

**EFFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LA FORMACIÓN DE IONES
CARACTERÍSTICOS EN LOS ESPECTROS DE MASAS DE DERIVADOS DE LA
N-(2-FURILMETIL)ANILINA**

EDUARDO ALFONSO SOLANO ESPINOZA

Químico

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE CROMATOGRFÍA, CIBIMOL
BUCARAMANGA**

2005

**EFFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LA FORMACIÓN DE IONES
CARACTERÍSTICOS EN LOS ESPECTROS DE MASAS DE DERIVADOS DE LA
N-(2-FURILMETIL)ANILINA**

EDUARDO ALFONSO SOLANO ESPINOZA

Químico

**Trabajo de grado presentado como requisito
parcial para optar el título de Magister en Química**

Directores:

Elena E. Stashenko, Química, Ph.D.

Jairo R. Martínez, Químico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS, ESCUELA DE QUÍMICA
LABORATORIO DE CROMATOGRFÍA, CIBIMOL
BUCARAMANGA**

2005

TÍTULO: EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LA FORMACIÓN DE IONES CARACTERÍSTICOS EN LOS ESPECTROS DE MASAS DE DERIVADOS DE LA N-(2-FURILMETIL)ANILINA*.

Autor: Eduardo Alfonso Solano Espinoza**

Palabras claves: N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas, espectrometría de masas EI, disociación del enlace C-N, efectos de sustituyente, energías de ionización, energías de aparición, energías de reacción, HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p).

Se analizaron seis N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas por espectrometría de masas de ionización por electrones (EI). Los iones complementarios $[C_5H_5O]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$ se registran en todos sus espectros de masas. El primer ion constituye el pico de base. Se calcularon, a los niveles de teoría B3LYP/6-31G** y HF/6-31G**, los potenciales de ionización de las moléculas, los potenciales de aparición y las energías críticas para los procesos que conducen a la formación de $[C_5H_5O]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$; suponiendo estructuras que provienen de disociaciones del enlace C-N de los iones moleculares. Para ambos casos, se demostró la validez de un enfoque cinético de los espectros de masas, propuesto en la década de los 60, según el cual, era posible obtener los coeficientes relativos de velocidad de disociación de los iones moleculares, a partir de relaciones de intensidades de ciertos iones, utilizando las energías críticas como una aproximación a las barreras energéticas. Se estudió el efecto de sustituyente sobre las velocidades de reacción y se establecieron los factores termodinámicos que afectan la reactividad del ion molecular hacia una u otra disociación. Además se realizaron cálculos semi-empíricos PM3 sobre un mecanismo de reacción propuesto para la isomerización y fragmentación del ion molecular, mediante el cual explica la generación de $[C_5H_5O]^+$ en espectros de masas tomados a bajas energías de electrones.

* Trabajo de investigación

** Facultad de Ciencias. Postgrado en Química. Directores: Elena E. Stashenko y Jairo R. Martínez, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

TITLE: SUBSTITUENT EFFECTS ON CHARACTERISTIC IONS FORMATION IN THE MASS SPECTRA OF N-(2-FURYLMETHYL)ANILINE DERIVATIVES^{*}.

Author: Eduardo Alfonso Solano Espinoza^{**}

Word keys: 4-substituted N-(2-furylmethyl)anilines, EI mass spectrometry, C–N bond dissociation, substituent effects, ionization energies, appearance energies, critic energies, HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p).

Six 4-substituted N-(2-furylmethyl)anilines were analyzed by EI mass spectrometry. Complementary ions $[C_5H_5O]^+$ and $[M - C_5H_5O]^+$ were observed in all mass spectra. The former ion is the base peak. Molecule ionization energies and appearance, and critic energies for the processes which originate $[C_5H_5O]^+$ and $[M - C_5H_5O]^+$ were calculated at levels of theory HF/6-31G(d,p) and B3LYP/6-31G(d,p), assuming that they have come from C–N bond dissociation of molecular ions. For both cases, we have demonstrated the validity of a mass spectra kinetic approach, which was proposed in 1960 years, in order to obtain relative rate coefficients of dissociation from ratios of some ion intensities. For this goal the critic energies were used rather than activation energies. Substituent effects on the reaction rates were studied and the thermodynamic factors governing molecular ion reactivity were established. In addition, PM3 semi-empirical calculations were performed on a reaction mechanism proposed for isomerization and fragmentation of molecular ion, which explains the ion $[C_5H_5O]^+$ formation in mass spectra at low electron energies.

^{*} Investigation work

^{**} Science Faculty. Graduated Chemistry School. Directed by: Elena Stahshenko and Jairo Martínez, Chemistry School, Industrial University of Santander, Bucaramanga, Colombia.

LISTA DE ACRÓNIMOS

%RA	<i>Relative Abundance</i> (Porcentaje de abundancia relativa en espectros de masas normalizados)
%TIC	<i>Total Ion Current</i> (Porcentaje de la corriente iónica total)
AE	<i>Appearance Energy</i> (Potencial de aparición)
B3LYP	<i>Becke 3 Term, Lee Yang, Parr</i> (Un método híbrido DFT)
B3P86	Un método híbrido DFT
CA	Complejo activado
D o DE	<i>Dissociation Energy</i> (Energía de disociación)
DFT	<i>Density Functional Theory</i> (Teoría de los funcionales de densidad)
DMSO	Dimetilsulfóxido
E₀	Energía de reacción en la fragmentación de un ion molecular
EA	<i>Electron Affinity</i> (Afinidad electrónica)
E_a	Energía de activación
EE	<i>Even-Electron</i> (Especies moleculares con número par de electrones)
EI	<i>Electron Ionization</i> (Ionización por impacto de electrones)
F⁺	Ion-fragmento
HF	Hartree-Fock
HOMO	<i>High Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular ocupado de máxima energía)
HRGC/MSD	<i>High Resolution Gas Chromatography / Mass Selective Detector</i> (Cromatografía de gases de alta resolución acoplada a detector selectivo de masas)

I o IE	<i>Ionization Energy</i> (Potencial de ionización)
IE_{ad}	Potencial de ionización adiabático
IE_v	Potencial de ionización vertical
LFER	<i>Linear Free Energy Relationships</i> (Relaciones lineales de energía libre)
M	Molécula
<i>m/z</i>	Relación masa – carga
M⁺	Ion molecular
MNDO	<i>Modified Neglect of Diatomic Overlap</i> (“Desprecio del solapamiento diatómico modificado”. Un método semiempírico)
MP2	<i>Moller – Plesset 2nd-order</i> (“Moller-Plesset de 2º orden”. Un método <i>ab initio</i> que incluye correlación electrónica y se basa en la teoría de perturbaciones)
OE	<i>Odd-Electron</i> (Especies moleculares con número impar de electrones)
PES	<i>Potential Energy Surface</i> (Superficie de energía potencial)
PM3	<i>Parameterization Method Three</i> (Método paramétrico 3. Un método semiempírico)
RHF	<i>Restricted Hartree-Fock</i> (Método <i>ab initio</i> para sistemas singuletes)
RRKM/QET	<i>Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus / Quasi-equilibrium Theory</i> (Teoría de cuasiequilibrio de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)
STP	<i>Standard Temperature Pressure</i> (Presión y temperatura estándar)

TS

Transition State (Estado de transición)

UHF

Unrestricted Hartree-Fock (Método *ab initio* que aplica diferentes funciones espaciales a electrones con diferente espín)

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. MARCO TEÓRICO	21
1.1 EL ESPECTRO DE MASAS. INTRODUCCIÓN	21
1.1.1 Formación del espectro de masas por ionización con electrones	21
1.1.2 Estabilidad de los productos de fragmentación.	24
1.1.3 Enfoque de la localización de la carga	27
1.2 TEORÍA ESTADÍSTICA DE LAS VELOCIDADES DE FRAGMENTACIÓN EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS.	30
1.3 EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LAS FUNCIONES P(E) Y K(E)	37
1.3.1 Efectos sobre P(E).	37
1.3.2 Efectos sobre k(E)	37
1.4 EFECTOS DE SUSTITUYENTE EN REACCIONES TERMALIZADAS. RELACIONES ESCTRUCTURA-REACTIVIDAD	39
1.4.1 Algunos principios de reactividad orgánica (fisicoquímica orgánica)	39
1.4.2 Relaciones lineales de energía libre.	43
2 ESTADO DEL ARTE	48
2.1 EFECTOS DE SUSTITUYENTE EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS	48
2.2 USOS DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS	53
2.2.1 Formación del ion bencilo vs formación del ion tropilio a partir del ion molecular de tolueno	54
2.2.2 Isomerización y fragmentación de los iones de metilfuranos y piranos en fase gaseosa	56

2.2.3	Comentarios sobre la confiabilidad de algunos de los métodos de química computacional ³¹	58
3	PARTE EXPERIMENTAL	60
3.1	ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE LAS N-(2-FURILMETIL)ANILINAS 4-SUSTITUIDAS	60
3.2	DETALLES COMPUTACIONALES	61
3.3	CÁLCULO DE MAGNITUDES TERMOQUÍMICAS	62
3.3.1	Potenciales de ionización	62
3.3.2	Potenciales de aparición y energías de reacción	63
3.3.3	Calores de formación	63
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
4.1	GENERALIDADES DE LOS ESPECTROS DE MASAS Y EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LAS ABUNDANCIAS DE IONES CARACTERÍSTICOS	65
4.1.1	Iones-fragmento $[M - RC_6H_4NH]^+$ (iones d, $m/z = 81$)	70
4.1.2	Iones-fragmento $[M - C_5H_5O]^+$ (iones d ₁)	74
4.1.3	Iones-fragmento $[M - H]^+$ (iones a)	76
4.1.4	Otros iones-fragmento	79
4.2	EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE MAGNITUDES TERMOQUÍMICAS CALCULADAS	80
4.2.1	Potenciales de ionización de las moléculas <u>1</u> – <u>6</u> y calores de formación de los iones moleculares	80
4.2.2	Potenciales de aparición y E_0 de los iones-fragmento $[M - RC_6H_4NH]^+$ (iones d)	86
4.2.3	Potenciales de aparición y E_0 de los iones-fragmento $[M - C_5H_5O]^+$ (iones d ₁)	92
4.2.4	Relaciones termoquímicas entre los iones complementarios $[M - RC_6H_4NH]^+$ (d _α) y $[M - C_5H_5O]^+$ (d _{1α})	95
4.2.5	Potenciales de aparición y E_0 de los iones-fragmento $[M - H]^+$ (iones a)	101
4.3	EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LAS VELOCIDADES UNIMOLECULARES DE DISOCIACIÓN	103

4.3.1	Significado fisicoquímico de $\log Z/Z_0$ en espectros de masas EI de 40.2 y 69.9 eV.	104
4.3.2	$[M - RC_6H_4NH]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$ en espectros de masas EI de 40.2 y 69.9 eV. Ruptura heterolítica vs ruptura homolítica del enlace C–N.	110
4.4	CAPACIDAD DE PREDICCIÓN DE LAS RELACIONES VELOCIDAD-EQUILIBRIO	114
4.5	ISOMERIZACIÓN Y FRAGMENTACIÓN DE LOS IONES MOLECULARES DE LAS N-(2-FURILMETIL)ANILINAS 4-SUSTITUIDAS.	117
4.5.1	Planteamiento del mecanismo de reacción	117
4.5.2	Significado fisicoquímico de $\log Z/Z_0$ (ion d) en espectros de masas EI de bajas energías de electrones.	119
4.5.3	Evaluación del mecanismo de reacción	122
	CONCLUSIONES	124
	RECOMENDACIONES	126
	REFERENCIAS	127
	ANEXOS	132

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Valores de las constantes electrónicas de sustituyente.	44
Tabla 2. Espectros de masas EI de los compuestos <u>1</u> – <u>6</u> , usando electrones de 69.9 eV.	66
Tabla 3. Espectros de masas EI de los compuestos <u>1</u> – <u>6</u> , usando electrones de 40.2 eV.	67
Tabla 4. Espectros de masas EI de los compuestos <u>1</u> – <u>6</u> , usando electrones de 15.2 eV.	67
Tabla 5. Espectros de masas EI de los compuestos <u>1</u> – <u>6</u> , usando electrones de 9.6 eV.	68
Tabla 6. Espectros de masas EI de los compuestos <u>1</u> – <u>6</u> , usando electrones de 7.8 eV.	68
Tabla 7. Iones-fragmento característicos en los espectros de masas EI de 69.9 eV de los compuestos <u>1</u> – <u>6</u> (% TIC)	68
Tabla 8. Log Z/Z_0 a diferentes energías de electrones para los iones fragmento representados en el Esquema 7 .	71
Tabla 9. Pendientes (ρ) y r^2 entre los valores de log Z/Z_0 (iones a y d) y los parámetros de sustituyente σ y σ^+ .	74
Tabla 10. Energías de ionización calculadas para las N(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas (<u>1</u> – <u>6</u>).	82
Tabla 11. Abundancias de iones moleculares de <u>1</u> – <u>6</u> en % TIC ($[M]^+$) y calores de formación de las moléculas <u>1</u> – <u>6</u> y de sus respectivos iones moleculares.	83

Tabla 12. Potenciales de aparición, AE, y energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - RC_6H_4NH]^+$ (iones d), calculados mediante los niveles de teoría HF/6-31G** y B3LYP/6-31G**	89
Tabla 13. Potenciales de aparición, AE, y energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - C_5H_5O]^+$, calculados mediante los niveles de teoría HF/6-31G** y B3LYP/6-31G**.	93
Tabla 14. Otras cantidades termoquímicas de interés en las fragmentaciones de los iones moleculares de 1 – 6 , que conducen a los productos complementarios d_a y d_{1a} .	98
Tabla 15. AE, y E_0 , para los iones $[M - H]^+$, calculados mediante los niveles de teoría HF/6-31G** y B3LYP/6-31G**.	102
Tabla 16. Pendientes, intercepto sobre el eje y, y factores de correlación entre $\log Z/Z_0$ y $\Delta E_0 = E_0 - E_0^0$, para los iones d_a y d_{1a} .	109
Tabla 17. Valores teóricos y experimentales de $\log Z$ (ion d) y $\log Z$ (ion d₁).	116
Tabla 18. Valores teóricos y experimentales de Z (ion d) = $[M - RC_6H_4NH]^+ / [M]^{++}$ y Z (ion d₁) = $[M - C_5H_5O]^+ / [M]^+$.	116
Tabla 19. Energías de activación PM3 a 0K para la isomerización y fragmentación de los iones moleculares de las N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas (1 – 6).	119

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Generalidades de la espectrometría de masas. A. Esquema del equipo.	
B. Aspecto general de un espectro de masas.	23
Figura 2. Relaciones termoquímicas para una fragmentación del ion molecular, $ABCD^{+}$, en espectrometría de masas.	25
Figura 3. Relaciones entre $P(E)$ y $k(E)$ para descomposiciones unimoleculares en el espectrómetro de masas.	34
Figura 4. Modelo geométrico que proporciona una base para el entendimiento de los efectos de sustituyente sobre la energía y la estructura del estado de transición.: A. Hammond y B. anti-Hammond	42
Figura 5. Superficie de energía potencial para la pérdida de H a partir del ion molecular del tolueno determinada mediante cálculos <i>ab initio</i> .	55
Figura 6 Perfiles de energía MNDO para la isomerización y fragmentación de 16 y 22 .	57
Figura 7. N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas.	60
Figura 8. Gráficos de $\log Z/Z_0$ (ion d), a una energía de electrones de 9.6 eV, frente a: A. σ y B. σ^+ y de $\log Z/Z_0$ (ion d), a una energía de electrones de 69.9 eV, frente a: C. σ y D. σ^+ .	73
Figura 9. Gráfico de $\log Z/Z_0$ (ion d ₁), a una energía de electrones de 69.9 eV, frente a σ^+ .	75
Figura 10. Representación de una parte de los espectros de masas de 6 y (6 + 7). A. Caso observado: pérdida de H a partir de $[6]^{+}$. B. Caso hipotético: pérdida de H a partir de $[6]^{+}$ y pérdida de D a partir de $[7]^{+}$. C. Caso observado: pérdida de H tanto a partir de $[6]^{+}$, como de $[7]^{+}$.	77

Figura 11. Gráficos de $\log Z/Z_0$ (ion **a**), a una energía de electrones de 7.8 eV, frente a: **A.** σ y **B.** σ^+ . 78

Figura 12. Energías de ionización, teóricas y experimentales, de anilinas 4-sustituidas. 81

Figura 13. Energías de ionización verticales [RHF/6-31G(d, p)] y adiabáticas [B3LYP/6-31G(d, p)] calculadas para las N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas frente a parámetros de sustituyente: **A.** σ . **B.** σ^+ . 82

Figura 14. Cargas atómicas parciales de los análisis de poblaciones de Mulliken de los iones moleculares de **1** – **6**, optimizados al nivel de teoría UHF/6-31G(d,p). 84

Figura 15. Representación gráfica del HOMO de la N-(2-furilmetil)anilina (compuesto **4**). Cálculos al nivel de teoría RHF/6-31G(d, p). 85

Figura 16. Potenciales adiabáticos de ionización, IE_{ad} , y potenciales de aparición, AE, para la formación de los iones $[M - RC_6H_4NH]^+$ (**d**), calculados mediante los niveles de teoría: **A.** HF/6-31G** y **B.** B3LYP/6-31G**. 89

Figura 17. Representaciones de los supuestos controles cinéticos y termodinámicos de las reacciones mediante las cuales se da origen a los iones **d**, **d₁** y **a**. 90

Figura 18. Energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - RC_6H_4NH]^+$ (**d_a**) a partir de los iones moleculares. **A.** E_0 UHF/6-31G** (**d_a**) frente a σ . **B.** E_0 UB3LYP/6-31G** (**d_a**) frente a σ^+ . 91

Figura 19. Potenciales adiabáticos de ionización, IE_{ad} , y potenciales de aparición, AE, para la formación de los iones $[M - C_5H_5O]^+$ (**d₁**), calculados mediante los niveles de teoría: **A.** HF/6-31G** y **B.** B3LYP/6-31G**. 94

Figura 20. Energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - C_5H_5O]^+$ (**d_{1a}**) a partir de los iones moleculares, calculados mediante los niveles de teoría: **A.** UHF/6-31G** y **B.** UB3LYP/6-31G**. 94

Figura 21. Comparación de los potenciales de aparición, AE, de $[M - C_5H_5O]^+$ (iones **d_{1a}**) y de $[M - RC_6H_4NH]^+$ (iones **d_a** y **d_b**), calculados mediante los niveles de teoría: **A.** HF/6-31G** y **B.** B3LYP/6-31G**. 95

Figura 22. Relaciones termoquímicas (DFT) entre las fragmentaciones complementarias del ion molecular de la N-(2-furilmetil)anilina (compuesto **4**) que conducen a los iones-fragmento $[M - RC_6H_4NH]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$. 97

Figura 23. Dependencia de $E_0(d_{1a})$ y $E_0(d_a)$ de diferentes magnitudes termoquímicas calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-31G**. $[M - RC_6H_4NH]^+$ a la izquierda y $[M - C_5H_5O]^+$ a la derecha. 98

Figura 24. Potenciales adiabáticos de ionización, IE_{ad} , y potenciales de aparición, AE , para la formación de los iones $[M - H]^+$, calculados mediante los niveles de teoría: **A.** HF/6-31G** y **B.** B3LYP/6-31G**. 102

Figura 25. Energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - H]^+$ (a_a) a partir de los iones moleculares, calculados mediante los niveles de teoría: **A.** UHF/6-31G** y **B.** UB3LYP/6-31G**. 103

Figura 26. $\log Z/Z_0$ vs $\Delta E_0 = E_0 - E_0^0$, para los iones d_a , d_{1a} y a_a . 107

Figura 27. $\log Z/Z_0$ (ion **d**) y $\log Z/Z_0$ (ion **d**₁) frente a tres magnitudes termoquímicas. **A.** Calores de formación de los iones moleculares. **B.** EA (d_{1a}). **C.** DE (C–N). 111

Figura 28. Perfil de energía PM3 a 0K para la reacción mediante la cual se genera el ion pirilio [**d**_b], a partir del ion molecular de la N-(2-furilmetil)anilina. 118

Figura 29. $\log Z/Z_0$ (ion **d**, 9.8 eV) vs $[\Delta E_{a1} + \Delta E_{a11} + \Delta E_{a21} + \Delta E_{a31}]$ calculadas por PM3. 123

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Ionización de la molécula seguida de la fragmentación de su ion molecular.	22
Esquema 2. Representación de la ionización desde la teoría de localización de carga.	28
Esquema 3 Formación del espectro de masas.	31
Esquema 4. Efectos electrónicos inductivos y mesoméricos de sustituyente en las escalas σ y σ^+ .	46
Esquema 5. Esquema cinético de cierto patrón de fragmentación en espectrometría de masas. El ion A^+ se forma directamente a partir de M^{+} , a través de una sola etapa de reacción.	50
Esquema 6. Isomerización y fragmentación del ion molecular de tolueno.	56
Esquema 7. Propuesta inicial para las fragmentaciones experimentadas por los iones moleculares de los compuestos <u>1</u> – <u>6</u> .	69
Esquema 8. Contribuciones a la estructura de los iones moleculares.	84
Esquema 9. Diferentes representaciones estructurales para los iones a , d y d₁ .	87
Esquema 10. Representación desde la “teoría de localización de la carga de las rupturas: A . heterolítica y B . homolítica del enlace C–N del ion molecular.	114
Esquema 11. Mecanismo de reacción propuesto para las isomerizaciones y fragmentaciones de los iones moleculares de <u>1</u> – <u>6</u> .	118
Esquema 12. Esquema cinético para la isomerización y fragmentación de los iones moleculares de las N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas (<u>1</u> – <u>6</u>).	120

INTRODUCCIÓN

La espectrometría de masas en la UIS se ha constituido en una herramienta analítica fundamental, con aplicaciones en diversos campos científicos y tecnológicos. A través de la cromatografía de gases de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HRGC/MSD) se han identificado cientos de compuestos, algunos de origen natural, otros generados artificialmente, bien sea en el laboratorio o en las manufacturas, también se ha contribuido a caracterizar estructuralmente productos de la síntesis orgánica fina. Sin embargo, otras áreas de la ciencia, inexploradas en el contexto local, reclaman el concurso de la espectrometría de masas. En particular, el estudio de la química de iones en fase gaseosa –desde donde se concibe el presente trabajo–, un área que representa un interés estratégico no sólo para los usuarios de la espectrometría de masas, sino también, en ciencias del plasma, atmosféricas e interestelares. Incluso, procesos de iones en medios condensados, podrían ser discriminados entre aquella parte que es intrínseca a la química del ion y los efectos debidos al solvente, mediante estudios de iones análogos en fase gaseosa.

El siguiente documento centra su atención en aspectos de la química de seis moléculas orgánicas ionizadas en fase gaseosa. Éstas son las N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas, las cuales fueron preparadas originalmente con fines sintéticos, como precursores de moléculas bioactivas complejas^{1,2}. Un sólo grupo sustituyente unido a la posición 4 del anillo de benceno marca la diferencia entre una y otra, lo que ofrece la posibilidad de estudiar los efectos que tiene una modificación sistemática y sutil de la estructura sobre la reactividad. El problema fundamental gira en torno a dos sitios de reacción, a saber: el enlace C–N, por el cual se libra una competencia entre disociaciones de tipo heterolítico y homolítico,

y el grupo furfurilo, que puede isomerizarse, en un proceso dependiente del exceso de energía de los iones moleculares.

En la tarea de caracterizar los procesos físicos y químicos experimentados por los iones en espectrometría de masas, los investigadores suelen llevar a cabo algunas de las siguientes operaciones, a saber: la determinación de la composición elemental por espectrometría de masas de alta resolución, la elucidación de rutas de descomposición a partir de iones metaestables, la determinación de detalles estructurales mediante marcación específica con isótopos estables y marcación química, la medición de potenciales de ionización y aparición a través de técnicas de fotoionización, la asignación de estructuras, basadas en cálculos teóricos y la aplicación de las relaciones lineales de energía libre de la química en soluciones a los procesos de iones en fase gaseosa.

Dado que, en lo que corresponde a este trabajo, la única fuente de información experimental la constituyen los espectros de masas, se hace necesario plantear una metodología que permita convertir esa información en pistas definitivas en cuanto a la reactividad de los iones moleculares. Son definitivas porque consisten en la determinación de los coeficientes relativos de velocidad, al menos en los casos de disociación del enlace C–N. Esto se logra, dando un enfoque cinético al espectro de masas, no sin antes demostrar su validez, tanto desde la teoría clásica del estado de transición como de la teoría RRKM/QET para reacciones unimoleculares, a través de la confrontación de los valores experimentales con los resultados de la química teórica.

Resulta sorprendente, el alto grado de correspondencia entre la teoría y el experimento. Tanto que, a través del presente esfuerzo, se hace posible predecir con bastante exactitud la relación de intensidades entre el pico de base y el ion molecular, en espectros de masas de compuestos estructuralmente similares a los que aquí se han estudiado.

1. MARCO TEÓRICO

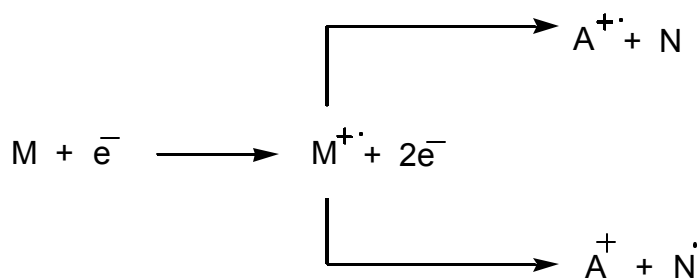
1.1 EL ESPECTRO DE MASAS. INTRODUCCIÓN

1.1.1 Formación del espectro de masas por ionización con electrones³

En un espectrómetro de masas se analizan especies químicas portadoras de carga eléctrica (en especial, partículas con carga positiva). El equipo consta de un dispositivo conocido como *cámara de ionización*, en donde se generan los iones en fase gaseosa mediante alguna técnica de ionización (fotoionización, ionización inducida por un campo eléctrico, ionización química, ionización por electrones) o una técnica de vaporización e ionización simultáneas (ionización inducida por láser, por bombardeo con átomos o iones acelerados). Lo que a este trabajo compete es la ionización por electrones (*EI, electron ionization*), en la cual una muestra del compuesto en cuestión, en fase gaseosa, es sometida a un bombardeo con electrones, en condiciones de alto vacío, lo que genera un gas de cationes, cationes-radical, electrones, radicales, moléculas neutras y, en menor grado, partículas con carga negativa.

Tras la ionización (ca. $10^{-16} - 10^{-15}$ s), se producen *iones moleculares*, M^+ , con diferentes cantidades de energía interna, dependiendo básicamente de tres factores, a saber: la energía térmica de la molécula inmediatamente antes de la ionización, la energía ganada durante la ionización y el medio en que existe el ion, el cual determina si éste colisiona o no con otras especies químicas o con las paredes del recipiente³. Un ion molecular puede contener suficiente exceso de energía interna para descomponerse en un *ion-fragmento*, A^+ o A^{++} , y una partícula

neutra, N o N (**Esquema 1**). La descarga de los iones o la transferencia de energía por colisiones con otras partículas están prácticamente descartadas, debido a que se trabaja a presiones bajas (10^{-6} Torr).



Esquema 1. Ionización de la molécula seguida de la fragmentación de su ion molecular.

Si el ion-fragmento tiene, a su vez, suficiente exceso de energía interna, ocurrirán descomposiciones adicionales ($A^{+} \rightarrow B^{+}$, etc.), dando origen a otros iones y especies neutras. Un cierto tiempo después de que se ha producido la ionización (ca. 10^{-6} s), coexistirán diferentes tipos de especies en la cámara, *i.e.* $M^{+\cdot}$, A^{+} , B^{+} , C^{+} , etc. El conjunto de cationes así formados se extrae de la *cámara de ionización* mediante unos *electrodos aceleradores* y se dirige hacia un *analizador de masas*, que puede consistir en un *sector magnético*, diseñado para discriminar los iones según su relación masa–carga (m/z) (en realidad son separados de acuerdo con los momentos cinéticos que adquieren al ser acelerados por los electrodos) o en un analizador de tiempo vuelo. La corriente de iones acelerados incide sobre un *electromultiplicador* mediante el cual se detecta la intensidad de la señal (**Figura 1A**). Al final, el espectro de masas (convencional) de un compuesto dado consiste en un gráfico de los valores de m/z en las abscisas y abundancia de los iones en las ordenadas (**Figura 1B**) o, simplemente, en una forma tabulada de los mismos³.

Son varias las herramientas conceptuales utilizadas para entender el fenómeno experimental que nos compete, el espectro de masas. Éstas involucran una amplia gama de disciplinas, que abarcan desde la física teórica hasta la química orgánica, pasando por la termodinámica clásica. En las secciones 1.1.2, 1.1.3 y 1.2 se presentan extractos de las principales elaboraciones en estos campos.

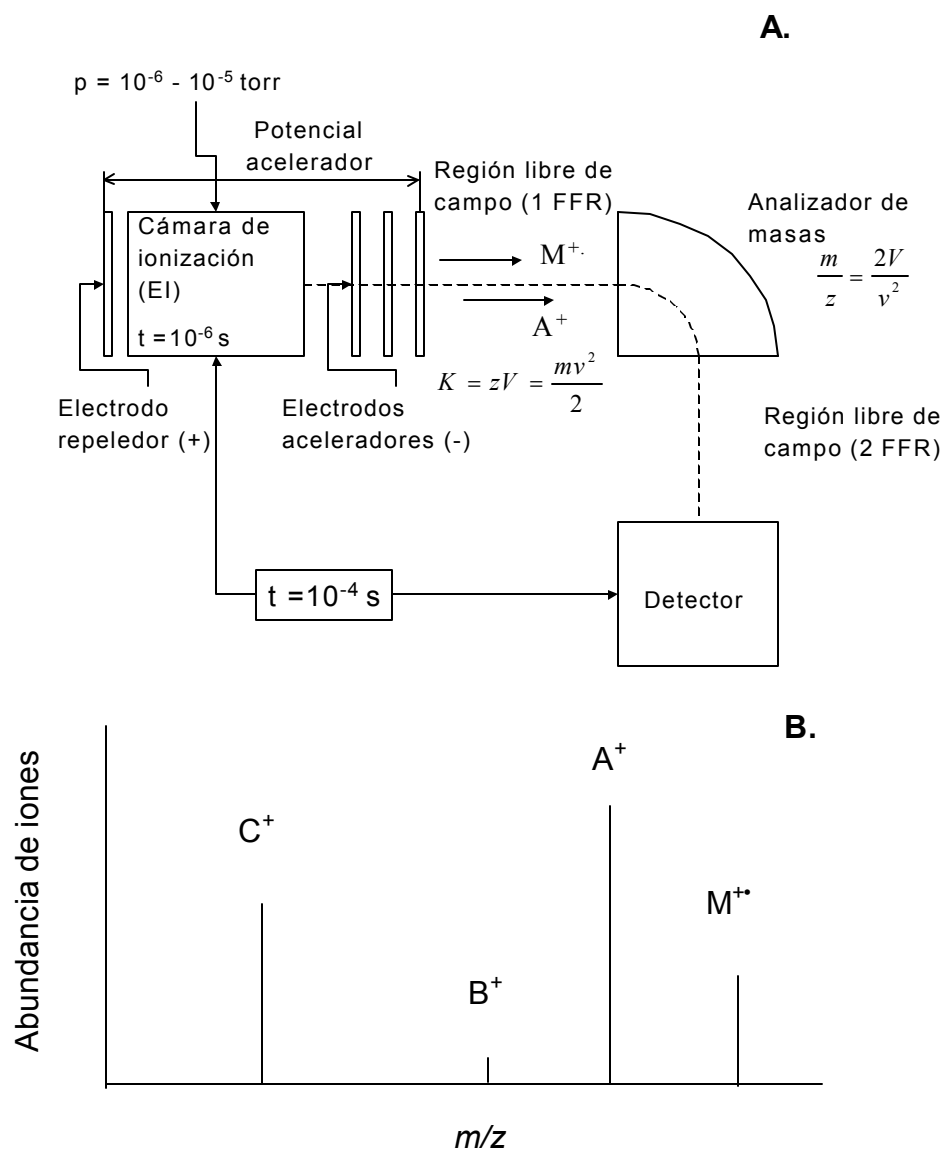


Figura 1. Generalidades de la espectrometría de masas. **A.** Esquema del equipo. **B.** Aspecto general de un espectro de masas.

1.1.2 Estabilidad de los productos de fragmentación.

La termoquímica aporta una explicación a la formación del espectro de masas, basada en las diferencias de estabildades de los productos de fragmentación: iones-fragmento, radicales y moléculas. Desde este enfoque, se supone que los picos más intensos del espectro provienen de los procesos de menor entalpía de reacción, aunque esto no siempre es cierto. Como en cualquier tratamiento termoquímico, en este caso es necesario referirse a ciclos de Born-Haber, al estilo de los de la **Figura 2**, de tal forma que si se conocen todos los cambios entálpicos del ciclo menos uno, pueda encontrarse el desconocido. Los términos utilizados en la **Figura 2** son los siguientes.

(i) Energía de ionización de la molécula ABCD, $IE(ABCD)$. Es la entalpía de reacción para el proceso indicado en la Ecuación 1, según el cual, se remueve un electrón (el más débilmente unido a la molécula) a partir de la molécula ABCD, cuando ésta se encuentra en fase gaseosa en su estado fundamental. La energía de ionización puede ser adiabática (IE_{ad}) o vertical (IE_v), dependiendo de la excitación del ion generado. IE_v corresponde a la transición entre las superficies de energía potencial de ambos sistemas en estado electrónico fundamental, pero a la geometría de equilibrio del estado inferior, lo que implica que el ion molecular queda roto-vibracionalmente excitado. IE_{ad} se refiere a las transiciones entre los estados fundamentales electrónicos, rotacionales y vibracionales tanto de la molécula como del ion.



$$IE_T(ABCD) = H_T(ABCD^{+\bullet}) + H_T(e^-) - H_T(ABCD) \quad \text{Ecuación 2}$$

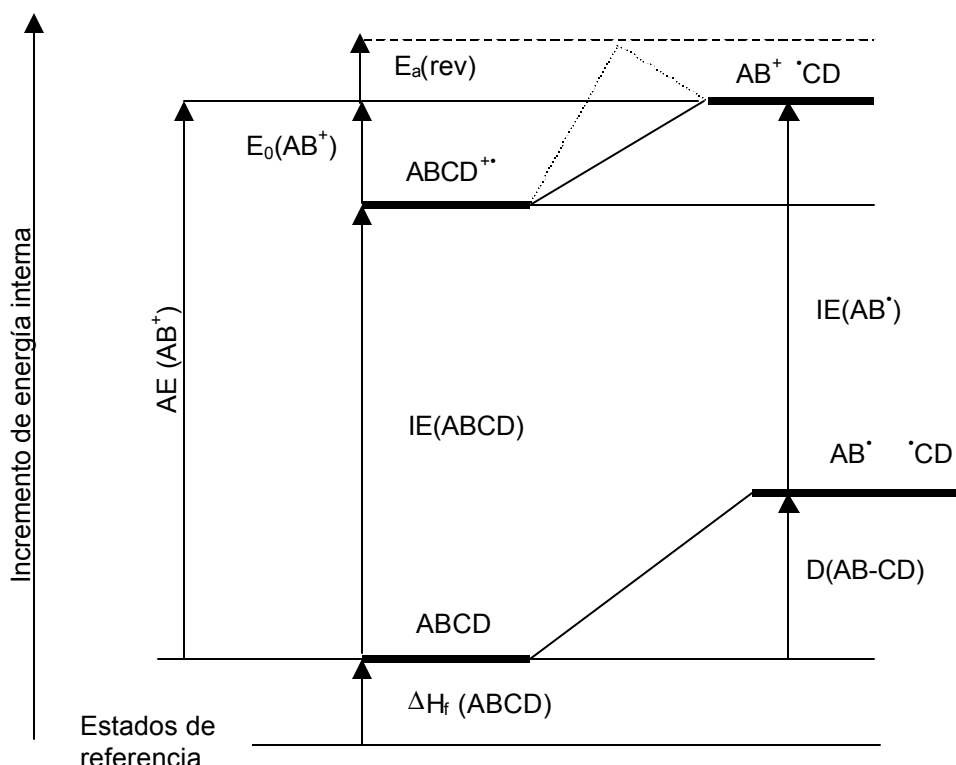


Figura 2. Relaciones termoquímicas para una fragmentación del ion molecular, $ABCD^{+\bullet}$, en espectrometría de masas.

Tomado de: McLafferty y colaboradores⁵. *J. Am. Chem. Soc.* **1970** 92(23): 6867-6879.

Naturalmente, como entalpías de reacción, la Ecuación 2 y las siguientes expresiones (Ecuaciones 4 y 6) pueden escribirse en función de los calores de formación de productos y reactivos³. Si se conocen el calor de formación de la molécula y su energía de ionización, puede determinarse el calor de formación del ion molecular. Existen dos convenciones para expresar las magnitudes termoquímicas de iones, a saber: la convención del electrón y la convención del ion. En la primera, se considera que el calor de formación del electrón es igual a

cero a cualquier temperatura. En la segunda, el calor de formación del electrón a cualquier temperatura se toma igual a su capacidad calorífica integrada⁴.

(ii) Energía de reacción, $E_0(AB^+, CD^\bullet)$, de la fragmentación que produce el ion-fragmento AB^+ y la especie neutra $CD^\bullet$ (algunas veces llamada energía crítica por los espectrometristas de masas, sin embargo, en los textos de cinética de reacciones y en varios artículos, el término energía crítica se utiliza para referirse a la energía de activación del proceso, en lugar de la energía de reacción). Es la entalpía de la reacción en la cual se generan AB^+ y $CD^\bullet$ a partir del ion molecular, $ABCD^{+\bullet}$.



$$E_{0,T}(AB^+, CD^\bullet) = H_T(AB^+) + H_T(CD^\bullet) - H_T(ABCD^{+\bullet}) \quad \text{Ecuación 4}$$

(iii) Energía termoquímica de aparición del ion-fragmento AB^+ , $AE(AB^+, CD^\bullet)$. Es la entalpía de la reacción en la cual se generan AB^+ y $CD^\bullet$, a partir de la molécula, $ABCD$.



$$AE(AB^+, CD^\bullet) = H_T(AB^+) + H_T(CD^\bullet) - H_T(ABCD) \quad \text{Ecuación 6}$$

(iv) $D(AB-CD)$, $IE(AB^\bullet)$, $EA(AB^+)$ y $E_a(\text{rev})$. Cuando la fragmentación del ion molecular consiste en la ruptura de un enlace simple, también suelen ser útiles la energía de disociación de ese enlace en la molécula neutra, $D(AB-CD)$, y la afinidad electrónica, EA , del ion-fragmento AB^+ , la cual es igual al negativo del potencial de ionización del radical $AB^\bullet$: $EA(AB^+) = -IE(AB^\bullet)$. La afinidad electrónica de AB^+ se define como la entalpía de reacción en el proceso $AB^+ + e^- \rightarrow AB^\bullet$, siendo, normalmente, una cantidad negativa para iones, de

manera que entre menos negativo sea su valor, más estable resulta el ion. Mientras tanto, $E_a(\text{rev})$ no es precisamente una magnitud termoquímica, sino, la energía de activación de la reacción inversa (reacción de asociación).

Puede resultar conveniente expresar el potencial de aparición, AE, y la energía de reacción, E_0 , para un ion-fragmento de la manera expuesta en las Ecuaciones 7 y 8. De esta forma, salta a la vista que las fragmentaciones más favorables (menor AE) son aquellas que comprometen a los enlaces más débiles de la molécula (D bajas) y que generan los iones de mayor afinidad electrónica (equivalente a menores $IE(AB^\bullet)$)^{3,5,6}. Aunque la Ecuación 7 es absolutamente general, la Ecuación 8 sólo es válida para las disociaciones de un enlace sencillo.

$$AE(AB^+, CD^\bullet) = IE(ABCD) + E_0(AB^+, CD^\bullet) \quad \text{Ecuación 7}$$

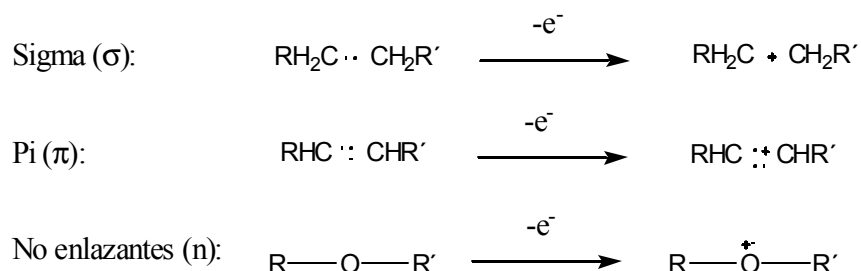
$$E_0(AB^+, CD^\bullet) = IE(AB^\bullet) + D(AB - CD) - IE(ABCD) \quad \text{Ecuación 8}$$

El tratamiento termoquímico puede hacerse en forma completamente experimental, a través de la medición de magnitudes como los calores de formación y los potenciales de ionización de las moléculas y los potenciales de aparición de los iones-fragmento. Sin embargo, los químicos, muchas veces no están interesados más que en una explicación cualitativa, la cual, les permita identificar aspectos estructurales de una molécula, a partir de la información contenida en el espectro de masas. Para este efecto se creó la denominada “teoría de localización de la carga”.

1.1.3 Enfoque de la localización de la carga

Este enfoque supone que, después de la ionización, el ion molecular queda con su carga localizada en un sitio particular³ (**Esquema 2**). Tal sitio tiene que ver con

los orbitales espaciales localizados de mayor energía orbital o menor energía de ionización en la molécula correspondiente. En general, la ionización sería favorecida en el siguiente orden: electrones s < electrones p < electrones no enlazantes.



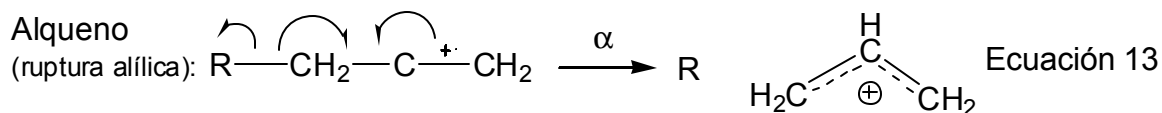
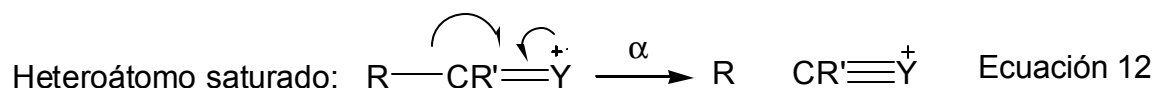
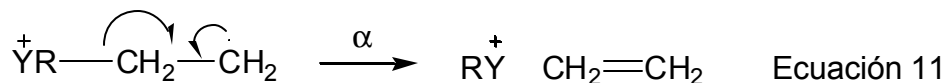
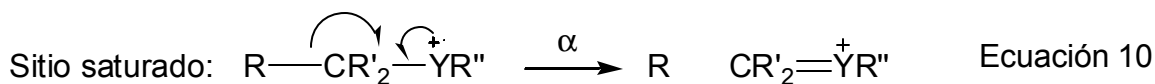
Esquema 2. Representación de la ionización desde la teoría de localización de carga.

Habiéndose formado el sitio de carga localizada en el ion molecular, éste actúa como “gatillo”³ que puede iniciar la reacción de tres maneras diferentes. (1) Si el electrón perdido en la ionización proviene de un enlace sigma, entonces simplemente se favorece la disociación de tal enlace. Esta reacción de fragmentación se conoce con el nombre de ruptura simple y se representa en la Ecuación 9.



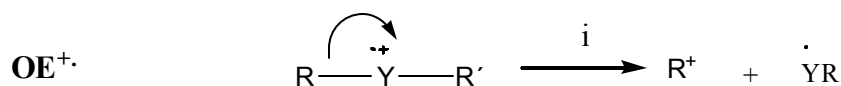
(2) Una segunda forma de iniciarse la reacción se debe a la fuerte tendencia del electrón desapareado a aparearse. Se conoce como *iniciación en el sitio radical* y provoca rupturas homolíticas en los enlaces que unen a los átomos en posición α .

y β con respecto al *sitio radical* (al electrón desapareado). En las Ecuaciones 10 a 13 se resume este tipo de reacciones de fragmentación conocidas como *rupturas alfa (a)*.

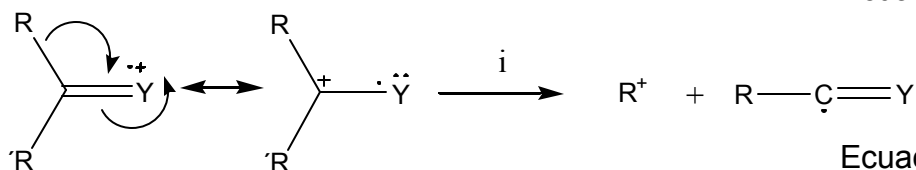


(3) Finalmente, la reacción puede iniciarse por la atracción que ejerce la carga positiva sobre pares de electrones. Esta *iniciación en el sitio de carga* termina en rupturas heterolíticas en enlaces adyacentes a la carga, conocidas como *rupturas inductivas (i)*. Las Ecuaciones 14 a 17 representan las rupturas inductivas tanto de cationes-radical (OE^+ , *odd-electron*) como de cationes con número par de electrones (EE^+ , *even-electron*). Estos últimos se refieren a iones-fragmento⁶.

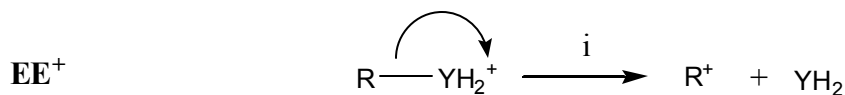
La “teoría de localización de la carga” permite dar una explicación cualitativa a la formación del espectro de masas, con un alto grado de especulación, dado que las estructuras propuestas no suelen ser confirmadas. Un tratamiento más conveniente debería involucrar argumentos termoquímicos que ayuden a decidir cuáles estructuras son más viables. No obstante, tal tratamiento carece de la consideración de uno de los aspectos más importantes en el estudio de reacciones químicas: la velocidad de reacción.



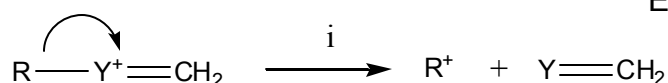
Ecuación 14



Ecuación 15



Ecuación 16



Ecuación 17

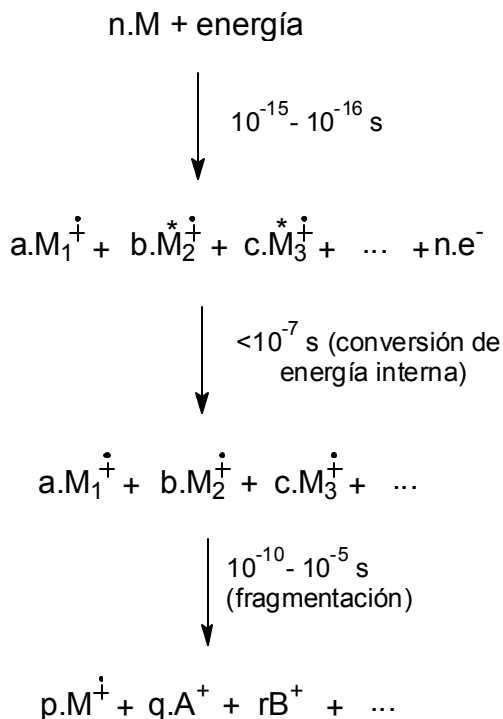
1.2 TEORÍA ESTADÍSTICA DE LAS VELOCIDADES DE FRAGMENTACIÓN EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS.

La abundancia de un ion queda completamente explicada cuando, junto a los argumentos de tipo termodinámico, se tienen en cuenta también sus velocidades de formación y de descomposición. La teoría de cuasi-equilibrio de Rice, Ramsperger, Kassel y Marcus (RRKM/QET) explica las velocidades de las reacciones unimoleculares. Aplicada a espectrometría de masas, esta teoría se resume en los siguientes enunciados.

- (i) Los iones moleculares se forman con diferentes cantidades de energía interna.
- (ii) Cada ion se considera como un sistema aislado y sufre reacciones unimoleculares mediante las cuales se da origen a nuevos iones. El

espectro de masas se debe al conjunto de reacciones de fragmentación paralelas y consecutivas de los diferentes iones.

- (iii) Se postula que la fragmentación sólo ocurre a partir del estado electrónico fundamental del ion molecular, cuando éste tiene suficiente exceso de energía rotacional y vibracional³.
- (iv) Las velocidades de descomposición de los iones son descritas por funciones, $k(E)$, que dependen de la energía interna de cada ion y de su estructura.



Esquema 3 Formación del espectro de masas. $(M_1^{+,*})$, $(M_2^{+,*})$ representan los iones moleculares electrónica, rotacional y vibracionalmente excitados; $M_1^{\dot{+}}$, $M_2^{\dot{+}}$ son los iones rotacional y vibracionalmente excitados; A^{+} , B^{+} son los iones fragmento. Tomado de Johnstone R. A. y Rose, M., E. Cambridge University Press. Cambridge, **1996**.

En el **Esquema 3** se representa la formación del espectro de masas recurriendo a varias de las ideas de la teoría RRKM. La ionización de las moléculas en la cámara sucede durante los primeros $10^{-15} - 10^{-16}$ segundos, dando origen a iones moleculares con *diferentes cantidades de energía interna (i)*. En menos de 10^{-8} segundos, los iones moleculares, inicialmente excitados en todos sus grados de libertad internos, $(M^{+})^{*}$, se *transforman en especies, rotacional y vibracionalmente, excitadas, pero en estado electrónico fundamental* $M^{+}_{v,r}$ (iii) (segundo paso en el **Esquema 3**). De estos últimos, aquellos que tengan *suficiente exceso de energía*, para superar la energía de activación de la reacción a 0 K, también conocida como energía crítica, E_a , pueden reaccionar unimolecularmente con un coeficiente de velocidad $k(E)$ y dar origen a los iones-fragmento³ o a isómeros.

Algunas veces, a la etapa de conversión de la energía interna del ion (segundo paso en el **Esquema 3**), se le da el nombre de etapa de activación, un término extraído de la formulación original de las teorías de reacciones unimoleculares⁷. Cada uno de estos *iones moleculares activados*, M_1^{+} , M_2^{+} , se considera como una especie aislada y, por tanto, de energía constante E ($E_{v,r}$). Según el supuesto introducido por Rice, Ramsperger y Kassel (de la teoría RRK)^{7,8}, esta energía fluye libremente entre todos los grados de libertad vibracionales (y rotacionales) de la especie activada. Las transiciones entre los posibles estados roto-vibracionales del ion molecular son tan rápidas que se establece un cuasi-equilibrio entre éstos, antes de su descomposición^{5,6}. La configuración crítica del ion molecular (término equivalente al de complejo activado en la formulación de la teoría clásica del estado de transición) corresponde al conjunto de estados del sistema en los cuales se ha logrado concentrar una energía al menos igual a E_a (energía de activación o energía crítica) en el modo disociativo o coordenada de reacción⁸. La energía restante, $E - E_a$, la cual se distribuye en forma aleatoria entre los demás rotores y osciladores del ion molecular, se transfiere a los productos, originando fragmentos excitados^{7,9}.

Para la formación de los iones moleculares, M^{++} , se ha definido una función de distribución de energía $P(E)$. $P(E)dE$ es la probabilidad de que un individuo, perteneciente a un conjunto de iones moleculares en fase gaseosa, tenga una energía interna comprendida entre E y $E + dE$. En la **Figura 3** se representa la función $P(E)$ para la formación del ion molecular $ABCD^{++}$, el cual, a su vez, se descompone a través de dos canales de reacción competitivos para dar los iones AB^+ y AD^{++} (Ecuaciones 18 y 19). Mientras AB^+ representa un producto de la disociación de un enlace sencillo del ion molecular; AD^{++} proviene de una reacción concertada que incluye reorganización de los átomos del ion padre y disociaciones. El área bajo la curva $P(E)$ corresponde a la abundancia de iones moleculares que están en un cierto intervalo de energías. El límite inferior de la curva es la energía de ionización de la molécula, $I(M)$. $E_s(AD^{++})$ es la energía interna mínima del ion molecular, para la cual existe igual probabilidad de que se abandone la cámara de ionización tanto como ion molecular, M^{++} , o como su ion fragmento, AD^{++} . La diferencia entre E_s y la energía de reacción, E_0 , para la formación de un ion-fragmento se conoce como desplazamiento cinético, $E_{ks} = E_s - E_0$.

Los iones moleculares con energía interna, $E < E_m(AD^+)$, serán estables frente a la fragmentación y tienen un tiempo de vida al menos igual a 10^{-4} s, que es lo que tardan en ser detectados en un electromultiplicador. Por tanto, el área bajo la curva comprendida entre los límites $I(M) < E < E_m(AD^+)$ da la abundancia de los iones moleculares estables.

Aquellos iones que tienen suficiente energía interna, $E > E_s(AD^{++})$, existen durante un tiempo menor de 10^{-6} s y se descomponen en sus iones-fragmento, dentro de la cámara de ionización, siendo registrados estos últimos en el espectro de masas. El área bajo la curva a partir del límite de energía $E > E_s(AD^{++})$, corresponde a la abundancia de los iones fragmento AD^{++} . Si la energía del ion molecular adquiere valores $E > E_s(AB^+)$, además del fragmento AD^{++} , también aparece el AB^+ .

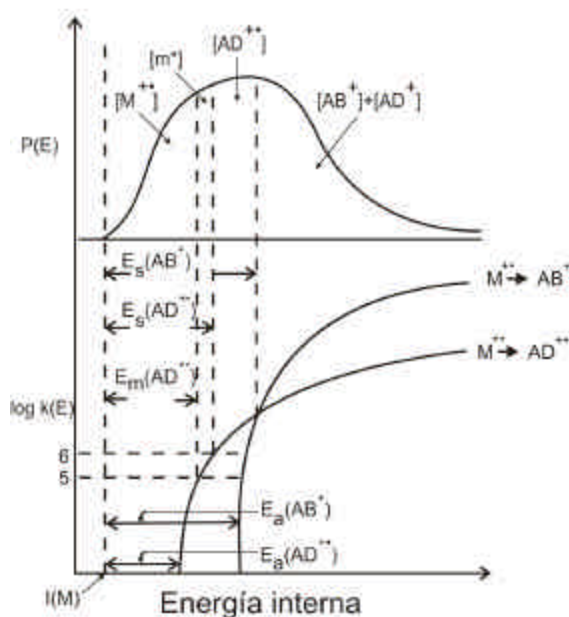
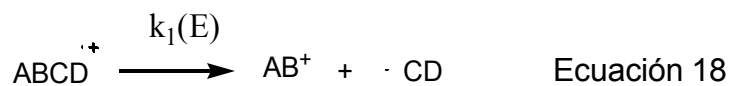


Figura 3. Relaciones entre $P(E)$ y $k(E)$ para descomposiciones unimoleculares en el espectrómetro de masas.

Tomado de: McLafferty y colaboradores⁵. *J. Am. Chem. Soc.* **1970** 92(23): 6867-6879.

