

# Trabajo Fin de Grado

## Facultad de Ciencias Experimentales



Grado en Química

**CÁLCULOS DFT DE LAS GEOMETRÍAS DE EQUILIBRIO DE COMPLEJOS DE RUTENIO (II) CON CICLOPENTADIENILO**

**DFT DETERMINATION OF EQUILIBRIUM GEOMETRIES OF RUTHENIUM (II) COMPLEXES CONTAINING CYCLOPENTADIENYL**

Antonio Ruiz Rodríguez

*Curso académico 2016-2017*

*1 de julio de 2017*

*Tutor/es*

*Dr. Vicente Jara Pérez*

*Departamento de Química y Física*

*Dr. Antonio Manuel Romerosa Nievas*

*Departamento de Química y Física*



## **Cálculos DFT de las geometrías de equilibrio de complejos de rutenio (II) con ciclopentadienilo**

Memoria del Trabajo Fin de Grado en Química presentada por  
Antonio Ruiz Rodríguez

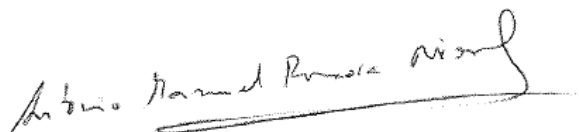
Almería, 1 de julio de 2017



Fdo: Antonio Ruiz Rodríguez



Fdo: Vicente Jara Pérez



Fdo: Antonio Manuel Romerosa Nieves



## ÍNDICE

1. RESUMEN .....	4
2. ABSTRACT.....	4
3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS .....	4
3.1.INTRODUCCION A LA TEORIA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD .....	7
4. OBJETIVOS .....	10
5. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL .....	11
5.1.SOFTWARE UTILIZADO .....	11
5.2.FUNCIONALES Y CONJUNTOS DE BASE UTILIZADOS .....	11
5.3.CÁLCULOS DE GEOMETRÍA Y FRECUENCIA .....	13
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	17
6.1.GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{PTA})_2]$ .....	17
6.2.GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})]^{2+}$ .....	22
6.3.GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{RuCp}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$ .....	27
6.4.GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ .....	31
6.5.GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{RuCp}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]^+$ ....	35
6.6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS .....	39
7. CONCLUSIONES .....	41
8. BIBLIOGRAFÍA .....	42
9. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS.....	45

## 1. RESUMEN

Se han estudiado las geometrías óptimas calculadas mediante la teoría del funcional densidad (DFT) de cinco complejos de rutenio II con ciclopentadienilo utilizando cuatro funcionales distintos B3LYP, BLYP, M06, M06L y dos conjuntos de funciones base; una que incluye orbitales para todos los electrones y otra que emplea un potencial efectivo de core (ECP) para el rutenio que sustituye a los electrones internos. Los resultados estructurales se han comparado con las obtenidas mediante difracción de rayos X del monocristal. El análisis de las distancias y ángulos de los complejos estudiados concluye que los métodos DFT utilizados predicen adecuadamente las estructuras cristalinas determinadas mediante difracción de rayos X de monocristal, pero las distancias de enlace obtenidas son sobreestimadas. Los funcionales M06 y M06L, que han sido desarrollados para incluir las fuerzas de dispersión de London y que usaron como compuestos modelo compuestos organometálicos, fueron los que proporcionaron los mejores resultados.

**Palabras clave:** *DFT, rutenio, ciclopentadienilo, geometría, optimización.*

## 2. ABSTRACT

Density Functional Theory (DFT) calculations was used to determine the structure of five piano-stool ruthenium (II) complexes containing a cyclopentadienyl ligand. Four functionals B3LYP, BLYP, M06, M06L and two basis sets were used. One of the basis sets is an all electrons one and the other replace the core electrons by an effective core potential for the ruthenium. Calculated geometries have been compared with those obtained by single X-ray diffraction. Bond lengths and angles of the coordination sphere show that DFT methods predict the complex crystal structures, but bond lengths were overestimated. M06 and M06L functional, which have been developed for including dispersion forces and are used to model organometallic compounds, give the best results.

**Keywords:** DFT calculation, ruthenium, cyclopentadienyl, geometry, optimization.

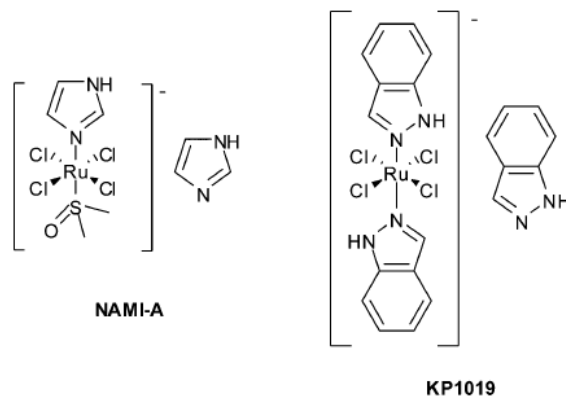
## 3. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Los compuestos de coordinación son un área de la química que continúa en la vanguardia de los conocimientos, proporcionando nuevos e interesantes resultados. Entre los compuestos de coordinación destacan aquellos de rutenio debido a sus múltiples aplicaciones que se mueven entre campos tan diversos como biología, medicina, catálisis, nanociencia y materiales fotovoltaicos y redox<sup>1,2,3</sup>.

Entre los múltiples estados de oxidación posibles del rutenio destacan los dos más estables el 2+ y el 3+, que suelen formar complejos octaédricos. Las propiedades de estos complejos suelen modificarse a veces de forma muy sutil solo intercambiando uno de los ligandos coordinados o bien cambiando la distribución de los ligandos alrededor del metal. Por ello existen una gran variedad de complejos con configuraciones quirales y aquirales que han encontrado aplicaciones principalmente en dos campos, el desarrollo de nuevos fármacos antitumorales y la obtención de nuevos y más eficientes catalizadores<sup>4</sup>.

Los complejos de rutenio con actividad antitumoral se consideran una alternativa adecuada a los fármacos basados en complejos de platino. Se han encontrado complejos de rutenio que son efectivos contra cánceres que no pueden ser tratados con fármacos de platino y, además, tienden a mostrar menores niveles de toxicidad que estos<sup>5,6,7</sup>.

Actualmente existen dos compuestos de rutenio con diferentes espectros de actividad que los fármacos de platino<sup>8</sup> que se encuentran en proceso de evaluación clínica<sup>9</sup>. Estos compuestos se conocen como NAMI-A y el KP1019. El primero muestra una elevada selectividad por metástasis de tumores sólidos y baja toxicidad en dosis farmacológicamente activas<sup>10</sup>. El segundo es activo contra tumores de tipo colorrectal y no presenta toxicidad significativa<sup>11,12</sup>.

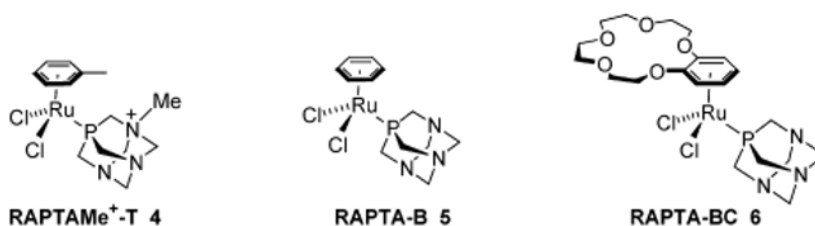


**Figura 1.** Fármacos de rutenio en evaluación clínica, NAMI-A y KP1019. Imagen procedente de Scolaro, C.; Chaplin, A. B.; Hartinger, C. G.; Bergamo, A.; Cocchietto, M.; Keppler, B. K.; Sava, G.; Dyson, P. J. Dalton Trans. 2007, 5065

Con el fin de disminuir la toxicidad de los fármacos sobre las células sanas, se usan ligandos de origen biológico que permiten una mayor compatibilidad del complejo con el entorno celular y promueven una mayor ubicuidad del fármaco en la célula<sup>13</sup>.

Más recientemente, un conjunto de complejos de Ru conteniendo grupos areno han demostrado poseer excelentes propiedades antiproliferativas in vivo e in vitro<sup>7,14</sup>. Este tipo de compuestos organometálicos semi-sandwich se conocen como complejos “piano-stool” o de silla de pianista, debido a la forma que tiene el ligando ciclodienilo y los tres ligandos adicionales coordinados al metal. Se han sintetizado multitud de complejos de este tipo, especialmente complejos en los que el grupo areno es un cimen o benceno entre los que se encuentran los compuestos RAPTA (Ru-η<sup>6</sup>-areno-PTA; PTA=1,3,5-fosfo-7-triazadamantano)<sup>15</sup>. Otros compuestos que han presentado una actividad biológica moderada son complejos de rutenio conteniendo ligandos ciclopentadienilo y PTA, [CpRuCl(PTA)<sub>2</sub>] y [Cp\*<sub>2</sub>RuCl(PTA)<sub>2</sub>], mostrando inhibir la proliferación de células tumorales específicas pero solo con altas dosis<sup>16</sup>.

En la actualidad existe un gran interés por complejos de rutenio que pueden fotoactivarse, lo que permite la activación de su actividad antitumoral transformándolos en especies citotóxicas que interactúan con ADN y proteínas. Los complejos de rutenio además poseen otras importantes aplicaciones médicas como transportadores de monóxido de nitrógeno<sup>18</sup>, inmunosupresores<sup>19</sup> y agentes antimicrobiológicos<sup>20</sup>.

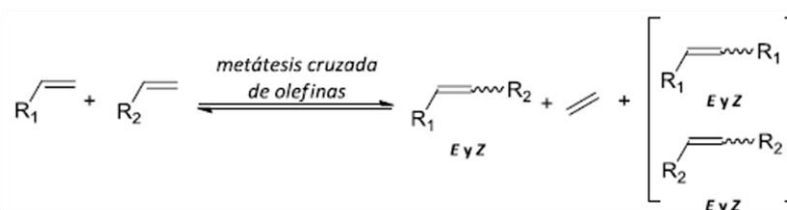


**Figura 2.** Ejemplos de complejos tipo RAPTA. Imagen de Scolaro, C.; Bergamo, A.; Brescacin, L.; Delfino, R.; Cocchietto, M.; Laurenczy, G.; Geldbach, T. J.; Sava, G.; Dyson, P. J., *J. Med. Chem.* 2005, 48, 4161.

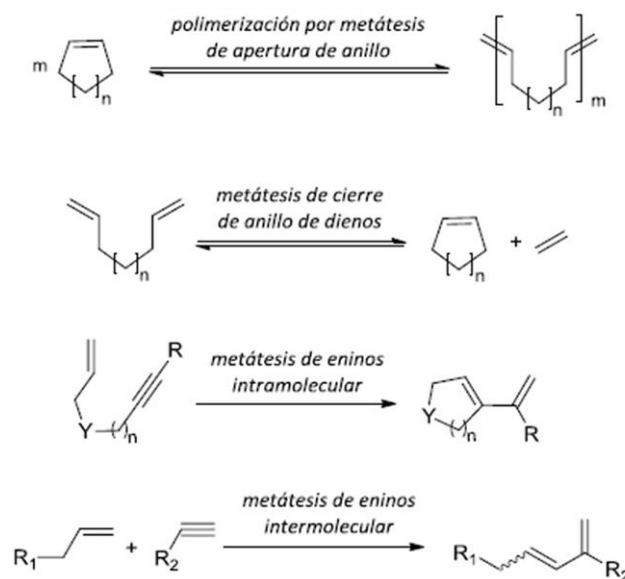
Desde que Wilkinson mostrara que algunos complejos de Rh tenían propiedades catalíticas en procesos homogéneos, se han investigado profundamente muchos otros metales como centros activos de catalizadores homogéneos entre los que destacan los complejos de rutenio. Entre las múltiples reacciones catalizadas por los complejos de rutenio destacan la metátesis de olefinas<sup>21</sup>. A partir de trabajos iniciales de Grubbs muchos otros investigadores han desarrollado nuevos catalizadores de rutenio para catalizar esta importante reacción pero también muchas otras, entre las que se encuentran: reacciones de hidrogenación y transferencia de hidrogeno; oxidación e hidroxilación; formación de enlaces carbono-carbono, carbono-halógeno y nitrógeno-halógeno; metátesis de olefinas; alquilación, arilación; isomerización; epimerización; condensación; ciclación; reacciones radicalarias de transferencia; oligomerización y polimerización<sup>22-24</sup>. Los complejos de rutenio conteniendo bases de Schiff permiten realizar catálisis asimétricas para un amplio grupo de reacciones<sup>25-27</sup>. Otros catalizadores permiten también llevar a cabo reacciones de oxidación estereoselectivas de algunos grupos funcionales. Son ejemplo de este tipo de reacciones la dihidroxilación de olefinas, deshidrogenación oxidativa de alcoholes o epoxidación asimétrica de alquenos<sup>28</sup>.

Un significativo avance en las reacciones de metátesis de olefinas se produjo al utilizar catalizadores de rutenio altamente activos en los que la distribución de los ligandos alrededor del átomo central los hacían además quimioselectivos, además poseían gran tolerancia a distintos grupos funcionales y a distintos disolventes y sistemas, inclusive sistemas que contienen agua<sup>29-31</sup>. Las reacciones de metátesis más recurrentes para la síntesis de compuestos carbocíclicos y heterocíclicos son la metátesis cruzada y la metátesis de cierre de anillo<sup>32-34</sup>. La polimerización por metátesis de apertura de anillo de monómeros monocíclicos, bicíclicos y policíclicos usando complejos de rutenio ha introducido métodos de polimerización capaces de proporcionar materiales que no se pueden obtener por técnicas de polimerización habituales<sup>35</sup>.

A todo ello hay que añadir que, la catálisis es uno de los pilares fundamentales de la química verde, y en consecuencia, los complejos de rutenio hidrosolubles contribuyen a la sostenibilidad a través de la conservación de recursos y energía<sup>36</sup>.







**Figura 3.** Ejemplos de reacciones de metátesis de olefinas.

### 3.1. INTRODUCCIÓN A LA TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

En los últimos años los métodos basados en la densidad electrónica han aumentado su popularidad debido a que sus resultados presentan mayor exactitud que la teoría de Hartree-Fock, al calcular parte de la correlación interelectrónica a un coste computacional asequible. En el método de Hartree-Fock<sup>37</sup>, la función de onda para el estado fundamental se representa como un determinante de Slater de orbitales-espín y se aplica el teorema de variaciones para determinar los orbitales óptimos que minimizan la integral variacional. Los movimientos de los electrones están correlacionados, en el sentido de que dos electrones tienden a mantenerse alejados entre sí debido a la repulsión interelectrónica. El método de Hartree-Fock evalúa la energía potencial de repulsión entre los electrones de forma promediada, por lo que la energía calculada para el estado fundamental siempre es mayor que la energía real de la molécula real<sup>38</sup>. Löwdin acuñó el término energía de correlación como la diferencia entre la energía calculada por el método de Hartree-Fock y la energía real no relativista de la molécula en el estado fundamental. Los métodos DFT han supuesto grandes avances para la química cuántica, porque permiten evaluar gran parte de la energía de correlación a un coste computacional semejante a la del método de Hartree-Fock.

En 1964, Hohenberg y Kohn<sup>38</sup> probaron que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía de este estado, la función de onda y todas las propiedades moleculares electrónicas vienen determinadas unívocamente por la densidad electrónica  $\rho(\mathbf{r})$ , que es una función únicamente de las tres coordenadas de posición salvo una constante aditiva. La energía es por lo tanto un funcional de la densidad electrónica y puede escribirse como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})] \quad (1)$$

donde  $F$  es un funcional desconocido que contiene los términos de energía cinética y energía de interacción electrónica y el otro término representa la energía potencial de atracción de los núcleos y los electrones de la molécula.

En el mismo artículo Hohenberg y Kohn demostraron que para una densidad electrónica de prueba  $\rho'(\mathbf{r})$ , tal que  $\rho'(\mathbf{r}) > 0$  y  $\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ , siendo  $N$  el número de electrones de la molécula, se cumple que

$$E \leq E[\rho'(\mathbf{r})] \quad (2)$$

Por tanto, conociendo el funcional energía,  $E$ , mediante el cálculo variacional sería posible encontrar la energía para el sistema minimizando el funcional.

