

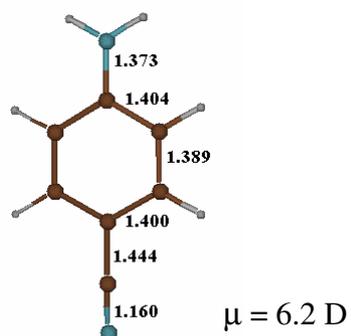
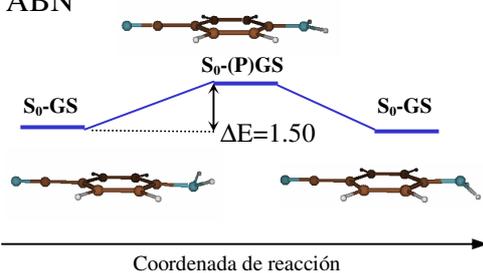
Capítulo 5

Anexos

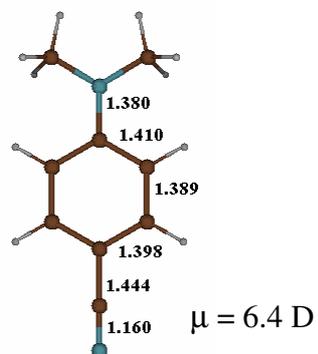
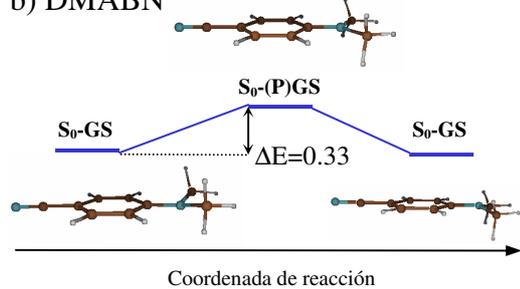
Anexo 5.1

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 0° de rotación) que conectan dos mínimos equivalentes en el estado fundamental. Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.

a) ABN



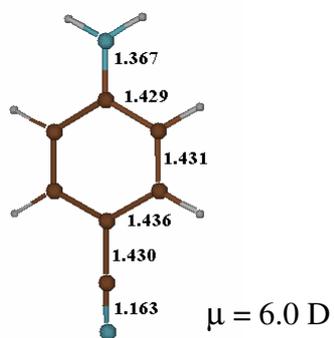
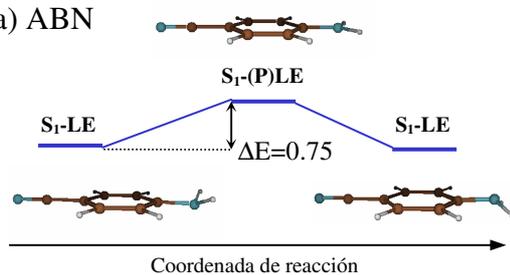
b) DMABN



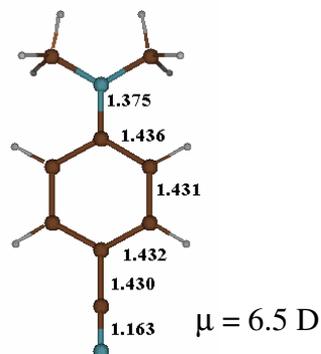
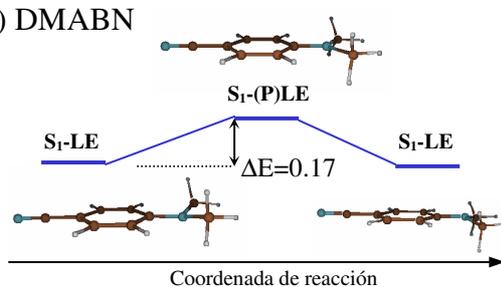
Anexo 5.2

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 0° de rotación) que conectan dos mínimos LE equivalentes en la superficie S_1 . Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.