Los iones moleculares que tienen cantidades de energía en el intervalo $E_m(\text{AD}^{++}) < E < E_s(\text{AD}^{++})$ tienen un tiempo de vida mayor que el de residencia en la cámara de ionización (10^{-6} s), pero menor que el necesario para ser registrados como iones-fragmento (10^{-4} s). Estos iones, llamados *metaestables*, $[\text{m}^*]$, se

descomponen en el trayecto comprendido entre la cámara de ionización y el detector (en las regiones libres de campo). Aquellos que se descomponen en la primera región libre de campo (**Figura 1A**) –a pesar de poseer la misma masa de iones-fragmento cuando alcanzan el electromultiplicador– son registrados, después de atravesar el sector magnético, con una relación masa-carga diferente, “masa aparente”, por tanto, el área bajo la curva comprendida entre los límites: $E_m(AD^+) < E < E_s(AD^+)$, corresponde a la abundancia de los iones metaestables.

Lo anterior es cierto, siempre que los iones-fragmento no sufran descomposiciones adicionales. Si esto llega a ocurrir, deben reducirse las abundancias de los iones inicialmente formados o iones primarios y de los iones moleculares en la **Figura 3**⁵.

Retomando el **Esquema 3**, en el tercer paso se debe romper un enlace (o varios) del ion molecular, y para ello se tiene que concentrar cierta cantidad mínima de energía, E_a , en el modo disociativo (o modos). La descomposición del ion molecular ocurre con un coeficiente microcanónico de velocidad unimolecular dependiente de energía, $k(E)$. La Ecuación 20^{9,10} es la obtenida por la teoría RRKM/QET^{5,7,8,10}, en la que se cuentan exactamente los estados del ion

$$k(E) = s \frac{N^{\ddagger}(E - E_a)}{h \rho^{\ddagger}(E)} \quad \text{Ecuación 20}$$

En la Ecuación 20, h es la constante de Planck, $N^{\ddagger}(E - E_a)$ es la suma de los estados de la configuración crítica del ion molecular (o complejo activado) desde 0 hasta $E - E_a$ y $\rho^{\ddagger}(E)$ es la densidad de estados del ion molecular activado a una energía E . Por “ion molecular activado” se entiende el que resulta después de la etapa de conversión de la energía interna. La suma de estados representa todas las formas posibles en que se puede distribuir la energía entre los grados de libertad vibracionales del sistema, de tal forma que la energía total sea igual o

menor que E (medida desde la energía vibracional del punto cero). Mientras que la densidad de estados a una energía E , entendida como la derivada de una suma de estados, representa el número de configuraciones vibracionales del sistema, cuyo contenido energético está entre E y $E + \delta E^{10}$. Para diferenciar ion molecular activado de complejo activado hay que anotar, que en el primero, la energía interna está distribuida en forma aleatoria entre todos los grados de libertad internos. Los estados del ion activado incluyen aquellos en los cuales se ha concentrado una energía E_a en la coordenada crítica, sin convertirla en movimiento traslacional, quedando tan solo $E - E_a$ para el resto de la distribución⁵. Entre estos estados del ion, aquellos que logran convertir la coordenada crítica en movimiento traslacional, corresponden al complejo activado.

Como se observa en la **Figura 3**, k aumenta rápidamente con la energía cuando el exceso $E - E_a$ es pequeño, dado que, para tal situación, $N^\ddagger(E - E_a)$ crece mucho más que $\rho^*(E)$. El crecimiento de k se hace más lento a medida que $E - E_a$ llega a ser grande, tendiendo a un valor constante.

En resumen, la abundancia de un ion-fragmento primario depende de:

1. La función $P(E)$ del ion molecular;
2. La función $k(E)$ para la formación de ese ion-fragmento;
3. Las funciones $k(E)$ para las reacciones de descomposición del ion molecular, que compiten con la formación de ese ion-fragmento;
4. La función $P(E)$ del ion-fragmento, y
5. Las funciones $k(E)$ para todas las reacciones de descomposición del ion-fragmento⁵.

1.3 EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LAS FUNCIONES P(E) Y k(E)

1.3.1 Efectos sobre P(E).

Un cambio de sustituyente puede afectar tanto la forma como los límites de la distribución P(E). Si P(E) permanece inalterada en su forma, un sustituyente que aumente la primera E_s provocará un aumento en la abundancia de M^{+} . Así mismo, si el sustituyente baja la energía de ionización de la molécula, $I(M)$ (equivalente a un aumento de E_s), entonces, $[M^{+}]$ aumentará. Estas relaciones pueden inferirse de la **Figura 3**. La variación de la energía de ionización, $I(M)$, se debe a la diferencia en la estabilización que el sustituyente confiere al ion y a la molécula, respectivamente⁵.

1.3.2 Efectos sobre k(E)

Un cambio de sustituyente puede adicionar o sustraer estados o provocar cambios en la energía que afecten los términos (a) E_a , y (b) $N^\ddagger/\rho^*$. Si el sustituyente aumenta la energía crítica de formación de un ion fragmento, E_a , se disminuye el número de estados del complejo activado, $N^\ddagger(E - E_a)$, haciendo $k(E)$ más pequeño. Puesto en otros términos, como para $E < E_a$, $k(E) = 0$, se puede hablar de una k mínima ($k_{\min}$) cuando $E = E_a$. Para $E = E_a$ sólo el estado fundamental del estado de transición estaría disponible, con lo que $N^\ddagger(E - E_a) = 1$ y $k_{\min}$ quedaría definida por la Ecuación 21.

$$k_{\min} = s \frac{1}{h r^* (E_a)} \quad \text{Ecuación 21}$$

En la última expresión se observa que $k_{\min}$ es más pequeña con el aumento de E_a , debido a que crece la densidad de estados del ion activado.

Por otro lado, el efecto del sustituyente sobre $N^\ddagger/\rho^*$ consiste básicamente en alterar la naturaleza de los grados de libertad. El espaciado entre los niveles rotacionales más bajos es bastante inferior que el espaciado entre los niveles vibracionales¹¹, lo cual, en términos de la mecánica estadística, significa que, en general, los grados de libertad rotacionales pueden poblar más niveles, y, por tanto, presentar mayor número de estados accesibles que los grados de libertad vibracionales en una especie química. El número de estados rotacionales puede cambiar en la transición del ion molecular activo a complejo activado. Si se aumenta el número de rotores en el complejo activado con respecto al ion activo a expensas de los estados vibracionales (*loose complex*), $k(E)$ experimenta un crecimiento rápido con la energía. Pero, si los estados rotacionales disminuyen en el complejo activado, con respecto al ion (*tight complex*), $k(E)$ presentará una menor pendiente en función de la energía⁵. Así, las reacciones de ruptura de un enlace sencillo presentan generalmente, lo que se ha llamado en la literatura científica anglosajona "*loose complex*", que corresponden a estados de transición "menos ordenados" que los del ion reactivo, caracterizados, por tanto, por valores positivos para la entropía de activación, $\Delta S^\ddagger$. En cambio, los procesos que implican reacciones de reordenamiento presentan estados de transición "más ordenados" que los del ion reactivo, "*tight complex*", con valores negativos de $\Delta S^\ddagger$ ¹⁰. En consecuencia, E_a es prácticamente responsable de la magnitud de $k(E)$, mientras $\Delta S^\ddagger$ da cuenta de su pendiente en función de energía¹⁰.

1.4 EFECTOS DE SUSTITUYENTE EN REACCIONES TERMALIZADAS. RELACIONES ESCTRUCTURA-REACTIVIDAD

1.4.1 Algunos principios de reactividad orgánica (fisicoquímica orgánica)

La fisicoquímica orgánica es una disciplina que centra su atención en problemas pertinentes a las relaciones entre estructura y reactividad en química orgánica¹². Cuando se comparan reactividades de dos o más compuestos, se entiende que, la pregunta fundamental es cuál reacciona más rápidamente, en las mismas condiciones¹³. Así que, el trabajo en esta disciplina consiste en establecer cómo afectan las modificaciones practicadas sobre la estructura de los reactivos a la velocidad de una reacción. En realidad, lo que se logra resolver es, dada la velocidad de reacción[§] entre A y B (Ecuación 22), cuál será la velocidad para la

[§] Como se recordará, la teoría del estado de transición (o del complejo activado), en su planteamiento original, explica las velocidades de *reacciones bimoleculares*, pero puede ser extendida a otro tipo de reacciones. *La teoría parte del supuesto de que existe un equilibrio térmico entre los estados de reactivos y los estados del complejo activado* y su resultado final son las formulaciones equivalentes del coeficiente canónico de velocidad, $k(T)$, representadas en las Ecuaciones 24 y 25^{8,9,14}. En ellas κ es el factor de transmisión, k_B es la constante de Boltzman, h es la constante de Planck, $q_{CA}^\ddagger$ es la función de partición del complejo activado, a la cual se le ha removido la coordenada de reacción, q_{M+} es la función de partición de la(s) especie(s) reactiva(s), E_a es la diferencia de energía entre los estados fundamentales de complejo activado y reactivos, R es la constante universal de los gases y $\Delta G_T^\ddagger$ es la energía libre de activación a una temperatura T .

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{q_{CA}^\ddagger}{q_{M+}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 24}$$

$$k(T) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_T^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 25}$$

reacción entre A' y B (Ecuación 23), siendo A' una especie *estructuralmente relacionada* con A¹².

Parte del marco de trabajo de la fisicoquímica orgánica carece de principios teóricos fundamentales sobre los cuales se pueda sostener, lo que ha conducido a la emergencia de un gran número de reglas empíricas, como son el postulado de Hammond, los principios de Bell-Evans-Polanyi, los modelos de superficies de energía potencial (PES) de Thornton y la ecuación de Marcus^{12,15}.



El postulado de Hammond se refiere a dos situaciones específicas, a saber: reacciones altamente exotérmicas y reacciones altamente endotérmicas, sobre las cuales dice que “*Si dos estados, por ejemplo, un estado de transición y un intermediario, ocurren consecutivamente durante una reacción elemental y tienen aproximadamente el mismo contenido de energía, su conversión mutua implicará una pequeña reorganización de la estructura molecular*”¹². Tal vez, la consecuencia más importante y polémica del postulado sea que se logra establecer una conexión directa entre la termodinámica y la velocidad de una reacción. Así, en una reacción endotérmica, como, por ejemplo, la formación de un carbocatión a partir de una especie neutra, la estructura del complejo activado debe parecerse más a los productos que a los reactivos. En consecuencia, y aplicando el postulado de Hammond, para una serie de sustratos relacionados que originan diversos productos mediante reacciones endotérmicas, el producto más estable es también el que se forma más rápido. Una formulación equivalente, conocida como uno de los principios de Bell-Evans-Polanyi, es: cualquier factor

estructural que resulte en “la estabilización del producto (en una reacción elemental) induce la estabilización del estado de transición”¹². Esto se representa en la Ecuación 26, en la cual $\Delta\Delta G^\ddagger$ es la diferencia entre las energías libres de activación para las dos reacciones (Ecuaciones 22 y 23): $\Delta G_y^\ddagger - \Delta G_x^\ddagger$; $\Delta\Delta G^0$ es la diferencia entre las energías libres de reacción: $\Delta G_y^0 - \Delta G_x^0$, y a es una constante de proporcionalidad (llamada parámetro de Bronsted)¹².

$$\Delta\Delta G^\ddagger = a\Delta\Delta G^0$$

Ecuación 26

Las anteriores afirmaciones pueden ser válidas para los efectos estructurales a lo largo de la coordenada de reacción. Sin embargo, en ocasiones las modificaciones estructurales podrían ser más significativas sobre intermediarios potenciales que sobre los productos o intermediarios generados en la reacción, es decir, efectos sobre estructuras que no yacen a lo largo de la coordenada de reacción. En la tarea de construir un planteamiento más general que cubra también la última situación, se puede recurrir a consideraciones geométricas sobre aspectos de la forma de una superficie de energía potencial (PES) para un sistema químico cualquiera (**Figura 4**). Las reglas generales que gobiernan los efectos de sustituyente sobre la estructura del complejo activado se resumen de la siguiente manera^{12,15}.

(i) Un efecto de sustituyente que estabilice las especies localizadas *sobre* la coordenada de reacción (es decir, baja la energía de la PES en las regiones de reactivos o productos), estabilizará al estado de transición y lo hará *menos* parecido estructuralmente a la especie que fue estabilizada (**Figura 4A**). Este tipo de efectos se conoce con el nombre de efectos Hammond.

(ii) Un efecto de sustituyente que estabilice las especies localizadas *perpendicularmente* a la coordenada de reacción (es decir, baja la energía de la

PES en las regiones de intermediarios potenciales), estabilizará al estado de transición y lo hará *más* parecido estructuralmente a la especie que fue estabilizada (**Figura 4b**). Este tipo de efectos se conoce con el nombre de efectos anti-Hammond.

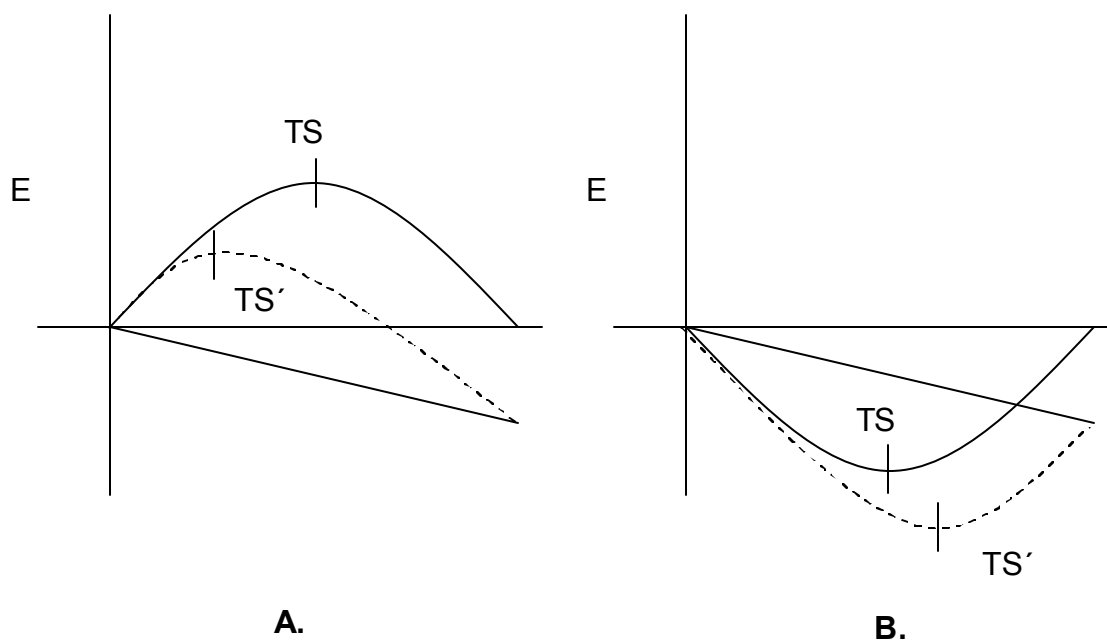


Figura 4. Modelo geométrico que proporciona una base para el entendimiento de los efectos de sustituyente sobre la energía y la estructura del estado de transición.: **A.** Hammond y **B.** anti-Hammond

Tomado de Pross, A. Theoretical and physical principles of organic reactivity. John Wiley & Sons. New York, 1995. p 145.

1.4.2 Relaciones lineales de energía libre.

En la sección anterior se aportaron algunas herramientas para entender cómo puede ser afectada la velocidad y/o el equilibrio de una reacción por causa de una modificación estructural practicada sobre un sustrato que participa en la misma. Ahora se presenta un enfoque empírico adicional que permite cuantificar las relaciones estructura–reactividad. Se trata de las relaciones lineales de energía libre (LFER, *linear free energy relationships*), a través de las cuales se mide el efecto que tiene un cambio de sustituyente en el sustrato sobre la velocidad o la espontaneidad de una reacción química, con respecto a otra conocida, la cual se utiliza como reacción de referencia.

Las LFERs tienen la forma de las Ecuaciones 27 y 28^{12,16}. El reemplazo de un sustrato por otro relacionado estructuralmente, induce una alteración en las energías libres de una reacción, $\Delta G_X^o - \Delta G_H^o$ (Ecuación 27), y en sus energías libres de activación, $\Delta G_X^\ddagger - \Delta G_H^\ddagger$ (Ecuación 28). Estas variaciones energéticas pueden correlacionarse linealmente con la variación de la espontaneidad de una reacción de referencia, $\Delta G_X^o - \Delta G_H^o$, cuando a su sustrato se le ha practicado el mismo cambio estructural.

$$(\Delta G_X^o - \Delta G_H^o) = r (\Delta G_X^o - \Delta G_H^o) \quad \text{Ecuación 27}$$

o

$$(\Delta G_X^\ddagger - \Delta G_H^\ddagger) = r (\Delta G_X^o - \Delta G_H^o) \quad \text{Ecuación 28}$$

Una de las reacciones más utilizadas como referencia es la disociación del ácido benzoico en agua a 25°C^{12,17}. El parámetro de sustituyente sigma, σ (o constante de Hammett), relaciona las constantes de equilibrio para la disociación del ácido benzoico (K_H) y de ácidos benzoicos sustituidos (K_X), según la Ecuación 29.

$$s_X = \log \frac{K_X}{K_H}$$

Ecuación 29

Los valores de σ , presentados en la **Tabla 1**, constituyen una medida de la capacidad que tiene cada sustituyente para atraer o ceder electrones, en relación con H. Esto se debe a que mientras los grupos electroatrayentes facilitan el proceso de disociación, mediante la dispersión de la carga en el anión benzoato; los electrodonantes, lo inhiben. Siendo así, los primeros presentan σ positivos y los segundos, negativos. Así mismo, el valor absoluto del parámetro de sustituyente indica la intensidad de tales efectos.

Tabla 1. Valores de las constantes electrónicas de sustituyente.

Sustituyente	s_{meta}	s_{para}	s^+	s^-
CH ₂ =CH ₂	0.06	-0.04		
C=CH	0.29	0.25		
COCH ₃	0.38	0.50		0.87
CF ₃	0.46	0.51		
CH ₂ Cl	0.15	0.09	-0.01	
CH ₃	-0.06	-0.17	-0.31	
CH ₂ CH ₃	-0.05	-0.15	-0.30	
CH ₂ OH	0.10	0.04		
COOH	0.36	0.41		
C ₆ H ₅	0.09	0.01	-0.17	
NH ₂	-0.21	-0.63	-1.3	
NHAc	0.16	-0.07	0.0	
OCH ₃	0.11	-0.28	-0.78	
F	0.34	0.06	-0.07	
Cl	0.37	0.22	0.11	
Br	0.34	0.22	0.15	
I	0.35	0.24	0.13	
CN	0.61	0.65		0.90
NO ₂	0.74	0.77		1.24
COO ⁻	-0.09	0.04	-0.03	
N(CH ₃) ₃ ⁺	1.04	0.97		
S(CH ₃) ₂ ⁺		1.11	1.14	

Tomado de: Pross, A. Theoretical and physical principles of organic reactivity. John Wiley & Sons. New York, **1995**. p 161.

Habiendo establecido una serie de constantes de sustituyente, es posible verificar gráficamente los efectos que estos tienen sobre los coeficientes de velocidad o equilibrio de una reacción dada. Las correlaciones representadas en las Ecuaciones 30 y 31 –equivalentes a las 27 y 28 y conocidas como Ecuaciones de Hammett– pueden obtenerse evaluando los logaritmos de los coeficientes de velocidad (k_X , k_H) o equilibrio (K_X y K_H) de la reacción estudiada frente a los parámetros σ .

$$\log \frac{k_X}{k_H} = \rho \sigma \quad \text{Ecuación 30}$$

o

$$\log \frac{K_X}{K_H} = \rho \sigma \quad \text{Ecuación 31}$$

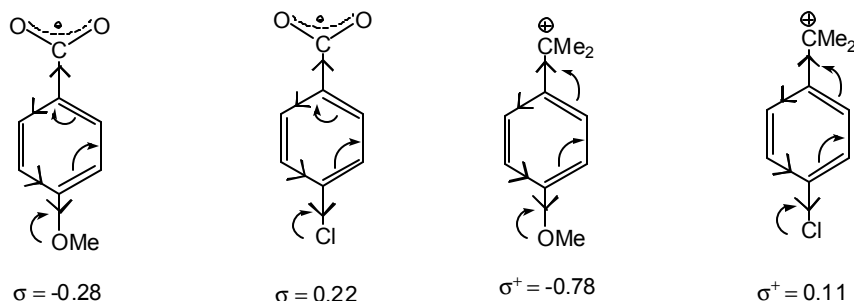
Si se obtienen relaciones lineales, la pendiente de la línea de correlación, ρ (conocida como constante de reacción), mide la sensibilidad de la reacción frente al cambio de sustituyente, con respecto a la reacción de referencia y puede ofrecer importante información mecanística. En moléculas neutras, la magnitud de ρ refleja qué tanto desarrollo de carga puede darse en el complejo activado y su signo dice si la carga es positiva ($\rho < 0$) o negativa ($\rho > 0$)¹². Para el caso de especies con carga positiva neta, el signo de ρ indica en cuál estado el sustituyente experimenta en mayor grado la carga, si en el complejo activado ($\rho > 0$) o en los reactivos ($\rho < 0$).

Frente al parámetro σ se evalúan aquellos efectos electrónicos de sustituyente similares a los que afectan la estabilidad del ion benzoato. Aunque en esta especie, el sustituyente puede transmitir parte de su efecto al anillo de benceno a través del sistema π , no es posible una interacción mesomérica directa con la carga negativa^{12,17}. El **Esquema 4** representa el mecanismo que opera en la

interacción del sustituyente con el sitio de carga del anión benzoato. Por ejemplo, el grupo metoxi en la posición para, presenta un efecto electrónico mesomérico

Escala σ : disociación del ácido benzoico

Escala σ^+ : solvólisis (S_N1) de 2-aril-2-cloropropanos



Esquema 4. Efectos electrónicos inductivos y mesoméricos de sustituyente en las escalas σ y σ^+ .

dador y un efecto inductivo o de campo aceptor hacia el anillo, en una situación que se resuelva a favor del primero ($\sigma = -0.28$). El efecto global sólo puede transmitirse hacia el grupo carboxilato en forma inductiva o de campo. Por lo tanto, la escala σ es aplicable a reacciones en las que el sustituyente es incapaz de establecer interacciones directas través del sistema π con el sitio de reacción, hacia donde sólo operan efectos inductivos o de campo.

En los casos en donde tiene lugar la interacción directa de los electrones π del sustituyente con el sitio de reacción, se altera significativamente el balance de las contribuciones inductiva y mesomérica con respecto al sistema del ácido benzoico, llegando a ser más importantes los efectos de segundo tipo. Frente a tales circunstancias, es improbable que se obtengan correlaciones con la escala σ . Una alternativa para estos casos es la reacción modelo de solvólisis (S_N1) de 2-aril-2-cloropropanos, cuyas constantes de velocidad generan otra serie de parámetros

de sustituyente, denominados σ^+ (**Tabla 1**). Aquí, la velocidad de reacción depende de los efectos de sustituyente sobre el intermediario carbocatiónico representado en el **Esquema 4**, de manera que la participación de los electrones π (o pseudo π) es más importante que en el sistema del ácido benzoico. En esta escala pierden importancia los efectos inductivos electroatrayentes, por ejemplo, del grupo metoxi y el cloro, razón por la cual tienden a ser más electrodonantes ($\sigma^+_{\text{MeO}} = -0.78$, $\sigma_{\text{MeO}} = -0.28$ y $\sigma^+_{\text{Cl}} = 0.11$, $\sigma_{\text{Cl}} = 0.22$). Frente a la escala σ^+ se miden los efectos de sustituyente sobre una carga generada en, o adyacente a, el anillo aromático¹².

En seguida se presentan algunos trabajos en espectrometría de masas, en los cuales se utilizaron las constantes empíricas de sustituyente de la fisicoquímica orgánica en fase condensada, con el fin de establecer LFERs y descifrar el comportamiento químico de los iones.

2 ESTADO DEL ARTE

2.1 EFECTOS DE SUSTITUYENTE EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS

A partir de la década de los 1960s se trataron de establecer varios mecanismos de reacción en espectrometría de masas, basados en la fisicoquímica orgánica^{5,18-27}. Aunque se ha cuestionado el uso de LFERs en la química de iones en fase gaseosa²⁸, por cuanto se carece de una prueba rigurosa acerca de su validez en este campo¹⁹, la aplicación de las mismas se ha ensayado con éxito en muchos casos²⁷. Algunos de los espectros de masas estudiados mediante esta metodología son los de acetofenonas¹⁸⁻²¹, benzofenonas^{18-21,26}, butirofenonas²², fenilmetilésteres²³, difeniletanos y fenilbenciléteres²⁵.

Se ha encontrado que las LFERs son útiles en la explicación de las diferencias halladas entre potenciales de ionización, aparición y otras magnitudes termoquímicas para series de compuestos relacionados estructuralmente. También se han usado para dar cuenta de las diferencias en intensidades de iones en espectros de masas¹⁸⁻²⁷. Incluso, se ha pretendido relacionar los resultados de la aplicación de las LFERs a la espectrometría de masas con aproximaciones a la teoría RRKM⁵.

Los efectos de sustituyente se han aplicado para elucidar rutas de fragmentación que conducen a la formación de un ion-fragmento el cual no retiene el sustituyente a través de una sola reacción, reacciones consecutivas o reacciones competitivas^{19,20}. También, en casos en que el ion-fragmento retiene el sustituyente, cuando éste se forma mediante un solo canal de reacción o a través

de dos rutas alternativas²¹⁻²³. Estos estudios pueden ir acompañados de la simplificación de los patrones de fragmentación a través de la disminución del exceso de energía, $(E - E_a)$, con el que se forman los iones moleculares (disminución de la energía de los electrones con los que se bombardea la muestra en la cámara de ionización). En esta sección sólo se discuten los efectos de sustituyente sobre las intensidades de los iones, dando una interpretación cinética a los mismos en el más sencillo de los casos: formación, directamente a partir del ion molecular, de un ion-fragmento que no retiene el sustituyente.

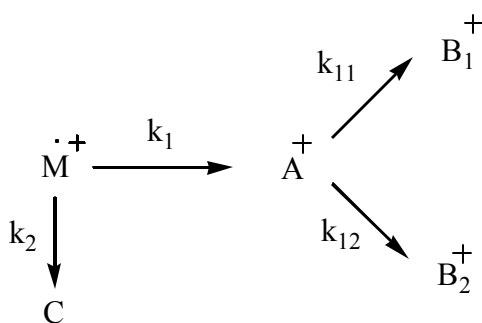
En términos generales, se trata de establecer correlaciones del tipo Hammett:

$$\log \frac{k^x}{k^0} = \rho \sigma_x \quad \text{Ecuación 32}$$

donde k^0 y k^x son constantes de velocidad unimoleculares para las fragmentaciones del ion molecular y del ion molecular sustituido (con el sustituyente X), respectivamente; σ_x es el parámetro del sustituyente X, proveniente de la química en fase condensada, y ρ es la pendiente. La relación entre constantes de velocidad se obtiene en forma indirecta a partir de las abundancias de los iones en el espectro de masas, haciendo ciertas consideraciones. El parámetro σ_x puede reemplazarse por otras magnitudes termodinámicas más consistentes con el tipo de reacción que experimentan los iones en fase gaseosa.

En el **Esquema 5** –inspirado en una ruta de fragmentación aplicada a espectros de masas de dos series de acilbencenos sustituidos, YC_6H_4COR , donde Y es el sustituyente y R indica de cuál serie se trata, acetofenonas o benzofenonas¹⁸– se representa un patrón de fragmentación del ion molecular $[M]^{+*}$ ($M^{+*} = [YC_6H_4COR]^{+*}$). $[M]^{+*}$ sufre reacciones unimoleculares paralelas con coeficientes de velocidad $k_1, k_2, k_3, \dots, k_i$, una de las cuales (k_1) da origen al ion-fragmento $[A]^+$,

$[\text{RCO}]^+$. A su vez, $[\text{A}]^+$ se descompone, con coeficientes de velocidad unimolecular, k_{11} , k_{12} , k_{13} , ..., k_{1i} , y así sucesivamente. El canal de reacción que interesa es aquel mediante el cual se genera la especie $[\text{A}]^+$ a partir de $[\text{M}]^{+\bullet}$.



Esquema 5. Esquema cinético de cierto patrón de fragmentación en espectrometría de masas. El ion A^+ se forma directamente a partir de $\text{M}^{+\bullet}$, a través de una sola etapa de reacción.

La expresión para la velocidad de $[\text{A}]^+$ está dada en la Ecuación 33, en la cual el primer término del lado derecho corresponde a las velocidades de formación de $[\text{A}]^+$ y los términos que le siguen a las de descomposición. De éstos, Sk_{1n} incluye todos los modos de descomposición de $[\text{A}]^+$, mientras que el término Sk_{ins} se escribe para incluir la pérdida real o aparente de los iones por causas instrumentales, y se supone que es una *constante independiente de la identidad del ion*¹⁹. Bajo la aproximación de estado estacionario la Ecuación 33 se convierte en la 34, así:

$$\frac{d[\text{A}]^+}{dt} = k_1[\text{M}]^{+\bullet} - (\sum k_{1n} + \sum k_{inst})[\text{A}]^+ \quad \text{Ecuación 33}$$

$$\frac{[\text{A}]^+}{[\text{M}]^{+\bullet}} = \frac{k_1}{\sum k_{1i} + \sum k_{ins}} \quad \text{Ecuación 34}$$

Ahora se define una expresión Z que relaciona las abundancias en % TIC de los iones $[A]^+$ y $[M]^{+\bullet}$ en los espectros de masas de los compuestos estudiados (Ecuación 35). Z_0 (Ecuación 36) es la relación análoga para el espectro del compuesto no sustituido ($Y = H$), en la cual $[A]_0^+$ es la abundancia del ion-fragmento $[A]^+$ generado por la descomposición de $[M_0]^+$ (ion molecular no sustituido).

$$Z = \frac{[A]^+}{[M]^{+\bullet}} = \frac{k_1}{\sum k_{1n} + \sum k_{inst}} \quad \text{Ecuación 35}$$

$$Z_0 = \frac{[A]_0^+}{[M_0]^{+\bullet}} = \frac{k_1^0}{\sum k_{1n}^0 + \sum k_{inst}} \quad \text{Ecuación 36}$$

Se supone que el ion-fragmento $[A]^+$, debido a que *no retiene el sustituyente*, presenta la misma distribución de energía interna en los espectros de todos los compuestos de una misma serie, de modo que sus descomposiciones adicionales son independientes del sustituyente, por tanto, haciendo $\sum k_{1n} = \sum k_{1n}^0$ ¹⁹ en la Ecuación 37 se obtiene la 38.

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{[A]^+ / [M]^{+\bullet}}{[A_0]^+ / [M_0]^{+\bullet}} = \frac{k_1}{k_1^0} \cdot \frac{\sum k_{1n}^0 + \sum k'_{inst}}{\sum k_{1n} + \sum k'_{inst}} \quad \text{Ecuación 37}$$

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{[A]^+ / [M]^{+\bullet}}{[A_0]^+ / [M_0]^{+\bullet}} = \frac{k_1}{k_1^0} \quad \text{Ecuación 38}$$

Ahora, se pueden utilizar las relaciones Z/Z_0 en ecuaciones del tipo Hammett (Ecuación 32) y buscar los parámetros de sustituyente que den una buena correlación, según la Ecuación 39 (esto no necesariamente debe ocurrir).

$$\log \frac{Z}{Z_0} = r s \quad \text{Ecuación 39}$$

Bursey y McLafferty¹⁹ evaluaron, mediante esta metodología, la ruptura α : $[YC_6H_4COR]^+ \cdot \rightarrow [RCO]^+$, en los espectros de masas EI de acetofenonas ($R = CH_3$) y benzofenonas ($R = C_6H_5$), utilizando 28 compuestos de cada tipo, en los cuales se varió la identidad del sustituyente Y y su sitio de enlace al anillo aromático, meta o para. Los valores de $\log Z/Z_0$ para los iones $[RCO]^+$ se evaluaron frente a los parámetros de sustituyente σ y σ^+ . En el caso de la acetofenonas, se halló una buena correlación ($r = 0.950$) de $\log Z/Z_0$ (ion acetilo) frente a σ , con una pendiente $\rho = 0.73$. Para las benzofenonas el coeficiente de correlación frente al mismo parámetro σ fue de 0.976, mientras que la pendiente resultó $\rho = 1.01$.

El hecho de que la constante ρ resultara positiva, fue interpretado como un indicio de que en el complejo activado el sustituyente experimenta menos la carga que en el ion molecular. Por tanto, se propuso una estructura para el mismo en la cual existe bastante grado de disociación del enlace C(aromático) – C(carbonílico), $([YC_6H_4\cdots COR]^+ \cdot)$, de modo que los sustituyentes más electroatrayentes aceleren la reacción ($\rho > 0$) gracias a la disminución de la densidad electrónica entre estos dos carbonos. Además, la diferencia entre los valores de ρ para acetofenonas y benzofenonas ($\rho_{\text{acetofenonas}} < \rho_{\text{benzofenonas}}$) indica que las primeras son menos sensibles al efecto de sustituyente que las segundas, lo que se explica por una diferencia estructural en el complejo activado de cada tipo de iones. Tal diferencia estructural consiste en que la coordenada de reacción, la cual está dada por el enlace C–C, debe estar menos avanzada en el complejo activado que conduce a la formación del ion acetilo a partir de iones moleculares de acetofenonas, que en el que conduce al ion benzoilo a partir de los iones moleculares de benzofenonas.

Como se ha visto, además de utilizar la Ecuación 39 para estudiar el efecto de un sustituyente Y sobre la velocidad de formación $[A]^+$ a partir de $[M]^+$ –por decirlo así, la formación el ion acetilo a partir del ion molecular de alguna acetofenona

sustituida– también se han establecido relaciones entre los efectos de sustituyente para dos grupos de compuestos, acetofenonas y benzofenonas. La Ecuación 40 es una relación entre los efectos de sustituyente experimentados por dos series de compuestos sustituidos. Cuando se ejerce un efecto similar en dos series de reacciones, se puede esperar que el factor de proporcionalidad C sea una constante para un amplio rango de sustituyentes.

$$\log \frac{Z}{Z_0} = C \log \frac{Z'}{Z'_0} \quad \text{Ecuación 40}$$

Estos ejemplos ilustran la forma en que pueden usarse los datos de los espectros de masas de una serie de compuestos sustituidos para obtener información acerca de la naturaleza química de alguna fragmentación en particular.

2.2 USOS DE LA QUÍMICA COMPUTACIONAL EN ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La descripción teórica más completa para las reacciones experimentadas por iones en fase gaseosa es la dada por la teoría RRKM/QET. Los coeficientes de velocidad $k(E)$ se determinan indirectamente a partir de información espectroscópica de iones y moléculas⁵ o en forma complementaria, alternativa o, incluso, en ocasiones, exclusiva, a partir de los resultados de la química computacional. Para calcular $k(E)$ se requiere estimar las barreras energéticas, E_a , y contar los estados de iones y complejos activados, los cuales son esencialmente estados vibracionales. Mediante programas de computadora¹⁰ se evalúan las sumas y las densidades de estados requeridas en la Ecuación 20, bien sea a partir de información teórica o experimental.

Las frecuencias vibracionales y E_a –las cuales constituyen la materia prima para determinar $k(E)$ – pueden obtenerse teóricamente a partir de cálculos de orbital molecular o DFT. A través de éstos se evalúa la energía de puntos estacionarios, los cuales son caracterizados como mínimos o puntos de silla de primer orden de acuerdo con sus frecuencias vibracionales. Por tanto, más allá de la complejidad de los detalles en la determinación de $k(E)$, lo que se considera realmente importante es el conocimiento de las superficies de energía potencial y las frecuencias vibracionales asociadas con los puntos estacionarios para las reacciones de interés.

En seguida, se revisan dos casos relevantes para el presente proyecto, ilustrando la forma en que los cálculos cuánticos pueden dar cuenta de las observaciones experimentales en espectrometría de masas.

2.2.1 Formación del ion bencilo vs formación del ion tropilio a partir del ion molecular de tolueno

La combinación de métodos teóricos y experimentales permitió dar al traste con el perfil de energía para la disociación del ion molecular del tolueno **(Figura 5)**²⁹. Aunque no se ha podido hallar el estado de transición (TS) que conecta **13** y **14**, se presume que se trata de una etapa rápida que procede a través de un TS que yace energéticamente por de bajo de **14**. Tanto los resultados experimentales como los cálculos *ab initio* indican que el ion **12**, se descompone para dar dos productos en los cuales se ha perdido hidrógeno: el ion bencilo, $C_6H_5CH_2^+$ y la especie aromática de siete miembros, ion tropilio $c-C_7H_7^+$. A bajas energías el ion tropilio es el producto que predomina, puesto que las barreras para su formación a partir de **11** son menores que aquellas requeridas para la generación del ion bencilo. Sin embargo, a medida que aumenta la energía, el ion bencilo se

convierte en el producto mayoritario debido a que el complejo activado para la pérdida directa de H a partir de **12** presenta más “rotores libres” (*loose complex*), por tanto, la suma de estados (numerador de la Ecuación 20) aumenta más rápidamente que la suma de estados para la etapa de isomerización **12/13**.

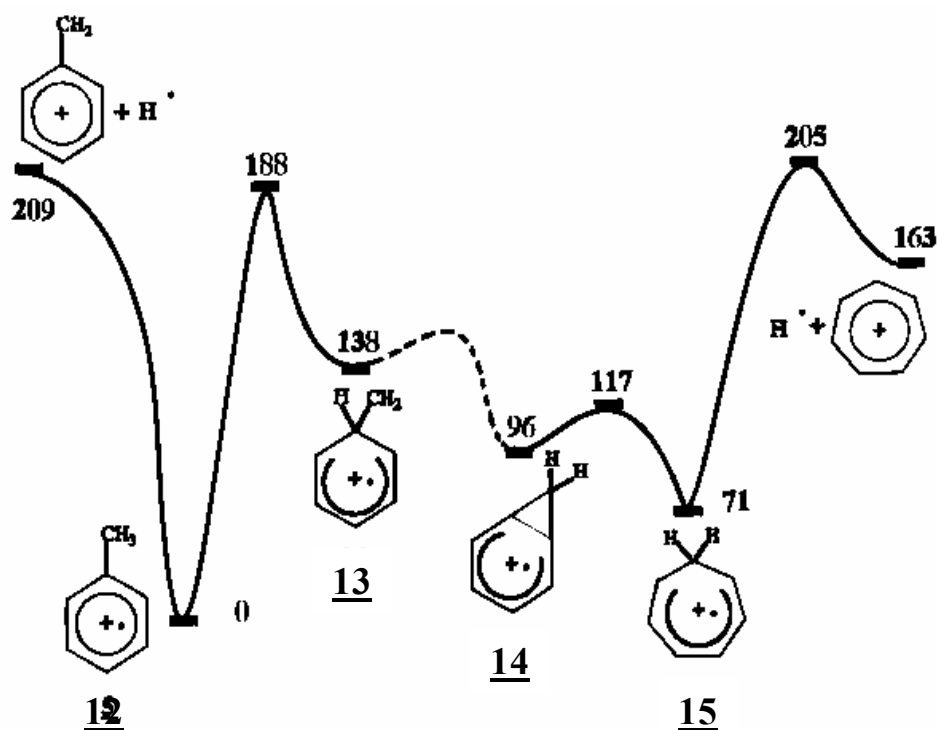
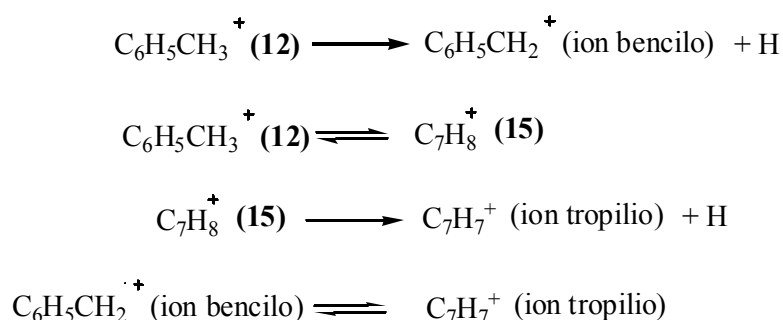


Figura 5. Superficie de energía potencial para la pérdida de H a partir del ion molecular del tolueno determinada mediante cálculos *ab initio*. Las energías relativas están dadas en KJmol⁻¹. La disociación directa del ion bencilo compite con una transposición que conduce al ion tropilio. Las geometrías se optimizaron con una base 3-21G, mientras que las energías se calcularon para una geometría fija con un conjunto de funciones de mayor nivel.

Tomado de: Armentrout, P. B., Baer, T. *J. Phys. Chem.* 1996 100: 12866-12877.

En el **Esquema 6** se resume, en términos generales, el planteamiento para la generación del ion $m/z = 91$ en el espectro de masas del tolueno. Se ha establecido por una variedad de métodos que los iones toluilo (**12**) y cicloheptatrienilo (**15**) con suficiente exceso de energía interna, alcanzan el equilibrio antes de la fragmentación. Aún más, los iones-fragmento bencilo y tropilio resultantes se transforman mutuamente el uno en el otro³⁰.



Esquema 6. Isomerización y fragmentación del ion molecular de tolueno.

Tomado de: Armentrout, P. B., Baer, T. *J. Phys. Chem.* 1996 100: 12866-12877.

2.2.2 Isomerización y fragmentación de los iones de metilfuranos y piranos en fase gaseosa

En la **Figura 6** se muestran los perfiles de energía para la isomerización y pérdida de H de iones moleculares de 2- y 3- metilfuranos. Los cálculos fueron realizados a un nivel semiempírico MNDO, suponiendo estructuras intermediarias en estrecha analogía con la transposición del ion metilbenceno $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3^+$. Según estos resultados, el ion **16** se descompone para dar dos productos caracterizados

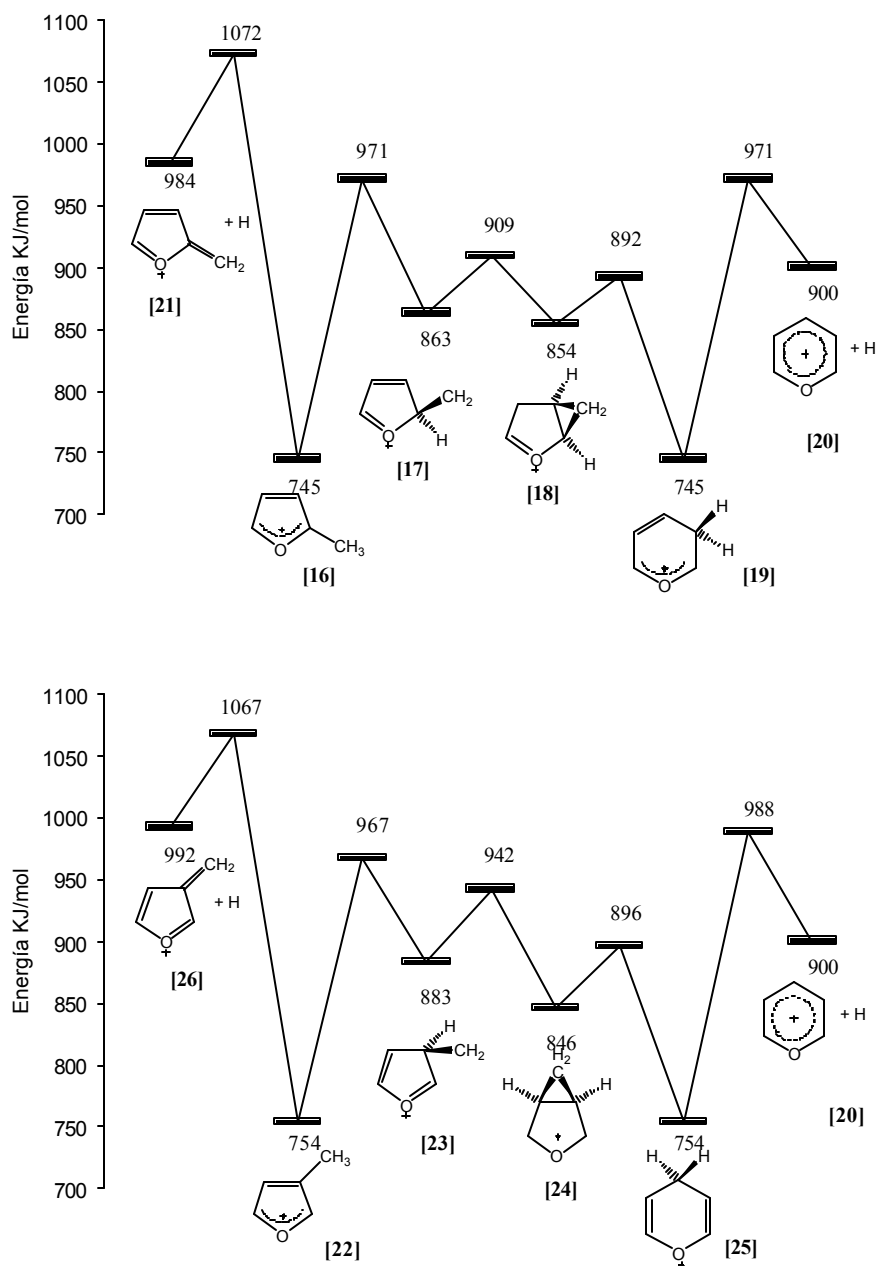


Figura 6 Perfiles de energía MINDO para la isomerización y fragmentación de **16** y **22**. ΔH_f de iones y complejos activados están dados en KJmol^{-1} . Las disociaciones directas de los iones de 2-metilfurano (**16**) y 3-metilfurano (**22**) compiten con las transposiciones que conducen al ion pirilio (**20**).

Tomado de: Spilker, R., Grützmacher, H: F. *Org. Mass, Spectrom.* **1986** 21,459. por la pérdida de hidrógeno: el ion furfurilo, $C_4H_3OCH_2^+$ (**21**) y ion pirilio $c-C_5H_5O^+$ (**20**). Las transposiciones de los iones metilfuranilo **16** y **22** presentan menores barreras energéticas que aquellas requeridas para sus disociaciones directas. El modelo está en bastante concordancia con datos experimentales obtenidos a partir de diversas técnicas, a saber: espectrometría de masas de activación por colisiones, marcación con deuterio, liberación de energía cinética durante la fragmentación y determinación de las energías de aparición³⁰.

Se han establecido un par de diferencias importantes con respecto al mecanismo planteado para los iones del tolueno. En primer lugar, *no se ha observado la interconversión directa entre los iones-fragmento furfurilo y pirilio*. En segundo lugar, el proceso de conversión de los iones moleculares de metilfuranos (**16** y **22**) en iones piranilo (**19** y **25**), no alcanza el equilibrio, ni aun en un lapso de varios microsegundos, lo cual descarta la formación de **22** en espectros de masas de 4-H-pirano³⁰.

2.2.3 Comentarios sobre la confiabilidad de algunos de los métodos de química computacional³¹

La primera etapa importante en el estudio de las reacciones en fase gaseosa es la optimización de la geometría molecular. La teoría HF, sin interacción de configuraciones, resulta generalmente en longitudes de enlace muy cortas con respecto a las experimentales, mientras que las del método MP2 pueden llegar a ser muy largas. Para los ángulos de enlace, la desviación promedio en cálculos HF es de 1.16° , la cual se reduce a 0.67° cuando se incluyen los efectos de correlación electrónica al nivel MP2. Sin embargo, el método MP2 con un conjunto de bases 6-31G* (MP2/6-31G*) rinde *geometrías de equilibrio* bastante

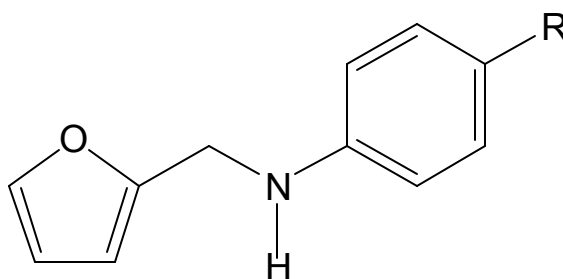
confiables, a menos que se trate de casos de sistemas de capa abierta cuyas funciones de onda presenten alta contaminación de espín³¹. Se considera que la contaminación de espín es irrelevante cuando los valores esperados $\langle S^2 \rangle$ difieren de $s(s + 1)$ en menos del 10% ³². Los resultados de cálculos de optimización de la geometría por DFT (funcionales híbridos B3LYP y B3P86) rinden resultados de la misma o mejor calidad que los MP2³¹, a un menor costo computacional y sin contaminación de espín³². El método MP2 no es muy bueno para estimar estructuras de complejos activados, resultando mejor en estos casos utilizar QCISD/6-311G(d,p).

De otro lado, todos los métodos sobrestiman las frecuencias vibracionales. Las obtenidas de los cálculos HF son muy grandes, mientras que las de MP2 están más cerca a las experimentales. Los resultados de la teoría de los funcionales de la densidad reproducen en forma excelente las frecuencias fundamentales experimentales.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE LAS N-(2-FURILMETIL)ANILINAS 4-SUSTITUIDAS

Los compuestos **1** – **6** (Figura 7) –donados por el Laboratorio de Química Orgánica y Biomolecular de la UIS– fueron preparados, purificados por cromatografía en columna, y caracterizados estructuralmente, mediante diversas técnicas espectroscópicas (FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS), por Uriel Mora y Vladimir Kouznetsov^{1,2}. La mezcla de **6** y su análogo deuterado **7** se preparó disolviendo pequeñas cantidades de N-(2-furilmetil)-4-metoxianilina (compuesto **6**) en DMSO / D₂O (1:2).



Compuesto	Sustituyente	Nombre	Peso molecular (g/mol)
1	R = Br	N-(2-furilmetil)-4-bromoanilina	173.21
2	R = Cl	N-(2-furilmetil)-4-cloroanilina	252.11
3	R = F	N-(2-furilmetil)-4-fluoroanilina	207.65
4	R = H	N-(2-furilmetil)anilina	191.21
5	R = CH ₃	N-(2-furilmetil)-4-metilanilina	187.23
6	R = OCH ₃	N-(2-furilmetil)-4-metoxianilina	203.23
7	R = OCH ₃	N-D-N-(2-furilmetil)-4-metoxianilina	204.23

Figura 7. N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas.

Para obtener los espectros de masas se utilizó un cromatógrafo de gases de alta resolución Agilent 6890N con detector selectivo de masas (columna DB-1MS 60 m x 0.25 mm (d.i.) x 0.25 μ m (df), MSD Agilent Technologies 5173N). Las temperaturas en el puerto de inyección y en la línea de transferencia fueron mantenidas en 250 y 285° C, respectivamente. El proceso de ionización se llevó a cabo por impacto de electrones. La cámara de ionización se mantuvo a 230° C y 2.5×10^{-5} Torr; se utilizaron cinco valores diferentes para la energía de electrones: 69.9, 40.2, 15.2, 9.6 y 7.8 eV. El analizador cuadrupolar trabajó en el rango de masas m/z 40 – 300.

3.2 DETALLES COMPUTACIONALES

Todos los cálculos se llevaron a cabo mediante el programa de computadora Gaussian 03³³. Los parámetros geométricos para todos los iones moleculares de **1 – 6**, iones-fragmento (**a**, **d** y **d₁**) y radicales se optimizaron completamente a los niveles de teoría UHF/6-31G(d,p) y UB3LYP/6-31G(d,p). Las geometrías de las moléculas **1 – 6** se optimizaron a los niveles de teoría RHF/6-31G(d,p) y RB3LYP/6-31G(d,p). Todos estos puntos estacionarios se caracterizaron como mínimos mediante el cálculo analítico de sus frecuencias vibracionales. Además, se realizaron cálculos semiempíricos PM3 que permitieron construir perfiles de energía para las isomerizaciones y fragmentaciones que dan origen a los iones **d_a** y **d_b** a partir de los iones moleculares de **1 – 6**. En esta tarea, se optimizaron completamente los parámetros geométricos para todos los iones moleculares de **1 – 6**, así como sus iones isómeros, iones-fragmento **d_a** y **d_b**, radicales y complejos activados sobre un camino de reacción que conecta a los iones moleculares con el ion pirilio [C₅H₅O]⁺. Cada uno de estos puntos estacionarios se caracterizó como un mínimo o punto de silla de primer orden mediante el cálculo analítico de sus frecuencias vibracionales. En todos los casos se llevaron a cabo

cálculos de las coordenadas intrínsecas de reacción (IRC)³⁴ para verificar que los estados de transición hallados conectaran los mínimos asociados con reactivos e intermediarios y/o productos requeridos. Adicionalmente, se realizaron cálculos UB3LYP/6-31G(d,p) a partir de la especie de la **Figura 6** y cálculos HF/6-31G(d,p) y B3LYP/6-31G(d,p) para las anilinas de la **Figura 12**.

3.3 CÁLCULO DE MAGNITUDES TERMOQUÍMICAS

3.3.1 Potenciales de ionización

Se calcularon los potenciales verticales de ionización de las moléculas **1** - **6** mediante el teorema de Koopman³² a partir de los resultados obtenidos por el método RHF/6-31G(d,p). También se estimaron los potenciales adiabáticos de ionización a 0 K de **1** - **6** mediante la Ecuación 41 a partir de las energías obtenidas para las especies optimizadas por HF/6-31G(d,p) y B3LYP/6-31G(d,p).

$$IE(M) = U_{0K}(M^{+•}) - U_{0K}(M) \quad \text{Ecuación 41}$$

En la Ecuación 41, $U_{0K}(M^{+•})$ es la energía a 0K de $M^{+•}$ o la suma de la energía electrónica y vibracional del punto cero correspondiente al ion molecular optimizado y $U_{0K}(M)$ es la misma propiedad, pero para la molécula optimizada. Vale resaltar que en el término IE se mezclan los valores de energía electrónica para las especies de capa abierta, $M^{+•}$, –los cuales provienen de cálculos que utilizan funciones de onda no restringidas– con aquellos calculados para las especies de capa cerrada, M, a partir de funciones restringidas. En rigor también deberían utilizarse funciones UHF para las moléculas, sin embargo, está documentado que para estructuras de capa cerrada en sus geometrías de

equilibrio los resultados son generalmente los mismos que cuando se usan métodos RHF^{32,35}.

3.3.2 Potenciales de aparición y energías de reacción

Se calcularon los potenciales de aparición a 0 K de los iones-fragmento de interés, a partir de los resultados *ab initio* y DFT, como la diferencia entre las energías a 0K de los productos de fragmentación, F^+ y $N^\bullet$, y las moléculas neutras, M, como se sugiere en la Ecuación 42.

$$AE(F^+, N^\bullet) = U_{0K}(F^+) + U_{0K}(N^\bullet) - U_{0K}(M) \quad \text{Ecuación 42}$$

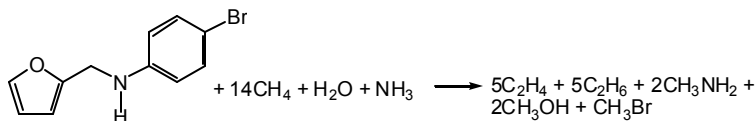
Se calcularon las energías de reacción a 0 K para las fragmentaciones de interés mediante la Ecuación 43. En la Ecuación 43 se cancelan los términos $U_{0K}(M)$ de las Ecuaciones 41 y 42, razón por la cual las energías de reacción, E_0 , provienen exclusivamente de cálculos en los que se utiliza funciones de onda UHF.

$$E_0(F^+, N^\bullet) = AE(F^+, N^\bullet) - IE(M) \quad \text{Ecuación 43}$$

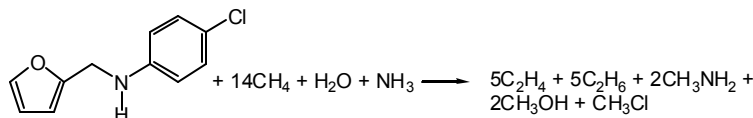
3.3.3 Calores de formación

Se calcularon los calores de formación a STP para las moléculas **1 – 6** por el método de reacciones isodésmicas^{11,36} (Ecuaciones 44 – 49) a partir de los resultados *ab initio* y DFT. Las entalpías experimentales de formación en fase gaseosa de todas las moléculas pequeñas de las Ecuaciones 44 – 49, excepto

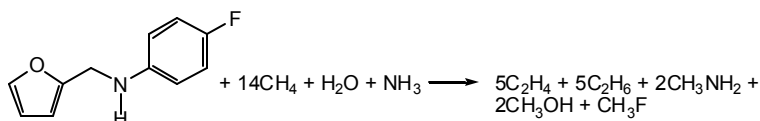
CH_3F ³⁷, se encuentran reportadas en el manual de física y química de CRC Press³⁸.