Hohenberg y Kohn probaron la existencia de un funcional universal, sin embargo, la forma exacta del mismo no se conoce. El gran avance en la aplicación de la teoría del funcional densidad a los problemas químicos se dio cuando Kohn y Sham<sup>39</sup> propusieron introducir un sistema ficticio de electrones no interactuantes que tuviera la misma densidad que el sistema real, en donde los electrones sí interactúan y que experimentara el mismo potencial externo que la molécula real. La densidad electrónica se calcula a partir de un determinante de Slater de orbitales-espín. En este caso, el funcional de la energía se puede escribir como

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_{ni}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ne}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta T[\rho(\mathbf{r})] + \Delta V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (3)$$

donde los términos de izquierda a derecha son, la energía cinética de los electrones del sistema ficticio, la interacción electrón-núcleo, la expresión clásica de repulsión electrón-electrón, la corrección de energía cinética proveniente de la naturaleza interactuante de los electrones, y todas las correcciones no clásicas de la energía de repulsión electrón-electrón.

En el sistema ficticio, la energía cinética es la suma de la energía cinética de los electrones individuales. De forma que la ecuación anterior se puede reescribir

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_i^N \left( \langle \chi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \chi_i \rangle - \langle \chi_i | \sum_k^{\text{núcleo}} \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} | \chi_i \rangle \right) + \sum_i^N \langle \chi_i | \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|r_i - r'|} d\mathbf{r}' | \chi_i \rangle + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4)$$

donde  $N$  es el número de electrones. La densidad electrónica para una función de onda representada por un determinante de Slater es

$$\rho = \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \chi_i \rangle \quad (5)$$

Los términos  $\Delta T$  y  $\Delta V_{ee}$  se han agrupado en el término  $E_{xc}$ , conocido como la energía de intercambio-correlación. Este término además de los efectos mecano cuánticos de intercambio y correlación, incluye las correcciones para la energía de repulsión electrónica clásica y para la diferencia de energía cinética entre el sistema ficticio y el sistema real.

Hohenberg y Kohn habían demostrado que la densidad electrónica real es aquella que minimiza el funcional para  $E[\rho]$ . Como  $\rho$  se determina a partir de los orbitales  $\chi$ , se pueden encontrar los orbitales  $\chi$  que minimicen la energía. Esto conduce a las

ecuaciones de Kohn-Sham, que son semejantes a las ecuaciones del método Hartree-Fock-Roothaan

$$h_i^{KS} \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (6)$$

donde el operador KS unielectrónico se define como

$$h_i^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_k^{\text{núcleo}} \frac{Z_k}{|r_k - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} + V_{xc} \quad (7)$$

términos que corresponden, de izquierda a derecha, al operador de energía cinética de un electrón, a la energía potencial de atracción electrón-núcleo, a la energía potencial de repulsión entre el electrón y una hipotética nube cargada de densidad  $\rho$ , y el potencial de correlación intercambio.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (8)$$

El potencial de correlación intercambio es un operador unielectrónico para el cual el valor esperado del determinante de Slater es  $E_{xc}$ .

La ecuación para la energía es exacta, pero no se conoce la expresión verdadera para el funcional  $E_{xc}$ . Si se conociera exactamente  $E_{xc}$ , la resolución de estas ecuaciones daría la energía exacta del estado fundamental del sistema. Por ello se han desarrollado distintos tipos de funcionales según las aproximaciones que realizan para estimar  $E_{xc}$ .

Los primeros funcionales fueron modelos simples que realizaban, lo que se conoce por, aproximación de densidad local (LDA) que suponen que la energía de correlación intercambio es función exclusivamente de la densidad electrónica. Estos funcionales daban resultados pobres en su aplicación a sistemas moleculares y están basados en un modelo de gas electrónico uniforme.

Con el fin de mejorar los funcionales LDA, se han propuesto otros funcionales  $E_{xc}$  que dependen no solamente del valor local de la densidad, sino que tienen en cuenta el cambio de densidad en cada punto, lo que se conoce como gradiente de la densidad. Estos funcionales se conocen como funcionales GGA<sup>40</sup>, aproximación de gradiente generalizado o también de gradiente corregido que se construyen añadiendo al funcional LDA un término que depende del gradiente

$$\varepsilon_x^{\frac{GGA}{c}}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{\frac{LDA}{c}}[\rho(r)] + \Delta \varepsilon_x \left[ \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \right] \quad (9)$$

El primer funcional de intercambio GGA popular fue propuesto por Becke (B)<sup>41</sup> que adopta una forma matemática con un comportamiento asintótico correcto para grandes distancias. Se han desarrollado multitud de funcionales de intercambio similares al de Becke, con y sin parámetros empíricos. Con respecto a los funcionales de correlación GGA, el más relevante es el funcional LYP (Lee, Yang and Parr)<sup>42</sup> que contiene cuatro parámetros empíricos.

Otra mejora ha consistido en añadir al funcional de intercambio un porcentaje de intercambio Hartree-Fock. Los funcionales de este tipo se conocen como funcionales híbridos y de todos ellos el más utilizado en cálculos moleculares ha sido, el funcional, B3LYP<sup>43</sup>, que es un funcional híbrido GGA. Para B3LYP la energía de intercambio-correlación es

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a)E_x^{LSDA} + aE_x^{HF} + b\Delta E_x^B + (1 - c)E_c^{LSDA} + cE_c^{LYP} \quad (10)$$

Que utiliza el funcional de intercambio de Becke, el de correlación de LYP. Los coeficientes óptimos calculados por Becke fueron a=0,20; b=0,72; c=0,91.

Existen multitud de funcionales híbridos, pero B3LYP ha sido hasta hace poco el estándar en cálculos de química cuántica, y se ha utilizado en multitud de estudios estructurales y de determinación de mecanismos de reacción.

En los funcionales meta-GGA<sup>44</sup> se busca la mejora sobre los GGA introduciendo en la expresión del funcional de intercambio-correlación además de la densidad y del gradiente de la densidad, la densidad de la energía cinética,  $\tau$  (segunda derivada de la densidad o laplaciano) y se define como

$$\tau(r) = \sum_i^{ocupado} \frac{1}{2} |\nabla \chi_i(r)|^2 \quad (11)$$

Los funcionales de Minnesota M06<sup>45</sup> y M06L<sup>46</sup> son dos funcionales parametrizados especialmente para su aplicación en cálculo con metales de transición. M06 es un funcional híbrido meta-GGA y M06L es un funcional meta-GGA.

Recientemente se han desarrollado funcionales doble híbrido, que incluyen en el funcional de correlación una corrección perturbativa calculada con el método Moller-Plesset 2 (MP2) y otros funcionales que introducen correcciones empíricas para el cálculo de energías de dispersión. Los cálculos con estos funcionales requieren mucho tiempo de ordenador<sup>47</sup>.

Una vez elegido el funcional las ecuaciones implicadas en los cálculos DFT son similares a las de un cálculo Hartree-Fock, con la ventaja de que con un tiempo de computación similar se calcula parte de la energía de correlación. El inconveniente está en que al no conocer la forma exacta del funcional correlación e intercambio, en un trabajo de investigación es necesario comparar los resultados obtenidos con diferentes funcionales para seleccionar el más adecuado en cada caso.

#### 4. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la adquisición de las competencias y los resultados de aprendizaje recogidos en la guía docente del trabajo fin de grado correspondiente al Grado de Química del plan 2009.

Para la elaboración de esta Memoria se han llevado a cabo las siguientes actividades:

- Búsqueda en las bases de datos disponibles en la biblioteca de la Universidad de Almería de bibliografía que contenga estructuras cristalinas de complejos de Ru(II) y ciclopentadienilo y de los métodos computacionales aplicados al estudio de la estructura dichos complejos.
- Aprendizaje y manejo del software más utilizado en el modelado y el cálculo químico cuántico de los compuestos que se pretenden estudiar: programas de

generación y manipulación de estructuras químicas, como Avogadro, Mercury y GaussView y el programa más utilizado en Química Computacional, Gaussian 09.

- Análisis de los datos obtenidos y su comparación con la estructura por difracción de rayos X de los complejos estudiados.
- Redacción de la presente Memoria.
- De forma más específica, en este trabajo de investigación se ha estudiado la geometría óptima, calculada mediante la teoría del funcional densidad (DFT), de cinco complejos de Ru(II) y ciclopentadienilo, comparándola con la estructura determinada a partir de los datos de difracción de rayos X. De estos cinco complejos, dos ( $[\text{RuCp}(\text{8-MTT-}\kappa\text{S})(\text{PTA})_2]$  y  $[[\text{RuCp}(\text{8-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2]^{2+}]$ ) han sido sintetizados y cristalizados en el Laboratorio de Química Inorgánica de esta Universidad, por el grupo de investigación del profesor Antonio Romerosa y las estructuras de los otros tres se han obtenido de la base de datos Crystallography Open Database<sup>64</sup>. En los cálculos se han empleado cuatro funcionales DFT, BLYP, B3LYP, M06L y M06 y dos conjuntos de funciones base, con el objeto de establecer qué funcional es el más adecuado para predecir la geometría de este tipo de compuestos y que influencia tiene la base utilizada en estos cálculos.

## 5. METODOLOGÍA COMPUTACIONAL

### 5.1. SOFTWARE UTILIZADO

A continuación se describen de forma muy abreviada los programas utilizados en esta memoria.

Avogadro<sup>48</sup>. Este programa es un software libre que permite la edición de moléculas desde ficheros .cif y la generación de ficheros de geometría y de cálculo con diferentes formatos.

Gaussview<sup>49</sup>. Es un programa auxiliar de Gaussian que permite construir y editar moléculas, generar archivos de cálculo para Gaussian y analizar los resultados proporcionados por Gaussian.

Gaussian09<sup>50</sup>. Es el programa de cálculo más utilizado en química cuántica computacional. Todos los cálculos de la presente memoria se han realizado con el programa Gaussian 09 instalado en el clúster Alhambra de la Universidad de Granada. El clúster es un sistema de HPC (computación de alta resolución), adquirido en 2013, compuesto por nodos Fujitsu PRIMERGY CX250/RX350/RX500 y que incorpora 1808 núcleos (3616 hebras en total), 4.28 TBytes de memoria RAM, 72 TBytes de almacenamiento compartido e interconexión Infiniband QDR. Los ficheros de cálculo .gjf generados desde un ordenador personal se subieron a la cuenta de trabajo y los ficheros de resultados se pasaron desde la cuenta del clúster al ordenador personal para su procesamiento posterior.

Mercury<sup>51</sup>. Es un programa de visualización de estructuras 3D con una variedad de herramientas que permiten la investigación y análisis de estructuras moleculares. Este programa se ha utilizado para la determinación de la estructura del complejo en el cristal.

Quatfit<sup>52</sup>. Es un programa que permite superponer dos estructuras diferentes de una molécula y calcular el valor mínimo de la desviación cuadrática media para esas dos estructuras.

## 5.2. FUNCIONALES Y BASES UTILIZADOS

Los métodos más usuales en investigación computacional a nivel molecular de compuestos y reacciones en las que participan metales de transición son los métodos DFT que se aplican de forma rutinaria al estudio de estructura, enlace y reactividad, entre otras muchas, y proporciona una fuente de información realmente relevante de mecanismos de reacción<sup>53</sup>. La teoría del funcional densidad se ha convertido en el máximo nivel de teoría al que es posible (o práctico) realizar estudios computacionales de compuestos organometálicos y de metales de transición.

Cuando se realizan estudios computacionales de este tipo, la inexactitud en las geometrías calculadas pueden conducir a errores significativos en las magnitudes calculadas: por ejemplo, en la etapa de disociación de la fosfina de catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación para metátesis de olefinas, diferentes funcionales para optimización geométrica dan lugar a diferencias de más de 3 kcal/mol en las energías de disociación de enlace de las fosfinas<sup>54</sup>. Los desplazamientos químicos en RMN calculados mediante DFT son muy dependientes de la geometría y en particular de las distancias metal-ligando<sup>55</sup>. Como mencionan Buhl y Kabede<sup>56</sup>, un requisito indispensable en la fiabilidad de un cálculo químico cuántico es una geometría molecular precisa. Las estructuras calculadas mediante DFT son las estructuras correspondientes a una molécula aislada sin interacción alguna y por tanto en fase gaseosa. Sin embargo, para la mayoría de los complejos de metales de transición de interés, las estructuras de las que disponemos como referencias o estándar para validar los distintos funcionales, son las obtenidas mediante difracción de rayos X de cristal único y por tanto, al estado sólido.

En la presente memoria se ha incluido el funcional híbrido GGA B3LYP que ha sido hasta hace poco el que ha gozado de mayor popularidad y que está disponible en la mayoría de softwares de química cuántica<sup>57</sup>. Para comprobar cómo afecta el término de intercambio Hartree-Fock en el cálculo de las geometrías, se ha seleccionado el funcional BLYP, que al igual que B3LYP, pertenece a la familia de funcionales de Becke pero no incluye contribución de intercambio HF.

Los funcionales GGA, grupo al que pertenecen los dos funcionales citados, no tienen en cuenta las interacciones debidas a las fuerzas de dispersión de London, que deben estar presentes en moléculas relativamente grandes como son los complejos de metales de transición, y que pueden dar lugar en ocasiones a errores significativos y sistemáticos, en las geometrías calculadas<sup>58,59</sup>. Por ello, se han incluido en este estudio los funcionales de la familia de Minnesota, M06 y M06L. Estos funcionales meta GGA han sido diseñados específicamente para tener en cuenta las interacciones no covalentes. Son funcionales especialmente indicados para un amplio grupo de compuestos, que incluyen moléculas que contienen metales de transición, y han demostrado buenos resultados en el cálculo de longitudes de enlace, frecuencias vibracionales, interacciones metal-ligando, entre otros.

Para el análisis del efecto de la base en la geometría óptima, se han empleado dos bases distintas. Por una parte se ha utilizado el conjunto de base, DGDZVP<sup>60</sup> que es una base doble Z con polarización de valencia que incluye orbitales para los 44 electrones del rutenio. En lo sucesivo nos referiremos a esta base como base I. Por otro lado, se ha empleado un conjunto de base que en lo sucesivo nombraremos como base II, que emplea la base Lanl2TZ(f)<sup>61</sup> con su correspondiente potencial de core efectivo para el rutenio, una base 6-311(3df,p)<sup>62</sup> para todos los átomos directamente unidos a Ru, y una base 6-31(d, p)<sup>63</sup> para el resto de átomos. Lanl2TZ(f) es una base triple Z para metales

de transición, que sustituye los 28 electrones internos (de core) del rutenio por una función, el potencial efectivo de core, que reduce el coste computacional.

### 5.3. CÁLCULOS DE GEOMETRÍAS Y FRECUENCIAS

En estos cálculos se ha usado como geometría de partida la geometría de los complejos obtenida por difracción de rayos X. De esta estructura se eliminaron aquellas moléculas que acompañan al complejo en el cristal usando el programa Avogadro.