a) ABN

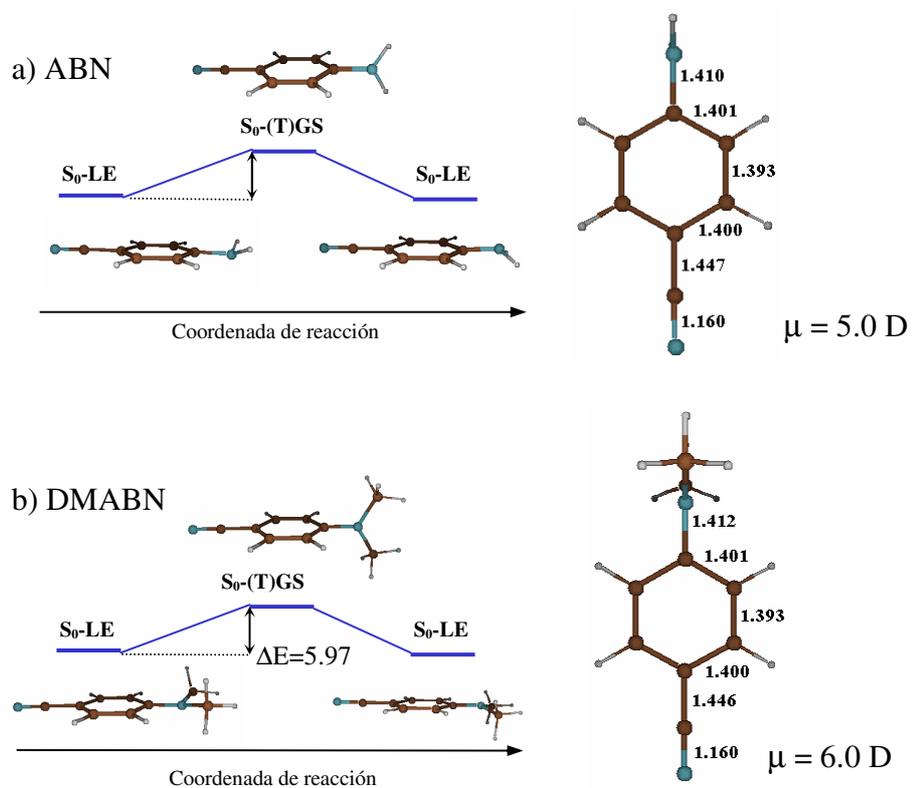


b) DMABN



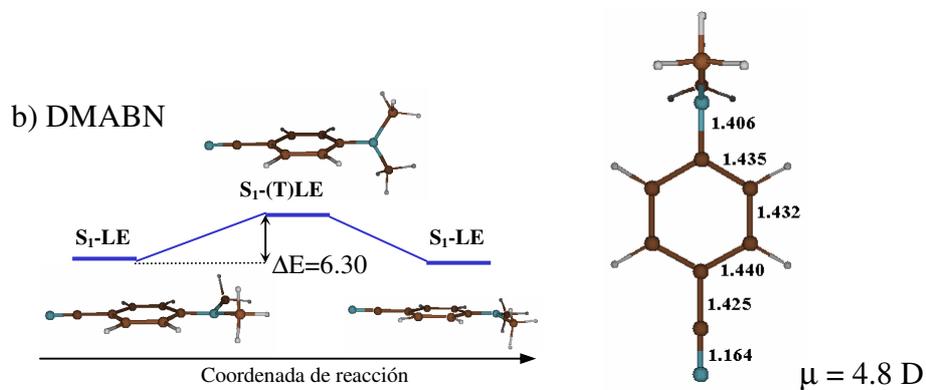
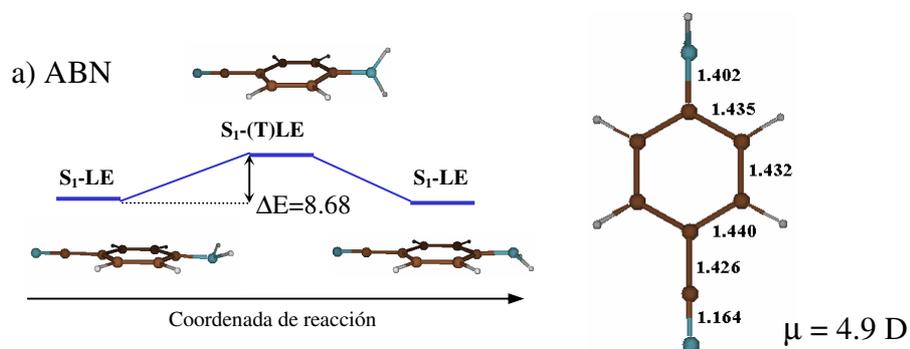
Anexo 5.3

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 90° de rotación) que conectan dos mínimos equivalentes en el estado fundamental. Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



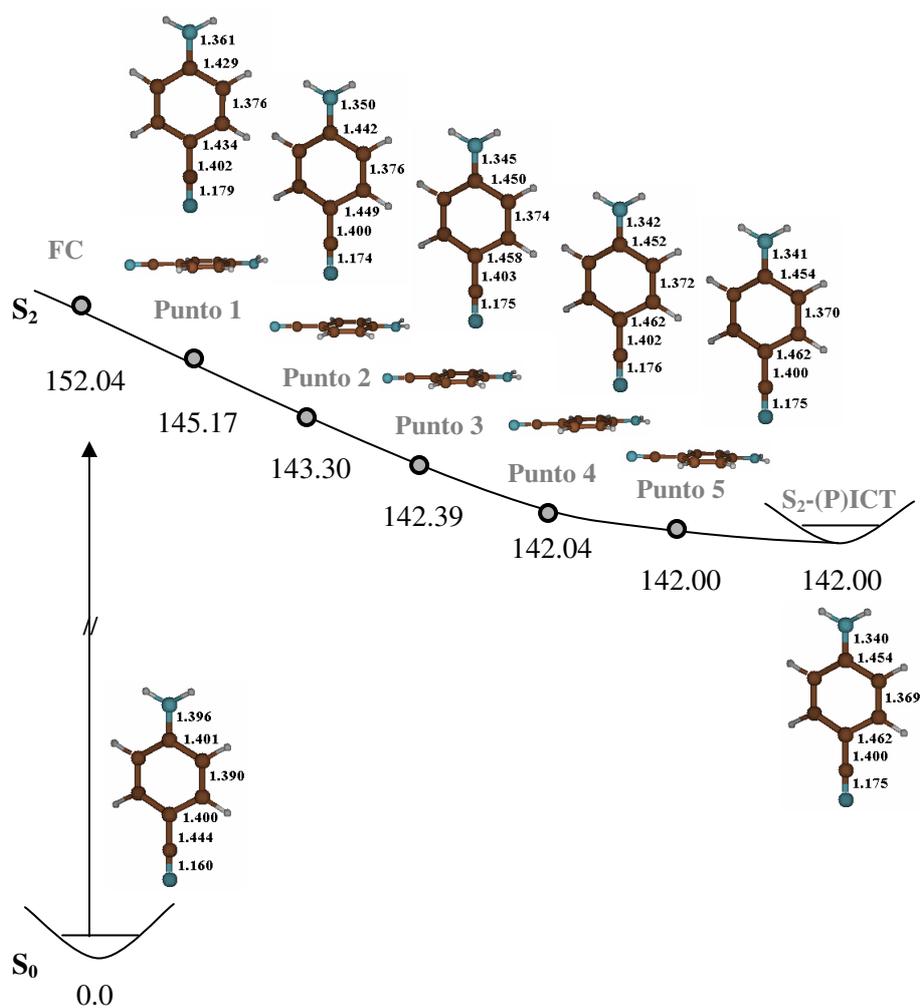
Anexo 5.4

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 90° de rotación) que conectan dos mínimos LE equivalentes en la superficie S_1 . Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



Anexo 5.5

Coordenada de Reacción Intrínseca (IRC) desde la región de Franck-Condon en la superficie S_2 . Todas las energías están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



Anexo 5.6

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y energías vibracionales del punto zero (ZPVE, kcal/mol) en la molécula de ABN a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d).

Geometría	ΔE	ZPVE ^a
S ₀ -GS	0.0	78.0
S ₁ -LE	106.4	75.5
S ₁ -(T)ICT	131.7	79.2
S ₁ -(R)ICT	144.2	83.4
S ₂ -(P)ICT	141.4	82.0
S ₁ -TS LE-TICT	139.9	77.6
S ₁ -TS LE-CI	127.1	74.5

^aValores obtenidos del cálculo de frecuencias.

Anexo 5.7

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en la molécula de ABN a nivel de cálculo CASSCF y CASPT2.

Geometría	Superficie	ΔE CASSCF ^a		ΔE CASPT2 ^b		ΔE CASPT2 ^c	
	S₀	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
S ₀ -FC	S ₁	110,2	114,1	101,9	100,3	102,6	100,3
	S ₂	154,8	156,0	118,1	117,1	118,8	117,1
S ₁ -LE	S ₀	4,4	4,7	3,4	3,4	3,2	
	S₁	105,4	109,4	97,1	95,6	97,9	95,6
	S ₂	151,9	153,1	116,9	115,5	118,5	115,5
S ₁ -(T)ICT	S ₀	37,2	32,9	33,5	32,9	34,2	
	S₁	132,5	138,7	119,0	111,3	105,0	104,4
	S ₂	161,2	157,7	119,5	122,0	134,9	128,9
S ₂ -(P)ICT	S ₀	10,1	10,3	6,7	6,8	6,1	
	S ₁	113,8	117,3	101,1	99,7	101,9	99,7
	S₂	144,2	145,8	110,5	110,1	112,6	110,1
S ₁ -TS	S ₀	52,6	50,3	47,9	48,1	46,4	
	S₁	137,2	142,9	109,9	111,9	107,8	100,7
LE-TICT	S ₂	154,1	152,1	125,2	118,7	131,0	129,9
CI S ₁ /S ₂	S ₀	47,5	46,4	39,3	40,7	35,5	
	S₁	129,8	133,4	105,0	104,7	110,2	103,7
	S₂	132,3	133,6	118,2	117,7	118,9	116,8
CI S ₀ /S ₁	S ₀	104,6	110,9	83,5	85,1	84,2	75,8
	S₁	114,3	110,9	96,6	91,8	97,4	101,1
	S ₂	148,8		135,5		136,2	

^aResultados CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris. Cálculos realizados con el paquete de programas MOLCAS.

^bResultados *single-states* CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris.

^cResultados *multi-states* CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris.

Anexo 5.8

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras en la molécula de DMABN a nivel de cálculo CASSCF y CASPT2.

Geometría	Superficie	ΔE CASSCF ^a		ΔE CASPT2 ^b		ΔE CASPT2 ^c	
	S₀	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
S ₀ -FC	S ₁	109,9	115,2	99,1	95,7	99,9	95,71
	S ₂	145,3	145,9	106,3	104,7	107,8	104,75
	S ₀	4,2	4,5	3,2	3,2	3,0	
S ₁ -LE	S₁	105,4	110,5	94,6	91,5	95,4	91,45
	S ₂	143,2	144,1	105,4	103,7	107,1	103,72
	S ₀	28,7	24,8	28,7	27,8	29,4	
S ₁ -(T)ICT	S₁	127,6	126,0	100,5	89,4	78,1	87,22
	S ₂	137,1	142,8	104,2	121,4	128,0	123,57
	S ₀	4,3	4,5	2,5	2,6	2,1	
S ₂ -(P)ICT	S₁	109,3	114,2	96,9	93,7	97,7	93,7
	S ₂	138,6	139,7	99,9	98,6	100,7	98,6
	S ₀	63,6	61,5	58,7	59,3	53,4	
S ₁ -TS	S₁	135,6	133,8	100,1	94,8	92,3	92,7
LE-TICT	S ₂	143,1	149,7	120,2	125,8	135,5	128,0
CI S ₁ /S ₂	S ₀	56,2	55,3	30,3	59,3	28,3	
	S₁	142,7	144,8	98,9	97,6	102,3	97,6
	S₂	144,2	148,2	111,6	109,8	112,4	109,8
CI S ₀ /S ₁	S ₀	120,7	122,23	80,9	79,92	81,6	79,9
	S₁	126,3	128,48	92,2	90,43	93,0	90,4
	S ₂	169,8		134,4		135,2	

^aResultados CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris. Cálculos realizados con el paquete de programas MOLCAS.

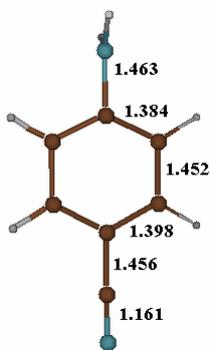
^bResultados *single-states* CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris.

^cResultados *multi-states* CASPT2 realizados con la función de onda de referencia CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂ (o S₀/S₁ en el caso de la intersección cónica S₀/S₁). Los resultados promediando sobre todos los estados se muestran en gris.

Anexo 5.9

Geometrías, energías y momentos dipolares de los mínimos (T)ICT quinoidal y anti-quinoidal localizados en las superficies S_1 y S_2 . Las distancias de enlace están expresadas en Å.

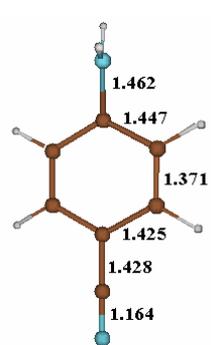
**S_2 -(T)ICT
anti-quinoidal**



$E = -377.37603$

$\mu = 13.4 \text{ D}$

**S_1 -(T)ICT
quinoidal**



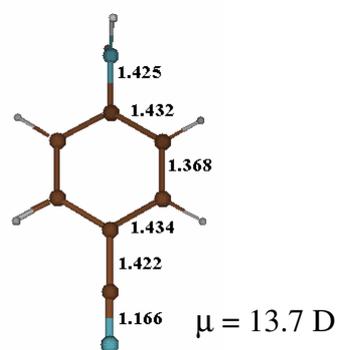
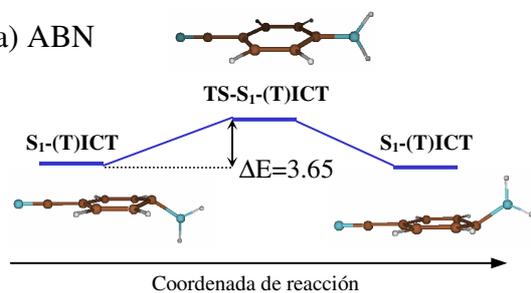
$E = -377.40987 \text{ hartrees}$

$\mu = 11.7 \text{ D}$

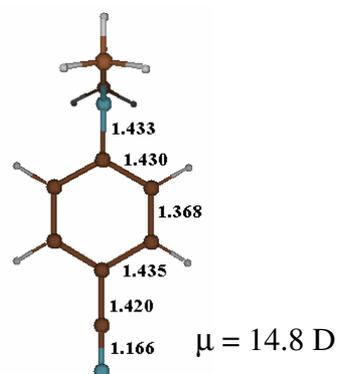
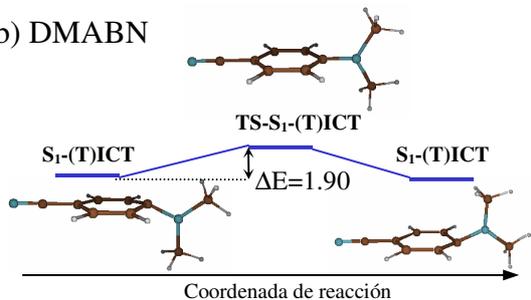
Anexo 5.10

Perfiles de reacción, geometrías y momentos dipolares de los estados de transición de simetría C_{2v} (a 90° de rotación) que conectan dos mínimos (T)ICT equivalentes en la superficie S_1 . Las diferencias de energía están en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.

