

П. А. Гуревич, А. А. Кулаков, В. В. Овчинников

ТЕРМОХИМИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ САХАРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Ключевые слова: сахар, свободная энергия сгорания, свободная энергия образования, теплота сгорания, теплота образования, энтропия сгорания, энтропия, образования.

На основании известных значений свободной энергии сгорания и образования, теплот сгорания и образования восьми свободных и фосфорилированных сахаров были выведены уравнения $\Delta\Phi^{\circ}_{сгор/обр} = i \pm f(N - g)$, в которых Φ – термодинамическая функция, N – число валентных электронов, g – число неподеленных электронных пар гетероатомов, i и f – стехиометрические коэффициенты.

Keywords: sugar, free energy of combustion, free energy of formation, heat of combustion, heat of formation, entropy of combustion, entropy of formation.

On the basis of the known values of the free energies of combustion and formation, the heats of combustion and formation the equations $\Delta\Phi^{\circ}_{comb/f} = i \pm f(N - g)$, in which Φ is a thermodynamic function, N is a number of valence electrons, g is the number of lone electron pair and i and f are stoichiometric coefficients.

Интерес к физико-химическим исследованиям таких биохимических молекул, каковыми являются сахара различного пространственного строения, до сих пор не ослабевает. Остаются востребованными, но неопределенными, такие важные термодинамические параметры, как энтропия сгорания ($\Delta S^{\circ}_{сгор}$) и образования ($\Delta S^{\circ}_{обр}$). Эти параметры, как правило, трудно определить методом экспериментальной калориметрии; в таких случаях пользуются теоретическими расчетами с применением известного уравнения Гиббса (1) [1]

$$\Delta G^{\circ}_{сгор/обр} = \Delta H^{\circ}_{сгор/обр} - T \Delta S^{\circ}_{сгор/обр} \quad (1)$$

Известно, что процесс сгорания органических соединений описывается термодинамическим уравнением (2), включающем в своей правой части кроме продуктов сгорания в газообразной (г) или жидкой (ж) фазе значение изменения термодинамической функции ($\Delta\Phi^{\circ}$): свободной энергии (ΔG°), энтальпии (ΔH°) или энтропии (ΔS°)

$C_aH_bO_c + O_2 \rightarrow a CO_2(г) + b/2 H_2O(ж) + \Delta\Phi^{\circ}_{сгор/обр}$, (2)
где a , b , c – стехиометрические коэффициенты.

В монографии [2] и таблице 1 приведены значения свободных энергий сгорания ($\Delta G^{\circ}_{сгор}$) и образования ($\Delta G^{\circ}_{обр}$) пяти различных сахаров и их трех фосфорилированных видов: α -D-галактоза (I), α -D-глюкоза (II), α -D-лактоза (III), α -D-сахароза (IV), D-фруктоза (V), рибозо-5-фосфат (VI), фруктозо-6-фосфат (VII) и фруктозо-1,6-дифосфат (VIII).

Ранее было показано, что величины теплот сгорания органических соединений ($\Delta H^{\circ}_{сгор}$) можно эффективно вычислить в рамках однофакторного регрессионного анализа [3-5], т.е. при построении различных корреляционных уравнений между определенными ранее экспериментальными значениями энтальпий сгорания соединений и числом участвующих в них связеобразующих, валентных электронов (уравнение 3)

$$\Delta H^{\circ}_{сгор} = i - f(N - g), \quad (3)$$

где i и f это корреляционные коэффициенты, характеризующие структурно-тепловые вклады в энтальпию сгорания и «чувствительность» последней к общему числу электронов N , из которого вычитается число (g) неподеленных электронных пар гетероатомов в различных функциональных группах: для

IV группы Периодической системы элементов (углерод и ниже) $g = 0$, для V группы (азот и ниже) $g = 1$, для VI группы (кислород и ниже) $g = 2$.

