

MECANISMOS DE REACCIÓN PARA LA ISOMERIZACIÓN Y  
FRAGMENTACIÓN DE LOS IONES DE ALQUILFURANOS Y 4*H*-PIRANOS EN  
FASE GASEOSA A PARTIR DE CÁLCULOS TEÓRICOS

WILMER ESTEBAN VALLEJO NARVÁEZ

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE QUIMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2010

MECANISMOS DE REACCIÓN PARA LA ISOMERIZACIÓN Y  
FRAGMENTACIÓN DE LOS IONES DE ALQUILFURANOS Y 4H-PIRANOS EN  
FASE GASEOSA A PARTIR DE CÁLCULOS TEÓRICOS

WILMER ESTEBAN VALLEJO NARVÁEZ

Trabajo de grado presentado al comité curricular y de investigaciones del  
Departamento de Química como requisito parcial para optar al título de Químico

Director  
EDUARDO A. SOLANO ESPINOZA  
QUÍMICO, M. SC.

UNIVERSIDAD DE NARIÑO  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE QUIMICA  
SAN JUAN DE PASTO  
2010

Las ideas y conclusiones aportadas por el presente trabajo de grado, son de responsabilidad exclusiva del autor.

Artículo 1° del acuerdo No. 324 del 11 de octubre de 1996, emanado del Honorable Consejo Directivo de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación:

---

---

---

---

---

---

Director

---

Jurado

---

Jurado

San Juan de Pasto, Mayo de 2010.

## AGRADECIMIENTOS

Al profesor Eduardo Solano por la dirección del trabajo de grado, la orientación y constante motivación en el transcurso de esta investigación, pero además, por enseñarme que a pesar de las adversidades se pueden lograr grandes cosas.

A mis padres y a toda mi familia por su gran apoyo.

A **Dios** por hacer todo esto posible.

A todos mis compañeros por su amistad incondicional.

A los jurados por sus sugerencias, orientaciones y colaboración.

A la VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIONES POSGRADOS Y RELACIONES INTERNACIONALES (VIPRI de la Universidad de Nariño) por el financiamiento del presente trabajo de grado.

Al Grupo de Investigación en Productos de Importancia Biológica GIPIB y al profesor Carlos Córdoba por hacer posible la creación del Laboratorio de Química Teórica de la Universidad de Nariño.

Wilmer Esteban Vallejo Narváz

## RESUMEN

Se estudiaron mediante métodos de química computacional los procesos de fragmentación reportados como mayoritarios, y algunos de los minoritarios, en los espectros de masas de iones metaestables de cuatro compuestos isómeros  $C_5H_6O$  (2- y 3-metilfurano, *E*-2,4-pentadienal y 4*H*-pirano) y tres análogos metilados  $C_6H_8O$  (2-etilfurano, 3-metil-4*H*-pirano y 4-metil-4*H*-pirano). La principal fragmentación metaestable de todos los iones isómeros  $[C_5H_6O]^+$  conduce a  $[M - H]^+$  ( $m/z$  81). En menor grado los iones moleculares pueden perder 28 unidades de masa (probablemente monóxido de carbono). En el caso de los análogos metilados, sus iones metaestables pueden perder el radical metilo o un átomo de hidrógeno. El primero es el proceso mayoritario en los espectros de 2-etilfurano y 4-metil-4*H*-pirano, para dar un ion  $m/z$  81; mientras que el segundo domina el espectro de 3-metil-4*H*-pirano, originando un ion  $m/z$  95. En este trabajo se modelaron diversos mecanismos de reacción posibles para la pérdida de hidrógeno atómico en todos los casos, pérdida del radical metilo en los iones isómeros  $[C_6H_8O]^+$  y la descarbonilación del ion molecular de 2,4-pentadienal.

De acuerdo con los cálculos teóricos llevados a cabo en este trabajo, los iones moleculares metaestables de los piranos (4*H*-pirano y 3- y 4-metil-4*H*-pirano) experimentan una disociación directa antes de que cualquier proceso de reorganización estructural pueda tener lugar, siendo la posición 4 del anillo, el sitio preferido para la ruptura del enlace. De esta manera, el ion de 4*H*-pirano produce el ion-fragmento aromático pirilio  $[C_5H_5O]^+$  ( $m/z$  81) mediante la eliminación de  $H^\bullet$ . Este producto de fragmentación es también el preferido por el ion molecular de 4-metil-4*H*-pirano, en cuyo caso, la pérdida del radical  $CH_3^\bullet$  es más rápida y genera productos más estables que la eliminación de  $H^\bullet$ . Entre tanto, cuando el grupo metilo se encuentra en la posición 3 del anillo (ion molecular de 3-metil-4*H*-pirano), la desmetilación requiere transposiciones que son lentas en comparación con la disociación del enlace C–H de la posición 4, en consecuencia, el producto preferido es el ion-fragmento 3-metilpirilio  $[C_6H_7O]^+$ . En contraste, el proceso cinéticamente más relevante en los iones moleculares metaestables de los alquifuranos estudiados (los dos metilfuranos y el 2-etilfurano) y de *E*-2,4-pentadienal consiste en una isomerización a especies iónicas del tipo pirano, las cuales a su vez eliminan un átomo de hidrógeno, o, en el caso del isómero generado a partir de 2-etilfurano, un radical metilo, para producir el ion-fragmento pirilio  $[C_5H_5O]^+$ . Todos los resultados obtenidos concuerdan con la información experimental, evidenciando el potencial que posee la química computacional para explicar y fortalecer el entendimiento de los procesos químicos que se llevan a cabo en el laboratorio. A través de este estudio se logró dar explicación a una serie de fenómenos observados mediante espectrometría de masas, los cuales permanecieron sin descifrar durante más de veinte años.

## ABSTRACT

Were studied by computational chemistry methods the fragmentation processes reported as major, and some of the minority in the mass spectra of metastable ions of four compounds isomers  $C_5H_6O$  (2- and 3-methylfuran, *E*-2,4-pentadienal and 4*H*-pyran) and three methylated analogues  $C_6H_8O$  (2-ethylfuran, 3-methyl-4*H*-pyran and 4-methyl-4*H*-pyran). The main fragmentation of all metastable isomers ions  $[C_5H_6O]^{+}$  leads to  $[M - H]^+$  ( $m/z$  81). To a lesser extent the molecular ions can lose 28 mass units (probably carbon monoxide). In the case of methylated analogues, their metastable ions can lose methyl radical or hydrogen atom. The first is the majority in the spectra of 2-ethylfuran and 4-methyl-4*H*-pyran to give an ion  $m/z$  81, while the latter dominates the spectrum of 3-methyl-4*H*-pyran resulting in an ion  $m/z$  95. In this study were modeled several possible reaction mechanisms for the loss of atomic hydrogen in all cases, the loss of methyl radical of isomers ions  $[C_6H_8O]^{+}$  and decarbonylation of the molecular ion of 2,4-pentadienal.

According to theoretical calculations performed in this work, the metastable molecular ions of pyrans (4*H*-pyran and 3- and 4-methyl-4*H*-pyran), they experience a direct dissociation at 4-position of the ring before that any structural reorganization can take place. Thus, the 4*H*-pyran ion produces the aromatic fragment ion pirilio  $[C_5H_5O]^+$  ( $m/z$  81) by eliminating  $H^\bullet$ . This product of fragmentation is also generated by the molecular ion of 4-methyl-4*H*-pyran, in this case, the loss of radical  $CH_3^\bullet$  is faster and generates more stable products that elimination of  $H^\bullet$ . Meanwhile, when the methyl group is in 3-position of the ring (molecular ion of 3-methyl-4*H*-pyran), the loss  $CH_3^\bullet$  required transpositions that are slow compared with the dissociation of the C-H in 4-position, therefore, the preferred product is the ion-fragment 3-metilpirilio  $[C_6H_7O]^+$ . In contrast, the kinetically most relevant process in the metastable molecular ions of alkylfurans studied (2, 3-methylfuran and 2-ethylfuran) and *E*-2,4-pentadienal it consists of an isomerization to ionic species of the pyran type, which in while eliminating a hydrogen atom or, in the case of the isomer generated from 2-ethylfuran, a methyl radical to produce the fragment ion pirilio  $[C_5H_5O]^+$ . All results are in agreement with the experimental data, demonstrating the potential of computational chemistry to explain and strengthen understanding of the chemical processes that take place in the laboratory. Through this study provide an explanation to a series of results obtained by mass spectrometry, which remained without decoding for over twenty years.

## TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
OBJETIVOS	20
1. MARCO REFERENCIAL	21
1.1 MARCO TEÓRICO	21
1.1.1 Superficies de energía potencial	21
1.1.2 Cinética y dinámica de reacciones unimoleculares	28
1.1.3 Espectrometría de masas	35
1.1.4 Química computacional	41
1.2 ESTADO DEL ARTE	48
1.2.1 Compuestos objeto de investigación	48
1.2.1 Espectrometría de masas de metilfuranos, 2-etilfurano, 4 <i>H</i> -piranos, 3- y 4-metil-4 <i>H</i> -pirano y <i>E</i> -2,4-pentadienal	50
2. METODOLOGÍA	55
2.1 SOFTWARE Y ESTACIÓN DE TRABAJO	55
2.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL	55
2.3 CONSTRUCCIÓN DE LOS PERFILES DE ENERGÍA	56
2.4 CÁLCULOS DE COEFICIENTES DE VELOCIDAD Y TRATAMIENTOS CINÉTICOS	57
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
3.1 QUÍMICA DE IONES [C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O] <sup>+</sup> DE METILFURANOS, 4 <i>H</i> -PIRANO Y <i>E</i> -2,4-PENTADIENAL EN FASE GASEOSA	59

3.1.1	Isomerización vs disociación de los iones moleculares de metilfuranos	59
3.1.2	Disociación de los iones pirano	66
3.1.3	El ion molecular de <i>E</i> -2,4-pentadienal y sus conformeros	68
3.1.4	Aproximación de equilibrio rápido sobre la mezcla de confórmeros del ion molecular de <i>E</i> -2,4-pentadienal	73
3.1.5	Tratamiento cinético del ion molecular de <i>E</i> -2,4-pentadienaL	75
3.1.6	Rutas de descomposicion del ion molecular de E-2,4-pentaidenal: Disociación diecta de C-H, descarbonilación y ciclación	77
3.2	QUÍMICA DE LOS IONES [C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O] <sup>+</sup> * DE 2-ETILFURANO, 3-METIL-4 <i>H</i> -PIRANO Y 4-METIL-4 <i>H</i> -PIRANO EN FASE GASEOSA	84
3.2.1	Isomerización y fragmentación del ion molecular de 2-etilfurano	87
3.2.2	Disociación de los iones de 4-metil-4 <i>H</i> -pirano y 3-metil-4 <i>H</i> -pirano	91
4.	CONCLUSIONES	98
5.	RECOMENDACIONES	99
	REFERENCIAS	100
	ANEXOS	108

## LISTA DE ACRÓNIMOS

- B. Analizador de sector magnético
- BE. Equipo de doble enfoque con geometría inversa
- B3LYP. Becke 3 Term, Lee Yang, Parr (Un método híbrido DFT)
- CAD. Collisional-activation dissociation (Disociación activada por colisiones)
- CID. Collision-induced Dissociation (Disociación inducida por colisiones)
- DFT. Density Functional Theory (Teoría de los funcionales de la densidad)
- EB. Equipo de doble enfoque con geometría directa
- EI. Electron impact (Método de ionización por impacto de electrones)
- E o ESA. Analizador electrostático
- HF. Hartree Fock (Método de cálculo en química computacional)
- IR. Espectroscopia infrarroja
- IRC. Intrinsic Reaction Coordinate (Coordenada intrínseca de reacción)
- KER. kinetic energy release (Energía cinética liberada)
- LDA. Local density approximation (Aproximación de densidad local)
- MS. Espectrometría de masas
- MS/MS. Espectrometría de masas tándem
- MIKE. Mass-analysed Ion Kinetic Energy
- m/z*. Relación masa – carga
- PES. Potential Energy Surface (Superficie de energía potencial)
- Q. Analizador de Cuadrupolo
- QET. Quasi-Equilibrium *Theory* (*Teoría de Cuasiequilibrio*)
- RRK. Teoría Rice, Ramsperger y Kassel
- RRKM. Teoría Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus
- TOF. *Time of flight* (*Analizador de tiempo de vuelo*)
- SP. Single Point
- ZPVE. Zero-Point Vibrational Energy (Energía vibracional del punto cero)

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Configuración de un mínimo global de un trímero de agua. (Tomado de KOCH, W., Y HOLTHAUSEN, M., 2000).	22
Figura 2. Representación esquemática de una reacción de disociación.	23
Figura 3. Diagrama que representa una reacción química en función de la energía de las especies involucradas vs el camino de reacción.	24
Figura 4. Perfil de energía de una reacción. $E_0$ es la energía crítica, la cual representa la barrera cinética que deben superar los reactivos para generar los productos.	25
Figura 5. Superficie de energía potencial. (Adaptado de SIMONS, J., 2003).	26
Figura 6. Representación esquemática de los parámetros más relevantes de la teoría RRKM. (Tomado de FUENO, T., 1999).	31
Figura 7. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para dos procesos de reacción unimoleculares vs la energía interna de la especie reactante.	32
Figura 8. Esquema general de un espectrómetro de masas. (Adaptado de GROSS, J., 2004).	36
Figura 9. Representación de un equipo de espectrometría de masas tándem. (Tomada de DASS, C., 2007).	37
Figura 10. Principio básico de la espectrometría de masa tándem. (Adaptada de DASS, C., 2007).	38
Figura 11. Definición de $E_{0r}$ y origen de KER. (Tomada de GROSS, J., 2004).	41
Figura 12. Estructura del furano, 2-metilfurano, 3-metilfurano y 2-etilfurano.	48
Figura 13. Estructura de E-2,4-pentadienal.	49
Figura 14. Estructura del 4 <i>H</i> -pirano, 3-metil-4 <i>H</i> -pirano y 3-metilfurano-4 <i>H</i> -pirano.	50
Figura 15. Compuestos objeto de estudio que producen los iones fragmento $m/z$ 81, 54, 95 y 81 en las disociaciones metaestables. (Tomada de SPILKER Y GRÜTZMACHER, 1986).	51
Figura 16. Compuestos deuterados analizados por espectrometría de masas MIKE. (Tomado de SPILKER Y GRÜTZMACHER, 1986).	53
Figura 17. Perfil de energía para los diversos procesos de isomerización de los iones moleculares de 2-, 3-metilfurano, 4 <i>H</i> -pirano y E-2,4-pentadienal $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ y sus fragmentaciones hacia $[C_5H_5O]^+$ .	60
Figura 18. Perfil de energía para los algunos posibles procesos de transposición 1,2 de H a partir de los iones moleculares de 2- y 3-metilfurano $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ .	61

Figura 19. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para algunos procesos unimoleculares vs la energía interna de algunos iones expuestos en la Figuras 17 y 18 (continúa en la siguiente página (64)).	62
Figura 20. Estructuras de equilibrio de los iones moleculares de metilfuranos y 4H- pirano $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ , sus isómeros e iones fragmento $[C_5H_5O]^+$ obtenidos al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d,p).	64
Figura 21. Perfil de energía para algunos procesos de isomerización del ion molecular de E-2,4-pentadienal, $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ y sus fragmentaciones hacia $[C_4H_6]^{+\bullet}$ .	69
Figura 22. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para todas las etapas de reacción individuales del ion molecular de E-2,4-pentadienal vs la energía interna del ion 8.	70
Figura 23. Perfil de energía para los procesos de isomerización menos probables de los iones moleculares de E-2,4-pentadienal $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ y sus fragmentaciones hacia $[C_4H_6]^{+\bullet}$ .	71
Figura 24. Geometrías de equilibrio de los iones moleculares de E-2,4-pentadienal (4) $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ , algunos de sus isómeros e iones fragmento $[C_5H_5O]^+$ y $[C_4H_6]^{+\bullet}$ obtenidos al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d,p).	72
Figura 25. Aproximación de equilibrio rápido aplicada a los conformeros 4, 8, 9 y 10 de E-2,4-pentadienal. (a) Constantes de equilibrio microcanónicas. (b) Concentración relativa de los isómeros 4-10 como una función de la energía interna del ion 8.	75
Figura 26. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para la descomposición total del los iones moleculares de E-2,4-pentadienal vs la energía interna del ion 8. Tres canales competitivos de reacción han sido identificados: Perdida de $H^\bullet$ , perdida de CO y la isomerización <i>cis-trans</i> .	76
Figura 27. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para las etapas de reacción individuales de los principales canales para la perdida de CO vs la energía interna del ion 8.	79
Figura 28. Configuraciones del 1,3-butadieno. (Tomado de Ege. 1997).	80
Figura 29. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para las etapas de reacción individuales en los canales de ciclación vs la energía interna del ion 8.	82
Figura 30. Perfil de energía para los procesos de isomerización de los iones moleculares de 2-etilfirano, 3-metil-4H-pirano y 4-metil-4H-pirano $[C_6H_8O]^{+\bullet}$ y sus fragmentaciones hacia $[C_5H_5O]^+$ y $[C_6H_7O]^+$ .	85
Figura 31. Perfil de energía para los otros procesos de isomerización menos probables de los iones moleculares de 2-etilfirano, 3-metil-4H-pirano y 4-metil-4H-pirano $[C_6H_8O]^{+\bullet}$ .	86
Figura 32. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , de todas las etapas de descomposición del los iones moleculares de 2-etilfirano vs la energía interna del ion 5. Cuatro canales competitivos de reacción han sido identificados (Esquema 7).	88

Figura 33. Geometrías optimizadas de equilibrio de los iones moleculares $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^+$ de 2-etilfurano (5), 3-metil-4 <i>H</i> -pirano (6), 4-metil-4 <i>H</i> -pirano (7) y algunos de sus isómeros e iones fragmento $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}]^+$ obtenidas al nivel de teoría UB3LYP/6-31G (d,p).	89
Figura 34. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción más importantes vs la energía interna del ion 5.	90
Figura 35. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción del ion 4-metil-4 <i>H</i> -pirano (7) vs la energía interna del ion 7.	92
Figura 36. Coeficientes microcanónicos de velocidad, $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción del ion 3-metil-4 <i>H</i> -pirano (6) vs la energía interna del ion 6.	94

## LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Representación esquemática de una reacción que posee más de una etapa elemental, en el cual se muestra cada etapa con su correspondiente coeficiente de velocidad $k$ .	33
Esquema 2. Reacciones de fragmentación que se llevan a cabo en espectrometría de masas.	36
Esquema 3. Isomerización de los iones de metilfuranos (1 y 2) a iones pirano (3 y 4), antes de la fragmentación propuesta por Spilker y Grützmacher. (Basado en SPILKER Y GRÜTZMACHER, 1986).	53
Esquema 4. Mecanismo de reacción para las isomerizaciones en fase gaseosa de los iones moleculares de metilfuranos y 4 <i>H</i> -pirano vía a la formación del ion pirilio en el rango cinético metaestable, basado en cálculos DFT/RRKM.	68
Esquema 5. Algunas etapas de reacción individuales para la isomerización del ion molecular de <i>E</i> -2,4-pentadienal. (a) Aproximación de equilibrio rápido para los iones <i>E</i> -2,4-pentadienal. (b) Los canales más probables para la ciclación de <i>Z</i> -2,4-pentadienal.	74
Esquema 6. Mecanismo de reacción para la descomposición del ion molecular de <i>E</i> -2,4-pentadienal en el rango cinético metaestable (a bajas energías), basado en calculo DFT/RRKM.	83
Esquema 7. Canales de descomposición identificados para los iones moleculares de 2-etilfurano (5 y 41).	88
Esquema 8. Mecanismo de reacción para las descomposiciones metaestables de los iones moleculares de 2-etilfurano y 4-metil-4 <i>H</i> -pirano basado en cálculos DFT/ RRKM.	93
Esquema 9. Mecanismo de reacción para las descomposiciones metaestables de los iones moleculares de 3-metil-4 <i>H</i> -pirano basado en cálculos DFT/RRKM.	96
Esquema 10. Estructuras resonantes del catión pirilio. (Tomado de BALABAN Y COLABORADORES,1982).	96
Esquema 11. Deslocalización del radical en los iones moleculares piranicos.	97

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Espectro del ion $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$ , $m/z$ 81, obtenido mediante ionización por impacto de electrones (EI) a 70 eV y activación por colisiones con He. (Tomada de SPILKER Y GRÜTZMACHER, 1986).	52

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Tratamiento cinético para el ion molecular de <i>E</i> -2,4-pentadienal.	108
Anexo B. Geometrías optimizadas de equilibrio.	112
Anexo C. Degeneración de las reacciones ( $\sigma$ ) utilizadas para el cálculo de los coeficientes RRKM.	118
Anexo D. Publicaciones y ponencias realizadas a partir de esta tesis de grado.	119

## INTRODUCCIÓN

El 2-metilfurano constituye un insumo de interés en la química fina, en la síntesis de pesticidas, en la industria farmacéutica y cosmética, y puede prepararse mediante hidrogenación de furfural o a partir de azúcares y algunos aminoácidos. Sin embargo, los alquifuranos se consideran contaminantes atmosféricos, cuyas fuentes son principalmente antropogénicas y, en menor medida, biogénicas. Los incendios forestales, por ejemplo, son una fuente importante de estos compuestos, en particular, de 2-metilfurano, 2-etilfurano y 2,5-dimetilfurano. Entre tanto, la presencia de 3-metilfurano en la atmósfera se debe a procesos agrícolas y a emisiones directas procedentes de vegetales y de una especie de hongos, aunque también puede generarse como producto de la oxidación de otros compuestos orgánicos volátiles como el isopreno o el tolueno. La identificación y cuantificación de estas especies químicas puede resultar de interés para las ciencias del medio ambiente. Es ahí donde la espectrometría de masas juega un papel fundamental, puesto que, además de ser una técnica analítica instrumental sensible y selectiva, puede proporcionar información adicional con respecto a la química de los iones de estas moléculas en fase gaseosa, lo que a su vez podría contribuir al entendimiento de los procesos de contaminación que tienen lugar en la atmósfera.

De otro lado, aunque las fuentes y las aplicaciones de compuestos como el 2,4-pentadienal y el 4*H*-pirano pueden ser muy diferentes a las de sus isómeros metilfuranos, sus espectros de masas están íntimamente relacionados y pueden aportar información contundente acerca de la química de los iones de alquifuranos en fase gaseosa. El desarrollo de la presente investigación se centra en los iones de siete compuestos, a saber: los isómeros de fórmula  $C_5H_6O$ , 2- y 3-metilfurano, *E*-2,4-pentadienal y 4*H*-pirano; y tres de sus análogos metilados de fórmula  $C_6H_8O$ , 2-etilfurano, 3-metil-4*H*-pirano y 4-metil-4*H*-pirano. Se trata de estudiar por métodos teóricos las principales fragmentaciones metaestables de estos iones, las cuales ya habían sido reportadas desde el año 1986, pero sobre las cuales poco se había elaborado en cuanto a las explicaciones mecanísticas. El interés inicial del trabajo nació en la inquietud surgida en el hecho experimental de que estas especies químicas generan en su espectro de masas un ion-fragmento común  $[C_5H_5O]^+$  ( $m/z$  81), para el cual se habían aportado evidencias según las cuales su estructura molecular es idéntica, la de ion pirilio aromático, a pesar de su diferente procedencia.

Este trabajo se planteó con el objetivo de estudiar, mediante métodos de química teórica y computacional, los procesos que daban origen a  $[C_5H_5O]^+$  a partir de la isomerización y fragmentación de los iones moleculares de los siete compuestos  $C_5H_6O$  y  $C_6H_8O$ . Sin embargo, el curso de la investigación hizo necesario abordar también el estudio de otros procesos, tales como la disociación de hidrógeno atómico en los iones isómeros  $[C_6H_8O]^+$  y la descarbonilación del ion molecular de

2,4-pentadienal. Inicialmente, sólo se pretendía construir perfiles de las superficies de energía potencial (PES) a partir de cálculos de la teoría de los funcionales de densidad (DFT) para cada uno de los sistemas objeto de estudio, y juzgar la probabilidad de ocurrencia de una determinada reacción basándose exclusivamente en las alturas de las barreras cinéticas. Pero la interacción con los jurados de la revista internacional *Journal of Mass Spectrometry (JMS)*, de la editorial Wiley, a propósito de la publicación de la primera parte de esta tesis en octubre de 2009<sup>\*</sup>, aclaró el camino para incorporar en este trabajo la teoría más completa que explica las velocidades en reacciones unimoleculares, teoría de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus o RRKM. Así que, también se calcularon los coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , a partir de la teoría RRKM, lo cual permitió en gran medida definir con mayor certeza las rutas de fragmentación más viables y rápidas.

Y en ese continuo proceso de aprendizaje que significó el desarrollo de esta tesis de grado, apareció un tercer componente adicional el cual no había sido explícitamente contemplado en la formulación original del proyecto: el modelaje de la cinética de las fragmentaciones metaestables del ion molecular del *E*-2,4-pentadienal. Las características de la PES para este ion molecular permitieron aplicar las aproximaciones de equilibrio rápido y etapa limitante de la velocidad para simplificar el complejo esquema cinético obtenido de los cálculos DFT/RRKM. Esta segunda parte de la tesis será publicada en el volumen 45 de la misma revista especializada (*JMS*).

La correspondencia entre los resultados teóricos obtenidos en este trabajo y los resultados experimentales obtenidos por espectrometría de masas de iones metaestables es contundente. En todos los casos, los iones-fragmento de mayor abundancia en los espectros de masas corresponden a los procesos teóricamente más rápidos en la ventana de observación cinética metaestable. El pico que presenta mayor abundancia en el espectro de masas de cada uno de los iones moleculares objeto de estudio, es el pico  $m/z$  81 tal como lo respaldan los cálculos teóricos obtenidos en este trabajo, siendo la única excepción el ion molecular de 3-metil-4*H*-pirano cuyo pico más abundante en el espectro de masas es  $m/z$  95, que también es consistente con el estudio teórico realizado.

Finalmente, en términos generales, el modelo obtenido para la química de los iones metilfurano y 4*H*-pirano en fase gaseosa puede extenderse a sistemas más grandes como el 2-etilfurano y los 4*H*-pirano metilados en las posiciones 3 ó 4, como se confirmó en este trabajo. Mientras la tendencia en los iones pirano es hacia la disociación directa, bien sea de un átomo de hidrógeno o de un radical metilo; los procesos preferidos por los iones alquifurano y 2,4-pentadienal consisten en la isomerización a iones del tipo pirano y su posterior fragmentación.

---

<sup>\*</sup> *J. Mass Spectrom.*, 2009, 44, 1452-1458 (<http://dx.doi.org/10.1002/jms.1629>).

Este modelo también puede ser consistente con otras observaciones experimentales basadas en marcación isotópica con deuterio en las posiciones 2 y 5 del 4*H*-pirano y en el grupo metilo de 2- y 3-metilfurano. (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986).

La validez universal de los métodos utilizados y los resultados obtenidos en este trabajo de grado se sustenta en el hecho de que éste ha dado origen a dos publicaciones científicas internacionales en una de las mejores revistas del mundo en el campo de la espectrometría de masas: *Journal of Mass Spectrometry*, la cual, además está reconocida por Colciencias en la máxima categoría, A1.

## OBJETIVOS

### Objetivo general

Estudiar los procesos que dan origen al ión  $[C_5H_5O]^+$  a partir de la isomerización y fragmentación de los iones moleculares de alquifuranos, 4*H*-piranos y el pentadienal en fase gaseosa, mediante el uso de la química computacional.

### Objetivos específicos

- Modelar el sistema de reacciones paralelas y consecutivas de los iones moleculares de alquifuranos, 4*H*-piranos y pentadienal, a través de los cuales se origina el ion  $[C_5H_5O]^+$ , mediante un método DFT.
- Construir un perfil de energía potencial para la isomerización y fragmentación de los iones de alquifuranos, 4*H*-piranos y pentadienal en fase gaseosa.
- Comparar los resultados con la información experimental y proponer los diferentes mecanismos de reacción.

## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1 MARCO TEÓRICO

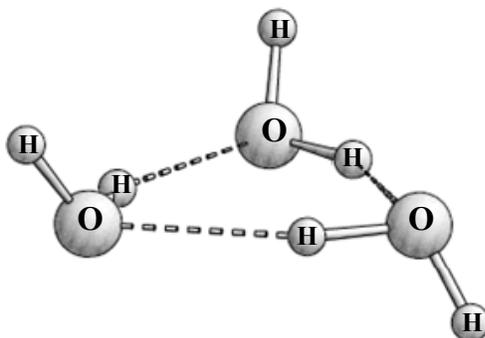
#### 1.1.1 Superficies de energía potencial.

1.1.1.1 Las moléculas y su representación espacial. (SIMONS, J., 2003; KOCH, W., HOLTHAUSEN, M., 2000). Desde la teoría atómica de Dalton se ha intentado utilizar representaciones espaciales de los objetos y los procesos químicos. En analogía con la física newtoniana, se trató de representar la complejidad de los sistemas químicos mediante modelos en los que moléculas y átomos se organizan y reorganizan en el espacio, actuando de un modo semejante al de los cuerpos celestes, las bolas de una mesa de billar o quizás mejor, como sistemas de esferas unidas mediante resortes que se rompen y recomponen para originar nuevas uniones o “enlaces”. Si bien las fuerzas que permiten la formación y rompimiento de enlaces químicos se mantuvieron en un terreno inaccesible a la mecánica clásica, la representación espacial de la química como un problema mecánico permaneció y evolucionó en la forma de conceptos como el de estructura molecular. Los “anillos” bencénicos, los carbonos tetraédricos y los esqueletos de esferas y varillas para representar sustancias químicas surgieron en el siglo XIX y se consolidaron como modelos químicos mucho antes de la aparición de la química cuántica computacional.

En el marco de la teoría cuántica moderna, es claro que los armazones de bolas y varillas (ejemplo Figura 1) o los de esferas y resortes no constituyen una descripción realista de las moléculas, ampliada a escala macroscópica. La teoría cuántica describe al mundo electrónico y molecular en términos de probabilidades en lugar de trayectorias definidas, funciones de onda en lugar de estados con posiciones y velocidades perfectamente conocidas, y propiedades físicas promedio cuya dispersión está sujeta a ciertas restricciones (relaciones de “incertidumbre”) en lugar de cantidades físicas que pueden conocerse con absoluta independencia de las demás. Por tanto, en rigor resultaría incorrecto como “visión” de las moléculas o las reacciones químicas, la ubicación de los átomos en posiciones espaciales bien definidas o pensar en ellos como esferas o puntos que se organizan y se mueven en el espacio de modo semejante a como lo hacen, por ejemplo, las bolas de billar.

Sin embargo, en la actualidad, la generalidad de los químicos desarrolla sus apreciaciones e interpretaciones del mundo molecular basándose en algún tipo de *modelo*, mediante el cual se pretende representar una realidad en términos de objetos con los que estamos familiarizados en el mundo macroscópico. De esta manera, resulta válido utilizar representaciones al estilo de la Figura 1 como modelo, no como una realidad del mundo microscópico.

Figura 1. Configuración de un mínimo global de un trímero de agua. (Tomado de KOCH, W., Y HOLTHAUSEN, M., 2000).

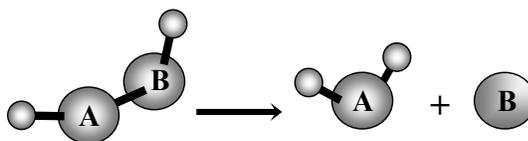


Incluso muchos químicos teóricos recurren al uso de herramientas para construir “geometrías” moleculares, programas para dibujar complejas estructuras de esferas y varillas (lo que muchos identifican erróneamente como las moléculas) y, sobre todo, de algoritmos sofisticados para el cálculo cuántico de propiedades que requieren como datos de entrada las coordenadas espaciales de las moléculas y el número de electrones. Esta práctica encuentra su fundamento en la aproximación fundamental sobre la que se basan todas las teorías cuánticas de estructura molecular, mediante la cual sólo ciertas partes de la molécula, los electrones, se tratan adecuadamente a partir la mecánica cuántica, mientras que el resto, los núcleos, se trata en cierta medida, y provisionalmente, como objetos clásicos. En este sentido, la separación de la parte nuclear por un lado y la parte electrónica por otro, para simplificar el estudio de los sistemas microscópicos, se la conoce como la *aproximación de Born-Oppenheimer* (FIELD, M., 2005), la cual manifiesta que al ser la masa de los núcleos mucho mayor que la de los electrones, su velocidad debería ser muy pequeña en relación con el movimiento de los electrones, por lo cual los núcleos “perciben” a los electrones como si éstos fueran una nube de carga, mientras que los electrones “sienten” a los núcleos como si estos estuvieran estáticos.

Sin embargo, hay que anotar que una vez se ha practicado la aproximación de Born-Oppenheimer, y luego de obtener las fuerzas electrónicas que mantienen unidos a los núcleos, estos también pueden ser tratados desde la mecánica cuántica para poder obtener resultados más confiables en cuanto a sus propiedades. De nuevo, la descripción, por ejemplo, del movimiento interno de los núcleos a través del uso de analogías con esferas y resortes, es apenas un intento por racionalizar los resultados matemáticamente objetivos, más no una realidad física.

1.1.1.2 La reacción química modelada mediante un rearrreglo geométrico. (FIELD, M., 2005). Dentro de este marco de representaciones geométricas de las moléculas, las reacciones químicas también se pueden modelar como una reorganización de su estructura espacial por interacción con otras moléculas o con alguna forma de energía. Sin embargo, una concepción más general de lo que es una reacción química, podría ser: las reacciones químicas son procesos en los que una o más sustancias se transforman en otra u otras con propiedades diferentes. Para que pueda existir una reacción química, debe haber sustancias que reaccionan y sustancias que se forman. Los cambios químicos alteran la estructura interna así como las propiedades de las sustancias reaccionantes. De forma esquemática, una reacción química se puede representar como en la Figura 2.

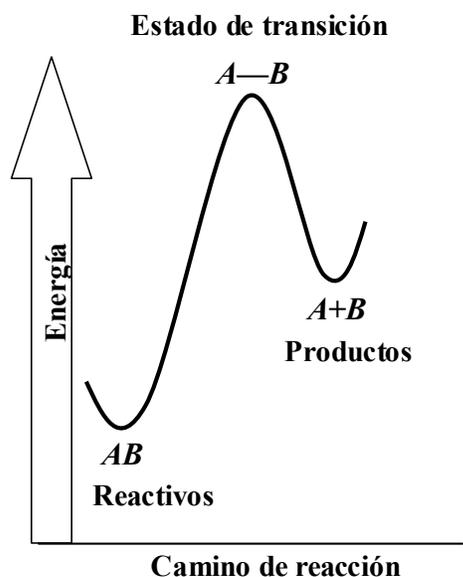
Figura 2. Representación esquemática de una reacción de disociación.



La reacción que se describe en la Figura 2 es una reorganización simultánea con una disociación, la cual podría representarse en cierto sentido clásico, mediante una trayectoria continua de movimiento de los átomos sobre el espacio de configuraciones moleculares. Por ejemplo: una isomerización *cis-trans* del eteno, corresponderá a una trayectoria de rotación alrededor del eje carbono-carbono en la cual, las posiciones de cada átomo de hidrógeno cambian continuamente a medida que se incrementa o disminuye el ángulo de rotación (diedro). Este tipo de reacciones se pueden representar en diagramas de energía vs camino de reacción como se explica a continuación.

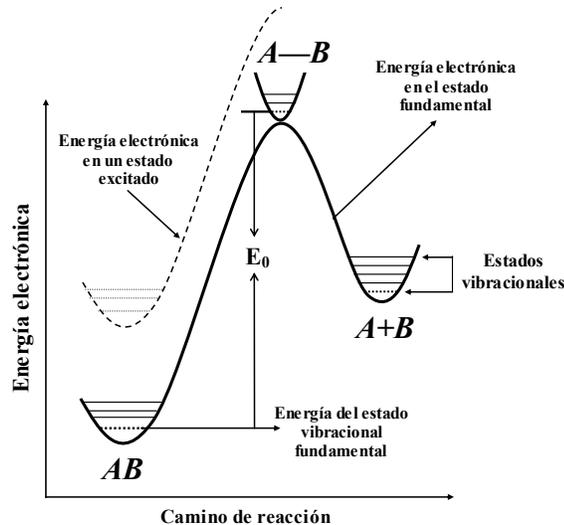
1.1.1.3 Perfiles de energía potencial. (FIELD, M., 2005; YOUNG, D., 2001). El diagrama que se observa en la Figura 3 es una representación gráfica en la cual se analizan los cambios energéticos que ocurren durante el transcurso de una reacción química. Según la teoría del estado de transición, una reacción transcurre a través de una especie transitoria que se encuentra en un máximo de energía, la cual se caracteriza por tener un tiempo de vida muy corto (del orden de los femtosegundos,  $10^{-15}$  segundos) y que conecta los reactivos con los productos, siendo la que determina la velocidad del proceso. A esta especie se la denomina estado de transición o complejo activado.

Figura 3. Diagrama que representa una reacción química en función de la energía de las especies involucradas vs el camino de reacción.



En este mismo sentido, un *perfil de energía potencial* se define como una representación esquemática más detallada de una reacción química, el cual, no solo tiene en cuenta el cambio de posición de los átomos durante el proceso de reacción, sino también, la energía potencial asociada a esos movimientos atómicos. En un perfil típico de una reacción elemental, es decir, una reacción que ocurre en una sola etapa (reactivo-estado de transición-producto), se reconocen dos puntos mínimos (configuraciones de mínima energía ó moléculas “estables” que corresponden a los productos y reactivos o intermediarios) y un máximo (configuración estacionaria inestable o estado de transición). Estos puntos mínimos y máximos, se caracterizan por poseer *energía electrónica* debida al movimiento e interacción de los electrones y a la repulsión entre los núcleos, *energía vibracional* producto de las vibraciones de las moléculas, movimientos análogos a los de un resorte que está sujeto a dos cuerpos: elongación, flexión y torsión de enlaces, *energía rotacional* debida a la rotación de la molécula en relación con los tres ejes de coordenadas cartesianas x, y, z y energía traslacional que es la energía cinética producida por el movimiento del centro de masa de la molécula. Sin embargo, como no se puede representar el movimiento en una grafica, la energía rotacional y traslacional no se tienen en cuenta en un perfil de energía potencial, el cual precisamente es de energía potencial porque tiene en cuenta solamente la posición, disposición y estado en el que se encuentra el sistema en un instante determinado, por cual solo estará constituido por la energía electrónica y vibracional. En consecuencia, el perfil de reacción puede ilustrarse como se hace en la Figura 4.

Figura 4. Perfil de energía de una reacción.  $E_0$  es la energía crítica, la cual representa la barrera cinética que deben sobrepasar los reactivos para generar los productos.



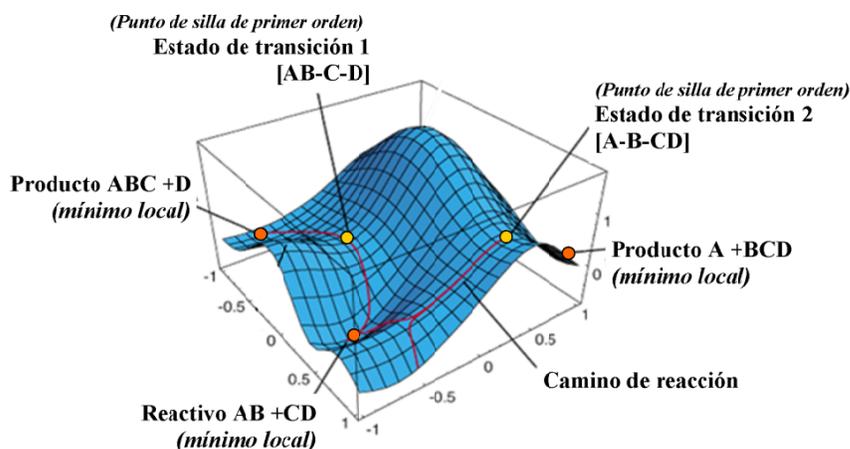
Como se puede observar en la Figura 4, el perfil de reacción está compuesto de diversos tipos de energía y estados para reactivo, productos y estado de transición, entre los cuales están: (1) el estado electrónico fundamental, representado mediante curvas continuas gruesas, (2) un estado electrónico excitado, representado mediante una curva punteada delgada, (3) el estado vibracional fundamental, señalado con una línea horizontal punteada para cada especie (la diferencia de energía entre los niveles correspondientes al estado vibracional fundamental y el estado electrónico fundamental se conoce como *energía vibracional en el punto cero*, cuyas siglas en inglés son *ZPVE*), (4) estados vibracionales excitados, los cuales se indican mediante líneas horizontales continuas sobre el estado electrónico fundamental (todos los niveles vibracionales del estado electrónico excitado se representan con líneas horizontales punteadas). Vale decir que el presente trabajo de grado trata sobre reacciones químicas de estados electrónicos fundamentales, pero excitados vibracionalmente. En este sentido, la suma de la energía electrónica y la energía vibracional en el estado de más baja energía da como resultado la energía del sistema en el estado fundamental (energía del sistema a una temperatura de 0 K).

Por otro lado, los perfiles de energía también se pueden definir como caras o cortes de las superficies de energía potencial (*PES, potential energy surface*), las cuales son una representación de más de dos dimensiones, en donde la energía se encuentra en función de la variación de cada una de las coordenadas moleculares. No obstante, si tenemos moléculas conformadas por tres o más átomos, el número de coordenadas geométricas independientes crece como  $3N - 5$  (moléculas lineales) o  $3N - 6$  (moléculas no lineales), donde  $N$  es el número de

átomos. De este modo la energía se convierte en una función multidimensional y por ello se le denomina superficie o hipersuperficie de energía potencial. Una representación de una superficie de energía potencial se ilustra en la Figura 5.

De manera pictórica podemos relacionar una superficie de energía potencial con el paisaje geográfico de una región en donde hay accidentes como montañas, valles, cordilleras y pasos de montaña. Un perfil de reacción corresponderá entonces a un camino sobre ese paisaje que conecta dos valles o cuencas distintos mediante un paso de montaña o punto de silla. Un punto de silla es un máximo de energía si se considera la dirección de descenso a los valles, pero también es un mínimo con respecto a las demás direcciones espaciales (se le denomina punto de silla, porque asemeja la forma de una silla de montar). Es decir, en la analogía geográfica de la energía potencial, el camino de reacción conecta dos mínimos, no a través de un pico montañoso intermedio, sino de un paso de montaña. Cabe anotar que esta representación de la reacción corresponde a una imagen de la mecánica clásica que se ha introducido para facilitar los cálculos cuánticos, puesto que el camino de reacción o también denominado coordenada de reacción (Figura 5), representado como una “trayectoria bien definida” es una concepción clásica.

Figura 5. Superficie de energía potencial. (Adaptado de SIMONS, J., 2003).



1.1.1.4 Optimización de la geometría, cálculo de energía y frecuencias vibracionales, (FIELD, M., 2005; NESBET, R., 2003). En una superficie de energía potencial (Figura 5) se reconocen dos tipos de puntos críticos o puntos estacionarios que son: los mínimos locales o puntos críticos de orden cero, que corresponden a todas las moléculas e intermediarios estables de reacción y los puntos críticos de orden uno o puntos de silla de primer orden, que representan los estados de transición.

De acuerdo con el cálculo diferencial elemental, los puntos críticos de una función continua de una variable cualquiera se determinan sobre la base de la primera derivada, la cual debe ser igual a cero cuando se evalúa en los mencionados puntos. Si la segunda derivada es positiva, el punto crítico corresponde a un máximo, y si es negativa, a un mínimo. Esta idea se puede extender a funciones de múltiples variables, pero utilizando el gradiente, en lugar de la primera derivada, y una matriz de segundas derivadas. A través de las primeras derivadas de la energía electrónica del sistema molecular con respecto a las coordenadas nucleares se puede encontrar el gradiente, y mediante un algoritmo de minimización local (para hallar los mínimos) o de minimización restringida (para los estados de transición) se puede optimizar la geometría, encontrando así especies estables y estados de transición sobre la superficie de energía potencial. En ambos casos se dice que se está llevando a cabo un cálculo de optimización. En consecuencia, al modificar el ordenamiento geométrico de los átomos de una molécula, su estructura electrónica cambia y por ello es necesario estimar la energía electrónica tras cada movimiento de los núcleos. Cada cálculo de energía sobre una geometría molecular dada se denomina en inglés *single point energy calculation*. (RAMACHANDRAN, K.I., 2008). Por tanto, en un cálculo de optimización se ejecutan muchos cálculos “single point” (SP) hasta encontrar un gradiente aproximadamente igual a cero. Los métodos para calcular la energía electrónica, naturalmente, son cuánticos, y se presentan más adelante, en la sección 1.1.4.1.

Para establecer si los puntos estacionarios hallados son mínimos o puntos de silla, es necesario calcular la *matriz Hessiana* (una matriz de segundas derivadas de la energía) y analizar los signos de esas derivadas en cada una de las direcciones independientes. En el caso de las especies estables (mínimos), todos los elementos de matriz son positivos, mientras que en el caso de los estados de transición (puntos de silla de primer orden), uno de estos tiene signo negativo. A su vez, desde la aproximación de oscilador armónico, a partir de las segundas derivadas de energía electrónica con respecto a las coordenadas nucleares se pueden obtener los modos *vibracionales normales* (las frecuencias de vibración de la molécula correspondientes al estado fundamental). A esto último se le conoce como un análisis vibracional o un cálculo de las vibraciones moleculares. El análisis vibracional utilizado en el presente trabajo se basa en la aproximación armónica, una aproximación válida para describir el estado vibracional fundamental de una molécula o estado de transición (cerca al mínimo de energía electrónica, curvas continuas gruesas de la Figura 4), pero cuya validez disminuye en la medida en que se trate de estados vibracionales cada vez más excitados. Esto obliga a que la geometría de dichos puntos esté totalmente optimizada y que el cálculo de la frecuencia tenga lugar al mismo *nivel de teoría* y con el mismo conjunto de base que la optimización. (SIMONS, J., 2003; RAMACHANDRAN, K.I., 2008).

### 1.1.2 Cinética y dinámica de reacciones unimoleculares.

1.1.2.1 Definiciones en cinética química. (BALL, D., 2004). Por medio de la termodinámica es posible predecir si una reacción puede o no puede ocurrir, pero ésta nada dice acerca de la velocidad de un proceso dado. La cinética química da cuenta de este aspecto y por tanto define la velocidad con que se lleva a cabo una reacción. Por su parte, la velocidad de una reacción varía según la reacción. En algunos casos, una reacción puede durar algunas fracciones de segundo, mientras que en otros casos puede durar siglos. El conocimiento de la cinética química es fundamental para caracterizar una reacción.

La velocidad de reacción representa la cantidad de reactivo que desaparece por unidad de tiempo, o bien la cantidad de productos que se forma por unidad de tiempo. Esto hace que se deba utilizar el concepto de velocidad instantánea de la reacciones en un tiempo dado,  $t$ , la cual se define como la derivada de la concentración (de un reactivo o de un producto) con respecto al tiempo en un momento considerado.

Sea la reacción química representada en la ecuación (1), una en la cual la velocidad de reacción depende de las concentraciones de los dos reactivos  $A$  y  $B$ , donde  $C$  y  $D$  son los productos y  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$  son los coeficientes estequiométricos de las especies involucradas en la reacción.



Para que la velocidad de reacción tenga un significado inequívoco y su valor no dependa de los reactivos o los productos que se elijan, se toma como la velocidad de reacción a la derivada de la concentración con respecto al tiempo, de cualquier reactivo o producto, dividida por su respectivo número estequiométrico. De esta manera, en la ecuación (2) se denota la velocidad para esta reacción.

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (2)$$

En la mayoría de los casos, la *ecuación de velocidad* puede expresarse como el producto de una constante por las concentraciones elevadas a cierta potencia, como en la ecuación (3), donde,  $[A]$  y  $[B]$  son las concentraciones de las especies reactivas y  $k$  se denomina *constante de velocidad* de la reacción. La ecuación (3) se conoce con el nombre de ley de velocidad.

$$V = k[A]^\alpha [B]^\beta \quad (3)$$

Por su parte, el exponente  $\alpha$  es el *orden de reacción* respecto al reactivo  $A$  (orden parcial). Asimismo, el exponente  $\beta$  es el orden de reacción respecto al reactivo  $B$ . La suma de todos los exponentes da como resultado el orden total de la reacción (Las reacciones de primer orden son el centro de atención en este trabajo; en éstas, la expresión de velocidad tiene la forma de la ecuación (4), para una reacción  $A \rightarrow B$ ) (BROWN, G., 1977). Cabe mencionar que en general los exponentes no tienen que ser iguales a los coeficientes estequiométricos de la ecuación (1), a menos que se trate de una reacción elemental, es decir, una reacción que ocurre en una sola etapa (reactivo-estado de transición-producto). Para las reacciones elementales, el *principio de acción de masas* establece que la velocidad de reacción es proporcional a las concentraciones de los reactivos, elevadas a sus coeficientes estequiométricos. (ADAMSON, A. W., 1979).

Por otro lado, la cinética química, además de estudiar las velocidades de reacción, permite establecer el camino más viable para que esta se lleve a cabo, a lo que se denomina "*mecanismo de reacción*" el cual se define como el conjunto de etapas (o reacciones elementales) mediante las cuales se postula que transcurre una reacción química.

1.1.2.2 Reacciones unimoleculares. (BAER, T., WILLIAM, L., 1996). Este tipo de reacciones que son de interés en el presente trabajo de grado, son, en principio, las reacciones químicas más simples, ya que sólo involucran a una especie (molécula, ion o radical) en la formación del estado de transición. Las reacciones de disociación y las de isomerización son ejemplos de procesos unimoleculares, las cuales se caracterizan por seguir una cinética de primer orden en el reactivo. De esta manera, la velocidad de la reacción unimolecular (4), que además es una reacción elemental debido a que ocurre en un solo paso, está dada según la ecuación (5), cuya versión integrada es la ecuación (6).



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (5)$$

$$[A] = [A_0]e^{-kt} \quad (6)$$

En la ecuación (4) los productos podrían ser isómeros, fragmentos o intermediarios de reacción que son reactivos de reacciones posteriores. Por su parte, en las ecuaciones (5) y (6),  $k$  es el coeficiente de velocidad unimolecular con unidades de tiempo a la menos uno y  $[A_0]$  es la concentración de la especie  $A$  en el tiempo inicial,  $t = 0$ . Para el caso de reacciones termalizadas, esto es, aquellas en donde es válido el supuesto de una distribución de equilibrio térmico,  $k$  depende de la temperatura, pero en el caso general,  $k$  depende de la energía

interna de  $A$ , específicamente del exceso de energía vibracional de las partículas de  $A$ .

Las teorías estadísticas de las reacciones unimoleculares apuntan a calcular  $k(E)$ , que es la constante de velocidad en función de la energía interna,  $E$ . La conexión entre  $k(T)$ , llamada *constante canónica de velocidad*, y  $k(E)$ , el *coeficiente microcanónico de velocidad*, implica un promedio de  $k(E)$ , sobre la distribución de energía (ecuación (7)). En la ecuación (7),  $E_0$  es la *energía crítica* de reacción, la cual representa la barrera energética que deben sobrepasar los reactivos para generar los productos y  $P(E, T)$  es la distribución de la energía interna a una temperatura dada,  $T$ . En muchas aplicaciones la cantidad de interés es  $k(T)$  porque la mayoría de los sistemas pueden ser descritos adecuadamente por una distribución térmica a una temperatura dada, sin embargo, en la espectrometría de masas, que por cierto, es el campo de interés en la presente investigación, por lo general no se enfoca en el estudio de sistemas a una determinada temperatura, por lo tanto, es más ventajoso el uso de la expresión de  $k$  como una función de la energía interna de la especie que se está analizando. (BAER, T, MAYER, P., 1997).

$$k(T) = \int_{E_0}^{\infty} P(E, T)k(E)dE \quad (7)$$

1.1.2.3 Teoría de Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus (RRKM). (BAER, T., WILLIAM, L., 1996; BAER, T, MAYER, P., 1997; FUENO, T., 1999). La teoría RRKM, también denominada de Cuasi-Equilibrio (QET), es la más aplicada para el cálculo de los coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ . Se trata esencialmente de la formulación microcanónica (para especies de energía constante, en lugar de temperatura constante) de la teoría del estado de transición para las reacciones unimoleculares. Muchas de sus ideas están basadas en una versión anterior, conocida como teoría RRK (GREEN, N., 2003), la cual supone que una molécula es un sistema compuesto por un conjunto osciladores en los que la energía interna se redistribuye libremente entre los diferentes modos normales de vibración. Esta suposición permite realizar cálculos estadísticos sobre la distribución de la energía entre los niveles vibracionales. Se dice que una molécula, con un exceso de energía  $E$ , se activa cuando logra concentrar una cantidad mínima de energía mayor o igual a  $E_0$  (Figura 6), en un modo vibracional crítico (el correspondiente a la coordenada de reacción). Del conjunto de moléculas que alcanzan estos estados, algunas pueden convertirse en estados de transición y avanzar en el camino de la reacción hacia productos.