Los ficheros de cálculo Gaussian se generaron con el programa GaussView. A modo de ejemplo se presenta el siguiente fichero que corresponde a un cálculo M06L con la base I para el complejo  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]^+$ :

```
%nprocshared=16
%mem=60MW
%chk=RuCpCO2.chk
# opt dgdzvp m06l

Title

1 1
C      2.44583300   -1.14744000   -0.17137800
H      3.41413200   -0.72888200   -0.41108400
C      1.90438900   -1.30248400    1.13060500
H      2.38279800   -0.99869300    2.05271900
C      0.60948200   -1.90485400    1.01407300
H     -0.04051600   -2.18677100    1.83172700
C      0.38335200   -2.14836500   -0.37274800
H     -0.51426600   -2.58166600   -0.79846200
C      1.49614200   -1.68130000   -1.11107700
H      1.62267600   -1.73991300   -2.18367100
C      1.23683200    1.47883600   -1.25326900
C      0.46724700    1.35807300    1.45327400
C     -2.56211700    0.00246500    0.38356700
H     -2.35731300    0.47443300    1.34858900
H     -2.39836700   -1.07076400    0.50374300
C     -3.94776000    0.28742700   -0.09116400
H     -4.23415100    1.33679700   -0.15134100
C     -4.82501000   -0.65754200   -0.43081800
H     -4.58092900   -1.71470000   -0.36703200
H     -5.82607800   -0.40912500   -0.76261000
N     -1.52282100    0.50950800   -0.57382700
O      1.69429100    2.24123500   -1.98112400
O      0.43700700    2.05802300    2.36467000
Ru      0.59762700    0.09827600   -0.02790200
H     -1.72934400    0.11287700   -1.49434700
H     -1.67520200    1.51274200   -0.69850400
```

Este fichero es un archivo de texto ASCII generado por GaussView. En la primera línea se indica el número de procesadores que se van a utilizar para realizar el cálculo (en todos los casos se ha utilizado el número máximo permitido, 16). En la segunda línea se indica la memoria reservada para la realización del cálculo en megapalabras (megawords, MW). La tercera línea incluye el nombre del archivo auxiliar .chk que se va a generar en el cálculo y que puede ser útil en caso de que en la ejecución del

programa haya algún problema. En la cuarta línea se especifica el tipo de cálculo (opt = optimización de geometría), la base (dgdzvp) y el funcional que se va a usar (m06l). En la línea Title se puede incluir cualquier comentario. Los dos números que aparecen en la línea siguiente “1 1” indican la carga de la molécula (en este caso +1) y la multiplicidad (S = 1). Para todos los complejos estudiados en esta memoria los estados fundamentales son estados singlete. Las siguientes líneas corresponden a las coordenadas espaciales de cada uno de los átomos del complejo.

Para realizar los cálculos con la base II, esta se ha declarado de forma manual en el fichero Gaussian. A continuación se muestra el fichero para el mismo funcional y complejo con la base II:

```
%nprocshared=16
%mem=600MW
%chk=RuCpCO2.chk
# freq m06l genecp

Title

1 1
C      2.44459600   -1.11591700   -0.36670600
H      3.35635000   -0.69388800   -0.75766900
C      2.09395900   -1.20836600    1.00185200
H      2.69199000   -0.86580500    1.83098400
C      0.82493600   -1.86922400    1.09454800
H      0.31224000   -2.13587000    2.00393400
C      0.41987200   -2.19105900   -0.22577800
H     -0.49429600   -2.69758000   -0.49508800
C      1.39739300   -1.72247800   -1.13733700
H      1.39080200   -1.85637600   -2.20656100
C      1.12911800    1.49268700   -1.24358000
C      0.48116300    1.34827400    1.43106500
C     -2.58762700    0.03515200    0.45564700
H     -2.41532500    0.61983100    1.36441700
H     -2.41536400   -1.01688100    0.69375200
C     -3.97080600    0.24664700   -0.08963000
H     -4.28603700    1.28068000   -0.22774100
C     -4.80299400   -0.75127600   -0.39242800
H     -4.52887700   -1.79353100   -0.24459400
H     -5.79901500   -0.56238900   -0.77951400
N     -1.53135800    0.45397400   -0.53528300
O      1.52254800    2.27537400   -1.97277500
O      0.48030300    2.04482800    2.33343200
Ru      0.58413900    0.11320100   -0.03017100
H     -1.72361000   -0.02526700   -1.41328200
H     -1.67193500    1.44012900   -0.74529200

Ru      0
S      1      1.00
          2.5650000          1.0000000
S      1      1.00
          1.5080000          1.0000000
S      1      1.00
          0.5129000          1.0000000
S      1      1.00
```



		0.1362000	1.0000000
S	1	1.00	
		0.0417000	1.0000000
P	1	1.00	
		4.8590000	1.0000000
P	1	1.00	
		1.2190000	1.0000000
P	1	1.00	
		0.4413000	1.0000000
P	1	1.00	
		0.0830000	1.0000000
P	1	1.00	
		0.0250000	1.0000000
D	2	1.00	
		4.1950000	0.0485729
		1.3770000	0.5105223
D	1	1.00	
		0.4828000	1.0000000
D	1	1.00	
		0.1501000	1.0000000
F	1	1.00	
		1.2350000	1.0000000
****			
C	H	O	0
6-31 (d,p)			
****			
N	1	3	5
			7
			9
			11
			12
			0
6-311 (3df,p)			
****			
RU 0			
RU-ECP 3 28			
f-ul potential			
5			
0		554.3796303	-0.0515270
1		155.1066871	-20.1816536
2		48.4976263	-105.9966915
2		14.7701594	-42.2166788
2		5.2077363	-3.7675024
s-ul potential			
5			
0		66.7118060	2.9578344
1		77.3503632	25.3748707
2		18.3571445	536.1262372
2		11.8404727	-651.2057221
2		8.1179479	381.3816943
p-ul potential			
5			
0		54.9937915	4.9651557
1		13.9399212	23.8861501
2		15.2118246	464.4631344
2		10.5460691	-714.4451788
2		7.5539486	377.5503594
d-ul potential			
4			
0		60.3444595	3.0352988

1	45.2100305	23.2901723
2	19.1190074	146.0926620
2	4.2712090	28.9129770

En la cuarta línea se incluye el término *genecp* que sirve para indicar al programa que la base va a ser introducida manualmente. Las siguientes líneas son iguales a las del cálculo anterior hasta el final de las coordenadas espaciales de los átomos del complejo. A continuación se declara la base utilizada para cada átomo. La primera que aparece es la base Lanl2TZ(f) para el Ru. A continuación se selecciona la base 6-31(d, p) para C, H y O y la base 6-311(3df, p) para el N y para los átomos en las posiciones 1, 3, 5, 7, 9, 11 y 12 en la declaración de las coordenadas de posición. Estos últimos son los átomos de los ligandos enlazados a Ru. Finalmente se incluye el potencial de core efectivo (ECP) indicando el átomo a que corresponde.

Para comparar cuantitativamente diferentes estructuras del mismo complejo pueden usarse distintos métodos complementarios. En el presente estudio el análisis se ha basado en dos procedimientos. En el primero se ha determinado la desviación cuadrática media entre las estructuras optimizadas mediante DFT y la estructura de rayos X, para lo que se ha utilizado el programa *quatfit*<sup>52</sup>, que localiza el centroide de las dos moléculas a comparar, los traslada al origen del sistema de referencia y mediante un algoritmo determina la matriz de traslación y rotación que resulta en un valor mínimo de desviación cuadrática media<sup>65</sup>, que se define:

$$RMSD(v, w) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |v_i - w_i|^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{1}{n} ((v_{ix} - w_{ix})^2 + (v_{iy} - w_{iy})^2 + (v_{iz} - w_{iz})^2)} \quad (12)$$

Siendo  $v_i$  y  $w_i$  las coordenadas cartesianas de los átomos en la estructuras DFT y en la estructura de rayos x respectivamente. En el segundo procedimiento se han determinado dos parámetros, el error medio absoluto o error medio sin signo abreviado como MUE en la bibliografía en inglés (mean unsigned error) y el error medio, o error medio con signo (abreviado MSE en inglés) para las distancias de enlace. Por el interés especial de las distancias de enlace entre el metal y los átomos de los ligandos enlazados a él, este análisis se ha realizado para la esfera de coordinación y para la molécula en su conjunto. Se han considerado solamente los ángulos de enlace de la esfera de coordinación.

Los parámetros MUE y MSE se definen como:

$$MUE = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N |R_{ij}(DFT) - R_{ij}(rayos\ x)| \quad (13)$$

$$MSE = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N R_{ij}(DFT) - R_{ij}(rayos\ x) \quad (14)$$

donde  $R_{ij}$  es la distancia interatómica entre el par de átomos  $ij$ , y  $N$  es el número de átomos. Estas expresiones se aplican en el caso de que se consideren todas las distancias interatómicas en un conjunto de átomos. En nuestro caso solo se consideran para átomos directamente enlazados entre sí.

Para todas las geometrías óptimas, se hizo el cálculo de las frecuencias de vibración atómica según el modelo del oscilador armónico. En todos los casos no se presentaron frecuencias imaginarias, significando que las estructuras obtenidas corresponden a

verdaderos mínimos en la superficie de energía potencial y por tanto a geometrías óptimas, no estados de transición o puntos de silla de orden superior.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cuando se comparan la geometría de estructuras optimizadas por DFT con aquellas estructuras obtenidas por difracción de rayos X de monocristal, debido a que esta técnica observa la difracción producida por los electrones que rodean al átomo no es posible determinar directamente la posición de los átomos de H. Por esta razón los átomos de H no han sido considerados en los cálculos realizados. Por otra parte, la geometría de la molécula del complejo se ve afectada por la influencia de las moléculas que la rodean en la red cristalina por lo que suelen presentar diferencias respecto a aquellas estructuras calculadas en fase gaseosa. La magnitud de estas desviaciones varían de una molécula a otra, pero suelen ser del orden de 0,01-0,02 Å para longitudes de enlace metal-ligando y 1-2° para ángulos de enlace ligando-metal-ligando<sup>66</sup>. Se considera que los efectos de empaquetamiento en el cristal son despreciables siempre que al utilizar una base más extensa en el cálculo, la geometría que se obtiene está más próxima a la experimental, en nuestro caso la estructura en el cristal<sup>66</sup>. La base II utilizada en nuestros cálculos es una base más extensa que la base I y en todos los casos se ha observado una mejora de la geometría. Para todas las geometrías calculadas se ha analizado la estructura de la esfera de coordinación, midiendo las distancias de enlace y ángulos de Ru con ligandos. En el caso del ciclopentadienilo, la distancia de enlace se mide respecto a su centroide. Además se comparan en su conjunto las estructuras de los complejos estudiados calculadas por DFT con aquellas determinadas por difracción de rayos X.

### 6.1. GEOMETRÍA CALCULADA DE [RuCp(8-MTT-κS)(PTA)<sub>2</sub>]<sup>67</sup>

En la figura 4 se muestra la estructura del complejo obtenida por difracción de rayos X y las geometrías óptimas para los cuatro funcionales con las bases I y II. Tanto las geometrías óptimas calculadas como aquellas determinadas mediante difracción de rayos X son estructuras pseudo-octaédricas en las que el átomo de rutenio se enlaza a un átomo de S de la 8-metilteofilina, los átomos de P, de las moléculas de PTA (1,3,5-triaza-7-fosfodamantano) y se tri-coordina a un ciclopentadienilo con una estructura “piano-stool o de silla de pianista”. En la tabla 1 se recogen las distancias de enlace en la esfera de coordinación calculadas con los cuatro funcionales y en la estructura cristalina. Como puede observarse, los cálculos DFT sobreestiman las distancias metal-ligando en todos los casos excepto la distancia Ru-P1 con el funcional M06L y el conjunto de base II. La sobreestimación de las distancias de enlace metal-ligando en los cálculos DFT es un efecto general<sup>68</sup>. En la tabla 3 se muestran los valores de MUE y MSE para las distancias de enlace. Estos datos se reflejan en el figura 5. Como puede observarse, los valores de MUE y MSE para cada funcional y base son prácticamente iguales entre sí, lo que corrobora la sobreestimación de las distancias mencionada.

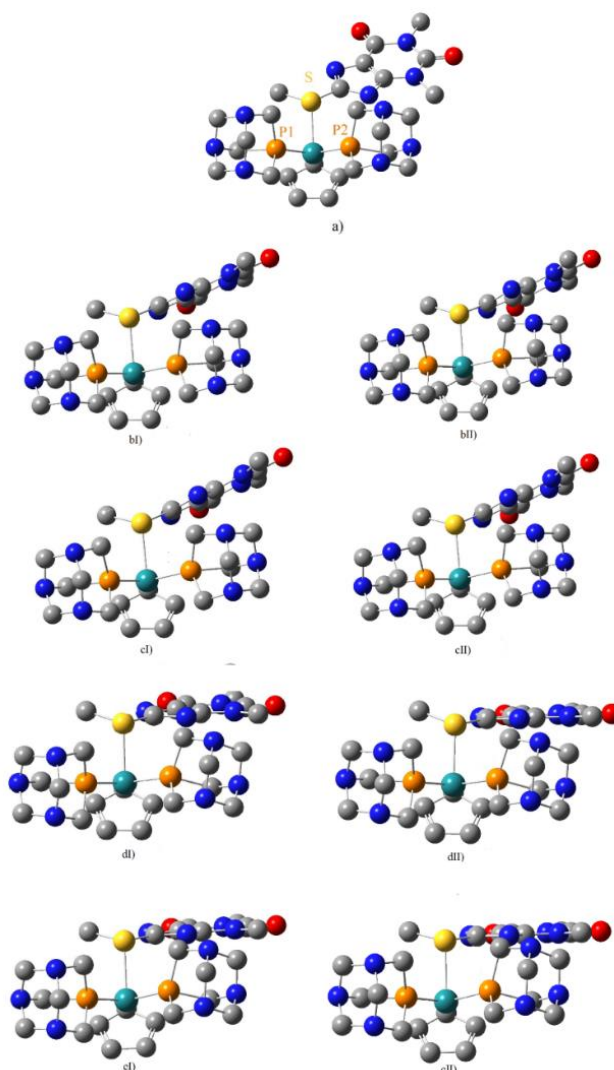
Cuando se comparan los errores para los distintos funcionales éstos siguen el orden M06L < M06 << B3LYP < BLYP. Los funcionales standard GGA que no incluyen correcciones de dispersión, como es el caso de BLYP y B3LYP sobreestiman en mayor medida las distancias metal ligando<sup>56</sup>. Los funcionales de Minnesota, especialmente parametrizados para incluir la dispersión en complejos de metales de transición, muestran los mejores resultados para la esfera de coordinación. Sólo en el caso de la distancia Ru-S, los funcionales híbridos M06 y B3LYP con la base II dan unos resultados ligeramente mejores que M06L.

**Tabla 1.** Distancias de enlace de la esfera de coordinación de la molécula [RuCp(8-MTT- $\kappa$ S)(PTA)<sub>2</sub>] de la estructura del cristal y las geometrías óptimas calculadas. Todas las unidades en Å.

		Distancia de enlace			
		Ru-S	Ru-P1	Ru-P2	Ru-Cp
Cristal		2.351(1)	2.272(1)	2.266(1)	1.865
B3LYP	Base I	2.4503	2.3380	2.3638	1.940
	Base II	2.4091	2.2998	2.3284	1.939
BLYP	Base I	2.4753	2.3476	2.3765	1.970
	Base II	2.4309	2.3089	2.3394	1.976
M06	Base I	2.4416	2.3278	2.3542	1.902
	Base II	2.4058	2.2780	2.3088	1.891
M06L	Base I	2.4483	2.3017	2.3266	1.902
	Base II	2.4145	2.2657	2.2924	1.875

**Tabla 2.** Ángulos de enlace de la esfera de coordinación de la molécula [RuCp(8-MTT- $\kappa$ S)(PTA)<sub>2</sub>] de la estructura del cristal y las geometrías óptimas calculadas. Todas las unidades en °.

