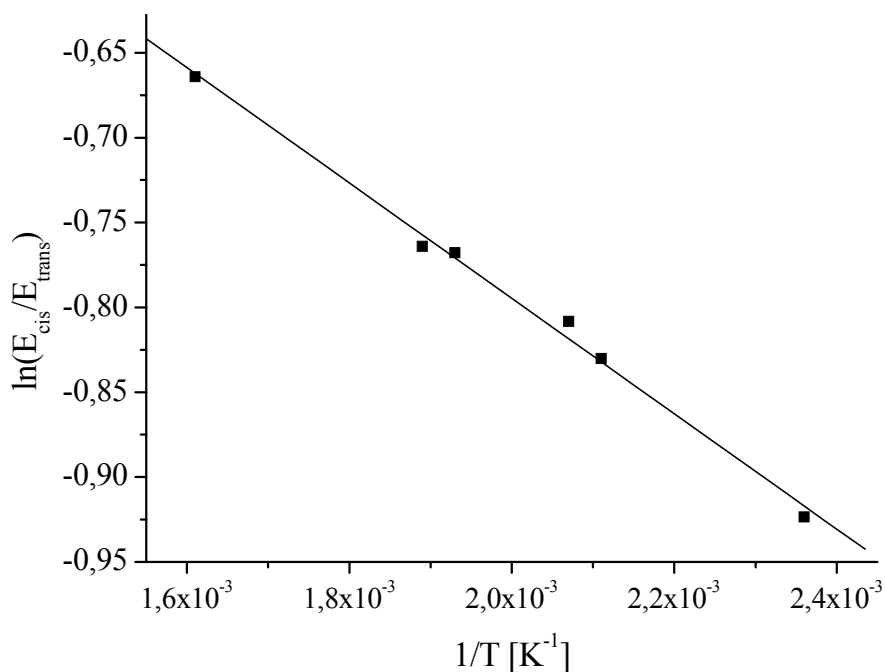
Tabelle 3.3 Daten zur Berechnung von ΔH° mit der van't Hoff Methode

T [°C] ^a	T [K]	E ^b _{cis}	E ^b _{trans}	E _{cis} /E _{trans}	1/T [K ⁻¹]	ln(E _{cis} /E _{trans})
150	423	0,01355	0,03412	0,39716	0,00236	-0,92341
200	473	0,18459	0,42334	0,43603	0,00211	-0,83005
210	483	0,01972	0,04426	0,44564	0,00207	-0,80825
245	518	0,03149	0,06787	0,46400	0,00193	-0,76787
255	528	0,03509	0,07533	0,46581	0,00189	-0,76398
350	623	0,04076	0,0792	0,51469	0,00161	-0,66419

^a Pyrolyse Temperatur von ClC(O)OONO₂ an der Düse vor der Matrix.

^b Integrierte Absorptionsbande: $\nu_t(\text{C-O})$: 925, $\nu_c(\text{C-O})$: 952 cm⁻¹.

Die lineare Regression der dargestellten Punkte wird von der folgenden Gleichung beschrieben: $\ln(E_{\text{cis}}/E_{\text{trans}}) = -0,115 - 339,96(1/T)$ $r^2 = 0,994$

**Abbildung 3.5.** Van't Hoff Plot für das Gleichgewicht *trans*-ClC(O)OO ↔ *cis*-ClC(O)OO

Daraus folgt: $\Delta H^\circ = 2,83 \pm 0,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S^\circ = 0,95 \pm 0,21 \text{ J mol}^{-1}$.

Dieser Wert ist ca. zweimal größer als die berechnete Enthalpie ($1,5 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[121] Bei der beschriebenen Methode sind eine Reihe von systematischen Fehlern möglich. 1.) Die am Pt-100 Thermometer angegebene Temperatur stimmt nicht mit der Temperatur in der Pyrolysezone überein, 2.) das Gleichgewicht hat sich in der Pyrolysezone nicht vollständig eingestellt oder 3.) bei der Kondensation des Matrixgases wird das Gleichgewicht gestört. All diese Fehler könnten durchaus das Ergebnis in den Faktor 2 verändern.

3.5 Experimentelles

3.5.1 Pyrolyse von ClC(O)OONO₂

Einige Milligramm ClC(O)OONO₂ wurden in eine kleine U-Falle kondensiert und diese mit der Aufdampfdüse der Matrixapparatur verbunden. Am anderen Ende der U-Falle wurde Edelgas (Ne oder Ar) mittels einer Edelstahlkapillare mit konstanter Geschwindigkeit ($1\text{-}4 \text{ mmol h}^{-1}$) über die gekühlte Probe geleitet. Die Probe wird mit einem Ethanolbad bei -105 °C gehalten. Die Pyrolyse wurde zwischen 150 und 350 °C durchgeführt, wobei die optimale Temperatur bei etwa 200 °C lag.

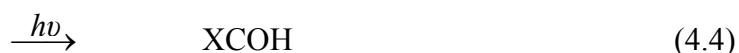
3.5.2 Photolyse von Cl₂/CO/O₂-Gemischen

Die Gase Cl₂, CO und O₂ wurden in einer Edelstahlapparatur mit einem 1L-Vorratsgefäß in einem Verhältnis von 1: 20: 400 vermischt. Diese Mischung ist stabil und reagiert nicht bei Raumtemperatur. Kleine Probenmengen ($0,1\text{-}0,4 \text{ mmol}$) wurden auf den Matrixträger bei 17 K kondensiert. Die Erzeugung des Radikals erfolgte durch Photolyse mit einer Halogenlampe (250 W , Halolux, Osram) für 30 bis 60 Minuten. Für UV-Experimente wurde zu der Gasmischung zusätzlich Neon beigemischt im Verhältnis 1:5:20:700. Eine Menge von $0,2 \text{ mmol Ne}$ wurde als Matrix bei 7 K kondensiert und das UV-Spektrum mit einer Auflösung von 1 nm als Hintergrund aufgenommen. Nach 1 Stunde Photolyse mit der Halogenlampe wurde das UV-Spektrum erneut aufgenommen.

4 Matrixuntersuchungen an schwach gebundenen Komplexen: XF/CO (X = Cl, Br, I)

4.1 Einführung

Verschiedene Carbonylderivate wie das Formylfluorid (HC(O)F), Formylchlorid (HC(O)Cl), Formylbromid (HC(O)Br), Carbonylfluorid (FC(O)F) und Phosgen (ClC(O)Cl) entstehen in der Atmosphäre bei den Abbauprozessen von FCKWs.^[146-149] Die Photodissoziation dieser Verbindungen ist wichtig, da ihr Abbau u.a. Konsequenzen für die stratosphärische Ozonschicht hat.^[150-152] Einige mögliche Dissoziationswege für HC(O)X sind:



Der Dissoziationspfad (4.3) benötigt die niedrigste Energie.^[153] Es gibt zahlreiche Untersuchungen, die die Photodissoziation von HC(O)F und HC(O)Cl behandeln.^[154-162]

CO hat die ausgeprägte Fähigkeit schwach gebundene Komplexe mit zahlreichen Verbindungen und Atomen zu bilden. Die Bildung der Komplexe beruht auf die Fähigkeit von CO, sowohl als schwache σ -Base als auch als schwache π -Säure zu reagieren.^[163, 164] Die Photodissoziation von HC(O)F nach Reaktion 4.3 und die Bildung von CO-Komplexen wurde benutzt,^[154] um die Spezies CO-HF und OC-HF zu untersuchen. Diese Methode wird auch hier verwendet, um die Komplexe XF/CO (X = Cl, Br, I) isoliert in Edelgas-Matrices spektroskopisch zu untersuchen. Dazu werden die entsprechenden Carbonylhalogenide (ClC(O)F, BrC(O)F und IC(O)F) in Ar-Matrix isoliert, photolysiert und IR-spektroskopisch untersucht. Die Vorteile dieses Vorgehens im Vergleich zur Kondensation von CO/XF/Edelgas-Mischung sind höhere Ausbeuten an den gewünschten Komplexen und eine einfache Versuchsdurchführung.

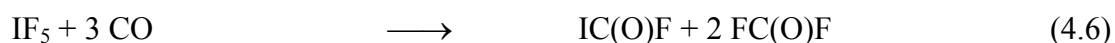
Bisher gibt es in der Literatur nur eine experimentelle Untersuchung über CO/CIF-Komplexe.^[165] In dieser Studie wurden die MW-Spektren mehrerer Isotopomeren des OC-CIF-Komplexes untersucht. Es wurde eine lineare Struktur festgestellt, bei der CO als Lewis-Base (σ -Donnor) und CIF als Lewis-Säure (π -Akzeptor) fungieren. Der Komplex ist zusätzlich durch Rückbindung $p(\text{Cl}) \rightarrow \pi^*(\text{CO})$ stabilisiert. Es wurde gezeigt, dass die Bindung zwischen CO und XY stärker als eine van-der-Waals- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist und dass eine Ladungsumverteilung zwischen CO und XY stattfindet.^[166, 167] Diese Ladungsübertragung ist durch das stark elektronegative F-Atom begünstigt und es wird erwartet, dass sie mit abnehmender Elektronegativität und zunehmendem Atomvolumen des Halogens (Cl, Br, I) steigt.

Das amphotere Verhalten von CO und XF könnte im Prinzip zur Bildung von vier verschiedenen Komplexen führen, OC-XF, OC-FX, CO-XF und CO-FX. Außer dem OC-XF-Komplex scheinen die anderen drei Spezies zu instabil zu sein, um in der Gasphase detektiert werden zu können. Es wurde daher versucht, durch Anwendung von Matrixisolierung dieser Isomeren zu isolieren und zu charakterisieren.

4.2 Die Photolyse von IC(O)F. Untersuchungen an CO/IF-Komplexen.

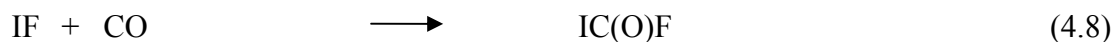
4.2.1 Präparation von IC(O)F

Die Strukturen und physikalischen Eigenschaften verschiedener Carbonylhalide (XC(O)Y ; X,Y = F, Cl, Br) sind gut untersucht.^[168, 169] Über die entsprechenden iodierten Spezies ist dagegen weniger bekannt. Das erste Carbonyliodid, IC(O)F, wurde durch Reaktion von IF₅ und CO bei hohem Druck in einem Autoklaven synthetisiert.^[170]



Hier wurde die Methode modifiziert und die Reaktion bei Normaldruck durchgeführt. Dazu wurde Kohlenmonoxid über eine erwärmte (90 °C) IF₅/I₂-Mischung (1:2) geleitet und die Produkte (IC(O)F, FC(O)F, SiF₄ und CO₂) bei -183 °C ausgefroren. Die Reaktion läuft vermutlich wie folgt ab:





4.2.2 Eigenschaften von IC(O)F

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von IC(O)F sind weitgehend bekannt ($T_f = -90,8 \text{ °C}$; $T_{dp} = 23,4 \text{ °C}$; $\rho_l(21,2 \text{ °C}) = 2,425 \text{ g ml}^{-1}$), eine komplette spektroskopische Charakterisierung hingegen fehlte. Im Nachfolgenden werden die Schwingungsspektren beschrieben

4.2.2.1 IR- und Raman-Spektren von IC(O)F

Das IC(O)F besitzt eine planare Struktur mit C_s -Symmetrie. Die irreduzible Darstellung ergibt sechs IR- und Raman-aktive Fundamentalschwingungen:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 5 A' (\text{IR, Ra}) + 1 A'' (\text{IR, Ra})$$

Alle fünf Schwingungen der A' -Rasse entsprechen Verschiebungen der Atome innerhalb der Molekülebene. Die A'' -Schwingung ist die "out-of-plane"-Deformation (δ_{oop}) des Moleküls, wobei die Atome sich parallel zur Trägheitsachse c bewegen und somit wird im IR-Gasspektrum eine c -Typ Bande erwartet. Das aufgenommene IR-Spektrum in der Gasphase bei zwei verschiedenen Konzentrationen von IC(O)F (Abbildung 4.1) zeigt eine einzige c -Typ-Bande bei 567 cm^{-1} . Die starke Bande bei 1848 cm^{-1} entspricht der $\nu(\text{C=O})$ -Fundamentalschwingung. Die nächst stärkster Bande taucht bei 1027 cm^{-1} auf und aufgrund der Bandenlänge und der Intensität wird sie der F–C-Streckschwingung zugeordnet. Die I–C-Streckschwingung wird aufgrund der großen Masse von Iod bei tiefen Wellenzahlen erwartet, demzufolge ist die Bande bei 704 cm^{-1} eine Deformation. Das Raman-Spektrum einer Probe in festem Zustand gemessen bei -196 °C ist in Abbildung 4.2 wiedergegeben.

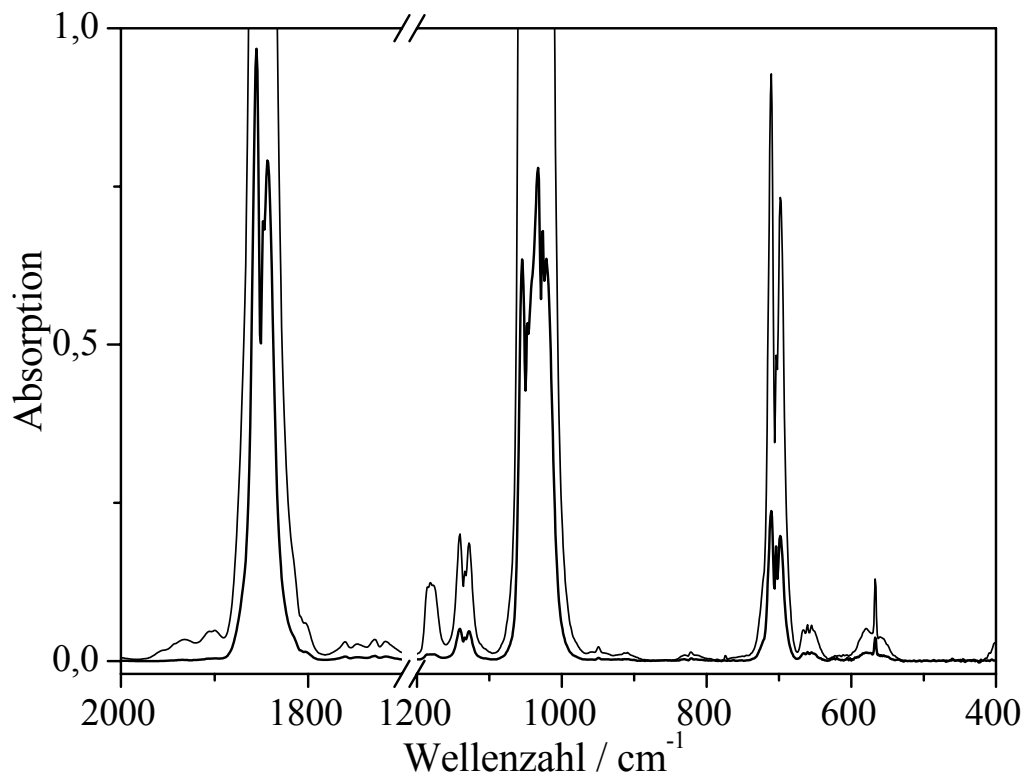


Abbildung 4.1. IR-Spektrum von IC(O)F in der Gasphase bei 25 °C bei 5 und 1 mbar Gesamtdruck (optische Weglänge 200 mm).

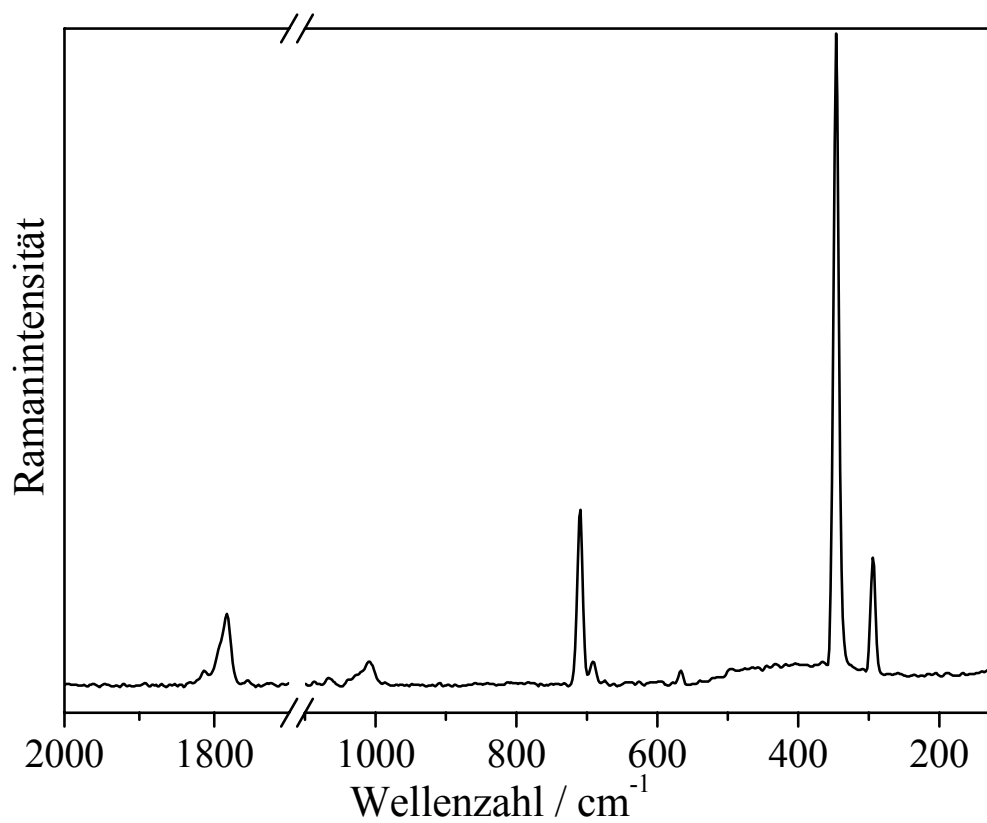


Abbildung 4.2. Raman-Spektrum von IC(O)F gemessen im festen Zustand bei -196 °C.

Aufgrund der großen Polarisierbarkeit von Iod, erwartet man eine intensive Emissionsbande im Raman-Spektrum ($\nu(\text{C-I})$). Diese Bande ist bei 364 cm^{-1} sichtbar. Eine vollständige Zuordnung und die Beschreibung der Fundamentalschwingungen sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1. Experimentelle IR- und Raman-spektroskopische Daten von $\text{IC}(\text{O})\text{F}$

Gasphase	IR		Raman			
	Ar-Matrix	$I^{[a]}$	-196 °C	Zuordnung	Beschreibung	
2066	2056,9	1,9			2 ($\nu_3+\nu_4$)	
	2032,4	2,8			2 ν_2	
1848	1836,6	100	1778 (m)	A'	ν_1	$\nu(\text{C=O})$
	1794,3	1,5			^{13}C	
	1753,8	0,65			2 $\nu_3+\nu_4$	
	1716,3	1,1			$\nu_2+\nu_3$	
	1134	1133,2	5,3			2 ν_3
1048	1045,4	26			$\nu_3+\nu_4$	
1027	1020,6	96	1008 (m)	A'	ν_2	$\nu(\text{CF})$
	998,2	0,70			^{13}C	
704	704,6	19	711 (s)	A'	ν_3	$\delta(\text{FCO})$
661	661,9	1,5	689 (w)		2 ν_4	
567	566,2	5,8	567 (w)	A''	ν_6	$\delta \text{ oop}$
			346(vs)	A'	ν_4	$\nu(\text{C-I})$
			294 (m)	A'	ν_5	$\delta(\text{ICO})$

^[a] Relative integrierte Intensität

4.2.3 Die Photochemie von IC(O)F

4.2.3.1 UV-Spektrum von IC(O)F

Das UV-Spektrum von IC(O)F wurde in der Gasphase aufgenommen (Abbildung 4.3) und die Absorptionswerte ($\log(I_0/I)$) in Absorptionsquerschnitte (σ) zur Basis e umgewandelt.

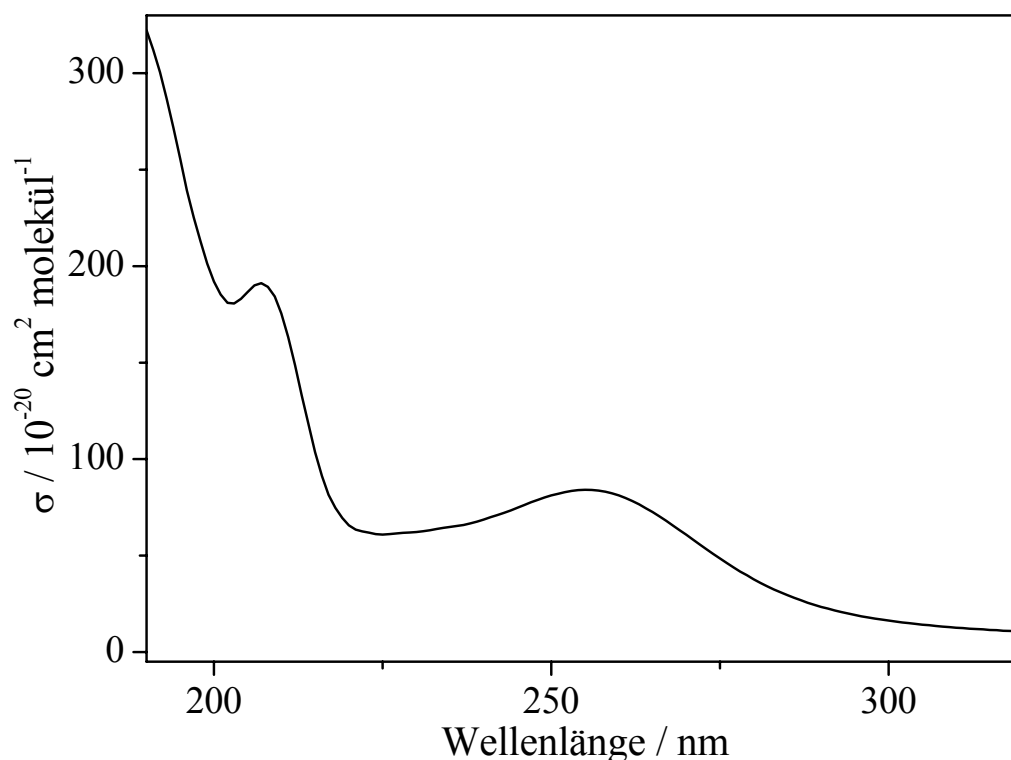


Abbildung 4.3. UV-Absorptionsquerschnitte von IC(O)F

Das Spektrum zeigt bis 190 nm zwei Maxima (207, 255 nm) und den Anfang einer Bande, deren Maximum außerhalb des Messbereiches liegt. Die Absorption im sichtbaren Bereich ist praktisch null, da die Verbindung farblos ist. Die stärkere Bande bei 207 nm könnte dem erlaubten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang entsprechen. Die Bande mit einem Maximum bei 255 nm, die sich bis ca. 300 nm streckt, könnte dem verbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang entsprechen. Beide Übergänge sind typisch für ein C=O-haltiges Molekül. Die Bande bei 255 nm wird hier für die Photolyse von IC(O)F benutzt.

4.2.3.2 Matrix-Photolyse von IC(O)F

Mehrere Komplexe zwischen CO und Halogenen bzw. Interhalogen in der Gasphase und isoliert in Edelgas-Matrices sind bekannt.^[165, 167, 171-173] In diesen Arbeiten wird meist die Bildung der linearen Spezies beschrieben. Die größte Schwierigkeit zur Untersuchung der CO/IF-Komplexen bestand in der Instabilität von IF, die seine Handhabung in der Gasphase bzw. seine Kondensation in einer Edelgasmatrix nahezu unmöglich machte. Dieses Problem kann man überwinden, indem man die CO/IF-Spezies *in situ* durch Photolyse von matrixisoliertem IC(O)F generiert. Die Struktur sowie die harmonische Schwingungsfrequenzen der Komplexe wurden mit Hilfe von quanten-chemischen Rechnungen vorausgesagt.^[174]

Es gibt vier mögliche Komplexe zwischen CO und IF: (1) OC...IF; (2) OC...FI; (3) CO...IF; (4) CO...FI. Die bisherigen Untersuchungen an den CO/XY-Spezies (X,Y = Halogen) haben gezeigt, dass die am C-Atom gebundenen Komplexe stabiler sind als die am O-Atom gebundenen. Wenn das C-Atom die Ladung überträgt wird aufgrund der Bindungspolarisierung eine Blauverschiebung für die Bandenlänge des CO im Vergleich zum freien CO erwartet.^[175] *Ab initio*-Rechnungen haben gezeigt, dass solche Komplexe bei dem das polarisierbare Halogenatom die Ladung von CO übernimmt stabiler sind und, dass diese Ladung teilweise auf das elektronegativere Halogenatom übertragen wird. Mit diesen Überlegungen erwartet man die Stabilitätsreihe: (1) > (2) > (3) > (4)

Die Photolyse von IC(O)F bei 15 K in Argon-Matrix (ca. 1:800) ergab eine Reihe neuer Banden. In Abbildung 4.4 sind die Differenzspektren der Photolyse mit nach unten zeigenden IC(O)F- Banden und nach oben zeigenden CO/IF-Banden wiedergegeben.

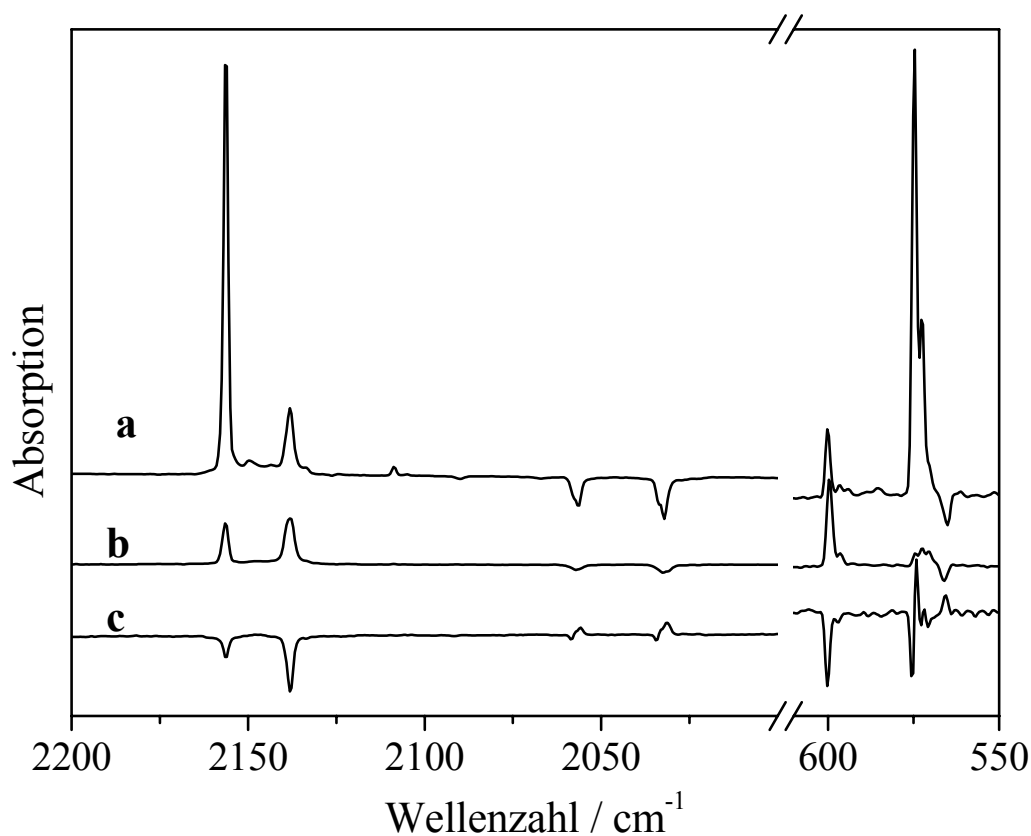


Abbildung 4.4. Differenz-IR-Spektren der Photolyse von IC(O)F isoliert in Ar-Matrix (nach der Photolyse minus vor der Photolyse). **a)** 60 Minuten Photolyse von IC(O)F mit einer Xe-Lampe (150 W) und einem Interferenzfilter ($\lambda = 254$ nm); **b)** 60 Minuten Photolyse von IC(O)F mit dem unfiltrierten Licht einer Hg-Niederdrucklampe (35 W); **c)** Photolyse der CO/IF-Komplexe aus (b) mit einer Xe-Lampe und einem Kantenfilter ($\lambda \geq 320$ nm).

Bei der Photolyse mit der Xe-Lampe verschwinden die Banden des IC(O)F bei 1836,6; 1020,6; 704,6 und 566,2 cm^{-1} und gleichzeitig wachsen neue Banden bei 2156,3; 2138,2; 600,1 und 574,8 cm^{-1} . Die Absorptionsbanden bei 574,8 und 600,1 cm^{-1} sind der I-F Streckschwingung von OC-IF und OC-FI zuzuordnen. Beide Schwingungen sind gegenüber in Ar isoliertem IF (603,0 cm^{-1}) rotverschoben. Das matrixisolierte IF wurde durch Kondensation einer in Argon verdünnten bei 400 °C erhitzten I_2/F_2 -Mischung generiert. In der Gasphase ist die I-F-Streckschwingung bei 610,3 cm^{-1} gefunden worden.^[176] Die bei ca. 2150 cm^{-1} entstandenen Banden werden der C=O-Streckschwingung der o.g. Komplexe zugeordnet. Die größte Blauverschiebung in Vergleich zum in Argon isolierten CO (2138,3 cm^{-1})^[154] zeigt die Bande bei 2156,3 cm^{-1} und wird dem OC-IF-Komplex zugeordnet. Dieser Komplex zeigt als Folge einer effektiveren Ladungsübertragung die größten Verschiebungen,

sowohl im Bereich der CO- als auch IF-Streckschwingung. Die zweite Bande im CO-Bereich, bei $2138,2 \text{ cm}^{-1}$, zeigt praktisch keine Verschiebung und wird dem OC-FI-Komplex zugeordnet. Diesen Trend hat man auch bei den CO/BrCl-Komplexen beobachtet^[167] ($\nu\text{C}=\text{O}$ (OC-BrCl): $2147,9 \text{ cm}^{-1}$; $\nu\text{C}=\text{O}$ (OC-ClBr): $2138,0 \text{ cm}^{-1}$). Nach quantenchemischen Rechnungen^[174] sollte der nächst stabile Komplex eine Rotverschiebung in CO-Bereich von ca. 13 cm^{-1} aufweisen. Außer FC(O)F- Banden ($1937,6$ und $1909,5 \text{ cm}^{-1}$) gab es aber keinen Hinweis auf die Anwesenheit eines dritten Komplexes.

Die Photolyse von matrixisoliertem IC(O)F mit dem Licht einer Hg-Niederdrucklampe, deren Emissionsspektrum auch Linien unterhalb 250 nm enthält, (mittleres Spektrum in Abbildung 4.4), ergab dieselben Produkten wie die Photolyse mit der Xe-Lampe und Interferenzfilter, aber mit einer anderen Intensitätsverteilung. In diesem Fall war der Anteil am OC-FI-Komplex ($2138,2$; $600,1 \text{ cm}^{-1}$) in Vergleich zum OC-IF-Komplex ($2156,3$; $574,8 \text{ cm}^{-1}$) größer. Durch Photolyse mit einer Xe-Lampe in Kombination mit einem Kantenfilter ($\lambda \geq 320 \text{ nm}$) konnte man die Abnahme der Konzentration beider Spezies und eine leichte Rückbildung von IC(O)F beobachten. Dabei wird eine schnellere Zersetzung vom OC-FI im Vergleich zum OC-IF deutlich. Vermutlich ist das IF die langwelliger absorbierende Substanz und wird durch die Photolyse in I- und F-Atome abgespalten. Im Fall vom OC-FI wird IC(O)F via C(O)F schnell gebildet, während nach der Photolyse des OC-IF-Komplexes das Fluoratom erst umgelagert werden muss damit das gebildete FCO-Radikal mit Iod reagieren kann.