a) ABN

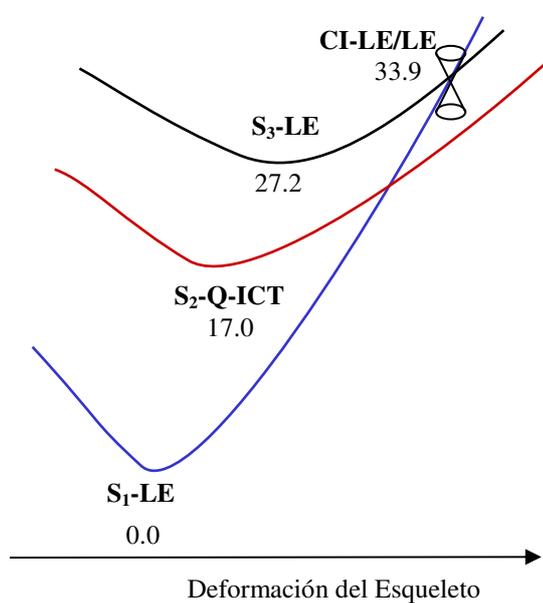


b) DMABN



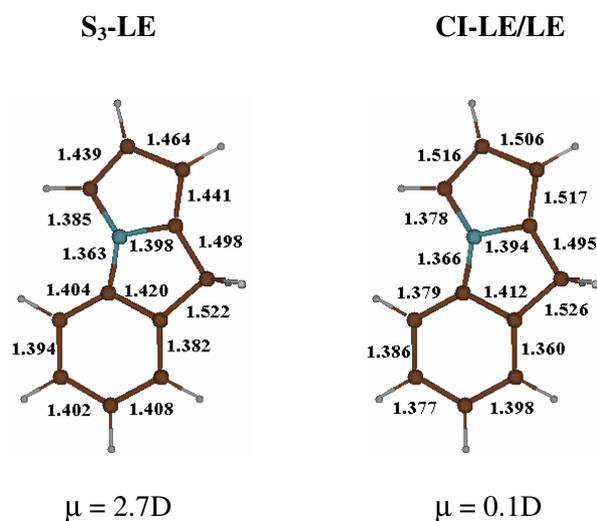
Anexo 5.11

Perfiles esquemáticos de energía potencial respecto a la coordenada de deformación del esqueleto para los estados S_1 , S_2 y S_3 obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) en fase gas para la molécula de FPP. Todas las energías están expresadas en kcal mol⁻¹.



Anexo 5.12

Geometrías y momentos dipolares para el mínimo LE localizado en la superficie S_3 y la intersección cónica entre los dos estados LE. Todas las distancias están en Å y los momentos dipolares en Debyes.



Anexo 5.13

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , Debyes) en la molécula de FPP en fase gas y en disolución.

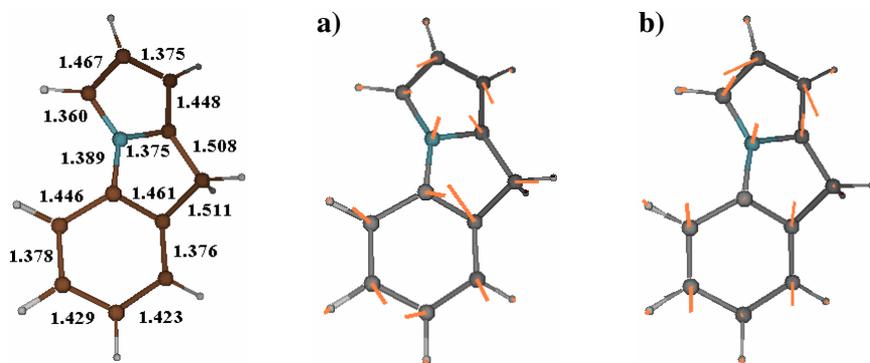
Fase Gas				Disolución			
Estructura	Superficie	ΔE^a	μ^a	Estructura	Superficie	ΔE^b	μ^b
S ₀ -GS	S ₀	0.0	1.2	S ₀ -GS	S ₀	0.0	1.7
	S ₁	111.6	0.9		S ₁	112.0	1.3
	S ₂	139.6	9.6		S ₂	126.1	12.7
	S ₃	140.0	7.5		S ₃		
S ₁ -LE	S ₀	4.8	0.7	S ₁ -LE	S ₀	4.7	1.5
	S ₁	106.8	1.1		S ₁	107.2	1.1
	S ₂	140.3	9.5		S ₂	125.0	12.5
S ₂ -AQ-ICT	S ₀	13.8	1.7	S ₁ -AQ-ICT	S ₀	12.4	2.5
	S ₁	120.4	1.1		S ₁	112.7	12.2
	S ₂	123.8	7.8		S ₂	120.5	2.1
S ₁ -Q-ICT	S ₀	35.6	2.3	S ₁ -Q-ICT	S ₀	32.8	3.0
	S ₁	119.5	7.0		S ₁	111.1	9.6
	S ₂	133.2	2.2		S ₂	131.4	2.9
S ₂ -TS-Q/AQ	S ₀	15.6	1.7	S ₁ -TS-Q/AQ	S ₀	16.8	2.5
	S ₁	122.9	1.5		S ₁	114.8	11.1
	S ₂	124.2	7.7		S ₂	123.4	2.3

^aValores obtenidos a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) en fase gas.

^bValores obtenidos con el modelo PCM a nivel CASSCF(12,11)/6-31G(d) utilizando agua como disolvente ($\epsilon = 78.39$).

