

SERIE
CIEN-
CIAS
BÁSICAS

ISBN

978-

958-

782-

361-

5

EMILBUS A. URIBE

MARÍA C. RAMÍREZ-ROMERO

DANIEL E. TRUJILLO-GONZÁLEZ



**ESTUDIO TEÓRICO Y
QUIMIOTOPOLÓGICO
DE SUSTANCIAS
QUÍMICAS TMO_n
($\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$)**

EDICIONES

USTA





**ESTUDIO TEÓRICO Y
QUIMIOTOPOLÓGICO DE
SUSTANCIAS QUÍMICAS
 TMO_n (TM=Sc-Zn Y n=1-4)**

COLEC-

CIÓN

440

EDICIONES

USTA

**ESTUDIO TEÓRICO
Y QUIMIOTOPOLÓGICO
DE SUSTANCIAS QUÍMICAS
 TMO_n (TM=Sc-Zn Y n=1-4)**

SERIE
CIENCIAS
BÁSICAS

Emilbus A. Uribe
María C. Ramírez-Romero
Daniel E. Trujillo-González



Uribe, Emilbus A.

Estudio teórico y quimiopolítico de
sustancias químicas TMO_n ($\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$)/
Emilbus A. Uribe, María C. Ramírez-Romero
y Daniel E. Trujillo-González; Bogotá: Ediciones
USTA, 2020.

111 páginas; gráficos, ilustraciones y tablas

Incluye referencias bibliográficas
(páginas 103-107) e índices de autores y temático

ISBN: 978-958-782-361-5
e-ISBN: 978-958-782-362-2

1. Reacciones químicas
 2. Productos químicos
 3. Energía potencial
 4. Contaminación química
- I. Universidad Santo Tomás (Colombia).

CDD 540.07

CO-BoUST



Esta obra tiene una versión de
acceso abierto disponible en el
Repositorio Institucional de la
Universidad Santo Tomás:
<https://repository.usta.edu.co/>

© Emilbus A. Uribe, María C. Ramírez-Romero
y Daniel E. Trujillo-González, autores, 2020
© Universidad Santo Tomás, 2020

Ediciones USTA

Bogotá, D. C., Colombia

Carrera 9 n.º 51-11

Teléfono: (+571) 587 8797, ext. 2991

editorial@usantotomas.edu.co

<http://ediciones.usta.edu.co>

Ana María Lombana Gracia *corrección de estilo*

lacentraldediseño.com *diseño de colección*

Myriam Enciso Fonseca *diagramación*

DGP Editores S.A.S. *impresión*

Hecho el depósito que establece la ley

ISBN: 978-958-782-361-5

E-ISBN: 978-958-782-362-2

Primera edición, 2020

Universidad Santo Tomás

Vigilada Mineducación

Reconocimiento personería jurídica: Resolución 3645

del 6 de agosto de 1965, Minjusticia

Acreditación Institucional de Alta Calidad

Multicampus: Resolución 01456 del 29 de enero

de 2016, 6 años, Mineducación

Se prohíbe la reproducción total o parcial de esta obra,
por cualquier medio, sin la autorización expresa del
titular de los derechos.

Impreso en Colombia • Printed in Colombia

CON-	17	Introducción
TENI-	21	Contexto teórico
DO	21	Interacciones químicas entre un metal de transición y el oxígeno
	27	Metodología
	28	Localización de puntos estacionarios sobre las Superficies de Energía Potencial (PES) de los TMO_n con ($\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$)
	29	Clasificación de las sustancias químicas TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$
	29	Caracterización de las interacciones metal de transición-oxígeno presentes en las sustancias químicas TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$
	31	Análisis quimiotopológico de las sustancias químicas TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$
	32	Normalización de la matriz

41 Resultados

- 41 Conjunto de las sustancias químicas (sustancias químicas TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc-Zn}$ y $n=1-4$)
- 64 Análisis quimiotopológico de las sustancias químicas TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc-Zn}$ y $n=1-4$

73 Conclusiones

77 Anexos

103 Referencias

109 Sobre los autores

111 Índice temático

Lista de tablas

Tabla 1. Valores y variaciones de energía entre diferentes TMO_3 de distintas multiplicidades calculadas con el nivel de teoría BPW91/6-311+G*	44
Tabla 2. Parámetros topológicos de la densidad electrónica para cada una de las sustancias químicas TMO_3 : trióxido (TMO_3) y oxoperoxo ($\text{OTM}(\text{O}_2)$)	49
Tabla 3. Parámetros topológicos de la densidad electrónica para cada una de las sustancias químicas TMO_4 , tetróxido (TMO_4), diperoxo ($\text{TM}(\text{O}_2)_2$) y dioxoperoxo ($\text{O}_2\text{TM}(\text{O}_2)$)	60

Lista de figuras

Figura 1. Tipos de interacciones metal de transición-oxígeno (TM-O): a) dióxido, y compuestos dioxígeno: b) peroxo <i>side-on</i> , c) superoxo <i>end-on</i> con ángulo α y d) superoxo <i>end-on</i> paralela	22
Figura 2. Tipos de interacciones entre un metal de transición-oxígeno TM y tres oxígenos: a) trióxido, b) oxoperóxido, c) y d) oxosuperóxido, y e) ozonido	24
Figura 3. Clasificación de las interacciones químicas de acuerdo con los valores de propiedades topológicas de $\rho(r)$ en el punto crítico de enlace (3,-1) como: $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, $H(r)$, $ V(r) /G(r)$	30
Figura 4. Ejemplo de matriz de datos	32
Figura 5. Dendrograma	33
Figura 6. Cortes de las ramas de un dendrograma	34
Figura 7. Número de agrupamientos con su población y cálculo del número de selección como resultado del corte de las ramas en un dendrograma	36
Figura 8. a) Diagrama de Venn del subconjunto E (sombreada en color rosado) y de b) su clausura, frontera e interior (sombreada en color amarillo)	38

Figura 9. Geometría del estado base de las sustancias químicas TMO_3 calculada con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*	46
Figura 10. Parámetros geométricos de sustancias TMO_4 del tipo óxido calculados con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*	51
Figura 11. Parámetros geométricos de sustancias TMO_4 del tipo dioxosuperoxo calculados con el nivel de teoría BPW91/6-311+G*	52
Figura 12. Parámetros geométricos de sustancias TMO_4 del tipo diperoxo calculados con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*	54
Figura 13. Parámetros geométricos de sustancias TMO_4 del tipo dioxoperoxo calculados con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*	56
Figura 14. Geometría del estado base de las sustancias químicas TMO_4 calculada con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*	58
Figura 15. Dendrograma obtenido con la función de similitud distancia euclidiana y metodología de agrupamiento completa para 81 TMO_n donde TM es un metal de transición entre Sc y Zn, y n varía entre 1 y 4	66
Figura 16. Propiedades topológicas conjunto frontera, interior y clausura, del subconjunto de los TMO_n donde TM es un metal de transición temprano (Sc, Ti, V y Cr)	68
Figura 17. Propiedades topológicas conjunto frontera, interior y clausura, del subconjunto de los MnO_n	69
Figura 18. Propiedades topológicas conjunto frontera, interior y clausura, del subconjunto de los TMO_n donde TM es un metal de transición tardío (Fe, Co, Ni y Cu)	69
Figura 19. Propiedades topológicas conjunto frontera, interior y clausura, del subconjunto de los ZnO_n	70

Lista de anexos

Anexo 1. Matriz de datos 81×9	78
Anexo 2. Matriz de datos normalizada de dimensiones 81×9 donde 81 son los TMO _n , TM es un metal de transición entre Sc y Zn, y n varía entre 1 y 4	86
Anexo 3. Dendrograma obtenido con la función de similitud distancia euclidiana y metodología de agrupamiento sencilla, y su base topológica	94
Anexo 4. Dendrograma obtenido con la función de similitud distancia euclidiana y metodología de agrupamiento <i>average</i> , y su base topológica	95
Anexo 5. Dendrograma obtenido con la función de similitud Minkowski y metodología de agrupamiento sencilla, y su base topológica	96
Anexo 6. Dendrograma obtenido con la función de similitud Minkowski y metodología de agrupamiento completa, y su base topológica	97
Anexo 7. Dendrograma obtenido con la función de similitud Minkowski y metodología de agrupamiento <i>average</i> , y su base topológica	98

Anexo 8. Dendrograma obtenido con la función de similitud Manhattan y metodología de agrupamiento sencilla, y su base topológica	99
Anexo 9. Dendrograma obtenido con la función de similitud Manhattan y metodología de agrupamiento completa, y su base topológica	100
Anexo 10. Dendrograma obtenido con la función de similitud Manhattan y metodología de agrupamiento <i>average</i> , y su base topológica	101

Introducción

Las interacciones químicas presentes entre los metales de transición (TM, por sus siglas en inglés *Transition Metal*) y el oxígeno, pueden ser del tipo óxido o dióxígeno (como el superóxido, peróxido, dioxosuperoxo, entre otros). La importancia que tienen las sustancias químicas con interacciones TM-O en la electroquímica, en los procesos biológicos y catalíticos (Uzunova *et al.*, 2002), y en la química bioinorgánica (Wu *et al.*, 1997), hacen que la síntesis y la caracterización, así como la determinación de las propiedades fisicoquímicas y el estudio de la reactividad de estas especies polares, sean el objeto de diversas investigaciones experimentales y teóricas (Gong *et al.*, 2009).

En esta investigación se trabajó en el estudio y caracterización del enlace químico, así como en la clasificación de especies moleculares de transición binaria entre un átomo de metal de transición del cuarto periodo y varios oxígenos, específicamente 3 y 4. Estas

sustancias modelo han sido estudiadas en condiciones bien definidas a nivel molecular: libres de ligandos, solventes y superficies (Gong, *et al.*, 2009; Uzunova, 2011a; Uzunova, 2011b). Los parámetros geométricos obtenidos de estas especies químicas neutras han sido comparados con los estudios espectroscópicos moleculares disponibles en la literatura.

Una revisión bibliográfica exhaustiva muestra que el estudio teórico mecánico-cuántico de sustancias químicas que involucran metales del cuarto periodo, es posible de hacer utilizando principios de la teoría de los funcionales de la densidad (Gong *et al.*, 2009). Estudios previos evidencian que con esta teoría se ha logrado reproducir exitosamente resultados experimentales generando que, en muchos casos, sean las bases de nuevos estudios empíricos más precisos. Actualmente, también se conoce que los estudios teóricos son especialmente valiosos en la determinación de las cargas, el tipo de interacción y la rotación molecular de moléculas TMO_n (Gong *et al.*, 2009).

Este estudio es un trabajo complementario de la investigación realizada por los autores del presente texto y publicado en el año 2016 en la revista *Chemical Physics Letters* titulado *A DFT-chemotopological study on the 3d transition metal oxides and dioxygen complexes*, donde se dan a conocer los resultados del análisis mecánico-cuántico y quimiotopológico de sustancias químicas del tipo TMO_n ($\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-2$). En esta publicación se comparten los resultados mecánico-cuánticos de los TMO_n ($\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=3-4$)

y quimiotopológicos de los TMO_n ($\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$) (Trujillo-González, 2016).

Para realizar esta investigación, se exploraron las superficies de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés *Potential Energy Surfaces*) de las sustancias TMO_n ($\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=3-4$) y se localizaron puntos estacionarios (mínimos y estados de transición de primer orden) utilizando el funcional BPW91 y la base 6-311+G* con el programa Gaussian09. Luego, se hizo un análisis topológico de los TMO_n de mínima energía y se calcularon propiedades topológicas de $\rho(\mathbf{r})$ (densidad electrónica) en los puntos críticos de enlace (3,-1) para clasificar las diferentes interacciones químicas que pueden presentar estas sustancias químicas. Las propiedades tenidas en cuenta para esta clasificación fueron: densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), densidad de energía cinética ($G(\mathbf{r})$) y densidad de energía potencial ($V(\mathbf{r})$). Finalmente, se seleccionaron 81 moléculas localizadas sobre las PES de los TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$).

Como resultado del análisis topológico de las superficies de energía potencial de los TMO_n ($\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$) se encontraron puntos estacionarios energéticamente estables sobre cada una de las superficies de energía potencial. Las sustancias TMO_n pueden ser del tipo óxido, superóxido y peróxido, clasificados de acuerdo con las longitudes de enlace O-O y sus formas geométricas.

Los resultados también indican que las interacciones químicas presentes entre un metal de transición del cuarto periodo y el oxígeno, son del tipo capa cerrada

con valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) > 0$, y que las interacciones O–O son de capa compartida con valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$.

Cuando se consideraron los valores de la densidad de energía total $H(\mathbf{r})$ ($H(\mathbf{r}) = G(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})$) en el punto crítico de enlace (3,-1) y la magnitud $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ para caracterizar las interacciones, se encontró que la mayoría de las correlaciones TM–O son del tipo capa cerrada intermedia ($H(\mathbf{r}) < 0$ y $1 < |V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) < 2$), y la mayoría de las interacciones O–O son del tipo capa compartida pura ($H(\mathbf{r}) < 0$ y $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) > 2$).

Finalmente, es importante mencionar que esta investigación contó con el apoyo financiero de la Universidad Santo Tomás a través de la Dirección Nacional de Investigación (proyecto Fodein) y su Departamento de Ciencias Básicas, por lo que agradecemos como autores la colaboración que nos brindaron y nos siguen ofreciendo.

Contexto teórico

Interacciones químicas entre un metal de transición y el oxígeno

Las especies químicas conformadas por un metal de transición (TM) y un átomo de oxígeno se denominan óxidos, mientras que aquellas que tienen dos átomos de oxígeno interactuando con el TM pueden ser del tipo dióxido o compuestos dioxígeno (figura 1). Los compuestos dioxígeno pueden ser del tipo peroxo *side-on* o del tipo superoxo *end-on* como han sido clasificados por Gutsev *et al.*, 2000 (figura 1a hasta 1c). Antes de esta clasificación, Basolo, *et al.*, propusieron las interacciones superoxo *end-on* paralelas (figura 1d).

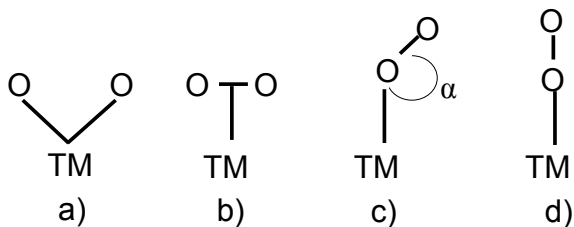


Figura 1. Tipos de interacciones metal de transición-oxígeno (TM-O): a) dióxido, y compuestos dióxígeno: b) peroxo *side-on*, c) superoxo *end-on* con ángulo α y d) superoxo *end-on* paralela

Fuente: elaboración propia

Basolo y colaboradores no utilizaron los mismos nombres de Gutsev y colaboradores para la clasificación, sino que las llamaron como interacciones Tipo I, Tipo II y Tipo III. Los compuestos peroxo *side-on* (figura 1b) se clasifican como Tipo I, los compuestos superoxo *end-on* con ángulo α (figura 1c) como Tipo II y los superoxo *end-on* paralelo como Tipo III. En los compuestos Tipo I el ligando O_2 se coordina de forma paralela al TM (ver figura 1b), y en las interacciones Tipo II y Tipo III la coordinación del O_2 es perpendicular (ver figura 1c y 1d), en la Tipo II el ángulo (α) $\text{TM}-\text{O}-\text{O}$ es de 120° , mientras que en las Tipo III es de 180° (Basolo *et al.*, 1975).

En 1986, Kasai y Jones, proponen que la interacción entre el TM y el O_2 solo pueden ser de dos tipos

que corresponden a las Tipo I (figura 1b) y Tipo II (figura 1c) de Basolo y colaboradores.

En el año 2000, Gutsev *et al.*, plantean que las interacciones pueden ser de tres tipos: oxo: $O-TM-O$ (figura 1a), peroxo: $TM-O_2$ (figura 1b) y superoxo: $TM-O-O$ (figuras 1c y 1d). En la oxo se produce la ruptura del ligando O_2 y se forman dos interacciones $TM-O$. En la peroxo el ligando O_2 se coordina paralelamente al TM , pero a diferencia de la interacción Tipo I propuesta por Basolo, *et al.* (1975) (figura 1b) existe un enlace entre cada uno de los oxígenos del O_2 y el TM . En la superoxo, el ligando O_2 se coordina perpendicularmente al TM formando un ángulo $TM-O-O$ diferente de 180° .