In Tabelle 4.2 sind die IR-spektroskopischen Daten der drei stabilsten CO/IF-Komplexe aufgelistet.

Tabelle 4.2. Berechnete und experimentelle Fundamentalschwingungen und Wellenzahlverschiebungen, sowie berechnete relative Stabilitäten für CO/IF-Komplexe.

Komplex	Schwingung	aug-cc-pVTZ [174]	Wellenzahlverschiebung ^[a,b]		Relative Stabilität ^[b] (kcal mol ⁻¹)
			$\Delta\nu(\text{CO})$	$\Delta\nu(\text{IF})$	
OC··FI	1 (Σ)	2144 (2138.2) ^[c]	0 (-0.1)		5,96
	2 (Σ)	615 (600.1)		-2 (-3)	
	3 (Π)	100			
	4 (Σ)	43			
	5 (Π)	37			
	6 (Π)	29			
OC··IF	1 (Σ)	2166 (2156.3)	+22 (+18)		0,0
	2 (Σ)	585 (574.8)		-32 (-28)	
	3 (Π)	278			
	4 (Σ)	106			
	5 (Π)	77			
CO··IF	1 (Σ)	2131	-13		4,71
	2 (Σ)	615		-2	
	3 (Π)	89			
	4 (Σ)	75			
	5 (Π)	39			

^[a] $\Delta\nu(\text{CO}) = \nu(\text{CO})_{\text{Komplex}} - \nu(\text{CO})_{\text{frei}}$; $\Delta\nu(\text{IF}) = \nu(\text{IF})_{\text{Komplex}} - \nu(\text{IF})_{\text{frei}}$. ^[b] *Ab initio*-Rechnung mit der CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Methode. ^[c] Die Werte in Klammern sind experimentelle Daten.

Nach den quantenchemischen Rechnungen ist entgegen der ursprünglichen Annahme, die Stabilitätsreihe **(1)** OC···IF > **(3)** CO···IF > **(2)** OC···FI > CO···FI **(4)**. Die Tatsache, dass nur die Spezies **(1)** und **(2)** identifiziert werden konnten, könnte auf die ungünstigere Kinetik für die Bildung von CO-IF zurückzuführen sein. Wie beim ClC(O)F^[159] and BrC(O)F^[177] sollte der primäre Schritt in der Photolyse von IC(O)F die Bildung von I- und FCO-Radikale sein.



Diese Reaktion führt zur Bildung des Komplexes **(2)** (OC-FI), der durch Photoisomerisierung in das stabilere **(1)** (OC-IF) umgewandelt wird.

4.3 Die Photolyse von BrC(O)F. Untersuchungen an CO/BrF-Komplexen.

4.3.1 Präparation von BrC(O)F

Das BrC(O)F wurde in einer Edelstahl-Vakuumanlage durch Reaktion von BrF mit CO synthetisiert. Im ersten Schritt wurde dazu Br₂ mit einer stöchiometrischen Menge von F₂ in einem Edelstahl-Reaktor gemischt. Nach fünf Minuten wurde ein Überschuss an CO hinzugefügt und die Reaktion durch die Druckabnahme verfolgt.



Das entstandene Produktgemisch wurde in einer Fallenserie bei -100 , -130 und -196 °C aufgetrennt. Bei -130 °C erhielt man reines BrC(O)F mit einer Ausbeute von 70 % bezogen auf Br₂ (siehe experimentelle Beschreibung).

4.3.2 IR- und Raman-Spektren von BrC(O)F

Über das IR-Spektrum von BrC(O)F in der Gasphase wurde mehrmals berichtet.^[177-179] Hier wird eine Analyse des IR-Spektrums von BrC(O)F isoliert in Ar-Matrix sowie des Raman-Spektrums im festen Zustand (-196 °C) durchgeführt. Die Bandenlagen und Intensitäten des Spektrums wurden auch durch DFT-Methoden (B3LYP/6-311++G(2d)) berechnet. Das BrC(O)F ist ein planares Molekül mit C_s-Symmetrie. Die irreduzible Darstellung lautet:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 5 A' (\text{IR, Ra}) + 1 A'' (\text{IR, Ra})$$

Aufgrund der drei Bindungen im Molekül sind drei Valenzschwingungen der Rasse A' zu erwarten. Von den drei Winkeln sind zwei unabhängig voneinander was zu zwei Deformationsschwingungen (δ) in der Molekülebene führt (A'). Eine weitere Deformation ergibt sich aus der Bewegung der Atome entlang der Trägheitsachse c, die so genannte „out-of-plane“-Deformation (A''). Die Zuordnung der Banden (Abbildung 4.5) basiert auf dem Vergleich mit berechneten Bandenlagen und bekannten Spektren.^[177-179]

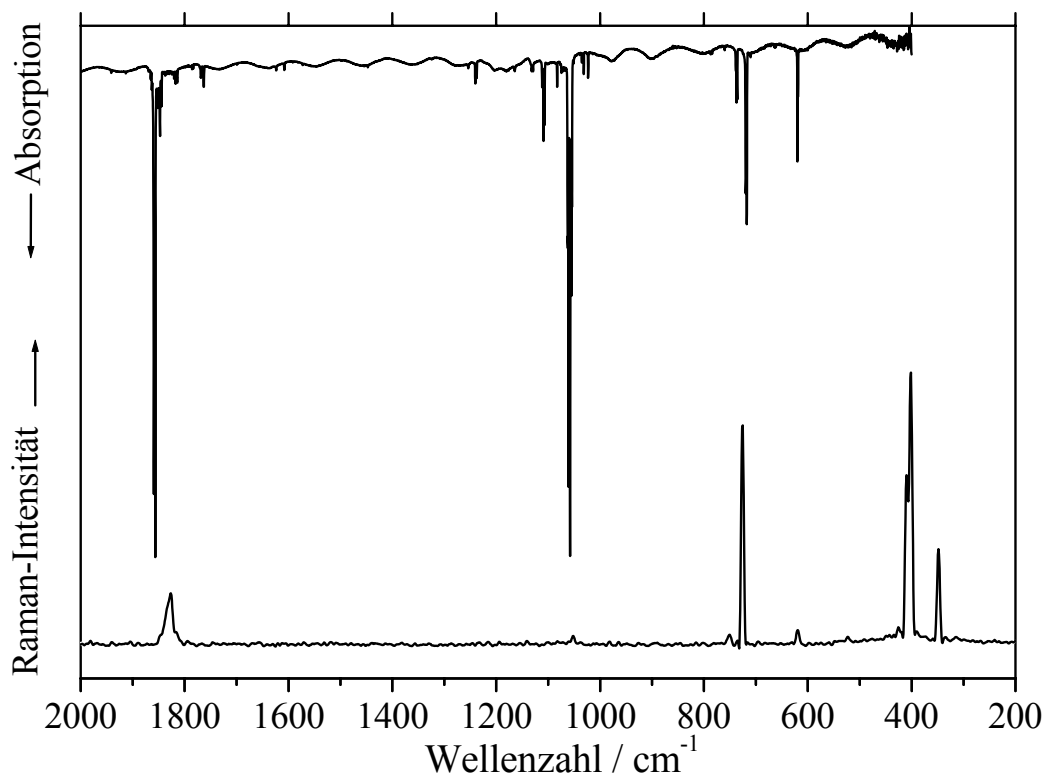


Abbildung 4.5. IR-Spektrum von BrC(O)F isoliert in Ar-Matrix bei 15 K und Raman-Spektrum von BrC(O)F im festen Zustand ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Die Tabelle 4.3 gibt eine Übersicht über die IR-spektroskopischen Daten von BrC(O)F in der Gasphase, isoliert in Ar-Matrix und das Raman-Spektrum gemessen im festen Zustand zusammen mit einer Zuordnung der Fundamentalschwingungen.

Tabelle 4.3. Experimentelle und berechnete Schwingungsdaten von BrC(O)F

Gas-Phase	IR		Berechnet (Rel. Int) ^d	Raman ^a	Zuordnung (C _s)	Beschreibung
	Ar-Matrix ^b	I ^c				
	2104,6	3			2 v ₂	
1868	1856,5	78	1910(93)	1827 m	A', v ₁	v(C=O)
	1814,6	1			v ₁	¹³ C
	1763,3	2			v ₂ ⁺ v ₃	
	1240,2	1			2 v ₆	
	1108,9	6			v ₃ ⁺ v ₄	
1068	1057,7	100	1051(100)	1052 vw	A', v ₂	v(C-F)
	1031,4	1			v ₂	¹³ C
	737,5	2		750 w	v ₄ ⁺ v ₅	⁷⁹ Br
	735,9	2				⁸¹ Br
721	717,5	19	720(19)	726 vs	A', v ₃	δ(FCO)
620	620,1	5	630(2,4)	620 w	A'', v ₆	δ oop
398 ^e			382(0,4)	401 vs	A', v ₄	v(C-Br)
335 ^e			340(<0,1)	348 s	A', v ₅	δ(BrCO)

^a Raman-Spektrum aufgenommen in festem Zustand bei -196°C. ^b Intensivste Matrixaufspaltung. ^c Relative integrierte Bandenintensitäten. ^d B3LYP/6-311++G(2d). 100 % = 454 Km mol⁻¹. ^e Ref. [179]

Die berechneten Werte der Bandenlagen und -Intensitäten stimmen, mit der Ausnahme der C=O-Streckschwingung, gut mit den experimentellen überein. Die Stärke der Doppelbindungen wird mit der B3LYP-Methode überschätzt.

4.3.3 Die Photochemie von BrC(O)F

4.3.3.1 UV-Spektrum von BrC(O)F

UV-Spektren von BrC(O)F zwischen 190 – 350 nm wurden in der Gasphase mit einer Auflösung von 2 nm aufgenommen. Aus den UV-Absorptionswerten wurden die Absorptionsquerschnitte berechnet. Das resultierende UV-Spektrum wird in Abbildung 4.6 gezeigt.

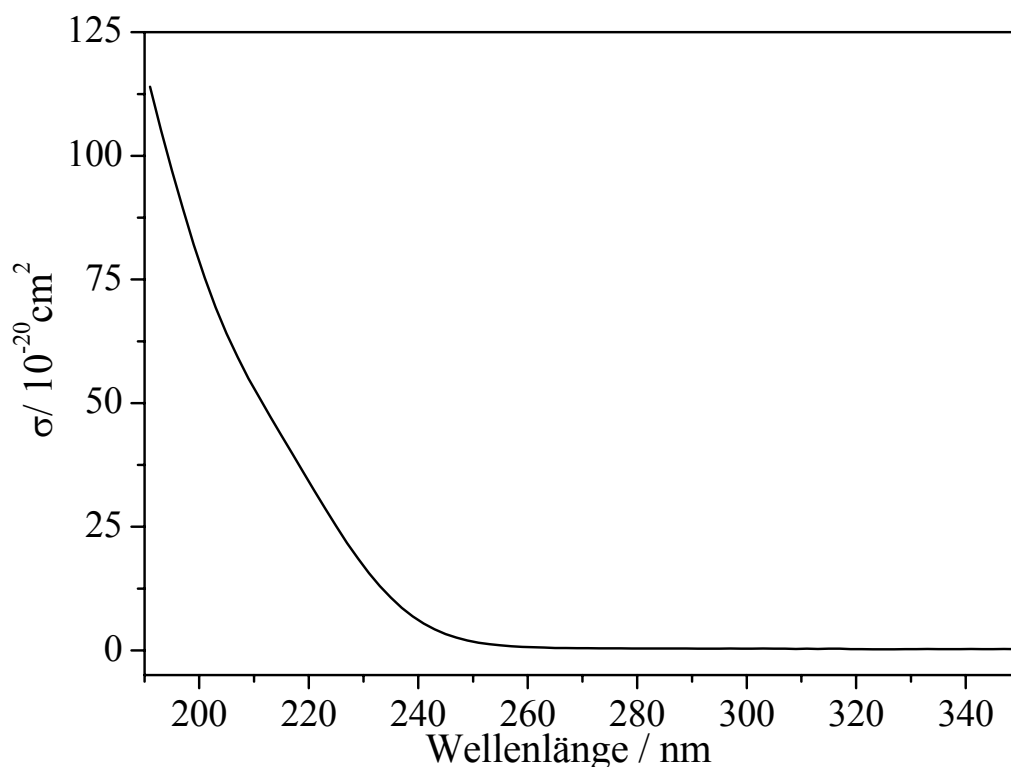


Abbildung 4.6. UV-Absorptionsquerschnitte von BrC(O)F in der Gasphase

Das Spektrum zeigt die langwellige Seite einer Absorptionsbande deren Maximum außerhalb des Detektionsbereiches liegt. Die Querschnittswerte sind im Vergleich zu den Werten von IC(O)F klein (siehe oben). Die Absorption bei 254 nm ist praktisch null, was die Photolyse mit einer Quecksilberlampe bzw. Xe-Lampe erschwert. Um die Verbindung effektiv zu photolysieren muss man eine Quelle benutzen, die unterhalb 200 nm emittiert. Aus diesem Grund wurde die Probe mit einem Excimer-Laser (ArF*) bei 193 nm bestrahlt.

4.3.3.2 Photolyse von matrixisoliertem BrC(O)F

Die Synthese der CO/BrF-Komplexe erfolgte durch Photolyse von in Ar-Matrix isoliertem BrC(O)F. Um eine zuverlässigere Zuordnung der verschiedenen Spezies zu treffen, wurden die experimentellen mit den *ab initio* Ergebnissen (CCSD(T)/6-311+G(2df))^[180] verglichen.

Mehrere Proben von BrC(O)F wurden mit Argon verdünnt (ca. 1:800), bei 15 K ausgefroren und die IR-Spektren aufgenommen. Nach der Bestrahlung der Matrices mit einem 193 nm-Laser (ArF*) konnte man beobachten wie die BrC(O)F-Banden (1836,6;

1020,6; 704,6; 566,2 cm^{-1}) verschwanden und gleichzeitig neue Banden entstanden (2163,3; 2142,0; 2139,6; 2135,6; 2127,7; sehr schwach 661,0; 654,7/653,2; 617,2/616,0) (Abbildung 4.7).

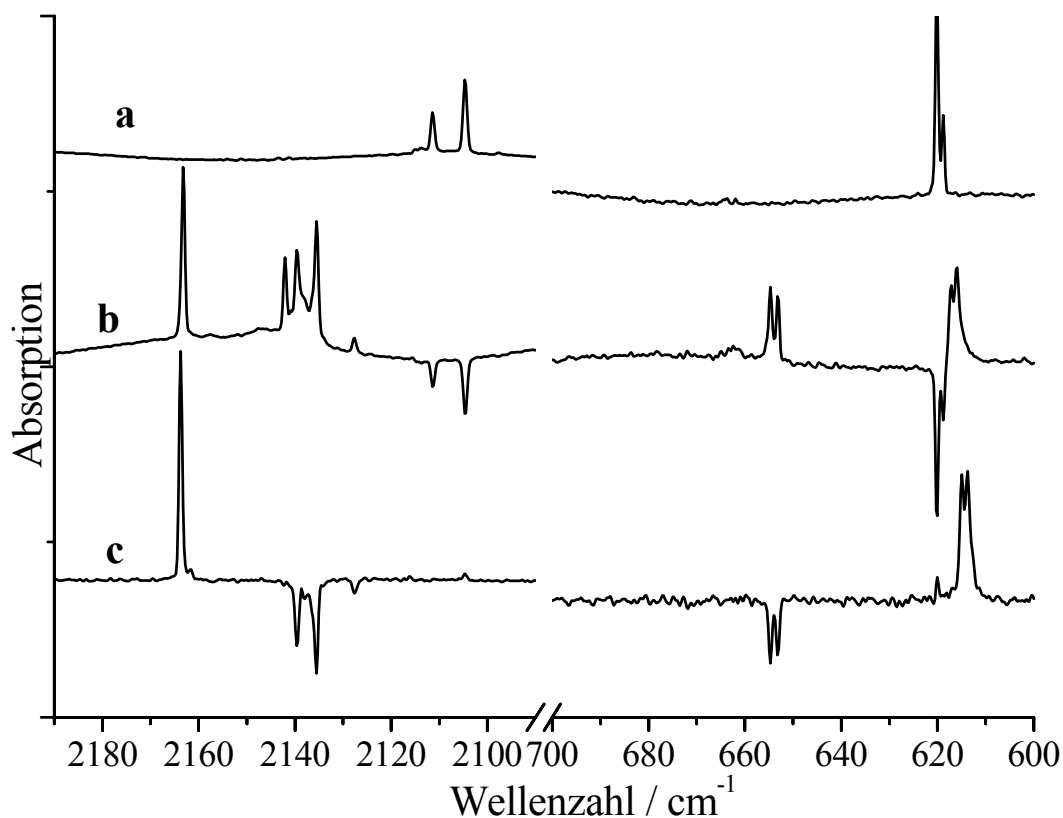


Abbildung 4.7. IR-Spektren der Photolyse von matrixisoliertem BrC(O)F . **a)** IR-Spektrum von BrC(O)F isoliert in Ar-Matrix vor der Photolyse; **b)** Differenz-IR-Spektrum (nach der Photolyse minus vor der Photolyse von BrC(O)F) in Ar-Matrix mit einem 193 nm-Laser; **c)** Differenz-IR-Spektrum der Photolyseprodukte von b nach der Photolyse mit einer Xe-Lampe und einem Kantenfilter ($\lambda \geq 320$ nm).

Die Banden bei 654,7/653,2 bzw. 617,2/616,0 zeigen das typische Isotopenmuster (1:1) von Bromverbindungen ($^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$). Der Ursprung dieser Banden ist durch Komplexbildung gestörtes BrF . Die Lagen der IR-Banden von ungestörten CO und BrF in der Gasphase sowie in Ar-Matrix sind in Tabelle 4.4 zu finden.

Tabelle 4.4. IR-Bandenlangen von CO und BrF isoliert in Ar-Matrix, in der Gasphase und nach ab-initio Rechnungen.

	$^{79}\text{BrF} / ^{81}\text{BrF}$	CO
Gasphase	662,3 / 660,7 ^a	2143,2 ^b
Ar-Matrix	661,0 / 659,5	2138,2
Berechnet^c	658	2161

^a Ref. ^[181]. ^b Ref. ^[182]. ^c Ref. ^[180] CCSD(T)/6-311+G(2df), für ^{79}BrF und ^{12}CO .

Einige der entstandenen Produkte konnten durch weitere Bestrahlung mit dem Licht einer Xe-Lampe in Kombination mit einem Kantenfilter ($\lambda \geq 320$ nm) photolysiert werden. Die Banden bei 2139,6; 2135,6; 2127,7 und 654,7/653,2 cm^{-1} nehmen ab, die Banden bei 2163,3 und 617,2/616,0 cm^{-1} nehmen zu und die Bande bei 2142,0 cm^{-1} bleibt unverändert. Die schwache Bande bei 661,0 cm^{-1} im Spektrum b scheint unverändert. Die stark blauverschobene CO-Bande bei 2163,3 cm^{-1} korreliert über Intensität mit der rotverschobenen BrF-Bande bei 617,2/616,0 cm^{-1} . Diese Banden sind die einzigen, die nach der langwelligen Photolyse ($\lambda \geq 320$ nm) der Produkte b, auf Kosten der anderen $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{BrF})$ wachsen und werden dem stabilsten OC-BrF-Komplex zugeordnet. Im Vergleich zum ungestörten matrixisolierten CO bzw. BrF (Tabelle 4.4) sind die neuen IR-Banden +25,1 bzw. -43,8 cm^{-1} verschoben. Die *ab initio*-Rechnungen sagen entsprechende Verschiebungen nur für den stabilsten OC-BrF-Komplex voraus. In Tabelle 4.5 werden die experimentellen und berechneten Bandenlagen und Verschiebungen für die drei stabilsten CO/BrF-Komplexe zusammen mit den berechneten relativen Energien aufgelistet.

Tabelle 4.5. Berechnete und experimentelle (in Klammern) IR-Verschiebung, $\Delta\nu(\text{CO})$ und $\Delta\nu(\text{BrF})$, für die CO/BrF Komplexe .

Komplex	Schwingung	CCSD(T)/ 6-311+G(2df)	Wellenzahlverschiebung ^[a,b]		Relative Stabilität ^[b] (kcal mol ⁻¹)
			$\Delta\nu(\text{CO})^c$	$\Delta\nu(\text{BrF})^c$	
OC...FBr	1(a')	2161	0(-0.6) ^d		3,5
	2(a')	656		-2(-6.3)	
	3(a')	74			
	4(a')	36			
	5(a')	17			
	6(a'')	20			
OC...BrF	1(Σ_g)	2185	24(25.1)		0,0
	2(Σ_g)	634		-24(-43.8)	
	3(Σ_g)	93			
	4(Π)	221			
	5(Π)	73			
CO...BrF	1(Σ_g)	2151	-10(-10.5)		2,6
	2(Σ_g)	656		-2	
	3(Σ_g)	69			
	4(Π)	84			
	5(Π)	42			

^a $\Delta\nu(\text{CO}) = \nu(\text{CO})_{\text{Kom.}} - \nu(\text{CO})_{\text{Ar}}$; $\Delta\nu(\text{BrF}) = \nu(\text{BrF})_{\text{Kom.}} - \nu(\text{BrF})_{\text{Ar}}$. ^b CCSD(T)/6-311+G(2df). ^c In Klammern sind experimentelle Verschiebungen in Ar-Matrix. ^d Mittelwert.

Die Banden bei 2139,6; 2135,6 und 654,7/653,2 cm⁻¹ (OC-FBr) korrelieren über Intensität miteinander und verschwinden beim Photolysieren mit langwelligem Licht ($\lambda \geq 320$ nm). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass das BrF-Molekül angeregt wird, wobei sich der Komplex in das stabilere OC-BrF umwandelt. Die Doppelbande in CO-Bereich (2139,6; 2135,6) ist wahrscheinlich auf eine Matrixaufspaltung zurückzuführen. Die Wellenzahlverschiebungen im Vergleich zu CO in Ar-Matrix betragen 1,4 und -2,6 cm⁻¹, die Verschiebung des BrF-Moleküls beträgt -6,3 cm⁻¹. Diese Verschiebungen passen nur zu den berechneten Werten für OC-FBr. Die sehr schwache Bande bei 2127,7 cm⁻¹ mit einer Rotverschiebung von -10,5 cm⁻¹ entspricht der Berechnung für den CO-BrF-Komplex ($\Delta\nu_{\text{Ber}} = -10$ cm⁻¹). Im Spektrum könnte hierfür nur die sehr schwache Bande bei 661,0 cm⁻¹ mit $\Delta\nu = 0$ cm⁻¹ in Frage kommen ($\Delta\nu_{\text{Ber}} = -2$ cm⁻¹). Aufgrund der sehr niedrigen Intensität ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Bande dem BrF entspricht. Die Absorption bei 2142,0 cm⁻¹, die nach der langwelligen Photolyse unverändert bleibt, scheint zu keinem der Komplexe zu

gehören. Es könnte sich hier um freies CO handeln, welches durch den Matrixkäfig etwas gestört ist.

Bei Untersuchungen an den CO/BrCl-Komplexen isoliert in Ar-Matrix wird über zwei Formen OC-BrCl und OC-ClBr berichtet.^[167] Die beobachteten Wellenzahlverschiebungen im CO-Bereich betragen $\Delta\nu = + 9,4 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta\nu = - 0,5 \text{ cm}^{-1}$ und die berechneten Rotverschiebungen für BrCl $\Delta\nu = -12,1 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta\nu = - 7,2 \text{ cm}^{-1}$.

4.4 Die Photolyse von ClC(O)F. Untersuchung an CO/ClF-Komplexen.

ClC(O)F wurde nach der bekannten Literaturmethode^[183] hergestellt und durch fraktionierende Kondensation in Vakuum gereinigt.

4.4.1 Die Photochemie von ClC(O)F

4.4.1.1 UV-Spektrum von ClC(O)F

Das bekannte UV-Spektrum von ClC(O)F^[184, 185] wurde reproduziert und ist in Abbildung 4.8 wiedergegeben.

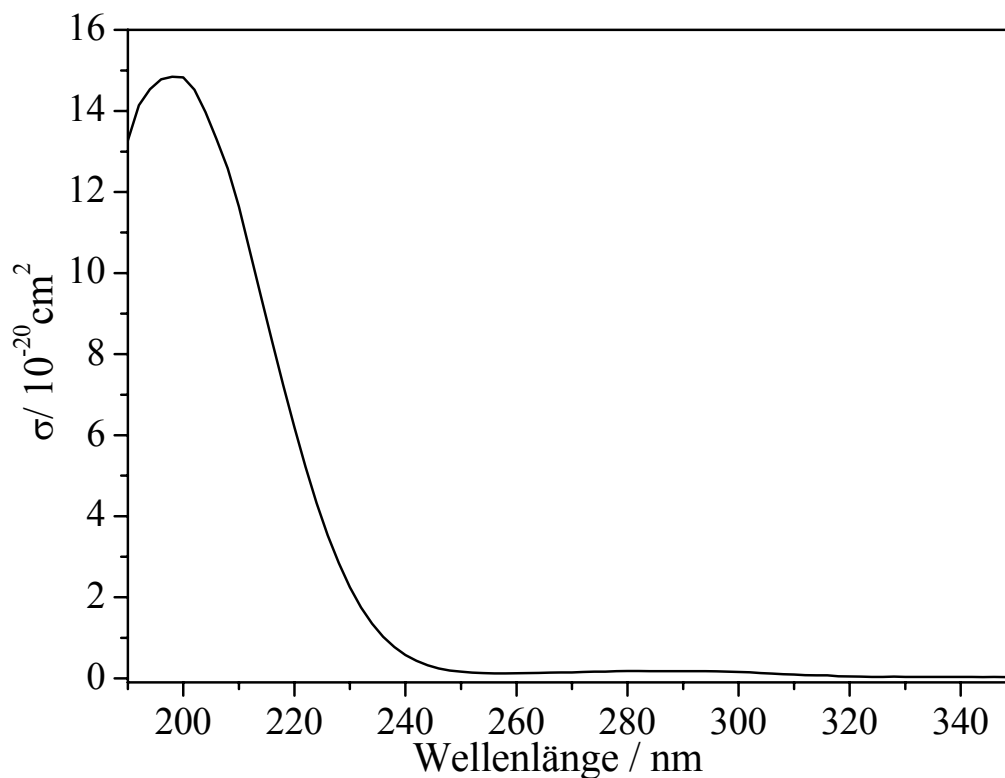


Abbildung 4.8. UV-Absorptionsquerschnitte zur Basis e von ClC(O)F gemessen in der Gasphase bei Raumtemperatur.

Das Spektrum zwischen 190 und 350 nm zeigt eine Bande deren Maximum bei 198 nm liegt. Die Absorptionsquerschnitte sind in Vergleich zu BrC(O)F und IC(O)F sehr klein (Tabelle 4.6).

Tabelle 4.6. Absorptionsquerschnitte von XC(O)F (X = I, Br, Cl)

Wellenlänge [nm]	I [10⁻²⁰ cm²]	Br [10⁻²⁰ cm²]	Cl [10⁻²⁰ cm²]
190	313	114	13
200	183	75	15
210	167	51	12
220	57	32	6
230	53	15	2
240	60	5	1
250	72	1	0
260	72	0	0
270	52	0	0
280	29	0	0
290	15	0	0
300	8	0	0

Aufgrund der kurzwelligen Absorptionsbande und der niedrigen Querschnittswerte wird wie im Falle von BrC(O)F ein 193 nm Laser (ArF*) für die Photolyse von ClC(O)F verwendet.

4.4.1.2 Matrix-Photolyse von ClC(O)F

Der lineare CO/ClF-Komplex wurde bereits durch Mikrowellenspektroskopie^[165] in der Gasphase untersucht.

Das IR-Spektrum von in Argon verdünntem ClC(O)F wurde bei 15 K aufgenommen. Nach der Photolyse mit einem ArF-Laser (193 nm) wurde das IR-Spektrum erneut aufgenommen und als Differenzspektrum (Spektrum nach der Photolyse minus Spektrum vor der Photolyse) abgebildet (Abbildung 4.9).

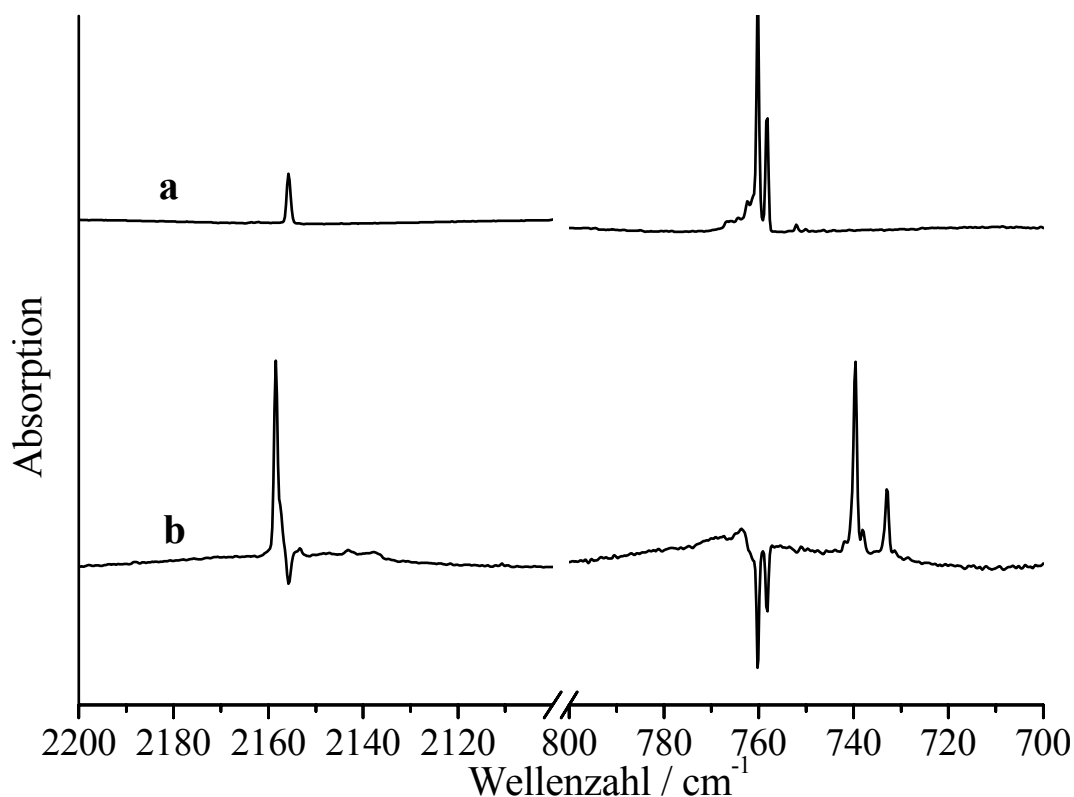


Abbildung 4.9. FTIR-Spektren von ClC(O)F isoliert in Ar-Matrix bei 15 K. **a)** Vor der Photolyse; **b)** Differenzspektrum (Spektrum nach Photolyse minus Spektrum vor Photolyse) der Photolyse mit einem ArF-Laser (193 nm)

Nach der Photolyse von ClC(O)F (2156; 760 cm⁻¹) kann man die Bildung neuer Produktbanden (2158,4; 739,6/ 732,9 cm⁻¹) beobachten. Die Banden im ClF-Bereich, 739,6/ 732,9 cm⁻¹, zeigen ein Intensitätsverhältnis 3:1 typisch für das Chlorisotopomer von einer Spezies, die ein Cl-Atom enthält (³⁷Cl : ³⁵Cl). Die weitere Photolyse der Produkte mit dem Licht einer Xe-Lampe in Kombination mit einem Kaltenfilter ($\lambda \geq 320$ nm) ergab keine Zersetzung bzw. Isomerisierung des Komplexes. Die Wellenzahlverschiebungen dieser Spezies in Vergleich zu ungestörtem CO bzw. ClF (Tabelle 4.7) betragen $\Delta\nu$ (CO) = + 20,2 cm⁻¹ bzw. $\Delta\nu$ (ClF) = - 30,6 cm⁻¹.

