

Apéndices

A Métodos teóricos.

A.1 Cálculo de la energía. La teoría del funcional de la densidad (DFT).

La gran mayoría de los métodos de cálculo de la química cuántica se basan en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H} \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (1)$$

donde \hat{H} es el operador hamiltoniano, $\psi(r, R)$ es la función de onda, que depende de las coordenadas de los electrones, r , y de los núcleos, R , y E es la energía. La expresión del operador \hat{H} es

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2)$$

donde los términos son, respectivamente, la energía cinética nuclear, la energía cinética electrónica, la energía de interacción núcleo-núcleo, la energía de interacción electrón-electrón y la energía de interacción núcleo-electrón.

Los términos de energía cinética, tanto nuclear como electrónica, expresados en unidades atómicas, tienen la forma:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial M_i} \quad (3)$$

donde M_i es la masa de la partícula en cuestión. Dado que la masa de los núcleos es mucho más grande que la de los electrones, podemos suponer que el movimiento de los electrones es tan rápido que se adaptará de manera instantánea a cualquier cambio en la posición de los núcleos. Esto nos permite separar el movimiento de los núcleos del de los electrones, dando lugar a la aproximación de Born-Oppenheimer.

Así, para un conjunto de coordenadas nucleares determinado, o configuración nuclear, podemos escribir la ecuación de Schrödinger electrónica:

$$\hat{H}_{el}(r, R) = E_{el}(R) \psi_{el}(r, R) \quad (4)$$

donde \hat{H}_{el} es el hamiltoniano electrónico, ψ_{el} depende funcionalmente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las de los núcleos, y E_{el} depende de las coordenadas de los núcleos. Para un sistema de M núcleos y N electrones, expresado en unidades atómicas, el hamiltoniano electrónico viene dado por:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

A partir de la resolución de la ecuación (4) se obtiene la energía electrónica $E_{el}(R)$, y añadiendo la energía de interacción núcleo-núcleo V_{NN} correspondiente a esta configuración se obtiene energía potencial del sistema, $U(R)$:

$$U(R) = E_{el}(R) + V_{NN} \quad (6)$$

La presencia de términos bielectrónicos en la expresión de \hat{H}_{el} provoca que no sea posible resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de manera exacta, por lo que es necesario hacer aproximaciones.

Una de las alternativas para solventar este problema es utilizar la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). La base de esta teoría es el teorema de Hohenberg y Kohn⁸³, que establece que la energía del estado fundamental (no degenerado) de un sistema de N electrones se encuentra totalmente determinada por su densidad electrónica ρ . Es decir, la energía es un funcional de la densidad $E[\rho]$. La energía electrónica puede desglosarse en una serie de términos:

⁸³ Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864.

$$E_{el}[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (7)$$

donde $T_e[\rho]$ representa la energía cinética, $V_{ee}[\rho]$ la interacción electrón-electrón y $V_{eN}[\rho]$ la interacción núcleo-electrón, que depende del sistema. La suma de la energía cinética y la de interacción electrón-electrón no depende del sistema y su dependencia de la densidad da lugar al denominado funcional universal. Sin embargo, el teorema no dice cuál es la forma exacta de este funcional o cómo construirlo. El gran paso que permitió aplicar este formalismo a la química cuántica fue dado por Kohn y Sham.

A.1.1 Ecuaciones de Kohn-Sham.

Kohn y Sham⁸⁴ propusieron un método indirecto para aproximar $E[\rho]$ mediante un método autoconsistente usando orbitales. En este método se considera un sistema de referencia de N electrones sin interacción con un hamiltoniano separable:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^N \hat{h}_s(r_i) \quad (8)$$

donde \hat{h}_s es el hamiltoniano monoeléctrico que tiene como funciones propias los orbitales moleculares $\phi_i(r)$. El hamiltoniano monoeléctrico se expresa de manera que la densidad electrónica del sistema de referencia sea igual a la del sistema real:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (9)$$

La energía cinética del sistema real $T[\rho]$ se expresa como la suma de energía cinética del sistema de referencia y un término de corrección de correlación $T_c[\rho]$:

⁸⁴ Kohn, W.; Sham, J.; *Phys. Rev.*, **1965**, *140*, A1133.

$$T[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] \quad (10)$$

Además, la energía de interacción electrón-electrón se expresa como:

$$V_{ee}[\rho] = V_{Coul}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (11)$$

donde V_{Coul} es la parte clásica de esta energía de interacción, o energía de Coulomb, y V_{xc} es el término no clásico de intercambio y correlación. Se define la energía de intercambio y de correlación $E_{xc}[\rho]$ como la suma de los términos no clásicos de la energía de interacción electrón-electrón y la corrección de correlación de la energía cinética:

$$E_{xc}[\rho] = V_{xc}[\rho] + T_c[\rho] \quad (12)$$

De esta manera, la energía electrónica se puede expresar como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{Coul}[\rho] + E_{xc}[\rho] + V_{eN}[\rho] \quad (13)$$

Minimizando la expresión de la energía respecto a los orbitales y manteniendo la restricción de que el número de electrones se mantenga constante:

$$\int \rho(r) dr = N \quad (14)$$

se llega a las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$\hat{h}_{KS}(r) \psi_i = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i + \hat{V}_{ef}(r) \psi_i = E_i \psi_i \quad (15)$$

donde \hat{V}_{ef} es el potencial efectivo de Kohn-Sham, definido como:

$$\hat{V}_{eff}(r) = \hat{V}_{eN}(r) + \sum_{k=1}^N \hat{J}_k(r) + \hat{V}_{xc}(r) \quad (16)$$

donde $\hat{J}_k(r)$ es el operador de Coulomb:

$$\hat{J}_k(r) = \int \frac{\psi_k^*(r) \psi_k(r')}{|r - r'|} dr' \quad (17)$$

y \hat{V}_{xc} es el potencial de intercambio y correlación:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{E_{xc}[\rho]}{\rho(r)} \quad (18)$$

Estas ecuaciones se han de resolver de manera iterativa.

En la práctica, los orbitales de Kohn-Sham se expresan como una combinación lineal de funciones atómicas de base:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^K c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (19)$$

Introduciendo este término en las ecuaciones de Kohn-Sham y resolviéndolas de manera autoconsistente se obtienen los coeficientes que dan los mejores orbitales.

Hasta aquí el método sería exacto si conociésemos E_{xc} de manera exacta, pero el problema es que no la conocemos y tenemos que hacer aproximaciones. Entre las aproximaciones más usuales cabe destacar la llamada aproximación de la densidad local (LDA) y la aproximación del gradiente generalizado (GGA).

A.1.2. Aproximación de la densidad local.

Esta aproximación se basa en el modelo del gas uniforme de electrones⁸⁵. En este caso, se pueden calcular de manera independiente los términos de intercambio y de correlación:

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (20)$$

En la aproximación de la densidad local (LDA), E_{xc} sólo depende de la densidad. La energía de intercambio de un gas uniforme de electrones en términos de la densidad electrónica viene dada por:

$$E_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{4}{3}} dr \quad (21)$$

Para calcular la energía de correlación de un gas uniforme de electrones existen numerosas parametrizaciones. Una de las más utilizadas es la desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair (VWN)⁸⁶, que está basada en simulaciones de Monte Carlo.

A.1.3. Aproximación de gradiente generalizado.

Aunque la hipótesis de un gas uniforme de electrones da buenos resultados en general, el hecho de no considerar las fluctuaciones locales de la densidad electrónica resta exactitud al método LDA. Es posible describir mejor estas fluctuaciones introduciendo el gradiente de la densidad en el funcional. Es lo que se llama corrección de gradiente. En los métodos que usan dichas correcciones, el término E_{xc} depende del gradiente de la densidad, además de depender de la densidad. Generalmente, estas aproximaciones parten del funcional de intercambio de la aproximación local, al cual se añaden términos de corrección de gradiente. Un ejemplo de esto es el funcional de

⁸⁵ Gunnarsson, O.; Lundquist, I.; *Phys. Rev.*, **1974**, *B10*, 1319.

⁸⁶ Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.*; **1980**, *58*, 1200.

Becke de 1988⁸⁷. Además de introducir las correcciones en el funcional de intercambio, también se suelen introducir en el funcional de correlación. En esto están basados, por ejemplo, los potenciales de Perdew de 1986⁸⁸ y 1991⁸⁹ y el de Lee, Yang y Parr⁹⁰ (LYP).

A.1.4. Funciones de base.

Los orbitales ψ_j suelen ser expresados como una combinación lineal de orbitales atómicos (CLOA). Estos orbitales atómicos son las funciones de base. Cuanto más grande sea el número de funciones de base utilizadas en la combinación lineal mejor será el valor de la energía del sistema que encontraremos. Las funciones utilizadas normalmente en estos conjuntos son los orbitales del tipo Slater (STO) y los orbitales del tipo Gaussiano (GTO).

Los STO tienen una dependencia radial proporcional a $r^{n-1}\exp(-r)$ y proporcionan una mejor descripción de la densidad electrónica que los GTO, pero con ellos resulta difícil resolver las integrales bielectrónicas. Por su parte, los GTO tienen una dependencia radial proporcional a $r^{n-1}\exp(-r^2)$ y su cálculo es más sencillo. Los GTO representan la densidad electrónica peor que los STO, por lo que el número de funciones de base tiene que ser mayor o se ha de representar cada función de base como una combinación lineal de gaussianas con coeficientes constantes.

Tenemos dos tipos diferentes de base según la cantidad de funciones con la que representamos cada orbital:

- base mínima: representamos cada orbital atómico mediante una sola función.
-

⁸⁷ Becke, A. D.; *Phys. Rev.*; **1988**, A38, 3098.

⁸⁸ Perdew, J. P.; *Phys. Rev.*; **1986**, B33, 8822.

⁸⁹ Perdew, J.P.; *Electronic Structure of Solids'91*, de. P. Ziesche, H. Eschring, Akademie, Berlin, **1991**.

⁹⁰ Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G.; *Phys. Rev.*; **1988**, B37, 785.

base extendida: representamos cada orbital atómico mediante más de una función. Así, tenemos las llamadas bases doble- si cada orbital se representa con dos funciones, las triple- si se representan con tres, etc.

Muy a menudo, para realizar cálculos moleculares es necesario añadir a estos conjuntos de base funciones de polarización y funciones difusas para describir aquellos orbitales atómicos que no están ocupados en el estado fundamental del átomo, pero que pueden ser importantes en la descripción de la molécula.

Cuando se estudian metales de transición, considerar todos los electrones de forma explícita supone un gran coste computacional. No obstante, las propiedades de estos sistemas dependen principalmente de los electrones de valencia. Debido a esto, los electrones internos se pueden introducir indirectamente en lugar de explícitamente. Hay dos tipos de métodos que hacen esto: el uso de pseudopotenciales y la aproximación *frozen core*. Estos métodos dan una buena descripción con un menor coste computacional.

Los métodos basados en pseudopotenciales consideran que los electrones internos de los átomos no se ven afectados por la presencia de otros átomos. Así, los podemos reemplazar por un pseudopotencial monoelectrónico. Se han desarrollado diferentes formalismos para representar los pseudopotenciales. Los más utilizados hoy en día con metales de transición son los desarrollados por Hay yWadt³⁷.

Los métodos que utilizan la aproximación *frozen core* introducen las funciones de los orbitales de capa interna, pero no optimizan sus coeficientes. De alguna manera, podemos decir que hemos congelado los orbitales internos (el *core*).

A.1.5. Efectos relativistas.

En un sistema químico con átomos pesados (como por ejemplo el Pd) los electrones pueden comportarse de forma relativista. Este comportamiento conlleva tres efectos que hay que corregir. El primero es conocido como la corrección *masa-*

velocidad y es debido al incremento relativístico de la masa del electrón debida a su dependencia de la velocidad. El segundo efecto es la corrección de *Darwin*, y está relacionado con el movimiento oscilatorio de alta frecuencia del electrón, conocido como *Zitterbewegung*. El último efecto corresponde a la corrección *espín-orbita* que corresponde a la interacción del momento magnético intrínseco (espín) con el campo magnético generado por el movimiento del electrón. Los dos primeros términos son conocidos como términos escalares. La inclusión o no del operador *espín-orbital* conducirá a la aproximación relativística *espín-orbital* o escalar, respectivamente.

