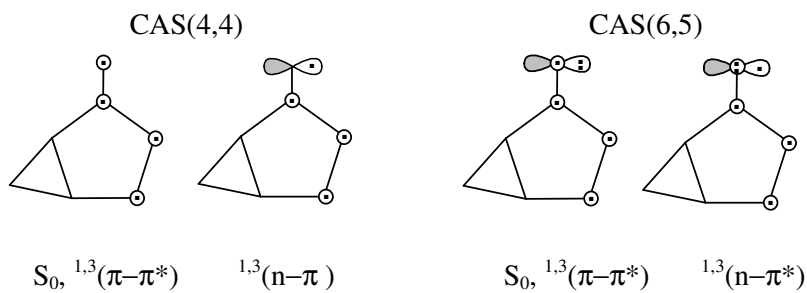


Capítulo 4

Anexos

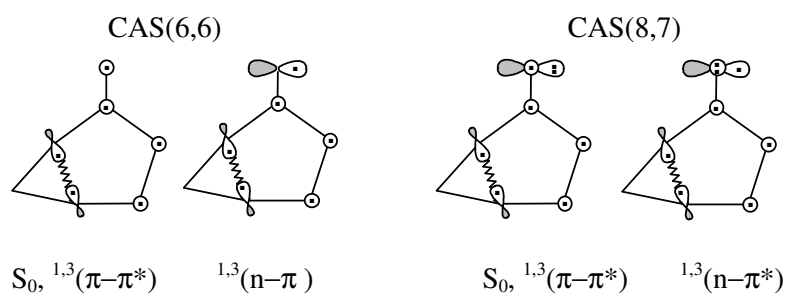
Anexo 4.1

Espacio activo mínimo necesario para describir los estados excitados singletes y tripletes en la molécula de biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona.



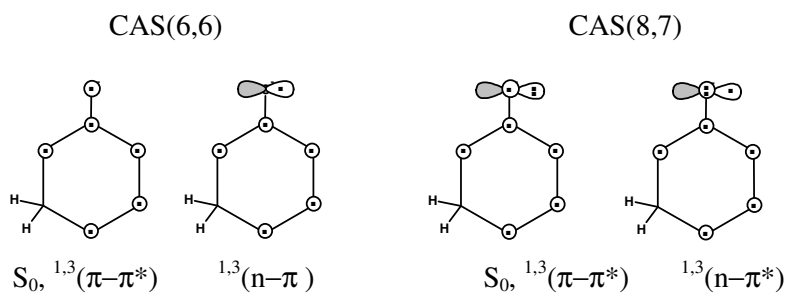
Anexo 4.2

Espacio activo mínimo necesario para describir los estados excitados singletes y tripletes en la estructura TS1.



Anexo 4.3

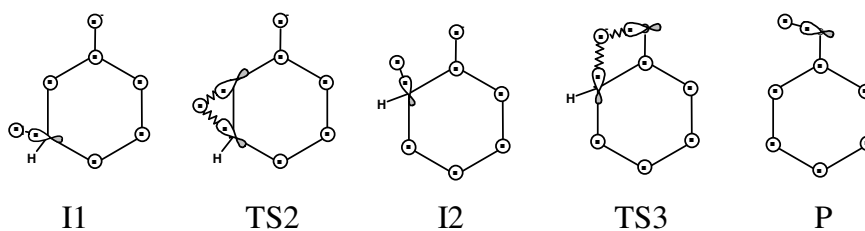
Espacio activo mínimo necesario para describir los estados excitados singletes y tripletes en la estructura I1.



Anexo 4.4

Espacio activo utilizado para describir los estados S_0 y T_1 en la etapa de transposición de I1 \rightarrow P.

