

ESTUDIO COMPUTACIONAL DE LA REACCIÓN DE TRANSESTERIFICACIÓN DE ÉSTERES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, MEDIANTE CATÁLISIS ÁCIDO-BASE

TRANSESTERIFICATION REACTION OF SEVERAL ACID CARBOXYLIC ESTERS, EMPLOYING BASIC AND ACID CATALYSIS: A COMPUTATIONAL STUDY

LUIS LAREZ^{1,2}, JOSÉ MALAVÉ¹, ANDREA RODRÍGUEZ¹, FRANK PARRA², FERNANDO CABARCAS³, EDGAR MÁRQUEZ¹

*Universidad de Oriente, ¹Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias, Departamento de Química, Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, Cumaná, Venezuela, ²Núcleo de Anzoátegui, Escuela de Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Departamento de Ingeniería Química, Barcelona, Venezuela, ³Universidad del Atlántico, Departamento de Química y Farmacia, Laboratorio de Toxicología, Barranquilla, Colombia
E-mail: eamarquez@udo.edu.ve*

RESUMEN

La reacción de transesterificación de varios ésteres de ácidos carboxílicos en presencia de metanol, vía SN₂, con HCl y NH₃ como catalizadores, fue estudiada usando el funcional B3PW91, combinado con la base 6-31++G(d,p). Los parámetros de activación encontrados, mostraron que, en presencia de cloruro de hidrógeno y amoníaco, los valores de la energía de Gibbs de activación fueron mucho más pequeñas ($\Delta\Delta G^\ddagger < 0$), favoreciendo así el proceso de transesterificación, siendo, en la mayoría de los casos, el cloruro de hidrógeno el catalizador más activo. El análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés) demostró que el proceso catalítico fue concertado y sincrónico, donde las coordenadas correspondientes a la protonación del grupo saliente y la desprotonación del nucleófilo evolucionan simultáneamente.

PALABRAS CLAVE: DFT, estado de transición, NBO, actividad catalítica.

ABSTRACT

Transesterification reaction of several acid carboxylic esters with methanol, via SN₂-like, using HCl and NH₃ as catalysts, have been studied using electronic structure methods of interchange-correlations B3PW91, combined with 6-31++G(d,p) basis set. Activation and thermodynamics parameters show that in the presence of ammonia and hydrogen chloride, the values of free energy of activation are much smaller ($\Delta\Delta G^\ddagger < 0$) than without catalyst, favoring the transesterification process, being, in most cases, hydrogen chloride the most active catalyst. The analysis of natural bond orbital (NBO, for its acronym in English) shows that the catalytic process is concerted and synchronous, where the leaving group protonation and nucleophile deprotonation coordinates evolve simultaneously.

KEY WORDS: DFT, transition state, NBO, catalytic activity.

INTRODUCCIÓN

Como alternativa al combustible diésel, el biodiesel es elaborado a partir de biomasa renovable, tal como grasas animales o aceite vegetal. Químicamente, se considera Biodiesel a las moléculas de metil o etil ésteres. Este tipo de moléculas permiten tener una fuente neutral de carbono, contribuyendo así a la reducción de las emisiones de dióxido de carbono. El biodiesel es un combustible biodegradable, no tóxico y con perfiles de emisiones bajos. Su uso industrial y a otras escalas, es muy seguro, sin riesgo de intoxicaciones severas por exposición a este combustible. De allí que haya atraído mucha atención en los últimos años, debido a que se considera un combustible beneficioso para el medio ambiente (Mori 2009, Werther 2009, Zheng *et al.* 2006).

La vía principal para la obtención de biodiesel es la reacción de transesterificación. Esta puede ser representada por la ecuación general que se muestra en la Figura 1. El proceso consiste en tres reacciones equivalentes, consecutivas y reversibles. El triglicérido, la materia prima contenida en aceites y grasas, es convertida, consecutivamente, en diglicérido, monoglicérido y, finalmente, a glicerol. En cada paso de reacción, una molécula de metil o etil éster se produce por cada molécula de metanol o etanol consumido; por lo cual, cada paso de reacción puede ser considerado como una sustitución nucleofílica, donde el alcohol (metanol o etanol) es el nucleófilo, y una molécula de biodiesel (etil o metil éster) es el grupo saliente (Bender 1960, Fox *et al.* 2004, Zheng *et al.* 2006, Krawczyk 2009, Werther 2009).

Con el propósito de entender y controlar el proceso de transesterificación, es necesario el conocimiento del mecanismo de la reacción. Sin embargo, por ser un proceso sumamente complejo, este continúa aun sin un esquema específico. Hasta ahora, son muy pocos los trabajos reportados con los estudios cinéticos necesarios que permitan elucidar el mecanismo. Se cree que la transesterificación procede a través de intermediarios tetrahedricos; sin embargo, en presencia de catalizadores ácidos o básicos, este mecanismo podría competir con uno más concertado, tipo SN2; en ausencia de datos experimentales que demuestren la naturaleza tetrahedrica, sería importante conocer la factibilidad de un mecanismo tipo SN2 (Bender 1960, Fox *et al.* 2004). Aquí, la química computacional juega un papel fundamental en la búsqueda de parámetros que permitan establecer un mecanismo de reacción que sea razonable tanto cinética como termodinámicamente.

