

FOTOFÍSICA DE LA OXOGLAUCINA: UN ESTUDIO MECANOCUÁNTICO

DIANA MARCELA HERNÁNDEZ VARGAS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2014

# FOTOFÍSICA DE LA OXOGLAUCINA: UN ESTUDIO MECANOCUÁNTICO

DIANA MARCELA HERNÁNDEZ VARGAS

Trabajo de grado presentado para optar al título de Química

Directores:

Dra. Martha Cecilia Daza Espinosa

Dr. Markus Hans Oliver Doerr

Dra. Angela Susana Rodriguez Serrano

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2014

## DEDICATORIA

*“A Dios, a mis padres María y Gelvis, a mis hermanas Angela y  
Emma, y a la memoria de mi abuela Emma”*

*Les amo profundamente*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios por su amor, bendición, favor, gracia y misericordia.

A mis padres María Vargas y Gelvis Hernández y mis hermanas Ángela y Emma por todo su apoyo y comprensión.

A mi familia y mis amigos por el ánimo y por todos los momentos compartidos.

A mis directores Martha Daza, Angela Rodriguez y Markus Doerr por sus enseñanzas.

A mis compañeros del grupo de Bioquímica Teórica.

A la Escuela de Química y a la Universidad Industrial de Santander.

## TABLA DE CONTENIDO

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| INTRODUCCIÓN  | 18          |
| 1. MARCO TEÓRICO  | 22          |
| 1.1 FITOALEXINAS Y OXOGLAUCINA  | 22          |
| 1.2 PROCESOS FOTOFÍSICOS DE RELAJACIÓN DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICAMENTE<br>EXCITADOS DE CROMÓFOROS ORGÁNICOS | 28          |
| 1.2.1 PROCESOS DE DECAIMIENTO RADIATIVO   | 30          |
| 1.2.2 PROCESOS DE DECAIMIENTO NO RADIATIVO  | 31          |
| 1.2.3 PRINCIPIO DE FRANK-CONDON   | 32          |
| 1.2.4 INTERPRETACIÓN DE LOS ESPECTROS   | 35          |
| 1.3 MÉTODOS COMPUTACIONALES   | 36          |
| 1.3.1 APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER  | 38          |
| 1.3.2 TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD (DFT)  | 41          |
| 1.3.3 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD DEPENDIENTE DEL TIEMPO (TDDFT)                                    | 43          |
| 1.3.4 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD / INTERACCIÓN DE CONFIGURACIONES<br>MULTIREFERENCIAL (DFT/MRCI)   | 44          |
| 1.4 BASE  | 44          |
| 2. METODOLOGÍA  | 47          |
| 2.1 EL MÉTODO Y LA BASE   | 47          |

|  |    |
|--|----|
| 2.2 ANÁLISIS GEOMÉTRICO Y ENERGÉTICO DEL ESTADO FUNDAMENTAL DE OXOGLAUCINA,<br>OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO Y OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO | 47 |
| 2.3 ESPECTROS VERTICALES: ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA  | 48 |
| 2.4 EFECTO DE LOS GRUPOS METILO Y METOXILO SOBRE EL ESPECTRO VERTICAL<br>ELECTRÓNICO DE OXOGLAUCINA.   | 48 |
| 2.5 EFECTO DE LA BASE  | 49 |
| <br>   |    |
| 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS  | 50 |
| <br>   |    |
| 3.1 ANÁLISIS GEOMÉTRICO Y ENERGÉTICO DEL ESTADO FUNDAMENTAL DE OXOGLAUCINA,<br>OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO Y OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO | 50 |
| 3.1.1 OXOGLAUCINA  | 50 |
| 3.1.2 OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO  | 59 |
| 3.1.3 OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO  | 63 |
| 3.1.4 EFECTO DE LA BASE SOBRE LOS PARÁMETROS GEOMÉTRICOS DE OXOGLAUCINA,<br>OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO Y OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO.   | 64 |
| 3.2 ESPECTROS VERTICALES: ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA  | 66 |
| 3.2.1 ESPECTRO VERTICAL DE OXOGLAUCINA   | 67 |
| 3.2.2 ESPECTRO VERTICAL DE OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO   | 73 |
| 3.2.3 ESPECTRO VERTICAL DE OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO. EFECTO DE LA BASE  | 78 |
| <br>   |    |
| 3.3 EFECTO DE LOS GRUPOS METILO Y METOXILO SOBRE EL ESPECTRO VERTICAL<br>ELECTRÓNICO DE LA OXOGLAUCINA. COMPARACIÓN DE LAS TRES MOLÉCULAS.     | 82 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4 COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS VERTICALES ELECTRÓNICOS DE LOS MÍNIMOS GLOBALES DE OXOGLAUCINA, OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO Y OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO CALCULADOS CON LOS MÉTODOS DFT/MRCI Y TD-B3LYP | 85  |
| 4. CONCLUSIONES   | 94  |
| BIBLIOGRAFÍA  | 97  |
| ANEXOS  | 104 |

## LISTA DE FIGURAS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| Figura 1. Geometría molecular de (a) oxoglaucina y (b) fenalenona.  | 18          |
| Figura 2. Rendimiento cuántico de producción de $^1\text{O}_2$ ( $\Phi_\Delta$ ) de oxoglaucina vs polaridad del disolvente ( $E_T^N$ ). Solventes no próticos (verde) y solventes próticos (rojo). Tol) tolueno; Ben) benceno, DMA) dimetilacetamida; ACN) acetonitrilo; MPOH) 2,4-metil-3-pentanol; ACR) acrilonitrilo; ButOH) butanol; iPrOH) 2-propanol; EtOH) etanol; MeOH) metanol.   | 26          |
| Figura 3. Espectros de absorción y de emisión de oxoglaucina en benceno (negro), acetonitrilo (rojo) y agua (verde). Recuadro: banda $S_0 \rightarrow S_1$ para una serie de disolventes de polaridad creciente. De izquierda a derecha: benceno, acetonitrilo, acrilonitrilo, butanol, metanol y agua.   | 27          |
| Figura 4. Diagrama de Jablonski. Representa los procesos fotofísicos radiativos y no radiativos. Este diagrama es representativo de cromóforos orgánicos que normalmente presentan un estado singulete excitado de capa cerrada. Los procesos radiativos se muestran con flechas rectas y los procesos no radiativos con flechas curvas. $\tau$ representa el tiempo de vida de cada uno de los procesos.   | 29          |
| Figura 5. Curvas de energía potencial que explican la distribución de la intensidad en el espectro de absorción de acuerdo al principio de Franck-Condon para tres casos diferentes. La transición electrónica se representa por la línea vertical discontinua. Las geometrías de equilibrio de los estados inicial y final son: (A) las mismas, (B) difieren en una pequeña cantidad y (C) difieren en una gran cantidad. Abajo: intensidad y forma resultante de la banda de absorción. | 34          |
| Figura 6. Representación esquemática de los puntos estacionarios sobre una superficie de energía potencial. Figura tomada de la referencia [38] con modificaciones.   | 40          |
| Figura 7. Parámetros geométricos (ángulos diedros (en negrita) y de enlace en grados, y longitud de enlace en Å) de los mínimos de oxoglaucina. Las geometrías  |             |

|   |    |
|---|----|
| de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. Las energías relativas se calcularon usando el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP.  | 52 |
| Figura 8. Superposición de la geometría del mínimo global y la geometría de los mínimos locales de oxoglaucina. La representación de líneas (de color verde, blanco y rojo) corresponde al mínimo global mientras que la representación “licorice” a los mínimos locales. Las energías relativas se calcularon usando el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP. | 54 |
| Figura 9. Parámetros geométricos (ángulos diedros (en negrita) y de enlace en grados, y longitud de enlace en Å) de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. Las energías relativas se calcularon usando el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP.                   | 60 |
| Figura 10. Parámetros geométricos (ángulos diedros (en negrita) y de enlace en grados, y longitud de enlace en Å) de oxoglaucina sin grupos metoxilo. La geometría se optimizó empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.   | 63 |
| Figura 11. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP del mínimo global de oxoglaucina.  | 67 |
| Figura 12. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP del mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo.  | 75 |
| Figura 13. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP de oxoglaucina sin grupos metoxilo.  | 79 |
| Figura 14. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP del mínimo global de oxoglaucina.  | 86 |
| Figura 15. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP del mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo.  | 90 |
| Figura 16. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP de oxoglaucina sin grupos metoxilo.  | 93 |

## LISTA DE TABLAS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| Tabla 1. Rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete ( $\Phi_{\Delta}$ ) para derivados de la fenalenona.   | 25          |
| Tabla 2. Parámetros geométricos (ángulos en grados y longitudes en Å) de los puentes de hidrógeno intramoleculares de los mínimos de oxoglaucina. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.                   | 56          |
| Tabla 3. Parámetros geométricos (ángulos en grados y longitudes en Å) de los puentes de hidrógeno intramoleculares de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. | 61          |
| Tabla 4. Diferencia energética entre los mínimos locales y el mínimo global de oxoglaucina $\Delta E$ (kJ/mol).   | 64          |
| Tabla 5. Diferencia energética entre los mínimos locales y el mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo $\Delta E$ (kJ/mol).   | 65          |
| Tabla 6. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/TZVP $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucina.   | 68          |
| Tabla 7. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/TZVP $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo.   | 74          |
| Tabla 8. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/TZVP, DFT/MRCI/def-SVP y DFT/MRCI/def-SV(P) $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de oxoglaucina sin grupos metoxilo.                                       | 80          |
| Tabla 9. Energías verticales de excitación singulete y triplete $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) del mínimo global de oxoglaucina calculadas con DFT/MRCI y TD-B3LYP con la base TZVP.  | 86          |

Tabla 10. Energías verticales de excitación singulete y triplete  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) del mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo calculadas con DFT/MRCI y TD-B3LYP con la base TZVP. 88

Tabla 11. Energías verticales de excitación singulete y triplete  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de oxoglaucina sin grupos metoxilo calculadas con DFT/MRCI y TD-B3LYP con la base TZVP. 92

## LISTA DE ANEXOS

|   | <b>Pág.</b> |
|---|-------------|
| Anexo A. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglaucina. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.  | 105         |
| Anexo B. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglaucina. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/def-SVP.   | 106         |
| Anexo C. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglaucina. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/def-SV(P).   | 107         |
| Anexo D. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.                                    | 108         |
| Anexo E. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/def-SVP.                                 | 109         |
| Anexo F. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/def-SV(P).                               | 110         |
| Anexo G. Parámetros geométricos de oxoglaucina sin grupos metoxilo. La geometría de oxoglaucina sin grupos metoxilo se optimizó empleando el nivel de teoría B3LYP y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P). | 111         |
| Anexo H. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/TZVP $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucina.                                   | 112         |
| Anexo I. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/def-SVP $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucina.                                | 114         |

|  |     |
|--|-----|
| Anexo J. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/def-SV(P) $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucaína.  | 116 |
| Anexo K. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/TZVP $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucaína sin grupos metilo.                           | 118 |
| Anexo L. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/def-SVP $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucaína sin grupos metilo.                        | 121 |
| Anexo M. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/def-SV(P) $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucaína sin grupos metilo.                      | 124 |
| Anexo N. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/TZVP, DFT/MRCI/def-SVP y DFT/MRCI/def-SV(P) $\Delta E$ (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de oxoglaucaína sin grupos metoxilo. | 127 |

## RESUMEN

**TÍTULO:** FOTOFÍSICA DE LA OXOGLAUCINA: UN ESTUDIO MECANOCUÁNTICO\*

**AUTORA:** Diana Marcela Hernández Vargas\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Oxoglaucina, fotosensibilizar, espectro vertical electrónico, superficie de energía potencial.

### DESCRIPCIÓN:

La oxoglaucina es una fitoalexina capaz de fotosensibilizar  $^1\text{O}_2$  con una eficiencia del 100% en medios no polares.

En este estudio se calculó el espectro vertical electrónico de oxoglaucina. Se analizó el efecto de los grupos metilo y metoxilo sobre el espectro vertical electrónico de oxoglaucina. Las geometrías del estado electrónico fundamental de las tres moléculas propuestas (oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo) fueron optimizadas empleando el funcional B3LYP y las bases def-SV(P), def-SVP y TZVP. Se localizaron siete mínimos sobre la superficie de energía potencial de oxoglaucina, tres sobre la de oxoglaucina sin grupos metilo y uno sobre la de oxoglaucina sin grupos metoxilo.

Los espectros verticales se calcularon usando el método combinado de la teoría del funcional de la densidad y el método de interacción de configuraciones multireferencial (DFT/MRCI) y la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT). Los resultados con DFT/MRCI y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) muestran que en los mínimos de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo los estados excitados singulete de menor energía son de tipo  $n\pi^*$  ( $S_1$ ) y  $\pi\pi^*$  ( $S_2$ ). Los estados triplete de tipo  $\pi\pi^*$  ( $T_1$ ) y  $n\pi^*$  ( $T_2$ ) se encuentran energéticamente accesibles desde el  $S_1$ . Desde el punto de vista energético se puede plantear que el canal de entrecruzamiento de sistemas  $^1(n\pi^*) \leftrightarrow ^3(\pi\pi^*)$  es plausible. Estos mismos resultados se obtienen para oxoglaucina sin grupos metoxilo empleando la base TZVP; sin embargo, usando las bases def-SVP y def-SV(P) los estados  $S_1$  y  $S_2$  son de tipo  $n\pi^*$ .

El espectro de absorción de oxoglaucina en benceno obtenido experimentalmente entre 320 nm y 480 nm presenta su máximo de absorción a ~350 nm. En este estudio, las absorciones de los estados luminosos  $S_2$  y  $S_5$  ( $\pi\pi^*$ ) se encuentran entre 320 nm y 480 nm.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Martha Daza, Markus Doerr y Angela Rodriguez

## ABSTRACT

**TITLE:** PHOTOPHYSICS OF THE OXOGLAUCINE: A STUDY QUANTUM MECHANICAL \*

**AUTHOR:** Diana Marcela Hernández Vargas \*\*

**KEYWORDS:** Oxoglucine, photosensitize, vertical electronic spectrum, potential energy surface.

### DESCRIPTION:

The oxoglucine is a phytoalexin able to photosensitize  $^1\text{O}_2$  with 100% efficiency in nonpolar environments.

In this study the vertical electronic spectrum of oxoglucine was calculated. The effect of the methyl and methoxy groups on the vertical electronic spectrum of oxoglucine was analyzed. The geometries of the electronic ground states of the three proposed molecules (oxoglucine, oxoglucine without methyl groups and oxoglucine without methoxy groups) were optimized using the B3LYP functional in combination with the def-SV(P), def-SVP and TZVP basis sets. Seven minima were located on the potential energy surface of oxoglucine, three on the potential energy surface of oxoglucine without methyl groups and one on the potential energy surface of oxoglucine without methoxy groups.

The vertical spectra were calculated using a combination of density functional theory and the multireference configuration interaction method (DFT/MRCI) and time-dependent density functional theory (TDDFT). The results with DFT/MRCI and TZVP, def-SVP and def-SV(P) basis sets show that at the minima of oxoglucine and of oxoglucine without methyl groups the lowest excited singlet states are of  $n\pi^*$  ( $S_1$ ) y  $\pi\pi^*$  ( $S_2$ ) type. Triplet states of  $\pi\pi^*$  ( $T_1$ ) y  $n\pi^*$  ( $T_2$ ) type are energetically accessible from  $S_1$ . From the energetic point of view it can be proposed that the channel for intersystem crossing  $^1(n\pi^*) \rightarrow ^3(\pi\pi^*)$  is plausible. The same results are obtained for oxoglucine without methoxy groups using the TZVP basis set; however, using the def-SVP and def-SV(P) basis sets the states  $S_1$  and  $S_2$  are of  $n\pi^*$  type.

The experimental absorption spectrum of oxoglucine in benzene between 320 nm and 480 nm presents its maximum absorption at ~350 nm. In this study, the absorptions of bright states  $S_2$  and  $S_5$  ( $\pi\pi^*$ ) are between 320 nm and 480 nm.

---

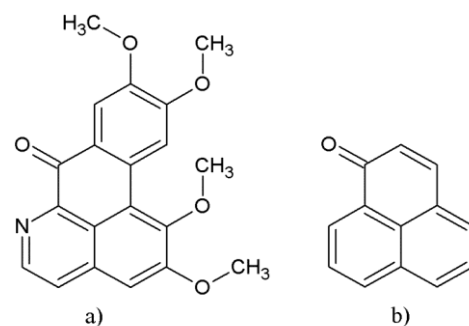
\* Bachelor Thesis

\*\* Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directores: Martha Daza, Markus Doerr y Angela Rodriguez

## INTRODUCCIÓN

Las fitoalexinas son metabolitos secundarios antimicrobianos ausentes en plantas sanas y que se sintetizan rápidamente en respuesta a estrés biótico o abiótico. La oxoglaucina (Figura 1) es un alcaloide oxoaporfina de la familia de las fitoalexinas que se sintetiza en las plantas después de lesiones mecánicas.[1] Esta molécula contiene una fenalenona como cromóforo lo que sugiere un papel como fotosensibilizador de oxígeno. En efecto, la oxoglaucina es capaz de fotosensibilizar  $^1\text{O}_2$  con una eficiencia del 100% en medios no polares, sin embargo esta eficiencia decrece en medios polares y próticos. La fenalenona es el referente universal de fotosensibilizador de oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ), debido a que posee un rendimiento cuántico de producción de  $^1\text{O}_2$  cercano al 100% en un amplio rango de solventes.[2], [3], [4], [5], [6]

Figura 1. Geometría molecular de (a) oxoglaucina y (b) fenalenona.



El mecanismo de producción de  $^1\text{O}_2$  por un sensibilizador consiste en la transferencia de energía desde el triplete excitado del fotosensibilizador al estado fundamental triplete de la molécula de oxígeno  $^3\text{O}_2$ . La eficiencia de producción de

$^1\text{O}_2$  depende, entre otros factores, del rendimiento cuántico de producción del estado triplete del sensibilizador y de su tiempo de vida. Usualmente, después de la fotoexcitación del estado fundamental ( $S_0$ ) se puebla el conjunto de los estados excitados singulete ( $S_n$ ), seguido por una rápida conversión interna al primer estado excitado singulete  $S_1$  ( $S_n \rightarrow S_1$ ). Al poblarse este estado electrónico ( $S_1$ ), varios tipos de procesos fotofísicos pueden ocurrir para su desactivación como la fluorescencia ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), la conversión interna al estado electrónico fundamental ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) y el entrecruzamiento de sistemas a un estado triplete ( $S_1 \rightarrow T_n$ ). Análogamente a lo que ocurre con los estados singulete ( $S_n$ , con  $n > 1$ ), los estados excitados  $T_n$  decaerán inmediatamente por conversión interna al primer estado triplete  $T_1$  ( $T_n \rightarrow T_1$ ). Una vez el fotosensibilizador está en el estado triplete, puede reaccionar químicamente (por ejemplo abstracción de un hidrógeno del solvente), o transferir su energía al  $^3\text{O}_2$ , o volver al estado fundamental por fosforescencia o por entrecruzamiento de sistemas.[7] La eficiencia de producción de  $^1\text{O}_2$ , por tanto, depende de las velocidades relativas de todos estos procesos, que a su vez dependen de la naturaleza y la energía de los estados electrónicos excitados que están involucrados.

Daza et al. usando métodos mecanocuánticos (TDDFT/MRCI) encontraron que el primer estado excitado singulete de la fenalenona es oscuro de tipo  $n\pi^*$ , seguido por un estado luminoso  $\pi\pi^*$ . Energéticamente accesible desde el estado  $S_1$  están el estado  $T_1$  de tipo  $\pi\pi^*$  y el estado  $T_2$  de tipo  $n\pi^*$ . El entrecruzamiento de sistemas entre  $S_1$  y  $T_1$ , calculado es  $\approx 2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ , y está en excelente acuerdo con el valor experimental de  $3.45 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . Estos resultados concuerdan con el comportamiento de la fenalenona observado experimentalmente, incluyendo la alta eficiencia de producción de  $^1\text{O}_2$ . [8]

Con el fin de contribuir al estudio teórico de la estructura electrónica de fitoalexinas, se calculó el espectro vertical electrónico de oxoglauцина. Debido a que los procesos fotofísicos dependen de factores estructurales y energéticos se

analizó el efecto de los grupos metilo y metoxilo sobre el espectro vertical electrónico de oxoglaucina, usando un modelo de oxoglaucina sin grupos metilo y otro de oxoglaucina sin grupos metoxilo. Para tal fin, las geometrías del estado electrónico fundamental de las tres moléculas propuestas fueron optimizadas empleando el funcional B3LYP y las bases def-SV(P), def-SVP y TZVP. Se localizaron siete mínimos sobre la superficie de energía potencial de oxoglaucina, tres sobre la de oxoglaucina sin grupos metilo y uno sobre la de oxoglaucina sin grupos metoxilo. En los mínimos de oxoglaucina, los grupos metoxilo se orientan de tal manera que minimizan las repulsiones estéricas entre ellos. Estos grupos forman puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo C-H...O. Los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo presentan puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo O-H...O y C-H...O.

Los espectros verticales se calcularon a partir de las geometrías optimizadas que correspondían a mínimos sobre las superficies de energía potencial usando el método combinado de la teoría del funcional de la densidad y el método de interacción de configuraciones multireferencial (DFT/MRCI) y la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT). Para los mínimos globales de las tres moléculas propuestas se comparan los resultados obtenidos con los niveles de teoría DFT/MRCI/TZVP y TD-B3LYP/TZVP.

El costo computacional aumenta con el tamaño molecular del sistema y con el nivel de teoría elegido. La calidad de los resultados obtenidos depende del nivel de teoría utilizado. En este estudio, se evaluó el efecto de las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) sobre el espectro vertical electrónico de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo.

Los resultados con DFT/MRCI y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) muestran que al igual que en fenalenona (resultados obtenidos con el nivel de teoría

DFT/MRCI/TZVP), en los mínimos de oxoglucina y oxoglucina sin grupos metilo, el primer estado excitado singulete es oscuro y de tipo  $n\pi^*$ , seguido por un estado luminoso  $\pi\pi^*$ . Energéticamente accesible desde el estado  $S_1$  están el estado  $T_1$  de tipo  $\pi\pi^*$  y el estado  $T_2$  de tipo  $n\pi^*$ . Estos mismos resultados se obtienen para oxoglucina sin grupos metoxilo empleando la base TZVP; sin embargo, usando las bases def-SVP y def-SV(P) los estados  $S_1$  y  $S_2$  son ambos oscuros de tipo  $n\pi^*$ .

En los mínimos globales de oxoglucina y oxoglucina sin grupos metilo, los métodos DFT/MRCI/TZVP y TD-B3LYP/TZVP no predicen el mismo orden de los estados  $S_1$  y  $S_2$ . Con DFT/MRCI el estado  $S_2$  es luminoso mientras que con TD-B3LYP los dos primeros estados singulete son oscuros. En las dos moléculas ambos métodos predicen el mismo orden de los estados tripletes  $T_1$  y  $T_2$ . De acuerdo con las energías DFT/MRCI, los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  están localizados por debajo de  $S_1$ . Las energías electrónicas calculadas con TD-B3LYP muestran que por debajo del estado  $S_1$  se localizan tres estados tripletes. En oxoglucina sin grupos metoxilo los dos métodos predicen el mismo orden de los estados  $S_1$  y  $S_2$ , y de los tripletes  $T_1$  y  $T_2$ . De acuerdo con las energías DFT/MRCI y TD-B3LYP, los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  están localizados por debajo del estado  $S_1$ .

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 FITOALEXINAS Y OXOGLAUCINA

Las plantas deben enfrentarse a desafíos ambientales tales como infecciones por patógenos, daños de tejidos, o condiciones ambientales adversas por lo cual han desarrollado mecanismos de defensa en respuesta a estas amenazas. Entre estos mecanismos se encuentran la muerte celular programada, la expresión de proteínas de defensa y la biosíntesis de metabolitos secundarios antimicrobianos. Estos últimos pueden ser divididos en dos grupos: fitoanticipinas, que son metabolitos preformados, y fitoalexinas, que son sintetizados rápidamente en respuesta a un estrés biótico o abiótico. La clasificación de un metabolito en uno u otro grupo depende del mecanismo de producción y no de su estructura. Por lo tanto, algunos compuestos pueden ser, en unas especies fitoalexinas, y en otras fitoanticipinas.

Las características más importantes de las fitoalexinas son: (i) antes de la infección, generalmente son indetectables en las plantas; (ii) se sintetizan rápidamente, dentro de las siguientes horas de un ataque o situación de estrés; (iii) su formación es restringida a una región local alrededor del sitio de infección; (iv) son tóxicas para un amplio rango de hongos y bacterias.[9]

Para mejorar la eficacia de su defensa, las plantas también pueden hacer uso de la energía solar. Algunos metabolitos secundarios (fotosensibilizadores) pueden producir acciones biológicas después de la absorción de la radiación electromagnética, y posterior generación de oxígeno singulete ( $^1\text{O}_2$ ).[9] Los derivados con rendimientos cuánticos de producción de  $^1\text{O}_2$  alto ( $\Phi_{\Delta}$ , definido

como el número de moléculas de  $^1\text{O}_2$  producidas por cuanto de luz absorbido) son típicamente fitoalexinas, mientras que los derivados con rendimientos cuánticos de producción de  $^1\text{O}_2$  bajos, son las denominadas fitoanticipinas.[10]

El  $^1\text{O}_2$  es una especie reactiva importante en procesos químicos y biológicos, tales como fotodegradación y fotocarcinogénesis. También, se utiliza en una variedad de campos, incluyendo la síntesis orgánica, la terapia fotodinámica contra el cáncer y terapias de otras enfermedades no cancerígenas.[10]

La fenalenona y sus derivados están a menudo presentes en plantas pertenecientes a las familias haemodoraceae, musaceae, pontederiaceae y strelitziaceae después de sufrir un daño mecánico o un ataque por microorganismos y hongos.[9] Estos compuestos tienen un papel crucial en los mecanismos de defensa que implican producción de  $^1\text{O}_2$ . La fenalenona es ampliamente usada como el referente universal para la determinación de rendimientos cuánticos de producción de  $^1\text{O}_2$ , debido a su rendimiento cuántico de producción de  $^1\text{O}_2$  cercano a la unidad en todos los disolventes investigados hasta ahora que van desde agua hasta benceno.[2], [3], [4], [5], [6]

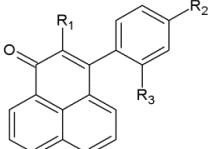
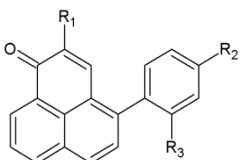
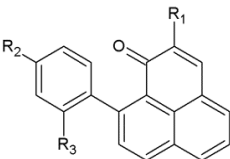
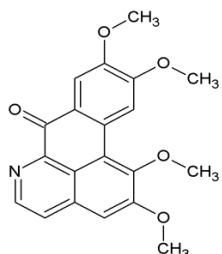
Las fitoalexinas derivadas de fenilfenalenona han sido aisladas de plantas de banano y su actividad antifúngica incrementa en presencia de luz.[11] En cuanto a la eficiencia de producción de  $^1\text{O}_2$ , las 4-fenilfenalenonas y las 9-fenilfenalenonas presentan dos comportamientos distintos, ver Tabla 1. Las fenalenonas sustituidas en las posiciones 3 y 4 presentan generalmente un rendimiento cuántico de producción de  $^1\text{O}_2$  ( $\Phi_\Delta$ ) eficiente que varía con la naturaleza del sustituyente. En las 9-fenilfenalenonas, el  $\Phi_\Delta$  es significativamente más bajo. El rendimiento cuántico de producción de  $^1\text{O}_2$  de estas fenalenonas disminuye en la medida que aumenta la capacidad donadora de electrones de los grupos sustituyentes R2 o R3 (OMe > OH > H > NO<sub>2</sub>). Esto ilustra el efecto de la naturaleza de los sustituyentes sobre la fotofísica de sensibilizadores derivados de la fenalenona.[9]

Alcaloides relacionados estructuralmente con fenalenona, es decir, oxoaporfina, oxoisoaporfina y azaoxoaporfina, se han aislado de plantas que pertenecen a diferentes familias tales como Annonaceae,[12][13] Lauraceae,[14] Magnoliaceae,[1] Fumariaceae,[15] Menispermaceae[16] y Papaveraceae.[17] De éstas, sólo las oxoaporfina han sido identificadas positivamente como fitoalexinas. Las oxoaporfina poseen una amplia gama de actividad biológica: antimicrobiana, antiviral, citotóxica, y la inhibición de la agregación de plaquetas.

La oxoglauca (ver Tabla 1) es una oxoaporfina que se produce en la planta después de una lesión mecánica pero está ausente en la planta sana. Se conoce que el papel de la oxoglauca es prevenir que los patógenos invadan la planta a través de las heridas.[1] La forma reducida de la oxoglauca, es la glauca, el alcaloide principal que se encuentra en las plantas sanas. Tras la lesión mecánica, la glauca se oxida rápidamente a oxoglauca (producto principal) y a otros alcaloides de menor importancia.

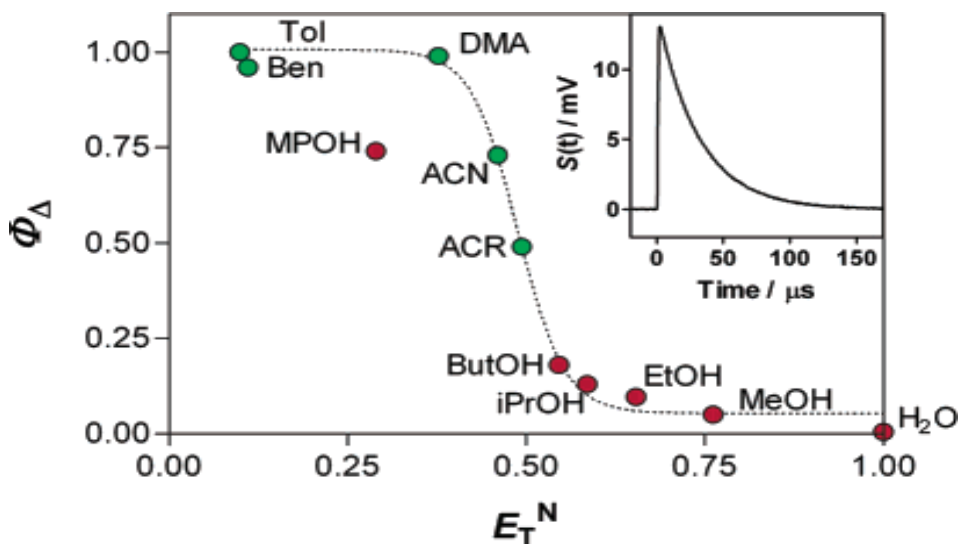
La oxoglauca que contiene una fenalenona como cromóforo es capaz de fotosensibilizar  $^1\text{O}_2$  con una eficiencia del 100% en medios no polares. Sin embargo, esta eficiencia disminuye en medios polares y próticos (Figura 2). A pesar de que la oxoglauca es soluble en un rango amplio de disolventes (desde benceno a agua) presenta un rendimiento cuántico de oxígeno singulete más alto en solventes apolares que en solventes polares no próticos (Figura 2).[18]

Tabla 1. Rendimiento cuántico de producción de oxígeno singulete ( $\Phi_{\Delta}$ ) para derivados de la fenalenona.

|                    |   | R1                                   | R2                                   | R3  | $\Phi_{\Delta}$                                       |
|--------------------|---|--------------------------------------|--------------------------------------|---|---|
| 3-fenilfenalenonas |    | H                                    | OMe                                  | H   | 0.94  |
| 4-fenilfenalenonas |    | OMe<br>OH                            | H<br>OMe                             | H<br>H  | 0.72<br>0.12  |
| 9-fenilfenalenonas |   | H<br>H<br>OMe<br>H<br>OH<br>OH<br>OH | H<br>H<br>H<br>OMe<br>H<br>OH<br>OMe | NO <sub>2</sub><br>H<br>H<br>H<br>H<br>H<br>H | 0.51<br>0.08<br>0.08<br>0.01<br>0.03<br>0.01<br>0.002 |
| Oxoglaucina        |  | --                                   | --                                   | --  | 1   |

Tomada de la Ref. [9]

Figura 2. Rendimiento cuántico de producción de  $^1O_2$  ( $\Phi_\Delta$ ) de oxoglaucina vs polaridad del disolvente ( $E_T^N$ ). Solventes no próticos (verde) y solventes próticos (rojo). Tol) tolueno; Ben) benceno, DMA) dimetilacetamida; ACN) acetonitrilo; MPOH) 2,4-metil-3-pentanol; ACR) acrilonitrilo; ButOH) butanol; iPrOH) 2-propanol; EtOH) etanol; MeOH) metanol.

