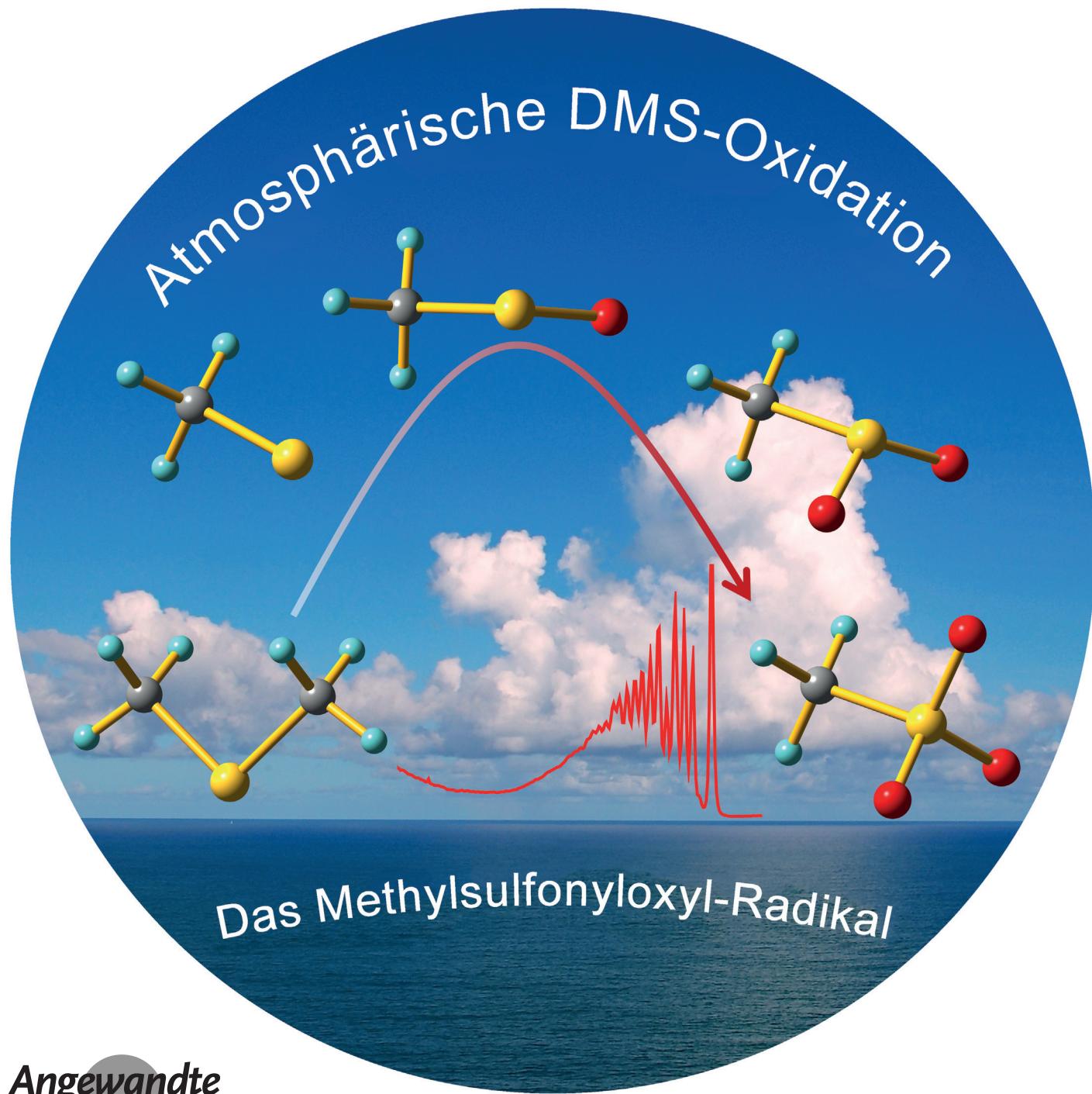




Das Methylsulfonyloxy-Radikal, CH_3SO_3

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



Abstract: Das Methylsulfonyloxy-Radikal, CH_3SO_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 $\lambda \geq 360 \text{ nm}$.

