



УЧЕБНИКИ И УЧЕБНЫЕ ПОСОБИЯ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

ХИМИЯ ЖИРОВ

Допущено Государственным комитетом
СССР по народному образованию в каче-
стве учебника для студентов высших учебных
заведений, обучающихся по специальности
«Технология жиров»

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ
И ДОПОЛНЕННОЕ



МОСКВА «КОЛОС» 1992

ББК 35.782

Х46

УДК 664.3:547 (075.8)

Б. Н. Тютюнников

Ф. Ф. Гладкий
З. И. Бухштаб
А. П. Мельник

Редактор И. Н. Кобчикова

Рецензенты: кафедра технологии жиров Краснодарского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института (д-р техн. наук, проф. Н. С. Арутюнян, кандидаты техн. наук А. К. Мосян, Е. А. Аришева) и д-р техн. наук, проф. А. П. Нечаев

Химия жиров/Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб,
Х46 Ф. Ф. Гладкий и др.—М.: 3-е изд., перераб. и доп.—
Колос, 1992.—448 с.: ил. (Учебники и учеб. пособия для
студентов высших учебных заведений).

ISBN 5—10—001446—6

Дана классификация жиров. Рассмотрены физические и химические свойства, физические превращения и способы синтеза жиров, липидов, жирных кислот и глицерина. В третьем издании (второе вышло в 1974 г.) весь материал изложен на основе новой систематической номенклатуры, введен раздел, посвященный основным положениям реакционной способности жирных кислот.

Для студентов по специальности «Технология жиров».

X 4001130000—115 222—92
035(01)—92

ISBN 5—10—001446—6

ББК 35.782

ББК 35.782

© Издательство «Пищевая промышленность», 1974
© Издательство «Колос», 1992, с изменениями

ОТ АВТОРОВ

Третье издание книги «Химия жиров» выходит в свет уже после смерти автора — д-ра техн. наук, проф. Б. Н. Тютюнникова. Книга подготовлена к переизданию учениками и последователями Б. Н. Тютюнникова — коллективом преподавателей кафедры технологии жиров Харьковского ордена Ленина и ордена Октябрьской Революции политехнического института им. В. И. Ленина (ХПИ им. В. И. Ленина).

В третье издание внесены изменения, которые успел сделать Б. Н. Тютюнников. Кроме того, как он и планировал, заново написаны разделы, посвященные реакционной способности жирных кислот, окислению ацилглицеринов кислородом, существенно переработан материал по гидролизу и гидрогенизации ацилглицеринов, их физическим свойствам, веществам, сопутствующим жирам, и др. Сделана попытка учесть влияние различных факторов на протекание гидрогенизации ацилглицеринов путем построения математических моделей реакции.

Внесен также ряд изменений и дополнений на основании новых литературных данных. Названия веществ даны в соответствии с номенклатурой ИЮПАК и рекомендациями по ее применению в нашей стране.

Главы 1, 2, 3, 4, 6 подготовлены к переизданию З. И. Бухштаб и Ф. Ф. Гладким, глава 6 (раздел 2.4), глава 10 (разделы 1.1, 1.3 и 2.1) — В. П. Бутеневым, глава 7, глава 10 (раздел 2.2), глава 11 (раздел 1.2.3) — И. Н. Демидовым и Л. И. Переваловым, глава 5 — З. И. Бухштаб и А. П. Мельником, главы 8,

работы проф. Казанского университета А. М. Зайцева и его учеников ускорили исследования. В результате этих работ были открыты изомеры ненасыщенных жирных кислот, изучены окисление ненасыщенных кислот, действие серной кислоты на жирные кислоты, большое число других реакций. А. М. Зайцеву принадлежит честь открытия лактонов.

Ученник А. М. Зайцева проф. Харьковского технологического института С. А. Фокин исследовал процессы термического уплотнения и высыхания льняного масла, в том числе в присутствии катализаторов. Ему принадлежит приоритет в превращении касторового масла в высыхающее. С. А. Фокин изучал процесс гидрогенизации жиров и осуществил его в производственных условиях на Казанском жировом заводе.

В начале XX в. интерес к исследованиям в области химии жиров еще более возрос. Появились специализированные научные журналы. В 30-е годы количество ежегодных публикаций по этой тематике достигло 800. Большой вклад не только в исследование жиров и жирных кислот, но и в обобщение и систематизацию накопленных знаний внесли проф. Ливерпульского университета Т. П. Гильдич и доктор Г. С. Джеймсон (США).

В нашей стране плодотворно работали доктора технических наук, профессора А. А. Зиновьев, А. Л. Маркман, Б. Н. Тютюнников, А. А. Шмидт и многие другие. Исследования в области химии и технологии жиров проводились во Всесоюзном научно-исследовательском институте жиров (ВНИИЖ) и его филиалах, Московском технологическом институте пищевой промышленности, Краснодарском, Ташкентском и Харьковском политехнических институтах и других организациях.

Химические превращения жиров играют большую роль в процессах их переработки, связанных с получением модифицированных жиров различных типов, глицерина, жирных кислот, мыла, поверхностно-активных веществ и синтетических моющих средств.

Для понимания сущности химических превращений жиров при их добывании, переработке, хранении и использовании, а также для ознакомления с материалами, облегчающими изучение технологических процессов, в книге рассмотрены структура, состав и свойства компонентов жиров, описаны наиболее важные для производства химические реакции жирных кислот и ацилглицеринов.

1 глава

НЕКОТОРЫЕ СВЕДЕНИЯ О ЛИПИДАХ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЛИПИДОВ

В организмах животных и растений находится большое количество разнообразных по составу веществ, которые называют липидами. Общепринятого определения термина «липид» не существует. Р. П. Евстигнеева относит к липидам природные биологически активные производные высших жирных кислот, спиртов и альдегидов. Это могут быть простые и сложные эфиры полиолов, терпеновых спиртов и высших жирных кислот, спиртов, альдегидов. Наличие одного или нескольких гидрофобных заместителей обеспечивает растворимость липидов в неполярных растворителях. Многие липиды содержат также гидрофильные заместители, что обуславливает их участие в образовании биологических мембран и функциональную роль, связанную с переносом веществ или ионов через мембранны, энергообеспечением клетки и защитными реакциями организма.

В соответствии с химическими свойствами липиды подразделяют на две группы: нейтральные и полярные. Каждая из групп включает несколько классов липидов.

К группе нейтральных липидов относят глицеролипиды, диольные липиды, гликолипиды, сфинголипиды, эфиры холестерина, воски. В каждый класс входят соединения нескольких типов в зависимости от природы, числа и положения заместителей.

Полярные липиды разделены на три подгруппы в соответствии с характером кислотного остатка: фосфолипиды, фосфонолипиды и сульфолипиды. Первые две подгруппы включают фосфорсодержащие соединения, но различаются характером связи спиртового компонента с фосфорным остатком. В фосфолипидах имеется связь O—P, в фосфонолипидах C—P. В подгруппу фосфолипидов входят глицерофосфолипиды, фосфогликолипиды, сфинголипиды и диольные фосфолипиды.

Существуют и другие определения и классификации липидов. По М. Кейтсу, липиды — это вещества, растворимые в органических растворителях, таких как хлороформ, эфир или бензол; содержащие в молекулах высшие алкильные радикалы; содержащиеся в живых организмах. К ним относится большое число соединений: высшие углеводороды, спирты, альдегиды, жирные

кислоты, их производные, такие как ацилглицерины, воски, фосфо-, гликосульфолипиды и другие вещества.

Ф. Д. Ганстон предпочитает считать липидами природные производные жирных кислот.

Н. Е. Кучеренко и А. Н. Васильев приводят классификацию, согласно которой липиды подразделяют на четыре группы.

1. Простые липиды. Это эфиры жирных кислот с различными спиртами. К ним относятся жиры — эфиры жирных кислот и глицерина (ацилглицерины) — и воски — эфиры жирных кислот и одноатомных алифатических спиртов. В эту группу входят также эфиры холестерина, витаминов А, Д и высших жирных кислот.

2. Сложные липиды. Это эфиры жирных кислот и спиртов, которые содержат другие заместители по гидроксильной группе. К ним относятся: фосфолипиды, гликолипиды, или цереброзиды, сульфолипиды, липопротеиды, липополисахариды.

3. Производные липидов. Соединения этой группы можно получить в результате гидролиза липидов перечисленных выше групп. Производными липидов являются: жирные кислоты (насыщенные и ненасыщенные), моно- и диацилглицерины, глицеринстерины, жирные альдегиды, липидная часть липопротеинов.

4. Различные липиды. К этой группе относят алифатические углеводороды, сквален и другие терпены, витамины Е, К и другие соединения.

Жиры представляют собой самостоятельную группу липидов, являясь смесью ацилглицеринов с веществами липидного и нелипидного характера. Последние две группы веществ, чаще всего находящиеся в составе жиров в количестве нескольких процентов (3—5), называют веществами, сопутствующими ацилглицеринам в жирах.

Международным союзом теоретической и прикладной химии (Jupac) совместно с комиссией по биохимической номенклатуре (Jup) разработана номенклатура липидов, которая распространяется на жиры и жирные кислоты.

2. НОМЕНКЛАТУРА ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ИХ ПРОИЗВОДНЫХ И АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Основные положения номенклатуры следующие. Термин «жирные кислоты» предназначен для алифатических монокарбоновых кислот, которые выделяются при гидролизе из натуральных жиров.

Наименование «высшие жирные кислоты» относится к алифатическим соединениям с длиной цепи более 10 углеродных атомов.

Названия кислот образуются при добавлении к названию

алкана, алкена и алкина окончания «овая» (см. табл. 2.1; 2.2; 2.3).

Наряду с этим для жирных кислот, главным образом содержащих четное число углеродных атомов, сохраняются тривиальные названия (см. табл. 2.1; 2.2; 2.3). Не рекомендуется применять тривиальные названия к гексановой, октановой и декановой кислотам.

Приставка буквы «н», например к формуле кислоты $n\text{-C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, указывает на линейное строение углеродной цепи, а приставка «изо» на разветвленность ее. Для более полной характеристики разветвленности углеродной цепи указывают номер атома углерода, у которого начинается ответвление (атом углерода карбоксила при этом считается первым), а далее называется состав ответвления и, наконец, наименование кислоты.

В ненасыщенных жирных кислотах положение двойной связи указывают цифрами в виде приставки перед названием кислоты. Первым углеродным атомом считают атом углерода карбоксильной группы, например: 9-октадеценовая (олеиновая) кислота.

Пространственную изомерию обозначают приставками «цис» и «транс», которые помещают перед цифрами, обозначающими местонахождение двойной связи. Например, цис, 9-октадеценовая кислота (олеиновая), транс, 9-октадеценовая (элаидиновая).

В названиях циклических кислот чаще сохраняют тривиальные названия и редко применяют систематические. Чаще применяют такой вариант систематической номенклатуры, в которой карбоксильную группу рассматривают в качестве заместителя в соответствующем алициклическом углеводороде. Например, 3-додецилцикlopентеновая кислота (чалмугровая); 3-додекен-6-цикlopентеновая кислота (горливская).

Применимы сокращенные названия — символы для жирных кислот.

Вначале цифрами указывают число углеродных атомов в кислоте, затем количество двойных связей (для насыщенных кислот символом «0»), их местоположение и потом строчными буквами «с» и «т» цис- и транс-изомерию соответственно.

Например: 18:0 — октадекановая; 18:1 9с-цис-октадеценовая; 18:1 9t-транс-октадеценовая; 18:2 9с, 12с-цис, цис 9,12-октадека-диеновая.

В гидрокси- и кетокислотах OH и CO являются младшими характеристическими группами и поэтому их местоположение обозначают цифрой, которую ставят перед префикса «гидрокси» или «кето», а затем указывают местоположение двойной связи, например: 12-гидрокси-9-октадеценовая (рицинолевая) кислота, 4-кето-9, 11, 13-октадекатриеновая (α -ликановая) кислота.

Существенное значение для номенклатуры производных кис-

лот имеет термин «ацил», который применяют к обозначению группы $\text{RC}\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}\text{O}$.

Названия ацилов получают, добавляя окончание «оил» к названию алкана, алкена или алкина. Тривиальные наименования ацилов производят заменой в названиях кислот окончания «иновая» или «овая» на суффикс «оил», например: гексадеканоил (пальмитоил), октадекадиеноил (линооленоил).

Наименование солей жирных кислот производят от названия ацила с заменой в нем суффикса «оил» на суффикс «оат», например: гексадеканоат (пальмитат) натрия; октадекадиеноат (линоолеат) калия.

Названия простых эфиров R_1OR_2 образуются с использованием названий радикала R_1O в качестве префикса к углеводороду, соответствующему более старшему компоненту.

Возможны и радикально-функциональные названия простых эфиров, которые образуются путем перечисления радикалов R_1 и R_2 с последующим добавлением окончания «овый» и слова «эфир», например: $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_3$ — додецилоксиметан, или метилдодециловый эфир, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ — диэтиловый эфир.

Названия сложных эфиров карбоновых кислот получают таким же путем, как и названия нейтральных солей, т. е. заменой в ациле суффикса «оил» на «оат», но наименование спиртового алкила ставят перед названием аниона кислоты (метилдодеканоат или метиллаурат).

Допускается тривиальная номенклатура, в ней указывают кислоту и спирт, из которых получен сложный эфир (метиловый эфир додекановой кислоты).

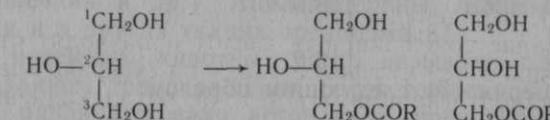
Сложные моно-, ди- и триэфиры глицерина называют: моноацилглицерины, диацилглицерины и триацилглицерины соответственно. Общее наименование — ацилглицерины.

Много лет дискутируется вопрос о номенклатуре этого класса соединений. Это объясняется тем, что в зависимости от расположения ацилов жирных кислот в глицерине ацилглицерины могут быть либо оптически неактивными, либо оптически активными соединениями.

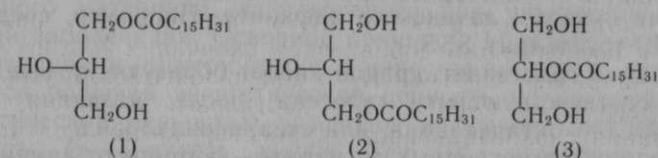
Для первых применяют номенклатуру, аналогичную сложным эфирам углеводов, а именно: наименование производят от названия ацильной группы в префикссе к родоначальному названию — глицерину. Локант «—О—» или «окси» опускается, например: тристеароилглицерин. Допускается применение более кратких названий, по аналогии с номенклатурой солей к родоначальному названию глицерина, например: тристеарат глицерина.

Для оптически активных ацилглицеринов совместно с Juras JVB принята стереоспецифическая номенклатура (Stereospe-

cific numbering), известная как «Sn»-нумерация. Она основана на том, что при введении заместителя (ацила) в группу — CH_2OH молекула глицерина приобретает хиральность, поскольку центральный атом углерода становится асимметричным и соединение имеет два энантиомера. При этом глицерин изображают в виде проекции Фишера с нумерацией атомов углерода сверху вниз и проекцией центральной OH -группы влево:



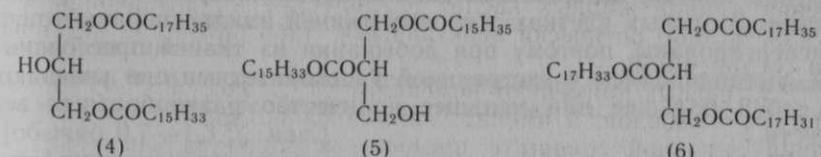
Отличием от номенклатуры оптически неактивных эфиров глицерина является введение префикса «Sn» после наименования ацила, например,monoацилглицерины, если ацил находится в положении 1 или 3, оптически активны и должны называться:



соединение (1) — 1-пальмитоил-Sn-глицерин, соединение (2) — 3-пальмитоил-Sn-глицерин, а соединение (3)-2-пальмитоил-глицерин (2-пальмитат глицерина).

Диацилглицерины и триацилглицерины в зависимости от состава и расположения ацилов могут быть оптически активными и оптически неактивными соединениями. Номенклатура первых производится по «Sn»-нумерации.

Например, соединения 4, 5, 6 имеют соответствующие названия: 1-стеароил-3-пальмитоил-Sn-глицерин (4); 1,2-дипальмитоил-Sn-глицерин (5); 1-стеароил-2-олеиноил-3-линоил-Sn-глицерин (6).



В рацемических смесях ацилглицеринов, являющихся оптически неактивными, префикс «Sn» опускается.

Рацемическими смесями практически являются все природные жиры, которые не содержат оптически активных ацилов кислот.

В литературе в последнее время часто применяют сокращения для наименования ацилглицеринов. При этом триацилгли-

цирины обозначают сокращенными символами ацилов кислот в порядке их расположения в глицерине. В моно- и диацилглициринах неэтерифицированную гидроксильную группу обозначают символом OH. Цифры ацилов пишут либо в строчку, либо в столбик, а иногда вилкообразно.

Например, триацилглицирин (6) можно обозначать: 18:0, 18:1, 18:2,

либо 18:0, либо
18:1 18:1—
18:2 18:2,

а диацилглицирин (5) следующим образом:

16:0, 16:0, OH,
либо 16:0, либо
16:0 16:0—
OH OH

Иногда вместо цифр прибегают к обозначению ацилов начальными буквами латинского алфавита. Например, соединение (6) SOL, тристеарат SSS.

Названия галогенангидридов кислот образуют, помещая название соответствующего галогена после названия ацила: $C_{17}H_{35}COCl$ — октадеканоил, или стеариноилхлорид.

Названия симметричных ангидридов формируют заменой слова «кислота» на слово «ангидрид» (уксусный ангидрид, стеариновый или октадекановый ангидрид).

3. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ЖИРАХ

Жиры представляют собой смесь разных по составу ацилглицеринов, содержащую в качестве сопутствующих веществ другие липиды и вещества нелипидного характера. Из всех известных липидов жиры являются самой большой группой.

Ацилглицерины, как и большая часть липидов, находятся в тканевых клетках организмов и в некоторых их жидкостях. Группы клеток, содержащих ацилглицерины, образуют жировые ткани. В зрелых клетках жировых тканей ацилглицерины тонко диспергированы, поэтому при добывании из тканей прессованием, вытапливанием и экстракцией растворителями они увлекают с собой большее или меньшее количество разнообразных веществ.

Жиры, добываемые из растительного сырья, называют растительными жирными маслами. Наибольшее количество масла, возможное для данного вида растения, обычно сосредоточено в семенах, в их активной ткани (в зародыше семян и его запасных тканях), в то время как другие органы растений сравнительно бедны маслом. Высокая концентрация масел в отдельных органах растений позволяет использовать их для промышлен-

ного получения растительных масел. Растения различных семейств, родов и видов, обладающих способностью концентрировать в своих органах большое количество масла, получили название масличных.

У животных и рыб жир концентрируется в подкожных жировых тканях, окружающих внутренние органы, принимающие особенно активное участие в жизнедеятельности организма (сердце, почки, кишечник и др.). Ацилглицерины, фосфолипиды могут находиться и в других тканях организма.

Жиры наземных животных часто называют салом или жиром с указанием происхождения (сало говяжье, бараний жир). При этом различают сало нетопленое, представляющее жировую ткань, и сало топленое — жир, извлеченный из жировой ткани вытапливанием. Жиры морских животных иногда называют ворванью.

В растительных и животных организмах жиры играют роль резервного материала, используемого при ухудшении питания или при заболевании. Основной причиной, обуславливающей использование организмом жиров в качестве запасного материала, является большая энергетическая ценность их по сравнению с энергетической ценностью углеводов и белков. Энергетическая ценность (в Дж/кг): жиров $37,6 \cdot 10^6$, углеводов $16,7 \cdot 10^6$ и белков $18,8 \cdot 10^6$.

Подкожная жировая ткань вследствие плохой теплопроводности жира защищает организм от холода. Жировая ткань, окружая отдельные органы упругой оболочкой, одновременно играет роль амортизатора.

Велика и чисто физиологическая роль жиров. Она значительна из-за наличия в жирах ряда физиологически важных сопутствующих веществ. К таким веществам относятся стерины, часть которых может быть источником образования витамина D и других производных, характеризующихся физиологической активностью. Каротины (провитамин A) в жирах являются источником образования витамина A. Также важны содержащиеся в растительных жирах токоферолы (витамин E) и антигеморрагический витамин K.

Очень важное физиологическое значение имеют находящиеся во многих жирах, особенно в растительных маслах, фосфолипиды (обычно 0,7–1,3 % мас.).

Ацилглицерины жирных кислот и сами являются физиологически важными веществами. Особенно большое значение для жизнедеятельности человеческого организма имеют ацилглицерины жиров, содержащие линолевую, линоленовую и арахидоновую жирные кислоты. Эти кислоты называют витамином F или эссенциальными кислотами, т. е. существенно необходимыми для жизнедеятельности животных организмов.

Эссенциальные кислоты играют большую роль в обмене стеролов. Считают, что при отсутствии или недостатке таких кислот в организме человека холестерол образует с насыщенными жирными кислотами сложные эфиры, очень трудно окисляющиеся при обмене веществ. Вследствие химической стойкости они накапливаются в крови и откладываются, в частности, на стенках артерий.

Эссенциальные кислоты при достаточном количестве их образуют с холестеролом сложные эфиры, которые при обмене веществ окисляются до низкомолекулярных веществ и легко выводятся из организма.

Ненасыщенные жирные кислоты проявляют антибиотическое действие на кислотоустойчивые бактерии. Это действие выражается в понижении ненасыщенными жирными кислотами жизнедеятельности микроорганизмов вследствие внедрения этих кислот в клетки бактерий и вытеснения из бактериальных липидов специфических для них жирных кислот.

Подобным антибиотическим действием характеризуются ненасыщенные ациклические кислоты, содержащиеся в некоторых растительных жирах.

Насыщенные жирные кислоты представляют в организмах главным образом запасное вещество — источник энергии.

Жиры играют большую роль как сырье или подсобные материалы в разных отраслях техники.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. К какой группе липидов можно отнести триацилглицерины и к какой фосфолипиды?
2. Назовите по систематической номенклатуре пальмитиновую, олеиновую, линолевую и линоленовую, а также метиловые эфиры.
3. Что представляют собой эссенциальные кислоты и какова их роль в питании человека?
4. В чем состоит биологическая ценность жиров?

2 глава

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ЖИРНЫХ КИСЛОТАХ

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

В значительной части жиров находятся* алифатические жирные кислоты. Сравнительно редко в жирах из семян и плодов некоторых растений экваториального и тропического климатических поясов содержатся и алициклические кислоты.

В липидах могут находиться моно- и (или) дикарбоновые кислоты.

В жирах натурального происхождения содержится довольно много разнообразных жирных кислот. Они различаются составом и структурой молекул. Для жирных кислот натуральных жиров характерно следующее:

жирные кислоты большей частью имеют четное число атомов углерода. Кислоты с нечетным числом атомов углерода обычно встречаются в очень небольших количествах;

жирные кислоты жиров, за очень редким исключением, представлены монокарбоновыми кислотами;

значительная часть жирных кислот жиров имеет нормальную цепь атомов углерода. Кислоты с разветвленной цепью атомов углерода в жирах встречаются в очень небольших количествах. Такие кислоты содержатся главным образом в липидах некоторых бактерий;

жирные кислоты могут быть насыщенными и ненасыщенными.

Среди ненасыщенных жирных кислот различают алkenовые кислоты — с двойными связями и алкиновые — с тройными связями между углеродами их молекул. В жирах встречаются кислоты, содержащие в углеводородных радикалах одновременно двойные и тройные связи.

В насыщенных и ненасыщенных жирных кислотах могут находиться дополнительные функциональные группы — гидроксильные (гидроксикислоты) и карбонильные (кетокислоты).

* Термин «находятся» не совсем правильный, имеется в виду возможность их получения при гидролизе жиров.

2. АЛИФАТИЧЕСКИЕ МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

2.1. НАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

Общая формула насыщенных кислот $C_nH_{2n}O_2$, где n — число углеродных атомов в алифатической цепи.

Известные в настоящее время, наиболее часто встречающиеся насыщенные жирные кислоты приведены в табл. 2.1.

2.1. Характеристика насыщенных кислот

Наименование		Формула	Молекулярная масса	Число нейтрализации
систематическое	тривиальное			
Метановая	Муравьиная	HCCOH	46,03	1218,96
Этановая	Уксусная	CH ₃ COOH	60,05	934,26
Пропановая	Пропионовая	C ₂ H ₅ COOH	74,08	757,36
Бутановая	Масляная	C ₃ H ₇ COOH	88,10	636,79
Пентановая	Валериановая	C ₄ H ₉ COOH	102,13	549,34
Гексановая		C ₅ H ₁₁ COOH	116,15	483,00
Гептановая	Энантовая	C ₆ H ₁₃ COOH	130,18	430,96
Октановая		C ₇ H ₁₅ COOH	144,21	389,05
Нонановая	Пеларгоновая	C ₈ H ₁₇ COOH	158,23	354,56
Декановая		C ₉ H ₁₉ COOH	172,26	325,69
Гендекановая		C ₁₀ H ₂₁ COOH	186,29	301,17
Додекановая	Лауриновая	C ₁₁ H ₂₃ COOH	200,31	280,08
Тридекановая		C ₁₂ H ₂₅ COOH	214,34	261,75
Тетрадекановая	Миристиновая	C ₁₃ H ₂₇ COOH	228,36	245,68
Пентадекановая		C ₁₄ H ₂₉ COOH	242,39	231,46
Гексадекановая	Пальмитиновая	C ₁₅ H ₃₁ COOH	256,42	218,80
Гептадекановая	Маргариновая	C ₁₆ H ₃₃ COOH	270,44	207,45
Октадекановая	Стеариновая	C ₁₇ H ₃₅ COOH	285,47	197,23
Нонадекановая		C ₁₈ H ₃₇ COOH	298,49	187,96
Эйказановая	Арахиновая	C ₁₉ H ₃₉ COOH	312,52	179,52
Генейказановая		C ₂₀ H ₄₁ COOH	326,55	171,81
Докозановая	Бегеновая	C ₂₁ H ₄₃ COOH	340,57	164,73
Трикозановая		C ₂₂ H ₄₅ COOH	354,60	158,22
Тетракозановая	Лигноцериновая	C ₂₃ H ₄₇ COOH	368,62	152,20
Пентакозановая		C ₂₄ H ₄₉ COOH	382,65	146,62
Гексакозановая	Церотиновая	C ₂₅ H ₅₁ COOH	396,68	141,48
Гептакозановая		C ₂₆ H ₅₃ COOH	410,70	136,60
Октакозановая	Монтановая	C ₂₇ H ₅₅ COOH	424,73	132,09
Нонакозановая		C ₂₈ H ₅₇ COOH	438,75	127,87
Триаконтановая	Мелиссиновая	C ₂₉ H ₅₉ COOH	452,78	123,91

Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты в натуральных жирах находятся в небольших количествах.

Масляная, гексановая, октановая и декановая кислоты в небольших количествах содержатся в ацилглицеринах молочного жира. Октановая и декановая кислоты содержатся в масле плодов (орехов) кокосовой и других пальм.

Лауриновая и миристиновая кислоты находятся в ацилгли-

цилинах жиров плодов многих растений, в особенности некоторых пальм. Миристиновую кислоту в относительно небольших количествах обнаруживают в жирах некоторых животных.

Пальмитиновая и стеариновая кислоты находятся в большинстве известных в настоящее время жиров. В жидких растительных жирах пальмитиновая кислота обычно содержится в большем количестве, чем стеариновая. Богаты этой кислотой и некоторые твердые растительные жиры, как, например, масла какао и пальмовое. В твердых, высокоплавких животных жирах содержание стеариновой кислоты составляет 20—30 % массы всех кислот.

Арахиновая и бегеновая кислоты находятся во многих жирах, главным образом растительного происхождения, но обычно в небольших количествах (3—5 % мас.). Более высокомолекулярные кислоты входят исключительно в состав восков.

Жирные кислоты нормального строения с нечетным числом атомов углерода в молекулах обнаружены в жирах в небольших количествах. Так, в жире коровьего молока в количестве около 1 % мас. найдены три-, пента- и гептадекановые кислоты.

Насыщенные жирные кислоты с разветвленной цепью атомов углерода встречаются в жирах в небольших количествах, ответвление цепи в них чаще всего содержит одну метильную группу. В состав жира дельфина входит изовалериановая кислота.

Жирные кислоты с разветвленной цепью атомов углерода в довольно больших количествах содержатся в липидах некоторых бактерий.

2.2. НЕНАСЫЩЕННЫЕ КИСЛОТЫ

Встречаются два типа ненасыщенных кислот — алkenовые и алкиновые.

Алkenовые кислоты распространены в природе наиболее широко. В жидких жирных маслах они содержатся в значительно больших количествах, чем насыщенные кислоты, и составляют часто 80—90 % общего содержания жирных кислот в масле.

Алkenовые кислоты могут отличаться одна от другой числом атомов углерода, содержащихся в их молекуле, прямой или разветвленной цепью атомов углерода, числом и местом расположения двойных связей, пространственной конфигурацией молекул.

В растительных жирных маслах чаще всего находятся ненасыщенные жирные кислоты с 18 атомами углерода. Значительно реже в них встречаются кислоты с 16 атомами углерода (пальмитолеиновая кислота) и с 22 атомами углерода (эруковая кислота).

Жиры наземных животных в основном содержат ненасыщен-

ные жирные кислоты с 18 атомами углерода в молекулах, главным образом олеиновую кислоту и ее изомеры и в меньших количествах линолевую кислоту.

В жирах морских животных и рыб довольно много ненасыщенных жирных кислот с разным числом атомов углерода в молекулах. Чаще всего молекулы этих кислот содержат от 16 до 24 атомов углерода.

Все до сих пор исследованные ненасыщенные жирные кислоты жиров имеют неразветвленную цепь атомов углерода.

В жирах встречаются жирные кислоты, содержащие от одной до шести двойных связей. В жирах растений и наземных животных найдены жирные кислоты с 1—4 двойными связями. Более ненасыщенные жирные кислоты содержатся в основном в жирах морских животных и рыб.

Число изомеров кислот, отличающихся местом расположения двойных связей, может быть большим. Так, для олеиновой кислоты, имеющей одну двойную связь, возможное число позиционных изомеров равно 16. Однако в жирах из этих изомеров обнаружены только 3. Остальные были получены синтетически.

При наличии в молекулах алкеновых кислот несколько двойных связей может быть еще большее число изомеров. Но в натуральных жирах обычно встречаются только немногие из них.

В растительных жирных маслах находятся ненасыщенные жирные кислоты, молекулы которых имеют главным образом *цис*-конфигурацию. Исключение представляют кислоты элеостеариновая, паринаровая и некоторые другие, в которых часть двойных связей, а иногда и все имеют *транс*-конфигурацию.

Основная часть ненасыщенных жирных кислот ацилглицеринов жиров животного происхождения имеет *цис*-конфигурацию. Однако в жирах жвачных животных находятся и *транс*-изомеры жирных кислот, например вакценовая кислота — *транс*-11-олеиновая и ее позиционные изомеры.

Транс-изомеры кислот найдены в жирах других животных, а также птиц. В состав *транс*-изомеров кислот натуральных жиров могут входить кислоты с двумя двойными связями.

Двойные связи жирных кислот жиров довольно часто расположены в их молекулах так, что делят их углеродные цепи на части, число атомов углерода в которых кратно трем. Это относится к олеиновой, линолевой и линоленовой кислотам.

В молекулах этих кислот содержатся системы изолированных двойных связей, характеризующиеся группировкой $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$. Наряду с ними, но значительно реже, в жирах находятся кислоты с сопряженными двойными связями, имеющими группировки $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.

Жирные кислоты с кумулированными двойными связями в жирах не найдены.

2.2.1. АЛКЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Жирные кислоты с одной двойной связью $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ принято называть кислотами алкенового ряда. Наибольший интерес представляют следующие кислоты этого ряда (табл. 2.2):

2.2. Характеристика кислот алкенового ряда

систематическое	Наименование тривиальное	Формула	Молекулярная масса	Темпера-
				тура плав- ления, °C
9-Додеценовая	Лаурооленновая	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$	198,3	—
4-Тетрадециновая	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	226,35	18,5
5-Тетрадециновая	—	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	226,35	
9-Тетрадециновая	Миристооленновая	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$	226,35	
9-Гексадециновая	Пальмитооленновая, зоомариновая, физето- ловая	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$	254,4	0,5
6-Октаценовая	Петрозелиновая	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,45	30
9-Октаценовая	Оleinовая	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,45	$\alpha + 13,4$ $\beta + 16,3$
<i>транс</i> -9-Октаценовая	Эландиновая	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,45	46,5
<i>транс</i> -11-Октаценовая	Вакценовая	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,45	44
9-Эйкоценовая	Гадолиновая	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$	310,5	—
11-Докозеновая	Цетолиновая	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$	338,56	
13-Докозеновая	Эруковая	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$	338,56	34,7
<i>транс</i> -13-Докозеновая	Брассидиновая	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$	338,56	61,9
15-Тетракозеновая	Нервоновая	$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_2$	366,61	42,5

Три изомера додеценовой кислоты, имеющие двойные связи в положении 9, 4 и 3, находятся в небольшом количестве в спермацетовом масле, жире зубатых китов, в масле семян некоторых растений.

9-Изомер тетрадециновой кислоты найден в очень небольшом количестве в говяжьем и свином жирах, в жире коровьего молока; 4-изомер — в масле некоторых растений; 5-изомер — в спермацетовом масле (более 14 %); 9-пальмитооленновая кислота характерна для жиров рыб, холоднокровных и морских животных (в них она найдена соответственно до 20, 15 и 7 % мас.). В жирах наземных животных содержание ее составляет 2—5 % мас. В жирах семян эта кислота встречается нечасто и за редким исключением в небольшом количестве (около 1 % мас. в хлопковом, соевом, оливковом и в некоторых других маслах).

Оleinовая кислота содержится почти во всех известных жирах.

Петрозелиновая кислота обнаружена в семенах растений кориандра, петрушки и др.

Вакценовая кислота найдена в жире крупного рогатого скота и в жирах других жвачных животных, обычно в смеси с другими позиционными *транс*-изомерами оleinовой кислоты.

Элаидиновая кислота в небольших количествах содержится в некоторых животных жирах. Она легко получается из олеиновой кислоты при ее изомеризации (элаидинировании).

Гадолеиновая кислота находится в жирах морских животных и рыб.

Эруковая кислота характерна для жирных масел из семян семейства крестоцветных. В этих маслах она составляет иногда до 80 % мас. всех кислот. Ее изомер — 11-цетолеиновая кислота находится в небольшом количестве в жирах морских животных и рыб.

Нервоновая кислота, называемая также сехаолевой, в небольшом количестве содержится в жирах некоторых рыб. Она входит в состав цереброзидов мозговой ткани.

2.2.2. АЛКЕНПОЛИЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

К этой группе кислот относятся ненасыщенные жирные кислоты с двумя и большим числом двойных связей. Их общая формула $C_nH_{2n-2m}O_2$, где m — число двойных связей.

Наименования наиболее изученных полиолефиновых кислот приведены в табл. 2.3.

2.3. Алкенполиеновые кислоты

Наименование		Форм. ла	Молекулярная масса	Число нейтрализации
систематическое	тривиальное			
6,10,14-Гексадекатриеновая	Хирагоновая	$C_{16}H_{26}O_2$	250,37	224,10
9,12-Октадекадиеновая	Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	280,44	200,07
9,12,15-Октадекатриеновая	Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42	201,53
9c,11t,13t-Октадекатриеновая	α-Элеостеариновая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42	201,53
9t,11t,13t-Октадекатриеновая	β-Элеостеариновая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42	201,53
9c,11c,13t-Октадекатриеновая	Пунниковая	$C_{18}H_{30}O_2$	278,42	201,53
9,11,13,15-Октадекатетраеновая	Паринаровая	$C_{18}H_{28}O_2$	276,40	203,00
5,8,11,14-Эйкозатетраеновая	Арахидоновая	$C_{20}H_{32}O_2$	304,46	184,29
4,8,12,15,19-Докозапентаеновая	Клупанодоновая	$C_{22}H_{34}O_2$	330,49	169,77
4,8,12,15,18,21-Тетракозангексаеновая	Низиновая	$C_{24}H_{36}O_2$	356,53	169,75

Линолевая — по структуре *цис*-9, *цис*-12-октадекадиеновая кислота содержится практически во всех жирных растительных маслах.

Линоленовая кислота представляет собой *цис*-9, *цис*-12, *цис*-15-октадекатриеновую. Она содержится во многих растительных жирных маслах. Особенно много линоленовой кислоты в так называемых хорошо высыхающих жирных маслах, например в льняном, перилловом.

В китайском тунговом масле содержится изомер линоленовой кислоты, представляющий собой *цис*-9, *транс*-11, *транс*-13-октадекатриеновую кислоту, плавящуюся при 48 °C. Эта кислота, называемая еще α-элеостеариновой, имеет все двойные связи в сопряженном положении. β-Элеостеариновая кислота, плавящаяся при 71 °C, представляет собой по структуре *транс*-*транс*-*транс*-изомер.

Арахидоновая кислота содержится в некоторых фосфатидах животного происхождения, в небольшом количестве она найдена в липидах мозговой ткани, в крови животных, в жирах крупного рогатого скота. Арахидоновая кислота в жирах растений не обнаружена. Предполагают, что она образуется в животных организмах в результате превращений линолевой и линоленовой кислот.

Клупанодоновая кислота содержится в жирах рыб и морских животных.

Низиновая кислота, найденная в жире японской сардины, имеет шесть изолированных двойных связей.

2.2.3. АЛКИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Алкиновые кислоты обнаружены в маслах семян малораспространенных растений экваториального и тропического климатических поясов.

Различают простые алкиновые кислоты, содержащие только одну тройную связь, и сложные, в которых имеется несколько тройных связей или одновременно еще и двойная связь. Известны алкиновые кислоты, содержащие и гидроксильную группу. Наиболее известной кислотой алкинового ряда, найденной в жирах, является таририновая кислота $C_{18}H_{32}O_2$ (6-октадециновая).

Примером сложных ацетиленовых кислот могут служить: ксимениковая, или санталбиковая, кислота $C_{18}H_{30}O_2$, структурная формула которой $CH_3—(CH_2)_5—CH=CH—C≡C—(CH_2)_7COOH$; изановая, или эритрогеновая, $C_{18}H_{26}O_2$, $CH_2=CH—(CH_2)_4≡C—C≡C(CH_2)_7COOH$, ксимениниоликовая, представляющая собой моногидроксикислоту $CH_3(CH_2)_5CH=CH—C≡C—CHON—(CH_2)_6COOH$.

Синтетически получены следующие ацетиленовые кислоты: пальмитоловая $C_{15}H_{30}C≡C—(CH_2)_6COOH$ (8-гексадециновая); стеароловая $C_{17}H_{34}C≡C—(CH_2)_7COOH$ (9-октадециновая); бегеноловая $C_{17}H_{34}C≡C—(CH_2)_{11}COOH$ (14-докозановая) и некоторые другие.

2.3. КИСЛОТЫ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

В натуральных жирах гидроксикислоты встречаются редко и в небольших количествах. Исключением является рицинолевая

кислота $C_{28}H_{34}O_3$, находящаяся в касторовом масле в количестве около 94 % массы всех кислот. Она представляет собой 12-гидроксиолеиновую кислоту $CH_3—(CH_2)_5—CHON—CH_2—CH=CH—(CH_2)_7COOH$.

В касторовом масле в небольшом количестве находится оптически активная дигидрокистеариновая кислота.

Известна природная гидроксидиненасыщенная камолено-вая кислота, $C_{16}H_{28}O_3$, строения $CH_2OH—(CH_2)_3—CH=CH—CH=CH(CH_2)_7COOH$. Ее *α*-цис-транс-изомер плавится при 77–78 °C, другой же изомер — транс-транс плавится при 88–89 °C.

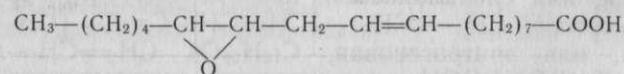
Значительно чаще гидроксикислоты находятся в растительных восках. В них содержится несколько гидроксикислот насыщенного ряда: сабиновая кислота $C_{12}H_{24}O_3$, представляющая собой 12-гидроксилауриновую кислоту, юниперовая кислота $C_{16}H_{32}O_3$, 16-гидроксипальмитиновая и др.

В липидах мозга обнаружены гидроксикислоты, содержащие 12, 14 и 16 атомов углерода. В состав цереброзидов входят: *α*-гидроксинервоновая кислота $C_{24}H_{46}O_3$, цереброновая (*α*-гидроксилигноцериновая) $C_{24}H_{48}O_3$, а также гидроксикислоты, содержащие 22 и 26 атомов углерода.

В восках туберкулезных бактерий найдены кислоты с 88 атомами углерода и одной — тремя гидроксильными группами в молекуле. В частности, это миколовая кислота $C_{88}H_{176}O_4$.

Гидроксикислоты разного состава могут образовываться и в результате окисления насыщенных жирных кислот разными окислителями.

Гидроксикислотам родственна вернолевая кислота $C_{18}H_{32}O_3$, содержащая эпоксидную группу. Предполагают, что она имеет следующее строение:



Вернолевая кислота 12-эпокси, 9-октадеценовая кислота. Она входит в состав масла семян *Vernonia antelmitica* и *Cephalocroton cordofanus*. Ей аналогична коронаровая кислота $C_{18}H_{32}O_3$, имеющая примерно такую же структуру и содержащаяся в масле из семян *Chrysanthemum coronarium*.

В состав жиров, не подвергшихся действию молекулярного кислорода, кетокислоты входят довольно редко. В ойтисиковом масле найдена в значительном количестве кетокислота, называемая *α*-ликановой $C_{18}H_{28}O_3$. По структуре она является 4-кето-9,11,13-октадекатриеновой кислотой или 4-кетоэлеостеариновой кислотой. Ее температура плавления 74–75 °C. *α*-Ликановая

кислота легко превращается в β -изомер, имеющий температуру плавления около 99,5 °C.

При окислении жирных масел кислородом воздуха образуется сложная смесь окисленных кислот, содержащих вместе с гидроксильными группами и карбонильные. Состав окисленных кислот мало изучен.

3. АЛИФАТИЧЕСКИЕ ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Дикарбоновые жирные кислоты в жирах, не подвергшихся действию окислителей, почти не встречаются. Редким исключением является кислота $C_6H_{10}O_4$, выделенная из мякоти плодов сумаха. В окисленных жирах, содержащих насыщенные жирные кислоты, находят сравнительно низкомолекулярные дикарбоновые кислоты, образующиеся в результате окисления насыщенных жирных кислот по месту двойной связи. Таково, например, происхождение азелайновой кислоты, иногда обнаруживаемой в жирах.

В химии жиров при определении структуры насыщенных жирных кислот приходится иметь дело со многими дикарбоновыми кислотами.

Высокомолекулярные дикарбоновые кислоты находят в восках и других липидах. В состав фосфоинозитидов входит винная кислота.

В табл. 2.4 приведен перечень дикарбоновых кислот, найденных в липидах или образующихся при действии окислителей на насыщенные жирные кислоты.

2.4. Характеристика дикарбоновых кислот

Наименование систематическое	Формула тривиальное	Молекулярная масса	Темпера- тура плавле- ния, °C	Раство- римость в воде при 20 °C, г 100 г	
Этандиовая	Шавелевая	$C_2H_2O_4$	90,02	189,5	8,6
Пропандиовая	Малоновая	$C_3H_4O_4$	104,03	135,3	73,5
Бутандиовая	Янтарная	$C_4H_6O_4$	118,05	182,8	5,8
Пентандиовая	Глутаровая	$C_5H_8O_4$	132,06	97,5	63,9
Гександиовая	Адипиновая	$C_6H_{10}O_4$	146,8	153	1,5
Гептандиовая	Пимелиновая	$C_7H_{12}O_4$	160,1	105,5	5,0
Октандиовая	Субериновая	$C_8H_{14}O_4$	174,11	140	0,16
Нонандиовая	Азелиновая	$C_9H_{16}O_4$	188,13	106,5	0,24
Декандиовая	Себациновая	$C_{10}H_{18}O_4$	202,4	134,5	0,1
<i>α</i> - <i>ω</i> -Ундекандиовая	—	$C_{11}H_{20}O_4$	216,16	111	—
<i>α</i> - <i>ω</i> -Додекандиовая	—	$C_{12}H_{22}O_4$	230,20	128	—
Тридекандиовая	Брасилловая	$C_{13}H_{24}O_4$	244,19	113,5	—
Тетрадекандиовая	—	$C_{14}H_{26}O_4$	258,21	125,8	—

Известен еще ряд высокомолекулярных кислот.

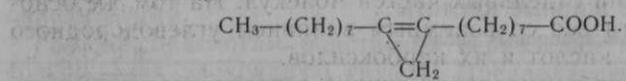
4. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

В состав глицеридов жиров некоторых растений Африки и Южной Америки входят алициклические кислоты. Они характеризуются тем, что в их молекулах имеются ненасыщенное пятичленное углеродное кольцо и длинная цепь атомов углерода, заканчивающаяся карбоксильной группой. Эти кислоты различаются между собой числом атомов углерода в боковой цепи и наличием или отсутствием в ней двойной связи. Основные показатели наиболее изученных кислот этого класса приведены в табл. 2.5.

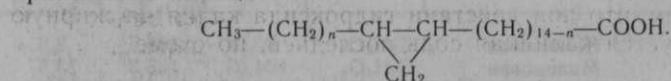
2.5. Характеристика алициклических кислот

Наименование систематическое	Наименование тривиальное	Формула	Молекулярная масса	Температура плавления, °C	Оптическая активность, град	Иод- ное число
Додеканциклопентеновая	Чалмугровая	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,2	68,5	+60,3	90,5
Деканциклопентено- вая	Гиднокарповая	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	252,2	60,5	+69,3	100,7
6-Додеценциклопен- теновая	Горликовая	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,2	6	+60,7	182,5

В масле из семян растений *Sterculia foetida* находится стеркулиновая кислота C₁₉H₃₄O₂, отличающаяся наличием циклопропенового кольца



В липидах *Lactobacillus arabinus* и некоторых других бактерий найдена лактобацилловая кислота, содержащая циклопропановое кольцо



Структура этой кислоты полностью не определена.

5. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

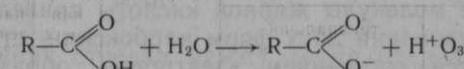
Схематически жирные монокарбоновые кислоты представляют общей формулой R—COOH. Из нее следует, что в молекулах жирных кислот можно различать две, разные по составу и структуре, а также по свойствам, части. Одна из них, COOH, представляет собой карбоксильную группу или, кратко, карбоксил, другая же, R, — углеводородный радикал.

5.1. СТРУКТУРА КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Карбоксил представляет собой функциональную группу, характерную для органических кислот, в том числе жирных. В карбоксиле формально можно различать две группы атомов, а именно: гидроксильную (OH-гидроксил) и карбонильную (C=O-карбонил).

Гидроксил и карбонил входят в состав молекул и некоторых других классов органических веществ, в которых они проявляют иные свойства, чем находясь в составе карбоксила.

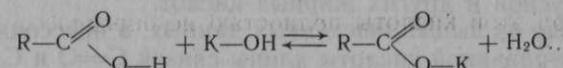
Так, группа O—H-карбоксила характеризуется свойством отщеплять в водных растворах жирных кислот свой атом водорода в виде гидратированного протона с образованием остатка молекулы кислоты, называемого карбоксилатным анионом;



Далее карбонил карбоксила не вступает в реакции, характерные для карбонильной группы кетонов и альдегидов. Такое резкое отличие химических свойств групп атомов O—H и C=O, входящих в состав карбоксила кислот, от содержащихся в молекулах соответственно спиртов, альдегидов и кетонов, очевидно, зависит от взаимного влияния этих групп, соседствующих в структуре карбоксила. Несомненность наличия такого взаимодействия групп O—H и C=O следует из закона А. М. Бутлерова о взаимном влиянии отдельных частей молекул. На том же основании нужно считаться со взаимным влиянием углеводородного радикала жирных кислот и их карбоксилов.

Образование карбоксилатного аниона в результате диссоциации карбоксила молекул жирных кислот приводит к выводу, что в карбоксиле атом водорода не связан определенно с одним из его атомов кислорода.

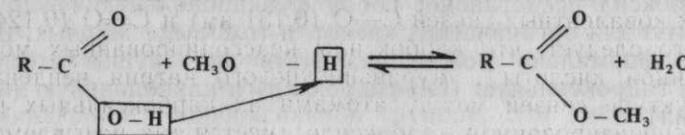
Имея в виду, что при действии гидроксида калия на жирную кислоту образуется калийная соль последней, по схеме



можно было считать, что эта реакция формально аналогична ранее приведенной, поскольку она тоже допускает промежуточное отщепление атома водорода от карбоксила жирной кислоты.

Вышеуказанное направление превращения карбоксила в химических реакциях жирных кислот не единственное. Карбоксил может реагировать и с отщеплением от него не атома водорода (в виде протона), а гидроксильной группы. Схему такой реакции

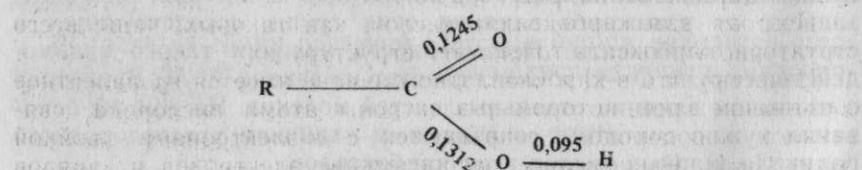
при образовании сложных эфиров жирных кислот можно представить в следующем виде:



Нужно иметь в виду, что на самом деле образование эфиров жирных кислот со спиртами протекает более сложно.

Из вышеуказанного следует, что карбоксил жирной кислоты может участвовать в реакциях двух типов, при которых от него отщепляется в виде протона атом водорода либо же гидроксильная группа. Такая двойственность в превращениях карбоксила одной и той же молекулы жирной кислоты привела к представлению о существовании двух форм карбоксила, структуры которых различаются состоянием электронов, образующих связи между его атомами.

По данным исследований, структура неассоциированной молекулы муравьиной кислоты, а также длины связей между ее атомами (в нм) может быть представлена следующей схематической формулой:



Угол между связями $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ равен $124^{\circ}18'$, что больше теоретического его значения (120°). Это указывает на стерическое отталкивание двух атомов кислорода карбоксила друг от друга. Угол между связями $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ равен $107^{\circ}48'$. Все атомы молекулы муравьиной кислоты лежат в одной плоскости.

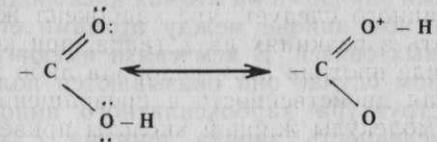
Структуры аналогичной формы имеют неассоциированные молекулы уксусной и других жирных кислот.

Как видно из вышеприведенных данных, в неассоциированной молекуле муравьиной кислоты длины связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ неодинаковы. Известно, что неравенство длин связей указывает на различное состояние электронов, участвующих в их образовании. Оно также подтверждает представление о том, что в неассоциированной молекуле муравьиной кислоты атом водорода ее карбоксила связан только с одним из атомов кислорода последнего.

Далее на основании рентгеноструктурных и некоторых других исследований муравьинокислого натрия в его молекулах длины

связей атома углерода с каждым из атомов кислорода карбоксила одинаковы. Длина каждой из этих связей, равная 0,127 нм, оказывается промежуточной между длинами несопряженных ковалентных связей $\text{C}-\text{O}$ (0,131 нм) и $\text{C}=\text{O}$ (0,124 нм). Из этого следует, что карбоксилы неассоциированных молекул муравьиной кислоты и муравьинокислого натрия неидентичны по структуре связей между атомами их карбоксильных групп.

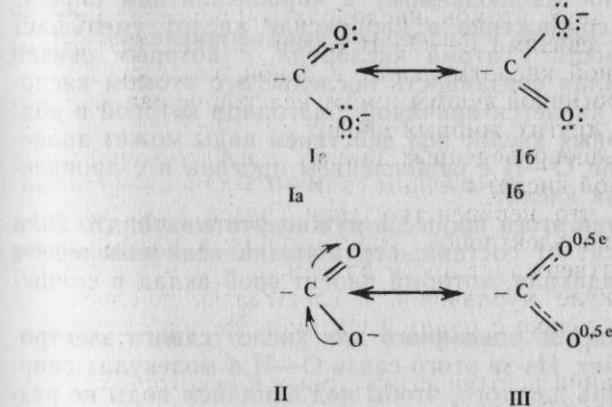
В неионизированном карбоксиле имеется так называемое открытые (слабое) π -, π -сопряжение со следующими двумя предельными («каноническими») формами:



Двухсторонняя стрелка между двумя предельными структурами указывает на то, что истинная структура не соответствует ни одной из предельных, являясь промежуточной между ними. В данном случае изображенная слева структура карбоксила с нормальными валентностями атомов и без разделенных зарядов ближе к реальному распределению зарядов и электронов в реальном карбоксиле жирных кислот.

Поэтому для карбоксилов кислот, как таковых, чаще всего достаточно учитывать только эту структуру их.

Известно, что в карбоксилатном анионе имеется изовалентное сопряжение, при котором π -электроны атома кислорода, связанного с водородом, сопрягаются с π -электронами двойной связи $\text{C}=\text{O}$. Равномерное распределение электронов и зарядов в трехатомной системе карбоксилатного аниона $\text{O}-\text{C}-\text{O}^-$ отображают предельными структурами Ia и Ib:



Поскольку гипотетические формы I_a и I_b карбоксилатного иона практически не встречаются, направление сдвига электронов в ионизированном карбоксилиде удобнее представлять общей структурой II.

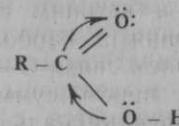
В процессе диссоциации карбоксила в образующемся карбоксилатном анионе происходит смещение электронов связей между его атомами, приводящее к выравниванию как длин связей атома углерода с каждым из атомов кислорода, так и зарядов последних (структура III).

Таким путем образуются симметричные структуры с одинаковыми, половинными зарядами на атомах кислорода. Следовательно, в карбоксилатном анионе между атомами его нет ни одинарных, ни двойных связей. В нем связи имеют промежуточное значение. В данном случае они оказываются полуторными.

Как видно, структура карбоксилатного аниона III вполне объясняет неподеленность заряда протона с одновременным взаимодействием последнего с обоими атомами указанного аниона.

Движущей силой описанного процесса выравнивания является уменьшение свободной энергии образующейся «выравненной» и потому более стабильной структуры карбоксилатного аниона.

На основании исследований классическую формулу монокарбоновых жирных кислот можно представить в следующем виде:



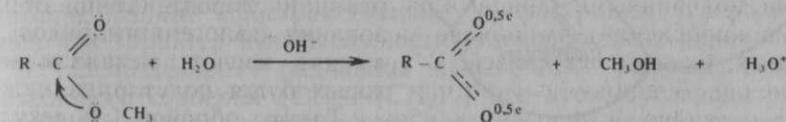
Как показывают изогнутые стрелки, в недиссоциированном карбоксилиде молекул жирных кислот тоже имеется смещение электронов, подобное наблюдаемому в карбоксилатном анионе. Такое внутреннее сопряжение в карбоксилиде кислот уменьшает электронную плотность у атома кислорода, с которым связан атом водорода. Малая связанность последнего с атомом кислорода в карбоксилиде является причиной, благодаря которой в водных растворах жирных кислот под действием воды может происходить разрыв связи O—H с отщеплением протона и с проявлением свойств их как кислот.

При рассмотрении этого процесса нужно учитывать, что сила кислоты еще зависит от состава, структуры и величины массы углеводородного радикала, который вносит свой вклад в смещение электронов.

В молекулах спиртов описанного для кислот сдвига электронов в связи C—O нет. Из-за этого связь O—H в молекулах спирта достаточно прочна для того, чтобы под влиянием воды не раз-

рываться. Поэтому в водных растворах спиртов кислотные свойства незаметны.

Невыравненные формы карбоксила длительно существуют в производных жирных кислот, как, например, в молекулах их сложных эфиров, амидов. Однако в течение процесса гидролиза сложных эфиров кислот в первично получаемых продуктах далее происходит вышеописанное перераспределение электронов между атомами карбоксилидов образующихся кислот, связанное с выравниванием зарядов атомов кислорода и изменением длины связей C—O и C=O:

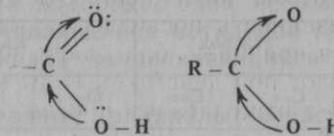


В образовавшемся карбоксилатном ионе оба атома кислорода равнозначны: три *p*-электрона делокализованы между тремя ядрами.

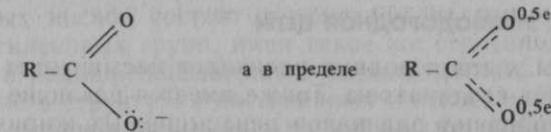
В жирных кислотах, их сложных эфирах и в других их производных подобного типа в зависимости от степени выравненности структур их молекул более или менее полно погашен положительный заряд на атоме углерода карбоксилида. Вследствие этого в карбоксилиде сведена к минимуму или вообще отсутствует свойственная альдегидам и кетонам способность к реакциям присоединения или замещения по карбонильной группе. В связи с этим, а также с ослаблением связи O—H в карбоксилиде последний представляет собой не просто сумму двух групп атомов, а является самостоятельной функциональной группой, характерной для кислот.

Таким образом, нужно считать, что в реальных условиях существуют следующие структуры карбоксила и жирных кислот в целом:

1. Неионизированные карбоксилиды и молекула жирных кислот:



2. Карбоксилатный анион, один из продуктов диссоциации карбоксилида под влиянием воды:



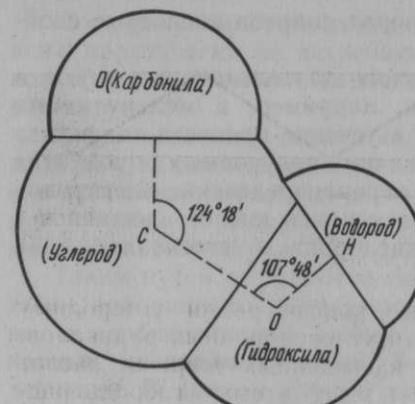


Рис. 2.1. Модель карбоксильной группы

зуется наличием в карбоксиле кислоты сопрягающихся полярных связей С—О и С=О, на взаимодействие которых накладывается влияние углеводородного радикала жирной кислоты.

Модель карбоксильной группы в недиссоциированном состоянии ее показана на рис. 2.1. Эта модель построена с использованием величин радиусов как атомных (половина расстояния между центрами двух рядом расположенных в молекуле атомов какого-либо элемента), так и межмолекулярных, ван-дер-ваальсовых (половина расстояния между центрами двух ближайших атомов какого-то элемента, принадлежащих двум рядом расположенным молекулам жирных кислот). Величины этих радиусов приведены в табл. 2.6.

2.6. Длина межатомных и межмолекулярных радиусов

Радиус	Длина радиусов элементов в моделях жирных кислот, нм				
	Углерод		Кислород		
	C—	C=	O—	O=	H
Атомный	0,077	0,067	0,055	0,066	0,030
Межмолекулярный	0,180	0,180	0,138	0,138	0,117

5.2. СТРУКТУРА УГЛЕВОДОРДНОЙ ЦЕПИ

Структуры углеводородных радикалов насыщенных и ненасыщенных кислот неодинаковы. Также имеется различие и в структуре углеводородных радикалов ненасыщенных жирных кислот,

все вышеприведенное объясняет диссоциацию жирных кислот с отщеплением протона, образование и структуру солей их.

Существует целый ряд реакций по карбоксильной группе, протекающих с отщеплением OH-группы и разрывом связи C—O. Это, например, реакции этерификации, образования галогенангидридов и амидов кислот, механизм которых будет рассмотрен ниже.

Таким образом, молекулы жирных кислот существуют только в одной, изначальной форме. Последняя характеризуется наличием в карбоксиле кислоты сопрягающихся полярных связей С—О и С=О, на взаимодействие которых накладывается влияние углеводородного радикала жирной кислоты.

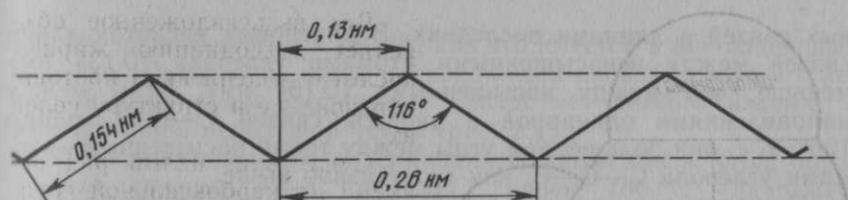


Рис. 2.2. Относительное расположение атомов углерода углеводородного радикала насыщенных жирных кислот нормального строения

имеющих разные пространственные конфигурации углеродных цепей или характер ненасыщенности углеводородных радикалов.

В углеводородных радикалах насыщенных жирных кислот нормального строения ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$) все атомы углерода расположены так, что прямые линии, соединяющие центры соседних атомов углерода и символизирующие направления химической связи между ними, образуют зигзагообразную кривую, лежащую в одной плоскости (рис. 2.2). При этом центры всех атомов углерода расположены на двух параллельных прямых. Таким путем образуется углеродная цепь углеводородного радикала молекулы жирной кислоты.

В углеводородном радикале насыщенных жирных кислот расстояния между центрами соседних атомов углерода, т. е. длина связи C—C, равны 0,154 нм. Расстояния между центрами двух атомов углерода, находящихся рядом на одной из указанных выше параллельных прямых, равны 0,26 нм.

Величину угла, образуемого в углеводородном радикале жирных кислот двумя соседними связями C—C, принимают равной 116° в отличие от величины тетраэдрического угла в кристалле алмаза, равного 109°38'. Такое искажение величины угла C—C—C объясняют тем, что в отличие от атомов углерода в кристалле алмаза заместители углеродов метиленовых групп углеводородного радикала жирных кислот неодинаковы, а именно: два атома водорода, один неполярный углеводородный радикал, заканчивающийся метильной группой, и второй углеводородный радикал, заканчивающийся полярной карбоксильной группой.

Углеводородные радикалы насыщенных жирных кислот можно рассматривать как состоящие из нескольких частей, разделяемых группировкой $\text{CH}=\text{CH}$ в алкеновых кислотах и $\text{C}\equiv\text{C}$ в алкиновых кислотах. Насыщенные части молекул насыщенных жирных кислот состоят в основном из связанных одна с другой метиленовых групп, имея такое же строение, как и углеводородный радикал насыщенных жирных кислот.

Различие в структурах насыщенных и ненасыщенных жирных кислот обусловлено наличием в их молекулах двойных или трой-

ных связей и длинами последних. В алкеновых кислотах длина связей между ненасыщенными атомами углерода ($0,134$ нм) меньше, чем между насыщенными ($0,154$ нм). Углы между направлениями одинарной и двойной связей $C—C=C$ равны 120° , т. е. они больше, чем углы между тремя насыщенными атомами углерода $C—C—C$, как это указано выше.

При этом нужно иметь в виду, что части углеводородных радикалов *цис*-ненасыщенных алкеновых жирных кислот, расположенные по одну сторону от двойной связи, повернуты в пространстве вокруг последней на 180° по сравнению с расположением их в насыщенных жирных кислотах. Из-за этого в углеродной цепи *цис*-ненасыщенных жирных кислот в месте расположения двойной связи имеется резкий изгиб, как это видно на схеме расположения центров атомов углерода в углеродной цепи олеиновой кислоты (рис. 2.3).

В связи с этим кратчайшее расстояние между концами молекулы олеиновой кислоты равно около $1,8$ нм, в то время как суммарная длина двух половинок ее около $2,44$ нм.

В *цис*-полиалкеновых кислотах такой изгиб углеродной цепи имеется в местах расположения каждой двойной связи.

В *транс*-изомерах в месте расположения двойных связей величина угла $C—C=C$ также равна 120° . Однако части углеводородного радикала таких кислот, расположенные рядом с двойной

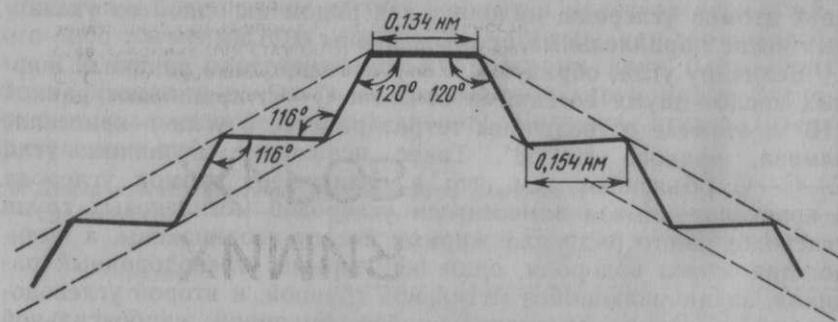


Рис. 2.3. Относительное расположение центров атомов углерода в месте расположения двойной связи *цис*-ненасыщенных жирных кислот

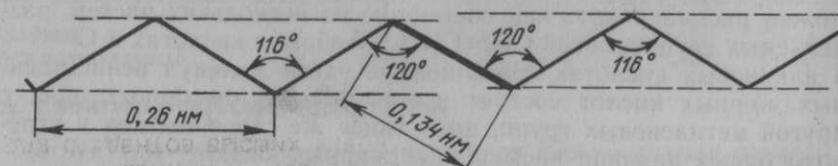


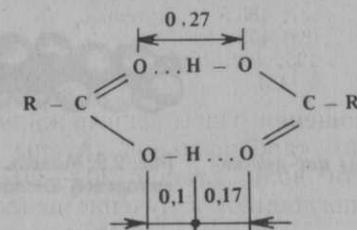
Рис. 2.4. Относительное расположение центров атомов углерода в месте расположения двойной связи *транс*-ненасыщенных жирных кислот

связью, не повернуты на 180° С, как это имеется в *цис*-алкеновых кислотах. Поэтому на месте расположения двойной связи в углеродной цепи *транс*-олефиновых кислот нет резкого излома, а имеется лишь небольшой уступ (рис. 2.4).

В жирных кислотах, содержащих тройную связь, угол, образуемый связями $C—C$ и $C≡C$, равен 180° С (например, $R—C≡C—R_1—COOH$), а углеводородная цепь углеводородного радикала молекулы прямолинейна. Длина связи $C≡C$ равна $0,12$ нм.

Как видно из схемы на рис. 2.2, длины молекул двух ближайших в гомологическом ряду насыщенных жирных кислот с четным числом атомов углерода должны различаться длиной, равной $0,26$ нм. При увеличении числа атомов углерода в молекулах этого ряда на единицу длина ее увеличивается на $0,13$ нм.

Молекулы жирных кислот могут образовывать парные ассоциаты, взаимодействуя своими карбоксильными группами. Такая ассоциация приводит к образованию так называемых водородных связей:



Длина ассоциированной пары молекул насыщенных жирных кислот L выражается следующей формулой:

$$L = [(n - 1) \cdot 0,13 + 0,1] \cdot 2 + 0,27 \text{ нм},$$

где n — число атомов углерода в молекуле кислоты; $0,13$ — доля приращения длины молекулы при увеличении числа атомов углерода на единицу, нм; $0,1$ — доля приращения длины молекулы за счет метильной группы, нм; $0,27$ — длина группировки $O—H...O$, осуществляющей ассоциацию при образовании водородной связи, нм.

Таким образом, длина l молекулы насыщенной жирной кислоты равна $0,5 L$. Длины молекул нескольких насыщенных жирных кислот, вычисленные по вышеприведенной формуле, приведены ниже.

Кислота	Длина, нм
Лауриновая	1,675
Миристиновая	1,935
Пальмитиновая	2,195
Стеариновая	2,455
Арахиновая	2,715

и топора вспомогательных групп, химических соединений



Рис. 2.5. Модель молекулы стеариновой кислоты

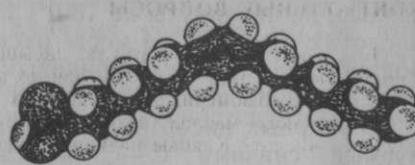


Рис. 2.6. Модель молекулы олеиновой кислоты

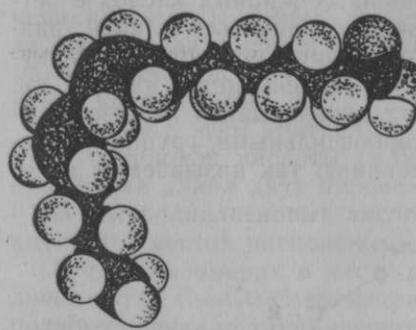


Рис. 2.7. Модель молекулы *цис-цис*-линовой кислоты

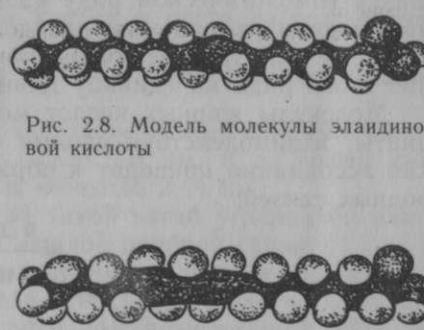


Рис. 2.8. Модель молекулы элаидиновой кислоты



Рис. 2.9. Модель молекулы *транс-транс*-линовой кислоты

Модель типичного представителя насыщенных жирных кислот нормального строения — стеариновой кислоты — изображена на рис. 2.5.

Она построена с учетом ранее указанных величин углов между связями отдельных атомов, атомных и межмолекулярных радиусов последних. Молекула стеариновой кислоты, как вообще всех насыщенных жирных кислот нормального строения, практически прямолинейна.

В соответствии со структурами цепей атомов углерода молекулы *цис*-ненасыщенных жирных кислот, в частности олеиновой и линолевой (рис. 2.6, 2.7), не прямолинейны. Они более или менее сильно изогнуты. Молекулы же *транс*-кислот, например элаидиновой (рис. 2.8) и *транс-транс*-линовой (рис. 2.9), практически прямолинейны.

В жирных кислотах, содержащих тройную связь, угол, образуемый связями C—C и C≡C, равен 180°.

Длина связи C≡C равна 0,12 нм, молекула практически прямолинейна.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какова общая формула насыщенных кислот, наименования кислот в гомологическом ряду от гексановой до арахиновой?
2. Какова изомерия ненасыщенных кислот?
3. В каких маслах находятся ацилы петрозелиновой, элеостеариновой и эруковой кислот? Каковы названия указанных кислот в систематической номенклатуре?
4. Назовите простые и сложные ацетиленовые кислоты.
5. Назовите алициклические кислоты жиров.
6. Напишите формулы кислот жиров с дополнительными функциональными группами и их названия.
7. Чем отличается структура углеводородной цепи стеариновой кислоты от олеиновой?
8. Какова структура карбоксильной группы?
9. Рассчитайте длину ассоциированной пары молекул гептадекановой кислоты.

3 глава

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ

1. ПЛОТНОСТЬ

Плотность ρ является мерой количества вещества, выраженного в граммах или килограммах, в единице объема соответственно в 1 см^3 или в 1 м^3 .

В табл. 3.1 приведены данные о плотности насыщенных жирных кислот в жидким состоянии. Как видно из табл. 3.1, для всех жирных кислот, за исключением муравьиной и уксусной (из-за строения и состава они занимают в этом отношении особое место), плотность их в жидким состоянии ниже $1000 \text{ кг}/\text{м}^3$.

3.1. Плотность жирных кислот

Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Температура, $^\circ\text{C}$	Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Температура, $^\circ\text{C}$	Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Температура, $^\circ\text{C}$
C_1	1220	20	C_{11}	990,5	25	C_{21}	—	
C_2	1049	20	C_{12}	883	20	C_{22}	822,1	100
C_3	992	20	C_{13}	845,8	80	C_{23}	—	
C_4	959	20	C_{14}	858	80	C_{24}	820,7	100
C_5	942	20	C_{15}	842,3	80	C_{25}	—	
C_6	929	20	C_{16}	853,4	62	C_{26}	819,8	100
C_7	922	20	C_{17}	853	60	C_{27}	—	
C_8	910	20	C_{18}	847	69,3	C_{28}	819,1	100
C_9	907	20	C_{19}	877,1	24	—	—	—
C_{10}	895	30	C_{20}	824	100	—	—	—

* Для туберкулостеариновой кислоты с разветвленной цепью углеродных атомов.

По мере увеличения молекулярной массы плотность насыщенных жирных кислот уменьшается. Это особенно наглядно при сравнении плотностей расплавленных кислот, нагретых до одной и той же температуры (табл. 3.2).

3.2. Плотность жирных кислот при 80°C

Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
Гексановая	875,1	Тридекановая	845,8
Энантовая	867,0	Миристиновая	843,9

Продолжение

Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
Октановая	861,5	Пентадекановая	842,3
Пеларгоновая	857,0	Пальмитиновая	841,4
Декановая	853,1	Гептадекановая	839,6
Ундекановая	850,5	Стеариновая	834,7
Лауриновая	847,7	Олеиновая (при 60°C)	863,4

Плотность метиловых эфиров насыщенных жирных кислот ниже плотности соответствующих им кислот.

Это иллюстрируется сравнительными данными плотностей метиловых эфиров при 75°C (табл. 3.3).

3.3. Плотности кислот и метиловых эфиров

Число С в кислоте	Плотность кислоты, $\text{кг}/\text{м}^3$	Плотность метиловых эфиров, $\text{кг}/\text{м}^3$
C_{10}	858,3	827,1
C_{12}	851,6	825,9
C_{14}	848,1	825,2
C_{16}	874,6	824,7
C_{18}	843,1	824,4

По данным проф. А. Е. Луцкого, плотность вещества, содержащего n атомов углерода в молекуле, можно рассчитать по формуле

$$\rho_n = \frac{b_n}{b_n + 1} \rho_{\text{лим}}, \quad (3.1)$$

где $\rho_{\text{лим}}$ — лимитирующая для данного гомологического ряда плотность; для жирных кислот она равна 0,877; b — const; в случае жирных кислот $b = -4486$.

При расчете плотностей жирных кислот по этой формуле получаются величины, отличающиеся от экспериментально найденных чаще всего менее чем на 0,25 %.

Плотность ненасыщенных жирных кислот больше плотности соответствующих им насыщенных жирных кислот (табл. 3.4).

3.4. Плотность ненасыщенных кислот

Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Температура, $^\circ\text{C}$	Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Температура, $^\circ\text{C}$
Петрозелиновая	868,1	40	Брассидиновая	850,0	70
Олеиновая	895,0	18	Линолевая	903,0	20
Эландиновая	856,8	70	Линоленовая	914,0	20
Эруковая	860,0	57			

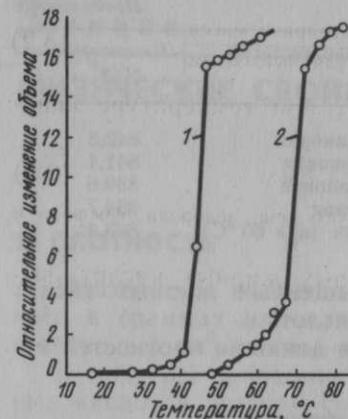


Рис. 3.1. Дилатация при плавлении кислот:
1 — элаидиновой; 2 — стеариновой

кислот выше плотности соответствующих насыщенных жирных кислот нормального строения, не содержащих в углеводородном радикале спиртовых групп.

При нагревании жирных кислот объем их увеличивается, при охлаждении — уменьшается. Объем жирных кислот с изменением температуры изменяется неравномерно. При этом также неравномерно изменяется и плотность их. Изменение объема жирных кислот может быть охарактеризовано при помощи коэффициента термического расширения, представляющего собой изменение плотности при изменении температуры на 1 °С. При невысокой температуре этот коэффициент для жирных кислот в твердом состоянии при технологических расчетах можно считать равным $\pm 0,77 \text{ кг}/\text{м}^3$, а для кислот в жидким (расплавленном) состоянии он составляет примерно $\pm 1,03 \text{ кг}/\text{м}^3$. Следовательно, в жидким состоянии жирные кислоты расширяются значительно больше, чем в твердом.

Особенно резко увеличивается объем и уменьшается плотность жирных кислот при плавлении их. Увеличение объема при плавлении, определяемое в специальном приборе, называют дилатацией (рис. 3.1).

Увеличение объема может служить для установления момента расплавления и определения температуры плавления как кислот, так и их эфиров.

Об изменении плотности жирных кислот при нагревании до более высоких температур можно судить по величине плотности их при температуре кипения. Эту плотность можно вычислить по формуле

Плотность ненасыщенных жирных кислот, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекуле и разное число двойных связей, возрастает при увеличении числа последних. Например, плотности наиболее часто встречающихся ненасыщенных жирных кислот возрастают в следующем порядке: олеиновая → линолевая → линоленовая.

Кислоты с сопряженными двойными связями имеют большую плотность, чем соответствующие кислоты, имеющие такое же число изолированных двойных связей, например, плотность элеостеариновой кислоты значительно больше плотности линоленовой. Плотность насыщенных и ненасыщенных гидрокси-

$$\text{Плотность при кипении} = \frac{\text{Молекулярная масса}}{\text{Молекулярный объем}}. \quad (3.2)$$

Величину молекулярного объема V_m при температуре кипения рассчитывают по формуле Коппа:

$$V_m = 11C + 5,5H + 12,2P + 7,8O, \quad (3.3)$$

где С, Н, Р и О — число атомов в молекуле: углерода, водорода, фосфора и кислорода.

Ниже приведены плотности некоторых жирных кислот, вычисленные по этой формуле:

Жирная кислота	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$
Лауриновая	704,2
Миристиновая	659,1
Пальмитиновая	688,2
Стеариновая	682,7
Оleinовая	691,9

Для жидкого состояния молекулярный объем жирных кислот находят по формуле

$$\text{Молекулярный объем} = \frac{\text{Молекулярная масса}}{\text{Плотность}}. \quad (3.4)$$

По Доринсону, молекулярный объем насыщенных жирных кислот (от масляной до стеариновой) при температуре 80 °С можно рассчитать по формуле

$$V_m = 17,25n + 28,88, \quad (3.5)$$

где n — число атомов углерода в молекуле.

За исключением трех кислот C_1-C_3 , экспериментально найденные молекулярные объемы насыщенных жирных кислот хорошо совпадают с объемами, рассчитанными по указанной выше формуле.

2. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

2.1. ПЛАВЛЕНИЕ И ЗАТВЕРДЕВАНИЕ

Температура плавления индивидуальной жирной кислоты представляет собой ту температуру, при которой расплав кислоты находится в равновесии с твердой фазой. Как при подводе тепла к такой системе при нагревании, так и при отводе его при охлаждении температура этой системы остается постоянной (в первом случае до полного расплавления твердой фазы, во втором — до полного затвердевания расплава).

Таким образом, плавление и затвердевание каждой индивидуальной кислоты должны происходить при определенной температуре (в точке), которая при обоих процессах должна быть иден-

тичной по величине, являясь константой для каждой кислоты. Величина ее зависит от состава и структуры молекул кислоты.

Однако идентичность экспериментально найденных температур плавления и затвердевания будет наблюдаться только в том случае, если метод определения этих температур соответствует указанному термодинамическому понятию. Между тем методы, применяемые для определения температуры плавления и затвердевания жирных кислот, неодинаковы и не основываются на равновесии фаз.

Кроме того, высшие жирные кислоты склонны к переохлаждению. Вследствие этого температуры плавления и затвердевания жирных кислот, экспериментально находимые, не совпадают и температура затвердевания оказывается обычно на 1—2 °C ниже температуры плавления.

Температура плавления и затвердевания жирных кислот является константой, очень чувствительной к загрязнению образца другими кислотами. Примеси, содержащиеся в очень небольшом количестве, вызывают заметное понижение температуры плавления индивидуальной кислоты.

Полная очистка индивидуальных жирных кислот представляется нередко трудоемким процессом. Поэтому часто встречающиеся в литературе расхождения в величине температур плавления (табл. 3.5) и затвердевания можно объяснить недостаточной чистотой образцов кислот, взятых для анализа.

3.5. Температура плавления насыщенных кислот нормального строения

Формула жирной кислоты	Температура плавления, °C	Формула жирной кислоты	Температура плавления, °C	Формула жирной кислоты	Температура плавления, °C
CH ₂ O ₂	8,4	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	29,3	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	74,3
C ₂ H ₄ O ₂	16,6	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	44,2	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	79,9
C ₃ H ₆ O ₂	-22	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	41,5	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	79,1
C ₄ H ₈ O ₂	-7,9	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	53,9	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	84,2
C ₅ H ₁₀ O ₂	-34,5	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	52,3	C ₂₅ H ₅₀ O ₂	83,5
C ₆ H ₁₂ O ₂	-3,4	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	62,9	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	87,7
C ₇ H ₁₄ O ₂	-10,5	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	61,3	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	87,6
C ₈ H ₁₆ O ₂	16,7	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	69,6	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	90,0
C ₉ H ₁₈ O ₂	12,5	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	68,6	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	90,3
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	31,6	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	75,3	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	93,6

Как следует из табл. 3.5, насыщенные жирные кислоты, начиная с декановой, при комнатной температуре твердые. Температуры плавления и затвердевания насыщенных жирных кислот увеличиваются до некоторого предела с увеличением их молекулярной массы. При этом наблюдается чередование величин температуры плавления и затвердевания жирных кислот, заклю-

чающееся в том, что в насыщенных кислотах с четным числом атомов углерода в цепи они оказываются выше, чем в двух соседних с ними кислотах с нечетным числом атомов углерода в цепи. В связи с этим температуры затвердевания этих насыщенных жирных кислот размещаются на двух отдельных кривых (рис. 3.2). Эти две кривые по мере увеличения молекулярной массы жирных кислот стремятся к слиянию из-за постепенного уменьшения разницы между их показаниями. Примерно так же чередуются и величины температур плавления этих кислот.

Теплота кристаллизации насыщенных жирных кислот увеличивается с увеличением их молекулярной массы, а величины ее у четных и нечетных членов — соседей гомологического ряда чередуются (табл. 3.6).

3.6. Термоплата кристаллизации кислот

Насыщенная жирная кислота	Термоплата кристаллизации $Q \cdot 10^3$, Дж/моль	Насыщенная жирная кислота	Термоплата кристаллизации $Q \cdot 10^3$, Дж/моль
C ₁₀	28	C ₁₅	43,1
C ₁₁	25	C ₁₆	54,3
C ₁₂	35,6	C ₁₇	51,2
C ₁₃	34	C ₁₈	56,4
C ₁₄	45,7		

Согласно этим данным, теплоту кристаллизации жирных кислот (в Дж/моль) можно вычислить для насыщенных жирных кислот с четным числом атомов углерода в цепи (больше 10) по формуле

$$Q = 4,31n - 15,11, \quad (3.6)$$

а для жирных кислот с нечетным числом атомов углерода в цепи (от 11 до 25), находящихся в α -полиморфной модификации, по формуле

$$Q = 4,0407n - 18,80, \quad (3.7)$$

где n — число атомов углерода в молекуле кислоты.

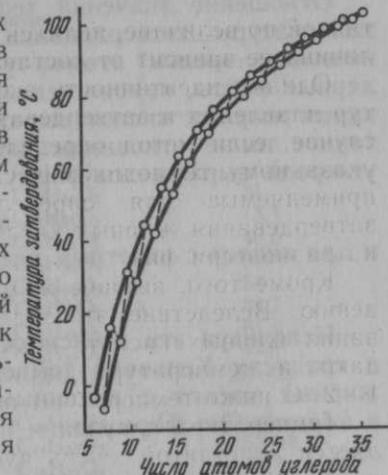


Рис. 3.2. Чередование температур затвердевания насыщенных жирных кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в цепи

Отношение значений теплоты кристаллизации к значениям температуры затвердевания насыщенных кислот с четным и нечетным числом атомов углерода, имеющих разные молекулярные массы, изменяется линейно. Если температура затвердевания жирных кислот выражена в градусах Кельвина, то указанное выше отношение для кислот с четным числом атомов углерода выражается формулой

$$Q/T = 0,011043n - 0,0190, \quad (3.8)$$

а для кислот с нечетным числом атомов углерода формулой

$$Q/T = 0,010489n - 0,0296. \quad (3.9)$$

Используя эти зависимости, можно рассчитать выраженную в градусах Кельвина температуру затвердевания насыщенных жирных кислот с заданным четным числом атомов углерода в молекуле по формуле

$$T_{\text{затв}} = \frac{4,31n - 15,11}{0,011043n - 0,0190}, \quad (3.10)$$

а для α -модификации с нечетным числом атомов углерода по формуле

$$T_{\text{затв}} = \frac{4,0407n - 18,8,7O}{0,010489n - 0,0296}. \quad (3.11)$$

Расчет по этим формулам показывает, что максимальная возможная температура затвердевания насыщенных жирных кислот с четным числом атомов углерода равна 115,5 °С, а с нечетным — 112.

Температура плавления и затвердевания жирных кислот, имеющих разветвленную цепь атомов углерода, ниже, чем температура плавления и затвердевания у соответствующих им кислот с неразветвленной цепью атомов углерода. Например, туберкулостеариновая кислота (10-метилстеариновая, $C_{19}H_{38}O_2$) плавится при температуре 11 °С.

Температура плавления ненасыщенных жирных кислот алкенового ряда ниже, чем у насыщенных жирных кислот с соответствующим числом атомов углерода в молекуле (табл. 3.7).

В жирных кислотах с изолированными двойными связями, имеющих одинаковое число атомов углерода в молекулах, температура плавления и затвердевания понижается по мере увеличения числа этих связей (например, кислоты олеиновая, линолевая, линоленовая).

В ненасыщенных жирных кислотах, имеющих *цис*-конфигурацию молекул, температура плавления ниже, чем у соответствующих им кислот с *транс*-конфигурацией молекул (например, кислоты олеиновая — элаидиновая, эруковая — брассидиновая).

3.7. Температура плавления ненасыщенных кислот

Ненасыщенная жирная кислота	Формула	Температура плавления, °С
4-5-Тетрадеценовая	$C_{14}H_{26}O_2$	18,5
<i>цис</i> -9-Пальмитоолеиновая	$C_{26}H_{30}O_2$	0,5
<i>транс</i> -9-Пальмитоолеиновая	$C_{16}H_{30}O_2$	31
Олеиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	13,4
Элаидиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	46,5
Петрозелиновая	$C_{18}H_{34}O_2$	30
Петролиновая, элаидинированная	$C_{18}H_{34}O_2$	54
Эруковая	$C_{22}H_{42}O_2$	34,7
Брассидиновая	$C_{22}H_{42}O_2$	61,9
Линолевая	$C_{18}H_{32}O_2$	—5
Линолевая, элаидинированная нагреванием с селеном	$C_{18}H_{32}O_2$	28—29
Линоленовая	$C_{18}H_{30}O_2$	От —10 до —11,3
α -Элеостеариновая	$C_{18}H_{30}O_2$	48—49
β -Элеостеариновая	$C_{18}H_{30}O_2$	71,5

Температура плавления ненасыщенных жирных кислот, имеющих одинаковое число двойных связей и одинаковую пространственную конфигурацию молекул, повышается с увеличением молекулярной массы их (например, кислоты олеиновая и эруковая, элаидиновая и брассидиновая).

На температуру плавления ненасыщенных жирных кислот значительно влияет место расположения двойных связей в их молекулах. Как видно из табл. 3.8, в ряду *цис*-октадеценовой кислоты температура плавления изомеров, начиная от 6 и до 11, правильно чередуется, то уменьшаясь, то увеличиваясь по мере отдаления двойной связи от карбоксильной группы (правило Фокина).

3.8. Температура плавления октадиеновых кислот

Положение двойной связи в молекуле <i>цис</i> -кислоты	Температура плавления, °С	Положение двойной связи в молекуле <i>транс</i> -кислоты	Температура плавления, °С
2	50,5	2	58,5
3	56—57	3	56—57
4	52,5*	4	52,5
5	42—43	5	47,5
6	30	6	54,0
7	12,5—13,1	7	44,2—44,5
8	22,8—24,2	8	50,5—50,7
9	13,4	9	46,5
10	22,5	10	52,6
11	10,5—12,0	11	43,6—44,0
12	9,8—10,4	12	39,7—40,1

* Пространственная конфигурация кислоты не была установлена.

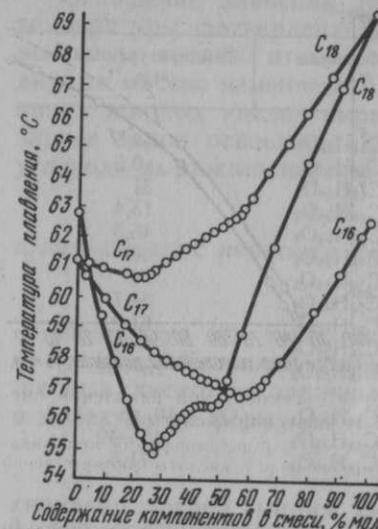


Рис. 3.3. Температура плавления бинарных смесей разных насыщенных жирных кислот при различных молярных соотношениях

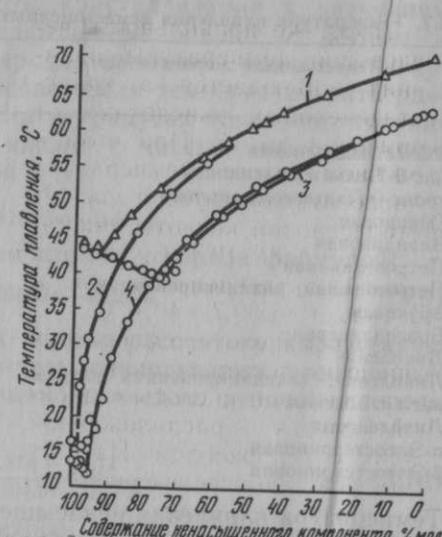


Рис. 3.4. Температура плавления бинарных смесей олеиновой кислоты с пальмитиновой и другими кислотами:
1 — эландиновая — стеариновая; 2 — олеиновая — стеариновая; 3 — эландиновая — пальмитиновая; 4 — олеиновая — пальмитиновая

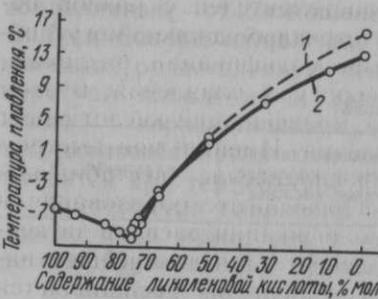


Рис. 3.5. Температура плавления смесей линолевой кислоты:
1, 2 — с α и β-полиморфными модификациями олеиновой кислоты соответственно

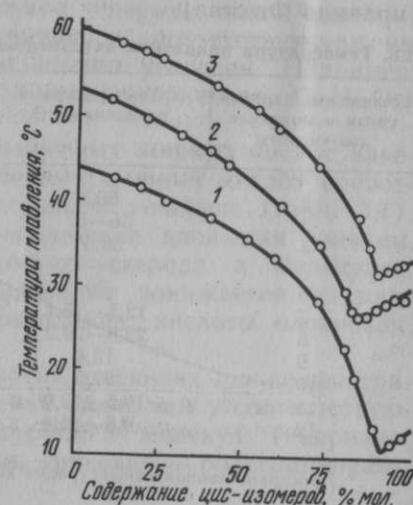


Рис. 3.6. Температура плавления бинарных смесей цис- и транс-изомеров кислот олеинового ряда:
1 — эландиновая — олеиновая; 2 — петрозэландиновая — петрозелиновая; 3 — брацсидиновая — эруковая

Такая же правильность чередования температуры плавления наблюдается в транс-октаденовых кислотах от изомера 4 до 11. При этом в конечном итоге температура плавления для изомера цис-12-октаденовой кислоты снижается до 9,8—10,4°C, а для транс-12-октаденовой кислоты только до 39,7—40,1°C.

Наибольшую температуру плавления имеет транс-изомер октаденовой кислоты с двойной связью, расположенной рядом с карбоксилем. Из цис-изомеров наиболее высокоплавка 3-октаденовая кислота.

Влияние места расположения двойных связей в молекуле проявляется также в том, что жирные кислоты с сопряженными двойными связями имеют более высокую температуру плавления, чем соответствующие им кислоты с изолированными двойными связями (например, эландинированная линоленовая и β-элеостеариновая кислоты).

Кроме того, в зависимости от способа получения жирные кислоты в твердом состоянии (медленное или быстрое охлаждение расплава, кристаллизация из растворителей с разной полярностью и других причин, рассмотренных далее) могут образовывать две-три, а иногда и четыре модификации, различающиеся, в частности, величиной температуры плавления. В этом случае при нагревании нестабильных модификаций кислот могут наблюдаться две температуры плавления. Именно при быстром нагревании может произойти расплавление нестабильной модификации кислоты, после чего в результате образования в создавшихся условиях стабильной модификации расплав затвердевает. При дальнейшем нагревании он расплывается при более высокой температуре плавления стабильной модификации.

Закономерности зависимости температур плавления от состава и структуры разных жирных кислот, описанные ранее, относятся к стабильным их модификациям.

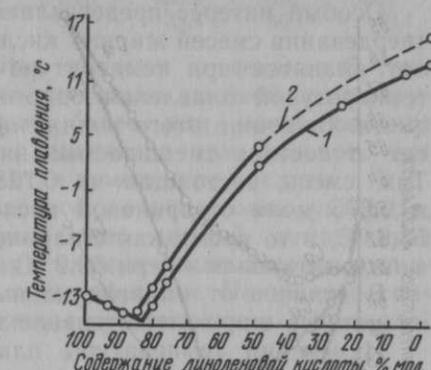


Рис. 3.7. Температура плавления смесей линоленовой кислоты:
1, 2 — с α- и β-полиморфными модификациями олеиновой кислоты соответственно

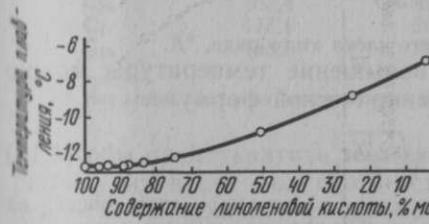


Рис. 3.8. Температура плавления смесей линолевой и линоленовой кислот

Особый интерес представляют температуры плавления и затвердевания смесей жирных кислот. Бинарные смеси жирных кислот плавятся при температуре более низкой по сравнению с температурой плавления одного или даже обоих компонентов смеси. Величина этого понижения температуры плавления зависит от состава смешиваемых кислот и содержания их в смеси. Так, смесь, состоящая из 0,725 моля пальмитиновой кислоты и 0,275 моля стеариновой кислоты, плавится при температуре 53,6 °С, в то время как стеариновая кислота плавится при 69,6, а пальмитиновая — при 62,9 °С.

В отличие от индивидуальных кислот смеси их чаще всего плавятся в широком интервале температур.

Изменения температуры плавления или затвердевания некоторых бинарных сплавов разных жирных кислот при различном содержании отдельных компонентов показаны на рис. 3.3—3.8.

Таким образом, кривые изменения температуры плавления или затвердевания в зависимости от природы их компонентов могут иметь разную форму. Это различие зависит от взаимодействия между компонентами, которое определяет структуру твердого сплава их. Кроме того, характер изменения кривых плавления и затвердевания жирных кислот зависит от условий получения и хранения образцов и в известной мере от скорости нагревания и охлаждения их при определении этих температур.

2.2. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ПЕРЕГОНКА

Температура кипения — это та температура, при которой давление насыщенного пара становится равным внешнему давлению.

Температура кипения насыщенных жирных кислот повышается с увеличением числа углеродных атомов в их молекулах. В гомологическом ряду насыщенных жирных кислот повышение температуры кипения при атмосферном давлении с увеличением длины молекулы на одну метиленовую группу можно вычислить по формуле Юнга:

$$T = \frac{144,86}{T^{0,0148\sqrt{T}}}, \quad (3.12)$$

где T — температура кипения предыдущего члена этого ряда, °К.

С другой стороны, это же повышение температуры можно довольно точно рассчитать по эмпирической формуле:

$$\Delta K = F \sqrt{\frac{1}{C_n}}, \quad (3.13)$$

где ΔK — повышение температуры кипения у кислоты, содержащей на один атом углерода больше; C_n — число атомов углерода у более высокомолекулярного члена; F — фактор, величина которого зависит от давления.

Давление, Па	0,133	1,33	13,3	266,6	533	8531
Фактор	29,2	30,1	32,7	35,4	36,1	40,1

Насыщенные жирные кислоты, начиная с декановой, при атмосферном давлении кипят при настолько высокой температуре, что при этом претерпевают более или менее сильное термическое разложение. Оно проявляется тем сильнее, чем больше атомов углерода содержится в молекуле кислоты.

Жирные кислоты с разветвленной цепью атомов углерода, как и их эфиры, кипят при более низкой температуре по сравнению с соответствующими насыщенными жирными кислотами нормального строения или их эфирами. Понижение температуры кипения зависит от длины ответвления в цепи углеродов.

Небольшое различие между температурой кипения насыщенных и соответствующих им ненасыщенных жирных кислот, имеющих большую молекулярную массу (например, олеиновой и стеариновой), само по себе обуславливает невозможность полного разделения их перегонкой. Смеси ненасыщенных жирных кислот, например линолевой и олеиновой, перегонкой вообще не разделяются.

Температура кипения жирных кислот уменьшается при понижении внешнего давления (табл. 3.9).

3.9. Температура кипения *n*-насыщенных жирных кислот

Число С в углеводородной цепи кислот	Temperatura кипения (в °C) при давлении, Па			
	133,3	533	213·10 ²	1,0·10 ⁵
C ₆	61,7	82,3	107,3	205,8
C ₇	74,9	96,3	121,1	223,0
C ₈	87,5	109,1	134,6	239,7
C ₉	98,9	121,2	147,5	255,6
C ₁₀	110,3	132,7	159,4	270,0
C ₁₁	119,8	143,3	170,8	284,0
C ₁₂	130,2	154,1	181,8	298,9
C ₁₃	139,9	164,2	192,2	312,4
C ₁₄	149,2	173,9	202,4	326,2*
C ₁₅	157,8	182,8	212,0	339,1*
C ₁₆	167,4	192,2	221,5	351,5*
C ₁₇	175,1	200,8	230,7	363,8*
C ₁₈	183,6	209,2	240,0	376,1*

* Величины получены экстраполяцией.

Чтобы предотвратить термический распад жирных кислот, перегонку их ведут под соответствующим разрежением и, в особенности в технике, с одновременным вдуванием перегретого водяного пара.

Причины понижения водяным паром температуры кипения жирных кислот общеизвестны.

Ввод насыщенного водяного пара при атмосферном давлении и температуре 100 °C особенно сильно понижает температуру кипения низших кислот до C₁₀ включительно. Поэтому их называют «летучими».

При такой перегонке можно не только в известной мере охарактеризовать содержание в смеси летучих жирных кислот, но и разделить их на растворимые в воде, а следовательно, и в водном конденсате, который образуется при охлаждении паров, уходящих из перегонного аппарата, и на нерастворимые в ней. К первой группе относятся кислоты по C₆ включительно, ко второй — C₇—C₁₀.

Высшие жирные кислоты характеризуются значительно меньшей летучестью с водяным паром при температуре 100 °C, чем низшие жирные кислоты. Это связано с низкой упругостью паров их в этих условиях. Упругость пара пальмитиновой кислоты при температуре 100 °C равна 0,56 Па, а стеариновой — 0,15 Па. При более высоких температуре и вакууме летучесть с водяным паром таких кислот настолько возрастает, что в этих условиях их дистиллируют и в промышленности.

Согласно термодинамике между упругостью пара и температурой, как показано Нернстом, имеется закономерность, выражаемая формулой

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 1,75 \ln T - \frac{\Sigma}{R} T + C', \quad (3.14)$$

где p — упругость пара перегоняемого вещества при T , °К; λ_0 — молекулярная теплота испарения вещества при абсолютном нуле градусов; R — газовая постоянная, $8,314 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К); Σ — температурный коэффициент разности теплоемкостей вещества в жидком и парообразном состоянии.

Это уравнение более удобно в преобразованном виде:

$$\lg p = -\frac{\lambda_0}{19,12 \cdot 10^3 T} + 1,75 \lg T - \frac{\Sigma}{19,12 \cdot 10^3} T + C. \quad (3.15)$$

Молекулярную теплоту испарения λ при любой температуре (в К) можно достаточно точно вычислить по формуле

$$\lambda = [\lambda_0 + 1,75RT - \Sigma T^2] [1 - \frac{p}{p_c}], \quad (3.16)$$

где p_c — критическое давление, величина которого для высших жирных кислот находится в пределах $(30—40) \cdot 10^5$ Па.

Точное значение его при расчетах перегонки при невысокой температуре не обязательно. Второе выражение в скобках в формуле (3.16) очень близко к единице.

По величинам λ , Σ и C можно рассчитать упругость пара жирных кислот в широком интервале температур или, что аналогично, вычислить температуру кипения жирных кислот при

заданном давлении. Для ряда жирных кислот значения этих констант приведены в табл. 3.10.

3.10. Коэффициенты для расчета упругости пара кислот

Жирная кислота	$\lambda_0 \cdot 10^{-6}$	Σ	C	$\lambda_a \cdot 10^{-6}$	I_a	T_a
Декановая	96,164	0,0334	11,318	61,42	357	543
Лауриновая	99,678	0,0349	11,408	57,51	287	574,6
Миристиновая	102,832	0,0334	11,493	61,52	278	601
Пальмитиновая	109,41	0,0317	11,568	63,12	245	625
Стеариновая	114,576	0,0317	11,636	66,53	234	647
Оleinовая	111,972	0,0304	11,340	67,38	234	642
Эруковая	123,102	0,0264	11,458	—	—	—

В графе λ_a приведена молекулярная теплота испарения жирных кислот (в Дж/моль) при атмосферном давлении, рассчитанная по уравнению (3.16); в графе I_a — значения теплоты испарения жирных кислот (в Дж/кг вещества); в графе T_a — температуры кипения жирных кислот приведены в градусах Кельвина при атмосферном давлении.

При обычных технических расчетах повышение теплоты испарения жирных кислот при давлении ниже атмосферного можно не учитывать.

Жирные кислоты в жидком состоянии ассоциированы. При нагревании ассоциация несколько уменьшается, однако ассоциаты молекул жирных кислот частично сохраняются и в парах.

Ассоциация насыщенных жирных кислот в парах уменьшается по мере увеличения их молекулярной массы. Можно считать, что ассоциации нет в парах насыщенных жирных кислот, начиная с имеющих 12 атомов углерода в молекуле и больше.

Ассоциация молекул жирных кислот в парах сильно снижается при понижении внешнего давления.

Температуру кипения и величину упругости пара жирных кислот с достаточной для практики точностью более быстро можно определить по nomogramme, построенной Ледерером на основании указанных выше термодинамических расчетов.

Перегонка смеси жирных кислот представляет недостаточно хорошо изученный процесс, осложненный образованием азеотропов.

Образование азеотропных смесей наблюдается при отклонении от линейной зависимости давления пара смеси от ее состава. Причин для такого отклонения может быть несколько, например: образование молекулярных соединений между компонентами смеси (ассоциатов), различия в интенсивности и характере ван-дер-ваальсового притяжения молекул, изменение ассоциации молекул одного из компонентов и др.



Рис. 3.9. Изменение упругости пара бинарных смесей жирных кислот при перегонке:

X_AU — упругость пара — состав бинарной смеси; X_BU — температура кипения — состав бинарной смеси; X'_U — упругость пара и температура кипения смеси двух веществ, не образующих азеотропа

на кривой зависимости «упругости пара смеси от ее состава» в случае бинарных смесей жирных кислот имеется минимум в азеотропной точке A (рис. 3.9), соответственно которому на кривой температуры кипения оказывается максимум B . Таким образом, азеотропная смесь двух жирных кислот кипит при температуре более высокой, чем температура кипения ее компонентов.

При изменении давления, при котором перегоняется бинарная смесь жирных кислот, меняется температура кипения ее, а вместе с тем и положение азеотропной точки. Изменяя давление, можно вызывать перемещение азеотропной точки в любом из двух направлений кривой упругости пара, и, таким образом, принципиально возможно как подавление азеотропии, так и ее возникновение.

Состав азеотропных смесей может изменяться под давлением ввода третьего вещества, характер влияния которого зависит от его летучести, определяемой составом, от вводимого его количества и других факторов. В общем случае в тройных смесях могут существовать точки максимума или минимума на поверхности, выражающей зависимость величин давления насыщенного пара или температуры кипения от ее состава.

2.3. ТЕПЛОВЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

Удельная теплоемкость жирных кислот в жидким состоянии больше теплоемкости их в твердом состоянии. В твердом состоя-

нии у жирных кислот наблюдается чередование величин удельной теплоемкости для кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в цепи. У кислот в жидким состоянии такого чередования нет.

Величина удельной теплоемкости отдельных жирных кислот изучена недостаточно. Литературные данные противоречивы, что в значительной мере обусловлено недостаточной чистотой исследованных кислот.

В табл. 3.11 приведена удельная теплоемкость ряда кислот при разной температуре.

3.11. Удельная теплоемкость кислот, Дж/(кг·К)

Жирная кислота	Temperatura, °C						
	10	50	100	125	150	200	250
Олеиновая	1934	2047	2298	2470	2671		
Лауриновая		2147	2270	2374	2495	2820	3238
Стеариновая				2345	2439	2770	3223

Таким образом, удельная теплоемкость жирных кислот увеличивается с повышением температуры их нагрева. Особенно заметно она изменяется при плавлении кислот.

По некоторым данным, удельная теплоемкость жирных кислот в интервале температур примерно на 30 °C выше температуры их плавления колеблется в пределах 2220—2260 Дж/(кг·К).

Таким образом, теплоемкость жирных кислот примерно на 40—50 % меньше теплоемкости воды.

Иногда представляет интерес молекулярная теплота (МТ), представляющая собой произведение удельной теплоемкости на молекулярную массу кислоты. Ее величина может быть вычислена для кислот в твердом состоянии по формуле Коппа:

$$MT = 1,8C + 2,3H + 4O.$$

где С, Н и О — число атомов углерода, водорода и кислорода в молекуле кислоты.

Молекулярная теплоемкость, в Дж/(кмоль·К), стеариновой кислоты, вычисленная по этой формуле, равна $517 \cdot 10^3$, пальмитиновой — $463,7 \cdot 10^3$. Эти величины примерно на 10 % мас. меньше экспериментально найденных.

Теплота плавления жирных кислот характеризуется следующими данными (табл. 3.12).

3.12. Удельная теплота плавления и теплота испарения жирных кислот

Кислота	Удельная теплота плавления, Дж/(кг·10 ⁻³)	Теплота испарения	
		Дж/(кг·10 ⁻³)	Дж/(кмоль·10 ⁻⁵)
Октановая	147,0	294,6	506
Декановая	162,6	—	—
Лауриновая	183,7	270,2	540
Миристиновая	198,7	252,2	575
Пальмитиновая	211,7	236,5	606
Стеариновая	—	220,6	625
Арахиновая	226,8	—	—

Теплоту испарения жирных кислот можно вычислить по правилу Труттона — Нернста, согласно которому

молекулярная теплота испарения — константа $X T$,

где T — температура кипения кислоты, К; X — константа, которая определяет величину, зависящую от значения T , а именно:

Температура T	400	500	60	70
Константа X	21,7	22,1	22,5	23,0

Теплота испарения ряда жирных кислот, рассчитанная по этой формуле, приведена в табл. 3.12.

Таким образом, скрытая теплота испарения жирных кислот намного меньше скрытой теплоты испарения воды. При температуре 100 °C она составляет $2254,4 \cdot 10^{-3}$ Дж/кг.

Молекулярная теплота возгонки, равная сумме теплот плавления и испарения кислот, соответствует энергии, необходимой для отделения одной молекулы от другой. По К. Н. Майеру, притяжение между молекулами кислот является аддитивной величиной, которая слагается из инкрементов для отдельных групп атомов. Ниже показаны величины этих инкрементов:

Группа атомов	—CH ₃	—CH ₂	—CH—	—CH	—COOH
Инкременты молекулярного притяжения, Дж	7682	4137	—1598	30 305	37 494

3. РАСТВОРИМОСТЬ

Растворимость одного вещества в другом зависит от силы взаимодействия их молекул. Если эти силы больше сил, действующих между молекулами каждого компонента смеси, взятого в отдельности, то молекулы обоих компонентов веществ, участвующих в процессе растворения, образуют нестойкие соединения, называемые сольватами. Образование сольватов обусловлено:

взаимодействием жестких диполей обоих веществ, если они имеются в молекулах;

взаимодействием жестких диполей молекул одного вещества с индуцированными ими диполями в молекулах другого вещества;

силами межмолекулярного притяжения (силами Ван-дер-Вальса);

образованием водородных связей.

Таким образом, наличие или отсутствие взаимодействия между двумя веществами, а вместе с тем и взаимной растворимости, обусловлено составом и структурой их молекул. В процессе растворения роли обоих веществ, участвующих в нем, совершенно одинаковы. Поэтому признание одного из этих веществ растворителем чисто условно. При растворении твердого вещества или газа в жидком веществе растворителем называют жидкость. Если два вещества ограниченно растворимы одно в другом, то растворителем называют вещество, которое может быть прибавляемо к раствору в неограниченном количестве, не вызывая нарушения его гомогенности. При неограниченно смешивающихся двух жидкостях растворителем обычно называют ту, которая имеется в растворе в большем количестве.

Углеводородные радикалы жирных кислот — его метильная, метиленовая и метиловые группы — гидрофобны. Считают, что углеводородный радикал жирных кислот с водой специфически не взаимодействует, за исключением 2-метиленовой группы.

Дипольный момент карбоксильной группы из-за наличия в ней связей C=O и O—H велик. Из-за притяжения между диполями воды и карбоксила, а также из-за возникновения водородной связи между ними карбоксильная группа молекул жирных кислот, оказавшихся на поверхности воды, втягивается в нее. При этом благодаря тепловому движению молекулы жирных кислот стремятся диффундировать в воду.

Углеводородный радикал жирных кислот вследствие своей гидрофобности препятствует этой диффузии; исключение может представлять 2-метиленовая группа углеводородного радикала жирной кислоты, в которой сила связи водорода с углеродом из-за влияния карбонильной группы карбоксила ослаблена. Возможно, что водород 2-метиленовой группы жирных кислот в известной мере взаимодействует с молекулами воды в процессе образования водородной связи и, таким образом, облегчает втягивание в воду этой метиленовой группы.

Если углеводородный радикал жирной кислоты невелик, то он не в состоянии воспрепятствовать диффузии молекулы в воду. В таком случае жирные кислоты смешиваются с водой. Именно поэтому муравьиная и уксусная кислоты при температуре 20 °C смешиваются с водой в любых соотношениях.

При увеличении размеров углеводородного радикала жирных кислот гидрофобность его проявляется сильнее и растворимость

кислот в воде снижается. Высшие жирные кислоты в воде практически нерастворимы. При повышении температуры растворимость жирных кислот в воде незначительно повышается. Можно считать, что насыщенные жирные кислоты, содержащие в молекулах больше 10 атомов углерода, в воде практически нерастворимы даже при повышенной температуре. Растворимость насыщенных жирных кислот в воде при температуре 20 и 60 °С приведена в табл. 3.13.

По тем же причинам нерастворимы в воде и высшие ненасыщенные жирные кислоты.

Низшие жирные кислоты, растворяясь в воде, остаются сильно ассоциированными.

3.13. Растворимость в воде насыщенных жирных кислот

Число С в алкановой цепи кислоты	Растворимость в воде (в г на 100 г) при температуре, °С		Насыщенная жирная кислота С _n	Растворимость в воде (в г на 100 г) при температуре, °С	
	20	60		20	60
6	0,968	1,171	13	0,0033	0,0054
7	0,244	0,353	14	0,002	0,0034
8	0,068	0,113	15	0,0012	0,0020
9	0,026	0,051	16	0,0007	0,0012
10	0,015	0,027	17	0,0004	0,0008
11	0,0093	0,015	18	0,00029	0,0005
12	0,0053	0,0087	—	—	—

Взаимодействие между молекулами воды и карбоксильной группой жирных кислот обуславливает и растворимость воды в высших жирных кислотах. Эта растворимость обычно невелика и зависит от величины и характера углеводородного радикала жирных кислот и температуры, до которой их нагревают. Растворимость воды в жирных кислотах понижается с повышением молекулярной массы их и несколько увеличивается при повышении температуры (табл. 3.14).

3.14. Растворимость воды в насыщенных жирных кислотах

Насыщенная жирная кислота С	Растворимость воды в 100 г кислоты, г	Температура, °С	Насыщенная жирная кислота С	Растворимость воды в 100 г кислоты, г	Температура, °С
6	4,73	12,3	13	2,85	90,5
7	7,57	31,7	14	1,70	53,2
8	3,88	14,4	15	1,46	51,8
10	3,12	29,4	16	1,25	61,8
12	2,35	42,7	17	1,02	92,4

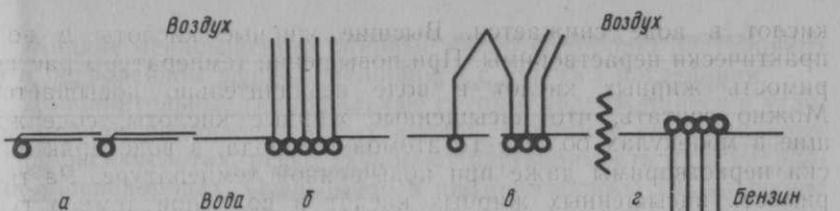


Рис. 3.10. Расположение молекул жирных кислот:
а, б — на поверхности воды; в — на поверхности бензина

Сильное взаимодействие воды с карбоксильной группой жирных кислот и почти полное отсутствие взаимодействия ее с большим углеводородным радикалом их приводят к тому, что жирные кислоты, находящиеся в жидком состоянии, растекаются по поверхности воды. Если жирной кислоты мало, то молекулы ее располагаются на поверхности воды плашмя, образуя островки мономолекулярной толщины. При этом карбоксильная группа оказывается погруженными в воду (рис. 3.10, а). Такие пленки жирных кислот называются расширенными.

Растекание капли жирных кислот по поверхности воды с образованием мономолекулярной пленки обусловлено тем, что связь между отдельными молекулами их из-за взаимодействия карбоксильной группы кислот с водой ослабляется.

Если на расширенные пленки оказывать двухстороннее давление, направленное параллельно поверхности воды, то они сначала сжимаются легко. Но затем пленки начинают оказывать сопротивление сжатию, которое в определенный момент значительно возрастает. В таком состоянии они имеют своеобразное строение и называются конденсированными.

Сжатие расширенных пленок насыщенных жирных кислот приводит к тому, что молекулы их при образовании конденсированных пленок располагаются перпендикулярно к поверхности воды, плотно упаковываются одна возле другой, образуя плотный мономолекулярный слой (рис. 3.10, б). Поэтому, зная величину поверхности, занимаемой навеской жирной кислоты на воде в виде конденсированной пленки, а также плотность кислоты, можно рассчитать длину ее молекулы. Величины, полученные в результате такого расчета, довольно близки к величинам, найденным другими способами, например при рентгеновских исследованиях.

В конденсированных пленках, образованных на воде, на одну молекулу некоторых насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в среднем приходится следующая площадь (табл. 3.15).

3.15. Зависимость площади пленки от кислоты

Кислота	Площадь, м ²	Кислота	Площадь, м ²
Миристиновая	0,23	Олеиновая	0,566
Пальмитиновая	0,23	Линолевая	0,599
Стеариновая	0,244	Линоленовая	0,682

В конденсированных пленках на одну молекулу насыщенных жирных кислот приходится постоянная по величине поверхность воды, не зависящая от длины углеводородного радикала их. Эта величина обусловлена размером сольватизированной карбоксильной группы, мало различающимся для разных кислот.