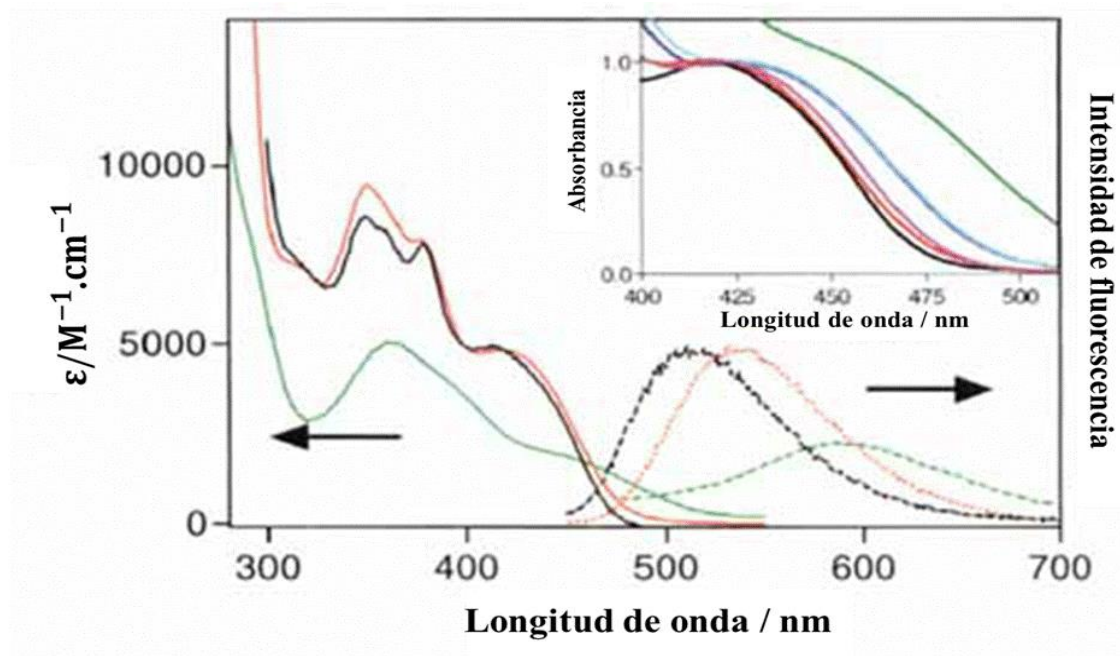


Tomada de referencia [9]

En la Figura 3 se muestra los espectros de absorción y de fluorescencia para oxoglaucina en varios disolventes. Claramente, hay un desplazamiento batocrómico al aumentar la polaridad del disolvente, consistente con un estado singulete excitado más bajo  $\pi\pi^*$ . Flors et al. encontraron que las energías singulete, calculadas a partir de los espectros de absorción y de fluorescencia de oxoglaucina en benceno, acetonitrilo y agua son de  $259 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $252 \text{ kJmol}^{-1}$  y  $242 \text{ kJmol}^{-1}$ , respectivamente.[18] Ellos proponen un valor de energía del triplete de  $168 \pm 4 \text{ kJmol}^{-1}$  en benceno, lo que implica un gap energético singulete-triplete de aproximadamente  $90 \text{ kJmol}^{-1}$ , lo cual es típico para estados  $\pi\pi^*$  de compuestos aromáticos [19]. Flors et al. proponen que en solventes no polares, el entrecruzamiento de sistemas ocurre desde el estado  $S_1(\pi\pi^*)$  al  $T_2(n\pi^*)$ , con la subsecuente relajación al  $T_1(\pi\pi^*)$ . El incremento de la polaridad del solvente desestabiliza el  $T_2(n\pi^*)$ , aumentando este estado por encima del  $S_1(\pi\pi^*)$ . El

entrecruzamiento de sistemas en benceno es  $\approx 1.3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , típico para transiciones singulete ( $\pi\pi^*$ )  $\rightarrow$  triplete ( $n\pi^*$ ), indicando que un triplete  $n\pi^*$  se encuentra por debajo del singulete más bajo  $\pi\pi^*$ . El entrecruzamiento de sistemas en acetonitrilo es  $\approx 1.0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , típico para transiciones singulete ( $\pi\pi^*$ )  $\rightarrow$  triplete ( $\pi\pi^*$ ), indicando que el triplete  $n\pi^*$  en este solvente polar se encuentra por encima del singulete más bajo  $\pi\pi^*$ . [18]

Figura 3. Espectros de absorción y de emisión de oxoglaucina en benceno (negro), acetonitrilo (rojo) y agua (verde). Recuadro: banda  $S_0 \rightarrow S_1$  para una serie de disolventes de polaridad creciente. De izquierda a derecha: benceno, acetonitrilo, acrilonitrilo, butanol, metanol y agua.



Tomada de la referencia [18]

La oxoglaucina tiene una actividad antienterovirus específica y selectiva prometedora.[20][21] Además, la oxoglaucina se caracteriza por sus propiedades

antifúngicas, vasorrelajantes, antiplaquetarias, antileucémicas y anticancerígenas.[12][22][23][24][25][26]

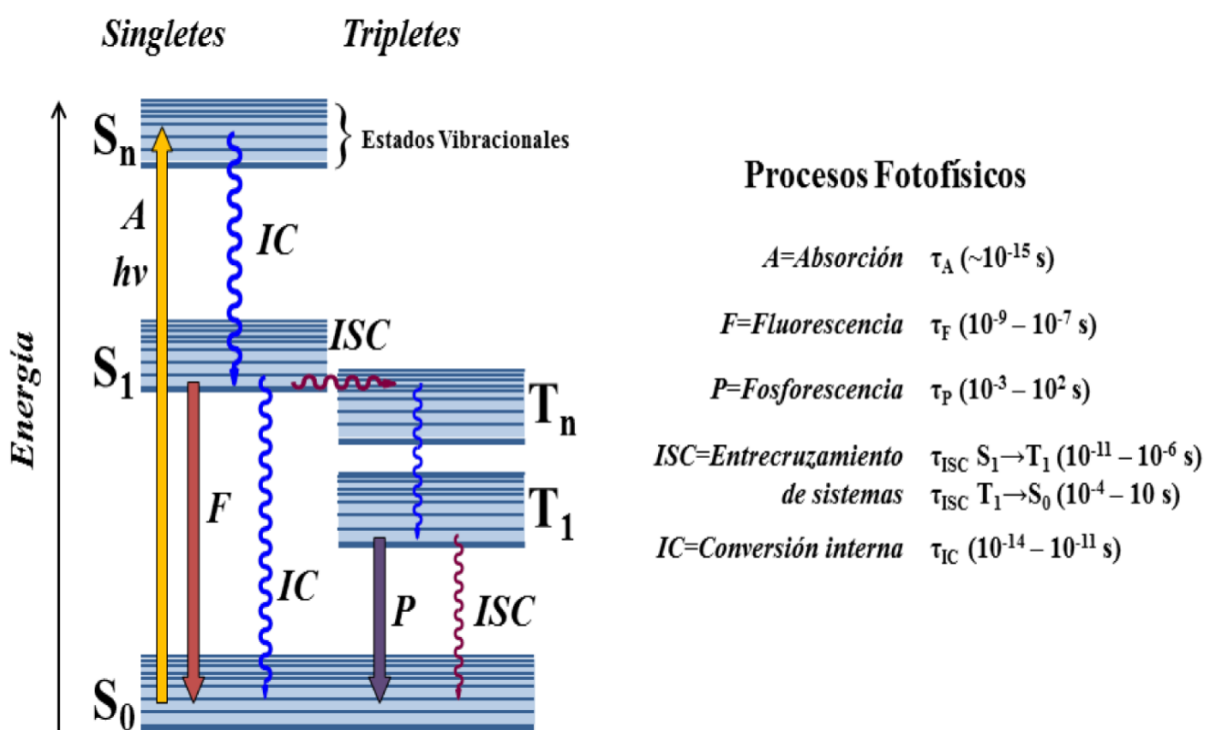
## **1.2 PROCESOS FOTOFÍSICOS DE RELAJACIÓN DE LOS ESTADOS ELECTRÓNICAMENTE EXCITADOS DE CROMÓFOROS ORGÁNICOS**

La absorción (A) de la radiación UV-Vis por un cromóforo orgánico genera estados electrónicos excitados ( $S_0 \rightarrow S_n$ ), ver Figura 4. En comparación con el estado electrónico fundamental, el tiempo de vida de estos estados excitados es bastante corto. La absorción de luz por una molécula ocurre a velocidades muy altas ( $\approx 10^{15} \text{s}^{-1}$ ) y en cantidades discretas de energía, denominadas fotones ( $E = h\nu$ ), y corresponde a la excitación de la molécula desde el estado fundamental a un estado excitado. Este proceso se produce debido a una interacción del vector del campo eléctrico oscilante de la onda de luz con cargas (electrones) en la molécula, y puede ocurrir solamente a longitudes de onda específicas de la luz incidente. Si la energía del fotón es insuficiente para promover una transición electrónica, no ocurre la absorción. Si el fotón absorbido contiene más energía que la necesaria para una transición electrónica, el exceso de energía normalmente se convierte en energía vibracional y rotacional. Como la excitación de una molécula orgánica por absorción de luz normalmente ocurre sin un cambio de espín electrónico, el estado excitado también tiene multiplicidad singulete.

La absorción de luz induce procesos que compiten por la disipación del exceso de energía en los estados excitados. Después de la fotoexcitación, el primer proceso intramolecular más rápido es la conversión interna (IC, pérdida de energía en ausencia de emisión de luz) a un estado excitado singulete de menor energía,

comúnmente el primer estado singulete ( $S_n \rightsquigarrow S_1$ ), que posteriormente es despoblado por procesos fotoquímicos o fotofísicos.

Figura 4. Diagrama de Jablonski. Representa los procesos fotofísicos radiativos y no radiativos. Este diagrama es representativo de cromóforos orgánicos que normalmente presentan un estado singulete excitado de capa cerrada. Los procesos radiativos se muestran con flechas rectas y los procesos no radiativos con flechas curvas.  $\tau$  representa el tiempo de vida de cada uno de los procesos.



En esta sección se describen brevemente los procesos de decaimiento fotofísico radiativos y no radiativos. Para una información más detallada, en temas de fotoquímica se sugiere la referencia [27] y en mecánica cuántica molecular, la referencia [28].

### 1.2.1 Procesos de decaimiento radiativo

En los procesos de decaimiento radiativo el exceso de energía de excitación se libera como un fotón. En el diagrama de Jablonski (ver Figura 4) estos procesos están indicados por flechas rectas. Durante la relajación electrónica, el espín electrónico total puede cambiar. Por lo tanto, los procesos de radiación que están presentes en cromóforos orgánicos se pueden clasificar como:

- ❖ De espín permitido, emisión de fotones  $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ , llamado fluorescencia (F).
- ❖ De espín prohibido, emisión de fotones  $T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ , llamado fosforescencia (P).

#### 1.2.1.1 Fluorescencia

La fluorescencia es un proceso de decaimiento radiativo que no involucra cambio de espín. Consiste en la emisión de un fotón desde un estado singulete excitado ( $S_1$ ) a un nivel vibracional del estado electrónico fundamental.

#### 1.2.1.2 Fosforescencia

La fosforescencia es una transición radiativa que involucra un cambio de espín. Consiste en la emisión de un fotón desde el estado triplete  $T_1$  a un nivel vibracional del estado electrónico fundamental.

## 1.2.2 Procesos de decaimiento no radiativo

Las transiciones de decaimiento no radiativo entre estados electrónicos son una forma de relajación electrónica en la que la energía electrónica es convertida en energía cinética asociada con el movimiento vibracional nuclear. Estos procesos pueden ser de espín-permitido o espín-prohibido y están representados por las flechas curvas en la Figura 4:

- ❖ Las transiciones no radiativas de espín permitido entre estados del mismo espín:  $S_1 \rightarrow S_0 + calor$ ,  $S_n \rightarrow S_1 + calor$ , y  $T_n \rightarrow T_1 + calor$  son llamados conversión interna (IC).
- ❖ Las transiciones no radiativas de espín-prohibido entre los estados excitados de diferente multiplicidad  $S_1 \rightarrow T_n + calor$  son llamados entrecruzamiento de sistemas (ISC).
- ❖ Las transiciones no radiativas de espín-prohibido entre el primer estado triplete y el estado fundamental  $T_1 \rightarrow S_0 + calor$  también son llamadas entrecruzamiento de sistemas (ISC).

### 1.2.2.1 Conversión interna (IC) y relajación vibracional (VR)

La conversión interna (IC) es una transición sin radiación entre dos estados electrónicos de la misma multiplicidad. En lugar de sufrir una transición radiativa, puede ocurrir el decaimiento desde  $S_1$  a un nivel vibracional de  $S_0$  seguido por una rápida relajación vibracional.[29]

### 1.2.2.2 Entrecruzamiento de sistemas (ISC)

El ISC consiste en una transición sin radiación que implica un cambio de espín. El ISC ocurre desde un estado excitado singulete a algún nivel vibracional de un estado excitado triplete. Por lo general ocurre entre el estado  $S_1$  y el estado  $T_1$ .

### 1.2.3 Principio de Frank-Condon

El principio de Frank-Condon facilita la comprensión de la forma y la intensidad de la distribución de una banda de absorción (y emisión). Se basa en la separación de los grados de libertad nucleares y electrónicos. La transición electrónica entre el estado inicial ( $\langle i | = \langle i_e i_n |$ ,  $e$  denota electrones y  $n$  núcleo) y el estado final ( $| f \rangle = | f_e f_n \rangle$ ) es vertical (es decir, que ocurre tan rápido que los núcleos no cambian sus posiciones durante la transición electrónica). La probabilidad de una transición entre los dos estados es proporcional al cuadrado del elemento de la matriz momento,  $\mathbf{R}$ , correspondiente a la transición electrónica:

$$\mathbf{R} = \langle i | \hat{\mathbf{M}} | f \rangle ; \hat{\mathbf{M}} = \hat{\mathbf{M}}_e(R; r) + \hat{\mathbf{M}}_n(R) \quad (1)$$

donde  $\hat{\mathbf{M}}$  es el operador del vector momento de la transición (aquí se da en la aproximación dipolo) que se puede separar en función de los electrones ( $\hat{\mathbf{M}}_e$ , operador de momento dipolar electrónico) y en función de los núcleos ( $\hat{\mathbf{M}}_n$ , operador de momento dipolar nuclear). Sustituyendo  $\hat{\mathbf{M}}$  y separando los términos electrónicos en  $\hat{\mathbf{M}}_n$  obtenemos:

$$\mathbf{R} = \langle i_e i_n | \tilde{M}_e(R; r) | f_e f_n \rangle + \langle i_n | \tilde{M}_n(R) | f_n \rangle \langle i_e | f_e \rangle \quad (2)$$

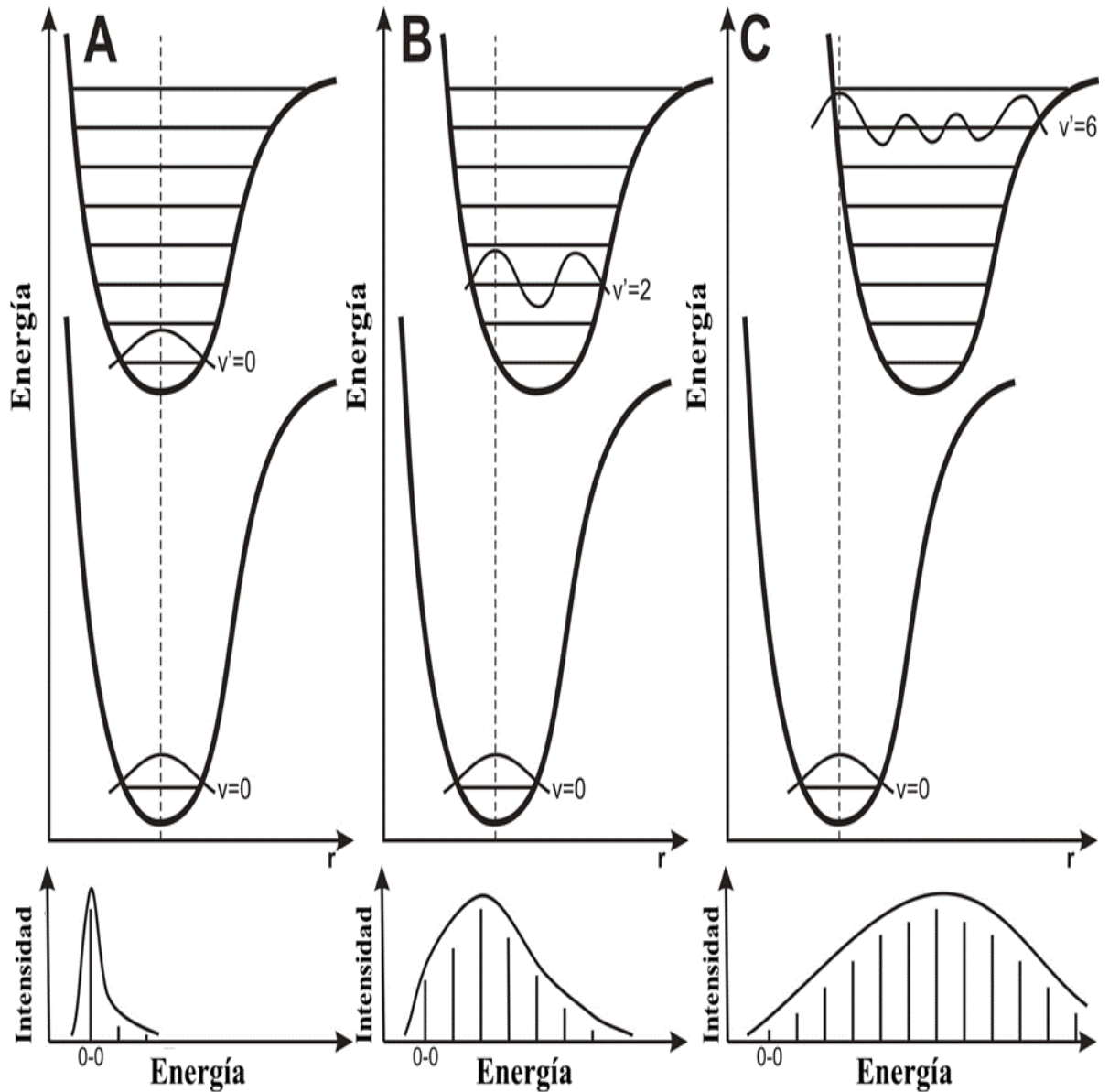
La integral sobre las coordenadas electrónicas en el término final es cero porque los estados electrónicos son ortogonales entre sí para cada valor seleccionado de  $R$  ( $\langle i_e | f_e \rangle = \delta_{if} = 0$ ).  $\tilde{M}_e(R; r)$  en la ecuación (2) es el momento dipolar electrónico para la transición cuando los núcleos tienen coordenadas  $R$ . Para una primera aproximación, este momento de transición es independiente de la localización de los núcleos. Por lo tanto, el momento dipolar de transición total es [28]:

$$\mathbf{R} = \langle i_e | \tilde{M}_e(R) | f_e \rangle \langle i_n | f_n \rangle \quad (3)$$

El primer término en la ecuación (3) se denomina momento de transición electrónica, y también se denota comúnmente  $\mu_{ei}(i, f)$ . Si la transición electrónica tiene lugar instantáneamente, los núcleos no se moverán durante la transición. Por lo tanto, este elemento de la matriz no va a cambiar y puede ser tratado como constante.

En la aproximación de Franck-Condon, la transición ocurre verticalmente entre el nivel vibracional cero del estado inicial ( $\Psi_i, v = 0$ ) y los niveles vibracionales del estado final ( $\Psi_f, v' = \{0, 1, 2, \dots\}$ ). La forma de la banda de absorción no sólo depende de la forma de la superficie de energía potencial del estado inicial y final y de las funciones de onda vibracionales, sino también del desplazamiento entre las geometrías de los dos estados. Tres casos se pueden distinguir (Figura 5):

Figura 5. Curvas de energía potencial que explican la distribución de la intensidad en el espectro de absorción de acuerdo al principio de Franck-Condon para tres casos diferentes. La transición electrónica se representa por la línea vertical discontinua. Las geometrías de equilibrio de los estados inicial y final son: (A) las mismas, (B) difieren en una pequeña cantidad y (C) difieren en una gran cantidad. Abajo: intensidad y forma resultante de la banda de absorción.



Tomada de la referencia [30] con modificaciones.

- A) Las coordenadas nucleares del mínimo del estado inicial y final son idénticas y no se observan otras transiciones (debido a la ortogonalidad de las funciones propias vibracionales). La absorción más intensa se obtiene para la transición 0-0 y transiciones a niveles vibracionales más altos son casi prohibidas.
- B) El mínimo del estado inicial y final es similar: En este caso la transición 0-0 ya no es la transición más probable, pero todavía puede estar presente. En lugar de ello, el mayor solapamiento entre las funciones propias ocurre entre  $v = 0$  y un nivel vibracional bajo (por ejemplo,  $v = 2$  en la Figura 5).
- C) Cuando los mínimos del estado inicial y final son (muy) diferentes, la transición 0-0 puede aparecer como una absorción muy pequeña y la transición más probable ocurre entre  $v = 0$  y un nivel vibracional alto (por ejemplo,  $v = 6$  en la Figura 5). La forma de la banda de absorción resultante es ancha.

#### 1.2.4 Interpretación de los espectros

La notación de las transiciones hace referencia a los orbitales moleculares (OM) implicados en ellas. Las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , características de cromóforos con dobles enlaces, y por tanto con orbitales  $\pi$ , resulta de la excitación de un electrón desde un orbital  $\pi$  enlazante hasta uno antienlazante. Los grupos que contienen átomos con pares de electrones no enlazantes presentan transiciones desde el OM donde se ubica el par electrónico hasta los OM no ocupados. Éstas se denominan  $n \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \sigma^*$ , y habitualmente son menos intensas que las  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Podrían darse también las transiciones de tipo  $\pi \rightarrow \sigma^*$  y  $\sigma \rightarrow \pi^*$ , pero, en general, son prohibidas. Las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  son permitidas y habitualmente muy

intensas. Estas por lo general poseen energías de excitación muy grandes y aparecen a longitudes de onda típicamente en la zona denominada UV de vacío. [31]

### 1.3 MÉTODOS COMPUTACIONALES

La estructura electrónica y las propiedades de cualquier molécula y de cualquiera de sus posibles estados estacionarios se pueden determinar mediante la solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación 4)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (4)$$

Cualquiera de las funciones  $\Psi$  que sea solución de la ecuación 4 describe un estado del sistema y a partir de ella se puede calcular todos los observables del sistema mediante la aplicación del operador apropiado.

El operador Hamiltoniano,  $\hat{H}$ , (ecuación 5) depende de las coordenadas de los núcleos ( $R$ ) y de las coordenadas de los electrones ( $r$ ) y su aplicación a la función de onda del sistema permite obtener la energía,

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{eN}(r, R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (5)$$

Los dos primeros términos del operador  $\hat{H}$  corresponden a los operadores para la energía cinética de electrones y de núcleos, el tercer término corresponde a la atracción coulombica electrón-núcleo, y los dos últimos términos representan la repulsión entre núcleos y entre electrones, respectivamente.

Para la mayoría de los sistemas de interés químico no es posible encontrar soluciones exactas para la ecuación 4. La primera de las muchas aproximaciones usadas para obtener una solución de la ecuación de Schrödinger (ecuación 4) simplifica el problema molecular general mediante la separación de las coordenadas de núcleos y de electrones. Puesto que, la energía cinética de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos, la ecuación puede resolverse en dos etapas: Primero se resuelve la parte electrónica para un valor fijo de las coordenadas nucleares, y luego la parte nuclear, usando la solución de la parte electrónica para generar un campo eléctrico efectivo en el cual están inmersos los núcleos. Más comúnmente, se resuelve la parte correspondiente a las coordenadas electrónicas para un valor dado de las coordenadas nucleares. Luego para otro y otro, y de estas varias “soluciones electrónicas” se busca obtener una idea general del comportamiento al variar las coordenadas nucleares.[32]

Esta aproximación a la solución de la ecuación de Schrödinger es útil pero no suficiente. La ecuación electrónica resultante tampoco puede resolverse excepto para los sistemas monoelectrónicos. Por esto suele usarse una aproximación más a la solución de la ecuación de Schrödinger y es la propuesta por la teoría de los orbitales moleculares en la que la función de onda se construye como una combinación de orbitales moleculares. Una forma de construir la función de onda es mediante un determinante de Slater construido con estos orbitales moleculares.

Una de las aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger es el método Hartree-Fock (HF). Este método se basa en la suposición de que, en una molécula, cada electrón se mueve en el campo promedio creado por los demás electrones, sin tener en cuenta las interacciones electrostáticas instantáneas que existen entre ellos. Se dice entonces que el método HF no tiene en cuenta la correlación entre el movimiento de los electrones. Otros métodos como los perturbacionales, los funcionales de la densidad, y la interacción de

configuraciones incluyen la correlación electrónica en los cálculos de la estructura electrónica de sistemas atómicos y moleculares.

Para una descripción de estos métodos se sugieren los libros de Levine,[33] Atkins [28] y Szabo[34].

### 1.3.1 Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer permite dar una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger ( $\hat{H}\Psi = E\Psi$ ). Permite calcular la energía total a partir de la energía debida a la interacción entre los núcleos más la energía electrónica, teniendo en cuenta que la masa de los núcleos es mayor que la de los electrones y que el movimiento de los núcleos es más lento que el de los electrones. Por lo tanto, considera la posición de los núcleos fija frente al movimiento mucho más rápido de los electrones.

Al separar la parte nuclear y la electrónica del Hamiltoniano, la función de onda respectiva se puede expresar como un producto de dos funciones, una nuclear y la otra electrónica. Para esta aproximación, en la ecuación (5) la energía cinética de los núcleos  $\hat{T}_N(R)$  se considera cero y el término de repulsión nuclear  $\hat{V}_{NN}(R)$  se considera como un valor constante. Los términos restantes del Hamiltoniano constituyen el Hamiltoniano electrónico, el cual depende explícitamente de las coordenadas de los electrones y paramétricamente de las coordenadas nucleares.

La ecuación electrónica de valor propio es:

$$\hat{H}_{elec}\phi_{elec} = E_{elec}\phi_{elec} \quad (6)$$

La ecuación (6) no se puede resolver de manera exacta.

Para calcular la energía total del sistema se emplean principalmente cuatro tipos de métodos: los métodos semiempíricos, los métodos ab initio, el método de funcionales de la densidad y el método de mecánica molecular. Estos cálculos permiten obtener una función multidimensional para la energía electrónica de cualquier configuración específica de los núcleos, es decir una superficie de energía potencial (Figura 6).[35] Los puntos de interés en una superficie de energía potencial son sus puntos estacionarios. Matemáticamente, un punto estacionario es aquel en el que la primera derivada de la energía (conocida como el gradiente) con respecto a cada coordenada interna (ecuación 7) es cero:

$$\partial E / \partial q_1 = \partial E / \partial q_2 = \dots = 0 \quad (7)$$

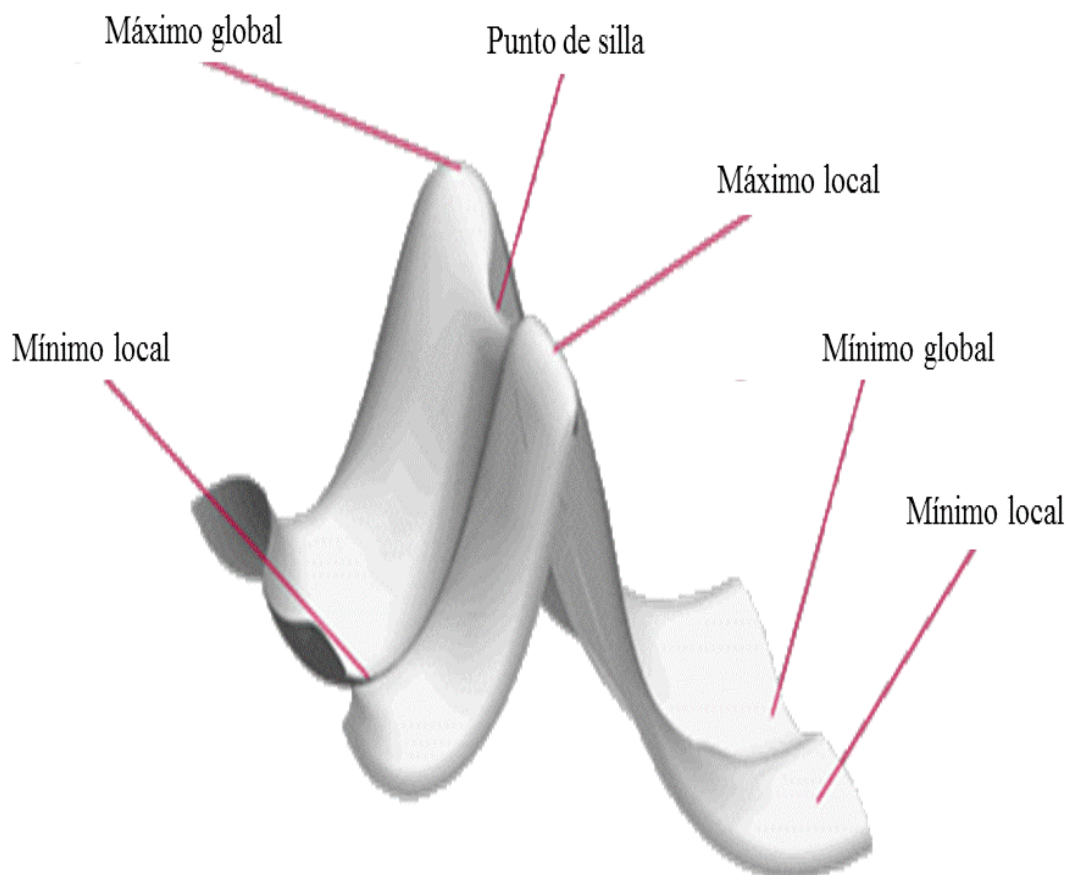
Un mínimo es un punto donde el gradiente es cero y su segunda derivada mayor que cero. Un mínimo puede ser un mínimo local o un mínimo global (el punto de menor energía sobre cualquier lugar de la superficie potencial) (Figura 6). Un mínimo ocurre en estructuras de equilibrio para el sistema, diferentes mínimos corresponden a diferentes conformaciones o isómeros estructurales en el caso de moléculas individuales, o moléculas reactantes y productos en el caso de sistemas multicomponentes. Para corroborar que en un punto de la superficie de energía potencial hay un mínimo, se calculan las frecuencias de vibración que deben tener valores reales. Considerando una molécula diatómica A-B dicha frecuencia vibracional está dada por la ecuación 8.

$$\tilde{\nu} = (1/2\pi c)\sqrt{k/\mu} \quad (8)$$

Donde  $\tilde{\nu}$  es el número de onda,  $c$  es la velocidad de la luz,  $k$  es la constante de fuerza para la vibración y  $\mu$  es la masa reducida de la molécula.

Un punto de silla corresponde a una estructura de transición que conecta dos estructuras de equilibrio. Un punto de silla es un máximo a lo largo de la coordenada de reacción y un mínimo en todas las demás direcciones (Figura 6). En un punto de silla una de las frecuencias es imaginaria, la que corresponde a la coordenada de reacción. En general, un punto de silla de n-orden tiene n frecuencias imaginarias.[36]

*Figura 6. Representación esquemática de los puntos estacionarios sobre una superficie de energía potencial.*



Tomada de la referencia [38] con modificaciones.

Las optimizaciones geométricas consisten en localizar mínimos sobre la superficie de energía potencial del sistema, de este modo se predicen estructuras de equilibrio en sistemas moleculares.[37]

### **1.3.2 Teoría de los funcionales de la densidad (DFT)**

La teoría del funcional de la densidad (DFT) se ha convertido en el método de elección para calcular las propiedades del estado fundamental de moléculas. DFT es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, está basada en el teorema de Hohenberg y Kohn (HK), [39][40] en el que se establece que para moléculas con estados fundamentales no degenerados, la energía del estado fundamental, la función de onda y las demás propiedades electrónicas están determinadas únicamente por la densidad electrónica de este estado, por lo que se puede decir que la energía del estado fundamental es un funcional (función de una función) de la densidad electrónica.

La teoría DFT propone una estrategia para el modelamiento de la correlación electrónica utilizando funcionales de la densidad electrónica. Estos funcionales dividen la energía electrónica en una serie de componentes que son tratados separadamente: la energía cinética, la interacción electrón-núcleo, la repulsión de Coulomb, el término de correlación e intercambio y la interacción electrón-electrón. Este último es separado en dos componentes que son el de intercambio y el de correlación.

El teorema HK afirma que el potencial Kohn-Sham, que reproduce la densidad electrónica del sistema, es único. Los orbitales de KS son aquellos que satisfacen las ecuaciones de KS

$$\left(\frac{-1}{2}\nabla^2 + v_s(r)\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (9)$$

Donde  $\phi_i$  son los orbitales KS y  $\varepsilon_i$  las energías correspondientes. El potencial KS efectivo está dado por

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + \int dr' \frac{n(r')}{|r-r'|} + v_{XC}(r) \quad (10)$$

Donde  $v_{ext}(r)$  es el potencial externo. La parte desconocida en esta ecuación,  $v_{XC}(r)$ , es el potencial de correlación e intercambio (potencial-xc), que en la práctica debe aproximarse. Cuando el potencial-xc se conoce, la densidad de interacción del sistema  $[n(r)]$  puede obtenerse a partir de los orbitales KS,

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (11)$$

Donde la suma se extiende sobre todos los orbitales ocupados.