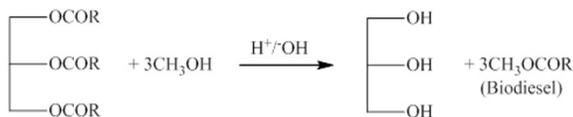


Figura 1. Esquema de formación de Biodiesel (Larez y Márquez 2013).

Previamente, fue reportado un estudio computacional de la reacción de transesterificación de varios ésteres de ácidos carboxílicos con metanol, vía un proceso concertado, tipo SN2, encontrándose que los resultados al nivel computacional son, cualitativamente, similares a los encontrados experimentalmente (Larez y Márquez 2013). De acuerdo a esto resultados, y en búsqueda de datos que permitan ayudar en el proceso de transesterificación, parece interesante estudiar el comportamiento de este mecanismo en presencia de catalizadores ácidos y básicos. Por esta razón, el objetivo fundamental de este trabajo de investigación fue simular la reacción de transesterificación de varios ésteres de ácidos carboxílicos con metanol, en presencia de HCl y NH₃, con el propósito de encontrar el papel fundamental de la catálisis en este tipo de procesos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Métodos computacionales y modelaje molecular

La reacción de transesterificación de varios ésteres de ácidos carboxílicos con metanol, fue evaluada en presencia de un ácido de Bronsted y una base de Lewis (NH₃), con el propósito de conocer el comportamiento

del mecanismo SN2 en presencia de catálisis ácido-base. Para esto, se siguió el esquema representado en la Figura 2, considerando un estado de transición cíclico, de seis miembros. Para esto, se utilizó la teoría del funcional de la densidad (DFT), empleando la formulación de tres parámetros de Becke en combinación con el funcional de Lee, Yang y Parr [B3PW91/6-31++G(d,p)], perteneciente al paquete computacional *Gaussian 09* para *Windows* (Burke *et al.* 1998, Meher *et al.* 2006).

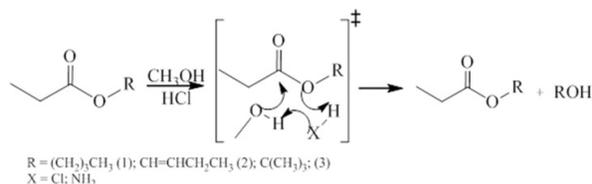


Figura 2. Esquema de la Reacción de transesterificación estudiada, en presencia de catalizadores.

Las geometrías correspondientes a los puntos estacionarios para los reactivos y productos fueron optimizados usando los parámetros “por defecto”, es decir, el gradiente analítico de convergencia en la matriz densidad fue de 10⁻⁹ unidades atómicas, el punto crítico para el desplazamiento máximo fue de 0,0018 Å y la fuerza máxima de 0,00045 hartree/bohr.

Los puntos estacionarios obtenidos, fueron verificados por cálculos de frecuencias, considerando las contribuciones armónicas y no armónicas, respectivamente. El protocolo del tránsito sincrónico cuadrático (QST, por sus siglas en inglés), se usó para localizar las estructuras de los estados de transición en cada caso. Una vez obtenida la estructura del estado de transición, esta fue verificada a través de cálculos de frecuencias, usando el análisis de los modos normales vibracionales, caracterizados por una sola frecuencia imaginaria (signo negativo), correspondiente al vector desplazamiento. Estas estructuras fueron confirmadas a través de cálculos de IRC. Estos cálculos permiten verificar si la estructura del TS asocia o une a los reactivos y productos en una superficie de energía potencial (Fukui 1981, Gaussian 03W 2003).

La energía del punto cero, la corrección térmica de la energía [E(T)] y la entropía absoluta [S(T)] fueron obtenidas a través de cálculos mecano estadísticos, considerando comportamiento de gases ideales, a partir de las frecuencias armónicas y momentos de inercia. Para esto, se hace uso de temperaturas y presiones utilizadas normalmente en la reacción en estudio; en este caso, 25°C

y 1 atm de presión. Los factores de escalamiento para las frecuencias y las energías del punto cero, fueron tomados de la bibliografía. La teoría del estado de transición permitió determinar los valores de ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger , usando las fórmulas previamente descritas (McQuarrie 1986, Truhlar *et al.* 1996).