Flüchtige 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.^[1] Als eines der am weitesten verbreiteten biogenen VOSC wird Dimethylsulfid (DMS) aus Ozeanen emittiert.^[2] Seine Photooxidation, initiiert durch HO^- - und NO_3^- -Radikale in der Atmosphäre, führt schließlich zu $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (MSA) und H_2SO_4 , zwei Schlüsselsubstanzen für die Bildung von Wolkenkondensationskeimen (CCN).^[3]

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.^[4] Gemäß einem häufig angewendeten kinetischen Modell verläuft die Oxidation von DMS in der Gasphase über eine stufenweise Bildung der Radikale CH_3SO_x ($x = 0-3$).^[5] Das so schließlich gebildete CH_3SO_3 -Radikal kann zerfallen in CH_3 und SO_3 mit anschließender H_2SO_4 -Bildung, bildet MSA über die Wasserstoff-Abstraktion aus flüchtigen organischen Verbindungen R-H in der Atmosphäre oder reagiert mit NO_2 zu Methylsulfonylnitrat, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{NO}_2$.^[5] Zusätzlich zu seiner Bedeutung für die Atmosphärenchemie gilt CH_3SO_3 als Schlüsselintermediat bei der industriellen Herstellung von MSA aus CH_4 und SO_3 .^[6]

Gemessen an der Bedeutung von CH_3SO_3 sind unsere Kenntnisse über seine Eigenschaften und Reaktivität begrenzt. Erste spektroskopische Hinweise auf CH_3SO_3 lieferte die Laser-Blitzphotolyse ($\lambda = 308 \text{ nm}$) von Methylsulfonylperoxid ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OOSO}_2\text{CH}_3$) in CH_3CN -Lösung.^[7] Eine strukturlose Absorptionsbande bei $\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}$ mit einer

kurzen Lebensdauer von 7–20 μs wurde diesem Radikal zugeschrieben, und dessen photoinduzierter Zerfall ($\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$) in CH_3 und SO_3 wurde vorgeschlagen.^[7] Eine ähnliche kurzlebige Absorptionsbande wurde für das vermutete *p*-Methylbenzylsulfonyloxy-Radikal ($\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$) in CH_3CN -Lösung bei der Laser-Photolyse ($\lambda = 266 \text{ nm}$) von Iminosulfonaten beobachtet.^[8] Über die Bildung von CH_3SO_3 bei Bestrahlung des CH_3SO_3^- -Anions mit Elektronenstrahlen (3 MeV) bei 77 K in ionischen Flüssigkeiten wurde berichtet,^[9] und kürzlich bei der Reaktion von Methylsulfinyl-Radikalen (CH_3SO) mit molekularem Sauerstoff (${}^3\text{O}_2$) in festem Argon.^[10]

Molekülstrukturen und thermodynamische Eigenschaften von CH_3SO_3 und einigen seiner Isomere wurden auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus berechnet.^[11] Nach diesen Rechnungen ist CH_3SO_3 in der Gasphase instabil aufgrund einer geringen Dissoziationsbarriere für die Spaltung der schwachen C-S-Bindung (64.6 kJ mol^{-1} , 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^{-1} , für die CH_3 -Verschiebung unter Bildung von CH_3OSO_2 sind es 155.0 kJ mol^{-1} .^[11a]

Die Schlüsselrolle von CH_3SO_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. FSO_2 ^[12] und NSO_2 ^[13]) berichten wir hier über UV/Vis- und IR-Spektren von CH_3SO_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 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{OOSO}_2\text{CH}_3$ ^[14] in einer U-Falle vorgelegt und im Ar-Gasstrom auf 50°C erwärmt. Die resultierende Gasmischung (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 Streckschwingsungsbande von matrixisoliertem SO_3 bei 1385.2 cm^{-1} durch Vergleich mit bekannten Werten von 1385.1 und 1388.8 (Matrixaufspaltung) zugeordnet werden.^[15]

Einige neue schwache Banden traten in der Region von 1500–700 cm^{-1} 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 RSO_3 -Chromophor charakteristischen Absorptionsbande im sichtbaren Bereich von 400–550 nm (Abbildung 1). Ein Vergleich dieser charakteristischen Bande mit denen der analogen Spezies FSO_3 ^[16] und CF_3OSO_3 ^[17] (Abbildung 1) zeigt, dass sich CH_3SO_3 bei der homolytischen Spaltung des Peroxids gebildet hat.

Analog zum sichtbaren Spektrum von FSO_3 und CF_3OSO_3 zeigt die starke Absorptionsbande von CH_3SO_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.

