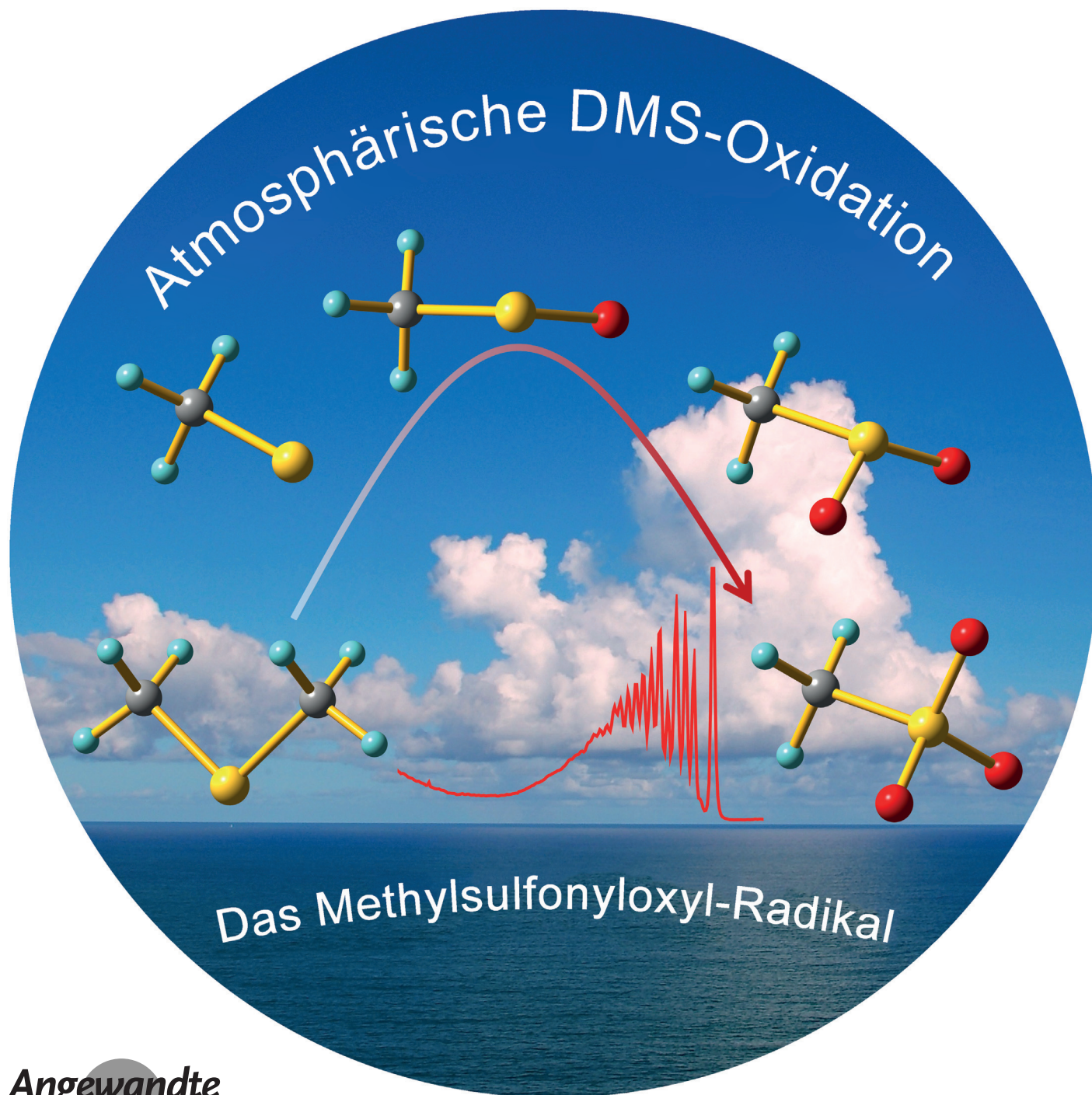




# Das Methylsulfonyloxyl-Radikal, $\text{CH}_3\text{SO}_3$

Bifeng Zhu, Xiaoqing Zeng,\* Helmut Beckers,\* Joseph S. Francisco\* und Helge Willner



**Abstract:** Das Methylsulfonyloxyl-Radikal,  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ , ein Schlüsselintermediat der atmosphärischen Oxidation von Dimethylsulfid (DMS), wurde durch Blitzpyrolyse von  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OOSO}_2\text{CH}_3$  erzeugt und nachfolgend in festen Edelgas-Matrizen isoliert. Das Radikal wurde charakterisiert über seine UV/Vis- und IR-Spektren, sowie seine Tautomerisierung zum  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  unter Bestrahlung mit Licht von  $\lambda \geq 360$  nm.

