

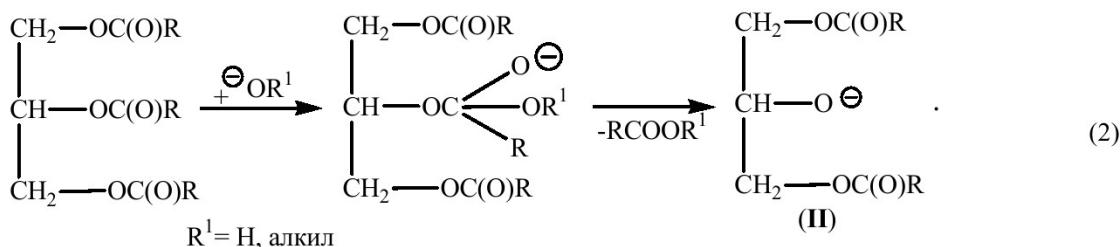
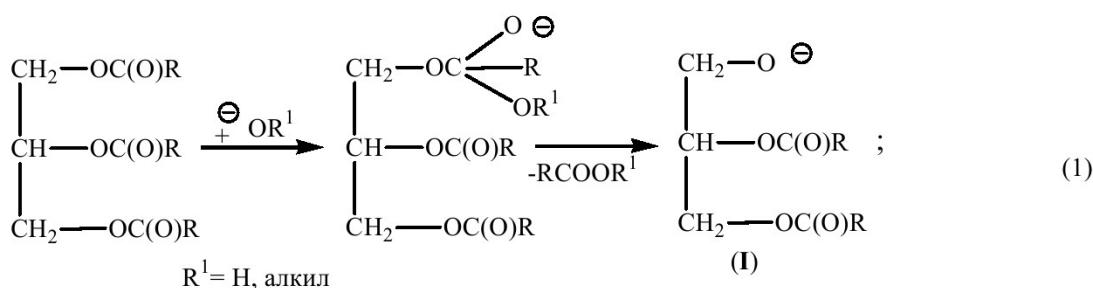
УДК 541.127

С.В.Пучков, Р.Л.Перкель, А.Л.Перкель

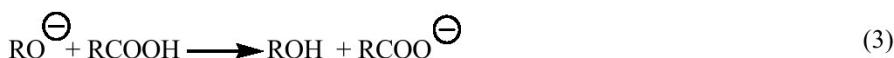
**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АКТИВАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ  
НЕКОТОРЫХ КАНАЛОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРИГЛИЦЕРИДОВ  
В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ**

Триглицериды – сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот широко применяются в пищевой и химической промышленности. Их щелочную обработку применяют в процессах очистки жиров и масел от свободных жирных кислот, гидролизе и переэтерификации катализируемыми основаниями [1-3].

Согласно существующим представлениям о механизмах щелочного гидролиза сложных эфиров [4,5] и переэтерификации сложных эфиров под действием алкоголятов натрия [4] взаимодействие гидроксид- ( $R = H$ ) или алкоголят-ионов с триглицеридами приводит на первых двух этапах к первичному или вторичному глицероксидам ((I) и (II));



Экспериментально доказано, что глицероксиды (I) и (II), а такжеmonoацилдиглицероксиды натрия обладают высокой катализитической активностью в реакциях переэтерификации жиров под действием метилата натрия, представляющих собой цепной неразветвленный гетеролитический процесс. При щелочном гидролизе глицероксиды (I) и (II), являясь более сильными основаниями, чем карбоксилат-ионы, отрывают протон от карбоновых кислот по известной реакции типа (3) и превращаются в диглицериды [4,5].



Высокая вязкость жиров и масел должна снижать из-за диффузионных ограничений скорость межмолекулярных реакций типа (3). В этих условиях должна заметно возрасти роль внутримолекулярных реакций с участием двух оставшихся сложноэфирных групп. Хотя подобные превращения обычно не рассматриваются, их учёт мог бы помочь в объяснении природы процессов, приводящих к образованию ряда нежелательных продуктов, в частности, эпоксидных, и, тем самым, снижающим показатели качества пищевых жиров и масел.

Наличие нескольких реакционных центров в молекулах ди- и триглицеридов, сложности в идентификации и количественном определении изомеров положения затрудняют изучение каналов превращения глицероксидов типа (I) и (II) экспериментальными методами. Поэтому для решения поставленной задачи в настоящей работе использованы квантово-химические методы.