		Ángulos					
		S-Ru-P1	S-Ru-P2	P1-Ru-P2	Cp-Ru-S	Cp-Ru-P1	Cp-Ru-P2
Cristal		89.31(5)	90.18(5)	94.17(5)	126.21	123.67	123.35
B3LYP	Base I	91.12	87.92	96.14	124.49	124.41	123.02
	Base II	91.01	87.42	96.24	124.91	124.37	123.01
BLYP	Base I	91.41	87.95	95.86	124.40	124.25	123.26
	Base II	91.46	87.54	96.07	124.64	124.22	123.14
M06	Base I	91.35	86.66	94.10	125.22	124.95	123.97
	Base II	91.18	85.77	93.11	125.32	125.87	124.33
M06L	Base I	92.31	86.67	93.55	123.93	125.59	124.21
	Base II	91.74	85.91	93.22	124.01	125.88	124.99



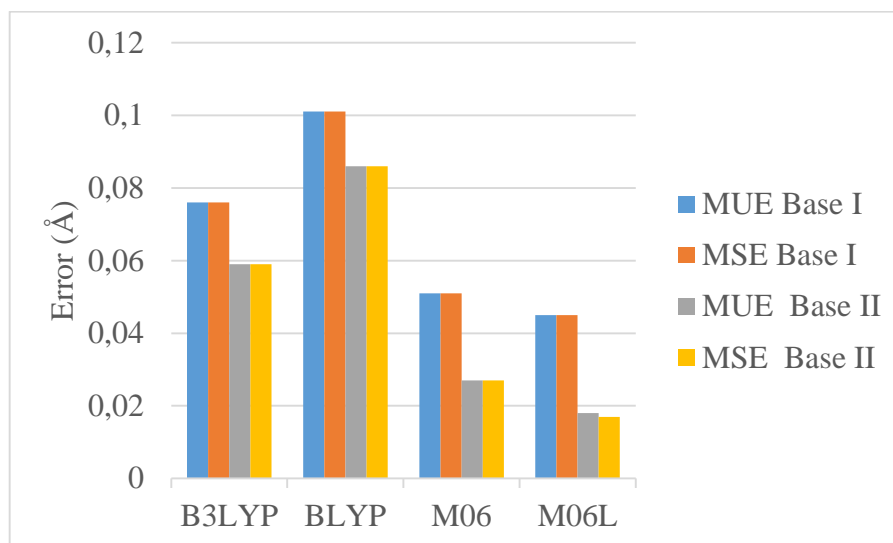
**Figura 4.** Estructura cristalina a) y estructuras óptimas calculadas de  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{PTA})_2]$  por los funcionales: b) B3LYP, c) BLYP, d) M06 y e) M06L. Las estructuras situadas a la izquierda y acompañadas de I se han calculado con base I, las estructuras a la derecha y acompañadas de II se han calculado con base II.

El uso de la base extendida, base II, mejora los resultados con respecto a los de la base I en todos los casos, especialmente para los funcionales de Minnesota cuyos errores se reducen a la mitad.

En la tabla 2 se recogen los ángulos de enlace de la esfera de coordinación del complejo. En este caso los funcionales de Becke proporcionan los valores más pequeños de error MUE y el uso de la base II no afecta prácticamente a los errores. En todos los casos los ángulos calculados corresponden a la estructura pseudo-octaédrica y son próximos a los de la estructura del cristal.

La orientación del anillo de purina de la teofilina con respecto al resto de la molécula en la estructura del cristal difiere claramente en las geometrías óptimas calculadas con los cuatro funcionales. Así al ángulo diedro Ru-S-C-N3 mostrada en el cristal es de  $133,41^\circ$  mientras que para B3LYP y BLYP con la base I es de  $75^\circ$  y de  $72^\circ$  para la base II. Los funcionales de Minnesota dan resultados diferentes con las dos bases,  $94^\circ$  y  $95^\circ$ , para M06L y  $92^\circ$  y  $89^\circ$  para M06 con las bases I y II respectivamente. En este caso

estos dos funcionales predicen una orientación del anillo de purina más próxima a la del cristal.

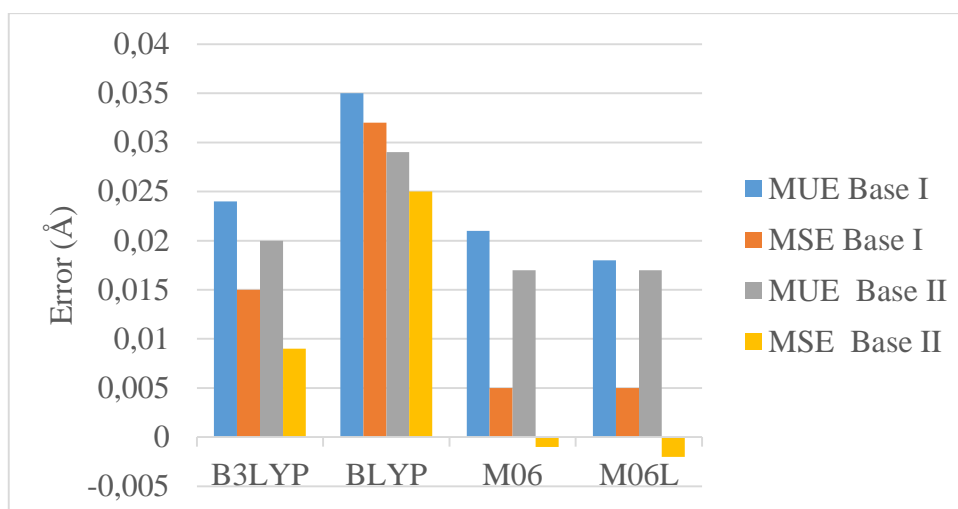


**Figura 5.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la esfera de coordinación del complejo  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{PTA})_2]$ .

**Tabla 3.** Desviación cuadrática media (RMSD), error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de la molécula  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{PTA})_2]$ . Los valores de MUE y MSE se indican para todo el complejo y para la esfera de coordinación. Todas las unidades en Å, salvo MUE Ángulos expresados en °.

		Error					
		RMSD	Global		Esfera coordinación		Ángulos
			MUE	MSE	MUE	MSE	MUE
B3LYP	Base I	0.766	0.024	0.015	0.076	0.076	1.47
	Base II	0.788	0.020	0.009	0.059	0.059	1.48
BLYP	Base I	0.782	0.035	0.032	0.101	0.101	1.42
	Base II	0.794	0.029	0.025	0.086	0.086	1.50
M06	Base I	0.633	0.021	0.005	0.051	0.051	1.42
	Base II	0.674	0.017	-0.001	0.027	0.027	1.90
M06L	Base I	0.631	0.018	0.005	0.045	0.045	2.03
	Base II	0.620	0.017	-0.002	0.018	0.017	2.28

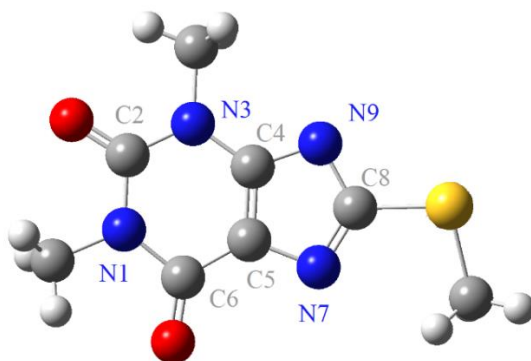
Cuando se tienen en cuenta todas las distancias de enlace en la molécula, los valores de los errores MUE y MSE que se obtienen se recogen en la tabla 3 y se resumen en la siguiente figura:



**Figura 6.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la estructura global del complejo [RuCp(8-MTT-κS)(PTA)<sub>2</sub>].

En este caso los valores medios de los errores con signo son mucho menores que los MUE correspondientes. Esto significa que para los enlaces fuera de la esfera de coordinación, en los que no participa el metal hay distancias de enlace en la geometría de equilibrio con desviación negativa respecto a la estructura en el cristal que cancelan parcialmente las distancias de enlace sobrestimadas en la esfera de coordinación. Este efecto es particularmente importante para el funcional B3LYP, lo que es lógico considerando que este funcional proporciona unos resultados excelentes para la geometría de moléculas de elementos del primero segundo y tercer periodos de la tabla para los que ha sido parametrizado<sup>43</sup>. En el caso de los funcionales M06 y M06L con la base II el signo del MSE es negativo y muy pequeño en valor absoluto. Los errores en las distancias de enlace van en el orden  $M06 < M06L < B3LYP < BLYP$ , con muy poca diferencia entre estos dos últimos. Los valores de las desviaciones cuadráticas medias obtenidas con el programa quatfit que se incluyen en la tabla 3 están en acuerdo con los valores de MUE y MSE para todas las distancias de enlace.

Como se ha mencionado anteriormente, una vez obtenida la geometría óptima se han calculado las frecuencias de vibración de los enlaces dentro de la aproximación del oscilador armónico no apareciendo frecuencias imaginarias. Para este complejo hemos seleccionado algunas señales intensas del espectro infrarrojo experimental<sup>67</sup> que corresponden a vibraciones del ligando 8-metiltiofilina para compararlas con las calculadas con los distintos funcionales. En la tabla 4 se recogen los valores de las frecuencias en  $\text{cm}^{-1}$  asignando los mismos a los modos normales de vibración que se obtienen en los cálculos. Por lo general, los valores de las frecuencias calculados por métodos DFT son mayores que los valores experimentales y se han desarrollado lo que se denominan factores de escala para gran número de funcionales y conjuntos de funciones base<sup>69</sup> que se encuentran recopilados en algunos artículos<sup>70</sup>. En este caso, al no disponer de factores de escala para los funcionales y las bases, hemos comparado los valores directamente obtenidos en el cálculo. El orden en cuanto a la proximidad de los valores predichos, con los valores experimentales es  $BLYP > B3LYP > M06L > M06$ . Cuando se utiliza la base II, los valores predichos se desvían un poco más de los experimentales, probablemente debido al uso de potenciales efectivos de core como se han observado en otros casos<sup>71</sup>.



**Figura 7.** Estructura de la geometría de equilibrio del ligando 8-metiltiofilina.

**Tabla 4.** Frecuencias experimentales y frecuencias calculadas con los distintos funcionales y bases  $[\text{RuCp}(\text{8-MTT-}\kappa\text{S})(\text{PTA})_2]$ . Todas las unidades en  $\text{cm}^{-1}$ .

		Frecuencias		
		C2=O	C6=O	C=C + C=N
Frecuencia experimental		1677	1628	1519
B3LYP	Base I	1753	1711	1556
	Base II	1788	1749	1559
BLYP	Base I	1671	1632	1511
	Base II	1706	1670	1515
M06	Base I	1813	1771	1571
	Base II	1846	1809	1573
M06L	Base I	1789	1752	1565
	Base II	1867	1832	1580

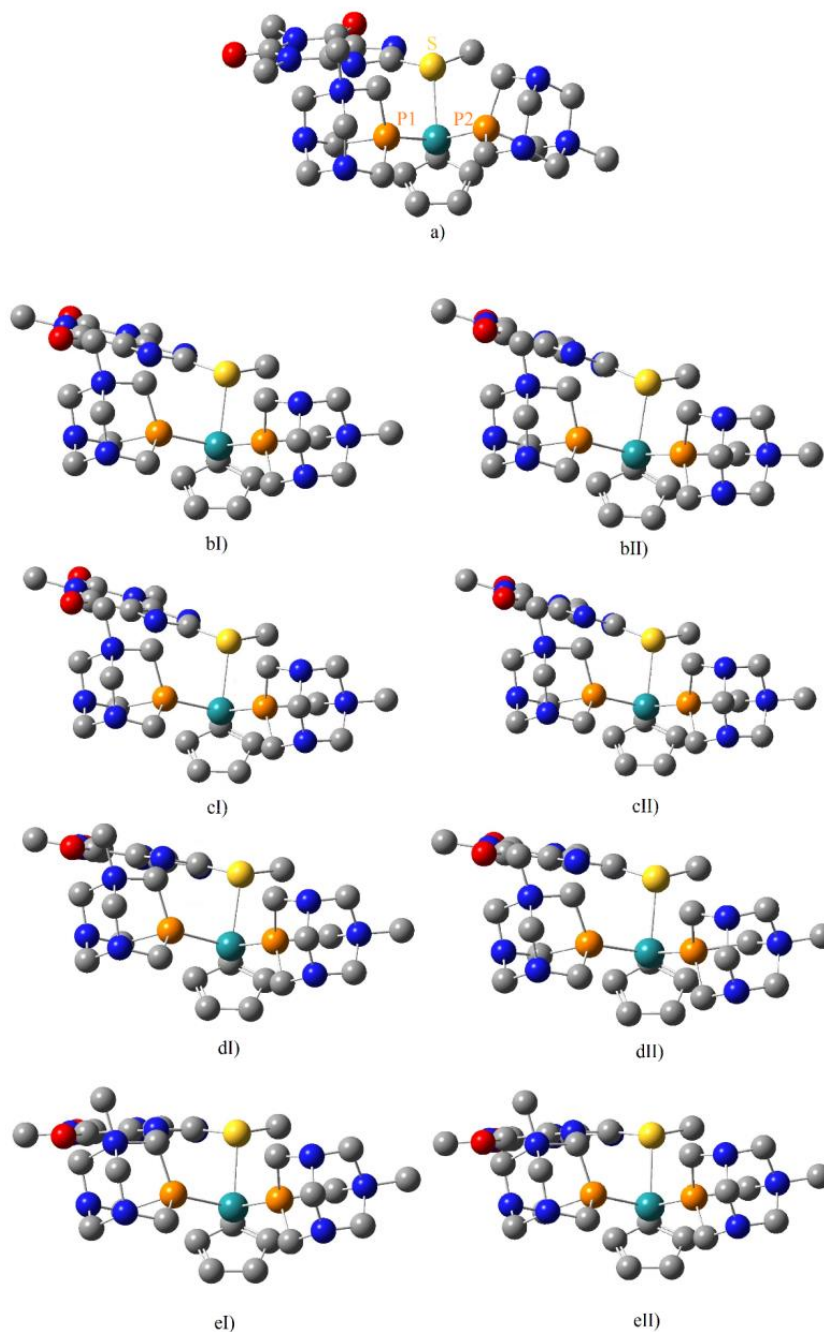
## 6.2. GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{RuCp}(\text{8-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})]^{2+}$ <sup>72</sup>

Esta molécula difiere de la anterior en la sustitución del ligando PTA (fosfotriazaadamantano), por su derivado mPTA (N-metil-1,3,5-triaza-7-fosfoadamantano), que tiene una carga positiva. En la tabla 5 se indican las distancias de enlace en la esfera de coordinación para la molécula en el cristal y para las geometrías óptimas. En la figura 8 se muestran las estructuras correspondientes. Como en el caso anterior, las estructuras de la esfera de coordinación calculadas mediante DFT son abiertas en comparación con la estructura en el cristal y los errores MUE y MSE para un mismo funcional y base son prácticamente iguales entre sí, tal como puede verse en la figura 9. Salvo la distancia Ru-P2 calculada con los funcionales M06 y M06L y la base II que tiene un error negativo, todas las demás distancias en la esfera de coordinación están sobreestimadas. Para este complejo todos los cálculos DFT predicen la distancia Ru-P1 entre 0.08 y 0.09 Å mayor que la distancia Ru-P2. En el cristal las dos distancias son iguales dentro del error experimental.



En la figura 9 se muestran los errores MUE y MSE de los cuatro funcionales que van en el orden  $M06L < M06 < B3LYP < BLYP$  en completa concordancia con las predicciones para el complejo con el ligando PTA.

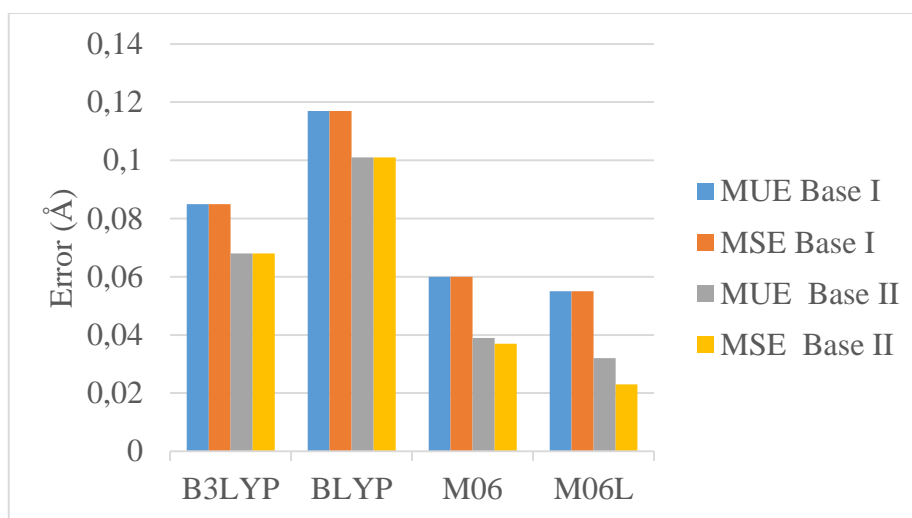
El uso de la base mayor en el cálculo produce un acortamiento de las distancias de enlace en todos los casos.