En resumen, es evidente que no hay un acuerdo en cuanto a las formas y tipos de interacciones $TM-O$, pero sí hay evidencias de las características químicas muy interesantes que estos presentan y que van desde la ruptura del enlace O_2 para formar dos enlaces $TM-O$ hasta la coordinación del O_2 al TM .

Uzunova (2011b), publicó un estudio sobre compuestos TMO_3 donde TM es un metal de transición entre Escandio y Cobre, utilizando el funcional B1LYP y la base 6-311+G(d) implementadas en el programa Gaussian09 (Frisch *et al.*, 2009); en él se encontró que estos compuestos pueden ser del tipo trióxido (figura 2a), oxoperóxido (figura 2b), oxosuperóxido (figuras 2c y 2d) y ozonido (figura 2e), algunos con estructuras no planas (Sc a Cr) y otros planos (Mn a Cu) (Uzunova, 2011a).

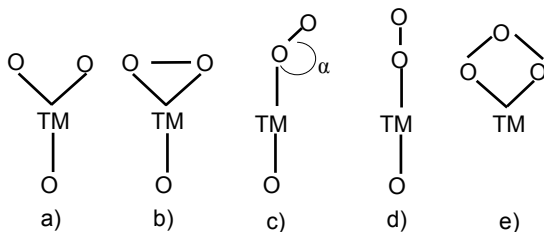


Figura 2. Tipos de interacciones entre un metal de transición-oxígeno TM y tres oxígenos: a) trióxido, b) oxoperóxido, c) y d) oxosuperóxido, y e) ozonido

Fuente: elaboración propia

Los compuestos TMO_4 donde TM es Fe (Gutsev *et al.*, 2000; Gong *et al.*, 2009) son del tipo tetróxido, dioxoperoxo, dioxosuperóxido. Cuando el metal de transición es Co (Uzunova, *et. al.*, 2002), Ni (Citra *et al.*, 1997), Ti, Cu (Wu *et al.*, 1997) y Sc, los compuestos también pueden ser del tipo diperoxo. Para el caso específico del Escandio se ha encontrado que también puede ser del tipo monóxido-ozonido (Gong *et al.*, 2009).

Por otra parte, así como no hay acuerdos en cuanto a la clasificación de las interacciones TM-O, tampoco se conoce cuáles son las relaciones de vecindad entre los compuestos TM-O con 3 y 4 átomos de oxígeno, ni mucho menos características (tipo, naturaleza y clasificación) de las interacciones entre un TM del cuarto periodo y el O_2 . En el año 2016 se publicó nuestro primer artículo relacionado con el tema, donde se encontró

que: 1) las relaciones de vecindad que existen entre los elementos de transición del cuarto periodo entre Sc y Zn se transfieren a sus compuestos TMO_n con $n=1-2$ (Trujillo-González *et al.*, 2016); buscando complementar este estudio se plantea y se realiza el presente trabajo para analizar si el aumento en el valor de n influye o cambia estas relaciones de vecindad. 2) Una clasificación de las interacciones $\text{TM}-\text{O}$ donde n varía entre 1 y 2 y que estas pueden ser del tipo oxo, peroxo y superoxo, y que son en su mayoría del tipo capa cerrada y las interacciones $\text{O}-\text{O}$ son del tipo capa compartida (Trujillo-González *et al.*, 2016).

En la próxima sección se presentan las características y el proceso general para realizar un análisis quimiotopológico que permitirá conocer las relaciones de vecindad que existen en las moléculas TMO_n .

Metodología

Teniendo en cuenta que este libro será leído por un público especializado en el tema y por público en general, se decidió listar varios términos y agregar referencias bibliográficas, para que el lector interesado pueda buscar y acudir a los textos que contienen el soporte detallado, matemático, físico y químico de los temas.

Las áreas sugeridas son: mecánica cuántica, superficie de energía potencial y nivel de teoría; y los siguientes los autores destacados (Pople et al., 1976; Hanna, 1985; Popelier, 2000; Levine, 2001; Young, 2001; Tsuneda, 2014); teoría de los funcionales de la densidad (Parr y Yang, 1989); teoría cuántica de átomos en moléculas (Bader, 1990); química topología (Restrepo, 2003; Restrepo et al., 2004; Restrepo y Villaveces, 2005; Restrepo et al., 2006) entre otros.

Localización de puntos estacionarios sobre las Superficies de Energía Potencial (PES) de los TMO_n con (TM=Sc-Zn y $n=1-4$)

Para ubicar los puntos estacionarios sobre las Superficies de Energía Potencial (PES, por sus siglas en inglés *Potential Energy Surfaces*) es necesario hacer una optimización de geometría, siendo esta una manera de localizar una configuración estable de una molécula, donde dichas optimizaciones convergen a una disposición nuclear en las que las fuerzas en el sistema son cero (Lewars, 2003). Una vez obtenida la estructura optimizada, esta puede corresponder a un mínimo o estado de transición (punto silla) sobre las PES, el cual es determinado con un análisis de frecuencia de vibración. Un mínimo se define como aquella estructura de menor energía que tiene todos los valores positivos de frecuencias de vibración, y los estados de transición como intermedarios que tienen un valor de frecuencia negativa y los demás valores son positivos (Lewars, 2003).

En este trabajo se utilizó el nivel de BPW91/6-311+G*, implementados en Gaussian09 (Frisch et al., 2009) para localizar puntos estacionarios sobre las PES. También, se contemplaron diferentes multiplicidades de espín (M) para los TMO_n teniendo en cuenta que los metales de transición (TM) pueden tener diferentes configuraciones electrónicas como: $4s^2 3d^N$, $4s^1 3d^{N+1}$, $4s^1 4p^1 3d^N$ y $3d^{N+2}$, donde N es el número de electrones 3d (Harrison, 2000) y se seleccionaron el mínimo TMO_n de multiplicidad M con menor energía como el más estable.

Clasificación de las sustancias químicas

TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$

Se hicieron dos clasificaciones de las sustancias químicas TMO_n , una teniendo en cuenta la longitud de enlace O-O y otra haciendo uso del análisis quimioto-pológico que será explicado más adelante en este texto.

De acuerdo con Vallet *et al.*, 2003, si la distancia de enlace O-O ($\text{Re}(\text{O}-\text{O})$) es inferior a $1.3 \text{ \AA}$, los compuestos se clasifican como superóxidos. Cuando la $\text{Re}(\text{O}-\text{O})$ tiene un valor entre $1.3 \text{ \AA}$ y $1.5 \text{ \AA}$, estos son clasificados como peroxo y los tipo oxo son aquellos con distancia de enlace $\text{Re}(\text{M}-\text{O})$ mayor a $1.6 \text{ \AA}$, y el ángulo formado O-M-O mayor a 111° (Vallet *et al.*, 2003). Usando estos criterios se clasificaron los compuestos TMO_n en superóxido, peroxo y oxo.

Caracterización de las interacciones metal de transición-oxígeno presentes en las sustancias químicas TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$

Para la caracterización de las interacciones TMO_n se hizo uso de la teoría cuántica de átomos en moléculas (QTAIM, por sus siglas en inglés *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) (Bader, 1990), que de acuerdo con Villaveces (2001), constituye el ejemplo más serio en la actualidad para explicar rigurosamente la estructura de las moléculas y el enlace químico.

Con el nivel de teoría BPW91/6-311G* y el software AIM2000 (Biegler-König *et al.*, 2001), se obtuvieron las superficies de densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$) de los mínimos TMO_n . Para cada uno de ellos, se hizo un análisis

topológico de la densidad electrónica en los puntos críticos de enlace (3,-1), y se extrajeron datos de: la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, el laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), la densidad de energía cinética ($G(\mathbf{r})$) y la densidad de energía potencial ($V(\mathbf{r})$) (Espinosa *et al.*, 2002; Bianchi *et al.*, 2005).

Las interacciones $\text{TM}\cdots\text{O}-\text{O}$, $\text{O}-\text{O}$ y $\text{TM}-\text{O}$ se clasificaron de acuerdo con el signo del $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ (Bader, 1990), el valor de $H(\mathbf{r})$ (densidad de energía total que corresponde a la suma de la densidad de energía cinética y densidad de energía potencial) y la relación $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$, como se muestra en la figura 3.

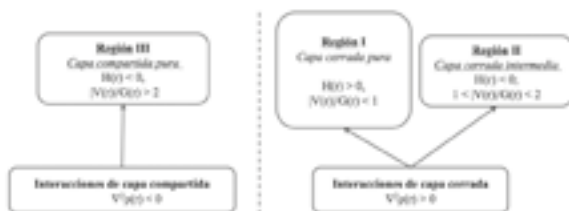


Figura 3. Clasificación de las interacciones químicas de acuerdo con los valores de propiedades topológicas de $\rho(r)$ en el punto crítico de enlace (3,-1) como: $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$, $H(r)$, $|V(r)|/G(r)$

Fuente: elaboración propia.

Análisis quimi-topológico de las sustancias químicas TMO_n , $TM=Sc-Zn$ y $n=1-4$

La fusión entre quimiometría (Sharaf *et al.*, 1989) y topología (Muñoz Quevedo, 2003) define la quimi-topología, la cual es una herramienta quimi-matemática con origen químico, aplicable en áreas como la biología, la toxicología y la taxonomía (Restrepo, 2005). El análisis de agrupamiento es utilizado en la quimi-topología para determinar clases o grupos en una colección de objetos definidos por diferentes características o propiedades (Restrepo, 2003 a 2005, Trujillo-González *et. al.*, 2016) y para estudiar las relaciones de similitud.

Antes de hacer explícita la metodología de esta sección, se brindará un ejemplo del procedimiento utilizado, con el fin de dar una visión general del proceso y brindar, de ser posible, una mejor comprensión de los pasos para hacer un análisis quimi-topológico.

Construcción de la matriz de propiedades

Considere que tiene 7 objetos que corresponden a las letras del abecedario desde la a hasta la g, y que cada uno de estos 7 objetos está definido por 4 propiedades X, Y, Z y R, como se muestra en la figura 4. Dicho de otra manera, se tiene una matriz sin espacios de 7×4 donde 7 son los objetos de estudio y 4 las propiedades que definen cada objeto.

Objetos	Propiedades			
	X	Y	Z	R
a	x1	y1	z1	r1
b	x2	y2	z2	r2
c	x3	y3	z3	r3
d	x4	y4	z4	r4
e	x5	y5	z5	r5
f	x6	y6	z6	r6
g	x7	y7	z7	r7

Figura 4. Ejemplo de matriz de datos

Fuente: elaboración propia.

Normalización de la matriz

Una vez se tiene la matriz de datos, se lleva cada una de las 4 propiedades al mismo intervalo, con un valor entre 0 y 1, haciendo uso de la normalización (ecuación 1).

$$X_{normalizada} = \frac{X - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

X_{min} es el valor mínimo de la propiedad X y X_{max} es el valor máximo.

Análisis de agrupamientos

Con la matriz de datos normalizada, se hace el análisis de agrupamientos, para esto se usan tres funciones de similitud y tres metodologías de agrupamiento implementados en el programa R (R Core Team, 2013). Por cada combinación de función de similitud con metodología de agrupamiento se obtiene un dendrograma (figura 5); es decir, en total se obtuvieron 9 dendrogramas.

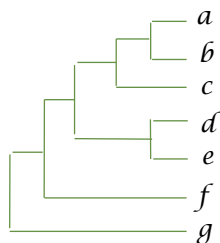


Figura 5. Dendrograma

Fuente: elaboración propia.

Extracción de los agrupamientos de los dendrogramas

Para extraer los agrupamientos de los dendrogramas, se seleccionó uno de los 9 dendrogramas obtenidos. El procedimiento de extracción de los agrupamientos se debe hacer con todos los dendrogramas, pero para ejemplificarlo se usó un solo dendrograma.

- a. Se seleccionó un número n que es un valor entre 1 y 7 que son todos los objetos de estudio de este ejemplo.

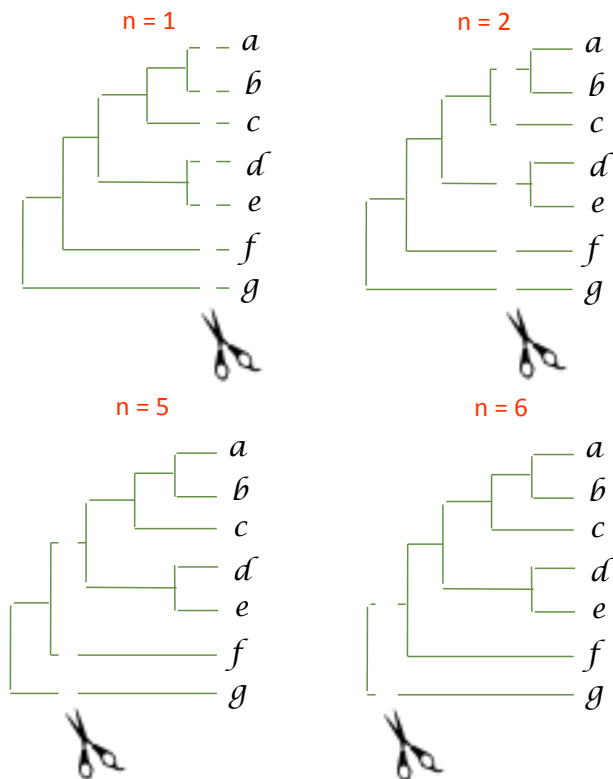
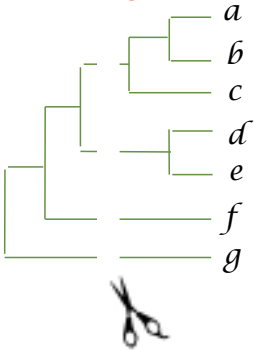


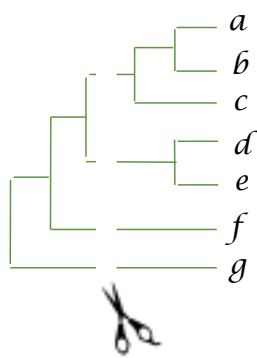
Figura 6. Cortes de las ramas de un dendrograma

Fuente: elaboración propia.

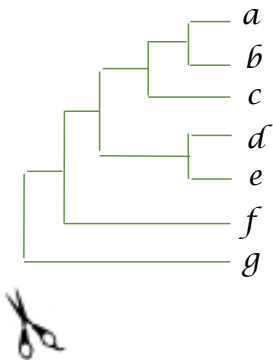
$n = 3$



$n = 4$



$n = 7$



- b. Para cada número n se calculó el número de agrupamientos y a este valor se le conoce como C (figura 6).
- Para $n=1$ se obtienen 7 ramas de máximo 1 elemento (figura 6).
 - Para el caso $n=2$ se obtienen 2 ramas de dos elementos que son el agrupamiento entre a y b , y el agrupamiento entre d y e ; y 3 ramas de un elemento.
 - Para $n=3$ y 4 se obtienen en total 4 agrupamientos que son $\{a, b, c\}$, $\{d, e\}$, $\{f\}$ y $\{g\}$.
 - En $n=5$ se obtienen tres agrupamientos.
 - Con $n=6$ se obtienen 2 y con $n=7$ se obtiene un solo agrupamiento que es el que concentra a todos los objetos que son las letras del abecedario.
- c. Para cada C se calculó la población $\prod_i |C_i|$ (figura 7).
- d. Con la multiplicación de C y $\prod_i |C_i|$ se obtuvo el número de selección S (figura 7).

n	C	$\prod_i C_i $	S
1	7	$1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 \times 1 = 1$	$1 \times 7 = 7$
2	5	$2 \times 1 \times 2 \times 1 \times 1 = 4$	$4 \times 5 = 20$
3=4	4	$3 \times 2 \times 1 \times 1 = 6$	$6 \times 4 = 24$
5	3	$5 \times 1 \times 1 = 5$	$5 \times 3 = 15$
6	2	$6 \times 1 = 6$	$6 \times 2 = 12$
7	1	7	$7 \times 1 = 7$

Figura 7. Número de agrupamientos con su población y cálculo del número de selección como resultado del corte de las ramas en un dendrograma

Fuente: elaboración propia

e. Con el valor de n para el cual S es el máximo, se construye la base topológica B_n .

Para $n=3$ y $n=4$, se obtiene el máximo valor de S que corresponde a 24. Para este caso particular, donde hay dos valores de n con el mismo número de S , se escoge el menor valor dado en el número de agrupamientos, ya que no va a cambiar si se escoge el valor de n de 3 o de 4. El número de agrupamientos en ambos casos es de 4.

