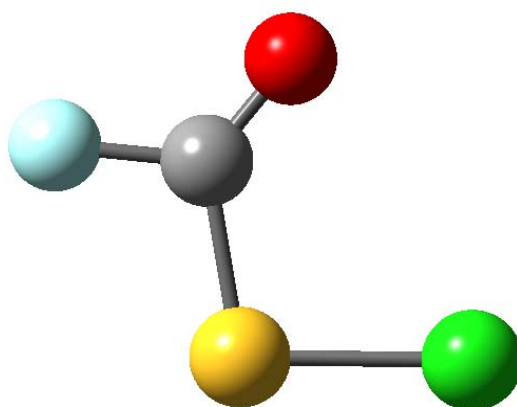


17. CLORURO DE FLUOROCARBONILSULFENILO, FC(O)SCI



17.1 Motivación

Los resultados del capítulo anterior concernientes a la estructura electrónica de compuestos sulfenilcarbonílicos $-C(O)S-$ obtenidos utilizando la técnica de espectroscopia fotoelectrónica, dejaron entrever un amplio mundo de fenómenos que hasta el momento resultaba desconocido. En efecto, tanto el estudio de la estructura electrónica de los electrones de valencia de las especies estudiadas, como aspectos estructurales del ión formado durante el proceso de ionización, además de brindar nueva información, mostraron poseer interesantes vínculos con las propiedades ya conocidas de las sustancias en su estado fundamental.

Empero, la imposibilidad de acceder de manera óptima (continuidad temporal y disponibilidad de uso) al equipamiento necesario para la realización de las medidas de espectro fotoelectrónico resultó ser un escollo importante a la hora de definir el plan de trabajo que dio origen a la presente tesis de doctorado. Una opción superadora es la utilización de radiación sincrotrón como fuente de radiación. En particular, el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) ubicado en la ciudad de Campinas, Brasil, se ha erigido en un complejo científico de primer nivel mundial que está abierto a usuarios de toda Latinoamérica. Así, se dio comienzo al estudio de las propiedades electrónicas y de la dinámica de fotodisociación en compuestos del tipo $-C(O)S-$ utilizando radiación sincrotrón. Un punto importante a resolver fue la elección de la sustancia de medida. Para esta elección se tuvieron en cuenta los siguientes criterios:

- 1) Se buscó que la molécula presente *a priori* una baja complejidad tal que permita la interpretación de los fenómenos observados de una forma unívoca. A fin de estudiar la familia de compuestos sulfenilcarbonílicos $XC(O)SY$, tanto X como Y deben ser; en este estadio fundacional, sustituyentes simples, preferentemente átomos. Por tanto, el candidato ideal resulta ser una molécula penta-atómica.
- 2) La especie óptima puede pensarse es el compuesto sulfenilcarbonílico más sencillo, $HC(O)SH$. Sin embargo, esta molécula tiene la desventaja de ser inestable a temperatura ambiente. Si bien $HC(O)SH$ ha sido preparado en nuestro grupo de trabajo [1], el manejo de la sustancia exige condiciones especiales. El LNLS no cuenta con facilidades de

síntesis inorgánica en fase gaseosa por lo que hay que trasladar la muestra, con las dificultades y riesgos (aduaneros, legales, de seguridad, etc.) que dicho traslado de muestra implica.

- 3) Un requisito extra que deben reunir las sustancias está relacionado con el tipo particular de experiencias llevadas a cabo: las medidas experimentales realizadas involucran la detección de iones y generalmente no son capaces de discriminar a fragmentos con igual relación masa/carga. En otras palabras, es preferible que el sustituyente X sea diferente de Y.

Teniendo en cuenta estos requisitos, se optó para este primer estudio por la molécula cloruro de fluorocarbonilsulfenilo; FC(O)SCL. Esta especie cumple con los anteriores requerimientos solicitados, con el agregado de las siguientes ventajas:

- 1) Se conocen datos importantes acerca de la estructura de los electrones de valencia ya que el espectro fotoelectrónico de la sustancia fue estudiado en el marco de la presente tesis de doctorado.
- 2) Las propiedades de esta molécula en su estado electrónico fundamental, tales como la estructura molecular (fase gaseosa y cristalina), conformación y propiedades vibracionales son perfectamente conocidas.

17.2 Introducción

Como se comentó en otra parte de este trabajo, las propiedades estructurales (fase gaseosa [2] y cristalina [3]) y conformacionales [4] de FC(O)SCL fueron estudiadas con mucho detalle. Asimismo, ya como parte constituyente de este trabajo de tesis, se midió e interpretó el espectro fotoelectrónico de la molécula. El orbital ocupado de mayor energía (HOMO, Highest Occupied Molecular Orbital) resultó ser del tipo no enlazante, ocupado por pares electrónicos libres localizados en el átomo de azufre. No obstante, se encontraron evidencias que respaldan la presencia de una amplia deslocalización electrónica que abarca toda la molécula, permitida por la geometría plana del estado fundamental.

El espectro UV-Visible de FC(O)SCL en fase gaseosa mostró la presencia de dos bandas, una intensa a 200 nm y otra de menor intensidad a 309 nm [5]. Mediante

la comparación con los espectros obtenidos para otros compuestos similares, estas bandas pudieron asignarse como debidas a los tránsitos electrónicos $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ (n par libre). Esto es, la banda a menor energía correspondería a la transición electrónica desde el orbital HOMO (orbital no enlazante ubicado en el átomo de azufre) hacia el orbital antienlazante del enlace carbonílico, mientras que la segunda de estas bandas corresponde a la transición permitida por las reglas de selección, y por tanto con un coeficiente de absortividad elevado, entre el orbital ocupado $\pi_{C=O}$ (NHOMO, Next Highest Occupied Molecular Orbital) y el correspondiente orbital π antienlazante del enlace carbonílico $\pi_{C=O}^*$.¹ El conocimiento de estas propiedades de la capa electrónica de valencia resultan una base de sustento en vistas del estudio de fenómenos que involucran transiciones electrónicas de niveles más internos.

17.3 Espectros de producción de iones

El espectro de Rendimiento total de iones, TIY, de FC(O)SCl obtenido en el rango de energías comprendido entre 150 y 225 eV se muestra en la Figura 17.1.

El umbral de ionización correspondiente a electrones ubicados en el nivel 2p del átomo de azufre se observa a una energía de aproximadamente 176,1 eV. Por debajo de este valor se advierte la presencia de un grupo de cuatro señales a energías de irradiación fotónica de 164,0, 165,3, 166,5 y 167,6 eV. Es factible que las señales más intensas, localizadas a 165,3, 166,5 eV correspondan a transiciones que involucran un desdoblamiento espin-órbita del término 2p del átomo de azufre en los correspondientes niveles $2p_{3/2}$ y $2p_{1/2}$. En el caso de la molécula de sulfuro de hidrógeno, H_2S , el valor reportado a partir de medidas de espectros XPS para este desdoblamiento es de 1,201(6) eV [6]. No obstante, de acuerdo con la respectiva degeneración de cada nivel ($2J+1$), las bandas originadas en tránsitos electrónicos involucrando dichos estados finales deben guardar una relación de intensidades 2:1.

¹ Los cálculos químico cuánticos realizados tendientes a la asignación del espectro fotoelectrónico de FC(O)SCl predicen que el orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) corresponde al orbital antienlazante σ_{C-S}^* . Es factible no obstante, que las asignaciones realizadas para las bandas observadas en el espectro UV-Visible sean correctas, dada la baja probabilidad de transición esperada para excitaciones involucrando electrones originariamente ubicados en orbitales $1p\pi_S$ (HOMO) o (NHOMO) $\pi_{C=O}$ y el orbital σ_{C-S}^*

La resolución asequible en la línea TGM no permite concluir con certeza la asignación de estas bandas para FC(O)SCI.

Por otro lado, la región del TIY correspondiente a energías de ionización de electrones 2p del átomo de cloro mostró un borde de ionización aproximadamente a 206 eV, sin estructura fina observable.

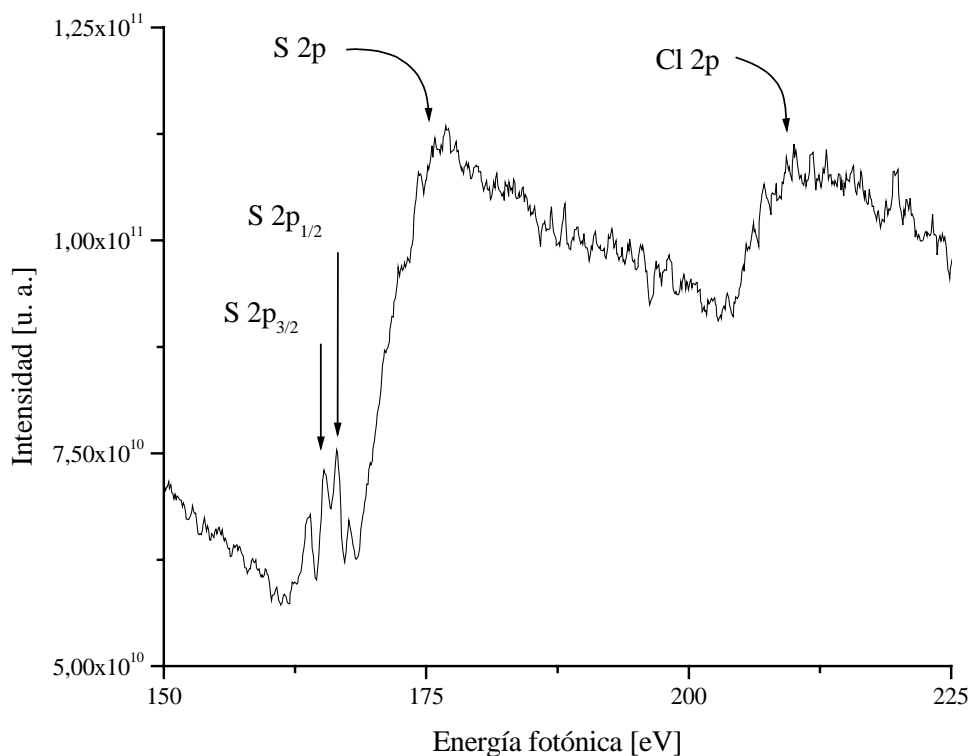


Figura 17.1. Espectro de rendimiento total de iones (TIY) para FC(O)SCI en la región S y Cl 2p

Se obtuvo el espectro de TIY para la excitación de electrones 1s del átomo de carbono utilizando energías de radiación incidente por encima de 280 eV. El espectro obtenido entre 285 y 340 eV se muestra en la Figura 17.2.