**F**lüchtige organische Schwefelverbindungen (VOSCs), die sich bei anthropogenen, geochemischen und biogenen Prozessen bilden, spielen eine wichtige Rolle bei der globalen Erwärmung, dem sauren Regen und der Wolkenbildung.<sup>[1]</sup> Als eines der am weitesten verbreiteten biogenen VOSC wird Dimethylsulfid (DMS) aus Ozeanen emittiert.<sup>[2]</sup> Seine Photooxidation, initiiert durch HO- und NO<sub>3</sub>-Radikale in der Atmosphäre, führt schließlich zu  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (MSA) und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zwei Schlüsselsubstanzen für die Bildung von Wolkenkondensationskeimen (CCN).<sup>[3]</sup>

Trotz mehrerer Labor-Simulationsstudien zur DMS-Oxidation sind ihre grundlegenden Mechanismen noch weitgehend unbekannt. Aufgrund mehrerer komplexer und über kurzlebige Radikale verlaufender Reaktionswege werden noch erhebliche Abweichungen zwischen Ergebnissen aus experimentellen Messungen und Simulationen gefunden.<sup>[4]</sup> Gemäß einem häufig angewendeten kinetischen Modell verläuft die Oxidation von DMS in der Gasphase über eine stufenweise Bildung der Radikale  $\text{CH}_3\text{SO}_x$  ( $x = 0-3$ ).<sup>[5]</sup> Das so schließlich gebildete  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ -Radikal kann zerfallen in  $\text{CH}_3$  und  $\text{SO}_3$  mit anschließender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Bildung, bildet MSA über die Wasserstoff-Abstraktion aus flüchtigen organischen Verbindungen R-H in der Atmosphäre oder reagiert mit NO<sub>2</sub> zu Methylsulfonylnitrat,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{NO}_2$ .<sup>[5]</sup> Zusätzlich zu seiner Bedeutung für die Atmosphärenchemie gilt  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  als Schlüsselintermediat bei der industriellen Herstellung von MSA aus  $\text{CH}_4$  und  $\text{SO}_3$ .<sup>[6]</sup>

Gemessen an der Bedeutung von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  sind unsere Kenntnisse über seine Eigenschaften und Reaktivität begrenzt. Erste spektroskopische Hinweise auf  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  lieferte die Laser-Blitzphotolyse ( $\lambda = 308$  nm) von Methylsulfonylperoxid ( $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OOSO}_2\text{CH}_3$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung.<sup>[7]</sup> Eine strukturlose Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} \approx 450$  nm mit einer

kurzen Lebensdauer von 7–20  $\mu\text{s}$  wurde diesem Radikal zugeschrieben, und dessen photoinduzierter Zerfall ( $\lambda_{\text{max}} = 480$  nm) in  $\text{CH}_3$  und  $\text{SO}_3$  wurde vorgeschlagen.<sup>[7]</sup> Eine ähnliche kurzlebige Absorptionsbande wurde für das vermutete *p*-Methylbenzylsulfonyloxyl-Radikal ( $\lambda_{\text{max}} = 540$  nm) in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei der Laser-Photolyse ( $\lambda = 266$  nm) von Iminosulfonaten beobachtet.<sup>[8]</sup> Über die Bildung von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  bei Bestrahlung des  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -Anions mit Elektronenstrahlen (3 MeV) bei 77 K in ionischen Flüssigkeiten wurde berichtet,<sup>[9]</sup> und kürzlich bei der Reaktion von Methylsulfinyl-Radikalen ( $\text{CH}_3\text{SO}$ ) mit molekularem Sauerstoff ( $^3\text{O}_2$ ) in festem Argon.<sup>[10]</sup>

Molekülstrukturen und thermodynamische Eigenschaften von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  und einigen seiner Isomere wurden auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus berechnet.<sup>[11]</sup> Nach diesen Rechnungen ist  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  in der Gasphase instabil aufgrund einer geringen Dissoziationsbarriere für die Spaltung der schwachen C-S-Bindung (64.6 kJ mol<sup>-1</sup>, G3XMP2//B3LYP/6-311 + G(3df,2p)). Die Umlagerung durch intramolekulare H-Verschiebung zum kohlenstoffzentrierten Radikal  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  erfordert die Überwindung einer Aktivierungsbarriere von 133.0 kJ mol<sup>-1</sup>, für die  $\text{CH}_3$ -Verschiebung unter Bildung von  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  sind es 155.0 kJ mol<sup>-1</sup>.<sup>[11a]</sup>

Die Schlüsselrolle von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  für die atmosphärische DMS-Chemie und den globalen Schwefelkreislauf veranlasste uns, dieses Radikal in der Gasphase zu erzeugen und seine spektroskopischen Eigenschaften sowie seine Photochemie zu untersuchen. In Fortsetzung unserer Arbeiten zu Schwefelradikalen (z. B.  $\text{FSO}_2$ <sup>[12]</sup> und  $\text{NSO}_2$ <sup>[13]</sup>) berichten wir hier über UV/Vis- und IR-Spektren von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ , und seine photoinduzierte Tautomerisierung zum  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  in festen Edelgas-Matrizen.

Für Vakuum-Blitzpyrolyse-Experimente wurde frisch sublimiertes  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OOSO}_2\text{CH}_3$ <sup>[14]</sup> in einer U-Falle vorgelegt und im Ar-Gasstrom auf 50 °C erwärmt. Die resultierende Gas Mischung (Peroxid/Ar, ca. 1:1000) wurde bei niedrigem Druck einer Vakuum-Blitzpyrolyse bei ca. 400 °C unterworfen. Die Zerfallsprodukte wurden anschließend in einer festen Ar-Matrix bei 16 K ausgefroren und IR-spektroskopisch untersucht (siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Zusätzlich zu den bekannten IR-Banden der Peroxid-Vorstufe konnte die asymmetrische Streckschwingungsbande von matrixisoliertem  $\text{SO}_3$  bei 1385.2 cm<sup>-1</sup> durch Vergleich mit bekannten Werten von 1385.1 und 1388.8 (Matrixaufspaltung) zugeordnet werden.<sup>[15]</sup>

Einige neue schwache Banden traten in der Region von 1500–700 cm<sup>-1</sup> auf. Zur Stützung ihrer Zuordnung wurde eine Pyrolyse von  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OOSO}_2\text{CH}_3$  verdünnt in Neon (ca. 1:1000) durchgeführt, bei der die schwachen IR-Banden bestätigt wurden. Die transparente Ne-Matrix ermöglichte zudem die Aufnahme eines Spektrums mit einer ausgeprägten, für einen  $\text{RSO}_3$ -Chromophor charakteristischen Absorptionsbande im sichtbaren Bereich von 400–550 nm (Abbildung 1). Ein Vergleich dieser charakteristischen Bande mit denen der analogen Spezies  $\text{FSO}_3$ <sup>[16]</sup> und  $\text{CF}_3\text{OSO}_3$ <sup>[17]</sup> (Abbildung 1) zeigt, dass sich  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  bei der homolytischen Spaltung des Peroxids gebildet hat.

Analog zum sichtbaren Spektrum von  $\text{FSO}_3$  und  $\text{CF}_3\text{OSO}_3$  zeigt die starke Absorptionsbande von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$

[\*] B. F. Zhu, Prof. Dr. X. Q. Zeng

The Key Lab of Health Chemistry and Molecular Diagnosis of Suzhou College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science Soochow University, Suzhou 215123 (China)

E-Mail: xqzeng@suda.edu.cn

Dr. H. Beckers

Institut für Chemie und Biochemie

Freie Universität Berlin, 14195 Berlin (Deutschland)

E-Mail: h.beckers@fu-berlin.de

Prof. Dr. J. S. Francisco

Department of Chemistry

Purdue University, West Lafayette, IN 47907 (USA)

E-Mail: francisc@purdue.edu

Prof. Dr. H. Willner

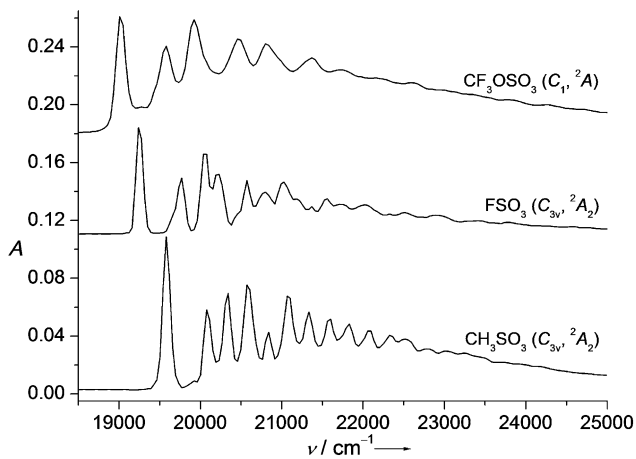
FB C – Anorganische Chemie

Bergische Universität Wuppertal, 42119 Wuppertal (Deutschland)



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503776> zu finden.



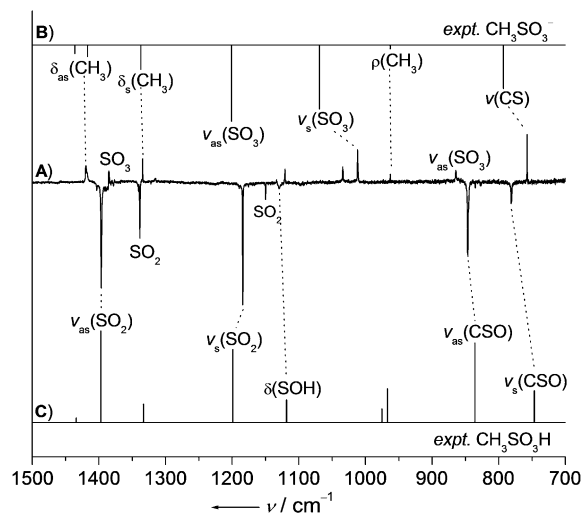


**Abbildung 1.** UV/Vis-Spektren von matrixisolierten Sulfonyloxyl-Radikalen in festem Neon bei 5 K. Die Spektren von  $\text{FSO}_3^{[16a]}$  und  $\text{CF}_3\text{OSO}_3^{[17]}$  wurden der Literatur entnommen.

eine gut aufgelöste Feinstruktur. Im Vergleich zu den UV-Spektren von  $\text{FSO}_3$  ( $\tau_{00} = 519.7 \text{ nm}$ ,  $19246 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[16a]</sup> und  $\text{CF}_3\text{OSO}_3$  ( $526.8 \text{ nm}$ ,  $19027 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[17]</sup> in Ne-Matrix ist der  $0 \leftarrow 0$ -Übergang ( $\tau_{00}$ ) des  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ -Radikals ( $511.2 \text{ nm}$ ,  $19584 \text{ cm}^{-1}$ ) etwas blauverschoben. Aus der Feinstruktur der Bande lassen sich drei Schwingungsprogressionen von  $1004 \pm 10$ ,  $747 \pm 10$  und  $505 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  entsprechenden Schwingungsmoden  $\nu_s(\text{SO}_3)$ ,  $\nu(\text{CS})$  und  $\delta_s(\text{SO}_3)$  im elektronisch angeregten Zustand zuordnen. Berechnungen des elektronischen Spektrums von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  mit der EOM-CCSD-Methode (Strukturoptimierung auf dem CCSD(T)/6-311++G-(2df,2pd)-Niveau) sagen eine starke Absorption bei  $483 \text{ nm}$  ( $f = 0.0262$ ) für den Übergang  $^2E(2) \leftarrow X^2A_2$  voraus (Tabelle S1), der im Wesentlichen auf die drei Sauerstoffatome beschränkt ist. Zwei weitere schwächere Absorptionen von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  wurden bei  $220$  ( $f = 0.0223$ ) und  $162 \text{ nm}$  ( $f = 0.0028$ ) berechnet. Tatsächlich wurde eine relativ breite und strukturlöse Bande bei  $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$  im UV-Spektrum der Pyrolyseprodukte beobachtet (Abbildung S2), zu der aber auch andere Spezies, z. B. die Peroxid-Vorstufe und  $\text{SO}_3$ , beitragen können.

In Übereinstimmung mit dem UV/Vis-Spektrum führte eine Bestrahlung der matrixisolierten Pyrolyseprodukte mit  $\lambda \geq 360$  nm zu einem selektiven Zerfall des Trägers ( $\text{CH}_3\text{SO}_3$ ) der Bande im sichtbaren Bereich, und die erwähnten neuen schwachen IR-Banden des Pyrolyseprodukts verschwanden unter gleichzeitigem Erscheinen neuer Banden im Bereich von  $1500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ . Das IR-Differenzspektrum, das die spektralen Änderungen nach der Bestrahlung zeigt, ist in Abbildung 2 A abgebildet. Zur Zuordnung der IR-Banden zu  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  und seinen Photolyseprodukten wurden Ab-initio-IR-Frequenzberechnungen für  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  und seine Isomere  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  und  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  auf dem CCSD(T)/6-311++G-(2df,2pd)-Niveau durchgeführt (Tabelle S2).