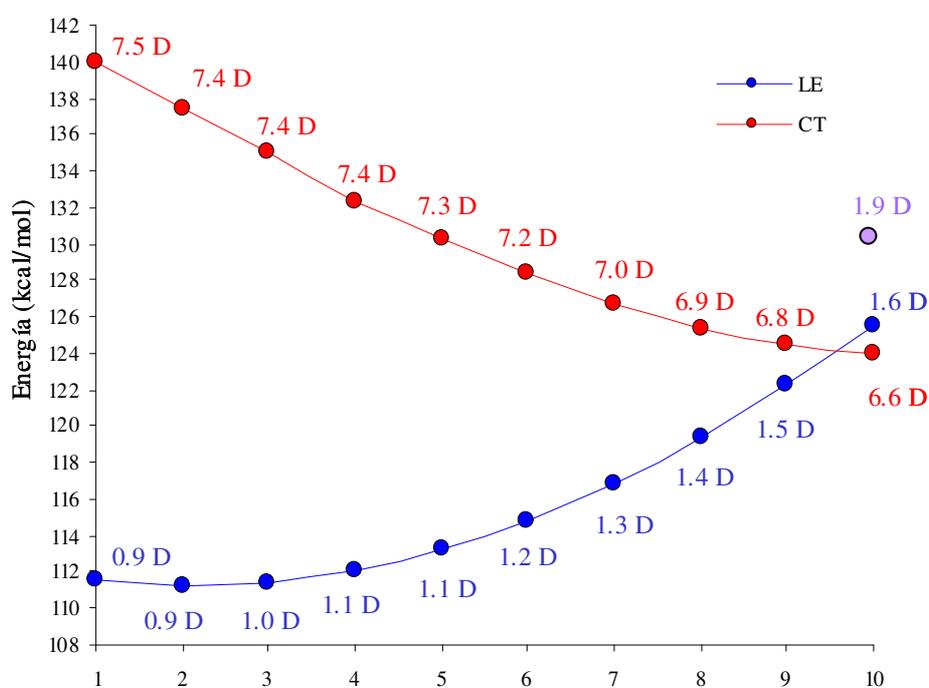
Anexo 5.14

Geometría de la intersección cónica entre los estados S_1 y S_2 de carácter, Q-ICT y LE, y coordenadas del espacio de bifurcación: a) vector diferencia de gradiente y b) vector de acoplamiento entre estados, en la molécula de FPP. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.



Anexo 5.15

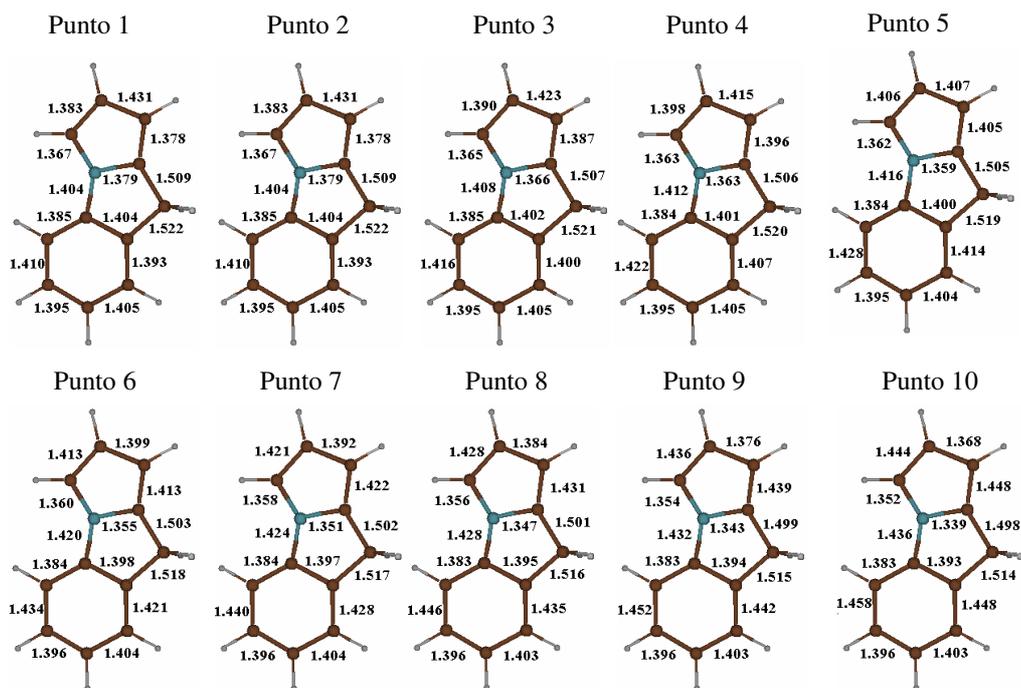
Perfil de energía para los estados LE (en azul) y Q-ICT (en rojo) entre la región de Franck-Condon (punto 1) y la CI-S₁/S₂ (punto 10) obtenido por interpolación de geometrías a nivel CASSCF. Los momentos dipolares (Debye) se muestran al lado de cada punto para cada uno de los estados. Las energías se han calculado sin utilizar promedio de estados. Con fines comparativos se presenta en lila la energía obtenida para la geometría optimizada de la CI-S₁/S₂ utilizando promedio de estados 0.5/0.5 para los estados S₁/S₂.