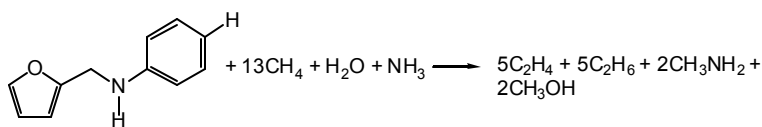
Ecuación 44



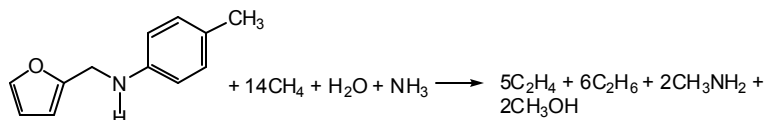
Ecuación 45



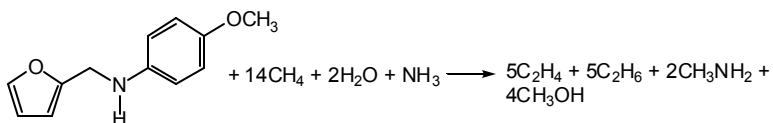
Ecuación 46



Ecuación 47



Ecuación 48



Ecuación 49

También se calcularon los calores de formación a STP para los iones moleculares de **1 – 6**, $\Delta_f H_{298.15\text{K}}(M^{+})$, a través de la Ecuación 50⁴. En dicha expresión, $\Delta_f H_{298.15\text{K}}(M)$ representa la entalpía de formación de la molécula, obtenida por el método de reacciones isodésmicas, mientras que $IE_{0\text{K}}$ es la energía de ionización adiabática a 0K calculada según la Ecuación 41. La Ecuación 50 proporciona los calores de formación según la convención del ion⁴.

$$\Delta_f H_{298.15\text{K}}(M^{+}) \approx \Delta_f H_{298.15\text{K}}(M) + IE_{0\text{K}}$$

Ecuación 50

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 GENERALIDADES DE LOS ESPECTROS DE MASAS Y EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LAS ABUNDANCIAS DE IONES CARATERÍSTICOS

Los espectros de masas EI (7.8, 9.6, 15.2, 40.2 y 69.9 eV) de los compuestos **1 – 6** se presentan en las **Tablas 2 – 6** . El séptimo espectro de la **Tabla 2** corresponde a una mezcla de NH- y N-D-N-(2-furilmetil)-4-metoxianilina. En la **Tabla 7** se reportan las estabilidades relativas o abundancias en % TIC (corriente iónica total) para los picos más importantes en los espectros de masas a 69.9 eV. Esta última forma de reportar las intensidades se tomará como una medida de las concentraciones de los iones en fase gaseosa.

En una primera aproximación, los picos de la **Tabla 7** podrían ser explicados mediante disociaciones directas del ion molecular inicialmente formado, como se sugiere en el **Esquema 7**. Sin embargo, la isomerización antes de la fragmentación puede ser la regla, tal como sucede en los iones moleculares de metilbencenos²⁹, metilfuranos³⁰, butino, 2,4- y 1,5-hexadiino¹⁰. En nuestro caso resulta bastante plausible la transformación del grupo furilmetilo de los iones de **1 – 6** en el correspondiente *n*-H-piranilo, para obtener iones isómeros del tipo N-(3-H-3-piranil)anilinio.

Los tres picos más intensos en los espectros de **1 – 5** son los correspondientes a: $[M - RC_6H_4NH]^+$ (ion **d**, el cual aparece a $m/z = 81$), M^{++} (ion molecular) y $[M - H]^+$ (ion **a**). Éstos también aparecen en el espectro del compuesto **6**, pero en

Tabla 2. Espectros de masas EI de los compuestos **1** – **6**, usando electrones de 69.9 eV. Se muestran los picos de abundancia relativa (RA) $\geq 1\%$.

Compuesto	m / z (RA, %)
<u>1</u>	253(M, 36) 252(30) 251(M, 37) 250(27) 236(1) 234(1) 225(3) 224(1) 223(3) 222(1) 186(1) 184(2) 182(1) 173(1) 172(2) 171(3) 170(2) 169(1) 157(3) 155(3) 145(2) 144(1) 143(4) 142(1) 141(1) 119(1) 117(2) 116(1) 115(3) 105(1) 104(2) 92(1) 91(5) 90(1) 89(1) 82(6) 81(100) 78(1) 77(2) 76(3) 75(3) 74(1) 65(1) 64(2) 63(4) 62(1) 54(1) 53(14) 52(2) 51(3) 50(2)
<u>2</u>	209(M, 16) 208(15) 207(M, 47) 206(29) 190(1) 181(1) 180(1) 179(3) 178(1) 170(1) 151(1) 144(1) 143(2) 142(1) 141(1) 140(3) 138(2) 129(1) 128(1) 127(2) 126(2) 125(2) 117(1) 116(1) 115(2) 114(1) 113(2) 112(1) 111(5) 105(1) 104(1) 102(1) 101(1) 100(1) 99(4) 91(1) 90(1) 89(1) 85(1) 82(6) 81(100) 77(2) 76(1) 75(5) 74(1) 73(2) 65(1) 64(1) 63(3) 62(1) 54(1) 53(14) 52(2) 51(3) 50(2)
<u>3</u>	191(M, 65) 190(40) 188(1) 174(1) 164(1) 163(5) 162(4) 161(2) 160(1) 148(1) 146(1) 136(1) 135(2) 134(1) 133(3) 124(3) 123(1) 122(5) 115(1) 111(2) 110(2) 109(3) 108(1) 107(1) 97(1) 96(3) 95(9) 94(1) 84(1) 83(7) 82(7) 81(100) 77(1) 76(1) 75(5) 74(1) 70(1) 69(1) 68(1) 64(1) 63(1) 62(1) 57(3) 54(1) 53(17) 52(2) 51(3) 50(1)
<u>4</u>	173(M, 81) 172(52) 170(1) 156(2) 154(1) 146(1) 145(9) 144(9) 143(3) 142(1) 130(3) 129(1) 128(2) 127(1) 118(2) 117(3) 116(1) 115(4) 106(4) 105(1) 104(4) 103(1) 94(1) 93(2) 92(2) 91(4) 90(1) 89(1) 87(1) 82(6) 81(100) 79(1) 78(2) 77(12) 76(1) 75(1) 74(1) 72(1) 68(1) 66(2) 65(6) 64(1) 63(2) 62(1) 55(1) 54(1) 53(18) 52(2) 51(7) 50(2) 41(1) 40(1)
<u>5</u>	187(M, 88) 186(67) 184(1) 172(1) 171(1) 170(3) 160(1) 159(6) 158(7) 157(1) 156(1) 154(1) 145(1) 144(6) 143(3) 142(2) 141(1) 132(1) 131(1) 130(2) 129(1) 128(1) 127(1) 120(3) 119(1) 118(3) 117(1) 116(1) 115(2) 107(2) 106(7) 105(3) 104(1) 103(1) 93(1) 92(2) 91(9) 90(1) 89(2) 82(6) 81(100) 79(4) 78(4) 77(9) 76(1) 68(1) 66(1) 65(5) 64(1) 63(2) 62(1) 54(1) 53(15) 52(3) 51(4) 50(1) 41(1)
<u>6</u>	203(M, 100) 202(51) 188(1) 187(2) 186(3) 176(1) 175(6) 174(3) 170(1) 161(1) 160(5) 159(2) 158(2) 144(1) 143(1) 136(2) 134(2) 133(1) 132(1) 131(1) 130(3) 124(1) 123(8) 122(88) 121(4) 120(1) 117(1) 115(1) 109(1) 108(5) 107(2) 106(1) 105(1) 104(1) 103(1) 96(1) 95(11) 94(1) 93(1) 92(3) 91(1) 90(1) 82(4) 81(69) 80(3) 79(79) 78(2) 77(4) 76(1) 67(2) 66(1) 65(3) 64(3) 63(3) 62(1) 55(1) 54(1) 53(14) 52(5) 51(3) 50(1) 41(2)
<u>6+7</u>	204(85) 203(100) 202(32) 189(1) 188(2) 187(2) 186(3) 177(1) 176(5) 175(5) 174(3) 171(1) 170(1) 161(4) 160(4) 159(3) 158(2) 145(1) 144(1) 143(1) 137(2) 136(1) 135(1) 134(2) 133(1) 132(1) 131(3) 130(2) 124(6) 123(70) 122(53) 121(4) 120(1) 118(1) 117(1) 116(1) 115(1) 109(4) 108(4) 107(2) 106(1) 105(1) 104(1) 103(1) 102(1) 96(1) 95(15) 94(2) 93(1) 92(3) 91(1) 90(1) 82(6) 81(87) 80(4) 79(3) 78(3) 77(4) 76(1) 75(1) 68(1) 67(2) 66(2) 65(4) 64(3) 63(3) 62(1) 55(1) 54(3) 53(13) 52(5) 51(4) 50(2) 42(1) 41(2) 40(1)

Tabla 3. Espectros de masas EI de los compuestos **1** – **6**, usando electrones de 40.2 eV. Se muestran los picos de abundancia relativa (RA) $\geq 1\%$.

Compuesto	m / z (RA, %)
<u>1</u>	253(M, 26) 252(21) 251(M, 28) 250(19) 236(1) 234(1) 225(2) 224(1) 223(2) 186(1) 184(2) 182(1) 173(1) 172(2) 171(2) 170(2) 169(1) 157(2) 155(2) 145(2) 144(1) 143(4) 142(1) 141(1) 117(2) 116(1) 115(3) 105(1) 104(1) 92(1) 91(5) 90(1) 89(1) 82(7) 81(100) 78(1) 77(1) 76(2) 75(2) 65(1) 64(2) 63(2) 54(1) 53(17) 52(1) 51(2) 50(1)
<u>2</u>	209(M, 13) 208(13) 207(M, 40) 206(24) 190(1) 181(1) 180(1) 179(3) 178(1) 170(1) 164(1) 151(1) 144(1) 143(2) 142(1) 141(1) 140(3) 138(2) 129(1) 128(1) 127(2) 126(2) 125(1) 117(1) 116(1) 115(2) 114(1) 113(2) 112(1) 111(5) 105(1) 104(1) 101(2) 100(1) 99(4) 91(1) 90(1) 89(1) 82(7) 81(100) 77(2) 76(1) 75(3) 73(1) 65(1) 64(1) 63(2) 54(1) 53(17) 52(1) 51(2) 50(1)
<u>3</u>	191(M, 57) 190(35) 188(1) 174(1) 164(1) 163(5) 162(3) 161(2) 160(1) 148(1) 146(1) 136(1) 135(2) 134(1) 133(2) 124(3) 123(1) 122(4) 115(1) 111(2) 110(3) 109(3) 108(1) 107(1) 97(1) 96(3) 95(8) 94(1) 84(1) 83(7) 82(7) 81(100) 77(1) 75(4) 69(1) 68(1) 63(1) 57(2) 54(1) 53(19) 52(1) 51(2) 50(1) 41(1)
<u>4</u>	173(M, 71) 172(44) 170(1) 156(2) 154(1) 146(1) 145(8) 144(8) 143(2) 142(1) 130(2) 129(1) 128(1) 127(1) 118(2) 117(3) 116(1) 115(4) 106(3) 105(1) 104(4) 94(1) 93(3) 92(2) 91(4) 90(1) 89(1) 87(1) 82(7) 81(100) 79(1) 78(2) 77(12) 76(1) 68(1) 66(2) 65(6) 64(1) 63(1) 55(1) 54(1) 53(19) 52(2) 51(5) 50(1) 41(1)
<u>5</u>	187(M, 95) 186(70) 184(1) 172(1) 171(1) 170(4) 168(1) 160(1) 159(8) 158(8) 157(1) 156(2) 154(1) 145(1) 144(7) 143(4) 142(2) 141(1) 132(1) 131(1) 130(2) 129(1) 128(1) 127(1) 120(3) 119(1) 118(3) 117(2) 116(1) 115(2) 107(3) 106(9) 105(3) 104(1) 103(1) 93(1) 92(2) 91(10) 90(1) 89(2) 82(6) 81(100) 79(5) 78(4) 77(9) 68(1) 66(1) 65(5) 63(1) 55(1) 54(1) 53(16) 52(2) 51(2) 41(1)
<u>6</u>	203(M, 96) 202(48) 188(1) 187(1) 186(2) 176(1) 175(6) 174(3) 170(1) 161(1) 160(5) 159(2) 158(3) 144(1) 143(1) 142(1) 136(3) 134(2) 133(1) 132(1) 131(2) 130(3) 124(1) 123(9) 122(99) 121(5) 120(1) 117(1) 116(1) 115(1) 109(1) 108(6) 107(3) 106(1) 105(1) 104(1) 103(1) 96(1) 95(14) 94(1) 93(2) 92(3) 91(2) 90(1) 82(6) 81(100) 80(4) 79(4) 78(3) 77(5) 76(1) 68(1) 67(3) 66(2) 65(4) 64(3) 63(2) 55(1) 54(2) 53(24) 52(6) 51(3) 50(1) 41(4)

Tabla 4. Espectros de masas EI de los compuestos **1** – **6**, usando electrones de 15.2 eV. Se muestran los picos de abundancia relativa (RA) $\geq 1\%$.

Compuesto	m / z (RA, %)
<u>1</u>	253(M, 31) 252(21) 251(M, 32) 250(18) 225(2) 223(2) 172(1) 171(1) 143(1) 91(1) 82(7) 81(100) 53(4)
<u>2</u>	209(M, 17) 208(14) 207(M, 52) 206(25) 190(1) 181(1) 180(1) 179(3) 178(1) 127(1) 99(1) 82(6) 81(100) 53(5)
<u>3</u>	191(74) 190(38) 174(1) 164(1) 163(5) 162(2) 122(1) 111(1) 110(1) 109(1) 83(1) 82(7) 81(100) 53(6)
<u>4</u>	173(M, 100) 172(51) 156(2) 146(1) 145(8) 144(5) 130(1) 128(1) 118(1) 104(1) 93(1) 92(1) 91(1) 82(6) 81(83) 77(1) 68(1) 65(1) 53(5)
<u>5</u>	187(M, 100) 186(54) 170(2) 160(1) 159(6) 158(4) 144(3) 143(1) 142(1) 118(1) 107(1) 106(2) 105(1) 91(1) 82(4) 81(66) 79(1) 77(1) 53(3)
<u>6</u>	203(M, 100) 202(38) 186(1) 176(1) 175(5) 174(1) 160(2) 134(1) 123(4) 122(48) 108(3) 95(2) 82(3) 81(42) 53(1)

Tabla 5. Espectros de masas EI de los compuestos **1 – 6**, usando electrones de 9.6 eV. Se muestran los picos de abundancia relativa (RA) $\geq 1\%$.

Compuesto	m / z (RA, %)
<u>1</u>	253(M, 55) 252(29) 251(M, 55) 250(22) 225(2) 223(3) 82(6) 81(100) 53(1)
<u>2</u>	209(M, 30) 208(21) 207(M, 90) 206(33) 190(1) 181(1) 180(1) 179(4) 178(1) 82(6) 81(100) 53(1)
<u>3</u>	191(M, 100) 190(40) 174(1) 164(1) 163(5) 162(1) 82(5) 81(72) 53(1)
<u>4</u>	173(M, 100) 172(39) 156(1) 146(1) 145(7) 144(1) 93(1) 82(3) 81(44)
<u>5</u>	187(M, 100) 186(39) 170(1) 160(1) 159(5) 158(1) 144(1) 107(1) 106(1) 82(2) 81(30)
<u>6</u>	203(M, 100) 202(27) 186(1) 175(4) 160(1) 123(2) 122(19) 108(2) 82(1) 81(17)

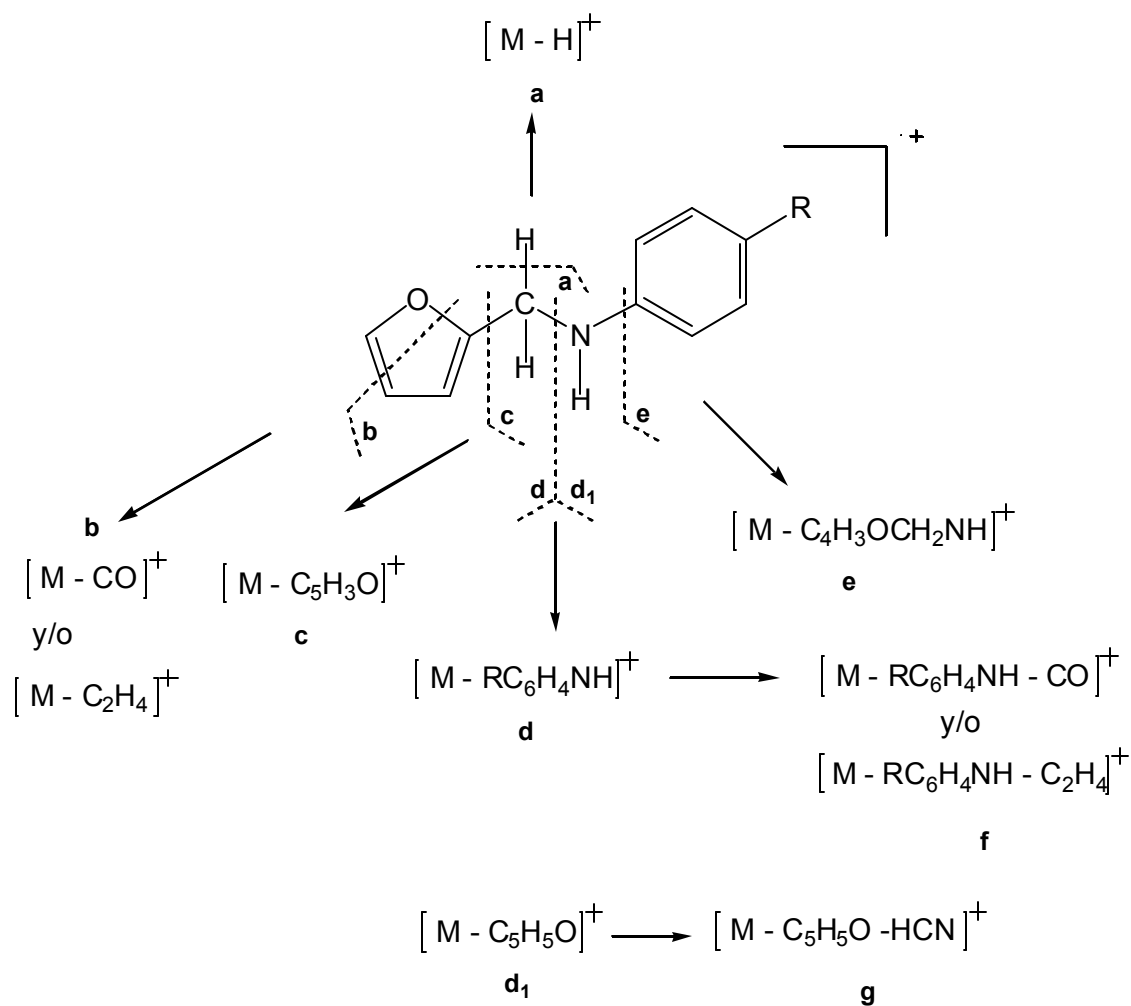
Tabla 6. Espectros de masas EI de los compuestos **1 – 6**, usando electrones de 7.8 eV. Se muestran los picos de abundancia relativa (RA) $\geq 1\%$.

Compuesto	m / z (RA, %)
<u>1</u>	253(M, 96) 252(44) 251(M, 100) 250(34) 225(3) 223(3) 82(6) 81(95)
<u>2</u>	209(M, 32) 208(22) 207(M, 100) 206(31) 190(1) 181(1) 180(1) 179(3) 82(3) 81(54)
<u>3</u>	191(M, 100) 190(35) 174(1) 163(4) 82(3) 81(40)
<u>4</u>	173(M, 100) 172(33) 156(1) 146(1) 145(6) 144(1) 82(1) 81(22)
<u>5</u>	187(M, 100) 186(31) 170(1) 160(1) 159(4) 158(1) 144(1) 82(1) 81(14)
<u>6</u>	203(M, 100) 202(22) 175(3) 160(1) 123(1) 122(11) 108(1) 82(1) 81(8)

Tabla 7. Iones-fragmento característicos en los espectros de masas EI de 69.9 eV de los compuestos **1 – 6** (% TIC)

Compuesto	M ⁺	[M - H] ⁺ (ion a)	[M - CO] ⁺ + [M - C ₂ H ₄] ⁺ (ion b)	[M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (ion c)	[M - RC ₆ H ₄ NH] ⁺ (ion d)	[M - C ₆ H ₅ O] ⁺ (ion d1)	[M - C ₆ H ₅ ONH] ⁺ (ion e)	[M - RC ₆ H ₄ NH - CO] ⁺ (ion f)
<u>1</u>	21.7	17.0	1.8	0.9	29.8	0.9	1.8	4.2
<u>2</u>	20.5	14.3	1.3	1.3	32.5	1.0	2.3	4.5
<u>3</u>	19.9	12.2	1.5	0.9	30.6	0.6	2.8	5.2
<u>4</u>	21.3	13.6	2.4	1.0	26.2	0.5	3.1	4.7
<u>5</u>	21.4	16.3	1.5	0.7	24.3	1.7	2.2	3.6
<u>6</u>	21.5	10.9	1.3	0.4	14.8	18.9	0.4	3.0

otro orden de importancia. En el último caso, y a diferencia de 1 – 5, el ion **d**₁ se impone sobre su fragmento complementario (el ion **d**), con una señal más fuerte. Las letras latinas minúsculas serán utilizadas para nombrar los iones según su composición supuesta, mas no para indicar su estructura. En rigor podría tratarse de picos generados por la corriente de iones con diferentes estructuras.



Esquema 7. Propuesta inicial para las fragmentaciones experimentadas por los iones moleculares de los compuestos 1 – 6.

4.1.1 Iones-fragmento $[M - RC_6H_4NH]^+$ (iones **d**, $m/z = 81$)

El ion **d**, equivalente a la pérdida de un radical anilinio $RC_6H_4NH\cdot$ por parte del ion molecular, corresponde al pico de base en los espectros de masas de **1** – **5**, tomados a 69.9 eV, y es el tercero más abundante en el espectro de **6**. En el espectro de masas de la mezcla (**6** + **7**), esta señal aparece sin picos isotópicos adicionales al natural, debido al ^{13}C , lo cual descarta que retenga deuterio. En cambio, el fragmento complementario, $[M - C_5H_5O]^+$ (ion **d**₁), conserva la marca isotópica, registrándose en $m/z = 122$ cuando proviene de **6** y en $m/z = 123$ cuando proviene de **7** (**Tabla 2**).

Para evaluar cuál es el efecto del sustituyente sobre las abundancias de los iones en los espectros de masas de **1** - **6** se escogió el término $\log Z/Z_0$ (Ecuación 51) como medida de las intensidades relativas, en lugar de % RA o % TIC. En la **Tabla 8** aparecen listados los valores de $\log Z/Z_0$ para varios iones generados a diferentes energías de electrones bombardeantes. La importancia de este término radica en que bajo ciertas condiciones puede ser una medida del logaritmo de las constantes relativas de velocidad de reacción^{5,18-25}, lo cual permite descubrir los factores que aceleran o retardan la fragmentación y establecer diversas relaciones lineales de energía libre, más allá de la simple observación de una variación de intensidades. Entre las condiciones que se deben cumplir para que $\log Z/Z_0 = \log k/k_0$, se encuentran las siguientes: (i) el ion-fragmento debe formarse mediante una única ruta a partir del ion molecular, ninguno de los cuales debe presentar isomería, (ii) si el ion-fragmento retiene el sustituyente, éste no debe sufrir fragmentaciones adicionales; lo que no es indispensable en el caso de iones que no retienen sustituyente (sin embargo, en este trabajo se extiende el uso de $\log Z/Z_0$ a otros casos).

$$\log \frac{Z}{Z_0} = \log \frac{[F^+]/[M^{+\bullet}]}{[F^+]_0/[M_0^{+\bullet}]}$$

Ecuación 51

Tabla 8. Log Z/Z₀ a diferentes energías de electrones para los iones fragmento representados en el **Esquema 7**.

Sustituyente	Energía de electrones: 7.8 eV						
	logZ/Zo(a)	logZ/Zo(b)	LogZ/Zo(c)	logZ/Zo(d)	logZ/Zo(d ₁)	logZ/Zo(e)	logZ/Zo(f)
R = Br	0.0813	-0.2923	-	0.3430	-	-	-
R = Cl	0.0852	-0.2967	-	0.2694	-	-	-
R = F	0.0256	-0.1761	-	0.2596	-	-	-
R = H	0.0000	0.0000	-	0.0000	-	-	-
R = CH ₃	-0.0272	-0.1761	-	-0.1963	-	-	-
R = OCH ₃	-0.1761	-0.3010	-	-0.4393	-	-	-
Sustituyente	Energía de electrones: 9.6 eV						
	logZ/Zo(a)	logZ/Zo(b)	LogZ/Zo(c)	logZ/Zo(d)	logZ/Zo(d ₁)	logZ/Zo(e)	logZ/Zo(f)
R = Br	0.0751	-0.1875	-	0.3152	-	-	-
R = Cl	0.0540	-0.2253	-	0.2774	-	-	-
R = F	0.0110	-0.1461	-	0.2139	-	-	-
R = H	0.0000	0.0000	-	0.0000	-	-	-
R = CH ₃	0.0000	-0.1461	-	-0.1663	-	-	-
R = OCH ₃	-0.1597	-0.2430	-	-0.4130	-	-	-
Sustituyente	Energía de electrones: 15.2 eV						
	logZ/Zo(a)	logZ/Zo(b)	LogZ/Zo(c)	logZ/Zo(d)	logZ/Zo(d ₁)	logZ/Zo(e)	logZ/Zo(f)
R = Br	0.0842	-0.1004	-	0.2816	0.2007	-	0.1037
R = Cl	0.0446	-0.1399	-	0.2421	-	-	0.1612
R = F	0.0030	-0.0734	-	0.2117	0.1308	-	0.2099
R = H	0.0000	0.0000	-	0.0000	0.0000	-	0.0000
R = CH ₃	0.0248	-0.1249	-	-0.0995	0.3010	-	-0.2218
R = OCH ₃	-0.1278	-0.2041	-	-0.2958	1.6812	-	-0.6990
Sustituyente	Energía de electrones: 40.2 eV						
	logZ/Zo(a)	logZ/Zo(b)	LogZ/Zo(c)	logZ/Zo(d)	logZ/Zo(d ₁)	logZ/Zo(e)	logZ/Zo(f)
R = Br	0.0775	-0.1822	0.4199	0.1189	0.4199	-0.3583	0.0706
R = Cl	0.0517	-0.1740	0.2519	0.1270	0.3031	-0.1071	0.0787
R = F	-0.0040	-0.1087	0.0954	0.0954	0.2715	-0.0807	0.0954
R = H	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
R = CH ₃	0.0752	-0.1265	-0.1265	-0.1265	0.5267	-0.2056	-0.2011
R = OCH ₃	-0.0932	-0.2560	-0.1310	-0.1310	1.5636	-0.7331	-0.0296
Sustituyente	Energía de electrones: 69.9 eV						
	logZ/Zo(a)	logZ/Zo(b)	LogZ/Zo(c)	logZ/Zo(d)	logZ/Zo(d ₁)	logZ/Zo(e)	logZ/Zo(f)
R = Br	0.0850	-0.1309	-0.0798	0.0452	0.3462	-0.2559	-0.0640
R = Cl	0.0366	-0.2430	0.1091	0.1091	0.2852	-0.1249	0.0000
R = F	-0.0184	-0.1597	-0.0294	0.0956	0.0956	-0.0294	0.0707
R = H	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
R = CH ₃	0.0741	-0.2121	-0.1609	-0.0360	0.5081	-0.1609	-0.1152
R = OCH ₃	-0.0999	-0.2676	-0.3925	-0.2527	1.5519	-0.8697	-0.2007

En la **Figura 8** se representaron gráficamente los valores de $\log Z/Z_0$ (ion **d**) (espectros de masas a 9.6 y 69.9 eV) frente a constantes empíricas de reactividad química. La presencia de sustituyentes electroatrayentes como bromo y cloro, resulta en los valores más altos de $\log Z/Z_0$ (ion **d**), mientras que, el grupo metoxi le confiere al espectro de **6** el más bajo de los valores. Debe resaltarse que las correlaciones de $\log Z/Z_0$ (ion **d**) frente a σ o σ^+ dependen de la cantidad de energía con la cual se lleva a cabo la ionización (**Tabla 9**). En los espectros de masas tomados a 69.9 eV, $\log Z/Z_0$ (ion **d**) se correlaciona mejor con σ^+ que con σ , pero a bajas energías (7.8 – 40.2 eV) esta tendencia se invierte. Por ejemplo (**Figura 8**), mientras a 69.9 eV los factores de correlación son $r^2 = 0.75$ frente a σ y $r^2 = 0.86$ frente a σ^+ ; a 9.6 eV se obtiene que $r^2 = 0.95$ frente a σ y $r^2 = 0.88$ frente a σ^+ .

Por el momento se supone arbitrariamente la validez de una interpretación cinética de $\log Z/Z_0$ (ion **d**) desde la teoría del estado de transición. Siempre que se trate de una reacción elemental y que la contribución de un posible isómero del ion-fragmento sea insignificante, las pendientes positivas ($\rho > 0$) en la **Figura 8 (C y D)** sugieren que el sustituyente debe experimentar en menor grado la carga positiva en una hipotética estructura de complejo activado que en el ion molecular, razón por la cual los grupos aceptores de electrones aceleran la reacción. El cambio de importancia del tipo de efectos electrónicos de sustituyente que tiene lugar cuando se bajan las energías de los electrones, puede significar que *la variación del exceso de energía del ion molecular induzca un cambio en el mecanismo mediante el cual se da origen al ion d*. Es probable que, cuando los iones moleculares contienen bastante exceso de energía (espectros a 69.9 eV), la fragmentación proceda mediante una vía en cuya estructura del complejo activado, la carga positiva sea adyacente al anillo de benceno o esté sobre él, de tal manera, que sea dispersada directamente por efectos mesoméricos de sustituyentes donadores, razón por la cual se presentan mejores correlaciones

frente a σ^+ . El proceso para bajas energías transcurriría a través de otro mecanismo en el que los efectos inductivos deberían ser más importantes.

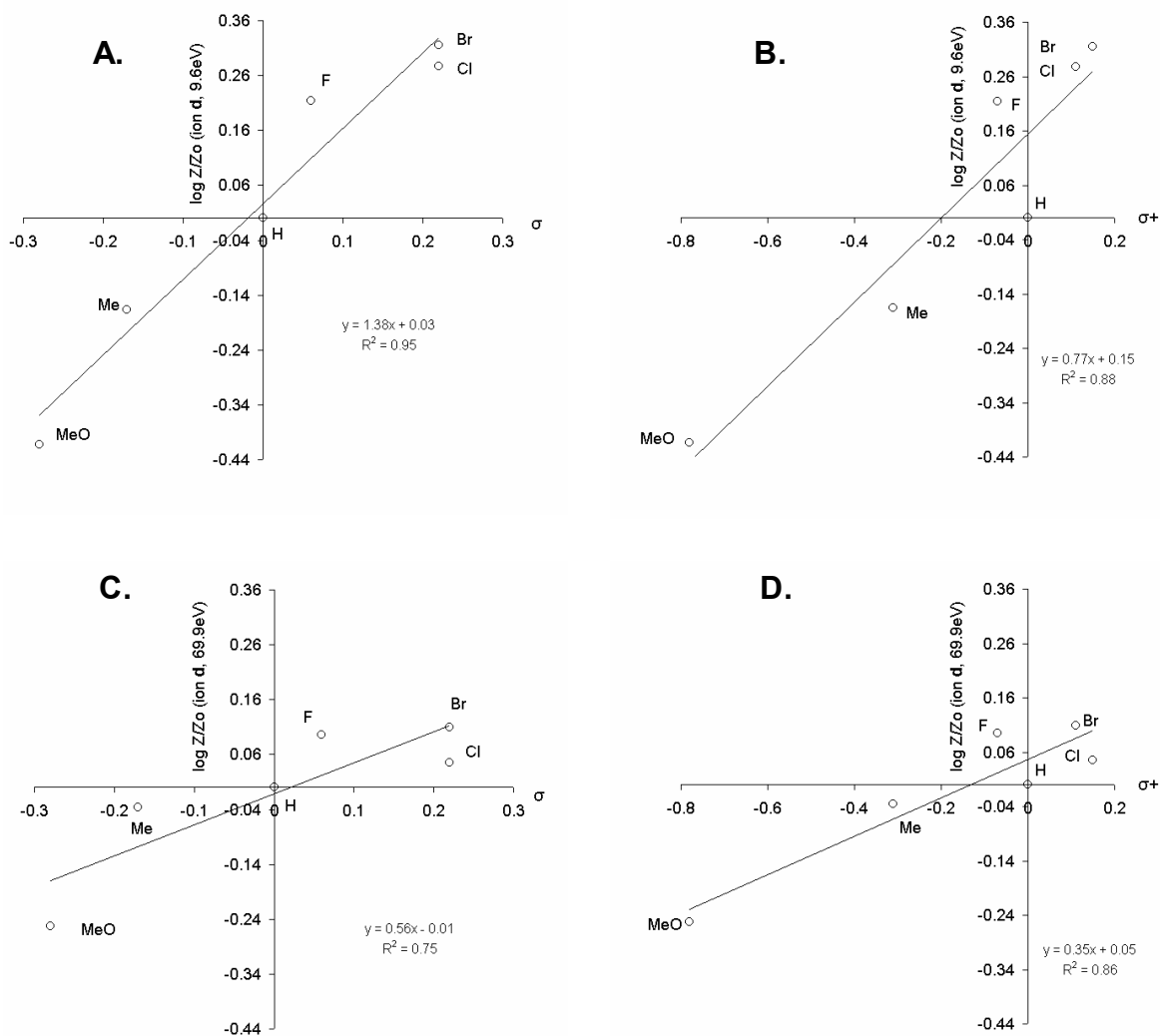


Figura 8. Gráficos de $\log Z/Z_0$ (ion d), a una energía de electrones de 9.6 eV, frente a: **A.** σ ($\rho = 1.38$, $r^2 = 0.95$) y **B.** σ^+ ($\rho = 0.77$, $r^2 = 0.88$) y de $\log Z/Z_0$ (ion d), a una energía de electrones de 69.9 eV, frente a: **C.** σ ($\rho = 0.56$, $r^2 = 0.75$) y **D.** σ^+ ($\rho = 0.35$, $r^2 = 0.86$).

Tabla 9. Pendientes (ρ) y r^2 entre los valores de $\log Z/Z_0$ (iones **a** y **d**) y los parámetros de sustituyente σ y σ^+ .

log Z/Z_0	Energía de electrones, eV	σ		σ^+	
		ρ	r^2	ρ	r^2
Ion a	7.8	0.45	0.88	0.27	0.95
	9.6	0.36	0.77	0.23	0.92
	15.2	0.29	0.67	0.19	0.82
	40.2	0.20	0.38	0.14	0.54
	69.9	0.19	0.34	0.14	0.50
ion d	7.8	1.47	0.93	0.82	0.86
	9.6	1.38	0.95	0.77	0.88
	15.2	1.08	0.93	0.60	0.85
	40.2	0.57	0.93	0.29	0.74
	69.9	0.56	0.75	0.35	0.86

4.1.2 Iones-fragmento $[M - C_5H_5O]^+$ (iones **d**₁)

Este ion es el complementario del fragmento $m/z = 81$. El ion $[M - C_5H_5O]^+$ (ion **d**₁) genera señales intensas en el espectro de **6** ($R = OCH_3$) y señales relativamente débiles ($< 10\%$ RA) en los demás espectros (**1** – **5**) a 69.9 y 40.2 eV (Tablas 2 y 3). No se registra en los espectros de masas de **1** – **4** a una energía de electrones de 9.6 eV; a 7.8 eV sólo se observa en el espectro de **6**.

En la **Figura 9** se evaluó el comportamiento de $\log Z/Z_0$ (ion **d**₁) frente a parámetros de sustituyente. No se observa un efecto electrónico *a lo largo de la serie completa de sustituyentes*, tal como en el caso del ion **d**, dado que todos los grupos provocan un incremento del término $\log Z/Z_0$ (ion **d**₁, 69.9eV) con respecto a $R = H$ (**Figura 9**). Sin embargo, aparecen dos claras tendencias marcadas por el signo de la pendiente ρ , antes y después de $R = H$. En la primera de ellas, la expresión logarítmica disminuye según la serie: $OCH_3 > CH_3 > F > H$ ($\rho = -2.01$, $r^2 = 0.99$) mientras que en la segunda, aumenta de acuerdo con: $H < Cl < Br$ ($\rho =$

2.37, $r^2 = 0.99$) **(Figura 9)**. Log Z/Z_0 (ion d_1 , 40.2 eV) se comporta en forma similar. De nuevo, suponiendo que log Z/Z_0 (ion d_1 , 69.9 eV) tiene un significado cinético similar al de la sección anterior, en el sentido en que se trate de una reacción elemental en la cual el ion d_1 no experimenta fragmentaciones adicionales, entonces, podríamos estar ante un proceso del tipo anti-Hammond, en donde opera un cambio de mecanismo de reacción por efecto del sustituyente¹² o simplemente frente al parámetro de sustituyente equivocado.

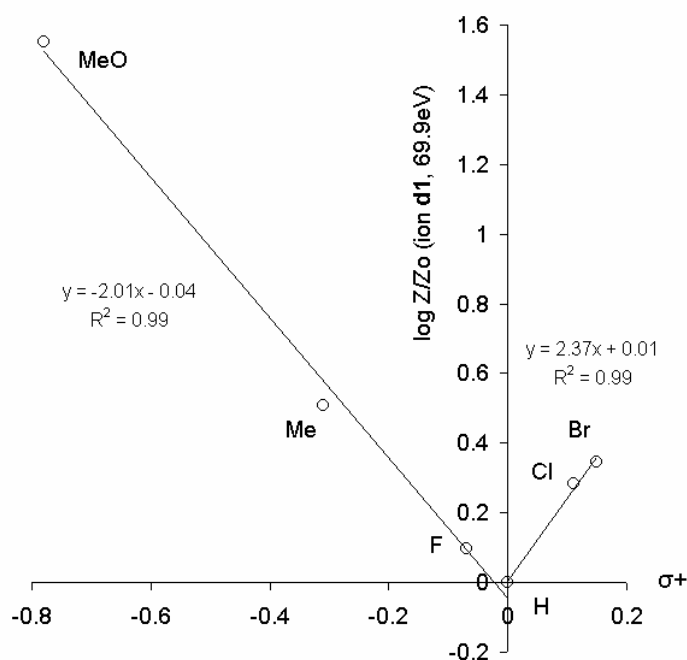


Figura 9. Gráfico de log Z/Z_0 (ion d_1), a una energía de electrones de 69.9 eV, frente a σ^+ .

4.1.3 Iones-fragmento $[M - H]^+$ (iones a)

La pérdida de un átomo de hidrógeno a partir del ion molecular (o de iones isómeros) para dar origen al ion **a** no es consistente con la ruta de fragmentación típica de aminas, en la cual se rompe un enlace N–H. En lugar de esto, durante la mencionada reacción se disocia un enlace C–H, como lo ponen en evidencia los espectros de masas del compuesto **6** y de la mezcla (**6** + **7**). En el espectro de **6**, la intensidad del ion $[M_6 - H]^+$ ($m/z = 202$, 51% RA) corresponde a casi la mitad de la del ion molecular ($m/z = 203$, 100% RA). Si el ion molecular de **7** ($m/z = 204$, 85% RA) perdiera D en lugar de H, entonces la intensidad del pico $m/z = 202$ (32%) en el espectro de (**6** + **7**) sería el resultado de la suma de contribuciones de los iones-fragmento provenientes, tanto de **6**, $[M_6 - H]^+$, como de **7**, $[M_7 - D]^+$, mientras que el pico $m/z = 203$ correspondería casi exclusivamente al ion molecular de **6** $[M_6]^+$. En el espectro de (**6** + **7**) no se observa el incremento esperado de la intensidad del ion $m/z = 202$, con respecto al de **6**, si el anterior fuera el caso.

Si, por el contrario, el ion molecular de **7** pierde H en lugar de D, el pico $m/z = 202$ en el espectro de (**6** + **7**) debe provenir exclusivamente de la fragmentación del ion de **6**. Así mismo, $m/z = 203$ correspondería tanto al ion molecular de **6**, $[M_6]^+$, como al ion $[M_7 - H]^+$, proveniente de **7**. Del 100% de intensidad del pico $m/z = 203$, un 60% (aproximadamente el doble de la intensidad de $[M_6 - H]^+$ $m/z = 202$) lo aportaría el ion molecular de **6**, $[M_6]^+$ y el resto (~40%) la fragmentación del ion molecular de **7** $[M_7 - H]^+$. En ausencia de un efecto isotópico importante, debería esperarse que se conservaran aproximadamente las mismas relaciones del espectro de **6** en el espectro de (**6** + **7**), así que el pico del ion molecular deuterado ($m/z = 204$) tendría una intensidad de ~80% (el doble de la del restante ~40% de $m/z = 203$ que corresponde a $[M_7 - H]^+$). Esto está más cerca de la realidad ($m/z = 204$, 85%), si se tienen en cuenta las contribuciones del isótopo ^{13}C . En consecuencia, estos resultados descartan la pérdida de un átomo

de hidrógeno unido al grupo amino. En la **Figura 10** se encuentran expuestos gráficamente los anteriores argumentos.

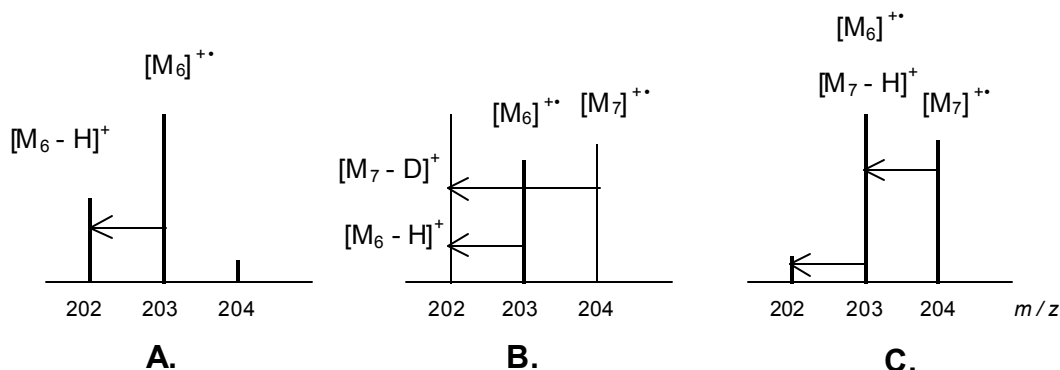


Figura 10. Representación de una parte de los espectros de masas de **6** y (**6** + **7**). **A.** Caso observado: pérdida de H a partir de $[6]^+$. **B.** Caso hipotético: pérdida de H a partir de $[6]^{++}$ y pérdida de D a partir de $[7]^{++}$. **C.** Caso observado: pérdida de H tanto a partir de $[6]^{++}$, como de $[7]^{++}$.

Los logaritmos de Z/Z_0 (ion **a**) (espectros de masas tomados a 7.8 eV) se representaron en la **Figura 11** frente a los parámetros empíricos de sustituyente σ y σ^+ . En los espectros de masas tomados a 7.8 eV se observa que una mayor electrodeficiencia del sustituyente favorece la formación del ion **a** (pendientes, ρ , positivas en la **Figura 11**). Además, $\log Z/Z_0$ (ion **a**) se correlaciona mejor con σ^+ ($\rho = 0.27$, $r^2 = 0.95$ a 7.8 eV) que con σ ($\rho = 0.44$, $r^2 = 0.89$ a 7.8 eV) para todas las energías de electrones. Las correlaciones son muy pobres a 69.9 eV ($r^2 = 0.50$), pero van aumentando progresivamente a medida que se disminuye la energía de electrones bombardeantes ($r^2 = 0.54$ a 40.2 eV, $r^2 = 0.82$ a 15.2 eV, $r^2 = 0.92$ a 9.6 eV, $r^2 = 0.95$ a 7.8 eV). Esto puede tener diferentes causas, pues con la disminución del exceso de energía del ion molecular se eliminan canales de

reacción que conducen a la descomposición de los iones-fragmento $[M - H]^+$ y, probablemente, también desaparezcan rutas alternativas para su formación.

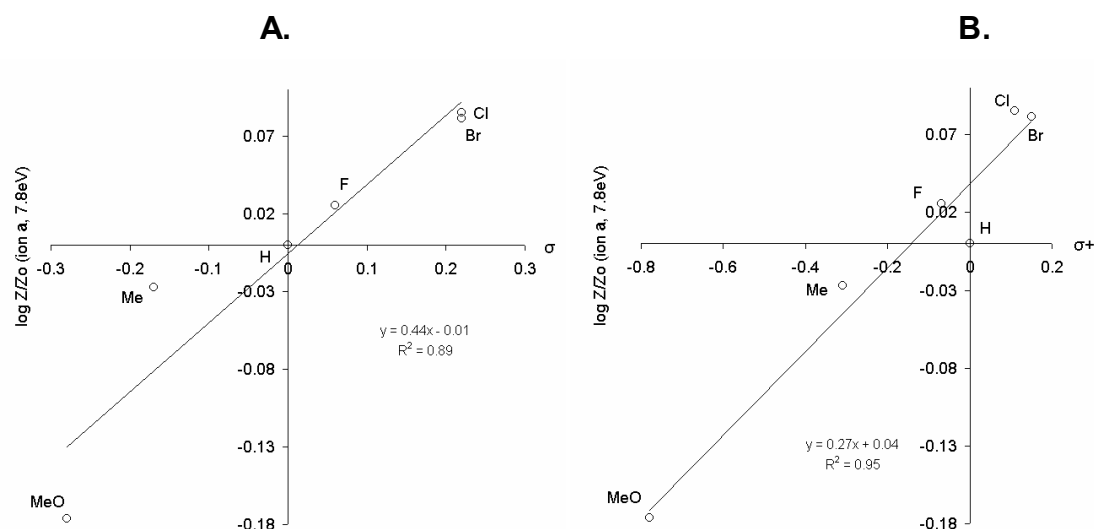


Figura 11. Gráficos de $\log Z/Z_0$ (ion **a**), a una energía de electrones de 7.8 eV, frente a: **A.** σ ($\rho = 0.44$, $r^2 = 0.89$) y **B.** σ^+ ($\rho = 0.27$, $r^2 = 0.95$).

El término $\log Z/Z_0$ (ion **a**) a 7.8 eV se comporta en forma similar a $\log Z/Z_0$ (ion **d**). De hecho, existe una correlación bastante satisfactoria entre ambos ($r^2 = 0.92$ para $\log Z/Z_0$ del ion **a** a 7.8 eV frente a $\log Z/Z_0$ del ion **d** a 9.6 eV; y $r^2 = 0.91$ frente a $\log Z/Z_0$ del ion **d** a 69.9 eV). Es probable que tal correlación se deba a que la reacción que conduce al ion $m/z = 81$ (a 9.6 eV) presente un mecanismo similar al de la formación del ion $[M - H]^+$ a 7.8 eV.

4.1.4 Otros iones-fragmento

Un pico correspondiente a la pérdida de 28 unidades de masa es común entre todos los espectros de masas. Este pico (ion **b**) puede ser originado por la pérdida bien de monóxido de carbono o bien de etileno a partir del ion molecular o, tal vez, de alguno de sus isómeros. Junto a los picos correspondientes a los iones $[M]^+$, $[M - H]^+$ y $[M - RC_6H_4NH]^+$, éste aparece en todos los espectros tomados aún a energías de electrones tan bajas como 7.8 eV. $\log Z/Z_0$ (ion **b**, 7.8 eV) se comporta en forma similar a $\log Z/Z_0$ (ion **d**₁), pues crece en la serie $R = OCH_3 < CH_3 < H$ y disminuye cuando se trata de grupos halógenos, $R = H > F > Br > Cl$ (**Tabla 8**).

Los picos restantes no se registran en los espectros de masas a medida que se disminuye la energía de los electrones bombardeantes. Otros posibles procesos experimentados por los iones moleculares son, a saber: la ruptura del enlace C–C entre un carbono alfa del anillo de furano y el grupo metileno, unido a éste, para generar el fragmento $[M - C_5H_3O]^+$ (ion **c**) y ruptura del enlace C(aromático)–N del grupo anilina para dar $[M - C_6H_5ONH]^+$ (ion **e**). A su vez, la descarbonilación o la pérdida de etileno a partir del ion **d** produciría el ion $m/z = 53$.

Pero entre tal “selva” de especies químicas, el presente trabajo centra su atención únicamente sobre los iones-fragmento **a**, **d** y **d**₁, para los cuales se evaluarán algunas de las posibles representaciones estructurales y sus consecuencias energéticas frente a la información experimental que ha sido presentada hasta aquí. La conexión entre el experimento y los modelos estructurales teóricos (cuánticos) construidos para los iones se establece a través de argumentos termoquímicos y también recurriendo a un modelo cinético que permita dar sentido fisicoquímico a la expresión $\log Z/Z_0$.

4.2 EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE MAGNITUDES TERMOQUÍMICAS CALCULADAS

En esta sección se analiza cómo se comportan algunas magnitudes termodinámicas calculadas para especies químicas optimizadas a los niveles de teoría HF/6-31G(d,p) y B3LYP/6-31G(d,p), frente a parámetros empíricos de sustituyente y se establecen ciertas relaciones entre ellas. También se revisan ciertos aspectos de la estructura molecular. Por conveniencia, algunas veces se utilizan las unidades de energía eV.

4.2.1 Potenciales de ionización de las moléculas 1 – 6 y calores de formación de los iones moleculares

La metodología de cálculo de los potenciales de ionización, adiabáticos y verticales, fue puesta a prueba, confrontando sus resultados con los datos experimentales³⁹ de anilinas 4-sustituídas. En la **Figura 12** se observa que los valores más cercanos a los experimentales son los potenciales de ionización verticales del teorema de Koopman (aquellos calculados como el negativo de la energía RHF/6-31G(d, p) del HOMO de las moléculas). Sin embargo, los adiabáticos, calculados al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d, p), describen ligeramente mejor las diferencias entre una molécula y otra, como lo indica el factor de correlación.

Los potenciales de ionización calculados para las N-(2-furilmetil)anilinas (1 – 6) se presentan en la **Tabla 10** y se correlacionan con parámetros de sustituyente en la **Figura 13**. Es evidente que los grupos donadores de electrones estabilizan al ion molecular (ver calores de formación en la **Tabla 11**), disminuyendo así las

energías de ionización adiabáticas de las moléculas. El aporte de la densidad electrónica desde el sustituyente sucede principalmente través de efectos conjugativos directos sobre la carga, debido a que ésta se encuentra especialmente deslocalizada sobre el anillo de benceno en todos los iones moleculares, como lo ponen en evidencia los análisis de poblaciones de Mulliken, realizados sobre las estructuras optimizadas por *ab initio* (**Figura 14**) y DFT. Por eso, las correlaciones tanto de los calores de formación de los iones (no mostradas), calculados por ambos métodos, como de los potenciales de ionización adiabáticos calculados al nivel B3LYP/6-31G(d,p) (**Figura 13**) son mejores frente a σ^+ , que frente a σ .

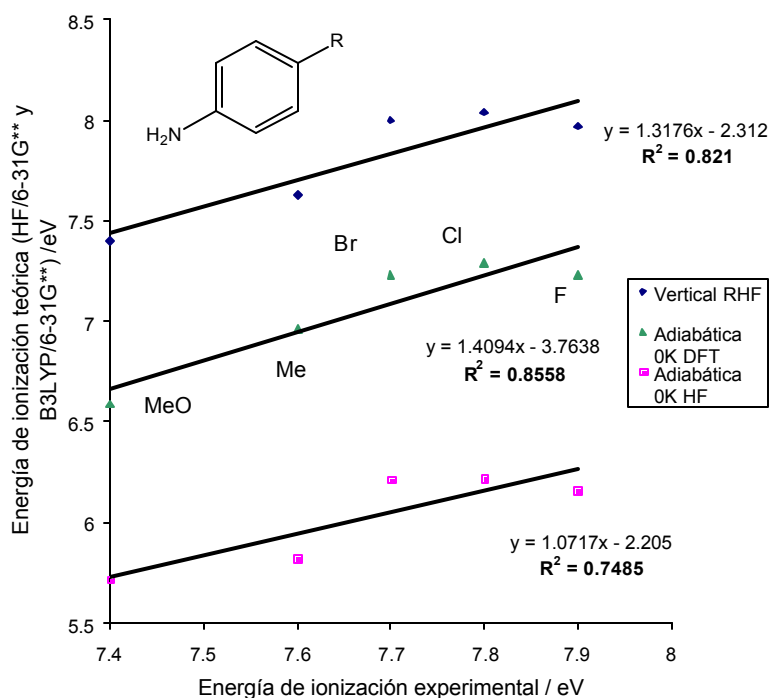


Figura 12. Energías de ionización, teóricas y experimentales, de anilinas 4-sustituidas. Los valores experimentales fueron tomados de *NIST Chemistry WebBook*³⁹. Los valores teóricos fueron calculados a niveles de teoría HF/6-31G(d, p) y B3LYP/6-31G(d, p).

Tabla 10. Energías de ionización calculadas para las N(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas (**1** – **6**).