Уравнение аналогичного вида (4) можно представить для характеристики других термодинамических функций – свободной энергии сгорания и образования, энтропии сгорания и образования [1]

$$\Delta\Phi^{\circ}_{сгор/обр} = i \pm f(N - g). \quad (4)$$

На этом основании мы рассчитали уравнение (5), принимая во внимание $\Delta G^{\circ}_{сгор}$ всех восьми представленных в таблице 1 значений

$$\Delta G^{\circ}_{сгор} = (37.5 \pm 18.5) - (121.7 \pm 0.6)(N - g). \quad (5)$$

r 0.999, S_0 18.0, n 8.

Уравнение (6) включает пять значений свободных энергий образования ($\Delta G^{\circ}_{обр}$) для сахаров (I-V); существенный вклад энергии внутримолекулярных водородных связей кислых фосфорильных групп в сахарах (VI-VIII) не позволяет включить эти соединения в общую корреляцию

$$\Delta G^{\circ}_{обр} = (-303.9 \pm 20.8) - (25.6 \pm 0.6)(N - g). \quad (6)$$

r 0.999, S_0 15.3, n 5.

В литературе известны теплоты сгорания ($\Delta H^{\circ}_{сгор}$) и образования ($\Delta H^{\circ}_{обр}$) в конденсированном состоянии пяти углеводов (I-V), не содержащих фосфорных групп (табл. 1). Это дало возможность рассчитать уравнения (7) и (8)

$$\Delta H^{\circ}_{сгор} = (24.7 \pm 8.5) - (117.9 \pm 0.2)(N - g) \quad (7)$$

r 0.999, S_0 6.5, n 5,

$$\Delta H^{\circ}_{обр} = (-322.6 \pm 5.3) - (39.5 \pm 0.1)(N - g) \quad (8)$$

r 0.999, S_0 3.9, n 5.

С использованием этих зависимостей были вычислены значения теплот сгорания и образования для фосфорилированных сахаров (VI-VIII) (табл. 1).

Величины энтропии сгорания ($\Delta S^{\circ}_{сгор}$) и образования ($\Delta S^{\circ}_{обр}$) сахаров (I-V) были вычислены по уравнению (1) и представляют собой положительные и отрицательные значения, что следует из определения энтропии как функции, характеризующей хаотическое состояние термодинамической системы [1]. В случае сгорания молекулы сахара в атмосфере кислорода образуется большее число частиц по сравнению с исходным состоянием, что ведет к положительному значению энтропии. При образовании той же молекулы из простых атомов уменьшается число частиц и общее число степеней свободы

системы; следствием является отрицательное значение энтропии (табл. 1). Однако оба типа величин энтропии хорошо описываются уравнениями (9) и (10), в которые, как и в предыдущих случаях входит параметр ($N-g$), характеристика которого дана выше

$$\Delta S^{\circ}_{\text{сгор}} = (-141.0 \pm 94.7) + (14.9 \pm 2.7) (N-g) \quad (9)$$

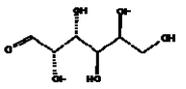
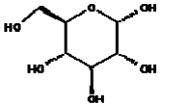
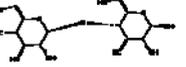
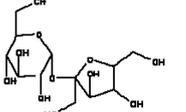
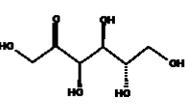
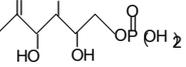
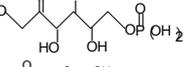
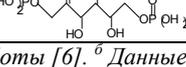
r 0.955, S_0 70.3, n 5,

$$\Delta S^{\circ}_{\text{обр}} = (-92.2 \pm 59.5) - (45.9 \pm 1.7) (N-g) \quad (10)$$

r 0.998, S_0 43.9, n 5.