En esta tesis doctoral se han utilizado dos aproximaciones para introducir los efectos relativistas escalares: el método cuasirelativista⁹¹ y la Aproximación Regular de Orden Cero (aproximación ZORA⁹²).

A.2. Estudio de la hipersuperficie de potencial.

El concepto de hipersuperficie de potencial deriva directamente de la aproximación de Born-Oppenheimer. Al resolver la ecuación de Schrödinger electrónica se halla la energía para una determinada configuración nuclear. El valor de esta energía (energía potencial) para todas las configuraciones nucleares posibles es lo que se conoce por hipersuperficie de potencial. Los pozos de potencial de las hipersuperficies de potencial son mínimos de la superficie, y cuando el sistema se encuentre en uno de estos puntos se dirá que se encuentra en una posición de equilibrio.

Dado que habitualmente no se dispone de una forma analítica de la hipersuperficie de potencial, la localización de mínimos debe hacerse mediante procedimientos numéricos. Aunque es posible localizar un mínimo basándose exclusivamente en cálculos de energía, la mayoría de técnicas utilizadas actualmente

⁹¹ Ziegler, T.; Tschinke, V.; Baerends, E.J.; Snijders, E.J.; Ravenek, W.; *J. Phys. Chem.*; **1989**, *93*, 3050.

⁹² (a) van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G.; *J. Phys. Chem.*; **1993**, *99*, 4597. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G.; *J. Chem. Phys.*; **1994**, *101*, 9783. (c) van Lenthe, E.; Snijders, J.G.; Baerends, E.J.; *J. Chem. Phys.*; **1996**, *105*, 6505.

incluyen el cálculo del gradiente de la energía potencial (es decir, el vector o matriz columna que tiene por elementos las derivadas de la energía potencial respecto a cada coordenada), lo que proporciona la dirección de mayor disminución energética. Todos estos procedimientos funcionan de forma recurrente e iterativa hasta que el gradiente está por debajo de unos valores umbral. Una vez localizado el mínimo, es preciso comprobar que, además de tener un gradiente nulo, la matriz de derivadas segundas de la energía tenga todos sus valores propios positivos. Si se cumplen estos dos requisitos podrá asegurarse que se trata de un mínimo de energía de la hipersuperficie de potencial, aunque no se puede estar seguro de que sea el único o el mínimo absoluto. Para ello debe realizarse un análisis exhaustivo de la superficie de potencial para analizar todas las posibles estructuras susceptibles de ser mínimos energéticos.

Un estado de transición es más difícil de localizar que un mínimo, ya que no puede usarse una simple minimización de la energía. No se trata ahora de localizar un mínimo en todas las direcciones sino en todas excepto en una, es decir, si la superficie es de dimensión N se realiza una minimización en un espacio de dimensión $N - 1$ y una maximización en la dirección restante. Como en el caso de los mínimos, una vez hallado el estado de transición, éste debe ser caracterizado como tal, es decir, debe tener el gradiente nulo y un solo valor propio negativo del hessiano. En este caso, el vector propio correspondiente al valor propio negativo indica la dirección de la reacción desde el estado de transición a reactivos o productos. Este vector se denomina vector de transición.

La optimización completa de la estructura de un estado de transición no garantiza que se haya encontrado la estructura del estado de transición correcta: es decir, aquella que conecta los reactivos con los productos que nos interesa. Una opción para solventar este problema es la utilización de la coordenada de reacción intrínseca (IRC), la cual examina el camino de reacción a partir de una estructura de transición hacia los reactivos y los productos en una superficie de energía potencial⁹³. El cálculo comienza en el punto de *silla de montar* de la superficie de energía de potencial y sigue el camino

⁹³ a) González, C.; Schlegel, H.B.; *J. Chem. Phys.*; **1989**, *90*, 2154. b) González, C.; Schlegel, H.B.; *J. Phys. Chem.*; **1990**, *94*, 5523.

en ambas direcciones a partir del estado de transición, optimizando las geometrías de los sistemas moleculares en cada punto a lo largo del camino de reacción. De esta forma, un cálculo IRC conecta de una forma más definitiva dos mínimos de la superficie de energía potencial a través de un camino que pasa por el estado de transición que existe entre ambos.

A.3. Método de cálculo

A.3.1. Método de cálculo utilizado en el apartado 3.1.

Las geometrías fueron optimizadas al nivel de cálculo de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con el funcional de intercambio de Becke⁹⁴ y el funcional de correlación de Perdew y Wang⁹⁵ (BPW91) incluido en el programa ADF^{96,97,98}. Los electrones internos del metal (hasta la capa 3d), de C y de O fueron tratados con la aproximación *frozen-core*⁹⁷. Para el espacio de valencia, se utilizó una base de orbitales no contraídos de Slater⁹⁹, triple- para los metales y doble- con un conjunto de funciones de polarización para el resto de átomos. Se incluyeron efectos relativistas en todos los átomos a través del método cuasi-relativista¹⁰⁰. En este método, el hamiltoniano relativista de primer orden escalar de Pauli es diagonalizado en el espacio de soluciones no relativistas. Estos efectos fueron incluidos en la optimización de la geometría.

⁹⁴ Becke, A.D.; *Phys. Rev. A.*; **1988**, 38, 3098.

⁹⁵ a) Wang, Y.; Perdew, J.P.; *Phys. Rev.*; **1991**, 44, 13298. b) Perdew, J.P.; Chevary, J.A.; Vosko, S.H.; Jackson, K.A.; Pederson, M.R.; Singh, D.J.; Fiolhais, C.; *Phys. Rev. B.*; **1992**, 46, 6671.

⁹⁶ Para más información sobre el programa ver la página en internet www.scm.com

⁹⁷ Baerends, E.J.; Ellis, D.E.; Ros, P.; *Chem. Phys.*; **1973**, 2, 41.

⁹⁸ te Velde, G.; Baerends, E.J.; *J. Comp. Phys.*; **1992**, 99, 84.

⁹⁹ Vernooijs, P.; Snijders, G.J.; Baerends, E.J.; *Slater Type basis Functions for the Whole Periodic System*; Internal Report: Vrije Universiteit Amsterdam, The Netherlands, 1981.

¹⁰⁰ Ziegler, T.; Tschinke, V.; Baerends, E.J.; Snijders, J.; Ravenek, W.; *J. Phys. Chem.*; **1989**, 93, 3050.

Las geometrías también fueron optimizadas al nivel de cálculo de la aproximación de la densidad local (LDA)¹⁰¹ con el programa Gaussian-98¹⁰². Estas geometrías fueron utilizadas para calcular las frecuencias vibracionales armónicas. En estos cálculos se han utilizado los potenciales efectivos de *core* de Hay y Wadt¹⁰³ en los átomos metálicos. Para el resto de átomos se ha utilizado la bases D95¹⁰⁴, que es una base doble-, ampliada con funciones de polarización 3d para los átomos de C y O.

A.3.2. Método de cálculo utilizado en los apartados 3.2 y 3.3.

Las estructuras de las moléculas fueron optimizadas al nivel de cálculo de la aproximación del gradiente generalizado (GGA) utilizando el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Perdew y Wang (BPW91) incluidos en el programa Gaussian-98. En estos cálculos se han utilizado los potenciales efectivos de *core* de Hay y Wadt para el Pd¹⁰³. Para el resto de átomos se han utilizado la base D95 ampliadas con funciones de polarización 3d para los átomos de C, O y N. Las frecuencias vibracionales armónicas han sido calculadas en todos los puntos estacionarios a este nivel de cálculo para poder caracterizarlos como mínimos energéticos (todas las frecuencias son reales) o estados de transición (únicamente una frecuencia imaginaria). En casos específicos, donde el examen de esta frecuencia

¹⁰¹ A) Gunnarson, O.; Lundquist, I.; *Phys. Rev.*; **1974**, *B10*, 1319. B) Vosko, S.H.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.*; **1980**, *58*, 1200.

¹⁰² Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Zakrzewski, V.G.; Montgomery, Jr., J.A.; Stratmann, R.E.; Burant, J.C.; Dapprich, S.; Millam, J.M.; Daniels, A.D.; Kudin, K.N.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Tomasi, J.; Barone, V.; Cossi, M.; Cammi, R.; Mennucci, B.; Pomelli, C.; Adamo, C.; Clifford, S.; Ochterski, J.; Petersson, G.A.; Ayala, P.Y.; Cui, Q.; Morokuma, K.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ciolowski, J.; Ortiz, J.V.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Gomperts, R.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Gonzalez, C.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Andres, J.L.; Head-Gordon, M.; Replogle, E.S.; Pople, J.A.; *Gaussian 98*, Revision A.5; Gaussian, Inc.; Pittsburgh PA, **1998**.

¹⁰³ Hay, P.J.; Wadt, W.R.; *J. Chem. Phys.*; **1985**, *82*, 299.

¹⁰⁴ Dunning Jr., T.H.; Hay, P.J. *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3* (Ed.: H.F. Schaeffer III), Plenum, New York, **1976**, p. 1.

imaginaria no permitió la asignación del estado de transición entre los correspondientes reactivos y productos, se realizó el cálculo de la coordenada de reacción intrínseca (IRC)¹⁰⁵.

Se han recalculado las energías para todas las estructuras con el programa ADF¹⁰⁶ utilizando una base más grande e incluyendo efectos relativistas a través de la aproximación Regular de Orden Cero (ZORA)¹⁰⁷. Los electrones internos del Pd (a partir de la capa 3d), C, N y O han sido tratados con la aproximación *frozen core*¹⁰⁸.

¹⁰⁵ (a) González, C.; Schlegel, H. B.; *J.Chem.Phys.*; **1989**, *90*, 2154. (b) González, C.; Schlegel, H. B.; *J.Phys. Chem.*; **1990**, *94*, 5523

¹⁰⁶ (a) ADF 1999, Baerends, E.J., Bérces, A.; Bo, C.; Boerrigter, P.M.; Cavallo, L.; Deng, L.; Dickson, R.M.; Ellis, D.E.; Fan, L.; Fischer, T.H.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S.J.A.; Groeneveld, J.A.; Gritsenko, O.V.; Harris, F.E.; van den Hoek, P.; Jacobsen, H.; van Kessel, G.; Kootstra, F.; van Lenthe, E.; Osinga, V.P.; Philipsen, P.H.T.; Post, D.; Pye, C.C.; Ravenek, W.; Ros, P.; Schipper, P.R.T.; Schreckenbach, G.; Snijders, J.G.; Sola, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visser, O.; van Wezenbeek, E.; Wiesenekker, G.; Wolff, S.K.; Woo, T.K.; Ziegler, T.; www.scm.com (b) Fonseca Guerra, C.; Snijders, J.G.; te Velde, G.; Baerends, E.J.; *Theor. Chem. Acc.* **99**, 391 (1998)