CASSCF(8,8)



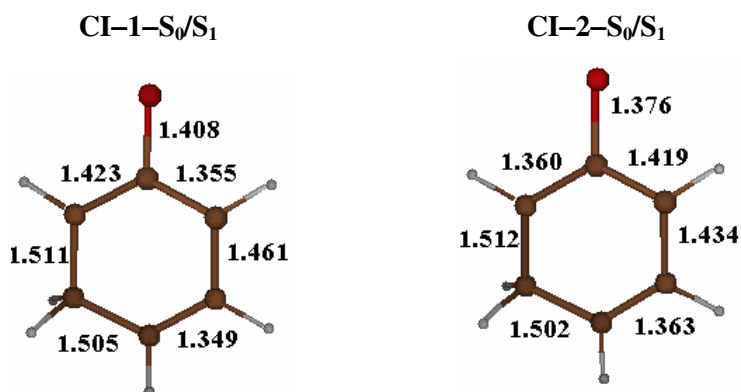
Anexo 4.5

Diferencias de energías verticales (kcal/mol) calculadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) desde las geometrías optimizadas en las superficies de energía potencial de los estados excitados singletes y tripletes de menor energía en la etapa de reacción $R \rightarrow TS1 \rightarrow I1$. Energías relativas al estado fundamental del reactivo.

Estructura R		Estructura TS1		Estructura I1	
Estado optimizado		Estado optimizado		Estado optimizado	
	S_0		S_0		S_0
T_1	89.8	T_1	36.9	T_1	24.7
T_2	90.9	T_2	88.6	T_2	64.0
S_1	96.0	S_1	89.0	S_1	91.2
	T_1		T_1		T_1
S_0	30.9	S_0	44.1	S_0	25.9
T_2	98.7	T_2	109.7	T_2	57.5
S_1	98.3	S_1	107.6	S_1	59.2
	T_2		T_2		T_2
S_0	16.4	S_0	50.5	S_0	42.9
T_1	78.4	T_1	81.0	T_1	31.5
S_1	74.6	S_1	91.2	S_1	48.4
	S_1		S_1		S_1
S_0	31.2	S_0	50.8	S_0	42.5
T_1	89.2	T_1	84.6	T_1	31.5
T_2	83.2	T_2	93.5	T_2	45.8

Anexo 4.6

Geometrías de las intersecciones cónicas entre los estados S_0 y S_1 optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d). Todas las distancias están expresadas en Å.



Energías (kcal/mol) calculadas a diferentes niveles de teoría para las intersecciones cónicas entre las superficies de energía potencial de los estados S_0 y S_1 en la región del primer intermedio de reacción. Energías relativas al estado fundamental del reactivo.

Estructura	Estado	CASSCF(8,7) 6-31G(d)	CASSCF(8,7) cc-PVDZ	CASPT2 cc-pVDZ
CI-1- S_0/S_1	S_0	61.2	56.1	61.3
	S_1	61.3	56.2	68.7
CI-2- S_0/S_1	S_0	48.3	42.2	55.6
	S_1	48.4	42.4	52.1

Anexo 4.7

Diferencias de energías verticales (kcal/mol) calculadas a nivel CASSCF(8,8)/6-31G(d) desde las geometrías optimizadas en las superficies de energía potencial de los estados S_0 y T_1 en la etapa de reacción $I1 \rightarrow TS2 \rightarrow I2 \rightarrow TS3 \rightarrow P$. Energías relativas al estado fundamental del reactivo.

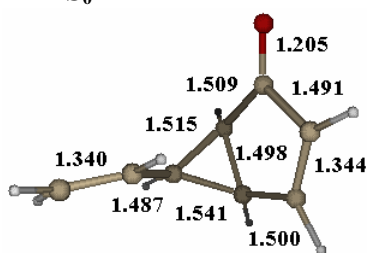
Estado optimizado	Estructura I1	Estructura TS2	Estructura I2	Estructura TS3	Estructura P
S_0					
T_1	0.04	47.2	22.7	102.6	37.3

Estado optimizado	Estructura I1	Estructura TS2	Estructura I2	Estructura TS3	Estructura P
T_1					
S_0	1.3	23.3	-29.8	41.1	-40.7

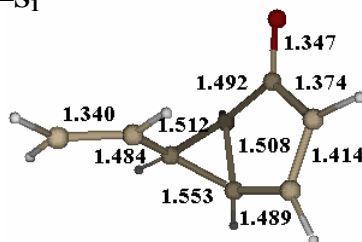
Anexo 4.8

Geometrías del estado fundamental y los diferentes estados excitados en la zona del reactivo optimizados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