Se observan dos bandas muy claramente definidas, centradas en 287,4 y 293,4 eV, mientras que la región del continuo comienza aproximadamente a los 303 eV. Es probable que las bandas a 287,4 y 293,4 eV sean originadas por transiciones de electrones ocupando originariamente niveles de carozo del átomo de carbono hacia orbitales desocupados del tipo π_{FCO}^{*+} y π_{FCO}^{*-} [7], tal lo descrito en el análisis del espectro fotoelectrónico de FC(O)SCI.

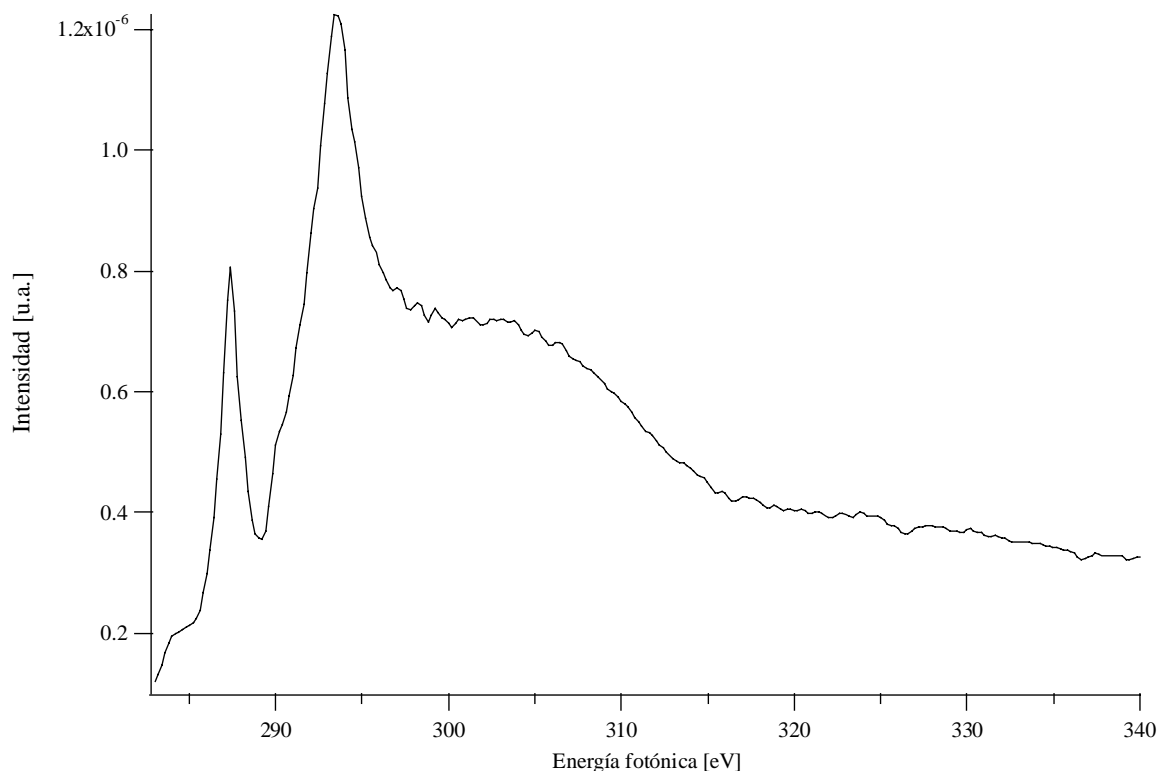


Figura 17.2. Espectro de rendimiento total de iones para FC(O)SCI en la región del C 1s

Se obtuvo asimismo el espectro de rendimiento total de iones para la región de energía fotónica entre 525 y 540 eV, correspondiente a transiciones asociadas con electrones internos del átomo de oxígeno, que se muestra en la Figura 17.3.

A partir del espectro, se estima una energía de ionización para los electrones internos de carozo O 1s de aproximadamente 535 eV. Por debajo de este valor se observa la presencia de bandas definidas correspondientes a diferentes excitaciones electrónicas. Así, se encuentra una señal muy intensa centrada en 528,5 eV, y una segunda de menor intensidad a 531,9 eV. La primera de estas bandas es asimétrica, con un hombro en la zona de alta energía, localizado aproximadamente a 530 eV. A fin de asignar estas transiciones electrónicas con mayor seguridad, se obtuvo el correspondiente espectro parcial de iones en este rango de energías. Para este fin se seleccionaron las ventanas temporales correspondientes a los fragmentos iónicos más intensos del espectro PEPICO (*vide infra*).

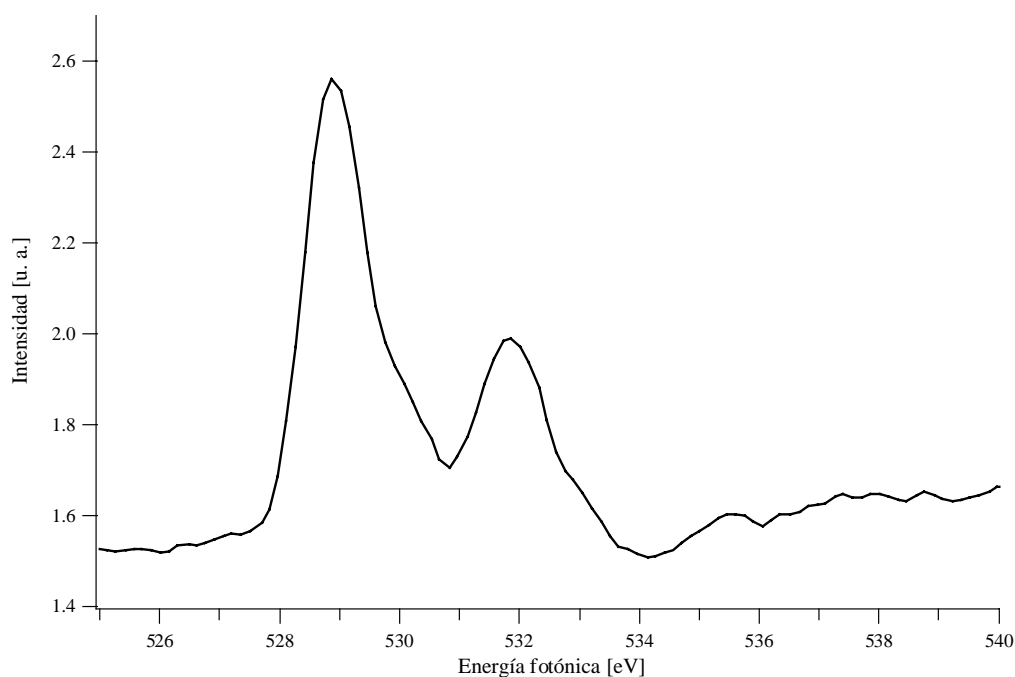


Figura 17.3. Espectro de rendimiento total de iones para FC(O)SCI en la región del O 1s

En la Figura 17.4 se muestra el espectro obtenido para la detección de los iones con los siguientes valores de m/z : 12 a.m.u./q (C^+), 16 a.m.u./q (O^+ , S^{2+}), 19 a.m.u./q (F^+), 28 a.m.u./q (CO^+), 32 a.m.u./q (S^+) y 35 a.m.u./q (Cl^+). Se observa la presencia de tres transiciones, ubicadas a 528,5 eV, 530,0 eV y 531,9 eV, con distinto grado de resolución dependiendo del ión detectado. Los fragmentos C^+ , O^+ y CO^+ muestran un incremento en sus intensidades para los valores de energías correspondientes a las transiciones observadas en el espectro total de iones a 528,5 y 531,9 eV, con el agregado de la presencia de una banda a 530,0 eV. La señal correspondiente al ión S^+ evidencia dos máximos a 528,5 y 530,0 eV, sin contribuir a la banda a mayores energías. Por otro lado, el ión Cl^+ solamente incrementa su intensidad en la primera resonancia. La diferencia de energía entre las bandas ubicadas a 528,5 y 531,9 eV; 3,4 eV, es similar a la diferencia encontrada en las bandas del espectro fotoelectrónico asignadas a la ionización de los orbitales de valencia π^+_{FCO} y π^-_{FCO} , de 3,2 eV (Capítulo anterior de la presente tesis de doctorado). Por consiguiente, las bandas ubicadas a 528,5 y 531,9 eV en el espectro total de iones se asignan a transiciones del tipo $O\ 1s \rightarrow \pi^+_{FCO}$ y $O\ 1s \rightarrow \pi^-_{FCO}$. La contribución a estas bandas de iones relacionados con el grupo carbonilo (C^+ , O^+ , CO^+) observada en

el espectro parcial de iones está de acuerdo con esta asignación. El hombro a 530,0 eV puede deberse a una transición electrónica hacia un orbital del tipo σ_{C-S}^* , que explicaría el elevado aporte del ión S^+ en esta resonancia.

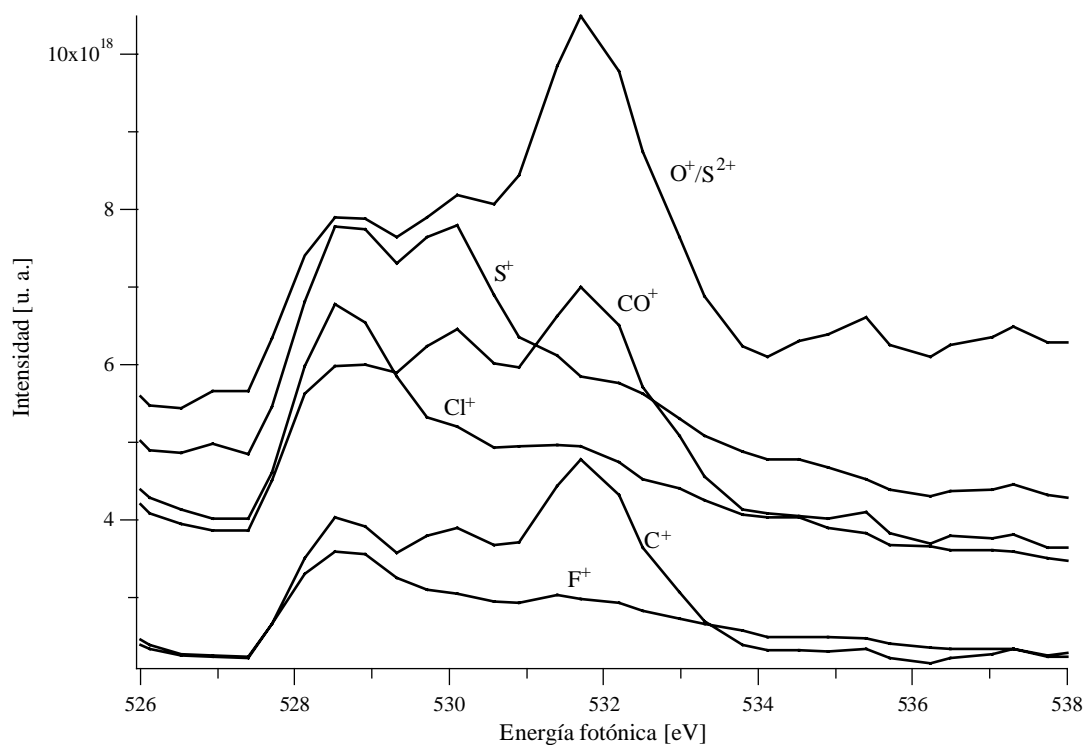


Figura 17.4. Espectro de rendimiento parcial de iones para FC(O)SCI en la región del O 1s. Se indican los valores de m/z para cada ventana temporal seleccionada

Finalmente se obtuvo el espectro de rendimiento total de iones (Figura 17.5) en la región correspondiente a transiciones electrónicas involucrando electrones internos del átomo de flúor. La zona de energías fotónicas estudiada abarca el rango desde 675 hasta 710 eV. Se observa la presencia de una banda bien definida, centrada a 684,0 eV y una segunda banda a 687,4 eV, más ancha que la anterior y que solapa con el comienzo del borde de ionización de los electrones 1s del átomo de flúor, ubicado a aproximadamente 690,5 eV.