Molécula	Potenciales de ionización / eV		
	Vertical RHF/6-31G**	Adiabático HF/6-31G**	Adiabático B3LYP/6-31G**
1 R = Br	7.86874	5.79014	6.86791
2 R = Cl	7.90194	5.79023	6.94337
3 R = F	7.84697	5.72638	6.86925
4 R = H	7.72207	5.56989	6.85517
5 R = CH ₃	7.65785	5.43044	6.62683
6 R = OCH ₃	7.34002	5.38531	6.33151

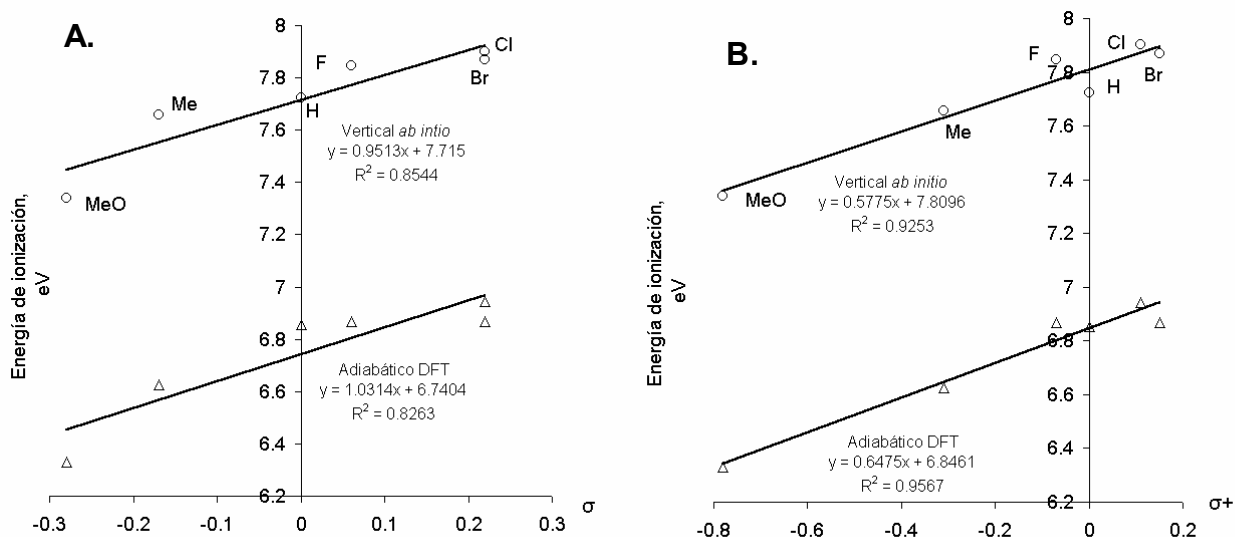


Figura 13. Energías de ionización verticales [RHF/6-31G(d, p)] y adiabáticas [B3LYP/6-31G(d, p)] calculadas para las N(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas frente a parámetros de sustituyente: **A.** σ . **B.** σ^+ .

Tabla 11. Abundancias de iones moleculares de **1** – **6** en % TIC ($[M]^+$) y calores de formación (calculados mediante el método de reacciones isodésmicas a partir de las energías obtenidas por HF/6-31G** y B3LYP/6-31G**) de las moléculas **1** – **6** y de sus respectivos iones moleculares.

	Calores de formación STP / KJmol ⁻¹				$[M]^+$, %TIC				
	Moléculas		Iones moleculares		Energía de electrones, eV				
	HF/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31G**	HF/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31G**	7.8	9.6	15.2	40.2	69.9
R = Br	180.8	94.6	736.3	180.2	49.9	39.3	28.0	18.9	21.7
R = Cl	178.4	91.1	733.9	181.1	52.4	41.0	30.0	18.7	20.5
R = F	158.1	64.8	707.4	173.1	50.8	41.8	29.7	18.8	19.9
R = H	150.4	71.8	684.7	174.5	56.2	47.4	35.1	20.3	21.3
R = CH ₃	131.0	47.5	651.8	163.4	59.5	51.0	37.5	22.1	21.4
R = OCH ₃	25.9	-66.9	542.3	129.3	62.1	52.9	37.6	18.0	21.5

El aumento de la dispersión de la carga por la interacción con grupos sustituyentes donadores, disminuye la participación de los electrones no enlazantes del nitrógeno en la deslocalización, lo cual se manifiesta en una mayor nucleofilicidad de este último átomo. Utilizando la representación gráfica del **Esquema 8**, la contribución de (II) a la estructura total del ion molecular es menor cuando R es donador que cuando es aceptor de electrones, lo cual está en concordancia con los análisis de poblaciones. En la **Figura 14** se aprecia que la densidad de carga negativa sobre el grupo amino se incrementa en la serie R = Cl, F < H < CH₃ < OCH₃ (en el ion molecular bromado el grupo amino presenta mayor densidad electrónica que el de su homólogo no sustituido). Hacia los halógenos tiene lugar una competencia entre el efecto inductivo aceptor y el mesomérico dador, la cual se resuelve a favor del primero en F y Cl.

Por su parte, la ionización vertical genera iones moleculares cuyas estructuras corresponden a la geometría de equilibrio de la molécula. En la **Figura 15** se representa gráficamente el HOMO de la molécula de N-(2-furilmetil)anilina (**4**). De la suma de los cuadrados de los coeficientes del HOMO de **4**, un 65% es aportado por los átomos del anillo de benceno, otro 30% proviene del nitrógeno y un 4% del

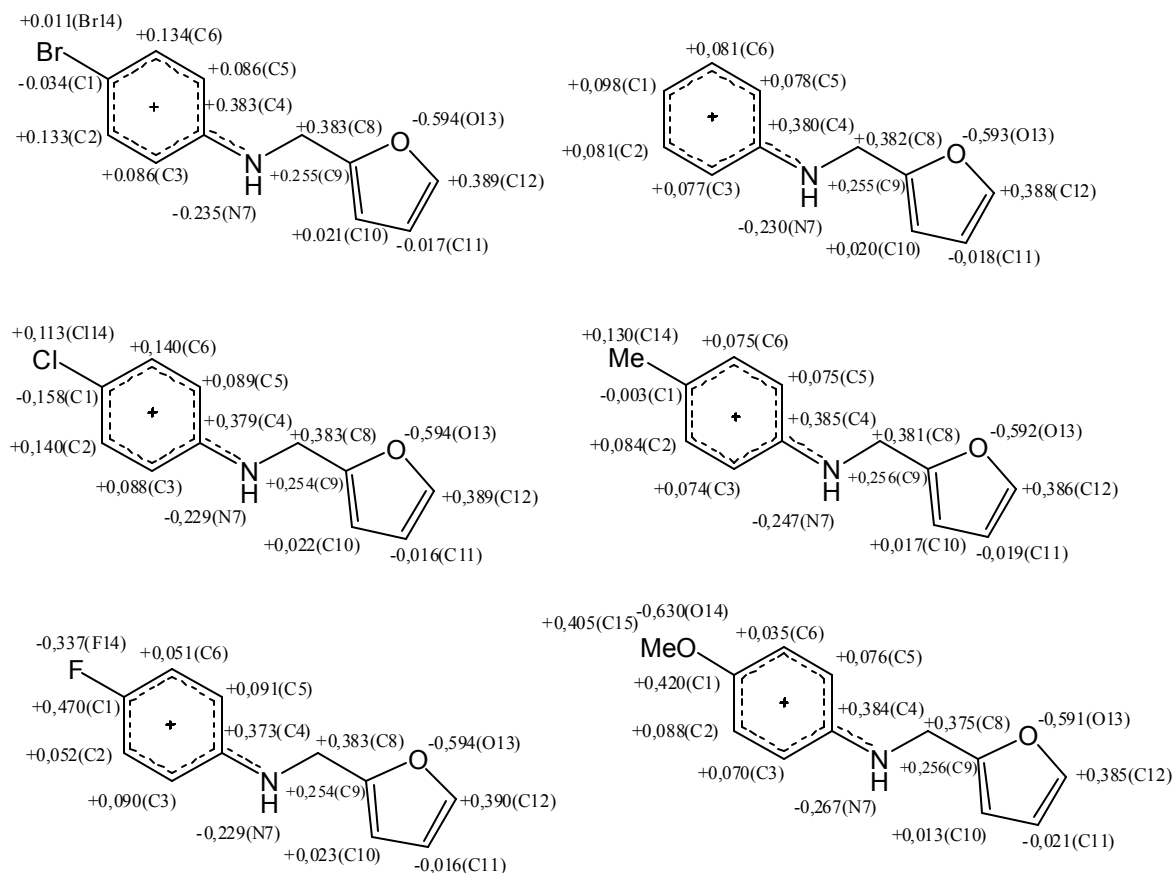
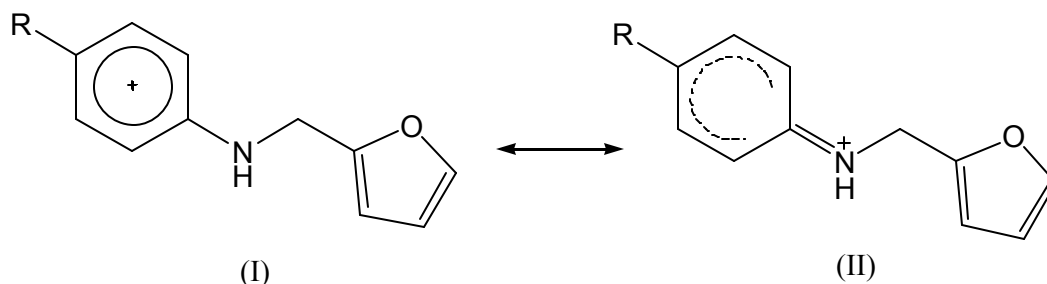


Figura 14. Cargas atómicas parciales de los análisis de poblaciones de Mulliken (se han sumando los átomos de H unidos a los otros más pesados) de los iones moleculares de **1** – **6**, optimizados al nivel de teoría UHF/6-31G(d,p).



Esquema 8. Contribuciones a la estructura de los iones moleculares. El aumento de la electrodeficiencia de R, incrementa el aporte de (II) en la estructura.

grupo metileno. Puesto que la mayor contribución al HOMO proviene del primero, el proceso de ionización dejaría prácticamente a este sistema aromático de seis miembros con cinco electrones π . Un sistema como el anterior sería estabilizado enormemente por conjugación directa de los electrones tanto del grupo amino como del grupo sustituyente en posición para, razón por la cual los potenciales de ionización verticales RHF/6-31g(d,p) (**Figura 13**) también se correlacionan mejor frente a σ^+ .

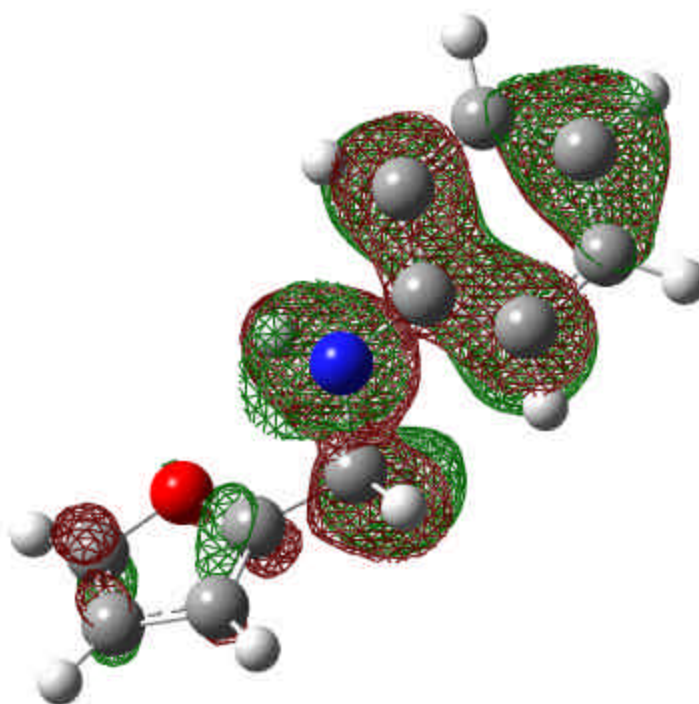


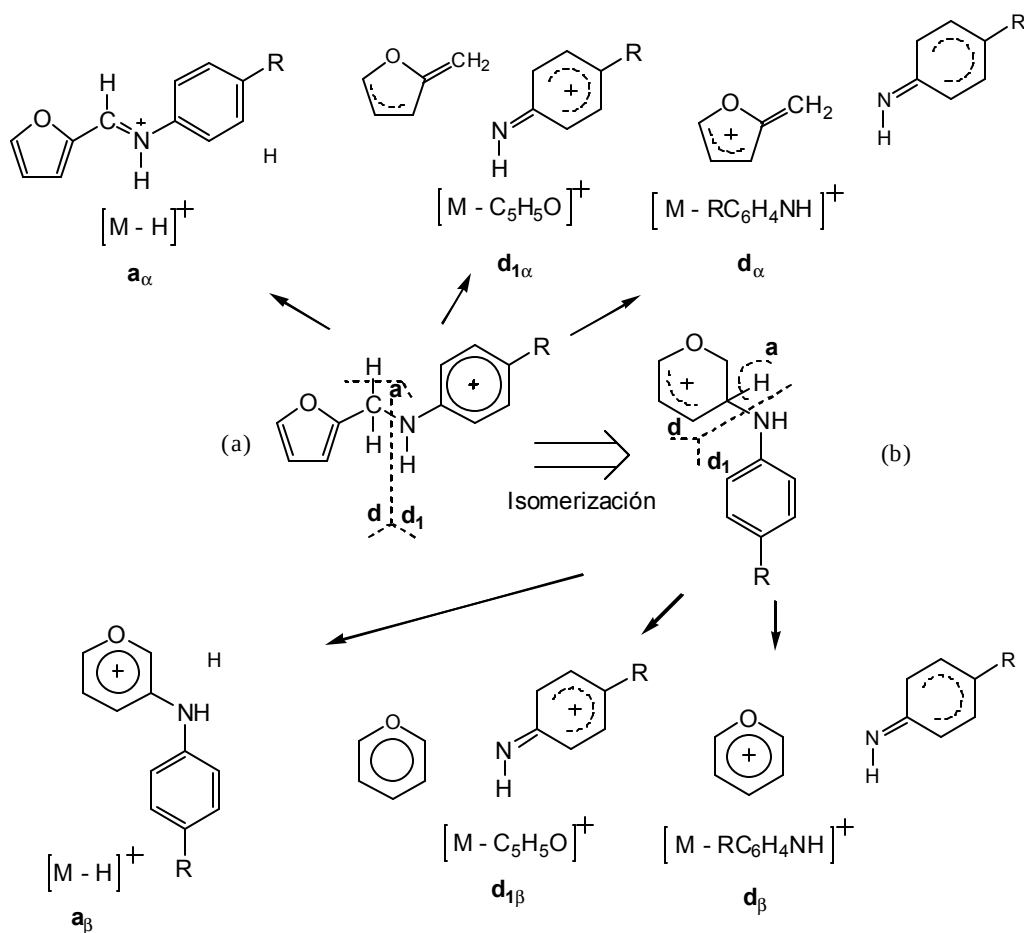
Figura 15. Representación gráfica del HOMO de la N-(2-furilmetil)anilina (compuesto 4). Cálculos al nivel de teoría RHF/6-31G(d, p).

Las abundancias en % TIC de los iones moleculares (o sus logaritmos) no presentan buenas correlaciones con los potenciales de ionización de las moléculas ni con los calores de formación de moléculas e iones moleculares (**Tabla 11**), dado que éstas también dependen de las descomposiciones que sufre el ion molecular.

4.2.2 Potenciales de aparición y E_0 de los iones-fragmento $[M - RC_6H_4NH]^+$ (iones d)

Los potenciales de aparición (AE) del ion-fragmento $C_5H_5O^+$ en $m/z = 81$, a partir de 2-metilfurano y 4-H-pirano se han determinado experimentalmente en 10.65 y 9.91 eV, respectivamente³⁰. La pérdida de un átomo de hidrógeno del grupo metilo, en el ion molecular de 2-metilfurano, daría origen a un ion furfurilo, mientras que la pérdida de H a partir de un ion del tipo 4-H-piranilo resultaría en un fragmento pirilio. En general, se acepta que la estructura adecuada para ambos casos es la segunda³⁰, la cual es más estable que la primera, según nuestros resultados, en 63.99 KJmol^{-1} a partir de cálculos *ab initio* y en 63.48 KJmol^{-1} (0.66 eV) a partir de DFT (94.11 KJmol^{-1} según PM3). Los potenciales de aparición del ion pirilio ($C_5H_5O^+$) calculados por B3LYP/ 6-31G(d, p) dan cuenta del 91-92% de los experimentales, mientras que los calculados por HF/6-31G(d, p) apenas son del 79% de los experimentales. Así mismo, la diferencia entre los AE experimentales de este ion-fragmento, formado a partir de las moléculas de 2-metilfurano y 4-H-pirano se describe en un 96% mediante DFT y en un 81% mediante *ab initio*. Los resultados de la teoría de Hartree-Fock subestiman las energías de reacción para las fragmentaciones antes mencionadas (se omitió la presentación detallada de estos resultados).

Para calcular los potenciales de aparición de los iones $[M - RC_6H_4NH]^+$, se supusieron las mismas dos estructuras, una que se origina mediante la disociación del enlace C–N directamente a partir del ion molecular, y otra por la descomposición del ion isómero N-(3-H-3-piranil)-4-R-anilinio, como se sugiere en el **Esquema 9**. Las letras griegas (α o β) se utilizaron para distinguir si el ion-fragmento proviene del ion molecular –en cuyo caso se escribe “ α ” al lado de la letra latina que representa la composición del ion– o del isómero representado en los mencionados esquemas, para el cual se asignó β . Así, d_a corresponde al ion furfurilo y d_b al pirilio (**Esquema 9**).



Esquema 9. Diferentes representaciones estructurales para los iones a , d y d_1 .

En la **Tabla 12** y **Figura 16** se presentan los potenciales de aparición (AE) de las especies $\mathbf{d_a}$ y $\mathbf{d_b}$. El nivel de teoría HF/6-31G(d,p) rinde los valores más bajos de AE, los cuales corresponden a cerca del 80% de los calculados a partir de B3LYP/6-31G(d,p). Ambos métodos de cálculo señalan que $\mathbf{d_b}$ es un sistema aromático más estable que $\mathbf{d_a}$, lo que debería traducirse en una formación mayoritaria de la primera estructura, si sólo se cae en cuenta de argumentos termoquímicos. Pero si se consideran los factores que afectan la pendiente de $k(E)$ en función de la energía^{5,10}, y haciendo referencia específica al caso análogo del metilbenceno¹⁰, cabe esperar que en los espectros de masas de **1 – 6**, la estructura predominante para el ion $[M - RC_6H_4NH]^+$ esté determinada por el exceso de energía interna contenida en los iones moleculares. Desde esta perspectiva, a bajas energías de electrones bombardeantes, la principal contribución se debe a la estructura más estable $\mathbf{d_b}$, mientras que, al aumentar la energía, $\mathbf{d_a}$ pasa a ser la especie más abundante, dado que se genera a una mayor velocidad. Estos argumentos se presentan en la **Figura 17 A**.

Hay que recordar que los resultados de la Sección 4.1.1 ya hacían pensar en dos mecanismos de reacción dependientes de energía. Ambos son favorecidos por la presencia de sustituyentes aceptores, pero en la disociación del enlace C–N, a energías altas, pesan más los efectos mesómericos que por el camino de múltiples etapas de la isomerización, a más bajas energías (**Figura 8**). El origen de esta tendencia encuentra una primera explicación en la diferencia en magnitud de la estabilización entre productos y reactivos, mientras que la relativa pérdida de importancia de los efectos inductivos en los espectros de masas EI a 69.9 eV tiene sus raíces en la forma en que los grupos sustituyentes dispersan la carga sobre el ion molecular. Veamos.

Si bien, los AE y los potenciales adiabáticos de ionización disminuyen por la presencia de grupos sustituyentes donadores de electrones, como se observa en la **Figura 16**, también hay que resaltar que los iones moleculares son más

Tabla 12. Potenciales de aparición, AE, y energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - RC_6H_4NH]^+$ (iones **d**), calculados mediante los niveles de teoría HF/6-31G** y B3LYP/6-31G**

Sistema	Potenciales de aparición, AE, eV				Energías de reacción, E_0 , eV			
	Ion d_a		Ion d_b		Ion d_a		Ion d_b	
	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	UHF/6-31G**	UB3LYP/6-31G**	UHF/6-31G**	UB3LYP/6-31G**
R = Br	7.07338	8.87855	6.41015	8.22068	1.28325	2.01064	0.62001	1.35277
R = Cl	7.06088	8.91252	6.39765	8.25464	1.27066	1.96915	0.60742	1.31128
R = F	7.03265	8.85801	6.36942	8.20013	1.30627	1.98876	0.64303	1.33089
R = H	7.04637	8.90847	6.38314	8.25059	1.47648	2.05329	0.81325	1.39542
R = CH ₃	7.00645	8.83636	6.34321	8.17849	1.57601	2.20953	0.91278	1.55166
R = OCH ₃	7.02843	8.75922	6.36520	8.10134	1.64312	2.42771	0.97989	1.76984

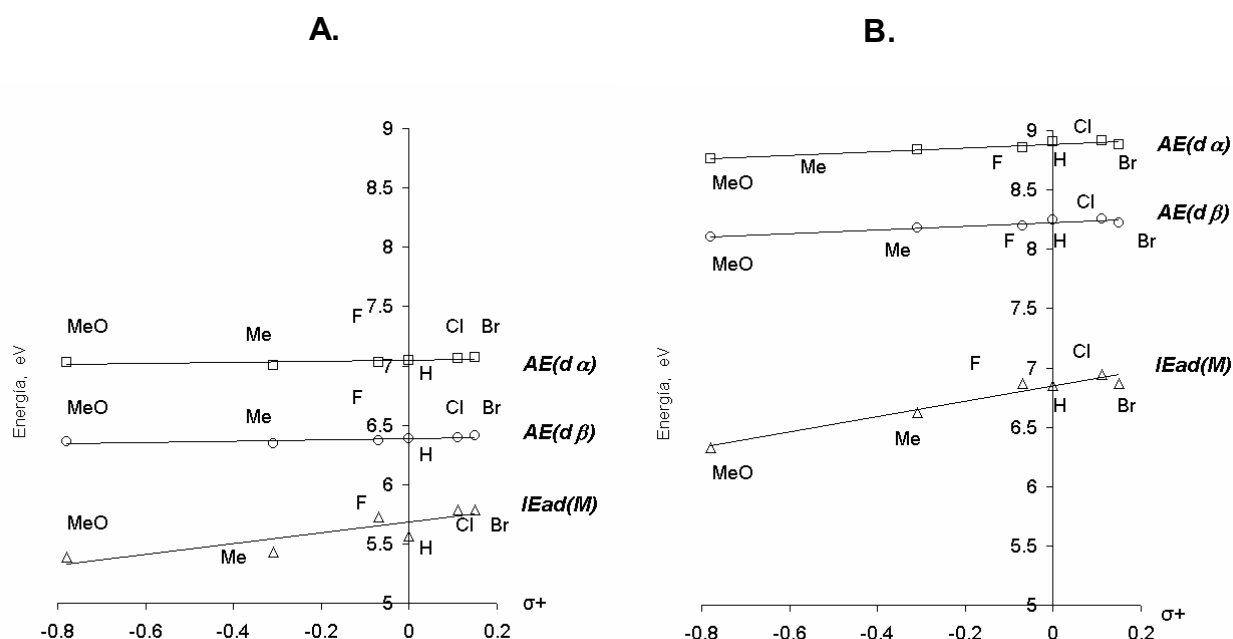


Figura 16. Potenciales adiabáticos de ionización, IE_{ad} , y potenciales de aparición, AE, para la formación de los iones $[M - RC_6H_4NH]^+$ (**d**), calculados mediante los niveles de teoría: **A.** HF/6-31G** y **B.** B3LYP/6-31G**.

sensibles ante tal efecto (mayor pendiente de IE) que sus productos de fragmentación (menor pendiente de AE), lo que resulta en una situación de incremento de la energía de reacción [$E_0(d_a) = AE(d_a) - IE$] a medida que los sustituyentes llegan a ser más electrodonantes (**Figura 18**). Por tanto, la estabilización que los sustituyentes le confieren al ion molecular, $[M]^{+}$, constituye un factor que va en contra de la factibilidad termodinámica de esta fragmentación (aumento de E_0), y, viceversa, la mencionada reacción es favorecida por los mismos efectos que desestabilizan al ion-padre.

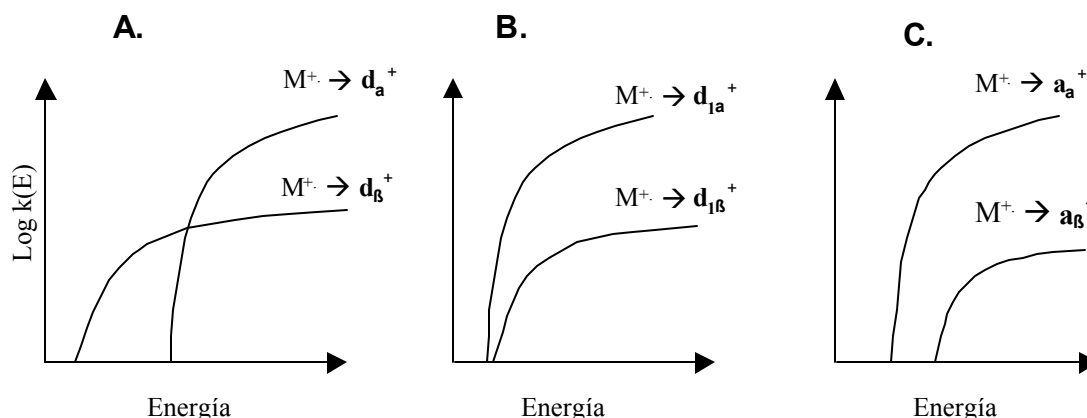


Figura 17. Representaciones de los supuestos controles cinéticos y termodinámicos de las reacciones mediante las cuales se da origen a los iones d , d_1 y a . **A. El ion d_b es más estable que d_a , pero el último debería presentar un $k(E)$ que crece más rápido con la energía. Los iones moleculares con poco exceso de energía generan preferiblemente el ion d_b (control termodinámico), mientras que los iones moleculares con alto contenido de exceso de energía dan lugar al ion d_a (control cinético). En los casos de los iones-fragmento B. d_1 y C. a , los canales de reacción para generar los isómeros más estables (un radical y un catión, respectivamente) son también los que presentan una mayor pendiente de $k(E)$ en función de E .**

Como se verá en la Sección 4.2.4, existe una relación lineal directa entre E_0 (d_a) y $\Delta_f H_{STP}(M^{++})$, cuyo significado químico consiste en que entre más comprometido se encuentre el par de electrones no enlazantes del átomo de nitrógeno, con la deslocalización de la carga en el ion molecular, más factible resulta la disociación.

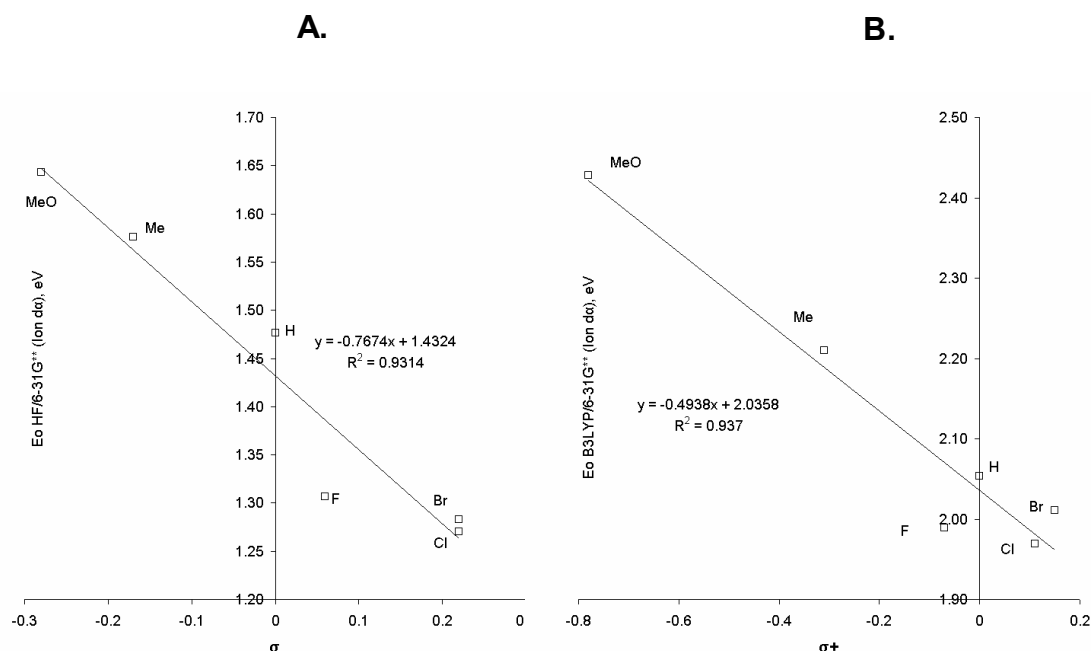


Figura 18. Energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - RC_6H_4NH]^+$ (d_a) a partir de los iones moleculares. **A.** E_0 UHF/6-31G** (d_a) frente a σ . **B.** E_0 UB3LYP/6-31G** (d_a) frente a σ^+ .

Los resultados teóricos son satisfactorios para descifrar los factores que favorecen la formación de $[M - RC_6H_4NH]^+$ en los espectros de masas a 69.9 eV, desde un enfoque completamente termoquímico, ya que el incremento de E_0 va en el mismo sentido en el cual disminuye la expresión para las intensidades relativas $\log Z/Z_0$ (ion d). Pero, dado que las E_0 (d_a) y E_0 (d_b) difieren en una constante aditiva de sustituyente a sustituyente, los mismos argumentos resultan insuficientes para

entender porqué el proceso prefiere los efectos inductivos o de campo en espectros de masas a 9.6 eV. La discusión en términos de velocidades de reacción puede contribuir a aclararlo, pero ésta se aplaza para las secciones 4.3 y 4.5. Por el momento, se continúa el tratamiento termoquímico del ion complementario, el cual aporta más pistas acerca de la naturaleza química de la disociación aquí discutida.

4.2.3 Potenciales de aparición y E_0 de los iones-fragmento $[M - C_5H_5O]^+$ (iones d_1)

Los iones $[M - C_5H_5O]^+$ (iones d_1) generados a través de los dos canales de reacción supuestos en el **Esquema 9** presentan la misma estructura. Sin embargo, el radical $C_5H_5O^\bullet$ que los acompaña puede presentar dos, dependiendo de la ruta. La que proviene directamente del ion molecular (α) es ligeramente más estable que aquella que se genera a partir del ion isómero del tipo 3-H-3-piranilo (β). Los potenciales de aparición entre unos y otros, presentados en la **Tabla 13**, difieren en 12.66 KJmol^{-1} (0.13 eV), según los cálculos *ab initio*, y $16.70 \text{ KJ mol}^{-1}$ (0.17 eV) según DFT. En consecuencia, y en contraste con el proceso complementario, aquí la disociación directa del ion molecular resulta un poco más favorable que el proceso global de isomerización y posterior fragmentación. Basándose en argumentos similares a los presentados en la sección anterior, los cuales se resumen en la **Figura 17**, puede esperarse que la formación de $[M - C_5H_5O]^+$ (siempre que suceda) transcurra por la vía de la disociación, entre las dos posibilidades consideradas.

Los potenciales de aparición (**Tabla 13** y **Figura 19**) aumentan en forma más notable que los potenciales adiabáticos de ionización en el orden siguiente: $R = OCH_3 < CH_3 < F < H$. Esto es cierto para los valores calculados a los niveles de

teoría HF/6-31G** y B3LYP/6-31G**. No obstante, la presencia de los sustituyentes halógenos Cl y Br induce una disminución en los potenciales de aparición B3LYP/6-31G** y un crecimiento más lento que el exhibido en la primera serie para los AE HF/6-31G**. Es así como, las energías de reacción, E_0 , para el ion $\mathbf{d}_{1a}$ (Tabla 13, Figura 20) se incrementan, cuando se avanza en la escala σ^+ , hasta R = H y luego descienden, una tendencia que recuerda al cambio de pendiente de $\log Z/Z_0$ en la Figura 9. De hecho se obtienen buenas correlaciones entre $\log Z/Z_0$ (ion $\mathbf{d}_1$) y las energías de reacción calculadas para $\mathbf{d}_{1a}$ a partir de *ab initio* y DFT, pero esta situación se discute después.

Tabla 13. Potenciales de aparición, AE, y energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - C_5H_5O]^+$, calculados mediante los niveles de teoría HF/6-31G** y B3LYP/6-31G**.

Sistema	Potenciales de aparición, AE, eV				Energías de reacción, E_0 , eV			
	Ion $\mathbf{d}_{1a}$		Ion $\mathbf{d}_{1b}$		Ion $\mathbf{d}_{1a}$		Ion $\mathbf{d}_{1b}$	
	HF/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31G**	HF/ 6-31G**	B3LYP/ 6-31G**	UHF/6-31G**	UB3LYP/ 6-31G**	UHF/ 6-31G**	UB3LYP/ 6-31G**
R = Br	8.45321	9.68301	8.58442	9.85607	2.66307	2.81510	2.79428	2.98816
R = Cl	8.45632	9.78970	8.58753	9.96275	2.66609	2.84633	2.79730	3.01939
R = F	8.23792	9.68985	8.36913	9.86291	2.51154	2.82060	2.64275	2.99366
R = H	8.34523	9.84178	8.47644	10.01484	2.77534	2.98661	2.90655	3.15967
R = CH ₃	7.90424	9.37966	8.03545	9.55271	2.47380	2.75283	2.60501	2.92588
R = OCH ₃	7.27265	8.77656	7.40386	8.94962	1.88733	2.44505	2.01854	2.61811

Llama la atención la gran diferencia entre los efectos que provocan los grupos sustituyentes sobre las energías de reacción, E_0 , y las abundancias de los productos complementarios $[M - RC_6H_4NH]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$. Si la fuerza termodinámica conductora del proceso de disociación que resulta en $\mathbf{d}_a$, es el aumento de la electrofilicidad del átomo de nitrógeno, ¿qué es lo que marca el curso de los acontecimientos en el proceso complementario?. Para avanzar hacia una respuesta, se establecieron algunas relaciones entre magnitudes termoquímicas de los procesos en cuestión.

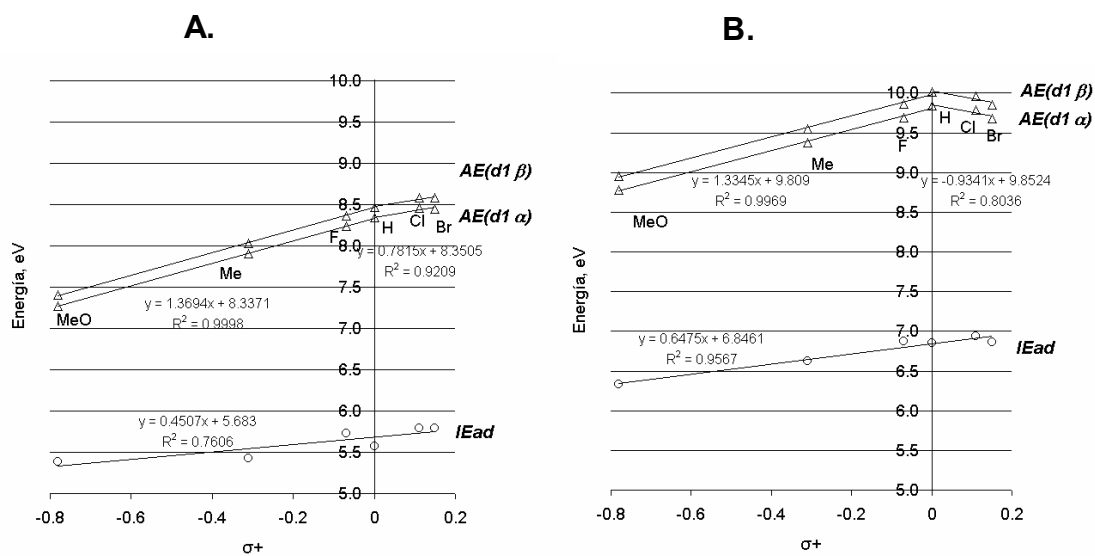


Figura 19. Potenciales adiabáticos de ionización, IE_{ad} , y potenciales de aparición, AE , para la formación de los iones $[M - C_5H_5O]^+$ (d_1), calculados mediante los niveles de teoría: **A.** HF/6-31G** y **B.** B3LYP/6-31G**.

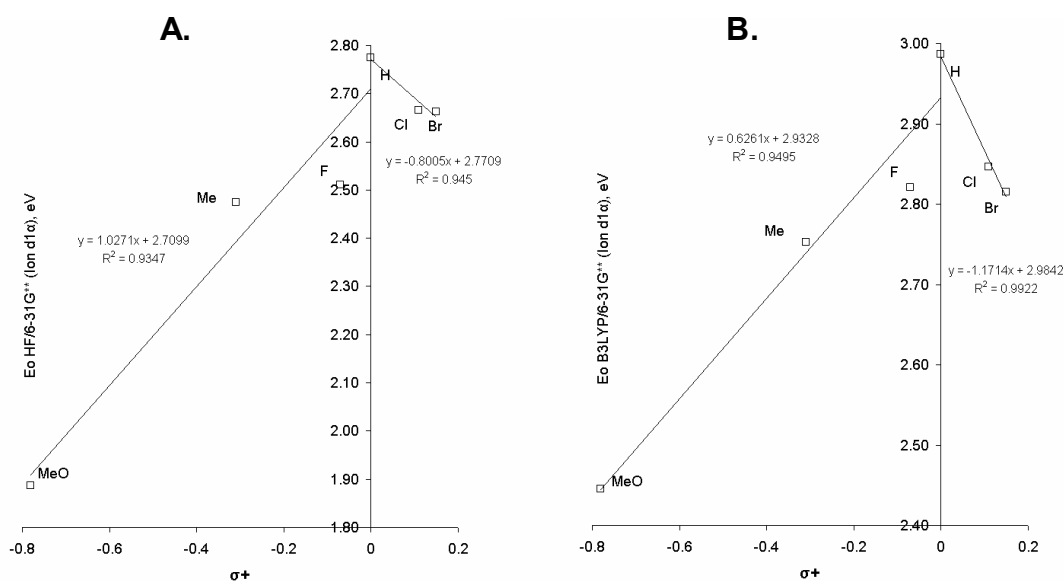


Figura 20. Energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - C_5H_5O]^+$ (d_{1a}) a partir de los iones moleculares, calculados mediante los niveles de teoría: **A.** UHF/6-31G** y **B.** UB3LYP/6-31G**.

4.2.4 Relaciones termoquímicas entre los iones complementarios $[M - RC_6H_4NH]^+$ (d_a) y $[M - C_5H_5O]^+$ (d_{1a})

Haciendo un parangón entre los iones complementarios, el proceso por medio del cual se da origen a $[M - RC_6H_4NH]^+$ es más favorable, en términos termodinámicos, que la formación de $[M - C_5H_5O]^+$ a partir de los iones moleculares, lo cual se puede apreciar en la **Figura 21**.

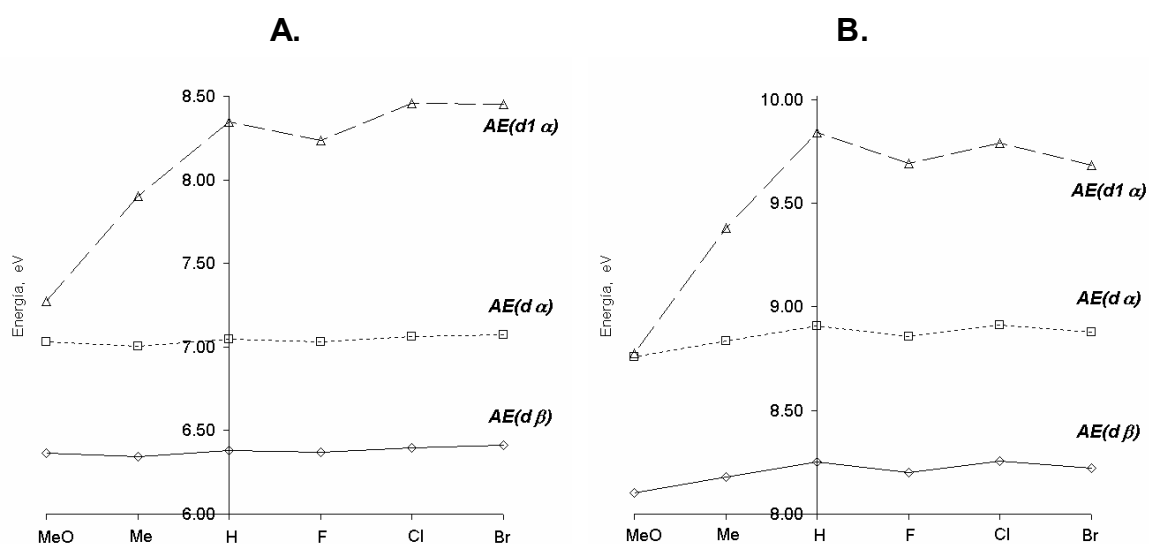


Figura 21. Comparación de los potenciales de aparición, AE, de $[M - C_5H_5O]^+$ (iones d_{1a}) y de $[M - RC_6H_4NH]^+$ (iones d_a y d_b), calculados mediante los niveles de teoría: **A.** HF/6-31G** y **B.** B3LYP/6-31G**.

Para analizar estas reacciones competitivas en los espectros de masas EI con electrones bombardeantes de energías altas, se deben considerar las estructuras d_a y d_{1a} (argumentos de la **Figura 17**). Las diferencias entre sus potenciales de aparición DFT son representativas para los sistemas sustituidos con $R = Br, Cl, H, F$ y CH_3 (entre 0.54 y 0.93 eV ó entre 52.42 y 90.05 $KJmol^{-1}$) e irrelevantes para

R = OCH₃ (0.017 eV ó 1.67 KJmol⁻¹), lo que se refleja en las abundancias de ambos iones en los espectros de masas de **1** – **5**, tomados a 40.2 y 69.9 eV. En éstos, las intensidades relativas de [M – RC₆H₄NH]⁺ son mayores en 91-98 %RA y en 24-31 %TIC que las de [M – C₅H₅O]⁺ (**Tablas 2 y 3**), de manera que el producto preferido es el de menor potencial de aparición.

En la **Figura 22** se representan ciclos de Born-Haber que permiten relacionar los potenciales de aparición DFT de los iones **d_a** con los de **d_{1a}**, para el ion molecular de la N-(2-furilmetil)anilina (compuesto **4**). La diferencia entre los AE de ambos iones en un mismo espectro está dada en la Ecuación 52, en función de las afinidades electrónicas, EA, de los mismos. Puesto en estos términos, el anterior párrafo se traduce en que el ion más abundante, en un mismo espectro, es aquel que presenta mayor afinidad electrónica (EA menos negativa), lo que, a su vez, refleja la validez de la regla de Stevenson-Audier en los espectros de **1** – **5**. Los espectros de masas de **6** (R = OCH₃) a 40.2 y 69.9eV son la excepción a la regla, pues, la señal del ion [M – C₅H₅O]⁺ (88 %RA, **Tabla 2**) es más intensa que la de su complementario (69 %RA, **Tabla 2**), un fenómeno que no puede ser explicado a partir de argumentos termoquímicos (AE = 8.78 eV para **d_{1a}** y AE = 8.76 eV para **d_a**).

$$AE(\mathbf{d}_{1a}) - AE(\mathbf{d}_a) = EA(\mathbf{d}_a) - EA(\mathbf{d}_{1a}) \quad \text{Ecuación 52}$$

Como la afinidad electrónica del ion furfurilo es independiente del sustituyente, la brecha energética que separa a ambos iones es una función exclusiva de EA (**d_{1a}**). En la **Tabla 14** aparecen, las afinidades electrónicas adiabáticas de los iones-fragmento y las energías de disociación del enlace C–N de las moléculas **1** - **6**, DE (C–N), todas obtenidas de cálculos DFT. DE (C–N) experimenta menores alteraciones frente al cambio de sustituyente que EA (**d_{1a}**). Esta última magnitud tiene la propiedad de decrecer de acuerdo con la serie R = OCH₃ > CH₃

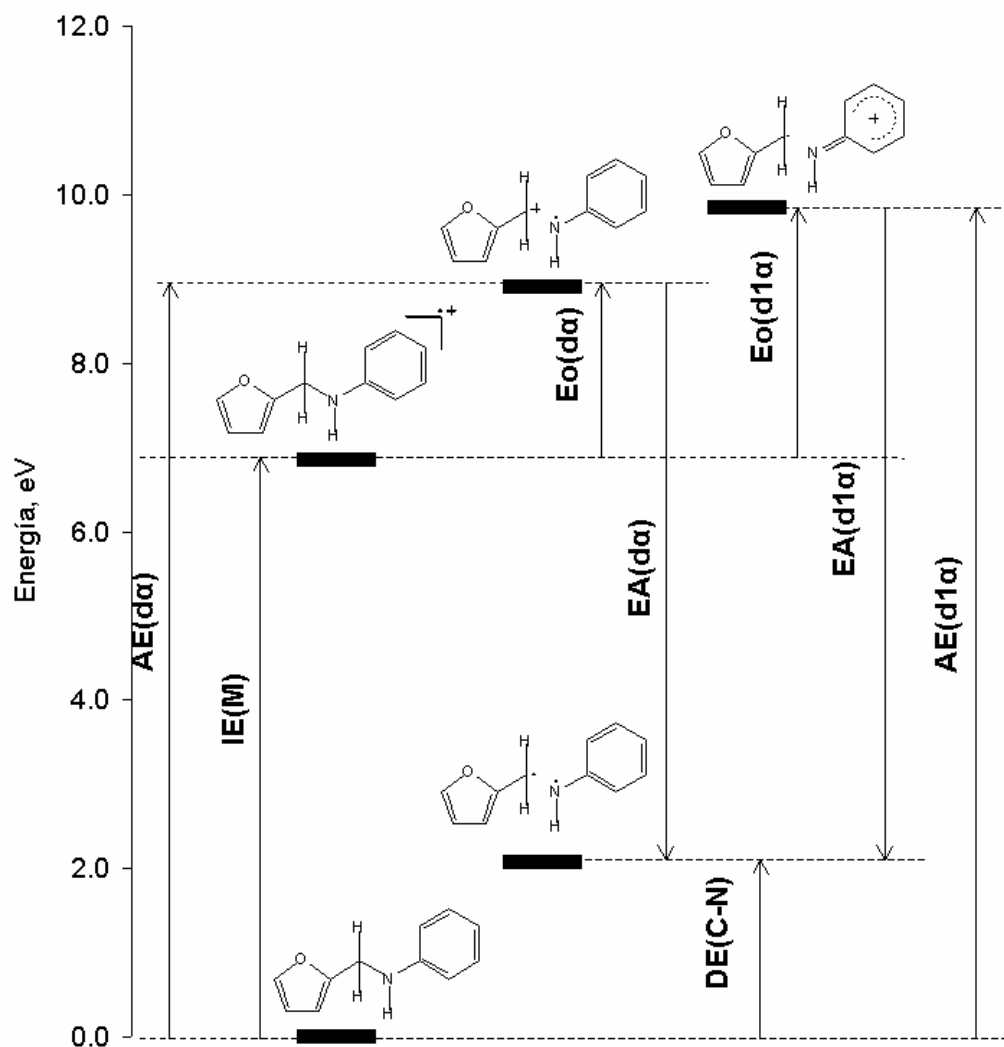


Figura 22. Relaciones termoquímicas (DFT) entre las fragmentaciones complementarias del ion molecular de la N-(2-furilmetil)anilina (compuesto **4**) que conducen a los iones-fragmento $[M - \text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$ y $[M - \text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$. Se asignó cero de energía a la molécula. AEs son potenciales de aparición, EAs son afinidades electrónicas adiabáticas de los iones-fragmento, DE(C-N) es la energía de disociación del enlace C-N e IE(M) es la energía de ionización adiabática de la molécula. Todos los valores corresponden a los estados fundamentales de la especies.

Tabla 14. Otras cantidades termoquímicas de interés en las fragmentaciones de los iones moleculares de **1** – **6**, que conducen a los productos complementarios **d_a** y **d_{1a}**. Todos los valores provienen de cálculos B3LYP/6-31G**. EAs son afinidades electrónicas adiabáticas de los iones-fragmento, DE(C-N) son las energías de disociación del enlace C-N en las moléculas.

Sistema	Energías, eV		
	DE (C-N)	EA (d _{1a})	EA (d _a)
R = Br	2.04872	-7.63429	
R = Cl	2.08269	-7.70701	
R = F	2.02818	-7.66167	
R = H	2.07864	-7.76315	-6.82983
R = CH ₃	2.00653	-7.37312	
R = OCH ₃	1.92939	-6.84717	

A.

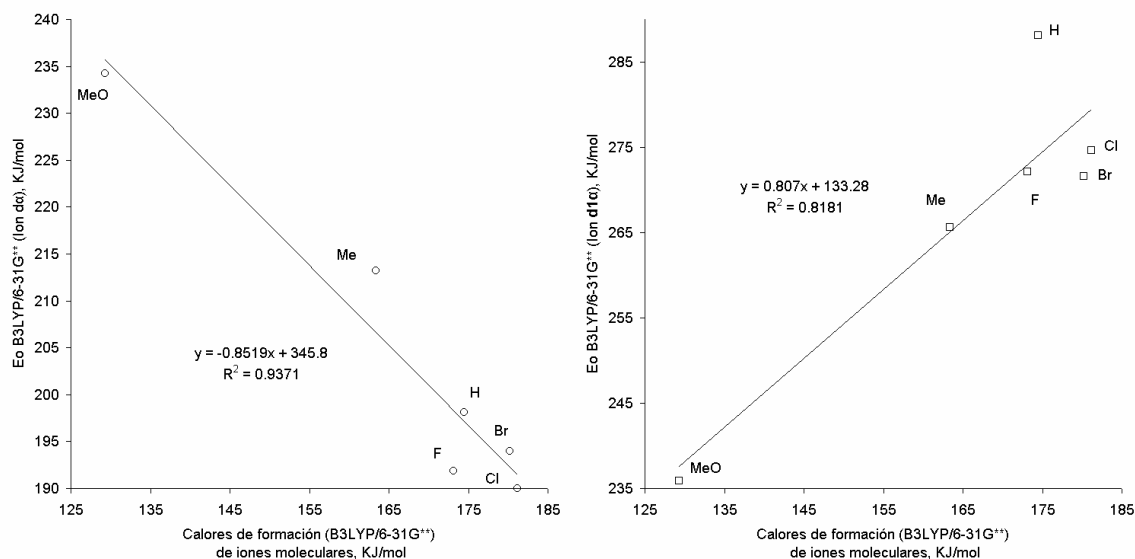
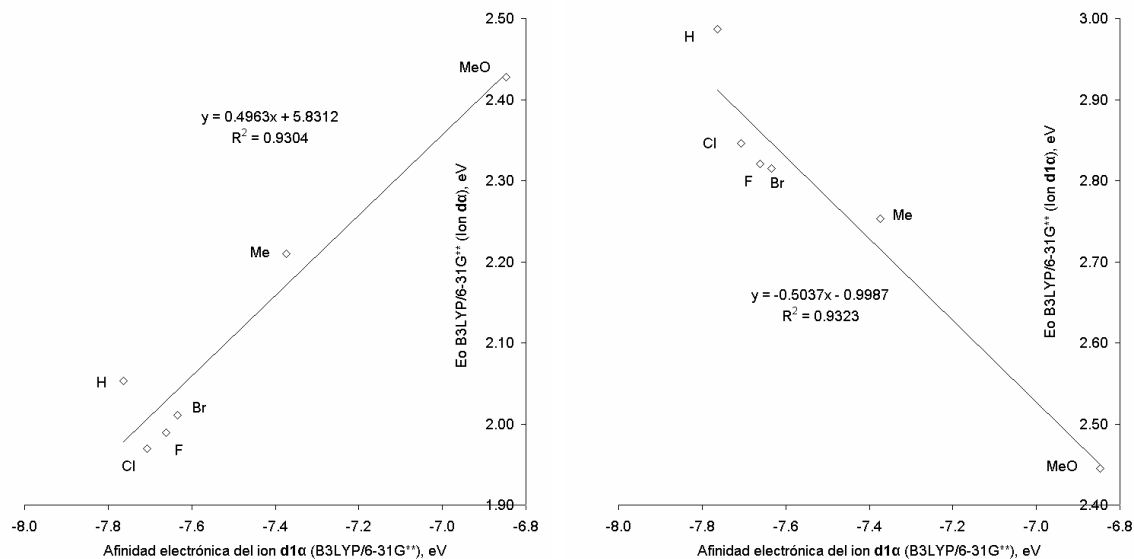


Figura 23. Dependencia de E₀ (d_{1a}) y E₀ (d_a) de diferentes magnitudes termoquímicas calculadas al nivel de teoría B3LYP/6-31G**. [M – RC₆H₄NH]⁺ a la izquierda y [M – C₅H₅O]⁺ a la derecha (continúa en la siguiente página).

B.



C.

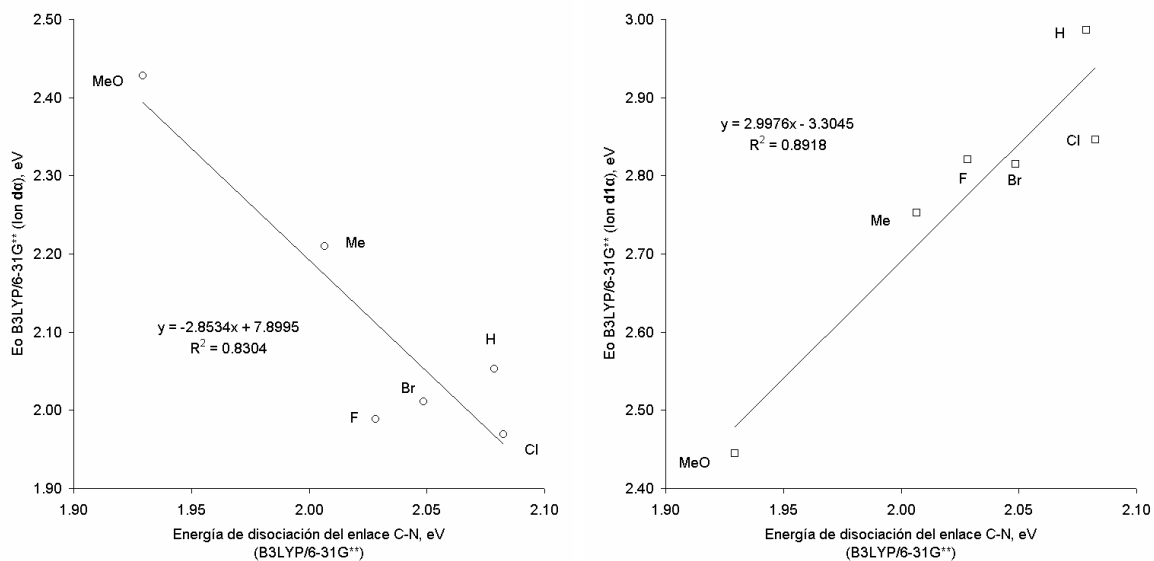


Figura 23. (continuación) Dependencia de $E_0(d_{1a})$ y $E_0(d_a)$ de diferentes magnitudes termoquímicas calculadas al nivel de teoría $B3LYP/6-31G^{**}$. $[M - RC_6H_4NH]^+$ a la izquierda y $[M - C_5H_5O]^+$ a la derecha.

> F > H y de nuevo incrementarse para R = Br y Cl. Ninguna otra cantidad termoquímica, ni el calor de formación de los iones moleculares, ni las energías de disociación del enlace C–N, se correlaciona mejor con $E_0(\mathbf{d}_{1a})$ que la afinidad electrónica de ese ion (**Figura 23**). En la **Figura 23 (B)** se puede apreciar que entre menos negativa sea EA, menor resulta E_0 .