La base topológica para este ejemplo es $B_3 = \{\{a,b,c\}, \{d,e\}, \{f\}, \{g\}\}$

Determinación del conjunto clausura, frontera e interior de un subconjunto del conjunto total de objetos

Finalmente, al conjunto constituido por los 7 objetos se le llamó W y al subconjunto de estudio se le llamó E (figura 8) y para este subconjunto se determinaron las propiedades clausura, frontera e interior.

- a) **Clausura de E :** en este conjunto se encuentran todos los objetos del subconjunto E y los vecinos de estos en su agrupamiento (figura 8), así $\bar{E} = \{a,b,c,d,e\}$
- b) **Frontera de E :** en la frontera de E ($b(E)$) se encuentran todos aquellos objetos de E cuyas vecindades tienen objetos tanto en E como del complemento de E , así: $b(E) = \{d,e\}$.
- c) **Interior de E :** este conjunto contiene todos los objetos de W cuyas vecindades contienen solo objetos de E , así $Int(E) = \{a,b,c\}$.

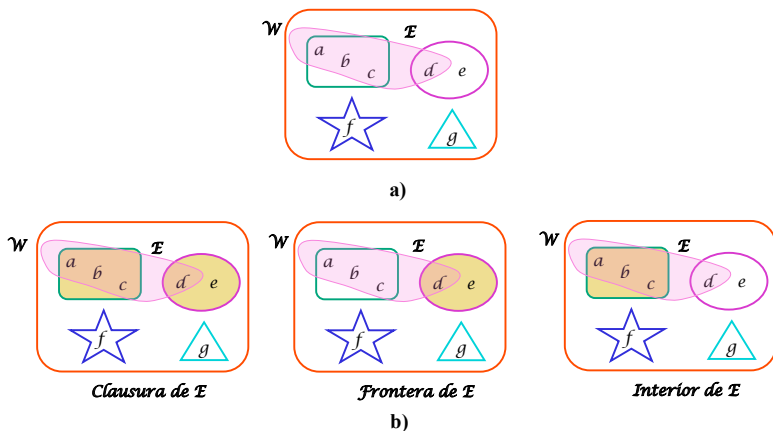


Figura 8. a) Diagrama de Venn del subconjunto E (sombreada en color rosado) y de b) su clausura, frontera e interior (sombreada en color amarillo)

Fuente: elaboración propia

En este trabajo se utilizó el mismo procedimiento del ejemplo, pero con una matriz de datos de 9×81 donde 9 son las propiedades determinadas para cada uno de los 81 TMO_n (anexo 1). Las propiedades empleadas para definir cada uno de los compuestos TMO_n son: multiplicidad del compuesto TMO_n en el estado fundamental, peso molecular, energía total, energía térmica, momento dipolar, momento cuadrupolar Q_{xx} , momento cuadrupolar Q_{yy} , momento cuadrupolar Q_{zz} y longitud de enlace.

En este trabajo también se usaron 3 funciones de similitud (*Euclidiana*, *Manhattan* y *Minkowski*) y 3 metodologías de agrupamiento (*Single*, *Complete* y *Average*) implementados en el programa R. Como resultado se obtuvieron 9 dendrogramas y para cada uno de ellos se extrajo su base topológica. Después, se seleccionaron 4 subconjuntos del conjunto total de compuestos TMO_n para estudiar propiedades topológicas como el conjunto frontera, interior y clausura, y conocer si las relaciones de vecindad que existen entre los elementos metálicos del cuarto periodo se transfieren a sus moléculas con hasta 4 oxígenos. Es importante mencionar que se usaron los datos de las 9 propiedades y los 40 TMO_n ($n=1$ y 2) del artículo publicado en 2016 (Trujillo-González *et al.*). Aquí, al igual que en ese artículo, los subconjuntos seleccionados fueron:

1. Metales de transición tempranos (ScO_n , TiO_n , VO_n , CrO_n),
2. Metales de transición tardíos (FeO_n , CoO_n , NiO_n , CuO_n),
3. Sustancias MnO_n y
- 4) sustancias ZnO_n con $n=1-4$.

Resultados

Conjunto de las sustancias químicas (sustancias químicas TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$)

Los resultados correspondientes a las sustancias químicas TMO_n con $n=1$ y 2 , están contenidos en el artículo titulado *A DFT-chemotopological study on the 3d transition metal oxides and dioxygen complexes* (Trujillo-González et al., 2016) y de forma resumida muestran que las relaciones de vecindad que existen entre los metales de transición del cuarto periodo se transfieren a sus compuestos TMO_n ($n=1$ y 2) y que las interacciones $\text{TM}-\text{O}$ son del tipo capa cerrada y las $\text{O}-\text{O}$ son clasificadas como interacciones de capa compartida. (Se sugiere leer el artículo para mayor detalle del trabajo realizado, Trujillo-González et al., 2016).

Sustancias químicas TMO_3 , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$

Se localizaron mínimos TMO_3 del tipo trióxido (TMO_3), oxoperóxidos ($\text{OTM}(\text{O}_2)$) y oxosuperóxidos (OTMOO),

con diferentes multiplicidades. Para el caso específico del Sc, se encontraron 4 moléculas: 2 con multiplicidad de 2 y otras 2 con multiplicidad de 4. La molécula ScO_3 de mínima energía tiene multiplicidad 2 y estado ^2A . La de estado $^2\text{B}_1$ es 59.7 kcal/mol menos estable, mientras que las de multiplicidad de 4 son 49,5 y 61.8 kcal/mol menos estables que la del estado ^2A (tabla 1). Para el Titanio se encontraron dos moléculas TiO_3 , una con multiplicidad 1 y otra de multiplicidad 5. La de multiplicidad 5 es menos estable a 90.4 kcal/mol. Para el Vanadio (V), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni) y Cobre (Cu), se localizaron dos sustancias químicas, y en todos los casos la molécula de mínima energía es aquella de menos multiplicidad, excepto para el Cu (Chertihin *et al.*, 1996; Cho *et al.*, 2013; Uzunova, 2011b).

Cuando TM es V la molécula de mínima energía es la de multiplicidad 2, para el Fe es la de multiplicidad 1, para el Co es la de multiplicidad 2, para el Ni es la multiplicidad 3 y para el Cu es de multiplicidad 4. Para los TMO_3 cuando TM es Cr y Mn, se localizaron 3 mínimos y para ambos casos la molécula más estable es la de menor multiplicidad; para el CrO_3 la multiplicidad es de 1 y para el MnO_3 es de 2 (tabla 1). Para el ZnO_3 solo fue posible encontrar un mínimo de multiplicidad 3. Es importante mencionar que para calcular las diferencias de energía entre los diferentes estados con diversas multiplicidades para cada sistema químico TMO_3 , se tuvo en cuenta la corrección ZPE (por sus siglas en inglés *Zero Point Energy*) de la energía.

Los parámetros geométricos de cada uno de TMO_n de mínima energía se muestran en la figura 9. Allí se evidencia que los TMO_3 donde TM es Sc, Ti, Ni, Cu y Zn, forman moléculas del tipo oxoperóxidos con longitudes de enlace O–O entre 1.3 Å y 1.5 Å. Cuando TM es V, Cr, Mn, Fe y Co, se forman trióxidos (figura 9) con longitudes de enlace $\text{Re}(\text{M–O})$ de aproximadamente 1.6 Å o 1.7 Å.

Los 5 oxoperóxidos encontrados son de 2 tipos; los de Sc y Ti, no son planos, mientras que los de Ni, Cu y Zn, si lo son. En el caso de los óxidos se encontró que los de V, Cr y Mn, no son planos, mientras que si lo son los de Fe y Co. En resumen, los TMO_3 de metales de transición tempranos (Sc, Ti, V y Cr) y el MnO_3 no son planos, a diferencia de los TMO_3 de TM tardíos (Fe, Co, Ni y Cu) y el ZnO_3 que si tienen geometrías planas. Los resultados muestran que ninguno de los TMO_3 de mínima energía son del tipo ozónido u oxosuperóxido como también lo reporta Uzunova (2011a), quien encontró que la forma geométrica ozónido ocurre en los TMO_3 cuando TM es Mn, Co y Cu.

Tabla 1. Valores y variaciones de energía entre diferentes TMO₃ de distintas multiplicidades calculadas con el nivel de teoría BPW91/6-311+G*

TMO ₃	ScO ₃		
Estado y M	2-B1	2-A	4-A1
Energía (Hartree)	-986,370173	-986,468273	-986,386344
ΔE	61,6	0,0	51,4
ZPE (Hartree)	0,004296	0,007309	0,004261
Energía total (Hartree)	-986,365877	-986,460964	-986,382083
ΔE ₀ (kcal/mol)	59,7	0,0	49,5
TMO ₃	CrO ₃		
Estado y M	1-A	5-A2	7-A"
Energía (Hartree)	-1270,334956	-1270,181566	-1270,129669
ΔE	0,0	96,3	128,8
ZPE (Hartree)	0,009115	0,012447	0,006476
Energía total (Hartree)	-1270,325841	-1270,169119	-1270,123193
ΔE ₀ (kcal/mol)	0,0	98,3	127,2
TMO ₃	CoO ₃		NiO ₃
Estado y M	2-A'	4-A"	3-A'
Energía (Hartree)	-1608,525611	-1608,515128	-1734,046063
ΔE	0,0	6,6	0,0
ZPE (Hartree)	0,008408	0,007738	0,007410
Energía total (Hartree)	-1608,517203	-1608,507390	-1734,038653
ΔE ₀ (kcal/mol)	0,0	6,2	0,0

Fuente: elaboración propia

	TiO₃		VO₃	
4-A''	1-A	5-A1	2-A	4-A'
-986,368660	-1075,267093	-1075,119655	-1169,851162	-1169,745533
62,5	0,0	92,5	0,0	66,3
0,006189	0,008063	0,004612	0,006700	0,007086
-986,362471	-1075,259030	-1075,115043	-1169,844462	-1169,738447
61,8	0,0	90,4	0,0	66,5
MnO₃			FeO₃	
2-A	4-A	6-A	1-A1'	3-A2
-1376,831387	-1376,776271	-1376,703614	-1489,515047	-1489,501214
0,0	34,6	80,2	0,0	8,7
0,008689	0,006737	0,006255	0,008573	0,007596
-1376,822698	-1376,769534	-1376,697359	-1489,506474	-1489,493618
0,0	33,4	78,7	0,0	8,1
	CuO₃		ZnO₃	
5-A'	4-A'	2-A'	3-A''	
-1734,033270	-1866,210861	-1866,196822	-2005,035237	
8,0	0,0	8,8	0,0	
0,006407	0,006153	0,006147	0,005750	
-1734,026863	-1866,204708	-1866,190675	-2005,029487	
7,4	0,0	8,8	0,0	

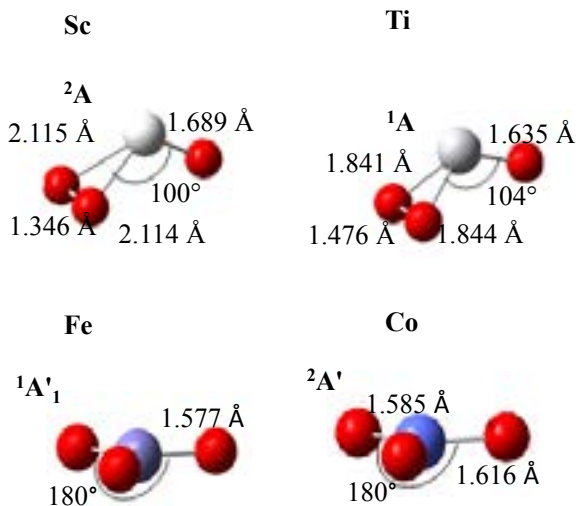
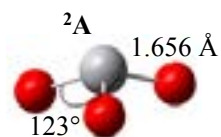


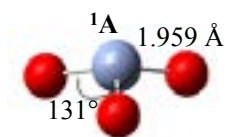
Figura 9. Geometría del estado base de las sustancias químicas TMO_3 calculada con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*

Fuente: elaboración propia

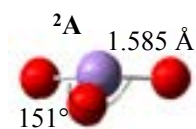
V



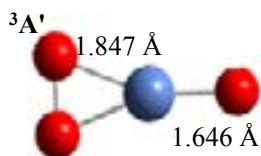
Cr



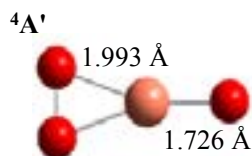
Mn



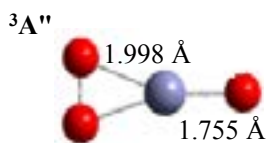
Ni



Cu



Zn



En la tabla 2 se presentan los valores para las propiedades de densidad electrónica ($\rho(\mathbf{r})$), laplaciano de la densidad electrónica ($\nabla^2\rho(\mathbf{r})$), densidad de energía cinética ($G(\mathbf{r})$), densidad de energía potencial ($V(\mathbf{r})$), densidad de energía total $H(\mathbf{r})$ ($H(\mathbf{r})=G(\mathbf{r})+V(\mathbf{r})$) y las relaciones $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ y $H(\mathbf{r})/\rho(\mathbf{r})$ en cada uno de los puntos críticos de enlace (3, -1) de las interacciones presentes en los TMO_3 de mínima energía de la figura 9.

Los valores de la $\rho(\mathbf{r})$ en los TMO_3 del tipo oxo tienen el mismo valor para las 3 interacciones $\text{TM}-\text{O}$ presentes, excepto en el caso del CoO_3 donde en dos interacciones el valor $\rho(\mathbf{r})$ es de 0.251 a.u. y el otro valor es de 0.230 a.u. Para el caso de los oxoperóxidos, la interacción $\text{TM}-\text{O}$ tiene un mayor valor de $\rho(\mathbf{r})$ comparado con el valor de las interacciones $\text{TM}\cdots(\text{O}-\text{O})$ que es del orden de los 0.1 a.u., debido a que las interacciones $\text{TM}-\text{O}$ tienen menor valor de R_e (tabla 2).

Los valores positivos del $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ indican que todas las interacciones $\text{TM}-\text{O}$ presentes en los TMO_3 y la interacción $\text{O}-\text{O}$ del $\text{OTi}(\text{O}-\text{O})$ son del tipo capa cerrada, mientras que las interacciones $\text{O}-\text{O}$ son del tipo capa compartida ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) < 0$) (tabla 2).

De acuerdo con los valores $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ entre 1 y 1.5, es posible clasificar todas las interacciones $\text{TM}-\text{O}$ como del tipo capa cerrada intermedia. Los valores $H(\mathbf{r}) < 0$ también confirman la naturaleza de estas interacciones como capa cerrada intermedia. Las interacciones $\text{O}-\text{O}$ son del tipo capa cerrada pura excepto la interacción $\text{O}-\text{O}$ presente en el $\text{OTi}(\text{O}-\text{O})$ que es del tipo capa cerrada intermedia con un valor de $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ de 1.7 (tabla 2).