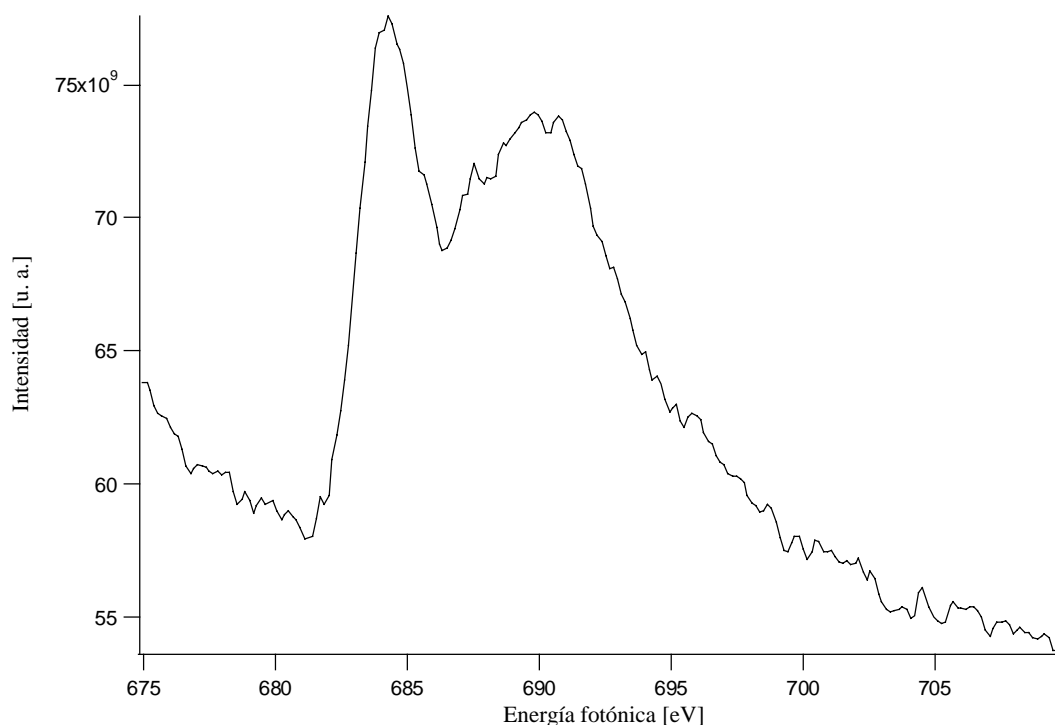


Figura 17.5 Espectro de rendimiento total de iones para FC(O)SCI en la región del F 1s

17.4 Espectros PEPICO

En la Figura 17.6 se muestra el espectro de coincidencias PEPICO obtenido irradiando la muestra gaseosa de FC(O)SCI con fotones de energía igual a 166,5 y 206,0 eV. Estas energías corresponden respectivamente, a las transiciones asociadas con la excitación e ionización de electrones inicialmente localizados en orbitales 2p de los átomos de azufre y cloro. Asimismo, se midieron espectros similares para los restantes valores de energías de resonancia en la zona del azufre, a 164,0, 165,3 y 167,6 eV.

Las señales que se observaron en el espectro pudieron ser asignadas como pertenecientes a fragmentos iónicos provenientes de rupturas lógicas de FC(O)SCI en su estado iónico simple o doblemente cargado. El ión molecular simplemente cargado se observa como una señal poco intensa a 114 a.m.u./q en el espectro PEPICO medido a energías por debajo del borde de ionización de los electrones 2p del átomo de azufre (154,0 eV). Puede observarse asimismo una pequeña señal a 116 a.m.u./q debida principalmente a la contribución isotópica natural de átomos de ^{37}Cl , con la típica relación de áreas cercana a 3:1, correspondiente a una contribución del isótopo más

pesado del 24,23% (también el ^{34}S contribuye en parte a esta señal, su abundancia natural es 4,22% respecto del isótopo más estable ^{32}S). La resolución obtenida en los espectros de tiempo de vuelo, junto con la presencia de un átomo de cloro en la molécula facilita la asignación del espectro de masas.

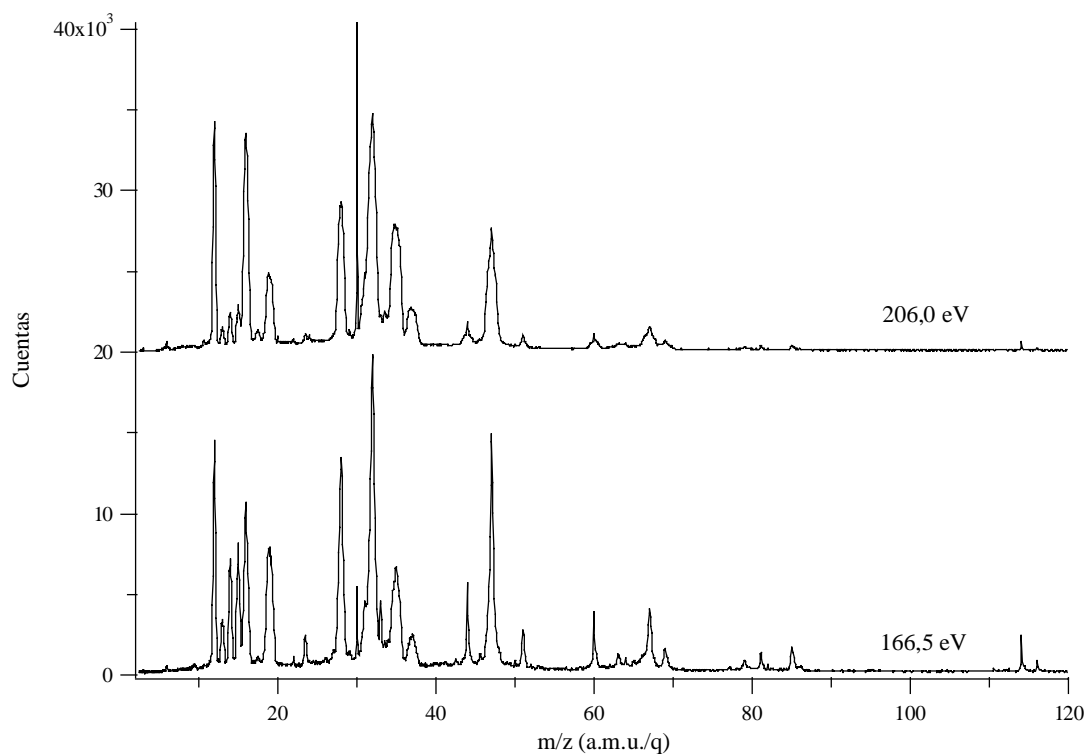


Figura 17.6. Espectros PEPICO de FC(O)SCI medidos a energías resonantes correspondientes a las transiciones S y Cl 2p

El espectro muestra una importante contribución de señales correspondientes a fragmentos atómicos simplemente cargados: $m/z=12$ a.m.u./q (C^+), $m/z=16$ a.m.u./q (O^+), $m/z=19$ a.m.u./q (F^+), $m/z=32$ a.m.u./q (S^+) y $m/z=35$ a.m.u./q (Cl^+). Los fragmentos moleculares CO^+ , CS^+ , FCO^+ , OCS^+ y SCI^+ se observan respectivamente a valores de m/z iguales a 28, 44, 47, 60 y 67 a.m.u./q. Por último se observa la presencia de señales debidas a la detección de iones doblemente cargados, tales como OCS^{2+} , FCO^{2+} y CO^{2+} , identificados por valores de $m/z=30$, 23,5 y 14, respectivamente, y por la característica forma angosta que muestran estos picos. A la luz de la observación de iones doblemente cargados, cabe mencionar que la resolución del espectrómetro de tiempo de vuelo utilizado en estas experiencias no permite una

discriminación de los iones O^+ y S^{2+} , que se observan como una única señal a valores de m/z centrados en 16 a.m.u./q.

En la Figura 17.7 se muestran los espectros de coincidencias PEPICO obtenido irradiando la muestra gaseosa de FC(O)SCI con fotones de energías 287,4, 529,0 y 684,0 eV correspondientes a transiciones involucrando electrones de las capas K de los átomos de carbono, oxígeno y flúor.

