

Estudio DFT del mecanismo de reacción de la esterificación de ácido levulínico con metanol catalizada por la zeolita H-Beta

Gonzalo D. Romero Ojeda^{1*}, Eduardo N. Esquenazi¹, Glaucio J. Gomes², Nélide M. Peruchena¹, María F. Zalazar^{1*}

¹Laboratorio de Estructura Molecular y Propiedades (LEMyP). Instituto de Química Básica y Aplicada del Nordeste Argentino (IQUIBA-NEA, CONICET, UNNE). Av Libertad 5460 (3400) Corrientes, Argentina.

²Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Av Presidente Tancredo Neves, 3838, 85870-650, Foz do Iguaçu, Brasil.

*gonzaloromerojeda@gmail.com; *fmzalazar@conicet.gov.ar

Resumen/Abstract

RESUMEN - La esterificación del ácido levulínico en ésteres de levulinato mediante catálisis ácida heterogénea es una vía química prometedora para la producción sostenible de productos de alto valor agregado. En este trabajo se realizó un estudio DFT del mecanismo para esta reacción utilizando la zeolita H-Beta como catalizador. Se identificaron las etapas clave de la reacción, como la adsorción del ácido y la coadsorción del alcohol, y se determinaron los estados de transición e intermediarios asociados. Se obtuvo el perfil energético a lo largo de la reacción, hallándose las energías asociadas a cada etapa. Los cálculos teóricos han revelado estructuras estables y una trayectoria viable para la formación del éster de levulinato donde el paso determinante de la velocidad es la formación de un intermediario tetraédrico a través de un TS que involucra la transferencia del hidrógeno del metanol al ácido levulínico.

Palabras clave: Catalizador ácido sólido, Teoría del Funcional de la Densidad, Mecanismo de reacción.

ABSTRACT - The esterification of levulinic acid to levulinate esters by heterogeneous acid catalysis is a promising chemical route for the sustainable production of high value-added products. In this work, a DFT study of the mechanism for this reaction was carried out using H-Beta zeolite as catalyst. The elementary steps of the reaction, such as acid adsorption and alcohol coadsorption, were identified and the associated transition states and intermediates were determined. The energy profile throughout the reaction was obtained and the energies associated with each step were found. Theoretical calculations revealed stable structures and a viable pathway for the formation of levulinate ester, where the rate-determining step is the formation of a tetrahedral intermediate via a TS involving hydrogen transfer from methanol to levulinic acid.

Keywords: Solid acid catalyst, Density Functional Theory, Reaction mechanism.

Introducción

La esterificación del ácido levulínico (AL) presente en biomasa lignocelulósica- en ésteres de levulinato es una vía química interesante, ya que éstos últimos son compuestos clave en la industria de fragancias y en la modificación de biocombustibles (1). Los catalizadores sólidos ácidos, como las zeolitas, pueden proporcionar procesos más amigables con el ambiente, sin embargo, todavía hay poca comprensión de los mecanismos de reacción que involucran estos sólidos. En las reacciones de esterificación catalizadas por zeolitas, la adsorción del ácido carboxílico es un paso crucial en el mecanismo de reacción (2). Sin embargo, también resulta relevante para la cinética, el estudio de la formación de los estados de transición (TS) y complejos intermediarios que tuvieron lugar durante el proceso. El objetivo de este trabajo es estudiar el mecanismo de reacción para la esterificación de AL y metanol (MeOH) sobre la superficie de un agregado de zeolita microporosa H-Beta como catalizador heterogéneo y, mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), identificar las etapas elementales de la reacción y los TS

involucrados, y calcular las barreras de energía asociadas al proceso.

Experimental

Modelado del catalizador

La estructura cristalina se tomó de la base de datos de zeolitas (3). Para simular el catalizador sólido H-Beta (\varnothing de 0,55 a 0,67 nm), se utilizó un modelo de agregado 52T [T= átomos tetraédricos de Al y Si]. El agregado formado se saturó con átomos de hidrógeno para evitar enlaces colgantes. La composición total del agregado zeolítico fue de $H_{69}O_{189}Si_{111}Al(OH)$

Optimizaciones geométricas y cálculos de frecuencias vibracionales.

Debido al tamaño del sistema, la optimización de las especies involucradas en el mecanismo de reacción se llevó a cabo en primera instancia, utilizando el método híbrido ONIOM a das capas a nivel M06-2X/6-31G(D):PM6. El sitio activo del catalizador y las especies reactivas quedaron descriptas a un alto nivel, y para el resto del sistema se utilizó el método semiempírico. Las estructuras asociadas a los TS se obtuvieron siguiendo la aproximación QST2. Se

realizó el cálculo del camino de reacción intrínseco (IRC) al mismo nivel para verificar que el estado de transición hallado conecte correctamente los reactivos adsorbidos y los intermediarios. Para las estructuras más estables encontradas se realizaron nuevas optimizaciones y cálculos de frecuencias a nivel DFT M06-2X/6-31G(d).

Resultados y Discusión

Se obtuvieron las estructuras más estables para la adsorción de ácido levulínico (**Ads_AL**) y coadsorción del metanol en la zeolita ácida estudiada, como así también las estructuras asociadas a los estados de máxima energía (TS) e intermediarios estables relacionados. En la Figura 1 se muestra el perfil energético a lo largo de la coordenada de reacción.