Anexo 5.16

Geometrías y Energías (kcal/mol) para los estados LE y AQ-ICT entre la región de Franck-Condon y el mínimo S_1 -AQ-ICT obtenidos por interpolación de geometrías a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

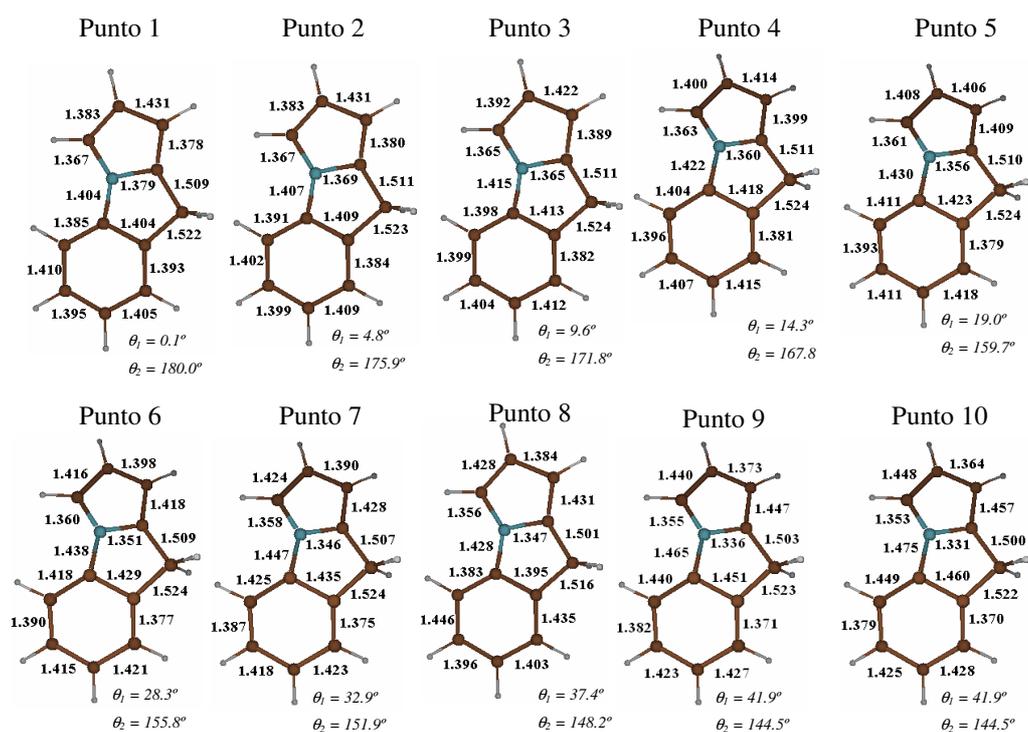
	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9	Punto 10
LE	112,0	111,6	111,7	112,0	112,6	113,6	114,9	116,4	118,3	120,5
AQ-ICT	126,1	123,2	120,7	118,6	116,8	115,3	114,2	113,4	112,9	112,7
$\Delta E_{(CT-LE)}$	14,1	11,6	9,1	6,6	4,1	1,7	-0,7	-3,1	-5,4	-7,7



Anexo 5.17

Geometrías y Energías (kcal/mol) para los estados LE y Q-ICT entre la región de Franck-Condon y el mínimo S₁-Q-ICT obtenidos por interpolación de geometrías a nivel CASSCF/6-31G(d) con el modelo PCM y utilizando agua como disolvente. Todas las distancias de enlace están expresadas en Å.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Punto 6	Punto 7	Punto 8	Punto 9	Punto 10
LE	112,0	112,0	112,5	113,6	115,2	117,3	120,0	123,2	126,9	131,4
AQ-ICT			123,6	121,0	118,5	116,2	114,2	112,6	111,5	111,1
$\Delta E_{(CT-LE)}$	14,1	12,7	11,8	7,4	3,3	-1,2	-5,8	-10,6	-15,4	-20,3



Anexo 5.18

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , Debyes) en la molécula de FPP en disolución.

Geometría	Superficie	CASSCF ^a 6-31G(d)		CASSCF ^a cc-pVDZ		CASSCF ^a Aug-cc-pVDZ	
		ΔE	μ	ΔE	μ	ΔE	μ
S ₀ -GS	S ₀	0.0	1.7	0.0	1.7	0.0	1.8
	S ₁	112.0	1.3	111.8	1.3	111.3	1.2
	S ₂	126.1	12.7	123.5	12.8	118.6	12.8
S ₁ -LE	S ₀	4.7	1.5	4.3	1.5	4.1	1.5
	S ₁	107.2	1.1	106.6	1.0	106.1	1.0
	S ₂	125.0	12.5				
S ₁ -AQ-ICT	S ₀	12.4	2.5	11.8	2.6	11.5	2.6
	S ₁	112.7	12.2	109.9	12.3	106.8	12.5
	S ₂	120.5	2.1				
S ₁ -Q-ICT	S ₀	32.8	3.0	32.3	3.1	31.6	3.2
	S ₁	111.1	9.6	109.1	9.7	106.2	9.9
	S ₂	131.4	2.9				
S ₁ -TS-AQ/Q	S ₀	16.8	2.5				
	S ₁	114.8	11.1	112.7	11.3	110.3	11.8
	S ₂	123.5	2.3				

^aValores obtenidos con el modelo PCM a nivel CASSCF(12,11) utilizando agua como disolvente ($\epsilon = 78.39$).