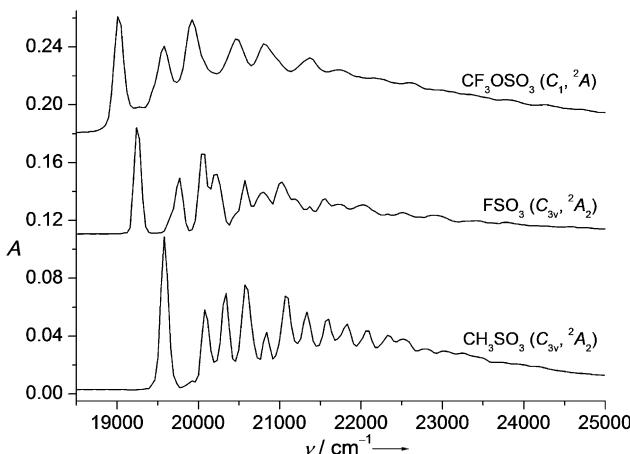


Abbildung 1. UV/Vis-Spektren von matrixisolierten Sulfonyloxyl-Radikalen in festem Neon bei 5 K. Die Spektren von FSO_3 ^[16a] und CF_3OSO_3 ^[17] wurden der Literatur entnommen.

eine gut aufgelöste Feinstruktur. Im Vergleich zu den UV-Spektren von FSO_3 ($\tau_{00}=519.7 \text{ nm}$, 19246 cm^{-1})^[16a] und CF_3OSO_3 (526.8 nm , 19027 cm^{-1})^[17] in Ne-Matrix ist der $0 \leftarrow 0$ -Übergang (τ_{00}) des CH_3SO_3 -Radikals (511.2 nm , 19584 cm^{-1}) etwas blauverschoben. Aus der Feinstruktur der Bande lassen sich drei Schwingungsprogressionen von 1004 ± 10 , 747 ± 10 und $505 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ entsprechenden Schwingungsmoden $v_s(\text{SO}_3)$, $v(\text{CS})$ und $\delta_s(\text{SO}_3)$ im elektronisch angeregten Zustand zuordnen. Berechnungen des elektronischen Spektrums von CH_3SO_3 mit der EOM-CCSD-Methode (Strukturoptimierung auf dem CCSD(T)/6-311++G-(2df,2pd)-Niveau) sagen eine starke Absorption bei 483 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 CH_3SO_3 wurden bei 220 ($f=0.0223$) und 162 nm ($f=0.0028$) berechnet. Tatsächlich wurde eine relativ breite und strukturierte Bande bei $\lambda_{\max}=230 \text{ nm}$ im UV-Spektrum der Pyrolyseprodukte beobachtet (Abbildung S2), zu der aber auch andere Spezies, z. B. die Peroxid-Vorstufe und SO_3 , beitragen können.

In Übereinstimmung mit dem UV/Vis-Spektrum führte eine Bestrahlung der matrixisolierten Pyrolyseprodukte mit $\lambda \geq 360 \text{ nm}$ zu einem selektiven Zerfall des Trägers (CH_3SO_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 – 700 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 CH_3SO_3 und seinen Photolyseprodukten wurden Ab-initio-IR-Frequenzberechnungen für CH_3SO_3 und seine Isomere CH_3OSO_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 RSO_3 (2A_2) unterliegen deren entartete Grundzustands- e - SO_3 -Schwingungen einer vibronischen Pseudo-Jahn-Teller-Wechselwirkung.^[16] Daher lassen sich diese Schwingungen nicht durch Frequenzberechnungen für

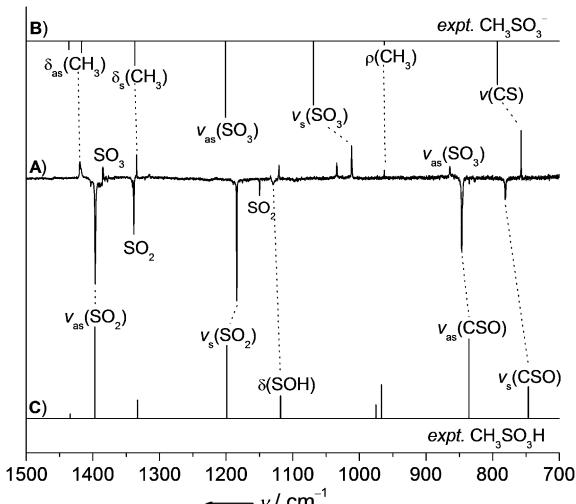


Abbildung 2. A) Das IR-Differenzspektrum der Pyrolyseprodukte von $\text{CH}_3\text{S(O)}_2\text{OOS(O)}_2\text{CH}_3$ zeigt spektrale Änderungen nach Photolyse ($\lambda \geq 360 \text{ nm}$) der Ar-Matrix bei 16 K. Banden von abnehmenden und gebildeten Spezies zeigen nach oben bzw. unten. B und C) Simulierte IR-Spektren von CH_3SO_3^- ^[18] und $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ^[19] gemäß experimentell beobachteter IR-Daten.