La expresión para  $k(E)$  obtenida a partir de la teoría RRKM, sin incluir rotaciones, ni efecto túnel<sup>†</sup>, está formulada en la ecuación (8), donde  $N^{\ddagger}(E - E_0)$  es la suma

---

<sup>†</sup> El efecto túnel es un fenómeno propio de la mecánica cuántica, el cual manifiesta que una partícula puede atravesar una barrera o pared (potencial), sin tener energía suficiente para pasar

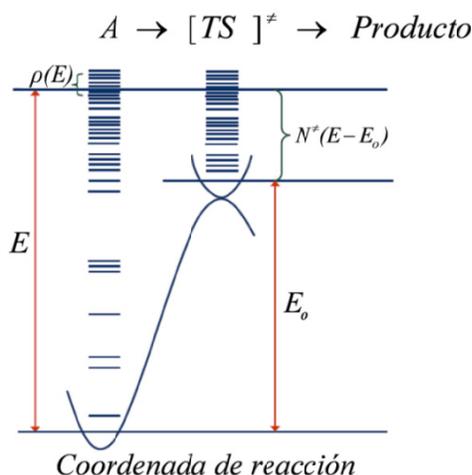
de los estados vibracionales desde  $E = 0$  hasta  $E - E_o$  en el estado de transición, en otras palabras, es la suma de todas las formas posibles de distribución de la energía  $E - E_o$  (Figura 6), entre los modos vibracionales en el estado de transición. Por su parte,  $E - E_o$  es la energía de exceso en el estado de transición,  $\rho(E)$  es la densidad de los estados vibracionales del reactivo con energía  $E$ , es decir, representa el número de configuraciones vibracionales a una energía  $E$  (Figura 6),  $h$  es la constante de Planck y  $\sigma$  es la degeneración de la reacción, que es el número de movimientos (rotaciones o ruptura de enlaces) de igual energía que llegan al mismo producto.

$$k(E) = \frac{\sigma N^\ddagger(E - E_o)}{h\rho(E)} \quad (8)$$

La teoría RRKM es ampliamente aplicada en reacciones unimoleculares para el cálculo de coeficiente de velocidad; tal es el caso de reacciones de isomerización y disociación de complejos (KHUNDKAR, L., MARCUS, R., ZEWALL, A., 1983) y disociación de secuencia de aminoácidos (JEONG HEE MOON, JOO YEON OH, MYUNG SOO KIM., 2006), entre otras aplicaciones.

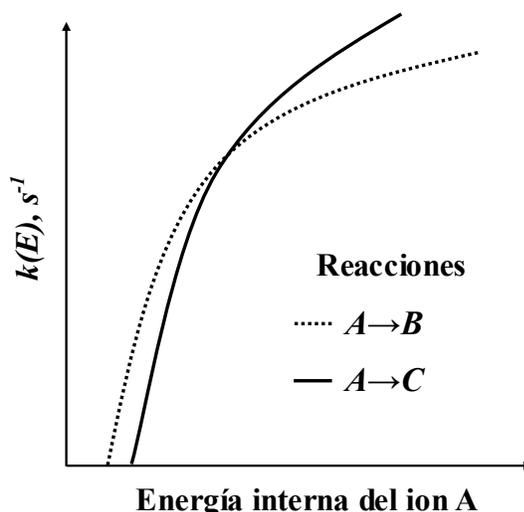
Por otro lado, un gráfico de coeficientes microcanónicos de velocidad RRKM,  $k(E)$ , para las reacciones unimoleculares  $A \rightarrow B$  y  $A \rightarrow C$  se ilustran en la Figura 7. Como se puede observar en esta figura, el coeficiente de velocidad  $k(E)$  está graficado en función de la energía interna de la especie reactante, dando como resultado una curva creciente de  $k(E)$  con la energía interna del reactante.

Figura 6. Representación esquemática de los parámetros más relevantes de la teoría RRKM. (Tomado de FUENO, T., 1999).



por encima (en el sentido clásico), debido a que la probabilidad de que la partícula se encuentre al otro lado de la barrera es no nula. (RAZAVY, M., 2003).

Figura 7. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para dos procesos de reacción unimoleculares vs la energía interna de la especie reactante.



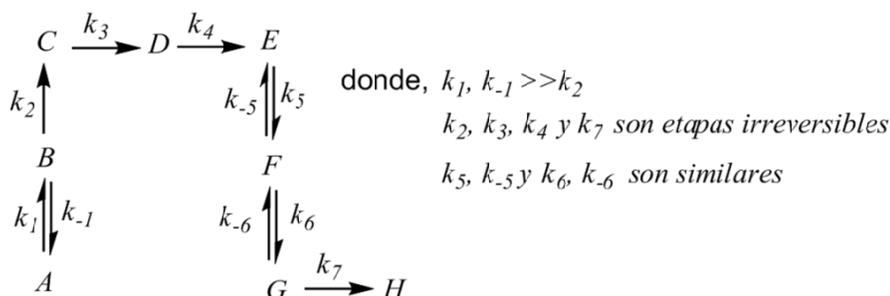
En cuanto a los procesos unimoleculares  $A \rightarrow B$  y  $A \rightarrow C$  que se muestran en la Figura 7, estos poseen curvas diferentes, lo cual se atribuye a la naturaleza de la reacción en lo que tiene que ver con la estructura del reactivo, altura de la barrera cinética y en la estructura del estado de transición de la reacción en cuestión. De este modo, el proceso  $A \rightarrow B$ , resulta ser el más rápido a baja energía interna, pero al aumentar esta energía, es el proceso  $A \rightarrow C$  el más importante. Es por esto que dependiendo del intervalo de energía que se esté evaluando, se podría identificar cuál o cuáles son los procesos cinéticamente más favorables de todos los que se estén analizando.

1.1.2.4 Herramientas para simplificar esquemas cinéticos. (HELFFERICH, F., 2004). Las reacciones químicas pueden involucrar un gran número de etapas (reacciones elementales), así como un número grande de especies participantes de la reacción. En el esquema 1 se presenta un ejemplo simplificado de reacción de múltiples etapas, se trata de la conversión de una especie  $A$  en  $H$ , a través de etapas consecutivas, algunas de las cuales son reversibles. El esquema 1 es un esquema cinético, es decir uno en el que se relacionan las etapas de una reacción con sus respectivos coeficientes de velocidad  $k_i$  ( $i = 1, -1, 2, -2, \dots$ ). Los  $k_i$  permiten caracterizar cinéticamente cada uno de los procesos individuales que componen el esquema cinético, estos pueden ser reversibles (etapas 1, 5 y 6 del esquema 1) o irreversibles (etapas 2, 3, 4 y 7 del esquema 1).

Sin embargo, el cálculo de la velocidad de un proceso global y la predicción de su cinética a partir del conocimiento de las constantes de velocidad de las etapas en cuestión puede llegar a ser muy difícil, debido a que el número de ecuaciones de velocidad es proporcional al número de etapas de la reacción. Es por esto que cualquier herramienta válida que permita simplificar el esquema cinético que se

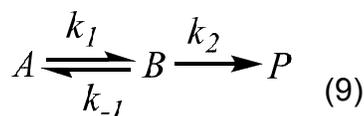
está tratando y disminuir el número de ecuaciones diferenciales, resulta de enorme importancia. Las herramientas más comunes son: la aproximación de equilibrio rápido, la aproximación de la etapa limitante y la aproximación del estado estacionario.

Esquema 1. Representación esquemática de una reacción que posee más de una etapa elemental, en el cual se muestra cada etapa con su correspondiente coeficiente de velocidad  $k$ .



Aproximación de equilibrio rápido. (HELFFERICH, F., 2004; RAE, M., BERBERAN-SANTOS, M., 2004). Cuando en un esquema cinético existe una o más etapas reversibles para las cuales, los coeficientes de velocidad de las reacciones directa e inversa son mucho mayores que los coeficientes de velocidad para todas las demás etapas, se puede considerar que las etapas rápidas se encuentran prácticamente en equilibrio (STEINFELD, J., FRANCISCO, J., HASE, W., 1999). Esta aproximación se conoce con los nombres de aproximación de *equilibrio rápido* o *pre-equilibrio* o *cuasi-equilibrio* (aunque la última denominación resulta inconveniente en este trabajo puesto que puede introducir ambigüedades en el lenguaje, originando confusiones con la teoría de cuasi-equilibrio, QET).

Para ilustrar el uso de la aproximación, se utiliza el sencillo ejemplo de la ecuación (9), una reacción en dos etapas consecutivas, la primera es reversible y la segunda, irreversible. Las expresiones (10) – (12) son las ecuaciones de velocidad correspondientes a cada una de las especies de este esquema, de acuerdo con el principio de acción de masas. El primer término del lado derecho de la ecuación (10) corresponde a la velocidad de descomposición de  $A$  y el segundo a su velocidad de formación. En forma similar, en la ecuación (11) la velocidad de formación de  $B$ , que es un intermediario en esta reacción, aparece en el primer término del lado derecho y en el segundo, su velocidad de descomposición. Finalmente, en la ecuación (12) aparece la velocidad de formación del producto  $P$ .



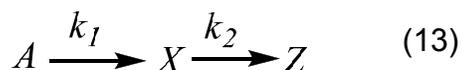
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B] \quad (10)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_{-1} + k_2)[B] \quad (11)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[B] \quad (12)$$

La reacción observada experimentalmente sería  $A \rightarrow P$ , con una constante de velocidad  $k_{obs}$ , tal que  $velocidad = k_{obs}[A]$ . El cálculo exacto de  $k_{obs}$  a partir de las constantes de las etapas de esta reacción requiere la solución del sistema de ecuaciones diferenciales (10) – (12). Si en la ecuación (9),  $k_1$  y  $k_{-1}$  (los coeficientes de velocidad para las reacciones directa e inversa, respectivamente) son mucho mayores que  $k_2$ , entonces  $A$  y  $B$  se pueden considerar prácticamente en equilibrio. El uso del supuesto de equilibrio para una etapa reversible rápida simplifica las ecuaciones, de manera que  $k_{obs}$  puede calcularse fácilmente con  $k_{obs} = k_2k_1/k_{-1}$ . Cuando es válida esta aproximación, a la relación  $k_1/k_{-1}$  se le asocia con la constante de equilibrio termodinámico  $K_1$ .

B. Aproximación de la etapa limitante. (HELFFERICH, F., 2004; IZQUIERDO, J., F. CUNILL, F., 2004). Esta aproximación supone que una de las etapas elementales de una reacción es mucho más lenta que las demás y, consecuentemente, la velocidad de reacción global está determinada por la velocidad de esa etapa (*etapa limitante*). Sea la reacción (13):



Si  $k_2 \gg k_1$ , la primera reacción de formación del intermedio  $X$  actúa como factor limitante, ya que  $X$  se descompone en  $Z$  mucho más rápido de lo que se forma. Por lo tanto, la velocidad global está determinada por la concentración del reactivo inicial:

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = k_1[A] \quad (14)$$

C. Aproximación del estado estacionario. (HELFFERICH, F., 2004). La otra aproximación ampliamente utilizada es la de estado estacionario, la cual supone que la variación de la concentración con el tiempo de las especies intermedias en la reacción es nula. Esta aproximación es aplicable a intermediarios muy reactivos, en el sentido en que se forman lento y desaparecen muy rápidamente, lo que hace pensar que no suelen acumularse y en consecuencia, su concentración se mantiene aproximadamente constante a lo largo del tiempo.

### 1.1.3 Espectrometría de masas.

1.1.3.1 Fundamentos. (HOFFMANN E., STROOBANT V., 2007; DASS, C., 2007). Desde su creación, la espectrometría de masas (MS) se ha constituido como una herramienta analítica que interviene en un gran número de disciplinas, entre las cuales sobresalen: ciencias químicas, forenses, de alimentos, nucleares, médicas, entre otras. El principio básico de esta técnica es la generación de iones, tanto de compuestos de naturaleza inorgánica como orgánica (a través de algún método apropiado), los cuales se pueden fragmentar, generando otros iones que se detectan y separan cualitativa y cuantitativamente de acuerdo con su relación masa y su carga ( $m/z$ ). Entre la información que se obtiene con esta técnica analítica se encuentra: medidas exactas de masa de un compuesto químico o ion; información estructural de una molécula o ion, fragmentación controlada para la elucidación de nuevos compuestos, entre otros.

Una representación esquemática del equipo convencional usado en espectrometría de masas se ilustra en la Figura 8. Entre las partes que componen el equipo están: (a) un sistema de entrada de la muestra, por donde se ingresa la sustancia a analizar; (b) una fuente de iones o cámara de ionización, donde ocurre la ionización, por “impacto” de electrones (EI) (que es el método de ionización más utilizado), por colisiones con moléculas de un gas inerte, por campos eléctricos, por bombardeo con otros iones o átomos acelerados, por irradiación con fotones, o incluso mediante vaporización e ionización en el mismo proceso, entre otros. Por su parte, los iones generados se analizan de acuerdo con su  $m/z$  en un (c) analizador de masas. La separación de éstos se puede efectuar a través de: analizadores electrostáticos ( $E$  o  $ESA$ ), que discriminan los iones según su energía cinética; analizadores de sector magnético ( $B$ ), los cuales separan los iones según su momento cinético; analizadores de cuadrupolo ( $Q$ ), que analizan la estabilidad de la trayectoria de los iones en un campo electromagnético oscilante; y analizadores de tiempo de vuelo ( $TOF$ ) en una región libre de campo, entre otros. Una vez se separan los iones, estos se dirigen hacia (d) el detector, el cual recibe y amplifica la señal para luego ser transferida al (e) sistema registrador que es un computador. Cabe resaltar que en espectrometría de masas, solo se detectan las especies cargadas. (GROSS, J., 2004)

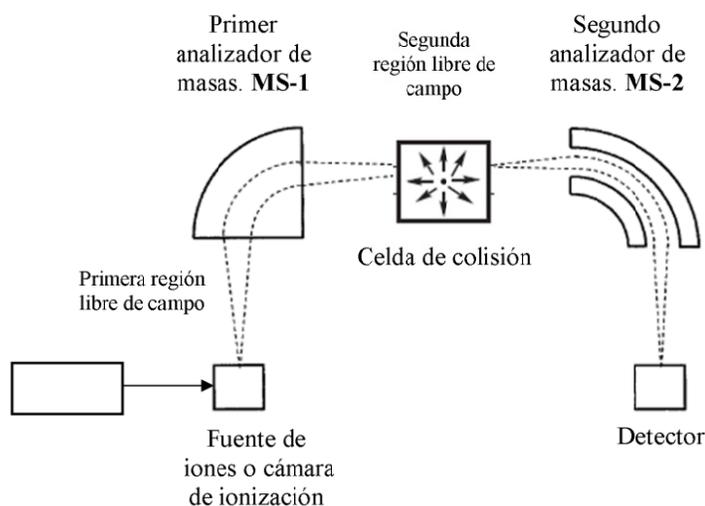
De otro lado, otra de las características que tiene el equipo, es el alto vacío, se trata de presiones comprendidas entre  $10^{-5}$  y  $10^{-8}$  torr, desde la cámara de ionización hasta el detector, esto con el fin de evitar reacciones bimoleculares, ya que son los procesos unimoleculares objeto de estudio en esta técnica. Finalmente, como resultado del análisis se obtiene una gráfica de abundancia de los iones vs su relación masa-carga ( $m/z$ ), el cual se denomina espectro de masas.



1.1.3.2 Espectrometría de masas tándem (MS/MS). Por su parte, la espectrometría de masas tándem (MS/MS) es una técnica en la cual participan al menos dos etapas de análisis de masas, ya sea en relación con un proceso de disociación o en una reacción química que provoca un cambio en la masa o carga de un ion, (MUNSON, M.S., FIELD, F.H.,1996). El equipo utilizado en la espectrometría de masas tándem está constituido de seis componentes básicos: un sistema de introducción de muestra; una fuente de iones o cámara de ionización; un primer analizador de masas (MS-1); una cámara o celda de colisión; un segundo analizador de masas (MS-2); y un detector. Una representación esquemática del espectrómetro de masas tándem se ilustra en la Figura 9.

Dependiendo de la naturaleza de los analizadores de masas, por ejemplo, si son de sector magnético (*B*) y electrostáticos (*E* o *ESA*), se pueden clasificar los equipos de la siguiente forma: 1) Equipo de doble enfoque con geometría *ES*, en el cual MS-1 corresponde a un analizador electrostático (*E*) y MS-2 a uno de sector magnético; 2) Equipo de doble enfoque con geometría *BE* o también llamada geometría inversa, en el cual los analizadores MS-1 y MS-2 son de sector magnético y electrostático respectivamente. De otro lado, los espectrómetros de masas tándem, tienen algunas regiones que se denominan *regiones libres de campo*, esto debido a que en estos sectores del equipo, los iones no se encuentran sometidos a ninguna fuerza externa como lo son los campos eléctricos o magnéticos generados por los analizadores de masas y otras partes de equipo.

Figura 9. Representación de un equipo de espectrometría de masas tándem. (Tomada de DASS, C., 2007).



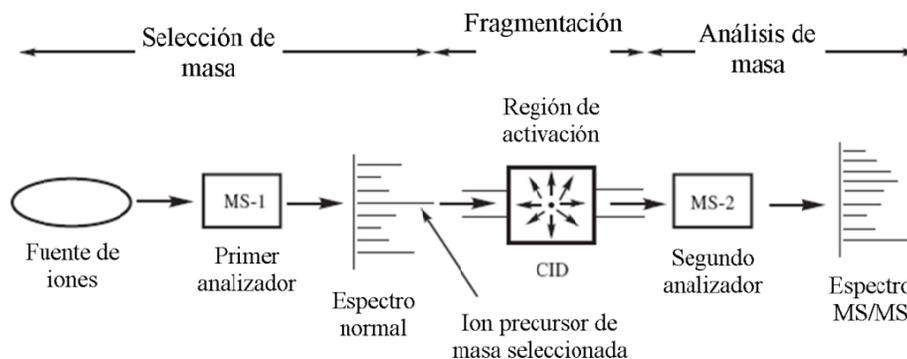
Otro de los aspectos que permite diferenciar a la espectrometría de masas tándem con la espectrometría de masas convencional (Figuras 8 y 9) es la presencia de una celda de colisión, también llamada celda de activación, en donde las

fragmentaciones de los iones son inducidas generalmente por colisiones con especies no reactivas. En cuanto al principio básico de la espectrometría de masas tándem, este se ilustra en la Figura 10. En el experimento más común de esta técnica, se usa un primer analizador (MS-1) para aislar un ion precursor de la mezcla de iones (iones moleculares + iones-fragmento), que luego se fragmenta de forma espontánea o por algún método de activación para producir iones-producto y especies neutras como se muestra en la reacción (16):



Posteriormente, un segundo espectrómetro (MS-2) analiza los iones-producto, procedentes del primer analizador (MS-1). El espectro de los iones-producto no mostrará picos isotópicos si la relación masa-carga ( $m/z$ ) seleccionada contiene solo uno de los isótopos para cada especie atómica, que casi siempre será el caso. De igual forma, es posible aumentar el número de etapas así: se seleccionan iones de una masa inicial mediante un primer analizador de masas, luego, en el siguiente analizador, se seleccionan iones de una segunda masa entre la mezcla de productos de fragmentación obtenidos y finalmente, se analizan los fragmentos de estos últimos iones seleccionados en un tercer analizador. Este es llamado un experimento MS/MS/MS o experimento MS<sup>3</sup>. El número de etapas se puede aumentar para dar origen a experimentos denominados MS<sup>n</sup> (donde n es el número de las generaciones de iones a ser analizadas). (HOFFMANN E., STROOBANT V., 2007).

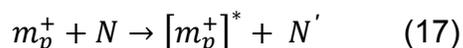
Figura 10. Principio básico de la espectrometría de masa tándem. (Adaptada de DASS, C., 2007).



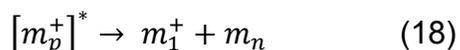
Por otra parte, para que los iones precursores seleccionados por el primer analizador, se fragmenten o se disocien, se requiere activar estos iones, y uno de los métodos más comunes para ello es la *disociación inducida por colisiones* (*Collision-induced Dissociation, CID*), anteriormente conocida como disociación activada por colisiones (CAD) (SHUKLA, A., FUTRELL, J., 1993). Esta técnica, introducida en 1968 (HADDON, W., MCLAFFERTY, F., 1968), consiste en un

proceso de dos etapas: la activación por colisiones y la disociación unimolecular. En el paso de la activación por colisiones, los iones precursores seleccionados de una  $m/z$  específica se activan mediante colisiones con átomos de un gas inerte como helio ó argón, dando lugar a la reacción (17), donde  $m_p^+$  es el ion precursor y  $N$  y  $N'$  son las formas pre- y pos-colisión del gas inerte. Durante este proceso de excitación, una parte de la energía traslacional del ion precursor, se convierte en energía interna, produciendo un incremento de la misma y generando de esta manera los fragmentos respectivos ( $m_1^+$  y  $m_n$ ) como se muestra en la reacción (18). La máxima cantidad de energía cinética que se puede convertir en energía interna durante la colisión depende de las masas de las especies que participan en la colisión y está dada por la ecuación (19), donde  $E_{lab}$  es la energía cinética del ion en el marco del laboratorio,  $E_{com}$  es la energía cinética con respecto al centro de masas de los iones,  $m_p$  es la masa del ion precursor seleccionado y  $N$  es la masa del gas inerte. Una desventaja importante de CID, es el descenso gradual en la eficiencia de la disociación con un aumento de la masa del ion precursor. (HOFFMANN E., STROOBANT V., 2007).

Primera etapa de CID (Activación por colisión):



Segunda etapa de CID (Disociación unimolecular):



$$E_{com} = \frac{N}{m_p + N} E_{lab} \quad (19)$$

Los campos de aplicación de la espectrometría de masas tándem (MS/MS) son muchos, entre los cuales sobresalen la química médica y la medicina, disciplinas en donde esta técnica se emplea para detectar y evaluar la presencia de muchas clases de metabolitos como esteroides, ácidos biliares, nucleicos, grasos y lípidos. (SPITZER A, CHACE DH., 2006) Hoy en día la MS/MS comienza a ser utilizada en los laboratorios clínicos y reemplaza, incluso, a los ensayos inmunológicos, para analizar una gran cantidad de biomarcadores clínicos, con sensibilidad y especificidad que proporcionan un resultado más preciso y significativo. (XIN, L., XINJIE, Z., CHANGMIN, B., CHUNXIA, B., GUO, L., GUOWANG X., 2008).

Por otro lado, estos equipos también permiten detectar diversos tipos de iones, los cuales a su vez se pueden clasificar en tres categorías según la escala de tiempo de vida (GROSS, J., 2004): (1) *iones estables*, los cuales tienen un tiempo de vida mayor a  $\sim 20 \mu s$  y tienen la particularidad de llegar al detector antes de que la fragmentación se produzca; (2) *iones inestables*, que se caracterizan por tener una

duración inferior a los  $\sim 10 \mu\text{s}$ , lo que les permite fragmentarse antes de salir de la cámara de ionización; y finalmente los (3) *iones metaestables* los cuales tienen un tiempo de vida intermedio, en un rango estimado entre  $\sim(10 - 20) \mu\text{s}$  (lo que es equivalente a decir que se fragmentan con coeficientes de velocidad unimolecular comprendidos entre  $\sim 10^4$  y  $\sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) (BAER, T, MAYER, P., 1997). Estos últimos se caracterizan además, por tener la suficiente estabilidad como para ser seleccionados por el primer analizador, pero, contienen un exceso de energía interna suficiente para producir su disociación en la segunda región libre de campo, la cual se ubica antes del segundo analizador (Figura 9).

En el presente trabajo de grado, el tipo de iones objeto de estudio corresponde a los iones metaestables, los cuales tienen además la particularidad de liberar cierta cantidad de energía cuando se disocian, lo cual está íntimamente relacionado con el exceso de energía interna que posean los iones. Esta energía liberada, permite detectar los iones metaestables mediante un método denominado MIKE, como se describe a continuación.

1.1.3.3 Espectros de iones metaestables. (GROSS, J., 2004). El exceso de energía interna de un ion precursor en relación con su propio estado fundamental se representa como  $E_{int}$  en la Figura 11. A mayor altura de  $E_{int}$ , mayor exceso de energía interna. Cuando ocurre una reacción unimolecular, disociación o reorganización sobre un sistema aislado, como es el caso de los iones metaestables en espectrometría de masas, la energía debe conservarse, de manera que, ésta se transfiere a los productos. Una parte de esta energía se utiliza para superar la barrera cinética,  $E_0$ , que impone alcanzar el estado de transición, el resto,  $E_{ex}$ , se distribuye entre los grados de libertad internos del estado de transición. Una vez se han formado los productos, se puede expresar el exceso total de energía del sistema en su conjunto ( $E_{extot}$ ) con respecto al estado fundamental de sus productos, como la suma del exceso de energía en el estado de transición,  $E_{ex}$ , más la barrera cinética de la reacción inversa,  $E_{0r}$ , como se indica en la ecuación (20).

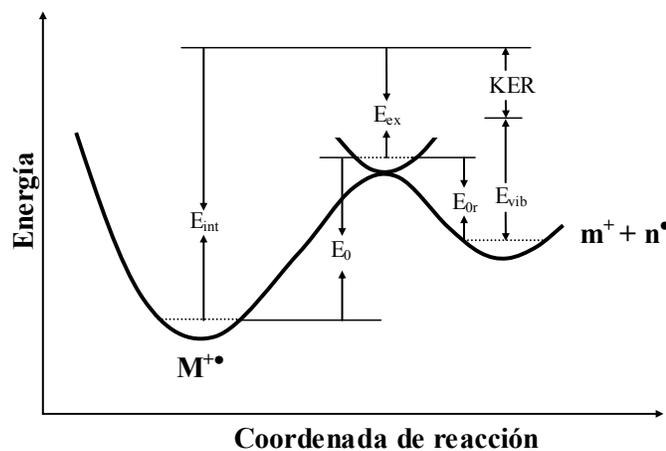
$$E_{extot} = E_{ex} + E_{0r} \quad (20)$$

La mayoría de las fragmentaciones son endotérmicas y existe cierta cantidad significativa de energía para ser redistribuida entre los productos de reacción. Gran parte de  $E_{extot}$  es redistribuida como la energía vibracional,  $E_{vib}$ , entre los modo de vibración permitidos en los productos. Sin embargo, parte de la energía se convierte en un movimiento de traslación de los productos, en relación con su centro de gravedad. Esta porción de  $E_{extot}$  se libera en la dirección del enlace que se rompe. En la figura 11, KER se denomina *liberación de energía cinética*, (siglas que significan *kinetic energy release*) (HOLMES, J., TERLOUW, J., 1980), la cual está íntimamente relacionada con la forma de los picos obtenidos mediante una

técnica de espectrometría de masas conocida por sus siglas en inglés como MIKE ("*Mass-analysed Ion Kinetic Energy*"). (GROSS, J., 2004).

La espectrometría de masas MIKE se constituye como el método más simple para la detección de iones metaestables, y solo puede ser aplicado en instrumentos de geometría inversa ( $BE$ ), en donde un ion precursor  $m_p^+$  es seleccionado por el sector magnético ( $B$ ) y los iones-fragmento  $m_f^+$  generados a partir de ese ion precursor son analizados por el analizador electrostático ( $E$ ) de acuerdo a la energía cinética que poseen. Esto es posible, porque la energía cinética del ion precursor se distribuye entre el ion-fragmento y la especie neutra. Un espectro MIKE da como resultado para cada proceso de disociación metaestable, un pico correspondiente al ion producto de la fragmentación metaestable a una energía dada, cuya forma del pico está determinada por la cantidad de energía cinética liberada.

Figura 11. Definición de  $E_{0r}$  y origen de KER. El exceso de energía de los iones precursores en el estado de transición respecto a la energía de los productos en el estado fundamental (ion-fragmento y su correspondiente especie neutra), se divide en energía vibracional (vib) de los productos más KER. (Tomada de GROSS, J., 2004).



#### 1.1.4 Química computacional.

La química es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformaciones de la materia a partir de su composición atómica. (SMITH, S. J., SUTCLIFFE B., 1997). Una de las ramas más importantes de esta ciencia es la química teórica, en la que los métodos matemáticos se combinan con las leyes fundamentales de la física para estudiar procesos de interés químico. Las bases de la química teórica son la mecánica cuántica y la mecánica estadística, que son las ciencias que estudian las propiedades de sistemas microscópicos (moléculas) y la relación de las propiedades macroscópicas (termodinámicas) con las moleculares

respectivamente. Se define la química cuántica como la ciencia que trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos.

En este sentido, la química computacional considera el estudio de los procesos químicos mediante diversas herramientas de cómputo. Esta disciplina que se derivada de la química teórica, se centra en la investigación de la estructura molecular en un sentido muy amplio, que comprende la descripción electrónica, hasta estudios sobre la naturaleza del enlace químico, pasando por la interpretación, caracterización y predicción de sus coordenadas espaciales (distancias y ángulos de enlace), funciones de onda (basadas en orbitales moleculares), propiedades termodinámicas como potenciales de ionización, afinidades electrónica, energías electrónicas, energías en el estado fundamental, y el análisis de mecanismos de reacción entre otros aspectos. Se estima que entre 300 y 450 empresas comerciales en el mundo, emplean activamente la química computacional en sus investigaciones, que generalmente están dirigidas a áreas como la biotecnología, agroquímica, polímeros, bioquímica y medicina. Sin embargo, el mayor uso lo realiza la industria farmacéutica, en el diseño de rutas sintéticas, así como el de nuevos fármacos. (VÁSQUEZ, N., 2006).

En cuanto a la construcción de los perfiles de reacción mediante el uso de la química computacional, los valores de energía del perfil se pueden estimar a partir de datos experimentales termodinámicos, pero estos no proporcionan todos los detalles de la trayectoria, la alternativa es calcularlos mediante los *métodos de estructura electrónica*. La idea de perfil de energía potencial como representación de la reacción química surgió mucho antes que la teoría cuántica, y representa el proceso de reacción mediante una trayectoria donde las posiciones y velocidades de los átomos, están bien definidas en cada instante de la reacción, lo cual está en clara contradicción con el principio de incertidumbre de Heisenberg. Sin embargo, dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, esta imagen clásica constituye una muy buena herramienta para el tratamiento de reacciones donde no haya transferencia de átomos livianos o cambios de estados electrónicos. El cálculo de un perfil de energía potencial para una reacción es un procedimiento estándar en química computacional y los programas de estructura electrónica lo han implementado bajo el nombre de cálculo de *coordenada intrínseca de reacción* (IRC) (FUKUY, K., 1970), el cual es un cálculo que determina en términos de energía electrónica, la trayectoria de una etapa elemental de una reacción química a lo largo de una PES. Para este tipo de cálculos y para otros más que se pueden realizar mediante el uso de la química computacional es de vital importancia la ubicación o coordenadas de los átomos en el espacio. En este sentido, el tratamiento computacional de sistemas moleculares, se realiza basado en las coordenadas espaciales de los átomos constituyentes (a esto se le suele llamar configuración o geometría molecular). Se sabe, sin embargo, que la información sobre el comportamiento de las sustancias químicas se encuentra más en la manera cómo los átomos que constituyen la molécula están relacionados unos con otros, es decir, la conectividad, en sus “posiciones” espaciales específicas.

(FIELD, M., 2005) En química computacional, según sea el grado de tratamiento cuántico que se vaya a realizar, se requieren como datos de entrada, las coordenadas de posición únicamente, o las posiciones junto con información adicional sobre la conectividad (YOUNG, D., 2001), al igual que la carga y la *multiplicidad de espín*<sup>‡</sup> de la especie que se desea modelar.

1.1.4.1 Métodos de cálculo en química computacional. (DUNNING, T., PETERSON, K., WOON, D., 1998). Existen dos tipos de métodos de cálculo en química computacional: métodos basados en la mecánica clásica (mecánica molecular) y los derivados de la mecánica cuántica (métodos electrónicos). La mecánica molecular por su parte, aplica las leyes de la física clásica a los núcleos sin considerar explícitamente a los electrones. Por otro lado, los métodos mecanocuánticos se basan en el tratamiento adecuado de los electrones, haciendo uso de los principios de la mecánica cuántica para este fin. Entre los métodos electrónicos se encuentran: los métodos *ab initio*, semiempíricos y los DFT, estos últimos se describen en la sección 1.1.4.3.

Los métodos *ab initio* (que significa desde los primeros principios) (RAMACHANDRAN, K.I., 2008), se caracterizan por realizar cálculos basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (velocidad de la luz, masa y carga de partículas fundamentales, constante de Planck). Estos métodos tratan de resolver la ecuación de Schrödinger (ecuación 21) a través de una serie de aproximaciones físico-matemáticas que tratan de estimar el término de repulsión interelectrónica, responsable de que la ecuación de Schrödinger no pueda resolverse de manera exacta para sistemas de más de un electrón. Entre los *métodos ab initio* más comunes se encuentra, el método *Hartree-Fock (HF)*, en donde la función de onda  $\psi$ , se expresa en forma de *determinante de Slater*, que es un producto antisimetrizado de funciones monoeléctricas que, en el caso de átomos, son orbitales atómicos y en el caso de moléculas, la mayoría de las veces son orbitales moleculares. Sin embargo, se puede realizar cálculos de sistemas moleculares haciendo uso de orbitales atómicos directamente, lo que se conoce como la teoría del enlace de valencia. (COOPER, D. L., 2002).

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (21)$$

En la ecuación (21),  $H$  es el operador Hamiltoniano molecular,  $\psi$  es la función de onda que describe el estado físico de un conjunto de partículas (átomos o moléculas) y  $E$  es la energía del sistema.

---

<sup>‡</sup> La multiplicidad de spin se determina como  $2S+1$ , donde  $S$  es el número cuántico de momento angular de espín total de la molécula.

Por otra parte, los métodos semiempíricos (RAMACHANDRAN, K.I., 2008; JAMES. J., STEWART, P., 1989), se caracterizan por la consideración de diversas simplificaciones y la aplicación de parámetros de origen experimental para resolver la ecuación de Schrödinger. Con este tipo de métodos se busca simplicidad para poder aplicarlos a moléculas moderadamente grandes sin necesidad de un tiempo largo de cálculo, y además, estos métodos pretenden tener en cuenta, el menor número posible de electrones, pero sí, aquellos de interés químico (electrones de valencia). De esta manera, el uso de ecuaciones mecanocuánticas para obtener una visión detallada de las geometrías de moléculas y estados de transición y, por tanto, entender y predecir mecanismos de reacción, requiere de la realización de numerosas aproximaciones.

1.1.4.2 Conjuntos de funciones de base. (KOCH, W., HOLTHAUSEN, M., 2000; LESZCZYNSKI, J., 2006). Un conjunto de funciones de base se define como una descripción matemática de los orbitales en un sistema molecular, los conjuntos de bases más grandes constituyen una aproximación más exacta de los orbitales, por imponer pocas restricciones sobre la localización de los electrones en el espacio. En realidad, la mecánica cuántica manifiesta que un electrón tiene una probabilidad finita de existir en alguna parte del espacio, este límite corresponde a una expansión infinita del conjunto base.

*El paquete Gaussian* (FRISCH, M. J. y colaboradores, 2003), que es el programa utilizado en la presente investigación, ofrece un amplio espectro predefinido de conjuntos de funciones de base, los cuales pueden clasificarse por el número y tipo de funciones base que contienen. Los conjuntos de funciones de base asignan un grupo de funciones base a cada átomo en una molécula para aproximar sus orbitales.

Los tipos de funciones base son:

- **Base mínima.** Comprende un número mínimo de funciones base necesaria para cada átomo, este conjunto sólo incluye los orbitales internos y de valencia, por ejemplo para el átomo de carbono, sólo se toman en cuenta los conjuntos base de los orbitales: 1s, 2s y 2p (x,y,z). El conjunto base llamado *STO-nG* corresponde a una base mínima que tiene orbitales tipo Slater, representado cada uno por  $n$  funciones gaussianas, donde  $n$  es usualmente 3 ó 6. (KOCH, W., HOLTHAUSEN, M., 2000; RAMACHANDRAN, K.I., 2008; JAMES. J., STEWART, P., 1989).
- **Base de valencia.** Este conjunto sólo describe cada átomo utilizando bases para los orbitales de valencia, por ejemplo, para el átomo de carbono, se tiene que describir los orbitales 2s y 2p (x,y,z). (KOCH, W., HOLTHAUSEN, M., 2000; RAMACHANDRAN, K.I., 2008; JAMES. J., STEWART, P., 1989).

- *Base extendida*. Tiene en cuenta los orbitales internos, los orbitales de valencia y además un conjunto de orbitales no ocupados llamados orbitales virtuales, por ejemplo, para el átomo de carbono se tiene los orbitales 1s, 2s, 2p (x,y,z), 3s, 3p (x,y,z). (KOCH, W., HOLTHAUSEN, M., 2000; RAMACHANDRAN, K.I., 2008; JAMES. J., STEWART, P., 1989).

Entre los conjuntos base de tipo extendido, tenemos:

- Conjunto de base *split valence* o de valencia desdoblada. (KOCH, W., HOLTHAUSEN, M., 2000).
- Aumenta el tamaño de la base creando orbitales similares a los que se utilizan normalmente pero con tamaño diferente, por ejemplo, para el átomo de carbono tenemos 1s, 2s, 2p (x,y,z) y orbitales de igual simetría pero tamaño diferente: 2s, 2p(x,y,z).
- Conjunto de bases *polarizadas*. (HOUK, K. N., 1997). Añade orbitales con un momento angular mayor que el requerido para la descripción de cada átomo, por ejemplo una base polarizada añade una función *d* a un carbono o una función *f* a un metal de transición, y en algunos casos, añade una función *p* al átomo de hidrógeno.
- Funciones *difusas*. Hace que la función orbital decaiga mucho más suave, para esto se agregan contribuciones espaciales al orbital. Las funciones difusas son muy importantes para sistemas donde los electrones están relativamente lejos del núcleo como en moléculas cargadas (iones), sistemas en estado excitado, sistemas con bajos potenciales de ionización, descripción de acidez absoluta, entre otras. (RAMACHANDRAN, K.I., 2008).

En química computacional, existe una convención para describir los modelos químicos empleados en un cálculo de la siguiente manera:

Método para calcular la energía del sistema / conjunto de base // método para la optimización de la geometría / conjunto de base.

Un ejemplo de esto es la notación: B3LYP / 6-311G++(3df,3pd) // B3LYP / 6-31G(d,p).

#### 1.1.4.3 Teoría de los funcionales de densidad (DFT).

La *teoría de los funcionales de densidad (DFT)*, es una teoría de la mecánica cuántica, alternativa y conceptualmente distinta a los métodos basados en la función de onda polieletrónica ( $\psi$ ). La *DFT* (CRAMER,C.J., 2002), desarrollada por Hohenberg y Kohn (HOHENBERG, P., KOHN, W., 1964) en 1964, es en primera instancia, una teoría acerca de la estructura electrónica del estado

fundamental basada en la distribución de la densidad electrónica  $\rho(r)$ . Sus antecedentes se sitúan en los métodos de Thomas-Fermi (THOMAS, H. FERMIE, E., 1969) y Hartree-Fock-Slater, pero mientras que estos métodos eran intrínsecamente aproximaciones, la DFT moderna es una formulación en donde la cantidad central es la densidad electrónica y no la función de onda de muchas partículas.

La densidad electrónica (ROBERT, G. PARR, W., 1994),  $\rho(r)$ , es una variable en las tres dimensiones del espacio real. Actualmente, la DFT se basa en dos teoremas fundamentales. En primer lugar, el teorema de Hohenberg-Kohn (BORT, J., M., 2001), que establece que la energía exacta del estado fundamental de un sistema molecular es un funcional de la densidad electrónica y las posiciones fijas de los núcleos. En otras palabras, cuando se fijan las coordenadas nucleares, la densidad electrónica, determina inequívocamente la energía y todas las propiedades del estado fundamental. En segundo lugar, la función exacta de densidad electrónica es la de minimizar la energía (es decir, como un funcional de la densidad), proporcionando así un principio de variación para encontrar la densidad.

En esta parte, es necesario mencionar el concepto de *funcional* (ROBERT, G. PARR, W., 1994), que matemáticamente se define como una función de una función, de la forma expresada en la ecuación (22).

$$y = F[f(x)] \quad (22)$$

En esta notación,  $f(x)$  se convierte en la entrada del funcional, es decir, una función de una función.

En los métodos DFT, la energía de la molécula es un *funcional* de la densidad electrónica, que a su vez, es una función de tres variables de posición  $x$ ,  $y$ ,  $z$  de los electrones. Independientemente del número de electrones, la función de la densidad electrónica sólo depende de tres variables (coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). De esta manera, el *funcional* ( $F$ ) de la densidad electrónica, da como resultado la energía del sistema. La ventaja práctica es que las matemáticas no se complican a medida que aumenta el número de electrones.

$$\text{densidad electrónica} = \rho(x, y, z) \quad (23)$$

$$\text{Energía} = F[\rho(x, y, z)] \quad (24)$$

Por su parte, el objetivo de la DFT es encontrar el valor de  $F$  (funcional), y para ello se tienen que hacer aproximaciones. De hecho, una de las razones por las que hay tantos métodos DFT diferentes, es que hay múltiples formas de aproximación de los funcionales. En este sentido, en la década de 1960,

Hohenberg y Kohn fueron capaces de utilizar el teorema de Thomas-Fermi para desarrollar una versión más detallada de la teoría DFT. Esto a su vez, fue adaptado por Kohn y Sham (KS) en una versión práctica de la DFT. La teoría de KS describe la matemática de la densidad de electrones y sus “correlaciones” con posterioridad a las energías moleculares, (BELL, S., DINES, T., 2007). De esta manera, la energía total del sistema se puede descomponer en:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (25)$$

donde,  $E$  es la energía del sistema,  $T$  es la energía cinética de los electrones,  $V_{ne}$  es la energía generada por la interacción núcleo-electrón,  $J$  es la energía producida por la repulsión electron-electron y  $E_{xc}$  es la energía generada a partir del intercambio-correlación entre los electrones (BELL, S., DINES, T., 2007). Como tal, cada uno de los términos anteriores es un funcional. Ahora, el reto es determinar el valor de cada uno de estos cuatro funcionales.

Resulta que los tres primeros funcionales, se pueden determinar razonablemente bien mediante métodos *ab initio* ó métodos semiempíricos. Por su parte, el último término de energía de intercambio-correlación de los electrones es el que provoca la mayor preocupación, puesto el parámetro  $E_{xc}$  de correlación electrónica, se ocupa de cómo un electrón de un átomo o molécula interactúa con otros, y, además, está íntimamente relacionado con el principio de exclusión Pauli (PEÑA, M., MUNTANER, A., 1988), que establece que dos electrones no pueden ocupar el mismo espín-orbital. Con base en la discusión anterior, los métodos DFT son complejos y diversos, entre los cuales sobresalen los *métodos DFT híbridos*, que son una combinación de una aproximación Hartree-Fock y una aproximación DFT al intercambio de energía, todo combinado con un funcional que incluye correlación electrónica. Entre los métodos *DFT híbridos* se encuentra el B3LYP<sup>§</sup>, que además se considera el más popular hasta la fecha, debido a que su rendimiento y exactitud son suficientemente buenos en la mayoría de cálculos.

En cuanto a antecedentes, cálculos a partir de la teoría de los funcionales de densidad, mediante el uso del funcional híbrido *B3LYP*, en asociación con el conjunto de base de valencia desdoblada *6-31G* y con un grupo de funciones adicionales de polarización (*d* o *d,p*) (HOUK, K. N., 1997), proporciona resultados que están de acuerdo con datos experimentales. En relación con lo anterior, el nivel de teoría B3LYP/6-31G(d) se ha utilizado en el modelado de isomerizaciones de cationes cíclicos radicales, como es el caso de la apertura del anillo de los iones moleculares de ciclobutenos 3-sustituídos (SWINARSKI DJ, WIEST O., 2000), al igual que las expansiones y las contracciones del anillo del ion molecular de anilina (CHOE, JC, CHEONG NR, PARK, SM., 2009). El mismo nivel de la

---

<sup>§</sup> B3LYP: Se trata de un funcional híbrido que es una combinación lineal de funcionales: Funcional de intercambio de Becke de 3 parámetros + el funcional de correlación no local de Lee, Yang, y Parr. (SIMONS, J., 2003).

teoría, ha sido aplicado al estudio de reacciones de cicloadición de derivados del furano con *o*-benzoquinonas (DOMINGO LR, AURELL MJ., 2002). Además, relaciones lineales de energía libre entre los logaritmos de los coeficientes de velocidad relativa y las propiedades termoquímicas obtenidas a partir de cálculos al nivel de teoría B3LYP/6-31G(d,p), se han encontrado en los procesos que conducen al ion  $[C_5H_5O]^+$  en los espectros de masas de *N*-(2-furilmetil)anilinas (SOLANO, E. y colaboradores, 2006; SOLANO, E. y colaboradores, 2007)

Por su parte, en cuanto a la optimización y cálculo de frecuencias vibracionales, el desarrollo de métodos analíticos para la resolución de las derivadas primera y segunda de la energía en DFT es bastante reciente. Los primeros estudios sobre la exactitud de las frecuencias armónicas DFT sobre los distintos grupos de moléculas fueron muy alentadores. Investigaciones posteriores han confirmado el éxito general de la teoría DFT en la predicción de las constantes de fuerza, frecuencias vibracionales e intensidades. Actualmente se considera que, para moléculas orgánicas, la DFT proporciona frecuencias vibracionales más aproximadas a los datos experimentales que con métodos *ab initio*, entre otros similares. (RAMACHANDRAN, K.I., 2008).

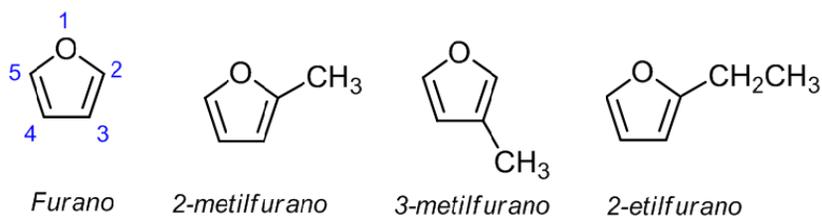
## 1.2 ESTADO DEL ARTE

### 1.2.1 Compuestos objeto de investigación.

1.2.1.1 Furano y alquilfuranos. Entre los compuestos objeto de estudio en el presente trabajo de grado se encuentran algunos derivados del furano sustituido con grupos metilo y etilo como se muestra en la Figura 12, aclarando que son sus respectivos iones moleculares (compuestos ionizados) los que son de interés para esta investigación.

El furano y los alquilfuranos se consideran contaminantes importantes del medio ambiente, emitidos a la atmósfera principalmente por fuentes antropogénicas y en menor medida, por las fuentes biogénicas. (ANDREAE, M.O., MERLET, P., 2001; CICCIOI, P. y colaboradores, 2001).

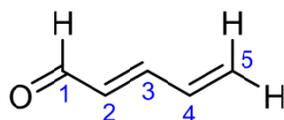
Figura 12. Estructura del furano, 2-metilfurano, 3-metilfurano y 2-etilfurano.



Estudios recientes muestran que los incendios forestales son una fuente importante de estos compuestos (KARL, T.G., y colaboradores, 2007), en particular, de 2-metilfurano, 2-etilfurano y 2,5-dimetilfurano. Los procesos agrícolas (LEMIEUX, P.M., y colaboradores, 2004) y las emisiones directas de las plantas, también aportan al aumento de la concentración de estos compuestos en la atmósfera, tal como ocurre con el 3-metilfurano que es producido y emitido por cierta especie de hongo (CIGANEK, M., y colaboradores 2007). De igual manera, tanto el furano como los metilfuranos también pueden obtenerse a partir de azúcares y algunos aminoácidos (LIMACHER, A., KERLER, J., 2008). De otro lado, procesos como la hidrogenación de furfural conducen a la formación de 2-metilfurano, el cual se constituye como un insumo de interés, tanto en química fina, en síntesis de pesticidas y en industria farmacéutica y cosmética (ZHENG, H., y colaboradores 2006). Además, el 3-metilfurano también está presente como uno de los productos mayoritarios en la oxidación del isopreno con el radical OH, (ZHAO, J., ZHANG, R., 2004).

1.2.1.2 2,4-pentadienal Otro de los compuestos objeto de estudio en este trabajo es el *E*-2,4-pentadienal, que de todos los compuestos de interés es el único que no es cíclico (Figura 13).

Figura 13. Estructura de *E*-2,4-pentadienal.

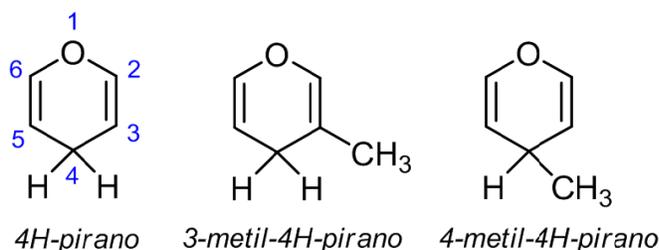


El 2,4-pentadienal es un compuesto químico volátil, el cual puede ser generado mediante procesos térmicos experimentados por materia orgánica (POIRIER, N., y colaboradores, 2005). Ha sido detectado como un producto en la autooxidación de las grasas (EL-NEGOUMY, A., y colaboradores, 1962), pirólisis de polisacáridos (MOLDOVEANU, S., 1998), y además como compuesto presente en el aceite de soja (SEALS, R., HAMMOND, E., 1970), aceite de maní tostado (BROWN, D., y colaboradores, 1973), pollo asado y mantequilla (CICCIOLI, P. y colaboradores, 2001). Además, este compuesto se utiliza como aditivo alimenticio (BURDOCK, G., 2005) y puede sintetizarse a partir del ácido 2,4-pentadienoico o 2,4-pentadienol (SCHNEIDER, M., GOLDBACH, M., 1980). La caracterización del 2,4-pentadienal se ha llevado a cabo mediante diferentes técnicas instrumentales, entre las cuales sobresale la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas. (SCHNEIDER, M., GOLDBACH, M., 1980) Sin embargo, el comportamiento de sus iones en espectrometría de masas es un tema que no se ha estudiado a profundidad.

1.2.1.3 Piranos. Finalmente, los piranos también son objeto de estudio en la presente investigación. Entre esta familia de compuestos está el *4H*-pirano, el cual posee en su anillo dos insaturaciones y un carbono saturado en posición 4, que a su vez puede ser sustituido, tal como se ilustra en la Figura 14. Las tres estructuras que se muestran en esta figura corresponden a los compuestos objeto de estudio en el presente trabajo de grado.

En los últimos años ha existido gran interés en el estudio de los compuestos heterocíclicos especialmente los que poseen núcleos hexagonales semi-insaturados como el dihidropirano, no solo como reactivos y solventes en síntesis orgánicas, sino también en estudios biológicos evaluando diferentes actividades para el funcionamiento de organismos vegetales, animales y humanos (WADE, L. G. JR., 1993). Se ha comprobado que algunos derivados piránicos tienen gran valor en los procesos de transporte de sodio y calcio a través de la membrana celular actuando como antagonistas de calcio en el sistema circulatorio lo cual conlleva a la disminución de la presión sanguínea y por ende a las enfermedades cardiovasculares (DE LUCAS, A., y colaboradores, 2001).

Figura 14. Estructura del *4H*-pirano, 3-metil-*4H*-pirano y 3-metilfurano-*4H*-pirano.



El anillo del pirano se encuentra presente en una gran variedad de productos naturales en forma de pironas y sales de pirilio, como ocurre en los benzopiranos y las sales de benzopirilio sustituidas (antocianinas) que son las responsables de proporcionar los colores rojo y azul a las flores (GARZÓN, G., 2008). Además, los compuestos piránicos poseen importancia en química orgánica puesto que su aplicabilidad es muy versátil, éstos pueden actuar como solventes, reactivos o grupos protectores para llegar a unos productos finales de gran interés científico, tecnológico e industrial, debido a su importancia en el campo de la medicina, (DE LUCAS, A., y colaboradores, 2001).