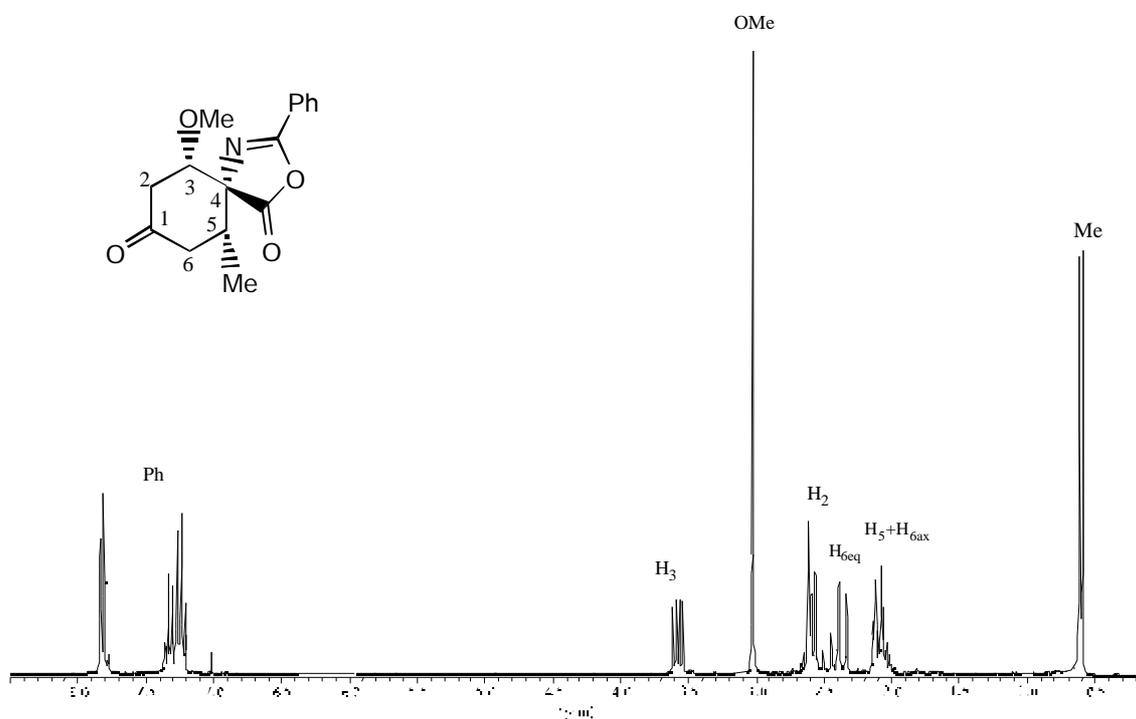
¹⁰⁷ (a) van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G.; *J. Chem. Phys.*; **99**, 4597 (1993), (b) van Lenthe, E.; Baerends, E.J.; Snijders, J.G.; *J. Chem. Phys.* **101**(11), 9783 (1994), (c) van Lenthe, E.; Snijders, J.G.; Baerends, E.J.; *J. Chem. Phys.* **105**(15), 6505 (1996), (d) van Lenthe, E.; van Leeuwen, R.; Baerends,

Para el espacio de valencia g ha utilizado la base V de la base de datos del ADF. Ésta es una base triple- de orbitales de Slater no contraídos, ampliada con funciones de polarización 4f (Pd), 3d y 4f (C, N y O) y 2p y 3d (H).

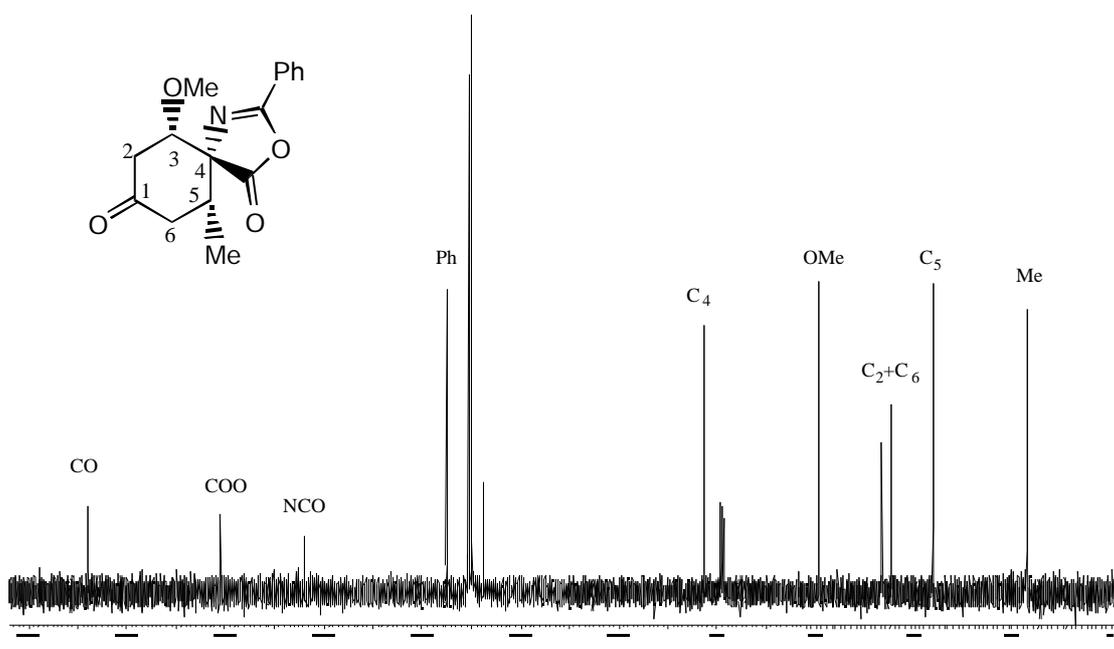
E.J.; Snijders, J.G.; *Int. J. Quantum Chem.* 57, 281 (1996). (e) van Lenthe, E.; Ehlers, A.E.; Baerends, E.J.; *J. Chem. Phys.* 110, 8943 (1999).

¹⁰⁸ Baerends, E.J.; Ellis, D. E.; Ros, P. *Chem. Phys.*; **1973**, 2, 41.

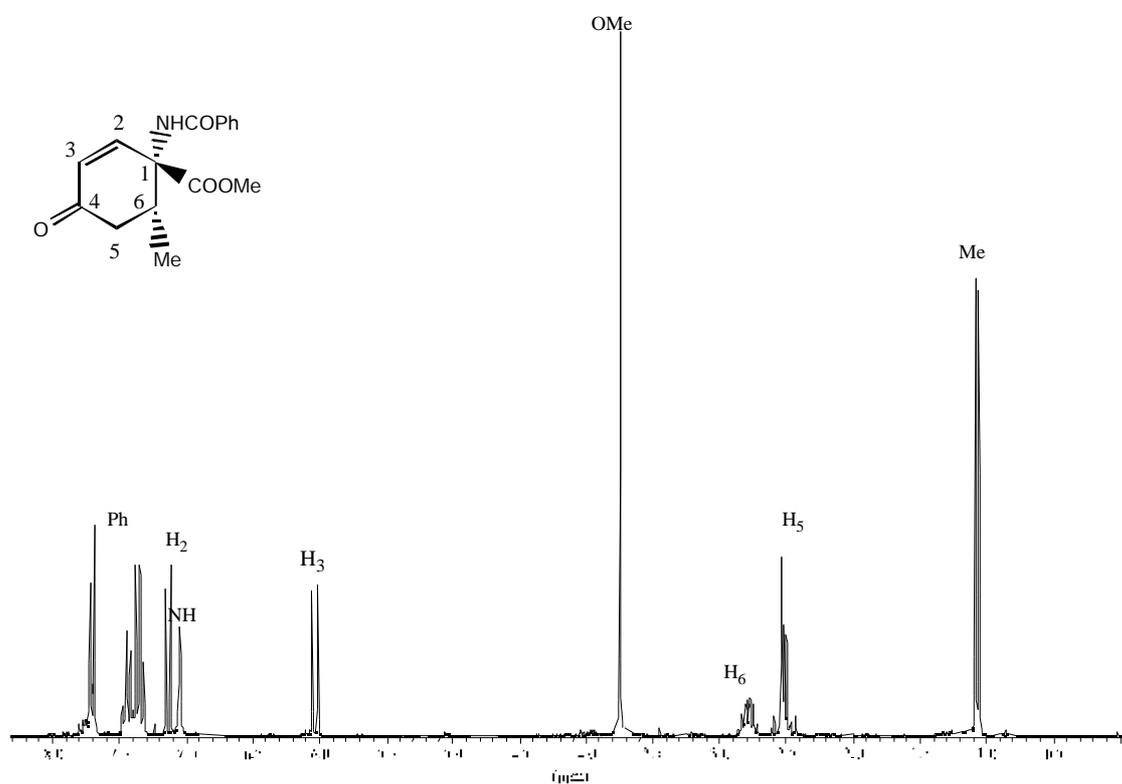
B Selección de espectros.



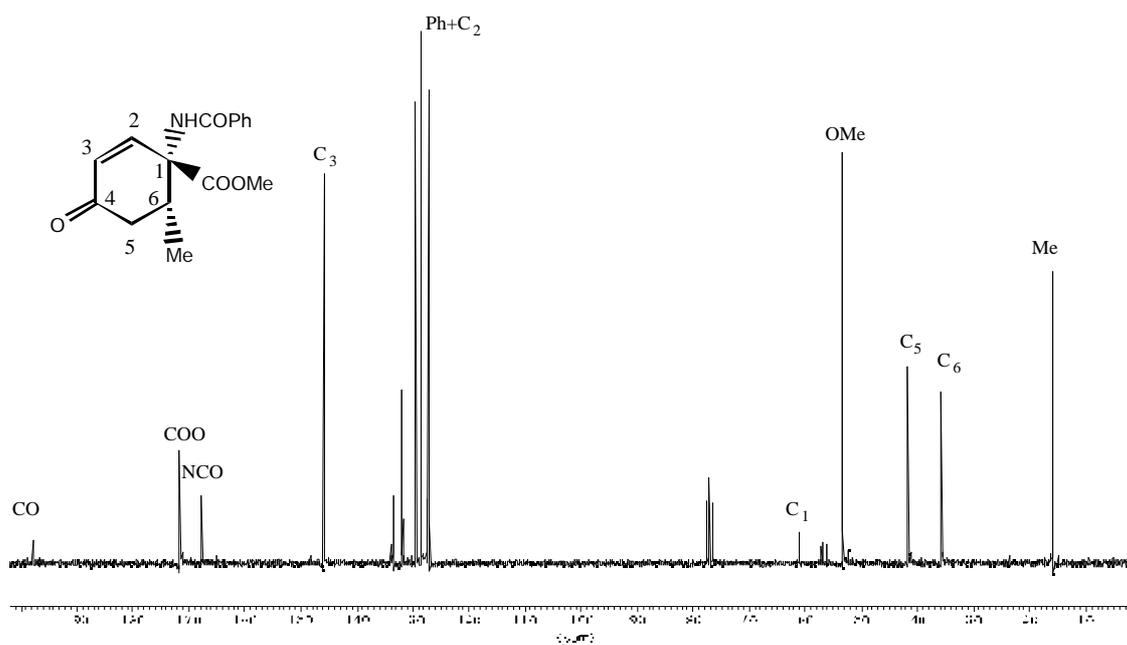
Espectro 1. Espectro de ^1H -RMN del aducto **34a** en CDCl_3 .



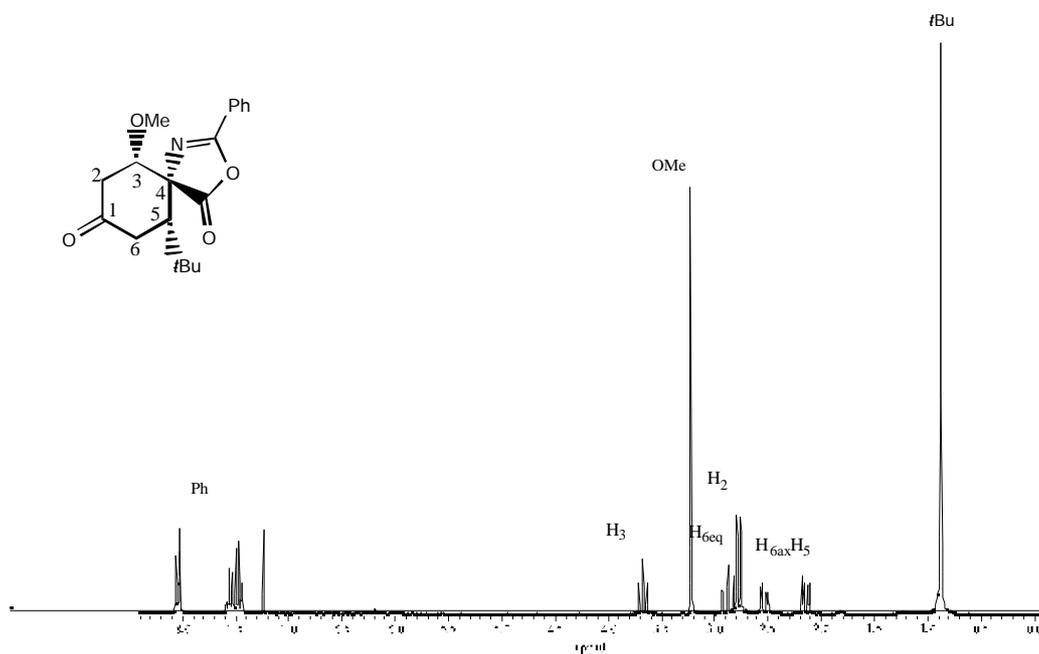
Espectro 2. Espectro de ^{13}C -RMN del aducto **34a** en CDCl_3 .