En la práctica,  $v_s(r)$  no se conoce exactamente. Los cálculos DFT usan aproximaciones para el  $v_{XC}(r)$ . [41]

Existe una variedad de funcionales que se diferencian en la forma como tratan los componentes de intercambio y de correlación, se pueden distinguir dos familias: los basados en la aproximación local de la densidad (LDA) que suponen que en cada punto, la energía de intercambio y correlación depende sólo de la densidad en ese punto, y los basados en la aproximación de gradiente generalizado (GGA) que consideran en cada punto el valor de la densidad y sus gradientes. Los funcionales GGA describen mejor la correlación-intercambio que los funcionales LDA. Algunos populares GGAs son BLYP y PBE. El funcional híbrido de

correlación e intercambio B3LYP empleado en este trabajo está basado en los funcionales GGA, consiste en una combinación lineal del término de intercambio HF y las contribuciones de intercambio (Becke88) y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (LYP). Este funcional proporciona longitudes de enlace y frecuencias confiables. [41][42][43]

### 1.3.3 Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT)

La teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo o TDDFT, es una ampliación de la teoría del funcional de la densidad para tratar sistemas excitados o sistemas sometidos a la acción de potenciales tiempo dependientes. En los últimos años TDDFT se ha convertido en una herramienta estándar para evaluar los estados electrónicos excitados de moléculas grandes. TDDFT es en principio un método exacto basado en el teorema de Runge-Gross. Este teorema afirma que, para problemas dependiente del tiempo, el potencial dependiente del tiempo, y en consecuencia todas las demás propiedades, es un funcional de la densidad dependiente del tiempo. Con este teorema, las ecuaciones de KS dependiente del tiempo son definidas análogas a la ecuación (9) pero con  $i \frac{\partial \phi_i}{\partial t}$  en la derecha

$$\left( \frac{-1}{2} \nabla^2 + v_s(\mathbf{r}t) \right) \phi_i(\mathbf{r}t) = i \frac{\partial \phi_i(\mathbf{r}t)}{\partial t} \quad (12)$$

Se define un potencial xc dependiente del tiempo,  $v_{xc}[n](\mathbf{r}, t)$ , como el definido por la ecuación (10). Para una descripción detallada del método ver referencia.[43]

### **1.3.4 Teoría del funcional de la densidad / interacción de configuraciones multireferencial (DFT/MRCI)**

El propósito detrás del método combinado de la teoría del funcional de la densidad y el método de interacción de configuraciones multireferencial (DFT/MRCI) desarrollado por Grimme y Waletzke [44] es incluir la mayor parte de la correlación electrónica dinámica mediante DFT, mientras que los efectos de la correlación electrónica estática se incluyen teniendo en cuenta expansiones MRCI cortas. Las funciones de configuración de estado en la expansión MRCI son construidas a partir de orbitales de Kohn-Sham de un estado de referencia de capa cerrada. Los elementos del Hamiltoniano efectivo DFT/MRCI son construidos a partir de las expresiones Hartree Fock correspondientes y un término específico de corrección DFT. El Hamiltoniano efectivo DFT/MRCI contiene 5 parámetros empíricos que dependen sólo de la multiplicidad del estado excitado, el número de capas abiertas de una configuración y el funcional de la densidad empleado. Estos parámetros de optimización están disponibles sólo para multiplicidades singulete y triplete en combinación con el funcional BHLYP (implementado en el paquete de programas TURBOMOLE[45]). En este trabajo las energías verticales de excitación son obtenidas usando los métodos DFT/MRCI[44] y TDDFT.

### **1.4 BASE**

La base es un conjunto finito de funciones linealmente independientes, que se usa para la construcción de los orbitales de un sistema químico (átomos y moléculas), para aproximar la solución de la ecuación de onda del sistema. Una base completa significa el uso de un número infinito de estas funciones. La elección de la base es muy importante debido a que influye en la calidad de los resultados, las

bases pequeñas permiten cálculos rápidos pero implican una representación pobre de la realidad física del sistema químico. Por lo tanto un factor que se debe considerar al elegir una base es el número y tipo de funciones y la precisión deseada. Las bases más utilizadas comúnmente son los orbitales de tipo gaussiano (GTO) y los orbitales de tipo Slater (STO).

La base más pequeña disponible se denomina base mínima, ya que sólo incorpora las funciones necesarias para contener todos los electrones de los átomos neutros. Para el hidrógeno y el helio corresponde a una función s. Para los elementos de la segunda fila de la tabla periódica utiliza funciones s (1s y 2s) y un conjunto de funciones p (2px, 2py y 2pz). Para los átomos de la tercera fila se emplean tres funciones s (1s, 2s y 3s) y dos conjuntos de funciones p (2p y 3p). Esta base permite hacer cálculos rápidos de moléculas pequeñas y abordar sistemas moleculares con poca precisión. Al aumentar el tamaño de la base doblando todas las funciones se producen las bases doble zeta (DZ). Una variante de las bases DZ consiste en duplicar sólo el número de orbitales de valencia para producir las llamadas bases de valencia dividida (SV), es decir, [3s2p] para C y [2s] para H. La división de valencia permite cambiar el tamaño de los orbitales pero no su forma. Las bases con polarización evitan esta limitación al adicionar orbitales con mayor momento angular respecto al requerido para la descripción del estado fundamental de cada átomo.[46]

Mediante la adición de un único conjunto de funciones de polarización a los átomos que no son hidrógeno, los resultados SV para excitaciones de valencia pueden ser considerablemente mejorados, con un coste computacional aún moderado. La base resultante se denomina SV(P) y consiste de [3s2p1d] para C y [2s] para H. La adición de un único conjunto de funciones de polarización tipo p para átomos de hidrógeno produce la base SVP.

La base TZVP corresponde a [5s3p2d1f] en C y [3s1p] en H. Proporciona una descripción de los electrones de valencia bastante precisa para cuando se utilizan funcionales de densidad.[43] La incorporación de funciones difusas permite a los orbitales ocupar un espacio mayor. Son importantes porque al describir mejor la parte final de la función de onda también describen mejor a los electrones que se encuentran distantes del núcleo.[46]

## **2. METODOLOGÍA**

### **2.1 EL MÉTODO Y LA BASE**

Las características de las superficies de energía potencial dependen del método de tratamiento de la correlación electrónica y de las bases empleados. En este trabajo se eligió el funcional híbrido B3LYP[47][48] y las bases def-SV(P), def-SVP y TZVP para explorar las superficies de energía potencial de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo.

### **2.2 ANÁLISIS GEOMÉTRICO Y ENERGÉTICO DEL ESTADO FUNDAMENTAL DE OXOGLAUCINA, OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO Y OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO**

Se localizaron mínimos sobre las superficies de energía potencial del estado fundamental de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo empleando las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) y el funcional B3LYP implementado en el paquete de programas TURBOMOLE. Para verificar si las estructuras optimizadas correspondían a mínimos sobre las superficies de energía potencial se calcularon las frecuencias vibracionales usando el programa Aoforce. Las geometrías con frecuencias positivas corresponden a mínimos sobre las superficies de energía potencial. Para las geometrías con frecuencias negativas se hicieron elongaciones a lo largo del eje vibracional con el fin de que la estructura convergiera a un mínimo.

Se localizaron siete mínimos sobre la superficie de energía potencial de oxoglaucina, tres sobre la de oxoglaucina sin grupos metilo y uno sobre la de oxoglaucina sin grupos metoxilo. El mínimo global sobre la superficie de energía potencial de oxoglaucina corresponde al confórmero C1 (Figura 7) mientras que para la oxoglaucina sin grupos metilo el confórmero W1 es el mínimo global (Figura 9).

### **2.3 ESPECTROS VERTICALES: ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA**

Las energías verticales de excitación de los mínimos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo se calcularon usando el método combinado de la teoría del funcional de la densidad y el método de interacción de configuraciones multireferencial DFT/MRCI y la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT). En este estudio se compararon los resultados obtenidos con DFT/MRCI/TZVP y TD-B3LYP/TZVP de los mínimos globales de las tres moléculas propuestas.

### **2.4 EFECTO DE LOS GRUPOS METILO Y METOXILO SOBRE EL ESPECTRO VERTICAL ELECTRÓNICO DE OXOGLAUCINA.**

Se evaluó el efecto de los grupos metilo y metoxilo sobre el espectro vertical de oxoglaucina obtenido con el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP. En la sección 3.3 se comparan los resultados obtenidos de los mínimos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo.

## 2.5 EFECTO DE LA BASE

Se evaluó el efecto de la base sobre los parámetros geométricos y el espectro vertical de los mínimos de oxoglauquina, oxoglauquina sin grupos metilo y oxoglauquina sin grupos metoxilo. Se emplearon las bases: TZVP, def-SVP y def-SV(P).

### 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 ANÁLISIS GEOMÉTRICO Y ENERGÉTICO DEL ESTADO FUNDAMENTAL DE OXOGLAUCINA, OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO Y OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO

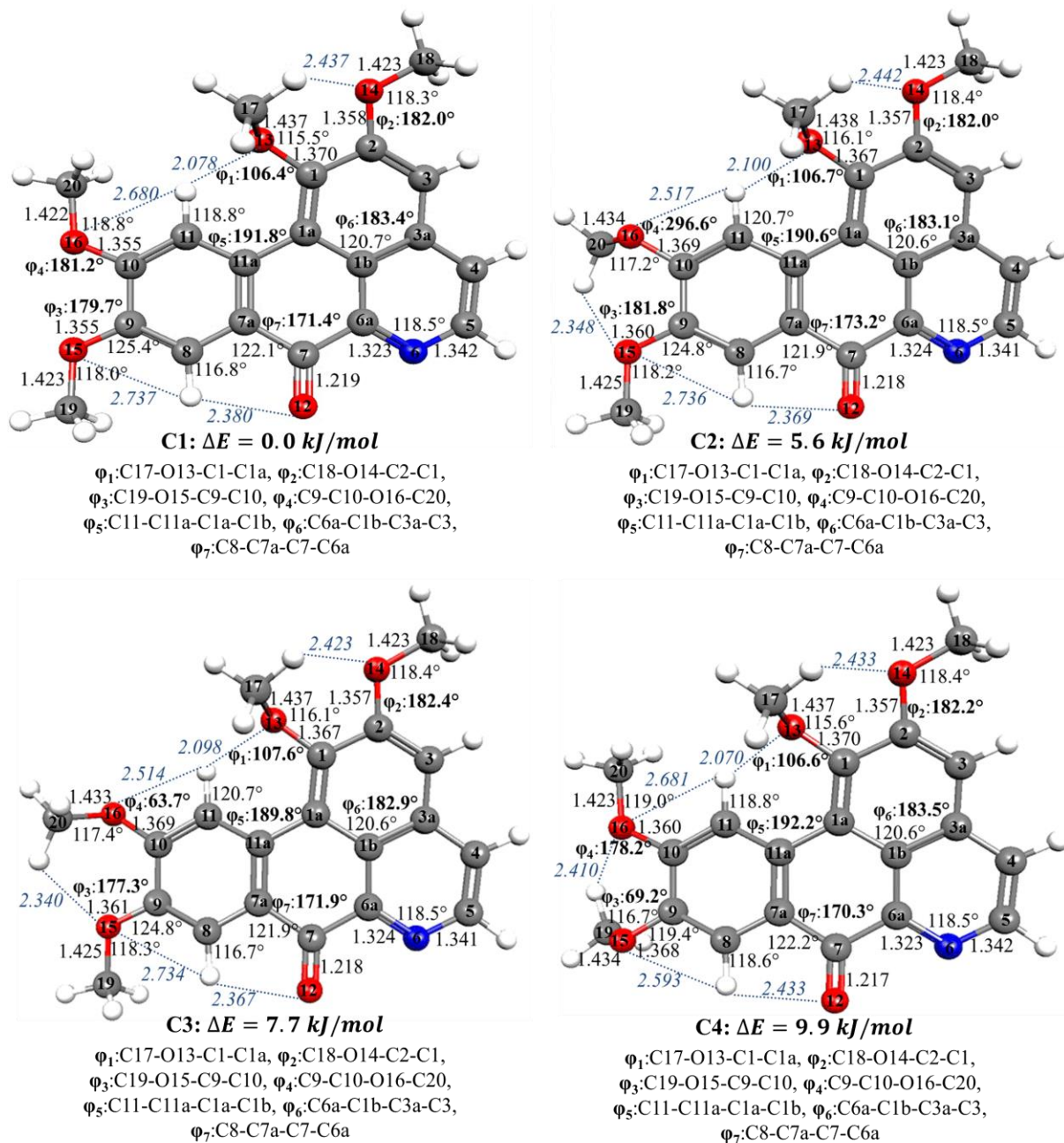
Se localizaron mínimos sobre las superficies de energía potencial del estado fundamental de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo empleando el funcional B3LYP y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P). En las secciones 3.1.1 a 3.1.3 se presenta un análisis conformacional de las tres moléculas con los datos obtenidos empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. En la Figura 7, la Figura 9 y la Figura 10 se muestran los parámetros geométricos principales y las energías relativas de los mínimos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo, respectivamente. En la sección 3.1.4 se analiza el efecto de la base sobre la geometría de las moléculas.

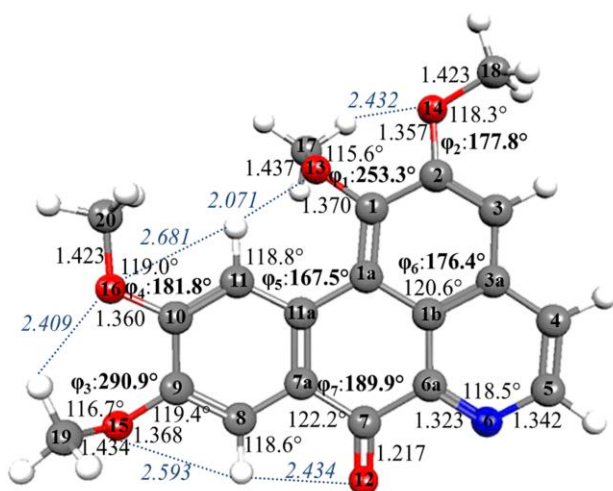
##### 3.1.1 Oxoglaucina

La oxoglaucina es una molécula que tiene cuatro grupos metoxilo (-OCH<sub>3</sub>) unidos a un sistema de cuatro anillos que contienen un nitrógeno intracíclico y un grupo carbonilo, ver Figura 7. Las disposiciones espaciales de los grupos metoxilo producen diferentes conformaciones de oxoglaucina y permiten la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo C-H...O. Las conformaciones más estables son las que presentan las repulsiones estéricas entre los grupos metoxilo

más bajas. En este estudio, se localizaron siete mínimos sobre la superficie de energía potencial del estado fundamental de oxoglaucaína empleando el funcional B3LYP y la base TZVP. La geometría de los diferentes mínimos de oxoglaucaína (denominados C1, C2, C3, C4, C5, C6 y C7) obtenidos, sus parámetros geométricos y la numeración de los átomos utilizada se muestran en la Figura 7. Los mínimos de oxoglaucaína encontrados no presentan simetría, y la planaridad de sus anillos se encuentra distorsionada debido a las orientaciones espaciales de los grupos metoxilo unidos a los C1, C2, C9 y C10. Las posiciones de estos grupos establecen las diferencias principales entre un mínimo y otro, ver Figura 7. Los ángulos diedros (C17-O13-C1-C1a, C18-O14-C2-C1, C19-O15-C9-C10, C9-C10-O16-C20, C11-C11a-C1a-C1b, C6a-C1b-C3a-C3 y C8-C7a-C7-C6a) describen la orientación espacial de cada grupo metoxilo y la distorsión de la planaridad de los anillos. Por lo tanto, se presenta una comparación de la geometría de los mínimos localizados con base en las diferencias entre estos ángulos diedros en la Figura 8.

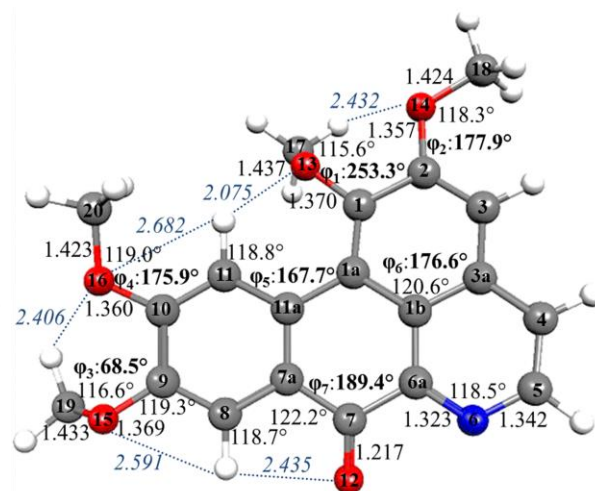
Figura 7. Parámetros geométricos (ángulos diedros (en negrita) y de enlace en grados, y longitud de enlace en Å) de los mínimos de oxoglauцина. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. Las energías relativas se calcularon usando el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP.





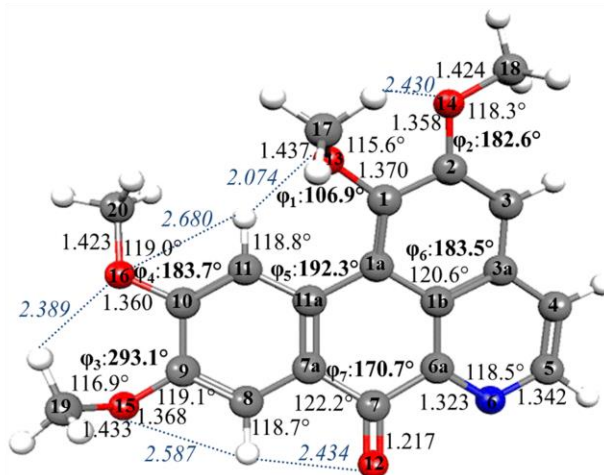
**C5:  $\Delta E = 9.9 \text{ kJ/mol}$**

$\varphi_1$ :C17-O13-C1-C1a,  $\varphi_2$ :C18-O14-C2-C1,  
 $\varphi_3$ :C19-O15-C9-C10,  $\varphi_4$ :C9-C10-O16-C20,  
 $\varphi_5$ :C11-C11a-C1a-C1b,  $\varphi_6$ :C6a-C1b-C3a-C3,  
 $\varphi_7$ :C8-C7a-C7-C6a



**C6:  $\Delta E = 10.1 \text{ kJ/mol}$**

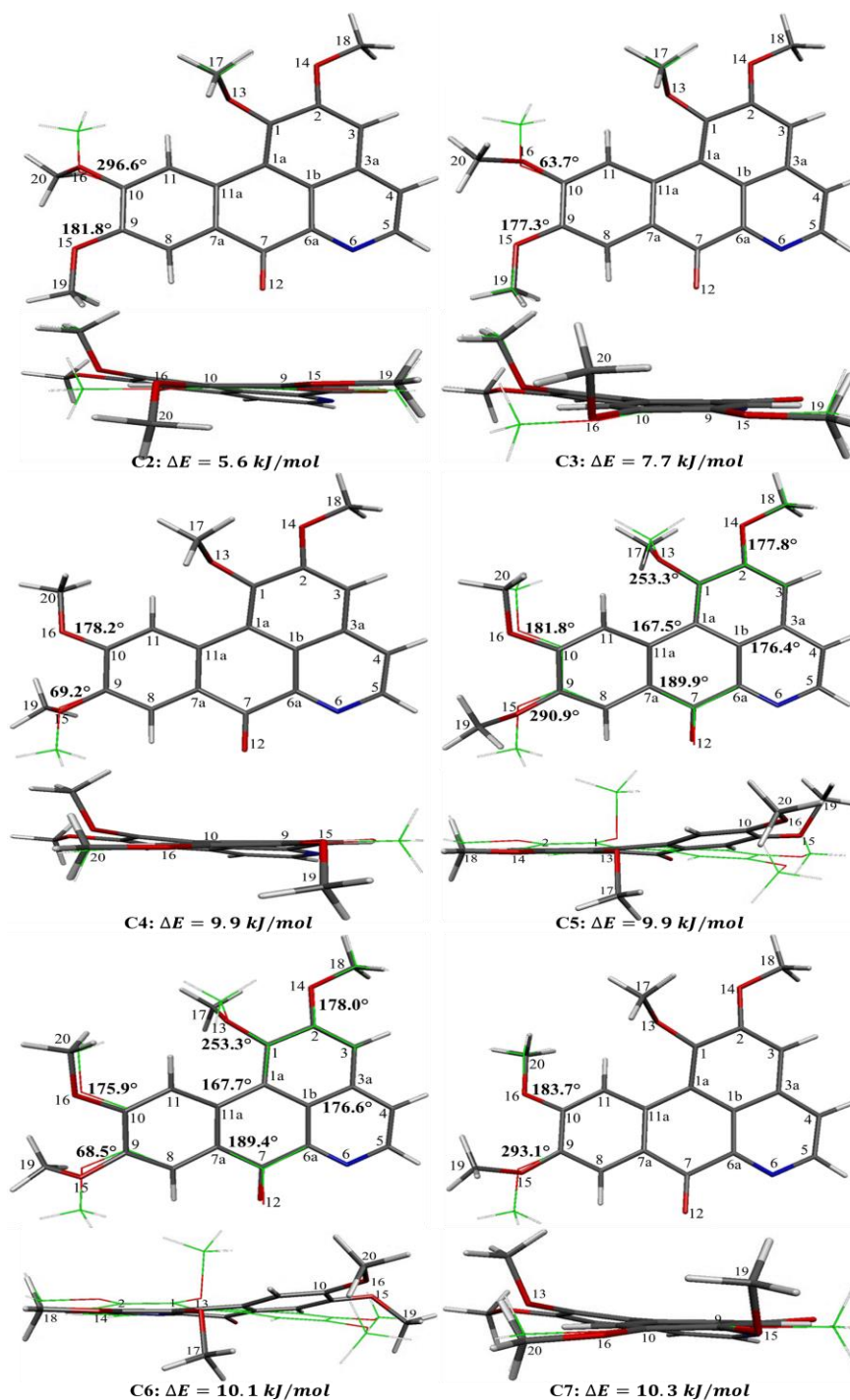
$\varphi_1$ :C17-O13-C1-C1a,  $\varphi_2$ :C18-O14-C2-C1,  
 $\varphi_3$ :C19-O15-C9-C10,  $\varphi_4$ :C9-C10-O16-C20,  
 $\varphi_5$ :C11-C11a-C1a-C1b,  $\varphi_6$ :C6a-C1b-C3a-C3,  
 $\varphi_7$ :C8-C7a-C7-C6a



**C7:  $\Delta E = 10.3 \text{ kJ/mol}$**

$\varphi_1$ :C17-O13-C1-C1a,  $\varphi_2$ :C18-O14-C2-C1,  
 $\varphi_3$ :C19-O15-C9-C10,  $\varphi_4$ :C9-C10-O16-C20,  
 $\varphi_5$ :C11-C11a-C1a-C1b,  $\varphi_6$ :C6a-C1b-C3a-C3,  
 $\varphi_7$ :C8-C7a-C7-C6a

Figura 8. Superposición de la geometría del mínimo global y la geometría de los mínimos locales de oxoglaucina. La representación de líneas (de color verde, blanco y rojo) corresponde al mínimo global mientras que la representación "licorice" a los mínimos locales. Las energías relativas se calcularon usando el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP.



**El mínimo global.** Todos los mínimos de oxoglaucaína presentan puentes de hidrógeno. El mínimo global de oxoglaucaína corresponde al confórmero C1 (Figura 7). En el mínimo C1, los ángulos diedros C17-O13-C1-C1a (106.4°), C18-O14-C2-C1 (182.0°), C19-O15-C9-C10 (179.7°) y C9-C10-O16-C20 (181.2°) describen la posición espacial de los grupos metoxilo. Estos ángulos diedros describen una posición *anti* entre los grupos metoxilo –O15C19H<sub>3</sub> y –O16C20H<sub>3</sub>. Sin embargo, para las posiciones de los grupos metoxilo descritos con los dos primeros ángulos diedros (C17-O13-C1-C1a y C18-O14-C2-C1), uno de los dos grupos metilo (–C17H<sub>3</sub>) se encuentra orientado fuera del plano y casi perpendicular al sistema de anillos. Esta posición balancea las repulsiones estéricas con el átomo de hidrógeno unido al C11. Por otra parte, los diedros C11-C11a-C1a-C1b y C8-C7a-C7-C6a describen el sistema de anillos y tienen valores de 191.8° y 171.4° mostrando una ligera desviación de la planaridad. El mínimo C1 presenta cinco puentes de hidrógeno intramoleculares: C17-H...O14, C11-H...O13, C11-H...O16, C8-H...O15 y C8-H...O12 (Tabla 2). El primero (C17-H...O14) representa la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo metoxilo –O14C18H<sub>3</sub> y un hidrógeno del grupo metoxilo –O13C17H<sub>3</sub>. La longitud de enlace este puente de hidrógeno es de 2.437 Å. Los puentes de hidrógeno C11-H...O13, C11-H...O16 y C8-H...O15 representan las interacciones entre los átomos de oxígeno de los grupos metoxilo correspondientes con el C-H adyacente del anillo. Los puentes de hidrógeno C11-H...O16 y C8-H...O15 tienen longitudes de enlace cercanas a los 2.7 Å mientras que la longitud de enlace del puente de hidrógeno C11-H...O13 es de 2.078 Å. El puente de hidrógeno C8-H...O12 (2.380 Å) representa la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo –C7O12 y el C-H adyacente. Estos puentes de hidrógeno también están presentes en los demás mínimos de oxoglaucaína (Tabla 2).

**Comparación con los mínimos locales: posición de los grupos metoxilo.** Los mínimos C2 y C3 difieren del mínimo C1 en la posición del grupo metoxilo –

O16C20H<sub>3</sub> (Figura 8). El ángulo diedro que describe la posición de este grupo metoxilo C9-C10-O16-C20, en el mínimo C2 es de 296.6° y en el mínimo C1 de 181.2°. En el mínimo C3 el valor de C9-C10-O16-C20 es de 63.7°. Estos ángulos diedros describen una posición *anti* entre el grupo metoxilo (-O16C20H<sub>3</sub>) del mínimo C2 y del mínimo C3. Además, el grupo metoxilo de los mínimos C2 y C3 es casi perpendicular al grupo metoxilo del mínimo C1. En los mínimos C2 y C3 el grupo metilo (-C20H<sub>3</sub>) está orientado fuera del plano. Esta orientación del grupo metilo permite que los mínimos C2 y C3 formen el puente de hidrógeno intramolecular C20-H...O15. Este puente de hidrógeno representa la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo metoxilo -O15C19H<sub>3</sub> y un hidrógeno del grupo metilo -C20H<sub>3</sub>. La longitud de este puente de hidrógeno es de aproximadamente 2.3 Å en ambos mínimos.

Tabla 2. Parámetros geométricos (ángulos en grados y longitudes en Å) de los puentes de hidrógeno intramoleculares de los mínimos de oxoglucina. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.

| Puentes de Hidrógeno   | C1     | C2     | C3     | C4     | C5     | C6     | C7     |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| <u>C17 - H ... O14</u> | 109.7° | 109.6° | 110.0° | 109.8° | 109.8° | 109.8° | 109.8° |
| C17 - H                | 1.091  | 1.091  | 1.090  | 1.090  | 1.090  | 1.090  | 1.090  |
| O14 ... H              | 2.437  | 2.442  | 2.423  | 2.433  | 2.432  | 2.432  | 2.430  |
| O14 ... C17            | 2.986  | 2.990  | 2.977  | 2.984  | 2.983  | 2.983  | 2.983  |
| <u>C11 - H ... O13</u> | 122.5° | 120.1° | 120.4° | 122.9° | 122.8° | 122.4° | 122.4° |
| C11 - H                | 1.074  | 1.076  | 1.076  | 1.074  | 1.074  | 1.074  | 1.074  |
| H ... O13              | 2.078  | 2.100  | 2.098  | 2.070  | 2.071  | 2.075  | 2.074  |
| O13 ... C11            | 2.805  | 2.800  | 2.801  | 2.803  | 2.803  | 2.802  | 2.801  |
| <u>C11 - H ... O16</u> | 64.7°  | 68.9°  | 69.0°  | 64.7°  | 64.7°  | 64.7°  | 64.8°  |
| O16 ... H              | 2.680  | 2.517  | 2.514  | 2.681  | 2.681  | 2.682  | 2.680  |
| O16 ... C11            | 2.424  | 2.354  | 2.354  | 2.426  | 2.426  | 2.426  | 2.426  |
| <u>C8 - H ... O15</u>  | 62.2°  | 62.4°  | 62.4°  | 66.1°  | 66.1°  | 66.2°  | 66.2°  |
| C8 - H                 | 1.080  | 1.081  | 1.081  | 1.082  | 1.082  | 1.082  | 1.082  |

|                        |       |        |        |        |        |        |        |
|------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| O15 ... H              | 2.737 | 2.736  | 2.734  | 2.593  | 2.593  | 2.591  | 2.587  |
| O15 ... C8             | 2.430 | 2.432  | 2.431  | 2.371  | 2.371  | 2.370  | 2.368  |
| <u>C8 - H ... O12</u>  | 99.2° | 99.5°  | 99.6°  | 96.9°  | 96.9°  | 96.8°  | 96.9°  |
| H ... O12              | 2.380 | 2.369  | 2.367  | 2.433  | 2.434  | 2.435  | 2.434  |
| O12 ... C8             | 2.768 | 2.761  | 2.760  | 2.779  | 2.780  | 2.780  | 2.780  |
| <u>C19 - H ... O16</u> | -     | -      | -      | 113.0° | 113.0° | 113.3° | 113.3° |
| C19 - H                | -     | -      | -      | 1.091  | 1.091  | 1.091  | 1.091  |
| O16 ... H              | -     | -      | -      | 2.410  | 2.409  | 2.406  | 2.389  |
| C19 ... O16            | -     | -      | -      | 3.009  | 3.009  | 3.009  | 2.994  |
| <u>C20 - H ... O15</u> | -     | 114.2° | 114.2° | -      | -      | -      | -      |
| C20 - H                | -     | 1.090  | 1.090  | -      | -      | -      | -      |
| O15 ... H              | -     | 2.348  | 2.340  | -      | -      | -      | -      |
| O15 ... C20            | -     | 2.966  | 2.959  | -      | -      | -      | -      |

Los mínimos C4 y C7 se diferencian del mínimo C1 en la orientación del grupo metoxilo –O15C19H<sub>3</sub> (Figura 8). En el mínimo C4 el ángulo diedro que describe la posición de este grupo metoxilo C19-O15-C9-C10 es de 69.2° y en el mínimo C7 de 293.1°, mientras que el valor de C19-O15-C9-C10 en el mínimo C1 es 179.7°. Estos ángulos diedros describen una posición *anti* entre el grupo metoxilo –O15C19H<sub>3</sub> del mínimo C4 y del mínimo C7. Además, el grupo metoxilo de los mínimos C4 y C7 es casi perpendicular al grupo metoxilo del mínimo C1. En los mínimos C4 y C7 el grupo metilo (–C19H<sub>3</sub>) está orientado fuera del plano.

Los mínimos C5 y C6 difieren del mínimo C1 en la orientación espacial de los grupos metoxilo –O13C17H<sub>3</sub> y –O15C19H<sub>3</sub>, y en la distorsión de la planaridad del sistema de anillos (Figura 8). Los grupos metilo –C17H<sub>3</sub> y –C19H<sub>3</sub> están orientados fuera del plano.

En el mínimo C5, los diedros C17-O13-C1-C1a y C19-O15-C9-C10 que describen las posiciones de los grupos metoxilo –O13C17H<sub>3</sub> y –O15C19H<sub>3</sub> tienen valores de 253.3° (-106.7°) y 290.9° (-69.1). En el mínimo C1 los diedros C17-O13-C1-C1a y C19-O15-C9-C10 tienen valores de 106.4° y 179.7°. Estos ángulos diedros describen una posición *anti* entre el grupo metoxilo –O13C17H<sub>3</sub> del mínimo C5 y

del mínimo C1 y una posición casi perpendicular entre el grupo metoxilo –O15C19H<sub>3</sub> de ambos mínimos. En el mínimo C5, los ángulos diedros que describen la distorsión de la planaridad del sistema de anillos C8-C7a-C7-C6a y C11-C11a-C1a-C1b tienen valores de 189.9° y 167.5°, mientras que en el mínimo C1 estos diedros (C8-C7a-C7-C6a y C11-C11a-C1a-C1b) tienen valores de 171.4° y 191.8°, respectivamente.

En el mínimo C6, el diedro C17-O13-C1-C1a tiene un valor de 253.3° describiendo una posición *anti* entre el grupo metoxilo –O13C17H<sub>3</sub> del mínimo C6 y del mínimo C1. En el mínimo C6, el valor del diedro C19-O15-C9-C10 es de 68.5°, describiendo una posición casi perpendicular entre el grupo metoxilo –O15C19H<sub>3</sub> del mínimo C6 y del mínimo C1. El ángulo diedro C8-C7a-C7-C6a en el mínimo C6 es de 189.4°, siendo 18.0° mayor que en el mínimo C1. El ángulo diedro C11-C11a-C1a-C1b tiene un valor de 167.7°, siendo 24.1° menor que en el mínimo C1.

En los mínimos C4, C5, C6 y C7, la orientación del grupo metilo –C19H<sub>3</sub> permite la formación del puente de hidrógeno intramolecular C19-H...O16. Este puente de hidrógeno representa la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo metoxilo –O16C20H<sub>3</sub> y un hidrógeno del grupo metilo –C19H<sub>3</sub>. La longitud de este puente de hidrógeno es de aproximadamente 2.4 Å. En estos mínimos el ángulo O15-C9-C8 es aproximadamente 6° menor que en el mínimo C1.

**Comparación con los mínimos locales: los puentes de hidrógeno.** La longitud del puente de hidrógeno intramolecular C8-H...O12 es más corta para los mínimos C1, C2 y C3. El aumento de la longitud del puente de hidrógeno C8-H...O12 para los demás mínimos se debe a la atracción que ejerce el O15 sobre el H para formar el puente de hidrógeno intramolecular C8-H...O15. La longitud del puente de hidrógeno intramolecular C20-H...O15 que forman los mínimos C2 y C3 es más

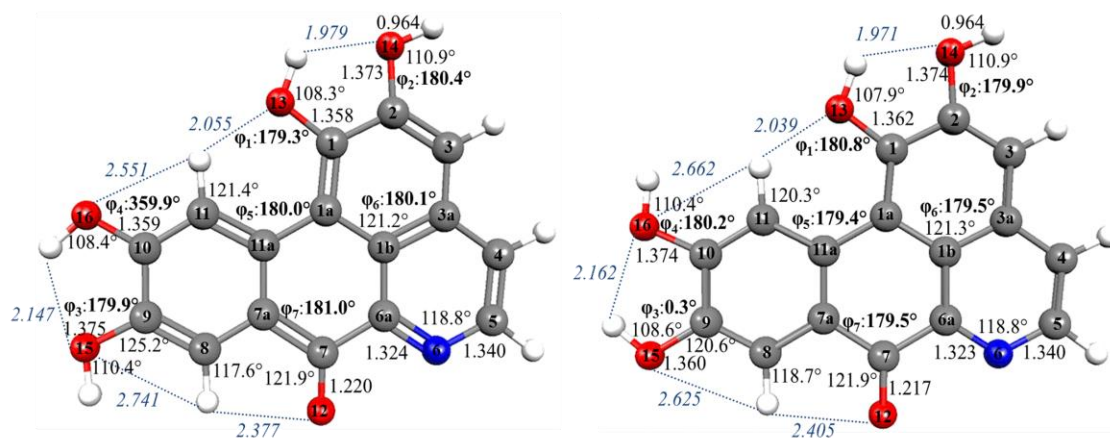
corta que el puente de hidrógeno intramolecular C19-H...O16 de los mínimos C4, C5, C6 y C7.

### 3.1.2 Oxoglaucina sin grupos metilo

Se localizaron tres mínimos sobre la superficie de energía potencial del estado fundamental de oxoglaucina sin grupos metilo empleando el funcional B3LYP y la base TZVP. La geometría de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo obtenidos, sus parámetros geométricos y la numeración de los átomos utilizada se muestran en la Figura 9. Los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo son casi planos y no presentan simetría. Las disposiciones espaciales de los grupos hidroxilo permiten la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo O-H...O y C-H...O. Las longitudes y ángulos de enlace de estos puentes de hidrógeno se presentan en la Tabla 3.

***El mínimo global.*** El mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo corresponde al confórmero W1 (Figura 9) y presenta una ligera desviación de la planaridad. Sus ángulos diedros H-O13-C1-C1a (179.3°), H-O14-C2-C1 (-179.6°), H-O15-C9-C10 (179.9°) y C9-C10-O16-H (-0.1°) describen la posición espacial de los grupos hidroxilo y se desvían de la planaridad por no más de 0.7°. Los ángulos diedros C6a-C1b-C3a-C3 y C8-C7a-C7-C6a que describen el sistema de anillos se desvían de la planaridad por 0.1° y 1°, respectivamente.

Figura 9. Parámetros geométricos (ángulos diedros (en negrita) y de enlace en grados, y longitud de enlace en Å) de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. Las energías relativas se calcularon usando el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP.

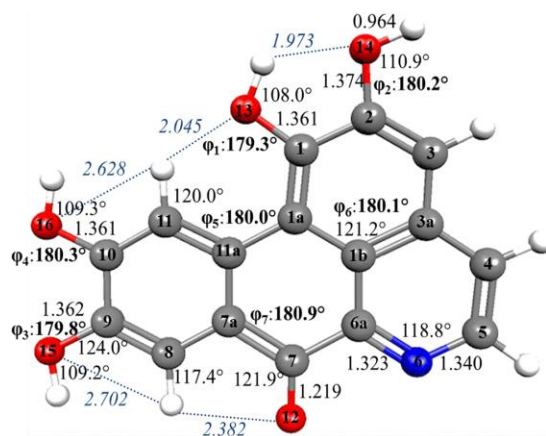


**W1:  $\Delta E = 0.0$  kJ/mol**

$\phi_1$ :H-O13-C1-C1a,  $\phi_2$ :H-O14-C2-C1,  
 $\phi_3$ :H-O15-C9-C10,  $\phi_4$ :C9-C10-O16-H,  
 $\phi_5$ :C11-C11a-C1a-C1b,  $\phi_6$ :C6a-C1b-C3a-C3,  
 $\phi_7$ :C8-C7a-C7-C6a

**W2:  $\Delta E = 3.5$  kJ/mol**

$\phi_1$ :H-O13-C1-C1a,  $\phi_2$ :H-O14-C2-C1,  
 $\phi_3$ :H-O15-C9-C10,  $\phi_4$ :C9-C10-O16-H,  
 $\phi_5$ :C11-C11a-C1a-C1b,  $\phi_6$ :C6a-C1b-C3a-C3,  
 $\phi_7$ :C8-C7a-C7-C6a



**W3:  $\Delta E = 16.1$  kJ/mol**

$\phi_1$ :H-O13-C1-C1a,  $\phi_2$ :H-O14-C2-C1,  
 $\phi_3$ :H-O15-C9-C10,  $\phi_4$ :C9-C10-O16-H,  
 $\phi_5$ :C11-C11a-C1a-C1b,  $\phi_6$ :C6a-C1b-C3a-C3,  
 $\phi_7$ :C8-C7a-C7-C6a

Tabla 3. Parámetros geométricos (ángulos en grados y longitudes en Å) de los puentes de hidrógeno intramoleculares de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.

| <b>Puentes de Hidrógeno</b> | <b>W1</b> | <b>W2</b> | <b>W3</b> |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| <u>O13 – H ... O14</u>      | 116.9°    | 117.4°    | 117.3°    |
| O13 – H                     | 0.969     | 0.969     | 0.969     |
| O14 ... H                   | 1.979     | 1.971     | 1.973     |
| O14 ... O13                 | 2.567     | 2.565     | 2.566     |
| <u>C11 - H ... O13</u>      | 122.3°    | 123.7°    | 123.8°    |
| C11 – H                     | 1.075     | 1.078     | 1.078     |
| H ... O13                   | 2.055     | 2.039     | 2.045     |
| O13 ... C11                 | 2.782     | 2.786     | 2.792     |
| <u>C11 - H ... O16</u>      | 68.0°     | 65.8°     | 66.5°     |
| O16 ... H                   | 2.551     | 2.662     | 2.628     |
| O16 ... C11                 | 2.368     | 2.428     | 2.409     |
| <u>C8 - H ... O15</u>       | 62.6°     | 65.0°     | 63.5°     |
| C8 – H                      | 1.085     | 1.082     | 1.085     |
| O15 ... H                   | 2.741     | 2.625     | 2.702     |
| O15 ... C8                  | 2.440     | 2.379     | 2.420     |
| <u>C8 - H ... O12</u>       | 98.5°     | 97.3°     | 98.6°     |
| H ... O12                   | 2.377     | 2.405     | 2.382     |
| O12 ... C8                  | 2.754     | 2.760     | 2.761     |
| <u>O16 – H ... O15</u>      | 113.3°    | -         | -         |
| O16 – H                     | 0.968     | -         | -         |
| O15 ... H                   | 2.147     | -         | -         |
| O15 ... O16                 | 2.681     | -         | -         |
| <u>O15 – H ... O16</u>      | -         | 112.6°    | -         |
| O15 – H                     | -         | 0.967     | -         |
| O16 ... H                   | -         | 2.162     | -         |
| O15 ... O16                 | -         | 2.687     | -         |

El mínimo W1 presenta seis puentes de hidrógeno intramoleculares: O13-H...O14, C11-H...O13, C11-H...O16, C8-H...O15, C8-H...O12 y O16-H...O15 (Tabla 3). El

puede de hidrógeno O13-H...O14 representa la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo –O14H y el hidrógeno del grupo hidroxilo –O13H. La longitud de este puente de hidrógeno es de 1.979 Å. Los puentes de hidrógeno C11-H...O13, C11-H...O16 y C8-H...O15 representan las interacciones entre los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo correspondientes con el C-H adyacente del anillo. Los puentes de hidrógeno C11-H...O13, C11-H...O16 y C8-H...O15 tienen longitudes de 2.055 Å, 2.551 Å y 2.741 Å, respectivamente. El puente de hidrógeno C8-H...O12 representa la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo carbonilo –C7O12 y el C-H adyacente, y tiene una longitud de 2.377 Å. El puente de hidrógeno O16-H...O15 (2.147 Å) representa la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo –O15H y el hidrógeno del grupo hidroxilo –O16H. Los puentes de hidrógeno O13-H...O14, C11-H...O13, C11-H...O16, C8-H...O15 y C8-H...O12 también están presentes en los demás mínimos de oxoglauцина sin grupos metilo (Tabla 3).

**Los mínimos locales.** El mínimo W2 difiere del mínimo global en la posición de los grupos hidroxilo –O15H y –O16H (Figura 9). En el mínimo W2, los ángulos diedros H-O15-C9-C10 y C9-C10-O16-H que describen la posición de estos grupos hidroxilo tienen valores de 0.3° y 180.2°. Estos diedros son aproximadamente 180° mayores que en el mínimo W1. La disposición espacial de los grupos hidroxilo –O15H y –O16H permite que el mínimo W2 forme el puente de hidrógeno intramolecular O15-H...O16. Este puente de hidrógeno representa la interacción entre el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo –O16H y el hidrógeno del grupo hidroxilo –O15H. La longitud de este puente de hidrógeno es de 2.162 Å.

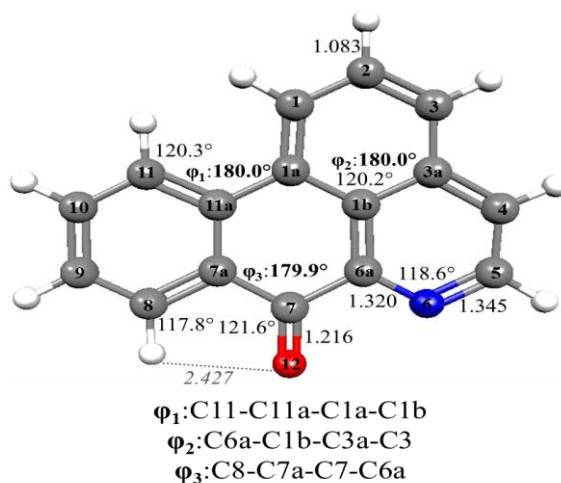
Los mínimos W3 y W1 se diferencian en la posición del grupo hidroxilo –O16H (Figura 9). En el mínimo W3, los ángulos diedros C9-C10-O16-H (180.3°) y H-O15-C9-C10 (179.8°) describen una posición *anti* entre los grupos hidroxilo –O15H y –O16H. A diferencia de los mínimos W1 y W2, el mínimo W3 presenta sólo cinco

puentes de hidrógeno intramoleculares. Los grupos hidroxilo –O15H y –O16H no forman puentes de hidrógeno intramoleculares entre sí.

### 3.1.3 Oxoglaucina sin grupos metoxilo

La geometría de la oxoglaucina sin grupos metoxilo no presenta simetría (Figura 10) y su sistema de anillos es casi plano. Las longitudes de enlace, los ángulos diedros y de enlace calculados empleando las tres bases: TZVP, def-SVP y def-SV(P) tienen valores similares (anexo G). La longitudes de enlace C6a-N6 y H-C2 son menores con la base TZVP, con la primera la diferencia es solo de hasta 0.4 pm mientras que con la segunda es de hasta 1.2 pm. En general, los valores de las distancias C-H calculadas empleando la base TZVP son menores. El ángulo de enlace H-C8-C7a es 0.3° menor usando las bases def-SVP y def-SV(P) mientras que el ángulo C6a-N6-C5 es 0.3° menor con la base TZVP.

Figura 10. Parámetros geométricos (ángulos diedros (en negrita) y de enlace en grados, y longitud de enlace en Å) de oxoglaucina sin grupos metoxilo. La geometría se optimizó empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.



### 3.1.4 Efecto de la base sobre los parámetros geométricos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo.

En esta sección se analiza el efecto de la base sobre la geometría de los mínimos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo. Las energías relativas de los mínimos de oxoglaucina obtenidas empleando las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) se presentan en la Tabla 4. Las energías relativas obtenidas empleando el funcional B3LYP y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) son mayores que las energías obtenidas con DFT/MRCI, esta diferencia energética se hace mayor con el uso de las bases def-SVP y def-SV(P). La diferencia energética entre los mínimos locales y el mínimo global disminuye al utilizar la base TZVP. Las energías relativas de los mínimos C4, C5, C6 y C7 son muy cercanas. La diferencia energética entre los mínimos C4 y C7 es de 0.4 kJ/mol en DFT/MRCI/TZVP.

Tabla 4. Diferencia energética entre los mínimos locales y el mínimo global de oxoglaucina  $\Delta E$  (kJ/mol).

| Mínimos* | $\Delta E_{\text{def-SV(P)}} \text{ kJ/mol}$ |                 | $\Delta E_{\text{def-SVP}} \text{ kJ/mol}$ |               | $\Delta E_{\text{TZVP}} \text{ kJ/mol}$ |            |
|----------|--|-----------------|--|---------------|---|------------|
|          | DFT/MRCI/def-SV(P)                           | B3LYP/def-SV(P) | DFT/MRCI/def-SVP                           | B3LYP/def-SVP | DFT/MRCI/TZVP                           | B3LYP/TZVP |
| C1       | 0.0  | 0.0             | 0.0  | 0.0           | 0.0                                     | 0.0        |
| C2       | 6.2  | 8.2             | 5.7  | 7.8           | 5.6                                     | 7.3        |
| C3       | 7.7  | 9.3             | 7.2  | 8.9           | 7.7                                     | 8.6        |
| C4       | 10.7   | 12.5            | 10.3                                       | 12.2          | 9.9                                     | 11.4       |
| C5       | 10.7   | 12.5            | 10.2                                       | 12.2          | 9.9                                     | 11.4       |
| C6       | 10.9   | 12.5            | 10.5                                       | 12.2          | 10.1                                    | 11.4       |
| C7       | 11.0   | 12.5            | 10.6                                       | 12.2          | 10.3                                    | 11.5       |

\*Ver figura 7

Las energías relativas de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo obtenidas empleando las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) se muestran en la Tabla 5. Los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo son casi planos usando la base TZVP y planos para las otras dos bases. Las energías relativas obtenidas para los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo utilizando el método DFT/MRCI son mayores que las calculadas utilizando B3LYP y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P). En el mínimo W2 la energía relativa DFT/MRCI/TZVP es menor que la B3LYP/TZVP. La diferencia energética entre los mínimos locales y el mínimo global disminuye al utilizar la base TZVP.

*Tabla 5. Diferencia energética entre los mínimos locales y el mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo  $\Delta E$  (kJ/mol).*

| Mínimos* | $\Delta E_{\text{def-SV(P)}} \text{ kJ/mol}$<br>(Simetría Cs) |                 | $\Delta E_{\text{def-SVP}} \text{ kJ/mol}$<br>(Simetría Cs) |               | $\Delta E_{\text{TZVP}} \text{ kJ/mol}$<br>(Simetría C1) |            |
|----------|---|-----------------|---|---------------|--|------------|
|          | DFT/MRCI/def-SV(P)  | B3LYP/def-SV(P) | DFT/MRCI/def-SVP  | B3LYP/def-SVP | DFT/MRCI/TZVP  | B3LYP/TZVP |
|          | W1  | 0.0             | 0.0   | 0.0           | 0.0  | 0.0        |
| W2       | 5.0   | 4.5             | 4.9   | 4.5           | 3.5  | 4.1        |
| W3       | 18.3  | 16.8            | 17.7  | 16.5          | 16.1   | 16.0       |

\*Ver figura 9

En los anexos A-G se presentan los resultados de los parámetros geométricos obtenidos con las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) para los mínimos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo. Los parámetros geométricos de oxoglaucina calculados con las tres bases son similares. En general, usando la base TZVP se obtiene longitudes de enlace C-O ligeramente mayores en comparación con las otras bases mientras que las longitudes de enlace C-H y C-C son ligeramente menores. Las diferencias entre las distancias obtenidas empleando las tres bases no son superiores a 1.7 pm, siendo las distancias que más varían las correspondientes a los enlaces C-H y C-

O. Este último enlace hace referencia a los átomos de oxígeno de los grupos metoxilo. Los ángulos diedros calculados con la base TZVP difieren de los calculados con las otras bases en no más de 5° mientras que la diferencia con los ángulos de enlace no sobrepasa los 1.5°. Los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo no tienen simetría empleando la base TZVP. Sin embargo, usando las otras dos bases la simetría de estos mínimos es  $C_s$ . Es decir, el sistema de anillos es plano al optimizar la geometría utilizando el funcional B3LYP y las bases def-SVP y def-SV(P). Las longitudes de enlace C-O calculadas usando la base TZVP son levemente mayores en comparación con las otras bases mientras que las longitudes de enlace C-H, C-C y O-H son menores, estas diferencias no superan los 1.3 pm. Los ángulos diedros calculados con la base TZVP difieren de los calculados con las bases def-SVP y def-SV(P) en no más de 1° mientras que los ángulos de enlace no superan un grado (1°) de diferencia. Resultados análogos se obtienen para oxoglaucina sin grupos metoxilo. Por lo tanto, se puede inferir que el incremento de la calidad de la base desde def-SV(P) hasta TZVP no tiene un efecto sustancial sobre las geometrías del estado electrónico fundamental de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metoxilo. En el caso particular de la geometría del sistema de anillos para oxoglaucina sin grupos metilo se considera que el efecto de la base es nulo, esto debido a que la planaridad no tiene efecto en la distribución de los estados excitados de más baja energía (sección 4.2.2.1).

### **3.2 ESPECTROS VERTICALES: ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA**

Las energías verticales de excitación de los mínimos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo se calcularon usando el método DFT/MRCI y las bases: TZVP, def-SVP y def-SV(P). A continuación, se analizan los espectros verticales de las tres moléculas obtenidos con el nivel de

teoría DFT/MRCI/TZVP presentados en la Tabla 6, la Tabla 7 y la Tabla 8.

### 3.2.1 Espectro vertical de oxoglaucina

Las propiedades de los estados excitados de los siete mínimos de oxoglaucina y sus principales configuraciones electrónicas calculados con DFT/MRCI/TZVP se presentan en la Tabla 6. Los orbitales moleculares de frontera BHLYP/TZVP de los diferentes mínimos de oxoglaucina son muy similares. Por lo tanto, solo se muestran los orbitales moleculares de frontera del mínimo global de oxoglaucina en la Figura 11.

Figura 11. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría BHLYP/TZVP del mínimo global de oxoglaucina.

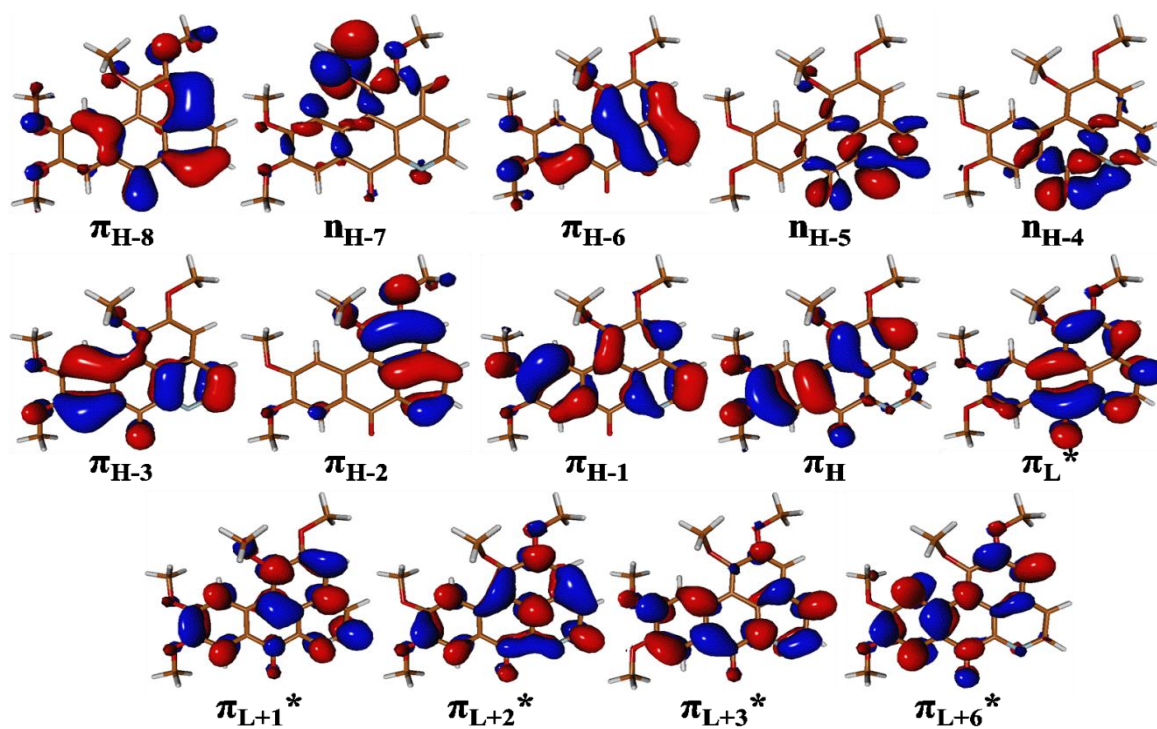


Tabla 6. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/TZVP  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglucina.

| Estado electrónico | Estructura electrónica   | C1           | C2                         | C3                         | C4                        | C5                        | C6                        | C7                        |
|--------------------|--|--------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                    |  | $\Delta E$   | $\Delta E$                 | $\Delta E$                 | $\Delta E$                | $\Delta E$                | $\Delta E$                | $\Delta E$                |
| S <sub>0</sub>     | (0.93) GS  | 0.00         | 0.00                       | 0.00                       | 0.00                      | 0.00                      | 0.00                      | 0.00                      |
| S <sub>1</sub>     | (0.58) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.65 (0.000) | 2.65 <sup>a</sup> (0.000)  | 2.65 <sup>a</sup> (0.001)  | 2.62 (0.000)              | 2.63 (0.000)              | 2.63 (0.001)              | 2.63 (0.001)              |
| S <sub>2</sub>     | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.05 (0.124) | 3.12 (0.156)               | 3.13 (0.156)               | 3.25 (0.149)              | 3.25 (0.149)              | 3.25 (0.149)              | 3.24 (0.150)              |
| S <sub>3</sub>     | (0.36) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.42 (0.050) | 3.43 <sup>bc</sup> (0.009) | 3.43 <sup>bc</sup> (0.008) | 3.42 <sup>b</sup> (0.016) | 3.42 <sup>b</sup> (0.017) | 3.42 <sup>b</sup> (0.019) | 3.42 <sup>b</sup> (0.017) |
| S <sub>4</sub>     | (0.25) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.23) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.18) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.47 (0.046) | 3.49 <sup>d</sup> (0.051)  | 3.48 <sup>d</sup> (0.051)  | 3.49 <sup>d</sup> (0.055) | 3.49 <sup>d</sup> (0.055) | 3.49 <sup>d</sup> (0.054) | 3.49 <sup>d</sup> (0.054) |
| S <sub>5</sub>     | (0.32) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.21) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.10) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.70 (0.119) | 3.75 <sup>e</sup> (0.127)  | 3.75 <sup>e</sup> (0.130)  | 3.74 <sup>e</sup> (0.123) | 3.74 <sup>e</sup> (0.123) | 3.74 <sup>e</sup> (0.124) | 3.74 <sup>e</sup> (0.124) |
| S <sub>6</sub>     | (0.51) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.95 (0.106) | 3.95 <sup>f</sup> (0.092)  | 3.95 <sup>f</sup> (0.092)  | 4.01 <sup>f</sup> (0.113) | 4.01 <sup>f</sup> (0.113) | 4.01 <sup>f</sup> (0.109) | 4.00 <sup>f</sup> (0.109) |
| S <sub>8</sub>     | (0.49) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 4.48 (0.426) | 4.52 <sup>g</sup> (0.360)  | 4.52 <sup>g</sup> (0.363)  | 4.57 <sup>g</sup> (0.389) | 4.57 <sup>g</sup> (0.389) | 4.57 <sup>g</sup> (0.388) | 4.57 <sup>g</sup> (0.392) |
| T <sub>1</sub>     | (0.74) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 2.22         | 2.27                       | 2.27                       | 2.32                      | 2.32                      | 2.32                      | 2.32                      |
| T <sub>2</sub>     | (0.61) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.50         | 2.50                       | 2.50 <sup>a</sup>          | 2.47                      | 2.47                      | 2.47                      | 2.47                      |
| T <sub>3</sub>     | (0.61) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.91         | 3.01                       | 3.01                       | 3.01                      | 3.01                      | 3.01                      | 3.01                      |
| T <sub>4</sub>     | (0.57) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.18         | 3.18 <sup>h</sup>          | 3.17 <sup>h</sup>          | 3.18                      | 3.18                      | 3.18                      | 3.18                      |
| T <sub>5</sub>     | (0.67) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.22         | 3.19 <sup>a</sup>          | 3.18 <sup>a</sup>          | 3.23                      | 3.23                      | 3.22                      | 3.22                      |
| T <sub>6</sub>     | (0.53) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.38         | 3.36                       | 3.37                       | 3.40                      | 3.40                      | 3.40                      | 3.40                      |
| T <sub>7</sub>     | (0.36) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.13) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 3.73         | 3.68 <sup>i</sup>          | 3.68 <sup>i</sup>          | 3.82                      | 3.82                      | 3.82                      | 3.82                      |

<sup>a</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  adicional con una ponderación de  $\sim 0.1$ . <sup>b</sup>La transición  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  no presenta una contribución significativa ( $< 0.1$ ) al estado. <sup>c</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición  $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  adicional con una ponderación de  $\sim 0.1$ . <sup>d</sup>La transición  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  no presenta una contribución significativa ( $< 0.1$ ) al estado. <sup>e</sup>La transición  $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  no presenta una contribución significativa ( $< 0.1$ ) al estado. <sup>f</sup>La transición  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  no presenta una contribución significativa ( $< 0.1$ ) al estado. <sup>g</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición  $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  adicional con una ponderación de  $\sim 0.1$ . <sup>h</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  adicional con una ponderación de  $\sim 0.1$ . <sup>i</sup>La transición  $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$  no presenta una contribución significativa ( $< 0.1$ ) al estado.

El mínimo C1 presenta doce intensidades de absorción significativas ( $f(r) > 0.1$ ), el mínimo C2 ocho, y los demás mínimos nueve. Los estados excitados singulete  $S_2$ ,  $S_5$ ,  $S_8$ ,  $S_{10}$  y  $S_{25}$  son luminosos en todos los mínimos (ver anexo H).

El primer estado excitado singulete  $S_1$  tiene una energía de excitación de 2.65 eV en los mínimos C1, C2 y C3, 2.62 eV en el mínimo C4 y 2.63 eV en el resto de mínimos. La configuración dominante para este estado corresponde a una transición  $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ , en los mínimos C2 y C3 la transición  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  contribuye en menor proporción. El orbital n HOMO-4 (denotado  $n_{H-4}$ ) está localizado sobre el grupo carbonilo y el nitrógeno intracíclico. Lo mismo sucede con el orbital n HOMO-5 ( $n_{H-5}$ ) donde la proporción de carga es mayor sobre el nitrógeno intracíclico comparada con la del grupo carbonilo. El orbital LUMO ( $\pi_L^*$ ) está deslocalizado sobre el sistema de anillos de la molécula. De esta manera, el estado  $S_1$  puede considerarse de tipo “transferencia de carga”, en donde la carga se mueve desde el grupo carbonilo hacia todo el sistema de anillos, teniendo en cuenta la distribución de los orbitales moleculares  $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ .

El segundo estado excitado singulete  $S_2$  es luminoso y tiene una energía de excitación entre 3.05 eV y 3.25 eV en las diferentes conformaciones de oxoglauцина, presentando el valor más alto en los mínimos C4, C5, C6 y C7. La configuración dominante para este estado corresponde a la transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ . El orbital HOMO ( $\pi_H$ ) está localizado sobre los O13, O15 (en mayor proporción con respecto a los otros oxígenos) y O16, y sobre el sistema de anillos a excepción del anillo que contiene el nitrógeno intracíclico. Por lo tanto, la energía del estado  $S_2$  está influenciada por la disposición espacial de los grupos metoxilo, siendo la diferencia energética más grande entre el mínimo C1 ( $S_2 = 3.05$  eV) y los mínimos C4, C5, C6 y C7 ( $S_2 \sim 3.25$  eV). La Figura 8 muestra que una de las diferencias entre estos mínimos locales y el mínimo global es la disposición espacial del grupo metoxilo del cual hace parte el O15. En consecuencia, la separación energética

del estado  $S_2$  con respecto al estado  $S_1$  también se ve afectada por la posición de los grupos metilo. Se encontró que el gap energético entre estos estados puede variar desde 0.4 eV (para mínimo C1) hasta 0.63 eV (para mínimo C4).

El estado excitado singulete  $S_3$  tiene una energía de excitación de 3.42 eV en el mínimo C1. La variación energética de este estado es despreciable ( $\sim 0.01$  eV) para los demás mínimos. Está dominado por la transición  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$ . Sin embargo, para los mínimos C1, C2 y C3 existen además otras transiciones contribuyentes, ver Tabla 6.

Los estados excitados singulete de más baja energía y los estados luminosos más energéticos están dominados por excitaciones sencillas, en los mínimos de oxoglauca estas excitaciones superan el 81%, 88%, 83%, 84% para los estados  $S_1$  a  $S_4$ . Las contribuciones de doble excitación en los mínimos de oxoglauca no superan el 13.2%, 8.5%, 11.4% y 11.4% para los cuatro primeros estados excitados singulete. La fuerza del oscilador calculada para el estado  $S_8$  es la mayor de todo el espectro en todos los mínimos, con valores entre 0.360 y 0.426. Las transiciones dominantes en este estado son  $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$  y  $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ . En el mínimo C1, el estado  $S_8$  se caracteriza por una excitación  $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ , en donde la fuerza del oscilador presenta su máximo valor entre todos los mínimos.

La Figura 3 muestra el espectro de absorción de oxoglauca en benceno, acetonitrilo y agua obtenido experimentalmente.[18] El rango de absorción se encuentra entre 320 nm y 480 nm aproximadamente. La oxoglauca presenta su máximo de absorción en benceno y acetonitrilo a  $\sim 350$  nm mientras que en agua el máximo de absorción se encuentra a  $\sim 360$  nm. El espectro vertical de los mínimos de oxoglauca calculado en este estudio muestra que las absorciones de los estados luminosos  $S_2$  ( $\sim 389.9$  nm) y  $S_5$  ( $\sim 331.5$  nm) se encuentran entre 320

nm y 480 nm. El estado singulete  $S_5$  tiene una energía de excitación entre 3.70 eV y 3.75 eV en las diferentes conformaciones de oxoglauцина. Las configuraciones dominantes para este estado corresponden a las transiciones  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  y  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ . El espectro de absorción de oxoglauцина es afectado por la polaridad del solvente, debido a las interacciones electrostáticas y los puentes de hidrógeno que pueden ocurrir y que pueden afectar la fuerza del oscilador de los estados electrónicos.

El primer estado excitado triplete  $T_1$  está dominado por la transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ , tiene una energía de excitación de 2.22 eV para C1, 2.27 eV para C2 y C3, y 2.32 eV para los demás mínimos. El estado excitado  $T_2$  tiene una energía de excitación de 2.50 eV para C1, C2 y C3, y 2.47 eV para los demás mínimos. El estado  $T_2$  está dominado por la transición  $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ , para el mínimo C3 la transición  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  tiene una contribución significativa. Los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  están localizados por debajo de  $S_1$  en energía, el estado  $T_2$  es energéticamente cercano a  $S_1$  (0.15 eV a 0.16 eV) en todos los mínimos. En los mínimos C1, C2 y C3 los estados excitados tripletes  $T_4$  (~3.18 eV) y  $T_5$  (~3.20 eV) son mayores en energía que el estado singulete  $S_2$  (~3.10 eV) mientras que en los mínimos C4, C5, C6 y C7 estos estados tripletes son menos energéticos ( $T_4$  ~3.18 eV y  $T_5$  ~3.23 eV) que  $S_2$  (~3.25 eV). Análogo a los estados excitados singulete, los estados tripletes están dominados por excitaciones sencillas. En todos los mínimos de oxoglauцина estas excitaciones superan el 86% en los siete primeros estados tripletes.

La forma en que una molécula disipa la energía después de la absorción de luz depende de los estados excitados de menor energía, más precisamente de su carácter y su energía. La estructura molecular afecta ligeramente la energía de excitación de los estados electrónicos  $S_1$ ,  $T_1$  y  $T_2$ . La energía de excitación del estado electrónico  $S_2$  caracterizado por la transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  varía hasta en 0.2 eV entre los diferentes mínimos. Por lo tanto, se considera que la geometría no afecta

de manera considerable los estados excitados de más baja energía del espectro vertical de la oxoglaucina.

### **3.2.1.1 Espectro vertical de oxoglaucina: efecto de la base**

Los espectros verticales calculados empleando las bases def-SVP y def-SV(P) se presentan en los anexos I y J. Usando estas bases, los mínimos C1, C3 y C7 presentan diez, nueve y doce estados excitados singulete luminosos respectivamente. Utilizando la base def-SVP, los mínimos C2, C4, C5 y C6 presentan once, diez, diez y doce estados luminosos respectivamente, mientras que con la base def-SV(P) el número de estos estados es diez en C2 y once para los otros tres mínimos. Los mínimos de oxoglaucina presentan intensidades de absorción significativas para los estados  $S_2$ ,  $S_5$ ,  $S_6$  y  $S_8$ . Las energías de excitación y las transiciones que caracterizan los estados electrónicos de los mínimos de oxoglaucina son similares para las bases def-SVP y def-SV(P). Los estados excitados singulete  $S_2$ ,  $S_5$ ,  $S_8$ ,  $S_{10}$  y  $S_{25}$  son luminosos para todos los mínimos usando la base TZVP. Además, el número de estados luminosos en cada mínimo es inferior con respecto a las otras dos bases excepto para el mínimo global C1. Los resultados que se obtienen empleando las tres bases son similares para los estados excitados electrónicos de menor energía mientras que para los estados luminosos más energéticos la base TZVP difiere de las bases def-SVP y def-SV(P). Comparado con los resultados obtenidos con las bases def-SVP y def-SV(P), las energías de excitación TZVP de los estados  $S_1$ ,  $S_3$ ,  $T_1$  y  $T_2$  son ligeramente mayores en todos los mínimos, mientras que las energías de excitación TZVP del estado  $S_2$  son ligeramente menores. Con las tres bases empleadas para todos los mínimos se obtiene que el estado singulete excitado  $S_1$  es más energético que los dos primeros estados tripletes. El estado  $S_2$  es más energético que los estados tripletes  $T_3$ ,  $T_4$  y  $T_5$  en los mínimos C4, C5, C6 y C7

mientras que en el mínimo C1 los estados  $T_4$  y  $T_5$  son de mayor energía que  $S_2$ . Usando las bases def-SVP y def-SV(P) el estado  $S_2$  es más energético que los estados tripletes  $T_3$  y  $T_4$  en los mínimos C2 y C3 mientras que con la base TZVP solo el estado  $T_3$  es menos energético que  $S_2$ . Los orbitales moleculares de frontera de cada uno de los mínimos de oxoglauцина calculados con las tres bases son semejantes.

En general, el espectro electrónico calculado para el mínimo C1 usando las bases def-SVP y def-SV(P) es semejante. La base TZVP difiere de las otras bases notablemente en los estados luminosos más energéticos y ligeramente en las energías de excitación de los estados electrónicos de menor energía.

### **3.2.2 Espectro vertical de oxoglauцина sin grupos metilo**

Los mínimos de oxoglauцина sin grupos metilo no presentan simetría. A continuación se describe el espectro electrónico vertical DFT/MRCI obtenido usando la base TZVP (Tabla 7). Los orbitales moleculares de frontera BHLYP/TZVP son similares para los tres mínimos de oxoglauцина sin grupos metilo, por tal motivo solo se muestran los orbitales de frontera del mínimo global (W1) en la Figura 12. Los mínimos W1 y W2 presentan nueve intensidades de absorción significativas ( $f(r) > 0.1$ ) mientras que el W3 solo ocho. Los estados excitados singulete  $S_2$ ,  $S_6$ ,  $S_8$  y  $S_{18}$  son luminosos para los tres mínimos (ver anexo K). A partir del estado excitado singulete  $S_8$  los estados más energéticos luminosos son diferentes en cada uno de los mínimos de oxoglauцина sin grupos metilo. En el mínimo W1 la fuerza del oscilador es mayor para el estado  $S_{29}$  con un valor de 0.369 mientras que en los otros dos mínimos la fuerza del oscilador es mayor para el estado  $S_8$  con valores superiores a 0.350.

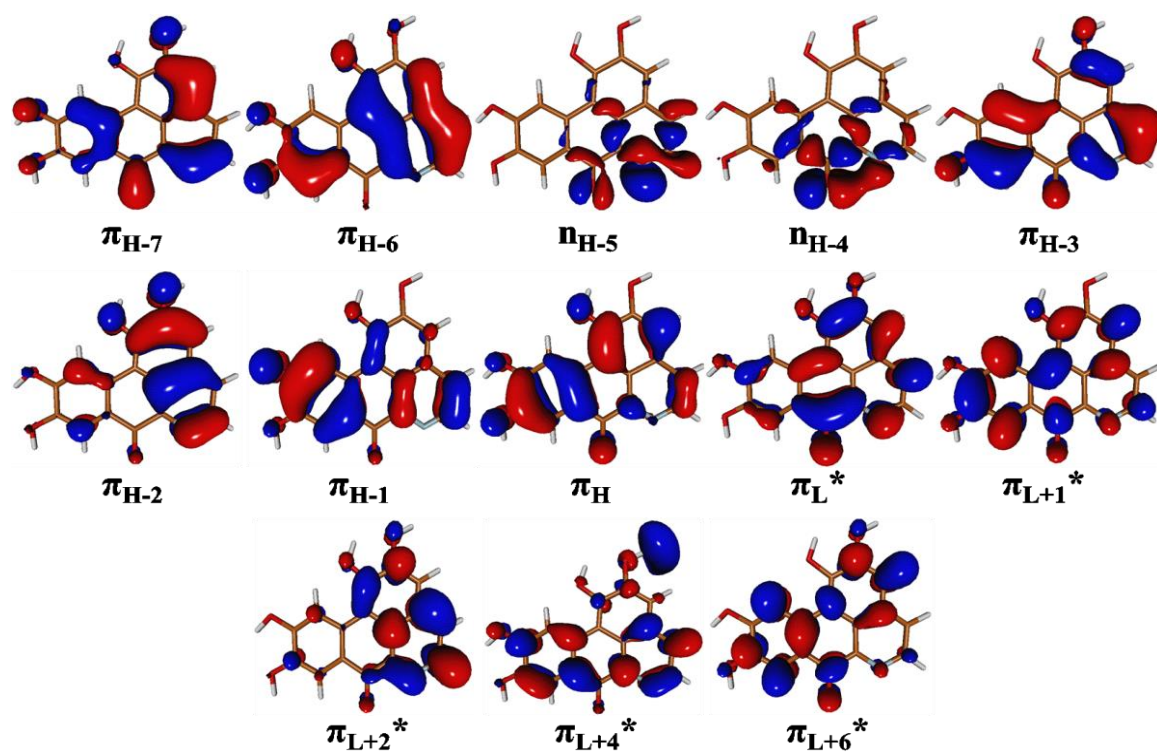
Tabla 7. Energías verticales de excitación singlete y triplete DFT/MRCI/TZVP  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo.

| Estado electrónico | Estructura electrónica   | W1           | W2                         | W3                        |
|--------------------|--|--------------|----------------------------|---------------------------|
|                    |  | $\Delta E$   | $\Delta E$                 | $\Delta E$                |
| S <sub>0</sub>     | (0.93) GS  | 0.00         | 0.00                       | 0.00                      |
| S <sub>1</sub>     | (0.60) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.70 (0.000) | 2.63 (0.000)               | 2.66 (0.000)              |
| S <sub>2</sub>     | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.14 (0.188) | 3.10 (0.195)               | 3.08 (0.172)              |
| S <sub>3</sub>     | (0.63) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.44 (0.060) | 3.42 <sup>a</sup> (0.003)  | 3.42 <sup>a</sup> (0.003) |
| S <sub>4</sub>     | (0.64) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.44 (0.003) | 3.53 <sup>b</sup> (0.036)  | 3.46 <sup>b</sup> (0.067) |
| S <sub>5</sub>     | (0.47) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.74 (0.075) | 3.80 (0.048)               | 3.76 <sup>c</sup> (0.059) |
| S <sub>6</sub>     | (0.55) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.05 (0.172) | 4.01 <sup>d</sup> (0.148)  | 4.03 (0.167)              |
| S <sub>8</sub>     | (0.43) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.17) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.50 (0.280) | 4.50 <sup>ef</sup> (0.368) | 4.48 (0.355)              |
| T <sub>1</sub>     | (0.77) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 2.24         | 2.22                       | 2.21                      |
| T <sub>2</sub>     | (0.63) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.57         | 2.49                       | 2.53                      |
| T <sub>3</sub>     | (0.67) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.97         | 3.08                       | 2.98                      |
| T <sub>4</sub>     | (0.63) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.18         | 3.16                       | 3.16                      |
| T <sub>5</sub>     | (0.47) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.23) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.24         | 3.27 <sup>dg</sup>         | 3.26                      |
| T <sub>6</sub>     | (0.28) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.40         | 3.39 <sup>e</sup>          | 3.39 <sup>e</sup>         |
| T <sub>7</sub>     | (0.14) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.39) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.72         | 3.65 <sup>h</sup>          | 3.67 <sup>h</sup>         |

<sup>a</sup>Las transiciones  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  y  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  no presentan una contribución significativa (<0.1) al estado. La contribución dominante a este estado presenta una transición  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  con una ponderación de 0.65. <sup>b</sup>La transición  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  no presenta una contribución significativa (<0.1) al estado. La contribución dominante a este estado presenta una transición  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  con una ponderación de ~0.6. <sup>c</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición  $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$  adicional con una ponderación de ~0.1. <sup>d</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  adicional con una ponderación de ~0.1. <sup>e</sup>La transición  $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  no presenta una contribución significativa (<0.1) al estado. <sup>f</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  adicional con una ponderación de ~0.1. <sup>g</sup>La transición  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  no presenta una contribución significativa (<0.1) al estado. <sup>h</sup>La transición  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$  no presenta una contribución significativa (<0.1) al estado.

Para los mínimos W1, W2 y W3 el primer estado excitado singulete  $S_1$  tiene una energía de excitación de 2.70 eV, 2.63 eV y 2.66 eV, respectivamente. Para este estado la configuración dominante corresponde a una transición  $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ . El orbital n HOMO-4 (denotado  $n_{H-4}$ ) está localizado sobre el grupo carbonilo y en menor proporción sobre el nitrógeno intracíclico. El orbital LUMO ( $\pi_L$ ) está deslocalizado principalmente sobre el sistema de anillos de la molécula. En el estado  $S_1$  la carga se mueve desde el grupo carbonilo y el nitrógeno intracíclico hacia todo el sistema de anillos.

Figura 12. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP del mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo.



El estado luminoso  $S_2$  tiene una energía de excitación de 3.14 eV en W1, 3.10 eV en W2 y 3.08 eV en W3. La configuración dominante para este estado

corresponde a una transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ . Ambos orbitales HOMO ( $\pi_H$ ) y LUMO ( $\pi_L$ ) están deslocalizados sobre toda la molécula.

Los estados oscuros  $S_3$  y  $S_4$  son cercanos energéticamente, en los mínimos W2 y W3 el gap energético es de 0.11 eV y 0.04 eV, respectivamente. La transición que más contribuye al estado  $S_3$  es  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  mientras que para el estado  $S_4$  es  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ . El orbital n HOMO-5 ( $n_{H-5}$ ) está localizado sobre el nitrógeno intracíclico y en menor medida sobre el grupo carbonilo. Por lo tanto, el movimiento de carga en el estado  $S_3$  es similar al del estado  $S_1$ . El orbital HOMO-1 ( $\pi_{H-1}$ ) está deslocalizado principalmente sobre el sistema de anillos de la molécula y el O16. En el estado  $S_4$  el movimiento de carga pasa a localizarse especialmente sobre el sistema de anillos y el grupo carbonilo. El mínimo W1 presenta inversión en el orden de los estados  $S_3$  y  $S_4$  comparado con los otros dos mínimos. En W1 la energía de excitación es casi igual para  $S_3$  y  $S_4$ . El estado  $S_3$  está dominado por la transición  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  y el estado  $S_4$  por la  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$ .

A diferencia de los otros dos mínimos, W1 no presenta puente de hidrógeno intramolecular entre los grupos hidroxilo unidos a los C9 y C10. Parte del orbital HOMO-1 se localiza sobre el O16, por lo tanto, los cambios energéticos del estado que involucra este orbital dependen de la orientación del grupo hidroxilo del cual forma parte el O16.

En general, las principales transiciones electrónicas que contribuyen a los ocho primeros estados excitados singlete son casi las mismas en los mínimos de oxoglauцина sin grupos metilo. El mínimo W2 presenta inversión en el orden de los estados  $S_{10}$  y  $S_{11}$  comparado con los otros dos mínimos. Los estados excitados singlete de más baja energía y los estados luminosos más energéticos están dominados por excitaciones sencillas, en los mínimos de oxoglauцина sin grupos metilo estas excitaciones superan el 81%, 87%, 83%, 83% para los estados  $S_1$  a

S<sub>4</sub>. Las contribuciones de doble excitación en los mínimos de oxoglauca sin grupos metilo no superan el 13.7%, 8.9%, 11.6% y 11.5% para los cuatro primeros estados excitados singulete.

En los mínimos W1, W2 y W3 el primer estado excitado triplete T<sub>1</sub> está dominado por la transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  y tiene una energía de excitación de 2.24 eV, 2.22 eV y 2.21 eV, respectivamente. El estado excitado T<sub>2</sub> está dominado por la transición  $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  y tiene una energía de excitación de 2.57 eV en W1, 2.49 eV en W2 y 2.53 eV en W3. Los estados excitados triplete T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> están localizados energéticamente por debajo de S<sub>1</sub>; en los mínimos W1, W2 y W3 el estado S<sub>1</sub> es mayor que T<sub>2</sub> solo por 0.13 eV, 0.14 eV y 0.13 eV, respectivamente. El tercer estado excitado T<sub>3</sub> caracterizado por la transición  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  está 0.27 eV en W1, 0.45 eV en W2 y 0.32 eV en W3 por encima de S<sub>1</sub>. El gap energético entre los estados T<sub>3</sub> y S<sub>2</sub> es de 0.17 eV en W1, 0.02 eV en W2 y 0.1 eV en W3. En el mínimo W1 los tres primeros estados excitados singulete tienen mayor energía que en los otros mínimos, lo mismo sucede para los dos primeros tripletes. Los estados tripletes están dominados por excitaciones sencillas que superan el 86% en los siete primeros estados tripletes.

### 3.2.2.1 Espectro vertical de oxoglauca sin grupos metilo: efecto de la base

Los tres mínimos de oxoglauca sin grupos metilo obtenidos con el funcional B3LYP y la base TZVP no tienen simetría, mientras que con las bases def-SVP y def-SV(P) presentan simetría C<sub>s</sub>. Las energías de excitación y las transiciones dominantes de los estados electrónicos de los mínimos de oxoglauca sin grupos metilo calculadas con las bases def-SVP y def-SV(P) son similares (ver anexo L y M). Utilizando estas bases los mínimos W2 y W3 presentan nueve intensidades de

absorción significativas ( $f(r) > 0.1$ ) mientras que el W1 solo ocho. Los estados excitados singulete  $S_2$ ,  $S_6$ ,  $S_8$  y  $S_{18}$  para los tres mínimos calculados con las tres bases son luminosos. Comparado con las bases def-SVP y def-SV(P), las energías de excitación TZVP de los estados  $S_1$ ,  $S_3$  y los cinco primeros estados tripletes son ligeramente mayores en todos los mínimos. Con las tres bases empleadas para todos los mínimos se obtiene que el estado excitado singulete  $S_1$  es más energético que los dos primeros estados tripletes. Usando las bases def-SVP y def-SV(P) el estado  $S_2$  es ligeramente más energético que el estados triplete  $T_4$  en los mínimos W1 y W2, y solo 0.01 eV menos energético que  $T_4$  en W3. Empleando la base TZVP sólo el estado  $T_3$  es menos energético que  $S_2$ .

En general, el espectro electrónico calculado para el mínimo W1 usando las bases def-SVP y def-SV(P) es semejante, entretanto la base TZVP difiere de las otras dos bases en los estados luminosos más energéticos y ligeramente en las energías de excitación de los estados electrónicos de menor energía. En algunos casos la base TZVP presenta menos transiciones dominantes y muestra inversión en el orden de los estados cercanos energéticamente comparada con las otras bases.

### **3.2.3 Espectro vertical de oxoglaucina sin grupos metoxilo. Efecto de la base**

La molécula de oxoglaucina sin grupos metoxilo presenta ocho intensidades de absorción significativas ( $f(r) > 0.1$ ) para cada una de las bases usadas (Tabla 8). La energía de excitación de los estados electrónicos y las transiciones dominantes de dichos estados son similares usando las bases def-SVP y def-SV(P). Los estados excitados singulete  $S_6$ ,  $S_8$ ,  $S_{17}$  y  $S_{21}$  calculados con las tres bases son luminosos (ver anexo N). Los otros estados luminosos son  $S_3$ ,  $S_{15}$ ,  $S_{19}$  y  $S_{29}$

usando las bases def-SVP y def-SV(P) y  $S_2$ ,  $S_{13}$ ,  $S_{18}$  y  $S_{28}$  con la base TZVP. La fuerza del oscilador calculada con las tres bases es mayor para el estado  $S_{17}$  con valores superiores a 0.310. La transición que más contribuye a este estado es  $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$ . Los orbitales moleculares de frontera de oxoglaucina sin grupos metoxilo obtenidos con las tres bases son similares, la Figura 13 muestra los orbitales moleculares de frontera BHLYP/TZVP.

Figura 13. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría BHLYP/TZVP de oxoglaucina sin grupos metoxilo.

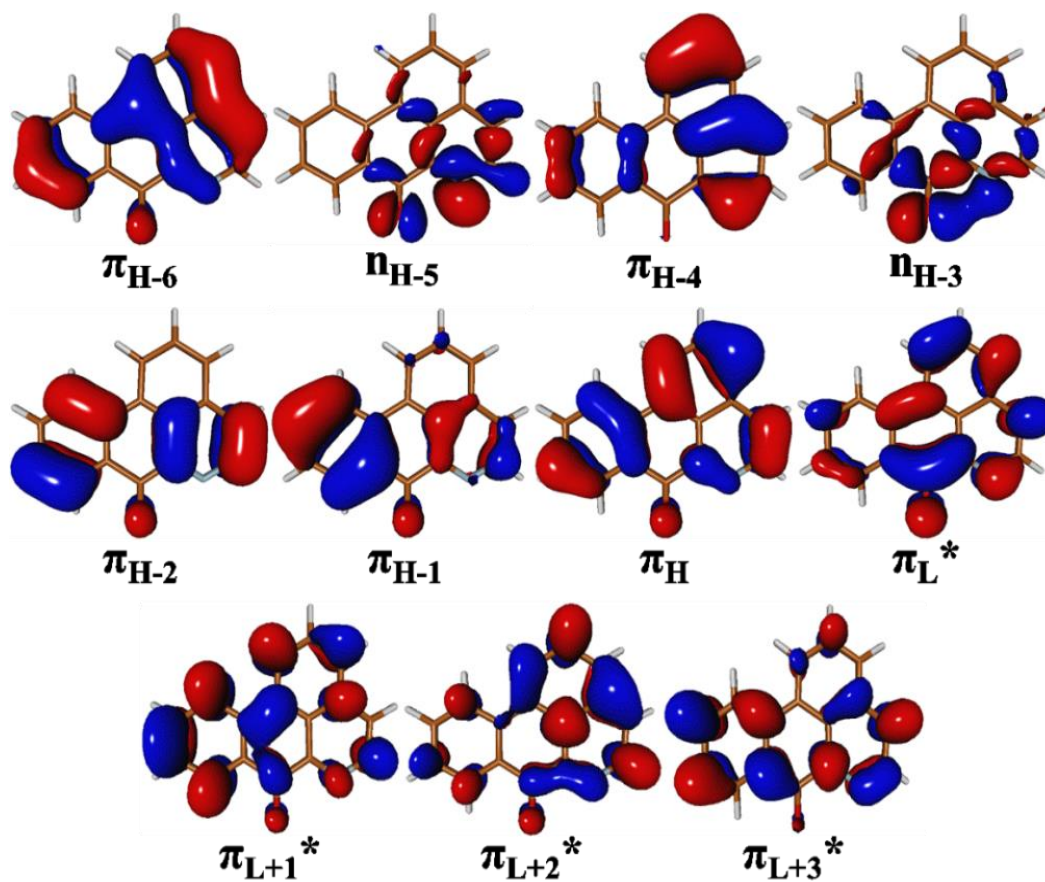


Tabla 8. Energías verticales de excitación singlete y triplete DFT/MRCI/TZVP, DFT/MRCI/def-SVP y DFT/MRCI/def-SV(P)  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de oxoglauцина sin grupos metoxilo.

| Estado electrónico | Estructura electrónica                   | TZVP         | def-SVP                   | def-SV(P)                 |
|--------------------|--|--------------|---------------------------|---------------------------|
|                    |  | $\Delta E$   | $\Delta E$                | $\Delta E$                |
| S <sub>0</sub>     | (0.93) GS                                | 0.00         | 0.00                      | 0.00                      |
| S <sub>1</sub>     | (0.56)n <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> * | 2.58 (0.000) | 2.52 <sup>a</sup> (0.000) | 2.52 <sup>a</sup> (0.000) |
| S <sub>2</sub>     | (0.79)π <sub>H</sub> →π <sub>L</sub> *   | 3.26 (0.255) | 3.29 <sup>b</sup> (0.002) | 3.29 <sup>b</sup> (0.002) |
| S <sub>3</sub>     | (0.61)n <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.36 (0.003) | 3.31 <sup>c</sup> (0.262) | 3.31 <sup>c</sup> (0.263) |
| S <sub>4</sub>     | (0.12)n <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
|                    | (0.38)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
|                    | (0.16)π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.68 (0.001) | 3.69 (0.000)              | 3.69 (0.000)              |
|                    | (0.13)π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
| S <sub>5</sub>     | (0.26)π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.92 (0.040) | 3.92 (0.039)              | 3.92 (0.039)              |
|                    | (0.24)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
| S <sub>6</sub>     | (0.29)π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> * | 4.15 (0.113) | 4.17 (0.109)              | 4.17 (0.108)              |
|                    | (0.24)π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
| S <sub>8</sub>     | (0.45)π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> * | 4.61 (0.161) | 4.68 (0.157)              | 4.69 (0.158)              |
|                    | (0.11)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
| T <sub>1</sub>     | (0.79)π <sub>H</sub> →π <sub>L</sub> *   | 2.25         | 2.25                      | 2.25                      |
| T <sub>2</sub>     | (0.60)n <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> * | 2.45         | 2.39                      | 2.39                      |
| T <sub>3</sub>     | (0.61)n <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.10         | 3.04 <sup>d</sup>         | 3.05 <sup>d</sup>         |
| T <sub>4</sub>     | (0.41)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.25         | 3.26 <sup>e</sup>         | 3.26 <sup>e</sup>         |
|                    | (0.18)π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
|                    | (0.23)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
| T <sub>5</sub>     | (0.23)π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.38         | 3.39                      | 3.39                      |
|                    | (0.19)π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> * |              |                           |                           |
|                    | (0.35)π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> * |              |                           |                           |
| T <sub>6</sub>     | (0.20)π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.60         | 3.62 <sup>f</sup>         | 3.62 <sup>f</sup>         |
|                    | (0.11)π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> * |              |                           |                           |
|                    | (0.25)π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> * |              |                           |                           |
| T <sub>7</sub>     | (0.21)π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.77         | 3.81 <sup>g</sup>         | 3.81 <sup>g</sup>         |

<sup>a</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición n<sub>H-5</sub>→π<sub>L</sub>\* adicional con una ponderación de ~0.1. <sup>b</sup>La transición π<sub>H</sub>→π<sub>L</sub>\* no presenta una contribución significativa (<0.1) al estado. La contribución dominante a este estado presenta una transición n<sub>H-5</sub>→π<sub>L</sub>\* con una ponderación de 0.58 y una transición n<sub>H-3</sub>→π<sub>L</sub>\* con una ponderación de 0.14. <sup>c</sup>Las transiciones n<sub>H-5</sub>→π<sub>L</sub>\* y n<sub>H-3</sub>→π<sub>L</sub>\* no presentan una contribución significativa (<0.1) al estado. La contribución dominante a este estado presenta una transición π<sub>H</sub>→π<sub>L</sub>\* con una ponderación de 0.77. <sup>d</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición n<sub>H-3</sub>→π<sub>L</sub>\* adicional con una ponderación de ~0.1. <sup>e</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición π<sub>H</sub>→π<sub>L+3</sub>\* adicional con una ponderación de ~0.1. <sup>f</sup>La transición π<sub>H</sub>→π<sub>L+1</sub>\* no presenta una contribución significativa (<0.1) al estado. <sup>g</sup>La contribución dominante a este estado presenta una transición π<sub>H-2</sub>→π<sub>L+1</sub>\* adicional con una ponderación de ~0.1.

El primer estado excitado singulete  $S_1$  tiene una energía de excitación de 2.58 eV usando la base TZVP y 2.52 eV para las otras dos bases. Para este estado las configuraciones dominantes corresponden a las transiciones  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  y  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  (con la base TZVP solo la primera es dominante). El orbital n HOMO-3 (denotado  $n_{H-3}$ ) está localizado sobre el grupo carbonilo y en menor proporción sobre el nitrógeno intracíclico. El orbital LUMO ( $\pi_L$ ) presenta amplitudes sobre toda la molécula. Debido a las amplitudes características de los orbitales moleculares implicados en la transición dominante  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  se puede inferir que en el estado  $S_1$  la carga electrónica se mueve desde el grupo carbonilo y el nitrógeno intracíclico hacia toda la molécula.

El segundo estado singulete excitado  $S_2$  y el estado luminoso  $S_3$  tienen una energía de excitación de 3.29 eV y 3.31 eV con un gap de solo 0.02 eV, para las bases def-SVP y def-SV(P). Las transiciones que más contribuyen al estado  $S_2$  son  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  y  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  mientras que para el estado  $S_3$  es  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ . Utilizando la base TZVP se presenta una inversión en el orden de los estados  $S_2$  y  $S_3$  comparado con las otras dos bases. La energía de excitación del estado  $S_2$  es 3.26 eV mientras que el estado  $S_3$  es 0.1 eV mayor. El estado luminoso  $S_2$  está dominado por la transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  y el estado  $S_3$  por la  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  y  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ . Los orbitales HOMO ( $\pi_H$ ) y LUMO ( $\pi_L$ ) están deslocalizados sobre toda la molécula mientras que el orbital n HOMO-5 ( $n_{H-5}$ ) está localizado principalmente sobre el nitrógeno intracíclico y en menor proporción sobre el grupo carbonilo.

El gap energético entre los estados  $S_{13}$  y  $S_{15}$  calculado con las bases def-SVP y def-SV(P) es de 0.08 eV. El estado  $S_{15}$  es luminoso y sus transiciones dominantes son  $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$ ,  $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  y  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ . Con la base TZVP, el estado  $S_{13}$  es 0.09 eV menor que el estado  $S_{15}$  y es un estado luminoso con una fuerza de oscilador de 0.297. Las transiciones dominantes del estado  $S_{13}$  son  $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$ ,  $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  y  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ .

Con las tres bases empleadas, los estados excitados singulete de más baja energía y los estados luminosos más energéticos están dominados por excitaciones sencillas, estas excitaciones superan el 79%, 83%, 84%, 85% para los estados  $S_1$  a  $S_4$ . Las contribuciones de doble excitación no superan el 14.5%, 11.6%, 11.1% y 10.2% para los cuatro primeros estados excitados singulete.

En general, los estados electrónicos singulete muy cercanos energéticamente tienen energías de excitación y contribuciones dominantes similares usando las bases def-SVP y def-SV(P), en comparación con estas bases el orden de estos estados se invierte usando la base TZVP.

El primer estado excitado triplete  $T_1$  está dominado por la transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  y tiene una energía de excitación de 2.25 eV usando las tres bases. El estado excitado  $T_2$  está dominado por la transición  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  y tiene una energía de excitación de 2.45 eV con la base TZVP y 2.39 eV con las otras bases. Los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  están localizados energéticamente por debajo de  $S_1$ ; el estado  $S_1$  es 0.13 eV mayor que  $T_2$ . El tercer estado excitado  $T_3$  caracterizado por la transición  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  con la base TZVP y  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$ ,  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  con las otras bases está aproximadamente 0.52 eV por encima de  $S_1$ . Con las tres bases usadas, los estados tripletes están dominados por excitaciones sencillas que superan el 86% en los siete primeros estados tripletes.

### **3.3 EFECTO DE LOS GRUPOS METILO Y METOXILO SOBRE EL ESPECTRO VERTICAL ELECTRÓNICO DE LA OXOGLAUCINA. COMPARACIÓN DE LAS TRES MOLÉCULAS.**

La oxoglaucina es una molécula que contiene una fenalenona como cromóforo. Los resultados obtenidos con DFT/MRCI y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P)

muestran que tanto fenalenona (resultados obtenidos con el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP) como oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo presentan un primer estado excitado singulete, oscuro de tipo  $n\pi^*$ , seguido por un estado luminoso  $\pi\pi^*$ . Energéticamente accesible desde el estado  $S_1$  están el estado  $T_1$  de tipo  $\pi\pi^*$  y el estado  $T_2$  de tipo  $n\pi^*$ . Estos mismos resultados se obtienen para oxoglaucina sin grupos metoxilo empleando el nivel de teoría DFT/MRCI/TZVP. Sin embargo, usando los niveles de teoría DFT/MRCI/def-SVP y DFT/MRCI/def-SV(P) los estados  $S_1$  y  $S_2$  son ambos oscuros de tipo  $n\pi^*$ .

En la transición de tipo  $n\pi^*$  que domina el estado  $S_1$  en las moléculas de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo, el orbital  $n$  está localizado sobre el grupo carbonilo y sobre el nitrógeno intracíclico. El orbital LUMO ( $\pi_L^*$ ) está deslocalizado principalmente sobre el sistema de anillos de las moléculas. En el estado  $S_1$  la carga se mueve desde el grupo carbonilo y el nitrógeno intracíclico hacia todo el sistema de anillos de las moléculas (ver la Figura 11 para los mínimos de oxoglaucina, la Figura 12 para los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo y la Figura 13 para oxoglaucina sin grupos metoxilo).

El segundo estado singulete  $S_2$  de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo (calculado con la base TZVP) es luminoso de tipo  $\pi\pi^*$ . El orbital HOMO ( $\pi_H$ ) está deslocalizado sobre el sistema de anillos y en los mínimos de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo parte de la carga se encuentra sobre los O13, O15 y O16. El orbital LUMO ( $\pi_L^*$ ) está deslocalizado sobre el sistema de anillos de las moléculas.

En las moléculas de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo el estado  $S_1$  está localizado energéticamente por encima del estado  $T_1$  y del estado  $T_2$ . El primer estado excitado triplete  $T_1$  está dominado por

la transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ . En el estado excitado  $T_2$  de tipo  $n\pi^*$  la carga se mueve desde el grupo carbonilo y el nitrógeno intracíclico hacia el sistema de anillos de las moléculas.

El siguiente análisis energético se realiza con los resultados obtenidos empleando la base TZVP (ver la Tabla 6 para los mínimos de oxoglaucina, la Tabla 7 para los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo y la Tabla 8 para oxoglaucina sin grupos metoxilo).

En los mínimos de oxoglaucina el estado  $T_1$  tiene una energía de excitación entre 2.22 eV y 2.32 eV. En los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo la energía de excitación de este estado está entre 2.21 eV y 2.24 eV. En la oxoglaucina sin grupos metoxilo la energía de excitación de  $T_1$  es de 2.25 eV.

En los mínimos de oxoglaucina el estado  $T_2$  tiene una energía de excitación entre 2.47 eV y 2.50 eV, localizándose entre 0.15 eV y 0.28 eV por encima del estado  $T_1$ . En los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo la energía de excitación de  $T_2$  está entre 2.49 eV y 2.57 eV, ubicándose entre 0.27 eV y 0.33 eV por encima de  $T_1$ . En la oxoglaucina sin grupos metoxilo la energía de excitación de  $T_2$  es de 2.45 eV y se encuentra 0.20 eV por encima de  $T_1$ .

En los mínimos de oxoglaucina el estado  $T_2$  es energéticamente cercano a  $S_1$ , el gap entre estos dos estados está entre 0.15 eV y 0.16 eV. En los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo el gap energético entre el estado  $S_1$  y el estado  $T_2$  oscila entre 0.13 eV y 0.14 eV. En la oxoglaucina sin grupos metoxilo el estado  $S_1$  es 0.13 eV mayor que  $T_2$ . Estas diferencias energéticas son importantes en la descripción de la fotofísica de oxoglaucina ya que determina los mecanismos de entrecruzamiento de sistemas energéticamente posibles.

Los grupos metoxilo e hidroxilo de las moléculas de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo pueden formar puentes de hidrógeno intramoleculares y puentes de hidrógeno con solventes. En estas moléculas las amplitudes de los orbitales moleculares involucrados en las transiciones dominantes que contribuyen a los estados electrónicos se localizan sobre sus oxígenos. Los estados electrónicos de menor energía de ambas moléculas se parecen en sus energías de excitación y en sus transiciones dominantes. Es decir, la estructura electrónica de los estados electrónicos singulete y triplete de más baja energía es semejante. Por lo tanto, se considera que la oxoglaucina sin grupos metilo es un buen modelo que describe la fotofísica de oxoglaucina mientras que la oxoglaucina sin grupos metoxilo es un modelo insuficiente.

### **3.4 COMPARACIÓN DE LOS ESPECTROS VERTICALES ELECTRÓNICOS DE LOS MÍNIMOS GLOBALES DE OXOGLAUCINA, OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METILO Y OXOGLAUCINA SIN GRUPOS METOXILO CALCULADOS CON LOS MÉTODOS DFT/MRCI Y TD-B3LYP**

En esta sección se comparan los espectros verticales electrónicos de los mínimos globales de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo calculados con los métodos DFT/MRCI y TD-B3LYP empleando la base TZVP.

Las propiedades de los estados excitados de menor energía del mínimo global de oxoglaucina y sus principales configuraciones electrónicas calculadas con los dos métodos se muestran en la Tabla 9. Los orbitales moleculares de frontera B3LYP/TZVP del mínimo C1 que dominan las excitaciones se representan en la Figura 14.

Figura 14. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP del mínimo global de oxoglauцина.