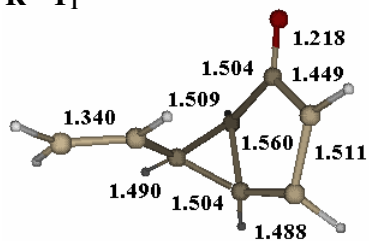
R-S₀



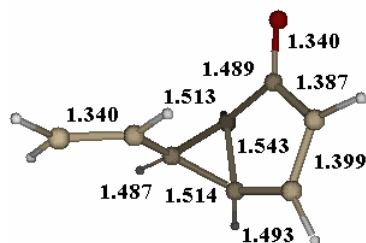
R-S₁



R-T₁



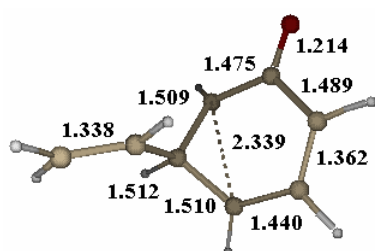
R-T₂



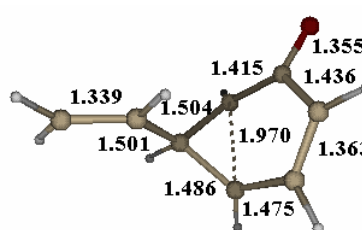
Anexo 4.9

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para el estado fundamental y los diferentes estados excitados optimizados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

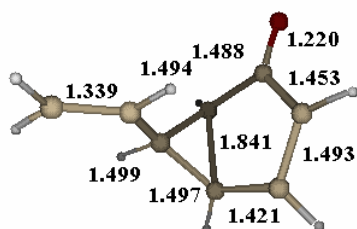
TS_{int}-S₀



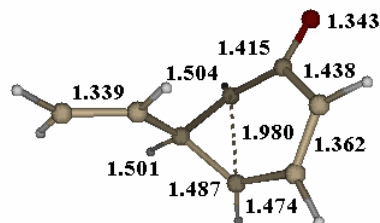
TS_{int}-S₁



TS_{int}-T₁



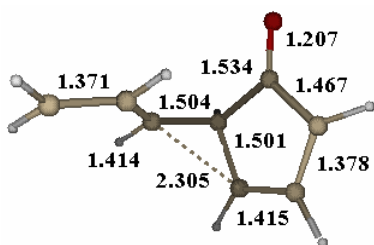
TS_{int}-T₂



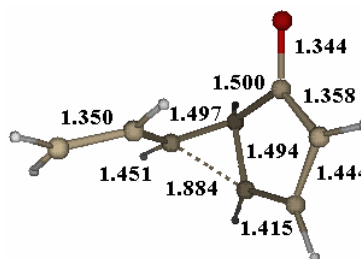
Anexo 4.10

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para el estado fundamental y los diferentes estados excitados optimizados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