1.2.1 Espectrometría de masa de metilfuranos, 2-etilfurano, *4H*-pirano, 3- y 4-metil-*4H*-pirano y *E*-2,4-pentadienal.

Hace más de veinte años Spilker y Grützmacher estudiaron mediante diversas técnicas experimentales las disociaciones metaestables de los iones de los compuestos **I – VII** de la Figura 15, (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986).

En los espectros de masas EI y CID de **I – VII** se observan los iones-fragmento  $m/z$  95, 81, 68 y 54 (Tabla 1). El ion-fragmento  $[C_5H_5O]^+$  ( $m/z$  81) no sólo es el más abundante en los espectros de masas a 70 eV, sino que también corresponde a la principal fragmentación metaestable de todos los iones, con excepción de **VI**, en cuyo caso el proceso predominante en la región metaestable origina al ion  $[C_6H_7O]^+$  ( $m/z$  95). Los espectros de masas de los iones secundarios  $[C_5H_5O]^+$  (Tabla 1) son prácticamente idénticos con independencia del ion molecular que los genera (con excepción de los iones de **I** y **V**) lo que sugiere que la estructura correspondiente debería ser la misma. Los espectros de los iones  $[C_5H_5O]^+$  derivados de la fragmentación de los 2-alquifuranos **I** y **V** muestran un pequeño pero distintivo pico  $m/z$  42, el cual puede atribuirse a la presencia de una estructura adicional.

Figura 15. Compuestos objeto de estudio que producen los iones fragmento  $m/z$  81, 54, 95 y 81 en las disociaciones metaestables. (Tomada de SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986).

**Espectro MIKE de los iones moleculares de I-VII (70-eV EI)**

Compuestos	$m/z$			
	95	81	68	54
<b>I</b>	-	98.7	-	1.3
<b>II</b>	-	96.3	-	3.7
<b>III</b>	-	96.1	-	3.9
<b>IV</b>	-	94.6	-	5.4
<b>V</b>	10.1	89.2	0.7	-
<b>VI</b>	97.2	1.4	1.4	-
<b>VII</b>	6.1	91.5	2.4	-

(En porcentaje del total de los iones fragmento)

La estructura mayoritaria propuesta para  $[C_5H_5O]^+$  por Spilker y Grützmacher es la de un ion pirilio aromático (**[a]** en la Esquema 3), sin embargo, la presencia del pico adicional  $m/z$  42 en los espectros de los iones-fragmento generados a partir de **I** y **V** ha sido atribuida a cierta cantidad del ion furfurilo (**[b]** en el Esquema 3). Hay que resaltar que, de acuerdo con lo establecido en un trabajo anterior, citado por los mismos autores, los iones-fragmento **[a]**, **[b]** y **[c]** no se interconvierten entre sí (AUDIER HE, ROBIN D., 1986), como se sugiere en el Esquema 3. En consecuencia, la formación del ion **[a]** a partir de los iones moleculares de los alquifuranos **I**, **II** y **V** y del 2,4-pentadienal **IV** requiere reorganizaciones estructurales, previas a la fragmentación.

Tabla 1. Espectro del ion  $[C_5H_5O]^+$ ,  $m/z$  81, obtenido mediante ionización por impacto de electrones (EI) a 70 eV y activación por colisiones con He. (Tomada de SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986)

$m/z$	I (1)	II (2)	III (3)	IV (4)	V (5)	VI (6)	VII (7)
53	(44)	(46)	(25)	(28)	(35)	(32)	(31)
52	14	13	9	9	10	13	13
51	21	21	18	17	18	21	22
50	17	16	15	16	16	17	17
49	7	7	7	7	6	6	7
48	2	2	2	2	2	1	1
42	2				2		
39	3	4	4	5	5	3	3
38	3	4	5	5	5	4	4
37	3	3	5	4	4	4	3
36	1	1	1	2	2	1	1
29	4	5	6	5	5	5	6
27	14	15	17	17	17	14	14
26	4	5	7	8	5	6	6
25	1	1	1	2	1	2	1

*Los valores en paréntesis corresponden a señales en el espectro MIKE, pero no están incluidos en la normalización.*

Entre tanto, los iones moleculares de alquifuranos se deben isomerizar irreversiblemente hacia estructuras del tipo pirano y luego experimentar la disociación mediante la cual se produce el ión pirilio. Un mecanismo de reacción para estos procesos, basado en cálculos semempíricos (DEWAR, M. J., THIEL, S. W., 1977), se presenta en el esquema 3 (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986), en el cual **[1]** se transforma en **[4]** y **[2]** en **[3]** mediante la previa formación de intermediarios (**[5]**, **[6]**, **[7]** y **[8]**), antes de que ocurra la fragmentación, mientras que el ion molecular de 4-*H*-pirano **[3]** perdería un átomo de hidrógeno directamente. Otros reportes experimentales indican que la expansión de anillos furanos o alquifuranos a piranos ocurre también en moléculas protonadas (ROBIN, D., y colaboradores, 1984; AUDIER H.E., ROBIN, D., 1986; AUDIER, H.E., ROBIN, D., 1987) y en reacciones fotoquímicas (MELIKYAN G., y colaboradores, 1987) y térmicas de especies neutras (ANDERSON, A., y colaboradores, 1998).

Entre otros resultados experimentales reportados por Spilker y Grützmacher se encuentran los análisis de los compuestos deuterados **Ia**, **Ia** y **IIa** (Figura 16) por espectrometría de masas. Los espectros MIKE de los compuestos deuterados revelaron que los iones de **Ia** y **Ia** pierden H y D casi con la misma probabilidad, 1:1, mientras que por el contrario, el ion de **IIa** presenta la pérdida preferente de H. Estos resultados fueron interpretados en términos de que debería ocurrir una "aleatorización" de la marca isotópica en los dos primeros iones (intercambio de H y D entre diferentes posiciones) previa a la disociación, mientras que se sugería que en el ion de **IIa**, la disociación de hidrógeno sería un proceso prácticamente

directo sin una aleatorización previa de H y D. Sin embargo, la primera hipótesis se descartará a través del desarrollo de esta tesis de grado, mientras que la disociación directa de los piranos se reforzará.

Esquema 3. Isomerización de los iones de metilfuranos (**1** y **2**) a iones pirano (**3** y **4**), antes de la fragmentación propuesta por Spilker y Grützmaier. (Basado en SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986).

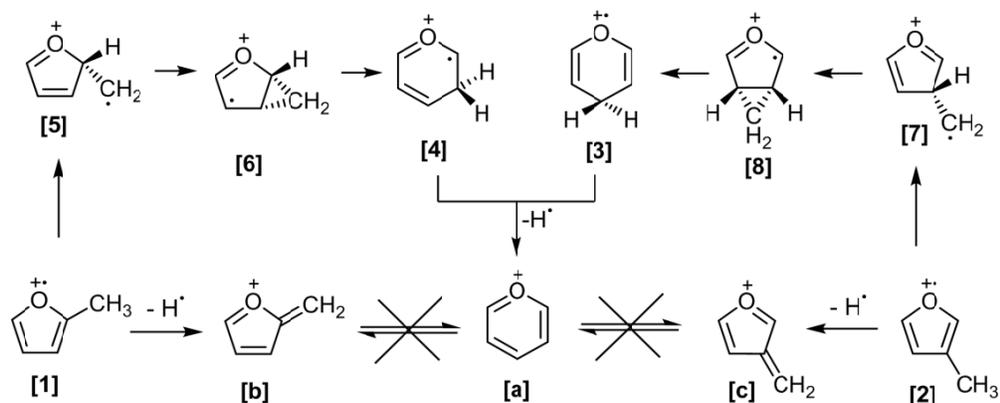
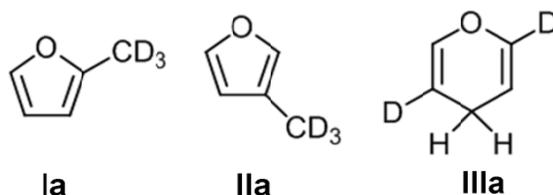


Figura 16. Compuestos deuterados analizados por espectrometría de masas MIKE. (Tomado de SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986).



De otro lado en el caso específico del 2,4-pentadienal, éste se ha estudiado como especie neutra en reacciones de electrociclación para generar el 2H-pirano (WANG, Z., y colaboradores, 1995; DAY, P., y colaboradores, 1995; RODRÍGUEZ-OTERO, J., 1999), reacción que ha sido empleada en el estudio del comportamiento fotosensible y termocrómico de diversos tipos de compuestos tales como los cromenos. Por su parte, Browles y colaboradores (BOWLES, A., 1969) reportaron que en los espectros de masas de aldehídos alifáticos  $\alpha,\beta$ -insaturados no se presenta rearrreglo de McLafferty ni fragmentaciones que dependan de conformaciones *s-trans* y *s-cis* de los compuestos. Además, reportaron que el ion fragmento  $[M - H]^+$  se genera por la ruptura C–H en el carbono carbonílico, seguida de una pérdida de CO. Vul'fson y colaboradores (VUL'FSON, V.I., y colaboradores, 1967), también propusieron que la ruptura C–H ocurre en el carbono carbonílico, esta vez para aldehídos heterocíclicos. Adicionalmente, en este trabajo también se propuso una vía de reacción para la

formación del ion fragmento  $[M - 28]^{+\bullet}$ , que consiste en una transposición 1,2 de hidrógeno del carbono carbonílico a la posición  $\alpha$ , seguida de la eliminación de CO. Entre las descomposiciones metaestables que presenta el 2,4-pentadienal, esta la formación de un ion fragmento  $[M - 28]^{+\bullet}$  ( $m/z$  54), tal como observa en la Figura 15, que se puede atribuir a la pérdida de monóxido de carbono, generando de esta manera el ion fragmento  $[C_4H_6]^{+\bullet}$ . Con relación a esto, Van der hart (VAN DER HART W.J., 2001), según su estudio *ab initio* acerca de las isomerizaciones del ion  $[C_4H_6]^{+\bullet}$  ( $m/z$  54), muestra que la estructura de menor energía (más estable) es la de un ion 1,3-butadienilo, que se atribuye al dieno participante en las reacciones de Diels-Alder y retro Diels-Alder en fase gaseosa (HOFMANN M., SCHAEFER, H. F., 1999; HABERL, U., WIEST, O., STECKHAN, E., 1999).

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 SOFTWARE Y ESTACIÓN DE TRABAJO.

El principal software empleado en el desarrollo del presente trabajo es GAUSSIAN 03 (FRISCH, M. J. y colaboradores, 2003), que es un conjunto de programas interconectados entre sí, que permite realizar una amplia variedad de cálculos basados en la física clásica, la química cuántica y la termodinámica estadística. Incluye los métodos *ab initio* más comunes, además de una amplia gama de métodos semiempíricos y DFT entre otros. A través de este paquete informático se puede obtener un gran número de propiedades de sistemas moleculares y reacciones en fase gaseosa o en fases condensadas, a partir del modelado de las estructuras moleculares. Con el adecuado conocimiento, se pueden calcular propiedades físicas tales como energías, geometrías de equilibrio, frecuencias de vibración, espectros IR y Raman y funciones termodinámicas de moléculas estables y estados de transición. También se pueden obtener cantidades molares de reacción tales como energías de reacción y de enlace, afinidades electrónicas, potenciales de ionización, constantes de equilibrio; así como parámetros cinéticos como las energías críticas, entre otras. Los cálculos pueden realizarse tanto sobre sistemas en su estado fundamental como en cualquier estado excitado, dependiendo del método. Se trata de una herramienta eficiente y adecuada para obtener y explorar superficies de energía potencial y mecanismos de reacción.

GaussView es la interface grafica de Gaussian 03. A través de este programa se pueden construir los archivos de entrada del Gaussian 03. Cuando un cálculo se ha completado en Gaussian 03, GaussView se puede utilizar para examinar ciertos resultados gráficamente a través de su visualización avanzada.

Por otra parte, los cálculos de coeficientes de velocidad RRKM, se realizaron mediante el programa MassKinetics versión 1.9.3.473 Beta (DRAHOS L, VÉKEY K., 2001), que es un programa especializado en el cálculo de coeficientes de velocidad de reacciones unimoleculares a partir de la teoría RRKM, así como la simulación de experimentos en espectrometría de masas, entre otras aplicaciones.

Los software anteriormente mencionados, se instalaron y ejecutaron en un computador con procesador *Intel Quart Core*, 2.4GHz; memoria RAM 4GB; disco duro 500GB y tarjeta grafica ATI de 500MB, el cual fue financiado por la VIPRI.

### 2.2 DETALLES DE LOS CÁLCULOS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL.

Todos los cálculos DFT se llevaron a cabo mediante Gaussian 03 (FRISCH, M. J. y colaboradores, 2003). Los parámetros geométricos para todos los iones moleculares, iones isómeros, productos de fragmentación y estados de transición

se optimizaron completamente al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d,p). Cada estructura estacionaria se caracterizó como un mínimo o un punto de silla de primer orden mediante cálculos de frecuencias armónicas, las cuales, a su vez, también se utilizaron para obtener la energía vibracional en el punto cero (ZPVE: zero-point vibrational energy) y los modos de vibración que son necesarios para calcular las velocidades de reacción unimolecular a partir de la teoría RRKM. En todos los casos se llevaron a cabo cálculos de coordenada intrínseca de reacción (IRC) con el fin de verificar que cada estado de transición hallado, conectara los mínimos asociados con reactivos e intermediarios y/o productos requeridos. Para obtener resultados más confiables de energía, se llevaron a cabo cálculos de *single-point* a un nivel de teoría UB3LYP/6-311G++(3df,3pd)\*\* , haciendo uso de las geometrías de equilibrio optimizadas al nivel de teoría UB3LYP/6-31G (d,p).

De otro lado, en cuanto a las estructuras de partida utilizadas para el cálculo de optimización de la geometría y frecuencias vibracionales, se tomó como mecanismo base, el mostrado en el esquema 3, para la pérdida de hidrógeno a partir de los iones de metilfuranos y 4*H*-pirano.

### 2.3 CONSTRUCCIÓN DE LOS PERFILES DE ENERGÍA.

Se calcularon los valores de energía de los estados fundamentales de iones moleculares, intermediarios de reacción, productos de fragmentación y estados de transición como la suma de las energías electrónica y vibracional ZPVE. Cabe resaltar que los resultados de Gaussian 03 son dados en unidades atómicas, hartrees, por lo que resulta conveniente hacer las respectivas conversiones a  $\text{kJ mol}^{-1}$ , eV (electronvoltio) o a las unidades que se requieran. En el caso específico de eV, ésta se constituye como una unidad de energía equivalente a la energía cinética que adquiere un electrón al ser acelerado por una diferencia de potencial de 1 voltio en el vacío (TIPLER, P., MOSCA, G, 2005). A pesar de ser una de las unidades aceptadas para su uso en el SI (Sistema Internacional de unidades), no pertenecen estrictamente a él. Sin embargo, el electronvoltio es aceptado en lo que tiene que ver con energías de ionización, de excitación de átomos, que son campos de interés en la espectrometría de masas.

Por otra parte, para construir los perfiles de energía potencial, fue necesario procesar los valores de energía para transformarlos en *energías relativas*, con respecto a la especie más estable. Con este objetivo, primero se identificó el ion con más baja energía y se le asignó arbitrariamente el valor de cero. Luego, todos los demás valores se contaron a partir del cero de energía correspondiente. Finalmente, se representaron los valores de energía relativa correspondiente a cada especie, iones y especies neutras (mínimos) y estados de transición

---

\*\* La U que antecede a los métodos de cálculo (B3LYP/6-311G++(3df,3pd) y al B3LYP/6-31G(d,p)) significa que el nivel de teoría es no restringido, lo cual es característico para el modelaje de especies con número impar de electrones, ejemplo, iones moleculares.

(máximos), en un gráfico bidimensional, en el cual, el valor de energía relativa (en  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) se ubicó en el eje vertical y las coordenadas de reacción en el eje horizontal, de manera que cada una de las especies relacionadas en una reacción elemental (reactivo – estado de transición – producto) se encuentren de forma consecutiva, y unidas mediante líneas.

## 2.4 CÁLCULOS DE COEFICIENTES DE VELOCIDAD Y TRATAMIENTOS CINÉTICOS.

Los coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las diversas etapas de reacción se calcularon a partir de la ecuación (8), utilizando las frecuencias vibracionales obtenidas al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d,p) de las especies reactantes y de los estados de transición para cada proceso, al igual que las energías críticas (altura de la barrera) obtenidas de los cálculos UB3LYP/6-311G++(3df,3pd)//UB3LYP/6-31G(d,p) y por último, la degeneración de reacción respectiva (Ver Anexo 3), como datos de entrada. Todos los cálculos RRKM se realizaron mediante el programa MassKinetics, versión 1.9.3.473 Beta. Cabe anotar que los cálculos de  $k(E)$  para las etapas de reacción en donde no se han encontrado los estados de transición, se realizaron mediante el uso de las frecuencias vibracionales del reactivo, retirando la frecuencia correspondiente a la coordenada de reacción, con la finalidad de incluir la información requerida en la ecuación (8) en relación con el estado de transición. Por su parte, la altura de la barrera para estos procesos particulares, se determinó mediante la diferencia de energía entre el reactivo y producto correspondiente. Lo anterior fue aplicado a las reacciones de disociación carentes de su respectivo estado de transición. Esta metodología fue aceptada por los jurados evaluadores del *paper* ya publicado, basado en los resultados obtenidos en la presente investigación.

Con el fin de explicar las disociaciones metaestables de los compuestos objeto de estudio en espectrometría de masas, se identificó el proceso más rápido en el rango cinético metaestable ( $k \sim 10^4 - 10^6 \text{ s}^{-1}$ ); con esta información se definió la cantidad de exceso de energía interna que deberían tener los iones que se descomponen en este rango cinético.

Es este sentido y con fin de establecer los excesos de energía en los cuales ocurren los procesos de descomposición metaestable de los iones metilfuranos y 4H-pirano en las distintas etapas de reacción, se procedió de la siguiente manera: (1) En primera instancia se determinó el exceso de energía correspondiente al proceso cinético metaestable más rápido del ion de interés (ejemplo, para el ion de 2-metilfurano es de 2,2 a 2,8 eV en la Figura 19 de la sección 3.1); (2) al valor más bajo del exceso de energía del proceso metaestable más rápido (2,2 eV para el 2-metilfurano), se le sumó la energía relativa del ion de interés, valor que se presenta en el perfil energético, figura 17 (para el 2-metilfurano la suma es: 2,2 + 0 eV); (3) al resultado de la suma anterior, se le restó la energía de la respectiva

especie reactante de cada una de las etapas de reacción (etapas a las que se les determino el exceso de energía en donde ocurren los procesos de descomposición metaestable), esto con el fin de encontrar el valor más bajo del exceso de energía del ion de interés (denominado **A**); (4) el valor más alto del exceso de energía (denominado **B**), se encontró mediante la suma de **A** más el intervalo de exceso de energía del proceso metaestable más rápido del ion objeto de estudio (ejemplo, para el ion 2-metilfurano el intervalo es  $2,8 \text{ eV} - 2,2 \text{ eV} = 0,6 \text{ eV}$ , ver Figura 19); (5) finalmente, al ubicar los valores de **A** y **B** en las respectivas gráficas de coeficientes de velocidad para cada una de las etapa de reacción, se logra indicar el intervalo de energía en el cual suceden los procesos de descomposición metaestable del ion que se está estudiando. Esto se realizó para los tres iones objeto de estudio: 2-metilfurano, 3-metilfurano y 4*H*-pirano (ver Figura 19 en la sección de resultados).

Entre tanto, para los iones de *E*-2,4-pentadienal, 2-etilfurano, 3-metil-4*H*-pirano y 4-metil-4*H*-pirano, se graficaron los coeficientes velocidad y otras propiedades (en el caso de *E*-2,4-pentadienal) en función de la especie más importante en las descomposiciones metaestables para cada uno de los iones objeto de estudio anteriormente mencionados. Esto se hizo mediante la construcción de gráficas de coeficientes de velocidad en función de la energía de la especie que se considera debe ser la de referencia.

Por otro lado, en el caso específico de *E*-2,4-pentadienal, y con el objetivo de hallar expresiones para los coeficientes globales de descomposición, se practicó un análisis cinético de las ecuaciones de velocidad, haciendo uso de las aproximaciones de equilibrio rápido y de la etapa limitante, tal como se describe en la sección de resultados y con más detalle en el Anexo 1.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

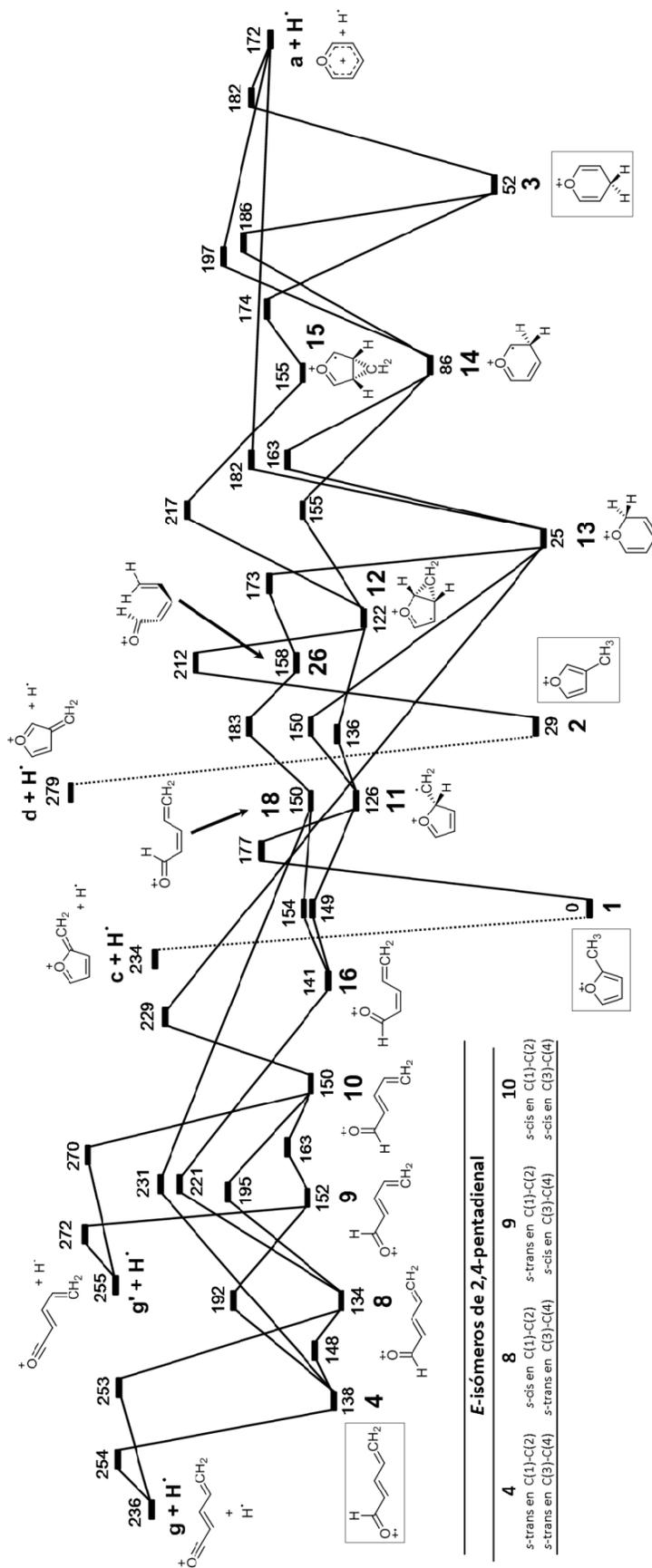
#### 3.1 QUÍMICA DE IONES $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ DE METILFURANOS, 4*H*-PIRANO Y *E*-2,4-PENTADIENAL EN FASE GASEOSA.

En las Figuras 17 y 18 se presentan los perfiles de energía para las reacciones elementales de isomerización de los iones  $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ , así como para las fragmentaciones que conducen a  $[C_5H_5O]^+$  por pérdida de hidrógeno atómico (los iones moleculares aparecen encerrados dentro de un recuadro). Los diferentes iones isómeros  $[C_5H_6O]^{+\bullet}$  se denotan mediante números, mientras que los iones-fragmento se indican con letras. En primer lugar, los iones moleculares de metilfuranos (**1** y **2**), 4*H*-pirano (**3**) y *E*-2,4-pentadienal (**4**) se encuentran sobre la misma superficie de energía potencial (PES), de manera que, en principio, podría haber una interconversión entre ellos, pero eso es tema de discusión a lo largo de gran parte de este trabajo. En la Figura 19 se muestran los resultados de los cálculos de coeficientes de velocidad unimolecular dependientes de energía interna,  $k(E)$ , para varias de las etapas individuales incluidas en las Figuras 17 y 18. Las geometrías de equilibrio (modelos moleculares) correspondientes a algunas de las especies de las Figuras 17 y 18 se presentan en la Figura 20.

##### 3.1.1 Isomerización vs disociación de los iones moleculares de metilfuranos.

En la Figura 17 se identifican dos tipos de mecanismos alternativos de fragmentación para la pérdida de  $H^\bullet$  a partir de los iones moleculares de 2-metilfurano (**1**) y 3-metilfurano (**2**). Estos son: (i) la disociación directa de un enlace C–H en el grupo metilo para generar el ion-fragmento furfurilo **c** o el ion **d** y (ii) la isomerización en múltiples etapas hacia iones piranos con su posterior disociación para formar el ion-fragmento pirilio **a** (Figura 17). Este último proceso empieza con una transposición 1,2 de un átomo de hidrógeno en cada caso, **1** → **11** o **2** → **12**, la cual presenta una barrera cinética alta, en relación con las reacciones subsecuentes de isomerización, que podría determinar la velocidad del proceso completo. No obstante, la altura de la barrera para la primera etapa de la isomerización de cada ion molecular de metilfurano (**1** → **11** y **2** → **12**) es menor que la de la disociación directa correspondiente (**1** → **c** +  $H^\bullet$  y **2** → **d** +  $H^\bullet$ ), en  $57 \text{ kJ mol}^{-1}$  (0,59 eV) para **1** y en  $67 \text{ kJ mol}^{-1}$  (0,69 eV) para **2** (Figura 17).

Figura 17. Perfil de energía para los diversos procesos de isomerización de los iones moleculares de 2-, 3-metilfurano, 4H-pirano y E-2,4-pentadienal [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>1+</sup> y sus fragmentaciones hacia [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>1+</sup>. Los valores de energía relativa en el estado fundamental, están en unidades de kJ mol<sup>-1</sup>, y se obtuvieron mediante la suma de la energía electrónica calculada al nivel de teoría UB3LYP/6-311G++ (3df,3pd), más la energía del estado vibracional fundamental derivada de cálculos al nivel de teoría UB3LYP/6-31 (d, p). Las líneas punteadas indican que los estados de transición involucrados no se lograron encontrar.

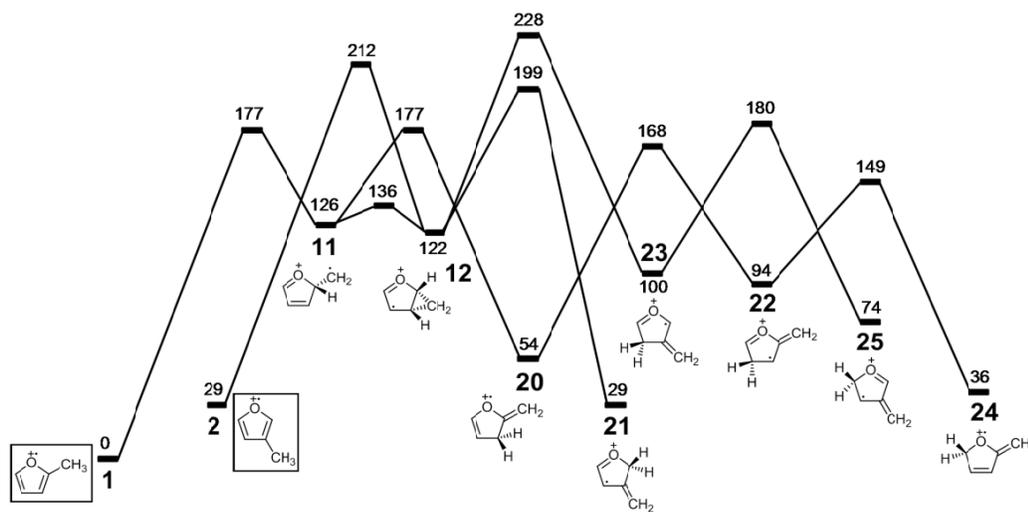


#### E-isómeros de 2,4-pentadienal

4	8	9	10
s-trans en C(1)-C(2)	s-cis en C(1)-C(2)	s-trans en C(1)-C(2)	s-cis en C(1)-C(2)
s-trans en C(3)-C(4)	s-trans en C(3)-C(4)	s-cis en C(3)-C(4)	s-cis en C(3)-C(4)

Para identificar los procesos cinéticamente más importantes de los iones metaestables de **1** y **2**, fue necesario obtener una información más rigurosa que la de las simples barreras: los coeficientes de velocidad de la teoría RRKM para las diferentes reacciones competitivas. Los coeficientes de velocidad pertinentes para la discusión de los procesos de isomerización y disociación de los iones de metilfuranos se muestran en la Figura 19. En el caso específico del ion **3**, los coeficientes de velocidad se encuentran graficados a una escala de exceso de energía de 0 hasta 5 eV, esto con el fin de observar con más detalle dicha gráfica.

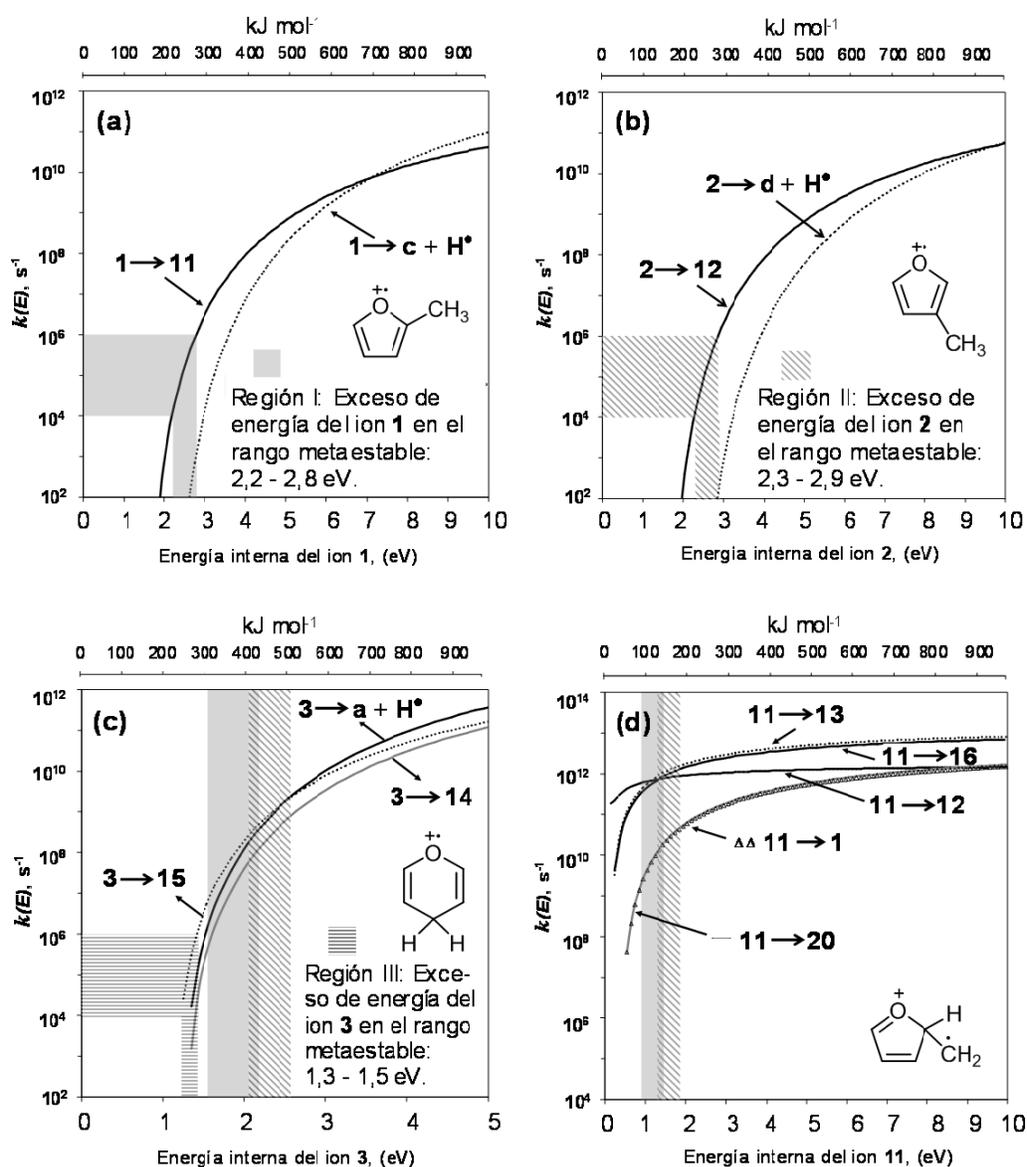
Figura 18. Perfil de energía para los algunos posibles procesos de transposición 1,2 de H a partir de los iones moleculares de 2- y 3-metilfuranos,  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}]^+$ . Los valores de energía relativa en el estado fundamental, están en unidades de  $\text{kJ mol}^{-1}$ , y se obtuvieron mediante la suma de la energía electrónica calculada al nivel de teoría UB3LYP/6-311G++(3df,3pd), más la energía del estado vibracional fundamental derivada de cálculos al nivel de teoría UB3LYP/6-31 (d,p).



En el rango cinético metaestable, en donde los coeficientes de velocidad se encuentran en un intervalo comprendido entre  $10^4$  y  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , la isomerización de los iones metilfuranos ( $1 \rightarrow 11$  o  $2 \rightarrow 12$ ) resulta ser el proceso dominante (región I en la Figura 19(a) y la región II en la Figura 19(b)), puesto que sus respectivos coeficientes de velocidad son varios órdenes de magnitud mayores que los correspondientes a las disociaciones. Sin embargo, a medida que aumenta la energía, las reacciones de disociación ( $1 \rightarrow \text{c} + \text{H}^\bullet$  o  $2 \rightarrow \text{d} + \text{H}^\bullet$ ) llegan a ser más importantes, especialmente en el caso de **1**, donde las curvas de velocidad de los procesos  $1 \rightarrow 11$  y  $1 \rightarrow \text{c} + \text{H}^\bullet$  se intersecan a un menor valor de exceso de energía interna. Es por esto, que la presencia de  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$  generado por la pérdida directa de  $\text{H}^\bullet$  a partir de los iones de metilfuranos es más probable en el espectro de masas de **1**, lo cual puede apreciarse en los resultados experimentales de este ion (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986), donde la

aparición de una señal de  $m/z$  42 de abundancia relativa igual al 2%, sugiere la presencia de una estructura adicional. El ion furfurilo (**c** en la Figura 17) se cree que es la estructura de menor importancia, de acuerdo con lo presentado en la sección 1.2.2 en el estado del arte. De otro lado, en la Figura 20 se muestran las diferentes estructuras de equilibrio, tanto de los iones isómeros  $[C_5H_6O]^+$ , como la de los productos de fragmentación. Por su parte, las estructuras de equilibrio de los estados de transición de cada etapa elemental de las Figuras 17 y 18 se encuentran en el Anexo 2(a).

Figura 19. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para algunos procesos unimoleculares vs la energía interna de algunos iones expuestos en la Figuras 17 y 18 (continúa en la siguiente página).



Una vez los iones moleculares de metilfuranos (**1** y **2**) hayan superado la barrera de los procesos que conducen a los iones **11** y **12** respectivamente (Figura 17), pueden fácilmente isomerizarse a una mezcla de estructuras que se interconvierten, la cual incluye a los iones de 2*H*-pirano (**13**), 3*H*-pirano (**14**) y 4*H*-pirano (**3**) (Figuras 17 y 20). Los iones piranos están conectados a través de una superficie de energía muy compleja (Figura 17), pero un tratamiento cinético detallado de estos procesos está fuera del alcance del presente trabajo. En lugar de esto, las reacciones que conducen a los iones pirilio [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup> (**a** en las Figuras 17 y 20) se discuten brevemente en términos de los coeficientes individuales de velocidad de los procesos que compiten en el régimen de baja energía, más exactamente, en el rango cinético metaestable (Región I para el ion **1** y Región II para el ion **2** en la Figura 19).

Figura 19. (Continuación) Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para algunos procesos unimoleculares vs la energía interna de algunos iones expuestos en la Figuras 17 y 18.

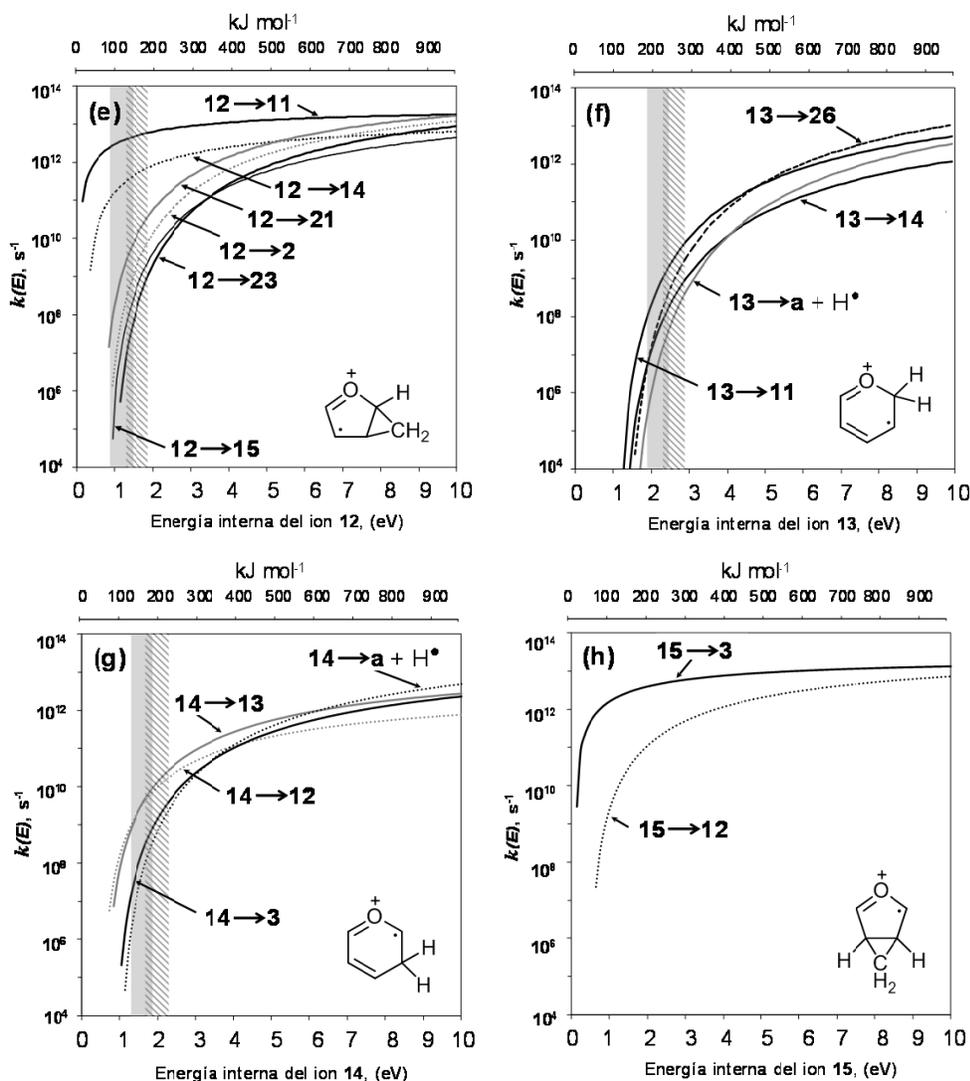
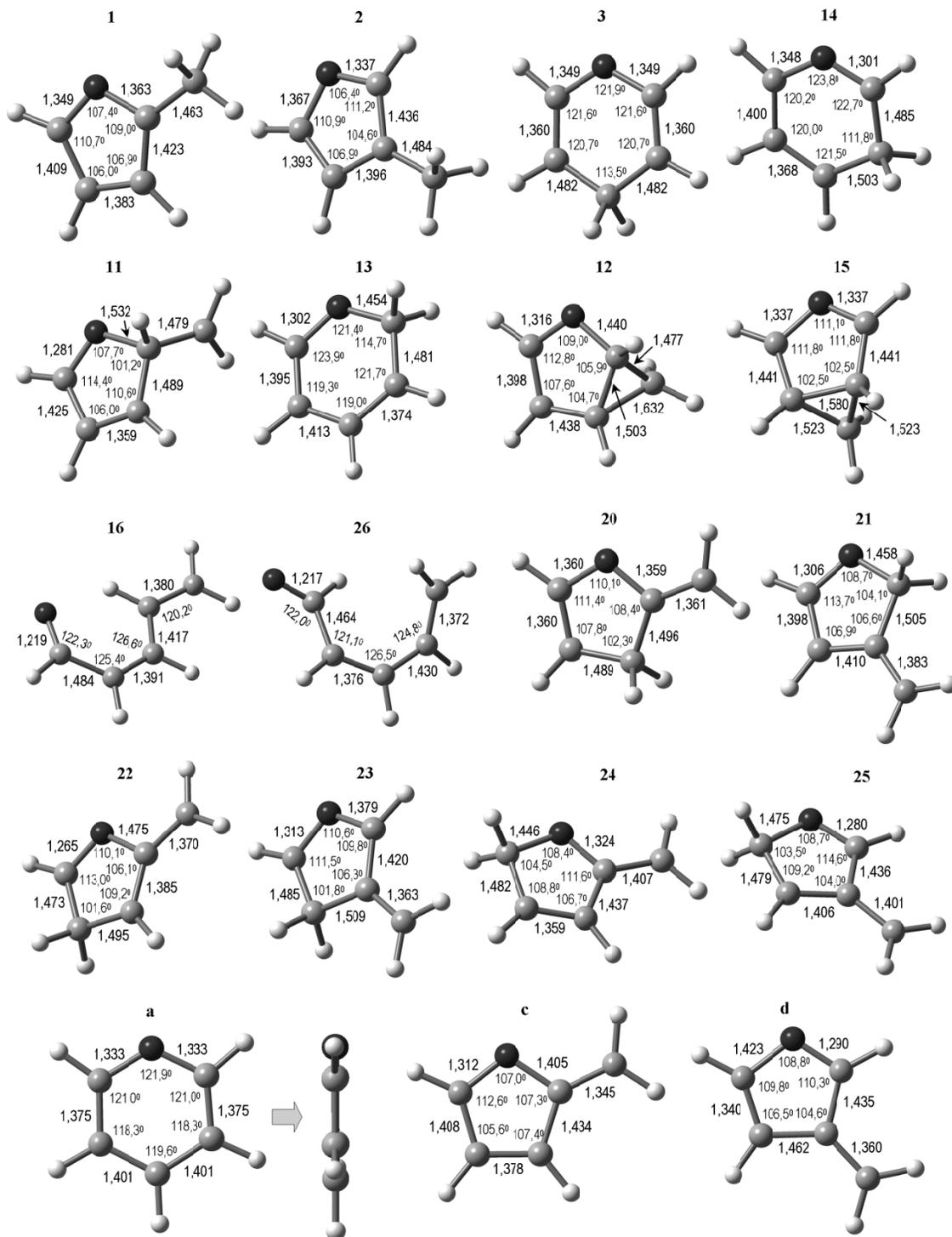


Figura 20. Estructuras de equilibrio de los iones moleculares de metilfuranos y 4H-pirano  $[C_5H_6O]^+$ , sus isómeros e iones fragmento  $[C_5H_5O]^+$  obtenidos al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d,p). Las distancias C-C y C-O se encuentran en angstroms y los ángulos de enlace en grados.



El ion **11** (Figuras 17 y 20) posee una estructura relativamente inestable cuyo estado fundamental se encuentra muy por encima de los iones moleculares (**1** y **2**) (Figura 17), es por esto que tiende a estabilizarse mediante dos rutas de reacción alternativas que conducen a la expansión del anillo, dependiendo del exceso de energía (Figura 17 y 19(d)). La Figura 19(d)) muestra que los procesos **11** → **12** y **11** → **13** compiten en la región metaestable, sin embargo, ligeras variaciones de la energía pueden provocar que alguno de los dos sea un tanto más rápido que el otro. Los iones **12** y **13** siguen su transformación por alguna de las rutas representadas en la Figura 17, preferiblemente aquellas con menor barrera cinética, o, haciendo referencia a las Figuras 19 (e) y (f), aquellas con mayor coeficiente de velocidad. Por esta vía, por ejemplo, el ion **11** puede dar origen al ion 3*H*-pirano (**14**) mediante dos etapas, pasando previamente por el intermediario bicíclico **12** (**11** ⇌ **12** ⇌ **14** en las Figuras 17, 19(d),19(e)), sin embargo, al incrementar la energía interna, la expansión del anillo en una sola etapa para producir **13**, podría ser el proceso más rápido (**11** → **13**) como se muestra en la Figura 19(d). De otro lado, la apertura del anillo de **11**, que origina a un ion de Z-2,4-pentadienal, **16**, (Figura 17) resulta ser competitiva en el rango cinético metaestable (**11** → **16** en las regiones I y II de la Figura 19(d)) con los procesos **11** → **13** y **11** → **12**. No obstante, los iones pentadienilo de cadena abierta formados por esta vía (**16** y **18** en la Figura 17 y 20) no parecen sufrir reacciones diferentes a las de ciclación que los regresan a la especie **11**, dadas las bajas alturas de las barreras de los diferentes procesos involucrados (Figura 17).

En principio, **11** también podría presentar un desplazamiento 1,2 de hidrógeno para generar **1** ó **20** (Figura 18 y 20), pero las barreras para estas isomerizaciones son mucho más altas que para los procesos que conducen a la expansión o apertura del anillo (Figura 17), y además presentan coeficientes de velocidad comparativamente más bajos en un amplio rango de energía (Figura 19(d)). Por lo tanto, la transferencia intramolecular de un átomo de hidrógeno a partir de **11**, resulta ser desfavorable, de manera que no existiría razón para esperar que una marca isotópica se distribuyera completamente al azar entre todas las posiciones. De forma similar, en un amplio rango de energía, las transposiciones 1,2 de hidrógeno análogas a partir de **12** (**12** → **21**, **12** → **23** y **12** → **2**), indicadas en la Figura 18, son mucho más lentas que las rutas que conducen a **11** y **14** (Figura 19(e)). Solo a altas energías (Figura 19(e)), el ion **12** podría generar **21** ó **2**. Esto permite concluir, que una completa aleatorización de hidrógeno, no debería preceder a la disociación de los iones de metilfuranos. Tampoco se espera que los iones moleculares de metilfuranos **1** y **2** se interconviertan en el rango cinético metaestable, lo que está de acuerdo con la información experimental. A su vez, los procesos reversibles **12** → **11** y **13** → **11** (Figura 17), son las rutas de reacción cinéticamente más probables para los iones **12** y **13** respectivamente, en un amplio intervalo de energía (Figuras 19(e) y 19(f)). Es por esto que las reacciones **11** ⇌ **12** y **11** ⇌ **13** se las considera reversibles y esta es la razón por la cual se propone un equilibrio rápido entre los iones **11** y **12**. Posterior a esto, el

intermediario bicíclico **12** se estabiliza mediante una expansión reversible del anillo para producir el ion de 3*H*-pirano (**14**) (Figuras 17 y 20). También, existe un camino de dos etapas que conecta el sistema bicíclico **12** con el ion molecular de 4*H*-pirano (**3**), pasando por otro intermediario bicíclico de alta energía, **15** (Figura 17), pero este proceso es muy improbable debido a la gran altura de la barrera y al bajo coeficiente de velocidad que presenta en el rango cinético metaestable (regiones I y II en la Figura 19(e)).

Por su parte, los iones pirano son más estables (Figura 17), debido a que son anillos de seis miembros que presentan menos tensión (ángulos de enlace comprendidos entre 110,0° y 124,0°) en comparación con los intermedios **11** y **12** como se ilustra en la Figura 20. Además, los iones pirano son relativamente menos reactivos que sus otros isómeros, lo que se evidencia en coeficientes de velocidad más bajos en las Figuras 19(c), 19(f) y 19(g). Pese a esto, hay tres tipos de reacciones posibles que son comunes para los iones pirano **13**, **14** y **3**: la disociación de enlace C–H en el carbono saturado y dos procesos de isomerización (Figura 17). Cabe anotar que para el caso de **13**, existe otra vía posible de reacción que consiste en la apertura del anillo (**13** → **26** en la figura 17).

Una de las isomerizaciones comunes entre los tres iones pirano es la transposición 1,2 de hidrógeno (conexiones directas entre los iones piranos **13** – **14** – **3** en la Figura 17), pero como se verá adelante, tales transposiciones no parecen reversibles, sino que tienden a favorecer la formación de ciertos productos. Por ejemplo, es posible que H se transfiera en forma secuencial desde la posición 2 (ion **13**) a la 3 (ion **14**) y, de esta última a la 4 (ion **3**), dando origen por esta vía al ion molecular de 4*H*-pirano (**3**). El segundo rearrreglo común consiste en la formación de un nuevo enlace entre los dos átomos adyacentes al sitio saturado a partir del anillo piránico correspondiente, **13** → **11** (Figura 19(f)), **14** → **12** (Figura 19(g)) y **3** → **15** (Figura 19(c)).

### 3.1.2 Disociación de los iones pirano.

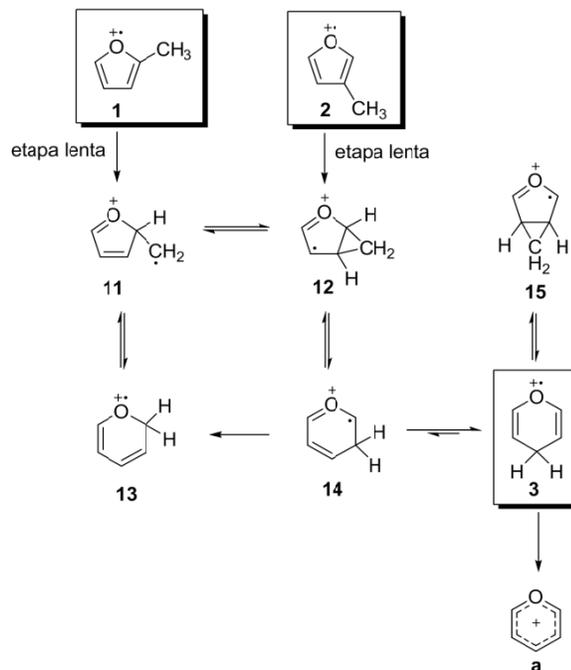
La ruptura del enlace C–H en las posiciones 2 y 3 del anillo piránico, en los iones formados por isomerización de los iones moleculares de metilfuranos, siempre es más lenta en el rango cinético metaestable que cualquier reacción de isomerización (regiones I y II en las Figuras 19(f) y 19(g)). La ruta de reacción más probable para el ion de 2*H*-pirano (**13**) (Figura 19) es su conversión indirecta en el ion de 3*H*-pirano (**14**) a través de tres etapas consecutivas de reacción que son: **13** ⇌ **11** ⇌ **12** ⇌ **14** (Esquema 4). Por su parte, las transposiciones 1,2 de H entre las posiciones 3 y 4 del anillo piránico que conectan directamente los iones **13** y **14** resultan ser más lentas, pero podrían ocurrir antes que la disociación (Figuras 19(f) y (g)). Hay que decir que aunque es posible la apertura del anillo del ion de 2*H*-pirano, **13** → **26**, este proceso rápidamente se revierte, puesto que, como se demostrará más adelante, los iones del tipo pentadienilo tienen una enorme tendencia a ciclarse en iones pirano. Esto significa que los iones piránicos

deben explorar múltiples rutas de isomerización hasta que el carbono saturado se encuentre en la posición 4 (Ion **3** en la Figuras 17 y 20), donde la ruptura del enlace C–H resulta ser más fácil en el rango cinético metaestable (región III de la Figura 19(c)).