En la **Figura 23** se presentan las relaciones existentes entre las E_0 y otras magnitudes termoquímicas [$\Delta_f H_{\text{STP}}(M^{**})$, EA ($\mathbf{d}_{1a}$) y DE (C–N)]. En general, $E_0(\mathbf{d}_a)$ y $E_0(\mathbf{d}_{1a})$ exhiben crecimientos inversos frente a la misma propiedad. Escogiendo las mejores correlaciones entre cada serie vertical de gráficos, $E_0(\mathbf{d}_a)$ depende en forma más clara del calor de formación del ion molecular y de la afinidad electrónica del producto complementario, mientras que $E_0(\mathbf{d}_{1a})$ está mejor relacionado frente a –además de la afinidad electrónica– la energía de disociación del enlace C–N en la molécula. Adicionalmente, las pendientes indican que $E_0(\mathbf{d}_a)$ está fuertemente condicionado por la estabilidad del ion molecular y $E_0(\mathbf{d}_{1a})$ por la estabilidad del enlace C–N.

Las consecuencias del análisis de la **Figura 23** son para $\mathbf{d}_{1a}$ las siguientes. La reacción a través de la cual se produce el ion $[M - C_5H_5O]^+$ en los espectros de masas de las N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas, es favorecida termodinámicamente por la estabilización del producto (EA menos negativa) –la cual va en contra de la generación del ion complementario– y la disminución de DE (C–N). Todos los sustituyentes estudiados estabilizan a este ion-fragmento, en especial, los más electrodonantes. A diferencia del ion molecular, los halógenos resuelven en $[M - C_5H_5O]^+$ su contradicción a favor de los efectos mesoméricos dadores, de manera que la escala s^+ no es la más adecuada para esta reacción. En cuanto a la reactividad del ion molecular, ésta se discute en la Sección 4.3.2.

Por su parte, en los espectros de masas de **1** – **5** a 7.8 eV aparece $[M - RC_6H_4NH]^+$, pero no $[M - C_5H_5O]^+$. La diferencia entre los potenciales de aparición de estos iones es aún mayor, debido a que, ahora debe considerarse la estructura **d_b** (pirilio), la cual es más estable que la isómera **d_a** (furfurilo). Los resultados de cálculos DFT indican que la diferencia $AE(\mathbf{d}_{1a}) - AE(\mathbf{d}_b)$ se encuentra en el rango 1.20 - 1.59 eV (115.90 – 153.53 KJmol⁻¹) para los sistemas con R = Br, Cl, H, F y CH₃ y es de 0.68 eV (65.15 KJmol⁻¹) para R = OCH₃. La brecha es tan grande para los cinco primeros sistemas que en sus espectros de masas no alcanza a formarse $[M - C_5H_5O]^+$. Éste sólo aparece en el espectro de **6**, con una señal ligeramente más intensa que la de su complementario. Es probable que a bajas energías el ion **d_{1a}** no sufra fragmentaciones adicionales, mientras que **d_b** sí las experimenta, al menos para dar el ion **f**, $m/z = 53$ (17 % RA en el espectro de **6** a 9.6 eV).

Antes de seguir indagando en la química del enlace C–N del ion molecular, hay que hacer una pequeña pausa para revisar el caso del ion $[M - H]^+$.

4.2.5 Potenciales de aparición y E_0 de los iones-fragmento $[M - H]^+$ (iones **a**)

Los potenciales de aparición para la formación de los iones **a** se presentan en la **Tabla 15** y en la **Figura 24**. La estructura de **a_a** es más estable que la de **a_b** (cuando el ion lleva el mismo sustituyente) en 42.4 – 47.2 KJmol⁻¹ según cálculos *ab initio* y en 43.4 – 50.1 KJmol⁻¹ (~ 0.4 – 0.5 eV) según DFT, debiendo formarse mayoritariamente aquella en todos los espectros. También en la **Tabla 15** aparecen las E_0 calculadas y en la **Figura 25** se confrontan estos valores frente a parámetros de sustituyente. En cuanto a tendencias, éste es el caso de mayor discordancia entre los resultados de *ab initio* y DFT. Mientras al nivel de teoría UHF/6-31G(d,p) la variación de E_0 no se ajusta a ningún patrón, el funcional

B3LYP con el mismo conjunto de bases rinde valores para los cuales todo sustituyente induce un incremento de E_0 . Además, en la Sección 4.3 se demuestra la ausencia de correlaciones entre esta magnitud y la cantidad experimental $\log Z/Z_0$, a diferencia de lo que sucede con el otro par de iones-fragmento.

Tabla 15. AE, y E_0 , para los iones $[M - H]^+$, calculados mediante los niveles de teoría HF/6-31G** y B3LYP/6-31G**.

Sistema	Potenciales de aparición, AE, eV				Energías de reacción, E_0 , eV (KJmol ⁻¹)			
	Ion a_a		Ion a_b		Ion a_a		Ion a_b	
	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	HF/6-31G**	B3LYP/6-31G**	UHF/6-31G**	UB3LYP/6-31G**	UHF/6-31G**	UB3LYP/6-31G**
R = Br	7.74748	8.67927	8.18904	9.13855	1.95735	1.81136	2.39890	2.27064
R = Cl	7.74225	8.73054	8.18123	9.18164	1.95202	1.78717	2.39101	2.23828
R = F	7.64070	8.64167	8.08293	9.09135	1.91432	1.77242	2.35655	2.22211
R = H	7.55396	8.57939	8.02775	9.04346	1.98407	1.72422	2.45786	2.18828
R = CH ₃	7.45812	8.45158	7.94782	8.94557	2.02768	1.82475	2.51738	2.31874
R = OCH ₃	7.39580	8.35101	7.88469	8.87646	2.01049	2.01950	2.49938	2.54495

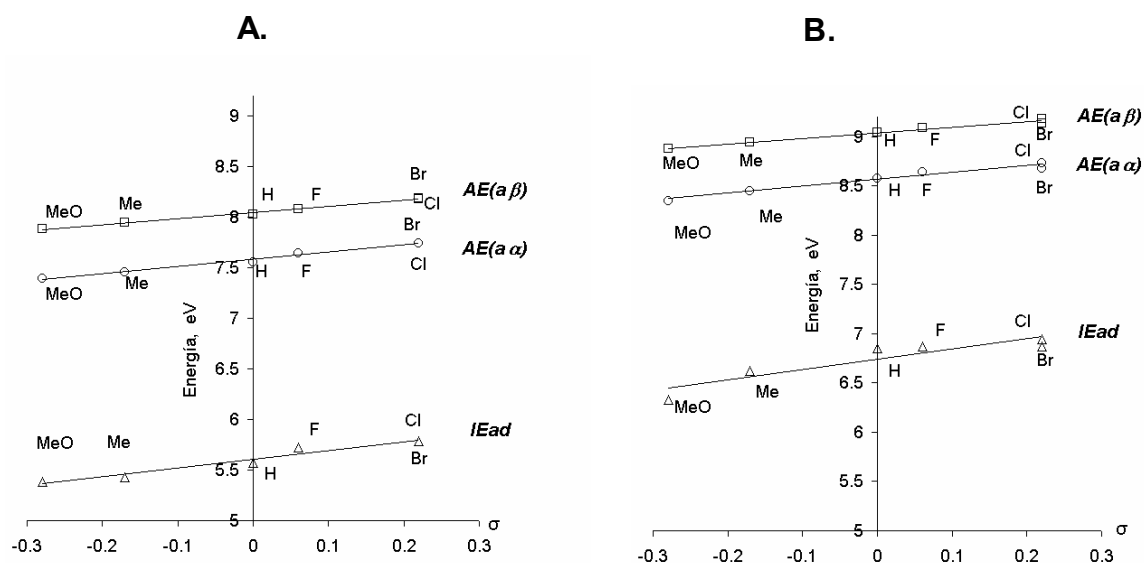


Figura 24. Potenciales adiabáticos de ionización, IE_{ad} , y potenciales de aparición, AE, para la formación de los iones $[M - H]^+$, calculados mediante los niveles de teoría: **A.** HF/6-31G** y **B.** B3LYP/6-31G**.

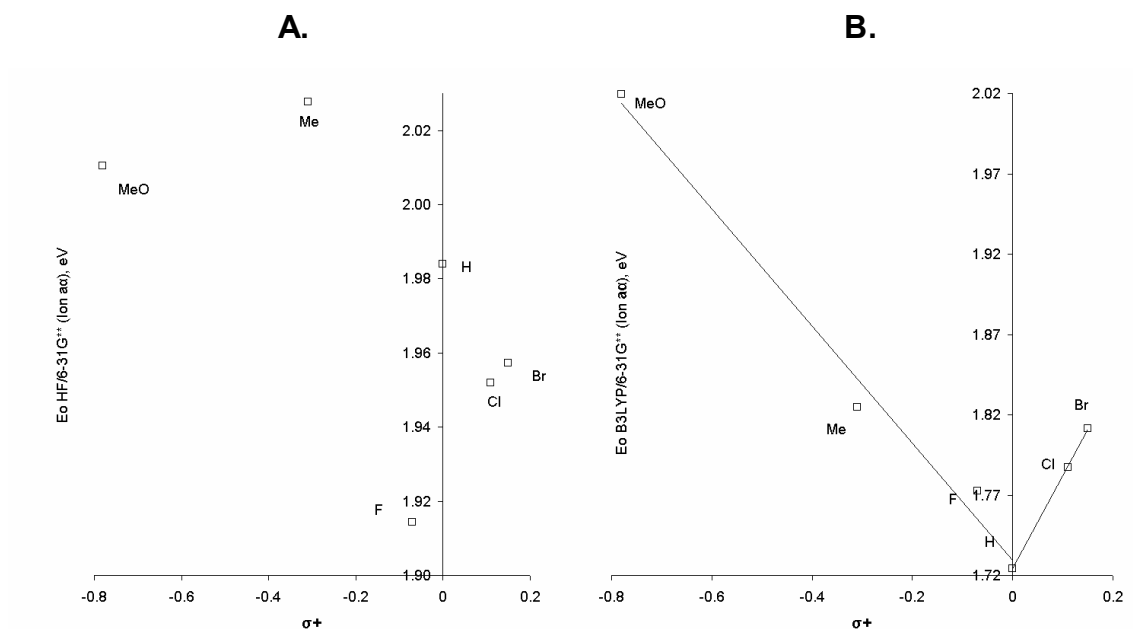


Figura 25. Energías de reacción, E_0 , para la formación de los iones $[M - H]^+$ (a_a) a partir de los iones moleculares, calculados mediante los niveles de teoría: **A.** UHF/6-31G** y **B.** UB3LYP/6-31G**.

4.3 EFECTOS DE SUSTITUYENTE SOBRE LAS VELOCIDADES UNIMOLECULARES DE DISOCIACIÓN

Después de haber analizado las abundancias de los iones, así como generado importante información termoquímica y discutido algunas de sus implicaciones sobre los espectros de masas, ha llegado el momento de abordar el asunto central. Se trata de chequear la validez del enfoque cinético del espectro de masas supuesto inicialmente en la Sección 4.1, establecer una conexión con las

magnitudes termodinámicas y, finalmente, construir una idea más elaborada de los procesos de disociación del enlace C–N del ion molecular.

4.3.1 Significado fisicoquímico de $\log Z/Z_0$ en espectros de masas EI de 40.2 y 69.9 eV.

En la Ecuación 38 de la Sección 2.1, se puso de manifiesto la igualdad entre Z/Z_0 y los coeficientes relativos de velocidad, k_1/k_1^0 , para las reacciones de una sola etapa representadas como $M^{+*} \rightarrow A^+$ en el **Esquema 5**. Aunque las condiciones experimentales dadas implican reacciones unimoleculares de iones aislados, las cuales deben ser tratadas rigurosamente desde la teoría RRKM/QET, puede intentarse utilizar la teoría clásica del estado de transición (Ecuaciones 24 y 25) para dar una sencilla interpretación a la expresión $\log Z/Z_0$. Para hacer uso de las Ecuaciones 24 y 25, hay que reconsiderar el significado de T , pues no se trata de la temperatura de los iones en la cámara de ionización, sino de una *temperatura efectiva* que presentan aquellos iones moleculares que sufren fragmentaciones en la región libre de campo. La magnitud de la temperatura efectiva observada está determinada por la estructura del ion y, cuando se trata de espectrometría de masas de iones metaestables, por el intervalo de tiempo durante el cual transcurren las transiciones metaestables⁴⁰.

Suponiendo que las perturbaciones estructurales sobre los iones moleculares, introducidas por los cambios de sustituyente, no provocan una alteración importante de T , entre los sistemas que experimentan la *misma* reacción (p.ej. generación del ion d_a o del d_{1a}), $\log k_1/k_1^0$ adquiere el significado de las Ecuaciones 53 y 54. Así, $\log k_1/k_1^0$ es una función de la variación, por efecto del sustituyente, de las brechas de energía entre los estados fundamentales de ion molecular y su estado de transición (en la Ecuación 53: $E_a[R=X] - E_a^0[R=H]$) o de

la variación de las “energías libres” de activación a una “temperatura” T (En la Ecuación 54: $\Delta G_T^\ddagger[R=X] - \Delta_0 G_T^\ddagger[R=H]$). Las definiciones de los otros términos de las Ecuaciones 53 y 54 son idénticas a aquellas de las Ecuaciones 24 y 25.

$$\log \frac{k_1}{k_1^0} = \log \frac{q_{CA}^\ddagger/q_{M+}}{q_{CA^0}^\ddagger/q_{M^0+}} - \left(\frac{1}{2.3RT} \right) (E_a - E_a^0) \quad \text{Ecuación 53}$$

$$\log \frac{k_1}{k_1^0} = - \left(\frac{1}{2.3RT} \right) (\Delta G_T^\ddagger - \Delta_0 G_T^\ddagger) \quad \text{Ecuación 54}$$

Por otro lado, y desde la teoría RRKM/QET, recurriendo a la expresión para $k_{\min}$ de la Ecuación 21 se formula $\log k_1/k_1^0$, en términos de las densidades de estados de los iones moleculares, cuando éstos tienen una energía comprendida entre E_a y $E_a + \delta E_a$ (Ecuación 55). El número de estados⁴¹, $W^*(E_a)$, del ion molecular en el mismo intervalo de energía está dado por $W^*(E_a) = ?^*(E_a)\delta E$ y la probabilidad, $P(E)\delta E_a$, con la cual el sistema ocupa dichos estados es $P(E)\delta E_a = CW^*(E_a)e^{-E_a/kT}$, en donde C es una constante de proporcionalidad. Haciendo las sustituciones adecuadas se obtiene la Ecuación 56, en la cual se relacionan términos para los iones moleculares sustituido y no sustituido. En la Ecuación 56, $P(E)$ y $P_0(E)$ son densidades de probabilidad o las funciones de distribución de energía (Sección 1.2) para los iones moleculares sustituido y no sustituido, respectivamente. Si el efecto de sustituyente sobre $P(E)$ actúa principalmente en los límites (Sección 1.3.1), más que en la forma de esa función, cabe esperar, que el término $\log [P(E)/P_0(E)]$ de la Ecuación 56 permanezca constante.

$$\log \frac{k_1}{k_1^0} = -\log \frac{r^*(E_a)}{r_0^*(E_a^0)} \quad \text{Ecuación 55}$$

$$\log \frac{k_1}{k_1^0} = -\log \frac{P(E)C_0}{P_0(E)C} - \left(\frac{1}{2.3kT} \right) (E_a - E_a^0) \quad \text{Ecuación 56}$$

Resulta común a ambas formulaciones la dependencia de $(E_a - E_a^0)/RT$ por parte de $\log k_1/k_1^0$. Si los cálculos teóricos de $\log k_1/k_1^0$ para las reacciones de disociación, mediante las Ecuaciones 53 ó 56, llegasen a coincidir con la cantidad experimental $\log Z/Z_0$ quedaría demostrada la igualdad requerida, al principio de esta sección. Sin embargo, no se dispone de toda la información teórica necesaria. Los estados de transición, para las reacciones de una sola etapa que dan origen a los iones $\mathbf{d}_a$ y $\mathbf{d}_{1a}$, no han sido obtenidos.

Se planteó un procedimiento alternativo, el cual consiste en ensayar como se comportan los términos $\log Z/Z_0$ frente a $(E_0 - E_0^0)$, donde E_0^0 es la energía de reacción para el ion-fragmento generado en el espectro de masas de la N(2-furilmetil)anilina (compuesto **4**). El uso de E_0 como una aproximación a E_a se basa en el hecho ampliamente conocido de que los procesos de disociación de un enlace sencillo suelen caracterizarse por la ausencia de energías de activación para la reacción inversa (reacción de asociación)⁵ ($E_a(\text{rev}) \approx 0$ en la **Figura 2**) (El tratamiento más apropiado para reacciones sin barrera energética se hace desde la teoría variacional del estado de transición⁴²).

En la **Figura 26** se relacionaron los valores de $\log Z/Z_0$ para los tres iones-fragmento estudiados, frente a sus respectivas $(E_0 - E_0^0)$. En general, se obtienen relaciones lineales para $[\mathbf{M} - \text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$ y $[\mathbf{M} - \text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$, donde el incremento de E_0 va en el mismo sentido en el cual disminuye $\log Z/Z_0$. Esto significa, en primera instancia, que la abundancia relativa de estos iones es más baja, cuanto mayor sea E_0 , a la vez, que demuestra la equivalencia de $\log Z/Z_0$ con las Ecuaciones 53 ó 56. En cambio, en los gráficos de $[\mathbf{M} - \text{H}]^+$, no existe correlación alguna entre

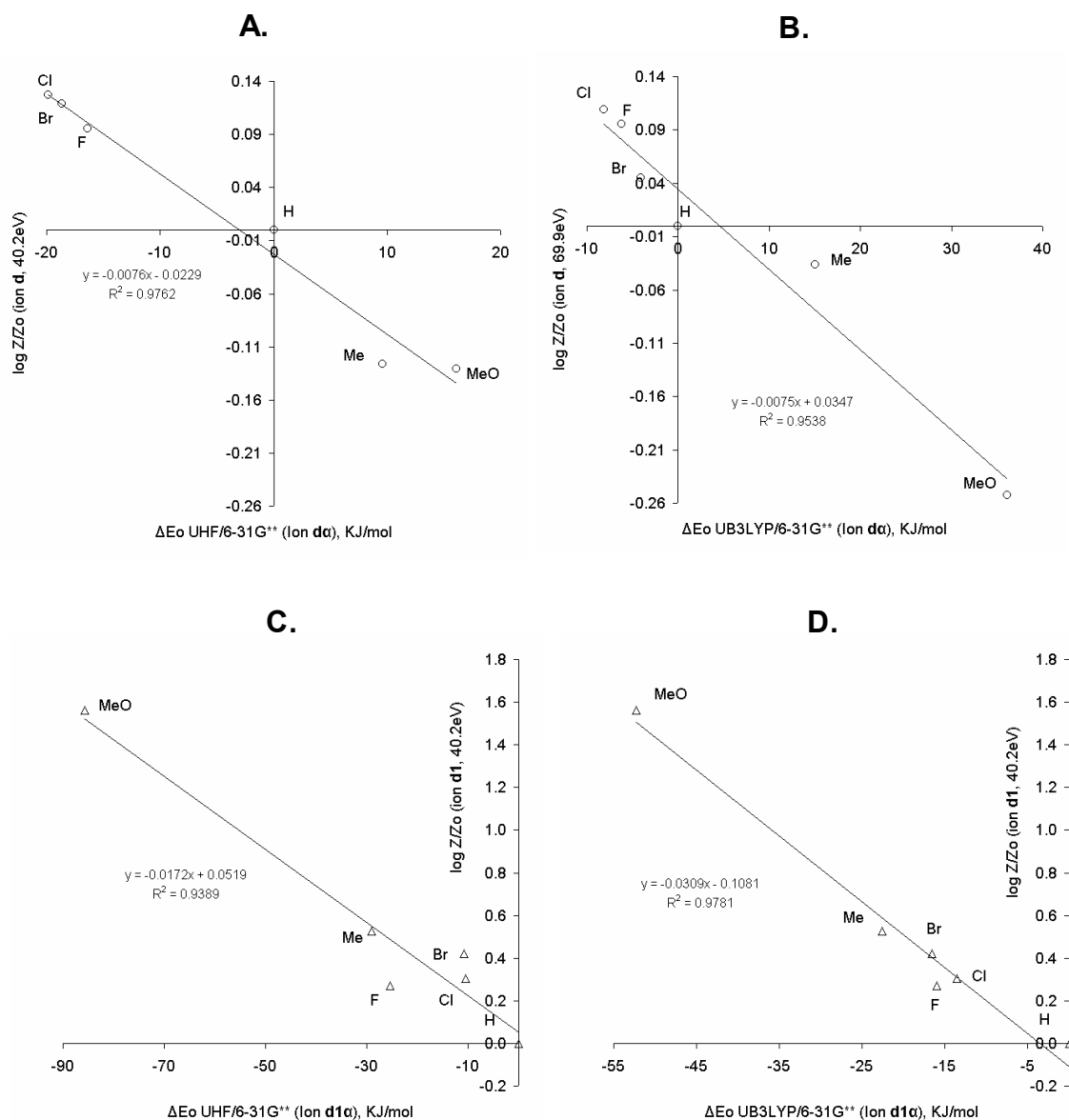


Figura 26. $\log Z/Z_0$ vs $\Delta E_0 = E_0 - E_0^0$, para los iones **d $_a$** , **d $_1a$** y **a $_a$** . Se presentan las mejores correlaciones. **A.** $\log Z/Z_0$ (ion **d**, 40.2 eV) vs ΔE_0 UHF/6-31G** (**d $_a$**). **B.** $\log Z/Z_0$ (ion **d**, 69.9 eV) vs ΔE_0 UB3LYP/6-31G** (**d $_a$**). **C.** $\log Z/Z_0$ (ion **d $_1$** , 40.2 eV) vs ΔE_0 UHF/6-31G** (**d $_1a$**). **D.** $\log Z/Z_0$ (ion **d $_1$** , 40.2 eV) vs ΔE_0 UB3LYP/6-31G** (**d $_1a$**). **E.** $\log Z/Z_0$ (ion **a**, 7.8 eV) vs ΔE_0 UHF/6-31G** (**a $_a$**). **F.** $\log Z/Z_0$ (ion **a**, 7.8 eV) vs ΔE_0 UB3LYP/6-31G** (**a $_a$**). (Continúa...)

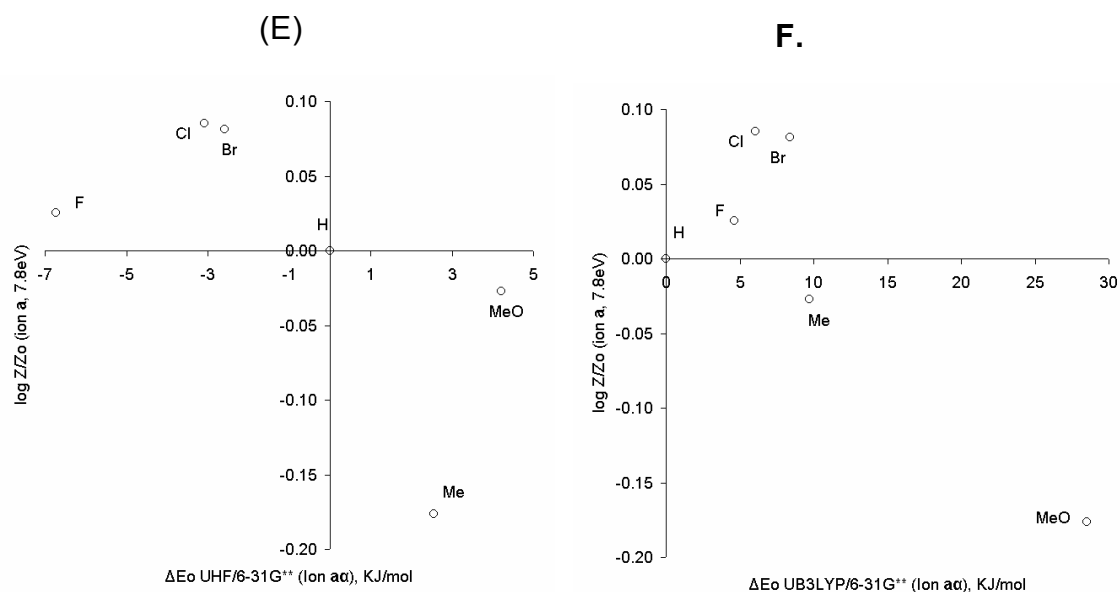


Figura 26. (continuación) $\log Z/Z_0$ vs $\Delta E_0 = E_0 - E_0^0$, para los iones d_a , d_{1a} y a_a . Se presentan las mejores correlaciones. **A.** $\log Z/Z_0$ (ion d , 40.2 eV) vs ΔE_0 UHF/6-31G** (d_a). **B.** $\log Z/Z_0$ (ion d , 69.9 eV) vs ΔE_0 UB3LYP/6-31G** (d_a). **C.** $\log Z/Z_0$ (ion d_1 , 40.2 eV) vs ΔE_0 UHF/6-31G** (d_{1a}). **D.** $\log Z/Z_0$ (ion d_1 , 40.2 eV) vs ΔE_0 UB3LYP/6-31G** (d_{1a}). **E.** $\log Z/Z_0$ (ion a , 7.8 eV) vs ΔE_0 UHF/6-31G** (a_a). **F.** $\log Z/Z_0$ (ion a , 7.8 eV) vs ΔE_0 UB3LYP/6-31G** (a_a).

las propiedades confrontadas, lo que impide continuar en la tarea de elucidar esta fragmentación.

El carácter lineal de los gráficos correspondientes a los iones complementarios $[M - RC_6H_4NH]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$ (**Figuras 26 A – D**), sugiere que, para estos casos, el primer término del lado derecho de las Ecuaciones 53 ó 56 se mantiene constante, para el grupo de sustituyentes utilizados. Así se obtiene la Ecuación 57, en la cual C' es una constante y ΔE_a es la variación, por efecto del sustituyente, de las energías críticas de disociación a 0 K.

$$\log \frac{Z}{Z_0} = C' - \left(\frac{1}{2.3RT} \right) \Delta E_a \quad \text{Ecuación 57}$$

Éste es el contenido de $\log Z/Z_0$ en reacciones elementales en donde el ion-fragmento generado no retiene el sustituyente o, si lo hace, no sufre descomposiciones adicionales. Todas las ecuaciones de las curvas de $\log Z/Z_0$ frente a ΔE_0 , junto a sus factores de correlación, están registradas en la **Tabla 16**. Las pendientes dependen de la energía proporcionada a los sistemas durante la ionización. Al bajar la energía de electrones de 69.9 a 40.2 eV no se aprecia una gran diferencia, pero, por debajo de 15.2 eV, sus valores absolutos se incrementan aproximadamente al doble. Los datos DFT y *ab initio* generan pendientes prácticamente iguales para la producción de $[M - RC_6H_4NH]^+$ a una misma energía de electrones, mientras que en el caso de $[M - C_5H_5O]^+$ estos valores son desiguales.

Tabla 16. Pendientes, intercepto sobre el eje y, y factores de correlación entre $\log Z/Z_0$ y $\Delta E_0 = E_0 - E_0^0$, para los iones d_a y d_{1a} .

		ΔE_0 UHF/6-31G**, KJ/mol			ΔE_0 UB3LYP/6-31G**, KJ/mol		
		Pendiente	Intercepto	r^2	Pendiente	Intercepto	r^2
$\log Z/Z_0$ (d)	7.8 eV	-0.0195	-0.0557	0.968	-0.0172	0.1331	0.907
	9.6 eV	-0.0181	-0.0502	0.966	-0.0160	0.1249	0.913
	15.2 eV	-0.0144	-0.0136	0.972	-0.0125	0.1250	0.888
	40.2 eV	-0.0076	-0.0229	0.976	-0.0062	0.0480	0.806
	69.9 eV	-0.0075	-0.0431	0.785	-0.0075	0.0347	0.954
$\log Z/Z_0$ (d_1)	40.2 eV	-0.0172	0.0519	0.939	-0.0309	-0.1081	0.978
	69.9 eV	-0.0174	-0.0036	0.899	-0.0313	-0.1670	0.941

De lo anterior se infiere que el parámetro T es mayor, cuánto más elevada sea la energía suministrada a las moléculas durante la ionización. En este sentido, T es una medida del exceso de energía promedio de aquellas especies iónicas

metaestables que sufren una disociación específica. Según los resultados de DFT, en la disociación que conduce a $[M - RC_6H_4NH]^+$, $T = 6963\text{ K}$ (0.9 eV) en los espectros de masas de 69.9 eV y $T = 4178\text{ K}$ (0.5 eV) en los de 15.2 eV.

Considérese un ion molecular con una energía E , el cual tiene suficiente energía para experimentar cualquiera de los dos procesos de fragmentación. Si se disocia para dar el ion furfurilo, requiere menos E_0 que si la fragmentación conduce al ion complementario. El exceso de energía restante $E - E_0$ es mayor en el primer caso, de modo que su complejo activado debería hallarse más “caliente”. Esta situación se traduce en que en los espectros de masas tomados a una misma energía de electrones, la primera disociación presenta mayor T . Por ejemplo, según los resultados DFT, para espectros a 69.9 eV, $T = 6963\text{ K}$ (0.9 eV) y $T = 1669\text{ K}$ (0.2 eV) para la generación de $[M - RC_6H_4NH]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$, respectivamente.

Ahora, que se han sentado las bases cinéticas y termodinámicas de las reacciones, habrá que preguntarse qué tipo de proceso químico en particular caracteriza a cada una de ellas, para hacerlas tan diferentes.

4.3.2 $[M - RC_6H_4NH]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$ en espectros de masas EI de 40.2 y 69.9 eV. Ruptura heterolítica vs ruptura homolítica del enlace C–N.

En la **Figura 27** se demuestra que las reacciones estudiadas son aceleradas por los mismos factores que disminuyen la magnitud de E_0 . La disociación que resulta en $[M - RC_6H_4NH]^+$ es más rápida cuanto más se desestabilice el ion molecular (**Figura 27 A**), al tiempo que, la reacción complementaria se acelera cuando se estabiliza al producto (**Figura 27 B**) y se debilita el enlace C–N (**Figura 27 C**). Las

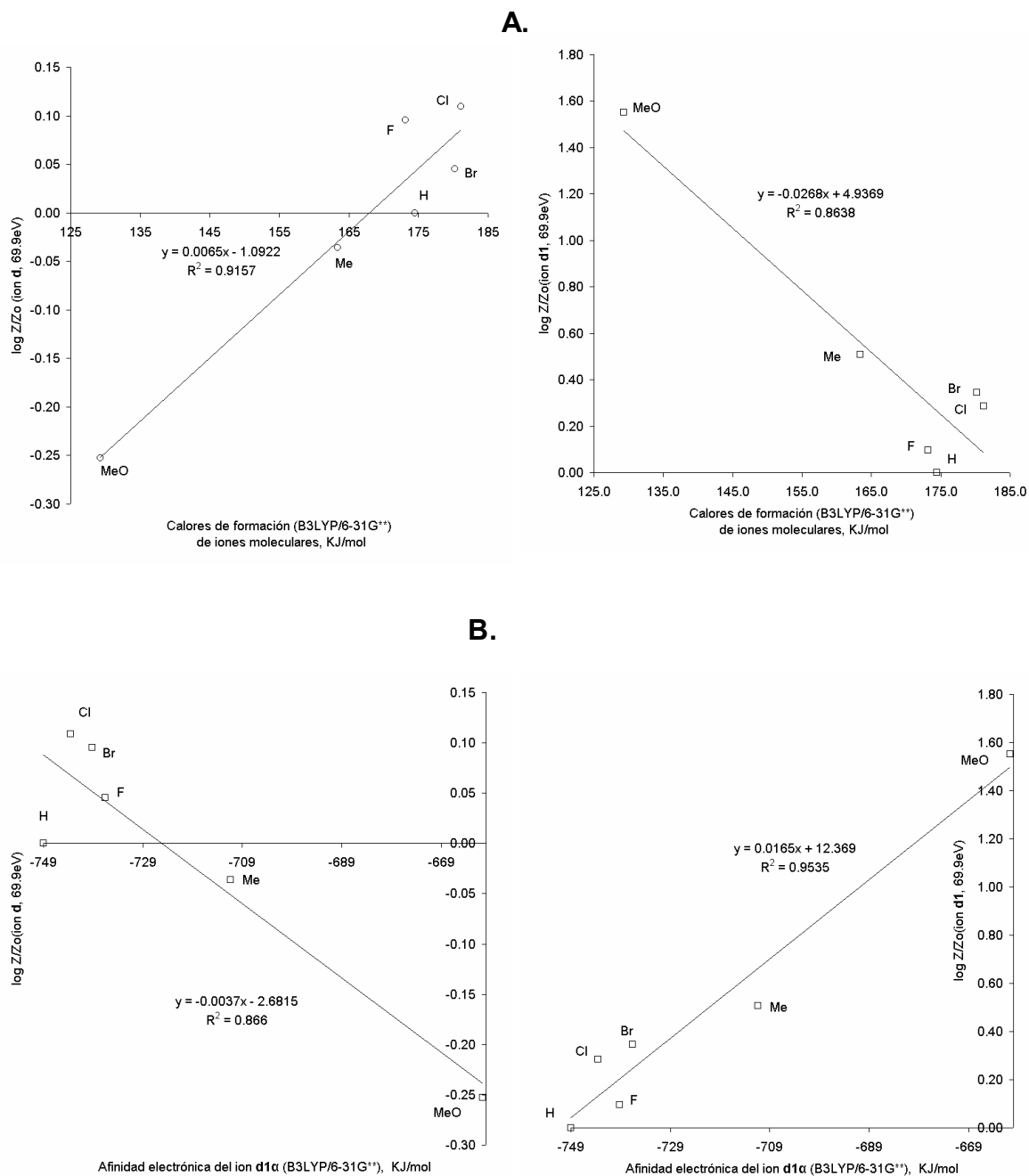


Figura 27. $\log Z/Z_0$ (ion d) y $\log Z/Z_0$ (ion d_1) frente a tres magnitudes termoquímicas. **A.** Calores de formación de los iones moleculares. **B.** EA (d_{1a}). **C.** DE (C–N). Se presentan las mejores correlaciones. (Continúa...)

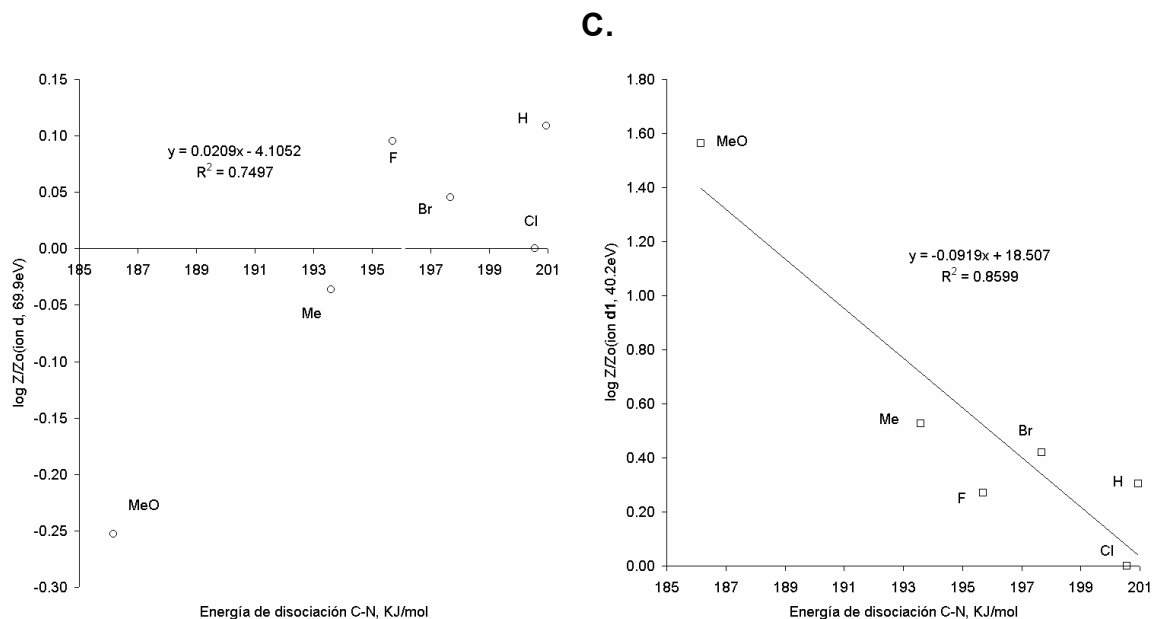


Figura 27. (continuación) $\log Z/Z_0$ (ion **d**) y $\log Z/Z_0$ (ion **d**₁) frente a tres magnitudes termoquímicas. **A.** Calores de formación de los iones moleculares. **B.** EA (**d**_{1a}). **C.** DE (C–N). Se presentan las mejores correlaciones.

correlaciones entre $\log Z/Z_0$ (ion **d**) frente a $\Delta_f H_{\text{STP}} (M^{++})$ desmejoran al bajar las energías de los electrones bombardeantes ($r^2 = 0.91$ a 69.9 eV y $r^2 = 0.81$ a 7.8 eV), debido a que en tales condiciones debe imponerse el mecanismo de isomerización y fragmentación, que resulta en **d**_b.

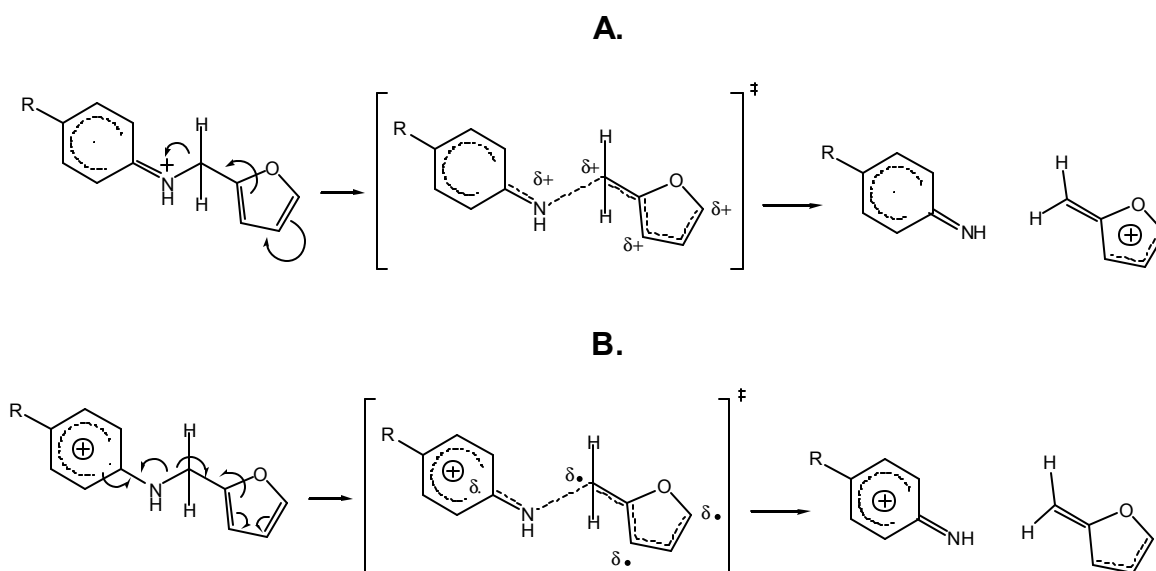
De los 92 electrones de la molécula de N-(2-furilmetil)anilina (compuesto **4**), 43 son aportados por el grupo furfurilo y 49 por el grupo anilinio. Tras la ionización, se pierde un electrón del segundo grupo de átomos, lo cual está refrendado por los análisis de poblaciones de Mulliken de la Sección 4.2.1. Desde una interpretación simplista de la estructura electrónica, el ion molecular resultante quedaría con 43 electrones que podrían asignarse al grupo furfurilo y 48, al grupo

anilinio. Dado que el catión furfurilo tiene 42 electrones y el radical furfurilo tiene uno más, en la producción del primero, a partir del ion molecular de **4**, debe romperse heterolíticamente el enlace C–N, mientras que la disociación complementaria es homolítica.

Conectando los resultados de la **Figura 27** con los de las Secciones 4.1.1, 4.2.1 y 4.2.2, se concluye que el ion molecular es más reactivo hacia la ruptura heterolítica, en la medida en que el par de electrones p del nitrógeno se encuentre más comprometido con la deslocalización de la carga, de tal manera, que la electrodeficiencia generada en este átomo induzca, a su vez, el desplazamiento del par de electrones del enlace C–N hacia el nitrógeno. Este estado de cosas es estimulado por grupos netamente electrodeficientes sobre el anillo de benceno y retardado por los electrodonantes. Entre tanto, las discusiones de las Secciones 4.1.2, 4.2.4 y 4.3.2 señalan que el ion molecular es más reactivo hacia la disociación homolítica, cuanto más débil sea el enlace C–N y cuanto mejor puedan superponerse los orbitales π (o pseudo π) del sustituyente, sin importar la polaridad de éste, con los electrones del sistema aromático.

En el **Esquema 10** se plantean las reacciones desde la “teoría de la localización de la carga”. En el complejo activado para la ruptura heterolítica, el sustituyente experimenta menos carga que en el ion molecular (**Esquema 10 A**), razón por la cual las LFERs de la Sección 4.1.1 dan $\rho > 0$. Los grupos electroatrayentes desestabilizan más al ion molecular que al complejo activado, provocando una disminución de la barrera energética. En la disociación homolítica, el sustituyente experimenta una carga similar en ambos estados, de manera que la estabilización o desestabilización de las especies podría ser de la misma magnitud, así, la polaridad del sustituyente no introduciría cambios sustanciales en las barreras cinéticas.

La presente discusión sobre la reactividad de los iones moleculares se ha basado en la equivalencia entre $\log Z/Z_0$ y $\log k/k_0$ para los iones $[M - RC_6H_4NH]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$ en espectros de masas de “altas” energías. Tal igualdad se verificó, tras establecer la existencia de relaciones lineales entre $\log Z/Z_0$ y ϕE_0 , usando E_0 como una aproximación a E_a . Vale preguntarse si las relaciones obtenidas de los análisis gráficos, esconden algún poder de predicción para las intensidades relativas de los iones.



Esquema 10. Representación desde la “teoría de localización de la carga de las rupturas: **A.** heterolítica y **B.** homolítica del enlace C–N del ion molecular.

4.4 CAPACIDAD DE PREDICCIÓN DE LAS RELACIONES VELOCIDAD-EQUILIBRIO

La ionización en un espectrómetro de masas EI se realiza normalmente con electrones de 70 eV. Por tanto, con el fin de chequear el poder de predicción de

las ecuaciones de la **Tabla 16**, sólo se usaron aquellas obtenidas a partir de los espectros tomados a 69.9 eV. Éstas son las Ecuaciones 58 – 61, las cuales permiten estimar los valores de $\log Z$ para los iones **d** y **d₁** en el espectro de masas EI de 69.9 eV de un compuesto dado, a partir del valor experimental de $\log Z_0$ (la razón de intensidades en el espectro de masas del compuesto de referencia, **4**) y habiéndose calculado E_0 (en KJmol^{-1}) mediante los métodos UHF/6-31G(d,p) (Ecuaciones 59 y 61) o UB3LYP/6-31G(d,p) (Ecuaciones 58 y 60).

$$\log \frac{Z}{Z_0}(\text{ion } \mathbf{d}, 69.9\text{eV}) = -0.0075 \times \Delta E_0[\mathbf{d}_a; DFT] + 0.0347, r^2 = 0.95 \quad \text{Ecuación 58}$$

$$\log \frac{Z}{Z_0}(\text{ion } \mathbf{d}, 69.9\text{eV}) = -0.075 \times \Delta E_0[\mathbf{d}_a; UHF] - 0.0431, r^2 = 0.79 \quad \text{Ecuación 59}$$

$$\log \frac{Z}{Z_0}(\text{ion } \mathbf{d}_1, 69.9\text{eV}) = -0.0313 \times \Delta E_0[\mathbf{d}_{1a}; DFT] - 0.1670, r^2 = 0.94 \quad \text{Ecuación 60}$$

$$\log \frac{Z}{Z_0}(\text{ion } \mathbf{d}_1, 69.9\text{eV}) = -0.0174 \times \Delta E_0[\mathbf{d}_{1a}; UHF] - 0.0036, r^2 = 0.90 \quad \text{Ecuación 61}$$

En general, los resultados más inseguros han de ser los obtenidos a partir de cálculos *ab initio*. En la **Tabla 17** se comparan los valores teóricos y experimentales de $\log Z$. Los cálculos que introducen un error de menos del 10% en $\log Z$ son, para el ion **d**, los realizados sobre R = Cl y F por *ab initio* y R = Cl, F y OCH₃ por DFT, y para el ion **d₁**, los efectuados sobre R = Cl, H y CH₃ por *ab initio* y R = Br, Cl y CH₃ por DFT. Lo anterior no parece muy alentador, sin embargo, los valores calculados para $Z(\text{ion } \mathbf{d}) = [\text{M} - \text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+ / [\text{M}]^{++}$ y $Z(\text{ion } \mathbf{d}_1) = [\text{M} - \text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+ / [\text{M}]^{++}$ resultan notablemente mejores, como puede apreciarse en la **Tabla 18**. Esto es especialmente cierto para $[\text{M} - \text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+$, de manera que es posible predecir la magnitud de $Z(\text{ion } \mathbf{d}) = [\text{M} - \text{RC}_6\text{H}_4\text{NH}]^+ / [\text{M}]^{++}$ en espectros de masas EI de 70 eV, a partir de los cálculos de E_0 al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d,p), usando la Ecuación 58, la cual ha dado resultados con un margen de error de menos del 10%.

Con esto se pone punto final al análisis de los espectros de masas EI de 69.9 y 40.2 eV. Es hora de abordar el problema de la generación del ion $[M - RC_6H_4NH]^+$ con estructura de pirilio a bajas energías.

Tabla 17. Valores teóricos y experimentales de log Z (ion **d**) y log Z (ion **d**₁).

Sistema	log Z (ion d)			log Z (ion d ₁)		
	UHF/ 6-31g(d,p)	UB3LYP/ 6-31g(d,p)	Experimental 69.9eV	UHF/ 6-31g(d,p)	UB3LYP/ 6-31g(d,p)	Experimental 69.9eV
R = Br	0.1887	0.1572	0.1367	-1.4228	-1.2559	-1.2613
R = Cl	0.1978	0.1874	0.2007	-1.4279	-1.3503	-1.3222
R = F	0.1720	0.1732	0.1871	-1.1687	-1.2725	-1.5119
R = H	0.0484	0.1262	0.0915	-1.6111	-1.7745	-1.6075
R = CH ₃	-0.0238	0.0125	0.0555	-1.1054	-1.0676	-1.0994
R = OCH ₃	-0.0725	-0.1462	-0.1612	-0.1220	-0.1371	-0.0555

Tabla 18. Valores teóricos y experimentales de Z (ion **d**) = $[M - RC_6H_4NH]^+ / [M]^{++}$ y Z (ion **d**₁) = $[M - C_5H_5O]^+ / [M]^{++}$.

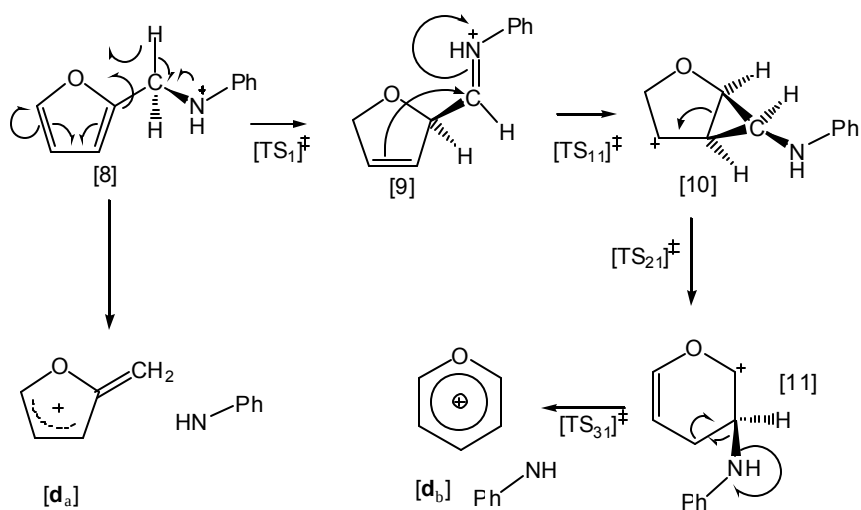
Sistema	Z (ion d) = $[M - RC_6H_4NH]^+ / [M]^{++}$			Z (ion d ₁) = $[M - C_5H_5O]^+ / [M]^{++}$		
	UHF/ 6-31g(d,p)	UB3LYP/ 6-31g(d,p)	Experimental 69.9eV	UHF/ 6-31g(d,p)	UB3LYP/ 6-31g(d,p)	Experimental 69.9eV
R = Br	1.544	1.436	1.370	0.038	0.055	0.055
R = Cl	1.577	1.540	1.587	0.037	0.045	0.048
R = F	1.486	1.490	1.538	0.068	0.053	0.031
R = H	1.118	1.337	1.235	0.024	0.017	0.025
R = CH ₃	0.947	1.029	1.136	0.078	0.086	0.080
R = OCH ₃	0.846	0.714	0.690	0.755	0.729	0.880

4.5 ISOMERIZACIÓN Y FRAGMENTACIÓN DE LOS IONES MOLECULARES DE LAS N-(2-FURILMETIL)ANILINAS 4-SUSTITUIDAS.

4.5.1 Planteamiento del mecanismo de reacción

Se propuso un mecanismo de reacción para la generación del ion pirilio (d_b) a partir de los iones moleculares de **1 – 6**, análogo al planteado por Spilker y Grützmacher³⁰ para el proceso de isomerización y fragmentación del ion molecular de 2-metilfurano (**Figura 6**). La reacción procede a través de un mecanismo de tres etapas de isomerización y una de disociación, como se representó en el **Esquema 11**. En la primera etapa (**7→8**) tiene lugar la migración de un átomo de hidrógeno desde el carbono metilénico al carbono α del anillo de furano. Luego, ocurre un desplazamiento 1,2 del grupo C_6H_5NHCH (**8→9**), seguido por la apertura del anillo de cinco miembros de **9** para dar el ion isómero N-(3-H-3-piranyl)anilinio [**10**]. La última etapa consiste en una ruptura del enlace C–N de **9** con la que se da origen al catión pirilio.

En la **Figura 28** se muestra el perfil de energía PM3 a 0K para la reacción a partir del ion molecular de la N-(2-furilmetil)anilina. La isomerización del ion molecular **[7]** es más favorable y más rápida que la disociación de su enlace C–N. La primera etapa es la que determina la velocidad de la reacción. También se realizaron cálculos sobre las estructuras correspondientes al resto de sistemas sustituidos. Todos los resultados se registraron en la **Tabla 19**. Surge la pregunta ¿cómo puede confrontarse esta información con los datos experimentales?



Esquema 11. Mecanismo de reacción propuesto para las isomerizaciones y fragmentaciones de los iones moleculares de **1-6**.

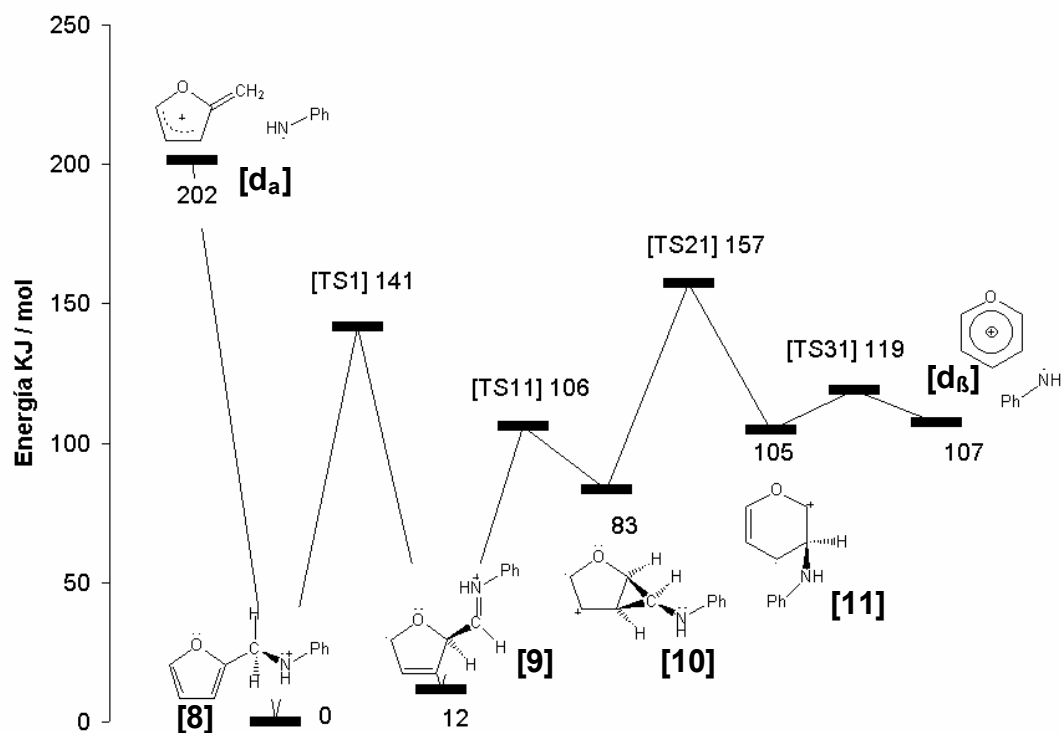


Figura 28. Perfil de energía PM3 a 0K para la reacción mediante la cual se genera el ion pirilio **[db]**, a partir del ion molecular de la N-(2-furilmetil)anilina. TS1, TS11, TS 21 y TS 31 son los estados de transición.

Tabla 19. Energías de activación PM3 a 0K para la isomerización y fragmentación de los iones moleculares de las N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas (**1** – **6**). E_{a1} , E_{a11} , E_{a21} corresponden a las tres etapas de isomerización y E_{a31} a la disociación del ion isómero de tipo piranilo para dar origen al ion pirilio [**d_b**]. ΔE_a es la diferencia entre las energías de activación de los iones sustituido y no sustituido.

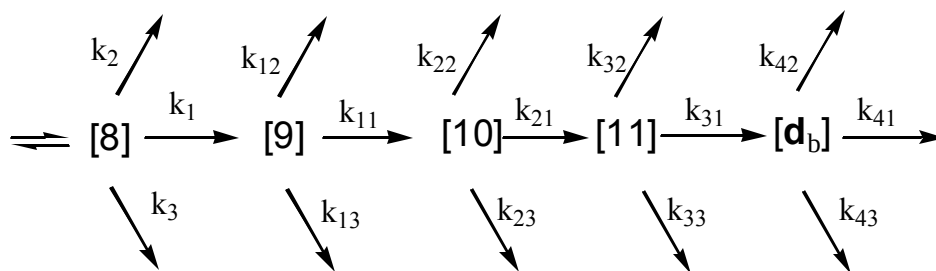
Sustituyente	Energías de activación PM3 a 0K, KJmol ⁻¹							
	TS1		TS11		TS21		TS31	
	E_{a1}	ΔE_{a1}	E_{a11}	ΔE_{a11}	E_{a21}	ΔE_{a21}	E_{a31}	ΔE_{a31}
R = Br	140.28	-1.25	93.98	-0.54	74.07	-0.06	12.44	-0.51
R = Cl	144.68	3.15	93.52	-1.00	72.72	-1.41	8.35	-4.59
R = F	140.43	-1.09	93.45	-1.06	74.35	0.22	11.63	-1.32
R = H	141.52	0.00	94.52	0.00	74.13	0.00	12.94	0.00
R = CH ₃	146.17	4.65	94.42	-0.10	73.95	-0.18	9.41	-3.53
R = OCH ₃	149.85	8.33	95.35	0.83	72.22	-1.90	8.79	-4.15

4.5.2 Significado fisicoquímico de $\log Z/Z_0$ (ion **d**) en espectros de masas EI de bajas energías de electrones.

En primer lugar, hay que replantear el significado de $\log Z/Z_0$ (ion **d**) para los espectros de masas EI de electrones bombardeantes de bajas energías, puesto que, en estos casos, la reacción no presenta las propiedades requeridas para aplicar el mismo enfoque cinético de la sección 4.3.1. Por no tratarse de una reacción elemental, no puede ajustarse al **Esquema 5**. Además, el ion molecular presenta isomería, de manera que la Ecuación 51 no puede ser satisfecha sin consideraciones adicionales. En este contexto, habrá que plantear un nuevo marco de trabajo, más allá de la simplificación del **Esquema 5**. Se trata de otro modelo cinético que permita conectar la expresión $\log Z/Z_0$ (ion **d**) con los resultados de cálculos semiempíricos PM3 sobre el mecanismo de reacción.