Tabla 2. Parámetros topológicos de la densidad electrónica para cada una de las sustancias químicas TMO_3 : trióxido (TMO_3) y oxoperoxo ($\text{OTM}(\text{O}_2)$)

TMO_3	Interacción	$\rho(r)$ (a.u.)	$\nabla^2 \rho(r)$ (a.u.)	$\frac{1}{2}V(r)/G(r)$	$H(r)$ kcal/mol	$H(r) / \rho(r)$
OSc(O_2)	Sc-O ₁	0,224	0,184	1,406	-78,807	-351,266
	Sc-O ₂	0,069	0,080	1,040	-2,113	-30,477
	Sc-O ₃	0,069	0,079	1,041	-2,132	-30,768
	O ₂ -O ₃	0,364	-0,015	2,052	-195,344	-536,321
OTi(O_2)	Ti-O ₁	0,254	0,205	1,446	-103,423	-406,606
	Ti-O ₂	0,143	0,136	1,278	-32,796	-229,603
	Ti-O ₃	0,144	0,132	1,288	-33,601	-233,197
	O ₂ -O ₃	0,252	0,054	1,732	-93,556	-371,290
VO ₃	V-O ₁	0,234	0,198	1,426	-92,397	-394,424
	V-O ₂	0,234	0,198	1,426	-92,387	-394,442
	V-O ₃	0,234	0,198	1,426	-92,269	-394,211
CrO ₃	Cr-O ₁	0,270	0,222	1,470	-123,162	-456,189
	Cr-O ₂	0,270	0,219	1,472	-123,053	-455,990
	Cr-O ₃	0,270	0,223	1,468	-122,977	-455,660
MnO ₃	Mn-O ₁	0,269	0,240	1,448	-122,271	-454,514
	Mn-O ₂	0,269	0,240	1,447	-122,114	-454,239
	Mn-O ₃	0,269	0,242	1,446	-122,180	-454,348
FeO ₃	Fe-O ₁	0,266	0,266	1,412	-117,025	-440,598
	Fe-O ₂	0,266	0,266	1,412	-117,025	-440,598
	Fe-O ₃	0,266	0,266	1,412	-117,025	-440,598
CoO ₃	Co-O ₁	0,251	0,268	1,374	-100,628	-401,526
	Co-O ₂	0,251	0,268	1,374	-100,628	-401,526
	Co-O ₃	0,230	0,236	1,360	-83,396	-362,228
ONi(O_2)	Ni-O ₁	0,204	0,298	1,244	-60,229	-295,510
	Ni-O ₂	0,114	0,154	1,107	-11,580	-101,291
	Ni-O ₃	0,116	0,156	1,110	-12,015	-104,025
	O ₂ -O ₃	0,398	-0,036	2,109	-231,587	-582,487
OCu(O_2)	Cu-O ₁	0,158	0,233	1,160	-27,933	-176,751
	Cu-O ₂	0,076	0,099	1,056	-3,716	-49,106
	Cu-O ₃	0,075	0,098	1,056	-3,636	-48,564
	O ₂ -O ₃	0,398	-0,042	2,129	-231,135	-580,893
OZn(O_2)	Zn-O ₁	0,144	0,189	1,157	-22,068	-153,077
	Zn-O ₂	0,076	0,092	1,090	-5,715	-75,315
	Zn-O ₃	0,070	0,084	1,090	-5,201	-74,198
	O ₂ -O ₃	0,361	-0,017	2,057	-192,389	-532,414

Fuente: elaboración propia

Sustancias químicas TMO_4 , $\text{TM}=\text{Sc-Zn}$

Para el estudio de los TMO_4 se consideraron diversas posibilidades geométricas en las que los TM se pueden unir a 4 oxígenos como las tetróxido, dioxoperoxo, diperoxo, dioxosuperoxo, peroxosuperoxo. También se consideraron diversas multiplicidades para cada uno de los TMO_4 optimizados de mínima energía encontrando cuando TM es V, Mn, Fe y Co, que se pueden formar tetraóxidos todos con mínima multiplicidad, como se muestran en la figura 10.

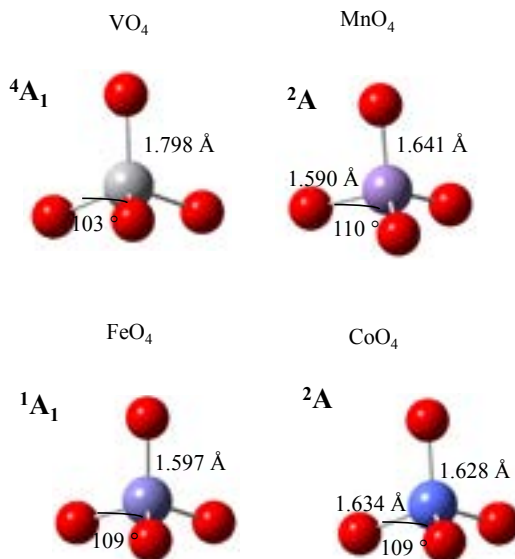


Figura 10. Parámetros geométricos de sustancias TMO_4 del tipo óxido calculados con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*

Fuente: elaboración propia

También, se encontraron TMO_4 del tipo dioxosuperóxido para todos los TM del cuarto periodo excepto para Zn, y diperoxido para todos los TM (figuras 11 y 12).

Dioxosuperoxo

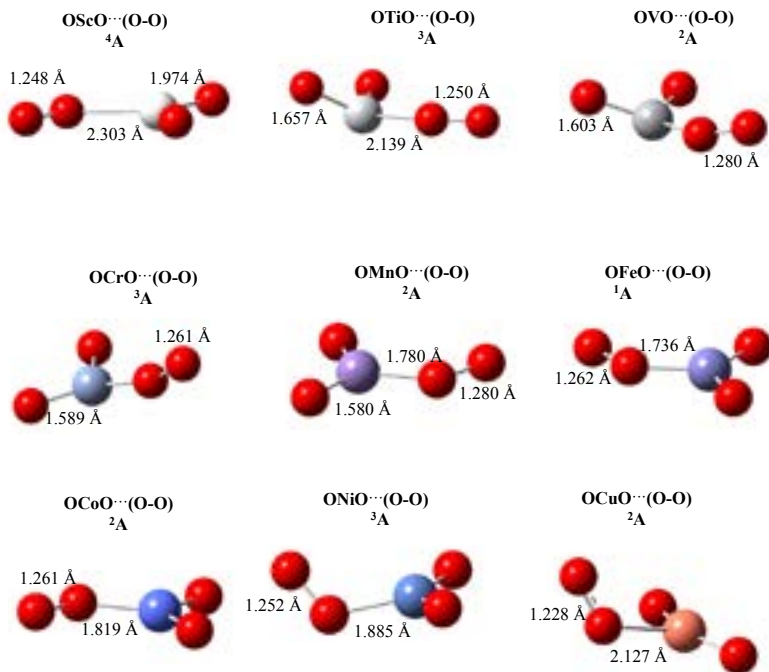


Figura 11. Parámetros geométricos de sustancias TMO₄ del tipo dioxosuperoxo calculados con el nivel de teoría BPW91/6-311+G*

Fuente: elaboración propia

Finalmente, se encontraron TMO_4 del tipo dioxoperoxo para todos los TM del cuarto periodo, excepto $\text{TM}=\text{Sc}$ y Zn (figura 13). Las multiplicidades de los TMO_4 optimizadas pueden variar dependiendo de las geometrías. El único caso en el que las 3 multiplicidades de los dioxosuperoxo, diperoxo y dioxoperoxo son diferentes es cuando $\text{TM}=\text{Fe}$ son de 3, 5 y 1, respectivamente; mientras que, cuando TM es V las formas dioxosuperoxo, diperoxo y dioxoperoxo, tienen la misma multiplicidad de 2 (figuras 10-13). Cuando TM es Ti, Mn, Co y Cu, las multiplicidades de los mínimos de geometría dioxosuperoxos son las mismas que los de geometría dioxoperoxo con valor de 2, excepto para los de Ti, donde la multiplicidad es de 3. Para $\text{TM}=\text{Cr}$ y Ni , las geometrías dioxosuperoxo y las diperoxo tienen multiplicidad de 3, mientras que las del dioxoperoxo son de 1. En resumen, independiente de la forma geométrica que puedan tener los mínimos optimizados, es posible observar que los TMO_4 con $\text{TM}=\text{V}$ tienen multiplicidad 2, los $\text{TM}=\text{Fe}$ tienen multiplicidades diferentes para cada geometría y para los $\text{TM}=\text{Ti}$, Cr , Mn , Co , Cu y Ni , por lo menos dos formas geométricas pueden ser dioxosuperoxo y dioxoperoxo, o dioxosuperoxo y diperoxo, teniendo la misma multiplicidad. En general, los TMO_4 tienen multiplicidades en el estado basal con valores desde 1 hasta 3, excepto el TMO_4 diperoxo de Fe que tiene multiplicidad de 5.

Diperoxo

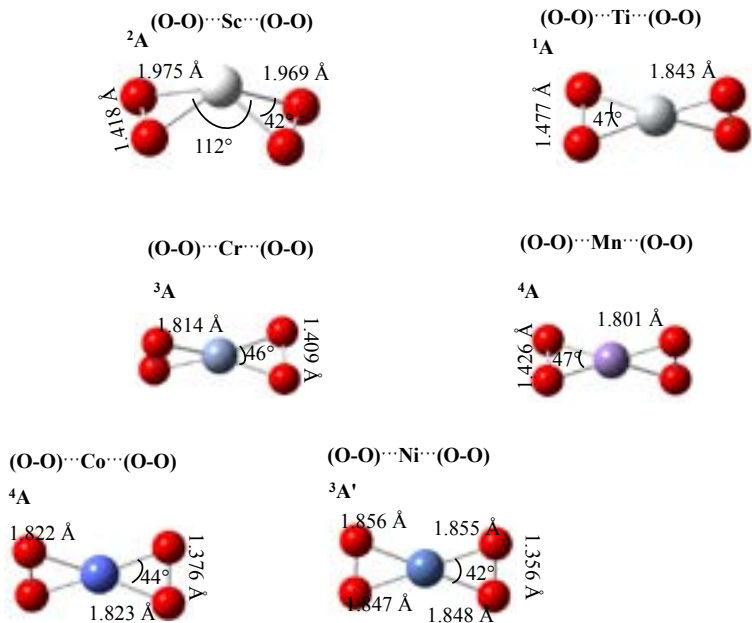
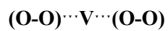
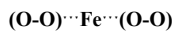
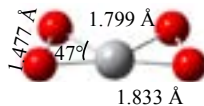


Figura 12. Parámetros geométricos de sustancias TMO₄ del tipo diperoxo calculados con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*

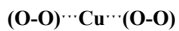
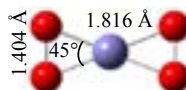
Fuente: elaboración propia



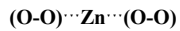
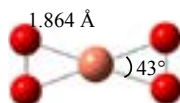
²A



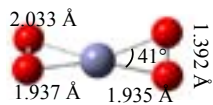
⁵A



⁴A'



³A



Dioxoperoxo

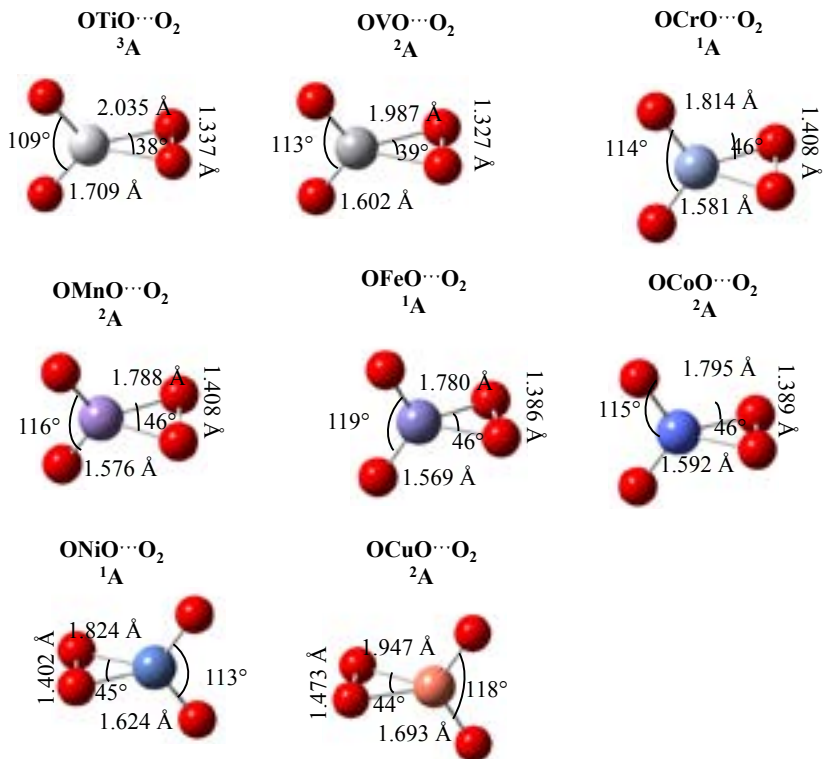


Figura 13. Parámetros geométricos de sustancias TMO₄ del tipo dioxoperoxo calculados con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*

Fuente: elaboración propia

En la figura 14 se muestran las formas geométricas de menor energía con sus respectivas multiplicidades de todos los mínimos optimizados que se muestran en las figuras 10 a la 13. En esta figura, es posible ver que solo existe un óxido TMO_4 de menor energía (FeO_4), que existen 5 TMO_4 del tipo diperoxo y 4 TMO_4 son del tipo dioxoperoxo. La forma geométrica más común en los TMO_4 tempranos (Sc-Cr) es la dioxoperoxo, mientras que en las TMO_4 tardíos (Fe-Cu) es la diperoxo. De manera general, las longitudes de enlace TM-O varían de 1.57 Å a 2.03 Å, y el máximo valor de multiplicidad que tienen los TMO_4 de menor energía es 4; estos resultados coinciden con los de Uzunova (2011b).

Gutsev y Jena (2001) encontraron que el sistema CrO_4 de menor energía es aquel del tipo dioxoperoxo con estado ^1A y que este es más estable por 0.33 eV que el tetraóxido de multiplicidad 3 y 0.80 eV que el tetraóxido de multiplicidad 1. También encontraron un dioxoperoxo de multiplicidad 3 que es 0.12 eV menos estable que el de multiplicidad 1. Los resultados coinciden con los aquí citados, dado que el sistema de menor energía tiene también multiplicidad 1 y parámetros geométricos de longitud de enlace Cr-O de 1.58 Å para enlaces tipo óxido y de 1.81 Å para el enlace $\text{Cr}\cdots\text{O-O}$, el ángulo de enlace también coincide con el aquí encontrado que es de 114° .

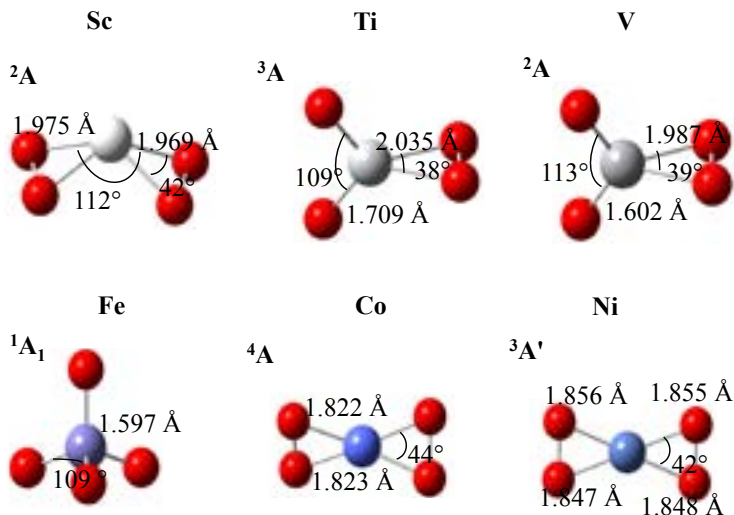
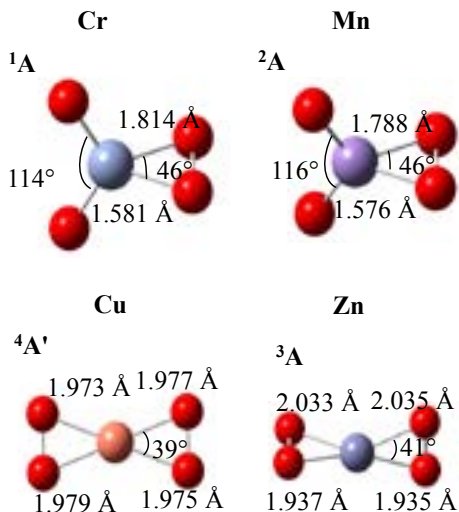


Figura 14. Geometría del estado base de las sustancias químicas TMO_4 calculada con un nivel de teoría BPW91/6-311+G*

Fuente: elaboración propia

De acuerdo con el signo del $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$ se clasificaron todas las interacciones presentes en los TMO_4 como interacciones de capa cerrada y las interacciones O–O como de capa compartida, excepto las interacciones O–O presentes en el $\text{O}_2\text{Cr}(\text{O}_2)$ que son del tipo capa cerrada.

Los valores $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ y de $H(\mathbf{r})$ permiten subdividir la clasificación de las interacciones de capa cerrada



en interacciones de capa cerrada pura o de capa cerrada intermedia. Todas las interacciones TM-O y la interacciones O-O del $\text{O}_2\text{Cr}(\text{O}_2)$ son del tipo capa cerrada intermedia con $1 < |V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r}) < 2$ y de $H(\mathbf{r}) < 0$, y las interacciones O-O son del tipo capa compartida pura con valores $|V(\mathbf{r})|/G(\mathbf{r})$ de aproximadamente 2 y de $H(\mathbf{r}) < 0$.

Tabla 3. Parámetros topológicos de la densidad electrónica para cada una de las sustancias químicas TMO_4 , tetróxido (TMO_4), diperoxo ($\text{TM}(\text{O}_2)_2$) y dioxoperoxo ($\text{O}_2\text{TM}(\text{O}_2)$).

