

П. А. Гуревич, Л. И. Лаптева, В. В. Овчинников

## ТЕРМОХИМИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

## ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦЕРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Ключевые слова: глицериды, теплота сгорания, теплота образования, теплота парообразования.*

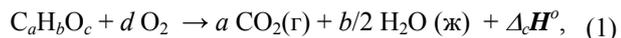
С использованием известных теплот сгорания (кДж/моль) в конденсированном состоянии семи глицеридов (I – трибутирин, II – трилаурин, III – тримиристин, IV – трипальмитин, V – тристеарин, VI – триолеин, VII – триэруцин) выведено уравнение  $\Delta_c H^\circ = 41.0 - 109.4(N-g)$ , в котором  $N$  – число валентных, связеобразующих электронов, а  $g$  – число неподеленных электронных пар гетероатомов. Для этих же целей использована определенная ранее зависимость  $\Delta_c H^\circ = -25.63 - 108.54 N$ , выведенная для вычисления теплоты сгорания различных алканов. Показано, что вычисленные по обоим уравнениям значения теплот сгорания всех глицеридов хорошо соответствуют друг другу. С использованием закона Гесса рассчитаны энтальпии образования ( $\Delta_{обр} H^\circ$ ) глицеридов, которые также согласуются с величинами, полученными из экспериментальных данных.

*Keywords: glycerides, heat of combustion, heat of formation, heat of vaporization.*

With the use of the known heats of combustions (kJ mol<sup>-1</sup>) in the condensed condition seven glycerides (I - tributyrin, II - trilaurin, III - trimyristin, IV - tripalmitin, V - tristearin, VI - triolein, VII - trierucin) equation  $\Delta_c H^\circ = 41.0 - 109.4(N - g)$ , in which  $N$  is a number of valence, bond-forming electrons and  $g$  is a number of lone electron pairs of heteroatoms is deduced. For the same purposes dependence  $\Delta_c H^\circ = -25.63 - 108.54 N$ , deduced earlier for calculation of the heat of combustion of various alkanes is used. It is shown, that the values calculated on both equations the heat of combustions of all glycerides well correspond each other. With the use of Hess-law were calculated the enthalpy of formation ( $\Delta_f H^\circ$ ) of glycerides, which also compare with the values, received from the experimental data.

Природные животные и растительные жиры и масла (в отличие от восков) состоят главным образом из глицеридов (сложные эфиры глицерина и различных органических кислот с числом атомов углерода C<sub>4</sub> - C<sub>24</sub>). Глицериды представляют собой не только объект пищевой промышленности и экологии, но и предмет биохимии и физико-химических исследований. Промышленная переработка и необходимая последующая утилизация этих эфиров и получающихся при этом жирных кислот, как бытовых отходов, связана с необходимостью знаний определённых физико-химических характеристик: теплоты сгорания, образования и омыления, которые часто трудноосуществимы в практическом отношении. Последнее обстоятельство побудило нас предпринять теоретический расчёт значений теплот сгорания ( $\Delta_c H^\circ$ ), с использованием которых можно вычислить энтальпии образования ( $\Delta_{обр} H^\circ$ ) в конденсированной фазе указанного типа соединений [1].

Теплота сгорания органических кислород содержащих соединений описывается уравнением (1)



где  $a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты; значения  $\Delta_{обр} H^\circ$  для CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, равные –395.5 и –285.8 кДж/моль соответственно, приведены в монографии [2].

Ранее Хараш и Шер [3] сформулировали «электронную концепцию валентности» для расчётов теплоты сгорания органических соединений, основанную на зависимости последней от общего числа валентных электронов при атомах С и Н, исключив из этой суммы только те, которые

могут «смещаться» в процессе горения молекулы к более электроотрицательным чем четырехвалентный углерод атомам.

Недавно было показано [4-9], что величины  $\Delta_c H^\circ$  можно также эффективно вычислить в рамках однофакторного регрессионного анализа, т.е. при построении различных корреляционных уравнений между известными экспериментальными значениями теплот сгорания органических соединений и числом участвующих в них всех связеобразующих, валентных электронов (уравнение 2)