Aquí el objetivo es darle sentido cinético a la expresión $\log Z/Z_0$ cuando se trata – en lugar de disociaciones simples tales como las que originan a los iones **d_a** y **d_{1a}** –

de la fragmentación de una especie la cual, a su vez, es producto de una serie de reacciones sucesivas. Considérese un sistema general de reacciones como las representadas en el **Esquema 12**. Inicialmente se forma una especie **[8]**, la cual sufre reacciones unimoleculares con coeficientes de velocidad $k_1, k_2, k_3, \dots, k_i$. Una de tales reacciones (k_1) da origen al intermediario **[9]**, el cual también se transforma en otras especies, con coeficientes de velocidad unimolecular, $k_{11}, k_{12}, k_{13}, \dots, k_{1i}$, y así sucesivamente.



Esquema 12. Esquema cinético para la isomerización y fragmentación de los iones moleculares de las N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas (**1 – 6**).

Para un sistema como éste, y bajo la *aproximación de estado estacionario*, pueden escribirse las Ecuaciones 62 – 65 a partir de las ecuaciones velocidad, en las cuales $\Sigma k_i, \Sigma k_{1i}, \Sigma k_{2i}, \Sigma k_{3i}$ y Σk_{4i} representan la suma de coeficientes de velocidad de descomposición unimolecular de las especies **[8]**, **[9]**, **[10]**, **[11]** y **[d_b]**, respectivamente. El término Σk_{ins} adquiere el mismo significado de la Sección 2.1. La Ecuación 66, en la que aparece la relación **[d_b]/[8]**, se obtiene, tras multiplicar entre sí las Ecuaciones 62, 63, 64 y 65.

$$\frac{[9]}{[8]} = \frac{k_1}{\Sigma k_{1i} + \Sigma k_{ins}} \quad \text{Ecuación 62}$$

$$\frac{[10]}{[9]} = \frac{k_{11}}{\Sigma k_{2i} + \Sigma k_{ins}} \quad \text{Ecuación 63}$$

$$\frac{[11]}{[9]} = \frac{k_{21}}{\sum k_{3i} + \sum k_{ins}} \quad \text{Ecuación 64}$$

$$\frac{[d_B]}{[11]} = \frac{k_{31}}{\sum k_{4i} + \sum k_{ins}} \quad \text{Ecuación 65}$$

$$\frac{[d_B]}{[8]} = \frac{k_1}{\sum k_{1i} + \sum k_{ins}} \frac{k_{11}}{\sum k_{2i} + \sum k_{ins}} \frac{k_{21}}{\sum k_{3i} + \sum k_{ins}} \frac{k_{31}}{\sum k_{4i} + \sum k_{ins}} \quad \text{Ecuación 66}$$

Supóngase ahora un sistema de reacciones análogo, donde las especies involucradas son $[8]_0$, $[9]_0$, $[10]_0$, $[11]_0$ y $[d_b]$, que corresponde a los procesos experimentados por el ion molecular de referencia (el no sustituido, R = H). Para él se pueden escribir expresiones como las Ecuaciones 62 – 66. La Ecuación 67 relaciona las concentraciones de las especies para los sistemas sustituido y no sustituido.

$$\begin{aligned} \log \frac{[d_B]/[8]}{[d_B]_0/[8]_0} = & \log \frac{k_1}{k_1^0} + \log \frac{k_{11}}{k_{11}^0} + \log \frac{k_{21}}{k_{21}^0} + \log \frac{k_{31}}{k_{31}^0} - \log \frac{\sum k_{1i} + \sum k_{ins}}{\sum k_{1i}^0 + \sum k_{ins}^0} - \\ & \log \frac{\sum k_{2i} + \sum k_{ins}}{\sum k_{2i}^0 + \sum k_{ins}^0} - \log \frac{\sum k_{3i} + \sum k_{ins}}{\sum k_{3i}^0 + \sum k_{ins}^0} - \log \frac{\sum k_{4i} + \sum k_{ins}}{\sum k_{4i}^0 + \sum k_{ins}^0} \end{aligned} \quad \text{Ecuación 67}$$

Pero, $[8]$, $[9]$, $[10]$ y $[11]$ son isómeros, así que el término del lado izquierdo de la Ecuación 67 no se puede determinar a partir de la información de los espectros de masas. Sólo se puede acceder a $[M - RC_6H_4NH]^+$ y a $[M]^{++} = [8] + [9] + [10] + [11]$. Como la etapa determinante de la velocidad es la primera reacción de transposición (**Figura 28**), $[8] \rightarrow [9]$, parece razonable suponer que las concentraciones $[9] + [10] + [11]$ son irrelevantes comparadas con $[8]$, es decir, que la señal correspondiente al ion molecular en los espectros de masas proviene casi exclusivamente de $[8]$. Siendo, $[M]^{++} = [8]$ el término del lado izquierdo de la

Ecuación 67 es igual a la relación de intensidades $\log Z/Z_0$ de la Ecuación 51 (Sección 4.1.1)..

Cada uno de los cuatro primeros términos del lado derecho de la Ecuación 67, equivale a la variación, por efecto del sustituyente, en la barrera de activación de cada una de las reacciones consecutivas de isomerización y fragmentación – $(\Delta E_{a1} + \Delta E_{a11} + \Delta E_{a21} + \Delta E_{a31})/2.3RT$. Dado que el ion pirilio, **[d_b]**, no retiene el sustituyente el último término desaparece. El significado de los otros tres términos del lado derecho no está claro, pero la ecuación podría simplificarse en la medida en que fueran eliminándose las descomposiciones adicionales de los intermediarios, por efecto de la disminución de la energía de los electrones. A partir de estos argumentos, y en estrecha analogía con los resultados de la sección 4.3.1, se propone la Ecuación 68 para $\log Z/Z_0$ (ion **d**, 9.6eV). El paso siguiente es ensayarla frente a los cálculos semiempíricos PM3.

$$\log \frac{Z}{Z_0}(\text{ion } \mathbf{d}, 9.6\text{eV}) \approx C - \left(\frac{1}{2.3RT} \right) (\Delta E_{a1} + \Delta E_{a11} + \Delta E_{a21} + \Delta E_{a31}) \quad \text{Ecuación 68}$$

4.5.3 Evaluación del mecanismo de reacción

Entre las energías de activación de cada etapa, mostradas en la **Tabla 19**, no parece haber una tendencia definida en función de los efectos de sustituyente. Sin embargo, la suma de las variaciones en las barreras energéticas para las reacciones consecutivas, $\Delta E_{a1} + \Delta E_{a11} + \Delta E_{a21} + \Delta E_{a31}$, se correlaciona linealmente con $\log Z/Z_0$ (ion **d**, 9.6 eV), como puede apreciarse en la **Figura 29**. De esta manera, se valida la Ecuación 68 desde el nivel semiempírico. El efecto neto de los grupos electrodonantes sobre tal suma es el de incrementar su valor, con

respecto al del ion no sustituido, mientras que los sustituyentes halógenos lo disminuyen.

Las mejores correlaciones entre $\log Z/Z_0$ (ion **d**) y $(\Delta E_{a1} + \Delta E_{a11} + \Delta E_{a21} + \Delta E_{a31})$ se obtienen a partir de las intensidades de los espectros de masas tomados a 7.8, 9.6 y 15.2 eV ($r^2 = 0.92, 0.93$ y 0.94 , respectivamente). A energías de electrones de 40.2 y 69.9 eV, los factores de correlación disminuyen ($r^2 = 0.89$, en ambos casos). Por tanto, el modelo de isomerización y fragmentación se ajusta mejor a los iones moleculares con poco exceso de energía interna.

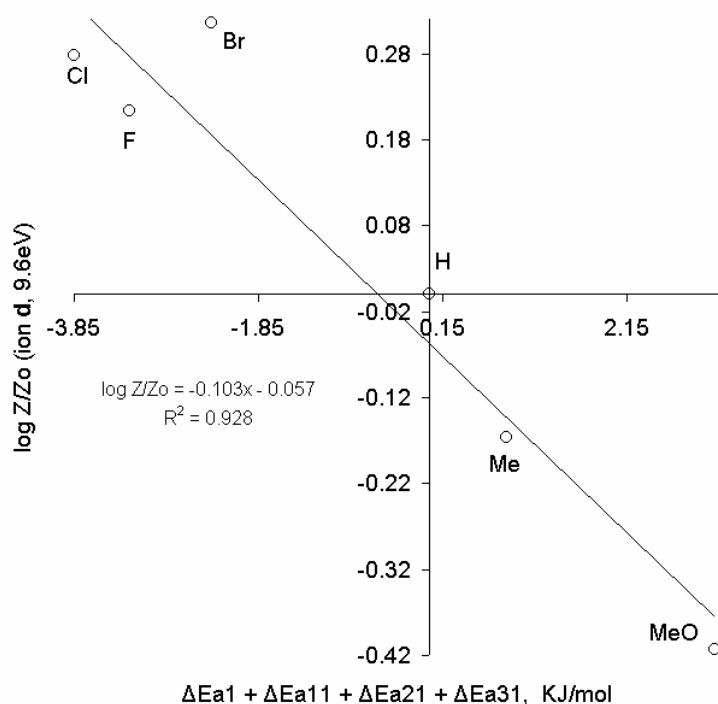


Figura 29. $\log Z/Z_0$ (ion **d**, 9.8 eV) vs $[\Delta E_{a1} + \Delta E_{a11} + \Delta E_{a21} + \Delta E_{a31}]$ calculadas por PM3.

CONCLUSIONES

- Se planteó una metodología para estudiar reacciones unimoleculares en fase gaseosa, de iones orgánicos relacionados estructuralmente, a partir de la información contenida en sus espectros de masas EI y de cálculos teóricos (HF/6-31G**, UB3LYP/6-31G** y semiempíricos PM3). Se demostró que es posible obtener expresiones para los coeficientes relativos de velocidad, a partir de los espectros de masas, mediante un enfoque cinético de los mismos.
- Se estudiaron algunas de las reacciones que dan origen a los espectros de masas EI de seis N-(2-furilmetil)anilinas 4-sustituidas, haciendo énfasis en la química del enlace C–N. Cuando la ionización se practica con electrones de 40.2 y 69.9 eV, tiene lugar una competencia por el mismo sitio de reacción, entre dos procesos disociativos que dan origen a los iones complementarios $[M - RC_6H_4NH]^+$ y $[M - C_5H_5O]^+$; éstos provienen de las rupturas heterolítica y homolítica del enlace C–N, respectivamente. La abundancia de los productos está gobernada por la regla de Stevenson-Audier, según la cual, el ion mayoritario es aquel de afinidad electrónica menos negativa. La disociación heterolítica es afectada por la polaridad del grupo sustituyente y favorecida por el aumento de electrofilicidad del átomo de nitrógeno. En tanto que, el debilitamiento del enlace, lo hace más reactivo hacia la disociación homolítica, un proceso que no depende de la polaridad del sustituyente.
- Se estableció que, a partir de cálculos teóricos al nivel UB3LYP/6-31G(d,p) y del conocimiento del espectro de masas EI a 69.9 eV del compuesto no sustituido, se puede predecir, con un margen de error menor del 10%, la

relación de intensidades $[M - RC_6H_4NH]^+/[M]^{++}$ en espectros de otros compuestos relacionados estructuralmente.

- Se halló que los procesos disociativos pierden importancia y se imponen las reacciones de transposición, cuando los iones moleculares contienen poco exceso de energía, lo cual se logra al disminuir el potencial de los electrones a 9.6 y 7.8 eV. Bajo tales circunstancias, el ion $[M - RC_6H_4NH]^+$ presenta una estructura anular de seis miembros, producto de la isomerización del grupo furfurilo y su posterior fragmentación. Se propuso un mecanismo de reacción y fue chequeado a un nivel semiempírico PM3. Los resultados de los cálculos se mostraron consistentes con los coeficientes relativos de velocidad.

RECOMENDACIONES

- Subir el nivel de teoría de los cálculos, en especial, para el mecanismo de isomerización y fragmentación del ion molecular a bajas energías de electrones.
- Explorar con mayor detalle la PES para la isomerización de los iones moleculares. El ion isómero [8] forma un sistema, en el cual puede tener lugar una rápida transferencia de hidrógeno entre las diferentes posiciones del anillo de cinco miembros. Una situación similar debe presentarse en el anillo piranilo de [10]. Además, también existe la posibilidad de una conversión del grupo 2-metilfuranilo de [7] en 3-metilfuranilo, seguida de la formación de un sistema 4-H-3-R-piranilo. Otros procesos para tener en cuenta son: la ruptura del anillo de 3-H-3-R-piranilo de [10] y posteriores reciclaciones, en especial hacia un sistema anular de cuatro miembros.

REFERENCIAS

1. Mora C., U. Uso de la reacción aza Diels-Alders: ruta sintética rápida para la obtención de nuevas 2- α -furi-4-[2-oxopirrolidin-1il]-1,2,3,4-tetrahidroquinolinas sustituidas como precursores de alcaloides isoindoloquinolínicos. Trabajo de grado (Química). Escuela de Química UIS, Bucaramanga: **2001**.
2. Kouznetsov V. V., Astudillo L. S., Vargas L. Y., Cazar M. E. *J. Chil. Chem. Soc.* 2004; **49** (4): 319-325.
3. Johnstone R. A. y Rose, M., E. Mass spectrometry for chemists and biochemists. Cambridge University Press. Cambridge, **1996**. (Caps. 1, 3 y 9).
4. Ervin, K. M. Experimental techniques in gas-phase ion thermochemistry. *Chem. Rev.* **2001** 101: 391-444.
5. McLafferty, F. W., Wachs, T., Lifshitz, C., Innorta, G., Irving, P. Substituents effects in unimolecular ion decompositions. XV. Mechanistic interpretations and the quasi-equilibrium theory. *J. Am. Chem. Soc.* **1970** 92(23): 6867-6879.
6. McLafferty, F. W. Interpretation of mass spectra. University Science Books. Mill Valley, **1980**. (Caps. 4 y 7).
7. Pilling, M. y Seakins, P. W. Reactions kinetics. Oxford University Press. Oxford, **1997**. p.p. 59-85, 121-141.
8. Gardiner, W. C. Rates and mechanisms of chemical reactions. W. A Benjamin, INC. Menlo Park, California, **1972**. p.p. 75-135.
9. Laskin, J. Lifshitz, C. Kinetic energy release distributions in mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2001** 36: 459-478.

10. Baer, T., Mayer, P. M. Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus Quasi-equilibrium theory calculations in mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997** 8: 103-115.
11. Levine, I. Química Cuántica. Prentice Hall. Madrid, **2001**. p.p. 123-134, 671-672.
12. Pross, A. Theoretical and physical principles of organic reactivity. John Wiley & Sons. New York, **1995**. p.p. 123-182.
13. Morrison, R. T. y Boyd, R. N. Química Orgánica. Addison-Wesley iberoamericana. Wilmington, **1990**. p.p. 45.
14. Atkins, P. W. Fisicoquímica. Addison-Wesley iberoamericana. Wilmington, **1991**. p.p. 869-876.
15. Jencks, W. P. A primer for Bema Hapothle. An empirical approach to the characterization of changing transition-state structures. *Chem. Rev.* **1985** 85(5): 511-527.
16. Shea, D. A., Ruud, J. J., Steenvoorden, J. M. y Chen, P. Linear free energy relationship in ion thermochemistry. *J. Phys. Chem, A.* **1997** 101: 9728-9731.
17. Sikes, P. Mecanismos de reacción en química orgánica. Reverté. Barcelona, **1985**. p.p. 351-365.
18. McLafferty, F. W. Prediction of mass spectra from substituent constants. *Anal. Chem.* **1959** 31: 477.
19. Bursey, M. M. y McLafferty, F. W. Substituents effects in unimolecular ion decompositions. II. A linear free energy relationship between acyl ion intensities in mass spectra of substituted acylbenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1966** 88(3): 529-536.
20. Bursey, M. M. y McLafferty, F. W. Substituents effects in unimolecular ion decompositions. III. Elucidation of competing alternative pathways for the formation of a particular ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1966** 88(19): 4484-4488.

21. Bursey, M. M. y McLafferty, F. W. Substituents effects in unimolecular ion decompositions. IV. Correlations of intensities of ions retaining the substituent. *J. Am. Chem. Soc.* **1967** 89(1): 1-6.
22. McLafferty, F. W., Wachs, T. Substituents effects in unimolecular ion decompositions. IX. Specific hydrogen rearrangement in butyrophenones. *J. Am. Chem. Soc.* **1967** 89(19): 55043-5044.
23. McLafferty, F. W y Bursey, M. M. Substituents effects in unimolecular ion decompositions. VIII. Rearrangement ions in the mass spectra of substituted phenyl methyl ethers. *J. Org. Chem.* **1968** 33(1): 124-127.
24. Howe, I., Williams, D. H. Studies in mass spectrometry. XXX. Substituent effects in mass spectrometry. Comparison of charge localization and quasi-equilibrium theories. *J. Am. Chem. Soc.* **1968** 90: 5461-5465.
25. McLafferty, F. W y Bursey, M. M. Substituents effects in unimolecular ion decompositions. XIII. The quantitative effect of product ion stability. *J. Am. Chem. Soc.* **1968** 90: 5299-5300.
26. Lum, K. K. Smith, G. G. Linear free-energy relationship involving ortho substituents in mass spectrometry. *J. Org. Chem.* **1969** 34(7): 2095-2097.
27. Harrison, A. G. Linear free energy correlations in mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **1999** 34: 577-589.
28. Bentley, T. W., Johnstone, R. A. W. Payling, D. W. Hammett correlations in mass spectrometry. *J. Am. Chem. Soc.* **1969** 91: 3978-3980.
29. Armentrout, P. B., Baer, T. Gas-Phase ion dynamics and chemistry. *J. Phys. Chem.* **1996** 100: 12866-12877.
30. Spilker, R., Grützmacher, H: F. Isomerization and Fragmentation of Methylfuran Ions and Pyran Ions in the Gas Phase. *Org. Mass, Spectrom.* **1986** 21,459.
31. Alcamí, M., Mó, O., Yáñez, M. Computational chemistry: a useful (sometimes mandatory) tool in mass spectrometry studies. *Mass Spectrom. Rev.* **2001** 20, 195-245.

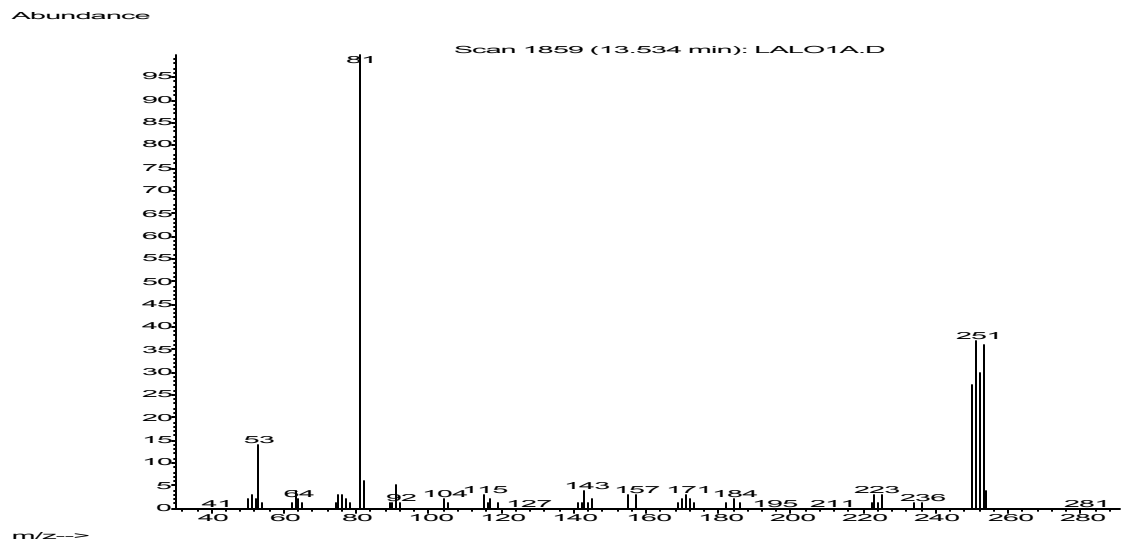
32. Young, D. C. Computational chemistry. A practical guide for applying techniques to real-world problems. John Wiley & Sons. New York, 2001. p.p. 21, 111-112, 227-228.
33. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
34. Fukuy K. A formulation of the reaction coordinate. *J. Phys. Chem.* **1970**; 74: 4161-4163.
35. Hypercube, Inc. Hyperchem release 7. Tools for molecular modelling. Part I. Practical guide. Estados Unidos, **2002** p.p. CC38.
36. Foresman, J. B., Firsch, A. Exploring chemistry with electronic structure methods. Gaussian, Inc. Pittsburgh, **1996**. (Cap 4)
37. Chase Jr., M. W. NIST-JANAF Thermochemical tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1998** Monograph No 9, 1-1951. En: NIST Chemistry webbook, NIST standard reference database number 69. Mallard, W. G., Linstrom, P. J., Eds.; National Institute of Standard and technology. Gaithersburg, MD, **2000**. (<http://webbook.nist.gov>)

38. Cox, J. D., Wagman, D. D. Medvedev, V. A. CODATA Key values for thermodynamics. Hemisphere publishing corporation. New York, **1989**. En: Lide; D. R. CRC Handbook of chemistry and physics. CRC Press. Boca Ratón, **2003**. pp 5-1 a 5-60.
39. Farrell, P.G.; Newton, J., Ionization potentials of primary aromatic amines and aza-hydrocarbons, **Tetrahedron Lett.**, 1966, 5517. En *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database* Number 69 - March, **2003**. (<http://webbook.nist.gov>).
40. McLuckey, S. A., Cameron, D., Cooks, R. G. Proton affinities from dissociations of proton-bound dimers. *J. Am. Chem. Soc.* **1981** 103(6): 1313-1317.
41. Reif, F. Fundamentos de física estadística y térmica. McGraw Hill. Madrid, **1968**. p.p. 74-76, 208-211.
42. Truhlar; D. G., Garret, B. C., Klippenstein, S. J. Current status of transition-state theory. *J. Phys. Chem.* **1996** 100: 12771-12800.

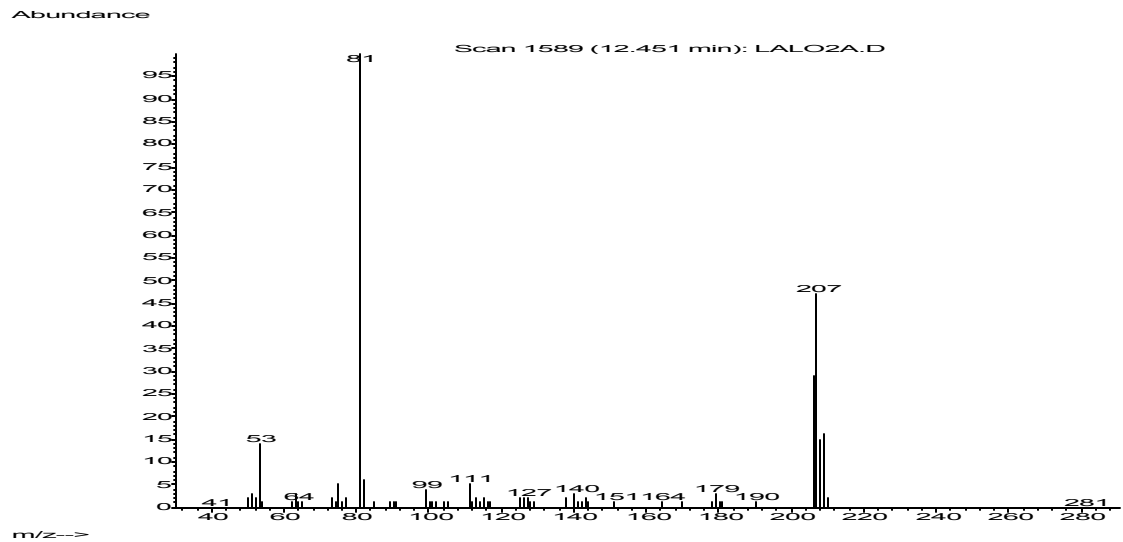
ANEXOS

ANEXO A. Espectros de masas EI a 69.9 eV de los compuestos 1 – 7.

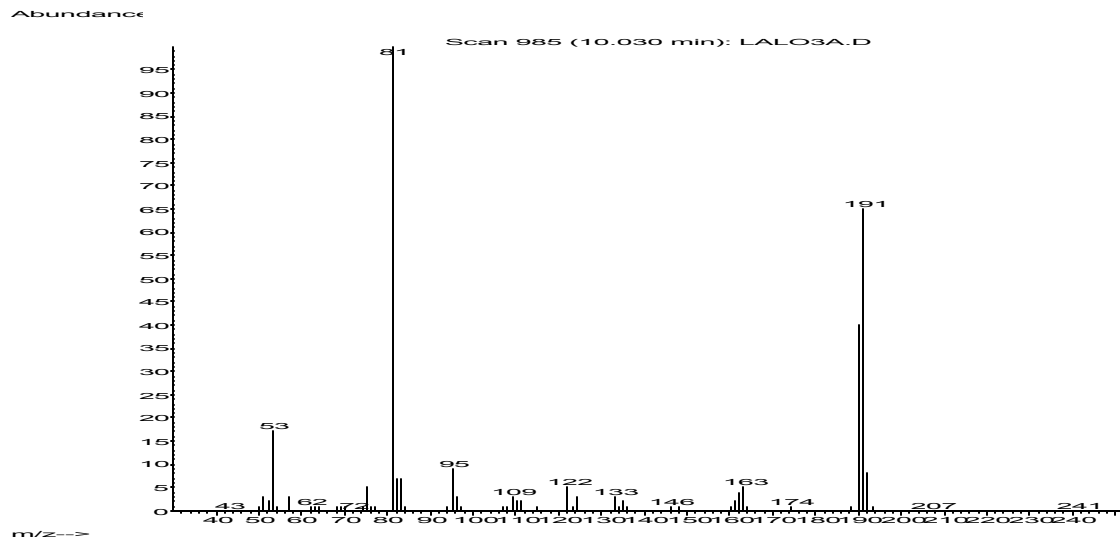
N-(2-furilmetil)-4-bromoanilina (1)



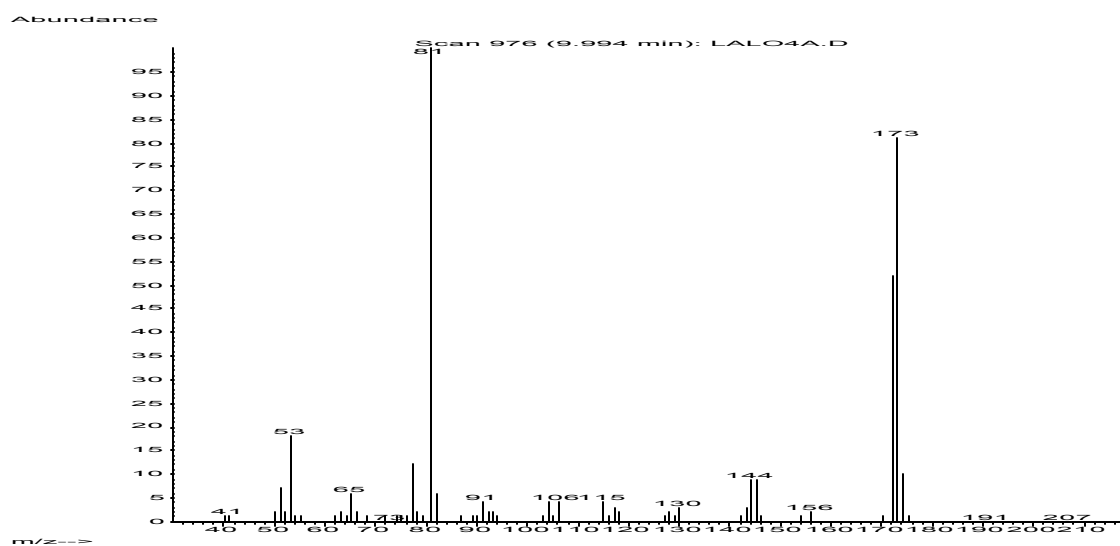
N-(2-furilmetil)-4-cloroanilina (2)



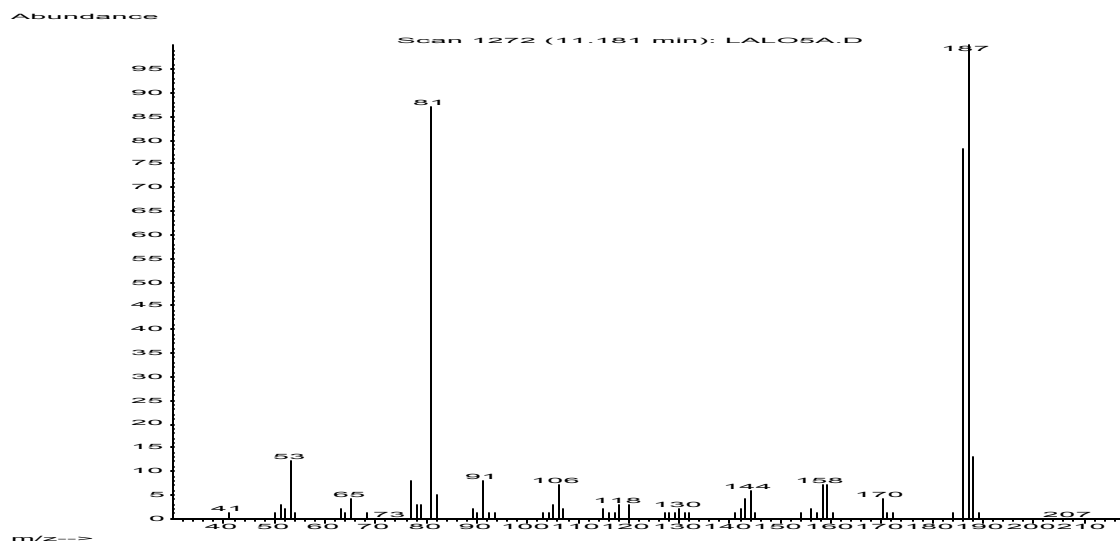
N-(2-furilmetil)-4-fluoroanilina (3)



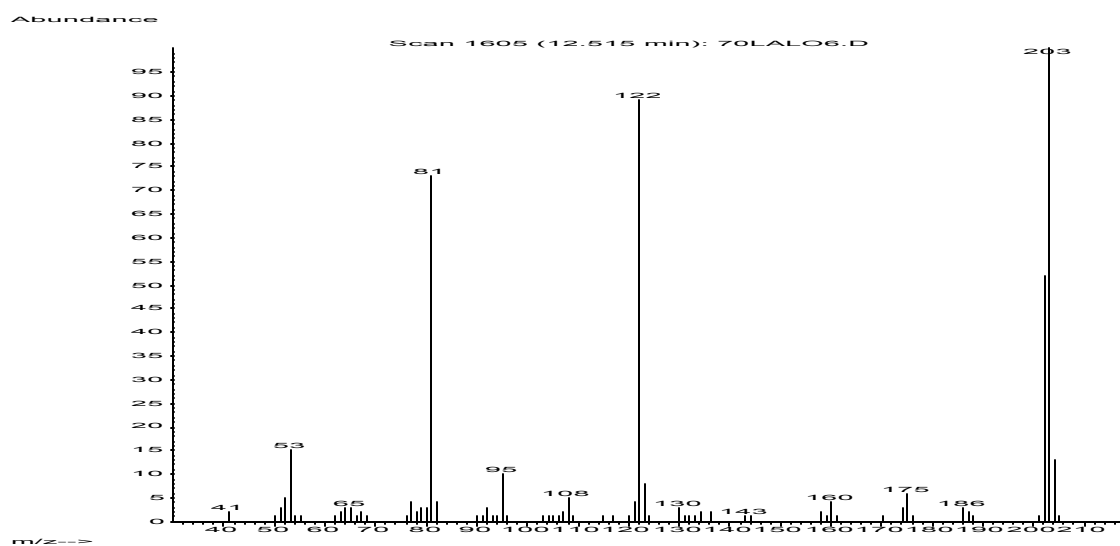
N-(2-furilmetil)anilina (4)



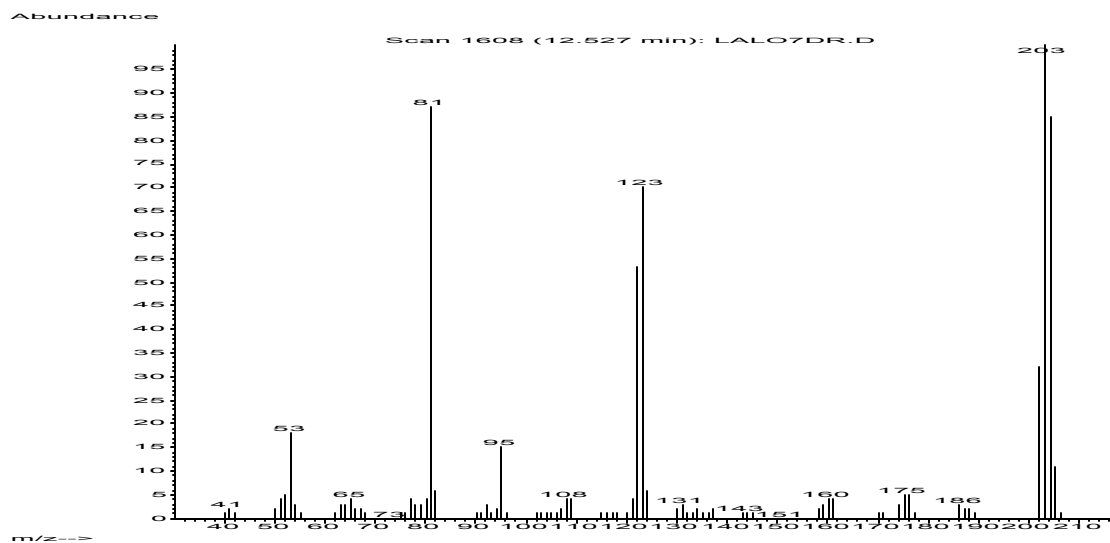
N-(2-furilmetil)-4-metilanilina (**5**)



N-(2-furilmetil)-4-metoxianilina (**6**)



Mezcla de N-(2-furilmetil)-4-metoxianilina y su análogo N-deuterado (6 + 7)



ANEXO B. Coordenadas cartesianas (Å) y suma de las energías electrónicas y vibracionales del punto cero (hartree) de las estructuras optimizadas para las moléculas **1 – 6**, al nivel de teoría RHF/6-31G**.

Molécula, R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.595851	0.037341	0.036905
2	6	0	-1.963687	1.235739	0.326056
3	6	0	-0.589988	1.282488	0.411004
4	6	0	0.186247	0.136564	-0.207554
5	6	0	0.468067	-1.057325	0.084466
6	6	0	-1.851571	-1.103449	0.165701
7	7	0	1.564328	0.223743	-0.338502
8	6	0	2.430328	-0.810511	0.186618
9	6	0	3.860735	-0.408706	0.056432
10	6	0	4.918713	-0.957707	-0.554770
11	6	0	6.033129	-0.084055	-0.285466
12	6	0	5.540504	0.911938	0.458261
13	8	0	4.223368	0.731928	0.679593
14	35	0	-4.491680	-0.027824	0.080922
15	1	0	-2.542486	1.262999	-0.484389
16	1	0	-0.105834	2.214911	-0.644501
17	1	0	0.085901	-1.961841	0.247823
18	1	0	-2.340311	2.032821	0.390969
19	1	0	1.921772	1.141602	0.196321
20	1	0	2.293350	-1.727781	-0.373688
21	1	0	2.209614	-1.028682	1.232831
22	1	0	4.922862	-1.860857	-1.129344
23	1	0	7.045970	-0.198077	-0.611764
24	1	0	5.977759	1.785549	0.890546

Sum of electronic and zero-point Energies= -3121.359138

Molécula, R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.369473	0.022977	0.001192
2	6	0	2.742059	1.222399	0.294386
3	6	0	-1.369034	1.272383	0.389925
4	6	0	0.588044	0.129416	0.190584
5	6	0	-1.237230	-1.065293	0.107635
6	6	0	-2.620098	-1.115279	0.199610
7	7	0	0.789725	0.220392	-0.332634
8	6	0	1.661007	-0.810430	0.190396
9	6	0	3.089798	-0.405856	0.051207
10	6	0	4.145493	-0.953670	-0.565004
11	6	0	5.259441	-0.076945	-0.303889
12	6	0	4.768928	0.919177	0.441052
13	8	0	3.453578	0.736433	0.670661
14	17	0	-5.111054	-0.041240	0.122480
15	1	0	-3.325863	2.110618	-0.449478
16	1	0	-0.889500	2.205851	-0.628561
17	1	0	-0.679822	-4.968214	0.268014
18	1	0	-3.106174	2.045181	0.429770
19	1	0	1.144663	1.139119	0.189395
20	1	0	1.523028	-1.729464	-0.366797
21	1	0	1.446942	-1.026694	1.238449
22	1	0	4.148355	-1.857744	-1.138129
23	1	0	6.270582	-0.189241	-0.636010
24	1	0	5.206634	1.794544	0.869298

Sum of electronic and zero-point Energies= -1010.951171

Molécula, R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.804000	0.005197	0.044786
2	6	0	-3.200516	1.207864	0.261240
3	6	0	-1.827380	1.261152	0.373867
4	6	0	-1.039613	0.122982	0.179340
5	6	0	-1.678796	-1.072751	0.130383
6	6	0	-3.062078	-1.131596	0.239544
7	7	0	0.343006	0.222605	-0.342049
8	6	0	1.215149	-0.804754	0.186234
9	6	0	2.644007	-0.400967	0.043790
10	6	0	3.698505	-0.949403	-0.574126
11	6	0	4.813299	-0.072842	-0.315846
12	6	0	4.324581	0.923822	0.429556
13	8	0	3.009650	0.741599	0.661666
14	9	0	-5.133865	-0.047806	0.153849
15	1	0	-3.804590	2.083992	-0.409331
16	1	0	-1.353161	2.194718	-0.622728
17	1	0	-1.113953	-1.971778	0.286829
18	1	0	-3.556682	-2.055181	0.477956
19	1	0	0.688152	1.139576	0.164355
20	1	0	1.077144	-1.726295	-0.366915
21	1	0	1.003505	-1.017993	1.235864
22	1	0	3.699816	-1.853848	-1.146668
23	1	0	5.823797	-0.185456	-0.649923
24	1	0	4.763572	1.799259	0.856396

Sum of electronic and zero-point Energies= -650.898713

Molécula, R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-4.280556	0.008651	0.093227
2	6	0	-3.648307	1.188843	0.215100
3	6	0	-2.276817	1.252259	0.337390
4	6	0	-1.488912	0.111900	0.151414
5	6	0	-2.124103	-0.087236	0.159934
6	6	0	-3.506016	-1.137122	0.276182
7	7	0	-0.111090	0.210988	-0.319174
8	6	0	0.772127	-0.808216	0.204793
9	6	0	2.197535	-0.399052	0.043006
10	6	0	3.247502	-0.948772	-0.581642
11	6	0	4.361649	-0.065685	-0.343675
12	6	0	3.877247	0.935742	0.398110
13	8	0	2.565771	0.750430	0.646434
14	1	0	-5.350343	-0.055166	0.187650
15	1	0	-4.230473	2.082073	-0.362278
16	1	0	-1.801499	2.186167	-0.585326
17	1	0	-1.555153	-2.985376	0.309682
18	1	0	-3.973802	2.076249	0.516680
19	1	0	0.236584	1.132647	0.176104
20	1	0	0.632604	-1.734542	-0.339742
21	1	0	0.573446	-1.015155	1.257968
22	1	0	3.245987	-1.858254	-1.146137
23	1	0	5.368823	-0.177383	-0.688016
24	1	0	4.317192	1.816822	0.812181

Sum of electronic and zero-point Energies= -552.042608

Molécula, R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.855638	-0.069311	0.010330
2	6	0	3.256603	1.165724	-0.240529
3	6	0	1.889222	1.315390	-0.251172
4	6	0	1.044781	0.224902	-0.017463
5	6	0	1.629698	-1.008980	0.225108
6	6	0	3.014424	-1.140094	0.242223
7	7	0	0.336788	0.440518	0.010314
8	6	0	-1.253564	0.672435	-0.022308
9	6	0	-2.662329	0.173976	0.039554
10	6	0	-3.225087	0.963834	0.473664
11	6	0	-4.644352	0.800537	0.279849
12	6	0	-4.801123	0.417656	0.248618
13	8	0	-3.607241	-1.023155	0.404022
14	6	0	5.559341	-0.213928	0.024890
15	1	0	3.875617	2.027804	0.426590
16	1	0	1.458216	2.285390	0.433401
17	1	0	1.027086	-1.879879	0.400675
18	1	0	3.433948	-2.112814	0.436281
19	1	0	-0.612902	1.163951	-0.637403
20	1	0	-1.064177	-1.297150	0.845009
21	1	0	-1.147839	-4.309556	0.901353
22	1	0	-2.713699	1.804452	0.893070
23	1	0	-5.419064	1.502692	0.509096
24	1	0	-5.657623	0.974821	-0.560307
25	1	0	5.651744	-1.240108	0.216774
26	1	0	5.809468	0.406540	0.795000
27	1	0	5.795165	0.081067	-0.925646

Sum of electronic and zero-point Energies= -591.052435

Molécula, R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.376268	0.245686	-0.033881
2	6	0	-2.682426	1.429778	0.283525
3	6	0	-1.313686	1.433116	0.371675
4	6	0	-0.570890	0.256171	0.206933
5	6	0	-1.266881	0.911575	0.043067
6	6	0	-2.660717	-0.920239	0.125506
7	7	0	0.821715	0.312952	-0.343316
8	6	0	1.634158	-0.784657	0.133766
9	6	0	3.083731	-0.447076	0.032307
10	6	0	4.117232	-1.006636	-0.610873
11	6	0	5.271645	-0.207459	-0.284337
12	6	0	4.824484	0.761270	0.521483
13	8	0	3.499357	0.631447	0.728709
14	8	0	-4.726204	0.352006	0.031470
15	6	0	-3.489853	0.791294	0.273766
16	1	0	-3.243573	2.337787	-0.408824
17	1	0	-0.799016	2.356244	-0.577528
18	1	0	-0.747995	-1.842155	0.176133
19	1	0	-3.154060	-1.853447	0.131962
20	1	0	1.194059	1.196602	-0.407183
21	1	0	1.457309	-1.663738	-0.474817
22	1	0	1.398090	-1.050047	1.166563
23	1	0	4.080004	-1.869820	-1.242800
24	1	0	6.279317	-0.349223	-0.615966
25	1	0	5.301615	1.582902	1.009940
26	1	0	-5.249771	-1.236254	1.235482
27	1	0	-5.353599	-1.535782	0.505732
28	1	0	-6.522782	0.473867	0.280849

Sum of electronic and zero-point Energies= -665.887556

ANEXO C. Coordenadas cartesianas (Å) y suma de las energías electrónicas y vibracionales del punto cero (hartree) de las estructuras optimizadas para las moléculas 1 – 6, al nivel de teoría RB3LYP/6-31G.**

Molécula, R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.194420	0.139351	-0.004772
2	6	0	1.818643	1.135819	-0.904114
3	6	0	0.532411	1.658711	-0.849954
4	6	0	0.406047	1.200348	0.096579
5	6	0	0.006802	0.184593	0.983666
6	6	0	1.285529	-0.335632	0.934867
7	7	0	-1.657811	1.811611	0.146637
8	6	0	-2.798738	1.281165	0.887044
9	6	0	-3.521394	0.128897	0.258966
10	6	0	-4.691862	0.035146	-0.437323
11	6	0	-4.836276	4.339563	0.817977
12	6	0	-3.742929	4.981926	0.326089
13	8	0	-2.932186	4.105704	0.334453
14	35	0	3.965139	4.586390	-0.073591
15	1	0	2.525319	1.502174	1.640356
16	1	0	0.247808	2.444277	-1.545782
17	1	0	-0.704728	0.227681	1.701796
18	1	0	1.576541	-1.120190	1.624443
19	1	0	-1.916898	2.277204	-0.712538
20	1	0	-3.517765	2.097616	1.005803
21	1	0	-2.465348	1.016915	1.895501
22	1	0	-3.372897	0.847114	-0.650440
23	1	0	-5.645618	4.784583	4.378305
24	1	0	-3.405826	3.006300	0.351866

Sum of electronic and zero-point Energies= -3126.671458

Molécula, R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.389927	0.021848	0.001656
2	6	0	2.767492	1.233744	0.302118
3	6	0	4.383345	1.289844	0.399228
4	6	0	0.589984	0.142622	0.195118
5	6	0	4.239701	4.066084	0.114082
6	6	0	2.630340	4.124579	0.208610
7	7	0	0.789954	0.229814	-0.343204
8	6	0	1.671523	-0.806193	0.184041
9	6	0	3.102114	-0.411065	0.049834
10	6	0	4.179489	-0.955453	-0.581261
11	6	0	5.293239	-0.092049	-0.311326
12	6	0	4.810014	0.918328	0.458908
13	8	0	3.475752	0.741256	0.694454
14	17	0	-5.146837	-0.052321	0.126038
15	1	0	-3.363045	2.126179	-0.460372
16	1	0	-0.902373	2.234123	-0.641455
17	1	0	-0.668128	-1.971973	0.280335
18	1	0	-3.118411	2.063189	0.447460
19	1	0	1.162817	1.163028	0.232266
20	1	0	1.530780	-1.736160	-0.378336
21	1	0	1.439583	-1.031888	1.240123
22	1	0	4.180880	-1.860459	-1.171489
23	1	0	6.311877	-0.210891	-0.650694
24	1	0	5.253015	1.796164	0.902365

Sum of electronic and zero-point Energies= -1015.163499

Molécula, R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.827778	0.002406	0.047231
2	6	0	-3.225495	1.216637	0.266404
3	6	0	-1.841662	1.276342	0.382682
4	6	0	-1.043121	0.131809	0.186391
5	6	0	-1.682836	-0.078726	0.134235
6	6	0	-3.073298	-1.142981	0.247626
7	7	0	0.339755	0.224829	-0.357463
8	6	0	1.223560	-0.803295	0.181480
9	6	0	2.653524	-0.406362	0.044209
10	6	0	3.731851	-0.951474	-0.584714
11	6	0	4.843904	-0.084039	-0.320455
12	6	0	4.358960	0.929218	0.444890
13	8	0	3.025361	0.750170	0.682399
14	9	0	-5.176446	-0.057952	0.161388
15	1	0	-3.840041	2.097967	-0.415453
16	1	0	-1.365200	2.220416	-0.634240
17	1	0	-1.104082	-1.981136	0.294016
18	1	0	-3.570046	2.075232	0.494302
19	1	0	0.704021	1.158840	0.223170
20	1	0	1.085820	-1.739028	-0.372082
21	1	0	0.993132	-1.021273	1.239999
22	1	0	3.734729	-1.859481	-1.170299
23	1	0	5.862547	-0.202230	-0.660115
24	1	0	4.800302	1.810352	0.883458

Sum of electronic and zero-point Energies= -654.797568

Molécula, R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.307470	0.016684	0.097847
2	6	0	3.680476	1.191728	0.222065
3	6	0	2.298594	1.263304	0.348093
4	6	0	1.497157	0.119874	0.155542
5	6	0	2.131216	-1.092735	0.169930
6	6	0	3.520714	-1.150598	0.290049
7	7	0	0.117947	0.212629	0.330826
8	6	0	0.777627	-0.806533	0.196949
9	6	0	2.204092	-0.403589	0.040829
10	6	0	3.276466	-0.945785	-0.600826
11	6	0	4.388692	-0.073906	-0.352223
12	6	0	3.909755	0.938848	0.417592
13	8	0	2.580000	0.755377	0.672216
14	1	0	-5.387008	0.069416	0.195932
15	1	0	-4.273788	2.089269	-0.374112
16	1	0	-1.822296	2.207434	-0.602263
17	1	0	-1.546819	4.992657	0.326461
18	1	0	-3.987567	2.099037	0.541829
19	1	0	0.246191	1.153303	0.221484
20	1	0	0.637261	-1.744061	-0.352834
21	1	0	0.561853	-1.023961	1.258429
22	1	0	3.275103	-1.854740	-1.184949
23	1	0	5.403362	-0.188970	-0.704665
24	1	0	4.353307	1.822401	0.849032

Sum of electronic and zero-point Energies= -555.559168

Molécula, R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	3.411654	0.287948	-2.138680
2	6	0	2.818755	0.260709	-1.217023
3	6	0	4.312632	0.186875	1.122269
4	6	0	4.589060	0.902915	-1.173624
5	6	0	3.306893	0.419749	0.100335
6	6	0	2.542632	0.453706	1.066611
7	6	0	0.826081	0.874028	0.003000
8	1	0	4.227261	4.429871	-2.064017
9	1	0	2.915563	0.988998	1.946876
10	1	0	-0.711127	0.153390	2.042965
11	7	0	0.388369	-1.642347	0.075661
12	1	0	0.747112	-1.840704	-0.833358
13	6	0	1.453691	-1.157109	0.985185
14	1	0	2.046226	-2.046914	1.279429
15	1	0	0.984318	-0.754520	1.91392
16	6	0	2.325728	-0.114416	0.387980
17	1	0	1.484320	1.882776	0.834787
18	6	0	2.251357	1.259651	0.381303
19	6	0	3.396567	1.727276	0.353845
20	1	0	3.645738	2.765487	0.551584
21	8	0	3.457767	-0.529538	-0.302004
22	6	0	0.489975	0.607041	0.743398
23	1	0	5.002494	0.440089	4.306932
24	6	0	-4.630536	1.090378	-0.149979
25	1	0	-4.874647	1.437759	-1.162632
26	1	0	-4.671888	1.961596	0.517751
27	1	0	-5.423163	0.397253	0.161540

Sum of electronic and zero-point Energies= -594.850897

Molécula, R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.395009	0.254120	-0.031838
2	6	0	-2.700943	1.447581	0.282138
3	6	0	-1.319692	1.451343	0.381820
4	6	0	0.572691	0.264499	0.231707
5	6	0	-1.274360	0.920532	0.022538
6	6	0	2.672099	0.928689	0.118342
7	7	0	0.819366	0.306468	-0.385061
8	6	0	1.640802	-0.786350	0.123302
9	6	0	3.091129	-0.454116	0.036432
10	6	0	4.155390	-1.015245	-0.602546
11	6	0	5.302019	-0.219405	-0.269640
12	6	0	4.850230	0.772118	0.542983
13	8	0	3.505077	0.645403	0.745780
14	8	0	-4.761133	0.362335	0.047250
15	6	0	-3.502441	0.816730	-0.298729
16	1	0	-3.269807	2.364737	-0.395670
17	1	0	-0.799636	2.384799	-0.583668
18	1	0	-0.743545	-1.858002	0.145993
19	1	0	-3.174114	-1.868556	0.315773
20	1	0	1.215821	1.212737	0.171581
21	1	0	1.471587	-1.687179	-0.477690
22	1	0	1.375890	-1.044754	1.165002
23	1	0	4.126742	-1.888279	-1.238460
24	1	0	6.320770	-0.367821	-0.597015
25	1	0	5.323924	1.604710	1.038934
26	1	0	-5.237003	-1.268019	1.264489
27	1	0	-5.359959	-1.565470	0.492380
28	1	0	-6.551780	0.517637	0.321632

Sum of electronic and zero-point Energies= -670.048864

ANEXO D. Coordenadas cartesianas (Å) y suma de las energías electrónicas y vibracionales del punto cero (hartree) de las estructuras optimizadas para los iones moleculares de 1 – 6, al nivel de teoría UHF/6-31G.**

Ion molecular, R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.593082	0.046800	0.014307
2	6	0	1.919526	1.268964	0.223061
3	6	0	0.544128	1.310641	0.183919
4	6	0	-0.204138	0.109942	0.066930
5	6	0	0.495816	-1.124847	0.279493
6	6	0	1.872048	-1.140308	0.237295
7	7	0	-1.515516	0.178486	0.094511
8	6	0	2.479715	0.916346	-0.348599
9	6	0	-3.850846	0.441765	-0.033056
10	6	0	-4.825747	0.897146	0.766325
11	6	0	-5.928177	0.010878	0.591369
12	6	0	-5.510096	0.933201	-0.286125
13	8	0	-4.243528	0.675815	-0.680622
14	35	0	4.460969	0.001594	0.068797
15	1	0	2.481594	2.163001	0.411468
16	1	0	0.018710	2.235329	0.341376
17	1	0	-0.045647	2.028692	-0.478462
18	1	0	2.402698	-2.058781	-0.397879
19	1	0	-1.932811	1.082936	0.027791
20	1	0	-2.226778	4.761652	0.273802
21	1	0	-2.382690	4.193056	-4.392909
22	1	0	-4.789521	4.760996	1.398096
23	1	0	-6.886556	0.034882	1.063904
24	1	0	-5.971341	1.796589	-0.713410

Sum of electronic and zero-point Energies= -3121.146355

Ion molecular, R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.359484	0.044657	0.045479
2	6	0	2.686303	1.267860	0.249217
3	6	0	1.311282	1.309199	0.201407
4	6	0	0.564333	0.108518	-0.053046
5	6	0	1.265156	-1.126660	0.260182
6	6	0	2.641009	-1.143166	0.209706
7	7	0	0.747020	0.177513	0.088758
8	6	0	-1.710612	0.916906	-0.347964
9	6	0	-3.082821	0.441615	-0.038353
10	6	0	-4.061955	0.897043	0.755828
11	6	0	-5.162738	0.012106	0.576486
12	6	0	-4.739658	0.935051	-0.297977
13	8	0	-3.471363	0.677019	-0.686628
14	17	0	5.072506	0.000322	0.106015
15	1	0	3.249633	2.160858	0.440234
16	1	0	0.785334	2.234177	0.354833
17	1	0	0.724694	-2.030448	-0.461788
18	1	0	3.174529	-2.061010	-0.366031
19	1	0	-1.164791	1.082268	0.030104
20	1	0	-1.460822	4.762682	0.275050
21	1	0	-1.608721	4.192733	-4.392058
22	1	0	-4.029571	4.761608	1.386834
23	1	0	-6.123434	0.033378	1.044317
24	1	0	-5.198108	1.799287	-0.726554

Sum of electronic and zero-point Energies= -4010.738385

Ion molecular, R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.782299	0.042147	0.072073
2	6	0	3.131678	1.266913	0.278850
3	6	0	1.756894	1.307738	0.228354
4	6	0	1.011822	0.106583	-0.030802
5	6	0	1.710906	-1.129507	0.239755
6	6	0	3.086518	-1.147517	0.186743
7	7	0	-0.301029	0.175873	0.069019
8	6	0	-4.262957	0.918306	-0.333861
9	6	0	-2.637988	0.440877	-0.040692
10	6	0	-3.625072	0.891591	0.746389
11	6	0	-4.723794	0.016688	0.551059
12	6	0	-4.291832	0.934581	-0.324432
13	8	0	-3.019837	0.674229	-0.698979
14	9	0	5.090181	0.007018	0.120327
15	1	0	3.712048	2.148898	0.471793
16	1	0	1.229236	2.231403	0.382731
17	1	0	1.168649	-2.031460	-0.444020
18	1	0	3.637762	-2.055482	-0.341478
19	1	0	-0.719049	1.080229	0.051008
20	1	0	-1.020504	4.761790	0.295339
21	1	0	-1.150593	4.198790	-4.375647
22	1	0	-3.599172	4.752651	1.382474
23	1	0	-5.689085	0.025996	1.009602
24	1	0	-4.745868	1.796427	-0.762429

Sum of electronic and zero-point Energies= -4650.688273

Ion molecular, R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.253029	0.044201	0.119648
2	6	0	3.572070	1.263774	0.314493
3	6	0	2.195947	1.310350	0.250115
4	6	0	1.454722	0.107297	-0.014811
5	6	0	2.156104	-1.129769	0.213816
6	6	0	3.533001	-1.140234	0.144575
7	7	0	0.143650	0.177164	-0.067452
8	6	0	-0.816589	0.915763	-0.339239
9	6	0	-2.193224	0.440681	-0.048500
10	6	0	-3.182282	0.896047	0.733256
11	6	0	-4.281508	0.012004	0.538846
12	6	0	-3.847824	0.934298	-0.330995
13	8	0	-2.574544	0.676835	-0.702851
14	1	0	5.325062	0.016121	0.170789
15	1	0	4.125595	2.161962	0.513623
16	1	0	1.662729	2.232558	0.396467
17	1	0	1.613915	-2.031104	-0.422353
18	1	0	4.061484	-2.062729	-0.295597
19	1	0	-0.274231	1.082263	0.046572
20	1	0	-0.576212	4.761782	0.287051
21	1	0	-0.701610	4.192894	-4.381575
22	1	0	-3.157125	4.759887	1.365556
23	1	0	-5.248148	0.033661	0.994270
24	1	0	-4.301333	1.797743	-0.766367

Sum of electronic and zero-point Energies= -551.837918

Ion molecular, R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	-3.647223	2.154398	0.483767
2	6	0	-3.097099	1.253338	0.283783
3	6	0	-1.675923	1.23829	-0.28536
4	6	0	-1.724026	1.304750	0.235214
5	6	0	-3.798778	0.040452	0.077923
6	6	0	-3.049942	-1.133616	-0.183749
7	6	0	0.973420	0.108707	0.026925
8	1	0	-1.198073	2.229118	0.394136
9	1	0	-3.568567	2.061066	-0.344328
10	1	0	-1.134469	2.026462	0.443880
11	7	0	0.337132	0.179764	0.063591
12	1	0	0.753226	1.083718	0.060043
13	6	0	1.296979	-0.912796	-0.330944
14	1	0	1.185171	-1.195505	-1.372071
15	1	0	1.057223	-1.757123	0.298203
16	6	0	2.674272	-0.438656	-0.040636
17	1	0	3.630549	-1.750330	1.385125
18	6	0	3.659963	-0.890948	0.746977
19	6	0	4.762265	-0.012838	0.549593
20	1	0	5.727471	-0.032007	1.008153
21	8	0	3.060725	0.673187	0.701515
22	6	0	4.333360	0.929863	0.327958
23	1	0	4.790392	1.788998	0.768161
24	6	0	-5.303042	0.005005	0.099425
25	1	0	-5.703814	0.771655	0.506090
26	1	0	-5.667778	0.956476	0.439112
27	1	0	-5.697484	0.176592	-0.898535

Sum of electronic and zero-point Energies= -590.852871

Ion molecular, R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.350925	0.261830	0.076632
2	6	0	2.609923	1.454676	0.287274
3	6	0	1.247615	1.446269	0.250368
4	6	0	0.542996	0.221123	-0.020601
5	6	0	1.296590	-0.977225	0.214799
6	6	0	2.670145	-0.945755	0.174754
7	7	0	0.770761	0.234537	0.029506
8	6	0	-4.678266	0.900758	-0.289603
9	6	0	-3.080068	0.481990	-0.031641
10	6	0	-4.055832	0.958851	0.753670
11	6	0	-5.195167	0.111743	0.518230
12	6	0	-4.795223	0.801182	-0.376875
13	8	0	-3.507226	0.593676	-0.726145
14	8	0	4.662016	0.393859	0.135659
15	6	0	5.528145	-0.710738	-0.056963
16	1	0	3.153773	2.360765	0.475423
17	1	0	0.688027	2.350224	0.409977
18	1	0	0.792003	-1.902319	-0.413278
19	1	0	3.212844	-1.855399	-0.339706
20	1	0	-1.224923	1.118928	0.093871
21	1	0	-1.416457	4.722298	0.361384
22	1	0	-1.540526	4.202543	-4.322298
23	1	0	-3.996651	4.799552	1.414228
24	1	0	-6.163985	0.188902	0.964736
25	1	0	-5.284204	1.627126	-0.845396
26	1	0	5.402372	-1.129077	-1.048130
27	1	0	5.357652	-1.468650	0.697862
28	1	0	6.526387	-0.318466	0.044885

Sum of electronic and zero-point Energies= -4665.689650

ANEXO E. Coordenadas cartesianas (Å) y suma de las energías electrónicas y vibracionales del punto cero (hartree) de las estructuras optimizadas para los iones moleculares de **1 – 6**, al nivel de teoría UB3LYP/6-31G**.

