



AGUJEROS SIGMA (σ -hole) COMO DESCRIPTOR DE LA ACIDEZ DE COMPUESTOS CARBOXÍLICOS ALIFÁTICOS

Marco Antonio Díaz-García¹ Guillermo Caballero-García¹, Raúl Torres Cadena, Gustavo Israel Mondragón-Solorzano, Joaquín Barroso-Flores¹

¹Centro Conjunto en Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM; México
e-mail: diaz.marco95@outlook.com

El cálculo de constantes de disociación de ácidos en fase acuosa mediante métodos computacionales ha representado un reto debido a que los métodos usuales (ciclos termodinámicos), además de ser dependientes del nivel de teoría utilizado, son complejos y computacionalmente caros [1]. Un átomo del grupo IV-VII en estado basal presenta una distribución isotrópica de carga eléctrica que al formar un enlace covalente se distorsiona anisotrópicamente dando como resultado un potencial electrostático negativo a los costados del átomo, mientras que en la parte opuesta al enlace se genera un potencial positivo, lo que se conoce como agujero sigma [2]. Debido a que el potencial electrostático de superficie, $V_s(r)$, de un agujero sigma será más positivo mientras mayor sea la polarizabilidad del átomo y menor su electronegatividad, [3], se propone en este trabajo el $V_s(r)$ en el agujero sigma de un hidrógeno carboxílico como un descriptor de la acidez de compuestos carboxílicos. Se realizó el estudio de una serie de 34 ácidos carboxílicos alifáticos, mediante el valor máximo de $V_s(r)$, con el programa MultiWFN [4,5] y una optimización previa con Gaussian09, utilizando la combinación de seis funcionales (M06-2x, B3LYP, LC-wPBE, MP2, wB97xD, PBE-0) y seis conjuntos base (6-31+G(d,p), 6-311+G(d,p), cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVTZ, def2-TZVP). Con la finalidad de realizar un análisis de correlación con los valores de pKa experimentales, generando un modelo lineal para el cálculo de pKas de ácidos carboxílicos alifáticos. Para evaluar el modelo obtenido, elegimos una serie de ácidos carboxílicos naturales para extrapolar el valor máximo de $V_s(r)$, calcular el valor del pKa de los ácidos y compararlo con el valor experimental reportado.

Referencias:

1. Casanovas, R.; Ortega-Castro, J.; Frau, J.; Donoso, J.; Muñoz, F. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, 114, 1350-1363.
2. Wang, C.; Guan, L.; Danovich, D.; Shaik, S.; Mo, Y. *J. Comput. Chem.* **2016**, 37, 34-45.
3. Politzer, P.; Murray, J. S.; Clark, T. *Phy. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 11178-11189.
4. Tian, L.; Chen, F. *J. Comp. Chem.* **2012**, 33, 580-592.
5. Tian, L.; Chen, F. *J. Mol. Graph. Model.* **2012**, 38, 314-323.