Tabelle 4.7. Bandenlängen von CO und ClF isoliert in Ar-Matrix, in der Gasphase und nach *ab initio* Rechnungen.

	$^{35}\text{ClF} / ^{37}\text{ClF}$	CO
Gasphase	773,5 / 766,2 ^a	2143,2 ^b
Ar-Matrix	770,2 / 762,7	2138,2
Berechnet^c	764	2161

^a Ref. [181] ^b Ref. [182] ^c Ref. [180] CCSD(T)/6-311+G(2df), für ^{35}ClF und ^{12}CO .

Die neuen Banden werden dem stabilsten OC-ClF-Komplex zugeschrieben. OC-ClF ist nach quanten-chemischen Rechnungen das stabilste Isomer. Eine Übersicht über die theoretischen und experimentellen Wellenzahlverschiebungen sowie über die relative Stabilität der CO/ClF-Komplexe gibt die Tabelle 4.8.

Tabelle 4.8. Berechnete und experimentelle (in Klammern) IR-Verschiebung, $\Delta\nu(\text{CO})$ und $\Delta\nu(\text{ClF})$, für die CO/ClF Komplexe .

Komplex	Schwingung	CCSD(T)/ 6-311+G(2df)	Wellenzahlverschiebung ^{a,b}		Relative Stabilität ^b (kcal mol ⁻¹)
			$\Delta\nu(\text{CO})^c$	$\Delta\nu(\text{ClF})^c$	
OC-FCI	1(a')	2161	0		1,8
	2(a')	764		0	
	3(a')	74			
	4(a')	35			
	5(a')	16			
	6(a'')	26			
OC-ClF	1(Σ_g)	2180	19(20,2)		0,0
	2(Σ_g)	745		-19(-30,6)	
	3(Σ_g)	81			
	4(Π)	176			
	5(Π)	63			
CO-ClF	1(Σ_g)	2154	-7		1,2
	2(Σ_g)	762		-2	
	3(Σ_g)	65			
	4(Π)	79			
	5(Π)	41			

^a $\Delta\nu(\text{CO}) = \nu(\text{CO})_{\text{Kom.}} - \nu(\text{CO})_{\text{Ar}}$; $\Delta\nu(\text{ClF}) = \nu(\text{ClF})_{\text{Kom.}} - \nu(\text{ClF})_{\text{Ar}}$. ^b CCSD(T)/6-311+G(2df). ^c In Klammern sind experimentelle Verschiebungen in Ar-Matrix. ^d Mittelwert.

Bei den oben beschriebenen CO/XF-Komplexen handelt sich um molekulare Spezies, bei denen CO als Lewis-Base und XF als Lewis-Säure fungiert. Die Bildung der Komplexe wird begünstigt, wenn das größere bzw. weniger elektronegative Halogen (Cl, Br, I) mit den freien Elektronenpaar am C des CO wechselwirkt. Als Konsequenz erwartet man eine Stabilitätsreihe innerhalb der Interhalogene: CO/IF > CO/BrF > CO/ClF. Die hohe Elektronegativität des Fluoratoms ist ein wichtiger Faktor bei der Übertragung und Delokalisierung der Ladung. Die berechnete Stabilität ist in allen drei Fällen OC-XF > CO-XF > OC-FX > CO-FX. Die Rechnungen zeigen auch, dass je stabiler ein Komplex ist desto größer ist die Wellenzahlverschiebung in Vergleich zu ungestörtem CO und XF. Dies wird vor allem bei der $\nu(\text{CO})$ -Schwingung deutlich. Das jeweils stabilste Isomer, OC-XF, zeigt eine Blauverschiebung für $\nu(\text{CO})$ und eine entsprechende Rotverschiebung für $\nu(\text{XF})$. Nur im Fall von CO/BrF konnte man drei Isomere experimentell beobachten. Beim CO/ClF wurde nach Laser-Photolyse von ClC(O)F nur eine Form gebildet. Bei den CO/IF- und CO/BrF-Komplexen wurden zwei Isomere beobachtet, das stabilste und das dritt stabilste, OC-XF und OC-FX. Dies ist vermutlich auf einen kinetischen Effekt im Matrixkäfig zurückzuführen, da die Bildung von CO-XF die Umlagerung von zwei Atomen erfordert, was auch erklären würde, warum es im Fall von Iod überhaupt kein Anzeichen für CO-IF gibt. Durch Photolyse mit langwelligem Licht ($\lambda \geq 320 \text{ nm}$), konnte die Isomerisierung (z. B. OC-FBr in OC-BrF) und im Fall von CO/IF die Bildung der Ausgangssubstanz IC(O)F beobachtet werden.

4.5 Experimentelles

4.5.1 Präparation von IC(O)F

Die Reaktionsapparatur bestand aus drei nacheinander geschalteten U-Rohrfallen, die mit Normschliffen (NS 14,5) und Young-Ventilen versehen waren. Ein langsamer CO-Strom ($5\text{-}10 \text{ ml min}^{-1}$) wurde durch die erste U-Falle geleitet (12 h), in der sich eine Mischung aus IF₅: 2 I₂ bei 90 °C befand. Die Produkte wurden unmittelbar danach bei -30 °C (I₂ und IF₅) und -183 °C (IC(O)F, C(O)F₂, CO₂ und SiF₄) aufgefangen. Das nach 3 Stunden angesammelte Rohprodukt wurde durch fraktionierende Kondensation bei -90, -120 und -196 °C aufgetrennt. Dieser Vorgang wurde mehrmals mit dem Inhalt der Falle bei -120 °C wiederholt. Die Ausbeute betrug 2 g IC(O)F, entsprechend ca. 5 % bezogen auf eingesetztes CO. Die Reinheit der Probe wurde durch ¹³C- und ¹⁹F-NMR ermittelt (> 98 %).

4.5.2 Präparation von BrC(O)F

BrC(O)F wurde in einer Stahl-Vakuummappatur synthetisiert. In einen 1L-Stahlreaktor wurden 100 mbar (4,1 mmol) Br₂ expandiert. Anschließend wurde eine äquimolare Menge F₂ langsam bis zu einem Gesamtdruck von 200 mbar hineingeleitet. Zum Reaktionsprodukt BrF wurde gasförmiges CO addiert (100 mbar) und der Verbrauch durch die Druckabnahme verfolgt. Nachdem keine Druckabnahme mehr zu beobachten war, wurde weiteres CO zugegeben bis zu einem Gesamtdruck von 350 mbar und fünf Minuten gewartet. Nach dieser Zeit wurde der Reaktor mit flüssigem Stickstoff auf – 196 °C gekühlt und überschüssiges CO abgepumpt. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt und das gesammelte Produkt durch fraktionierende Kondensation gereinigt. Die Auftrennung des Produktes erfolgte in einer Vakuummappatur aus Glas mit drei nacheinander verbundenen U-Fallen bei – 100, – 130 und – 196 °C. BrC(O)F kondensiert in der Falle bei – 130 °C. Die Ausbeute bezogen auf Br₂ betrug ca. 70 %.

5 Bis(perfluormethyl)dicarbonat, CF₃OC(O)OC(O)OCF₃

5.1 Einführung

Bis(perfluormethyl)dicarbonat, CF₃OC(O)OC(O)OCF₃, war der letzte unbekannte Vertreter der Verbindungsreihe CF₃OC(O)O_xC(O)OCF₃ (x = 0-3), die aus CF₃-Radikalen, CO und O₂ zugänglich sind.

Neben den CF₃O-Verbindungen ist die analoge F-Verbindungsserie FC(O)O_xC(O)F (x = 0-3) bekannt. Die entsprechenden Verbindungspaare mit F- bzw. CF₃O-Substituent sind in der Regel isostrukturell. Aufgrund der Elektronegativität wird die CF₃O-Gruppe oft als „Pseudofluoratom“ bezeichnet. Durch Reduktion von FC(O)OOC(O)F mit CO bei 60 °C gelang die Synthese vom Fluorameisensäureanhydrid, FC(O)OC(O)F.^[110]



Es stellte sich die Frage, ob eine analoge Reduktion von CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ stattfinden könnte. Das Ergebnis dieser Reaktion war jedoch eine Mischung von verschiedenen CF₃O-haltigen Produkten (u.a. CF₃OC(O)C(O)OCF₃, CF₃OOCF₃) und CO₂. Die gesuchte Substanz konnte nicht identifiziert werden. Der Grund dafür lag an der vergleichsweise hohen Stabilität des perfluorierten Peroxids und der hohen Geschwindigkeit mit der CO₂ aus dem Intermediat CF₃OCO₂ abgespalten wird. Die Bindungsenergien von FC(O)O-OC(O)F und CF₃OC(O)O-OC(O)OCF₃ betragen 96 kJ mol⁻¹^[186] bzw. 119 kJ mol⁻¹.^[80] Somit sind höhere Temperaturen notwendig, um eine genügende Konzentration an CF₃OCO₂-Radikalen. Die Zersetzung von FCO₂ (Gl. 5.2) ist endotherm (20 kJ·mol⁻¹) und benötigt eine Aktivierungsenergie von 87,5 kJ mol⁻¹.^[47] Im Falle von CF₃OCO₂-Radikalen ist der Zerfall exotherm (-35 kJ mol⁻¹) mit einer Aktivierungsenergie von nur 50 kJ mol⁻¹.^[40] Unter den oben genannten Bedingungen (60°C; Überschuss von CO) ist das Fluorformylperoxid ausreichend in FCO₂-Radikalen dissoziiert (Gl. 5.1). Diese Radikale sind teilweise weiter in F + CO₂ dissoziiert, wodurch nach Reaktion von F-Atomen mit CO (Gl. 5.3), FCO-Spezies entstehen. Im Fall von CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ sind bei 60°C auch

genügend CF_3OCO_2 -Radikale vorhanden aber die Decarboxylierung erfolgt aber sehr schnell (es wird eine Geschwindigkeitskonstante größer als 10^3 s^{-1} angenommen)^[48] und sie sind somit nicht in der Lage, mit $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})$ -Radikalen zu reagieren. Eine detaillierte Beschreibung der Kinetik und Produkte der Zersetzung von Bis(perfluormethyl)peroxydicarbonat mit CO , N_2 und NO ist in der Literatur zu finden.^[80] Weitere Versuche wurden mit dem entsprechenden Trioxid, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, fortgesetzt.

5.2 Synthese von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$

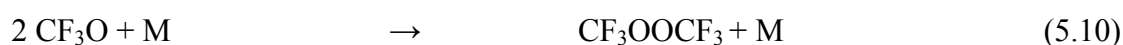
Die O–O-Bindungsenergie im $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ beträgt $86,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[85] und ist damit um 30 % kleiner als die des Peroxids. Die niedrigere Bindungsenergie ermöglicht die Erzeugung von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OO}$ und CF_3OCO_2 -Radikalen bei etwa $0 \text{ }^\circ\text{C}$. Die $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OO}$ -Radikale gehen eine Selbstreaktion unter Abspaltung von Sauerstoff ein (Gl. 5.5):

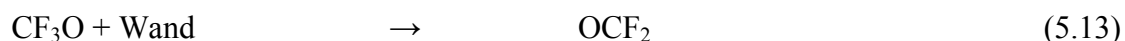


Die genaue Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion ist noch nicht experimentell bestimmt worden. Man nimmt, durch Vergleich mit anderen Alkylperoxyradikalen,^[48, 187] einen Wert in der Größenordnung von $10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ an. Die Anwesenheit dieser Spezies und der Überschuss an CO (siehe experimentelle Beschreibung) ermöglichen die Bildung von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})$ -Radikale bevor alle CF_3OCO_2 -Radikale in CF_3O und CO_2 zerfallen sind. Folgender Reaktionsmechanismus wird vorgeschlagen:



Einige konkurrierende Reaktionen führen zur Bildung von stabilen Nebenprodukten:





Das erhaltene Produkt ist eine klare farblose Flüssigkeit die bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erstarrt. Es ist stabil gegen thermischen Zerfall bei Raumtemperatur, aber hydrolyse-empfindlich. Eingeschmolzen in Glasampullen kann es für Wochen bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

5.3 Struktur

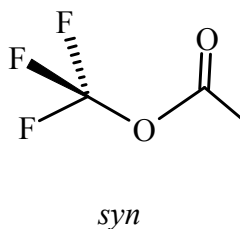
Die Anordnung der 5 verschiedenen Diederwinkel in CF₃OC(O)OC(O)OCF₃ ergibt eine Anzahl von 10 unterschiedlichen Konformeren (*syn/anti*) für diese Spezies. Um die Untersuchung der Rotamere zu erleichtern und die thermodynamisch stabileren zu identifizieren, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.

5.3.1 DFT-Rechnungen

Strukturelle Parameter sowie die Energie und Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Gaussian 98 Programmpaket^[188] unter Anwendung der B3LYP-Methode und des 6-311G(d) Basissatzes berechnet.

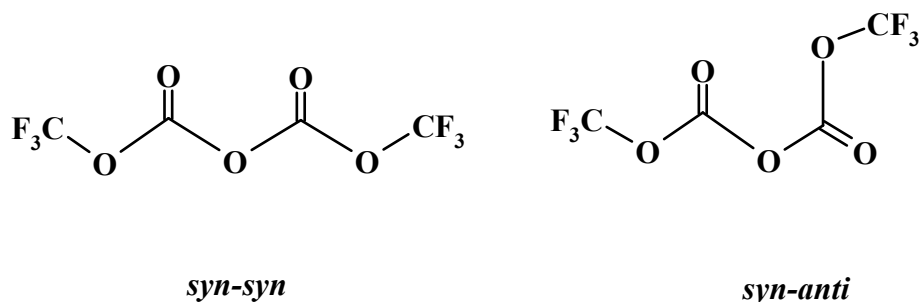
Basierend auf frühere Ergebnisse für Moleküle, die die CF₃OC(O)-Einheit enthalten,^[139, 140] weißt man, dass die CF₃-O-Gruppe normalerweise gegenüber der C=O-Gruppe eine relative *syn*-periplanar Orientierung annimmt, mit der CF₃-Gruppe in gestaffelter Konfiguration gegenüber der O-C(O)-Bindung (Schema 5.1). Mit dieser Ausgangskonfiguration für beide CF₃OC(O)-Einheiten, werden die restlichen Diederwinkel geändert und die entsprechende optimierte Geometrie sowie Energie und Schwingungsfrequenzen berechnet.

Schema 5.1. Ausgangskonfiguration für die CF₃OC(O)-Gruppe mit relativer *syn*-Orientierung



Die Rechnungen konvergieren in zwei Energieminima ohne imaginäre Frequenzen. Die zwei entsprechenden Konformationen werden durch die relative Orientierung der Atome um die zentrale C(O)–O–C(O)-Einheit als *syn-syn* und *syn-anti* bezeichnet (Schema 5.2).

Schema 5.2



Das *syn-syn* Konformer wird um 3 kJ mol^{-1} (ΔG°) stabiler als *syn-anti* berechnet. Diese freie Enthalpie liegt damit in der Größenordnung von der berechneten Energiedifferenz für die beiden Konformere von FC(O)OC(O)F , $\Delta G^\circ = 6,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[189] Die optimierte Konfiguration der stabileren *syn-syn*-Form zeigt eine C_2 -Symmetrie mit $\varphi_1(\text{C2-O3-C3-O4}) = \varphi_2(\text{C3-O3-C2-O2}) = -25,1^\circ$ (siehe Abbildung 5.3 für Atomnummerierung). Das *syn-anti*-Rotamer weist C_1 -Symmetrie auf, mit $\varphi_1 = -13,5$ und $\varphi_2 = 130,0^\circ$. Aus der berechneten Energiedifferenz würde man in einer äquilibrierten Probe bei Raumtemperatur einen Anteil an dem energetisch höher liegenden Konformer von 20 % erwarten, dennoch wurden weder in den Gasphasen- noch in Matrix-IR-Spektren Hinweise für mehr als ein Konformer gefunden. Ferner ist die *syn-syn*-Konformation die einzige Struktur, die laut Röntgenstrahlbeugung an Einkristallen vorliegt (siehe unten).

5.3.2 Röntgenstrahldiffraktometrie

Die Struktur von $\text{CF}_3\text{OC(O)OC(O)OCF}_3$ wurde durch Röntgenstrahlbeugung an einem Einkristall bestimmt. Trotz der ca. 20% Perfluormethyloxalat, $\text{CF}_3\text{OC(O)C(O)OCF}_3$, welches die Probe enthielt, gelang bei -25°C die Züchtung reiner Kristalle. Dazu wurden einige mg der Substanz in eine Glasampulle mit 6 mm Durchmesser im Vakuum eingeschmolzen und 5 Wochen bei -25°C gelagert. Um eine mögliche Zersetzung der Kristalle während der

Handhabung und Messung zu verhindern, wurden die Kristalle in einem kaltem Stickstoffstrom (-40 °C) unter dem Mikroskop ausgesucht^[190] und bei -80 °C gemessen. Diese Messung und die Auswertung der Daten wurden durch T. Berends (Universität Dortmund) durchgeführt.

Bis(perfluormethyl)dicarbonat kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe, *P* 2/1 (*c*). Die Zelleinheit besitzt die Dimensionen *a* = 4.9345(10) Å, *b* = 7.5549(15) Å, *c* = 20.5427(41) Å, β = 95.76(3)°. Die weiteren kristallographischen Angaben sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben.

Tabelle 5.1. Kristallographische Daten von CF₃OC(O)OC(O)OCF₃

Formellgewicht	242,03
Kristallsystem,	Monoklin,
Raumgruppe	<i>P</i> 1 21/ <i>c</i> 1 (No. 14)
Daten	CCDC 270622
Messtemperatur [K]	193
Farbe	Farblos
Kristalldimensionen [mm ³]	0,3 x 0,1 x 0,1
Zelldimensionen:	
<i>a</i> [Å]	4.934(10)
<i>b</i> [Å]	7.555(15)
<i>c</i> [Å]	20.543(41)
β [°]	95.76(3)
Zellvolumen: <i>V</i> [Å ³]	761.96(232)
Z-Wert	4
ρ_{calc} [g·cm ⁻³]	2.110
<i>R</i> _{<i>I</i>} , (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) ^[a]	0.0354
<i>R</i> _{<i>I</i>} , (all data)	0.0697
w <i>R</i> ₂ , (all data) ^[b]	0.0722

$$[a] R_1 = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|, [b] R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2],$$

$$\text{Gewichtsschema } w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}, P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3, a = 0.0351, b = 0.0000$$

Die Verbindung liegt im festen Zustand in Form eines einzigen Konformeres vor. Die gemessene Struktur (Abbildung 5.3) zeigt eine leicht verzerrte C₂-Symmetrie. Die Verzerrung ist wahrscheinlich auf Packungseffekte zurückzuführen. In Übereinstimmung mit den Rechnungen befinden sich die CF₃-Gruppen in einer gestaffelten Konfiguration gegenüber den C=O-Gruppen ($\varphi(\text{FCOC}) = 179,11^\circ$). Die relative Orientierung der C=O-Einheiten um der (O)C-O-C(O)-Bindung ist *syn*. Die Diederwinkel, die aus der Zentralkette resultieren sind $\varphi(\text{C2-O3-C3-O5}) = 160,9^\circ$ und $\varphi(\text{C3-O3-C2-O1}) = 167,1^\circ$. Einige experimentelle und berechnete geometrische Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

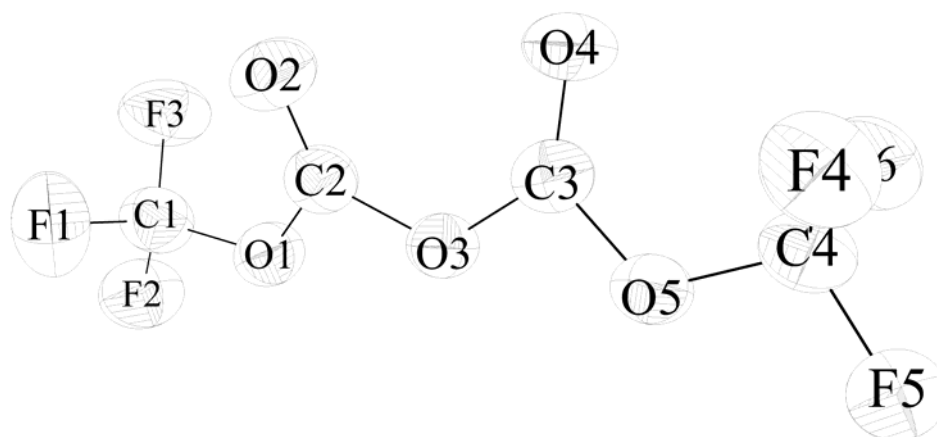


Abbildung 5.3. Kristallstruktur von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$

Tabelle 5.2. Experimentelle und berechnete Strukturparameter für $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$.

Parameter ^a	Experimentell ^b	Berechnet ^c
C-F	1.307 (6)	1.325
C1-O1	1.375 (18)	1.390
O1-C2	1.353 (5)	1.362
C2-O2	1.172 (6)	1.180
C2-O3	1.363 (10)	1.371
F2-C1-O1	106.40 (1)	105.9
F1-C1-O1	111.76 (1)	111.4
O1-C2-O3	103.49 (1)	104.1
C2-O3-C3	118.47 (1)	118.8
O1-C2-O2	127.93 (1)	128.1
F2-C1-O1-C2	179.11 (1)	179.2
C1-O1-C2-O3	177.66 (1)	175.1
O1-C2-O3-C3	167.14 (1)	157.3
O5-C3-O3-C2	160.87 (1)	157.3
C2-O3-C3-O4	-13.68 (2)	-25.1
C3-O3-C2-O2	-21.89 (2)	-25.1

^a Abstände in Å, Winkel in Grad. ^b Röntgenstreuung von Einkristall bei -80°C .

^c B3LYP /6-311 G(d).

Die strukturelle Untersuchung an ähnlichen Verbindungen wie das Oxalat, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$, wurde bereits unternommen.^[140] Bei dem Oxalat konnte man durch

Elektronenbeugung in der Gasphase (GED) feststellen, dass es aus einer Mischung von zwei Konformeren, *syn*- und *anti*-periplanar, besteht. Im festen Zustand befinden sich vier unabhängige und kristallographisch zentrosymmetrisch Moleküle in der Elementarzelle. Die gemessenen mittleren Abstände für CF₃OC(O)C(O)OCF₃ sind etwas länger als für CF₃OC(O)OC(O)OCF₃.

5.4 Spektroskopische Charakterisierung

Die meisten Nebenprodukte in der Synthese von CF₃OC(O)OC(O)OCF₃ weisen bei – 70 °C einen höheren Dampfdruck auf als das Zielmolekül auf und konnten somit durch fraktionierende Kondensation vom Hauptprodukt abgetrennt werden (siehe experimentelle Beschreibung). CF₃OC(O)C(O)OCF₃ zeigt aber einen ähnlichen Dampfdruck wie CF₃OC(O)OC(O)OCF₃. Zahlreiche Versuche beide Substanzen durch fraktionierende Kondensation zu trennen schlugen fehl und es konnten daher keine zuverlässigen Siede- und Schmelzpunkte bestimmt werden. CF₃OC(O)OC(O)OCF₃ konnte durch langsame fraktionierende Kondensation nur bis ca. 80 % angereichert werden. Wahrscheinlich spielt hier die Bildung eines Azeotrops eine Rolle. Aus diesem Grund wurde auch reines Perfluormethyloxalat spektroskopisch untersucht, um durch Subtraktion die Spektren von CF₃OC(O)OC(O)OCF₃ zu erhalten.

5.4.1 NMR-Spektren

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von CF₃OC(O)C(O)OCF₃ wurde bereits gemessen.^[191] Die ¹³C-chemische Verschiebung war aber nicht bekannt. Die Probe, die sowohl CF₃OC(O)OC(O)OCF₃ als auch CF₃OC(O)C(O)OCF₃ enthielt, wurde in reinem Zustand mit CD₃CN/CCl₃F als externem Lock gemessen. Eine weitere Probe wurde in CD₂Cl₂ gelöst, um einen direkten Vergleich mit früheren Messungen^[85] zu ermöglichen. In der Tabelle 5.3 sind chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten für beide Spezies zusammen mit verwandten Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 5.3: ^{19}F - und ^{13}C -Verschiebung und Kopplungskonstanten für $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$ und verwandten Verbindungen, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{R}$

R	$\delta^{19}\text{F}(\text{CF}_3)/$ ppm	$\delta^{13}\text{C}(\text{CF}_3)/$ ppm	$\delta^{13}\text{C}(\text{CO})/$ ppm	$^1J_{\text{CF}}/$ Hz	$^3J_{\text{CF}}/$ Hz
F^{a}	-60,4	118,6	136,9	269,8	2,8
OCF_3^{a}	-60,3	118,7	140,6	266,8	2,6
OOCF_3^{a}	-61,6	119,8	144,6	268,0	2,3
$\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3^{\text{a}}$	-61,3	119,9	145,5	268,7	2,3
$\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3^{\text{a}}$	-61,3	119,9	145,7	268,7	2,3
$\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3^{\text{b,c}}$	-58,5	120,0	146,2	270,3	
$\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3^{\text{d}}$	-61,3	119,5	139,3	267,8	2,7
$\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3^{\text{c,d}}$	-59,4	119,3	139,1		
$\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3^{\text{d}}$	-60,3	119,9	147,2	269,4	
$\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3^{\text{c,d}}$	-58,4	119,7	147,2		

[a] Ref. ^[109], Reine Substanz gemessen bei -30 °C, mit CDCl_3 und CCl_3F als externer Lock und Standard. $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{F}$ gemessen bei -40 °C in $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_3\text{F}$ -Lösung.

[b] Ref. ^[85], gemessen in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_3\text{F}$ -Lösung bei -78 °C

[c] aufgelöst in CD_2Cl_2

[d] Diese Arbeit. Die reine Substanz wurde gemessen mit $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CCl}_3\text{F}$ als externer Standard und Lock bei Raumtemperatur.

Auffällig ist, dass alle ^{19}F -Verschiebungen der CF_3O -Gruppen innerhalb 1,3 ppm liegen und typische Werte zwischen -60,3 und -61,6 ppm zeigen. Die ^{13}C -Verschiebungen sinken je elektronegativer R ist. Die abweichenden Werte von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ ^[85] sind wahrscheinlich auf verschiedene Lösemittel (CD_2Cl_2) zurückzuführen. Innerhalb der Verbindungsserie $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}_x\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$, mit $x = 1-3$, wird für $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$ bei der ^{13}C -Verschiebung der Carbonylgruppe ein deutlicher Sprung beobachtet. Ein Sauerstoffatom als Brücke zwischen $\text{C}(\text{O})$ -Gruppen scheint einen stärkeren elektronenziehenden Effekt zu haben als eine Peroxy- oder Trioxy-Gruppe. Das $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$, ohne Sauerstoff zwischen den Carbonylgruppen, zeigt die höchste ^{13}C -Verschiebung. Die gleichen Trends wurde bei der Verbindungsserie, $\text{FC}(\text{O})\text{O}_x\text{C}(\text{O})\text{F}$ ($x = 0-3$) beobachtet.^[106]

5.4.2 Schwingungsspektren

Die gerechnete stabilste Konfiguration, die der durch Röntgenstrahlbeugung gemessenen Struktur entspricht, besitzt C_2 -Symmetrie. Für diese Symmetrie werden 39 IR-

und Raman- aktive Fundamentalschwingungen erwartet, mit der irreduziblen Darstellung: $\Gamma_{\text{vib}} = 20 \text{ A (IR, Ra)} + 19 \text{ B (IR, Ra)}$. Nach der Subtraktion der entsprechenden Absorptionsbanden von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$ mit Hilfe von Referenzspektren, war es nicht möglich, alle Schwingungen direkt aus den IR- und Raman-Spektren zu identifiziert. Die Zuordnung der Banden wurde mit Hilfe von Verschiebungsvektoren und durch Vergleich mit bekannten Gruppenfrequenzen durchgeführt.

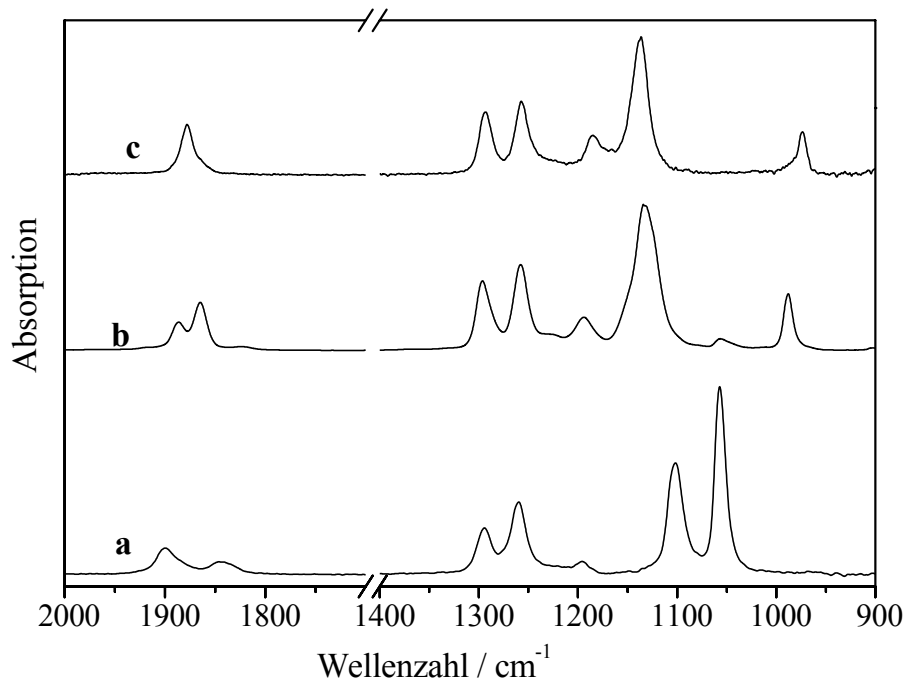


Abbildung 5.4. FTIR-Spektren von Gasförmigen (a) $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$; (b) $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ und (c) $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3$.

In Abbildung 5.4 werden die IR-Spektren der gasförmigen Verbindungen $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}_x\text{C}(\text{O})\text{OCF}_3$ ($x = 1-3$) miteinander verglichen. In der $\text{C}=\text{O}$ - Schwingungsregion um 1900 cm^{-1} , beobachtet man einen interessanten Effekt. Wenn die Anzahl von Sauerstoffatomen zwischen beiden $\text{C}=\text{O}$ -Oszillatoren steigt, nimmt der Abstand $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$ aufgrund geringer werdender Schwingungskopplung ab. Bei allen drei Spezies die den $\text{OC}(\text{O})\text{O}$ -Rest enthalten, ist der Mittelwert der beiden $\nu(\text{CO})$ -Bandlagen praktisch identisch ($\nu_{\text{m}} = 1876 \text{ cm}^{-1}$). Bei der $\text{FC}(\text{O})\text{O}_x\text{C}(\text{O})\text{F}$ Verbindungsserie ($x = 1-3$) mit ähnlichen geometrischen Eigenschaften, beobachtet man denselben Trend aber mit einer größeren Aufspaltung $\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}}$.^[110, 189]

Die Banden, die den CF_3 -Streckschwingungen entsprechen ($1260\text{-}1295\text{ cm}^{-1}$) sind für die drei Verbindungen innerhalb der Reihe $x = 1\text{-}3$ gleich. Der größte Unterschied zwischen den Spektren besteht in einer starken Absorption von $\text{CF}_3\text{OC(O)OC(O)OCF}_3$ bei 1056 cm^{-1} , die als charakteristisches Merkmal für ein Dicarbonat identifiziert wurde. Diese entspricht einer stark gekoppelten C–O–C- Streckschwingung, wie sie auch in anderen ähnlichen Verbindung auftritt (z.B. 1052 cm^{-1} für $\text{CF}_3\text{C(O)OC(O)CF}_3$). Peroxid und Trioxid zeigen im Gegenteil zum Dicarbonat eine O–O- Streckschwingung bei 970 bzw. 988 cm^{-1} . Weitere Banden wurden durch Vergleich mit berechneten Lagen und Intensitäten zugeordnet. Experimentelle und berechnete Werte werden in Tabelle 5.4 angegeben.

Tabelle 5.4. Experimentelle und berechnete Bandenlagen [cm⁻¹] und relative Bandenintensitäten von CF₃OC(O)OC(O)OCF₃.

IR ^b (I)	Experimentell		Berechnet ^a		Zuordnung.(C ₂)/ Beschreibung		
	Raman ^c	Position (I _{IR})	Position (I _{IR})	(I _{IR})			
1900 (15)	1897 m	1954 (20)	(60)	v ₁	A	v _s CO	
1846 (7)	1831 w	1881 (4)	(17)	v ₂₁	B	v _{as} CO	
1293 (30)	}	1290 (3)	(3)	v ₂₂	B	v _{as} CF ₃	
		1286 (9)	(9)	v ₂	A	vCF ₃	
1259 (48)	}	1268 (11)	(4)	v ₃	A	vCF ₃	
		1243 (18)	(5)	v ₂₃	B	v _{as} CF ₃	
		1241 (3)	(6)	v ₄	A	v _s CF ₃	
		1240 (5)	(2)	v ₂₄	B	vCF ₃	
		1181 (0.1)	(12)	v ₅	A	v _s CF ₃ -O	
1100 (67)		1105 (17)	(2)	v ₂₅	B	v _{as} CF ₃ -O	
1057 (100)		1045 (100)	(4)	v ₂₆	B	vC-O-C	
964 (2)	962 s	965 (0.4)	(71)	v ₆	A	vO-C(O)-O	
	922 vs	916 (<0.1)	(100)	v ₇	A	vO-C(O)-O	
876 (1)	810 m	876 (0.5)	(2)	v ₂₇	B		
		816 (<0.1)	(18)	v ₈	A	δ _s CF ₃	
		784 (0.4)	(<1)	v ₂₈	B		
		763 (2)	(2)	v ₂₉	B	γ (oop)	
		730 (<0.01)	(5)	v ₉	A	γ (oop)	
		689 m	681 (0.3)	(11)	v ₁₀	A	
		616 m	620 (1.5)	(7)	v ₃₀	B	
			610 (<0.01)	(13)	v ₁₁	A	
			609 (0.2)	(14)	v ₃₁	B	
		565 m	556 (<0.01)	(12)	v ₁₂	A	
		555 m	552 (0.3)	(23)	v ₃₂	B	
		433 w	435 (0.2)	(<1)	v ₃₃	B	
			430 (<0.01)	(6)	v ₁₃	A	
			411 (<0.01)	(2)	v ₃₄	B	
			386 (<0.01)	(3)	v ₁₄	A	
361 w	368 (0.1)		(13)	v ₃₅	B		
256 (<0.01)	(7)		v ₁₅	A			
211 m	201 (<0.01)	(14)	v ₁₆	A			
	176 (<0.01)	(<1)	v ₃₆	B			
	116 (<0.01)	(1)	v ₃₇	B			
	107 (<0.01)	(2)	v ₁₇	A			
	100 (<0.01)	(3)	v ₁₈	A			
	83 (<0.01)	(3)	v ₃₈	B			
	47 (<0.01)	(<1)	v ₁₉	A			
	27 (<0.01)	(<1)	v ₃₉	B			
	25 (<0.01)	(1)	v ₂₀	A			

^a *Syn-syn* Konformer, B3LYP 6-311 G(d). Relative IR-Intensität 100 % = 2999 km mol⁻¹; Raman-Intensität 100% = 12.7 Å⁴ amu⁻¹. ^b IR-Spektrum gemessen in der Gasphase. In Klammern: relative Intensität. ^c Raman-Spektrum: Festkörper bei -196°C.

5.5 Experimentelles

5.5.1 Synthesen

5.5.1.1 Synthese von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$

Als Ausgangssubstanz für die Synthese von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$ wurde $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ in ausreichender Menge nach einer Literaturvorschrift^[85] hergestellt. Dazu wurde eine Vakuumapparatur aus Glas verwendet, die mit einer Gasküvette im Probenraum eines FTIR-Spektrometers verbunden war. Die Apparatur wurde über einen Welleschlauch aus Edelstahl mit einem 5 L-Kolben verbunden. In dem 5 L Kolben befand sich eine mit Wasser gekühlte Niederdruck-Quecksilberlampe (15 W, TK 15; Heraeus). Nacheinander wurden 5 mbar (1 mmol) $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$, 150 mbar (30 mmol) CO und 300 mbar (62 mmol) O_2 in den Kolben eingelassen. Anschließend wurde der Kolben mittels eines Ethanol-Kältebades und eines Kryostats auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert und die Lichtquelle ($\lambda = 254\text{ nm}$) eingeschaltet. Der Reaktionsablauf ließ sich durch Entnahme kleiner Proben IR-spektroskopisch verfolgen. Nach 5 h war das $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$ nahezu verbraucht. Die Lampe wurde ausgeschaltet und durch Zugabe von Trockeneis zum Ethanolbad die Gasmischung auf ca. $-60\text{ }^\circ\text{C}$ heruntergekühlt. Der gasförmige Inhalt des Kolbens wurde in drei, mit flüssigem Stickstoff, gekühlten U-Rohr-Fallen überführt und dabei die nicht kondensierbaren Gase abgepumpt. In den U-Fallen befanden sich eine Reihe von IR-spektroskopisch identifizierbaren Nebenprodukten wie CO_2 , COF_2 , SiF_4 , CF_3OOCF_3 , $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOCF}_3$, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ und $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{CF}_3$. Das Trioxid (0,5-0,6 mmol) verblieb bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ an den Wänden des Kolbens. Die Ausbeute betrug ca. 60 % bezogen auf das umgesetzte Trifluoressigsäureanhydrid.

5.5.1.2 Synthese von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$

Das Trioxid, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$, blieb aufgrund des niedrigeren Dampfdrucks bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ im Reaktionskolben. Anschließend wurden 150 mbar CO in das Gefäß hineinexpandiert und die Temperatur auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Über 20 Stunden wurde der Verbrauch von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ durch Entnahme kleiner Portionen des Gasgemisches anhand der charakteristischen Bande bei 970 cm^{-1} IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abschluss der Reaktion wurden die Produkte durch Abpumpen in drei U-Fallen bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ kondensiert. Die

Trennung des Produktgemisches aus drei Ansätzen erfolgte durch fraktionierende Kondensation in einer Fallenreihe bei -70 , -90 und -196 °C. Die kondensierten Nebenprodukte bei -90 °C und -196 °C, COF_2 , CO_2 , SiF_4 , CF_3OOCF_3 und $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$, wurden IR-spektroskopisch identifiziert und verworfen. Bei -70 °C befand sich in der Falle eine Mischung aus $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$, $\text{CF}_3\text{OC(O)OC(O)OCF}_3$ und $\text{CF}_3\text{OC(O)C(O)OCF}_3$. Die Nebenprodukte wurden durch ihre bekannten IR-Spektren identifiziert. Die neue Verbindung zeichnet sich durch eine starke IR-Absorptionsbande bei 1057 cm^{-1} aus. Diese Fraktion wurde durch wiederholte fraktionierende Kondensation bei -90 , -50 und -30 °C weiter angereichert bis eine Probe von 80 % $\text{CF}_3\text{OC(O)OC(O)OCF}_3$ und 20 % $\text{CF}_3\text{OC(O)C(O)OCF}_3$ bei -50 °C verblieb. Die Ausbeute betrug ca. 50 % bezogen auf das eingesetzte $\text{CF}_3\text{C(O)OC(O)CF}_3$.

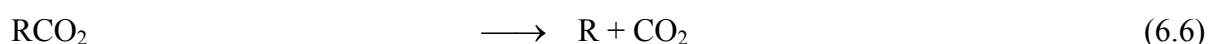
6 Trifluormethoxycarbonylfluorformylperoxid, CF₃OC(O)OOC(O)F

6.1 Einführung

Perfluorierte Peroxyverbindungen, R_fC(O)OOC(O)R_f', sind oft als mögliche Produkte des Abbaus von FCKWs und deren Ersatzstoffe bei Laboruntersuchungen genannt worden. Ihre Existenz wurde als Produkt der Reaktion von R_fCO-Radikalen mit Sauerstoff und anschließender Rekombination der entstandenen R_fCO₂-Radikale postuliert.



Obwohl die thermische Stabilität dieser Peroxide vergleichsweise hoch ist, ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Anreicherung in der Atmosphäre stattfinden könnte, sehr gering. Die RCO₂-Radikale sind kurzlebig und spalten CO₂ sehr schnell ab. Außerdem absorbieren viele von ihnen UV- und sichtbares Licht im aktinischen Bereich des Sonnenspektrums. Dadurch ist es sehr unwahrscheinlich, dass die notwendige Konzentration von RCO₂ in natürlicher Umgebung erreicht wird. Trotzdem sind diese Verbindungen sowohl für die Synthese- als auch für die Atmosphärenchemie interessant. Die O-O-Bindung kann thermisch gespalten werden, was zu einem Carboxylradikal führt, das wie bereits erwähnt, schnell in R und CO₂ zerfällt:



Diese Eigenschaft kann dazu genutzt werden, spektroskopische Untersuchungen an atmosphärenrelevanten Radikalen zu unternehmen. Des Weiteren besteht für diese saubere Erzeugung von Radikalen eine potentielle Anwendung als Initiator in Polymerisationsvorgängen.^[192]

6.2 Synthese von CF₃OC(O)OOC(O)F

Um das gemischte Peroxid, CF₃OC(O)OOC(O)F, herzustellen müssen gleichzeitig CF₃OCO₂- und FCO₂-Radikale erzeugt werden. Dies gelingt durch Photolyse ($\lambda = 254\text{nm}$) von CF₃C(O)OC(O)CF₃, FC(O)C(O)F, CO und O₂ in einem Mischungsverhältnis 1: 1,6: 20: 200 bei -15 °C. Bei 254 nm werden sowohl das CF₃C(O)OC(O)CF₃ als auch das Oxalylfluorid in CF₃- bzw. FCO-Radikale gespalten. Aufgrund der unterschiedlichen Absorptionsquerschnitte werden CF₃C(O)OC(O)CF₃ und FC(O)C(O)F in einem Verhältnis 1 : 1,6 gemischt. Da die Radikal-Rekombination keinerlei Aktivierungsenergie benötigt, wurde erwartet, dass nach Reaktion mit CO und O₂ auch eine Reaktion entsprechend Gleichung 6.7 stattfindet:



Es sind natürlich auch andere Radikalrekombinationen denkbar, da im Gefäß auch weitere Radikale anwesend sind. So sind neben CF₃OC(O)OOC(O)F, CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ und FC(O)OOC(O)F auch eine erhebliche Anzahl weiterer Produkte wie CF₃OOCF₃, CF₃OC(O)OOCF₃ und FC(O)OOCF₃ zu erwarten. Die Ausbeute bei dieser Synthese wird viel geringer sein als die von FC(O)OOC(O)F und CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃.

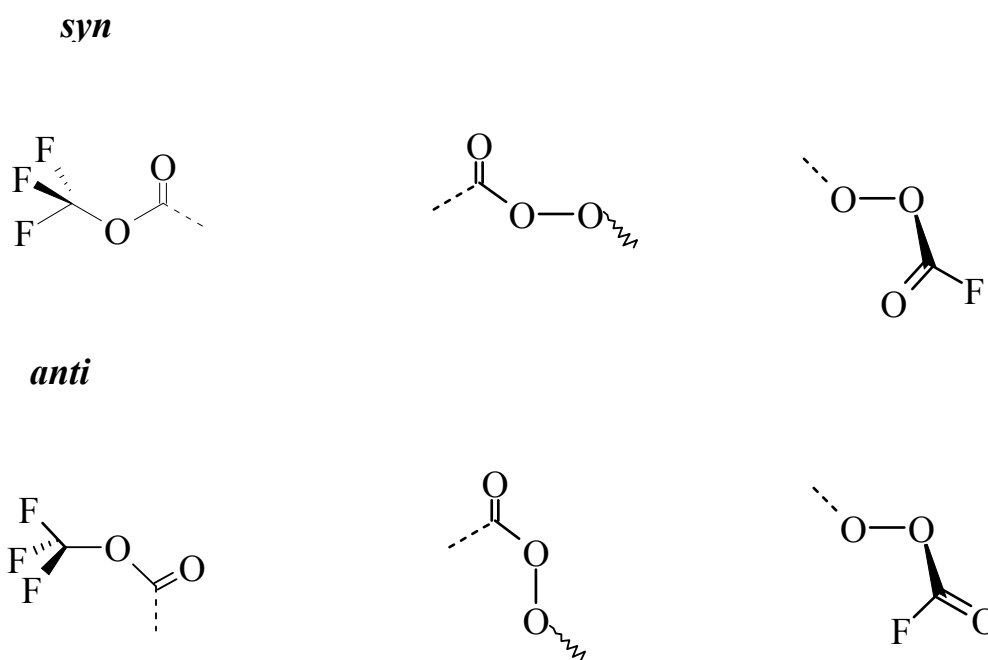
Bei der Trennung der Produkte der oben beschriebenen Reaktion durch fraktionierende Kondensation, wurde eine leichtflüchtige Fraktion unterhalb von -120 °C beobachtet, die aus einer komplexen Mischung bestand. Durch FTIR-Spektroskopie wurden einige der Bestandteile identifiziert: CO₂, SiF₄, CF₃O_xCF₃, CF₃OOC(O)OCF₃, FC(O)OOC(O)F und FC(O)OOCF₃. Bei der Trennung der Produkte entstanden immer wieder kleine Mengen von unkondensierbarem Gas (O₂), was auf eine Zersetzung von Trioxiden hindeutet. Nach der Isolierung der gewünschten Substanz betrug ihre Ausbeute bezogen auf eingesetztes CF₃C(O)OC(O)CF₃ lediglich 8 %.

6.3 Struktur von CF₃OC(O)OOC(O)F

Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes von CF₃OC(O)OOC(O)F, konnte die Struktur durch Röntgenstrahlbeugung nicht ermittelt werden. Daher wurden quantenchemische Rechnungen und der Vergleich mit den verwandten Peroxiden FC(O)OOC(O)F und CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ durchgeführt.^[143,193] Mehrere Strukturbestimmungen an Molekülen mit dem CF₃OCO-Fragment haben gezeigt, dass sich

die CF₃-Gruppe immer in einer gestaffelten Konfiguration gegenüber der O–C(O)-Bindung befindet.^[139, 140] Wie beim isoelektronischen CF₃OC(O)OONO₂, ($\varphi(\text{COON}) = 87,6^\circ$, siehe Kap. 5), und dem strukturverwandten CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ ($\varphi(\text{COOC}) = 87,1(27)^\circ$)^[193] erwartet man einen Diederwinkel $\varphi(\text{COOC})$ von ca. 90° . Es wurde die relative Orientierung von drei Diederwinkeln entlang der Molekülkette betrachtet: $\varphi(\text{FCOC})$, $\varphi((\text{O})\text{COO})$ und $\varphi(\text{OOC}(\text{O}))$. Die *syn/anti* Bezeichnung beruht auf den relativen Winkel zwischen den Ebenen, die die O–C=O- bzw. X–O–C-Einheit enthalten (X = C, O).

Schema 6.1



Die *syn-anti*-Kombination der drei Diederwinkel ergibt acht verschiedene Konformere (*s-s-s*, *s-s-a*, *s-a-a*, *a-a-a*, *a-a-s*, *a-s-s*, *s-a-s*, *a-s-a*). Drei stabile Formen wurden in den Rechnungen gefunden: *syn-syn-syn*; *syn-syn-anti* und *anti-syn-syn*, mit relativen freien Energien von 6,4 und 10,6 kJ mol⁻¹ bezogen auf das *syn-syn-syn*-Konformer.

Die berechnete Struktur des stabilsten Konformeres von CF₃OC(O)OOC(O)F ist in Abbildung 6.2 gezeigt. Die entsprechenden Strukturparameter werden in Tabelle 6.1 angegeben.

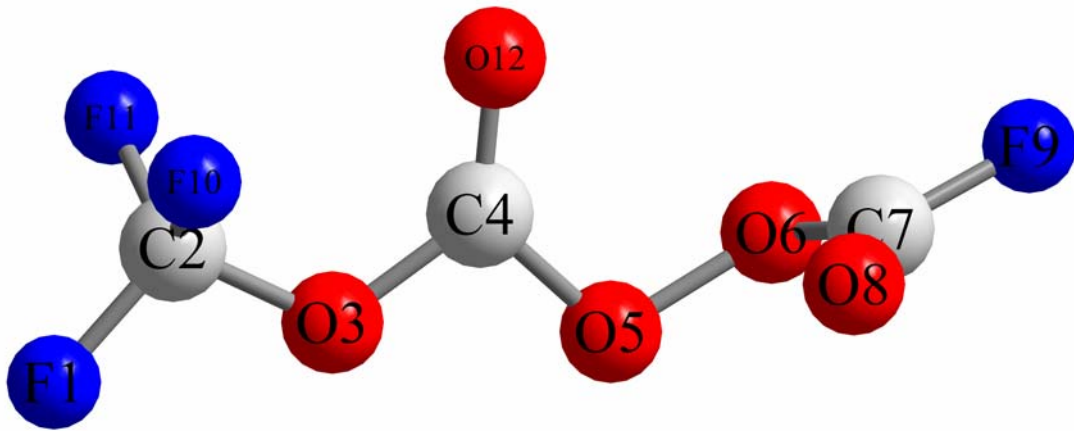


Abbildung 6.2. Berechnete Struktur von *s-s-s* CF₃OC(O)OOC(O)F

Tabelle 6.1. Ausgewählte molekulare Parameter von RC(O)OOC(O)R'.

	R = R'=CF₃O^a [193]	R = R'=F^a [143]	R=CF₃O/R'=F^b <i>syn-syn-syn</i>
rC-F (CF ₃) ^c	1,317(3)		1,327
rC-F ((O)CF)		1,320	1,326
rC-O (CF ₃) ^d	1,370(5)		1,376
r C7-O6		1,355(4)	1,367
rC4=O12	1,177(4)		1,181
rC7=O8		1,166(3)	1,174
rO-O	1,403(19)	1,419(9)	1,428
α FC2O3 ^c	109,3(4)		109,7
α F9C7O8		126,9(12)	126,5
α F9C7O6		104,3(5)	104,0
α C2O3C4	117,3(14)		118,5
α O3C4O5	102,2(5)		102,7
α O3C4=O12	127,4(22)		129,5
α C4O5O6	110,2(13)		109,2
φ F ₁ C2O3C4	-179,5		-178,9
φ F9C7O6O5		180	175,5
φ C2O3C4O12	-3,0		-2,2
φ O6O5C4O12	-7,8(42)		-5,6
φ C4O5O6C7	87,1(27)	83,5(14)	91,8

Siehe Abbildung 6.2 für Atomnummerierung. ^a Experimentell durch GED bestimmt. Fehlergrenzen beziehen sich auf die letzte Stelle und sind 3σ-Werte. ^b B3LYP/6-311+ G (d). ^c Mittelwert von CF₃. ^d [(r(C2-O3)+r(C4-O3) + r(C4-O5))·½]

Die berechneten Werte stimmen mit den experimentellen Werten für CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ und FC(O)OOC(O)F gut überein. Die C=O-Abstände sind aufgrund der erhöhten Elektronegativität für FC(O)etwas kürzer als für CF₃OC(O), sowohl bei der Rechnung als auch bei den GED-Messungen. Der berechnete Diederwinkel φ(COOC) wird etwas überschätzt, liegt aber wie bei anderen Peroxiden und Peroxynitratn bei ca. 90 °C (gauche). Das wird oft als Konsequenz des Anomerenffektes erklärt, wobei eine Wechselwirkung zwischen den nicht-bindenen Elektronen am Sauerstoff mit einem

antibindendem Orbital an einem elektronegativem Element am Kohlenstoff, in einer relativen *gauche*-Konfiguration verstärkt ist.^[194]

6.4 Spektroskopische Charakterisierung von CF₃OC(O)OOC(O)F

6.4.1 IR- und Raman-Spektren

Das IR-Spektrum von CF₃OC(O)OOC(O)F wurde bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen. In Abbildung 6.3 werden zwei Spektren bei 0,74 und 3 mbar gezeigt.

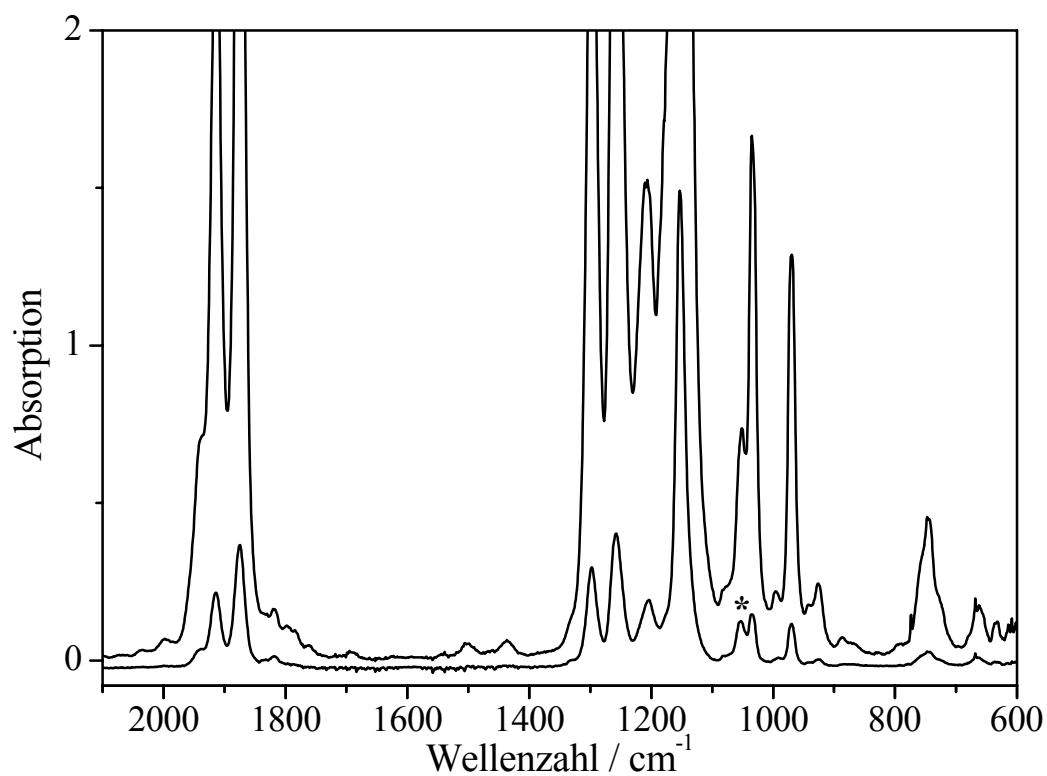


Abbildung 6.3. IR-Spektren von Gasförmigem CF₃OC(O)OOC(O)F bei einem Druck von 0,74 bzw. 3 mbar. (* : Verunreinigung)

Das Raman-Spektrum wurde bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand aufgenommen.

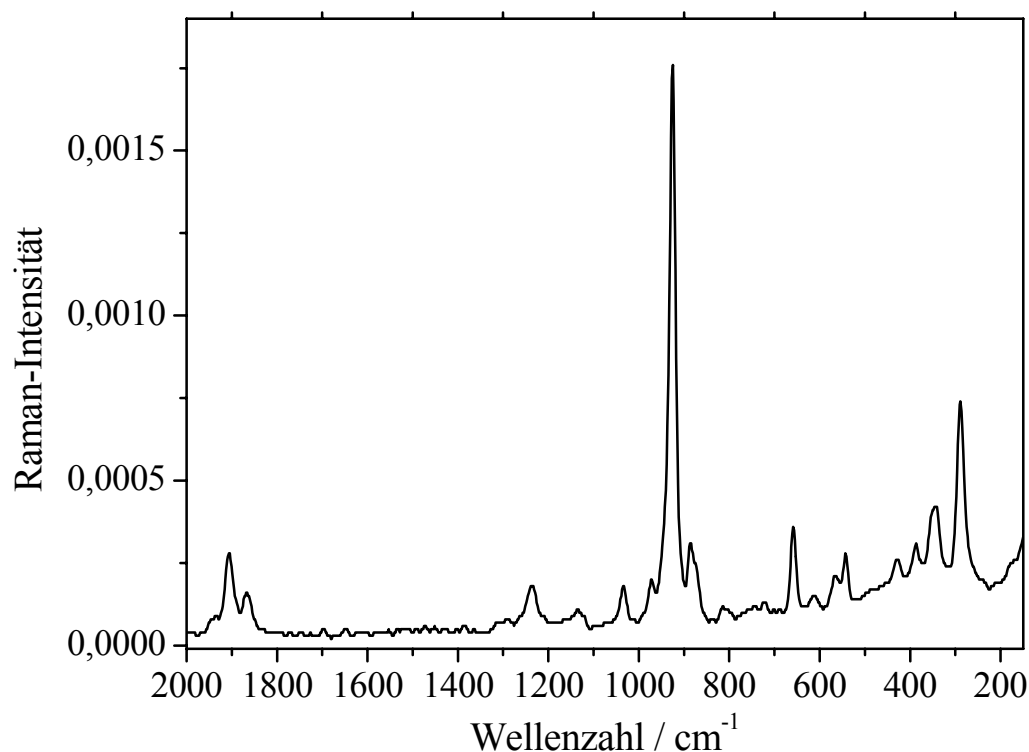


Abbildung 6.4. Raman-Spektrum von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ im flüssigen Zustand bei Raumtemperatur.

Die experimentellen und berechneten Bandenlagen und -Intensitäten von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ sind in Tabelle 6.2 angegeben. Eine Zuordnung und Beschreibung der Fundamentalschwingungen wurde durch Vergleich mit $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ und $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ und mit Hilfe der berechneten Verschiebungsvektoren durchgeführt. Bei dieser Substanz, wie bei anderen F/C/O-Molekülen, ist eine genaue Beschreibung aufgrund der Ähnlichkeit der Massen und Kraftkonstanten sehr schwierig. Des Weiteren zeigen die Verschiebungsvektoren eine starke Kopplung der Fundamentalschwingungen, vor allem bei den Deformationen.

Aus der berechneten *syn-syn-syn*-Struktur mit C_1 -Symmetrie erwartet man, dass alle 30 Fundamentalschwingungen Raman- und IR-aktiv sind.

Tabelle 6.2. Experimentelle und berechnete Bandenlagen und -Intensitäten von CF₃OC(O)OOC(O)F

IR (Gasphase)		Raman (Flüssig)		B3LYP/6-311G(d)		Zuordnung	Beschreibung
ν [cm ⁻¹]	Rel. Int.	ν [cm ⁻¹]	Rel. Int.	ν [cm ⁻¹]	Rel. Int. ^a		
1914	17	1906	m	1959	24	ν_1	ν C=O
1875	25	1866	m	1909	27	ν_2	ν C=O
1297	21	1289	vw	1264	17	ν_3	ν CF ₃
1257	28	1235	w	1218	8	ν_4	ν CF ₃
				1216	25	ν_5	ν CF ₃
1204	13			1184	10	ν_6	ν F-C(O)
1153	100	1137	vw	1126	100	ν_7	ν C-O
1054	--						TFAA
1035	11	1033	w	1046	16	ν_8	ν O-C-O
970	11	971	vw	973	11	ν_9	ν O-C-O
924	2	925	vs	944	2	ν_{10}	ν O-O
878	0,2	885	m	884	0,3	ν_{11}	δ CF ₃
				772	0,6	ν_{12}	oop FC(O)O
				759	1	ν_{13}	oop OC(O)O
745	3			746	2	ν_{14}	δ
		722	vw	722	0,4	ν_{15}	δ CF ₃
634	0,7	658	m	659	0,7	ν_{16}	δ FC(O)
603	0,6			605	0,1	ν_{17}	ρ FCF
541	1	564	w	554	0,2	ν_{18}	δ FCF
		543	w	540	1	ν_{19}	δ FCO
		427	vw	426	0,02	ν_{20}	δ CF ₃
		387	w	382	0,07	ν_{21}	
		344	m	350	0,4	ν_{22}	
				335	0,1	ν_{23}	
		288	s	281	0,05	ν_{24}	
				163	0,04	ν_{25}	
		94	s	109	0,02	ν_{26}	
				83	0,03	ν_{27}	
		69	<0,01	ν_{28}			
		50	0,01	ν_{29}			
		40	0,01	ν_{30}			

^a Berechnet für das stabilste *syn-syn-syn*-Isomer; 100 % = 1510 km mol⁻¹.

In den Schwingungsspektren sind die charakteristischen Merkmale für Peroxide des Typs RC(O)OOC(O)R zu erkennen. Im Bereich um 1800-2000 cm⁻¹ sieht man eine

Doppelbande, die auf zwei C=O-Gruppen hindeutet. Die Lage der beiden C=O-Schwingungen ist von der Elektronegativität des Restes R abhängig. Für das Bis(fluorformyl)peroxid beträgt der Wert für ν_s/ν_{as} : 1940/1900 cm^{-1} ^[103] und für $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ 1887/1866 cm^{-1} .^[109] Das $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)F}$ zeigt wie erwartet Werte für $\nu(\text{CO})$, (1914/1875 cm^{-1}), die zwischen den beiden symmetrischen Peroxiden liegen.

In den IR-Spektren wurden keine sicheren Hinweise auf die Anwesenheit eines zweiten Konformeres gefunden. Aus der berechneten freien Energiedifferenz (6,4 kJ mol^{-1}) und durch Anwendung von $\Delta G = -RT \ln K_p$, hätte man ca. 7 % des *syn-syn-anti*-Rotamers erwartet. Die größte Abweichung zwischen den berechneten Bandenlagen der beiden Konformeren findet man bei ν_8 (*sss* $\nu_8 = 1046 \text{ cm}^{-1}$; *ssa* $\nu_8 = 1009 \text{ cm}^{-1}$). Man würde bei 1000 cm^{-1} eine Bande mit einer relativen Intensität von ca. 1% erwarten. In diesem Bereich überlagern sich mehrere Banden, trotzdem lässt sich in dem IR-Spektrum (3 mbar, siehe Abb. 6.2) eine kleine Bande bei 996 cm^{-1} erkennen.

6.4.2 UV-Spektrum

Die UV-Spektren von $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)F}$, $\text{CF}_3\text{OC(O)OOC(O)OCF}_3$ und FC(O)OOC(O)F wurden unter identischen Bedingungen mit einer spektral Auflösung von 1 nm aufgenommen. Diese Spektren sind in Abbildung 6.5 dargestellt.

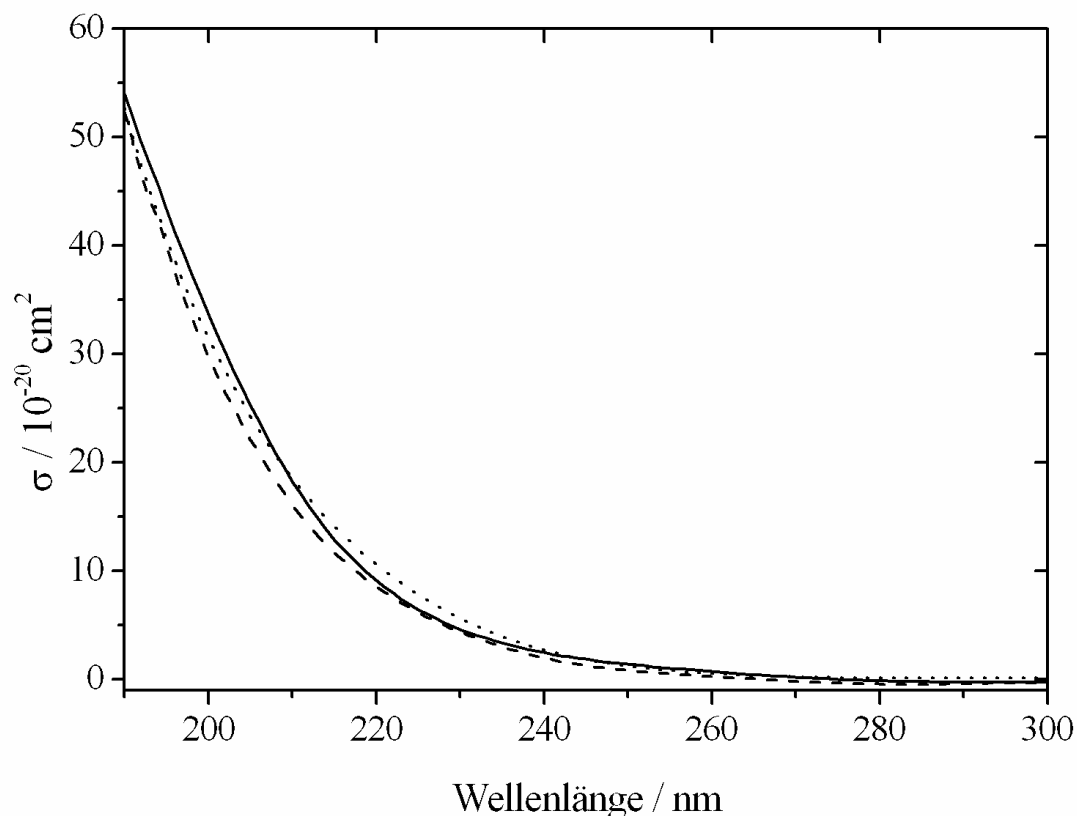


Abbildung 6.5. UV- Absorptionsquerschnitte von $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (gestrichelte Linie), $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ (gepunktete Linie) und $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (durchgezogene Linie)

Alle drei Peroxide zeigen ein fast identisches UV-Spektrum, das eine Absorptionsbande darstellt, deren Maximum außerhalb des Messbereiches liegt. Es ist vergleichbar mit den entsprechenden UV-Spektren von verwandten Acetylperoxynitraten wie $\text{FC}(\text{O})\text{OONO}_2$ und dem isoelektronischen $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ (siehe Kapitel 2.2). Die Absorptionsquerschnitte der Peroxynitrate sind wahrscheinlich aufgrund des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges der NO_2 -Gruppe etwa eine Größenordnung größer als die der Peroxide.

6.4.3 NMR-Spektren

Die NMR-Spektren der ^{13}C - und ^{19}F -Kerne wurden von Proben in reinem Zustand bei 250 K mit CD_2Cl_2 und CCl_3F als externem Lock und Standard aufgenommen. Die Spektren sind in guter Übereinstimmung mit den erwarteten Signalen für diese Verbindung. Das ^{19}F -Spektrum zeigt zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis 1:3. Das ^{13}C -NMR-Spektrum präsentiert drei Gruppen von Signalen: ein Doublet, ein Quartet und ein breites (15 Hz)

Singulet. Die NMR-Daten von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ sind im Vergleich zu $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ und $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ in Tabelle 6.3 aufgelistet.

Tabelle 6.3. NMR-Spektroskopische Daten von $\text{RC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{R}'$, $\text{R}, \text{R}' = \text{CF}_3\text{O}, \text{F}$ und $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$

Verbindung	$\delta_{\text{F}}(\text{CF}_3)$ [ppm]	$\delta_{\text{F}}(\text{COF})$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}(\text{CF}_3)$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}(\text{COF})$ [ppm]	$\delta_{\text{C}}(\text{OCO})$ [ppm]	$^1J_{\text{CF}}(\text{CF}_3)$ [Hz]	$^1J_{\text{CF}}(\text{COF})$ [Hz]
$\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3^{\text{a}}$	-61,3		119,9		145,5	269	
$\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}^{\text{b}}$		-34,1		142,3			301
$\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}^{\text{c}}$	-59,7	-34,9	119,2	142,5	144,8	268	302
$\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2^{\text{d}}$	-58,4		119,1		145,8	270	

^a Ref.^[109]. Reine Substanz bei -30 °C mit $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_3\text{F}$ als externer Lock und Standard. ^b Ref.^[110]. Substanz aufgelöst in CD_2Cl_2 bei -50 °C mit CCl_3F als externer Standard. ^c Reine Substanz bei -23 °C mit $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_3\text{F}$ als externer Lock und Standard. ^d Substanz gelöst in CD_2Cl_2 bei -30 °C mit CCl_3F als Standard.

Die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten der $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}$ - und $\text{FC}(\text{O})\text{O}$ -Gruppen stimmen gut mit denen der symmetrischen Peroxide überein mit typischen Werten, die auch bei anderen verwandten Spezies wie dem isoelektronischen $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$ (siehe Kapitel 2.2) auftreten.

6.5 Eigenschaften

Reines $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ ist ein farbloser Feststoff, der bei -87 °C zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmilzt. Die Substanz ist, eingeschmolzen in Glasampullen, tagelang bei Raumtemperatur stabil. Die durch die Gasdichte ermittelte Molmasse beträgt $191 \pm 3 \text{ g mol}^{-1}$ (theoretischer Wert: 192 g mol^{-1}). Der Dampfdruck wurde zwischen -75 und +30 °C gemessen. Die logarithmische Darstellung des Dampfdruckes ($\log p/p^\circ$) in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 6.6 wiedergegeben.

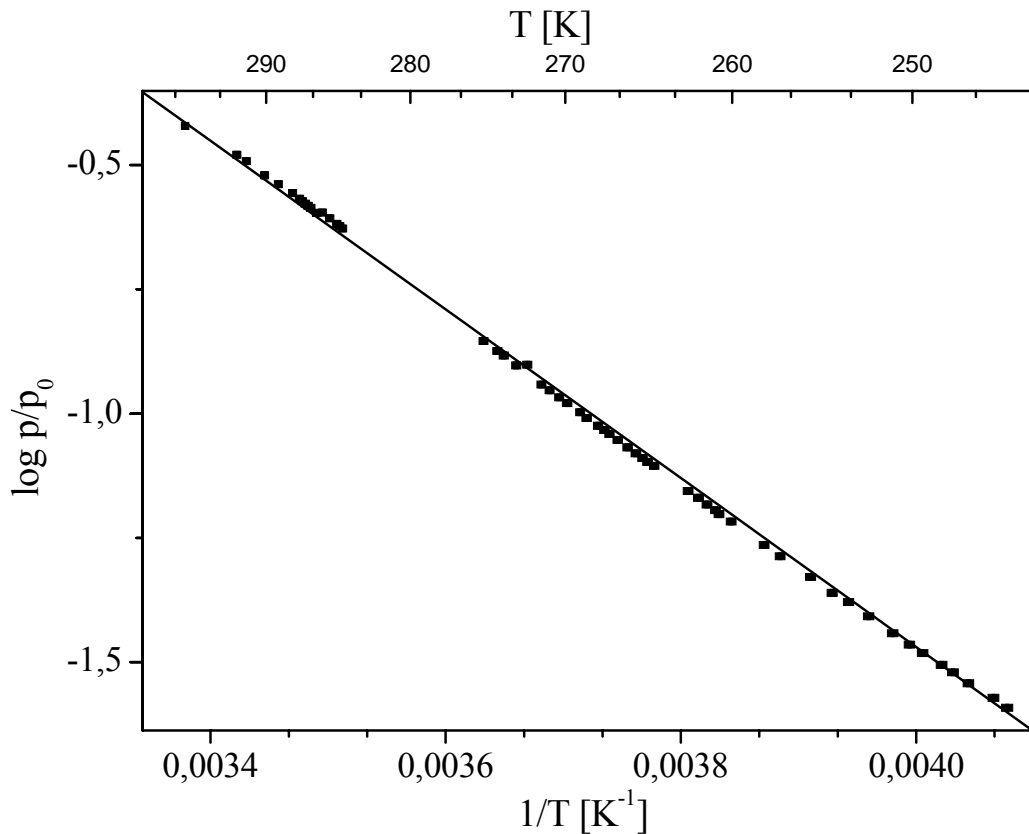


Abbildung 6.6. Dampfdruckkurve von CF₃OC(O)OOC(O)F zwischen 190 und 300 K

Der lineare Bereich der Kurve fängt bei etwa -39 °C an. Die Gerade ist durch folgende Gleichung repräsentiert:

$$\log p/p^\circ = 5,32(\pm 0,04) - 1698(\pm 9) \cdot T^{-1} \quad (T \text{ in K}; r^2 = 0,998)$$

Aus dieser Gleichung kann man einen Siedepunkt von 46 °C extrapolieren ($\Delta H^\circ_v = 14,1\text{ kJ mol}^{-1}$). Der extrapolierte Siedepunkt für FC(O)OOC(O)F beträgt 16 °C ^[98] und für CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ 73 °C .^[109]

6.6 Die O-O-Bindungsenergie von CF₃OC(O)OOC(O)F

Wie bei anderen Peroxiden ist die O-O-Bindung die schwächste im Molekül. Die thermische Zersetzung solcher Peroxide führt zur homolytischen Spaltung:



Diese Reaktion kann dazu benutzt werden, die Bindungsenergie der O-O-Einheit bzw. die Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung zu bestimmen. Dazu wird eine Probe des gasförmigen Peroxids mit einem Gas (M) stark verdünnt und die Konzentration bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit der Zeit gemessen. So kann man die Reaktionskonstante bei jeder Temperatur messen und mit Hilfe der Arrhenius Gleichung die Bindungsenergie bestimmen.

Die Aktivierungsenergie für die thermische Zersetzung von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$ wurde mit dieser Methode ermittelt und beträgt $119,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.^[80] Für diese Experimente wurden die Gase CO, NO und N_2 ausgewählt. Diese Gase fungieren als Stoßpartner zur Übertragung von thermischer Energie und im Falle von CO und NO verhindern sie die Rückreaktion, indem sie mit den entstandenen Radikalen (RO) sofort reagieren. Es wurde beobachtet, dass die Zersetzung in NO schneller als mit CO und N_2 verläuft und daraus wird geschlossen, dass NO direkt mit dem Peroxid Reaktionen eingeht. In dieser Arbeit wurde der thermische Zerfall von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ in CO bzw. N_2 untersucht.

Die Konzentration vom $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ in der Gasphase wurde IR-spektroskopisch verfolgt und nach einer Kinetik erster Ordnung eingesetzt:

$$E = c \cdot \varepsilon \cdot d$$

$$\ln E = \ln c + \text{Konst.}$$

$$(dc/dt) = -k c$$

$$\ln c = -k \Delta t + \ln c_0 = \ln E + \text{Konst.}$$

$$\ln E = -k \Delta t + \text{Konst.}$$

Es wurden hier zwei Absorptionsbanden ausgewählt (1153 und 1875 cm^{-1}) und ihre Intensität in regelmäßigen Abständen gemessen. Die Werte bei verschiedenen Temperaturen für die Messungen in CO und N_2 werden in Anhang I angegeben. Die Absorption der Banden wurde durch Spektrensubtraktion des reagierten Anteils berechnet. In den Spektren mit CO wurde aufgrund der Störung von Nebenprodukten nur die Bande bei 1153 cm^{-1} benutzt. Aus diesen Werten wird mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie berechnet:

$$\ln(k) = \ln A + (E_A/R) T^{-1}$$

„A“ ist der sogenannte Frequenzfaktor, E_A die Aktivierungsenergie und T die Temperatur in K.

Der Arrhenius-Plot für den Zerfall von CF₃OC(O)OOC(O)F in Stickstoff zwischen 64 und 98 °C wird in Abbildung 6.7 gezeigt. Die Regressionsgerade wird durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\ln k = 34,3 - 14076 T^{-1}, \quad r^2 = 0,998$$

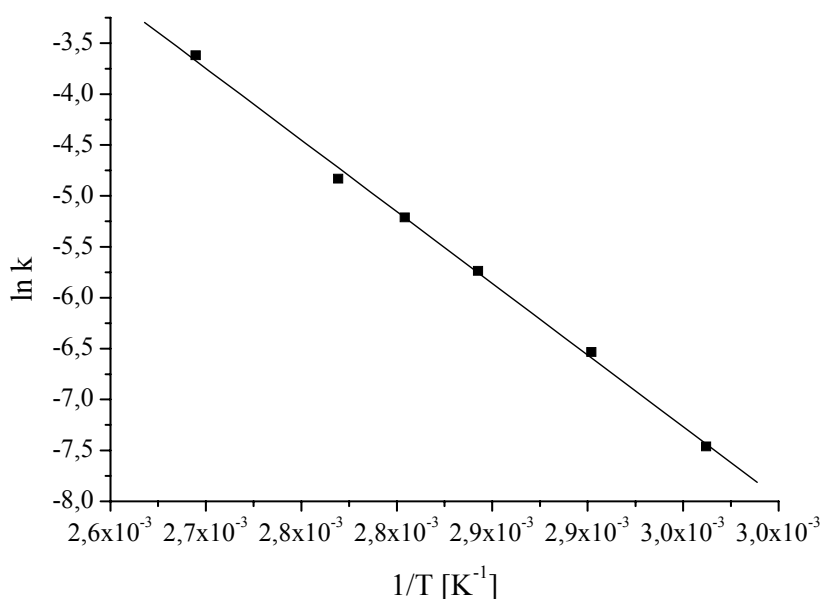
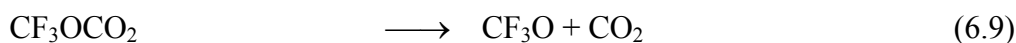
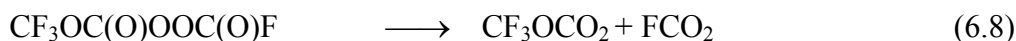


Abbildung 6.7. Arrhenius-Plot für den thermischen Zerfall von CF₃OC(O)OOC(O)F in Stickstoff zwischen 64 und 98 °C

Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie für die O-O-Spaltung von $E_A = 117,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Bei der Temperatur, bei der diese Untersuchung durchgeführt wurde, kann man praktisch eine Rückreaktion, die die Ergebnisse verfälschen könnten, ausschließen, denn das primär entstandene CF₃OCO₂-Radikal spaltet schnell CO₂ ab.



Der entsprechende Arrhenius-Plot (siehe Anhang I) in CO-Atmosphäre ergibt folgende Gerade:

$$\ln k = 33,9 - 13940 T^{-1}, r^2 = 0,997$$

$$E_A = 115,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Der Mittelwert der Aktivierungsenergien in CO und N₂ beträgt 116,4 kJ mol⁻¹. Die O-O-Bindungsenergie ist abhängig von der Elektronegativität der direkt am Sauerstoff gebundenen Reste. Die Acylperoxide weisen eine schwächere O-O-Bindung auf als die entsprechenden Alkylperoxide. Bei den Acylperoxiden wird die Bindung schwächer, je elektronegativer der Rest R ist. Dies wird in Tabelle 6.4 deutlich.

Tabelle 6.4. O-O-Bindungsenergie von CF₃OC(O)OOC(O)F und verwandte Verbindungen

Verbindung	O-O-Energie (kJ mol ⁻¹)	Referenz
CF ₃ OC(O)OOC(O)F	116,4	Diese Arbeit
CF ₃ OC(O)OOC(O)OCF ₃	119,1	[80]
FC(O)OOC(O)F	96,1	[80]
CF ₃ C(O)OOC(O)CF ₃	125,4	[87]
CF ₃ OOCF ₃	198,6	[94]

Nach der Stoßtheorie chemischer Reaktionen entspricht der Frequenzfaktor A der Zahl der Zusammenstöße zwischen den Reaktanden pro Sekunde und gibt daher den maximal möglichen Wert für die Geschwindigkeitskonstante bei unendlicher Temperatur an. Für die thermische Zersetzung von CF₃OC(O)OOC(O)F in N₂ und CO beträgt A = 10^{14,9} bzw. 10^{14,7}. Zum Vergleich, für CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ beträgt A = 10^{14,5}.

Mit CO als Stoßpartner ist zu erwarten, dass die Radikale teilweise mit Kohlenmonoxid reagieren. Vor allem ist eine Reaktion mit dem CF₃O-Radikal durchaus denkbar.



Diese beiden Radikale könnten zur Bildung der noch unbekanntes Verbindung CF₃OC(O)OC(O)F, in Analogie zu dem verwandten FC(O)OC(O)F^[110] und CF₃OC(O)OC(O)OCF₃ (siehe Kapitel 5) führen.



Die beiden oben genannten Verbindungen, FC(O)OC(O)F und CF₃OC(O)OC(O)OCF₃, zeigen eine charakteristisch stärkste IR-Bande zwischen 1168^[110] und 1057 cm⁻¹ (ν C-O-C). In den IR-Spektren die bei der thermischen Zersetzung von CF₃OC(O)OOC(O)F in CO als Badgas aufgenommen wurden, entsteht ein Produkt mit einer starken Bande bei 1115 cm⁻¹, die in den Spektren mit N₂ nicht beobachtet wurde. Der Ursacher dieser Bande wurde noch nicht identifiziert und könnte ein erstes Indiz für das CF₃OC(O)OC(O)F sein. In Abbildung 6.9 werden zwei IR-Spektren von CF₃OC(O)OOC(O)F in CO bei 78 °C für zwei Zeitpunkte abgebildet. In Abbildung 6.10 wird das entsprechende Differenzspektrum und das durch DFT-Methoden (B3LYP/6-311+G(p,d)) berechnete IR-Spektrum von CF₃OC(O)OC(O)F gezeigt.

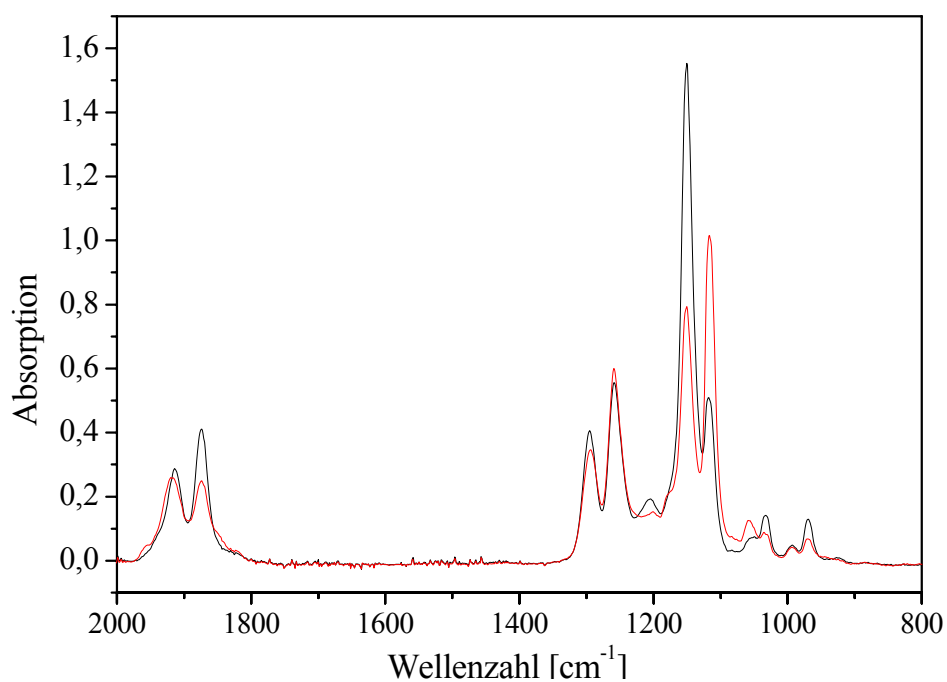


Abbildung 6.9. IR-Spektren die während der Thermolyse von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ bei 78 °C in CO aufgenommen wurden (t_1 : schwarz; t_2 : rot)

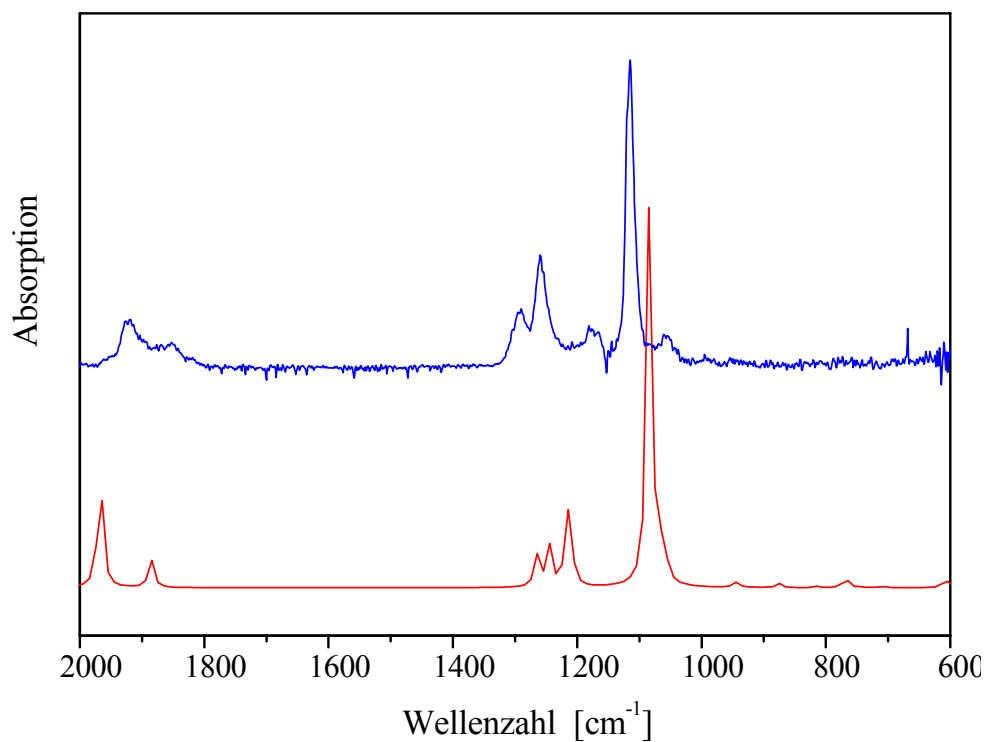


Abbildung 6.10. Differenzspektrum (t_2-t_1) von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ in CO bei 78 °C (blau) und berechnetes IR-Spektrum (B3LYP/6-311+G(d,p)) von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{F}$ (Rot)

6.7 Experimentelles

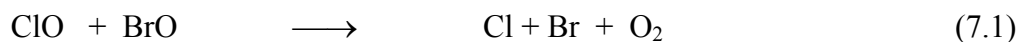
6.7.1 Präparation von CF₃OC(O)OOC(O)F

Die Photo-Synthese von CF₃OC(O)OOC(O)F erfolgte in einem 12 L-Rundkolben ausgestattet mit einem 30-cm lang Wasser-gekühlten doppelwandigem Quarzrohr, in dem sich eine 30 Watt Niederdruck-Quecksilberlampe ($\lambda = 254$ nm) befand. Der Kolben wurde mittels eines Ethanolbads auf -15 °C gekühlt. In einem typischen Experiment wurden 1,2 mmol (CF₃CO)₂O, 1,9 mmol FC(O)C(O)F, 24 mmol CO und 240 mmol O₂ photolysiert. Von kleinen Proben wurde IR-spektroskopisch in regelmäßigen Abständen (30 min.) die Zusammensetzung verfolgt. Dabei wurden die Banden bei 1320 cm⁻¹ (CF₃C(O)OC(O)CF₃), 1100 cm⁻¹ (FC(O)C(O)F) und 2150 cm⁻¹ (CO) beobachtet. Nach 90 Minuten war eine neue Zugabe von CO notwendig. Die Photolyse wurde nach 3 Stunden gestoppt. Die Zunahme von CF₃OC(O)OOC(O)F wurde durch die Absorptionsbande bei 1153 cm⁻¹ bestätigt. Die Reaktion wurde mehrmals durchgeführt und die Produkte bei -196 °C gesammelt. Ein erster Reinigungsgang wurde durch Temperieren der Probe auf -120 °C und Abpumpen der Gasphase CO₂ (2350 cm⁻¹), SiF₄ (1023 cm⁻¹), CF₃O_xCF₃ (1170 cm⁻¹) und COF₂ (1947 cm⁻¹) durchgeführt. Das Produkt wurde durch drei nacheinander geschalteten U-Rohr-Fallen bei -196 , -120 und -80 °C geleitet. Die bei -120 °C kondensierte Fraktion wurde wiederholt fraktioniert. Bei -196 °C fand man FC(O)OOC(O)F und kleine Mengen von CF₃OC(O)OOCF₃ und FC(O)OOCF₃, bei -80 °C CF₃OC(O)OOC(O)OCF₃ und (CF₃CO)₂O, bei -120 °C erhielt man CF₃OC(O)OOC(O)F. Die Ausbeute bezogen auf (CF₃CO)₂O betrug 8 %.

7 Versuche zur Herstellung von Bromtrioxid durch Photolyse von matrixisoliertem FBrO₃

7.1 Einführung

Bromatome sind in dem katalytischen Zyklus der Zersetzung von Ozon noch effektiver als Chloratome.^[195] Auch wenn die Konzentration von bromhaltigen Verbindungen in der Stratosphäre viel niedriger ist als die von chlorhaltigen Substanzen, wird geschätzt, dass die Reaktionen von Brom-Spezies für ca. 25 % des Ozonverlustes in der Antarktis^[196] und bis zu 40 % in der Arktis^[197] verantwortlich ist. Ferner ist die Effektivität von Bromoxid bei dem Abbau von Ozon durch synergetische Kopplung mit dem ClO_x-Zyklus erhöht.^[198]



Bromoxide haben einen direkten Effekt auf die Chemie der Stratosphäre und Troposphäre und daher sind die Kenntnisse über ihre Struktur, spektroskopischen Eigenschaften und Reaktivität von großem Interesse.^[199-221] Die meisten Chloroxide sind gut untersucht und charakterisiert.^[222, 223] Die Untersuchung an Bromoxiden ist zum großen Teil auf das BrO und BrO₂ beschränkt.^[224]

Die Existenz vom Bromtrioxid wird seit Jahren postuliert^[225-227] und sogar einige seiner Eigenschaften und seine Struktur sind berechnet worden,^{[228] [229-231]} aber aufgrund seiner Instabilität fehlt bis jetzt jeder experimentelle Hinweis. Alle Bromoxide sind metastabil und ihre thermodynamische Senke ist der Zerfall in Br₂ und O₂.^[232]

Das Ziel dieser Untersuchung ist BrO₃ in einer Edelgas-Matrix bei tiefen Temperaturen zu generieren und durch IR-Spektroskopie zu charakterisieren. Dazu wurde Perbromylfluorid, FBrO₃, als Ausgangsverbindung verwendet, um durch Pyrolyse bzw. Photolyse das F-Atom abzuspalten.

7.2 Synthese von FBrO₃

FBrO₃ ist im Gegensatz zum FClO₃ instabil und sehr reaktiv gegenüber Glas und zersetzt sich sogar bei tiefer Temperatur in Glasampullen. Die Synthese wird daher in Vakuumapparaturen aus Stahl oder PFA durchgeführt.

Die Synthese erfolgt durch Fluorierung von Perbromat mit SbF₅ in wasserfreiem HF.
[233]



Die Reaktion wird im Überschuss von SbF₅ und HF bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Versuch FBrO₃ von restlichem HF durch Reaktion mit NaF zu befreien, wie in der Literatur vorgeschlagen, schlug fehl und die Probe zersetzte sich. Eine bessere Methode bestand darin, die Probe mit einem Ethanolbad auf –100 °C zu temperieren und im Vakuum den resultierenden FBrO₃- Dampf in eine zweite Falle bei –196 °C zu kondensieren. Die Identität und Reinheit der Probe wurde IR-spektroskopisch bestimmt. Trotz der hohen Reaktivität von FBrO₃ gegenüber Glas, reichte die Halbwertzeit um ein Spektrum mit 16 Scans und einer Auflösung von 2 cm⁻¹ in einer Gasküvette aus Glas mit Silizium-Fenstern aufzunehmen.

7.2.1 IR-Spektrum von FBrO₃

Für die Identifizierung von FBrO₃ wurde das IR-Gasspektrum gemessen und mit den bekannten Bandenlagen^[234] verglichen (Abbildung 7.1).

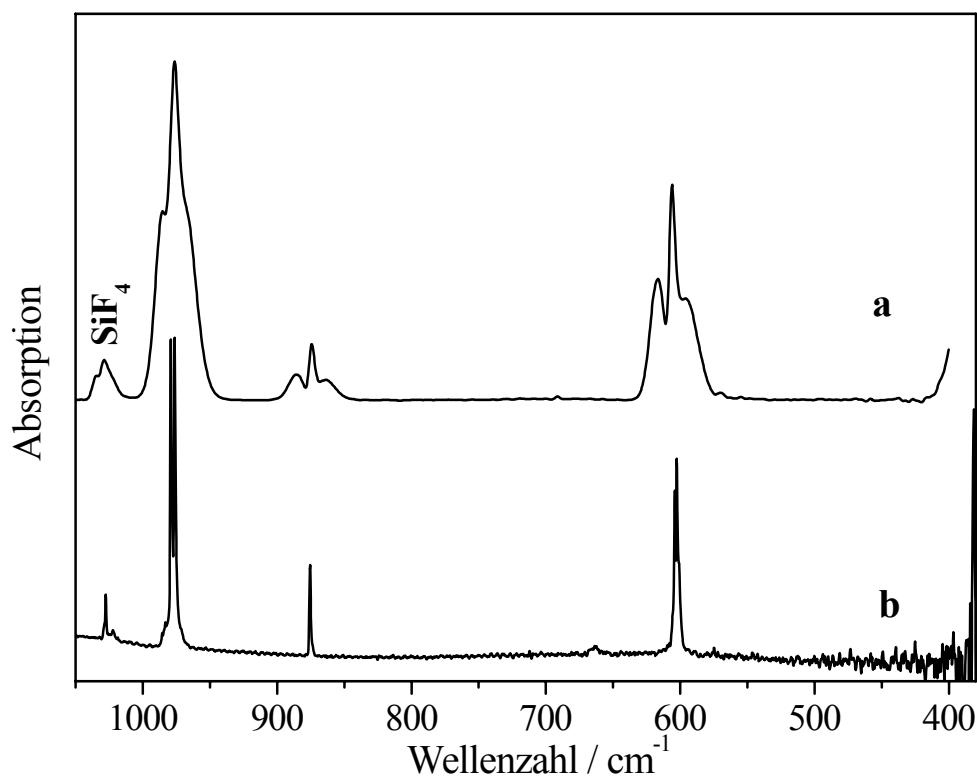


Abbildung 7.1. IR-Spektren von FBrO₃ gemessen (a) in der Gasphase und (b) isoliert in Ne-Matrix

Das FBrO₃ besitzt C_{3v}-Symmetrie und die irreduzible Darstellung der Schwingungsfreiheitsgrade lautet daher:

$$\Gamma = 3 A_1 (\text{IR, Ra}) + 3 E (\text{IR, Ra})$$

Im obigen IR-Gasspektrum sind drei Fundamentalschwingungen (976, 874 und 606 cm⁻¹) und der Anfang einer vierten (382 cm⁻¹) zu sehen. Das IR-Spektrum von FBrO₃ isoliert in Ne-Matrix zeigt Br-Isotopenaufspaltungen (⁷⁹Br/ ⁸¹Br) der Fundamentalschwingungen, in der das Bromatom stark involviert ist ($\nu(\text{BrO})$: 979,2/ 976,3 cm⁻¹; $\nu(\text{BrF})$: 604,1 / 602,6 cm⁻¹).

7.3. Matrixexperimente an FBrO₃

7.3.1. Pyrolyse von FBrO₃

Es wurde versucht durch Thermolyse von in Edelgas bzw. Sauerstoff verdünntem FBrO₃ und anschließende Matrixisolierung der Produkte BrO₃ zu generieren. Die Pyrolysevorrichtung wurde zwischen 25 °C und 470 °C erhitzt. Keine Änderung im IR-Spektrum konnte festgestellt werden (Abbildung 7.2).

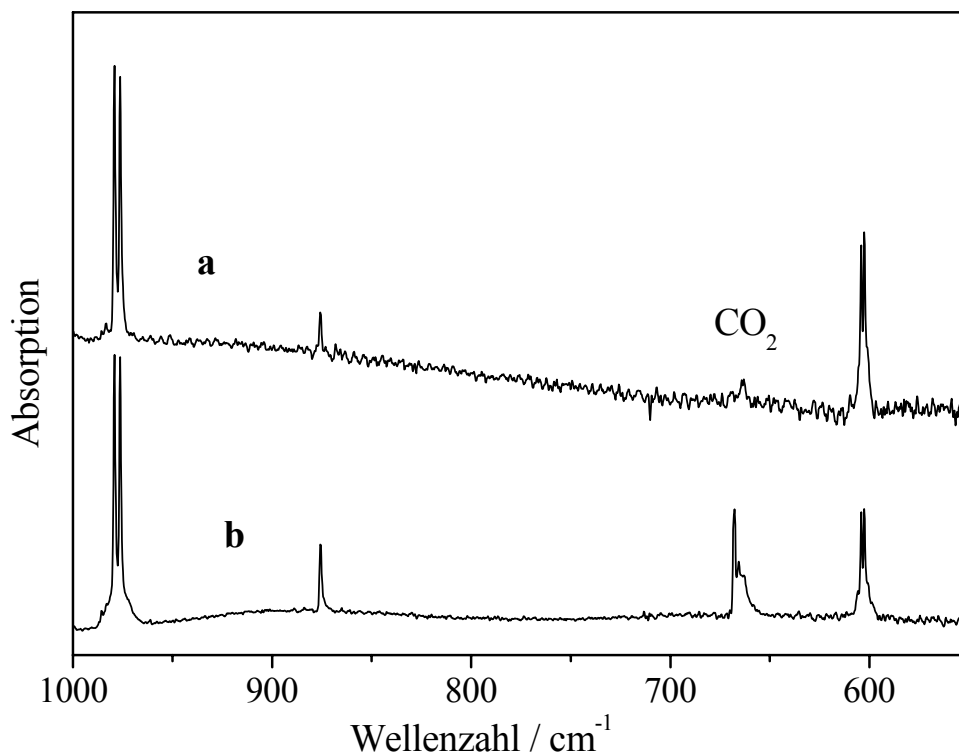


Abbildung 7.2. FTIR-Spektren von FBrO₃ isoliert in Ne-Matrix bei 7 K. a) Bei Raumtemperatur; b) Pyrolyse bei 470 °C

7.3.2. Photolyse von FBrO₃

Die Photolyse von matrixisoliertem FBrO₃ wurde in Ne, Ar und O₂ unternommen. Als Lichtquelle diente eine Xe-Hochdrucklampe. Nach einer 60-minütigen Photolyse einer matrixisolierten Probe von FBrO₃ unter Verwendung eines Interferenzfilters ($\lambda = 254 \text{ nm}$) verringerten sich die Intensitäten der Eduktbanden (in Ar: 973,9; 871,6 und 597,4 cm^{-1}) und neue Banden (Ar: 1033,9; 966,2/963,6; 914,6; 890,6/889,2; 858,8/857,0; 845,6/843,7; 773,5/770,7; 708,8; 653,6/651,8; 637,7; 564,9; 534,4/533,1) entstanden. In Abbildung 7.3

werden die IR-Spektren der Photolyse von FBrO₃ in Argon bei 15 K in Form von Differenzspektren gezeigt. Die Produkte wurden erneut mit derselben Lampe und einem Kantenfilter ($\lambda \geq 455$ nm) photolysiert, wobei einige der Banden (534,4/533,1; 858,8/857,0) auf Kosten der anderen wuchsen.

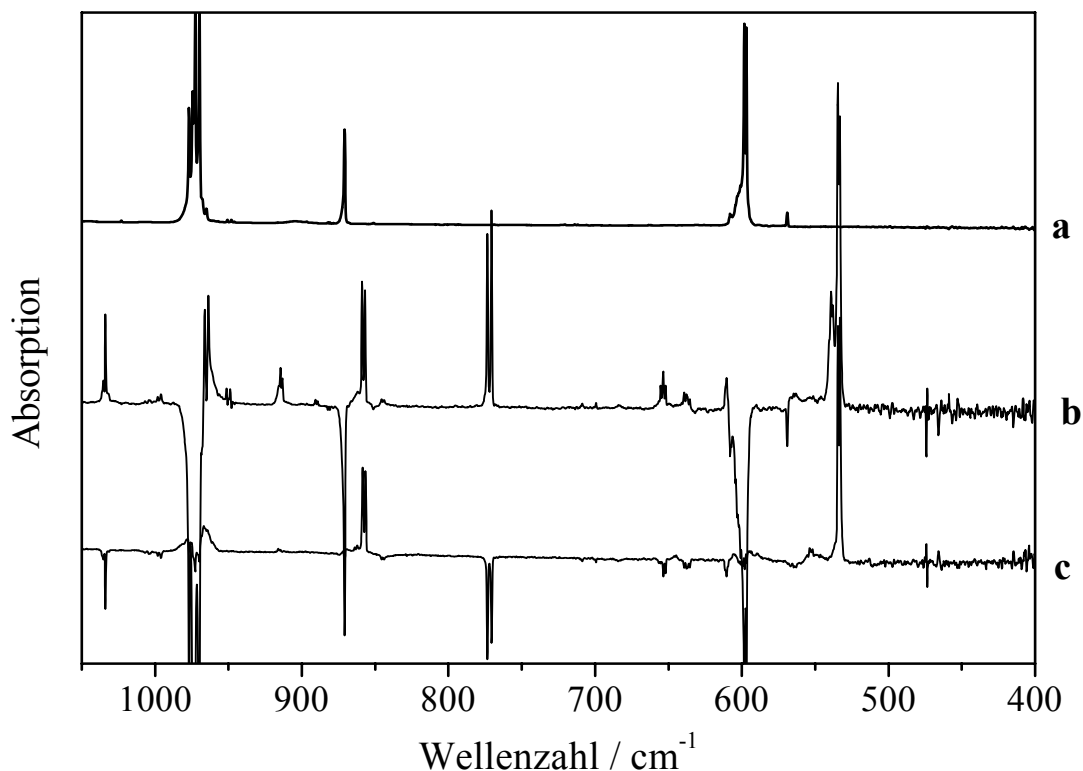


Abbildung 7.3. FTIR-Spektrum von FBrO₃, a) isoliert in Ar bei 15 K; b) Differenzspektrum (nach der Photolyse minus vor der Photolyse) nach 60 Minuten Photolyse $\lambda = 254$ nm; c) Differenzspektrum nach 60 Minuten Photolyse $\lambda \geq 455$ nm der Produkte (b)

Das analoge Experiment mit Sauerstoff als Matrixgas ergab ein anderes Banden- und Intensitätsmuster. Nach der 60-minütigen Photolyse von FBrO₃ in Sauerstoff bei 15 K mit einer Xe-Hochdrucklampe und einem Interferenzfilter ($\lambda = 254$ nm) nahmen die Banden bei 1037,6; 1031,2; 1008,8; 967,8/965,4; 916,3/914,6; 859,5; 843,1; 772,3; 702,2; 697,9; 652,3; 638,7; 536,2 cm⁻¹ zu. Nach der weiteren Photolyse der Produkte mit der Xe-Lampe und einem Kantenfilter ($\lambda \geq 455$ nm) wuchsen die Banden bei 1037,6; 967,8/965,4; 916,3/ 914,6; 702,2; und 536,2 cm⁻¹.

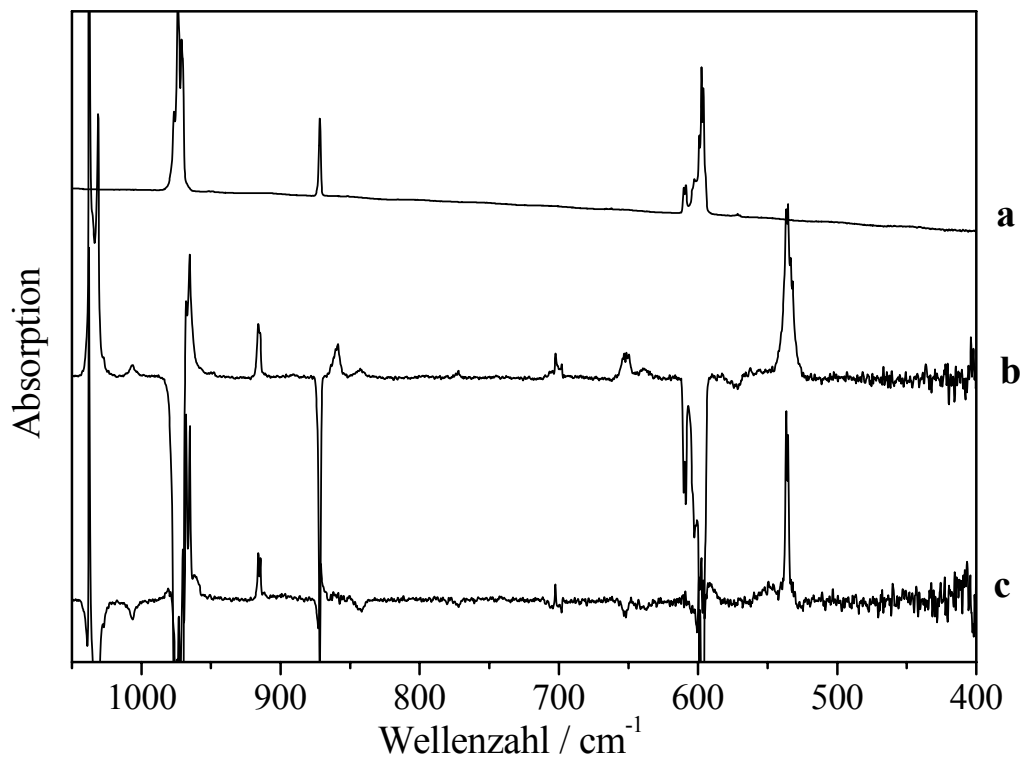


Abbildung 7.4. IR-Spektrum von FBrO₃, a) isoliert in O₂ bei 15 K; b) Differenzspektrum (nach der Photolyse minus vor der Photolyse) nach 60 Minuten Photolyse $\lambda = 254$ nm; c) Differenzspektrum nach 60 Minuten Photolyse $\lambda \geq 455$ nm [^] der Produkte von (b)

In den Spektren kann man die Bildung von mehreren Produkten feststellen. Die Entstehung von Ozon (in O₂ : 1037,6/1031,2; 702,2/697,9 cm⁻¹. In Ar: 1033,9; 708,8 cm⁻¹) spricht für eine Reaktion von O-Atomen mit O₂. In der Sauerstoffmatrix erscheint das Ozon aufgrund von zwei unterschiedlichen Matrixlagen als doppelte Bande. Nach der Photolyse der Produkte mit $\lambda \geq 455$ nm verschwinden die O₃-Banden in Ar. In der O₂-Matrix dagegen wird die O₃-Matrixlage (1031,2; 697,9 cm⁻¹) in eine zweite (1037,6; 702,2 cm⁻¹) umgesetzt. In Tabelle 7.1 werden die spektroskopischen Daten aus der Photolyse von FBrO₃ mit Argon und Sauerstoff als Matrixgas zusammen mit einer vorläufigen Zuordnung aufgelistet.

Tabelle 7.1. FTIR-Spektroskopische Daten nach der Photolyse von FBrO₃ mit $\lambda = 254$ nm bzw. nach der Bestrahlung der Produkte mit $\lambda \geq 455$ nm bei 15 K. Aufgelistet sind die entstandenen Banden (Positive Banden).

Ar-Matrix $\lambda = 254$ nm	O ₂ -Matrix $\lambda = 254$ nm	Zuordnung	Ar-Matrix $\lambda \geq 455$ nm	O ₂ -Matrix $\lambda \geq 455$ nm
	1494,3 w	FOO		
	1037,6 vs	O ₃		1037,6
1033,9 m	1031,2 vs	O ₃		
	1008,8 vw	?		
966,2/963,6 m	967,8/965,4 m	FBrO ₂	966,2/963,6 w	967,8/965,4 m
914,6 w	916,3/914,6 m	FBrO ₂	914,6 vw	916,3/914,6 m
890,6/889,2 vw		?		
858,8/857,0 m	859,5 w	FBrO	858,8/857,0 m	
845,6/843,7 vw	843,1 ww	OBrO		
773,5/770,7 s	772,3vw	BrO ₃		
708,8 vw	702,2 w	O ₃		702,2 w
	697,9 w	O ₃		
653,6 / 651,8 w	652,3 w	BrF		
637,7 vw	638,7 vw	OBrO		
564,9 vw		?		
538,6 m	536,2 s	FBrO ₂		536,2 s
534,4/533,1 vs	532,6 w	FBrO	534,4/533,1 vs	

Die Zuordnung beruht auf experimentellen und theoretischen Arbeiten über OBrO,^[235-237] BrO,^[238] FBrO₂,^[239] FBrO,^[240] und BrO₃.^[241]

Nach dieser ersten provisorischen Zuordnung entsteht in Ar-Matrix BrO₃ (773,5/770,7 cm⁻¹) zusammen mit FBrO₂ (966,2/963,6; 914,6 und 538,6 cm⁻¹), FBrO (858,8/857,0 und 534,4/533,1 cm⁻¹), O₃ (1033,9 cm⁻¹, 708,8 cm⁻¹) und kleine Mengen von OBrO (845,6/843,7 cm⁻¹) und BrF (653,6/651,8 cm⁻¹). Das Ozon^[242] und BrF^[180] liegen wahrscheinlich als O₃/BrF-Komplex vor. Nach der Bestrahlung dieser Produkte mit $\lambda \geq 455$ nm entsteht hauptsächlich FBrO und kleine Mengen von FBrO₂, während O₃, BrO₃, BrO₂ und BrF photolysiert werden.

In Sauerstoffmatrix ist die entstandene Menge von BrO₃ (772,3 cm⁻¹) sehr klein. Es wird vor allem Ozon (1037,6; 1031,2; 702,2; 697,9 cm⁻¹) und FBrO₂ (967,8/965,4; 916,3/914; 6536,2 cm⁻¹) gebildet. Die langwellige Bestrahlung ($\lambda \geq 455$ nm) ergab weiter FBrO₂ und Ozon (1031,2; 697,9 cm⁻¹).

Diese Experimente zeigen einen möglichen Ablauf der Photolyse von FBrO₃ bei tiefer Temperatur in Argon- und Sauerstoffmatrix zu BrO₃ und anderen Produkten. Die Identität von BrO₃ ist nach wie vor nicht eindeutig zugeordnet. Die berechneten Bandenlagen (cm⁻¹) und Intensitäten (km mol⁻¹) [241] für das BrO₃-Radikal sind 809 (1), 798 (21), 353 (24) und 328 (11). Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die Photochemie von FBrO₃ in Matrices aufzuklären.

7.4 Experimentelles

7.4.1 Synthese von FBrO₃

Die Synthese von FBrO₃ wurde in einem PFA-Kolben (50 mL) durchgeführt. Vorgetrocknetes CsBrO₄ (100 mg) wurde in den Kolben zugegeben, an einer Stahlvakuumapparatur angeschlossen und in Vakuum 24 h weiter getrocknet. Es wurden ca. 500 mg SbF₅ und ca. 2 g HF auf die Probe kondensiert. Man ließ dann die Mischung unter ständigem Rühren bei Raumtemperatur eine Stunde reagieren. Es wurde Gasbildung (O₂) und Orangefärbung (Br₂) beobachtet. Der Kolben wurde auf – 100 °C abgekühlt und in Vakuum die flüchtige Produkte in eine U-Rohr-Falle mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Diese Falle wurde an der Matrixapparatur angeschlossen. Zur weiteren Reinigung des Produkts wurde die Falle bei – 120 °C an der Matrixanlage 30 Minuten abgepumpt (SiF₄).

8 Matrixisolationstechnik (MI)

8.1 Einführung in die Matrixisolationstechnik

Wenn man die molekularen Eigenschaften einer Substanz untersuchen möchte, tauchen aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen, in der Regel Störungen auf. Diese meist unerwünschten Effekte sind in der kondensierten Phase besonders stark, aber auch in der Gasphase beobachtbar. Die Matrixisolationstechnik wurde entwickelt, um intermolekulare Wechselwirkungen bei der Untersuchung reaktiver Moleküle zu vermeiden. Die Grundlage der Methode ist die Isolierung des Moleküls im Gitter einer inerten Substanz bei tiefer Temperatur. Bei tiefer Temperatur ist das Gitter normalerweise starr genug, um die Diffusion der Spezies zu vermeiden und so bleiben weitere Reaktionen mit anderen reaktiven Spezies ausgeschlossen. Unter solchen Bedingungen können einige- normalerweise sehr kurzlebige Substanzen- lange genug bewahrt werden, um sie vollständig zu untersuchen.

Um Reaktionen zu vermeiden, soll das Matrixmaterial in den meisten Fällen inert sein, manchmal kann aber ihre Reaktivität ein erwünschter Nebeneffekt sein. Die sehr geringe chemische Reaktivität der atomaren Edelgase wie auch ihre kubisch dichteste Gitterstruktur, machen sie zum fast perfekten Matrixmaterial. Die atomare Struktur stellt einen Vorteil für die Schwingungsuntersuchung und für die Homogenität der Hohlräume dar, was sich in einer geringen Anzahl von Matrixeffekten widerspiegelt. Als reaktive Matrixgase können verschiedene Substanzen in Frage kommen, wie z.B.: O₂, N₂, CO etc...

Die Bildung einer festen Matrix erfordert Temperaturen unter einem Drittel des Schmelzpunktes vom Matrixgas, z.B. 9 K für Ne, 29 K für Ar, 40 K für Kr, 55 K für Xe und 26 K für N₂.^[243] Hierin bestand die vielleicht größte Schwierigkeit in der Entwicklung der Matrixisolationstechnik, nämlich Matrixträger bei derart tiefen Temperaturen über einen längeren Zeitraum in Hochvakuum zu halten.

Wenn man solche tiefe Temperaturen erreichen möchte, muss man unbedingt in Kombination mit einem Hochvakuum-System arbeiten. Die Probe kann unter diesen Bedingungen durch verschiedene spektroskopische Methoden studiert werden. Die am häufigsten angewendeten spektroskopischen Methoden sind Absorptions- und Emissionsspektroskopie im sichtbaren und im UV- Bereich, Schwingungsspektroskopie im IR- Bereich und die Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) im MW-Bereich.^[243] Einige Arbeitsgruppen benutzen sehr spezielle spektroskopische Techniken in Kombination mit der

Matrixisolierung wie „magnetic circular dichroism“, Mössbauer-Spektroskopie oder Matrix NMR.^[244]

8.2 Spektroskopische Methoden

Ein weiterer Vorteil der Matrixisolierung liegt an der großen Empfindlichkeit der spektroskopischen Methoden. Bei der Absorptionsspektroskopie, wird elektromagnetische Strahlung in Resonanz mit einem Übergang zwischen zwei Zuständen eines Atoms bzw. Moleküls aufgenommen und dabei das Atom bzw. Molekül auf den energetisch höheren Zustand befördert. Solche Übergänge können bei den optischen Methoden zwischen rotatorischen, schwingungs- oder elektronischen Zuständen stattfinden. Andere Übergänge sind nur in Anwesenheit eines Magnetfeldes beobachtbar wie z.B. Elektronenspinresonanz (ESR) und Kern Spinresonanz (NMR). Die Rotationspektroskopie ist bei Matrixisolationsspektroskopie keine verbreitete Untersuchungsmethode, da die Spezies durch die Isolierung bei tiefer Temperatur in der Rotation gehemmt sind und nur kleine Moleküle sich drehen können. Die optischen Methoden (IR und UV/Vis) werden am häufigsten in der Matrixisolationsspektroskopie angewendet. Die Kombination der beiden Techniken (IR und UV/Vis) ergibt wertvolle Zusatzinformationen über die untersuchten Moleküle. Diese Methoden unterscheiden sich von den magnetischen nicht nur in der Natur des Absorptionsvorganges, auch die Anwendbarkeit der Techniken ist wesentlich leichter. Es ist möglich, Spektren ohne großen Aufwand mit konventionellen Geräten unter Verwendung von Umlenkoptiken und Kabelfasern aufzunehmen. Die Ramanspektroskopie liefert sehr schwache Intensitäten und daher ist ihre Anwendung durch die Leistung des Lasers und die Empfindlichkeit der optischen Systeme begrenzt.

Eine wichtige Voraussetzung des Matrixgases ist, dass es bei den untersuchten Spezies im ausgewählten spektralen Bereich nicht stört. Das bedeutet, dass es entweder keine Absorption aufweist, wie z.B. die Edelgase, oder falls das Matrixmaterial im Messbereich elektromagnetische Strahlung absorbiert, wie z.B. CO, dies das Spektrum des untersuchten Teilchens nicht überdeckt. Homomolekulare diatomische Gase wie O₂ und N₂ wären im IR-Bereich im Prinzip ebenso geeignet wie die Edelgase, da nach den IR-Auswahlregeln keine Änderung des Dipol Moments bzw. keine Absorption auftritt. Trotzdem werden, aufgrund der schwachen Wechselwirkungen charakteristische Banden dieser Substanzen im IR-Bereich sichtbar. In der Elektronenspektroskopie gibt es zusätzlich das Problem der Lichtstreuung. Die Größe der Streuung hängt von der vierten Potenz der Frequenz ab.^[245] Dieses Phänomen

ist nicht nur von der Natur des Matrixgases abhängig sondern auch von den Kondensationsbedingungen. In der Regel besitzen langsam aufgebaute Matrices bessere optische Eigenschaften. Die Streuung ist auch von der Größe der verschiedenen Kristalle in der Matrix abhängig. Das beste optische Verhalten weist Neon auf.

8.2.1 FTIR-Spektroskopie

Der Vorteil der Matrixisolation einer Substanz macht sich besonders bemerkbar in der IR-Spektroskopie. Nur so konnte man einige sehr reaktive und instabile Spezies untersuchen, da die intermolekularen Wechselwirkungen verhindert werden.

Da keine Rotation auftritt (nur bei sehr kleinen Molekülen) wird die gesamte Schwingungsenergie auf den Q-Zweig konzentriert. Das liefert „Linienspektren“, die auch nicht durch molekulare Wechselwirkungen, Festkörpereffekte oder Kollisionen verbreitet werden. Fast entarteten Banden, die in der Gas- bzw. kondensierte Phase überlappen, werden hier sichtbar. Die Bestimmung der Bandenposition ist genauer und das Spektrum liefert viel mehr Information z.B. über Fermi-Resonanzen, Kombinationsbanden, Isotopenverschiebung, Obertönen usw. So kann man die Struktur, Kraftkonstanten und anharmonischen Parameter besser bestimmen. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht in der Untersuchung von Konformeren. Konformere weisen oft nur kleine Unterschiede im IR-Spektrum auf, die eine Zuordnung in der Gasphase unmöglich machen.

8.3 Matrixeffekte

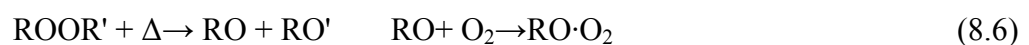
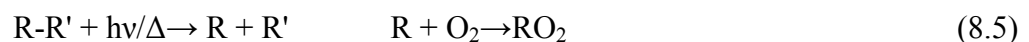
Obwohl die Reaktivität der Edelgase gegenüber vielen Spezies sehr gering ist, gibt es eine gewisse Wechselwirkung zwischen „Host“ und Gast. Dies spiegelt sich in einer Verschiebung der IR-Frequenzen im Vergleich zu den in der Gasphase wieder. Die verschiedenen Effekte kann man in drei Gruppen einordnen:^[244]

- i) *Physikalische Effekte.* Die Matrix verhindert die freie Rotation und das Diffundieren der meisten Moleküle und dadurch werden die IR-Absorptionsbanden schmaler und schärfer. Die Abwesenheit von P- und R-Zweig hat den Vorteil, dass die Überlappung von Banden reduziert wird und das Signal – Rausch-Verhältnis zunimmt. Dadurch werden andere Effekte in Form von z. B. Matrixspaltungen sichtbar. Die Hauptgründe sind, „Host-Gast“-

Wechselwirkungen und Gast-Gast Wechselwirkungen. Variable „Host-Gast“ Wechselwirkungen können auftreten wenn, die Gastspezies mehr als eine Art von Substitutions-Gitterplätzen besetzen kann. Dieser Effekt kann identifiziert werden, wenn man die Spektren in verschiedenen Matrixmaterialien unter denselben Bedingungen misst. Die Größe der Hohlräume in Ne, Ar, O₂, N₂ etc. variieren und so verändert sich auch die Matrixaufspaltung.

Die Gastmoleküle können, abhängig von der Konzentration, Aggregate bilden die zu zusätzlichen Banden der isolierten Spezies führen. Dieses Phänomen kann man durch eine Veränderung der Verdünnung identifizieren.

- ii)** *Käfigeffekte.* Wenn in der Matrix aus einer Substanz, zwei oder mehr Spezies generiert werden, z.B. durch Photolyse, kann es passieren, dass die Teilchen aufgrund der Starrheit des Gitters, den Käfig nicht verlassen können und die Ausgangssubstanz zurückgebildet wird. In anderen Fällen ist diese Rückreaktion nicht möglich, z.B. wenn ein kleines stabiles Molekül wie CO₂ oder N₂ dabei entsteht. Aufgrund des Kontaktes der Spezies im Käfig stören sie sich gegenseitig und diese Störung wird sichtbar.
- iii)** *Chemische Effekte.* In der Regel werden Edelgase als Matrixmaterial angewendet da ihre chemische Trägheit sehr nützlich ist. In bestimmten Fällen kann aber eine bestimmte Reaktivität erwünscht sein. Das ist der Fall z.B. wenn man Peroxy- oder Trioxyradikale in der Matrix synthetisieren möchte (Gl. 8.5-8.6). Einige typische reaktive Matrixgase sind O₂, CO, N₂.



9 Instrumentelles

9.1 Apparaturen

Alle Substanzen wurden in Vakuumapparaturen aus Glas oder Edelstahl gehandhabt. Die Glasapparaturen sind mit Kapazitätsmanometern (221 AHS MKS Baratron, MKS Burlington MA, USA; Messbereiche 0-1000 Torr bzw. 0-10 Torr) und Ventilen mit PTFE-Spindeln (Young, London, UK) ausgestattet. Die für Reaktionen benötigten Apparaturen sind bei den jeweiligen Synthesen beschrieben. Die eingesetzten bzw. synthetisierten Stoffe werden in Glasampullen bei -196°C gelagert. Die Ampullen können unter Zuhilfenahme eines Ampullenschlüssels^[246] unter Vakuum geöffnet und wieder zugeschmolzen werden.

9.2 Spektrometer

IR-spektroskopische Untersuchungen an Reaktionsgemischen und Produkten wurden mit einem Nicolet Impact 400 D FTIR-Spektrometer (Nicolet, Madison WI, USA) durchgeführt, wobei die Gas-Messzelle (optische Weglänge 200 mm) mit Si-Fenstern ausgestattet und direkt mit den Glasvakuumapparaturen verbunden ist. Für die IR-spektroskopische Untersuchung an $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ (Kap.4) wurde ein Bruker IFS 28-Spektrometer verwendet. Die IR-Messungen (400 bis 4000 cm^{-1}) erfolgten mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} (32 bis 128 Scans). Zur schwingungsspektroskopischen Untersuchung matrixisolierter Proben wurde ein IFS 66 v/S FTIR-Spektrometer verwendet (Bruker, Ettlingen), wobei für Messungen im MIR Bereich KBr-Fenster, ein KBr-Strahlteiler und ein DTGS-Detektor (400 - 4000 cm^{-1} Auflösung $0,25$ - 1 cm^{-1}) zum Einsatz kamen.

Ramanspektren wurden mit einem RFS 100 FT-Raman-Spektrometer (Bruker, Ettlingen) unter Verwendung eines Nd-YAG-Lasers (1064 nm) (DPY 301, Adlas, Lübeck) bzw. mit einem Equinox 55/FRA 106s- Spektrometer unter Verwendung eines Si/CaF₂-Strahlteilers und eines N₂-gekühlten NIR-Detektors D418T (Bruker, Ettlingen) zwischen 3600 bis -1000 cm^{-1} (64 bis 512 scans) aufgenommen.

UV-Spektren der gasförmigen Verbindungen wurden mit einem Lambda 900 UV-Spektrometer (Perkin-Elmer, Wellesley, MA) mit einer Auflösung von 1 - 2 nm aufgenommen. Die Untersuchungen an $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ wurden mit einem Agilent 8453E- Spektrometer

(Agilent Technologies, Inc., Palo Alto, CA) durchgeführt. Die Messungen erfolgten in einer Gasküvette aus Glas, mit Suprasil® Quarzfenstern (Haereus, Hanau) mit 10 cm optischer Weglänge. Die Küvette war mit Young-Ventilen versehen, sodass eine Befüllung der Gase an der Vakuumapparatur möglich war.

Die NMR-Spektren (^{13}C und ^{19}F) wurden mit einem Bruker Avance DRX-300-Spektrometer (ν_0 (^{13}C) = 75,47 MHz, ν_0 (^{19}F) = 282,41 MHz) (Bruker, Karlsruhe) registriert.

Messungen von Röntgenstrahlbeugung an Einkristallen wurden bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker, Karlsruhe) mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073\text{ \AA}$) und einem Graphitmonochromator durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Hilfe des SHELXS-Programms gelöst^[247, 248]

9.3 Lichtquellen

Für Photolysen von gasförmigen Reaktionsgemischen und von matrixisolierten Proben wurden folgende Tauchlampen verwendet:

TNN 15 (15 W) (Haereus, Hanau), Quecksilberniederdrucklampe

TNN 30 (30 W) (Haereus, Hanau), Quecksilberniederdrucklampe

Halolux, (250 W) (Osram, München), Halogenlampe

Hochdruck Xe-Lampe (150 W)(Amko, Tornesch)

Optex ArF-Excimer-Laser, 193 nm, max. 10 mJ/ Puls 10 ns/ Xtiz (Lambda Physik GmbH, Göttingen)

Darüber hinaus wurden Kantenfilter KF 320, KF 455, und ein Interferenzfilter (Schott, Mainz) eingesetzt.

9.4 Quantenchemischen Berechnungen

Dichtefunktionalrechnungen^[249-251] wurden eingesetzt. Es wurde in allen Fällen das Gaussian 98 bzw. 03 Programmpaket^[188, 252] mit der B3LYP-Methode verwendet.

9.5 Präparation der Raman-Proben

Für die Messungen der Proben im festen Zustand, überführte man einige Milligramm Substanz in eine Falle mit Youngventil. Die Falle wurde an die Tieftemperatur-Raman-Messzelle angeschlossen. Bei der Messzelle handelte es sich um einen mit flüssigem Stickstoff auf -196 °C kühlbaren, vernickelten Kupferzylinder, der sich drehbar in einem evakuierbaren Rezipienten befand. Durch Quarzglasfenster konnte der Laser die Probe anregen und das Ramanstreulicht in die Optik des Spektrometers eintreten. Die Probe wurde im Hochvakuum auf dem gekühlten Kupfer-Zylinder als gut erkennbaren Flecken aufgedampft und in den Fokus des Lasers gedreht. Für die Messung eines Spektrums wurden 64 bis 512 Scans addiert.

Raman-Spektren von Proben im flüssigen Zustand wurden bei Raumtemperatur gemessen. Dafür wurden einige Milligramm in ein 1 mm-Kapillarröhrchen kondensiert und unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit eingeschmolzen. Das Röhrchen wurde dann in den Fokus des Lasers justiert. Für jedes Spektrum mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} wurden 512 Scans addiert.

9.6 Matrices

9.6.1 Präparation der Matrices

Die Substanz/Edelgas-Mischungen wurden erzeugt, indem eine kleine Menge ($\sim 50\text{ mg}$) der Probe in eine U-Rohr-Falle mit Young-Ventilen bei -196 °C kondensiert wurde. Die Falle wurde dann an dem Einlass der Matrixapparatur angeschlossen. Durch die andere Seite der Falle wurde Edelgas (Ar bzw. Ne) oder Sauerstoff über eine Stahlkapillare mit einer Geschwindigkeit von ca. $2\text{-}4\text{ mmol h}^{-1}$ über die Probe geleitet. Die Falle und damit auch die Probe wurden mittels eines Ethanolbades gekühlt. ClC(O)OONO_2 wurde bei -105 °C , IC(O)F bei -130 °C , BrC(O)F bei -150 °C und FBrO_3 bei -135 °C gehalten. Durch den Staudruck des Edelgases in der Kühlfalle von etwa 1 mbar und den Dampfdruck von der Verbindung erhält man eine Mischung mit einem Verhältnis 1:500 bis 1:1000. Die Gasmischung durchströmte schließlich die Pyrolysedüse vor dem Matrixträger und wurde dann bei 7 (Ne) bzw. 15 K (Ar) ausgefroren. Diese Thermolyse-Vorrichtung bestand aus einem Quarzrohr ($6 \times 1\text{ mm}$, am Ende zu einem 1 mm Loch verjüngt), das über die letzten 30 mm mit einer Platindrahtwicklung beheizt wurde.

CIC(O)F wurde mit Argon in der an der Matrixisoliationsapparatur befindlichen Edelstahl-Vakuuapparatur gemischt. In einem typischen Experiment wurden 2-4 mmol einer 1:500 bis 1:1000 Mischung von CIC(O)F zu Edelgas innerhalb von 30-60 Minuten als Matrix auf dem Matrixträger ausgefrozen.

9.6.2 Erzeugung von CO/XF-Komplexen

Die Photolyse der Matrix wurde mittels einer Xe-Hochdruck-Lampe (150 W) bzw. einer Hg-Niederdrucklampe (35 W) durchgeführt. Die Xe-Lampe wurde in Kombination mit einem Interferenzfilter ($\lambda = 254 \text{ nm}$) bzw. einem Kantenfilter ($\lambda \geq 320 \text{ nm}$) benutzt.

Um ein Referenzspektrum von IF aufzunehmen wurde in Argon verdünntes Fluor (1:800) über eine bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlte I_2 -Probe geleitet und die resultierende Gas-Mischung vor dem Matrixträger auf $400 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und unmittelbar bei 15 K ausgefrozen.

Das IR-Spektrum von BrF isoliert in Ar-Matrix wurde bei 17 K aufgenommen. BrF wurde durch Reaktion von Br_2 und F_2 (1:1) (siehe Präparation von BrC(O)F) in einem Stahlreaktor synthetisiert. Dazu wurden nacheinander 10 mbar Br_2 und F_2 in einen evakuierten 500 mL (0,2 mmol) Reaktor eingelassen und Mischung zwanzig Minuten bei Raumtemperatur stehen lassen. Für die Matrix-Messung wurde ein mbar BrF (0,04 mmol) in einem 1L-Gefäß mit 800 mbar Argon verdünnt. In einem typischen Experiment wurde 0,8-1 mmol des BrF/Ar-Gemisches mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 mmol h^{-1} bei 17 K auf dem Matrixträger ausgefrozen.

Die Photolyse von BrC(O)F und CIC(O)F erfolgte mit einem (ArF*)-Excimer-Laser (193 nm) mit einer Pulsfrequenz von 5-10 Hz und einer Pulsenergie von 2-5 mJ. Für weitere Photolysen der Produkte wurde eine Xe-Lampe (150 W) in Kombination mit einem Kantenfilter ($\lambda \geq 320 \text{ nm}$) verwendet.

9.6.3 Erzeugung von BrO₃

FBrO₃ wurde zwischen 25 und $470 \text{ }^\circ\text{C}$ thermolysiert. Die Matrix wurde mit einer Hochdruck-Xe-Lampe mit Interferenzfilter ($\lambda = 254 \text{ nm}$) oder Kantenfilter ($\lambda \geq 455 \text{ nm}$) bestrahlt. Die Photolysezeit betrug für jedes Experiment 60 Minuten.

9.6.4 Matrixisolationsspektroskopie

In dieser Arbeit wurde die FTIR-Spektroskopie angewandt. Bei der Fourier-Transformation wird ein Interferogramm $f(\delta)$ gemessen und durch eine mathematische Behandlung der Daten in ein Spektrum $f(\nu)$ umgewandelt. Das Michelson Interferometer, schematisch in der Abbildung 9.1 dargestellt, besteht im wesentlichen aus einem Strahlteiler, an dem das aus der Quelle ankommende Licht in zwei Strahlen geteilt wird, die ihrerseits auf zwei orthogonal stehenden Spiegel geleitet werden und anschließend wieder auf den Strahlteiler reflektiert werden. Einer der Spiegel ist beweglich und dadurch wird ein Unterschied in der Weglänge der Lichtstrahlen (δ) erzeugt.

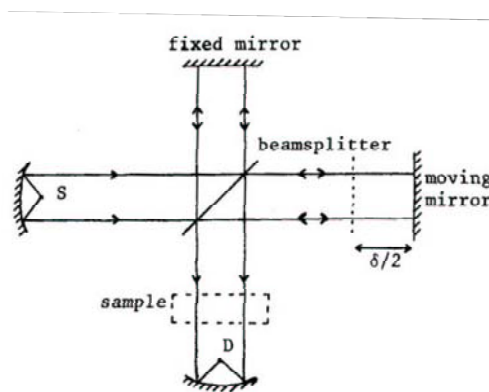


Abbildung 9.1. Schematische Darstellung eines Michelson Interferometers (S = Quelle, D = Detektor).^[253]

Die Intensität des Interferograms am Detektor D ist eine Funktion von δ , (Gleichung 9.1).^[253]

Um das Spektrum, $F(x)$, zu errechnen, wird die Fourier-Transformation angewandt (Gleichung 9.2).^[254]

$$f(\delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos(2\pi\nu\delta) d\nu \quad (9.1)$$

$$F(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} f(\delta) e^{ixy} dy \quad (9.2)$$

9.6.5 Matrixapparatur

Eine Matrixisolationapparatur besteht grundsätzlich aus einem Kühlsystem (Kryostat), einem Probenhalter, einer Vakuumkammer, einem System um die Temperatur zu

messen und zu kontrollieren, einer Hochvakuumpumpe, einer Vakuummapparatur, um Gase zu handhaben, einer Synthesevorrichtung (z.B. UV-Quellen, Pyrolysevorrichtung) und einem Spektrometer, um die Analyse der Matrices zu ermöglichen.

Eine Methode zur Kühlung des Matrixträgers ist mit flüssigem Helium aus einem Dewar-Gefäß über einer Vakuummantel-Heber und einem Wärmeaustauscher möglich (Verdampfer-Kryostat). Der Kryostat mit dem Matrixträger muss im Hoch-Vakuum mit einem $N_2(n)$ Wärmestrahlschild isoliert werden. Ein Vorteil solcher Systeme ist eine schnelle Erreichbarkeit der Endtemperatur (bis 4 K), der größte Nachteil ist der enorme Verbrauch an Helium. Alternativ kann man auch Kryostate durch „closed-cycle“-Maschinen betreiben. Diese haben relative hohe Anschaffungskosten, amortisieren sich schnell, da kein flüssiges Helium gekauft werden muss. Diese Kryostate arbeiten nach dem Sterling-Prinzip, mit 2- oder 3-Stufen und He dient als Arbeitgas.

Die Matrices werden auf einer kalten Oberfläche kondensiert. Der Probenhalter wird am Wärmeaustauscher angeschraubt. Für einen guten thermischen Kontakt sorgt eine Indiumfolie. Für den Matrixträger gibt es zwei Möglichkeiten. Eine besteht aus einem Kristallfenster, in der Regel aus CaF_2 , CsI oder Silizium. Das Fenster soll durchsichtig im Messbereich sein, wenn die Spektren in Transmission aufgenommen werden. Eine weitere Methode ist die Messung in Reflexion. Der Matrixträger besteht in der hier verwendeten Apparatur aus einem Kupferblock, der mit Rhodium verspiegelt ist, dabei ist zusätzlich eine Umlenkoptik bzw. eine Kabelfaseroptik notwendig.

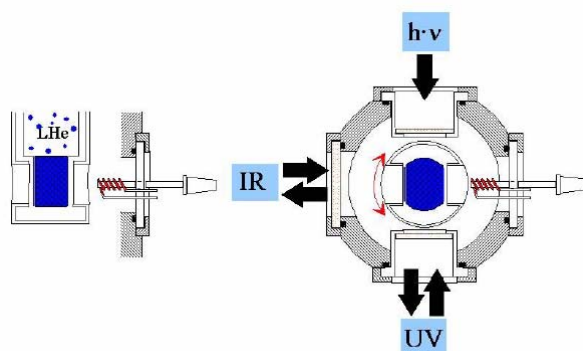


Abbildung 9.2 Schematische Darstellung der verwendeten Matrixisoliationsapparatur. Links, Seitenansicht. Rechts, Aufsicht. In blau, Matrixträger.

Abbildung 9.2 zeigt eine Skizze der in dieser Arbeit verwendeten Matrixisoliationsapparatur. Rechts im Bild kann man die Aufdampfdüse mit Pyrolysevorrichtung erkennen. Diese Vorrichtung besteht aus einem Quarzrohr, das durch eine Platindrahtwicklung beheizt wird. Die Zuführung der Matrixgase in die

Pyrolysevorrichtung erfolgt durch eine Stahlkapillare aus einer Edelstahl-Vakuumanlage. Instabile Substanzen werden in einer U-Rohr-Falle aus Duranglas gehandhabt. Die Falle ist auf der einen Seite mit dem Einlass der Pyrolysevorrichtung der Matrixisoliationsapparatur, auf der anderen Seite mit der Stahlkapillare verbunden. Die Falle wird mittels Kältebäder so temperiert, dass sich ein Dampfdruck der darin befindlichen Probensubstanz von etwa 10^{-3} mbar einstellt. Über die temperierte Probe wird das Matrixgas geleitet. Dabei stellt sich in der heizbaren Düse ein Staudruck von etwa 1 mbar ein, bevor die Matrixgasmischung in das Hochvakuum des Rezipienten strömt. So gelingt es, Mischungen von ca. 1:1000 auch von thermisch labilen Stoffen zu erzeugen. Andere Mischungsverhältnisse werden durch entsprechendes Temperieren der zu untersuchenden Probe bereit.

Die Probe wird aufgedampft und der Matrixträger (blau im Bild) wird zu der entsprechenden Stelle gedreht, in unserem Fall UV- bzw. IR-Spektrometer. Die optischen Fenster sind an die Messmethoden angepasst. Sie bestehen für die UV-Vis Messungen und Photolyseexperimente aus Quarzglas und aus KBr, CsI bzw. Polyethylen für die verschiedenen Bereiche in der IR-Spektroskopie.

Mehr Details der Matrixisoliationsapparatur befinden sich in Ref.^[74, 243, 244]

9.7 Dampfdruckmessungen

9.7.1 Dampfdruck von $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes mit der Temperatur wurde in einer 200 mm-langen, (50 mm Durchmesser) doppelwandigen Gaszelle aufgenommen. Die Küvette wurde mit Ethanol mit Hilfe eines Kryostates temperiert. Die Temperatur wurde mit einem Pt-100-Element gemessen. Der Druck wurde mit zwei Drucksensoren (0-70 mbar, Bell and Howell; 0-760 torr, MKS-Baratron) gemessen.

Der thermische Zerfall wurde in derselben Gaszelle gemessen. Die Zelle wurde mit einer Kochsalz-Lösung temperiert. Das $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ wurde in die Küvette expandiert (0,8-2 mbar) und anschließend mit N_2 bzw. CO auf einen gesamten Druck von 600-1000 mbar eingestellt.

Die doppelwandige Meßzelle befand sich im Probenraum eines IR-Spektrometers (Bruker IFS 28) und wurde durch eine Kochsalz-Lösung erwärmt.

9.7.2 Dampfdruck von ClC(O)OONO₂

Zur Messung der Dampfdrücke diente ein kleiner Rundkolben (10 ml), an dem ein Kapazitätsmanometer (MKS Baratron AHS-100, 100 Torr) angeschlossen war. Der Kolben war über ein Ventil mit der Vakuumglasapparatur und der IR-Gaszelle verbunden. Die Messvorrichtung wurde evakuiert und ClC(O)OONO₂ bei - 196 °C in den Kolben kondensiert. Die Temperatur der Probe wurde zwischen - 60 °C und + 10 °C mittels Ethanolkühlbäder eingestellt und mit einem Pt-100-Messwiderstand gemessen. Bei konstanter Temperatur wurde der jeweilige Dampfdruck abgelesen. Gelegentlich wurde die Gasphase aus dem Kolben IR-spektroskopisch geprüft und festgestellt, dass nur bei + 10 °C ein kleiner Anteil der Probe (<1%) in NO₂ und CO₂ zerfiel. Der Schmelzpunkt wurde auch mit dieser Anordnung bestimmt.

9.8 Berechnung der UV-Absorptionsquerschnitte

Bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung lautet die Beziehung zwischen der Extinktion einer Substanz und ihrer Konzentration:

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} d \cdot c, \quad (\text{Lambert-Beersches Gesetz})$$

Wo E die Extinktion (bzw. $-\log(I/I_0)$); d die optische Weglänge; c die Konzentration der Absorbierenden Substanz und ε ein Proportionalitätsfaktor (dekadischer molarer Extinktionskoeffizient) ist. Der Extinktionskoeffizient, und damit die Extinktion, ist eine Funktion der Wellenlänge, bei der der Absorptionsvorgang stattfindet. Bei konstanter Konzentration und Weglänge ergibt dieser Faktor die Form des Spektrums des entsprechenden Stoffes, was unabhängig von Messbedingungen einen Vergleich zwischen verschiedenen Verbindungen ermöglicht. Da $\log(I/I_0)$ keine Dimensionen haben kann, werden die Einheiten von ε_{λ} durch d und c bestimmt. Üblicherweise werden die Konzentration in mol L⁻¹ (bzw. mol / 1000 cm³) und die Weglänge in cm ausgedrückt, sodass ε die Einheiten cm²·mol⁻¹ hat.

Das Lambert-Beersches Gesetz kann man umstellen, um die Anwendung an gasförmigen Substanzen zu vereinfachen. Die Konzentration eines Stoffes in der Gasphase

wird oft in Form von Druck (P) ausgedrückt da eine direkte Messung möglich ist. Die Beziehung zwischen Druck und die Konzentration ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz:

$$P V = n R T$$

Wo P der Druck, V das Volumen, n die Molzahl, R die Gaskonstante, und T die Temperatur in K ist:

$$c = n V^{-1} \quad \text{bzw.} \quad c = p R^{-1} T^{-1} [\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}] \quad \text{bzw.} \quad c = 10^{-3} p R^{-1} T^{-1} [\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}]$$

und damit lautet das Lambert-Beersche Gesetz:

$$E = 10^{-3} \varepsilon_{\lambda} d \cdot p R^{-1} T^{-1}$$

Der Wert der Konstante R ist von den ausgewählten Einheiten abhängig. Wenn man der Druck in mbar und das Volumen in Liter auswählt, nimmt R der Wert $83,14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ an. Der Extinktionskoeffizient in dieser Form ist als Absorptionsquerschnitt pro mol bekannt (σ).

$$E = \sigma d \cdot P / T \cdot 83140 \quad \text{bzw.} \quad \sigma = 83140 E T p^{-1} d^{-1}$$

Nach der Division durch die Avogadro-Konstante erhält man den dekadischen Absorptionsquerschnitt pro Teilchen:

$$\sigma = 83140 E T p^{-1} d^{-1} N_A^{-1} \quad \text{bzw.} \quad \sigma = 13,806 \cdot 10^{-20} E T p^{-1} d^{-1}$$

Den Absorptionsquerschnitt zur Basis e erhält man durch Multiplikation mit $\ln 10$ (2,303):

$$\sigma = 31,79 \cdot 10^{-20} E T p^{-1} d^{-1}$$

T ist die Temperatur in K, p der Druck in mbar und d die optische Weglänge in cm.

Die Einheiten des so berechneten Absorptionsquerschnittes sind cm^2 bzw. $\text{cm}^2 \text{ Molekül}^{-1}$.

Literatur

- (1) J. F. B. Mitchell; T. C. Johns; J. M. Gregory and S. F. B. Tett, *Nature* **1995**, 376, 501.
- (2) T. J. Wallington; W. F. Schneider; O. J. Nielsen; J. Sehested; D. R. Worsnop; W. J. De Bruyn and J. A. Shorter, *ACS Symposium Series* **1995**, 611, 16.
- (3) H. Sidebottom and J. Franklin, *Pure and Applied Chemistry* **1996**, 68, 1757.
- (4) F. S. Rowland and M. J. Molina, *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, 2049.
- (5) J. C. Farman; B. G. Gardiner and J. D. Shanklin, *Nature* **1985**, 315, 207.
- (6) R. C. Harriss; R. J. Charlson; R. J. Delmas; U. Feister; C. C. Langway, Jr.; J. E. Lovelock; G. I. Pearman; R. G. Prinn; W. Seiler and et al., *Phys., Chem. Earth Scie. Res. Report* **1988**, 7, 201.
- (7) R. A. Cox, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **1990**, 51, 29.
- (8) R. P. Wayne, *Edu. Chem.* **1992**, 29, 128.
- (9) I. Barnes, *Global Atmospheric Change and its Impact on Regional Air Quality. (Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop held in Irkutsk, Russia 21-27 August 2001.) [In: NATO Sci. Ser., IV, 2002; 16]*, 2002.
- (10) J. H. Seinfeld, *Aiche Journal* **2004**, 50, 1096.
- (11) T. M. L. Wigley; P. D. Jones and P. M. Kelly, *Nature* **1981**, 291, 285.
- (12) R. E. Dickinson and R. J. Cicerone, *Nature* **1986**, 319, 109.
- (13) P. M. Vitousek; J. D. Aber; R. W. Howarth; G. E. Likens; P. A. Matson; D. W. Schindler; W. H. Schlesinger and D. G. Tilman, *Ecol. Appl.* **1997**, 737.
- (14) A. J. Haagensmit, *Ind. Eng. Chem.* **1952**, 44, 1342.
- (15) S. Chapman, *Mem. Roy. Meteorol. Soc.* **1930**, 3, 103.
- (16) P. J. Crutzen, *Q. J. Roy. Meteorol. Soc.* **1970**, 96, 320.
- (17) H. S. Johnston, *Science* **1971**, 173, 517.
- (18) T. E. Graedel and P. J. Crutzen, *Chemie der Atmosphäre*, Freeman and Company, New York-Oxford; 1993.
- (19) *Scientific Assessment of Stratospheric Ozone, WMO Report No.20, Vol. 2* **1989**,
- (20) R. T. Watson; M. J. Prather and D. L. Albritton, *UNEP/Ozone Programme WG II/CRP I Report* **1989**,
- (21) M. J. Molina and F. S. Rowland, *Nature* **1974**, 249, 810.
- (22) F. S. Rowland and M. J. Molina, *Rev. Geophys. Space Phys.* **1974**, 13, 1.
- (23) M. Bilde; T. J. Wallington; C. Ferranto; J. J. Orlando; G. S. Tyndall; E. Estupinan and S. J. Haberkorn, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1976.
- (24) P. R. Wamsley; J. W. Elkins; D. W. Fahey; G. S. Dutton; C. M. Volk; R. C. Myers; S. A. Montzka; J. H. Butler; A. D. Clarke; P. J. Fraser; L. P. Steele; M. P. Lucarelli; E. L. Atlas; S. M. Schauffler; D. R. Blake; F. S. Rowland; W. T. Sturges; J. M. Lee; S. A. Penkett; A. Engel; R. M. Stimpfle; K. R. Chan; D. K. Weisenstein; M. K. W. Ko and R. J. Salawitch, *J. Geophys. Res.* **1998**, 103, 1513.
- (25) D. J. Wuebbles; R. Kotamarthi and K. O. Patten, *Atmos. Environ.* **1999**, 33, 1641.
- (26) R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres-Third Ed.*, Oxford University Press, Oxford; 1999.
- (27) M. A. Tolbert; M. J. Rossi; R. Malhotra and D. M. Golden, *Science* **1987**, 238, 1258.
- (28) M. J. Molina; T. L. Tso; L. T. Molina and F. C. Wang, *Science* **1987**, 238, 1253.
- (29) UNEP, *Vienna Convention for the Protection of the Ozone Layer*, **1985**, Wien,
- (30) UNEP, *The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer*, **1987**, Montreal,
- (31) UNEP, *The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer, 2nd Meeting*, **1990**, London,
- (32) UNEP, *The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer, 4th Meeting*, **1992**, Kopenhagen,

-
- (33) UNEP, *The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer, 7th Meeting* **1995**, Wien,
- (34) UNEP, *The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer, 9th Meeting*, **1997**, Montreal,
- (35) UNEP, *The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer, 11th Meeting*, **1999**, Peking,
- (36) J. S. Francisco and M. M. Maricq, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 391.
- (37) J. J. Orlando; J. B. Burkholder; S. A. Mckee and A. R. Ravishankara, *J. Geophys. Res.* **1991**, 96, 5013.
- (38) A. R. Ravishankara and E. R. Lovejoy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, 90, 2159.
- (39) L. K. Christensen; T. J. Wallington; A. Guschin and M. D. Hurley, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 4202.
- (40) D. A. Good; M. Kamboures; R. Santiano and J. S. Francisco, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 9230.
- (41) N. Takada; R. Tamai; H. Yamamoto; A. Sekiya; N. Tsukida and H. Takeyasu, *Journal of Cellular Plastics* **1999**, 35, 389.
- (42) T. J. Wallington and O. J. Nielsen, *Environmental Photochemistry*, Springer-Verlag, Berlin; 1999.
- (43) A. E. Heathfield; C. Anastasi; P. Pagsberg and A. McCulloch, *Atmos. Environ.* **1998**, 32, 711.
- (44) M. D. Hurley; J. C. Ball; T. J. Wallington; M. P. Sulbaek Andersen; D. A. Ellis; J. W. Martin and S. A. Mabury, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 5635.
- (45) M. D. Hurley; M. P. S. Andersen; T. J. Wallington; D. A. Ellis; J. W. Martin and S. A. Mabury, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 615.
- (46) *Emission of Greenhouse Gases 2002-Energy Information Administration of the United States*, <http://www.eia.doe.gov/oiaf/1605/ggrpt/index.html>,
- (47) S. von Ahsen; H. Willner and G. Argüello, *J. Fluor. Chem.* **2004**, 125, 1057.
- (48) R. Meller and G. K. Moortgat, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 579.
- (49) T. J. Wallington; M. D. Hurley; O. J. Nielsen and J. Sehested, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 5686.
- (50) A. M. B. Giessing; A. Feilber; T. E. Mogelberg; J. Sehested and M. Bilde, *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 6572.
- (51) T. E. Mogelberg; J. Sehested; M. Bilde; T. J. Wallington and O. J. Nielsen, *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 8882.
- (52) T. E. Mogelberg; J. Sehested; T. J. Wallington and O. J. Nielsen, *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 209.
- (53) H. Somnitz and R. Zellner, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2001**, 3, 209.
- (54) M. E. Jacox, *Vibrational and electronic energy levels of polyatomic transient molecules*, American Chemical Society, Washington, D C; 1994.
- (55) D. Forney; M. E. Jacox and J. J. Comeford, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 8290.
- (56) M. E. Jacox, *J. Mol. Spectrosc.* **1980**, 80, 257.
- (57) J. M. L. Martin; P. R. Taylor; P. Hassanzadeh and L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2510.
- (58) L. Andrews; P. Hassanzadeh; J. M. L. Martin and P. R. Taylor, *J. Phys. Chem* **1993**, 97, 5839.
- (59) S. von Ahsen; J. Hufen; H. Willner and J. S. Francisco, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1189.
- (60) Z. Li and J. S. Francisco, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 336.
- (61) H. Saathoff and R. Zellner, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 206, 349.
- (62) X.-Q. Tan; M.-C. Yang; C. C. Carter; J. M. Williamson; T. A. Miller; T. E. Mlsna; J. D. O. Anderson and D. D. Desmarreau, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2732.

- (63) T. A. Barckholtz; M. C. Yang and T. A. Miller, *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 239.
- (64) G. A. Argüello and H. Willner, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3466.
- (65) R. Butler and A. Snelson, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3243.
- (66) K. C. Clemitshaw and J. R. Sodeau, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3650.
- (67) K. C. Clemitshaw and J. R. Sodeau, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3552.
- (68) M. M. Maricq and J. J. Szente, *J. Phys. Chem* **1992**, *96*, 4925.
- (69) O. J. Nielsen; T. Ellermann; J. Sehested; E. Bartkiewicz and T. J. Wallington, *Int. J. Chem. Kinet.* **1992**, *24*, 1009.
- (70) S. Sander; H. Pernice and H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3645.
- (71) S. J. Zalyubovsky; D. B. Wang and T. A. Miller, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *335*, 298.
- (72) R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 3725.
- (73) S. von Ahsen; H. Willner and J. S. Francisco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4690.
- (74) G. A. Argüello; H. Grothe; M. Kronberg; H. Willner and H.-G. Mack, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17525.
- (75) D. W. Arnold; S. E. Bradford; E. H. Kim and D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 3493.
- (76) Z. Zelinger; P. Drean; A. Walters; J. R. A. Moreno; M. Bogey; H. Pernice; S. von Ahsen; H. Willner; J. Breidung; W. Thiel and H. Bürger, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1214.
- (77) M. M. Maricq; J. J. Szente; T. S. Dibble and J. S. Francisco, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12294.
- (78) S. von Ahsen; H. Willner and J. S. Francisco, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4675.
- (79) F. E. Malanca; G. A. Argüello; E. H. Staricco and R. P. Wayne, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **1998**, *117*, 163.
- (80) M. Burgos Paci; G. A. Argüello; P. Garcia and H. Willner, *Int. J. Chem. Kinet.* **2003**, *35*, 15.
- (81) M. A. Burgos Paci and G. A. Argüello, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1838.
- (82) J. Czarnowski and H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.* **1981**, *13*, 639.
- (83) J. S. Francisco and J. H. Williams, *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20*, 455.
- (84) P. G. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1811.
- (85) S. von Ahsen; P. Garcia; H. Willner; M. Burgos Paci and G. A. Argüello, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5135.
- (86) M. F. Erben and C. O. Della Védova, *J. Arg. Chem. Soc.* **2004**, *92*, 133.
- (87) R. Kopitzky; H. Willner; A. Hermann and H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2693.
- (88) J. H. Simons, U. S. Patent 2500388 **1950**
- (89) F. Stwarts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1933**, *42*, 102.
- (90) R. S. Porter and G. H. Cady, U.S. Patent 3100803; **1963**
- (91) K. O. Christe, *Spectrochimica Acta, A* **1971**, *27*, 463.
- (92) J. D. Witt; J. R. Durig; D. Des Marteau and R. M. Hammaker, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 807.
- (93) B. Descamps and W. Forst, *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 933.
- (94) W. Reints; D. A. Pratt; H.-G. Korth and P. Mulder, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10713.
- (95) R. P. Hirschmann; W. B. Fox and L. R. Anderson, *Spectrochimica Acta. A* **1969**, *25*, 811.
- (96) L. R. Anderson; D. E. Gould and W. B. Fox, *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 312.
- (97) E. L. Varetti and P. J. Aymonino, *Anal. Asoc. Quim. Arg.* **1970**, *58*, 23.
- (98) A. J. Arvia; P. J. Aymonino; C. H. Waldow and H. J. Schumacher, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 169.
- (99) W. B. Fox and G. Franz, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 946.

-
- (100) C. O. Della Vedova and H. G. Mack, *J. Mol. Struct.* **1992**, 274, 25.
- (101) T. J. Wallington; M. D. Hurley and M. M. Maricq, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 205, 62.
- (102) M. L. McKee and T. R. Webb, *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 11292.
- (103) A. J. Arvia; P. J. Aymonino and H. J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, 316, 327.
- (104) A. J. Arvia and P. J. Aymonino, *Spectrochimica Acta* **1963**, 18, 1299.
- (105) D. Pilipovich; C. J. Schack and R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 2531.
- (106) H. Pernice; M. Berkei; H. Willner; G. Henkel; M. L. McKee; T. R. Webb and G. A. Argüello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2834.
- (107) G. Bednarek; G. A. Argüello and R. Zellner, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, 100, 445.
- (108) D. Scheffler; I. Schaper; H. Willner; H. G. Mack and H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 339.
- (109) G. A. Argüello; H. Willner and F. E. Malanca, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1195.
- (110) H. Pernice; H. Willner; K. Bierbrauer; M. B. Paci and G. A. Argüello, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3832.
- (111) L. R. Anderson and W. B. Fox, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2182.
- (112) F. Trautner; K. Gholivand; P. Garcia; H. Willner; M. F. Erben; C. O. Della Vedova and H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3079.
- (113) P. J. Aymonino, *Chem. Comm.* **1965**, 241.
- (114) E. L. Varetti and P. J. Aymonino, *J. Mol. Struct.* **1967**, 1, 39.
- (115) B. C. Anderson and G. R. Morlock, Application: US 3226418 **1965**
- (116) M. K. W. Ko; N. D. Sze; J. M. Rodríguez; D. K. Weisenstein; C. W. Heisey; R. P. Wayne; P. Biggs; C. E. Canosa-Mas; H. W. Sidebottom and J. Treacy, *Geophys. Res. Lett.* **1994**, 21, 101.
- (117) A. Mayer-Figge; F. Zabel and K. H. Becker, *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 6587.
- (118) I. Bridier; F. Caralp; H. Loirat; R. Lesclaux; B. Vegret; K. H. Becker; A. Reimer and F. Zabel, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3594.
- (119) T. J. Wallington; J. Sehested and O. J. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 226, 563.
- (120) F. Kirchner; L. P. Thüner; B. Bonner and F. Zabel, *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31, 1801.
- (121) H. Pernice; P. Garcia; H. Willner; J. S. Francisco; F. P. Mills; M. Allen and Y. L. Yung, *PNAS* **2004**, 101, 14007.
- (122) L. Nelson; I. Shanahan; H. W. Sidebottom; J. Treacy and O. J. Nielsen, *Int. J. Chem. Kinet.* **1990**, 22, 577.
- (123) F. Zabel; F. Kirchner and K. H. Becker, *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, 26, 827.
- (124) F. Zabel, *Z. Physik. Chem.* **1995**, 188, 119.
- (125) F. A. Hohorst and D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 715.
- (126) J. W. Spence; E. O. Edney and P. L. Hanst, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 56, 478.
- (127) R. Kopitzky; M. Beuleke; G. Balzer and H. Willner, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1994.
- (128) J. P. Le Crane; E. Villenave; M. D. Hurley; T. J. Wallington; S. Nishida; K. Takahashi and Y. Matsumi, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 795.
- (129) J. C. Wenger; S. Le Calvé; H. W. Sidebottom; K. Wirtz; M. M. Reviejo and J. A. Franklin, *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38, 831.
- (130) M. P. S. Andersen; M. D. Hurley; T. J. Wallington; J. C. Ball; J. W. Martin; D. A. Ellis; S. A. Mabury and O. J. Nielsen, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 379, 28.
- (131) T. C. Clark; M. A. A. Clyne and D. H. Stedman, *Trans. Faraday Soc.* **1966**, 62, 3354.
- (132) A. D. Hewitt; K. M. Brahan; G. D. Boone and S. A. Hewitt, *Int. J. Chem. Kinet.* **1996**, 28, 763.
- (133) J. M. Nicovich; K. D. Kreutter and P. H. Wine, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 3539.