Площадь для ненасыщенных кислот на поверхности воды значительно больше, причем возрастает вместе с увеличением степени ненасыщенности кислот. В конденсированном мономолекулярном слое молекулы ненасыщенных жирных кислот расположены менее плотно, чем молекулы насыщенных. Такое различие обусловлено тем, что прямолинейная форма молекул насыщенных жирных кислот допускает плотную их упаковку. Искривленность молекул *цис*-ненасыщенных жирных кислот и статистическая ориентировка их не способствуют плотной упаковке (рис. 3.10, в). Поэтому в конденсированных пленках ненасыщенных жирных кислот на одну молекулу в среднем приходится значительно большая площадь, чем в таких же пленках насыщенных кислот.

Толщина мономолекулярного слоя олеиновой кислоты в конденсированном ее состоянии составляет около 1,62 нм.

Расторимость жирных кислот в метановых углеводородах, в частности в петролейном эфире, обусловлена силами межмолекулярного притяжения Ван-дер-Ваальса между углеводородными радикалами жирных кислот и молекулами углеводородов. Поэтому на поверхности слоя углеводородов молекулы жирных кислот расположены так, что углеводородный радикал их погружен в этот слой (рис. 3.10, г).

Карбоксильная группа жирных кислот с молекулами углеводородов не взаимодействует и, затрудняя из-за этого диффузию молекул кислот в объеме углеводорода, препятствует растворению их в последнем. Но такое влияние карбоксильная группа оказывает только при растворении в углеводородах низкомолекулярных кислот — муравьиной или уксусной. При растворении в углеводороде высших кислот это влияние становится малозаметным. Поэтому жирные кислоты средней молекулярной массы в насыщенных углеводородах растворяются хорошо и при комнатной температуре, высшие же насыщенные кислоты из-за их высокой температуры плавления легко растворяются в них только при нагревании.

Жидкие ненасыщенные жирные кислоты хорошо растворяются в петролейном эфире, смешиваясь с ним без нагревания.

Дополнительные гидрофильные группы, содержащиеся в углеводородном радикале жирных кислот, например гидроксильные в гидроксикислотах, резко ухудшают растворимость их в метановых углеводородах. Очень мало в них растворимы ди- и вообще полигидрокислоты. Это свойство гидроксикислот используется для отделения их от других кислот.

Рицинолевая кислота при температуре 20 °C из-за наличия в ее углеводородном радикале гидроксильной группы в петролейном эфире растворяется в небольшом количестве (в пределах нескольких процентов), но значительно больше — в более высококипящем бензине. Растворимость рицинолевой кислоты в этих растворителях повышается при нагревании.

В бензole хорошо растворяются все кислоты. То же самое относится к хлорированным углеводородам, в особенности к хлороформу, четыреххлористому углероду, дихлорэтану и др. Жирные кислоты хорошо растворяются в скрипиде.

Растворение жирных кислот в спиртах обусловлено образованием водородных связей гидроксила спиртов с карбоксильом кислот и силами межмолекулярного притяжения между углеводородными радикалами кислот и спиртов. Вследствие действия этих сил растворимость жирных кислот в спиртах повышается при увеличении молекулярной массы последних, а следовательно, и действующих сил межмолекулярного притяжения. В полярных растворителях жирные кислоты ассоциируют с их молекулами в результате взаимодействия диполей и сил Ван-дер-Ваальса.

Растворимость разных жирных кислот в метаноле, этаноле и в ацетоне при различной температуре приведена в табл. 3.16.

Жирные кислоты растворяются в пиридине и хинолине. В этих растворителях они не ассоциированы.

3.16. Растворимость насыщенных жирных кислот в растворителях

Число С в алкановой цепи кислоты	Растворимость в разных растворителях (в г/100 г) при температуре, °C							
	20		60		20		60	
	1	2	3	4	5	6	7	8
10	510	∞	—	—	440	∞	407	∞
12	120	∞	105	∞	91,2	∞	60,5	∞
14	17,3	∞	23,9	∞	18,9	∞	15,9	∞
16	3,7	4650	7,2	2600	4,93	2280	5,38	880
18	0,1	520	2,25	400	1,13	365	1,54	220

Примечание. В графе 2 — растворитель метанол, в графе 3 — этанол 99,4 %-ный, в графе 4 — этанол 85 %-ный, в графе 5 — ацетон.

Чем ниже температура плавления жирных кислот, тем выше растворимость их в разных органических растворителях. В связи с этим насыщенные жирные кислоты с разветвленной цепью атомов углерода растворяются лучше, чем жирные кислоты нормального строения, соответствующие им по числу атомов углерода.

В смесях кислот растворимость их меняется. Высокоплавкие кислоты в смеси с низкоплавкими, например стеариновая кислота с олеиновой, растворяются в растворителях в значительно большем количестве.

Таким образом, жидкые кислоты повышают растворимость высокоплавких. Этот эффект зависит от соотношения между количествами низко- и высокоплавкой кислот, стремящегося к некоторому пределу.

Жидкие жирные кислоты влияют и на растворимость гидроксикислот.

Поэтому для выделения гидроксикислот из смесей их с обычными жидкими кислотами на основании различной растворимости их в петролейном эфире требуется большое количество этого растворителя.

Эффект взаимного влияния разных кислот на их растворимость в разных растворителях в известной мере обусловлен состоянием их в растворе. Так, взаимное влияние кислот на их растворимость наблюдается в бензole, четыреххлористом углероде, хлороформе, в которых они ассоциированы. Этот эффект не наблюдается при растворении жирных кислот в диэтиловом эфире, этаноле, этилацетате, в которых жирные кислоты мономолекулярны.

Предполагали, что причиной повышенной растворимости является образование молекулярных соединений между отдельными кислотами. Но олеиновая и стеариновая кислоты, судя по диаграммам состояния их смесей, не образуют таких соединений. А между тем стеариновая кислота в присутствии олеиновой растворяется намного лучше. Поэтому главным фактором, определяющим повышенную растворимость бинарных смесей жирных кислот, является пониженная температура плавления их. Чем она ниже, тем растворимость смеси больше. Именно поэтому из смесей стеариновой и пальмитиновой кислот наибольшей растворимостью характеризуется смесь, содержащая 75 % мол. пальмитиновой кислоты и имеющая наиболее низкую температуру плавления.

При достаточно низкой температуре олеиновую кислоту можно кристаллизацией освободить от стеариновой или пальмитиновой. Так, из ацетона при температуре минус 20 °C насыщенные высокомолекулярные жирные кислоты выкристаллизовываются в виде их низкоплавкой эвтектики с олеиновой кислотой. Наобо-

рот, таким путем не удается полностью освободить пальмитиновую или стеариновую кислоты от олеиновой кислоты.

Большой аналитический интерес представляет растворимость разных жирных кислот при низких температурах. Для разных растворителей и температур она приведена в табл. 3.17.

3.17. Растворимость жирных кислот, г на 1 кг раствора

Растворитель	Температура, °C	Растворимость жирных кислот		Соотношение олеиновая: пальмитиновая
		олеиновая	пальмитиновая	
Ацетон	-30	14,2	0,48	30:1
Метанол	-30	7,08	0,2	35,4:1
Бутанол	-25	62,8	1,32	47,6:1
Толуол	-30	50,2	0,1	500:1
Дизтиловый эфир	-40	43,7	0,1	450:1
Метанол	-70	3,94	0,32	12,3:1
Ацетон	-70	5,19	0,4	13:1

Обычные высокомолекулярные насыщенные кислоты довольно полно можно выделить вымораживанием 10 %-ного раствора смеси кислот в ацетоне при температуре минус 20 °C. Кристаллизацией из того же растворителя при температуре минус 40 °C можно получить довольно чистую олеиновую кислоту, а при минус 60 °C — линолевую кислоту. Не удалось достаточно полно очистить таким путем линоленовую кислоту.

Кристаллизация из растворов при низкой температуре представляет собой очень интересный путь для получения чистых жирных кислот. В этом случае предупреждается образование изомеров жирных кислот, которое неизбежно наблюдается, например, при получении линолевой кислоты из тетрабромстеариновой.

Жирные кислоты образуют эвтектики с бензолом, содержание которого в них уменьшается с увеличением молекулярной массы кислоты. Так, для эвтектики с лауриновой кислотой, плавящейся при температуре 4,5 °C, оно равно 11,2 %, а для эвтектики со стеариновой кислотой, плавящейся при 5,5 °C, оно равно всего 0,0015 %.

4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

4.1. ПРЕЛОМЛЕНИЕ СВЕТА

Жирные кислоты преломляют свет в разной степени в зависимости от состава их и структуры. Это свойство жирных кислот используется, например, для суждения о степени ненасыщенности жирных кислот.

Способность вещества преломлять свет характеризуется показателем преломления. Относительный показатель преломления, которым обычно пользуются для данной цели, представляет собой отношение скоростей света в воздухе и в данном веществе $n = C_0/C$, а абсолютный с учетом скорости света в вакууме равен 1,003 n .

Если свет, переходя из менее плотной среды (воздух B) в более плотную (жир J), падает на поверхность их раздела под острым углом, то он преломляется. При этом направление движения света изменяется так, что угол преломления (Y_*) оказывается меньше угла падения (Y_b). Величина отношения $\sin Y_b / \sin Y_*$ равна n для данных условий оказывается постоянной и тоже характеризует величину показателя преломления среды J .

Показатель преломления каждого вещества увеличивается при уменьшении длины волны проходящего света. Кроме того, показатель преломления в значительной степени зависит от температуры среды, уменьшаясь при повышении ее. В связи с этим указанные два параметра обязательно конкретизируются при обозначении величины показателя преломления, например n_D^T , когда он относится к длине волны желтой линии натрия, равной 589,3 нм. При определении показателя преломления пользуются, хотя и реже, также светом, получаемым при прохождении электрического тока через трубку с разреженным водородом (водородная лампа). Показатели преломления для трех наиболее ярких линий водорода обозначаются как n_C (656,3 нм), n_F (486,1 нм) и n (434,05 нм).

Зависимость показателя преломления вещества от длины волны падающего света называется дисперсией.

Мерой дисперсии служит разность показателей преломления для двух длин волн. Разность показателей преломления $n_F - n_C$ для спектральных линий F ($\lambda = 486,1$ нм) и C ($\lambda = 656,3$ нм) называется средней дисперсией.

Удельную дисперсию для линий F и C вычисляют по формуле

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4,$$

где ρ — плотность вещества.

Изменение показателя преломления в пределах температуры до 60 °C можно считать линейным. Изменение показателя преломления при изменении температуры на один градус для разных жирных кислот несколько различно. Однако в обычных расчетах его можно принимать для всех кислот равным $\pm 0,0004$ или, точнее, $\pm 0,00038$.

Показатель преломления насыщенных жирных кислот повышается при увеличении их молекулярной массы (табл. 3.18).

3.18. Показатель преломления насыщенных жирных кислот

Насыщенная жирная кислота	Показатель преломления при температуре 80 °C	Насыщенная жирная кислота	Показатель преломления при температуре 80 °C
Капроновая	1,3931	Тридекановая	1,4215
Гептановая	1,3993	Миристиновая	1,4236
Каприловая	1,4049	Пентадекановая	1,4254
Нонановая	1,4092	Пальмитиновая	1,4272
Каприновая	1,4130	Гептадекановая	1,4287
Ундекановая	1,4164	Стеариновая	1,4299
Лауриновая	1,4191		

Показатель преломления ненасыщенных жирных кислот больше, чем у соответствующих им насыщенных. С увеличением числа двойных связей в молекуле показатель преломления увеличивается. Так, при температуре 20 °C для олеиновой кислоты он равен 1,4585, линолевой — 1,4699 и линоленовой — 1,4800. Сопряжение двойных связей увеличивает показатель преломления — это явление называют экзальтацией. n_D^{50} при температуре 50 °C для α -элеостеариновой кислоты равен 1,5112, а β -элеостеариновой при 70 °C — 1,5022.

Вместо относительного показателя преломления иногда пользуются удельной рефракцией, вычисляемой по формуле Лоренца—Лоренца:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho},$$

где n — относительный показатель, найденный экспериментально; ρ — плотность вещества, определенная при одной и той же температуре с относительным показателем преломления.

Удельная рефракция интересна тем, что ее величина не зависит от температуры, давления и агрегатного состояния веществ.

Еще чаще применяют величину молекулярной рефракции, определяемую по формуле

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho},$$

где M — молекулярная масса вещества.

Молекулярную рефракцию насыщенных веществ можно также рассчитать по сумме атомных рефракций углерода; водорода, кислорода карбонильной группы, кислорода спиртовой группы. Если вычисляют молекулярную рефракцию ненасыщенного вещества, то к полученным данным прибавляют еще инкременты двойной или тройной связи по числу их. Величины атомных рефракций и инкрементов связей приведены в табл. 3.19.

3.19. Данные атомной рефракции

Инкременты связей между атомами	Линия D натрия	Линия водорода			
		n_C	n_F	n	$n_F - n_C$
Углерод (с одинарными связями)	2,418	2,413	2,438	2,466	0,056
Водород	1,100	1,092	1,115	1,122	0,029
Кислород:					
в гидроксиле	1,525	1,522	1,531	1,541	0,015
в карбониле	2,211	2,189	2,247	2,267	0,078
эфирной группы	1,643	1,639	1,649	1,662	0,019
Инкремент связи:					
двойной	1,793	1,686	1,824	1,893	0,200
тройной	2,398	2,328	2,506	2,538	0,171

Обычно величина молекулярной рефракции вещества, содержащего в молекулах несколько изолированных двойных связей, найденная по формуле Лорентц—Лоренца на основании экспериментально найденного показателя преломления n , довольно хорошо совпадает с рассчитанной исходя из атомных рефракций и инкрементов связей между атомами.

Наличие в веществе сопряженных двойных связей обуславливает увеличение молекулярной рефракции его, найденной по формуле Лорентц—Лоренца. В таких случаях разность между величинами R_m , найденными указанными двумя способами, называемая экзальтацией молекулярной рефракции, является важным критерием для обнаружения в молекулах анализируемого вещества сопряженных двойных связей.

Удельная дисперсия насыщенных жирных кислот меньше, чем ненасыщенных. Она значительно повышается у жирных кислот с сопряженными двойными связями. Удельная дисперсия жирных кислот не зависит от длины углеродной цепи, средняя же дисперсия $n_F - n_C$ увеличивается с увеличением углеродной цепи.

4.2. СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Различают три области светового спектра: инфракрасную, видимую и ультрафиолетовую.

Инфракрасная область характеризуется наиболее длинными волнами (более 750 нм). К видимой области спектра относится излучение с длинами волн от 750 до 400 нм. Наконец, ультрафиолетовая область включает излучение с длинами волн от 400 до, примерно, 100 нм. Она граничит с областью мягких рентгеновских лучей.

Разные вещества в зависимости от состава и структуры их

молекул могут поглощать излучение в разных областях светового спектра. При этом для многих из них имеются очень характерные полосы поглощения в той или другой части спектра. Поэтому спектры поглощения различных веществ очень важны для изучения как их состава и структуры, так и для качественного и количественного анализа.

При количественном анализе определяют относительные и абсолютные значения интенсивности характеристического поглощения светового спектра при длине волны в максимуме поглощения. Интенсивность поглощения зависит от свойств вещества, концентрации раствора его в соответствующем растворителе и от толщины поглощающего слоя в спектрометре.

Детали исследований описаны в аналитических руководствах.

Большой практический интерес представляет различие в поглощении *цис*- и *транс*-олефиновыми кислотами излучения с длиной волны около $10,3 \cdot 10^3$ нм. *Цис*-изомеры это излучение совсем не поглощают, *транс*-изомеры, за исключением 2- и 3-ненасыщенных кислот, которые обычно в жирах не встречаются, сильно поглощают его. Интенсивность поглощения *транс*-полиолефиновых кислот при длине волны $10,3 \cdot 10^3$ нм можно считать пропорциональной числу содержащихся в них *транс*-двойных связей.

Поглощение инфракрасного излучения 2- и 3-ненасыщенными кислотами, имеющими *транс*-конфигурацию молекул, несколько сдвинуто в область больших частот.

Указанное выше различие в поглощении *цис*- и *транс*-изомерами инфракрасного излучения с длиной волны около $10,3 \cdot 10^3$ нм позволяет качественно обнаружить последние в смесях с *цис*-изомерами и количественно определить содержание их по инфракрасным спектрам поглощения и его интенсивности для исследуемого образца.

Для аналитических целей полезной оказывается специфическая способность более сложных систем сопряженных двойных связей поглощать инфракрасное излучение, если одна или несколько из них имеют *транс*-конфигурацию молекул.

В этом случае наблюдается поглощение с характерным максимумом при другой длине волны излучения.

Система двойных связей

Система двойных связей	Длина волны максимумов полос поглощения, $\text{нм} \cdot 10^{-3}$
Изолированные <i>транс</i> -связи	
<i>цис</i> - <i>транс</i> -Сопряженные диены	10,3
<i>транс</i> - <i>транс</i> -Сопряженные диены	10,17
<i>цис</i> - <i>цис</i> - <i>транс</i> -Сопряженные триены	10,12
<i>цис</i> - <i>транс</i> - <i>транс</i> -Сопряженные триены	10,11
<i>транс</i> - <i>транс</i> - <i>транс</i> -Сопряженные триены	10,09
	10,06

Абсорбция излучения в видимой части спектра. Жирные кислоты в видимой части спектра излучения не поглощают. Они бесцветны. Цвет жирных кислот, выделенных из жиров, как и самих жиров, обусловлен наличием в них разнообразных окрашенных веществ, поглощающих излучение волн определенной длины. Некоторые из окрашивающих жиры веществ натурального происхождения хорошо исследованы. По характеристической абсорбции ими света они легко могут быть обнаружены в жирах и жирных кислотах даже при очень малом их содержании. Длины волн максимумов полос поглощения в спектрах красящих веществ жиров приведены в табл. 3.20.

3.20. Значения длин волн максимумов полос поглощения в видимой части спектра

Красящее вещество	Растворитель	Длина волны, нм	Красящее вещество	Растворитель	Длина волны, нм
α-Каротин	CS ₂	509; 477	Ликопин	CS ₂	548; 507
α-Каротин	Бензин	478; 447,5	Зеекантин	CS ₂	519; 483
β-Каротин	CS ₂	521; 485,5	Лутеин	CS ₂	508; 475
β-Каротин	Бензин	483; 452			
γ-Каротин	»	495; 462; 431			

УФ-спектры поглощения. Насыщенные жирные кислоты вследствие наличия в них карбоксильной группы слабо поглощают излучение в области волн длиной 204—207 нм (рис. 3.11). Несколько сильнее поглощают излучение ненасыщенные жирные

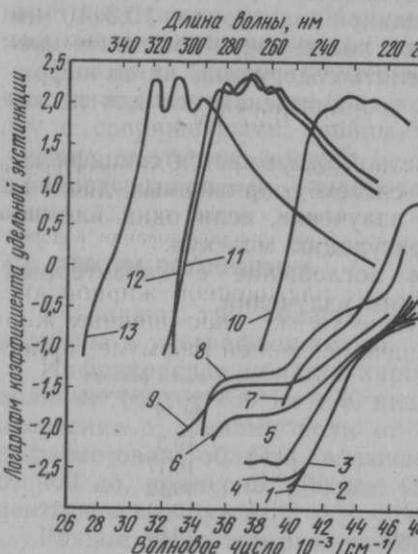


Рис. 3.11. Абсорбция света жирными кислотами в ультрафиолетовой части спектра:
1 — миристиновой; 2 — пальмитиновой;
3 — стеариновой; 4 — олениновой; 5 — зланидиновой; 6 — рицинолевой; 7 — линоленовой; 8 — линолевой; 9 — стеароловой; 10 — 9,11-линолевой; 11 — β-элеостеариновой; 12 — α-элеостеариновой;
13 — паринаровой

В противоположность этому жирные кислоты с сопряженными двойными связями имеют интенсивные полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Полосы поглощения отдельных кислот имеют характерную структуру. Это позволяет использовать их для качественного и количественного определения жирных кислот, находящихся в смесях с другими кислотами.

Жирные кислоты с двумя сопряженными двойными связями имеют полосу поглощения с одним максимумом, кислоты с тремя сопряженными двойными связями — три максимума. У *цис*-сопряженных изомеров структура полосы поглощения менее отчетлива, чем у *транс*-изомеров. Коэффициенты поглощения в максимумах полос *цис*-сопряженных изомеров меньше, чем у *транс*-изомеров, а сами максимумы несколько смещены в сторону длинных волн.

Положение максимумов поглощения и их интенсивность могут несколько меняться в зависимости от свойств растворителя, применяемого при их определении. Наиболее интенсивные максимумы полос поглощения некоторых жирных кислот, растворенных в гексане или в гептане, и соответствующие коэффициенты поглощения приведены в табл. 3.21.

3.21. Значения коэффициента поглощения жирных кислот в ультрафиолетовой области спектра

Жирная кислота с сопряженной двойной связью	Длина волны в максимумах поглощения, нм	Коэффициент поглощения K
α-Элеостеариновая	271,5	171
β-Элеостеариновая	267,5	213,5
α-Паринаровая	306,5	282
β-Паринаровая	301,5	315

Как видно из рис. 3.11, сопряженная 9,11-линолевая кислота имеет один четко выраженный максимум поглощения при 232—233 нм, а α-элеостеариновая — 3 максимума (261, 271 и 281 нм).

Ультрафиолетовая область спектра может быть использована для определения содержания полиолеиновых кислот с изолированными двойными связями. С этой целью производят изомеризацию систем изолированных связей в сопряженную. В табл. 3.22 приведены коэффициенты поглощения и длины волн в максимумах поглощения линолевой и линоленовой кислот после изомеризации их нагреванием в глицериновом и гликоловом растворах гидроксида калия.

Коэффициенты поглощения различных полиненасыщенных жирных кислот после изомеризации зависят от условий осуществления этого процесса. Так, в результате изомеризации линолевой кислоты нагреванием в течение 45 мин при температу-

3.22. Значения коэффициента поглощения жирных кислот, изомеризованных при температуре 180 °C

Жирная кислота	λ , нм	Продолжительность, мин	
		45	25
		11 %-ный раствор KOH в глицерине	6,5 %-ный раствор KOH в этиленгликоле
Линолевая	233	93,9	92,1
Линоленовая	233	58,6	61,6
Линоленовая	268	48,6	50,7

ре 180 °C в 11 % мас. растворе гидроксида калия в глицерине коэффициент поглощения при $\lambda = 233$ нм равен 93,9, а после 25-минутного нагревания при температуре 180 °C в 65 % мас. растворе гидроксида калия в этиленгликоле он равен 92,1.

Длины волн максимумов поглощения разных ненасыщенных жирных кислот после изомеризации нагреванием со щелочью в этиленгликоле приведены в табл. 3.23.

Максимумы поглощения в ультрафиолетовых спектрах изомеров полиолефиновых кислот, полученных при щелочной изомеризации кислот с изолированными двойными связями, имеют несколько иные величины, чем максимумы соответствующих изомеров кислот натурального происхождения (см. табл. 3.21).

3.23. Значения длин волн максимумов поглощения изомеров

Группа ненасыщенных жирных кислот	Максимум		
	I	II	III
Диеновые	234	—	—
Триеновые	258	268	279
Тетраеновые	288	301	315
Пентаеновые*	315	328	346
Гексаеновые	333	352	374

* Жирные кислоты с пятью и шестью сопряженными двойными связями в составе жиров, не подвергавшихся какой-либо обработке сильными агентами, не обнаружены.

4.3. ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

Способность вещества вращать плоскость поляризации света характеризуется величиной удельного вращения, под которой подразумевается величина угла вращения плоскости поляризации при прохождении луча света (желтая D-линия натрия) через слой данного вещества толщиной 0,1 м, содержащий в 1 мл 1 г этого вещества.

Насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты нормального строения, не имея асимметрических атомов углерода, оптически неактивны. Из жирных кислот, содержащихся в жирах, оптически активны рицинолевая кислота и ее *транс*-изомер, получаемый элаидинированием *цис*-изомера, а также дигидроксистеариновая кислота, находящаяся в касторовом масле. Оптически активны алициклические кислоты (табл. 3.24), обнаруженные в некоторых жирах.

3.24. Показатели оптической активности жирных кислот

Жирная и алициклическая кислота	Температура, °C	Удельное вращение $[\alpha_D]$
Рицинолевая	22	+6,4
Рицинэлаидиновая	22	+6,7
Чалмугровая	25	+60,3
Гиднокарповая	25	+69,3
Горликовая	25	+60,7
Дигидроксистеариновая (натуральная)	50	-0,15

5. ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ

Низкомолекулярные жирные кислоты, растворяясь в воде, диссоциируют, образуя соответствующие ионы:



которые и обуславливают электропроводимость растворов. Таким образом, величина электропроводимости зависит от диссоциации кислоты.

3.25. Константы диссоциации жирных кислот

Насыщенная жирная кислота	Константа диссоциации $K \cdot 10^5$	Насыщенная жирная кислота	Константа диссоциации $K \cdot 10^5$
C ₁	21,0	C ₄	1,5
C ₂	1,813	C ₆	1,4
C ₃	1,32	C ₈	1,41

Константы электролитической диссоциации низших насыщенных жирных кислот по мере увеличения их молекулярной массы, начиная с уксусной кислоты, резко уменьшаются и быстро достигают примерно постоянной величины (табл. 3.25).

Константа диссоциации ненасыщенных кислот несколько больше, чем константа диссоциации насыщенных. Наличие гидроксильных групп в молекуле также увеличивает силу кислоты. Удельная электропроводимость насыщенных жирных кислот

понижается с увеличением их молекулярной массы. Удельная электропроводимость ненасыщенных кислот больше, чем удельная электропроводимость насыщенных.

6. ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПОСТОЯННАЯ

Наличие в карбоксильной группе полярных связей С = О и О—Н приводит к полярности молекул жирных кислот и появлению у них дипольного момента.

Диэлектрические постоянные жирных кислот, характеризующие их электрические свойства, известны мало. Для разных высокомолекулярных насыщенных жирных кислот диэлектрические постоянные, как и электрические свойства, очень близки.

7. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение насыщенных жирных кислот на границах раздела с воздухом и водой возрастает с увеличением молекулярной массы кислот.

Наличие двойных связей, а также гидрофильных групп приводит к повышению поверхностного натяжения.

Так, для олеиновой кислоты при температуре 20 °С поверхностные натяжения на границах с воздухом и с водой были равными соответственно $32,5 \cdot 10^{-3}$ и $15,59 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а для рицинолевой кислоты соответственно $35,81 \cdot 10^{-3}$ и $14,25 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

Поверхностное натяжение жирных кислот уменьшается при повышении температуры и становится равным нулю при критической температуре.

Для большей части этого температурного интервала поверхностное натяжение меняется линейно. При определении величины поверхностного натяжения нужно иметь в виду, что даже небольшая примесь поверхностно-активных веществ может значительно влиять на получаемые результаты.

Поверхностное натяжение жирных кислот рассчитывают на основании паракорса P по формулам

$$P = \frac{M}{\rho - \rho_1} \sigma^{0.25} \quad (1); \quad P = \frac{M}{\rho} \sigma^{0.25} \quad (2),$$

где M — молекулярная масса кислоты; ρ — плотность ее в твердом состоянии; ρ_1 — плотность пара при той же температуре; σ — поверхностное натяжение,

(если ρ_1 мало, то для расчета величины паракорса можно пользоваться формулой 2).

Величина паракорса не зависит от температуры. Она численно равна молекулярному объему жидкости в условиях, когда ее поверхностное натяжение равно единице. Паракорс представляет

интерес, поскольку его величина является аддитивной, т. е. может быть сведена к сумме значений, относящихся к составным частям изучаемого соединения. Следовательно, паракорс может быть вычислен как сумма инкрементов отдельных атомов и связей между ними. Одинарную связь принимают равной нулю. Величины инкрементов для некоторых атомов и связей между ними, определенные Сегденом, приведены в табл. 3.26.

3.26. Слагаемые паракорса

Атомы элементов	Величина инкремента	Связь между атомами	Величина инкремента
C	4,8	Двойная связь	23,2
H	17,1	Тройная связь	46,6
N	12,5	Сложноэфириная группа	-3,2
O	20,0	Бензольное кольцо	6,1

Величины инкрементов для двойных и тройных связей не зависят от состава соединяемых ими атомов (C = C, C = O, N≡N, N=O и т. д.). На величину паракорса в отличие от величины показателя преломления сопряжение двойных связей не оказывает влияния.

При присоединении двух или более электроотрицательных групп к одному и тому же атому углерода паракорс уменьшается в случае CX₂ — на 2, CX₃ — на 6 и CX₄ — на 9 ед.

Пример. Величина паракорса для этилацетата CH₃COOC₂H₅

$$P = 4,8 \cdot 4 + 17,1 \cdot 8 + 20,0 \cdot 2 + 23,2 - 3,2 = 216,1.$$

Экспериментально найдена величина $P = 216,6$.

Таким образом, зная величины P , M и ρ индивидуального вещества, можно для него рассчитать и величину поверхностного натяжения.

8. ВЯЗКОСТЬ

Вязкость или внутреннее трение — это сопротивление жидкости передвижению одного слоя ее относительно другого.

Вязкость жирных кислот и их метиловых и этиловых эфиров охарактеризована в табл. 3.27.

Вязкость насыщенных жирных кислот повышается при увеличении их молекулярной массы. При нагревании жирных кислот вязкость их с повышением температуры понижается. Между логарифмом вязкости и температурой существует линейная зависимость. Вязкость эфиров жирных кислот заметно меньше вязкости соответствующих жирных кислот ввиду отсутствия у эфиров ассоциации по этифицированной карбоксильной группе.

3.27. Вязкость жирных кислот и их эфиров при температуре 75 °С, Па·с·10⁴

Жирная кислота	Вязкость		
	кислот	эфиры	
		метиловых	этиловых
Лауриновая	38,36	11,31	12,30
Миристиновая	50,60	15,28	16,43
Пальмитиновая	70,82	—	20,03
Стеариновая	90,40	23,60	25,90
Оleinиновая*	94,10	26,20	27,60

* Вязкость олеиновой кислоты и ее эфиров определена при температуре 60 °С.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Постройте графики зависимости температуры плавления, плотности и температуры кипения от числа углеродных атомов в гомологическом ряду насыщенных кислот.
- Плотность олеиновой кислоты при 30°C равна 883,5 кг/м³. Определите плотность при 60 и 10 °С.
- Постройте графики зависимости температуры плавления и рефракции для кислот: 18:0; 18:1; 18:2; 18:3 (цис-изомеры).
- Определите молекулярную рефракцию олеиновой кислоты, если известно, что ρ^{20} для нее равно 1,4585, а плотность при 20 °С 895,0 кг/м³.
- У какого масла больше коэффициент рефракции: тунгового или льняного?
- Применяя метод низкотемпературной кристаллизации, разделите смесь кислот: пальмитиновой, олеиновой и линолевой.
- Почему площадь, занимаемая молекулой линолевой кислоты на поверхности воды, больше площади, занимаемой молекулами олеиновой и стеариновой кислот?
- Где и для какой цели в аналитической практике используют ИКС, УФ-спектры?
- Рассчитайте параход додекановой кислоты.

4 глава

ФИЗИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЖИРНЫХ КИСЛОТ В РАЗНЫХ АГРЕГАТНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Жирные кислоты в зависимости от условий окружающей среды могут находиться в твердом, жидком или парообразном состоянии.

1. СТРУКТУРА ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Индивидуальные жирные кислоты и их смеси в твердом состоянии чаще всего кристалличны. Исключение представляет редко встречающаяся стеклообразная модификация жирных кислот. Некоторые считают ее подобной переохлажденной жидкости.

1.1. ПОЛИМОРФИЗМ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

1.1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМОРФИЗМЕ

Многие из известных веществ, в том числе индивидуальные жирные кислоты, могут образовывать по нескольку кристаллических модификаций, различающихся параметрами кристаллической структуры и соответственно этому физическими свойствами, например температурой плавления, плотностью. Это явление называют полиморфизмом, а отдельные кристаллические формы — полиморфными модификациями.

При кристаллизации образование той или иной полиморфной модификации зависит от состава и структуры жирной кислоты и от внешних факторов (давления, температуры нагрева во время кристаллизации, наличия или отсутствия растворителя, его состава, наличия примесей).

При кристаллизации полиморфных веществ, согласно общему положению термодинамики, должна образовываться кристаллическая структура, обеспечивающая минимум свободной энергии кристаллической системы. Но при этом, согласно правилу Остwalda о ступенчатом протекании процессов, первой может образоваться полиморфная модификация, не самая устойчивая из всех возможных, а та, получение которой сопровождается минимальным изменением свободной энергии системы.

Образовавшаяся стабильная кристаллическая структура при постоянном внешнем давлении устойчива в определенной области

температуру. При изменении температуры в полиморфной модификации могут происходить превращения, в результате которых их кристаллическая структура оказывается соответствующей устойчивому состоянию данного полиморфного вещества в новых условиях. Поэтому полиморфные превращения кристаллизующегося вещества нередко протекают с последовательным образованием нескольких модификаций, свободная энергия которых постепенно уменьшается.

Скорость превращения кристаллической структуры разных полиморфных веществ может быть различной, и в частности очень малой. При этом в системе вследствие незавершенности полиморфного превращения в течение некоторого времени могут сосуществовать две полиморфные модификации, одна из них стабильна в данных условиях, другая же, имея избыток свободной энергии, будет находиться в нестабильном состоянии.

Если температурные условия сохраняются достаточно долго, то начавшееся полиморфное превращение может закончиться. Но часто оно замедляется или даже вовсе не происходит, несмотря на то что одна из полиморфных модификаций не обладает минимумом свободной энергии, необходимым для полной стабильности. В таких случаях может образоваться неравновесная, но относительно устойчивая система, которая в других, более благоприятных, условиях превращается в стабильную.

Температура плавления нестабильных модификаций полиморфных веществ ниже температур плавления их стабильных модификаций. Упругость пара нестабильных модификаций больше упругости пара стабильных. Количественное различие этих величин в основном обусловлено составом и структурой молекул полиморфного вещества.

Полиморфное превращение характерно тем, что оно протекает в твердой фазе при температуре, которая ниже температуры плавления превращающейся модификации, т. е. без ее расплавления. Это превращение часто сопровождается поглощением или выделением тепла. Количество тепла, образующегося при превращении единицы массы полиморфного вещества, называется теплотой превращения. Полиморфное превращение, протекающее с поглощением тепла, обычно происходит при нагревании полиморфной модификации, а протекающее с выделением тепла — при охлаждении ее.

Существуют два типа полиморфных превращений, которым соответствуют два вида полиморфных веществ (энантиотропные и монотропные).

Энантиотропный полиморфизм. Характерной особенностью энантиотропных полиморфных веществ является специфическое изменение упругости пара, стабильной и нестабильной модификаций веществ при изменении температуры в пределах нахожде-

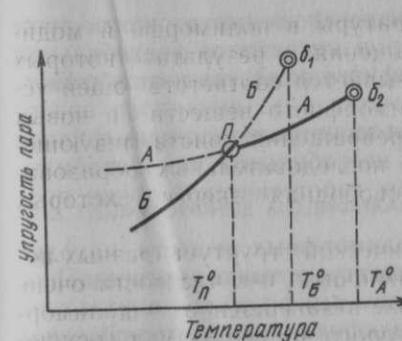


Рис. 4.1. Изменение упругости пара энантиотропных полиморфных веществ:

— А и Б — модификации в нестабильном состоянии; — — — — — — А и Б — модификации в стабильном состоянии

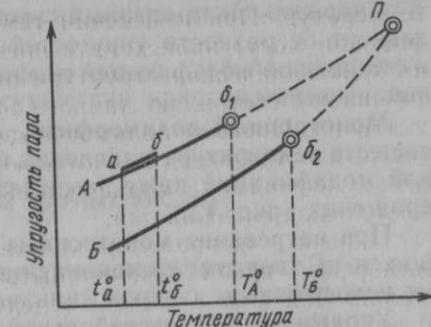


Рис. 4.2. Изменение упругости пара монотропных полиморфных веществ

ния их в твердом состоянии. Именно кривые, характеризующие изменение упругости пара этих модификаций в зависимости от температуры, пересекаются (рис. 4.1). Таким образом, в точке пересечения указанных кривых упругости пара нестабильной и стабильной модификаций полиморфных веществ данного типа одинаковы. Точка пересечения кривых упругостей пара называется точкой превращения, а соответствующая ей температура — температурой точки превращения.

В связи с неравенством упругостей пара стабильной и нестабильной модификаций энантиотропных полиморфных веществ во всей температурной области их существования, за исключением температуры точки превращения, в твердой фазе происходит своеобразная изотермическая перегонка вещества нестабильной модификации.

Таким образом, для энантиотропных полиморфных веществ имеются две области существования стабильной и нестабильной модификаций их. Эти области разделяются температурой точки превращения T_n^o . При температуре ниже T_n^o стабильна одна из этих модификаций, наоборот при температуре выше T_n^o стабильна другая модификация. На границе изменения относительной стабильности модификаций при температуре точки превращения T_n^o обе модификации находятся в равновесии и количества их при этой температуре не изменяются.

Как видно из изложенного выше, особенностью состояния энантиотропного вещества нестабильной полиморфной модификации является возможность нагрева его выше температуры точки превращения без расплавления.

Скорость полиморфных превращений веществ этого типа зависит от разности упругостей паров кристаллов нестабильной и стабильной модификаций полиморфного вещества и от абсолютных их величин.

Монотропный полиморфизм. Для монотропных полиморфных веществ температура плавления как нестабильной, так и стабильной модификаций ниже температуры гипотетической точки превращения (рис. 4.2).

При нагревании монотропных полиморфных веществ, находящихся в твердом состоянии, температура точки превращения их недостижима.

Упругость пара нестабильной модификации монотропных полиморфных веществ, так же как и энантиотропных, выше упругости пара стабильной модификации. Но при этом в отличие от энантиотропных веществ упругости пара нестабильной и стабильной модификаций никогда не становятся одинаковыми, а кривые, характеризующие изменения их величин в зависимости от температуры, не пересекаются.

Для монотропных полиморфных веществ, так же как и для энантиотропных, температура плавления нестабильной модификации *A* ниже температуры плавления стабильной модификации *B*, но полиморфное превращение возможно только в одном направлении: *A* → *B*, т. е. оно необратимо.

Превращение нестабильной модификации полиморфных монотропных веществ в стабильную при медленном нагревании происходит во всей области температур ее существования в твердом состоянии. Но особенно быстро этот процесс протекает при температурах на 10—15 °С ниже температуры плавления этой модификации (область *a*—*b*, рис. 4.2). Поэтому при медленном нагревании нестабильной модификации монотропного полиморфного вещества расплавление происходит при температуре плавления стабильной модификации. Механизм этого превращения такой же, как в случае превращения энантиотропных полиморфных веществ.

Если нестабильную полиморфную модификацию *A* этого типа быстро нагревать, то при недостаточно большой скорости превращения ее в стабильную модификацию *B* к моменту достижения температуры плавления нестабильной модификации часть модификации *A* останется непревращенной и она расплавится. Образовавшийся расплав затвердевает на кристаллах стабильной модификации *B*. При дальнейшем повышении температуры образовавшаяся стабильная модификация плавится при температуре плавления модификации *B*. Таким образом, при быстром нагревании, так же как при энантиотропном полиморфизме, будут наблюдаться две температуры плавления полиморфных веществ.

Для монотропных полиморфных веществ во всей области

твердого состояния одна модификация всегда стабильна, другая же — всегда нестабильна.

Получить нестабильную модификацию из стабильной можно, только расплавив ее и затем осуществив кристаллизацию расплава в определенных условиях.

1.1.2. ПОЛИМОРФНЫЕ МОДИФИКАЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Полиморфизм жирных кислот изучен недостаточно. Даже номенклатура полиморфных модификаций жирных кислот не всегда единообразна.

Полиморфизм насыщенных жирных кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в молекулах имеет некоторые различия. Насыщенные жирные кислоты нормального строения с четным числом атомов углерода в молекуле монотропны. Они могут образовывать три полиморфные модификации. Две из них нестабильные и одна стабильная. Практически обычно встречаются одна нестабильная и одна стабильная модификации. Нестабильная модификация обозначается буквами *a* или *B*. Обычно эту модификацию получают кристаллизацией кислоты из неполярного растворителя.

Стабильную полиморфную модификацию жирных кислот этой группы обозначают буквами *β* или *C*. Кристаллы этой модификации образуются при медленном затвердевании расплава кислоты или при кристаллизации ее из раствора в полярном растворителе.

Третья модификация, обозначаемая буквами *γ* или *A*, являющаяся нестабильной, встречается редко. Пайпер получал пальмитиновую и стеариновую кислоты в этой модификации осторожным придавливанием их кристаллов к поверхности стеклянной пластиинки.

При медленном нагревании модификаций *a* и *γ* они при температуре на 10—15 °С ниже их температуры плавления необратимо превращаются в стабильную модификацию *β*. Поэтому при медленном нагревании все полиморфные модификации насыщенных жирных кислот плавятся при температуре плавления стабильной модификации *β*. При быстром нагревании нестабильных модификаций могут наблюдаться две температуры плавления, как это описано ранее.

Полиморфизм насыщенных жирных кислот с нечетным числом атомов углерода в молекулах изучен мало. По имеющимся данным, он проявляется несколько сложнее.

При наличии в молекулах этой группы кислот до 11 атомов углерода включительно они энантиотропны, и это соответствующим образом отражается на свойствах их полиморфных моди-

фикаций. Кислоты, содержащие 13 и более атомов углерода в молекуле, монотропны.

Сложностью полиморфизма кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле является возможность образования ими четырех полиморфных модификаций. Из них три модификации нестабильные, одна — стабильная. Пайпер обозначил эти модификации буквами A' , B' , C' , D' .

Нестабильную модификацию A' насыщенных жирных кислот с нечетным числом атомов углерода в молекуле Пайпер получал, сильно прижимая кристаллы соответствующих кислот к поверхности стеклянной пластиинки.

Еще реже встречается нестабильная модификация D' . Условия для ее образования не описаны.

Стабильная модификация B' образуется при кристаллизации из растворов в полярных и неполярных растворителях независимо от скорости охлаждения.

Полиморфная модификация C' образуется при затвердевании расплава кислоты. Она нестабильна и при медленном охлаждении быстро превращается в модификацию B' . Модификация C' может быть сохранена только при очень быстром охлаждении.

Полиморфизм ненасыщенных жирных кислот мало изучен. В литературе имеется лишь указание на то, что олеиновая кислота монотропна. Нестабильная α -модификация ее плавится при 13,3—13,5 °C, а стабильная модификация β — при 16,2 °C. α -Модификация олеиновой кислоты образуется при быстром охлаждении расплавленной кислоты.

1.2. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

В кристаллах индивидуальных жирных кислот молекулы их соединены в пары за счет водородных связей, образующихся между карбоксильными группами последних. Располагаясь в кристаллах параллельно одна другой, такие пары молекул образуют парные слои (рис. 4.3), в которых молекулы обращены одна к другой карбоксильными группами. В свою очередь, соседние по вертикали парные слои молекул обращены друг к другу метильными группами.

Таким образом, в кристаллах индивидуальных жирных кислот все их метильные и карбоксильные группы, так называемые «концевые группы», лежат в параллельных плоскостях. Расстояния между двумя соседними плоскостями карбоксильных или метильных групп в таких кристаллах одинаковы. Это расстояние d_{001} называют большим интервалом.

Молекулы жирных кислот расположены в кристаллах так, что силы притяжения, действующие в разных направлениях последних, неодинаковы. Наименьшие силы притяжения действуют

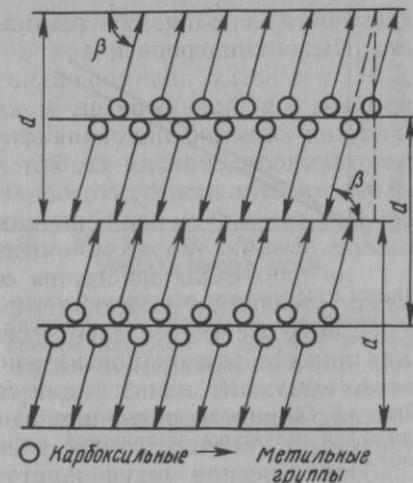
Рис. 4.3. Парные слои молекул жирных кислот в кристаллах

между метильными группами, т. е. в плоскостях этих групп. В плоскостях карбоксильных групп действуют значительно большие силы, и здесь прочность кристаллов больше. Еще большие силы действуют между углеводородными радикалами соседних в каждом ряду молекул кислот. В этих направлениях прочность кристаллов наибольшая. Такой характер сил взаимодействия в кристаллах жирных кислот приводит к тому, что при механическом воздействии последние раскалываются по плоскостям метильных групп, причем образующиеся поверхности раскола оказываются гидрофобными и не смачиваются водой.

Большие силы притяжения между углеводородными радикалами молекул жирных кислот обуславливают значительную скорость роста кристаллов в направлениях плоскостей конечных групп. Именно поэтому кристаллы жирных кислот обычно представляют собой чешуйки.

Расположением молекул в кристаллах жирных кислот обусловлены особенности, обнаруживающиеся при дифракции рентгеновских лучей, рассеяние которых в разных направлениях кристалла происходит с разной интенсивностью. Именно рассеяние рентгеновских лучей менее интенсивно по плоскостям метильных групп по сравнению с рассеянием их основным телом кристалла. Наоборот, в плоскостях карбоксильных групп рассеяние рентгеновских лучей более интенсивно, чем в основном теле кристалла. Различие в интенсивности рассеяния настолько велико, что среди большого числа отражений, соответствующих различным семействам кристаллографических плоскостей, можно легко выделить отражения, соответствующие большим интервалам d_{001} .

Кроме больших интервалов на рентгенограммах кристаллов жирных кислот находятся линии, которые соответствуют рассеянию рентгеновских лучей от плоскостей, связанных с малыми осями кристаллов жирных кислот a и b , являющихся осевыми единицами повторяемости. Для гомологического ряда насыщенных жирных кислот с четным числом атомов углерода в молекуле, находящихся в одной и той же полиморфной модификации



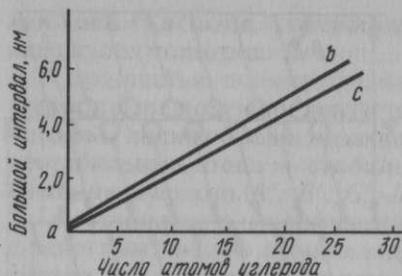
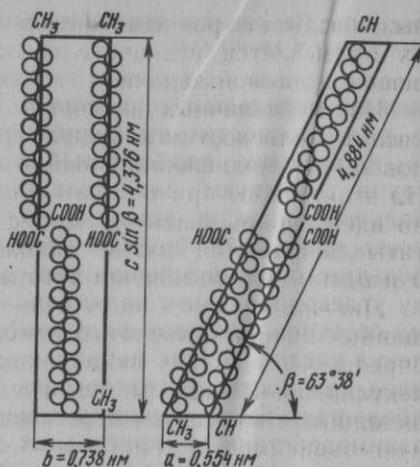


Рис. 4.4. Изменение величины большого интервала в зависимости от числа атомов углерода в молекуле жирной кислоты в *b* и *c*-полиморфных модификациях

Рис. 4.5. Схемы элементарной кристаллической структуры стеариновой кислоты



(стабильной *β* или нестабильной *α*), величина осевых единиц повторяемости постоянна независимо от молекулярной массы кислот.

Величина больших интервалов у разных кислот неодинакова. Она зависит от молекулярной массы кислоты, а также от того, в виде какой полиморфной модификации они находятся. Это влияние вида полиморфной модификации обусловлено тем, что углы наклона пар молекул к плоскостям концевых групп в кристаллах стабильной и нестабильной модификаций неодинаковы. Большие интервалы получаются преимущественно на рентгенограммах при рассеянии рентгеновских лучей на чешуйках кристалла жирной кислоты, прижатого к поверхности стеклянной пластиинки. Это обусловлено тем, что ввиду легкости скольжения частей кристалла по плоскостям метильных групп парные слои молекул кислот ориентируются параллельно плоскости пластиинки, к которым придавлена чешуйка.

При рентгеноструктурном анализе образца кислоты, находящегося в капилляре, на рентгенограмме получаются преимущественно основные периоды повторяемости *a* и *b*, осевые единицы.

Величины больших интервалов разных насыщенных жирных кислот, находящихся в одной и той же полиморфной модификации, изменяются линейно (рис. 4.4) с увеличением молекулярной массы их. В связи с этим определение по рентгенограммам насыщенных жирных кислот величины большого интервала кристаллов является лучшим способом идентификации высших членов этого ряда кислот по сравнению с определением температур их плавления. Как было отмечено выше, различие в величине температур плавления высших насыщенных жир-

ных кислот с разным числом атомов углерода в молекулах их оказывается незначительным и потому недостаточным для решения данной задачи.

Из-за различных величин угла *β* наклона молекул жирных кислот к плоскостям концевых групп величины больших интервалов *a*- и *b*-модификаций одной и той же кислоты неодинаковы. На этой основе при помощи рентгеноструктурного анализа можно идентифицировать эти модификации. Однако лучшие результаты получаются путем нахождения величин осевых единиц *a* и *b*, при использовании того же метода анализа.

Линейная зависимость величины большого интервала насыщенных жирных кислот от молекулярной массы их позволяет определить величину вклада как метильной группы в длину молекул жирной кислоты, так и водородной связи. Величины этого вклада получаются на пересечении линий, выражающей указанную зависимость (см. рис. 4.4), с осью ординат, поскольку точка начала координат соответствует нулю атомов углерода. Получающийся отрезок оси ординат определяет величину вклада в большой интервал двух метильных групп и группировки O—H...O. Вклад метильной группы в длину одной молекулы жирных кислот считают равным 0,11 нм.

Из наклона линий, характеризующих изменение величины большого интервала, также можно определить величину угла *β* наклона углеводородных радикалов насыщенных жирных кислот к плоскостям концевых групп. Этот расчет производят исходя из того, что приращение величины большого интервала при удлинении молекулы на один атом углерода в случае перпендикулярного расположения молекул кислоты в парных рядах по отношению к плоскостям концевых групп равно 0,26 нм (см. с. 31). Тогда отношение всякого меньшего приращения величины большого интервала, обозначенного дальше буквой *i*, к величине 0,13 позволяет вычислить значение $\sin\beta$ по формуле

$$\sin\beta = i/0,13.$$

Отсюда находят величину угла *β*.

Элементарная структура кристаллов жирных кислот — молекулярного типа, а сами кристаллы относятся к моноклинной системе. В состав элементарной структуры жирных кислот входят четыре молекулы, составляющих две пары, как это схематично показано для стеариновой кислоты (рис. 4.5).

Наглядное представление о кристаллической структуре насыщенной жирной кислоты можно получить следующим путем. Молекулы двух пар кислот располагают на поверхностях четырех взаимно перпендикулярных пересекающихся плоскостей. При этом образуется призма, сильно вытянутая по оси *C*. В сечении ее плоскостью, перпендикулярной к оси *C*, получается прямо-

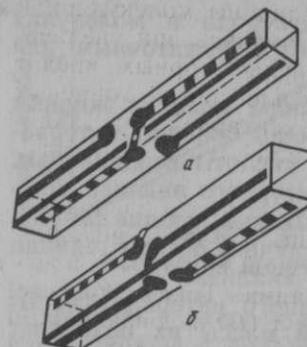


Рис. 4.6. Модель элементарной кристаллической структуры насыщенной жирной кислоты: *a*, *b* — модели, различающиеся поворотом вокруг большой оси *C* на 90°.

угольник. Молекулы, образующие пары в результате ассоциации по карбоксильным группам, расположены на взаимно перпендикулярных гранях призмы. По длине эта призма ограничена плоскостями метильных групп, которые с осью *C* пересекаются под углом β . Таким образом, получается моноклинная призма с разными по величине осевыми единицами (*a* и *b*).

Она представляет модель элементарной структуры кристалла жирной кислоты.

Модель кристаллической структуры стеариновой кислоты в нестабильной модификации *a* (*B*) изображена на рис. 4.6, *a*, *b*. Согласно этой модели каждая из двух пар молекул кристаллической структуры кислоты (они показаны сплошными черными полосками) расположены в плоскостях двух соседних граней призмы. При этом если одна из молекул пары кислот занимает в пространстве положение в области, соответствующей верхней половине грани данной призмы, то вторая молекула кислоты этой же пары расположена в области, соответствующей нижней половине соседней грани.

При таком расположении двух пар молекул, образующих элементарную структуру стеариновой кислоты, пространства, соответствующие плоскостям двух верхних и двух нижних половин граней призмы, оказываются незаполненными. В реальном кристалле они заполняются еще двумя парами молекул кислоты (на описанной модели эти пары показаны прерывистыми черными полосками). Эти молекулы принадлежат двум соседним элементарным структурам.

В пространстве, соответствующем области нахождения большой оси *C* моноклинной призмы, находятся еще две молекулы жирной кислоты. Эти молекулы кислот образуют элементарную кристаллическую структуру с молекулами, находящимися вне рассмотренной призмы. Таким образом, в объем описанной элементарной кристаллической структуры жирной кислоты как «встроены» части соседних элементарных структур.

Принципиально элементарные кристаллические структуры стабильной β -модификации и нестабильной *a*-модификации сходны. Различия между ними заключаются в том, что угол наклона молекул кислоты к плоскостям концевых групп в кристаллах стабильных модификаций β (*C*) меньше, чем у нестабильных

a (*B*). Величина этого угла зависит от величины молекулярной массы насыщенной жирной кислоты, увеличиваясь при увеличении последней. В модификации γ молекулы жирных кислот расположены вертикально по отношению к плоскостям концевых групп. Величина осевых единиц *a* и *b* элементарной кристаллической структуры для стабильных модификаций кислот гомологического ряда приблизительно постоянна.

В элементарной кристаллической структуре нестабильной модификации *a* (*B*) величина осевой единицы *a* близка величине *b* стабильной модификации, а величина осевой единицы *b* почти такая же, как *a* в стабильной модификации. Таким образом, в полиморфном превращении нестабильной *a* (*B*)-модификации в стабильную β (*C*)-модификацию как будто происходит обмен осевых единиц. На самом деле такого обмена нет, поскольку полиморфное превращение нестабильной модификации *a* (*B*) в стабильную происходит не в результате изменения формы элементарной кристаллической структуры и параметров ее, а путем образования новой элементарной структуры в результате изотермической перегонки нестабильной модификации и конденсации образовавшихся паров на кристаллах стабильной модификации.

Для нестабильных модификаций всех четных насыщенных жирных кислот величины осевых единиц *a* и *b* тоже приблизительно постоянны.

Характеристика параметров кристаллической структуры стабильных и нестабильных модификаций нескольких насыщенных жирных кислот приведена в табл. 4.1.

4.1. Параметры кристаллической структуры

Кислота	Величина осевых единиц, нм			Угол β	$d = c \sin\beta$	Площадь поперечного сечения $a \cdot b \cdot \sin\beta$
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>			
Лауриновая, модификация β (<i>C</i>)	0,976	0,498	3,690	48°60'	2,760	0,365
Пальмитиновая, модификация β (<i>C</i>)	0,941	0,500	4,590	50°50'	3,560	0,362
Стеариновая, модификация <i>a</i> (<i>B</i>)	0,554	0,738	4,884	63°38'	4,376	0,376

Структура кристаллов жирных кислот неплотная. Общий объем элементарной кристаллической структуры стеариновой кислоты равен $3464 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$, объем же находящихся в ней атомов углерода и кислорода молекул жирных кислот составляет всего лишь $272 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$. Остальной объем элементарной ячейки намного превышает объем, необходимый для расположения атомов водорода и кислорода, принадлежащих карбоксильной группе.

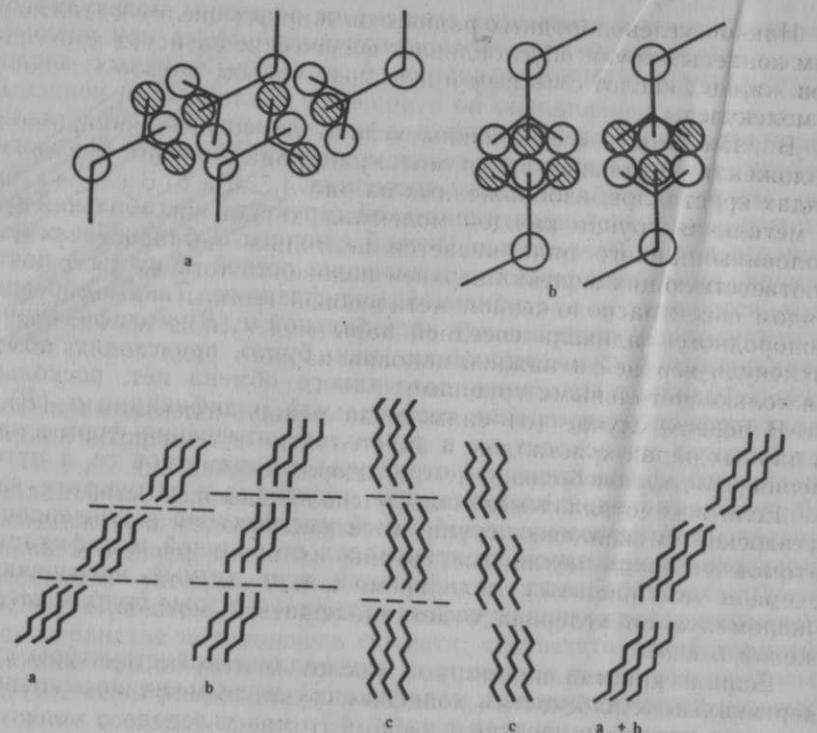


Рис. 4.7. Возможные формы *a*-, *b*-, *c*-контакта метильных групп в парных рядах кристаллов жирных кислот

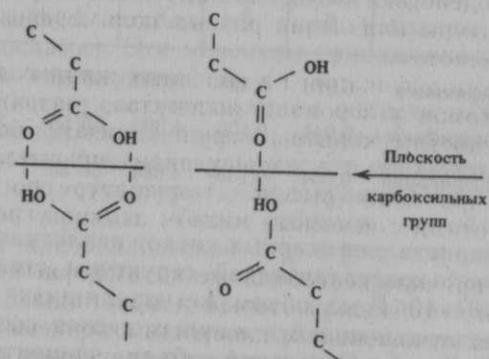


Рис. 4.8. Ориентировка карбоксильных групп:
слева — симметричная; справа — несимметричная

Наклон углеводородных радикалов жирных кислот к плоскостям концевых групп обуславливает физические свойства кристаллов жирных кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в молекулах.

В зависимости от величины угла β возможны два крайних положения метильных групп молекул жирных кислот в парных рядах кристаллов, изображенных на рис. 4.7, *a* и *b*. В положении *a* метильная группа каждой молекулы жирной кислоты нижней половины парного ряда касается не только метильной группы соответствующих молекул верхней половины этого же ряда, но и рядом с ней расположенной метиленовой группы верхнего углеводородного радикала соседней пары молекул. В положении *b* молекула верхней и нижней половин парного ряда соприкасается только метильными группами.

В первом случае (*a*) силы связи между молекулами кислот в парных рядах кристаллов, а вместе с этим и температуры плавления кристаллов больше, чем во втором случае (*b*).

Если в кристаллах молекулы расположены под острым углом к плоскостям концевых групп, то в кислотах с четным числом атомов углерода метильные группы их будут расположены по схеме *a* (см. рис. 4.7), в то время как в кислотах с нечетным числом атомов углерода будет наблюдаться чередование положений *a* и *b*.

Если в кристаллах жирных кислот молекулы расположены вертикально к плоскостям концевых групп, то метильные группы кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в молекуле будут иметь расположение, промежуточное между *a* и *b*.

Ориентировка карбоксильных групп в парных рядах кристаллов связана с величиной угла наклона молекул. Изображенные на рис. 4.8 формы *a*- и *b*-контакта карбоксильных групп влияют на силы взаимодействия между ними, а следовательно, и на величину температуры плавления разных полиморфных модификаций жирных кислот.

Стабильные модификации насыщенных жирных кислот с четным числом атомов углерода в молекулах, расположенных наклонно к плоскостям концевых групп, имеют более сильные связи между молекулами в парных рядах кристаллов. Поэтому они плавятся при более высокой температуре по сравнению с жирными кислотами с нечетным числом атомов углерода в молекулах.

По той же причине нестабильные полиморфные модификации жирных кислот, молекулы которых в кристаллах расположены вертикально по отношению к плоскостям концевых групп, плавятся при более низкой температуре по сравнению со стабильной модификацией.

Различие в структуре кристаллов полиморфных модификаций

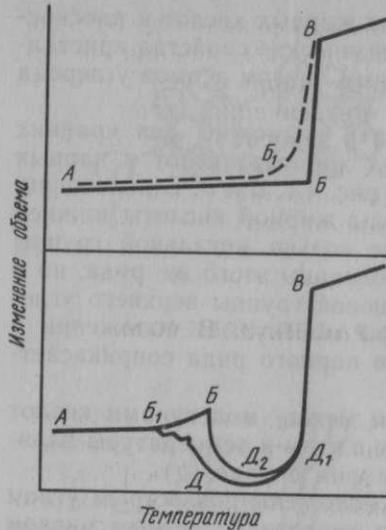


Рис. 4.9. Теоретические кривые изменения объема стабильной и нестабильной полиморфных модификаций жирных кислот при нагревании

приводит к различию плотностей их и, следовательно, к различию удельных объемов. Плотность стабильных модификаций больше, а объем единицы массы меньше, чем у нестабильных. В связи с этим превращение в твердой фазе нестабильной модификации в стабильную должно сопровождаться уменьшением объема. Это обстоятельство позволяет обнаруживать полиморфное превращение, а вместе с тем и существование нестабильных модификаций, наблюдая за изменением объема исследуемого вещества

во время нагревания его в дилатометре (прибор, позволяющий получать данные об изменении объема твердого жира или жирных кислот при нагревании до плавления).

При нагревании стабильной полиморфной модификации β (C) жирной кислоты изменение объема ее теоретически должно происходить соответственно сплошной кривой линии $A\bar{B}B$ (верхняя часть рис. 4.9). На самом деле изменение объема по разным причинам происходит соответственно пунктирной линии $A\bar{B}_1B$.

При медленном нагревании нестабильной полиморфной модификации α (B) жирной кислоты теоретически изменение ее объема должно происходить по кривой $A\bar{B}_1\bar{D}\bar{D}_1B$ (нижняя часть рис. 4.9). В этом случае за $10-15^\circ$ до температуры плавления полиморфная модификация кислоты α (B) должна, не плавясь, превратиться в модификацию β (C), что сопровождается уменьшением объема.

При быстром нагревании нестабильной полиморфной модификации α (B) кислоты может быть достигнута точка плавления ее. В этом случае кислота расплавится, что будет сопровождаться увеличением объема. Но поскольку температура плавления стабильной модификации β (C) выше, чем нестабильной α (B), то последняя, расплавившись, затем быстро кристаллизуется с образованием модификации β (C), что повлечет за собой уменьшение объема. При дальнейшем нагревании до температуры плавления модификации β (C) она расплавится, что сопровождается увеличением ее объема. Таким образом, в данном

случае изменение объема полиморфной модификации α (B) будет происходить по кривой $A\bar{B}_1\bar{B}\bar{D}_2\bar{D}_1B$ (рис. 4.9, нижняя часть).

Структура кристаллов ненасыщенных жирных кислот изучена мало. Известно, что в стабильных модификациях *транс*-изомеров олеиновых кислот величина угла β зависит от места расположения двойной связи в молекулах их. Этот вопрос, однако, изучен неполно. Для кристаллов *транс*-2-олеиновой кислоты угол β равен 45° . Далее при удалении двойной связи от карбоксила, начиная с 6-7-олеиновой кислоты, при четном расположении двойной связи угол β равен $66-68^\circ$, а при нечетном — 90° .

2. СТРУКТУРА ЖИРНЫХ КИСЛОТ В РАСПЛАВЛЕННОМ СОСТОЯНИИ

Структура расплавов жирных кислот подобна структуре расплавов других органических соединений с некоторыми особенностями, обусловленными содержанием в их молекулах карбоксильной группы и углеводородного радикала с большим числом атомов углерода, в котором чаще всего имеется прямая углеродная цепь. При нагревании происходит диссоциация химических соединений, существующих в бинарных сплавах жирных кислот при определенных количественных соотношениях между их компонентами, как, например, в сплавах стеариновой кислоты с пальмитиновой. При температуре, которая лишь на несколько градусов выше температуры плавления высокомолекулярных кислот, в расплавах их наблюдается параллельная ориентировка пар молекул. Длина молекул жирных кислот в таких условиях по рентгенограммам оказывается уменьшенной по сравнению с теоретически рассчитанной. Возможно, что это является следствием образования конформаций (поворотных изомеров) из-за свободного вращения остальных частей молекул вокруг осей — связей C—C.

При более высоких температурах согласно существующим представлениям в расплавах жирных кислот среди хаотически расположенных отдельных молекул и их парных ассоциатов, сохраняющихся в расплаве, если его температура не слишком велика, одновременно непрерывно создаются и разрушаются небольшие группировки попарно ассоциированных молекул. Структура таких группировок аналогична кристаллической структуре соответствующей кислоты. Такие скопления парных ассоциатов называют сиботаксическими группами. В сиботаксических группах в отличие от кристаллов правильная периодичность расположения парных ассоциатов молекул охватывает небольшие объемы, линейные размеры которых примерно равны 1—2 нм. В связи с этим говорят о сохранении «ближнего порядка» периодичности структуры.

В расплаве количество сиботаксических групп и их размеры зависят от температуры нагревания его. Усиливающееся при нагревании тепловое движение молекул приводит к уменьшению размеров сиботаксических групп и числа в них парных ассоциатов и далее к диссоциации парных ассоциатов на отдельные молекулы, чем подавляется тенденция к сохранению кристаллической структуры.

3. СТРУКТУРА ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ПАРАХ

Плотность паров насыщенных низкомолекулярных жирных кислот оказывается значительно выше теоретически рассчитанной, что объясняется сильной ассоциацией их молекул.

Ассоциация с образованием пар молекул уменьшается по мере увеличения молекулярной массы кислот. Судя по изменению плотности пара жирных кислот, по мере увеличения в составе их числа атомов углерода кислоты с 13 и большим числом атомов углерода в парах при кипении не ассоциированы. Вероятно, это обусловлено полной диссоциацией парных ассоциатов на отдельные молекулы из-за высокой температуры, при которой кипят высшие жирные кислоты при нормальном атмосферном давлении.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие полиморфные модификации присущи стеариновой кислоте? Какова структура кристаллов стабильной и нестабильной модификаций?
2. В чем отличие энантиотропного полиморфизма от монотропного?
3. В чем отличие полиморфизма нечетных насыщенных кислот от четных?
4. Применение дилатометра для изучения полиморфизма.
5. Почему можно наблюдать две температуры плавления у жирных кислот?

5 глава

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Реакционная способность жирных кислот связана с химическим взаимодействием, протекающим по алифатической цепи и карбоксильной группе.

В алифатической цепи жирных кислот связи между углеродными атомами ($C-C$) и углеродом — кислородом ($C-O$) являются ковалентными.

Ковалентные связи жирных кислот — это главным образом σ -и π -связи. Они образуются различным характером перекрывания электронных орбиталей и поэтому характеризуются величиной энергии связи.

Поскольку реакционная способность соединений во многом зависит от величины энергии связей, в табл. 5.1 приведены эти данные, рассчитанные исходя из теплоты сублимации алмаза $523 \cdot 10^3$ Дж/г-атом, теплоты образования диоксида углерода 395 кДж/моль и теплоты диссоциации молекулы водорода 446 кДж/моль.

5.1. Энергия связей жирных кислот

Связи между атомами	Средняя величина энергии связей, кДж/моль	Связи между атомами	Средняя величина энергии связей, кДж/моль
$C-H$	358	$C=O$ (в альдегидах)	628
$C-C$	262	$C=O$ (в кетонах)	648—657
$C=C$	419	$COOH$ (карбоксил)	1510
$C\equiv C$	526	$COOC$ (сложногруппа)	1370
$O-H$	460		
$C-O$ (в спиртах, эфирах)	314		

Нужно иметь в виду, что в литературе указана и энергия образования связей между атомами, рассчитанными исходя из теплоты сублимации графита $715 \cdot 10^3$ Дж/г-атом, теплоты образования диоксида углерода 394 кДж/моль и теплоты диссоциации молекулы водорода 427 кДж/моль. Поэтому при оценке литературных данных о величинах энергии образования нужно учитывать, каким путем они были рассчитаны.

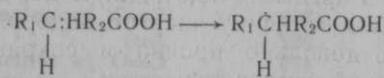
Однако средними значениями энергии образования связей нельзя пользоваться для оценки прочности связей. Энергия разрыва связей в молекулах различного состава и структуры может не совпадать со средними величинами энергии образования связей. Например, теплота диссоциации связи C—H в метане ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$) равна примерно 422—427 кДж/моль, т. е. она больше указанной в табл. 5.1 средней величины энергии образования связей C—H. Величины энергии гомолитической диссоциации связей C—C и C—H в молекулах разного состава, рассчитанные для температуры 25 °С, приведены в табл. 5.2.

5.2. Энергии разрыва связи в молекулах различного состава

Формула молекулы и разрывающаяся C—C-связь	Энергия разрыва связи C—C, кДж/моль	Формула молекулы и разрывающаяся C—H-связь	Энергия разрыва связи C—H, кДж/моль
CH_3-CH_3	347	CH_3-H	422
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}_3$	343	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	410
$\text{C}_2\text{H}_5-\text{C}_3\text{H}_7$	330	$\text{n}\cdot\text{C}_3\text{H}_7-\text{H}$	398
$\text{n}\cdot\text{C}_3\text{H}_7-\text{CH}_3$	330	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	372
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	377	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	356
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	251	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{H}$	322

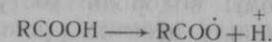
Энергия разрыва связи C—H уменьшается с увеличением длины углеродной цепи. Наиболее легко разрывается C—H-связь третичного углерода, более трудно — вторичного и наиболее трудно — первичного. Наличие двойной связи упрочняет соседнюю связь C=C и, наоборот, ослабляет C—H-связь в соседней метиленовой группе.

Реакции жирных кислот могут протекать как гомолитически, так и гетеролитически. В первом случае реакции протекают с участием свободных радикалов, образующихся в результате разрыва электронной пары ковалентной связи по типу

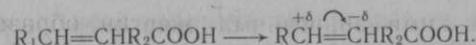


Такой распад молекулы является преобладающим при световом и термическом возбуждении.

Гетеролитические реакции проходят без разрыва электронной пары и сопровождаются образованием двух соответствующих ионов, например

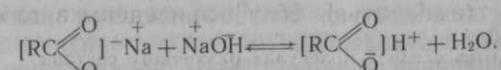


Однако образование свободных положительных и отрицательных ионов необязательно при гидролизе. В ряде случаев реакция может протекать при частичной поляризации соответствующих атомов молекул, сопровождаемой возникновением частичных зарядов:



Частичная поляризация происходит под влиянием реакционноспособных реагентов, которые вызывают гетеролитическое расщепление поляризуемых ковалентных связей. Многие растворители способствуют поляризации.

Реакции жирных кислот, обусловленные участием карбоксильной группы в форме карбоксилатного иона, протекают гетеролитически по ионному механизму:



Вследствие поляризации ковалентных связей в карбоксильной группе протекают гетеролитические реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе C=O, в промежуточных стадиях способствующие разрыву связи C—O, энергия которой ниже связи O—H. Эти реакции проходят в случае кислотного катализа, при котором кислород >C=O группы присоединяет протон. К таким реакциям относятся реакции этерификации, получения ангидридов, галогенангидридов и амидов жирных кислот. Например:



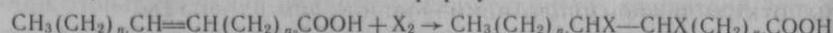
Наличие карбоксильной группы является причиной ассоциации жирных кислот — образования пар их молекул, связанных водородной связью. Карбонильный кислород карбоксила одной молекулы жирной кислоты притягивает ковалентно-связанный водород карбоксильной группы другой молекулы жирной кислоты. По схеме, приведенной на с. 39, образуются пары молекул.

Энергия водородной связи невелика. Для жирных кислот она обычно находится в пределах 58,6 кДж/моль. Несмотря на сравнительно небольшую величину энергии водородной связи, она в жирных кислотах довольно прочна и сохраняется даже при относительно высокой температуре.

Реакции замещения в алкановой цепи жирных кислот протекают по свободнорадикальному механизму. При этом разрыв пары электронов происходит не у ковалентной связи C—C, а на C—H, несмотря на то что энергия связи у нее выше. Это обусловлено тем, что атомы водорода доступны для контакта с молекулами действующих реагентов (галогены, кислород воздуха), в то время как атомы углерода малодоступны, поскольку они в значительной части закрыты соединенными с ними атомами водорода. При этом связь C—H разрывается у метиленовых групп, а не у метильных, так как энергия разрыва у них меньше (см. табл. 5.2).

Выше было отмечено, что величина энергии разрыва связи C—H разных метиленовых групп алкановой цепи жирных кислот неодинакова. Вследствие поляризации ковалентных связей карбоксильной группы наиболее слабой она оказывается у 2-метиленовой группы. Далее по цепи это влияние заметно падает. Такое же влияние оказывает поляризованный π-связь ненасыщенных жирных кислот. Наиболее уязвимой является связь C—H, соседняя с CH=CH-связью.

Ненасыщенные жирные кислоты характеризуются большой реакционной способностью. Это объясняется наличием у них двойных связей, составленных из одной σ-связи и со значительно меньшей энергией π-связи. Этим обусловлена способность системы, состоящей из двух ненасыщенных углеродов, к реакциям присоединения по общей формуле



Двойная связь характеризуется большой способностью к поляризации, т. е. к перераспределению электронной плотности в системе ненасыщенных углеродов под влиянием специфических групп атомов, находящихся в молекуле, действия растворителей молекул атакующего реагента, нагревания. Поляризация двойной связи, выражающаяся появлением на ненасыщенных углеродах частичных электрических зарядов, значительно влияет на реакционную способность ненасыщенных молекул.

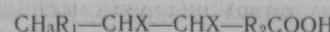
Поэтому реакции присоединения галогенов, галогеноводородов, серной кислоты являются гетеролитическими реакциями, протекающими по механизму электрофильного присоединения.

В особых условиях при действии света, пероксидов (кислорода) присоединение, например бромводорода, протекает по механизму свободнорадикального присоединения.

На реакцию присоединения влияет карбонильная группа карбоксила. У близко расположенной к карбоксилику двойной связи происходит неполное ее насыщение, например, у 2-алкеновых кислот насыщение двойной связи галогеном происходит примерно на 10 % мас.

Присоединение электрофила может протекать по двум механизмам, а именно с образованием промежуточных π-комплекса или циклического интермедиата. В первом случае образуются *цис*- и *транс*-производные, во втором — преимущественно *транс*-производные.

Продукты присоединения алкеновых кислот

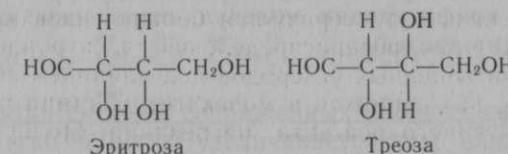


с заместителями X одного и того же состава, полученные из одной и той же ненасыщенной кислоты, могут иметь разные свойства (например, разные температуры плавления, консистенцию,

растворимость в различных растворителях и пр.), несмотря на нахождение X у одних и тех же атомов углерода. Это обусловлено тем, что в таких производных жирных кислот заместители X могут иметь разное пространственное расположение.

Здесь возможно двоякое пространственное расположение заместителей, обуславливающее различие в структуре молекул. Одну из таких возможных форм расположения заместителей X называют *эритро*-формой, другую же *трео*-формой.

Эритро-формы получаются в результате так называемого *цис*-присоединения по двойной связи, имеющей *цис*-конфигурацию, или путем *транс*-присоединения по двойной связи, имеющей *транс*-конфигурацию. В этом случае пространственное расположение отдельных частей молекулы полученного продукта — пространственная структура его — аналогично структуре *эритро*-зы, откуда и произошло наименование *эритро*-формы:



Пространственная структура молекул *эритро*-формы, образавшейся в результате *цис*-присоединения двух атомов X (или групп разных атомов) по *цис*-двойной связи, изображается по Э. Фишеру в виде условной проекции на горизонтальную плоскость.

Таким образом, в результате *цис*-присоединения к *цис*-двойной связи получаются в равных количествах два оптически активных изомера *эритро*-формы, образующих оптически недействительную, рацемическую смесь.

Соответственно происходит образование *эритро*-формы в результате *транс*-присоединения заместителя X₁ по *транс*-двойной связи.

Трео-Формы получаются в результате *транс*-присоединения какого-либо заместителя по *цис*-двойной связи или *цис*-присоединения его по *транс*-двойной связи.

Трео-Форма аналогична по структуре треозе, откуда и произошло ее наименование. И в этих случаях также одновременно получаются в равных количествах два оптически активных изомера, образующих рацемическую смесь.

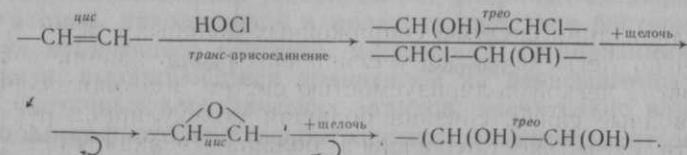
1,2-Элиминирование, которое характерно для производных кислот, например моно- и дигалогенокислот, происходит в большей или меньшей степени стереоскопично. В зависимости от этого в полученном продукте могут содержаться молекулы одной

пространственной конфигурации или же он представляет смесь *цис*- и *транс*-соединений.

Заранее трудно предсказать характер присоединения каких-то заместителей при действии по двойным связям разных реагентов.

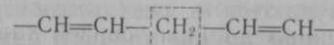
Транс-присоединение с большой стереоскопичностью наблюдается при действии на ненасыщенные кислоты галоидов, гипогалоидных кислот, надкислот, как, например, надмуравьиной кислоты. Щелочной же раствор перманганата калия или четырехоксида оsmия в кислом растворе, наоборот, обуславливает *цис*-присоединение. Прямая эпоксидация тоже представляет *цис*-присоединение.

В тех случаях, когда какие-либо заместители вводятся в молекулу в результате ряда последовательных химических обработок, может происходить превращение пространственной конфигурации молекулы. Например, в следующей цепи реакций превращение конфигурации молекул, отмеченное кривой стрелкой, происходит дважды:

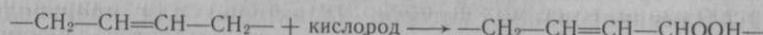


Цис-изомеры ненасыщенных жирных кислот характеризуются большим запасом свободной энергии и соответственно более реакционноспособны по сравнению с *транс*-изомерами.

При действии некоторых реагентов на ненасыщенные жирные кислоты не всегда происходит присоединение к двойным связям, а происходит замещение в метиленовых группах, расположенных рядом с двойными связями. Это связано со значительным снижением энергии в этих группах, особенно находящихся между двумя двойными связями, как, например, в линолевой кислоте:



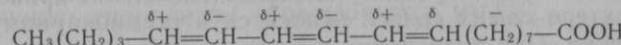
Атомы водорода таких метиленовых групп особенно реакционноспособны. В ряде случаев, например при действии молекулярного кислорода, они вступают в реакцию легче ненасыщенных углеродов двойной связи по схеме



Особый интерес в химии жиров представляют сопряженные двойные связи. Особенностью таких систем двойных связей яв-

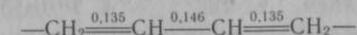
ляется взаимное перекрытие орбит их *p*-электронов, чем обеспечивается их тесное взаимодействие. При этом последнее настолько велико, что электроны такой системы можно рассматривать как единое целое.

Благодаря такой связи между указанными электронами всякое воздействие на систему сопряженных двойных связей передается по ней с очень малым ослаблением. С этим связано явление, называемое альтернированием. Оно заключается в том, что при наличии в данной молекуле заместителя на углеродных атомах системы сопряженных двойных связей появляются частичные заряды $\delta+$ с чередующимися знаками. Порядок расположения этих зарядов обусловлен характером заместителя, величина же их в углеродной цепи несколько понижается по мере удаления от заместителя. Поэтому в молекуле элеостеариновой кислоты атомы углерода ненасыщенной части ее под влиянием карбоксильной группы имеют частичные заряды:



Поляризация системы сопряженных двойных связей происходит очень легко и легко увеличивается под влиянием разных агентов. С легкой поляризуемостью систем, имеющих сопряженные двойные связи, связана большая молекулярная рефракция веществ. Этим же обусловлена большая реакционная способность ненасыщенных жирных кислот, содержащих сопряженные двойные связи.

Интересной особенностью сопряженной системы двойных связей является выравненность длин находящихся в ней связей C—C и C=C; длина двойных связей несколько увеличивается, а длина одинарных связей, наоборот, уменьшается. Это выравнивание длин одинарной и двойной связей, показанных цифрами над формулой (в нм), тем сильнее, чем больше двойных связей имеется в сопряженной системе их:



Система сопряженных двойных связей характеризуется пониженной свободной энергией по сравнению с такой же системой изолированных двойных связей. Поэтому системы изолированных двойных связей при благоприятных условиях могут превращаться в системы сопряженных двойных связей с выделением тепла. Если в системе сопряженных двойных связей подводить энергию извне, то ее можно превратить в систему изолированных двойных связей. При таких превращениях создается своеобразная равновесная система молекул с изолированными и сопряженными двойными связями.

Нуклеофильное присоединение по связи $>C=C<$ практически не протекает, так как нуклеофилу трудно вызвать отталкивание π -заряда.

Подобно тому как карбоксильная группа влияет на реакционную способность углеводородного радикала жирных кислот, так и последний в соответствии с законом взаимного влияния отдельных частей молекулы, установленным А. М. Бутлеровым, в свою очередь, оказывает известное влияние на свойства карбоксильной группы.

В частности, это проявляется в том, что степень диссоциации и сила кислоты уменьшаются по мере увеличения углеводородного радикала, т. е. с увеличением ее молекулярной массы. Следовательно, с увеличением углеводородного радикала жирных кислот ковалентный характер связи $O-H$ в карбоксильной группе усиливается.

Все отмеченное о величине энергии связей между отдельными атомами, в частности между атомами молекул жирных кислот, и о характере самих связей относится к стационарному состоянию молекул. При нагревании же или освещении, а также в присутствии растворителей и при действии ряда посторонних веществ может происходить изменение как характера, так и энергии связей между атомами молекул. В одних случаях такое изменение способствует протеканию той или иной реакции, в других же затрудняет ее осуществление.

В этом, в частности, проявляется специфика взаимодействующих молекул. Так, сильное влияние некоторых растворителей на протекание реакции с участием жирных кислот обусловлено изменением энергии связей между некоторыми атомами их молекул, которое происходит вследствие образования комплексов между молекулами кислот и растворителя. Если такого взаимодействия вследствие специфических особенностей растворителя нет, то и подобного влияния его не наблюдается. Таким образом, в зависимости от условий один и тот же реагент может взаимодействовать с данным веществом по разным механизмам.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Что такое гемолитические и гетеролитические реакции?
- Почему хлорирование алкановой цепи жирных кислот происходит по метиленовым, а не по метильным группам?
- Что такое эритро- и треоформы тетрагидроксикислот?
- Почему в сопряженной системе двойных связей происходит выравнивание длины одинарной и двойных связей?

6 глава

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ

1. РЕАКЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УЧАСТИЕМ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

1.1. СОЛИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Соли щелочных металлов жирных кислот, содержащих в молекуле более восьми атомов углерода, называют мылами. Соли всех других металлов таких же жирных кислот называют металлическими мылами.

Калиевые и натриевые соли получают нейтрализацией жирных кислот раствором соответствующего гидроксида металла. В спиртовых растворах реакция протекает достаточно полно, не осложняясь гидролизом образующихся мыл:



Эта реакция имеет большое аналитическое значение. Расход гидроксида калия на нейтрализацию 1 г жирной кислоты или смеси жирных кислот, выраженных в миллиграммах, называют числом нейтрализации (ЧН). Зная число нейтрализации, можно вычислить молекулярную массу карбоновой кислоты или среднюю молекулярную массу смеси таких кислот по формуле

$$M_k = M_{KOH} \cdot 1000 / ЧН = 56110 / ЧН,$$

где M_k — молекулярная масса кислоты.

Реакция нейтрализации жирных кислот положена в основу определения кислотного числа (КЧ), которое имеет практическое значение при исследовании жиров.

Кислотное число (КЧ) — количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира. Зная КЧ и ЧН, можно определить процентное содержание свободных жирных кислот в жире по следующей формуле:

$$\text{содержание свободных жирных кислот, \% мас.} = \frac{КЧ}{ЧН} \cdot 100.$$

При нагревании жирных кислот с водными растворами карбонатов калия или натрия при невысокой температуре реакция ограничивается образованием мыла и гидрокарбоната:



Если эта реакция протекает при температуре около 100 °C, то гидрокарбонат разлагается с образованием диоксида углерода

и гидроксида натрия, поэтому полученное мыло может не содержать гидрокарбоната.

Металлические мыла могут быть получены при действии жирных кислот на соответствующие оксиды или гидроксиды металлов или карбонаты последних:



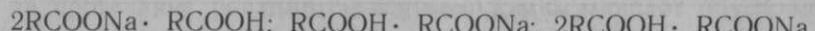
Часто металлические мыла получают из водных растворов обменным разложением натриевых солей жирных кислот с солями соответствующих металлов:



Металлические мыла могут образовываться и при прямом взаимодействии жирных кислот с некоторыми металлами, особенно при высокой температуре. Например, железные мыла образуются при нагревании жирных кислот в аппаратуре из обычной стали. В связи с этим аппаратуру, применяемую в технологии жиров, изготавливают из металлов, стойких к действию жирных кислот. К ним относятся красная медь, чистый алюминий (99,9 %-ный), специальные чугуны и стали.

По литературным данным известно два типа мыла: средние и кислые. Кислые мыла представляют собой своеобразные молекулярные соединения среднего мыла (RCOOMe) с эквимолекулярным количеством кислоты.

Для натриевых мыл в литературе указано три типа кислых мыл, а именно:



Согласно рентгеновским исследованиям из трех типов этих кислых мыл только один, $\text{RCOONa} \cdot \text{RCOOH}$, действительно представляет индивидуальное химическое соединение. Кислые мыла остальных двух типов оказываются смесями кислого мыла с избытком среднего мыла или соответственно с избытком свободной кислоты.

Кислые мыла получают при гидролизе среднего мыла в водных растворах или частичной нейтрализации жирных кислот в спиртовом растворе гидроксидами щелочных металлов.

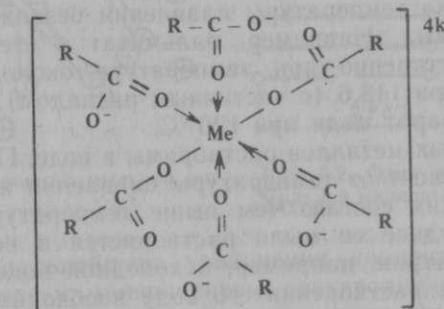
Среднее мыло высокомолекулярной кислоты образует кислые мыла не только с избытком данной кислоты, но и с кислотами иного состава.

Металлические мыла поливалентных металлов могут быть и основными. Так, при осаждении водного раствора натриевого мыла стеариновой кислоты раствором уксуснокислого алюминия образуется основное алюминиевое мыло $\text{Al}(\text{OH})(\text{RCOO})_2$, содержащее не три, а два эквивалента жирной кислоты. Такое мыло может ассоциироваться с избыточной жирной кислотой,

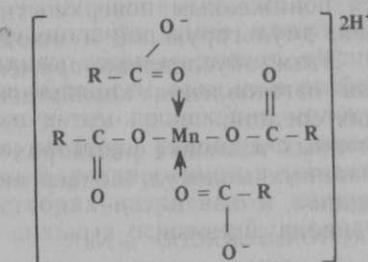
увлекая ее до 20—30 %. Однако эта часть жирной кислоты легко извлекается из мыла безводными жирорастворителями.

Полагают, что соли ряда поливалентных металлов (Me) образуют с калиевыми мылами координационные соединения, которым некоторые приписывают общую формулу $(\text{Me}(\text{RCOO})_m) \text{K}_{m-2}$. В этой формуле m для разных металлов может быть равным 3—4—6.

Некоторые исследователи структуру таких координационных соединений представляют следующей формулой для соединения $[\text{Me}(\text{RCOO})_6] \text{K}_4$:



С этой точки зрения для кислых солей жирных кислот с металлами Co , Mn , Ni , Cu , Zn и Cd также можно предположить подобную координационную структуру, например



Мыла тяжелых и вообще поливалентных металлов, растворенные в ацилглицеринах, высших спиртах, жирных кислотах, углеводородах или их смесях, образуют более сложные комплексные соединения, в состав которых в качестве лигандов могут входить молекулы указанных выше веществ или их смесей.

Безводные натриевые и калиевые мыла представляют собой твердые кристаллические массы. Безводные пальмитат и стеарат натрия плавятся соответственно при температуре 260 и 270 °C, олеат натрия при 232—235, эрукат натрия при 245—248 °C. Ка-

лиевые мыла плавятся при температуре примерно на 10 °С ниже натриевых мыл.

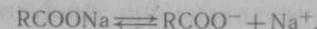
Так называемое ядровое натриевое мыло, получаемое отсолкой концентрированного мыльного раствора электролитами и содержащее около 30 % воды, плавится при температуре ниже 100 °С.

Металлические мыла в безводном состоянии в зависимости от состава их аниона и катиона могут быть твердыми или относительно мягкими, пластичными. Температура плавления большинства металлических мыл, наиболее часто применяемых на практике, ниже температуры плавления безводных калиевых или натриевых мыл. Например, пальмитат и стеарат кальция плавятся соответственно при температуре около 150—156 °С, стеарат свинца при 115,6 (с частичным распадом), стеарат цинка около 130, стеарат меди при 120 °С.

Мыла щелочных металлов растворимы в воде. При этом растворимость их зависит от температуры плавления жирной кислоты, входящей в их состав. Чем выше температура плавления кислоты, тем труднее ее мыло растворяется в воде при 15—20 °С. Стеарат натрия, например, в холодной воде практически нерастворим. Для растворения его воду необходимо нагреть до 70—80 °С. Растворимость мыл высокоплавких кислот при невысокой температуре повышается в присутствии мыл более низкомолекулярных или жидких высокомолекулярных жирных кислот.

Калиевые, натриевые и аммониевые мыла являются поверхностно-активными веществами (ПАВ). Водные растворы этих мыл характеризуются пониженным поверхностным натяжением, высокой смачивающей, эмульгирующей и моющей способностями, хорошо пенятся. Этим обусловлено применение натриевых и калиевых мыл для изготовления хозяйственных, туалетных и технических моющих средств.

В сильно разбавленных мыльных растворах мыла находятся в виде сольватизированных молекул, подвергающихся электролитической диссоциации:



При концентрациях мыльных растворов 0,05 % и несколько выше анионы жирных кислот, находящиеся в них, ассоциируют, образуя комплексы, имеющие сферическую форму и называемые мицеллярными ионами или ионными мицеллами (рис. 6.1). Форма их обусловлена тем, что анионы кислот удерживаются в данном комплексе в результате межмолекулярного притяжения, действующего между их углеводородными радикалами, в то время как отрицательно заряженные части их взаимно отталкиваются. Вокруг мицеллярных ионов расположены катионы соответствующих металлов мыла.

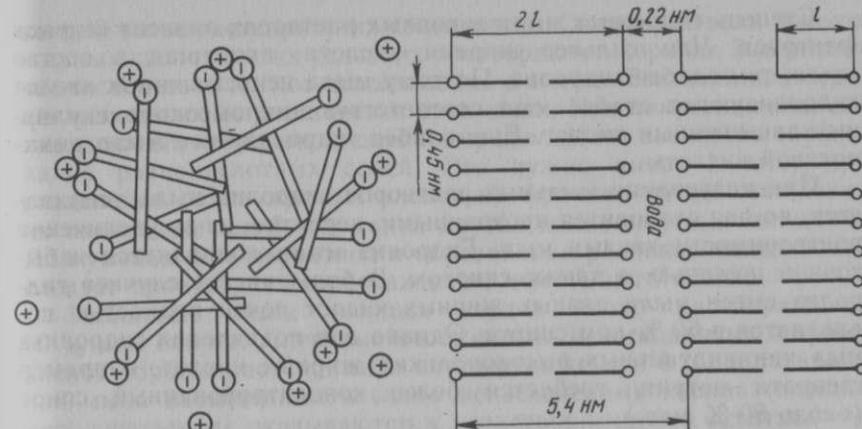


Рис. 6.1. Схема ионной мыльной мицеллы

Рис. 6.2. Одна из схем пластинчатой мыльной мицеллы

По мере дальнейшего увеличения концентрации мыльного раствора вместе с уменьшением электролитической диссоциации солей — мыл жирных кислот и снижением концентрации анионов жирных кислот содержание мицеллярных ионов уменьшается. При этом растет содержание молекул мыла и начинается образование пар последних и ассоциация этих пар. В результате этого образуются пластинчатые мыльные мицеллы (рис. 6.2).

Между парами молекул мыла пластинчатых мицелл могут включаться молекулы жирных кислот, высших спиртов, эфиров жирных кислот, в частности полных и особенно неполных ацилглицеринов. Таким путем происходит молекулярное диспергирование в мыльном растворе указанных выше веществ, называемое солюбилизацией, растворением в мицеллах.

В водных растворах натриевые и калиевые мыла, как соли слабых кислот и сильных оснований, гидролизуются:



Гидролиз является причиной щелочной реакции водного раствора мыла. Из-за гидролиза мыла невозможно оттитровать жирную кислоту водным раствором щелочи в присутствии фенолфталеина.

Водные растворы мыл высших (C_{16} и выше) насыщенных жирных кислот при комнатной температуре обычно мутные. Это обусловлено тем, что свободные жирные кислоты, образовавшиеся вследствие гидролиза, с негидролизованной частью мыла образуют кислые мыла, нерастворимые в воде.

Степень гидролиза мыла в водных растворах зависит от ряда факторов. Чем сильнее жирная кислота, входящая в состав мыла, тем слабее гидролиз. Поэтому мыла ненасыщенных кислот гидролизуются слабее мыл соответствующих высокомолекулярных насыщенных кислот. Еще слабее гидролизуется мыло рицинолевой кислоты.

При нагревании мыльных растворов гидролиз мыла усиливается, но они становятся прозрачными, вероятно, из-за увеличения растворимости кислых мыл. Гидролиз мыла подавляется избыточной щелочью, а также спиртом. В большинстве случаев гидролиз смеси мыла разных жирных кислот почти полностью подавляется в 60 %-ном спирте. Однако для подавления гидролиза мыл индивидуальных высокоплавких жирных кислот, например стеарата натрия, требуется более концентрированный спирт (около 80 % мас.).

Из-за отсутствия гидролиза мыл в спиртовых растворах с соответствующим содержанием в них спирта жирные кислоты можно полностью оттитровывать щелочью в присутствии фенолфталеина. Натриевые и калиевые мыла жидкими и низкоплавкими жирными кислотами хорошо растворяются в ненагретом спирте. Растворение в спирте мыл высокоплавких кислот осуществляют при нагревании.

В большинстве органических растворителей калиевые и натриевые мыла не растворяются. Аммониевые мыла жидкими жирными кислотами при температуре 13—14 °С растворимы в большом избытке 20 %-ного водного раствора амиака, в то время как мыла твердых жирных кислот в нем нерастворимы. Безводные натриевые мыла клупанодоновой и ей аналогичных сильно ненасыщенных жирных кислот растворимы в диэтиловом эфире.

Кальциевые и особенно магниевые соли насыщенных жирных кислот, от муравьиной до $C_9H_{18}O_2$ включительно, растворяются в горячей воде в большей или меньшей степени в зависимости от молекулярной массы содержащихся в них кислот. Повышенная растворимость солей (мыл этих кислот) позволяет разделять смеси низкомолекулярных с более высокомолекулярными кислотами.

Однако следует иметь в виду, что мыла миристиновой и особенно лауриновой кислот тоже относительно хорошо растворимы в воде, особенно в горячей, по сравнению, например, со стеаратом магния. Растворимость металлических мыл в органических растворителях может быть различной в зависимости от их состава.

Так, свинцовые мыла высокомолекулярных твердых жирных кислот в ненагретом этаноле, как и в диэтиловом эфире, растворяются очень плохо. С понижением температуры плавления твердых жирных кислот растворимость их свинцовых солей в ука-

занных выше растворителях повышается. Свинцовые соли жидким жирным кислотам в этих условиях растворяются хорошо. Это различие в свойствах кислот использовано в методе Твитчеля для отделения твердых жирных кислот от жидким. При получении мыл поливалентных металлов из смеси жирных кислот возможно образование разнокислотных солей. Это нужно иметь в виду при разделении смеси жирных кислот на фракции путем осаждения их свинцовых солей или солей других поливалентных металлов. Для уменьшения вероятности образования разнокислотных солей следует производить переосаждение полученного осадка.

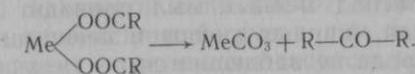
Таллиевые мыла твердых кислот плохо растворимы в 50 %-ном спирте. Литиевые мыла сильно ненасыщенных жирных кислот хорошо растворимы в ацетоне даже при 0 °С, в то время как мыла насыщенных и слабо ненасыщенных кислот (олеиновая, линолевая) оказываются в нерастворяющемся остатке.

Олеат бария при комнатной температуре кристаллизуется из смеси бензола с 5 % мас. этанола, в то время как бариевые мыла линолевой и линоленовой кислот остаются в растворе.

Растворимость в спирте магниевых и литиевых мыл насыщенных жирных кислот уменьшается при повышении их молекулярной массы. В связи с этим смеси указанных жирных кислот рекомендуется фракционировать, постепенно осаждая их из спиртовых растворов ацетатом магния или лития. Ацетат лития более удобен, поскольку из-за одновалентности лития не образуются разнокислотные мыла. Однако при фракционированном осаждении кислот ацетатом лития возможно образование кислых мыл. Медные мыла ненасыщенных жирных кислот в отличие от таких же мыл насыщенных кислот растворяются в бензине, обраzuя растворы, окрашенные в зеленовато-голубой цвет.

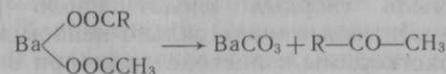
В результате сильного нагревания мыл (при сухой перегонке) происходит полное разложение их. Калиевые и натриевые мыла при этом образуют соответствующие карбонаты металлов и ряд летучих (конденсирующихся и неконденсирующихся) продуктов.

Так, при сухой перегонке стеарата натрия в вакууме (остаточное давление 17—20. 10^2 Па) были получены главным образом алканы, в том числе $C_{10}H_{22}$, $C_{14}H_{30}$, $C_{15}H_{32}$. При нагревании же стеарата до 550—600 °С было получено большое количество алканов. При сухой перегонке олеата натрия установлено образование главным образом более низкомолекулярных алканов C_9H_{18} , $C_{10}H_{20}$, $C_{11}H_{22}$, $C_{13}H_{26}$. В газообразных продуктах реакции был найден метан. При сухой перегонке мыл ряда двухвалентных металлов образуются соответствующие диалкилкетоны и карбонаты металлов по общей схеме:

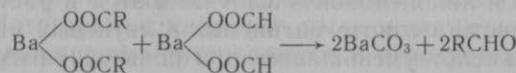


Эта реакция на самом деле протекает сложнее, с образованием ряда побочных продуктов, в том числе алканов. В образующихся при этом газах, например при сухой перегонке бутират кальция, были найдены метан, этан, оксид углерода, водород. Выход кетонов сильно увеличивается при ведении перегонки в вакууме.

При перегонке однородной смеси тонко диспергированных бариевых мыл и уксуснокислого бария или смешанных бариевых солей, содержащих ацилы высокомолекулярной и уксусной кислот, образуются метилкетоны:



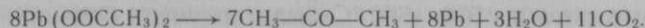
При такой же термической обработке смеси бариевых мыл с формиатом бария получается альдегид соответствующей жирной кислоты и углекислый карбонат бария:



Высокий выход альдегида получается при нагревании указанной выше смеси бариевых солей кислот в автоклаве в инертном растворителе.

Диалкилкетоны можно получать непосредственно из жирных кислот, пользуясь катализитическим действием на них железа при сильном нагревании. Например, почти теоретические выходы гексадеканона и октадеканона получаются при многочасовом нагревании пальмитиновой и стеариновой кислот при температуре 300 °C в присутствии примерно 10 % металлического железа, а по некоторым данным — просто при продолжительном нагревании в стальном автоклаве.

При сильном нагревании свинцовых мыл образуется металлический свинец. Эта реакция распада протекает аналогично термическому распаду уксуснокислого свинца:

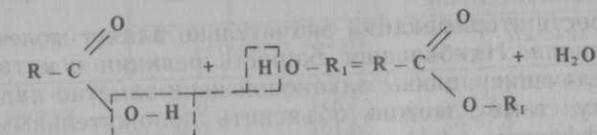


Примерно так же происходит термический распад серебряных солей. При распаде серебряных солей низших жирных кислот часть последних выделяется в свободном состоянии и, кроме того, образуются свободный углерод, диоксид углерода и серебро.

Термический распад медных мыл приводит к образованию металлической меди, жирных кислот и ненасыщенных веществ. Образование углерода не наблюдается,

1.2. ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Образование сложных эфиров жирных кислот нагреванием смеси соответствующих спиртов и кислот в присутствии сильной минеральной кислоты в общем виде выражается формулой



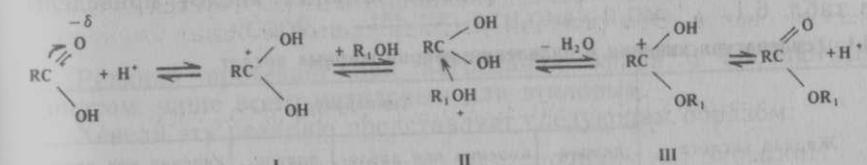
Выше, в главе 5, было отмечено, что в этой реакции участвуют гидроксил карбоксильной группы жирной кислоты и атом водорода гидроксида спирта. Это доказано и составом продуктов, образующихся при применении спирта, содержащего изотоп кислорода O¹⁸.

Реакция этерификации равновесна. Положение устанавливающегося равновесия зависит от индивидуальных особенностей кислот и спиртов и относительных их количеств.

Скорость этерификации в известной мере пропорциональна концентрации водородных ионов, являющихся ускорителями этой реакции.

Реакция этерификации протекает по механизму нуклеофильного замещения S_N2. Нуклеофильным реагентом является спирт, а уходящей группой — вода.

Вначале происходит протонизация кислорода карбонильной группы с образованием ониевого катиона — I с положительным зарядом на углеродном атоме карбонила, затем к нему присоединяется нуклеофиль — спирт — и они образуют комплекс II, который расщепляется с образованием воды и катиона сложного эфира III, последний, отщепляя протон, образует молекулу сложного эфира:

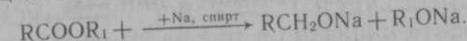


Из приведенного механизма реакции следует, что этерификация с алкеновыми кислотами протекает медленнее, чем с алкановыми, что объясняется большим положительным индукционным эффектом (+I) алкеновой цепи кислот. При этом чем ближе двойная связь к карбоксильной группе, тем сильнее проявляется индукционный эффект и тем меньше скорость реакции.

Жирная кислота	Температура, °C			
	плавле- ния	кипения при давле- нии $1,01 \cdot 10^5$ Па	плавле- ния	кипения при давле- нии $1,01 \cdot 10^5$ Па
	метиловых эфиров		этиловых эфиров	
Изовалериановая	—51,0	116,7	—99,3	135,0
Гексановая	—71,0	151,5	—67,5	168,0
Онантовая	—55,8	173,8	—66,3	188,5
Октановая	—34,0	193,5	—43,2	208,5
Пеларгоновая	—34,3	214,0	—36,7	219,0
Декановая	—18,0	224,0	—20,0	224,5
Ундекановая	—14,7	140/2666	—21,2	193/4·10 ³
Лауриновая	5,0	141/2·10 ³	—10,7	269/1,01·10 ³
Миристиновая	18,5	156/933	11,94	195/4·10 ³
Пентадекановая	18,5	199/4·10 ³	14,0	
Пальмитиновая	30,55	184/1600	25,0	185/1333
Стеариновая	38,0	215/2·10 ³	33,7	214/2·10 ³
Арахиновая	54,5	286/13·10 ³	50,0	296/13·10 ³
Бегеновая	48,7	185/27	49,0	185/27
9-Олеиновая	—	212/2·10 ³	—	216—218/2·10 ³
9-Элаининовая	—	213—215/2·10 ³	—	217—218/2·10 ³
Эруковая	—	225/667	—	229/667
Брассидиновая	34—35		31—32	
Линолевая	—	198/1333	—	175/333
Линоленовая	—	211/1466	—	173/333
α-Элеостеариновая	—	207/1866	—	132/1,3
β-Элеостеариновая	—	209/1333	—	232/2·10 ³
Клупанодоновая	—	225/666	—	

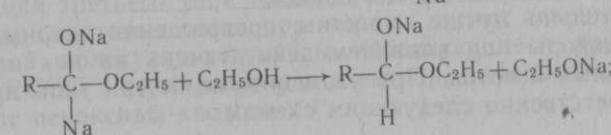
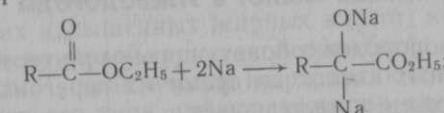
Твердые при комнатной температуре эфиры являются кристаллическими веществами.

При действии металлического натрия на сложные эфиры жирных кислот происходит восстановление их с образованием двух соответствующих алкоголятов спиртов по схеме



Реакция протекает при нагревании эфира с абсолютным спиртом, чаще всего метиловым или этиловым.

Хенели эту реакцию представляет следующим образом:



Также положительный эффект алкановой цепи объясняется уменьшением скорости этерификации с увеличением молекулярной массы кислоты. Однако влияние массы слабее, и практический константа скорости этерификации при образовании метиловых эфиров алкановых кислот (от пентановой до октадекановой) отличается незначительно.

На скорость этерификации значительно влияет молекулярная масса алканола. Наибольшая скорость реакции с метанолом и затем с увеличением длины алкановой цепи заметно падает, что, по-видимому, также можно объяснить положительным индукционным эффектом (+I) алкильных групп, что отражается на упрочнении связи O—H в спиртовой группе комплекса II.

Получение сложных эфиров глицерина будет описано ниже, в главе 8.

Эфиры жирных кислот можно получить взаимодействием спиртов с ангидридами или хлорангидридами кислот.

В последнем случае ее проводят в пиридиновом растворе для связывания образующегося галоидоводорода:



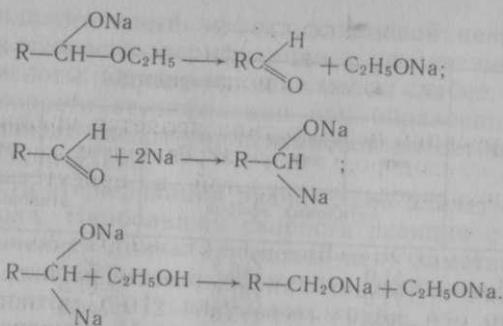
Для исследовательских целей метиловые эфиры жирных кислот иногда получают действием на жирные кислоты диметилсульфата или диазометана:



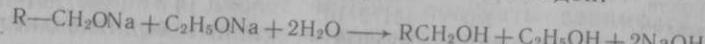
Температура кипения метиловых и этиловых эфиров жирных кислот ниже, чем температура кипения самих кислот. В отличие от свободных кислот их эфиры кипят, не образуя азеотропов. Поэтому для разделения смесей жирных кислот обычно пользуются фракционированной дистилляцией их метиловых эфиров, которую в случае наличия высокомолекулярных жирных кислот ведут в вакууме. Температуры плавления и кипения ряда метиловых и этиловых эфиров разных жирных кислот приведены в табл. 6.1.

6.1. Температура кипения и плавления эфиров жирных кислот

Жирная кислота	Температура, °C			
	плавле- ния	кипения при давле- нии $1,01 \cdot 10^5$ Па	плавле- ния	кипения при давле- нии $1,01 \cdot 10^5$ Па
	метиловых эфиров		этиловых эфиров	
Муравьиная	—99,8	31,8	—80,5	54,0
Уксусная	—98,1	57,1	—83,6	77,0
Пропионовая	—87,5	79,9	—72,6	99,1
Масляная	—95,0	102,3	—93,3	121,3



По окончании реакции полученный продукт для разложения образовавшихся алкоголятов обрабатывают водой:



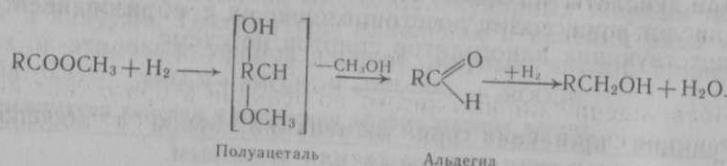
Метод интересен тем, что двойные связи водородом не насыщаются и из эфиров ненасыщенных кислот получают соответствующие ненасыщенные жирные спирты.

При взаимодействии сложных эфиров кислот с диводородом протекает реакция гидрогенолиза:



Механизм реакции, предложенной Адкинсом, заключается в следующем. Сначала образуется промежуточный продукт (полу-акеталь), затем он перегруппированывается в альдегид, который затем восстанавливается в первичный спирт.

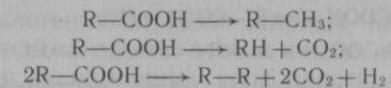
Реакция протекает в жестких условиях при температуре 300 °C и давлении 29,4 МПа.



1.3. ПРЕВРАЩЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В УГЛЕВОДОРОДЫ

Состав углеводородов, образующихся при термическом распаде высших жирных кислот во время их перегонки без создания разрежения, сложен и мало изучен.

Значительно лучше известны превращения жирных кислот в углеводороды под влиянием действующих на них или на их соли сильных агентов. При этом возможны три типа превращений соответственно следующим схемам:



Примером реакции первого типа является превращение жирных кислот в углеводороды при нагревании с высококонцентрированной йодоводородной кислотой в присутствии красного фосфора:



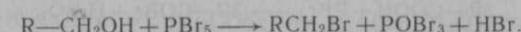
Эта реакция протекает при многочасовом нагревании реакционной смеси при температуре 250—270 °C в запаянных стеклянных трубках, в которых при этом развивается высокое давление.

Выход углеводородов, получаемый в результате этой реакции, небольшой.

Хороший выход углеводородов из жирных кислот может быть получен несколько более сложным путем.

Для этого сначала обрабатывают металлическим натрием сложные эфиры соответствующих жирных кислот, например бутиловые, растворенные в бутиловом или другом спирте. При этом получают два спирта, из которых один соответствует по числу атомов углерода жирной кислоте эфира, а другой — тождествен спирту, входившему в состав эфира.

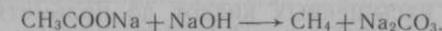
Полученный таким способом спирт, в частности высший, действием пентабромида фосфора или его оксибромида превращают в бромалкан:



Наконец, полученный бромалкан восстанавливают при помощи активного водорода, образующегося, например, при действии соляной кислоты на цинк. При этом получают алкан с числом атомов углерода, соответствующим исходной жирной кислоте:

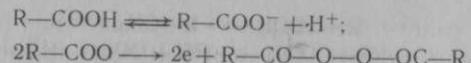


Превращение жирных кислот по реакции второго типа наблюдается при сплавлении солей низших жирных кислот с гидроксидами щелочных металлов по схеме

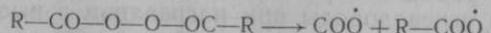


Соли высших насыщенных жирных кислот, например пальмитиновой или стеариновой, при такой обработке даже при температуре 300—330 °C практически не разлагаются.

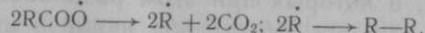
Реакция третьего типа наблюдается при электролизе водных или водно-спиртовых растворов жирных кислот главным образом небольшой молекулярной массы. Образующиеся при этом их анионы RCOO^- , теряя на аноде электрон, по-видимому, сначала образуют пероксиды кислот:



Такие ацильные пероксины очень нестабильны и распадаются с образованием свободных радикалов:



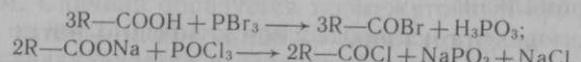
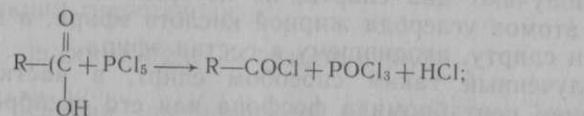
а последние в результате распада образуют свободные алкановые радикалы и диоксид углерода. Рекомбинация свободных алкановых радикалов приводит к образованию алкана с почти удвоенным числом атомов углерода по сравнению с исходной жирной кислотой:



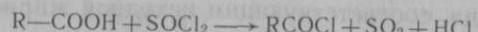
Обычно эта реакция сопровождается побочными процессами, в результате которых образуются алкены, спирт и сложный эфир.

1.4. ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ И АНГИДРИДЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Галогенангидриды жирных кислот могут быть получены несколькими путями. Так, их приготавливают действием на жирные кислоты трихлорида или пентахлорида фосфора:



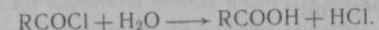
Очень удобно получать хлорангидриды жирных кислот действием на последние тионилхлорида:



В лабораторной практике обычно применяют относительно легко получаемые хлор- и бромангидриды жирных кислот. Литературные данные о физических свойствах галогенангидридов кислот относятся главным образом к хлорангидридам. Из них хлорангидриды насыщенных кислот до пальмитиновой кислоты включительно представляют собой жидкости, из которых низшие имеют резкий запах.

Хлорангидриды высших жирных кислот без разложения перегоняются только в вакууме. Плотности хлорангидридов насыщенных жирных кислот, начиная примерно с энантоилхлорида, меньше единицы и уменьшаются с увеличением числа углеродных атомов в молекуле кислоты. Пальмитоилхлорид плавится при температуре 12 °C, а стеароилхлорид — при 23 °C.

Галоген в галогенангидридах жирных кислот подвижен и легко обменивается на другие атомы или их группы. Этим обусловлена большая реакционная способность галогенангидридов жирных кислот. Они легко гидролизуются водой, даже влагой воздуха:



Реагируя со спиртами, хлорангидриды образуют эфиры:



Эту реакцию рекомендуют вести в присутствии пиридина, который связывает выделяющийся галогеноводород и исключает возможность нежелательного его воздействия.

При взаимодействии с аммиаком образуются амиды:

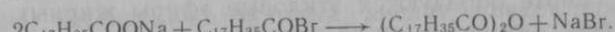


Все эти реакции протекают по механизму нуклеофильного замещения (см. гл. 5).

Ангидриды жирных кислот могут быть получены разными путями. Ангидриды высших жирных кислот легко получают по методу А. А. Альбицкого кипячением последних с уксусным ангидридом:



Получают ангидриды также нагреванием натриевых солей жирных кислот с галогенангидридами последних:



Температура плавления ангидридов высших насыщенных жирных кислот примерно на 1° выше температуры плавления самих кислот. Данные, характеризующие физические свойства ангидридов высших насыщенных жирных кислот, приведены в табл. 6.2.

6.2. Физические свойства ангидридов ненасыщенных жирных кислот

Ангидриды кислот	Температура плавления, °C	Плотность при 15 °C, кг/м ³	Показатель преломления*
9-Олеиновой	22,2	900	1,4630(20)
Элаидиновой	46,4	894	1,4339(100)
Эруковой	47,5—48	882	1,4670(20)
Брацидиновой	64,0	886	1,1467(20)
Линолевой	От —3,5 до —4,5	906	1,4760(20)

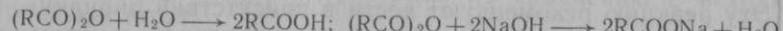
* В скобках указана температура, °C.

Ангидриды высших жирных кислот даже в глубоком вакууме перегоняются только с разложением. Ангидриды ненасыщенных

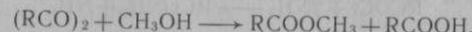
и вообще жидких жирных кислот поглощают влагу из воздуха, превращаясь в кислоты. Ангидриды высших насыщенных жирных кислот на воздухе, наоборот, стойки.