TMO_4	Interacción	$\rho(r)$ (a.u.)	$\nabla^2 \rho(r)$ (a.u)
$\text{Sc}(\text{O}_2)_2$	Sc-O ₁	0.104	0.110
	Sc-O ₂	0.103	0.110
	Sc-O ₃	0.102	0.106
	Sc-O ₄	0.103	0.106
	O ₁ -O ₄	0.298	0.028
	O ₂ -O ₃	0.300	0.027
$\text{O}_2\text{Ti}(\text{O}_2)$	Ti-O ₁	0.207	0.179
	Ti-O ₂	0.207	0.179
	Ti-O ₃	0.083	0.093
	Ti-O ₄	0.083	0.093
	O ₃ -O ₄	0.374	-0.020
$\text{O}_2\text{V}(\text{O}_2)$	V-O ₁	0.272	0.212
	V-O ₂	0.272	0.212
	V-O ₃	0.092	0.102
	V-O ₄	0.092	0.102
	O ₃ -O ₄	0.385	-0.028
$\text{O}_2\text{Cr}(\text{O}_2)$	Cr-O ₁	0.281	0.222
	Cr-O ₂	0.281	0.222
	Cr-O ₃	0.146	0.142
	Cr-O ₄	0.146	0.142
	O ₃ -O ₄	0.307	0.028
$\text{O}_2\text{Mn}(\text{O}_2)$	Mn-O ₁	0.276	0.230
	Mn-O ₂	0.276	0.230
	Mn-O ₃	0.152	0.150
	Mn-O ₄	0.152	0.150
	O ₃ -O ₄	0.309	0.025

$ V(r) /G(r)$	$H(r)$ kcal/mol	$H(r) / \rho(r)$
1.161	-55.8	-535.9
1.158	-53.9	-523.7
1.160	-52.7	-517.7
1.162	-54.1	-526.7
1.884	-554.7	-1859.6
1.889	-562.1	-1872.1
1.386	-294.4	-1419.6
1.385	-293.7	-1418.1
1.095	-25.7	-308.6
1.094	-25.5	-306.9
2.065	-861.0	-2303.6
1.480	-512.4	-1880.7
1.480	-512.3	-1880.6
1.118	-35.8	-390.0
1.118	-35.7	-388.9
2.086	-913.9	-2371.3
1.488	-554.2	-1974.3
1.488	-554.3	-1974.5
1.278	-143.6	-982.5
1.278	-143.6	-982.0
1.891	-592.5	-1929.1
1.471	-537.3	-1947.6
1.471	-537.3	-1947.6
1.277	-151.2	-993.7
1.277	-151.2	-993.7
1.900	-598.4	-1937.6

(continúa)

ESTUDIO TEÓRICO Y QUIMIOTOPOLÓGICO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS TMO_n

TMO_4	Interacción	$\rho(r)$ (a.u.)	$\nabla^2 \rho(r)$ (a.u)
FeO_4	Fe-O_1	0.252	0.22
	Fe-O_2	0.252	0.22
	Fe-O_3	0.252	0.22
	Fe-O_4	0.252	0.22
$\text{Co(O}_2)_2$	Co-O_1	0.129	0.165
	Co-O_2	0.129	0.165
	Co-O_3	0.129	0.164
	Co-O_4	0.129	0.164
	$\text{O}_1\text{-O}_2$	0.353	-0.006
	$\text{O}_3\text{-O}_4$	0.353	-0.006
$\text{Ni(O}_2)_2$	Ni-O_1	0.114	0.159
	Ni-O_2	0.112	0.156
	Ni-O_3	0.114	0.159
	Ni-O_4	0.111	0.156
	$\text{O}_1\text{-O}_2$	0.389	-0.032
	$\text{O}_3\text{-O}_4$	0.389	-0.032
$\text{Cu(O}_2)_2$	Cu-O_1	0.080	0.107
	Cu-O_2	0.080	0.107
	Cu-O_3	0.081	0.108
	Cu-O_4	0.079	0.106
	$\text{O}_1\text{-O}_2$	0.380	-0.029
	$\text{O}_3\text{-O}_4$	0.380	-0.030
$\text{Zn(O}_2)_2$	Zn-O_1	0.090	0.117
	Zn-O_2	0.071	0.087
	Zn-O_3	0.070	0.086
	Zn-O_4	0.090	0.116
	O1-O_2	0.323	0.007
	$\text{O}_3\text{-O}_4$	0.323	0.007

Fuente: elaboración propia

$ V(r) /G(r)$	$H(r)$ kcal/mol	$H(r) / p(r)$
1.400	-441.9	-1752.7
1.400	-441.8	-1752.6
1.400	-441.8	-1752.6
1.400	-441.9	-1752.7
1.159	-81.9	-635.3
1.158	-81.3	-631.8
1.159	-81.5	-633.2
1.160	-82.1	-636.3
2.019	-772.9	-2189.2
2.019	-772.9	-2189.2
1.105	-48.7	-428.3
1.100	-45.6	-408.4
1.106	-49.4	-433.1
1.099	-45.0	-404.2
2.099	-929.2	-2387.6
2.098	-928.1	-2386.2
1.063	-18.7	-235.2
1.063	-18.9	-236.4
1.063	-19.2	-237.8
1.062	-18.5	-233.5
2.095	-885.6	-2330.8
2.096	-887.0	-2332.5
1.094	-31.8	-352.5
1.091	-22.8	-323.5
1.092	-22.8	-323.9
1.095	-32.1	-355.0
1.971	-646.8	-2003.6
1.971	-647.2	-2004.2

Análisis quimiopológico de las sustancias químicas TMO_n , $\text{TM}=\text{Sc}-\text{Zn}$ y $n=1-4$

El conjunto de los TMO_n con $n=1-4$ está conformado por 81 sustancias químicas que corresponden a los mínimos localizados sobre las PES de los TMO_n (10 TMO , 30 TMO_2 , 10 TMO_3 , y 31 TMO_4). Cada una de estas sustancias está definida por nueve propiedades fisicoquímicas (multiplicidad del compuesto TMO_n en el estado fundamental, peso molecular, energía total, energía térmica, momento dipolar, momento cuadrupolar Q_{xx} , momento cuadrupolar Q_{yy} , momento cuadrupolar Q_{zz} y longitud de enlace), calculadas con el nivel de teoría BPW91/6-311G*. Para buscar las semejanzas entre los TMO_n se hicieron 9 análisis de agrupamientos utilizando 3 funciones de similitud y 3 metodologías de agrupamiento; como resultado se obtuvieron 9 dendrogramas. Para cada uno de estos dendrogramas se consiguió la base topológica de acuerdo con lo descrito en la metodología (anexos 3 hasta el 11).

La base topológica para el dendrograma obtenido con la función de similitud distancia euclidiana y metodología de agrupamiento completa (figura 15) es:

$$B_4 = \left\{ \begin{array}{l} (\text{MnO}_2, \text{FeO}_2, \text{CoO}_2), (\text{ZnO}_2, \text{NiO}_2, \text{CuO}_2), (\text{Cu}(\text{O}_2), \text{Zn}(\text{O}_2)), \\ (\text{ZnO}_2, \text{CuO}_2, \text{CoO}_2, \text{NiO}_2), (\text{CuO}_2, \text{ZnO}_2), (\text{CoO}_2, \text{NiO}_2, \text{Cu}(\text{O}_2), \text{Ni}(\text{O}_2)), \\ (\text{VO}, \text{CrO}, \text{MnO}, \text{FeO}), (\text{Mn}(\text{O}_2), \text{Cr}(\text{O}_2), \text{Fe}(\text{O}_2)), (\text{CrO}_2, \text{MnO}_2, \text{FeO}_2), \\ (\text{VO}_2, \text{CrO}_2, \text{ScO}_2, \text{TiO}_2), (\text{ScO}, \text{TiO}), (\text{Sc}(\text{O}_2), \text{ScO}_2), (\text{VOO}, \text{TiO}_2, \text{Ti}(\text{O}_2), \text{V}(\text{O}_2)), \\ (\text{O}_2\text{ScO}_2, \text{O}_2\text{TiO}_2), (\text{VO}_2, \text{OTi}(\text{O}_2), \text{CrO}_2), (\text{OSc}(\text{O}_2), \text{Sc}(\text{O}_2)_2), (\text{Ti}(\text{O}_2)_2), \\ (\text{O}_2\text{Ti}(\text{O}_2), \text{V}(\text{O}_2)_2), \text{O}_2\text{V}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{VOO}), (\text{CoO}_2, \text{MnO}_2, \text{FeO}_2), \\ (\text{O}_2\text{Ni}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{Cu}(\text{O}_2)), (\text{FeO}_2, \text{CoO}_2), (\text{O}_2\text{Mn}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{MnO}_2), \\ (\text{O}_2\text{Cr}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{Fe}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{FeO}_2), (\text{MnO}_2, \text{O}_2\text{Co}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{CoO}_2), \\ (\text{Mn}(\text{O}_2)_2, \text{Co}(\text{O}_2)_2, \text{Cr}(\text{O}_2)_2, \text{O}_2\text{CrO}_2), (\text{VO}_2, \text{Fe}(\text{O}_2)_2), \\ (\text{ONi}(\text{O}_2), \text{OCu}(\text{O}_2), \text{OZn}(\text{O}_2)), (\text{O}_2\text{CuO}_2), (\text{Zn}(\text{O}_2)_2, \text{Cu}(\text{O}_2)_2, \text{Ni}(\text{O}_2)_2, \text{O}_2\text{NiO}_2) \end{array} \right\}$$

Esta base está constituida por agrupamientos de máximo 4 sustancias químicas. Aquí, se observan agrupamientos entre TMO_n donde TM es un metal de transición temprano (Sc, Ti, V y Cr) y agrupamientos entre metales de transición tardíos (Fe, Co, Ni y Cu). Los agrupamientos de los MnO_n ocurren entre TMO_n de sus vecinos más próximos de la izquierda (V y Cr) y de la derecha (Fe y Co). Los ZnO_n se agrupan entre ellos o con sus vecinos próximos de la izquierda (Co, Ni y Cu).

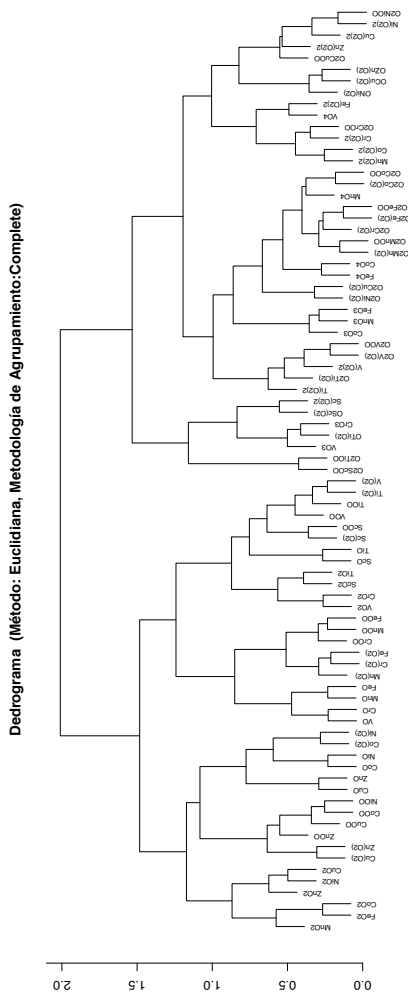


Figura 15. Dendrograma obtenido con la función de similitud distancia euclidiana y metodología de agrupamiento completa para 81 TMO_n donde TM es un metal de transición entre Sc y Zn, y n varía entre 1 y 4

Fuente: elaboración propia

Con la información obtenida y representada en la base topológica B_4 , se estudiaron las propiedades topológicas clausura, frontera e interior de 4 subconjuntos, así:

a. Propiedades topológicas del subconjunto de los TMO_n $n=1-4$ donde TM es un metal de transición temprano (Sc, Ti, V y Cr)

El conjunto clausura está conformado por sustancias químicas TMO_n de metales de transición tempranos y por algunas sustancias donde TM es Mn, Fe y Co, que son sus elementos de transición de los vecinos cercanos del lado derecho de los metales de transición tempranos (Sc, Ti, V y Cr). Los elementos del conjunto frontera muestran que algunos TMO_n donde TM es Sc, Ti, V y Cr, están relacionados con otros TMO_n donde TM es Mn, Fe y Co, pero no presentan vínculo con aquellos que tengan $TM=Ni, Cu$ y Zn .

Finalmente, el hecho de que el conjunto interior no sea vacío indica que existen sustancias químicas TMO_n de TM de metales tempranos que según sus propiedades solamente se parecen entre ellos (figura 16).

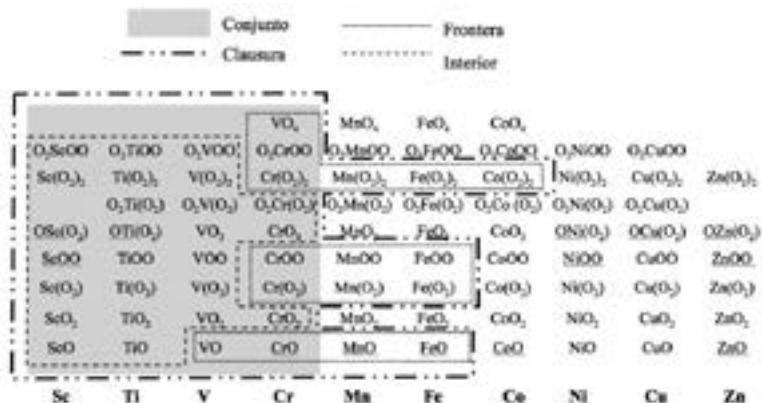


Figura 16. Propiedades topológicas conjunto frontera, interior y clausura, del subconjunto de los TMO_n donde TM es un metal de transición temprano (Sc, Ti, V y Cr)

Fuente: elaboración propia

La clausura de los MnO_n está conformada por algunas sustancias químicas TMO_n donde TM es V, Cr, Fe y Co, pero no con aquellos donde TM es Sc, Ti, Ni, Cu y Zn. Lo que significa que los MnO_n comparten propiedades con algunos TMO_n de metales TM vecinos de su izquierda (V y Cr) y de su derecha (Fe y Co), y no existen relaciones de vecindad entre los TMO_n donde TM es Sc, Ti, Ni, Cu y Zn, con los MnO_n (figura 17).

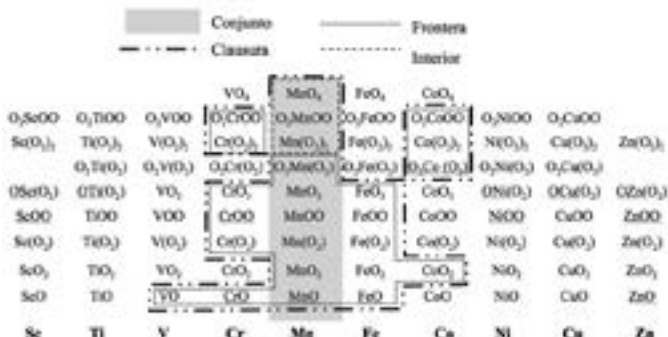


Figura 17. Propiedades topológicas conjunto frontera, interior y clausura, del subconjunto de los MnO_n

Fuente: elaboración propia

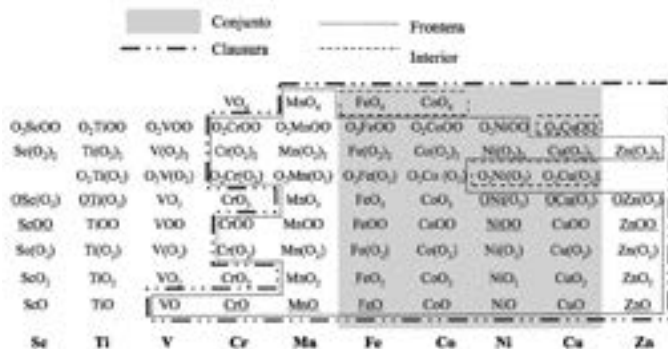


Figura 18. Propiedades topológicas conjunto frontera, interior y clausura, del subconjunto de los TMO_n donde TM es un metal de transición tardío (Fe, Co, Ni y Cu)

Fuente: elaboración propia

El interior de los TMO_n tardíos no contiene a todos los elementos del subconjunto TMO_n tardíos, lo que indica que solo 5 sustancias químicas (FeO₄, CoO₄, O₂CuOO, O₂Ni(O₂) y O₂Cu(O₂) y según sus propiedades químicas, se parecen únicamente a las sustancias de este conjunto. Por otra parte, la clausura y la frontera del subconjunto de los TMO_n tardíos, muestra que algunas sustancias vo_n, CrO_n y MnO_n, y todos los ZnO_n, tienen propiedades semejantes a las sustancias TMO_n donde TM es Fe, Co, Ni y Cu.