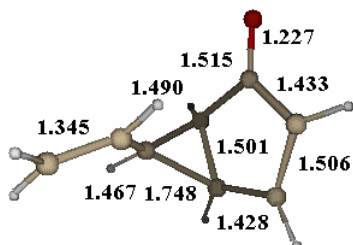
TS_{ext}-S₀



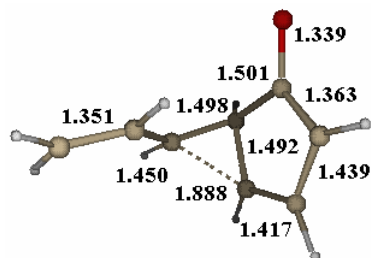
TS_{ext}-S₁



TS_{ext}-T₁

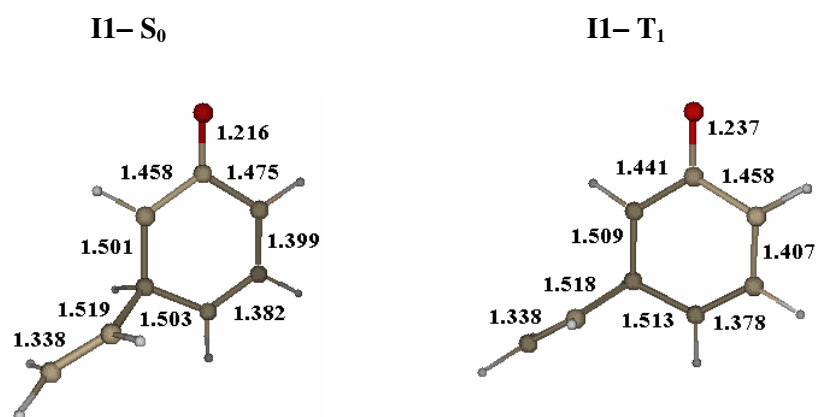


TS_{ext}-T₂



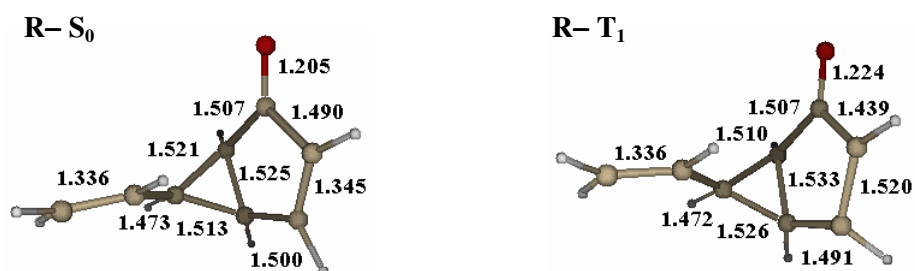
Anexo 4.11

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel CASSCF(10,9)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



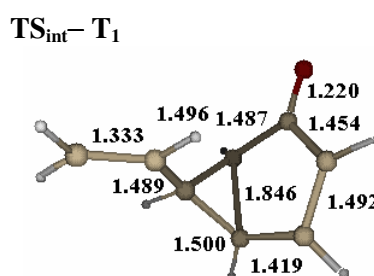
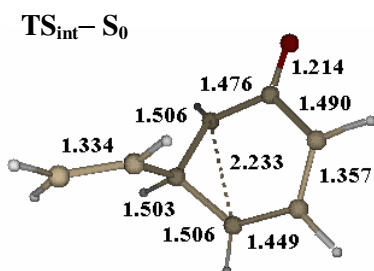
Anexo 4.12

Geometrías de los estados S_0 y T_1 en la zona del reactivo optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



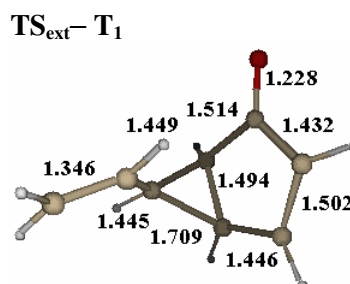
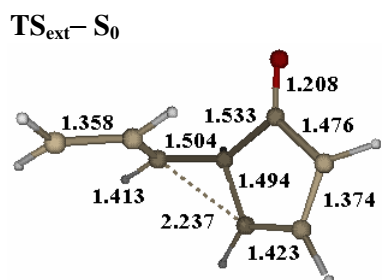
Anexo 4.13

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



Anexo 4.14

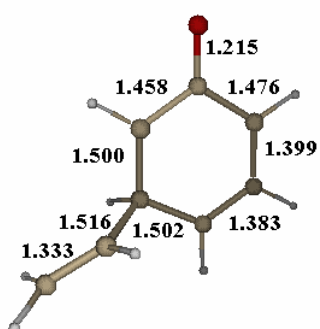
Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



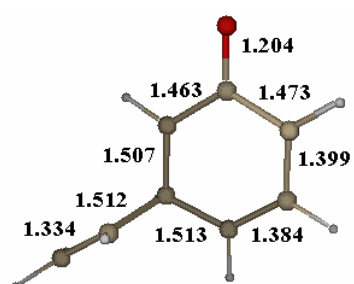
Anexo 4.15

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6-vinil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