Ангидриды растворимы в обычных жирорастворителях. Ангидриды высокоплавких насыщенных жирных кислот растворимы в спирте при нагревании.

Ангидриды жирных кислот подвергаются гидролизу значительно медленнее, чем сложные эфиры. В водных растворах образуются кислоты, а в растворах гидроксидов щелочных металлов соответствующие соли:



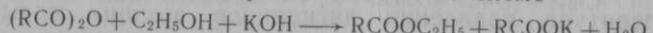
При нагревании со спиртами ангидриды легко образуют сложные эфиры, происходит их алкоголизация с образованием эфира и кислоты:



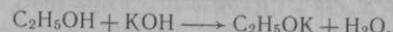
На этом основании, например, пользуются реакцией с уксусным ангидридом для характеристики содержания в разных веществах гидроксильных групп (гидроксильное число).

Ангидриды не омыляются 5 %-ным раствором карбоната натрия. Реакции гидролиза, рассмотренные ранее при этерификации жирных кислот, омыления и алкоголизации протекают по механизму нуклеофильного замещения.

При действии на бензиновый раствор ангидридов жирных кислот раствором гидроксида натрия или калия в абсолютном этиловом спирте образуются этиловые эфиры жирных кислот и соль соответствующей жирной кислоты по схеме



По-видимому, эта реакция протекает с участием алкоголята, образующегося в спиртовом растворе:



который далее и реагирует с ангидридом жирной кислоты:



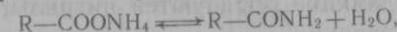
При наличии в спирте значительного количества воды алкоголя разрушается и вследствие сдвига равновесия при титровании ангидрида раствором щелочи последняя расходуется на реакцию с ангидридами. Это повышает расход щелочи и уменьшает выход эфиров:



Благодаря такому механизму реакции при титровании ангидридов раствором гидроксида щелочного металла в абсолютном спирте расход его оказывается меньше, чем при использовании раствора щелочи в спирте, содержащем воду.

1.5. АЗОТПРОИЗВОДНЫЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

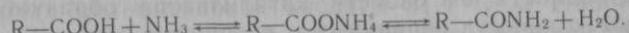
Амиды жирных кислот могут быть получены многими путями. Простейший из них заключается в дегидратации аммонийных солей соответствующих жирных кислот:



протекающей при их осторожном нагревании. При перегревании амиды могут превратиться в нитрилы.

n-Стеароамид получают с выходом около 98 % при нагревании аммонийной соли стеариновой кислоты в течение 15—30 мин при температуре 225—250 °C.

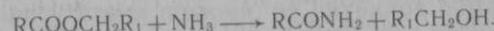
Амиды можно получить, пропуская через жирные кислоты, нагретые до 190—200 °C, большой избыток сухого аммиака:



Для получения амидов жирных кислот в промышленном масштабе нагревание ведут под давлением, удаляя образующуюся воду.

По Н. А. Меншуткину, амиды жирных кислот получают, нагревая натриевые соли последних с хлоридом аммония. Для технических целей амиды можно получать нагреванием жирных кислот с мочевиной при 180—250 °C.

Амиды жирных кислот могут быть получены нагреванием сложных эфиров жирных кислот с аммиаком:



Амиды насыщенных жирных кислот представляют собой кристаллические высокоплавкие соединения. Из них высокомолекулярные плавятся при температуре выше 100 °C. Амиды насыщенных жирных кислот с одной двойной связью также довольно высокоплавки. Амид олеиновой кислоты плавится при температуре 75—76 °C, а эруковой — при 82,5—83,0 °C.

Амиды жирных кислот — вещества нейтральные. Однако с сильными минеральными кислотами они образуют хорошо кристаллизующиеся молекулярные соединения, которые легко разлагаются водой. Ацетамид образует подобные соединения с высшими жирными кислотами. Такие соединения хорошо кристаллизуются из ацетона, и ими можно пользоваться для очистки жирных кислот.

Амиды низших кислот хорошо растворимы в воде, амиды высших в ней нерастворимы. Растворимость амидов насыщенных жирных кислот в различных жирорастворителях значительно хуже растворимости соответствующих им жирных кислот. Этим различием можно пользоваться для разделения смесей амидов с кислотами. При нагревании растворимость амидов жирных кислот значительно возрастает. Дегидратация амидов в присут-

ствии водоотнимающих средств или нагревание их с веществами, ускоряющими отщепление воды (окись оксидалиюния, фосфорная кислота), а также их пиролиз приводят к образованию нитрилов, жирных кислот и аммиака.

При пиролизе амидов образуются нитрилы, жирные кислоты и аммиак:



Действием водорода при высокой температуре (175—200 °C) под давлением 10—30 МПа в присутствии катализаторов (например, оксидов меди и хрома) амиды могут быть превращены в амины:



В зависимости от свойств катализатора образуется смесь различных количеств первичных и вторичных аминов.

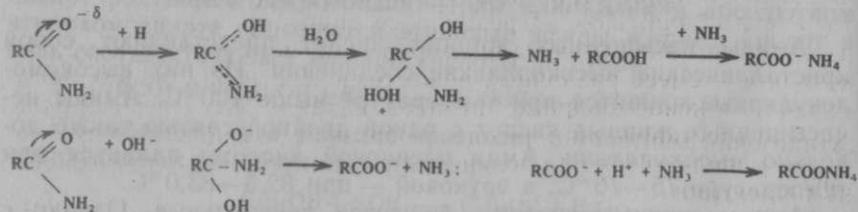
При кипячении с водными растворами минеральных кислот амиды гидролизуются:



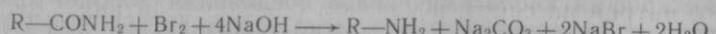
В процессе гидролиза в присутствии щелочи получаются жирные кислые соли и аммиак.

Гидролиз амидов, так же как и галогенангидридов и ангидридов, протекает как нуклеофильное замещение.

В кислой и щелочной среде его можно представить следующими схемами:



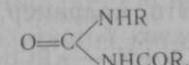
При обработке амидов жирных кислот щелочью и бромом образуются, по А. В. Гофману, амины, у которых на один атом углерода меньше, чем в исходном амине:



Реакция согласно этому уравнению с амидами низших кислот протекает в водных растворах. Для амидов высших жирных кислот реакцию ведут в спиртовых растворах брома в присутствии алкоголята натрия. В результате получают соответствующий уретан (сложный эфир карбаминовой кислоты). Так, при обработке амида лауриновой кислоты получают *n*-ундецилметилуретан, который затем можно превратить в ундециламин.

При обработке водной суспензии нерастворимых в воде ами-

дов жирных кислот растворами щелочных гипобромидов конечными продуктами оказываются замещенные мочевины, имеющие структуру



Щелочной плавкой или нагреванием при температуре около 200 °C с концентрированной соляной кислотой (под давлением) их можно превратить в амины, имеющие на один атом углерода меньше.

При дегидратации амидов жирных кислот получаются нитрилы. Нитрилы плавятся и кипят при более низкой температуре, чем соответствующие им жирные кислоты. Температура плавления нитрила пальмитиновой кислоты 31,4 °C, а стеариновой — 40,88 °C. Первый из них при атмосферном давлении кипит при 334,2 °C, а второй — при 357,4 °C. Высшие нитрилы при атмосферном давлении кипят и перегоняются с частичным разложением. Поэтому перегонку их следует вести в вакууме.

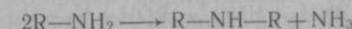
Плотность нитрилов меньше единицы. Они растворимы в различных жировых растворителях, причем растворимость их уменьшается с увеличением молекулярной массы их и полярности применяемого растворителя.

Нитрилам жирных кислот свойственны реакции, обычные для этого типа соединений. При гидролизе, который более быстро протекает в присутствии щелочи, из нитрилов образуются кислоты или их соли. При нагревании со спиртами под давлением в присутствии кислых катализаторов они образуют эфиры, при крекинге — смесь различных веществ, в том числе низших насыщенных и ненасыщенных нитрилов и таких же углеводородов.

При восстановлении нитрилов образуются амины. Это превращение используется для получения высших аминов в промышленном масштабе.

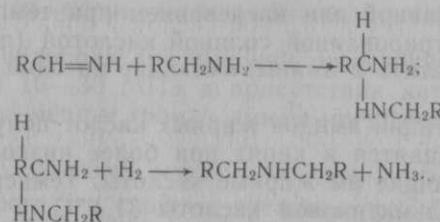
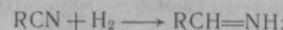
Реакция восстановления протекает под действием водорода в момент его образования или под высоким давлением с использованием диводорода в присутствии катализаторов.

Водород в момент образования получают действием металлического натрия на спирт, в котором растворен нитрил. При этом образуются первичные амины. Однако ввиду дороговизны металлического натрия (необходим большой избыток его) и из-за затруднений, связанных с очень большой вязкостью реакционной смеси, в промышленности восстанавливают нитрилы диводородом в присутствии никелевого катализатора под давлением. Получаемый продукт представляет собой смесь первичных и вторичных аминов. Последние, возможно, образуются из первичных аминов по реакции.



Продолжительное нагревание содействует превращению первичных аминов во вторичные.

Однако вторичные амины в вышеуказанных условиях, несомненно, образуются, как это, например, показывает схема:



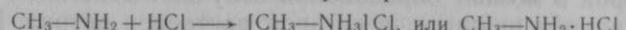
При восстановлении гексанитрила в присутствии избытка аммиака при температуре 125 °C с никелем Ренея получается продукт, в котором содержится около 95 % первичных аминов.

Метил-, диметил- и триметиламины при комнатной температуре газообразны, несколько более высокомолекулярные амины — жидкые, а высшие жирные амины — твердые. Температура плавления их меньше температуры плавления соответствующих жирных кислот. Амин C₁₆H₃₁N₂ плавится при температуре 46,77 °C. Температура кипения жирных аминов несколько ниже, чем соответствующих им нитрилов.

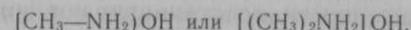
Низшие амины хорошо растворяются в воде, высшие — в ней нерастворимы. В зависимости от величины молекулярной массы амины более или менее хорошо растворяются в органических растворителях, например в метаноле, этаноле, ацетоне, хлороформе, бензоле и др. Растворимость вторичных аминов больше, чем первичных.

Вторичные амины кипят и плавятся при более высокой температуре, чем первичные с тем же числом углеродных атомов в молекулах.

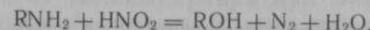
С рядом минеральных кислот амины дают соли замещенных аммониевых оснований, как, например:



В водных растворах аминов содержатся легко разлагающиеся гидраты соответствующих аммониевых оснований, как, например:



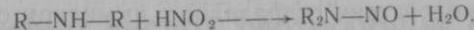
При действии азотистой кислоты на первичные амины в конечном итоге выделяются азот и вода с образованием первичного спирта:



Высшие амины при этом в большем или меньшем количестве в зависимости от их состава образуют олефины:



Вторичные амины с азотистой кислотой дают нитрозоамины:



Третичные амины с азотистой кислотой образуют только соли. Соли жирных аминов в большинстве случаев являются катионными ПАВ.

Соли высших аминов образуют двойные соли с солями ряда металлов, например платины. Высшие жирные амины дают координационные соединения с солями тяжелых металлов.

Гидразиды жирных кислот представляют моно- (простые) или диацильные производные гидразина NH₂—NH₂, соответственно RCONHNH₂ и RCONHNHCOR.

Простые гидразиды жирных кислот получают при помощи гидразинолиза сложных эфиров жирных кислот:

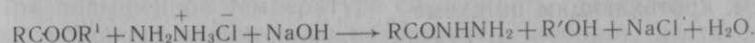


Эта реакция аналогична далее описываемой реакции сложных эфиров с жидким аммиаком, называемой аммонолизом. При избытке сложного эфира реакция продолжается дальше с образованием диациального производного гидразина:

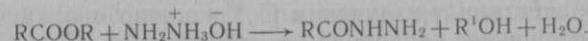


Для получения простых гидразидов необходим большой избыток гидразина.

Для получения гидразидов жирных кислот можно пользоваться гидразином в момент выделения его из гидрохлорида или сульфата гидразина под действием эквивалентного количества едкой щелочи:



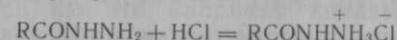
Простые гидразиды лауриновой, пальмитиновой и стеариновой кислот получают кипячением метиловых или этиловых их эфиров с гидразингидратом (NH₂NH₃⁺OH⁻) при температуре около 130 °C в течение 1–2 ч:



Простые гидразиды образуются также при осторожном взаимодействии хлорангидридов малоактивных кислот с гидразингидратом в растворе сухого диэтилового эфира.

Простые гидразиды нормальных насыщенных жирных кислот не образуют полиморфных модификаций. Их температура плавления выше температуры плавления исходных кислот.

Гидролиз гидразидов жирных кислот ускоряется щелочью. Он усиливается в водно-спиртовом растворе. С хлористым водородом гидразиды образуют соли:



При взаимодействии гидразидов с аммиаком образуются амины соответствующих кислот:



При окислении гидразидов кислотокислителями, например дихроматом калия в щелочном растворе, образуются соответствующие альдегиды.

1.6. ВЛИЯНИЕ НА ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ЭФИРЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Из литературы известно, что под влиянием УФ-излучения жирные кислоты и их эфиры могут химически изменяться. Жирные кислоты, жиры, воск, находящиеся после стерилизации в атмосфере азота или вакуумированные, в результате воздействия на них УФ-излучения давали положительную реакцию на кетоны. При таком же облучении указанных материалов без предварительного удаления растворенного в них воздуха реакция на кетоны резко усиливалась.

Кетонную реакцию дает и облученный в подобных условиях парафин. Поэтому причиной образования кетонов в описанных опытах является взаимодействие исследованных веществ с не полностью удаленным из них растворенным кислородом, УФ-излучение лишь усиливает действие кислорода.

При бомбардировке лауриновой и пальмитиновой кислот α -частицами были получены жидкые продукты и диоксид углерода. Образование диоксида углерода обусловлено декарбоксилированием, протекающим по схеме



При такой обработке высших жирных кислот происходят еще дегидрогенизация и распад с образованием низших, растворимых в воде жирных кислот, метана и высших углеводородов, оксида углерода, воды.

При воздействии γ -излучения Co^{60} на жир в вакууме наблюдалось поглощение кислорода и образование CO , CO_2 , H_2 и CH_4 . Среди образовавшихся конденсированных веществ обнаружены α -алканы, некоторые алкандиены, низшие жирные кислоты, соответствующие им γ - и δ -лактоны.

Как следует из этих данных, облучение приводит к распаду карбоксильных и сложноэфирных групп, углеводородных радикалов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. При действии

электронов высокой энергии в некоторой степени наблюдается образование продуктов полимеризации или конденсации, химические процессы в значительной мере протекают по свободнорадикальному механизму.

2. РЕАКЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УЧАСТИЕМ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА

2.1. ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОВ

Галогены могут реагировать с жирными кислотами в нескольких направлениях и с разной скоростью в зависимости от состава галогена и жирной кислоты, структуры последней и от условий, в которых протекает данное взаимодействие.

С метильными группами углеводородного радикала жирных кислот вследствие ранее указанных соотношений энергий диссоциации связи C—H в метильных и метиленовых группах галогены обычно не взаимодействуют. Реагируя с метиленовыми группами насыщенных жирных кислот, галогены могут давать продуктыmono- и полизамещения водорода.

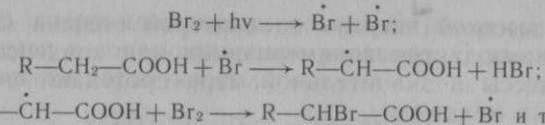
Известно, что фтор со многими органическими соединениями реагирует весьма энергично. Подбором соответствующих условий его действие можно умерить и получать фторсодержащие производные определенного состава. Известны фторпроизводные и жирных кислот. Однако до сих пор практического значения они не имеют.

При комнатной температуре хлор и бром действуют на насыщенные жирные кислоты довольно энергично, вызывая замещение водорода в метиленовых группах. Йод действует в этом направлении значительно медленнее. При этом хлор, бром и йод в первую очередь образуют 2-галоидозамещенные жирные кислоты.

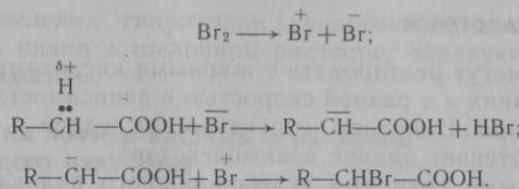
При повышенной температуре способность галогенов к замещению водорода значительно возрастает. Наоборот, достаточно сильным охлаждением она может быть ослаблена или прекращена. Так, при снижении температуры от минус 5 до минус 10°C замещающее действие брома на жирные кислоты подавляется настолько сильно, что при аналитических работах его не принимают во внимание.

В лабораторной практике приходится действовать на жирные кислоты главным образом бромом и йодом, реже хлором, соединениями галогенов друг с другом (бром и хлорид) или веществами, содержащими подвижной галоген.

При прямом действии брома на насыщенные жирные кислоты при освещении, особенно активными лучами света, замещение водорода метиленовых групп протекает по свободнорадикальному механизму, как цепная реакция, по следующей схеме:



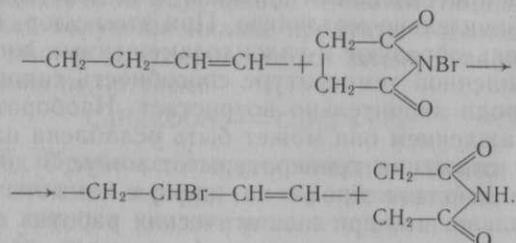
В растворителях, способствующих ионизации, эта реакция может протекать и по механизму электрофильного замещения с образованием в качестве промежуточного продукта иона карбония:



В обоих случаях реакция протекает преимущественно по водороду 2-метиленовой группы углеводородного радикала кислоты, объяснение этому было дано выше.

Замещение водорода на галоген ускоряется фосфором и некоторыми другими веществами (галоген соединениями фосфора, серы). Замещающее действие галогенов усиливается при увеличении концентрации их раствора. Примерно такое же действие оказывают галогены на насыщенную часть углеводородного радикала ненасыщенных жирных кислот.

Интересный порядок замещения водорода на бром наблюдается при действии N-бромсукцинида на олеиновую кислоту. В этом случае происходит замещение водорода, находящегося во 2-метиленовой группе по отношению к двойной связи:



Отщепление от полученного бромида бромоводорода действием сильной щелочи или пиридинина позволяет получить продукт с большей степенью ненасыщенности, чем исходное вещество, — $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, причем с сопряженными двойными связями.

При температуре минус 5—10 °С бром, действуя в растворителях на ненасыщенные жирные кислоты, быстро присоединяется к ним по месту двойных связей, не вызывая заметного замещения водорода в метиленовых группах их. Если бром действует на

ненасыщенные жирные кислоты при комнатной температуре, то замещение им водорода достаточно заметно. Хлорид и бромид при комнатной температуре насыщают двойные связи, не вызывая замещения водорода в метиленовых группах жирных кислот.

Хлор действует энергичнее брома. Наоборот, йод малоактивен и по месту двойных связей присоединяется медленно.

Галогены при взаимодействии с ненасыщенными жирными кислотами образуют продукты присоединения. Насыщение двойной углерод-углеродной связи галогенами протекает по механизму электрофильного присоединения, где электрофилами являются галогены.

Реакция присоединения галогенов равновесная, поэтому для полного насыщения двойных связей требуется избыток галогена, который обычно составляет 100 %.

Присоединение галогенов положено в основу определения йодных чисел. При этом реакцию проводят в таких условиях, при которых галоген только присоединяется по месту двойных связей.

Под йодным числом подразумевают выраженное в процентах количество йода, эквивалентное галогену, присоединяющемуся в определенных условиях к навеске исследуемого вещества. Йодное число играет большую роль при анализе ненасыщенных жирных кислот. Пользуясь им, можно рассчитать число двойных связей, находящихся в молекуле жирной кислоты или ее эфира.

Скорость насыщения двойных связей галогенами в молекулах ненасыщенных жирных кислот зависит от числа и места расположения их в молекулах последних. Двойные связи, расположенные вблизи карбоксильной группы, под ее влиянием более или менее сильно инактивируются. Это влияет на величину йодного числа кислот, находимого экспериментально.

Инактивирование тем сильнее, чем ближе двойная связь к карбоксилису. Такое влияние карбоксила, как показывают величины йодных чисел позиционных изомеров октадеценовой кислоты, полученные по методу Гюбля, перестает быть заметным, начиная с 6-октадеценовой кислоты (табл. 6.3).

6.3. Йодные числа позиционных изомеров октадеценовой кислоты

Кислота	Йодное число	
	теоретически рассчитанное	найденное по Гюблю
2-Октадеценовая	89,7	9,04
3-Октадеценовая	89,7	16,27
4-Октадеценовая	89,7	26,96
6-Октадеценовая	89,7	89,7*

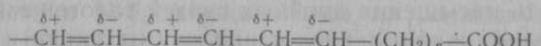
Влияние карбоксильной группы определяется положительным (+I) индуктивным влиянием на π -электроны двойной связи.

При наличии в молекуле жирной кислоты нескольких изолированных двойных связей они насыщаются галогеном поочередно. Так, частичное бромирование линолевой кислоты приводит к образованию главным образом 12-дибромоктадециновой кислоты.

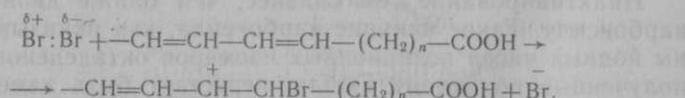
При этом скорость насыщения двойной связи, вступающей в реакцию первой, тем больше, чем больше двойных связей в молекуле кислот. Однако продолжительность полного насыщения кислот с большим числом двойных связей больше, чем с меньшим числом двойных связей. При этом нужно иметь в виду, что увеличение числа атомов углерода в ненасыщенной кислоте понижает активность ее двойных связей, несколько снижая скорость их насыщения.

При определении йодных чисел, для того чтобы исключить замещение по алкановой цепи, применяют не Cl_2 и Br_2 , а менее активные соединения CII (метод Гюбля), BrI (метод Гануса), $NaBrBr_2$ (метод Кауфмана).

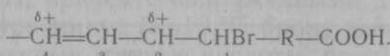
В главе 5, посвященной реакционной способности жирных кислот, подробно рассматривалась система сопряженных двойных связей, для которых характерно явление альтернирования под действием карбоксильной группы, благодаря которому в таких кислотах имеются чередующиеся частичные заряды у ненасыщенных атомов углерода:



При действии брома на такие кислоты происходит присоединение его катиона к крайнему из этих углеродов, имеющему отрицательный заряд. При этом образуется соответствующий ион карбония:

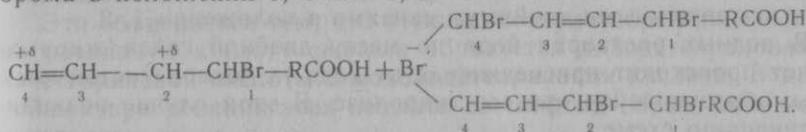


Однако в полученном таким путем катионе заряд оказывается локализованным не полностью на указанном атоме углерода из-за смещения к нему π -электронной пары соседней двойной связи. Вследствие этого у двух атомов углерода появляются частичные положительные заряды:



Из-за такого расположения зарядов в полученном промежуточном продукте анион брома (Br^-) может присоединяться к

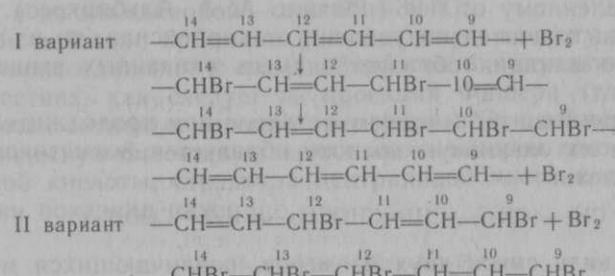
одному из двух положительно заряженных атомов углерода, имеющихся в образовавшемся катионе. В зависимости от преобладания какого-то направления присоединения аниона брома Br^- могут образовываться два продукта, а именно с присоединением брома в положении 1, 4 или 1, 2:



Часто галоид присоединяется одновременно в обоих направлениях, но соотношения количества получающихся при этом изомеров зависят от условий реакции и от устойчивости ее продуктов. В частности, при определении йодных чисел жирных кислот ацилглицеринов с сопряженными двойными связями присоединение галогена происходит главным образом в положении 1, 4.

В образовавшемся галогенпроизводном двойная связь становится фланкированной двумя атомами галогена, благодаря притяжению которых электроны π -составляющей двойной связи теряют подвижность, и она в известной мере инактивируется. Вследствие этого йодные числа жирных кислот с сопряженными двойными связями, определенные при помощи обычно применяемых методов, оказываются меньше теоретически рассчитанных, а число двойных связей, рассчитанное по йодному числу, становится меньше действительно имеющегося примерно на единицу.

При бромировании (или вообще при галогенировании) элеостеариновой кислоты возможно образование двух изомеров тетрабромоктадециновой кислоты, различающихся местом расположения оставшейся ненасыщенной двойной связи в зависимости от того, какие из насыщенных атомов углерода будут первоначально атакованы бромом, а именно:



Таким образом возможно образование 9, 10, 11, 14 и 9, 12, 13, 14-тетрабромоктадециновых кислот. Однако существуют предположения, что в действительности образуется только один изомер, а именно имеющий двойную связь в положении 12,

Влияние растворителей на состав продуктов галогенирования жирных кислот изучено мало. Полагают, что при применении неполярных растворителей к каждой двойной связи присоединяется молекула галогена без диссоциации ее на ионы. В этом случае, как предполагается, галогены присоединяются к жирным кислотам с сопряженными двойными связями в положении 1, 2.

В водных растворах йода по месту двойной связи жирных кислот происходит присоединение не йода, а йодноватистой кислоты, образующейся при его гидролизе. В этом случае реакция протекает по схеме

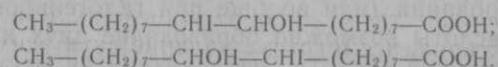


Йодноватистая кислота становится активным реагентом и потому легко и быстро присоединяется по месту двойной связи ненасыщенных жирных кислот. На этом основан метод определения йодных чисел Маргошеса.

Метод заключается в том, что йодноватистая кислота, образовавшаяся при разбавлении большим количеством воды раствора навески жира и йода в этаноле, реагирует с ненасыщенным веществом по двойным связям.

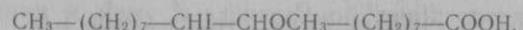
Йодноватистая кислота, как вообще гипогалогеновые кислоты, полностью насыщает сопряженные двойные связи.

При насыщении двойной связи йодноватистой кислотой возможно образование двух изомеров, различающихся местами расположения йода и гидроксила:

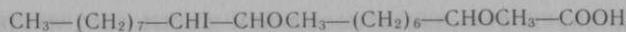


Если двойная связь расположена близко от карбоксильной группы, то в этом случае йод присоединяется к атому углерода, ближе расположенному к карбоксильной группе, а гидроксил — к более отдаленному от нее (правило А. А. Альбицкого). Если двойная связь значительно удалена от карбоксила, то из-за ослабления его влияния образуется смесь указанных выше изомеров.

В растворе йода в безводном метаноле при продолжительном его действии на олеиновую кислоту образуется йодметокстистеариновая кислота:

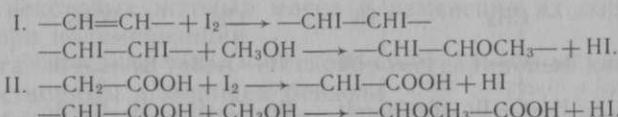


вероятно, в виде смеси двух изомеров, различающихся местом расположения йода и метоксильной группы, присоединившихся по двойной связи. При более продолжительном действии этого раствора на олеиновую кислоту образуется йоддиметокстистеариновая кислота, в которой одна из метоксильных групп находится в положении 2:



При продолжительном действии того же раствора йода на олеиновую кислоту (ее эфиры) образуется главным образом 2-метокстистеариновая кислота наряду с небольшим количеством йодстеариновой.

Это объясняется тем, что в указанном растворе при действии на олеиновую кислоту сначала образуется дийодстеариновая, а из стеариновой кислоты 2-монойодстеариновая кислота. В дальнейшем при реакции этих веществ со спиртом образуются метоксигруппы

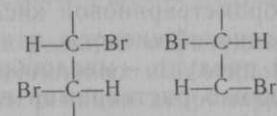


Галогенопроизводные жирных кислот, получаемые путем замещения водорода в насыщенных кислотах или при присоединении галоида по месту двойных связей ненасыщенных кислот, в ряде случаев представляют большой аналитический и практический интерес из-за их большой реакционной способности и различной растворимости их в некоторых растворителях. Здесь особенно большое значение имеют бромопроизводные, получаемые из полиолефиновых кислот.

Дибромстеариновая кислота, получаемая из олеиновой кислоты, представляет собой желтоватую вязкую жидкость, хорошо растворимую в известных жирорастворителях и в спирте. Она оптически неактивна, несмотря на наличие двух асимметрических атомов углерода, так как представляет рацемическую смесь двух зеркальных антиподов.

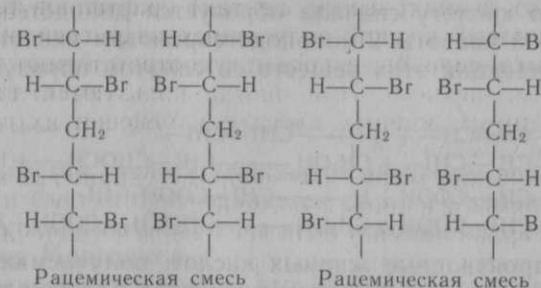
Дибромстеариновая кислота, полученная из олеиновой кислоты и не содержащая примесей, плавится при температуре 28—29 °C, а из элаидиновой — при 29—30 °C.

При действии брома на *цис*-олеиновую кислоту в результате *транс*-присоединения к *цис*-двойной связи получаются в равных количествах, как следует из проекций Фишера (глава 5), два оптически активных изомера *трео*-формы. Эти изомеры образуют рацемическую смесь двух зеркальных изомеров *трео*-дибромстеариновой кислоты, структура центральной части которых схематически показана ниже:



В обычных условиях при действии брома на *цис-цис*-линолевую кислоту должны образоваться четыре оптически активные

тетрабромстеариновые кислоты; причем смеси соответствующих двух зеркальных изомеров образуют рацемат. Каждый из этих оптически активных изомеров представляет ди-*трео*-тетрабромстеариновую кислоту с различным пространственным расположением атомов брома. Структуры этих четырех изомеров представлены схематически следующими формулами:



При бромировании раствора линолевой кислоты в петролейном эфире при температуре минус 10 °С действительно образуются две тетрабромстеариновые кислоты с различными физическими свойствами. Эти кислоты оптически неактивны, так как являются рацематами. Одна из них представляет собой белое кристаллическое вещество, плавящееся при температуре 114 °С, вторая же маслообразна, обычно окрашена в желтый цвет. Эти рацематы получаются примерно в одинаковых количествах. Кристаллический рацемат плохо растворим в петролейном эфире.

Кристаллическая тетрабромстеариновая кислота, отделенная на основании этого различия, используется для приготовления относительно чистой *цис-цис*-линолевой кислоты.

Жидкая тетрабромстеариновая кислота хорошо растворима во многих растворителях. Кристаллическая тетрабромстеариновая кислота хорошо растворима в диэтиловом эфире, хлороформе, бензole.

При бромировании линоленовой кислоты в диэтиловом эфире, охлажденном до минус 10 °С, тоже получаются два продукта. Один из них плохо растворим в диэтиловом эфире (0,54 г на 100 мл), а также в петролейном эфире и во многих других органических растворителях. Он представляет собой белый кристаллический порошок, плавящийся при температуре 180 °С. Выход кристаллической гексабромстеариновой кислоты составляет около 30 % от массы линоленовой кислоты, взятой для реакции.

Второй получаемый продукт — маслообразная, с желтоватой окраской жидкость, хорошо растворимая в известных жировых растворителях.

Оба эти продукта представляют рацемические смеси гексабромстеариновых кислот, компоненты которых имеют три-*трео*-

структурную и различаются пространственным расположением атомов брома. Поскольку при бромировании *цис-цис-цис*-линолено-вой кислоты должны получаться четыре рацемические смеси изомеров, имеющих три-*трео*-структуру, состав указанных выше двух продуктов бромирования ее значительно более сложен, чем образующихся при бромировании линолевой кислоты.

Количество (в массовых процентах) кристаллов тетра- и гексабромстеариновых кислот, получаемых из смесей жирных кислот, их ацилглицеринов, называют соответственно тетра- или гексабромными числами. Ими иногда пользуются для характеристики некоторых жирных масел и изменения их состава, например при полимеризации.

Кристаллические тетра- и гексабромстеариновые кислоты хорошо растворимы в кипящем бензоле.

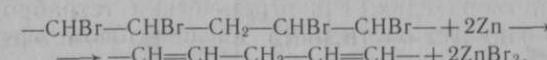
При бромировании еще более сильно ненасыщенных жирных кислот образуются твердые полибромиды, отличающиеся нерастворимостью даже в кипящем бензоле. Образование таких полибромидов может служить качественной пробой на присутствие как этих кислот, так и жиров, в состав которых они входят.

Жидкие и твердые бромиды при бромировании арахидоновой кислоты получаются в количествах, отношение которых равно примерно 3:1.

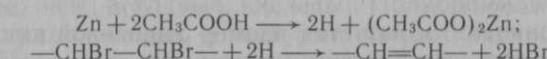
Алкилбромиды кислот дебромируются под влиянием веществ, способных прочно связываться с бромом, с образованием исходных алkenовых кислот.

Это позволяет получить из кристаллических тетра- и гексабромстеариновых кислот линолевую и линоленовую кислоты, несколько загрязненные их изомерами и полимерами.

Чаще всего для дебромирования применяют цинковую пыль, тонкодисперсное серебро, тонкоизмельченный дихлорид ртути:



Реакцию проводят в спиртовом растворе (метанол, этанол). Реакция протекает более быстро, если в конце ее к реакционной смеси понемногу добавляют уксусную кислоту. На этой фазе процесса действующим агентом является моноводород:



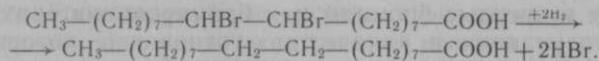
В результате этих реакций образуются ненасыщенные жирные кислоты в виде метиловых или этиловых эфиров.

В действительности реакция дебромирования протекает более сложно. Это объясняется тем, что наряду с дебромированием протекают реакции полимеризации и изомеризации, характерные для алkenовых цепей жирных кислот.

В результате полимеризации в конечном продукте получаются димеры кислот.

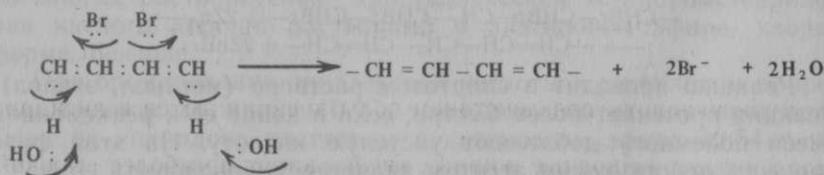
Изомеризация образующихся ненасыщенных жирных кислот может заключаться в перемещении места расположения двойных связей по сравнению с исходными кислотами. С другой стороны, ввиду недостаточно большой стереоскопичности дебромирования, в полученном продукте *цис*-изомеры загрязнены небольшим количеством *транс*-изомеров. Поэтому линолевая, линоленовая и другие жирные кислоты, приготовленные из соответствующих полибромидов, всегда содержат небольшое количество посторонних веществ. Из них продукты полимеризации легко отделяются вакуумной перегонкой образующихся эфиров. По данным Кауфмана, можно избежать образования полимеров, ведя дебромирование в пиридиновом (хинолиновом) растворе.

При действии на галогенопроизводные жирных кислот диводорода в присутствии катализаторов, например активного никеля, платины или палладия, происходит образование соответствующих насыщенных жирных кислот, за счет гидрирования промежуточно образующихся ненасыщенных жирных кислот:



При нагревании дибромстеариновой кислоты со спиртовым раствором гидроксида калия происходит отщепление двух молекул бромоводорода с образованием алкиновой связи, в результате чего получается стеароловая кислота.

В этом случае элиминирование (дегалогенирование) заключается в отщеплении иона водорода от соседнего атома углерода; одновременно отщепляется ион брома и образуется двойная связь:



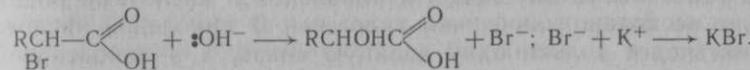
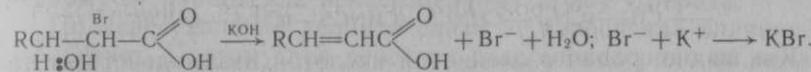
Поэтому сначала образуется изомер линолевой кислоты с со пряженными двойными связями, который затем изомеризуется, давая стеароловую кислоту.

После такой обработки щелочью тетра- и гексабромстеариновых кислот ацетиленовые кислоты получаются в небольшом количестве.

При действии водных растворов гидроксидов щелочных металлов на полибромиды, полученные из полиненасыщенных жир-

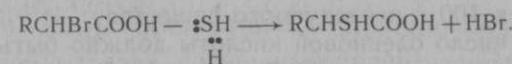
ных кислот, образуется пестрая смесь кислородсодержащих и ненасыщенных соединений, состав которой изучен мало.

При действии спиртовых растворов гидроксидов щелочных металлов на моногалогенпроизводные жирных кислот, в частности на 2-галогенкислоты, реакция может идти в двух направлениях: элиминирования с образованием 2-алкеновых кислот и нуклеофильного замещения с получением 2-моногидроксикислот:



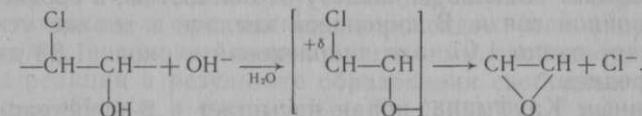
Образующаяся в этом случае из 2-галогенкислоты кислота имеет *транс*-конфигурацию.

Бром, находящийся в 2-бромкислотах, характеризуется большой подвижностью, при атаке такими нуклеофильными реагентами, как сероводород и аммиак, приводит к образованию тиол и аминокислот:



Галогенгидрины, получающиеся из ненасыщенных жирных кислот при действии на них гипогалогеновых кислот, в результате нагревания со спиртовой щелочью теряют галоген. При такой обработке гидроксихлорстеариновой кислоты образуется эпоксикислота.

Эту реакцию можно представить следующим образом:

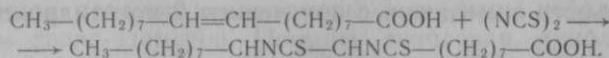


Эпоксикислоты под действием воды превращаются в дигидрокисикислоты.

Галоидопроизводные жирных кислот кипят при более высокой температуре, чем исходные кислоты. Полибромиды из ненасыщенных жирных кислот в вакууме при остаточном давлении 133÷266 Па начинают разлагаться при температурах выше 150 °С. Насыщенные жирные кислоты, встречающиеся в обычных жирах, в вакууме отгоняются при температуре несколько ниже 180 °С. На этом основывается метод А. Грона для выделения насыщенных жирных кислот из смеси с ненасыщенными отгонкой их в вакууме после предварительного бромирования этой смеси при температуре минус 10 °С.

2.2. ДЕЙСТВИЕ РОДАНА

Родан с насыщенными жирными кислотами не реагирует, при взаимодействии же с ненасыщенными жирными кислотами он присоединяется к ним. Реакция родана с олеиновой кислотой протекает по формуле



Как видно, родан с олеиновой кислотой взаимодействует так же, как галогены. С линолевой и линоленовой кислотами родан реагирует несколько иначе, чем галогены. В линолевой кислоте родан насыщает только одну двойную связь, а в линоленовой кислоте, как полагали, только две двойные связи. Присоединение родана к более сильно ненасыщенным полиалкеновым жирным кислотам не изучено.

Количество родана, расходуемое на реакцию с жирными кислотами, можно точно определить. На этом основано родановое число, введенное в аналитическую практику проф. Кауфманом. Родановым числом называют количество родана, выраженное в эквивалентном количестве йода, присоединяющееся в определенных условиях к 100 г исследуемого вещества.

Родановое число олеиновой кислоты должно быть равным по величине ее йодному числу (89,7), линолевой кислоты — половине ее йодного числа (около 90), а линоленовой кислоты — примерно двум третям ее йодного числа (около 181).

Однако родановое число олеиновой кислоты, найденное в стандартных условиях, равно 89,3, для линолевой — 96,7, а для линоленовой — 167,1. Таким образом, в стандартных условиях родан насыщает олеиновую кислоту не полностью, в среднем около 0,99 двойной связи. В линолевой кислоте в тех же условиях он насыщает около 1,07, а в линоленовой — около 1,83 двойной связи в среднем.

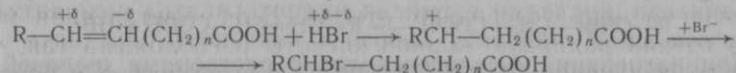
По данным Кауфмана, родан насыщает в β -элеостеариновой кислоте только одну двойную связь.

2.3. ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОВОДОРОДОВ

Галогеноводороды могут присоединяться к ненасыщенным жирным кислотам по месту двойных связей, хотя и значительно менее активно, чем галогены. Эта реакция происходит как в растворителях, так и без них. Скорость реакции зависит от природы галогеноводорода (HCl , HBr , HI), состава и структуры ненасыщенной кислоты, условий, при которых происходит это взаимодействие.

Присоединение галогеноводородов, как и галогена, происхо-

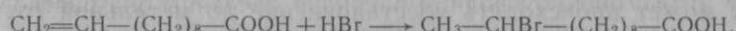
дит по механизму электрофильного присоединения и может быть представлено следующим образом:



Таким образом, атом галогена присоединяется к более отдаленному от карбоксила ненасыщенному атому углерода.

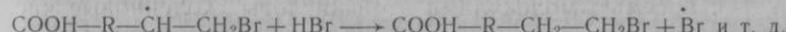
По мере удаления двойной связи от карбоксила влияние его ослабевает. Поэтому при действии галогеноводорода на ненасыщенные жирные кислоты, обычно встречающиеся в жирах, можно ожидать образования смеси изомеров, в одной части которых атом галогена присоединяется к ближнему, а в другой части к дальнему ненасыщенному атому углерода двойной связи.

Согласно правилу В. В. Марковникова при разном содержании атомов водорода у ненасыщенных атомов углерода несимметричные вещества типа $\text{H}-\text{X}$, и в том числе галогеноводороды, реагируют по месту двойной связи так, что галоген присоединяется к менее гидрогенизированному атому углерода. Так происходит при действии галогеноводородов, например, на 10-ундеценовую кислоту:



Интересным исключением является реакция взаимодействия между бромидом водорода и этиленовыми соединениями, подобными 10-ундеценовой кислоте, при наличии пероксидов. В этом случае атом галогена присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода.

Такое различие в направлении присоединения атома брома обусловлено тем, что в отсутствие пероксидов эта реакция гетеролитическая, а при наличии пероксидов (или в присутствии кислорода) возникает инициируемая ими свободнорадикальная цепная реакция в результате образования свободных радикалов брома:



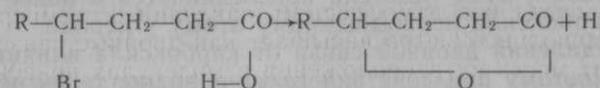
Такое направление реакции обусловлено большей устойчивостью свободного радикала типа $\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$ по сравнению с радикалом $\text{R}-\text{CHBr}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, который может образоваться при присоединении атома брома к менее гидрогенизированному атому углерода.

Как указывалось выше, 2-галогенкислоты при нагревании с растворами щелочей дают большой выход 2-гидроокислот.

3-Галогенкислоты при такой обработке большей частью отщепляют галогеноводород, образуя ненасыщенные жирные кислоты:

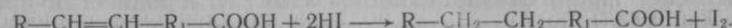


При нагревании 4-галогенкислот с растворами щелочей образуются 4-лактоны:



2.4. НАСЫЩЕНИЕ ВОДОРОДОМ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

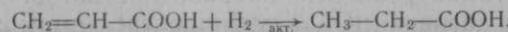
Насыщение двойных связей ненасыщенных жирных кислот водородом происходит при нагревании их в запаянных стеклянных ампулах при температуре 220—240 °C с концентрированной йодистоводородной кислотой (плотность около 2000 кг/м³) в присутствии красного фосфора по схеме



При этом одновременно с насыщением двойных связей в кислотах может происходить восстановление до метильной группы их карбоксила.

Двойные связи в ненасыщенных жирных кислотах насыщаются водородом при нагревании последних с раствором гидразиногидрата. При этом в полиалкеновых кислотах двойные связи насыщаются поочередно, а в качестве промежуточных продуктов образуются менее ненасыщенные жирные кислоты с такой же пространственной конфигурацией молекул, как у исходных полиалкеновых кислот. Так, из *цис*-*цис*-9,12-линолевой кислоты при действии гидразиногидрата в качестве промежуточного продукта образуется смесь *цис*-9-олеиновой кислоты с *цис*-12-олеиновой.

Некоторые низшие ненасыщенные жирные кислоты могут насыщаться водородом в момент образования его, например, при действии амальгамы натрия или металлического натрия на метиловый спирт. Акриловая и кротоновая кислоты при этом превращаются соответственно в пропионовую и масляную:



Высшие ненасыщенные жирные кислоты не насыщаются водородом в момент его образования.

Молекулярный водород не насыщает ненасыщенные жирные кислоты даже при высокой температуре и высоком давлении. Насыщение их молекулярным водородом (гидрогенизация) происходит только в присутствии катализаторов, что указывает на большую энергию активации при гидрировании. Роль катализатора заключается в понижении энергии активации в резуль-

тате образования координационных комплексных соединений (глава 5).

Активными катализаторами являются палладий, платина, никель, медь, приготовленные в особых условиях. Чаще всего они применяются в тонкодисперсном состоянии, как гетерогенные.

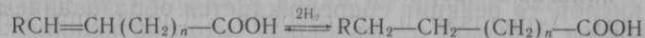
Под влиянием очень активных катализаторов, например палладиевых, водород при атмосферном давлении и температуре около 100 °C довольно быстро насыщает как двойные связи (вне зависимости от места их расположения в молекулах ненасыщенных жирных соединений), так и тройные.

Гидрогенизация в конечном итоге протекает таким образом, что к каждой двойной связи присоединяется одна молекула водорода, а к тройной — две молекулы.

На этом основании проф. С. А. Фокин первым предложил для характеристики степени ненасыщенности жирных кислот и жиров определять «водородное число», выражая его объемом водорода при нормальных условиях, израсходованного на полную гидрогенизацию 1 г исследуемого вещества. Более удобно водородное число выражать количеством йода, эквивалентным количеству присоединившегося водорода в пересчете на 100 г исследуемого вещества. В этом случае водородное число соответствует теоретически рассчитанному йодному числу вещества.

В присутствии названных катализаторов, в особенности при невысокой температуре и при атмосферном давлении, молекулярный водород с карбоксилем свободных жирных кислот практически не взаимодействует и расход его на эту реакцию можно не учитывать. Водород может расходоваться на восстановление гидроксильных и карбонильных групп только при достаточно высокой температуре. Однако в большинстве жирных кислот, применяемых на практике, если они не подвергались существенному окислению молекулярным кислородом, содержание гидрокси- и кетогрупп весьма невелико.

Насыщение двойных связей ненасыщенных жирных кислот водородом:



является обратимой реакцией, направление которой зависит от температуры и давления. Обратный процесс — дегидрогенизация с отщеплением молекулы водорода и образованием двойной связи протекает при более высокой температуре, чем гидрогенизация. Экспериментальные данные позволяют считать, что при насыщении жирных кислот водородом дегидрогенизация может происходить только при температуре выше 300 °C. При такой температуре в заводских условиях гидрогенизацию не ведут и какие-либо ненасыщенные кислоты в процессе гидрирования не образуются.

Скорость гидрирования ненасыщенных жирных кислот зависит от их молекулярной массы. С увеличением молекулярной массы при одном и том же числе двойных связей скорость гидрирования эруковой кислоты заметно меньше, чем олеиновой. Так же различны скорости гидрирования их эфиров.

Цис-ненасыщенные жирные кислоты гидрируются с несколько большей скоростью по сравнению с транс-ненасыщенными.

Скорость насыщения двойных связей зависит и от места расположения их в молекулах жирных кислот. Двойные связи, расположенные близко к карбоксильной группе, особенно связь 2—3, гидрируются более медленно, чем расположенные дальше от карбоксильной группы. По мере удаления двойных связей от карбоксила тормозящее его влияние на их активность уменьшается. Поэтому в линолевой и линоленовой кислотах двойные связи, наиболее удаленные от карбоксила, хотя и гидрируются быстрее, чем находящиеся несколько ближе к карбоксилу, но ненамного.

Системы сопряженных двойных связей в жирных кислотах насыщаются водородом быстрее, чем численно соответствующие им системы изолированных двойных связей.

Интерес представляет насыщение ненасыщенных жирных кислот водородом при действии гидразина (N_2H_4) и гидразингидрата ($N_2H_4 \cdot H_2O$). В результате этой реакции не образуются пространственные изомеры ненасыщенных кислот.

Оба атома углерода двойной связи насыщаются водородом одновременно. В этом состоит коренное отличие восстановления двойных связей при помощи гидразина от насыщения их молекулярным водородом, осуществляемого с применением катализаторов.

При восстановлении линоленовой кислоты гидразином до йодного числа 162 полученный продукт содержал: 26 % линоленовой кислоты, смесь диеновых кислот (9,12с — 15 %, 9,15с — 15, 12,15с — 13 %) и смесь моноеновых кислот (9с — 9 %, 12с — 9, 15с — 8 %).

Если обрабатывают гидразином или гидразингидратом эфиры жирных кислот, то реакция сопровождается образованием гидразидов кислот.

Жирные кислоты гидрируются медленнее их эфиров. Это обусловлено возможностью сорбции жирных кислот на катализаторе не только двойной связью, но и карбоксильной группой. Несмотря на это отличие, физико-химический механизм реакции гидрирования ненасыщенных жирных кислот полностью аналогичен механизму гидрирования их триацилглицеринов. Поэтому более детально реакция насыщения водородом двойных связей жирных кислот рассмотрена в главе 10.

2.5. ОКИСЛЕНИЕ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

2.5.1. ДЕЙСТВИЕ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ И ТЕТРАОКСИДА ОСМИЯ

При исследовании состава и структуры жирных кислот, а также и в заводской практике их обрабатывают различными окислителями. Особый интерес представляет действие на жирные кислоты перманганата калия в органическом растворителе (непосредственно на них или в водном щелочном растворе) на их мыла.

На холоде высшие насыщенные жирные кислоты, например пальмитиновая или стеариновая, и их калиевые, натриевые мыла перманганатом калия не окисляются даже при продолжительном воздействии его и при большом избытке. При нагревании таких кислот на кипящей водяной бане с водным щелочным раствором перманганата они окисляются; при этом образуется смесь более низкомолекулярных насыщенных моно- и дикарбоновых жирных кислот.

Ненасыщенные жирные кислоты легко окисляются перманганатом калия и без нагревания. Реакция эта довольно сложная, она проходит через несколько последовательных стадий и в зависимости от условий может протекать в разных направлениях. При этом состав образующихся продуктов и скорость реакции зависят от состава растворителя, pH среды, температуры нагревания реакционной массы, концентрации раствора перманганата, продолжительности процесса.

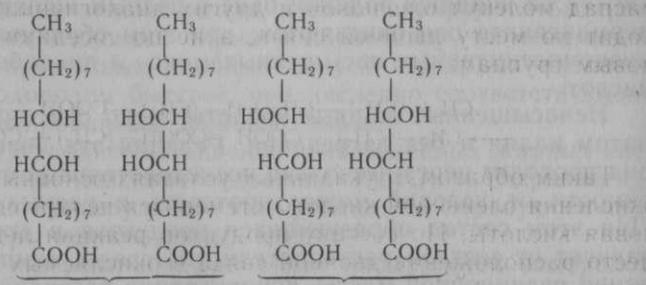
При низкой температуре (не выше 10 °C) и действии двух молей перманганата на не содержащий избытка щелочи водный раствор калийного мыла, полученного из одного моля олеиновой кислоты, в продуктах реакции получается 30—40 % мас. кетогидроксистеариновой кислоты (кетол) наряду с 20—35 % мас. дигидроксистеариновой кислоты (диол). При этом образуются два изомера: 9-кето-10-гидроксистеариновая и 9-гидрокси-10-кетостеариновая кислота.

Действие перманганата калия на водный раствор калиевого мыла олеиновой кислоты, содержащего большой избыток щелочи, при комнатной температуре приводит к образованию дигидроксистеариновой кислоты, плавящейся при температуре 132 °C. Эта кислота оптически неактивна, она представляет рацемическую смесь двух зеркальных изомеров. При окислении в тех же условиях элаидиновой кислоты образуется более низкоплавкая дигидроксистеариновая кислота с температурой плавления 95 °C. Она тоже представляет рацемическую смесь двух зеркальных изомеров.

Получение при окислении олеиновой кислоты двух разных по физическим свойствам продуктов обусловлено тем, что дигид-

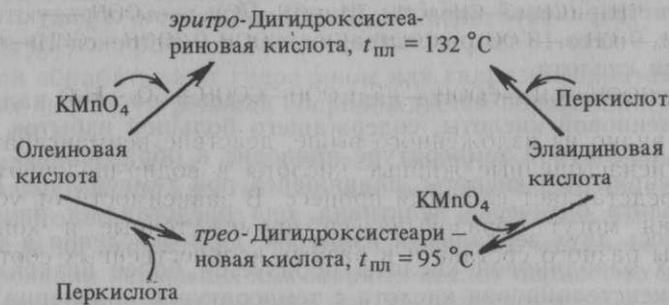
роксистеариновая кислота, имея в молекуле два асимметрических атома углерода, может существовать в виде четырех оптически активных форм и двух рацемических.

Различие между этими двумя дигидроксикислотами заключается в том, что более высокоплавкая из них, являясь результатом действия на *цикло*-олеиновую кислоту перманганата, обычно обусловливающего *цикло*-присоединение гидроксильных групп, имеет *эритро*-структуру, в то время как при действии перманганата на элаидиновую кислоту, т. е. на *транс*-олеиновую, согласно ранее указанной закономерности образуется продукт, имеющий *трено*-структуру (I и II). Первый продукт представляет собой рацемическую смесь *эритро*-дигидроксистеариновых кислот с температурой плавления 132 °C, второй — рацемическую смесь *трено*-дигидроксистеариновых кислот с температурой плавления 95 °C



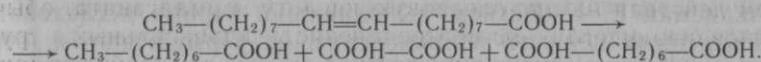
Оптически активная дигидроксистеариновая кислота с температурой плавления 141 °C выделена из кастрорового масла.

Согласно ранее указанным закономерностям при окислении олеиновой кислоты пероксилотами образуется низкоплавкая дигидроксистеариновая кислота, а при окислении элаидиновой — высокоплавкая:



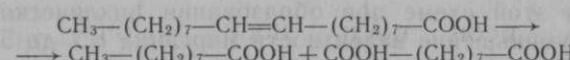
Окисление ненасыщенных жирных кислот перманганатом калия для нахождения места расположения двойных связей в молекулах ненасыщенных жирных кислот было впервые использовано А. М. Зайцевым при изучении олеиновой и элаидиновой

кислот. При этом нужно иметь в виду, что продолжительное действие перманганата калия в разбавленном водно-щелочном растворе на соль олеиновой или элаидиновой кислот может привести к распаду их молекул не по месту двойной связи, а по схеме, впервые указанной Спиридоновым:



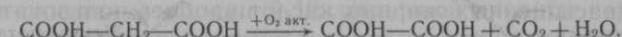
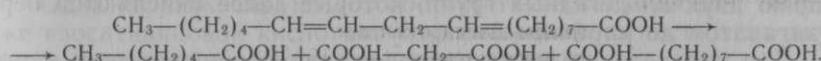
При этом возможно частичное окисление образовавшейся щавелевой кислоты. Основными продуктами получаются октановая и субериновая (пробковая) кислоты.

Учитывая это при исследовании структуры ненасыщенных жирных кислот, окисление их перманганатом калия следует вести в растворе ацетона или ледяной уксусной кислоты. В этом случае распад молекул олеиновой и других аналогичных кислот происходит по месту двойной связи, а не по соседним с ней метиленовым группам:



Таким образом, в указанных условиях основными продуктами окисления олеиновой кислоты становятся пеларгоновая и азелаиновая кислоты. По составу продуктов реакции легко определить место расположения двойной связи в окисляемых ненасыщенных кислотах.

При установлении методом А. М. Зайцева места расположения двойных связей в молекулах линолевой, линоленовой и им аналогичных по структуре полиалкеновых кислот следует иметь в виду, что образующаяся при этом малоновая кислота в значительной части окисляется, давая щавелевую кислоту:

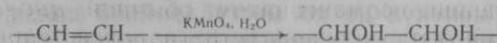


Как видно из изложенного выше, действие перманганата калия на ненасыщенные жирные кислоты в водно-щелочном растворе представляет сложный процесс. В зависимости от условий окисления могут образовываться промежуточные и конечные продукты разного состава и в разных количественных соотношениях.

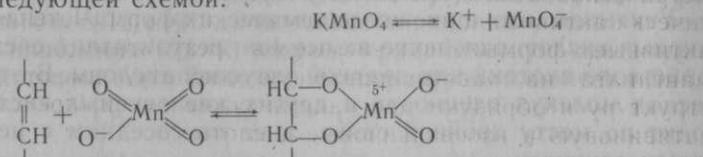
При окислении в водно-щелочных растворах перманганата калия схема его превращения может быть представлена следующим образом:



Окисление олеиновой кислоты в водно-щелочном растворе перманганатом калия до гидроксистеариновой кислоты можно представить в общем виде схемой реакции



Академик Е. Е. Вагнер, выполнивший первые исследования ненасыщенных веществ по окислению их перманганатом, отметил, что при этом по месту двойной связи сначала присоединяется ион перманганата с образованием циклического эфира. В настоящее время эту первую стадию окисления можно представить следующей схемой:



Согласно этой схеме при образовании циклического эфира происходит уменьшение валентности марганца с 7 до 5.

Циклический эфир в зависимости от состава окисляющего раствора и температуры нагревания его может реагировать в двух направлениях, образуя либо кетол, либо диол. При относительно низкой концентрации перманганата в растворе и высокой концентрации щелочи образуется преимущественно диол, а при относительно высокой концентрации перманганата и низкой концентрации щелочи — кетол. В образовании кетола принимают участие два перманганатных иона.

Окисление олеиновой кислоты раствором перманганата, взятого в большом избытке, сопровождающееся распадом ее молекул по месту расположения двойной связи, приводит к образованию двух альдегидных групп, которые далее окисляются перманганатом до карбоксильных групп.

Для определения места расположения двойных связей в молекулах ненасыщенных жирных кислот удобнее пользоваться раствором перидата, содержащим немного перманганата. В этом случае под действием перманганата сначала по двойной связи образуется диол или кетол. Затем каждый из них под действием перидата окисляется до кислот.

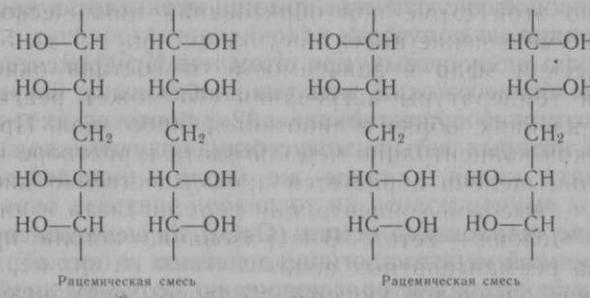
Концентрация перманганата в окисляющем растворе непрерывно поддерживается низкой, поэтому распад ненасыщенных молекул происходит главным образом по двойным связям, что способствует более точному установлению места расположения двойных связей в молекулах жирных кислот, чем при окислении одним перманганатом.

Окисление перманганатом полиалкеновых жирных кислот протекает значительно быстрее, чем моноеновых. Выход образую-

щихся полигидроксикислот в этом случае меньше, в частности из-за образования продуктов дальнейшего окисления их и побочных реакций.

При окислении перманганатом обычной *цис-цис*-линовой кислоты должна быть получена тетрагидроксистеариновая кислота. На самом деле в этом случае образуются две рацемические смеси изомеров тетрагидроксистеариновой кислоты, называемые сативиновой ($t_{\text{пл}} = 174^\circ\text{C}$) и изосативиновой ($t_{\text{пл}} = 164^\circ\text{C}$) кислотами.

9-12-тетрагидроксистеариновые кислоты, имея четыре асимметрических атома углерода, могут существовать в виде 16 оптически активных и восьми рацемических форм. Четыре оптически активные формы, получаемые в результате действия перманганата на *цис-цис*-линовую кислоту, имеют ди-эрритро-структуру и образуют две рацемические смеси, представляющие сативиновую и изосативиновую кислоты:

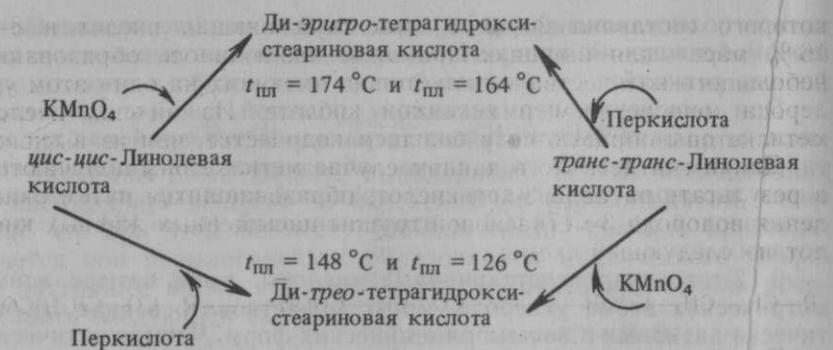


Одна из этих пар кислот соответствует сативиновой, вторая же изосативиновой кислотам. Точная принадлежность этих двух формул каждой из кислот не установлена.

При окислении *цис-цис*-9-12-линовой кислоты пероксидами получаются тетрагидроксистеариновые кислоты, имеющие *ди-трео*-форму. Температура плавления одной из них 148°C , другой 126°C . Они также представляют собой рацемические смеси двух пар оптически активных зеркальных изомеров *ди-трео*-9-12-тетрагидроксистеариновых кислот.

Остальные восемь смешанных *трео*-, *эрритро*-структур синтезируют специальными путями.

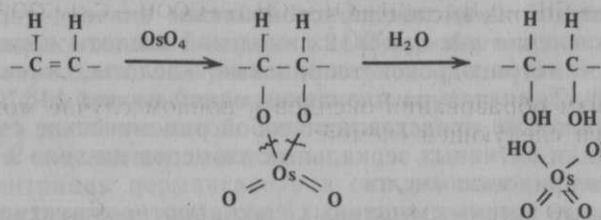
Зависимость величины температур плавления тетрагидроксистеариновых кислот от пространственной конфигурации их молекул и от состава окислителя, примененного при окислении *цис-цис*- и *транс-транс*-изомеров линоловой кислоты, показана на следующей схеме:



При действии на линоленовую кислоту щелочного раствора перманганата калия образуются две хорошо растворимые в воде гексагидроксистеариновые кислоты (линузиновая и изолинузиновая) с температурой плавления 203 и 175 °С. Продукты окисления линоленовой кислоты при помощи перокислов в кристаллическом состоянии не получены.

Структура получаемых при этом гексагидроксистеариновых кислот еще более сложна, чем описанных выше тетрагидроксикислот. Возможно существование 32 рацемических смесей этих кислот, из которых четыре могут быть получены под действием перманганата калия и такое же число — под действием перокислов.

Действие тетраоксида осмия (OsO_4) на ненасыщенные вещества в известной мере аналогично действию на них перманганата калия и приводит к *цис*-присоединению по месту двойной связи двух гидроксильных групп. Были выделены циклические осмиеевые эфиры, легко гидролизующиеся по Os—O-связи. Таким путем из олеиновой кислоты получают 9-дигидроксистеариновую кислоту:



2.5.2. ДЕЙСТВИЕ ПЕРЕКИСНЫХ ВЕЩЕСТВ И ДРУГИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

При кипячении аммонийных солей насыщенных кислот (от муравьиной до стеариновой) с 3%-ным раствором пероксида водорода Дакин наблюдал образование диоксида углерода, выход

которого составлял 20—47 % мас. для низших кислот и 8—16 % мас. — для высших. При этом наблюдалось образование небольшого количества метилкетонов, имеющих на один атом углерода меньше, чем в исходной кислоте. Из низших кислот метилкетоны образуются в большем количестве, чем из высших.

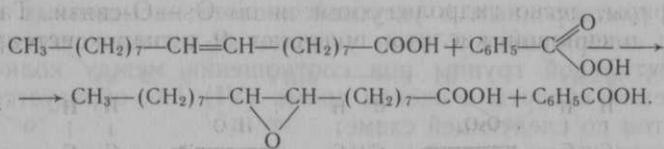
Дакин считает, что в данном случае метилкетоны получаются в результате распада 3-кетокислот, образовавшихся путем окисления водорода 3-метиленовой группы насыщенных жирных кислот по следующей схеме:



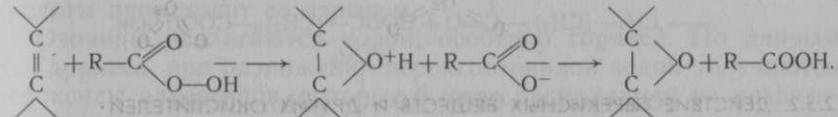
При кипячении пальмитиновой кислоты с пероксидом водорода в присутствии сульфата меди было обнаружено образование диоксида углерода, летучих жирных кислот, смеси ненасыщенных дигидроксикислот и гидроксилактонов.

В результате кипячения раствора олеиновой кислоты в ацетоне в присутствии концентрированного пероксида водорода образуется дигидроксистеариновая кислота, плавящаяся при температуре 92—93 °С. В присутствии сульфата меди в тех же условиях более 70 % олеиновой кислоты было окислено с образованием диоксида углерода, муравьиной, уксусной и других летучих кислот, но главным продуктом реакции была 4-кето-7-гидроксигиддановая кислота.

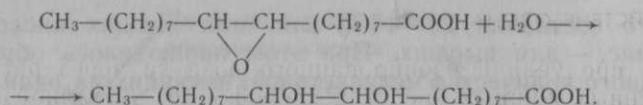
Интересно действие перокислов на ненасыщенные жирные кислоты. Так, пероксид бензоила в хлороформенном растворе уже на холодае быстро и количественно окисляет ненасыщенные жирные кислоты. При этом олеиновая и аналогичные ей кислоты образуют оксиды:



Механизм образования оксидов в данном случае может быть представлен следующей схемой:

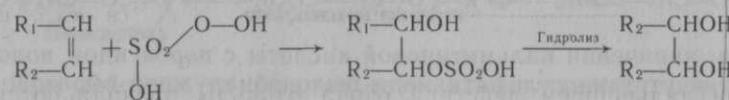


Оксиды при кипячении с водой, подкисленной небольшим количеством серной кислоты, гидролизуются, образуя дигидроксикислоты:

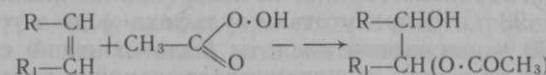


Такой же оксид был получен Г. В. Пигулевским при продолжительном действии пероксида бензоила на олеиновую кислоту в эфирном растворе.

При действии моноперсульфокислоты наmonoалкеновые кислоты (по А. А. Альбицкому) после гидролиза образуются соответствующие дигидроксикислоты по схеме

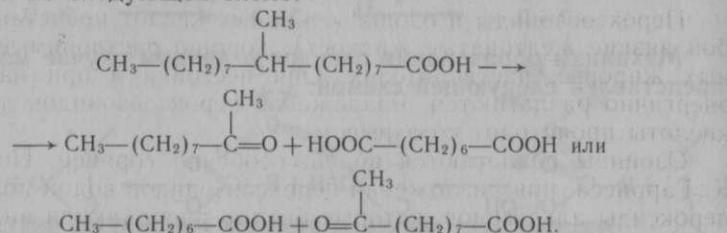


Примерно по такой же схеме в отличие от действия пероксибензойной кислоты протекает окисление олеиновой кислоты с помощью пероксоуксусной и пероксомуравьиной кислот (по Бекену):



Насыщенные и особенно ненасыщенные жирные кислоты энергично окисляются концентрированной азотной кислотой, образуя смесь продуктов окисления разнообразного состава. Продуктами окисления насыщенных и ненасыщенных жирных кислот становятся дикарбоновые кислоты, низшие монокарбоновые и диоксид углерода.

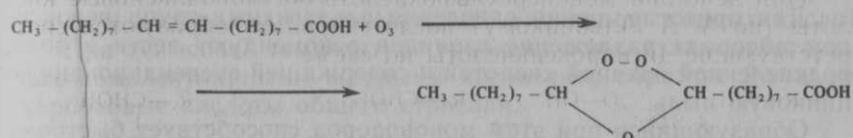
При окислении оксидом хрома (VI) (при температуре 60—70 °С), растворенным в уксусной кислоте насыщенных жирных кислот, содержащих в цепи углеродных атомов ответвление в виде метильной группы при соотношении между количеством окисляемой кислоты и оксида хрома (VI) 1:6, образуется смесь продуктов по следующей схеме:



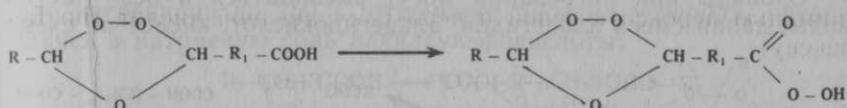
Раствор хромовой кислоты (примерно 10 %-ный) в 25 %-ном растворе серной кислоты количественно окисляет олеиновую кислоту, образуя пеларгоновую и азелайнную кислоты.

2.5.3. ДЕЙСТВИЕ ОЗОНА

При продувании озонированного воздуха через раствор ненасыщенных жирных кислот в хлороформе, в ледяной уксусной кислоте при 0 °С или более низкой температуре озон присоединяется к ним в первую очередь по месту двойных связей, образуя озониды. Для олеиновой кислоты и вообще для monoалкеновых кислот эта реакция выражается формулой



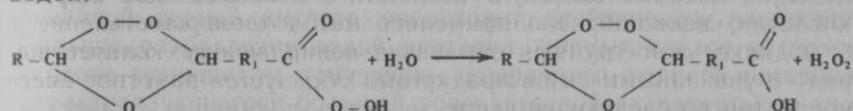
При дальнейшем действии озона озониды превращаются в пероксоозониды вследствие вхождения атома кислорода в карбоксильную группу:



По некоторым данным, еще более продолжительная обработка озонидов озоном приводит к образованию надпероксоозонидов, в которых кислорода на один атом больше, чем в пероксоозонидах.

С насыщенными жирными кислотами озон не образует озонидов.

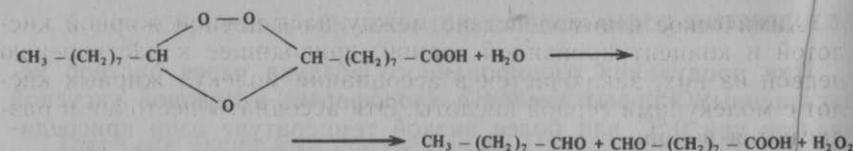
Пероксоозониды при обработке их разбавленным водным раствором карбоната натрия превращаются в озониды, реагируя с водой:



Пероксоозониды и озониды жирных кислот представляют собой вязкие желтоватые жидкости, хорошо растворимые в обычных жировых растворителях. Они нестойки и при нагревании энергично разлагаются. Разложение пероксоозонидов линолевой кислоты происходит со взрывом.

Озониды разлагаются водой, особенно горячей. По данным К. Гарриеса, при разложении пероксоозонидов водой получаются пероксиды альдегидов, которые быстро распадаются на альдегиды и кислород.

Озонид олеиновой кислоты при действии на него воды гидролизуется, образуя альдегид пеларгоновой кислоты и 9-альдегид пеларгоновой кислоты наряду с пероксидом водорода:

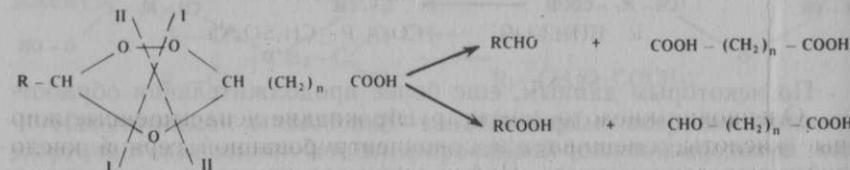


При действии пероксида водорода часть альдегидных групп обычно превращается в карбоксильные группы.

Для предотвращения окисления альдегидных групп пероксидом водорода разложение озонидов рекомендуют вести в воде, подкисленной соляной кислотой и содержащей суспендированную цинковую пыль.

Образующийся при этом моноводород способствует быстрому разрушению пероксида водорода. В случае применения для разложения озонидов водного раствора пероксида водорода получаются только кислоты.

Озониды при нагревании могут распадаться и без участия воды, давая смесь альдегидов, альдегидокислот, кислот по схеме



Образование озонидов и гидролиз их не сопровождаются внутримолекулярными перегруппировками, а в получающихся веществах содержится лишь небольшое количество продуктов вторичного окисления. Поэтому для установления места расположения двойных связей, в частности в ненасыщенных жирных кислотах, целесообразно применять метод озонирования.

Однако, особенно при обработке полиалкеновых кислот, наряду с указанными выше продуктами образуется заметное количество смелообразных веществ, вероятно, полимеров. Вследствие этого выход конечных продуктов распада озонидов более или менее сильно снижается.

Механизм реакции озонирования не выяснен.

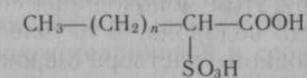
2.6. ДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИРУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Насыщенные жирные кислоты, например пальмитиновая или стеариновая, растворяются в 94 %-ной серной кислоте при нагревании до температуры выше температуры их плавления. Если полученный раствор осторожно разбавить водой, то указанные кислоты выделяются из него в неизмененном состоянии.

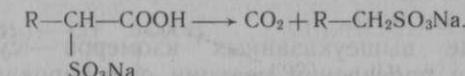
Химическое взаимодействие между насыщенной жирной кислотой и концентрированной серной, приводящее к растворению первой из них, заключается в ассоциации молекул жирных кислот с молекулами серной кислоты. Эти ассоциаты нестабильны и разлагаются водой.

При нагревании раствора насыщенных жирных кислот в концентрированной серной кислоте при более высокой температуре образуется диоксид серы, получающийся восстановлением серной кислоты водородом углеводородных радикалов жирных кислот.

При невысокой температуре триоксид серы, взаимодействуя с высокомолекулярными жирными кислотами, образует 2-сульфо-карбоновые кислоты общего строения:



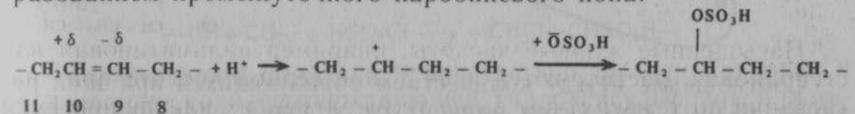
Мононатриевая соль таких кислот термически неустойчива и при нагревании до 250 °C отщепляет диоксид углерода, превращаясь в натриевую соль алкилсульфокислоты:



Олеиновая кислота, как и другие жидкые ненасыщенные жирные кислоты, смешивается с концентрированной серной кислотой с выделением тепла. Наблюдающееся при этом разогревание раствора тем больше, чем более ненасыщена жирная кислота. На этом основано предложение судить по количеству выделившегося тепла о степени ненасыщенности кислот или жиров (проба Момене).

При растворении ненасыщенных жирных кислот в концентрированной серной кислоте происходит глубокое их изменение. Сильное разбавление водой раствора жирных кислот в серной кислоте приводит к получению прозрачного водного раствора, характеризующегося большой поверхностной активностью и способностью пениться.

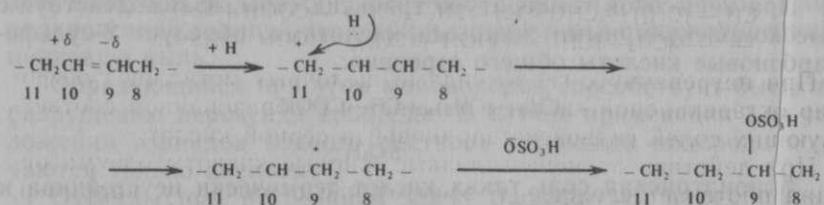
Реакция между олеиновой и серной (плотность 1840 кг/м³) кислотами заключается в присоединении последней по месту двойной связи, протекает по механизму электрофильного присоединения аналогично присоединению галогеноводородов с образованием промежуточного карбониевого иона:



Если двойная связь находится у шестого и далее углеродного атома, например олеиновой кислоты, то преимущественно обра-

зуются два изомера — 9- или 10-сульфоэфиры октадекановой кислоты.

Однако наблюдается образование 8- и 11-сульфоэфиров октадекановой кислоты. Это объясняется тем, что полученный на первой стадии карбониевый ион склонен к перегруппировке, а именно он приобретает недостающую ему пару электронов от соседнего углеродного атома, на котором возникает положительный заряд. Затем при присоединении атома получается либо 8-, либо 11-сульфоэфир октадекановой кислоты:



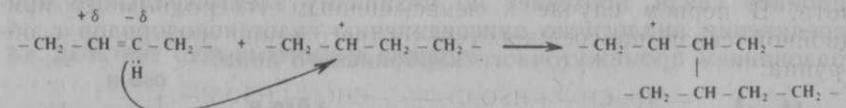
Аналогично протекает реакция и с образованием 8-сульфоэфира октадекановой кислоты.

Образование вышеуказанных изомеров — сульфоэфиров — происходит при проведении реакции сульфирования при 10 °C. При более высокой температуре перемещение по цепи сульфоэфирной группы более сильное. Так, А. М. Зайцев первый указал на образование данных эфиров в продуктах сульфатирования серной кислотой при температуре 35 °C.

В продуктах реакции были обнаружены 4- и 5-сульфоэфиры октадекановой кислоты.

При взаимодействии ненасыщенных жирных кислот с серной кислотой протекают и другие процессы, в частности полимеризация. В результате полимеризации образуются черные смолообразные вещества при действии на указанные выше жирные кислоты концентрированной серной кислоты, особенно при повышенной температуре.

Полимеризация также вызывается карбониевым ионом вследствие взаимодействия его с парой электронов поляризованной π-связи.

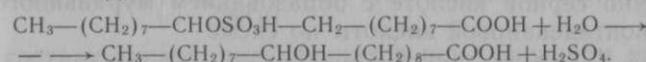


Соотношение между количеством образующихся при этой реакции разных продуктов зависит от условий реакции, состава жирных кислот. Среди продуктов реакции имеется смесь цис- и транс-изомеров ненасыщенных жирных кислот.

Растворимость в воде сульфоэфира октадекановой кислоты обусловлена наличием в нем сильно гидрофильной сульфатной группы OSO₃H.

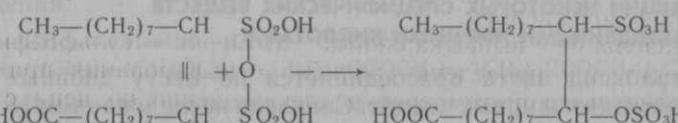
Из водного раствора такой алкилгидроксисерный эфир может быть высолен электролитами или серной кислотой, если ее концентрация в воде составляет не менее 20—25 % мас.

При кипячении водный раствор алкилсерного эфира, подкисленный серной кислотой, гидролизуется с образованием серной и гидроксиоктадекановой кислот:



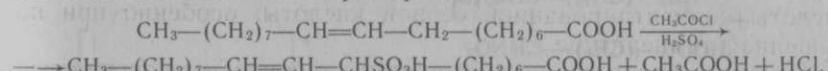
При нагревании с гидроксидами щелочных металлов сульфоэфир октадекановой кислоты омыляется с образованием соответствующих солей гидроксистеариновой и серной кислот.

При действии на ненасыщенные жирные кислоты олеума реакция протекает сложнее. В этом случае в молекулу, например, олеиновой кислоты вместе с сульфатной группой вводится и сульфоновая группа:

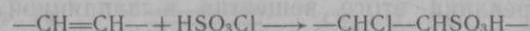


При омылении такого вещества щелочью сульфатная группа отщепляется с образованием гидроксигруппы, а сульфоновая остается, придавая продукту свойства сульфокислоты.

Действие концентрированной серной кислоты на олеиновую в присутствии ангидридов или хлорангидридов органических кислот приводит к образованию сульфокислот, у которых сульфогруппа расположена при атоме углерода, находящемся рядом с двойной связью, как, например:



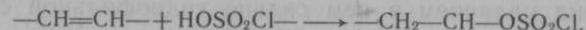
Хлорсерная кислота с ненасыщенными жирными кислотами может реагировать двояко: как хлорангидрид кислоты и как кислота. В первом случае к ненасыщенным углеродным атомам двойной связи присоединяются соответственно хлор и сульфогруппа:



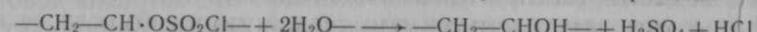
Гидролиз этого продукта в присутствии щелочи приводит к образованию соли соответствующей гидроксисульфоновой жирной кислоты:



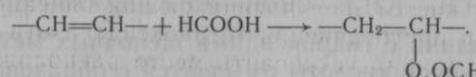
Во втором случае образуется хлорсульфат:



При гидролизе этого соединения получается гидроксикислота:



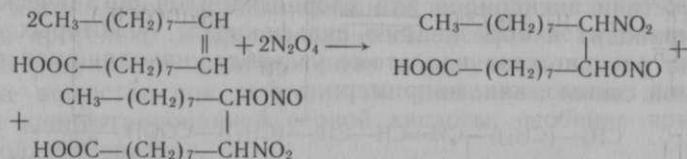
Муравьиная кислота при действии на олеиновую в присутствии фторида бора и других катализитически действующих в этом направлении веществ присоединяется по месту двойной связи аналогично серной кислоте с образованием муравьиного эфира гидроксиоктадекановой кислоты по схеме



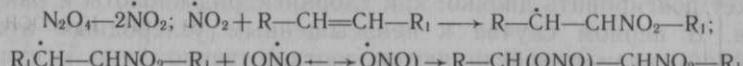
Выход муравьиного эфира достигает 70 % мас. от теоретического. При действии в тех же условиях на олеиновую кислоту уксусной образуется уксусный эфир гидроксиоктадекановой кислоты с выходом до 40 % мас.

2.7. РЕАКЦИИ НЕКОТОРЫХ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ

Тетраоксид азота присоединяется по месту двойных связей ненасыщенных жирных кислот. Согласно исследованиям И. В. Егорова при действии тетраоксида азота на охлажденный до 0 °C раствор олеиновой кислоты в петролейном эфире быстро образуется маслообразное вещество, нерастворимое в последнем. Оно представляет собой смесь двух изомеров азотистого эфира нитро-гидроксиоктадекановой кислоты:

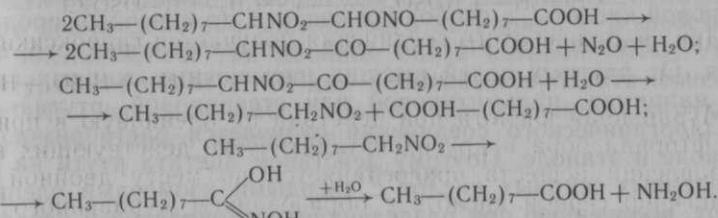


Эта реакция протекает свободнорадикальным нецепным путем по схеме



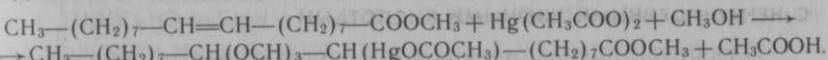
При нагревании этого вещества в запаянной стеклянной ампуле с концентрированной соляной кислотой при температуре 130—140 °C оно распадается с разрывом связи между атомами углерода, к которым присоединились элементы тетраоксида азота. При этом образуются моно- и дикарбоновые кислоты, в данном случае — пеларгоновая и азелайновая.

По данным И. В. Егорова, этот распад происходит по реакции

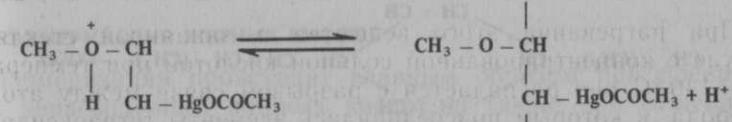
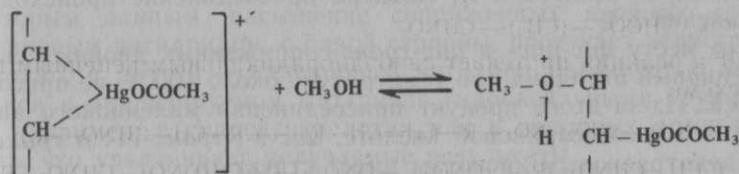
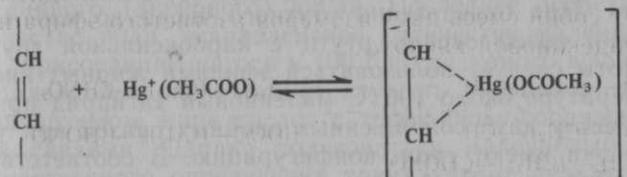
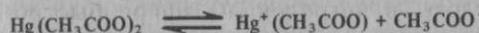


По составу кислот, получающихся при описанном выше распаде продуктов присоединения тетраоксида азота кmonoалкено- вым кислотам, можно установить место расположения в их молекулах двойной связи.

При действии солей оксида ртути, например ацетата ртути, на раствор в метаноле метилового эфира олеиновой или аналогичных ей ненасыщенных жирных кислот происходит насыщение двойной связи с образованием сложного металлогорганического соединения:



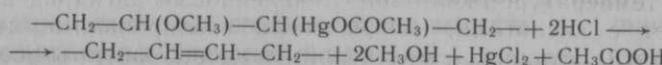
Механизм этой реакции можно представить следующим образом (электрофильное присоединение):



Этой реакцией пользуются для отделения ненасыщенных кислот от насыщенных. Если в реакции принимает участие не эфир олеиновой кислоты, а свободная кислота, то конечным продуктом реакции становится ртутная соль металлорганического соединения. От ртутных солей высших насыщенных жирных кислот, как, например, пальмитиновой или стеариновой, ртутная соль металлорганического соединения отличается растворимостью в метаноле и этаноле. Поэтому действием ацетата ртути на смесь насыщенных жирных кислот с твердыми изомерами олеиновых кислот, полученную при разделении высокоплавких и низкоплавких кислот по методу Твитчеля, ее можно разделить на компоненты.

Отделив растворимые ртутные соли ртутьорганических продуктов реакции от ртутных солей насыщенных жирных кислот, из первых можно получить в чистом виде твердые олеиновые кислоты.

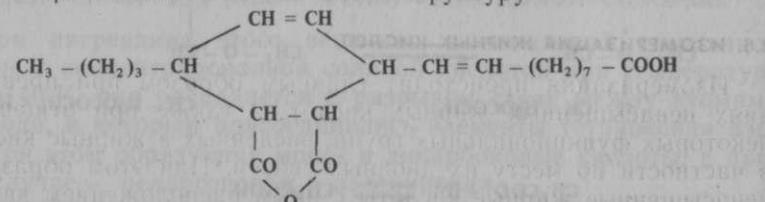
Для этого ртутную соль ртутьорганического соединения кипятят с водой, содержащей соляную кислоту:



Соли ртути присоединяются и к полиалкеновым жирным кислотам. Количество ртутной соли, израсходованное на насыщение двойных связей, можно легко определить. На этом основано предложенное С. Берtramом определение ртутного числа жирных кислот и жиров, которое может характеризовать степень их ненасыщенности. При определении ртутного числа во избежание взаимодействия солей оксида ртути с карбоксильной группой жирной кислоты следует пользоваться эфирами жирных кислот.

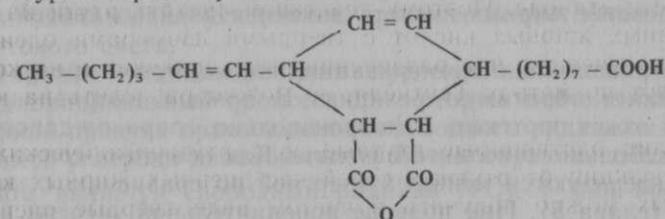
При температуре около 100 °C малениновый ангидрид присоединяется по месту двух сопряженных двойных связей при условии, что обе они имеют *транс*-конфигурацию. В соответствии с реакцией О. Дильса и К. Альдера присоединение происходит в положении 1,4.

По месту *цис-цис*- и *цис-транс*-сопряженных двойных связей малениновый ангидрид при температуре около 100 °C не присоединяется. Из-за этого продукт присоединения маленинового ангидрида к *α*-элеостеариновой кислоте, *цис*-9-, *транс*-11- и *транс*-13-октадекатриеновым кислотам имеет структуру



Эта структура доказывается наличием азелайновой кислоты в продуктах глубокого окисления вышеуказанного соединения.

При взаимодействии маленинового ангидрида с *β*-элеостеариновой кислотой, все три двойные связи которой имеют *транс*-конфигурацию, образуются два изомерных продукта присоединения. Из них один имеет только что указанную структуру, а структура второго приведена ниже:



Эта реакция может быть использована для определения конфигурации сопряженных двойных связей.

При температуре около 200 °C малениновый ангидрид взаимодействует с кислотами, имеющими и изолированные двойные связи. В этих условиях с молекулой олеиновой кислоты реагирует одна молекула маленинового ангидрида, с молекулой линолевой — две и с молекулой линоленовой — в среднем 2,5.

На способности маленинового ангидрида присоединяться при относительно невысокой температуре только к кислотам с *транс-транс*-сопряженными двойными связями основано определение маленинового (диенового) числа. Последнее представляет собой количество йода, эквивалентное количеству маленинового ангидрида, присоединяющегося к 100 г исследуемого вещества.

Малениновое число может служить указанием на наличие в анализируемом жире кислот с *транс-транс*-сопряженными двойными связями. Однако пользоваться малениновым числом для количественного определения таких кислот нельзя, так как, по некоторым данным, насыщение сопряженных двойных связей малениновым ангидридом, с одной стороны, протекает недостаточно полно, с другой — малениновый ангидрид реагирует с имеющимися в анализируемом материале гидроксильными группами, как, например, в гидроксикислотах или в неполных ацилглицеринах, что увеличивает получаемые результаты.

2.8. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Изомеризация происходит главным образом при превращениях ненасыщенных жирных кислот, а также при отщеплении некоторых функциональных групп, введенных в жирные кислоты, в частности по месту их двойных связей. При этом образуются ненасыщенные жирные кислоты с иным расположением двойных

связей, с иной пространственной конфигурацией, чем в исходных ненасыщенных кислотах.

Сравнительно редко изомеризация заключается в превращении прямой цепи атомов углерода жирных кислот в разветвленную цепь.

Известно несколько видов изомеризации ненасыщенных жирных кислот: изменение пространственной конфигурации молекул ненасыщенных жирных кислот, смещение двойных связей и циклизация.

Пространственная изомеризация, или *цис*-*транс*-превращение, представляет обратимую реакцию. В прямом направлении эта реакция может протекать самопроизвольно, сопровождаясь выделением небольшого количества тепла. Как известно, *транс*-изомеры характеризуются меньшей энергией по сравнению с *цис*-изомерами (глава 5). При подводе дополнительной энергии, например при освещении ультрафиолетовым светом или в присутствии специальных катализаторов, эта реакция может протекать и в обратном направлении.

Классическим примером *цис*-*транс*-изомеризации в химии жиров является элаидинирование — получение элаидиновой кислоты при обработке олеиновой (температура 0—5 °C) оксидами азота (действие азотной кислоты на нитрит натрия или на ртуть). Даже при непродолжительном воздействии оксидов азота на олеиновую кислоту выход элаидиновой кислоты достаточно высок.

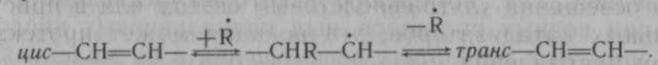
При нагревании олеиновой кислоты, как и других ненасыщенных жирных кислот, с 0,05—0,2 % мас. измельченного элементарного черного селена при температуре около 200 °C последний постепенно «растворяется». Если раствор охладить после непродолжительного нагревания, то элаидиновая кислота кристаллизуется и выделяется осадок красного селена.

Если нагревание более продолжительно или температура более высокая, то при охлаждении реакционной массы селен не выделяется, а выход элаидиновой кислоты уменьшается. Необходимо растворенный селен в данном растворе связан химическиочно. Он не выделяется и при разбавлении реакционной массы петролейным эфиром. Но нагревание этого раствора до 250 °C приводит к тому, что содержащийся в нем селен вновь вызывает *цис*-*транс*-изомеризацию. Возможно, что при этой температуре одновременно происходит миграция двойной связи.

Осторожно проведенная *цис*-*транс*-изомеризация олеиновой кислоты образует смесь ее с 75—80 % элаидиновой кислоты. При элаидинировании линолевой кислоты в полученной смеси содержалось несколько ее изомеров: *цис*-9, *цис*-12 (6 % мас.); *цис*-9, *транс*-12 (19 % мас.), 9*транс*-, 12*цис*- (19 % мас.); 9*транс*-, 12*транс*- (5,6 % мас.). Линоленовая кислота превра-

щается таким же путем, но из полученных продуктов в чистом состоянии выделен только 9*транс*-, 12-*транс*-изомер. Все натуральные полиалкеновые кислоты с сопряженными двойными связями легко элаидинируются, образуя высокоплавкие продукты, в которых все двойные связи имеют *транс*-конфигурацию. Элаидинирование кислот с сопряженными двойными связями происходит в присутствии йода при комнатной температуре и значительно ускоряется при освещении лучами ультрафиолетового света.

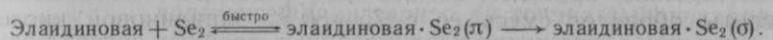
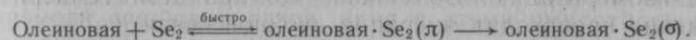
Механизм элаидинирования представляют как обратимый свободнорадикальный процесс, при котором сначала образуется нестойкий продукт присоединения свободного радикала к одному из атомов углерода двойной связи. Таким образом, действующим началом является свободный радикал $\dot{\text{N}}\text{O}_2$, $\dot{\text{I}}$ или вообще $\dot{\text{R}}$, например:



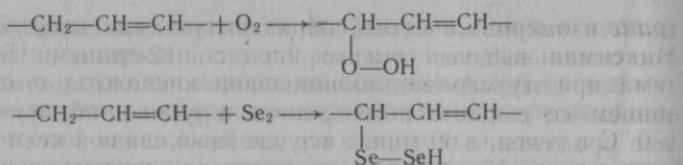
В полунасыщенном состоянии из-за отсутствия двойной связи молекула приобретает прямолинейную структуру, аналогичную структуре насыщенной молекулы. При отщеплении свободного радикала двойная связь регенерируется главным образом в *транс*-форме.

Пространственная изомеризация сопровождается конкурирующими реакциями: присоединением элаидинирующих реагентов по месту двойных связей с насыщением их, сопряженной гидрогенизацией двойных связей, сопряжением, полимеризацией, циклизацией.

Механизм элаидинирования при нагревании с селеном рассматривается как связанный с образованием π -комплекса селена с двойной связью. Возможно, что реакция начинается с диссоциации селена: $\text{Se}_6 \xrightarrow{\text{быстро}} 3\text{Se}_2$. Затем в зависимости от температуры нагревания и продолжительности его реакции диссоциация может развиваться, проходя через две ступени. Сначала протекает фаза образования π -комплекса (в результате взаимодействия с парой p -электронов двойной связи). Затем более медленно может образоваться более прочный σ -комплекс:



Структура σ -комплекса не изучена. Возможно, что это соединение аналогично гидропероксидам, образующимся при действии дикислорода на олеиновую кислоту, — гидроперселенид:



А. М. Зайцев элаидинировал олеиновую кислоту нагреванием ее в запаянной стеклянной трубке с раствором гидросульфита натрия при 200 °C.

Способами, указанными выше, можно получить продукты элаидинирования и других ненасыщенных жирных кислот. Интересный вид образования *транс*-изомеров жирных кислот наблюдается при гидрогенизации жиров.

Позиционная изомеризация ненасыщенных жирных кислот происходит под действием щелочи при нагревании их с растворами последней. Так, по мнению некоторых исследователей, при нагревании водных растворов мыл полиалкеновых кислот с избытком щелочи в результате перемещения в их молекулах места расположения двойных связей происходит превращение изолированных систем последних в сопряженные. Такое сопряжение в небольшой степени может происходить во время определения числа омыления жиров.

Изменение места расположения двойной связи в олеиновой кислоте в таких условиях не происходит или оно незначительно. Это подтверждает большую подвижность водорода метиленовой группы жирных кислот, фланкированной двумя двойными связями.

В указанных выше условиях образование изомеров ненасыщенных жирных кислот с сопряженными двойными связями невелико. Оно усиливается, если нагревание ведут при более высокой температуре, например в растворе глицерина или этиленгликоля.

При изомеризации полиалкеновых кислот нагреванием их с раствором щелочи в глицерине или в гликоле сопряжение двойных связей происходит постепенно. Если нагревание было недостаточно продолжительным, то в полученном продукте часть двойных связей может остаться несопряженной. В арахидоновой кислоте в таком случае могут оказаться изомеры с четырьмя, тремя и двумя сопряженными двойными связями. Это обстоятельство необходимо иметь в виду, когда подобную изомеризацию используют для количественного определения содержания полиалкеновых кислот на основе их УФ-спектров.

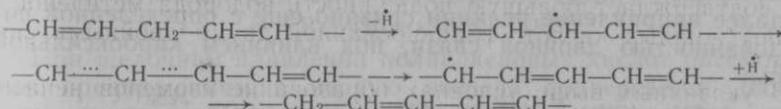
Скорость сопряжения изолированных двойных связей зависит от состава изомеризуемых кислот. В более высокомолекулярных кислотах, содержащих большое число двойных связей, сопряжение последних протекает более медленно. Двойные связи

транс-изомеров кислот сопрягаются медленнее *цис*-изомеров. Максимальный выход изомеров с сопряженными двойными связями при изомеризации линолевой кислоты достигается нагреванием ее с раствором щелочи в глицерине при температуре 170 °C в течение 60 мин, в случае линоленовой кислоты он достигается через 15 мин. Слишком продолжительное нагревание также нежелательно. Оно сопровождается уменьшением содержания изомеров с сопряженными двойными связями, в частности из-за полимеризации их.

На скорость изомеризации значительно влияет концентрация раствора щелочи, особенно в случае обработки полиалкеновых кислот, содержащих четыре и больше двойные связи. Повышение концентрации раствора щелочи ускоряет сопряжение двойных связей. Поэтому изомеризацию сильно ненасыщенных жирных кислот удобнее проводить при помощи более концентрированных растворов щелочи за более короткое время.

Сопряжению изолированных двойных связей сопрягается меньшая энергия образующихся изомеров с сопряженными двойными связями. Это обстоятельство обуславливает и экзотермичность данного превращения.

Механизм сопряжения изолированных двойных связей щелочью в полярных растворителях изучен мало. Возможно, что в этом случае он иной, чем при плавке с гидроксидом калия, а именно:



Подобного типа изомеризация полиалкеновых кислот при высокой температуре может протекать и без наличия щелочи. Возможно, что в этом случае она ускоряется под действием материалов стенок аппарата.

Передвижение двойной связи в олеиновой кислоте происходит и при действии серной кислоты, как указывалось выше. Этот процесс протекает без разрыва ее углеродной цепи. Конечным продуктом в данном случае оказывается эфир серной и гидроксицеариновой кислот.

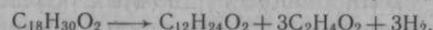
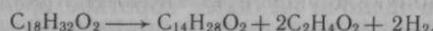
Примером изомеризации ненасыщенных жирных кислот, связанной с перемещением в их молекулах места расположения двойной связи и разрывом цепи атомов углерода, может служить щелочное плавление — нагревание кислот с расплавленным гидроксидом калия или натрия. Высшие насыщенные жирные кислоты при щелочной плавке в температурных пределах до 300 °C не изменяются. Но из олеиновой кислоты при такой обработке уже при температуре 280—290 °C получается смесь со-

лей пальмитиновой и уксусной кислот (примерно в эквимолекулярных соотношениях), а также водорода. Иногда в продуктах щелочного плавления обнаруживают немного щавелевокислой соли. Реакция может быть выражена общим уравнением

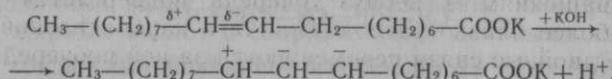


Так как распад ненасыщенной жирной кислоты должен происходить по месту расположения двойной связи, то состав полученных продуктов, несомненно, указывает на передвижение при щелочном плавлении олеиновой кислоты ее двойной связи в положение 2.

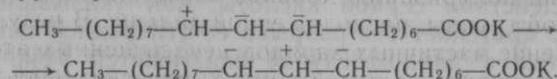
При щелочном плавлении в тех же условиях из линоловой и линоленовой кислот образуются соответственно миристиновая кислота с уксусной и лауриновая с уксусной, а также водород согласно следующим схемам реакции:



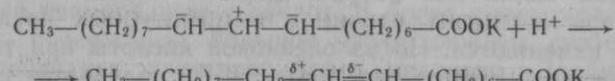
Механизм этой реакции связывают со способностью расплавленной щелочи отрывать от органических соединений протон. При этом образуется ион карбония. Отрыв протона должен происходить в наиболее слабом звене молекулы, каким в ненасыщенных жирных кислотах являются метиленовые группы, расположенные рядом с двойной связью. С другой стороны, описываемое далее направление реакции связано еще с определенной поляризованностью двойной связи, под влиянием карбоксильной группы:



Образовавшаяся вследствие отрыва протона система двух отрицательных электрических зарядов, расположенных рядом, из-за отталкивания их друг от друга существовать не может, и она перегруппировывается:



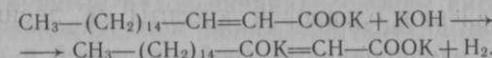
При взаимодействии одного из протонов, имеющихся в данной системе, с атомом углерода, несущим отрицательный заряд и более удаленным от карбоксила, образуется изомер олеиновой кислоты, в котором двойная связь перемещена вправо от исходного положения на один углерод:



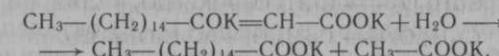
Дальнейшее повторение описанных выше звеньев реакции в конце концов приведет к перемещению двойной связи в положение 2:



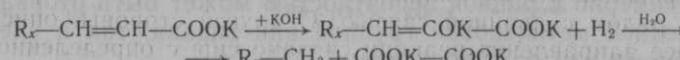
По данным академика Е. Е. Вагнера, после этого следует взаимодействие гидроксида калия с 3-метиновой группой олеиновой кислоты, сопровождающееся образованием енолята калия 3-кетоолеиновой кислоты и диводорода:



Это производное 3-кетоолеиновой кислоты, находящейся в енольной форме, под действием присутствующей в небольшом количестве воды претерпевает далее кислотное расщепление, давая пальмитиновую и уксусную кислоты в виде солей калия:

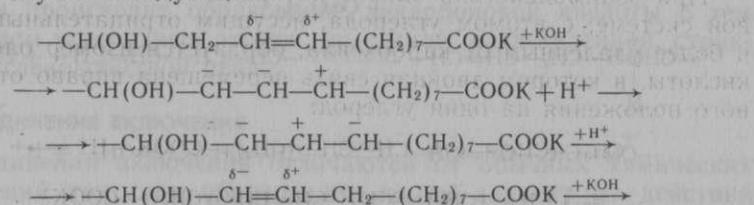


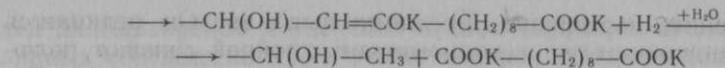
Если щелочь реагирует с 2-метиновой группой, то в этом случае в конечном итоге реакции может получиться алкан и щавелевая кислота, небольшое количество которой иногда находят в продуктах щелочного плавления олеиновой кислоты:



При щелочном плавлении полиалкеновых кислот рассмотренным превращениям в первую очередь подвергается двойная связь, наиболее близко расположенная к карбоксильной группе. Остальные двойные связи перемещаются за ней поочередно.

Примерно так же протекают превращения рициновой кислоты при плавлении ее с гидроксидом калия, но двойная связь в этом случае перемещается в сторону гидроксильной группы. Это обусловлено тем, что влияние близко расположенной гидроксильной группы на поляризацию двойной связи больше, чем влияние карбоксильной группы, расположенной дальше. В результате этого расположение частичных зарядов ненасыщенных атомов углерода здесь становится иным. Схема химических превращений в данном случае следующая:





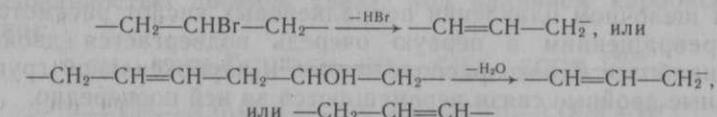
В результате этой реакции образуются диводород, вторичный октанол ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH(OH)}-\text{CH}_3$) и себациновая кислота.

Характерный запах 2-октанола, возникающий при щелочном плавлении исследуемого жира или смеси жирных кислот — качественная проба на рациноловую кислоту. При щелочном плавлении рациноловой кислоты в атмосфере азота при температуре 350°C образуется смесь гептановой и ундекановой кислот.

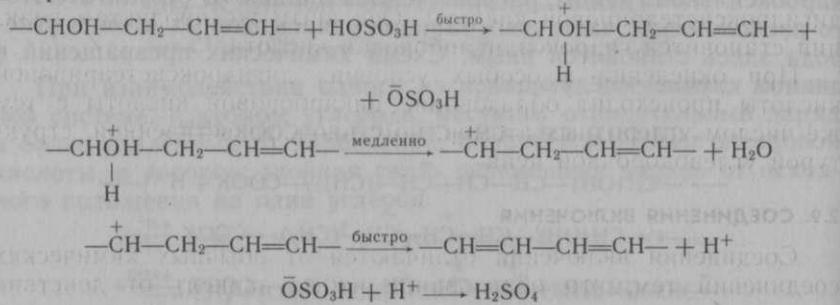
При действии дикислорода также может происходить превращение системы изолированных двойных связей в сопряженные.

Примером образования изомеров ненасыщенных жирных кислот при отщеплении некоторых функциональных групп, введенных в исходные кислоты, могут служить превращения 12-бромстеариновой или 12-гидроксистеариновой кислот. Так, при действии спиртового раствора гидроксида калия на 12-бромстеариновую кислоту образуется смесь 11—13-октадеценовых кислот. То же наблюдается и при дегидратации метилового эфира 12-гидроксистеариновой кислоты нагреванием ее с дифосфорпентаоксидом или с серной кислотой.

Это, очевидно, обусловлено тем, что водород, необходимый для образования в первом случае бромоводорода, а во втором — воды, примерно с равной вероятностью может быть оторван любой соседней метиленовой группой как справа, так и слева от атома брома или от гидроксила:



Реакция дегидратации под влиянием серной кислоты протекает через несколько стадий: протонирования гидроксигруппы, медленной ее диссоциации с образованием карбониевого иона и быстрого отщепления иона водорода от карбониевого иона с образованием двойной связи:



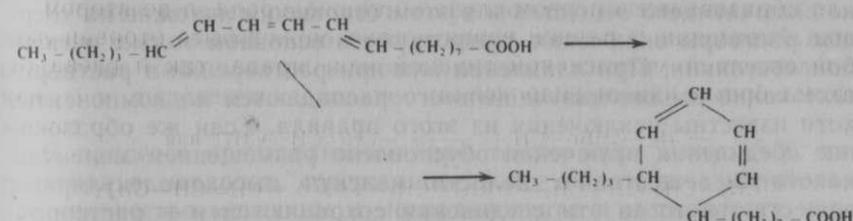
Это пример механизма E1-элиминирования. Он отличается от элиминирования галогенопроизводных жирных кислот, который, как это было отмечено ранее, протекает по механизму E2-элиминирования.

Перемещение места расположения двойных связей в алкеновой цепи ацилов, как будет более подробно отмечено ниже, происходит и при гидрогенизации жиров.

При нагревании 12-моногидроксистеариновой кислоты с безводным гидроксидом натрия при температуре $230—320^\circ\text{C}$ образуются гексан C_6H_{14} и додекандикарбоновая кислота $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$, а при температуре 365°C получается смесь ундиникарбоновой, гептановой и ундекановой кислот.

При высокой температуре, как, например, во время термического уплотнения жиров, возможна циклизация углеводородных радикалов ненасыщенных жирных кислот с сопряженными двойными связями — как существовавших в исходном жире, так и образовавшихся в результате изомеризации полиолефиновых кислот с изолированными двойными связями.

Возможно, что во время термического уплотнения тунгового масла из элеостеариновой кислоты таким путем получают производное дигидробензола, алкилдигидробензолкарбоновую кислоту по схеме



Интересное превращение, сопровождающееся переходом нормальной углеводородной цепи в разветвленную, наблюдается при щелочном плавлении 9,10-дигидроксистеариновой кислоты. В этом случае образуются небольшие количества азелановой и пеларгоновой кислот, очевидно, в результате распада молекулы дигидроксистеариновой кислоты. Основным же продуктом реакции становится гидроксикикарбоновая кислота.

При окислении в особых условиях дигидроксистеариновой кислоты происходит образование дикарбоновой кислоты с тем же числом углеродных атомов, но с иной, разветвленной, структурой углеводородной цепи.

2.9. СОЕДИНЕНИЯ ВКЛЮЧЕНИЯ

Соединения включения отличаются от обычных химических соединений тем, что образование их не зависит от действия

основных или побочных валентностей. Эти соединения образуются за счет того, что одна или несколько молекул одного вещества пространственно включают в себя молекулу другого вещества. Вследствие этого каждая молекула включенного вещества окружена как бы прочным каркасом, состоящим из молекул включающего вещества. Поэтому она не может отделиться от включающего вещества самопроизвольно. Такой комплекс внешне напоминает химическое соединение.

Полость, необходимая для такого включения, может образоваться внутри какой-либо молекулы, обычно имеющей молекулярную массу больше 1000, при благоприятном пространственном расположении ее атомов. Кроме того, необходимая для этого полость может оказаться в кристаллической решетке включающего вещества с невысокой молекулярной массой в результате особого порядка расположения небольших его молекул.

Контакт или близкое соседство включенной и включающих молекул обусловливает возникновение между ними некоторых сил взаимодействия. Роль этих сил при образовании соединения включения в настоящее время точно не выяснена. По этому вопросу имеются разные мнения.

Соединения включения, образовавшиеся в результате размещения молекул включенного вещества в кристаллической решетке включающего вещества и в этом отношении похожие на твердые растворы включения, существуют в основном только в твердом состоянии. При плавлении или при растворении в растворителе такие соединения чаще всего распадаются на компоненты, хотя известны исключения из этого правила. Если же образование соединения включения обусловлено размещением молекулы какого-то вещества в полости молекул высокомолекулярных веществ, то тогда эти соединения сохраняются и в растворах.

Порошкообразная мочевина, смешанная с концентрированным раствором нормальных насыщенных жирных кислот в метаноле, образует с ними кристаллические соединения включения, не имеющие постоянного стехиометрического состава. Мочевина кристаллизуется в тетрагональной системе. В указанных выше условиях образуются кристаллы гексагональной системы.

В таких кристаллах молекулы мочевины расположены вдоль ребер элементарной гексагональной призмы, внутри которой оказывается прямолинейный шестигранный канал небольшого поперечного сечения. В таком канале и располагаются прямолинейные молекулы нормальных насыщенных жирных кислот, которые стабилизируют гексагональную элементарную призму (рис. 6.3). Описанным механизмом образования соединения включения и обусловлено отсутствие стехиометрических отношений между количествами входящих в него молекул мочевины и жирных кислот.

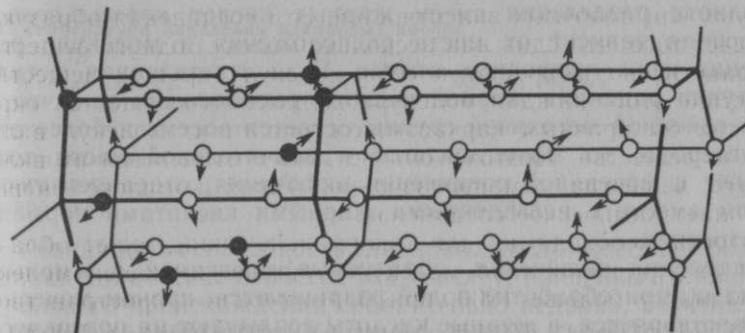


Рис. 6.3. Гексагональная элементарная кристаллическая структура мочевины в соединениях включения

Поскольку в жирных кислотах с одной двойной связью вызываемое ею искривление углеводородного радикала не очень велико, они также могут образовывать с мочевиной подобные кристаллические соединения включения. Для кислот с большим числом двойных связей, начиная с линолевой кислоты, образование соединений включения с мочевиной затруднено.

В связи со всем отмеченным предложено использовать образование соединений включения жирных кислот с мочевиной для отделения насыщенных иmonoалкеновых кислот от полиалкеновых и выделения довольно чистых олеиновой и линолевой кислот.

В процессе кристаллизации при температуре минус 5 °C из раствора в метаноле, содержащем более или менее значительное количество мочевины и метиллиниолеата и метилолеата, выкристаллизовываются соединения включения, содержащие мочевину и метилолеат без метиллиниолеата.

Поперечное сечение молекул ненасыщенных жирных кислот с разветвленной цепью атомов углерода в месте расположения разветвления значительно больше поперечного сечения молекул ненасыщенных жирных кислот нормального строения. Поэтому молекулы разветвленных насыщенных жирных кислот не могут располагаться внутри узких прямолинейных каналов гексагональных призм кристаллических структур кристаллов соединений включения с мочевиной. Это позволяет при помощи мочевины разделять смеси насыщенных жирных кислот с прямой и разветвленной цепями атомов углерода. Однако оказывается, что такое разделение не всегда достаточно полно. Более полного разделения можно достигнуть в смесях насыщенных кислот нормального и изостроения, если они содержат не меньше восьми атомов углерода.

Полнота разделения смеси жирных кислот нормального и изостроения зависит от места расположения в молекуле разветвления цепи углеродных атомов. Если ответвленная метильная группа радикала жирной кислоты расположена так, что от нее до основной метильной группы остается восемь и более атомов углерода, то такие кислоты в значительной части тоже образуют с мочевиной соединения включения, отделяясь таким образом вместе с насыщенными жирными кислотами нормального строения.

Соединения включения, образуемые мочевиной с жирными кислотами, при обработке водой разрушаются, причем мочевина в ней растворяется, а жирные кислоты всплывают на поверхность образовавшегося раствора.

Некоторые жирные кислоты образуют с мочевиной комплексные соединения неизвестной структуры, растворимые в воде без разрушения, например, валериановая кислота, растворяющаяся в дистиллированной воде в количестве около 12 %, с насыщенным водным раствором мочевины смешивается безгранично из-за образования каких-то соединений. В то же время изовалериановая кислота с мочевиной кристаллического соединения не образует. В насыщенном водном растворе мочевины она растворяется так же ограниченно, как в чистой воде.

Жирные кислоты образуют своеобразные соединения с представителями группы желчных кислот. Некоторые исследователи относят их к группе соединений включения. Истинная природа этих соединений, однако, не может считаться точно установленной.