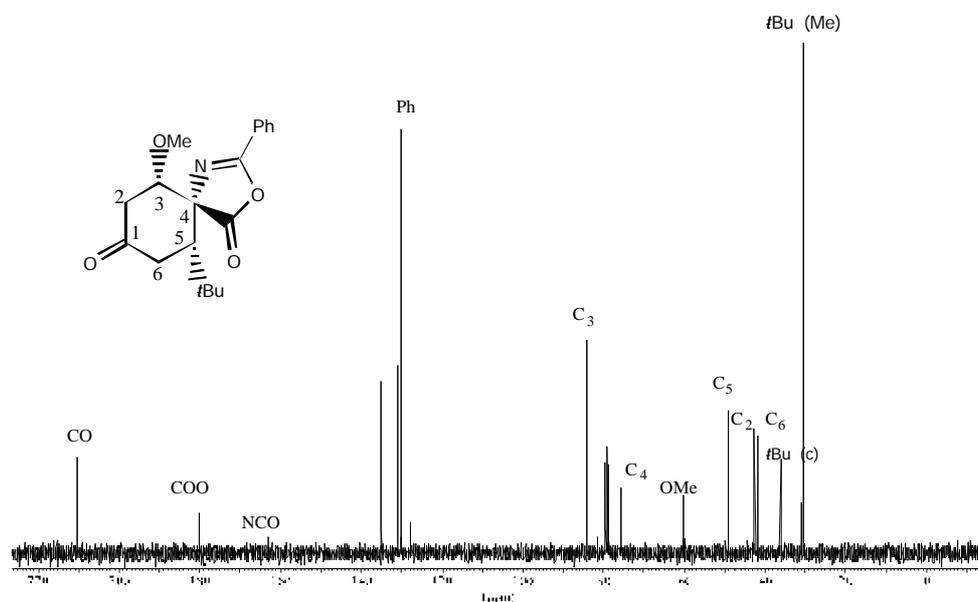
Espectro 3. Espectro de ^1H -RMN de la ciclohexenona **14** en CDCl_3 .



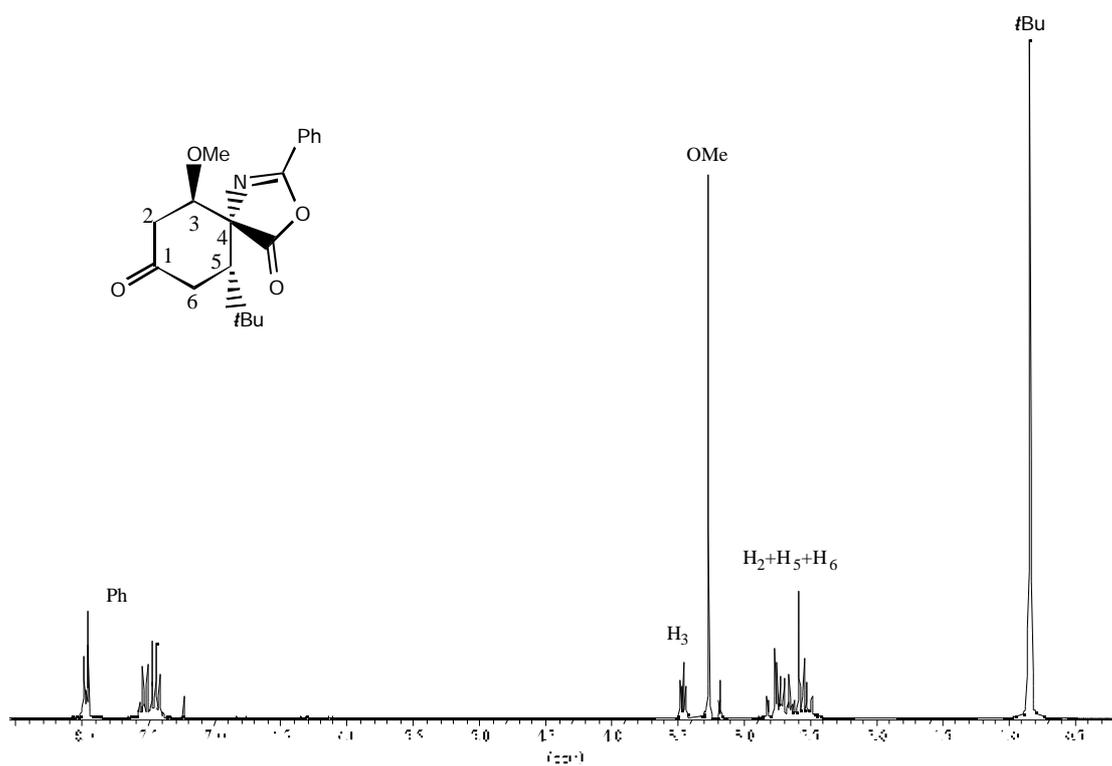
Espectro 4. Espectro de ^{13}C -RMN de la ciclohexenona **14** en CDCl_3 .



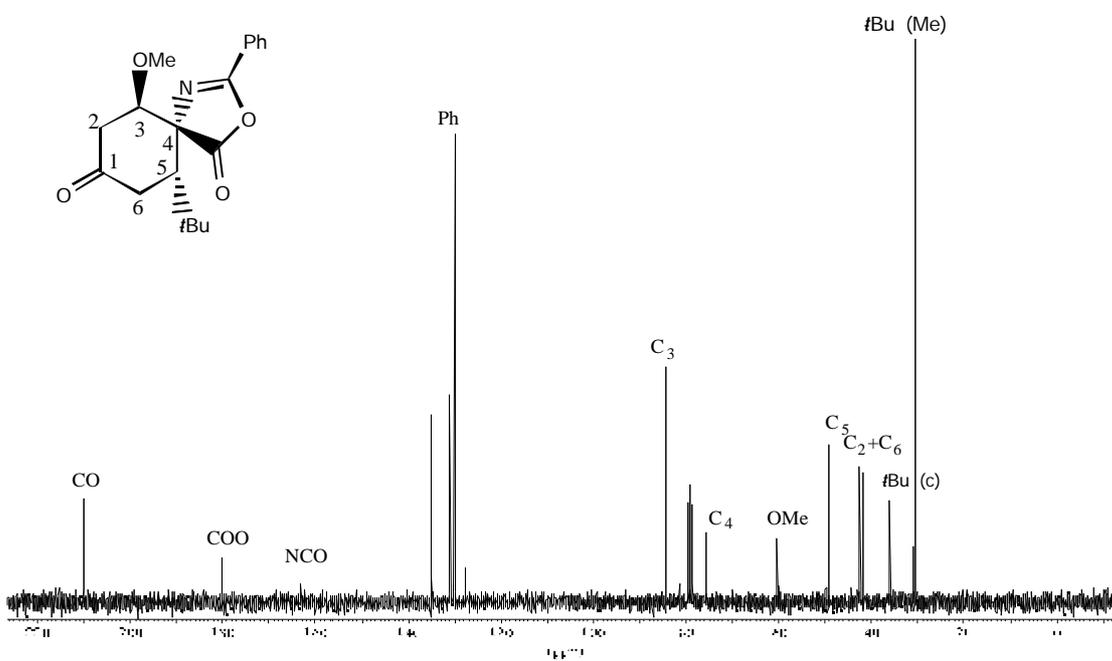
Espectro 5. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del aducto **36a** en CDCl_3 .



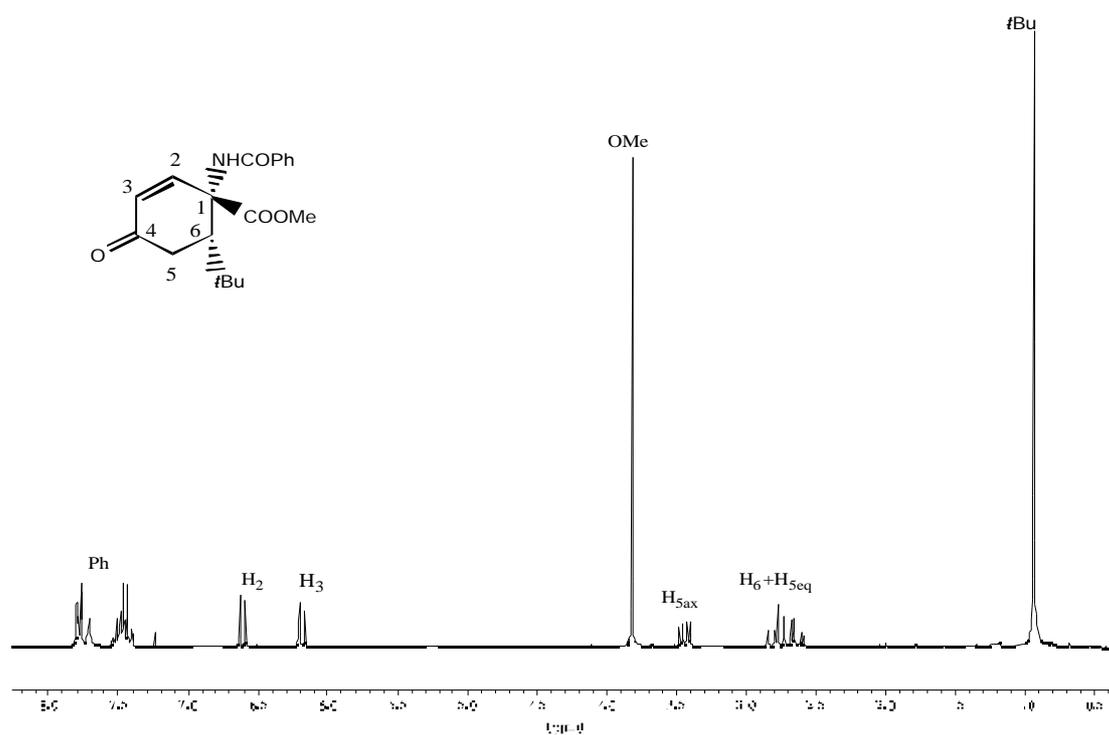
Espectro 6. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del aducto **36a** en CDCl_3 .



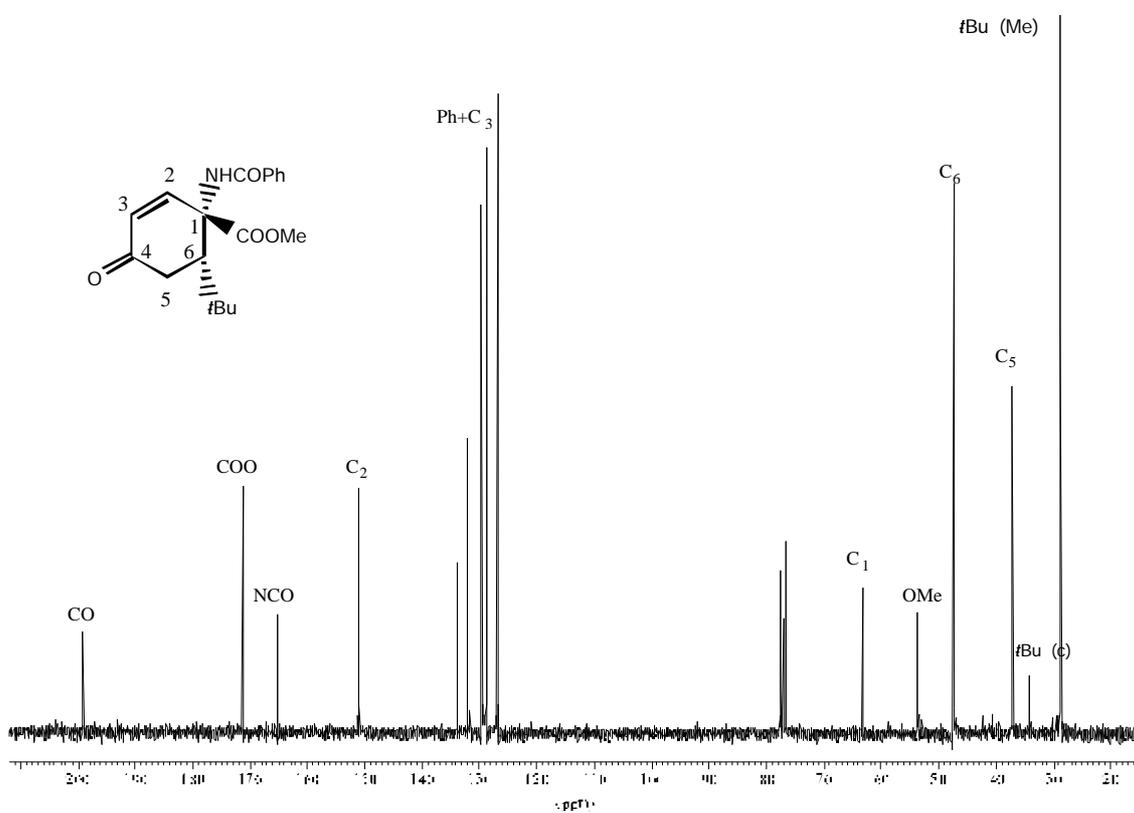
Espectro 7. Espectro de ^1H -RMN del aducto **36b** en CDCl_3 .