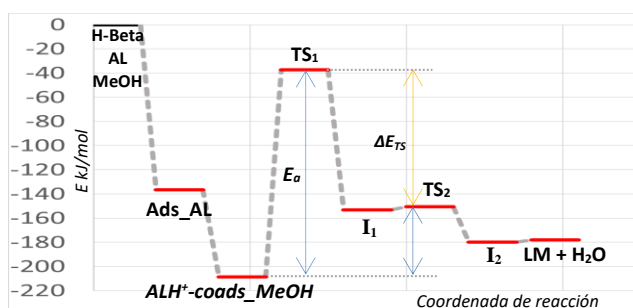


Figura 1. Perfil energético (kJ/mol) para la reacción de esterificación de ácido levulínico por metanol.

En la adsorción, el **AL** difunde a través del poro de la zeolita y se adsorbe sobre el protón del sitio ácido de Brønsted del catalizador orientando el oxígeno carbonílico (O_B) hacia el protón de la zeolita (H_Z), y el hidrógeno hidroxílico hacia el sitio básico de Lewis (O_{22}) del catalizador formando el complejo **Ads_AL**, cuya energía de adsorción E_{ads} fue de -136,6 kJ/mol. En la siguiente etapa, debido a las restricciones del espacio de la cavidad del catalizador, el alcohol **MeOH** se ubica de manera tal que se obtiene la protonación del ácido adsorbido y coadsorción simultánea del **MeOH** sobre el mismo, orientando el O_M hacia el C_A del ácido dando lugar al complejo **ALH⁺-coads_MeOH** cuya energía de coadsorción E_{coads} fue de -72,1 kJ/mol. En el estado de transición (Figura 2, **TS1**) con energía de activación $E_a=171,4$ kJ/mol, ya se encuentra formado el enlace C_A-O_M entre **AL** y **MeOH** ($C_A \cdots O_M=1.49$ Å) lo que implica un cambio en la configuración electrónica del carbono del ácido C_A de sp^2 a sp^3 . La frecuencia vibracional imaginaria de este TS está asociada a la transferencia del hidrógeno del **MeOH** (H_M) al oxígeno (O_B) del ácido levulínico. Posteriormente la ruptura del enlace O_M-H_M da lugar a un intermediario tetraédrico (**I1**) regenerando así el sitio ácido del catalizador. Finalmente, el H_Z regresa al intermediario **I1** dando lugar a un segundo estado de transición **TS2** cuya energía E_a es muy baja, y en donde por formación del enlace H_Z-O_B y ruptura del enlace C_A-O_B resulta la formación del **H2O** y el éster protonado

adsorbido (**I2**) quien finalmente transfiere el protón al catalizador culminando en los productos finales de la reacción: levulinato de metilo y agua. La E_{a2} para este proceso fue de 2,5 kJ/mol que es significativamente inferior a la de la formación del **TS1**, lo que implica que la reacción de transferencia de H_M es el paso determinante de la velocidad ($\Delta E_{TS}=113,4$ kJ/mol).

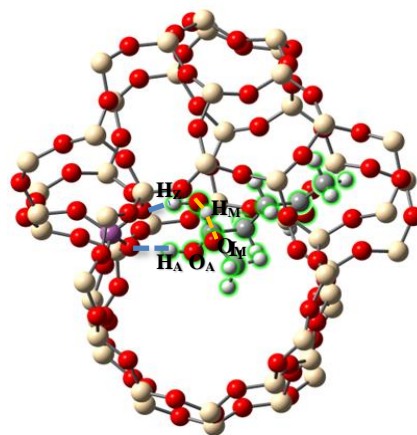


Figura 2. Estructura más estable encontrada para el **TS1** en la cavidad de la zeolita H-Beta (los hidrógenos del agregado zeolítico fueron omitidos).

Conclusiones

El estudio DFT del mecanismo de reacción para la esterificación catalítica del **AL** con **MeOH** en la zeolita H-Beta ha revelado la existencia de estructuras estables y una trayectoria viable para la formación de ésteres de levulinato. La formación del éster ocurre a través de un mecanismo en dos etapas donde el paso determinante de la velocidad es la formación del **I1** a través de un TS involucra la transferencia del hidrógeno del **MeOH** al **AL**. El enfoque teórico-computacional se ha consolidado como una alternativa eficaz para obtener información a nivel molecular de reacciones de difícil manipulación experimental.

Agradecimientos

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas CONICET y Secretaría General de Ciencia y Técnica, UNNE (Argentina), y CAPES (Brasil).

Referencias

1. T. Imyen; K. Saenluang; P. Dugkhuntod; C. Wattanakit, *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *312*, 110768.
2. G. J. Gomes; M.F. Zalazar; C. A. Lindino.; F.R. Scremin; P.R. Bittencourt; M.B. Costa; N.M. Peruchena, *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *252*, 17-28.
3. C. Baerlocher; L. B. McCusker, *Database of Zeolite Structures* from <http://www.iza-structure.org/databases>
4. M. J Frisch; et al., *Gaussian 16*, **2016**.