

Тематическое направление: Квантово-химическое изучение трансформаций триглицеридов.  
Часть 1.

## Элементарные акты реакции некаталитической переэтерификации триглицеридов и их аналогов в условиях сверхкритических флюидов

© Курдюков<sup>1\*</sup> Александр Иванович, Габитова<sup>2\*</sup> Асия Раdifовна,  
Гумеров<sup>2\*</sup> Фарид Мухамедович, Офицеров<sup>3</sup> Евгений Николаевич  
и Мингалиев<sup>1</sup> Айнуp Фанилович

<sup>1</sup> Центр новых информационных технологий; <sup>2</sup> Кафедра теоретических основ теплотехники; Казанский национальный исследовательский технологический университет. Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: <sup>1)</sup> (843) 231-42-30; <sup>2)</sup> 231-42-11. E-mail: <sup>1)</sup> butlerov@mail.ru ; <sup>2)</sup> gum@kstu.ru

<sup>3</sup> Кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов. Факультет химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9. г. Москва, 125047. Россия. Тел.: (495) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

\*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** триглицериды жирных кислот, этанол, метанол, метилацетат, триацетин, ассоциаты, переэтерификация, механизм реакции, элементарные акты, квантово-химическое моделирование, сверхкритические флюиды, метод DFT.

### Аннотация

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базе 3z (сопоставимому базисному набору cc-pVTZ) в реализации программы *Priroda 4.11* и B3LYP/6-311++g(df,p) в реализации программы *Gaussian09* исследованы реакции переэтерификации триглицеридов в среде метанола в физических условиях сверхкритических флюидов, то есть при T = 623 K и P = 30 МПа. Детально рассмотрена энергетическая специфика следующих реакционных систем: 1) Упрощенные газофазные реакционные системы с участием триглицерида (или его аналогов) и мономерной формы метанола в которых реакция протекает по одностадийному механизму с участием алкоксикарбонильной связи или двухстадийному механизму с участием карбонильной группы на первой стадии и четвертичного алкоксильного интермедиата на второй стадии; 2) Реакционные системы в которых в элементарном акте задействованы алкоксикарбонильная или карбонильная группа триглицерида и димерная или тримерная форма метанола и его заместительных аналогов.

Показано, что упрощенные газофазные реакционные системы с участием мономерной формы метанола являются гипотетическими, а с участием димерных и тримерных форм метанола являются реально протекающими реакционными направлениями, однако не имеющими ярко выраженной потенциальной ловушки для целевых продуктов – метиловых эфиров жирных кислот и их заместительных аналогов, что означает равновероятное протекание большинства из конкурентных направлений переэтерификации триглицеридов, то есть, описанные реакционные системы находятся в равновесии между собой.

Однако присутствие в сыром спирте нескольких процентов воды приводит к тому, что для ассоциатной пары глицерин-вода при взаимодействии с алкоксикарбонильной связью триглицерида наблюдается достаточно большая потенциальная ловушка (в 10.33 ккал/моль) для продуктов прямого направления реакции, в данном случае продуктов гидролиза – алифатических одноосновных карбоновых кислот с открытой цепью, что переводит данную трансформацию из категории модельной к категории реального направления реакции.

Сделан вывод, что для объяснения экспериментального факта формирования целевого продукта – метилового эфира жирных кислот в реакции переэтерификации триглицеридов в физических условиях сверхкритических флюидов, необходимо детально исследовать потенциально возможный промо-торный эффект жирных кислот, являющихся равновесным продуктом конкурентной реакции гидролиза триглицеридов.