II- S_0

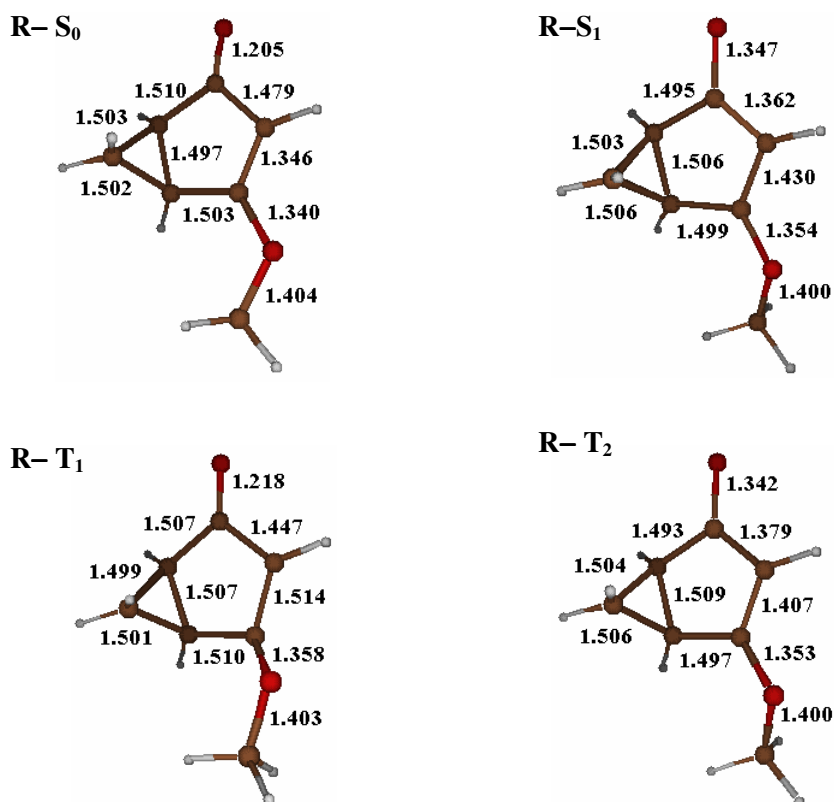


II- T_1



Anexo 4.16

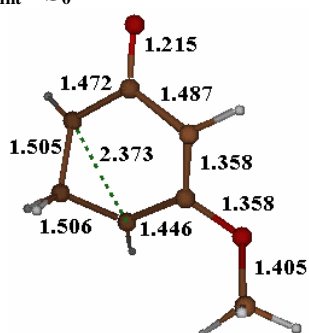
Geometrías del estado fundamental y los diferentes estados excitados en la zona del reactivo optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



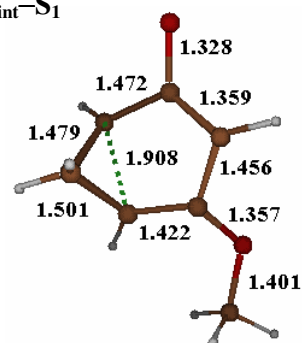
Anexo 4.17

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para el estado fundamental y los diferentes estados excitados optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxibiciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

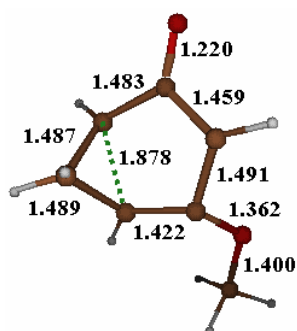
TS_{int}-S₀



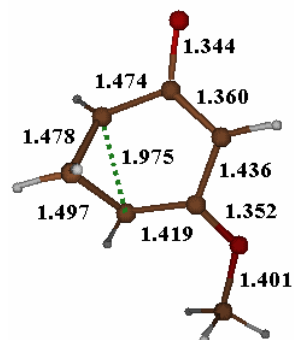
TS_{int}-S₁



TS_{int}-T₁



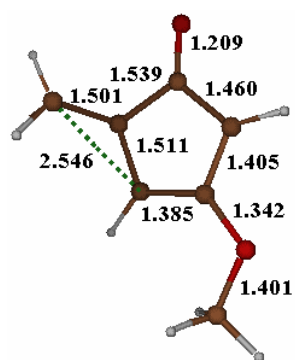
TS_{int}-T₂



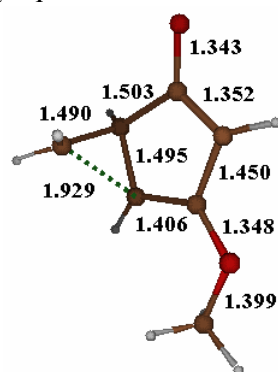
Anexo 4.18

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para el estado fundamental y los diferentes estados excitados optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxibiciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