Квантово химические расчеты выполняли с помощью программы Hyperchem 7.5. Использовали полуэмпирический метод AM1 в условиях неограниченного метода Хартри-Фока (UHF). На первом этапе были рассчитаны энталпии образования исходных веществ ( $\Delta H_{\text{f, исх}}$ ) и конечных продуктов ( $\Delta H_{\text{f, prod}}$ ). Затем формировалась структура переходного состояния и рассчитывалась энталпия его образования ( $\Delta H_{\text{f, TS}}$ ). По разности энталпий переходного состояния и образования исходных веществ

определяли энергию активации реакции ( $E$ ), а по разности энталпий образования продуктов реакции и исходных веществ находили тепловой эффект реакции ( $\Delta H$ ). В качестве объектов расчета рассматривались триглицериды уксусной, пропановой и бутановой кислот, что связано с существенным возрастанием времени расчётов для случаев триглицеридов с длинноцепочечными карбоновыми кислотами.

Рассмотрение строения алкоголят-ионов (**I**) и (**II**) свидетельствует о том, что эти интермедиаты в среде триглицеридов могут вступать во внутримолекулярные реакции ((4)-(7), (10), (11)) и в межмолекулярные взаимодействия ((8), (9), (12), (13)).

Рассчитанные энергии активации и тепловые эффекты этих реакций приведены в табл. 1.

Таблица 1. Энергии активации и тепловые эффекты внутримолекулярных превращений триглицеридов и некоторых хлорпроизводных глицерина в щелочной среде

Канал превращения, реакция	R	$E$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	
	CH <sub>3</sub>	39,97	16,67	(4)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	43,78	19,45	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	44,37	18,41	
	CH <sub>3</sub>	35,64	6,48	(5)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	37,42	12,21	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	36,51	11,23	
	CH <sub>3</sub>	48,55	-2,83	(6)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	48,19	-0,26	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	49,52	-0,66	
	CH <sub>3</sub>	32,69	0	(7)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33,75	0	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	33,46	0	
	CH <sub>3</sub>	10,48	19,50	(8)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	8,37	19,66	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	7,92	19,70	
	CH <sub>3</sub>	14,05	2,83	(9)
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	15,63	0,26	
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	16,21	0,66	

 $\text{CH}_2-\text{O}^- \quad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{Cl}$	41,65	20,92	(10)
 $\text{CH}_2-\text{Cl} \quad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}^- \longrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{Cl}$	34,74	21,29	(11)
 $\text{CH}_2-\text{O}^- \quad \text{CH}_2-\text{CH}-\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{Cl} - \text{Cl}^- \quad ;$	47,10	11,15	(12)
 $\text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R}_3 + \text{CH}_3\text{O}^- \longrightarrow \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} - \text{RCOO}^- \longrightarrow \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{(III)} ;$	$\text{CH}_3$	42,52	-32,05
	$\text{C}_2\text{H}_5$	43,32	-24,26
	$\text{C}_3\text{H}_7$	42,69	-25,27
 $\text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R}_3 + \text{CH}_3\text{O}^- \longrightarrow \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} - \text{RCOO}^- \longrightarrow \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{(IV)} ;$	$\text{CH}_3$	30,65	-12,30
	$\text{C}_2\text{H}_5$	31,18	-13,85
	$\text{C}_3\text{H}_7$	29,78	-13,73
 $\text{RC(O)O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} - \text{RCOOH} \longrightarrow \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{(III)} ;$	$\text{CH}_3$	13,90	7,30
	$\text{C}_2\text{H}_5$	13,03	7,63
	$\text{C}_3\text{H}_7$	13,64	7,51
 $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} - \text{RCOOH} \longrightarrow \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{CH}_2-\text{OC(O)R} \quad \text{(III)} ;$	$\text{CH}_3$	13,10	11,41
	$\text{C}_2\text{H}_5$	14,29	11,41
	$\text{C}_3\text{H}_7$	14,31	11,43

Внутримолекулярные превращения (4), (5), (8) протекают вероятнее всего по механизмам внутримолекулярного нуклеофильного замещения ( $S_{\text{Ni}}$ ) [4,5]. Подобные реакции используют в промышленности для получения оксидов олефинов из галоидгидринов (реакции типа (10) и (11)). Рассмотрение полученных значений энергий активации (табл. 1) показывает, что энергии активации образования оксидов выше, чем оксетанов.

Этот результат хорошо согласуется с имеющимися представлениями о более высоких напряжениях при образовании трёхчленных циклов по сравнению с четырёхчленными [6,7]. Известно [7], однако, что скорость превращений типа (5), приводящих к оксетанам, значительно ниже, чем реакций типа (4) и (10), приводящих к оксиранам.

Основной причиной этого явления являются энтропийные факторы, связанные с меньшей вероятностью сближения реакционных центров в первом случае по сравнению со вторым [6,7]. Существенно, что энергии активации превращений глициерооксидов (I) и (II) в оксиран и диоксетан меньше или равны энергиям активаций хорошо известных реакций (10)-(12).

