

Полная исследовательская публикация Тематический раздел: Квантово-химические исследования.
Идентификатор ссылки на объект – ROI: jbc-01/16-46-5-104 Подраздел: Сверхкритические флюиды.
Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно действующей интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. <http://butlerov.com/readings/>
УДК 544.431.5, 547.261, 54.057, 547-326. Поступила в редакцию 8 июля 2016 г.

Тематическое направление: Квантово-химическое изучение трансформаций триглицеридов.
Часть 5.

Углублённый квантово-химический анализ термохимии алкоголиза и гидролиза триглицеридов жирных кислот, осуществленных в сверхкритических условиях в присутствии и в отсутствии аутентичных карбоновых кислот и их аналогов

© Курдюков^{1*+} Александр Иванович, Габитова²⁺ Асия Радифовна,
Гумеров^{2*} Фарид Мухамедович и Офицеров³ Евгений Николаевич

¹ Центр новых информационных технологий; ² Кафедра теоретических основ теплотехники;
Казанский национальный исследовательский технологический университет.

Ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия.

Тел.: ¹⁾ +7 (843) 231-42-30; ²⁾ +7 (843) 231-42-11. E-mail: ¹⁾ butlerov@mail.ru ; ²⁾ gum@kstu.ru

³ 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.: +7 (495) 978-32-61. E-mail: ofitser@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: триглицериды жирных кислот, этанол, метанол, метилацетат, триацетин, ассоциаты, переэтерификация, гидролиз, алифатические карбоновые кислоты, метиловые эфиры жирных кислот, кислотный катализ, механизм реакции, элементарные акты, квантово-химическое моделирование, сверхкритические флюиды, метод DFT, селективный SUTR эффект.

Аннотация

Квантово-химическим методом DFT с функционалом плотности PBE в базисе 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) Упрощённые 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 упрощённые 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 – алифа-

тических 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 промоторный эффект жирных кислот, являющихся равновесным продуктом конкурентной реакции гидролиза триглицеридов.