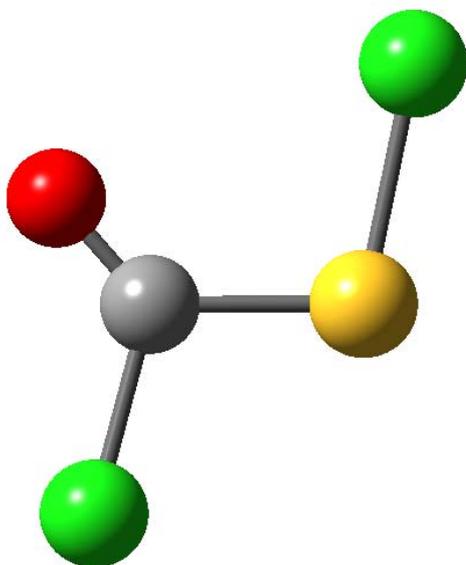


**18. CLORURO DE CLOROCARBONILSULFENILO, ClC(O)SCl**





## 18.1 Motivación

Los resultados obtenidos en el estudio de la molécula FC(O)SCI utilizando radiación sincrotrón y técnicas de detección de iones en coincidencias mostrados en el capítulo anterior, resultaron un estímulo para la realización de nuevas experiencias en compuestos similares. En efecto, resulta interesante poder lograr una sistematización de resultados para la familia de compuestos sulfenilcarbonílicos que incluya tanto las propiedades electrónicas de capas internas como el estudio de los canales de fotodisociación iónica que siguen a la excitación electrónica. Avanzando en este sentido, en esta etapa de consolidación de resultados, es deseable la realización de experiencias en compuestos de baja complejidad. Se eligió el cloruro de clorocarbonilsulfenilo, CIC(O)SCI, una especie penta-atómica, estable desde el punto de vista químico e íntimamente relacionada con FC(O)SCI. Otra ventaja que presenta esta molécula es que las propiedades de su estado electrónico fundamental, tales como la estructura molecular (fase gaseosa y cristalina), conformación y propiedades vibracionales son perfectamente conocidas.

## 18.2 Introducción

El CIC(O)SCI se obtiene a partir de la hidrólisis ácida de perclorometil mercaptan, CCl<sub>3</sub>SCI [1] y constituye el compuesto de partida para la síntesis de la mayoría de los restantes miembros de la familia de compuestos sulfenilcarbonílicos [2-4] mediante la denominada “química de Haas”.

Las propiedades estructurales y conformacionales de CIC(O)SCI son perfectamente conocidas. Un estudio temprano de su estructura mediante la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa [5] mostró que la molécula presenta una estructura plana con simetría C<sub>s</sub> y una conformación del tipo syn (orientación relativa del doble enlace C=O synperiplanar respecto al simple enlace S–Cl). Según estos autores, no pudo descartarse la presencia de pequeñas cantidades de un segundo conformero presumiblemente del tipo gauche. El análisis de los espectros vibracionales (IR(gas) y Raman(liquido)) de CIC(O)SCI mostraron acuerdo con la presencia del conformero syn a temperatura ambiente [6]. Posteriores cálculos químicos cuánticos al nivel de aproximación MP4/6-31G\*\*//HF/6-31G\*\* confirmaron

la preferencia del conformero *syn* como la forma de menor energía de CIC(O)SCI y predijeron la existencia de un segundo conformero estable en la superficie de energía potencial, con una diferencia de energía  $\Delta E = E_{\text{anti}} - E_{\text{syn}} = 3,0 \text{ kcal mol}^{-1}$  [7]. Estos resultados condujeron a una reinterpretación de la función de distribución radial obtenida mediante la técnica de difracción de electrones en fase gaseosa, obteniéndose mejores resultados en el proceso de refinamiento con el agregado de una concentración relativa del 1(3) % de la forma *anti* [8]. La estructura cristalina de la sustancia muestra la presencia de la forma más estable [9]. Recientes estudios llevados a cabo mediante la técnica de matrices a temperaturas criogénicas de una muestra de CIC(O)SCI diluida en argón, reconfirmaron la predominancia de la forma *syn*. Cuando una matriz de este tipo se somete a irradiación con luz UV-Visible, se observa una interconversión de los rotámeros *syn* y *anti* [10], más aún, la fotodescomposición de la molécula conduce a la formación de los productos de descomposición CO y SCl<sub>2</sub> y el radical CICOS·, con la subsiguiente descomposición para dar ya sea una molécula de OCS ó un radical ClCO· y átomos de cloro ó azufre, respectivamente.

### 18.3 Estructura electrónica

La interpretación de los espectros electrónicos de electrones de capas internas requiere el conocimiento de la disposición y simetría de los orbitales desocupados de la capa de valencia de la molécula en estudio. El espectro UV-Visible de CIC(O)SCI en estado gaseoso ha sido estudiado anteriormente [11], reportándose la presencia de dos bandas de absorción ubicadas a 220 nm ( $\epsilon_{293^\circ\text{C}} = 4300 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) y 300 nm ( $\epsilon_{293^\circ\text{C}} = 120 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), las cuales fueron tentativamente asignadas a las transiciones electrónicas  $\pi_{\text{C=O}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$  y  $n_{\text{S}} \rightarrow \pi^*_{\text{C=O}}$ , respectivamente ( $n_{\text{S}} \equiv \text{lp}_{\text{S}}$ , orbital no enlazante formalmente centrado en el átomo de azufre, ocupado por electrones pares libres). Esta última banda corresponde a la transición de un electrón desde el Orbital Molecular Ocupado de Mayor energía (HOMO), localizado en un orbital par libre del átomo de azufre hacia el Orbital Molecular Desocupado de Menor energía (LUMO) del grupo carbonilo. Esta descripción fue complementados con resultados obtenidos a partir de cálculos semiempíricos [11]. No se reportaron estudios posteriores

experimentales ni teóricos que confirmen estos resultados. Desafortunadamente, el espectro fotoelectrónico del ClC(O)SCl no ha sido medido hasta el momento.

Tomando en consideración las similitudes entre los cloruros de fluoro y clorocarbonilsulfenilo, pueden anunciarse algunas características de la estructura electrónica de la capa de valencia de ClC(O)SCl:

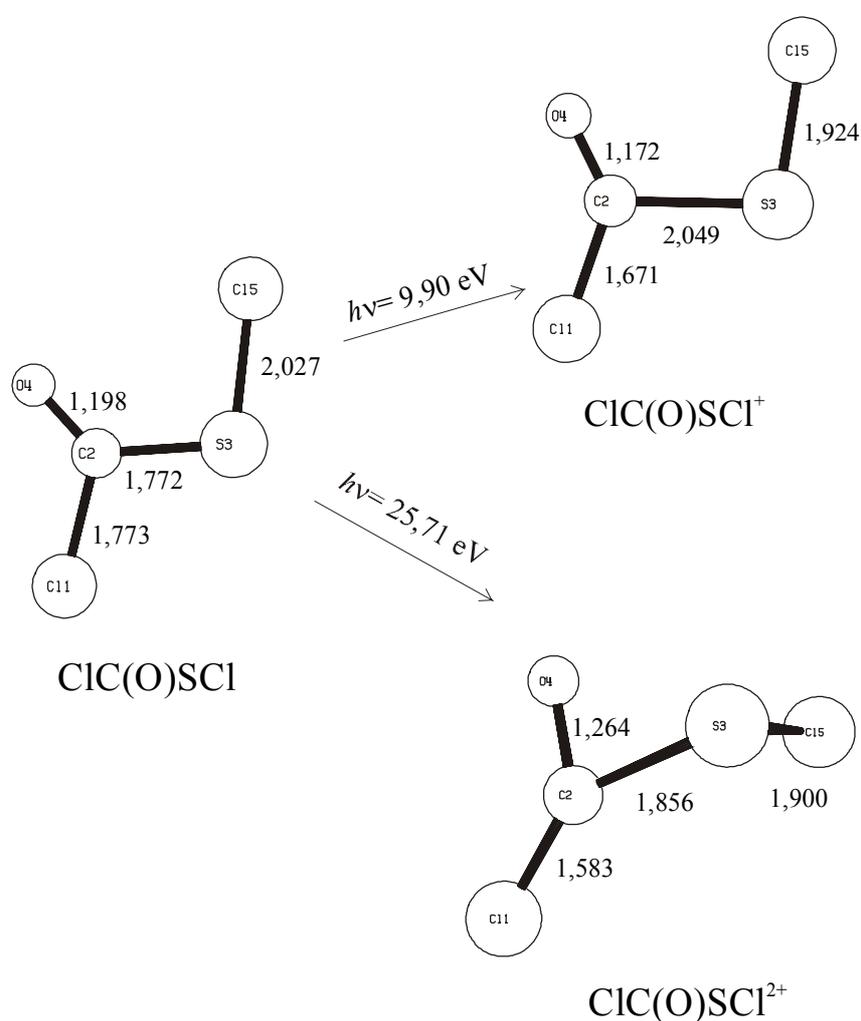
- 1) Los orbitales ocupados más externos deben corresponder a orbitales moleculares no enlazantes, ocupados por electrones del tipo pares libres. Dentro de estos pares libres, tal como fue asumido en la interpretación del espectro UV-Visible, es probable que el orbital HOMO corresponda al orbital par libre con simetría  $\pi$  centrado en el átomo de azufre ( $lp\pi_S$ ).
- 2) La planaridad de la molécula en su estado electrónico fundamental debe promover el mezclamiento de orbitales de similar energía y simetría, conduciendo a la deslocalización de los orbitales más externos sobre toda la molécula.

A fin de chequear estas hipótesis, se realizaron cálculos químico cuánticos al nivel MP2/6-31+G\* para el conformero más estable *syn* ClC(O)SCl. Los resultados acerca de la estructura y propiedades vibracionales concuerdan con otros previamente obtenidos utilizando diferentes niveles de aproximación teórica [7, 9]. Los orbitales ocupados con mayor energía son del tipo no enlazantes, siendo  $lp\pi_S$  el orbital ocupado de mayor energía. Empero, se observó una discrepancia acerca de la naturaleza del orbital desocupado de menor energía, LUMO, que a diferencia de lo supuesto en la asignación del espectro UV-Visible, no correspondería a un orbital del tipo  $\pi^*_{C=O}$ , sino al orbital antienlazante  $\sigma^*_{C-S}$ . A pesar de esta discrepancia, es posible que las asignaciones realizadas para las bandas observadas en el espectro UV-Visible sean correctas, debido a la baja probabilidad de transición esperada para excitaciones involucrando electrones originariamente ubicados en orbitales  $lp\pi_S$  ó  $\pi_{C=O}$  y el orbital HUMO  $\sigma^*_{C-S}$ .

#### 18.4 Estados catiónicos de menor energía

A partir de la experiencia adquirida en el estudio de FC(O)SCl, resulta claro la importancia del conocimiento de las características estructurales, energéticas y

electrónicas de las especies cargadas en su estado enlazante de menor energía. De acuerdo con el método de cálculo de perturbaciones de segundo orden MP2 utilizando el conjunto de funciones base 6-31+G\*, los estados catiónicos enlazantes con carga 1+ y 2+ de menor energía para la especie CIC(O)SCI, se encuentran respectivamente a 9,90 y 25,71 eV por encima del valor correspondiente al mínimo de energías del estado neutro (conórmero *syn* CIC(O)SCI). Estas formas corresponden a especies enlazantes, sin frecuencias vibracionales imaginarias. En la Figura 18.1 se muestra en forma esquemática la estructura molecular y las distancias de enlace calculadas para estas especies.



**Figura 18.1.** Representación esquemática de CIC(O)SCI en su estado fundamental neutro (izquierda) y sus estados simple (derecha y arriba) y doblemente (derecha y abajo) cargados. Las distancias de enlace y energías de ionización adiabáticas se calcularon al nivel de aproximación UMP2/6-31+G\*

Al igual que lo reportado para el caso de FC(O)SCI y otras moléculas de la familia de los sulfenilcarbonilos [12], la planaridad de la molécula se retiene luego de la remoción de un electrón. Los ángulos de enlace no muestran una variación importante con la ionización. No obstante, se observaron cambios importantes de distancias de enlace, primordialmente el enlace central C–S que sufre una elongación de aproximadamente 0,28 Å, mientras las restantes distancias de enlace disminuyen. Por otra parte, se encontraron importantes cambios estructurales entre la molécula en el estado fundamental y el estado catiónico doblemente cargado. Así, el CIC(O)SCI<sup>2+</sup> deja de poseer una estructura plana, y adquiere un ángulo diedro  $\delta(\text{CIC-SCl})= 82,7^\circ$ , valor muy cercano al calculado para el análogo FC(O)SCI<sup>2+</sup> al mismo nivel de aproximación ( $\delta(\text{FC-SCl})= 80,5^\circ$ ).