Подобные соединения жирные кислоты образуют с холевой ($C_{23}H_{39}O_3COOH$), литохолевой ($C_{23}H_{39}OCOOH$) и дезоксихолевой ($C_{23}H_{39}O_2COOH$) кислотами. Эти соединения называют холеиновыми кислотами.

Холеиновые кислоты имеют переменный состав, зависящий от молекулярной массы входящих в него жирных кислот. Так, жирные кислоты $C_4—C_8$ образуют холеиновые кислоты, соединяясь с четырьмя молекулами дезоксихолевой кислоты, жирные кислоты $C_9—C_{14}$ соединяются с шестью молекулами, C_{15} и выше — с восемью молекулами этой кислоты. Холеиновые кислоты образуются при взаимодействии как с насыщенными, так и с ненасыщенными жирными кислотами. Структура холеиновых кислот не изучена.

3. АЛКИНОВЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

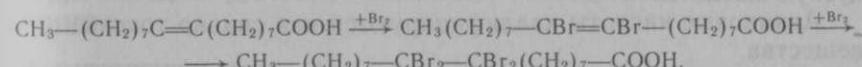
Температуры плавления алкиновых кислот довольно высокие, а сами кислоты обычно представляют собой хорошо кристаллизующиеся твердые вещества (табл. 6.4).

6.4. Температура плавления алкиновых кислот

Жирная кислота	Температура плавления, °C	Жирная кислота	Температура плавления, °C
7-Гексадециновая	47	Ксимениковая	40—41
Тарииновая	51,5	Изановая	43
Стеароловая	48	Бегеноловая	57,5

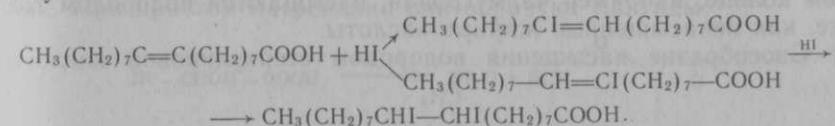
Реакционная способность алкиновых кислот довольно большая. Однако химические свойства этих кислот, найденных в жирах натурального происхождения сравнительно недавно, изучены мало. О них приходится судить главным образом по свойствам простых ацетиленовых кислот.

При действии брома на раствор алкиновых кислот в диэтиловом или петролейном эфире при температуре от 0 до минус 10 °C довольно быстро присоединяется одна молекула его и более медленно вторая:



Родан присоединяется к тройным связям, но менее полно, чем бром. Так, родановое число стеароловой кислоты в обычных условиях определения оказывается равным примерно 69 вместо 91, рассчитанного теоретически.

При действии галоидоводородов к тройной связи присоединяется сначала одна молекула, а затем другая. Реагируя с йодоводородом, стеароловая кислота сначала образует два изомера йодоолеиновой кислоты, а затем превращается в дийодостеариновую:



При действии на алкиновые кислоты диводорода в присутствии катализаторов происходит их насыщение, протекающее ступенчато. При гидрировании простых алкиновых кислот в качестве промежуточного продукта образуются цис-алкеновые кислоты (из стеароловой кислоты — олеиновая).

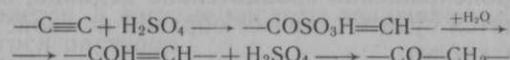
Моноводород, выделяющийся при обработке пентанола металлическим натрием или амальгамой натрия, алкиновые кислоты не насыщает. Однако, по некоторым данным, при действии цинка и соляной кислоты бегеноловая кислота превращается в смесь эруковой и брауниновой кислот.

Действие разбавленного раствора перманганата калия при комнатной температуре на простые алкиновые кислоты приводит

к превращению их в дикетокислоты. Горячий раствор перманганата калия вызывает разрыв углеродной цепи по месту тройной связи.

Взаимодействие озона с кислотами алкинового ряда изучено мало. В литературе встречаются указания, что реакции между этими веществами не происходит.

Серная кислота взаимодействует с алкиновыми кислотами. Так, при действии серной кислоты на стеароловую образуется этиленовое сульфатное производное, при гидролизе которого образуется смесь 9- и 10-кетостеариновых кислот:



При сплавлении стеароловой кислоты с гидроксидом калия сначала получаются пальмитоолеиновая и уксусная кислоты, а затем пальмитоолеиновая кислота образует миристиновую и уксусную кислоты.

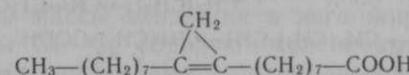
Алкиновые кислоты квалифицируются как сильно токсические вещества.

4. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Алициклические кислоты, содержащие двойные связи в кольце и в боковой цепи, в общем имеют те же химические свойства, которые характерны для ненасыщенных жирных кислот. Однако кислоты, содержащие в молекуле циклопропеновое кольцо, как, например, стеркулиновая кислота, при гидрировании изменяются несколько своеобразно.

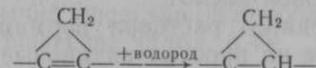
Кислоты, содержащие двойную связь в пятичленном углеродном кольце, например чалмугровая, насыщаются водородом так же, как ненасыщенные жирные кислоты.

Своеобразие насыщения водородом стеркулиновой кислоты

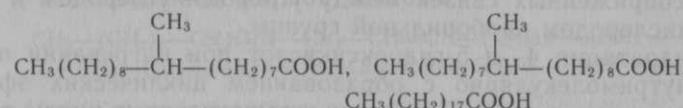


заключается в том, что продукт, полученный при катализическом гидрировании ее, состоит из трех изомеров. Два из них имеют по одному ответвлению в углеродной цепи в виде метильной группы, а третий — неразветвленную цепь атомов углерода.

Такое строение молекул продуктов, полученных катализическим гидрированием стеркулиновой кислоты, можно объяснить тем, что в продукте полугидрирования, образующемся вследствие насыщения двойной связи, водород насыщает только один из ее атомов углерода:



Далее связи между группами атомов $\overset{\bullet}{C}-CH_2-$, $-CH_2-\overset{\bullet}{C}-$ и $\overset{\bullet}{C}-CH$ могут разрываться. При этом у одного из изомеров происходит выпрямление углеродной цепи, а у двух других образуются дополнительные метильные группы соответственно следующим структурам их с одновременным насыщением образовавшихся ненасыщенных атомов углерода:

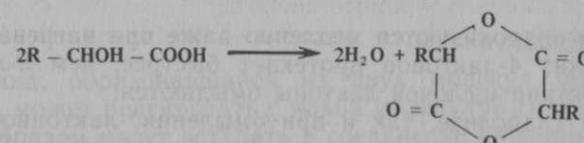


5. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИРНЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ

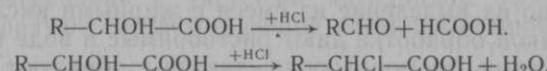
5.1. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ

Специфические свойства гидроксикислот, которыми они отличаются от обычных насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, обусловлены содержанием в их составе гидроксильных групп, расположенных в углеводородном радикале. На свойства этих кислот влияет место расположения гидроксильных групп и их число.

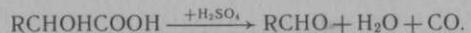
Характерной для 2-моногидроксикислот является способность их при нагревании или перегонке изменяться в двух направлениях. При простом нагревании они образуют лактиды:



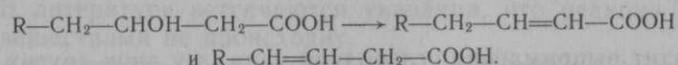
При нагревании 2-гидроксикислот с соляной кислотой основная часть их распадается на муравьиную кислоту и соответствующий альдегид и лишь небольшая часть превращается в 2-хлоркислоты:



При нагревании 2-гидроксикислот с серной кислотой наряду с соответствующим альдегидом образуются вода и монооксид углерода:

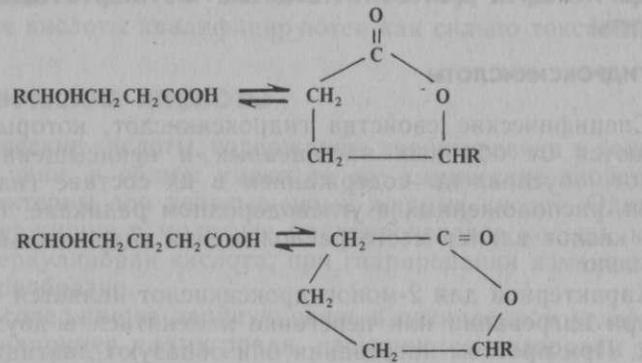


3-Гидроксикислоты при сильном нагревании или при перегонке разлагаются, отщепляя воду и образуя смесь 3-алкеновой кислоты с небольшим количеством 4-алкеновой:



Реакция элиминирования протекает легко, так как получаемые алкеновые кислоты особенно устойчивы благодаря образованию сопряженных связей между углерод—углеродом и углерод—кислородом карбонильной группы.

Дегидратация 4- и 5-гидроксикислот при нагревании протекает внутримолекулярно с образованием циклических эфиров, называемых лактонами. Поскольку четырехчленные циклы термодинамически неустойчивы, имеется тенденция к образованию пяти- и шестичленных циклов:



Лактоны гидролизуются медленно даже при нагревании, при этом гидролиз 4-лактонов протекает быстрее, чем 5-лактонов.

При действии щелочей лактоны омыляются.

Как при гидролизе, так и при омылении, лактонное кольцо раскрывается с образованием алифатической цепи. В первом случае образуются гидроксикислоты, во втором — мыла гидроксикислот.

Лактоны в ненагретом водном растворе диоксида натрия не гидролизуются и поэтому не образуют солей гидроксикислот. На этом основано их выделение из смеси с жирными кислотами, которые при такой обработке дают растворимые в воде мыла.

При действии бромоводорода лактоны образуют соответствующие монобромзамещенные жирные кислоты.

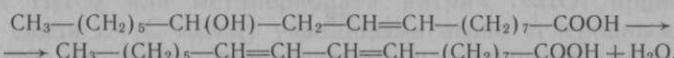
Под действием моноводорода, получаемого при помощи амальгамы натрия, лактоны средней молекулярной массы пре-

вращаются в соответствующие жирные кислоты. Водород, выделяющийся при действии металлического натрия на растворы указанных лактонов в абсолютном этаноле, превращает их в гликоли.

Лактоны в вакууме перегоняются без разложения.

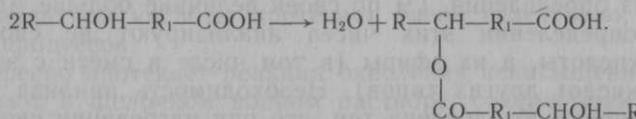
Если гидроксигруппа расположена у шестого и далее углеродного атома карбоновой кислоты, то карбоксильная группа не влияет на свойства этих соединений.

При нагревании таких гидроксикислот, особенно при перегонке, гидроксильная группа может отщепляться с образованием воды и ненасыщенной жирной кислоты:



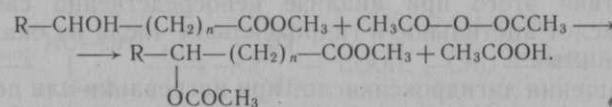
В таких случаях обычно образуется смесь двух изомеров ненасыщенной кислоты, различающихся местом расположения двойной связи с зависимостью от того, от какой из соседних с гидроксилом метиленовых групп отщепляется водород, необходимый для образования воды. Так, при перегонке метилата рицинолевой кислоты наряду с указанной выше 9—11-октадекановой кислотой с сопряженными двойными связями образуется обычная 9, 12-линолевая кислота. Вода особенно легко отщепляется с образованием двойной связи при нагревании гидроксикислот или их эфиров в присутствии дегидратирующих катализаторов, как, например, оксида алюминия и др.

При продолжительном нагревании гидроксикислот образуются эфирокислоты, так называемые эстолиды:

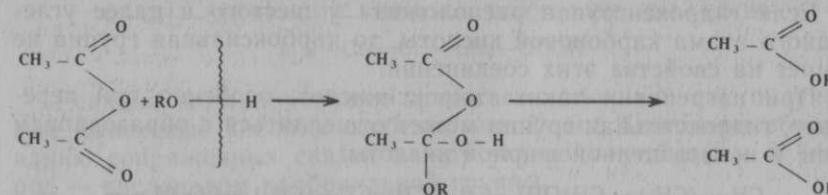


Эстолид, образовавшийся из двух молекул моногидроксикислоты, может реагировать с новой молекулой гидроксикислоты. Таким образом могут вступать в соединение пять—шесть молекул, например рицинолевой кислоты. Это обусловлено тем, что в дальнейшем в реакцию друг с другом вступают гидроксильная группа и карбоксил самого эстолида, образуя вещество циклического типа, без свободных гидроксильных и карбоксильных групп.

При нагревании с уксусным ангидридом эфиры гидроксикислот образуют соответствующие ацетильные производные:



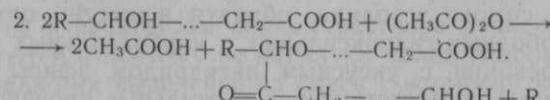
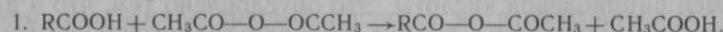
Возможно, что образование уксусных эфиров при действии уксусного ангидрида на гидроксильные группы спиртов, начинающееся присоединением спирта по карбонильной группе, протекает по схеме



Эта схема применима и к ацетилированию эфиров гидроксикислот с помощью уксусного ангидрида.

При достаточном избытке уксусного ангидрида ацетилирование проходит полностью с образованием соответствующих эфиров уксусной кислоты. Поскольку представляется возможным точно определить расход уксусной кислоты на ацетилирование, этой реакцией пользуются для нахождения числа гидроксильных групп в ацилах сложных эфиров гидроксикислот. Для этой цели пользуются гидроксильным (ГЧ) и ацетильным (АцЧ) числами ГЧ показывает количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации уксусной кислоты, расходуемой на образование уксусных эфиров при ацетилировании 1 г исследуемого вещества. АцЧ показывает количество миллиграммов KOH, расходуемое на нейтрализацию уксусной кислоты, отщепляемой при омылении 1 г ацетилированного вещества. Как следует из определения, ГЧ по своей величине больше АцЧ.

При определении этих чисел анализируют не свободные жирные кислоты, а их эфиры (в том числе в смеси с эфирами жирных кислот других типов). Необходимость анализа эфиров жирных кислот обусловлена тем, что при нагревании свободных гидроксикислот, как и других кислот, с уксусным ангидридом возможно образование разнокислотных ангидридов (1) и эстолидов (2):

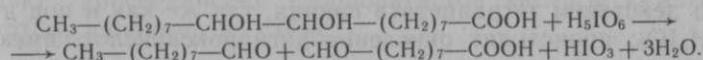


Вследствие этого при анализе непосредственно свободных гидроксикислот ацетильное и гидроксильное числа их оказываются искаженными.

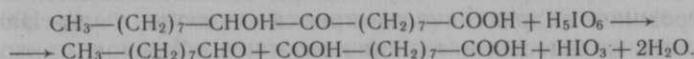
Превращения дигидроксикислот при нагревании или перегонке исследованы мало. Известно, что при температуре 140—200 °C

из 9-, 10-дигидрокистеариновой кислоты образуются главным образом эстолиды. При температуре 300 °C в дистилляте появляется 10-кетостеариновая кислота. Сативиновая и линузиновая кислоты при сильном нагревании разлагаются более глубоко и сложно. Состав образующихся продуктов не изучен.

Большой аналитический интерес представляет действие йодной кислоты H_5IO_6 на вещества, в молекулах которых у двух рядом расположенных атомов углерода в качестве заместителей имеется по гидроксильной группе или гидроксильная и карбонильная группы. При действии на такие вещества йодной кислоты H_5IO_6 или метапериодата натрия NaIO_4 происходит разрыв связи C—C между указанными выше углеродными атомами с образованием альдегидных групп, например:

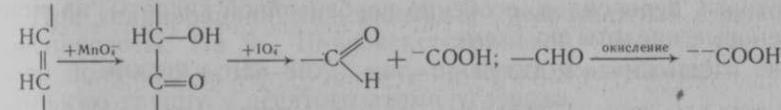


Таким путем из 9-, 10-дигидрокистеариновой кислоты получаются альдегид пеларгоновой кислоты и полуальдегид азелаиновой кислоты. Йодная кислота может применяться для разрыва углеродной цепи и в кетогидроксикислотах, содержащих гидроксильную и карбонильную группы, расположенные у двух рядом находящихся атомов углерода. При обработке этой кислотой 9-кето-10-гидрокистеариновой кислоты получаются пеларгоновый альдегид и азелаиновая кислота:



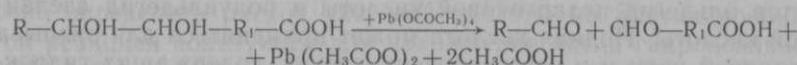
Эта реакция очень интересна тем, что окисление при помощи ортопериодатной кислоты протекает очень селективно, без побочных процессов.

Интересно протекает реакция окисления ненасыщенных жирных кислот в щелочном водном растворе, содержащем небольшое количество перманганата калия и относительно большое количество NaIO_4 или H_5IO_6 . В таком растворе перманганат калия обуславливает получение дигидрокси- или кетогидроксикислот. Эти продукты далее окисляются, например метайдом, с образованием в месте разрыва связи, как описано выше, альдегидных групп, а при окислении кетогидроксикислоты — карбоксильной и альдегидной групп соответственно. Одновременно с этим происходит регенерация перманганата калия из образовавшегося диоксида марганца. Альдегидные группы затем окисляются до карбоксильных групп:



Роль перманганата при таком варианте окисления заключается, во-первых, в поддержании в окисляющем растворе небольшой концентрации перманганата калия, ведущего этот процесс, а также в окислении образовавшихся дигидрокси- или кетогидроксоеединений. Из-за малой концентрации перманганата калия исключаются побочные процессы при его действии на ненасыщенные соединения, в частности окисление по связи C—C, соседствующей с двойной связью. Поэтому конечные продукты окисления, представляющие смесь моно- и дикарбоновых кислот, полученные при таком способе окисления, позволяют судить о месте расположения двойных связей в молекулах ненасыщенных жирных кислот более точно, чем при использовании одного перманганата калия.

Под действием тетраацетата свинца, так же как и под действием H_5IO_6 , происходит окисление дигидроксикислот, имеющих гидроксильные группы при углеродных атомах, расположенных рядом:



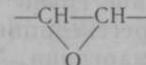
Таким образом, после разрыва углеродной цепи гидроксильные группы превращаются в альдегидные. При действии тетраацетата свинца из 9-, 10-дигидроксистеариновой кислоты получаются альдегид пеларгоновой и полуальдегид азелаиновой кислот.

Нагревание гидроксикислот при температуре выше 100°C с небольшим количеством серной кислоты в основном приводит к дегидратации с образованием ненасыщенной жирной кислоты. При действии серной кислоты на рицинолевую кислоту при не-высокой температуре протекает ряд сложных процессов, основная часть которых описана в разделе о взаимодействии между серной кислотой и ацилглицеринами.

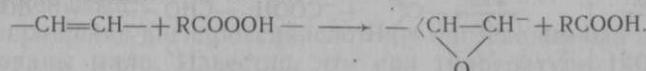
При действии галогеноводородов на гидроксикислоты может происходить замещение гидроксильной группы на галоид.

5.2. ЭПОКСИКИСЛОТЫ

Эпоксикислоты характеризуются наличием в них окисной группы



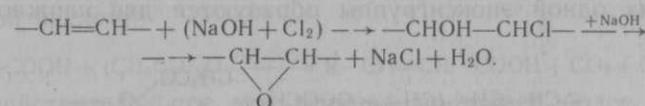
Наиболее простой способ получения эпоксикислот — действие некоторых пероксидов, особенно пербензойной кислоты, на моно-алкеновые кислоты по схеме



Реакция протекает легко уже при комнатной температуре. Она интересна тем, что пространственная конфигурация полученного продукта полностью соответствует конфигурации исходной алкеновой кислоты.

При использовании пермуревиной кислоты образуются главным образом муравьинокислые эфиры гликолей. Это обусловлено относительно большой силой муравьиной кислоты, вследствие чего под ее влиянием происходит разрыв связи в эпоксидном кольце. В меньшей мере подобным образом действует перкусусная кислота. Образование эфиров гликолей значительно ускоряется при наличии в реакционной массе минеральных кислот.

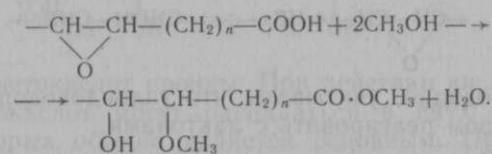
Эпоксикислоты могут быть получены и действием щелочи на продукт присоединения хлорноватистой кислоты к алкеновым кислотам, например по схеме



Однако из-за побочных реакций во второй фазе процесса выход эпоксикислот составляет всего около 50 % мас.

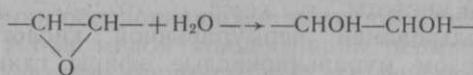
Эпоксикислоты, полученные синтетическим способом, представляют собой белые кристаллические вещества, имеющие температуру плавления более высокую, чем исходные ненасыщенные кислоты. Так, эпоксистеариновая кислота, полученная из олеиновой, плавится при температуре $59,5^{\circ}\text{C}$, а эпоксистеариновая кислота, приготовленная из элаидиновой кислоты, — при $55,5^{\circ}\text{C}$. Эпоксикислоты хорошо растворимы в обычных жировых растворителях, особенно при слабом нагревании, хорошо кристаллизуются из ацетона, метанола.

Эпоксикислотам свойственны реакции, типичные для оксидов. Так, при нагревании со спиртами эпоксикислоты по месту окисной группы образуют простой эфир и гидроксильную группу при одновременной этерификации карбоксила:

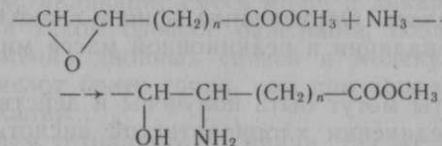


При гидрировании эпоксикислоты превращаются в моногидроксикислоты. Из 9-, 10-эпоксистеариновой кислоты при этом было получено около 85 % мас. продукта, содержащего гидроксильную группу у десятого атома углерода.

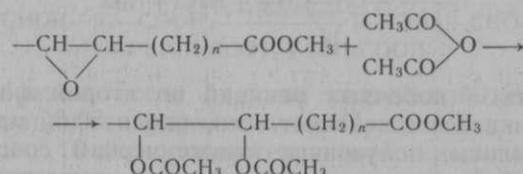
Гидролиз эпоксикислот, ускоряемый ионами водорода или гидроксила, приводит к образованию гликолов (дигидроксикислот) с рядом расположенными гидроксилами:



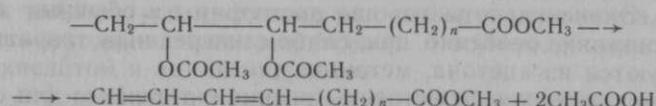
В результате взаимодействия с аммиаком эфиры эпоксикислот образуют гидроксаминоэфиры кислот:



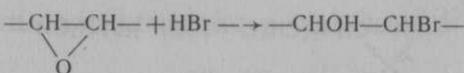
При нагревании с органическими кислотами или с их ангидридами из одной эпоксигруппы образуются две сложноэфирные группы:



Эфирные группы при дистилляции полученного продукта могут отщепляться в виде кислот с образованием диенов с сопряженными двойными связями. На этом основан метод получения диеновых эфиров кислот подобного типа:



Эпоксикислоты по оксидной группе легко реагируют с галоидводородом, что используется для обнаружения их в жирах и для количественного определения:



Следует, однако, учитывать, что галоидводороды могут таким же образом реагировать с лактонами.

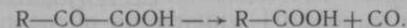
5.3. КЕТОКИСЛОТЫ

Специфические свойства кетокислот зависят от места расположения в их молекулах карбонильной группы. Так, 2-кето-

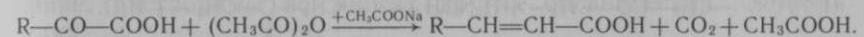
кислоты в свободном состоянии довольно устойчивы. Они кипят и перегоняются в вакууме без разложения. При нагревании с разбавленными минеральными кислотами (при температуре 150 °C, под давлением) 2-кетокислоты, отщепляя диоксид углерода, образуют альдегиды:



При нагревании с концентрированной серной кислотой наблюдаются отщепление оксида углерода и образование жирной кислоты, содержащей на один атом углерода меньше, чем исходная кетокислота:



2-Кетокислоты при нагревании с уксусным ангидридом и ацетатом натрия превращаются в 2-алкеновые кислоты, содержащие в молекулах на один атом углерода больше, чем было в исходной кислоте:

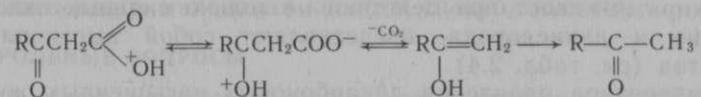


В действительности эта реакция протекает более сложно. Согласно современным понятиям она представляет собой альдольную конденсацию карбонильного соединения с енолизированным ангидридом кислоты, а натриевая соль кислоты действует как вещество с основными свойствами, содействуя енолизации ангидрида.

2-Кетокислоты окисляются пероксидом водорода по схеме



3-Кетокислоты в свободном состоянии неустойчивы и претерпевают так называемое кетонное расщепление. Этот процесс можно представить следующим образом. Благодаря повышенной кислотности 2-водородного атома происходит перенос протона карбоксильной группы на кислород кетонной группы с последующим отщеплением диоксида углерода:



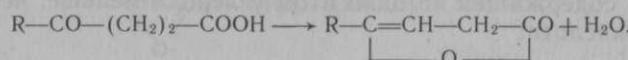
Эфиры 3-кетокислот прочны. При действии кислот и щелочей эфиры 3-кетокислот могут распадаться в двух направлениях, одно из которых обычно является основным. При нагревании с разбавленным раствором щелочи или серной (соляной) кислоты эфиры 3-кетокислоты претерпевают кетонное расщепление по схеме



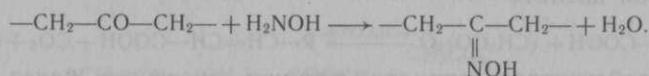
При нагревании с концентрированным спиртовым раствором щелочи протекает главным образом кислотное расщепление по схеме



4-Кетокислоты в свободном состоянии довольно стабильны, однако более высокомолекулярные без разложения перегоняются только в вакууме. При продолжительном кипячении 4-кетокислоты отщепляют воду, образуя ненасыщенные лактоны:



Кетокислоты с карбонильной группой, расположенной вдали от карбоксильной группы, представляют собой стабильные вещества. При взаимодействии с гидроксиламином кетокислоты образуют кетоксимы:



На этой реакции основано определение карбонильного числа (СОЧ), которое служит для характеристики кетокислот и для обнаружения их в смеси с кислотами других типов. СОЧ выражают в миллиграммах CO -группы, содержащейся в 1 г исследуемого вещества, или в миллиграммах KOH , эквивалентных количеству гидроксиламина, связываемого 1 г исследуемого вещества. По второму выражению величина СОЧ в 2 раза больше. Нужно иметь в виду, что гидроксиламин реагирует и с альдегидами.

5.4. ДИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Дикарбоновые насыщенные жирные кислоты, содержащиеся в некоторых восках или образующиеся при окислении ненасыщенных жирных кислот при действии не только сильных окислителей, но и дикислорода, представляют собой высокоплавкие вещества (см. табл. 2.4).

Температура плавления дикарбоновых насыщенных жирных кислот изменяется с такой же закономерностью в гомологическом ряду, какая наблюдается и для монокарбоновых насыщенных жирных кислот. Именно дикарбоновые жирные кислоты с четным числом атомов углерода в молекуле имеют более высокую температуру плавления по сравнению с соседними в гомологическом ряду кислотами с нечетным числом атомов углерода (чередование температур плавления). Таким образом, температуры плавления дикарбоновых насыщенных жирных кислот с четным и нечетным числом атомов углерода в координа-

тах « $t_{\text{пл}}$ и молекулярная масса» укладываются на двух разных кривых.

Повышение температуры плавления по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле на единицу постепенно уменьшается. Благодаря этому после достижения некоторого предела температура плавления дикарбоновых кислот при дальнейшем увеличении молекулярной массы не изменяется.

Низшие дикарбоновые жирные кислоты хорошо растворимы в воде. С увеличением молекулярной массы растворимость дикарбоновых кислот в воде значительно уменьшается, причем в чередовании растворимости наблюдается такая же закономерность, как и температур плавления. Подобные явления и в отношении других физических свойств дикарбоновых жирных кислот в твердом состоянии, очевидно, обусловлены различием в структуре их кристаллов (ориентировкой в них молекул).

Дикарбоновые жирные кислоты нерастворимы в петролейном эфире, растворимы во многих других органических растворителях.

При перегонке в глубоком вакууме дикарбоновые кислоты даже небольшой молекулярной массы разлагаются, при перегонке в вакууме в смеси с монокарбоновыми дикарбоновые кислоты средней молекулярной массы разлагаются в заметно меньшей степени.

Шавелевая и малоновая кислоты при действии сильных химических окислителей могут окисляться более или менее глубоко. В частности, при окислении перманганатом калия в щелочной среде малоновая кислота образует значительные количества шавелевой кислоты и диоксида углерода. При окислении перманганатом калия в кислой среде малоновая кислота сохраняется.

Соответственно своему составу дикарбоновые кислоты со щелочами дают два ряда солей — кислые и средние. Известны и два ряда эфиров — полные и неполные.

Шавелевая и малоновая кислоты сильно токсичны.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Рассчитать молекулярную массу и написать формулу алкановой кислоты, если $\text{CH}=256,42$.
2. Рассчитать процентный состав смеси стеариновой и лауриновой кислот, если $\text{CH}_{\text{смеси}}$ равно 220.
3. Как можно разделить смесь октановой и гексадекановой кислот?
4. Как можно разделить эруковую и олеиновую кислоты?
5. Каковы реакции получения метилдодеcanoата?
6. Каковы реакции получения хлорангиридов и ангидридов арахиновой кислоты?
7. Получение дигромстеариновой кислоты. Механизм реакции.
8. Написать реакцию присоединения галогена к элеостеариновой кислоте и рассчитать ИЧ этой кислоты.

9. Определить число двойных связей в кислоте, ИЧ которой равно 75, а молекулярная масса 338,5.
10. Смесь линолевой и линоленовой кислот имеет ИЧ = 220. Определить процентный состав смеси.
11. Представить схему промышленного получения линолевой и линоленовой кислот из льняного масла.
12. В каких условиях надо бромировать 10-ундеценовую кислоту, чтобы получить 11-бромдекановую кислоту?
13. Как можно получить 9- или 10-гидрокистеариновую кислоту?
14. Чему равно водородное число олеиновой кислоты?
15. Как можно получить 9- или 10-сульфоэфиры стеариновой кислоты?
16. Как можно получить моносульфокислоту пальмитиновой кислоты?
17. В каких условиях необходимо проводить окисление кислоты для установления места положения двойной связи? Как идентифицировать продукты окисления линолевой кислоты?
18. Как применить реакцию озонирования для установления места положения двойной связи в углеводородной цепи олеиновой кислоты?
19. Разделить смесь октадекановой и 9-этилгексадекановой кислот.
20. Рассчитать ГЧ рицинолевой кислоты.
21. Написать формулу 2-кето, 9, 11, 13-октадекатриеновой кислоты. Рассчитать ЧН, СОЧ и ИЧ этой кислоты.

7 глава

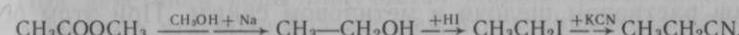
СИНТЕЗ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Жирные кислоты синтезируют для исследовательских целей, а также в промышленном масштабе для замены жирных кислот, получаемых из жиров.

В промышленной химии насыщенные жирные кислоты определенного состава и строения получают способом постепенного увеличения или уменьшения на единицу числа атомов углерода в исходной индивидуальной кислоте.

1. ПУТИ СИНТЕЗА

Содержание атомов углерода в молекуле получаемой кислоты можно довести до любого заданного числа. Для этого исходную кислоту подвергают последовательной обработке по установленному технологическому режиму. Например, обрабатывая метиловый эфир этановой кислоты металлическим натрием в метаноле, можно получить этанол. Затем действием йодистоводородной кислоты этанол можно превратить в йодистый этил, а действием на него цианида калия получить нитрил пропановой кислоты:



При гидролизе этого нитрила образуется пропановая кислота:



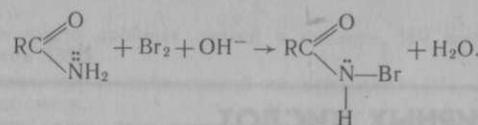
Как видно, таким способом синтезируют индивидуальные насыщенные жирные кислоты.

Известен ряд методов синтеза жирных кислот, протекающих с уменьшением числа углеродных атомов в исходной кислоте.

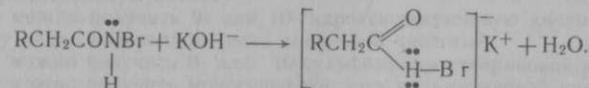
При синтезе по методу А. Гофмана исходят из амидов кислот, получаемых, например, по реакции



На полученный амид действуют водным раствором гидроксида натрия с бромом. Реакция протекает в нескольких направлениях. Первая стадия заключается в галогенировании амидов:

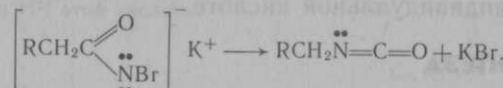


На второй стадии от *N*-галогенамида отрывается атом водорода с образованием неустойчивой соли:

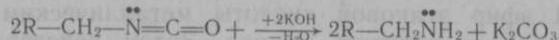


Такое течение реакции объясняется наличием электроакцепторного атома брома, увеличивающего кислотность амида.

На третьей стадии удаляется галоген-ион и одновременно происходит перегруппировка, при которой алкильная группа мигрирует к атому азота с образованием эфира изоциановой кислоты:



При наличии воды и избытка гидроксида натрия эфир изоциановой кислоты гидролизуется, в результате чего образуются алкиламин и карбонат-ион:



При этой реакции получается большой выход аминов из жирных кислот с числом атомов углерода меньше восьми. Для высших кислот получают высокий выход аминов при обработке амидов раствором щелочи в метиловом спирте. При этом образуются уретаны, которые легко гидролизуются до аминов.

При дальнейшей обработке полученного амина азотистой кислоты образуется первичный спирт:



Наконец, при окислении первичного спирта, в частности, во время щелочного плавления его, образуется жирная кислота, имеющая на один атом углерода в молекуле меньше, чем было в исходной кислоте:

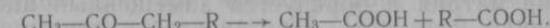


Цепь атомов углерода жирной кислоты можно сократить на один атом углерода, осуществляя синтез по методу Крафта. При синтезе этим методом сначала нагревают смеси кальциевых солей уксусной кислоты и кислоты, подлежащей превращению.

В результате образуются карбонат кальция и соответствующий метилалкилкетон:



При окислении кетона хромовой кислотой образуются две кислоты. Одна из них — уксусная, другая содержит на один атом углерода меньше, чем было в исходной кислоте:

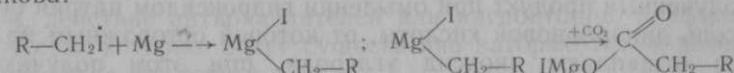


При помощи методов Гофмана и Крафта можно обнаружить разветвленность цепи жирных кислот, если такая имеется, и определить место разветвления.

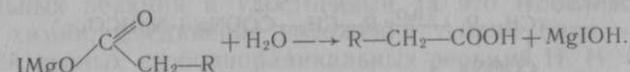
При синтезе по методу Гофмана такая возможность в случае разветвленности углеродной цепи обусловлена образованием на соответствующем этапе превращения кислоты не первичного, а вторичного спирта.

Если для сокращения разветвленной цепи атомов углерода жирной кислоты применяется метод Крафта, то на определенном этапе его, когда карбонильная группа окажется рядом с третичным атомом углерода, при действии хромовой кислоты образуется не жирная кислота, имеющая на один атом углерода меньше, а кетон.

Насыщенные жирные кислоты можно получить через магний-органические соединения, исходя из первичных галогеноалканов, т. е., иначе говоря, из первичных спиртов. Схема этого синтеза такова:

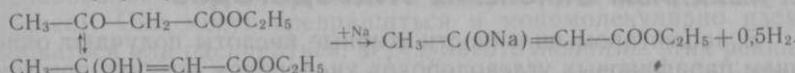


Под действием воды получается жирная кислота, имеющая на один атом углерода больше, чем в исходном йодалкане:

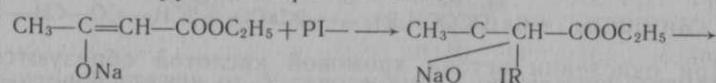


Для синтеза жирных кислот используются ацетоуксусный и малоновый эфир, в которых водород, находящийся у атома углерода, расположенного между двумя карбонильными группами, способен легко обмениваться на натрий.

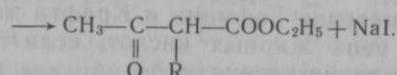
Схема синтеза жирных кислот на основе ацетоуксусного эфира заключается в следующем. Металлический натрий реагирует с енольной формой ацетоуксусного эфира, вследствие чего равновесие кетоенольной перегруппировки все время сдвигается и весь эфир превращается в енолят натрия:



Енолят натрия далее реагирует с галоидоалканом, на основе которого синтезируется жирная кислота:



От полученного при этом промежуточного соединения отщепляется йодид натрия и образуется замещенный ацетоуксусный эфир:



Последний, разлагаясь под действием гидроксида натрия, наряду с этианолом дает калиевые соли двух жирных кислот: уксусной и синтезированной на основе примененного галоидоалкана:

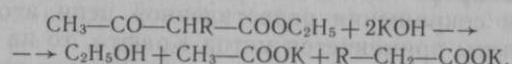
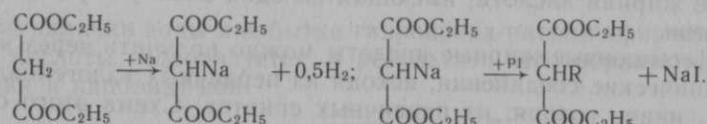
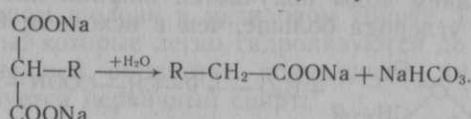


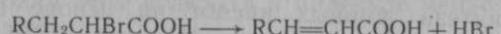
Схема синтеза жирных кислот на основе малонового эфира такова:



Полученный продукт при омылении гидроксидом натрия образует соль дикарбоновой кислоты, от которой осторожным нагреванием отщепляют диоксид углерода, при этом получаются соль монокарбоновой кислоты и гидрокарбонат натрия:



Синтез высших ненасыщенных жирных кислот определенного строения осуществляется довольно трудно. Легче всего получать 2-ненасыщенные жирные кислоты за счет отщепления галоидов от 2-галоидопроизводных насыщенных жирных кислот:



Синтезы ненасыщенных жирных кислот с несколькими двойными связями значительно сложнее.

2. МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

В нашей промышленности жирные кислоты получают окислением парафиновых углеводородов кислородом воздуха при темпе-

ратуре 105—120 °C в присутствии марганецнатриевого катализатора. При этом протекает сложный комплекс химических реакций. Механизм окисления углеводородов кислородом воздуха в основном аналогичен механизмам окисления жирных кислот и триацилглицеринов жиров, поэтому его целесообразно рассмотреть подробнее.

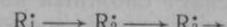
Окисляющее действие молекулярного кислорода давно привлекало внимание исследователей. При этом одним из первых серьезно изучавшихся процессов был процесс окисления жиров. Для объяснения этого процесса был предложен целый ряд гипотез, и в числе их представления о предварительном распаде кислорода на атомы. Наиболее вероятной казалась теория, развитая в конце IX в. независимо друг от друга и почти одновременно А. Н. Бахом в России и Г. Энглером в Германии. Бах и Энглер полагали, что молекулярный кислород присоединяется к окисляемому веществу целой молекулой. Первичными продуктами окисления в соответствии с этой теорией были пероксиды, которые Энглер называл мольюксиями. Теория Баха — Энглера довольно непринужденно объясняла образование всех продуктов, найденных в окисленных веществах (альдегидов, кетонов, низкомолекулярных кислот и т. д.) в результате чисто умозрительных построений.

В дальнейшем было получено довольно много экспериментального материала, который теория Баха — Энглера объяснить не могла. Так, не объяснялись ею природа автоускорения окисления, действие антиокислителей или ингибиторов, небольшие количества которых могут существенно затормозить окисление органических веществ и т. д.

В разработку теории автоокисления большой вклад внес академик Н. Н. Семенов, создавший теорию цепных свободнорадикальных реакций и удостоенный за это Нобелевской премии по химии. Соединение положений теории Баха — Энглера с теорией цепных свободнорадикальных реакций Н. Н. Семенова позволило сформировать современные представления об окислении органических веществ, в том числе парафиновых углеводородов, жиров и жирных кислот дикислородом.

Радикальные реакции, в которых превращение исходных веществ в продукты осуществляется путем многократного чередования элементарных актов с участием свободных радикалов или атомов, называют цепной реакцией. Свободные радикалы, будучи, как правило, весьма реакционноспособными, вступают в реакцию с молекулами исходных веществ или растворителя (образование и гибель свободных радикалов будут рассмотрены позднее). Они могут превращаться и мономолекулярно изомеризоваться или распадаться. В результате любой из этих реакций свободная валентность исчезнет не может и поэтому в системе

происходит превращение одних свободных радикалов в другие:



Число типов свободных радикалов, которые могут образоваться в системе, невелико, поэтому вскоре станут образовываться радикалы, уже образовавшиеся на предыдущих стадиях. Начиная с этого момента в системе начнется чередование последовательных реакций



Свободные радикалы или атомы, участвующие в цепной реакции, называют активными центрами. Среднее число звеньев цепи реакции, которое реализуется в ней при появлении одного активного центра, называют длиной цепи реакции. Звено цепи — это последовательность элементарных актов реакции, начинающихся и заканчивающихся на одном активном центре.

Графически цепную реакцию можно изобразить схемой (рис. 7.1). Как видно из рисунка, образуется прямая неразветвленная цепь реакции, в которой расходуется исходное вещество и образуются продукты, а активный центр регенерируется. Такую последовательность реакций называют реакциями продолжения цепи.

Для того чтобы цепная реакция могла начаться, свободные радикалы в системе должны появиться. Образование активных центров из молекул, ионов или малоактивных радикалов называют зарождением цепей. Это событие может произойти при распаде молекул некоторых веществ, называемых инициаторами, например гидропероксидов:



Многие молекулы могут распадаться под действием различных излучений (ультрафиолетовых лучей, рентгеновских лучей, γ -лучей, потока частиц высокой энергии). Образование активных центров возможно и в результате химической реакции

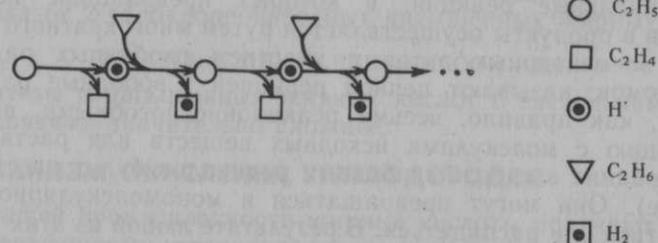


Рис. 7.1. Схема неразветвленной свободнорадикальной реакции

Кроме реакций зарождения и продолжения цепей, активные центры могут исчезать по реакциям обрыва цепей. Эти реакции можно разделить на следующие три типа:

1) взаимодействие свободного радикала с соединениями переходных металлов, способных отдавать или отбирать у свободного радикала электрон. При этом валентность переходного металла изменяется;

2) свободные радикалы могут захватываться стенкой реакционного сосуда. Однако эта реакция значима в основном для газовой фазы при низких давлениях;

3) свободные радикалы могут реагировать между собой (рекомбинация или диспропорционирование), а также с молекулами, образуя радикалы неактивные в данной реакции.

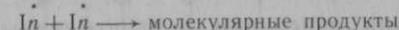
Примером рекомбинации радикалов (реакции с образованием одной частицы) может служить реакция



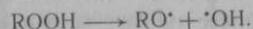
Пример реакции диспропорционирования:



Вещества, реакция радикалов с которыми приводит к образованию радикалов, неспособных к дальнейшему продолжению цепей, называют ингибиторами InH. Обрыв цепей по реакции с ингибитором может происходить при наличии их в окисляемой системе



Реакциями разветвления цепей называют реакции образования двух или более активных центров из одного, а также образование активных центров из молекулярных продуктов реакции. Например, в реакциях окисления



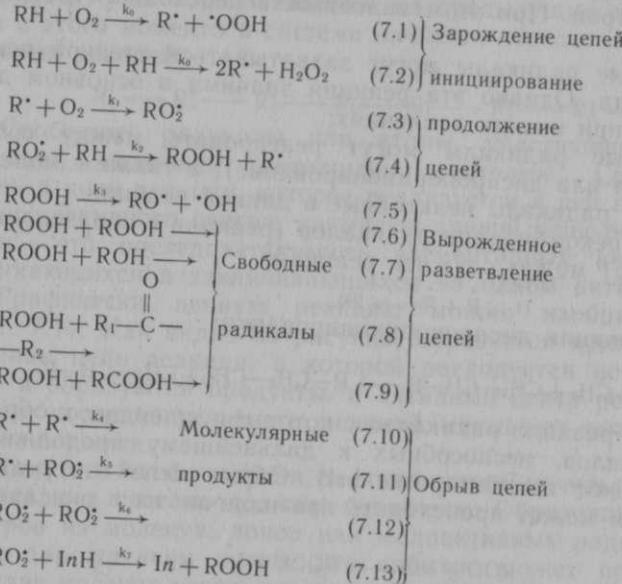
Эта реакция уже приводилась как реакция зарождения цепей. Здесь нет противоречия, так как зарождение цепей в данном контексте является более общим понятием по отношению к понятию вырожденного разветвления цепей.

Кроме приведенной реакции для окисляющихся углеводородов, жирных кислот и жиров, характерны и другие реакции вырожденного разветвления цепей. Дело в том, что по мере окисления субстрата в нем накапливаются продукты, содержащие пероксидные, спиртовые, карбонильные и другие функциональные группы. Гидропероксиды могут вступать с ними в реакции с образованием свободных радикалов.

Общие закономерности окисления углеводородов распространя-

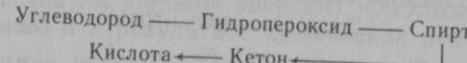
няются также на реакции окисления жирных кислот и ацилглицеринов. Особенности окисления жирных кислот и ацилглицеринов будут рассмотрены в главе 9.

Таким образом, общая схема окисления углеводородов, жирных кислот и ацилглицеринов может быть представлена последовательностью реакций

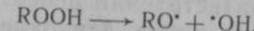


Цепная реакция окисления с вырожденным разветвлением цепей представлена на рис. 7.2.

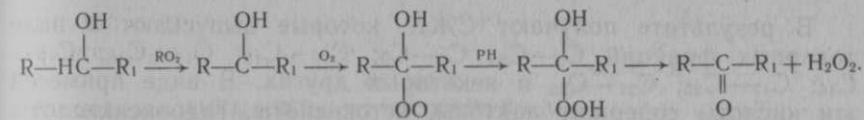
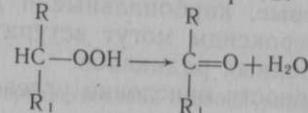
Последовательность образования продуктов окисления в упрощенном виде может быть описана схемой, предложенной Лангебеком и Притсковым:



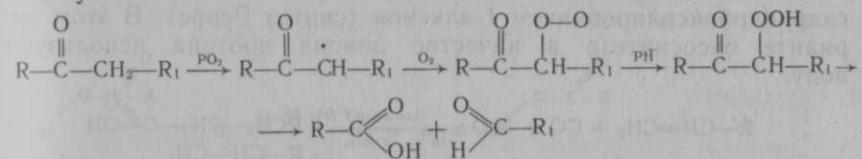
Реакции образования гидропероксидов уже приводились. Образование спиртов (в основном вторичных) протекает по схеме



Кетон может образоваться как при распаде гидропероксидов, так и при дальнейшем окислении спиртов:



Кислоты образуются из кетонов по так называемому α -механизму:



При этом образуется кроме кислоты молекула альдегида.

Реальный процесс окисления протекает сложнее, количество образующихся продуктов значительно больше, чем в приведенной схеме. Кроме того, при катализитическом окислении часть продуктов (спирты, кетоны, кислоты) образуется непосредственно из пероксидного радикала.

Из образовавшейся при окислении парафина сложной смеси продуктов выделяются кислоты. Эта смесь содержит не вступивший в реакцию парафин, нейтральные кислородсодержащие соединения (спирты, кетоны, эфиры, кетоспирты, диолы и т. д.) и кислоты (30—35 %, включая некоторое количество бифункциональных кислот, гидрокси-, кето- и дикарбоновых).

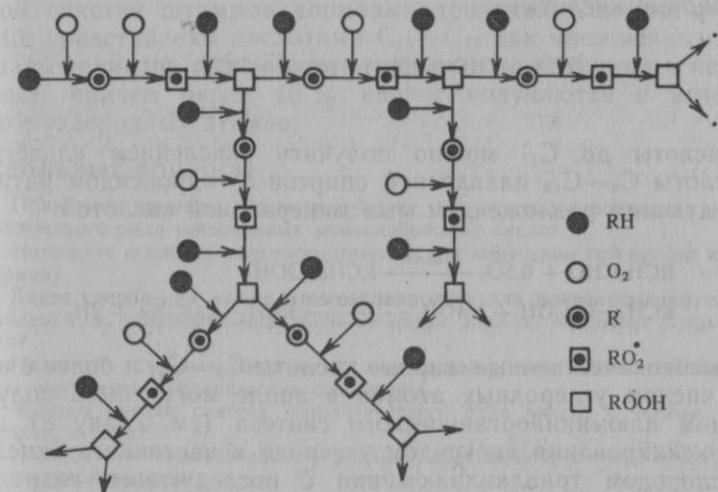
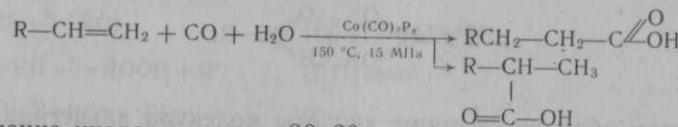


Рис. 7.2. Схема разветвленной свободнорадикальной реакции окисления дикислородом

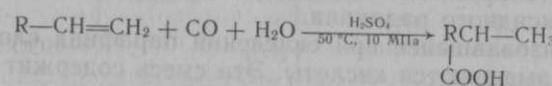
В результате получают СЖК, которые выпускают в виде товарных фракций C₅—C₆; C₇—C₉; C₁₀—C₁₃; C₁₄—C₁₆; C₁₀—C₁₆; C₁₇—C₂₀; C₂₁—C₂₅ и некоторых других. В виде примесей эти кислоты содержат лактоны, кетокислоты, гидроксикислоты и неомыляемые вещества.

Более экономичным является получение жирных кислот гидрокарбоксилированием 1-алкенов (синтез Реппе). В этом варианте оккосинтеза в качестве донора протона используют воду:



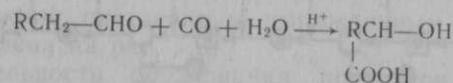
Отношение кислот н:изо = 80:20.

α-Метилразветвленные карбоновые кислоты получают при кислотном катализе реакции гидрокарбоксилирования олефинов (метод Коха):

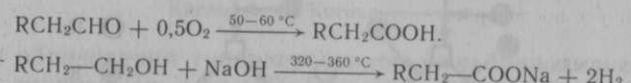


В кислой среде присоединение CO по двойной связи всегда осуществляется по правилу Марковникова.

При взаимодействии альдегидов оксида углерода и воды в условиях катализа протонными кислотами синтезируют *α*-оксикарбоновые кислоты:

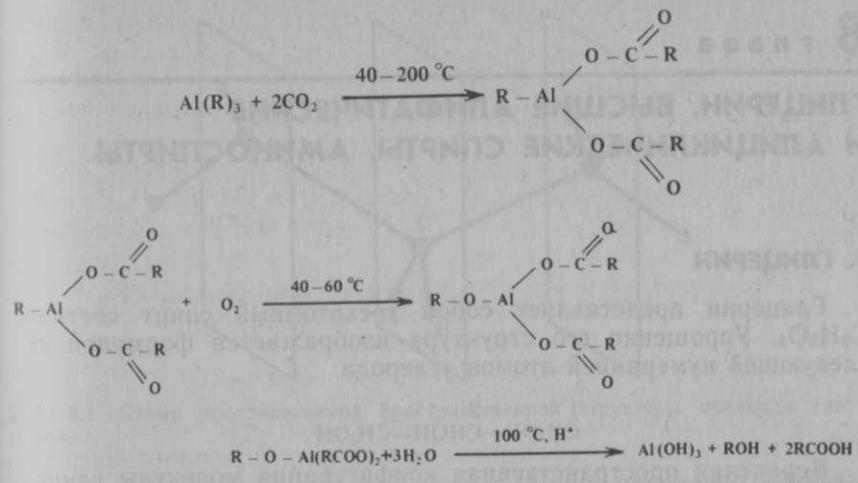


Кислоты до C₁₁ можно получать окислением альдегидов, а кислоты C₈—C₁₈ плавлением спиртов с гидроксидом натрия и последующим разложением мыл минеральной кислотой:

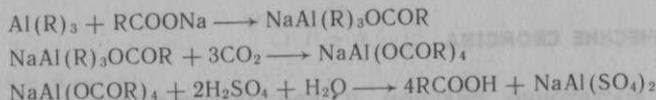


Высококачественные жирные кислоты C₃—C₂₁ и более с нечетным числом углеродных атомов в ациле могут быть получены методом алюминийорганического синтеза (см. главу 8) путем карбоксилирования диоксидом углерода и частичного окисления дикислородом триалкилалюминия с последующим гидролизом алкоголята алюминиевого мыла.

Из молекулы триалкилалюминия можно получить две молекулы кислоты и одну молекулу спирта:



Три молекулы кислоты из молекулы триалкилалюминия могут быть получены при карбоксилировании тетраалкилнатрий-алюминиевого комплекса и последующего гидролиза NaAl мыл:



Жирные кислоты микробных жиров, выделяемых при экстрактивной очистке штаммов кормовых дрожжей *Candida quilliermondii*, представлены кислотами C₁₄—C₁₈ как насыщенными, так и ненасыщенными, при равном отношении насыщенных и ненасыщенных, причем около 45 % кислот получаются с нечетным числом углеродных атомов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

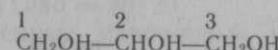
- Приведите примеры, иллюстрирующие два основных подхода к синтезу гомологического ряда насыщенных монокарбоновых кислот.
- Напишите последовательность реакций для получения гексановой кислоты по Гофману.
- Какие соединения нужно идентифицировать для доказательства наличия разветвления в углеводородной цепи жирных кислот методами Гофмана и Крафта?
- Назовите исходные соединения, необходимые для синтеза эйкозановой кислоты через магнийорганические соединения.
- Каковы методы синтеза гомологического ряда кислот с четным числом углеродных атомов?
- Напишите последовательность реакций, составляющих звено цепи разветвленной цепной реакции.
- Сколько углеродных атомов в молекуле могут содержать спирты, кетоны и кислоты, образовавшиеся при окислении *n*-октадекана?
- Напишите реакции, лежащие в основе получения пальмитиновой кислоты из продуктов алюмоорганического синтеза.

8 глава

ГЛИЦЕРИН, ВЫСШИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ И АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СПИРТЫ, АМИНОСПИРТЫ

1. ГЛИЦЕРИН

Глицерин представляет собой трехатомный спирт состава $C_3H_8O_3$. Упрощенно его структура изображается формулой со следующей нумерацией атомов углерода:



Вероятная пространственная конфигурация молекулы глицерина в кристаллах изображена на рис. 8.1. Здесь длина связей C—C принята равной 0,154 нм, а расстояние между центрами крайних атомов углерода — 0,252 нм.

1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При достаточно сильном и продолжительном охлаждении высоконконцентрированный глицерин кристаллизуется, образуя ромбические кристаллы. Оптимальная для кристаллизации глицерина температура составляет минус 7 °С. В сильные морозы высоконконцентрированный дистиллированный глицерин нередко прибывает на перерабатывающие его заводы твердым, закристаллизовавшимся. Этому кроме охлаждения содействует непрерывное взбалтывание глицерина в железнодорожных цистернах, в известной мере снижающее переохлаждение, к которому он очень сильно склонен.

По некоторым данным, кристаллы глицерина плавятся при температуре 17 °С, а по другим — при 18 или даже 20 °С.

Химически чистый глицерин в обычных условиях представляет собой прозрачную, бесцветную жидкость, сладкую на вкус. Он гигроскопичен и может поглотить из воздуха до 40 % влаги от своей массы. Ощущение тепла, вызываемое концентрированным глицерином на коже человека, также обусловлено поглощением им влаги. Из-за этой способности концентрированный глицерин применяется в технике для осушки газов, и по той же причине его хранят в закрытой таре.

Глицерин смешивается с водой во всех отношениях, причем наблюдается разогревание смеси и уменьшение объема. Наибольшая контракция происходит при смешивании 57 частей глице-

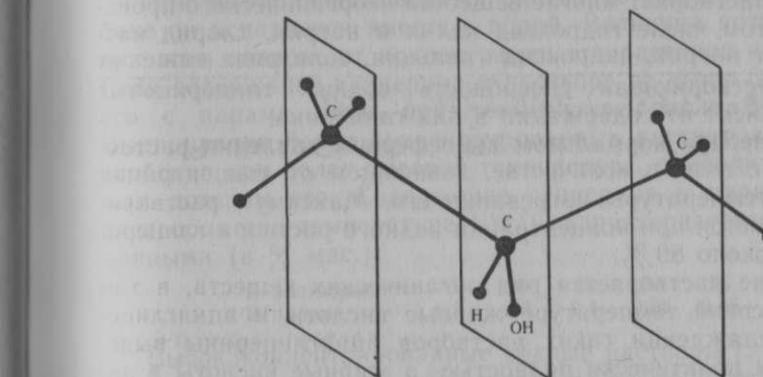


Рис. 8.1. Схема предполагаемой пространственной структуры молекулы глицерина

рина с 43 частями воды (по массе). Ниже приведено количество теплоты W , выделяющейся при смешивании 1 г глицерина с n г воды, рассчитанное по формуле Томпсона:

$$W = \frac{An}{B + n},$$

где $A = 16,4$; $B = 0,81$;

n , г	0,609	1,788	3,061	6,107	12,32	25,35
W , Дж	25,12	46,89	54,43	59,45	64,06	69,66

По плотности водных растворов глицерина, не содержащих примесей, можно определять его концентрацию по специальным таблицам в технологических справочниках. При 15 °С плотность 100 %-ного глицерина равна 1265,57 кг/м³.

Можно считать, что при изменении температуры на 1 °С в пределах температур 15—30 °С плотность глицерина изменяется на ±6,7 кг/м³. Для не очень точных расчетов этой величиной можно пользоваться для определения плотности глицерина и при более высокой температуре.

Показатели преломления глицерина, не содержащего примесей ($n_D^{20} = 1,47399$ для 100 %-ного глицерина), и его водных растворов могут служить для определения их концентрации по специальным справочникам.

Глицерин смешивается с метанолом и этанолом, растворяется в ацетоне, в смеси равных объемов хлороформа и спирта или двух объемов спирта и одного объема дизтилового эфира. Он не растворяется в бензole, хлороформе, четыреххлористом углероде, петролейном эфире и др. В 1 л сухого дизтилового эфира растворяется 2,5 г глицерина.

Глицерин растворяет многие вещества неорганического происхождения, в том числе гидроксид калия и натрия, хлорид натрия и сульфат натрия, гидроксид кальция, соли ряда тяжелых металлов. Растворяющая способность водных глицериновых растворов зависит от содержания в них глицерина.

В глицерине при нормальном атмосферном давлении растворяются разные газы в количестве, зависящем от концентрации глицерина и температуры нагревания его. Максимум растворимости наблюдается при концентрации водного раствора глицерина примерно около 80 %.

В глицерине растворяется ряд органических веществ, в том числе при высокой температуре жирные кислоты и ацилглицерины. При охлаждении таких растворов ацилглицерин выделяются из них практически полностью, а жирные кислоты в зависимости от молекулярной массы их могут оставаться растворенными в очень небольшом количестве.

Водные растворы глицерина при охлаждении замерзают при температуре ниже нуля. Температура замерзания таких растворов зависит от их концентрации. Наиболее низкой температурой замерзания, а именно минус 46,5 °С, характеризуется раствор, содержащий 66,7 % мас. глицерина.

Чистый глицерин при медленном нагревании в открытой чашке при температуре 150—160 °С испаряется. Если глицерин зажечь, то он горит некоптящим пламенем. Температура вспышки глицерина в открытом сосуде равна 174 °С, температура воспламенения 187, а температура самовоспламенения около 393 °С. При температуре ниже 28,75 °С упругость паров чистого глицерина можно считать равной нулю. Поэтому при комнатной температуре глицерин испаряться не может.

Совершенно чистый глицерин при нормальном атмосферном давлении кипит и перегоняется без разложения при температуре 290 °С.

Наличие следов минеральных веществ в глицерине при перегонке вызывает более или менее сильное разложение его. В вакууме резко снижается температура кипения глицерина, а вместе с тем и разложение его при перегонке. Такой же эффект дает продувание перегретого пара. В связи с этим на практике перегонка глицерина ведется в вакууме и с одновременным продуванием перегретого пара.

Растворы глицерина в дистиллированной воде кипят при соответственно более низкой температуре. По температуре кипения глицерина можно, пользуясь справочниками, определить концентрацию раствора.

Доля глицерина в парах над растворами его увеличивается по мере понижения внешнего давления и повышения температуры нагревания раствора.

При выпаривании водных растворов глицерина на водяной бане он испаряется вместе с водой. Величина потерь глицерина при этом зависит от концентрации его раствора и температуры. Если содержание глицерина в растворе не выше 50—60 %, унос его с парами воды при температуре около 80 °С невелик. Выпаривание более концентрированных растворов глицерина, и особенно при более высокой температуре, приводит к значительным потерям его. Содержание глицерина в парах его водных растворов при температуре 100 °С характеризуется следующими данными (в % мас.):

В растворах	75	80	85	90	95	100
В парах	0,2	0,3	0,4	0,55	0,85	1,7

Высококонцентрированные водные растворы глицерина выпариваются в вакууме при температуре по возможности ниже 100 °С, чаще всего до 80 °С.

Ниже приведены данные теплоемкости глицерина и его водных растворов:

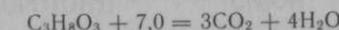
Температура, °С	14—100	16—179	20—195
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	2474	2704	2784

Теплоемкость *C* водных растворов глицерина может быть рассчитана по формуле

$$C_p = \frac{C_1 M + C_2 m}{M + m},$$

где *C_p* — теплоемкость смеси при постоянном давлении; *M* — масса растворителя; *m* — масса глицерина; *C₁* — теплоемкость растворителя; *C₂* — теплоемкость глицерина.

Удельная теплота сгорания глицерина по уравнению



при постоянном давлении равна $1660 \cdot 10^3$ Дж/кг и при постоянном объеме $1661 \cdot 10^3$ Дж/кг.

Теплота образования глицерина $674 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Вязкость глицерина и его водных растворов при разных температурах дана в табл. 8.1.

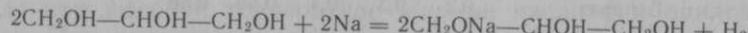
8.1. Зависимость вязкости водных растворов глицерина от концентрации его

Концентрация глицерина, % мас.	Вязкость водных растворов глицерина при 24 °С		Концентрация глицерина, % мас.	Вязкость водных растворов глицерина при 24 °С	
	условная, град Энглера	кинематическая, $\text{m}^2/\text{с} \cdot 10^6$		условная, град Энглера	кинематическая, $\text{m}^2/\text{с} \cdot 10^6$
100	105,0	777,0	85	8,9	65,8
99	77,0	559,0	80	5,4	39,3
95	38,0	281,2	75	3,65	25,7
90	17,0	125,8	70	2,61	17,1

1.2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гидроксильные группы глицерина обуславливают участие его в ряде реакций. Реакционная способность гидроксильных групп глицерина неодинакова. Крайние гидроксилы, так называемые 1- и 3-гидроксилы, более реакционноспособны, чем средний 2-гидроксил. Поэтому чаще всего 1-, 3-гидроксилы вступают в реакцию первыми, и реакция протекает в этом случае быстрее, чем при взаимодействии с 2-гидроксилом.

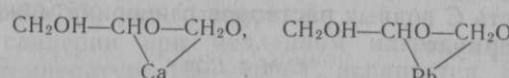
Со щелочными металлами глицерин образует алкоголяты, называемые глицератами, например



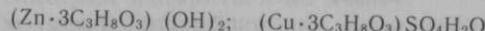
Известны моно- и диглицераты щелочных металлов. Глицераты щелочных металлов образуются и в концентрированных водных растворах щелочей и глицерина по равновесной реакции



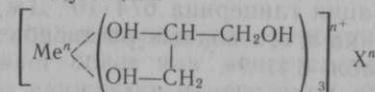
С оксидом кальция и оксидом свинца глицерин образует глицераты кальция или свинца:



С гидроксидами некоторых металлов, например цинка, глицерин образует комплексные соединения — глицеринаты. Соединения такого же типа глицерин дает с рядом сернокислых солей тяжелых металлов, как, например, меди, никеля, кобальта, цинка:



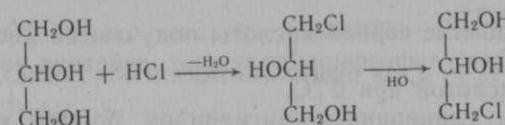
Структура их следующая:



Образованием глицератов и глицеринатов в значительной мере обусловлена способность глицерина растворять разнообразные оксиды и соли. И в этом отчасти причина большой трудности получения беззольного глицерина.

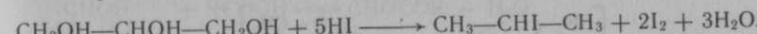
При взаимодействии глицерина с неорганическими и органическими кислотами образуются три ряда эфиров, моно-, ди- и триацилглицерины. Практическое применение имеют эфиры фосфорной, серной, азотной, борной, а также жирных кислот.

При действии на глицерин хлороводорода преимущественно образуется 1- или 3-хлорогидрин, который изображается следующим образом:



Таким же путем получают и бромогидрины. Йодогидрины из глицерина и йодоводорода непосредственно не образуются. Их приготовляют обменной реакцией между хлоргидринами и йодидом натрия.

При нагревании глицерина с йодоводородной кислотой в присутствии красного фосфора образуется йодоизопропан:

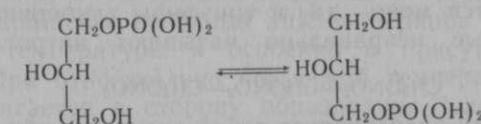


На этой реакции основано количественное определение содержания глицерина по методу Цейзель и Фанто, при котором летучий йодоизопропан улавливается в растворе нитрата серебра. С последним он образует молекулярное соединение $\text{C}_3\text{H}_7\text{IAgNO}_3$. При кипячении с водой это соединение разлагается по реакции



Масса выделившегося йодида серебра служит для расчета количества глицерина.

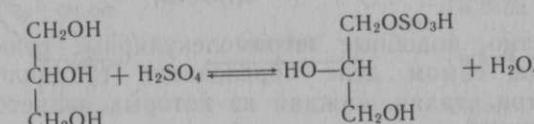
С фосфорной кислотой глицерин образует моно- и диэфиры. При этом получается *Sn*-глицеро-1- или *Sn*-глицеро-3-фосфорная кислота:



Эти эфиры легко растворимы в воде и представляют собой химически прочные соединения. Гидроксидами щелочных металлов в обычных условиях они не омыляются.

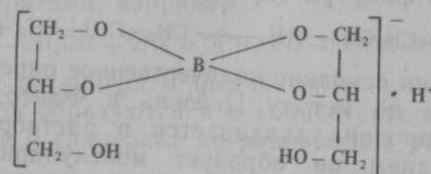
Диэфиры нестойкие соединения и при действии воды легко распадаются.

При действии на глицерин концентрированной серной кислоты образуются эфиры: *Sn*-глицеро-1- или *Sn*-глицеро-3-серная кислота. Это соединение непрочное и при нагревании с водой легко распадается на исходные компоненты:



При большом избытке серной кислоты получаются дисульфоэфиры глицерина. Трисульфоэфиры получают, действуя на глицерин хлоросерной кислотой при 0 °С.

При нагревании глицерина с ангидридом борной кислоты образуется стеклообразная масса, которую рассматривают как глицериновый эфир. Это вещество легко растворяется в воде, разлагаясь на компоненты. Некоторые рассматривают данный продукт как вещество, имеющее комплексную природу спиранового типа (наличие в молекуле двух циклов с одним общим атомом)



Этому соединению присущи свойства сильной кислоты, и его в отличие от борной кислоты можно оттитровать гидроксидами щелочных металлов в присутствии фенолфталеина. На этом основано применение глицерина при алкалиметрическом определении борной кислоты.

С бурой глицерин образует стеклообразное вещество, которому приписывают состав $\text{MeBO}_2 \cdot 2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ и природу комплексной соли.

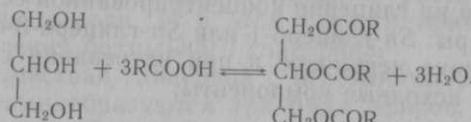
При действии на глицерин нитровальной смеси последовательно образуются моно-, ди- и триэфиры глицерина и азотной кислоты, которые неправильно называют нитроглицеринами.



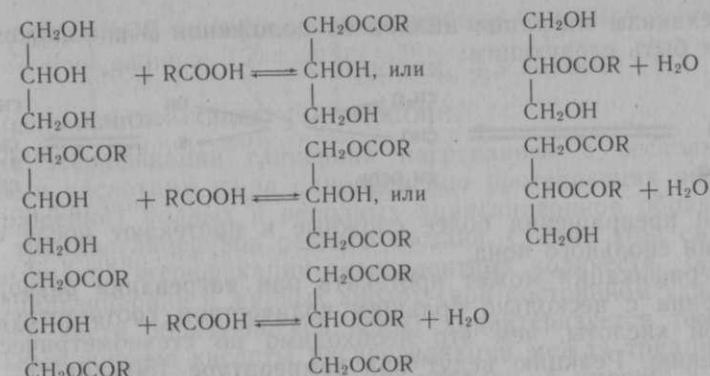
Тринитроглицерин представляет собой очень нестойкое вещество, разлагающееся уже при толчке со взрывом громадной силы.

Смесь тринитроглицерина с кизельгуром образует динамит — сильное взрывчатое вещество.

Образование эфиров глицерина (ацилглицеринов), как и эфиров других многоатомных спиртов, протекает по сложной схеме:



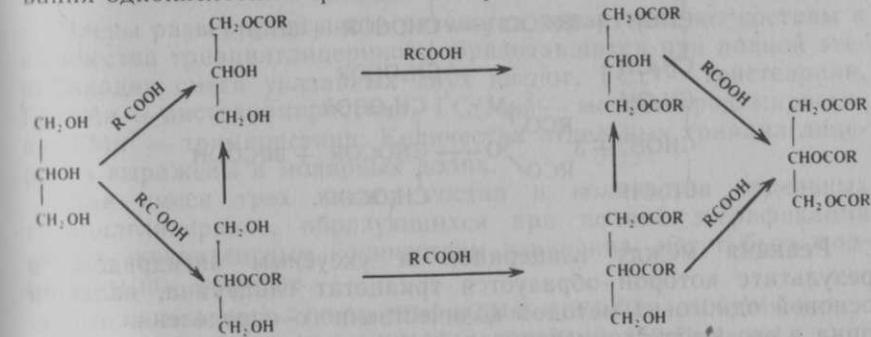
Как известно, подобные тетрамолекулярные реакции невероятны, и на самом деле образование триацилглицеринов протекает в три стадии, каждая из которых является бимолекулярной реакцией



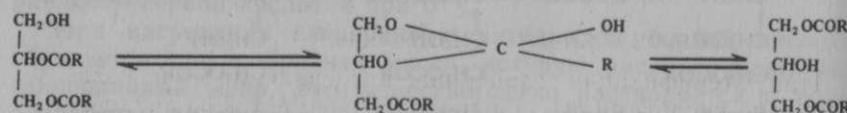
Таким образом, реакция протекает с образованием промежуточных продуктов, представляющих собой неполные ацилглицерины — моно- и диацилглицерины. При получении однокислотных триацилглицеринов каждый из промежуточных продуктов может образовываться в виде двух изомеров, различающихся местом расположения гидроксильной группы.

Вследствие разной активности гидроксильных групп глицерина более быстро этируются 1-группы их. Однако состав промежуточных продуктов этирификации может быть сложным из-за нестабильности неполных ацилглицеринов. Именно ацилы кислот в неполных глицеринах могут мигрировать. Обычно 2-моноацилглицерины имеют тенденцию к превращению в 1-моноацилглицерины, а 1,2-диацилглицерины в 1,1-диацилглицерины.

Это превращение неполных ацилглицеринов ускоряется с повышением температуры и особенно в присутствии кислот и щелочей. При относительно невысокой температуре равновесие сильно сдвигается в сторону образования 1-изомеров, количество которых может достигать 90—92 % общего содержания полученныхmonoацилглицеринов. В связи с этим схему образования однокислотных триацилглицеринов можно представить так:



Механизм миграции ацилов из положения 2 в положение 1 может быть следующим:

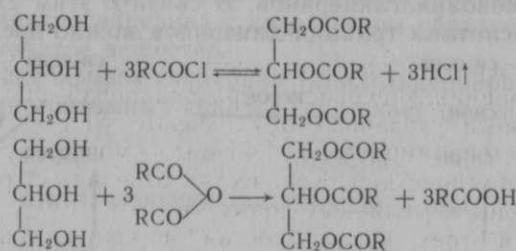


Эти превращения более сложные и протекают после образования енольного иона.

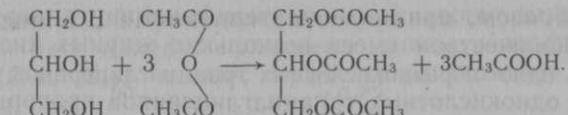
Этерификация может протекать при нагревании безводного глицерина с несколько большим количеством соответствующей жирной кислоты, чем это необходимо по стехиометрическому уравнению. Реакцию ведут при температуре 150—200 °C. При этом сдвиг равновесия в сторону образования триацилглицеринов ускоряют быстрым удалением получающейся воды. Для этого этерификацию ведут в вакууме или с продуванием инертного газа.

Скорость этерификации увеличивается при повышении температуры. В присутствии сильных кислот даже при невысокой температуре этерификация протекает с большой скоростью. При получении ацилглицеринов, как и вообще эфиров жирных кислот, для ускорения этерификации можно применять бензол- или толуолсульфокислоты. Это особенно целесообразно в случае получения эфиров ненасыщенных жирных кислот, с которыми указанные выше кислоты не взаимодействуют по двойным связям.

Помимо прямой этерификации кислот нагреванием со спиртами для приготовления эфиров пользуются реакциями между глицерином и ангидридами или хлорангидридами кислот. В последнем случае ее осуществляют в присутствии пиридина для связывания одновременно образующегося галоидоводорода:



Реакция между глицерином и уксусным ангидридом, в результате которой образуется триацетат глицерина, является основой одного из методов качественного определения глицерина в его высококонцентрированных водных растворах:



При этерификации глицерина нагреванием с несколькими жирными кислотами из-за одновременно протекающих реакций (превращений) полных и неполных ацилглицеринов образуется смесь триацилглицеринов разного состава. Состав этой смеси в случае полной этерификации эквивалентных количеств безводного ацилглицерина и жирных кислот (при постоянном удалении большей части образующейся воды) характеризуется тем, что отдельные жирные кислоты распределяются между триацилглицеринами согласно статистическому порядку. А именно: в полученном продукте состав смеси триацилглицеринов и количество отдельных компонентов ее можно рассчитать, пользуясь общей формулой:

$$(a + b + c + d + \dots)^3 = 1.$$

В этой формуле a , b , c , d и т. д. представляют количества находящихся в смеси жирных кислот, выраженные в молярных долях.

Следует иметь в виду, что при применении эквимолярных количеств глицерина и жирных кислот, несмотря на удаление большей части воды, образующийся при этерификации конечный продукт, кроме триацилглицеринов, состав которых соответствует приведенной выше формуле, содержит еще небольшое количество моно- и диацилглицеринов, свободных жирных кислот и глицерина.

Для наиболее простого случая этерификации глицерина бинарной смесью кислот, например стеариновой (Ст) и миристиновой (Ми), качественный и количественный составы образующейся смеси триацилглицеринов выражаются равенством

$$\text{Ст} + \text{Ми}^3 = \text{ГСт}^3 + 3\text{ГСт}^2\text{Ми} + 3\text{ГСтМи}^2 + \text{ГМи}^3.$$

Члены развернутой части равенства характеризуют составы и количества триацилглицеринов, образовавшихся при полной этерификации смеси указанных двух кислот: ГСт³ — тристеарина, ГСт²Ми — дистеаромиристина, ГСтМи² — моностеародимиристина, ГМи³ — тримиристина. Количество отдельных триацилглицеринов выражены в молярных долях.

Для смеси трех кислот состав и количества отдельных триацилглицеринов, образующихся при полной этерификации кислот эквивалентным количеством глицерина, могут быть подсчитаны по формуле

$$[\text{Ст} + \text{Па} + \text{Ми}]^3 = \text{ГСт}^3 + \text{ГПа}^3 + \text{ГМи}^3 + 3\text{ГСт}^2\text{Па} + 3\text{ГСт}^2\text{Ми} + 3\text{ГПа}^2\text{Ми} + 3\text{ГПа}^2\text{Ст} + 3\text{ГМи}^2\text{Ст} + 3\text{ГМи}^2\text{Па} + 6\text{ГСтПаМи} = 1.$$

Таким образом, при полной этерификации глицерина эквивалентным количеством смеси нескольких жирных кислот образуется смесь одно- и разнокислотных триацилглицеринов, в которой содержание однокислотных триацилглицеринов пропорционально кубу молярной доли соответствующих кислот.

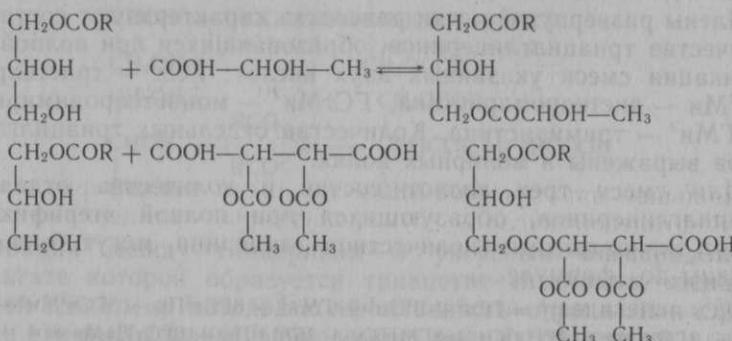
Количественная характеристика состава смеси триацилглицеринов, образующихся при этерификации глицерина смесью 0,7 молярной доли стеариновой кислоты (198,8 г, или 70 % мол.) и 0,3 молярной доли миристиновой кислоты (68,4 г, или 30,0 % мол.), приведена в табл. 8.2.

8.2. Характеристика состава смеси триацилглицеринов

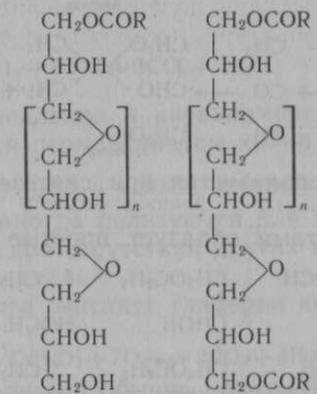
Ацилглицерины	Условная формула	Молекулярная масса	Расчетный выход		% от массы триацилглицеринов
			молярные доли	г	
Тристеарин	ГСт ³	890	0,343	305,27	34,3
Моностеародимиристин	ГСтМи ²	778	0,189	147,04	18,9
Дистеаромиристин	ГСт ² Ми	834	0,441	367,79	44,1
Тримиристин	ГМи ³	722	0,027	19,49	2,7

Особый интерес для промышленности представляют неполные эфиры глицерина, в частности 1-моноацилглицерина, которые обычно получают глицеролизом ацилглицеринов (см. ниже). 1-Моноглицерин пальмитиновой или стеариновой кислоты, а также некоторые его сложные эфиры применяют в хлебопекарной, кондитерской, макаронной и других отраслях пищевой промышленности как ПАВ.

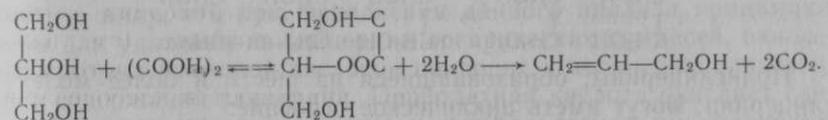
Из эфиров для этой цели чаще всего используют эфиры 2-гидроксипропионовой и диацетилбутандикарбоновой кислот, получаемые этерификацией 1-моноацилглицерина этими кислотами:



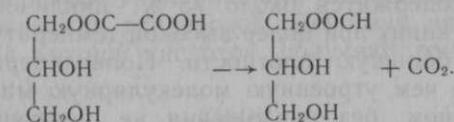
В кондитерской промышленности в качестве эмульгатора при взбивании паст находят применениеmono- и диэфиры жирных кислот (C_{16} , C_{18}) и ди-, три-, тетраглицерина следующей структуры:



При нагревании глицерина с безводной щавелевой кислотой при температуре 50 °C образуется внутренний эфир, который при более высокой температуре распадается на аллиловый спирт и диоксид углерода:

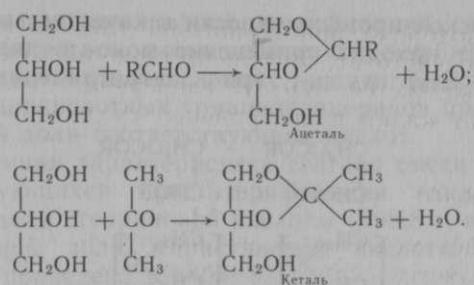


Действуя на глицерин щавелевой кислотой, содержащей кристаллическую воду, получают кислый эфир, который при нагревании разлагается с образованием муравьиного эфира глицерина и диоксида углерода:



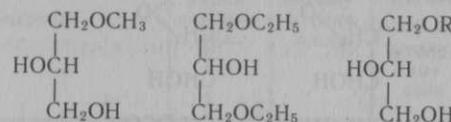
Большое практическое значение имеют полиэфиры глицерина и фталевой кислоты. Эти полиэфиры — глицерофталевые смолы, называемые также глифталями, широко применяются для изготовления лаков.

С альдегидами глицерин образует ацетали, а с кетонами — кетали. Из кеталей особый интерес представляет ацетонглицерин:

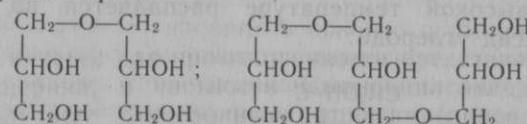


Ацетонглицерин используется при синтезе 1-моноацилглицеринов.

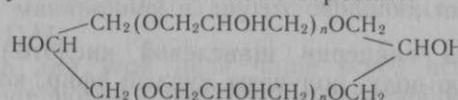
Глицерин со спиртами образует простые эфиры, например:



При нагревании глицерина со щелочами и оксидами щелочных и щелочноземельных металлов образуются простые эфиры глицерина, называемые полиглицеринами, например диглицерин, триглицерин:



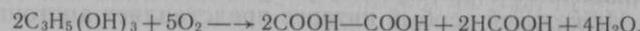
Полиглицерины, образовавшиеся из шести и более молекул глицерина, могут иметь циклическое строение:



В полиглицеринах, получаемых в результате нагревания глицерина с 0,1—0,3 % карбонатов щелочных металлов или оксида магния, содержится около 75 % циклических изомеров.

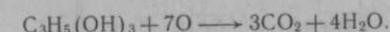
Диглицерин кипит при более высокой температуре, чем глицерин, и имеет большую плотность. Полиглицерины, имеющие примерно более чем утроенную молекулярную массу по сравнению с глицерином, без разложения не перегоняются даже в глубоком вакууме.

Дикислород на химически чистый глицерин не действует. Глицерин окисляется дикислородом в присутствии катализаторов. Так, в смеси с гидроксидом бария и гидроксидом меди при температуре 65 °С глицерин окисляется главным образом по схеме

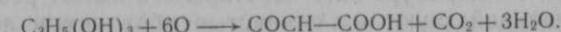


Пероксид водорода при комнатной температуре с глицерином не взаимодействует. В присутствии же сульфата железа глицерин им окисляется, образуя глицеринал.

Перманганат калия в нейтральной среде окисляет глицерин по схеме

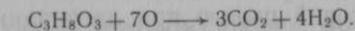


Реакция идет медленно и неравномерно. В щелочной среде глицерин окисляется перманганатом калия по схеме

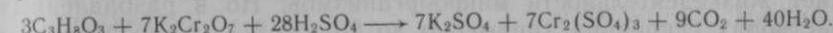


Этой реакцией иногда пользуются для количественного определения глицерина при отсутствии других веществ, окисляющихя перманганатом калия.

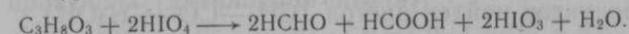
Хромовая кислота окисляет глицерин количественно по уравнению



В качестве окислителя обычно применяют раствор дихромата калия (хромпика) в серной кислоте. В этом случае реакция протекает по уравнению

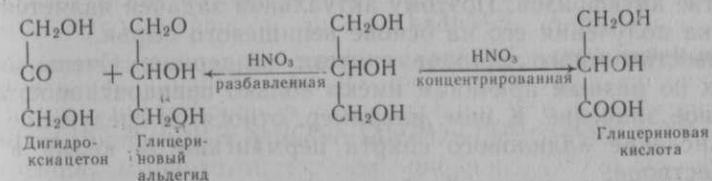


Реакция является основой стандартного метода количественного определения глицерина в товарной продукции. Следует иметь в виду, что при выполнении данного анализа принимают меры для удаления из глицерина органических примесей, окисление которых хромовой кислотой приводит к получению завышенного содержания глицерина. Пербюдатная кислота окисляет глицерин до муравьиной кислоты и формальдегида по уравнению



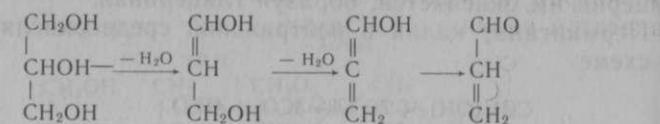
Эту реакцию также применяют для количественного определения глицерина в водных растворах.

При нагревании глицерина с разбавленной азотной кислотой образуется смесь глицеринового альдегида с дигидроксизоцианом, называемая глицерозой. Действуя на глицерин концентрированной азотной кислотой, получают глицериновую кислоту:



Глицероза получается также при осторожном воздействии гипохлорита натрия на глицерин.

Нагреванием глицерина с водоотнимающими веществами получают акролеин. Эта реакция протекает ступенеобразно:



Акролеин представляет собой легкоподвижную жидкость, кипящую при температуре 52,4 °С. Пары его имеют резкий запах, раздражающие действуют на слизистые оболочки и легко обнаруживаются органолептически. Образование акролеина при нагревании испытуемых веществ с водоотнимающими средствами, например с NaHSO_4 , служит качественный пробой на присутствие глицерина или ацилглицеринов. Пары акролеина образуют с кислородом воздуха взрывоопасные смеси.

Глицерин с цинковой пылью при нагревании образует акролеин, аллиловый спирт, пропен, ацетон и некоторые другие вещества.

Жадно поглощая воду, концентрированный глицерин подавляет жизнедеятельность микроорганизмов. Но в разбавленных растворах глицерина (примерно до 20—25 %) микроорганизмы хорошо развиваются и энергично его сбраживают. При этом образуется большое число разнообразных веществ, как-то: триметиленгликоль, акролеин, бутанол, кислоты масляная, молочная, янтарная, диоксид углерода, водород и др.

Под влиянием УФ-облучения глицерин разлагается. При этом образуется глицериновый альдегид.

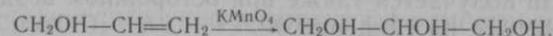
При термическом разложении глицерина в числе образующихся продуктов найден ацетол ($\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{OH}$).

1.3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

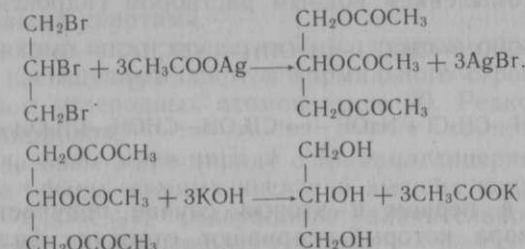
Глицерин находит широкое применение в химической, пищевой, текстильной, полиграфической промышленности. Его применяют в производстве пластических масс, лаков, взрывчатых веществ, косметических и лекарственных препаратов, а также в качестве антифризов. Поэтому актуальной задачей является разработка получения его на основе непищевого сырья.

Известно много методов синтеза глицерина. Очень многие из них по разным причинам имеют только препаративное, лабораторное значение. К ним, например, относятся следующие.

Окисление аллилового спирта перманганатом калия в водном растворе:

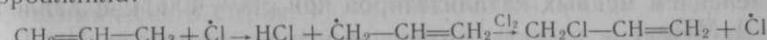


Получение триацетина действием уксуснокислого серебра на трибромпропан с последующим омылением триацетина гидроксидом натрия и выделением глицерина, образующегося вместе с ацетатом калия:



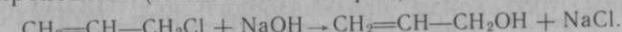
Для синтеза глицерина в промышленности исходным сырьем является пропен, из которого глицерин можно получить различными методами.

В одном из таких методов пропен подвергается хлорированию при высокой температуре (450—500 °С). Процесс протекает в газовой фазе, очень быстро (доли секунды) и идет по механизму свободнорадикального замещения с образованием хлороаллила:

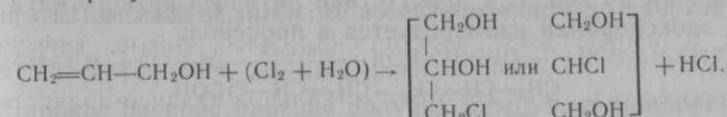


Из реакционной смеси, содержащей побочные продукты реакции (дихлориды и др.), хлороаллил выделяется дистилляцией и может быть превращен в глицерин двумя путями.

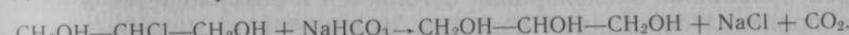
Первый путь заключается в обработке хлороаллила водным раствором щелочи при 160 °С под давлением 1,4 МПа с получением пропенола (аллилового спирта):



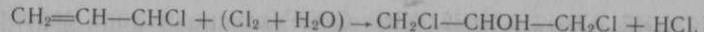
Сырой пропенол очищают дистилляцией и далее в водном растворе обрабатывают хлором. В результате протекающих реакций образуетсяmonoхлоргидрин глицерина:



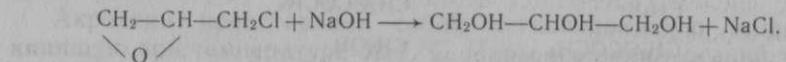
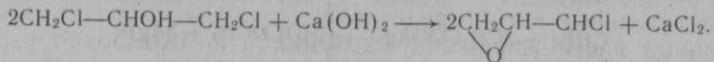
Монохлоргидрины под действием гидрокарбоната натрия превращаются в глицерин:



По второму пути хлороаллил обрабатывают хлором в водной среде с образованием 1,3-дихлоргидрина глицерина:



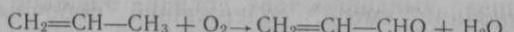
1,3-дихлоргидрин после отделения водной фазы омыляется гидроксидом кальция с образованием эпихлоргидрина с последующим его омылением водным раствором гидроксида натрия:



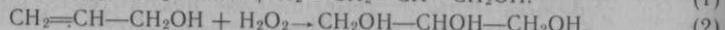
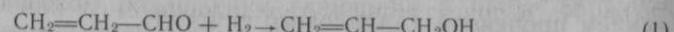
Глицерин в первом и втором случае получается в виде водного раствора, который упаривают, отделяют фильтрованием хлорид натрия и затем ректифицируют с получением глицерина 99 %-ной чистоты.

Эти методы синтеза имеют ряд недостатков, а именно: образуются неиспользованные отходы производства, загрязняются сточные воды, поэтому большое внимание уделяется методам синтеза без применения хлора.

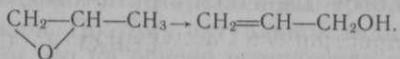
Примером такого синтеза является процесс, начинающийся с неполного окисления пропена до акролеина, протекающий с применением медных катализаторов при 300—400 °С и давлении 0,1—1 МПа:



Акролеин затем восстанавливают водородом в пропенол и действием пероксида водорода превращают в глицерин:



В СССР разработан синтез глицерина из эпоксипропана. Метод основан на том, что в особых условиях, а именно при нагревании до 280 °С в присутствии литийфосфатного катализатора, эпоксипропан изомеризуется в пропенол:



Степень конверсии составляет около 50 %, поэтому непреагировавший эпоксипропан отгоняется и возвращается в цикл, а пропенол пероксидом водорода окисляется в глицерин (реакция 2). Окисление протекает в водной щелочной среде при нагревании до 50—70 °С в присутствии катализатора — нерастворимой соли вольфрамовой кислоты.

2. ВЫСШИЕ АЛИФАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

2.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Высшие спирты, полученные из липидов-восков, иногда называют восковыми спиртами.

Растительные воски представлены главным образом эфирами первичных насыщенных спиртов нормального строения (алканолы) с числом углеродных атомов выше 20. Редко встречаются эфиры алкандиолов.

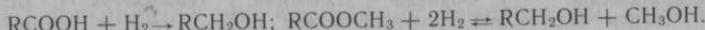
В кашалотовом жире наряду с триацилглицеринами находятся сложные эфиры жирных кислот и высших спиртов (преимущественно C₁₂—C₁₈), содержащие значительное количество (до 50 % мас.) ненасыщенных спиртов.

Высшие нормальные спирты C₁₂—C₁₈ широко применяются для производства ПАВ и моющих веществ.

Природным источником их получения является кашалотовый жир, из которого они выделяются либо омылением гидроксидом натрия с последующей дистилляцией спиртов из омыленной массы, либо гидрогенолизом жира.

В настоящее время кашалотовый жир дефицитен, и поэтому существует ряд методов получения высших спиртов на основе нефтехимического сырья.

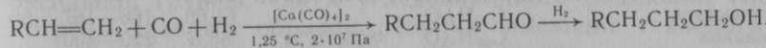
В нашей стране основным промышленным методом получения таких спиртов является метод гидрогенолиза СЖК (C₁₀—C₁₈) или их метиловых эфиров:



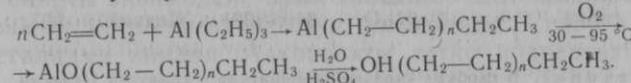
Гидрогенолиз проводят при температуре 300 °С, давлении 3·10⁷ Па в присутствии катализаторов ZnCr или CrBa.

За рубежом для гидрогенолиза используют натуральные жиры и масла (кокосовое, оливковое и др.).

Доступным сырьем для получения алканолов методом оккосинтеза являются высшие алкены. Метод заключается в присоединении монооксида углерода и водорода к алкенам с образованием альдегидов и затем их восстановлением до спиртов:

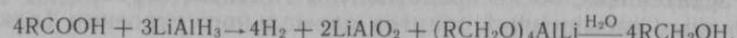


Широкое распространение получил метод алюминийорганического синтеза, основанный на полимеризации этана в присутствии триэтилалюминия с последующим окислением триалкилалюминия в алюминат, который, гидролизуясь, дает спирты с четным числом углеродных атомов в алкильной цепи:



Индивидуальные первичные спирты получают специальными методами препаративной химии.

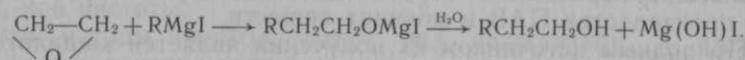
Для этой цели может быть использован метод гидрогенолиза индивидуальных кислот, но с применением в качестве катализатора алюмогидрида лития. Реакция протекает с большим выходом спиртов:



Наиболее простой способ — гидролиз галоидоалканов.



При синтезе по Гриньяру из оксида этана образуются спирты, имеющие на два углеродных атома больше, чем в исходном магнийорганическом соединении.



2.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Данные о составе насыщенных высших спиртов жирного ряда, которые применяются на практике, и их температуры плавления и кипения приведены в табл. 8.3.

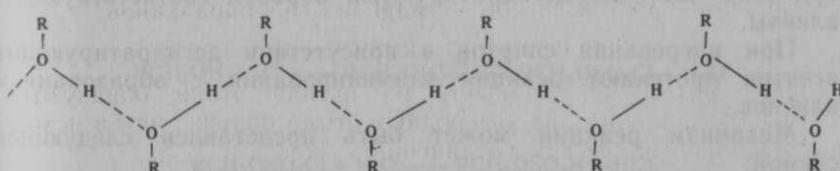
8.3. Характеристика высших спиртов

Алифатические спирты	Формула	Плотность, кг/м ³	Температура, °C		Давление, при котором кипят спирты, Па
			плавления	кипения	
Додеканол	C ₁₂ H ₂₆ O	830,9(23)	23,95	150	27·10 ²
Тетрадеканол	C ₁₄ H ₃₀ O	823,6(38)	38,26	170—173	53·10 ²
Пентадеканол	C ₁₅ H ₃₂ O	—	43,9		
Гексадеканол (цетиловый спирт)	C ₁₆ H ₃₄ O	810,6(60)	49,6	190,5	20·10 ²
Гептадеканол	C ₁₇ H ₃₆ O	—	53,9		
Октадеканол	C ₁₈ H ₃₈ O	812,4(59)	57,98	210	20·10 ²
Нонадеканол	C ₁₉ H ₄₀ O	—	61,65	166—167	66
Ейкозанол	C ₂₀ H ₄₂ O	806,0(73)	65,5	220—400	
Гененидеканол	C ₂₁ H ₄₄ O	—	68,5	178	53
Карнаубиловый спирт	C ₂₄ H ₅₀ O	795,0(77)	77,0	210	53
Неоцериловый спирт	C ₂₅ H ₅₂ O	—	79,0	214—216	48
Цериловый спирт	C ₂₆ H ₅₄ O	789,0(81)	80	175	2,7
Монтановый спирт	C ₂₉ H ₆₀ O	—	84		
Мирициловый спирт	C ₃₀ H ₆₂ O	777,0(88)	87,5	244	6,65
Мелиссиловый спирт	C ₃₁ H ₆₄ O	849,0	87		
Олеиловый спирт	C ₁₈ H ₃₄ O	849,1(20)	Жидкий	197	13·10 ²

Примечание. В скобках указана температура в градусах Цельсия.

Плотность спиртов меньше плотности воды. Для насыщенных спиртов C₁₂—C₁₈ она при температуре 20 °C составляет около 830,9—810,0 кг/м³. С увеличением молекулярной массы плотность спирта уменьшается.

Высшие насыщенные спирты представляют собой белые кристаллические вещества, не имеющие запаха. Они ассоциированы за счет водородных связей и образуют своеобразные полимерные цепи:



Эти цепи в кристаллах спиртов образуют бимолекулярные слои, ограниченные с двух сторон метильными группами их углеводородных радикалов. С увеличением молекулярной массы спиртов их ассоциация уменьшается.

Спирты, содержащие в молекулах 14 и больше атомов углерода, диморфны. При кристаллизации они образуют либо прозрачную α-модификацию, либо опаковую β-модификацию.

В вакууме высшие спирты перегоняются без разложения.

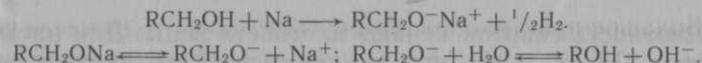
Высшие спирты нерастворимы в воде, растворимы в диэтиловом эфире, ацетоне и ряде других растворителей. Растворимость повышается при увеличении температуры нагревания.

Характеристические частоты поглощения в инфракрасной области для спиртов с неассоциированной гидроксильной группой 3610—3640 см⁻¹, а для ассоциированных водородной связью 3200—360 см⁻¹.

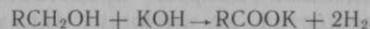
2.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Высшим жирным спиртам присущи все реакции, характерные для алифатических спиртов, связанные как с участием в реакции гидроксильной группы, так и углеводородного радикала. Ниже рассмотрены главным образом реакции, имеющие технологическое значение.

Спирты являются амфотерными соединениями, их кислотные и основные свойства выражены слабо. Константа диссоциации их меньше, чем у воды, и составляет 10⁻¹⁶—10⁻¹⁸. С увеличением молекулярной массы константа диссоциации K падает. Поэтому спирты взаимодействуют только со щелочными и щелочноземельными металлами, образуя алкоголяты. Связь алкоголятов с металлами ионная. Алкоголяты легко подвергаются гидролизу:



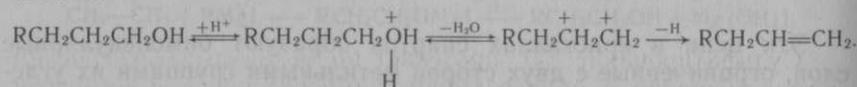
Высшие алифатические спирты при нагревании со щелочами при 240—250 °C образуют соли соответствующих жирных кислот:



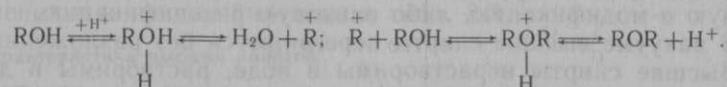
Однако спирты, содержащие менее семи углеродных атомов, при этом частично дегидратируются, образуя соответствующие алкены.

При нагревании спиртов в присутствии дегидратирующих агентов протекают реакции эlimинирования с образованием алканов.

Механизм реакции может быть представлен следующей схемой:

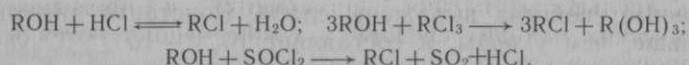


При более низкой температуре происходит межмолекулярная дегидратация нуклеофильного замещения *Sn2* с образованием простых эфиров:



В качестве дегидратирующих катализаторов обычно действуют оксиды металлов, например оксид алюминия, тория, а также фосфорная или серная кислота. Дегидратирующими являются металлы, находящиеся в активном состоянии, как, например, никель, медь и некоторые другие.

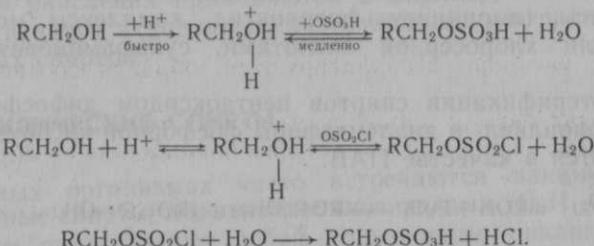
Насыщенные спирты при взаимодействии с галогеноводородами образуют галогеналканы. Реакционная способность галогеналканов убывает в ряду $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$, а также понижается с увеличением молекулярной массы спирта. Высшие спирты трудно реагируют с галогеноводородами. Катализаторами реакции являются кислоты и хлорид цинка. Замещение гидроксильной группы спиртов на галоид легко происходит при действии на них галоидных соединений фосфора и хлористого тионила:



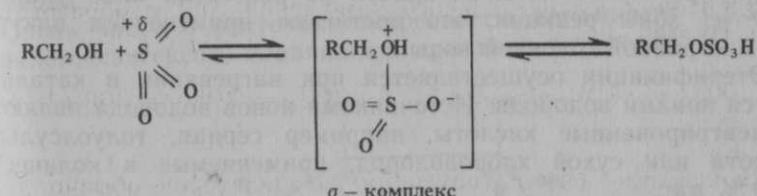
Характерной для спиртов реакцией является этерификация с минеральными и органическими кислотами с образованием сложных эфиров.

Большое практическое применение находят эфиры серной кислоты, которые образуются при действии на спирты серной кислоты, олеума, хлоросерной кислоты или триоксида серы.

Сульфатирование серной кислотой, олеумом и хлоросерной кислотой протекает по механизму нуклеофильного замещения *Sn2*:



Сульфатирование SO_3 протекает по механизму электрофильного замещения с образованием промежуточного σ -комплекса:



Реакция сопровождается образованием небольшого количества побочных продуктов (алканов, простых эфиров, диалкилсульфатов и некоторых других веществ). Для уменьшения количества этих соединений реакцию проводят при возможно более низкой температуре.

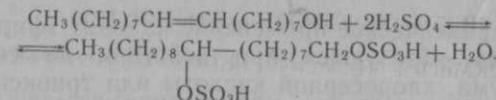
Натриевые и калиевые соли сульфоэфиров (алкилсульфаты) средней молекулярной массы (C_{12} , C_{14}) хорошо растворимы в воде при комнатной температуре, а более высокомолекулярные (C_{16} , C_{18}) при нагревании.

Водные растворы алкилсульфатов обладают поверхностной активностью и характеризуются высоким моющим действием.

Алкилсульфаты натрия применяются в промышленности синтетических моющих средств, а также используются в целом ряде процессов как активные ПАВ.

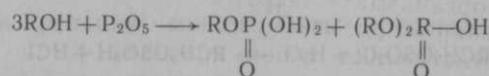
При сульфатировании ненасыщенных спиртов серная и хлоросерная кислоты могут реагировать как с гидроксигруппой, так и по месту двойной связи.

Например, с октадеценолом реакция протекает так:



Для проведения селективного сульфатирования только по гидроксильной группе применяются специальные сульфатирующие агенты (пиридинсульфотриоксид, комплексы мочевины с серной или хлоросерной кислотами, сульфаминовая кислота и др.).

При этерификации спиртов пентаоксидом дифосфора образуютсяmonoалкил- и диалкилэфиры фосфорной кислоты, которые применяются в качестве ПАВ:

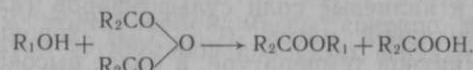
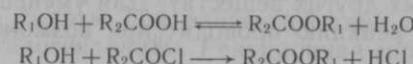


Механизм реакции этерификации карбоновыми кислотами описан в главе 6.

Поскольку реакция равновесная, то для увеличения выхода эфира применяют избыток одного из реагентов либо удаляют воду из зоны реакции, это достигают применением вакуума или изотропной отгонкой воды.

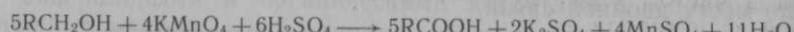
Этерификация осуществляется при нагревании и катализируется ионами водорода. Источниками ионов водорода являются концентрированные кислоты, например серная, толуолсульфокислота или сухой хлороводород, применяемые в количестве 2–5 % мас.

Необратима и проходит до конца реакция этерификации спиртов с ацилирующими агентами (ангидридами и хлорангидридами кислот):



Окисление спиртов протекает с образованием различных продуктов в зависимости от того, является ли спирт первичным, вторичным или третичным.

Первичные спирты при нагревании с водными растворами перманганата калия или дихромата калия окисляются до альдегидов, а затем до карбоновых кислот как в щелочной, так и кислой среде:



Вторичные спирты в этих условиях окисляются до кетонов:



Третичные спирты в кислой среде дегидратируются, а в щелочной в этих условиях не окисляются.

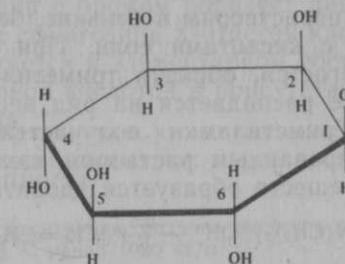
Реакции окисления применяются в аналитической практике для качественного и количественного анализа смеси первичных и вторичных спиртов.

3. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

В разных организмах часто встречаются алициклические шестигенные спирты, называемые инозитолами ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

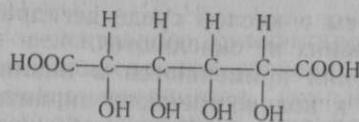
Инозиты представляют собой производные циклогексана и могут существовать в виде восьми стереоизомеров, из которых один является смесью двух оптически активных антиподов. Остальные изомеры представляют собой мезо-формы. В настоящее время известны пять мезо-форм и оба оптически активных антипода.

Очень часто в растениях встречается мезо-инозит 1,2,3,5,6,4-циклогексангексол, плавящийся при температуре 225 °C:



Мезо-инозит получают в виде шестигранных моноклинных кристаллов $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или сростков безводных игл, очень сладких на вкус. В безводном состоянии его плотность при температуре 12 °C равна 1752 кг/м³. При нагревании в небольших количествах мезо-инозит сублимируется. Он легко растворяется в горячей воде и умеренно в холодной (1 часть на 10 частей воды). Он едва растворим в этаноле и нерастворим в диэтиловом эфире. Полностью осаждается из водных растворов аммиачным раствором основного уксуснокислого свинца с добавлением азотнокислого кадмия. Этим пользуются при его получении в чистом виде. Окончательно очищается перекристаллизацией из метанола.

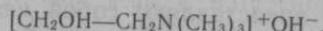
Инозит окисляется перманганатом калия с разрывом углеродного кольца между 5-м и 6-м углеродными атомами и образованием рацемической *d,l*-талослизевой кислоты:



4. АМИНОСПИРТЫ

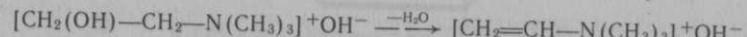
В состав некоторых липидов входят аминопроизводные спиртов (холин, коламин и сфингозин).

Холин — соединение очень распространенное в растительном мире. Он представляет собой четвертичное аммонийное основание — гидроокись β -гидроксиэтил триметиламмония. Формула холина



Холин крайне гигроскопичен, поэтому в контакте с воздухом его кристаллы быстро превращаются в сиропообразную жидкость. Холин реагирует как сильная щелочь, и водные растворы его поглощают диоксид углерода из воздуха. Он смешивается с водой и спиртом, нерастворим в бензине, бензоле, эфире.

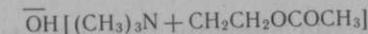
Холин образует с кислотами соли. При кипячении водных растворов он разлагается, образуя триметиламин и этиленгликоль. При перегонке распадается на ряд веществ (два из них указаны выше). Триметиламин получается при нагревании холина с концентрированным раствором щелочи. При гниении холинсодержащих веществ образуется ядовитый нейрин:



Холин дает кристаллические соединения с четыреххлористой платиной, хлоридом цинка и др.

При выпаривании раствора холина на водяной бане в смеси с раствором аллоксана появляется красно-фиолетовая окраска, которая при добавлении щелочи превращается в интенсивно-синюю.

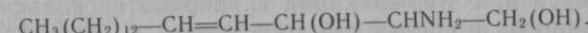
Холин играет большую роль в физиологии животных. Он участвует в обмене веществ в животных организмах, в частности, предупреждая отложение избыточного жира в печени, поэтому холином пользуются для лечения цирроза печени. Холин является ростовым веществом для всех животных и многих микробов. Он участвует в биосинтезе метионина, представляющего существенно важную для человеческого организма аминокислоту. Ацетилхолин



является важнейшим нейрогормоном. Он участвует в механизме передачи нервных импульсов, т. е. является медиатором.

Коламин — этаноламин ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$) представляет собой густую жидкость, смешивающуюся с водой. Имеет аммиачный запах и является довольно сильным основанием. При атмосферном давлении перегоняется при температуре 171 °C, а при давлении около 1 кПа — при 74 °C. Малорастворим в лигроине, бензоле, диэтиловом эфире. Образует соли с кислотами.

Состав сфингозина выражается формулой $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}_2$, а в структурном виде



Он нерастворим в воде, растворяется в метаноле и этаноле, ацетоне. Из растворов в петролейном и диэтиловом эфирах сфингозин кристаллизуется в виде игл. Плавится с разложением. С кислотами образует соли, например сульфат ($(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) и диацетат ($(\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NO}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)$.

В продуктах окисления сфингозина хромовой кислотой находится миристиновая кислота. При гидрировании в присутствии коллоидального палладия он присоединяет молекулу водорода. При взаимодействии с бромом образует дигидрооксид.

При обработке сфингозина азотистой кислотой азот его аминной группы выделяется в элементарном состоянии. При обработке сфингозина серной кислотой в присутствии сахара появляется пурпурная окраска.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Определить концентрацию водного раствора глицерина, если плотность этого раствора при 15 °C равна 1080 кг/м³.
2. Какова зависимость температуры кипения глицерина от концентрации водных растворов и наличия примесей в нем?
3. Написать постадийно реакцию этерификации глицерина эруковой кислотой.
4. Написать реакцию этерификации глицерина нитровальной смесью. Как называется в технике конечный продукт реакции?
5. Какие окислители применяются для количественного анализа глицерина? Написать реакции.
6. Каковы условия получения полиглицеринов и их свойства?
7. Написать реакции синтеза глицерина на основе пропена.
8. Каковы структурные формулы алициклического спирта (инозитола) и аминоспиртов и краткая характеристика их физических и химических свойств?
9. Каковы основные реакции синтеза высших жирных спиртов на примере получения додеканола-1?
10. В чем заключаются механизмы реакций сульфатирования гексадеканола-1 серной кислотой и элиминирования гексадеканола-1?
11. Какие реакции в аналитической практике применяются для качественного и количественного анализа первичных и вторичных спиртов?

9 глава

ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Ацилглицерины — это сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Все природные жиры состоят из смеси таких эфиров, образующихся при этерификации глицерина несколькими кислотами, входящими в состав каждого жира.

В данной главе рассматриваются свойства индивидуальных ацилглицеринов.

В зависимости от числа этерифицированных в глицерине гидроксильных групп различаютmonoацилглицерины, диацилглицерины и триацилглицерины.

О номенклатуре этого класса соединений было указано в подразделе 2.1.

Различают несколько групп триацилглицеринов в зависимости от состава их жирных кислот (однокислотные, двухкислотные и трехкислотные).

Двухкислотные и трехкислотные могут быть в виде нескольких изомеров, различающихся местом положения в них ацилов кислот. Нумерация места положения ацильной группы в глицериновом остатке соответствует таковой в глицерине. Структуры двухкислотных триацилглицеринов, в которых одинаковые ацильные группы расположены в положении 1,3, обозначаются как симметричные, а в положении 1,2 — несимметричные.

Диацилглицерины, у которых ацильная группа находится в положении 1,3, называются симметричными, а в положении 1,2 или 2,3 — несимметричными.

Моноацилглицерины также могут быть несимметричными, если положение ацильной группы 1 или 3, и симметричными, у которых ацильная группа находится в положении 2. Последние в природе встречаются крайне редко.

2. СТРУКТУРА ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНОВ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

2.1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФИЗМ

Твердые ацилглицерины являются кристаллическими веществами.

Еще в середине прошлого столетия было известно, что они полиморфны. Однако наиболее полное изучение полиморфизма относится к тому времени, когда в практику физико-химических исследований вошел рентгеноструктурный анализ.

Пропускание рентгеновских лучей через кристаллы ацилглицеринов позволяет определить системы плоскостей, отражающих эти лучи и дающих на рентгенограмме отпечатки. Среди них можно легко выделить отражения, отвечающие большим интервалам d_{001} , кристаллической структуры. Этот интервал характеризует расстояние между плоскостями кристаллов, в которых расположены концевые метильные группы молекул.

Поперечное сечение кристалла позволяет определить расстояние между углеводородными цепями жирных кислот. Кроме того, для установления полиморфных модификаций широко используются такие методы исследования, как термический анализ, парамагнитный резонанс, ИК-спектроскопия.