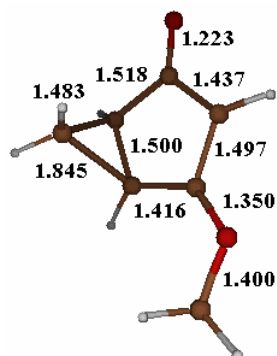
$TS_{ext}-S_0$



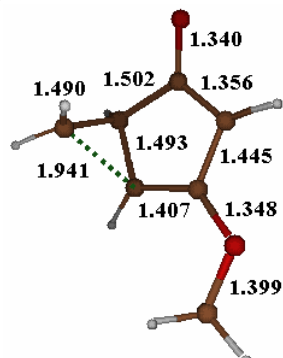
$TS_{ext}-S_1$



$TS_{ext}-T_1$



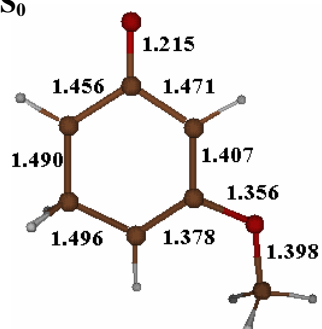
$TS_{ext}-T_2$



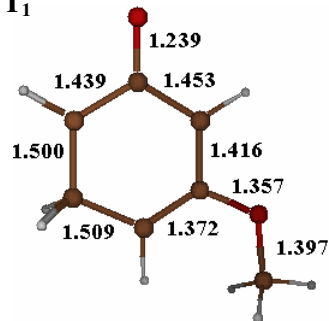
Anexo 4.19

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

II- S_0



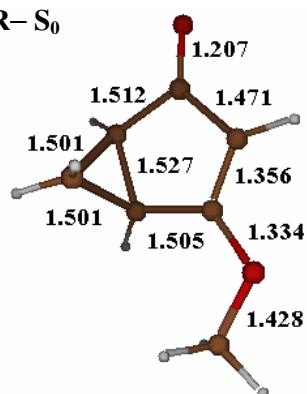
II- T_1



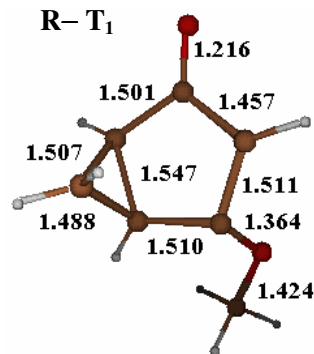
Anexo 4.20

Geometrías de los estados S_0 y T_1 en la zona del reactivo optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