Als gemeinsames Merkmal  $C_{3v}$ -symmetrischer Sulfonyloxyl-Radikale  $\text{RSO}_3$  ( $^2A_2$ ) unterliegen deren entartete Grundzustands- $e\text{-SO}_3$ -Schwingungen einer vibronischen Pseudo-Jahn-Teller-Wechselwirkung.<sup>[16]</sup> Daher lassen sich diese Schwingungen nicht durch Frequenzberechnungen für



**Abbildung 2.** A) Das IR-Differenzspektrum der Pyrolyseprodukte von  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2\text{OOS}(\text{O})_2\text{CH}_3$  zeigt spektrale Änderungen nach Photolyse ( $\lambda \geq 360 \text{ nm}$ ) der Ar-Matrix bei 16 K. Banden von abnehmenden und gebildeten Spezies zeigen nach oben bzw. unten. B und C) Simulierte IR-Spektren von  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ <sup>[18]</sup> und  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ <sup>[19]</sup> gemäß experimentell beobachteter IR-Daten.

harmonische Schwingungen angemessen vorhergesagt. Die vibronische Kopplung zeigt sich besonders anschaulich beim Vergleich der Spektren für das  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ -Radikal (Abbildung 2A) und das  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -Anion (Abbildung 2B).<sup>[18]</sup> Die beobachteten Frequenzen für die Winkeldeformationen ( $\nu_8/e$ :  $1419.4\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2/a_1$ :  $1334.6\text{ cm}^{-1}$ ) und der Schaukelschwingungsmodus ( $\nu_9/e$ :  $962.9\text{ cm}^{-1}$ ) der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  liegen nahe bei denen des Anions (Abbildung 2B) sowie den berechneten Werten (Abbildung S3). Die Bande der C-S-Streckschwingung ( $\nu_4/a_1$ ) bei  $757.6\text{ cm}^{-1}$  erscheint in Übereinstimmung mit der vorhergesagten Frequenz von  $767\text{ cm}^{-1}$  (Tabelle S3). Große Unterschiede in den IR-Spektren von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  und seinem Anion  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$  zeigen dagegen die  $\text{SO}_3$ -Streckschwingungen, hier insbesondere die asymmetrische *e*-Schwingung, die für das Radikal in Ar-Matrizen bei  $864.3\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{10}/e$ ) als sehr schwache Bande erscheint, während eine starke Bande für das Anion bei  $1201\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wird. Die große Frequenzverschiebung und die geringe Intensität dieser Bande sind in Übereinstimmung mit der erwarteten vibronischen Störung.<sup>[16]</sup> Für das analoge  $\text{FSO}_3$ -Radikal wurde  $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$  kürzlich einer schwachen Bande bei  $931.5\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet.<sup>[16b]</sup> Die Rotverschiebung von  $\nu_s(\text{SO}_3)$  ( $\nu_3/a_1$ :  $1011.9\text{ cm}^{-1}$ ) im Vergleich zum Anion ist deutlich geringer und ausschließlich eine Folge der längeren S-O-Bindungen im Radikal. Außerdem konnte eine schwache Bande bei  $524.0\text{ cm}^{-1}$  einer  $\text{SO}_3$ -Deformation von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  ( $\nu_5/a_1$ ) zugeordnet werden. Diese Frequenz entspricht der Schwingungsaufspaltung von  $505 \pm 10\text{ cm}^{-1}$  im UV/Vis-Spektrum (Abbildung 1). Zwei weitere schwache Banden bei  $1120.8$  und  $1033.9\text{ cm}^{-1}$  zeigen das gleiche Photolyseverhalten wie die Grundschrwingungen von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ . Sie wurden den Kombinationsbanden  $\nu_9 + \nu_{12}$  und  $\nu_{10} + \nu_{12}$  zugeordnet. Lediglich die niedrigste IR-Grundschrwingung, die bei  $199\text{ cm}^{-1}$  vorhergesagt wurde ( $\nu_{12}/e$ , Tabelle S3), liegt außerhalb des Be-

reichs unseres Spektrometers und konnte experimentell nicht beobachtet werden.