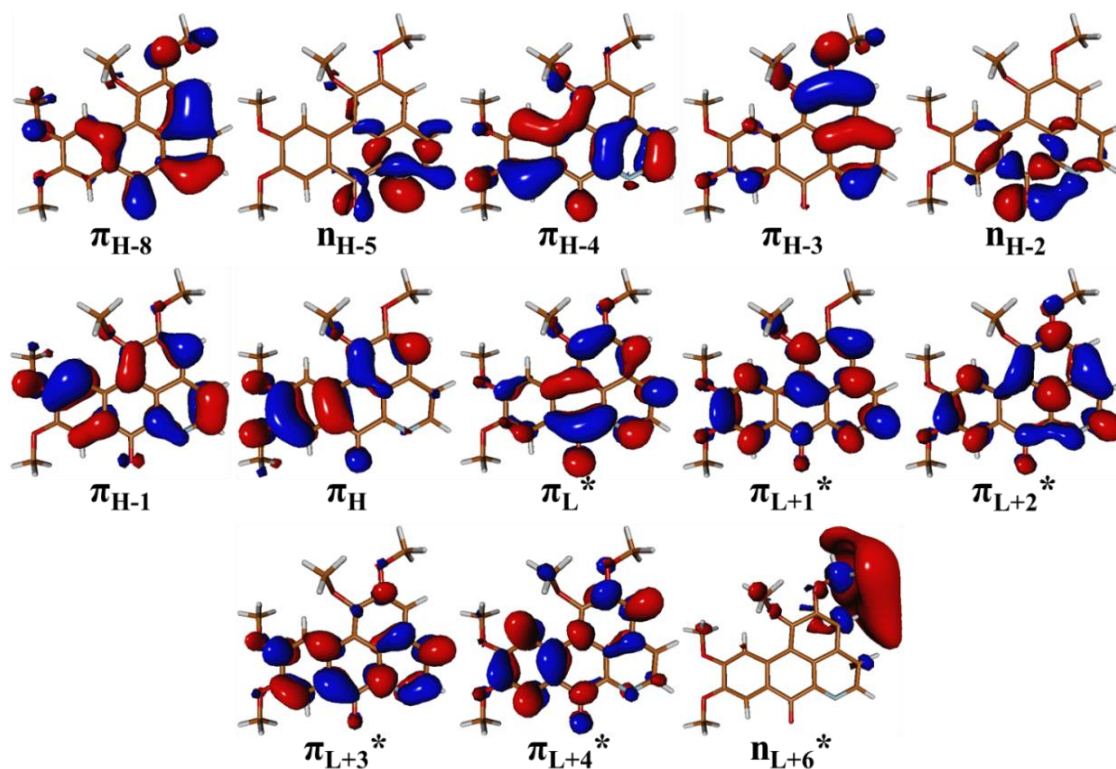


Tabla 9. Energías verticales de excitación singulete y triplete  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) del mínimo global de oxoglauцина calculadas con DFT/MRCI y TD-B3LYP con la base TZVP.

| Estado electrónico | DFT/MRCI                                 |              | TD-B3LYP                                 |              |
|--------------------|--|--------------|--|--------------|
|                    | Estructura electrónica                   | $\Delta E$   | Estructura electrónica                   | $\Delta E$   |
| S <sub>0</sub>     | (0.93) GS                                | 0.00         |  | 0.00         |
| S <sub>1</sub>     | (0.58)n <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> * | 2.65 (0.000) | (0.95)π <sub>H</sub> →π <sub>L</sub> *   | 2.78 (0.068) |
| S <sub>2</sub>     | (0.81)π <sub>H</sub> →π <sub>L</sub> *   | 3.05 (0.124) | (0.93)n <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * | 2.95 (0.000) |
| S <sub>3</sub>     | (0.36)n <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.42 (0.050) | (0.81)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.39 (0.108) |
| S <sub>4</sub>     | (0.26)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.47 (0.046) | (0.82)n <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.49 (0.010) |
|                    | (0.25)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * |              |  |              |
| S <sub>5</sub>     | (0.23)n <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.70 (0.119) | (0.74)π <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> * | 3.74 (0.070) |
|                    | (0.18)π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * |              |  |              |
|                    | (0.32)π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> * |              |  |              |
|                    | (0.21)π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> * |              |  |              |

| Estado electrónico | DFT/MRCI   |              | TD-B3LYP   |              |
|--------------------|--|--------------|--|--------------|
|                    | Estructura electrónica   | $\Delta E$   | Estructura electrónica   | $\Delta E$   |
|                    | (0.10) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   |              |  |              |
| S <sub>6</sub>     | (0.51) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.95 (0.106) | (0.83) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.91 (0.041) |
| S <sub>7</sub>     |  |              | (0.83) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 4.32 (0.228) |
| S <sub>8</sub>     | (0.49) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 4.48 (0.426) | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.56 (0.213) |
| T <sub>1</sub>     | (0.74) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 2.22         | (0.83) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 1.99         |
| T <sub>2</sub>     | (0.61) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.50         | (0.84) $n_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.54         |
| T <sub>3</sub>     | (0.61) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.91         | (0.67) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.68         |
| T <sub>4</sub>     | (0.57) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.18         | (0.86) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.04         |
| T <sub>5</sub>     | (0.67) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.22         | (0.83) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.08         |
| T <sub>6</sub>     | (0.53) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.38         | (0.77) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.20         |
| T <sub>7</sub>     | (0.36) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.13) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 3.73         | (0.63) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.18) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 3.47         |

La Figura 11 y la Figura 14 muestran que los orbitales moleculares de frontera B3LYP/TZVP  $n_{H-4}$ ,  $\pi_{H-3}$  y  $\pi_{H-2}$  corresponden a los orbitales moleculares de frontera TD-B3LYP/TZVP  $n_{H-2}$ ,  $\pi_{H-4}$  y  $\pi_{H-3}$ , respectivamente. Así, los dos métodos no predicen el mismo orden de los estados S<sub>1</sub> y S<sub>2</sub>, la transición  $n_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  TD-B3LYP es 0.30 eV más energética con respecto a la transición  $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  DFT/MRCI. La transición  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  TD-B3LYP es 0.27 eV menos energética que la DFT/MRCI. Los estados S<sub>3</sub> y S<sub>4</sub> son cercanos energéticamente con un gap de 0.05 eV en DFT/MRCI y 0.1 eV en TD-B3LYP. Los cálculos DFT/MRCI muestran que la principal transición que contribuye al estado S<sub>3</sub> es  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  sin embargo en los resultados TD-B3LYP esta transición es la configuración dominante para el estado S<sub>4</sub>. La transición  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  es la principal configuración dominante para el estado S<sub>4</sub> en DFT/MRCI y para el estado S<sub>3</sub> en TD-B3LYP.

Ambos métodos predicen el mismo orden de los siete primeros estados tripletes a excepción de los estados T<sub>4</sub> y T<sub>5</sub>. Las energías DFT/MRCI son mayores (diferencias superiores a 0.14 eV) con respecto a los valores TD-B3LYP, a

excepción del estado  $T_2$  el cual es 0.04 eV mayor en TD-B3LYP. De acuerdo con las energías DFT/MRCI, los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  están localizados por debajo de  $S_1$ , el gap energético que separa los estados  $T_2$  y  $T_1$  del primer estado singulete es de 0.15 eV y 0.43 eV. El estado  $T_3$  es 0.26 eV más energético que  $S_1$  y 0.14 eV menos energético que  $S_2$ . Las energías electrónicas calculadas con TD-B3LYP indican que por debajo del estado  $S_1$  se localizan tres estados tripletes, los tripletes  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$  son 0.79 eV, 0.24 eV y 0.1 eV menos energéticos que  $S_1$ , respectivamente. El estado  $S_2$  se localiza 0.17 eV por encima de  $S_1$ .

Las propiedades de los estados excitados del mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo (W1) y sus principales configuraciones electrónicas calculadas con los métodos DFT/MRCI y TD-B3LYP se muestran en la Tabla 10. Los orbitales moleculares de frontera B3LYP/TZVP del mínimo W1 que dominan las excitaciones se representan en la Figura 15.

*Tabla 10. Energías verticales de excitación singulete y triplete  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) del mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo calculadas con DFT/MRCI y TD-B3LYP con la base TZVP.*

| Estado electrónico | DFT/MRCI   |              | TD-B3LYP                               |               |
|--------------------|--|--------------|--|---------------|
|                    | Estructura electrónica   | $\Delta E$   | Estructura electrónica                 | $\Delta E$    |
| $S_0$              | (0.93) GS  | 0.00         | GS                                     | 0.00          |
| $S_1$              | (0.60) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.70 (0.000) | (0.93) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ | 2.94 ( 0.084) |
| $S_2$              | (0.81) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.14 (0.188) | (0.95) $n_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.97 (0.000)  |
| $S_3$              | (0.63) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.44(0.060)  | (0.92) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.38 (0.108)  |
| $S_4$              | (0.64) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.44(0.003)  | (0.94) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.47 (0.000)  |
| $S_5$              | (0.47) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.74 (0.075) | (0.76) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.82 (0.066)  |
| $S_6$              | (0.55) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.05(0.172)  | (0.80) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.03(0.054)   |

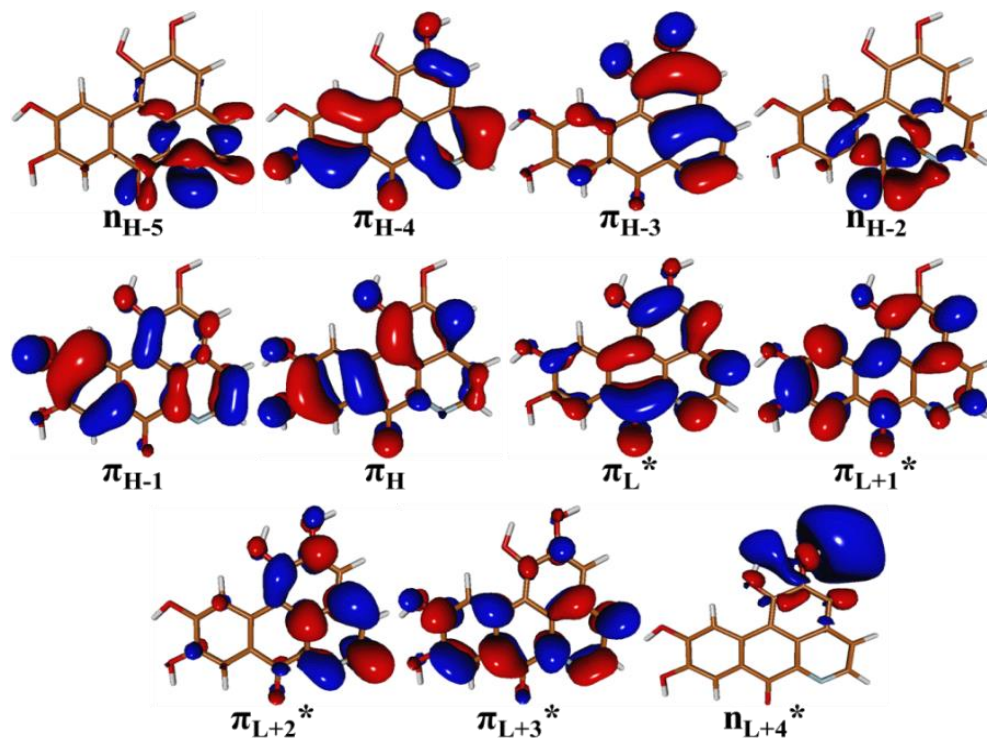
| Estado electrónico | DFT/MRCI   |             | TD-B3LYP   |             |
|--------------------|--|-------------|--|-------------|
|                    | Estructura electrónica   | $\Delta E$  | Estructura electrónica   | $\Delta E$  |
| S <sub>7</sub>     |  |             | (0.80) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$                                       | 4.46(0.244) |
| S <sub>8</sub>     | (0.43) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.17) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.50(0.280) |  |             |
| T <sub>1</sub>     | (0.77) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.24        | (0.86) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.02        |
| T <sub>2</sub>     | (0.63) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.57        | (0.90) $n_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.57        |
| T <sub>3</sub>     | (0.67) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.97        | (0.80) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.74        |
| T <sub>4</sub>     | (0.63) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.18        | (0.77) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.13) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.04        |
| T <sub>5</sub>     | (0.47) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.23) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.24        | (0.52) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.23) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.06        |
| T <sub>6</sub>     | (0.28) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.14) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.40        | (0.49) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.27) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.26        |
| T <sub>7</sub>     | (0.39) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$                                       | 3.72        | (0.70) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$                                       | 3.48        |

La Figura 12 y la Figura 15 muestran que los orbitales moleculares de frontera B3LYP/TZVP  $n_{H-4}$ ,  $\pi_{H-3}$  y  $\pi_{H-2}$  corresponden a los orbitales moleculares de frontera TD-B3LYP/TZVP  $n_{H-2}$ ,  $\pi_{H-4}$  y  $\pi_{H-3}$ , respectivamente. En consecuencia, los dos métodos no predicen el mismo orden de los estados singulete de más baja energía.

Ambos métodos predicen el mismo orden de los siete primeros estados tripletes. Las energías DFT/MRCI son mayores (diferencias superiores a 0.14 eV) con respecto a los valores TD-B3LYP, a excepción del estado T<sub>2</sub> el cual tiene una energía de excitación de 2.57 eV en los dos métodos. De acuerdo con las energías DFT/MRCI, los estados excitados triplete T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub> están localizados por debajo de S<sub>1</sub>, el gap energético que separa los estados T<sub>2</sub> y T<sub>1</sub> del primer estado singulete es de 0.13 eV y 0.46 eV. El estado T<sub>3</sub> es 0.27 eV más energético que S<sub>1</sub> y 0.17 eV menos energético que S<sub>2</sub>. Las energías electrónicas calculadas con TD-B3LYP muestran que por debajo del estado S<sub>1</sub> se localizan tres estados tripletes,

los estados  $T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$  son 0.92 eV, 0.37 eV y 0.20 eV menos energético que  $S_1$ , respectivamente. El estado  $S_2$  se localiza 0.03 eV por encima de  $S_1$ .

Figura 15. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP del mínimo global de oxoglaucina sin grupos metilo.



Las propiedades de los estados excitados de oxoglaucina sin grupos metoxilo y sus principales configuraciones electrónicas calculadas con los métodos DFT/MRCI y TD-B3LYP se muestran en la Tabla 11. La Figura 13 y la Figura 16 muestran que los orbitales moleculares de frontera BHLYP/TZVP  $\pi_{H-5}$ ,  $\pi_{H-4}$ ,  $\pi_{H-3}$ ,  $\pi_{H-2}$  y  $\pi_{H-1}$  corresponden a los orbitales moleculares de frontera B3LYP/TZVP  $\pi_{H-3}$ ,  $\pi_{H-5}$ ,  $\pi_{H-1}$ ,  $\pi_{H-4}$  y  $\pi_{H-2}$ , respectivamente. A diferencia de los mínimos globales de las moléculas de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo, para la molécula de

oxoglauca sin grupos metoxilo los dos métodos predicen el mismo orden de los estados  $S_1$  y  $S_2$ .

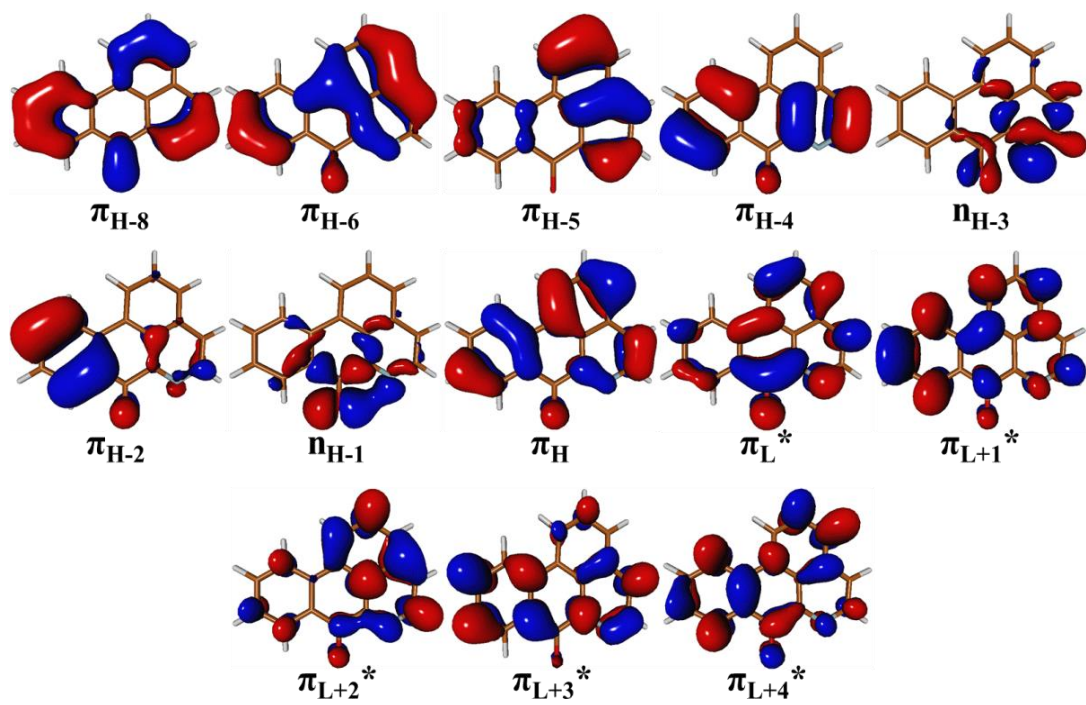
El estado  $S_1$  está caracterizado por una transición  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  en DFT/MRCI y una transición  $n_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  en TD-B3LYP, la energía de excitación TD-B3LYP es 0.29 eV más energética que la energía DFT/MRCI. El estado luminoso  $S_2$  está caracterizado por una transición de tipo  $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$ , la energía de excitación TD-B3LYP es 0.09 eV menos energética que la energía DFT/MRCI. La energía de excitación TD-B3LYP del estado  $S_3$  es 0.01 eV más energética que la energía DFT/MRCI. En los cálculos DFT/MRCI las transiciones principales que contribuyen al estado  $S_3$  son  $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  y  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  mientras que en los cálculos TD-B3LYP la configuración dominante corresponde a la transición  $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ . La energía de excitación TD-B3LYP del estado  $S_4$  es 0.1 eV más energética que la energía DFT/MRCI. El estado  $S_4$  está caracterizado por las transiciones DFT/MRCI  $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ ,  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  y  $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  y las transiciones TD-B3LYP  $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  y  $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ .

Ambos métodos predicen el mismo orden de los siete primeros estados tripletes. Las energías DFT/MRCI son más grandes que las energías TD-B3LYP, a excepción del estado  $T_2$  que tiene una energía de excitación de 2.45 eV en los dos métodos. De acuerdo con las energías DFT/MRCI y TD-B3LYP, los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  están localizados por debajo del estado  $S_1$  y los estados tripletes  $T_3$  y  $T_4$  localizados por debajo de  $S_2$ . En DFT/MRCI, el gap energético que separa los estados  $T_2$  y  $T_1$  del primer estado singulete es de 0.13 eV y 0.33 eV. El estado  $T_3$  es 0.52 eV más energético que  $S_1$  y 0.16 eV menos energético que  $S_2$ . En TD-B3LYP, el gap energético que separa los estados  $T_2$  y  $T_1$  del estado  $S_1$  es de 0.42 eV y 0.84 eV. El estado  $T_3$  es 0.07 eV más energético que  $S_1$  y 0.23 eV menos energético que  $S_2$ .

Tabla 11. Energías verticales de excitación singlete y triplete  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de oxoglauцина sin grupos metoxilo calculadas con DFT/MRCI y TD-B3LYP con la base TZVP.

| Estado electrónico | DFT/MRCI   |              | TD-B3LYP   |              |
|--------------------|--|--------------|--|--------------|
|                    | Estructura electrónica   | $\Delta E$   | Estructura electrónica   | $\Delta E$   |
| S <sub>0</sub>     | (0.93) GS  | 0.00         | (0.93) GS  | 0.00         |
| S <sub>1</sub>     | (0.56) n <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 2.58 (0.000) | (0.95)n <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>  | 2.87 (0.000) |
| S <sub>2</sub>     | (0.79) π <sub>H</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.26 (0.255) | (0.93)π <sub>H</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>  | 3.17 (0.172) |
| S <sub>3</sub>     | (0.61) n <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.12) n <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.36 (0.003) | (0.95) n <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.37 (0.001) |
| S <sub>4</sub>     | (0.38) π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.16) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.13) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup> | 3.68 (0.001) | (0.74) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.15) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.78 (0.024) |
| S <sub>5</sub>     | (0.26) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.24) π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.92 (0.040) | (0.69) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.16) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 4.03 (0.034) |
| S <sub>6</sub>     | (0.29) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.24) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 4.15 (0.113) | (0.53) π <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.18) π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> <sup>*</sup><br>(0.17) π <sub>H</sub> →π <sub>L+2</sub> <sup>*</sup> | 4.24 (0.040) |
| S <sub>8</sub>     | (0.45) π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> <sup>*</sup><br>(0.11) π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 4.61 (0.161) |  |              |
| T <sub>1</sub>     | (0.79) π <sub>H</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 2.25         | (0.88) π <sub>H</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 2.03         |
| T <sub>2</sub>     | (0.60) n <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 2.45         | (0.90) n <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 2.45         |
| T <sub>3</sub>     | (0.61) n <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.10         | (0.88) n <sub>H-3</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 2.94         |
| T <sub>4</sub>     | (0.41) π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.18) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.25         | (0.47) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.23) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.11         |
| T <sub>5</sub>     | (0.23) π <sub>H-1</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.23) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.19) π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> <sup>*</sup> | 3.38         | (0.41) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.31) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.27         |
| T <sub>6</sub>     | (0.35) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.20) π <sub>H-2</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.11) π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> <sup>*</sup> | 3.60         | (0.40) π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> <sup>*</sup><br>(0.23) π <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.21) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup> | 3.56         |
| T <sub>7</sub>     | (0.25) π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> <sup>*</sup><br>(0.21) π <sub>H-4</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup>   | 3.77         | (0.55) π <sub>H-5</sub> →π <sub>L</sub> <sup>*</sup><br>(0.26) π <sub>H</sub> →π <sub>L+1</sub> <sup>*</sup>   | 3.62         |

Figura 16. Orbitales moleculares de frontera obtenidos con el nivel de teoría B3LYP/TZVP de oxoglauцина sin grupos metoxilo.



#### 4. CONCLUSIONES

Con base en el análisis geométrico y energético del estado fundamental de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo se concluye que:

\*Se localizaron siete mínimos sobre la superficie de energía potencial del estado fundamental de oxoglaucina empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. Las disposiciones espaciales de los grupos metoxilo permiten la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo C-H...O y la disminución de las repulsiones estéricas entre estos grupos.

\*Se localizaron tres mínimos sobre la superficie de energía potencial del estado fundamental de oxoglaucina sin grupos metilo empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. Las disposiciones espaciales de los grupos hidroxilo permiten la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares de tipo O-H...O y C-H...O.

\*Se localizó un mínimo sobre la superficie de energía potencial del estado fundamental de oxoglaucina sin grupos metoxilo empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP. Este mínimo forma un solo puente de hidrógeno intramolecular de tipo C-H...O.

\*El efecto de las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) sobre la geometría de los mínimos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo es mínimo. Los mínimos de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metoxilo no presentan simetría. Los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo no tienen simetría empleando la base TZVP entretanto usando las otras dos bases la

simetría de estos mínimos es  $C_s$ . Las longitudes de enlace, los ángulos de enlace y los ángulos diedros obtenidos con las tres bases son similares.

Con base en los espectros verticales de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo se concluye que:

\*Los resultados con DFT/MRCI y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P) muestran que en los mínimos de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo el primer estado excitado singulete es oscuro de tipo  $n\pi^*$ , seguido por un estado luminoso  $\pi\pi^*$ . Energéticamente accesible desde el estado  $S_1$  están el estado  $T_1$  de tipo  $\pi\pi^*$  y el estado  $T_2$  de tipo  $n\pi^*$ . Estos mismos resultados se obtienen para oxoglaucina sin grupos metoxilo empleando la base TZVP sin embargo usando las otras dos bases los estados  $S_1$  y  $S_2$  son ambos oscuros de tipo  $n\pi^*$ .

\*Los estados luminosos más energéticos de los mínimos de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo son afectados por el cambio de geometría. Sin embargo, la fotofísica de las moléculas no es afectada de manera apreciable por la geometría, debido a que ésta depende de los estados electrónicos de menor energía.

\*Los espectros electrónicos de los mínimos de oxoglaucina, oxoglaucina sin grupos metilo y oxoglaucina sin grupos metoxilo calculados usando las bases def-SVP y def-SV(P) son semejantes. Los espectros electrónicos calculados con la base TZVP difieren de los calculados con las otras dos bases en los estados luminosos más energéticos y en el orden de los estados electrónicos muy cercanos energéticamente.

\*En los mínimos globales de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo los métodos DFT/MRCI/TZVP y TD-B3LYP/TZVP no predicen el mismo orden de los estados singulete de más baja energía. Los dos métodos predicen el mismo orden de los estados tripletes  $T_1$  y  $T_2$ . De acuerdo con las energías DFT/MRCI, los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  están localizados por debajo de  $S_1$  ( $n\pi^*$ ). Las energías electrónicas calculadas con TD-B3LYP muestran que por debajo del estado  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) se localizan tres estados tripletes. En oxoglaucina sin grupos metoxilo los dos métodos predicen el mismo orden de los estados  $S_1$  y  $S_2$ , y de los tripletes  $T_1$  y  $T_2$ . De acuerdo con las energías DFT/MRCI y TD-B3LYP, los estados excitados triplete  $T_1$  y  $T_2$  están localizados por debajo del estado  $S_1$ .

\*La oxoglaucina sin grupos metilo es un buen modelo que describe la fotofísica de oxoglaucina mientras que la oxoglaucina sin grupos metoxilo es un modelo insuficiente. Debido a que la estructura electrónica de los estados electrónicos singulete y triplete de más baja energía de oxoglaucina y oxoglaucina sin grupos metilo es semejante.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] CHEN-LOUNG C., HOU-MIN C., COWLING E., CHI-YIN H., GATES R. Aporphine alkaloids and lignans formed in response to injury of sapwood in *Liriodendron tulipifera*. *Phytochemistry*, vol. 15, no. 7, pp. 1161–1167, 1976.
- [2] OLIVEROS E., SUARDI-MURASECCO P., AMINIAN-SAGHAFI T., BRAUN A. HANSEN H. 1H-Phenalen-1-one: Photophysical Properties and Singlet-Oxygen Production. *Helv. Chim. Acta*, vol. 74, no. 1, pp. 79–90, Jan. 1991.
- [3] OLIVEROS E., BOSSMANN S., NONELL S., MARTÍ C., HEIT G., TRÖSCHER G., NEUNER A., MARTÍNEZ C., BRAUN A. Photochemistry of the singlet oxygen [O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>)] sensitizer perinaphthenone (phenalenone) in N,N'-dimethylacetamide and 1,4-dioxane. *New J. Chem.*, vol. 23, no. 1, pp. 85–93, Jan. 1999.
- [4] SCHMIDT R., TANIELIAN C., DUNSBACH R., WOLFF C. Phenalenone, a universal reference compound for the determination of quantum yields of singlet oxygen O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) sensitization. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 79, no. 1–2, pp. 11–17, Apr. 1994.
- [5] FLORS C., NONELL S. On the Phosphorescence of 1H-Phenalen-1-one *Helv. Chim. Acta*, vol. 84, no. 9, pp. 2533–2539, 2001.
- [6] ARNBJERG J., PATERSON M. J., NIELSEN C. B., JØRGENSEN M., CHRISTIANSEN O., OGILBY P. R. One- and Two-Photon Photosensitized Singlet Oxygen Production: Characterization of Aromatic Ketones as Sensitizer Standards. *J. Phys. Chem. A*, vol. 111, no. 26, pp. 5756–5767, Jul. 2007.

- [7] BALLESTERO P., CLARAMUNT R. M., SANZ D., TESO E. *Química orgánica avanzada*. Editorial UNED, 2013.
- [8] DAZA M., DOERR M., SALZMANN S., MARIAN C., THIEL W. Photophysics of phenalenone: quantum-mechanical investigation of singlet-triplet intersystem crossing. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, pp. 1688–1696, Mar. 2009.
- [9] FLORS C., NONELL S. Light and Singlet Oxygen in Plant Defense Against Pathogens: Phototoxic Phenalenone Phytoalexins†. *Accounts Chem. Res.*, vol. 39, no. 5, pp. 293–300, May 2006.
- [10] SEGADO M., REGUERO M., Mechanism of the photochemical process of singlet oxygen production by phenalenone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 9, pp. 4138–4148, Mar. 2011.
- [11] LAZZARO A., COROMINAS M., MARTÍ C., FLORS C., IZQUIERDO L. R., GRILLO T. A., LUIS J. G., NONELL S. Light- and singlet oxygen-mediated antifungal activity of phenylphenalenone phytoalexins. *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 3, no. 7, pp. 706–710, Jul. 2004.
- [12] CHANG F. R., WEI J. L., TENG C. M., WU Y. C. Antiplatelet aggregation constituents from *Annona purpurea*. *J. Nat. Prod.*, vol. 61, no. 12, pp. 1457–1461, Dec. 1998.
- [13] CHEN Y.-Y., CHANG F.-R., WU Y.-C. Isoquinoline Alkaloids and Lignans from *Rollinia mucosa*. *J. Nat. Prod.*, vol. 59, no. 9, pp. 904–906, Jan. 1996.

- [14] CHEN K., CHIA Y., WU T., WU Y., CHANG F. Chemical constituents of *Neolitsea parvigemma* and *Neolitsea konishii*. *J. Chin. Chem. Soc.*, vol. 45, no. 1, pp. 103–110, 1998.
- [15] BLANCO O. M., CASTEDO L., VILLAVERDE M. C. Alkaloids from *Platycapnos spicata*. *Phytochemistry*, vol. 32, no. 4, pp. 1055–1057, Mar. 1993.
- [16] OHIRI F. C., VERPOORTE R., BAERHEIM A. Alkaloids from *Chasmanthera dependens*. *Planta Med.*, vol. 46, no. 4, pp. 228–230, Dec. 1982.
- [17] SARI A. Alkaloids from *Glaucium leiocarpum*. *Planta Med.*, vol. 65, no. 05, pp. 492–492, Jan. 2007.
- [18] FLORS C., PRAT C., SUAU R., NÁJERA F., NONELL S. Photochemistry of Phytoalexins Containing Phenalenone-like Chromophores: Photophysics and Singlet Oxygen Photosensitizing Properties of the Plant Oxoaporphine Alkaloid Oxoglauicine¶. *Photochem. Photobiol.*, vol. 81, no. 1, pp. 120–124, 2005.
- [19] MUROV S. L. *Handbook of photochemistry*. New York: M. Dekker, 1993.
- [20] NIKOLAEVA-GLOMB L. GALABOV A. S., Development of Resistance to Oxoglauicine in Poliovirus Type 1 (LSc-2ab) and the Six Coxsackie B Viruses. *Antiviral Res.*, vol. 78, no. 2, p. A61, 2008.
- [21] NIKOLAEVA-GLOMB L., STOYANOVA A., METODIEVA A., GALABOV A. S. Antiviral Effect of Oxoglauicine in Combination with Some Enterovirus Replication Inhibitors. *Antiviral Res.*, vol. 90, no. 2, p. A61, May 2011.

- [22] CLARK A.M., WATSON E.S., ASHFAQ M.K., HUFFORD C.D. In Vivo Efficacy of Antifungal Oxoaporphine Alkaloids in Experimental Disseminated Candidiasis. *Pharm. Res.*, vol. 04, no. 6, pp. 495–498, 1987.
- [23] CHANG F.-R., HSIEH T.-J., HUANG T.-L., CHEN C.-Y., KUO R.-Y., CHANG Y.-C., CHIU H.-F., WU Y.-C. Cytotoxic Constituents of the Stem Bark of *Neolitsea acuminatissima*. *J. Nat. Prod.*, vol. 65, no. 3, pp. 255–258, Mar. 2002.
- [24] CHEN S.-B., GAO G.-Y., LI Y.-S., YU S.-C., XIAO P.-G. Cytotoxic Constituents from *Aquilegia ecalcarata*. *Planta Med.*, vol. 68, no. 6, pp. 554–556, Jun. 2002.
- [25] WU Y.-C., LIOU Y.-F., LU S.-T., CHEN C.-H., CHANG J.-J., LEE K.-H. Cytotoxicity of Isoquinoline Alkaloids and Their N-Oxides. *Planta Med.*, vol. 55, no. 02, pp. 163–165, Jan. 2007.
- [26] CHEN Z., SHI Y.-F., LIU Y.-C., HONG X., GENG B., PENG Y., LIANG H. TCM Active Ingredient Oxoglucine Metal Complexes: Crystal Structure, Cytotoxicity, and Interaction with DNA. *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 4, pp. 1998–2009, Feb. 2012.
- [27] TURRO N, RAMAMURTHY V., SCAIANO J. *Principles of Molecular Photochemistry: An Introduction*. University Science Books, 2009.
- [28] ATKINS P., FRIEDMAN R. *Molecular Quantum Mechanics*. OUP Oxford, 2011.
- [29] ENGEL T., REID P., HEHRE W. *Química física*. Pearson Educación, 2006.

- [30] SALZMANN S. *Relaxation Processes in Electronically Excited States: Blue-Light Receptors and Related Compounds*. Universität Düsseldorf, Germany, 2009.
- [31] BERTRÁN J., NÚÑEZ J. *Química Física I*. Ariel, 2002
- [32] DAZA M. *Interacciones intermoleculares: complejos de van der waals extremadamente débiles y con enlaces de hidrógeno. El problema del BSSE*. Universidad Nacional de Colombia, 2002
- [33] LEVINE I. *Química cuántica*, 5th ed. Pearson Educación, 2001.
- [34] SZABO A. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Courier Dover Publications, 1996.
- [35] DYKSTRA C., FRENKING G., KIM K., SCUSERIA G. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. Elsevier, 2011.
- [36] LEWARS E, The Concept of the Potential Energy Surface in *Computational Chemistry*, Springer US, pp. 9–41, 2003.
- [37] FORESMAN J., FRISCH A. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Incorporated, 1996.
- [38] Software & computers *ChemNews.Com*, <http://www.camsoft.co.kr/chemnews/art/35.htm> consultado el 11-Junio-2014
- [39] HOHENBERG P., KOHN W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, Nov. 1964.

- [40] KOHN W., SHAM L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, Nov. 1965.
- [41] VAN FAASSEN M., BURKE K. Time-dependent density functional theory of high excitations: to infinity, and beyond. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 22, pp. 4437–4450, Jun. 2009.
- [42] MARIAN C., GILKA N. Performance of the Density Functional Theory/Multireference Configuration Interaction Method on Electronic Excitation of Extended  $\pi$ -Systems. *J. Chem. Theory Comput.*, vol. 4, no. 9, pp. 1501–1515, Sep. 2008.
- [43] ELLIOTT P., FURCHE F., BURKE K. Excited States from Time-Dependent Density Functional Theory. *Reviews in Computational Chemistry*, pp. 91–165, 2009.
- [44] GRIMME S., WALETZKE M. A combination of Kohn–Sham density functional theory and multi-reference configuration interaction methods. *J. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 13, pp. 5645–5655, Oct. 1999.
- [45] University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, *TURBOMOLE*. 1989.
- [46] CUEVAS G. *Introducción a la química computacional*. Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [47] BECKE A. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, vol. 98, no. 7, pp. 5648–5652, Apr. 1993.