$$\Delta_c H^\circ = i + f(N-g). \quad (2)$$

Параметры  $i$  и  $f$  – это корреляционные коэффициенты, характеризующие совокупность структурно-теплого вклада в энтальпию сгорания и зависимость последней от общего числа электронов  $N$  молекулы, из которого вычитается число ( $g$ ) неподелённых электронных пар гетероатомов (не валентных электронов) в различных функциональных группах. Так, для IV группы Периодической системы элементов (углерод и ниже)  $g$  равно 0, для V группы (азот и ниже)  $g$  равно 1, для VI группы (кислород и ниже)  $g$  равно 2. На этом основании была рассчитана зависимость (3) для семи известных в литературе энтальпий сгорания ( $\Delta_c H^\circ$ , кДж/моль) глицеридов (I-VII, таблица 1) от числа участвующих в образовании всех связей электронов ( $N-g$ )

$$\Delta_c H^\circ = (41.0 \pm 143.1) - (109.4 \pm 0.4)(N-g) \quad (3)$$

$$r = 0.999, S_0 = 8.1, n = 7.$$

Этот же энергетический параметр ( $\Delta_c H^\circ$ ) был вычислен нами по зависимости (4) [1],

характеризующей теплоту сгорания 16-ти линейных и циклических алканов различного пространственного строения от суммы валентных электронов при углероде и водороде, как было предложено в работе [3]

$$\Delta_c H^\circ = -25.63 - 108.54 N. \quad (4)$$

По данным таблицы 1 можно судить, что рассчитанные по уравнению (4) значения  $\Delta_c H^\circ$  хорошо соответствуют друг другу, что выражается наличием превосходной корреляции (5)

$$\begin{aligned} \Delta_c H^\circ (\text{эксп}) &= (53.2 \pm 126.7) - \\ &- (1.0 \pm 0.04) \Delta_c H^\circ (\text{выч}) \quad (5) \\ r &= 0.999, S_0 = 8.1, n = 7. \end{aligned}$$

Имея литературные термодимические данные (см. ссылки под таблицей 1), казалось целесообразным сравнить также известные и рассчитанные нами по закону Гесса (уравнения 1 и 6) величины энтальпий

образования в конденсированном состоянии глицеридов (I-VII, уравнение 7)

$$\Delta_c H^\circ = \Sigma(\Delta_{обр} H^\circ)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta_{обр} H^\circ)_{\text{реагентов}} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta_{обр} H^\circ (\text{эксп}) &= (-285.4 \pm 258.6) - \\ &- (0.8 \pm 0.1) \Delta_{обр} H^\circ (\text{выч}) \quad (7) \\ r &= 0.960, S_0 = 111.3, n = 7. \end{aligned}$$

Несмотря на то, что статистические данные последнего уравнения несколько хуже, чем для уравнения (5), можно отметить полезность всех приведённых нами уравнений (3-5 и 7) для расчёта нужных термодимических величин глицеридов, используемых в биохимии и практике. Так, нами рассчитаны значения  $\Delta_c H^\circ$  и  $\Delta_{обр} H^\circ$  для диглицерида эруконовой кислоты и смешанного триглицерида олеиновой и стеариновой кислот (диэруцин VIII и оледистеарин IX соответственно, табл. 1).

**Таблица 1 - Термодимические характеристики глицеридов (кДж/моль)**

№	Соединение, формула	(N-g)	$-\Delta_c H^\circ$		$-\Delta_{обр} H^\circ$	
			эксп.	расчет <sup>б</sup>	эксп.	расчет <sup>г</sup>
I	Трибутирин, C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	74	8122.4 <sup>а</sup> ± 2.0	8057.7 ± 4.0	1496.0 <sup>а</sup> ± 2.0	1560.7 ± 7.8
II	Трилаурин, C <sub>39</sub> H <sub>74</sub> O <sub>6</sub>	218	23731.6 <sup>б</sup> ± 1.8	23687.6 ± 118.4	2191.0 <sup>б</sup> ± 1.5	2234.9 ± 11.2
III	Тримиристин, C <sub>45</sub> H <sub>86</sub> O <sub>6</sub>	254	27643.7 <sup>б</sup> ± 1.8	27595.1 ± 138.0	2355.0 <sup>б</sup> ± 1.5	2403.5 ± 12.0
IV	Трипальмитин, C <sub>51</sub> H <sub>98</sub> O <sub>6</sub>	290	31605.9 <sup>б</sup> ± 1.8	31502.6 ± 157.5	2468.7 <sup>б</sup> ± 1.5	2572.0 ± 12.9
V	Тристеарин, C <sub>57</sub> H <sub>110</sub> O <sub>6</sub>	326	35806.7 <sup>б</sup> ± 1.8	35410.1 ± 177.0	2344.0 <sup>б</sup> ± 1.5	2740.6 ± 13.7
VI	Триолеин, C <sub>57</sub> H <sub>104</sub> O <sub>6</sub>	320	35099.6 <sup>б</sup> ± 1.3	34922.0 ± 174.6	2193.7 <sup>б</sup> ± 1.1	2371.2 ± 12.0
VII	Триэруцин, C <sub>69</sub> H <sub>128</sub> O <sub>6</sub>	392	42802.3 <sup>б</sup> ± 1.3	42573.8 ± 213.0	2643.0 <sup>б</sup> ± 1.1	2871.4 ± 14.0
VIII	Диэруцин, C <sub>47</sub> H <sub>88</sub> O <sub>5</sub>	266		28897 ± 144.5		2173.8 ± 10.9
IX	Оледистеарин, C <sub>47</sub> H <sub>88</sub> O <sub>5</sub>	324		35247.4 ± 176.2		2617.4 ± 13.1