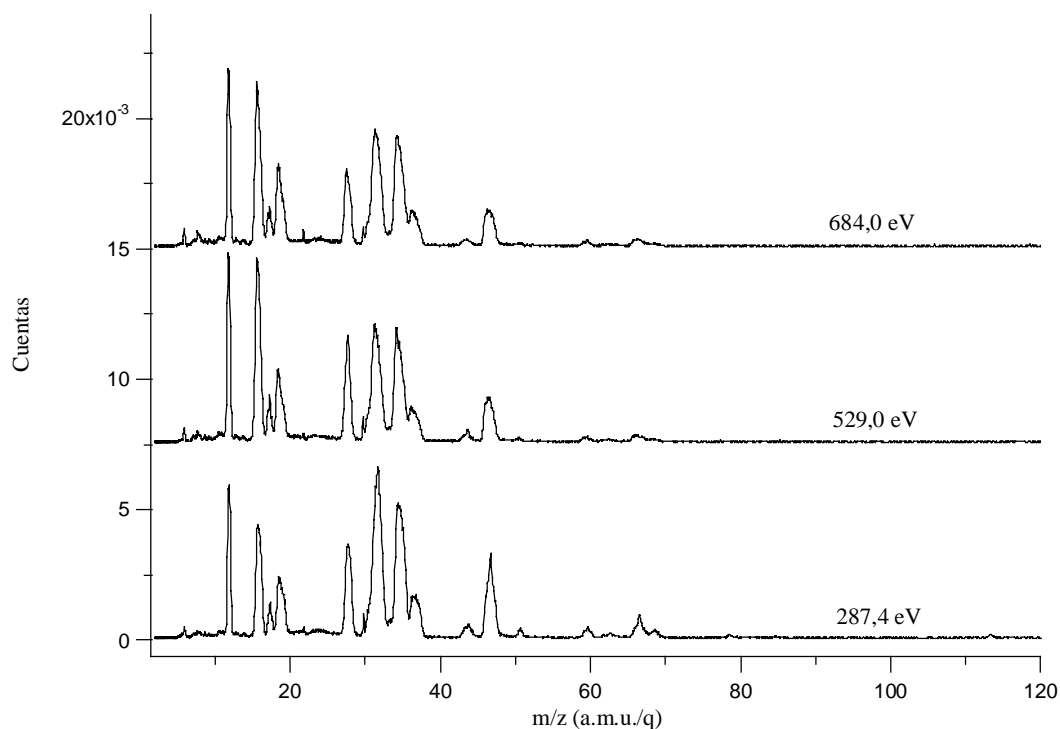


Figura 17.7. Espectros PEPICO de FC(O)SCI medidos a energías resonantes correspondientes a las transiciones C (287,4 eV), O (529,0 eV) y F (684,0 eV) 1s.

Los espectros obtenidos en estas zonas de alta energía resultan muy similares entre sí, caracterizándose por la desaparición de casi la totalidad de las señales por encima del valor 47 a.m.u./q. Asimismo, las señales observadas en los espectros están poco resueltas, debido a un ensanchamiento y a la pérdida de simetría de los picos. Los espectros están dominados por fragmentos iónicos que corresponden a los átomos con carga +1. Los fragmentos CO^+ y FCO^+ mostraron señales de intensidad media.

Se integraron las señales de los iones más importantes para todas las energías fotónicas. En la Tabla 17.1 se muestran los valores relativos del área de cada ión según la variación de la energía fotónica en el rango comprendido entre 154 y 740 eV.

Tabla 17.1. Señales iónicas integradas de los espectros PEPICO obtenidos para las diferentes energías alrededor de las transiciones S y Cl 2p y C, O y F 1s de FC(O)SCI

		12	16	19	23,5	28	30	32	35	47	60	67
		(C ⁺)	(O ⁺ /S ²⁺)	(F ⁺)	(FCO ²⁺)	(CO ⁺)	(OCS ²⁺)	(S ⁺)	(Cl ⁺)	(FCO ⁺)	(OCS ⁺)	(SCI ⁺)
2p S	154,0	9,4	10,7	14,9	2,2	9	1	11	7,3	7,8	1,2	1,9
	164,0	11	11,5	16,8	2,3	9,8	1,2	12	6,4	6,5	1	1,3
	166,5	11,8	8,3	9,1	1,2	9	1	13,2	7	7,5	0,8	1,8
2p	190,0	12,9	20,1	9,8	1,4	11,9	5,1	18,1	10,1	7,8	0,5	1,3
Cl	206,0	12,1	17,6	8,6	1	11,9	3,7	20,1	13,6	9,5	0,5	1,4
1s C	284,2	11,3	13,3	8,6	1,2	8,8	1,1	20,3	18	8,1	0,5	0,9
	287,4	10,9	13,1	8	1,3	8,9	0,5	19,9	16,4	7,1	1	1,9
O	310,4	10,9	13,4	7,7	1,1	8,7	0,6	19,8	17,3	7,9	0,9	1,6
	360,4	11,3	13,2	8,4	1,1	8,6	0,6	19,8	17,6	6,9	0,9	1,6
1s O	519,0	12,6	18	10,2	1,1	7,5	0,7	16,9	15,9	5,7	0,7	1,1
	529,0	11,9	16	9,3	1,3	8,2	0,6	17,7	15,7	5,7	0,9	1,6
	532,0	14	20,5	9	1,2	9	0,6	15,1	13,7	5,2	0,8	1,2
	533,0	13,1	19,1	9,6	1,3	8,2	0,7	16,1	14,5	5,4	0,8	1,2
	582,0	13	19,8	10	1,4	7,7	0,6	15,9	14,5	5,1	0,8	1,2
1s F	674,0	13,9	20,3	9,8	1,3	7,7	0,6	15,9	14,4	4,8	0,7	1,1
	684,0	13,8	19,2	10,6	1,3	7,9	0,5	15,7	14,2	4,6	0,8	1,3
F	690,0	13,5	19,3	11,1	1,4	8,1	0,5	15,5	14,1	4,5	0,8	1,2
	740,0	14	20	11,4	1,4	7,8	0,5	15,4	14	4,3	0,6	1,1

A partir de los valores mostrados en la tabla anterior, se observa que dentro de una transición particular, el aporte de cada ión se mantiene constante, dentro del error experimental estimado para estas medidas. Cuando se comparan los espectros tomados a energías fotónicas correspondientes a diferentes bordes de ionización se observan algunas diferencias:

- El ión molecular deja de observarse a partir de valores de energía mayores que el umbral de ionización del átomo de azufre.
- Las intensidades de las señales correspondientes a los iones FCO⁺ y OCS⁺ muestran una disminución con la energía incidente.
- La señal correspondiente al ión doblemente cargado OCS²⁺ muestra un aumento importante en la ionización de electrones 2p del átomo de cloro.
- De manera similar, se observa un aumento en la producción de iones Cl⁺ con el aumento de la energía fotónica incidente.

- E. La zona que involucra transiciones de capas internas 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor, son esencialmente idénticas, encontrándose respecto a las anteriores transiciones un aumento en la señal correspondiente a un valor de $m/z = 16$ a.m.u./q.

Estos resultados pueden comprenderse sobre la base de la consideración de los posibles canales de disociación asequibles a las distintas energías estudiadas. Así, es dable esperar que cuando la energía fotónica alcance valores que permitan la ionización de electrones internos deje de observarse el ión molecular, ya que la sección eficaz de formación de iones doblemente cargados sufre un fuerte incremento cuando existe la posibilidad de un proceso de tipo Auger normal. Este tipo de decaimiento también favorece la observación de fragmentos doblemente cargados.

Por otro lado, los fragmentos más pesados que pueden detectarse, tales como FCO^+ y SCI^+ , son originados a partir del ión molecular simplemente cargado siguiendo un decaimiento de disociación de dos cuerpos del tipo que involucra la ruptura del enlace C-S, con la carga iónica permaneciendo en uno de los iones: $\text{FC(O)SCI}^+ \rightarrow \text{FC(O)}^+ + \text{SCI}$ ó $\text{FC(O)SCI}^+ \rightarrow \text{FC(O)} + \text{SCI}^+$

17.5 Fragmentación específica

No obstante los cambios en los espectros PEPICO arriba mencionados, si se tomara en cuenta el amplio rango de energías estudiado, y la concomitante excitación electrónica de varios niveles internos de FC(O)SCI, se llegaría a la conclusión que los espectros son muy similares entre sí. En este sentido, puede afirmarse que la molécula no muestra la presencia de procesos de fragmentación que constituyan canales de disociación preponderantes para una energía dada.

El estudio de la estructura molecular y electrónica de la especie en su estado neutro puede arrojar luz acerca de esta observación. En efecto, si se supone que la relajación del estado de hueco de carozo procede a partir de un mecanismo de desexcitación Auger, para las energías fotónicas utilizadas, esta desexcitación conduce a la eliminación de dos electrones de niveles de valencia (V), del tipo KVV (para procesos involucrando capas K, ó electrones 1s de los átomos de carbono y oxígeno) o LVV (para procesos involucrando capas L, ó electrones 2p de los átomos de azufre y

cloro). La estructura molecular plana de FC(O)SCI favorece la deslocalización electrónica de los electrones de valencia, especialmente aquellos de simetría π , sobre toda la molécula. De esta manera, el estado final alcanzado luego del tránsito Auger puede corresponder a la ionización de electrones de valencia que se encuentran deslocalizados sobre la molécula perdiéndose la “memoria” del sitio inicial de creación del hueco electrónico que da inicio al proceso de fragmentación.

Un comportamiento similar fue observado para el caso de la ionización selectiva de electrones de carozo de la especie CH₃OC(O)CN [8]. Esta molécula en su estado electrónico fundamental presenta una simetría C_s, con un esqueleto plano que permite una deslocalización electrónica de los orbitales de simetría π sobre toda la molécula. De esta manera, los espectros de masa de tiempo de vuelo obtenidos luego de la excitación de electrones 1s de los átomos de carbono son esencialmente iguales a aquellos obtenidos excitando electrones 1s del átomo de nitrógeno. Por su parte, la ruptura de la conjugación electrónica mediante la separación de los grupos carbonilo y cianuro en la molécula de CH₃OC(O)CH₂CN por un grupo metileno, conduce a la observación de importantes diferencias en los espectros de masas obtenidos cuando se excitan electrones de carozo de los átomos de carbono y nitrógeno. Estos resultados fueron complementados con el estudio de la serie CH₃C(O)(CH₂)*n*CN, (*n*= 0-3) [9].

17.6 Espectros PEPIICO

Se midieron los espectros de coincidencia triple PEPIICO a energías correspondientes a las transiciones electrónicas observadas en el rango 100-1000 eV. Este rango de energías incluye fenómenos de excitación de electrones 2p de los átomos de cloro y azufre y de electrones 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor. Se obtuvieron también espectros para valores de energías por encima y por debajo de tales resonancias. Un primer análisis, teniendo en cuenta la cantidad y tipo de señales aparecidas en dichos espectros mostró poca variación con la energía de los fotones incidentes. Así, en la discusión siguiente, se ha tomado en consideración aquellos espectros que mostraron mejor conteo estadístico de datos.

La proyección de las intensidades de señal en los ejes T1 y T2 del espectro PEPIICO en función del tiempo de vuelo de los iones, obtenida irradiando la muestra con fotones de 166,5 eV se muestra en la Figura 17.8.

Los fragmentos correspondientes a los iones atómicos más livianos C^+ , y F^+ , aparecen como señales intensas en la proyección del espectro sobre el eje temporal T1, a aproximadamente 710, y 880 ns, respectivamente. Por otra parte, el fragmento más pesado corresponde al ión SCI^+ , que aparece como una señal ancha y de baja intensidad en el dominio de tiempos T2, aproximadamente en 1650 ns.