Количество полиморфных форм определяется составом и структурой ацилглицеринов. Наиболее полно они изучены для однокислотных насыщенных триацилглицеринов. В 1934 г. Т. Малкин указал на существование для этих ацилглицеринов четырех полиморфных форм, одна из которых оказалась стеклообразной.

В настоящее время установлены три основные полиморфные модификации, обозначенные как α , β' и β . α -Модификация нестабильна, низкотемпературная, обычно получается при быстрой кристаллизации плава, может переходить в β' - или β -формы; кристаллизуется в гексагональной системе. β' -Модификация нестабильна, имеет более высокую температуру плавления, чем α -форма, образуется при умеренной скорости кристаллизации плава, также может быть получена из α -формы; кристаллизуется в орторомбической системе. β -Модификация стабильна, имеет наиболее высокую температуру плавления, получается при очень медленной кристаллизации плава, при кристаллизации из растворителей и из нестабильных α - и β' -форм; кристаллизуется в трехклинной системе.

Полиморфизм триацилглицеринов более сложен, а именно: для некоторых из них обнаружены промежуточные формы между модификациями β' и β . Так, две ярко выраженные промежуточные модификации β'_1 и β'_2 обнаружены у тринасыщенных однокислотных ацилглицеринов низкой молекулярной массы (C_8-C_{14}), ацилы кислот которых имеют четное число углеродных атомов, у ацилов с нечетным числом углеродных атомов β'_1 и β'_2 появляется только у гомологов C_{17} и выше.

Промежуточные $\beta'_{1,2}$ -формы имеют более низкие температуры плавления, более высокую теплоемкость, чем β' -модификации. Величины больших интервалов и температуры плавления для

однокислотных триацилглицеринов, полученные С. А. Кларсоном и Т. Малкиным, приведены в табл. 9.1.

9.1. Большие интервалы и температура плавления однокислотных триацилглицеринов

Триацилглицерин	Большие интервалы, нм			Температура плавления, °С		
	α	β'	β	α	β'	β
Тридеканоат	—	—	2,68	18	26	31,5
Триундеканоат	3,30	2,95	2,96	26,5	29,0	30,5
Трилаурат	3,56	—	3,12	35,0	40,0	46,4
Тритридеканоат	3,77	3,42	3,41	41,0	42,5	44,0
Тримиристат	4,12	3,76	3,58	46,5	54,5	57,0
Трипептадеканоат	4,29	3,91	3,89	51,5	53,0	54,0
Триальмитат	4,56	4,26	4,06	56,0	63,5	65,5
Тринонадеканоат	4,85	4,37	4,35	61,0	62,5	64,0
Тристеарат	5,06	4,72	4,50	65,0	70,0	72,0
Триолеат	—	—	—	—32	—12	4,9
Триэледеноат	—	—	—	15,5	37,0	41,5

Максимумы поглощения на ИКС-спектрах для α -, β - и β' -модификаций насыщенных однокислотных триацилглицеринов соответственно равны 720 см^{-1} , 719 и 727 см^{-1} , 717 см^{-1} .

Различная величина больших интервалов на рентгенограммах указывает на то, что в кристаллах отдельных модификаций величина угла наклона ацилов жирных кислот к плоскости конечных групп (метильных) неодинакова. У низкоплавкой α -формы они располагаются перпендикулярно ($\sim 90^\circ$), а β' - и β -форм наклонно, под определенным углом. Поэтому у α -модификации ацилы жирных кислот свободно врачаются вокруг вертикальной оси, а в β' - и β -модификациях они находятся в фиксированном положении.

Различное расположение молекул в кристаллах полиморфных модификаций обусловливают разные их физические свойства.

На основании рентгеноструктурных исследований кристаллов однокислотных насыщенных триацилглицеринов считают, что в них ориентация ацилов кислот напоминает структуру «вилки», два «зубца» и «ручка» которой, представляющие ацилы жирных кислот, расположены практически в одной плоскости.

При образовании кристаллов молекулы их ассоциируются так, что при этом образуются параллельно расположенные ряды пар их молекул. При этом «зубцы» и «ручка» каждой такой пары молекул расположены пространственно в обратных положениях (рис. 9.1), а метильные группы ацилов кислоты каждого ряда находятся в общих (концевых) плоскостях. В кристаллах такие ряды молекул построены как в плоскостях,



Рис. 9.1. Относительное расположение молекул триацилглицерина насыщенной жирной кислоты в одном ряду его кристалла для соответственно нестабильной и стабильной полиморфных модификаций

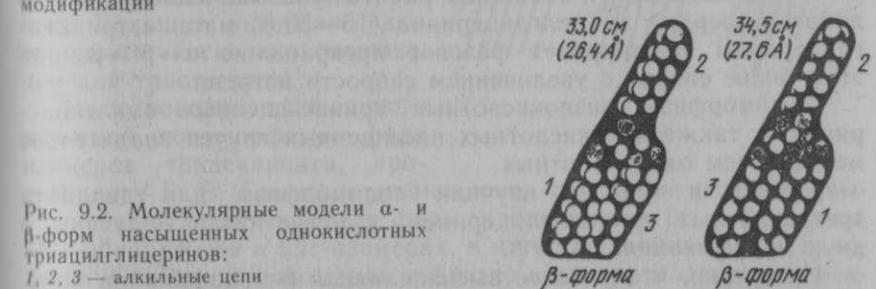


Рис. 9.2. Молекулярные модели α - и β -форм насыщенных однокислотных триацилглицеринов:

1, 2, 3 — алкильные цепи

так и по вертикали, образуя своеобразные «многоэтажные конструкции».

Величина больших интервалов в кристаллах таких триацилглицеринов примерно равна длине двух молекул жирной кислоты. Поэтому такую структуру называют структурой «двойной длины» цепи.

Г. В. Гакеман на примере тридеканоата представил гипотетические модели различных модификаций однокислотных насыщенных триацилглицеринов (рис. 9.2). Цепь 3 является ответвлением в триацилглицеринах с четными ацилами и становится частью прямого участка молекулы с нечетными ацилами.

Образование той или иной модификации зависит от условий кристаллизации. Так, при быстром охлаждении расплава образуется α -модификация, при умеренном — β' , при медленном — β .

При кристаллизации из растворителей обычно получается β -модификация.

Переход одной модификации в другую монотропный.

Переход $\alpha \rightarrow \beta'$ происходит достаточно быстро, $\beta' \rightarrow \beta$ значительно труднее и требует длительной выдержки при температуре на $15\text{--}20^\circ\text{C}$ ниже ее температуры плавления.

Например, для получения различных форм тристеарата соблюдаются следующие условия: α -тристеарат получается при

быстром охлаждении плава до минус 22 °С. Переход $\alpha \rightarrow \beta'$ осуществляется при 37 °С в течение 1 ч. β' -Модификация превращается в β -форму при 52 °С и выдержке при этой температуре ~ 700 ч.

Быстрый переход $\alpha \rightarrow \beta'$ объясняется тем, что при этом происходит довольно простая перегруппировка в структуре кристаллов, а именно наклон вертикальной цепи. Трудность превращения $\beta' \rightarrow \beta$ объясняется большей упорядоченностью структуры по сравнению с α -структурой.

Стабильность α -модификации возрастает с увеличением молекулярной массы триацилглицеринов.

В последнее время появились работы, указывающие на то, что добавка твердых диацилглицеринов (15—50 % мас.) к триацилглицеринам задерживает фазовое превращение $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$, при этом более сильно с увеличением скорости нагрева.

Полиморфизм разнокислотных тринасыщенных ацилглицеринов, а также двухкислотных насыщенных изучен значительно меньше, чем однокислотных.

Дуберт и Файлер изучили полиморфизм для двадцати трехкислотных триацилглицеринов, которые были получены в двух модификациях: β' и β .

Интересно, что у более высокоплавкой β -модификации большие интервалы оказались меньше, чем у низкоплавкой β' , что указывает на иное пространственное расположение ацильных групп в кристалле по сравнению с насыщенными однокислотными триацилглицеринами.

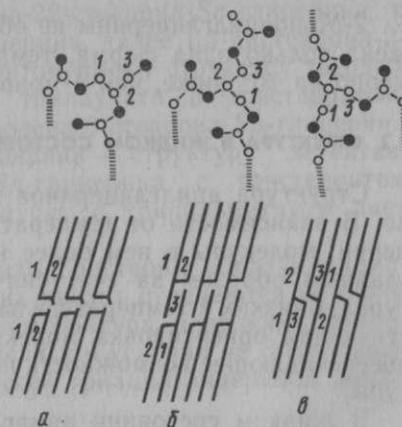
Двухкислотные насыщенные триацилглицерины, как и однокислотные, образуют три полиморфные модификации: α , β' и β .

Ориентация молекул в двухкислотных насыщенных триацилглицеринах, если количество атомов углерода в ацилах кислот различается не более чем на два, подобна структуре «вилки» двойной длины цепи.

Для остальных двухкислотных насыщенных ацилглицеринов, а также разнокислотных ориентация ацильных групп кислот в кристалле иная и напоминает форму «стула», а именно: две цепи лежат на одной линии, а третья является как бы ответвленной, но им параллельной (рис. 9.3). При этом величина больших интервалов на рентгенограммах указывает, что в зависимости от молекулярной массы алкильных цепей может быть ориентировка «двойной» или «тройной» длины цепи. Так, на основании исследования полиморфизма стабильной модификации 1,2-дипальмито-Sn-3-ацилглицерина установлено, что если длина углеводородной цепи ацильной группы $C_6—C_{10}$, то ориентировка их в кристалле соответствует «тройной» длине цепи (рис. 9.3, б), а для $C_{12—C_{16}}$ «двойной» длине цепи (рис. 9.3, в). Величина больших интервалов равна 5,1—5,5 и 3,6—4,1 нм соответственно.

Рис. 9.3. Относительное расположение молекул β -формы кристаллической структуры разнокислотных и двухкислотных триацилглицеринов:

α — дипальмитат; β — тройная длина цепи; β — двойная длина цепи



Однокислотные ненасыщенные триацилглицерины имеют те же полиморфные формы, что и насыщенные однокислотные. Большие интервалы для триолеата несколько меньше, чем для тристеарата.

На основании тщательного изучения полиморфизма ряда изомеров тридеканоата, проведенного Г. В. Гакеман, установлено, что, кроме основных вышеуказанных полиморфных форм, наблюдаются β'_1 - и β'_2 -формы. Они обнаружены в цис-изомерах, в которых двойная связь находится в нечетном положении и близко к центру молекулы, а также в транс-изомерах с положением двойной связи 4, 13 и 14.

Расположение ацилов транс-кислот в кристаллах β -модификации подобно тринасыщенным однокислотным ацилглицеринам, а именно напоминает форму «вилки» (см. рис. 9.1). Для ацилов цис-кислот конфигурация подобна форме «стула» тройной длины цепи (рис. 9.3, б).

Рентгеноструктурные исследования Луттона 1-олеил-2,3-дистеарило-Sn-глицерина и 1-олеил-2-стеароил-3-пальмитоил-Sn-глицерина показали наличие двух полиморфных форм — α и β' и кристаллизацию на основе тройной длины цепи (рис. 9.3, б).

Диацилглицерины образуют две полиморфные модификации — β' - и β -, за исключением симметричных пальмитата и дистеарата, у которых не обнаружена β' -модификация.

Ориентация ацилов жирных кислот в дипальмитате представлена на рис. 9.3, а и равна «двойной» длине цепи, так как молекулы их, по данным рентгеноструктурных исследований, ассоциированы попарно по гидроксилам.

Моноацилглицерины также образуют три полиморфные модификации. Из расплава образуется α -модификация, которая при нагревании превращается в β' - и β -модификации.

У 1-моноацилглицеринов высших насыщенных кислот β' -модификация очень стабильна и только медленно превращается в β -модификацию.

2-Моноацилглицерины не обладают полиморфизмом. Обнаружена только одна форма, температура плавления которой примерно на 10° ниже, чем 1-моноацилглицерина.

2.2. СТРУКТУРА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ И СТРУКТУРА СМЕСЕЙ

Структура ацилглицеринов в жидким состоянии изучена мало. В зависимости от температуры, до которой нагрет ацилглицерин, молекулы в нем более или менее сильно ассоциированы, главным образом за счет сил Ван-дер-Ваальса. При температурах, близких к температуре затвердевания, происходит соответствующая ориентировка молекул ацилглицеринов в положение, обеспечивающее возможность построения кристаллической структуры.

В жидким состоянии ацилглицерины, особенно при высокой температуре, могут менять форму из-за образования поворотных изомеров в ацилах. Поскольку прямолинейная структура ацилов насыщенных жирных кислот может изменяться почти в любом месте их углеводородной цепи, они при достаточно высокой температуре могут представлять своеобразные клубки. Внешний вид молекул в таком состоянии (число и направление их изгибов) из-за малой стабильности образующихся конформаций должен непрерывно меняться.

В природных продуктах триацилглицерины обычно встречаются в виде более или менее сложных смесей. Структура таких смесей в твердом состоянии может быть очень сложной.

Твердые при комнатной температуре бинарные смеси — сплавы триацилглицеринов могут образовывать эвтектики — микрогетерогенные смеси кристаллических твердых фаз и твердые растворы.

При наличии эвтектики на рентгенограмме сплава имеются системы линий, которые соответствуют кристаллическим структурам обоих компонентов (если они оба твердые). На рентгенограмме твердого раствора ацилглицеринов имеется одна система линий, соответствующая структуре компонента, признаваемого за растворитель, но с несколько смещеными линиями по сравнению с рентгенограммой его в чистом состоянии.

Параметры кристаллической структуры растворителя в твердом растворе могут увеличиваться вследствие внедрения молекул растворенного компонента, если размеры их больше размеров молекул растворителя. Обратное явление наблюдается в тех случаях, когда размеры молекул растворенного вещества меньше размеров молекул растворителя.

Структуры сплавов бинарных смесей триацилглицеринов изучены мало.

По литературным данным, бинарные сплавы трипальмитата

с тристеаратом, 1,3-дипальмитоил-22-стеароил-Sn-глицерина с 1,3-дистеароил-2-олеинил-Sn-глицерина, далее 1,3-дистеароил-2-олеинил-Sn-глицерина с тристеаратом имеют структуру твердых растворов, а бинарные сплавы трилаурата с тристеаратом, триолеата с тристеаратом и 1,2-диолеил-3-стеароил-Sn-глицерина с 1,3-дистеароил-2-олеинил-Sn-глицерина — структуру эвтектик.

1,2-Дипальмитоил-3-стеароил-Sn-глицерина с тристеаратом образует твердый раствор, трилаурат с трипальмитатом дает эвтектику.

По данным Е. Ю. Фалка, твердые растворы образуют ацилглицерины в смесях, если ацилы их кислот отличаются не более чем на два атома углерода, а температура плавления компонентов — не более чем на 30 °С. Если эти условия не соблюдаются, то затвердевшие расплавы смесей триацилглицеринов имеют эвтектическую структуру.

О структурах тройных и еще более сложных затвердевших расплавов смесей триацилглицеринов достоверных данных нет.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Физические свойства ацилглицеринов обусловлены прежде всего составом и структурой ацилов их жирных кислот. На физические свойства разнокислотных триацилглицеринов значительно влияет положение ацильной группы.

3.1. КОНСИСТЕНЦИЯ И ПЛОТНОСТЬ

Триацилглицерины жидких кислот имеют жидкую консистенцию, твердых кислот — твердую. Консистенция разнокислотных триацилглицеринов может быть твердой, мазеобразной или жидкой в зависимости от состава их жирных кислот. На консистенцию триацилглицеринов влияют величина образовавшихся кристаллов и их полиморфные модификации. С увеличением размера кристаллов твердость триацилглицеринов уменьшается. Нестабильные полиморфные формы триацилглицеринов более твердые, чем стабильные. Вследствие влияния этих двух факторов твердость быстро охлажденных триацилглицеринов выше, чем медленно охлажденных.

В литературе имеются главным образом данные о плотности однокислотных триацилглицеринов в жидким и твердом состояниях (табл. 9.2).

Плотность триацилглицеринов в жидким состоянии несколько выше, чем соответствующих жирных кислот при той же температуре (см. табл. 3.1).

9.2. Плотность триацилглицеринов и температурные коэффициенты (β -модификации)

Триацилглицерин	Жидкое состояние		Твердое состояние	
	Плотность при 80°C , kg/m^3	Температурный коэффициент расширения, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{град})$	Плотность при -38°C , kg/m^3	Температурный коэффициент расширения, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{град})$
Трилаурат	880,1	0,71	1057	0,19
Тримиристат	872,2	0,69	1050	0,21
Трипальмитат	863,3	0,67	1047	0,22
Тристеарат	863,2	0,67	1043	0,33
Триолеат	907,8*	0,68	1017	0,38
Триэладинат	887,2**	0,69	1012	0,18

* Температура 25°C .

** Температура 55°C .

Температурный коэффициент изменения плотности для них можно считать примерно равным $\pm 0,7 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{K})$.

Так же, как у жирных кислот, плотность ацилглицеринов в жидкоком состоянии повышается с уменьшением молекулярной массы их и увеличением степени ненасыщенности их ацильных групп.

Плотность ацилглицеринов в твердом состоянии зависит от полиморфной модификации (наибольшая у β -формы).

9.2. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Температура плавления ацилглицеринов зависит от состава и структуры ацилов кислот, их положения и полиморфной модификации.

Температура плавления однокислотных насыщенных триацилглицеринов в стабильной β -модификации несколько выше температуры плавления жирных кислот. В табл. 9.1 приведены их температуры плавления в различных полиморфных модификациях.

Интересно, что в гомологическом ряду насыщенных одно-

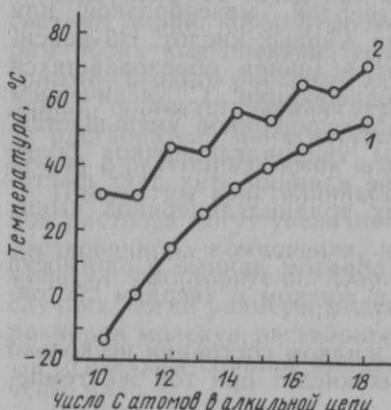


Рис. 9.4. Температура плавления α - и β -модификаций триацилглицеринов:
1 — а-модификация; 2 — β -модификация

кислотных триацилглицеринов наблюдается чередование температур плавления только в β -полиморфной модификации и отсутствует в α -модификации, что видно на рис. 9.4.

Температура плавления моно- и диацилглицеринов (табл. 9.3) во всех трех полиморфных модификациях выше, чем у соответствующих однокислотных триацилглицеринов.

Явление «чередования» температуры плавления проявляется значительно слабее, чем у триацилглицеринов β -формы.

Температура затвердевания (кристаллизации) ацилглицеринов несколько ниже температуры плавления, что объясняется явлением переохлаждения.

9.3. Температура плавления моно- и диацилглицеринов

Однокислотный моноацилглицерин	Температура плавления полиморфных форм, $^{\circ}\text{C}$			Симметричный диацилглицерин	Температура плавления полиморфных форм, $^{\circ}\text{C}$		
	α	β'	β		α	β'	β
I-Моностеарат	74	79	81,5	1,3-Дистеарат	74	—	78
I-Монопальмитат	66,5	74	77	1,3-Дипальмитат	68	—	72,5
I-Мономиристат	56	67,5	70,5	1,3-Димиристат	60	63	65,5
I-Монолаурат	44	59,5	63	1,3-Дилаурат	49,5	54	56,5

3.3. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Ацилглицерины высших жирных кислот при нагревании даже в глубоком вакууме не перегоняются, они термически неустойчивы. Ацилглицерины кислот средней молекулярной массы в глубоком вакууме перегоняются с малой степенью термического распада. При молекулярной дистилляции в случае достаточно глубокого вакуума ацилглицерини могут быть перегнаны даже при наличии в их составе высших жирных кислот.

В табл. 9.4 приведены температуры кипения моно- и триацилглицеринов при низких давлениях. Температура кипения диацилглицеринов занимает промежуточное положение.

В промышленности молекулярная дистилляция применяется для получения чистыхmonoацилглицеринов, используемых в качестве пищевых ПАВ.

Большой интерес представляет теплоемкость триацилглицеринов в твердом состоянии, величина которой при той же температуре зависит от полиморфной модификации.

Теплоемкость трех форм повышается в порядке $\beta < \beta' < \alpha$, например, для α -тристеарата при 300°K теплоемкость на 32 % выше, чем β -тристеарата.

9.4. Температура кипенияmono- и триацилглицеринов

Триацилглицерин	Температура кипения (в °С) при давлении, Па		Моноацилглицерин	Температура кипения (в °С) при давлении, Па	
	6,66	0,133		133,3	26,7
Трилаурат	244	188	Монолаурат	186	—
Тримиристат	275	216	Мономиристат	199	—
Трипальмитат	298	239	Монопальмитат	211	—
Тристеарат	313	253	Моностеарат	—	190
14 : 0, 16 : 0, 18 : 0	297	237	Моноолеат	—	186

Наиболее высокая удельная теплоемкость для а-модификации объясняется тем, что молекулы могут свободно вращаться вокруг своей оси. У β-форм такое вращение затруднено.

Удельная теплоемкость триацилглицеринов увеличивается при повышении температуры нагрева. В интервале температур этот показатель примерно на 30 °С выше их температуры плавления, колеблется в пределах 2,082—2,237 Дж/(кг·К), т. е. она примерно в два раза меньше теплоемкости воды при 20 °С.

3.4. РАСТВОРИМОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ

Триацилглицерины насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, имеющие среднюю и более высокую молекулярную массу, в ненагретых метаноле и этаноле нерастворимы. Растворимость их в этих спиртах невелика и при кипении.

Все триацилглицерины хорошо растворимы в петролейном эфире, бензине, трихлорметане, тетрахлорметане, бензоле, диэтиловом эфире, ацетоне. Высокоплавкие триацилглицерины растворяются в них при нагревании, а при охлаждении раствора выкристаллизовываются.

Из растворов смесей триацилглицеринов происходит фракционированная кристаллизация отдельных компонентов их. В первую очередь при охлаждении раствора выкристаллизовываются наиболее высокоплавкие триацилглицерины. Это позволяет смесь триацилглицеринов, если они не образуют твердых растворов с другими триацилглицеринами, разделить на фракции. Однако такой метод очень трудоемкий. После 20—30 перекристаллизаций из 1 кг исходной смеси можно получить всего несколько граммов индивидуального триацилглицерина.

В петролейном эфире плохо растворяются триацилглицерины гидроксикислот и притом тем в меньшей степени, чем больше гидроксильных групп в ацилах. Триацилглицерины рицинолевой кислоты очень плохо растворимы в петролейном эфире и бензине,

лучше при нагревании. Триацилглицерины рицинолевой кислоты в отличие от триацилглицеринов других жирных кислот (насыщенных и ненасыщенных) хорошо растворяются в метаноле и этаноле.

Растворимость в этаноле и метаноле диацилглицеринов и моноацилглицеринов, особенно при нагревании, значительно больше, чем триацилглицеринов. Растворимость триацилглицеринов в этих растворителях увеличивается в присутствии неполных триацилглицеринов и особенно жирных кислот. Это является следствием сопряженной растворимости.

Вязкость триацилглицеринов изучена для небольшого числа однокислотных триацилглицеринов. Она значительно выше вязкости соответствующих жирных кислот и несколько снижается с уменьшением молекулярной массы. Вязкость ацилглицеринов, содержащих полиненасыщенные кислоты с изолированными двойными связями, при одинаковом числе атомов углерода в молекулах этих кислот уменьшается с увеличением числа двойных связей в последних.

При нагревании ацилглицеринов вязкость их уменьшается.

3.5. ОПТИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химически чистые ацилглицерины, не поглощающие излучения в видимой части спектра, бесцветны. Цвет жиров обусловлен наличием в них окрашенных веществ. В жидким состоянии ацилглицерины прозрачны. Кристаллизуясь при охлаждении, они превращаются в непрозрачные белые массы, что обусловлено рассеянием отраженного света большим количеством образовавшихся кристаллов.

Ацилглицерины, как и жирные кислоты, преломляют свет в различной степени в зависимости от состава, структуры и места положения ацилов.

Показатели преломления для некоторых однокислотных триацилглицеринов и моноацилглицеринов приведены в табл. 9.5.

9.5. Показатели преломления ацилглицеринов при 60 °С

Насыщенный ацилглицерин	n_D	Ненасыщенный ацилглицерин	n_D	Моноацилглицерин	n_D
Трилаурат	1,4402	Триолеат	1,4548	1-Лаурат	1,4462
Тримиристат	1,4428	1,3-Диолеат	1,4642	1-Миристат	1,4480
Трипальмитат	1,4452	Трилиниолеат	1,4645	1-Пальмитат	1,4499
Тристеарат	1,4471	Трилиниоленоат	1,4741	1-Стеарат	1,4515

Рефракция ацилглицеринов так же, как и рефракция жирных кислот, повышается с увеличением молекулярной массы ацилглицеринов и числа двойных связей в ацильных цепях.

Рефракция однокислотных ацилглицеринов выше, чем у соответствующих жирных кислот (табл. 3.17), и ниже, чем у моноацилглицеринов той же кислоты.

У двухкислотных насыщенных симметричных триацилглицеринов рефракция выше, чем у тех же несимметричных триацилглицеринов.

Оптической активностью однокислотные триацилглицерины не обладают.

Индивидуальные трехкислотные триацилглицерины и двухкислотные, у которых в позициях 1,3 находятся разные ацилы, содержат асимметричный атом углерода и являются оптически активными соединениями.

Однокислотные диацилглицерины, у которых ацильные группы находятся в положении 1,2 или 2,3, а также разнокислотные диацилглицерины являются оптически активными соединениями. 1- или 3-моноацилглицерины также оптически активны.

Однако, поскольку при химических и биохимических синтезах обычно получается рацемическая смесь гомологов (энантиомеров), встречающиеся в природе ацилглицерины не обладают оптической активностью.

Оптически активны ацилглицерины, полученные на основе циклических кислот, таких, например, как чалмугровая кислота, а также ацилглицерины, содержащие ацилы гидроксикислот, например рицинолевой кислоты.

Электропроводность ацилглицеринов меньше, чем электропроводность жирных кислот.

Другие физические свойства ацилглицеринов зависят от состава их ацилов. В частности, это относится к способности ацилглицеринов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот поглощать ИК- и УФ-излучения.

10 глава

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

1. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УЧАСТИЕМ СЛОЖНОЭФИРНЫХ ГРУПП

1.1. ГИДРОЛИЗ

Гидролиз сложных эфиров является равновесной реакцией, обратной этерификации:



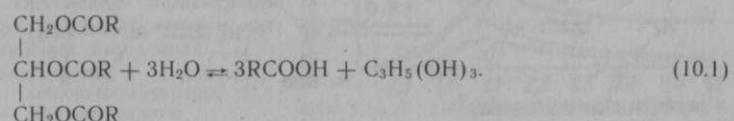
Гидролиз свойственен и ацилглицеринам. Основным условием, необходимым для протекания гидролиза ацилглицеринов, является контакт их с водой. Гидролиз жиров может протекать в семенах в зависимости от условий их хранения, при извлечении жиров из семян в процессе производственной обработки и при хранении жиров.

При хранении семян, содержащих избыток влаги, жизнедеятельность их усиливается. Кроме того, она может усиливаться из-за протекания побочных биохимических процессов, связанных, в частности, с развитием микрофлоры и активизацией биохимических ускорителей гидролиза. Этим обусловлено повышенное содержание в растительных маслах жирных кислот. Гидролиз ацилглицеринов при хранении влажных семян, в особенности если не обеспечивается эффективный отвод тепла, выделяющегося вследствие их жизнедеятельности, вызывает самосогревание (повышение температуры семенной массы).

При извлечении жиров из масличного сырья гидролиз ускоряется из-за нагрева семенной массы, обработки ее паром (водой) и под влиянием сопутствующих веществ, ускоряющих эту реакцию. Эти же факторы могут ускорить гидролиз при хранении жиров. Повышение содержания кислот в пищевых жирах по ряду причин нежелательно, поэтому его стремятся не допускать.

С другой стороны, в промышленности часто возникает необходимость в ускорении и углублении процесса гидролиза, например при получении глицерина и жирных кислот из жиров.

Гидролиз триацилглицеринов по сравнению с гидролизом сложных эфиров одноатомных спиртов протекает более сложно. Конечный его результат может быть выражен реакцией

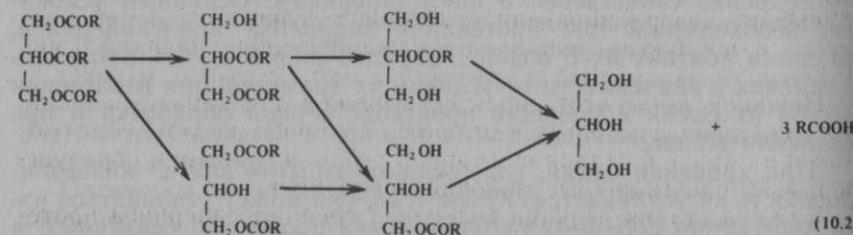


Реакционная способность с участием сложноэфирных групп ацилглицеринов зависит от места положения группы в глицериновом остатке.

Гидролиз ацилглицеринов под действием панкреатической липазы протекает ступенеобразно, при этом наблюдается определенная селективность процесса. На первой стадии образуется 1,2-диацилглицерины, на второй — 2-моноацилглицерины и только на третьей — глицерины и кислоты.

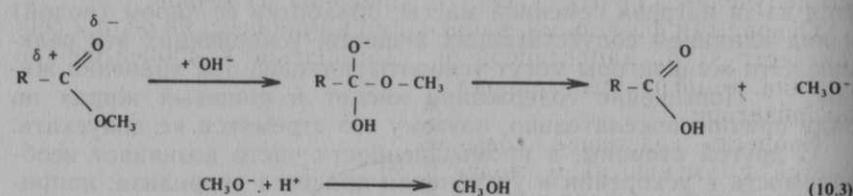
На основании этого возможно, что таким образом протекают и другие реакции, в которых участвуют елочноэфирные группы, т. е. наиболее активные по отношению к химическим реагентам (1 и 3 положение ацилов в ацилглицеринах).

С этих позиций рассмотрены все описанные ниже химические реакции ацилглицеринов:

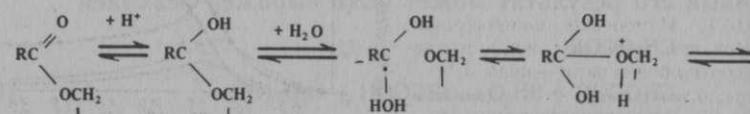


Реакция гидролиза ацилглицеринов катализируется щелочами и кислотами, т. е. ионами гидроксила и водорода.

Основание вызывает гидролиз в результате атаки углеводорода ацильной группы сильно нуклеофильным реагентом — OH^- . При этом образуется карбоксилат-анион, стабильный по отношению к гидроксильным группам глицерина. Поэтому реакция практически необратима и может быть представлена уравнением



Механизм при кислотном гидролизе иной и представлен уравнениями



Процесс начинается с присоединения H^+ к карбонильному кислороду и образования карбкатиона, более доступного к атаке нуклеофильных реагентов, которым в данном случае является молекула воды.

Затем полученный катион претерпевает цепь превращений, в результате которых связь ацильный углерод — кислород разрывается с образованием гидроксилгруппы.

Накопление в реакционной системеmono- и диацилглицеринов является основной причиной того, что процесс гидролиза протекает автокаталитически.

Автокаталитичность гидролиза подтверждается характером изменения содержания ацилглицеринов, глицерина и жирных кислот в продуктах реакции на каждой стадии процесса (рис. 10.1).

Наиболее четко этот характер выражен для кривой накопления глицерина, поскольку в отличие от жирных кислот, образующихся на каждой стадии суммарной реакции, глицерин образуется только при гидролизе моноацилглицеринов.

Каждая стадия реакции гидролиза триацилглицеринов протекает с различной скоростью, причем самой медленной является стадия образования диацилглицеринов, а самой быстрой — гидролиз моноацилглицеринов. Это является одной из причин автокаталитического характера реакции, а также обуславливает большую текущую концентрацию диацилглицеринов по сравнению с моноацилглицеринами.

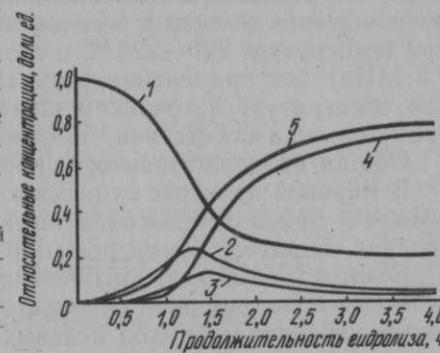
Изучение кинетики процесса гидролиза и ее зависимости от ряда факторов имеет большой практический интерес в технологии получения жирных кислот и глицерина из жиров.

Основными факторами, влияющими на процесс, являются состав и структура ацилглицеринов, соотношение компонентов при реакции, температура, природа катализатора.

Скорость гидролиза повышается с уменьшением молекулярной массы кислот и выше у ацилглицеринов, содержащих ацилы с насыщенной угле-

Рис. 10.1. Изменение концентраций реагентов при гидролизе жира и масловом соотношении жир — вода 3:1:

1 — триацилглицерин; 2 — диацилглицерин; 3 — моноацилглицерин; 4 — глицерин; 5 — жирные кислоты



водородной цепью по сравнению с ненасыщенной. Это объясняется тем, что при гидролизе, протекающем в гетерогенной среде, большое значение имеют взаиморастворимость компонентов и площадь, занимаемая молекулой на поверхности раздела вода — ацилглицерини.

Большой избыток воды в реакционной массе является решающим фактором сдвига равновесия в сторону конечных продуктов реакции. Так, при массовом соотношении жир — вода 3:1 глубина гидролиза равна 77 %, а при соотношении 1:2 достигает 97 %.

Введение большого избытка воды способствует удалению глицерина в водную фазу. Концентрация глицерина в жировой фазе резко падает, скорость обратной реакции (этерификации) уменьшается, и глубина гидролиза повышается.

С повышением температуры скорость гидролиза увеличивается. Это объясняется тем, что растворимость воды в жире значительно увеличивается при повышении температуры и при 200—250 °C составляет 10—20 % мас.

Ускорение гидролиза с повышением температуры объясняется не только увеличением растворимости воды в жире. Большую роль играет также увеличение степени диссоциации воды. Так, при 25 °C ионное произведение воды равно $1,01 \cdot 10^{-14}$ мол/л, а при 200 °C — $46 \cdot 10^{-14}$ мол/л. Такое увеличение концентрации ионов водорода и гидроксила, катализирующих реакцию, обеспечивает достаточно высокую скорость гидролиза. Природа катализатора значительно влияет на скорость гидролиза.

Ранее в промышленности широко использовали способ гидролиза жиров в присутствии смеси серной и некоторых сульфокислот, обладающих поверхностно-активными свойствами (реактив Твитчеля или контакта Петрова). Применение этих смесей кислот позволило осуществлять гидролиз с достаточно большой скоростью при температуре около 100 °C. Причинами этого являются сильное эмульгирующее действие сульфокислот и повышение концентрации ионов водорода.

В настоящее время основным промышленным способом гидролиза жиров является безреактивный, осуществляемый обычно при температуре 200—225 °C и соответствующем давлении (2,0—2,5 МПа) без применения специальных катализаторов. При такой температуре источником ионов водорода и гидроксид-ионов является вода вследствие высокой ее степени диссоциации.

Общая продолжительность процесса 4,5—5 ч.

В мировой практике существуют способы безреактивного гидролиза и при более высоких температурах и давлениях, что позволяет сократить время реакции до 1 ч.

Безреактивный гидролиз обеспечивает по сравнению с катализитическим более высокое качество глицерина и жирных кислот, а также увеличивает выход целевых продуктов.

Гидролиз жиров, как и обратная реакция образования триацилглицеринов при взаимодействии глицерина с жирными кислотами, катализируется ферментами, относящимися к группе липаз. Липазы в соответствии с их происхождением подразделяют на зоолипазы, выделенные из тканей и органов животных, и фитолипазы, выделенные из растений. Эти две группы липаз несколько различны по свойствам, хотя и выполняют одни и те же биохимические функции.

Ферментативный гидролиз ацилглицеринов часто представляется собой побочный процесс, протекающий, например, при хранении влажных семян или жиров, содержащих воду, в частности эмульгированную.

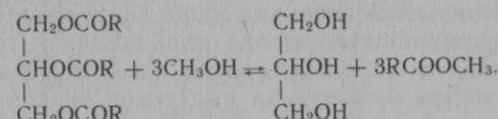
Промышленный способ ферментативного гидролиза жиров с помощью препаратов липазы, полученных из семян клещевины, был создан в 20-е годы XX в. Реакцию проводили при температуре около 40 °C и атмосферном давлении в присутствии 7—10 % ферmenta от массы жира. Малые энергозатраты при хорошем качестве продуктов и полноте гидролиза выгодно отличают этот способ от высокотемпературного. Однако большой расход дорогостоящего ферmenta, продолжительность гидролиза, особенно высокоплавких жиров, препятствовали в свое время широкому распространению ферментативного гидролиза.

В настоящее время ферментативный (энзиматический) гидролиз следует считать перспективным, так как на основе научных достижений энзимологии промышленное производство ферментативных препаратов развивается ускоренными темпами, а их стоимость уменьшается.

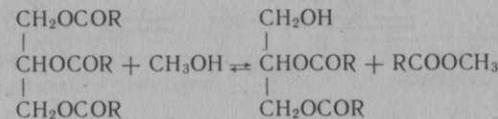
1.2. АЛКОГОЛИЗ

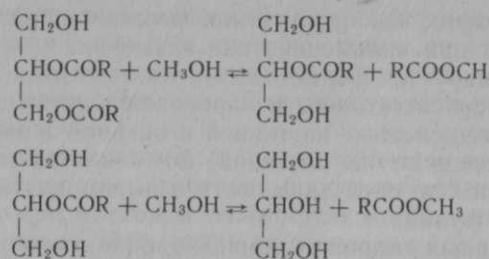
Для ацилглицеринов характерна реакция взаимодействия с низшими спиртами с образованием эфиров соответствующих кислот и глицерина. Эта реакция называется алкоголизом или по названию применяемого спирта метанолизом, этанолизом и т. п.

Для триацилглицеринов суммарное уравнение реакции, например с метанолом:



подобно гидролизу, алкоголиз протекает сложно, в три последовательные стадии:





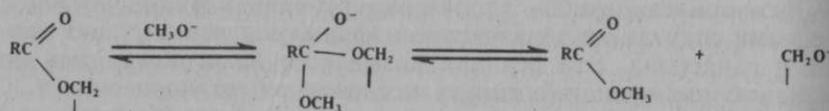
Эта реакция на стадии образования ди- и моноацилглицеринов может осложняться миграцией ацилов в неполных ацилглицеринах из положения 2 в положение 1 или положение 3.

Поскольку реакция равновесная, то она осуществляется при большом избытке спирта.

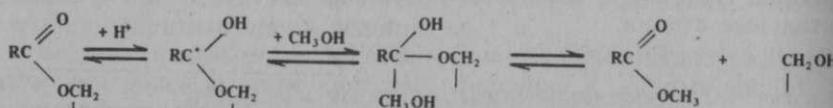
Без катализатора реакция протекает крайне медленно, даже при 250 °C. Катализаторами реакции являются основания или кислоты. Более активные катализаторы — основания. Так, метанолиз в присутствии гидроксида калия (0,9 н. раствор в метаноле) протекает почти полностью в течение нескольких минут при 80 °C. Эта реакция применяется для получения метиловых эфиров жирных кислот непосредственно из жиров, минуя стадию выделения из них жирных кислот.

Механизм реакции при применении в качестве катализаторов оснований представляется следующим образом.

Нуклеофильный реагент, например CH_3O^- , образующийся из алкоголята, атакует углерод карбонильной группы с образованием промежуточного карбоксилат-аниона с дальнейшей цепью превращений в сложный эфир кислоты и глицерин:



При кислотном алкоголизе, как и при гидролизе, сначала происходит протонирование кислорода карбонильной группы и тем самым увеличивается склонность углерода к присоединению нуклеофила. В качестве нуклеофила выступает низкомолекулярный алканол:



В этих реакциях и в дальнейшем представлен механизм превращений для одной ацильной группы. Аналогично он протекает и для двух других.

Глубина алкоголиза зависит от целого ряда факторов, а именно: молекулярной массы алканола и ацилглицерина, температуры, соотношения реагентов, природы катализатора.

Наибольшая глубина процесса (98 % мас.) достигается при применении метанола, а затем уменьшается при увеличении молекулярной массы алканола и уже для этанола и пентанола составляет всего 35,3 и 11,5 % мас. С увеличением молекулярной массы ацилглицеринов глубина алкоголиза увеличивается.

Процесс алкоголиза при применении легкокипящих алканолов можно ускорить повышением температуры нагрева, проводя его под давлением. Алкоголиз можно ускорить и при ведении его в более высококипящем растворителе.

Для ускорения алкоголиза вместо гидроксида калия можно пользоваться гидроксидом натрия, но он по ряду причин менее удобен. Таким же действием характеризуются гидроксиды щелочноземельных металлов, хотя некоторые из них применяются ограниченно из-за малой растворимости в алканолах.

При применении серной кислоты в качестве источника протонов могут образовываться продукты ее взаимодействия с ацилами ненасыщенных жирных кислот. Поэтому целесообразно пользоваться бензол- или метилбензолсульфокислотами, не реагирующими с ненасыщенными жирными кислотами, а также нерастворимыми в жирах и в органических растворителях высокополимерными анионитами, содержащими группы SO_3H .

В качестве ускорителя алкоголиза пользуются и хлороводородом, насыщая последним спирт. Однако в этом случае нужно иметь в виду возможность образования хлорированных соединений в результате присоединения хлороводорода по двойным связям углеводородной цепи ацилов кислот.

Технически интересным видом алкоголиза является реакция, протекающая при нагревании ацилглицеринов с глицерином. Этот процесс называется глицеролизом, он осуществляется в интервале температур 170—250 °C, при нормальном атмосферном давлении или при разрежении, в присутствии ката-

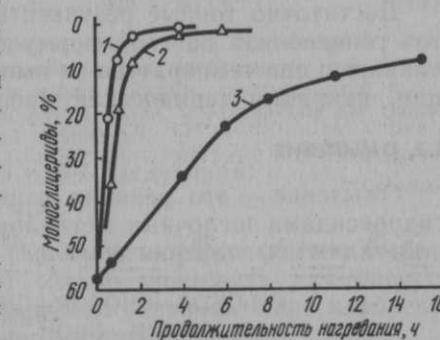
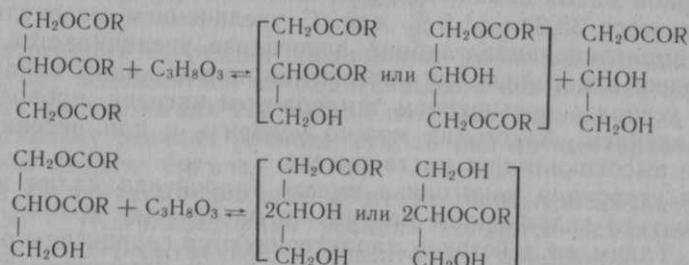


Рис. 10.2. Влияние температуры, продолжительности нагревания на диспропорционирование моноацилглицеридов:
1, 2 — с катализаторами; 3 — без них

лизаторов-алкоголятов, оксидов свинца, цинка, магния, марганца, а иногда и некоторых других веществ (рис. 10.2).

При достаточно высокой температуре скорость глицеролиза настолько значительна, что его используют в промышленности. Глицеролиз — сложный процесс, протекающий в виде двух последовательных обратимых реакций. При этом для каждой из них имеется свой температурный оптимум, выше которого происходит диспропорционирование образовавшихся неполных ацилглицеринов:



Конечный продукт глицеролиза триацилглицеринов представляет собой смесь три-, ди- иmonoацилглицеринов и глицерина. Количественные соотношения между этими компонентами зависят от количества глицерина, введенного в реакцию. Если весь взятый глицерин вследствие достаточно высокой температуры, при которой идет реакция, был растворен в жире, то состав продуктов глицеролиза для состояния равновесия может быть рассчитан по формуле

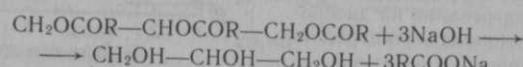
$$\text{Tag} + \text{Гл} - \text{Tag}^3 + 3\text{Tag}^2\text{Гл} + 3\text{Гл}^2\text{Tag} + \text{Гл}^3 = 1,$$

где Tag — исходная молярная доля триацилглицеринов; Гл — исходная молярная доля глицерина; Tag³ — молярная доля оставшихся триацилглицеринов; 3Tag²Гл — молярная доля образовавшихся диацилглицеринов; 3Гл²Tag — молярная доля образовавшихся monoацилглицеринов; Гл³ — молярная доля оставшегося глицерина.

Достаточно точные результаты при расчете состава продуктов глицеролиза по этой формуле получаются в случаях протекания его при температуре не выше 200 °C, когда побочные реакции, например термический распад глицерина, незначительны.

1.3. ОМЫЛЕНИЕ

Омыление — это реакция взаимодействия ацилглицеринов с гидроксидами щелочных металлов, конечными продуктами которой являются глицерин и мыло.



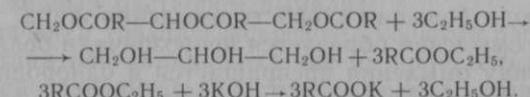
Реакция омыления водными растворами гидроксидов протекает через стадию гидролиза и осуществляется ступенеобразно (уравнение 10.2). При этом в первой фазе его образуются диацилглицерины, остающиеся в ацилглицериновой массе, а выделяющиеся жирные кислоты нейтрализуются гидроксидом, давая мыла, которые растворяются в воде.

Выведение жирных кислот из ацилглицериновой массы в виде мыла сдвигает равновесие, и гидролиз продолжается.

Механизм реакции, катализируемый основаниями для гидролиза, представлен уравнением 10.3.

Реакция омыления жиров широко применяется в аналитической практике и в технике при производстве мыла.

В аналитической практике для обеспечения полноты (подавление гидролиза мыл) реакцию проводят с гидроксидом калия или натрия в спиртовом растворе, чаще всего в этианольном. При этом реакция протекает через стадию алкоголиза с последующим омылением сложных эфиров жирных кислот:



Эфиры хорошо растворимы в этианоле, поэтому реакция протекает в гомогенной среде с большой скоростью (30 мин).

Проведение омыления в этих условиях используется при анализе индивидуальных ацилглицеринов и жиров, для определения их числа омыления (ЧО) и эфирного числа (ЭЧ).

ЧО индивидуальных ацилглицеринов — количество миллиграммов гидроксида калия, необходимого для омыления 1 г ацилглицеринов.

Для триацилглицеринов существует следующая зависимость между ЧО, его молекулярной массой и молекулярной массой жирных кислот, ацилы которых входят в состав данного триацилглицерина:

$$M_t = 3 \cdot 56110 / \text{ЧО}; M_k = (M_t - 38) / 3, \quad (10.5)$$

где Mt — молекулярная масса триацилглицерина; Mk — молекулярная масса кислоты; ЧО жира — количество гидроксида калия, необходимого для нейтрализации, омыления ацилглицеринов и жирных кислот, содержащихся в 1 г жира, мг; ЭЧ жира — количество гидроксида калия, необходимого для омыления ацилглицеринов, содержащихся в 1 г жира, мг.

Зависимость между Кч, ЧО и ЭЧ следующая:

$$\text{ЭЧ} = \text{ЧО} - \text{Кч}.$$

Если пренебречь Кч жира (Кч = 0), которое обычно бывает невысоким, то формулу (10.5) можно применить для расчета средней молекулярной массы триацилглицеринов жира и молекулярной массы выделенных из него жирных кислот.

При производстве мыла жиры омыляют водными растворами гидроксидов, преимущественно гидроксидом натрия. Процесс усложняется наличием двухфазной системы: жир — водный раствор гидроксида.

Вначале из-за малой поверхности контакта фаз скорость реакции небольшая. Нейтрализация жирных кислот протекает быстро, гидроксид натрия прежде всего реагирует со свободными жирными кислотами. Образующееся растворимое в воде мыло, которое является ПАВ, способствует эмульгированию ацилглицеринов. Вследствие этого поверхность контакта фаз увеличивается. По мере накопления мыла эмульгируется все большее количество ацилглицеринов, и при содержании в реакционной массе 20 % мас. мыла скорость реакции многократно возрастает. Это объясняется образованием пластинчатых мицелл мыла (см. рис. 6.2). Таким образом, создаются благоприятные условия для солюбилизации ацилглицеринов. При солюбилизации достигается более тесный контакт реагирующих веществ, чем при эмульгировании, а отсюда большая скорость омыления жира.

В начале омыления образуется непрозрачная белая эмульсия, которая к концу омыления превращается в однородную, клеобразную, просвечивающуюся массу, называемую в технологии мыльным kleem. Обычно он содержит 40—50 % мас. мыла.

На скорость процесса омыления влияют как состав и структура ацилов жирных кислот, так и внешние факторы, а именно интенсивность перемешивания, температура, концентрация и количество применяемого гидроксида натрия.

Скорость омыления снижается с увеличением молекулярной массы ацилов жирных кислот, но выше у ацилглицеринов, ацилы которых содержат ненасыщенные углеводородные цепи, по сравнению с насыщенными.

В процессе омыления должно быть хорошее перемешивание для обеспечения контакта реагирующих веществ и образования при этом стойкой эмульсии.

Скорость омыления ацилглицеринов увеличивается при нагревании реакционной массы. Однако омыление водными растворами гидроксидов щелочных металлов на практике ведут вначале при сравнительно невысокой температуре (около 60—80 °C). Это обусловлено тем, что при более высокой температуре эмульсия, образующаяся в начале омыления в разбавленных мыльных растворах, нестойка и при сильном нагревании легко расслаивается, из-за чего процесс омыления замедляется. Температуру нагревания реакционной массы повышают лишь после образования достаточно концентрированного мыльного раствора, обеспечивающего стабильность эмульсии при температуре 100—105 °C.

Велико влияние концентрации раствора щелочи, повышение которой, казалось бы, должно увеличивать скорость омыления.

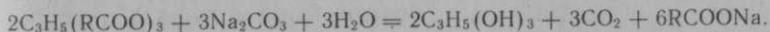
Однако и здесь имеется ограничение, связанное с влиянием концентрированных растворов щелочи на стабильность образующихся эмульсий. Концентрированные растворы щелочей вызывают высаливание мыла — выделение его из раствора в виде так называемого ядра, влекущее за собой разрушение эмульсий.

Омыление ацилглицеринов ведут, регулируя концентрацию гидроксида натрия в реакционной массе в пределах, при которых не происходит отсолки мыла, и в то же время стремясь в конце процесса получить достаточно концентрированный мыльный kleem.

Для подавления гидролиза образующегося мыла процесс омыления жира проводят так, чтобы в реакционной массе находился небольшой избыток гидроксида натрия. В мыльном kleem, содержащем 50 % мыла, обычно находится около 0,5 % гидроксида натрия.

Ацилглицерины омыляются при нагревании их с гидроксидами щелочноземельных металлов, как, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, и с оксидом свинца (с глетом). Ацилглицерины не омыляются водным раствором аммиака.

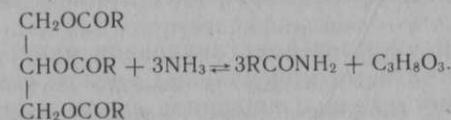
При кипячении триацилглицеринов с водными растворами карбонатов натрия или калия омыление их происходит лишь очень медленно при незначительной степени превращения. Но при ведении этого процесса при более высокой температуре под давлением омыление протекает быстро с одновременным выделением диоксида углерода:



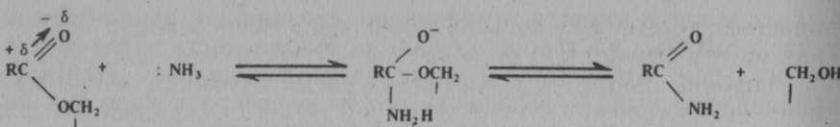
Воски омыляются медленнее жиров. Для ускорения омыления восков рекомендуют добавлять растворитель, в частности ксилол, гомогенизирующий реакционную смесь. Омыление восков можно ускорить, повышая температуру реакционной массы, что обеспечивается ведением данного процесса под давлением.

1.4. АММОНОЛИЗ

При обработке ацилглицеринов жидким аммиаком под давлением протекает процесс, называемый аммонолизом. В результате его образуются амиды кислот и глицерин:



Этот процесс аналогичен щелочному гидролизу, но в данном случае нуклеофильным реагентом является аммиак, который при соединяется к углероду карбонильной группы, в результате чего аллоксигруппа глицерина CH_2O^- замещается на NH_2 -группу:

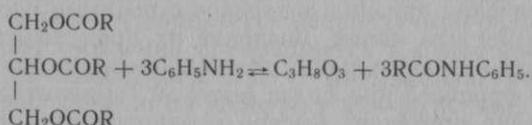


Скорость этого процесса зависит от состава ацилглициеринов, температуры, при которой он протекает. Амонолиз ускоряется под влиянием катализаторов, в частности хлоридов аммония, цинка, кальция.

При нагревании жиров в течение 1—1,5 ч при температуре 100—150 °C с жидким аммиаком под соответствующим давлением получают хорошие выходы амидов.

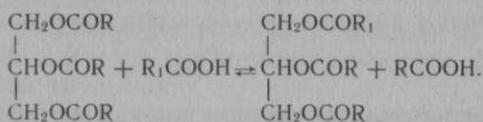
Образовавшиеся амиды могут быть отделены от глицерина и непрореагированной части ацилглициеринов кристаллизацией с последующей промывкой жидким аммиаком.

Аналогичный процесс протекает при нагревании ацилглициеринов с анилином с той разницей, что вместо амидов кислот образуются анилиды последних:



1.5. АЦИДОЛИЗ

При нагревании ацилглициеринов со свободными жирными кислотами в них может происходить замена ацилов кислот. Этот процесс, называемый ацидолизом, обратим и протекает по следующей схеме:



При отсутствии катализитически действующих веществ замена ацилов в ацилглициеринах протекает только при температуре 250—300 °C.

Ацилы жирных кислот ацилглициеринов могут быть заменены и кислотными остатками минеральных кислот. Например, серная кислота вытесняет из ацилглициеринов ацилы жирных кислот, занимая их место.

Замена ацилов жирных кислот в ацилглициеринах ускоряется катализаторами. В присутствии небольшого количества серной кислоты ацидолиз со значительной скоростью протекает уже при температуре 150—170 °C. Ацидолиз ускоряется введением не-

большого количества воды. Сильнодействующим катализатором оказывается трифтормицбор.

Скорость ацидолиза и положение равновесия этой реакции зависят от соотношения активности кислот, находящихся в ацилглициеринах и взаимодействующих с ацилглициеринами. Ацидолиз ускоряется и углубляется при повышении активности действующих на ацилглициерине кислот и их относительного количества.

На этом основан способ получения из высокоплавких жиров, например из говяжьего жира, более низкоплавкого и потому лучше усваиваемого организмом человека продукта. Способ заключается в том, что часть высших кислот жира заменяется уксусной кислотой в результате ацидолиза.

При ацидолизе имеется ясно выраженная тенденция замещать в ацилглициеринах ацилы высших кислот более низкомолекулярными. Однако удалением из реагирующей среды более низкомолекулярных кислот можно обеспечить достаточно полное выведение из ацилглициеринов ацилов низших кислот, используя их более низкие температуры кипения.

В этом случае сдвиг равновесия ацидолиза в сторону повышения содержания в ацилглициеринах ацилов высших жирных кислот обеспечивают, нагревая смесь ацилглициеринов с достаточно большим избытком высших жирных кислот под разрежением или с продуванием инертного газа. Отгоняющиеся при этом свободные жирные кислоты ректифицируют, возвращая высшие кислоты обратно в реакционный аппарат.

Без катализатора такой ацидолиз, по литературным данным, протекает с достаточно большой скоростью (в течение 2—3 ч) при температуре около 260—300 °C. Для ускорения реакции вводят катализаторы, указанные выше. Пользуются также алюминием, оловом, цинком, их оксидами, вводимыми в количестве 0,1—0,25 % от массы жира.

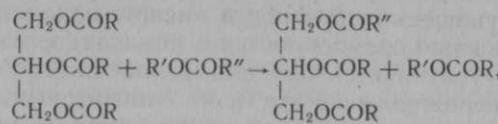
1.6. ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИЯ

Переэтерификацией называют реакцию обмена ацилами при взаимодействии молекул двух разных сложных эфиров.

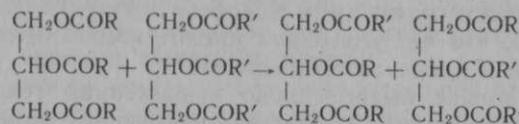
Различают два вида переэтерификации — меж- и внутримолекулярную. Межмолекулярная переэтерификация может протекать по различным схемам в зависимости от состава спиртов сложных эфиров. Общая схема процесса переэтерификации сложных эфиров двух разных одноатомных спиртов, различающихся составом их жирных кислот, может быть представлена уравнением



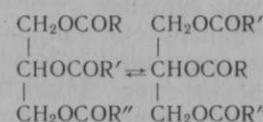
Далее переэтерификация данного типа возможна между молекулами сложных эфиров многоатомного спирта (глицерина) и одноатомного (метанола) по схеме



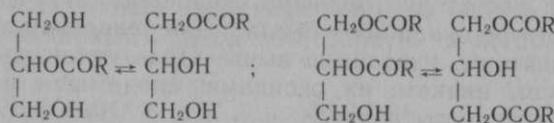
а также между молекулами триацилглицеринов разного состава:



Внутримолекулярная переэтерификация заключается в перемещении ацилов в молекуле сложного эфира многоатомного спирта, например в молекуле триацилглицеринов:



К внутримолекулярной переэтерификации можно отнести и миграцию ацилов вmono- и диацилглицеринах. Ацилы кислот, находящиеся в положении 2 неполных ацилглицеринов, легко перемещаются в положение 1 по схемам



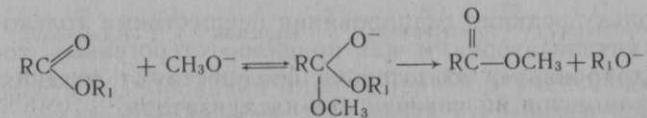
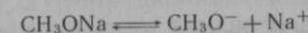
Без катализаторов переэтерификация протекает с заметной скоростью лишь при температуре 250 °C и выше. Она обычно сопровождается большим или меньшим термическим распадом эфиров. Катализаторы ускоряют переэтерификацию и позволяют вести ее при более низкой температуре, снижая или даже предотвращая термический распад эфиров. В качестве катализаторов применяют серную кислоту, сульфокислоты, щелочи, алкоголяты, некоторые металлы, такие как цинк, олово, их мыла. При применении указанных металлов переэтерификация с довольно большой скоростью протекает при температуре около 210—230 °C.

Наиболее сильно действуют алкоголяты щелочных металлов, применяемые в количестве 0,1—0,25 % от массы предварительно высущенных эфиров. В присутствии алкоголятов щелочных металлов, в особенности с ведением переэтерификации в раствори-

телях, в ряде случаев она может протекать с большой скоростью и при температуре около 0 °C.

Активность гидроксида натрия в спиртовых растворах обусловлена образованием алкоголята натрия. Однако применение гидроксида натрия нетехнологично из-за возможности омыления эфиров.

Реакция переэтерификации, как и алкоголиза, протекает по механизму нуклеофильного замещения. Нуклеофильным агентом является метаксильный или этоксильный ион, образующийся при диссоциации алкоголята:



Механизм реакции переэтерификации ацилглицеринов более сложен и достоверно не установлен.

Количественный состав получающихся триацилглицеринов довольно хорошо соответствует статистически рассчитанному (глава 8).

2. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С УЧАСТИЕМ АЦИЛОВ, И РЕАКЦИИ СМЕШАННОГО ТИПА

2.1. ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Реакция гидрирования триацилглицеринов лежит в основе промышленной технологии, позволяющей получать из жидкого жира твердые, имеющие заданную температуру плавления, необходимые твердость, пластичность и т. д. Реакция является гетерогенной, катализитической и заключается в присоединении водорода к ненасыщенным ацильным группам триацилглицеринов. При этом она сопровождается другими химическими превращениями, параллельно происходящими на поверхности твердого катализатора. В промышленном масштабе реакцию осуществляют воздействием газообразного водорода на триацилглицерины в присутствии никелевых или никель-медных супсендированных гетерогенных катализаторов при температуре 160—240 °C и давлении от близкого к атмосферному до 0,3—0,5 МПа. Реакция гидрирования триацилглицеринов является совокупностью ряда более простых химических реакций и превращений, протекающих с участием катализатора:

- хемосорбции непредельных соединений на поверхности катализатора;
- хемосорбции водорода на поверхности катализатора;

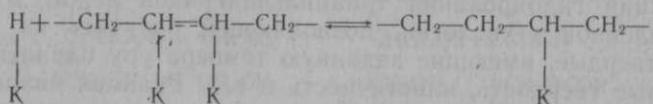
присоединения водорода к двойным связям ацильных групп ацилглицеринов;
образования позиционных изомеров ацилглицеринов;
образования геометрических изомеров ацилов (цис-трансизомеризация);
перераспределения ацилов в триацилглицеринах (гидропереэтерификации);
побочные реакции, сопровождающие гидрирование.

Эти стадии определяют скорость реакции, состав и свойства гидрированных жиров.

2.1.1. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ

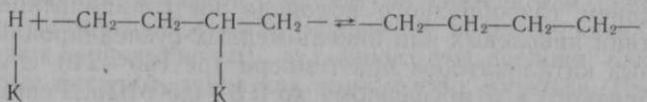
Поскольку реакция гидрирования осуществима только в присутствии катализаторов, и, как правило, гетерогенных, то собственно гидрированию обязательно предшествуют явления хемосорбции реагентов на поверхности катализатора.

Хемосорбция реагентов происходит не на всей гетерогенной поверхности, а лишь на отдельных ее активных центрах, составляющих лишь незначительную часть общей поверхности катализатора. В результате хемосорбции на катализаторе молекулы водорода образуют активные хемосорбированные атомы, а двойные связи жирных кислот или ацилов под воздействием активных центров могут ослабляться. Последующее гидрирование ненасыщенных молекул протекает в две стадии. На первой хемосорбированный атом водорода присоединяется к одному из атомов углерода двойной связи, ослабленной в результате хемосорбции на активном центре поверхности катализатора:



В итоге образуется промежуточный полугидрированный комплекс, сорбированный на поверхности катализатора.

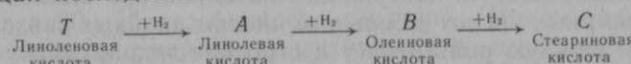
На второй стадии происходит дальнейшее гидрирование промежуточного полугидрированного комплекса:



Обе стадии реакции гидрирования являются обратимыми, однако равновесие второй стадии гораздо сильнее сдвинуто в сторону продукта реакции. Это обусловлено тем, что гидрированное соединение слабо сорбируется поверхностью катализатора и по этой причине скорость его десорбции с поверхности гораздо боль-

ше, чем вероятная скорость отщепления водорода от метиленовой группы насыщенного соединения.

Различную сорбционную активность имеют не только насыщенные и ненасыщенные соединения. Она возрастает с увеличением числа двойных связей в жирных кислотах (или ее ацила). Это обстоятельство обеспечивает преимущественное насыщение водородом в первую очередь более ненасыщенных ацилов, даже в случае их относительно низкой концентрации. Таким образом, при гидрировании жиров в первую очередь присоединяют водород ацилы с тремя двойными связями, затем с двумя и лишь в последнюю очередь с одной двойной связью, т. е. наблюдается следующая последовательность:



Скорости гидрирования ацилов при этом уменьшаются в такой же последовательности. Например, экспериментально определенная скорость гидрирования ацилов линолевой кислоты может быть на порядок и более выше скорости гидрирования олеиновой. Скорости гидрирования ацилов мало зависят от строения триацилглицеринов.

Явление избирательного последовательного насыщения водородом ацилов с различным числом двойных связей характеризуется понятием селективности гидрирования.

Селективность считается абсолютной, если при гидрировании данной кислоты (или ее ацилов) образуется равное количество другой кислоты, число этиленовых связей в которой меньше на единицу. Например, при абсолютно селективном гидрировании подсолнечного масла содержание в нем ацилов стеариновой кислоты не изменяется до полного превращения ацилов линолевой кислоты в ацилы олеиновой, и лишь после этого начнется превращение ацилов олеиновой кислоты в ацилы стеариновой. Однако на практике гидрирование не бывает абсолютно селективным. Особенно существенное снижение селективности наблюдается при относительно низких (менее 20 % мас.) концентрациях линолевой кислоты, так как в этих условиях возра-

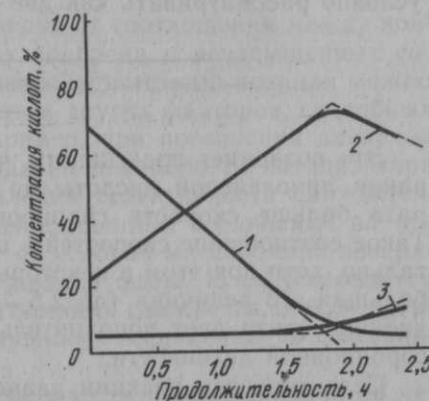


Рис. 10.3. Изменение состава ацилов жирных кислот при гидрировании хлопкового масла:

1 — ацилы 18:2; 2 — ацилы 18:1; 3 — ацилы 18:0

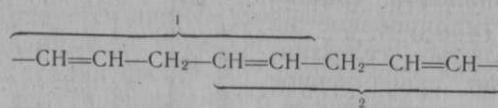
стает вероятность гидрирования олеиновой кислоты. На рис. 10.3 показано изменение жирно-кислотного состава при гидрировании хлопкового масла. Теоретические изменения содержания линолевой и олеиновой кислот при абсолютной селективности нанесены пунктиром. Как следует из приведенных данных, по мере снижения концентрации линолевой кислоты почти на такую же величину возрастает содержание кислот с одной двойной связью, и лишь при малых концентрациях линолевой кислоты селективность снижается и все более отклоняется от абсолютной.

Как уже было отмечено, причиной рассматриваемой селективности, получившей еще название радикальной, является более сильная адсорбция на поверхности катализатора ацилов ненасыщенных жирных кислот с большим числом двойных связей. Наряду с этим важную роль играет и строение гидрируемых соединений. Чем меньше расстояние между двойными связями, тем выше реакционная активность соединения. Так, высока скорость гидрирования линолевой кислоты, двойные связи в которой разделены только одной метиленовой группой $-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$. Еще более высокую активность проявляет изомер линолевой кислоты с сопряженными двойными связями $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$.

Наряду с этим позиционные изомеры линолевой кислоты, двойные связи которых разделены несколькими метиленовыми группами, гидрируются со скоростью, примерно лишь в два раза большей скорости гидрирования мононенасыщенных кислот, и селективность реакции может определяться только вероятностными соотношениями.

Таким образом, причиной высокой адсорбционной активности, а следовательно, и высокой скорости гидрирования линолевой кислоты является не сам факт наличия двух этиленовых связей, а расположение их в активной пентадиеновой группировке.

Изолированные двойные связи линоленовой кислоты можно условно рассматривать как две пентадиеновые группировки:



Это позволяет предсказать, что вероятная скорость гидрирования линоленовой кислоты до линолевой должна быть в два раза больше скорости гидрирования линолевой до олеиновой. Такое соотношение скоростей в целом подтверждено экспериментально, хотя при этом в некоторых исследованиях отмечена даже большая его величина (до 2,5–3,0). Вероятно, наличие третьей двойной связи дает дополнительный эффект с точки зрения адсорбционной активности.

Селективность реакции зависит и от свойств катализатора.

Медные катализаторы обеспечивают высокую скорость гидрирования ацилов линолевой, а следовательно, и линоленовой кислот, но ацилы олеиновой кислоты в их присутствии гидрируются медленно при любых условиях. Таким образом, медные катализаторы можно рассматривать как практически абсолютно селективные в отношении гидрирования линолевой кислоты и высокоселективные в отношении линоленовой.

Никелевые катализаторы гораздо более активны, чем медные, но обеспечивают другое соотношение скоростей реакций гидрирования жирных кислот и их ацилов в триацилглицеринах. На этих катализаторах скорость гидрирования линоленовой кислоты не более чем в три раза выше, чем линолевой, а последняя гидрируется в 20–50 раз быстрее олеиновой. Поэтому эти катализаторы являются умеренно селективными по отношению к гидрированию линоленовой кислоты и высокоселективными по отношению к линолевой.

Влияние катализатора на селективность связано с его различной адсорбционной активностью по отношению не только к гидрируемым соединениям, но и к водороду. Например, если катализатор не способен интенсивно хемосорбировать водород, то на нем реакция протекает селективно, так как гидрирование кислот с одной двойной связью в присутствии линолевой и при низкой концентрации активированного водорода может протекать только с малой скоростью. Слабая способность адсорбировать водород характерна для медного катализатора. Напротив, если катализатор способен активно хемосорбировать водород, то после гидрирования линолевой кислоты образующаяся мононенасыщенная может гидрироваться до полного насыщения.

Таким образом, чем выше концентрация хемосорбированного водорода на поверхности катализатора, тем больше вероятность взаимодействия с ним промежуточных продуктов гидрирования и тем ниже селективность.

Поскольку селективность зависит от соотношения между концентрациями хемосорбированных водорода и ненасыщенных соединений на поверхности катализатора, то с этой позиции можно оценить влияние на селективность и других факторов, способных изменять это соотношение. Например, при повышении давления концентрация активного водорода на поверхности катализатора возрастает. С повышением давления селективность снижается.

Концентрация водорода и ненасыщенных соединений на поверхности катализатора зависит от условий массообмена поверхности катализатора с объемом жидкой фазы. Если усиливается массоперенос водорода, то селективность снижается, а если активизируется массоперенос ненасыщенных соединений, то селективность возрастает.

В связи с этим влияние интенсивности перемешивания на се-

лективность гидрирования в реакционной системе с дисперсным супензированным катализатором неоднозначно и определяется тем, какой вид массообмена она усиливает в большей степени. Поэтому фактор интенсивности перемешивания тесно связан с параметрами расхода водорода и давления. Если при усилении перемешивания массоперенос водорода усиливается быстрее, чем массоперенос ненасыщенных соединений, то селективность падает. И наоборот, селективность возрастает при сильном перемешивании и низких расходе водорода и давлении.

Селективность гидрирования увеличивается при повышении температуры. Это объясняется, во-первых, снижением вязкости гидрируемого жира, что усиливает массообмен с частицами катализатора и жидкой фазы. Причем массоперенос ненасыщенных соединений с ростом температуры, по-видимому, усиливается в большей степени, чем массоперенос водорода.

Вторым вероятным фактором могут быть различия в энергиях активации стадий реакции гидрирования, приводящие к ускорению хемосорбции и активации более ненасыщенных соединений с ростом температуры.

Селективность является важнейшим качественным показателем процесса гидрирования пищевых жиров, имеющим практическое значение. При неселективном гидрировании получают продукты с низкой пищевой ценностью, так как присутствие высокоплавких триацилглицеринов, содержащих ацилы стеариновой кислоты, придает жирам высокую вязкость, неоднородность консистенции и салистый неприятный вкус. Неселективно гидрированные жиры не могут быть непосредственно использованы для производства маргариновой продукции. Поэтому важное значение имеют методы количественного выражения селективности гидрирования жиров.

Поскольку гидрирование жиров ведут до образования в основном триацилглицеринов мононенасыщенных кислот, то целесообразно рассматривать селективность только в отношении кислот с двумя и одной этиленовыми связями (селективность гидрирования линолевых кислот).

Реакция гидрирования может иметь первый или нулевой порядок. Причем в зависимости от условий первый порядок наблюдается по водороду или ненасыщенным соединениям. Первый порядок по водороду наблюдается в случае его малой концентрации на поверхности катализатора, что является одним из условий высокой селективности реакции. В этом случае скорость гидрирования линолевой кислоты W_1 определяют по уравнению

$$W_1 = -\frac{dC_A}{dt} = -k_AC_H = -k'_A\rho, \quad (10.6)$$

где C_A — концентрация линолевой кислоты, моль/м³; C_H — концентрация водорода, растворенного в жидкой фазе, моль/м³; ρ — давление водорода в газовой

фазе, Па; k_A и k'_A — эффективные (кажущиеся) константы скорости реакции гидрирования линолевой кислоты, соответственно C^{-1} и моль/(м³·с·Па).

Аналогичным уравнением описывается и скорость гидрирования W_2 мононенасыщенных кислот:

$$W_2 = \frac{dC_c}{dt} = kC_{Hv} = k_bp, \quad (10.7)$$

где dC_c/dt — скорость накопления стеариновой кислоты, моль/м³.

Поскольку селективность определяют соотношением скоростей реакций W_1 и W_2 , то показателем, дающим ее численные выражения, может быть отношение

$$S_k = \frac{W_1}{W_2} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{k'_A}{R'_B}. \quad (10.8)$$

Естественно, что при такой методике выражения показателя селективности его величина всегда будет больше единицы, а область селективного гидрирования начинается при $S \geq 20$.

С некоторой неточностью с точки зрения физического смысла понятия селективности уравнения (10.8) можно употреблять и при выражении скоростей реакций через концентрации соответствующих кислот в жировой (жидкой) фазе.

Данный метод выражения селективности получил распространение в виде показателя, характеризующего свойства катализатора, при лабораторных исследованиях, в качестве критерия селективности периодических способов гидрирования. В этих случаях его постоянная величина и зависимость только от температуры весьма удобны. Однако, как было отмечено выше, селективность зависит от многих факторов, и в первую очередь от явлений массопереноса реагентов, что не учитывается этим показателем. Кроме того, селективность неизбежно снижается при окончании реакции и соответствующем снижении концентрации линолевой кислоты, на что показатель уравнения (10.8) также не реагирует. Поэтому, если строго говорить о величине этого показателя, то необходимо указывать и интервалы концентраций кислот, при которых он определен. При непрерывном процессе гидрирования, а также в случае, когда реакция имеет нулевой или дробный порядок, и этот показатель теряет свой смысл.

Исходя из сущности понятия селективности гидрирования как отношения скоростей последовательных реакций вполне правомерен и другой метод выражения селективности:

$$S_C = \frac{W_1}{W_2} = \frac{dC_A}{dC_c}. \quad (10.9)$$

Если измерять изменения концентраций за конкретные интервалы времени, то

$$S_C = \frac{\Delta C_A}{\Delta C_c} = \frac{C_{A_p} - C_{A_k}}{C_{C_p} - C_{C_k}}, \quad (10.10)$$

где C_{A_0} и C_{A_k} — соответственно начальная и конечная концентрации линолевой кислоты; C_{C_0} и C_{C_k} — начальная и конечная концентрации стеариновой кислоты.

Показатель селективности S_c имеет переменную величину, соответствующую реальному процессу, и зависит от всех факторов, действующих на селективность. В начальный период реакции его величина совпадает с величиной показателя S_k (10.8). Однако большее распространение получила производная форма показателя — формула (10.10).

$$S = \frac{C_{B_k} - C_{B_0}}{C_{A_k} - C_{A_0}} = \frac{\Delta C_B}{\Delta C_A}, \quad (10.11)$$

где C_{B_k} и C_{B_0} — соответственно конечная и начальная концентрации олеиновых (мононенасыщенных) кислот.

Максимальная величина показателя селективности (формула 10.11) ограничена единицей, что в случае отсутствия в гидрируемом жире ациллов линолевых кислот соответствует абсолютной селективности.

Показатели формул (10.10), (10.11) определяются изменением жирно-кислотного состава гидрируемого жира и характеризуют среднюю (интегральную) селективность за конкретный промежуток времени процесса, т. е. являются отношением средних скоростей гидрирования линолевых и олеиновых кислот. Верхний интервал времени, за который рассчитывают селективность, равен продолжительности реакции, а нижний определяется возможностями анализа состава.

Показатели селективности, основанные на изменении жирно-кислотного состава формулы [(10.10) и (10.11)], определяются проще и быстрее, чем вычисляемые по значениям констант скоростей, так как при этом нет необходимости выполнять дополнительные расчеты. Они полностью сохраняют свою физико-химическую интерпретацию как при периодической, так и при непрерывной форме организации процесса.

Наряду с радикальной селективностью выделяют и понятие молекулярной селективности. Последняя выражается, во-первых, в том, что в первую очередь гидрируются триацилглицериды, содержащие более ненасыщенные кислоты. Так, молекулы, содержащие хотя бы один ацил линоленовой кислоты, гидрируются быстрее, чем молекулы, содержащие три ацила олеиновой, т. е. при селективном гидрировании линолеодистеарин должен насыщаться водородом быстрее триолеина. Во-вторых, молекулы жира, содержащие различное число идентичных ненасыщенных ациллов, гидрируются со скоростями, примерно пропорциональными их числу. Так, скорость гидрирования дилинолеоолеина в монолинолеодиолеин примерно в два раза выше скорости гидрирования последнего в триолеин. Это соотношение скоростей обусловлено, очевидно, только большей вероятностью акта адсорб-

ции на катализаторе, которую имеет молекула с двумя линолевыми ацилами, по сравнению с молекулой, имеющей один такой ацил. Молекулярная селективность является следствием радикальной селективности. Поэтому в селективно гидрированных жирах минимально возрастают количества молекул, содержащих три или два ацила стеариновой кислоты. При снижении радикальной селективности снижается и молекулярная, что приводит к увеличению содержания ди- и тринасыщенных высокоплавких ацилглицеринов. В свою очередь, это приводит к снижению качественных показателей саломаса: расширению интервала температуры плавления, неоднородной консистенции, проявлению салистого привкуса.

В табл. 10.1 приведены составы триацилглицеринов хлопкового масла и полученных из него саломасов при селективном ($S = 0,94$) и неселективном гидрировании ($S = 0,74$) до примерно одинаковой степени превращения (по йодному числу).

10.1. Состав триацилглицеринов хлопкового масла и полученных из него саломасов

Показатели	Исходное масло	Продукт селективного гидрирования ($S = 0,94$)	Продукт неселективного гидрирования ($S = 0,74$)
Йодное число, %	109,8	71,0	73,2
Температура плавления, °С	—	30,6	35,5
Жирно-кислотный состав, % мас.:			
линолевой (18 : 2)	50,3	8,4	18,5
олеиновой (18 : 1)	20,1	60,5	43,8
насыщенных (18 : 0)	29,6	31,1	37,7
Триацилглицериновый состав, % мас.:			
18 : 2 18 : 2 18 : 2	15,8	0	0
18 : 2 18 : 2 18 : 1	12,7	0	2,8
18 : 2 18 : 2 18 : 0	20,6	0,6	7,9
18 : 2 18 : 1 18 : 1	4,4	7,2	6,9
18 : 2 18 : 1 18 : 0	16,5	10,9	20,1
18 : 2 18 : 0 18 : 0	12,6	5,7	5,9
18 : 1 18 : 1 18 : 1	1,9	20,9	11,1
18 : 1 18 : 1 18 : 0	7,7	37,5	22,6
18 : 1 18 : 0 18 : 0	7,8	16,6	18,4
18 : 0 18 : 0 18 : 0	0	0,6	4,3

Высокая селективность гидрирования на промышленных никелевых катализаторах достигается при следующих условиях: температура не ниже 180 °С, низкое давление водорода (не более 0,2 МПа), умеренная активность и повышенная концентрация катализатора в гидрируемом жире, применение высокодисперсного катализатора, обладающего большой удельной поверхностью.

2.1.2. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ

Образующиеся при гидрировании мононенасыщенные кислоты имеют две геометрические конфигурации: *цис*- и *транс*-формы. Наряду с этим месторасположение этиленовой связи в них может отличаться от первоначального расположения в ацилах кислот исходного жира. Образование позиционных и геометрических изомеров обусловлено механизмом гидрирования.

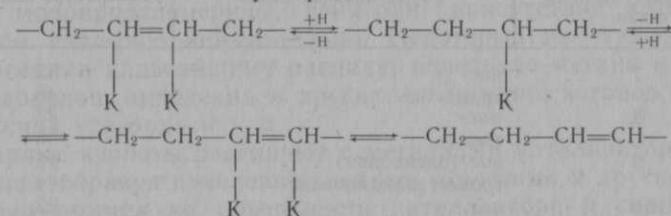
Линолевая кислота или ее ацил в молекуле жира имеет две *цис*-двойные связи, расположенные у 9-го и 12-го атомов углерода. Метиленовая группа пентадиеновой группировки (11-й атом углерода) под влиянием катализатора способна отщеплять атом водорода. Это приводит к образованию сопряженных двойных связей в результате параллельного присоединения водорода к одному из крайних атомов (19-му или 13-му) пентадиеновой группировки.

Сопряженные диены, хемосорбированные на катализаторе, обладают высокой активностью и с большой скоростью присоединяют водород, превращаясь лишь частично в олеиновую кислоту, а в основном в ее позиционные и геометрические изомеры.

Реакционная способность всех четырех атомов углерода, образующих сопряженные двойные связи, одинакова. Поэтому равновероятно присоединение водорода к крайним атомам либо к атомам, образующим одну из двойных связей. В первом случае образуются *транс*-изомеры олеиновой кислоты, двойная связь которых находится у 10-го или 11-го атома углерода. Во втором — образуется *транс*-изомер с двойной связью в положении 11 или позиционный изомер в *цис*-форме в положении 12. Возможно также образование *транс*-изомера с двойной связью в положении 10' или 9.

Таким образом, рассмотренный механизм гидрирования линолевой кислоты теоретически предполагает соотношение между *транс*- и *цис*-формами мононенасыщенных кислот, равное 2:1. Причем равные количества *транс*-изомеров должны иметь двойную связь в положениях 10 и 11, а среди кислот в *цис*-форме количества олеиновой кислоты и ее позиционного изомера 12 также должны быть одинаковыми. Эти положения подтверждены результатами специальных исследований. Однако практические данные свидетельствуют о том, что в гидрированных жирах присутствуют ацилы мононенасыщенных кислот с 18 атомами углерода, двойные связи которых находятся в положениях от 6-го до 15-го атомов, а величина соотношения между *транс*- и *цис*-формами кислот может быть гораздо больше и достигать 4:1. Очевидно, что эти данные не могут быть объяснены только механизмом образования и гидрирования сопряженных диенов. Как уже было отмечено выше, присоединение атомов водорода

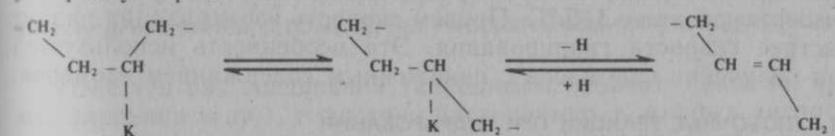
к двойной связи мононенасыщенной кислоты происходит последовательно, через стадию образования промежуточного полу-гидрированного комплекса, связанного с катализатором. Полужидрированный комплекс является нестабильным, поэтому он либо присоединяет еще один атом водорода, либо отщепляет его. Если отщепляется ранее присоединившийся атом водорода, то первоначальная двойная связь восстанавливается. Однако равновероятно отщепление водорода и от другого, соседнего атома углерода. В этом случае образуется позиционный изомер, двойная связь которого сдвинута по сравнению с первоначальной на один атом углерода:



Последующая десорбция образовавшихся позиционных изомеров с поверхности катализатора приводит к появлению их в продукте гидрирования.

При малой концентрации водорода на поверхности катализатора возможна повторная адсорбция образовавшегося изомера, а затем дальнейшее перемещение двойной связи. В результате может образоваться изомер олеиновой кислоты с двойной связью, смещенней на два атома углерода, но возможно и восстановление первоначальной связи. Многократное повторение этих обратимых сорбционно-катализитических превращений, достигаемое при большой длительности процесса и дефиците водорода на поверхности катализатора, приводит к высокой степени позиционной изомеризации мононенасыщенных кислот, входящих в состав саломасов.

Образование и разрушение промежуточного полужидрированного комплекса объясняет и повышенное содержание *транс*-изомеров в продуктах гидрирования, так как представляется возможным вращение углеродных цепей вокруг адсорбированной углерод-углеродной связи комплекса



Геометрическая изомеризация исходной олеиновой кислоты и образующихся при гидрировании жиров ее позиционных изоме-

ров усиливается при снижении активности и увеличении количества катализатора. При этих условиях, а также дефицита водорода до 80 % мас. мононенасыщенных кислот, входящих в состав жиров, может находиться в *транс*-форме.

Образование *транс*-изомеров мононенасыщенных кислот приводит к отверждению жиров, поскольку температура плавления этих изомеров на 10—30 °С выше температуры плавления олеиновой кислоты, о чем свидетельствуют данные табл. 10.2:

10.2. Зависимость температуры плавления от положения двойной связи

Положение двойной связи	Форма двойной связи	Температура плавления, °С
7	<i>цис</i> -	12
	<i>транс</i> -	46
8	<i>цис</i> -	23
	<i>транс</i> -	53
9	<i>цис</i> - (олеиновая)	16
	<i>транс</i> - (элаидиновая)	44
10	<i>цис</i> -	22
	<i>транс</i> -	42
11	<i>цис</i> -	13
	<i>транс</i> -	39

Поскольку механизм позиционной и геометрической изомеризаций одинаков, то оба явления протекают одновременно и все факторы, воздействующие на одно из них, однозначно воздействуют и на другое. Изомеризация связана с селективностью гидрирования, причем все факторы, способствующие увеличению селективности, приводят к накоплению изомеров и наоборот. Причина этой взаимосвязи в первую очередь объясняется тем, что селективность и степень изомеризации зависят от соотношения между водородом и ненасыщенными соединениями, хемосорбированными на активных центрах поверхности катализатора. При дефиците водорода у поверхности катализатора реакция протекает не только с высокой селективностью, но и с высокой степенью изомеризации.

Аналогично воздействию на селективность влияют на изомеризацию и свойства катализатора. Промышленные никелевые и никель-медные катализаторы обладают умеренной изомеризующей способностью, которая резко снижается при уменьшении температуры ниже 140 °С. Причем скорость изомеризации падает быстрее скорости гидрирования. Эта особенность используется при получении саломасов с пониженным содержанием изомеров.

2.1.3. ПОВОЧНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ ГИДРИРОВАНИИ

Важное практическое значение имеет реакция переэтерификации, наблюдаемая при гидрировании триацилглицеридов. Пере-

этерифицирующая способность никелевых катализаторов относительно невелика и проявляется только в среде водорода, но падает с увеличением его давления. Скорость переэтерификации заметно возрастает с ростом температуры выше 200 °С, увеличением количества и снижением активности катализатора. Однако степень перераспределения ацильных групп в триацилглицеринах не превышает 0,5—0,6 от среднестатистического распределения. Гидрирование триацилглицеридов сопровождается их частичным гидролизом, усиливающимся при высоких температурах и являющимся крайне нежелательным. В результате гидролиза в продуктах гидрирования появляются жирные кислоты, ди- и моноглицериды, глицерин, присутствие которых в пищевом саломасе нежелательно. Некоторые из этих веществ подвергаются дальнейшему распаду, вплоть до метана и других углеводородов, акролеина и других альдегидов, кетонов, оксида и диоксида углерода и т. п.

Жирные кислоты реагируют с металлами катализатора и аппаратурой, образуя никелевые, медные, железные и другие мыла, адсорбирующиеся на поверхности катализатора и снижающие его активность. На поверхности катализатора в условиях недостатка водорода протекают также реакции димеризации, циклизации, полимеризации жирных кислот. Протеканию нежелательных побочных реакций способствует высокая температура поверхности частиц катализатора, возрастающая в результате экзотермической реакции гидрирования и значительно превышающая температуру в объеме жидкой фазы. В условиях недостаточного теплообмена частиц катализатора со средой на их поверхности возможен термический распад триацилглицеринов и возникающих побочных продуктов.

Частицы гетерогенного пористого катализатора физически и химически взаимодействуют с различными веществами, содержащимися в исходном жире, такими как фосфаты и продукты их распада, сернистые соединения, пигменты, продукты окисления жиров, жирные кислоты и их соли. В результате этих взаимодействий изменяются свойства катализатора. Для подавления побочных реакций необходимы тщательная очистка и осушка гидрируемого сырья и водорода, снижение температуры гидрирования.

2.1.4. ГИДРИРОВАНИЕ С ГОМОГЕННО РАСТВОРИМЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Известен ряд соединений (карбонилы кобальта, железа, хрома, марганца и др.), гомогенно растворимых в жирных кислотах и их эфирах и катализирующих реакцию гидрирования.

При нагревании пентакарбонилжелеза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с ненасыщенными жирными кислотами в токе азота при температуре 180 °С

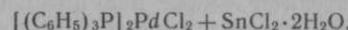
образуются комплексные соединения. Далее при действии хлорида железа происходит разрушение этого комплекса и образование *цис*-*транс*-сопряженных двойных связей. Этот способ может быть рекомендован для получения сопряженных жирных масел.

Реакция гидрирования с пентакарбонилжелезом (концентрация 0,05—0,5 % мол.) при температуре 180 °С и давлении 0,52—0,74 МПа протекает достаточно активно. Полиненасыщенные кислоты в этих условиях гидрируются только до мононенасыщенных. Промежуточными продуктами реакции являются диненасыщенные кислоты с сопряженными двойными связями. Однако часть изомеров имеет изолированные двойные связи, разделенные по крайней мере двумя метиленовыми группами.

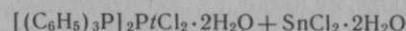
С октакарбонилcobальтом гидрирование происходит менее селективно, образуются стеариновая кислота и большое количество транссолейновых кислот.

Более стабильны комплексы, образуемые карбонилами металлов, содержащие в качестве лигандов третичные фосфины.

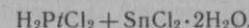
К другой группе гомогенно действующих гидрогенизационных катализаторов комплексного типа относятся, например, смеси дихлор-дитрифенил-фосфин-пallадий-II с хлоридом олова



дихлор-дитрифенил-фосфин-платина-II с хлоридом олова



комплекс платинохлористоводородной кислоты с хлоридом олова



При гидрировании эфиров жирных кислот с гомогенно растворимыми катализаторами происходят и другие процессы, характерные для гетерогенного катализитического гидрирования, а именно: образование *транс*-изомеров ненасыщенных кислот, миграция двойных связей с образованием позиционных изомеров алкеноевых кислот и сопряженных *цис*-*транс*- и *транс*-*транс*-диеновых и триеновых кислот, переэтерификация сложных эфиров жирных кислот. В случае использования спирта в качестве растворителя происходит сопряженное гидрирование ненасыщенных соединений водородом, образующимся в результате дегидрирования спирта.

Если ацилглицерины нагревают с катализаторами, гомогенно растворяющимися в них в атмосфере азота и без использования спирта в качестве растворителя, то происходит только пространственная и позиционная изомеризация ацилов ненасыщенных жирных кислот.

2.1.5. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РЕАКЦИИ

Реакция гидрирования на гетерогенном катализаторе является сложной совокупностью не только сорбционных и кинетических, но и диффузионных и теплообменных явлений.

Взаимодействию непредельных соединений и водорода на поверхности катализатора предшествуют следующие стадии:

растворение водорода в пограничном слое жидкости на разделе фаз газ — жидкость;

массоперенос растворенного водорода в объем жидкой фазы; диффузия растворенного водорода из объема жидкой фазы к поверхности катализатора;

диффузия непредельных соединений к поверхности катализатора.

Далее реагирующие молекулы адсорбируются на активных центрах поверхности катализатора, где происходят химические превращения, сопровождающиеся физическими явлениями десорбции продуктов реакции с поверхности катализатора и их диффузии в объем жидкой фазы.

Реакция гидрирования является экзотермической. При снижении йодного числа гидрируемого жира на единицу его температура возрастает на 1,6—1,7 °С.

Выделяемая энергия способна повысить температуру жира в конце процесса более чем на 100 °С. Еще сильнее возрастает температура на поверхности катализатора, где выделяется тепловая энергия. Прогнозируемая температура поверхности составляет свыше 700 °С.

Очевидно, что явления переноса массы и энергии играют очень важную роль в процессе гидрирования. Эти явления могут тормозить скорость реакции, активно воздействовать на селективность, изомеризацию и, как следствие, на состав получаемых продуктов.

Принцип системного подхода требует совместного рассмотрения химических и физических явлений, составляющих процесс гидрирования.

Важную роль при системном подходе играет математическая модель процесса.

Основой модели является математическое описание процесса гидрирования на частице катализатора. Объектом моделирования в данном случае являются поверхность частицы и элементарный объем перемешиваемой жидкой фазы, ее окружающий, в который диффундирует барботируемый водород.

Важнейшей частью модели является описание сорбционных и кинетических явлений на поверхности частицы катализатора, совокупность которых может быть представлена следующей последовательностью:

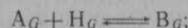
адсорбция ацилов линолевых кислот свободными активными центрами поверхности катализатора:



адсорбция водорода свободными активными центрами:



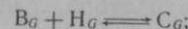
взаимодействие адсорбированных ацилов линолевых кислот и водорода с образованием ацилов олеиновых кислот:



десорбция олеиновых кислот с активных центров поверхности:



взаимодействие олеиновых кислот и водорода с образованием насыщенных кислот:



десорбция насыщенных соединений с поверхности катализатора:



Данная последовательность для наглядности приведена в упрощенном виде. Тем не менее описание процесса по такому принципу позволяет учесть и другие стадии и направления реакции: адсорбции и гидрирования ацилов линолевых кислот, образования позиционных и геометрических изомеров.

Скорости элементарных актов хемосорбции и взаимодействия на частице катализатора описываются следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} W_1 &= k_1 C_{AK} G - k_2 A_G; \\ W_2 &= k_3 C_{HK} G - k_4 H_G; \\ W_3 &= k_5 A_G H_G - k_6 B_G; \\ W_4 &= k_7 B_G - k_8 C_{BK} G; \\ W_5 &= k_9 H_G B_G - k_{10} C_G; \\ W_6 &= k_{11} C_G - k_{12} C_{CK} G, \end{aligned} \quad (10.12)$$

где $k_1 - k_{12}$ — константы скоростей элементарных сорбционных и кинетических актов в соответствии с приведенной последовательностью; C_{AK} , C_{BK} , C_{CK} и C_{HK} — концентрации ацилов соответственно линолевых, олеиновых, насыщенных кислот и водорода у поверхности катализатора; G — плотность свободных активных центров на поверхности катализатора.

Как следует из приведенной системы, суммарная скорость реакции на поверхности катализатора зависит не только от концентрации реагентов, но и от плотности свободных активных центров, которая определяется равенством

$$G = Z - (A_G + B_G + C_G + H_G), \quad (10.13)$$

где Z — общее количество активных центров на единице поверхности катализатора; A_G , B_G , C_G и H_G — плотности активных центров, занятых соответственно линолевыми, олеиновыми, насыщенными кислотами и водородом.

Приведенное описание сорбционных и кинетических стадий процесса позволяет дать математическую формулировку явления селективности. Поскольку все стадии реакции гидрирования протекают как непрерывная последовательность и следующие стадии не могут происходить, если не протекают предыдущие, то устанавливаются следующие равенства скоростей:

$$\begin{aligned} W_3 &= W_1 = W_4 + W_5; \\ W_5 &= W_2 - W_3 = W_6. \end{aligned} \quad (10.14)$$

Из приведенной выше трактовки явления селективности следует, что показателем селективности S может служить отношение скоростей десорбции олеиновых и насыщенных кислот с активных центров поверхности катализатора:

$$S_C = W_4 / W_6 \quad (10.15)$$

или отношение скорости десорбции олеиновой и скорости адсорбции линолевой:

$$S = W_4 / W_1. \quad (10.16)$$

При этом абсолютная селективность достигается при условиях

$$S_C \rightarrow \max \text{ или } S \rightarrow 1. \quad (10.17)$$

Теоретическими условиями достижения максимальной скорости и абсолютной селективности процесса гидрирования при выражении показателя селективности формулой (10.15) являются следующие:

$$\begin{aligned} W_4 &\rightarrow \max; \\ W_6 &\rightarrow \min. \end{aligned} \quad (10.18)$$

На основании установленных равенств (10.14) скорости реакции, определяющие показатель селективности, можно выразить через скорости адсорбции линолевых кислот и водорода активными центрами поверхности катализатора:

$$\begin{aligned} W_4 &= W_1 - W_6 = 2W_1 - W_2; \\ W_6 &= W_2 - W_1 \end{aligned} \quad (10.19)$$

Таким образом, условие абсолютной селективности и максимальной скорости процесса можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} W_1 &\rightarrow \max; \\ W_2 &\approx W_1. \end{aligned} \quad (10.20)$$

Это же выражение может быть получено и исходя из второй формулировки показателя селективности (10.16), что свидетельствует об их логической адекватности. В то же время для реального промышленного процесса абсолютная селективность недостижима, что обусловлено неизбежным ее снижением в результате протекания последовательности реакции (10.12). Поэтому для реального процесса следует говорить о необходимых скоростях и селективности, т. е.

$$\begin{aligned} W_1 &= W \text{ необходимая;} \\ W_2 &= k W_1, \end{aligned} \quad (10.21)$$

где k — коэффициент, определяющий заданный предел селективности, $k > 1$.

Возможности выражения скорости и селективности процесса гидрирования через скорости адсорбции линолевых кислот и водорода имеют практическое значение, так как позволяют определить их через принципиально контролируемые входные и выходные параметры. Например, для непрерывного промышленного процесса на основании материального баланса можно получить

$$W_1 = \frac{Q_{\text{вх}} C_{A_0} - Q_{\text{вых}} C_A}{\sum F_k}; \quad (10.22)$$

$$W_2 = \frac{Q_{\text{вх}} p_n C_n}{R T_n \sum F_k} - \frac{Q_k p_n C_n}{R T_k \sum F_k}, \quad (10.23)$$

где $Q_{\text{вх}}$ и $Q_{\text{вых}}$ — соответственно входной и выходной объемные расходы жира в процессе гидрирования, $\text{м}^3/\text{с}$; C_{A_0} и C_A — начальная и конечная концентрации линолевых кислот, моль/ м^3 ; $\sum F_k$ — суммарная поверхность катализатора, м^2 ; Q_n и Q_k — входной и выходной расходы водорода, $\text{м}^3/\text{с}$; p_n и p_k — давление водорода до и после автоклавов, МПа; C_n и C_k — начальная и конечная концентрации водорода в циркуляционном газе, объемные доли; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,317 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T_n и T_k — температура водорода на входе и выходе автоклавов, К.

В стационарном режиме непрерывного процесса при постоянных производительности и расходе катализатора с учетом уравнений (10.21) — (10.22) оптимальные условия ведения процесса выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} C_{A_0} - C_A &\longrightarrow W \text{ необходимая;} \\ \frac{\varphi_n Q_n C_n - \varphi_k Q_k C_k}{C_{A_0} - C_A} &\longrightarrow k, \end{aligned} \quad (10.24)$$

где φ_n и φ_k — коэффициенты, характеризующие начальные и конечные условия потока водорода: $\varphi_n = p_n / R T_n$; $\varphi_k = p_k / R T_k$.

Для решения системы (10.12) — (10.13), описывающей сорбционные и кинетические явления на поверхности катализатора, необходим расчет плотности свободных активных центров, что обеспечивается введением в состав математической модели уравнений баланса активных центров:

$$\begin{aligned} \frac{d(A_0)}{dt} &= W_1 - W_3; \quad \frac{d(C_0)}{dt} = W_5 - W_6; \\ \frac{d(B_0)}{dt} &= W_3 - W_4 - W_5; \quad \frac{d(H_0)}{dt} = W_2 - W_3 - W_5. \end{aligned} \quad (10.25)$$

Явлениям, протекающим на поверхности катализатора, предшествует массоперенос компонентов реакции из объема жидкой фазы через пограничный слой, окружающий твердую частицу катализатора. Скорость массообмена в этом слое иная, чем в объеме перемешиваемой жидкой фазы. Десорбированные с активных центров катализатора продукты реакции также диффундируют в объем через пограничный слой. Водород, кроме того, предварительно преодолевает поверхность раздела фаз газ — жидкость, образованную пузырями барботирующего водорода. В соответствии с этим измерения концентраций реагентов у поверхности катализатора описываются следующими уравнениями материального баланса:

$$\begin{aligned} \frac{d C_{A_V}}{dt} &= -W_1 + \beta_{AV_K} (C_{AV} - C_{A_V}); \\ \frac{d C_{H_V}}{dt} &= -W_2 + \beta_{HV_K} (C_{HV} - C_{H_V}); \\ \frac{d C_{B_V}}{dt} &= W_4 - \beta_{BV_K} (C_{BV} - C_{B_V}); \\ \frac{d C_{C_V}}{dt} &= W_6 - \beta_{CV_K} (C_{CV} - C_{C_V}), \end{aligned} \quad (10.26)$$

где β_{AV_K} , β_{BV_K} , β_{CV_K} и β_{HV_K} — коэффициенты массопередачи соответствующих компонентов реакции через пограничный слой, окружающий частицу катализатора; C_{AV} , C_{BV} , C_{CV} и C_{HV} — соответствующие концентрации линолевых, олеиновых, стеариновых кислот и водорода в объеме жидкой фазы.

Основными расчетными величинами модели, позволяющими доказать ее адекватность, являются концентрации реагентов в объеме жидкой фазы. Эти концентрации определяются уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{d C_{AV}}{dt} &= -\frac{\beta_{AV_K} F_k (C_{A_V} - C_{A_V})}{V_*}; \\ \frac{d C_{BV}}{dt} &= \frac{\beta_{BV_K} F_k (C_{BV} - C_{BV})}{V_*}; \\ \frac{d C_{CV}}{dt} &= \frac{\beta_{CV_K} F_k (C_{CV} - C_{CV})}{V_*}; \\ \frac{d C_{HV}}{dt} &= \frac{\beta_{HV_K} F_l (\gamma p - C_{HV}) - \beta_{HV_K} F_k (C_{HV} - C_{H_V})}{V_*}, \end{aligned} \quad (10.27)$$

где F_k и F_l — поверхности катализатора и раздела фаз водород — жидккая фаза; V_* — объем жидкой фазы; γ — константа Генри; p — давление водорода; β_{HV_K} — коэффициент массопередачи водорода в объеме жидкой фазы.

Поскольку реакция гидрирования является экзотермической, то модель процесса должна учитывать выделение теплоты на поверхности дисперсного катализатора и теплообмен его частиц с объемом жидкой фазы. Тепловой баланс частицы катализатора имеет вид:

$$\frac{dT_k}{dt} C_k V_k \rho_k = \sum_i R_i H_i F_k - \alpha_{V_k} (T_k - T_V) F_k, \quad (10.28)$$

где T_k — температура поверхности катализатора; C_k , V_k и ρ_k — соответственно теплоемкость, объем и плотность частиц катализатора; H_i — тепловые эффекты рассматриваемых элементарных стадий; α_{V_k} — коэффициент теплопередачи с поверхностью катализатора в объем жидкой фазы; T_V — температура жидкой фазы.

Температура на поверхности катализатора и условия теплообмена его частиц со средой оказывают сильное влияние на сорбционные и кинетические стадии, а следовательно, и на состав продукта гидрогенизации. Зависимости констант скоростей и коэффициентов массопередачи от температуры выражаются в виде следующих экспоненциальных зависимостей:

$$\begin{aligned} k_i &= k_{0i} \exp(-E_i/RT_k); \\ \beta_i &= \beta_{0i} \exp(-\theta_i/RT_V), \end{aligned} \quad (10.29)$$

где k_{0i} и β_{0i} — предэкспоненциальные константы; E_i и θ_i — энергии активации рассмотренных стадий реакции и аналогии, определяющие зависимость коэффициентов массопередачи от температуры; R — универсальная газовая постоянная, $R = 8,317 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Данное математическое описание учитывает возможность лимитирующего воздействия на процесс гидрогенизации как кинетических, так и массообменных факторов и позволяет исследовать методом математического моделирования различные аспекты реакции.

Поскольку реакция, как правило, осуществляется с применением катализаторов, осажденных на пористых носителях, то ей могут быть присущи два вида диффузионного торможения. Внешнедиффузионное торможение возникает на наружной поверхности частиц дисперсного катализатора, омыемых потоком жидкой фазы. В случае протекания реакции в порах катализатора оказывается внутридиффузионное торможение, при котором диффузия идет не через пограничный слой на разделе фаз жидкость — твердое тело, а через неподвижную фазу, заполняющую поры. В этом случае торможение реакции физическими явлениями значительно усиливается.

Внутридиффузионное торможение существенно влияет на скорость и селективность гидрирования, что вызывает необходимость в соответствующем изменении структуры рассмотренной математической модели, отражающей механизм процесса. Моделирование реакции на пористом и непористом катализаторах позволяет определить интенсивность внутридиффузионного тор-

можения жидкофазного процесса гидрогенизации и оценить степень использования внутренней поверхности пористых дисперсных катализаторов.

В отличие от внешнедиффузионного торможения при гидрировании в порах практически невозможно выделить зону, где идет массообмен, и зону реакции, так как непредельные соединения диффундируют в поры и по пути насыщаются водородом. Поэтому можно утверждать, что в стационарном режиме убыль реагента в любой точке по радиусу частицы катализатора за счет реакции равна приросту концентрации путем диффузии. При этом соотношение между скоростями диффузии и химической реакции определяет глубину проникновения реагента в частицы дисперсного катализатора, которая тем больше, чем больше коэффициент диффузии и меньше константа скорости.

Глубина проникновения реагента характеризует степень использования внутренней поверхности катализатора, которая зависит и от размера его частиц, чем больше частица, тем меньше вероятность протекания реакции в ее центральной области.

Теоретически водород из-за малых размеров молекул может легко проникать в любую точку объема частиц пористого катализатора. Однако практически этого не происходит, так как реальный процесс проводится при относительном недостатке водорода. В противном случае, как было отмечено выше, снижается селективность реакции. Предполагая также медленную диффузию триацилглицеринов в заполняющей поры катализатора неподвижной фазе, обусловленную большими размерами их молекул и малыми величинами коэффициента молекулярной диффузии и движущей силы массопередачи, интересно исследовать случай, когда скорость реакции в центре частицы спадает до нуля. Этот случай соответствует верхней границе внутридиффузионной области работы катализатора, за которой следует внутрикинетическая область.

Естественно, что в порах катализатора прореагирует столько вещества, сколько его продиффундирует от наружной поверхности в глубь частицы. Поэтому в соответствии с законом Фика, выполнив соответствующие преобразования, можно получить уравнение, определяющее суммарную скорость реакции первого порядка, который часто имеет реакция гидрирования жиров, для внутридиффузионной области:

$$R_i = \frac{F_k}{V_k} \sqrt{k'_i \beta'_i C_{i_k}}, \quad (10.30)$$

где F_k и V_k — наружная поверхность и объем частицы; k'_i и β'_i — эффективные константы скорости и коэффициент диффузии; C_{i_k} — концентрация реагента (водорода или непредельных соединений) у поверхности катализатора.

Уравнение (10.30) позволяет установить особенности работы катализатора во внутридиффузионной области и, сопоставив их

с экспериментальными данными, установить степень влияния внутридиффузионного торможения на скорость гидрирования жиров.

Во-первых, во внутридиффузионной области невозможно выделить лимитирующую стадию процесса, так как диффузия и реакция не разделены во времени и пространстве; чем быстрее расходуется вещество в результате реакции, тем быстрее идет диффузия в поры, и наоборот. Для сравнения во внешнедиффузионной области диффузия может полностью лимитировать скорость реакции. При этом концентрация реагента на поверхности стремится к нулю.

В то же время реакция гидрирования жиров имеет четкие различия при протекании в диффузионной и кинетической областях, что ставит под сомнение возможность достижения внутридиффузионной области.

Во-вторых, во внутридиффузионной области эффективная энергия активации равна половине истинной, а кажущийся порядок реакции — среднеарифметическому из истинного и первого. Это легко доказать, подставив в формулу (10.30) выражение для k_f согласно уравнению Аррениуса. Следовательно, во внутридиффузионной области не может быть нулевого порядка реакции. Однако нулевой порядок часто наблюдается при гидрировании жиров.

В-третьих, в области внутренней диффузии скорость реакции прямо пропорциональна внешней поверхности частиц катализатора и обратно пропорциональна его объему. Вместе с тем скорость гидрирования пропорциональна внешней поверхности катализатора только при использовании малых количеств его. При дальнейшем увеличении количества катализатора скорость растет медленнее, а затем стремится к пределу.

С учетом указанных особенностей можно сделать вывод, что для процесса гидрогенации внутридиффузионная область нехарактерна, т. е. массообмен не достигает необходимой степени интенсивности и реакция в порах катализатора на глубине проникновения, соответствующей данной области, не протекает.

Далее рассмотрены изменения режимов работы частиц катализатора при различных соотношениях между коэффициентами диффузии и константами скоростей реакции. Не все эти режимы достижимы на практике, но их анализ позволяет установить наиболее характерные из них.

Для жидкофазных гетерогенных реакций свойствен внешнедиффузионный режим работы катализатора. При этом режиме скорость реакции лимитируется массопереносом по крайней мере одного из реагентов через пограничный слой у внешней поверхности катализатора, чему соответствуют относительно медленная диффузия и быстрая реакция.

При гидрировании жиров внешнедиффузионный режим достигается обычно при температуре выше 180 °C. В зависимости от условий в этом случае скорость процесса пропорциональна либо давлению водорода, либо концентрации непредельных соединений. Внутридиффузионное торможение здесь не может скаваться, и реакция идет только на внешней поверхности частиц катализатора. При этом концентрация одного из реагентов на ней стремится к нулю, что и определяет первый порядок реакции по данному реагенту.

Для промышленной гидрогенации наиболее характерен внешнедиффузионный режим по водороду. При этом, как правило, дополнительно оказывается диффузионное торможение на границе фаз газ — жидкость.

В случае уменьшения константы скорости реакции и увеличения коэффициента массопередачи, что может быть достигнуто путем одновременного снижения температуры и интенсификации перемешивания, процесс смещается во внешнекинетическую область. Достижение этой области способствует также уменьшению количества катализатора. Здесь скорость гидрирования уже не зависит от явлений массопереноса через пограничный ламинарный слой и лимитируется химическими стадиями на внешней поверхности катализатора.

При таком режиме работы катализатора наблюдается нулевой порядок реакции, когда уменьшение концентрации компонентов в объеме компенсируется их быстрой диффузией к внешней поверхности частиц. В этом случае скорость реакции может лимитироваться плотностью свободных активных центров на внешней поверхности катализатора.

Во внешнекинетическом режиме реакция может протекать в устьях пор и частично в наиболее широких порах на относительно малой глубине, что не меняет общего режима работы катализатора.

Между внешнедиффузионной и внешнекинетической областями находится промежуточная область, где общая скорость гидрирования зависит от скоростей как массообменных, так и кинетических стадий.

Следует отметить, что внешнекинетическая область не свойственна промышленному процессу; поскольку для ее достижения требуется снижение температуры до 170 °C и малый расход катализатора, что снижает общую скорость процесса. Кроме того, существующие перемешивающие устройства промышленных автоклавов обычно не могут обеспечить необходимой интенсивности массопереноса на границах раздела фаз.

Еще менее вероятна внутридиффузионная область, для достижения которой необходимы дальнейшее уменьшение эффективной константы скорости и увеличение коэффициентов массо-

передачи. Это привело бы к тому, что реакция начала бы протекать в порах, доступных молекулам триацилглицеринов, и приобрела бы рассмотренные выше особенности.

Еще менее вероятен внутрикинетический режим работы катализатора, который характеризуется практическим постоянством концентраций в любой точке частицы катализатора. Между внутридиффузионной и внутрикинетической областями также должна находиться промежуточная область, которая в процессе жидкофазной гидрогенизации также практически недостижима, так как маловероятной является уже внутридиффузионная область.

Протекание реакции в порах дисперсного катализатора вело бы к снижению ее селективности, поскольку диненасыщенные ацилы молекул триацилглицеринов при замедленной диффузии в малоподвижной среде, заполняющей поры, с большой вероятностью гидрировались бы до насыщенных соединений.

Таким образом, пористая структура катализатора не является жестким требованием с точки зрения физико-химического механизма процесса. В то же время внешняя поверхность частиц катализатора, осажденного на пористом носителе, существенно больше, чем у непористого. Катализатор на носителе согласно теоретическим положениям гетерогенного катализа является более активным, а также легче фильтруется. Важную роль играет и возможность уменьшения частиц катализатора, что является эффективным путем снижения диффузионного сопротивления. Эти факторы и обусловливают причину применения катализаторов на пористых носителях в промышленной технологии гидрирования.

Приведенное математическое описание процесса на единичной частице катализатора образует модель первого уровня и является основой модели промышленного реактора.

2.2. ОКИСЛЕНИЕ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ КИСЛОРОДОМ

2.2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА

Окисление ацилглицеринов дикислородом изучено недостаточно. Представления об этом процессе в значительной мере составлены на основании изучения окисления сложных эфиров жирных кислот и низкомолекулярных спиртов (метанола, этанола), а также на основании изучения окисления жиров, содержащих обычно около 97 % ацилглицеринов. Поэтому в данном разделе объекты изучения наряду с ацилглицеринами называются жирами. В этом разделе будет рассмотрен также процесс окисления жирных кислот, как указывалось выше.

В контакте с воздухом ацилглицерины и жирные кислоты растворяют его компоненты, в том числе кислород, который да-

лее реагирует с ацильными группами. В результате такого окисления в жирах появляются новые вещества и они приобретают новые свойства и качества, степень выраженности которых зависит от ряда причин и действующих факторов. Если глубина окисления жиров невелика, то заметным образом меняются только органолептические свойства (вкус и запах). Такие изменения (так называемая пищевая порча жиров) часто происходят при хранении их в контакте с воздухом, в условиях, благоприятствующих окислению. В других случаях окисление ацилглицеринов может быть настолько глубоким, что у них появляются новые физические и химические свойства. Некоторые из сильно окисленных жиров представляют собой ценные материалы, применяемые для технических целей. В частности, окисление жиров (масел), являющееся причиной высыхания некоторых из них, используется при защите металлов и строительных материалов от атмосферной коррозии.

С теоретической и практической точек зрения большой интерес представляют особенности процесса окисления ацилглицеринов жиров, закономерности, регулирующие скорость и направление этого процесса, состав и свойства образующихся продуктов. При действии молекулярного кислорода на ацилглицерины жиров наблюдаются следующие явления. Почти всегда уже после относительно непродолжительного контакта жира с кислородом в нем появляются пероксиды, выделяющие йод из подкисленного водного раствора йодида калия. Как показывают исследования, эти пероксиды неоднородны. Некоторые из них выделяют йод из йодида калия очень быстро, другие реагируют с ним более медленно.

Другой общей особенностью окисления ацилглицеринов жиров молекулярным кислородом является своеобразный характер кинетики этого процесса. Оказывается, что совершенно неокисленные жиры трудно поддаются действию дикислорода. В начале контакта кислорода с такими жирами окисление протекает с весьма незначительной скоростью. Этот период действия кислорода (рис. 10.4), в разных случаях имеющий разную продолжительность, называется индукционным (OA). Продолжительность его зависит от температуры процесса, наличия специфических веществ, которые могут удлинять его или укорачивать вплоть до полного уничтожения.

По прошествии некоторого времени скорость окисления жира возрастает (участок АБ на кривой). Интенсивность этого процесса может быть разной. Например, подъем кинетической кривой тем круче, чем более ненасыщены жирные кислоты с изолированными двойными связями, входящие в состав ацилглицеринов. В дальнейшем темп окисления начинает замедляться и наконец, скорость процесса достигает максимума. Это — второй

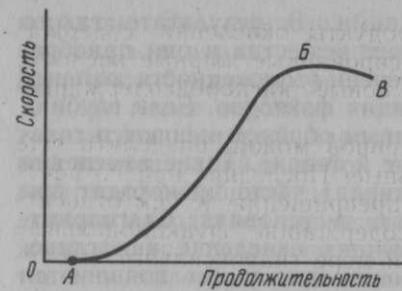


Рис. 10.4. Кинетическая кривая цепных свободнорадикальных реакций

период процесса, типичный для автоокисления. Особенность характерна для этого периода неравномерность ускорения окисления.