<sup>а</sup> См. лит. [9]. <sup>б</sup> См. лит. [10]. <sup>в</sup> Вычислено по уравнению (4), точность ± 0.05%. <sup>г</sup> Вычислено по уравнению (6)

## Литература

1. V.V. Ovchinnikov. Thermochemistry of heteroatomic compounds: Calculation of combustion and formation enthalpies of some bioorganic molecules with a different hydrophenanthrene rows. / Open J. Phys. Chem., 2011, Vol.1, PP. 1-5.
2. J.D., Cox and G. Pilcher. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N-Y.: Academic Press, 1970.
3. M.S. Kharasch and B. Sher. The electronic conception of valence and heats of combustion of organic compounds, / J. Phys. Chem., 1925, Vol. 25, PP. 625-658.
4. В.В. Овчинников. Термодимия гетероатомных соединений: Энтальпия сгорания и образования

- органических производных элементов I-VII групп элементов Периодической системы Д.И. Менделеева / Доклады АН, 2012, Т. 443. С. 49-52, [Dokl. Phys. Chem. 2006 (Engl. Transl.)].
5. В.В. Овчинников, Н.Р. Музафаров, Л.И. Лаптева. Термодимия гетероатомных соединений. Сообщение 22. Энтальпии сгорания и образования алкил(арил)-арсинов и арсенидов в конденсированной и газовой фазах. / Изв. АН РФ. Сер.хим., 2007, № 5, С. 1042-1043 [Russ. Chem. Bulletin, Int. Ed., 2007, No 5 (Engl. Transl.)].
6. V.V. Ovchinnikov. Thermochemistry of Heteroatomic Compounds: analysis and calculation of thermodynamic functions of organometallic compounds of I-IV groups of Mendeleev's Periodic table. / American Journal of Physical Chemistry, 2013, Vol. 2, No 3, PP. 52-59.

7. V.V. Ovchinnikov. Thermochemistry of Heteroatomic Compounds: analysis and calculation of thermodynamic functions of organic compounds of V-VII groups of Mendeleev's Periodic table. / American Journal of Physical Chemistry, 2013, Vol. 2, No 4, PP. 60-71.
8. V.V. Ovchinnikov. Thermochemistry of Heteroatomic Compounds: Analysis and Calculation of Some Thermodynamic Functions of Saturated Alkanes. / American Chemical Sciences Journal, 2014, Vol. 4(1), PP. 1-13
9. P. Karrer and W. Fioroni. Polysaccharide (XVI. Mitteilung). / Ber., 1922, Bd. 55, S. 2854-2863.
10. B. Freedman, M.O. Bagby and H. Khoury. Correlation of heats of combustion with empirical formulas for fatty alcohols. / J. Am. Oil Chem. Soc., 1989, Vol. 66, PP. 595-596.

---

© **П. А. Гуревич** – д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ, petr\_gurevich@mail.ru; **Л. И. Лаптева** – д-р хим. наук, проф. каф. химии и строительной экологии КГАСУ; **В. В. Овчинников** – д-р хим. наук, проф. каф. общей химии и экологии КНИТУ-КАИ им. А.Н. Туполева.

© **P.A. Gurevich** – Dr., professor of Department of organic chemistry of Kazan National Research Technological University, petr\_gurevich@mail.ru; **L. I. Lapteva** – Dr., professor of Department of chemistry and ecology in building, Kazan State University of Architecture and Engineering; **V. V. Ovchinnikov** – Dr., professor of Department of general chemistry and ecology of Kazan National Research Technical University named after A.N.Tupolev – KAI.