Ion molecular, R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.471155	0.067784	0.009077
2	6	0	-1.854065	1.265013	0.412344
3	6	0	-0.516968	1.463019	0.163931
4	6	0	0.251942	0.471004	0.524110
5	6	0	-0.390261	0.734163	0.941377
6	6	0	-1.729215	0.924576	0.685514
7	7	0	1.552693	0.730183	0.770860
8	6	0	2.598624	-0.158946	1.320266
9	6	0	3.678802	-0.313348	0.309018
10	6	0	3.975261	-1.262748	-0.633630
11	6	0	5.133917	-0.797194	-1.321425
12	6	0	5.448871	0.409889	0.765325
13	8	0	4.569434	0.723971	0.226673
14	35	0	-4.286988	-0.208902	-0.331735
15	1	0	-2.435715	2.018486	-0.930294
16	1	0	-0.034169	2.380349	-0.488139
17	1	0	0.159903	-1.502319	1.469983
18	1	0	-2.221741	-1.835547	1.004841
19	1	0	1.906847	1.624512	0.443797
20	1	0	2.165185	-1.126101	1.564848
21	1	0	2.978618	0.291810	2.242696
22	1	0	3.444479	-2.188995	-0.802596
23	1	0	5.668054	-1.295992	-2.116412
24	1	0	6.234289	1.127904	0.943650

Sum of electronic and zero-point Energies= -3126.419067

Ion molecular, R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.225450	0.007995	0.146137
2	6	0	2.601028	1.266172	0.291627
3	6	0	1.270460	1.401672	-0.023769
4	6	0	0.516619	0.283343	-0.503653
5	6	0	1.166239	-0.980852	0.643115
6	6	0	2.498615	-1.108736	0.322890
7	7	0	4.778194	0.479007	0.826879
8	6	0	-1.813714	0.511243	-1.194661
9	6	0	-2.954942	0.375197	-0.250861
10	6	0	-3.349263	-1.052082	0.873514
11	6	0	-4.522386	0.394707	1.346606
12	6	0	-4.747626	0.646830	0.492313
13	8	0	-3.798962	0.677830	-0.485468
14	17	0	4.886669	-0.168044	0.544064
15	1	0	3.173323	2.112723	0.652997
16	1	0	0.780672	2.364508	0.088878
17	1	0	0.626771	-1.843923	-0.102334
18	1	0	2.999581	-2.063785	-0.431881
19	1	0	-1.137137	1.422925	-0.714143
20	1	0	-1.396172	-1.514272	-1.138350
21	1	0	-2.120813	0.320200	2.228218
22	1	0	-2.872957	-1.923795	1.299481
23	1	0	-5.123867	0.664058	2.202031
24	1	0	-5.506607	1.411765	0.436860

Sum of electronic and zero-point Energies= -4014.908336

Ion molecular, R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.598869	-0.057665	0.330711
2	6	0	3.017312	1.217400	0.437730
3	6	0	1.706544	1.377372	0.055397
4	6	0	0.953093	0.268230	-0.448397
5	6	0	1.576870	-1.013881	0.542402
6	6	0	2.888948	-1.169664	0.155484
7	7	0	4.320471	0.491046	-0.840235
8	6	0	-1.364550	0.478105	-1.238668
9	6	0	-2.507782	0.355891	-0.295188
10	6	0	-2.900143	-1.043780	0.823785
11	6	0	-4.074923	0.394318	1.302340
12	6	0	-4.303084	0.654310	0.456968
13	8	0	-3.354487	0.697065	-0.519785
14	9	0	4.857657	-0.218659	0.700306
15	1	0	3.606812	2.043210	0.819195
16	1	0	1.232150	2.351322	0.131541
17	1	0	1.033495	-1.867689	-0.926635
18	1	0	3.389427	-2.129113	-0.220444
19	1	0	-0.661584	1.444075	-0.750427
20	1	0	-0.956930	-1.486326	-1.215276
21	1	0	-1.666844	0.250516	2.265884
22	1	0	-2.421899	-1.918269	1.241868
23	1	0	-4.676228	0.673392	2.154778
24	1	0	-5.065043	1.416742	0.407712

Sum of electronic and zero-point Energies= -654.545128

Ion molecular, R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.993556	0.161230	-0.597849
2	6	0	-3.425906	1.125387	0.649189
3	6	0	2.141299	1.331586	0.194056
4	6	0	-1.385497	0.240296	0.339934
5	6	0	-1.968983	-0.061326	0.384592
6	6	0	-3.255833	-1.243245	-0.079564
7	7	0	-0.144393	0.501976	0.810303
8	6	0	0.902750	-0.434481	1.267729
9	6	0	2.062400	-0.328332	0.341719
10	6	0	2.451152	-1.011937	-0.783275
11	6	0	3.644050	-0.384740	-1.241524
12	6	0	3.886891	0.649874	0.380487
13	8	0	2.929424	0.702948	0.585683
14	1	0	-5.003544	0.321700	0.959868
15	1	0	-3.997292	1.955782	-1.049215
16	1	0	-1.692085	2.320005	-0.231520
17	1	0	-1.418324	1.902652	0.786148
18	1	0	-3.703526	2.230431	0.042059
19	1	0	0.169023	1.466494	0.741836
20	1	0	0.507932	-1.447766	1.280476
21	1	0	1.183791	-0.160058	2.289062
22	1	0	1.957261	-1.870223	-1.216457
23	1	0	4.248603	-0.667456	-2.090473
24	1	0	4.666499	1.392475	0.313695

Sum of electronic and zero-point Energies= -555.307246

Ion molecular, R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	-3.606432	2.154739	0.549560
2	6	0	-3.052291	1.258424	0.289886
3	6	0	-1.638339	-1.085533	-0.372145
4	6	0	-1.708937	1.347538	0.018546
5	6	0	-3.730937	0.013808	0.242054
6	6	0	-2.984129	-1.145250	-0.094919
7	6	0	0.962556	0.173164	0.323721
8	1	0	-1.198424	2.305371	0.063059
9	1	0	-3.491960	-2.103688	-0.136407
10	1	0	-1.102612	1.988517	0.637543
11	7	0	0.347378	0.304888	0.600364
12	1	0	0.732107	1.245377	0.578543
13	6	0	1.349926	-0.746641	-0.883599
14	1	0	1.494994	-0.801526	-1.969210
15	1	0	0.974537	-1.707496	-0.534296
16	6	0	2.613656	-0.415812	-0.174508
17	1	0	2.909912	-1.739891	1.544029
18	6	0	3.242415	-0.913291	0.932249
19	6	0	4.430336	-0.137146	1.101447
20	1	0	5.185008	-0.255365	1.864675
21	8	0	3.326468	0.634612	0.690760
22	6	0	4.429314	0.786513	0.099208
23	1	0	5.106020	1.577124	0.185203
24	6	0	-5.200542	0.072226	0.509788
25	1	0	-5.536962	0.720808	1.181927
26	1	0	-5.478783	-1.041308	0.931607
27	1	0	-5.758292	0.041967	-0.430747

Sum of electronic and zero-point Energies= -594.607366

Ion molecular, R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.364654	0.268468	0.008778
2	6	0	-2.653242	1.481334	0.227930
3	6	0	-1.294670	1.467143	0.363116
4	6	0	-0.566432	0.234683	0.269558
5	6	0	-1.288784	0.976529	-0.034376
6	6	0	-2.657062	0.959154	0.101643
7	7	0	0.769556	0.253650	-0.411249
8	6	0	1.701999	-0.891457	0.308834
9	6	0	3.100722	-0.427922	0.136798
10	6	0	4.199639	-0.433766	-0.946345
11	6	0	5.265442	0.138947	0.182201
12	6	0	4.734672	0.454190	1.031558
13	8	0	3.414711	0.117573	1.081359
14	8	0	-4.677426	0.397010	1.126189
15	6	0	-5.518740	0.750178	0.368920
16	1	0	-3.221187	2.402460	-0.294097
17	1	0	-0.753078	2.391464	-0.540479
18	1	0	-0.760255	-1.919666	0.031786
19	1	0	-3.186579	-1.886924	0.278051
20	1	0	1.209838	1.150400	0.590984
21	1	0	1.625058	-1.500851	-1.216087
22	1	0	1.392365	-1.503166	0.545175
23	1	0	4.250255	-0.808052	-1.959176
24	1	0	6.287546	0.289182	0.496314
25	1	0	5.139854	0.899031	1.927016
26	1	0	-5.253341	-1.223192	1.318157
27	1	0	-5.438278	-1.463333	0.455847
28	1	0	-6.530708	0.354117	0.420714

Sum of electronic and zero-point Energies= -669.816185

ANEXO F. Coordenadas cartesianas (Å) y suma de las energías electrónicas y vibracionales del punto cero (hartree) de las estructuras optimizadas para los productos de fragmentación $[M - RC_6H_4NH]^+$, al nivel de teoría UHF/6-31G**.

Radical RC6H4NH, R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.275353	0.003975	0.000042
2	6	0	-0.417748	-1.216391	0.000068
3	6	0	-1.806488	-1.211411	-0.000025
4	6	0	-2.538881	0.018478	0.000355
5	6	0	-1.794615	1.239417	-0.000107
6	6	0	-0.406645	1.231242	0.000143
7	7	0	-3.871541	0.094322	-0.000192
8	35	0	2.169215	-0.007186	-0.000041
9	1	0	0.126620	-2.141343	0.000339
10	1	0	-2.343982	-2.143903	-0.000271
11	1	0	-2.342543	2.163033	-0.000338
12	1	0	0.147230	2.150487	0.000395
13	1	0	-4.274906	-0.828877	-0.000195

Sum of electronic and zero-point Energies= -2854.358178

Radical RC6H4NH, R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.916843	-0.000225	0.000361
2	6	0	-0.220617	-1.219076	0.000175
3	6	0	1.167951	-1.211131	-0.000060
4	6	0	1.898067	0.020205	-0.000129
5	6	0	1.150928	1.239492	-0.000095
6	6	0	-0.236819	1.228489	0.000211
7	7	0	3.230585	0.098949	-0.000043
8	17	0	-2.655952	-0.014054	-0.000137
9	1	0	-0.764682	-2.144583	-0.000030
10	1	0	1.707280	-2.142503	-0.000083
11	1	0	1.696808	2.164263	-0.000136
12	1	0	-0.794366	2.145885	0.000049
13	1	0	3.636041	-0.823304	0.000060

Sum of electronic and zero-point Energies= -743.950671

Radical RC6H4NH, R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.341225	-0.008270	0.000013
2	6	0	-0.657022	-1.224724	0.000087
3	6	0	0.732228	-1.211961	0.000200
4	6	0	1.455995	0.023767	0.000247
5	6	0	0.704912	1.241365	0.000127
6	6	0	-0.683316	1.223794	0.000102
7	7	0	2.789292	0.108026	-0.000354
8	9	0	-2.671730	-0.024515	-0.000251
9	1	0	-1.213251	-2.143534	-0.000072
10	1	0	1.277371	-2.139776	0.000481
11	1	0	1.249075	2.166965	0.000113
12	1	0	-1.260189	2.129754	0.000291
13	1	0	3.198093	-0.812784	-0.000722

Sum of electronic and zero-point Energies= -383.899249

Radical RC6H4NH, R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.810763	0.036843	-0.000088
2	6	0	-1.078546	1.236759	-0.000026
3	6	0	0.310680	1.210911	0.000020
4	6	0	1.017895	-0.034039	-0.000025
5	6	0	0.250389	-1.240819	0.000002
6	6	0	-1.137789	-1.197902	-0.000063
7	7	0	2.350011	-0.134392	0.000134
8	1	0	-2.885694	0.064282	-0.000112
9	1	0	-1.596175	2.179569	-0.000013
10	1	0	0.871143	2.130430	0.000077
11	1	0	0.783868	-2.173283	0.000037
12	1	0	-1.702250	-2.113379	-0.000095
13	1	0	2.767825	0.782603	0.000248

Sum of electronic and zero-point Energies= -285.042639

Radical RC6H4NH, R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	-3.233122	1.028192	-0.060454
2	6	0	-2.840669	0.019838	0.002768
3	1	0	-3.236790	-0.545266	-0.836080
4	1	0	-3.229680	-0.431895	0.911360
5	6	0	-1.332321	0.014981	-0.002668
6	6	0	-0.623232	-1.207427	-0.001971
7	1	0	-1.172350	-2.133769	-0.003128
8	6	0	0.762610	-1.237421	-0.000318
9	1	0	1.301854	-2.166921	-0.000194
10	6	0	1.520381	-0.025238	0.000607
11	6	0	0.794640	1.207065	-0.000378
12	1	0	1.339339	2.136259	-0.000354
13	1	0	-1.117096	2.155639	-0.003031
14	6	0	-0.595047	1.214336	-0.001949
15	1	0	3.258626	0.812328	0.002242
16	7	0	2.853006	-0.110195	0.001869

Sum of electronic and zero-point Energies= -324.053935

Radical RC6H4NH, R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.892618	-0.021665	-0.305281
2	6	0	-0.180803	-1.227476	-0.203879
3	6	0	1.194518	-1.209237	-0.013836
4	6	0	1.905586	0.029562	0.083253
5	6	0	1.153034	1.240427	-0.030303
6	6	0	-0.220852	1.209852	-0.222090
7	7	0	3.224904	0.121363	0.268425
8	8	0	-2.236728	-0.051289	-0.517861
9	6	0	-3.036771	0.019779	0.636631
10	1	0	-0.715304	-2.156355	-0.288222
11	1	0	1.740907	-2.134020	0.059435
12	1	0	1.686982	2.170322	0.032324
13	1	0	-0.784861	2.119600	-0.322361
14	1	0	3.632587	-0.798119	0.327968
15	1	0	-4.066175	-0.010333	0.308335
16	1	0	-2.861131	0.942691	1.181386
17	1	0	-2.846072	-0.820460	1.298084

Sum of electronic and zero-point Energies= -398.888248

Ion-fragmento $[M-RC_6H_4NH]^+$ alfa

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.736587	0.000000
2	6	0	1.179508	-0.077586	0.000000
3	6	0	0.781910	-1.379635	0.000000
4	6	0	-0.619422	-1.330476	0.000000
5	8	0	-1.078531	-0.134833	0.000000
6	6	0	-0.187688	2.049318	0.000000
7	1	0	2.181934	0.304021	0.000000
8	1	0	1.379654	-2.266674	0.000000
9	1	0	-1.336675	-2.129343	0.000000
10	1	0	0.655427	2.714541	0.000000
11	1	0	-1.177945	2.466874	0.000000

Sum of electronic and zero-point Energies= -266.741019

ANEXO G. Coordenadas cartesianas (Å) y suma de las energías electrónicas y vibracionales del punto cero (hartree) de las estructuras optimizadas para los productos de fragmentación $[M - RC_6H_4NH]^+$, al nivel de teoría UB3LYP/6-31G**.

Radical RC6H4NH, R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.271221	0.003242	-0.000113
2	6	0	-0.420615	-1.218118	-0.000090
3	6	0	-1.801906	-1.213699	0.000011
4	6	0	-2.545872	0.014664	-0.000121
5	6	0	-1.791696	1.235875	-0.000063
6	6	0	-0.411359	1.230271	0.000013
7	7	0	-3.879561	0.103221	0.000106
8	35	0	2.172859	-0.006054	0.000022
9	1	0	0.133068	-2.150395	0.000135
10	1	0	-2.345994	-2.154817	0.000078
11	1	0	-2.349845	2.166063	-0.000017
12	1	0	0.149375	2.158180	0.000204
13	1	0	-4.278380	-0.843109	0.000260

Sum of electronic and zero-point Energies= -2857.974532

Radical RC6H4NH, R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.912820	-0.000272	0.000079
2	6	0	0.218435	-1.220839	0.000245
3	6	0	-1.162710	-1.213537	0.000000
4	6	0	-1.904660	0.016012	0.000596
5	6	0	-1.148193	1.235825	-0.000091
6	6	0	0.231934	1.228384	0.000270
7	7	0	-3.238076	0.107240	-0.000438
8	17	0	2.662709	-0.011792	-0.000243
9	1	0	0.771849	-2.153468	0.000984
10	1	0	-1.708694	-2.153469	-0.000214
11	1	0	-1.705030	2.166725	-0.000444
12	1	0	0.795687	2.154651	0.001187
13	1	0	-3.639087	-0.838101	-0.000905

Sum of electronic and zero-point Energies= -746.465325

Radical RC6H4NH, R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.340083	-0.006959	-0.000104
2	6	0	0.655457	-1.226576	0.000000
3	6	0	-0.726595	-1.214395	0.000228
4	6	0	-1.463084	0.018845	0.000041
5	6	0	-0.703391	1.237341	0.000074
6	6	0	0.677249	1.225387	0.000162
7	7	0	-2.798059	0.115023	-0.000264
8	9	0	2.685037	-0.020417	-0.000156
9	1	0	1.221542	-2.151845	0.000046
10	1	0	-1.277685	-2.151163	0.000553
11	1	0	-1.259261	2.168619	0.000191
12	1	0	1.259549	2.140407	0.000342
13	1	0	-3.201379	-0.829276	-0.000283

Sum of electronic and zero-point Energies= -386.101397

Radical RC6H4NH, R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.271221	0.003242	-0.000113
2	6	0	-0.420615	-1.218118	-0.000090
3	6	0	-1.801906	-1.213699	0.000011
4	6	0	-2.545872	0.014664	-0.000121
5	6	0	-1.791696	1.235875	-0.000063
6	6	0	-0.411359	1.230271	0.000013
7	7	0	-3.879561	0.103221	0.000106
8	35	0	2.172859	-0.006054	0.000022
9	1	0	0.133068	-2.150395	0.000135
10	1	0	-2.345994	-2.154817	0.000078
11	1	0	-2.349845	2.166063	-0.000017
12	1	0	0.149375	2.158180	0.000204
13	1	0	-4.278380	-0.843109	0.000260

Sum of electronic and zero-point Energies= -2857.974532

Radical RC6H4NH, R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	1	0	-3.237714	1.034358	-0.060432
2	6	0	-2.839048	0.018546	0.002659
3	1	0	-3.241488	-0.555622	-0.840073
4	1	0	-3.233774	-0.440608	0.917299
5	6	0	-1.331906	0.012734	-0.002486
6	6	0	-0.620061	-1.207722	-0.002122
7	1	0	-1.175571	-2.142595	-0.003553
8	6	0	0.758590	-1.233877	-0.000387
9	1	0	1.308893	-2.169171	-0.000531
10	6	0	1.524295	-0.020490	0.000686
11	6	0	0.787064	1.209351	-0.000421
12	1	0	1.337539	2.147344	-0.000676
13	1	0	-1.130201	2.160442	-0.003457
14	6	0	-0.595901	1.213577	-0.002129
15	1	0	3.258843	0.829757	0.002432
16	7	0	2.859324	-0.116660	0.002027

Sum of electronic and zero-point Energies= -326.155522

Radical R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.878785	0.277441	-0.000049
2	6	0	0.007422	1.378176	-0.000024
3	6	0	1.367547	1.175567	-0.000034
4	6	0	1.930668	-0.148338	0.000034
5	6	0	1.000062	-1.238518	-0.000087
6	6	0	-0.367569	-1.035183	-0.000104
7	7	0	3.236469	-0.432100	0.000134
8	8	0	-2.199249	0.594057	-0.000012
9	6	0	-3.155190	-0.459143	0.000107
10	1	0	-0.418383	2.376390	-0.000044
11	1	0	2.042496	2.028031	-0.000124
12	1	0	1.413515	-2.241609	-0.000119
13	1	0	-1.035042	-1.888769	-0.000141
14	1	0	3.766795	0.447164	0.000097
15	1	0	-4.132430	0.024660	0.000162
16	1	0	-3.061550	-1.086776	0.894462
17	1	0	-3.061617	-1.086854	-0.894203

Sum of electronic and zero-point Energies= -401.356323

Ion-fragmento $[M-RC_6H_4NH]^+$ alfa

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstrom s)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.738863	0.000000
2	6	0	1.193978	-0.055109	0.000000
3	6	0	0.808879	-1.377835	0.000000
4	6	0	-0.598969	-1.362736	0.000000
5	8	0	-1.090908	-0.146059	0.000000
6	6	0	-0.228755	2.063876	0.000000
7	1	0	2.200146	0.344766	0.000000
8	1	0	1.431648	-2.261152	0.000000
9	1	0	-1.317073	-2.175127	0.000000
10	1	0	0.602723	2.761073	0.000000
11	1	0	-1.240982	2.456564	0.000000

Sum of electronic and zero-point Energies= -268.370646

ANEXO H. Coordenadas cartesianas (Å) y suma de las energías electrónicas y vibracionales del punto cero (hartree) de las estructuras optimizadas para los productos de fragmentación $[M - C_5H_5O]^+$, al nivel de teoría UHF/6-31G**.

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.278611	0.010370	0.000079
2	6	0	-0.407478	-1.243216	0.000241
3	6	0	-1.750794	-1.250376	0.000149
4	6	0	-2.501432	0.009436	0.000091
5	6	0	-1.741026	1.260861	0.000137
6	6	0	-0.390418	1.256863	0.000230
7	7	0	-3.760699	0.105237	-0.000421
8	35	0	2.111540	-0.006615	-0.000090
9	1	0	0.165789	-2.149309	0.000218
10	1	0	-2.296716	-2.177491	0.000266
11	1	0	-2.309380	2.173045	0.000246
12	1	0	0.181269	2.163783	0.000265
13	1	0	-4.244763	-0.778808	-0.000471

Sum of electronic and zero-point Energies= -2854.062579

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.902256	0.006408	0.000093
2	6	0	0.215370	-1.247086	0.000254
3	6	0	-1.127739	-1.250693	0.000198
4	6	0	-1.875546	0.011078	0.000131
5	6	0	-1.112661	1.261278	0.000242
6	6	0	0.237723	1.255543	0.000200
7	7	0	-3.134405	0.109943	-0.000489
8	17	0	2.581043	-0.013009	-0.000211
9	1	0	0.789546	-2.153030	0.000234
10	1	0	-1.675767	-2.176518	0.000315
11	1	0	-1.679493	2.174392	0.000323
12	1	0	0.814098	2.159899	0.000139
13	1	0	-3.621705	-0.772371	-0.000716

Sum of electronic and zero-point Energies= -743.654498

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.308336	0.001149	-0.000581
2	6	0	0.641404	1.258314	-0.000024
3	6	0	-0.700432	1.255251	0.000321
4	6	0	-1.442407	-0.014538	-0.000292
5	6	0	-0.674804	-1.266655	0.000235
6	6	0	0.673597	-1.257523	0.000031
7	7	0	-2.699449	-0.118671	-0.000088
8	9	0	2.582603	0.023344	0.000174
9	1	0	1.234031	2.153129	-0.000045
10	1	0	-1.255743	2.176634	0.000241
11	1	0	-1.242161	-2.179358	0.000310
12	1	0	1.275476	-2.145876	0.000144
13	1	0	-3.193050	0.760084	0.000266

Sum of electronic and zero-point Energies= -383.610065

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.749898	0.029482	0.000215
2	6	0	1.050175	1.266096	0.000055
3	6	0	-0.297346	1.253065	-0.000533
4	6	0	-1.015291	-0.024745	0.000205
5	6	0	-0.236985	-1.264202	-0.000263
6	6	0	1.119208	-1.225904	-0.000140
7	7	0	-2.274292	-0.147555	0.000291
8	1	0	2.826294	0.059778	0.000666
9	1	0	1.604447	2.184834	0.000351
10	1	0	-0.867823	2.165334	-0.000236
11	1	0	-0.792788	-2.184193	-0.000405
12	1	0	1.708704	-2.122203	0.000202
13	1	0	-2.776740	0.726584	0.000153

Sum of electronic and zero-point Energies= -284.750016

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.293458	0.014826	-0.000037
2	6	0	-0.571408	1.251021	0.000217
3	6	0	0.772206	1.247837	0.000380
4	6	0	1.510873	-0.019729	-0.000332
5	6	0	0.733671	-1.261934	0.000371
6	6	0	-0.613671	-1.234312	0.000222
7	7	0	2.768601	-0.125819	-0.000367
8	6	0	-2.783061	0.022156	-0.000420
9	1	0	-1.122985	2.171621	0.000056
10	1	0	1.330139	2.167975	0.000325
11	1	0	1.292047	-2.180181	0.000436
12	1	0	-1.188744	-2.141106	-0.000062
13	1	0	3.257240	0.755432	-0.000396
14	1	0	-3.142791	-0.520619	-0.870734
15	1	0	-3.193696	1.020600	-0.004882
16	1	0	-3.142338	-0.512176	0.875417

Sum of electronic and zero-point Energies= -323.776050

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.859729	0.262211	-0.000143
2	6	0	-0.033176	1.403997	-0.000190
3	6	0	-1.351509	1.213949	-0.000087
4	6	0	-1.916730	-0.146318	0.000075
5	6	0	-0.968038	-1.271573	-0.000167
6	6	0	0.358942	-1.084025	-0.000302
7	7	0	-3.141667	-0.432122	0.000311
8	8	0	2.091968	0.555294	0.000123
9	6	0	3.166818	-0.411526	0.000242
10	1	0	0.419923	2.376679	-0.000252
11	1	0	-2.028799	2.049582	-0.000067
12	1	0	-1.399674	-2.255629	-0.000157
13	1	0	1.037873	-1.912705	-0.000478
14	1	0	-3.750277	0.370056	0.000444
15	1	0	4.064057	0.181387	0.000359
16	1	0	3.108417	-1.013552	-0.893833
17	1	0	3.108193	-1.013591	0.894274

Sum of electronic and zero-point Energies= -398.634382

Radical C5H4O alfa

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.725985	0.000000
2	6	0	1.175897	-0.048777	0.000000
3	6	0	0.769341	-1.400465	0.000000
4	6	0	-0.597527	-1.390353	0.000000
5	8	0	-1.070126	-0.123848	0.000000
6	6	0	-0.202064	2.088015	0.000000
7	1	0	2.174398	0.337547	0.000000
8	1	0	1.393797	-2.270303	0.000000
9	1	0	-1.325528	-2.172025	0.000000
10	1	0	0.638834	2.754046	0.000000
11	1	0	-1.194367	2.495089	0.000000

Sum of electronic and zero-point Energies= -266.985910

ANEXO I. Coordenadas cartesianas (Å) y suma de las energías electrónicas y vibracionales del punto cero (hartree) de las estructuras optimizadas para los productos de fragmentación $[M - C_5H_5O]^+$, al nivel de teoría UB3LYP/6-31G**.

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.285335	0.007233	0.000048
2	6	0	-0.404767	-1.245544	0.000026
3	6	0	-1.766371	-1.252470	0.000012
4	6	0	-2.513456	0.007992	-0.000008
5	6	0	-1.758251	1.262578	0.000013
6	6	0	-0.393285	1.257238	0.000027
7	7	0	-3.802250	0.110387	-0.000037
8	35	0	2.128331	-0.005565	-0.000013
9	1	0	0.169364	-2.165134	0.000027
10	1	0	-2.318943	-2.188267	0.000009
11	1	0	-2.333866	2.182937	-0.000002
12	1	0	0.180500	2.176850	0.000026
13	1	0	-4.268110	-0.806477	-0.000041

Sum of electronic and zero-point Energies= -2857.693978

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.913231	0.003950	-0.000008
2	6	0	0.222039	-1.249411	0.000010
3	6	0	-1.139302	-1.253285	0.000015
4	6	0	-1.883713	0.009182	-0.000006
5	6	0	-1.126756	1.263236	0.000016
6	6	0	0.238036	1.256685	0.000012
7	7	0	-3.171917	0.114542	-0.000023
8	17	0	2.605081	-0.010883	-0.000009
9	1	0	0.797061	-2.168773	0.000019
10	1	0	-1.693957	-2.187825	0.000029
11	1	0	-1.701562	2.184126	0.000018
12	1	0	0.815825	2.174105	0.000021
13	1	0	-3.641544	-0.800555	-0.000019

Sum of electronic and zero-point Energies= -746.182099

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.320385	0.002015	-0.000375
2	6	0	0.650094	1.259276	-0.000041
3	6	0	-0.710330	1.258436	0.000062
4	6	0	-1.448594	-0.011703	-0.000081
5	6	0	-0.689025	-1.268494	0.000092
6	6	0	0.674812	-1.258785	-0.000049
7	7	0	-2.734980	-0.122232	0.000015
8	9	0	2.620880	0.019472	0.000182
9	1	0	1.244029	2.167113	0.000077
10	1	0	-1.271430	2.189032	0.000170
11	1	0	-1.265008	-2.188603	0.000183
12	1	0	1.276704	-2.161112	0.000046
13	1	0	-3.211404	0.789471	0.000142

Sum of electronic and zero-point Energies= -385.819836

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.770864	0.026074	-0.000025
2	6	0	1.069136	1.262641	0.000009
3	6	0	-0.297965	1.257260	0.000016
4	6	0	-1.016280	-0.020216	-0.000062
5	6	0	-0.247673	-1.268034	0.000039
6	6	0	1.123395	-1.229921	0.000002
7	7	0	-2.304281	-0.145515	-0.000008
8	1	0	2.858152	0.050847	-0.000002
9	1	0	1.626817	2.192855	0.000028
10	1	0	-0.872379	2.179898	0.000037
11	1	0	-0.814684	-2.193863	0.000043
12	1	0	1.711641	-2.140905	-0.000002
13	1	0	-2.788440	0.762951	0.000074

Sum of electronic and zero-point Energies= -286.575854

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-1.312470	0.014135	-0.000217
2	6	0	-0.583704	1.248883	-0.000148
3	6	0	0.778457	1.250903	-0.000029
4	6	0	1.513939	-0.016538	0.000074
5	6	0	0.744809	-1.263431	-0.000051
6	6	0	-0.618577	-1.234395	-0.000151
7	7	0	2.801150	-0.128955	0.000138
8	6	0	-2.796085	0.022511	0.000061
9	1	0	-1.139012	2.181004	-0.000244
10	1	0	1.341764	2.180437	-0.000027
11	1	0	1.312192	-2.188795	-0.000017
12	1	0	-1.193305	-2.155110	-0.000230
13	1	0	3.273244	0.785005	0.000111
14	1	0	-3.171739	-0.534063	-0.870450
15	1	0	-3.218995	1.026765	-0.004403
16	1	0	-3.170412	-0.524964	0.877058

Sum of electronic and zero-point Energies= -325.884566

Ion-fragmento [M-C5H4O], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.863764	0.268001	-0.000001
2	6	0	-0.025443	1.406821	-0.000001
3	6	0	-1.364178	1.214197	-0.000001
4	6	0	-1.922469	-0.143899	-0.000001
5	6	0	-0.982330	-1.271868	-0.000001
6	6	0	0.361611	-1.077881	-0.000001
7	7	0	-3.176572	-0.441389	0.000002
8	8	0	2.124658	0.573048	0.000004
9	6	0	3.182906	-0.431970	-0.000001
10	1	0	0.426202	2.392795	-0.000001
11	1	0	-2.049113	2.057466	-0.000003
12	1	0	-1.419830	-2.265105	0.000001
13	1	0	1.045910	-1.917011	-0.000001
14	1	0	-3.773878	0.394563	0.000003
15	1	0	4.105081	0.143698	-0.000007
16	1	0	3.110594	-1.040743	-0.902999
17	1	0	3.110605	-1.040738	0.903002

Sum of electronic and zero-point Energies= -401.104695

Radical C5H4O alfa

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.734369	0.000000
2	6	0	1.182845	-0.034168	0.000000
3	6	0	0.796289	-1.390883	0.000000
4	6	0	-0.576180	-1.405823	0.000000
5	8	0	-1.078794	-0.140760	0.000000
6	6	0	-0.240896	2.089861	0.000000
7	1	0	2.185611	0.367586	0.000000
8	1	0	1.440913	-2.258292	0.000000
9	1	0	-1.303515	-2.202963	0.000000
10	1	0	0.587448	2.785858	0.000000
11	1	0	-1.252447	2.473756	0.000000

Sum of electronic and zero-point Energies= -268.621636

ANEXO J. Coordenadas cartesianas (Å) y energías (hartree) de las estructuras optimizadas para los iones moleculares de **1 – 6**, al nivel semiempírico PM3.

Ion molecular, R = Bi

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.517125	0.062728	-0.006876
2	6	0	2.008492	1.234838	-0.566813
3	6	0	0.656077	1.505133	-0.447516
4	6	0	0.190055	0.582488	0.248558
5	6	0	0.367966	-0.614307	0.799859
6	6	0	1.722266	-0.863826	0.669018
7	7	0	-4.526762	0.867563	0.373121
8	6	0	-2.493104	0.017682	1.106757
9	6	0	-3.761351	0.059512	0.362002
10	6	0	-4.985001	0.548185	0.551519
11	6	0	-5.862612	0.005913	-0.446395
12	6	0	-5.119682	0.898618	-1.171791
13	8	0	-3.836385	0.964267	0.698325
14	1	0	2.684162	1.923297	-1.092243
15	1	0	0.244508	2.425435	-0.886343
16	1	0	-0.288337	-1.337471	1.313538
17	1	0	2.178365	-1.773791	1.081620
18	1	0	-1.883229	1.680943	-0.073316
19	1	0	-2.668115	0.475700	2.106136
20	1	0	-5.254698	1.284135	1.306982
21	1	0	-6.910581	0.266217	-0.584409
22	1	0	-5.334155	-1.551844	-2.016083
23	1	0	-2.052090	-0.993151	1.291554
24	35	0	4.328625	-0.282357	-0.173218

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.503644

Ion molecular, R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.290904	-0.079292	0.096804
2	6	0	2.766326	1.134868	-0.593525
3	6	0	1.432118	1.438247	-0.435809
4	6	0	0.566201	0.519233	0.240330
5	6	0	1.105037	-0.712486	0.730094
6	6	0	2.441311	-0.996427	0.561841
7	7	0	0.754556	0.838603	0.404809
8	6	0	-1.734376	0.015451	1.117596
9	6	0	-3.007488	0.047254	0.376831
10	6	0	-4.216618	0.581438	0.587542
11	6	0	-5.109022	0.086963	-0.422457
12	6	0	-4.388178	0.812322	-1.175643
13	8	0	-3.104989	0.919033	0.708570
14	1	0	3.437179	1.836464	-1.108923
15	1	0	1.041538	2.387341	-0.830773
16	1	0	0.438633	-1.436226	1.230289
17	1	0	2.859156	-1.941587	0.935621
18	1	0	-1.094660	1.680955	0.001235
19	1	0	-1.897336	0.414693	2.130864
20	1	0	-4.467882	1.301475	1.364271
21	1	0	-6.151327	0.373935	-0.549187
22	1	0	-4.619233	-1.436534	-2.037155
23	1	0	-1.311864	-1.039397	1.268351
24	17	0	4.882960	-0.426128	-0.288805

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.477187

Ion molecular, R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.700661	-0.183901	0.197968
2	6	0	3.208217	1.095318	-0.555321
3	6	0	1.878824	1.396641	-0.342670
4	6	0	1.005479	0.423279	0.238939
5	6	0	1.520202	-0.865785	0.581996
6	6	0	2.849099	-1.164383	0.368551
7	7	0	0.309906	0.747865	0.455585
8	6	0	-1.296248	0.158524	1.088679
9	6	0	-2.585991	0.068139	0.383653
10	6	0	-3.773707	0.556948	0.701965
11	6	0	-4.702711	0.208095	-0.334954
12	6	0	-4.023711	0.609518	-1.210672
13	8	0	-2.732711	0.800510	0.795748
14	1	0	3.885644	1.839021	-0.999249
15	1	0	1.501411	2.391071	-0.623402
16	1	0	0.842291	-1.626606	1.006875
17	1	0	3.249104	-2.154447	0.630329
18	1	0	-0.637176	1.635110	0.149569
19	1	0	-1.421963	0.153308	2.149872
20	1	0	-3.987463	1.183160	1.566440
21	1	0	-5.740431	0.531136	-0.397591
22	1	0	-4.291903	-1.119615	-2.134519
23	1	0	-0.900208	-1.204004	1.107548
24	9	0	4.983449	-0.471033	-0.401353

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.425424

Ion molecular, R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.194592	0.241582	0.327779
2	6	0	3.685003	-0.450937	0.526338
3	6	0	2.347971	-1.325123	0.298343
4	6	0	1.478959	0.281002	-0.146916
5	6	0	2.006339	1.033047	0.335003
6	6	0	3.346704	1.275970	0.099868
7	7	0	0.156404	0.562056	-0.385974
8	6	0	0.817560	0.426202	-0.903236
9	6	0	2.114212	0.266191	-0.222816
10	6	0	2.739691	1.000777	0.762354
11	6	0	4.033120	0.406453	0.948396
12	6	0	4.112488	-0.644820	0.062705
13	8	0	2.959929	-0.751214	-0.669428
14	1	0	-5.257930	0.445181	0.509781
15	1	0	-4.355138	-1.852316	0.865601
16	1	0	-1.965921	-2.343616	0.458962
17	1	0	-1.335877	1.848205	-0.656498
18	1	0	-3.752004	2.286164	-0.245640
19	1	0	0.176830	-1.478551	-0.194819
20	1	0	0.425520	1.463280	0.766914
21	1	0	2.352608	1.866045	1.297174
22	1	0	4.793027	0.739050	1.653281
23	1	0	4.876603	-1.384818	-0.169930
24	1	0	0.912669	0.265439	-2.002218

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.496756

Ion molecular, R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.688981	0.174190	0.174827
2	6	0	3.176765	1.076177	0.582386
3	6	0	1.848153	1.394358	0.391818
4	6	0	0.972715	0.449838	0.231463
5	6	0	1.494342	0.818554	-0.633945
6	6	0	2.826007	-1.120111	-0.432199
7	7	0	0.342157	0.780713	-0.430493
8	6	0	1.327367	-0.099758	-1.100819
9	6	0	2.613405	-0.056056	0.383265
10	6	0	3.805485	0.580208	0.658499
11	6	0	4.725120	0.173159	0.365991
12	6	0	4.036065	-0.686632	1.191579
13	8	0	2.747541	-0.849881	0.756644
14	1	0	-3.850106	1.803897	1.057013
15	1	0	-1.471999	2.374235	0.719463
16	1	0	-0.820758	-1.562093	-1.093491
17	1	0	-3.224383	2.087692	0.744134
18	1	0	0.671359	1.652473	0.084949
19	1	0	1.464119	0.263373	2.143850
20	1	0	0.028440	1.250429	-1.486738
21	1	0	5.763279	0.488346	0.453667
22	1	0	4.294700	-1.246069	2.088997
23	1	0	0.923551	-1.139705	-1.174594
24	6	0	-5.112122	-0.504379	0.395074
25	1	0	-5.237833	0.977730	1.381150
26	1	0	-5.751304	0.389391	0.376499
27	1	0	-5.494636	-1.207767	0.357650

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.505578

Ion molecular, R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.245468	0.246514	0.030138
2	6	0	2.773730	1.062504	0.298501
3	6	0	1.447686	1.369575	0.102748
4	6	0	0.537790	0.374031	0.375293
5	6	0	-1.025058	0.946646	-0.631758
6	6	0	2.346932	-1.250526	-0.435537
7	7	0	0.775526	0.705727	-0.578264
8	6	0	1.798724	-0.231397	-1.099198
9	6	0	3.054212	-0.081615	0.341662
10	6	0	4.247064	0.540663	0.642547
11	6	0	5.129028	0.275297	0.459119
12	6	0	4.418433	-0.493762	1.352703
13	8	0	3.151490	-0.731812	0.888901
14	1	0	-3.460889	1.838845	0.664180
15	1	0	-1.094158	2.388843	0.316493
16	1	0	-0.321612	-1.723616	0.977903
17	1	0	-2.718461	2.266898	0.632510
18	1	0	1.078521	1.620357	0.334874
19	1	0	1.974734	0.006900	2.171552
20	1	0	4.494812	1.112438	-1.534934
21	1	0	6.157855	0.618543	0.549832
22	1	0	4.647216	-0.938497	2.319535
23	1	0	1.412371	-1.279522	-1.063250
24	8	0	-4.518024	0.673349	0.176775
25	6	0	-5.498244	0.235174	0.639065
26	1	0	-6.393822	0.393638	0.650150
27	1	0	-5.275695	0.599251	1.648229
28	1	0	-5.632598	1.077487	-0.048636

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.461398

ANEXO K. Coordenadas cartesianas (Å) y energías (hartree) de las estructuras optimizadas para los iones isómeros [9], al nivel semiempírico PM3.

Ion isómero [9], R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.539563	0.044570	0.008455
2	6	0	1.974579	1.309095	0.040169
3	6	0	0.595252	1.429505	-0.084603
4	6	0	0.182404	0.268174	0.238980
5	6	0	0.415433	-1.004570	0.268012
6	6	0	1.793518	-1.114156	0.142598
7	7	0	-1.610843	0.410442	0.367459
8	6	0	2.431280	0.597731	-0.531582
9	6	0	3.920461	0.469659	-0.680716
10	6	0	-4.642107	-1.250376	0.383711
11	6	0	-5.454734	0.353836	1.075632
12	6	0	-5.270501	0.923371	0.520364
13	8	0	-4.362483	0.903164	-0.518151
14	1	0	2.614305	2.193060	0.162050
15	1	0	0.138024	2.428823	0.060987
16	1	0	-0.204661	-1.908009	0.389543
17	1	0	2.293045	-2.091415	-0.161009
18	1	0	-1.955784	1.342739	-0.323082
19	1	0	-2.013986	-1.627913	0.566111
20	1	0	-4.556717	2.326119	0.519186
21	1	0	-6.128323	0.594754	1.898756
22	1	0	-5.724476	1.893429	0.712491
23	1	0	-4.202080	0.784428	-1.716395
24	35	0	4.383293	0.106576	0.175743

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.508255

Ion isómero [9], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.328005	-0.010294	0.092836
2	6	0	2.738490	1.259982	0.100878
3	6	0	1.366917	1.392966	-0.045115
4	6	0	0.573894	0.241972	-0.201776
5	6	0	1.165631	-1.034105	0.209616
6	6	0	2.536270	-1.155945	0.063033
7	7	0	0.847215	0.396180	0.352369
8	6	0	-1.675497	0.606195	-0.519468
9	6	0	-3.160828	0.465315	-0.691941
10	6	0	-3.906312	-1.228150	0.368868
11	6	0	-4.719350	0.316629	1.040558
12	6	0	-4.514454	0.952925	0.475200
13	8	0	-3.591836	0.913427	-0.549599
14	1	0	3.369981	2.150458	0.223874
15	1	0	0.921550	2.398019	0.037129
16	1	0	0.539794	-1.933628	-0.332846
17	1	0	3.008836	-2.147364	-0.067676
18	1	0	-1.184025	1.331665	-0.322074
19	1	0	-1.267618	-1.640242	0.538291
20	1	0	-3.832594	2.303003	0.517188
21	1	0	-5.407362	0.542604	1.855867
22	1	0	-4.961023	1.929300	0.651666
23	1	0	-3.430293	0.787340	-1.728509
24	17	0	4.971256	0.160189	0.268056

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.483169

Ion isómero [9], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.746864	-0.060780	0.171759
2	6	0	3.176842	1.224630	0.160586
3	6	0	1.808169	1.360091	-0.007156
4	6	0	1.008298	0.214402	-0.163547
5	6	0	1.585185	-1.067707	0.151388
6	6	0	2.951253	-1.210856	0.015685
7	7	0	0.411085	0.381484	0.336967
8	6	0	-1.246205	0.613656	-0.507319
9	6	0	-2.727543	0.459204	-0.703330
10	6	0	-3.496140	-1.206174	0.352382
11	6	0	-4.310336	0.281367	1.004101
12	6	0	-4.084207	0.981660	0.432109
13	8	0	-3.146135	0.924790	-0.578033
14	1	0	3.812396	2.112813	0.283467
15	1	0	1.370102	2.368756	0.014901
16	1	0	0.950000	-1.961057	-0.274622
17	1	0	3.410779	-2.208832	0.026371
18	1	0	-0.738302	1.320904	-0.319964
19	1	0	-0.849326	-1.652250	0.510963
20	1	0	-3.436714	2.280783	0.509129
21	1	0	-5.013156	0.494131	1.810403
22	1	0	-4.524261	1.963724	0.593242
23	1	0	-2.984528	0.787029	-1.741367
24	9	0	5.064067	-0.193006	0.333217

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.430251

Ion isómero [9], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.190097	0.130247	0.287492
2	6	0	-3.631925	-1.146701	0.251928
3	6	0	2.267077	-1.312836	0.055509
4	6	0	-1.455367	0.178599	-0.107019
5	6	0	2.015408	1.108986	0.071361
6	6	0	3.380353	1.254760	0.125781
7	7	0	0.041237	0.362577	-0.310846
8	6	0	0.802384	0.623603	-0.487780
9	6	0	2.277511	0.454454	-0.715114
10	6	0	3.075825	1.180554	0.333073
11	6	0	3.892544	0.239346	0.957548
12	6	0	3.639864	-1.014530	0.376651
13	8	0	2.682738	-0.935623	-0.613725
14	1	0	-5.270033	0.251739	0.443107
15	1	0	-4.273063	-0.028705	0.379468
16	1	0	-1.845873	2.327804	0.030180
17	1	0	-1.374023	1.996605	-0.199227
18	1	0	-3.822592	2.258885	0.154322
19	1	0	0.274230	-1.306120	-0.309718
20	1	0	0.416920	1.666546	0.472319
21	1	0	3.031454	2.253795	0.503311
22	1	0	4.613347	0.434814	1.752183
23	1	0	4.071177	-2.003363	0.518440
24	1	0	2.517800	0.790927	-1.754303

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.501165

Ion isómero [9], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.736271	-0.052599	0.156218
2	6	0	3.148101	1.218752	0.148077
3	6	0	1.779288	1.364557	-0.012865
4	6	0	0.977635	0.221063	-0.170542
5	6	0	1.560418	-1.057954	0.165052
6	6	0	2.928877	-1.187320	0.003223
7	7	0	0.440350	0.385461	0.338512
8	6	0	-1.273737	0.610844	-0.509731
9	6	0	-2.756074	0.460841	-0.700104
10	6	0	-3.519008	-1.211994	0.356673
11	6	0	-4.333772	0.291008	1.013088
12	6	0	-4.113185	0.973753	0.442843
13	8	0	-3.179235	0.921795	-0.570909
14	1	0	3.779122	2.109977	0.269237
15	1	0	1.342726	2.373323	0.015552
16	1	0	0.929280	-1.953393	-0.289897
17	1	0	3.862113	-2.186016	-0.000837
18	1	0	-0.770095	1.323551	-0.317064
19	1	0	-0.872866	-1.647767	0.517869
20	1	0	-3.454151	-2.286328	0.512446
21	1	0	-5.032411	0.507179	1.821931
22	1	0	-4.554970	1.954141	0.608493
23	1	0	-3.016323	0.786941	-1.737639
24	6	0	5.198947	-0.197821	0.342969
25	1	0	5.435057	-0.284773	1.414048
26	1	0	5.590514	-1.095996	-0.154217
27	1	0	5.751679	0.668349	-0.046331

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.511363

Ion isómero [9], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.292462	0.222271	0.078100
2	6	0	2.753452	-1.077084	0.034152
3	6	0	-1.389786	-1.251340	-0.112622
4	6	0	-0.545512	0.131621	-0.217676
5	6	0	-1.087061	1.169847	0.172962
6	6	0	2.444048	1.350515	0.026938
7	7	0	0.864614	-0.335815	0.370134
8	6	0	1.734822	0.635401	-0.493102
9	6	0	3.213957	0.439788	-0.667158
10	6	0	3.986531	1.128194	0.424768
11	6	0	4.758406	0.158037	1.061765
12	6	0	4.502515	-1.078735	0.446572
13	8	0	3.586885	-0.960718	-0.578057
14	1	0	-3.402531	-1.960069	0.114625
15	1	0	-0.984157	-2.272695	0.145553
16	1	0	-0.419315	2.043700	-0.255835
17	1	0	-2.867664	2.364202	0.007911
18	1	0	1.162532	-1.284145	-0.378047
19	1	0	1.372100	1.685629	0.469861
20	1	0	3.955428	2.198166	0.616408
21	1	0	5.451382	0.322525	1.887348
22	1	0	4.907439	-2.078797	0.585976
23	1	0	3.502077	0.789782	-1.689199
24	8	0	-4.607131	0.529458	0.217760
25	6	0	-5.543033	0.522910	0.330819
26	1	0	-5.367127	-1.134878	1.222583
27	1	0	-6.483903	0.027265	0.427314
28	1	0	-5.561320	-1.154076	0.564660

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.467958

ANEXO L. Coordenadas cartesianas (Å) y energías (hartree) de las estructuras optimizadas para los iones isómeros [10], al nivel semiempírico PM3.