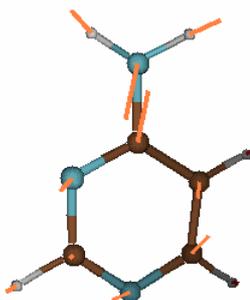
Anexo 5.19

Energías relativas (kcal/mol) entre las diferentes estructuras y momentos dipolares (μ , Debyes) en la molécula de indolina calculadas a nivel CASSCF(8,7)/6-31G(d) en fase gas y en disolución ($\epsilon = 78.39$).

Estructura	Superficie	Fase Gas		Disolución	
		ΔE CASSCF	μ	ΔE CASSCF	μ
S ₀ -GS	S ₀	0.0	1.3	0.0	1.7
	S ₁	112.3	1.3	112.5	1.7
	S ₂	164.5	6.2	157.2	8.7
S ₁ -LE	S ₀	5.1	1.3	5.3	1.7
	S ₁	107.2	1.4	107.4	1.9
	S ₂	161.0	6.2	153.2	8.8
S ₂ -PICT	S ₀	10.0	1.6	8.8	1.9
	S ₁	112.9	1.9	112.1	2.5
	S ₂	154.9	6.0	147.6	8.8

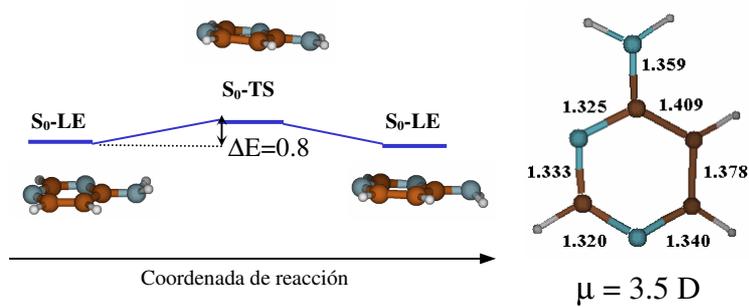
Anexo 5.20

Gradiente de la superficie S_2 en la zona de Franck-Condon en la molécula de APD



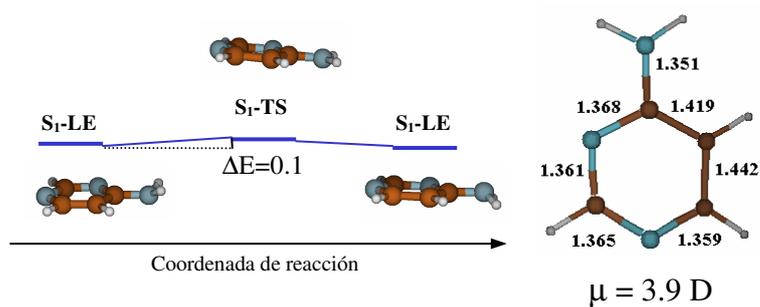
Anexo 5.21

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición plano que conecta dos mínimos equivalentes en el estado fundamental en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



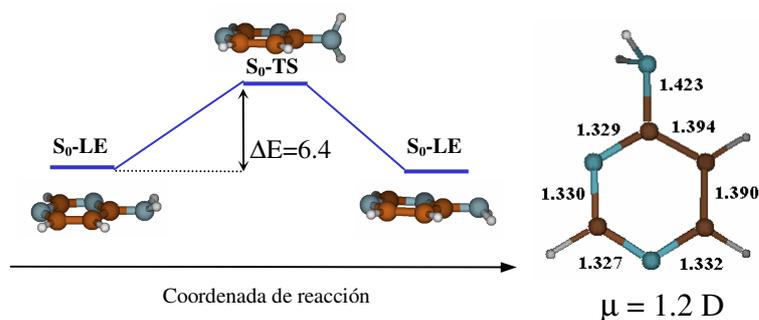
Anexo 5.22

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición plano que conecta dos mínimos LE equivalentes en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



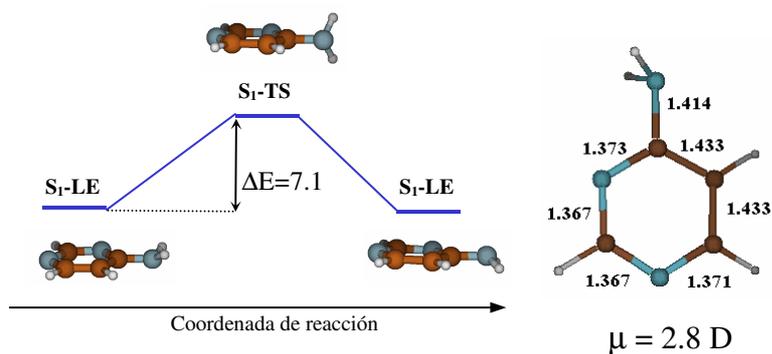
Anexo 5.23

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición rotado 90° que conecta dos mínimos equivalentes en el estado fundamental en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



Anexo 5.24

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición rotado 90° que conecta dos mínimos LE equivalentes en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.



Anexo 5.25

Perfil de reacción, geometría y momento dipolar del estado de transición rotado 90° que conecta dos mínimos TICT equivalentes en la molécula de APD. La diferencia de energía está en kcal/mol y las distancias de enlace en Å.