Existe una contribución importante a tiempos de vuelo correspondientes al arribo del ión con relación $m/z=16$ a.m.u./ q (aproximadamente a 815 ns) en ambos dominios temporales (proyecciones T1 y T2) con dos posibles asignaciones para iones generados a partir de FC(O)SCI: O^+ ó S^{2+} . Debe notarse que la única posibilidad de detección de O^+ en el dominio T2 es generación de la dupla C^+/O^+ en coincidencia, ya que el C^+ es el único fragmento más liviano que O^+ .

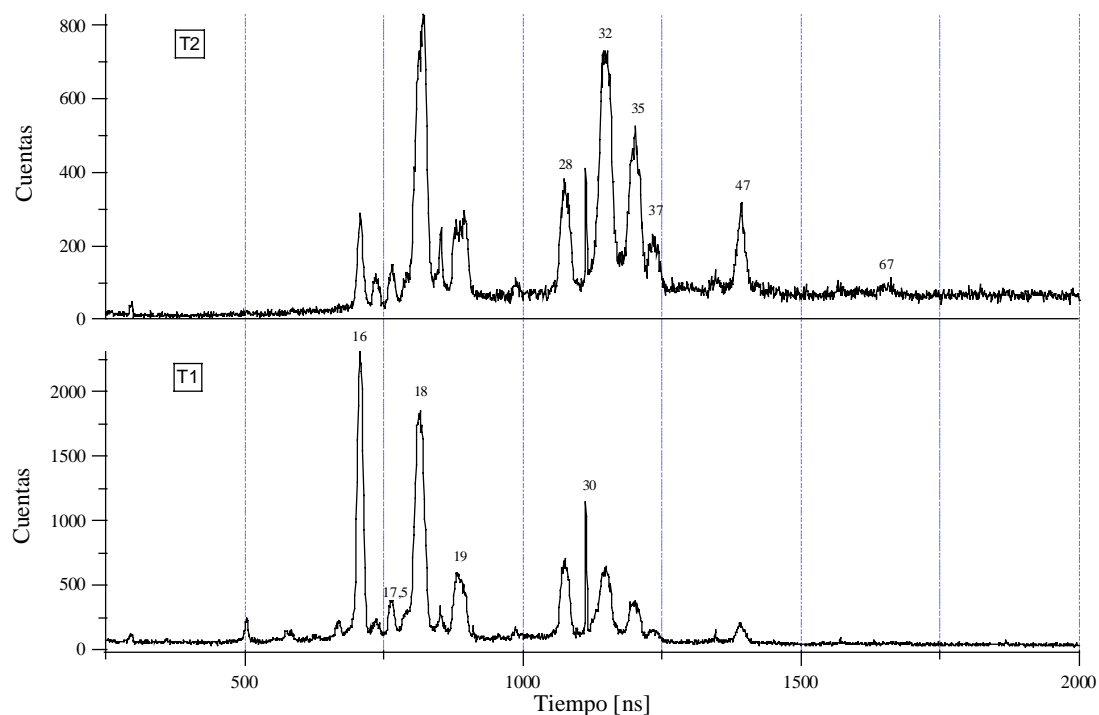


Figura 17.8. Proyección en los ejes T1 y T2 del espectro PEPICO de FC(O)SCI medido a 166,5 eV. Se indican los valores de m/z de las señales principales

Por su parte, los iones S^+ y Cl^+ se producen en eventos disociativos para los cuales pueden ser ya sea el ión más liviano o bien el más pesado, situación que se evidencia por la observación de señales en ambos dominios temporales T1 y T2 de la Figura 17.8. El ión FCO^+ mostró una señal importante en el dominio T2 a

aproximadamente 2520 ns, en consonancia con su relación m/z alta con relación a los restantes fragmentos. La pequeña señal que se observa para este ión en T1 está directamente asociada con aquella observada para el ión SCI^+ (el único fragmento observado que es más pesado que FCO^+) en el otro dominio. Se observa la presencia de dos señales muy agudas, a tiempos de vuelo correspondientes a los iones doblemente cargados FCO^{2+} (760 ns) y OCS^{2+} (1110 ns).

La señal centrada a aproximadamente 1075 ns corresponde al arribo de iones con una relación $m/z= 28$ a.m.u./q, unívocamente asignada al ión CO^+ . Asimismo se observa una señal relativamente intensa en el dominio T2 centrada en estos tiempos de arribo. Debido a la baja relación m/z del ión CO^+ respecto a los restantes fragmentos iónicos que pueden formarse a partir de FC(O)SCI , la presencia de esta señal en el dominio T2 resulta interesante. En efecto, esta última señal solamente puede originarse en un proceso que conduzca a la formación del par de iones F^+/CO^+ . Debe notarse que la detección de los iones C^+ y O^+ (los otros fragmentos posibles que poseen una relación m/z menor que 28 a.m.u./q) en coincidencia con CO^+ no tiene sentido físico para la especie FC(O)SCI . A fin de esclarecer este punto, en la Figura 17.9 se observa la proyección del espectro PEPIPICO en ambos ejes temporales respecto al intervalo de tiempo de vuelo correspondiente al ión CO^+ (1060-1095 ns). En efecto, para tiempos de arribo al detector menores, sólo se observan señales centradas a 815 ($m/z= 16$ a.m.u./q) y 880 ns ($m/z= 19$ a.m.u./q). Por las razones mencionadas, la primera de estas señales *debe* originarse a partir de la coincidencia entre iones S^{2+} y CO^+ . En consonancia con los valores de relación m/z encontrados, la segunda de las señales se origina a partir de una coincidencia entre los iones F^+ y CO^+ . Debe notarse que la detección en coincidencia del par de iones S^{2+} y CO^+ requiere la ocurrencia de eventos de disociación que involucran iones FC(O)SCI^{n+} altamente cargados ($n \geq 3$).

Tomando como punto de partida el análisis realizado de las proyecciones del espectro PEPIPICO, el paso siguiente consiste en el análisis completo del espectro PEPIPICO, puntualmente la identificación de los iones involucrados y el estudio de la intensidad y la forma de las coincidencias observadas. En la Figura 17.10 se muestra el aspecto del espectro PEPIPICO medido a una energía de irradiación de 166,5 eV en el rango completo de tiempos de vuelo relevante para FC(O)SCI .

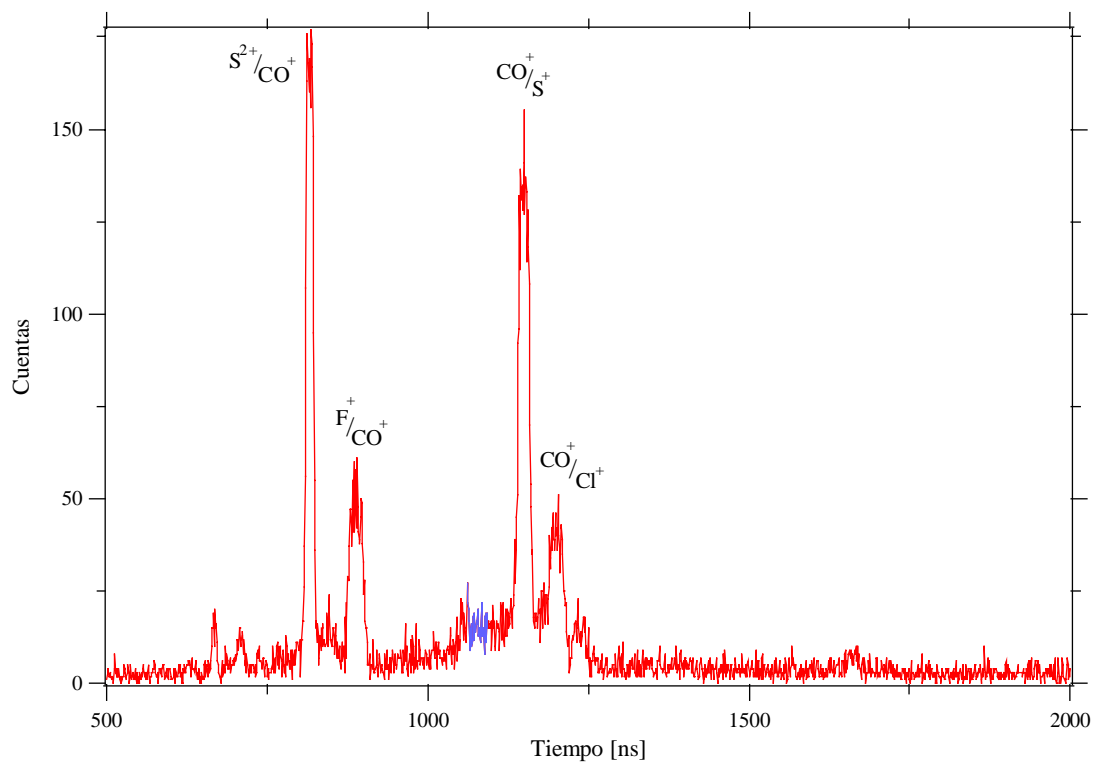


Figura 17.9. Proyección del espectro PEPIPICO medido a 166,5 eV en los ejes temporales T1 y T2 respecto a la señal correspondiente a tiempos de arribo del ión CO^+ [1060,1095 ns]. Se indican las principales señales de coincidencias involucrando al ión CO^+

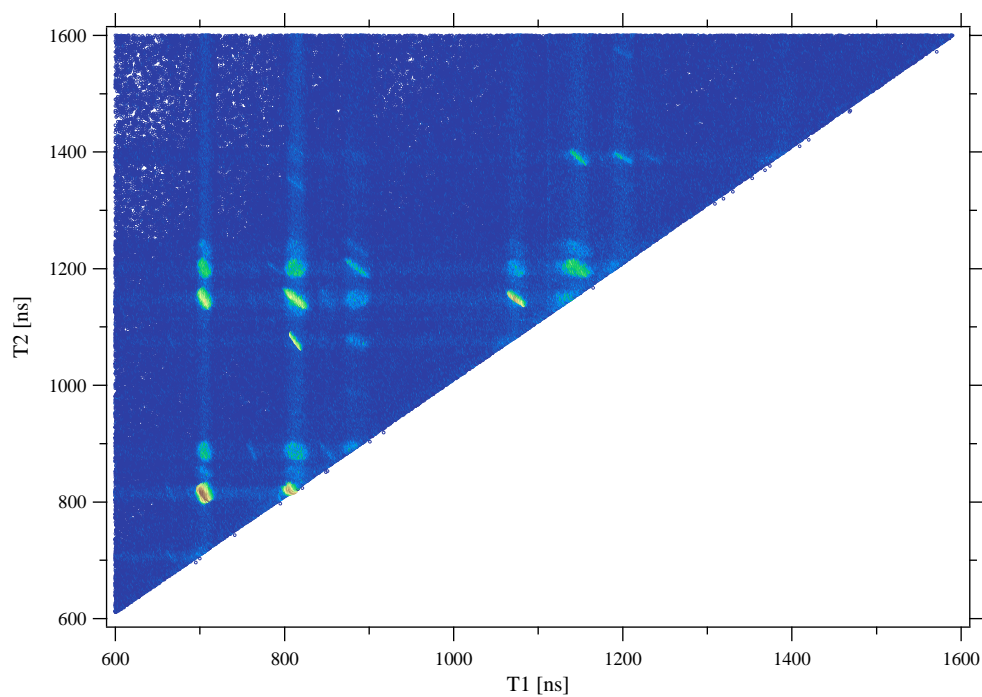


Figura 17.10. Vista general del espectro PEPIPICO de FC(O)SCI medido a una energía de irradiación de 166,5 eV