Ion isómero [10], R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.392153	0.051927	-0.013780
2	6	0	4.777479	1.302179	0.052856
3	6	0	0.394669	1.369954	-0.103764
4	6	0	0.370830	0.162816	-0.113706
5	6	0	0.295359	4.099083	-0.076619
6	6	0	4.678489	4.145162	-0.025750
7	7	0	1.747201	0.250885	-0.159103
8	6	0	2.624302	-0.884049	-0.157345
9	6	0	3.910623	-0.944970	0.694056
10	6	0	4.010034	-0.822193	-0.814731
11	6	0	4.583404	0.538564	0.998901
12	6	0	4.804170	1.079654	0.222419
13	8	0	4.388683	0.258737	1.265229
14	1	0	-2.393140	2.215558	-0.042390
15	1	0	0.098887	2.351720	0.134329
16	1	0	0.293690	-0.031342	-0.092472
17	1	0	-2.217288	-2.101494	0.004208
18	1	0	2.166991	1.151386	0.197476
19	1	0	2.061238	-1.844069	-0.253341
20	1	0	4.305695	-1.612711	-1.520423
21	1	0	4.855484	0.949721	-0.970634
22	1	0	5.256314	2.015982	0.553203
23	1	0	4.118128	-1.801225	1.351301
24	35	0	-4.242205	-0.022098	0.055432

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.535588

Ion isómero [10], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.161276	0.037058	-0.014462
2	6	0	2.510100	1.288097	0.032052
3	6	0	1.134347	1.359706	0.091248
4	6	0	0.358238	0.159040	0.103921
5	6	0	1.026807	-1.101840	0.061260
6	6	0	2.402921	-1.152803	0.002101
7	7	0	-4.013173	0.250983	0.157371
8	6	0	-4.894652	0.884423	0.160172
9	6	0	-3.180846	0.942499	-0.687060
10	6	0	-3.275636	0.817815	0.822814
11	6	0	-3.845949	0.544596	1.006635
12	6	0	-4.068464	1.084842	-0.214483
13	8	0	-3.658601	0.262326	-1.258178
14	1	0	3.112715	2.206939	0.020273
15	1	0	0.645683	2.343987	0.126488
16	1	0	0.435841	-2.033160	0.079072
17	1	0	2.921208	-2.121040	-0.031043
18	1	0	-1.431353	1.152181	0.199375
19	1	0	-1.331921	-1.844345	0.256073
20	1	0	-3.573635	-1.606421	1.529407
21	1	0	-4.113867	0.957597	1.978576
22	1	0	-4.518842	2.022088	-0.544562
23	1	0	-3.963800	-1.798530	-1.341698
24	17	0	4.802512	0.034031	-0.087842

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.509473

Ion isómero [10], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.566259	0.023748	-0.042892
2	6	0	2.929137	1.286406	0.007557
3	6	0	1.551435	1.351459	0.074153
4	6	0	0.776450	0.151678	0.090812
5	6	0	1.437893	-1.111266	0.043668
6	6	0	2.815089	-1.175392	0.022999
7	7	0	-0.598459	0.246998	0.151848
8	6	0	-1.481287	0.883522	0.157883
9	6	0	-2.776518	0.937104	-0.680861
10	6	0	-2.860305	0.814709	0.828856
11	6	0	-3.424440	0.549025	1.019429
12	6	0	-3.654347	1.092053	-0.199369
13	8	0	-3.253416	0.269497	-1.246617
14	1	0	3.531456	2.205921	0.007486
15	1	0	1.063128	2.336190	0.112707
16	1	0	0.842761	-2.040277	0.064969
17	1	0	3.328372	-2.146625	-0.060210
18	1	0	-1.012745	1.149754	0.196343
19	1	0	-0.922843	-1.846692	0.247826
20	1	0	-3.153191	-1.604099	1.537016
21	1	0	-3.684985	0.960976	1.994022
22	1	0	-4.105300	2.030726	-0.525238
23	1	0	-2.994905	-1.791904	-1.336529
24	9	0	4.894289	-0.037021	-0.107871

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.457358

Ion isómero [10], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.001832	0.007548	-0.081552
2	6	0	3.364316	1.255678	-0.026877
3	6	0	1.984497	1.340428	0.048929
4	6	0	1.204396	0.145617	0.070311
5	6	0	1.862423	-1.117511	0.018649
6	6	0	3.243145	-1.171875	-0.057093
7	7	0	-0.170168	0.245713	0.140705
8	6	0	-4.055723	-0.882769	0.151895
9	6	0	-2.358189	0.931279	-0.674663
10	6	0	-2.427676	0.813811	0.836326
11	6	0	-2.988006	0.550132	1.036684
12	6	0	-3.228628	1.097626	-0.178024
13	8	0	-2.838759	0.278115	-1.231885
14	1	0	5.096483	-0.046287	-0.142912
15	1	0	3.965869	2.174207	0.045071
16	1	0	1.503321	2.327953	0.090394
17	1	0	1.267522	-2.045932	0.043159
18	1	0	3.748816	-2.145638	-0.097506
19	1	0	-0.581440	1.149495	0.189259
20	1	0	-0.497119	-1.846787	0.233269
21	1	0	-2.715533	-0.605801	1.544333
22	1	0	-3.238443	0.959341	2.014992
23	1	0	-3.679850	2.038477	-0.496380
24	1	0	-2.584865	-1.783364	-1.330903

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.528482

Ion isómero [10], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.555291	0.026966	-0.042481
2	6	0	2.901111	1.275201	0.007002
3	6	0	1.524220	1.352145	0.073617
4	6	0	0.745774	0.154934	0.090060
5	6	0	1.411755	-1.105429	0.043356
6	6	0	2.789304	-1.156744	0.022879
7	7	0	-0.626703	0.249867	0.150266
8	6	0	-4.509647	0.883594	0.156293
9	6	0	-2.801834	0.938121	-0.682305
10	6	0	-2.886244	0.817220	0.828391
11	6	0	-3.453682	0.545313	1.019670
12	6	0	-3.683979	1.088931	-0.198504
13	8	0	-3.282117	0.268650	-1.247075
14	1	0	3.499001	2.197221	0.009510
15	1	0	1.038550	2.337676	0.110684
16	1	0	0.819949	-2.036000	0.063448
17	1	0	3.298500	-2.129758	-0.061529
18	1	0	1.042363	1.151874	0.195401
19	1	0	-0.947539	-1.844607	0.245882
20	1	0	-3.180018	-1.607405	1.534967
21	1	0	-3.714490	0.956105	1.994462
22	1	0	-4.135145	2.027694	-0.523100
23	1	0	-3.020447	-1.792299	-1.337656
24	6	0	5.030901	-0.039889	-0.101322
25	1	0	5.463444	0.832525	0.610668
26	1	0	5.445461	-0.064573	0.918149
27	1	0	5.383135	-0.941686	-0.621175

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.537891

Ion isómero [10], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.123403	0.201418	-0.038003
2	6	0	-2.535694	-1.086090	0.008471
3	6	0	-1.168695	-1.219380	0.074398
4	6	0	-0.334474	-0.058831	0.093237
5	6	0	0.939738	1.234218	0.041493
6	6	0	2.304614	1.364593	0.024851
7	7	0	1.029891	-0.218165	0.158505
8	6	0	1.967682	0.874046	0.164010
9	6	0	3.254252	0.868267	-0.680443
10	6	0	3.339845	0.739025	0.830516
11	6	0	3.843297	-0.649692	1.014876
12	6	0	4.040921	-1.200150	-0.205682
13	8	0	3.674554	-0.359213	-1.250743
14	1	0	-3.190468	-1.973803	0.023127
15	1	0	-0.727337	-2.225788	0.107775
16	1	0	-0.299081	2.132254	0.060329
17	1	0	-2.767436	2.361132	-0.066045
18	1	0	1.402882	-1.138466	0.207145
19	1	0	1.451930	1.859658	0.259763
20	1	0	3.677300	1.511571	1.536831
21	1	0	4.088197	-1.075419	1.987182
22	1	0	4.444962	-2.158488	-0.534450
23	1	0	3.517114	1.711987	-1.333419
24	8	0	-4.450702	0.444997	-0.122268
25	6	0	-5.344640	0.647362	0.007699
26	1	0	-6.214851	0.313005	0.578985
27	1	0	-4.945612	-1.587018	0.416995
28	1	0	-5.606099	0.784105	1.046605

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.494466

ANEXO M. Coordenadas cartesianas (Å) y energías (hartree) de las estructuras optimizadas para los iones isómeros [11], al nivel semiempírico PM3.

Ion isómero [11], R = B

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.332747	0.062895	0.085446
2	6	0	1.785184	1.263153	-0.332155
3	6	0	0.434778	1.493224	-0.090388
4	6	0	0.324667	0.512056	0.561928
5	6	0	0.254955	-0.691182	0.980872
6	6	0	1.608055	-0.916998	0.737317
7	7	0	-1.727816	0.736462	0.881363
8	6	0	-2.648571	0.435013	0.273512
9	6	0	-3.949314	1.134778	-0.098927
10	6	0	-2.809079	-1.044113	0.401747
11	6	0	-4.051403	-1.611290	0.425635
12	6	0	-5.199515	-0.804085	0.267476
13	8	0	-5.133556	0.497425	-0.092672
14	1	0	2.412701	2.008411	0.834776
15	1	0	-0.015375	2.444237	-0.390880
16	1	0	-0.333042	-1.443810	1.517755
17	1	0	2.099998	-1.842608	1.058180
18	1	0	-1.862758	1.677071	1.184901
19	1	0	-2.213269	0.812024	-1.246783
20	1	0	-1.892100	-1.653356	0.461391
21	1	0	-4.187853	-2.696589	0.546242
22	1	0	-6.245743	-1.145927	0.255231
23	1	0	-4.092134	2.203074	0.106503
24	35	0	4.139877	-0.242796	-0.240158

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.544640

Ion isómero [11], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstro ms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.078575	-0.063856	-0.035931
2	6	0	2.521489	1.165312	-0.397493
3	6	0	1.185558	1.423650	-0.121984
4	6	0	0.407966	0.447340	0.514725
5	6	0	0.967956	-0.781125	0.882231
6	6	0	2.306624	-1.034206	0.604439
7	7	0	0.979842	0.700596	0.871646
8	6	0	-1.935599	0.446933	0.267281
9	6	0	-3.214234	1.173003	-0.044893
10	6	0	-2.134704	-1.024419	0.424109
11	6	0	-3.390333	-1.562229	0.424841
12	6	0	-4.514049	-0.732507	0.217022
13	8	0	-4.412593	0.563257	-0.017962
14	1	0	3.144550	1.921539	-0.890721
15	1	0	0.758046	2.396442	0.394270
16	1	0	0.370876	-1.536191	1.408056
17	1	0	2.762927	-1.988699	0.894274
18	1	0	-1.083207	1.638397	1.195466
19	1	0	-1.514479	0.835784	-1.241963
20	1	0	-1.234370	-1.652988	0.523576
21	1	0	-3.555681	-2.641111	0.564813
22	1	0	-5.567238	-0.050334	0.181574
23	1	0	-3.326182	2.240084	0.184396
24	17	0	4.689935	-0.371796	-0.367656

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.520940

Ion isómero [11], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.478561	0.179107	-0.157312
2	6	0	-2.943623	-1.081021	-0.469891
3	6	0	-1.620077	-1.349795	-0.151366
4	6	0	0.837239	0.368654	0.470905
5	6	0	-1.377647	0.882660	0.786621
6	6	0	-2.702060	1.162807	0.472448
7	7	0	0.536087	-0.638314	0.870057
8	6	0	1.524808	-0.448770	0.252735
9	6	0	2.772606	-1.211771	0.017197
10	6	0	1.778561	1.010472	0.442991
11	6	0	3.051783	1.504706	0.430203
12	6	0	4.141614	0.642617	0.177027
13	8	0	3.990759	-0.642998	0.053492
14	1	0	-3.567628	-1.843231	0.953039
15	1	0	-1.205409	2.330353	0.380636
16	1	0	-0.773977	1.640523	1.301327
17	1	0	-3.139545	2.137349	0.722577
18	1	0	0.610475	-1.564370	1.233183
19	1	0	1.112199	-0.848779	-1.226480
20	1	0	0.903473	1.667013	0.578518
21	1	0	3.257607	2.573225	0.594515
22	1	0	5.204398	0.924939	0.127297
23	1	0	2.842748	-2.275655	0.276302
24	9	0	-4.753778	0.445154	-0.465012

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.466336

Ion isómero [11], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.952380	0.383859	0.261535
2	6	0	3.593070	-0.948291	0.074583
3	6	0	2.272805	-1.288003	0.201305
4	6	0	1.305583	-0.279473	0.295111
5	6	0	1.667013	1.061301	-0.111866
6	6	0	2.989193	1.385529	0.168333
7	7	0	-0.053229	0.606089	-0.680160
8	6	0	-1.097547	0.229328	0.340767
9	6	0	-2.192469	-1.232373	0.392692
10	6	0	-1.596815	1.143025	0.021687
11	6	0	-2.930433	1.380969	-0.147740
12	6	0	-3.851968	0.313905	-0.066652
13	8	0	-3.486279	0.924764	0.176094
14	1	0	4.994841	0.645059	0.477910
15	1	0	4.353538	-1.735114	0.142234
16	1	0	2.010949	-2.342423	-0.356048
17	1	0	0.916125	1.861145	-0.198869
18	1	0	3.274904	2.434322	0.308700
19	1	0	-0.133948	-1.571776	0.918083
20	1	0	-0.647574	0.191321	1.376225
21	1	0	-0.833869	1.939455	-0.083171
22	1	0	-3.313986	2.388944	-0.366316
23	1	0	-4.942655	0.378066	-0.200672
24	1	0	-2.080358	-2.312358	0.548914

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.538508

Ion isómero [11], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.528345	0.181784	0.119269
2	6	0	3.098911	-1.142216	0.014012
3	6	0	1.760443	-1.430671	0.250142
4	6	0	0.834066	-0.385352	0.358830
5	6	0	1.258508	0.943392	-0.228248
6	6	0	2.597661	1.220265	0.012732
7	7	0	0.545662	0.663351	-0.703113
8	6	0	-1.545555	0.228384	0.340491
9	6	0	-2.681733	-1.180782	0.433575
10	6	0	-1.991407	1.160625	0.016293
11	6	0	-3.317140	1.455604	-0.123599
12	6	0	-4.282369	0.431605	-0.006244
13	8	0	-3.965660	0.819080	0.243818
14	1	0	3.825611	-1.960366	0.066638
15	1	0	1.450385	-2.477355	-0.362553
16	1	0	0.540728	1.772206	0.324178
17	1	0	2.930181	2.260737	0.113325
18	1	0	-0.670413	-1.629383	0.919334
19	1	0	-1.066510	0.198872	1.363017
20	1	0	-1.196847	1.920887	-0.118546
21	1	0	-3.661131	2.476902	-0.345807
22	1	0	-5.372046	0.542356	-0.115088
23	1	0	-2.613466	2.262488	0.602258
24	6	0	4.962033	0.483509	0.355587
25	1	0	5.465636	-0.324204	0.903535
26	1	0	5.485773	0.609216	0.602731
27	1	0	5.096425	1.410185	0.929479

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.550260

Ion isómero [11], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.037234	0.264356	0.053305
2	6	0	-2.542810	-1.009165	-0.263639
3	6	0	-1.213426	-1.310098	-0.001486
4	6	0	0.375454	0.347522	0.570409
5	6	0	0.871642	0.922505	0.894514
6	6	0	2.196437	1.232482	0.635885
7	7	0	1.004877	-0.649007	0.913115
8	6	0	1.948388	-0.487359	0.253935
9	6	0	3.212839	-1.228532	0.004140
10	6	0	2.178366	0.965715	0.504502
11	6	0	3.445750	1.473536	0.551661
12	6	0	4.552513	0.632811	0.304056
13	8	0	4.424842	-0.645964	-0.025545
14	1	0	-3.190614	-1.775361	0.707685
15	1	0	-0.836984	-2.312964	0.238408
16	1	0	-0.225445	1.668685	1.372996
17	1	0	-2.592251	2.223230	0.894236
18	1	0	1.073706	-1.577284	1.271122
19	1	0	1.502861	-0.924971	-1.196338
20	1	0	1.290662	1.607117	0.633256
21	1	0	3.633296	2.537571	0.759708
22	1	0	5.612620	0.928153	0.297901
23	1	0	3.303409	-2.281729	0.288921
24	8	0	-4.320867	0.695934	-0.157634
25	6	0	-5.251064	0.222338	0.683886
26	1	0	-6.165298	0.377110	-0.718637
27	1	0	-4.978204	0.553976	-1.692175
28	1	0	-5.392423	-1.090637	0.030382

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.509003

ANEXO N. Coordenadas cartesianas (Å) y energías (hartree) de las estructuras optimizadas para los productos de fragmentación **[d_R]**, al nivel semiempírico PM3.

Radical RC6H4NH, R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.269186	0.000000
2	6	0	1.238009	-0.361833	0.000000
3	6	0	1.274039	-1.750986	0.000000
4	6	0	0.049291	-2.494923	0.000000
5	6	0	-1.200739	-1.792843	0.000000
6	6	0	-1.216163	-0.404876	0.000000
7	7	0	0.140247	-3.842797	0.000000
8	1	0	2.155019	0.236190	0.000000
9	1	0	2.233544	-2.281516	0.000000
10	1	0	-2.144756	-2.350345	0.000000
11	1	0	-2.153551	0.160593	0.000000
12	1	0	-0.722028	-4.322773	0.000000
13	35	0	-0.034759	2.133573	0.000000

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.180766

Radical RC6H4NH, R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	0.935379	0.000000
2	6	0	1.225936	0.249758	0.000000
3	6	0	1.246211	-1.136047	0.000000
4	6	0	0.016504	-1.871357	0.000000
5	6	0	-1.221115	-1.148264	0.000000
6	6	0	-1.219055	0.236355	0.000000
7	7	0	0.090883	-3.218776	0.000000
8	1	0	2.161300	0.820579	0.000000
9	1	0	2.201116	-1.675352	0.000000
10	1	0	-2.173550	-1.691830	0.000000
11	1	0	-2.160842	0.796472	0.000000
12	1	0	-0.777895	-3.687030	0.000000
13	17	0	-0.010424	2.610215	0.000000

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.157228

Radical RC6H4NH, R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	1.352754	0.000000
2	6	0	1.234762	0.667174	0.000000
3	6	0	1.244140	-0.717960	0.000000
4	6	0	0.012517	-1.449667	0.000000
5	6	0	-1.224789	-0.726781	0.000000
6	6	0	-1.229692	0.657286	0.000000
7	7	0	0.085751	-2.797025	0.000000
8	1	0	2.173673	1.232000	0.000000
9	1	0	2.196894	-1.261447	0.000000
10	1	0	-2.176672	-1.271635	0.000000
11	1	0	-2.173461	1.213898	0.000000
12	1	0	-0.782732	-3.265710	0.000000
13	9	0	-0.006621	2.692805	0.000000

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.100905

Radical RC6H4NH, R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.020855	-1.806806	0.000000
2	6	0	1.229381	-1.098413	0.000000
3	6	0	1.236661	0.289709	0.000000
4	6	0	0.000000	1.008366	0.000000
5	6	0	-1.225662	0.268806	0.000000
6	6	0	-1.199565	-1.117432	0.000000
7	7	0	0.055125	2.359143	0.000000
8	1	0	0.028461	-2.901299	0.000000
9	1	0	2.176698	-1.647900	0.000000
10	1	0	2.184693	0.840574	0.000000
11	1	0	-2.185750	0.798376	0.000000
12	1	0	-2.138286	-1.681442	0.000000
13	1	0	-0.821709	2.812309	0.000000

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.177555

Radical RC6H4NH, R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	1.323455	-0.007072	-0.006180
2	6	0	0.627192	1.215704	-0.005720
3	6	0	-0.758407	1.245039	-0.001568
4	6	0	-1.500679	0.021410	0.001229
5	6	0	-0.780729	-1.216458	-0.001757
6	6	0	0.603770	-1.216917	-0.005769
7	7	0	-2.848360	0.100484	0.005600
8	1	0	1.192428	2.154838	-0.009396
9	1	0	-1.292100	2.202836	-0.000945
10	1	0	-1.326896	-2.167237	-0.001305
11	1	0	1.150229	-2.167079	-0.009558
12	1	0	-3.317035	-0.768241	0.006931
13	6	0	2.805273	-0.021946	0.006343
14	1	0	3.175665	-0.021580	1.041122
15	1	0	3.209984	-0.914228	-0.489492
16	1	0	3.226994	0.858742	-0.496023

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.189663

Radical RC6H4NH, R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-0.873377	0.270152	-0.052928
2	6	0	-0.363198	-1.044944	-0.075114
3	6	0	1.004072	-1.256691	-0.039799
4	6	0	1.904475	-0.144180	0.015298
5	6	0	1.362545	1.182991	0.027611
6	6	0	-0.004375	1.385532	-0.005740
7	7	0	3.226482	-0.408917	0.051440
8	1	0	-1.063783	-1.891618	-0.129747
9	1	0	1.403784	-2.277580	-0.056382
10	1	0	2.037570	2.046491	0.064871
11	1	0	-0.416187	2.401422	0.002066
12	1	0	3.810602	0.386045	0.086793
13	8	0	-2.211391	0.585592	-0.124074
14	6	0	-3.121335	-0.457223	0.140441
15	1	0	-3.233419	-0.599637	1.220604
16	1	0	-4.054039	-0.088412	-0.292631
17	1	0	-2.831620	-1.412844	-0.321675

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.147904

Ion-fragmento [M-RC6H4NH]⁺ beta

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	0.000000	1.158683	0.684973
2	6	0	0.000000	1.202783	-0.699238
3	6	0	0.000000	0.000000	-1.416772
4	6	0	0.000000	-1.202783	-0.699238
5	6	0	0.000000	-1.158683	0.684973
6	8	0	0.000000	0.000000	1.355160
7	1	0	0.000000	2.003606	1.389842
8	1	0	0.000000	2.174379	-1.216106
9	1	0	0.000000	0.000000	-2.516937
10	1	0	0.000000	-2.174379	-1.216106
11	1	0	0.000000	-2.003606	1.389842

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.360142

ANEXO O. Coordenadas cartesianas (Å), energías (hartree) y frecuencias vibracionales imaginarias (cm⁻¹) de las estructuras optimizadas para los estados de transición [TS₁], al nivel semiempírico PM3.

Complejo activado [TS₁], R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.632082	0.041836	-0.015352
2	6	0	2.113117	1.328548	0.018338
3	6	0	0.731728	1.493588	0.000723
4	6	0	0.098403	0.352652	0.020229
5	6	0	0.457325	0.944186	0.017898
6	6	0	-1.838476	-1.096860	0.001260
7	7	0	1.511195	0.542077	0.022937
8	6	0	2.390982	-0.486848	0.230317
9	6	0	3.838375	-0.318364	0.224498
10	6	0	4.850492	-1.289613	-0.082487
11	6	0	6.044259	-0.564675	-0.292962
12	6	0	5.737626	0.790475	0.158704
13	8	0	4.397893	0.968251	0.117701
14	1	0	-2.789684	2.192380	-0.034537
15	1	0	-0.310045	2.507983	-0.004665
16	1	0	0.198158	-1.829632	0.023352
17	1	0	-2.303636	2.090441	0.001502
18	1	0	1.845203	1.474613	0.051983
19	1	0	1.991717	-1.518439	0.102384
20	1	0	4.715264	-2.369373	-0.129637
21	1	0	7.023124	-0.986683	-0.522908
22	1	0	6.319987	1.709529	0.211984
23	1	0	3.132202	-0.584685	1.497946
24	35	0	-4.477379	-0.168146	-0.037784

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.557367

1 imaginary frequencies (negative Signs) -1456.6050

Complejo activado [TS₁], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.436516	0.042118	-0.033597
2	6	0	-2.898519	1.253310	0.034001
3	6	0	-1.524261	1.438075	0.009684
4	6	0	0.671931	0.313124	0.016360
5	6	0	-1.215599	0.989206	0.011569
6	6	0	-2.590026	-1.161022	-0.011935
7	7	0	0.733744	0.521254	0.026470
8	6	0	1.628057	-0.497248	0.232839
9	6	0	3.073627	-0.307374	0.230692
10	6	0	4.099244	-1.261122	-0.085808
11	6	0	5.281557	-0.516824	-0.295159
12	6	0	4.954807	0.832525	0.152391
13	8	0	3.613156	0.988660	0.128428
14	1	0	-3.572677	2.119837	-0.053838
15	1	0	-1.119241	2.459440	-0.012069
16	1	0	-0.548721	-1.866435	0.020663
17	1	0	-3.023188	2.169722	0.016460
18	1	0	1.055722	1.458194	0.042208
19	1	0	1.244197	-1.532978	0.094318
20	1	0	3.980311	-2.342388	-0.138911
21	1	0	6.265965	-0.922682	-0.529911
22	1	0	5.523224	1.760340	0.201199
23	1	0	2.372896	-0.588341	1.499747
24	17	0	-5.083682	-0.253297	0.061538

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.532596

1 imaginary frequencies (negative Signs) -1495.0438

Complejo activado [TS₁], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.866257	0.120078	-0.048922
2	6	0	-3.353743	1.191895	0.042675
3	6	0	-1.980729	1.386273	0.015790
4	6	0	-1.115340	0.272372	0.005760
5	6	0	-1.637865	-1.037419	-0.006029
6	6	0	-3.008548	-1.237901	-0.031785
7	7	0	0.290148	0.501316	0.017706
8	6	0	1.197860	-0.503388	0.226865
9	6	0	2.640006	-0.293195	0.229285
10	6	0	3.681078	-1.233298	-0.078401
11	6	0	4.854155	-0.473112	-0.280592
12	6	0	4.507877	0.872025	0.141566
13	8	0	3.162402	1.009637	0.130130
14	1	0	-4.036867	2.051863	-0.059160
15	1	0	-1.587490	2.412533	-0.012882
16	1	0	-0.956814	-1.903985	0.000165
17	1	0	-3.423753	2.254417	0.041544
18	1	0	0.597799	1.443227	0.051109
19	1	0	0.829673	-1.545279	0.091099
20	1	0	3.577518	-2.316331	-0.130582
21	1	0	5.845784	-0.865501	-0.508449
22	1	0	5.063587	1.807822	0.188098
23	1	0	1.936574	-0.584413	1.496909
24	9	0	-5.187472	-0.308541	0.073100

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.479226

1 imaginary frequencies (negative Signs) -1461.2752

Complejo activado [TS₁], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.323010	0.229869	-0.073454
2	6	0	3.828779	-1.076257	0.061568
3	6	0	2.459336	-1.311847	0.028430
4	6	0	1.571995	-0.217375	0.006179
5	6	0	2.070241	1.100505	-0.022809
6	6	0	3.441664	1.313883	-0.054861
7	7	0	0.170759	-0.473251	0.012598
8	6	0	0.753876	0.515194	0.221273
9	6	0	2.192233	0.279800	0.230229
10	6	0	-3.250608	1.200238	-0.075755
11	6	0	-4.411178	0.418781	-0.270854
12	6	0	-4.040639	0.919326	-0.129115
13	8	0	-2.691848	-1.032466	0.137315
14	1	0	5.405706	0.405464	0.099294
15	1	0	4.524768	-1.924437	-0.078666
16	1	0	2.089531	-2.346273	-0.021311
17	1	0	1.375296	1.955444	0.016170
18	1	0	3.832937	2.338682	0.068215
19	1	0	-0.119794	-1.420750	0.052677
20	1	0	-0.403568	1.562858	0.081555
21	1	0	-3.166298	2.284635	-0.132161
22	1	0	-5.410361	0.793054	-0.495595
23	1	0	-4.579927	-1.864779	-0.170519
24	1	0	-1.487761	0.587802	1.495480

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.550659

1 imaginary frequencies(negative Signs) -1473.0220

Complejo activado [TS₁], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.855037	0.108083	-0.045075
2	6	0	-3.322070	1.190110	0.040513
3	6	0	-1.950215	1.393575	0.013393
4	6	0	-1.083974	0.280700	0.011847
5	6	0	-1.613973	0.426112	0.004198
6	6	0	-2.986946	-1.211122	-0.021988
7	7	0	0.319041	0.504923	0.025918
8	6	0	1.224134	-0.503534	0.233366
9	6	0	2.667921	-0.297890	0.232927
10	6	0	3.703899	-1.239823	-0.083664
11	6	0	4.878181	-0.482241	-0.292507
12	6	0	4.536395	0.863146	0.149367
13	8	0	3.192995	1.004298	0.131161
14	1	0	-3.999410	2.054411	-0.057735
15	1	0	-1.557953	2.419763	-0.012351
16	1	0	-0.937753	-1.896041	0.013872
17	1	0	-3.400222	2.228319	0.026297
18	1	0	0.630586	1.445342	0.041269
19	1	0	0.851383	-1.543163	0.094061
20	1	0	3.597133	-2.322266	-0.137044
21	1	0	5.866976	-0.877142	-0.527102
22	1	0	5.094482	1.797128	0.197601
23	1	0	1.968215	-0.586575	1.501955
24	6	0	-5.321644	0.313218	0.087757
25	1	0	-5.664579	0.366469	-1.131539
26	1	0	-5.620479	-1.248144	0.405632
27	1	0	-5.865658	0.509396	0.396272

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.561263

1 imaginary frequencies (negative Signs) -1509.2520

Complejo activado [TS₁], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.396248	0.246881	-0.031934
2	6	0	2.904928	-1.072923	0.023316
3	6	0	1.539319	-1.299597	0.002895
4	6	0	0.643289	-0.209764	0.021793
5	6	0	1.140409	1.113581	0.007315
6	6	0	2.499823	1.343581	-0.017721
7	7	0	0.750394	0.468013	0.033935
8	6	0	1.683221	0.517871	0.236420
9	6	0	3.121486	0.272034	0.233958
10	6	0	-4.180926	1.182022	-0.097648
11	6	0	-5.332306	0.390193	-0.308912
12	6	0	-4.954006	0.943803	0.153862
13	8	0	-3.608938	-1.045583	0.136606
14	1	0	3.591550	-1.930159	-0.037440
15	1	0	1.170715	-2.334815	0.007942
16	1	0	0.437634	1.962686	0.010826
17	1	0	2.887280	2.371664	0.029534
18	1	0	-1.038257	-1.415910	0.028026
19	1	0	-1.340100	1.565789	0.086601
20	1	0	-4.104068	2.266461	-0.158561
21	1	0	-6.330003	0.755642	-0.552727
22	1	0	-5.485652	-1.893046	0.198388
23	1	0	-2.436366	0.589543	1.501811
24	8	0	4.709057	0.606070	0.054854
25	6	0	5.685887	-0.412640	-0.076707
26	1	0	5.611779	-1.035115	-0.975465
27	1	0	6.612900	0.168167	0.093332
28	1	0	5.646918	-1.039720	0.821056

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.518583

1 imaginary frequencies (negative Signs) -1553.3899

ANEXO P. Coordenadas cartesianas (Å), energías (hartree) y frecuencias vibracionales imaginarias (cm⁻¹) de las estructuras optimizadas para los estados de transición [TS₁₁], al nivel semiempírico PM3.

Complejo activado [TS11], R = Br

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	2.401428	0.050766	-0.028526
2	6	0	1.790848	1.296271	-0.115212
3	6	0	0.407705	1.358386	-0.230847
4	6	0	-0.342817	0.155802	-0.256050
5	6	0	0.310693	-1.098274	0.171078
6	6	0	1.693470	-1.145103	0.055105
7	7	0	-1.743732	0.237366	0.380332
8	6	0	2.577372	0.859425	-0.331609
9	6	0	4.062008	0.825615	-0.640237
10	6	0	-3.948035	0.945870	0.857552
11	6	0	-4.410760	0.323594	1.367736
12	6	0	-4.825667	1.088246	0.302667
13	8	0	-4.628185	0.461970	-0.910209
14	1	0	2.402399	2.207479	0.092191
15	1	0	-0.083974	2.338300	-0.302445
16	1	0	-0.277162	2.030238	0.202451
17	1	0	2.229012	-2.100597	0.012714
18	1	0	-2.143674	1.141323	-0.471909
19	1	0	-2.067289	4.846064	-0.393849
20	1	0	-3.916250	4.867391	1.445986
21	1	0	-4.477681	0.583736	2.425155
22	1	0	-5.298944	2.069218	0.232653
23	1	0	-4.488680	4.571052	-3.333794
24	35	0	4.249398	0.019277	0.126525

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.544049
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -717.2890

Complejo activado [TS11], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.169522	0.037711	0.036889
2	6	0	2.525419	1.282989	-0.063315
3	6	0	1.149105	1.348884	-0.196709
4	6	0	0.389275	0.152153	-0.230465
5	6	0	1.044354	-1.100539	0.134449
6	6	0	2.420379	-1.151090	0.000918
7	7	0	-1.005777	0.236379	0.373371
8	6	0	-1.842414	0.859800	-0.336127
9	6	0	-3.323084	0.821106	-0.657394
10	6	0	-3.231173	0.944489	0.841873
11	6	0	-3.696444	0.325268	1.348042
12	6	0	-4.093204	1.093923	0.278710
13	8	0	-3.881787	0.469074	-0.932933
14	1	0	3.123414	2.203829	0.035557
15	1	0	0.663021	2.331200	0.276102
16	1	0	0.455494	-2.031960	-0.171724
17	1	0	2.935239	-2.118137	0.073870
18	1	0	-1.403321	1.140840	-0.469446
19	1	0	-1.334207	-1.847346	0.392409
20	1	0	-3.208694	-1.867450	1.427866
21	1	0	-3.776941	0.583778	2.404781
22	1	0	-4.561671	2.076680	0.204221
23	1	0	-3.745756	4.563962	-3.356073
24	17	0	4.816302	0.029303	0.197107

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.518789
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -735.4151

Complejo activado [TS11], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.577342	0.025958	0.098360
2	6	0	2.944812	1.282518	-0.010736
3	6	0	1.569209	1.341519	-0.159788
4	6	0	0.810130	0.145564	-0.200024
5	6	0	1.458341	-1.108905	0.095290
6	6	0	2.832792	-1.171920	0.054485
7	7	0	-0.585995	0.233217	0.358969
8	6	0	-1.425567	0.859879	-0.327842
9	6	0	-2.901900	0.819992	-0.673346
10	6	0	-2.827366	0.937417	0.827142
11	6	0	-3.297061	0.335160	1.322578
12	6	0	-3.680996	1.099365	0.245566
13	8	0	-3.454784	0.469720	-0.960471
14	1	0	3.541501	2.204497	0.022002
15	1	0	1.083849	2.323907	0.246537
16	1	0	0.865821	-2.038085	-0.138357
17	1	0	3.341530	-2.142059	0.136197
18	1	0	-0.979051	1.138812	-0.462653
19	1	0	-0.919209	-1.849099	0.375088
20	1	0	-2.814299	-1.857836	1.417996
21	1	0	-3.390495	0.597808	2.377394
22	1	0	-4.148323	2.082119	0.161381
23	1	0	-3.314512	4.564933	-3.375952
24	9	0	4.901669	-0.030804	0.243726

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.465846
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -714.4993

Complejo activado [TS11], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	4.010654	0.013335	0.189185
2	6	0	3.377841	1.254881	0.067141
3	6	0	2.002732	1.331673	-0.106214
4	6	0	1.240439	0.139872	-0.157664
5	6	0	1.884665	-1.113964	0.038777
6	6	0	3.259961	-1.165925	0.134568
7	7	0	-0.152883	0.230655	0.341168
8	6	0	0.994776	0.860839	-0.321228
9	6	0	2.464778	0.820049	-0.691311
10	6	0	-2.414977	0.931051	0.810730
11	6	0	-2.890673	0.344694	1.292784
12	6	0	-3.254852	1.104958	0.206270
13	8	0	-3.010838	0.469203	-0.993358
14	1	0	5.098315	-0.035802	0.326040
15	1	0	3.972420	2.176553	0.107953
16	1	0	1.524697	2.316235	0.202506
17	1	0	1.293650	-2.043160	-0.089473
18	1	0	3.760678	-2.138027	0.226881
19	1	0	-0.542337	1.136575	-0.454706
20	1	0	-0.488074	4.850553	-0.355321
21	1	0	-2.414394	4.848869	1.405560
22	1	0	-3.000347	0.612304	2.344673
23	1	0	-3.717924	2.088475	0.110035
24	1	0	-2.867223	4.567467	-1.397005

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.537165
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -725.4207

Complejo activado [TS11], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.565766	0.029087	0.094093
2	6	0	2.916197	1.271048	-0.014470
3	6	0	1.541088	1.341626	-0.163769
4	6	0	0.779104	0.148013	-0.204912
5	6	0	1.431869	-1.103669	0.098928
6	6	0	2.806989	-1.153577	0.050374
7	7	0	-0.614607	0.234193	0.363509
8	6	0	-1.453053	0.860739	-0.323047
9	6	0	-2.929997	0.821360	-0.669229
10	6	0	-2.853790	0.939149	0.831382
11	6	0	-3.322795	0.333319	1.327793
12	6	0	-3.706881	1.098465	0.251442
13	8	0	-3.484125	0.468418	-0.955710
14	1	0	3.508130	2.195738	0.020172
15	1	0	1.058185	2.324860	0.249160
16	1	0	0.842672	-2.034568	-0.140349
17	1	0	3.311687	-2.125396	0.134357
18	1	0	-1.009696	1.138861	-0.466548
19	1	0	-0.944941	-1.848827	0.379144
20	1	0	-2.839775	-1.859890	1.420979
21	1	0	-3.413745	0.596017	2.382573
22	1	0	-4.172659	2.081702	0.168211
23	1	0	-3.346387	4.566367	-3.369260
24	6	0	5.037692	-0.032989	0.239363
25	1	0	5.512158	-0.070619	-0.752601
26	1	0	4.536769	0.847250	0.761901
27	1	0	5.359717	-0.925907	0.792561

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.547324
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -742.4718

Complejo activado [TS11], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.135515	0.188060	0.041073
2	6	0	2.549431	1.087470	-0.099994
3	6	0	1.179341	1.204616	-0.237594
4	6	0	0.362317	0.046944	-0.236038
5	6	0	0.959281	1.232729	0.099184
6	6	0	2.324084	1.351894	0.038863
7	7	0	1.025033	-0.190950	0.385117
8	6	0	1.913003	0.863805	-0.315436
9	6	0	3.390598	0.761977	-0.631186
10	6	0	3.303010	0.847472	0.871234
11	6	0	3.705264	-0.457245	1.341525
12	6	0	4.064143	-1.214589	0.250923
13	8	0	3.886524	-0.545852	-0.943409
14	1	0	-3.170157	-1.993968	0.102839
15	1	0	-0.737831	-2.204930	0.348546
16	1	0	-0.323501	2.133715	-0.108805
17	1	0	-2.785634	2.343743	0.144576
18	1	0	1.380508	-1.109191	-0.508733
19	1	0	1.453363	1.875566	0.343104
20	1	0	3.325584	1.753863	1.481823
21	1	0	3.771315	-0.748884	2.390354
22	1	0	4.483337	-2.216569	0.148872
23	1	0	3.853178	1.502566	-1.306334
24	8	0	-4.462289	0.440147	0.185530
25	6	0	-5.361642	0.648670	0.193956
26	1	0	-5.177701	4.327258	1.034385
27	1	0	-6.323017	0.141508	0.319721
28	1	0	-5.344998	-1.203274	0.750924

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.504724
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -766.6450

ANEXO Q. Coordenadas cartesianas (Å), energías (hartree) y frecuencias vibracionales imaginarias (cm⁻¹) de las estructuras optimizadas para los estados de transición [TS₂₁], al nivel semiempírico PM3.

Complejo activado [TS21], R = Bi

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.286135	0.077974	0.049607
2	6	0	-1.749455	1.363980	0.014347
3	6	0	0.388465	1.532684	0.169670
4	6	0	0.441205	0.391248	-0.422097
5	6	0	0.147093	0.911242	-0.479762
6	6	0	-1.510911	-1.055806	-0.291647
7	7	0	1.787305	0.586595	-0.603003
8	6	0	2.761048	-0.479229	0.885138
9	6	0	3.358186	-1.282059	0.228078
10	6	0	4.196323	-0.075358	-1.032703
11	6	0	4.739037	0.801205	0.031559
12	6	0	4.408802	0.464120	1.251655
13	8	0	3.691612	-0.694551	1.422391
14	1	0	-2.410397	2.219470	0.208739
15	1	0	0.043717	2.542603	-0.121125
16	1	0	0.472479	-1.799747	-0.665350
17	1	0	-1.990469	-2.043246	-0.329061
18	1	0	2.148168	1.510097	0.523727
19	1	0	2.375783	-1.111358	-1.722918
20	1	0	4.744846	-0.318126	-1.947198
21	1	0	5.456669	1.587314	0.282258
22	1	0	4.671582	0.928321	2.204226
23	1	0	3.319433	-2.372764	0.281428
24	35	0	-4.108888	-0.133069	0.198507

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.563798
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -816.8074

Complejo activado [TS21], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.136819	0.032536	0.023550
2	6	0	-2.511070	1.297495	0.041820
3	6	0	-1.141474	1.397007	0.148560
4	6	0	0.340071	0.210552	-0.190611
5	6	0	0.984618	1.065480	-0.133976
6	6	0	2.354796	1.143182	-0.027294
7	7	0	1.020569	0.324525	-0.288506
8	6	0	1.946988	-0.818109	0.289067
9	6	0	2.931595	-0.974440	0.828476
10	6	0	3.223490	-0.677093	-1.062387
11	6	0	3.968551	0.539002	0.887564
12	6	0	4.081961	0.949646	0.411727
13	8	0	3.561672	0.116833	1.372396
14	1	0	-3.131603	2.203902	-0.005895
15	1	0	-0.672780	2.390535	-0.198169
16	1	0	-0.376078	-1.984340	0.185181
17	1	0	-2.853555	-2.121361	0.017119
18	1	0	1.422228	1.232314	0.351435
19	1	0	1.374470	-1.760024	-0.499291
20	1	0	3.477694	-1.404963	-1.837686
21	1	0	4.496716	1.014939	-1.718279
22	1	0	4.584403	1.815310	0.847486
23	1	0	3.011394	-1.869858	1.449398
24	17	0	-4.768981	-0.071200	0.154557

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.537169
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -829.1464

Complejo activado [TS21], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.415651	0.066442	0.162516
2	6	0	-2.892396	1.249631	0.137122
3	6	0	-1.550711	1.442149	0.117265
4	6	0	0.692172	0.320573	0.355256
5	6	0	1.240254	0.999090	-0.324299
6	6	0	-2.582829	1.188188	-0.068648
7	7	0	0.636686	0.549574	-0.607549
8	6	0	1.631707	-0.497683	0.886569
9	6	0	2.290322	-1.243613	0.231321
10	6	0	3.048262	-0.058283	-1.098561
11	6	0	3.599055	0.867731	0.147597
12	6	0	3.323591	0.566397	1.157216
13	8	0	2.647116	-0.605425	1.392420
14	1	0	-3.555857	2.107242	0.319708
15	1	0	-1.150845	2.466879	-0.135536
16	1	0	-0.598037	-1.874810	0.496644
17	1	0	-3.008792	-2.201500	0.042646
18	1	0	0.969269	1.486715	0.586971
19	1	0	1.236924	-1.169068	-1.688601
20	1	0	3.572000	-0.317141	-2.023181
21	1	0	4.284315	1.664467	0.450158
22	1	0	3.605643	1.070558	2.083652
23	1	0	2.286834	-2.332514	0.322675
24	9	0	-4.709857	0.251504	0.407922

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.485677
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -829.5423

Complejo activado [TS21], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.836831	0.143576	0.322199
2	6	0	3.324699	-1.159761	0.225086
3	6	0	1.991200	-1.371701	0.073761
4	6	0	1.124069	-0.253293	0.286971
5	6	0	1.656433	1.067947	-0.185818
6	6	0	2.994780	1.247094	0.115626
7	7	0	0.195337	0.487697	-0.583403
8	6	0	-1.197252	0.558036	0.838932
9	6	0	-1.926596	1.208284	0.295110
10	6	0	-2.592009	0.109832	-1.153643
11	6	0	-3.168342	0.893294	0.301141
12	6	0	-2.963767	0.683353	1.034326
13	8	0	-2.325811	0.480381	1.387659
14	1	0	4.897115	0.299667	0.560113
15	1	0	3.990151	-2.018142	0.388288
16	1	0	1.608591	-2.400103	-0.145582
17	1	0	1.012334	1.945090	0.339424
18	1	0	3.403466	2.263433	0.194636
19	1	0	-0.515239	-4.428941	-0.613783
20	1	0	-0.778099	1.294110	-1.568528
21	1	0	-3.074985	0.426114	-2.082476
22	1	0	-3.819774	1.678478	-0.694694
23	1	0	-3.279404	-4.259452	1.906304
24	1	0	-1.950573	2.287346	0.465207

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.556716
 2 imaginary frequencies (negative Signs) -859.6381 -30.6478

Complejo activado [TS21], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.549111	0.018224	-0.026956
2	6	0	2.912047	1.277583	-0.012225
3	6	0	1.536797	1.375962	0.023984
4	6	0	0.736958	0.189089	0.044325
5	6	0	1.388024	-1.083310	0.031183
6	6	0	2.764275	-1.154770	0.004773
7	7	0	0.628077	0.303605	0.071392
8	6	0	-1.557935	0.835925	0.105748
9	6	0	-2.687555	0.900142	-0.873673
10	6	0	-2.714632	0.759311	1.058642
11	6	0	-3.467384	0.463617	1.086389
12	6	0	-3.752082	0.980687	-0.147109
13	8	0	-3.373959	0.232419	-1.235323
14	1	0	3.524773	2.189983	0.031283
15	1	0	1.064570	2.368905	0.035068
16	1	0	0.783470	-2.005716	0.052144
17	1	0	3.260812	-2.135214	-0.017192
18	1	0	-1.028635	1.213397	0.093895
19	1	0	-0.975556	-1.793193	0.166208
20	1	0	-2.863553	-1.546225	1.802857
21	1	0	-3.872786	0.868991	2.017451
22	1	0	-4.301513	1.878228	-0.437369
23	1	0	-2.860120	-1.741682	-1.548990
24	6	0	5.023565	-0.071181	-0.053476
25	1	0	5.480093	0.785853	0.568101
26	1	0	5.415937	-0.083720	0.975163
27	1	0	5.373593	-0.987276	-0.549369

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.560057
 1 imaginary frequencies (negative Signs) -842.9798

Complejo activado [TS21], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.117005	0.200849	0.029506
2	6	0	2.544025	-0.095620	-0.021916
3	6	0	-1.179420	-1.247013	0.016476
4	6	0	0.327298	0.096184	0.045839
5	6	0	0.919504	1.206564	0.032041
6	6	0	-2.282036	1.354432	0.006752
7	7	0	1.030217	-0.272542	0.080082
8	6	0	2.011676	0.823635	0.121337
9	6	0	3.137990	0.845236	0.863188
10	6	0	3.168339	0.684115	1.066409
11	6	0	3.862857	-0.573385	1.078547
12	6	0	4.115871	-1.091083	-0.161495
13	8	0	3.768975	-0.314727	-1.240454
14	1	0	-3.211001	-1.974169	0.060679
15	1	0	-0.749557	-2.259165	0.020316
16	1	0	-0.268517	2.097057	0.056979
17	1	0	-2.733752	2.357069	-0.018465
18	1	0	1.389031	-1.199577	0.104155
19	1	0	1.474507	1.805585	0.194112
20	1	0	3.359593	1.455653	1.816807
21	1	0	4.252888	-1.006829	2.003291
22	1	0	4.619892	-2.010944	-0.463312
23	1	0	3.348756	1.684460	-1.530157
24	8	0	-4.402010	0.463248	-0.081347
25	6	0	-5.349492	0.618623	0.017620
26	1	0	-6.217726	0.261950	0.543287
27	1	0	-4.966343	-1.556991	0.409607
28	1	0	-5.607132	0.768122	1.071194

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.522068
 2 imaginary frequencies (negative Signs) -822.8505 -63.3180

ANEXO R. Coordenadas cartesianas (Å), energías (hartree) y frecuencias vibracionales imaginarias (cm⁻¹) de las estructuras optimizadas para los estados de transición [TS₃₁], al nivel semiempírico PM3.

Complejo activado [TS31], R = Bi

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-2.380689	0.102736	0.018265
2	6	0	-1.989345	1.376598	0.425768
3	6	0	-0.643721	1.707681	0.383635
4	6	0	0.315622	0.743929	0.076960
5	6	0	-0.134773	0.558160	0.477322
6	6	0	-1.485108	0.867005	0.428430
7	7	0	1.636376	1.037728	0.145608
8	6	0	3.107025	-0.013888	1.002601
9	6	0	4.225544	0.800794	0.720083
10	6	0	3.042984	-1.257148	0.309442
11	6	0	3.952928	-1.520893	-0.703316
12	6	0	4.950533	-0.586978	-0.977947
13	8	0	5.082769	0.533186	0.263562
14	1	0	-2.745435	2.093116	-0.769932
15	1	0	-0.317753	2.707362	-0.699561
16	1	0	0.593332	-1.314085	0.812911
17	1	0	-1.859915	-4.852115	0.731543
18	1	0	1.886478	1.950063	0.148854
19	1	0	2.605902	0.097621	1.982478
20	1	0	2.251078	-1.977247	0.577415
21	1	0	3.912989	-2.454441	-1.280509
22	1	0	5.732710	-0.644396	-1.745403
23	1	0	4.536051	1.710057	1.250138
24	35	0	-4.185092	-0.326043	-0.075898

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.549377

1 imaginary frequencies (negative Signs) -567.4265

Complejo activado [TS31], R = Cl

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.141583	0.070820	-0.053947
2	6	0	-2.750940	1.228670	0.436025
3	6	0	-1.421173	1.598429	0.389673
4	6	0	0.426858	0.661403	0.050763
5	6	0	-0.843356	0.659456	0.425291
6	6	0	-2.178503	1.4007498	0.372662
7	7	0	0.881875	0.991980	0.122261
8	6	0	2.371966	-0.007587	1.000833
9	6	0	3.466272	0.851950	0.755023
10	6	0	2.367048	-1.239577	0.288236
11	6	0	3.305340	-1.454444	-0.709489
12	6	0	4.275200	-0.481718	-0.947844
13	8	0	4.354509	0.628389	0.216976
14	1	0	-3.515857	1.942158	-0.769041
15	1	0	-1.128380	2.613804	-0.688204
16	1	0	-0.093000	-4.400437	0.745567
17	1	0	-2.503604	2.015169	0.661245
18	1	0	1.104208	1.916779	0.155986
19	1	0	1.846079	0.072259	1.970727
20	1	0	1.594871	-1.991160	0.526657
21	1	0	3.309644	-2.378795	-1.302634
22	1	0	5.072977	-0.501657	-1.701302
23	1	0	3.736509	1.760498	1.306734
24	17	0	-4.739596	-0.500315	0.108751

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.524121

2 imaginary frequencies (negative Signs) -629.3625 -52.8007

Complejo activado [TS31], R = F

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.536487	0.236437	-0.088872
2	6	0	-3.195954	1.087532	0.455862
3	6	0	-1.876240	1.491823	0.392443
4	6	0	0.857155	0.580757	0.043592
5	6	0	-1.228955	0.757530	0.399664
6	6	0	-2.549714	-1.157684	0.336334
7	7	0	0.441199	0.954481	0.127876
8	6	0	1.950134	0.001906	0.997341
9	6	0	3.018319	0.901827	0.773835
10	6	0	1.999325	-1.222883	0.272209
11	6	0	2.955793	-1.393239	-0.716348
12	6	0	3.893200	-0.383862	-0.933463
13	8	0	3.924977	0.720312	0.189771
14	1	0	-3.979275	1.782585	-0.786080
15	1	0	-1.612514	2.519733	-0.675984
16	1	0	-0.454161	-1.475481	0.715410
17	1	0	-2.839351	-2.180191	0.611221
18	1	0	0.636258	1.888655	0.139201
19	1	0	1.420482	0.046495	1.967868
20	1	0	1.254577	-2.005841	0.496020
21	1	0	3.000975	-2.311056	-1.317997
22	1	0	4.700059	-0.367679	-1.677348
23	1	0	3.252078	1.811157	1.340755
24	9	0	-4.811214	0.625055	0.147506

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.470765

1 imaginary frequencies (negative Signs) -567.4718

Complejo activado [TS31], R = H

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.945996	0.482118	-0.147340
2	6	0	3.656946	-0.847961	0.488017
3	6	0	2.360729	-1.330055	0.410438
4	6	0	1.301703	-0.467352	0.023255
5	6	0	1.612809	0.890248	0.357657
6	6	0	2.919034	1.341817	0.271113
7	7	0	0.022874	-0.903493	0.125487
8	6	0	-1.529351	-0.006242	1.005026
9	6	0	-2.544449	0.957085	0.800365
10	6	0	-1.636072	1.203727	0.263073
11	6	0	-2.605352	1.317014	-0.721547
12	6	0	-3.497212	0.263588	-0.918328
13	8	0	-3.474092	0.830445	-0.159989
14	1	0	4.976672	0.851067	0.209509
15	1	0	4.466785	-1.510643	-0.817370
16	1	0	2.149222	-2.373555	-0.678517
17	1	0	0.810138	1.576048	0.673321
18	1	0	3.156228	2.380607	0.530808
19	1	0	-0.126441	-1.849797	-0.127446
20	1	0	-0.983441	0.018169	1.967075
21	1	0	-0.922958	2.020606	0.468767
22	1	0	-2.694530	2.222749	-1.336348
23	1	0	-4.306670	0.200334	-1.656804
24	1	0	-2.741070	-4.870140	1.378602

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.543436

1 imaginary frequencies (negative Signs) -575.0858

Complejo activado [TS31], R = Me

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	3.606327	0.143790	-0.075314
2	6	0	3.150416	-1.132578	0.465240
3	6	0	1.806904	-1.450685	0.414015
4	6	0	0.853163	-0.478993	0.037761
5	6	0	1.327187	0.815496	0.428285
6	6	0	2.677140	1.106719	0.367982
7	7	0	0.469079	0.754161	0.101708
8	6	0	-1.953467	0.344749	0.894703
9	6	0	-2.942744	0.650830	1.053888
10	6	0	-2.184974	1.304878	-0.129210
11	6	0	-3.231575	1.109039	-0.109208
12	6	0	-4.079486	0.017848	-0.841282
13	8	0	-3.943612	0.819080	0.185564
14	1	0	3.876725	-1.878796	-0.813022
15	1	0	1.472175	-2.450526	-0.720140
16	1	0	0.620419	1.579199	0.775713
17	1	0	3.036139	2.099704	0.668128
18	1	0	-0.723332	-4.671278	0.174625
19	1	0	-1.318016	0.601063	1.762873
20	1	0	-1.538828	2.190023	-0.208801
21	1	0	-3.416589	1.807063	-1.846883
22	1	0	-4.939230	0.270802	-4.459327
23	1	0	-3.035448	-4.371412	1.875579
24	6	0	5.050249	0.463988	0.119982
25	1	0	5.528612	0.175313	0.827548
26	1	0	5.564694	-0.075855	-0.926678
27	1	0	5.230299	1.537533	0.267045

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.553844

1 imaginary frequencies (negative Signs) -568.3139

Complejo activado [TS31], R = MeO

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	6	0	-3.089254	0.255614	0.017218
2	6	0	-2.758451	1.069363	0.348448
3	6	0	-1.443395	-1.486721	0.306228
4	6	0	0.405294	0.588611	-0.108782
5	6	0	0.761584	0.754377	0.465542
6	6	0	-2.074436	1.164853	0.422230
7	7	0	0.888825	-0.972738	0.174994
8	6	0	2.455634	0.006662	-1.004737
9	6	0	3.504191	0.896269	0.734580
10	6	0	2.464113	1.224739	0.269009
11	6	0	3.375219	1.389541	0.764262
12	6	0	4.300468	0.379398	1.018339
13	8	0	4.363382	-0.722982	0.269286
14	1	0	-3.538869	-1.773356	0.665930
15	1	0	-1.195515	-2.517980	0.590699
16	1	0	0.024816	1.465015	0.767593
17	1	0	-2.344163	2.192823	-0.699093
18	1	0	1.065680	-1.911312	0.088755
19	1	0	1.944895	-0.047309	-1.983630
20	1	0	1.723009	2.003499	0.517035
21	1	0	3.389945	2.302483	1.374501
22	1	0	5.072845	0.355746	1.797369
23	1	0	3.753267	-1.811276	-1.286429
24	8	0	-4.341923	0.790822	-0.022705
25	6	0	-5.423338	0.030856	0.359169
26	1	0	-6.271882	0.651436	0.253727
27	1	0	-5.543958	0.891277	0.308568
28	1	0	-5.336749	0.369903	1.397578

Sum of electronic and zero-point Energies= 0.512351

1 imaginary frequencies (negative Signs) -3577.9188