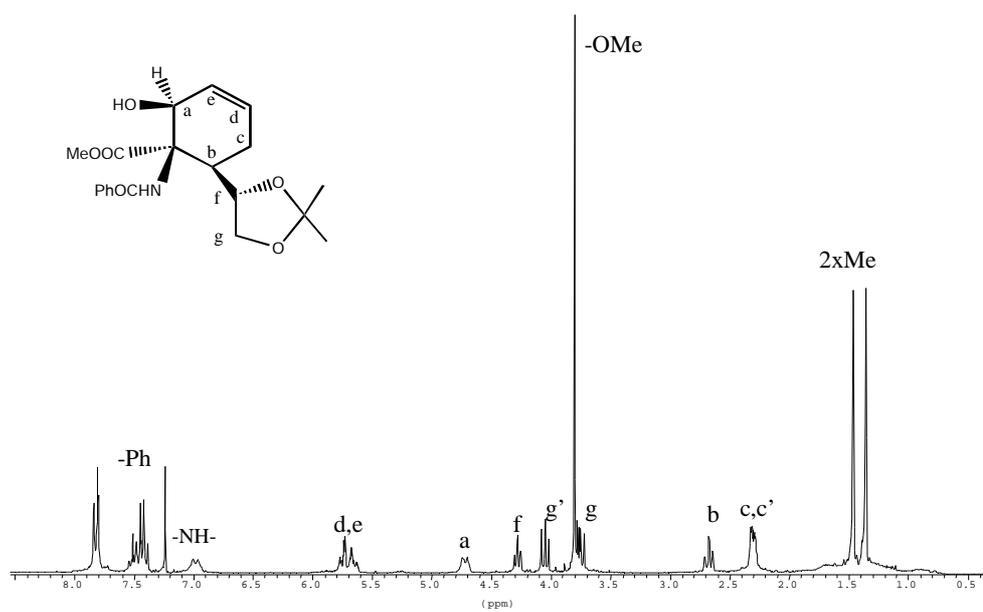
Espectro 8. Espectro de ^{13}C -RMN del aducto **36b** en CDCl_3 .



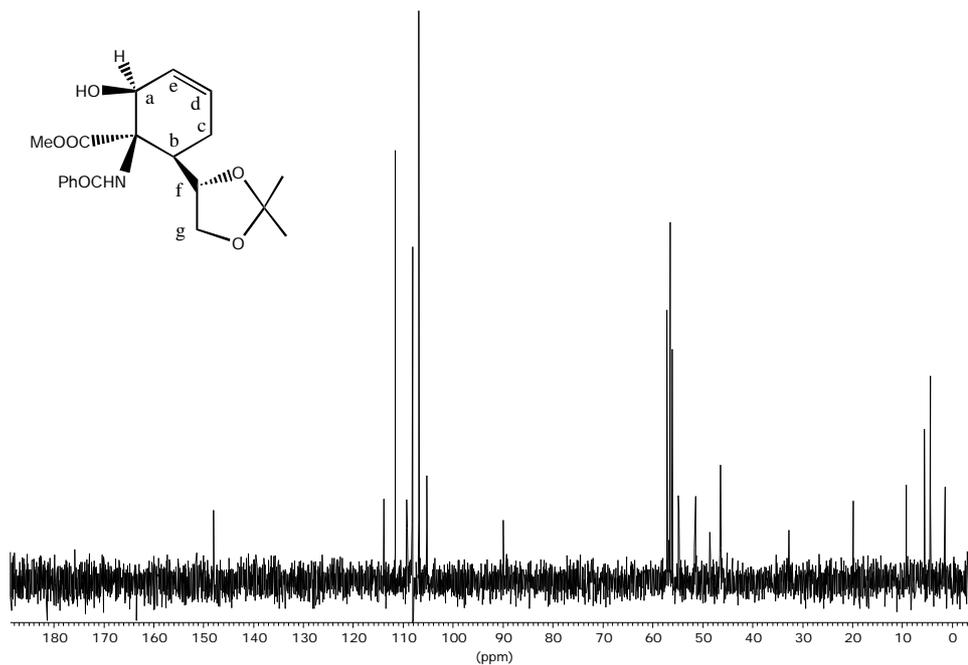
Espectro 9. Espectro de ^1H -RMN de la ciclohexenona **15** en CDCl_3 .



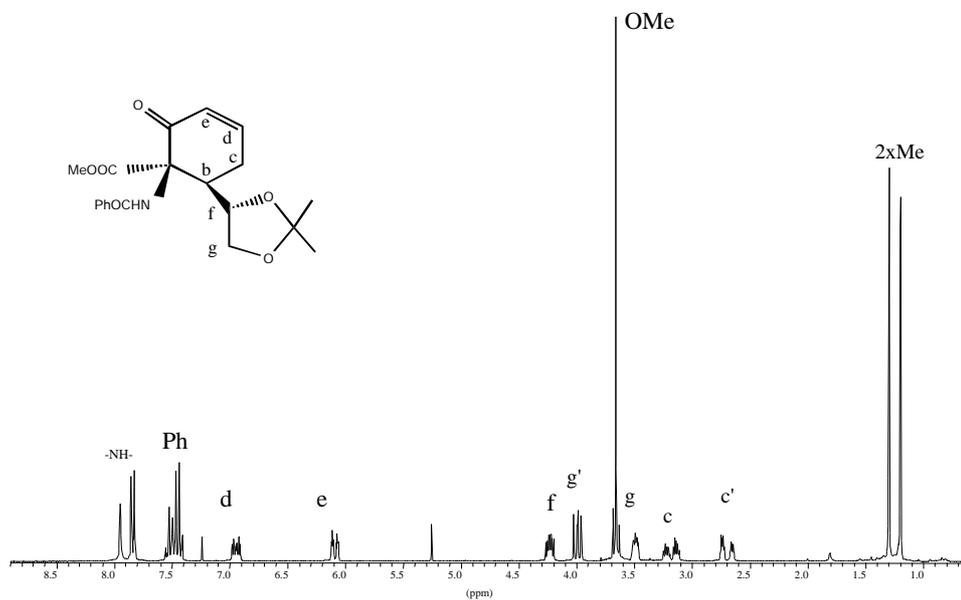
Espectro 10. Espectro de ^{13}C -RMN de la ciclohexenona **15** en CDCl_3 .



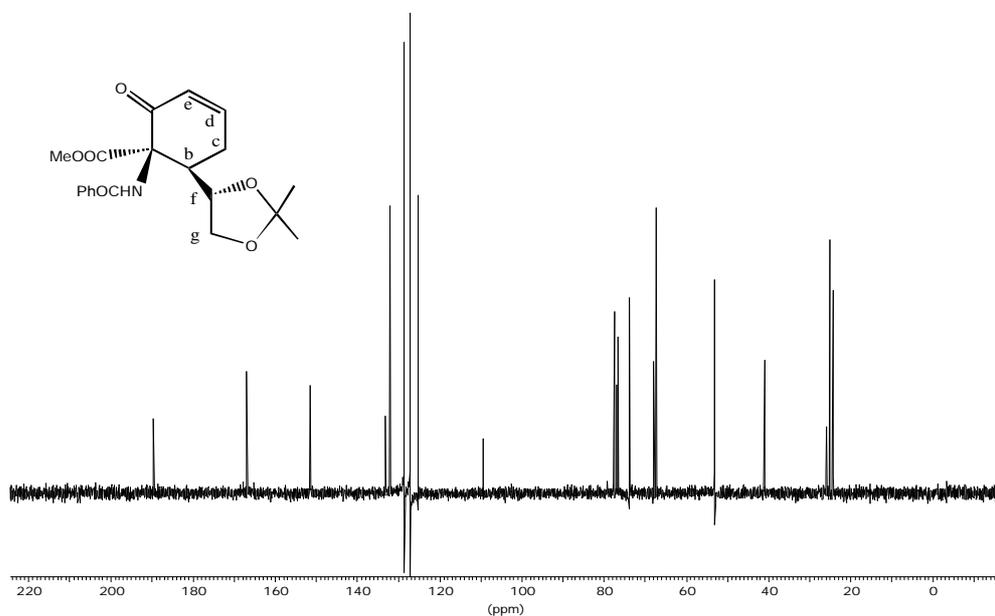
Espectro 11. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del alcohol ciclohexánico **39** en CDCl_3 .



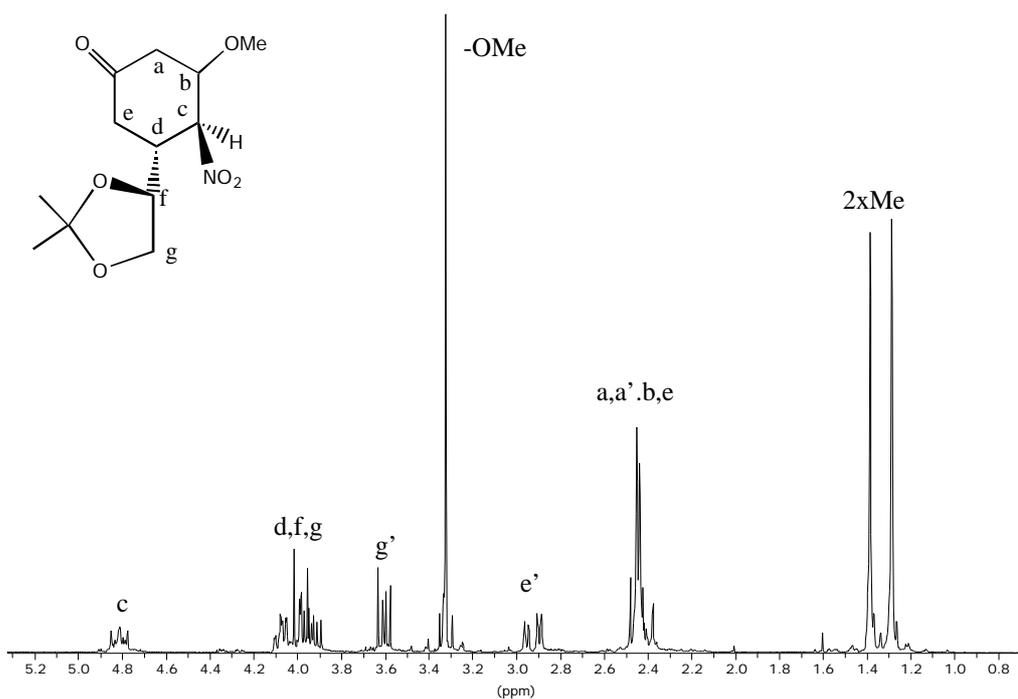
Espectro 12. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ de el alcohol ciclohexánico **39** en CDCl_3 .