El ion **3** tiene la misma suerte con independencia de su origen, tanto el que se genera mediante ionización de la molécula de 4*H*-pirano (**III**) y se descompone en la región libre de campo (región III de la Figura 19(c)), como el que proviene de la isomerización de los iones moleculares de metilfuranos **1** y **2** (regiones I y II de la Figura 19(c)). Las etapas más rápidas, en todo el rango de energía (Figura 19(c)), son la pérdida de H• (**3** → **a** + H•) y la isomerización **3** → **15**. Sin embargo, el intermediario bicíclico **15** rápidamente vuelve a formar **3** antes de que otros procesos de isomerización se produzcan (Figura 19(h)). En cualquier caso, el átomo de H unido a la posición 4 (**3** → **a** + H•) se disocia más rápido que la transposición a la posición 3 del anillo (**3** → **14** en la Figura 19(c)). El efecto es más pronunciado incluso a altas energías, por lo que se espera que la disociación directa también ocurra dentro de la cámara de ionización y genere el ion-fragmento [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup> en espectros de masas EI a 70 eV. Las ideas anteriormente planteadas permiten formular el mecanismo de reacción que se muestra en el Esquema 4. Estos resultados producto de la investigación realizada en el presente trabajo de grado fueron publicados en octubre de 2009 (SOLANO, E. A., VALLEJO, W.E., 2009).

Los anteriores resultados son consistentes con la parte experimental en lo que tiene que ver con los iones moleculares de metilfuranos y 4*H*-pirano, puesto que la pérdida de hidrógeno metaestable origina un producto común en los espectros de masas de los tres compuestos, como se mencionó en el estado del arte. Además, según los resultados obtenidos en este trabajo de grado, en el caso de **1** y **2**, se descarta que una completa aleatorización de hidrógeno tenga lugar, esto debido a que los procesos de transferencia intramolecular de hidrógeno a partir de los iones **11** y **12** son poco probables en la ventana de observación metaestable. En cuanto a los resultados presentados en la sección de estado del arte, según los cuales, los iones de los análogos deuterados **Ia** y **Ila** (Figura 16) pierden H y D con la misma probabilidad, mientras que **Illa** pierde preferiblemente H se pueden explicar de la siguiente manera. La ausencia de migraciones de H en el ion de 4*H*-pirano (**3**) implica que la disociación tiende a ocurrir en un solo sitio específico. Por ende, el ion molecular de **Illa** debería perder sólo hidrógeno directamente en la posición 4 del anillo mediante una ruptura del enlace C-H, puesto que en esta posición no existen isótopos de D. Entre tanto, los análogos deuterados **Ia** y **Ila**, pueden sufrir descomposiciones metaestable con efectos isotópicos cinéticos, ya que la disociación se producirá después de que la marca isotópica se encuentre en la posición 4 del anillo piránico, donde previamente se encontraba un hidrógeno.

Esquema 4. Mecanismo de reacción para las isomerizaciones en fase gaseosa de los iones moleculares de metilfuranos y 4*H*-pirano vía a la formación del ion pirilio en el rango cinético metaestable, basado en cálculos DFT/RRKM.



Por su parte, el ion pirilio, que resulta ser el producto de fragmentación metaestable más importante para los iones de metilfuranos y 4*H*-pirano (esquema 4), es una especie que presenta aromaticidad, característica que le confiere una estructura plana, ángulos de enlace de aproximadamente 120<sup>0</sup> y longitudes de enlace C-C similares, como también lo son las dos uniones carbono-oxígeno, tal como se muestra en la Figura 20. Además, este ion posee una elevada estabilidad termodinámica, en comparación con sus iones isómero **c**, **d**, **g** y **g'** (Figura 17). Esta explicación podría extenderse hacia los iones isómero [C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O]<sup>+</sup> que son de interés en este trabajo de grado, los cuales también generan el ion pirilio y cuyos resultados son discutidos más adelante.

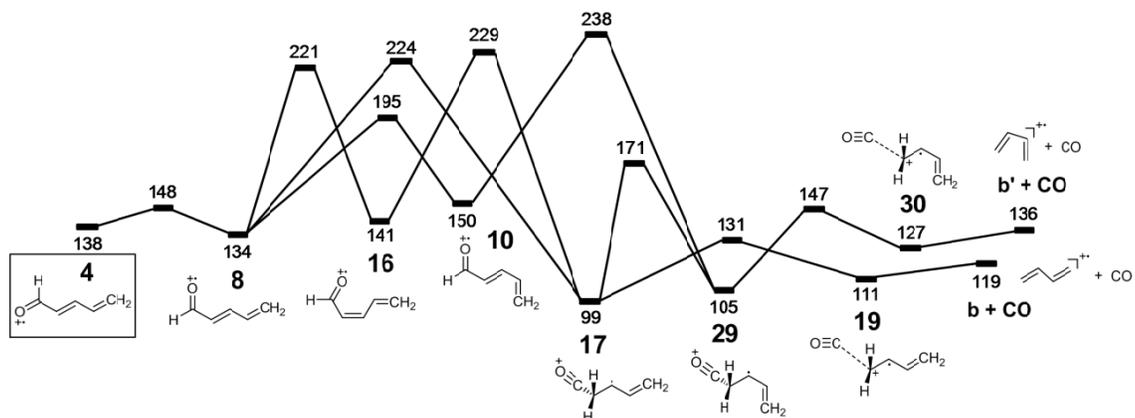
### 3.1.3 El ion molecular de *E*-2,4-pentadienal y sus conforméromos.

Con el objetivo de explorar la suerte de las especies de cadena abierta de la Figura 17, se analizó el comportamiento de los iones de 2,4-pentadienal. Por otra parte, aunque las estructuras de cadena abierta [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup> sean especies que prácticamente no intervienen en los procesos de descomposición metaestable de los iones de 2-metilfuranos (**1**), 3-metilfuranos (**2**) y 4*H*-pirano (**3**), su estudio es relevante para el entendimiento de estos procesos porque, como se mencionó en

el estado del arte, el principal producto de descomposición  $[M - H]^+$  de **2**, **3** y **4** debe presentar idéntica estructura.

Los perfiles de energía para los principales procesos que dan origen a los iones-fragmento  $[C_5H_5O]^+$  y  $[C_4H_6]^+•$  a partir del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal (**4**), se presentan en las Figuras 17 y 21. En la Figura 22 se muestran los coeficientes de velocidad unimoleculares dependientes de la energía interna del ion **8**,  $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción experimentadas directamente por los iones de *E*-2,4-pentadienal. El exceso de energía interna del ion **8** se tomó como referencia para los coeficientes de velocidad debido a que es el ion más importante, tal como se demostrará en la sección 3.1.4. Los perfiles de otros procesos menos probables a partir de los iones pentadienilo se representan en la Figura 23, mientras que, en la Figura 24 se muestran los modelos moleculares (geometrías de equilibrio) para diferentes iones isómeros, iones-fragmento y estados de transición incluidos en los perfiles de energía.

Figura 21. Perfil de energía para algunos procesos de isomerización del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal,  $[C_5H_6O]^+•$  y sus fragmentaciones hacia  $[C_4H_6]^+•$ . Los valores de energía relativa en el estado fundamental, están en unidades de  $\text{kJ mol}^{-1}$ , y se obtuvieron mediante la suma de la energía electrónica calculada al nivel de teoría UB3LYP/6-311G++(3df,3pd), más la energía del estado vibracional fundamental derivada de cálculos al nivel de teoría UB3LYP/6-31(d, p).



En primer lugar, el ion molecular de *E*-2,4-pentadienal puede adoptar las cuatro conformaciones **4**, **8**, **9** y **10** (Figura 17) correspondientes a todas las combinaciones posibles de rotámeros *s-trans* y *s-cis* en los enlaces C(1)–C(2) y C(3)–C(4). Sus estructuras de equilibrio se representan en la Figura 24. Los isómeros más estables (**4** y **8** en Figura 17) son aquellos en los que se mantiene la conformación *s-trans* en el enlace C(3)–C(4) (Figura 24). Estos isómeros están separados por una pequeña barrera rotacional para el enlace C(1)–C(2) de tan solo  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  (0,1 eV). Las rotaciones del enlace C(1)–C(2) se ven facilitadas por la ionización, ya que, según los cálculos obtenidos en esta investigación, la

barrera para la conversión de las contrapartes neutras de **4** y **8** (sus moléculas sin ionizar) es de  $39 \text{ kJ mol}^{-1}$ , como lo revelan los cálculos obtenidos al nivel de teoría UB3LYP/6-311G++(3df,3pd)//UB3LYP/6-31(d,p) también obtenidos en este trabajo. Esto puede ser consecuencia de la debilidad de los enlaces originada por la pérdida de un electrón en la ionización de la molécula neutra.

Figura 22. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para todas las etapas de reacción individuales del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal vs la energía interna del ion **8**.

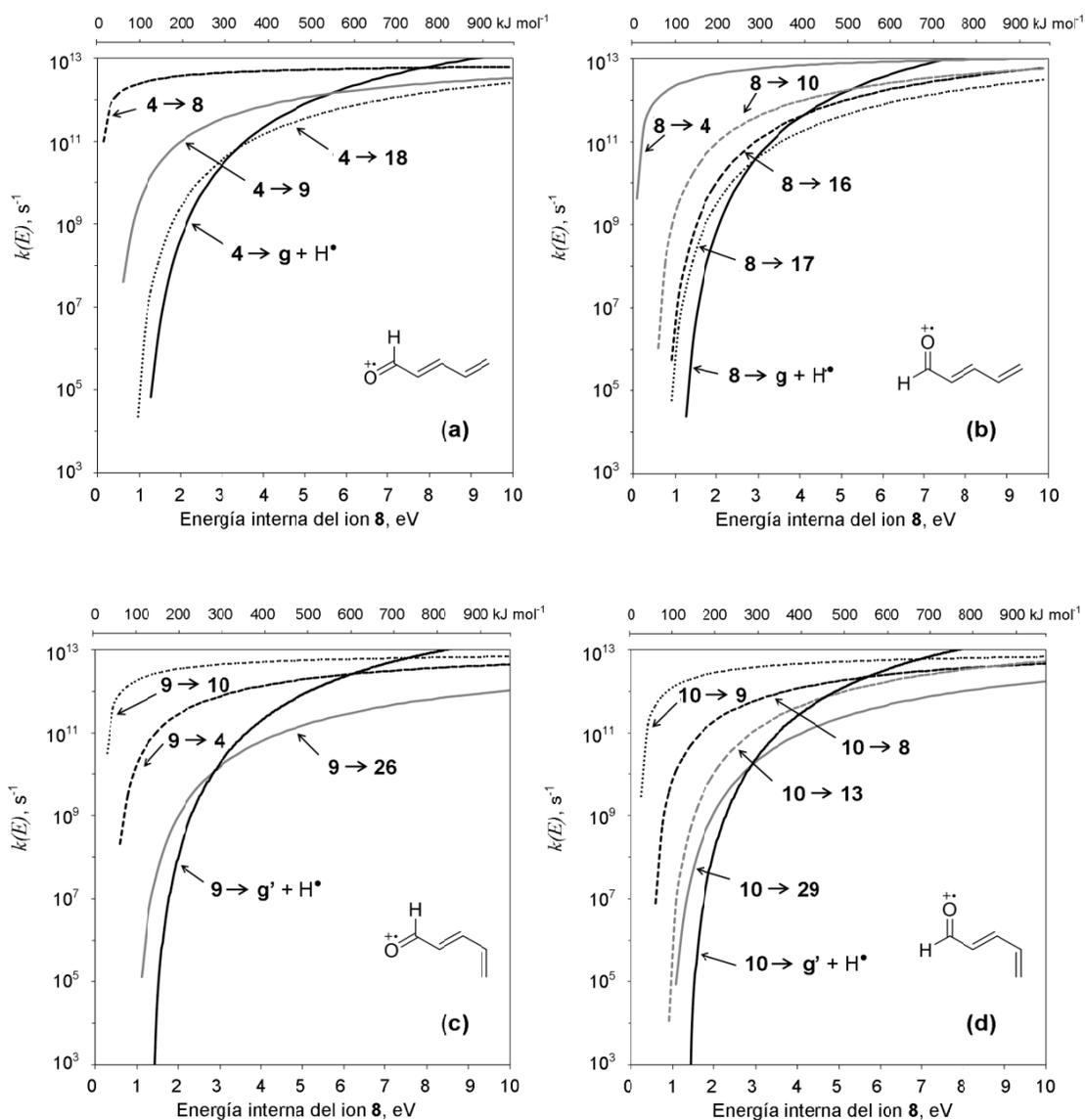


Figura 23. Perfil de energía para los procesos de isomerización menos probables de los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal  $[C_5H_6O]^{++}$  y sus fragmentaciones hacia  $[C_4H_6]^{+*}$ . Los valores de energía relativa en el estado fundamental, están en unidades de  $\text{kJ mol}^{-1}$ , y se obtuvieron mediante la suma de la energía electrónica calculada al nivel de teoría UB3LYP/6-311G++ (3df,3pd), más la energía del estado vibracional fundamental derivada de cálculos al nivel de teoría UB3LYP/6-31 (d, p). Las líneas punteadas indican que los estados de transición involucrados no se han encontrado hasta el momento.

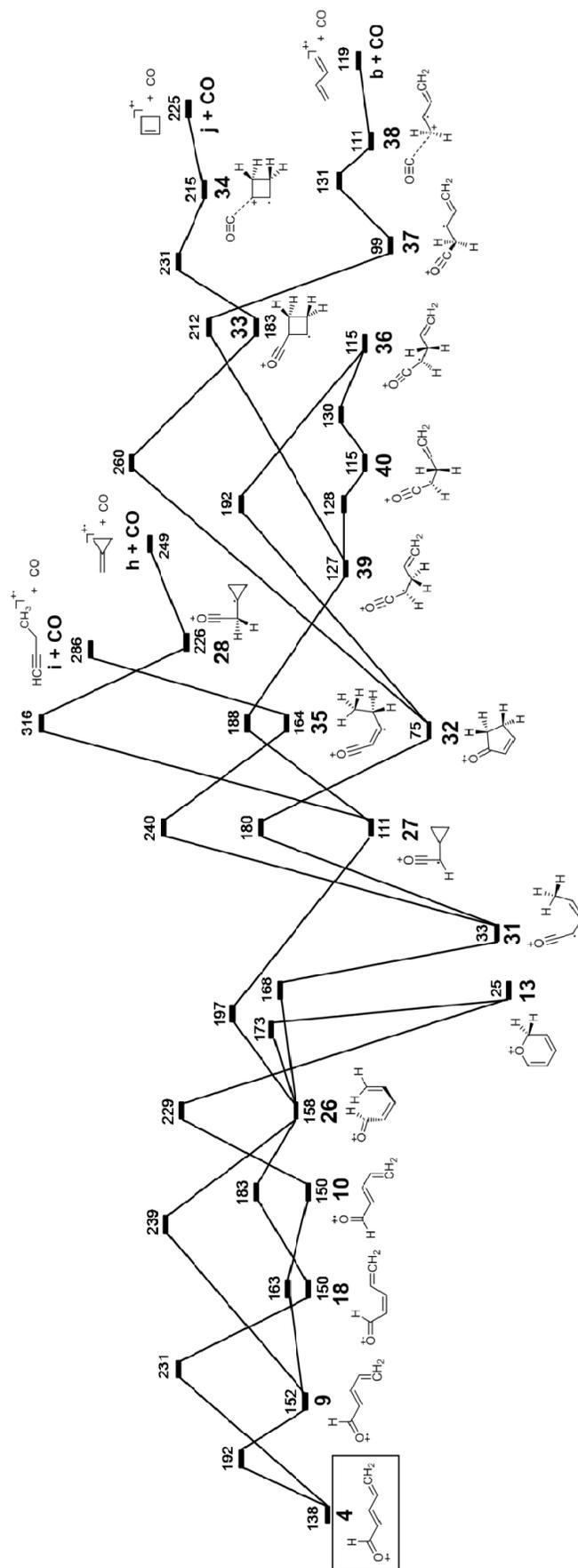
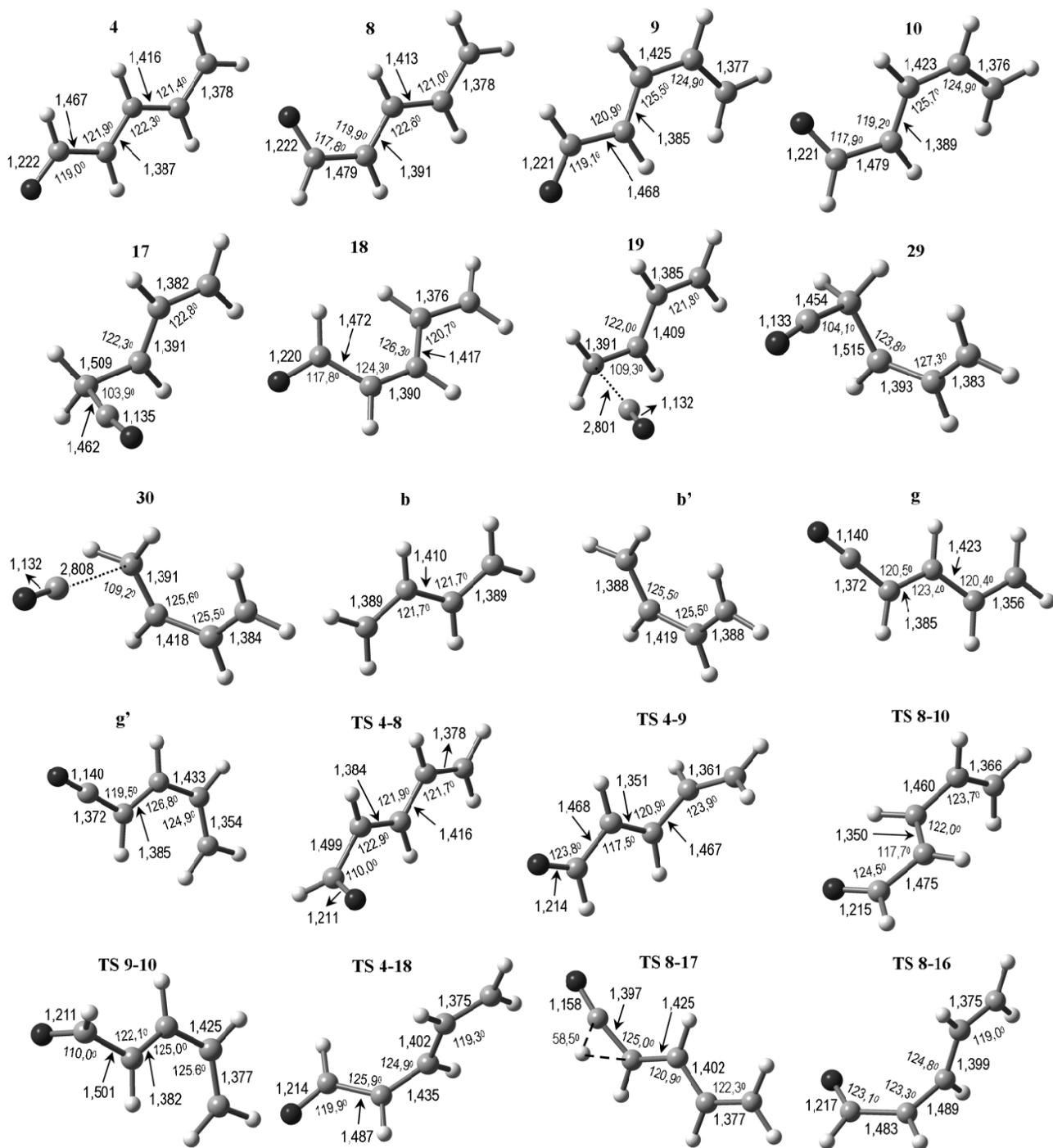


Figura 24. Geometrías de equilibrio de los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal (**4**) [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>, algunos de sus isómeros e iones fragmento [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup> y [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> obtenidos al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d,p). Las distancias C-C y C-O se encuentran en angstroms y los ángulos de enlace en grados. En la Figura 20 otras de las estructuras involucradas en las isomerizaciones y fragmentaciones del ion **4**.



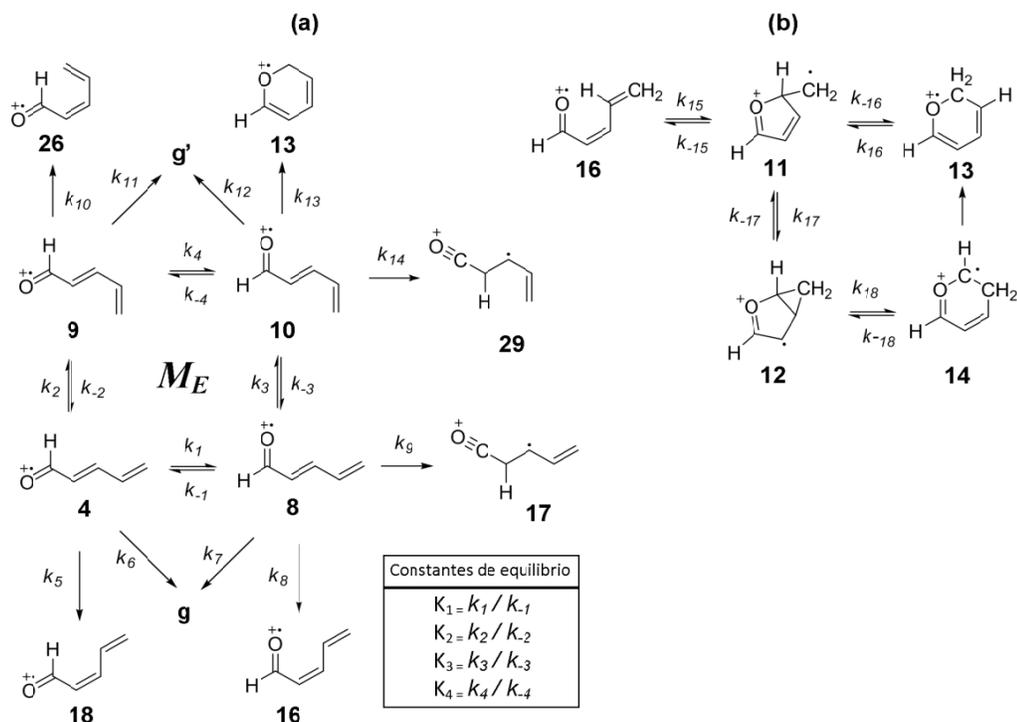
En efecto, la interconversión  $4 \rightleftharpoons 8$  es el proceso cinéticamente más favorable ( $k \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) en un amplio rango de energía (Figuras 22(a) y 22(b)). Por otra parte, las barreras para la rotación de los enlaces C(3)-C(4) son altas ( $54 \text{ kJ mol}^{-1}$  para **4** y  $61 \text{ kJ mol}^{-1}$  para **8** en la Figura 17) y los procesos  $4 \rightarrow 9$  y  $8 \rightarrow 10$  son más lentos en comparación con  $4 \rightleftharpoons 8$ . Sin embargo, en el mismo rango de energía (menos de 4 eV), los rotámeros **9** y **10** se pueden formar a velocidades que pueden llegar a ser mayores que las correspondientes a cualquier otra reacción diferente a  $4 \rightleftharpoons 8$  ( $4 \rightarrow 9$  y  $8 \rightarrow 10$  en la Figuras 22(a) y (b)).

A su vez, la barrera para la rotación del enlace C(1)-C(2) entre **9** y **10** es más pequeña (Figura 17) y su interconversión puede ser muy rápida ( $9 \rightleftharpoons 10$  en la Figuras 22(c) y (d)). Las diferencias estructurales de los conformeros **4**, **8**, **9** y **10** se pueden apreciar en la Figura 24, al igual que los estados de transición que conectan a los mencionados conformeros.

#### 3.1.4 Aproximación de equilibrio rápido sobre la mezcla de conformeros del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal.

De acuerdo con la Figura 22, en un amplio rango de energía, en donde los coeficientes de velocidad de las reacciones directas e inversas de los cuatro pasos mencionados anteriormente entre los iones **4**, **8**, **9** y **10**, son mucho mayores que todos los demás, se podría suponer que las cuatro conformaciones del ion molecular *E*-2,4-pentadienal (**4**, **8**, **9** y **10**) están prácticamente en equilibrio (aproximación de equilibrio rápido), como se muestra en el Esquema 5. Sin embargo, cuando se incrementa la energía de los iones moleculares, los coeficientes de velocidad de varios procesos pueden ser similares a aquellos para las interconversiones  $4 \rightleftharpoons 8 \rightleftharpoons 10 \rightleftharpoons 9 \rightleftharpoons 4$  (Figura 22), haciendo que la aproximación de equilibrio rápido pierda validez a altas energías. De acuerdo con esto, en adelante las gráficas de coeficientes de velocidad y de algunas propiedades se encuentran a una escala de 0 hasta 5 eV de exceso de energía. En el régimen de baja energía (aproximadamente 1 eV en las Figuras 22(a), (b), (c) y (d)), en donde la aproximación de equilibrio rápido es válida, los coeficientes de velocidad para las reacciones directa e inversa de cada etapa ( $k_i/k_{-i}$ ,  $i = 1, 2, 3$  ó  $4$  en el Esquema 5) pueden ser reemplazados por las respectivas constantes de equilibrio microcanónico ( $K_i$ ), las cuales se muestran de forma gráfica en función de la energía del ion **8** en la Figura 25(a).

Esquema 5. Algunas etapas de reacción individuales para la isomerización del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal. (a) Aproximación de equilibrio rápido para los iones *E*-2,4-pentadienal. (b) Los canales más probables para la ciclación de *Z*-2,4-pentadienal.



Por su parte, la aproximación de equilibrio rápido simplifica enormemente las expresiones matemáticas de velocidad y permite tratar a los iones **4**, **8**, **9** y **10** como una única especie, que se ha denominado  $M_E$ . De esta manera, las concentraciones de cada isómero pueden expresarse en términos de la concentración total de  $M_E$ ,  $M_E = [4] + [8] + [9] + [10]$ , definida por las ecuaciones (26), (27), (28) y (29) (Ver deducción en el Anexo 1). De otro lado, las concentraciones relativas de **4**, **8**, **9** y **10** en función de la energía, obtenidas a partir de las ecuaciones (26) - (29), se muestran en la Figura 25(b).

$$[4] = \frac{K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} [M_E] \quad (26)$$

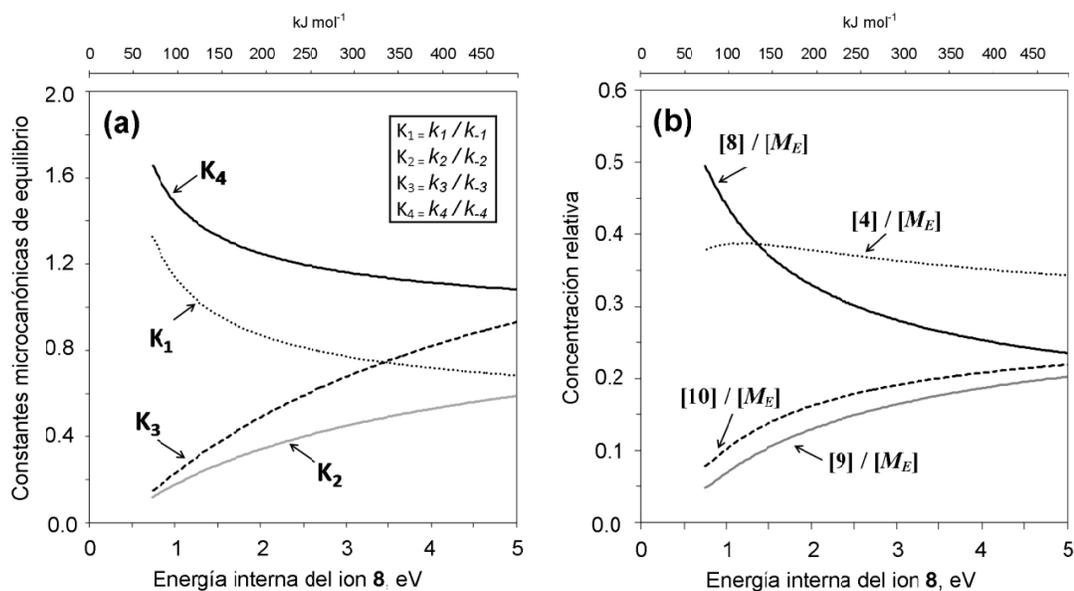
$$[8] = \frac{K_1 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} [M_E] \quad (27)$$

$$[9] = \frac{K_1 K_3}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} [M_E] \quad (28)$$

$$[10] = \frac{K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} [M_E] \quad (29)$$

A bajas energías, donde se cumple que  $K_2, K_3 < 1$  y  $K_1, K_4 > 1$  (Figura 25(a)), el equilibrio está desplazado en favor de los iones **4** y **8**, como se muestra en la Figura 25(a). Para excesos de energía interna de hasta aproximadamente 1,3 eV, la concentración de los conformeros decrece en el mismo sentido en el que lo hace la estabilidad:  $[8] > [4] > [10] > [9]$  (Figuras 17 y 25(b)). Los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal cuyo exceso de energía se encuentra en este intervalo (hasta 1,3 eV) prefieren la conformación *s-trans* en el enlace C(3)–C(4), lo que se evidencia en la Figura 25(b) como  $[4] + [8] > [9] + [10]$ . Sin embargo, al aumentar la energía interna, disminuye esta preferencia y aumenta la concentración de los isómeros menos estables (**9** y **10**), reduciendo drásticamente la concentración de **8**, mientras que **4** permanece aproximadamente constante. De esta manera, el isómero **8** resulta ser el ion más importante en el rango cinético metaestable (hasta 1,3 eV aproximadamente), puesto que es la especie de mayor concentración y además, es a partir de este, que ocurren los procesos de descomposición más importantes para el ion molecular de *E*-2,4-pentadienal como se explica en las secciones 3.1.5 y 3.1.6.

Figura 25. Aproximación de equilibrio rápido aplicada a los conformeros **4**, **8**, **9** y **10** de *E*-2,4-pentadienal. (a) Constantes de equilibrio microcanónicas. (b) Concentración relativa de los isómeros **4-10** como una función de la energía interna del ion **8**.



### 3.1.5 Tratamiento cinético del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal.

Por otro lado, la velocidad de descomposición total del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal puede estimarse a partir de la aproximación de equilibrio rápido. Esto se hace mediante la suma de todos los caminos posibles de descomposición de

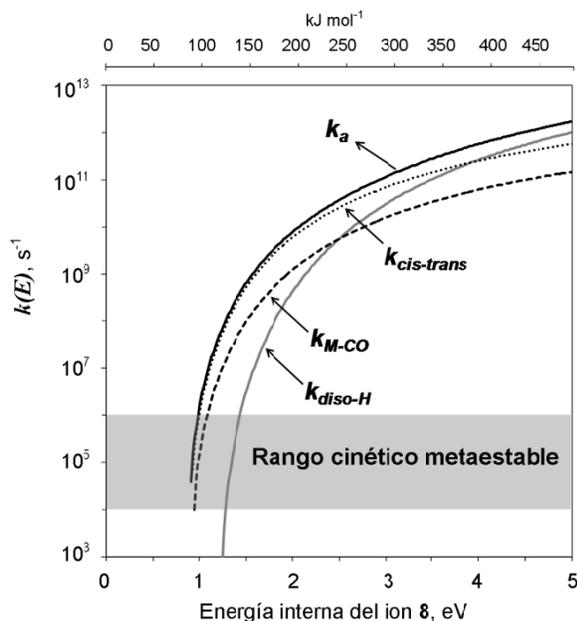
$M_E$ ,  $a_4[4] + a_8[8] + a_9[9] + a_{10}[10]$  (Esquema 5), donde  $a_i$  es, a su vez, la suma de todos los coeficientes de velocidad de descomposición de los iones  $i$  ( $i = 4, 8, 9$  ó **10**). Entonces  $a_4, a_8, a_9$ , y  $a_{10}$  serán:  $a_4 = k_5 + k_6$ ,  $a_8 = k_7 + k_8 + k_9$ ,  $a_9 = k_{10} + k_{11}$ ,  $a_{10} = k_{12} + k_{13} + k_{14}$  en el esquema 5. En cuanto a los coeficientes de velocidad de  $a_4, a_8, a_9$ , y  $a_{10}$ , estos son tratados como procesos irreversibles debido a la gran altura que presentan sus barreras inversas (Figura 17, 21 y 23). De esta manera, el coeficiente de velocidad de descomposición total ( $k_a$ ) expresado en términos de  $M_E$  se define en las ecuaciones (30) y (31). (Ver deducción en el Anexo 1).

$$\text{Velocidad de descomposición} = k_a[M_E] \quad (30)$$

$$k_a = \frac{a_1 K_4 + a_2 K_1 K_4 + a_3 K_1 K_3 + a_4 K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (31)$$

En la Figura 26 se muestra el coeficiente de velocidad de descomposición total ( $k_a$ ), al igual que los coeficientes de velocidad en los cuales éste se discrimina: pérdida directa de  $H^\bullet$  ( $k_{diso-H}$ ), pérdida de monóxido de carbono ( $k_{M-CO}$ ) y la isomerización *cis-trans* ( $k_{cis-trans}$ ), los cuales se definen en la sección 3.1.6. En esta figura se puede identificar el rango cinético metaestable para los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal, el cual se encuentra alrededor de 1 eV.

Figura 26. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para la descomposición total del los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal vs la energía interna del ion **8**. Tres canales competitivos de reacción han sido identificados: Pérdida de  $H^\bullet$ , pérdida de **CO** y la isomerización *cis-trans*.



### 3.1.6 Rutas de descomposición del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal: Disociación directa de C-H, descarbonilación y ciclación.

Se han encontrado tres tipos de reacción que podrían llevarse a cabo a partir de los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal ( $M_E$ ), dependiendo de la energía interna. Estos son: (a) ruptura del enlace C–H ( $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{g} + \mathbf{H}^*$ ,  $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{g} + \mathbf{H}^*$ ,  $\mathbf{9} \rightarrow \mathbf{g}' + \mathbf{H}^*$  y  $\mathbf{10} \rightarrow \mathbf{g}' + \mathbf{H}^*$  en Figura 17 y  $k_6$ ,  $k_7$ ,  $k_{11}$  y  $k_{12}$  en el Esquema 5); (b) transposición 1,2 de hidrógeno desde el carbono carbonílico al carbono  $\alpha$  ( $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{17}$  y  $\mathbf{10} \rightarrow \mathbf{29}$  en la Figura 21 y  $k_9$  y  $k_{14}$  en el Esquema 5) y por último, (c) las isomerizaciones *cis-trans* ( $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{18}$ ,  $\mathbf{9} \rightarrow \mathbf{26}$  y  $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{16}$  en la Figura 17 y  $k_5$ ,  $k_{10}$  y  $k_8$  en el Esquema 5), una de las cuales ocurre con ciclación simultánea ( $\mathbf{10} \rightarrow \mathbf{13}$  en la Figura 17 y  $k_{13}$  en el Esquema 5).

3.1.6.1 Disociación directa de C–H y descarbonilación. La velocidad de disociación del enlace C–H en los iones de *E*-2,4-pentadienal,  $d[g+g']/dt$  (donde  $g$  y  $g'$  son los iones-fragmento generados por disociación directa en la Figura 17), es igual a  $k_6[\mathbf{4}] + k_7[\mathbf{8}] + k_{11}[\mathbf{9}] + k_{12}[\mathbf{10}]$  de acuerdo con el Esquema 5. Esta ecuación de velocidad puede reescribirse en términos de  $M_E$  como se muestra en las ecuaciones (32) y (33), donde  $k_{diso-H}$  (Figura 26) es el coeficiente de velocidad para la pérdida directa de  $\mathbf{H}^*$  a partir de  $M_E$ . Cabe señalar, que este proceso no sucede en el rango cinético metaestable (alrededor de 1 eV de energía interna en la Figura 26), no obstante, a altas energías podría llegar a ser importante.

$$\frac{d[g+g']}{dt} = k_{diso-H}[M_E] \quad (32)$$

$$k_{diso-H} = \frac{k_6 K_4 + k_7 K_1 K_4 + k_{11} K_1 K_3 + k_{12} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (33)$$

En cuanto al pico metaestable  $[M - 28]^{+*}$  ( $m/z$  54) formado en el espectro de masas del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal, este podría corresponder en principio a la pérdida de etileno, así como a la pérdida de monóxido de carbono (CO), sin embargo, según la regla de Stevenson (GROSS, J., 2004), la carga positiva debería permanecer sobre el fragmento de etileno dando origen a un ion  $m/z$  28, ya que su energía de ionización es inferior a la del CO. De esta manera, se espera que la pérdida de CO para generar el ion fragmento  $[C_4H_6]^{+*}$  ( $m/z$  54) podría verse favorecida sobre la pérdida de etileno a partir de los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal.

De acuerdo con lo anterior, la conformación *s-cis* en el enlace C(1)–C(2) permite que los iones moleculares de  $M_E$  experimenten una transposición 1,2 de hidrógeno desde el grupo carbonilo a la posición  $\alpha$  ( $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{17}$  y  $\mathbf{10} \rightarrow \mathbf{29}$  en la Figura

21 y Esquema 5). De esta manera, la transferencia de un átomo de hidrógeno resulta ser la etapa limitante de una secuencia de tres etapas irreversibles para la posterior eliminación de monóxido de carbono (CO), seguida por la rápida formación de un complejo ion-molécula que se disocia fácilmente para producir un ion 1,3-butadienilo  $[C_4H_6]^{+*}$  (Figura 21). Algunas de las geometrías optimizadas de equilibrio correspondientes a los iones, complejos ion-molécula y productos de fragmentación que se forman vía a la posterior eliminación de CO, se presentan en la Figura 24.

Todos los posibles procesos que conducen a la pérdida de CO en la Figura 21, pueden ser representados así:  $8 \rightarrow 17 \rightarrow 19 \rightarrow b + CO$  y  $10 \rightarrow 29 \rightarrow 30 \rightarrow b' + CO$ . Alrededor de 1 eV de energía interna, los coeficientes de microcanónicos de velocidad para las primeras etapas, están en el rango de  $10^5$  a  $10^6$   $s^{-1}$  (Figuras 22(b) y 22(d)), siendo aproximadamente un orden de magnitud mayor en el caso  $8 \rightarrow 17$ . Entre tanto, los coeficientes de velocidad unimolecular dependientes de la energía interna del ion **8**,  $k(E)$ , para las etapas individuales que conducen a la pérdida de CO, se presentan en la Figura 27. Los coeficientes  $k(E)$  de la Figura 27 muestran que en el mismo rango de energía (1 eV aproximadamente), los coeficientes de velocidad de  $17 \rightarrow 19$  y  $19 \rightarrow b$  son alrededor de  $10^{12}$   $s^{-1}$ . Sin embargo, existen otras rutas de reacción para los iones **17** y **29** ( $17 \rightarrow 29$ ,  $17 \rightarrow 8$ ,  $17 \rightarrow 29$ ,  $17 \rightarrow 16$  y  $29 \rightarrow 10$ ), pero estos procesos no pueden competir con la formación de los complejos ion-molécula **19** y **30** (Figura 27(a) y 27(b)), lo que sugiere adicionalmente que los procesos de descarbonilación, de tres etapas, mostrados al inicio del párrafo, son irreversibles. Los complejos ion-molécula **19** y **30**, son también denominados *complejos de Van der Waals*, que son especies unidas por fuerzas intermoleculares débiles, que en la mayoría de los casos son inestables a temperatura ambiente (DELGADO-BARRIO, G. y colaboradores, 1986). En este caso específico, las especies que componen dicho complejo son el monóxido de carbono y el fragmento 1,3-butadienilo, tal como se observa en las estructuras **19** y **30** de la Figura 24.

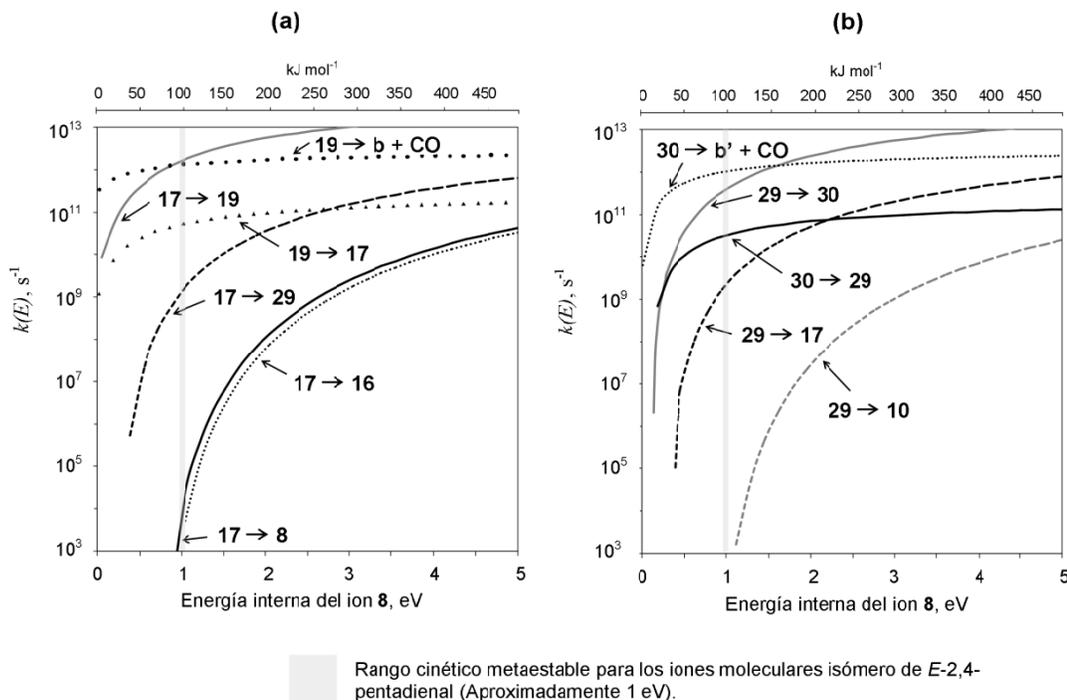
Por otra parte, la aproximación de la etapa limitante se puede utilizar con el fin de reducir el conjunto de ecuaciones de velocidad simultáneas, a una ecuación de formación de los productos **b** y **b'**, dado que en las secuencias de descarbonilación existe una primera etapa que es mucho más lenta que las etapas subsiguientes. De esta forma, la velocidad de descarbonilación ( $d[b + b']/dt = k_9[2] + k_{14}[4]$ ), viene dada por las ecuaciones (34) y (35), donde  $k_{M-CO}$ , es el coeficiente de velocidad para la pérdida de CO a partir de  $M_E$ .

$$\frac{d[b + b']}{dt} = k_{M-CO}[M_E] \quad (34)$$

$$k_{M-CO} = \frac{k_9 K_1 K_4 + k_{14} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (35)$$

El coeficiente de velocidad  $k_{M-CO}$  graficado en la Figura 26 muestra que la pérdida de CO se debería producir en el rango cinético metaestable ( $10^4 \text{ s}^{-1} < < 10^6 \text{ s}^{-1}$ ), pero esta ruta no es el proceso dominante, lo que concuerda con los datos experimentales disponibles. Además, teniendo en cuenta que  $[8] \gg [10]$  a bajas energías (Figura 25(b)) y que el coeficiente de velocidad para el proceso  $8 \rightarrow 17$  ( $k_{8 \rightarrow 17} = 1,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$  a 1,25 eV en la Figura 22(b)) es mayor que el de  $10 \rightarrow 29$  ( $k_{10 \rightarrow 29} = 2,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  a 1,25 eV en la Figura 22(d)), la estructura más probable para el ion 1,3-butadienilo  $[\text{C}_4\text{H}_6]^+$  ( $m/z$  54) sería la conformación *s-trans* (**b** en la Figura 24), como el producto formado por la eliminación metaestable de CO a partir de .

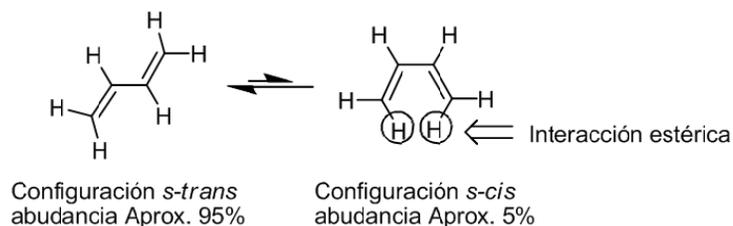
Figura 27. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las etapas de reacción individuales de los principales canales para la pérdida de CO vs la energía interna del ion **8**.



Entre tanto, la estabilidad de los iones-fragmento 1,3-butadienilo, **b** y **b'**, puede entenderse a partir del comportamiento de la molécula de 1,3-butadieno en sus dos conformaciones posibles *s-trans* y *s-cis* (Figura 28), lo cual es bien conocido. En la configuración *s-cis*, la estructura menos abundante, las interacciones

estéricas entre los hidrógenos generan repulsiones intramoleculares adicionales que desestabilizan el sistema (EGE, S., 1997).

Figura 28. Configuraciones del 1,3-butadieno. (Tomado de EGE, S., 1997).



A pesar de que la Figura 28 se refiere a las contrapartes neutras de los iones fragmento **b** y **b'** (Figura 24), la explicación de la estabilidad con respecto a la repulsión de los hidrógenos es concordante con la estabilidad que presentan las dos especies iónicas (**b** y **b'** en la Figura 21), lo cual puede aplicarse también a la inestabilidad que comparativamente posee los iones **9** y **10** con respecto a **4** y **8**, debido que en su estructura (Figura 24) poseen la configuración *s-cis* en los enlaces C(3)-C(4) de igual forma como en el caso del 1,3-butadieno en la Figura 28.

Por otra parte, la presencia del pico  $[M - 28]^+$  ( $m/z$  54) reportado en los espectros de masas de los iones metilfuranos (**1** y **2**) y 4*H*-pirano (**3**) (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986), no se podría explicar con base en la ruta de eliminación de CO a partir de los iones de *E*-2,4-pentadienal, puesto que la formación de especies cíclicas y la posterior formación del ion pirilio (Figura 17) a partir de **1**, **2** y **3**, es más rápida que la formación de iones de cadena abierta que permitan la pérdida de CO en la ventana de observación metaestable, como ya se expuso en las secciones 3.1.1 y 3.1.2

3.1.6.2 Ciclación de los iones de *E*-2,4-pentadienal y generación del ion fragmento pirilio  $[C_5H_5O]^+$ . Finalmente, el canal más importante de descomposición de los iones metaestables de *E*-2,4-pentadienal ( $M_E$ ), lo constituye la isomerización *cis-trans*, siendo esta la única ruta de reacción que no ha sido identificada cinéticamente. Es por esto, que la expresión de velocidad de descomposición total,  $k_a$ , ha sido reescrita de la siguiente forma:  $k_{cis-trans} \equiv k_a - k_{diso-H} - k_{M-CO}$ , donde, al reemplazar las respectivas ecuaciones (31), (33) y (35) se obtiene:

$$k_{cis-trans} = \frac{k_5 K_4 + k_8 K_1 K_4 + k_{10} K_1 K_3 + k_{13} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (36)$$

El producto  $k_{cis-trans} M_E$ , de acuerdo con las ecuaciones (26)-(29) es equivalente a la siguiente suma:

$k_{cis-trans}[M_E] = k_5[4] + k_8[8] + k_{10}[9] + k_{13}[10]$  (37)

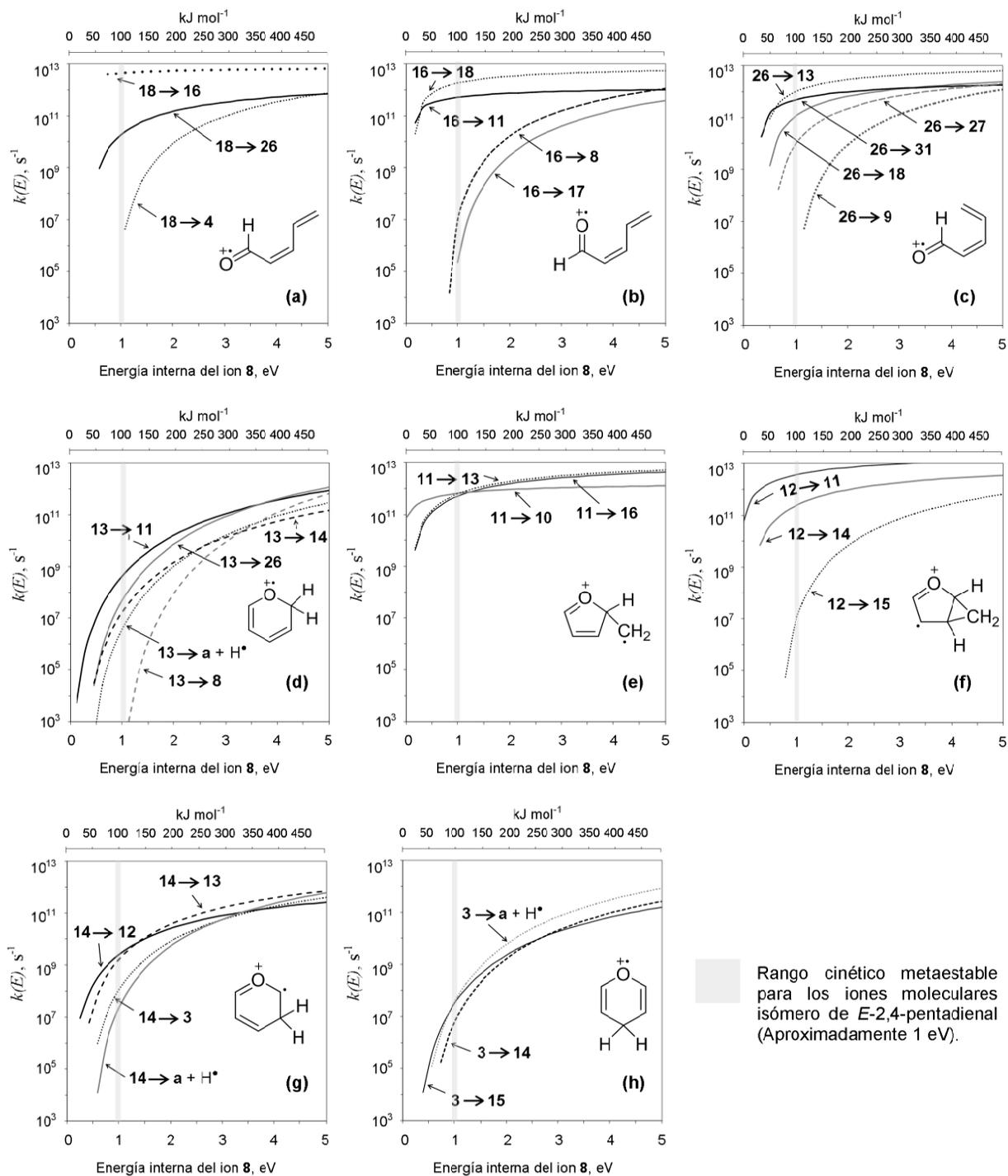
De esta manera, en la ecuación (37),  $k_{cis-trans}[M_E]$ , es la velocidad de formación de los iones **18**, **16**, **13** y **26** generados a partir de  $M_E$  (Esquema 5(a)). De otro lado, la Figura 26 muestra que  $k_{cis-trans}$  resulta ser el principal canal de descomposición de  $M_E$  en el rango cinético metaestable. Los iones Z-2,4-pentadienal y el 2H-pirano (**16**, **18**, **26** y **13**) formados en este canal de reacción, pueden fácilmente transformarse en una mezcla de estructuras que se interconvierten entre sí, que incluye a los iones 3H- y 4H-pirano (**14** y **3**) como se muestra en la Figura 17 (proceso **9** → **26** en la Figura 23). Se trata de una mezcla similar a la que se forma a partir de los iones moleculares de metilfuranos. Las reacciones que conducen a los iones pirilio  $[C_5H_5O]^+$  se discuten brevemente en términos de los coeficientes de velocidad individual de los procesos que compiten en el régimen de baja energía en los canales de ciclación vs la energía interna del ion **8**. (alrededor de 1 eV de exceso de energía en la Figura 29).

