



Estudio DFT del mecanismo de la reacción de transesterificación de varios ésteres de ácidos carboxílicos a biodiesel

Luis Lárez y Edgar Márquez*

Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre, Escuela de Ciencias,
Laboratorio de Físicoquímica Orgánica, Cumaná, Edo. Sucre, 6101.

(*eamarquez@udo.edu.ve)

Recibido: 21/07/2013

Revisado: 23/08/2013

Aceptado: 29/08/2013

Resumen

La reacción de transesterificación de varios ésteres de ácidos carboxílicos en presencia de metanol, vía SN₂, fue estudiada usando los funcionales de correlación e intercambio B3LYP, B3PW91, y MW1PW91, combinados con las bases 6-31G(d,p) y 6-31G++G(d,p), respectivamente, haciendo uso del paquete computacional Gaussian 09W. Los parámetros de activación obtenidos muestran una ligera influencia de la naturaleza del éster en la cinética de transesterificación. El análisis NBO del proceso de ruptura y formación de enlace, muestran que la coordenada de reacción más importante, corresponde a la polarización del enlace C₁-O₂ en el sentido C₁^{δ+}.....^{δ-}O₂.

Palabras Claves: Transesterificación, DFT, Estado de transición, Coordenada de Reacción, NBO.

Abstract

DFT study of transesterification reaction of several acid carboxylic esters to Biodiesel. The transesterification reaction of several acid carboxylic esters with metanol, via SN₂-like, have been studied using electronic structure methods of interchange-correlations: B3LYP, B3PW91, and MW1PW91, combined with 6-31G(d,p) and 6-31++G(d,p) basis sets. Activation and thermodynamics parameters show a small influence of ester structure on kinetics. NBO analysis of bond-formed and bond-broken, suggest that, the most important reaction coordinate is the polarization of C₁-O₂ bond in the sense C₁^{δ+}.....^{δ-}O₂.

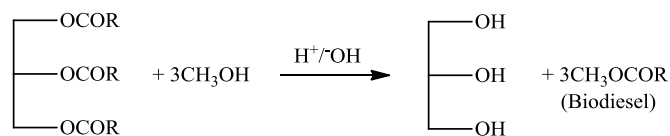
Key Words: Transesterified, DFT, transition state, reaction coordinate, NBO.

Introducción

El reciente accidente nuclear en la ciudad de Fukushima, Japón, ha traído como consecuencia un interés adicional hacia el desarrollo de energías limpias, y la búsqueda de fuentes de energías sostenibles se ha hecho imperativa. El biodiesel es un combustible alternativo prometedor; se considera un material biodegradable, no tóxico y no inflamable. Adicionalmente, emite menos contenido de monóxido de carbono que sus homólogos diesel. Otra ventaja importante, es que el costo de producción es mucho menor que otras fuentes de energía, muchas de las cuales se encuentran aun en desarrollo tecnológico¹.

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 el esquema 1. El proceso consiste en tres reacciones equivalentes, consecutivas y reversibles. El triglicérido, la materia prima contenida en aceites y grasas, es convertido, 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^{2,3}.



Esquema 1.

Aunque la transesterificación de grasas y aceites en medio básico representa la mejor alternativa para producir biodiesel, esta tiene algunas desventajas. Se requiere baja cantidad de ácidos grasos libres, así como agentes anhidros, debido a la posibilidad de formación de jabones, lo cual disminuye considerablemente el rendimiento de la reacción; adicionalmente, el proceso de separación y purificación del éster y del glicerol, se hace más complicado. Estas dificultades evidencian que el proceso de producción de biodiesel, vía transesterificación, necesita ser optimizado^{4,5}.

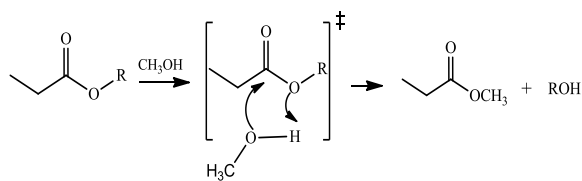
Con el propósito de entender y controlar el proceso de transesterificación, es necesario el conocimiento del mecanismo de la reacción. Hasta ahora, se han propuesto varias reacciones para el proceso de transesterificación; sin embargo, el mecanismo de reacción no es del todo conocido. De acuerdo a la literatura química, se han postulado los siguientes mecanismos de reacción:

El primer mecanismo, propone la formación de dos intermediarios tetraédricos⁶⁻⁷. Otro mecanismo sugiere la formación de un solo intermediario tetraédrico el cual, subsecuentemente, se rearregla para formar los productos⁸⁻⁹.

Un mecanismo alternativo podría considerar la posibilidad de una reacción concertada, tipo SN2 con un grupo alcoxi (metoxi o etoxi) como nucleófilo, vía un estado de transición de cuatro miembros, sin la presencia de intermediarios tetraédricos (esquema 2).

Aunque el estudio de la reacción de transesterificación se ha llevado a cabo por numerosos autores, la dificultad *per se* del proceso, los posibles intermediarios de reacción, así como las diversas condiciones de reacción, hacen casi imposible el análisis cualitativo de la cinética de la reacción⁹⁻¹¹. La química computacional ha sido usada como una herramienta poderosa para el estudio cinético y mecanístico de numerosas reacciones. Por esta razón, es posible tener una mejor visión del proceso, a través del análisis de cálculos teóricos¹⁰⁻¹¹.

El objetivo fundamental de este trabajo, es estudiar teóricamente, el proceso de transesterificación de tres ésteres de distintas cadenas, a través de un mecanismo de reacción que involucre un estado de transición de cuatro miembros, sin la presencia de intermediarios tetraédricos; asimismo, realizar un análisis NBO de la reacción con el propósito de determinar el paso determinante de la reacción.



R = -(CH₂)₄; -(CH=CHCH₂-CH₃); -C(CH₃)₃

Parte experimental.

Métodos computacionales y modelaje molecular

Debido al costo computacional de llevar a cabo la simulación de la transesterificación de un triglicérido, se simuló la primera etapa, la cual, es similar a una reacción de sustitución nucleofílica. De acuerdo a esto, se procedió a investigar la reacción representada en el esquema 2, usando la teoría del funcional de la densidad (DFT), empleando varias combinaciones de funcionales de

correlación/intercambio. Entre estos destacan la formulación de tres parámetros de Becke en combinación con el funcional de Lee, Yang and Parr [B3LYP/6-31G(d,p), B3LYP/6-31++G (d,p) y B3PW91/6-31G (d,p) y B3PW91/6-31++G (d,p)], el funcional de correlación de Perdew-Wang 1991 [MPW1PW91/6-31G (d,p), MPW1PW91/6-31++G (d,p)], todos pertenecientes al paquete computacional Gaussian 09 para Windows¹².

El criterio de convergencia utilizado en la matriz densidad fue de 10⁻⁹ unidades atómicas, el valor para el desplazamiento máximo fue de 0,0018Å, y para la fuerza máxima de 0,00045 Hartree/Bohr.

Los puntos estacionarios, los mínimos de energía y los correspondientes al estado de transición, fueron verificados usando cálculos de frecuencia. Para obtener el estado de transición, (TS), fue usado el protocolo TSQ (transito sincrónico cuadrático). Dicha estructura fue identificada a través del análisis normal de los modos vibracionales, caracterizado por una frecuencia negativa. La estructura del estado de transición fue confirmada por los cálculos IRC¹³.

Las magnitudes termodinámicas como la energías de punto cero (ZPVE), y entropías absolutas, S(T), fueron obtenidas a partir de cálculos de frecuencias haciendo uso de la mecánica cuántica y la mecánica estadística para obtener las funciones de partición de las especies involucradas y así obtener el coeficiente de velocidad¹⁴.

El coeficiente de velocidad fue obtenido usando la Teoría del estado de transición (TET), asumiendo que el coeficiente de transmisión es igual a 1. Los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación, tales como ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger fueron obtenidos usando la teoría del estado de transición canónica¹⁵ (TST).

Análisis de orden de enlace

Los cálculos NBO (orbitales naturales de enlace) fueron usados para estudiar el progreso de la reacción a lo largo de la superficie de energía potencial. Para esto, se calcularon los índices de enlaces de Wiberg usando Gaussian 09W. A través de estos índices se estimaron los órdenes de enlaces a partir del análisis poblacional electrónico. El proceso de formación y rompimiento de enlaces en el mecanismo de la reacción, fue seguido utilizando el concepto de porcentaje de evolución de enlace, propuesto por Moyano y colaboradores¹⁶, definido por la siguiente expresión:

$$\%Ev = \delta B_i * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde n es el número de enlaces directamente involucrados en la reacción; δB_i es la variación relativa del índice de enlace y está definido por:

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

Los superíndices R, TS, P, representan al reactante, estado de transición y productos, respectivamente.

El parámetro de sincronicidad es usado para explicar si una reacción concertada procede de forma sincrónica, donde todos los eventos tienen el mismo progreso a lo largo de la coordenada de reacción ($S_y = 1$) o si la reacción es completamente asincrónica, ($S_y = 0$) (Ec.3).

$$S_y = 1 - \frac{\left[\sum_{i=1}^n \frac{|\delta B_i - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}} \right]}{2n-2} \quad (\text{Ec. 3})$$

Resultados y discusión

Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación

La reacción de transesterificación con metanol de varios ésteres de ácidos carboxílicos, fue estudiada de acuerdo al esquema 2. Las magnitudes cinéticas y termodinámicas de activación fueron obtenidas a partir de cálculos de frecuencias; los resultados obtenidos se muestran en las tablas 1-3. La temperatura de simulación fue de 298,15°C, y la presión utilizada fue de 1atm.

De acuerdo a los valores mostrados en las tablas 1-3, los valores de ΔG^\ddagger fueron bastante elevados, es decir, este tipo de reacción, es extremadamente lenta (k_2 aproximada = 10^{-9} atm⁻¹s⁻¹) en ausencia de catalizadores. Este resultado está acorde con lo reportado experimentalmente, donde la reacción de transesterificación siempre se lleva a cabo en presencia de catalizadores.

Los valores y el signo de las entropías obtenidas sugieren un estado de transición cíclico, de planaridad considerable y semi polar en naturaleza.

Tabla 1: Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos para la transesterificación de propanoato de butilo, a 298,15K y 1atm de presión, a distintos niveles de teoría.

Método/Base	ΔH (kJ/mol)	Ea	LogA	ΔS (J/mol)	ΔG (kJ/mol)
B3LYP/6-31G(dp)	176,00	178,96	12,29	-17,98	229,61
B3LYP/6-31++G(dp)	171,93	174,41	12,31	-17,50	224,11
B3PW91/6-31G(dp)	182,33	187,81	12,25	-18,60	237,77
B3PW91/6-31++G(dp)	178,91	180,87	12,30	-17,78	231,98
MW1PW91/6-31G(dp)	180,12	182,61	12,31	-17,57	232,50
MW1PW91/6-31++G(dp)	177,41	179,37	12,29	-17,83	230,48

Tabla 2. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos para la transesterificación de propanoato de 1-butenilo, a 298,15K y 1atm de presión, a distintos niveles de teoría.

Método/Base	ΔH (kJ/mol)	Ea	Log A	ΔS (J/mol)	ΔG (kJ/mol)
B3LYP/6-31G(dp)	153,31	155,79	12,37	-16,35	202,06
B3LYP/6-31++G(dp)	167,74	170,22	12,36	-16,61	217,26
B3PW91/6-31G(dp)	155,66	158,14	12,34	-16,81	205,80
B3PW91/6-31++G(dp)	167,58	170,06	12,36	-16,61	217,11
MW1PW91/6-31G(dp)	155,80	158,28	12,77	-16,94	206,31
MW1PW91/6-31++G(dp)	158,41	160,25	12,29	-16,90	208,70

Tabla 3. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos para la transesterificación de propanoato de *tert*-butilo, a 298,15K y 1atm de presión, a distintos niveles de teoría.

Método/Base	ΔH (kJ/mol)	Ea	Log A	ΔS (J/m ol)	ΔG (kJ/m ol)
B3LYP/6-31G(dp)	147,86	152,81	12,57	-17,56	200,07
B3LYP/6-31++G(dp)	168,14	173,09	12,30	-17,58	220,56
B3PW91/6-31G(dp)	149,26	154,22	12,26	-18,37	204,05
B3PW91/6-31++G(dp)	166,20	171,16	12,25	-18,53	221,36
MW1PW91/6-31G(dp)	147,54	152,50	12,28	-18,22	201,87
MW1PW91/6-31++G(dp)	163,85	168,81	12,28	-18,13	217,91

Aunque no existen valores cinéticos experimentales relacionados con la cinética de transesterificación de ésteres a biodiesel, el análisis cualitativo de los datos teóricos aquí reportados, muestra un ligero aumento del valor de ΔG^\ddagger con respecto a la naturaleza del éster estudiado. Comparando los valores obtenidos al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp), se puede observar que el orden de reactividad, en función del grupo R, es $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 > \text{C}(\text{CH}_3)_3 > (\text{CH}_2)_4$. Aparentemente, la naturaleza del grupo R tiene una ligera influencia en la reactividad.

Experimentalmente se ha encontrado que la presencia de insaturaciones en el aceite o la grasa usada para la transesterificación aumenta ligeramente el rendimiento de la reacción⁸; probablemente, la naturaleza sp^2 , favorece el ataque del nucleofílico al centro de reacción, disminuyendo la energía de activación. Por otra parte, cuando R es una cadena ramificada, se podría favorecer la polarización del estado de transición y por lo tanto, disminuir la energía de activación.

Estados de transición y mecanismos

Las estructuras de los reactivos, estados de transición y productos, para cada reacción estudiada, se muestran en las figuras 1-3. De acuerdo a la bibliografía química, el método B3PW91/6-31++G(d,p) describe con bastante exactitud la cinética de reacciones orgánicas en fase gaseosa, por lo tanto, este método se escogió para dibujar las estructuras optimizadas y obtener los parámetros geométricos en cada caso¹⁷⁻¹⁸. Las estructuras de los fueron obtenidas vía transito sincrónico cuadrático (QST).

Los valores de entropías sugieren un estado de transición cíclico de cuatro miembros, de naturaleza poco polar. Esto se puede corroborar de las tablas 4-6, donde se observa una disminución del enlace C₁-O₄ y O₂-H₃, cuando se pasa de reactivo al TS; este resultado sugiere que la reacción comienza por el ataque nucleofílico del metanol al grupo carbonilo y la salida del grupo alcoxi es asistida por el hidrógeno del grupo hidroxilo correspondiente al metanol (ver esquema 3).

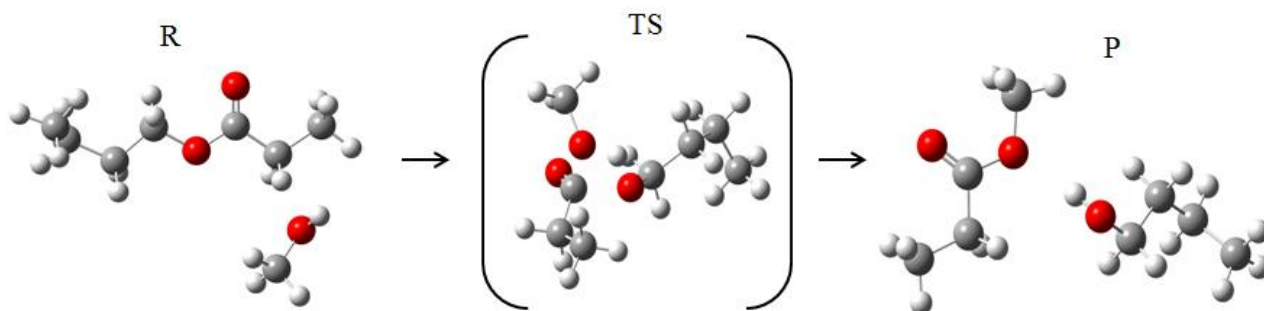


Fig. 1. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la transesterificación de propanoato de butilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

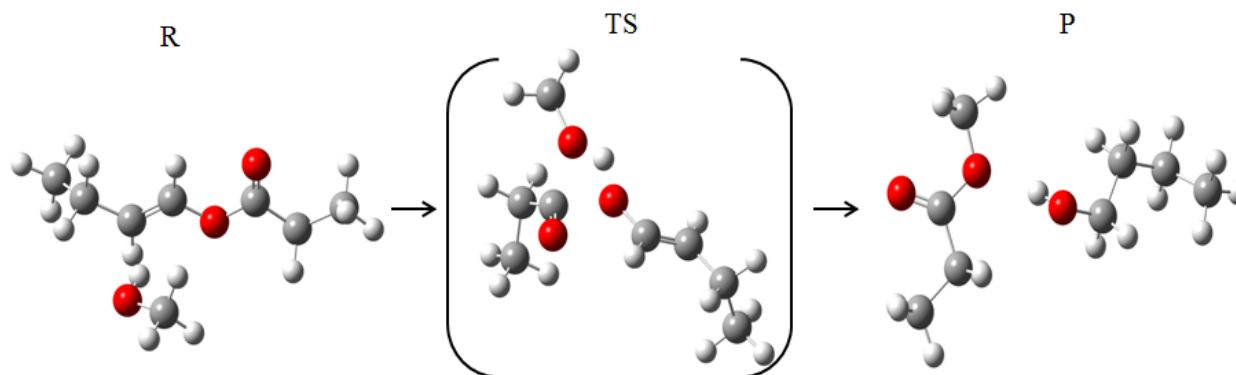


Fig. 2. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la transesterificación de propanoato de 1-butenilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp)

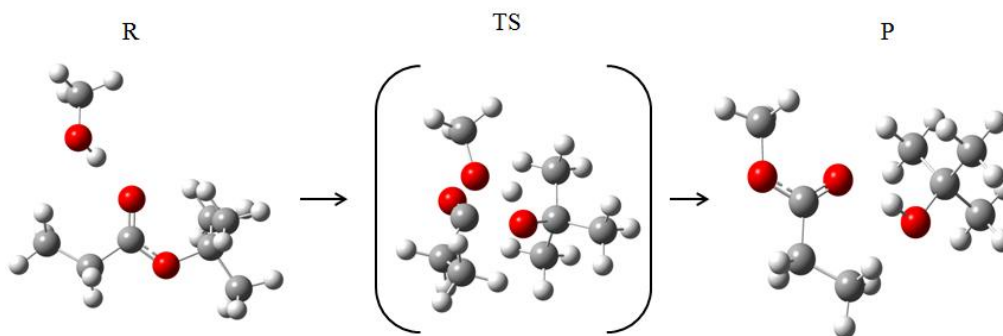
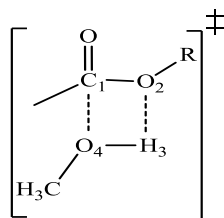


Fig. 3. Estructuras optimizadas de reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, para la transesterificación de propanoato de tert butilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp)



Esquema 3

Tabla 4. Parámetros geométricos obtenidos para la transesterificación de propanoato de butilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Especie	C ₁ -O ₂	O ₂ -H ₃	H ₃ -O ₄	O ₄ -C ₁
R	1,35	5,21	0,96	4,28
TS	1,75	1,20	1,21	1,75
P	3,82	0,97	2,04	1,36
Ángulos Dihedrales (°)				
	C ₁ -O ₂ -H ₃	O ₂ -H ₃ -O ₄	H ₃ -O ₄ -C ₁	O ₄ -C ₁ -H ₃
TS	12,36	-12,31	6,06	-6,09
Frecuencia Imaginaria (cm ⁻¹): 1118,7				

Tabla 5. Parámetros geométricos obtenidos para la transesterificación de propanoato de 1-butenilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Especie	C ₁ -O ₂	O ₂ -H ₃	H ₃ -O ₄	O ₄ -C ₁
R	1,37	3,28	0,97	4,96
TS	1,89	1,27	1,14	1,74
P	3,84	0,97	1,91	1,36
Ángulos Dihedrales (°)				
	C ₁ -O ₂ -H ₃	O ₂ -H ₃ -O ₄	H ₃ -O ₄ -C ₁	O ₄ -C ₁ -H ₃
TS	-3,62	3,76	-1,72	1,63
Frecuencia Imaginaria (cm ⁻¹): 922,5				

Tabla 6: Parámetros geométricos obtenidos para la transesterificación de propanoato de tert-butilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Especie	C ₁ -O ₂	O ₂ -H ₃	H ₃ -O ₄	O ₄ -C ₁
R	1,34	4,06	0,97	3,77
TS	1,73	1,19	1,22	1,76
P	3,84	0,97	4,14	1,34
Ángulos Dihedrales (°)				
	C ₁ -O ₂ -H ₃	O ₂ -H ₃ -O ₄	H ₃ -O ₄ -C ₁	O ₄ -C ₁ -H ₃
TS	12,63	-12,53	6,31	-6,38
Frecuencia Imaginaria (cm ⁻¹): 1120,0				

La tabla 5 muestra que la máxima elongación del enlace C₁-O₂ ocurre cuando R = CH=CHCH₂CH₃; lo cual podría sugerir que esta coordenada de reacción estaría involucrada en el paso determinante del proceso.

Las tablas 1 y 3 muestran que los ángulos dihedrales del estado de transición son muy parecidos cuando R = (CH₃)₃ y (CH₂)₄, por lo cual ambos TS son similares en planaridad. Cuando R = CH=CHCH₂CH₃, los ángulos dihedrales son mucho más pequeño, lo cual sugiere un estado de transición bastante planos. El valor de la frecuencia imaginaria en todos los casos, está acorde con estados de transición de cuatro miembros de naturaleza concertada.

Análisis de las cargas NBO

La distribución de cargas y, por lo tanto el análisis poblacional electrónico, de los átomos involucrados en el centro de reacción fueron estudiados usando cálculos NBO. Las cargas NBO de los átomos participantes en el centro de reacción para reactivos, estados de transición y productos, obtenidas en cada reacción estudiada, se muestran en las tablas 7-9. La numeración mostrada es la correspondiente al esquema 3.

Las tablas 7-9 muestran que, en todos los casos, existe un aumento en la densidad electrónica del átomo de oxígeno O₂ cuando se pasa de reactivos a estado de transición, mientras que hay una disminución de la densidad electrónica en todos los demás átomos involucrados. Este resultado sugiere la polarización del enlace C₁-O₂ en el sentido C₁^{δ+}.....O₂^{δ-}. Por otra parte, la disminución de la densidad electrónica en el O₄, podría estar relacionada a la naturaleza nucleofílica del oxígeno del metanol, el cual ataca al grupo carbonilo disminuyendo su densidad electrónica en el estado de transición.

Tabla 7. Cargas NBO para reactivos (R), estados de transición (TS) y productos, para la reacción para la transesterificación de propanoato de butilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Especie	C ₁	O ₂	H ₃	O ₄
R	0,82	-0,56	0,49	-0,77
TS	0,79	-0,70	0,54	-0,71
P	0,82	-0,78	0,50	-0,58

Tabla 8. Cargas NBO para reactivos (R), estados de transición (TS) y productos, para la transesterificación de propanoato de 1-butenilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Especie	C ₁	O ₂	H ₃	O ₄
R	0,81	-0,54	0,49	-0,78
TS	0,79	-0,72	0,55	-0,68
P	0,82	-0,78	0,51	-0,58

Tabla 9. Cargas NBO para reactivos (R), estados de transición (TS) y productos, para propanoato de tert butilo, al nivel de teoría B3PW91/6-31++G(dp).

Especie	C ₁	O ₂	H ₃	O ₄
R	0,84	-0,56	0,51	-0,78
TS	0,80	-0,72	0,55	-0,71
P	0,83	-0,81	0,51	-0,54

La mayor dispersión de cargas en el enlace C₁-O₂, ocurre cuando R = CH=CHCH₂CH₃, sustituyente para la cual se obtiene el menor valor de energía libre de activación. Al parecer, la polarización de este enlace sería importante en la rapidez de la reacción de transesterificación.

Análisis de los órdenes de enlace

Los cambios electrónicos a lo largo de las coordenadas de la reacción, pueden ser monitoreados a través del cálculo y el análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO). Para este propósito, se calcularon los índices de enlace de Wiberg, los cuales se encuentran implementados en el paquete computacional GAUSSIAN 09W. Dichos índices, fueron usados para estimar los órdenes de enlaces a partir del análisis electrónico poblacional.

El proceso de ruptura y formación de los enlaces involucrados en el mecanismo de reacción fue descrito en términos del porcentaje de evolución del enlace, donde el enlace con mayor evolución representa el paso determinante de la reacción en estudio¹⁵.

Los índices de enlaces de Wiberg, B_i, calculados en cada reacción para reactivos (R), estado de transición (TS) y productos, (P), se muestran en las tablas 7-9. El análisis de los índices de Wiberg, muestra que el porcentaje de evolución más alto corresponde al enlace C₁-O₂, seguido del enlace H₃-O₄. De la tabla 8, se observa que, cuando R=CH=CHCH₂CH₃ el valor de evolución para el enlace C₁-O₂ es el más alto en todos los casos. Este resultado demuestra que, la coordenada de reacción más importante en el proceso de transesterificación es la polarización del enlace C₁-O₂ en el sentido C₁^{δ+}.....O₂^{δ-}. No obstante, la evolución del enlace H₃-O₄ también debe ser considerado. Los valores de sincronidad obtenidos (Sy) muestran que todas las reacciones en estudio son asincrónicas en naturaleza, por lo tanto, serían muy susceptibles a los efectos de catalizadores. El valor más grande de sincronidad (0,93) corresponde a la reacción de transesterificación de propanoato de 1- butenilo, la cual, a su vez, presenta la menor energía de activación de todas las reacciones estudiadas. Este resultado sugiere la importancia de la polarización del TS en la rapidez de las reacciones de transesterificación.

Tabla 10. Índices de enlaces de Wiberg % de evolución, y sincronidad del proceso (Sy), para reactivos, TS y productos, en la reacción de transesterificación de propanoato de butilo en presencia de metanol, al nivel de teoría B3PW91++dp.

	C ₁ -O ₂	O ₂ -H ₃	H ₃ -O ₄	O ₄ -C ₁	Sy
B _i ^R	1,04	0,00	0,74	0,00	
B _i ^{TS}	0,48	0,35	0,33	0,47	0,96
B _i ^P	0,00	0,71	0,00	1,01	
%E _v	53,38	48,71	55,36	47,09	

Tabla 11. Índices de enlaces de Wiberg % de evolución, y sincronidad del proceso (Sy), para reactivos, TS y productos, en la reacción de transesterificación de propanoato de 1- butenilo en presencia de metanol, al nivel de teoría B3PW91++dp

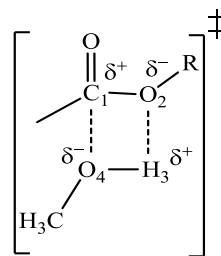
	C ₁ -O ₂	O ₂ -H ₃	H ₃ -O ₄	O ₄ -C ₁	Sy
B _i ^R	0,99	0,00	0,73	0,00	
B _i ^{TS}	0,37	0,29	0,39	0,47	0,93
B _i ^P	0,00	0,71	0,00	1,01	
%E _v	62,61	40,03	48,13	47,59	

Tabla 12. Índices de enlaces de Wiberg, % de evolución, y sincronidad del proceso (Sy), para reactivos, TS y productos, en la reacción de transesterificación de propanoato de *tert* butilo en presencia de metanol, al nivel de teoría B3PW91++dp

	C ₁ -O ₂	O ₂ -H ₃	H ₃ -O ₄	O ₄ -C ₁	Sy
B _i ^R	1,08	0,00	0,69	0,00	
B _i ^{TS}	0,50	0,35	0,33	0,47	0,96
B _i ^P	0,00	0,70	0,00	1,06	
%E _v	54,28	50,04	52,45	44,36	

Los resultados obtenidos a través del análisis poblacional de los órdenes de enlaces, están en concordancia cualitativa con los valores experimentales; un catalizador básico favorecería la polarización del enlace H₃-O₄, haciendo más nucleofílico al oxígeno del metanol, mientras que un catalizador ácido, favorecería la polarización del enlace C₁-O₂ haciendo al respectivo alcohol un mejor grupo saliente.

De acuerdo a esto, el mecanismo de reacción puede ser considerado tal como se muestra en el esquema 4.



Esquema 4

Conclusiones

De acuerdo a los valores termodinámicos y cinéticos de activación obtenidos, así como al análisis de los orbitales naturales de enlace, es posible considerar un mecanismo de reacción de transesterificación, vía un estado de transición cíclico bimolecular, de cuatro miembros, de naturaleza concertada y poca polaridad, donde el oxígeno del metanol ataca al grupo carbonilo, permitiendo la salida del alcohol respectivo. Asimismo, los resultados NBO demuestran el porqué de la necesidad de utilizar catalizadores ácidos o básicos en el proceso de transesterificación.

Referencias

1. G Vicente, M Martínez, J Aracil. Optimisation of integrated biodiesel production part I: a Study of the biodiesel purity and yield. **Bioresource Technology**, **98**, 1724-33 (2007).
2. F Ataya, M Dubé, M Ternan. Variables affecting the induction period during acid-catalyzed transesterification of canola oil to FAME. **Energy Fuels**, **22**, 679-85 (2008).
3. C Mazzochia, G Modica, A Kaddouri, A Nannicini. Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysis in the presence of microwaves. **Comptes Rendus Chimie**, **7**, 601-605 (2004).
4. M Morgenstern, J Cline, S Cataldo. Determination of the kinetics of Biodiesel production using proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H NMR). **Energy Fuels**, **20**, 2281-2283 (2006).
5. L Meher, S Vidya, S Naik. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, **10**, 1-5 (2006).
6. F Ma, L Clements, M Hanna. The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. **Transaction of American Society of Agricultural Engineers**, **41**, 1261 (1998).
7. U Schuchart, R Sercheli, R Vargas. Transesterification of vegetable oil: a review. **Journal Brazilian Chemical Society**, **9**, 199 (1998).
8. B Fredman, E Pryde, T Mounts. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. **Journal American Oil Chemical Society**, **61**, 1638 (1984).
9. Y Liu, E Lotero, J Goodwin Jr. A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis. **Journal of Catalysis**, **242**, 278–286 (2006)
10. M Maffei, G Buono. A two step synthesis of 2-oxo-2-vinyl 1,3,2-dioxaphospholanes and dioxaphosphorinanes. **Tetrahedron**, **59**, 8821 (2003).
11. T Halgren. Merck molecular force field. II. MMFF94 van der Waals and electrostatic parameters for intermolecular interactions **Journal of Computational Chemistry**, **17**, 520 (1996).
12. Gaussian 03W, Revision B.02, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
13. K Fukui. The Path of Chemical Reactions- The IRC Approach. **Journal of Physical Chemistry**, **74**, 4161 (1970).
14. D McQuarrie. Statistical Mechanics. Harper & Row, New York (1986).
15. D Truhlar, C Bruce, G Stephen, J Klippenstein. Current Status of Transition-State Theory. **Journal of Physical Chemistry**, **100**, 12771-12800 (1996)
16. A Moyano, M Pericás, E Valenti. A theoretical study on the mechanism of the thermal and the acid-catalyzed decarboxylation of 2-oxetanones (.betalactones). **Journal of the Organic Chemistry**, **54**, 573-582 (1989).
17. J.Mora, J Lezama, E Márquez, L Escalante, T Córdova, G Chuchani. Theoretical study of neighboring carbonyl group participation in the elimination kinetics of chloroketones in the gas phase. **Journal of Physical Organic Chemistry**, **24**, 229-240 (2011).
18. E Márquez, R Dominguez, J Mora, T Córdova, G Chuchani. Experimental and theoretical Studies of the Homogeneous, Unimolecular Gas-Phase Elimination Kinetics of Trimethyl Orthoalderate and Trimethyl Orthochloroacetate. **Journal Physical Chemistry A**, **114**, 4203-4209. (2010).