**Figura 8.** Estructura cristalina a) y estructuras óptimas calculadas de  $[RuCp(8-MTT-\kappa S)(mPTA)]^{2+}$  calculadas por los funcionales: b) B3LYP, c) BLYP, d) M06 y e) M06L. Las estructuras situadas a la izquierda y acompañadas de I) se han calculado con base I, las estructuras a la derecha y acompañadas de II se han calculado con base II

**Tabla 5.** Distancias de enlace de la esfera de coordinación de la molécula  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})]^{2+}$  de la estructura del cristal y de las geometrías óptimas calculadas. Todas las unidades en Å.

		Distancia de enlace			
		Ru-S	Ru-P1	Ru-P2	Ru-Cp
Cristal		2.365(3)	2.268(2)	2.267(3)	1.869
B3LYP	Base I	2.4672	2.4065	2.3179	1.942
	Base II	2.4324	2.3620	2.2743	1.943
BLYP	Base I	2.5180	2.4103	2.3212	1.984
	Base II	2.4742	2.3665	2.2781	1.989
M06	Base I	2.4570	2.3957	2.3137	1.904
	Base II	2.4311	2.3435	2.2591	1.895
M06L	Base I	2.4690	2.3674	2.2833	1.904
	Base II	2.4460	2.3153	2.2321	1.877

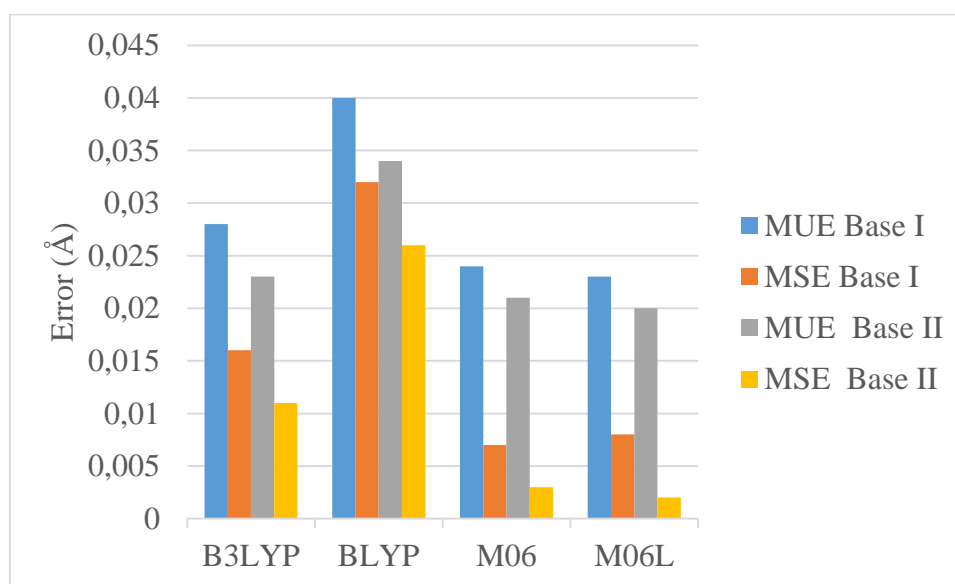


**Figura 9.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la esfera de coordinación del complejo  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})]^{2+}$ .

En la tabla 6 se muestran los ángulos de enlace para la estructura del cristal y para las geometrías óptimas calculadas y en la tabla 7 sus errores asociados. La mayor diferencia con respecto a la estructura del cristal se presenta para el ángulo Cp-Ru-P2 calculado con los funcionales M06 y M06L y con la base II que son de 3.57 y 4.28 ° respectivamente. Para la base II los errores en los ángulos siguen el orden  $\text{M06} < \text{BLYP} < \text{B3LYP} < \text{M06L}$ .

**Tabla 6.** Ángulos de enlace de la esfera de coordinación de la molécula  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})]^{2+}$  de la estructura del cristal y de las geometrías óptimas calculadas. Todas las unidades en  $^{\circ}$ .

		Ángulos					
		S-Ru-P1	S-Ru-P2	P1-Ru-P2	Cp-Ru-S	Cp-Ru-P1	Cp-Ru-P2
Cristal		93.08(9)	91.75(9)	95.1(1)	123.71	121.11	123.88
B3LYP	Base I	91.95	91.47	97.48	121.77	120.04	125.87
	Base II	91.70	91.12	97.30	122.00	120.38	125.88
BLYP	Base I	91.97	91.79	97.64	121.20	120.35	125.71
	Base II	91.85	91.56	97.54	121.34	120.59	125.68
M06	Base I	91.07	91.31	95.99	122.33	120.39	126.79
	Base II	90.87	91.01	95.18	122.08	120.92	127.45
M06L	Base I	90.61	92.85	95.63	121.01	120.65	127.18
	Base II	90.03	92.17	94.22	121.15	121.44	128.16



**Figura 10.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la estructura global del complejo  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})]^{2+}$ .

En la tabla 7 se incluyen los valores de los errores para todas las distancias de enlace, resultados que se representan gráficamente en la figura 10. Los resultados son muy parecidos a los obtenidos para el complejo del apartado anterior. Los errores en este caso son  $\text{M06L} < \text{M06} < \text{B3LYP} < \text{BLYP}$ . Para la base I la geometría predicha para el funcional M06 es ligeramente mejor que la predicha por el funcional M06L, siendo la diferencia en los errores entre estos dos funcionales muy pequeña. Los valores de RMSD presentes en la tabla están de acuerdo con los errores de las distancias de enlace del complejo.

**Tabla 7.** Desviación cuadrática media (RMSD), error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de la molécula  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})]^{2+}$ . Los valores de MUE y MSE se indican para todo el complejo y para la esfera de coordinación. Todas las unidades en Å, salvo MUE Ángulos expresados en °.

		Error					
		Global			Esfera coordinación		Ángulos
		RMSD	MUE	MSE	MUE	MSE	MUE
B3LYP	Base I	1.046	0.028	0.016	0.085	0.085	1.47
	Base II	1.058	0.023	0.011	0.068	0.068	1.44
BLYP	Base I	1.064	0.040	0.032	0.117	0.117	1.47
	Base II	1.065	0.034	0.026	0.101	0.101	1.42
M06	Base I	1.042	0.024	0.007	0.060	0.060	1.39
	Base II	1.055	0.021	0.003	0.039	0.037	1.40
M06L	Base I	1.046	0.023	0.008	0.055	0.055	1.76
	Base II	1.051	0.020	0.002	0.032	0.023	1.92

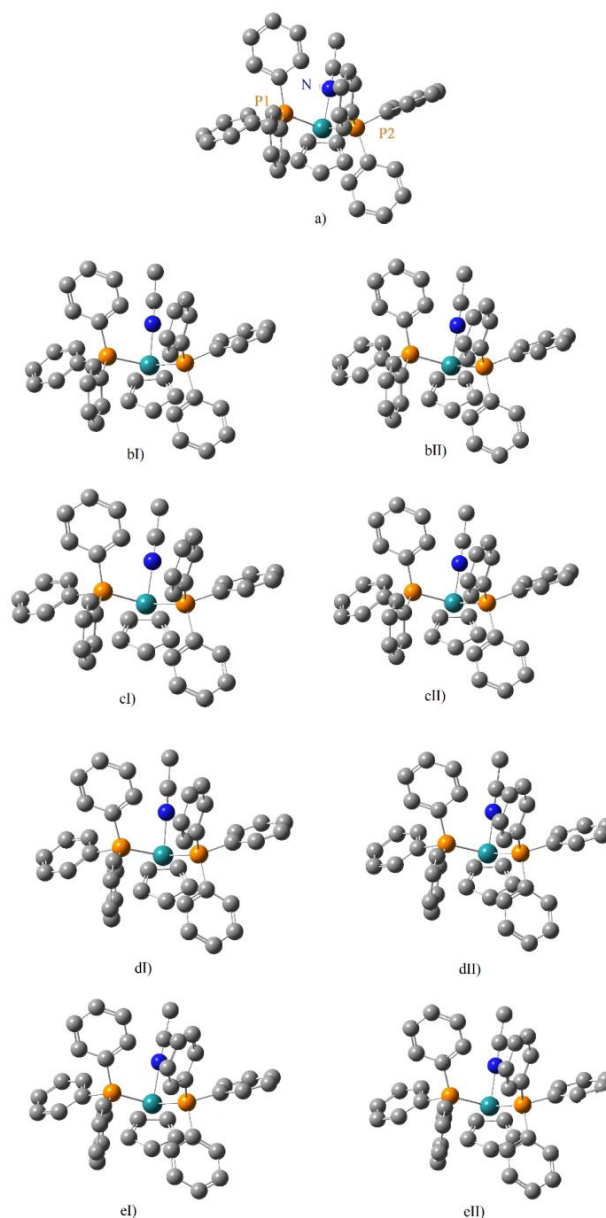
En la tabla 8 se recogen las frecuencias experimentales y calculadas del complejo para las líneas del espectro debidas a los grupos del ligando 8-metil-tioeofilina. Las frecuencias calculadas son mayores que las experimentales a excepción de la frecuencia de vibración del grupo C6=O calculada con BLYP y M06 y la base I. Para la base I, los resultados más próximos a los experimentales se obtienen en el orden BLYP > M06L > M06 > B3LYP mientras que para la base II es BLYP > B3LYP > M06L > M06.

**Tabla 8.** Frecuencias experimentales y frecuencias calculadas con los distintos funcionales y bases  $[\text{RuCp}(8\text{-MTT-}\kappa\text{S})(\text{mPTA})_2]^{2+}$ . Todas las unidades en  $\text{cm}^{-1}$ .

		Frecuencias		
		C2=O	C6=O	(C=C + C=N)
Frecuencia experimental		1673	1628	1522
B3LYP	Base I	1762	1682	1555
	Base II	1797	1710	1564
BLYP	Base I	1679	1602	1530
	Base II	1715	1628	1531
M06	Base I	1736	1626	1579
	Base II	1853	1765	1581
M06L	Base I	1719	1612	1571
	Base II	1828	1745	1574

### 6.3. GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{RuCp}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$ <sup>73</sup>

En este complejo el ion central de Ru(II) se coordinan dos átomos de P de los ligandos trifenilfosfina, un átomo de N, de acetonitrilo, y otras tres posiciones de coordinación correspondientes a ciclopentadienilo. En la figura 11 se muestran tanto la estructura obtenida mediante difracción de rayos X como las estructuras calculadas con cada uno de los funcionales y bases y en la tabla 9 se incluyen las distancias de enlace en la esfera de coordinación para cada estructura. En todos los casos, se observa una sobreestimación de las distancias metal-ligando calculadas, a excepción de la distancia Ru-N utilizando BLYP con la base II.



**Figura 11.** Estructura cristalina a) y estructuras óptimas calculadas de  $[\text{RuCp}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$  calculadas por los funcionales: b) B3LYP, c) BLYP, d) M06 y e) M06L. Las estructuras situadas a la izquierda y acompañadas de I) se han calculado con base I, las estructuras a la derecha y acompañadas de II se han calculado con base II.

**Tabla 9.** Distancias de enlace de la esfera de coordinación de la molécula  $[\text{RuCp}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$  de la estructura del cristal y en las geometrías óptimas. Todas las unidades en Å.

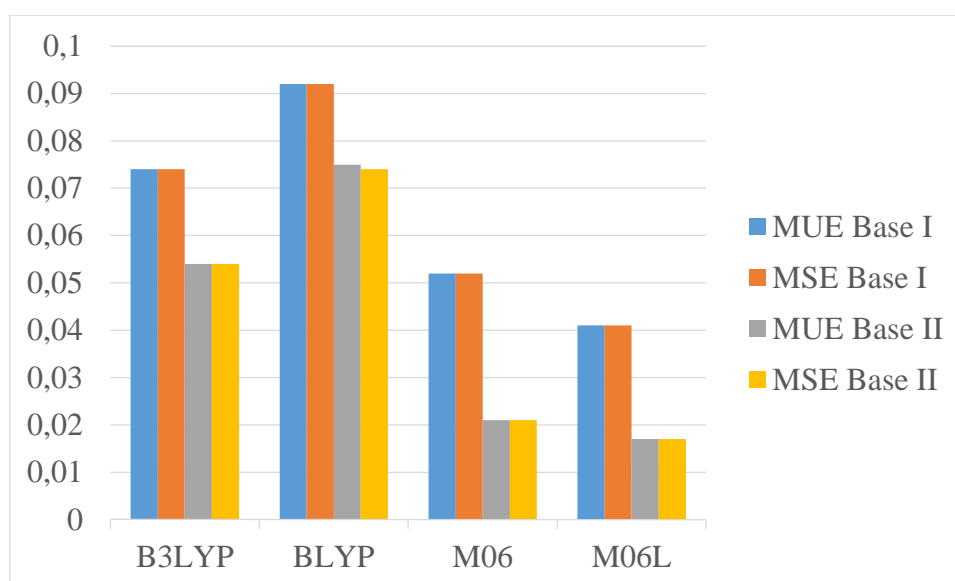
		Distancia de enlace			
		Ru-P1	Ru-P2	Ru-N	Ru-Cp
Cristal		2.343(1)	2.365(1)	2.041(4)	1.848
B3LYP	Base I	2.4428	2.4473	2.0758	1.929
	Base II	2.4111	2.4113	2.0437	1.920
BLYP	Base I	2.4580	2.4678	2.0660	1.951
	Base II	2.4236	2.4279	2.0344	1.947
M06	Base I	2.4253	2.4159	2.0911	1.898
	Base II	2.3887	2.3844	2.0612	1.866
M06L	Base I	2.4025	2.3963	2.1010	1.884
	Base II	2.3769	2.3782	2.0674	1.883

En la figura 12 se muestran los errores MUE y MSE asociados a cada una de las estructuras calculadas. Los errores MUE y MSE para cada funcional y base son iguales con la excepción de BLYP con la base II. En este caso MSE es ligeramente inferior al MUE debido a la subestimación del enlace Ru-N. Los funcionales de Minnesota proporcionan estructuras con errores significativamente menores y, por tanto, mejores que las calculadas con los funcionales de Becke, siguiendo una tendencia tal que  $\text{M06L} < \text{M06} < \text{B3LYP} < \text{BLYP}$ . Los datos para este complejo y los dos anteriores muestran que el uso de funcionales híbridos que incluyen una fracción de correlación, no proporcionan una mejora sistemática y depende del funcional en cuestión, en contra de lo que cabría esperar<sup>74</sup>. B3LYP sobreestima en menor medida que BLYP las distancias de enlace, a excepción de la distancia Ru-N. Sin embargo, las distancias de enlace calculadas con M06L son mejores que las obtenidas con M06, siendo Ru-N la única excepción. Los funcionales de Becke calculan la distancia Ru-N mejor que M06 y M06L, siendo incluso subestimado por BLYP con base II.

En general, el uso de la base con ECP, base II, mejora los resultados con respecto a los de la base I con todos los funcionales, especialmente para los funcionales de Minnesota cuyos errores se reducen en más de la mitad.

Las distancias Ru-P1 y Ru-P2 tienen una diferencia de 0.02 Å en el cristal, sin embargo las distancias calculadas por los distintos funcionales tienen una diferencia menor de 0.01 Å en todos los casos.

El ángulo Ru-N-C en el cristal<sup>73</sup> es de 168,8°. Los ángulos predichos por los cálculos DFT están mucho más próximos a 180°, siendo por ejemplo 179° para M06 con la base II.



**Figura 12.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la esfera de coordinación del complejo  $[\text{CpRu}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$ .

En cuanto a los ángulos de enlace, los errores absolutos, que se incluyen en la tabla 11, siguen el orden  $\text{BLYP} < \text{B3LYP} < \text{M06} \approx \text{M06L}$ . Para los cuatro funcionales, el mayor error corresponde a los ángulos Cp-Ru-N y P2-Ru-N. La base II da peores resultados que la base I en todos los casos.