En principio, los iones moleculares  $M_E$  podrían experimentar procesos de isomerización *cis-trans* (**4** → **18**, **8** → **16** y **9** → **26** en las Figuras 17 y 23) o isomerización *cis-trans* con ciclación simultánea hacia el ion 2H-pirano (**10** → **13** en la Figura 17) pasando por un solo estado de transición a causa de la disposición espacial particular de los átomos en el ion **10** (Figura 24). Los iones **18**, **16** y **26** y el ion 2H-pirano (**13**) en conjunto se denominan iones  $M_{z+2P}$  en el Esquema 6. Las isomerizaciones  $M_E \rightarrow M_{z+2P}$  son más lentas que los procesos que sufren posteriormente los iones  $M_{z+2P}$  (comparar  $k_{cis-trans}$  en la Figura 26 con  $k_{18-16}$  en la figura 29(a) y  $k_{16-11}$  en la figura 29(b)), a un 1 eV de energía interna). Entre los iones isómeros generados por la isomerización de  $M_{z+2P}$ , el ion **26** resulta ser el más difícil de obtener, debido a la gran barrera del proceso **9** → **26** (Figura 23) y a la baja velocidad que presenta (Figura 22(c)). En contraste, tanto la isomerización *cis-trans* **8** → **16** y la ciclación **10** → **13** son etapas de reacción más rápidas en comparación con los procesos que conducen a la pérdida de CO (**8** → **17** y **10** → **29** en la Figura 21 y la Figura 22 en donde aparecen sus respectivos  $k(E)$ ). Es por esto que la isomerización *cis-trans* es el proceso dominante en el rango cinético metaestable para el ion molecular de E-2,4-pentadienal. Entre tanto, los iones de Z-2,4-pentadienal **16** y **18** pueden isomerizarse rápidamente mediante una fácil rotación sobre el enlace C(1)–C(2) (Figuras 29(a) y 29(b)). Caso contrario ocurre con la rotación del enlace C(3)–C(4) en el ion **18**, que resulta ser mucho más difícil (Figura 29(a)), pero si este proceso llegara a ocurrir, se formaría el ion **26** (Figura 17).

El papel que desempeña el ion de cadena abierta **26** en la ciclación de los iones moleculares metaestables parece ser irrelevante, en cambio, a medida que aumenta la energía, este ion podría ser trascendental no sólo en este proceso sino también en una posible aleatorización de hidrógeno **26** ⇌ **31** ⇌ **32** (Figuras 23 y 29(c)). En contraste, el ion **16** desempeña un papel fundamental en la ciclación de los iones de E-2,4-pentadienal, puesto que es una especie altamente reactiva que

tiende a estilizarse mediante el cierre reversible para producir un anillo de 5 miembros, ion **11** de la Figura 20.

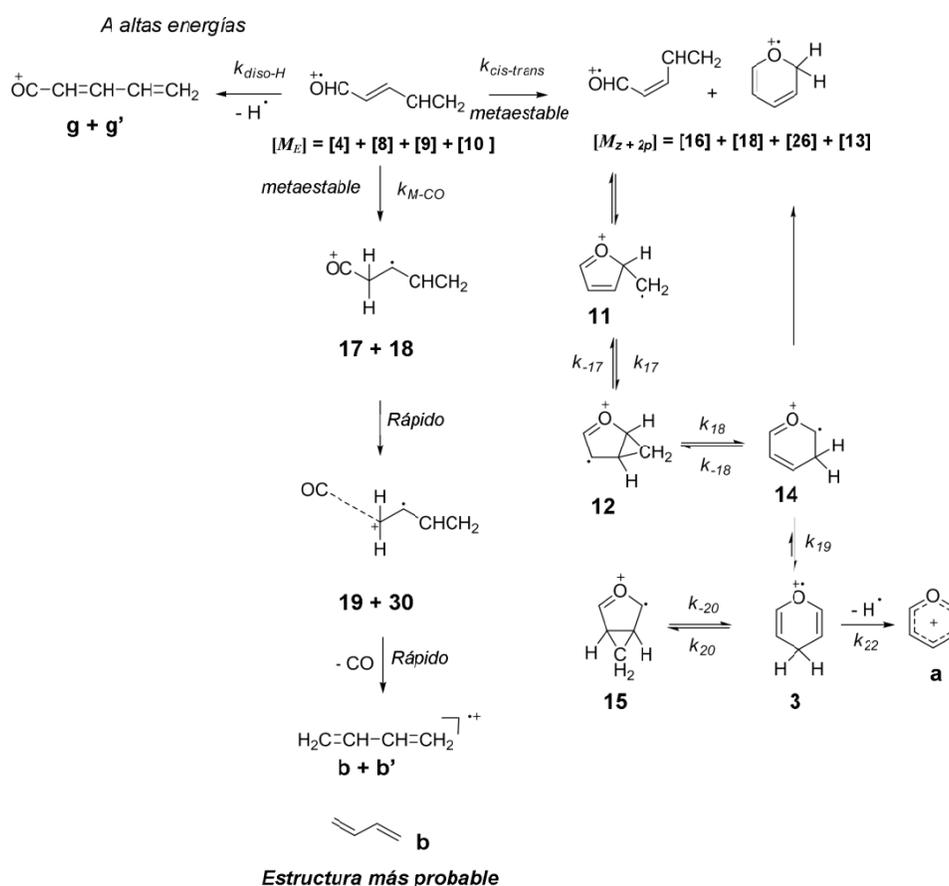
Figura 29. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las etapas de reacción individuales en los canales de ciclación vs la energía interna del ion **8**.



Rango cinético metaestable para los iones moleculares isómero de *E*-2,4-pentadienal (Aproximadamente 1 eV).

El ion **11** es, a su vez, el intermediario central en el camino a la rápida isomerización hacia los iones pirano que conduce posteriormente a la disociación. El proceso para la producción del ion pirilio a partir de los iones piranos (**13**, **14** y **3**), es el mismo que se describió para los iones metilfuranos y 4*H*-pirano. En el esquema 6 se presenta el mecanismo de reacción para las descomposiciones metaestables del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal. Estos resultados están de acuerdo con los datos experimentales reportados para este ion (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986).

Esquema 6. Mecanismo de reacción para la descomposición del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal en el rango cinético metaestable (a bajas energías), basado en calculo DFT/RRKM.



3.1.6.3 Mecanismos de reacción menos probables. Por otra parte, existen otros canales de reacción que se pueden descartar debido a su gran barrera y a las bajas velocidades que presentan. Las reacciones  $16 \rightarrow 8$ ,  $18 \rightarrow 4$ ,  $13 \rightarrow 10$  y  $26 \rightarrow 9$  (Figuras 29(a)–(d)), son muy lentas, de manera que la hipótesis de que las isomerizaciones *cis-trans* del Esquema 5(a) son irreversibles queda justificada.

Por lo tanto, la descarbonilación ocurre de forma preferencial a partir del ion 8, y no de igual forma desde 10. De esta manera, la pérdida de CO y la isomerización *cis-trans*, son canales de reacción que pueden considerarse independientes uno del otro.

Por otro lado, si el ion **26** se formara, habría dos caminos de particular importancia para estabilizarlo (Figura 23). Uno sería el cierre del anillo para producir **13** (Figura 17) y el otro podría ser una transposición 1,5 de hidrógeno para formar el ion **31** (Figura 23). Una vez formado el ion **31**, dos etapas consecutivas de migración 1,2 de hidrógeno pueden producirse a partir de este ion. La primera estaría acompañada por una ciclación lenta para formar el ion de 2-ciclopentenona (**32**), mientras que en el segundo, el anillo puede abrirse (**32** → **36** en la Figura 23). Si estos procesos se hacen reversibles, esto permitiría que los átomos de hidrógeno puedan ser intercambiados entre las posiciones 1, 3, 4 y 5, lo que también podría ocurrir con los iones metilfuranos, debido a que se encuentran sobre la misma superficie de energía potencial. Por otro lado, muchos otros procesos de fragmentación que conducen a la formación de iones fragmento  $[C_4H_6]^{+*}$ , pueden ser identificados en la Figura 23, pero es poco probable que ocurran debido a sus grandes barreras cinéticas. Entre estas posibilidades está la formación de iones de metilenciclopropano, 1-butino y ciclobuteno (**h**, **i** y **j** respectivamente).

Finalmente, cabe resaltar que los resultados sobre la descomposición metaestable del ion molecular de *E*-2,4-pentadienal serán publicados este año 2010, en el volumen 45 de la revista especializada *Journal of Mass Spectrometry*, tras la aceptación del *paper* en el mes de Abril de 2010.

### 3.2 QUÍMICA DE LOS IONES $[C_6H_8O]^{+*}$ DE 2-ETILFURANO, 3-METIL-4*H*-PIRANO Y 4-METIL-4*H*-PIRANO EN FASE GASEOSA.

Los perfiles de energía para los procesos que dan origen a los iones fragmento  $[C_5H_5O]^+$  y  $[C_6H_7O]^+$  a partir de los iones moleculares de 2-etilfurano (**5**), 3-metil-4*H*-pirano (**6**) y 4-metil-4*H*-pirano (**7**) se presentan en las Figuras 30 y 31 (los iones moleculares aparecen encerrados dentro de un recuadro). Los iones isómeros  $[C_6H_8O]^{+*}$  se encuentran sobre la misma superficie de energía (PES) y tienden a comportarse de forma similar a sus análogos  $[C_5H_6O]^{+*}$ , tal como se describe a continuación.





### 3.2.1 Isomerización y fragmentación del ion molecular de 2-etilfurano.

En el Esquema 7 se muestran los canales de descomposición identificados para los iones de 2-etilfurano (**5**), basados en la información de los perfiles de las Figuras 30 y 31; los coeficientes de velocidad para las etapas individuales de reacción de los iones **5** y **41** se encuentran graficados en función de la energía interna del ion **5** en la Figura 32, esto debido a que **5** es el ion molecular más estable (Figura 30) y es a partir de éste que ocurren los procesos de descomposición más importantes. Los modelos moleculares (geometrías optimizadas de equilibrio), tanto de algunos iones isómeros  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^{+\bullet}$ , como las de los productos de fragmentación, se muestran en la Figura 33. Por su parte, las estructuras de equilibrio de los demás iones  $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}]^{+\bullet}$  y las de los estados de transición de cada etapa elemental de las Figuras 30 y 31 se encuentran en el Anexo 2(c).

En principio, el ion molecular de 2-etilfurano (**5**), puede adoptar dos conformaciones (**5** y **41** en la Figura 33), siendo la diferencia entre ellas la rotación del enlace C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (enlace de la cadena alquílica en la posición 2 como se observa en la Figura 33), esto debido a que los procesos **5** → **41** y **41** → **5** resultan ser las reacciones más rápidas ( $k \sim 10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ) en un amplio rango de energía (Figura 32). Es por esto que antes de que cualquier proceso de descomposición ocurra, se debe establecer el equilibrio **5** ⇌ **41** (Esquema 7). En este sentido, sobre el equilibrio **5** ⇌ **41**, se han identificado cuatro canales de descomposición (Esquema 7): la ruptura del enlace C-H en el metileno de la cadena alquílica en posición 2 (**5** → **f** + H<sup>\*</sup>) para dar origen al ion fragmento **f**, cuya estructura se muestra en la Figura 33; pérdida del grupo metilo (**41** → **c** + CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>) y finalmente las transposiciones 1,2 y 1,4 de hidrógeno que son los procesos **5** → **11a** y **41** → **42** respectivamente (Figuras 30 y 31). Los coeficientes de velocidad de estos procesos de descomposición, se muestran en la Figura 32, en donde también se ha identificado el rango cinético metaestable para el ion de 2-etilfurano, el cual se encuentra entre aproximadamente 1,8 y 2,3 eV. En este intervalo de energía (Figura 32), el proceso dominante es la transposición 1,2 de hidrógeno que da origen el ion **11a** (Figura 30), de forma similar como ocurre con el ion molecular de 2-metilfurano (Figura 17).

Por otro lado, la pérdida directa de hidrógeno a partir de los iones de 2-etilfurano fue propuesta con base cálculos semiempíricos de optimización de la geometría de iones fragmento  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}]^+$ , generados por la ruptura del enlace C-H, tanto en el grupo metilo como en el metileno adyacente (resultados no mostrados), los cuales revelaron que la pérdida de hidrógeno en el metileno, da origen a un ion fragmento mucho más estable que el generado por la pérdida de hidrógeno en el grupo metilo. Por su parte, la pérdida de radical metilo se propone a partir del ion **41** y no a partir del ion **5**, puesto que la longitud del enlace C-CH<sub>3</sub> es 1,562 Å y 1,531 Å respectivamente, al igual que su rotación (comparar **5** con **41** en la Figura 33),

sugieren que el grupo metilo del ion **41** está más disponible para la disociación del enlace C-CH<sub>3</sub>.

Esquema 7. Canales de descomposición identificados para los iones moleculares de 2-etilfurano (**5** y **41**).

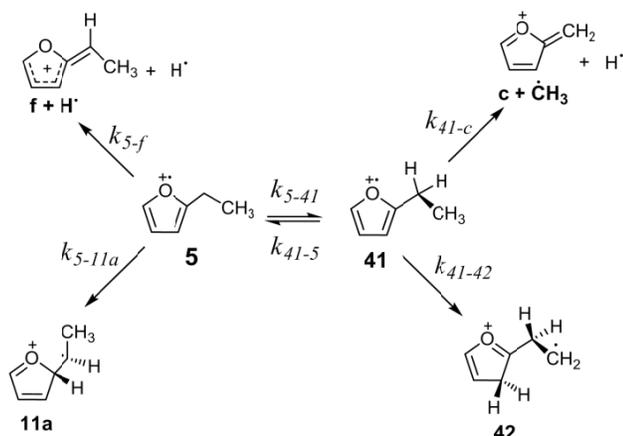


Figura 32. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , de todas las etapas de descomposición de los iones moleculares de 2-etilfurano vs la energía interna del ion **5**. Cuatro canales competitivos de reacción han sido identificados (Esquema 7): Pérdida de H•, pérdida de CH<sub>3</sub>•, transposición 1,2 de hidrógeno y transposición 1,4 de hidrógeno.

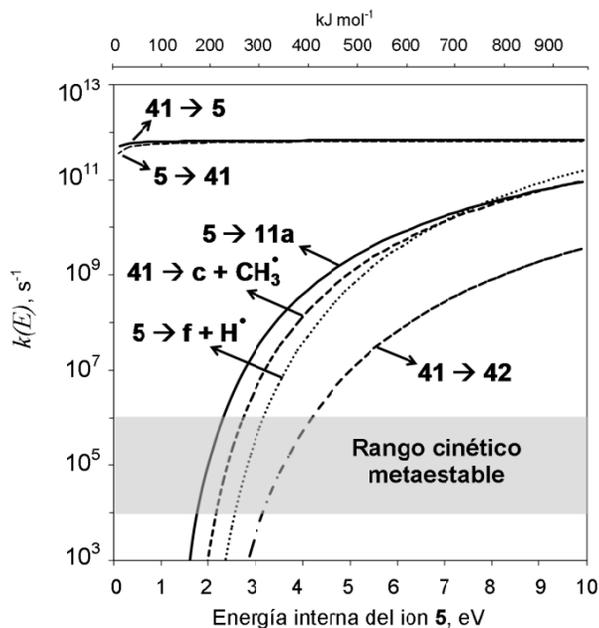
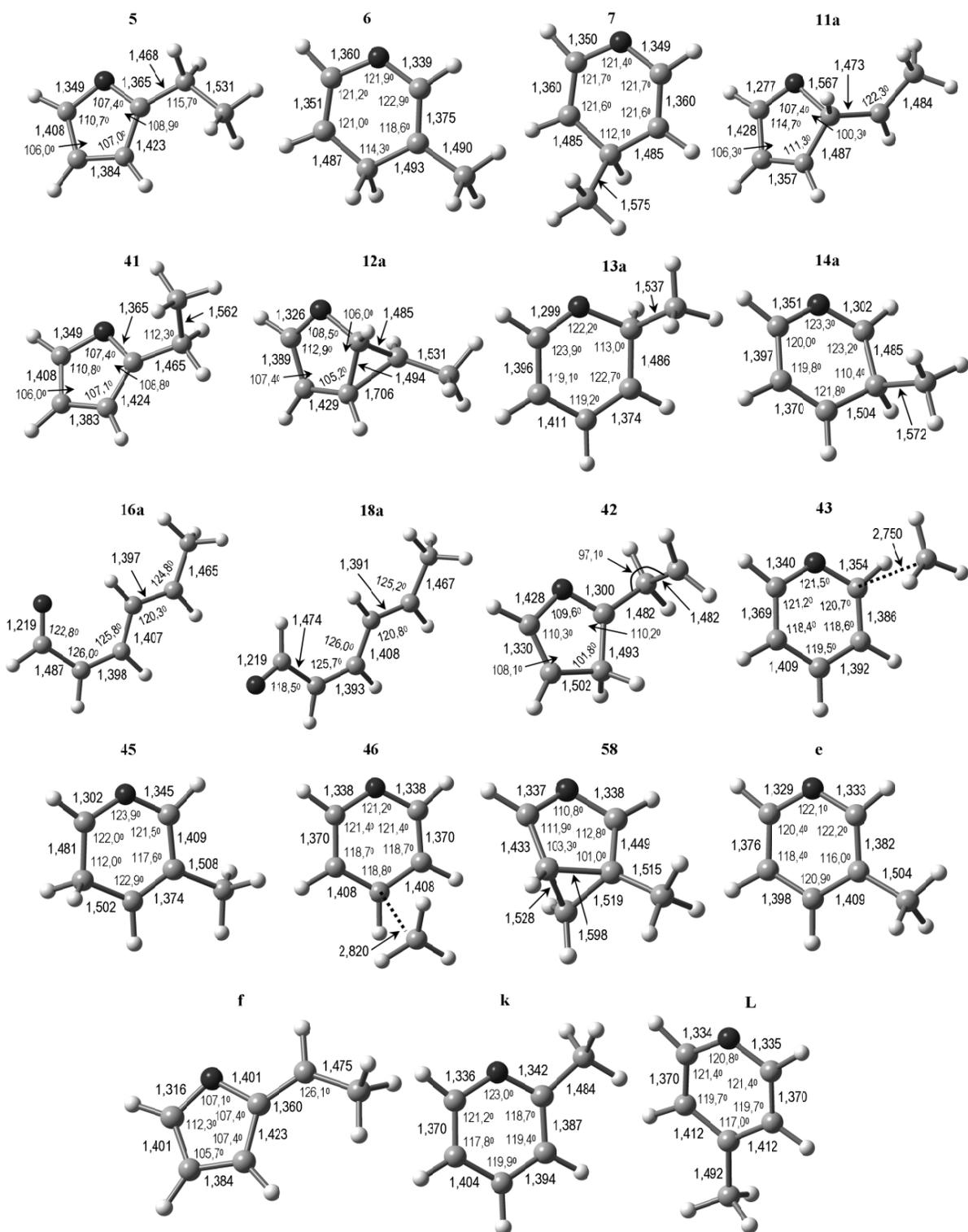
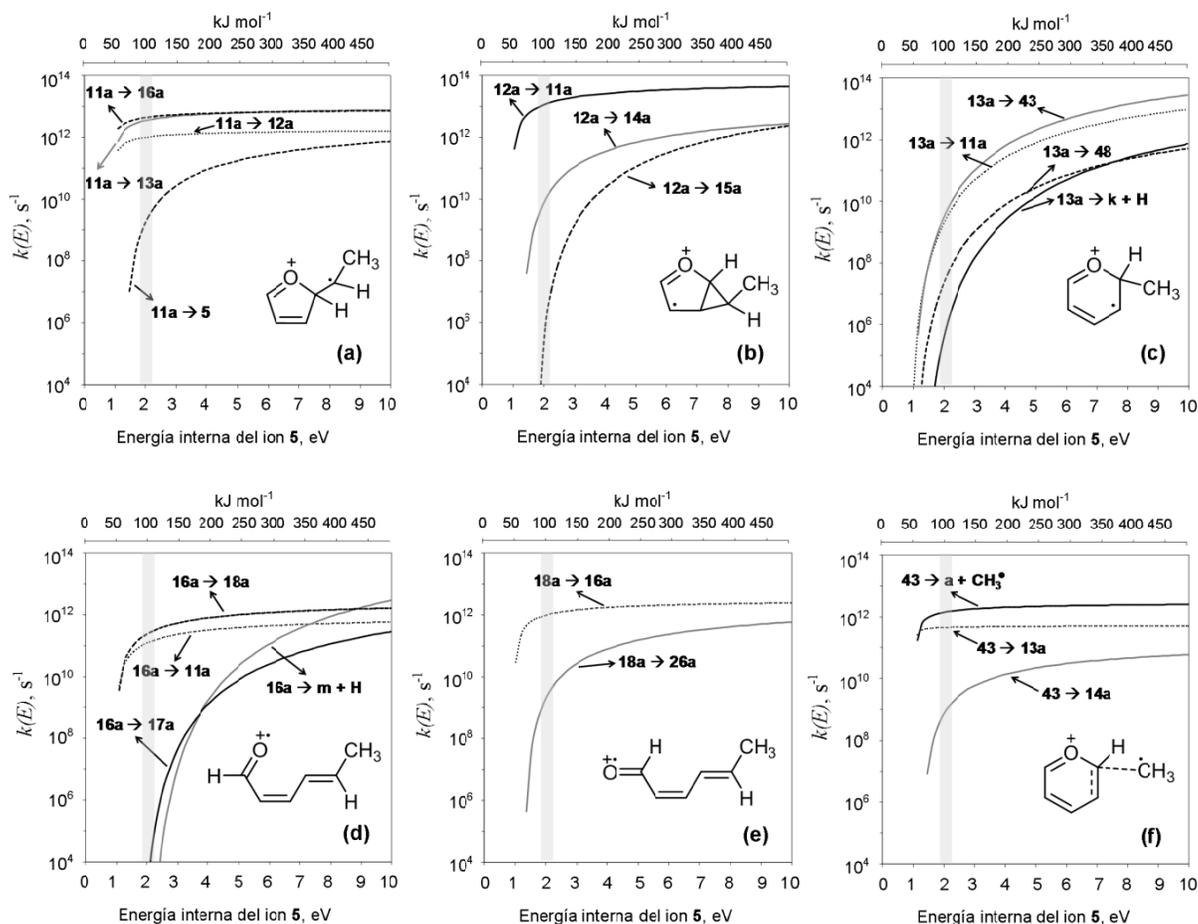


Figura 33. Geometrías optimizadas de equilibrio de los iones moleculares  $[C_6H_8O]^{+}$  de 2-etilfurano (**5**), 3-metil-4*H*-pirano (**6**), 4-metil-4*H*-pirano (**7**) y algunos de sus isómeros e iones fragmento  $[C_6H_7O]^+$  obtenidas al nivel de teoría UB3LYP/6-31G(d,p). Las distancias C-C y C-O se encuentran en angstroms y los ángulos de enlace en grados.



En relación con los coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción más importantes vs la energía interna del ion **5**, estos se muestran en la Figura 34. En esta figura, se puede observar que para el caso específico del ion **11a**, tres canales de reacción compiten por este ion: la apertura del anillo para generar un ion de aldehído  $\alpha,\beta$ -insaturado (**11a**  $\rightarrow$  **16a**), estructura que se muestra en la Figura 33; la formación de un intermediario bicíclico (**11a**  $\rightarrow$  **12a**) y la expansión del anillo mediante una sola etapa (**11a**  $\rightarrow$  **13a**); procesos que se muestran en la Figuras 30. Estos tres canales de descomposición a partir del ion **11a**, son análogos a los experimentados por el ion **11** en los iones isómero  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}]^{+\bullet}$  descritos en la sección 3.1.

Figura 34. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción más importantes vs la energía interna del ion **5**.



Exceso de energía del ion **5** en el rango metaestable: 1,8 - 2,3 eV.

Con base en la Figura 34(a), el proceso cinéticamente más favorable a partir de **11a**, resulta ser la formación del ion **16a**, el cual, a su vez, se isomeriza hacia el ion **18a** a una velocidad similar a la que ocurre el proceso **16a** → **11a** en el rango cinético metaestable (1,8 a 2,3 eV en la Figura 34(d)). Por su parte, una vez formado el ion **18a**, éste se reconvierte en **16a**, antes de que cualquier otro proceso ocurra en el rango cinético metaestable (Figura 34(e)). De otro lado, la formación del ion **12a** también resulta ser un proceso rápido a partir de **11a**, sin embargo, el proceso **12a** → **11a** resulta ser el más importante para el ion **12a** (Figura 34(b)). De esta manera, se propone el siguiente equilibrio rápido: **12a** ⇌ **11a** ⇌ **16a** ⇌ **18a**, el cual da lugar a la formación de **13a** a partir de **11a** (Figura 30), proceso que ocurre a la misma velocidad con que se abre el anillo para producir **16a** (Figuras 30 y 34(a)). La reacción **11a** → **13a**, resulta ser el proceso más rápido que conduce a una estructura estable del tipo pirano, en este caso, la estructura es la de un ion 2-metil-2*H*-pirano (**13a** en la Figura 33), especie cíclica que puede perder el grupo metilo fácilmente.

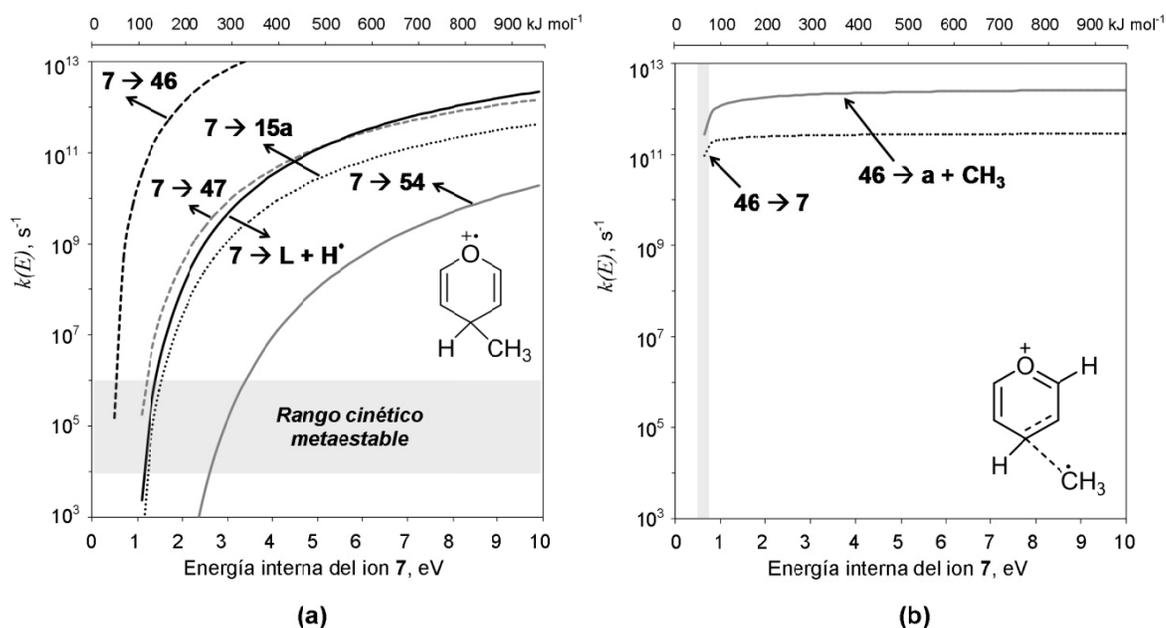
Una vez se ha formado el ion piránico **13a**, este puede descomponerse por cuatro caminos: la reacción reversible **11a** ⇌ **13a** (Figura 30); la transposición 1,2 de hidrógeno para generar el ion **48** (Figura 31); la disociación del enlace C-H en el carbono de la posición 2 (**13a** → **k** + H• en la Figura 30) y finalmente el proceso más rápido, que es la formación un complejo ion-radical (**43**) (Figuras 30 y 34(c)). El complejo **43** (Figura 33), es un *complejo de Van der Waals*, de igual forma como lo son los iones **19** y **30** que intervienen en la eliminación de CO a partir de los iones de *E*-2,4-pentadienal. Una vez se haya formado el complejo ion-radical **43**, tres canales de descomposición podrían tener lugar: La reacción **43** → **a** + CH<sub>3</sub>• en la Figura 30; el proceso **43** → **13a** y finalmente el menos favorable, **43** → **14a** (Figura 34(f)), sin embargo, la disociación rápida para formar el ion pirilio [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup> (**a** en la Figura 30), resulta ser el proceso más rápido, aunque la formación de **13a** también podría ocurrir, pero no es el proceso cinéticamente más favorable (Figura 34(f)). Por otra parte, las etapas de reacción, **11a** → **5**, **16a** → **m** + H•, **12a** → **15a**, **12a** → **14a**, **16a** → **17a** y **18a** → **26a** en la Figura 30, son procesos menos importantes, debido a la gran barrera y a los bajos coeficientes de velocidad que presentan en el rango cinético metaestable (Figuras 34(a)-(e)). Todo este conjunto de ideas permite proponer el mecanismo de reacción que se presenta en el Esquema 8. Estos resultados son congruentes con la información experimental reportada para este ion (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986).

### 3.2.2 Disociación de los iones de 4-metil-4*H*-pirano y 3-metil-4*H*-pirano.

En primer lugar, en la Figura 35 se presentan los coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción del ion 4-metil-4*H*-pirano (**7**) vs la energía interna del mismo ion, en donde se identificó el rango cinético metaestable (0,5 – 0,6 eV). Con base en los perfiles de energía de las Figuras 30

y 31, se han identificado cinco procesos que compiten por el molecular de 4-metil-4*H*-pirano (**7**): la contracción del anillo para formar el intermediario bicíclico **15a** (**7** → **15a**) similar a la reacción **3** → **15** que tiene lugar a partir del ion molecular de 4*H*-pirano (**3**) (Figura 17); las transposiciones 1,2 y 1,3 de hidrógeno que son las etapas de reacción **7** → **47** y **7** → **54** respectivamente en las Figuras 30 y 31; la disociación del enlace C-H del carbono saturado del anillo (**7** → **L** + **H**<sup>•</sup>) para formar el ion-fragmento **L** (Figura 33) y finalmente, la formación de un complejo ion-radical (**7** → **46**) vía a la posterior pérdida de radical metilo para generar el ion-fragmento pirilio. (Figura 30)

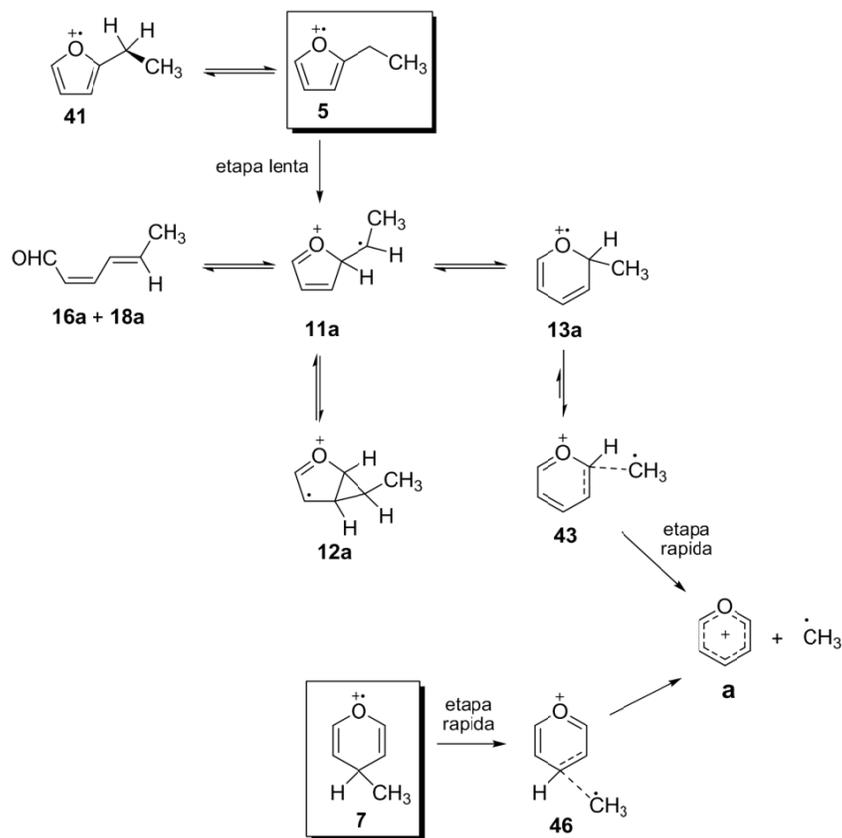
Figura 35. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción del ion 4-metil-4*H*-pirano (**7**) vs la energía interna del ion **7**.



Como se observa en la Figura 35(a), en el rango cinético metaestable para el ion **7**, la etapa de reacción **7** → **46** resulta ser sin lugar a dudas, el proceso más favorable en todo el rango de energía. Por su parte, una vez formado el complejo ion-radical **46** (Figura 33), este se disocia más rápidamente para formar el ion pirilio (**a**) + **CH**<sub>3</sub><sup>•</sup>, que la reacción reversible hacia el ion **7** (Figura 35(b)), lo que permite formular el mecanismo de reacción que se presenta en el Esquema 8. Este comportamiento en el rango cinético metaestable para el ion **7**, es análogo al experimentado por el ion 4*H*-pirano (Sección 3.1). Estos resultados concuerdan con la información experimental reportada para este ion (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986).

En cuanto a las etapas  $7 \rightarrow 15a$ ,  $7 \rightarrow 47$ ,  $7 \rightarrow 54$  y  $7 \rightarrow L + H^\bullet$  (Figuras 30 y 31), estas resultan ser reacciones elementales lentas y por ende desfavorables en el rango cinético metaestable del **7** (Figuras 35(a)).

Esquema 8. Mecanismo de reacción para las descomposiciones metaestables de los iones moleculares de 2-etilfurano y 4-metil-4*H*-pirano basado en cálculos DFT/RRKM.

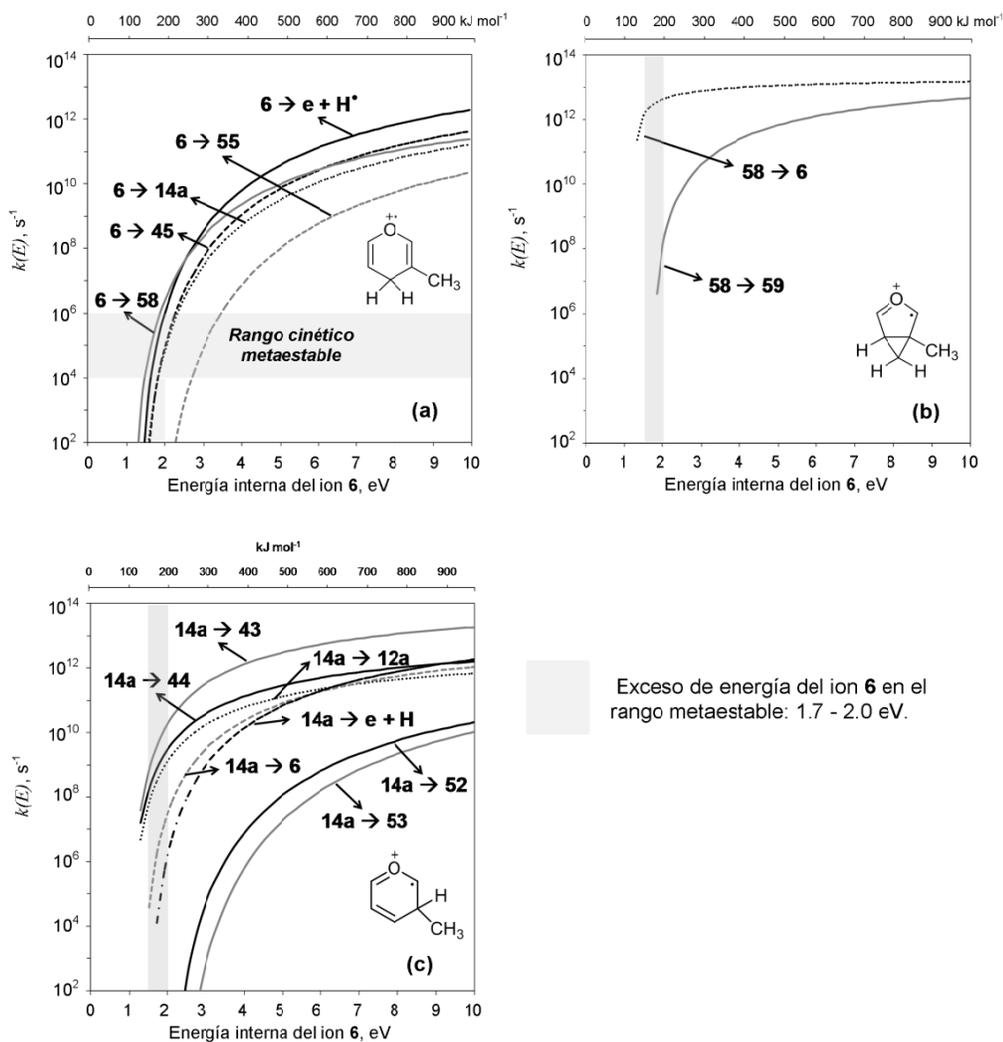


Por otro lado, a partir del ion molecular de 3-metil-4*H*-pirano (**6**), cinco procesos se han identificado: transposición 1,2 de hidrógeno entre las posiciones 4 y 3 del anillo ( $6 \rightarrow 14a$  en la Figura 30); la contracción del anillo vía a la formación de un intermediario bicyclico ( $6 \rightarrow 58$  en la Figura 30), cuya estructura se muestra en la Figura 33; la pérdida de radical hidrógeno desde la posición 4 del anillo ( $6 \rightarrow e + H^\bullet$  en la Figura 30); transposición 1,2 de hidrógeno entre las posiciones 4 y 5 ( $6 \rightarrow 45$  en la Figura 31) y la transposición 1,2 de hidrógeno desde el grupo metilo al carbono en posición 3 del anillo ( $6 \rightarrow 55$  en la Figura 31).

En cuanto a los coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción del ion 3-metil-4*H*-pirano (**6**), estos se presentan en la Figura 36, graficados vs la energía interna del mismo ion. En esta figura, se logró

identificar el exceso de energía del ion **6** en el rango cinético metaestable, el cual se encuentra entre 1,7 y 2,0 eV.

Figura 36. Coeficientes microcanónicos de velocidad,  $k(E)$ , para las etapas individuales de reacción del ion 3-metil-4H-pirano (**6**) vs la energía interna del ion **6**.



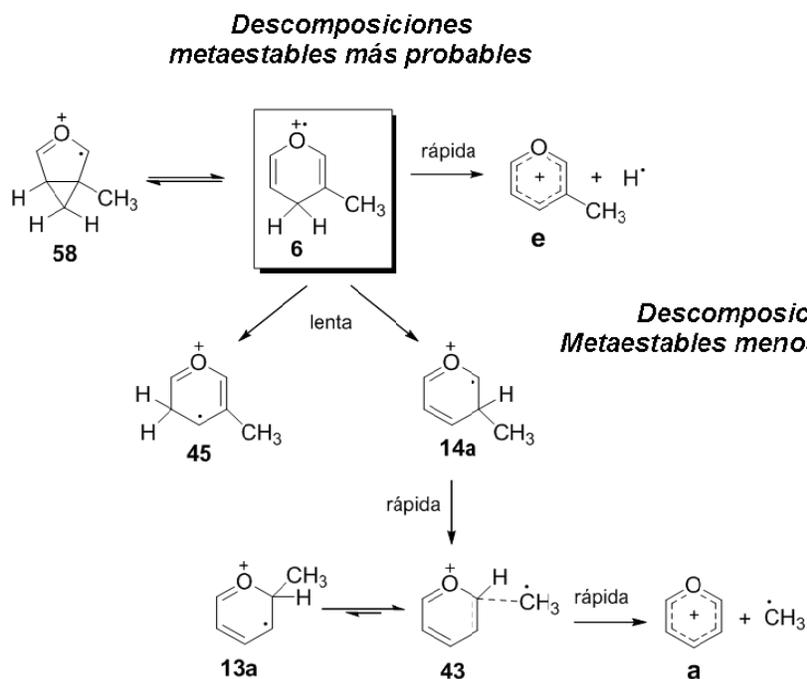
En el rango cinético metaestable (1,7 a 2,0 eV) a partir del ion **6** (Figura 36(a)) los procesos más rápidos son:  $6 \rightarrow 58$  y  $6 \rightarrow e + H^+$ , de los cuales el primero resulta ser el proceso cinéticamente más favorable, sin embargo, el ion **58** vuelve a formar rápidamente **6** antes que otra reacción ocurra (Figura 36(b)). En consecuencia, la pérdida de hidrógeno ( $6 \rightarrow e + H^+$ ) resulta ser la reacción más importante en el rango cinético metaestable para el ion **6**, la cual conduce a la formación del ion 3-metilpirilio  $[C_6H_7O]^+$  ( $m/z$  95) (**e** en la Figura 33). Estos resultados están de acuerdo con los datos experimentales (SPILKER, R.,

GRÜTZMACHER, H.F., 1986). Entre tanto, procesos como la transposición 1,2 de hidrógeno desde la posición 4 hacia posiciones adyacentes, también podrían llevarse a cabo en el rango metaestable, aunque de una forma más lenta que la pérdida directa de hidrógeno ( $6 \rightarrow e + H^*$ ) como se observa en la Figura 36(a). En este sentido, las transposiciones de hidrógeno hacia la posición 3 ( $6 \rightarrow 14a$  en la Figura 30) como a la posición 5 ( $6 \rightarrow 45$  en la Figura 31), ocurren a la misma velocidad en el rango cinético metaestable de la Figura 36(a)), sin embargo la transposición hacia la posición 3, conduce a la formación del ion **14a**, que se considera la etapa lenta de reacción vía a la pérdida de radical metilo (Figura 30).

Una vez se ha formado el ion **14a**, que por cierto es el análogo metilado del ion 3*H*-pirano (**14** en la Figura 20), siete procesos compiten por este ion, de los cuales, tres de ellos resultan ser los más importantes en el rango cinético metaestable (Figura 36(c)): la transposición 1,2 de hidrógeno a la posición 2 del anillo (**14a**  $\rightarrow$  **44** en la Figura 31); contracción del anillo para generar el ion **12a** (**14a**  $\rightarrow$  **12a** en la Figura 30) y la formación del complejo ion-radical **43** (Figura 30), siendo este último, el proceso más rápido en el rango cinético metaestable del ion **6** (1,7 a 2,0 eV en la Figura 36(c)). El complejo **43**, rápidamente pierde el grupo metilo rápidamente (Figura 34(f)), generando de esta manera el ion pirilio  $[C_5H_5O]^+$  ( $m/z$  81), que es el ion fragmento menos abundante al igual que  $[M - 28]^+$ , observado en el espectro MIKE del ion **6** (SPILKER, R., GRÜTZMACHER, H.F., 1986). No se debe descartar el proceso reversible  $43 \rightleftharpoons 13a$ , el cual sugiere que la transferencia del grupo metilo de la posición 3 hacia la posición 2 puede tener lugar en el rango cinético metaestable (**14a**  $\rightarrow$  **43**  $\rightarrow$  **13a** en las Figuras 30, 34(f) y 36(c)). Todo este conjunto de ideas permite la proposición del mecanismo de reacción que se muestra en el Esquema 9.

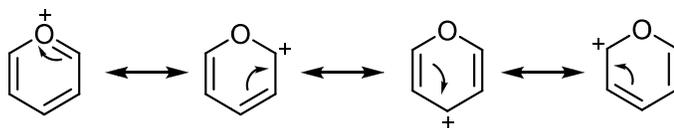
Por otra parte, procesos como  $6 \rightarrow 55$  (que mediante la formación de un análogo biclíclico de **53** podría generar un ion oxepínico) y  $14a \rightarrow 53 \rightarrow 56$  que conducen a la formación un anillo de siete miembros (oxepina), además de ser rutas desfavorables por altura de las barreras y bajos coeficientes de velocidad (Figura 31 y 36(c)), dan origen a iones muy inestable ( ejemplo, **56**), lo cual sugiere que la expansión del anillo hacia especies de siete miembros no constituye una vía a tener en cuenta en las descomposiciones metaestables del ion molecular de 2-etilfurano (**5**), 4-metil-4*H*-pirano (**7**) y 3-metil-4*H*-pirano (**6**), puesto que se encuentran sobre la misma superficie de energía potencial (Figuras 30 y 31).

Esquema 9. Mecanismo de reacción para las descomposiciones metaestables de los iones moleculares de 3-metil-4*H*-pirano basado en cálculos DFT/RRKM.



Entre tanto, los resultados teóricos obtenidos en este trabajo de grado revelan que la formación del complejo ion-radical se presenta de manera preferencial en las posiciones 2 y 4 del los iones pirano (Figura 30) y no en la posición 3. Estos resultados podrían explicarse a partir de las estructuras resonantes de catión pirilio, las cuales se muestran en el esquema 10 (BALABAN, A. y colaboradores, 1982).

Esquema 10. Estructuras resonantes del catión pirilio. (Tomado de BALABAN, A. y colaboradores, 1982)

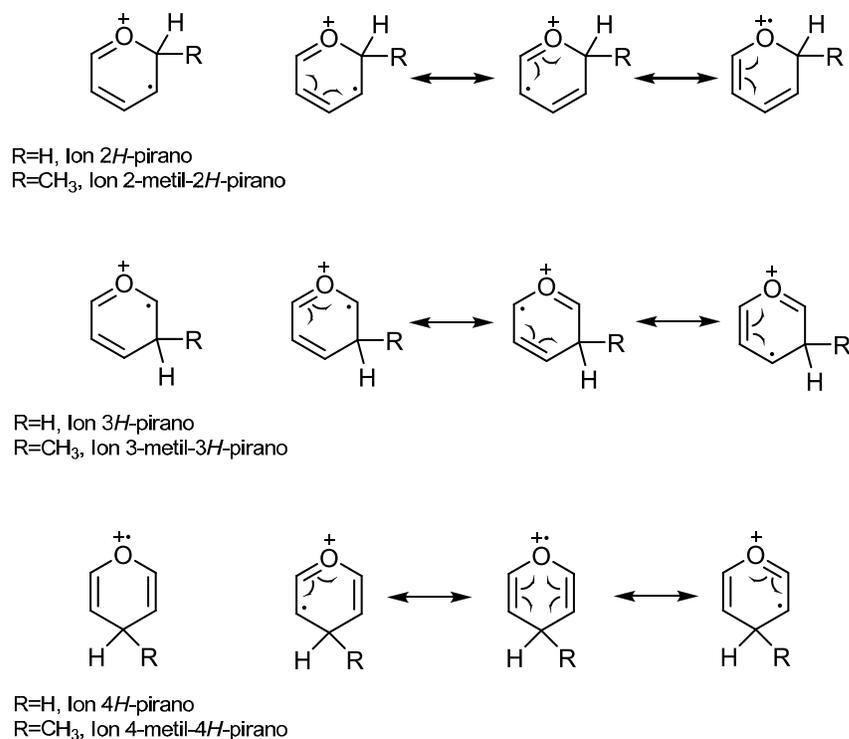


En el esquema 10, las diferentes formas resonantes del catión pirilio muestran una importante densidad de carga positiva en las posiciones 2 y 4, mientras que en la posición 3 este efecto no se da. Esto permite descartar la formación del complejo ion-radical en la posición 3 de anillo piranico, debido a que entre las fuerzas que mantienen unidas a las especies que conforman dichos complejo se encuentran las del tipo electrostático. En este sentido y desde el punto de vista orgánico, el grupo metilo es considerado un grupo electrodonante, lo cual indica que tiende a poseer densidad de carga negativa, generando de esta manera atracción

preferible por las posiciones 2 y 4 en el catión pirilio. De forma similar, en el esquema 11 se presentan las estructuras resonantes para los iones piranos.

Por su parte, el esquema 11 indica que la mayor deslocalización del radical se da en el ion de *2H*-pirano y su análogo metilado, cuya característica principal es la asignación radicalaria, tanto en el anillo como en el átomo de oxígeno, lo cual es sinónimo de estabilidad. Entre tanto, los iones de *4H*-pirano y 4-metil-*4H*-pirano, también permiten la deslocalización del radical, pero solo en las posiciones 1 y 3 del anillo. Por otro lado, el ion molecular de *3H*-pirano y su correspondiente ion metilado, deslocalizan el radical de manera más eficiente en el anillo, lo cual sugeriría estabilidad, sin embargo, el radical no se ubica en ninguna de las estructuras en el átomo de oxígeno, que se supone que es la estructura resonante de mayor estabilidad, como si lo presentan sus análogos hidrogenados y metilados en las posiciones 2 y 4. En consecuencia, el orden de estabilidad es *2H*-pirano > *4H*-pirano > *3H*-pirano y de igual forma con sus análogos metilados. Lo anterior es concordante con los resultados teóricos obtenidos en el presente trabajo de grado, tal como se evidencia en las Figuras 17 (para los iones piranos hidrogenados (13, 14 y 3) y en las Figuras 30 y 31 (iones pirano metilados (13a, 7 y 14a).

Esquema 11. Deslocalización del radical en los iones moleculares piránicos.



#### 4. CONCLUSIONES

Las descomposiciones metaestables de los iones moleculares isómeros  $[C_5H_6O]^{+*}$  de 2-, 3-metilfurano y 2,4-pentadienal conducen a la formación del ion pirilio, que es la estructura más probable para los iones fragmento  $[C_5H_5O]^+$  ( $m/z$  81). Estos iones moleculares se isomerizan irreversiblemente hacia una mezcla de estructuras comunes antes de la disociación, que incluye a los iones 2*H*- y 3*H*-pirano, seguida por la formación en cierta forma reversible del ion 4*H*-pirano.

En cuanto al ion molecular de 2,4-pentadienal, este coexiste como una mezcla en equilibrio de cuatro conformeros antes de su fragmentación, siendo los más importantes, los que mantienen la configuración *s-trans* en los enlaces C(3)-C(4), ya que es a partir de ellos que ocurren los procesos de descomposición metaestable más importantes: la isomerización *cis-trans* y la transposición 1,2 de hidrógeno, que conducen a la pérdida de hidrógeno y monóxido de carbono respectivamente. A pesar de que ambos procesos de descomposición ocurren en el rango cinético metaestable, es la pérdida de hidrógeno vía a la formación del ion pirilio el proceso dominante, lo que está de acuerdo con la información experimental disponible.

El ion metaestable de 2-etilfurano también coexiste como dos conformeros en equilibrio, que difieren uno del otro en la rotación del enlace C-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> de la cadena alquílica en posición 2. El canal de reacción más favorable en el rango cinético metaestable para este ion, resulta ser la isomerización irreversible para formar el ion 2-metil-2*H*-pirano que fácilmente genera el ion pirilio mediante la formación previa de un complejo ion-radical. Estos resultados son concordantes con la información experimental.

Finalmente, en el rango cinético metaestable, la disociación del enlace C-H ó C-CH<sub>3</sub> en la posición 4 del anillo del pirano resulta ser el proceso más rápido que ocurre a partir de los iones moleculares de 4*H*-pirano, 3-metil-4*H*-pirano y 4-metil-4*H*-pirano, para formar el ion pirilio y en el caso específico de 3-metil-4*H*-pirano, la formación de 3-metilpirilio, sin embargo, la pérdida de metilo a partir de este ion puede ocurrir, pero no es el proceso dominante, lo cual es acorde con los datos experimentales que se tienen con relación a estos iones.

## 5. RECOMENDACIONES

Realizar un tratamiento cinético más riguroso, lo cual podría facilitar la descripción con mayor detalle de algunos sectores de la PES para algunos de los iones objeto de estudio en este trabajo de grado. En este sentido, resolver las ecuaciones de velocidad para obtener concentraciones vs tiempo a una energía dada, y saber con certeza cuáles son las especies dominantes en los procesos de descomposición.

Realizar cálculos para la predicción de la densidad de carga en las especies involucradas en los procesos de isomerización y fragmentación obtenidos en este trabajo, lo cual permitiría proponer los mecanismos de reacción en donde se puedan ubicar las densidades de carga de las especies participantes en cada reacción elemental.