[48] LEE C., YANG W., PARR R. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, vol. 37, no. 2, pp. 785–789, Jan. 1988.

## **ANEXOS**

Anexo A. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglauca. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.

| Parámetros                    | C1    | C2    | C3    | C4    | C5    | C6    | C7    |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Longitud de enlace (Å)</b> |       |       |       |       |       |       |       |
| O12 - C7                      | 1.219 | 1.218 | 1.218 | 1.217 | 1.217 | 1.217 | 1.217 |
| C6a - N6                      | 1.323 | 1.324 | 1.324 | 1.323 | 1.323 | 1.323 | 1.323 |
| N6 - C5                       | 1.342 | 1.341 | 1.341 | 1.342 | 1.342 | 1.342 | 1.342 |
| C2 - O14                      | 1.358 | 1.357 | 1.357 | 1.357 | 1.357 | 1.357 | 1.358 |
| C1 - O13                      | 1.370 | 1.367 | 1.367 | 1.370 | 1.370 | 1.370 | 1.370 |
| C10 - O16                     | 1.355 | 1.369 | 1.369 | 1.360 | 1.360 | 1.360 | 1.360 |
| C9 - O15                      | 1.355 | 1.360 | 1.361 | 1.368 | 1.368 | 1.369 | 1.368 |
| O15 - C19                     | 1.423 | 1.425 | 1.425 | 1.434 | 1.434 | 1.433 | 1.433 |
| O16 - C20                     | 1.422 | 1.434 | 1.433 | 1.423 | 1.423 | 1.423 | 1.423 |
| O13 - C17                     | 1.437 | 1.438 | 1.437 | 1.437 | 1.437 | 1.437 | 1.437 |
| O14 - C18                     | 1.423 | 1.423 | 1.423 | 1.423 | 1.423 | 1.424 | 1.424 |
| <b>Ángulo diedro (°)</b>      |       |       |       |       |       |       |       |
| C17 - O13 - C1 - C1a          | 106.4 | 106.7 | 107.6 | 106.6 | 253.3 | 253.3 | 106.9 |
| C19 - O15 - C9 - C10          | 179.7 | 181.8 | 177.3 | 69.2  | 290.9 | 68.5  | 293.1 |
| C9 - C10 - O16 - C20          | 181.2 | 296.6 | 63.7  | 178.2 | 181.8 | 175.9 | 183.7 |
| C8 - C7a - C7 - C6a           | 171.4 | 173.2 | 171.9 | 170.3 | 189.9 | 189.4 | 170.7 |
| C6a - C1b - C3a - C3          | 183.4 | 183.1 | 182.9 | 183.5 | 176.4 | 176.6 | 183.5 |
| C11 - C11a - C1a - C1b        | 191.8 | 190.6 | 189.8 | 192.2 | 167.5 | 167.7 | 192.3 |
| C18 - O14 - C2 - C1           | 182.0 | 182.0 | 182.4 | 182.2 | 177.8 | 178.0 | 182.6 |
| <b>Ángulo (°)</b>             |       |       |       |       |       |       |       |
| C19 - O15 - C9                | 118.0 | 118.2 | 118.3 | 116.7 | 116.7 | 116.6 | 116.9 |
| C20 - O16 - C10               | 118.8 | 117.2 | 117.4 | 119.0 | 119.0 | 119.0 | 119.0 |
| C17 - O13 - C1                | 115.5 | 116.1 | 116.1 | 115.6 | 115.6 | 115.6 | 115.6 |
| C18 - O14 - C2                | 118.3 | 118.4 | 118.4 | 118.4 | 118.3 | 118.3 | 118.3 |
| H - C11 - C11a                | 118.8 | 120.7 | 120.7 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 |
| H - C8 - C7a                  | 116.8 | 116.7 | 116.7 | 118.6 | 118.6 | 118.7 | 118.7 |
| O12 - C7 - C7a                | 122.1 | 121.9 | 121.9 | 122.2 | 122.2 | 122.2 | 122.2 |
| O15 - C9 - C8                 | 125.4 | 124.8 | 124.8 | 119.4 | 119.4 | 119.3 | 119.1 |
| C6a - N6 - C5                 | 118.5 | 118.5 | 118.5 | 118.5 | 118.5 | 118.5 | 118.5 |
| C1a - C1b - C3a               | 120.7 | 120.6 | 120.6 | 120.6 | 120.6 | 120.6 | 120.6 |

Anexo B. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglauca. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/def-SVP.

| Parámetros                    | C1    | C2    | C3    | C4    | C5    | C6    | C7    |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Longitud de enlace (Å)</b> |       |       |       |       |       |       |       |
| O12 - C7                      | 1.219 | 1.219 | 1.219 | 1.218 | 1.218 | 1.218 | 1.218 |
| C6a - N6                      | 1.326 | 1.326 | 1.326 | 1.326 | 1.326 | 1.326 | 1.326 |
| N6 - C5                       | 1.342 | 1.341 | 1.341 | 1.342 | 1.342 | 1.341 | 1.342 |
| C2 - O14                      | 1.353 | 1.352 | 1.352 | 1.353 | 1.353 | 1.352 | 13.53 |
| C1 - O13                      | 1.365 | 1.362 | 1.362 | 1.365 | 1.365 | 1.365 | 1.365 |
| C10 - O16                     | 1.351 | 1.362 | 1.362 | 1.356 | 1.356 | 1.356 | 1.356 |
| C9 - O15                      | 1.350 | 1.356 | 1.356 | 1.362 | 1.362 | 1.362 | 1.361 |
| O15 - C19                     | 1.412 | 1.414 | 1.414 | 1.421 | 1.421 | 1.420 | 1.421 |
| O16 - C20                     | 1.410 | 1.422 | 1.421 | 1.412 | 1.412 | 1.411 | 1.412 |
| O13 - C17                     | 1.426 | 1.426 | 1.425 | 1.426 | 1.426 | 1.424 | 1.426 |
| O14 - C18                     | 1.412 | 1.412 | 1.412 | 1.412 | 1.413 | 1.412 | 1.413 |
| <b>Ángulo diedro (°)</b>      |       |       |       |       |       |       |       |
| C17 - O13 - C1 - C1a          | 106.5 | 106.9 | 107.5 | 106.9 | 253.7 | 253.8 | 106.7 |
| C19 - O15 - C9 - C10          | 179.6 | 181.3 | 117.6 | 67.5  | 292.5 | 66.5  | 295.1 |
| C9 - C10 - O16 - C20          | 181.0 | 299.5 | 62.1  | 179.2 | 181.1 | 176.3 | 183.5 |
| C8 - C7a - C7 - C6a           | 174.2 | 175.8 | 174.3 | 173.8 | 186.9 | 185.4 | 174.2 |
| C6a - C1b - C3a - C3          | 182.6 | 182.3 | 182.2 | 182.5 | 177.2 | 177.6 | 182.6 |
| C11 - C11a - C1a - C1b        | 189.3 | 188.4 | 188.1 | 189.3 | 170.3 | 170.7 | 189.8 |
| C18 - O14 - C2 - C1           | 182.0 | 182.1 | 182.3 | 182.2 | 177.9 | 178.1 | 182.6 |
| <b>Ángulo (°)</b>             |       |       |       |       |       |       |       |
| C19 - O15 - C9                | 118.6 | 118.9 | 118.9 | 117.8 | 117.8 | 117.9 | 118.1 |
| C20 - O16 - C10               | 119.4 | 118.5 | 118.5 | 119.6 | 119.6 | 119.7 | 119.7 |
| C17 - O13 - C1                | 116.6 | 117.1 | 117.1 | 116.6 | 116.6 | 116.7 | 116.6 |
| C18 - O14 - C2                | 119.1 | 119.1 | 119.1 | 119.1 | 119.1 | 119.1 | 119.1 |
| H - C11 - C11a                | 118.6 | 120.7 | 120.7 | 118.6 | 118.6 | 118.5 | 118.6 |
| H - C8 - C7a                  | 116.4 | 116.3 | 116.3 | 118.4 | 118.4 | 118.5 | 118.4 |
| O12 - C7 - C7a                | 122.1 | 121.9 | 121.9 | 122.1 | 122.2 | 122.1 | 122.2 |
| O15 - C9 - C8                 | 125.5 | 124.7 | 124.7 | 119.7 | 119.7 | 119.6 | 119.4 |
| C6a - N6 - C5                 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 |
| C1a - C1b - C3a               | 120.8 | 120.7 | 120.7 | 120.7 | 120.7 | 120.7 | 120.7 |

Anexo C. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglaucina. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/def-SV(P).

| Parámetros                    | C1    | C2    | C3    | C4    | C5    | C6    | C7    |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| <b>Longitud de enlace (Å)</b> |       |       |       |       |       |       |       |
| O12 - C7                      | 1.219 | 1.219 | 1.219 | 1.218 | 1.218 | 1.218 | 1.218 |
| C6a - N6                      | 1.326 | 1.327 | 1.327 | 1.326 | 1.326 | 1.326 | 1.326 |
| N6 - C5                       | 1.341 | 1.341 | 1.341 | 1.341 | 1.341 | 1.341 | 1.341 |
| C2 - O14                      | 1.353 | 1.352 | 1.352 | 1.352 | 1.352 | 1.352 | 1.353 |
| C1 - O13                      | 1.365 | 1.362 | 1.362 | 1.365 | 1.365 | 1.365 | 1.365 |
| C10 - O16                     | 1.351 | 1.362 | 1.362 | 1.356 | 1.356 | 1.356 | 1.356 |
| C9 - O15                      | 1.350 | 1.356 | 1.356 | 1.362 | 1.362 | 1.362 | 1.361 |
| O15 - C19                     | 1.411 | 1.413 | 1.413 | 1.420 | 1.420 | 1.420 | 1.420 |
| O16 - C20                     | 1.409 | 1.421 | 1.420 | 1.411 | 1.411 | 1.411 | 1.411 |
| O13 - C17                     | 1.424 | 1.425 | 1.424 | 1.425 | 1.425 | 1.424 | 1.425 |
| O14 - C18                     | 1.411 | 1.411 | 1.411 | 1.412 | 1.412 | 1.412 | 1.412 |
| <b>Ángulo diedro (°)</b>      |       |       |       |       |       |       |       |
| C17 - O13 - C1 - C1a          | 105.8 | 106.2 | 106.8 | 106.1 | 254.0 | 253.8 | 106.1 |
| C19 - O15 - C9 - C10          | 179.5 | 181.2 | 177.7 | 67.8  | 292.3 | 66.6  | 295.0 |
| C9 - C10 - O16 - C20          | 181.1 | 299.6 | 61.3  | 179.0 | 181.1 | 176.3 | 183.6 |
| C8 - C7a - C7 - C6a           | 174.4 | 175.8 | 174.5 | 173.9 | 186.3 | 185.4 | 174.4 |
| C6a - C1b - C3a - C3          | 182.4 | 182.2 | 182.2 | 182.4 | 177.5 | 177.6 | 182.5 |
| C11 - C11a - C1a - C1b        | 189.0 | 188.3 | 187.8 | 189.2 | 170.8 | 170.7 | 189.4 |
| C18 - O14 - C2 - C1           | 182.2 | 182.1 | 182.3 | 182.3 | 177.8 | 178.1 | 182.6 |
| <b>Ángulo (°)</b>             |       |       |       |       |       |       |       |
| C19 - O15 - C9                | 118.7 | 118.9 | 119.0 | 117.9 | 117.9 | 117.9 | 118.1 |
| C20 - O16 - C10               | 119.5 | 118.6 | 118.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 | 119.7 |
| C17 - O13 - C1                | 116.6 | 117.1 | 117.1 | 116.6 | 116.6 | 116.7 | 116.7 |
| C18 - O14 - C2                | 119.1 | 119.2 | 119.2 | 119.1 | 119.1 | 119.1 | 119.1 |
| H - C11 - C11a                | 118.6 | 120.8 | 120.8 | 118.6 | 118.6 | 118.5 | 118.6 |
| H - C8 - C7a                  | 116.4 | 116.3 | 116.3 | 118.5 | 118.5 | 118.5 | 118.5 |
| O12 - C7 - C7a                | 122.1 | 122.0 | 122.0 | 122.2 | 122.2 | 122.1 | 122.2 |
| O15 - C9 - C8                 | 125.6 | 124.8 | 124.8 | 119.7 | 119.7 | 119.6 | 119.4 |
| C6a - N6 - C5                 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 | 118.8 |
| C1a - C1b - C3a               | 120.8 | 120.7 | 120.7 | 120.7 | 120.7 | 120.7 | 120.7 |

Anexo D. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglauca sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/TZVP.

| Parámetros                    | W1    | W2    | W3    |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| <b>Longitud de enlace (Å)</b> |       |       |       |
| O12 - C7                      | 1.220 | 1.217 | 1.219 |
| C6a - N6                      | 1.324 | 1.323 | 1.323 |
| N6 - C5                       | 1.340 | 1.340 | 1.340 |
| C2 - O14                      | 1.373 | 1.374 | 1.374 |
| C1 - O13                      | 1.358 | 1.362 | 1.361 |
| C10 - O16                     | 1.359 | 1.374 | 1.361 |
| C9 - O15                      | 1.375 | 1.360 | 1.362 |
| O14 - H                       | 0.964 | 0.964 | 0.964 |
| <b>Ángulo diedro (°)</b>      |       |       |       |
| H - O13 - C1 - C1a            | 179.3 | 180.8 | 179.3 |
| H - O15 - C9 - C10            | 179.9 | 0.3   | 179.8 |
| C9 - C10 - O16 - H            | 359.9 | 180.2 | 180.3 |
| C8 - C7a - C7 - C6a           | 181.0 | 179.5 | 180.9 |
| C6a - C1b - C3a - C3          | 180.1 | 179.5 | 180.1 |
| C11 - C11a - C1a - C1b        | 180.0 | 179.4 | 180.0 |
| H - O14 - C2 - C1             | 180.4 | 179.9 | 180.2 |
| <b>Ángulo (°)</b>             |       |       |       |
| H - O15 - C9                  | 110.4 | 108.6 | 109.2 |
| H - O16 - C10                 | 108.4 | 110.4 | 109.3 |
| H - O13 - C1                  | 108.3 | 107.9 | 108.0 |
| H - O14 - C2                  | 110.9 | 110.9 | 110.9 |
| H - C11 - C11a                | 121.4 | 120.3 | 120.0 |
| H - C8 - C7a                  | 117.6 | 118.7 | 117.4 |
| O12 - C7 - C7a                | 121.9 | 121.9 | 121.9 |
| O15 - C9 - C8                 | 125.2 | 120.6 | 124.0 |
| C6a - N6 - C5                 | 118.8 | 118.8 | 118.8 |
| C1a - C1b - C3a               | 121.2 | 121.3 | 121.2 |

Anexo E. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglauca sin grupos metilo. Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/def-SVP.

| Parámetros                    | W1    | W2    | W3    |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| <b>Longitud de enlace (Å)</b> |       |       |       |
| O12 - C7                      | 1.220 | 1.218 | 1.219 |
| C6a - N6                      | 1.327 | 1.326 | 1.326 |
| N6 - C5                       | 1.340 | 1.340 | 1.340 |
| C2 - O14                      | 1.365 | 1.366 | 1.366 |
| C1 - O13                      | 1.351 | 1.355 | 1.354 |
| C10 - O16                     | 1.351 | 1.366 | 1.353 |
| C9 - O15                      | 1.367 | 1.352 | 1.354 |
| O14 - H18                     | 0.966 | 0.966 | 0.966 |
| <b>Ángulo diedro (°)</b>      |       |       |       |
| H17 - O13 - C1 - C1a          | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| H19 - O15 - C9 - C10          | 180.0 | 0.0   | 180.0 |
| C9 - C10 - O16 - H20          | 0.0   | 180.0 | 180.0 |
| C8 - C7a - C7 - C6a           | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| C6a - C1b - C3a - C3          | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| C11 - C11a - C1a - C1b        | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| H18 - O14 - C2 - C1           | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| <b>Ángulo (°)</b>             |       |       |       |
| H19 - O15 - C9                | 110.3 | 107.9 | 108.9 |
| H20 - O16 - C10               | 107.7 | 110.3 | 109.1 |
| H17 - O13 - C1                | 107.7 | 107.4 | 107.5 |
| H18 - O14 - C2                | 110.9 | 110.9 | 110.9 |
| H - C11 - C11a                | 121.3 | 120.2 | 119.9 |
| H - C8 - C7a                  | 117.3 | 118.5 | 117.1 |
| O12 - C7 - C7a                | 121.9 | 122.0 | 122.0 |
| O15 - C9 - C8                 | 125.5 | 121.5 | 124.2 |
| C6a - N6 - C5                 | 119.1 | 119.1 | 119.1 |
| C1a - C1b - C3a               | 121.3 | 121.3 | 121.3 |

Anexo F. Parámetros geométricos de los mínimos de oxoglauca sin grupos metilo Las geometrías de los mínimos se optimizaron empleando el nivel de teoría B3LYP/def-SV(P).

| Parámetros                    | W1    | W2    | W3    |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
| <b>Longitud de enlace (Å)</b> |       |       |       |
| O12 - C7                      | 1.220 | 1.218 | 1.219 |
| C6a - N6                      | 1.327 | 1.327 | 1.327 |
| N6 - C5                       | 1.340 | 1.340 | 1.340 |
| C2 - O14                      | 1.367 | 1.368 | 1.367 |
| C1 - O13                      | 1.352 | 1.357 | 1.356 |
| C10 - O16                     | 1.353 | 1.368 | 1.355 |
| C9 - O15                      | 1.369 | 1.354 | 1.356 |
| O14 - H18                     | 0.971 | 0.971 | 0.971 |
| <b>Ángulo diedro (°)</b>      |       |       |       |
| H17 - O13 - C1 - C1a          | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| H19 - O15 - C9 - C10          | 180.0 | 0.0   | 180.0 |
| C9 - C10 - O16 - H20          | 0.0   | 180.0 | 180.0 |
| C8 - C7a - C7 - C6a           | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| C6a - C1b - C3a - C3          | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| C11 - C11a - C1a - C1b        | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| H18 - O14 - C2 - C1           | 180.0 | 180.0 | 180.0 |
| <b>Ángulo (°)</b>             |       |       |       |
| H19 - O15 - C9                | 110.4 | 108.2 | 109.1 |
| H20 - O16 - C10               | 108.1 | 110.5 | 109.3 |
| H17 - O13 - C1                | 108.2 | 107.8 | 107.9 |
| H18 - O14 - C2                | 111.1 | 111.1 | 111.1 |
| H - C11 - C11a                | 121.4 | 120.2 | 119.9 |
| H - C8 - C7a                  | 117.4 | 118.6 | 117.1 |
| O12 - C7 - C7a                | 122.0 | 122.0 | 122.0 |
| O15 - C9 - C8                 | 125.5 | 121.4 | 124.2 |
| C6a - N6 - C5                 | 119.1 | 119.1 | 119.1 |
| C1a - C1b - C3a               | 121.3 | 121.3 | 121.3 |

Anexo G. Parámetros geométricos de oxoglaucaína sin grupos metoxilo. La geometría de oxoglaucaína sin grupos metoxilo se optimizó empleando el nivel de teoría B3LYP y las bases TZVP, def-SVP y def-SV(P).

| <b>Parámetros</b>             | <b>TZVP</b> | <b>def-SVP</b> | <b>def-SV(P)</b> |
|-------------------------------|-------------|----------------|------------------|
| <b>Longitud de enlace (Å)</b> |             |                |                  |
| O12 - C7                      | 1.216       | 1.216          | 1.216            |
| C6a - N6                      | 1.320       | 1.323          | 1.324            |
| N6 - C5                       | 1.345       | 1.345          | 1.345            |
| H - C2                        | 1.083       | 1.093          | 1.095            |
| <b>Ángulo diedro (°)</b>      |             |                |                  |
| C8 - C7a - C7 - C6a           | 179.9       | 179.9          | 180.0            |
| C6a - C1b - C3a - C3          | 180.0       | 180.0          | 180.0            |
| C11 - C11a - C1a - C1b        | 180.0       | 180.0          | 180.0            |
| <b>Ángulo (°)</b>             |             |                |                  |
| H - C11 - C11a                | 120.3       | 120.3          | 120.3            |
| H - C8 - C7a                  | 117.8       | 117.5          | 117.5            |
| O12 - C7 - C7a                | 121.6       | 121.7          | 121.7            |
| C6a - N6 - C5                 | 118.6       | 118.9          | 118.9            |
| C1a - C1b - C3a               | 120.2       | 120.3          | 120.3            |



| Estado electrónico    | C1   |                 | C2   |                 | C3   |                 | C4   |                 | C5   |                  | C6   |                 | C7   |                 |
|-----------------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|--|------------------|--|-----------------|--|-----------------|
|                       | Estructura electrónica                     | $\Delta E$      | Estructura electrónica                     | $\Delta E$      | Estructura electrónica                     | $\Delta E$      | Estructura electrónica                     | $\Delta E$      | Estructura electrónica                     | $\Delta E$       | Estructura electrónica                     | $\Delta E$      | Estructura electrónica                     | $\Delta E$      |
|                       |  |                 | (0.12) $n_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$       | )               |  | )               |  |                 |  |                  |  |                 |  |                 |
| <b>S<sub>19</sub></b> | (0.20) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.30<br>(0.316) |  |                 |  |                 |  |                 |  |                  |  |                 |  |                 |
| <b>S<sub>20</sub></b> | (0.23) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.41<br>(0.185) | (0.20) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.40<br>(0.214) | (0.15) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.40<br>(0.228) | (0.14) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | )               |  |                  |  |                 |  |                 |
|                       | (0.13) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                 | (0.16) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | )               | (0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | )               | (0.10) $n_{H-8} \rightarrow \pi_L^*$       |                 |  |                  |  |                 |  |                 |
| <b>S<sub>21</sub></b> | (0.17) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.45<br>(0.133) | (0.19) $n_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$       | 5.42<br>(0.135) | (0.27) $n_{H-8} \rightarrow \pi_L^*$       | 5.43<br>(0.113) | (0.13) $n_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$       | )               |  |                  |  |                 |  |                 |
|                       | (0.14) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ |                 | (0.11) $n_{H-8} \rightarrow \pi_L^*$       | )               |  |                 |  |                 |  |                  |  |                 |  |                 |
| <b>S<sub>22</sub></b> |  |                 |  |                 |  |                 | (0.19) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.48<br>(0.184) | (0.19) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.475<br>(0.184) | (0.23) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.47<br>(0.174) | (0.21) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.47<br>(0.196) |
|                       |  |                 |  |                 |  |                 | (0.15) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | )               | (0.15) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | )                | (0.13) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | )               | (0.15) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | )               |
| <b>S<sub>25</sub></b> | (0.23) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.68<br>(0.130) | (0.28) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.69<br>(0.135) | (0.28) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.69<br>(0.119) | (0.32) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.71<br>(0.20)  | (0.32) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.71<br>(0.196)  | (0.32) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.71<br>(0.183) | (0.32) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.71<br>(0.184) |
|                       | (0.13) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ |                 | (0.19) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | )               | (0.20) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | )               | (0.17) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | )               | (0.17) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | )                | (0.17) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | )               | (0.17) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | )               |
| <b>S<sub>29</sub></b> | (0.10) $n_{H-4} \rightarrow \pi_{L+6}^*$   | 5.87<br>(0.138) |  |                 |  |                 |  |                 |  |                  |  |                 |  |                 |
| <b>T<sub>1</sub></b>  | (0.74) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.22            | (0.76) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.27            | (0.76) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.27            | (0.75) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.32            | (0.75) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.32             | (0.75) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.32            | (0.75) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.32            |
| <b>T<sub>2</sub></b>  | (0.61) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.50            | (0.59) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.50            | (0.58) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.50            | (0.60) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.47            | (0.60) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.47             | (0.59) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.47            | (0.59) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.47            |
|                       |  |                 |  |                 |  |                 | (0.10) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       |                 |  |                  |  |                 |  |                 |
| <b>T<sub>3</sub></b>  | (0.61) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.91            | (0.56) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.01            | (0.55) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.01            | (0.59) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.01            | (0.59) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.01             | (0.58) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.01            | (0.57) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.01            |
| <b>T<sub>4</sub></b>  | (0.57) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.18            | (0.40) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.18            | (0.43) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.17            | (0.56) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.18            | (0.56) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.18             | (0.54) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.18            | (0.54) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.18            |
|                       |  |                 | (0.14) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     |                 | (0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     |                 |  |                 |  |                  |  |                 |  |                 |
| <b>T<sub>5</sub></b>  | (0.67) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.22            | (0.52) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.19            | (0.55) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.18            | (0.67) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.23            | (0.68) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.23             | (0.67) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.22            | (0.67) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.22            |
|                       |  |                 | (0.15) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       |                 | (0.12) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       |                 |  |                 |  |                  |  |                 |  |                 |
| <b>T<sub>6</sub></b>  | (0.53) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.38            | (0.57) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.36            | (0.56) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.37            | (0.47) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.40            | (0.47) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.40             | (0.47) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.40            | (0.47) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.40            |
|                       |  |                 |  |                 |  |                 | (0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                 | (0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                  | (0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                 | (0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                 |
| <b>T<sub>7</sub></b>  | (0.36) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.73            | (0.45) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.68            | (0.44) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.68            | (0.30) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.82            | (0.30) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.82             | (0.30) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.82            | (0.31) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.82            |
|                       | (0.13) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ |                 |  |                 |  |                 | (0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                 | (0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                  | (0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                 | (0.10) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                 |

Anexo I. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/def-SVP  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucaína.

| Estado electrónico    | C1   | C2              | C3   | C4              | C5   | C6              | C7   |                 |  |                 |  |                 |  |                 |
|-----------------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|
|                       | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      |
| <b>S<sub>0</sub></b>  | (0.92) GS  | 0               | (0.92) GS  | 0               | (0.93) GS  | 0               | (0.93) GS  | 0               | (0.93) GS  | 0               | (0.93) GS  | 0               | (0.93) GS  | 0               |
| <b>S<sub>1</sub></b>  | (0.56) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.10) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.59<br>(0.000) | (0.53) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.13) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$         | 2.59<br>(0.000) | (0.53) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.13) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.59<br>(0.000) | (0.56) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.000)  | 2.56<br>(0.000) | (0.56) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.000)  | 2.56<br>(0.000) | (0.55) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.000)  | 2.56<br>(0.000) | (0.55) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.000)  | 2.56<br>(0.000) |
| <b>S<sub>2</sub></b>  | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.07<br>(0.135) | (0.80) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.16<br>(0.168) | (0.80) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.17<br>(0.169) | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.27<br>(0.162) | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.27<br>(0.161) | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.27<br>(0.161) | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.26<br>(0.162) |
| <b>S<sub>3</sub></b>  | (0.57) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.36<br>(0.007) | (0.55) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.15) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$         | 3.36<br>(0.004) | (0.54) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.16) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.36<br>(0.004) | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.35<br>(0.004) | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.35<br>(0.005) | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.35<br>(0.007) | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.35<br>(0.007) |
| <b>S<sub>4</sub></b>  | (0.45) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.21) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.46<br>(0.077) | (0.34) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.32) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.48<br>(0.047) | (0.33) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.33) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.48<br>(0.046) | (0.40) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.49<br>(0.057) | (0.40) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.49<br>(0.058) | (0.40) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.27) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.49<br>(0.056) | (0.40) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.27) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.49<br>(0.055) |
| <b>S<sub>5</sub></b>  | (0.29) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.23) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.69<br>(0.108) | (0.35) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.22) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.73<br>(0.112) | (0.36) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.21) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.74<br>(0.113) | (0.29) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.27) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.72<br>(0.111) | (0.29) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.72<br>(0.110) | (0.29) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.72<br>(0.110) | (0.29) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.25) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.73<br>(0.110) |
| <b>S<sub>6</sub></b>  | (0.47) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.97<br>(0.127) | (0.49) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.97<br>(0.116) | (0.49) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.97<br>(0.114) | (0.50) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.02<br>(0.125) | (0.50) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.02<br>(0.125) | (0.49) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.01<br>(0.123) | (0.48) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.01<br>(0.124) |
| <b>S<sub>8</sub></b>  | (0.46) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 4.51<br>(0.393) | (0.45) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 4.55<br>(0.327) | (0.45) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.55<br>(0.328) | (0.43) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.60<br>(0.361) | (0.43) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.60<br>(0.363) | (0.44) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.60<br>(0.361) | (0.44) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.60<br>(0.362) |
| <b>S<sub>10</sub></b> | (0.38) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.80<br>(0.293) |  |                 |  |                 |  |                 |  |                 |  |                 |  |                 |
| <b>S<sub>11</sub></b> |  |                 | (0.14) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$     | 4.82<br>(0.260) | (0.11) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.82<br>(0.198) | (0.20) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.83<br>(0.114) | (0.20) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.10) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.83<br>(0.116) | (0.19) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 4.83<br>(0.102) | (0.19) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 4.83<br>(0.102) |
| <b>S<sub>12</sub></b> |  |                 | (0.32) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.83<br>(0.142) | (0.39) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.83<br>(0.191) | (0.50) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.88<br>(0.240) | (0.50) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.88<br>(0.234) | (0.50) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.88<br>(0.257) | (0.50) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.88<br>(0.258) |
| <b>S<sub>15</sub></b> |  |                 |  |                 |  |                 | (0.20) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.16) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.12<br>(0.120) | (0.21) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.16) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.12<br>(0.120) | (0.27) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.12<br>(0.118) | (0.27) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.10) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.12<br>(0.117) |
| <b>S<sub>16</sub></b> | (0.36) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$   | 5.10<br>(0.155) |  |                 |  |                 |  |                 |  |                 |  |                 |  |                 |
| <b>S<sub>18</sub></b> |  |                 | (0.15) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.14) $n_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.30<br>(0.262) | (0.24) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$                                       | 5.32<br>(0.351) | (0.23) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.32<br>(0.261) | (0.23) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.32<br>(0.262) | (0.27) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.32<br>(0.268) | (0.27) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.32<br>(0.269) |
| <b>S<sub>19</sub></b> | (0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.33<br>(0.290) | (0.21) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.14) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ | 5.35<br>(0.135) |  |                 |  |                 |  |                 | (0.22) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.36<br>(0.102) | (0.22) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.36<br>(0.103) |

|          |   |                 |   |                 |   |                 |  |                 |  |                             |  |                             |  |                 |
|----------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|--|-----------------|--|-----------------------------|--|-----------------------------|--|-----------------|
|          |   |                 | $1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$   |                 |   |                 |  |                 |  | $2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |  | $2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |  |                 |
| $S_{20}$ | $(0.15)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.13)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.43<br>(0.210) | $(0.18)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.17)n_{H-8} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.16)n_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$ | 5.42<br>(0.104) | $(0.16)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.14)n_{H-8} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.14)n_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$ | 5.42<br>(0.151) |  |                 |  |                             |  |                             |  |                 |
| $S_{21}$ |   |                 | $(0.16)n_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.15)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 5.44<br>(0.192) |   |                 | $(0.19)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.44<br>(0.114) | $(0.18)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.14)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.44<br>(0.109)             | $(0.18)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.13)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.44<br>(0.125)             | $(0.18)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.13)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.44<br>(0.123) |
| $S_{23}$ |   |                 |   |                 |   |                 |  |                 |  |                             | $(0.20)n_{H-8} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.15)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$       | 5.52<br>(0.103)             | $(0.18)n_{H-8} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.15)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$       | 5.52<br>(0.110) |
| $S_{25}$ |   |                 | $(0.25)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.17)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$                                  | 5.70<br>(0.118) | $(0.26)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.18)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$                                  | 5.71<br>(0.109) |  |                 |  |                             |  |                             |  |                 |
| $S_{26}$ | $(0.19)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 5.69<br>(0.113) |   |                 |   |                 | $(0.28)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.73<br>(0.173) | $(0.28)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.73<br>(0.173)             | $(0.28)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.73<br>(0.167)             | $(0.28)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.73<br>(0.167) |
| $S_{28}$ | $(0.22)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>$(0.10)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>$\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$               | 5.82<br>(0.141) |   |                 |   |                 |  |                 |  |                             |  |                             |  |                 |
| $T_1$    | $(0.73)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.21            | $(0.75)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.26            | $(0.75)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.26            | $(0.74)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.30            | $(0.74)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.30                        | $(0.74)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.30                        | $(0.74)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.30            |
| $T_2$    | $(0.59)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.44            | $(0.57)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.11)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.44            | $(0.56)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.12)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.44            | $(0.58)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.41            | $(0.58)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.41                        | $(0.58)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.41                        | $(0.58)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.41            |
| $T_3$    | $(0.59)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.92            | $(0.53)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.01            | $(0.52)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.01            | $(0.52)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.02            | $(0.52)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.02                        | $(0.51)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.02                        | $(0.50)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.02            |
| $T_4$    | $(0.56)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.11            | $(0.51)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.11)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.11            | $(0.51)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.11)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.11            | $(0.52)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.10            | $(0.51)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.11                        | $(0.50)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.10                        | $(0.49)n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.10            |
| $T_5$    | $(0.68)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.22            | $(0.65)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.19            | $(0.65)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.19            | $(0.66)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.22            | $(0.66)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.22                        | $(0.65)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.22                        | $(0.65)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.22            |
| $T_6$    | $(0.51)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.38            | $(0.54)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.37            | $(0.54)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.37            | $(0.47)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.10)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 3.40            | $(0.47)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.10)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 3.40                        | $(0.47)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>$(0.10)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 3.40                        | $(0.48)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.40            |
| $T_7$    | $(0.31)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.16)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 3.78            | $(0.39)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 3.72            | $(0.39)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 3.72            | $(0.25)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.86            | $(0.25)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.86                        | $(0.26)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.85                        | $(0.26)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.11)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.84            |

Anexo J. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/def-SV(P)  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglucina.