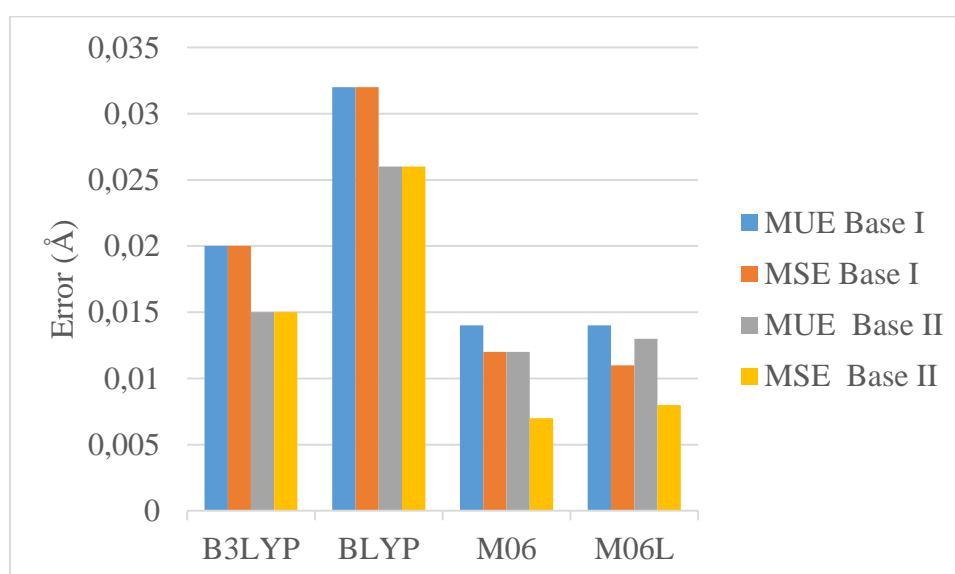
**Tabla 10.** Ángulos de enlace de la esfera de coordinación de la molécula  $[\text{CpRu}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$  de la estructura del cristal y de las geometrías óptimas calculadas. Todas las unidades en  $^\circ$ .

		Ángulos					
		P1-Ru-P2	N-Ru-P1	P2-Ru-N	Cp-Ru-P1	Cp-Ru-P2	Cp-Ru-N
Cristal		101.16(3)	89.8(1)	92.2(1)	124.00	120.41	121.35
B3LYP	Base I	103.54	88.78	91.26	121.73	119.19	124.98
	Base II	103.90	88.55	90.61	121.55	119.26	125.50
BLYP	Base I	103.36	89.29	91.78	121.70	119.06	124.50
	Base II	103.79	88.97	91.15	121.60	119.99	125.07
M06	Base I	101.63	87.85	89.62	122.24	119.21	128.05
	Base II	101.87	87.94	88.95	121.66	119.28	129.02
M06L	Base I	101.33	90.09	88.64	121.54	119.46	127.76
	Base II	102.28	88.33	87.32	121.60	118.60	130.34

**Tabla 11.** Desviación cuadrática media (RMSD), error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de la molécula  $[\text{RuCp}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$ . Los valores de MUE y MSE se indican para todo el complejo y para la esfera de coordinación. Todas las unidades en Å, salvo MUE Ángulos expresados en °.

	Bases	RMSD	Error				
			Global		Esfera coordinación		Ángulos
			MUE	MSE	MUE	MSE	MUE
B3LYP	Base I	0.703	0.020	0.020	0.074	0.074	1.91
	Base II	0.716	0.015	0.015	0.054	0.054	2.22
BLYP	Base I	0.739	0.032	0.032	0.092	0.092	1.66
	Base II	0.766	0.026	0.026	0.075	0.074	1.84
M06	Base I	0.545	0.014	0.012	0.052	0.052	2.44
	Base II	0.501	0.012	0.007	0.021	0.021	2.83
M06L	Base I	0.556	0.014	0.011	0.041	0.041	2.31
	Base II	0.514	0.013	0.008	0.017	0.017	3.45

En la figura 13 se muestra la representación gráfica de los errores para todas las distancias de enlace del complejo. Los MUE y MSE de las distancias de enlace de la estructura global del complejo son considerablemente menores que los de la esfera de coordinación. Para B3LYP y BLYP los valores de MUE y MSE son iguales, mientras que para M06 y M06L los valores de MSE son ligeramente más pequeños que los valores MUE. En la tabla 11 se incluyen los valores de RMSD que tienen un comportamiento semejante a los errores MUE y MSE siguiendo el orden  $\text{M06} < \text{M06L} < \text{B3LYP} \ll \text{BLYP}$ . En este caso los funcionales híbridos proporcionan estructuras más próximas a las del cristal<sup>74</sup>.



**Figura 13.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la estructura global del complejo  $[\text{CpRu}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$ .



Se han calculado las frecuencias para este complejo no obteniéndose frecuencias imaginarias. No se han podido comparar las frecuencias calculadas con frecuencias experimentales al no encontrarse referencia alguna con el espectro experimental de este compuesto. No obstante, en la tabla 12 se incluyen las frecuencias calculadas para la vibración característica –N-C:

**Tabla 12.** Frecuencias experimentales y frecuencias calculadas con los distintos funcionales y bases  $[\text{CpRu}(\text{NCCH}_3)(\text{PPh}_3)_2]^+$ .

		Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ )
		N≡C
Frecuencia experimental		
B3LYP	Base I	2360
	Base II	2360
BLYP	Base I	2239
	Base II	2242
M06	Base I	2383
	Base II	2372
M06L	Base I	2355
	Base II	2345

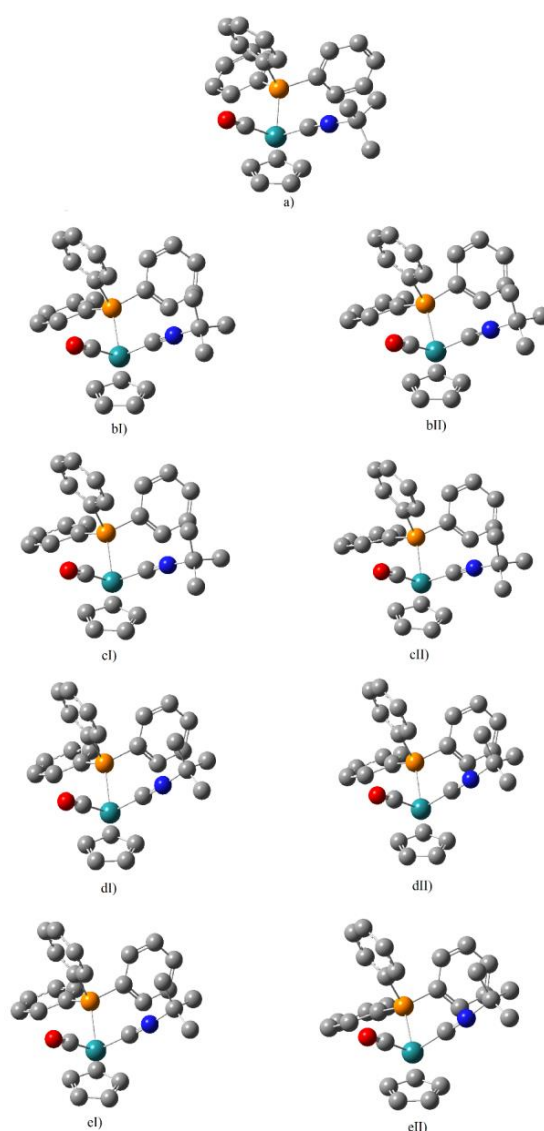
#### 6.4. GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ <sup>75</sup>

**Tabla 13.** Distancias de enlace de la esfera de coordinación de la molécula  $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$  de la estructura del cristal y de las geometrías óptimas calculadas. Todas las unidades en Å.

		Distancia de enlace			
		Ru-C(O)	Ru-C(N)	Ru-P	Ru-Cp
Cristal		1.902(6)	1.961(4)	2.328(2)	1.885
B3LYP	Base I	1.9184	2.0019	2.4136	1.963
	Base II	1.8877	1.9721	2.3852	1.960
BLYP	Base I	1.9171	2.0013	2.4395	1.995
	Base II	1.8889	1.9729	2.4081	1.993
M06	Base I	1.9363	2.0155	2.3942	1.926
	Base II	1.8909	1.9733	2.3615	1.918
M06L	Base I	1.9224	2.0040	2.3789	1.931
	Base II	1.8817	1.9638	2.3529	1.904

Los enlaces de la esfera de coordinación para este complejo son Ru-Cp, Ru-C de carbonilo, Ru-C de acetonitrilo y Ru-P de trifenilfosfina como se observa en la figura 14. En la tabla 13 se recogen las distancias de enlace en la esfera de coordinación.

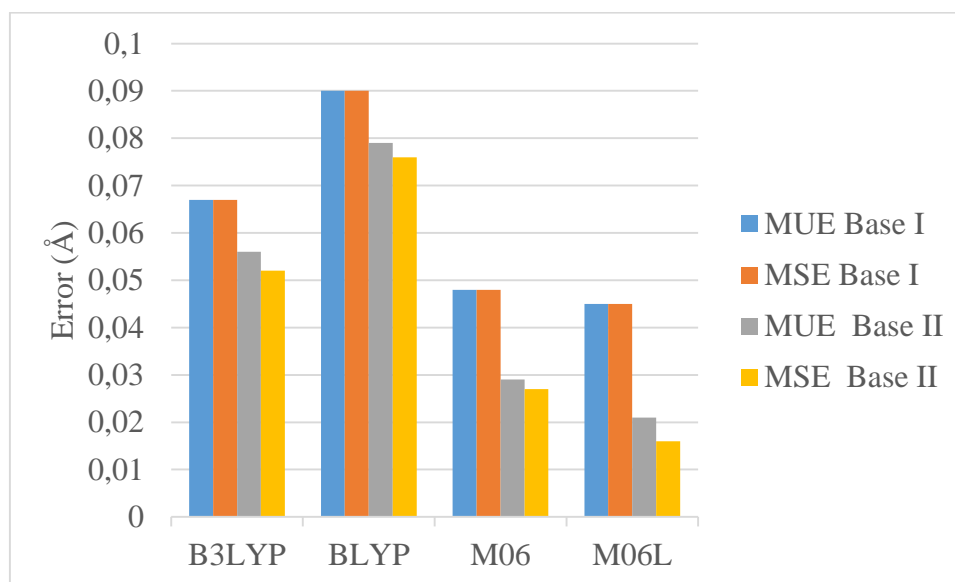
Para este complejo los cálculos con la base I sobreestiman todas las distancias de enlace Ru-ligando con los cuatro funcionales. En cambio los cálculos con la base II dan distancias de enlace Ru-C(O) menores y muy próximas a las del cristal para los cuatro funcionales. Hay que destacar que con la base II las distancias de enlace Ru-C(O) y Ru-C(N) calculadas con los cuatro funcionales son las que tienen errores absolutos más pequeños, en todos los casos menores a 0.02 Å. Las distancias Ru-P y Ru-Cp son predichas considerablemente mejor con los funcionales de M06 y M06L. Todas las distancias Ru-Cp calculadas son cercanas a la distancia del cristal, no superando una diferencia de 0.1 Å salvo BLYP con ambas bases.



**Figura 14.** Estructura cristalina a) y estructuras óptimas calculadas de  $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$  calculadas por los funcionales: b) B3LYP, c) BLYP, d) M06 y e) M06L. Las estructuras situadas a la izquierda y acompañadas de I) se han calculado con base I, las estructuras a la derecha y acompañadas de II) se han calculado con base II.

Los valores de errores MUE y MSE para las distancias de enlace de la esfera de coordinación que se representan en la figura 15 van en el orden M06L < M06 < B3LYP < BLYP.

En la tabla 14 se recogen los ángulos de enlace. Para los cálculos con la base I, los errores van en el orden M06 < B3LYP < BLYP < M06L. Con base II los errores asociados a cada funcional aumentan. BLYP se convierte en el funcional que mejor predice los ángulos de la esfera de coordinación.



**Figura 15.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la esfera de coordinación del complejo  $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ .

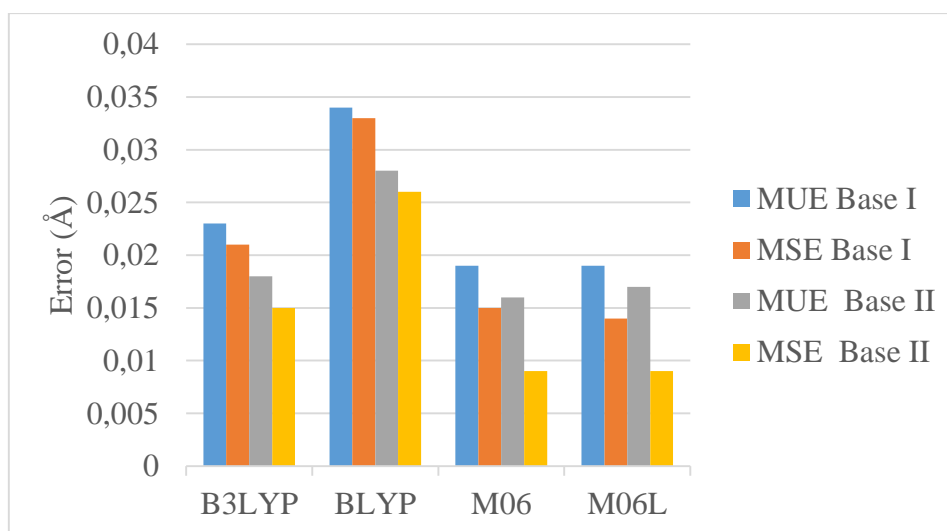
**Tabla 14.** Ángulos de enlace de la esfera de coordinación de la molécula  $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$  de la estructura del cristal y de las geometrías óptimas calculadas. Todas las unidades se encuentran en  $^\circ$ .

		Ángulos de enlace					
		P-Ru-C(O)	P-Ru-C(N)	C-Ru-C	Cp-Ru-C(O)	Cp-Ru-C(N)	Cp-Ru-P
Cristal		90.8(2)	88.1(1)	93.3(2)	124.65	120.14	129.26
B3LYP	Base I	91.09	91.54	92.12	124.21	123.32	124.78
	Base II	90.68	91.56	91.85	124.59	123.90	123.40
BLYP	Base I	91.07	92.38	91.98	124.13	123.12	124.68
	Base II	90.75	92.23	92.02	124.29	123.66	124.28
M06	Base I	90.79	85.80	93.21	124.61	125.49	125.73
	Base II	89.70	85.30	92.42	125.34	126.40	125.73
M06L	Base I	90.71	85.71	92.85	125.47	126.51	124.28
	Base II	89.83	85.34	92.28	125.82	127.16	124.35

**Tabla 15.** Desviación cuadrática media (RMSD), error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de la molécula  $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ . Los valores de MUE y MSE se indican para todo el complejo y para la esfera de coordinación. Todas las unidades en Å, salvo MUE Ángulos expresados en °.

		RMSD	Error				
			Global		Esfera coordinación		Ángulos
			MUE	MSE	MUE	MUE	MSE
B3LYP	Base I	0.488	0.023	0.021	0.067	0.067	2.17
	Base II	0.535	0.018	0.015	0.056	0.052	2.45
BLYP	Base I	0.533	0.034	0.033	0.090	0.090	2.33
	Base II	0.572	0.028	0.026	0.079	0.076	2.39
M06	Base I	0.415	0.019	0.015	0.048	0.048	1.89
	Base II	0.438	0.016	0.009	0.029	0.027	2.54
M06L	Base I	0.436	0.019	0.014	0.045	0.045	2.52
	Base II	0.451	0.017	0.009	0.021	0.016	2.97

Cuando se tienen en cuenta los errores para todas las distancias de enlace de la molécula, recogidos en la tabla 15, se obtiene el gráfico de la figura 16 para los errores MUE y MSE. Los errores siguen el orden  $\text{M06} \approx \text{M06L} < \text{B3LYP} < \text{BLYP}$ . Estos errores son prácticamente idénticos para M06 y M06L. En la misma tabla, los RMSD siguen igual orden que los MUE y MSE.