Análisis de orden de enlace

Se estudió el progreso de la reacción a lo largo de las diferentes coordenadas que sufren cambios apreciables durante el paso por el camino de mínima energía. Para esto, se hizo uso de los órdenes de enlace de los reactantes (R), estados de transición (TS) y productos (P). Los índices de enlace de Wiberg fueron calculados usando el programa NBO implementado en Gaussian 09W. Estos índices permiten estimar los órdenes de enlace a partir del análisis poblacional electrónico. La ruptura y formación de los enlaces que participan en el TS, fueron estudiados a través del concepto de sincronidad (Sy) propuesto por Moyano *et al.* (1989), calculada a través de la siguiente expresión:

$$Sy = 1 - \frac{\left[\sum_{i=1}^n \frac{|\delta Bi - \delta Bav|}{\delta Bav} \right]}{2n - 2} \quad (\text{Ec.1})$$

El índice de enlace calculado fue Bi, y es la variación

del índice de enlace, obtenido por la siguiente expresión:

$$\delta Bi = [B_i^{TS} - B_i^R] / [B_i^P - B_i^R] \quad (\text{Ec. 2})$$

Los superíndices R, TS, P, representan al reactante, estado de transición y productos, respectivamente. El porcentaje de evolución viene dada por:

$$\%Ev = \delta Bi * 100 \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde aquel enlace que presente el mayor valor de %Ev se considera la coordenada determinante del paso más lento de la reacción molecular en estudio (Moyano *et al.* 1989).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación

La Tabla 1 muestra los resultados teóricos para la reacción de transesterificación con metanol en presencia de HCl, para los tres compuestos estudiados. Tomando como referencia los estudios anteriores en ausencia de HCl (Larez y Márquez 2013), se observó una disminución considerable en la energía libre de activación ($\Delta\Delta G < 0$ en todo los casos) para todas las reacciones estudiadas, cuando se usaron HCl o NH_3 como catalizadores; demostrando que, un proceso concertado también se ve favorecido por la catálisis general ácida. Sin embargo, la catálisis general ácida fue más efectiva en el compuesto 1,

Tabla 1. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos para la transesterificación de varios ésteres de ácidos carboxílicos en presencia de HCl y NH_3 como catalizador, al nivel de teoría B3PW91++G(d,p).

HCl

Compuesto	ΔH (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	ΔG (kJ/mol)	$\Delta\Delta G$ (kJ/mol)
1	94,47	92,03	-102,01	129,89	-102,09
2	104,12	96,67	-107,23	136,07	-81,04
3	93,21	85,77	-97,21	122,90	-98,46

NH_3

Compuesto	ΔH (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)	ΔS (J/mol)	ΔG (kJ/mol)	$\Delta\Delta G$ (kJ/mol)
1	143,11	138,15	-131,19	182,34	-49,64
2	107,45	102,49	-118,01	142,74	-74,37
3	149,84	144,88	-110,71	182,99	-38,37

en presencia de NH_3 como catalizador, se observa que en todos los casos estudiados, la barrera energética ($\Delta\Delta G$) también disminuye; sin embargo, el NH_3 fue más efectivo para el compuesto 2. Probablemente, la presencia de insaturaciones, favorece la transferencia de protones y la polarización de los enlaces durante el TS. Cabe destacar que, aunque los compuestos HCl y NH_3 favorecen la reacción vía catálisis general, la actividad catalítica fue mucho más grande cuando se usó HCl . Este resultado puede deberse a la naturaleza del catalizador; el cloruro de hidrógeno es un ácido muy fuerte mientras que el NH_3 es una base muy débil y aunque el átomo de nitrógeno puede protonarse, la disociación del enlace N-H podría retrasar el proceso. Este resultado está en acuerdo con lo reportado experimentalmente, donde se encontró que

el proceso de transesterificación, en presencia de ácidos y bases de Lewis, era más lento que en presencia de ácidos y bases de Bronsted (Diserio *et al.* 2007, Kouzu *et al.* 2008, Alcariz-Monge *et al.* 2013).

Estados de transición y mecanismos

Las estructuras optimizadas de los reactivos (R), estados de transición (TS) y productos (P), para todas las reacciones estudiadas, se muestran en las figuras 3-8. En todos los casos, el método utilizado fue B3PW91/6-31++G(d,p). Las estructuras de los estados de transición fueron encontradas vía tránsito sincrónico cuadrático, usando tres estructuras (QST3).

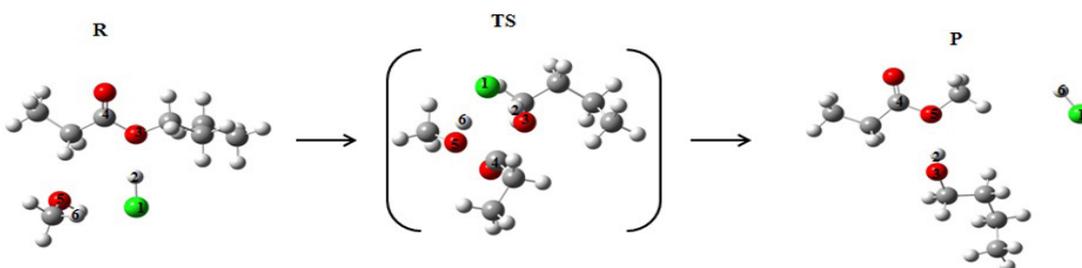


Figura 3. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la metanólisis de propanoato de butilo, en presencia de HCl , al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