Таким образом, окисление ацилглицеринов жиров сначала самоускоряется, и, следо-

вательно, этот процесс является автокатализитическим. Поэтому окисление жиров часто называют автоокислением. В результате кинетическая кривая скорости окисления приобретает характерную форму более или менее круто расположенной латинской буквы *S*.

В третьем периоде действия кислорода на ацилглицерины жиров скорость автоокисления некоторое время держится на постоянном уровне, а затем снижается (участок *BB* на кривой, см. рис. 10.4).

Скорость окисления ацилглицеринов диксилородом зависит от состава находящихся в них ацилов. Ацилы насыщенных жирных кислот окисляются значительно медленнее ненасыщенных, полиалкеновые кислоты окисляются быстрее моноалкеновых. Жирные кислоты окисляются быстрее ацилглицеринов, из которых они выделены.

Скорость окисления жира увеличивается при повышении температуры или при освещении его, особенно светом, содержащим коротковолновые лучи (прямой солнечный, ультрафиолетовый).

Скорость окисления ацилглицеринов может изменяться под влиянием некоторых посторонних веществ, которые в зависимости от их состава и некоторых других факторов могут ускорять или замедлять окисление.

Состав продуктов, образующихся при окислении ацилглицеринов диксилородом, достаточно сложен. Для общей характеристики продукты окисления можно разделить на три группы.

К первой из них относятся продукты окислительной деструкции — распада главным образом ацилов ненасыщенных жирных кислот; деструкция ацилов насыщенных жирных кислот протекает значительно медленнее.

Ко второй группе относятся: продукты окисления ацилглицеринов, содержащие такое же количество атомов углерода, как и в исходных ацилглицеринах, но отличающиеся содержанием дополнительных функциональных групп, содержащих кислород; продукты изомеризации ацилов.

К третьей группе относятся продукты окисления, содержащие полимеризованные или конденсированные жирные кислоты, в которых могут находиться и новые кислородсодержащие функциональные группы.

Продукты окисления ацилглицеринов можно разделить еще на термостабильные и термолабильные. Последние при нагревании могут претерпевать различные превращения. К ним относятся главным образом вещества, содержащие функциональные группы — пероксидные и в меньшей мере гидроксильные и карбонильные.

2.2.2. АВТООКИСЛЕНИЕ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

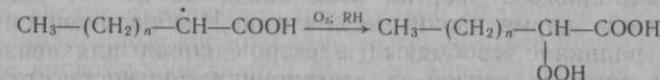
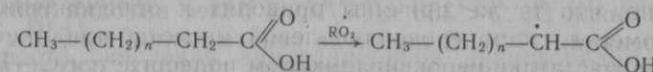
Автоокисление ацилглицеринов и жирных кислот протекает по цепному свободнорадикальному механизму, в соответствии со схемой реакций (7.1—7.13) (глава 7). На стадии зарождения цепей для насыщенных жирных кислот характерна бимолекулярная реакция (7.1). Для ацилглицеринов и жирных кислот с энергией связи $D_{R-H} < 350$ кДж/моль более выгодна тримолекулярная реакция (7.2). В молекуле ненасыщенной кислоты наиболее слабая C—H-связь в метиленовых группах, соседствующих с двойной связью. Энергия этой связи на 67—71 кДж/моль меньше, чем энергия C—H-связи в молекуле насыщенной кислоты, и составляет 300—380 кДж/моль, поэтому для ненасыщенных кислот и из эфиров термохимически выгоднее тримолекулярная реакция зарождения цепи (7.2).

Конкуренция между бимолекулярной и тримолекулярной реакциями может зависеть от стерических факторов, полярности среды, температуры. Причем усложнение строения окисляемых молекул (стерический фактор) в большей мере препятствует три-, чем бимолекулярной реакции. Повышение температуры также снижает вероятность тримолекулярной реакции, а повышение полярности среды повышает эту вероятность.

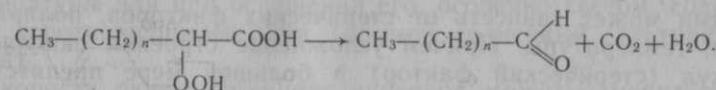
При окислении атаке подвергаются преимущественно метиленовые группы, находящиеся в положении 2 к двойной связи в углеводородном радикале ненасыщенной кислоты или ее ацилглицерина. При невысокой температуре и в отсутствие ускоряющих веществ (инициаторов) эта первая фаза цепной реакции (инициирование) осуществляется благодаря наличию в системе молекул ацилглицеринов и кислорода с повышенной энергией, так называемых «горячих» молекул, энергия которых может существенно превышать среднюю энергию молекул системы и быть достаточной для акта инициирования. Этим отчасти объясняется медленное развитие автоокисления жиров при низкой температуре в начальном его периоде, т. е. в индукционном. Солнечный свет, особенно его ультрафиолетовая компонента, повышает

шает энергию молекул системы и, следовательно, скорость реакции окисления. Скорость реакции возрастает также при повышении температуры.

На стадии продолжения цепей осуществляются две реакции (7.3) и (7.4). Первая из них протекает очень быстро ($k_1 = 10^7 - 10^8$ л/моль·с) и сопровождается выделением тепла. Для алкильных радикалов $q = 110 - 120$ кДж/моль. При достаточной концентрации кислорода в окисляемом субстрате $\{[O_2] > 10^{-3}$ моль/л} практически все алкильные радикалы превращаются в пероксидные. Вторая из реакций продолжения цепи гораздо более медленная (для этиллиновата $k_2 = 5,7$ л/моль·с; 11С). Что касается места атаки RO_2 -радикала, а следовательно, и набора образующихся затем гидропероксидов, то можно отметить, что в насыщенных кислотах наиболее слабой связью является C—H-связь углеродного атома, находящегося в положении 2 к карбоксильной группе (глава 5). При образовании алкильного радикала в положении 2 он быстро превращается в пероксидный радикал, а затем в гидропероксикулуту:



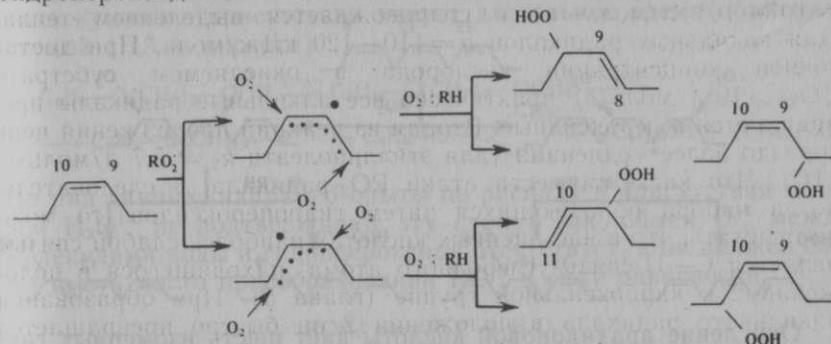
затем, поскольку образовавшаяся гидропероксикулута неустойчива, она распадается на альдегид, диоксид углерода и воду:



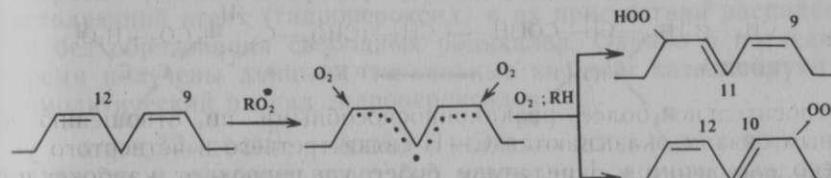
Относительно более реакционноспособными по отношению к иным связям оказываются C—H-связи третьего и четвертого углеродных атомов. При атаке более удаленных от карбоксильной или эфирной группы C—H-связей могут образовываться практически с равной вероятностью в любом положении дальше четвертого (но не по концевому углеродному атому), гидропероксикулуты, которые затем могут превращаться в гидрокси- и кетокислоты.

Как уже отмечалось, в ненасыщенных кислотах атаке (преимущественно, но не исключительно) подвергаются C—H-связи атомов углерода, находящихся в положении 2 к двойной связи. При этом при окислении олеиновой кислоты и ее ацилглицеринов образуются четыре изомерных гидропероксида. Это происходит потому, что в двух образующихся алкильных радикалах в положениях 8 и 11 свободные электроны сопрягаются с π -электро-

ронами двойной связи (аллильное сопряжение). В образовавшейся системе плотность электронного облака выше у двух крайних атомов углерода, и именно они атакуются молекулой кислорода с образованием сначала пероксирадикалов, а затем и гидропероксидов:

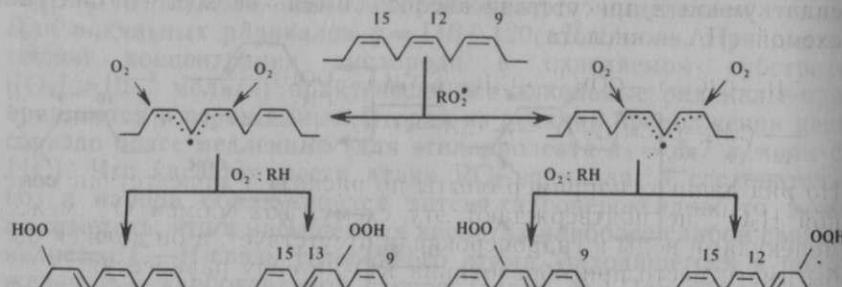


Интересно, что те же причины приводят к образованию лишь двух изомеров гидропероксиленевой кислоты при окислении. В этом случае атаке пероксирадикалом подвергается C—H-связь 11-го углеродного атома, как наиболее слабая, потому что находится между двумя двойными связями. В образовавшемся свободном радикале свободный электрон сопрягается с π -электронами двойных связей, а электронная плотность становится максимальной у 9-го и 13-го, т. е. у концевых атомов этой пятичленной системы:



При этом, как видно из приведенных схем, у некоторых изомерных гидропероксидов олеиновой и у изомерных гидропероксидов линолевой кислоты изменилось положение двойных связей. Количество транс-8- и транс-11-гидропероксидов олеиновой кислоты превышает количество цис-9- и цис-10-изомеров. Общее же количество 8- и 11-гидропероксидов олеиновой кислоты (по 27 % каждого) несколько превосходит количество 9-, 10-гидропероксидов (по 23 % каждого). Это указывает на более высокую реакционную способность 8-го и 11-го атомов алкильных радикалов в реакции с молекулой кислорода. Указанный феномен пока не получил теоретического объяснения.

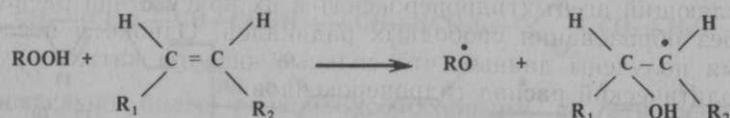
Окисление линоленовой кислоты и ее ацилов протекает с образованием четырех изомерных гидропероксидов, так как при отрыве атомов водорода от 11-го и 14-го атомов углерода могут образовываться два алкильных радикала, из них, в свою очередь, четыре пероксидных, а из них четыре гидропероксида:



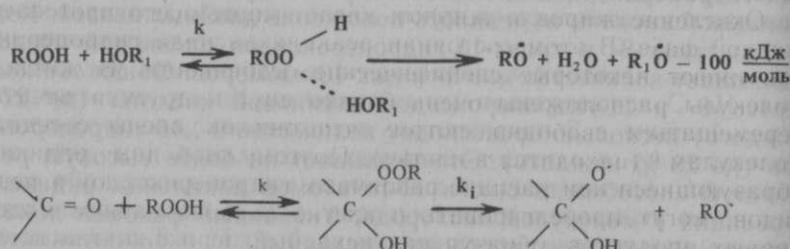
Окисление арахидоновой кислоты дает шесть изомерных гидропероксидов аналогично предыдущему.

Образовавшиеся гидропероксиды являются первыми валентно-насыщенными продуктами окисления жирных кислот и ацилглицеринов. Однако стабильность таких гидропероксидов невелика. В окисляющемся субстрате они распадаются по наиболее слабой О—O-связи (реакции 7.5—7.9), при этом образуются свободные радикалы и, таким образом, гидропероксиды являются инициаторами цепной реакции.

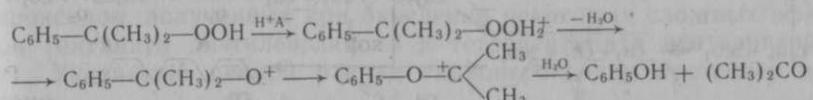
Если в составе ацилглицеринов есть ненасыщенные кислоты, то возможен следующий распад гидропероксида:



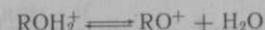
При появлении в окисляемом субстрате гидрокси- и кетокислот или их ацилглицеринов возможен распад гидропероксидов по реакциям с этими соединениями:



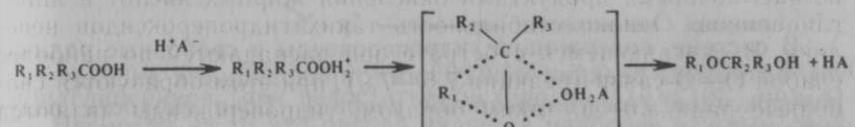
Наряду с распадом гидропероксидов на радикалы (гомолитический распад) может протекать также разрушение гидропероксидов без образования свободных радикалов (гетеролитический распад). Очень часто катализаторами гетеролитического распада служат сильные кислоты. Например, распад гидропероксида кумиля в присутствии кислот длительное время объясняли схемой (HA — кислота)



Но ряд данных, например опыты по распаду в присутствии меченоей H_2O^{18} , не подтверждают эту схему. Так, обмен O^{18} между молекулами воды и гидропероксида отсутствует, а он должен был бы иметь место при образовании RO^+ в силу равновесия:



Более вероятным представляется распад гидропероксидов под действием кислот через циклический активированный комплекс:



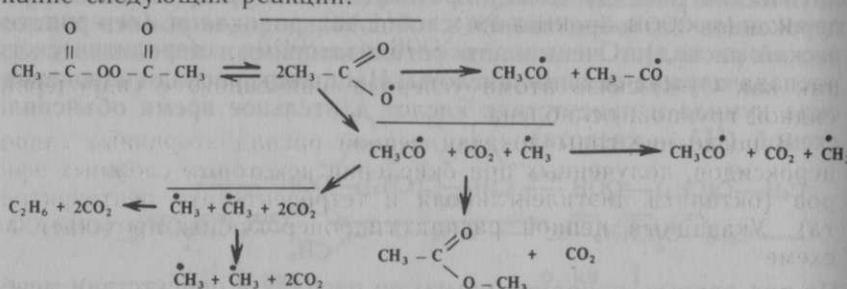
С этой точки зрения наличие кислот должно было бы снижать скорость цепного окисления органических веществ, так как разветвляющий агент (гидропероксид) в их присутствии распадается без образования свободных радикалов. Однако в последнее время получены данные, что сильные кислоты катализируют и гомолитический распад гидропероксидов:



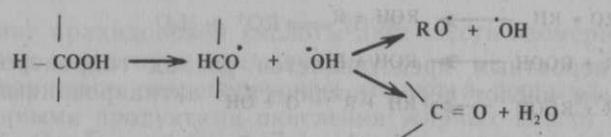
Механизм распада гидропероксидов под действием карбоновых кислот в углеводородной среде не вполне ясен, но сам факт такого распада установлен.

Окисление жиров и жирных кислот чаще всего протекает в жидкой фазе. В этом состоянии реакции распада гидропероксидов имеют некоторые специфические особенности. В жидкости молекулы расположены очень близко друг к другу и не могут перемещаться свободно, потому что они окружены соседними молекулами (находятся в клетке). Поэтому свободные радикалы, образующиеся при распаде различных гидропероксидов и пероксидов, могут прореагировать в клетке с образованием молекулярных продуктов, образуя как исходный пероксид, так и иные

продукты. Например, для ацильных пероксидов доказано протекание следующих реакций:

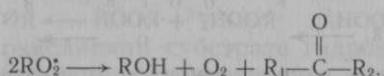


Горизонтальная черта над соединениями означает их существование в клетке. Аналогично предыдущему для вторичных гидропероксидов можно записать реакцию

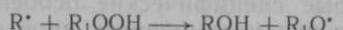


В системе, содержащей гидропероксиды и свободные радикалы, возможны реакции между ними, приводящие к распаду гидропероксидов (индуцированный распад). Если скорость индуцированного распада гидропероксидов превосходит скорость самопроизвольного их распада, то говорят о цепном распаде гидропероксидов.

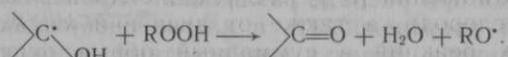
Вторичные гидропероксиды, наличие которых характерно для окисляющихся ацилглицеринов и жирных кислот, реагируют со свободными радикалами согласно реакциям



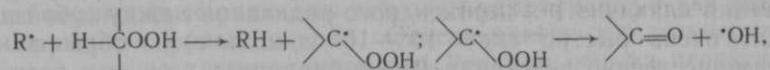
Но в молекулах вторичных гидропероксидов, кроме О—Н-связи, есть еще два уязвимых места, которые атакуются радикалами. Так, вторичный гидропероксид в реакциях с алкильными радикалами дает продукты замещения:



а с оксиалкильными радикалами взаимодействует по схеме реакции восстановления:

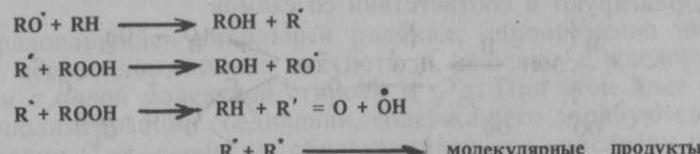
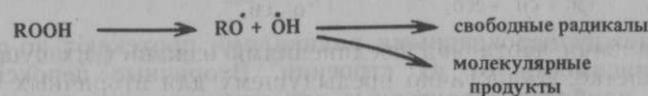


Кроме этого, возможны реакции



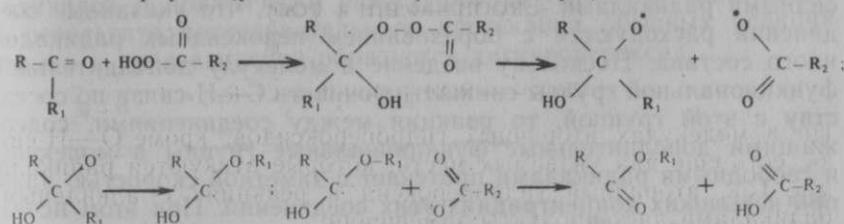
так как С—Н-связь атома углерода, связанного с гидропероксидной группой, ослаблена.

В последние годы доказан цепной распад вторичных гидропероксидов, полученных при окислении некоторых сложных эфиров (октаната диэтиленгликоля и тетрапентаната пентаэритрита). Указанный цепной распад гидропероксидов протекает по схеме



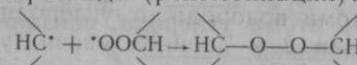
Аналогичные реакции могут протекать и с гидропероксидами ацилглицеринов (при недостатке кислорода, $[O_2] \ll 10^{-3}$ моль/л).

Несмотря на то что распад является наиболее важным свойством пероксидов, образующихся при окислении ацилглицеринов, им присущи и другие свойства, вызывающие реакции, которые имеют немалое значение для процесса окисления. К таким реакциям относится взаимодействие ацилпероксидов, образующихся, например, при окислении альдегидов и кетонов с образованием сложных эфиров (реакция Байера-Виллигера):

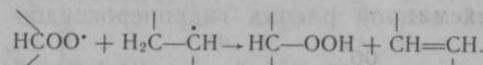


Обрыв цепей в рассматриваемом процессе осуществляется по реакциям (7.10—7.13) (глава 7). Отношение между скоростями этих реакций в реальном процессе окисления зависит прежде всего от отношения $[R^{\cdot}] / [RO_2^{\cdot}]$, а оно тем меньше, чем больше давление кислорода, а также от значений k_4 , k_5 и k_6 . Вклад первых двух реакций в суммарный обрыв цепей значителен

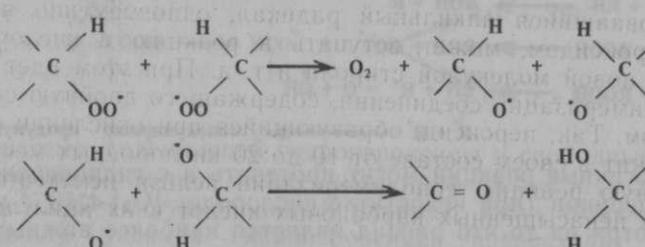
при очень малых концентрациях кислорода ($[O_2] < 10^{-3}$ мол/л). Реакция алкильного и пероксидного радикалов между собой приводит очень быстро ($k_5 = 10^7 - 10^8$ л/моль·с) к образованию преимущественно пероксида (рекомбинация):



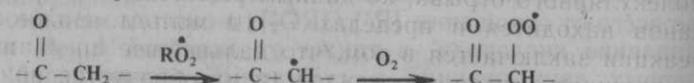
Не исключена, однако, и реакция диспропорционирования с образованием гидропероксида и алкена



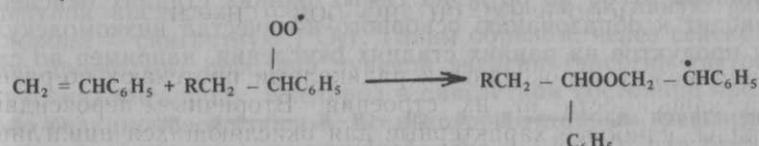
Реакции между пероксидными радикалами протекают по-разному, в зависимости от их строения. Вторичные пероксидные радикалы, наиболее характерные для окисляющихся ацилглицеринов, реагируют в соответствии со схемой



Эта реакция протекает тоже очень быстро ($k_6 = 10^6 - 10^8$ л/моль·с). Следует отметить, что состав пероксидных радикалов по ходу окисления непрерывно меняется. В окисляющемся субстрате накапливаются соединения, содержащие пероксидные, гидроксильные, кетогруппы. Эти соединения атакуются пероксидными радикалами. Это приводит к тому, что указанные соединения расходуются с образованием пероксидных радикалов иного состава. Поскольку введение в молекулу дополнительной функциональной группы снижает прочность C—H-связи по соседству с этой группой, то реакция между соединениями, содержащими дополнительные функциональные группы в молекуле, и свободными радикалами протекает с заметной скоростью даже при невысоких концентрациях этих соединений. При этом исчезновения свободной валентности не происходит. Реакции свободных радикалов с гидропероксидами приведены выше. Образование новых свободных радикалов по реакции пероксидных радикалов с кетонами протекает по схеме

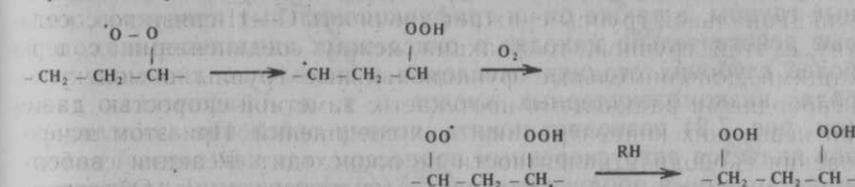


При наличии в окисляемом субстрате соединений с двойной связью пероксидные радикалы вступают параллельно в две реакции: отрыва и присоединения. Окисляющиеся ацилглицерины являются именно такими системами. Реакции отрыва пероксидными радикалами атома водорода от углеродного атома, находящегося в положении 2 к двойной связи, уже приводились. Реакции присоединений RO₂-радикала к двойной связи протекают сравнительно быстро [(для стирола $k = 4,7 \cdot 10^7$ exp $(-34,6/RT)$] = 10 л/(моль·с) при 20 °С. Для стирола была предложена следующая схема:



Образавшийся алкильный радикал, одновременно являющийся пероксидом, может вступать в реакцию с кислородом, а затем с новой молекулой стирола и т. д. При этом идет реакция сополимеризации соединения, содержащего двойную связь с кислородом. Так, пероксид, образующийся при окислении стирола, содержит в своем составе от 10 до 20 кислородных мостиков. Аналогичную реакцию сополимеризации нельзя исключить при окислении ненасыщенных карбоновых кислот и их ацилглицеринов.

Еще одной важной реакцией пероксидных радикалов является реакция внутримолекулярного продолжения цепей. Пероксидный радикал может атаковать C—H-связь не только соседней, но и своей собственной молекулы. Наиболее удобны стереохимически для такой атаки 3- и 4-CH₂-связи алкилпероксидных радикалов и практически недоступны 2-CH₂-связи (рис. 10.5). В результате последовательного протекания обычных реакций отрыва и присоединения образуется дигидропероксид:



Отношение констант скоростей внутримолекулярного и межмолекулярного отрыва, по данным различных авторов, для *n*-алканов находится в пределах 7–10 моль/л. Важность данной реакции заключается в том, что дальнейшее превращение образовавшихся дигидропероксидов (а их образуется при окислении

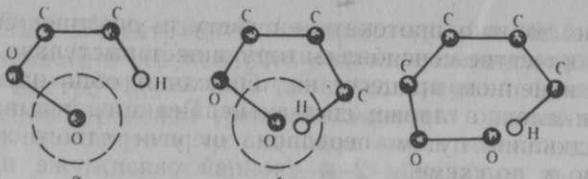
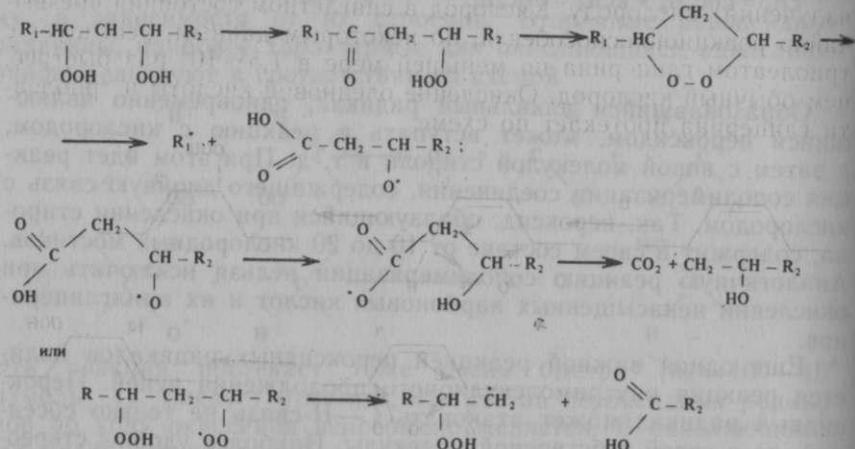


Рис. 10.5. Взаимное расположение атомов в пероксидном радикале

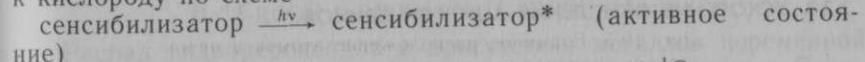
n-алканов от 30 до 60 % на самых ранних стадиях окисления) приводит к образованию основного количества низкомолекулярных продуктов на ранних стадиях окисления, например по схеме



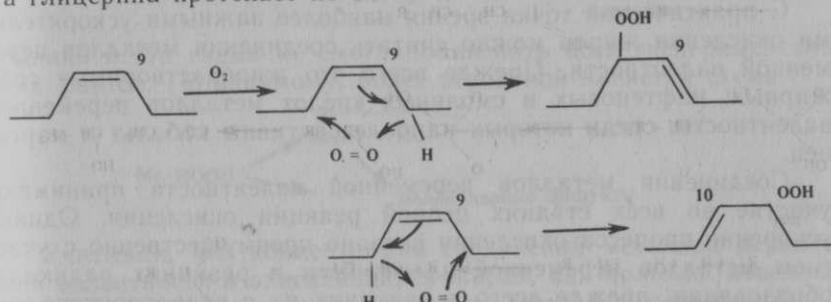
Рассмотренные нами реакции позволяют объяснить появление в окисляющихся ацилглицеринах и жирных кислотах веществ, содержащих гидропероксидные, гидроксильные, кето- и альдегидные группы, а также би- и трифункциональных продуктов, которые действительно находят в окисленных ацилглицеринах, а на более глубоких стадиях окисления и появление диоксида углерода, низкомолекулярных кислот и т. д. Графическая схема (см. рис. 7.2) позволяет понять, почему окисление ацилглицеринов является автоускоренным процессом, так как первый валентно-насыщенный продукт окисления (гидропероксид) является нестабильным и приводит к образованию новых радикалов, т. е. к инициированию новых цепей окисления, и, как следствие, к увеличению скорости процесса.

В живом организме накопление гидропероксидов может проходить нецепным путем без участия свободных радикалов. Такое

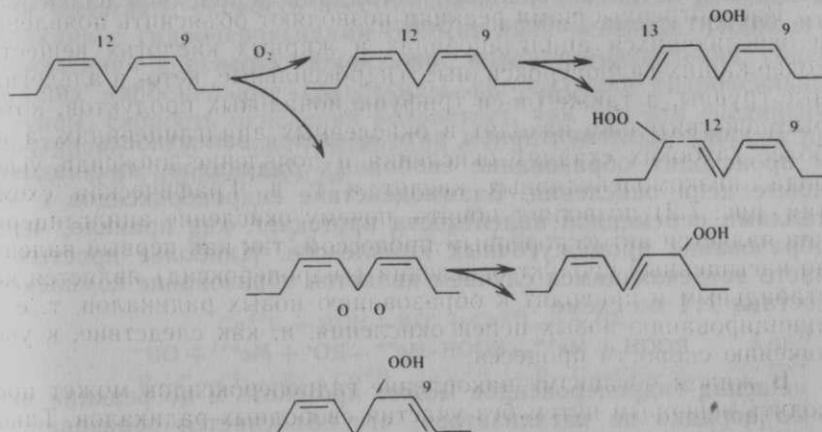
окисление должно протекать на свету с участием сенсибилизаторов. В качестве сенсибилизатора может выступать хлорофилл. В таком нецепном процессе не происходит образования свободных радикалов, а происходит активация кислорода до синглетного состояния путем передачи энергии от сенсибилизатора к кислороду по схеме



сенсибилизатор* + ${}^3\text{O}_2$ — сенсибилизатор + ${}^1\text{O}_2$, т. е. активированная форма сенсибилизатора, реагируя с обычной молекулой кислорода (${}^3\text{O}_2$), образует весьма активную форму кислорода — синглетную (${}^1\text{O}_2$). Таким образом, через сенсибилизатор происходит передача лучевой энергии (энергия светового излучения) кислороду. Кислород в синглетном состоянии чрезвычайно реакционноспособен и, по некоторым данным, реагирует с триолеатом глицерина по меньшей мере в $1,5 \cdot 10^3$ раз быстрее, чем обычный кислород. Окисление олеиновой кислоты и триолеата глицерина протекает по схеме



а с линолевой кислотой и ее ацилглицерином по схеме



Как видно из схемы, в отличие от цепного окисления при окислении олеатов образуются два изомерных гидропероксида, а при окислении линолеатов — четыре. Однако образовавшиеся гидропероксиды могут распадаться с образованием свободных радикалов так же, как и в цепном процессе.

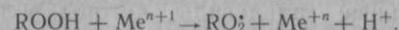
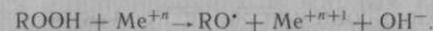
2.2.3. УСКОРЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

В присутствии некоторых специфически действующих веществ окисление жиров, ацилглицеринов, жирных кислот может быть существенно ускорено. Так, вещества, легко распадающиеся с образованием свободных радикалов, будучи добавленными в незначительных количествах, могут существенно снизить индукционный период и повысить скорость окисления.

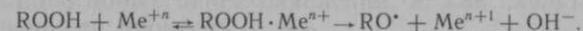
К веществам, ускоряющим окисление органических субстратов, в том числе и ацилглицеринов, относятся и диоксид азота (соединение с радикальной природой) и озон (источник атомов кислорода), и некоторые другие.

С практической точки зрения наиболее важными ускорителями окисления жиров можно считать соединения металлов переменной валентности. Прежде всего это жирорастворимые соли жирных, наftenовых и смоляных кислот металлов переменной валентности, среди которых наиболее активны кобальт и марганец.

Соединения металлов переменной валентности принимают участие во всех стадиях цепной реакции окисления. Однако ускорение процесса окисления связано преимущественно с участием металлов переменной валентности в реакциях радикалообразования, прежде всего в реакциях их с гидропероксидами. Принципиальной основой описания распада гидропероксидов на радикалы, катализированного металлами переменной валентности, служит схема Габера — Вейса:

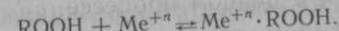


В каждом элементарном акте меняется валентность металла и происходит образование свободных радикалов, начинающих новые цепи окисления. Взаимодействие гидропероксидов с металлами переменной валентности протекает, как правило, через образование промежуточных комплексов. Наиболее простым и часто встречающимся случаем является образование комплексов состава 1:1 по схеме

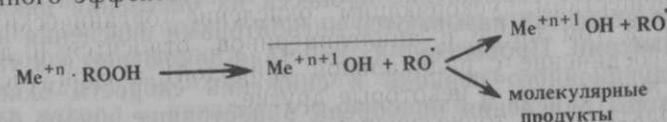


Распад гидропероксидов может протекать и по реакции второго порядка по катализатору, что объясняется образованием

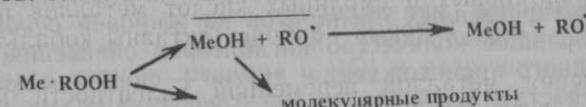
катализически активных димерных комплексов металлов или бимолекулярной реакцией катализатора с комплексом состава $Me^{+n} \cdot ROOH$. Отмечаются случаи, когда распад гидропероксида идет как реакция второго порядка по гидропероксиду по схеме



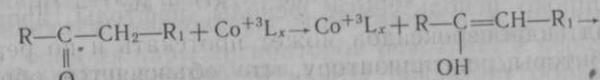
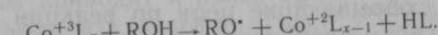
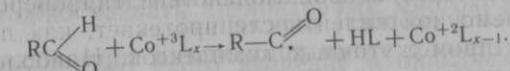
Распад гидропероксидов в присутствии металлов переменной валентности протекает параллельно по радикальному и молекулярному пути. В зависимости от природы гидропероксида и металла переменной валентности и некоторых других причин выход радикалов в объем может меняться от долей процента до 100 %. Для объяснения этого факта была предложена схема с учетом клеточного эффекта:

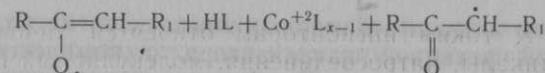


Однако и эта схема не смогла объяснить всех экспериментальных фактов. По-видимому, более вероятной является схема



Учитывая, что концентрация соединений металлов переменной валентности в окисляющихся жирах, как правило, невелика, реакция окисления — восстановления металлов переменной валентности должна протекать со значительной скоростью. Однако, как полагают, скорость восстановления солей Co^{+3} до Co^{+2} по реакции с гидропероксидами относительно невелика. Поэтому с появлением в окисляющем жире продуктов окисления, содержащих карбонильные (альдегиды, кетоны) или гидроксильные группы, скорость окисления возрастает, так как эти соединения реагируют с Co^{+3} , восстанавливая его до Co^{+2} , значительно быстрее, чем гидропероксиды:





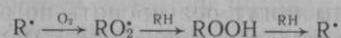
где L — ацил.

Эти реакции также относятся к реакциям вырожденного разветвления цепей. Таким образом, присутствие металлов переменной валентности может существенно повысить скорость окисления жиров и влияет на состав образующихся продуктов.

2.2.4. ТОРМОЖЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Окисление пищевых жиров является вредным процессом, который приводит к их непригодности для пищевого применения. Давно известны вещества, введение которых в жиры может вызывать сильное торможение процесса их окисления дикислородом. Эти вещества называются ингибиторами окисления или антиоксидантами. Проявление их действия заключается в увеличении индукционного периода и снижении скорости окисления. Ингибиторы окисления приобрели в настоящее время большое значение. Они широко применяются в качестве стабилизирующих добавок к топливам, маслам, полимерным материалам. Их применение позволяет повысить окислительную стабильность жиров, а также лекарственных препаратов на жировой основе. Сейчас известно большое количество ингибиторов окисления. Часть из них природного происхождения, другие — синтетические, их производство составляет заметную часть продукции «малой» химии.

Процесс окисления жиров, как уже указывалось, — цепной, свободнорадикальный с вырожденным разветвлением цепей. В упрощенном виде его можно представить как последовательность реакций



Для того чтобы замедлить этот процесс, можно: ввести вещество, быстро реагирующее с R^\cdot -радикалами (тогда уменьшится число цепей и скорость окисления), добавить вещество, быстро реагирующее с пероксидными радикалами, добавить вещество, разрушающее гидропероксид без образования свободных радикалов (это снижает скорость генерирования R^\cdot и RO_2^\cdot , а следовательно, скорость окисления).

В соответствии с этими принципами торможения ингибиторы можно разделить на следующие группы.

Ингибиторы, обрывающие цепи по реакции с пероксидными радикалами. К таким ингибиторам относятся наиболее эффективные и широко используемые фенолы, нафтолы, ароматические амины, аминофенолы и др.

Ингибиторы, реагирующие с алкильными радикалами с обры-

вом цепей. К таким ингибиторам относятся хиноны, нитроксильные радикалы, нитросоединения, молекулярный йод, а в некоторых случаях многоядерные углеводороды (например, антрацен). Поскольку скорость взаимодействия алкильных радикалов с молекулой O_2 высока, такие ингибиторы эффективны только в тех случаях, когда концентрация кислорода весьма незначительна ($[O_2] < 10^{-3} - 10^{-4}$ моль/л), в противном случае они не могут проявить свое антиокислительное действие.

Ингибиторы, разрушающие гидропероксиды без генерирования радикалов. Эти ингибиторы не могут остановить процесс окисления, но могут, снижая скорость вырожденного разветвления цепей, существенно снизить скорость окисления в целом. К ним относятся разнообразные сульфиды, фосфиты, арсениты, тиофосфаты и карбаматы металлов.

Если в жирах содержатся растворимые соединения металлов переменной валентности, то они катализируют гомолитический распад гидропероксидов. Можно замедлить этот процесс, если связать металл — катализатор окисления в каталитически неактивный комплекс. Такой способностью обладают диамины, гидроксикислоты, а также другие бифункциональные соединения.

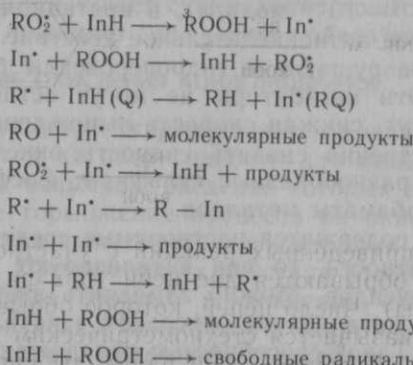
Некоторые соединения могут быстро реагировать в окисляющемся веществе по разным направлениям, например обрывать цепи по реакциям с RO_2^\cdot и с R^\cdot (метиленхиноны, антрацен) или обрывать цепи по реакции с RO_2^\cdot и разрушать гидропероксиды (карбаматы и тиофосфаты металлов). Такие вещества называются ингибиторами комбинированного действия. Их действие может быть комбинированным из-за того, что одна и та же функциональная группа может реагировать как с R^\cdot , так и с RO_2^\cdot -радикалами (например, двойная связь метиленхинона), разные группы молекулы могут реагировать по разным направлениям (например, фенолсульфид реагирует с $ROOH$ своей сульфидной группой, а с RO_2^\cdot — фенольной группой), кроме того, по разным направлениям могут реагировать исходные молекулы и продукты превращения ингибитора.

Известны ингибиторы, которые в некоторых окисляемых системах многократно обрывают цепи. Это происходит потому, что ингибитор регенерируется в актах обрыва цепей. Такие ингибиторы можно назвать ингибиторами многократного действия.

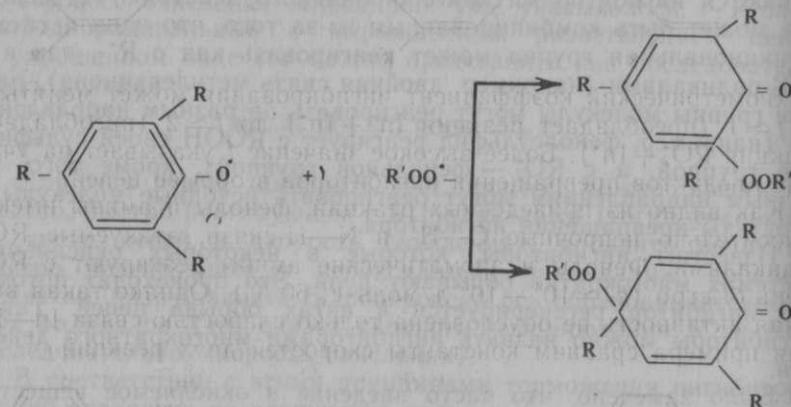
Было замечено, что часто введение в окисляемое вещество двух ингибиторов приводит к более эффективному торможению, чем при раздельном их введении. Такое усиление тормозящего действия называется синергизмом. Чаще всего синергическими парами являются ингибиторы, относящиеся к разным типам (например, один из пары ингибиторов реагирует с пероксидными радикалами, обрывает цепи, а другой разлагает образующийся

гидропероксид), но синергизм возможен и для ингибиторов одного типа.

С введением ингибитора в окисляемый субстрат в нем начинают протекать новые реакции. Общая схема цепного окисления, приведенная выше, в случае присутствия ингибиторов (InH) должна быть дополнена реакциями

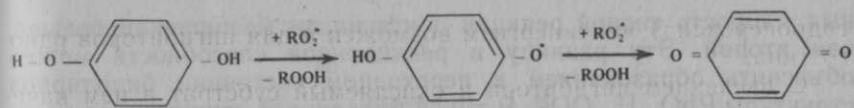


Рассмотрим подробные реакции ингибиторов указанных выше типов. Фенолы реагируют с пероксидными радикалами по реакции с образованием феноксильных радикалов. Замещенные феноксильные радикалы снова реагируют с пероксирадикалами с образованием хинолидных структур:

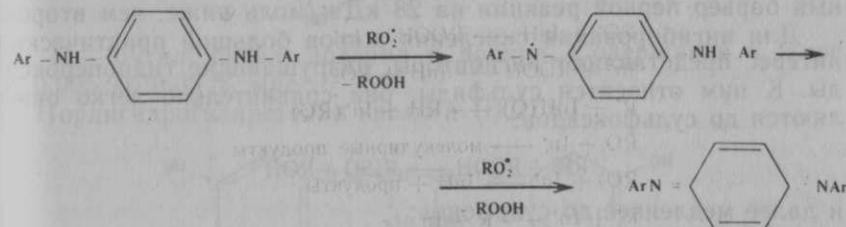


При температурах ниже 100°C такие структуры устойчивы, но при более высокой температуре они начинают распадаться на радикалы, т. е. становятся инициаторами окисления.

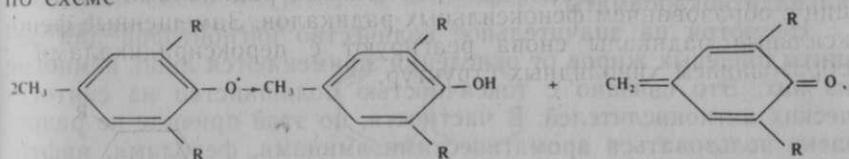
Гидрохинон, последовательно реагируя с пероксидными радикалами, превращается в хинон:



Аналогично *n*-фенилендиамины превращаются в хинондиимины:

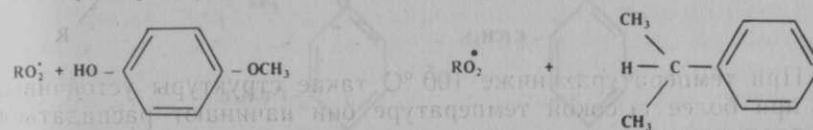


Как видно из приведенных реакций с участием одной молекулы ингибитора, обрываются две цепи (два радикала превращаются в продукты). Число цепей, которое обрывает одна молекула ингибитора, называется стехиометрическим коэффициентом ингибирования (f). В случае, если радикалы ингибитора реагируют друг с другом, например феноксильные радикалы могут рекомбинировать, давая димеры, а могут диспропорционировать по схеме



стехиометрический коэффициент ингибирования может меняться от $f \approx 1$ (преобладает реакция $In^{\cdot} + In^{\cdot}$) до $f \approx 2$ (преобладает реакция $RO_2^{\cdot} + In^{\cdot}$). Более высокое значение f указывает на участие продуктов превращения ингибиторов в обрыве цепей.

Как видно из приведенных реакций, фенолы и амины имеют относительно непрочные O—H- и N—H-связи, атакуемые RO_2^{\cdot} радикалами. Фенолы и ароматические амины реагируют с RO_2^{\cdot} очень быстро ($k_7 \approx 10^4 - 10^6$ л/моль·с; 60°C). Однако такая высокая активность не обусловлена только слабостью связи In—H. Для примера сравним константы скоростей двух реакций



теплоты которых очень близки (60 и 58 кДж/моль соответственно), $\lg k_{In-H} = 5,17$, а $\lg k_{R-H} = 1,88$ при 60°C . Как видно из дан-

ных, скорость первой реакции почти на пять порядков больше, чем второй. Эту разницу в реакционной способности можно объяснить образованием в переходном состоянии биполярной структуры $\text{RhO} \cdots \text{H} \cdots \text{OOR}$. В такой биполярной структуре по сравнению с слабополярной структурой $\text{R} \cdots \text{H} \cdots \text{OOR}$ имеется значительный энергетический выигрыш. И действительно, активационный барьер первой реакции на 28 кДж/моль ниже, чем второй.

Для ингибирования окисления жиров большой практический интерес представляют ингибиторы, разрушающие гидропероксины. К ним относятся сульфиды, они сравнительно легко окисляются до сульфоксидов:



и далее медленнее до сульфонов:



Фосфиты окисляются гидропероксидами до фосфатов:

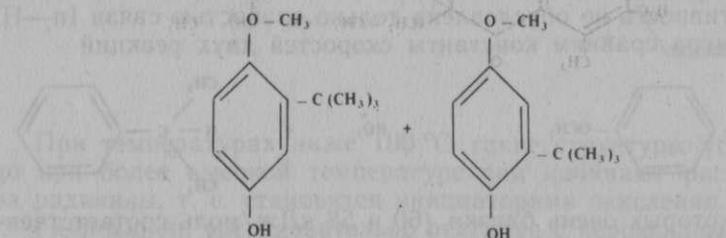


Разрушают гидропероксиды также диалкилдитиофосфаты и диалкилдитиокарбаматы.

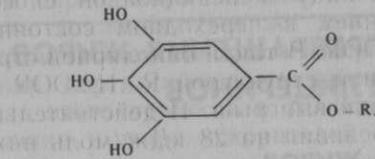
Несмотря на значительное количество ингибиторов для защиты пищевых жиров от окисления, применяются лишь немногие из них. Это связано с токсичностью большинства из синтетических антиокислителей. В частности, по этой причине не разрешено пользоваться ароматическими аминами, фенолами, нафтalamи.

Концентрация антиокислителей в пищевых жирах не превышает 0,1 %, а чаще она составляет сотые и тысячные доли процента.

Наиболее часто для защиты жиров от окисления применяются следующие синтетические ингибиторы и их смеси. Смесь 2- и 3-третбутил-4-гидроксанизолов (БОА), в количестве до 0,05 % мас.:

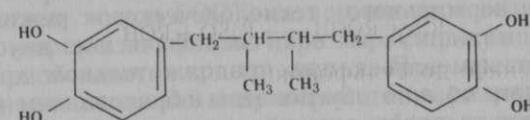


Эфиры галловой кислоты:



где R' — бутил, октил, додецил и пропил. Содержание в жире от 0,005 до 0,03 % мас.

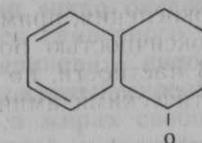
Нордигидрогваяретовая кислота (НДГК):



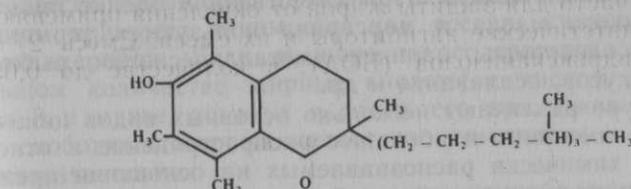
Возможно применение с этой целью эфиров аскорбиновой кислоты, особенно аскорбинпальмитата.

Для дезактивации металлов обычно используют лимонную кислоту, иногда фосфорную.

Следует отметить, что природные жиры содержат в своем составе природные антиокислители. К наиболее сильным из них относится смесь α -, β -, γ - и δ -токоферолов, которые являются производными токола:



Из токоферолов наиболее активен (с точки зрения ингибирования процесса окисления) α -токоферол:



11 глава

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЖИРОВ, МАСЕЛ И СИНТЕЗ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

1. ПИЩЕВАЯ ПОРЧА ЖИРОВ

1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ ПИЩЕВОЙ ПОРЧИ ЖИРОВ И ВИДЫ ЕЕ

Жиры, извлеченные из доброкачественного жирового сырья с соблюдением нормального технологического режима, имеют свойственные каждому из них специфические вкус и запах, которые могут изменяться при продолжительном хранении их. Такие изменения обычно обусловлены образованием в жирах из их ацилглицеринов новых специфических веществ и в известной мере потерей их вкусовых веществ натурального происхождения. Подобное изменение вкуса и запаха жиров иногда приводит к тому, что они становятся непригодными к употреблению в пищу. Это явление называется пищевой порчей жиров. Пищевая порча обычно развивается постепенно: вначале жир при дегустации может вызывать раздражение в горле — «царапанье», в других случаях — своеобразное ощущение жжения. В дальнейшем появляется неприятный вкус того или другого характера, который начинает ощущаться несколько ранее появляющегося неприятного запаха.

С течением времени порча жира усиливается, причем вкус и запах его могут меняться не только по интенсивности, но и качественно.

Органолептическая оценка пищевой порчи жиров очень субъективна. Для характеристики пищевой порчи жидких растительных масел чаще всего используются терминами: прогоркание, наличие запаха олифы. При качественной оценке пищевой порчи сливочного масла и маргарина пользуются терминами прогоркание, олеистость, наличие «металлического», рыбного, сырного привкусов, осаливание и др.

В литературе различают несколько основных видов пищевой порчи жиров, имеющих наибольшее распространение и относительно точно химически распознаваемых на основании преимущественного накопления в них свободных жирных кислот, перекисей, а также из-за прогоркания и осаливания. Каждый из этих видов пищевой порчи жиров с химической стороны характеризуется преимущественным накоплением в них веществ, относящихся к определенной группе химических соединений. Обычно в жире, подвергшемся пищевой порче какого-то вида, одновременно содержатся вещества, характерные и для других

видов пищевой порчи, но в значительно меньших количествах.

Вид пищевой порчи жира зависит от состава его жирных кислот и условий хранения. Эти же два обстоятельства значительно влияют на интенсивность и скорость развития порчи жиров. Если жир портится под влиянием действия дикислорода, то скорость этого процесса в значительной степени зависит еще от наличия в жире ускорителей окисления или антиокислителей.

1.2. ПОВЫШЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ЖИРА

Для пищевых жиров ГОСТами нормируется величина кислотного числа жира, в известной мере характеризующая содержание в нем свободных жирных кислот. При превышении установленной нормы пищевой жир переводят в разряд технических жиров. Однако накопление в жире свободных жирных кислот само по себе не всегда сопровождается настолько сильным изменением его вкуса и запаха, чтобы он стал непригодным для пищи.

Как известно, чистые высокомолекулярные жирные кислоты не имеют вкуса и запаха и потому увеличение содержания их в жире не приводит к изменению его вкуса и запаха.

При наличии в жире свободных низкомолекулярных жирных кислот вкус и запах его меняются более существенно, но чаще всего не настолько, чтобы это одно обуславливало пищевую порчу его, например сливочного и кокосового масел из-за гидролиза их ацилглицеринов. В них содержатся кислоты C_6-C_{10} , имеющие ясно выраженный своеобразный запах.

Причин накопления в жирах свободных жирных кислот может быть несколько. Одной из них является гидролиз ацилглицеринов жира, протекающий обязательно при наличии в жире воды. Состав свободных жирных кислот, накапливающихся в жире в процессе гидролиза, при решении данного вопроса можно считать примерно таким же, как состав жирных кислот его ацилглицеринов. Если в жире не содержатся в достаточно большом количестве жирные кислоты с числом атомов углерода 8 и менее, то вкус и запах его при таком происхождении свободных жирных кислот не изменяются или изменение их незначительно.

Гидролиз ацилглицеринов и накопление в жире свободных жирных кислот при его хранении ускоряются при повышенной температуре. Особенно сильно ускоряется гидролиз под влиянием ферментов, а именно липаз, поступающих в жиры из содержащего клеток жировых тканей.

Увеличение кислотности жира вследствие гидролиза ацилглицеринов можно предотвратить высушиванием его. Гидролиз

жира значительно замедляется при разрушении липаз, что достигается достаточно сильным нагревом нужной продолжительности как самого жира, так и сырья, из которого его извлекают.

Кислотное число жиров может повышаться в результате действия на них молекулярного кислорода. Особенно легко окисляются жиры, содержащие значительное количество ненасыщенных жирных кислот. Накапливающиеся в этом случае жирные кислоты имеют более низкую молекулярную массу, чем кислоты, входящие в состав исходных ацилглицеринов жира.

Однако при таком механизме увеличения кислотности жира в появлении признаков пищевой порчи его доминирующими являются не свободные кислоты, а другие продукты окисления, как-то: пероксиды, альдегиды, кетоны. В этом случае пищевую порчу жира обычно относят к другим видам ее, описываемым ниже.

Наконец, повышение кислотного числа жира может быть вызвано биохимическим окислением ненасыщенных жирных кислот ацилглицеринов, обусловленным действием особых ферментов, называемых липоксигеназами. Образующиеся в этом случае свободные жирные кислоты могут быть одно- и двухосновными. Первые из них содержат от одного до девяти атомов углерода. В числе вторых найдены азелайновая и пробковая (субериновая) кислоты. Кроме того, обнаружены высокомолекулярные моно- и дигидрокислоты, кетокислоты. Полагают, что механизм окисления ненасыщенных кислот в данном случае такой же, как и при окислении их дикислородом без участия ферментов. Последние являются инициаторами цепей окисления.

Такую форму накопления свободных жирных кислот в жире можно предотвратить подавлением жизнедеятельности микроорганизмов, развивающихся в жире и выделяющих липоксигеназы. Это достигается высушиванием жира при достаточно сильном прогревании и удалении из него рафинацией белков и слизей, которые являются питательной средой для микроорганизмов,енным образом грибков.

1.3. НАКОПЛЕНИЕ В ЖИРЕ ПЕРОКСИДОВ

Жиры, подвергшиеся пищевой порче, обычно содержат пероксидные вещества. Содержание их в жирах обнаруживают иногда задолго до появления неприятных вкуса и запаха. Некоторые считают, что пероксидов в этот период порчи в жире очень мало и они не оказывают существенного влияния на его органолептические свойства. Вообще влияние пероксидных веществ на вкус и запах жиров изучено недостаточно. Некоторые, например, полагают, что влияние пероксидов несущественно даже при относительно большом содержании их в жире.

Качественно пероксидные вещества обнаруживаются на основании их способности выделять йод из подкисленного уксусной кислотой водного раствора йодида калия. Это пробы очень чувствительна и позволяет выявить даже следы пероксидов.

Содержание пероксидных веществ в портящихся жирах обычно невелико. Оно характеризуется перекисным числом, эквивалентным количеству йода, выделяемого пробой с йодидом калия из обусловленной единицы массы жира. Перекисное число выражается в йоде или в эквивалентном ему количестве пероксида кислорода, считая на 100 г жира.

Следует иметь в виду, что этим методом в основном определяют гидропероксиды.

В общее содержание пероксидных веществ входят и менее активные пероксидные вещества, в частности диалкилпероксиды. Общее содержание пероксидных веществ, определяемое окислением ими йодистоводородной кислоты, вносимой в реакционную массу в свободном состоянии, в 2—3 раза больше содержания гидропероксидов.

Небольшая величина перекисных чисел портящихся жиров обусловлена тем, что активная часть пероксидных веществ очень быстро превращается в другие вещества, не содержащие пероксидного кислорода.

Пероксидные вещества образуются в жире в результате действия на него дикислорода.

Состав пероксидов в прогоркающих жирах неоднороден. В число их входят вещества, реагирующие с йодистоводородной кислотой почти мгновенно. Это в основном гидропероксиды. Кроме того, в состав пероксидных веществ входят вещества, реагирующие с йодистоводородной кислотой очень медленно. По-видимому, это диалкилпероксиды, причем с повышенной молекулярной массой. Состав и структура подобных пероксидных веществ не уточнены.

Имеются многочисленные указания на то, что пероксидные вещества, накапливающиеся в жирах, действуют токсично на мелких животных. Предполагают, что токсичны пероксидные вещества, имеющие увеличенную молекулярную массу.

Обнаружение пероксидных веществ в жирах важно еще и потому, что они являются своеобразными предвестниками развития других, описываемых ниже видов пищевой порчи жиров, связанных с окислением ацилглицеринов дикислородом.

В соответствии с этим говяжий, бараний, свиной и костный жиры при пероксидном числе 0,03—0,06 (% J₂) часто считают непригодным для длительного хранения, хотя по органолептическому испытанию они могут быть признаны свежими. Такие границы пероксидных чисел для других жиров не установлены.

1.4. ПРОГОРКАНИЕ ЖИРОВ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА

При хранении в неблагоприятных условиях жиры приобретают специфические неприятные вкус и запах, в результате чего они оказываются непригодными для пищи. При этом явлении, называемом прогорканием, жиры в большей или меньшей мере обесцвечиваются.

Жиры, в которых ненасыщенные жирные кислоты представлены главным образом олеиновой кислотой (например, оливковое масло), прогоркают с появлением типичных запаха и вкуса, усиливающихся по мере углубления процесса прогоркания.

Масла, содержащие большое количество линолевой и линоловой кислот, например подсолнечное и льняное, в начале прогоркания приобретают вкус и запах, мало отличающиеся от этих признаков прогорклого оливкового масла.

Запах прогорклого кокосового и подобных ему жирных масел, содержащих значительное количество летучих жирных кислот при незначительном содержании олеиновой кислоты, более интенсивный и своеобразно резкий. Из-за этого прогоркание таких жиров иногда называют «парфюмерным».

Следует различать два основных пути возникновения прогоркости жиров: химический и биохимический.

Прогоркание жиров вследствие протекания химических процессов происходит при контакте их с кислородом воздуха. Оно усиливается при наличии факторов и условий, ускоряющих окислительные процессы, и подавляется или замедляется при отсутствии таких условий.

При биохимическом пути прогоркания жиров вещества, обусловливающие соответствующие изменения их состава и свойств, образуются в результате жизнедеятельности различных микроорганизмов.

Биохимическое прогоркание жиров вызывается специфическими плесенями, действующими в условиях, способствующих достаточно интенсивной их жизнедеятельности. К ним относятся вода, питательные вещества неорганического и органического характера, особенно белки, и благоприятная температура. Жизнедеятельность плесеней затихает при низкой температуре, усиливается при средней и полностью подавляется при достаточно высокой температуре. Эти данные позволяют получить представление об условиях, от которых зависит длительность хранения пищевых жиров.

Прогоркание жиров в результате окисления их кислородом воздуха. В настоящее время широко развито хранение в холодильниках пищевых продуктов, содержащих воду, в том числе сливочного масла и маргарина — при температуре, способствующей подавлению развития микроорганизмов. Поэтому на прак-

тике чаще всего прогоркание происходит в результате окисления их кислородом.

Специфические вещества, обуславливающие прогоркость жиров, физиологически очень активны, поэтому для возникновения характерных прогорклых вкуса и запаха достаточно появления их в жирах в очень небольших количествах.

К моменту появления прогоркости, определяемой органолептически, образование специфических веществ затрагивает столь малое количество ацилглицеринов жира, что это не влияет на такие показатели состава и качества его, как числа — кислотное, омыления, йодное, ацетильное. Вещества, образование которых приводит к изменению этих чисел, непосредственно не вызывают появления прогорклых вкуса и запаха. Поэтому изменение этих показателей не может служить основанием для констатации наличия прогоркости жира или определения степени ее.

В прогорклых жирах находили в свободном состоянии ряд одноосновных кислот, как, например: муравьиную, уксусную, маслянную, валериановую, гептиловую, каприловую, нониловую, каприновую, дигидрокистеариновую. При изучении прогоркания олеиновой кислоты, ее метиловых эфиров и оливкового масла было констатировано образование двухосновных кислот — азелайновой, себациновой, пробковой.

Однако свободные жирные кислоты не вызывают ощущения прогоркости жира. В литературе описаны случаи, когда жиры даже с повышенным кислотным числом не были прогорклыми, и наоборот, кислотное число сильно прогорклых жиров может быть небольшим.

Более характерно для прогорклых жиров наличие в их составе пероксидных веществ.

Однако положительная проба на пероксиды еще не является однозначным указанием на прогоркость жира. Известны утверждения о том, что пероксиды не создают ощущения прогоркости. Больше того, описаны случаи, когда в начальном периоде прогоркания жира (при измененных в неприятную сторону вкусе и запахе) качественная проба на пероксиды в нем была отрицательной. По-видимому, в подобных случаях состав жира и условия прогоркания обеспечивают образование пероксидов с меньшей скоростью, чем происходит их превращение в какие-то другие соединения, в том числе и вызывающие ощущение прогоркости.

Содержание пероксидов в прогорком жире сначала увеличивается, достигая некоторого максимума, после чего уменьшается, что, очевидно, связано с дальнейшим усилением превращения пероксидов в другие вещества. Поэтому по содержанию пероксидов, характеризуемому величиной перекисного числа,

нельзя количественно оценить степень этого вида пищевой порчи жиров.

Основная масса веществ, вызывающих прогоркость жиров, перегоняется с водяным паром, чем пользуются для выделения их и исследования. Этот метод принят и в технике при регенерации прогорклых жиров.

При обработке перегретым паром в вакууме достаточно сильно прогорклого сливочного масла, хотя собственно прогоркость и исчезает, все же остается неприятный вкус жира, который иногда называется олеистым. Он, очевидно, обусловлен трудно перегоняющимися с водяным паром продуктами окисления.

В продуктах, удаляемых из прогорклых жиров паром, содержатся свободные жирные кислоты, спирты, ряд других веществ, не придающих жирам прогорклых вкуса и запаха.

Носителем прогоркости оказались входящие в состав летучих веществ альдегиды и кетоны. Введение их в свежий жир даже в небольшом количестве вызывает появление прогоркости.

Содержание альдегидов и кетонов в прогорклых жирах может быть разным. Вещества обеих этих групп в прогорклых жирах всегда содержатся одновременно, но в разных количественных соотношениях.

В одних случаях доминируют как источник прогоркости альдегиды, например при прогоркании жиров, в составе ненасыщенных жирных кислот которых преобладает олеиновая кислота, как, например, оливковое масло. Прогоркание в таких случаях иногда называют олеиновокислым или альдегидным.

В состав прогорклых оливкового масла, олеиновой кислоты и ее этилового эфира входили альдегиды: муравьиный, уксусный, гексиловый, гептиловый, нониловый, эпигидринальдегид, полуальдегид азелаиновой кислоты.

В других случаях в прогорклом жире преобладают кетоны, оказывающиеся метилалкилкетонами. Это наблюдается при прогоркании кокосового и ему аналогичных масел и жиров, характеризующихся небольшим содержанием ненасыщенных жирных кислот и большим содержанием насыщенных летучих жирных кислот от C_6 до C_{10} . При этом оказывается, что образовавшиеся метилалкилкетоны имеют в своих молекулах на один углеродный атом меньше, чем имеется в соответствующих жирных кислотах исходного жира.

В обычных условиях глицерол алкилглициеринов заметной роли в создании прогоркости жиров не играет.

Оказалось, что в ряде случаев жиры, дававшие положительную реакцию Крейса на наличие эпигидринальдегида, большей частью находящегося в них в виде ацетала, не имеют

органолептических признаков прогоркости. Эпигидринальдегид не вызывает прогорклых запаха и вкуса. Очевидно, что вещества, вызывающие ощущение прогоркости, не всегда образуются параллельно с эпигидринальдегидом. Так же не вызывают прогоркости и некоторые другие альдегиды, обнаруженные в прогорклых жирах. Прогоркость жиров, содержащих относительно большое количество олеиновой кислоты, в первую очередь вызывает гептиловый альдегид и в известной мере нониловый альдегид.

Конечно, и другие летучие вещества, находящиеся в прогорклых жирах, влияют на органолептические показатели последних, но роль их в ощущении прогоркости — вторичная. Среди них в небольшом количестве содержатся и кетоны. Подобные вещества оказывают некоторое влияние на «букет» запаха и вкусовое ощущение прогорклых жиров, придавая им различные оттенки. Последние зависят от количественного соотношения между отдельными компонентами летучих веществ прогорклого жира.

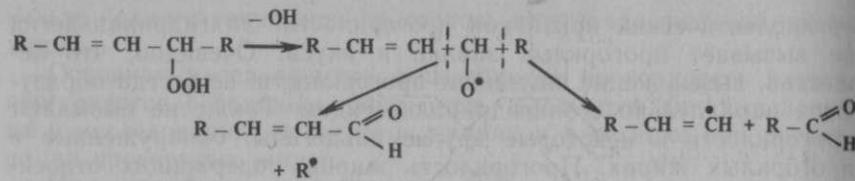
При прогоркании жирных масел, например подсолнечного, содержащих полиненасыщенные жирные кислоты, вкус и запах его напоминают вкус и запах прогорклого оливкового масла. Далее этот признак усиливается и становится похожим на вкус и запах олифры.

При прогоркании жиров образуются еще вода, оксид и диоксид углерода.

Механизм прогоркания под действием кислорода. Имеющиеся в настоящее время представления о протекании автоокисления позволяют следующим образом объяснить механизм образования продуктов, образующихся при прогоркании жиров.

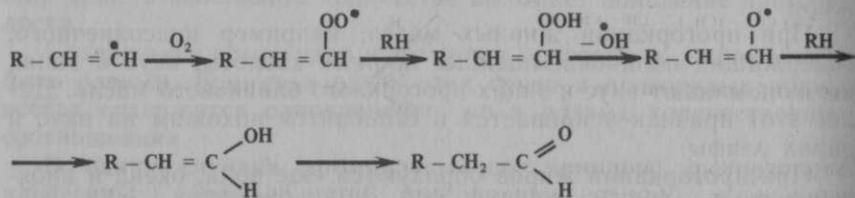
Прогоркание, протекающее обычно при температуре 15—30 °C, является результатом атаки дикислородом углеводородных радикалов свободных и связанных жирных кислот, находящихся в жире, по-видимому, одновременно по разным метиленовым группам их, хотя и в разной степени. Вследствие этого при прогоркании из жирных кислот одновременно образуется ряд продуктов распада, имеющих разное число углеродных атомов. Этим, очевидно, и обусловлено появление в прогорклом жире среди веществ с разными кислородсодержащими функциональными группами ряда гомологов (ряд кислот как одно-, так и двухосновных, ряд альдегидов, ряд кетонов и др.). Для объяснения образования альдегидов в разделе окисления ацилглициеринов уже приводились схемы реакций, однако они не исчерпывают всех возможных путей их появления.

Так, например, общепризнанной является схема распада гидропероксида мононенасыщенной кислоты или ее сложного эфира с глицерином:

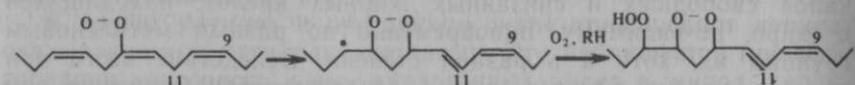


где R' — часть молекулы, содержащая эфирную группу; R — углеводородный радикал.

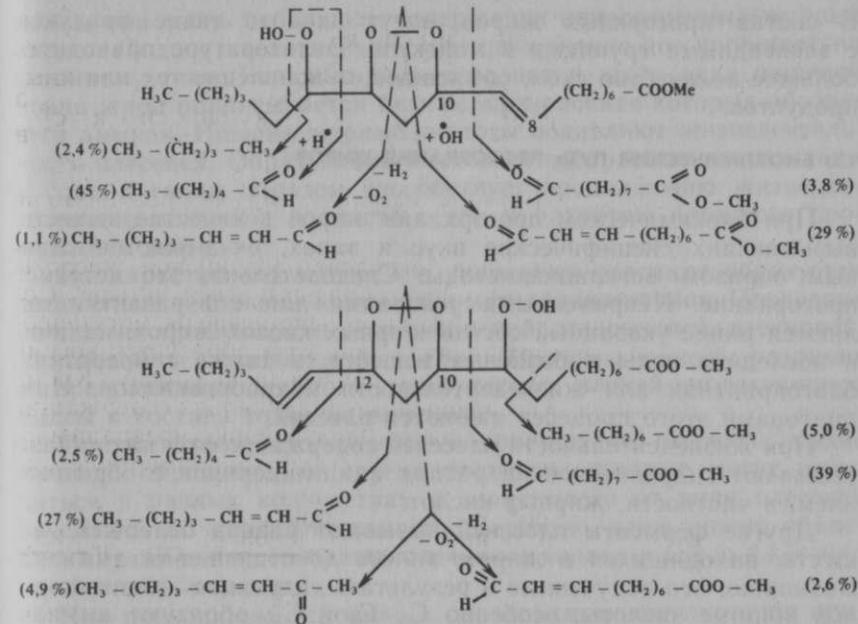
Как уже отмечалось, при окислении олеиновой кислоты или ее эфира с глицерином могут образовываться четыре изомерных гидропероксида, с которыми, в свою очередь, могут происходить указанные превращения, и при этом образуется восемь различных продуктов, содержащих альдегидную группу. Кроме этого, образующиеся углеводородные радикалы, содержащие двойную связь, могут претерпевать дальнейшие превращения, увеличивая количество изомерных альдегидов, например по схеме



Изомеризация пероксидного радикала ненасыщенных кислот и их ацилглицеринов может приводить к образованию циклических пероксидов. Например, при окислении линолевой кислоты или ее ацилглицеринов могут образовываться пероксидные продукты следующего состава или иные изомеры:

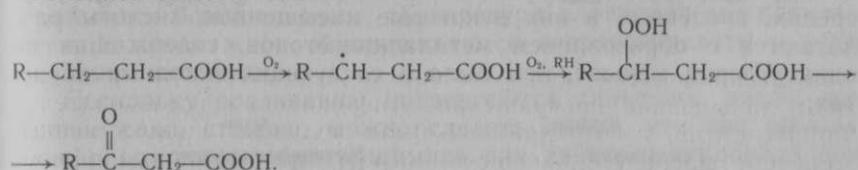


Образовавшиеся продукты весьма неустойчивы и претерпевают дальнейшие превращения. Американским исследователем Франкелем Е. с сотрудниками были получены количественные данные о распаде циклических пероксидов метиловых эфиров линолевой и линоленовой кислот. Эти циклические пероксиды были получены при фотоокислении в присутствии сенсибилизатора, как полагают, под воздействием синглетного кислорода 1O_2 . Распад таких циклических пероксидов, по данным Франкеля, например для изомерных пероксидов метиллиноволеата, следующий:

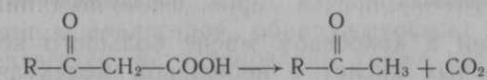


Аналогичные реакции весьма вероятны и для циклических пероксидов, образовавшихся при автоокислении жиров триплетным кислородом.

При пищевой порче жиров, содержащих большое количество насыщенных жирных кислот, основными продуктами, объясняющими прогорклый привкус, являются метилкетоны. Например, при контакте с воздухом кокосового масла, хорошо рафинированного, совершенно не содержащего белковых веществ, что исключает биохимический путь его прогоркания, оно все же прогоркает, образуя метилкетоны. Образование метилкетонов можно объяснить схемой



Как известно, 3-кетокислоты и их эфиры не очень устойчивы и могут распадаться:



В состав прогорклых жиров могут входить такие продукты с эпоксидными группами в молекуле. В литературе приводится большое количество схем, объясняющих появление тех или иных продуктов.

1.5. БИОХИМИЧЕСКИЙ ПУТЬ ПРОГОРКАНИЯ ЖИРОВ

При биохимическом прогоркании жиров в качестве веществ, вызывающих специфические вкус и запах, оказываются главным образом метилалкилкетоны. Следовательно, это кетонное прогоркание. Непременными условиями для его развития являются ранее указанный состав жирных кислот жиров, наличие в последних воды и белковых веществ, а также температура, благоприятная для жизнедеятельности микроорганизмов. Инициаторами этого процесса являются плесени.

При жизнедеятельности плесеней содержащиеся в них липазы вызывают гидролитический распад ацилглицеринов с образованием, в частности, жирных кислот.

Другие ферменты плесеней вызывают распад белковых веществ, находящихся в жирах, вплоть до отщепления амиака. Возможно, что полученные в результате гидролиза ацилглицеринов жирные кислоты, особенно C_6 , C_8 и C_{10} образуют амиачные мыла, хорошо растворяющиеся в воде даже при комнатной температуре. Эти мыла в условиях жизнедеятельности плесеней подвергаются окислению по схеме



Получающиеся при этом 3-кетокислоты, особенно в свободном состоянии или в виде амиачных солей, легко распадаются с образованием метилалкилкетонов:



В результате жизнедеятельности плесеней видов *Penicillium* и *Aspergillus*, выросших на соответствующих питательных средах, введенных в них некоторые насыщенные кислоты разлагаются с образованием метилалкилкетонов, содержащих на один углерод меньше, чем было в следующих исходных кислотах:

Кислота	Кетон
Гексановая	Метилпропилкетон
Гептиловая	Метилбутилкетон
Октановая	Метиламилкетон
Пеларгоновая	Метилгексилкетон
Декановая	Метилгептилкетон
Лауриновая	Метилнонилкетон

При наличии в кокосовом масле большого количества насыщенных жирных кислот с небольшой молекулярной массой

до C_{10} при очень небольшом содержании ненасыщенных жирных кислот (йодное число меньше 10) прогоркание его протекает по кетонному типу. Большая роль в развитии этого вида пищевой порчи жира приписывается белкам, при распаде которых образуется амиак. Низшие жирные кислоты подавляют жизнедеятельность плесеней. Образующийся амиак превращает эти кислоты в соли и таким образом способствует продолжению жизнедеятельности плесеней, а вместе с тем и развитию кетонного прогоркания жира.

Из миристиновой кислоты в указанных условиях образуется лишь очень небольшое количество метилалкилкетонов. Последние совсем не образуются из пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, линолевой и линоленовой кислот. Причины такого различия в превращениях данного типа кислот разной молекулярной массы и состава точно не выяснены.

При кетонном прогоркании в присутствии плесеней, кроме кетонов, образуются и другие продукты, которые могут получаться в разных количествах в зависимости от вида плесеней и условий их жизнедеятельности. Вероятно, этим можно объяснить случаи появления разных оттенков запаха и вкуса в кетонно прогоркших жирах.

При подходящих условиях к образованию метилкетонов приводят жизнедеятельность следующих микроорганизмов: *Penicillium glaucum*, *Penicillium palitans*, *Penicillium camemberti*, *Aspergillus niger* и др.

1.6. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ВИДЫ ПИЩЕВОЙ ПОРЧИ ЖИРОВ

К пищевой порче относится осаливание, которое характерно проявляется на сливочном масле и топленом говяжьем жире, при этом жиры обесцвечиваются. Порча жиров в данном случае вызвана действием кислорода. Обесцвечивание жиров происходит из-за окисления каротиноидов. Далее появляется специфический запах, характерный для стеариновой свечи, а жир становится более твердым, температура плавления его повышается. В таком жире обнаруживаются гидроксикислоты и двухосновные кислоты.

Поскольку осаливанию подвергаются сливочное масло, животное сало, стеарин, можно сделать вывод, что оно вызывается продуктами, образующимися при действии кислорода воздуха главным образом на насыщенные жирные кислоты указанных выше веществ. Осаливание усиливается при освещении жиров солнечным светом.

Осаливание говяжьего жира изучено очень мало. Состав гидроксикислот и альдегидов, обнаруживаемых в осалившемся продукте, неизвестен, не установлены также истинные причины повышения твердости жира.

Повышение твердости осаливающихся жиров до сих пор не охарактеризовано количественными измерениями. Трудно согласиться, что оно вызывается теми небольшими количествами гидроксикислот и двухосновных кислот, которые находят в таких жирах. Возможно, что твердость указанных жиров увеличивается при осаливании в результате полиморфных превращений ацилглицеринов насыщенных жирных кислот.

Интересные данные получены о веществах, обусловливающих появление салистого привкуса в жире коровьего молока. Как видно из данных табл. 11.1, в осалившемся молочном жире резко увеличивается (примерно в 120 раз) содержание насыщенных альдегидов C_1-C_{10} , что, очевидно, и является основной причиной специфического изменения вкуса и запаха исходного жира.

11.1. Содержание в молочном жире ненасыщенных альдегидов, мг/кг

Ненасыщенные альдегиды	Молочный жир			Ненасыщенные альдегиды	Молочный жир		
	свежий	с салистым привкусом	с рыбным привкусом		свежий	с салистым привкусом	с рыбным привкусом
$C_1 + C_2$	0,7	32,47		C_3			
C_3	0,7	5,04		C_4			
C_4		1,41		C_5	0,07	1,46	3,0
C_5		9,96	4,0	C_6		0,38	4,0
C_6	0,14	9,23	25,0	C_7		1,91	3,0
C_7	0,16	18,80	20,0	C_8		0,66	2,0
C_8		3,28	1,0	C_9	0,06	4,18	5,0
C_9	0,7	2,7	5,0	C_{10}		1,28	
C_{10}	0,18	1,82	1,0	C_7 -диен-2,-аль			8,0

Далее в свежем жире найден в количестве 0,13 мг/кг кетон C_{11} и в следах кетоны C_3 , C_5 , C_7 , C_9 .

Источником появления в сливочном масле рыбного вкуса и запаха считали лецитин, точнее, отщепляющийся от последнего холин.

Холин может разлагаться с образованием триметиламина, имеющего запах, свойственный рыбному. Однако воспроизвести у жиров рыбный запах введением в них лецитина и последующим хранением не удалось.

Данные табл. 11.1 позволяют сделать вывод, что возникновение рыбного вкуса и запаха в сливочном масле является следствием окисления его компонентов, с образованием значительных количеств насыщенных альдегидов, особенно C_6 , C_7 , и относительно большого количества ненасыщенных альдегидов (по сравнению со свежим молочным жиром) — продуктов окисления

насыщенных и ненасыщенных жирных кислот ацилглицеринов жира.

Специфическое отношение между количествами насыщенных и ненасыщенных альдегидов и относительно высокая концентрация их в жире являются причиной появления рыбных запаха и привкуса в сливочном масле.

Разные виды пищевой порчи жиров, вызываемой окислением их кислородом воздуха, за исключением резко выраженного кетонного прогоркания кокосового и ему аналогичных масел, можно объяснить комбинацией разных альдегидов разной молекулярной массы, ненасыщенных и насыщенных, а также соответствующей концентрацией их в жире.

Иногда в жирах, содержащих большое количество летучих жирных кислот (кокосовое, пальмоядровое, сливочное масла, маргарин, в состав которого входят эти масла), появляются «мыльные» вкус и запах. Возможно, что причиной этого явления служит образование в жире значительных количеств указанных кислот в свободном состоянии в результате гидролиза соответствующих ацилглицеринов, протекающего под влиянием липаз.

«Сырные» вкус и запах, появляющиеся в коровьем масле, обусловлены разложением содержащихся в нем белковых веществ, которое вызывается жизнедеятельностью особого рода плесени, называемой сырной.

2. ВЫСЫХАНИЕ МАСЕЛ

2.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССА

При достаточно длительном контакте с воздухом жирные масла, содержащие значительное количество полиалкеновых кислот, высыхают. Это явление заключается в том, что тонкие слои таких масел в контакте с воздухом через некоторое время превращаются в упругие, более или менее твердые, прозрачные пленки. Они окрашены в цвет от желтого до светло-коричневого, на ощупь сухие или с отлипом.

При длительном хранении сильно ненасыщенных жирных масел в большой массе на поверхности их из-за высыхания может образоваться упругая пленка, утолщающаяся с течением времени.

Вещество пленок, образующихся при высыхании масел, называют оксином, а пленок, получающихся из льняного масла, — линоксином.

Жирные масла в вакууме или атмосфере инертного газа не высыхают. Этот процесс обусловлен окислением кислородом воздуха ацилглицеринов жирных кислот. Высыхание жиров происходит в сухом воздухе. Таким образом, при высыхании жиров

влага воздуха существенной роли в образовании пленок не играет, хотя в некотором количестве она и поглощается образующимися оксинами.

Жидкие масла (растительные масла, жиры морских животных и рыб) в зависимости от состава ацилов жирных кислот при действии дикислорода изменяются по-разному. Так, льняное и ему подобные масла, содержащие большое количество ацилов жирных кислот с тремя двойными связями, высыхают быстрее других масел. Летом льняное масло высыхает за 2—3 суток. Вполне созревшая пленка линоксина довольно тверда, в обычных жировых растворителях нерастворима, но в диэтиловом эфире набухает. При этом одновременно в эфир переходит небольшое количество веществ, представляющих собой продукты окислительного распада ацилов ненасыщенных жирных кислот масла. Набухание пленки в эфире уменьшается по мере ее старения.

В воде пленки линоксина, как и других оксинов, становятся непрозрачными. Это обусловлено проникновением воды в субмикроскопические поры пленок. Поглощение воды пленками может достигать 7—8 % от их массы. Вода, в которой набухала пленка, приобретает слабокислую реакцию из-за растворения в ней небольшого количества низших жирных кислот.

Линоксин не плавится, а при повышении температуры до 230—250 °C он осмоляется и разрушается.

Примерно таковы же свойства оксинов, образующихся при высыхании других жирных масел, содержащих значительное количество ацилов кислот с тремя двойными связями.

Масла, в которых из полиалкеновых кислот обнаружена только линолевая кислота (например, маковое, подсолнечное, хлопковое), высыхают медленнее, чем льняное масло. Образующиеся при этом оксиновые пленки мягкие, часто липкие, легко растворяются в диэтиловом эфире и в ряде других растворителей. При нагревании они плавятся в интервале температур 95—125 °C в зависимости от состава жирных кислот исходных масел.

Жиры морских животных и рыб высыхают медленно, образуя мягкие, липкие, плавкие и растворимые в диэтиловом эфире оксиновые пленки.

Масла, содержащие в основном ацилы олеиновой кислоты (оливковое, миндальное), при комнатной температуре под действием дикислорода не высыхают. Они лишь более или менее сильно загустевают.

Из всех до сих пор известных жидких растительных масел при действии кислорода воздуха не образует пленок (даже с оксидом свинца) и не загустевает одно лишь касторовое масло. Поэтому его можно считать совершенно невысыхающим.

На основании различия в протекании процесса высыхания жирных масел их делят на высыхающие и невысыхающие. К последним относят масла, по составу аналогичные оливковому маслу, и касторовое масло. Высыхающие масла делят на быстро и медленно высыхающие.

Быстро высыхающие масла содержат значительное количество ацилов ненасыщенных жирных кислот с тремя двойными связями (линолевой или элеостеариновой). Примером может служить льняное и тунговое масла. В кинетике высыхания этих двух масел и в свойствах получаемых пленок есть некоторые различия. Поэтому быстро высыхающие масла целесообразно делить на подобные льняному маслу, содержащие линоленовую кислоту, и подобные тунговому маслу, отличающиеся наличием жирных кислот с сопряженными двойными связями.

Медленно высыхающие — это полувысыхающие масла, характеризующиеся большим содержанием линолевой кислоты. Линоленовая кислота в них полностью отсутствует или содержится в небольшом количестве. Такие масла называют подобными маковому маслу, поскольку оно для этой группы жиров является типичным.

Как видно, скорость высыхания и свойства образующихся оксиновых пленок зависят прежде всего от состава и структуры жирных кислот жирных масел.

Скорость высыхания масел зависит от температуры, при которой протекает этот процесс, причем она увеличивается при ее повышении.

Температура, при которой происходит высыхание масел, оказывает большое влияние и на свойства получаемых оксиновых пленок. Так, пленки подсолнечного масла, образующиеся при высыхании при температуре 150—180 °C, темно окрашены, очень тверды и нерастворимы в диэтиловом эфире.

Высыхание жирных масел сильно ускоряется при воздействии УФ-радиации.

Предварительное окисление жирных масел продуванием воздуха при температуре около 120—200 °C ускоряет их высыхание. Особенно сильно этот процесс ускоряется растворением в маслах мыл некоторых тяжелых металлов. Это главным образом мыла кобальта, марганца, свинца и их смеси. Последние действуют более сильно, чем каждое мыло в отдельности. Такие мыла называют сиккативами. Механизм действия мыл-сиккативов кратко описан в разделе об ускорении автоокисления.

Высыхание жирных масел ускоряют некоторые ненасыщенные, легко окисляющиеся вещества, например скапидар.

Процесс высыхания жирных масел сильно экзотермичен. Если высыхающее жирное масло соприкасается с воздухом на большой поверхности, например в случае пропитывания им пакли,

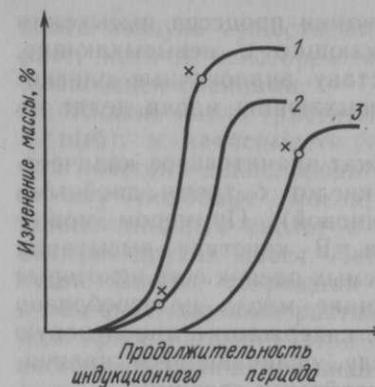


Рис. 11.1. Изменение массы типичных жирных масел при высыхании:
1 — льняное; 2 — тунговое; 3 — подсолнечное

вавты, а отвод тепла ограничен, то температура повышается настолько, что вызывает загорание всей массы. Большое число пожаров начиналось по этой причине.

При высыхании жиров в тонком слое масса их сначала изменяется очень мало (рис. 11.1). Этую фазу высыхания называют индукционным периодом. Причиной его являются общие закономерности развития цепных свободнорадикальных реакций и особенно наличие в жирах антиокислителей. У разных масел длительность индукционного периода различна.

По окончании индукционного периода наблюдается более или менее резко выраженное увеличение массы пленки масла. Оно больше всего у масел, содержащих значительное количество ацилов ненасыщенных жирных кислот с тремя изолированными двойными связями.

В дальнейшем наблюдается уменьшение массы пленки. Оно тем больше, чем менее ненасыщены жирные кислоты исходного масла. Так, линоксиновая пленка за 2 мес после формирования теряет около 25 % максимального привеса, оксиновая же пленка, полученная из подсолнечного масла, за это время теряет привес полностью.

Изменение массы жиров при высыхании представляет собой результат одновременного образования нелетучих и летучих, в том числе газообразных, продуктов окисления. При этом до наступления максимума привеса преобладает образование нелетучих продуктов окисления, и потому масса пленок в этот период увеличивается. В момент, когда достигается постоянный привес, летучие и нелетучие продукты окисления образуются примерно в равных количествах.

Наконец, в дальнейшем в оксиновой пленке преобладает образование летучих продуктов окисления и в известной мере растворимых в воде веществ. Оно оказывает разрушающее действие на оксины. Следовательно, при высыхании масел действие кислорода воздуха служит причиной как образования оксиновых пленок, так и их разрушения.

Стадия полного высыхания льняного, подсолнечного и многих других аналогичных масел, отмеченная на рис. 11.1 знаком «х», наблюдается незадолго до достижения максимума привеса.

В этом отношении интересное исключение представляют тунговое и ему подобные масла, содержащие большое количество жирных кислот с сопряженными двойными связями. Полное высыхание пленок этих масел наблюдается в самом начале процесса — через 2—3 ч, когда масса их успевает увеличиться всего на 1—2 %, причем одновременно образуется 1 % мас. летучих веществ. В момент высыхания льняного и макового масел привес составляет 6—8 % мас., а количество образующихся летучих веществ 20 % мас. соответственно.

Таким образом, наименьшая окислительная деструкция ацилглицеринов, как и наименьшее участие кислорода в процессе образования пленок, происходит при высыхании тунгового масла. Наиболее сильна деструкция при высыхании макового масла, несмотря на то что оно менее ненасыщено, чем остальные два масла. Льняное масло в данном случае занимает промежуточное положение.

Процесс высыхания жирных масел сопровождается изменением объема их слоя. Сначала объем слоя масла немного увеличивается (на 2—3 %), а с момента начала образования твердой пленки уменьшается. При высыхании в очень тонком слое объем льняного масла за три месяца уменьшается примерно на 7 %. Увеличиваются плотность оксиновых пленок (они немного тяжелее воды) и показатель преломления.

По мере высыхания состав жирных масел непрерывно меняется. Элементный анализ показывает, что в маслах при этом увеличивается содержание кислорода. Далее наблюдается увеличение чисел — кислотного и омыления. Это обусловлено образованием свободных жирных кислот в результате окисления ацилов жирных кислот. Образующиеся при этом продукты содержат, в частности, низшие кислоты, в том числе растворимые в воде, далее сложные эфиры, лактоны и вещества с кето-енольными группами.

Содержание свободных высших кислот изменяется мало, поскольку гидролиз ацилглицеринов во время высыхания масел очень невелик. Значительно уменьшается йодное число масел. У жирных кислот, выделенных из линоксина, оно может быть близким к нулю. В высыхающем слое масла найдены вещества с сопряженными двойными связями, определяемыми по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области.

В состав газообразных и легколетучих продуктов окисления входят вода, оксид и диоксид углерода, уксусный и пропионовый альдегиды, акролеин. Это свидетельствует о глубокоидущем окислении компонентов масла. Выяснено, что окислению подвергаются в основном ацилы ненасыщенных жирных кислот. Окисление глицерола ацилглицеринов масла происходит в небольшой степени, а оксины по составу представляют собой ацилглицерины.

При высыхании масел наблюдается увеличение гидроксильных и карбонильных чисел. Это указывает на образование в нелетучих продуктах окисления масел гидроксикислот, кетокислот и, вероятно, кетогидроксикислот. Однако образующиеся при этом кислоты, содержащие гидроксильные группы, резко отличаются от гидроксикислот, получающихся при окислении ацилов ненасыщенных жирных кислот перманганатом в щелочной среде. Гекса- и тетрагидрокистеариновые кислоты в линоксине не обнаружены, а дигидрокистеариновая кислота найдена в очень небольшом количестве.

Несмотря на твердую консистенцию линоксиновых пленок, жирные кислоты, выделенные из линоксина, жидкые (сиропообразные). Поэтому твердую консистенцию таких пленок объясняют наличием в их составе полимерных ацилглицеринов.

Действительно, в состав жирных кислот из линоксина входят жирные кислоты, молекулярная масса которых оказалась выше молекулярной массы исходного масла. По числам нейтрализации кислот, выделенных из линоксина, кислоты, имеющие значительно увеличенную молекулярную массу, в них не обнаружены. Это обусловлено наличием в них, кроме высокомолекулярных, еще низкомолекулярных, летучих жирных кислот, а также двухосновных кислот, в том числе образовавшихся из исходных ненасыщенных кислот в результате окисления. В линоксин также входят муравьиная, уксусная, пропионовая, капроновая, пеларгоновая и азелаиновая кислоты.

Значительная часть жирных кислот линоксина нерастворима в петролейном эфире, что обусловлено содержанием в них гидроксильных групп. Эти кислоты называют оксивыми или окисленными. Для них характерна повышенная молекулярная масса. Очевидно, в их состав входят полимерные кислоты. Состав оксивых кислот не изучен.

В линоксине содержатся и альдегиды. В частности, были обнаружены в нем уксусный, пропионовый, энантовый, ониловый альдегиды.

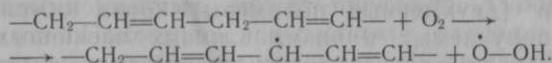
2.2. МЕХАНИЗМ ВЫСЫХАНИЯ МАСЕЛ

В настоящее время механизм химических процессов, протекающих при высыхании жирных масел, рассматривают на основе цепных свободнорадикальных реакций.

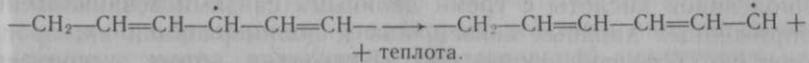
Возможно, что химические реакции при высыхании жиров при невысокой температуре начинаются со взаимодействия дикислорода с водородом метиленовых групп ацилов ненасыщенных жирных кислот. Наиболее часто сопровождаются химической реакцией столкновения молекул кислорода с водородом метиленовых групп, находящихся рядом с двойными связями и особенно между двумя последними. В таких метиленовых группах

водород оказывается наиболее подвижным, реакционноспособным.

Основная часть химических превращений, ведущих к высыханию жиров, предположительно развивается по следующей схеме, показанной на примере радикалов линолевой кислоты:

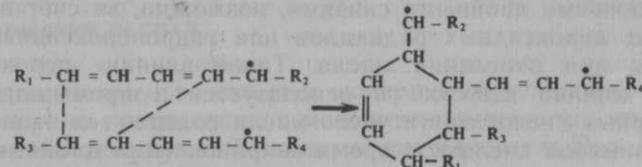


Свободный электрон углеводородного радикала $-\text{CH}-$, образовавшегося в этой фазе реакции, сопрягается с электронами соседних двойных связей. Поэтому углеводородный радикал кислоты может изомеризоваться по схеме



Самопроизвольное протекание реакции в показанном направлении обусловлено образованием при этом сопряженной системы двойных связей, которая отличается меньшей свободной энергией по сравнению с системой изолированных двойных связей.

Углеводородные радикалы жирных кислот, содержащих сопряженные двойные связи, как известно, могут полимеризоваться по схеме диенового синтеза. В данном случае эта способность к полимеризации усиливается из-за наличия рядом с сопряженной системой двойных связей атома углерода, имеющего свободную валентность. В результате диенового синтеза образуются полимерные кислоты по следующей схеме:



Благодаря геометрическим факторам в такую реакцию полимеризации вступают главным образом углеводородные радикалы ацилов жирных кислот, принадлежащих разным молекулам ацилглицеринов (межмолекулярная полимеризация). Поэтому молекулярная масса продукта этой реакции оказывается сначала увеличенной в 2 раза. Но в этом димере находится еще несколько углеводородных радикалов линолевой кислоты, которые также могут подвергнуться описанной выше превращениям и полимеризации, что приведет к еще большему увеличению молекулы полимера.

Накопление таких полимеров приводит сначала к загустеванию высыхающего масла, а затем и к затвердеванию его пленки. Эта пленка сначала состоит из смеси полимеров и моно-

меров ацилглицеринов. По мере течения процесса высыхания количество последних уменьшается, и в зависимости от состава исходного масла они могут полностью исчезнуть.

Рост полимеров, образующихся при высыхании линолевоолеиновых масел, в обычных условиях происходит линейно или в плоскости (двухмерные полимеры). Этим обусловлена обратимость получаемых в таких случаях оксиновых пленок — их плавление и растворимость в растворителях жиров.

При высыхании масел, подобных льняному маслу, под действием кислорода тоже происходит образование сопряженных систем двойных связей и полимеризация соответствующих радикалов жирных кислот. Но в этом случае благодаря наличию линоленовой кислоты с тремя двойными связями возникновение сопряженных двойных связей, как и полимеризация их, происходит с большой скоростью. Благодаря этому ускоряется образование пленок — высыхание масел.

Из-за наличия линоленовой кислоты полимеры увеличиваются во всех направлениях пространства (трехмерные полимеры), образуя переплетающиеся системы. Такая структура пленок линоксина делает их необратимыми, т. е. неплавкими и нерастворимыми в растворителях жиров.

Таким образом, основная роль кислорода воздуха при высыхании масел, содержащих жирные кислоты с изолированными двойными связями, заключается прежде всего в содействии образованию сопряженных систем двойных связей из изолированных. Кислород содействует полимеризации ацилов кислот с сопряженными двойными связями, возможно, за счет влияния свободных пероксидных радикалов или гидропероксидов, образующихся при окислении масла. Такое влияние пероксидных веществ хорошо известно и используется в промышленности.

В жирных кислотах тунгового масла содержится около 80 % элеостеариновой кислоты с тремя сопряженными двойными связями. Поэтому при образовании пленок во время высыхания тунгового масла роль кислорода может заключаться только в инициировании полимеризации. Этим и обусловлено образование при высыхании тунгового масла твердой пленки после затраты всего 1—2 % кислорода и большая скорость полимеризации — превращения жидкого масляного слоя в твердую пленку. В связи с этим в период образования твердой пленки при высыхании тунгового масла окислительная деструкция невелика по сравнению с деструкцией при высыхании других масел, содержащих ненасыщенные кислоты с изолированными двойными связями.

Чем быстрее происходит превращение под действием кислорода изолированных двойных связей в сопряженные и полимеризацию последних, тем скорее высыхает масло и тем меньше

образуется при этом низкомолекулярных продуктов. Этим, в частности, объясняется различие в скорости высыхания и в величине окислительной деструкции льняного и подсолнечного масел.

Окисление дикислородом водорода метиленовых групп, находящихся в описанных выше полимерах рядом с сохранившимися двойными связями, может приводить к образованию гидропероксидов. Последние в результате распада по ранее описанной схеме на свободные радикалы увеличивают скорость автоокисления и обуславливают образование гидроксильных групп. Эти же гидропероксиды могут дегидратироваться, что приводит к образованию карбонильных групп. Этим обусловлено нахождение в составе оксиновых кислот гидроксильных и карбонильных групп.

Наряду с образованием полимеров действие кислорода на высыхающие масла приводит к окислительной деструкции их жирных кислот — к образованию при этом некоторого количества веществ низкомолекулярных летучих и веществ, растворимых в воде. Такая деструкция особенно значительна при высыхании масел, содержащих полиолеиновые кислоты с изолированными двойными связями. Как отмечалось выше, величина окислительной деструкции зависит от состава и структуры ненасыщенных жирных кислот масла. Продукты деструкции могут получаться разными путями. Основные пути деструкции описаны в разделе 2.2.

3. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

3.1. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД

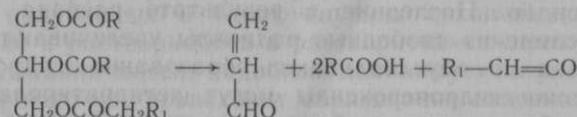
Твердые жиры, в которых содержатся главным образом ацилглицерины насыщенных иmonoалкеновых кислот, при нагревании до соответствующей температуры плавятся. При дальнейшем нагревании вязкость полученного расплава понижается. Если такие жиры не перегреваются у стенок нагревательного аппарата и исключено действие на них кислорода воздуха, то даже при продолжительном нагревании вязкость их не увеличивается.

Продолжительное нагревание жиров указанного состава при температуре около 250—300 °C приводит к образованию веществ, которые сильно раздражают слизистые оболочки носа и глаз. В состав этих летучих веществ входит акролеин, который и обуславливает их слезоточивое действие. В самих жирах при этом происходит увеличение содержания свободных жирных кислот и неомыляемых веществ.

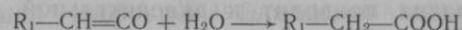
Образование всех этих веществ обусловлено термическим распадом ацилглицеринов жиров, который может катализически

ускоряться стенками нагревательного аппарата, если материал последних способствует такому влиянию их.

Некоторые полагают, что термический распад ацилглицеринов жирных кислот в указанных выше условиях в значительной мере протекает с образованием в качестве первичных продуктов акролеина, свободных жирных кислот и кетенов по схеме



Кетены из-за большой реакционной способности быстро полимеризуются или же, реагируя с водой, превращаются в кислоты:



По аналогичной схеме протекает термический распад ацилглицеринов, содержащих и более сильно ненасыщенные жирные кислоты, но с некоторыми далее описываемыми особенностями.

Если жиры нагревать при атмосферном давлении, постепенно повышая температуру, то при 310—320 °C происходит настолько сильный термический распад их ацилглицеринов, что образуются дистиллят и продукты, не конденсирующиеся при охлаждении. В состав дистиллята входят свободные жирные кислоты и неомываемые вещества. При дальнейшем повышении температуры распад ацилглицеринов продолжается ускоренным темпом до тех пор, пока в нагревательном аппарате окажется небольшой дегтеобразный остаток.

Как далее отмечается более подробно (с. 308), тунговое и ему аналогичные масла при таком нагревании ведут себя иначе: при температуре 300 °C они быстро превращаются в желатинообразную массу.

3.2. ТЕРМИЧЕСКОЕ УПЛОТНЕНИЕ

Термическая обработка при 250—300 °C масел, содержащих значительное количество полиалкеновых кислот, даже при исключении действия кислорода приводит к более или менее быстрому их загустеванию — повышению вязкости. При нагревании масел разного состава этот процесс протекает с разной скоростью и до разной степени загустевания — от сравнительно слабого до желатинообразного состояния.

При таком загустевании масел происходит изменение состава и ряда физических свойств их. Так, по мере увеличения вязкости жира происходит увеличение его плотности, из-за чего этот процесс часто называют термическим уплотнением.

Достаточно глубоко уплотненное масло тянется нитями, приобретает липкость. Нанесенное на бумагу, оно не вызывает образования на ней просвечивающегося масляного пятна. Это обусловлено тем, что термически уплотненное масло из-за большой вязкости не проникает в поры бумаги.

По мере уплотнения жиров заметно растет их показатель преломления. Только при уплотнении тунгового масла его показатель преломления немного уменьшается. Сильно загустевшее масло характеризуется зеленоватой флюoresценцией. Растворимость термически уплотненных масел в таких растворителях, как бензол, амиловый и бутиловый спирты, ацетон, уменьшается. Содержание в уплотненном масле веществ, не растворяющихся в ацетоне, увеличивается по мере нагревания. Количество нерастворимого остатка, выраженное в процентах от массы масла, называют ацетоновым числом.

Скорость и глубина термического уплотнения масел зависят от многих факторов, и прежде всего от состава ациллов жирных кислот. Например, китайское тунговое масло, в состав жирных кислот которого входит около 80 % элеостеариновой кислоты, при нагревании в пределах 280—300 °C уже через 5—15 мин может превратиться в упругую желатинообразную массу, которую из-за внешнего вида называют тунговой желатиной. Она неплавка; в обычных растворителях жиров тунговая желатина не растворяется, но при продолжительной экстракции ее диэтиловым эфиром после растирания с воском получается около 20 % густого масла.

Химический процесс, обуславливающий уплотнение и желатинирование тунгового масла, как и других жиров, сильно экзотермичен. Поэтому нагреваемое в описанных условиях тунговое масло при желатинировании настолько сильно разогревается, что частично разлагается. В числе образующихся продуктов имеются низкокипящие вещества, из-за выделения паров которых нагреваемая масса вспенивается.

Если тунговое масло нагревать при 220—250 °C, то оно загустевает быстрее масел других групп, нагревавшихся в тех же условиях.

Масла, содержащие большое количество линоленовой кислоты (до 50—60 % мас.), например льняное, перилловое, после примерно 20-часового нагревания при 280—290 °C загустевают, нередко превращаясь в едва текучую массу. Желатинирование их с образованием продукта, нерастворимого в обычных растворителях жиров, происходит только при нагревании в специальных условиях.

Еще медленнее загустевают при нагревании в аналогичных условиях масла, кислоты которых в основном содержат лин-

леновую кислоту, как, например, подсолнечное или хлопковое масла.

Масла, состоящие в основном из ацилглицеринов жирных кислот, содержащих одну двойную связь (оливковое, миндальное и др.), при нагревании в упомянутых условиях загустевают незначительно. Каждым исключением из этого правила является касторовое масло, содержащее около 80 % мас. рицинолевой кислоты. Нагреваемое при температуре около 300 °C или немного выше, это масло может желатинироваться, но в этом случае протекают несколько других процессы по сравнению с процессами, происходящими при желатинировании тунгового масла.

Загустевание масел усиливается с продолжительностью нагревания. Если продолжать нагревание тунгового масла после того, как оно желатинировалось, образовавшаяся тунговая желатина приобретает способность крошиться. Это указывает на то, что в ней продолжаются те процессы, которые привели к ее желатинированию. Вероятно, это происходит в результате полимеризации той части ацилглицеринов, которая не полимеризовалась к моменту желатинирования.

На скорость и степень загустевания большое влияние оказывает давление, под которым находится нагреваемое масло. Оказывается, что даже при сравнительно небольшом вакууме загустевание нагреваемого масла значительно ускоряется.

Если масла нагревать при небольшом вакууме (5,3—8 кПа), постепенно повышая температуру, то при 310—320 °C в большинстве случаев происходит сильный термический распад их ацилглицеринов с образованием дистиллята. При дальнейшем подъеме температуры остаток масла желатинируется, давая продукт, внешне аналогичный тунговой желатине.

Тунговое масло при таком нагревании желатинируется, не образуя дистиллята.

Ускорение загустевания льняного масла при нагревании в вакууме связано с ускорением в этих условиях образования продуктов с меньшей степенью ненасыщенности (значительное снижение йодного числа).

В зависимости от степени ненасыщенности масла желатинирование остатка его происходит после образования определенного количества дистиллята. При этом чем более ненасыщено масло, тем меньше к моменту желатинирования его термический распад ацилглицеринов и тем меньше образуется при этом дистиллята.

Количество дистиллята, образующееся при нагревании масла (в процентах от массы последнего) под небольшим разрежением, в известной мере характеризует способность масла к полимеризации и называется дистилляционным числом Кронштейна.

Дистилляционное число Кронштейна и йодное число некоторых масел приведены в табл. 11.2.

11.2. Йодное и дистилляционные числа при термическом уплотнении

Масло	Числа		Масло	Числа	
	йодное	дистилляционное		йодное	дистилляционное
Тунговое	165—170	0	Касторовое	84—88	33,5
Льняное	155—195	16,4	Хлопковое	101—122	33,6
Конопляное	145—167	20,5	Рапсовое	94—106	36,5
Маковое	131—143	24,5	Арахисовое	83—108	53,0
Подсолнечное	127—136	25,0	Оливковое	75—88	54,0

Термическое уплотнение при разрежении в конечном итоге сопровождается желатинированием масел, в то время как при атмосферном давлении большинство указанных масел в результате нагревания не желатинируется.

На скорость загустевания термически уплотняемых жиров значительно влияют некоторые посторонние вещества. В частности, по литературным данным, загустевание льняного масла ускоряют нафтенат алюминия, линолеаты свинца, железа, алюминия и особенно так называемый каптакс (меркаптобензотиазол). Значительно ускоряется полимеризация льняного масла при добавлении к нему перед нагреванием 10—20 % предварительно термически уплотненного льняного масла.

Наоборот, резинаты и линолеаты ртути, меди, стронция, бария, антрахинон задерживают термическое уплотнение льняного масла. Такое же действие оказывает элементарная сера.

Описанные превращения масел связаны с химическими превращениями ацилглицеринов, содержащих главным образом полиолефиновые кислоты. Об этих превращениях можно судить по изменению показателей состава и качества термически уплотняемого масла, примеры которых приведены в табл. 11.3.

Как видно из данных табл. 11.3, при уплотнении льняного масла наиболее сильно изменяются его кислотное и йодное числа. Увеличение кислотных чисел при термическом уплотнении масел, как и повышение содержания в них неомыляемых, обусловлено термическим распадом их ацилглицеринов.

Небольшое снижение числа омыления уплотняемого масла вызывается увеличением содержания в нем неомыляемых веществ.

Немного снижается в термически уплотненных маслах содержание глицерина. Это обусловлено термическим распадом ацилглицеринов масла с образованием, в частности, акролеина.

11.3. Изменение констант масел при термическом уплотнении

Температура, °C	Продолжительность нагревания, мин	Плотность при 15°C, кг/м³	Вязкость относительная	Йодное число	Кислотное число	Показатель преломления
<i>Льняное масло</i>						
200	0	924	1,0*	175,0	1,1	1,479
200	20	926	1,13	168,7	2,6	1,480
200	40	929	1,35	160,1	3,4	1,482
260	15	933	2,35	145,6	5,8	1,486
260	30	946	7,96	108,0	7,4	1,489
300	10	961	115	120,4	17,8	1,492
300	20	970	—	76,3	40,0	1,496
<i>Тунговое масло</i>						
200	0	942	2,5	160,3	2,5	1,515
200	2	949	4	149,7	1,9	1,468
200	4	954	80,5	134,5	1,9	1,446
260	10	946	4,5	156,8	1,9	1,511
260	20	957	112,0	145,2	1,9	1,504

* Вязкость исходного льняного масла принята за единицу.

Наиболее существенное изменение термически уплотняемых масел проявляется в значительном снижении их йодных чисел, что в основном обусловлено полимеризацией их ацилглицеринов. Уменьшается и родановое число уплотняемого масла, причем так, что резко снижается разница между величинами йодного и роданового чисел. Это указывает на понижение в уплотняемых маслах содержания полиалкеновых кислот.

При термическом уплотнении льняного масла его гексабромное число очень быстро снижается до нуля.

Таким образом, загустевание жиров при термическом уплотнении связано с превращениями ацилов в первую очередь наиболее сильно ненасыщенных жирных кислот, сопровождающееся образованием новых веществ, отличающихся меньшей степенью ненасыщенности. В связи с этим полагали, что при термическом уплотнении протекает процесс полимеризации, заключающийся в соединении между собой углеводородных радикалов ацилов ненасыщенных жирных кислот.

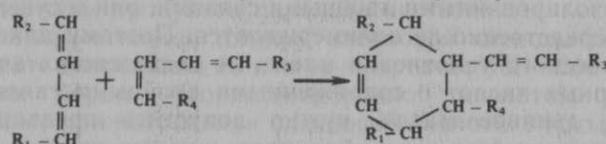
Такое представление подтверждается сильным увеличением молекулярной массы термически уплотняемых жиров. По данным проф. С. А. Фокина, молекулярная масса льняного масла, уплотненного до нулевого гексабромного числа, повышалась в 2—3 раза. При полимеризации метиловых эфиров β -элеостеариновой кислоты получали продукт с молекулярной массой около 4000.

Значительное увеличение молекулярной массы ацилглици-

нов масел при термическом уплотнении позволяет считать, что в реакции полимеризации участвуют углеводородные радикалы жирных кислот, принадлежащие разным молекулам ацилглицеринов, т. е. наблюдается межмолекулярная полимеризация.

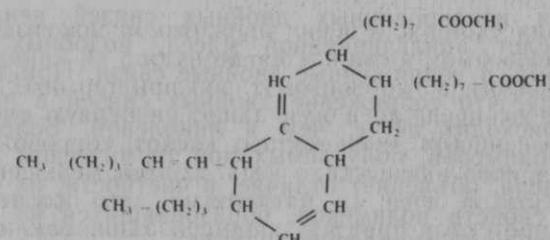
В настоящее время полагают, что процесс полимеризации при термическом уплотнении ацилглицеринов масел протекает по схеме так называемого диенового синтеза Дильтса и Альдера, характерного для веществ, имеющих сопряженные двойные связи.

Как известно, реакция в этом случае заключается в 1,4-присоединении ненасыщенных веществ к сопряженной системе двойных связей с образованием димерных продуктов, представляющих производные тетрагидробензола, например:

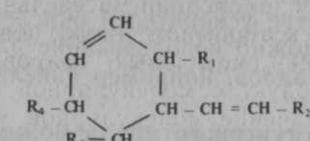


Эта реакция легко протекает при нагревании диеновых и триеновых кислот — их ацилглицеринов, имеющих *транс*-сопряженные двойные связи. Этим обусловлена легкость уплотнения тунговых масел, в основном состоящих из ацилглицеринов α -элеостеариновой кислоты.

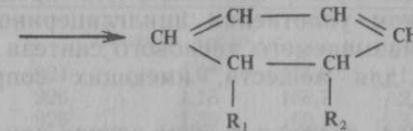
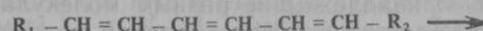
При термическом уплотнении тунгового масла образуется поликлическое соединение такого же типа, как при полимеризации метилового эфира элеостеариновой кислоты:



При полимеризации эфиров жирных кислот, содержащих две сопряженные двойные связи, образуются моноциклические системы типа



При термической полимеризации эфиров элеостеариновой кислоты возможна и ее циклизация по схеме



Считают, что в тех условиях, в которых производится термическое уплотнение масел, содержащих ацилглицерины жирных кислот с изолированными двойными связями, они в существенной мере непосредственно не полимеризуются. Поэтому для объяснения термического уплотнения масел, не содержащих ацилглицеринов жирных кислот с сопряженными двойными связями, как, например, льняное масло, нужно допустить предварительное превращение двойных связей ацилов жирных кислот в сопряженные. Такой изомеризации должна благоприятствовать ее экзотермичность.

Представления о роли дневового синтеза, по Дильсу и Альдеру, в образовании полимеров термически уплотненных масел были подтверждены тем, что в них найдены шестичленные циклы атомов углерода.

Термическое уплотнение таких масел, как льняное, подсолнечное и им аналогичные, протекает более медленно, чем тунгового масла. Одной из причин этого является необходимость превращения изолированных двойных связей ненасыщенных жирных кислот ацилглицеринов масел, подобных льняному, подсолнечному, в сопряженные двойные связи. При этом нужно иметь в виду, что сопряжение двойных связей в линоленовой кислоте происходит легче, чем в линоловой. Более сложная структура полимеров, получаемых при термическом уплотнении льняного масла, объясняет отличие, в частности, их физических свойств от свойств полимеров, образовавшихся из ацилглицеринов, содержащих линоловую кислоту.

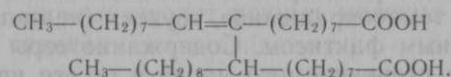
Термическое уплотнение масел можно ускорить каталитическим путем. В качестве катализаторов применяют вещества различного состава. К их числу относятся мыла металлов переменной валентности (жирных, смоляных или нафтеновых кислот), применяемые в качестве ускорителей окисления ацилглицеринов при высыхании. Возможно использование для данной цели тонкораздробленных металлов, например никеля, кобальта, марганца, свинца.

Желатинирование тунгового масла можно предотвратить до-

бавлением к нему довольно значительных количеств нафтеновых кислот, канифоли, льняного масла. Эффект этого мероприятия объясняется понижением концентрации ацилглицеринов элеостеариновой кислоты в получаемой смеси и заменой за счет ацидолиза или переэтерификации части элеостеариновой кислоты в ацилглицеринах неактивными или малоактивными в отношении полимеризации кислотами.

Олеиновая кислота и ее эфиры полимеризуются очень медленно. Образующиеся при этом вещества с увеличенной молекулярной массой имеют состав и структуру, отличные от полимеров, получаемых при термическом уплотнении ацилглицеринов полиалкеновых кислот. По некоторым данным, эти вещества образуются в результате присоединения к олеиновой кислоте и ее ацилглицеринам продуктов пиролиза части их.

С большим выходом димеры олеиновой кислоты получаются в результате нагревания ее или ее эфиров до 150—200 °C с трехфтористым бором, фтористоводородной кислотой. Продукту, полученному при нагревании олеиновой кислоты с трехфтористым бором и фосфорной кислотой, приписывают следующую структуру:



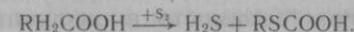
Механизм образования димеров в этом случае ионный с образованием в качестве промежуточного продукта иона карбония.

4. ДЕЙСТВИЕ СЕРЫ И ХЛОРИДА СЕРЫ НА АЦИЛГЛИЦЕРИНЫ

При невысокой температуре сера в жирных кислотах и их ацилглицеринах не растворяется и с ними химически не взаимодействует. При повышении температуры примерно до 130 °C (температура плавления серы) сера в насыщенных жирных кислотах и их ацилглицеринах растворяется, причем не происходит образования сероводорода. При охлаждении полученного таким путем раствора сера выделяется из него полностью. Следовательно, в указанных условиях действительно происходит только растворение серы в насыщенных жирных кислотах и их ацилглицеринах.