R- S_0



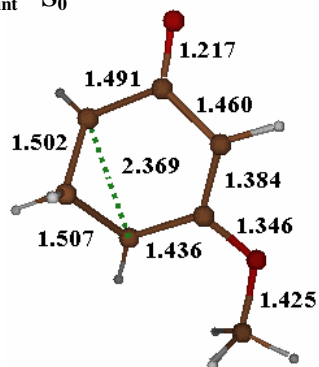
R- T_1



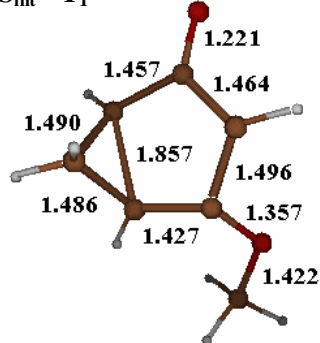
Anexo 4.21

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

$TS_{int}-S_0$



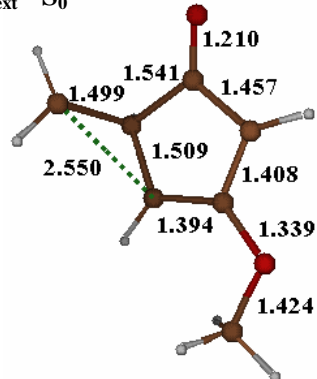
$TS_{int}-T_1$



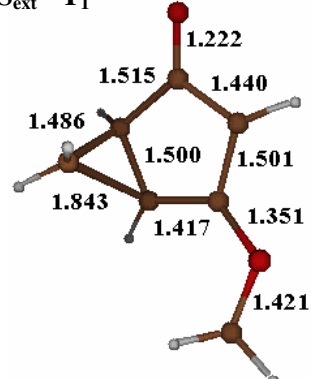
Anexo 4.22

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

$TS_{ext}-S_0$



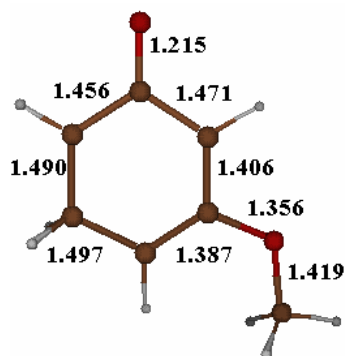
$TS_{ext}-T_1$



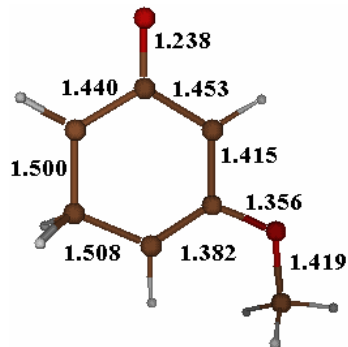
Anexo 4.23

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 4-metoxi-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

II- S_0



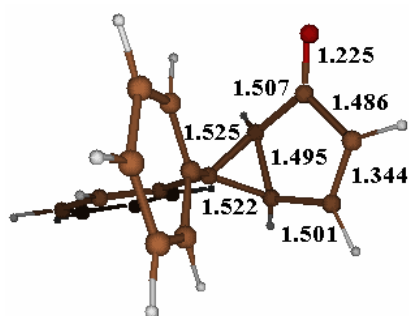
II- T_1



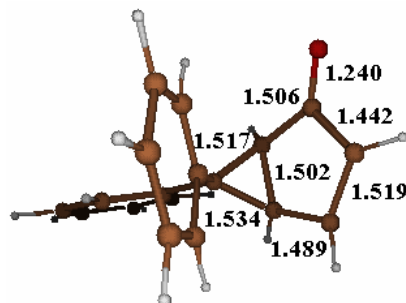
Anexo 4.24

Geometrías de los estados S_0 y T_1 en la zona del reactivo optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.