Las cargas atómicas de Mulliken calculadas para la forma neutra y las formas catiónicas de carga 1+ y 2+ están listadas en la Tabla 18.1. Luego de una ionización simple, la carga positiva se concentra principalmente sobre el átomo de azufre, aunque se observa un importante aumento de la carga atómica de los átomos de cloro. Esta tendencia se mantiene para la formación de la especie doblemente cargada. Estos cambios encontrados en la distribución de la carga atómica con los procesos de ionización acuerdan con la descripción de deslocalización electrónica esperada para la especie.

**Tabla 18.1.** Cargas atómicas de Mulliken para la forma neutra y catiónicas con carga 1+ y 2+ de CIC(O)SCI, calculadas al nivel de aproximación UMP2/6-31+G\*

	Átomo					CAT <sup>a</sup>
	Cl(1)	C	O	S	Cl(5)	
CIC(O)SCI	0,015	0,215	-0,406	0,302	-0,126	0
CIC(O)SCI <sup>+</sup>	0,277	0,209	-0,260	0,654	0,120	+1
$\Delta q(1)^b$	0,262	-0,006	0,146	0,352	0,246	+1
CIC(O)SCI <sup>2+</sup>	0,611	0,297	-0,287	1,044	0,335	2+
$\Delta q(2)^c$	0,596	0,082	0,119	0,742	0,461	2+

<sup>a</sup> CAT: Carga atómica total. <sup>b</sup>  $\Delta q(1)= q_{(\text{CIC(O)SCI}^+)} - q_{(\text{CIC(O)SCI})}$ . <sup>c</sup>  $\Delta q(2)= q_{(\text{CIC(O)SCI}^{2+})} - q_{(\text{CIC(O)SCI})}$ . Para la numeración de los átomos ver Figura 18.1.

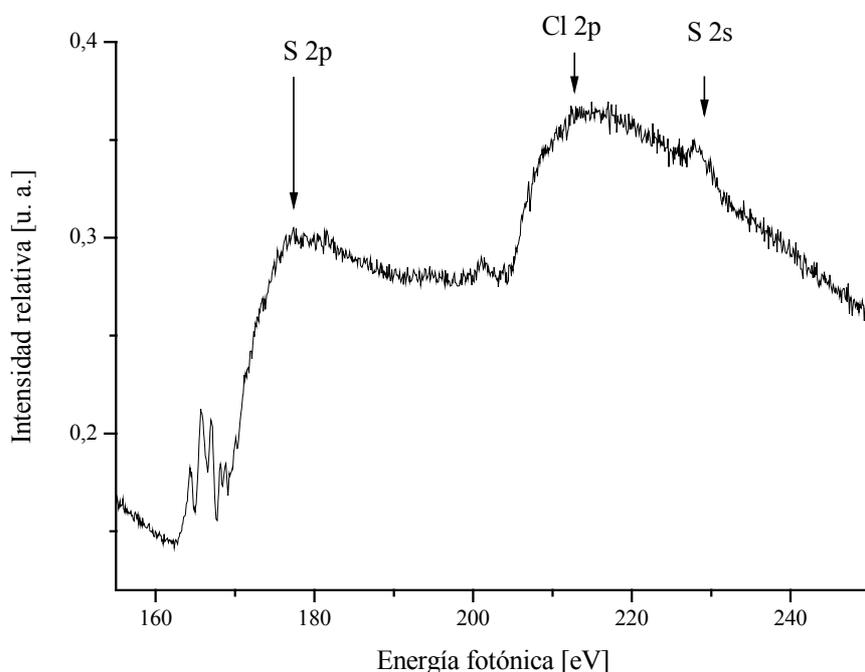
## 18.5 Espectro de rendimiento total de iones

El espectro de rendimiento total de iones de CIC(O)SCL obtenido en el rango de energías comprendido entre 155 y 250 eV se muestra en la Figura 18.2. El umbral de ionización correspondiente a electrones ubicados en el nivel 2p del átomo de azufre se observa a una energía de aproximadamente 177,8 eV. Por debajo de este valor aparecen una serie de señales estructuradas, caracterizadas por un grupo de señales a energías de irradiación fotónica de 164,3, 165,7, 167,0 y 168,8 eV. La forma general de la estructura y los valores de energía encontrados son muy similares y evocan al espectro de FC(O)SCL. Es factible que las señales más intensas, localizadas a 165,7 y 167,0 eV correspondan a transiciones que involucran un desdoblamiento espín-órbita del término 2p del átomo de azufre en los correspondientes niveles  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$ , la diferencia entre las bandas asignadas al desdoblamiento espín órbita (acoplamiento de Russell-Sanders) fue de 1,3 eV, coincidente con el valor encontrado en el caso del FC(O)SCL. En la especie sulfuro de hidrógeno, H<sub>2</sub>S, el valor reportado a partir de medidas de espectros XPS para este desdoblamiento es de 1,201(6) eV [13]. No obstante debe mencionarse que de acuerdo con la respectiva degeneración de cada nivel ( $2J+1$ ), las bandas originadas en tránsitos electrónicos involucrando estados finales con niveles  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  deben guardar una relación de intensidades 2:1.

Por otro lado, la región correspondiente a energías de ionización de electrones 2p del átomo de cloro mostró un borde de ionización aproximadamente a 211 eV, sin que tenga relacionada ninguna estructura fina. Este comportamiento es similar al observado para FC(O)SCL. La resolución alcanzada por el sistema de detección no permitió la observación de transiciones electrónicas desde orbitales 2p de los dos átomos de cloro no equivalentes de CIC(O)SCL. Finalmente, aproximadamente a 228,0 eV puede observarse la presencia de una banda débil, superpuesta con la zona del continuo de la ionización de electrones 2p del átomo de cloro. Esta banda está relacionada con transiciones electrónicas de electrones 2s del átomo de azufre.

Se obtuvo el espectro de rendimiento total de iones para de la excitación de electrones 1s del átomo de carbono utilizando energías de radiación incidente en el rango 280-340 eV. El espectro obtenido entre 280-305 eV se muestra en la Figura 18.3. Se observan dos bandas muy claramente definidas, centradas en 286,4 y 290,0 eV. Probablemente estas bandas sean originadas por transiciones de electrones que ocupan originariamente niveles de carozo del átomo de carbono hacia orbitales del

tipo  $\pi^*_{CO}$  y  $\sigma^*_{CO}$ . No fue posible determinar con exactitud el valor de energía correspondiente al potencial de ionización.



**Figura 18.2.** Espectro de rendimiento total de iones para CIC(O)SCI en la región S y Cl 2p

Se obtuvo el espectro de rendimiento total de iones para la región de energía fotónica entre 520 y 550 eV, correspondiente a transiciones asociadas con electrones internos del átomo de oxígeno, que se muestra en la Figura 18.4. Se muestra también el correspondiente espectro de rendimiento total de electrones. A partir de este último, se estimó una energía de ionización para los electrones internos de caroso O 1s de 535,3 eV. Por debajo de este umbral de ionización se detectó la presencia de dos bandas bien definidas a 528,2 y 532,1 eV. La primera de ellas, una banda muy intensa, se asignó a una transición  $C1s \rightarrow \pi^*_{CO}$ , mientras que la banda centrada en 532,1, de menor intensidad, se asignó a una transición  $C1s \rightarrow \sigma^*_{CO}$ . La diferencia de energía entre estas transiciones, 3,9 eV concuerda con aquella encontrada para transiciones de electrones internos del átomo de carbono hacia los mismos orbitales vacantes.

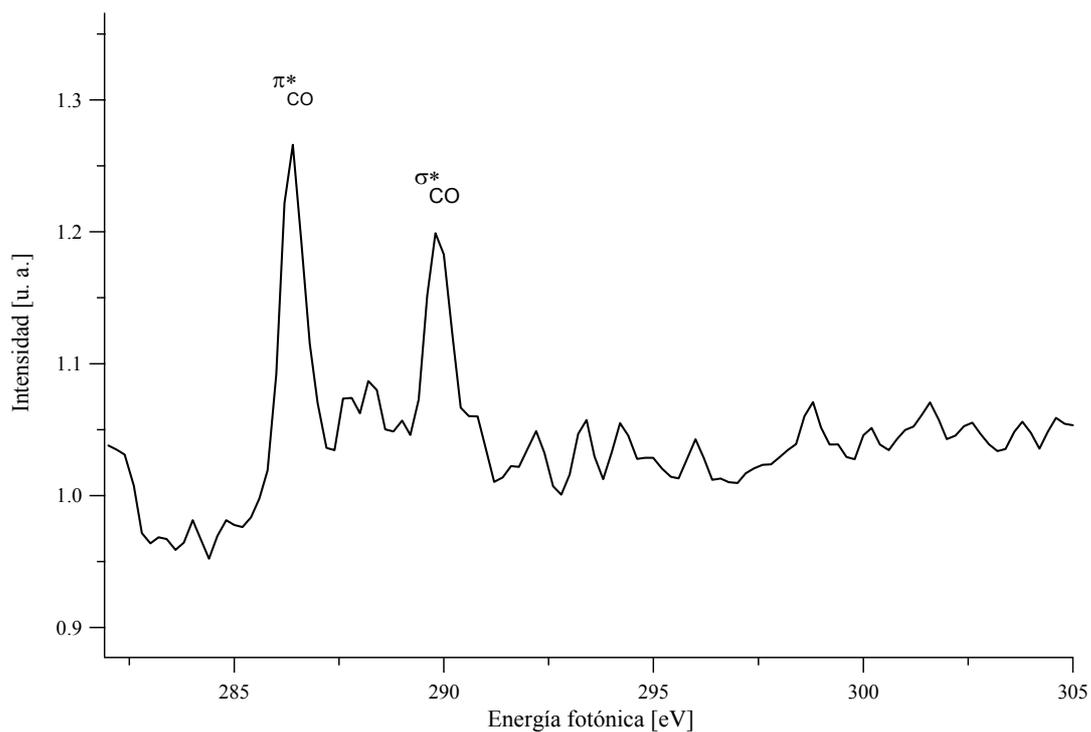


Figura 18.3. Espectro de rendimiento total de iones para CIC(O)SCI en la región del C 1s

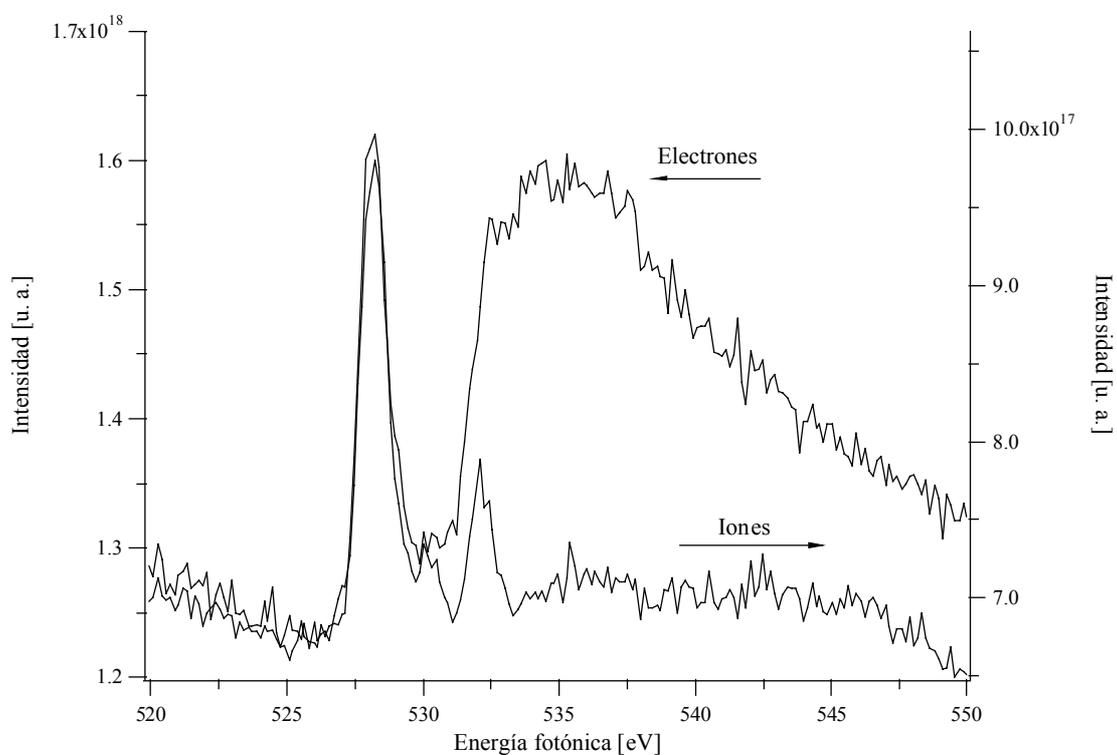
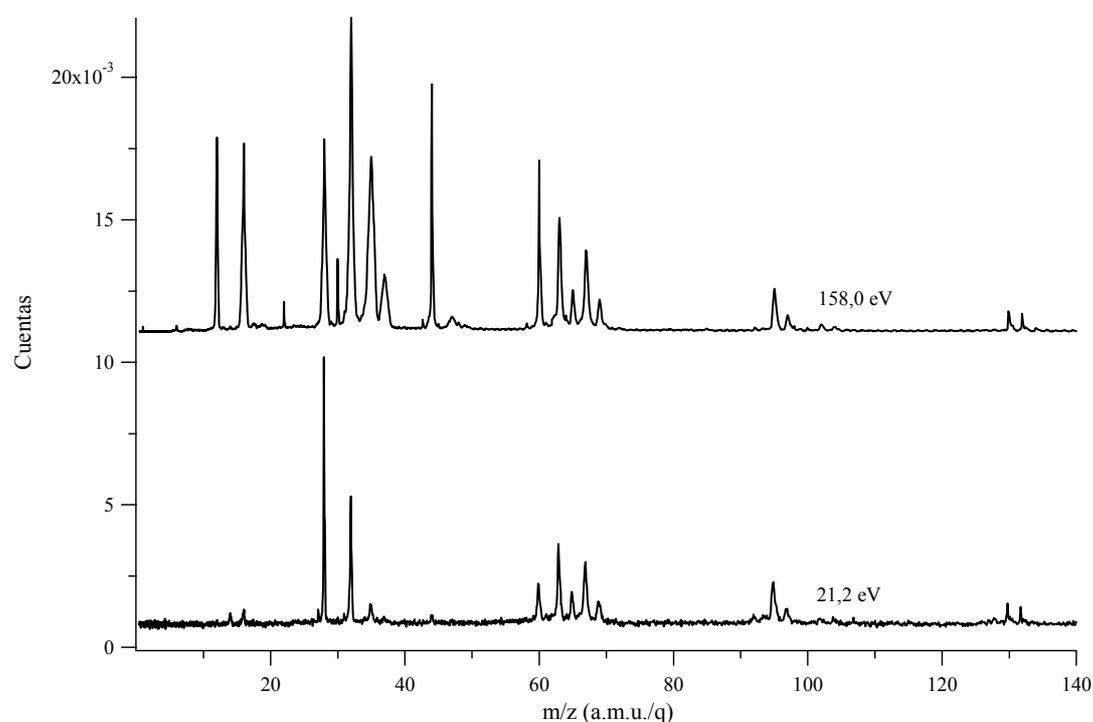


Figura 18.4. Espectro de rendimiento total de iones para CIC(O)SCI en la región del O 1s

## 18.6 Espectros PEPICO

### 18.6.1 Fotofragmentación siguiendo excitaciones electrónicas de capas de valencia

De manera de estudiar los procesos de fragmentación que siguen la ionización de electrones de valencia de CIC(O)SCI, se obtuvieron espectros PEPICO para valores de energías fotónicas de 21,2 y 158,0 eV, mostrados en la Figura 18.5. La primera de estas energías corresponde a la radiación de resonancia emitidas por lámparas de He(I) comúnmente utilizadas en experiencias de espectroscopia fotoelectrónica, por lo que se espera que los presentes resultados puedan utilizarse en futuras investigaciones.

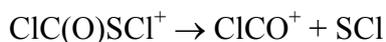
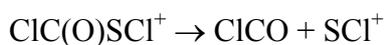


**Figura 18.5.** Espectros PEPICO del CIC(O)SCI medidos a 21,2 y 158,0 eV, siguiendo ionizaciones de electrones de valencia.

De acuerdo con los resultados derivados de cálculos químico cuánticos, el proceso de irradiación de una muestra de CIC(O)SCI con fotones de 21,2 eV es incapaz de producir iones doblemente cargados ( $EI^{ad} = 25,7$  eV, UMP2/6-31+G\*). Se espera entonces que los procesos de fragmentación observados se deban sólo a canales de disociación involucrando al ión molecular  $CIC(O)SCI^+$ . Por otro lado, el

espectro PEPICO obtenido a 158,0 eV contiene aportes de procesos de fotofragmentación originados a partir de iones doblemente cargados originados por eventos de ionización doble o autoionización de electrones de valencia. Cabe enfatizar que este valor de energía fotónica (158,0 eV) es definitivamente menor a la energía requerida para la observación de transiciones Auger (las transiciones envolviendo electrones 2p del átomo de azufre aparecen a energías mayores que 160 eV). Por tanto, este espectro provee una referencia importante respecto al patrón de fragmentación asociado con canales de disociación específicos originados por la excitación o ionización de electrones internos y posterior decaimiento Auger.

El espectro PEPICO a 21,2 eV resulta dominado por una señal muy intensa a una relación masa/carga,  $m/z=28$  a.m.u./q, correspondiente al ión  $\text{CO}^+$ . El ión padre se observa como una señal poco intensa, pero definida, a 130 a.m.u./q, con la relación isotópica esperada por la presencia del isótopo natural  $^{37}\text{Cl}$ . Similarmente a lo reportado para el caso de la molécula  $\text{FC(O)SCI}$ , la resolución utilizada para la medida de los espectros masa de tiempo de vuelo permitió la identificación de aportes isotópicos, especialmente aquellos debidos a la presencia de fragmentos conteniendo  $^{37}\text{Cl}$ , facilitando la identificación de los mismos. En este sentido, se observó un grupo de señales a 63 (65) y 67 (69) a.m.u./q, asignadas respectivamente a los fragmentos  $\text{CICO}^+$  y  $\text{CIS}^+$ . La explicación más natural para la aparición de este par de iones corresponde a un proceso de disociación de dos cuerpos a partir de la ruptura del enlace central C–S del ión molecular y la respectiva pérdida de fragmentos neutros  $\text{CICO}$  y  $\text{SCI}$ :



Se observó una señal a 95 a.m.u./q (fragmento  $\text{M}^+-35$ ) correspondiente a la pérdida de un átomo de cloro. Por otro lado, la aparición de una señal muy poco intensa para valores de  $m/z=35$  a.m.u./q evidencia la presencia de pequeñas cantidades de iones  $\text{Cl}^+$ . Se debe hacer notar que los procesos de ruptura de enlace que conducen a la pérdida de un átomo de cloro pueden generar ambos iones  $\text{CIC(O)S}^+$  o  $\text{C(O)SCI}^+$ , dependiendo del átomo de cloro expulsado:



La técnica PEPICO requiere la ocurrencia de una de estas posibilidades, pero no es capaz de resolver cual de ellas es responsable de la aparición del fragmento  $\text{M}^+$ –35.

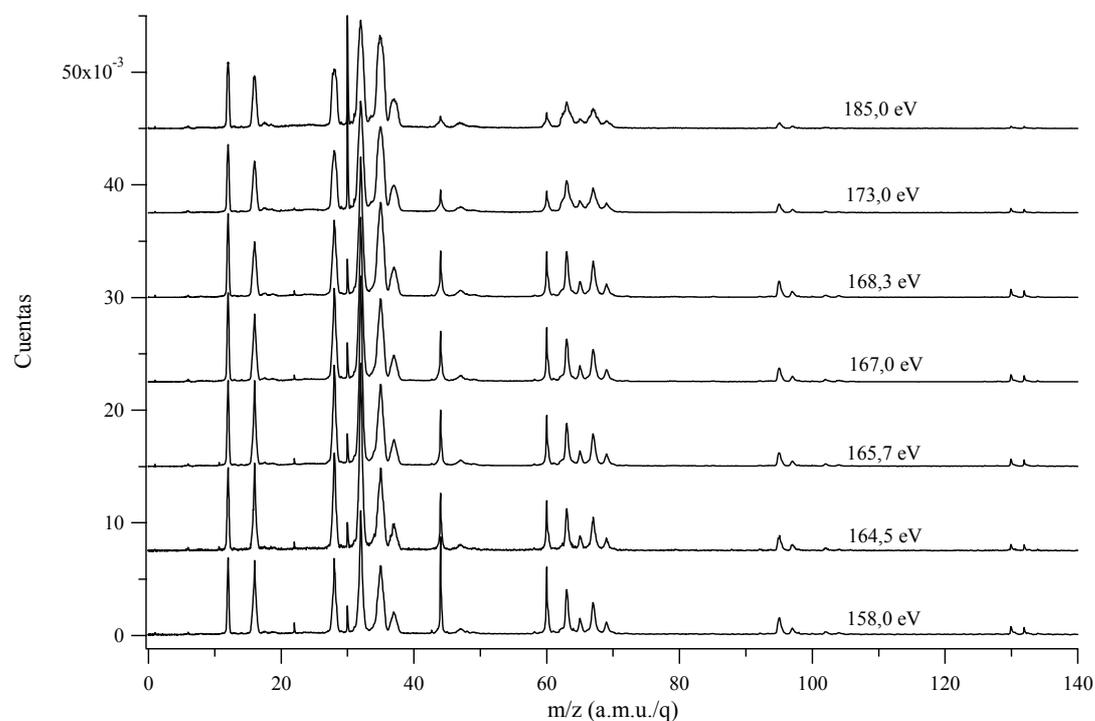
Por último, se observan señales correspondientes a los iones  $\text{OCS}^+$  y  $\text{S}^+$ , respectivamente a valores de 60 y 32 a.m.u./q. Los iones  $\text{C}^+$  y  $\text{O}^+$  aparecen en el espectro PEPICO medido a 21,2 eV como señales de muy baja intensidad a 12 y 16 a.m.u./q respectivamente. Es improbable que a estas energías fotónicas (relativamente bajas) ocurran mecanismos de disociación que conduzcan a la atomización de la especie. Estas bandas pueden deberse a procesos de ionización originados por la incidencia de energías fotónicas correspondientes a componentes de radiación armónicas de orden superior no filtrados por el monocromador utilizado en el línea TGM.

Conjuntamente con las señales presentes en el espectro tomado a 21,2 eV, se observó la aparición de varias señales nuevas en el espectro PEPICO medido a 158,0 eV. La señal correspondiente al fragmento  $m/z=32$  a.m.u./q ( $\text{S}^+$ ) resultó la más intensa, con importantes aportes de las señales correspondientes a los restantes fragmentos atómicos con carga +1 ( $\text{C}^+$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ). La señal debida al  $\text{CO}^+$  continuó mostrando una importante contribución y se observaron señales intensas para relaciones carga/radio iguales a 44 y 60 a.m.u./q, asignadas respectivamente a los fragmentos  $\text{SC}^+$  y  $\text{OCS}^+$ . Pudo identificarse asimismo la presencia de estos fragmentos doblemente cargados ( $\text{SC}^{2+}$  y  $\text{OCS}^{2+}$ ) a valores de  $m/z=22$  y  $30$  a.m.u./q respectivamente, mostrando formas de picos muy angostas, típicas de fragmentos iónicos con poca energía por encima del umbral de formación.

La identificación de canales de disociación específicos para la formación de estos iones se vuelve una cuestión difícil de resolver mediante la utilización de espectroscopia PEPICO como única herramienta experimental. Mientras la observación de fragmentos a  $m/z=95$ ,  $63$  y  $67$  a.m.u./q puede explicarse mediante procesos de disociación de dos cuerpos del ión padre simplemente cargado, la naturaleza y distribución de los restantes fragmentos observados indican que  $\text{CIC(O)SCI}$  exhibe una atomización importante aún para energías fotónicas por debajo del umbral de ionización de electrones 2p del átomo de azufre.

### 18.6.2 Fotofragmentación siguiendo excitaciones electrónicas de niveles S 2p y Cl 2p

En la Figura 18.6 se muestran los espectros de coincidencias PEPICO obtenidos irradiando la muestra gaseosa de ClC(O)SCI con fotones de energías próximas al umbral de ionización de electrones inicialmente localizados en orbitales 2p del átomo de azufre. Se midieron espectros PEPICO a energías resonantes con las transiciones observadas en el espectro de rendimiento total de iones (Figura 18.2). Se obtuvieron también espectros PEPICO utilizando energías de irradiación correspondientes a valores netamente fuera de resonancia electrónica, típicamente 10 eV por debajo y 50 eV por encima del valor de energía del borde de ionización correspondiente.



**Figura 18.6.** Espectros PEPICO del ClC(O)SCI medidos a energías resonantes relacionadas con las transiciones S 2p.

Asimismo, se integraron las señales de los iones más importantes para todas las energías fotónicas. En la Tabla 18.2 se muestran los valores relativos del área de cada señal según la variación de la energía fotónica en el rango comprendido entre 158 y 305 eV.

Análogamente a los espectros PEPICO de las capas de valencia, el patrón de fragmentación observado en ambos umbrales de ionización del cloro y azufre, está

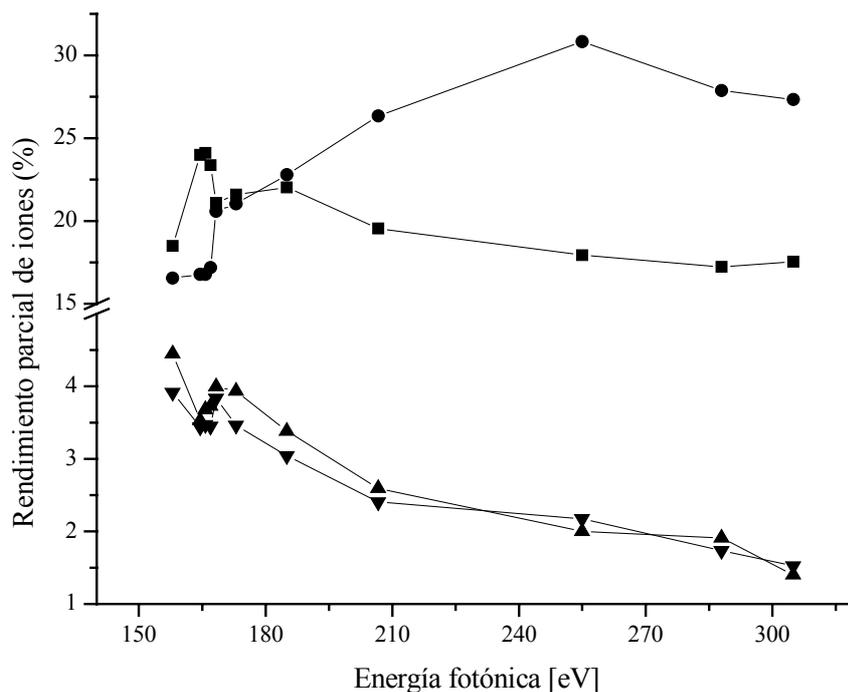
dominado por señales que aparecen a relaciones masa/carga de 12, 16, 28, 32 y 35 a.m.u./q, las cuales contribuyen con una intensidad mayor al 10%. Nuevamente, se observa una importante contribución de señales correspondientes a los fragmentos atómicos simplemente cargados. Un segundo grupo de señales menos intensas aparece cerca de 60 a.m.u./q y comprende a los fragmentos  $\text{OCS}^+$  (60 a.m.u./q),  $\text{CICO}^+$  (63 a.m.u./q),  $\text{SCI}^+$  (67 a.m.u./q) y los respectivos análogos con el isótopo  $^{37}\text{Cl}$ , a 65 y 69 a.m.u./q. La intensidad de la señal a  $m/z=44$  a.m.u./q disminuye con el aumento de la energía fotónica. El ión molecular  $\text{CIC(O)SCI}^+$  aún se observa como una señal de baja intensidad a energías correspondientes al borde de ionización de electrones 2p del átomo de azufre, y tiene una contribución despreciable para valores de energía fotónica por encima de este valor.

**Tabla 18.2.** Señales iónicas integradas de los espectros PEPICO obtenidos para las diferentes energías alrededor de las transiciones S 2p, Cl 2p y C 1s y O 1s de CIC(O)SCI

		m/z (a.m.u./q)											
		12 (C <sup>+</sup> )	16 (O <sup>+</sup> )	28 (CO <sup>+</sup> )	30 (OCS <sup>2+</sup> )	32 (S <sup>+</sup> )	35 (Cl <sup>+</sup> )	44 (CS <sup>+</sup> )	60 (OCS <sup>+</sup> )	63 (CICO <sup>+</sup> )	67 (SCI <sup>+</sup> )	95 (M <sup>+</sup> -35)	130 (M <sup>+</sup> )
Energía Fotónica (eV)	158,0	9,2	12,5	10,9	1,9	18,5	16,5	5,1	3,9	4,4	3,9	1,6	0,34
	164,5	9,4	11,5	12,7	1,8	24,0	16,7	3,4	2,7	3,5	3,4	1,1	0,31
	165,7	9,4	11,5	12,7	1,8	24,1	16,7	3,2	2,6	3,7	3,4	1,1	0,31
	167,0	9,8	11,1	12,7	2,1	23,3	17,2	3,2	2,7	3,7	3,4	1,1	0,31
	168,3	9,1	10,3	11,3	2,0	21,1	20,6	3,1	2,6	4,0	3,8	1,2	0,34
	173,0	8,6	9,9	11,7	4,9	21,6	21,0	1,9	1,7	3,9	3,4	0,7	0,21
	185,0	8,7	10,1	11,8	4,7	22,0	22,8	1,5	1,4	3,4	3,0	0,5	0,11
	206,7	9,5	11,5	10,8	3,6	19,5	26,3	1,4	1,3	2,6	2,4	0,3	-
	255,0	9,3	11,3	9,7	2,0	17,9	30,8	1,2	1,6	2,0	2,2	0,2	-
	288,0	11,4	14,3	9,8	2,0	17,2	27,9	1,3	1,5	1,9	1,7	0,16	-
	305,0	12,3	15,5	9,3	2,3	17,5	27,3	1,1	-	1,3	1,4	1,5	0,18

Mediante integración de las señales correspondientes en el rango 150-320 eV, se obtuvieron los espectros de rendimiento parcial de iones para los fragmentos  $\text{S}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{CICO}^+$  y  $\text{SCI}^+$  (Figura 18.7). Puede observarse claramente que para valores de energías por debajo del umbral de ionización de electrones 2p del átomo de azufre la señal correspondiente al ión  $\text{S}^+$  es la señal más intensa (Tabla 18.2), mientras que a medida que la energía de excitación aumenta, se intensifica la señal debida al catión  $\text{Cl}^+$ , resultando la señal más importante del espectro PEPICO para valores de energías por encima del umbral de ionización de electrones S 2p. Teniendo en cuenta que en el espectro PEPICO medido a bajas energías de excitación ( $h\nu=21,2$  eV) no hay contribución alguna de señal a  $m/z=35$  a.m.u./q, existen razones para suponer que la

generación de iones  $\text{Cl}^+$  debe necesariamente involucrar la disociación de la especie doblemente cargada. No obstante, debe hacerse notar que la observación en el espectro PEPICO de señales con relaciones  $m/z$  iguales a  $M^+-35$  y  $35$  no puede deberse a un mismo evento.<sup>1</sup> Por tanto, la aparición de señales correspondientes a los iones  $\text{ClC(O)S}^+$  o  $\text{C(O)SCl}^+$  implica la ocurrencia de un mecanismo de disociación de dos cuerpos como el planteado con anterioridad.



**Figura 18.7.** Espectro de rendimiento parcial de iones para fragmentos de  $\text{ClC(O)SCl}$  alrededor de los umbrales de ionización de electrones 2p de los átomos de azufre y cloro. Notación: —■—  $m/z=32$  a.m.u./q ( $\text{S}^+$ ), —●—  $m/z=35$  a.m.u./q ( $\text{Cl}^+$ ), —▲—  $m/z=63$  a.m.u./q ( $\text{ClCO}^+$ ) y —▼—  $m/z=67$  a.m.u./q ( $\text{SCl}^+$ )

Resulta interesante que las intensidades de las señales correspondientes a los fragmentos  $\text{ClCO}^+$  y  $\text{SCl}^+$  son casi iguales y muestran un comportamiento similar con la variación de la energía fotónica. Como se comentó anteriormente, estos iones pueden originarse a partir del ión molecular con carga 1+ mediante un mecanismo de

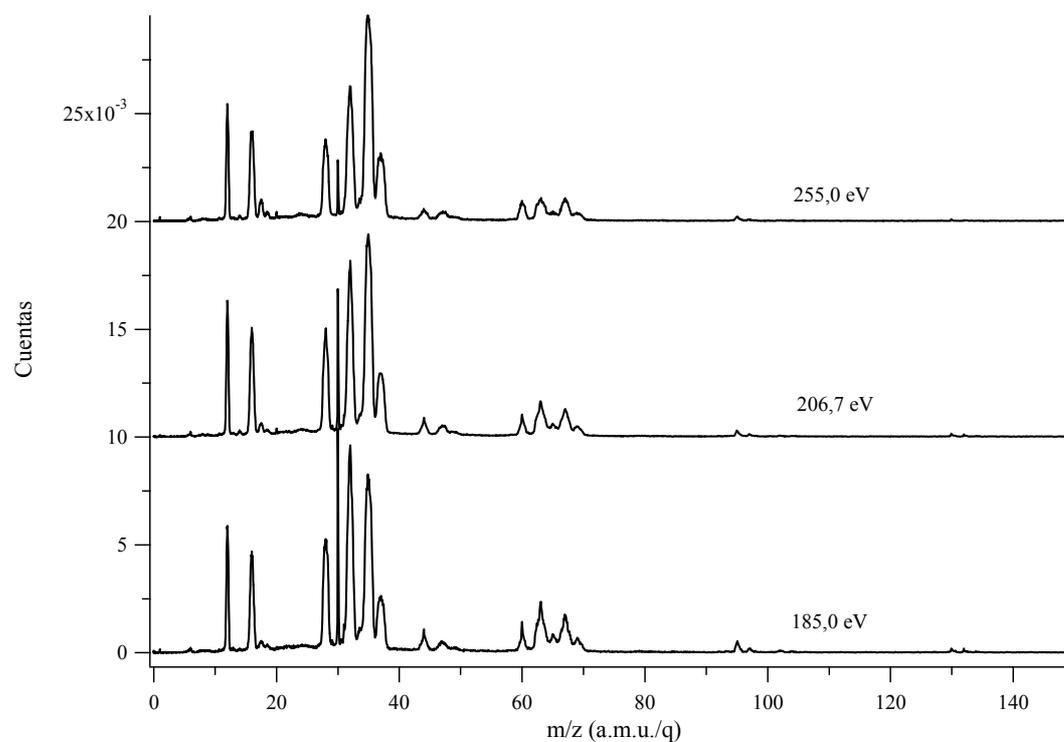
<sup>1</sup> El espectro PEPICO sólo detecta el ión más liviano generado en un evento de disociación de dos cuerpos del tipo  $\text{ClC(O)SCl}^{+2} \rightarrow \text{Cl}^+ + \text{C(O)SCl}^+$  (ó  $\text{ClC(O)S}^+$ ).

disociación de dos cuerpos con retención de la carga positiva en uno de los fragmentos. En vista de las intensidades medidas, no parece existir una preferencia marcada para la formación de alguno de estos iones en particular para este rango de energías de excitación. Reforzando esta hipótesis, conviene hacer notar que la detección del ión  $\text{SCI}^+$  en el espectro PEPICO sólo puede explicarse mediante un mecanismo como el propuesto.

Se aumentó la energía de la radiación incidente hasta alcanzar el umbral de ionización de electrones 2p de los átomos de cloro. Los espectros PEPICO obtenidos en esta zona de energía se muestran en la Figura 18.8. Respecto de los espectros obtenidos anteriormente para la zona del S 2p, puede observarse una disminución en la intensidad de las señales a 44 y 60 a.m.u./q y un aumento en la intensidad de las señales debidas a la detección de iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{OCS}^{2+}$ . Por otro lado, se observa un ensanchamiento de los picos ubicados a 63 y 67 a.m.u./q, y la desaparición de los picos asignados al ión molecular y a la especie  $\text{M}^+-35$ . Estas observaciones ponen de manifiesto la ocurrencia de procesos de ionización múltiple para estos valores de energía, los que dejarían fragmentos iónicos con un exceso de energía cinética residual manifestada en el ensanchamiento de los picos en el espectro PEPICO. Asimismo, la observación de una señal intensa correspondiente al ión  $\text{OCS}^{2+}$  puede entenderse como debida al aumento de la sección eficaz de captura para la formación de iones múltiplemente cargados con el aumento de la energía de la radiación incidente.

Como se mencionó con anterioridad, la señal debida a los iones  $\text{Cl}^+$  resulta ser la más intensa para valores de energías por encima del umbral de ionización de electrones 2p del átomo de azufre, llegando a significar el 32 % (suma de contribuciones  $^{35}\text{Cl}^+$  y  $^{37}\text{Cl}^+$ ) de la producción total de iones. Este efecto de incremento en la producción de iones  $\text{Cl}^+$  puede estar relacionado con la importancia de procesos de mecanismo de decaimiento Auger, especialmente para energías cercanas a los tránsitos electrónicos involucrando electrones 2p del átomo de cloro. En efecto, de acuerdo al modelo de carozos equivalentes (regla “Z+1”), la ionización de estos electrones para ambos átomos de cloro en  $\text{CIC(O)SCI}$  debería conducir a estados excitados del tipo disociativo. La falta de resolución de ambas transiciones en el espectro de producción total de iones en esta región (Figura 18.2) impide un estudio más profundo acerca de la naturaleza de los orbitales antienlazantes  $\sigma_{\text{S-Cl}}^*$  y  $\sigma_{\text{Cl-C}}^*$ ,

que probablemente sean las excitaciones principales que dan origen al incremento en la señal de los iones  $\text{Cl}^+$ .



**Figura 18.8.** Espectros PEPICO de  $\text{CIC(O)SCI}$  medidos a energías resonantes relacionadas con las transiciones  $\text{Cl } 2p$

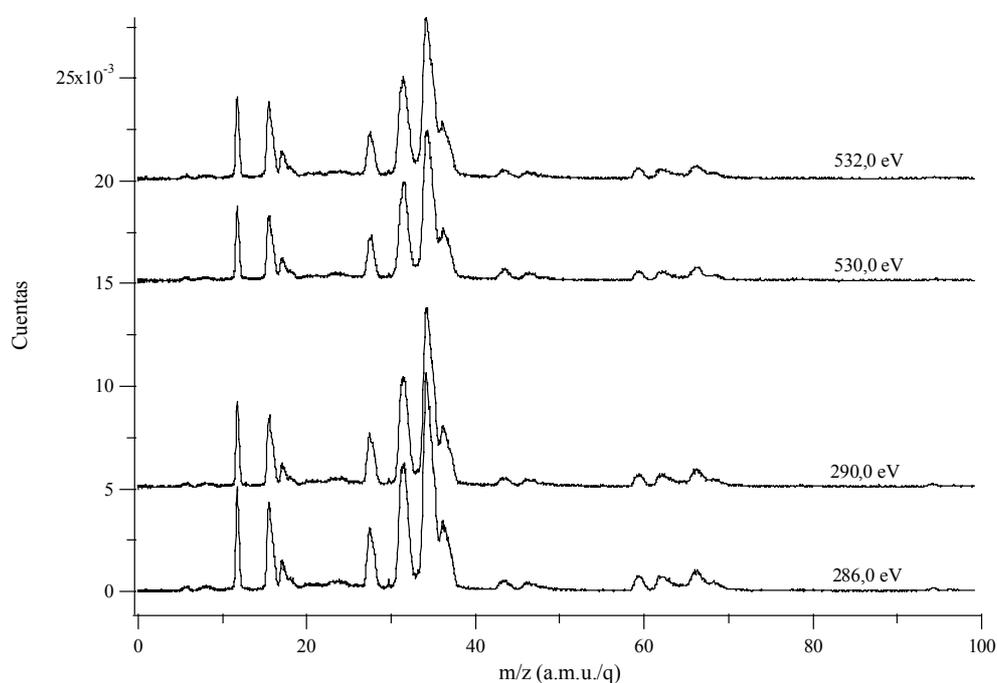
### 18.6.3 Fotofragmentación siguiendo excitaciones electrónicas de niveles $C 1s$ y $O 1s$

En la Figura 18.9 se muestran los espectros de coincidencias PEPICO obtenido irradiando la muestra gaseosa de  $\text{CIC(O)SCI}$  con fotones de energías 286,0 y 290,0 eV, correspondientes a tránsitos involucrando electrones  $1s$  del átomo de carbono y 530,0 y 532,0 eV correspondientes a transiciones involucrando electrones de carozo del átomo de oxígeno.

Los espectros obtenidos en estas zonas de alta energía resultaron muy similares entre sí, caracterizándose por la presencia de señales poco resueltas, debido a un ensanchamiento y a la pérdida de simetría de los picos. Como ejemplo de esta pérdida de resolución, conviene notar el solapamiento de los picos debidos a los iones  $^{35}\text{Cl}^+$  y  $^{37}\text{Cl}^+$ . Aparte del aporte del ión  $\text{CO}^+$ , los espectros están dominados por fragmentos iónicos que corresponden a los átomos con carga +1. Las señales

observadas previamente para relaciones de  $m/z > 60$  a.m.u./q se muestran como señales de muy baja intensidad y poco resueltas. La falta de resolución en los espectros PEPICO en esta zona del espectro hace infructuoso el cálculo del área debajo de los picos.

Se observó la presencia de una nueva señal centrada en valores de  $m/z = 17,5$  a.m.u./q, denotando la formación de la especie doblemente cargada  $Cl^{2+}$ . Así, para energías fotónicas altas, se postula la ocurrencia de eventos de disociación electrónica conducentes a la formación de iones moleculares múltiplemente cargados.



**Figura 18.9.** Espectros PEPICO de CIC(O)SCI medidos a energías resonantes correspondientes a las transiciones C 1s y O1s

#### 18.6.4 Fragmentación específica de sitio

Si se toma en cuenta el amplio rango de energías estudiado, y la concomitante excitación electrónica de varios niveles electrónicos internos de CIC(O)SCI, los espectros PEPICO 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. En efecto, los cambios encontrados en los espectros PEPICO pueden entenderse teniendo en cuenta otros

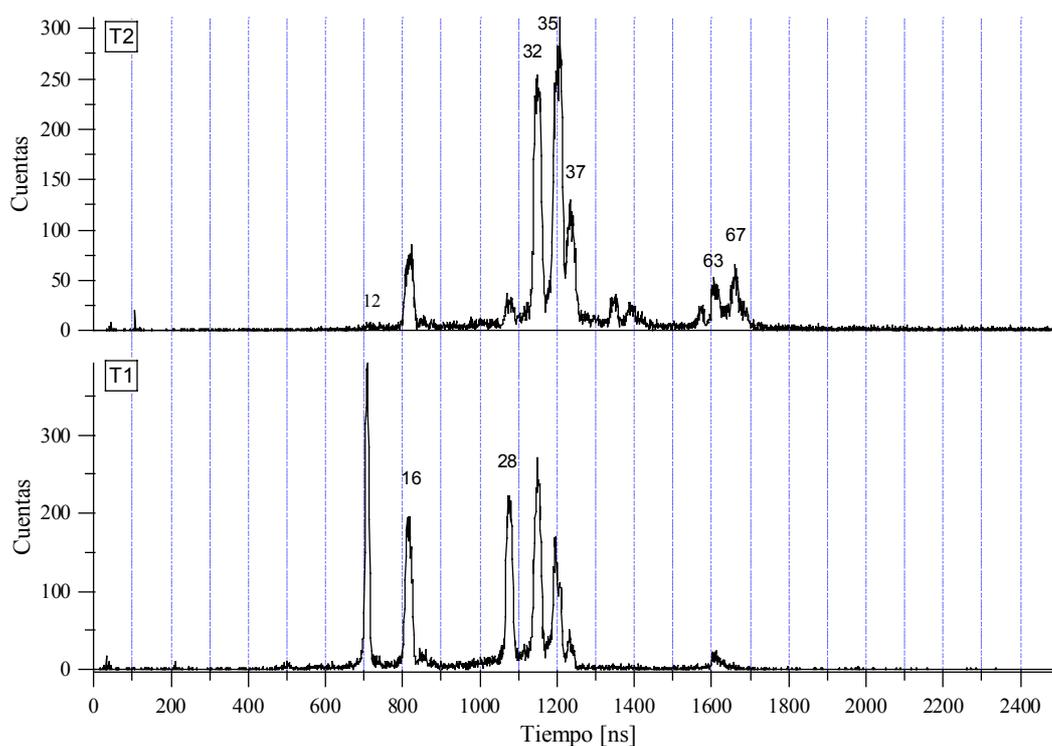
factores, especialmente la apertura de nuevos canales de disociación con el aumento de la energía de la radiación incidente. El comportamiento encontrado para CIC(O)SCI es en este sentido similar al originariamente descrito para FC(O)SCI, sin que parezcan ocurrir efectos originados por la especificidad del sitio de ionización en la fragmentación de estas moléculas.

Nuevamente, si se supone que la relajación de los estados de hueco de carozo de CIC(O)SCI procede a partir de un mecanismo de desexcitación Auger, esta desexcitación conduce a la eliminación de dos electrones de niveles de valencia, del tipo KVV (para procesos que involucran electrones C 1s y O 1s) ó LVV (para procesos que involucran electrones S 2p y Cl 2p). La estructura molecular plana de CIC(O)SCI favorece la deslocalización electrónica de los electrones de valencia, especialmente aquellos de simetría  $\pi$ , 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 y de esta manera se pierde la “memoria” del sitio inicial de creación del hueco electrónico que da inicio al proceso de fragmentación.

### 18.7 Espectros PEPIICO

Se midieron los espectros de coincidencia triple PEPIICO a energías correspondientes a la mayoría de 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 y oxígeno. Se obtuvieron también los espectros correspondientes para valores de energías por encima y por debajo de tales resonancias. Se realizó un primer análisis teniendo en cuenta la cantidad y tipo de señales aparecidas en los espectros tomados a distintas energías. Como se comentó para el caso de los espectros PEPICO, para energías correspondientes a niveles K, la resolución de los picos es pobre y la estadística de datos conseguida es baja. Los restantes espectros PEPIICO mostraron poca variación con la energía de los fotones incidentes. Así, en la discusión que sigue, se ha tomado en consideración aquellos espectros que mostraron mejor conteo estadístico de datos.

La proyección en los ejes T1 y T2 del espectro PEPICO obtenido irradiando la muestra con fotones de energía igual a 168,3 eV se muestra en la Figura 18.10. Los fragmentos más pesados observados en esta proyección corresponden a los iones  $\text{CICO}^+$  y  $\text{SCI}^+$ , que aparecen como señales de baja intensidad en el dominio de tiempos T2, a aproximadamente 1610 y 1660 ns, respectivamente. Es importante notar que no se observa señal para tiempos correspondientes al arribo del fragmento con masa igual a  $M-35$  y carga +1. Este hecho reconfirma que el pico observado a 95 a.m.u./q en el espectro PEPICO *debe* originarse a partir de un ión molecular simplemente cargado. Como corolario extra de esta observación, puede descartarse el canal de disociación de dos cuerpos para producir los pares de iones  $\text{Cl}^+/\text{CIC(O)S}^+$  y  $\text{Cl}^+/\text{C(O)SCI}^+$ .



**Figura 18.10.** Proyección en los ejes T1 y T2 del espectro PEPICO de  $\text{CIC(O)SCI}$  medido a 168,3 eV. Se indican los valores de  $m/z$  de las señales principales

Asimismo, se observa en la Figura 18.10 la presencia de una pequeña señal a tiempos de vuelo correspondientes al ión  $\text{CICO}^+$  en la proyección sobre el eje T1 (1610 ns). La especie iónica  $\text{SCI}^+$  es el único fragmento que puede originar una doble

coincidencia con el  $CICO^+$  y aparecer en el dominio de tiempo T2. Por tanto, en esta primera etapa de análisis se puede plantear la hipótesis de la presencia de un mecanismo de disociación de dos cuerpos a partir del  $CIC(O)SCI^{2+}$  mediante la ruptura del enlace C–S.

De manera similar a lo encontrado en el espectro de dobles coincidencias de  $FC(O)SCI$ , existe una contribución importante a tiempos de vuelo correspondientes al arribo de un ión con relación  $m/z= 16$  a.m.u./q en la proyección sobre el eje T2, con dos posibles asignaciones:  $O^+$  o  $S^{2+}$ . Debe notarse que la única posibilidad de detección de  $O^+$  en el dominio T2 es generación de la dupla  $C^+/O^+$ , ya que para  $CIC(O)SCI$ , el catión  $C^+$  corresponde al único fragmento más liviano que el catión  $O^+$ . Posteriores análisis del espectro PEPÍPICO en dos dimensiones arrojarán luz acerca de la señal detectada en T2 a estos tiempos de vuelo.

La señal centrada en aproximadamente 1080 ns corresponde al arribo de iones con una relación  $m/z= 28$  a.m.u./q, unívocamente asignada al ión  $CO^+$  y posee una contribución importante en el dominio T1. No obstante, es bastante desconcertante la detección de una pequeña señal a similares tiempos en T2 ya que la detección de  $CO^+$  en este dominio no tiene sentido físico para la especie  $CIC(O)SCI$ .<sup>2</sup> Esta última señal debe corresponderse con eventos que generan iones S o Cl doblemente cargados o procesos que involucren la formación de tres fragmentos iónicos (triples coincidencias abortadas).

Los fragmentos más livianos  $C^+$  y  $O^+$ , aparecen como señales intensas en la proyección del espectro sobre el eje temporal T1. En virtud de lo expresado en el párrafo precedente, la señal centrada en 805 ns aún en el eje T1 puede corresponder tanto a iones  $O^+$  como a iones  $S^{2+}$ . 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 18.10.

Tomando como punto de partida el análisis de las proyecciones del espectro PEPÍPICO, el paso siguiente consiste en el estudio completo del espectro PEPÍPICO mediante la identificación y análisis de intensidad y forma de las coincidencias

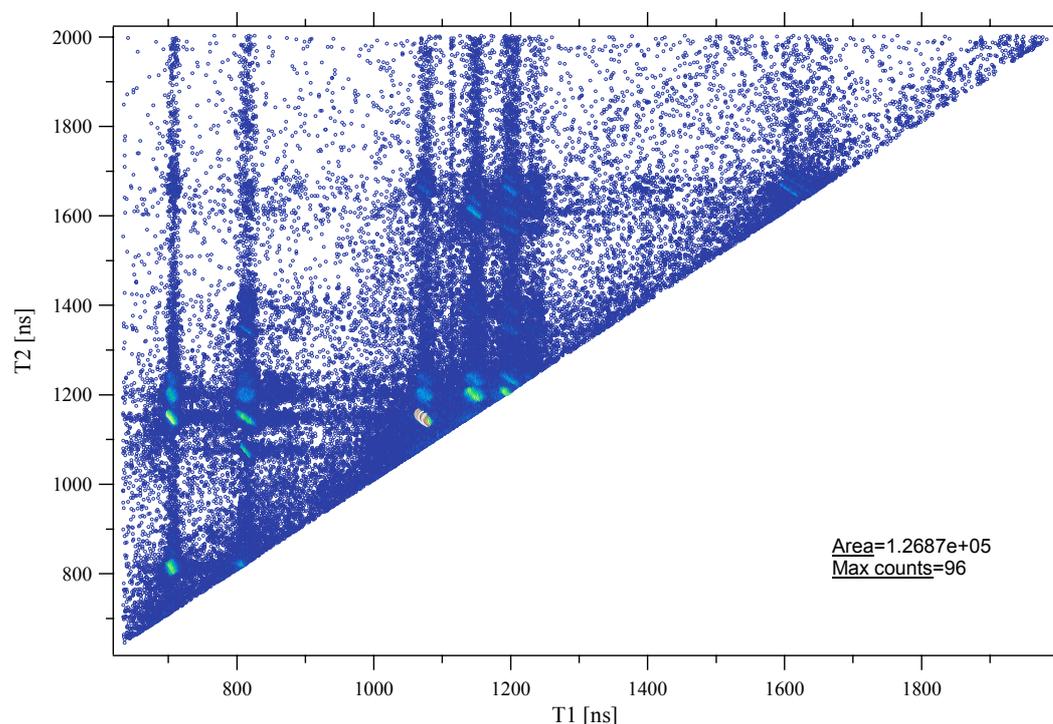
---

<sup>2</sup> A partir de  $CIC(O)SCI^{2+}$  es imposible la existencia de un mismo evento de fragmentación que genere un ión de carga +1 y masa menor a 28 a.m.u./q en coincidencia con  $CO^+$ . Obviamente  $C^+$  y  $O^+$  están excluidos ya que forman parte del catión  $CO^+$ .

observadas. En la Figura 18.11 se muestra el aspecto del espectro PEPÍPICO de CIC(O)SCI medido a una energía de irradiación de 168,3 eV.

### 18.7.1 Mecanismos de disociación.

Como se explicó en Capítulo 14 de esta tesis de doctorado, la determinación de los mecanismos de fotodisociación se lleva a cabo mediante la comparación entre la forma de la señal de coincidencia observada y la predicha de acuerdo a un modelo de disociación supuesto.



**Figura 18.11.** Vista general del espectro PEPÍPICO de CIC(O)SCI medido a una energía de irradiación de 168,3 eV

De manera similar a lo encontrado para FC(O)SCI, puede observarse en la Figura 18.11 la presencia de varias coincidencias correspondientes al arribo del ión  $C^+$  como primer fragmento ( $T1 \approx 705$  ns). Por ejemplo, aquellas a tiempos de vuelo correspondientes a una relación  $m/z = 16$  a.m.u./q, a tiempos  $T2$  de 815 ns ( $O^+$  y/o  $S^{2+}$ ) y a los pares de iones  $C^+/S^+$  son muy intensas ( $T2 \approx 1150$  ns), de forma oval y contornos poco definidos, mientras que la coincidencia  $C^+/Cl^+$  es de menor intensidad y muestra 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 que además pueden involucran varios cuerpos. Asimismo, una coincidencia doble entre fragmentos livianos puede explicarse mediante la ocurrencia de una serie de modelos de mecanismos de disociación típicos, resultando muy difícil la asignación de uno de estos mecanismos en particular. Así, es probable que la forma de una coincidencia doble de este tipo se deba a la superposición de señales provenientes de diferentes mecanismos de disociación con idéntico producto final. Un problema similar se observó para islas correspondientes a las dobles coincidencias  $\text{CO}^+/\text{Cl}^+$  y  $\text{S}^+/\text{Cl}^+$ , que presentaron formas de paralelogramos muy distorsionados, sin contornos definidos. Estos fenómenos están relacionados con la presencia de dos átomos de cloro no equivalentes en  $\text{CIC(O)SCI}$ . En este caso, distintos eventos pueden originar los pares de iones mencionados siguiendo mecanismos que involucran uno u otro átomo de cloro, por lo que la forma de la coincidencia será el resultado de la superposición de disociaciones no equivalentes con idénticos productos finales.

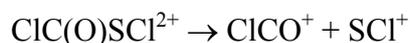
Por otro lado, en la Figura 18.11 se observan varias señales que, aunque insipientes, no llegan a definirse con claridad debido a la baja estadística lograda en su detección. Estas señales corresponden a canales de fotodisociación poco importantes y para su estudio se requeriría de mayores tiempos de adquisición de datos. Por tanto, en una primera aproximación, se analizaron las coincidencias que cumplen con ambos requerimientos: buena estadística de datos y forma bien definida.

#### 18.7.1.1 Fragmentaciones de dos cuerpos.

La dinámica de fragmentación de dos cuerpos para  $\text{CIC(O)SCI}$  muestra un comportamiento análogo al encontrado para el caso de  $\text{FC(O)SCI}$ . Así, de las distintas posibilidades de disociación del catión  $\text{CIC(O)SCI}^{2+}$  siguiendo un mecanismo de este tipo, solamente se observó una doble coincidencia entre los fragmentos  $\text{CICO}^+$  y  $\text{SCI}^+$ . 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 desaparece, denotando una mayor importancia de procesos que involucran varios cuerpos a medida que se aumenta la energía de excitación.

La señal de coincidencia que aparece a tiempos de vuelo  $T1 \approx 1610$  ns y  $T2 \approx 1660$  ns muestra una forma típica de “cigarro”, con una pendiente de valor  $-1$ , de acuerdo con el siguiente esquema:

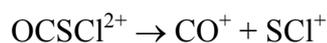
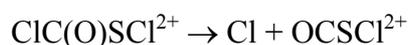


#### 18.7.1.2 Fragmentaciones de tres cuerpos.

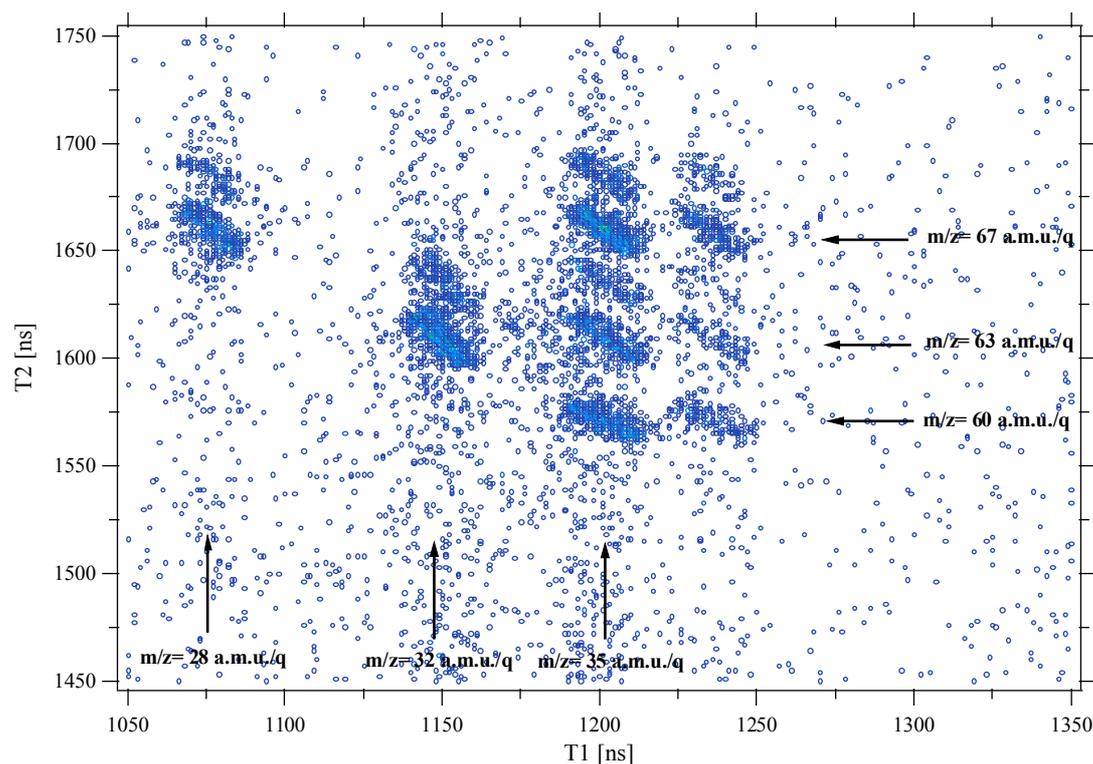
Se observa una serie de coincidencias entre iones con tiempos de arribo  $T1$  correspondientes a un rango de valores  $m/z$  entre 28 y 35 a.m.u./q ( $\text{CO}^+$ ,  $\text{S}^+$  y  $\text{Cl}^+$ ) e iones con tiempos de arribo  $T2$  en el rango de valores  $m/z$  entre 60 y 67 a.m.u./q ( $\text{OCS}^+$ ,  $\text{CICO}^+$  y  $\text{SCI}^+$ ). Se espera *a priori* un total de cinco dobles coincidencias entre estos iones ( $\text{CO}^+/\text{SCI}^+$ ,  $\text{S}^+/\text{CICO}^+$ ,  $\text{Cl}^+/\text{OCS}^+$ ,  $\text{Cl}^+/\text{CICO}^+$  y  $\text{Cl}^+/\text{SCI}^+$ ), todas ellas fueron observadas como islas de baja intensidad, con formas bien definidas en el espectro de dobles coincidencias. Una vista ampliada del espectro PEPIPICO para la zona de tiempos de vuelo correspondiente ( $1050 \text{ ns} < T1 < 1350 \text{ ns}$ ,  $1450 \text{ ns} < T2 < 1750 \text{ ns}$ ) se muestra en la Figura 18.12.

##### A) Fragmentos iónicos $m/z = 28$ a.m.u./q ( $\text{CO}^+$ ) y $m/z = 67$ a.m.u./q ( $\text{SCI}^+$ )

Se observa 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 PEPIPICO fue de  $-1,0$ . La forma del pico y su pendiente puede ser explicada por el siguiente mecanismo de Separación de Cargas Diferida que da origen a dichos fragmentos:



Similar coincidencia y mecanismo de disociación fueron hallados para el  $\text{FC(O)SCI}$ .



**Figura 18.12.** Ampliación del espectro PEPICO de CIC(O)SCI medido a 168,3 eV en el rango de tiempos T1 y T2 correspondientes al arribo de iones con una relación  $m/z$  comprendida entre 28-37 y 63-69 a.m.u./q, respectivamente

*B) Fragmentos iónicos  $m/z=32$  a.m.u./q ( $S^+$ ) y  $m/z=63$  a.m.u./q ( $ClCO^+$ )*

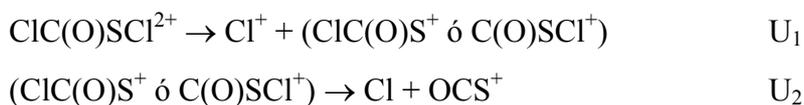
El valor medido para la pendiente de esta coincidencia es  $-1,2$ . Ambos esquemas de Decaimiento Secundario y Separación Diferida de Cargas pueden dar lugar a la aparición de este par de fragmentos en coincidencia. Sin embargo, el primero de ellos requiere un valor de pendiente de  $-0,51$ , mucho menor al valor experimental. Se postula la ocurrencia de un mecanismo de Separación de Cargas Diferida de acuerdo con los siguientes pasos de disociación:



Es posible que la energía liberada en el primer paso sea importante, de manera que no resulte despreciable frente a  $U_2$ , aumentando el valor de la pendiente observada respecto del valor  $-1$ .

C) Fragmentos iónicos  $m/z=35$  a.m.u./q ( $Cl^+$ ) y  $m/z=60$  a.m.u./q ( $OCS^+$ )

El valor de pendiente hallado experimentalmente de  $-0,6$  puede explicarse mediante un proceso de decaimiento secundario con una separación inicial de cargas del tipo:



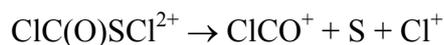
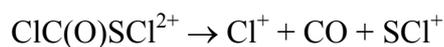
Asumiendo que el proceso de separación de cargas es el responsable de la liberación de la energía del proceso global ( $U_1 \gg U_2$ ), el valor de pendiente predicho para la coincidencia  $Cl^+/OCS^+$  es  $-0,62$ , en perfecto acuerdo con el valor que se obtiene del espectro PEPIICO. La presencia de dos átomos de cloro no equivalentes en CIC(O)SCI hace que esta coincidencia pueda originarse a partir de dos canales de disociación distintos, aún siguiendo un mecanismo del tipo Decaimiento Secundario. Como puede observarse, el primer paso del mecanismo puede involucrar tanto la ruptura del enlace Cl–C como la escisión del enlace S–Cl, sin que la técnica PEPIICO pueda diferenciar entre ambos procesos. Sin embargo, la comparación con el espectro de dobles coincidencias de FC(O)SCI puede arrojar nuevos elementos de juicio. En efecto, como fue discutido en el capítulo anterior de este trabajo de tesis de doctorado, esta misma coincidencia se observó para el FC(O)SCI siguiendo el mismo mecanismo de Decaimiento Secundario. En este caso no existen dudas acerca de la ruptura del enlace S–Cl en el primer paso del mecanismo. De acuerdo con esta comparación, es probable que sea  $\text{CIC(O)S}^+$  el ión formado en la etapa inicial de separación de cargas.

D) Fragmentos iónicos  $m/z=35$  a.m.u./q ( $Cl^+$ ) y  $m/z=63$  a.m.u./q ( $CICO^+$ ).

E) Fragmentos iónicos  $m/z=35$  a.m.u./q ( $Cl^+$ ) y  $m/z=67$  a.m.u./q ( $SCI^+$ )

Como puede verse en la Figura 18.12, se observan claramente dos coincidencias entre el ión  $Cl^+$  y los iones  $CICO^+$  y  $SCI^+$ . Más aún, aunque de menor intensidad, también pueden observarse las coincidencias análogas producidas por los fragmentos isotopoméricos sustituidos con  $^{37}\text{Cl}$ . Las coincidencias tienen forma de paralelogramo con similar orientación, teniendo una pendiente cercana a  $-1$ . Estas coincidencias no pueden explicarse suponiendo un mecanismo de Separación Diferida

de Cargas (pendiente esperada con valor cercano a  $-1$ ). Por otro lado, si bien pueden plantearse mecanismos de disociación del tipo Decaimiento Secundario que explican la aparición de los iones, la pendiente predicha es muy lejana al valor encontrado experimentalmente. Se plantea el siguiente mecanismo de disociación de tres cuerpos de tipo Concertado para la aparición de ambos pares de iones:



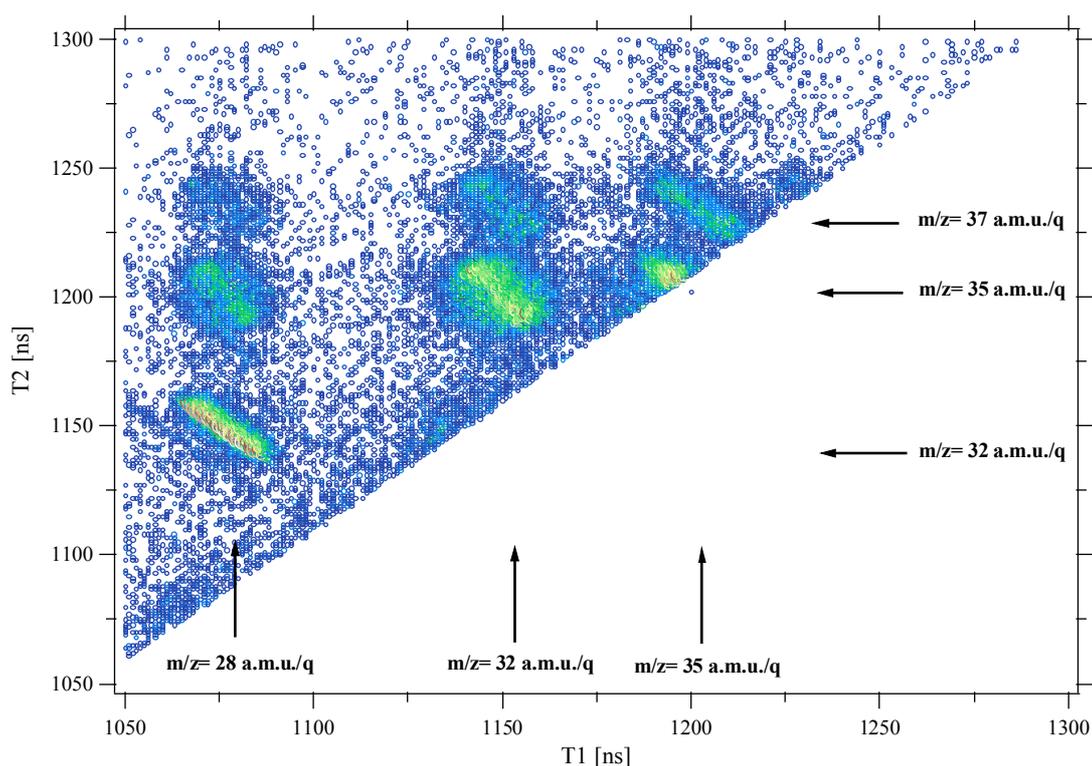
Para el caso de un mecanismo Concertado del tipo “Espectador Neutral”, los dos fragmentos iónicos se separan con vectores cantidad de movimiento opuestos mientras el fragmento neutral no recibe impulso, obteniéndose una coincidencia con una pendiente  $-1$  [14].

Como se comentó anteriormente, una de las motivaciones más importantes para el presente estudio concerniente a la molécula  $\text{CIC(O)SCI}$ , está relacionada con la posibilidad de contrastar la ocurrencia del mecanismo de disociación de tres cuerpos “Separación de Cargas luego de un Rearreglo de Iones” (SC-RI) supuesto por primera vez para el  $\text{FC(O)SCI}$ . En el capítulo anterior de esta tesis de doctorado, se explicó la ocurrencia, forma y pendiente de las dobles coincidencias halladas en el espectro PEPIICO de  $\text{FC(O)SCI}$  entre los iones  $\text{CO}^+/\text{S}^+$  y  $\text{F}^+/\text{Cl}^+$  a partir de eventos secuenciales siguiendo este mecanismo de disociación.

De acuerdo con un mecanismo SC-RI, las señales análogas para la molécula de  $\text{CIC(O)SCI}$  son el par de dobles coincidencias  $\text{CO}^+/\text{S}^+$  y  $\text{Cl}^+/\text{Cl}^+$ . En la Figura 18.13 se muestra una ampliación del espectro PEPIICO obtenido a 168,3 eV para tiempos de vuelo correspondientes a la detección de estos pares de iones ( $1050 \text{ ns} < T_1, T_2 < 1300 \text{ ns}$ ).

El estudio de la doble coincidencia entre iones  $\text{Cl}^+$  representó una complicación, ya que el espectro PEPIICO sólo tiene sentido físico para valores de tiempos de vuelo por encima de la recta con pendiente  $-1$ . Este hecho impide un análisis de coincidencias entre iones con igual relación masa/carga. En efecto, en la Figura 18.13 puede observarse el “medio pico” resultante para la coincidencia  $^{35}\text{Cl}^+/\text{Cl}^+$ . No obstante, como se mencionó anteriormente, la resolución obtenida en

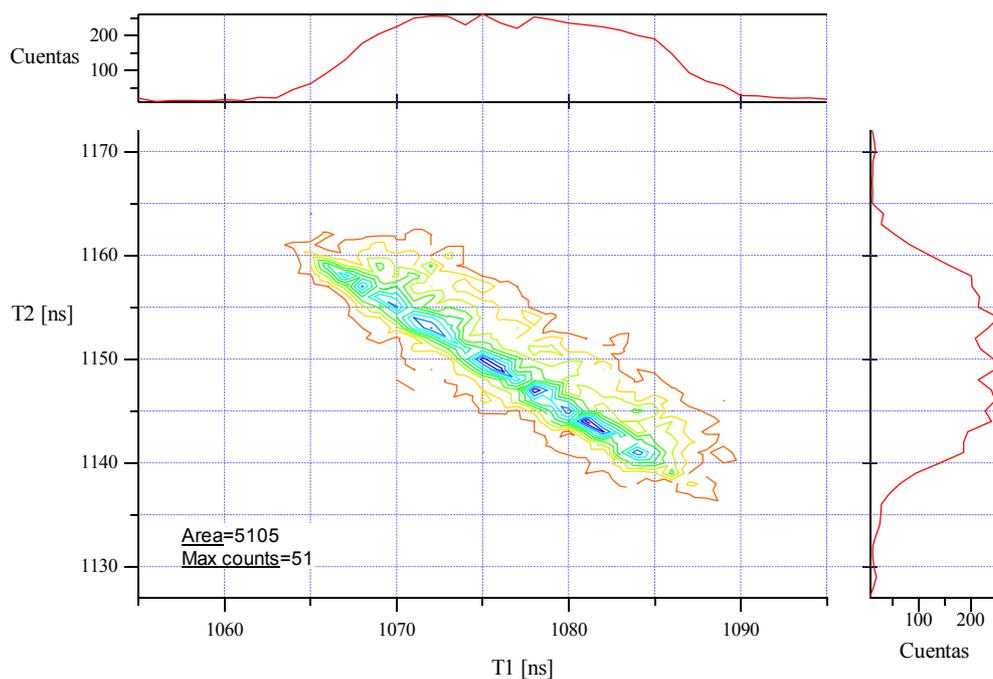
los espectros de masas permitió la separación de iones con diferente relación  $m/z$  debidos a la presencia de isótopos  $^{37}\text{Cl}$ . Por tanto, puede estudiarse la coincidencia entre dos iones  $\text{Cl}^+$  a través del análisis de la doble coincidencia  $^{35}\text{Cl}^+ / ^{37}\text{Cl}^+$  del espectro PEPIPICO.<sup>3</sup> Esta coincidencia, en acuerdo con la relación isotópica natural para el elemento cloro, apareció como una señal de baja intensidad y se calculó un valor de pendiente  $-1,1$ .



**Figura 18.13.** Ampliación del espectro PEPIPICO de CIC(O)SCI medido a 168,3 eV en el rango de tiempos correspondientes al arribo de iones con una relación  $m/z$  comprendida entre 28-37 a.m.u./q

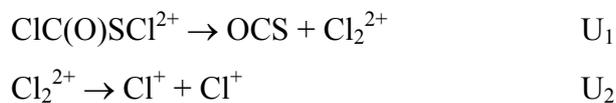
Por otro lado, la doble coincidencia  $\text{CO}^+ / \text{S}^+$  apareció como una señal muy intensa, con forma de paralelogramo orientado según una pendiente  $-1,0$ . El diagrama de contorno para esta coincidencia puede observarse en la Figura 18.14.

<sup>3</sup> Es importante resaltar la total equivalencia entre las dobles coincidencias  $^{35}\text{Cl}^+ / ^{35}\text{Cl}^+$  y  $^{35}\text{Cl}^+ / ^{37}\text{Cl}^+$  para una especie como el CIC(O)SCI conteniendo sólo 2 átomos de cloro.