harmonische Schwingungen angemessen vorhersagen. Die vibronische Kopplung zeigt sich besonders anschaulich beim Vergleich der Spektren für das CH_3SO_3 -Radikal (Abbildung 2 A) und das CH_3SO_3^- -Anion (Abbildung 2 B).^[18] Die beobachteten Frequenzen für die Winkeldeformationen ($v_{g/e}$: 1419.4 cm^{-1} , v_2/a_1 : 1334.6 cm^{-1}) und der Schaukelschwingungsmodus (v_g/e : 962.9 cm^{-1}) der CH_3 -Gruppe im CH_3SO_3 liegen nahe bei denen des Anions (Abbildung 2 B) sowie den berechneten Werten (Abbildung S3). Die Bande der C-S-Streckschwingung (v_4/a_1) bei 757.6 cm^{-1} erscheint in Übereinstimmung mit der vorhergesagten Frequenz von 767 cm^{-1} (Tabelle S3). Große Unterschiede in den IR-Spektren von CH_3SO_3 und seinem Anion CH_3SO_3^- zeigen dagegen die SO_3 -Streckschwingungen, hier insbesondere die asymmetrische e -Schwingung, die für das Radikal in Ar-Matrizen bei 864.3 cm^{-1} (v_{10}/e) als sehr schwache Bande erscheint, während eine starke Bande für das Anion bei 1201 cm^{-1} beobachtet wird. Die große Frequenzverschiebung und die geringe Intensität dieser Bande sind in Übereinstimmung mit der erwarteten vibronischen Störung.^[16] Für das analoge FSO_3 -Radikal wurde $v_{as}(\text{SO}_3)$ kürzlich einer schwachen Bande bei 931.5 cm^{-1} zugeordnet.^[16b] Die Rotverschiebung von $v_s(\text{SO}_3)$ (v_s/a_1 : 1011.9 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 cm^{-1} einer SO_3 -Deformation von CH_3SO_3 (v_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 cm^{-1} zeigen das gleiche Photolyseverhalten wie die Grundschwingungen von CH_3SO_3 . Sie wurden den Kombinationsbanden $v_9 + v_{12}$ und $v_{10} + v_{12}$ zugeordnet. Lediglich die niedrigste IR-Grundschwingung, die bei 199 cm^{-1} vorhersagt wurde (v_{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 CH_3SO_3 (mit $\lambda \geq 360 \text{ nm}$) beruht auf einem Vergleich mit berechneten IR-Spektren von verschiedenen Isomeren von CH_3SO_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).^[19]

Zusätzlich zu den Banden für die beiden Sulfuryl- SO_2 -Schwingungen bei $1396.4 \text{ (v}_{\text{as}}\text{)}$ und $1184.1 \text{ cm}^{-1} (\text{v}_{\text{s}})$ und zwei C-S-O-Einfachbindungs-Streckschwingungen bei $846.4 \text{ (v}_{\text{as}}\text{)}$ und $781.1 \text{ cm}^{-1} (\text{v}_{\text{s}})$ erscheint eine starke Bande bei 3568.9 cm^{-1} , die der OH-Streckschwingung zugeordnet wurde. Für die SOH-Deformation wurde bei 1129.6 cm^{-1} eine relativ schwache Bande gefunden. Demzufolge wandert ein Wasserstoffatom von der Methylgruppe im CH_3SO_3 zu einem Sauerstoffatom während der Bestrahlung ($\lambda \geq 360 \text{ nm}$), 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 $\lambda \geq 360 \text{ nm}$ erklärt. Dagegen werden für das alternativ mögliche Radikal CH_3OSO_2 (379 nm, $f=0.0004$) Absorptionen in diesem Bereich vorhergesagt (Tabelle S1). Für CH_3OSO_2 in Isooctan wurde kürzlich über eine breite Absorptionsbande im nahen UV ($\lambda_{\text{max}}=347 \text{ nm}$) berichtet,^[20] weitergehende spektroskopische Informationen für dieses schwer fassbare Radikal sind allerdings nicht bekannt.