## REFERENCIAS

- ADAMSON, A. W., Química física, Reverte S.A., New York, 1979, pp 741-744.
- ANDERSON, A., SIMONYAN S.P., LUKEVICS, E. Mutual catalytic conversions of unsubstituted furan and pyran systems. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1998, 34, 1406-1408.
- ANDREAE, M.O., MERLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles*, 2001, 15, 955–966.
- AUDIER, H.E., ROBIN, D. Carbon permutation in protonated dimethylfurans. *Organic Mass Spectrometry*, 1987, 22, 297-298.
- AUDIER, H.E., ROBIN, D. Competing rearrangement reactions of protonated methylfuran. *Organic Mass Spectrometry*, 1986, 21, 445-446.
- BAER, T, MAYER, P. Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus quasiequilibrium theory calculation in mass spectrometry. *Journal of American Society for Mass Spectrometry*, 1997, 8, 103-115.
- BAER, T., WILLIAM, L. Unimolecular reaction dynamics: theory and experiments. Oxford University Press US, New York, 1996, pp 3-5, 212-281.
- BALABAN, A., DINCULESCU, A. Dorofeenko, N., Fischer, G., Koblik, A., Mezheritskii, V., Schroth, W. *Pyrylium salts. Synthesis, reactions and physical properties en Adv. Heterocycl. Chem.*, Suppl.2, 1982 y citas incluidas.
- BALL, D. Fisicoquímica. Cengage Learning Editores, Mexico, 2004, pp 670-687.
- BELL, S., DINES, T. Computational Chemistry Using Modern Electronic Structure Methods. *Journal of Chemical Education*, 2007, 84, 1364-1370.
- BORT, J., M. Química teórica y computacional. Universitat Jaume I, Jaume, 2001, pp 119-121.
- BOWLES, A., BRITTAIN, F. H., GEORGE, W. Mass spectra of some acyclic  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes, ketones and esters. *Organic Mass Spectrometry*, 1969, 2, 809- 818.
- BROWN, D., SENN, V., DOLLEA, F. Comparison of carbonyl compounds in roasted and nonroasted Spanish and runner peanuts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1973, 21, 463-467.

BROWN, G., SALLEE, E. Química cuantitativa. Edición en español, Reverte, España, 1977, pp 651-660.

BURDOCK, G. Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005, pp 1495.

CHOE, J.C., CHEONG, N.R., PARK, S.M. Unimolecular dissociation of aniline molecular ion: A theoretical study. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 279, 25-31.

CICCIOLI, P., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., CECINATO, A., PINCIARELLI, L. Determination of volatile organic compounds (VOCs) emitted from biomass burning of Mediterranean vegetation species by GC-MS. *Analytical Letters*, 2001, 34, 937-955.

CIGANEK, M., PISARIKOVA, B., ZRALY, Z. Determination of volatile organic compounds in the crude and heat treated amaranth samples. *Veterinary Medicine*, 2007, 52, 111-120.

COOPER, D. L. Valence bond theory. Elsevier, Amsterdam, 2002, pp 41-51.

CRAMER, C.J. *Essentials of Computational Chemistry, Theories and Models*. Wiley-VCH, Verlag, 2002, pp 249-301.

Dass, C., *Fundamentals of contemporary mass spectrometry*. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2007, Capítulo 1 y 4.

DAY, P., WANG, Z., PACHTER, R. *ab initio* study of the ring-opening reactions of pyran, nitrochromene, and spiropyran. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99, 9730-9738.

DE LUCAS, A., FERNANDEZ-GADEA, MARTIN, N., SEOANE, C. A New Synthetic Approach to N-Substituted 1,4-Dihidropiridinas. *Tetrahedron*, 2001, 57, 5591-5595.

DELGADO-BARRIO, G., VILLARREAL, P., MARECA, P., MIRET-ARTES, S. Theoretical spectroscopic study of van der Waals systems. *Journal of Molecular Structure*, 1986, 141, 423-428.

DEWAR, M. J., THIEL, S. W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters. *Journal American Chemical Society*, 1977, 99, 4899-4907.

DOMINGO LR, AURELL MJ. Density functional theory study of the cycloaddition reaction of furan derivatives with masked o-Benzoquinones. Does the furan act as

a dienophile in the cycloaddition reaction? *Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67, 959-965.

DRAHOS L, VÉKEY K. MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics and mathematical descriptions. *Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 36, 237-263.

DUNNING, T., PETERSON, K., WOON, D. Encyclopedia of computational chemistry. John Wiley, 1998, pp 88.

EGE, S. Química Orgánica. Reverte, Barcelona, España, 1997, pp 742.  
El-negoumy, A., De Puchal, M., Hamond, E. Relation of linoleate and linolenate to the flavors of autoxidized milk fat. *Journal of Dairy Science*, 1962, 45, 311-316.

FIELD, M. A practical introduction to the simulation of molecular systems, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005, pp 18-41, 148-156.

FRISCH, M. J., 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.

FUENO, T. The transition state: a theoretical approach. CRC Press, Japan, 1999, pp 91-92.

FUKUY, K. A formulation of the reaction coordinate. *The Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74, 4161-4163.

GARZÓN, G. Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: Revisión, *Acta Biológica Colombiana*, 2008, 13, 27-36.

GREEN, N. Unimolecular Kinetics: The reaction step. *Volumen 39 de Comprehensive chemical kinetics Parte 1 de Unimolecular Kinetics*, Green., N. Elsevier, Strand, London, 2003, pp 14-19.

- GROSS, J. *Mass Spectrometry: A Textbook*. Springer, Berlin, 2004, pp 1-61, 231.
- HADDON, W., MCLAFFERTY, F. Metastable ion characteristics, VII: Collisioninduced metastables, *Journal of the American Chemical Society*, 1968, *90*, 4745–4746.
- HABERL, U., WIEST, O., STECKHAN, E. Ab Initio Studies of the Radical Cation Diels–Alder Reaction. *Journal of American Chemical Society*, 1999, *121*, 6730-6736.
- HELFFERICH, F. Kinetics of multistep reactions. In *Comprehensive chemical kinetics*; N. J. B. Green, Ed.; Elsevier B. V.:Amsterdam, 2004, pp 77-93.
- HOFFMANN E., STROOBANT V. *Mass spectrometry: Principles and applications*, Chichester, England, Jonh Willey & Sons, 2007, Capitulo 1 y 4.
- HOFMANN M., SCHAEFER, H. F. Pathways for the Reaction of the Butadiene Radical Cation,  $[C_4H_6]^{*+}$ , with Ethylene. *Journal Physical Chemistry A*, 1999, *103*, 8895-8905.
- HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 1964, *136*, 864-871.
- HOLMES, J., TERLOUW, J. The Scope of Metastable Peak Shape Observations. *Organic mass spectrometry*, 1980, *15*, 383-396.
- HOUK, K. N. Quantum Mechanical Methods and the Interpretation and Prediction of Pericyclic. Reaction Mechanisms. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997, *101*, 8378-8388.
- IZQUIERDO, J., F. CUNILL, F. Cinética de las reacciones químicas, *Volumen 16 de Metodologia Series*, Edicions Universitat Barcelona, Barcelona, 2004, pp 26-28.
- JAMES. J., STEWART, P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry*, 1989, *10*, 209-220.
- JEONG HEE MOON, JOO YEON OH, MYUNG SOO KIM. A systematic and efficient method to estimate the vibrational frequencies of linear peptide and protein ions with any amino acid sequence for the calculation of Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus Rate constant. *American Society for Mass Spectrometry*, 2006, *17*, 1749–1757.
- KARL, T.G., CHRISTIAN, T.J., YOKELSON, R.J., ARTAXO, P., HAO, W.M., GUENTHER, A. The tropical forest and fire emissions experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR,

and GC from tropical biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7, 8755–8793.

KHUNDKAR, L., MARCUS, R., ZE WALL, A. Unimolecular Reactions at Low Energies and RRKM Behavior: Isomerization and Dissociation. *Journal of Physical Chemistry*, 1983, 87, 2473-2476.

KOCH, W., HOLTHAUSEN, M. A chemist's guide to density functional theory, Wiley-VCH, Germany. 2000, pp 5-6, 70-85, 97-101, 119-230.

LEMIEUX, P.M., LUTES, C.C., SANTOIANI, D.A. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2004, 30, 1–32.

LESZCZYNSKI, J. Computational Chemistry: Reviews of Current Trends, *Computational Chemistry: Reviews of Current Trends*. World Scientific, USA, 2006, pp 50-51.

LIMACHER, A., KERLER, J. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2008, 56, 3639-3647.

MELIKYAN, G., BABAYAN, É., BADANYAN, S. Spontaneous conversion of a 2H-pyran to a furan derivative. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1987, 23, 353.

MOLDOVEANU, S. Analytical pyrolysis of natural organic polymers, Elsevier, Amsterdam, 1998, pp 246, 424.

MUNSON, M.S., FIELD, F.H. Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 88, 2621-2630.

NESBET, R. Variational principles and methods in theoretical physics and chemistry. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2003, pp 30-32.

PEÑA, M., MUNTANER, A. Química física. Pearson Educación, España, 1988, pp 105-106.

POIRIER, N., SOHI, P., GAUNT, J. The chemical composition of measurable soil organic matter pools. *Organic Geochemistry*, 2005, 36, 1174-1189.

RAE, M., BERBERAN-SANTOS, M. A Generalized Pre-Equilibrium Approximation in Chemical and Photophysical Kinetics. *Journal of Chemical Education*, 2004, 81, 436-440.

RAMACHANDRAN, K.I., DEEPA, G. AND NAMBOORI, K. Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications. Springer, Coimbatore, 2008, pp 115-138, 243-246.

RAZAVY, M. Quantum theory of tunneling. World Scientific, London, 2003, pp XV-XVI.

ROBERT, G. PARR, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, *Volumen 16 de International series of monographs on chemistry*, Oxford University Press US, Oxford, 1994, pp 47-66.

ROBIN, D., SARRAF, M., AUDIER, H.E., FÉTIZON, M. Isomerisation des ions alkyl-furannes et alkyl-pyrannes protones en phase gazeuse. *Tetrahedron Letters*, 1984, 25, 3815-3818.

RODRÍGUEZ-OTERO, J. Study of the electrocyclization of (Z)-hexa-1,3,5-triene and its heterosubstituted analogues based on *ab Initio* and DFT calculations. *Journal of Organic Chemistry*, 1999, 64, 6842-6848.

SCHNEIDER, M., GOLDBACH, M. Facile synthesis of fucoserratene and the (±)-dictyopterenes B, D, and D' (= ectocarpene): constituents of marine brown algae. *Journal of the American Chemical Society*, 1980, 102, 6114-6116.

SEALS, R., HAMMOND, E. Some carbonyl flavor compounds of oxidized soybean and linseed oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1970, 47, 278-280.

SHUKLA, A., FUTRELL, J. Collisional activation and dissociation of polyatomic ions. *Mass Spectrometry Reviews*, 1993, 12, 211–255.

SIMONS, J. An introduction to theoretical chemistry. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2003, pp 104-111,173.

SMITH, S. J., SUTCLIFFE B. The development of Computational Chemistry in the United Kingdom. *Reviews in Computational Chemistry*, 1997, 70, pp 271-316.

SOLANO, E.A., STASHENKO, E., MARTÍNEZ, J., MORA, U., KOUZNETZOV, V. Ion  $[C_5H_5O]^+$  formation in the electron-impact mass spectra of 4-substituted N-(2-furylmethyl)anilines. Relative abundance prediction ability of the DFT calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.*, 2006, 769, 83-85.

SOLANO, E.A., STASHENKO. E., MARTÍNEZ, J., MORA, U., KOUZNETZOV, V. Linear free energy relationships in C–N bond dissociations in molecular ions of 4-substituted N-(2-furylmethyl)anilines in the gas phase. *Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 42, 1496–1503.

SOLANO, E. A., VALLEJO, W.E. Density functional theory and RRKM calculations of the gas-phase unimolecular rearrangements of methylfuran and pyran ions before fragmentations. *Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 44, 1452-1458.

SPIPKER, R., GRÜTZMACHER, H.F. Isomerization and Fragmentation of Methylfuran Ions and Pyran Ions in the Gas Phase. *Organic Mass Spectrometry*, 1986, 21, 459-466. Ions in the Gas Phase. *Organic Mass Spectrometry*, 1986, 21, 459-466.

SPITZER, A., CHACE, D.H. Mass spectrometry in neonatal medicine and clinical diagnostics- the potential use of mass spectrometry in neonatal brain monitoring. *Clinics in Perinatology*, 2006, 33, 729-44.

STEINFELD, J., FRANCISCO, J., HASE, W. Chemical Kinetics and Dynamics, Prentice-Hall: Upper Saddle River, NJ, 1999, pp 18-20.

SWINARSKI DJ, WIEST O. Substituent effects in pericyclic reactions of radical cations: the ring opening of 3-substituted cyclobutene radical cations. *Journal of Organic Chemistry*, 2000, 65, 6708-6714.

THOMAS, H. FERMIE, E. On the Thomas-fermi Equation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1969, 62, 7-10.

TIPLER, P., MOSCA, G. Física para la ciencia y la tecnología. Reverte, Barcelona, España. 2005, pp 668-669.

VAN DER HART W.J. Ab initio calculations on the isomerization of C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> radical cations. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2001, 208, 119-125.

VÁSQUEZ, N. Algunos Aspectos Básicos de la Química Computacional, UNAM, México, 2006, pp 9-24.

VUL'FSON, V.I., ZARETSKII, N. S., KISIN, A.V., SUVOROV, N. N., OVCHINNIKOVA ZH. D. Mass-spectrometer study of heterocyclic compounds. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1967, 3, 403-406.

WADE, L. G. JR. Química Orgánica. Pearson Prentice Hall, 1993, pp. 206.

WANG, Z., DAY, P., PACHTER, R. A density functional and Hartree-Fock study of pyran and 2,4-pentadienals. *Chemical Physics Letters*, 1995, 237, 45-52.

XIN L, XINJIE Z, CHANGMIN B, CHUNXIA B, GUO L, GUOWANG X. LC-MS based metabonomics analysis. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci*, 2008, 866, pp 64-76.

YOUNG, D. COMPUTATIONAL CHEMISTRY: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems. Wiley & Sons, New York, 2001, pp 73-78, 173-177.

ZHAO, J., ZHANG, R. Quantification of Hydroxycarbonyls from OH-Isoprene Reactions. *Journal of American Chemical Society*, 2004, *126*, 2686-2687.

ZHENG, H., ZHUA, Y., TENG, B. Towards understanding the reaction pathway in vapour phase hydrogenation of furfural to 2-methylfuran. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, 2006, *246*, 18-23.

## ANEXOS

Anexo A. Tratamiento cinético para el ion molecular de *E*-2,4-pentadienal.

En el esquema 5 (Sección 3.1.4) , mediante el uso de la aproximación de equilibrio rápido, se trató a las especies **4**, **8**, **9** y **10** como una sola especie,  $M_E$ , puesto que los coeficientes de velocidad  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_3$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_4$  y  $k_{-4}$  son muy grandes en comparación con los coeficientes de los demás procesos, permitiendo de esta manera expresar la concentración de las especies **4**, **8**, **9** y **10** así:

$$[M_E] = [4] + [8] + [9] + [10] \quad (38)$$

Ahora, se expresa cada una de las concentraciones de las especies involucradas en el equilibrio, en función de la concentración de  $[M_E]$ . Para esto, se omite el equilibrio entre  $4 \rightleftharpoons 9$ , con el fin de obtener expresiones en términos de las mismas constantes, ejemplo:

Para encontrar la concentración de [4] en términos de  $[M_E]$ , se tienen en cuenta los equilibrios:  $[4] = [4]$ ,  $k_1[4] = k_{-1}[8]$ ,  $k_3[8] = k_{-3}[10]$ ,  $k_4[9] = k_{-4}[10]$ .

$$[4] = [4] \quad (39)$$

$$[8] = \frac{k_1}{k_{-1}} [4] \quad (40)$$

$$[10] = \frac{k_3}{k_{-3}} [8] \Rightarrow [10] = \frac{k_3}{k_{-3}} \frac{k_1}{k_{-1}} [4] \quad (41)$$

$$[9] = \frac{k_4}{k_{-4}} [10] \Rightarrow [9] = \frac{k_4}{k_{-4}} \frac{k_3}{k_{-3}} \frac{k_1}{k_{-1}} [4] \quad (42)$$

Reemplazando las ecuaciones (39), (40), (41) y (42) en la ecuación (38) se obtiene:

$$[M_E] = [4] \left( 1 + \frac{k_1}{k_{-1}} + \frac{k_3}{k_{-3}} \frac{k_1}{k_{-1}} + \frac{k_4}{k_{-4}} \frac{k_3}{k_{-3}} \frac{k_1}{k_{-1}} \right) \quad (43)$$

Despejando [4] de la ecuación (43) y realizando las operaciones algebraicas respectivas se tiene como resultado la ecuación (44):

$$[4] = \frac{k_{-1}k_{-3}k_4}{k_{-1}k_{-3}k_4 + k_1k_{-3}k_4 + k_1k_3k_4 + k_1k_3k_{-4}} [M_E] \quad (44)$$

De igual manera se procedió con [8], [9] y [10] para obtener las siguientes expresiones:

$$[8] = \frac{k_1 k_{-3} k_4}{k_{-1} k_{-3} k_4 + k_1 k_{-3} k_4 + k_1 k_3 k_4 + k_1 k_3 k_{-4}} [M_E] \quad (45)$$

$$[9] = \frac{k_1 k_3 k_{-4}}{k_{-1} k_{-3} k_4 + k_1 k_{-3} k_4 + k_1 k_3 k_4 + k_1 k_3 k_{-4}} [M_E] \quad (46)$$

$$[10] = \frac{k_1 k_3 k_4}{k_{-1} k_{-3} k_4 + k_1 k_{-3} k_4 + k_1 k_3 k_4 + k_1 k_3 k_{-4}} [M_E] \quad (47)$$

Con el fin de reorganizar las ecuaciones (44), (45), (46) y (47), se dividió tanto el numerador como el denominador entre  $k_{-1} k_{-3} k_{-4}$  y se hicieron las respectivas operaciones tradicionales, dando como resultado las ecuaciones (27), (28), (29) y (30):

$$[4] = \frac{K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} [M_E] \quad (26)$$

$$[8] = \frac{K_1 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} [M_E] \quad (27)$$

$$[9] = \frac{K_1 K_3}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} [M_E] \quad (28)$$

$$[10] = \frac{K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} [M_E] \quad (29)$$

donde  $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$ ,  $K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}}$ ,  $K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}}$  según el principio de acción de masas.

Por otra parte, y con el fin encontrar la velocidad de descomposición total para  $[M_E]$ , se tiene en cuenta como ecuación de partida la expresión (49).

$$\text{Descomposición total} = a_4[4] + a_8[8] + a_9[9] + a_{10}[10] \quad (48)$$

$$\text{Descomposición total} = k_a[M_E] \quad (49)$$

donde  $a_4$ ,  $a_8$ ,  $a_9$ ,  $a_{10}$  son la suma de los coeficientes correspondientes a las descomposiciones lentas (diferentes a  $k_1$ ,  $k_{-1}$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_3$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_4$  y  $k_{-4}$ ) que ocurren a partir de las especies **4**, **8**, **9** y **10** (Esquema 5), las cuales son iguales a:

$$a_4 = k_5 + k_6 \quad (50)$$

$$a_8 = k_7 + k_8 + k_9 \quad (51)$$

$$a_9 = k_{10} + k_{11} \quad (52)$$

$$a_{10} = k_{12} + k_{13} + k_{14} \quad (53)$$

Reemplazando las ecuaciones (26), (27), (28) y (29) y adicionando los términos  $a_4$ ,  $a_8$ ,  $a_9$  y  $a_{10}$  en la expresión (49) se obtiene la ecuación (31):

$$k_a = \frac{a_4 K_4 + a_8 K_1 K_4 + a_9 K_1 K_3 + a_{10} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (31)$$

Por su parte, la velocidad de pérdida directa de  $H^\bullet$  se define como:

$$\frac{d[g+g']}{dt} = k_6[4] + k_7[8] + k_{11}[9] + k_{12}[10] \quad (54)$$

la ecuación (54) en términos de  $[M_E]$  se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{d[g+g']}{dt} = k_{diso-H} [M_E] \quad (32)$$

De igual manera como se hizo con  $k_a$ , la ecuación (56) puede expresarse de la siguiente forma:

$$k_{diso-H} = \frac{k_6 K_4 + k_7 K_1 K_4 + k_{11} K_1 K_3 + k_{12} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (33)$$

De otro lado, la velocidad de descomposición para la descarbonilación se define como:

$$\frac{d[b+b']}{dt} = k_8[8] + k_{14}[10] \quad (55)$$

la ecuación (55) en términos de  $[M_E]$  es igual a la ecuación (34)

$$\frac{d[b+b']}{dt} = k_{M-CO} [M_E] \quad (34)$$

De igual manera como se hizo con  $k_{diso-H}$ , la ecuación (34) puede expresarse de la siguiente forma:

$$k_{M-CO} = \frac{k_9 K_1 K_4 + k_{14} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (35)$$

Finalmente, la velocidad para la isomerización *cis-trans* puede obtenerse de la siguiente manera:

Teniendo en cuenta que,  $k_a \equiv k_{diso-H} + k_{M-CO} + k_{cis-trans}$ , entonces  $k_{cis-trans}$  es igual a:

$$k_{cis-trans} \equiv k_a - k_{diso-H} - k_{M-CO} \quad (56)$$

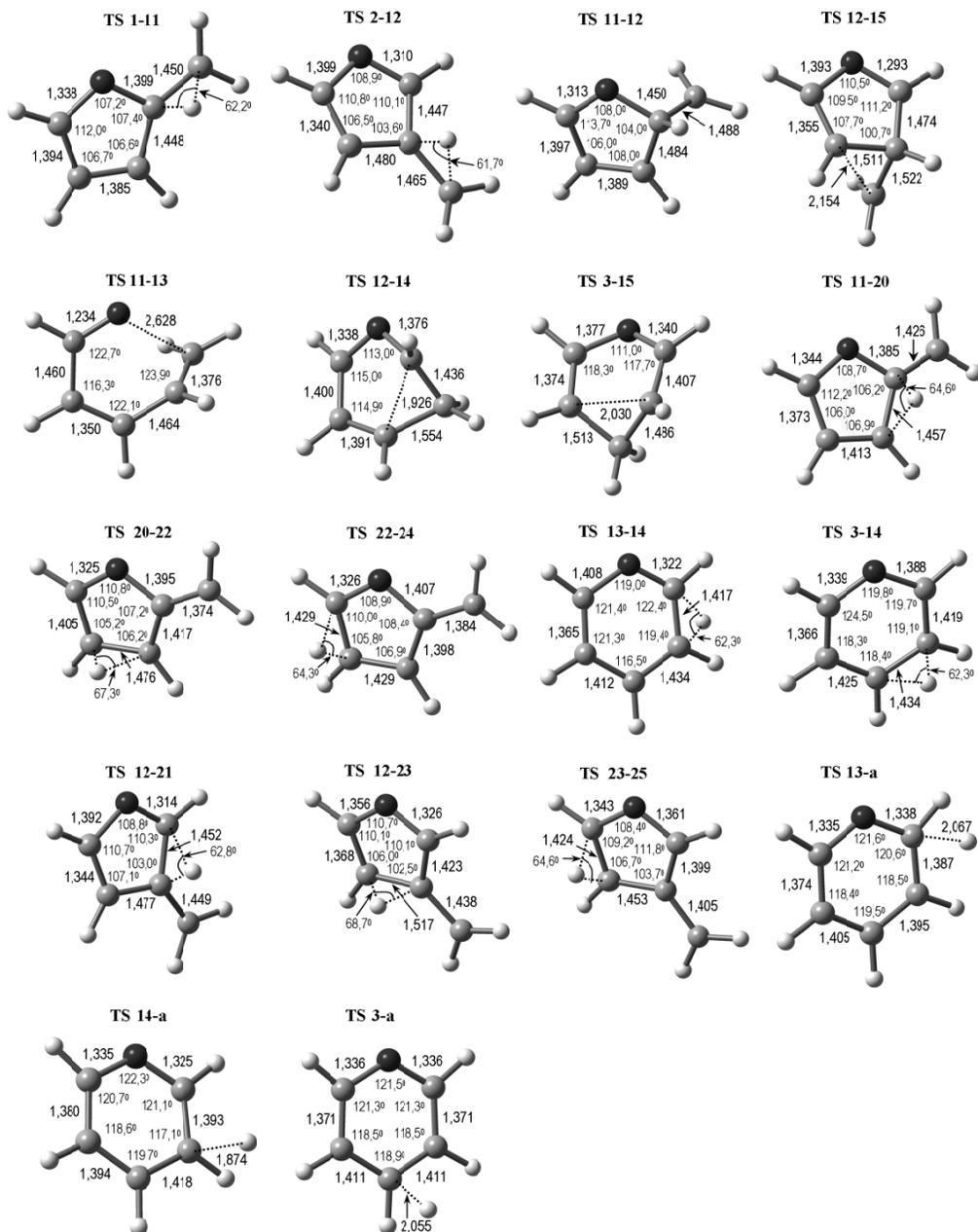
Reemplazando las ecuaciones (31), (33) y (35) en la ecuación (56), se tiene como resultado la expresión (36)

$$k_{cis-trans} = \frac{k_5 K_4 + k_8 K_1 K_4 + k_{10} K_1 K_3 + k_{13} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (36)$$

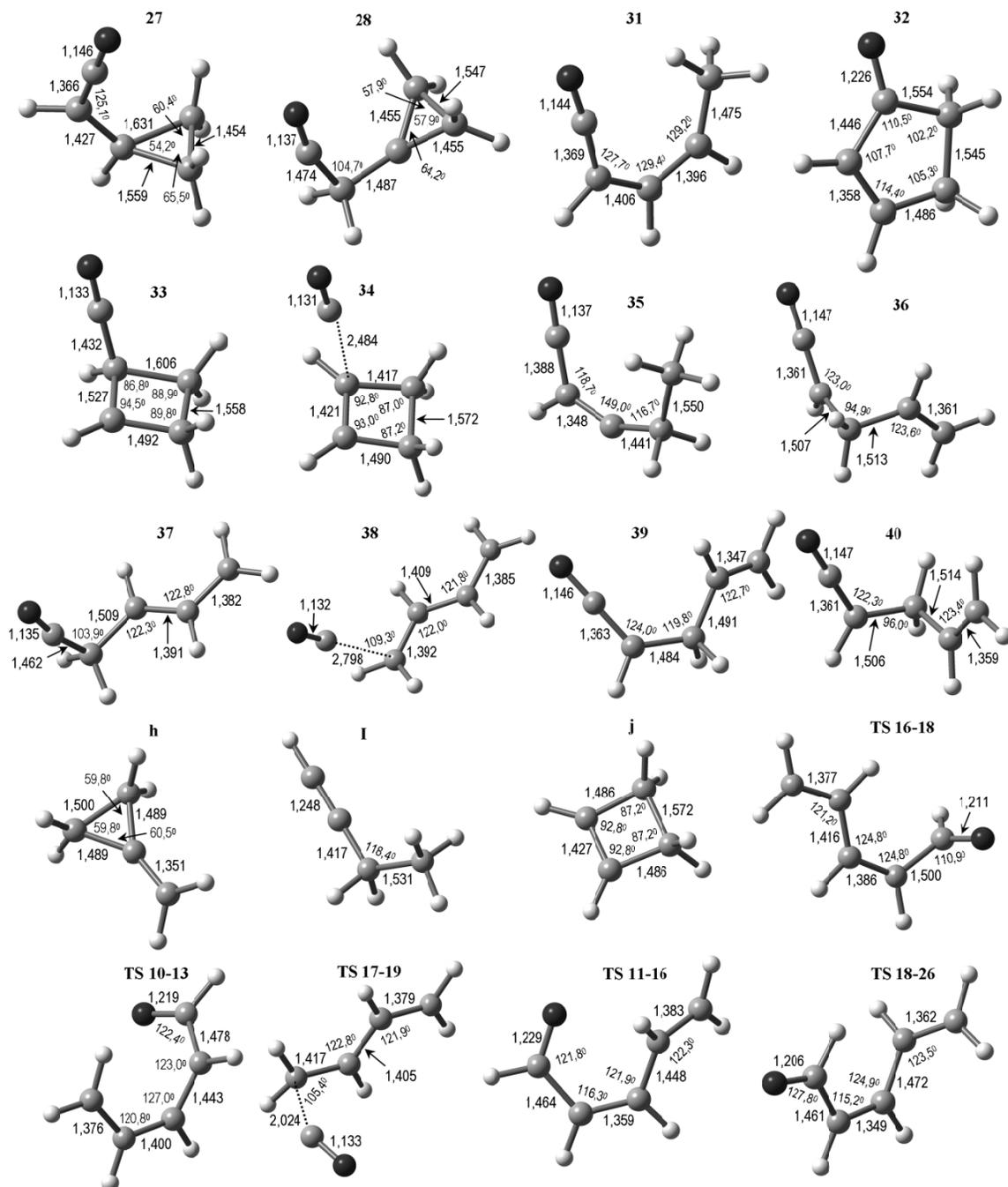
Los coeficientes de velocidad  $k_a$ ,  $k_{diso-H}$ ,  $k_{M-CO}$  y  $k_{cis-trans}$  son los que se encuentran graficados en la Figura 26 en la sección 3.1.5.

Anexo B. Geometrías optimizadas de equilibrio.

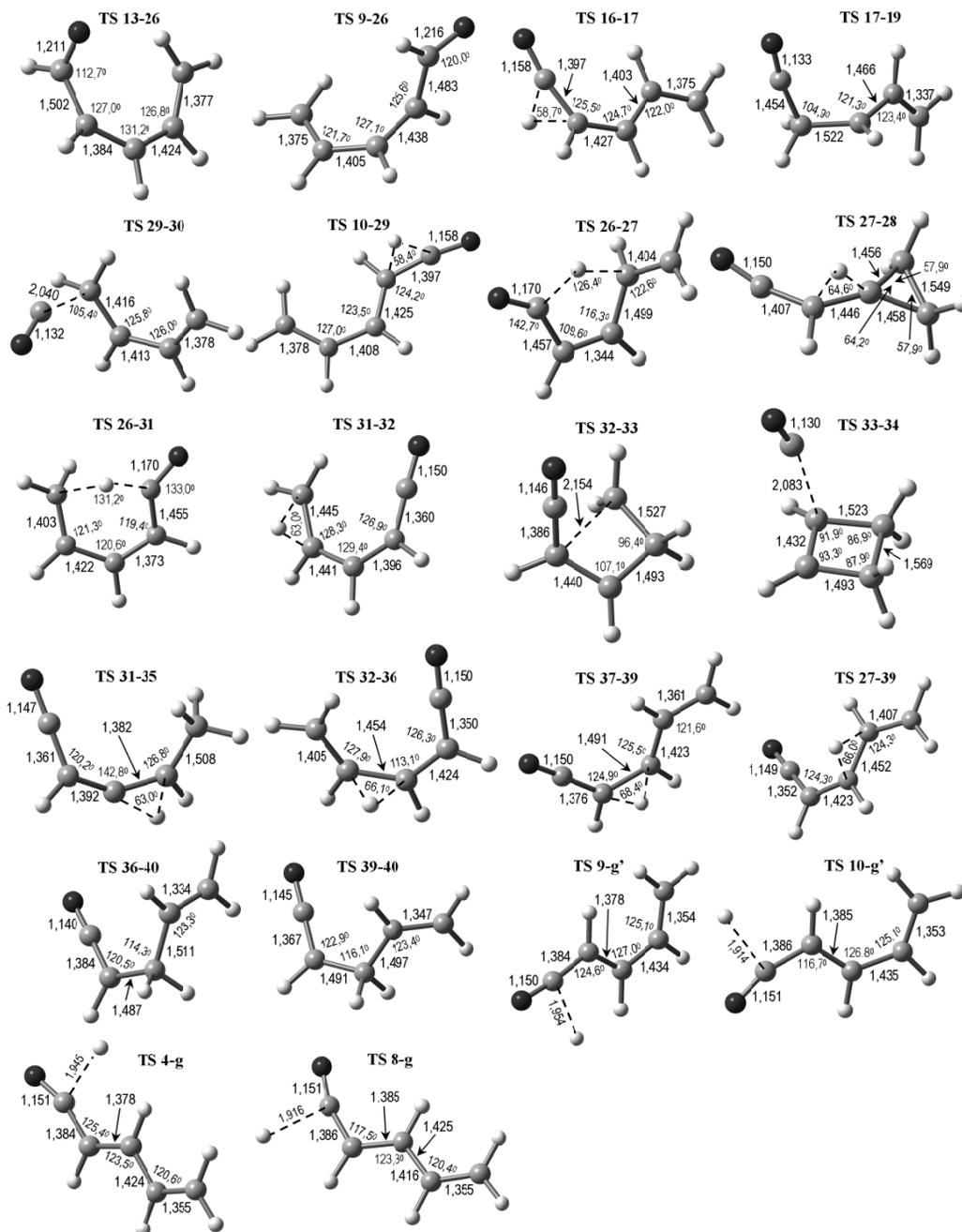
(a) Geometrías optimizadas de equilibrio de los estados de transición involucrados en los procesos de isomerización y fragmentación de los iones moleculares de metilfuranos y 4*H*-piranos, obtenidas al nivel de teoría UB3LYP 6-31G(d,p).



(b) Geometrías optimizadas de equilibrio de los otros iones y estados de transición involucrados en los procesos de isomerización y fragmentación de los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal, obtenidas al nivel de teoría UB3LYP 6-31G(d,p).

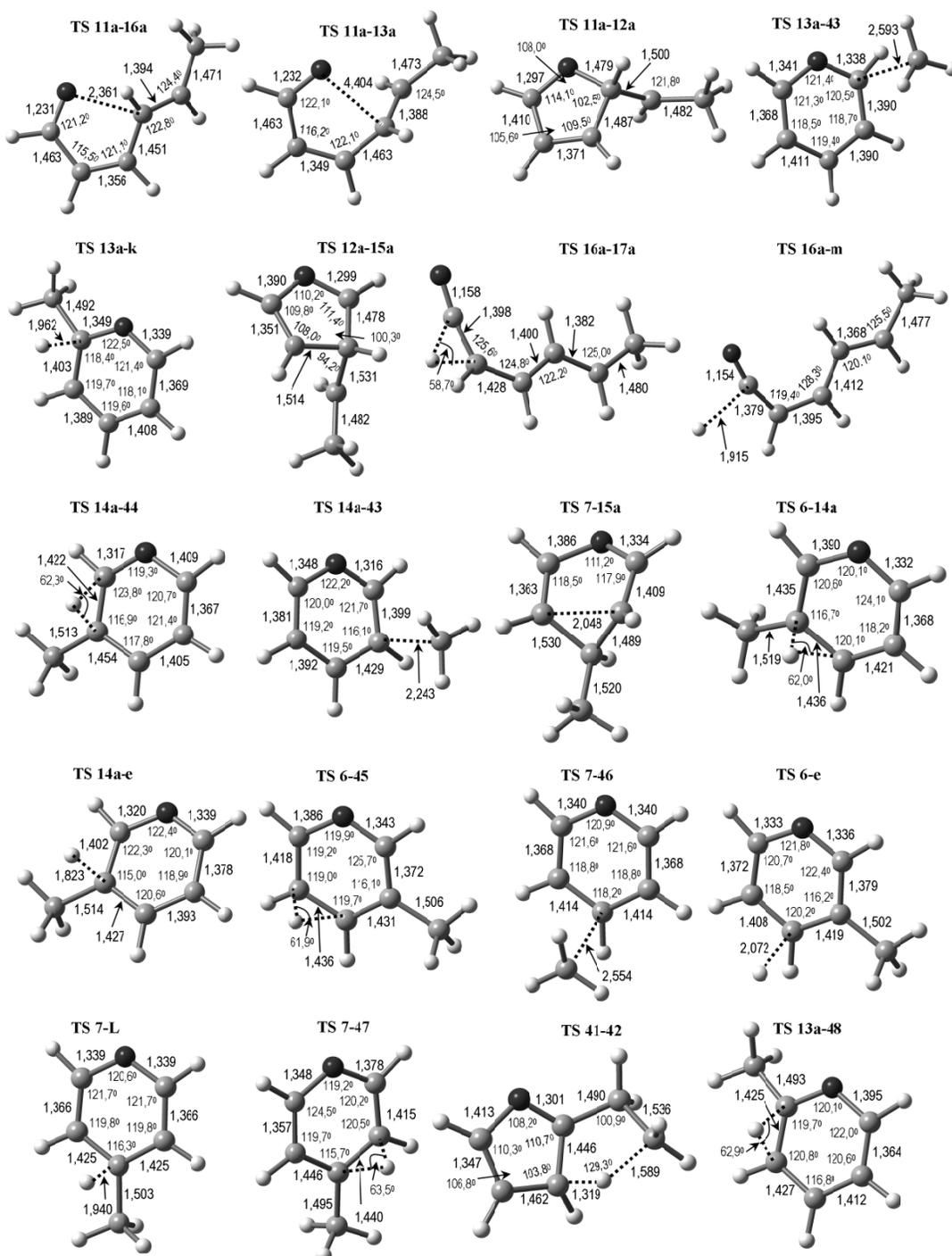


(b) (Continuación) Geometrías optimizadas de equilibrio de los estados de transición involucrados en los procesos de isomerización y fragmentación de los iones moleculares de *E*-2,4-pentadienal, obtenidas al nivel de teoría UB3LYP 6-31G(d,p).

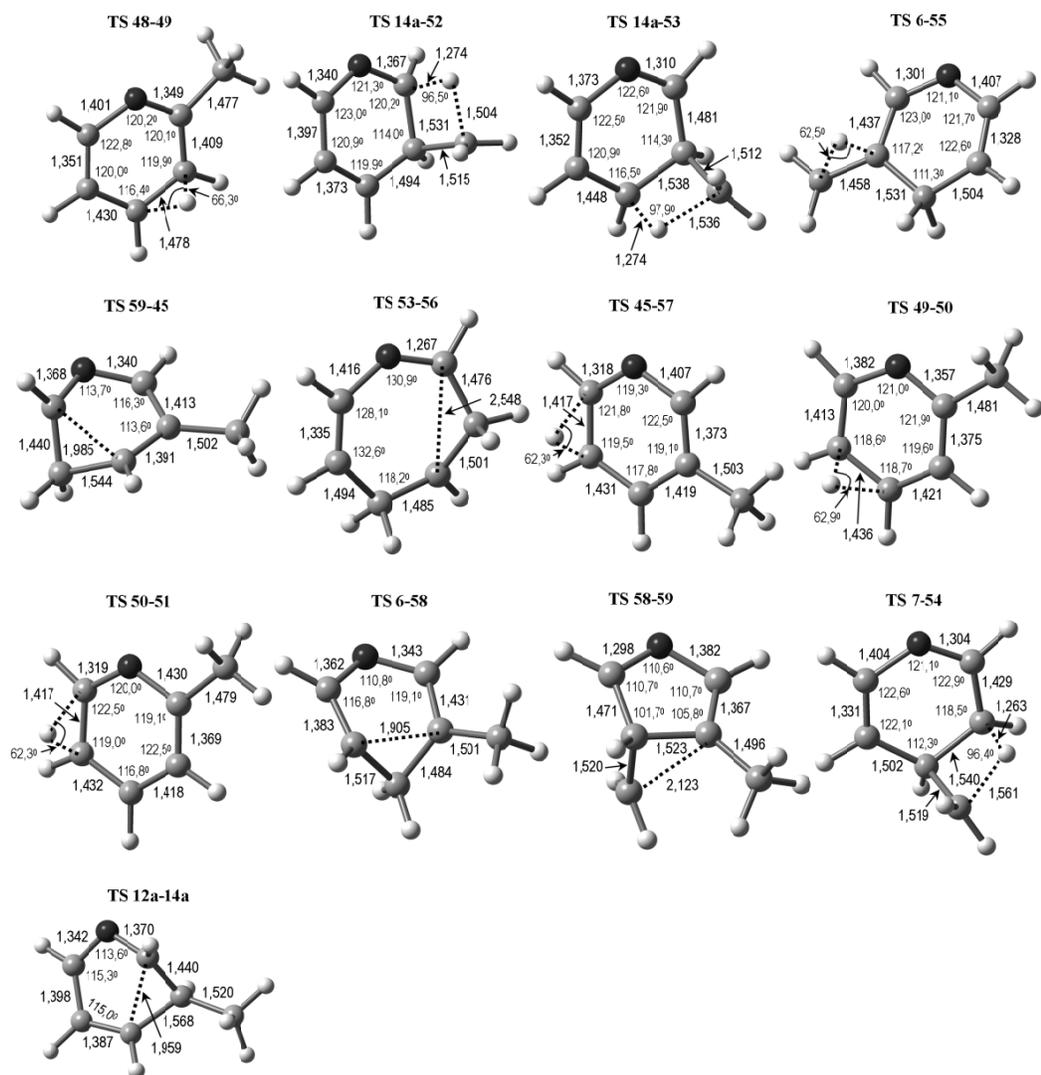




(c) (Continuación) Geometrías optimizadas de equilibrio de los estados de transición implicados en los procesos de isomerización y fragmentación de los iones moleculares de 2-etilfurano, 3-metil-4*H*-pirano y 4-meril-4*H*-pirano, obtenidas al nivel de teoría UB3LYP 6-31G(d,p).



(c) (Continuación) Geometrías optimizadas de equilibrio de los estados de transición implicados en los procesos de isomerización y fragmentación de los iones moleculares de 2-etilfurano, 3-metil-4*H*-pirano y 4-metil-4*H*-pirano, obtenidas al nivel de teoría UB3LYP 6-31G(d,p).



Anexo C. Degeneración de las reacciones ( $\sigma$ ) utilizadas para el cálculo de los coeficientes RRKM.

La degeneración de la reacción ( $\sigma$  en la ecuación 8, pág. 31), que se utilizó para el cálculo del coeficiente de velocidad a partir de la teoría RRKM, fue para todos los casos igual a 1 (reacciones expuestas en las figuras, 17, 18, 21, 23, 30 y 31 de la sección de resultados), a excepción de las siguientes etapas de reacción:

Degeneración de la reacción ( $\sigma$ ) igual a 2:

$4 \rightarrow 8$ ,  $4 \rightarrow 18$ ,  $4 \rightarrow 9$ ,  $8 \rightarrow 16$ ,  $9 \rightarrow 10$ ,  $8 \rightarrow 10$ ,  $10 \rightarrow 13$ ,  $13 \rightarrow 14$ ,  $14 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 15$ ,  $18 \rightarrow 16$ , el mismo factor de degeneración de reacción se aplicó a sus reacciones inversas.

Además, para los procesos de disociación:  $13 \rightarrow a + H^\bullet$ ,  $14 \rightarrow a + H^\bullet$ ,  $3 \rightarrow a + H^\bullet$ ,  $5 \rightarrow f + H^\bullet$  y  $6 \rightarrow e + H^\bullet$ , el factor de degeneración de la reacción es también 2.

Anexo D. Publicaciones y ponencias realizadas a partir de esta tesis de grado.

A continuación se presenta las publicaciones originales a las que ha dado lugar el trabajo de investigación llevado a cabo para la realización de esta Tesis de pregrado:

- DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND RRKM CALCULATIONS OF THE GAS-PHASE UNIMOLECULAR REARRANGEMENTS OF METHYLFURAN AND PYRAN IONS BEFORE FRAGMENTATIONS.

Eduardo A. Solano, Wilmer E. Vallejo.

*Journal of Mass Spectrometry*, **2009**, *44*, 1452-1458.

(<http://dx.doi.org/10.1002/jms.1629>)

Se adjunta copia del *paper* (pág. 120)

- DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND RRKM CALCULATIONS OF DECOMPOSITIONS OF THE METASTABLE *E*-2,4-PENTADIENAL MOLECULAR IONS.

Eduardo A. Solano, Wilmer E. Vallejo.

*Paper* aceptado el 9 de abril de 2010 con correcciones menores, para ser publicado en el volumen 45 de *Journal of Mass Spectrometry*.

Se adjunta copia del *paper in press* (pág. 127)

Por otro lado, entre las ponencias realizadas con base en los resultados del presente trabajo de grado, están:

- Ponencia titulada “PERFIL DE ENERGÍA DFT PARA LA ISOMERIZACIÓN Y FRAGMENTACIÓN DE LOS IONES METILFURANO E IONES PIRANO EN FASE GASEOSA” presentada en la modalidad de poster en el XV Congreso Nacional de química “Química y compromiso social” en la modalidad de poster, llevado a cabo en la ciudad del Bogotá en octubre de 2008.
- Ponencia titulada “DENSITY FUNCTIONAL THEORY AND RRKM CALCULATIONS OF DECOMPOSITIONS OF THE METASTABLE *E*-2,4-PENTADIENAL MOLECULAR IONS” presentada en la modalidad de poster en el XXXV Congreso de Químicos Teóricos de Expresión Latina (QUITEL) llevado a cabo en San Andrés Islas (Colombia) en 2009.

# Density functional theory and RRKM calculations of the gas-phase unimolecular rearrangements of methylfuran and pyran ions before fragmentations

Eduardo A. Solano Espinoza\* and Wilmer E. Vallejo Narváez



The potential energy profiles for the mutual conversion of the isomeric molecular ions  $[C_5H_6O]^{+\bullet}$  of 2-methylfuran, 3-methylfuran and 4*H*-pyran and the fragmentations that lead to  $[C_5H_5O]^+$  ions were obtained from calculations at the B3LYP/6-311G++(3df,3pd)//B3LYP/6-31G(d,p) level of theory. The various competing unimolecular processes were characterized by their RRKM microcanonical rate coefficients,  $k(E)$ , using the sets of reactant and transition state frequencies and the kinetic barriers obtained from the density functional method. In either a high- or a low-energy regime, the pyrylium ion  $[C_5H_5O]^+$  is generated directly from the 4*H*-pyran molecular ion by a simple cleavage. In contrast, in the metastable kinetic window, the molecular ions of methylfurans irreversibly isomerize to a mixture of interconverting structures before dissociation, which includes the 2*H*- and 3*H*-pyran ions. The hydrogen atoms attached to saturated carbons of the pyran rings are very stabilizing at the position 2, but they are very labile at position 3 and can be shifted to adjacent positions. Once 4*H*-pyran ion has been formed, the C–H bond cleavage begins before any hydrogen shift occurs. According to our calculation, there would not be complete H scrambling preceding the dissociation of the molecular ions  $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ . On the other hand, as the internal energy of the 2-methylfuran molecular ion increases, H<sup>•</sup> loss can become more important. These results agree with the available experimental data. Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this article.

**Keywords:** methylfuran ions; pyran ions;  $[C_5H_6O]^{+\bullet}$ ;  $[C_5H_5O]^+$ ; RRKM; B3LYP/6-311G++(3df,3pd)//B3LYP/6-31G(d,p)

## Introduction

The fragment ion  $[C_5H_5O]^+$  ( $[M-H]^{+\bullet}$ ) has not only been detected as the base peak at  $m/z$  81 in the electron ionization mass spectra of **1**–**3** (Fig. 1), but also observed as the main product formed by metastable fragmentation of  $[1]^{+\bullet}$ – $[3]^{+\bullet}$ . The CID mass spectra of the  $[C_5H_5O]^+$  were practically identical when they were obtained from **2** and **3**, which would be expected if the fragment ions had the same structure or the same mixture of structures. A pyrylium structure has been proposed for this ion (**c** in Scheme 1). The fragment ion spectrum derived from **1** contained a small extra peak ( $m/z$  42, 2%) which suggested the presence of an additional structure. The furfuryl ion (**a** in Scheme 1) has been believed to be the minor structure. The spectral data have also shown that the molecular ions  $[1]^{+\bullet}$ – $[3]^{+\bullet}$  do not equilibrate before fragmentation, even after a lifetime of several microseconds,<sup>[1]</sup> nor does the furfuryl ion **a** isomerize to pyrylium ion **c**;<sup>[2]</sup> therefore, the methylfuran ions should undergo irreversible isomerizations. In addition, it has been reported that the deuterated analogues  $[1a]^{+\bullet}$  and  $[2a]^{+\bullet}$  (Fig. 1) undergo metastable decompositions with kinetic isotope effects, which have been interpreted in terms of complete randomization of the isotope label before dissociation. However, this effect has not been observed in case of molecular ion of **3a**.<sup>[1]</sup>

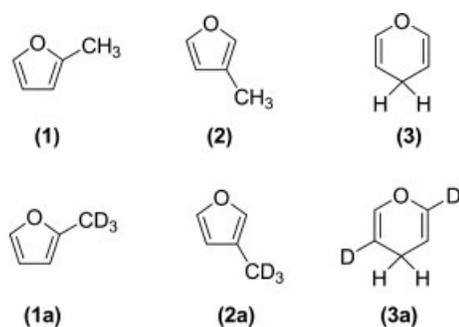
Spilker and Grützmacher,<sup>[1]</sup> who obtained most of the above results, examined the mechanisms for the possible interconversion of the molecular ions of **1**–**3** (Scheme 1) by the MNDO method,

in which the methylfuran ions  $[1]^{+\bullet}$  and  $[2]^{+\bullet}$  isomerized to pyran ions  $[4]^{+\bullet}$  and  $[3]^{+\bullet}$ , respectively, before the C–H bond dissociations that led to fragment ions **a** and **b**. This explained why the pyrylium ion  $[C_5H_5O]^+$  could be formed from both  $[1]^{+\bullet}$  and  $[2]^{+\bullet}$ . However, although it seems surprising, the rest of their experimental observations have not yet been explained. It should be noted that ring expansions of furan-like systems have been reported not only in other gas-phase ionic reactions, such as the rearrangements of protonated alkylfurans,<sup>[3–5]</sup> but also in both photochemical<sup>[6]</sup> and thermal<sup>[7]</sup> reactions of neutral species.

Density functional theory calculations at the B3LYP/6-31G(d) level have been used in modeling the rearrangement reactions of other cyclic radical cations, such as in the ring opening of molecular ions of 3-substituted cyclobutenes<sup>[8]</sup> and ring expansions and contractions of the aniline molecular ion.<sup>[9]</sup> The same level of theory has been applied to characterize the cycloaddition reaction of furan derivatives with masked *o*-benzoquinones.<sup>[10]</sup> Also, linear free energy relationships between the logarithms of the relative rate coefficients and thermochemical properties obtained from

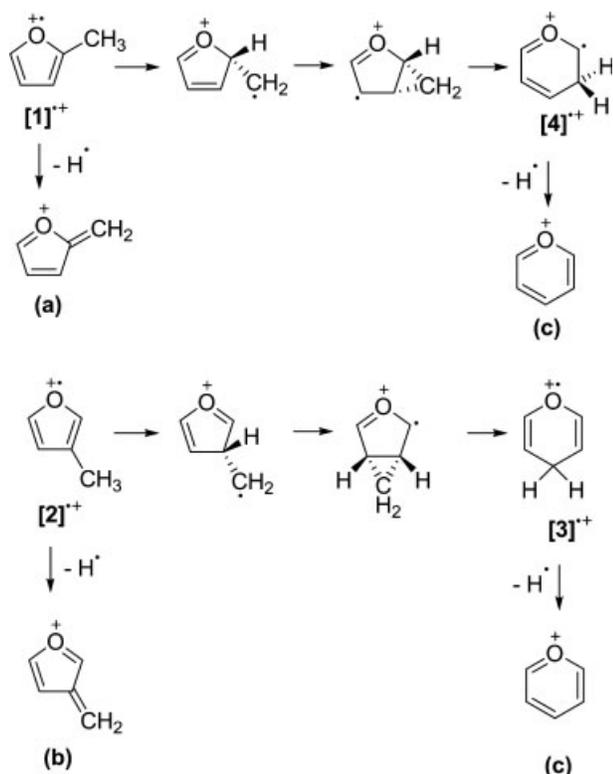
\* Correspondence to: Eduardo A. Solano Espinoza, Departamento de Química, Universidad de Nariño, Sede Torobajo, Calle 18 Carrera 50, Pasto, Colombia. E-mail: esolano@udenar.edu.co

Laboratorio de Química Teórica, Grupo de Investigación en Productos de Importancia Biológica, GIPIB, Departamento de Química, Universidad de Nariño, Sede Torobajo, Calle 18 Carrera 50, Pasto, Colombia



	MIKE spectrum		CID spectrum	
	[M - H] <sup>+</sup>	[M - D] <sup>+</sup>	[M - H] <sup>+</sup>	[M - D] <sup>+</sup>
<b>1a</b>	62.5	37.5	50.1	49.9
<b>2a</b>	68.3	31.7	50.1	49.9
<b>3a</b>	90.9	9.1	90.7	9.3

**Figure 1.** Some compounds whose mass spectra contain the fragment ion  $[M-H]^+$  or  $[M-D]^+$ . (The  $[M-H]^+$  and  $[M-D]^+$  are equally formed from **1a** and **2a**, whereas the  $[M-H]^+$  is the major product in the mass spectrum of **3a**<sup>[1]</sup>).