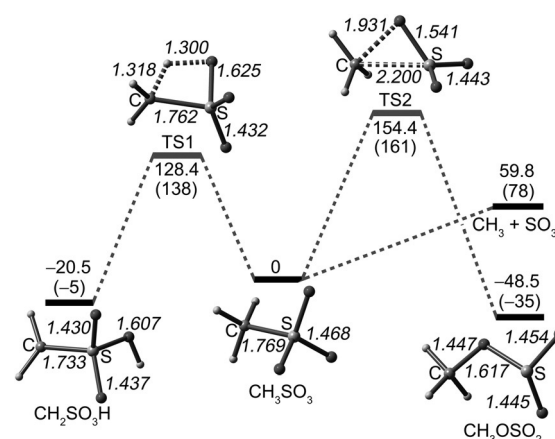
Die Zuordnung der IR-Banden der Photolyseprodukte von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  (mit  $\lambda \geq 360$  nm) beruht auf einem Vergleich mit berechneten IR-Spektren von verschiedenen Isomeren von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  (Tabelle S2). Dabei zeigte das berechnete IR-Spektrum des Radikals  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ( $^2A$ ) die beste Übereinstimmung mit den Beobachtungen (Abbildung S3). Diese Zuordnung wird gestützt durch die Ähnlichkeit seines Spektrums mit dem von matrixisoliertem  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (Abbildung 2C).<sup>[19]</sup>

Zusätzlich zu den Banden für die beiden Sulfuryl- $\text{SO}_2$ -Schwingungen bei  $1396.4$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) und  $1184.1$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$ ) und zwei C-S-O-Einfachbindungs-Streckschwingungen bei  $846.4$  ( $\nu_{\text{as}}$ ) und  $781.1$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{s}}$ ) erscheint eine starke Bande bei  $3568.9$   $\text{cm}^{-1}$ , die der OH-Streckschwingung zugeordnet wurde. Für die SOH-Deformation wurde bei  $1129.6$   $\text{cm}^{-1}$  eine relativ schwache Bande gefunden. Demzufolge wandert ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe im  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  zu einem Sauerstoffatom während der Bestrahlung ( $\lambda \geq 360$  nm), und das kohlenstoffzentrierte Radikal  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  wird gebildet. EOM-CCSD-Rechnungen für  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  (Tabelle S1) zeigen den niedrigsten vertikalen Übergang bei  $262$  nm ( $f=0.0043$ ), wodurch sich die Photostabilität von  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  bei Bestrahlung mit  $\lambda \geq 360$  nm erklärt. Dagegen werden für das alternativ mögliche Radikal  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  ( $379$  nm,  $f=0.0004$ ) Absorptionen in diesem Bereich vorhergesagt (Tabelle S1). Für  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  in Isooctan wurde kürzlich über eine breite Absorptionsbande im nahen UV ( $\lambda_{\text{max}}=347$  nm) berichtet,<sup>[20]</sup> weitergehende spektroskopische Informationen für dieses schwer fassbare Radikal sind allerdings nicht bekannt.

Interessanterweise bilden sich auch Spuren von  $\text{SO}_2$  während der Bestrahlung von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  mit  $\lambda \geq 360$  nm. Dessen IR-Banden bei  $1338.4$  und  $1149.9$   $\text{cm}^{-1}$  sind leicht verschoben gegenüber den bekannten Lagen bei  $1351.3$  und  $1152.3$   $\text{cm}^{-1}$  von  $\text{SO}_2$  isoliert in einer Ar-Matrix.<sup>[15]</sup> Diese Matrixverschiebung könnte durch schwache Wechselwirkungen mit einer anderen Spezies im gleichen Matrixkäfig verursacht sein. Eine Massenbilanz für die Abspaltung von  $\text{SO}_2$  aus  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  erfordert die simultane Bildung von  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikalen oder deren Derivaten. Allerdings konnten, wahrscheinlich aufgrund zu geringer IR-Intensität oder geringer Häufigkeit in der Matrix, keine IR-Banden von  $\text{CH}_3\text{O}$  oder dessen Isomer  $\text{CH}_2\text{OH}$ <sup>[21]</sup> beobachtet werden.