Результаты расчёта, приведённые в табл.1, также показывают, что глицерооксид (**II**) превращается в оксиран с меньшей энергией активации, чем изомерный глицерооксид (**I**). Последнее обстоятельство вероятно связано с известными данными по более высокой скорости реакций замещения по механизмам  $S_N2$  у первичного атома углерода по сравнению с вторичным [4,5].

Возможность образования эпоксисоединений из глицероксидов по реакциям типа (4) и (5) ранее экспериментально показана путём использования метода количественного определения этих функциональных групп [8], основанного на обработке проб концентрированной фосфорной кислотой.

Б.С. Стопским и Р.Л. Перкелем методом ЯМР получены данные об образовании эфиров ендиолов (типа (**III**) и (**IV**)) при обработке триацетина супензией метоксида натрия при 20°C. Вряд ли эти соединения могут быть получены из глицероксидов (**I**) или (**II**), поскольку такие превращения требуют отщепления либо  $O^{2-}$  ( $S_N1$  и  $S_N2$  механизмы), либо  $HO^-$  (перициклический механизм), а это по существующими представлениями о механизмах реакций элиминирования не реально [4,5].

Речь, по-видимому, может идти об отщеплении молекулы карбоновой кислоты от триглицерида под действием метоксид-иона. Но и в этом случае протекание элиминирования по механизмам E1 и(или) E2 представляется мало реальным. Более вероятен двухстадийный механизм E1cB (реакции (13) и (14)) [5].

Расчеты показывают, что в этих реакциях лимитирующей стадией является отрыв протона от триглицерида. Из табл. 1 видно, что такое превращение более вероятно у вторичного атома углерода (реакция (14)), чем у первичного (реакция (13)).

Теоретически возможен и согласованный перициклический механизм (реакции (15) и (16)). Хотя энергии активации превращений (15) и (16) невелики (это характерно для перициклических реакций), но в отличие от реакций (13) и (14) они эндотермичны (табл. 1). Последнее обстоятельство свидетельствует о возможности протекания обратных реакций. Действительно, сложные эфиры могут быть получены из карбоновых кислот и олефинов [9].

Внутри- и межмолекулярные превращения (6), (7), (9) являются по сути дела стадиями внутримолекулярной реакции переэтерификации в щелочной среде, протекающей через промежуточное образование тетраэдрических интермедиатов [4,5].

Результаты расчётов показывают (табл. 1), что, как и в рассмотренных выше реакциях, энергия активации превращения глицерооксида (**II**) по реакции (9) меньше энергии активации превращения глицерооксида (**I**) по реакции (6). Из табл. 1 также видно, что энергия реакции (6) выше, чем реакции (7).

Учёт рассмотренных превращений может помочь в объяснении природы процессов, происходящих при щелочной обработке триглицеридов, и приводящих к образованию ряда нежелательных продуктов, в частности, эпоксидных, снижающих показатели качества пищевых жиров и масел.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Introduction to Fats and Oils Technology. - 2nd ed. / editors Richard D. O'Brien, Walter E. Farr, Peter G. Wan. AOCS Press, Champaign, Illinois. – 2003. – P. 208.
2. Арутюнян Н.С., Аришева Е.А., Янова Л.И., Захарова И.И., Меламуд Н.Л. Технология переработки жиров.// Под ред. д.т.н., проф. Н.С.Арутюняна. – М.: Агропромиздат, 1985. – 162. с.
3. Сергеев А.Г., Меламуд Н.Л., Перкель Р.Л. Производство пищевых переэтерифицированных жиров для маргариновой продукции. – М.: ЦНИИТЭИпищепром, 1975. – 51 с.
4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. – М.: Химия. – 1991. – 447с.
5. Smith M.B., March J. March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, And Structure. / V Ed. Wiley – Interscience Publication John Wiley & Sons, Inc New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto. – 2001. – P. 2101.
6. Смит В., Бочков А., Кейпл Р. Органический синтез. Наука искусство. – М.: – Мир, 2001. – 573 с.
7. Хайнс А.Х. Циклические простые эфиры. // Общая органическая химия. – Т.2. – М.: Химия, 1982. – С.364.
8. А.с. СССР № 1040914 «Способ количественного определения эпоксигрупп в жирах» от 10.05.83 г., авторы Стопский В.С., Меламуд Н.Л., Куличенко Г.Е., Эстринга Ф.Б.
9. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза.. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 592 с.

□Авторы статьи:

Пучков  
Сергей Вениаминович  
- канд. хим. наук, доцент каф.  
технологии основного  
органического синтеза

Перкель  
Александр Львович  
- докт. хим. наук, проф., зав. каф.  
технологии основного  
органического синтеза

Перкель  
Роман Львович  
-докт. техн. наук, проф. ГОУ ВПО  
«Санкт-Петербургский  
торгово-экономический институт»