**Scheme 1.** Preliminary proposed reaction mechanisms for the fragmentations that lead to the ions  $[C_5H_5O]^+$  in mass spectra of **1-3**<sup>[1]</sup>.

calculations at the B3LYP/6-31G(d,p) level of theory<sup>[11,12]</sup> have been found in the processes that lead to the furyl ion  $[C_5H_5O]^+$  in the mass spectra of *N*-(2-furylmethyl)anilines. In the present work, the B3LYP/6-311G++(3df,3pd)//B3LYP/6-31G(d,p) level is used to study the reaction mechanisms for the mutual interconversions of the ions  $[C_5H_6O]^+$ , corresponding to methylfuran ions and 2*H*-, 3*H*- and 4*H*-pyran ions, as well as other ionic intermediates, and the fragmentations to  $[C_5H_5O]^+$  (**a**, **b** and **c**). Molecular parameters and energies obtained by density functional theory calculations are then employed in RRKM calculations of individual rate coefficients for various reaction steps.

## Computational Details

All density functional theory calculations were carried out by the Gaussian 03 package.<sup>[13]</sup> The geometric parameters for all ions

and transition states were completely optimized at the UB3LYP/6-31G(d,p) level. Each stationary structure was characterized as a minimum or a saddle point of first order by frequency calculations, which were also used to obtain the zero-point vibrational energies (ZPVE). Intrinsic reaction coordinate calculations<sup>[14]</sup> were carried out in all cases to verify that the localized transition state structures connect with the corresponding minimum stationary points associated with reactants and products. To obtain more reliable energy results, single-point calculations were performed at the UB3LYP/6-311G++(3df,3pd) level using the UB3LYP/6-31G(d,p) equilibrium geometries.

RRKM microcanonical rate coefficients,  $k(E)$ , for the various individual reaction steps were calculated from Eqn (1),<sup>[15]</sup> using the vibrational frequencies, and critical energies (barrier heights) from the DFT calculations as input data.

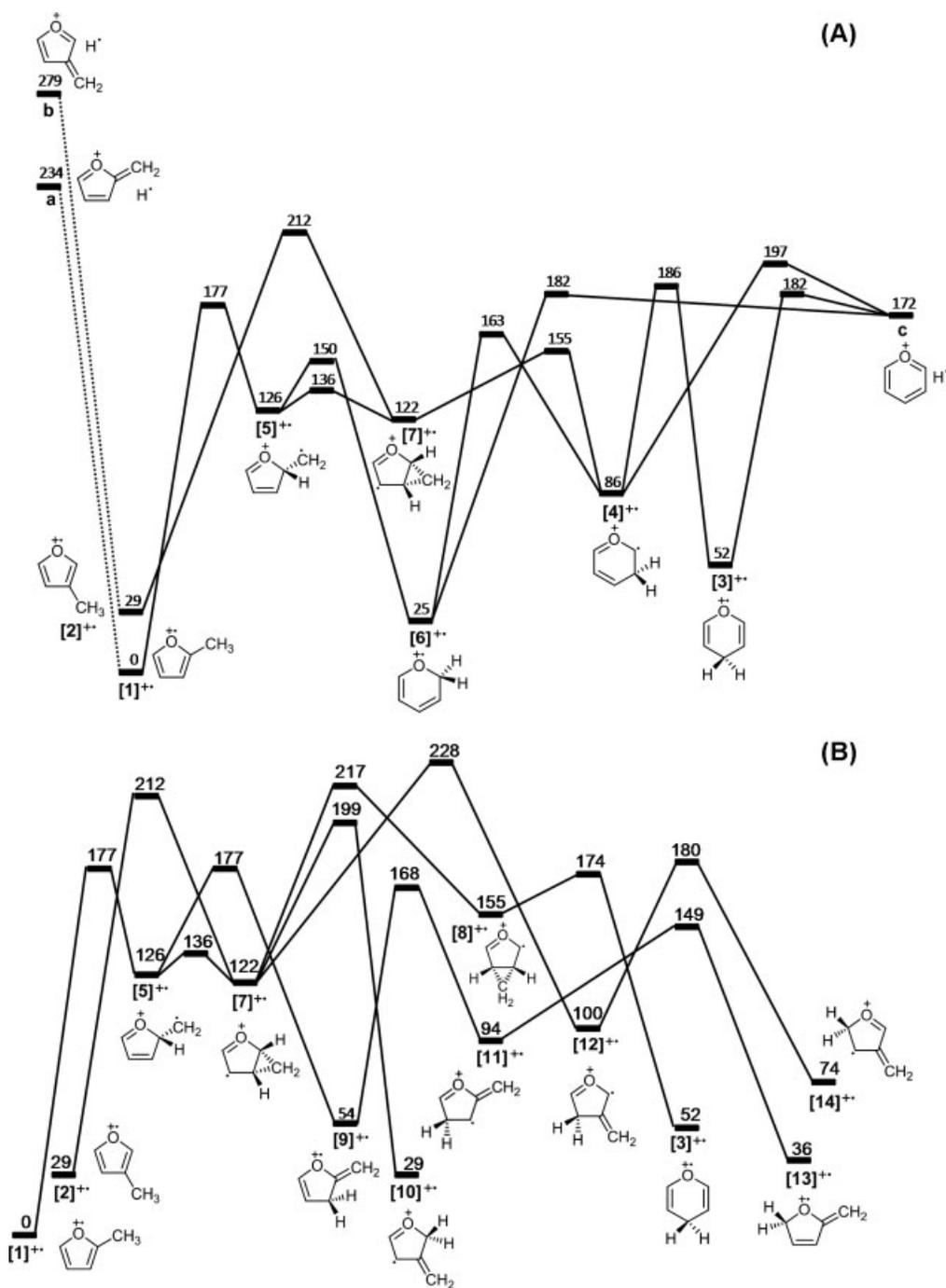
$$k(E) = \frac{\sigma N^\ddagger (E - E_0)}{h \rho(E)} \quad (1)$$

In Eqn (1),  $\sigma$  is the reaction degeneracy,  $N^\ddagger (E - E_0)$  is the transition state sum of states from 0 to  $E - E_0$ ,  $h$  is Planck's constant, and  $\rho(E)$  is the parent ion density of states at an energy  $E$ . The low frequency internal torsional modes were treated as vibrations in the RRKM calculations. All RRKM calculations were performed by the MassKinetics program,<sup>[16]</sup> version 1.9.3.473 Beta.

## Results and Discussion

Energy profiles for the rearrangements of the ions  $[C_5H_6O]^+$  and the loss of a hydrogen atom from methylfuran and pyran ions are presented in Fig. 2. In Fig. 3, the bond distances and bond angles for all of the ions studied in this work are presented (the transition structures are available in the Supporting Information). The microcanonical rate coefficients for some of the individual reaction steps are reproduced in Fig. 4. All vibrational frequencies employed in RRKM calculations are available in the Supporting Information (some of them appear in Table 1).

The 2- and 3-methylfuran ions and the 2*H*-, 3*H*- and 4*H*-pyran ions ( $[1]^+$ ,  $[2]^+$ ,  $[6]^+$ ,  $[4]^+$ , and  $[3]^+$ ) lie on the same potential energy surface. The methylfuran ions can isomerize to pyran ions by multiple-step mechanisms in which the first steps are rate limiting (Fig. 2(A)). For both  $[1]^+$  and  $[2]^+$ , the energy barrier for the first step of the rearrangement path is lower than that for the C-H cleavage path. The difference in barrier heights is 57 kJ mol<sup>-1</sup> (0.59 eV) and 67 kJ mol<sup>-1</sup> (0.69 eV) for  $[1]^+$  and  $[2]^+$ , respectively. In the metastable kinetic window in which the rate



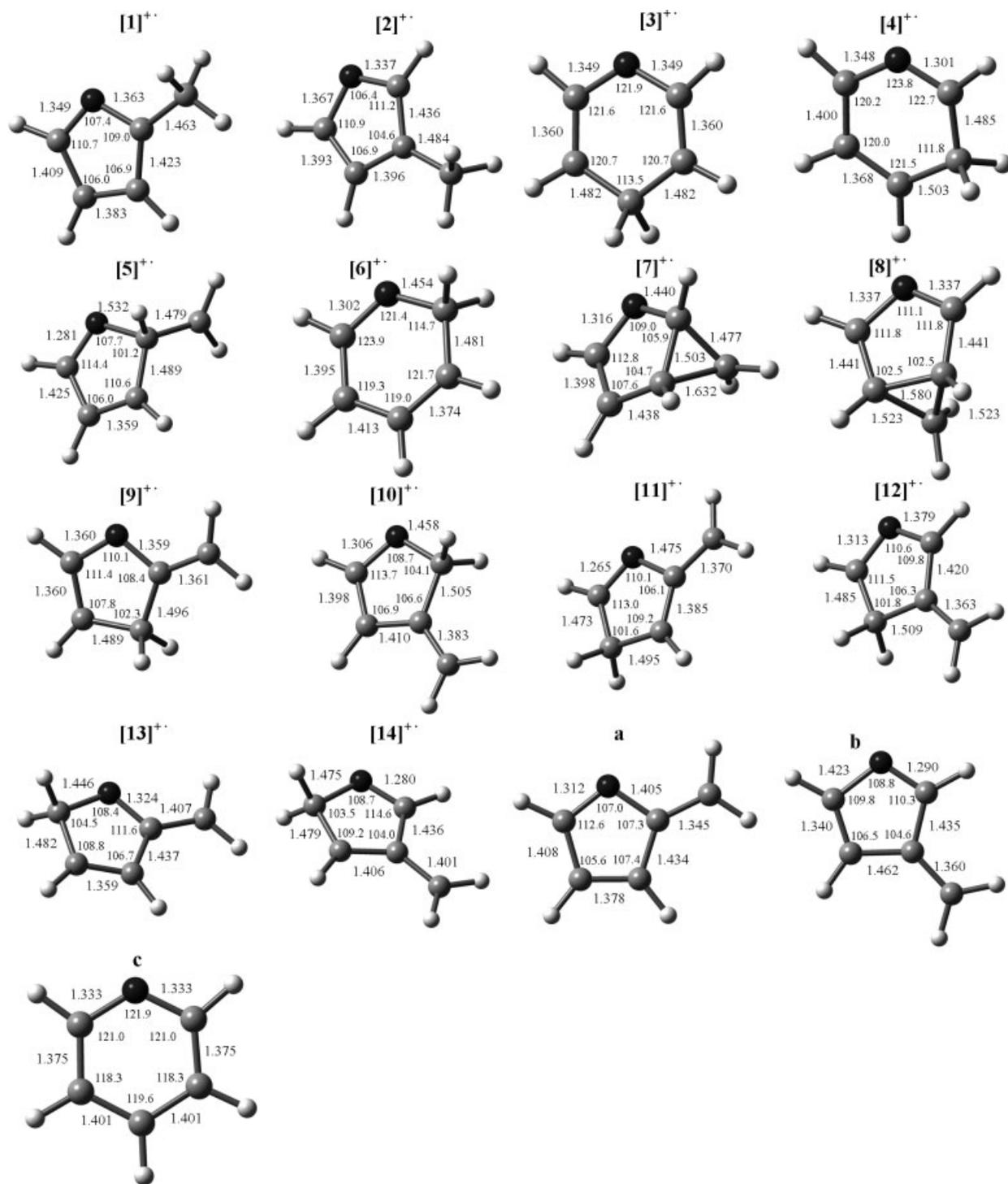
**Figure 2.** Schematic energy profiles showing the unimolecular rearrangements of some molecular ions  $[C_5H_6O]^{+\bullet}$  and the loss of a H atom from methylfuran and pyran ions. Relative ground-state energies in  $\text{kJ mol}^{-1}$  were obtained from the UB3LYP/6-311G++(3df,3pd) electronic energies using the UB3LYP/6-31G(d,p) optimized geometries, and from ZPVE calculated at the UB3LYP/6-31G(d,p) level. The transition states for the dissociations of  $[1]^{+\bullet}$  and  $[2]^{+\bullet}$  could not be found.

coefficients are in the range<sup>[15]</sup> from  $10^4$  to  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , isomerization of methylfuran ions is the dominant process (region I in Fig. 4(A) and region II in Fig. 4(B)). Nevertheless, as the energy increases, the dissociation reactions can become more important, especially in case of  $[1]^{+\bullet}$ , where the  $k(E)$  functions of the competing process cross over at lower excess energy. Therefore, the presence of the  $[C_5H_5O]^+$  due to  $H^\bullet$  loss from methylfuran ions is more probable in the mass spectrum of  $[1]^{+\bullet}$ . It should be noted that the calculations were carried out by regarding the ions  $[5]^{+\bullet}$  and  $[7]^{+\bullet}$  as optically

pure, but in a more adequate description their corresponding enantiomers also have to be taken into account, which would increase the rearrangement rate due to the twofold possibility to shift a hydrogen atom.

#### Isomerization of 2-methylfuran molecular ion

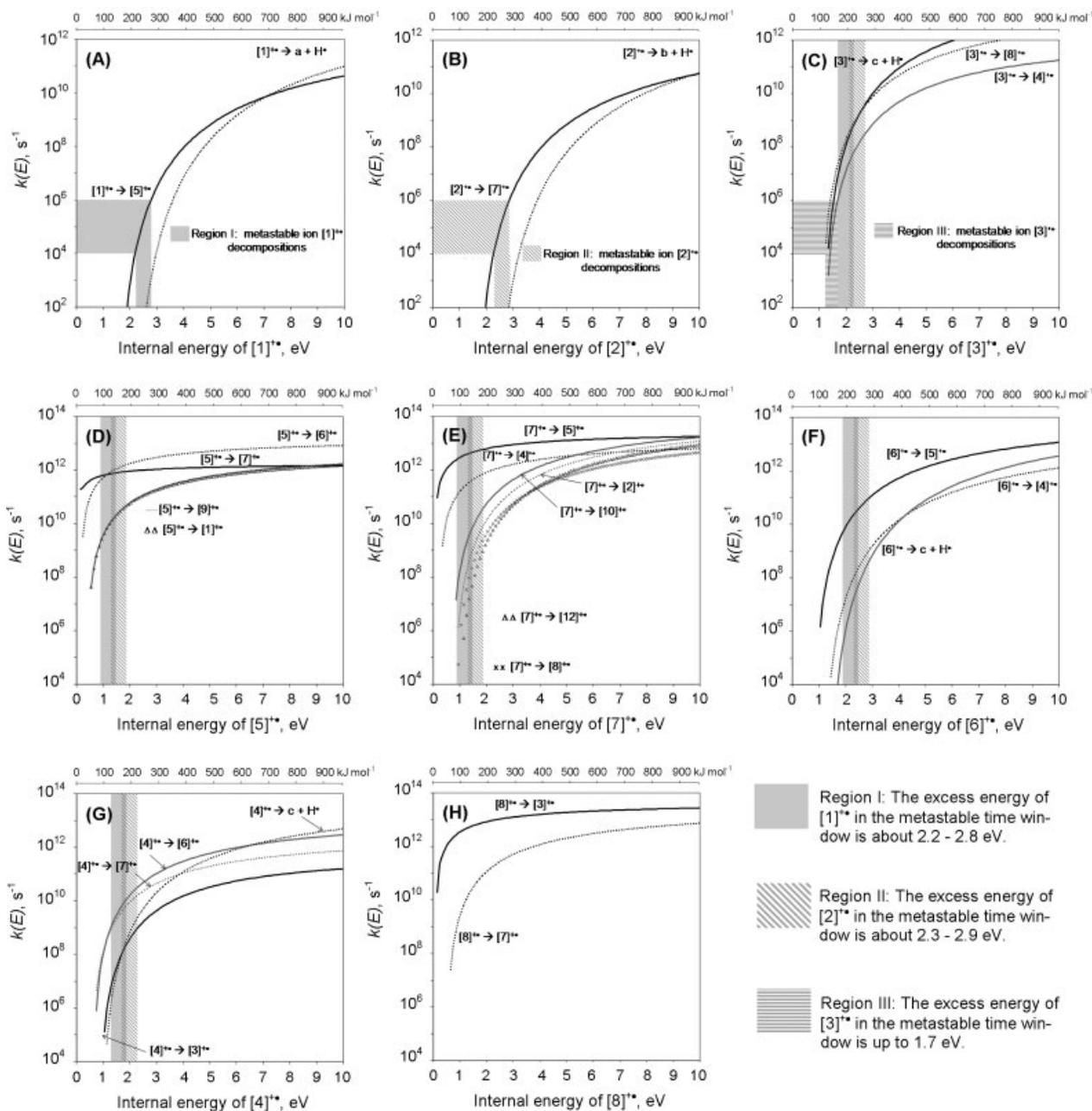
The first step of the rearrangement of  $[1]^{+\bullet}$  is a [1,2]-hydrogen shift that gives rise to  $[5]^{+\bullet}$ . This structure is very high on the reaction



**Figure 3.** UB3LYP/6-31G(d,p)-optimized geometries of all the studied ions  $[C_5H_6O]^+•$  and  $[C_5H_5O]^+$ , showing C–C and C–O bond distances in angstroms and ring angles in degrees (the transition structures are available in the Supporting Information).

potential energy surface and can be rapidly stabilized through either the single-step ring-expansion leading to 2*H*-pyran ion  $[6]^+•$  or two-step ring-expansion leading to 3*H*-pyran ion  $[4]^+•$  involving the high-energy intermediate  $[7]^+•$  (Fig. 2(A)). In turn, the reverse reactions  $[7]^+• \rightarrow [5]^+•$  and  $[6]^+• \rightarrow [5]^+•$  are the kinetically more favorable pathways of  $[6]^+•$  and  $[7]^+•$ , respectively, over the entire range of excess energy (Fig. 4(E) and (F)). In principle,  $[5]^+•$  might also undergo [1,2]-hydrogen shifts that lead to either  $[1]^+•$  or  $[9]^+•$

(Fig. 2(B)), but the barriers for these reactions are much higher than those for the ring expansions (Fig. 2(A)), and they exhibit comparatively very low rate coefficients in a wide range of energy (Fig. 4(D)). Hence, the intramolecular hydrogen atom transfer in  $[5]^+•$  should be negligible. The [1,3]-hydrogen shift in the ring of  $[5]^+•$  or the  $[1]^+• \rightarrow [9]^+•$  reaction might be the other possibilities, but the transition states for them have not been found. Ion  $[5]^+•$  can also undergo a ring-opening with a small barrier that leads



**Figure 4.** Microcanonical rate coefficients  $k(E)$  for the various competing unimolecular processes versus internal energy above the ground-state level of some ions shown in Fig. 2. Region I: the excess energy of  $[1]^{+\bullet}$  in the metastable time window is about 2.2–2.8 eV. Region II: the excess energy of  $[2]^{+\bullet}$  in the metastable time window is about 2.3–2.9 eV. Region III: the excess energy of  $[3]^{+\bullet}$  in the metastable time window is up to 1.7 eV.

to an aldehyde ion, but the barrier heights for the subsequent hydrogen migrations in open chain ions are again very large (data not shown).

After a rapid 'equilibrium' has been established between  $[7]^{+\bullet}$  and  $[5]^{+\bullet}$  (Fig. 2(A)), the heterocyclic ring of the bicyclic intermediate  $[7]^{+\bullet}$  is stabilized by a reversible C–C cleavage to the 3*H*-pyran ion  $[4]^{+\bullet}$  (Figs 2(A) and 4(E)). In a broad energy range (Fig. 4(E)), the intramolecular positional interchanges of hydrogen atoms in  $[7]^{+\bullet}$  ( $[7]^{+\bullet} \rightarrow [10]^{+\bullet}$ ,  $[7]^{+\bullet} \rightarrow [12]^{+\bullet}$  and  $[7]^{+\bullet} \rightarrow [2]^{+\bullet}$ ) are much slower relative to both the C–C cleavage to  $[4]^{+\bullet}$  and the C–C bond formation to  $[5]^{+\bullet}$ . Only at very high internal energies, some of the ions  $[7]^{+\bullet}$  might be converted to either  $[10]^{+\bullet}$  or  $[2]^{+\bullet}$  (Fig. 4(E)). Also, there is a two-step path that

connects  $[7]^{+\bullet}$  to  $[3]^{+\bullet}$ , passing through the intermediate  $[8]^{+\bullet}$  (Fig. 2(B)), but it is unlikely to be competitive because of the large barrier and the low rate coefficient for  $[7]^{+\bullet} \rightarrow [8]^{+\bullet}$  (region I in Fig. 4(E)).

On the other hand, the hydrogen atoms attached to the saturated carbon of the 2*H*-pyran ion are very stabilizing. For low excess energies of  $[6]^{+\bullet}$  (Fig. 4(F)) rate coefficients for both the C–H bond cleavage ( $[6]^{+\bullet} \rightarrow \text{ion } c + \text{H}^{\bullet}$ ) and the [1,2]-hydrogen transfer ( $[6]^{+\bullet} \rightarrow [4]^{+\bullet}$ ) are about two orders of magnitude less than those for ring-contraction to  $[5]^{+\bullet}$ . The curves  $[6]^{+\bullet} \rightarrow [5]^{+\bullet}$  and  $[6]^{+\bullet} \rightarrow [4]^{+\bullet}$  can be regarded as approximately parallel over the full-range of  $E$ , whereas the dissociation rate of  $[6]^{+\bullet}$  increases more rapidly, but it never becomes the dominant

**Table 1.** Harmonic vibrational frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of some of the ions and transition states on the reaction potential energy surface (Fig. 2) calculated at the UB3LYP/6-31G(d,p) level

Species	Frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ )
[1] <sup>+</sup> *	50, 223, 346, 498, 603, 644, 779, 834, 870, 920, 960, 974, 1003, 1070, 1089, 1104, 1237, 1308, 1387, 1425, 1440, 1444, 1505, 1541, 3022, 3071, 3179*, 3271, 3277, 3288
[2] <sup>+</sup> *	52, 248, 328, 501, 533, 615, 815, 833, 879, 904, 919, 985, 1026, 1036, 1095, 1145, 1272, 1295, 1391, 1423, 1450, 1463, 1490, 1552, 3037, 3091, 3172*, 3265, 3272, 3287
[3] <sup>+</sup> *	216, 367, 500, 551, 649, 746, 801, 846, 903, 945, 949, 980, 982, 1042, 1077, 1150, 1170, 1235, 1342, 1355, 1420, 1453, 1502, 1682, 2936, 2942, 3233, 3234, 3268, 3271
[4] <sup>+</sup> *	101, 355, 539, 558, 616, 669, 767, 834, 836, 902, 938, 956, 1000, 1020, 1135, 1176, 1196, 1243, 1375, 1403, 1421, 1460, 1529, 1588, 2951, 2954, 3222, 3232, 3237, 3281
[5] <sup>+</sup> *	141, 188, 302, 510, 534, 588, 662, 744, 821, 859, 947, 986, 1029, 1065, 1084, 1119, 1141, 1217, 1291, 1346, 1406, 1472, 1489, 1617, 3064, 3187, 3218, 3246, 3279, 3312
[6] <sup>+</sup> *	161, 333, 509, 541, 618, 704, 825, 837, 955, 970, 998, 1007, 1023, 1035, 1159, 1189, 1236, 1305, 1382, 1426, 1449, 1533, 1557, 1586, 3023, 3055, 3213, 3221, 3231, 3246
[7] <sup>+</sup> *	301, 385, 550, 570, 728, 793, 806, 831, 866, 917, 944, 979, 1000, 1045, 1075, 1098, 1106, 1157, 1248, 1287, 1363, 1440, 1483, 1507, 3172, 3212, 3234, 3255, 3270, 3280
TS: [1] <sup>+</sup> * – [5] <sup>+</sup> *	1144i, 246, 342, 464, 537, 633, 699, 785, 835, 873, 881, 902, 926, 950, 1082, 1096, 1120, 1220, 1234, 1303, 1426, 1443, 1464, 1516, 2369, 3183, 3267, 3276, 3290, 3315
TS: [2] <sup>+</sup> * – [7] <sup>+</sup> *	982i, 245, 331, 435, 562, 611, 660, 757, 781, 831, 845, 895, 921, 945, 985, 1008, 1134, 1253, 1266, 1287, 1341, 1462, 1495, 1625, 2442, 3181, 3270, 3282, 3310, 3315
TS: [4] <sup>+</sup> * – [3] <sup>+</sup> *	1307i, 224, 362, 522, 547, 596, 639, 766, 852, 922, 983, 1005, 1012, 1046, 1075, 1144, 1182, 1202, 1268, 1353, 1442, 1466, 1513, 1569, 1926, 3189, 3221, 3240, 3259, 3301
TS: [5] <sup>+</sup> * – [7] <sup>+</sup> *	214i, 299, 371, 498, 563, 707, 786, 803, 821, 881, 919, 992, 993, 1038, 1105, 1119, 1128, 1189, 1217, 1303, 1376, 1446, 1473, 1533, 3125, 3185, 3250, 3266, 3283, 3316
TS: [5] <sup>+</sup> * – [6] <sup>+</sup> *	179i, 184, 220, 314, 409, 488, 600, 768, 828, 874, 942, 982, 993, 1011, 1027, 1096, 1173, 1292, 1312, 1377, 1452, 1546, 1605, 1670, 3038, 3154, 3159, 3172, 3246, 3280
TS: [6] <sup>+</sup> * – [4] <sup>+</sup> *	1199i, 239, 405, 543, 607, 652, 675, 766, 833, 899, 967, 990, 1019, 1046, 1112, 1153, 1184, 1222, 1337, 1350, 1423, 1460, 1507, 1585, 1836, 3195, 3217, 3229, 3266, 3292
TS: [7] <sup>+</sup> * – [4] <sup>+</sup> *	450i, 320, 413, 543, 584, 746, 790, 822, 861, 883, 930, 955, 1054, 1075, 1127, 1159, 1164, 1179, 1260, 1318, 1421, 1470, 1498, 1507, 3117, 3215, 3221, 3233, 3239, 3269
TS: [3] <sup>+</sup> * – c	611i, 263, 289, 390, 432, 586, 665, 680, 793, 894, 968, 984, 998, 1027, 1053, 1074, 1077, 1183, 1239, 1272, 1382, 1487, 1516, 1569, 1658, 3219, 3242, 3243, 3262, 3265
TS: [4] <sup>+</sup> * – c	893i, 278, 322, 376, 469, 587, 649, 671, 808, 909, 960, 971, 1012, 1030, 1055, 1070, 1083, 1186, 1230, 1263, 1382, 1487, 1493, 1569, 1626, 3223, 3230, 3242, 3258, 3268
TS: [6] <sup>+</sup> * – c	608i, 251, 305, 385, 422, 588, 662, 678, 781, 907, 966, 985, 999, 1042, 1048, 1074, 1083, 1191, 1232, 1274, 1381, 1492, 1498, 1585, 1646, 3225, 3240, 3243, 3256, 3263

*i* The vibrational frequencies corresponding to the imaginary modes in the transition state.  
\* The C–H stretching frequencies chosen to be the dissociation modes in the ions [1]<sup>+</sup>\* and [2]<sup>+</sup>\*.

process. Consequently, the cleavage of the C–H bond in 2*H*-pyran ion is less likely to occur. In contrast, the hydrogen atoms attached to saturated carbon of the 3*H*-pyran ion are very labile, especially to be transferred to position 2 ([4]<sup>+</sup>\* → [6]<sup>+</sup>\* in Fig. 4(G)). They can also be dissociated ([4]<sup>+</sup>\* → Ion **c** + H\*) or shifted to position 4 ([4]<sup>+</sup>\* → [3]<sup>+</sup>\*), but more slowly, in a broad energy range. For ions [4]<sup>+</sup>\* of low internal energy (in the region I of interest for the metastable ion [1]<sup>+</sup>\* decomposition), the hydrogen atoms at position 3 are transferred to position 4 faster than they are dissociated. This way ion [3]<sup>+</sup>\* can be formed from [4]<sup>+</sup>\*. However, high ion internal energies tend to favor direct bond cleavages of [4]<sup>+</sup>\* (Fig. 4(G)). Combining all of these ideas gives rise to Scheme 2.

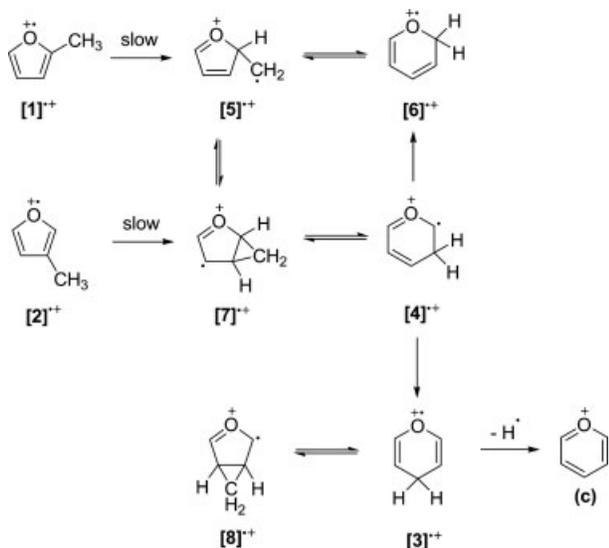
### Isomerization of 3-methylfuran molecular ion

The first intermediate found in the rearrangement of [2]<sup>+</sup>\* is [7]<sup>+</sup>\*, which is separated from [2]<sup>+</sup>\* by a single transition state (Fig. 2(A)). The magnitude of the imaginary frequency of the transition state that connects [2]<sup>+</sup>\* to [7]<sup>+</sup>\* is 982  $\text{cm}^{-1}$  (Table 1). The motion

associated with the reaction coordinate of [2]<sup>+</sup>\* corresponds to a hydrogen shifting from the methyl group to the carbon atom at the 3-position. However, all of our efforts to find a minimum on the potential energy surface of an intermediate such as that proposed by Spilker and Grützmaier (Scheme 1) were futile since the methylene group always made a bridge between the two adjacent C atoms on the furan ring to give the bicyclic structure [7]<sup>+</sup>\*, where the local minimum was located. Once [7]<sup>+</sup>\* is formed, an equilibrium situation is quickly established with [5]<sup>+</sup>\*. Subsequently, a mixture of 2*H*- and 3*H*-pyran ions is obtained first followed by the formation of 4*H*-pyran ion in a similar way, as was mentioned earlier. In this case the H\* loss from [4]<sup>+</sup>\* can become more important in the internal energy range of interest for the metastable ion [2]<sup>+</sup>\* decomposition (region II in Fig. 4(G))

### Fragmentation of 4*H*-pyran molecular ion

The fate is the same for the 4*H*-pyran ions created by ionization of the neutral or from the irreversible isomerization of methylfuran



**Scheme 2.** Reaction mechanisms for the gas-phase unimolecular rearrangements of methylfuran molecular ions before fragmentations in the low-energy regime, based on DFT/RRKM calculations.

ions. In either a high- or a low-energy regime, the  $H^{\bullet}$  loss from  $[3]^{+\bullet}$  is faster than the hydrogen shift that leads to  $[4]^{+\bullet}$  (Fig. 4(C)). When the pyrylium ion **c** is produced from a slowly dissociating (metastable) parent ion, it is also possible to rearrange  $[3]^{+\bullet}$  to  $[8]^{+\bullet}$ . Indeed this is the kinetically more favorable pathway at low internal energies (region III in Fig. 4(C)). However, the bicyclic intermediate  $[8]^{+\bullet}$  rapidly reverts to  $[3]^{+\bullet}$  before any additional isomerization occurs (Fig. 4(H)). Consequently, complete H-scrambling would not precede the dissociation.

## Conclusion

The pyrylium ion is the most probable structure for the fragment ions  $[C_5H_5O]^+$  formed through metastable decompositions of methylfuran molecular ions. These ions  $[C_5H_6O]^+$  irreversibly isomerize to common structures before dissociation, which leads to a mixture of interconverting 2*H*- and 3*H*-pyran ions, followed by the irreversible formation of 4*H*-pyran ion. The C–H bond cleavage might occur at the 3- and 4-positions of the pyran rings, but the calculations seem to favor the latter when the internal energy is low. Therefore, there would be no ‘H-walking’ preceding the dissociation. Instead, the absence of H migrations in the 4*H*-pyran ion implies that the dissociation tends to occur at only a specific site. This would explain why the deuterated analogues  $[1a]^{+\bullet}$  and  $[2a]^{+\bullet}$  undergo metastable decompositions with kinetic isotope effects, since the dissociation will occur after the isotope label reaches the position 4 of the pyran ring, where a hydrogen atom was previously located.

## Acknowledgements

We are indebted to Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences, for providing us a copy of MassKinetics program.

## Supporting information

Supporting information may be found in the online version of this article.

## References

- [1] R. Spilker, H. F. Grützmaier. Isomerization and fragmentation of methylfuran ions and pyran ions in the gas phase. *Organic Mass Spectrometry* **1986**, *21*, 459.
- [2] D. Robin, H. E. Audier. Ring expansion in substituted methylenefuran cations. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1987**, *1*, 2.
- [3] D. Robin, M. Sarraf, H. E. Audier, M. Fétizon. Isomerisation des ions alkyl-furannes et alkyl-pyranes protones en phase gazeuse. *Tetrahedron Letters* **1984**, *25*, 3815.
- [4] H. E. Audier, D. Robin. Competing rearrangement reactions of protonated methylfuran. *Organic Mass Spectrometry* **1986**, *21*, 445.
- [5] H. E. Audier, D. Robin. Carbon permutation in protonated dimethylfurans. *Organic Mass Spectrometry* **1987**, *22*, 297.
- [6] G. G. Melikyan, E. V. Babayan, S. O. Badanyan. Spontaneous conversion of a 2*H*-pyran to a furan derivative. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1987**, *23*, 353.
- [7] A. A. Anderson, S. P. Simonyan, E. Lukevics. Mutual catalytic conversions of unsubstituted furan and pyran systems. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **1998**, *34*, 1406.
- [8] D. J. Swinarski, O. Wiest. Substituent effects in pericyclic reactions of radical cations: the ring opening of 3-substituted cyclobutene radical cations. *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 6708.
- [9] J. C. Choe, N. R. Cheong, S. M. Park. Unimolecular dissociation of aniline molecular ion: a theoretical study. *International Journal of Mass Spectrometry* **2009**, *279*, 25.
- [10] L. R. Domingo, M. J. Aurell. Density functional theory study of the cycloaddition reaction of furan derivatives with masked o-Benzoquinones. Does the furan act as a dienophile in the cycloaddition reaction?. *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 959.
- [11] E. A. Solano, E. Stashenko, J. Martínez, U. Mora, V. Kouznetsov. Ion  $[C_5H_5O]^+$  formation in the electron-impact mass spectra of 4-substituted N-(2-furylmethyl)anilines. Relative abundance prediction ability of the DFT calculations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2006**, *769*, 83.
- [12] E. A. Solano, E. Stashenko, J. Martínez, U. Mora, V. Kouznetsov. Linear free energy relationships in C–N bond dissociations in molecular ions of 4-substituted N-(2-furylmethyl)anilines in the gas phase. *Journal of Mass Spectrometry* **2007**, *42*, 1496.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, M. A. Scuseria, G. E. 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, V. 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, J. A. Pople. *Gaussian 03, Revision B.01*. Gaussian, Inc.: Pittsburgh, **2003**.
- [14] K. Fukuy. A formulation of the reaction coordinate. *The Journal of Physical Chemistry* **1970**, *74*, 4161.
- [15] T. Baer, P. Mayer. Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus quasiequilibrium theory calculation in mass spectrometry. *Journal of American Society for Mass Spectrometry* **1997**, *8*, 103.
- [16] L. Drahos, K. Vékey. MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics and mathematical descriptions. *Journal of Mass Spectrometry* **2001**, *36*, 237.

# Density functional theory and RRKM calculations of decompositions of the metastable *E*-2,4-pentadienal molecular ions

Eduardo A. Solano Espinoza\* and Wilmer E. Vallejo Narváez



The potential energy profiles for the fragmentations that lead to  $[C_5H_5O]^+$  and  $[C_4H_6]^+$  ions from the molecular ions  $[C_5H_6O]^+$  of *E*-2,4-pentadienal were obtained from calculations at the UB3LYP/6-311G++(3df,3pd)//UB3LYP/6-31G(d,p) level of theory. Kinetic barriers and harmonic frequencies obtained by the density functional method were then employed in Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus calculations of individual rate coefficients for a large number of reaction steps. The pre-equilibrium and rate-controlling step approximations were applied to different regions of the complex potential energy surface, allowing the overall rate of decomposition to be calculated and discriminated between three rival pathways: C–H bond cleavage, decarbonylation and cyclization. These processes should have to compete for an equilibrated mixture of four conformers of the *E*-2,4-pentadienal ions. The direct dissociation, however, can only become important in the high-energy regime. In contrast, loss of CO and cyclization are observable processes in the metastable kinetic window. The former involves a slow 1,2-hydrogen shift from the carbonyl group that is immediately followed by the formation of an ion-neutral complex which, in turn, decomposes rapidly to the *s-trans*-1,3-butadiene ion  $[C_4H_6]^+$ . The predominating metastable channel is the second one, that is, a multi-step ring closure which starts with a rate-limiting *cis*–*trans* isomerization. This process yields a mixture of interconverting pyran ions that dissociates to the pyrylium ions  $[C_5H_5O]^+$ . These results can be used to rationalize the CID mass spectrum of *E*-2,4-pentadienal in a low-energy regime. Copyright © 2010 John Wiley & Sons, Ltd.

Supporting information may be found in the online version of this article.

**Keywords:** *E*-2,4-pentadienal; pyrylium ion  $[C_5H_5O]^+$ ; *s-trans*-1,3-butadiene ion  $[C_4H_6]^+$ ; RRKM; B3LYP/6-311G++(3df,3pd)//B3LYP/6-31G(d,p)

## Introduction

2,4-Pentadienals are present among the pyrolysis products of polysaccharides<sup>[1,2]</sup> and the autoxidation products of fats.<sup>[3]</sup> Their presence have been reported in the heated oil of soybean,<sup>[4]</sup> roasted peanut oils,<sup>[5]</sup> cooked chicken,<sup>[6]</sup> autoxidized linoleate and butter<sup>[3]</sup> and pyrolyzed samples of soil organic matter.<sup>[2]</sup> These compounds (*Z*- and *E*-isomers) have also been used as food additives<sup>[7]</sup> and can be synthesized from the corresponding 2,4-pentadienoic acid or 2,4-pentadienol.<sup>[8]</sup> The characterization of 2,4-pentadienal has been carried out by NMR,<sup>[8,9]</sup> IR<sup>[8]</sup> spectroscopy and chromatographic techniques,<sup>[2–5,8]</sup> including GC-MS.<sup>[2,8]</sup> However, there is no much information about the mass spectra.

Twenty-four years ago, the *E*-isomer of 2,4-pentadienal (**IV** in Fig. 1) was studied by CID mass spectrometry performed in both a high- and a low-energy regime.<sup>[10]</sup> The  $[M - H]^+$  ion,  $m/z$  81, was the most abundant fragment ion in the 70-eV mass spectrum and the major product formed by decomposition of the metastable molecular ions. Metastable ions also yielded the fragment ion  $[M - 28]^+$  at  $m/z$  54, but to a lesser extent. Moreover, it was found that these mass spectral features were similar to those of the isomeric compounds (with molecular formula  $C_5H_6O$ ) 2-methylfuran, 3-methylfuran and 4*H*-pyran (**I**, **II** and **III** in Fig. 1), which allowed one to think that their molecular ions were connected and therefore lay on the same potential energy surface (PES).

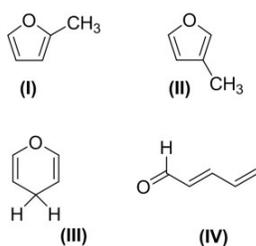
The neutral molecular counterparts of the molecular ions have been more often studied. The electrocyclization of 2,

4-pentadienal to 2*H*-pyran<sup>[6,11,12]</sup> has been employed as a model reaction to study the photochromic and thermochromic behavior of various types of compounds such as spiropyrans and chromenes. The experimental activation energy<sup>[12]</sup> for the cyclization of pentadienal has been reported to be 90.8–93.7 kJ mol<sup>-1</sup>, which is too high to be thermally overcome, thereby minimizing the risk of thermal decomposition before ionization. Theoretical calculations at the B3LYP/6-31G(d,p) level have provided high-quality results for pericyclic reactions of 2,4-pentadienal, with molecular structures and activation energies very similar to those obtained with sophisticated and computationally more expensive *ab initio* methods [QCISD(T) and MP4SDTQ], which, in turn, are acceptably consistent with the experimental estimates.<sup>[12]</sup> On the other hand, ring expansions of furan derivatives to pyran systems have been reported in both photochemical<sup>[13]</sup> and thermal<sup>[14]</sup> reactions of neutral species.

With respect to the mass spectra of **I**–**III**, the structure of the fragment ions  $[C_5H_5O]^+$  ( $m/z$  81) formed by metastable decompositions corresponds mainly to the pyrylium ion<sup>[10,15]</sup> (**a** in Scheme 1). In a previous study,<sup>[15]</sup> the PES for the mutual

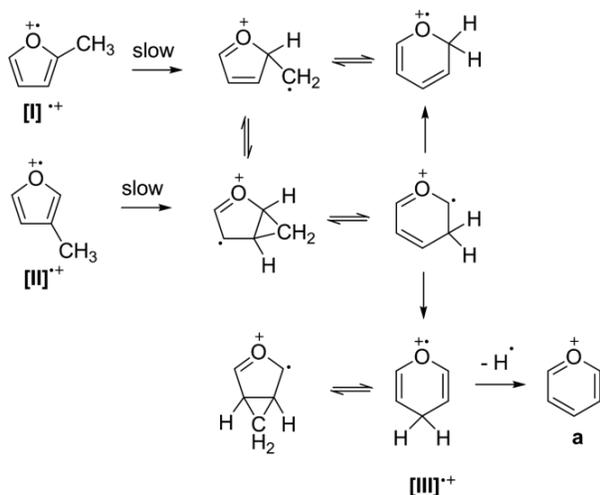
\* Correspondence to: Eduardo A. Solano Espinoza, Laboratorio de Química Teórica (LQT), Departamento de Química, Universidad de Nariño, Sede Torobajo, Calle 18 Carrera 50, Pasto, Colombia. E-mail: esolano@udenar.edu.co

Laboratorio de Química Teórica (LQT), Departamento de Química, Universidad de Nariño, Sede Torobajo, Calle 18 Carrera 50, Pasto, Colombia



Compound	MIKE spectra of the molecular ions of I - IV (70-eV EI)	
	<i>m/z</i> 81	<i>m/z</i> 54
I	98.7	1.3
II	96.3	3.7
III	96.1	3.9
IV	94.6	5.4

Figure 1. Some isomeric  $C_5H_6O$  producing the fragment ions  $m/z$  81 ( $[M - H]^+$ ) and  $m/z$  54 by metastable dissociation.<sup>[10]</sup>



Scheme 1. Reaction mechanisms for the gas-phase unimolecular rearrangements of methylfuran molecular ions before fragmentations in the low-energy regime, based on DFT/RRKM calculations.<sup>[15]</sup>

conversion of the molecular ions of I–III and the fragmentations that lead to  $[C_5H_5O]^+$  ions was obtained from density functional theory (DFT) calculations. The molecular ion structures were found to be located at deep energy wells and separated by large barriers, therefore a complete equilibration among them should not occur, just as observed experimentally. On the basis of this PES, Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM) calculations of individual rate coefficients were performed for various reaction steps. According to this study, in the case of III, the  $[C_5H_5O]^+$  is generated directly from the molecular ion by a simple cleavage (in fact, this is also true for a high-energy regime). In turn, the molecular ions of methylfurans irreversibly isomerize to a mixture of interconverting structures before dissociation, which includes the 2*H*- and 3*H*-pyran ions, followed by the formation of 4*H*-pyran ion (Scheme 1). (It should be noted that ring expansions of furan-like systems had also been reported in other gas-phase ionic reactions, such as the rearrangements of protonated alkylfurans.<sup>[16–18]</sup>) The C–H bond cleavage occurs again from pyran ions. Ring-opened intermediates such as 2,4-pentadienal ions do not seem to play an important role in the loss of H from the molecular ions of I–III.

However, the pyrylium ion should also be formed from the *E*-2,4-pentadienal molecular ion because the CID mass spectra of the  $[C_5H_5O]^+$  obtained from II to IV are practically identical,<sup>[10]</sup> but this mechanism has not been published. If the *E*-2,4-pentadienal ion have to be transformed into pyran ions before dissociations,

the oxygen atom should previously have to be approached to carbon atoms in the end of the chain by *cis*–*trans* isomerizations (such *cis*–*trans* isomerism has already been reported in the mass spectra of acyclic  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes<sup>[19]</sup>). Then, ring-closure reactions might connect the *Z*-isomers to the PES of pyran ions. In fact, open-chain aldehyde ions can be formed from the molecular ions of I–III, but additional rearrangements of the chain are less likely to occur, compared to cyclization reactions.<sup>[15]</sup>

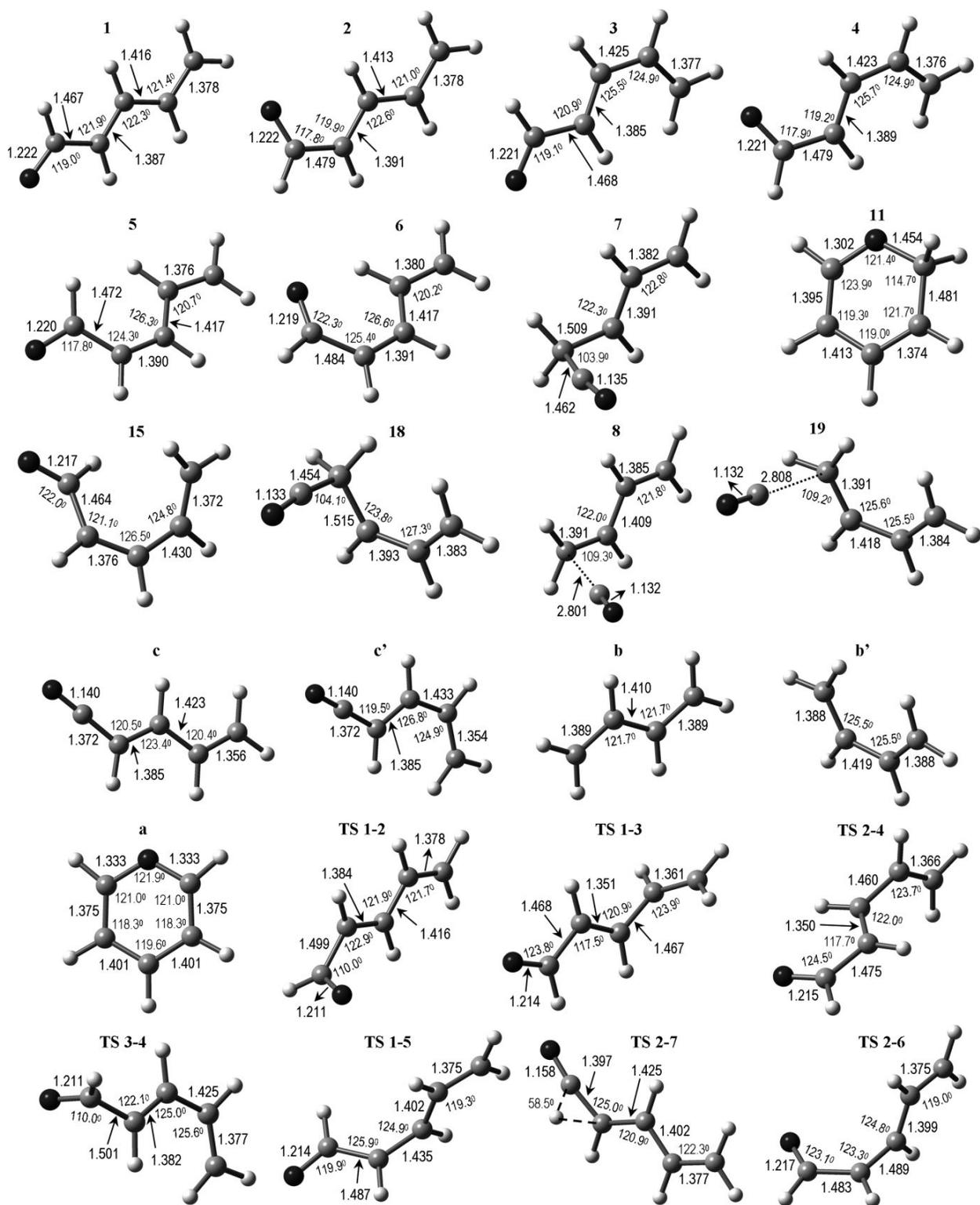
On the other hand, as shown earlier, the MIKE spectrum of *E*-2,4-pentadienal also exhibits a peak at  $m/z$  54 of minor intensity,<sup>[10]</sup> which can arise by the elimination of either ethylene or CO ( $-28$  u). A peak  $[M - 28]^+$  has also been observed in the electron ionization mass spectra of other acyclic  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes, such as acrolein ( $H_2C=CH-CHO$ ).<sup>[19]</sup> According to Stevenson's rule,<sup>[20]</sup> the positive charge should remain on the ethylene fragment, since its ionization energy is lower than that of CO. In the same way, it might be expected that loss of CO to yield the  $[C_4H_6]^+$  would be favored over loss of ethylene from the molecular ions of *E*-2,4-pentadienal. A likely structure for this product is that of a 1,3-butadiene radical cation, which is the more stable among several  $[C_4H_6]^+$  isomers.<sup>[21]</sup>

In the present work, DFT is employed to study the reaction mechanisms for the mutual interconversions of the ions  $[C_5H_6O]^+$ , corresponding to 2,4-pentadienal, pyran, acylium-like ions and other ionic intermediates, and the fragmentations to  $[C_5H_5O]^+$  and  $[C_4H_6]^+$ . This way, a very complex PES is obtained, in which the previously published energy profiles for the rearrangements of 2-methylfuran, 3-methylfuran and 4*H*-pyran ions<sup>[15]</sup> are contained. Molecular parameters and energies obtained by DFT calculations are then employed in RRKM calculations of individual rate coefficients for a large number of reaction steps. The new regions found on the PES, corresponding to the linear dienal ions, permit the application of some tools for reduction of complexity that could not be used in the analysis of methylfuran and pyran ions because of the magnitudes of their rate coefficients. Thus, the pre-equilibrium approximation<sup>[22]</sup> is applied to the first isomerization steps for *E*-2,4-pentadienal ions, which allows the overall rate of decomposition to be calculated and discriminated between three rival pathways: C–H bond cleavage, decarbonylation and cyclization. Further reduction of complexity is achieved by application of the rate-controlling step approximation<sup>[22]</sup> to the decarbonylation channel. Finally, a relatively simple scheme for decompositions of the metastable *E*-2,4-pentadienal ions is obtained on the basis of the rate and barrier heights analyses.