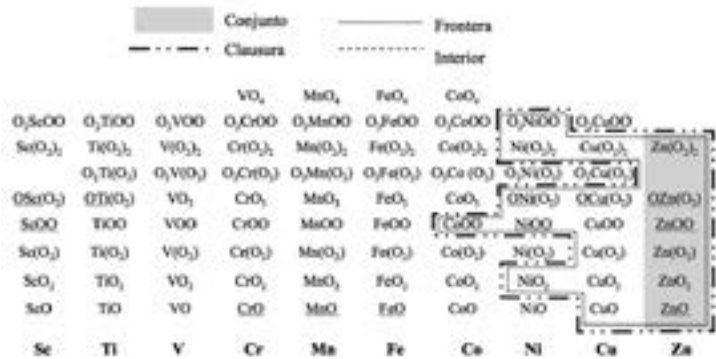


Figura 19. Propiedades topológicas conjunto frontera, interior y clausura, del subconjunto de los ZnO_n

Fuente: elaboración propia

El interior del subconjunto de sustancias químicas ZnO_n es vacío y los resultados del conjunto clausura y frontera indican que algunos CoO_n , NiO_n y CuO_n tienen propiedades semejantes a los ZnO_n . A pesar de que muchos de los ZnO_n aquí estudiados no han sido sintetizados, se podría predecir que estas sustancias tienen propiedades o características químicas similares a las de las sustancias CoO_n , NiO_n y CuO_n , que hacen parte de los conjuntos clausura y frontera. Es importante mencionar que los ZnO_n no comparten propiedades con ninguno de los TMO_n donde TM es un metal de transición temprano ni con los MnO_n .

Analizando de forma conjunta los 9 dendrogramas es posible encontrar 18 agrupamientos que se encuentran en todos estos y son: 1. $\text{ONi}(\text{O}_2)$, $\text{OCu}(\text{O}_2)$ y $\text{OZn}(\text{O}_2)$; 2. CoO_3 , MnO_3 y FeO_3 ; 3. $\text{O}_2\text{V}(\text{O}_2)$ y O_2Voo ; 4. $\text{Mn}(\text{O}_2)_2$ y $\text{Co}(\text{O}_2)_2$; 5. $\text{Ni}(\text{O}_2)_2$ y $\text{Co}(\text{O}_2)_2$; 6. $\text{O}_2\text{Fe}(\text{O}_2)$ y O_2Feoo ; 7. $\text{O}_2\text{Mn}(\text{O}_2)$ y O_2Mnoo ; 8. $\text{O}_2\text{Co}(\text{O}_2)$ y O_2Cooo ; 9. $\text{oTi}(\text{O}_2)$ y CrO_3 ; 10. vo y CrO ; 11. CoO y NiO ; 12. MnO y FeO ; 13. FeO_2 y CoO_2 ; 14. Cooo y Nioo ; 15. $\text{Ti}(\text{O}_2)$ y $\text{V}(\text{O}_2)$; 16. $\text{Cr}(\text{O}_2)$ y $\text{Fe}(\text{O}_2)$; 17. Mnoo y Feoo ; y 18. vo_2 y CrO_2 .

Estos agrupamientos comunes confirman que existen asociaciones en el 100 % de los análisis de agrupamientos realizados entre sustancias químicas TMO_n con el mismo TM o con los TM vecinos en la tabla periódica, y no existe una combinación entre los TMO_n de TM tempranos con TM tardíos. Teniendo en cuenta que muchos de los sistemas moleculares aquí estudiados no han sido sistematizados, quedaría por comprobarse experimentalmente si estos agrupamientos

son reproducibles y también se podría analizar cómo es la reactividad de los sistemas moleculares que los conforman. Uno de los aportes fundamentales de este trabajo es que esta es la base o el insumo principal para nuevos estudios experimentales y de relación entre TMO_n .

Conclusiones

El estudio teórico de las sustancias TMO_n muestra que estas moléculas pueden tener o adquirir diferentes geometrías como los óxidos, peroxos y las superoxos. Los mínimos localizados sobre las superficies de energía potencial pueden tener diferentes multiplicidades y geometrías con pequeñas diferencias de energía entre mínimos locales y globales, por lo que se sugiere ser cuidadosos con el nivel de teoría utilizado para estudiar los TMO_n , teniendo en cuenta los estudios teóricos y experimentales previos. En este análisis particular, se utilizó el funcional y la base utilizados por Gutsev *et al.* (2000), quienes comparan sus resultados teóricos con los experimentales para las sustancias CrO_n .

Dependiendo del TM , los mínimos globales pueden tener bajas o altas multiplicidades, siendo la más alta encontrada para los TMO_n aquí estudiados aquella que tiene un valor de 4. Los TMO_3 de mínima energía son del tipo oxoperóxido y óxido. Los oxoperóxidos de Sc

y Ti, tienen geometrías no planas, mientras que los de Ni, Cu y Zn, si son planos; y para el caso de los óxidos donde el TM es V, Cr y Mn, se logró establecer que estos no son planos pero los de Fe y Co, si lo son.

Los TMO_4 (TM= Sc, V, Mn) prefieren multiplicidad 2 en su estado de mínima energía, mientras que las sustancias donde TM es Cu tienen una multiplicidad de 4. Las formas geométricas que pueden tener estas sustancias químicas en sus estados de mínima energía son del tipo oxido, diperoxo y dioxoperoxo. Las longitudes de enlace TM-O varían entre 1.5 Å a 2.0 Å, aproximadamente.

Respecto a la caracterización de las interacciones metal de transición-oxígeno presentes en las sustancias químicas TMO_n se encontró que las interacciones TM-O y $\text{TM}\cdots\text{O}-\text{O}$, son del tipo capa cerrada con valores de $\nabla^2\rho(r)>0$, y las interacciones O-O son de capa compartida con valores de $\nabla^2\rho(r)<0$; y cuando se consideran los valores de las relaciones $H(r)/\rho(r)$ y $|V(r)|/G(r)$, las interacciones de capa cerrada TM-O se puede establecer que son de tipo capa cerrada intermedia y que las interacciones O-O son de tipo capa compartida pura.

El análisis quimiopológico de las sustancias químicas TMO_n muestra que las relaciones de vecindad entre los metales de transición del cuarto período son transferibles a sus sustancias químicas TMO_n , $n=1-4$. Estas relaciones de vecindad no presentan grandes variaciones a medida que se aumenta el valor de n en los TMO_n . Cuando se hizo el análisis topológico para los TMO_n donde n varía entre 1 y 2, no se encontraron

relaciones de vecindad entre los MnO_n , los de VO_n y CoO_n , mientras que haciendo el análisis con TMO_n con n entre 1 y 4, sí se detectaron estas relaciones.

Con esta investigación se corroboran los resultados publicados en el 2016 como:

- a. No existen relaciones de similitud entre TMO_n tempranos y aquellos donde TM es Ni, Cu y Zn.
- b. No existen relaciones de similitud entre TMO_n tardíos y aquellos donde TM es Sc y Ti.
- c. Los MnO_n no se relacionan con los ScO_n , TiO_n , NiO_n , CuO_n y ZnO_n .
- d. Los ZnO_n no presentan relaciones de semejanza con los TMO_n donde TM es un metal entre Sc y Fe.

Anexos

Anexo 1. Matriz de datos 81x9

	TMO_n	P_1	P_2	P_3	P_4
1	ScO	2	60,95	-835,9993636	2,896
2	TiO	3	63,86	-924,7504187	2,954
3	VO	4	66,95	-1019,299502	2,955
4	CrO	5	67,99	-1119,763664	2,816
5	MnO	6	70,93	-1226,306007	2,797
6	FeO	5	71,84	-1339,015353	2,812
7	CoO	4	74,92	-1458,063725	2,74
8	NiO	3	74,68	-1583,622881	2,702
9	CuO	2	79,54	-1715,802658	2,503
10	ZnO	1	81,37	-1854,62905	2,605
11	ScO ₂	2	76,94	-911,2405265	4,408
12	TiO ₂	1	79,85	-1000,06963	5,315
13	VO ₂	2	82,94	-1094,599083	5,361
14	CrO ₂	3	83,98	-1195,057964	5,304
15	MnO ₂	4	86,92	-1301,568146	5,263
16	FeO ₂	3	87,83	-1414,265937	5,226
17	CoO ₂	2	90,91	-1533,305091	5,214
18	NiO ₂	1	90,67	-1658,829188	5,408
19	CuO ₂	2	95,53	-1790,978874	4,769
20	ZnO ₂	3	97,36	-1929,832342	4,828
21	Sc(O ₂)	2	76,94	-911,1813238	4,998
22	Ti(O ₂)	3	79,85	-999,9121027	5,001

P5	P6	P7	P8	P9
3,5799	-22,5506	-22,5506	-28,8142	1,666
3,3688	-22,3333	-22,3333	-25,4235	1,618
3,3496	-21,8406	-21,8406	-22,6916	1,587
3,6409	-20,174	-22,0469	-22,5605	1,611
4,3687	-20,3247	-20,3247	-22,5776	1,629
4,3727	-19,7534	-19,7534	-20,9325	1,608
4,0641	-19,9429	-19,9429	-19,9742	1,636
4,0642	-19,1316	-19,1316	-18,8813	1,639
4,3771	-17,7485	-19,3351	-19,8223	1,734
5,4584	-19,2838	-19,2838	-21,1421	1,714
5,2682	-22,8873	-40,3658	-22,0123	1,774
6,6158	-22,0969	-35,8177	-22,9545	1,651
5,3978	-24,9369	-32,5512	-22,6383	1,613
4,4073	-24,5512	-32,7655	-22,5948	1,602
2,4028	-31,7571	-25,0583	-23,7688	1,597
2,0177	-23,8448	-30,8049	-24,0284	1,587
1,1079	-23,4336	-30,2276	-23,3512	1,578
0	-23,2598	-23,2598	-30,1274	1,608
0,0036	-23,3791	-31,615	-22,4214	1,67
0	-22,8978	-22,8978	-34,5335	1,749
4,1875	-29,3582	-27,5209	-30,9602	1,858
4,5854	-27,6328	-28,9729	-26,5428	1,829

(continúa)

ESTUDIO TEÓRICO Y QUIMIOTOPOLÓGICO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS TMO_n

	TMO _n	P1	P2	P3	P4
23	V(O ₂)	4	82,94	-1094,4582	4,888
24	Cr(O ₂)	5	83,98	-1194,938652	4,914
25	Mn(O ₂)	6	86,92	-1301,457403	5,555
26	Fe(O ₂)	5	87,83	-1414,173271	4,514
27	Co(O ₂)	4	90,91	-1533,233039	4,493
28	Ni(O ₂)	3	90,67	-1658,805272	4,666
29	Cu(O ₂)	2	95,53	-1790,976886	4,505
30	Zn(O ₂)	1	97,36	-1929,774669	4,504
31	ScOO	2	76,94	-911,1164065	5,42
32	TiOO	3	79,85	-999,8672176	4,868
33	VOO	4	82,94	-1094,423272	5,463
34	CrOO	5	83,98	-1194,924317	4,813
35	MnOO	6	86,92	-1301,461991	4,653
36	FeOO	5	87,83	-1414,157593	4,891
37	CoOO	2	90,91	-1533,222214	4,872
38	NiOO	1	90,67	-1658,777482	5,153
39	CuOO	2	95,53	-1791,006208	4,92
40	ZnOO	1	97,36	-1929,814725	4,868
41	OSc(O ₂)	2	92,93	-986,4609638	7,553
42	OTi(O ₂)	1	95,84	-1075,25903	7,768
43	VO ₃	2	98,93	-1169,844462	7,115
44	CrO ₃	1	99,97	-1270,325841	8,303
45	MnO ₃	2	102,91	-1376,822698	8,169

P5	P6	P7	P8	P9
4,4027	-27,5409	-26,9999	-25,5551	1,83
5,9228	-26,242	-26,0325	-23,7675	1,824
6,1753	-24,4946	-27,2251	-24,3425	1,828
5,3385	-25,9031	-25,631	-23,2964	1,828
5,2079	-23,7187	-25,3818	-23,7894	1,842
4,1577	-24,0608	-24,5704	-22,6812	1,864
5,847	-24,6975	-22,6419	-23,716	1,907
6,6814	-24,0544	-26,4604	-24,0295	1,849
6,1331	-27,6293	-27,6293	-34,7462	1,761
3,3168	-24,0611	-28,6665	-25,0935	1,721
5,7714	-26,8532	-26,8532	-26,3008	1,702
3,2667	-26,9919	-29,1342	-25,7193	1,813
4,452	-26,553	-27,5748	-25,0604	1,777
4,0998	-25,514	-28,6192	-24,633	1,769
3,4151	-24,7942	-25,4966	-25,1174	1,785
3,2313	-25,3874	-24,2576	-23,5947	1,728
3,1176	-24,1697	-25,6513	-23,4237	1,899
3,3168	-24,0611	-28,6665	-25,0935	2,057
6,3007	-43,1552	-27,5512	-29,198	2,114
3,6217	-44,2675	-29,975	-27,749	1,844
3,8877	-35,8515	-35,8477	-26,8774	1,656
3,2422	-35,3149	-35,3115	-26,2707	1,959
1,1767	-34,1121	-34,1092	-27,8434	1,585

(continúa)

ESTUDIO TEÓRICO Y QUIMIOTOPOLÓGICO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS TMO_n

	TMO _n	P1	P2	P3	P4
46	FeO ₃	1	103,82	-1489,506474	8,117
47	CoO ₃	2	106,9	-1608,517203	7,957
48	ONi(O ₂)	3	106,66	-1734,038653	7,596
49	OCu(O ₂)	4	111,52	-1866,204708	7,108
50	OZn(O ₂)	3	113,35	-2005,029487	6,963
51	VO ₄	4	114,92	-1245,003146	8,696
52	MnO ₄	2	118,9	-1451,929956	10,094
53	FeO ₄	1	119,81	-1564,697642	11,02
54	CoO ₄	2	122,89	-1683,661838	9,786
55	O ₂ Ti(O ₂)	3	111,83	-1150,464866	9,605
56	O ₂ V(O ₂)	2	114,92	-1245,0595	10,697
57	O ₂ Cr(O ₂)	1	115,96	-1345,507964	10,715
58	O ₂ Mn(O ₂)	2	118,9	-1452,006601	10,719
59	O ₂₂ e(O ₂)	1	119,81	-1564,690969	10,76
60	O ₂ Co(O ₂)	2	122,89	-1683,690843	10,195
61	O ₂ Ni(O ₂)	1	122,65	-1809,149821	9,126
62	O ₂ Cu(O ₂)	2	127,51	-1941,222871	9,216
63	Sc(O ₂) ₂	2	108,92	-1061,650217	9,609
64	Ti(O ₂) ₂	1	111,83	-1150,441461	10,13
65	V(O ₂) ₂	2	114,92	-1244,953336	10,233
66	Cr(O ₂) ₂	3	115,96	-1345,423357	10,258
67	Mn(O ₂) ₂	4	118,9	-1451,929956	9,983
68	Fe(O ₂) ₂	5	119,81	-1564,643631	10,039
69	Co(O ₂) ₂	4	122,89	-1683,698532	10,033

P5	P6	P7	P8	P9
0	-32,7272	-32,7272	-28,4729	1,577
0,3343	-28,2861	-32,1648	-32,6638	1,585
1,7953	-29,0997	-36,763	-28,3463	1,847
1,2285	-29,1989	-37,3699	-27,2776	1,993
1,5875	-28,7426	-40,8695	-28,2881	1,998
0	-41,4402	-41,4402	-41,4402	1,798
1,7061	-42,1176	-36,2584	-32,9782	1,641
0	-35,9221	-35,9221	-35,9221	1,597
0	-35,8987	-35,3772	-35,8987	1,634
1,5957	-43,3691	-42,171	-34,0067	2,03456
2,2557	-43,4124	-42,3268	-33,5825	1,987
0,7315	-42,2445	-40,6158	-34,3684	1,814
0,1521	-39,1698	-38,7406	-34,2759	1,78831
0,3311	-37,5852	-37,7294	-34,5246	1,78001
0,5719	-37,1961	-37,9431	-34,7914	1,79498
0,3298	-36,6217	-37,7637	-34,9016	1,82392
0,8542	-35,0895	-36,4088	-37,0241	1,94682
5,5553	-50,6766	-35,6225	-32,2102	1,978
0,127	-51,1365	-35,2832	-35,1195	1,843
3,3064	-48,0642	-35,4771	-35,0292	1,833
0,001	-44,7346	-35,2159	-35,2138	1,814
0,8642	-46,6528	-35,4004	-35,4111	1,801
0,0036	-34,511	-34,9451	-43,9512	1,816
0,615	-41,5137	-34,8604	-34,858	1,823

(continúa)

ESTUDIO TEÓRICO Y QUIMIOTOPOLÓGICO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS TMO_n

	TMO_n	P1	P2	P3	P4
70	$Ni(O_2)_2$	3	122,65	-1809,250805	9,995
71	$Cu(O_2)_2$	4	127,51	-1941,409972	9,661
72	$Zn(O_2)_2$	3	129,34	-2080,21504	9,535
73	O_2ScOO	4	108,92	-1061,615959	9,28
74	O_2TiOO	3	111,83	-1150,450496	9,977
75	O_2VOO	2	114,92	-1245,02533	10,603
76	O_2CrOO	3	115,96	-1345,471449	10,699
77	O_2MnOO	2	118,9	-1451,975427	10,54
78	O_2FeOO	1	119,81	-1564,664368	10,755
79	O_2CoOO	2	122,89	-1683,695653	10,286
80	O_2NiOO	3	122,65	-1809,205621	10,124
81	O_2CuOO	2	127,51	-1941,35886	9,689

Fuente: elaboración propia

Nota: 81 son los TMO_n , TM es un metal de transición entre Sc y Zn, y n varía entre 1 y 4. Las 9 propiedades que definen los TMO_n son: multiplicidad del compuesto TMO_n en el estado fundamental, peso molecular, energía total, energía térmica, momento dipolar, momento cuadrupolar Q_{xx} , momento cuadrupolar Q_{yy} , momento cuadrupolar Q_{zz} y longitud de enlace.