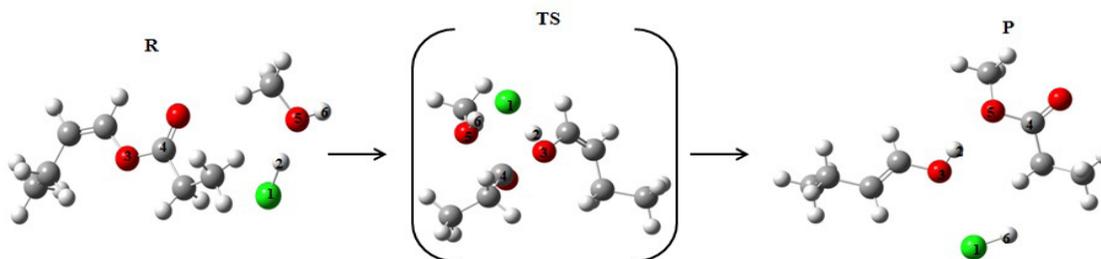


Figura 4. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la metanólisis de propanoato de 1-butenilo, en presencia de HCl , al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

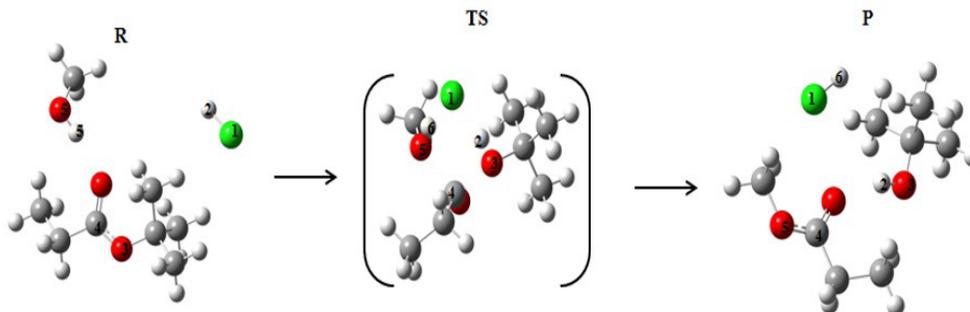


Figura 5. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la metanólisis de propanoato de tert butilo, en presencia de HCl , al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

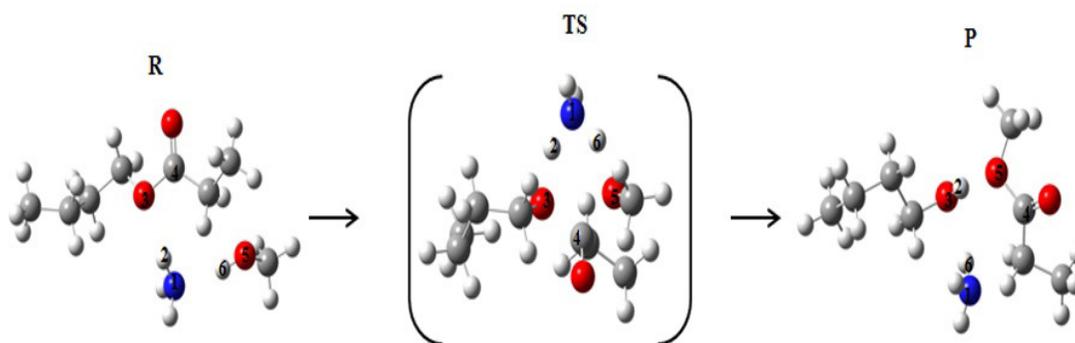


Figura 6. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la metanolisis de propanoato de butilo, en presencia de NH₃, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

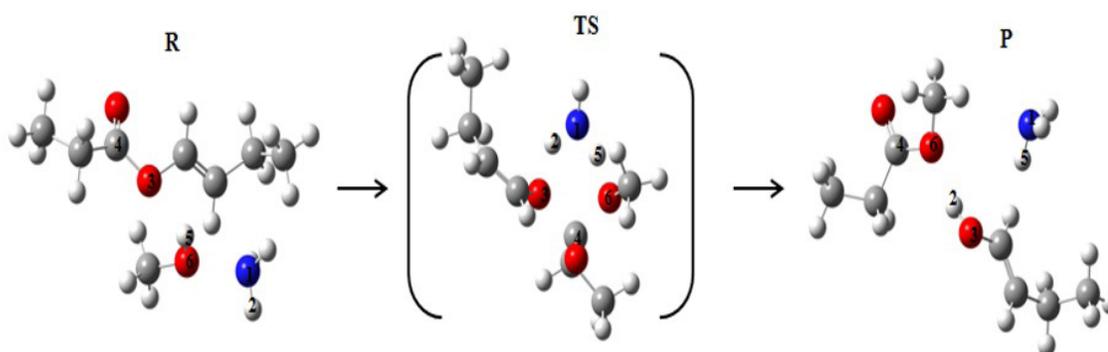


Figura 7. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la metanolisis de propanoato de 1-butenilo, en presencia de NH₃, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

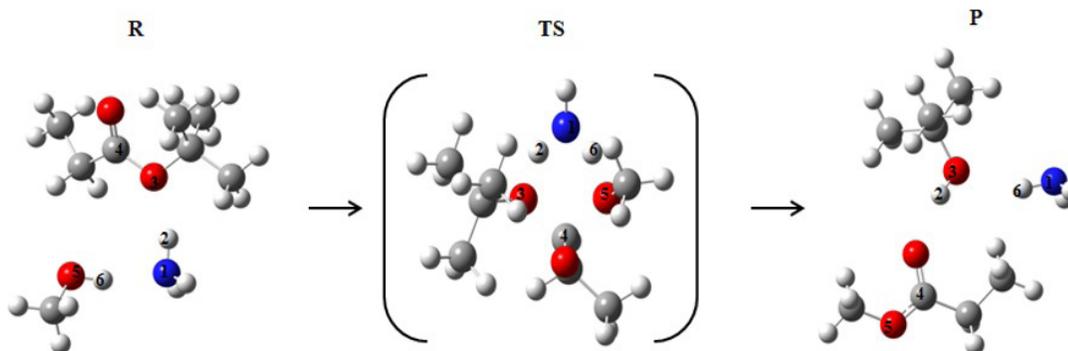


Figura 8. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la metanolisis de propanoato de tert butilo, en presencia de NH₃ al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Las Tablas 2 y 3, muestran los parámetros geométricos y las coordenadas de reacción involucradas durante el estado de transición. Para la visualización de los átomos y números de enlace, se siguieron los esquemas mostrados en las Figura 9, para la reacción en presencia de HCl (A) y NH₃ (B), respectivamente. Se observaron

ángulos dihedrales bastante pequeños, sugiriendo estados de transición con tendencia a la planaridad. En todos los casos, las coordenadas que más sufrieron cambios, son los correspondientes a C₁-H₂ y H₂-O₃, mientras que, para la reacción con NH₃, las coordenadas N₁-H₂ y H₂-O₃, respectivamente.

Tabla 2. Parámetros Geométricos obtenidos para la transesterificación, en presencia de HCl, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Propanoato de butilo

Especie	Cl ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁
R	1,31	1,83	1,37	4,12	0,97	2,57
TS	1,87	1,03	1,83	1,80	1,04	1,84
P	2,60	0,97	4,20	1,37	1,81	1,31

Ángulos Dihedrales (°)

	Cl ₁ -H ₂ -O ₃ -C ₄	H ₂ -O ₃ -C ₄ -O ₅	O ₃ -C ₄ -O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁ -H ₃ -O ₃
TS	26,68	-28,82	29,56	-7,84

Frecuencia Imaginaria (cm⁻¹): -244,48**Propanoato de 1-butenilo**

Especie	Cl ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁
R	1,32	1,29	1,37	4,69	0,96	2,48
TS	1,78	1,05	1,84	1,98	1,01	1,94
P	2,46	0,97	4,38	1,37	1,79	1,31

Ángulos Dihedrales (°)

	Cl ₁ -H ₂ -O ₃ -C ₄	H ₂ -O ₃ -C ₄ -O ₅	O ₃ -C ₄ -O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁ -H ₃ -O ₃
TS		-31,74	31,38	-30,24

Frecuencia Imaginaria (cm⁻¹): -232,02**Propanoato de tert butilo**

Especie	Cl ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁
R	1,31	1,91	1,37	4,15	0,97	2,57
TS	1,94	1,02	1,89	1,92	1,84	1,85
P	2,66	0,97	4,11	1,37	1,82	1,31

Ángulos Dihedrales (°)

	Cl ₁ -H ₂ -O ₃ -C ₄	H ₂ -O ₃ -C ₄ -O ₅	O ₃ -C ₄ -O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁ -H ₃ -O ₃
TS		-7,16	21,58	-24,54

Frecuencia Imaginaria (cm⁻¹): -236,13

Tabla 3. Parámetros Geométricos obtenidos para la transesterificación, en presencia de NH₃, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Propanoato de butilo

Especie	N ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -N ₁
R	1,02	2,33	1,36	4,29	0,98	1,86
TS	1,12	1,04	1,62	1,63	1,46	1,11
P	1,87	0,98	4,29	1,36	2,24	1,02

Ángulos Dihedrales (°)

	Cl ₁ -H ₂ -O ₃ -C ₄	H ₂ -O ₃ -C ₄ -O ₅	O ₃ -C ₄ -O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁ -H ₃ -O ₃
TS	-17,35	23,73	-23,08	0,84

Frecuencia Imaginaria (cm⁻¹): -521,88

Propanoato de 1-butenilo

Especie	N ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -N ₁
R	1,02	2,36	1,36	4,54	0,97	3,17
TS	1,06	1,64	1,72	1,59	1,38	1,15
P	3,19	0,97	3,85	1,36	3,69	1,02

Ángulos Dihedrales (°)

	N ₁ -H ₂ -O ₃ -C ₄	H ₂ -O ₃ -C ₄ -O ₅	O ₃ -C ₄ -O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁ -H ₃ -O ₃
TS	-31,74	31,38	-30,24	18,06

Frecuencia Imaginaria (cm⁻¹): -449,82

Propanoato de tert butilo

Especie	N ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -N ₁
R	1,02	2,40	1,36	4,41	0,97	1,87
TS	1,11	1,47	1,63	1,61	1,47	1,11
P	1,91	0,98	4,26	1,36	2,26	1,02

Ángulos Dihedrales (°)

	Cl ₁ -H ₂ -O ₃ -C ₄	H ₂ -O ₃ -C ₄ -O ₅	O ₃ -C ₄ -O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁ -H ₃ -O ₃
TS	-7,45	20,97	-23,04	-5,91

Frecuencia Imaginaria (cm⁻¹): -465,60

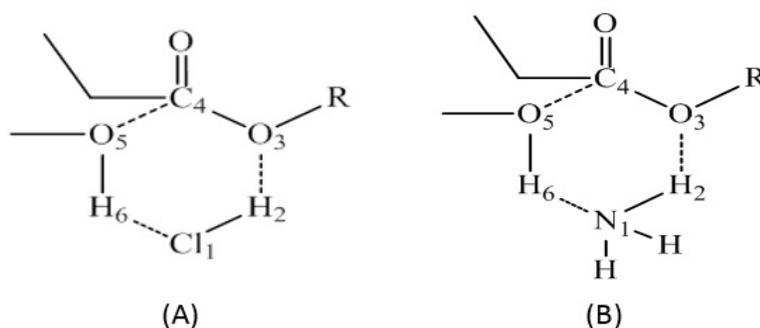


Figura 9. Esquema del estado de transición para la transesterificación en presencia de HCl (A) y NH₃ (B) como catalizadores.

Para la reacción de transesterificación en presencia de HCl, se observó una mayor elongación en los enlaces Cl₁-H₂ y H₂-O₃, siendo los valores más grandes encontrados en el caso de los compuestos 1 y 3; esto coincide con el orden de reactividad y con la magnitud del $\Delta\Delta G^\ddagger$, sugiriendo que estas coordenadas son importantes para el proceso de transesterificación. En este sentido, existió una disminución del enlace H₂-O₃, sugiriendo la protonación del O₃ para su posterior salida; asimismo, se observó una elongación del enlace Cl₁-H₂, así como la contracción de la distancia Cl₁-H₆, sugiriendo la disociación del enlace Cl₁-H₂ y la formación del enlace Cl₁-H₆, respectivamente.

En el caso de la reacción de transesterificación en

presencia de NH₃, el comportamiento es bastante análogo; sin embargo, la variación en las distancia de enlaces son bastante menores, en comparación con los obtenidos en presencia de HCl. Esto demuestra una menor polarización en los estados de transición y, por lo tanto, un aumento en la velocidad mucho menor.

Análisis de las Cargas NBO

El análisis poblacional electrónico fue estudiado a través de cálculos NBO (Natural Bond Orbitals, por sus siglas en inglés). Las cargas NBO de los átomos involucrados en el TS para cada tipo de reacción estudiada, se muestran en las tablas 4 y 5, respectivamente.

Tabla 4. Cargas NBO para reactantes (R), estados de transición (TS) y productos, para la reacción de la transesterificación, en presencia de HCl, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Propanoato de butilo						
Especie	N ₁	H ₂	O ₃	C ₄	O ₅	H ₆
R	-1,17	0,41	-0,59	0,83	-0,80	0,51
TS	-1,01	0,48	-0,71	-0,52	-0,72	0,48
P	-1,17	0,51	-0,82	0,82	-0,58	0,41
Propanoato de 1-butenilo						
Especie	Cl ₁	H ₂	O ₃	C ₄	O ₅	H ₆
R	-0,36	0,29	-0,60	-0,83	-0,77	0,51
TS	-0,65	-0,48	-0,69	-0,82	-0,74	0,50
P	-0,33	0,51	-0,74	0,83	-0,59	0,30
Propanoato de tert butilo						
Especie	Cl ₁	H ₂	O ₃	C ₄	O ₅	H ₆
R	-0,33	0,30	-0,60	-0,83	-0,79	0,50
TS	-0,66	-0,50	-0,72	-0,83	-0,71	0,49
P	-0,33	0,50	-0,59	0,82	-0,59	0,29

Tabla 5. Cargas NBO para reactivos (R), estados de transición (TS) y productos, para la reacción de la transesterificación, en presencia de NH₃, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Propanoato de butilo						
Especie	Cl ₁	H ₂	O ₃	C ₄	O ₅	H ₆
R	-0,33	0,29	-0,60	-0,83	-0,79	0,50
TS	-0,65	-0,50	-0,70	-0,82	-0,69	0,49
P	-0,33	0,50	-0,79	0,83	-0,59	0,29
Propanoato de 1-butenilo						
Especie	N ₁	H ₂	O ₃	C ₄	O ₅	H ₆
R	-1,17	0,41	-0,54	0,81	-0,79	0,51
TS	-1,05	0,48	-0,71	-0,53	-0,69	0,48
P	-1,17	0,53	-0,75	0,82	-0,59	0,40
Propanoato de tert butilo						
Especie	N ₁	H ₂	O ₃	C ₄	O ₅	H ₆
R	-1,16	0,41	-0,59	0,83	-0,82	0,51
TS	-1,05	0,48	-0,73	-0,52	-0,71	0,48
P	-1,16	0,52	-0,82	0,82	-0,58	0,41

La Tabla 4, muestra un aumento en la densidad electrónica del átomo de Cl₁ y O₃, mientras que existe una disminución de la misma en el átomo O₅. Este resultado está acorde con un TS concertado, donde un protón migra al O₃, mientras que el O₅ disminuye su densidad electrónica como consecuencia del ataque nucleofílico al átomo de carbono.

En la Tabla 5 se puede observar un aumento en las densidades electrónicas de los átomos de N₁ y O₃, cuando se pasa de reactivos al estado de transición; mientras que hay una disminución en la densidad electrónica del átomo O₅; esto concuerda con el ataque nucleofílico de O₅ al carbono carbonílico, así como la desprotonación del NH₃ y del metanol, respectivamente.

En ambos casos, la dispersión de cargas, sugieren estados de transición polar en naturaleza.

Análisis de los Órdenes de Enlace

Los órdenes de enlace son un instrumento de gran ayuda para determinar y analizar el proceso de ruptura y formación de los enlaces que participan en el estado de transición. En este sentido, se usó el concepto de evolución de enlace, el cual permite determinar la coordenada (el enlace) que más evoluciona desde los reactivos al estado de transición y, por lo tanto el paso determinante.

En la Tabla 6, se observa que la coordenada que más evoluciona es la correspondiente al enlace Cl₁-H₂, seguido del enlace H₂-O₃. Este resultado sugiere la protonación previa del átomo O₃ y el posterior ataque al grupo carbonilo del átomo O₅. Asimismo, los resultados sugieren que el paso determinante es la polarización del HCl, en el sentido H^{δ+}..... Cl^{δ-}.

En el caso de la reacción de transesterificación, en presencia de NH₃, (Tabla 7), los índices de enlaces de Wiberg y, por lo tanto, los porcentajes de evolución, son algo distintos. En este caso, la coordenada que más evolucionó, fue la formación del enlace O₅-H₆, seguida de la formación del enlace H₆-N₁. Este resultado demuestra que la desprotonación del metanol, fue el paso determinante cuando la reacción se llevó en medio básico. Sin embargo, cuando la cadena se hace más compleja, como en el caso del compuesto 3, la desprotonación del metanol se hace más tardía y, por lo tanto, los cambios en la velocidad de reacción se hacen más pequeños.

Aunque los catalizadores aquí estudiados, favorecerían la reacción de transesterificación, es notable que, en el caso del NH₃, el cambio en los valores la energía libre de Gibbs de activación fueron mucho menores. Considerando que el NH₃ es una base de Lewis, los resultados hacen suponer que la naturaleza del ácido o la base, juega un papel fundamental en el proceso de esterificación, así como que sería necesario desprotonar

el metanol antes del proceso de transesterificación. Por otra parte, los valores de sincronidad muestran que, en todos los casos, la reacción estudiada sería concertada

pero no sincrónica; es decir, existen formación de cargas parciales considerables, lo cual, favorece el uso de catalizadores a escala molecular.

Tabla 6. Índices de enlaces de Wiberg y % de evolución, para reactivos, TS y productos, en la reacción de transesterificación con metanol, en presencia de HCl, al nivel de teoría B3PW91++dp.

Propanoato de butilo							
	Cl ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁	Sy
Bi ^R	0,85	0,06	0,98	0,00	0,72	0,02	
Bi ^{TS}	0,23	0,51	0,40	0,41	0,49	0,26	0,82
Bi ^P	0,01	0,72	0,00	0,97	0,06	0,85	
% E _v	73,81	66,00	59,18	42,27	34,85	28,92	
Propanoato de 1-butenilo							
	Cl ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁	Sy
Bi ^R	0,82	0,00	1,001	0,00	0,73	0,001	
Bi ^{TS}	0,30	0,46	0,38	0,29	0,54	0,19	0,76
Bi ^P	0,02	0,70	0,00	0,97	0,07	0,84	
% E _v	66,00	65,70	62,10	30,90	28,79	22,53	
Propanoato de tert butilo							
	Cl ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -Cl ₁	Sy
Bi ^R	0,85	0,06	0,99	0,001	0,72	0,02	
Bi ^{TS}	0,22	0,51	0,02	0,02	0,50	0,25	0,65
Bi ^P	0,01	0,72	0,00	0,97	0,06	0,85	
% E _v	75,00	68,18	97,97	1,96	33,33	27,77	

Tabla 7. Índices de enlaces de Wiberg y % de evolución, para reactivos, TS y productos, en la reacción de transesterificación con metanol, en presencia de NH₃, al nivel de teoría B3PW91++dp.