Значения теплот сгорания, образования и энтропии фосфорилированных сахаров (VI-VIII) были вычислены по уравнениям (7-10) и представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Термодинамические параметры сгорания и образования (кДж моль⁻¹ и Дж моль⁻¹ К⁻¹) сахаров в конденсированной фазе при 298 К

№ соед.	Соединение	Брутто-формула	Число электронов	$-\Delta G^{\circ}_{\text{эксп}}$		$-\Delta H^{\circ}_{\text{эксп}}$		$\Delta S^{\circ}_{\text{выч}}$ ($\pm 5\%$)	
				сгор	обр	сгор	обр	сгор	обр
I		C ₆ H ₁₂ O ₆	24	2865.9	923.5	2804.5 ^a	1271.5 ^a	206.0 ±10.3	-1217.4 ±53.4
II		C ₆ H ₁₂ O ₆	24	2872.2	917.2	2803.3 ^b	1272.8 ^b	231.2 ±11.5	-1187.6 ±60.0
III		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	48	5826.5	1515.2	5629.5 ^a	2214.2 ^a	661.1 ±33.0	-2345.5 ±117.3
IV		C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	48	5789.9	1551.8	5643.4 ^b	2221.2 ^г	491.6 ±24.5	-2246.3 ±112.3
V		C ₆ H ₁₂ O ₆	24	2874.1	915.4	2809.8 ^a	1266.2 ^a	215.8 ±10.7	-1177.2 ±58.8
VI		C ₅ H ₁₁ O ₈ P	20	2414.9	1599.9	2333.3 ±11.7	1112.6 ±5.6	157.0 ±7.8	-1010.2 ±50.5
VII		C ₆ H ₁₃ O ₉ P	24	2888.1	1758.3	2804.9 ±14.0	1270.6 ±6.3	216.6 ±10.8	-1193.8 ±59.7
VIII		C ₆ H ₁₄ O ₁₂ P ₂	24	2902.5	2600.8	2804.9 ±14.0	1270.6 ±6.3	216.6 ±10.8	-1193.8 ±59.7

^a Данные работы [6]. ^b Данные работы [7]. ^г Данные работы [8]. ^д Данные работы [9]. ^е Данные работы [10].

Литература

1. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии / Полторак О.М. - М.: Высшая школа - 1991. - 319 с. Мецлер Д. Биохимия / Мецлер Д. - М.: Мир - 1980. - 407 с.
2. Ovchinnikov V.V. / Thermochemistry of heteroatomic compounds: Calculation of combustion and formation enthalpies of some bioorganic molecules with a different hydrophenanthrene rows. // Ovchinnikov V.V. // Open J. Phys. Chem. - 2011. - V.1 - P. 1-5.
3. Овчинников В.В. / Термохимия гетероатомных соединений. Энтальпия сгорания органических производных элементов I-VII групп периодической системы Д.И. Менделеева. // Овчинников В.В. // Доклады АН - 2012. - № 1. - с. 69-72.
4. Гуревич П.А. / Термохимия гетероатомных соединений. Расчёт энтальпии сгорания и образования функ-

ционализированных производных изатина // Вестник Казан. технол. ун-та - 2011. - № 20. - с. 7-10.

5. Karrer P. / Polysaccharide XIX. Die Verbrennungswarmen de kohlenhydrate // Karrer P., Floroni W. // Helv. Chim. Acta - 1923 - Vol. 6, P. 396-401.
6. Skuratov S.M. / About the reaction activity of five and six-membered heterocyclic compounds // Skuratov S.M., Strepikheev A.A., Kozina M.P. // Dokl. Akad. Nauk SSSR - 1957. - Т. 117. - С. 452-454.
7. Ponomarev V.V. / Heats of combustion of some aminoacids // Ponomarev V.V., Migarskaya L.B. // Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.) - 1960. - Т. 34. - С. 1182-1183.
8. Clarke T.H. / Heats of combustion of some mono- and disaccharides // Clarke T.H., Stegeman G. // J. Am. Chem. Soc. - 1939. - Vol. 61 - P. 1726-1730.
9. Emery A.G. / The heat of combustion of compounds of physiological importance // Emery A.G., Benedict F.G. // Am. J. Physiol. - 1911. - Vol. 28. - P. 301-307.

© П. А. Гуревич - д-р хим. наук, проф. каф. органической химии КНИТУ, petr_gurevich@mail.ru; А. А. Кулаков - канд. биол. наук, доц. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева; В. В. Овчинников - д-р хим. наук, проф. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева.