

19. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

19.1 Introducción

A lo largo de los capítulos que conforman la primera parte de este trabajo de tesis de doctorado, se han estudiado las propiedades estructurales y conformacionales de una serie de moléculas utilizando un amplio abanico de técnicas experimentales y teóricas. A diferencia de otros trabajos de tesis de doctorado llevados a cabo en nuestro grupo de investigación, no se ha elegido una familia de moléculas específica. En efecto, como se expuso oportunamente al comienzo de cada capítulo, la elección de cada uno de las especies estudiadas estuvo motivada por diferentes razones, procurándose que la especie en cuestión tuviese *a priori* relación estructural y conformacional con otras moléculas previamente estudiadas, preferentemente por nuestro grupo, de manera de obtener una sistematización de resultados. Esta metodología de trabajo presenta la ventaja que el sistema considerado, en principio, debe mostrar un parangón más o menos inmediato con esas especies ya conocidas. Sin embargo debe mencionarse también algunos inconvenientes: se requiere un esfuerzo de síntesis química mayor (cada molécula requiere un método diferente de síntesis) y no se tiene un marco de comparación interna en el conjunto de moléculas estudiado. La primera de estas dificultades pudo solucionarse gracias a la ayuda y experiencia en el trabajo experimental de síntesis inorgánica de los Dres. Della Védova y Willner. En efecto, como se describió en la parte experimental de cada capítulo, se han sintetizado un conjunto muy variado de moléculas, algunas conocidas y otras que corresponden a nuevas especies químicas. La segunda de las dificultades se intentará superar en los párrafos siguientes. Si bien al final de cada capítulo se esbozaron conclusiones parciales, se procurará una sistematización de los resultados obtenidos comparando el comportamiento estructural y conformacional de una serie de compuestos relacionados.

Por otra parte, la segunda parte de este trabajo de tesis fue dedicada al estudio de las propiedades electrónicas de compuestos sulfenilcarbonílicos. En la literatura no se encuentran reportados estudios sistemáticos relativos a la estructura electrónica de electrones de valencia ni estudios de las propiedades de los estados catiónicos de este tipo de compuestos. Asimismo, puede aseverarse que la primera vez que se irradió un compuesto conteniendo un grupo $-C(O)S-$ utilizando radiación sincrotrón fue en

junio de 2002, cuando se introdujo FC(O)SCl en la línea de luz TGM del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas (Brasil). Los resultados de las medidas realizadas forman parte del presente trabajo. Por tanto las conclusiones que se trazan en los párrafos siguientes deben ser consideradas como una primera aproximación de la problemática estudiada. El estudio de los fenómenos asociados con la excitación de electrones internos es un área de la fisicoquímica que está actualmente en una etapa de desarrollo de modelos teóricos y de acumulación de evidencia experimental. En este marco debería evaluarse la importancia del pequeño aporte que en este sentido ha realizado nuestro grupo de investigación. Asimismo se comentarán las líneas de acción futuras que se prevén realizar en una etapa venidera. En efecto, se plantea una continuación de estudios relacionados con esta temática, cristalizada en nuevos proyectos de investigación presentados y aprobados para su desarrollo en el LNLS, como en el aumento de las personas que intervienen en dichos proyectos.

19.2 Síntesis química

Uno de los objetivos que se proyectó como prioritario cuando se elaboró el plan que sirvió de guía para la realización de esta tesis de doctorado fue el adquirir práctica y experiencia en síntesis química en el área de la química inorgánica en fase gaseosa. En este aspecto, resulta relevante mencionar que la síntesis inorgánica de compuestos covalentes requiere de esfuerzos preparativos que no siempre se valúan correctamente. Sin embargo, la adquisición de habilidades en este campo resulta de primera importancia cuando se planea la realización de experiencias en otras áreas del conocimiento (por ejemplo espectroscopia ó cinética), ya que se tiene la posibilidad de “diseñar” la molécula a estudiar, sin limitaciones tales como la imposibilidad de adquirirla comercialmente.

A lo largo de los capítulos presentados se ha hecho hincapié en algunos detalles (condiciones de presión y temperatura, tiempos de reacción, pureza y rendimiento alcanzados, etc.) de los métodos de síntesis utilizados. Como se mencionó en el Capítulo 7, la especie FC(O)SSC(O)CF₃ fue sintetizada por primera vez durante el desarrollo de este trabajo. Además, la posibilidad de obtener un conjunto de moléculas similares, tales como ClC(O)SSC(O)CF₃, FC(O)SSC(O)CClF₂, ClC(O)SSC(O)CF₂Cl y CCl₃SSC(O)CF₃ permitirá el estudio

sistemático de las propiedades estructurales y conformacionales de esta familia de sustancias. La culminación de este estudio se planea encarar en un futuro cercano.

19.3 Estructura y conformación de moléculas en el estado electrónico fundamental

19.3.1 Conformación adoptada por compuestos $XC(O)ZY$, $Z = O, S$

Existe evidencia experimental abundante acerca de la adopción de una estructura con una simetría local plana alrededor del enlace C–S y C–O en compuestos $XC(O)SY$ y $XC(O)OY$, favorecida por la deslocalización electrónica de resonancia entre el enlace carbonílico y el par libre electrónico de simetría π formalmente localizado sobre el átomo de azufre u oxígeno ($lp\pi_Z$). Este efecto, conocido como interacción de resonancia, conjugación o efecto mesomérico, resulta más importante para el caso de compuestos $XC(O)OY$, debido al solapamiento más efectivo de los orbitales $\pi^*_{C=O}$ y $lp\pi_Z$ cuando el par libre corresponde a un átomo de oxígeno. Más aún, la mayor estabilidad termodinámica mostrada por los oxoésteres hacia reacciones de hidrólisis se ha atribuido a esta misma causa [1, 2]. La comprensión de las diferencias de reactividad de tioésteres y oxoésteres, tiene una importancia relevante en conexión con el mecanismo de acción enzimática de la Coenzima A en sistemas biológicos. Sin embargo, la sistematización de los resultados provenientes del estudio de velocidades de reacción hacia diferentes ataques nucleofílicos en oxoésteres y tioésteres resulta más difícil de realizar, debiendo estudiarse la influencia de tales efectos de deslocalización electrónica no sólo en los reactivos, sino también y especialmente en los estados de transición [3]. Estos efectos de deslocalización electrónica afectan la estructura molecular, tal como ha sido propuesto en estudios recientes llevados a cabo en nuestro grupo de trabajo para el caso de $CF_3C(O)OSC(O)CF_3$ [4] y $CH_3C(O)SCH_3$ [5].

Para especies $XC(O)ZY$, una estructura con simetría local plana del grupo $-C(O)ZY$ da origen a la posibilidad de dos conformaciones distintas, caracterizadas por ángulos diedros $\delta(C(O)-ZY) = 0^\circ$ (conformación *syn*) y $\delta(C(O)-ZY) = 180^\circ$ (conformación *anti*). Existe una extensa comprobación experimental de la preferencia por la primera de estas conformaciones, tanto en compuestos $XC(O)OY$ como en compuestos $XC(O)SY$. Resulta interesante mencionar que para el caso de compuestos

del tipo FC(O)SY, se han encontrado contribuciones importantes de la segunda forma al equilibrio conformacional. Esta mayor estabilidad de la conformación anti en estas especies estaría relacionada con el efecto anomérico, a través de interacciones entre pares libres electrónicos del átomo de azufre ($lp\sigma_s$) y el orbital antienlazante σ_{C-F}^* altamente favorecidas por la alta electronegatividad del átomo de flúor.

Los aportes realizados en este trabajo de tesis de doctorado al estudio de esta problemática apuntaron al análisis estructural y conformacional de las especies ClC(O)OCF₃, CH₃OC(O)SCl y FC(O)SSC(O)CF₃ utilizando técnicas experimentales que permitieron el estudio de la estructura molecular en fase gaseosa y cristalina de dichas sustancias. Además se realizó un estudio teórico de la especie FC(O)SSCH₃.

El comportamiento conformacional encontrado concordó con los resultados esperados, siendo las conformaciones syn las más estables para todas las especies estudiadas. Resulta remarcable los resultados obtenidos para CH₃OC(O)SCl, con una contribución de la forma syn-anti, cercana al 25% a temperatura ambiente, representando la mayor contribución de la forma anti experimentalmente encontrada en compuestos XC(O)SY.

La especie FC(O)SSC(O)CF₃ fue sintetizada por primera vez en el marco de esta tesis de doctorado en un intento de estudiar especies con dos grupos carbonilsulfenilo, uno de ellos del tipo FC(O)S-. Se encontró una conformación mayoritaria de la forma syn-syn, con un aporte de la conformación anti-syn de aproximadamente 13%. Por otra parte, los cálculos teóricos realizados para FC(O)SSCH₃ predicen la presencia de una sola conformación (syn) alrededor del enlace C(sp²)-S, en concordancia con los resultados experimentales previamente reportados [6]. Estos resultados ponen de manifiesto que el valor de ΔG^0 para el equilibrio conformacional syn/anti en especies XC(O)SY no es exclusiva de compuestos sustituidos con X= F. Más aún esta sustitución no necesariamente garantiza la presencia de equilibrio conformacional a temperatura ambiente, tal lo encontrado para FC(O)SCH₃ [7] y ahora confirmado para el caso del disulfuro FC(O)SSCH₃.

En un intento por comprender los factores electrónicos que gobiernan el comportamiento conformacional de especies XC(O)SY se realizó un estudio teórico utilizando cálculos NBO para las moléculas modelo más sencillas de esta familia, del tipo XC(O)SH y HC(O)SY, X= Y= H, F, Cl, Br. Se adelanta un comportamiento

conformacional complejo, con efectos electrónicos de naturaleza no aditiva con la variación de los sustituyentes. Sorprendentemente, los resultados teóricos para especies HC(O)SY prevén que la conformación anti corresponde a la forma más estable.

El estudio de ClC(O)OCF₃ abrió la posibilidad de estudiar el efecto de ambos grupos unidos al enlace carbonilo. Por un lado, la serie de compuestos XC(O)OCF₃, X= H, F y Cl, con simetría molecular C_s, presenta un comportamiento conformacional tal que la conformación syn, con un ángulo diedro $\delta(\text{C(O)}-\text{OC})=0^\circ$, corresponde a la forma más estable. El valor de $\Delta H^0 = H^0_{\text{anti}} - H^0_{\text{syn}}$ para la anterior serie de moléculas es de 1,0 (MP2/TZ2P, IR(gas)) [8], 1,97(5) (matrices) [9] y >3,1 (matrices) kcal mol⁻¹, respectivamente. Por otro lado, pudo estudiarse el rol que ejerce el átomo calcógeno en la conformación molecular mediante la comparación del par de compuestos ClC(O)OCF₃ y ClC(O)SCF₃. Nuevamente ambas moléculas presentan una simetría plana perteneciente al grupo puntual C_s, siendo la forma syn la conformación más estable y la única presente a temperatura ambiente.

19.3.2 Conformación adoptada por compuestos XZZY, Z= O, S

19.3.2.1 Disulfuros, XSSY

La conformación general adoptada por los disulfuros de cadena abierta del tipo XSSY está dada por la orientación gauche de los sustituyentes X e Y, con ángulos diedros $\delta(\text{XS}-\text{SY})$ cercanos a 90°. Rauchfuss y colaboradores [10] reportaron un análisis de las estructuras cristalinas de compuestos de la familia disulfuros que se encuentran depositadas en el Cambridge Structural Data Centre (CSDC) (hasta 1999), encontrando que la gran mayoría de las sustancias presentan ángulos de torsión entre 75° y 90° y distancias de enlace S-S en el rango entre 2,00 y 2,06 Å. Si se excluyen los compuestos en los cuales el enlace disulfuro forma parte de un anillo, no se conocen disulfuros con ángulos diedros iguales a cero. En el otro extremo, solamente existen reportados 3 disulfuros con orientación anti alrededor del enlace S-S, con sustituyentes extremadamente voluminosos, como el disulfuro de bis[tris(trimetilsilil)metilo] [11]. No obstante, para compuestos sustituidos con grupos aun considerados voluminosos, la conformación preferida sigue siendo del tipo

gauche, con un ángulo diedro algo mayor que 90° , como el caso de Bu^tSSBu^t que en fase gaseosa presenta un $\delta(\text{CS}-\text{SC})= 128,3(27)^\circ$ [12].

A efectos de lograr una mejor comprensión acerca de las características mostradas por estos compuestos, conviene realizar un análisis más pormenorizado de las estructuras moleculares reportadas en la literatura para los disulfuros más sencillos, preferiblemente comparando resultados obtenidos para la fase gaseosa, es decir, con las características de sistema tendiente a expresar moléculas libres. Así, las distancias de enlace S-S para los derivados simétricamente sustituidos XSSX , con $\text{X}=\text{H, F, Cl y Br}$, muestra una variación desde $1,890(2) \text{ \AA}$ en FSSF hasta $2,0610(3) \text{ \AA}$ en HSSH . Esta dependencia en la distancia de enlace no puede explicarse por una simple variación de la densidad electrónica debido a la electronegatividad del sustituyente [13]. La explicación aceptada comúnmente refiere a un efecto de hiperconjugación (efecto anomérico) por el cual el par libre centrado formalmente en el átomo de azufre (orbital atómico 3p), está parcialmente deslocalizado dentro del orbital molecular sigma antienlazante del enlace S-X opuesto [14]. Se establecen de esta manera dos enlaces del tipo π ubicados en planos perpendiculares, que conducen a un acortamiento de la distancia de enlace disulfuro y a un alargamiento de la distancia S-X, esta última consecuencia del aumento en la población electrónica del orbital antienlazante $\sigma^*_{\text{S-X}}$. La presencia de un átomo electronegativo, como flúor, favorece la interacción electrónica π que tiende a un acortamiento del enlace S-S. Para el caso de disulfuros simétricos para los cuales X corresponde a un grupo que contiene un átomo de carbono ($\text{X}=\text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{C(O)F, Bu}^t$), la distancia de enlace S-S muestra poca variación, siendo cercana a $2,02 \text{ \AA}$. Para esta familia, el orbital antienlazante corresponde a un orbital $\sigma^*_{\text{S-C}}$, con similar capacidad de aceptar electrones independientemente de la naturaleza del grupo en cuestión.

Los resultados de análisis de población electrónica a partir de cálculos NBO concuerdan con esta descripción. Para el caso del disulfuro más sencillo HSSH , el análisis completo de las interacciones donante \rightarrow aceptor a medida que se varía el ángulo diedro $\delta(\text{HS}-\text{SH})$, muestra que la interacción $\text{lp}_\text{S} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-H}}$ tiene un valor máximo para $\delta(\text{HS}-\text{SH})= 90^\circ$, correspondiente al valor de ángulo diedro para el cual hay un mínimo en la curva de energía electrónica de HSSH . Para el caso más general, disulfuros del tipo XSSY , la importancia relativa de interacciones vecinales $\text{lp}_\text{S} \rightarrow \sigma^*_{\text{S-}}$

X/Y son determinantes para la preferencia conformacional alrededor del enlace S–S (considerando sólo efectos electrónicos)

En la Figura 19.1 se muestra una representación gráfica de los valores de distancias de enlace disulfuro en función del ángulo diedro $\delta(XS-SY)$ para una serie de moléculas para las cuales se conoce sus estructuras en fase gaseosa. Se identifican los puntos correspondientes a las especies mencionadas en la presente discusión. Asimismo se muestran en **negrita** los compuestos estudiados experimentalmente en este trabajo de tesis.

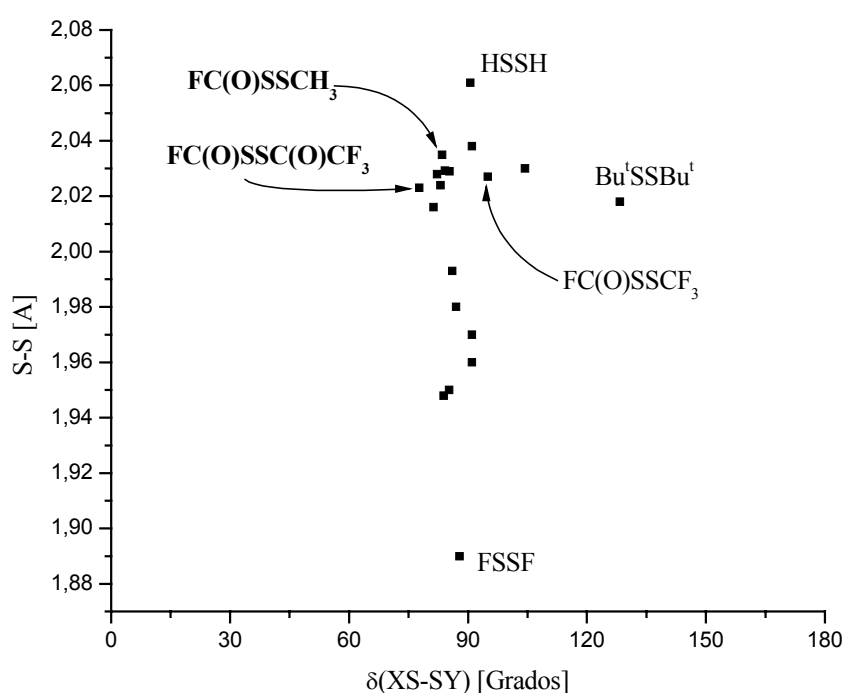


Figura 19.1. Representación de las distancias de enlace S–S vs ángulos diedros XS–SY determinados para disulfuros en fase gaseosa. Se identifican las estructuras que sirven de referencia para la discusión.

En **negrita** aparecen aquellos compuestos estudiados experimentalmente en este trabajo de tesis

Los resultados hallados para **FC(O)SSCH₃** y **FC(O)SSC(O)CF₃** coinciden con la tendencia general encontrada para disulfuros, con distancias de enlace y ángulos diedros de 2,035 (sin refinar), 2,023(3) Å y 83,5(1,5), 77,7(17)°, respectivamente.

19.3.2.2 Peróxidos, XOOY

Si bien para este trabajo de tesis de doctorado, el estudio de compuestos pertenecientes a la familia de los peróxidos se limitó a la especie FC(O)OOCF_3 , pueden mencionarse algunos aspectos relevantes acerca de la conformación y estructura molecular. Se conoce que el comportamiento estructural de compuestos peróxidos es similar al encontrado para el caso de los disulfuros, con una orientación gauche alrededor del enlace O–O. Sin embargo, el valor del ángulo diedro $\delta(\text{XO–OY})$ depende de una manera muy marcada con la naturaleza de los sustituyente X e Y. Oberhammer y colaboradores [15], postularon que los valores de ángulo diedro dependen de la hibridación del átomo central de los grupos X e Y unidos al enlace peróxido. Así, para el caso de híbridos sp^3 , el valor del ángulo diedro es cercano a 120° , mientras que si ambos sustituyentes poseen una hibridación sp^2 , el valor del ángulo diedro es cercano a 85° . No se conocen muchos ejemplos de peróxidos con sustituyentes mixtos, pero se puede suponer que los valores de ángulos podrían ser intermedios. FC(O)OOCF_3 mostró esta tendencia, con un $\delta(\text{CO–OC}) = 111(5)^\circ$, valor intermedio entre los peróxidos simétricamente sustituidos CF_3OOCF_3 ($123(4)^\circ$) [16] y FC(O)OOC(O)F ($83,5(14)^\circ$) [17]. Reforzando esta tendencia, CF_3OONO_2 ; compuesto isoelectrónico con FC(O)OOCF_3 , con un sustituyente sp^3 y otro sp^2 posee un ángulo diedro $\delta(\text{CO–OC}) = 105,1(16)^\circ$ [15].

Desde el punto de vista del grupo FC(O)O– , la conformación adoptada por FC(O)OOCF_3 , corresponde a la forma syn, con un ángulo diedro $\delta(\text{C(O)–OO}) = -2,8^\circ$ (sin refinar).

Por otra parte, FC(O)OOCF_3 permite comparar las características estructurales de peróxidos y disulfuros asimétricamente sustituidos. En efecto, el par $\text{FC(O)OOCF}_3/\text{FC(O)SSCF}_3$ representa el único ejemplo de compuestos asimétricamente sustituidos para los cuales se conocen sus estructuras moleculares en fase gaseosa. La conformación syn del enlace C=O respecto al enlace O–O o S–S es la forma preferida para ambos compuestos. Desde el punto de vista estructural, se observa la tendencia comentada más arriba: mientras los disulfuros sustituidos con grupos que forman enlaces S–C muestran ángulos diedros cercanos a 90° , los peróxidos muestran una dependencia más marcada con la hibridación del átomo de carbono, con un valor comprendido entre aproximadamente 95 y 115 grados para el caso de peróxidos con sustituyentes híbridos sp^2 y sp^3 . Esta tendencia se refleja en la

Tabla 19.1, donde se muestran los valores de ángulo diedro reportados para peróxidos y disulfuros sustituidos con idénticos grupos (todos en fase gaseosa).

Tabla 19.1. Ángulos diedros $\delta(XZ-ZY)$ alrededor de enlaces peróxido ($Z=O$) y disulfuro ($Z=S$) reportados^a para especies $XZZY$ en fase gaseosa, $Z=O$ y S , con idénticos sustituyentes X e Y

	X=H	X=F	X=Cl	X=CH ₃	X=CF ₃	X=C(O)F	X=Bu ^t	X=FC(O)
	Y=H	Y=F	Y=Cl	Y=CH ₃	Y=CF ₃	Y=C(O)F	Y=Bu ^t	Y=CF ₃
Z=O	112(1) [18]	88,1(4) [19]	81,0(1) [20]	135(5) [21]	123(4) [16]	83(1) [17]	166(3) [22]	111(5) [b]
Z=S	90,6(5) [23]	88(2) [24]	85,2(2) [25]	85(4) [26]	104(4) [27]	82(2) [28]	128(3) [12]	95(3) [12]

^a Entre corchetes se dan los números de las referencias correspondientes ^b Este trabajo.

19.3.3 Transferibilidad conformacional en compuestos $XC(O)SSY$

La transferibilidad conformacional entre grupos disulfuros $-SS-$ y sulfenilcarbonílicos $-C(O)S-$ puede estudiarse para el caso de especies que contengan un grupo carbonilo unido al enlace disulfuro formando compuestos del tipo $R-S-S-C(O)-R'$. Una molécula de este tipo puede caracterizarse como un disulfuro (contiene el enlace $S-S$) o bien un compuesto carbonilsulfenílico (contiene un grupo $-C(O)S-$). Los resultados concernientes a la estructura molecular y conformación mostrados en este trabajo de tesis para compuestos de este tipo; el caso de las especies $FC(O)SSCH_3$ y $FC(O)SSC(O)CF_3$, muestran que la conformación preferida energéticamente corresponde a la forma *syn*, con valores de ángulo diedro $\delta(C(O)-SS)$ cercanos a cero grado, mientras que ambos compuestos presentan una orientación *gauche* entre los grupos unidos al enlace disulfuro, con ángulos diedro cercanos al valor $\delta(CS-SC)=90^\circ$. Así, las características conformacionales de ambos grupos son transferidas y no se ven afectadas mutuamente cuando forman parte de una molécula en la que un átomo de azufre forma parte tanto de un enlace disulfuro como del grupo sulfenilcarbonilo.

19.3.4 Influencia del grupo CF_3O- en diferentes entornos conformacionales

Las especies CF_3ONF_2 y CF_3OSO_2Cl estudiadas en este trabajo no pertenecen a las familias de compuestos usualmente estudiadas en nuestro grupo. No obstante, su

estudio resultó interesante a fin de comparar el efecto que ejercen los pares libres electrónicos formalmente localizados en el átomo de oxígeno del grupo $\text{CF}_3\text{O}-$, sobre las propiedades estructurales y conformacionales de especies covalentes simples. A partir de la síntesis de los siguientes compuestos: FC(O)OOCF_3 , ClC(O)OCF_3 , CF_3ONF_2 y $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$, puede estudiarse el rol del grupo $\text{CF}_3\text{O}-$ en diferentes entornos electrónicos: formando parte de un peróxido, unido a un doble enlace carbonilo en una conformación plana, unido a un átomo de nitrógeno con un par libre y formando parte de un grupo sulfonato $-\text{OSO}_2-$ unido a dos dobles enlaces $\text{S}=\text{O}$.

Se mencionó en párrafos anteriores que FC(O)OOCF_3 , ClC(O)OCF_3 tienen un comportamiento conformacional típico de peróxidos y ésteres, respectivamente. El estudio de las especies CF_3ONF_2 y $\text{CF}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$ resultó muy interesante, ya que no existía un estudio experimental sistemático ni una interpretación unificada de los factores que afectan la estructura molecular de especies del tipo $\text{O}-\text{N}$ y $-\text{OSO}_2-$.

La familia de compuestos formalmente derivados de la hidroxilamina, HONH_2 , XONY_2 , ha recibido la atención de varios estudios estructurales, ya que la presencia de un enlace $\text{O}-\text{N}$ permite estudiar la influencia mutua de pares libres de diferente naturaleza localizados en átomos adyacentes de un enlace simple. Este tipo de sistemas es ideal para el estudio del efecto anomérico, que prevé que la conformación adoptada será la resultante de los efectos entre interacciones del tipo $\text{lp}_\text{N} \rightarrow \sigma^*_{\text{O}-\text{X}}$ y $\text{lp}_\text{O} \rightarrow \sigma^*_{\text{N}-\text{Y}}$, con una preferencia hacia una conformación anti entre el par libre del nitrógeno y el enlace $\text{O}-\text{X}$, especialmente en el caso que X e Y sean elementos electronegativos [29]. Sin embargo, deben tenerse en cuenta la presencia de impedimentos estéricos que desestabilizan esta conformación debido a interacciones entre los grupos X e Y.

El estudio de CF_3ONF_2 reveló que la única conformación presente a temperatura ambiente corresponde a la forma syn ($\delta(\text{CO}-\text{N}) = 0^\circ$). Se calculó una segunda forma estable para ángulos diedros $\delta(\text{CO}-\text{N})$ cercanos a 165° denominada “gauche interna” cuya presencia no pudo detectarse experimentalmente. Llama la atención que el análisis cuantitativo de las interacciones electrónicas donante \rightarrow aceptor predice que la forma anti debería ser; por mucho, la conformación preferida de CF_3ONF_2 . Por tanto, deben existir fuertes interacciones estéricas entre los grupos CF_3 y NF_2 que desestabilizan esta forma. Se postula que las más relevantes son aquellas del tipo enlace/enlace entre los enlaces $\text{C}-\text{F}$ y $\text{N}-\text{F}$.

A fin de contrastar esta hipótesis se llevó a cabo un estudio teórico para la molécula modelo FONF₂. Se espera que la conformación resultante sea debida únicamente al interjuego de factores electrónicos, ya que la molécula no presenta impedimentos estéricos. Según cálculos *ab initio* altamente sofisticados, la conformación anti es la forma más estable de FONF₂, especialmente debido a la interacción anomérica $lp_N \rightarrow \sigma_{O-F}^*$. Este estudio eliminó dudas suscitadas recientemente respecto a la preferencia conformacional de esta especie desde un punto de vista teórico [30, 31], restando aún la confirmación experimental de estos resultados.

Por otro lado, el análisis estructural de moléculas del tipo sulfonato XOSO₂Y es un campo de estudio mucho menos consolidado. El conocimiento de la estructura de estos compuestos en fase gaseosa requiere la concurrencia de un conjunto de técnicas experimentales y teóricas. Los estudios confiables de este tipo de sistemas se limitan a tres representantes de la serie, los compuestos con X= F y Cl, Y= F [32] y la especie CH₃OSO₂CF₃ [33], que presentan una orientación gauche entre los grupos X e Y. De manera similar, CF₃OSO₂Cl mostró una orientación gauche entre los grupos CF₃ y Cl, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO-SCl}) = 94(3)^\circ$. Esta orientación es bastante inesperada, puesto que coloca a los enlaces C–O y S=O en una posición casi eclipsada, con un valor de ángulo diedro $\delta(\text{CO-S(O)}) = -21(3)^\circ$. Una estructura similar fue encontrada para CF₃OSO₂Cl en fase cristalina.

Así, mientras para CF₃ONF₂ la presencia de interacciones estéricas debidas al grupo CF₃ desestabiliza la conformación anti $\delta(\text{CO-N:}) = 180^\circ$, este mismo efecto no es tan importante en CF₃OSO₂Cl, que adopta una conformación gauche alrededor del enlace O–S, a pesar del desarrollo de interacciones estéricas de los enlaces C–O y S=O.

19.4 Estructura electrónica y estados catiónicos de especies sulfenilcarbonílicas

19.4.1 Estructura electrónica de la capa de valencia de compuestos FC(O)SY

Se realizaron medidas de espectros fotoelectrónicos (HeI) para las especies FC(O)SCl, FC(O)SSCH₃ y FC(O)SSSC(O)F y se interpretaron los resultados con ayuda de cálculos químico cuánticos. La serie de moléculas elegidas para las medidas,

del tipo FC(O)SY permitió una sistematización de los resultados, especialmente en el caso de los electrones con energías de ionización más bajas.

El orbital ocupado de mayor energía (HOMO) para las tres especies estudiadas corresponde a orbitales moleculares no enlazantes, con una alta contribución del orbital atómico 3p del átomo de azufre, ocupado por un par libre de electrones y centrado en el átomo de azufre. Los valores de energías de ionización verticales correspondientes derivadas para la serie FC(O)SX, X= Cl, SCH₃ y SSC(O)F, fueron 10,7, 9,0 y 10,5 eV, respectivamente.

En los espectros fotoelectrónicos de FC(O)SSCH₃ y FC(O)SSSC(O)F la señal ubicada a menores energías pudo separarse respectivamente en dos y tres bandas, correspondientes a la ionización de electrones ubicados en diferentes átomos de azufre. El orbital HOMO en FC(O)SSCH₃ corresponde al par libre del átomo de azufre unido al grupo metilo, dador de electrones. Para el caso del trisulfuro la energía de ionización más baja se debe a la eyección de electrones provenientes del átomo de azufre central del grupo –SSS–.

El valor de la energía de ionización del átomo de azufre del grupo FC(O)S– mostró ser alto, debido a la resonancia electrónica que estabilizaría dicho orbital. Esta resonancia electrónica es favorecida por la simetría local plana del grupo FC(O)S–, que permite la interacción de los orbitales de simetría π ($lp\pi_F$, $lp\pi_S$ y $\pi_{C=O}$) presentes en el grupo. Para el caso de especies FC(O)– planas, Klapstein reportó [34] que una interacción similar a la anterior, conduce a una fuerte estabilización del orbital $lp\pi_F$ respecto de aquel con simetría σ . En nuestro caso, la diferencia entre ambos fue de 3,2 eV.

19.4.2 Geometría del radical catión en su estado de menor energía

Para la correcta interpretación del espectro de masas de especies que contienen el grupo –C(O)S–, Della Védova y colaboradores [35] calcularon las características energéticas y geométricas del ión formado en el proceso de ionización. Para FC(O)SCl, se encontró una disminución tanto en la barrera de energía potencial para la interconversión de los conformeros como en la diferencia de energía entre ambas formas. La geometría del estado catiónico más estable es similar a la de la molécula

neutra en su estado electrónico fundamental, con simetría C_S y una orientación synperiplanar entre los enlaces C=O y S-Cl.

Sin embargo, la geometría de la especie radical catiónica $FC(O)SSCH_3^+$ sufre un cambio drástico respecto a la de la correspondiente especie neutra. En efecto, el ángulo diedro $\delta(CS-SC)$ de $FC(O)SSCH_3$ pasa de un valor cercano a 80° en la especie neutra (conformación gauche) a una conformación anti en el radical catión ($\delta(CS-SC) = 180^\circ$). Similares cambios estructurales fueron reportados para el caso de los representantes más sencillos HSSH [36] y CH_3SSCH_3 [37, 38] y originan la presencia característica de bandas anchas y poco resultan en el espectro fotoelectrónico de compuestos disulfuros debido a los bajos factores de Franck Condon asociados con transiciones de este tipo [39]. Los aspectos energéticos y estructurales relacionados con enlaces disulfuros en sus formas neutra e ionizada, han sido objeto de diversos estudios ya que representan modelos sencillos en los cuales puede estudiarse mecanismos de tipo óxido-reducción en sistemas biológicos [40] y de plegamiento de proteínas que involucran restos de aminoácidos cisteínicos [41].

Finalmente la estructura calculada para el trisulfuro en su estado catiónico de menor energía $FC(O)SSSC(O)F^+$ presenta uno de los ángulos diedro $\delta(CS-SS) = 180^\circ$, mientras el otro mantiene una orientación tipo gauche.

19.4.3 Estructura electrónica de las capas de carozo atómico para compuestos $XC(O)SCl$, $X = F, Cl$.

La utilización de radiación sincrotrón en un amplio rango de energías fotónicas permitió obtener información relacionada con los niveles electrónicos internos de los compuestos estudiados $FC(O)SCl$ y $ClC(O)SCl$. Para el primero de ellos se estudió la zona de niveles electrónicos 2p de los átomos del tercer período azufre y cloro, y la correspondiente a niveles 1s de los átomos de carbono, oxígeno y flúor. Similarmente, para el caso de $ClC(O)SCl$ se investigaron las transiciones que envuelven a electrones 2p de los átomos de azufre y cloro, y electrones 1s de los átomos de carbono y oxígeno. Se pudo de esta manera analizar transiciones electrónicas que involucran electrones internos localizados en orbitales de los carozos atómicos de los cinco átomos que componen las especies en estudio.

En la Tabla 19.2 se muestran los valores obtenidos a partir de los espectros de rendimiento total de iones (TIY) de FC(O)SCl y ClC(O)SCl, como así también la asignación tentativa para las transiciones energéticas estudiadas.

Tabla 19.2. Transiciones electrónicas (eV) medidas a partir de los espectros de rendimiento total de iones de FC(O)SCl y ClC(O)SCl. Se muestran las asignaciones tentativas propuestas ^a

Electrones de carozo interno	FC(O)SCl	ClC(O)SCl
S 2p	164,0	164,3
	165,3 S 2p _{3/2}	165,7 S 2p _{3/2}
	166,5 S 2p _{1/2}	167,0 S 2p _{1/2}
	167,6	168,3
	≈ 176,1 EI	≈ 177,8 EI
Cl 2p	≈ 206 EI	≈ 211 EI
C 1s	287,4 C 1s → π* _{FCO}	286,4 C 1s → π* _{C=O}
	293,4 C 1s → π* _{FCO}	290,0 C 1s → σ* _{C=O}
	≈ 303 EI	
O 1s	528,5 O 1s → π* _{FCO}	528,2 O 1s → π* _{C=O}
	531,9 O 1s → π* _{FCO}	532,1 O 1s → σ* _{C=O}
	≈ 535,0 EI	≈ 535,3 EI
F 1s	684,0 F 1s → π* _{FCO}	
	687,4	
	≈ 690,5 EI	

^a Energía de ionización

Pudo observarse la presencia de una estructura fina para valores cercanos al umbral de ionización de electrones 2p del átomo de azufre de ambas especies estudiadas. Es probable que algunas de estas señales correspondan a transiciones involucrando acoplamiento de Russell-Sanders en el estado final, característico de transiciones involucrando capas electrónicas L. Es conocido también que la manifestación de fenómenos de autoionización es de ocurrencia habitual cuando se utilizan métodos de barrido de energías fotónicas, como en nuestro caso. La realización de estudios teóricos complementarios que brinden información acerca de posibles estados excitados luego de la excitación de electrones internos puede ayudar a una asignación de bandas más confiable.

Con todo, los valores encontrados para las transiciones electrónicas estudiadas están en el rango de los valores reportados para compuestos carbonílicos y azufrados [42]. Se observa cierta influencia del entorno químico en los valores de energía para las transiciones originadas en el grupo $-C(O)S-$ en ambos derivados estudiados, aunque el estudio de este efecto requiere el análisis de una mayor cantidad de resultados experimentales a fin de discernir una tendencia clara. En este sentido, se han llevado a cabo recientemente experiencias similares a las descritas en los capítulos anteriores para moléculas de la familia de los sulfenilcarbonilo conducentes a lograr una sistematización de los comportamientos encontrados. Se han estudiado las especies $CH_3C(O)SH$, $CH_3OC(O)SCl$, $CH_3C(O)SCH_3$ en el rango de energías 100-1000 eV.

19.4.4 Fragmentación específica de sitio

La primera comprobación experimental de la fragmentación específica de una molécula seguida de la excitación de electrones de carozo interno fue reportada por Eberhardt y colaboradores [43] en 1983 a partir de estudios de irradiación de acetona excitada selectivamente con rayos X en los átomos de carbono no equivalentes. Estos autores encontraron que la fragmentación ocurre alrededor del átomo de carbono excitado, sin que se produzcan rearrreglos o transferencias energéticas en los restantes grados de libertad de la especie. De aquí se deriva el nombre de fragmentación específica de sitio (de ionización). A partir de estos estudios, se sugirió la posibilidad de utilizar irradiación de rayos X capaz de sintonizarse (especialmente radiación sincrotrón) para estimular reacciones químicas o romper selectivamente enlaces de moléculas orgánicas relativamente grandes. Este tipo de procesos ha dado lugar a la representación de la radiación de rayos X como un “escalpelo molecular”, y en vistas de la potencial utilización de este mecanismo en fase gaseosa se han reportado numerosos estudios tendientes al estudio de este fenómeno [44, 45]. Actualmente, se reconoce su utilidad práctica para la modificación estructural de polímeros [46]. Desde un punto de vista básico, la comprensión del fenómeno encierra interesantes cuestiones acerca de los mecanismos de desexcitación electrónica y de fotofragmentación iónica.

La metodología empleada en este trabajo de tesis doctoral tendiente al estudio de este fenómeno en $FC(O)SCl$ y $ClC(O)SCl$, se basó principalmente en la medida de

espectros de masa de tiempo de vuelo en modo coincidencia (PEPICO). Se midieron estos espectros para las energías de transición electrónicas resonantes y para valores de energías fotónicas mayores y menores que el valor de la transición, de manera de discriminar efectos originados en procesos de excitación electrónica resonante. Más aún, el amplio rango utilizado de energías permitió el estudio de electrones de carozos internos de la totalidad de átomos de las moléculas.

El análisis de los espectros PEPICO medidos para FC(O)SCl y ClC(O)SCl muestran que los fragmentos iónicos detectados para las diferentes energías de excitación utilizadas son, en ambos casos, muy similares entre sí. Los cambios encontrados en los espectros PEPICO pueden comprenderse teniendo en cuenta factores como la apertura de nuevos canales de disociación con el aumento de la energía de la radiación incidente. La ausencia de fragmentación específica de sitio encontrada para el caso de las especies FC(O)SCl y ClC(O)SCl parece estar de acuerdo con el siguiente esquema de desexcitación electrónica:

- 1) La relajación de los estados de hueco de carozo procede a partir de un mecanismo de desexcitación Auger normal. Para las energías fotónicas utilizadas, esta desexcitación conduce a la eliminación de dos electrones de niveles de valencia, ó transiciones representadas como KVV (para procesos involucrando electrones C 1s y O 1s) ó LVV (para procesos involucrando electrones S 2p y Cl 2p).
- 2) La estructura molecular plana de las especies en su estado electrónico fundamental favorece la deslocalización electrónica de los electrones de valencia, especialmente aquellos de simetría π , sobre toda la molécula.
- 3) De esta manera, el estado final alcanzado luego del tránsito Auger corresponde a la ionización de electrones de valencia que se encuentran deslocalizado 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.

Los estudios presentados en el Capítulo 16 acerca de la estructura electrónica de valencia de FC(O)SCl respaldan la hipótesis planteada en el punto 2). Un comportamiento similar fue reportado para el caso de la ionización selectiva de electrones de carozo de la molécula $\text{CH}_3\text{OC(O)CN}$ [47] para la cual no se observaron

fenómenos de especificidad de sitio. 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. La ruptura de la conjugación electrónica mediante la separación de los grupos carbonilo y cianuro para la serie $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{CN}$, ($n= 1-3$), conduce a la observación de importantes diferencias en los espectros de masa obtenidos cuando se excitan electrones de carozo de los átomos de carbono y nitrógeno [48].

Como continuación de este trabajo de tesis y a fin de aportar evidencias experimentales tendientes a esclarecer este comportamiento para el caso de compuestos sulfenilcarbonilos, se plantea el estudio de especies que tengan impedida la conjugación electrónica, por ejemplo disulfuros del tipo $-\text{C}(\text{O})\text{SS}-$.

Otro aspecto de interés cuyo estudio será encarado en un futuro cercano está relacionado con la variación de la probabilidad de una transición electrónica de carozo atómico con el estado de polarización de la radiación incidente. En efecto, se conoce que la probabilidad para una transición depende de la orientación relativa del vector de polarización de la radiación incidente y la densidad electrónica máxima del orbital involucrado en el proceso [49]. La radiación sincrotrón presenta un estado de polarización definido. Por tanto debería ser posible la observación de fenómenos de “alineación” o una preferencia hacia la excitación de moléculas en una dada dirección. Sin embargo, debido a la orientación al azar de las moléculas en fase gaseosa, este efecto queda enmascarado, siendo muy difícil de realizar una comprobación experimental de esta preferencia. Se planea para este año un estudio de las especies $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ y $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ –con simetría molecular plana– utilizando radiación sincrotrón y diferentes ángulos del dispositivo de detección de iones.

19.4.5 Fotofragmentación de compuestos $\text{XC}(\text{O})\text{SCl}$, $X= \text{F}, \text{Cl}$ luego de la excitación de electrones internos

19.4.5.1 Iones moleculares altamente cargados. Procesos de atomización

Los espectros PEPICO y PEPIPICO de $\text{FC}(\text{O})\text{SCl}$ y $\text{ClC}(\text{O})\text{SCl}$ mostraron la presencia de fuertes señales correspondientes a iones atómicos (C^+ , O^+ , S^+ , Cl^+ y F^+) en todo el rango de energías estudiado, revelando la existencia de procesos que

involucran iones moleculares altamente cargados y/o canales de disociación que envuelven la participación de varios 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.

En los espectro de coincidencia medidos para ambas sustancias, la señal que corresponde a la relación $m/z = 16$ a.m.u./q puede contener aportes tanto de iones O^+ como de iones S^{2+} . Asimismo, los espectro PEPICO revelan la presencia de una coincidencia entre iones con una relación m/z 16 y 28 a.m.u./q. La segunda de estas señales puede asignarse unívocamente al ión CO^+ , por tanto, la primera de ellas *debe* originarse por el arribo de un ión S^{2+} . Se tiene así la comprobación de la presencia de un ión molecular con una carga de al menos +3.

Por otro lado, en los espectros PEPICO de $CIC(O)S$ obtenidos para regiones de excitación electrónica 1s de los átomos de carbono y oxígeno, se detectó la presencia del ión Cl^{2+} . En los espectros correspondientes de dobles coincidencias se observaron señales de intensidad media para las dobles coincidencias Cl^{2+}/S^+ y Cl^{2+}/Cl^+ . Nuevamente, 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.

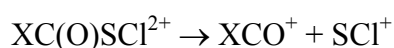
Como continuación de estos estudios se planea expandir el rango de energías a fin de estudiar el nivel 1s del átomo de azufre del grupo $-C(O)S-$. El valor típico de energía de ionización para electrones situados en este nivel es de aproximadamente 2470 eV. Las líneas de luz utilizadas en este trabajo de tesis de doctorado (TGM y SGM) no permiten alcanzar estos valores de energía, por lo que debe recurrirse al uso

de una tercera línea de luz, conocida en el LNLS como SXS (Soft X-ray Spectroscopy) que abarca el rango de energías entre 790 y 4000 eV. Con la utilización de esta línea se espera lograr una comprensión de mecanismos de disociación del tipo cascada coulombica y de fenómenos de atomización originados a partir de la ionización de los electrones de carozo más internos de este tipo de moléculas.

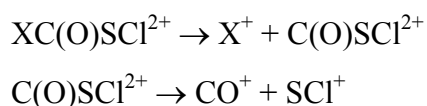
19.4.5.2 Mecanismos de fotofragmentación

Mediante el análisis de las diferentes tipos de proyecciones temporales, de las formas y pendientes de señal de coincidencia de espectros PEPIICO, y de su comparación con mecanismos modelos de disociación iónica, fue posible la identificación de varios canales de disociación comunes de los iones doblemente cargados FC(O)SCI^{2+} y ClC(O)SCI^{2+} .

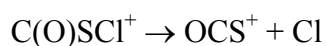
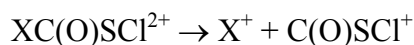
En ambos casos se observó la presencia de un mecanismo de disociación de dos cuerpos a partir de la ruptura del enlace C–S, evidenciada por la aparición de los iones FCO^+ ó ClCO^+ en coincidencia con SCI^+ para FC(O)SCI ó ClC(O)SCI , respectivamente. Este esquema puede representarse por la reacción:



Asimismo fueron identificados mecanismos de disociación de tres cuerpos. Se observa un esquema de reacciones de disociación secuencial que da cuenta de la aparición de los iones CO^+ y SCI^+ en coincidencia. Este esquema es conocido como “Separación de Cargas Diferida” que puede representarse como:

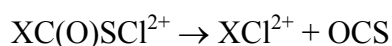


El mecanismo de disociación secuencial referido como “Decaimiento Secundario” también fue observado en los espectros PEPIICO de ambas sustancias para las coincidencias entre los iones F^+ ó Cl^+ y SCO^+ para FC(O)SCI ó ClC(O)SCI , según corresponda:

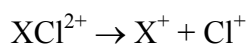


Tal vez el resultado más relevante que aporta el estudio de dinámica de fotodisociación iónica presentados en este trabajo de tesis corresponda a la proposición de un nuevo mecanismo de fotodisociación. En efecto, el análisis del espectro PEPIPICO de FC(O)SCI muestra la presencia de un par de coincidencias de alta intensidad entre los pares de iones F^+/Cl^+ y CO^+/S^+ . La aparición de estas señales no pueden explicarse aludiendo a la ocurrencia de los canales de disociación del tipo secuencial o concertados típicos en este tipo de estudios [50, 51]. Asimismo, posteriores estudios llevados a cabo para ClC(O)SCI mostraron la presencia de señales de coincidencia equivalentes ($^{35}\text{Cl}^+/\text{Cl}^+$ y CO^+/S^+), que tampoco pudieron ser explicadas refiriendo la ocurrencia de dichos mecanismos.

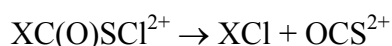
El mecanismo de disociación propuesto consiste en proceso de tres cuerpos en el cual interviene un rearrreglo de enlaces en el ión molecular seguido de una separación de cargas. Así, un primer paso del proceso consistiría en un rearrreglo del tipo:



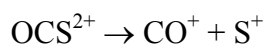
El segundo paso consistiría en la ruptura del ión doblemente cargado o la separación de cargas:



También se postula la posibilidad que el mismo rearrreglo conduzca a la permanencia de la carga positiva sobre el otro fragmento iónico formado [52]:



Con una separación de carga final del tipo:



Se acepta comúnmente que los procesos de separación de carga son aquellos que dominan el aspecto energético de las reacciones de disociación secuenciales. De esta manera, se predice que un mecanismo como el propuesto en los pasos anteriores conducirá a una coincidencias entre los iones que resultará equivalente a la obtenida en un proceso de disociación de dos cuerpos o de separación de cargas diferida, con una pendiente cercana al valor -1 y una dispersión pequeña de energías. Ambas características fueron experimentalmente observadas entre las coincidencias antes mencionadas. El nombre propuesto para este nuevo mecanismo de disociación es “Separación de cargas luego de un rearrreglo de iones”.

19.5 Referencias

- [1] Castro, E. A., Kinetics and Mechanisms of Reactions of Thiol, Thiono, and Dithio Analogues of Carboxylic Esters with Nucleophiles. *Chem. Rev.* **1999**, 99, (12), 3505-3524.
- [2] El-Assar, A. M. M.; Nash, C. P.; Ingraham, L. L., Infrared and Raman spectra of S-methyl thioacetate: toward an understanding of the biochemical reactivity of esters of coenzyme A. *Biochem.* **1982**, 21, (8), 1972-1976.
- [3] Yang, W.; Drueckhammer, D. G., Understanding the Relative Acyl-Transfer Reactivity of Oxoesters and Thioesters: Computational Analysis of Transition State Delocalization Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, (44), 11004-11009.
- [4] Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Hermann, A.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Trifluoroacethylsulfenyl Trifluoroacetate, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{-S-O-C}(\text{O})\text{CF}_3$, a Novel Compound with a Symmetrically Substituted S-O bond. Synthesis, Spectroscopic Characterizations, and Quantum Chemical Calculations. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, (22), 5699-5705.
- [5] Della Védova, C. O.; Romano, R. M.; Oberhammer, H., Gas Electron Diffraction Analysis on S-Methyl Thioacetate, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SCH}_3$. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, (16), 5395-5398.
- [6] Della Védova, C. O., On the Transferability of Conformation in $\text{FC}(\text{O})\text{S}$ -containing Compounds: conformation and Properties of Methylfluorocarbonyl Disulphide $\text{FC}(\text{O})\text{SSCH}_3$. *Spectrochim. Acta* **1991**, 47A, (11), 1619-1626.

- [7] Della Védova, C. O., Spectroscopic properties of methyl thiofluoroformate, FC(O)SCH_3 . *J. Raman Spectrosc.* **1989**, 20, 483-488.
- [8] Wallington, T. J.; Schneider, W. F.; Sehested, J.; Bilde, M.; Platz, J.; Nielsen, O. J.; Christensen, L. K.; Molina, M. J.; Molina, L. T.; Wooldridge, P. W., Atmospheric Chemistry of HFE-7100 ($\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$): Reaction with OH Radicals, UV Spectra and Kinetic Data for $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\cdot$ and $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{O}_2\cdot$ Radicals, and the Atmospheric Fate of $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_2\text{O}\cdot$ Radicals. *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, (44), 8264-8274.
- [9] Hermann, A.; Trautner, F.; Gholivand, K.; von Ahsen, S.; Varetto, E. L.; Della Védova, C. O.; Willner, H.; Oberhammer, H., Structures and Conformations of Trifluoromethyl Fluoroformate and Perfluorodimethyl Carbonate. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (16), 3979-3985.
- [10] Breitzer, J. G.; Smirnov, A. I.; Szczepura, L. F.; Wilson, S. R.; Rauchfuss, T. B., Redox properties of $\text{C}_6\text{S}_8\text{n-}$ and $\text{C}_3\text{S}_5\text{n-}$ ($n = 0, 1, 2$): stable radicals and unusual structural properties for C-S-S-C bonds. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, (7), 1421-1429.
- [11] Ostrowski, M.; Jeske, J.; Jones, P. G.; du Mont, W. W., Properties of chalcogen-chalcogen bonds. XVII. Di- and trisulfides with sterically congested alkyl substituents: the first trans-dialkyl disulfide. *Chem. Ber.* **1993**, 126, (6), 1355-1359.
- [12] Hermann, A.; Ulic, S. E.; Della Védova, C. O.; Mack, H. G.; Oberhammer, H., Vibrational spectra and structures of halogencarbonyl alkyldisulfanes XC(O)SSR with $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ and $\text{R} = \text{CF}_3, \text{CH}_3$. *J. Fluorine Chem.* **2001**, 112, 297-305.
- [13] Alleres, D. R.; Cooper, D. L.; Cunningham, T. P.; Gerratt, J.; Karadakov, P. B.; Raimondi, M., Bonding in YXXY Dihalides and Dihydrides of Dioxygen and Disulfur. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, 91, (19), 3357-3362.
- [14] Steudel, R.; Drozdova, Y.; Miaskiewicz, K.; Hertwig, R. H.; Koch, W., How unstable are thiosulfoxides? An ab initio MO study of various disulfanes RSSR ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}, \text{All}$), their branched isomers R_2SS , and the related transition states. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (8), 1990-1996.
- [15] Kopitzky, R.; Willner, H.; Mack, H.-G.; Pfeiffer, A.; Oberhammer, H., IR and UV Absorption Cross Sections, Vibrational Analysis, and the Molecular Structure of Trifluoromethyl Peroxynitrate, CF_3OONO_2 . *Inorg. Chem.* **1998**, 37, (24), 6208-6213.

-
- [16] Marsden, C. J.; Bartell, L. S.; Diodati, F. P., Electron diffraction study of the molecular structure of bis(trifluoromethyl)peroxide. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, (2), 253-262.
- [17] Mack, H.-G.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H., Bis(fluorocarbonyl) Peroxide; an Unusual Molecular Structure. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, (9), 1145-1146.
- [18] Koput, J., On the r^0 structure and the torsional potential function of hydrogen peroxide. *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, 115, (2), 438-441.
- [19] Hedberg, L.; Hedberg, K.; Eller, P. G.; Ryan, R. R., Dioxygen difluoride: electron diffraction investigation of the molecular structure in the gas. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (2), 232.
- [20] Birk, M.; Friedl, R. A.; Cohen, E. A.; Pickett, H. M.; Sander, S. P., The rotational spectrum and structure of chlorine peroxide. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, (11), 6588-6597.
- [21] Hass, B.; Oberhammer, H., Gas-phase structure of dimethyl peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, (21), 6146-6149.
- [22] Käss, D.; Oberhammer, H.; Brandes, D.; Blaschette, A., Peroxo compounds. Part XVI. Electron diffraction investigation of the molecular structures of di-*t*-butyl peroxide $\text{Me}_3\text{COOCMe}_3$ and bis(trimethylsilyl) peroxide $\text{Me}_3\text{SiOOSiMe}_3$. *J. Mol. Struct.* **1977**, 40, (1), 65-75.
- [23] Winnewisser, G.; Winnewisser, M.; Gordy, W., Millimeter-Wave Rotational Spectrum of HSSH and DSSD. I. Q Branches. *J. Chem. Phys.* **1968**, 49, (8), 3465-3478.
- [24] Marsden, C. J.; Oberhammer, H.; Losking, O.; Willner, H., The geometric structures of the disulphur difluoride isomers: an experimental and ab initio study. *J. Mol. Struct.* **1989**, 193, 233-245.
- [25] Marsden, C. J.; Brown, R. D.; Godfrey, P. D., Microwave spectrum and molecular structure of disulphur dichloride, S_2Cl_2 . *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 399-401.
- [26] Yokozeki, A.; Bauer, S. H., Structures of dimethyl disulfide and methyl ethyl disulfide, determined by gas-phase electron diffraction. A vibrational analysis for mean square amplitudes. *J. Phys. Chem.* **1976**, 80, (6), 618-625.

- [27] Marsden, C. J.; Beagley, B., Molecular structure of bis(trifluoromethyl)disulphide by gas electron diffraction. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1981**, 2, 2213-2221.
- [28] Mack, H.-G.; Della Védova, C. O.; Oberhammer, H., Geometric structure and conformation of bis(fluorocarbonyl) disulfide, FC(O)SSC(O)F. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, (23), 9215-9217.
- [29] Reed, A. E.; von Ragué Schleyer, P., The Anomeric Effect with Central Atoms Other Than Carbon. 2. Strong Interactions between Nonbonded Substituents in Mono- and Polyfluorinated First- and Second-Row Amines, $F_nAH_mNH_2$. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, (22), 3969-3987.
- [30] Olsen, J. F.; O'Connor, D.; Howell, J. M., AB-initio studies of N-O-F compounds. Internal rotation in hydroxylamine and its fluorinated derivatives. *J. Fluorine Chem.* **1978**, 12, (3), 179-191.
- [31] Antoniotti, P.; Grandinetti, F., A computational investigation on the mechanism of the reaction between O(1D) and NF_3 . *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 366, (5-6), 676-682.
- [32] Aubke, F.; Casper, B.; Müller, H. S. P.; Oberhammer, H.; Willner, H., Vibrational spectra and gas phase structures of fluorine fluorosulfate (FOSO₂F) and chlorine fluorosulfate (ClOSO₂F). *J. Mol. Struct.* **1995**, 346, 111-120.
- [33] Trautner, F.; Ben Altabef, A.; Fernández, L. E.; Varetti, E. L.; Oberhammer, H., Gas phase structure of methyl trifluoromethanesulfonate, $CH_3OSO_2CF_3$, and conformational properties of covalent sulfonates. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, (13), 3051-3055.
- [34] Klapstein, D., The He(I) photoelectron spectra of some conjugated carbonyl acetylene compounds, $HCCC(O)X$, X = H, F, Cl, OH, CH_3 . *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1987**, 42, (2), 149-160.
- [35] 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.
- [36] Boyd, D. B., Conformational dependence of the electronic energy levels in disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, (25), 8799-8804.

-
- [37] Li, W. K.; Chiu, S. W.; Ma, Z. X.; Liao, C. L.; Ng, C. Y., Adiabatic ionization energy of CH_3SSCH_3 . *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, (11), 8440-8444.
- [38] Chiang, S. Y.; Ma, C. I.; Shr, D. J., Dissociative photoionization of CH_3SSCH_3 in the region of 8-25 eV. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, (18), 9056-9063.
- [39] Butler, J. J.; Baer, T.; Evans, S. A., Energetics and Structures of Organosulfur Ions: $\text{CH}_3\text{SSCH}_3^+$, CH_3SS^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}^+$, and CH_2SH^+ . *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, (11), 3451-3455.
- [40] Beinert, H., A tribute to sulfur. *Eur. J. Biochem.* **2000**, 267, 5657-5664.
- [41] Wedemeyer, W. J.; Welker, E.; Narayan, M.; Scheraga, H. A., Disulfide Bonds and Protein Folding. *Biochem.* **2000**, 39, (15), 4207-4216.
- [42] Ishii, I.; Hitchcock, A. P., The oscillator strengths for C1s and O1s excitation of some saturated and unsaturated organic alcohols, acids and esters. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1988**, 46, (1), 55-84.
- [43] Eberhardt, W.; Sham, T. K.; Carr, R.; Krummacher, S.; Strongin, M.; Weng, S. L.; Wesner, D., Site-Specific Fragmentation of Small Molecules Following Soft-X-Ray Excitation. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 50, (14), 1038-1041.
- [44] Hanson, D. M., Chemistry Induce by Core Electron Excitation. *Adv. Chem. Phys.* **1990**, 77, 1-38.
- [45] Ibuki, T.; Okada, K.; Gejo, T.; Saito, K., K shell excitations of some organic molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1999**, 101-103, 149-154.
- [46] Tanaka, K.; Sako, E. O.; Ikenaga, E.; Isari, K.; Sardar, S. A.; Wada, S.; Sekitani, T.; Mase, K.; Ueno, N., Control of chemical reactions by core excitations. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 119, (2-3), 255-266.
- [47] Ibuki, T.; Okada, K.; Saito, K.; Gejo, T., Molecular size effect on the site-specific fragmentation of N and O K shell excited CH_3OCOCN and $\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CN}$ molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2000**, 107, (1), 39-47.
- [48] 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 $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$ ($n = 0-3$). *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (41), 8444-8448.
- [49] Mocellin, A.; Marinho, R. R. T.; Coutinho, L. H.; Burmeister, F.; Wiesner, K.; Naves de Brito, A., Polarization dependent effects in photo-fragmentation dynamics of free molecules. *Chem. Phys.* **2003**, 289, (1), 163-174.

-
- [50] Eland, J. H. D., The dynamics of three-body dissociations of dications studied by the triple coincidence technique PEPIPICO. *Mol. Phys.* **1987**, 61, 725.
- [51] Simon, M.; Lebrun, T.; Martins, R.; de Souza, G. G. B.; Nenner, I.; Lavollee, M.; Morin, P., Multicoincidence mass spectrometry applied to hexamethyldisilane excited around the silicon 2p edge. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, (20), 5228-5237.
- [52] Hsieh, S.; Eland, J. H. D., A charge exchange model of sequential fragmentation applied to dissociative double ionization of hydrazoic acid and halogen azides. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, (3), 1006-1012.