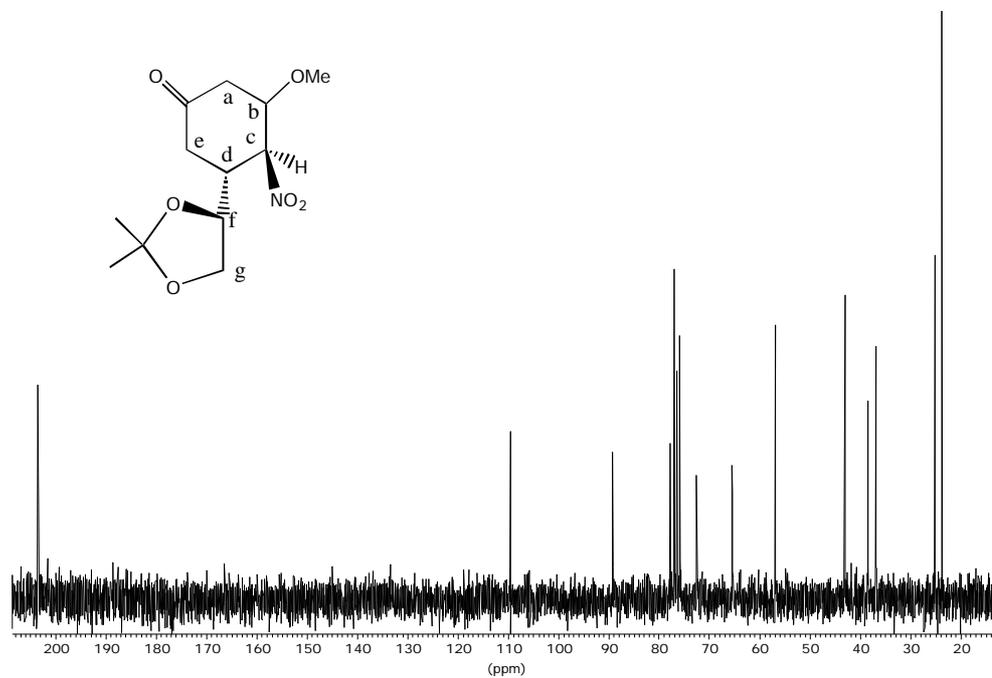
Espectro 13. Espectro de ^1H -RMN de **17** en CDCl_3 .



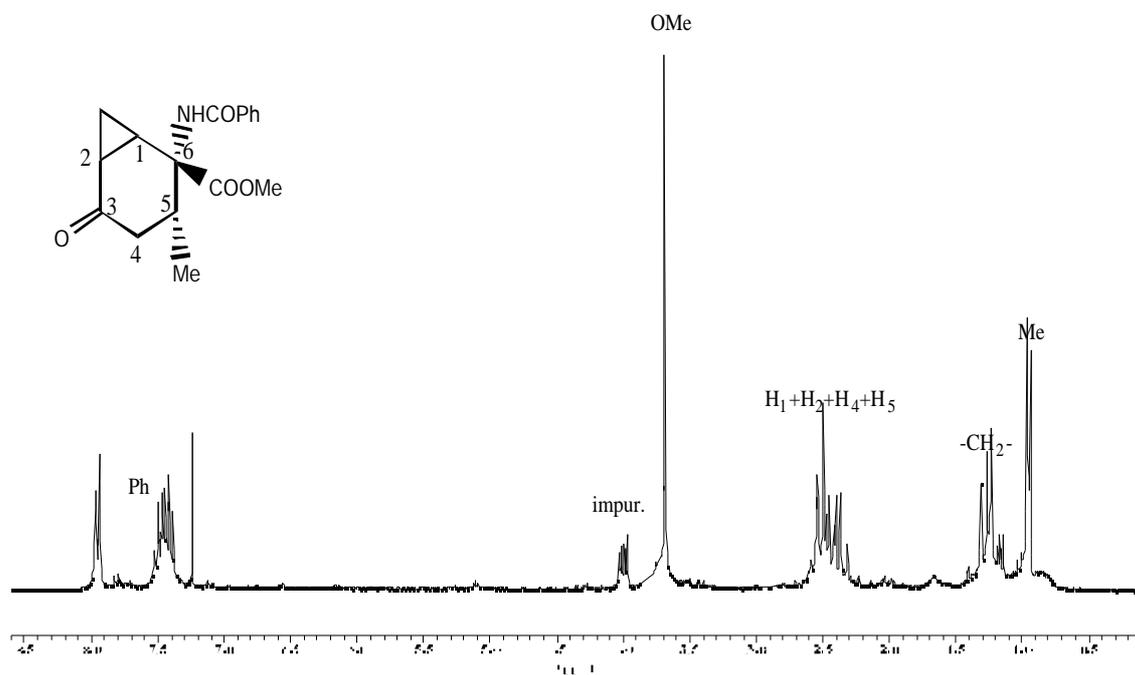
Espectro 14. Espectro de ^{13}C -RMN de **17** en CDCl_3 .



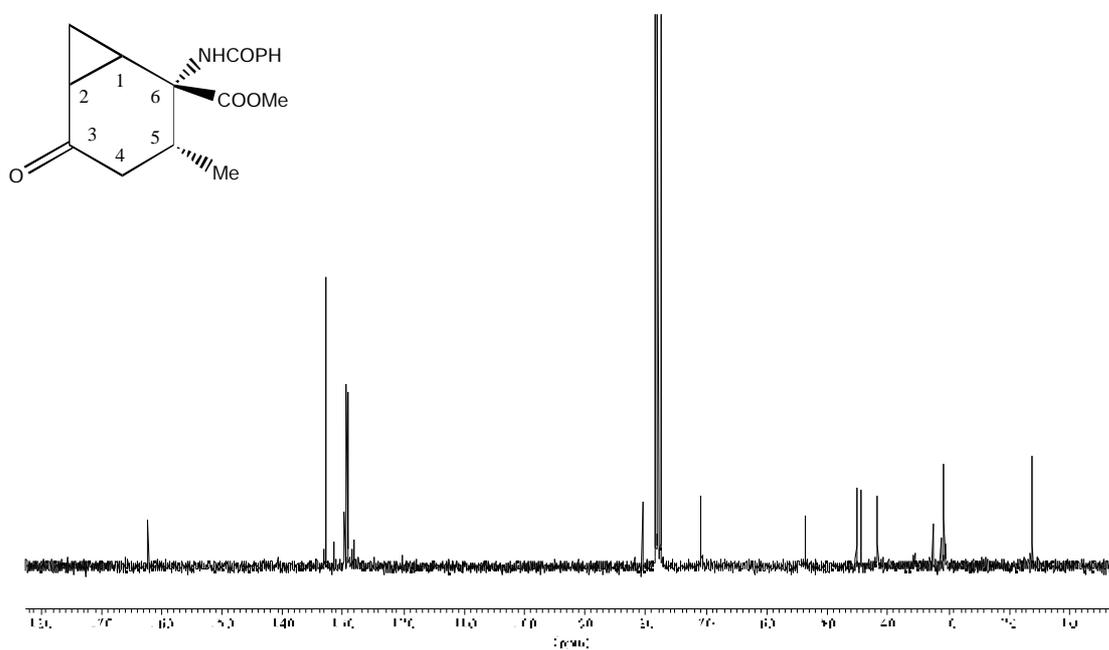
Espectro 15. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de la molécula **41** en CDCl_3 .



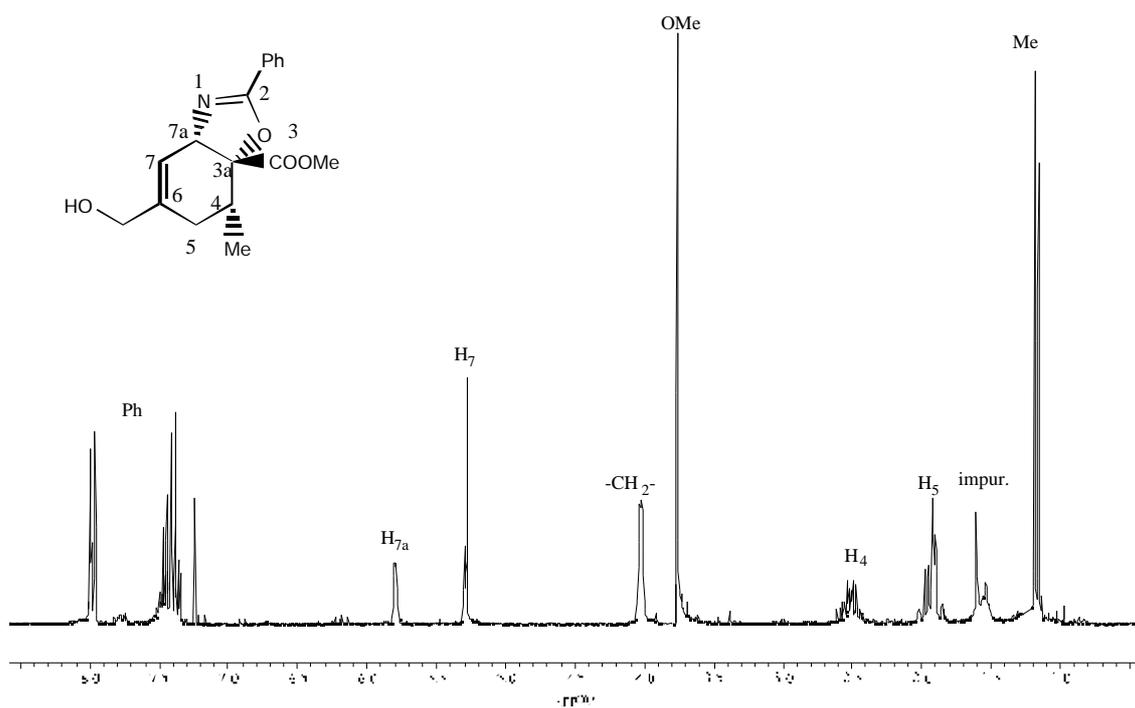
Espectro 16. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ de la molécula **41** en CDCl_3 .



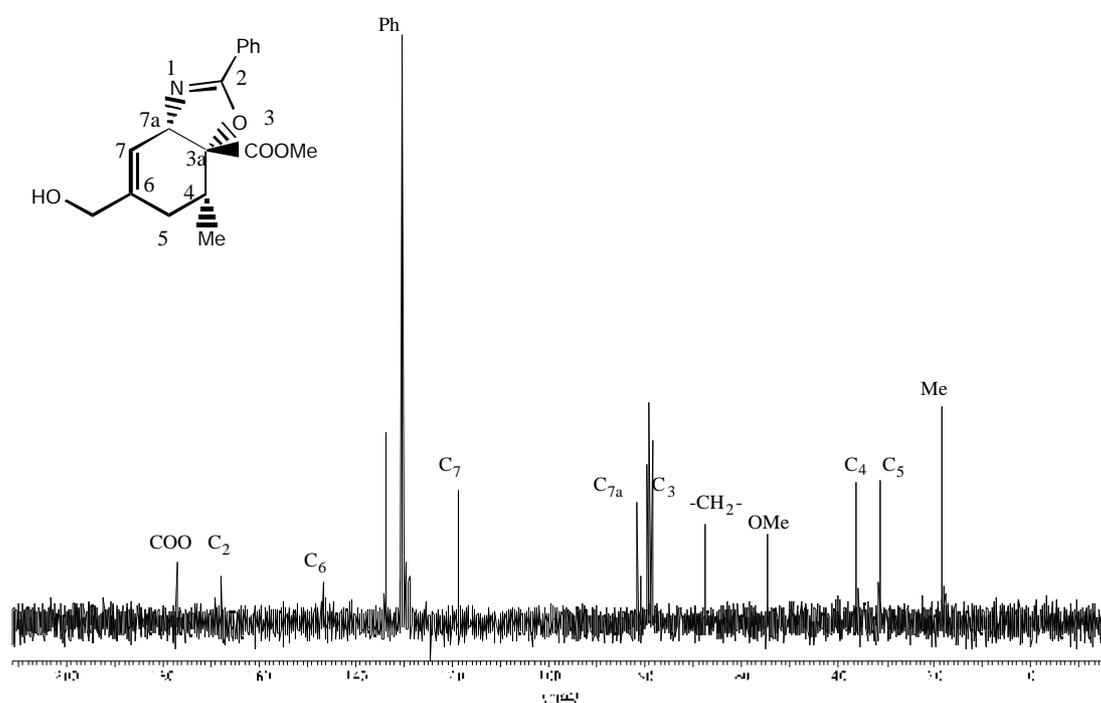
Espectro 17. Espectro de ^1H -RMN del ciclopropano **43** en CDCl_3 .