P5	P6	P7	P8	P9
0,0661	-34,532	-38,6709	-33,2505	1,856
0,0218	-34,6931	-40,3192	-32,213	1,97936
0,5858	-46,7136	-34,056	-33,9799	2,035
3,1938	-43,3183	-48,0363	-32,8543	2,30326
4,8302	-42,9477	-44,4739	-31,9696	2,13923
2,924	-43,381	-41,5174	-32,5291	1,85311
1,8163	-41,1026	-40,2633	-34,1042	1,80217
0,7576	-42,605	-40,0668	-33,1354	1,78038
0,8392	-40,2253	-38,2718	-34,0563	1,73613
1,6633	-38,9521	-38,2594	-33,7124	1,81924
0,6946	-38,4251	-37,5217	-34,1236	1,8848
2,0293	-34,7831	-41,0805	-33,4241	2,12677

Anexo 2. Matriz de datos normalizada de dimensiones 81×9 donde 81 son los TMO_n , TM es un metal de transición entre Sc y Zn, y n varía entre 1 y 4

	TMO_n	P1	P2	P3	P4
1	ScO	0,200	0,000	1,000	0,046
2	TiO	0,400	0,043	0,929	0,053
3	VO	0,600	0,088	0,853	0,053
4	CrO	0,800	0,103	0,772	0,037
5	MnO	1,000	0,146	0,686	0,035
6	FeO	0,800	0,159	0,596	0,036
7	CoO	0,600	0,204	0,500	0,028
8	NiO	0,400	0,201	0,399	0,023
9	CuO	0,200	0,272	0,293	0,000
10	ZnO	0,000	0,299	0,181	0,012
11	ScO ₂	0,200	0,234	0,940	0,224
12	TiO ₂	0,000	0,276	0,868	0,330
13	VO ₂	0,200	0,322	0,792	0,336
14	CrO ₂	0,400	0,337	0,711	0,329
15	MnO ₂	0,600	0,380	0,626	0,324
16	FeO ₂	0,400	0,393	0,535	0,320
17	CoO ₂	0,200	0,438	0,440	0,318
18	NiO ₂	0,000	0,435	0,339	0,341
19	CuO ₂	0,200	0,506	0,232	0,266
20	ZnO ₂	0,400	0,532	0,121	0,273
21	Sc(O ₂)	0,200	0,234	0,940	0,293

P5	P6	P7	P8	P9
0,536	0,856	0,882	0,604	0,123
0,504	0,863	0,889	0,739	0,056
0,501	0,877	0,906	0,848	0,014
0,545	0,927	0,899	0,853	0,047
0,654	0,923	0,959	0,853	0,072
0,654	0,940	0,978	0,918	0,043
0,608	0,934	0,972	0,956	0,081
0,608	0,959	1,000	1,000	0,085
0,655	1,000	0,993	0,962	0,216
0,817	0,954	0,995	0,910	0,189
0,788	0,846	0,265	0,875	0,271
0,990	0,870	0,423	0,838	0,102
0,808	0,785	0,536	0,850	0,050
0,660	0,796	0,528	0,852	0,034
0,360	0,580	0,795	0,805	0,028
0,302	0,817	0,596	0,795	0,014
0,166	0,830	0,616	0,822	0,001
0,000	0,835	0,857	0,551	0,043
0,001	0,831	0,568	0,859	0,128
0,000	0,846	0,870	0,376	0,237
0,627	0,652	0,710	0,518	0,387

(continúa)

ESTUDIO TEÓRICO Y QUIMIOTOPOLÓGICO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS TMO_n

	TMO_n	P1	P2	P3	P4
22	Ti(O ₂)	0,400	0,276	0,868	0,293
23	V(O ₂)	0,600	0,322	0,792	0,280
24	Cr(O ₂)	0,800	0,337	0,712	0,283
25	Mn(O ₂)	1,000	0,380	0,626	0,358
26	Fe(O ₂)	0,800	0,393	0,535	0,236
27	Co(O ₂)	0,600	0,438	0,440	0,234
28	Ni(O ₂)	0,400	0,435	0,339	0,254
29	Cu(O ₂)	0,200	0,506	0,232	0,235
30	Zn(O ₂)	0,000	0,532	0,121	0,235
31	ScOO	0,200	0,234	0,940	0,342
32	TiOO	0,400	0,276	0,868	0,278
33	VOO	0,600	0,322	0,792	0,348
34	CrOO	0,800	0,337	0,712	0,271
35	MnOO	1,000	0,380	0,626	0,252
36	FeOO	0,800	0,393	0,535	0,280
37	CoOO	0,200	0,438	0,440	0,278
38	NiOO	0,000	0,435	0,339	0,311
39	CuOO	0,200	0,506	0,232	0,284
40	ZnOO	0,000	0,532	0,121	0,278
41	OSc(O ₂)	0,200	0,468	0,879	0,593
42	OTi(O ₂)	0,000	0,510	0,808	0,618
43	VO ₃	0,200	0,555	0,732	0,542
44	CrO ₃	0,000	0,571	0,651	0,681
45	MnO ₃	0,200	0,614	0,565	0,665

P5	P6	P7	P8	P9
0,686	0,704	0,660	0,694	0,347
0,659	0,707	0,728	0,734	0,348
0,886	0,746	0,761	0,805	0,340
0,924	0,798	0,720	0,782	0,346
0,799	0,756	0,775	0,824	0,346
0,779	0,821	0,784	0,804	0,365
0,622	0,811	0,812	0,848	0,395
0,875	0,792	0,879	0,807	0,454
1,000	0,811	0,746	0,795	0,375
0,918	0,704	0,706	0,367	0,253
0,496	0,811	0,670	0,752	0,198
0,864	0,727	0,733	0,704	0,172
0,489	0,723	0,654	0,727	0,325
0,666	0,736	0,708	0,754	0,275
0,614	0,767	0,672	0,771	0,264
0,511	0,789	0,780	0,751	0,286
0,484	0,771	0,823	0,812	0,208
0,467	0,808	0,774	0,819	0,443
0,496	0,811	0,670	0,752	0,661
0,943	0,239	0,709	0,588	0,739
0,542	0,206	0,625	0,646	0,368
0,582	0,458	0,422	0,681	0,109
0,485	0,474	0,440	0,705	0,526
0,176	0,510	0,482	0,643	0,011

(continúa)

ESTUDIO TEÓRICO Y QUIMIOTOPOLÓGICO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS TMO_n

	TMO_n	P1	P2	P3	P4
46	FeO_3	0,000	0,627	0,475	0,659
47	CoO_3	0,200	0,672	0,379	0,640
48	$\text{ONi}(\text{O}_2)$	0,400	0,668	0,278	0,598
49	$\text{OCu}(\text{O}_2)$	0,600	0,739	0,172	0,541
50	$\text{OZn}(\text{O}_2)$	0,400	0,766	0,060	0,524
51	VO_4	0,600	0,789	0,671	0,727
52	MnO_4	0,200	0,847	0,505	0,891
53	FeO_4	0,000	0,861	0,414	1,000
54	CoO_4	0,200	0,906	0,319	0,855
55	$\text{O}_2\text{Ti}(\text{O}_2)$	0,400	0,744	0,747	0,834
56	$\text{O}_2\text{V}(\text{O}_2)$	0,200	0,789	0,671	0,962
57	$\text{O}_2\text{Cr}(\text{O}_2)$	0,000	0,804	0,590	0,964
58	$\text{O}_2\text{Mn}(\text{O}_2)$	0,200	0,847	0,505	0,965
59	$\text{O}_2\text{Fe}(\text{O}_2)$	0,000	0,861	0,414	0,969
60	$\text{O}_2\text{Co}(\text{O}_2)$	0,200	0,906	0,319	0,903
61	$\text{O}_2\text{Ni}(\text{O}_2)$	0,000	0,902	0,218	0,778
62	$\text{O}_2\text{Cu}(\text{O}_2)$	0,200	0,973	0,112	0,788
63	$\text{Sc}(\text{O}_2)_2$	0,200	0,701	0,819	0,834
64	$\text{Ti}(\text{O}_2)_2$	0,000	0,744	0,747	0,896
65	$\text{V}(\text{O}_2)_2$	0,200	0,789	0,671	0,908
66	$\text{Cr}(\text{O}_2)_2$	0,400	0,804	0,591	0,911
67	$\text{Mn}(\text{O}_2)_2$	0,600	0,847	0,505	0,878
68	$\text{Fe}(\text{O}_2)_2$	0,800	0,861	0,414	0,885
69	$\text{Co}(\text{O}_2)_2$	0,600	0,906	0,319	0,884

P5	P6	P7	P8	P9
0,000	0,551	0,530	0,617	0,000
0,050	0,684	0,549	0,450	0,011
0,269	0,660	0,390	0,622	0,372
0,184	0,657	0,369	0,665	0,573
0,238	0,671	0,248	0,625	0,580
0,000	0,290	0,228	0,100	0,304
0,255	0,270	0,407	0,438	0,088
0,000	0,456	0,419	0,320	0,028
0,000	0,456	0,438	0,321	0,078
0,239	0,233	0,203	0,397	0,630
0,338	0,231	0,198	0,414	0,565
0,109	0,266	0,257	0,382	0,326
0,023	0,358	0,322	0,386	0,291
0,050	0,406	0,357	0,376	0,280
0,086	0,418	0,349	0,365	0,300
0,049	0,435	0,355	0,361	0,340
0,128	0,481	0,402	0,276	0,509
0,831	0,014	0,429	0,468	0,552
0,019	0,000	0,441	0,352	0,366
0,495	0,092	0,435	0,356	0,352
0,000	0,192	0,444	0,349	0,326
0,129	0,134	0,437	0,341	0,308
0,001	0,498	0,453	0,000	0,329
0,092	0,288	0,456	0,363	0,339

(continúa)

ESTUDIO TEÓRICO Y QUIMIOTOPOLÓGICO DE SUSTANCIAS QUÍMICAS TMO_n

	TMO_n	P1	P2	P3	P4
70	Ni(O ₂) ₂	0,400	0,902	0,218	0,880
71	Cu(O ₂) ₂	0,600	0,973	0,112	0,840
72	Zn(O ₂) ₂	0,400	1,000	0,000	0,826
73	O ₂ ScOO	0,600	0,701	0,819	0,796
74	O ₂ TiOO	0,400	0,744	0,747	0,878
75	O ₂ VOO	0,200	0,789	0,671	0,951
76	O ₂ CrOO	0,400	0,804	0,591	0,962
77	O ₂ MnOO	0,200	0,847	0,505	0,944
78	O ₂ FeOO	0,000	0,861	0,414	0,969
79	O ₂ CoOO	0,200	0,906	0,319	0,914
80	O ₂ NiOO	0,400	0,902	0,218	0,895
81	O ₂ CuOO	0,200	0,973	0,112	0,844

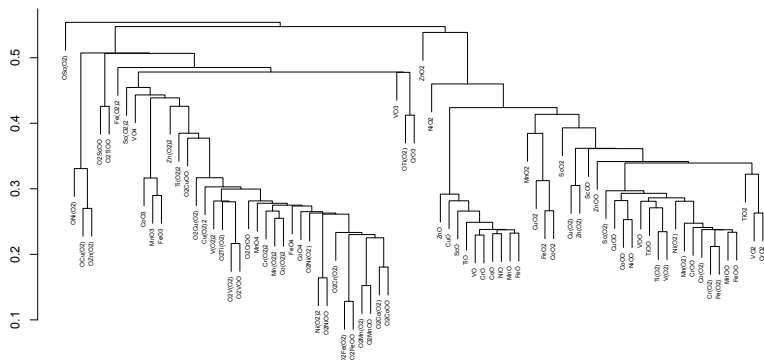
Fuente: elaboración propia.

P5	P6	P7	P8	P9
0,010	0,497	0,324	0,427	0,384
0,003	0,492	0,267	0,468	0,554
0,088	0,132	0,484	0,398	0,631
0,478	0,234	0,000	0,443	1,000
0,723	0,245	0,123	0,478	0,774
0,438	0,232	0,226	0,456	0,380
0,272	0,301	0,269	0,393	0,310
0,113	0,256	0,276	0,431	0,280
0,126	0,327	0,338	0,395	0,219
0,249	0,365	0,338	0,408	0,334
0,104	0,381	0,364	0,392	0,424
0,304	0,490	0,241	0,420	0,757



95

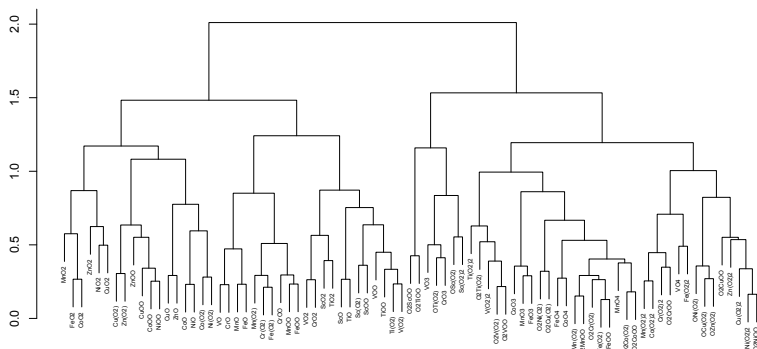
Anexo 5. Dendrograma obtenido con la función de similitud Minkowski y metodología de agrupamiento sencilla, y su base topológica



Fuente: elaboración propia

$B_5 = \{(\text{osc}(\text{O}_2)), (\text{oni}(\text{O}_2)), (\text{ocu}(\text{O}_2)), (\text{ozn}(\text{O}_2)), (\text{O}_2\text{Scoo}, \text{O}_2\text{Tioo}), (\text{Fe}(\text{O}_2)_2), (\text{Sc}(\text{O}_2)_2), (\text{vo}_4), (\text{CoO}_3, \text{MnO}_3, \text{FeO}_3), (\text{Zn}(\text{O}_2)_2), (\text{Ti}(\text{O}_2)_2), (\text{O}_2\text{Cuoo}), (\text{O}_2\text{Cu}(\text{O}_2)), (\text{Cu}(\text{O}_2)_2), (\text{V}(\text{O}_2)_2, \text{O}_2\text{Ti}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{V}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{voo}), (\text{O}_2\text{Croo}), (\text{MnO}_4), (\text{Cr}(\text{O}_2)_2, \text{Mn}(\text{O}_2)_2, \text{Co}(\text{O}_2)_2), (\text{FeO}_4), (\text{CoO}_4), (\text{O}_2\text{Ni}(\text{O}_2)), (\text{Ni}(\text{O}_2)_2, \text{O}_2\text{Nioo}), (\text{O}_2\text{Cr}(\text{O}_2)), (\text{O}_2\text{Fe}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{Feoo}), (\text{O}_2\text{Mn}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{Mnoo}), (\text{O}_2\text{Co}(\text{O}_2), \text{O}_2\text{Cooo}), (\text{vo}_3, \text{oti}(\text{O}_2), \text{CrO}_3), (\text{ZnO}_2), (\text{NiO}_2), (\text{ZnO}), (\text{CuO}), (\text{ScO}), (\text{TiO}), (\text{vo}, \text{CrO}), (\text{CoO}, \text{NiO}, \text{MnO}, \text{FeO}), (\text{MnO}_2, \text{CuO}_2, \text{FeO}_2, \text{CoO}_2), (\text{ScO}_2), (\text{Cu}(\text{O}_2), (\text{Zn}(\text{O}_2)), (\text{Scoo}), (\text{Znoo}), (\text{Sc}(\text{O}_2)), (\text{Cuoo}), (\text{Cooo}, \text{Nioo}), (\text{voo}, \text{Tioo}, \text{Ti}(\text{O}_2), \text{V}(\text{O}_2)), (\text{Ni}(\text{O}_2)), (\text{Mn}(\text{O}_2)), (\text{Croo}), (\text{Co}(\text{O}_2), \text{Cr}(\text{O}_2), \text{Fe}(\text{O}_2), \text{Mnoo}, \text{Feoo}), (\text{TiO}_2, \text{vo}_2, \text{CrO}_2)\}$