Interessanterweise bilden sich auch Spuren von SO_2 während der Bestrahlung von CH_3SO_3 mit $\lambda \geq 360 \text{ nm}$. Dessen IR-Banden bei 1338.4 und 1149.9 cm^{-1} sind leicht verschoben gegenüber den bekannten Lagen bei 1351.3 und 1152.3 cm^{-1} von SO_2 isoliert in einer Ar-Matrix.^[15] Diese Matrixverschiebung könnte durch schwache Wechselwirkungen mit einer anderen Spezies im gleichen Matrixkäfig verursacht sein. Eine Massenbilanz für die Abspaltung von SO_2 aus CH_3SO_3 erfordert die simultane Bildung von CH_3O -Radikalen oder deren Derivaten. Allerdings konnten, wahrscheinlich aufgrund zu geringer IR-Intensität oder geringer Häufigkeit in der Matrix, keine IR-Banden von CH_3O oder dessen Isomer CH_2OH ^[21] beobachtet werden.

Die Potentialenergie-Hyperfläche (PES) für die Isomerisierung von CH_3SO_3 zu $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ und CH_3OSO_2 sowie für dessen Dissoziation in CH_3 und 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.^[11] Die drei stabilsten Isomere auf der PES zeigen ähnliche Energien, und das stabilste, CH_3OSO_2 , liegt 48.5 bzw. 28.0 kJ mol^{-1} unter CH_3SO_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-

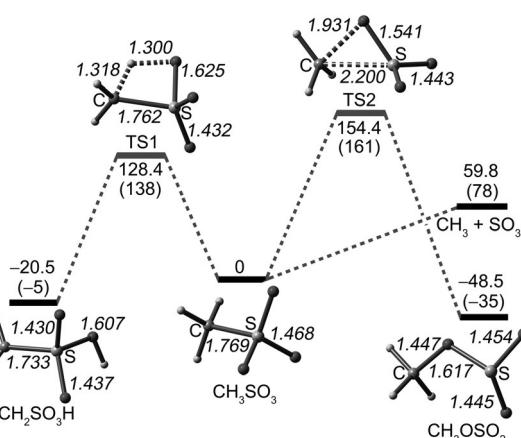


Abbildung 3. Berechnete Potentialenergie-Hyperfläche für die Isomerisierung von CH_3SO_3 auf CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)- und CBS-QB3-Niveau (in Klammern). Gegeben sind berechnete relative Energien in kJ mol^{-1} und ausgewählte Bindungslängen (kursiv) in \AA .

riere für die CH_3 -Verschiebung (TS2) in CH_3SO_3 zur Bildung des globalen Minimums CH_3OSO_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 CH_3SO_3 erwarten. Das Fehlen von CH_3OSO_2 in diesen Experimenten ist wahrscheinlich seiner leichten Photofragmentierung zu CH_3O und SO_2 geschuldet. Tatsächlich ist die S-O-Bindung in CH_3OSO_2 sehr schwach, mit einer berechneten Dissoziationsenergie von 59.0 kJ mol^{-1} auf dem CCSD(T)/6-311++G(2df,2pd)-Niveau. Diese Barriere ist wesentlich niedriger als die für die Umlagerung von CH_3OSO_2 zu CH_3SO_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 kJ mol^{-1} auf dem B3LYP/6-311++G(3df,3pd)-Niveau berechnet wurde. Die Photodissoziation von CF_3OSO_2 wurde tatsächlich beobachtet in tiefkalten Matrizen unter UV-Bestrahlung mit $\lambda \geq 280 \text{ nm}$.^[21]

Die S-O-Bindungslängen im CH_3SO_3 (1.468 \AA) liegen zwischen denen der Doppelbindungen (1.430 \AA und 1.437 \AA) und der Einfachbindung (1.606 \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 CH_3SO_3 . Die optimierte C_{3v} -Molekülstruktur von CH_3SO_3 unterscheidet sich von einer früher vorhergesagten C_s -Molekülsymmetrie.^[7]

Das Photoverhalten von CH_3SO_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,^[5] kann seine Photoumlagerung zu den reaktiven isomeren Radikalen $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ und CH_3OSO_2 komplexere Radikalreaktionen in der Atmosphäre initiieren. Insbesondere das schwefelzentrierte Radikal CH_3OSO_2 kann leicht in SO_2 und das atmosphärisch bedeutende CH_3O -Radikal zerfallen.^[22]

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. Genton, 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. Basicke, 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. Pohlers, 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. Młoston, 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. Chatgilialoglu, 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