Propanoato de butilo							
	N ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -N ₁	Sy
Bi ^R	0,81	0,02	0,99	0,00	0,65	0,09	
Bi ^{TS}	0,58	0,19	0,60	0,59	0,18	0,58	0,72
Bi ^P	0,08	0,65	0,00	1,06	0,01	0,82	
% E _v	46,00	26,98	39,39	0,56	73,44	67,12	
Propanoato de 1-butenilo							
	N ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -N ₁	Sy
Bi ^R	0,81	0,02	0,99	0,00	0,65	0,09	
Bi ^{TS}	0,58	0,19	0,60	0,59	0,18	0,58	0,76
Bi ^P	0,08	0,65	0,00	1,06	0,01	0,82	
% E _v	46,00	26,98	39,39	0,56	73,44	67,12	
Propanoato de tert butilo							
	N ₁ -H ₂	H ₂ -O ₃	O ₃ -C ₄	C ₄ -O ₅	O ₅ -H ₆	H ₆ -N ₁	Sy
Bi ^R	0,82	0,00	1,02	0,00	0,65	0,08	
Bi ^{TS}	0,58	0,18	0,59	0,62	0,18	0,59	0,71
Bi ^P	0,07	0,65	0,00	1,00	0,01	0,82	
% E _v	0,32	27,69	42,16	62,00	64,00	74,00	

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados teóricos obtenidos, un mecanismo de transesterificación, vía SN₂, reproduce cualitativamente el comportamiento experimental; se encontró una disminución considerable en la energía libre de activación ($\Delta\Delta G$) para todas las reacciones estudiadas, demostrando que, un proceso concertado también se ve favorecido por la catálisis general ácido-base. Por otra parte, los resultados sugieren que el paso determinante es la polarización de la especie catalítica, así como la protonación del grupo saliente. Adicionalmente, tal como sugieren los resultados experimentales, se encontró que la actividad catalítica observada cuando se usa HCl como catalizador, fue considerablemente mayor a la encontrada en presencia de NH₃; esta diferencia sugiere que la naturaleza del catalizador (Bronsted vs Lewis) es de suma importancia en el proceso de transesterificación, siendo un factor a considerar en futuros trabajos de investigación.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCARIZ-MONGE J, TRACTUCIN G, MARCO-LOZAR J. 2013. Biodiesel production by acid catalysis with heteropolyacids supported on activated carbón fibers. *Appl. Catal. A*. 468:432-441
- BENDER M. 1960. Mechanisms of catalysis of nucleophilic reactions of carboxylic Acid Derivatives. *Chem. Rev.* 73(1):1626.
- BURKE K, PERDEW J, WANG Y. 1998. Electronic Density Functional Theory. *Recent Progress and New Directions*. Plenum press, New York, USA, pp. 81.
- DISERIO M, COZZOLINO M, GIORDANO M, TESSER R. 2007. From Homogeneous to heterogeneous catalyst in biodiesel production. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (20):6379-6384.
- FOX J, DRUITRENKO O, LIAN L, BACH D. 2004. Computational studies of nucleophilic substitution at carbonyl carbon: The SN₂ mechanism versus the tetrahedral intermediate in organic Synthesis. *J. Org. Chem.* 69 (21):7317-7328.
- FUKUI K. 1981. The Path of Chemical Reactions- The IRC Approach. *J. Phys. Chem.* 74(12):4161.
- GAUSSIAN 03W. 2003. Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- KOUZU M, KASUNO T, TUJIKI M, SUGIMOTO Y. 2008. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel.* 87(12):2798-2806.
- KRAWCZYK T. 2009. Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *INFORM.* 7:801-829.
- LAREZ L, MÁRQUEZ E. 2013. Estudio DFT del mecanismo de la reacción de transesterificación de varios ésteres de ácidos carboxílicos a biodiesel. *Avances en Química.* 8(2):89-95.
- MEHER L, VIDYA S, NAIK S. 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification. A review. *Ren. Sust. En. Rev.* 10(3):1-5.
- MORI S. 2009. Development of utilization technologies of biomass energy. *Environ. Eng. Manage. J.* 19(2):67-72.
- MOYANO A, PERICÁS M, VALENTI E. 1989. A theoretical study on the mechanism of the thermal and the acid-catalyzed decarboxylation of 2-oxetanones (betalactones). *J. Org. Chem.* 54(3):573-582.
- MCQUARRIE D. 1986. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, USA, pp. 450.
- TRUHLAR D, BRUCE C, STEPHEN J, KLIPPENSTEIN F. 1996. Current Status of Transition-State Theory. *J. Phys. Chem.* 100(31):12771-12800.
- WERTHER J. 2009. Sustainable and energy-efficient utilization of biomass by combustion in large-scale power stations. *Environ. Eng. Manage. J.* 19(3):135-144.
- ZHENG S, KATES M, DUBE M, MCLEAN D. 2006. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass Bioenerg.* 30(3):267-272.