**Figura 16.** Error medio sin signo (MUE) de las distancias de enlace de la estructura global del complejo  $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ .

Para este complejo hemos escogido como señales intensas del espectro infrarrojo experimental<sup>75</sup> las que corresponden a vibraciones del ligando carbonilo y del grupo nitrilo, del ligando de acetonitrilo. En la tabla 16 se muestran los valores de las

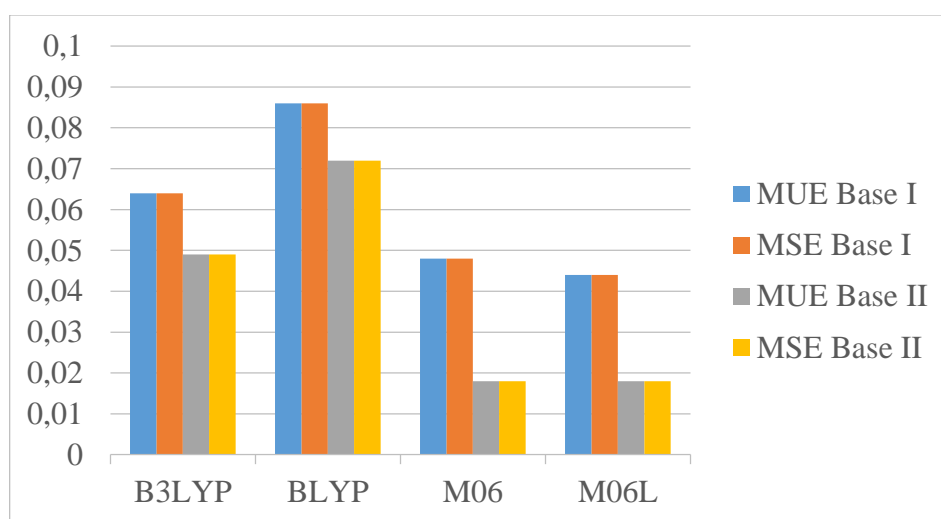
frecuencias de dichas señales. Las frecuencias predichas por todos los funcionales, salvo BLYP, son superiores a las experimentales. El uso de la base I o la base II tiene un efecto diferente según el funcional.

**Tabla 16.** Frecuencias experimentales y frecuencias calculadas con los distintos funcionales y bases  $[\text{RuCp}(\text{CN}^t\text{Bu})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ . Todas las unidades en  $\text{cm}^{-1}$ .

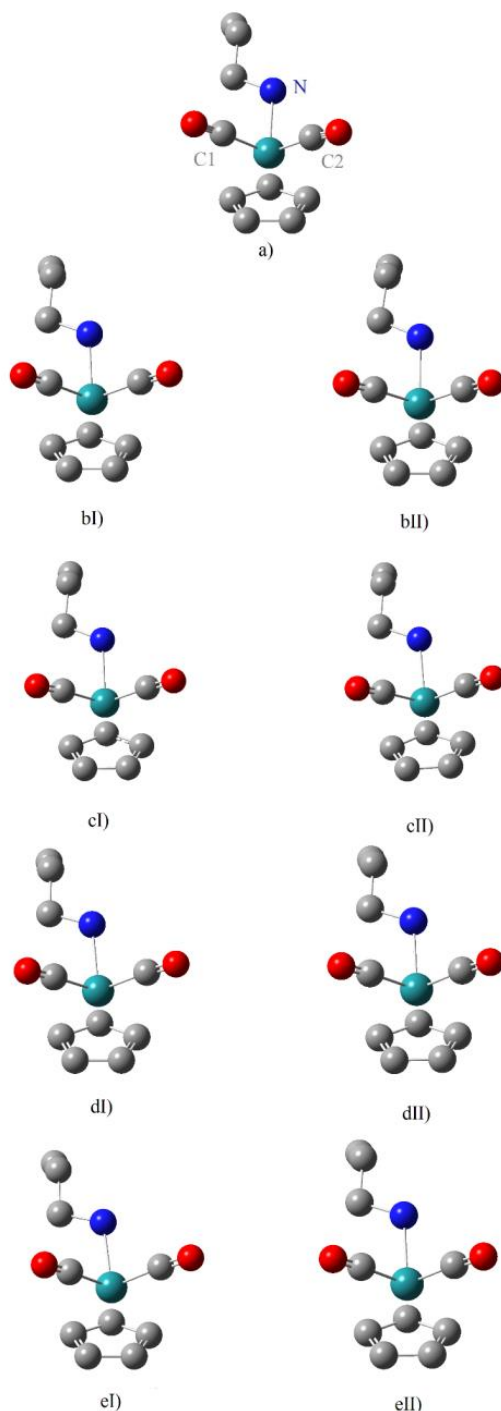
		Frecuencias	
		C=O	C≡N
Frecuencia experimental		2014	2186
B3LYP	Base I	2081	2251
	Base II	2084	2245
BLYP	Base I	1966	2141
	Base II	1981	2141
M06	Base I	2124	2265
	Base II	2058	2219
M06L	Base I	2080	2238
	Base II	2098	2246

### 6.5. GEOMETRÍA CALCULADA DE $[\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2]^+$ <sup>76</sup>

El ion central de este complejo se encuentra enlazado a dos carbonos de grupos carbonilo, a un N de alilamina y al anillo de Cp. Los errores asociados a las distancias de enlace en la esfera de coordinación con los diferentes funcionales siguen el orden  $\text{M06L} \approx \text{M06} < \text{B3LYP} < \text{BLYP}$ , como se desprende de la figura 17. Los resultados para los funcionales M06 y M06L son iguales con la base II y ligeramente mejores para M06 con la base I. Los errores MSE son iguales a los MUE, lo que quiere decir que todas las distancias de enlace de la esfera de coordinación están sobreestimadas respecto de la estructura obtenida por difracción de rayos X.



**Figura 17.** Error medio sin signo (MUE) de las distancias de enlace de la esfera de coordinación del complejo  $[\text{RuCp}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]^+$ .



**Figura 18.** Estructura cristalina a) y estructuras óptimas calculadas de  $[\text{RuCp}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]^+$  calculadas por los funcionales: b) B3LYP, c) BLYP, d) M06 y e) M06L. Las estructuras situadas a la izquierda y acompañadas de I) se han calculado con base I, las estructuras a la derecha y acompañadas de II se han calculado con base II.

La tabla 17 recoge todas las longitudes de enlace tipo Ru-ligando. Las distancias de enlace Ru-C1 y Ru-C2 con la base II son prácticamente iguales para M06L y M06 y mejores que para B3LYP y BLYP. En el caso de Ru-N B3LYP con la base II predice los mejores resultados, siendo la peor distancia la calculada por BLYP. En la figura 18 se representan las estructuras calculadas.

**Tabla 17.** Distancias de enlace de la esfera de coordinación de la molécula  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2]^+$  de la estructura del cristal y de las geometrías óptimas calculadas. Todas las unidades en Å.

		Distancia de enlace			
		Ru-C1	Ru-C2	Ru-N	Ru-Cp
Cristal		1.896(2)	1.899(2)	2.140(1)	1.870
B3LYP	Base I	1.9478	1.9492	2.2214	1.940
	Base II	1.9161	1.9163	2.2015	1.935
BLYP	Base I	1.9434	1.9445	2.2469	1.971
	Base II	1.9142	1.9150	2.2272	1.968
M06	Base I	1.9660	1.9700	2.2097	1.907
	Base II	1.9069	1.9083	2.2164	1.874
M06L	Base I	1.9489	1.9534	2.2278	1.903
	Base II	1.9068	1.9082	2.2163	1.874

**Tabla 18.** Comparación de la actuación de los distintos funcionales y bases en la predicción de ángulos de enlace para la molécula  $[\text{RuCp}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2]^+$ . Todas las unidades se encuentran en °.

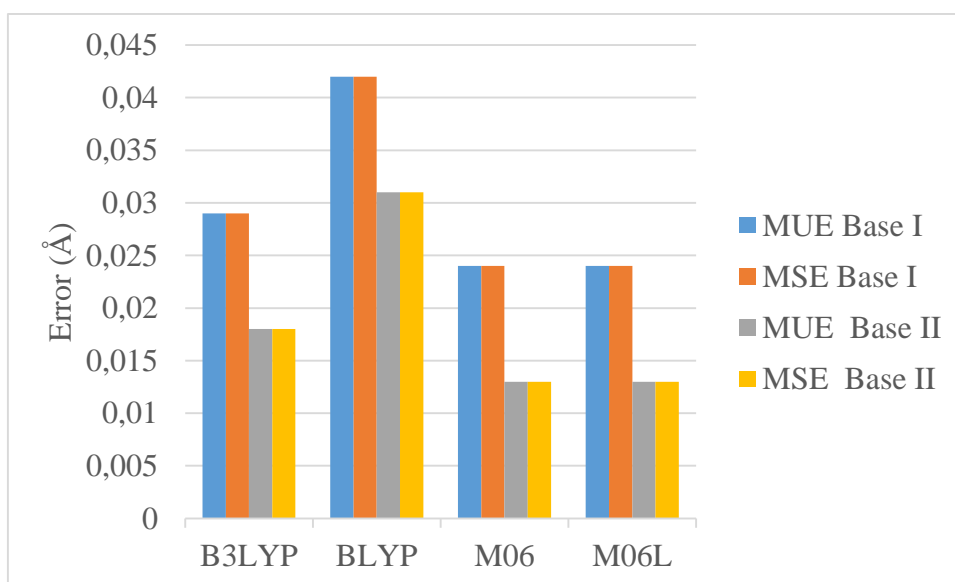
		Ángulos de enlace					
		C1-Ru-C2	C1-Ru-N	C2-Ru-N	Cp-Ru-C1	Cp-Ru-C2	Cp-Ru-N
Cristal		93.30(8)	90.64(7)	91.56(7)	124.79	122.96	124.11
B3LYP	Base I	92.64	91.11	90.82	123.85	123.35	125.35
	Base II	91.96	91.35	90.95	124.10	123.63	125.04
BLYP	Base I	92.25	91.37	90.88	123.89	123.38	125.32
	Base II	91.82	91.49	91.94	124.08	123.57	125.11
M06	Base I	92.62	90.28	91.26	124.20	123.62	125.01
	Base II	90.96	90.29	91.42	125.03	124.61	124.27
M06L	Base I	92.40	90.19	91.56	123.50	123.61	124.74
	Base II	90.95	90.29	91.42	125.03	124.60	124.27

Los ángulos de enlace de la esfera de coordinación muestran una geometría pseudo-octaédrica muy similar a la real. Los MUE para cada funcional son inferiores a 1° en todos los casos. El orden en los errores es  $\text{M06L} < \text{M06} < \text{B3LYP} < \text{BLYP}$  con base I. Cuando se usa la base II todos los errores aumentan, especialmente los de funcionales M06 y M06L.

**Tabla 19.** Desviación cuadrática media (RMSD), error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de la molécula  $[\text{RuCp}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]^+$ . Los valores de MUE y MSE se indican para todo el complejo y para la esfera de coordinación. Todas las unidades en Å, salvo MUE Ángulos expresados en °.

Bases	Error						
	RMSD	Global		Esfera coordinación		Ángulos	
		MUE	MSE	MUE	MSE	MUE	
B3LYP	Base I	0.128	0.029	0.029	0.064	0.064	0.74
	Base II	0.117	0.018	0.018	0.049	0.049	0.83
BLYP	Base I	0.155	0.042	0.042	0.086	0.086	0.83
	Base II	0.147	0.031	0.031	0.072	0.072	0.84
M06	Base I	0.137	0.024	0.024	0.048	0.048	0.58
	Base II	0.093	0.013	0.013	0.018	0.018	0.81
M06L	Base I	0.150	0.024	0.024	0.044	0.044	0.65
	Base II	0.093	0.013	0.013	0.018	0.018	0.81

Al realizar un examen en conjunto de todas las distancias de enlace del complejo, se observa que los valores de MUE y MSE más pequeños, tal como se muestra en la figura 19, se obtienen con los funcionales de Minnesota seguidos de B3LYP, siendo BLYP el que da peores resultados con errores que duplican los de M06 y M06L. Todos los RMSD son muy pequeños y siguen el orden  $\text{M06} < \text{M06L} < \text{B3LYP} < \text{BLYP}$ . Los resultados obtenidos con la base II son mejores que con la base I.



**Figura 19.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la estructura global del complejo  $[\text{RuCp}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]^+$ .



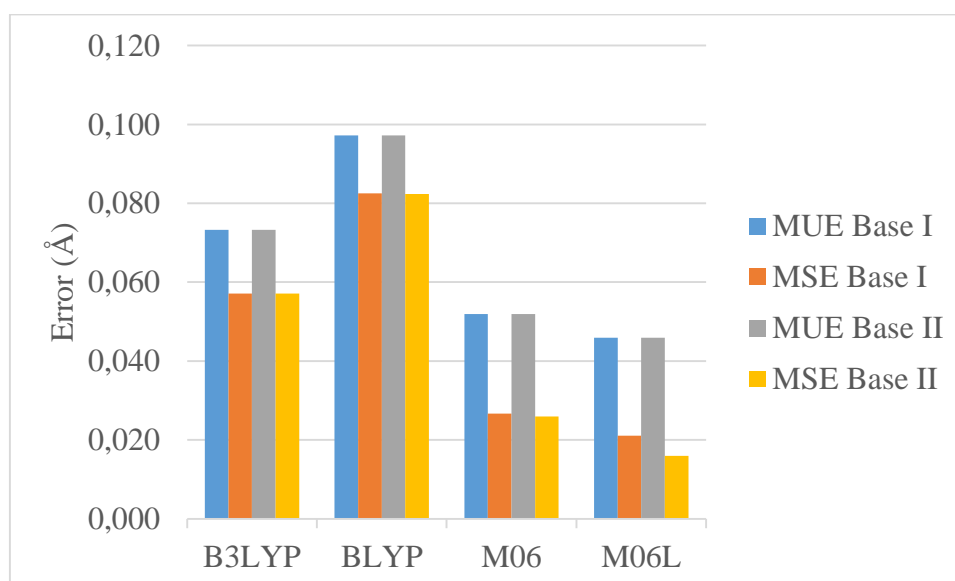
En la tabla 20 se recogen las señales más características debidas a las vibraciones simétricas y asimétricas de C=O y NH<sub>2</sub>. Todas las frecuencias calculadas son superiores a las obtenidas experimentalmente, salvo para los grupos C=O BLYP con ambos conjuntos de base. Los mejores resultados los da el funcional BLYP.

**Tabla 20.** Frecuencias experimentales y frecuencias calculadas con los distintos funcionales y bases del complejo [RuCp(CO)<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>. Todas las unidades en cm<sup>-1</sup>.