17.7 Mecanismos de disociación.

La determinación de los mecanismos de fotodisociación requiere la comparación entre la forma (contorno, pendiente, dispersión temporal) de la señal de coincidencia observada y la predicha de acuerdo a un modelo de disociación supuesto. Puede observarse en la Figura 17.10 la presencia de un varias coincidencias correspondientes al arribo del ión C^+ como primer ión ($T_1 \approx 710$ ns). Por ejemplo, aquellas correspondientes a tiempos de vuelo relacionados a una relación $m/z = 16$ a.m.u./q (los pares de iones C^+/O^+ o C^+/S^{2+}) y a los pares de iones C^+/S^+ son muy intensas, de forma oval y contornos poco definidos, mientras que las correspondientes a las coincidencias C^+/F^+ y C^+/Cl^+ son de menor intensidad y muestran una forma de tipo circular. Como se discutió anteriormente, la alta intensidad de las señales correspondientes a fragmentos atómicos observados en los espectros PEPICO, es un indicio claro acerca de la importancia de procesos de atomización, originados por mecanismos de disociación de iones múltiplemente cargados y que pueden involucran varios cuerpos. Asimismo, la aparición de una coincidencia doble entre dos fragmentos livianos puede explicarse a partir de la especie doblemente cargada mediante la ocurrencia de varios de modelos de mecanismos de disociación típicos. Así, es probable una coincidencia doble de este tipo se deba a la superposición de señales provenientes de diferentes mecanismos de disociación con idéntico producto final.

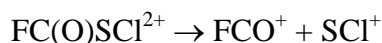
Por otro lado, en la Figura 17.10 se observan varias señales que, aunque insipientes, no llegan a definirse con claridad debido a la baja estadística lograda en su detección. Estas señales corresponden a canales de fotodisociación poco importantes y para su estudio se requeriría de mayores tiempos de adquisición de datos.

Por tanto, en una primera aproximación, se hizo foco en el análisis de seis pares de señales, las cuales cumplen con los siguientes requerimientos: buena estadística de datos y forma bien definida.

17.7.1 Fragmentaciones de dos cuerpos

De las distintas posibilidades de disociación del catión $FC(O)SCI^{2+}$ siguiendo un mecanismo de disociación de dos cuerpos, solamente se observó una doble coincidencia entre los fragmentos FCO^+ y SCI^+ . En efecto, los espectros PEPICO medidos a energías de irradiación correspondientes a las transiciones de electrones 2p

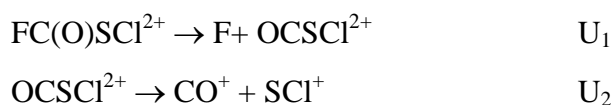
de los átomos de azufre y cloro, mostraron una señal de baja intensidad para tiempos de vuelo correspondientes a la llegada de dichos iones en coincidencia. Con el aumento de la energía de excitación esta señal se vuelve menos intensa, denotando el aumento en la importancia de procesos que involucran varios cuerpos a medida que se incrementa la energía de excitación. La señal de coincidencia mostró una pendiente con valor -1 , de acuerdo con el siguiente esquema:



17.7.2 Fragmentaciones de tres cuerpos

A) Fragmentos iónicos $m/z = 28$ a.m.u./q y $m/z = 67$ a.m.u./q:

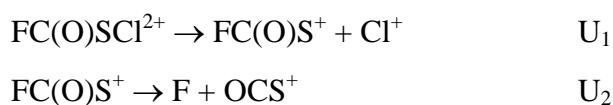
Se observó un pico de baja intensidad pero bien definido, de forma de paralelogramo, para tiempos de vuelo correspondientes a estos pares de iones. La pendiente observada en el espectro PEPICO fue de $-1,05$. La forma del pico y su pendiente pueden ser explicadas por el siguiente mecanismo de Separación de Cargas Diferida que da origen a dichos fragmentos:



donde U es la energía liberada en cada etapa. Asumiendo que la energía liberada en la etapa correspondiente a la separación de cargas (U_2) es mayor a la energía puesta en juego en la etapa anterior (U_1), el mecanismo es similar a la disociación de dos cuerpos, con un valor de pendiente -1 .

B) Fragmentos iónicos $m/z = 35$ a.m.u./q y $m/z = 67$ a.m.u./q:

La forma observada para esta coincidencia corresponde a un paralelogramo de contornos bien definidos. El valor experimentalmente medido para la pendiente de esta coincidencia fue $-0,78$. Estos resultados pueden explicarse suponiendo un proceso inicial de separación de cargas, seguido por una pérdida de un fragmento neutro, de acuerdo al esquema de reacción del tipo Decaimiento Secundario:



donde U es la energía liberada en cada etapa. Asumiendo que la energía liberada en la etapa correspondiente a la separación de cargas (U_1) es mayor a la energía puesta en juego en la restante etapa (U_2), la pendiente calculada es $-0,76$.

Dos coincidencias mostraron un interés especial:

C) Fragmentos iónicos $m/z= 19$ a.m.u./ q y $m/z= 35$ a.m.u./ q ,

D) Fragmentos iónicos $m/z= 28$ a.m.u./ q y $m/z= 32$ a.m.u./ q .

En la Figura 17.11 se muestran los gráficos de contorno derivados del espectro PEPIICO (166,5 eV) para este par de coincidencias.

La intensidad de ambas coincidencias es elevada y las pendientes observadas fueron muy similares, respectivamente $-1,04$ y $-1,02$ para las coincidencias F^+/Cl^+ y CO^+/S^+ . Así, la primera hipótesis de trabajo que puede plantearse es la ocurrencia de un mecanismo de disociación de tres cuerpos del tipo Separación de Cargas Diferida, para el cual se esperan coincidencias con un valor de pendiente igual a -1 . Sin embargo, la aplicación de un mecanismo de disociación del tipo SCD para el $FC(O)SCI^{2+}$ es incapaz de explicar la aparición de estos iones particulares en coincidencia. Por otro lado, el otro mecanismo de disociación secuencial o en pasos típicamente invocado, el Decaimiento Secundario, predice valores de pendiente muy diferentes al valor experimental observado. Una tercera posibilidad estudiada fue la consideración de un mecanismo del tipo concertado. En particular, el planteo de un mecanismo de ruptura de tres cuerpos, con la formación de dos fragmentos iónicos y un tercer fragmento neutro que no colisiona con los fragmentos cargados ó Espectador neutral (Capítulo 14) podría explicar las pendientes observadas para estas coincidencias. Sin embargo, la forma de las coincidencias que predice este mecanismo es de tipo “ovalada”, que no parece coincidir con la forma de las coincidencias observadas en el caso del $FC(O)SCI^{2+}$. Por otro lado, el decaimiento de un ión doblemente cargado mediante la ruptura de dos enlaces en forma simultánea se considera un evento poco probable, circunscribiéndose este tipo de rupturas concertadas al caso de disociaciones de iones múltiplemente cargados (M^{+n} , $n \geq 3$). La alta intensidad observada para las coincidencias analizadas no parece corresponderse con la baja probabilidad esperada para este modelo de decaimiento en iones doblemente cargados.

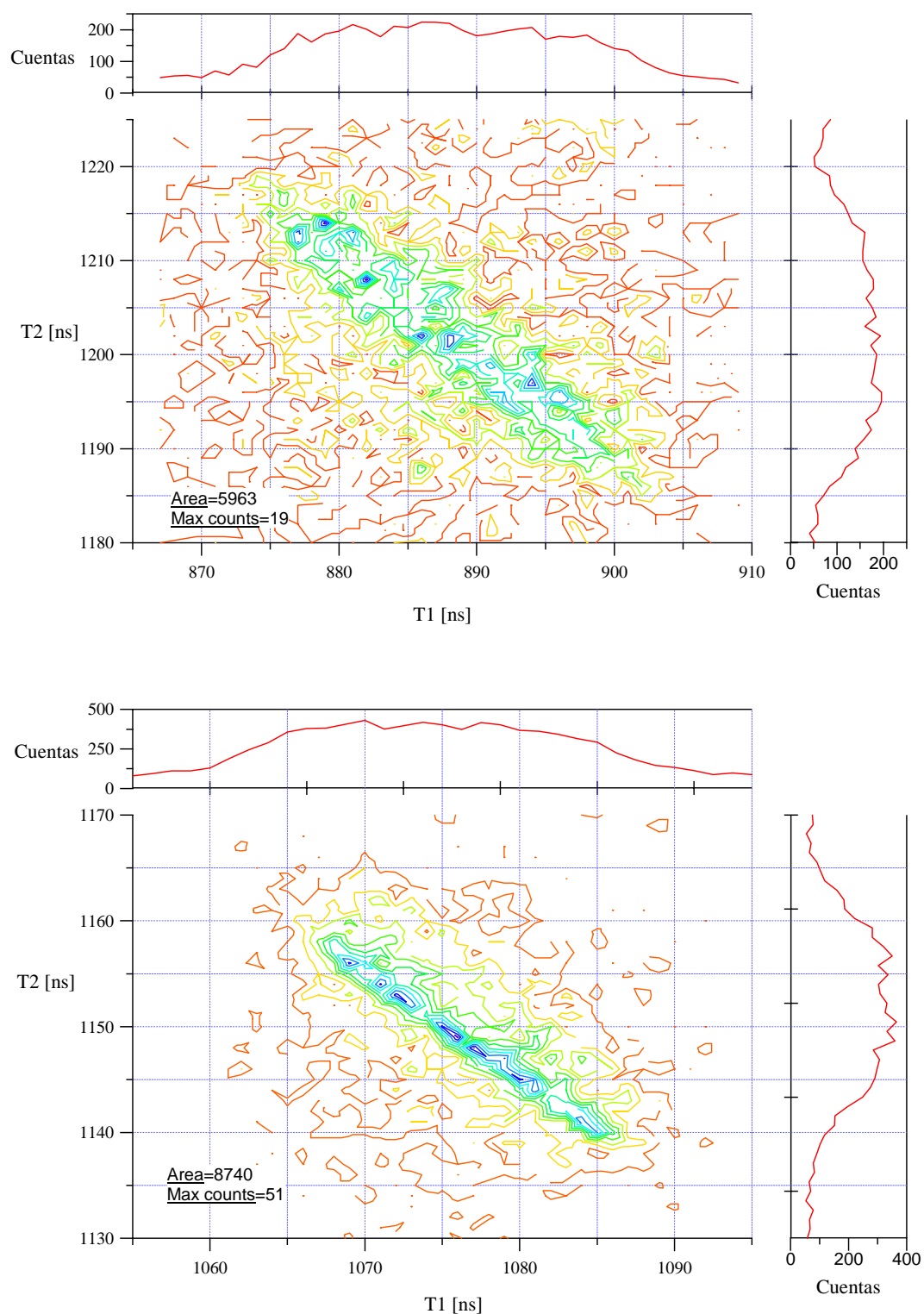


Figura 17.11. Representaciones del tipo gráficos de contorno derivadas a partir del espectro PEPICO de FC(O)SCI irradiado con fotones de 166,5 eV de energía. Gráfico superior: Coincidencia entre los iones F⁺/Cl⁺. Gráfico inferior: Coincidencia entre los iones CO⁺/S⁺