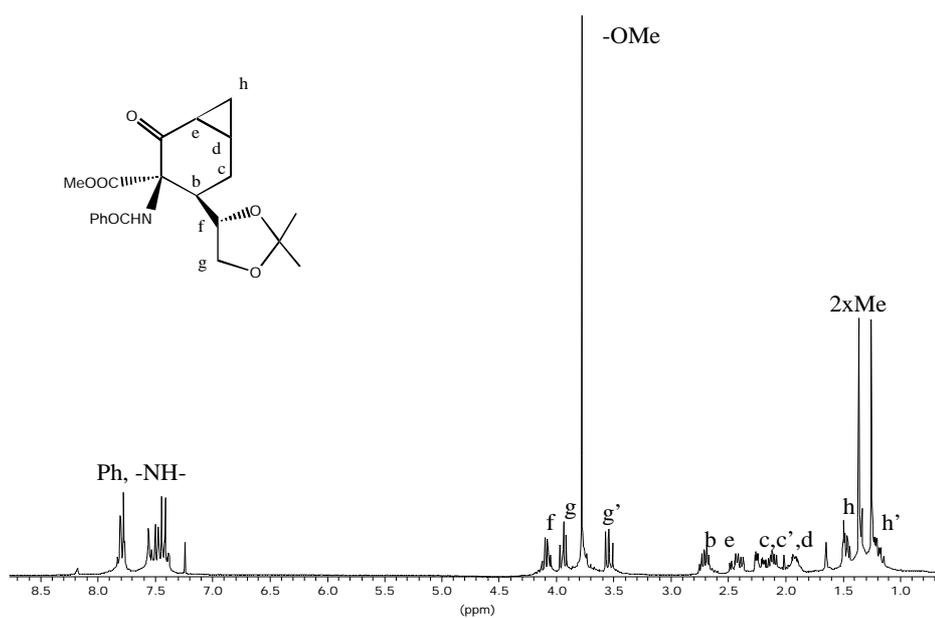
Espectro 18. Espectro de ^{13}C -RMN del ciclopropano **43** en CDCl_3 .



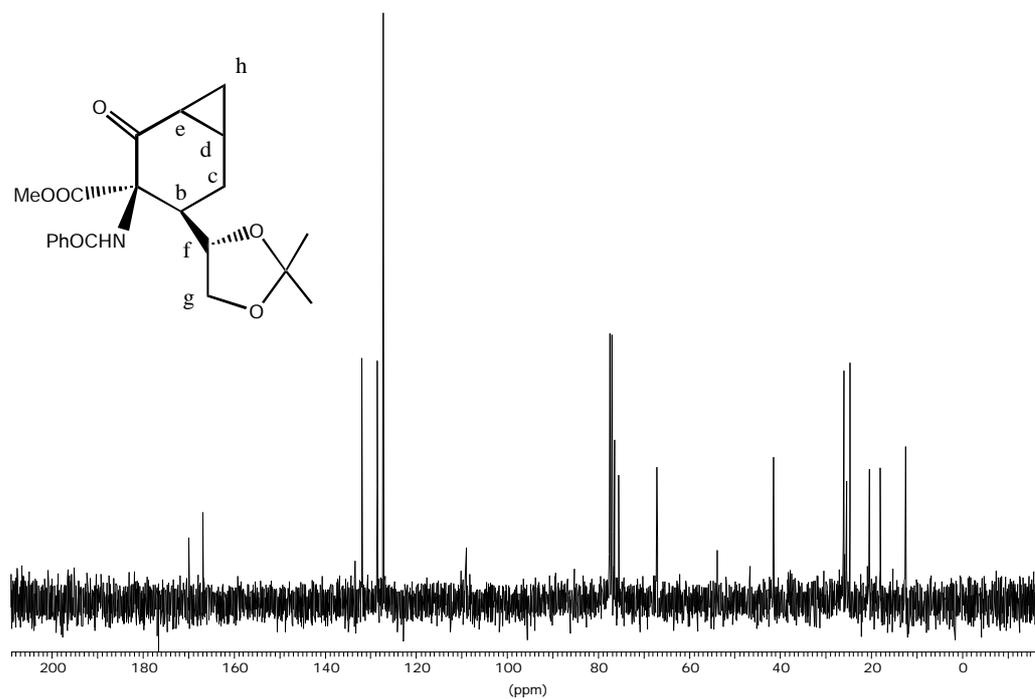
Espectro 19. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de la 2-oxazolina **45** en CDCl_3 .



Espectro 20. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ de la 2-oxazolina **45** en CDCl_3 .



Espectro 21. Espectro de ^1H -RMN de **47** en CDCl_3 .



Espectro 22. Espectro de ^{13}C -RMN de **47** en CDCl_3 .

C Datos cristalográficos.

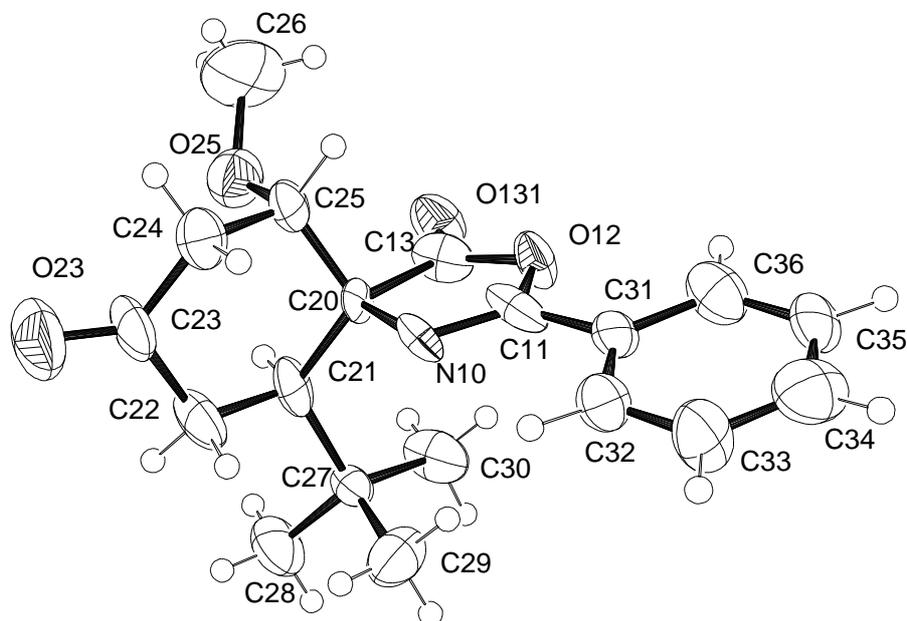

 Figura 38. Dibujo ORTEP numerado de **36b**.

 Tabla 21. Datos cristalinos y estructurales refinados para **36b**.

Fórmula empírica	$C_{12} H_{19} N O_6$	
Peso molecular	273.28	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71069 Å	
Sistema cristalino	Rómbico	
Grupo espacial	$P 2_1 2_1 2_1$	
Dimensiones de la celda elemental	$a = 7.561(3) \text{ \AA}$	$= 90^\circ$
	$b = 9.571(3) \text{ \AA}$	$= 90^\circ$
	$c = 19.425(10) \text{ \AA}$	$= 90^\circ$
Volumen	$1405.7(10) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.291 g/cm^3	
Coefficiente de absorción	0.104 mm^{-1}	
F(000)	584	
Tamaño del cristal	$0.58 \times 0.36 \times 0.25 \text{ mm}^3$	

Tabla 22. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **36b**. U(eq) está definida como una tercera parte del trazo del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
C(1)	387(4)	2204(3)	1403(1)	44(1)
C(2)	-1366(4)	2494(3)	1782(2)	58(1)
C(3)	-2923(4)	2366(3)	1315(2)	55(1)
C(4)	-2987(4)	1078(3)	873(2)	59(1)
C(5)	-1218(4)	747(3)	528(2)	51(1)
C(6)	259(4)	775(3)	1055(2)	44(1)
O(1)	-4097(3)	3226(3)	1305(1)	78(1)
N(1)	1961(3)	451(3)	685(1)	53(1)
O(3)	2773(3)	-575(3)	864(2)	86(1)
O(4)	2447(3)	1245(3)	235(1)	72(1)
O(2)	-1210(3)	-612(2)	235(1)	62(1)
C(7)	-2245(6)	-745(4)	-359(2)	91(1)
C(11)	1970(4)	2299(3)	1887(2)	54(1)
O(12)	1725(3)	1398(2)	2464(1)	58(1)
C(13)	2259(5)	2111(3)	3066(2)	60(1)
O(14)	1856(3)	3545(2)	2919(1)	62(1)
C(15)	2200(5)	3753(3)	2215(2)	62(1)
C(16)	4208(5)	1943(5)	3183(3)	105(2)
C(17)	1151(7)	1630(4)	3657(2)	97(1)

Tabla 23. Longitud de los enlaces [Å] y ángulos [°] para **36b**.

C(1)-C(11)	1.525(4)	O(1)-C(3)-C(4)	121.7(3)
C(1)-C(6)	1.528(4)	C(2)-C(3)-C(4)	116.1(3)
C(1)-C(2)	1.542(4)	C(3)-C(4)-C(5)	113.1(2)
C(2)-C(3)	1.492(4)	O(2)-C(5)-C(6)	106.5(2)
C(3)-O(1)	1.211(4)	O(2)-C(5)-C(4)	111.7(2)
C(3)-C(4)	1.502(4)	C(6)-C(5)-C(4)	110.1(2)
C(4)-C(5)	1.529(4)	N(1)-C(6)-C(5)	107.7(2)
C(5)-O(2)	1.420(4)	N(1)-C(6)-C(1)	110.0(2)
C(5)-C(6)	1.516(4)	C(5)-C(6)-C(1)	111.2(2)
C(6)-N(1)	1.506(4)	O(3)-N(1)-O(4)	124.1(3)
N(1)-O(3)	1.209(3)	O(3)-N(1)-C(6)	117.7(3)
N(1)-O(4)	1.215(3)	O(4)-N(1)-C(6)	118.2(3)
O(2)-C(7)	1.399(4)	C(7)-O(2)-C(5)	114.3(2)
C(11)-O(12)	1.427(4)	O(12)-C(11)-C(1)	110.3(2)
C(11)-C(15)	1.540(4)	O(12)-C(11)-C(15)	103.6(2)
O(12)-C(13)	1.413(4)	C(1)-C(11)-C(15)	113.4(3)
C(13)-O(14)	1.434(4)	C(13)-O(12)-C(11)	108.7(2)
C(13)-C(17)	1.493(5)	O(12)-C(13)-O(14)	103.7(2)
C(13)-C(16)	1.500(6)	O(12)-C(13)-C(17)	109.0(3)
O(14)-C(15)	1.406(4)	O(14)-C(13)-C(17)	109.2(3)
		O(12)-C(13)-C(16)	110.7(3)
C(11)-C(1)-C(6)	112.0(2)	O(14)-C(13)-C(16)	110.0(3)
C(11)-C(1)-C(2)	111.7(2)	C(17)-C(13)-C(16)	113.7(4)
C(6)-C(1)-C(2)	108.5(2)	C(15)-O(14)-C(13)	106.8(2)
C(3)-C(2)-C(1)	111.9(2)	O(14)-C(15)-C(11)	104.7(2)
O(1)-C(3)-C(2)	122.1(3)		

Tabla 24. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **36b**. El factor exponencial del desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2^2 [h^2 a^* 2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	41(2)	36(1)	55(2)	2(1)	3(1)	-3(1)
C(2)	53(2)	53(2)	68(2)	-4(2)	9(2)	3(2)
C(3)	37(2)	54(2)	74(2)	7(2)	9(2)	0(2)
C(4)	40(2)	59(2)	78(2)	2(2)	-3(2)	-1(1)
C(5)	49(2)	40(2)	63(2)	4(1)	-4(2)	-4(1)
C(6)	39(2)	38(1)	54(2)	3(1)	1(1)	-1(1)
O(1)	48(1)	73(2)	114(2)	-1(1)	9(1)	19(1)
N(1)	45(1)	50(1)	65(2)	-10(1)	-2(1)	-1(1)
O(3)	64(2)	61(1)	133(2)	0(2)	0(2)	22(1)
O(4)	57(1)	84(2)	74(1)	7(1)	18(1)	-3(1)
O(2)	63(1)	49(1)	74(1)	-11(1)	-15(1)	-2(1)
C(7)	100(3)	92(3)	81(2)	-23(2)	-21(2)	6(3)
C(11)	48(2)	49(2)	66(2)	-7(2)	4(2)	-6(1)
O(12)	70(1)	42(1)	63(1)	-7(1)	-11(1)	-3(1)
C(13)	71(2)	39(2)	70(2)	-11(2)	-6(2)	5(2)
O(14)	74(1)	41(1)	71(1)	-9(1)	7(1)	3(1)
C(15)	62(2)	50(2)	73(2)	-11(2)	1(2)	-12(2)
C(16)	82(3)	85(3)	146(4)	-16(3)	-51(3)	12(2)
C(17)	155(4)	62(2)	73(2)	-1(2)	13(3)	-13(3)