-
- (134) V. A. Krasnopolsky and V. A. Parshev, *Nature* **1981**, 292, 610.
- (135) Y. L. Yung and W. B. Demore, *Icarus* **1982**, 51, 199.
- (136) F. Kirchner; A. Mayer-Figge; F. Zabel and K. H. Becker, *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, 127.
- (137) H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Berlin; 1966.
- (138) S. Sander; H. Willner; H. Oberhammer and G. A. Arguello, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 655.
- (139) A. Hermann; F. Trautner; K. Gholivand; S. von Ahsen; E. L. Varetto; C. O. Della Vedova; H. Willner and H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3979.
- (140) C. O. Della Vedova; R. Boese; H. Willner and H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 861.
- (141) A. Hermann; J. Niemeyer; H.-G. Mack; R. Kopitzky; M. Beuleke; H. Willner; D. Christen; M. Schaefer; A. Bauder and H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1672.
- (142) M. Burgos Paci; P. Garcia; F. E. Malanca and G. Argüello, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2131.
- (143) H. G. Mack; C. O. Della Vedova and H. Oberhammer, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1166.
- (144) M. C. Addison; J. P. Burrows; R. A. Cox and R. Patrick, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 73, 283.
- (145) N. Basco and S. S. Parmar, *Int. J. Chem. Kinet.* **1985**, 17, 891.
- (146) T. J. Wallington; M. D. Hurley; J. C. Ball and E. W. Kaiser, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 1318.
- (147) H. Niki; P. D. Maker; L. P. Breitenbach; R. I. Martínez and J. T. Herron, *J. Phys. Chem* **1982**, 86, 1858.
- (148) J. J. Orlando; G. S. Tyndall and T. J. Wallington, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7026.
- (149) G. Helas and S. R. Wilson, *Atmos. Environ. A- General Topics* **1992**, 26, 2975.
- (150) D. A. Fischer; C. H. Hales; D. L. Filkin; M. K. W. Ko; N. D. Sze; P. S. Connell; D. J. Wuebbles; I. S. A. Isaksen and F. Stordal, *Nature* **1990**, 344, 508.
- (151) A. R. Ravishankara; A. A. Turnipseed; N. R. Jensen; S. Barone; M. Mills; C. J. Howard and S. Solomon, *Science* **1994**, 263, 71.
- (152) T. J. Wallington; W. F. Schneider; J. Sehested and O. J. Nielsen, *J. Chem. Soc. Faraday Discuss.* **1995**, 100, 55.
- (153) A. Smriti and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 11623.
- (154) G. Schatte; H. Willner; D. Hoge; E. Knozinger and O. Schrems, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6025.
- (155) J. D. Goddard and H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **1990**, 73, 4907.
- (156) J. S. Francisco and Y. Zhao, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 7587.
- (157) R. Sumathi and A. K. Chandra, *Chem. Phys.* **1992**, 165, 257.
- (158) K. E. Brockhuizen; D. A. VanderGriend; A. L. Jager; K. J. Muyskens and M. A. Muyskens, *Abst. Amer. Chem. Soc.* **1996**, 211, 59.
- (159) C. Maul; C. Dietrich; T. Haas; K. H. Gericke; H. Tachikawa; S. R. Langford; M. Kono; C. L. Reed; R. N. Dixon and M. N. R. Ashford, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 767.
- (160) W. H. Fang and R. Z. Liu, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 10431.
- (161) W. H. Fang and R. Z. Liu, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 5411.
- (162) H. Tachikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 2675.
- (163) D. F. Schriver and P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry*, San Francisco; 1990.
- (164) K. L. D'Amico; M. Trenary; N. D. Shinn; E. I. Solomon and F. R. McFeely, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5102.
- (165) K. Hinds; J. H. Holloway and A. C. Legon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 242, 407.

-
- (166) S. W. Bunte; J. B. Miller; Z. S. Huang; J. E. Verdasco; C. Wittig and R. A. Beaudet, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 4140.
- (167) A. Schriver; L. Schriver-Mazzuoli; P. Chaquin and M. Bahou, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2624.
- (168) T. A. Ryan; C. Ryan; E. A. Seddon and K. R. Seddon, *Phosgene and Related Carbonyl Halides*, Elsevier, Amsterdam; 1996.
- (169) M. J. Parkington; T. A. Ryan and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, *2*, 251.
- (170) W. Kwasnik, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie; Vol. 1* (3. Ed.), E. G. Brauer), Enke Verlag, Stuttgart, 1975; p. 225
- (171) J. B. Davey; A. C. Legon and E. R. Waclawik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3097.
- (172) R. M. Romano and A. J. Downs, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 5298.
- (173) s. Blanco; A. C. Legon and J. C. Thom, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 1365.
- (174) M. S. Chiappero; G. A. Argüello; P. Garcia; H. Pernice; H. Willner; H. Oberhammer; K. A. Peterson and J. S. Francisco, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 917.
- (175) A. S. Goldman and K. Krogh-Jespersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12159.
- (176) C. I. Frum; R. Engleman Jr. and P. F. Bernath, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 356.
- (177) R. J. H. Clark and J. R. Dann, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9271.
- (178) Y. Zhao and J. S. Francisco, *Mol. Phys.* **1992**, *77*, 1187.
- (179) R. R. Patty and R. T. Lageman, *Spectrochim. Acta* **1959**, *15*, 60.
- (180) P. Garcia; H. Willner; H. Oberhammer and J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11900.
- (181) H. Bürger; P. Schulz; E. Jacab and M. Föhnle, *Z. Naturforsch. A: Phys. Sci.* **1986**, *41A*, 1015.
- (182) K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York; 1979.
- (183) G. Siegemund, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 982.
- (184) C. Maul; C. Dietrich; T. Haas and K. H. Gericke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1441.
- (185) M. Hermann; A. Nölle and H. Heydtmann, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *226*, 559.
- (186) M. Burgos Paci, *Unveröffentlichte Ergebnisse*
- (187) M. M. Maricq; J. J. Sente; G. A. Khitrov and J. S. Francisco, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4514.
- (188) **Gaussian 98, Revision A.5**, M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; V. G. Zakrzewski; J. 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. L. M. R. Gomperts; 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 and J. A. Pople, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, **1998**.
- (189) F. Mayer; H. Oberhammer; M. Berkei; H. Pernice; H. Willner; K. Bierbrauer; M. B. Paci and G. A. Argüello, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8162.
- (190) M. Veith and H. Bärnighausen, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 1806.
- (191) E. H. Cutin; C. O. Della Védova; E. L. Varetti and P. J. Aymonino, *J. Raman Spectrosc.* **1984**, *15*, 241.

- (192) R. Souzy; B. Ameduri; S. von Ahsen; H. Willner and G. Argüello, *J. Fluor. Chem.* **2003**, 123, 85.
- (193) D. Hnyk; J. Machacek; G. A. Argüello; H. Willner and H. Oberhammer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 847.
- (194) A. J. Kirby, *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin; 1983.
- (195) S. P. Sander and R. T. Watson, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 4000.
- (196) J. G. Anderson; D. W. Toohey and W. H. Brune, *Science* **1991**, 251, 39.
- (197) R. J. Salawitch; M. B. McElroy; J. H. Yatteau; S. C. Wofsy; M. R. Schoeberl; L. R. Lait; P. A. Newman; K. R. Chan; M. Loewenstein; J. R. Podolske; S. E. Strahan and M. H. Proffitt, *Geophys. Res. Lett.* **1990**, 17, 561.
- (198) Y. L. Yung; J. P. Pinto; R. T. Watson and S. P. Sander, *J. Atmos. Sci.* **1980**, 37, 339.
- (199) D. J. Lary, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1997**, 102, 21515.
- (200) F. Erle; A. Grendel; D. Perner; U. Platt and K. Pfeilsticker, *Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25, 4329.
- (201) M. K. W. Ko; N. D. Sze; C. Scott; J. M. Rodriguez; D. K. Weisenstein and S. P. Sander, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1998**, 103, 28187.
- (202) M. P. Chipperfield and J. A. Pyle, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1998**, 103, 28389.
- (203) J. B. Renard; M. Pirre; C. Robert and D. Huguenin, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1998**, 103, 25383.
- (204) K. Chance, *Geophys. Res. Lett.* **1998**, 25, 3335.
- (205) Z. J. Li, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 1206.
- (206) T. Woyke; R. Muller; F. Stroh; D. S. McKenna; A. Engel; J. J. Margitan; M. Rex and K. S. Carslaw, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **1999**, 104, 18755.
- (207) M. Martinez; T. Arnold and D. Perner, *Annales Geophysicae-Atmospheres Hydrospheres and Space Sciences* **1999**, 17, 941.
- (208) F. Erle; U. Platt and K. Pfeilsticker, *Geophys. Res. Lett.* **2000**, 27, 2217.
- (209) K. Pfeilsticker; W. T. Sturges; H. Bosch; C. Camy-Peyret; M. P. Chipperfield; A. Engel; R. Fitzenberger; M. Muller; S. Payan and B. M. Sinnhuber, *Geophys. Res. Lett.* **2000**, 27, 3305.
- (210) H. Harder; H. Bosch; C. Camy-Peyret; M. P. Chipperfield; R. Fitzenberger; S. Payan; D. Perner; U. Platt; B. M. Sinnhuber and K. Pfeilsticker, *Geophys. Res. Lett.* **2000**, 27, 3695.
- (211) H. K. Roscoe; K. Kreher and U. Friess, *Geophys. Res. Lett.* **2001**, 28, 2911.
- (212) B. M. Sinnhuber; D. W. Arlander; H. Bovensmann; J. P. Burrows; M. P. Chipperfield; C. F. Enell; U. Friess; F. Hendrick; P. V. Johnston; R. L. Jones; K. Kreher; N. Mohamed-Tahrin; R. Muller; K. Pfeilsticker; U. Platt; J. P. Pommereau; I. Pundt; A. Richter; A. M. South; K. K. Tornkvist; M. Van Roozendael; T. Wagner and F. Wittrock, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2002**, 107,
- (213) G. Honninger and U. Platt, *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 2481.
- (214) I. Pundt; J. P. Pommereau; M. P. Chipperfield; M. Van Roozendael and F. Goutail, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2002**, 107,
- (215) N. Bobrowski; G. Honninger; B. Galle and U. Platt, *Nature* **2003**, 423, 273.
- (216) L. J. Carpenter; P. S. Liss and S. A. Penkett, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2003**, 108,
- (217) U. Platt and G. Honninger, *Chemosphere* **2003**, 52, 325.
- (218) R. Schofield; K. Kreher; B. J. Connor; P. V. Johnston; A. Thomas; D. Shooter; M. P. Chipperfield; C. D. Rodgers and G. H. Mount, *J. Geophys. Res.-Atmos.* **2004**, 109,
- (219) T. M. Gerlach, *Geochem. Geophys. Geosys.* **2004**, 5,
- (220) R. von Glasow; R. von Kuhlmann; M. G. Lawrence; U. Platt and P. J. Crutzen, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, 4, 2481.

-
- (221) R. J. Salawitch; D. K. Weisenstein; L. J. Kovalenko; C. E. Sioris; P. O. Wennberg; K. Chance; M. K. W. Ko and C. A. McLinden, *Geophys. Res. Lett.* **2005**, *32*,
- (222) R. P. Wayne, *Atmos. Environ.* **1995**, *29*, 2675.
- (223) R. Kopitzky; H. Grothe and H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5601.
- (224) M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*, 1069.
- (225) B. Lewis and H. J. Schumacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, *182*, 182.
- (226) A. J. Arvia; P. J. Aymonino and H. J. Schumacher, *Anal. Asoc. Quim. Arg.* **1958**, *46*, 55.
- (227) Z. Zuo and Y. Katsumura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3577.
- (228) C. G. R. Rao, *Sci. Cult.* **1972**, *38*, 522.
- (229) P. A. Lee and G. Beni, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2862.
- (230) D. L. Sastry and K. V. S. Rama Rao, *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp.* **1984**, *25C*, 201.
- (231) J. R. Byberg, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 2206.
- (232) K. Seppelt, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 111.
- (233) E. H. Appelman and M. H. Studier, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4561.
- (234) H. H. Claassen and E. H. Appelman, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 622.
- (235) Y. C. Lee and Y. P. Lee, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6951.
- (236) J. Kolm; A. Engdahl; O. Schrems and B. Nelander, *Chem. Phys.* **1997**, *214*, 313.
- (237) G. Maier and A. Bothur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 743.
- (238) D. E. Tevault; N. Walker; R. R. Smordzewski and J. Fox, *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2733.
- (239) K. O. Christe; E. C. Curtis and J. Eberhard, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2744.
- (240) T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15074.
- (241) M. Workman and J. S. Francisco, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 65.
- (242) M. Bahou; L. Schriver-Mazzuoli; A. Schriver and P. Chaquin, *Chem. Phys.* **1997**, *216*, 105.
- (243) S. Cradock and A. J. Hinchcliffe, *Matrix Isolation-A technique for the study of reactive inorganic species*, Cambridge University Press, Cambridge; 1975.
- (244) I. R. Dunkin, *Matrix-Isolation Techniques-A practical Approach*, Oxford University Press, Oxford; 1998.
- (245) A. J. Barnes; W. J. Orville-Thomas; A. Müller and R. Gaufrès, *Matrix Isolation Spectroscopy: a book based on the lectures given and the discussions that took place at the NATO Advanced Study Institute held at the Univ. des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, France*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland; 1981.
- (246) W. Gomblér and H. Willner, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **1987**, *20*, 1286.
- (247) **Program for Crystal Structure Refinement**, G. M. Sheldrick, **1997**.
- (248) **Program for Crystal Structure Solution**, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen: Göttingen, **1997**.
- (249) P. Geerlings; F. De Proft and W. Langenaeker, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1793.
- (250) W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **1965**, *140*, 1133.
- (251) W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, 2 ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim; 2001.
- (252) **Gaussian 03, Revision B.04**, M. J. T. Frisch, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.;

- Adamo, C.; Jaramillo, J; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S. Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A., Gaussian Inc.: Pittsburgh PA, **2003**.
- (253) A. J. Barnes and W. J. Orville-Thomas, *Vibrational Spectroscopy- Modern Trends*, Elsevier North-Holland Inc., New York; 1977.
- (254) J. Weidlein; U. Müller and K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie-Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart; 1988.

Anhang

Kinetische Untersuchung des thermischen Zerfalls von CF₃OC(O)OOC(O)F in N₂ und CO (1:500)

1. Thermischer Zerfall in N₂

1.1 64,5 °C

Zeit / s	E _{1153 cm}	E _{1875 cm}	ln[E _{1153 cm}]	ln[E _{1875 cm}]
0	7,2799	1,5302	1,98512	0,4254
91	7,07473	1,49288	1,95653	0,40071
181	6,62411	1,38983	1,89072	0,32918
549	5,38853	1,12847	1,68427	0,12086
639	5,01025	1,05677	1,61149	0,05522
729	4,77684	1,00407	1,56378	0,00406
810	4,61923	0,96604	1,53023	-0,03455
1053	4,01318	0,84635	1,38958	-0,16682
1273	3,56159	0,74753	1,27021	-0,29098
k [s⁻¹]			5,74E-4	5,75E-4

1.2 71,5 °C

Zeit / s	E _{1153 cm}	E _{1875 cm}	ln[E _{1153 cm}]	ln[E _{1875 cm}]
0	9,0353	1,9221	2,20114	0,65342
60	8,46795	1,793	2,13629	0,58389
90	8,01002	1,70097	2,08069	0,5312
120	7,70273	1,62614	2,04157	0,48621
150	7,33385	1,5665	1,9925	0,44885
180	7,03136	1,48769	1,95038	0,39723
210	6,87095	1,44519	1,9273	0,36824
241	6,47692	1,37293	1,86824	0,31695
271	6,18856	1,2926	1,8227	0,25666
304	5,88236	1,21806	1,77196	0,19726
k [s⁻¹]			14,2 E-4	14,9 E-4

1.3 78,7 °C

Zeit / s	E _{1153 cm}	E _{1875 cm}	ln[E _{1153 cm}]	ln[E _{1875 cm}]
0	5,1049	1,0861	1,6302	0,08259
30	4,624	0,99551	1,53126	-0,0045
60	4,00384	0,85051	1,38725	-0,16192
91	3,75084	0,77801	1,32198	-0,25102
121	3,31702	0,72262	1,19907	-0,32487
151	3,11274	0,65467	1,1355	-0,42362
181	2,88087	0,60473	1,05809	-0,50297
k [s⁻¹]			31,9E-4	32,6E-4

1.4 83,5 °C

Zeit / s	E _{1153 cm}	E _{1875 cm}	ln[E _{1153 cm}]	ln[E _{1875 cm}]
0	9,59776	1,9917	2,26153	0,68899
30	8,17526	1,71255	2,10111	0,53799
60	7,04681	1,47206	1,95258	0,38666
90	6,14847	1,26941	1,8162	0,23855
120	5,05678	1,03411	1,62073	0,03354
143	4,49965	0,88128	1,504	-0,12638
k [s⁻¹]			52,8E-4	56,4E-4

1.5 88 °C

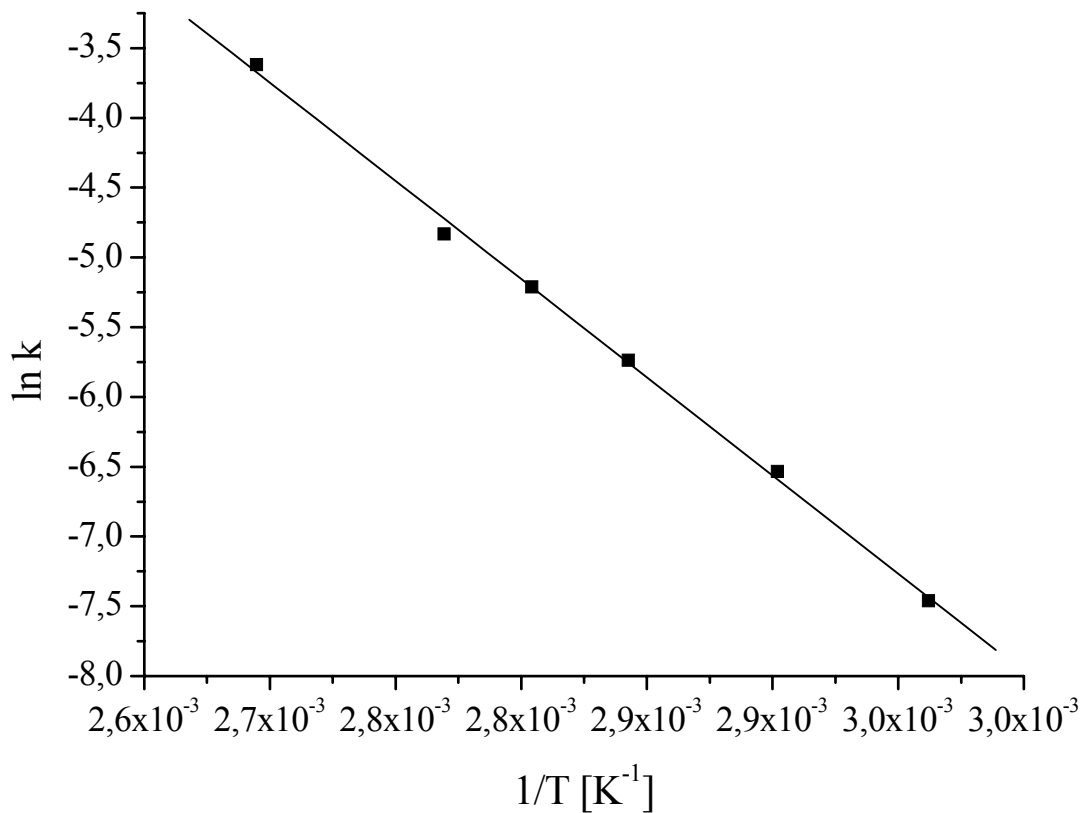
Zeit / s	E _{1153 cm}	E _{1875 cm}	ln[E _{1153 cm}]	ln[E _{1875 cm}]
0	18,5316	3,9781	2,91948	1,3808
30	14,16789	3,03209	2,65098	1,10925
60	10,82453	2,30214	2,38182	0,83384
90	8,94382	1,85028	2,19096	0,61534
120	6,72409	1,46956	1,9057	0,38496
150	5,44247	1,12091	1,69423	0,11414
180	4,63986	0,91937	1,53468	-0,08407
k [s⁻¹]			77,9E-4	81,4E-4

1.6 98 °C

Zeit / s	E _{1153 cm}	E _{1875 cm}	ln[E _{1153 cm}]	ln[E _{1875 cm}]
0	9,9914	2,0535	2,30172	0,71955
10	7,60381	1,57719	2,02865	0,45564
20	5,87384	1,19113	1,77051	0,1749
30	4,41511	0,88628	1,48503	-0,12073
40	3,45365	0,70908	1,23943	-0,34378
k [s⁻¹]			266,8E-4	270,3E-4

Arrhenius-Gleichung: $\ln k = \ln A + (E_a/R)T^{-1}$

T [K]	1/T [K ⁻¹]	k _{Mittel(1153/1875)}	ln k
337,6	0,00296	5,7449E	-7,46203
344,6	0,0029	14,55E	-6,53275
351,8	0,00284	32,25E	-5,73682
356,6	0,0028	54,6E	-5,21031
361,1	0,00277	79,65E	-4,8327
371,1	0,00269	268,55E	-3,6173



$$\ln k = 34,3 - 14076,8 T^{-1}, r^2 = 0,998$$

$$E_A = 117,0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (28,0 kcal mol)}$$

$$A = 10^{14,9}$$

2 Thermischer Zerfall in CO

2.1 62 °C

Zeit / s	E _{1153 cm}	ln[E _{1153 cm}]
0	11,1242	2,40912
180	10,21506	2,32386
360	9,42729	2,24361
541	8,51776	2,14215
762	7,60369	2,02863
942	7,21414	1,97604
1122	6,52829	1,87614
1314	6,00011	1,79178
k [s⁻¹]		4,71E-4

2.2 73 °C

Zeit / s	E _{1153 cm}	ln[E _{1153 cm}]
0	12,6404	2,5369
25	12,14256	2,49672
50	11,74758	2,46365
75	11,23591	2,41911
100	10,85945	2,38504
125	10,378	2,33969
150	9,89077	2,2916
175	9,69356	2,27146
k [s⁻¹]		15,7E-4

2.3 78,5 °C

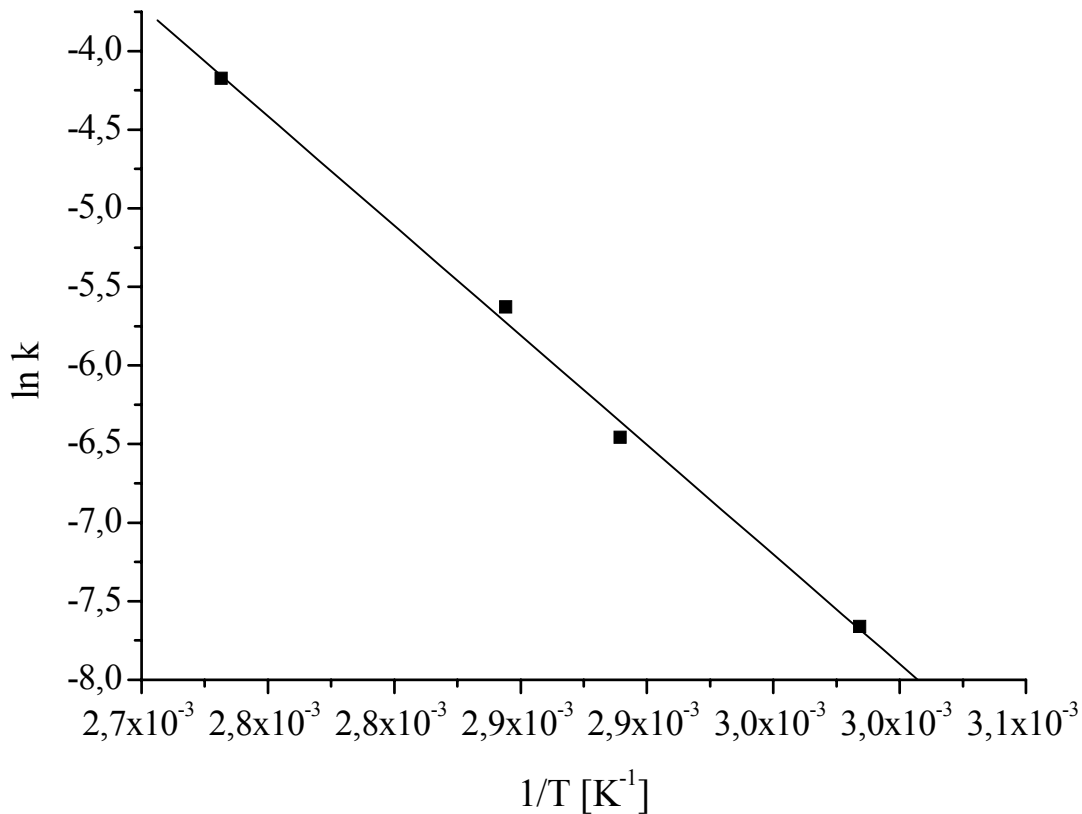
Zeit / s	E _{1153 cm}	ln[E _{1153 cm}]
0	21,833	3,08342
30	19,27008	2,95855
60	17,35533	2,8539
91	15,62849	2,7491
121	14,12225	2,64775
151	12,5333	2,52839
k [s⁻¹]		36,0E-4

2.4 93 °C

Zeit / s	E _{1153 cm}	ln[E _{1153 cm}]
0	12,2351	2,50431
10	10,037	2,30628
20	8,64671	2,15718
30	7,6613	2,03618
40	6,41253	1,85825
50	5,58425	1,71995
k [s⁻¹]		153,9E-4

Arrhenius-Gleichung: $\ln k = \ln A + (E_a/R)T^{-1}$

T [K]	1/T [K ⁻¹]	k ₁₁₅₃	lnk
335,1	0,00298	4,7099E-4	-7,66067
346,1	0,00289	15,7E-4	-6,45668
351,6	0,00284	36,0E-4	-5,62682
366,1	0,00273	153,9E-4	-4,17404



$$\ln k = 33,9 - 13940 T^{-1}, r^2 = 0,997$$

$$E_A = 115,8 \text{ kJ mol}^{-1} (27,7 \text{ kCal mol})$$

$$A = 10^{14,7}$$

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdaten: 08.10.1973 in Alicante (Spanien)
Familienstand: unverheiratet
Nationalität: spanisch

Seit Okt. 2001
Promotion im Arbeitskreis Willner

Juni 2003 bis September 2005
Universität Wuppertal
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Feb. 2002 bis Juni 2003
Universität Duisburg-Essen
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Okt. 2001, Sept. 2002
Auslandsaufenthalt in Cordoba (Argentinien)
Wissenschaftlicher Austausch im Rahmen des DAAD-Programms „Proalar“

Sept. 2000 - Sept. 2001
Praktikum an der Universität Duisburg-Essen bei Prof. Dr. Willner

Nov. 1999 - Apr. 2000
Teilnahme an einem Seminar zur Didaktik der Chemie an der Universität Alicante

von Mai 1999 bis April 2000
Zivildienst in Elda (Spanien)

Sept. 1998 - Apr. 1999
Praktikum am „Institute of Food Research“, Norwich (England)
Tätigkeitsschwerpunkte im Bereich der Analyse von Kohlenhydraten

Sept. 1997 – Dez. 1997
Praktikum im Max Planck Institut für Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr
Tätigkeitsschwerpunkte in der Untersuchung der Photochemie von Anilin

Okt. 1992 bis Sept. 1997
Universität Alicante (Spanien)
Studium der Chemie
Abschluss: Diplom-Chemiker

SCHULAUUSBILDUNG

Okt. 1987 bis Juli 1992
IBM-Monastil- Elda (Spanien)
Abschluss: Abitur

Sept. 1979 bis Juli 1987
Grundschule an der „Colegio Sagrada Familia“

Publikationsliste

- 1 Kinetics of the thermal decomposition of bis(trifluoromethyl) peroxydicarbonate, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{OCF}_3$.
Paci M.A.B.; Arguello G.A.; Garcia P.; Willner H.
Int. J. Chem. Kinet. **2003**, 35 (1): 15-19.
- 2 Synthesis and characterization of trifluoromethyl fluoroformyl peroxydicarbonate, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$.
Paci M.A.B.; Garcia P.; Malanca F.E.; Arguello G.A.; Willner H.
Inorg. Chem. **2003**, 42 (6): 2131-2135.
- 3 Perfluoromethyl fluorocarbonyl peroxide, $\text{CF}_3\text{OOC}(\text{O})\text{F}$: Structure, conformations, and vibrational spectra studied by experimental and theoretical methods.
Trautner F.; Gholivand K.; Garcia P.; Willner H.; Erben M.F.; Della Vedova C.O.; Oberhammer H.
Inorg. Chem. **2003**, 42 (9): 3079-3085.
- 4 The open-chain trioxide $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOOC}(\text{O})\text{OCF}_3$.
von Ahsen S.; Garcia P.; Willner H.; Paci M.B.; Arguello G.A.
Chem. Eur. J. **2003**, 9 (20): 5135-5141.
- 5 Molecular structure, spectroscopy and matrix photochemistry of fluorocarbonyl iodide, $\text{FC}(\text{O})\text{I}$.
Chiappero M.S.; Arguello G.A.; Garcia P.; Pernice H.; Willner H.; Oberhammer H.; Peterson K.A.; Francisco J.S.
Chem. Eur. J. **2004**, 10 (4): 917-924.
- 6 Laboratory evidence for a key intermediate in the Venus atmosphere: Peroxychloroformyl radical.
Pernice H.; Garcia P.; Willner H.; Francisco J.S.; Mills F.P.; Allen M.; Yung Y.L.
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **2004**, 101 (39): 14007-14010.
- 7 Experimental and ab initio structure of BrNO_2 .
Tchana FK; Orphal J; Kleiner I; Rudolph HD; Willner H; Garcia P; Bouba O;
Demaison J; Redlich B.
Mol. Phys., **2004**, 102 (14-15): 1509-1521.
- 8 The matrix-isolated molecular complexes CO/XF ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) and the molecular structure of $\text{FC}(\text{O})\text{Br}$.
Garcia P.; Willner H.; Oberhammer H.; Francisco J.S.
J. Chem. Phys. **2004**, 121 (23): 11900-11906.
- 9 High resolution Fourier transform infrared spectrum of $(\text{BrNO})\text{-Br-79-N-14-O-18}$: analysis of the $\nu(1)$ band.
Brizzi G.; Puzzarini C.; Perrin A.; Orphal J.; Willner H.; Garcia P.
J. Mol. Struct. **2005**, 742 (1-3): 37-41.
- 10 Properties of chloroformyl peroxydicarbonate, $\text{ClC}(\text{O})\text{OONO}_2$.

- Garcia P.; Pernice H.; Willner H.; Oberhammer H.; Arguello G.A.
Inorg. Chem. **2005**, 44 (12): 4415-4420.
- 11 Bis(trifluoromethyl)dicarbonate, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$.
Garcia P.; Willner H.; Paci M.B.; Arguello G.A.; Berends T.
J. Fluor. Chem., **2005**, 126 (6): 984-990.
- 12 Trifluoromethoxycarbonyl peroxyxynitrate, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OONO}_2$.
von Ahsen S.; Garcia P.; Willner H.; Arguello G.A.
Inorg. Chem., **2005**, 44 (16): 5713-5718.
- 13 Thermal decomposition of the perfluorinated peroxides $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$ and $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OOCF}_3$.
Paci M.A.B.; Arguello G.A.; Garcia P.; Willner H.
J. Phys. Chem. A, **2005**, 109 (33): 7481-7488.
- 14 Arrhenius parameters for the thermal decomposition of $\text{FC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{F}$
Burgos Paci M. A.; Argüello G. A.; Garcia P.; Pernice H.; WillnerH.
J. Arg. Chem. Soc., im Druck.