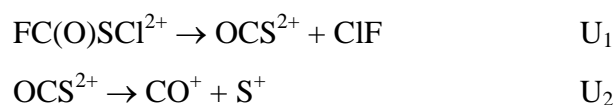
Un tipo de fenómeno frecuentemente observado en la fotofragmentación de especies iónicas es el denominado Proceso de Rearreglo, consistente en la ruptura de al menos un enlace y la concomitante formación de otro enlace. Estos procesos, comúnmente observados en espectrometría de masas con bombardeo de electrones, han sido también observados en la disociación de moléculas excitadas con fotones de distintas energías, especialmente en el caso de moléculas relativamente grandes, con muchos grados de libertad. Por ejemplo, recientemente De Souza y colaboradores han reportado la presencia de F_2^+ como un producto de Rearreglo en la fotoionización de la molécula de SiF_4 excitada con energías correspondientes al nivel 2p del átomo de silicio [10].

El siguiente mecanismo que involucra una disociación de tres cuerpos puede explicar la pendiente observada en el espectro PEPIPICO para la coincidencia entre iones F^+ y Cl^+ :



De esta manera, en el primer paso el ión molecular doblemente cargado sufre un proceso de rearreglo por el cual se forma una molécula neutra de OCS y un ión doblemente cargado ClF^{2+} . Este ión posteriormente se disocia para dar los iones de carga positiva Cl^+ y F^+ . Este último proceso está dominado por fuerzas coulombicas, U_2 es mayor que U_1 , y la forma de la coincidencia que se espera para este par de iones es igual a un mecanismo de disociación de dos cuerpos, un paralelogramo con un valor de pendiente -1 .

Similarmente, la aparición de los iones S^+ y CO^+ en coincidencia puede explicarse mediante una serie de eventos del tipo:



Mientras que el proceso de rearreglo, esto es, la ruptura y formación de enlaces, es el mismo que antes, la carga permanece en el fragmento OCS. Nuevamente, $U_2 \gg U_1$ y la forma de la coincidencia esperada para este par de iones es

un paralelogramo con una orientación de pendiente -1 en la regresión lineal T2 *versus* T1.

Un mecanismo de disociación de este tipo no había sido reportado hasta el momento, y se propone el nombre “Separación de cargas luego de un rearrreglo de iones” para su descripción.

Para el caso de OCS, Eland [11] reportó que la fotodisociación de esta molécula irradiada con fotones de 40,81 eV de energía, conduce preferentemente a la formación de iones CO^+ y S^+ según un mecanismo de disociación de dos cuerpos (pendiente -1), dando cuenta del 90% de los eventos de disociación registrados en el espectro PEPICO. Estos resultados parecen reforzar la hipótesis y los mecanismos planteados.

De acuerdo a las intensidades relativas de ambas coincidencias, el proceso de rearrreglo de iones propuesto no procede con igual probabilidad para ambos canales, siendo más intensa la coincidencia que involucra al par de iones CO^+/S^+ . Esta observación puede explicarse teniendo en cuenta que la formación de un catión del tipo OCS^{2+} está electrónicamente favorecida respecto de la formación de ClF^{2+} (por ejemplo debido efectos de resonancia electrónica). Efectivamente, como se mencionó anteriormente, la especie OCS^{2+} se observó en el espectro PEPICO del FC(O)SCI irradiado con distintas energías fotónicas, por lo que la especie es relativamente estable en una escala de tiempo del orden de microsegundos y puede detectarse utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Esta observación concuerda con distintas experiencias llevadas a cabo para esta especie neutra OCS irradiada en un amplio rango de energías fotónicas y estudiada utilizando diferentes técnicas experimentales [12-15]. Por otro lado, no se detectó la presencia de señal alguna a $m/z = 27$ a.m.u./q, relación correspondiente al dicatión ClF^{2+} , por lo que esta especie, de formarse a partir de la irradiación de FC(O)SCI, es inestable en la escala de tiempo necesaria para su detección utilizando un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo. Asimismo, no existe reportada en la literatura la detección de la especie ClF^{2+} .

17.8 El catión FC(O)SCI²⁺ en su estado electrónico de menor energía

Como se mencionó anteriormente, la forma preferida para la molécula FC(O)SCI en su estado fundamental es la conformación syn, con un ángulo diedro

$\delta(\text{C}(\text{O})-\text{S}\text{Cl})= 0^\circ$. Equivalentemente, el ángulo diedro alrededor del enlace C–S que forman los enlaces F–C y S–Cl es de 180 grados, con una distancia de no-enlace $\text{F}\cdots\text{Cl}$ de $4,086(10)\text{\AA}$ [2]. Así, teniendo en cuenta la estructura de la molécula en su estado fundamental, parece poco probable la ocurrencia de un rearrreglo del tipo planteado anteriormente, debido a que el proceso requiere la formación de un enlace entre los átomos de cloro y flúor, relativamente alejados uno del otro.

Para las transiciones estudiadas, la relajación electrónica de los estados de hueco de carozo 2p S, 2p Cl, 1s C, 1s O y 1s F mediante un mecanismo de decaimiento Auger normal, conduce a la formación de un catión doblemente cargado, con huecos electrónicos en las capas de valencia. Este decaimiento, denotado como tránsito Auger KVV, puede conducir a la formación de varios estados electrónicos del catión doblemente cargado. La determinación de dichos estados, está fuera de las posibilidades teóricas y experimentales con que disponemos actualmente. Sin embargo, utilizando herramientas provenientes de la mecánica cuántica, es posible investigar algunas propiedades tales como estructura, propiedades termodinámicas, vibracionales y electrónicas del estado electrónico más estable de la especie catiónica doblemente cargada $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}^{2+}$. Se realizaron cálculos químico cuánticos utilizando el método proveniente de la teoría de perturbaciones de segundo orden en su forma irrestricta, con el conjunto de funciones bases 6-31+G* (UMP2/6-31+G*). Se optimizó la estructura y se calcularon los modos normales de vibración para la especie en su estado singlete. Este estado es enlazante, sin frecuencias imaginarias y se ubica a 27,2 eV por encima del estado fundamental de la especie neutra.

En la Figura 17.12 se muestra la estructura molecular de la especie $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}^{2+}$ que se obtuvo mediante la utilización de cálculos químico cuánticos.

Puede observarse un cambio drástico en la estructura molecular de $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}^{2+}$ cuando se la compara con la especie neutra en su estado fundamental. En efecto, el catión muestra una estructura molecular perteneciente al grupo de simetría C_1 , perdiendo la planaridad alrededor del enlace C–S. La orientación relativa entre los enlaces F–C y S–Cl es del tipo gauche con un ángulo diedro de $80,5^\circ$. Este cambio en la estructura molecular es bastante llamativo por cuanto la estructura molecular del estado catiónico con carga +1 retiene una estructura del tipo plana [16].

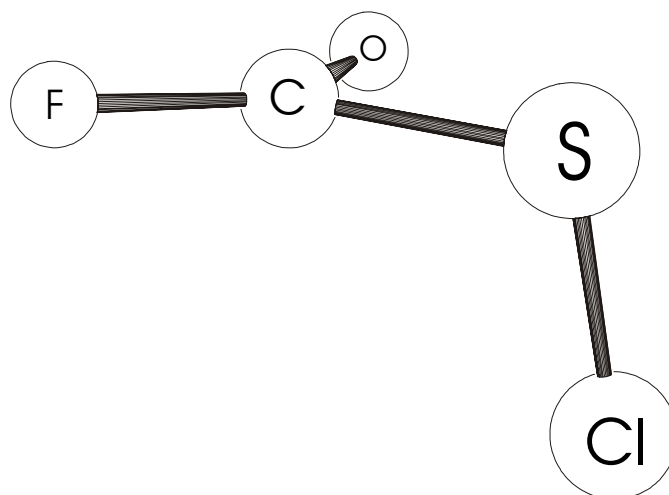


Figura 17.12. Estructura molecular de FC(O)SCI^{2+} calculada al nivel UMP2/6-31+G*

El cambio observado en la estructura del catión doblemente cargado parece respaldar el mecanismo de fotodisociación anteriormente propuesto, por cuanto un proceso de rearrreglo del catión FC(O)SCI^{2+} se ve favorecido respecto de la molécula neutra, ya que los átomos de flúor y cloro se encuentran a una distancia de no enlace sensiblemente menor ($3,797 \text{ \AA}$ de acuerdo a resultados UMP2/6-31+G*) con una orientación relativa gauche.

17.9 Iones múltiplemente cargados

La detección de iones atómicos que muestran señales muy intensas en ambos espectros PEPICO y PEPIPICO indica la existencia de procesos que involucran iones moleculares altamente cargados y/o canales de disociación que envuelven a más de tres cuerpos. La primera de estas hipótesis resulta reforzada por la observación en los espectros PEPICO de señales de baja intensidad correspondientes a iones doblemente cargados. Sin embargo, la asignación unívoca de este tipo de fenómenos es difícil de garantizar utilizando las técnicas de doble y triple coincidencias.

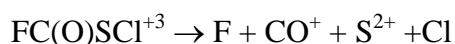
Como se discutió anteriormente a partir de la proyección del espectro PEPIPICO respecto a tiempos de arribo del ión CO^+ (Figura 17.9), es altamente probable la ocurrencia de eventos de disociación que originen los iones S^{+2} y CO^+ . La inspección del espectro PEPIPICO revela una señal de coincidencia muy intensa para valores de tiempo de vuelo de aproximadamente 805 ns para el primer ión ($m/z = 16$

a.m.u./q) y 1075 ns para el segundo de los iones ($m/z= 28$ a.m.u./q) que alcanzan el detector. La segunda de estas señales se asigna unívocamente al ión CO^+ . Por tanto, la señal a 805 nm *debe* originarse por el arribo de un ión S^{2+} .² El mapa de contorno para esta coincidencia se muestra en la Figura 17.13. La pendiente medida tiene valor de $-2,0$. Previamente al planteamiento y comparación con posibles mecanismos de disociación, la pendiente medida en los espectros debe corregirse de manera de tener en cuenta la carga (q) de los fragmentos [17], de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$p_{\text{corr}} = \frac{q_2}{q_1} p_{\text{med}}$$

donde p_{corr} y p_{med} son respectivamente las pendientes corregida y medida.

