

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 C₄ - C₂₄). 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 (DcHo), с использованием которых можно вычислить энтальпии образования (ДобрHo) в конденсированной фазе указанного типа соединений [1]. Теплота сгорания органических кислород содержащих соединений описывается уравнением (1) $C_aH_bO_c + d O_2 \rightarrow a CO_2(г) + b/2 H_2O (ж) + DcHo$, (1) где a, b, c, d - стехиометрические коэффициенты; значения ДобрHo для CO₂ и H₂O, равные - 395.5 и -285.8 кДж/моль соответственно, приведены в монографии [2]. Ранее Хараши и Шер [3] сформулировали «электронную концепцию валентности» для расчётов теплоты сгорания органических соединений, основанную на зависимости последней от общего числа валентных электронов при атомах C и H, 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 DcHo 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) $DcHo = i + f (N - g)$. (2) Параметры i и f - это корреляционные коэффициенты, характеризующие совокупность структурно-теплового 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 (DcHo, кДж/моль) глицеридов (I-VII, таблица 1) от числа участвующих в образовании всех связей электронов (N-g) $DcHo = (41.0 \pm 143.1) - (109.4 \pm 0.4) (N - g)$ (3) r = 0.999, So= 8.1, n = 7. Этот же энергетический параметр (DcHo) 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] $DcHo = -25.63 - 108.54 N$. (4) По данным таблицы 1 можно судить, что рассчитанные по уравнению (4) значения $DcHo$ хорошо соответствуют друг другу, что выражается наличием превосходной корреляции (5) $DcHo$ (эксп) = $(53.2 \pm 126.7) - (1.0 \pm 0.04) DcHo$ (выч) (5) $r = 0.999$, $So = 8.1$, $n = 7$. 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) $DcHo = \Sigma(DобрHo)$ продуктов - $\Sigma(DобрHo)$ реагентов (6) $ДобрHo$ (эксп) = $(-285.4 \pm 258.6) - (0.8 \pm 0.1) ДобрHo$ (выч) (7) $r = 0.960$, $So = 111.3$, $n = 7$. 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 $DcHo$ и $ДобрHo$ 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)	$-DcHo$	$-ДобрHo$	эксп.	расчет	в	эксп.	расчет	г	I
Трибутирин, $C_{15}H_{26}O_6$	74	8122.4 ± 2.0	8057.7 ± 4.0	1496.0	± 2.0	1560.7 ± 7.8	II		
Трилаурин, $C_{39}H_{74}O_6$	218	23731.6 ± 1.8	23687.6 ± 118.4	2191.0	± 1.5	2234.9 ± 11.2	III		
Тримиристин, $C_{45}H_{86}O_6$	254	27643.7 ± 1.8	27595.1 ± 138.0	2355.0	± 1.5	2403.5 ± 12.0	IV		
Трипальмитин, $C_{51}H_{98}O_6$	290	31605.9 ± 1.8	31502.6 ± 157.5	2468.7	± 1.5	2572.0 ± 12.9	V		
Тристеарин, $C_{57}H_{110}O_6$	326	35806.7 ± 1.8	35410.1 ± 177.0	2344.0	± 1.5	2740.6 ± 13.7	VI		
Триолеин, $C_{57}H_{104}O_6$	320	35099.6 ± 1.3	34922.0 ± 174.6	2193.7	± 1.1	2371.2 ± 12.0	VII		
Триэруцин, $C_{69}H_{128}O_6$	392	42802.3 ± 1.3	42573.8 ± 213.0	2643.0	± 1.1	2871.4 ± 14.0	VIII		
Диэруцин, $C_{47}H_{88}O_5$	266	28897 ± 144.5	2173.8 ± 10.9	IX					
Оледистеарин, $C_{47}H_{88}O_5$	324	35247.4 ± 176.2	2617.4 ± 13.1	а					

См. лит. [9]. б См. лит. [10]. в Вычислено по уравнению (4), точность $\pm 0.05\%$. г Вычислено по уравнению (6)