При нагревании раствора серы в насыщенных жирных кислотах или их ацилглицеринах при температуре около 200 °C происходит обильное выделение сероводорода, указывающее на замещение водорода серой, причем получаются осерненные продукты.

Состав их исследован очень мало. Реакция протекает по схеме



Осерненный продукт, получаемый таким путем из ацилглицеринов насыщенных жирных кислот, по свойствам и структуре отличается от аналогичных веществ, приготовляемых осерниванием ацилглицеринов ненасыщенных жирных кислот.

При нагревании серы с ацилглицеринами ненасыщенных жирных кислот до 100—125 °С происходит только растворение ее. При более высокой температуре (130—170 °С) между серой и ацилглицеринами ненасыщенных жирных кислот происходит реакция, сопровождающаяся выделением значительного количества тепла. Реакция эта сложна. Она начинается с присоединения серы к ненасыщенным жирным кислотам жиров и затем заканчивается образованием высокомолекулярных веществ в результате полимеризации.

При реакции в пределах указанных температур замещение серой водорода в радикалах ненасыщенных жирных кислот незначительно, поэтому образование сероводорода невелико. При более высокой температуре (200 °С и выше) замещение водорода с образованием сероводорода усиливается.

По мере нагревания в реакционной массе повышается содержание продуктов, нерастворимых в ацетоне, и наконец вся она превращается в темноокрашенное, «сухое» (не липкое) вещество, называемое темным фактисом. Содержание серы в нем в зависимости от вида осерниваемого масла и от его предварительной подготовки (окисление воздухом, полимеризация — термическое уплотнение) колеблется в пределах 10—20 % мас. Плотность темного фактиса выше единицы. Правильно изготовленный темный фактис нерастворим в известных органических растворителях. Содержание в нем веществ, растворимых в ацетоне, ничтожно.

Темный фактис хорошо сопротивляется действию разбавленных водных растворов минеральных кислот и щелочей. Спиртовым раствором щелочи он омыляется с трудом. При этом из него одновременно удаляется основная часть серы. Йодное число жирных кислот, выделенных из полученного таким путем мыла, немного выше йодного числа исходного жира. Темный фактис длительное время не окисляется кислородом воздуха, не поглощает воду.

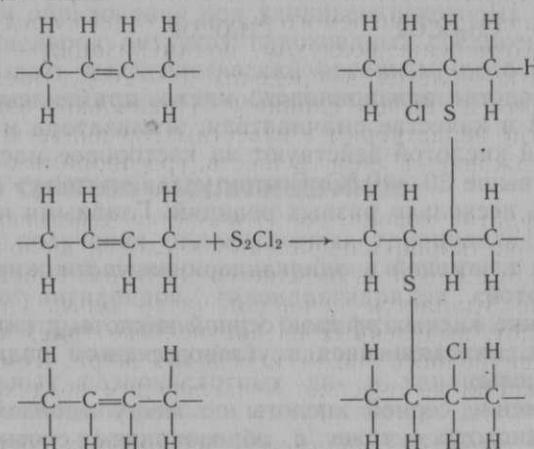
Состав и структура полимеров, из которых состоит темный фактис, изучены очень мало. В этой области существует несколько предположений. Согласно одному из них сера как бы свищает углеводородные радикалы ненасыщенных жирных кислот, принадлежащих разным молекулам ацилглицеринов. Естественно, что благодаря этому молекулярная масса образующегося продукта очень большая. Темный фактис представляет собой полимер пространственного типа, и этим обусловлена как неплавкость его, так и нерастворимость в различных растворителях.

При смешивании на холоде хлорида серы и жиров, содержащих ацилглицерины ненасыщенных жирных кислот, происходит очень энергичная реакция, которая сопровождается сильным разогреванием и вспениванием реакционной массы из-за выделения газообразных продуктов (хлороводорода и диоксида серы). Разогрев тем сильнее, чем более ненасыщен обрабатываемый жир. На этом основании предложено по степени разогревания реакционной массы судить о степени ненасыщенности жира.

При осторожном ведении реакции перегрев реакционной смеси может быть исключен и тогда конечным продуктом, называемым белым или светлым фактисом, оказывается светло-желтая масса, легко измельчаемая в порошок. Светлый фактис нерастворим и нерастворим в известных растворителях.

Одним из отличий белого фактиса от темного является его отношение к щелочи. При омылении спиртовым раствором щелочи из светлого фактиса сера удаляется только частично, а хлор — полностью.

Состав и структура белого фактиса не изучены. Согласно одному из предположений полимеры, из которых он, несомненно, состоит, образуются путем сшивания атомами серы радикалов ненасыщенных жирных кислот разных молекул ацилглицеринов по следующей схеме:



Фактисы используют как добавку к каучуку при изготовлении ряда резиновых изделий.

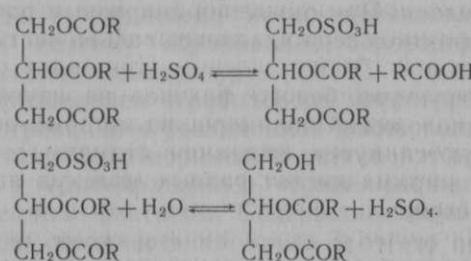
5. ДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ РЕАГЕНТОВ НА ТРИАЦИЛГЛИЦЕРИНЫ

Присоединение различных реагентов по месту двойных связей ненасыщенных жирных кислот триацилглицеринов, как, например, галоидов, родана, малеинового ангидрида, солей*окиси

рутти и некоторых других, подчиняется закономерностям, рассмотренным при описании действия этих реагентов на жирные кислоты.

При действии уксусного ангидрида на ацилглицерины, содержащие гидроксикислоты, происходит образование уксусных эфиров по гидроксильным группам последних.

Минеральные кислоты могут вытеснять из ацилглицеринов жирные кислоты, т. е. в этом случае может протекать ацидолиз. В заводской практике эта реакция играет значительную роль при гидролизе жиров с использованием концентрированной серной кислоты. В этом случае серная кислота, вытесняя жирные кислоты, входит в состав ацилглицеринов, а образовавшиеся в результате этого алкилсульфаты при дальнейшем нагревании с водой легко гидролизуются по схеме



В производстве ализаринового масла, применяемого при окраске тканей в качестве смачивателя, эгализатора и для других целей, серной кислотой действуют на касторовое масло при температуре не выше 30—40 °С. В этих условиях могут одновременно протекать несколько разных реакций. Главными из них являются:

ацидолиз с заменой в ацилглицеринах части жирных кислот серной кислотой;

образование кислых эфиров серной кислоты с гидроксильными группами, находящимися в углеводородном радикале рицинолевой кислоты;

присоединение серной кислоты по месту двойной связи рицинолевой кислоты — тоже с образованием соответствующих кислых эфиров.

Если реакция протекает при невысокой температуре, то эфиры гидроксикислоты получаются главным образом в результате этерификации гидроксилов рицинолевой кислоты и лишь отчасти путем присоединения серной кислоты по месту ее двойной связи.

Взаимодействие серной кислоты с ацилглицеринами кастронового масла является примером сложных химических процессов, при которых одновременно в реакции участвуют как эфирные

группы ацилглицеринов, так и углеводородные радикалы жирных кислот последних.

Действие на ацилглицерины химически связанныго активного кислорода, например в виде хромовой кислоты, гидропероксидов перманганата калия и также трикислорода, протекает аналогично действию этих реагентов на жирные кислоты. Некоторое различие в скорости действия щелочного водного раствора перманганата на ацилглицерины по сравнению со скоростью действия его на жирные кислоты обусловлено тем, что окисление ацилглицеринов в этом случае протекает в гетерогенной системе, в то время как при окислении жирных кислот реакция идет в гомогенной среде. Окисление же ацилглицеринов в неводных растворах, например в ацетоне или в ледяной уксусной кислоте, протекает достаточно быстро.

При обработке водными растворами окислителей (хромовая кислота, перманганат калия) ацилглицеринов при невысокой температуре они действуют медленно. При такой обработке жиров особенно быстро окисляются находящиеся в них окрашивающие вещества или вещества, сообщающие им запах, вкус. На этом основано отбеливание жиров окислителями.

Однако при рафинации пищевых жиров сильные окислители на практике обычно не применяются, главным образом из-за возможности образования под влиянием некоторых из них (трикислород, кислород воздуха) пероксидных соединений, которые могут оказывать на человеческий организм, особенно детский, нежелательное действие и понижать стабильность жира при хранении.

6. МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ

Способы получения однокислотных триацилглицеринов прямой этерификацией глицерина жирными кислотами или действием на него ангидридов, галоидангидридов соответствующих кислот и некоторые другие пути были указаны выше.

Значительно более трудной задачей оказывается получение индивидуальных разнокислотных ди- и триацилглицеринов, а такжеmonoацилглицеринов и однокислотных диацилглицеринов с определенным расположением в их молекулах ацилов соответствующих жирных кислот. Получение индивидуальных разнокислотных триацилглицеринов определенного строения затрудняется миграцией ацилов в неполных ацилглицеринах, образующихся в качестве промежуточных продуктов реакции, диспропорционированием неполных ацилглицеринов и внутри- и межмолекулярной переэтерификацией триацилглицеринов.

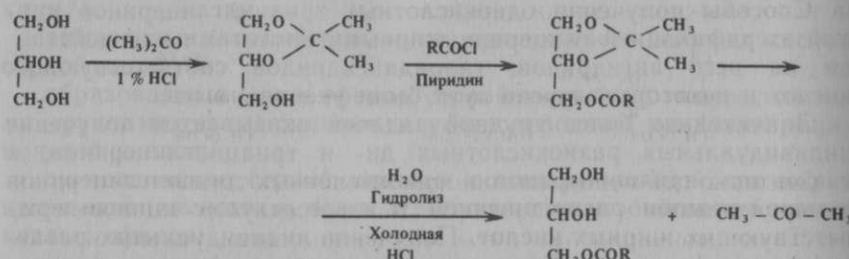
При этерификации глицерина смесью кислот даже при невысокой температуре получается смесь ацилглицеринов разного со-

става и структуры вследствие действия статистического закона распределения разных кислот в ацилглицеринах.

Поэтому для получения ацилглицеринов с заданной структурой и составом применяют специальные методы, при которых процессы, препятствующие получению индивидуальных эфиров с заданными составом и структурой, не происходят или значительно замедляются. В настоящее время известен ряд методов получения индивидуальных ацилглицеринов разных типов. Ниже описаны наиболее характерные из них, причем указывается только принципиальная схема реакции, а с деталями осуществления их нужно знакомиться по оригинальной литературе. В схемах для удобства опускаются образующиеся при осуществлении соответствующих реакций вода, галогеноводороды и другие продукты.

Как отмечалось выше, при прямой этерификации жирной кислоты с теоретически необходимым для полученияmonoацилглицеринов количеством глицерина в конечном продукте получается главным образом monoацилглицерин наряду с ди- и триацилглицеринами и глицерином. При нагревании 1-монохлорогидрина глицерина с калиевой, натриевой или серебряной солью соответствующей жирной кислоты реакция протекает с образованием смеси 1- и 2-моноацилглицеринов, а не одного 1-изомера.

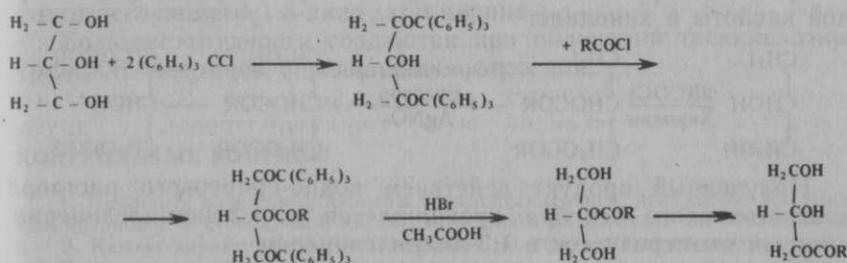
Выход 1-моноацилглицеринов повышается при получении их по методу Фишера — Бергмана — Беруинда. По этому методу сначала получают ацетонглицерин (изопропилиденглицерин), на который далее действуют хлорангидридом жирной кислоты в присутствии хинолина (пиридина) для связывания образующегося хлороводорода. Полученный продукт для отщепления ацетона обрабатывают холодным раствором каталитически действующей соляной кислоты:



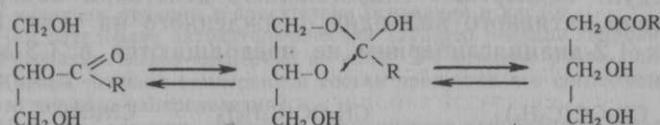
Особенно хорошие результаты этот метод дает при получении 1-моноацилглицеринов насыщенных жирных кислот, содержащих в молекуле 12 и более атомов углерода.

Выход 1-моноацилглицеринов значительно увеличивается при синтезе их по тритиевому методу, основанному на введении в молекулу глицерина вместо водорода 1-гидроксильных групп

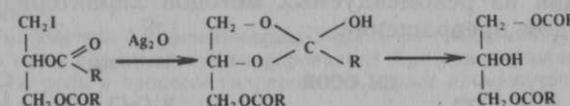
тритильной группы трифенилметанхлорида ($\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$. При этом из глицерина образуется 1,3-дитритилглицерин. Действием на него хлорангидрида соответствующей кислоты в хинолине вместо водорода 2-гидроксильной группы глицерина вводят соответствующий ацил. При обработке полученного дитритильного производного бромоводородом в уксусной кислоте получается 2-моноацилглицерин, который сейчас же превращается в 1-моноацилглицерин:



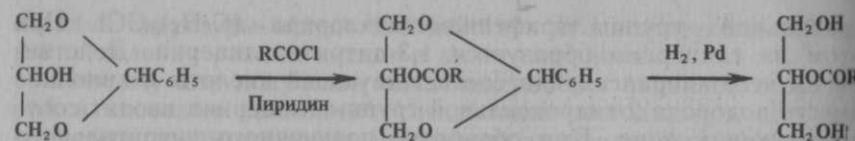
Такая миграция происходит вследствие образования диэфира ортокарбоновой кислоты, который в дальнейшем быстро распадается:



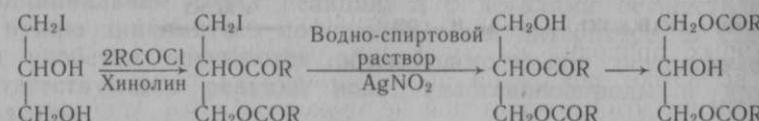
Эта реакция ускоряется при нагревании, действии кислот и щелочей. Нужно иметь в виду, что такой процесс протекает при замене галогена в 1-моногалогендиглицерине при действии на него влажного оксида серебра:



Синтез 2-(β)-моноацилглицеринов очень затруднителен из-за большой способности их превращаться в 1-(α)-моноацилглицерины. Такие моноацилглицерины можно получить, исходя из 1,3-бензилиденглицерина. Его сначала ацилируют действием хлорангидрида жирной кислоты в пиридине, а полученный 2-моноацил-1,3-бензилиденглицерин обрабатывают водородом в пиридиновом растворе под давлением в присутствии палладия, нанесенного на уголь. В этих условиях связывание отщепленного хлористого водорода хинолином и действие водорода при низкой температуре исключают изомеризацию:

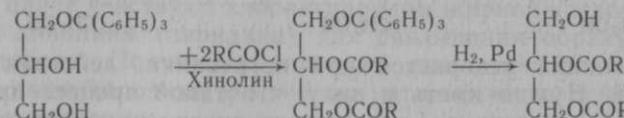


Симметричные однокислотные 1,3-диацилглицерины могут быть получены, например, исходя из 1-йодогидрина глицерина, который ацилируют действием двух молекул хлорангидрида жирной кислоты в хинолине:

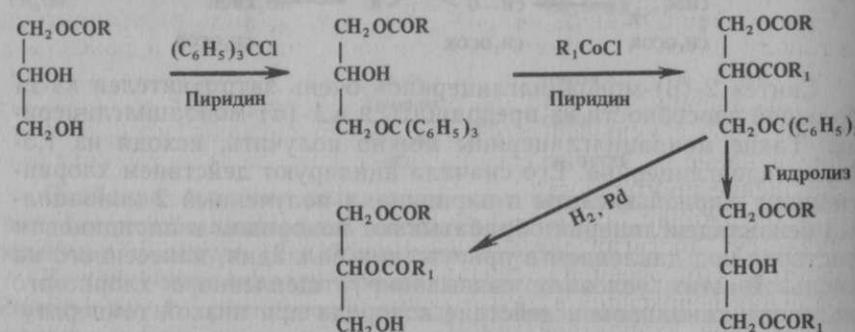


Полученный продукт действием водно-спиртового раствора азотистокислого серебра превращается в 1,2-диацилглицерин, который изомеризуется в 1,3-диацилглицерин.

Сложнее получить однокислотные 1,2-диацилглицерины. В одном из способов такого синтеза исходным материалом служит 1-монотритилглицерин, который ацилируют в хинолиновом растворе двумя молекулами хлорангидрида кислоты, а полученный продукт подвергают гидрогенолизу действием водорода в присутствии активного палладия, осажденного на угле. В этих условиях 1,2-диацилглицерины не превращаются в 1,3-диацилглицерин:



Еще более сложно синтезировать разнокислотные диацилглицерины. Один из рекомендуемых методов характеризуется следующим рядом превращений:



Несимметричные двухкислотные триацилглицерины могут быть получены осторожным ацилированием 1-моноацилглицеринов двумя молями хлорангидрида соответствующей жирной кислоты. Далее такие триацилглицерины можно получить действием серебряной соли жирной кислоты на 1,3-диацил-2-йодгидринглицерин.

Симметричные двухкислотные триацилглицерины можно приготовить ацилированием хлорангидридом кислоты в хинолине соответствующего 1,3-диацилглицерина.

Большие трудности создаются при получении трехкислотных триацилглицеринов определенного строения.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Напишите возможные изомеры триацилглицеринов, полученных на основе пальмитиновой и стеариновой кислот, и назовите их согласно *Sn*-номенклатуре.
2. Какова характеристика полиморфных модификаций ацилглицеринов и условия их получения?
3. Определить количество (в молях) тристеарата, триолеата, моностеародиолеата и диолеатмоностеарата, полученных при этерификации глицерина эквимолялярной смесью стеариновой и олеиновой кислот. (Применить закон статистического распределения.)
4. Написать реакцию гидролиза (по стадиям) тримиристата глицерина. Представить механизм реакции в присутствии оснований и кислот.
5. Чем обусловлен автокаталитический характер реакции гидролиза?
6. Рассчитать выход глицерина из жира, ЭЧ которого равно 192.
7. Каковы реакция глицерина и состав продуктов его согласно закону статистического порядка распределения?
8. Написать реакцию омыления тримиристата глицерина в спиртовом растворе. Рассчитать ЧО этого ацилглицерина.
9. ЧО жира = 220; КЧ = 0. Определить *M* — массу кислот, входящих в состав этого жира.
10. Написать реакцию ацидолиза для триэруката глицерина уксусной кислотой.
11. Написать реакцию переэтерификации трипальмитина глицерина триолеатом глицерина.
12. Схема синтеза 1,2-дипальмитоил-3-олеин-*Sn*-глицерина.
13. Что такое селективность гидрирования? Как она выражается?
14. Какую роль в процессе гидрирования играет промежуточный полуугидрированный комплекс?
15. Какова роль активных центров поверхности катализатора при гидрировании?
16. Какова роль пористой структуры дисперсионного катализатора?
17. Процесс окисления жиров вреден или полезен?
18. Почему кривая скорости окисления ацилглицеринов имеет форму латинской буквы *S*?
19. Почему гидропероксиды ускоряют окисление ацилглицеринов? Как гидропероксиды распадаются в присутствии различных кислородсодержащих соединений? Приведите схемы реакций?
20. Как можно ускорить окисление ацилглицеринов? Что такое инициаторы? Каков механизм их действия?
21. Почему металлы переменной валентности ускоряют окисление жиров? Приведите уравнения реакций.

22. Что такое ингибирирование? На какие группы делятся ингибиторы и по каким признакам?
23. Что называется пищевой порчей жиров?
24. Как соотносится измельчение КЧ, ЭФЧ, ОНЧ и Пер. Ч с появлением прогорклого вкуса жиров? Какие вещества обуславливают прогорклость жиров? Каковы виды прогорклости?
25. Какова роль полимеризации при высыхании жиров?
26. Как меняются масса и объем высыхающей жирной пленки? Чем это объясняется?
27. Что такое термическое уплотнение и желатинизация масел? Как эти свойства зависят от состава масел?
28. Какие кислотные остатки ацилглицеринов жирных кислот участвуют в реакциях термического уплотнения по схеме Дильса и Альдера?
29. Какие соединения образуются при термическом уплотнении олеиновой кислоты?
30. Как получают темный и светлый фактизы, каковы их свойства?
31. Какие реакции, протекающие при обработке кастронового масла концентрированной серной кислотой, вы знаете?
32. Какими методами можно синтезировать однокислотные ацилглицерины заданной структуры?

12 глава

ВЕЩЕСТВА, СОПУТСТВУЮЩИЕ АЦИЛГЛИЦЕРИНАМ В ЖИРАХ, И ПРИМЕСИ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ

Различные вещества, содержащиеся в жирах наряду с ацилглицеринами жирных кислот, по происхождению можно разделить на две группы. Одни из них называют веществами, сопутствующими ацилглицеринам жиров. Вещества этой группы всегда находятся в нерафинированных жирах, так как они являются составными частями содержимого клеток соответствующих жировых тканей. При извлечении из тканей жир увлекает многие другие компоненты содержимого клеток.

Веществ, сопутствующих жирам, много. Однако содержание их в жирах невелико: в растительных жирах 3—4 %, а в жирах наземных животных в несколько раз меньше. В жирах некоторых морских животных (кашалота, акулы) количество сопутствующих веществ (восков, углеводородов) достигает нескольких десятков процентов.

Состав веществ, сопутствующих ацилглицеринам жиров, зависит от состава содержимого клеток жировых тканей и может быть различным. Однако это различие невелико. Вещества, сопутствующие ацилглицеринам, чаще всего принадлежат к одним и тем же классам органических соединений. Качественное различие между ними заключается в наличии разных гомологов и изомеров. Это, например, относится к стеролам, входящим в состав всех нерафинированных жиров, или к каротиноидам.

Но в отдельных случаях в жирных маслах из семян растений определенных семейств находят характерные для них вещества, необнаруживаемые в жирах семян растений других семейств. Свойства этих веществ используются в анализе для идентификации жирных масел или для обнаружения наличия их в смесях жиров.

Примером таких веществ может служить носитель реакции Галфена на хлопковое масло, встречающийся, как показано С. Л. Ивановым, в маслах растений семейства Malvaceae, Tiliaceae, Bombaceae.

Для нерафинированного хлопкового масла характерным является содержание в нем веществ группы гессипола, а для кунжутного — сезамина и его производных, которые в маслах семян других известных масличных растений не обнаружены.

Содержание сопутствующих веществ в нерафинированных жирах непостоянно. Оно в известной мере зависит от качества и состава жирового сырья и особенно от условий извлечения из него жира. Содержание этих веществ в нерафинированном жире обычно увеличивается при извлечении жира растворителями, особенно при высокой температуре.

Другую группу веществ, содержащихся в жирах наряду с ацилглицеринами, называют примесями. К примесям относят материалы, механически попадающие в жир (песок, обрывки тканей жирового сырья), а также вещества, не встречающиеся в свежих нерафинированных жирах, извлеченных из доброкачественного сырья с соблюдением нормального технологического режима.

Примеси в жирах, извлекаемых из доброкачественного сырья, появляются при отклонениях от режима процесса добывания их (например, из-за перегревания). Кроме того, примеси появляются вследствие усиленного окисления жиров кислородом воздуха, действия воды, иногда микроорганизмов. Вещества этого рода могут образовываться также при хранении жиров в результате термического и гидролитического превращения составных частей их под влиянием воды, кислорода, биохимических факторов. В состав примесей жиров, полученных экстракцией, могут входить остатки растворителя, в рафинированных жирах — остаток мыла, в гидрированных — остаток катализатора.

Наконец, вещества подобного рода могут оказаться в жире, полученном из жирового сырья плохого качества (например, из семян, недозрелых или подвергшихся самосогреванию, загнившей жировой ткани животного происхождения).

2. ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

В клетках зрелых семян и жировых тканях других видов жирового сырья жирные кислоты не должно быть. Однако жиры, получаемые из доброкачественного сырья в заводском масштабе, обычно содержат жирные кислоты. Показателем этого является кислотное число. Кислотное число жиров, не подвергавшихся сильному нагреванию, обычно обусловлено жирными кислотами, образующимися вследствие гидролиза ацилглицеринов в процессе извлечения их из жирового сырья. В таких жирах состав жирных кислот качественно не отличается от состава жирных кислот ацилглицеринов.

Если жир окислен, то в зависимости от глубины окисления в нем находят разные количества низкомолекулярных и дикарбоновых жирных кислот.

3. ВОСКИ

Восками называют липиды, основой которых являются сложные эфиры высших спиртов и высших жирных кислот. Натуральные воски представляют собой смесь сложных эфиров высших спиртов и жирных кислот. Одновременно они могут содержать в свободном состоянии спирты и кислоты.

Значительная часть восков представляет собой твердые, упругопластичные, иногда при комнатной температуре даже хрупкие вещества. Только очень немногие воски имеют при комнатной температуре жидкую консистенцию.

Воски нерастворимы в воде и ею не смачиваются, а достаточно толстые слои их паронепроницаемы. Этими физическими свойствами обусловлена локализация восков на поверхности отдельных частей растений, где они защищают их от потери влаги и механических воздействий. Эти свойства восков имеют известное значение и при использовании их в промышленности.

Твердые воски, за некоторыми исключениями, трудно растворимы во многих растворителях. Растворение их происходит только при нагревании. Жидкие воски, входящие в состав жиров некоторых морских животных, например спермацетовое масло, легко растворяются в обычных растворителях жиров.

В состав твердых восков входят главным образом насыщенные высшие жирные кислоты и спирты. Благодаря этому воски в химическом отношении оказываются довольно инертными веществами и трудно окисляются кислородом воздуха. Воски трудно гидролизуются. В связи с этим содержание в восках жирных кислот, как и спиртов, обусловленное в основном законами биосинтеза восков, в отличие от жиров довольно постоянно. Этим обстоятельством пользуются при анализе восков.

В обычных условиях воски трудно подвергаются щелочному гидролизу даже спиртовым раствором гидроксида щелочного металла. В промышленных условиях этот процесс осуществляют с водным раствором гидроксида щелочного металла в автоклавах при температуре 150—160 °C под соответствующим давлением.

Специфический состав твердых восков обуславливает ряд их физических свойств (упругость, твердость, иногда пластичность, способность полироватьться), имеющих большое практическое значение. В технике эти свойства стали отличительными признаками восков. Поэтому при технической классификации восков некоторые специалисты относят к ним и другие высокомолекулярные вещества с такими же физическими свойствами, но имеющие иной химический состав (церезин, парафин, алкидные смолы и др.). По происхождению воски можно разделить на животные, растительные и ископаемые.

Животные воски. К этим воскам относятся пчелиный, выделяемый восковыми железами пчел, шерстяной, накапливающийся в относительно большом количестве в шерсти овец, спермацетовое масло и спермацет, добываемые из жира, содержащегося в полостях черепной коробки и туши кашалота.

Спермацетовое масло имеет невысокую вязкость, почти бесцветное, иногда желтое. Запах его слабый, своеобразный, несколько напоминающий запах ворвани.

По составу спермацетовое масло представляет собой смесь эфиров высших жирных кислот и высших жирных спиртов (жирных кислот 60—65 % мас., высших жирных спиртов 32—42 % мас.). Часть жирных кислот (около 19 % мас.) твердые. В их число входят лауриновая, миристиновая и пальмитиновая кислоты. Основную часть спиртов представляет смесь цетилового и олеилового спиртов.

В спермацетовом масле содержится около 1,4—3,5 % мас. глицерина (это соответствует содержанию 12—30 % мас. триацилглицеринов).

Среднее йодное число спиртов 64,5—65,8 г I₂, температура плавления 25,6—27,5 °C.

Ненасыщенные жирные кислоты спермацетового масла изучены мало. Имеются данные о содержании в нем физетоловой кислоты.

Спермацетовое масло почти не прогоркает.

Спермацет — белая или слегка желтоватая масса, часто с крупными столбовидными кристаллами. Легко растворяется в горячем этаноле, трудно — в холодном. Легко гидролизуется спиртовым раствором гидроксида калия. В вакууме перегоняется почти без разложения.

Главной составной частью спермацета является цетиловый эфир пальмитиновой кислоты. В небольшом количестве в нем содержатся эфиры лауриновой и стеариновой кислот и спирты (додециловый, тетрадециловый и октадециловый). Общее содержание жирных кислот в спермацете составляет 49,0—53,5 % мас., спиртов 47,0—54,3 % мас. Температура плавления спиртов 45—47 °C, ацетильное число около 226 мг KOH/g, средняя молекулярная масса 265. Температура плавления жирных кислот 45—46 °C, число нейтрализации около 210 мг KOH/g, средняя молекулярная масса 266. В спермацете содержится около 7 % ацилглицеринов.

По сравнению с другими восками в спермацете почти нет свободных жирных кислот (кислотное число до 0,5 мг KOH/g).

Шерстяной жир получают при мойке овечьей шерсти. В сыром состоянии он представляет собой вязкую массу от зеленовато-желто-коричневого цвета до темно-коричневого, с неприятным запахом.

Из шерстяного жира специальной очисткой получают светло-желтую, почти без запаха, мазеобразную массу, называемую ланолином. Он отличается способностью поглощать до 300 % мас. воды, образуя нерасслаивающуюся массу.

Шерстяной жир растворяется в обычных жирорастворителях.

В нерафинированном шерстяном жире содержится значительное количество свободных жирных кислот, большая часть которых попадает в него из мыла при мойке шерсти.

Состав собственно шерстяного жира (после удаления свободных жирных кислот) изучен недостаточно. В нем содержится 44—55 % мас. спиртов, которые частично находятся в свободном состоянии. Среди спиртов найдены жирные спирты — цериловый, карнаубиловый, ненасыщенные спирты — C₁₀H₂₀O, C₁₁H₂₂O и C₁₂H₂₄O. В шерстяном жире содержится 16—18 % мас. стеролов, этифицированных жирными кислотами, и 3—4 % мас. — в свободном состоянии. Среди стеролов относительно много изохолестерола и оксихолестерола, немного холестерола, метахолестерола. В состав шерстяного жира входят еще тритерпеновые спирты.

В состав жирных кислот шерстяного жира входят миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, карнаубовая и в небольшом количестве церотиновая кислоты, немного летучих кислот, а также малоисследованные высшие ненасыщенные кислоты и гидроксикислоты (ланопальмитиновая, ланоцериновая).

Шерстяной жир дает несколько типичных цветных реакций.

Пчелиный воск получают вытапливанием или экстракцией из пчелиных сот после удаления из них меда. В нерафинированном воске часто содержится в небольшом количестве мед, который удаляют промыванием кипящей водой. Цвет сырого пчелиного воска от светло-желтого до коричневато-красного, запах приятный медовый. При комнатной температуре воск твердый, вязкий, при охлаждении становится хрупким, при нагревании — пластичным.

Пчелиный воск в воде не растворяется. На холодае очень мало растворим в этаноле. При кипячении в этаноле растворяются главным образом содержащиеся в воске свободные жирные кислоты и красящие вещества. Воск полностью растворяется при нагревании в амиловом спирте, ацетоне, хлороформе, бензоле, бензине, в жирах. Трудно гидролизуется спиртовым раствором гидроксида калия. При обработке воска водным раствором хромовой кислоты в первую очередь окисляются находящиеся в нем окрашивающие вещества и он обесцвечивается. Воск содержит оптически активные компоненты, вращающие плоскость поляризации света вправо.

Кислотное число воска колеблется от 16 до 24 мг KOH/g. Для нефальсифицированного пчелиного воска очень характерно

относительное число Гюбля (ОЧГ), представляющее отношение ЭФЧ/КЧ. Для сырого пчелиного воска это число колеблется от 3,6 до 3,8.

Содержание в воске спиртов колеблется от 38 до 40 % мас. В их состав входят спирты: неоцериловый, цериловый, монтаниловый, мирициловый и преимущественно мелиссоловый.

В состав жирных кислот пчелиного воска входят кислоты: пальмитиновая, церотиновая, монтановая, мелиссиновая и неоцеротиновая $C_{25}H_{50}O$. Неоцеротиновая и мелиссиновая кислоты являются главными компонентами кислот воска. Церотиновая кислота (14—15 % мас.) большей частью находится в воске в свободном состоянии.

В воске содержится 11—12 % мас., иногда до 15 % мас. углеводородов, в том числе гентакозан и гентриаконтан. Иодное число смеси углеводородов 20—22 г I_2 .

Определение относительного числа Гюбля позволяет проверить чистоту пчелиного воска.

Некоторые химические показатели животных восков, являющихся товарными продуктами, представлены в табл. 12.1.

12.1. Химические показатели пчелиного воска и спермацета

Продукт	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г	Относительное число Гюбля
Пчелиный воск:			
желтый	19—21	91—97	3,62—3,84
белый	19,7—24	99,5—107	2,96—3,97
Спермацет	0	130	—

Растительные воски. В растениях воски встречаются особенно часто. Они покрывают в виде тонкого налета или пленки стебли, листья и плоды растений. На листьях некоторых пальм слой воска достигает толщины 3—5 мм и может быть источником промышленной добычи.

Из растительных восков известны: карнаубский воск, добываемый из листьев бразильской пальмы *Copernicia cerifera*, канделильский и др.

К воскам по химическому составу относятся сложные эфиры каротиноидов, например физалиен и гелениен, окрашенные в красноватые тона.

Карнаубский воск представляет собой твердую, хрупкую, растирающуюся в порошок массу. Цвет ее от серовато-желтого до зеленовато-желтого, иногда темно-коричневый.

Карнаубский воск состоит из эфиров главным образом насыщенных высших жирных кислот, содержащих в молекуле 24 и более атомов углерода (карнаубовая, церотиновая кислоты), со спиртами цериловым и мелиссоловым. В нем найден в неболь-

шом количестве двухатомный спирт $C_{25}H_{52}O_2$ (температура плавления около 103 °C), гидроксикислота $C_{21}H_{42}O_3$ и небольшое количество углеводородов (температура плавления 59—59,5 °C). Жирных кислот в воске около 48 % мас., неомыляемых — до 55 % мас. Неомыляемые вещества состоят в основном из спиртов, значительная часть которых находится в воске в свободном состоянии. Кислотное число воска 4—8 мг КОН/г. Этот воск растворяется в органических растворителях только при нагревании.

Ископаемые воски. К ископаемым воскам относится монтанный воск, извлекаемый растворителями из бурых углей. Состав монтанного, горного воска сложен. В основном в этом воске содержится три компонента: собственно воск, монтановая (горная) смола и монтановые асфальтообразные вещества.

Содержание основных компонентов горного воска (в % мас.) приведено ниже:

Восковое вещество	70—85
Монтановая смола	10—15
Монтановые асфальтообразные вещества	5—15

Иногда содержание монтановой смолы повышается до 40 %.

Собственно восковая часть горного воска представляет собой смесь эфиров высокомолекулярных жирных кислот и высокомолекулярных спиртов с примесью этих же спиртов и кислот в свободном состоянии. Состав компонентов этой части горного воска изучен мало. В ней содержатся высокомолекулярные кислоты и гидроксикислоты жирного ряда. Спирты имеют 24 атома углерода и более. Среди них известны: карнаубиловый $C_{24}H_{50}O$, цериловый и мирициловый спирты.

Общая характеристика некоторых восков приведена в табл. 12.2.

12.2. Характеристика восков

Воск	Плотность при 15 °C, кг/м ³	Показатель преломления, n_D^t	Температура, °C		Число омыления, мг/КОН/г	Иодное число, г I_2
			плавления	затвердевания		
Горный воск	1000,0	—	78—90	—	60—105	10—19
Спермацет	894—920	1,4242(100)	42—54	41—48	118—135	3—8
Спермацетовое масло	875—890	1,461— 1,4655(20)	—	Ниже 0°	120—150	71—93
Пчелиный воск	965—975	1,4398— 1,4451(75)	60—66	60—63	88—102	Около 10
Шерстяной жир	932—945	1,4781— 1,4822(40)	31—43	30—40	77—130	15—29
Карнаубский воск	990—999	1,3928— 1,3985(85)	80—91	78—87	79—94	8—13

Примечание. В скобках дана температура, °C.

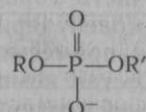
4. ФОСФОЛИПИДЫ

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ, СОСТАВ И СТРУКТУРА ФОСФОЛИПИДОВ

Фосфорсодержащие вещества составляют, по современным воззрениям, наиболее широкую и ценную группу веществ, сопутствующих ацилглицеринам. Все фосфорсодержащие вещества масличных семян подразделяются на соединения липидного и нелипидного характера. Фосфолипиды являются важнейшими фосфорсодержащими соединениями липидного характера, входящими в состав растительных и животных тканей.

В масличных семенах фосфолипиды локализованы преимущественно в нежировой фазе в свободном и связанном с белками и углеводами состоянии. Отдельные представители фосфолипидов, как и смесь их, находят в жирах обычно в небольших количествах. В зависимости от природы и качества семян, способов и режимов получения масла степень извлечения фосфолипидов может достигать от 20 до 70—90 % мас. от содержания в ядре масличных семян.

Фосфолипиды можно рассматривать как несимметричные диэфиры фосфорной кислоты:



где R — ацильные, алкильные и алкенильно-эфирные производные глицерина, диолов, аминодиолов; R' — азотистые основания, аминокислоты, миоинозит, глицерин и т. д.

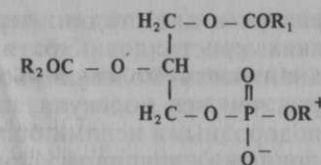
Несмотря на то что фосфолипиды представляют собой важнейший класс фосфорсодержащих соединений, единой классификации для них до сих пор нет.

Для практических целей фосфолипиды удобно делить на группы в зависимости от состава спирта, который этирифицирован фосфорной кислотой. В связи с этим природные фосфолипиды можно разделить на две большие группы: глицерофосфатиды и сфингозинфосфатиды. Последняя группа обнаружена только в составе фосфолипидов животного происхождения.

Наиболее распространенной и изученной является группа глицерофосфатидов.

4.2. ГЛИЦЕРОФОСФАТИДЫ, ИХ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Общность в строении глицерофосфатидов позволяет рассматривать их как производные 1,2-диацил-Sn-глицеро-3-фосфата и представить структурную формулу таким образом:



где R₁ и R₂ — насыщенные или ненасыщенные углеводородные остатки жирных кислот; R⁺ — водород, азотистые основания (этаноламин, диэтилэтаноламин, trimethylэтаноламин, аминокислоты Э (серин), остаток полиола (глицерин, инозитол).

Согласно современной классификации глицерофосфатиды подразделяют на два класса: содержащие азотистые основания (аминокислоты) и полиолсодержащие.

Ниже приведены основные группы фосфолипидов, содержащие остатки азотистых оснований и аминокислот.

—CH ₂ CH(NH ₂)COOH (серин)	fosfatidilserin
—CH ₂ CH ₂ NH ₂ (этаноламин)	fosfatidiletanolamin
—CH ₂ CH ₂ NH(CH ₃) (метилэтаноламин)	fosfatidil-N-метилэтаноламин
—CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂ (диметилэтаноламин)	fosfatidil-N,N-диметилэтаноламин
—CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₃ (холин)	fosfatidilхолин

В том случае, когда отсутствует один радикал жирной кислоты, образуется подгруппа лизоформ вышеуказанных фосфолипидов, при удалении обоих радикалов в зависимости от содержащегося в их молекуле азотистого основания остаются глицерилфосфорилхолин, глицерилфосфорилсерин, глицерилфосфорилэтаноламин и др.

При отсутствии в такой молекуле азотистого основания образуется глицеринофосфорная кислота.

Полиолсодержащие глицерофосфатиды, в свою очередь, можно разделить на полиглицерофосфатиды и фосфатидилинозитолы.

К полиглицерофосфатидам относятся фосфатидилглицерины, фосфатидил-О-аминоацилглицерины, фосфатидилглицерофосфат, дифосфатидилглицерины и их производные.

К фосфатидилинозитолам относятся фосфатидилинозиты, фосфатидилинозитфосфаты, фосфатидилинозитдифосфаты, дифосфатидилинозиты. Кроме указанных, к фосфатидилинозитолам относят более сложные соединения, в состав которых входят серин, этаноламин, глюкоза и сахароза. Все полиолсодержащие глицерофосфатиды имеют сложную структуру.

Структура и состав молекул глицерофосфатидов в значительной степени определяют ряд их важнейших свойств.

Фосфолипиды, как и нейтральные липиды, существуют в нескольких полиморфных формах (A, B, C). Полиморфные переходы наблюдаются при нагревании и охлаждении, а также при кристаллизации фосфолипидов из различных растворителей.

Фосфолипиды плавятся в две стадии: через промежуточную; с образованием жидких кристаллов. Это явление обусловлено тем, что углеводородная часть молекул расплывается при более низкой температуре, чем вся молекула, так как силы взаимодействия между углеводородными цепями более слабые, чем между гидрофильными (ионными) группами. Присутствие воды снижает температуру этих переходов. Температуры плавления природных фосфолипидов четко не определены. Это объясняется различной степенью чистоты исследуемых веществ и большим разнообразием состава жирных кислот даже однотипных фосфолипидов.

Сухие фосфолипиды хорошо растворимы в алифатических и ароматических углеводородах и их галогенопроизводных, частично растворимы и в полярных растворителях типа кетонов. Индивидуальные фосфолипиды имеют различную растворимость в разных растворителях. Это свойство при определенных условиях используют для разделения сложной смеси фосфолипидов на индивидуальные группы. Различие в растворимости в значительной степени обусловлено строением алифатических цепей фосфолипидов, колебаниями температуры, содержанием влаги в растворителях. На растворимость фосфолипидов влияет также их денатурация, в частности окислительная поляризация ненасыщенных алифатических цепей. В спиртах отдельные группы фосфолипидов растворяются по-разному: фосфатидилхолин и фосфатидные кислоты — хорошо, фосфатидилэтаноламины — мало-растворимы, фосфатидилсерины — почти не растворяются. Фосфатидилхолины плохо растворяются в ацетоне, а диолеофосфатидилхолины и фосфатидные кислоты — хорошо.

Молекулы фосфолипидов характеризуются наличием неполярных (гидрофобных) участков и полярных (гидрофильных) областей, что обуславливает их поведение в водных растворах. В зависимости от концентрации фосфолипиды образуют различные упорядоченные структурные элементы: при низкой концентрации — сферические мицеллы, в которых полярные части образуют внешний слой, а гидрофобные — внутренний, с увеличением концентрации мицеллы группируются в длинные цилиндры (гексагональная кристаллическая структура), при еще большей образуется специфический тип жидкокристаллической структуры — ламеллярная (слоистая), состоящая из бимолекулярных слоев липидов, разделенных слоями воды.

Переход от одной формы мицеллы к другой обусловлен составом фосфолипидов, температурой, составом водной фазы и другими факторами.

В водных растворах фосфолипиды проявляют поверхностноактивные свойства. Они образуют довольно прочные поверхностные пленки на границе раздела вода (или жир): воздух. Этим

обусловлено вспенивание водных и жировых растворов фосфолипидов. Они также стабилизируют эмульсии.

Свойства фосфолипидов обусловлены не только дифильным характером их молекул, но и являются функцией структурных особенностей последних.

Такие группы фосфолипидов, как фосфатидные кислоты, фосфатидилсерины и фосфатидилинозитолы, способны соединяться со щелочными и щелочноземельными металлами вследствие ярко выраженных кислотных свойств. По последним данным Н. С. Арутюняна и Т. А. Даниловой, эти группы фосфолипидов образуют соединения также с ионами тяжелых металлов Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Cu^{+2} и др. Некоторые из таких соединений хорошо кристаллизуются и служат для выделения или очистки фосфолипидов.

Фракции фосфатидилсеринов и фосфатидилэтаноламинов в условиях получения и переработки масел взаимодействуют с редуцирующими углеводами и продуктами их распада (фурфуролом и оксиметилфурфуролом). Эта реакция приводит к образованию гаммы разнообразных темноокрашенных соединений, которые объединяются собирательным термином — меланофосфолипиды.

Не менее интересным является свойство фосфолипидов при определенных условиях взаимодействовать с белками, что объясняется той ролью, которую фосфолипиды выполняют в биологических мембранах.

Из существующих моделей биологических мембран наибольшее признание получила динамическая мозаичная (жидкостномозаичная) модель, в которой молекулы белков погружены с двух сторон мембранны на разную глубину в двойной слой подвижных углеводородных «хвостов» фосфолипидов; имеются белки, проходящие через всю мембрану. Строение мембранны асимметрично; значительная часть поверхности мембранны свободна от белков.

Известны три типа взаимодействий между фосфолипидами и белками в биологических мембранах.

Первый тип — адсорбция белковых молекул на бимолекулярном слое фосфолипидов, которая не сопровождается изменением структуры белковых молекул.

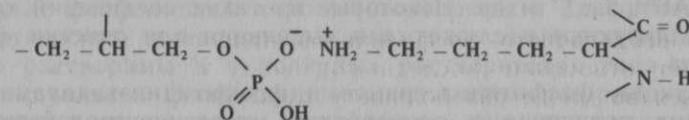
Второй тип взаимодействия обусловлен включением белка в состав поверхности бимолекулярного слоя фосфолипидов, что приводит к частичному нарушению третичной и четвертичной структур белка.

Третий тип взаимодействия характеризуется беспорядочным распределением пептидных цепей белковой молекулы среди фосфолипидных полярных групп.

В таком состоянии молекула белка теряет вторичную, тре-

тичную и четвертичную структуры и ферментативную активность, стабилизируя мембранные структуры.

Фосфолипиды связываются с белком электростатическими силами: фосфатидилхолины и фосфатидилэтаноламины взаимодействуют с белками своими фосфатными группами и четвертичными атомами азота, проявляя сродство к аминокислотам, содержащим группы $-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{S}$. Возможно также взаимодействие в результате поляризации, например, группа $-\text{NH}_2$ под действием фосфатного иона, расположенного на близком расстоянии, поляризуется, образуя диполь, который притягивается к фосфатному иону:



В образовании белково-фосфолипидных комплексов существенное значение имеют силы Ван-дер-Ваальса. Единичные водородные связи при образовании комплексов между белками и фосфолипидами не играют существенной роли, в то время как главный вклад вносят полифункциональные водородные связи, которые благодаря кооперативности большого количества одновременных взаимодействий обеспечивают образование структур с минимальной свободной энергией.

Возможно образование комплексов фосфолипидов различных масел с изолированными белками. Наряду с указанными комплексами фосфолипидов с белками, образование которых обусловлено жизнедеятельностью клетки масличных семян, известны фосфолипопротеиды, возникающие под влиянием технологических процессов, и прежде всего под действием тепла в присутствии влаги.

Известны сложные соединения фосфолипидов с восками, глицеролом, его производными и продуктами их окисления. При обработке водородом в присутствии катализаторов на основе палладия или платины фосфолипиды при температуре 100 °C гидрируются. Эти продукты более высокоплавки, чем исходные фосфолипиды, и растворяются в растворителях жиров труднее последних.

Фосфолипиды подсолнечного масла в условиях заводской гидрогенизации разлагаются на катализаторе с образованием фосфорной кислоты. В то же время при гидрировании рапсового масла они сорбируются на катализаторе в практически ненарушенном состоянии.

Фосфолипиды способны гидролизоваться в растворах гидроксидов щелочных металлов и кислот с образованием тех или иных составляющих, причем глубина гидролиза зависит от усло-

вий гидролитического расщепления. При гидролизе в щелочной среде жирные кислоты фосфолипидов отщепляются легче, чем аминоспирт, в кислой же среде более легко отщепляется аминоспирт.

Ферменты ускоряют гидролиз фосфолипидов. Концентрированная серная кислота разрушает фосфолипиды, осмоляя их. Продукты осмоления в жирах нерастворимы.

Фосфолипиды, содержащие ацилы сильно ненасыщенных жирных кислот, относительно легко окисляются кислородом воздуха. Но им приписывается антиокислительное действие, а в отношении антиокислителей фенольного характера — синергетическое.

Из всех свойств фосфолипидов наибольший интерес представляет отношение последних к воде. Способность гидратироваться во много раз больше у электронейтральных фосфолипидов (фосфатидилхолинов и фосфатидилэтаноламинов) по сравнению с фосфолипидами, имеющими кислый характер. Н. С. Арутюняном дана оценка гидратируемости отдельных групп фосфолипидов, исключающих их взаимное воздействие, а именно: по степени убывания гидратируемости группы фосфолипидов располагаются в ряд: фосфатидилхолины — фосфатидилэтаноламины — фосфатидилсерины — фосфатидилинозитолы — фосфатидные кислоты — полифосфатидные кислоты.

Гидратация фосфолипидов водой — наиболее распространенный способ выведения фосфолипидов из растительных масел.

Предполагают, что фосфолипиды в масле, практически не содержащем воды, находятся в молекулярно-растворенном состоянии в виде сложных химических соединений со стеролами или алифатическими спиртами или в виде комплексов в результате образования внутримолекулярных водородных связей, а также внутримолекулярных координационных связей с двух-, трехвалентными металлами и углеводами. Фосфолипиды могут быть представлены и в виде ассоциатов низкого порядка типа димеров — квадрупольей, суммарный дипольный момент которых близок к нулю, либо в виде мицелл различного порядка, образованных вследствие межмолекулярных водородных связей и межмолекулярных ван-дер-ваальсовых сил.

При наличии в масле влаги или при небольшом количестве вводимой при гидратации воды фосфолипиды могут присутствовать в нем и в виде мицелл, образованных в результате ориентации полярных групп их молекул к водной фазе. При этом образуется насыщенный поверхностный слой, вода удерживается в объеме масла. Вся эта система достаточно стабильна, агрегация и выпадение в осадок фосфолипидов возможны только в результате снижения температуры системы и при длительном хранении.

С увеличением количества воды в образовании поверхностных слоев принимают участие и молекулы триацилглицеринов. Максимум энергии взаимодействия фосфолипидов и триацилглицеринов наблюдается при соотношении 70:30. Образующаяся при этом система термодинамически неустойчива, вследствие чего происходят коагуляция и выпадение в осадок фосфолипидов.

Отмечено, что фосфолипиды, находящиеся в масле в виде химических соединений с неомыляемыми липидами, комплексов с металлами и углеводами или ассоциатов низкого порядка типа димеров, в образовании поверхностных смешанных слоев практически не участвуют.

В то же время фосфолипиды, имеющие мицеллярную структуру, активно сорбируются на поверхности водной фазы. К ним относятся фосфатидилхолины, соединения фосфатидилэтаноламинов с одновалентными металлами и др. При введении в масло воды в количестве, превышающем оптимальное, может образоваться эмульсия прямого типа в результате обращения фаз и стабилизации ее фосфолипидами. Такая система трудно разделяется даже в поле центробежных сил. Таким образом, эффективность гидратации фосфолипидов сильно зависит от количества вводимой воды. Значительное влияние на процесс гидратации оказывает температура. Принятая в промышленной практике температура процесса учитывает возможность получения гидратированных масел при минимальном содержании триацилглицеринов в осадке.

Ни одна из существующих схем и режимов гидратации не обеспечивает полного выведения фосфолипидов из масла. Это связано с наличием в масле так называемых негидратируемых форм фосфолипидов, которые при гидратации остаются в масле.

Образование негидратируемых форм при разрушении полярных групп фосфолипидов может происходить при длительном транспортировании нагретого масла по трубопроводам при его гидратации, а также длительном хранении в условиях контакта с воздухом. Однако негидратируемые фосфолипиды могут появляться даже на ранних стадиях созревания семян. Содержание негидратируемых фосфолипидов в растительных маслах значительно (0,1—0,5 %).

Структура и состав негидратируемых фосфолипидов исследованы сравнительно недавно.

В состав негидратируемых фосфолипидов подсолнечного масла входят фосфорсодержащие вещества нелипидного характера, кислые формы фосфолипидов, сложные гликолипиды, фосфатидные и полифосфатидные кислоты, фосфатидилсерины, фосфатидилинозитолы, фосфатидилэтаноламины, а также лизопроизводные указанных групп фосфолипидов. Следует отметить, что

холинсодержащие в негидратируемых фосфолипидах практически не обнаружены.

В состав негидратируемых фосфолипидов, как и в состав гидратируемых, входят углеводы и неомыляемые липиды. Содержание последних в 6—8 раз выше, чем в гидратируемых. Негидратируемые фосфолипиды различаются большим содержанием металлов, а также составом жирных кислот.

Химические структуры негидратируемых фосфолипидов сложны и определены лишь для отдельных групп. Способы удаления негидратируемых фосфолипидов из растительных масел основаны на обработке их минеральными и органическими кислотами, буферными растворами, растворами комплексообразователей, водными растворами амиака и солей, растворами ПАВ и адсорбентами.

5. ВЕЩЕСТВА, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ОКРАСКУ ЖИРОВ

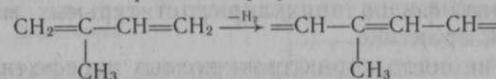
5.1. КАРТОНИОИДЫ

Окраска жиров от желтой до красной с разными промежуточными оттенками большей частью обусловлена наличием в них представителей группы веществ, называемых каротиноидами. Каротиноиды всегда содержатся в зеленых и желтых частях растений, а также в небольших количествах во многих масличных семенах.

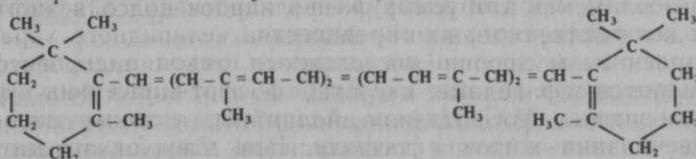
В животных жирах содержание каротиноидов зависит от состава корма животных и чаще всего незначительно по величине.

В настоящее время известно около 100 каротиноидов. Их подразделяют на собственно углеводородные соединения, называемые каротинами, и кислородсодержащие производные (спирты, альдегиды, кетоны, гидроксикетоны, карбоновые кислоты), которые часто объединяют под общим названием ксантофиллов.

В молекулах каротиноидов находится цепь атомов углерода с длинной системой сопряженных двойных связей и рядом ответвлений в виде метильных групп. Эту часть молекулы каротиноидов рассматривают как продукт полимеризации радикалов C_5H_6 , образующихся при дегидрировании изопрена:



Примером может служить строение молекулы β -каротина:



На концах алифатической цепи молекулы β -каротина находятся два β -иононовых кольца, содержащих по шесть атомов углерода.

Каротиноиды имеют окраску от желтой до интенсивно-фиолетово-красной. Они хорошо кристаллизуются, в ряде случаев образуя кристаллы, отличающиеся металлическим блеском.

Хромофорной группой, обуславливающей окраску каротиноидов, является длинная система сопряженных двойных связей. Поэтому при значительном нарушении этой системы каротиноиды обесцвечиваются. Это происходит, например, при гидрировании их с активным катализатором.

Каротиноиды являются сильно ненасыщенными веществами, поэтому как в кристаллах, так и растворенные в масле, они легко окисляются кислородом воздуха. Исключение составляют каротиноидные кислоты, окисляющиеся кислородом воздуха несколько труднее. При окислении каротиноиды постепенно обесцвечиваются. Такое действие кислорода воздуха иногда используется для обесцвечивания жиров, содержащих каротиноиды, например при отбелке пальмового масла, наиболее богатого каротином (0,05—0,2 % мас.). Каротиноиды легко окисляются такими сильными окислителями, как хромовая кислота. Длительное воздействие на растворы каротина в жирах УФ- и γ -излучения приводит к их обесцвечиванию.

При нагревании до 50—70 °C каротиноиды практически не изменяются. В жире при высокой температуре они могут полимеризоваться.

При обработке растворами гидроксидов щелочных металлов при невысокой температуре каротиноиды жиров практически не изменяются. При обработке растительных масел, содержащих каротиноиды, крепкой серной кислотой сначала появляется темно-синяя окраска, иногда с зеленоватым оттенком. Затем концентрированная серная кислота осмоляет каротиноиды, вызывая в конце концов образование веществ, нерастворимых в жирах. Этим обусловлено обесцвечивание жиров при сернокислотной рафинации.

Интенсивная синяя окраска, возникающая при действии на растворы каротиноидов треххлористой сурьмы, используется в аналитической практике.

Для каротиноидов характерна полоса поглощения в видимой части спектра, обычно имеющая три максимума. Они могут быть использованы как для обнаружения каротиноидов в жирах, так и для количественного их определения.

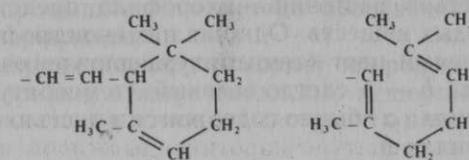
Каротиноиды хорошо поглощают рядом адсорбентов, что используется при анализе их. Впервые этот метод был применен русским ученым М.С. Цветом. Адсорбенты используются и для обесцвечивания жиров в технике. При этом оказывается, что

адсорбентами лучше поглощаются кислородсодержащие каротиноиды, в то время как каротин поглощается ими труднее.

Наиболее часто в жирах обнаруживается каротин. Состав его соответствует формуле $C_{40}H_{56}$. Он известен в виде трех изомеров: α , β , γ . Из них в растениях в наибольшем количестве находится β -каротин (в среднем около 85 % мас. от всего содержания каротинов). В этой смеси α -каротин составляет около 15 %, а γ -каротин всего около 0,1 % мас. α - и β -Каротины находятся во многих растительных жирах. Необычно много каротина в пальмовом масле. В сливочном масле в зависимости от времени года заготовки его может содержаться до 0,002 % мас. каротинов, немного их в говяжьем и бараньем жирах и совсем нет в вытопленном свином сальце.

Каротины играют важную роль в физиологии животных организмов, поскольку в печени из них образуется витамин роста — витамин A. В связи с различием в структурах разных изомеров каротина при окислении β -каротина получаются две молекулы витамина A, при окислении же α - и γ -каротинов — только по одной молекуле этого витамина.

α -Каротин отличается от β -каротина тем, что в одном из его иононовых колец двойная связь перемещена. Структура этого кольца показана ниже (формула слева):



В γ -изомере каротина имеется одно β -иононовое кольцо, в то время как второе развернуто в виде алифатической цепи атомов углерода (формула справа).

В табл. 12.3 приведены некоторые свойства изомеров каротина.

12.3. Физические свойства изомеров каротина

Показатели	Каротины		
	α	β	γ
Температура плавления, °C	187—188	183	178
Число двойных связей	11	11	12
Показатель преломления (в хлороформе)	1,451	1,453	—

Аналогом каротиноидов является ликопин $C_{40}H_{56}$, обуславливающий окраску томатов, шиповника. Молекула его не содержит кольчватых структур.

Из каротиноидов, относящихся к спиртам, интересен часто встречающийся ксантофилл ($C_{40}H_{54}(OH)_2$), окрашенный в желтый цвет. Желтый каротиноид желтка куриного яйца называют лутенином ($C_{40}H_{54}(OH)_2$). Таков же зеексантин ($C_{40}H_{54}(OH)_2$) в кукурузе.

В качестве примера каротиноидов-дикетонов можно указать на родоксантин ($C_{40}H_{50}O_2$); капсантин ($C_{40}H_{58}O_3$) является дигидроксикетоном; биксин ($C_{25}H_{30}O_4$) и кроцетин ($C_{20}H_{24}O_4$) представляют собой двухосновные карбоновые кислоты. В биксине ($C_{25}H_{30}O_4$) один из двух карбоксилов этерифицирован метанолом.

Каротины растворимы в хлороформе, бензоле, диэтиловом эфире, несколько хуже в петролейном эфире и нерастворимы в этаноле и воде. Ксантофиллы нерастворимы в указанных выше растворителях жиров и хорошо растворяются в водных спиртах — этаноле, метаноле.

В жирах растворимость каротиноидов невелика.

5.2. ХЛОРОФИЛЛЫ

Наличие хлорофиллов является причиной зеленых оттенков в цвете некоторых жиров, например масел: конопляного, рапсового, соевого.

Пигмент листьев растений — хлорофилл представляет собой смесь двух твердых веществ. Одно из них — хлорофилл *a* — окрашено в сине-зеленый цвет (температура плавления 117°C), другое — хлорофилл *b* — в светло-зеленый (температура плавления 120°C). Хлорофилла *a* обычно содержится в листьях в 3 раза больше, чем хлорофилла *b*.

Общая формула хлорофилла *a* — $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, хлорофилла *b* — $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$.

В чистом виде оба хлорофилла представляют собой кристаллические вещества. Хлорофилл *a* имеет характерный максимум поглощения в видимой части спектра при длине волны 660 нм, хлорофилл *b* — при длине волны 640 нм.

Содержание хлорофиллов в жирах невелико. Оно зависит от условий извлечения масел из масличного сырья. В соевом масле, например, содержится 0,0001—0,00015 % мас. хлорофиллов.

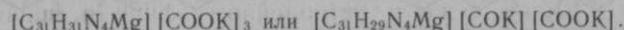
Хлорофиллы хорошо растворяются в жирах и жировых растворителях. Оба хлорофилла — производные сложных по составу и структуре дикарбоновых кислот, один карбоксил которых этерифицирован метанолом, другой — высшим алканолом-фитолом $C_{20}H_{40}O$.

Основу указанных дикарбоновых кислот составляет порфириновое кольцо, по структуре родственное основе молекулы гемоглобина крови.

При обработке минеральной кислотой хлорофиллов отщепля-

ется магний. Осторожное действие кислоты приводит к образованию феофитина *a* — $[C_{32}H_{32}ON_4][COOCH_3][COOC_{20}H_{39}]$ и феофитина *b* — $[C_{32}H_{30}O_2N_4][COOCH_3][COOC_{20}H_{39}]$. При энергичном воздействии кислоты образуются феофорбид *a* — $[C_{32}H_{32}ON_4][COOCH_3][COOH]$ и феофорбид *b* — $[C_{32}H_{30}O_2N_4][COOCH_3][COOH]$.

При действии на хлорофилл раствора гидроксида калия в метаноле образуются изохлорофиллины. При этом отщепляются метanol и фитол и происходит изомеризация остатка. Изохлорофиллину *a* приписывают одну из формул:



Эти калиевые соли прочны, выделенные же из них кислоты неустойчивы и легко изменяются. В хлорофиллинах остается комплексно-связанный магний.

При отщеплении от хлорофиллинов магния образуются хлорин и родин.

В результате омыления феофитинов получаются фитохлорин *e* — $[C_{31}H_{32}N_4]OH[COOK]_3$ и фитородин *g* — $[C_{31}H_{30}N_4][COOK]_3$.

При обработке хлорофилла гидроксидом щелочного металла не образуются бесцветные вещества. Это нужно иметь в виду при выборе промышленного метода обесцвечивания жиров, содержащих хлорофиллы.

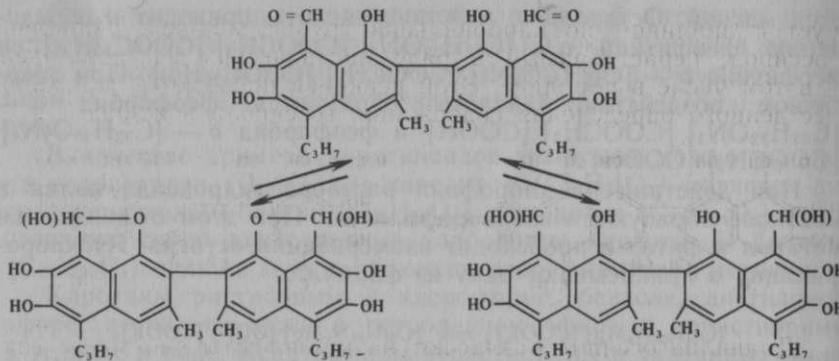
Крепкая серная кислота осмоляет хлорофиллы, образуя при этом нерастворимые в жире смолистые вещества.

5.3. ГОССИПОЛ, ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ И АНАЛОГИ

В железках, находящихся в ядре семян хлопчатника, содержится группа веществ, окрашенных в цвета от желтого до темно-синего. При извлечении из семян хлопчатника масла последнее в большей или меньшей степени увлекает с собой красящие компоненты железок. Поэтому нерафинированное хлопковое масло оказывается более или менее темноокрашенным. Этим обусловлено применявшиеся в технике наименование нерафинированного хлопкового масла — «черное».

Основным окрашенным веществом, содержащимся в железках ядра хлопкового семени, является госсипол. Его общая формула $C_{30}H_{30}O_8$.

На основании изучения состава, структуры и свойств госсипола его считают полифенолом, содержащим в молекуле две карбонильные группы. Возможно, что госсипол встречается в трех тautомерных формах, формулы которых приведены на стр. 342.



Госсипол окрашен в желтый цвет. Он образует хорошо сформированные кристаллы. При нагревании плавится с разложением при разных температурах: 184, 199 и 214 °С — в зависимости от полиморфной модификации.

Госсипол растворим в метаноле, этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, пиридине. Он плохо растворим в глицерине, бензole, петролейном эфире, кипящем в пределах 60—110 °С, нерастворим в низкокипящем петролейном эфире (30—60 °С) и в воде.

В ультрафиолетовой части спектра госсипола, растворенного в хлороформе, имеются три полосы поглощения с максимумами при длинах волн 237, 290 и 366 нм.

Госсипол ведет себя как сильная дикарбоновая кислота, давая с гидроксидами щелочных металлов соответствующие феноляты, называемые госсиполатами.

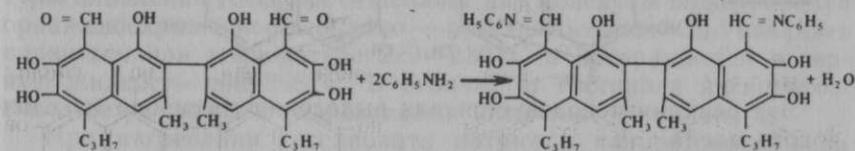
С гидроксидами щелочных металлов в молекуле госсипола реагируют два гидроксила, находящиеся в *ортоположении* по отношению к карбонильным группам. Образующиеся госсиполаты щелочных металлов растворимы в воде. Водные растворы этих солей окрашены в более темный желтый цвет, чем исходные соли. Госсипол при обработке насыщенным водным раствором буры дает госсиполат натрия.

Госсиполаты натрия и калия в воде растворимы, а госсиполаты свинца и железа — нерастворимы.

Растворы госсиполатов калия и натрия, содержащие избыток гидроксида щелочного металла, очень легко окисляются кислородом воздуха. При этом они приобретают темную окраску. Эти госсиполаты восстанавливают раствор Фелинга, аммиачный раствор окиси серебра. Госсипол окисляется сильными окислителями. Он является активным антиокислителем.

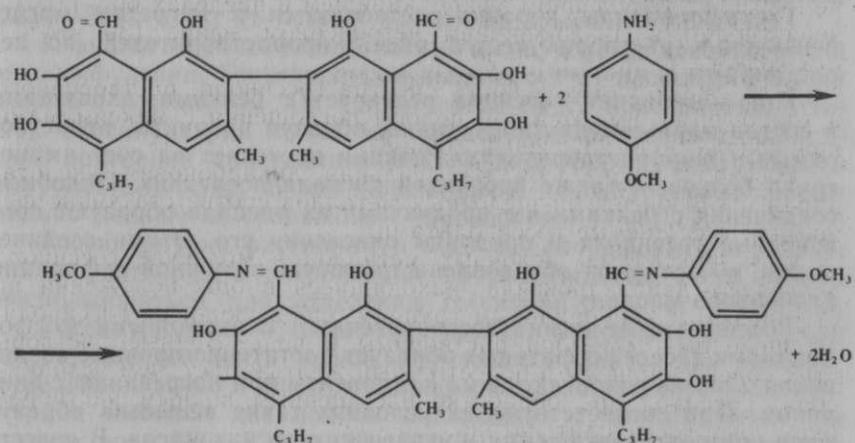
При нагревании госсипол реагирует со многими соединениями, содержащими аминную группу. Например, госсипол реаги-

рует с анилином по карбонильной группе, образуя дианилингоссипол, нерастворимый в ряде органических растворителей, и в том числе в пиридине. Этой реакцией пользуются для количественного определения содержания госсипола в жирах:

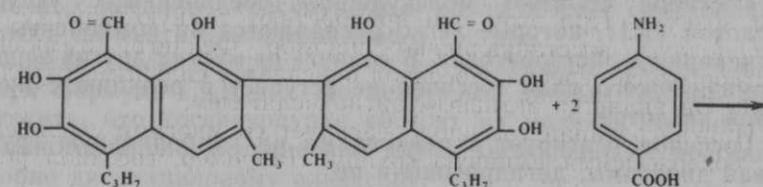


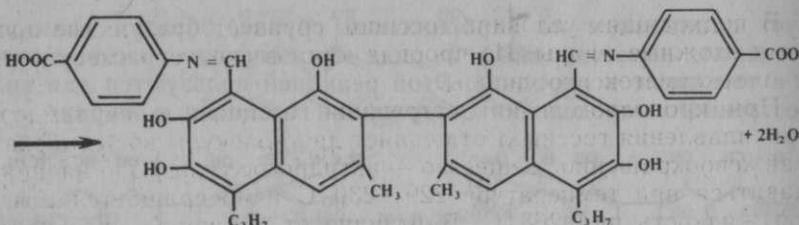
Дианилингоссипол разлагают на компоненты раствором гидроксида щелочного металла в метаноле или этаноле, а также концентрированной серной кислотой, уксусным ангидридом.

В аналитической практике используется взаимодействие параанизидина с госсиполом, в результате которого по нижеприведимой схеме образуется соединение, растворимое в ацетоне, изопропаноле, имеющее характерную полосу поглощения света при длине волны 447 нм.



Госсипол образует с антракарбоновой кислотой нерастворимое в масле соединение по реакции





Эта реакция используется для выделения госсипола из хлопкового масла.

При нагревании раствора госсипола в масле, содержащем фосфолипиды, протекает реакция, сопровождающаяся образованием темноокрашенного продукта (темно-коричневого или синего цвета). Эти соединения, называемые госсифосфатидами, образуются за счет реакции одной или обеих альдегидных групп молекулы госсипола с аминогруппами кефалинов и фосфосеринов, но не с лецитинами. При этом могут образовываться соответственно моно- и дизамещенные госсипола. В случае возникновения азометиновых связей ($-\text{N}=\text{C}-$) образовавшиеся госсифосфатиды при кислом или щелочном гидролизе распадаются.

Госсифосфатиды хорошо растворяются в нагретом масле, бензиновых растворах его, в ряде жирорастворителей, но нерастворимы в ацетоне.

При нагревании госсипол реагирует с белками, входящими в состав ядра семени хлопчатника, образуя продукты, нерастворимые в жирорастворителях. Реакция протекает за счет аминогрупп белков, а также продуктов распада последних. Подобные соединения с белками и с продуктами их распада образуют производные госсипола и продукты окисления его. Этими соединениями, в частности, обусловлена трудность щелочной рафинации хлопкового масла.

Госсипол с белками (госсипротеиды), с некоторыми фосфолипидами (госсифосфатиды) образует достаточно прочные соединения. Они не разлагаются на компоненты при нагревании с анилином. При соответствующих условиях такие вещества образуются при подготовке семян к извлечению из них масла. В известной мере эти реакции могут протекать и в нерафинированном масле, приводя к уменьшению в нем содержания нативного госсипола.

Госсипол образует молекулярные соединения с уксусной кислотой (1:1), которые легко распадаются на компоненты при нагревании в растворителях. В отличие от многих других веществ ароматического ряда госсипол не вступает в реакцию с пикриновой кислотой.

Госсипол реагирует с реактивами на карбонильную группу, давая диоксимы, дигидразоны и пр.

В подходящих условиях госсипол образует стабильные простые и сложные эфиры. Из простых эфиров следует отметить тетра- и гексаметоксигоссиполы.

При продолжительном нагревании немного выше температуры плавления госсипол отщепляет две молекулы воды, образуя оранжевоокрашенное вещество — ангидрогоссипол. Оно начинает плавиться при температуре 229—230 °С и превращается в черную жидкость при 268 °С. В отличие от госсипола ангидрогоссипол не реагирует с гидроксидами щелочных металлов.

При нагревании госсиполата натрия с концентрированным водным раствором гидроксида натрия происходит отщепление двух молекул муравьиной кислоты и образуется бесцветное вещество — апогоссипол, представляющий собой полифенол сильно кислого характера. Он менее стабилен, чем госсипол, и в контакте с воздухом быстро темнеет. Его состав соответствует формуле $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_6$.

В присутствии палладиевой черни госсипол взаимодействует с водородом. Бесцветный продукт гидрогенизации называется гидрогоссиполом. Его состав выражается формулой $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_8$.

Госсипол слаботоксичен. Летальными дозами ЛД₅₀ являются 2250—3340 мг/кг (в острых опытах на крысах).

К аналогам госсипола относят госсипурпурин, госсикаэрулин и госсифульвин. Госсипурпурин выделяется из хлопкового масла вместе с госсиполом. Он придает этой смеси красноватый оттенок. Госсипурпурин может быть выделен из смеси его с госсиполом повторной кристаллизацией из хлороформа, содержащего петролейный эфир. В хлопковом масле госсипурпурина значительно меньше по сравнению с госсиполом.

Госсипурпурин растворим в ацетоне, хлороформе, пиридине, плохо растворим в петролейном эфире, метаноле. Этим можно воспользоваться для отделения госсипурпурина от госсипола.

Госсипурпурин — темно-пурпуровая, микрокристаллическая масса, кажется почти черной. Кристаллы плавятся при температуре 200—204 °С. В спектре хлороформенного раствора госсипурпурина имеются две полосы поглощения с максимумами при длинах волн 326—327 и 370—371 нм. В видимой части спектра имеются две полосы поглощения с максимумами при 530 и 565—566 нм.

В растворах, особенно при наличии кислот и гидроксидов щелочных металлов, госсипурпурин разлагается с образованием желтого пигмента неисследованного состава.

Состав госсипурпурина точно не установлен. Ему приписывается формула $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_7$. По некоторым данным, можно предположить, что госсипурпурин состоит из молекул госсипола и диминогоссипола, соединенных двумя кислородными мостиками подобно дисалициловому альдегиду.

Госсипурпурин менее токсичен по сравнению с госсиполом.

Госсикаэрулин образуется при жарении мягких из хлопковых семян, хранившихся во влажном состоянии. Можно предположить, что из-за усиленной жизнедеятельности семян и развития микроорганизмов в таких случаях происходит сильное самогревание семенной массы и усиление образования низкомолекулярных жирных кислот, способствующих образованию из госсипола госсикаэрулина. Последний может быть получен путем нагревания госсипола с раствором серной кислоты в метаноле.

Госсикаэрулин представляет собой твердый продукт, окрашенный в темно-синий цвет, плавится при температуре 169 °С с разложением. При нагревании в вакууме он сублимируется или дистиллируется. Госсикаэрулин растворим в диэтиловом эфире, спирте. Ему приписывают формулу $C_{30}H_{30}O_8$, как и госсиполу. Свинцовые и серебряные соли его нерастворимы в воде. При обработке солей азотной кислотой образуется сильная органическая кислота. Госсикаэрулин реагирует с галоидами, давая желтоокрашенные продукты.

В щелочной и нейтральной среде госсикаэрулин образует растворы, окрашенные в светло-желтый цвет. При подкислении окраска резко изменяется, переходя в темно-синюю. Синяя форма пигmenta растворима в метаноле и этаноле, уксусной кислоте, диэтиловом эфире, слабо растворима в хлороформе и очень плохо — в низкокипящем петролейном эфире, бензоле и в водном растворе гидроксида натрия.

Госсикаэрулин не реагирует с пероксидом водорода при комнатной температуре, но при нагревании под ее действием превращается в желтовато-коричневое вещество неизученного состава.

Госсикаэрулин рассматривается как продукт окисления госсипола. По-видимому, это хинон, в котором гидроксильная и хинонная группы находятся в смежных положениях. Изменение окраски госсикаэрулина под влиянием кислот и щелочей обусловлено таутомерным превращением в результате ионизации. Желтая форма госсикаэрулина соответствует нейтральному состоянию его молекул, в то время как для синей предполагают наличие структуры иона карбония.

Госсифульвин представляет собой оранжевый пигмент, который экстрагируется диэтиловым эфиrom из хлопковых семян, хранившихся в очень влажном состоянии. Он плавится с разложением при температуре 238—239 °С. Растворяется в хлороформе, анилине, горячем ацетоне, очень плохо в этаноле, холодном ацетоне. Госсифульвин нерастворим в водном растворе гидроксида щелочного металла, не восстанавливает фелингову жидкость и не реагирует с анилином.

При действии минеральных кислот из госсифульвина получается госсипол. Госсифульвин рассматривают как какое-то ами-

нопроизводное госсипола. Ему приписывают формулу $C_{34}H_{34}O_8N_2$.

Госсивердурин представляет собой зеленое кристаллическое вещество, не плавящееся при нагревании до 310 °С. Однако при этом оно буреет. Госсивердурин хорошо растворяется в ацетоне, хлороформе, метаноле, диэтиловом эфире, нерастворим в петролейном эфире. Спектр госсивердурина в хлороформенном растворе существенно отличается от спектра госсипола и госсипурпуринова. Изучен он очень мало. Выяснено, что госсивердурин значительно более токсичен, чем госсипол.

6. ВЕЩЕСТВА, ОБУСЛОВЛЯЮЩИЕ ВКУС И ЗАПАХ ЖИРОВ

Запах и вкус жиров обычно определяют путем дегустации. Поэтому получаемые результаты часто оказываются субъективными. Общими для веществ, вызывающих ощущение запаха, является их летучесть наряду с наличием в их молекулах специфических функциональных групп.

Отдельные жиры, не подвергавшиеся глубокой рафинации или действию таких факторов, как сильное нагревание, окисление молекулярным кислородом, особенно при повышенной температуре, и других, имеют специфические вкус и запах. Они могут меняться в зависимости от качества сырья, из которого извлечен жир, от метода извлечения его и условий дальнейшего хранения.

Если не происходит контакта с окислителями и биохимическими агентами, то жир может очень долго сохранять свои специфические запах и вкус. Это обусловлено большой адсорбционной способностью ацилглицеринов, из-за которой они легко поглощают идерживают пары летучих веществ, в частности обуславливающих вкус и запах. Из-за этой способности жир, хранящийся в незакрытой таре рядом с веществами, имеющими свой запах, легко приобретает его.

Изменение запаха и вкуса жира при хранении в контакте с воздухом чаще всего объясняется образованием при действии кислорода воздуха специфических продуктов и потерей натуральных носителей запаха и вкуса жира.

Вещества, являющиеся причиной вкуса и запаха жиров, находятся в них обычно в очень небольших количествах.

Вкус и запах жиров обусловлены смесью большого числа веществ, принадлежащих к разным классам органических соединений. К ним относятся: углеводороды — насыщенные и ненасыщенные, в том числе терпены; альдегиды — насыщенные и ненасыщенные (обычно моно- и диненасыщенные); кетоны, в том числе метилкетоны, дикетоны; спирты; летучие жирные кислоты; сложные эфиры, а иногда и вещества с функциональными группами, содержащими азот и серу. Обычно каждая из указанных выше групп веществ представлена рядом гомологов.

Относительно лучше, полнее исследованы носители запаха жиров по сравнению с носителями их вкуса. О составе носителей запаха обычно судят по составу летучих веществ, удаляемых из жира дезодорацией.

Ацилглицерины, содержащие высокомолекулярные жирные кислоты, настолько малолетучи, что на запах жиров уже только по этой причине они влиять не могут.

Обычно у каждого из гомологов перечисленных выше рядом веществ, содержащихся в жирах, имеется свой запах, который качественно в известной мере меняется с изменением молекулярной массы их, а интенсивность его у более высокомолекулярных гомологов уменьшается в связи с уменьшением их летучести.

При этом часто смеси даже химически однотипных веществ имеют совершенно иной запах, чем у каждого из компонентов ее в отдельности. Например, отдельные ненасыщенные алифатические альдегиды примерно от C_6 до C_{12} включительно, если концентрация их в растворе невелика, имеют приятный, «цветочный» запах. Смеси же таких альдегидов, как C_7 и до C_{12} , имеют специфический, малоприятный запах, характерный для гидрированных жиров.

Изменение количественных соотношений между компонентами смеси одних и тех же веществ может приводить к заметному изменению запаха. Например, это наблюдается при пищевой порче жира коровьего молока.

Роль отдельных летучих веществ в формировании запаха жиров регулируется интенсивностью запаха каждого из них и содержанием их в жире. Обычно основу запаха жира составляют два-три вещества — «ядро». Последнее определяет характер запаха жира.

На основании изучения состава летучих веществ, выделяемых из растительных жиров, можно сделать вывод, что запах их обусловлен метилкетонами или терпенами наряду с алифатическими углеводородами. Так, в оливковом масле найдены следующие углеводороды:

Формула углеводородов	$C_{13}H_{24}$	$C_{16}H_{30}$	$C_{19}H_{36}$	$C_{23}H_{42}$
Температура кипения при давлении 666 Па, °С	83—85	133	155	205—210

Кроме того, в этом же масле были найдены более высококипящие ненасыщенные углеводороды $C_{28}H_{50}$ и $C_{36}H_{68}$. Ненасыщенные углеводороды имели специфический запах. Выделенные ненасыщенные углеводороды $C_{24}H_{50}$ и $C_{26}H_{54}$ запаха не имели. Общее содержание углеводородов в исследованном оливковом масле составило 0,0007 % его массы.

В летучих продуктах, отогнанных во время дезодорации арахисного, подсолнечного, хлопкового и пальмового масел было найдено (в пересчете на массу обработанного масла) 0,0135—

0,025 % мас. терпенов, 0,0045—0,013 — алифатических углеводородов, 0,0001—0,0008 % мас. метилкетонов. Все эти вещества имели запах.

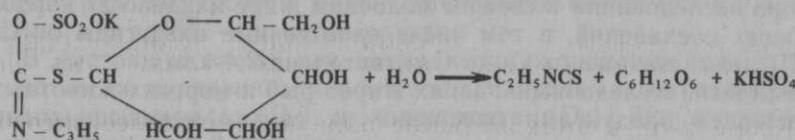
В летучих веществах из сырого арахисного масла были выделены гипоген $C_{15}H_{30}$ и арахиден $C_{19}H_{38}$, обуславливающие его специфический запах.

Тем же путем в кокосовом и пальмоядровом маслах было найдено соответственно по 0,0004 % мас. терпенов и алифатических углеводородов, 0,02—0,026 — метилкетонов и 0,0002—0,006 % мас. спиртов. В анализированном дистилляте обнаружены также стерины, токоферолы и вещества, оставшиеся неидентифицированными. Общее количество дистиллята составляло 0,1—0,3 % массы дезодорированного жира.

Упругость пара перечисленных выше веществ, находящихся в растительных маслах, примерно такая же, как упругость пара жирных кислот, содержащихся в ацилглицеринах тех же масел. Поэтому можно считать, что при дезодорации масел в промышленных условиях указанные вещества, как и свободные жирные кислоты, удаляются из них с примерно одинаковой скоростью. В связи с этим о полноте дезодорации жиров можно судить по снижению кислотного числа.

Резкий вкус и запах нерафинированных жирных масел, получаемых из семян растений семейства крестоцветных (масла рапсовое, сурепное и др.), в известной мере могут быть обусловлены наличием в них эфирных горчичных масел. Источником образования последних являются содержащиеся в семенах этих растений тиокарбамидоглюкозиды. При наличии влаги и при подходящей температуре эти глюкозиды под влиянием фермента мирозина распадаются с выделением эфирных горчичных масел, по составу представляющих сложные эфиры изотиоциановой кислоты.

Так, в семенах черной горчицы содержится глюкозид синигрин. При гидролитическом распаде его образуются аллиловое горчичное масло, глюкоза и гидросульфат калия:

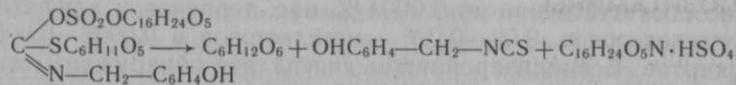


Аллиловое горчичное масло бесцветно, но желтеет при хранении; имеет резкий запах, жгучий вкус. В воде растворимо мало, хорошо растворяется во многих жировых растворителях. Кипит оно при 150—151 °С и нормальном давлении, а при давлении 666 Па — при 30,2 °С. Легко отгоняется с водяным паром.

Из находящегося в семенах рапса глюкозида глюконапина, имеющего структуру, аналогичную структуре синигрина, при гид-

ролизе образуются гидросульфат калия, глюкоза и кротониловое горчичное масло ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{NCS}$). Оно кипит при 174°C с небольшим разложением. Свойства его примерно такие же, как аллилового горчичного масла.

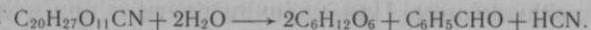
В семенах белой горчицы находится глюкозид синальбин ($\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{S}_2\text{O}_{15}$). При гидролизе синальбина образуются глюкоза, синальбиногорчичное масло и сернокислый синапин:



Характерной особенностью синальбиногорчичного масла является малая летучесть его с водяным паром. Вследствие малой упругости паров это масло почти не имеет запаха. Оно растворимо в растворах гидроксидов щелочных металлов.

Некоторые тиоглюкозиды, в частности находящиеся в семенах рапса, растворяются в жирных маслах, хотя и в небольшом количестве. Однако даже малая растворимость достаточна для отравления ими гидрогенизационного катализатора.

В ядре горького миндаля, в косточках абрикосов, вишен и других находится глюкозид амигдалин ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{CN}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). В процессе извлечения жирных масел из семян «косточковых» под влиянием влаги, усилившем ферментами, повышенной температурой нагрева, амигдалин гидролизуется, образуя глюкозу, бензальдегид и синильную кислоту, которая может оказаться в жирном масле:



Состав веществ, обуславливающих запах говяжьего, бараньего и им подобных жиров, изучен очень мало.

В создании запаха свежего молочного жира участвуют карбонильные соединения — альдегиды (в основном насыщенные), немного метилкетонов, отчасти ненасыщенные альдегиды. В одном из исследований в свежем молочном жире найдено 27 карбонильных соединений, в том числе насыщенные альдегиды от C_3 до C_{11} , метилкетоны от C_3 до C_{15} , гептадиен-2,4-аль.

Рыбный, «седельочный», запах жиров рыб и морских животных обусловлен продуктами окисления их сильно ненасыщенными жирными кислотами, в основном альдегидами. Этот запах усиливается при хранении. Будучи дезодорированы, эти жиры при дальнейшем хранении и контакте с воздухом вновь приобретают рыбный запах. Это явление в промышленности называют реверсией запаха.

Тщательная рафинация, в том числе особенно дезодорация, приводит к потере жиром как запаха, так и вкуса. Поэтому нужно считать, что носителями этих органолептических свойств

являются большей частью относительно легколетучие вещества.

Труднолетучие носители запаха и вкуса могут быть удалены или превращены в вещества без этих органолептических признаков восстановлением водородом, действием сильных окислителей и других реагентов.

7. ЛИПОВИТАМИНЫ

Витаминами называют особые органические вещества, играющие большую роль в физиологии человеческого организма. Отсутствие или недостаток их вызывает нарушение нормальной жизнедеятельности человеческого организма и его роста.

Витамины делят на две группы: водорастворимые и жирорастворимые — липовитамины.

Водорастворимые витамины, как, например, витамин С — аскорбиновая кислота, — в жирах не встречаются. К наиболее важным растворимым в жирах липовитаминам относятся витамины D, A, E, K, F.

7.1. ВИТАМИНЫ ГРУППЫ D

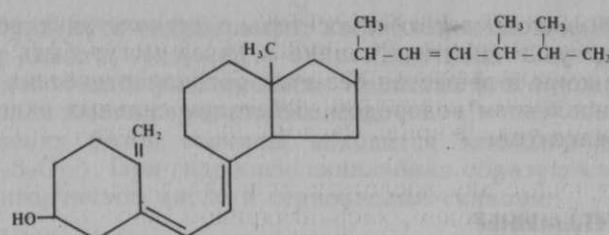
Витамины этой группы характеризуются антирахитическим действием. В настоящее время известны витамины: D₂, D₃, D₄, D₅ и др. По своей биологической активности они близки, но отличаются друг от друга строением молекулы и происхождением. Витамины группы D синтезируются только в животном организме. Ими богаты жиры молока, разных животных и печени рыб — особенно трески, морского окуня, скатов и др. В растительных объектах содержатся преимущественно их провитамины, к которым относятся некоторые стеролы.

Отсутствие или недостаток витаминов группы D в пище вызывает ряд расстройств жизнедеятельности человеческого организма, а у детей — развитие рахита.

В настоящее время для витаминизации пищевых продуктов, в частности маргарина, пользуются препаратами, изготавляемыми из эргостерола (D₂) и холестерола (D₃). Их выпускают в виде масляных растворов.

Одним из необходимых условий биологической активности у витаминов группы D является присутствие системы из трех сопряженных двойных связей в их молекуле. Такая система возникает при облучении ультрафиолетовым светом провитаминов D.

Таким путем из эргостерола получается витамин D₂, имеющий следующее строение:



Витамин D₂ оптически активен, вращает плоскость поляризации света вправо. В ультрафиолетовой области имеет характерный максимум поглощения при 265 нм (в гексане, диэтиловом эфире). Он довольно стоек по отношению к действию дикислорода.

При щелочном гидролизе жиров, содержащих витамин D₂, в водных растворах гидроксидов щелочных металлов он не изменяется. При обработке его в пропиловом спирте металлическим натрием он превращается в биологически неактивный гидровитамин. То же самое происходит и при гидрировании жиров в промышленных условиях.

Минеральные кислоты медленно инактивируют витамин D₂. Под действием пероксида водорода он разрушается.

Важное значение имеет витамин D₃, образующийся при облучении 7-дегидрохолестерола.

Витамины D₄ и D₅ обладают значительно более слабыми антиракитическими свойствами, чем витамины D₂ и D₃.

7.2. ВИТАМИНЫ ГРУППЫ А

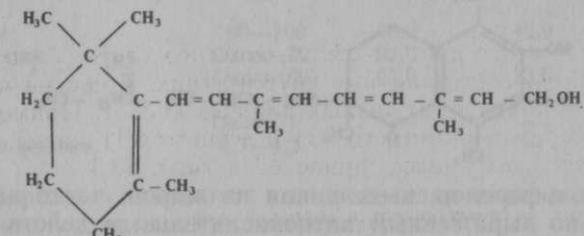
Многочисленные расстройства жизнедеятельности и роста человека наблюдаются при отсутствии в его пище витаминов группы А — витаминов роста. Наличие их предохраняет также от ослабления зрения.

Витамины А образуются при действии фермента каротиназы на каротины, которые попадают в организм животных с пищей. Так, витамин А образуется в печени из каротина в результате своеобразно протекающего в середине алифатической цепи окисления с разрывом двойной связи и образованием гидроксильных групп.

Источником витаминов А является также каротин микробиологический, получаемый из биомассы гриба *Blakeslea trispora* экстракцией растительными маслами (подсолнечным, хлопковым, соевым). Раствор каротина микробиологического в масле представляет собой маслянистую жидкость оранжевого цвета. Этот препарат не растворяется в воде, легко растворяется в хлороформе, бензине, петролейном эфире.

Всего возможно 16 изомеров витамина А, характеризующихся пространственной конфигурацией двойных связей. Из природных источников выделены и синтетически получены шесть изомеров витамина А.

Витамин A₁ представляет собой первичный спирт — ретинол, общая формула которого C₂₀H₃₀O, а структурная



Витамин A₁ оказывается очень реакционноспособным веществом. Благодаря большой степени ненасыщенности он очень легко окисляется воздухом и теряет биологическую активность. Легко окисляется витамин A₁ гидропероксидами, образующимися при окислении жиров.

В отсутствие кислорода витамин A₁ можно нагревать без потери активности примерно до 120 °C, но уже при температуре 130 °C он инактивируется. Витамин А хорошо растворим в разных растворителях.

При гидрогенизации витамин A₁ насыщается водородом и в результате этого инактивируется. Спиртовые растворы гидроксида щелочного металла не оказывают на него заметного влияния. Коротковолновое излучение вызывает инактивирование витамина A₁. Особенно сильно действует ультрафиолетовый свет с длиной волны 365 нм. Стойкость витамина A₁ различная в разных жирах, повышается после этерификации его разными кислотами.

В природе, кроме витамина A₁, в свободном и этерифицированном состоянии встречаются витамин A₂ и провитамин А.

7.3. ВИТАМИНЫ ГРУППЫ Е [ТОКОФЕРОЛЫ]

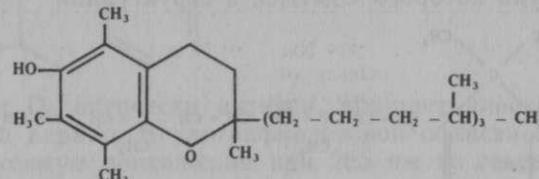
Витамины группы Е являются веществами, регулирующими функции органов размножения. Они представляют собой высокомолекулярные циклические спирты, называемые токоферолами. Токоферолы содержатся в различных количествах в растительных маслах. Особенно ими богаты масла зародышей пшеницы, кукурузы и других злаковых. В растениях токоферолы чаще всего сопутствуют каротиноидам и хлорофиллам. В животных жирах токоферолы содержатся в незначительных количествах, а в рыбьих жирах почти полностью отсутствуют.

Продолжение

Объект исследования	Общее содержание, мг%	Изомеры токоферолов, % мас. общего их содержания		
		α	β	γ
хлопковое	90—100	58,0	42,0	—
подсолнечное	Около 70	92,0	—	7,8
рапсовое	Около 50	27,0	73,0	—
Жир:				
говяжий	Около 1	—	—	—
коровьего молока	1,7—4,2	—	—	—

Известны семь форм токоферолов. Из них в жирах семян и плодов найдены четыре — α, β, γ, δ; ε и ξ найдены в липидах зернушной злаковых.

Из указанных изомеров токоферолов наиболее биологически активен α-токоферол ($C_{29}H_{50}O_2$). Его структурная формула



Смесь токоферолов, выделенная из жиров, часто характеризуется сильно выраженным антиокислительным действием.

Большая стабильность ряда жиров в отношении окисления их молекулярным кислородом обусловлена наличием в них некоторых изомеров токоферолов (табл. 12.4). Оказывается, что чем сильнее биологическая активность токоферола, тем слабее его антиокислительное действие. Как антиокислитель наиболее сильно действует δ-токоферол.

Выделенные из сырья токоферолы представляют собой бесцветное масло, в спектре которого имеется характерный максимум поглощения при длине волны 295 нм.

В бензоле токоферолы врашают плоскость поляризации света вправо.

Токоферолы растворяются в жирах и в жирорастворителях, нерастворимы в воде. При омылении жира спиртовые растворы гидроксидов щелочных металлов при температуре 35—40 °C на токоферолы не действуют, и поэтому последние могут быть извлечены из жира вместе с неомыляемыми.

Нагревание с гидроксидом щелочного металла при более высокой температуре частично дезактивирует токоферолы.

Они термостабильны и сохраняются в жирах, нагреваемых даже при температуре около 200—220 °C. Термическая инактивация их наступает лишь при температуре около 350 °C. Кислород воздуха действует на токоферолы довольно слабо.

12.4. Содержание токоферолов в маслах и жирах

Объект исследования	Общее содержание, мг%	Изомеры токоферолов, % мас. общего их содержания		
		α	β	γ
Масло:				
соевое	90—280	13,5	59,0	27,5
кукурузное	100—250	11,0	89,0	—

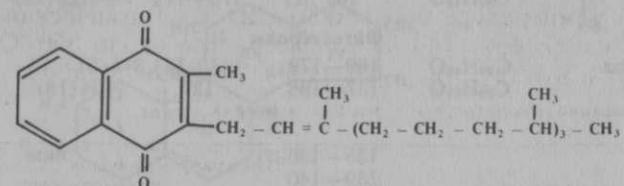
Токоферолы сохраняются в гидрогенизованных жирах даже в случае получения их при температуре 240 °C.

Дневной свет не оказывает заметного влияния на активность токоферолов, но ультрафиолетовое облучение вызывает быструю инактивацию их. Токоферолы стойки по отношению к действию разбавленных минеральных кислот. С концентрированной соляной кислотой их можно кратковременно нагревать даже при температуре 100 °C.

Кипячение с растворами гидроксидов щелочных металлов вызывает распад токоферолов. Разрушаются они сильными окислителями (гидропероксидом бензоила, озоном и др.).

7.4. ВИТАМИНЫ ГРУППЫ К

К жирорастворимым витаминам относятся витамины группы K — антигеморрагические, отсутствие или недостаток которых в организме связывают с появлением кровоточивости, обусловленной недостатком в крови протромбина. Известно несколько веществ, обладающих свойствами витамина K. Они являются производными нафтохинона. Например, витамин K₁ имеет структурную формулу



Витамин K₁ представляет собой светло-желтое маслянистое вещество, кристаллизующееся из ацетона или спирта при минус 20 °C. Он слабо флюoresцирует. В спектре поглощения витамина K₁ имеются максимумы поглощения при длинах волн 243, 248, 261, 270, 323, 239 нм. При ультрафиолетовом облуч-

чении ацетонового раствора витамина K₁ изменяется структура его хинонной группы и он теряет активность. Он нерастворим в воде, растворим в жирорастворителях. При нагревании в вакууме до 160 °C перегоняется без потери биологической активности. Нагревание в течение 24 ч до 120 °C не разрушает витамина. При температуре 100 °C в среде гидроксидов щелочных металлов он быстро разрушается.

Витамины группы K найдены в конопляном масле, значительно меньше их в маслах подсолнечном, сурепном и льняном.

8. СТЕРОЛЫ

В жирах, не подвергавшихся действию сильных агентов, всегда находятся стеролы — полициклические, одноатомные, ненасыщенные спирты гидроароматического ряда. Сложные эфиры стеролов и высших жирных кислот называют стеридами. Стеролы принято делить по происхождению на отдельные группы: 1) зоостеролы — в животных жирах; 2) фитостеролы — в растительных жирах и 3) микостеролы — в грибах.

Стеролов, принадлежащих к указанным трем группам, известно довольно много. Характеристика важнейших свойств некоторых стеролов, наиболее часто встречающихся, приведена в табл. 12.5.

12.5. Характеристика стеролов

Стеролы	Формула	Температура плавления, °C		Удельное вращение при $[\alpha]_D^{1\text{D}}$, °	Число двойных связей
		стеролов	укусных эфиров		
<i>Зоостеролы</i>					
Холестерол	C ₂₇ H ₄₆ O	148,5	114	-29,92(15)	Одна
Метахолестерол	C ₂₇ H ₄₆ O	139—141	—	—	—
Ланостерол	C ₃₀ H ₅₀ O	140—141	113—114	-58(17)	—
Агнosterол	C ₃₀ H ₄₈ O	162	173—174	+70,3(19)	—
<i>Фитостеролы</i>					
Стигмастерол	C ₂₉ H ₄₈ O	169—170	144—144,5	-51	Две
Ситостерол (смесь)	C ₂₉ H ₅₀ O	137—138	127	-34(18)	Одна
Изомеры:					
α		135—136			
β		139—140			
γ		143—144			
Кампестерол	C ₂₈ H ₄₈ O	—	—	—	Одна
<i>Микостеролы</i>					
Эргостерол	C ₂₈ H ₄₄ O	163	173	-132(14)	Три

Примечание. В скобках указана температура, °C.

В жирах стеролы содержатся сравнительно в небольшом количестве, обычно менее 0,5 % мас., как это показано в табл. 12.6, но иногда до 1 % мас.

12.6. Содержание стеролов и ситостеролов в жирах, %

Жир	Общие	Свободные	Этерифицированные	Ситостеролов, % массы стеролов

Растительные масла

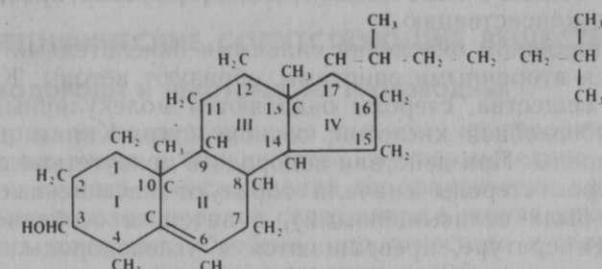
Масло:				
льняное	0,42	0,20	0,22	97
оливковое	0,13	0,09	0,04	97
рапсовое	0,35	0,05	0,30	63
арахисное	0,25	0,19	0,06	76
хлопковое	0,31	0,20	0,11	92

Животные жиры

Свиной жир	0,07—	0,07—	Следы	—
	0,12	0,12		
Жир:				
коровьего молока	0,07	0,07	—	—
говяжий	0,07	0,07	—	—
бараний	0,03	0,03	—	—
Тресковый печеночный жир	0,52	0,27	0,25	—

В растительных маслах содержится больше стеролов, чем в жирах наземных животных. В растительных маслах и в печени тресковом жире значительная часть стеролов находится в виде эфиров жирных кислот (стериолов), в жирах наземных животных — в свободном состоянии.

Типичным представителем стеролов является холестерол, имеющий следующее строение:



Как видно из формулы, все четыре кольца атомов углерода молекулы холестерола конденсированы.

Ненасыщенность стеролов обусловлена, во-первых, двойными связями в циклической части их молекулы, а именно во втором шестичленном кольце атомов углерода. В нем может быть

одна такая связь, как в молекулах холестерола, стигмастерола, или две, как в молекуле эргостерола. Далее в молекулах некоторых стеролов (стигмастерола, эргостерола) двойная связь имеется и в боковой цепи углеродов.

Различие молекулярных масс стеролов обусловлено разным числом атомов углерода в боковой цепи их молекул. Структура этой цепи в молекулах некоторых стеролов несколько отличается характером ее разветвлений.

Стеролы нерастворимы в воде, растворимы в обычных растворителях жиров и в этаноле. Они оптически активны. В процессе перегонки при атмосферном давлении они разлагаются. В вакууме перегоняются без разложения, частично отгоняются с перегретым паром в вакууме при дезодорации жиров. Характеризуются способностью возгоняться.

Все стеролы бесцветны, хорошо кристаллизуются. Температура плавления и форма кристаллов у разных стеролов различная. Например, форма кристаллов у зоостеролов одна, у фитостеролов — другая. В свою очередь, форма кристаллов из смесей фитостеролов с зоостеролами отличается от формы кристаллов рассмотренных индивидуальных веществ.

Являясь спиртами, стеролы отличаются характерными для последних реакциями. Ацетаты стеролов, легко получаемые при нагревании с уксусным ангидридом, имеют резко выраженную температуру плавления и хорошо кристаллизуются. Благодаря этому свойству они используются в аналитической практике при определении происхождения жира.

Эфиры холестерола и особенно его аналогов с высшими жирными кислотами в значительном количестве содержатся в ланолине. Они воскообразны, трудно гидролизуются гидроксидами щелочных металлов. Некоторые из них обладают способностью поглощать большое количество воды, приобретая при этом ма-зеобразную консистенцию.

При осторожном окислении сильными окислителями стеролы, являющиеся вторичными спиртами, образуют кетоны. Как ненасыщенные вещества, стеролы окисляются молекулярным кислородом, пербензойной кислотой, озоном и др. К ним присоединяются галоиды. При действии водорода в присутствии активных катализаторов стеролы сначала образуют насыщенные спирты (если они были ненасыщенными), а затем, в особенности при высокой температуре, превращаются в углеводороды. Стеролы восстанавливаются до углеводородов при действии металлического натрия на их раствор в амиловом спирте.

При действии концентрированной серной кислоты стеролы дегидратируются с образованием смеси сложных продуктов.

С алкалоидом дигитонином ($C_{55}H_{94}O_{28}$) стеролы образуют (1:1) нерастворимые в спирте молекулярные соединения.

При кипячении с ксилолом эти молекулярные соединения, называемые дигитонидами, распадаются на компоненты. При этом стеролы растворяются в ксилоле, а дигитонин остается в осадке. Этой реакцией пользуются для выделения стеролов из жиров. Эфиры стеролов с дигитонином не образуют дигитонидов. Это позволяет определять содержание свободных и этифицированных стеролов по разнице показаний дигитонинового метода в приложении его к жиру непосредственно и к выделенным из жира неомыляемым веществам.

При нагревании жиров или окислении кислородом воздуха при высокой температуре находящиеся в них стеролы претерпевают глубокие превращения с образованием маслообразных веществ, не реагирующих с дигитонином.

Стеролы образуют молекулярные соединения с жирными кислотами, а также и с другими веществами. Такие соединения обычно нестойки и легко разлагаются этанолом.

Стеролам свойственны некоторые цветные реакции. Например, при обработке хлороформенного раствора холестерола равным объемом 92 %-ной серной кислоты он окрашивается в кроваво-красный цвет, переходящий в пурпуровый. Отстоявшийся слой серной кислоты имеет слабо-зеленую флюoresценцию. Это цветная реакция Залковского, при помощи которой можно открыть в растворе 0,001 % мас. холестерола.

Показатели свойств некоторых стеролов приведены в табл. 12.5.

Эргостерол является провитамином D₂. При освещении УФ-светом 1 %-ного раствора эргостерола в ксилоле (с исключением доступа кислорода) эргостерол на 50—70 % превращается в антирахитический витамин D₂, по физиологическому действию аналогичный витамину D. Холестерол при такой же обработке образует биологически активный препарат D₃.

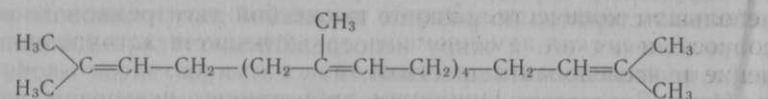
9. НЕСПЕЦИФИЧЕСКИЕ СОПУТСТВУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

9.1. УГЛЕВОДОРОДЫ И НЕКОТОРЫЕ ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

В жирах, не подвергавшихся сильному нагреванию, содержание углеводородов в большинстве случаев невелико. В твердых жирах животного происхождения их практически нет. Зато довольно много углеводородов содержится в жирах некоторых рыб и морских животных. Особенно это относится к жирам, извлеченным из печени морских животных и рыб.

В состав указанных жиров входит ненасыщенный углеводород сквален ($C_{30}H_{50}$). Его плотность при температуре 20° равна 859,2 кг/м³, n_D^{20} — 1,4990, температура застывания минус 20°C. Йодное число, рассчитанное теоретически, равно 371,1 г J₂, определенное по методу Гюбля, — 398 г J₂.

Сквален присоединяет галоиды, окисляется сильными окислителями и кислородом воздуха, при сильном нагревании полимеризуется. При гидрировании в присутствии катализаторов полностью насыщается водородом. В сквалене обнаружена разветвленная цепь атомов углерода, имеющая шесть изолированных двойных связей:



В жирах из печени рыб и морских животных встречается углеводород пристан ($\text{C}_{18}\text{H}_{38}$). Он насыщен и представляет собой вязкую жидкость, кипящую при температуре 296°C . Структура пристана неизвестна, но, судя по его жидкой консистенции при комнатной температуре и значительной молекулярной массе, в нем имеется разветвленная цепь атомов углерода.

В растительных маслах углеводороды в большинстве случаев представлены терпенами и алифатическими углеводородами. Из них первые являются одной из причин запаха и вкуса растительных масел. Что же касается алифатических углеводородов, то в растительных жирах их очень мало.

Незначительное количество сквалена содержится и в некоторых растительных маслах. Так, в хлопковом масле его найдено около 0,0008 % мас. Он обнаружен в арахисном и соевом маслах. В последнем содержится углеводород гадузен ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}$). В подсолнечном, арахисном, оливковом и других маслах обнаружен ряд углеводородов, перечисляемых при описании веществ, придающих вкус и запах растительным жирам.

В состав масла семян петрушки, а также некоторых других масел входят α -эйказан ($\text{C}_{20}\text{H}_{42}$) (температура плавления 69°C), α -нонакозан ($\text{C}_{29}\text{H}_{60}$) (температура плавления $63,4^\circ\text{C}$), α -гентриаконтан ($\text{C}_{31}\text{H}_{64}$) (температура плавления $68-68,5^\circ\text{C}$).

В отдельных партиях жиров морских животных и рыб обнаружены сернистые соединения, неудаляемые при рафинации этих жиров при помощи гидроксидов щелочных металлов и активированного угля. Содержание таких сернистых соединений невелико, максимум 0,0004—0,002 % мас., считая на серу, однако оно достаточно для неблагоприятного влияния на протекание гидрирования жира.

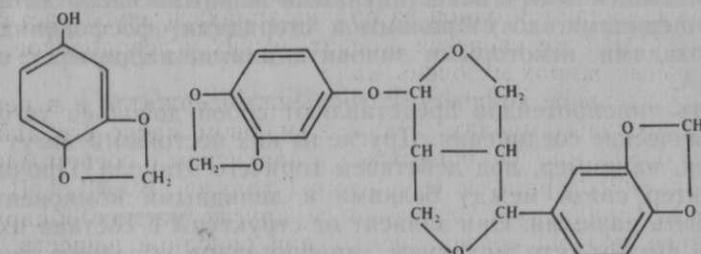
9.2. ХРОМОГЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Хромогенными веществами называют находящиеся в тканях организмов бесцветные вещества, обладающие способностью при действии кислорода образовывать окрашенные продукты окисления. К ним относятся иногда встречающиеся в жирах бесцвет-

ные соединения, образующиеся при обработке некоторыми реагентами специфически окрашенных продуктов. Такие вещества найдены только в некоторых жирах. Поэтому обнаружение хромогенных веществ при помощи специальных цветных реакций доказывает наличие в анализируемой пробе определенного жира.

Чаще всего хромогенные вещества находятся в жирах в очень небольшом количестве. Это, а также большая реакционная способность и легкая изменяемость таких веществ затрудняют выделение и исследование их. Поэтому состав хромогенных веществ не всегда известен. Примером хромогенных веществ подобного рода являются некоторые из составных частей неомыляемых веществ кунжутного масла.

В состав неомыляемых веществ кунжутного масла входит сезамол ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$), являющийся 3,4-метилендиоксиленолом. Он представляет собой бесцветные кристаллы температурой плавления $65,5^\circ\text{C}$. Сезамол кипит при температуре $105-110^\circ\text{C}$ (400 Па) и при дезодорации кунжутного масла частично отгоняется с водяным паром. Сезамол — ингибитор окисления жиров:



Сезамол обуславливает цветную реакцию Бодуэна на кунжутное масло.

В кунжутном масле обнаружен также сезамолин ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$).

Как видно из структурной формулы, в состав молекулы сезамолина входит сезамол. Сезамолин представляет собой вещество кристаллическое, плавящееся при температуре $93,6^\circ\text{C}$. Этот фенолглюкозид растворяется во многих растворителях и в жирах. Он не омыляется гидроксидами щелочных металлов и поэтому оказывается в составе неомыляемых веществ кунжутного масла.

При гидрировании кунжутного масла сезамолин частично сохраняется неизменным. При кислотном гидролизе он распадается, давая сезамол и замин:



Подобная реакция наблюдается при обработке кунжутного масла отбелкой землей, активированной минеральной кислотой. Сезамолин увеличивает антиокислительное действие сезамола.

В кунжутном масле находится еще сезамин $C_{20}H_{18}O_6$. Он обуславливает цветную реакцию на кунжутное масло по Сольтисиену (красное окрашивание раствора хлористого олова в соляной кислоте после встряхивания его с маслом в определенных термических условиях).

В состав хлопкового масла входит малоизученное ненасыщенное вещество, обуславливающее цветную реакцию Галфена.

В ворваниях находится ненасыщенное вещество, состав которого не выяснен. Оно является причиной цветной реакции Тортелли и Яфе на жиры данного типа.

9.3. ЛИПОПРОТЕИНЫ

Липопротеиды представляют собой сложные, разнообразные по составу и свойствам вещества. Они мало изучены. В зависимости от состава липидного компонента различают несколько групп липопротеидов. Возможно, что с белками, по крайней мере в клетках тканей, они могут образовывать следующие соединения: с насыщенными и ненасыщенными жирными кислотами и их ацилглицеринами, со стеролами и стеридами, фосфолипидами, цереброзидами, некоторыми липовитаминами, например с витамином А.

Часть липопротеидов представляют собой довольно устойчивые химические соединения. Другие из них нестойки и могут разлагаться, например, под действием горячего этанола. Прочность и характер связи между белками и липидными компонентами могут быть разными. Они зависят от структуры и состава их молекул. Считают, что молекулы липопротеидов образуют скопления, называемые мицеллами. Связь белков с липидными компонентами может быть обусловлена силами электростатического притяжения, в образовании же мицелл играют роль силы межмолекулярного притяжения.

В условиях переработки масличных семян в веществе последних могут образовываться из соответствующих компонентов липопротеиды в результате взаимной сорбции, далее — комплексы, разлагаемые горячим этанолом, и, наконец, прочные химические соединения, из которых липидный компонент может быть выделен обработкой водным или спиртовым раствором гидроксида щелочного металла после обезжиривания.

9.4. ДИОЛОВЫЕ ЛИПИДЫ

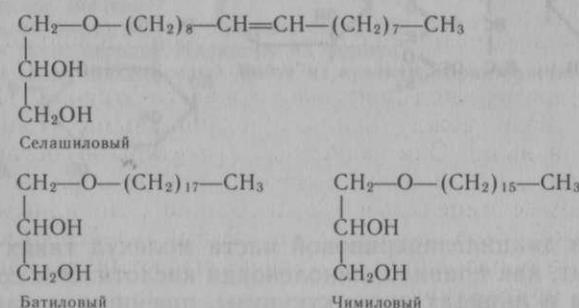
В состав липидов разных организмов в небольших количествах входят липофильные вещества, названные диоловыми липидами. В отличие от ацилглицеринов они являются производными этилен-, пропиленгликоля и других родственных им диолов. Диоловые липиды разнообразны по составу. Среди них найдены мо-

нозамещенные диолы, в которых один гидроксил связан в виде сложного эфира жирной кислоты или простого эфира с одноатомным спиртом. Известны двухзамещенные диолы: с двумя сложноэфирными группами в молекуле либо с двумя группами простых эфиров одноатомного спирта, или наконец, содержащие одну сложноэфирную группу и одну группу простого эфира. Найдены галактодиоловые липиды, в которых один гидроксил диола связан с галактозой, а другой — с жирной кислотой. Не исключено наличие и других производных диолов, аналогичных производным ацилглицеринов, находящихся в составе жиров, как веществ, сопутствующих их ацилглицеринам.

9.5. ЦЕРОЛЫ

Церолы представляют собой простые эфиры глицерола и одноатомных жирных спиртов разного состава. В жирах их находят сравнительно редко.

В неомыляемых веществах, выделенных из жиров печени акул и скатов, найдены три простых эфира глицерола и высших жирных спиртов. Структура этих соединений (в литературе их называют спиртами) следующая:



Жидкий селашиловый спирт — не что иное, как простой эфир глицерола с олеиловым спиртом. Батиловый спирт (температура плавления 70—71 °C) представляет собой простой эфир глицерола и стеаринового спирта; в состав такого же эфира, известного под названием чимилового спирта (температура плавления 60,5—61,5 °C), входит пальмитиновый спирт.

9.6. ГЛИКОЛИПИДЫ

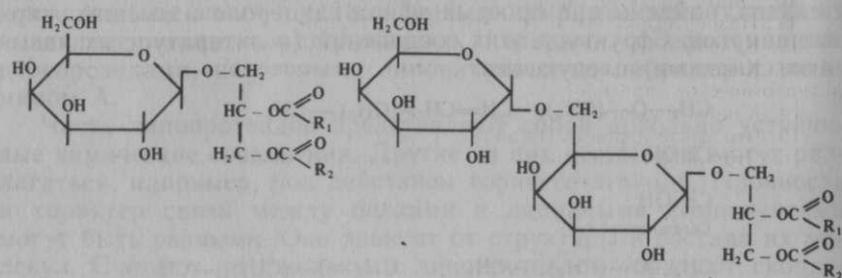
Гликолипиды представляют собой соединения, построенные из липидной и углеводной частей, соединенных глюкозидной связью. В качестве основных углеводных компонентов в состав гликолипидов чаще всего входят глюкоза и галактоза, их сульфатированные производные, аминосахара и сиаловые кислоты.