| Estado electrónico    | C1   | C2              | C3  | C4              | C5   | C6              | C7  |                 |   |                 |   |                 |   |                 |
|-----------------------|--|-----------------|---|-----------------|--|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
|                       | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica  | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica  | $\Delta E$      | Estructura electrónica  | $\Delta E$      | Estructura electrónica  | $\Delta E$      | Estructura electrónica  | $\Delta E$      |
| <b>S<sub>0</sub></b>  | (0.92) GS  | 0               | (0.92) GS   | 0               | (0.93) GS  | 0               | (0.93) GS   | 0               | (0.93) GS   | 0               | (0.93) GS   | 0               | (0.93) GS   | 0               |
| <b>S<sub>1</sub></b>  | (0.56) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.10) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.59<br>(0.000) | (0.54) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$          | 2.59<br>(0.000) | (0.53) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.13) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$     | 2.59<br>(0.000) | (0.56) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.56<br>(0.000) | (0.56) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.56<br>(0.000) | (0.56) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.56<br>(0.000) | (0.56) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.56<br>(0.000) |
| <b>S<sub>2</sub></b>  | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.07<br>(0.135) | (0.80) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  | 3.16<br>(0.169) | (0.80) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.17<br>(0.169) | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  | 3.28<br>(0.163) | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  | 3.28<br>(0.163) | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  | 3.27<br>(0.162) | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  | 3.27<br>(0.163) |
| <b>S<sub>3</sub></b>  | (0.57) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.37<br>(0.007) | (0.55) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.15) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$          | 3.36<br>(0.004) | (0.55) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.15) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.36<br>(0.004) | (0.59) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.35<br>(0.004) | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.35<br>(0.004) | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.35<br>(0.007) | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.35<br>(0.007) |
| <b>S<sub>4</sub></b>  | (0.46) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.21) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.46<br>(0.078) | (0.34) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.32) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$      | 3.48<br>(0.046) | (0.33) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.33) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.49<br>(0.046) | (0.41) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.49<br>(0.057) | (0.41) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.49<br>(0.057) | (0.40) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.49<br>(0.056) | (0.40) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.50<br>(0.055) |
| <b>S<sub>5</sub></b>  | (0.29) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.22) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.69<br>(0.108) | (0.35) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.22) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$      | 3.73<br>(0.112) | (0.36) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.21) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.74<br>(0.113) | (0.28) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.27) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.72<br>(0.111) | (0.28) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.27) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.72<br>(0.111) | (0.29) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.72<br>(0.111) | (0.29) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.25) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.73<br>(0.110) |
| <b>S<sub>6</sub></b>  | (0.47) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.97<br>(0.125) | (0.49) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.97<br>(0.114) | (0.49) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.97<br>(0.113) | (0.50) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 4.02<br>(0.123) | (0.50) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 4.02<br>(0.123) | (0.49) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 4.01<br>(0.121) | (0.49) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 4.01<br>(0.122) |
| <b>S<sub>8</sub></b>  | (0.46) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 4.52<br>(0.394) | (0.45) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$      | 4.55<br>(0.328) | (0.45) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.55<br>(0.328) | (0.43) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 4.61<br>(0.361) | (0.43) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 4.60<br>(0.362) | (0.43) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 4.60<br>(0.359) | (0.44) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 4.60<br>(0.362) |
| <b>S<sub>10</sub></b> | (0.32) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.80<br>(0.249) |   |                 |  |                 |   |                 |   |                 |   |                 |   |                 |
| <b>S<sub>11</sub></b> |  |                 | (0.16) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.13) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$      | 4.82<br>(0.188) | (0.14) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.13) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 4.82<br>(0.164) | (0.20) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.83<br>(0.113) | (0.20) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.10) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.83<br>(0.113) | (0.19) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 4.83<br>(0.103) | (0.19) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 4.83<br>(0.102) |
| <b>S<sub>12</sub></b> |  |                 | (0.42) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 4.83<br>(0.225) | (0.45) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.83<br>(0.240) | (0.50) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 4.88<br>(0.241) | (0.50) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 4.88<br>(0.239) | (0.50) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 4.88<br>(0.256) | (0.50) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 4.88<br>(0.259) |
| <b>S<sub>15</sub></b> |  |                 |   |                 |  |                 | (0.21) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.16) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$  | 5.12<br>(0.122) | (0.21) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.16) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$  | 5.13<br>(0.122) | (0.26) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$  | 5.12<br>(0.121) | (0.28) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$  | 5.12<br>(0.119) |
| <b>S<sub>16</sub></b> | (0.36) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$   | 5.10<br>(0.156) |   |                 |  |                 |   |                 |   |                 |   |                 |   |                 |
| <b>S<sub>18</sub></b> |  |                 | (0.15) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.14) $n_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$ | 5.30<br>(0.264) | (0.22) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$                                    | 5.32<br>(0.343) | (0.22) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.32<br>(0.263) | (0.22) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.32<br>(0.264) | (0.25) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.33<br>(0.270) | (0.25) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.33<br>(0.271) |
| <b>S<sub>19</sub></b> | (0.27) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$  | 5.33<br>(0.286) | (0.21) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.14) $\pi_H$                       | 5.36<br>(0.142) |  |                 | (0.22) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.15) $\pi_H$   | 5.37<br>(0.100) | (0.22) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.15) $\pi_H$   | 5.37<br>(0.101) | (0.22) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.12) $\pi_H$   | 5.37<br>(0.102) | (0.22) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.12) $\pi_H$   | 5.37<br>(0.104) |

|          |   |                 | $1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$  |   | $2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$  |  | $2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$   |  | $2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$   |  | $2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$   |  | $2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$   |      |
|----------|---|-----------------|--|---|--|--|---|--|---|--|---|--|---|------|
| $S_{20}$ | $(0.14)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.11)\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.44<br>(0.194) |  | $(0.16)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.13)\pi_{H-7} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-8} \rightarrow \pi_{L-}^*$ | 5.42<br>(0.151)  |  |   |  |   |  |   |  |   |      |
| $S_{21}$ |   |                 | $(0.16)\pi_{H-7} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.14)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$        | 5.44<br>(0.187)   |  | $(0.19)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.44<br>(0.118)   | $(0.19)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.44<br>(0.116)   | $(0.19)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.13)\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.45<br>(0.130)   | $(0.19)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.14)\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.45<br>(0.126)   |      |
| $S_{23}$ |   |                 |  |   |  |  |   |  |   |  | 5.52<br>(0.103)   | $(0.18)\pi_{H-8} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$        | 5.52<br>(0.107)   |      |
| $S_{25}$ |   |                 | $(0.24)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.16)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.71<br>(0.114)   | $(0.27)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.18)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.71<br>(0.111)  |   |  |   |  |   |  |   |      |
| $S_{26}$ | $(0.20)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 5.70<br>(0.111) |  |   |  | $(0.28)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.73<br>(0.171)   | $(0.28)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.73<br>(0.173)   | $(0.28)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.73<br>(0.167)   | $(0.29)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>$(0.15)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.73<br>(0.167)   |      |
| $S_{28}$ | $(0.22)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>$(0.10)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L-}^*$                      | 5.83<br>(0.146) |  |   |  |  |   |  |   |  |   |  |   |      |
| $T_1$    | $(0.73)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 2.21            | $(0.75)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 2.26  | $(0.75)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 2.26   | $(0.74)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 2.30   | $(0.74)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 2.30   | $(0.74)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 2.30   | $(0.74)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 2.30 |
| $T_2$    | $(0.59)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 2.44            | $(0.57)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.11)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$               | 2.44  | $(0.56)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.11)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$               | 2.44   | $(0.59)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 2.41   | $(0.59)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 2.41   | $(0.58)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 2.41   | $(0.58)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 2.41 |
| $T_3$    | $(0.59)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 2.92            | $(0.54)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 3.01  | $(0.53)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 3.01   | $(0.53)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.02   | $(0.53)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.02   | $(0.52)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.02   | $(0.51)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.02 |
| $T_4$    | $(0.57)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.12            | $(0.52)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.11)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$               | 3.11  | $(0.52)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.11)\pi_{H-4} \rightarrow \pi_{L-}^*$               | 3.11   | $(0.53)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.11   | $(0.53)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.11   | $(0.51)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.11   | $(0.51)\pi_{H-5} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.11 |
| $T_5$    | $(0.68)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.22            | $(0.65)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 3.19  | $(0.65)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 3.19   | $(0.66)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.23   | $(0.66)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.23   | $(0.66)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.22   | $(0.65)\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.23 |
| $T_6$    | $(0.52)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.38            | $(0.55)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 3.37  | $(0.54)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L-}^*$   | 3.37   | $(0.47)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.10)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$        | 3.40   | $(0.47)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L-}^*$<br>$(0.10)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$        | 3.40   | $(0.48)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.40   | $(0.48)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L-}^*$  | 3.40 |
| $T_7$    | $(0.31)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.16)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 3.78            | $(0.39)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 3.72  | $(0.39)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 3.72   | $(0.25)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.13)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.86   | $(0.25)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.13)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.86   | $(0.26)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.12)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.85   | $(0.26)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>$(0.11)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.85 |

Anexo K. Energías verticales de excitación singlete y triplete DFT/MRCI/TZVP  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglucina sin grupos metilo.

| Estado electrónico    | W1   |                 | W2   |                  | W3   |                 |
|-----------------------|--|-----------------|--|------------------|--|-----------------|
|                       | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$       | Estructura electrónica   | $\Delta E$      |
| <b>S<sub>0</sub></b>  | (0.93) GS  | 0.00            | (0.93) GS  | 0.00             | (0.93) GS  | 0.00            |
| <b>S<sub>1</sub></b>  | (0.60) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.70<br>(0.000) | (0.60) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.63<br>(0.000)  | (0.60) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.66<br>(0.000) |
| <b>S<sub>2</sub></b>  | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.14<br>(0.188) | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.10<br>(0.195)  | (0.82) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.08<br>(0.172) |
| <b>S<sub>3</sub></b>  | (0.63) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.44<br>(0.060) | (0.65) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.42<br>(0.003)  | (0.65) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.42<br>(0.003) |
| <b>S<sub>4</sub></b>  | (0.64) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.44<br>(0.003) | (0.56) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.53<br>(0.036)  | (0.63) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.46<br>(0.067) |
| <b>S<sub>5</sub></b>  | (0.47) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.74<br>(0.075) | (0.46) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.80<br>(0.048)  | (0.51) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 3.76<br>(0.059) |
| <b>S<sub>6</sub></b>  | (0.55) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.05<br>(0.172) | (0.57) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$         | 4.01<br>(0.148)  | (0.59) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.03<br>(0.167) |
| <b>S<sub>8</sub></b>  | (0.43) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.17) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     | 4.50<br>(0.280) | (0.49) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$         | 4.50<br>(0.368)  | (0.47) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.14) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.48<br>(0.355) |
| <b>S<sub>10</sub></b> | (0.31) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$     | 4.86<br>(0.256) |  |                  | (0.24) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.17) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.85<br>(0.228) |
| <b>S<sub>11</sub></b> |  |                 | (0.17) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.16) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$         | 4.87<br>(0.219)  |  |                 |
| <b>S<sub>16</sub></b> |  |                 | (0.39) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.125<br>(0.144) | (0.40) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$   | 5.12<br>(0.136) |
| <b>S<sub>18</sub></b> | (0.18) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.13) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+4}^*$ | 5.30<br>(0.282) | (0.22) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.16) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.37<br>(0.308)  | (0.17) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.14) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+4}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.33<br>(0.321) |
| <b>S<sub>19</sub></b> | (0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$   | 5.38<br>(0.101) |  |                  |  |                 |
| <b>S<sub>20</sub></b> |  |                 | (0.22) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.17) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.45<br>(0.127)  |  |                 |
| <b>S<sub>21</sub></b> |  |                 |  |                  | (0.19) $\pi_H$   | 5.46            |

| Estado electrónico    | W1  |                 | W2  |                 | W3  |                 |
|-----------------------|---|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
|                       | Estructura electrónica  | $\Delta E$      | Estructura electrónica  | $\Delta E$      | Estructura electrónica  | $\Delta E$      |
|                       |   |                 |   |                 | $3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+4}^*$                      | (0.152)         |
| <b>S<sub>22</sub></b> |   |                 | (0.21) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.13) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+4}^*$ | 5.50<br>(0.110) |   |                 |
| <b>S<sub>25</sub></b> |   |                 |   |                 | (0.24) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.16) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+6}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.70<br>(0.129) |
| <b>S<sub>26</sub></b> | (0.23) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.14) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.13) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+6}^*$ | 5.69<br>(0.116) |   |                 |   |                 |
| <b>S<sub>27</sub></b> |   |                 | (0.28) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.16) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+6}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.74<br>(0.110) |   |                 |
| <b>S<sub>28</sub></b> | (0.16) $\pi_{H-7} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+4}^*$  | 5.80<br>(0.189) |   |                 |   |                 |
| <b>S<sub>29</sub></b> | (0.15) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+4}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 5.88<br>(0.369) |   |                 |   |                 |
| <b>T<sub>1</sub></b>  | (0.77) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.24            | (0.75) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.22            | (0.75) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.21            |
| <b>T<sub>2</sub></b>  | (0.63) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.57            | (0.63) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.49            | (0.63) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.53            |
| <b>T<sub>3</sub></b>  | (0.67) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.97            | (0.58) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.08            | (0.65) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.98            |
| <b>T<sub>4</sub></b>  | (0.63) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.18            | (0.64) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.16            | (0.64) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.16            |
| <b>T<sub>5</sub></b>  | (0.47) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.23) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.24            | (0.54) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.27            | (0.47) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.17) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.26            |
| <b>T<sub>6</sub></b>  | (0.28) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.40            | (0.59) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.39            | (0.53) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.39            |

| Estado electrónico | W1  |            | W2                                    |            | W3                                    |            |
|--------------------|---|------------|---------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
|                    | Estructura electrónica                    | $\Delta E$ | Estructura electrónica                | $\Delta E$ | Estructura electrónica                | $\Delta E$ |
| $T_7$              | $(0.26)\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$     |            | $(0.11)\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |            | $(0.12)\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |            |
|                    | $(0.14)\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     |            |                                       |            |                                       |            |
|                    | $(0.39)\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 3.72       | $(0.44)\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.65       | $(0.42)\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.67       |
|                    | $(0.10)\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |            |                                       |            |                                       |            |

Anexo L. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/def-SVP  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglauцина sin grupos metilo.

| Estado electrónico    | W1   |                 | W2   |                 | W3   |                 |
|-----------------------|--|-----------------|--|-----------------|--|-----------------|
|                       | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      | Estructura electrónica   | $\Delta E$      |
| <b>S<sub>0</sub></b>  | (0.92) GS  | 0.00            | (0.92) GS  | 0.00            | (0.92) GS  | 0.00            |
| <b>S<sub>1</sub></b>  | (0.57) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.62<br>(0.000) | (0.58) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.56<br>(0.000) | (0.58) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.60<br>(0.000) |
| <b>S<sub>2</sub></b>  | (0.80) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.15<br>(0.192) | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.10<br>(0.199) | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.08<br>(0.176) |
| <b>S<sub>3</sub></b>  | (0.62) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.36<br>(0.002) | (0.62) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.35<br>(0.002) | (0.62) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.10) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.35<br>(0.002) |
| <b>S<sub>4</sub></b>  | (0.63) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.42<br>(0.055) | (0.55) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.52<br>(0.032) | (0.61) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.45<br>(0.060) |
| <b>S<sub>5</sub></b>  | (0.46) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 3.73<br>(0.064) | (0.44) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 3.78<br>(0.041) | (0.49) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 3.75<br>(0.051) |
| <b>S<sub>6</sub></b>  | (0.52) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 4.06<br>(0.190) | (0.55) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.04<br>(0.164) | (0.56) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.04<br>(0.187) |
| <b>S<sub>8</sub></b>  | (0.39) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.20) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.54<br>(0.257) | (0.44) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.53<br>(0.327) | (0.42) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.17) $\pi_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 4.52<br>(0.319) |
| <b>S<sub>10</sub></b> |  |                 | (0.38) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.17) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>(0.13) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 4.75<br>(0.127) | (0.37) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.14) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>(0.14) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 4.75<br>(0.114) |
| <b>S<sub>11</sub></b> | (0.23) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.14) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$ | 4.86<br>(0.219) | (0.20) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.88<br>(0.204) | (0.21) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.15) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$   | 4.85<br>(0.187) |

|                       |   |                      |   |                     |   |                     |
|-----------------------|---|----------------------|---|---------------------|---|---------------------|
| <b>S<sub>16</sub></b> | (0.32) $\pi_{H-}$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$  | 5.14<br>(0.158<br>)  |   |                     | (0.35) $\pi_{H-}$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$  | 5.13<br>(0.171<br>) |
| <b>S<sub>17</sub></b> |   |                      | (0.35) $\pi_{H-}$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.10) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}^*$   | 5.13<br>(0.173<br>) |   |                     |
| <b>S<sub>18</sub></b> | (0.18) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.14) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.325<br>(0.286<br>) | (0.16) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.13) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$  | 5.39<br>(0.343<br>) | (0.18) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$  | 5.35<br>(0.141<br>) |
| <b>S<sub>19</sub></b> |   |                      | (0.18) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$  | 5.41<br>(0.122<br>) | (0.20) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 5.36<br>(0.273<br>) |
| <b>S<sub>20</sub></b> | (0.14) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$  | 5.41<br>(0.157<br>)  |   |                     |   |                     |
| <b>S<sub>22</sub></b> |   |                      | (0.17) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.14) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$<br>(0.11) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 5.53<br>(0.124<br>) |   |                     |
| <b>S<sub>24</sub></b> | (0.22) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.12) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.10) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+5}^*$ | 5.69<br>(0.134<br>)  |   |                     | (0.24) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$<br>(0.13) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+5}^*$   | 5.71<br>(0.120<br>) |
| <b>T<sub>1</sub></b>  | (0.75) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.23                 | (0.74) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.20                | (0.74) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.19                |
| <b>T<sub>2</sub></b>  | (0.61) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.49                 | (0.61) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.42                | (0.61) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.46                |
| <b>T<sub>3</sub></b>  | (0.66) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$  | 2.96                 | (0.54) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}^*$         | 3.06                | (0.61) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$  | 2.97                |
| <b>T<sub>4</sub></b>  | (0.61) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.11                 | (0.61) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.09                | (0.61) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.09                |
| <b>T<sub>5</sub></b>  | (0.48) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.22) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$  | 3.22                 | (0.48) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.13) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$  | 3.25                | (0.42) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.22) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$  | 3.24                |

|                      |  |      |  |      |  |      |
|----------------------|--|------|--|------|--|------|
| <b>T<sub>6</sub></b> | (0.27) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$     | 3.41 | (0.55) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$ | 3.39 | (0.48) $\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$ | 3.39 |
|                      | (0.25) $\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$     |      | (0.12) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}$<br>* |      | (0.12) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}$<br>* |      |
|                      | (0.14) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}$<br>*     |      |  |      |  |      |
| <b>T<sub>7</sub></b> | (0.34) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}$<br>*     | 3.76 | (0.39) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}$<br>* | 3.67 | (0.38) $\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+1}$<br>* | 3.71 |
|                      | (0.13) $\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |      |  |      |  |      |

Anexo M. Energías verticales de excitación singulete y triplete DFT/MRCI/def-SV(P)  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de los mínimos de oxoglaucina sin grupos metilo.

| Estado<br>electrónico | W1   |                 | W2  |                 | W3  |                 |
|-----------------------|--|-----------------|---|-----------------|---|-----------------|
|                       | Estructura<br>electrónica  | $\Delta E$      | Estructura<br>electrónica   | $\Delta E$      | Estructura<br>electrónica   | $\Delta E$      |
| <b>S<sub>0</sub></b>  | (0.92) GS  | 0.00            | (0.92) GS   | 0.00            | (0.92) GS   | 0.00            |
| <b>S<sub>1</sub></b>  | (0.58) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.62<br>(0.000) | (0.58) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.56<br>(0.000) | (0.58) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$  | 2.60<br>(0.000) |
| <b>S<sub>2</sub></b>  | (0.80) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$   | 3.15<br>(0.194) | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  | 3.10<br>(0.200) | (0.81) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$  | 3.08<br>(0.177) |
| <b>S<sub>3</sub></b>  | (0.62) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.10) $n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$           | 3.37<br>(0.002) | (0.63) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.35<br>(0.002) | (0.62) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$  | 3.36<br>(0.002) |
| <b>S<sub>4</sub></b>  | (0.63) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.10) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$ | 3.42<br>(0.055) | (0.54) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$   | 3.52<br>(0.032) | (0.62) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$   | 3.45<br>(0.061) |
| <b>S<sub>5</sub></b>  | (0.47) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}$<br>* | 3.74<br>(0.063) | (0.43) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}$<br>*  | 3.78<br>(0.041) | (0.49) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}$<br>*  | 3.75<br>(0.051) |
| <b>S<sub>6</sub></b>  | (0.52) $\pi_H$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$<br>* | 4.06<br>(0.186) | (0.54) $\pi_H$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$<br>(0.12) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$  | 4.04<br>(0.162) | (0.56) $\pi_H$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$   | 4.04<br>(0.182) |
| <b>S<sub>8</sub></b>  | (0.39) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$<br>*<br>(0.20) $\pi_H$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$ | 4.54<br>(0.257) | (0.44) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$<br>*<br>(0.11) $\pi_H$<br>$2 \rightarrow \pi_L^*$  | 4.54<br>(0.328) | (0.42) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}$<br>*<br>(0.16) $\pi_H$<br>$3 \rightarrow \pi_L^*$  | 4.52<br>(0.321) |
| <b>S<sub>9</sub></b>  |  |                 |   |                 | (0.37) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}$<br>*<br>(0.15) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}$<br>*<br>(0.14) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 4.75<br>(0.111) |
| <b>S<sub>10</sub></b> |  |                 | (0.38) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}$<br>*<br>(0.17) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}$<br>*<br>(0.12) $\pi_H$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 4.75<br>(0.125) |   |                 |
| <b>S<sub>11</sub></b> | (0.24) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}$<br>*  | 4.87<br>(0.223) | (0.20) $\pi_H$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$   | 4.88<br>(0.205) | (0.21) $\pi_H$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$   | 4.86<br>(0.190) |

|                       |   |                     |   |                     |   |                     |
|-----------------------|---|---------------------|---|---------------------|---|---------------------|
|                       | $(0.14)\pi_{H-}$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$     | )                   | $(0.12)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+2}$<br>$*$   | )                   | $(0.15)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+2}$<br>$*$   | )                   |
| <b>S<sub>16</sub></b> | $(0.32)\pi_{H-}$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$     | 5.14<br>(0.161<br>) |   |                     | $(0.35)\pi_{H-}$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$     | 5.13<br>(0.175<br>) |
|                       |   |                     | $(0.11)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}$<br>$*$   | )                   |   |                     |
| <b>S<sub>17</sub></b> |   |                     | $(0.35)\pi_{H-}$<br>$6 \rightarrow \pi_L^*$     | 5.13<br>(0.173<br>) |   |                     |
|                       | $(0.16)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.33<br>(0.291<br>) | $(0.16)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.39<br>(0.350<br>) | $(0.17)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.35<br>(0.159<br>) |
|                       | $(0.15)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}$<br>$*$   |                     | $(0.11)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                     | $(0.12)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                     |
| <b>S<sub>18</sub></b> |   |                     |   |                     |   |                     |
|                       | $(0.13)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                     | $(0.17)\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.41<br>(0.110<br>) | $(0.18)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.37<br>(0.265<br>) |
| <b>S<sub>19</sub></b> |   |                     | $(0.10)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ |                     | $(0.13)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ |                     |
|                       |   |                     |   |                     | $(0.10)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}$<br>$*$   |                     |
| <b>S<sub>20</sub></b> | $(0.15)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.41<br>(0.150<br>) |   |                     |   |                     |
| <b>S<sub>23</sub></b> |   |                     | $(0.17)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.53<br>(0.125<br>) |   |                     |
|                       |   |                     | $(0.14)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |                     |   |                     |
|                       |   |                     | $(0.11)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+3}$<br>$*$   |                     |   |                     |
| <b>S<sub>24</sub></b> |   |                     |   |                     | $(0.23)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.72<br>(0.109<br>) |
|                       |   |                     |   |                     | $(0.13)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+5}$<br>$*$   |                     |
|                       |   |                     |   |                     | $(0.11)\pi_{H-}$<br>$3 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ |                     |
| <b>S<sub>25</sub></b> | $(0.22)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 5.70<br>(0.125<br>) |   |                     |   |                     |
|                       | $(0.12)\pi_{H-}$<br>$2 \rightarrow \pi_{L+2}^*$ |                     |   |                     |   |                     |
|                       | $(0.10)\pi_{H-} \rightarrow \pi_{L+5}$<br>$*$   |                     |   |                     |   |                     |
| <b>T<sub>1</sub></b>  | $(0.75)\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$            | 2.23                | $(0.74)\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$            | 2.20                | $(0.74)\pi_{H-} \rightarrow \pi_L^*$            | 2.19                |
| <b>T<sub>2</sub></b>  | $(0.61)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$             | 2.49                | $(0.61)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$             | 2.42                | $(0.61)n_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$             | 2.46                |
| <b>T<sub>3</sub></b>  | $(0.66)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$     | 2.96                | $(0.54)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$     | 3.06                | $(0.62)\pi_{H-}$<br>$1 \rightarrow \pi_L^*$     | 2.97                |
|                       |   |                     | $(0.12)\pi_{H-}$                                |                     |   |                     |

---

|                      |  |      |  |      |  |      |
|----------------------|--|------|--|------|--|------|
|                      |  |      | $3 \rightarrow \pi_L^*$                |      |  |      |
|                      |  |      | (0.11) $\pi_{H \rightarrow \pi_{L+3}}$ |      |  |      |
|                      |  |      | *                                      |      |  |      |
| <b>T<sub>4</sub></b> | (0.61) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.12 | (0.62) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.09 | (0.62) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.09 |
| <b>T<sub>5</sub></b> | (0.46) $\pi_{H-}$                      | 3.23 | (0.51) $\pi_{H-}$                      | 3.25 | (0.45) $\pi_{H-}$                      | 3.24 |
|                      | $2 \rightarrow \pi_L^*$                |      | $3 \rightarrow \pi_L^*$                |      | $3 \rightarrow \pi_L^*$                |      |
|                      | (0.23) $\pi_{H-}$                      |      | (0.14) $\pi_{H-}$                      |      | (0.19) $\pi_{H-}$                      |      |
|                      | $3 \rightarrow \pi_L^*$                |      | $1 \rightarrow \pi_L^*$                |      | $2 \rightarrow \pi_L^*$                |      |
| <b>T<sub>6</sub></b> | (0.29) $\pi_{H-}$                      | 3.41 | (0.56) $\pi_{H-}$                      | 3.39 | (0.50) $\pi_{H-}$                      | 3.39 |
|                      | $2 \rightarrow \pi_L^*$                |      | $2 \rightarrow \pi_L^*$                |      | $2 \rightarrow \pi_L^*$                |      |
|                      | (0.24) $\pi_{H-}$                      |      | (0.12) $\pi_{H \rightarrow \pi_{L+1}}$ |      | (0.11) $\pi_{H \rightarrow \pi_{L+1}}$ |      |
|                      | $3 \rightarrow \pi_L^*$                |      | *                                      |      | *                                      |      |
|                      | (0.13) $\pi_{H \rightarrow \pi_{L+1}}$ |      |  |      |  |      |
|                      | *                                      |      |  |      |  |      |
| <b>T<sub>7</sub></b> | (0.34) $\pi_{H \rightarrow \pi_{L+1}}$ | 3.77 | (0.40) $\pi_{H \rightarrow \pi_{L+1}}$ | 3.67 | (0.38) $\pi_{H \rightarrow \pi_{L+1}}$ | 3.72 |
|                      | *                                      |      | *                                      |      | *                                      |      |
|                      | (0.13) $\pi_{H-}$                      |      |  |      |  |      |
|                      | $1 \rightarrow \pi_{L+1}^*$            |      |  |      |  |      |

---

Anexo N. Energías verticales de excitación singlete y triplete DFT/MRCI/TZVP, DFT/MRCI/def-SVP y DFT/MRCI/def-SV(P)  $\Delta E$  (eV) y fuerzas del oscilador (entre paréntesis) de oxoglauцина sin grupos metoxilo.

| Estado electrónico    | TZVP                                       |            | def-SVP                                    |            | def-SV(P)                                  |            |
|-----------------------|--|------------|--|------------|--|------------|
|                       | Estructura electrónica                     | $\Delta E$ | Estructura electrónica                     | $\Delta E$ | Estructura electrónica                     | $\Delta E$ |
| <b>S<sub>0</sub></b>  | (0.93) GS                                  | 0.00       | (0.92) GS                                  | 0.00       | (0.92) GS                                  | 0.00       |
| <b>S<sub>1</sub></b>  | (0.56) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.58       | (0.54) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.52       | (0.54) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.52       |
|                       |  | (0.000)    | (0.11) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | (0.000)    | (0.11) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | (0.000)    |
| <b>S<sub>2</sub></b>  | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$         | 3.26       | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.29       | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.29       |
|                       |  | (0.255)    | (0.14) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       | (0.002)    | (0.14) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       | (0.002)    |
| <b>S<sub>3</sub></b>  | (0.61) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.36       | (0.77) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$         | 3.31       | (0.77) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$         | 3.31       |
|                       |  | (0.003)    |  | (0.262)    |  | (0.263)    |
| <b>S<sub>4</sub></b>  | (0.38) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.68       | (0.33) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.69       | (0.33) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.69       |
|                       | (0.16) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.001)    | (0.17) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.000)    | (0.17) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.000)    |
|                       | (0.13) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     |            | (0.14) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     |            | (0.14) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     |            |
| <b>S<sub>5</sub></b>  | (0.26) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.92       | (0.27) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.92       | (0.27) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.92       |
|                       | (0.24) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.040)    | (0.21) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.039)    | (0.20) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.039)    |
| <b>S<sub>6</sub></b>  | (0.29) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | 4.15       | (0.28) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 4.17       | (0.28) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | 4.17       |
|                       | (0.24) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.113)    | (0.26) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.109)    | (0.26) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.108)    |
| <b>S<sub>8</sub></b>  | (0.45) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 4.61       | (0.40) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 4.68       | (0.40) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 4.69       |
|                       | (0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.161)    | (0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.157)    | (0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.158)    |
| <b>S<sub>13</sub></b> | (0.20) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$     | 5.08       |  |            |  |            |
|                       | (0.18) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.297)    |  |            |  |            |
|                       | (0.13) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |            |  |            |  |            |
| <b>S<sub>15</sub></b> |  |            | (0.17) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$     | 5.14       | (0.17) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+2}^*$     | 5.14       |
|                       |  |            | (0.17) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.264)    | (0.17) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | (0.262)    |
|                       |  |            | (0.14) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |            | (0.14) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |            |
| <b>S<sub>17</sub></b> | (0.19) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$     | 5.34       | (0.19) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$     | 5.37       | (0.19) $\pi_{H-6} \rightarrow \pi_L^*$     | 5.375      |
|                       | (0.12) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | (0.350)    |  | (0.318)    |  | (0.313)    |
| <b>S<sub>18</sub></b> | (0.36) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.50       |  |            |  |            |
|                       | (0.12) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | (0.176)    |  |            |  |            |
|                       | (0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$     |            |  |            |  |            |
| <b>S<sub>19</sub></b> |  |            | (0.29) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.55       | (0.29) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 5.55       |
|                       |  |            | (0.17) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$     | (0.214)    | (0.18) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$     | (0.212)    |
| <b>S<sub>21</sub></b> | (0.13) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 5.65       | (0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 5.66       | (0.12) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+3}^*$ | 5.66       |
|                       |  | (0.220)    |  | (0.225)    |  | (0.226)    |
| <b>S<sub>28</sub></b> | (0.20) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 6.05       |  |            |  |            |
|                       |  | (0.347)    |  |            |  |            |

|                       |  |      |  |         |  |         |
|-----------------------|--|------|--|---------|--|---------|
| <b>S<sub>29</sub></b> |  |      | (0.19) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 6.10    | (0.19) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | 6.10    |
|                       |  |      | (0.11) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | (0.312) | (0.12) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L+2}^*$ | (0.306) |
| <b>T<sub>1</sub></b>  | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$     | 2.25 | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$         | 2.25    | (0.79) $\pi_H \rightarrow \pi_L^*$         | 2.25    |
| <b>T<sub>2</sub></b>  | (0.60) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$   | 2.45 | (0.58) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.39    | (0.58) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       | 2.39    |
| <b>T<sub>3</sub></b>  | (0.61) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$   | 3.10 | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.04    | (0.58) $n_{H-5} \rightarrow \pi_L^*$       | 3.05    |
|                       |  |      | (0.11) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       |         | (0.11) $n_{H-3} \rightarrow \pi_L^*$       |         |
| <b>T<sub>4</sub></b>  | (0.41) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.25 | (0.37) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.26    | (0.37) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.26    |
|                       | (0.18) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ |      | (0.20) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     |         | (0.20) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     |         |
|                       |  |      | (0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$     |         | (0.10) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+3}^*$     |         |
| <b>T<sub>5</sub></b>  | (0.23) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.38 | (0.24) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.39    | (0.24) $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.39    |
|                       | (0.23) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ |      | (0.22) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     |         | (0.22) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     |         |
|                       | (0.19) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |      | (0.17) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     |         | (0.17) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     |         |
| <b>T<sub>6</sub></b>  | (0.35) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ | 3.60 | (0.39) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.62    | (0.40) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     | 3.62    |
|                       | (0.20) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$ |      | (0.17) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     |         | (0.17) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_L^*$     |         |
|                       | (0.11) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |      |  |         |  |         |
| <b>T<sub>7</sub></b>  | (0.25) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$ | 3.77 | (0.24) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 3.81    | (0.24) $\pi_H \rightarrow \pi_{L+1}^*$     | 3.81    |
|                       | (0.21) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$ |      | (0.16) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     |         | (0.16) $\pi_{H-4} \rightarrow \pi_L^*$     |         |
|                       |  |      | (0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |         | (0.11) $\pi_{H-2} \rightarrow \pi_{L+1}^*$ |         |