		Frecuencias			
		C1=O + C2=O		NH <sub>2</sub>	
Frecuencia experimental		2016	2059	3315	3280
B3LYP	Base I	2103	2142	3521	3453
	Base II	2107	2146	3516	3460
BLYP	Base I	1981	2022	3415	3347
	Base II	1998	2037	3410	3354
M06	Base I	2150	2186	3515	3436
	Base II	2074	2116	3541	3467
M06L	Base I	2102	2144	3521	3438
	Base II	2074	2116	3541	3468

## 6.6. COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

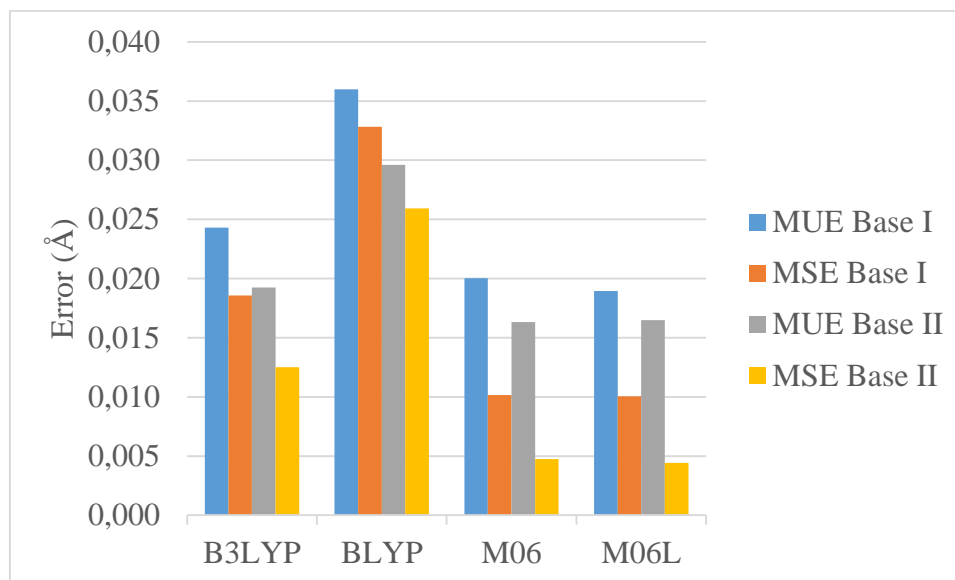
Se han calculado los valores medios de los errores absolutos y de los errores para las distancias de enlace de la esfera de coordinación y de toda la molécula de los cinco complejos y los resultados se presentan en la tabla 21 y en las figuras 20 y 21.



**Figura 20.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la estructura de la esfera de coordinación de todos los complejos.

Los errores asociados a cada funcional en la predicción de los enlaces de la esfera de coordinación, tanto MUE como MSE, siguen una tendencia muy clara tal que  $M06L < M06 < B3LYP < BLYP$ .

Los resultados globales muestran la tendencia  $M06L < M06 < B3LYP < BLYP$  en ambos tipos de error. M06 y M06L muestran errores casi idénticos, y la predicción de la geometría depende de cada molécula.



**Figura 21.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) de las distancias de enlace de la estructura global de todos los complejos.

**Tabla 21.** Error medio sin signo (MUE) y error medio con signo (MSE) indicados para todo el complejo y para la esfera de coordinación. Todas las unidades se encuentran en Å.

		Error			
		Global		Esfera coordinación	
		MUE	MSE	MUE	MSE
B3LYP	Base I	0.024	0.019	0.073	0.073
	Base II	0.019	0.013	0.057	0.056
BLYP	Base I	0.036	0.033	0.097	0.097
	Base II	0.030	0.026	0.083	0.082
M06	Base I	0.020	0.010	0.052	0.052
	Base II	0.016	0.005	0.027	0.026
M06L	Base I	0.019	0.010	0.046	0.046
	Base II	0.016	0.004	0.021	0.015

## 7. CONCLUSIÓN

1. Los cálculos DFT de las geometrías calculadas óptimas de los cinco complejos estudiados en esta memoria, con los funcionales B3LYP, BLYP, M06 y M06L, dan como resultado estructuras pseudo-octaédricas, semejantes a las estructuras de los complejos en fase cristalina.
2. Las distancias de enlace Ru(II)-átomo de ligando calculadas, están sobreestimadas respecto a las distancias de enlace en el cristal en la mayoría de los casos. Las únicas excepciones se presentan para enlaces Ru(II)-P y Ru(II)-C para cálculos con los funcionales M06 y M06L, y Ru-N con BLYP.
3. El análisis de todas las distancias de enlace de los cinco complejos da como resultado valores medios de los errores con signo MSE positivos para los cuatro funcionales, de lo que se desprende que las distancias de enlace calculadas mediante DFT son mayoritariamente mayores que las distancias de enlace en el cristal. La única excepción la presenta el complejo [RuCp(8-MTT-κS)(PTA)<sub>2</sub>] para el que con la base II, los funcionales M06 y M06L dan valores negativos de los errores MSE.
4. La comparación de los valores medios de los errores absolutos y con signo, MUE y MSE, de las distancias de enlace en la esfera de coordinación siguen, en general, el orden de menor a mayor M06L < M06 < B3LYP < BLYP tanto para la base I como para la base II. Las diferencias entre los errores para los funcionales M06 y M06L son muy pequeñas. El peor funcional en cuanto a la predicción de las distancias de enlace es BLYP.
5. La comparación de los valores medios de los errores absolutos y con signo, MUE y MSE de todas las distancias de enlace de los complejos dan resultados semejantes a los de la esfera de coordinación con errores que siguen el orden M06L < M06 < B3LYP < BLYP y con una diferencia entre los errores para los funcionales M06 y M06L todavía más pequeña.
6. Las geometrías óptimas calculadas con la base II, presentan valores MUE y MSE más pequeños en valor absoluto que los correspondientes a las geometrías calculadas para la base I. La inclusión de polarización adicional sobre el átomo de Ru (un orbital f) y sobre los átomos enlazados a él (tres orbitales d y un orbital f) mejoran los resultados obtenidos para las distancias de enlace en la esfera de coordinación disminuyendo la sobreestimación.
7. La inclusión del término de intercambio Hartree-Fock en el funcional B3LYP mejora claramente los valores de errores MUE y MSE en comparación con BLYP. En los funcionales de Minnesota el comportamiento es el contrario y el funcional M06L proporciona mejores resultados que el funcional híbrido M06, si bien la diferencia entre los dos es muy pequeña.
8. Los errores MUE de los ángulos de enlace de la esfera de coordinación no siguen un orden aplicable a todos los casos aunque mayoritariamente son menores para los funcionales B3LYP y BLYP.
9. Los valores de RMSD y los errores en las distancias de enlace indican que las mejores estructuras calculadas se obtienen con los funcionales M06L y M06 con muy pequeñas diferencias entre ambos. El hecho de que el funcional M06L da unos resultados ligeramente mejores y además al tratarse de un funcional no híbrido el tiempo de cálculo es menor, lo convierte en el funcional de elección. B3LYP, que ha sido el funcional más utilizado en cálculos químico cuánticos, da unas geometrías óptimas claramente peores y los resultados con análogo no híbrido BLYP son todavía peores.

## 8. BIBLIOGRAFIA

1. Storr, T. *Ligand Design in Medicinal Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, UK, 2014.
2. Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 6<sup>th</sup> ed.*; E.; Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2014.
3. Gade, L. H.; Hofmann, P. *Molecular Catalysts: Structure and Functional Design*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2014.
4. (a) Kostova, I. *Curr. Med. Chem.* **2006**, *13*, 1085. (b) Gunanathan, C.; Milstein, D. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024.
5. Chau, I.; Cunningham, D. J. *Clin. Oncol.* **2003**, *21*, 2049.
6. Galanski, M.; Arion, V. B.; Jakupec, M. A.; Keppler, B. K. *Curr. Pharm. Des.* **2003**, *9*, 2078.
7. Dyson, P. J.; Sava, G. *Dalton Trans.* **2006**, 1929.
8. Alessio, E.; Mestroni, G.; Bergamo, A.; Sava, G. *Met. Ions Biol. Syst.* **2004**, *42*, 323.
9. (a) Hartinger, C. G.; Zorbas-Sifried, S.; Jakupec, M. A.; Kynast, B.; Zorbas, H.; Keppler, B. K. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 891. (b) Alessio, E.; Mestroni, G.; Bergamo, A.; Sava, G. *Curr. Top. Med. Chem.* **2004**, *4*, 1525.
10. Rademaker-Lakhai, J. M.; Bongard Van den, D.; Pluim, D.; Beijnen, J. H.; Schellens, J. H. *Clin. Cancer Res.* **2004**, *10*, 3717.
11. Seelig, M. H.; Berger, M. R.; Keppler, B. K. *Cancer Res. Clin. Oncol.* **1992**, *118*, 195.
12. Jakupec, M. A.; Arion, V. B.; Kapitza, S.; Reisner, E.; Eichinger, A.; Pongratz, M.; Marian, B.; Graf von Keyserlingk, N.; Keppler, B. K. *Int. J. Clin. Pharmacol. Ther.* **2005**, *43*, 595.
13. Mu, C.; Walsby, C. J. Ruthenium anticancer compounds with biologically derived ligands. In *Ligand Design in Medicinal Inorganic Chemistry*; Storr, T., Ed.; Wiley & Sons: Chichester, UK, 2014.
14. Melchart, M.; Sadler, P. J. In *Bioorganometallics*, Ed. G. Jaouen, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
15. (a) Scolaro, C.; Geldbach, T. J.; Rochat, S.; Dorcier, A.; Gossens, C.; Bergamo, A.; Cocchietto, M.; Tavernelli, I.; Sava, G.; Rothlisberger, U.; Dyson, P. J. *Organometallics*, **2006**, *25*, 756. (b) Scolaro, C.; Bergamo, A.; Brescacin, L.; Delfino, R.; Cocchietto, M.; Laurency, G.; Geldbach, T. J.; Sava, G.; Dyson, P. J. *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 4161.
16. Dutta, B.; Scolaro, C.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J.; Severin, K. *Organometallics*, **2008**, *27*, 1355.
17. Mari, C.; Pierroz, V.; Ferreri, S.; Gasser, G. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2660.
18. (a) Hayton, T. W.; Legzdins, P.; Sharp, W. B. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935. (b) Davies, N. A.; Wison, M. T.; Slade, E.; Fricker, S. P.; Murrer, B. A.; Powell, N. A.; Henderson, G. R. *Chem. Commun.* **1997**, 47.
19. Dwyer, D. S.; Gordon, K.; Jones, B. *Int. J. Immunopharm.* **1995**, *17*, 931.
20. Cetinkaya, B.; Cetinkaya, E.; Kucukbay, H.; Durmaz, R.; *Arzneimittel-Forschung/Drug Res.* **1996**, *46*, 821.
21. Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.
22. Higman, C. S.; Plais, L.; Fogg, D. E. *Chem. Cat. Chem.* **2013**, *5*, 3548.
23. Dixneuf, P. H.; Bruneau, C. *Ruthenium in Catalysis*; Springer: Berlin, Germany, 2014.
24. Grubbs, R. H.; Wenzel, A. G.; O'Leary, D. J.; Khosravi, E. *Handbook of metathesis*, 2<sup>nd</sup> ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015.
25. Dragutan, I.; Dragutan, V.; Verpoort, F. *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 211.
26. Man, W.-L.; Lam, W. W. Y.; Lau, T.-C. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 427.
27. Garza-Ortiz, A.; Maheswari, P. U.; Siegler, M.; Spek, A. I.; Reedijk, J. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3450.
28. Frost, J. R.; Huber, S. M.; Breitenlechner, S.; Bannwarth, C.; Bach, T. *Angew Chem.* **2015**, *127*, 701.
29. Grubbs, R. H.; Wenzel, A. G.; O'Leary, D. J.; Khosravi, E. *Handbook of Metathesis. Catalyst Development and Mechanism*, 2<sup>nd</sup> ed.; Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015.
30. Borguet, Y.; Zaragoza, G.; Demonceau, A.; Delaude, L. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9744.
31. Pump, E.; Poater, A.; Zirngast, M.; Torvisco, A.; Fischer, R.; Cavallo, L.; Slugovc, C. *Organometallics*, **2014**, *33*, 2806.
32. Zukowska, K.; Grela, K. Cross metathesis. In *Olefin Metathesis: Theory and Practice*; Grela, K.; Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2014.
33. O'Leary, D. J.; O'Neil, G. W. Cross-metathesis. In *Handbook of Metathesis, Applications in Organic Synthesis*, 2<sup>nd</sup> ed.; Grubbs, R.H., O'Leary, D. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015.
34. Pietraszuk, C.; Pawluc, P.; Marciniak, B. Metathesis of silicon-containing olefins. In *Handbook of metathesis, Applications in Organic Synthesis*, 2<sup>nd</sup> ed.; Grubbs, R. H., O'Leary, D. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015.
35. Slugovc, C. Industrial applications of olefin metathesis polymerization. In *Olefin Metathesis: Theory and Practice*; Grela, K., Ed.; John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2014.
36. Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. C. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *221*, 3.

37. (a) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385. (b) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1953**, *91*, 528.
38. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev. B.* **1964**, *136*, 864.
39. Kohn, W. Sham, L. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
40. Langreth, D. C.; Mehl, M. J. *Phys. Rev.* **1983**, *28*, 1809.
41. Becke, A. D. *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098.
42. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785.
43. Becke, D. J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
44. Becke, D. J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 1040.
45. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
46. Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
47. Kozuch, S.; Gruzman, D.; Martin, M. L. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, *114*, 20801.
48. Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 17.
49. Gaussview, **version 5**, Roy Dennington, Todd Keith, and John Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2009.
50. Gaussian 09, Revision **E.01**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
51. Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466.
52. Heisterberg, D. J. The Quatfit program, the CCL archive, 1990.
53. Fey, N.; Ridgway, B. M.; Jover, J.; McMullin, C. L.; Harvey, J. N. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11184.
54. Minenkov, Y.; Occhipinti, G.; Jensen, V. R. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 11833.
55. (a) Burger, M. R.; Kramer, J.; Chermette, H.; Koch, K. R. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, S38. (b) Schreckenbach, G.; Wolff, S. K.; Ziegler, T. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 8244.
56. Bühl, M.; Kabrede, H. *J. Chem. Theor. Comput.* **2006**, *2*, 1282.
57. Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 297.
58. Kristyan, S.; Pulay, P. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 175.
59. DiLabio, G. A.; Johnson, E. R. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 333.
60. Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
61. (a) Hay, J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270. (b) Hay, J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284. (c) Hay, J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
62. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650
63. Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Thoret. Chimica Acta*, **1973**, *28*, 213.
64. Grazulis, S.; Chateigner, D.; Downs, R. T.; Yokochi, A. T.; Quiros, M.; Lutterotti, L.; Manakova, E.; Butkus, J.; Moeck, P.; Le Bail, A. *J. Appl. Cryst.* **2009**, *42*, 726.
65. Kabsch, W. *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 922.
66. Martin, A.; Orpen, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1464.
67. Hajji, L.; Saraiba-Bello, C.; Romerosa, A.; Segovia-Torrente, G.; Serrano-Ruiz, M.; Bergamini, P.; Canella, A. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 873.
68. Fey, N.; Harris, S. E.; Harvey, J. N.; Orpen, A. G. *J. Chem. Inf. Model.* **2006**, *46*, 912.
69. (a) Andrade, S. G.; Gonçalves, L. C. S.; Jorge, F. E. J. *Mol. Struct.* 2008, 864, 20. (b) Ming, W. W. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 391.
70. Alecu, I. M.; Zheng, J.; Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2872.
71. Bytheway, I.; Ming, W. W. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 219.
72. Hajji, L.; Jara-Perez, V.; Saraiba-Bello, C.; Segovia-Torrente, G.; Serrano-Ruiz, M.; Romerosa, A. *Inorg. Chim. Acta.* **2017**, *455*, 557.
73. Carreon, O. Y.; Leyva, M. A.; Fernandez-G., J. M.; Penicaud, A. *Acta Cryst.* **1997**, *C53*, 301.
74. Perdew, J. P.; Schmidt, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. In *Density Functional Theory and Its Applications to Materials*; Van Doren, V. E., Van Alseoy, K., Geerlings, P., Eds.; AIP Press, NY, 2001.
75. Simpson, S. J. *Acta Cryst.* **1993**, *C49*, 1333.

76. Nyawade, E. A.; Friedrich, H. B.; Omondi, B.; Mpungose, P. *Organometallics*, **2015**, *34*, 4922.

## 9. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Abreviatura	Significado
HF	Hartree-Fock
Cp	Ciclopentadienilo
DFT	Density functional Theory
ECP	Effective Core Potential
GGA	Generalized Gradient Aproximation
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Aproximation
mPTA	N-metil-1,3,5-triaza-7-fosfoadamantano
MSE	Mean Signed Error
MTT	Metil-tio-teofilina
MUE	Mean Unsigned Error
PTA	1,3,5-fosfo-7-triazadamantano
RAPTA	Complejos formados por Ru-Areno-PTA
RMSD	Root-Mean-Square Deviation