Puede plantearse un mecanismo de disociación de cuatro cuerpos del tipo Concertado a partir de un ión triplemente cargado, para el cual se espera una pendiente con un valor -1 :



Como se mencionó anteriormente, para el caso de iones M^{+n} con $n > 2$, los mecanismos de disociación están dominados por repulsiones de carga del tipo coulómbicas que conducen a la atomización de la especie mediante rupturas concertadas de enlaces.

Es importante notar que la distribución temporal obtenida para la señal del ión S^{2+} es muy estrecha, denotando liberación de energías en un rango muy estrecho de valores, característicos de la formación de iones doblemente cargados.

El estudio de las características y propiedades del ión triplemente cargado, especialmente su estructura electrónica, cae fuera de los alcances de los recursos experimentales y teóricos empleados en la realización de la presente tesis de doctorado. Baste recalcar que debido al alto grado de atomización mostrado por la molécula, los procesos del tipo “Decaimiento Auger Doble” que conducen a la generación de iones triplemente cargados, son altamente probables para FC(O)SCI.

² Debe notarse que esta asignación es unívoca. En efecto, no es posible observar una doble coincidencia entre los iones CO^+ y O^+ .

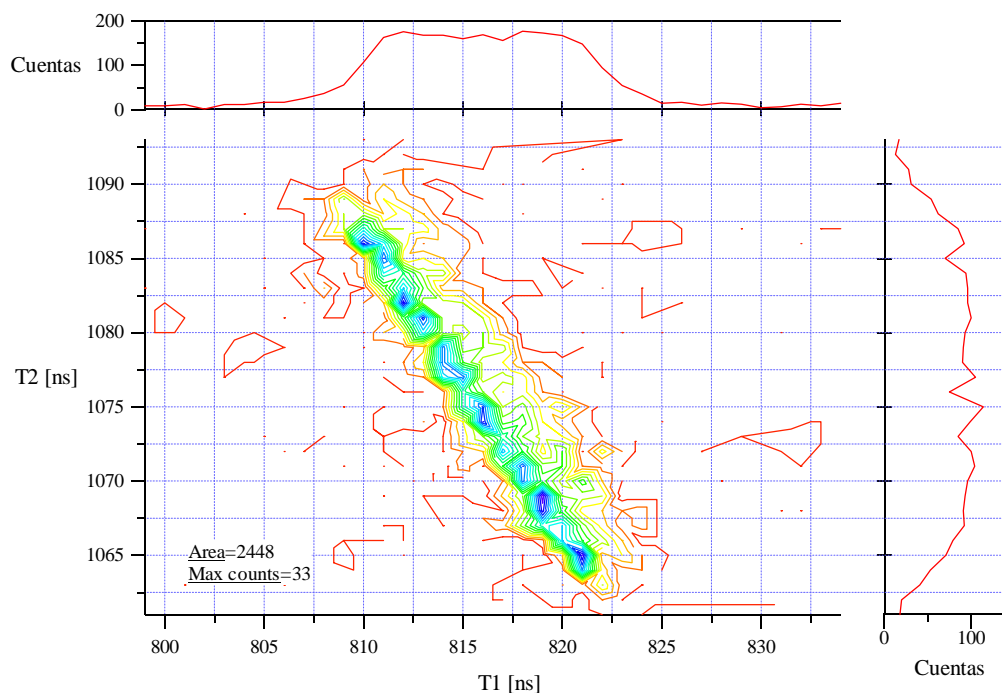


Figura 17.13. Representaciones del tipo gráficos de contorno derivadas a partir del espectro PEPICO de FC(O)SCI irradiado con fotones de 166,5 eV de energía

17.10 Conclusiones

Se obtuvo el espectro de Rendimiento Total de Iones para transiciones electrónicas relacionadas con los niveles internos 2p de los átomos de azufre y cloro, y con los niveles de carozo 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor de la especie FC(O)SCI, utilizando radiación sincrotrón en el rango de energía 100-1000 eV y técnicas de detección en coincidencia. Estos resultados mostraron acuerdo general con aquellos reportados para moléculas conteniendo átomos y grupos similares y constituyen los primeros obtenidos para la familia de compuestos sulfenilcarbonílicos. La principal característica de estos espectros es la presencia de señales bien definidas a energías menores que el valor de energía de ionización, que pueden estar relacionadas con excitaciones hacia orbitales vacantes del tipo $\pi^*_{C=O}$ y $\pi^{+*}_{C=O}$, en concordancia con el espectro fotoelectrónico de la molécula.

La producción parcial de los distintos fragmentos iónicos mostró poca variación con la energía de excitación incidente sobre la muestra. En este sentido, puede descartarse la presencia del fenómeno de “fragmentación específica de sitios”

en el caso de FC(O)SCI para todo el rango de energía mencionado. Los tránsitos Auger originados en los procesos de relajación electrónica del estado de carozo excitado, conducen irremediamente a la ionización de dos electrones de valencia, mediante tránsitos del tipo KVV para ionizaciones de carozo de electrones 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor, o tránsitos del tipo LVV, para ionizaciones de carozo de electrones 2p de los átomos de azufre y cloro de FC(O)SCI. De esta manera, asistida por fenómenos de deslocalización electrónica de sus electrones de valencia, la molécula pierde la memoria del sitio de ionización del proceso primario de excitación y no se prevén cambios en sus canales de ionización.

Los espectros PEPICO y PEPIPICO mostraron la presencia de iones atómicos en todo el rango de energías estudiado, revelando la importancia de procesos de ionización múltiple, que conducen a la atomización de la molécula. No obstante, mediante el análisis de los espectros de triple coincidencias PEPIPICO, fue posible la identificación de varios canales de disociación del ión doblemente cargado FC(O)SCI²⁺. Un mecanismo de disociación de dos cuerpos explica la aparición de los iones FCO⁺ y SCI⁺ en coincidencia. Además, fueron identificados mecanismos de disociación de tres cuerpos, que incluyen esquemas del tipo Separación de Cargas Diferida (coincidencia entre los iones CO⁺ y SCI⁺) y Decaimiento Secundario (coincidencia entre los iones Cl⁺ y OCS⁺).

Por último, se propone la ocurrencia de un nuevo mecanismo de disociación de tres cuerpos consistente en una primera etapa que involucra un rearrreglo iónico seguido de una separación de cargas. Este mecanismo, denominado “Separación de cargas luego de un rearrreglo de iones” explica la aparición y la forma de las dobles coincidencias que presentan los pares de iones CO⁺/S⁺ y Cl⁺/F⁺.

17.11 Referencias

- [1] Della Védova, C. O., Conformational Study of Monothioformic Acid, HC(O)SH. *J. Raman Spectrosc.* **1991**, 22, 291-295.
- [2] Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O., Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulfenyl Chloride, FC(O)SCI. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (11), 4238-4241.

-
- [3] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Boese, R., Structural analysis, matrix Raman spectra, syn-anti photoisomerization and pre-resonance Raman effect of fluorocarbonylsulphenyl chloride, FC(O)SCL. *J. Mol. Struct.* **1999**, 513, 101-108.
- [4] Della Védova, C. O. Estudios espectroscópicos de infrarrojo y Raman en compuestos moleculares. Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 1983.
- [5] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonuylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [6] Svensson, S.; Naves de Brito, A.; Keane, M. P.; Correia, N.; Karlsson, L., Observation of an energy shift in the S_{2p_{3/2}}-S_{2p_{1/2}} spin-orbit splitting between x-ray photoelectron and Auger-electron spectra for the H₂S molecule. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 6441-6443.
- [7] von Niessen, W.; Fougère, S. G.; Janvier, D.; Klapstein, D., The photoelectron spectrum of cyanofornyl fluoride. *J. Mol. Struct.* **1992**, 265, (1-2), 133-142.
- [8] Ibuki, T.; Okada, K.; Saito, K.; Gejo, T., Molecular size effect on the site-specific fragmentation of N and O K shell excited CH₃OCOCN and CH₃OCOCH₂CN molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 107, (1), 39-47.
- [9] Okada, K.; Tanimoto, S.; Morita, T.; Saito, K.; Ibuki, T.; Gejo, T., Molecular Size Effect on the Site Dependent Photofragmentation of N and O K-Shell Excited CH₃CO(CH₂)_nCN (n = 0-3). *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (41), 8444-8448.
- [10] Santos, A. C. F.; Lucas, C. A.; de Souza, G. G. B., Dissociative photoionization of SiF₄ around the Si 2p edge: a new TOFMS study with improved mass resolution. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 114-116, 115-121.
- [11] Eland, J. H. D., The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIPICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725.
- [12] Delwiche, J.; Hubin-Franskin, M.-J.; Guyon, P.-M.; Nenner, I., Autoionization of OCS by threshold photoelectron spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, (8), 4219-4227.
- [13] King, G. C.; Yench, A. J.; Lopes, M. C. A., Threshold photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 114-116, 33-40.

-
- [14] Siggel, M. R. F.; Field, C.; Saethre, L. J.; Borve, K. J.; Thomas, T. D., High resolution photoelectron spectroscopy of sulfur 2p electrons in H₂S, SO₂, CS₂, and OCS. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, (20), 9035-9039.
- [15] Jonathan, P.; Hamdan, M.; Brenton, A. G.; Willett, G. D., Translational spectroscopy of the triatomic dications CO₂⁺², OCS²⁺ and CS₂⁺². *Chem. Phys.* **1988**, 119, (1), 159-170.
- [16] Della Védova, C. O.; Furlong, J. J. P.; Mack, H.-G., Experimental and theoretical evidence of decrease of both the enthalpy difference and the isomerization barrier of some thioester compounds when the molecular ion is formed. *J. Mol. Struct.* **1994**, 317, (1-2), 165-169.
- [17] Hansen, D. L.; Cotter, J.; Fisher, G. R.; Leungk, K. T.; Martin, R.; Neill, P.; Perera, R. C. C.; Simon, M.; Uehara, Y.; Vanderford, B.; Whitfield, S. B.; Lindle, D. W., Multi-ion coincidence measurements of methyl chloride following photofragmentation near the chlorine K-edge. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **1999**, 32, 2629-2647.