Die Potentialenergie-Hyperfläche (PES) für die Isomerisierung von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  zu  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  und  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  sowie für dessen Dissoziation in  $\text{CH}_3$  und  $\text{SO}_3$  wurde theoretisch mit CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)- und CBS-QB3-Methoden untersucht. Strukturen und relative Energien von Minima und Übergangszuständen (TS) auf der PES sind in Abbildung 3 dargestellt.

Allgemein sind die Ergebnisse konsistent mit denen, die kürzlich mit anderen Methoden erhalten wurden.<sup>[11]</sup> Die drei stabilsten Isomere auf der PES zeigen ähnliche Energien, und das stabilste,  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$ , liegt  $48.5$  bzw.  $28.0$   $\text{kJ mol}^{-1}$  unter  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  und  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  auf dem CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)-Niveau. Die berechnete relative Stabilität der beiden letzteren Isomere ist abhängig von der verwendeten theoretischen Methode (Tabelle S4). Die Aktivierungsbar-



**Abbildung 3.** Berechnete Potentialenergie-Hyperfläche für die Isomerisierung von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  auf CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)- und CBS-QB3-Niveau (in Klammern). Gegeben sind berechnete relative Energien in  $\text{kJ mol}^{-1}$  und ausgewählte Bindungslängen (kursiv) in  $\text{\AA}$ .

riere für die  $\text{CH}_3$ -Verschiebung (TS2) in  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  zur Bildung des globalen Minimums  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  beträgt  $154.4$   $\text{kJ mol}^{-1}$ . Sie ist etwas höher als die für die H-Verschiebung (TS1) zur Bildung von  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  ( $128.4$   $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Gleichwohl lassen der geringe Energieunterschied zwischen den drei Isomeren und ihre ähnlich moderaten Umlagerungsbarrieren eine Bildung dieser beiden anderen Isomere im Zuge der Bestrahlung von matrixisoliertem  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  erwarten. Das Fehlen von  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  in diesen Experimenten ist wahrscheinlich seiner leichten Photofragmentierung zu  $\text{CH}_3\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  geschuldet. Tatsächlich ist die S-O-Bindung in  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  sehr schwach, mit einer berechneten Dissoziationsenergie von  $59.0$   $\text{kJ mol}^{-1}$  auf dem CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)-Niveau. Diese Barriere ist wesentlich niedriger als die für die Umlagerung von  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  zu  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  (Abbildung 3), jedoch ähnlich zu der von  $\text{CF}_3\text{OSO}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CF}_3\text{O}$ , für die eine S-O-Einfachbindungs-Dissoziationsenergie von  $63.4$   $\text{kJ mol}^{-1}$  auf dem B3LYP/6-311++G(3df,3pd)-Niveau berechnet wurde. Die Photodissoziation von  $\text{CF}_3\text{OSO}_2$  wurde tatsächlich beobachtet in tiefkalten Matrizen unter UV-Bestrahlung mit  $\lambda \geq 280$  nm.<sup>[21]</sup>

Die S-O-Bindungslängen im  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  ( $1.468$   $\text{\AA}$ ) liegen zwischen denen der Doppelbindungen ( $1.430$   $\text{\AA}$  und  $1.437$   $\text{\AA}$ ) und der Einfachbindung ( $1.606$   $\text{\AA}$ ) im  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Dieses strukturelle Merkmal ist in Übereinstimmung mit einer gleichförmigen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons über die drei äquivalenten Sauerstoffatome von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$ . Die optimierte  $C_{3v}$ -Molekülstruktur von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  unterscheidet sich von einer früher vorhergesagten  $C_s$ -Molekülsymmetrie.<sup>[7]</sup>

Das Photoverhalten von  $\text{CH}_3\text{SO}_3$  beleuchtet seine mögliche Rolle in der Atmosphäre. Zusätzlich zur Bildung von saurem Niederschlag in Form von  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (MSA), das durch eine direkte H-Abstraktion aus flüchtigen organischen Verbindungen entsteht,<sup>[5]</sup> kann seine Photoumlagerung zu den reaktiven isomeren Radikalen  $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$  und  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  komplexere Radikalreaktionen in der Atmosphäre initiieren. Insbesondere das schwefelzentrierte Radikal  $\text{CH}_3\text{OSO}_2$  kann leicht in  $\text{SO}_2$  und das atmosphärisch bedeutende  $\text{CH}_3\text{O}$ -Radikal zerfallen.<sup>[22]</sup>

## Danksagung

Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt von der National Natural Science Foundation of China (21372173, 21422304), dem Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (20140128) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (WI 663/26-1).

**Stichwörter:** Atmosphärenchemie · IR-Spektroskopie · Photochemie · Radikale · UV/Vis-Spektroskopie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11404–11408  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11404–11570

- [1] Beispiele: a) B. P. Lomans, C. van der Drift, A. Pol, H. J. M. Op den Camp, *Cell. Mol. Life Sci.* **2002**, *59*, 575–588; b) R. J. Charlson, J. E. Lovelock, M. O. Andreae, S. G. Warren, *Nature* **1987**, *326*, 655–661.
- [2] Beispiele: a) J. E. Lovelock, R. J. Maggs, R. A. Rasmussen, *Nature* **1972**, *237*, 452–453; b) B. Alexander, R. J. Park, D. J. Jacob, Q. B. Li, R. M. Yantosca, J. Savarino, C. C. W. Lee, M. H. Thiemens, *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*, D10307; c) S. M. Vallina, R. Simó, M. Manizza, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 16004–16009.
- [3] Beispiele: a) H. Castebrunet, P. Martinerie, C. Genthon, E. Cosme, *Atmos. Chem. Phys.* **2009**, *9*, 9449–9469; b) K. A. Read, A. C. Lewis, S. Bauguitte, A. M. Rankin, R. A. Salmon, E. W. Wolff, A. Saiz-Lopez, W. J. Bloss, D. E. Heard, J. D. Lee, J. M. C. Plane, *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, *8*, 2985–2997; c) R. von Glasow, P. J. Crutzen, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, *4*, 589–608; d) D. Davis, G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. Eisele, D. Lenschow, W. Neff, H. Berresheim, *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 1657–1678; e) A. Ray, I. Vassalli, G. Laverdet, G. L. Bras, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8895–8900; f) A. Saltelli, J. Hjorth, *J. Atmos. Chem.* **1995**, *21*, 187–221.
- [4] T. Chen, M. Jang, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 10257–10269, zit. Lit.
- [5] I. Barnes, J. Hjorth, N. Mihalopoulos, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 940–975, zit. Lit.
- [6] Beispiele: a) S. Mukhopadhyay, A. T. Bell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1019–1021; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1049–1051; b) S. Mukhopadhyay, A. T. Bell, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 754–757; c) N. Basicakes, T. E. Hogan, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13111–13112.
- [7] H. G. Korth, A. G. Neville, J. Lusztyk, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8835–8839.
- [8] P. A. Arnold, L. E. Fratesi, E. Bejan, J. Cameron, G. Pohlert, H. Liu, J. C. Scaiano, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 864–869.
- [9] I. A. Shkrob, T. W. Martin, S. D. Chemerisov, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 3872–3888.
- [10] H. P. Reisenauer, J. Romanowski, G. Mloston, P. R. Schreiner, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 10022–10025.
- [11] a) J. Cao, W. L. Wang, L. J. Gao, F. Fu, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2013**, *29*, 1161–1167; b) S. Jørgensen, C. Jensen, H. G. Kjaergaard, J. M. Anglada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5140–5150; c) Z. Salta, A. M. Kosmas, A. Lesar, *Comput. Theor. Chem.* **2012**, *1001*, 67–76.
- [12] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2096–2099.
- [13] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7981–7984; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8139–8142.
- [14] X. Q. Zeng, H. Beckers, H. Willner, C. W. Lehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2447–2453.
- [15] H. Chaabouni, L. Schriver-Mazzuoli, A. Schriver, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 3498–3507.
- [16] a) H. Beckers, P. Garcia, H. Willner, G. A. Argüello, C. J. Cobos, J. S. Francisco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3754–3757; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3828–3831; b) H. Beckers, H. Willner, D. Grote, W. Sander, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084501.
- [17] M. Kronberg, S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 253–257; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 258–261.
- [18] E. D. Risberg, L. Eriksson, J. Mink, L. G. M. Pettersson, M. Y. Skripkin, M. Sandström, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8332–8348.
- [19] A. Givan, A. Loewenschuss, C. J. Nielsen, *J. Mol. Struct.* **2005**, *748*, 77–90.
- [20] C. Chatgililoglu, D. Griller, M. Guerra, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3747–3750.
- [21] M. E. Jacox, D. E. Milligan, *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, *47*, 148–1973.
- [22] R. J. Buszek, A. Sinha, J. S. Francisco, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2013–2015, zit. Lit.

Eingegangen am 24. April 2015  
Online veröffentlicht am 6. August 2015