Tabla 25. Coordenadas calculadas para los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente de **36b**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	531	2913	1043	53
H(2A)	-1492	1839	2160	70
H(2B)	-1336	3429	1974	70
H(4A)	-3881	1202	521	71
H(4B)	-3336	289	1156	71
H(5)	-980	1440	168	61
H(6)	40	58	1405	52
H(7A)	-2179	-1689	-525	137
H(7B)	-1815	-119	-706	137
H(7C)	-3452	-520	-252	137
H(11)	3052	2039	1640	65
H(15A)	3393	4098	2146	74
H(15B)	1371	4416	2019	74
H(16A)	4544	2435	3594	157
H(16B)	4844	2316	2797	157
H(16C)	4483	969	3234	157
H(17A)	1503	2114	4067	145
H(17B)	1308	643	3720	145
H(17C)	-71	1823	3562	145

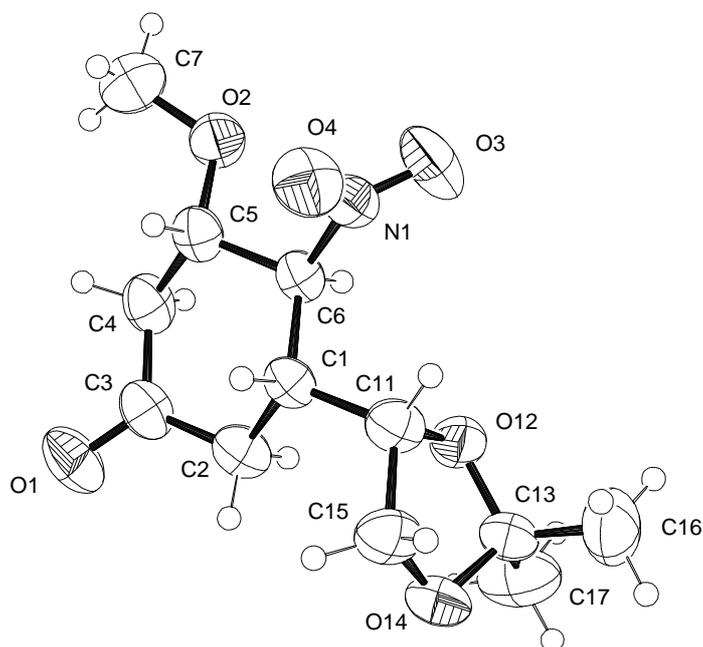


Figura 39. Dibujo ORTEP numerado de **41**.

Tabla 26. Datos cristalinos y estructurales refinados para **41**.

Fórmula empírica	C ₁₉ H ₂₃ N O ₄	
Peso molecular	329.38	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.71069 Å	
Cristalino	Monoclinico	
Grupo espacial	C1 C1	
Dimensiones de la delda elemental	a = 18.020(6) Å	= 90°
	b = 8.293(4) Å	= 116.60(4)°
	c = 12.844(6) Å	= 90°
Volumen	1716.2(13) Å ³	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.275 g/cm ³	
Coefficiente de absorción	0.089 mm ⁻¹	
F(000)	704	
Tamaño del cristal	0.18 x 0.14 x 0.14 mm ³	

Tabla 27. Coordenadas atómicas ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamientos isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **41**. $U(\text{eq})$ está definida como una tercera parte del trazo del tensor ortogonalizado U_{ij} .

	x	y	z	U(eq)
N(10)	1434(4)	1043(9)	6862(6)	40(2)
C(11)	1203(6)	696(10)	5804(8)	48(3)
O(12)	1668(3)	1379(8)	5299(4)	45(2)
C(13)	2292(6)	2287(12)	6146(8)	46(3)
O(131)	2788(4)	2954(9)	5964(5)	57(2)
C(20)	2207(5)	2004(11)	7280(6)	32(2)
C(21)	2172(5)	3565(12)	7901(7)	44(2)
C(22)	2170(7)	3120(12)	9067(7)	56(3)
C(23)	2797(7)	1811(12)	9821(8)	58(3)
O(23)	3075(6)	1855(10)	10837(6)	93(3)
C(24)	2850(6)	420(12)	9127(7)	55(3)
C(25)	2952(6)	979(10)	8034(7)	41(2)
O(25)	3676(4)	1926(8)	8430(5)	61(2)
C(26)	4319(7)	1196(19)	8256(12)	103(5)
C(27)	1433(5)	4792(10)	7217(6)	33(2)
C(28)	1600(7)	6330(12)	7950(9)	65(3)
C(29)	579(6)	4189(14)	6968(8)	63(3)
C(30)	1427(8)	5313(13)	6063(9)	68(3)
C(31)	438(5)	-137(12)	5017(8)	42(2)
C(32)	-103(6)	-619(11)	5451(7)	47(2)
C(33)	-840(6)	-1358(13)	4720(8)	63(3)
C(34)	-1001(7)	-1676(13)	3579(10)	71(3)
C(35)	-467(6)	-1208(12)	3147(8)	54(3)
C(36)	275(7)	-465(12)	3878(8)	57(3)

Tabla 28. Longitud de los enlaces [Å] y ángulos [°] para **41**.

N(10)-C(11)	1.263(10)	O(12)-C(13)-C(20)	105.6(7)
N(10)-C(20)	1.481(11)	N(10)-C(20)-C(25)	110.5(7)
C(11)-O(12)	1.389(10)	N(10)-C(20)-C(21)	113.1(6)
C(11)-C(31)	1.467(12)	C(25)-C(20)-C(21)	111.8(6)
O(12)-C(13)	1.385(11)	N(10)-C(20)-C(13)	102.3(6)
C(13)-O(131)	1.162(9)	C(25)-C(20)-C(13)	104.7(6)
C(13)-C(20)	1.549(11)	C(21)-C(20)-C(13)	113.8(7)
C(20)-C(25)	1.517(12)	C(20)-C(21)-C(22)	108.7(7)
C(20)-C(21)	1.536(11)	C(20)-C(21)-C(27)	118.1(6)
C(21)-C(22)	1.545(11)	C(22)-C(21)-C(27)	108.8(7)
C(21)-C(27)	1.592(12)	C(21)-C(22)-C(23)	117.0(8)
C(22)-C(23)	1.554(13)	O(23)-C(23)-C(24)	125.6(10)
C(23)-O(23)	1.170(9)	O(23)-C(23)-C(22)	120.1(9)
C(23)-C(24)	1.487(12)	C(24)-C(23)-C(22)	113.1(8)
C(24)-C(25)	1.565(12)	C(23)-C(24)-C(25)	111.9(8)
C(25)-O(25)	1.408(10)	O(25)-C(25)-C(20)	109.3(7)
O(25)-C(26)	1.411(13)	O(25)-C(25)-C(24)	107.6(6)
C(27)-C(29)	1.510(11)	C(20)-C(25)-C(24)	108.2(7)
C(27)-C(28)	1.533(12)	C(25)-O(25)-C(26)	113.4(8)
C(27)-C(30)	1.540(11)	C(29)-C(27)-C(28)	107.9(8)
C(31)-C(32)	1.380(12)	C(29)-C(27)-C(30)	108.8(8)
C(31)-C(36)	1.384(12)	C(28)-C(27)-C(30)	105.8(8)
C(32)-C(33)	1.381(11)	C(29)-C(27)-C(21)	115.3(8)
C(33)-C(34)	1.386(13)	C(28)-C(27)-C(21)	107.9(7)
C(34)-C(35)	1.364(13)	C(30)-C(27)-C(21)	110.7(7)
C(35)-C(36)	1.387(13)	C(32)-C(31)-C(36)	121.1(9)
		C(32)-C(31)-C(11)	118.2(8)
C(11)-N(10)-C(20)	108.5(7)	C(36)-C(31)-C(11)	120.7(8)
N(10)-C(11)-O(12)	115.6(8)	C(31)-C(32)-C(33)	119.5(8)
N(10)-C(11)-C(31)	127.2(8)	C(32)-C(33)-C(34)	119.0(9)
O(12)-C(11)-C(31)	116.6(7)	C(35)-C(34)-C(33)	121.6(10)
C(13)-O(12)-C(11)	107.6(6)	C(34)-C(35)-C(36)	119.5(9)
O(131)-C(13)-O(12)	121.9(8)	C(31)-C(36)-C(35)	119.1(9)
O(131)-C(13)-C(20)	132.1(9)		

Tabla 29. Parámetros de desplazamiento anisotrópico ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) para **41**. El factor exponencial del desplazamiento anisotrópico toma la forma: $-2^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$.

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
N(10)	56(5)	38(5)	35(4)	-15(4)	28(4)	-1(4)
C(11)	86(9)	29(5)	49(6)	2(5)	50(6)	12(5)
O(12)	48(4)	63(4)	33(3)	-18(3)	27(3)	-20(4)
C(13)	65(7)	38(6)	57(7)	16(5)	46(6)	3(5)
O(131)	66(4)	65(4)	56(4)	-10(4)	42(4)	-10(4)
C(20)	19(4)	41(5)	27(5)	-21(5)	3(4)	-13(5)
C(21)	53(6)	44(6)	33(5)	-21(4)	17(5)	-24(5)
C(22)	92(8)	53(6)	39(5)	0(5)	43(6)	5(6)
C(23)	101(8)	52(7)	26(6)	6(5)	33(6)	12(6)
O(23)	146(8)	85(6)	40(5)	9(4)	34(5)	26(6)
C(24)	52(6)	54(7)	47(6)	-18(5)	12(5)	-9(5)
C(25)	45(5)	40(5)	31(5)	-14(4)	12(4)	-6(5)
O(25)	58(4)	60(5)	58(4)	-2(4)	19(4)	-1(4)
C(26)	42(7)	121(11)	146(13)	-36(10)	42(8)	-23(8)
C(27)	44(5)	28(5)	31(4)	0(4)	20(4)	4(4)
C(28)	92(8)	47(6)	55(6)	-14(6)	31(6)	5(6)
C(29)	48(6)	59(7)	67(7)	-1(6)	11(6)	2(6)
C(30)	108(10)	64(8)	56(6)	36(6)	57(6)	37(7)
C(31)	34(5)	40(5)	48(5)	-22(5)	14(4)	-6(4)
C(32)	52(7)	55(7)	38(5)	3(5)	23(5)	2(5)
C(33)	55(7)	74(8)	64(7)	-23(6)	31(6)	-30(6)
C(34)	68(8)	50(8)	94(9)	-12(6)	35(7)	-2(6)
C(35)	50(7)	49(6)	58(6)	-30(6)	20(6)	-15(6)
C(36)	79(9)	52(7)	51(6)	1(6)	38(6)	-1(6)

Tabla 30. Coordenadas calculadas para los átomos de hidrógeno ($\times 10^4$) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente para **41**.

	x	y	z	U(eq)
H(21)	2690	4148	8092	53
H(22A)	1616	2756	8901	67
H(22B)	2277	4094	9531	67
H(24A)	2351	-227	8876	65
H(24B)	3319	-250	9614	65
H(25)	2994	44	7596	49
H(26A)	4792	1900	8536	155
H(26B)	4131	998	7440	155
H(26C)	4471	193	8673	155
H(28A)	2135	6754	8102	98
H(28B)	1590	6083	8674	98
H(28C)	1180	7116	7533	98
H(29A)	458	3226	6507	95
H(29B)	174	5000	6551	95
H(29C)	561	3958	7689	95
H(30A)	1326	4390	5566	102
H(30B)	1955	5776	6218	102
H(30C)	998	6097	5684	102
H(32)	29	-447	6230	56
H(33)	-1224	-1638	4989	75
H(34)	-1484	-2221	3096	86
H(35)	-599	-1386	2368	64
H(36)	658	-191	3606	69