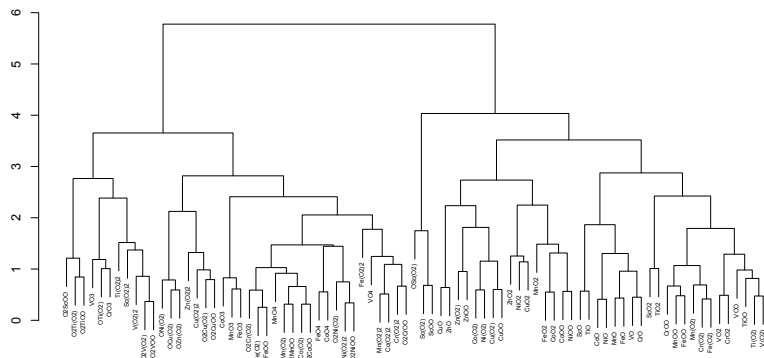
Anexo 6. Dendrograma obtenido con la función de similitud Minkowski y metodología de agrupamiento completa, y su base topológica



Fuente: elaboración propia

$B_4 = \{(\text{MnO}_2, \text{FeO}_2, \text{CoO}_2), (\text{ZnO}_2, \text{NiO}_2, \text{CuO}_2), (\text{Cu(O}_2), \text{Zn(O}_2)), (\text{ZnO}_2, \text{CuO}_2, \text{CoO}_2, \text{NiO}_2), (\text{CuO}, \text{ZnO}), (\text{CoO}, \text{NiO}, \text{Co(O}_2), \text{Ni(O}_2)), (\text{VO}, \text{CrO}, \text{MnO}, \text{FeO}), (\text{Mn(O}_2), \text{Cr(O}_2), \text{Fe(O}_2)), (\text{CrO}_2, \text{MnO}_2, \text{FeO}_2), (\text{VO}_2, \text{CrO}_2, \text{ScO}_2, \text{TiO}_2), (\text{ScO}, \text{TiO}), (\text{Sc(O}_2), \text{ScO}_2), (\text{VOO}, \text{TiO}_2, \text{Ti(O}_2), \text{V(O}_2)), (\text{O}_2\text{ScO}_2, \text{O}_2\text{TiO}_2), (\text{VO}_3, \text{OTi(O}_2), \text{CrO}_3), (\text{OSc(O}_2), \text{Sc(O}_2)_2), (\text{Ti(O}_2)_2), (\text{O}_2\text{Ti(O}_2), \text{V(O}_2)_2), (\text{O}_2\text{V(O}_2), \text{O}_2\text{VOO}), (\text{CoO}_3, \text{MnO}_3, \text{FeO}_3), (\text{O}_2\text{Ni(O}_2), \text{O}_2\text{Cu(O}_2)), (\text{FeO}_4, \text{CoO}_4), (\text{O}_2\text{Mn(O}_2), \text{O}_2\text{MnO}_2), (\text{O}_2\text{Cr(O}_2), \text{O}_2\text{Fe(O}_2), \text{O}_2\text{FeO}_2), (\text{MnO}_4, \text{O}_2\text{Co(O}_2), \text{O}_2\text{CoO}_2), (\text{Mn(O}_2)_2, \text{Co(O}_2)_2, \text{Cr(O}_2)_2, \text{O}_2\text{CrO}_2), (\text{VO}_4, \text{Fe(O}_2)_2), (\text{ONi(O}_2), \text{OCu(O}_2), \text{OZn(O}_2)), (\text{O}_2\text{CuO}_2), (\text{Zn(O}_2)_2, \text{Cu(O}_2)_2, \text{Ni(O}_2)_2, \text{O}_2\text{NiO}_2)\}$

Anexo 9. Dendrograma obtenido con la función de similitud Manhattan y metodología de agrupamiento completa, y su base topológica



Fuente: elaboración propia

$B_6 = \{(O_2Scco, O_2Ti(O_2), O_2Tioo, vo_3, oTi(O_2), CrO_3), (Ti(O_2)_2, Sc(O_2)_2, V(O_2)_2, O_2V(O_2), O_2voo), (oni(O_2), ocu(O_2), ozn(O_2)), (Zn(O_2)_2, Cu(O_2)_2, O_2Cu(O_2), O_2Cuoo), (CoO_3, MnO_3, FeO_3), (O_2Cr(O_2), O_2Fe(O_2), O_2Feoo), (MnO_4, O_2Mn(O_2), O_2Mnnoo, O_2Co(O_2), O_2Coo), (FeO_4, CoO_4, O_2Ni(O_2), Ni(O_2)_2, O_2Nioo), (Fe(O_2)_2, vo_4, Mn(O_2)_2, Co(O_2)_2, Cr(O_2)_2, O_2Croo), (osc(O_2), Sc(O_2), Scoo), (CuO, ZnO), (Zn(O_2), Znnoo, Co(O_2), Ni(O_2), Cu(O_2), Cuoo), (ZnO_2, NiO_2, CuO_2), (MnO_2, FeO_2, CoO_2, Coo, Nioo), (ScO, TiO), (CoO, NiO, MnO, FeO, vo, CrO), (ScO_2, TiO_2), (Croo, Mnnoo, Feoo, Mn(O_2), Cr(O_2), Fe(O_2)), (vo_2, CrO_2, voo, Tioo, Ti(O_2), V(O_2))\}$

Referencias

- Bader, R. F. W. (1990). *Atoms in molecules*. A quantum theory (Clarendon). Oxford.
- Basolo, F., Hoffman, B. M. y Ibers, J. A. (1975). Synthetic oxygen carriers of biological interest. *Accounts Chemical Research*, 8, 384-392.
- Bianchi, R., Gervasio, G. y Marabello, D. (2005). The experimental charge density in transition metal compounds. *Comptes Rendus Chimie*, 8(9-10), 1392-1399.
- Biegler-König, F., Schönbohm, J. y Bayles, D. (2001). AIM2000-a program to analyze and visualize atoms in molecules. *Journal of Computational Chemistry*, 22(5), 545-559.
- Citra A., Chertihin G. V., Andrews L. y Neurock M. (1997) Reactions of laser-ablated nickel atoms with dioxygen. Infrared spectrad and density functional calculations of nickel oxides NiO, ONiO, Ni₂O₂ and Ni₂O₃, superoxide NioO, peroxide Ni(O₂), and higher complex in solid argon. *J. Phys. Chem. A*, 101, 3109-3118.

- Chertihin, G. V., Saffel, W., Yustein, J. T., Andrews, L., Neurock, M., Ricca, A. y Buschlicher, C. W. J. (1996). Reactions of laser-ablated iron atoms with oxygen molecules in condensing argon. Infrared spectra and density functional calculations of iron oxide product molecules. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(27), 11235-11241.
- Cho, J., Kang, H. Y., Liu, L. V., Sarangi, R., Solomon, E. I. y Nam, W. (2013). Mononuclear nickel(ii)-superoxo and nickel(iii)-peroxo complexes bearing a common macrocyclic TMC ligand. *Chemical Science*, 4(4), 1502-1508.
- Espinosa, E., Alkorta, I., Elguero, J. y Molins, E. (2002). From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X-H...F-Y systems. *The Journal of Chemical Physics*, 117(12), 5529-5542.
- Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., ... Fox, D. J. (2009). Gaussian09.
- Gong, Y., Zhou, M. y Andrews, L. (2009). Spectroscopic and theoretical studies of transition metal oxides and dioxxygen complex. *Chemical Reviews*, 109, 6765-6808.
- Gutsev, G. L., Rao, B. K. y Jena, P. (2000). Systematic study of oxo, peroxo, and superoxo isomers of 3d-Metal dioxides and their anions. *The Journal of Physical Chemistry*, A.104, 11961-11971.
- Gustev, G. L. y Jena, P. (2001) Electronic structure of chromium oxides, CrO_n - and CrO_n ($n=1-5$) from

- photoelectron spectroscopy and density functional theory calculations. *The Journal of Chemical Physics*. 115, 7935.
- Hanna, M. (1985). *Mecánica cuántica para químicos*. Fondo Educativo Interamericano.
- Harrison, J. F. (2000). Electronic structure of diatomic molecules composed of a first-row transition metal and main-group element (H-F), *Chemical Review*. 100, 679.
- Kasai, P. H. y Jones, P. M. (1986). Cu, Ag, and Au atom-molecular oxygen complex: Matrix isolation ERS study. *The Journal of Physical Chemistry*, 90, 4239-4245.
- Levine, I. N. (2001). *Química cuántica* (quinta edición). Prentice-Hall.
- Lewars, E. (2003). Computational chemistry. *Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics* (first). Dordrecht. Kluwer Academic Publishers.
- Muñoz Quevedo, J. M. (2003). *Topología básica*. Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.
- Parr, R. G. y Yang, W. (1989) *Density functional theory of atoms and molecules*, Oxford University Press.
- Popelier, P. (2000). *Atoms in molecules: An Introduction*. Prentice Hall.
- Pople, J., Henre, W., Radow, L. y Schleyer, P. (1976). *Ab initio molecular orbital theory*. John Wiley & Sons.
- R Core Team (2013). *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing. <http://www.r-project.org/>.
- Restrepo, G. (2003) *Búsqueda de la estructura matemática de la ley periódica*. Universidad Industrial de Santander.

- Restrepo, G., Mesa, H., Llanos, E., y Villaveces, J. L. (2004). Topological study of the periodic system. *Chemical Information and Computer Sciences*, 68.
- Restrepo, G. y Villaveces, J. L. (2005) From trees (dendograms and consensus trees) to topology. *Croatica Chemica Acta*. 78(2), 275-281.
- Restrepo, G. (2005). Química matemática y la Universidad de Pamplona. *Bistua*, 3(1), 61-76.
- Restrepo, G., Mesa, H. y Villaveces, J. L. (2006). On the topological sense of chemical sets. *Journal of Mathematical Chemistry*. 39(2), 363-376.
- Sharaf, M. A., Illman, D. L., y Kowalski, B. R. (1989). *Chemometrics*. John Wiley & Sons, Inc.
- Trujillo-González, D. E., Ramírez-Romero, M. C., Rodríguez, J. I., y Uribe, E. A. (2016). A DFT-chemotopological study on the 3d transition metal oxides and dioxygen complexes. *Chemical Physics Letters*, 649, 103-110.
- Tsuneda, T. (2014). *Density functional theory in quantum chemistry*. Springer Japan.
- Uzunova, E. L., Nikolv, G. St. y Mikosch, H. (2002). Electronic structure and vibrational modes of cobalt oxide clusters CoO_n (n= 1 – 4) and their monoanions. *The Journal of Physical Chemistry A*. 106, 4104-4114.
- Uzunova, E. L. (2011a). Electronic structure of trioxide, oxoperoxide, oxosuperoxide, and ozonide clusters of the 3d elements: density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry. A*, 115(8), 1320-1330.
- Uzunova, E. L. (2011b). Density functional study of the stable oxidation states and the binding of oxygen in

- MO_4 clusters of the 3d elements. *The Journal of Physical Chemistry*. A, 115(39), 10665-10678.
- Vallet, M., Faus, J., Garcia-España, E. y Moratal, J. (2003) *Introducción a la química bioinorgánica*. Editorial Síntesis.
- Villaveces Cardoso, J. L. (2001). La enseñanza de la estructura de los átomos y de las moléculas. *Tecné, Episteme y Didaxis: Revista de la Facultad de Ciencia y Tecnología*. (9), 108-118.
- Wu, H., Desai, S. R. y Wang, L. S. (1997) Chemical bonding between Cu and Oxygen-Copper Oxides vs O_2 Complex: A study of CuO_x ($x= 0-6$) species by anion photoelectron spectorscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*.101, 2103-2111.
- Young, D. C. (2001). *Computational chemistry: A practical guide for applying techniques to real world problems*. John Wiley & Sons, Inc.

Sobre los autores

Emilbus A. Uribe

Doctora en Química, docente de tiempo completo de la Universidad Santo Tomás, Bogotá.

ORCID:

<https://orcid.org/0000-0001-7685-9725>

CORREO ELECTRÓNICO:

emilbusuribe@usantotomas.edu.co

María C. Ramírez-Romero

Ingeniera Ambiental por la Universidad Santo Tomás (Bogotá). Magíster en Ciencias de la Tierra por la Universidad Nacional Autónoma de México (Ciudad de México).

ORCID:

<https://orcid.org/0000-0001-6821-1806>

CORREO ELECTRÓNICO:

carolinaramirezromero@gmail.com

Daniel E. Trujillo-González

Estudiante del Doctorado en Ciencias Químicas por la Universidad de Guanajuato (México). Ingeniero Ambiental por la Universidad Santo Tomás (Bogotá) y magíster en Ciencias Fisicomatemáticas por el Instituto Politécnico Nacional (México).

ORCID:

<https://orcid.org/0000-0002-5234-3158>

CORREO ELECTRÓNICO:

danieleduardotrujillogonzalez@gmail.com

Índice temático

- Clasificación de las interacciones 13, 24, 25, 30, 38
- Interacciones de capa cerrada 58, 59, 74
- Interacciones de capa compartida 41
- Conjunto 9, 14, 37-39, 41, 64, 67-71
- Clausura 14, 37-39, 67-71
- Frontera 14, 37-39, 67-71
- Interior 14, 37-39, 67-71
- Densidad electrónica 11, 19, 29, 30, 48, 49, 60
- Densidad de energía cinética 19, 30, 48
- Densidad de energía potencial 19, 30, 48
- Laplaciano de la densidad 19, 30, 48
- Interacciones químicas 8, 13, 17, 19, 21, 30
- Dioxígeno 13, 17, 21, 22
- Dióxido 13, 21, 22
- Óxido 14, 17, 19, 21, 43, 51, 57, 73, 74
- Peroxo 13, 21-23, 25, 29, 42, 51, 73, 104
- Superoxo 13, 21-23, 25, 42, 73, 104
- Multiplicidad 11, 28, 39, 41, 42, 44, 50, 53, 57, 64, 73, 74, 84
- Optimización de geometría 28
- Propiedades topológicas 13, 14, 19, 30, 39, 67-70
- Puntos críticos 19, 30, 48
- Mínimo 19, 28, 29, 32, 41, 42, 53, 57, 64, 73
- Estado de transición 28
- Quimiotopología 31
- Quimiometría 31
- Topología 31
- Software 29
- AIM2000 29
- Gaussian09 19, 23, 28
- Superficie de energía potencial 27
- Teoría cuántica de átomos en moléculas 27, 29
- Teoría de los funcionales de la densidad 18, 27

COLEC-
CIÓN
440

SERIE
CIENCIAS
BÁSICAS

ESTA OBRA SE TERMINÓ DE
EDITAR EN DICIEMBRE DE
2020, A LOS 440 AÑOS DE LA
FUNDACIÓN DE LA UNIVERSIDAD
SANTO TOMÁS DE COLOMBIA

EDICIONES
USTA



Las interacciones químicas presentes entre los metales de transición (TM, por sus siglas en inglés *Transition Metal*) y el oxígeno pueden ser del tipo óxido o dioxígeno (como el superóxido, peróxido, dioxosuperoxo, entre otros). La importancia que tienen las sustancias químicas con interacciones TM-O en la electroquímica, en los procesos biológicos y catalíticos, y en la química bioinorgánica, hacen que la síntesis y la caracterización, así como la determinación de las propiedades fisicoquímicas y el estudio de la reactividad de estas especies polares, sean el objeto de diversas investigaciones experimentales y teóricas.