R- S_0

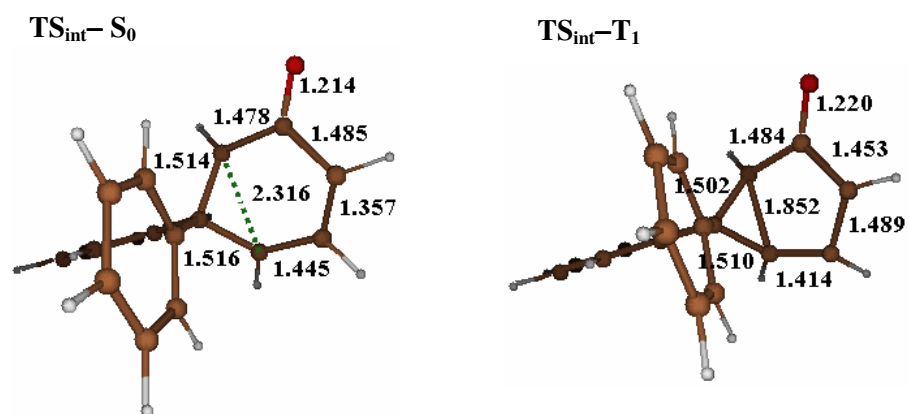


R- T_1



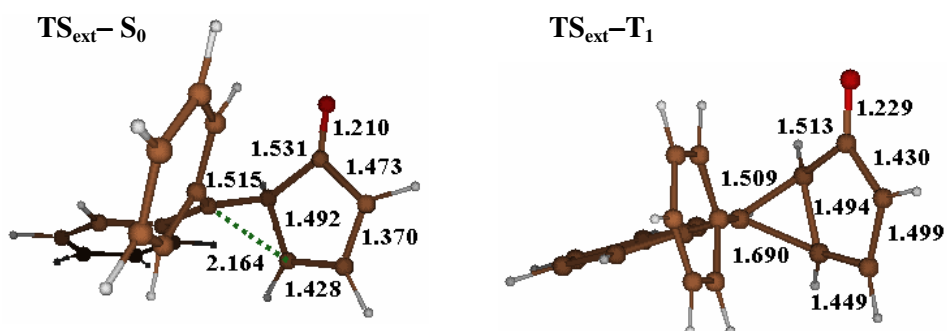
Anexo 4.25

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura interna del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



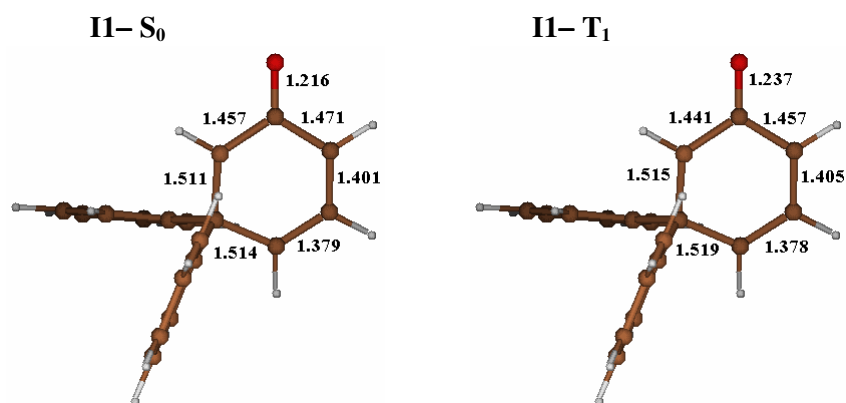
Anexo 4.26

Geometrías del estado de transición correspondiente a la ruptura externa del anillo de ciclopropano para los estados S_0 y T_1 optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



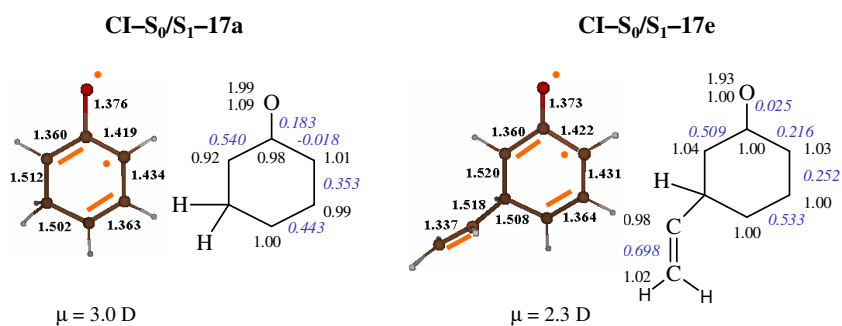
Anexo 4.27

Geometrías de los estados S_0 y T_1 correspondientes al intermedio de reacción tras la ruptura interna del anillo de ciclopropano optimizados a nivel (CASSCF(8,7):B3LYP)/6-31G(d) en la molécula de 6,6-difenil-biciclo[3.1.0]-3-hexen-2-ona. Todas las distancias están expresadas en Å.



Anexo 4.28

Geometrías, estructuras electrónicas (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctronica (en negro) y momentos dipolares de las intersecciones cónicas entre los estados S_0 y S_1 obtenidas para los compuestos 17a y 17e en fase gas. Todas las distancias están expresadas en Å.



Anexo 4.29

Geometría, estructura electrónica (en naranja), valores de la matriz de densidad de intercambio de segundo orden (en cursiva, azul) y de la matriz de densidad monoeléctrica (en negro) y momento dipolar del intermedio localizado en la superficie S_1 para el compuesto 17a en disolución. Todas las distancias están expresadas en Å.