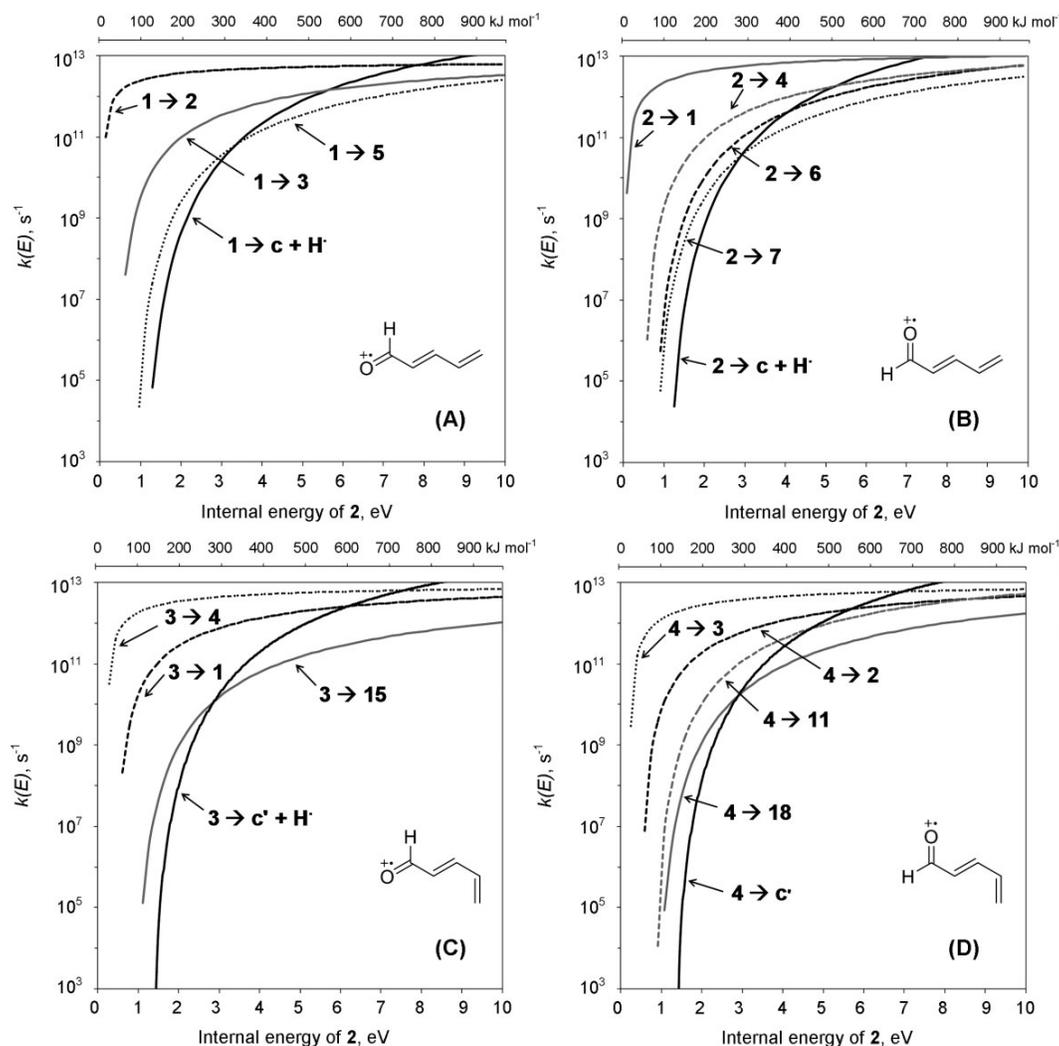
## Computational Details

All DFT calculations were carried out by the Gaussian 03 package.<sup>[23]</sup> The geometric parameters for all ions and transi-





**Figure 3.** UB3LYP/6-31G(d,p)-optimized geometries of selected ions [C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O]<sup>+</sup>, [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup> and [C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>]<sup>+</sup> and transition structures showing C–C and C–O bond distances in angstroms and some angles in degrees (ions and transition structures other than those reported in Ref. 15 are available in the supporting information).



**Figure 4.** Microcanonical rate coefficients  $k(E)$  for all the individual reaction steps of the molecular ions of *E*-2,4-pentadienyl versus internal energy above the ground-state level of the ion 2.

tion states were completely optimized at the UB3LYP/6-31G(d,p) level. (The hybrid functional B3LYP has also been used in modeling numerous reactions in mass spectrometry, such as the ring opening of molecular ions of 3-substituted cyclobutenes,<sup>[24]</sup> and ring expansions and contractions of the aniline molecular ion.<sup>[25]</sup>) Each stationary structure was characterized as a minimum or a saddle point of first order by frequency calculations, which were also used to obtain the zero-point vibrational energies (ZPVE) and the vibrational modes needed to estimate unimolecular reaction rates. Intrinsic reaction coordinate calculations<sup>[26]</sup> were carried out in all cases to verify that the localized transition state structures connect with the corresponding minimum stationary points associated with reactants and products. To obtain more reliable energy results, single-point calculations were performed at the UB3LYP/6-311G++(3df,3pd) level using the UB3LYP/6-31G(d,p) equilibrium geometries.

RRKM microcanonical rate coefficients,  $k(E)$ , for the various individual reaction steps were calculated from Eqn (1),<sup>[27]</sup> using the vibrational frequencies, and critical energies (barrier heights)

from the DFT calculations as input data.

$$k(E) = \frac{\sigma N^\ddagger(E - E_0)}{h\rho(E)} \quad (1)$$

In Eqn (1),  $\sigma$  is the reaction degeneracy,  $N^\ddagger(E - E_0)$  is the transition state sum of states from 0 to  $E - E_0$ ,  $h$  is Planck's constant, and  $\rho(E)$  is the parent ion density of states at an energy  $E$ . The low frequency internal torsional modes were treated as vibrations in the RRKM calculations. All RRKM calculations were performed by the MassKinetics program,<sup>[28]</sup> version 1.9.3.473 Beta.

## Results and Discussion

Energy profiles for the processes that lead to  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$  and  $[\text{C}_4\text{H}_6]^+\bullet$  ions from the molecular ions  $[\text{C}_5\text{H}_6\text{O}]^+\bullet$  of *E*-2,4-pentadienyl are presented in Fig. 2. In Fig. 3, the bond distances and bond angles for selected ions and transition structures studied in this work are presented (ions and transition structures

other than those reported in reference 15 are available in the supporting information). The microcanonical rate coefficients for all the individual reaction steps of the molecular ions are reproduced in Fig. 4. All vibrational frequencies employed in RRKM calculations are available in the supporting information (some of them appear in Table 1).

### Conformations of the molecular ions of *E*-2,4-pentadienal and the total decay rate

The *E*-2,4-pentadienal ions can adopt the four conformations **1**, **2**, **3** and **4** (Figs 2(A) and 3), corresponding to all possible combinations of *s-trans* or *s-cis* rotamers at both C(1)–C(2) and C(3)–C(4). The more stable isomers (**1** and **2**) are those in which the conformation is always *s-trans* at C(3)–C(4). There is a small C(1)–C(2) rotational barrier between them, the barrier for the conversion **1** → **2** is only 9 kJ mol<sup>-1</sup> (0.09 eV). Rotations about C(1)–C(2) bond are facilitated by ionization, since, according to our calculations, the barrier for the conversion of the neutral molecular counterparts of **1** and **2** is 39 kJ mol<sup>-1</sup> (data not shown). In fact, the interconversion **1** ⇌ **2** is the kinetically more favorable pathway for each of these ions

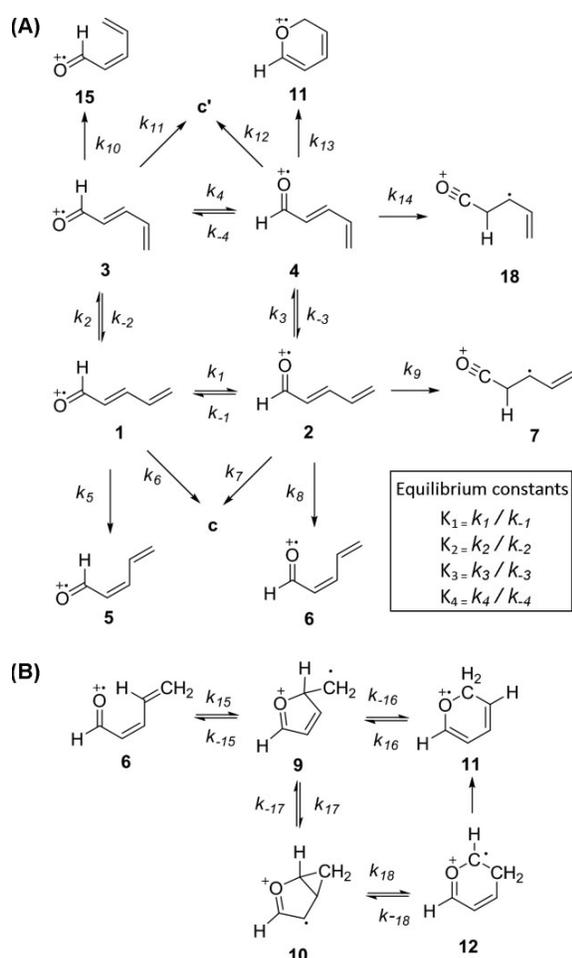
( $k \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), in a broad energy range on the left sides of the graphs in Fig. 4(A) and (B). On the other hand, the C(3)–C(4) rotational barriers are larger (53 kJ mol<sup>-1</sup> for **1** and 61 kJ mol<sup>-1</sup> for **2**) and the reactions **1** → **3** and **2** → **4** are much slower, however, in the same energy range (below about 4 eV), the rotamers **3** and **4** can be formed at rates that can become several orders of magnitude faster than any additional reaction other than **1** ⇌ **2** (Fig. 4(A) and (B)). In turn, the C(1)–C(2) rotational barrier between **3** and **4** is again small and their interconversion can be very rapid.

Thus, there is a wide range of internal energies in which the forward and reverse rate coefficients of the four steps mentioned above are much larger than all others (Fig. 4), and, according to the pre-equilibrium approximation,<sup>[22]</sup> it might be assumed that the four conformations of the *E*-2,4-pentadienal molecular ions (**1**, **2**, **3** and **4**) are practically in equilibrium, as shown in Scheme 2(A). However, as the energy of the molecular ions increases, several rate coefficients can become similar in magnitude to those of the interconversions **1** ⇌ **2** ⇌ **4** ⇌ **3** ⇌ **1** (Fig. 4), thereby making this approximation less reliable. In the range of validity of the pre-equilibrium approximation, ratios of forward and reverse rate coefficients of each step ( $k_i/k_{-i}$ ,  $i = 1, 2, 3$  or  $4$  in Scheme 2)

**Table 1.** Harmonic vibrational frequencies (cm<sup>-1</sup>) of some of the ions and transition states on the reaction PES (Fig. 2) calculated at the UB3LYP/6-31G(d,p) level

Species	Frequencies (cm <sup>-1</sup> )
<b>1</b>	87, 149, 205, 239, 380, 418, 535, 591, 868, 935, 981, 993, 1024, 1058, 1076, 1231, 1265, 1295, 1308, 1354, 1436, 1533, 1609, 1630, 3018, 3168, 3176, 3200, 3208, 3275
<b>2</b>	135, 146, 164, 267, 338, 474, 529, 680, 846, 910, 951, 994, 1027, 1051, 1063, 1248, 1280, 1291, 1307, 1365, 1431, 1529, 1614, 1664, 3065, 3168, 3191, 3194, 3202, 3275
<b>3</b>	111, 134, 167, 256, 332, 491, 508, 601, 859, 921, 987, 1012, 1039, 1050, 1063, 1125, 1280, 1286, 1312, 1374, 1475, 1563, 1588, 1638, 3016, 3174, 3180, 3204, 3217, 3277
<b>4</b>	85, 182, 212, 228, 282, 483, 560, 693, 843, 903, 933, 1028, 1036, 1049, 1053, 1117, 1274, 1314, 1339, 1362, 1476, 1546, 1600, 1672, 3063, 3174, 3193, 3204, 3205, 3276
TS: <b>1–2</b>	128 <i>i</i> , 119, 180, 211, 381, 436, 514, 559, 824, 926, 947, 1000, 1015, 1041, 1067, 1238, 1284, 1299, 1317, 1353, 1443, 1541, 1615, 1774, 3068, 3169, 3179, 3184, 3198, 3277
TS: <b>1–3</b>	331 <i>i</i> , 111, 176, 231, 369, 453, 502, 607, 744, 880, 940, 979, 1004, 1014, 1047, 1121, 1218, 1271, 1302, 1325, 1429, 1538, 1625, 1686, 2929, 3133, 3155, 3173, 3228, 3276
TS: <b>2–4</b>	424 <i>i</i> , 126, 154, 192, 304, 450, 564, 660, 722, 867, 945, 977, 992, 1011, 1026, 1127, 1210, 1269, 1301, 1311, 1433, 1542, 1624, 1693, 2943, 3090, 3155, 3173, 3228, 3278
TS: <b>3–4</b>	133 <i>i</i> , 99, 177, 216, 329, 428, 521, 602, 827, 909, 945, 1015, 1026, 1033, 1066, 1130, 1280, 1306, 1339, 1365, 1475, 1572, 1592, 1776, 3069, 3174, 3186, 3193, 3204, 3276
TS: <b>1–(c + H<sup>•</sup>)</b>	629 <i>i</i> , 61, 156, 158, 216, 383, 448, 540, 564, 610, 638, 792, 969, 978, 1036, 1066, 1072, 1234, 1283, 1305, 1333, 1466, 1601, 1656, 2176, 3162, 3169, 3171, 3201, 3272
TS: <b>1–5</b>	662 <i>i</i> , 96, 113, 282, 311, 399, 458, 579, 607, 818, 941, 973, 1014, 1026, 1113, 1127, 1222, 1286, 1319, 1356, 1398, 1508, 1607, 1665, 3038, 3094, 3148, 3163, 3213, 3269
TS: <b>2–(c + H<sup>•</sup>)</b>	643 <i>i</i> , 58, 143, 153, 209, 336, 460, 554, 560, 628, 670, 821, 971, 979, 1040, 1067, 1075, 1241, 1287, 1310, 1335, 1458, 1570, 1651, 2174, 3170, 3182, 3204, 3239, 3271
TS: <b>2–6</b>	598 <i>i</i> , 88, 184, 212, 258, 402, 511, 539, 631, 850, 946, 957, 981, 1020, 1121, 1122, 1222, 1290, 1320, 1344, 1402, 1511, 1609, 1667, 3029, 3104, 3150, 3163, 3217, 3268
TS: <b>2–7</b>	1084 <i>i</i> , 120, 134, 224, 308, 452, 539, 587, 597, 776, 859, 967, 975, 1000, 1063, 1090, 1221, 1260, 1276, 1314, 1422, 1526, 1562, 1649, 2198, 3154, 3174, 3181, 3209, 3281
TS: <b>3–(c' + H<sup>•</sup>)</b>	620 <i>i</i> , 53, 88, 173, 199, 321, 510, 553, 583, 590, 608, 783, 985, 1026, 1033, 1041, 1057, 1140, 1278, 1330, 1360, 1475, 1607, 1662, 2177, 3168, 3172, 3174, 3212, 3269
TS: <b>3-15</b>	669 <i>i</i> , 93, 165, 217, 299, 454, 468, 519, 650, 817, 942, 1003, 1014, 1053, 1068, 1118, 1179, 1233, 1321, 1399, 1451, 1490, 1603, 1654, 3030, 3095, 3153, 3164, 3216, 3270
TS: <b>4–(c' + H<sup>•</sup>)</b>	648 <i>i</i> , 50, 69, 168, 195, 275, 526, 533, 572, 602, 670, 812, 986, 1025, 1041, 1044, 1057, 1131, 1294, 1332, 1360, 1472, 1576, 1658, 2174, 3174, 3183, 3211, 3246, 3269
TS: <b>4–11</b>	560 <i>i</i> , 81, 151, 197, 300, 411, 435, 599, 653, 839, 933, 972, 1010, 1045, 1063, 1117, 1180, 1242, 1318, 1393, 1449, 1498, 1604, 1658, 3032, 3104, 3155, 3168, 3218, 3273
TS: <b>4–18</b>	1088 <i>i</i> , 99, 142, 234, 266, 516, 554, 583, 601, 770, 851, 949, 1007, 1015, 1036, 1091, 1138, 1238, 1290, 1334, 1462, 1507, 1567, 1665, 2192, 3163, 3173, 3196, 3218, 3274

*i*, the vibrational frequencies corresponding to the imaginary modes in the transition state.



**Scheme 2.** Some individual reaction steps based on DFT/RRKM calculations for isomerization of the molecular ions of 2,4-pentadienal. (A) Pre-equilibrium approximation for the *E*-2,4-pentadienal ions. (B) The most probable pathways for cyclization of the *Z*-2,4-pentadienal ions.

can be replaced by the respective (microcanonical) equilibrium constants,  $K_i$ . The constants  $K_i$  calculated in this way are shown in Fig. 5(A), but they can also be estimated from the density of states of the corresponding ions,<sup>[29]</sup> for instance,  $K_1$  is equal to  $k_1/k_{-1}$ , but can be written in terms of the density of states of the ions **1** and **2** as  $\rho_1(E_1)/\rho_2(E_2)$ .

The pre-equilibrium approximation greatly simplifies mathematics and allows to treat the ions **1**, **2**, **3** and **4** as an only species, which will be called  $M_E$ . This way, concentrations of each isomer can be expressed in terms of the concentration of total *E*-isomer,  $[M_E] = [1] + [2] + [3] + [4]$ , as defined by Eqns (2)–(5). Relative concentrations of **1**, **2**, **3** and **4** as a function of internal energy, on the basis of Eqns (2)–(5), are shown in Fig. 5(B).

$$[1] = \frac{K_4}{K_4 + K_1K_4 + K_1K_3 + K_1K_3K_4} [M_E] \quad (2)$$

$$[2] = \frac{K_1K_4}{K_4 + K_1K_4 + K_1K_3 + K_1K_3K_4} [M_E] \quad (3)$$

$$[3] = \frac{K_1K_3}{K_4 + K_1K_4 + K_1K_3 + K_1K_3K_4} [M_E] \quad (4)$$

$$[4] = \frac{K_1K_3K_4}{K_4 + K_1K_4 + K_1K_3 + K_1K_3K_4} [M_E] \quad (5)$$

At low internal energies, where  $K_2, K_3 < 1$  and  $K_1, K_4 > 1$ , the multiple-equilibrium is shifted in favor of the **1** and **2**, as shown in Fig. 5. At an excess energy up to about 1.3 eV, the more stable the molecular structure (Fig. 2(A)), the more abundant the isomer (Fig. 5(B)), i.e.  $[2] > [1] > [4] > [3]$ . In this range, the *E*-2,4-pentadienal molecular ions prefer the conformation that is *s-trans* at C(3)–C(4) ( $[1] + [2] > [3] + [4]$ ). However, increasing the excess energy diminishes this preference and increases the concentrations of the less stable isomers **3** and **4**, at the expense of **2**, whereas **1** remains approximately constant.

Now, the total decay rate for the *E*-2,4-pentadienal ions can be estimated from the pre-equilibrium approximation. This is just the sum of all decomposition modes of  $M_E$ ,  $a_1[1] + a_2[2] + a_3[3] + a_4[4]$ , where  $a_i$  is, in turn, the sum of all the decomposition rate coefficients of the ion  $i$  ( $i = 1, 2, 3$  or **4**) which are different from those of reversible steps of Scheme 2(A), i.e.  $a_1 = k_5 + k_6$ ,  $a_2 = k_7 + k_8 + k_9$ ,  $a_3 = k_{10} + k_{11}$ , and  $a_4 = k_{12} + k_{13} + k_{14}$ . Here, the various rate coefficients  $a_1, a_2, a_3$  and  $a_4$  are treated as irreversible processes. Of more interest is the total decay rate expressed in terms of  $[M_E]$ , as defined by Eqns (6) and (7), where  $k_a$  is the corresponding overall rate coefficient (Fig. 6).

$$\text{decay rate} = k_a[M_E] \quad (6)$$

$$k_a = \frac{a_1K_4 + a_2K_1K_4 + a_3K_1K_3 + a_4K_1K_3K_4}{K_4 + K_1K_4 + K_1K_3 + K_1K_3K_4} \quad (7)$$

### Competing decomposition pathways of the *E*-2,4-pentadienal ions

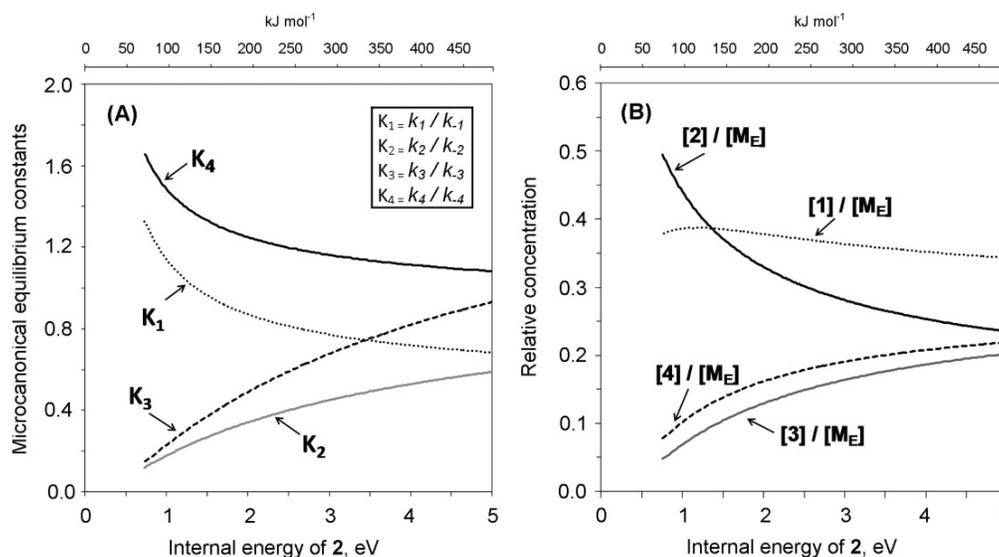
There are three reaction types that might compete for the *E*-2,4-pentadienal ions,  $M_E$ , depending upon internal energies. These are (1) C–H bond dissociations (**1** → **c**, **2** → **c**, **3** → **c** and **4** → **c** in Fig. 2(A) and  $k_6, k_7, k_{11}$  and  $k_{12}$  in Scheme 2); (2) 1,2-hydrogen shifts from the carbonyl group (**2** → **7** and **4** → **18** in Fig. 2(B) and  $k_9$  and  $k_{14}$  in Scheme 2); and (3) *cis-trans* isomerizations (**1** → **5**, **3** → **15** and **2** → **6** in Fig. 2(A) and  $k_5, k_{10}$  and  $k_8$  in Scheme 2) and ring closure (**4** → **11** in Fig. 2(A) and  $k_{13}$  in Scheme 2).

The dissociation rate  $d[c + c']/dt$  is equal to  $k_6[1] + k_7[2] + k_{11}[3] + k_{12}[4]$ , but can be rewritten in terms of  $[M_E]$  as in Eqns (8) and (9), where  $k_{\text{diso-H}}$  (Fig. 6) is the rate coefficient for  $H^{\bullet}$  loss from  $M_E$ . It is noteworthy that, in the metastable kinetic window in which the rate coefficients are in the range<sup>[27]</sup> from  $10^4$  to  $10^6 \text{ s}^{-1}$ , this process should not occur (e.g. about 1 eV of internal energy in Fig. 6), but as the energy increases, it can become more important.

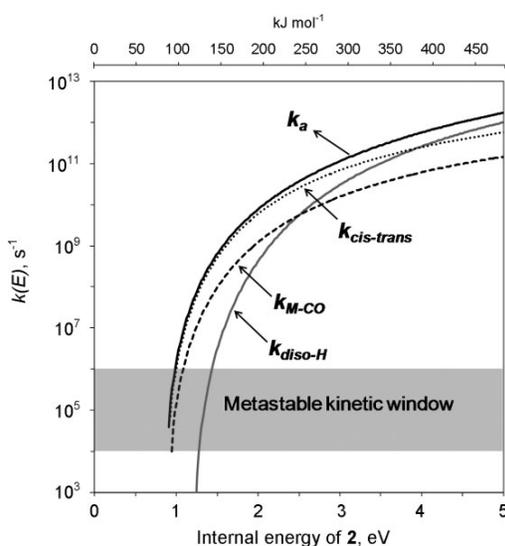
$$\frac{d[c + c']}{dt} = k_{\text{diso-H}}[M_E] \quad (8)$$

$$k_{\text{diso-H}} = \frac{k_6K_4 + k_7K_1K_4 + k_{11}K_1K_3 + k_{12}K_1K_3K_4}{K_4 + K_1K_4 + K_1K_3 + K_1K_3K_4} \quad (9)$$

On the other hand, adoption of the *s-cis* conformation at C(1)–C(2) allows the molecular ions  $M_E$  to undergo 1,2-hydrogen shifts from the carbonyl group, as indicated by **2** → **7** and **4** → **18** in Figs 2(B), 4(B) and (D), and Scheme 2(A). A hydrogen atom migration, which is the first rate-limiting step in a sequence of three irreversible steps by which CO can be eliminated from the *E*-2,4-pentadienal molecular ions, is followed by rapid formation of an ion-neutral complex that dissociates easily to yield a 1,3-butadiene ion  $[C_4H_6]^+$ . Taking into account all possibilities in Fig. 2(B), this type of process can be represented by **2** → **7** → **8** → **b** and **4** → **18**



**Figure 5.** The pre-equilibrium approximation applied to the conformers **1–4** of the *E*-2,4-pentadienyl molecular ions. (A) Microcanonical equilibrium constants and (B) relative concentrations of the isomers **1–4** as a function of internal energy of the ion **2**.



**Figure 6.** Microcanonical rate coefficients  $k(E)$  for the total decay of the molecular ions of *E*-2,4-pentadienyl versus internal energy above the ground-state level of the ion **2**. Three overall reactions have been taken into account: CO loss, H<sup>•</sup> loss and *cis*–*trans* isomerization.

→ **19** → **b'**. At about 1.1 eV of excess energy, the microcanonical rate coefficients for the first steps are in the range  $10^5$ – $10^6$  s<sup>−1</sup> (Fig. 4(B) and (D)), being approximately one order of magnitude greater in the case of **2** → **7**. The  $k(E)$  for the subsequent reaction steps from **7** to **18** are reproduced in Fig. 7, which shows that, at the same energy, the rate coefficients for **7** → **8** and **8** → **b** are  $\sim 10^{12}$  s<sup>−1</sup>. There are, however, other pathways from the ions **7** and **18** (**7** → **18**, **7** → **2**, **7** → **6**, **18** → **4**), but these should not compete with the formation of the ion-neutral complexes **7** → **8** and **18** → **19**. Therefore, the rate-controlling step approximation<sup>[22]</sup> can be used to reduce the set of simultaneous rate equations to one single rate equation of formation of the products **b** and **b'**. The

decarbonylation rate ( $d[\mathbf{b} + \mathbf{b}']/dt = k_9[\mathbf{2}] + k_{14}[\mathbf{4}]$ ) is then given by Eqns (10) and (11), where  $k_{M-CO}$  is the rate coefficient for CO loss from  $\mathbf{M}_E$ .

$$\frac{d[\mathbf{b} + \mathbf{b}']}{dt} = k_{M-CO}[\mathbf{M}_E] \quad (10)$$

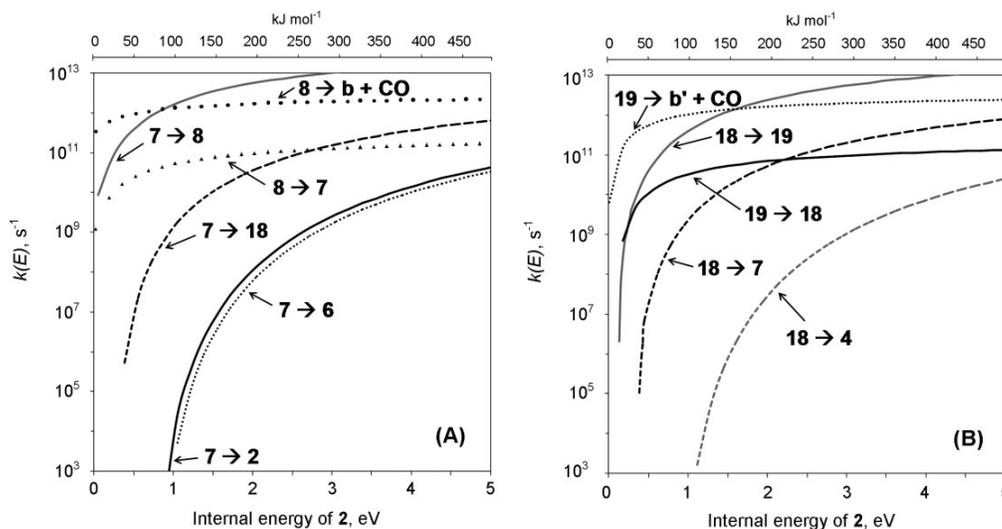
$$k_{M-CO} = \frac{k_9 K_1 K_4 + k_{14} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (11)$$

Figure 6 shows that this fragmentation should occur in the metastable kinetic window ( $\sim 10^4$  s<sup>−1</sup> <  $k$  <  $\sim 10^6$  s<sup>−1</sup>), but it would not be observed as the predominating processes, which agrees with the available experimental data.<sup>[10]</sup> In addition, since  $[\mathbf{2}] \gg [\mathbf{4}]$  at low energies (Fig. 5) and the rate coefficient for **2** → **7** is larger than that for **4** → **18**, the *s*-*trans*-1,3-butadiene ion would be expected to be the major structure for the product  $[\text{C}_4\text{H}_6]^+\bullet$  formed by metastable fragmentation of  $\mathbf{M}_E$ .

But, the major fragmentation channel of the metastable *E*-2,4-pentadienyl molecular ions has not yet been kinetically identified. With this aim, the expression for the total decay rate coefficient,  $k_a$ , has been dissected. Subtraction of the rate coefficients  $k_{M-CO}$  and  $k_{diso-H}$  from  $k_a$  will be called  $k_{cis-trans}$ . Thus, substitutions of Eqns (7), (9) and (11) into the expression  $k_{cis-trans} \equiv k_a - k_{diso-H} - k_{M-CO}$  gives rise to Eqn (12).

$$k_{cis-trans} = \frac{k_5 K_4 + k_8 K_1 K_4 + k_{10} K_1 K_3 + k_{13} K_1 K_3 K_4}{K_4 + K_1 K_4 + K_1 K_3 + K_1 K_3 K_4} \quad (12)$$

The product  $k_{cis-trans}[\mathbf{M}_E]$  is, according to Eqns (2)–(5), equivalent to the sum  $k_5[\mathbf{1}] + k_8[\mathbf{2}] + k_{10}[\mathbf{3}] + k_{13}[\mathbf{4}]$ , that is, the rate of formation of the ions **5**, **6**, **11** and **15** from  $\mathbf{M}_E$  (Scheme 2(A)). In principle, the molecular ions  $\mathbf{M}_E$  might undergo *cis*–*trans* isomerizations (**1** → **5**, **2** → **6** and **3** → **15**), one of which would be accompanied by cyclization to the 2*H*-pyran ion (**4** → **11**), passing through a single transition state because of the particular spatial arrangement of the atoms in the ion **4**. The microcanonical rate coefficients for several individual reaction steps from the *Z*-2,4-pentadienyl (**5**, **6** and **15**) and 2*H*-pyran ions (**11**) are plotted



**Figure 7.** Microcanonical rate coefficients  $k(E)$  for the individual reaction steps in the main CO loss channels versus internal energy above the ground-state level of the ion **2**.

in Fig. 8. These ions are called together  $\mathbf{M}_{\mathbf{Z}+2\mathbf{P}}$  in Scheme 3. The isomerizations  $\mathbf{M}_{\mathbf{E}} \rightarrow \mathbf{M}_{\mathbf{Z}+2\mathbf{P}}$  are much slower than subsequent processes of  $\mathbf{M}_{\mathbf{Z}+2\mathbf{P}}$  (e.g. compare  $k_{cis-trans}$  in Fig. 6 with  $k_{5-6}$  in Fig. 8(A) and  $k_{6-9}$  in Fig. 8(B), about 1 eV of internal energy). Among all the second generation isomer ions  $\mathbf{M}_{\mathbf{Z}+2\mathbf{P}}$ , **15** is harder to obtain from  $\mathbf{M}_{\mathbf{E}}$  because of the large barrier ( $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{15}$  in Fig. 2(A)) and the comparative low rate coefficient for  $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{15}$  over the full range of energy (Fig. 4(C)). In contrast, both the *cis-trans* isomerization  $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{6}$  and the cyclization  $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{11}$  are easier than the first steps of the competing CO loss pathways ( $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{7}$  and  $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{18}$  in Fig. 4). However, as mentioned before, the former should be more important to the metastable fragmentations of the *E*-2,4-pentadienal molecular ions.

### The predominating metastable decay channel

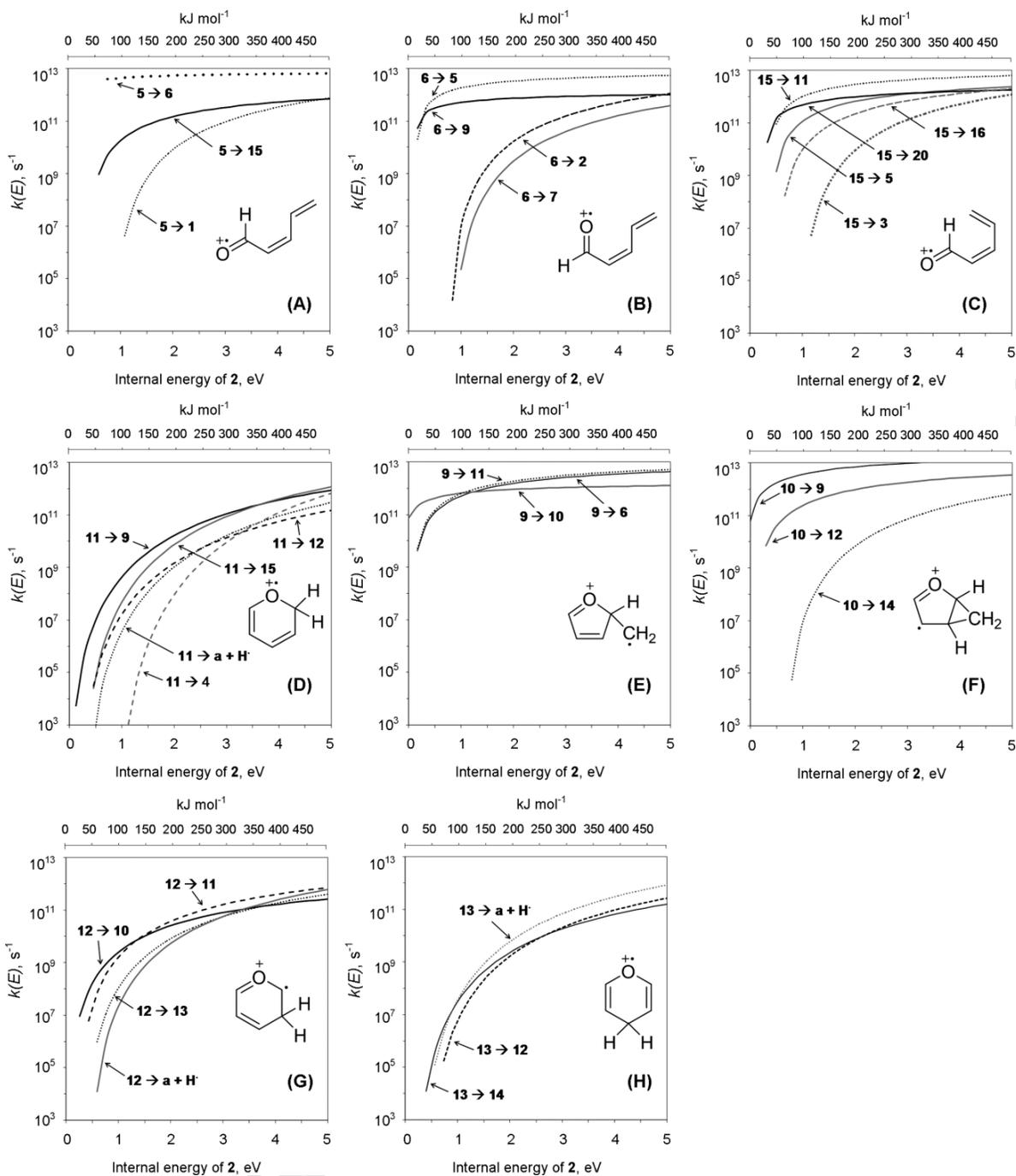
Figure 6 shows that  $k_{cis-trans}$  is the predominating decay channel of  $\mathbf{M}_{\mathbf{E}}$  in the metastable time window ( $\sim 10^4 < k < \sim 10^6 \text{ s}^{-1}$ ). The *Z*-2,4-pentadienal and 2*H*-pyran ions (**5**, **6** and **11**) formed in this way can be easily transformed to a mixture of interconverting structures which includes the 3*H*- and 4*H*-pyran ions, through a complicated PES (Fig. 2), but a comprehensive kinetic treatment of this situation is beyond the scope of the present work. Instead, the reactions that lead to the pyrylium ions  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$  will be briefly discussed in terms of the individual rate coefficients for the competing processes in the low internal energy regime (about 1 eV of excess energy in Fig. 8).

The ions **5** and **6** can be rapidly interconverted by an energetically facile rotation about C(1)–C(2) bond (Figs 2(A), 8(A) and (B)). Rotation about C(3)–C(4) bond in **5** is harder to take place (Fig. 8(A)), but if it would occur, the less stable ion **15** would be formed (Fig. 2(A)). The role of **15** in the cyclization of the metastable molecular ions seems to be unimportant, instead, as energy increases, it might be a crucial ion not only in this process but also in the scrambling of hydrogen atoms (Figs 2(C) and 8(C)):  $\mathbf{15} \rightleftharpoons \mathbf{20} \rightleftharpoons \mathbf{21}$ . In contrast, **6** plays an important role in the cyclization of 2,4-pentadienal ions, being a highly reactive species toward ring closure ( $\mathbf{6} \rightarrow \mathbf{9}$  in Fig. 8(B)). This ion undergoes a fast and reversible ring closure to the five-membered

cyclic ion **9** (Fig. 2(A) and Scheme 2(B)), which, in turn, is the central intermediates in the rapid isomerization that leads to the dissociating pyran ions.<sup>[15]</sup> Two ring-expansion pathways can compete for **9**, depending upon the excess energy (Scheme 2(B) and Fig. 8(E)). At very low internal energies, the formation of the 3*H*-pyran ion passing through the bicyclic intermediate ion **10** is preferred ( $\mathbf{9} \rightleftharpoons \mathbf{10} \rightleftharpoons \mathbf{12}$ ), but the  $k(E)$  function for the competing single step ring-expansion to **11** ( $\mathbf{9} \rightarrow \mathbf{11}$ ) rises faster and can become more important when energy is moderately increased.

There are other pathways that can be discounted because of their large barrier and low rate coefficients. The reverse reactions  $\mathbf{6} \rightarrow \mathbf{2}$ ,  $\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{1}$ ,  $\mathbf{11} \rightarrow \mathbf{4}$  and  $\mathbf{15} \rightarrow \mathbf{3}$  (Figs 8(A)–(D)) are very slow, so that the assumption that the *cis-trans* isomerizations of Scheme 2(A) are irreversible is justified (similar considerations apply to 1,2-hydrogen shifts  $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{7}$  and  $\mathbf{4} \rightarrow \mathbf{18}$ ). In turn, 1,2-hydrogen shifts from the carbonyl group are much less likely to take place in the *Z*-isomers of 2,4-pentadienal ions (Figs 7(A) and 8(B)), and the reactions  $\mathbf{6} \rightleftharpoons \mathbf{7}$  are not competitive with either cyclizations of **6** or decarbonylation of **7**. Therefore, and taking into account the preferential metastable decarbonylation of the ion **2** rather than that of the ion **4** (as discussed in the preceding section), the CO loss and the *cis-trans* isomerization channels can be considered to be independent of each other. On the other hand, the two-step path that connects **10** to **13**, passing through the intermediate **14** (Fig. 2(A)), would be negligibly slow to be taken into account in the energy regime of interest (Fig. 8(F) and Ref. [15]).

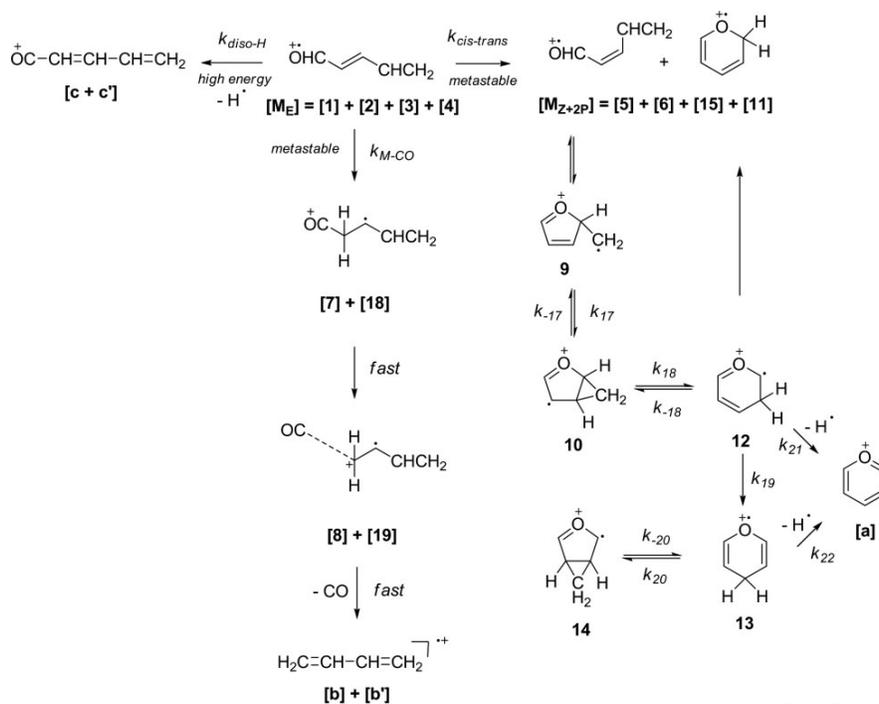
The pyran ions are more stable (Fig. 2(A)) and relatively less reactive than other isomers (Fig. 8(D), (G), (H)). This is especially true in the case of the ion **11**. There are three possible reaction types that are common to the ions **11**, **12** and **13**: the C–H bond dissociation and two rearrangement processes (Fig. 2(A)). One of them is the 1,2-hydrogen shift, which might allow hydrogen atoms to be directly interchanged between 2-, 3- and 4-positions (This way ion **13** can be formed from **12**). The second consists of an approach and bonding of the atoms that are adjacent to the saturated carbon atom in the corresponding pyran ring to yield **9**, **10** or **14**. Moreover, ring opening to pentadienal ions (**15** rather than **4**) would also be possible from the 2*H*-pyran ion **11**.



**Figure 8.** Microcanonical rate coefficients  $k(E)$  for the individual reaction steps in the cyclization channels versus internal energy above the ground-state level of the ion **2**.

The C–H cleavage at positions 2 and 3 can be slower than any isomerization step of the pyran rings (Fig. 8(D), (G), (H)), so that many rearrangements can take place before fragmentations. The most probable channel for **11** is its conversion to **12** via the three-step mechanism  $11 \rightleftharpoons 9 \rightleftharpoons 10 \rightleftharpoons 12$  (Scheme 2(B)). The reverse reaction and the direct hydrogen migration from C(3) to C(2) are the preferred processes of **12**. The hydrogen shift from C(3) to C(4) is much slower, but can occur before dissociation (Fig. 8(G)).

This means the pyran ions should explore many isomerization pathways until the hydrogen atom reaches the position 4, where the C–H cleavage might be easier. However, the contributions of the three dissociation pathways to the formation of the pyrylium ion cannot be completely identified from the approach used here. Combining all these ideas gives rise to Scheme 3. It should be noted that three  $k(E)$  functions that were mistaken in Ref. 15 have been corrected here, these are  $13 \rightarrow 12$ ,  $12 \rightarrow 13$  and



**Scheme 3.** Overall reactions for the total decay of the molecular ions of *E*-2,4-pentadienal in the metastable kinetic window (it has also indicated a high-energy fragmentation).

$11 \rightarrow 9$  ( $[3]^+\bullet \rightarrow [4]^+\bullet$ ,  $[4]^+\bullet \rightarrow [3]^+\bullet$  and  $[6]^+\bullet \rightarrow [5]^+\bullet$  in Fig. 4 of Ref. [15]).

### More difficult reaction pathways

If the ion **15** were formed, there would be two particularly important ways to stabilize it (Fig. 2). One would be the ring closure to yield **11** (Fig. 2(A)). The other would be a 1,5-hydrogen shift to form the ion **20** (Fig. 2(C)). Two consecutive 1,2-hydrogen shift steps might occur from **20**. The first would be accompanied by a considerably slow cyclization to the 2-cyclopentenona radical cation **21** (kinetic data not shown), whereas in the second, the ring would be again opened (**21**  $\rightarrow$  **25**). If these processes become reversible, they allow the hydrogen atoms to be interchanged among positions 1, 3, 4 and 5. Many other fragmentation processes that would lead to  $[\text{C}_4\text{H}_6]^+\bullet$  ions can be identified in Fig. 2(C), but they are unlikely to occur because of their large barriers. Among these possibilities are the formations of the methylcyclopropane, 1-butyne and cyclobutene radical cations (**d**, **e** and **f**).

### Scope of the present work

According to these results, the formation of the pyrylium ion  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$  ( $m/z$  81) should be the main reaction in the mass spectrum of *E*-2,4-pentadienal performed in the low-energy regime. In connection with our previous paper,<sup>[15]</sup> the same fragment ion should also be intensely formed by metastable  $\text{H}^\bullet$  loss of the molecular ions of the isomeric compounds 4*H*-pyran, 2- and 3-methylfuran. In turn, metastable decarbonylation of the *E*-2,4-pentadienal molecular ion should also be observed, but to a lesser extent. These ideas are in agreement with the MIKE spectra of **I–IV** and the CID mass spectra of the product ions  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$

reported by Spilker and Grützacher<sup>[10]</sup> in 1986. However, we have not attempted to model their experiments.

It should be noted that, in the present work, neither tunneling effects nor hindered rotors have been taken into account to calculate the several rate coefficients. The tunneling through H atom transfer or dissociation barriers could be expected to play a significant role in these metastable fragmentations, especially in the case of decarbonylation in which the rate determining step involves migration of a hydrogen atom. However, in a similar way, other authors, such as Choe and coworkers,<sup>[25,30,31]</sup> have obtained dissociation rate coefficients in excellent agreement with experimental data, despite the tunneling through H atom transfer barriers involved in rate determining steps, which were not taken into account in their RRKM calculations. Ultimately, the rate coefficients of Fig. 6 can be tested only after photoelectron–photoion coincidence (PEPICO) measurements<sup>[29,32]</sup> of the dissociation rate the *E*-2,4-pentadienal molecular ions can be performed, but these experiments have not yet been carried out. If necessary, the molecular models and the set of vibrational frequencies for all the ions and transition states are available in this work to construct subsequent refinements.

### Conclusion

Kinetics governs the abundances of the two fragment ions ( $[\text{C}_5\text{H}_5\text{O}]^+$  and  $[\text{C}_4\text{H}_6]^+\bullet$ ) formed by decompositions of the metastable *E*-2,4-pentadienal molecular ions. In turn, although the molecular ions can exist as an equilibrated mixture of four conformers in the ion source in a wide energy range, only those which are *s-trans* at C(3)–C(4) dominate almost completely the kinetic behavior in the metastable time window. This way, fragmentation processes can only be initiated from

these conformers by two competing isomerization steps (*cis*–*trans* isomerization and 1,2-hydrogen shift) which are rate controlling in their respective product channels. *Cis*–*trans* isomerizations are easier to take place and lead to the major fragment ion, the pyrylium ion  $[C_5H_5O]^+$ . 1,2-Hydrogen shifts can only occur when the *E*-2,4-pentadienal molecular ions have adopted the specific *s-cis* conformation at C(1)–C(2) (and *s-trans* conformation at C(3)–C(4)), to lead to the much less abundant ion  $[C_4H_6]^{+*}$ .

### Acknowledgements

This work was supported by the *Vicerrectoría de Investigaciones (VIPRI) de la Universidad de Nariño (ac-035-de-2009-03-24 and ac-027-de-2009-03-09)*. We are indebted to Professors Carlos Córdoba, José L. Benavides and José E. Apráez (*Universidad de Nariño*) for worthwhile contributions to found the *Laboratorio de Química Teórica*, and are grateful to Ciro Rozo (*Universidad Industrial de Santander*) for helpful computational advices and providing us important bibliographic material.

### Supporting information

Supporting information may be found in the online version of this article.

### References

- [1] S. C. Moldoveanu. *Analytical Pyrolysis of Natural Organic Polymers*. Elsevier: Amsterdam, **1998**, 246, 424.
- [2] N. Poirier, S. P. Sohi, J. L. Gaunt, N. Mahieu, E. W. Randall, D. S. Powlson, R. P. Evershed. The chemical composition of measurable soil organic matter pools. *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 1174.
- [3] A. M. El-negoumy, M. S. De Puchal, E. G. Hamond. Relation of linoleate and linolenate to the flavors of autoxidized milk fat. *J. Dairy Sci.* **1962**, *45*, 311.
- [4] R. G. Seals, E. G. Hammond. Some carbonyl flavor compounds of oxidized soybean and linseed oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1970**, *47*, 278.
- [5] D. F. Brown, V. J. Senn, F. G. Dollea. Comparison of carbonyl compounds in roasted and nonroasted Spanish and runner peanuts. *J. Agric. Food Chem.* **1973**, *21*, 463.
- [6] Z. Wang, P. N. Day, R. Pachter. A density functional and Hartree-Fock study of pyran and 2,4-pentadienals. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *237*, 45.
- [7] G. A. Burdock. *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*. CRC Press: Boca Raton, FL, **2005**, 1495.
- [8] M. P. Schneider, M. Goldbach. Facile synthesis of fucoserratene and the ( $\pm$ )-dictyopterene B, D, and D' (= ectocarpene): constituents of marine brown algae. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6114.
- [9] M. E. Sánchez-Castro, M. A. Paz-Sandoval. Comparative study of the reactivity of  $(Cp^*RuCl)_4$  and  $(Cp^*RuCl)_2$  with silylated dienyl Ligands. *Organometallics* **2008**, *27*, 6083.
- [10] R. Spilker, H. F. Grützmacher. Isomerization and fragmentation of methylfuran ions and pyran ions in the gas phase. *Org. Mass Spectrom.* **1986**, *21*, 459.
- [11] P. N. Day, Z. Wang, R. Pachter. Ab initio study of the ring-opening reactions of pyran, nitrochromene, and spiropyran. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9730.
- [12] J. Rodríguez-Otero. Study of the electrocyclozation of (*Z*)-hexa-1,3,5-triene and its heterosubstituted analogues based on ab Initio and DFT calculations. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6842.
- [13] G. G. Melikyan, E. V. Babayan, S. O. Badanyan. Spontaneous conversion of a 2H-pyran to a furan derivative. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1987**, *23*, 353.
- [14] A. A. Anderson, S. P. Simonyan, E. Lukevics. Mutual catalytic conversions of unsubstituted furan and pyran systems. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1998**, *34*, 1406.
- [15] E. A. Solano, W. E. Vallejo. Density functional theory and RRKM calculations of the gas-phase unimolecular rearrangements of methylfuran and pyran ions before fragmentations. *J. Mass Spectrom.* **2009**, DOI:10.1002/jms.1629 (in press).
- [16] D. Robin, M. Sarraf, H. E. Audier, M. Fétizon. Isomerisation des ions alkyl-furannes et alkyl-pyrannes protones en phase gazeuse. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3815.
- [17] H. E. Audier, D. Robin. Competing rearrangement reactions of protonated methylfuran. *Org. Mass Spectrom.* **1986**, *21*, 445.
- [18] H. E. Audier, D. Robin. Carbon permutation in protonated dimethylfurans. *Org. Mass Spectrom.* **1987**, *22*, 297.
- [19] A. Bowles, F. H. Brittain, W. George. Mass spectra of some acyclic  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes, ketones and esters. *Org. Mass Spectrom.* **1969**, *2*, 809.
- [20] J. H. Gross. *Mass Spectrometry: A Textbook*. Springer-Verlag: New York, **2004**, 231.
- [21] W. J. van der Hart. Ab initio calculations on the isomerization of  $C_4H_6$  radical cations. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *208*, 119.
- [22] F. G. Helfferich. Kinetics of multistep reactions. In *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 8, N. J. B. Green (Ed.). Elsevier B. V.: Amsterdam, **2004**, 77.
- [23] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, M. A. Scuseria, G. E. 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, V. 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, J. A. Pople. *Gaussian 03, Revision B.01*, Gaussian, Inc.: Pittsburgh, **2003**.
- [24] D. J. Swinarski, O. Wiest. Substituent effects in pericyclic reactions of radical cations: the ring opening of 3-substituted cyclobutene radical cations. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6708.
- [25] J. C. Choe, N. R. Cheong, S. M. Park. Unimolecular dissociation of aniline molecular ion: a theoretical study. *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *279*, 25.
- [26] K. Fukuy. A formulation of the reaction coordinate. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161.
- [27] T. Baer, P. Mayer. Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus quasiequilibrium theory calculation in mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, *8*, 103.
- [28] L. Drahos, K. Vékey. MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics and mathematical descriptions. *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 237.
- [29] T. Baer, W. L. Hase. *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*. Oxford, New York, **1996**, 131–212.
- [30] J. C. Choe. Dissociation of bromo- and iodotoluene molecular ions: a theoretical study. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, *278*, 50.
- [31] J. C. Choe. Isomerization and dissociation of ethylbenzene and xylene molecular ions: A DFT study. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *435*, 39.
- [32] T. Baer. Ion dissociation dynamics and thermochemistry by photoelectron photoion coincidence (PEPICO) spectroscopy. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 443.