**Figura 18.14.** Representación del tipo gráfico de contorno para la coincidencia  $\text{CO}^+/\text{S}^+$  derivada a partir del espectro PEPICO de  $\text{CIC(O)SCI}$  irradiado con fotones de 168,3 eV de energía

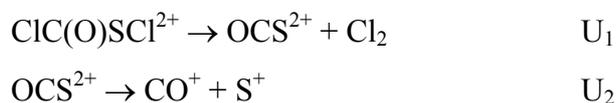
Estas observaciones parecen confirmar la ocurrencia de un proceso de fotofragmentación similar al planteado para el caso de  $\text{FC(O)SCI}$ , consistente en un Rearreglo de Iones seguido de una Separación de Cargas. Sobre la base de este mecanismo que involucra una disociación de tres cuerpos se puede explicar la pendiente observada en el espectro PEPICO para la coincidencia entre iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{Cl}^+$ :



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  $\text{Cl}_2^{2+}$ . Este ión se disocia posteriormente para dar dos iones cloro de carga positiva ( $\text{Cl}^+$ ). Este último proceso está dominado por fuerzas coulómbicas,  $U_2$  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 cercana a  $-1$ .

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 rearrreglo, 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 vs. T1.

Para este último proceso, a partir de medidas de espectros PEPICO, Eland [14] reportó que la fotodisociación de la molécula de OCS 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.

La naturaleza de los iones formados en los rearrreglos son de interés para la interpretación de los fenómenos propuestos.

Al igual a lo observado en el caso de FC(O)SCI, la especie  $OCS^{2+}$  se observó en el espectro PEPICO de CIC(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 utilizando diferentes técnicas experimentales [15-18]. Por otro lado, aunque se ha reportado la existencia del ión doblemente cargado  $Cl^{2+}$  [19], los métodos experimentales utilizados en el presente trabajo no permiten discriminar aportes provenientes de este ión y aquellos del ión  $Cl^+$ .

Los resultados provenientes de la química computacional acerca de la estructura del catión doblemente cargado (Sección 18.4) pueden servir como hipótesis adicional de apoyo al mecanismo propuesto. En efecto un proceso de rearrreglo del catión  $\text{CIC(O)SCI}^{2+}$  se ve favorecido respecto de la molécula neutra, ya que los

átomos de cloro se encuentran a una distancia de no-enlace menor y en una orientación relativa gauche.

### 18.8 Iones múltiplemente cargados

La detección de iones atómicos como señales muy intensas en ambos espectros PEPICO y PEPIICO indican 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 parece reforzada por la observación en los espectros PEPICO de señales que corresponden 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 mencionó, la señal que aparece en el intervalo de tiempos de vuelo correspondiente a la relación  $m/z = 16$  a.m.u./q puede contener aportes tanto de iones  $O^+$  como de iones  $S^{2+}$ . De manera similar a lo observado para el caso de FC(O)SCI, la inspección del espectro PEPIICO de CIC(O)SCI revela señales muy intensa para valores de tiempo de vuelo de aproximadamente 805 ns para el primer ión y 1075 ns para el segundo de los iones que alcanzan el detector. La última de dichas señales se asigna unívocamente al ión  $CO^+$ , por tanto, la primera de ellas debe originarse por el arribo de un ión  $S^{2+}$ . Es importante notar que la distribución temporal obtenida para la señal del ión  $S^{2+}$  es muy estrecha, denotando una liberación de energías en un rango muy estrecho de valores, característicos de la formación de iones doblemente cargados.

En los espectros PEPICO de CIC(O)SCI irradiado con energías fotónicas más altas, se detectó la presencia del ión  $Cl^{2+}$ . En los correspondientes espectros de dobles coincidencias se observaron señales de intensidad media para las dobles coincidencias  $Cl^{2+}/S^+$  y  $Cl^{2+}/Cl^+$ . Estas señales, aunque poco resueltas, demuestran la existencia de fenómenos que conducen a la formación de iones múltiplemente cargados.

Las características y propiedades de este tipo de iones altamente cargados, especialmente su estructura electrónica, cae fuera de los alcances de los recursos tanto experimentales como teóricos empleados en la realización de la presente tesis de doctorado. Baste recalcar que procesos del tipo “Decaimiento Auger Doble”, que conducen a la generación de iones triplemente cargados, son seguramente probables debido al alto grado de atomización mostrado por la molécula. Para el caso de iones

$M^{+n}$  con  $n > 2$ , los mecanismos de disociación están dominados por repulsiones de carga del tipo coulombicas que conducen a la atomización de la especie mediante rupturas concertadas de enlaces.

## 18.9 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 y oxígeno de la molécula CIC(O)SCl, utilizando radiación sincrotrón en el rango de energía 100-500 eV y técnicas de detección en coincidencia. La zona de energía correspondiente a la ionización de electrones 2p del átomo de azufre muestra la presencia de una estructura fina que se asigna a transiciones involucrando los estados  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  de la especie excitada. Por otro lado, para energías fotónicas cercanas a la energía de ionización de electrones 2p del átomo cloro, se observa la presencia de una sola transición, por lo que no fue posible la discriminación de similares transiciones para ambos átomos de cloro de la molécula CIC(O)SCl. Para mayores energías, en la zona de electrones de carozo de los átomos de carbono y oxígeno, los espectros muestran la presencia de señales bien definidas a energías menores que la energía de ionización, que pueden estar relacionadas con excitaciones hacia orbitales vacantes del tipo  $\pi^*_{C=O}$  y  $\sigma^*_{C=O}$ .

En el análisis de los espectros PEPICO se observa una intensificación de la señal correspondiente al ión  $Cl^+$  cuando se alcanzaron valores de energía cercanos al umbral de ionización del átomo de cloro. Allende esta intensificación de señal, la producción parcial de los distintos fragmentos iónicos exhibe 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 la especie CIC(O)SCl para todo el rango de energía mencionado. Similarmente a lo encontrado para el caso de FC(O)SCl, la explicación para esta falta de especificidad estaría relacionada con el hecho que los tránsitos Auger originados en los procesos de relajación electrónica del estado de carozo excitado, conducen irremediabilmente a la ionización de dos electrones de valencia (tránsitos del tipo KVV para ionizaciones de carozo de electrones 1s de los átomos de carbono, oxígeno y fluor, o tránsitos del tipo LVV, para ionizaciones de carozo de electrones 2p de los átomos de azufre y cloro). 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. Esta descripción concuerda con el comportamiento reportado para el caso de la ionización selectiva de electrones de carozo de la molécula  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CN}$  [20, 21].

Los espectros PEPICO y PEPIICO presentan señales debidas a 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 PEPIICO, es posible la identificación de varios canales de disociación del ión doblemente cargado  $\text{CIC}(\text{O})\text{SCI}^{2+}$ . Un mecanismo de disociación de dos cuerpos explica la aparición de los iones  $\text{CICO}^+$  y  $\text{SCI}^+$  en coincidencia. Además, fueron identificados varios mecanismos de disociación de tres cuerpos, que incluyen esquemas del tipo “Separación de Cargas Diferida” (coincidencias entre los iones  $\text{CO}^+/\text{SCI}^+$  y  $\text{CICO}^+/\text{S}^+$ ), “Decaimiento Secundario” (coincidencia entre los iones  $\text{Cl}^+$  y  $\text{OCS}^+$ ) y mecanismos del tipo Concertado ( $\text{Cl}^+/\text{SCI}^+$  y  $\text{CICO}^+/\text{Cl}^+$ ).

Se encontraron evidencias interesantes que respaldan la ocurrencia del mecanismo de disociación de tres cuerpos consistente en una separación de cargas luego de un rearrreglo de iones seguido de una propuesto anteriormente para  $\text{FC}(\text{O})\text{SCI}$ . Para el presente caso, este mecanismo de disociación conlleva a la aparición y la forma de las dobles coincidencia entre los pares de iones  $\text{CO}^+/\text{S}^+$  y  $\text{Cl}^+/\text{Cl}^+$ .

El alto grado de atomización mostrado por esta especie requiere la ocurrencia de mecanismos de disociación de muchos cuerpos, a partir de iones moleculares múltiplemente cargados. En este sentido, la detección de iones  $\text{Cl}^{2+}$  en los espectros PEPICO de la molécula excitada en sus niveles 1s (carbono y oxígeno) y de dobles coincidencias entre  $\text{S}^{2+}$  y  $\text{CO}^+$  resultan evidencias directas acerca de la formación de iones moleculares múltiplemente cargados.

## 18.10 Referencias

- [1] Freedman, F., Patent 372911. *Chem. Abstr.* **1965**, 62, 1366.
- [2] Haas, A.; Reinke, H., Pseudohalogenverbindungen, XII. Halogencarbonylsulfenyl-pseudohalogenide. *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2718-2727.

- 
- [3] Haas, A.; Helmbrecht, J.; Klug, W.; Koch, B.; Reinke, H.; Sommerhoff, J., Reaktionen der halogencarbonylsulfensaurechloride XC(O)SCl. *J. Fluorine Chem.* **1974**, 3, (3-4), 383-395.
- [4] Della Védova, C. O.; Haas, A., Synthese und Charakterisierung von Halogencarbonuylmercapto-Verbindungen. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 600, 145-151.
- [5] Shen, Q., *Acta Chem. Scand.* **1977**, 31A, 795.
- [6] Della Védova, C. O.; Cutín, E. H.; Varetto, E. L.; Aymonino, P. J., Infrared and Raman Spectra and Force Constants of Chlorocarbonylsulphenyl Chloride, ClC(O)SCl. *Can. J. Spectrosc.* **1984**, 29, (3), 69-74.
- [7] Mack, H.-G.; Oberhammer, H.; Della Védova, C. O., Conformational Properties and Gas-Phase Structure of (Fluorocarbonyl)sulphenyl Chloride, FC(O)SCl. Electron Diffraction, Vibrational Analysis, and ab Initio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (11), 4238-4241.
- [8] Shen, Q.; Krisak, R.; Hagen, K., The molecular structure of methyl chlorothioformate by gas-phase electron diffraction and microwave spectroscopy data. *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 13-19.
- [9] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J.; Parson, S.; Smith, C., Structural and vibrational properties of ClC(O)SY compounds with Y=Cl and CH<sub>3</sub>. *New J. Chem.* **2003**, 27, 514-519.
- [10] Romano, R. M.; Della Védova, C. O.; Downs, A. J., Matrix Photochemistry of the Chlorocarbonyl Sulphenyl Compounds ClC(O)SY, with Y = Cl or CH<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, (35), 7179-7187.
- [11] Jubert, A. H.; Della Védova, C. O.; Aymonino, P. J., Theoretical Calculation of the Rotational Barrier, Valence Force Constant and Experimental Electronic Structure Spectrum of Chlorocarbonylsulphenyl Chloride (ClC(O)SCl). *Croatica Chem. Acta* **1987**, 60, (2), 207-213.
- [12] 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.
- [13] Svensson, S.; Naves de Brito, A.; Keane, M. P.; Correia, N.; Karlsson, L., Observation of an energy shift in the S2p<sub>3/2</sub>-S2p<sub>1/2</sub> spin-orbit splitting between x-

- 
- ray photoelectron and Auger-electron spectra for the H<sub>2</sub>S molecule. *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 6441–6443.
- [14] Eland, J. H. D., The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Siggel, M. R. F.; Field, C.; Saethre, L. J.; Borve, K. J.; Thomas, T. D., High resolution photoelectron spectroscopy of sulfur 2p electrons in H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub>, and OCS. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, (20), 9035-9039.
- [18] Jonathan, P.; Hamdan, M.; Brenton, A. G.; Willett, G. D., Translational spectroscopy of the triatomic dications CO<sub>2</sub><sup>+2</sup>, OCS<sup>2+</sup> and CS<sub>2</sub><sup>+2</sup>. *Chem. Phys.* **1988**, 119, (1), 159-170.
- [19] Basner, R.; Becker, K., Experimental absolute electron impact ionization cross-sections of Cl<sub>2</sub>. *New J. Phys.* **2004**, 6, (118), 1-10.
- [20] Ibuki, T.; Okada, K.; Saito, K.; Gejo, T., Molecular size effect on the site-specific fragmentation of N and O K shell excited CH<sub>3</sub>OCOCN and CH<sub>3</sub>OCOCH<sub>2</sub>CN molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 107, (1), 39-47.
- [21] 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 CH<sub>3</sub>CO(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>CN (n = 0-3). *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (41), 8444-8448.