Гликолипиды широко распространены в природе (животных, растениях, микроорганизмах) и охватывают разнородные по структуре соединения.

В зависимости от природы липидной части гликолипиды делят на четыре группы: гликазилдиацилглицерины, сфинголипиды, политренилфосфатсахара и гликолипиды микроорганизмов. Погдавляющее большинство гликолипидов относятся к первым двум группам и являются важными компонентами биологических мембран.

Значительное содержание углеводов в масличных семенах и их высокая реакционная способность позволяют предположить, что гликолипиды этой группы весьма разнообразны.

В частности, в клетках растений обнаружены гликазилдиацилглицерины — соединения, у которых моно-, ди- или трисахариды соединены гликозидной связью с гидроксильной группой диацилглицеринов. Сюда относятся моногалактозилдиацилглицерины (МГДГ) и дигалактозилдиацилглицерины (ДГДГ):



В состав диацилглицериновой части молекул таких гликолипидов входит, как правило, линоленовая кислота. Эти соединения обнаружены в липидах овса, кукурузы, пшеницы, а также в семенах трав.

В нервных тканях, клетках многих растительных и животных организмов обнаружены цереброзиды — простейшие представители сфинголипидов. В основе цереброзидов лежит сфингоцин, аминная группа которого ацилирована высокомолекулярной жирной кислотой, а первичная спиртовая группа связана галактозой.

В хлоропластах многих растений обнаружены сульфолипиды — сульфатированные производные гликазилдиацилглицерина.

Несмотря на большое разнообразие, гликолипиды обладают некоторыми общими свойствами. Так, благодаря дифильности молекул они являются поверхностно-активными веществами. Длинные алифатические цепочки (до C_{24}) в составе гликолипидов обуславливают растворимость их в некоторых органических раст-

ворителях (например, в бутаноле, смеси хлороформа и метанола), а наличие углеводной части придает им растворимость в воде.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- Что представляют собой воски, каковы их физические и химические свойства?
- Что такое фосфолипиды, как их классифицируют?
- Напишите структурные формулы основных представителей фосфолипидов: фосfatидилхолина, фосfatидилэтаноламина, фосfatидилсерина, фосfatидных кислот.
- Дайте краткую характеристику химических и физических свойств фосфолипидов.
- Что такое гидратируемые и негидратируемые фосфолипиды?
- Каковы особенности структуры каротиноидов?
- Каковы химические свойства каротиноидов и хлорофиллов?
- Напишите структурную формулу госсипола в любой из таутомерных форм.
- Какие свойства госсипола используют для выделения его из хлопкового масла?
- Дайте краткую характеристику химических свойств госсипола.
- Назовите аналоги и производные госсипола.
- Каковы основные носители вкуса и запаха жиров и масел?
- Какие вы знаете жирорастворимые витамины? Каковы их строение и физиологическое значение?
- Каково биологическое значение стеролов?
- Что такое церолы? Напишите их формулу.
- Что такое гликолипиды? Дайте их краткую характеристику.

13 глава

ЖИРЫ

1. КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИРОВ

Известно несколько классификаций жиров. В основу одной из них положено происхождение сырья, из которого добывают жиры. В соответствии с этой классификацией жиры делят на животные и растительные.

Жиры животного происхождения, в свою очередь, подразделяют на следующие группы: запасные жиры наземных животных, жиры молока, жиры птиц, жиры морских животных и рыб, жиры земноводных и пресмыкающихся.

Жиры растительного происхождения делят на жирные масла из семян и из мякоти плодов.

Однако при такой классификации не всегда можно получить представление о составе и свойствах жиров отдельных групп. Это обусловлено разнообразием жиров, входящих в каждую группу.

Большое влияние на физические и химические свойства жиров оказывает состав их жирных кислот. По-видимому, целесообразно классифицировать жиры, основываясь на составе жирных кислот, которые содержатся в них в преобладающем количестве (20 % мас. и более) и оказывают существенное влияние на их свойства. Такие кислоты называют главными. С этой точки зрения в наименования отдельных групп жиров следует включать эти главные кислоты, располагая по убыванию содержания их в жире. Например, оливковое масло должно быть отнесено к группе олеиновых жиров (80—90 % мас. олеиновой кислоты), подсолнечное к линолево-олеиновым (50—60 % мас. линолевой кислоты, 35—40 % мас. олеиновой), а говяжий жир к олеиново-пальмитиностеариновым жирам (40—45 % мас. $C_{18}H_{34}O_2$, около 30 % $C_{16}H_{32}O_2$ и около 25 % мас. $C_{18}H_{36}O_2$).

Однако эта классификация жиров несовершенна, поскольку она не учитывает влияния на свойства жиров порядка распределения жирных кислот в их ацилглицеринах, т. е. не принимается во внимание зависимость химических и физических свойств жиров от состава и структуры ацилглицеринов.

Для технических целей жиры делят на животные и растительные. Животные жиры, в свою очередь, подразделяют на твердые и жидкые при комнатной температуре. К первым из них относят-

ся, за очень небольшим исключением, жиры наземных животных и птиц, ко вторым — жиры морских животных и рыб.

Растительные масла согласно этой классификации делят на твердые и жидкые при комнатной температуре. Твердые жиры подразделяют на две группы: содержащие значительное количество миристиновой и лауриновой кислот наряду с летучими жирными кислотами и не содержащие значительных количеств насыщенных жирных кислот по C_{14} включительно.

Жидкие растительные масла подразделяют на пять групп в соответствии со способностью образовывать пленки при высыхании.

В маслах, подобных тунговому, содержится большое количество жирных кислот с тремя сопряженными двойными связями.

Масла, подобные льняному маслу, характеризуются большим содержанием линоленовой кислоты.

Масла, подобные маковому маслу, характеризуются наличием большого количества линолевой кислоты, Линоленовой кислоты в них нет или ее немного.

Масла, подобные оливковому маслу, содержат в качестве главной кислоты олеиновую кислоту с примесью небольшого количества линолевой и насыщенных кислот.

К пятой группе относится касторовое масло, которое характеризуется большим содержанием рицинолевой кислоты.

2. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА ЖИРОВ

Жиры, получаемые из жировых тканей разных организмов, различаются по химическому составу ацилглицеринов, сопутствующих им веществ и органолептическим признакам. На степень такого различия оказывают влияние индивидуальные особенности жирового сырья, его происхождение и некоторые другие факторы, в том числе: условия развития и жизни организмов, в тканях которых жиры накапливаются; агротехнические мероприятия, применяемые при культивировании растений; селекция.

На состав и свойства товарных растительных масел влияет также способ извлечения их из сырья. Масла, полученные различными способами — холодным или горячим прессованием, экстракцией, — резко отличаются по внешнему виду. Это обусловлено степенью извлечения маслами сопутствующих веществ, содержащихся как в жировых, так и прилегающих к ним тканях.

Метод извлечения жиров и масел из сырья и технологический режим при соответствующих операциях могут оказывать более глубокое воздействие и на состав ацилглицериновой части полуляемого жирового вещества. Это обусловлено тем, что жир в зависимости от условий осуществления технологических операций может подвергаться тепловому и механическому воздействию, а

также действию кислорода и воды, способствующих образованию новых веществ из ацилглицеринов. Естественно, что могут изменяться и вещества, сопутствующие ацилглицеринам.

Таким образом, в жирах появляются продукты гидролиза ацилглицеринов (жирные кислоты, неполные ацилглицерины), продукты окисления и полимеризации, а также вещества, образующиеся из других липидов, содержащихся в жировом сырье. Эти процессы, в частности, являются основной причиной изменения цвета сырого экстракционного хлопкового масла. Цвет масла становится более темным.

Можно считать, что состав жиров, извлекаемых из жировых тканей диких животных, рыб отдельных видов и морских животных, качественно довольно постоянен. Это объясняется относительным постоянством их пищи, а следовательно, и источника для накопления жира.

Состав ацилглицеринов жиров, извлекаемых из жировых тканей домашних животных, может быть непостоянен даже качественно. Это обусловлено тем, что жир животных имеет двоякое происхождение. Известная часть жира синтезируется в теле животных в результате превращения в первую очередь углеводов пищи. Эта часть его должна иметь состав, определяемый физиологией животного.

С другой стороны, в жировых тканях животных может откладываться жир, входящий в состав пищи. Химический состав этого жира может отличаться от состава жира, синтезируемого в теле животного из углеводов. Таким образом, в жире животного появляются новые компоненты.

Например, при добавлении в кормовой рацион коровы рапсового жмыха в жире молока появляется эруковая кислота, а при введении в кормовой рацион свиней подсолнечного жмыха в их жире увеличивается содержание линоловой кислоты.

Как уже отмечалось, состав жира, находящегося в жировых тканях разных органов и частях тела одного и того же животного, зависит от характера их физиологической деятельности и ее условий. Например, жир из подкожной клетчатки обычно имеет значительно более низкую температуру плавления, чем из тканей, расположенных вокруг почек, сердца. Это обусловлено меньшим содержанием в подкожном жире высокоплавких насыщенных жирных кислот.

Таким образом, состав любого жира может в известных пределах колебаться, что отражается на показателях состава и качества жиров.

Цвет и органолептические признаки жиров также могут меняться, однако колебания состава, а следовательно, и показателей характеристики жиров, если они не подвергались какой-либо обработке сильнодействующими агентами, происходят обычно в

нешироких пределах, характерных для отдельных жиров. Это нередко позволяет при помощи анализа относительно точно жир идентифицировать. Пределы колебаний показателей состава и качества жира приводятся в соответствующих ГОСТах или технических условиях и справочниках.

2.1. СОСТАВ КИСЛОТ ЖИРОВ

Основной составной частью каждого жира являются жирные кислоты, которые в зависимости от их относительного содержания можно разделить на две группы: главные кислоты (часто две-три), каждая из которых составляет от 20—30 до 80—90 % мас. общего содержания кислот в жире; второстепенные, содержащиеся в жире в количестве от десятых долей процента и примерно до 10—15 % мас.

Кислоты жиров можно разделить на неспецифические и специфические. Неспецифические жирные кислоты широко распространены. Они содержатся в разных количествах почти во всех жирах. К ним относятся кислоты: пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линоловая.

Менее широко распространены специфические жирные кислоты. Представители их обнаруживаются в жирах определенных групп животных или семейств растений. Так, среди растительных жиров рицинолевая кислота является специфической для касторового масла, получаемого из семян клещевины. Элеостеариновая кислота специфична для некоторых масел из семян растений семейств Rosaceae, Euphorbiaceae и Cucurbitaceae, для тунгового масла из семян Aleurites condata и Aleurites fordii. В маслах семян растений отдельных видов этих семейств в качестве специфических встречаются кислоты пуниковая, ликановая, камлоловая, паринаровая. Специфическими являются кислоты алкановые, алициклические с трехчленным и пятичленным углеродными кольцами и эпоксикислоты.

Специфической можно считать петрозелиновую кислоту, содержащуюся в маслах семян семейства Umbelliferae (кориандр, петрушка и др.), эруковую — в маслах из семян растений крестоцветных, лауриновую и миристиновую кислоты — в жирах плодов ряда пальм.

В запасных жирах жвачных животных к числу специфических кислот можно отнести транс-олеиновые кислоты.

Для жиров морских животных и рыб характерными являются ненасыщенные жирные кислоты с четырьмя-пятью двойными связями.

Для жира из тела и головы дельфина специфична изовалериановая кислота (25—45 % мол.). Содержание различных по составу или структуре кислот в указанных выше маслах обусловлено

лено спецификой физиологии соответствующих растений и животных. Таким образом, эти кислоты можно рассматривать как физиологический признак определенных групп животных и семейств растений.

Специфические кислоты в одних случаях одновременно являются главными (например, элеостеариновая кислота в тунговом масле, эруковая — в рапсовом). В других случаях они могут быть второстепенными. Примером может служить рыжиковое масло (из семян рыжика, принадлежащего к семейству крестоцветных), в котором содержится около 5 % мас. эруковой кислоты. Качественный состав кислот отдельных растительных масел постоянен. Это обусловлено тем, что сырье для синтеза жирных кислот в семенах растений всегда одинаково, т. е. углеводы. Также постоянен для каждого растения качественный состав ферментных систем, участвующих в биосинтезе. Качественное же различие состава жирных кислот ацилглицеринов жиров, как и самих ацилглицеринов, из семян разных растений обусловлено специфическим различием ферментных систем, участвующих в биосинтезе. Качественный состав жирных кислот масла одного и того же растения непостоянен. Это непостоянство особенно проявляется на ненасыщенных кислотах масел. Так, в связи с этим йодное число масла, полученного из семян разных зон произрастания одного и того же растения, может изменяться в сравнительно широких пределах.

Большое влияние на количественный состав жирных кислот растительного масла оказывают климатические условия места произрастания соответствующих растений. Выяснено, что холодный климат (по сравнению с более теплым) обуславливает накопление в маслах семян растений большего количества присущих им более сильно ненасыщенных жирных кислот. Например, льняное масло северного происхождения имеет йодное число 190—195, а полученное из семян льна, выращенного на юге из семян северного льна, имеет йодное число около 160. Наоборот, семена льна, выращенного на севере из семян южного льна, дают масло со значительно увеличенным йодным числом.

Масла из семян растений, выращенных высоко в горах, по сравнению с маслами из семян тех же растений, выращенных у подножья гор, из-за более холодного горного климата содержат в больших количествах свойственные им жирные кислоты с большим числом двойных связей в молекулах.

Жирные кислоты жиров из семян растений. По Гилдичу, растительные масла можно разделить на две группы соответственно составу жирных кислот.

Масла первой группы характеризуются тем, что в состав их ненасыщенных жирных кислот, в сумме составляющих чаще всего 80—90 % общего содержания кислот, входят олеиновая, линоле-

овая или линоленовая кислоты (все содержат по C_{18}). В них нет специфических кислот ранее указанного состава или структуры. Эта группа масел очень распространена в природе. Она разнообразна по составу и количественным соотношениям содержащихся в маслах ненасыщенных жирных кислот. В зависимости от соотношений количеств кислот в этой группе можно различать масла линолено-линолевые, с преобладанием линоленовой кислоты, (55—65 %, перилловое и льняное масла) или, реже, содержащие эти две кислоты примерно в равных количествах (кандленутовое масло). Кроме того, можно различать линолево-линоленовые масла с преобладанием линолевой кислоты (конопляное масло). Очень широко распространены линолево-олеиновые масла с преимущественным содержанием линолевой кислоты, например маковое масло, ореховое, подсолнечное. В кислотах таких масел содержится примерно от 55 до 70—77 % линолевой кислоты и 20—45 % олеиновой. В некоторых маслах этой группы, как в кунжутном или миндальном, линоловая и олеиновая кислоты находятся в почти равных количествах (по 40—45 %).

Наконец, можно выделить олеиновые масла, например оливковое, молочайника, в кислотах которых преобладает олеиновая кислота, часто 80—90 % общего содержания кислот.

Насыщенные кислоты этой группы растительных масел составляют обычно до 15 % массы всех кислот. Согласно прежним исследованиям большая часть насыщенных кислот (до 60 %) представляет пальмитиновую кислоту, а остальное составляют стеариновая кислота и содержащиеся в небольшом количестве более низкомолекулярные кислоты. Исключение составляют некоторые линолево-олеиновые масла, например хлопковое, в которых содержание насыщенных кислот повышается до 25—31 % мас. Причем подавляющая часть их (до 90 % мас.) является пальмитиновой кислотой.

Во многих жидкых растительных маслах содержится ряд других жирных кислот, хотя и в очень небольших количествах. Помимо обстоятельства очень затрудняет определение содержания таких кислот, их выделение и идентификацию. Поэтому данный вопрос изучен недостаточно, причем главным образом на примере насыщенных кислот. В ряде жидких растительных масел, например в подсолнечном масле, в состав таких кислот входят нормальные насыщенные жирные кислоты, начиная примерно с C_6 и до C_{24} . Оказалось, что в исследованных маслах содержится почти весь гомологический ряд этих кислот в указанных пределах, а иногда имеющиеся пропуски отдельных членов ряда обусловлены не отсутствием их, а настолько небольшим количеством, что из-за недостаточной чувствительности примененных методов исследования установить наличие их не удавалось. Такой порядок синтеза насыщенных кислот, при котором только некоторые

из гомологов насыщенных жирных кислот синтезируются в относительно большом количестве, а остальные получаются в количествах примерно десятых долей процента, обусловлен как особенностями физиологии данного растения, в частности особенностями его системы ферментов, так и механизмом самого синтеза.

Ко второй группе жидких растительных масел из семян относятся масла, в которых главными кислотами являются ранее перечисленные специфические кислоты. Эту группу растительных масел, в свою очередь, можно разделить на классы в соответствии с наличием в составе их ацилглицеринов разных специфических кислот.

Примерный перечень таких кислот дан в общем обзоре состава кислот жиров. Здесь можно добавить, что в состав главных кислот некоторых масел этого типа входят только специфические кислоты. В других же случаях в состав подобных масел в качестве главных кислот входят некоторые неспецифические кислоты. Это чаще всего олеиновая и линолевая кислоты, иногда линоленовая, а в других случаях такие насыщенные кислоты, как лауриновая и миристиновая.

Жирные кислоты масел из мякоти плодов. Таких масел, выделяемых из мякоти плодов в заводских масштабах, известно мало. Их главными жирными кислотами обычно являются пальмитиновая (пальмовое масло), олеиновая (пальмовое, лавровое, оливковое масла), миристиновая, лауриновая. В одних случаях составы жирных кислот масел мякоти плодов и масел семян, содержащихся в этих плодах, сходны (например, оливки), в других же достаточно резко различны (пальмовый орех, лавр). Масла этой группы можно разделить на две подгруппы. В одной из них главными кислотами являются лауриновая, миристиновая при более или менее значительном содержании летучих жирных кислот (масла кокосовое, пальмоядерное), в другой же кислоты C_{12} — C_{14} и летучие практически отсутствуют (пальмовое, оливковое). Главными кислотами являются пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая.

Жирные кислоты запасных жиров наземных животных. Главными кислотами в этих жирах обычно являются пальмитиновая и олеиновая, иногда стеариновая. Насыщенные кислоты в кислотах жиров домашних животных чаще всего составляют 40—60 % мас. В небольшом количестве в них встречается миристиновая кислота; из ненасыщенных кислот — линолевая кислота (в свином жире до 6 % мас., а иногда и больше, в зависимости от состава корма свиней). В лошадином жире иногда содержится до 18 % мас. линоленовой кислоты. Гексадеценовые кислоты, а также ненасыщенные кислоты C_{20} — C_{22} находят в данных жирах в количестве нескольких процентов. Для жиров жвачных животных специфическими кислотами являются присутствующие в за-

метных количествах позиционные изомеры транс-олеиновых кислот. Главную часть их составляет вакценовая кислота.

Жирные кислоты жиров молока. Состав жирных кислот большинства изученных жиров молока разных высших животных, в том числе коров, отличается от состава запасных жиров тех же животных наличием значительного количества низкомолекулярных (C_4 — C_{10}) насыщенных жирных кислот иmonoалкеновых кислот (C_{10} — C_{14}) с двойной связью, в частности в положении 9—10. Главными кислотами жиров молока являются олеиновая (26—34 % мас.) и пальмитиновая (24—26 % мас.). Относительно меньше в них содержится миристиновой (8—17 % мас.) и стеариновой (4—8 % мас.) кислот. Имеется немного линолевой кислоты. В женском молоке содержится несколько меньше низкомолекулярных насыщенных жирных кислот, но значительно больше олеиновой (около 33 % мас.) и линолевой (около 7,5 % мас.) кислот.

Жирные кислоты жиров птиц. Состав жирных кислот этой группы жиров примерно такой же, как у жирных кислот жира кур. В курином жире в качестве главных компонентов содержатся олеиновая (около 45 % мас.), линолевая (до 20 % мас.) и насыщенные кислоты (около 25 % мас.).

Жирные кислоты жиров морских животных и рыб. Состав жирных кислот рыб и морских животных наиболее сложен. Главными компонентами являются кислоты, содержащие 16—22 атома углерода. Они часто сопровождаются кислотами, содержащими 14 или 24 атома углерода, или смесью этих кислот. Специфическими для данных жиров являются сильно ненасыщенные кислоты с 20 и 22 атомами углерода. Содержащиеся в этих жирах ненасыщенные кислоты с 16 и 18 атомами углерода имеют главным образом по одной двойной связи. Главными кислотами являются monoалкеновые с 16 и 18 атомами углерода, составляющие в сумме в большинстве исследованных жиров от 40 до 65 % мас. Содержание сильно ненасыщенных жирных кислот колеблется примерно от 20 до 40 % мас. Содержание насыщенных кислот (от C_{14} до C_{18}) обычно находится в пределах около 20 % мас., причем 60—75 % мас. их составляет пальмитиновая кислота.

Жиры пресноводных рыб отличаются большим содержанием (до 30 % мас.) гексадеценовой кислоты и пониженным содержанием кислот C_{20} — C_{22} (около 15 % мас.) по сравнению с жирами морских рыб и животных.

Жирные кислоты жиров земноводных и пресмыкающихся. Жирные кислоты земноводных (например, лягушек, ящериц) очень близки по составу к жирным кислотам пресноводных рыб. В них главными кислотами являются monoалкеновые (C_{16} и C_{18}), составляющие 50—60 % мас. общего содержания кислот. Насыщенных кислот около 25 % мас. с преимущественным содержанием

нием пальмитиновой кислоты. Жирные кислоты жиров некоторых пресмыкающихся отличаются повышенным содержанием насыщенных кислот (около 30 % мас. для жиров крокодила, питона). В состав жирных кислот этой группы жиров входит примерно до 10 % полиалкеновых кислот C_{20} — C_{22} . Главной ненасыщенной кислотой является олеиновая.

2.2. СОСТАВ АЦИЛГЛИЦЕРИНОВ ЖИРОВ

Число образующихся при этерификации триацилглицеринов, если в исходной смеси N разных жирных кислот, с учетом позиционных изомеров разнокислотных триацилглицеринов может быть вычислено по формуле

$$N = (n^3 + n^2)/2.$$

Например, если в состав жира входит 3—4—5 жирных кислот, то число образующихся различных по составу или структуре триацилглицеринов будет соответственно равно 18, 40 и 75. Поэтому определение ацилглицеринового состава жиров представляет сложную и трудную задачу.

Наиболее просто можно установить распределение между ацилглицеринами насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Даже такое неполное решение данного вопроса полезно для суждения о закономерностях распределения насыщенных и ненасыщенных жирных кислот в ацилглицеринах разных жиров и о влиянии этого распределения на свойства жиров.

Существуют методики анализа, позволяющие получить данные о содержании в жире четырех групп ацилглицеринов: тринасыщенных, динасыщенных — мононенасыщенных, мононасыщенных — диненасыщенных, триненасыщенных.

В первую очередь учитывают два основных порядка распределения жирных кислот (в том числе насыщенных и ненасыщенных) в молекулах ацилглицеринов жиров: 1) статистический по законам вероятности распределения; 2) равномерное распределение. Статистическое распределение разных жирных кислот в молекулах триацилглицеринов имеется в том случае, когда последние образуются при этерификации глицерина эквивалентным количеством жирных кислот.

Состав триацилглицеринов при статистическом порядке распределения в молекулах ацилглицеринов насыщенных (Na) и ненасыщенных (He) жирных кислот может быть рассчитан по формуле

$$(Na + He)^3 = \Gamma Na^3 + 3\Gamma Na^2 He + 3\Gamma Na He^2 + \Gamma He^3 = 1,$$

где Na и He — молярные доли кислот; Γ — ацилглицеринны соответствующих кислот.

Отдельные члены развернутого уравнения представляют собой количества ацилглицеринов, выраженных в молярных долях: $3\Gamma Na^3$ — тринасыщенных; $3\Gamma Na^2 He$ — динасыщенных — мононенасыщенных; $3\Gamma Na He^2$ — моненасыщенных.

Большой экспериментальный материал по анализу этих четырех групп триацилглицеринов многих жиров позволяет сделать следующие выводы.

В растительных маслах, содержащих значительное количество полиалкеновых кислот (40—50 % мол. и более), а также в жирах семян и плодов растений при большом содержании в них насыщенных кислот (более 65,6 % мол.) порядок распределения жирных кислот близок к статистическому, например в маслах подсолнечника, хлопковом, кокосовом, пальмоядровом.

Если насыщенные жирные кислоты содержатся в жирах в меньшем количестве, в том числе в жирах морских животных, распределение кислот в триацилглицеринах близко к равномерному. Также равномерное распределение наблюдается в жирах многих наземных животных. К статистическому закону более близко распределение жирных кислот в ацилглицеринах жиров, богатых стеариновой кислотой, и в жирах жвачных животных.

При применении для исследования структуры триацилтриглицеринов энзиматического гидролиза в последнее время получены интересные данные о количественных соотношениях между насыщенными кислотами, ацилы которых находятся в глицерине в положении 2. Оказалось, что в растительных маслах распределение ацилов отдельных жирных кислот между положениями 1, 2 и 3 не полностью соответствует статистическому закону. В ряде таких жиров ненасыщенные кислоты C_{18} составляют 95—99 % всех кислот, находящихся в положении 2 их ацилглицеринов. Например, в положении 2 ацилглицеринов хлопкового масла ненасыщенных кислот C_{18} найдено около 89 %, в подсолнечном — 93—95 и в соевом — 97—99 % общего содержания кислот в этом положении в молекуле ацилглицерина.

Интересно, что эруковая кислота в составе находящихся в положении 2 рапсового и горчичного масел составляет всего около 1 %. Ацилы пальмитиновой, стеариновой и эруковой кислот в растительных жирных маслах найдены почти исключительно в положениях 1, 3.

Отличительной особенностью масла какао следует считать симметричное расположение в молекулах его ацилглицеринов насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.

На основании этих исследований можно предположить, что возможны следующие три варианта распределения жирных кислот в ацилглицеринах растительных жирных масел.

Согласно первому варианту положение 2 в триацилглицеринах растительных масел занято ненасыщенными жирными кисло-

тами C_{18} . Положения 1 и 3 заняты остальными кислотами, в том числе и ненасыщенными C_{18} , если они остались в избытке после заполнения ими положения 2. При этом полагают, что оставшиеся жирные кислоты распределяются между положениями 1 и 3 статистически.

Согласно второму варианту распределения положение 2 также занято ненасыщенными кислотами C_{18} . Далее считают, что одно положение (1 или 3) в ацилглициеринах занято предпочтительно ненасыщенными кислотами C_{18} , оставшимися в избытке после заполнения ими положения 2. Оставшиеся после этого кислоты занимают в ацилглициеринах второе положение (1 или 3).

Согласно третьему варианту в отличие от второго варианта одно положение (1 или 3) в ацилглициеринах занято иными, чем

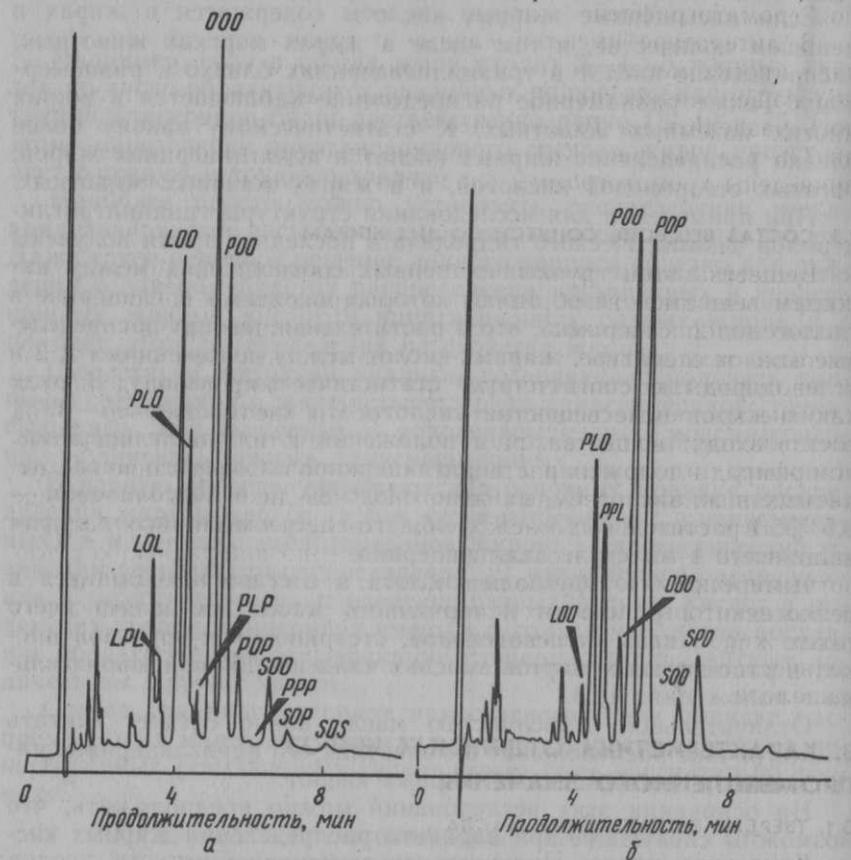


Рис. 13.1. Хроматограмма триацилглицеринов оливкового масла (а) и хроматограмма триацилглицеринов пальмового масла (б) S — 18:0; P — 16:0; O — 18:1; L — 18:2

C_{18} , ненасыщенными кислотами, второе же положение (1 или 3) занято остатком кислот.

В маслах плодов растений в положении 2 молекул триацилглицеринов тоже преимущественно содержатся ненасыщенные жирные кислоты C_{18} (в пальмовом масле 81—87 %, в оливковом — около 99 % общего содержания кислот в этом положении).

В запасных жирах некоторых животных в положениях 2 молекул ацилглициеринов преимущественно содержатся насыщенные жирные кислоты.

В настоящее время для разделения жира на индивидуальные триацилглицерины применяют высокоразрешающую жидкостную хроматографию и ее сочетание с газожидкостной и тонкослойной хроматографией.

В литературе имеются данные о триацилглицериновом составе многих масел, полученных применением метода высокоразрешающей жидкостной хроматографии. Так, рапсовое масло удалось разделить на 16 компонентов, льняное на 14, масло какао на 7 и т. д. На рис. 13.1 в качестве примера такого разделения приведены хроматограммы оливкового и пальмового масел.

2.3. СОСТАВ ВЕЩЕСТВ, СОПУТСТВУЮЩИХ ЖИРАМ

Вещества этой группы описаны в главе 12. Сопутствующие жирам вещества, не образующие с гидроксидами щелочных металлов водорастворимых соединений и кипящие при достаточно высокой температуре, например стеролы, высокомолекулярные углеводороды, высшие спирты, при анализе жиров определяются как «неомыляемые вещества» или просто «неомыляемые». В их состав входят вещества, растворимые в диэтиловом и петролейном эфирах и в других растворителях жиров. Содержание неомыляемых в жирах наземных животных невелико, обычно меньше 0,5 %. В растительных маслах содержание неомыляемых больше, чаще всего 1—2 % (это для них характерно по сравнению с животными жирами). Еще больше неомыляемых в жирах рыб и особенно некоторых морских животных. В неомыляемых веществах таких жиров, кроме углеводородов, нередко содержится большое количество высших спиртов в виде восков, как, например, в жире кашалота.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ОТДЕЛЬНЫХ ЖИРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ЗНАЧЕНИЯ

3.1. ТВЕРДЫЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

Кокосовое масло. Получают из высушенной мякоти плодов кокосовой пальмы (семейство Cocos писефераe), так называемой копры. Сыре масло имеет сладковатый запах и неприятный вкус.

В масле имеется очень мало фосфатидов, слизей и других компонентов неглицеридной природы. Рафинированное масло снежно-белое. По составу кислот масло относится к группе лауриномиристиновых жиров с большим содержанием летучих жирных кислот (19—23 %). Содержание отдельных жирных кислот колеблется в пределах (в %): капроновой 0,2—2; каприловой 6—9,5; каприновой 4,5—10,7; лауриновой 45—51; миристиновой 16—20; пальмитиновой 2—10; стеариновой 0,8—5; олеиновой 2—10; пальмитоолеиновой около 0,5; линолевой до 1 %.

Пальмоядровое масло. Получают из ядрышек (зерен), находящихся в мякоти орехов пальм *Elaeis guineensis*. По составу и свойствам оно очень близко к кокосовому маслу, отличаясь от него большим йодным числом (12—20).

Масло какао. Получают из бобов тропического растения *Theobroma cacao*. Масло имеет специфический запах какао, цвет светло-желтый. По составу главных кислот относится к олеиново-стеариново-пальмитиновым жирам. Состав его жирных кислот примерно следующий (в %): пальмитиновой 25, стеариновой 35, олеиновой 38, линолевой 2. При значительном содержании высокоплавких жирных кислот и относительно низком йодном числе масло какао имеет невысокую температуру плавления при высокой твердости. Это обусловлено составом и структурой его ацилглицеринов. Методом высокоразрешающей жидкостной хроматографии в кокосовом масле обнаружены следующие триацилглицерины: пальмитодиинолеат (16:0, 18:2, 18:2), пальмитодиолеат (16:0, 18:2, 18:2), олеодистеарат (18:1, 18:0, 18:0), стеародиинолеат (20:0, 18:2, 18:2), пальмитостеароолеат (16:0, 18:0, 18:1), стеародиолеат (18:0, 18:1, 18:1), стеароолеоаракинат (18:0, 18:1, 18:0). Масло какао характеризуется особенно большой стойкостью к действию кислорода воздуха и хранится, долго не прогоркая. Основной причиной такой стабильности масла является наличие в нем сильного антиокислителя, состав которого не выяснен.

Пальмовое масло. Получают из мякоти плодов пальмы *Elaeis guineensis*.

В плодах содержатся сильнодействующие ферменты, способствующие гидролизу ацилглицеринов, чем обусловлены высокие кислотные числа товарного масла. Если при извлечении масла из мякоти плодов ферменты не были разрушены, то содержание свободных жирных кислот в масле при хранении его увеличивается, достигая 50 % (считая на олеиновую кислоту) и даже больше.

Свежеполученное пальмовое масло окрашено в оранжево-красный цвет из-за относительно большого содержания в нем каротина (0,05—0,2 %). При рафинации масла интенсивность окраски его ослабляется, а при применении специальных методов

масло вообще обесцвечивается. Под действием кислорода оно обесцвечивается уже при хранении. Этому способствуют также сильное нагревание масла в присутствии отбеленной земли, гидрогенизация масла. Масло имеет приятный специфический запах, иногда напоминающий запах фиалки. Носитель его очень устойчив (стабилен) к действию кислорода. Состав жирных кислот масла колеблется в зависимости от происхождения. Главными кислотами являются олеиновая (38—52 %) и пальмитиновая (32—45 %). Кроме того, имеются кислоты линоленовая (8—10 %), стеариновая (4—6 %), миристиновая (1—2,5 %), иногда находят до 2 % гексадеценовой кислоты.

3.2. ЖИДКИЕ РАСТИТЕЛЬНЫЕ МАСЛА

3.2.1. МАСЛА, ПОДОБНЫЕ ТУНГОВОМУ МАСЛУ

Тунговое масло. Получают из семян растений *Aleurites montana* и *Aleurites Fordii* — китайское тунговое масло и *Aleurites cordata* — японское тунговое масло. В СССР на Черноморском побережье Кавказа имеются плантации тунгового дерева, масло из семян которого по свойствам ближе к японскому тунговому маслу. Главная кислота тунговых масел — α -элеостеариновая (71—83 %). Имеется, кроме того, небольшое количество насыщенных кислот (около 4—5 %), олеиновой (4—10 %) и линоловой кислот (8—15 %). В масле экстракционном или долго хранившемся может содержаться значительное количество β -элеостеариновой кислоты. На свету тунговое масло превращается в светлоокрашенную твердую массу, расплавляющуюся при нагревании. Нагревание при температуре 280—290 °C в течение 5—10 мин приводит к полимеризации масла, превращающегося в желатинообразную, неплавящуюся, но обугливающуюся при сильном нагревании массу, не растворяющуюся в обычных органических растворителях.

Ойтисиковое масло из семян *Licania rigida*. Оно относится к тунгообразно высыхающим маслам. Сохнет медленнее тунгового. При термической полимеризации образует желатинообразную массу. При хранении в запаянной ампуле, особенно на свету, затвердевает из-за превращения α -ликановой кислоты в β -изомер, образуя плавкую массу. Главная кислота — α -ликановая содержится в нем в количестве 80—82 % массы всех кислот; олеиновой кислоты около 6, насыщенных около 11 %; имеется немного элеостеариновой кислоты; неомываемых около 0,5 %. Окраска темная.

3.2.2. МАСЛА, ПОДОБНЫЕ ЛЬНЯНОМУ МАСЛУ

Льняное масло. Добывают из семян льна *Linum usitatissimum*. Оно широко распространено в разных широтах. В связи с этим

количественный состав его ненасыщенных жирных кислот, а вместе с тем йодное число и показатель преломления в зависимости от происхождения масла колеблются в довольно широких пределах. По составу оно относится к линолено-линовым маслам. В нем содержатся следующие жирные кислоты (в %): линоленовая 21—45, линоловая 29—59, олеиновая 5—20, насыщенные 5—10.

Таким образом, в состав данного льняного масла входят только три однокислотных ненасыщенных триацилглицерина, остальные двухкислотные, из них только три имеют насыщенные ацильные радикалы. В масле содержатся фосфатиды и вещества типа слизей, обуславливающие образование при быстром нагревании масла до 270—280 °C около 0,5 % хлопьевидного осадка. Кроме того, в масле находится немного восков из оболочки семян. Цвет от светло-желтого до коричневатого, запах специфический.

Перилловое масло из семян периллы *Perilla ocymoides*. Оно относится к линолено-линовым маслам. Состав кислот исследован мало. В литературе отмечается, что в масле содержится (в % мас.): 65—70 — линоленовой кислоты, около 16 — линоловой, 14—23 — олеиновой, насыщенных около 6—7. Перилловое масло высыхает и полимеризуется примерно так же, как льняное масло.

3.2.3. МАСЛА, ПОДОБНЫЕ МАКОВОМУ МАСЛУ

Конопляное масло. Получают из плодов конопли *Cannabis sativa*. Оно относится к линолево-линовым. Содержание различных ненасыщенных кислот колеблется в нем в значительных пределах. Для масел северного происхождения указывается около 46—70 % линоловой и 26—28 — линоленовой кислот, олеиновой — 6—16, насыщенных (главным образом пальмитиновой) около 10 %. Быстро высыхает, но образует плавкие пленки. Специфический запах, окраска светло-коричневая с зеленоватым оттенком.

Соевое масло. Получают из бобов *Soja max.* Цвет сырого масла чисто-коричневый, с зеленоватым оттенком. Масло хорошего качества после рафинации имеет цвет светло-желтый. Относится к группе линолево-олеиновых. В состав жирных кислот соевого масла входят (в %): линоловая 50—57, олеиновая 23—29, линоленовая до 7—9, насыщенные кислоты 12—15 (из них около 2/3 пальмитиновой кислоты, остальное стеариновая, миристиновая и совсем немного C_{20} и более высокомолекулярных кислот). Соотношение жирных кислот зависит от происхождения масла. В экстракционном масле содержится до 1,5—2 % фосфатидов.

Маковое масло. Добывают из семян мака *Papaveraceae*. Цвет его светло-желтый, вкус и запах приятные. В кислотах масла найдено около 62—73 % линолевой кислоты, до 30 % олеиновой, около 10 % насыщенных. Предполагалось наличие линолевой кислоты, но гексабромная проба отрицательна.

Подсолнечное масло. Получают из семян подсолнечника *Helianthus annuus*. Оно относится к линолево-олеиновым маслам. В кислотах масла содержится жирных кислот (в %): линолено-вой 55—72, олеиновой 25—35, насыщенных 8—12. В масле из высокомасличных семян подсолнечника в очень небольшом количестве найдена линоленовая кислота. Содержание фосфатидов зависит от способа получения масла и колеблется от 0,3 до 1,2 %. Цвет масла от светло-желтого до светло-коричневого в зависимости от метода извлечения его из семян, характерные запах и вкус.

Рыжиковое масло. Из семян рыжика (рыжея) *Camelina sativa* семейства крестоцветных. Исследовано мало. Цвет от светло-желтого до темно-коричневого, со специфическим запахом и горьковатым вкусом. В кислотах образца масла содержалось (в %): линоленовой кислоты 19—20, линоловой около 50, олеиновой около 27, эруковой около 2, насыщенных 6—7.

Кунжутное, или сезамовое, масло. Получают из семян кунжута *Sesamum indicum*. Цвет от светло-желтого до темного, почти без запаха, с приятным вкусом. В кислотах масла содержится (в %): 12—16 — насыщенных кислот, в том числе около 0,5 — арахиновой; ненасыщенных: олеиновой до 49, линоловой до 36. В масле обнаружен сезамол, сезамин, сезамолин, дающие цветные реакции.

Кукурузное масло. Получают из зародышей кукурузы *Zea mays*. Сыре масло имеет цвет от светло-желтого до красновато-коричневого, специфические вкус и запах. В кислотах масла содержатся следующие жирные кислоты (в %): насыщенные около 10 (среди них немного летучих, около 6—7 % пальмитиновой), олеиновая 42—45, линоловая 40—48. В относительно большом количестве находят лецитин (в зависимости от способа получения масла) и токоферолы.

Хлопковое масло. Получают из семян хлопчатника, разновидность *Gossypium*. Цвет сырого масла в зависимости от сорта семян и метода его извлечения от бурого до почти черного. Оно имеет специфические вкус и запах. Рафинированное масло светло-желтое. В кислотах масла содержится (в %): линоловой кислоты 33—50, олеиновой 29—44, насыщенных 19—23 (в некоторых американских сортах до 27—31). Насыщенные кислоты в основном состоят из пальмитиновой кислоты, немного (1—2 %) стеариновой. Характерным компонентом сырого хлопкового масла является гессипол, его аналоги и производные.

3.2.4. МАСЛА, ПОДОБНЫЕ ОЛИВКОВОМУ МАСЛУ

Горчичное масло. Получают из семян черной, белой и сарептской горчиц семейства Cruciferae. Оно имеет коричневато-желтый или слегка зеленовато-желтый цвет. Цвет рафинированного горчичного масла светло-желтый, с приятным вкусом и характерным запахом. В масле содержится эруковая кислота, специфичная для масел из семян крестоцветных. Состав жирных кислот масла черной горчицы примерно следующий (в %): насыщенных около 4, олеиновой 28, эруковой 50, линолевой 20, линоленовой 2. Состав кислот масел белой и сарептской горчиц очень близок к составу кислот черной горчицы.

В сырых горчичных маслах находят небольшое количество горчичных эфирных масел разного состава в зависимости от вида горчицы.

Кориандровое масло. Получают из семян кориандра *Coriandrum sativa*, темно-желтое, со специфическими запахом и вкусом. В жирных кислотах масла содержится (в %): петрозелиновой кислоты около 53, олеиновой 32, линолевой 7 и насыщенных кислот 8.

Рапсовое масло. Получают из семян рапса, разновидность *Brassica campestris*, растения из семейства крестоцветных. Цвет его темный, зеленоватый, после тщательной рафинации светло-желтый. Сырое масло имеет специфические запах и вкус, связанные с наличием следов кротонилового горчичного масла. По составу и свойствам к нему очень близко сурепное масло. По Гильдичу, в кислотах рапсового масла содержится (в %): эруковой кислоты 43—50 и ненасыщенных кислот (18:1) 51—45, в том числе олеиновой около 16, линолевой 13—16, линоленовой 7—10; насыщенных кислот, главным образом пальмитиновой, около 3 %.

Арахисное масло. Получают из земляных орехов *Araachis hypogaea*. Цвет масла от светло-желтого до красновато-коричневого. Вкус и запах характерные, приятные. В состав кислот масла входит (в %): олеиновой 7—26, насыщенных кислот 13—22. При низкой температуре из масла кристаллизуются глицериды, образуя арахис — стеарин. В насыщенных кислотах масла содержится арахиновая (2,3—4,9 %) и лигноцериновая (1,9—3,1 %) кислоты.

Оливковое масло. Получают из мякоти оливок *Olea europaea sativa*. Органолептические признаки зависят от свойств сырья и метода получения масла. Цвет масла, получаемого прессованием, от светло-желтого до золотисто-желтого. Масла вторых сортов зеленоватые. Масло имеет приятные запах, вкус. Состав жирных кислот масла может меняться в довольно широких пределах в зависимости от климатических условий места произрастания олив. В масле содержится (в %): олеиновой кислоты 64—85, линоле-

вой 4—12 (иногда до 20), насыщенных кислот 9—12 (больше пальмитиновой, меньше стеариновой и др.). В маслах из плодов олив, растущих в более холодных местностях, содержание линоловой и насыщенных кислот увеличивается в результате уменьшения содержания олеиновой кислоты.

Касторовое масло. Получают из семян клещевины *Ricinus communis*. Масло очень светлое, иногда почти бесцветное, технические сорта светло-желтые, иногда с зеленоватым оттенком. Характерна большая вязкость масла.

В кислотах масла содержится (в %): рицинолевой кислоты 80—85, немного диоксистеариновой, линолевой около 3, олеиновой 3—9, насыщенных кислот 3. Масло плохо растворимо в холодном бензине, лучше при нагревании: хорошо растворяется в этаноле. При сухой перегонке (температура выше 300 °C) разлагается; образуется дистиллят со специфическим запахом, обусловливаемым энантолом $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO}$. Нелетучий остаток содержит ацилглицирины ундекиленовой кислоты и продукты полимеризации.

3.3. ЖИВОТНЫЕ ЖИРЫ

3.3.1. ЗАПАСНЫЕ ЖИРЫ НАЗЕМНЫХ ЖИВОТНЫХ

Говяжий жир. Получают вытапливанием сала-сырца крупного рогатого скота. Кристаллизацией и прессованием его иногда делают на две фракции: жидкую — олеомаргарин и твердую — стеарин. Цвет жира белый, иногда желтоватый; специфический запах. В состав жирных кислот говяжьего жира входят следующие кислоты (в %): олеиновая 43—44, линолевая — 2—5, стеариновая 24—29, пальмитиновая 27—29, миристиновая 2—2,5. В составе олеиновых кислот немного транс-изомеров — вакценовая кислота (до 3—4 %).

Бараний жир. Получают из жировых тканей овец. Цвет жира белый или светло-желтый, с характерным запахом. В состав жирных кислот жира входит (в %): олеиновых кислот 36—43, линолевой 3—4, стеариновой 25—31, пальмитиновой 25—27, миристиновой 2—4. В жире содержится 3—4 % вакценовой кислоты.

Свиной жир (смалец). Имеет цвет жира обычно снежно-белый, иногда желтоватый, приятный вкус. В состав жирных кислот, несколько зависящий от состава корма животных, входит (в %): олеиновой кислоты 42—51, линолевой 3—8, линоленовой с арахидоновой до 2, стеариновой 12—16, пальмитиновой 25—30, миристиновой 2—4.

Костный жир. Получают вытапливанием или экстракцией из костей крупного и мелкого рогатого скота. Состав и свойства жира значительно зависят от типа и качества костей, а также от метода его извлечения. В костном жире часто находят кальцие-

вые мыла, а в жире низкого качества — значительное количество неомыляемых веществ. В составе жирных кислот жира может быть 50—55 % олеиновой, 5—10 — линолевой, до 20 % стеариновой и столько же пальмитиновой кислот.

3.3.2. ЖИР КОРОВЬЕГО МОЛОКА

Жир окрашен в цвет от светло-желтого (летом), до почти белого (зимой), имеет приятные вкус и запах. В состав масла входит большое количество разных жирных кислот. Примерный состав их для образцов зимнего (З) и летнего (Л) масел, в процентах от массы всех кислот, приведен в табл. 13.1.

13.1. Содержание жирных кислот в коровьем жире

Насыщенная жирная кислота	Содержание, % мас.		Ненасыщенная жирная кислота	Содержание, % мас.	
	З	Л		З	Л
Масляная	3,7	3,7	9-Дециновая	0,2	0,1
Капроновая	1,0	1,7	9-Додециновая	—	0,2
Каприловая	1,0	1,0	9-Тетрадециновая	1,2	1,6
Каприновая	2,6	1,1	9-Гексадециновая	5,0	3,4
Лауриновая	1,7	2,8	Олеиновая	32,4	32,8
Миристиновая	9,3	8,1	Линолевая	4,0	3,7
Пальмитиновая	25,4	25,9	C _{20,22}	0,4	1,7
Стеариновая	10,7	11,2			
Арахиновая	0,4	1,2			

При анализе одного образца молочного жира методом газожидкостной хроматографии в нем были найдены 64 кислоты. Из них 27 жирных кислот содержалось в количествах менее 0,1 %, составляя в сумме всего около 1 % всех кислот. В числе насыщенных жирных кислот, кроме указанных выше, были найдены кислоты нормального строения с нечетным числом атомов углерода в молекуле C_{15,17,19}, в количестве меньше 1 % каждая, а с разветвленной цепью углеродов C_{14—17} в количествах от 0,1 до 0,6 %. В очень небольшом количестве (следы) были найдены н-кислоты C_{5, 7, 9, 11, 13, 21, 23—26}; с разветвленной цепью углеродов C_{13, 19, 21}; ненасыщенные моноеновые C_{15, 19, C_{21—24}}, диеноевые C_{18, 20, 22}, триеновые C_{18, 22}, тетраеновая C₂₂, пентаеновые C_{20, 22}. Состав носителей запаха молочного жира описан в разделе «Вещества, обуславливающие вкус и запах жиров». В жире сливочного масла в состав носителей его запаха входят диацетил, масляная кислота и ее эфиры, а также носители запаха исходного молочного жира коровы.

3.3.3. ЖИРЫ МОРСКИХ ЖИВОТНЫХ И РЫБ

Основную часть товарных жиров морских животных в СССР составляет жир китов. В небольшом количестве получали жир кашалота и других морских животных. Для медицинского назначения используется жир из печени трески. Характерной особенностью жиров морских животных и рыб, как отмечалось выше, является наличие в них ациллов жирных кислот C_{22—24} с четырьмя — шестью двойными связями.

Китовый жир. Получают вытапливанием его из подкожной клетчатки — сала и из отдельных частей туш китов разных видов — финвалов, синих, сейвалов, горбачей. Гранковый жир извлекают из костно-белковой массы туш китов после отделения от нее основного количества жира, содержащегося в туше. В зависимости от источников сырья и его происхождения показатели состава и качества жира китов колеблются в довольно широких пределах. Например, жир арктических китов имеет большее йодное число (140—150) по сравнению с йодным числом жира антарктических китов. Эти показатели зависят и от сорта жира. Китовый жир представляет собой желтоватую маслянистую жидкость с более или менее сильно выраженным специфическим запахом.

Содержание насыщенных жирных кислот в жирах арктических китов составляет 18—20 %, а в жирах антарктических 26—29 %. Основная часть насыщенных жирных кислот жиров китов состоит из миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот, причем преобладает пальмитиновая кислота (около 60 % общего количества насыщенных кислот). В состав ненасыщенных жирных кислот жиров китов входили непостоянные в разных образцах количества моноеновых кислот: немного 14:1, далее — от 11 до 19 % 16:1 и от 32 до 45 % 18:1. Диеновые кислоты — от 12 до 20 % 18:2 и от 20 до 30 % кислот C_{20—24} с тремя — пятью двойными связями. При хранении китового жира в нем могут появляться гидроксикислоты. Неомыляемые вещества в жире китов составляют до 3,5 % мас. Иногда в жире в небольшом количестве находят белковые вещества или продукты распада их. В связи со значительным содержанием насыщенных жирных кислот при охлаждении китового жира из него сначала выделяются осадки относительно высокоплавких триацилглицеринов (китовый стеарин), а при более значительном охлаждении весь жир затвердевает.

Жир кашалота. Содержится в подкожной жировой ткани, в полости головы кашалота, в канале, тянущемся от головы до хвоста, в отдельных мелких полостях в туще, во внутренних жировых тканях. Цвет жира от светло-желтого до светло-коричневого, запах рыбный. Характерной особенностью жира кашалота

является наличие в нем большого количества восков. Содержание ацилглицеринов относительно невелико.

В головном жире кашалота содержится около 74 % восков и 25 % ацилглицеринов. Состав жира из головы и туши кашалота неодинаковый. В жире из головы и туши находили следующие количества насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (табл. 13.2):

13.2. Содержание жирных кислот в кашалотовом жире, % мас.

Жирные кислоты	Кашалотовый жир	
	из головы	из туши
Каприновая	3,5	—
Лауриновая	16,0	1,0
Миристиновая	14,0	5,0
Пальмитиновая	8,0	6,5
Стеариновая	2,0	—
Моноеновые:		
C ₁₂	4,0	—
C ₁₄	14,0	4,0
C ₁₆	15,0	26,5
C ₁₈	17,0	37,0
C ₂₀	6,5	19,0
C ₂₂	—	1,0

В головном жире кашалота содержатся эфиры насыщенных и ненасыщенных спиртов, в основном гексадекановый и октадекановый.

Спирт	Содержание, %	Спирт	Содержание, %
Тетрадекановый	8	Гексадекановый	4
Гексадекановый	44	Октадекановый	28
Октадекановый	6	Эйкозеновый	10

Общая характеристика жиров некоторых других морских животных и рыб приведена в табл. 13.3.

13.3. Показатели жиров морских животных и рыб

Жир	Числа		Неомываемые вещества, %	Показатель преломления при 20 °C	Плотность при 15 °C, кг/м ³
	Йодное	омыления			
Дельфина	130—140	200—265	До 2	1,4683	910—930
Тюленя	135—182	185—202	0,3—1,0	1,4760	928—930
Трески (из печени)	118—186	185—190	0,8—1,0	1,481—1,485 (при 25 °C)	910—925
Сельди	115—146	179—195	0,75—2,5	1,470—1,474 (при 40 °C)	918—931
Сардины	170—190	185—197	1,0—2,0	1,479	932—935

3.4. ЛИПИДЫ МИКРООРГАНИЗМОВ

Все без исключения микроорганизмы содержат липиды. Некоторые из них способны накапливать липиды в значительных количествах. Некоторые микроорганизмы — продуценты могут образовывать 65—75 % липидов (в расчете на сухую биомассу). Липиды микроорганизмов, или, как еще говорят, микробный жир, или биожир, могут применяться в медицине, химико-фармацевтической промышленности, при производстве поверхностно-активных веществ, лаков и красок и в других отраслях народного хозяйства.

Состав липидов микроорганизмов сильно зависит от того, микроорганизмы какой систематической группы культивируются (дрожжи, бактерии, микроскопические грибы и т. д.). Он также зависит от питательной среды и условий культивирования микроорганизмов.

Микробный жир можно получать, используя в качестве питательной среды углеводы, спирты, органические кислоты, углеводороды. Существенное влияние на выход и состав микробного жира оказывает соотношение в питательной среде углерода, азота и фосфора. Увеличение содержания в питательной среде азота приводит к снижению содержания липидов в клетках микроорганизмов, а недостаток его ведет к повышенному липидообразованию. Отсутствие фосфора или его недостаток в питательной среде сильно затрудняет образование липидов. Вместе с тем избыток фосфора способствует накоплению ненасыщенных продуктов. Значительное влияние на фракционный состав липидов, продуцируемых микроорганизмами, оказывает интенсивность аэрации среды. При оптимальной аэрации содержание триацилглицеринов в липидах в 4 раза превышает таковое в условиях недостаточной аэрации, содержание же фосфоглицеринов и жирных кислот, напротив, в 2 и 8 раз соответственно меньше, чем в условиях недостаточной аэрации. В условиях интенсивной аэрации обычно возрастает количество ненасыщенных жирных кислот, которые влияют на фракционный состав микробного жира и pH среды. Так, снижение относительного количества триацилглицеринов и увеличение жирных кислот и фосфоглицеринов наступает при повышении pH среды.

Микробный жир из высущенной биомассы извлекают экстракционными методами. Как продуценты липидов могут быть использованы дрожжи, микроскопические грибы, водоросли и бактерии. Бактериальный жир включает в основном сложные липиды (фосфо- и гликоглипиды), а нейтральные содержат в очень незначительном количестве. Микроскопические грибы продуцируют до 50 % липидов (в пересчете на сухую биомассу) на углеводных средах. В состав этих липидов входят в основном нейтральные

жиры и фосфолипиды. Эти жиры по своему составу приближаются к жирам растительного происхождения. Интересные продукты липидов — микроскопические водоросли. При малом содержании азота в питательных средах они могут образовывать до 85 % жира (в пересчете на сухую биомассу). Кроме того, водоросли используют для роста углерод в виде углекислоты, что является большим их преимуществом. Однако скорость роста водорослей мала, а кроме того, в их клетках накапливаются токсические вещества.

В настоящее время наиболее перспективны с точки зрения промышленного получения жиров кормовые дрожжи. Дрожжи *Cryptococcus terriculus* способны накапливать до 60 % жиров (в пересчете на сухую биомассу). Однако наиболее широкое распространение получили дрожжи *Candida guilliermondii*, выращиваемые на жидких парафинах. Эти дрожжи — основной продуцент белково-витаминного концентрата БВК, используемого на корм животным и производимого в больших объемах. Хотя содержание в них жиров относительно невелико — 16—20 % (в пересчете на сухую массу), извлечение биожира из этих дрожжей экономически целесообразно, так как эти дрожжи производят в больших количествах, а липиды — нежелательный компонент кормовых добавок и их необходимо удалять. Состав липидов кормовых дрожжей достаточно сложен. Дрожжевой жир, выделенный из биомассы дрожжей, выращенных на *n*-парафинах и высушенных на распылительной сушилке до влажности 6,5 %, содержит фосфолипиды, моно- и диацилглицерины, стерины, триацилглицерины, жирные кислоты, убихинон, воски и эфиры стерина, углеводороды.

Жирные кислоты, входящие в состав биожира, полученного на *n*-парафинах, по своему составу существенно отличаются от жирных кислот высших растений и животных. Главное отличие в наличии в биожире, полученном на *n*-парафинах, значительного количества кислот с нечетным числом атомов углерода. Жирно-кислотный состав биожира дрожжей *Candida guilliermondii*, выращенных на *n*-парафинах, очень различен.

Общее содержание жирных кислот с нечетным числом атомов углерода составляет 49,1—50,5 %. Именно из-за высокого содержания таких кислот кормовой белок целесообразно очищать от липидов. Питательная среда является определяющим фактором при образовании жирных кислот с нечетным числом атомов углерода.

Содержание этих кислот в биожире бактерий *Thioglossus 5-D*, выращенных на очищенных *n*-парафинах, составляет 50,4 %, а в биожире дрожжей *Candida boidinii* и бактерий *Pseudomonas metanolic*, выращенных на метаноле, составляет лишь ~12 %. В биожире дрожжей, выращенных на глюкозе, мелasse и т. д.,

содержание жирных кислот с нечетным числом атомов углерода может быть значительно ниже.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сколько триацилглицеринов может образоваться при этерификации глицерина кислотами льняного масла?
2. Чем отличается жирно-кислотный состав тунгового и льняного масел?
3. В каких жирах содержатся ацилы эруковой кислоты?
4. Какие главные кислоты в оливковом, касторовом и подсолнечном маслах?
5. Какой жир является источником получения лауриновой и миристиновой кислот?
6. Какова характерная особенность жиров морских животных и рыб?
7. Какой жир имеет наибольший показатель преломления (рефракцию)?
8. Каков состав жира, полученного из кормовых дрожжей?
9. Каков жирно-кислотный состав биожира, полученного из *n*-парафина?

14 глава

АНАЛИЗ СОСТАВА И КАЧЕСТВА ЖИРОВ

Основные используемые в стране жиры кратко охарактеризованы в предыдущих разделах книги. Для большинства жиров известны пределы величины показателей состава и качества их, входящих в обязательные общесоюзные стандарты и представляющих собой усредненные характеристики жиров, обусловленные составом ацилглицеринов жиров, жирных кислот и в известной мере структурой последних, а также содержанием веществ, сопутствующих ацилглицеринам в жирах.

Некоторые из этих характеристик называют «числами», величина которых зависит от состава и содержания жирных кислот жира (например, чистота — омыления, эфирное, йодное, гидроксильное и др.). Такова же основа характеристики, не имеющих специфических наименований (плотность, температуры плавления и затвердевания, оптические свойства и др.). Содержание в жирах ряда веществ, сопутствующих ацилглицеринам, выражают в процентах от массы жира, а иногда — в расчете на специфические функциональные группы атомов или какого-то одного атома в молекулах соответствующих веществ.

Сравнение величин таких показателей, найденных экспериментально, со стандартными дает возможность оценить качество известного жира, а в некоторых случаях идентифицировать неизвестный жир.

В книге приведены лишь основные направления анализа и исследования жиров. Методики определения показателей состава и качества жиров и жирных кислот, а также более сложные задачи, относящиеся к исследованиям состава и структуры жиров и продуктов их превращений, изложены в специальных пособиях.

1. ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СОСТАВА И КАЧЕСТВА (ПСК) ЖИРОВ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

При осуществлении таких технологических процессов, как рафинация, омыление (мыловарение), гидролиз жира, производство СЖК, требуется определение таких «чисел», как КЧ, ЧН, ЧО и ЭЧ.

При определении этих чисел чаще всего используются химические методы, основанные на взаимодействии гидроксида калия с ацилглицеринами, жирными кислотами или их сложными эфирами.

Кислотное число характеризует наличие свободных кислот в жире, используется, например, для расчета количества щелочи при рафинации, других процессах.

Число нейтрализации — показатель для жирных кислот, выделенных из жира или СЖК.

Число омыления — характеристическая величина для идентификации жира и необходимая для расчета щелочи при его омылении.

Эфирное число рассчитывается на основании разности числа омыления и кислотного числа:

$$\text{ЭЧ} = \text{ЧО} - \text{КЧ}.$$

При проведении технологических процессов, таких, например, как гидрогенизация, необходимо знание степени ненасыщенности жира, жирных кислот, которое характеризуется йодным числом. Родановое число для этой цели применяется крайне редко.

Для определения йодного числа также чаще всего применяют химические методы, основанные на установлении количества галогена, присоединяемого по месту двойных связей. При этом используются специальные галогенреагенты и соблюдаются такие условия, чтобы полностью исключить реакции замещения в метиленовых и метильных группах углеводородной цепи.

В основном это методы Гюбля, Гануса и Кауфмана. Только для жиров, ацилы которых содержат сопряженные двойные связи, применяются методы Вобурна или Маргошеса.

Иногда для быстрых и ориентировочных определений йодного числа прибегают к рефрактометрическому методу, так как установлена следующая эмпирическая зависимость между показателями преломления и йодным числом:

$$\text{ИЧ} = \frac{(n_D^{20} - 1,4595) \cdot 100}{0,0118},$$

где ИЧ — йодное число; n_D — средний показатель преломления при 20°C .

Этот метод менее точен и применим только для светлых натуральных масел с кислотным числом не выше 2,25 и не содержащих гидроксикислот, циклических кислот и сопряженных двойных связей.

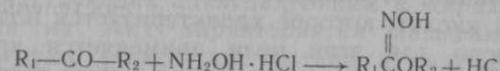
Гидроксильное и карбонильное числа редко применяются для характеристики жиров, так как в углеводородной цепи ацилглицеринов природных эфиров обычно не содержатся эти функциональные группы, за исключением небольшого количества жиров (касторовое, ойтисиковое масла). Однако окисленные жиры, а также синтетические жирные кислоты содержат гидрокси-

си- и карбонильные соединения. Гидроксильное число используют для характеристики высших спиртов, применяемых в производстве синтетических моющих средств.

При разнообразии химических методов определения гидроксильного числа в основу их положена реакция этерификации гидроксильных групп в присутствии пиридиния. Часто в реакционную смесь вводят хлорную кислоту как катализатор реакции.

Высшие спирты можно определять с помощью инфракрасной спектроскопии по величине оптической плотности в растворе CCl_4 на характеристической полосе валентного колебания гидроксила при $\nu = 3630 - 3640 \text{ см}^{-1}$.

Карбонильное число (СОЧ) обычно определяют, используя для этой цели реакцию взаимодействия карбонильного соединения с гидроксиламином. Существует много вариантов этого метода. Наиболее часто в качестве реагента применяют солянокислый гидроксиламин, расход которого определяют титрованием гидроксидом калия выделившейся соляной кислоты:



Однако визуальное титрование часто затруднено, и поэтому прибегают к инструментальным методам, например колориметрии. В этом случае в отличие от предыдущего метода взаимодействие с гидроксиламином проводят в щелочной среде, затем полученные эфиры гидроксамовых кислот действием с хлорным железом (FeCl_3) переводят в комплексные соединения и при $\lambda = 520 \text{ нм}$ с помощью колориметра определяют содержание этого комплекса.

Спекtroфотометрически содержание карбонильных соединений определяют по оптической плотности в растворе четыреххлористого углерода на характеристической полосе валентного колебания карбонильной группы при $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$.

В окисленных жирах часто прибегают к определению перекисного числа йодометрическим методом, который основан на способности перекисного или гидроперекисного кислорода в определенных условиях выделять йод из подкисленного уксусной кислотой водного раствора йодистого калия.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СОСТАВА И КАЧЕСТВА (ПСК) ЖИРА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

Из физических показателей чаще всего определяют плотность, рефракцию, температуру плавления или затвердевания, вязкость.

Плотность определяют по удельному весу, например при 20°C

по отношению к воде при 4°C . В этом случае плотность численно равна удельному весу.

Удельный вес жиров определяют чаще всего с помощью пикнометра и значительно реже для этой цели применяют гидростатические весы Мора — Вестфала.

Определение температуры плавления жиров и смесей жирных кислот затрудняется тем, что они, представляя собой многокомпонентные смеси, часто плавятся, постепенно размягчаясь в некотором интервале температур, иногда довольно широком.

Вызывает затруднения наличие полиморфизма как у жиров, так и жирных кислот. В связи с этим температуры плавления жиров и смесей жирных кислот очень зависят от метода и режима определения.

Обычно применяют два метода определения температуры плавления: в открытом капилляре и закрытом. Первый метод получил широкое распространение, второй находит применение значительно реже.

Температуру затвердевания твердых жиров и жирных кислот определяют в приборе Жукова при постепенном охлаждении пробы.

Температура затвердевания смеси жирных кислот, выделенных из жира, называется титром жира, часто применяется для характеристики жиров.

Рефракция является одной из важных констант для идентификации жиров и жирных кислот. Показатель преломления измеряют путем определения угла предельного преломления или угла полного внутреннего отражения. Этот принципложен в основу конструкции большинства рефрактометров.

Вязкость измеряют в приборах, называемых вискозиметрами.

Динамическую вязкость определяют с помощью вискозиметра Геппера путем измерения продолжительности падения шарика в наполненной жиром стеклянной трубке.

Относительную вязкость измеряют в вискозиметре Энглера и выражают в градусах Энглера ($^{\circ}\text{E}$).

3. ПОКАЗАТЕЛИ СОСТАВА И КАЧЕСТВА (ПСК) НЕКОТОРЫХ ЖИРОВ

При идентификации неизвестного по наименованию жира, записав его органолептические признаки, определяют в первую очередь плотность, рефракцию, число омыления и йодное число. Затем по таблицам ПСК в данной книге или в справочных руководствах находят жиры, у которых ПСК близки к найденным для исследуемого жира. Если это не удается сделать однозначно, то продолжают определения других типичных ПСК, при необходимости прибегая к специальным методам идентификации жиров, жирных кислот.

В таблицах 14.1, 14.2 и 14.3 приведены показатели ПСК наиболее часто встречающихся на практике жиров.

14.1. ПСК твердых растительных жиров

Масло	Температура, °C		Плотность при 15 °C, кг/м³	Титр, °C	Коэффициент рефракции при 40 °C
	застывания	плавления			
Кокосовое	14—25	20—28	925—938	16—25	1,448—1,445
Пальмоядерное	19—24	25—30	925—935	20—28	1,450—1,452
Пальмовое	31—41	31—41	921—925	36—47	1,453—1,459
Као	21—27	32—36	945—976	45—51	1,453—1,458

Масло	Продолжение			
	Число омыления	Йодное число	Число Рейхерта — Мейселя	Число Поленске
Кокосовое	251—264	7—10,5	4—8	12—18
Пальмоядерное	240—257	12—20	4—7	8,5—11
Пальмовое	196—210	48—58	0,4—2	—
Као	192—203	32—42	0,4—1,5	0,2—1,0

14.2. ПСК жидких растительных жиров

Масло	Плотность при 15 °C, кг/м³	Коэффициент рефракции при 20 °C	Число омыления	Йодное число	Родановое число
Тунговое	925—943	1,500—1,524	185—197	145—176	78—87
Ойтисиковое	963—978	1,500—1,514	186—195	140—160	75—80
Льняное	926—936	1,480—1,487	187—196	160—204	105—122
Перилловое	930—939	1,475—1,480	189—197	177—208	125—129
Конопляное	929—934	1,477—1,479	190—195	149—167	95—102
Маковое	924—937	1,474—1,480	189—198	132—157	78—82
Подсолнечное	917—927	1,474—1,478	186—194	119—136	74—82
Соевое	922—934	1,474—1,478	189—195	120—141	79—81
Кунжутное	918—924	1,471—1,476	185—197	103—117	75—77
Кукурузное	924—926	1,471—1,474	187—190	111—133	77—78
Хлопковое	918—932	1,472—1,476	189—199	100—116	61—69
Рыжеподобное	919—933	1,475—1,478	181—188	132—155	90—95
Горчичное	913—923	1,470—1,474	170—184	92—107	—
Рапсовое	911—931	1,471—1,472	168—181	94—115	77—78
Арахисовое	911—929	1,468—1,472	187—207	82—92	67—75
Кориандровое	919—928	1,471—1,474	186—190	93—100	—
Оливковое	914—929	1,466—1,471	185—200	72—89	75—79
Касторовое	950—974	1,477—1,479	176—187	82—91	81—82

14.3. ПСК животных жиров

Жир	Плотность при 15 °C, кг/м³	Temperatura, °C		Titр, °C
		застывания	плавления	
Говяжий	925—953	30—38	40—51	38—48
Бараний	937—961	32—45	44—55	39—52
Свиной	915—938	22—32	28—48	34—42
Костный	931—938	9—38	36—46	38
Китовый	914—931	До 10	До 21	10—25
Жир кашалота	875—890	7—15,5	До 18	—
Жир коровьего молока	936—942	15—25, чаще	28—35, чаще	33—38
		22—25	выше 30	

Продолжение

Жир	Коэффициент рефракции при температуре, °C	Число омыления	Йодное число	Родановое число
Говяжий	1,451—1,454 (60)	190—200	32—47	29—40
Бараний	1,451 (60)	191—206	35—46	30—39
Свиной	1,458—1,461 (40)	193—200	46—66	44—52
Костный	1,467—1,468 (20)	190—196	39—50	—
Китовый	1,463—1,474 (40)	168—202	102—144	74—82
Жир кашалота	1,454—1,458 (40)	120—163	62—123	—
Жир коровьего молока	1,452—1,457	217—235	25—47	около 22

Примечание. В скобках указана температура.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЖИРОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

Под компонентами жира подразумеваются жирные кислоты и глицерин, получаемые при гидролизе ацилглицеринов, свободные жирные кислоты, а также соединения, которые не взаимодействуют с гидроксидами щелочных металлов на холоде или при нагревании (омылении). Последние принято называть неомыляемыми.

Знание количественного состава жира, а именно процентного количества выхода жирных кислот, глицерина необходимо при осуществлении ряда технологических процессов, например омыления, получения жирных кислот и глицерина. Кроме того, такой анализ носит элементы исследования, так как положен в основу препартивного метода получения отдельных компонентов жира для последующего изучения их состава и структуры.

Для характеристики состава жира, установления в нем содержания основных компонентов прибегают к определению содержания неомыляемых веществ, общего содержания жирных кислот, содержания свободных жирных кислот, ацилглицеринов, глицерина.

Анализ обычно начинают с определения содержания неомыляемых веществ и общего содержания жирных кислот, чаще всего производят из одной навески жира.

Жир омыляют спиртовыми растворами гидроксида натрия или калия и из 50 %-ного спиртового раствора мыла неомыляемые вещества экстрагируют петролейным эфиром.

Из мыльного раствора после удаления спирта жирные кислоты выделяют водными растворами минеральных кислот (HCl , H_2SO_4) и затем экстрагируют их петролейным или диэтиловым эфиром. При этом в жире определяют общее содержание жирных кислот, как свободных, так и связанных.

Определение содержания свободных жирных кислот характеризуется тем, что жир не омыляется, а нейтрализуется спиртовым раствором гидроксида.

Содержание жирных кислот ориентировочно можно рассчитать по КЧ, зная примерно состав жирных кислот данного жира по формуле

$$\% \text{ Ж.К.} = \frac{\text{КЧ}}{\text{ЧН}} \cdot 100,$$

где КЧ — кислотное число жира; ЧН — число нейтрализации жирных кислот, выделенных из жира.

Содержание ацилглицеринов в жире определяют по разности:

$$\text{Ацилглицерины} = (100 - \text{св.ж.к.} - \text{неом.}), \% \text{ мас.},$$

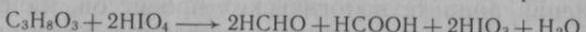
где св.ж.к. — содержание свободных жирных кислот, % мас.; неом. — содержание неомыляемых веществ, % мас.

Содержание глицерина (Γ) в жире может быть рассчитано на основании эфирного числа последнего по формуле

$$\% \Gamma = 0,0547\text{ЭЧ.}$$

Однако расчет может оказаться неточным из-за наличия в жиреmono- и диацилглицеринов.

Более точные результаты получают прямым определением глицерина. Для этой цели известен ряд методов, из которых наибольшее распространение получил метод, основанный на окислении глицерина йодной кислотой в кислой среде:



По количеству йодной кислоты, израсходованной на окисление, рассчитывают содержание глицерина.

5. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИРОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ

Под исследованием жиров и их компонентов подразумевают решение более сложных вопросов, чем показатели состава и качества, а именно изучение состава и структуры ацилглице-

ринов, жирных кислот, веществ, сопутствующих жирам, а также изучение различных превращений этих веществ под влиянием разных физических и химических агентов.

Подобные исследования жиров и их компонентов обычно многоступенчаты и часто связаны с предварительным разделением сложных смесей на отдельные компоненты или на узкие фракции их с получением разнообразных производных. Подобные исследования осуществляются с помощью ряда методов, принятых в органической химии или специфических для химии жиров, в том числе спектрометрического, рентгеноструктурного, хроматографического, термического и других физических методов.

Подробные описания указанных методов приведены в соответствующих пособиях, здесь же в основном показаны возможности использования физических методов для анализа и исследования жиров.

5.1. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЖИРОВ

Хроматографический метод анализа был предложен русским ученым М. С. Цветом в 1903 г. Впоследствии хроматографический метод получил существенное развитие и в настоящее время является одним из самых распространенных и эффективных методов исследования, используемых в большом числе вариантов.

Хроматографический метод — это физико-химический метод разделения компонентов сложных смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ. Он основан на использовании сорбционных процессов в динамических условиях. Физическая сущность его заключается в том, что разделяемая смесь (газов, паров, раствора) продвигается вдоль слоя сорбента, вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине слоя сорбента в результате многократного повторения элементарных актов сорбции и десорбции.

Простота, эффективность и универсальность хроматографического метода обусловили его широкое распространение. Наиболее часто он используется для решения следующих задач:

разделение сложных жировых смесей и их смесей с веществами иной природы на отдельные компоненты с целью определения их качественного и количественного состава;

очистка веществ от примесей;

концентрирование веществ из их разбавленных растворов.

Конкретные методики исследования жиров, жирных кислот, неомыляемых компонентов жира и т. д. в химии и технологии жиров приведены в специальных изданиях и периодической литературе, здесь же уместно указать лишь на основные возможности использования хроматографического метода. Этот метод

может быть реализован в различных вариантах. Достаточно простым, не требующим дорогостоящего оборудования, является метод плоскостной хроматографии в его тонкослойном (ТСХ) и бумажном вариантах. Методом тонкослойной хроматографии можно изучать жирно-кислотный состав липидов (после предварительного омыления). Этим методом может быть определен фракционный состав фосфолипидов, фракционный состав ацилглицеринов. Метод бумажной хроматографии используют для определения аминокислотного состава белков масличных семян и продуктов их переработки для определения содержания сахара в масличных семенах и продуктах их переработки. Методы плоскостной хроматографии с успехом применяются при исследовании неомыляемой части жиров — углеводородов, спиртов, витаминов.

Весьма распространенной разновидностью хроматографического метода является газохроматографический метод. Он назван так потому, что разделение исследуемых смесей протекает в газовой или паровой фазе, а элюэнтом служит газ, называемый газом-носителем. Колонки с сорбентом находятся в термостате. В зависимости от сорбента метод реализуется в газоадсорбционном или газожидкостном варианте. Оба варианта газожидкостного метода широко применяются при исследовании жиров и в технологическом контроле в масло-жировой промышленности. Это связано как с возможностями самого метода, так и широким распространением приборов для его реализации газовых хроматографов. Для определения жирно-кислотного состава (качественного и количественного) чаще всего применяют именно этот метод. Им определяют фракционный состав синтетических жирных кислот, наличие примесей и побочных продуктов органической природы. Анализ жирных кислот может быть осуществлен как непосредственно, так и в виде метиловых эфиров. Этот метод используют для анализа и изучения состава неомыляемых веществ, а также для анализа ацилглицеринов. Главным ограничением при использовании этого метода является необходимость перевода исследуемых продуктов в газообразное состояние, тогда как большинство компонентов жиров — труднолетучие вещества.

Еще одним вариантом хроматографического метода, часто используемым при исследовании жиров, является жидкостная хроматография в колонках. По способу выполнения он может быть фронтальным, вытеснительным и элюэнтным. Чаще всего используют элюэнтный метод. С помощью этого метода можно также проводить анализ ацилглицеринов, фосфолипидов, неомыляемых. Возможности метода существенно повышаются, если зернение сорбента мелкое, что существенно улучшает разделение компонентов исследуемой смеси. Однако это требует подачи

элюэнта под высоким давлением (до 25 МПа). В таком варианте метод может быть реализован при помощи специальных приборов — жидкостных хроматографов. Перспектива их применения в масло-жировой промышленности и при исследовании жиров очень широкая, так как с помощью этих приборов можно решать любые из перечисленных выше задач, а также и те, которые не могут быть решены другими методами. Применение метода сдерживается недостаточной распространенностью приборов — жидкостных хроматографов.

5.2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЖИРОВ

Возникновение спектроскопии как науки о спектрах излучения и поглощения энергии электромагнитного излучения веществом и разработка на ее основе принципов спектрального анализа в 1814—1859 гг. связаны с именами немецких ученых И. Фраунгофера, Р. Бунзена и Р. Кирхгофа. Они объяснили возникновение темных линий в солнечном спектре (линии Фраунгофера) поглощением атомами каждого вещества света той же длины волны, который они испускают, а также установили связь между величиной поглощения света и концентрацией поглощающих атомов.

В настоящее время, оставаясь единственным методом астрофизических исследований, спектральный анализ превратился в один из наиболее информативных методов исследования состава и строения химических соединений органической и неорганической природы.

Спектральные методы анализа основаны на использовании явлений пропускания электромагнитного излучения атомами или молекулами определяемого вещества или взаимодействия этого излучения с веществом (чаще поглощение излучения).

Жиры, жирные кислоты и другие производные, как и каждое вещество, поглощают электромагнитное излучение, колебания которого имеют строго определенные частоты. Наибольшую информацию о строении вещества можно получить, изучая указанное взаимодействие в широком интервале частот, начиная с радиоволн ($\lambda > 1$ м) и кончая γ -лучами ($\lambda < 0,1$ нм). Уменьшение длин волн и соответственно увеличение воздействующей энергии характеризуются следующей последовательностью: радиоволны $>$ микроволны $>$ инфракрасная область $>$ видимая область $>$ ультрафиолетовая область $>$ рентгеновское излучение $>$ гамма-излучение.

Эти виды излучения используются в специфических методах исследования вещества, таких как ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс, спектроскопия в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях, рентгеноструктурный анализ.

5.2.1. ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ И ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Одним из наиболее распространенных видов спектроскопии ядерного магнитного резонанса является спектроскопия протонного магнитного резонанса (ПМР). Сущность магнитного резонанса заключается во взаимодействии энергии собственного магнитного поля частицы с энергией внешнего высокочастотного электромагнитного поля.

Спектры ПМР записывают по отношению к эталону, в качестве которого часто применяют тетраметилсилан — $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Таким образом идентифицируют ацилглициерины и их производные, исследуют меж- и внутримолекулярные взаимодействия.

ПМР-спектроскопия применяется как в химии, так и технологии жиров, например для определения жидкой и твердой фаз в жирах, изучения строения молекул жирных кислот и т. д. В общем случае можно фиксировать резонанс любого ядра с нечетным количеством протонов и нейтронов (^{13}C , ^{15}N , ^{12}O и т. д.). Спектры ПМР наблюдают обычно в интервале частот 60—300 МГц при постоянной напряженности поля более 10 кэрстед, в основном в растворах веществ при концентрации 5—10 %.

Аналогично ядерному магнитному резонансу возникает и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), который связан с изменением энергии магнитного поля электронов. ЭПР-спектры наблюдают при частотах в области 10⁴ МГц и напряженности 3 кэрстеда. Эти спектры возникают у молекул, которые включают атомы с неспаренными электронами. Такие электроны характеризуются нескомпенсированным магнитным моментом.

ЭПР-спектры можно наблюдать для веществ, находящихся в любом агрегатном состоянии.

В химии жиров этот метод находит применение при изучении окисления жиров и подобных веществ, так как позволяет регистрировать радикалы в концентрации до 10⁻¹³ моля в промежутки времени менее 100 мкс. При радиационном облучении жиров, белков и т. п. возникают радикалы с временем жизни до нескольких лет, которые также могут быть зафиксированы этим методом.

5.2.2. ОПТИЧЕСКИЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Оптический спектральный анализ основан на изучении излучения вещества и взаимодействия его с электромагнитным излучением в оптическом диапазоне длин волн, от ультрафиолетового ($\lambda = 10^{-6}$ см) до инфракрасного ($\lambda = 10^{-2}$ см).

Быстрота, простота выполнения, высокая информативность способствовали широкому распространению методов оптического спектрального анализа в химии липидов, в аналитическом

контrole процессов масло-жировой промышленности, в производстве синтетических жирных кислот, спиртов и ПАВ.

Основными направлениями применения методов оптической спектроскопии в химии жиров и масло-жировой промышленности (МЖП) являются следующие:

1. Изучение состава и структуры жирных кислот и их производных (эфиров, триацилглицеринов, соединений с белками, углеводами, аминами, ПАВ на основе жирных кислот и т. п.);

2. Определение содержания, изучение строения и свойств веществ, сопутствующих жирам (фосфатидов, углеводов, белков, витаминов, микроэлементов, пигментов, антиоксидантов и т. п.);

3. Аналитический контроль технохимических процессов производства в МЖП.

В нашу задачу не входит изложение конкретных методик исследования методами оптической спектроскопии жирных кислот, жиров и сопутствующих им веществ. Это сделано в существующих практических руководствах. Здесь же целесообразно показать возможности и особенности использования тех методов оптического спектрального анализа, которые нашли широкое применение в химии жиров.

Молекулярный спектральный анализ. Электронные спектры и их использование при исследованиях в химии липидов. Электронные аналитические сигналы (спектры) в молекулярном спектральном анализе наблюдают и исследуют в УФ-области, видимой и ближней ИК-области спектра (100—800 нм).

Электронные спектры поглощения обычно связывают с наличием в молекуле так называемых хромофорных групп или хромофоров. В органических молекулах простыми хромофорами являются простая и кратная (двойная, тройная) связи, а также группы атомов, среди которых имеются гетероатомы с неподеленной парой электронов (O, N, S, галоиды).

Поглощение одинарных C—C-связей обусловлено переходом δ -электронов, кратных C=C- и C≡C-связей — π -электронов, гетероатомов — неподеленными π -электронами. В комплексных соединениях переходных металлов при наличии в молекуле доноров и акцепторов — переходами с переносом заряда $d \rightarrow n^*$, $n \rightarrow d^*$.

Кроме отмеченных ранее хромофорных групп, имеются группы атомов (OH, NH₂ и их производные), не имеющие собственного поглощения в видимой области, но углубляющие окраску хромофоров. Такие группы атомов называют ауксохромами. Их действие обусловлено способностью отдавать свои электроны в систему сопряженных хромофоров, приводя смещение спектра поглощения в сторону больших длин волн.

Ауксохромный эффект использован при фотометрическом определении никеля и железа в жире в виде яркоокрашенных

комплексов с бесцветными органическими реагентами — соответственно диметилглиоксом и 1,10-фенантролином.

Полосы поглощения, обусловленные простыми хромофорными группами, характеризуются сравнительно малой интенсивностью (молярный коэффициент поглощения $\epsilon < 100$). При увеличении диэлектрической постоянной растворителя полосы простых хромофоров сдвигаются, как правило, в сторону меньших длин волн (гипсохромный сдвиг).

Часто сложные органические соединения, к которым можно отнести жирные кислоты, триацилглицериды и их производные, содержат больше одной хромофорной группы в молекуле. Степень взаимного влияния хромофоров зависит от их положения в молекуле и от природы разделяющих их групп. Так, хромофоры, разделенные одной или несколькими CH_2 -группами, мало влияют друг на друга. Спектр такой молекулы представляет суммарную характеристику хромофорных групп. Однако в большинстве случаев поглощение не подчиняется правилу аддитивности.

Сопряжение хромофорных групп приводит к значительному изменению их свойств и соответственно к смещению области поглощения в сторону больших длин волн. Взаимное влияние хромофоров можно проиллюстрировать на УФ-спектрах жирных кислот. Так, полоса поглощения кетогруппы в кетоне имеет $\lambda_{\text{с}} = 0 = 270,6$ нм. Взаимодействие ее с гидроксильной группой в составе карбоксильной группы сдвигает полосу поглощения последней в область ≤ 210 нм (гипсохромное смещение).

Разветвление углеродной цепи кислот, например метил-разветвление в октадекановой кислоте, не влияет на спектр, если оно находится вдали от карбоксильной группы. Приближение метильной группы к карбоксильной приводит к небольшому сдвигу полосы поглощения карбоксила в длинноволновую сторону $\lambda = 213$ нм (батохромное смещение).

Мононенасыщенные карбоновые кислоты имеют очень интенсивную полосу поглощения в области до 200 нм и очень слабую полосу при 230 нм. Спектры полиненасыщенных кислот с изолированными связями не отличаются от спектров мононенасыщенных кислот, так как определяющим спектр хромофором является изолированная этиленовая связь.

Кислоты с системой сопряженных этиленовых связей поглощают при $\lambda > 220$ нм. Например, 9,11-октадекадиеновая поглощает при $\lambda = 231,5$ нм ($\epsilon = 33\,500$); 9,11,13-октадекатриеновая (α -элеостеариновая) — при $\lambda = 270$ нм ($\epsilon = 52\,600$); 9,11,13,15-октадекатетраеновая (α -паринаровая) — при $\lambda = 306$ нм ($\epsilon = 78\,660$).

Способность полиненасыщенных кислот изомеризоваться при нагревании в присутствии щелочи с образованием системы

сопряженных связей, имеющих характерный спектр в УФ-области при $\lambda > 220$ нм, положена в основу фотометрического количественного определения полиненасыщенных кислот с изолированными этиленовыми связями.

По смещению поглощения этиленовых связей в длинноволновую область и уменьшению коэффициентов молярного поглощения (ϵ) возможно отличить *цикло*-изомеры ненасыщенных жирных кислот от их *транс*-изомеров.

Особенности УФ-спектров жирных кислот, связанные со строением углеводородного радикала кислоты, ее ненасыщенностью, характером *цикло*-*транс*-изомерии, наличием заместителей и т. п., воспроизводятся также в УФ-спектрах эфиров жирных кислот, триацилглицеринов, а также жиров, не содержащих интенсивно поглощающих побочных веществ. Из сказанного видны широкие возможности молекулярной УФ-спектроскопии в изучении кинетики, контроле и управлении процессами химической переработки жиров, производства синтетических жирных кислот и ПАВ.

Еще большие возможности для идентификации жирных кислот, жиров и сопутствующих им веществ, изучения полиморфных превращений, определения структуры и конфигураций исследуемых соединений дают исследователю ИК-спектры.

Инфракрасная спектроскопия. Использование при анализе липидов. Все органические вещества поглощают в ИК-области спектра. При этом возбуждаются колебательные и вращательные уровни входящих в молекулу ядер. Для каждой молекулы характерен определенный набор уровней колебательной энергии, для расчета которых пользуются методами классической механики. Точное совпадение ИК-спектров двух соединений является надежным доказательством их идентичности.

Из всего многообразия колебаний сложной органической молекулы можно выделить такие, при которых основные перемещения связаны с определенными атомами и группами атомов и мало зависят от остальных атомов молекулы. Частота указанного нормального колебания ассоциируется с наличием этих групп атомов в молекуле. Такие частоты называются характеристическими. Наличие характеристических частот в ИК-спектре вещества указывает на наличие соответствующей функциональной группы в исследуемой молекуле.

Воздействие заместителей, а также эффект сопряжения сильно сказываются на частоте колебания кратной связи и интенсивности соответствующей полосы поглощения, которая связана с изменением дипольного момента связи. При увеличении полярности связи интенсивность соответствующей ей полосы поглощения увеличивается. Так, например, частота колебания $\text{C}=\text{O}$ -группы олеиновой кислоты 1712 см^{-1} , а 2-октадеценовой —

1708 см⁻¹. Еще больше влияние сопряжения в 2-октадеценовой кислоте на связь C=C, которая ослабляется и поляризуется за счет смещения электронного облака сопряженной системы в сторону кислородного атома. Ее частота на 30 см⁻¹ ниже частоты связи C=C оленновой кислоты, а интенсивность соответствующей ей полосы поглощения ≈ в 2 раза выше, чем изолированной C=C-связи.

Количественное определение одинаковых групп в молекуле (изолированные этиленовые связи, группы —CH₂— и др.) основано на увеличении интенсивности полос с увеличением числа одинаковых групп в молекуле. Так, в ряду *n*-алканов, начиная с пентана, молярный коэффициент поглощения деформационных колебаний CH₂ ($\nu = 1468$ см⁻¹) увеличивается на 8 ед. при добавлении последующей CH₂-группы.

Таким образом, не только частоты колебаний, но и интенсивности полос поглощения тесно связаны со строением и свойствами молекул.

Аномальные отклонения от характеристических частот и интенсивностей представляют большой интерес для изучения свойств отдельных связей и взаимного влияния атомов в молекуле, в частности водородной связи в молекулах кислот. Частоты валентных колебаний OH-группы карбоксила зависят от степени ассоциации кислоты. Ассоциированная OH-группа имеет широкую полосу поглощения при $\nu = 3000$ —2500 см⁻¹. В парах и очень разбавленных растворах неассоциированная OH-группа дает слабую полосу ($\nu = 3600$ см⁻¹).

При анализе ИК-спектров нужно также иметь в виду, что смещение характеристических частот и изменение интенсивности могут быть вызваны не только внутри- и внешнемолекулярным взаимодействием исследуемых молекул, но и влиянием условий измерения (температуры, агрегатного состояния, природы растворителя), что особенно характерно для жирных кислот.

Интересные возможности для установления структуры ненасыщенных кислот представляет анализ характеристических полос >C=C<-группы. При положении внутри цепи вдали от COOH-группы она дает полосы малой интенсивности при $\nu = 1670$ и 1650 см⁻¹. Спектры не зависят от количества углеродных атомов в радикале. Влияние на спектр в этом случае оказывает *цикло-транс*-изомерия. У *цикло*-изомеров кислот (олено-вой, петрозелиновой, эруковой) появляется полоса поглощения при $\nu = 3003$ см⁻¹. У *транс*-изомеров кислот (элаидиновой, петроэлаидиновой, брацидиновой) поглощения при $\nu = 3003$ см⁻¹ нет.

В области $\nu = 700$ —1000 см⁻¹ *транс*-изомеры дают полосу поглощения C—H-группы при двойной связи $\nu = 968$ см⁻¹,

интенсивность которой пропорциональна количеству *транс*-связей. *Цикло*-изомеры характеризуются полосой поглощения при $\nu = 700$ см⁻¹.

Таким образом, различие в спектрах пространственных изомеров может быть использовано при проведении структурного анализа и изучении явлений, связанных с изменением пространственной конфигурации жирных кислот.

При изменении агрегатного состояния жирной кислоты от жидкого к твердому резко меняется характер спектра. Характеристическая полоса >C=O-группы смещается в сторону меньших частот от 1705—1725 к 1350—700 см⁻¹. При этом в указанном интервале частот появляется серия равнотстоящих полос малой интенсивности, число которых дает сведения о длине углеродной цепи *n*. При $C_n > C_{12}$ число полос в серии равно $n/2$

при четном *n* и $\frac{n+1}{2}$ при нечетном *n*. При $C_n < C_{12}$ число

полос и их порядок нарушаются. Разветвление цепи также нарушает порядок в прогрессии полос, что позволяет отличить изокислоты от *n*-кислот. В *транс*-мононенасыщенных кислотах, находящихся в твердом состоянии, по числу полос поглощения с одинаковой степенью поляризации можно определить длину фрагмента *C_n* между этиленовой связью и карбоксильной группой. Число полос строго зависит от *n* и равно *n/2* для четного *n* и *n* + 1/2 для нечетного *n*. Для твердых *цикло*-изомеров указанная зависимость не наблюдается. В ИК-спектрах отражаются также и различия в строении кристаллической решетки жирных кислот (полиморфизм). В спектрах стабильных форм кислот характерным является наличие серии полос в интервале 1200—1300 см⁻¹, полосы δ(OH) при $\nu = 935$ —950 см⁻¹ и расщепления полосы деформационных колебаний CH₂-группы в дублет 738 и 724 см⁻¹. Для метастабильных форм характерно исчезновение серии полос в интервале 1200—1300 см⁻¹, смещение полосы δ(OH) в область 870—880 см⁻¹ и наличие одной полосы δ(CH₂) при $\nu = 724$ см⁻¹.

При анализе производных жирных кислот (эфиров) основные особенности ИК-спектров, связанные с особенностями строения углеродной цепи (положения двойной связи, *цикло-транс*-изомерии, наличия разветвлений, заместителей, полиморфизм), аналогичны особенностям, отмеченным в спектрах соответствующих кислот.

ИК-спектры масел и жиров воспроизводят спектры соответствующих ацилглицеринов и могут быть использованы для экспресс-анализа жиров и масел, в частности отнесения их по степени ненасыщенности к группе высыхающих, полувысыхающих или невысыхающих масел.

Использование метода дифференциальной спектроскопии,

т. е. записи спектров двух образцов масел (контрольного и исследуемого) относительно друг друга при равных условиях на двухлучевом спектрометре, позволяет четко установить различие в спектрах. При этом по дифференциальным спектрам в интервале 900—1200 см⁻¹ можно надежно установить, например, наличие в оливковом масле примеси почти всех масел, кроме чайного, в количестве 20—60 %, в то время как химические показатели этих смесей лежат в пределах их колебаний для оливкового масла.

При выборе растворителя для анализируемого продукта следует учитывать диапазон его собственного ИК-поглощения, способность взаимодействовать с веществом пробы и, материалом кювет.

Для получения полного ИК-спектра вещества приходится использовать несколько растворителей.

Спектроскопия комбинированного рассеяния (КР-спектроскопия). При облучении вещества монохроматическим излучением (не находящимся в полосе поглощения вещества) происходит возбуждение молекулы на неустойчивый колебательный уровень. При возвращении молекулы в основное состояние могут осуществляться переходы как на нулевой колебательный уровень, так и на колебательные подуровни основного состояния ($\nu_p = \nu_0 \pm \nu_{\text{кол}}$). Последний вид рассеяния называется комбинационным рассеянием (КР).

Из-за различия в природе процессов, приводящих к появлению ИК-спектров и спектров КР, одни и те же колебания могут проявляться в них с различной интенсивностью. Если в ИК-спектрах активны колебания, происходящие с изменением дипольного момента, то в спектрах КР активны колебания, при которых меняется поляризуемость. Это приводит к тому, что для центросимметричных молекул в спектре КР проявляются симметричные колебания и запрещены асимметричные относительно центра симметрии. В ИК-спектрах наблюдаются полосы асимметричных колебаний и отсутствуют полосы симметричных. В этом случае спектры КР и ИК дополняют друг друга.

Полосы валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ в ИК-спект-

трах жирных кислот имеют малую интенсивность, тогда как в спектре КР соответствующие полосы очень интенсивны. Поэтому по спектрам КР более надежна идентификация двойных связей.

В спектрах КР проявляется характер пространственной изомерии ненасыщенных жирных кислот. Частота колебаний этиленовой связи в транс-изомерах выше ее частоты в соответствующих цис-изомерах на 10—15 см⁻¹. Методом спектроскопии

КР была определена транс-конфигурация у изоолеиновых кислот, полученных при гидрировании подсолнечного, хлопкового и соевого масел.

5.2.3. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ

В основе рентгеноструктурного анализа лежит дифракция рентгеновских лучей, которая позволяет определять межплоскостные расстояния в кристаллах. Наряду с γ -излучением радиоактивных изотопов рентгеновские лучи проявляются в наиболее коротковолновой части шкалы электромагнитных волн, из которых на практике применяют лучи с длиной волны 0,05—0,2 нм. Для характеристики пространственной решетки кристалла выбирают элементарную ячейку, представляющую собой косоугольный параллелепипед с заданными ребрами и углами между ними. Через отдельные группы атомов, называемых узлами пространственной решетки, можно провести множество параллельных, равностоящих друг от друга узловых плоскостей, которые характеризуются межплоскостным расстоянием. При дифракции монохроматического пучка рентгеновских лучей они отражаются от узловых плоскостей при условии, что угол между падающим лучом и узловой плоскостью удовлетворяет требованиям тождества

$$n\lambda = 2d \sin V,$$

где n — порядок отражения, есть целое число; λ — длина волны падающих лучей; d — межплоскостное расстояние; V — угол, образованный падающим лучом и системой отражаящих лучей.

Этот метод позволил установить, что в молекулах жирных кислот с длинными алифатическими цепями атомы углерода расположены в вершинах плоского зигзага, образуя тетраэдрический угол 116° при длине связи С—С, равной 0,154 нм, а также ряд других важных характеристик ацилглицеринов и их производных. В частности, с помощью рентгеноструктурного анализа можно идентифицировать полиморфные формы жирных кислот, ацилглицеринов, мыл и других веществ.

5.2.4. МАСС-СПЕКТРОСКОПИЯ

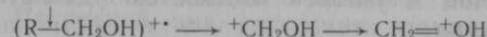
Масс-спектроскопия основана на разрушении молекул с образованием ионизированных частиц под действием электронного удара, интенсивного коротковолнового излучения, при столкновении с возбужденными атомами или ионами или в сильном электрическом поле с последующей регистрацией массы образующихся осколков. Чаще всего для ионизации используют пучок элементов, при действии которых молекула M или теряет электрон с образованием ион-радикала $M + e \rightarrow M^+ + 2e$,

или приобретает электрон с образованием анион-радикала $M + e^- - M^-$.

Масс-спектры получают в условиях глубокого вакуума ($\sim 10^{-6}$ мм рт. ст.). Образующиеся при бомбардировке электронами частицы поступают в магнитное поле, в котором они отклоняются. Величина отклонения ионов пропорциональна заряду и обратно пропорциональна массе частицы.

Реальная структура ионов, которые условно обозначают обычными символами, часто неизвестна. Однако, несмотря на условность изображения фрагментов и эмпирический характер фрагментации, измерение массы осколков и их относительного количества позволяет идентифицировать структуру вещества.

Распад M^+ протекает легче по связям, имеющим меньшую энергию разрыва, и в местах с большей локализацией заряда, т. е. интенсивность поля фрагмента с третичным углеродным ионом всегда выше вторичного. В непредельных соединениях разрыв чаще наблюдается в положении 2 к двойной связи. Связи C—O, C—N, C—X расщепляются легче, чем связи C—C. В присутствии гетероатомов разрывается связь C—C, находящаяся в положении 1 к углеродному атому, связанному с гетероатомом. Например, в спиртах разрыв идет по схеме



При фрагментации молекулярного иона карбоновых кислот наблюдается такой распад:



В настоящее время масс-спектры можно получать для соединений с молекулярной массой до 900, что позволяет анализировать компоненты жиров.

В сочетании с хроматографией масс-спектрометрия является одним из наиболее информативных методов оценки структуры веществ. ПМР-, ИК-, УФ- и масс-спектрометрия позволяет оперативно влиять как на течение технологических процессов, так и оценивать влияние новых видов жирового сырья на целевую продукцию.

Приложение

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Всякое химическое взаимодействие связано с величиной и характером химической связи.

Под химической связью понимают взаимодействие атомных или молекулярных частиц, обусловленное совместным использованием электронов. Совместное использование электронов или их обобществление может быть различным, что приводит к мысленному выделению различных связей.

Образование молекул из атомов может быть обусловлено двумя путями: либо обобществлением двух электронов с противоположными спинами при сближении ядер атомов, либо переходом электронов с атомной орбитали одного из атомов на атомную орбиталь другого атома, заселенную электронами с противоположными спинами.

В первом случае образуется ковалентная связь, во втором — возникают разноименные ионы, связь между которыми осуществляется электростатическим притяжением.

При обобществлении 50 % электронов двух реагирующих частиц возникает ковалентная связь. Поляризация электронов к одному из связывающих атомов дает ионную связь. В ковалентных связях действуют электрические силы ядерно-электронного и магнитные силы спин-орбитального взаимодействий. В ионных связях проявляются электростатические силы притяжения разноименных зарядов.

Жирным кислотам, их производным, а именно ацилглицеринам, присущи все эти связи.

1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ОРБИТАЛИ

В алифатической цепи жирных кислот связи между углеродными атомами (C—C) и между углеродом и водородом (C—H) являются ковалентными. Для них, как уже было сказано, характерно обобществление электронов с образованием двух молекулярных орбиталей.

Одна из молекулярных орбиталей характеризуется более низкой энергией. На этой орбитали оба электрона находятся большую часть времени. Такую орбиталь называют связыва-

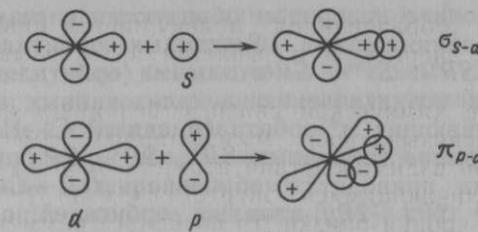
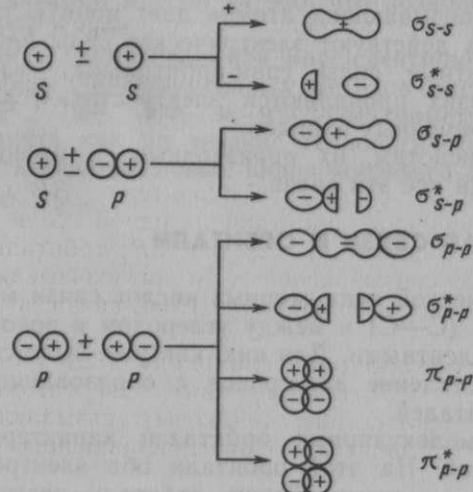
ющей. Вторая образованная молекулярная орбиталь имеет более высокую энергию и называется антисвязывающей орбиталью.

Образование химической связи с возникновением связывающей и антисвязывающей молекулярных орбиталей может происходить при взаимодействии атомных орбиталей с близкими и сильно различающимися энергетическими уровнями. Если энергетические уровни близки, то возникает симметричная молекулярная орбиталь, в противном случае — несимметрическая орбиталь. При ее возникновении энергетический уровень связывающей орбитали близок к уровню атомной с более низкой энергией антисвязывающей орбитали. Антисвязывающая орбиталь возникает при перекрывании частей орбиталей разноименных знаков (перекрывание в антифазе), связывающая — при перекрывании частей орбиталей одноименных знаков (перекрывание в фазе).

Исходя из типа перекрывания атомных орбиталей относительно оси связи, различают σ -, π -, δ -связи.

В результате перекрывания электронных орбиталей по линии, соединяющей ядра атомов, возникают σ -связи. В образовании этой связи могут принимать участие атомные s -, p -, d -орбитали, которые в зависимости от вида атомных орбиталей могут быть: σ_{s-s} , σ_{s-p} , σ_{s-d} , σ_{p-d} , σ_{d-d} . Перекрывание электронных орбиталей по линии, перпендикулярной линии связи, приводит к образованию π -связи. В зависимости от вида атомных орбиталей возможны связи: π_{p-p} , π_{p-d} , π_{d-d} .

Процесс образования молекулярных орбиталей и связей из атомных орбиталей можно мысленно представить следующим образом:

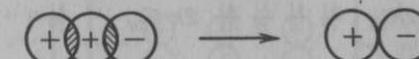


Таким образом, ковалентные связи образуются взаимодействием:

а) высшей по энергетическому уровню занятой орбитали (ВЗО) (атомной или молекулярной) одной молекулы с низшей вакантной орбитальной (НВО) (атомной или молекулярной) другой молекулы;

б) орбиталей, несущих по одному электрону с разными спинами. При связывании одинаковых атомов возникают симметрическая и неполярная связь. Связывание атомов разной электротриполлярности приводит к образованию полярных связей.

В случае связей углерода, характеризуемого электронной конфигурацией $1S^2 2S^2 2Px 2Py 2Pz$, перекрывание в фазе и антифазе $2S$ и $2P$ -орбиталей с образованием гибридной SP^3 -атомной орбитали представляют следующим образом:



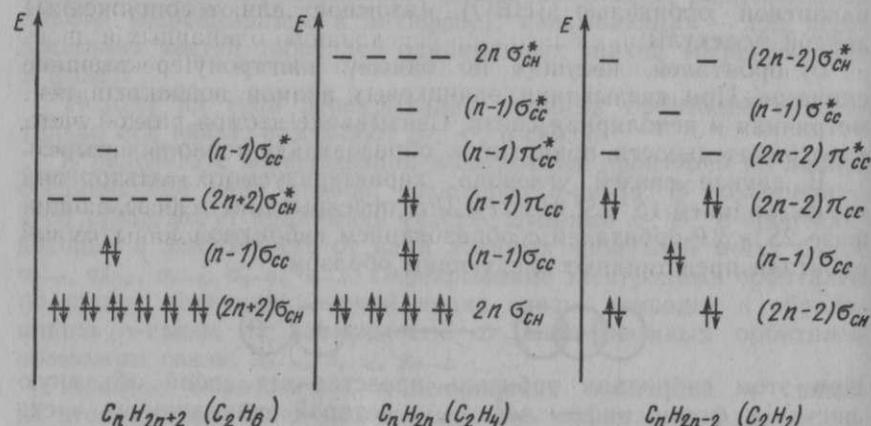
При этом гибридная орбиталь представляет собой объемную фигуру в форме цифры восемь, в которой связывающая часть орбитали больше антисвязывающей.

В химии жиров наиболее часто встречаются соединения углерода с углеродом, водородом, кислородом. Связи углерода с этими элементами по методу гибридизации получают, комбинируя все четыре внешние атомные орбитали и мысленно образуя из них:

а) четыре равнозначные орбитали, каждая из которых имеет 75 % P -характера и 25 % S -характера (SP^3 -гибридизация);
б) три равнозначные орбитали из одной $2S$ - и двух $2P$ -орбиталей (SP^2 -гибридизация), третья $2Pz$ -орбиталь расходится на образование связывающей π - и антисвязывающей π^* -орбиталей двойной связи (например, $C=C$ -связи в ненасыщенном радикале);

в) две равнозначные орбитали из одной $2S$ - и одной $2Px$ -атомных орбиталей (SP -гибридизация), две атомные орбитали $2Py$ и $2Pz$ образуют по две одинаковых связывающих π - и антисвязывающих π^* -орбиталей, обусловливающих возникновение тройной связи.

Связи углерода с водородом образуются в результате перекрывания по линии связи 1S-атомных орбиталей водорода с гибридными SP^3 -, SP^2 -, SP -атомными орбиталями углерода, что приводит к возникновению локализованных связывающих σ - и антисвязывающих σ^* -орбиталей связей C—H осн. Аналогичное перекрывание гибридных SP^3 -, SP^2 -, SP -орбиталей двух атомов углерода приводит к образованию C—C-связи (осс). Взаимодействие $2P_z$ ($2P_y$)-атомных орбиталей одного атома углерода с $2P_z$ ($2P_y$) другого приводит к возникновению одной двойной (тройной) C—C-связи лсс (C=C-связи $2\pi_{CC}$). Энергетические уровни образованных молекулярных орбиталей для алкановых, алкеновых и алкиновых цепей жирных кислот будут иметь следующий вид:



На примере этана видно, что возникает по шесть связывающих и антисвязывающих молекулярных орбиталей связи осн и по одной связывающей и антисвязывающей орбитали связи осс. Всего на семи молекулярных орбиталях расположено 14 электронов (4_n электронов поставляют атомы углерода и $2_n + 2$ атомы водорода). В молекулах алkenов, например этилена, уже на шести молекулярных орбиталях располагаются 12 электронов (4_n электронов атомов углерода и 2_n атомов водорода) на трех энергетических уровнях. В алкинах (ацетилене) уже 10 электронов располагаются на пяти молекулярных орбиталях также на трех уровнях. Следует подчеркнуть, что энергия связи осн $>$ осс $>$ лсс, связывающие и антисвязывающие орбитали расположены на энергетических уровнях симметрично.

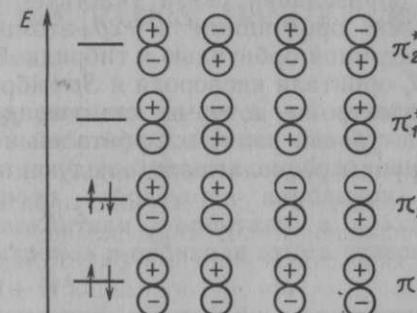
Химические реагенты в умеренных условиях действуют на C—H-связь высокомолекулярных насыщенных углеводородных радикалов, несмотря на то что энергия связи C—C меньше.

Это обусловлено пространственным расположением атомов водорода. Поскольку энергия разрыва связи C—H в метиленовых группах (367 кДж/моль) меньше, чем в метильных (390 кДж/моль), то реакции часто идут в середине алифатической цепи (взаимодействие кислот с галоидами).

Углеводородный радикал может включать одну или несколько кратных двойных или тройных связей.

Ненасыщенные жирные кислоты проявляют высокую реакционную способность. Химические реагенты вступают во взаимодействие с π -орбиталями, образующими π -связь, энергию которой оценивают 251 кДж/моль; σ -связь не разрушается, так как, по оценкам, энергия ее разрыва составляет 271 кДж/моль.

Особый интерес в химии жиров представляют сопряженные двойные связи. В них благодаря чередованию одинарных и двойных связей проявляется делокализация связей. Перекрывание может протекать как с частичной, так и полной делокализацией. В частности, в системе $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ без учета σ -связей можно отметить, что она представляет собой четырехцентровую молекулу с двумя π -связями. Следовательно, она включает четыре молекулярных орбитали двух связывающих π_1 , π_2 и двух антисвязывающих π_1^* , π_2^* , которые образованы из четырех атомных орбиталей:



При этом π_1 -связи соответствуют связыванию орбитали с делокализованными связями, а π_2 -связи с локализованными связями. В итоге, такой молекуле свойственна частичная делокализация, т. е. р-атомные орбитали перекрываются, но связи не образуют.

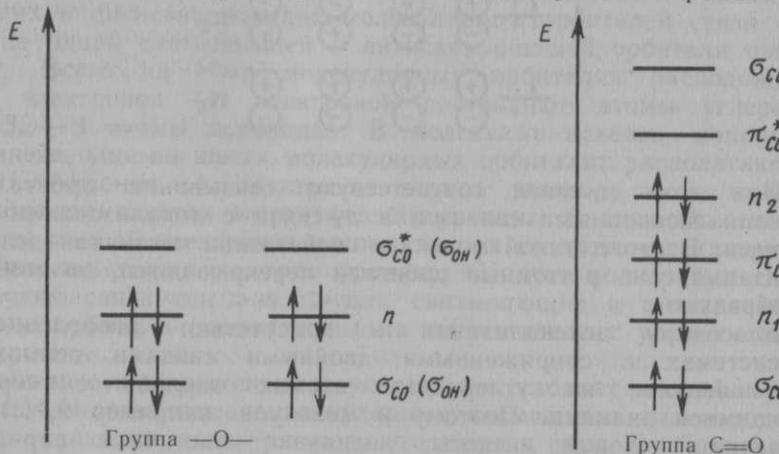
Благодаря делокализации в присутствии заместителей в системах с сопряженными двойными связями возможно появление на углеродных атомах зарядов с чередующимися знаками. Поэтому в молекуле, например 9,11,13-октадекантиеновой кислоты, возникают частичные заряды

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{H}}-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{H}}-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{H}}-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{H}}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, что в общем случае обуславливает большую реакционную способность ненасыщенных жирных кислот.

Системы сопряженных двойных связей характеризуются более низкой свободной энергией по сравнению с соединениями с изолированными двойными связями. В связи с этим молекулы с изолированными связями могут превращаться с выделением тепла в соединения с сопряженными связями. Такие превращения наблюдаются в ацилах триацилглицеринов в процессах гидрогенизации, окисления, высыхания жиров и др.

Связи углерода с кислородом обусловлены как гибридизацией атомных орбиталей углерода, так и кислорода, имеющего электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$. Кислород в состоянии sp^3 отдает две атомные орбитали для образования двух одинарных связей с атомом углерода, водорода, а две другие группы атомные орбитали несут по эквивалентной паре p -электронов. Энергия связи C—O составляет 314 кДж/моль и меньше энергии связи OH (460 кДж/моль). Поэтому при этерификации жирных кислот спиртами разрывается C—O-связь в карбоксильной группе.

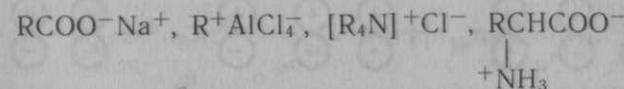
В состоянии гибридизации кислорода Sp возможно образование двойной связи, т. е. карбонильной группы. При этом атом углерода в образовании связи участвует своими гибридными Sp^2 -атомными орбиталами и $2p_x$ -атомной орбиталью, а кислород — $2p_y$ -атомной орбиталью и гибридной Sp -орбиталью. На оставшихся $2p_y$ -орбитали кислорода и Sp -гибридной орбитали располагаются p -электроны, которые, как очевидно, неравноценны. Энергетические уровни занятых орбиталей атома кислорода и карбонильной группы располагаются следующим образом:



Карбонильная группа не только сама проявляет реакционную способность, но и увеличивает реакционную способность C=H-связей. Например, жирные кислоты и их сложные эфиры легко галогенируются и сульфируются в положение 2. Энергия связи C=O-группы велика, потому при деструкции углеродсодержащих соединений в присутствии кислорода образуется диоксид углерода. Кроме разрыва ковалентных связей, для карбоксильной группы характерны реакции по карбоксилатному иону $\text{RCOO}^- + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}$.

В алифатической цепи жирных кислот и в карбоксильной группе наряду с ковалентными связями возникают ионные связи с образованием разноименных ионов.

В результате перехода электронов с внешних орбиталей менее электроотрицательных атомов на внешние орбитали более электроотрицательных возникают катионы, характеризующиеся наличием вакантных внешних атомных орбиталей, и анионы, несущие избыточные электроны на внешних атомных орбиталах. Как катионы, так и анионы обладают электронной конфигурацией ближайшего инертного газа. Ионные связи содержатся в мылах и солях жирных кислот, солях органических оснований и карбанионах, σ -комплексах (карбоний-ионах) и биполярных ионах, содержащих положительно и отрицательно заряженные центры:



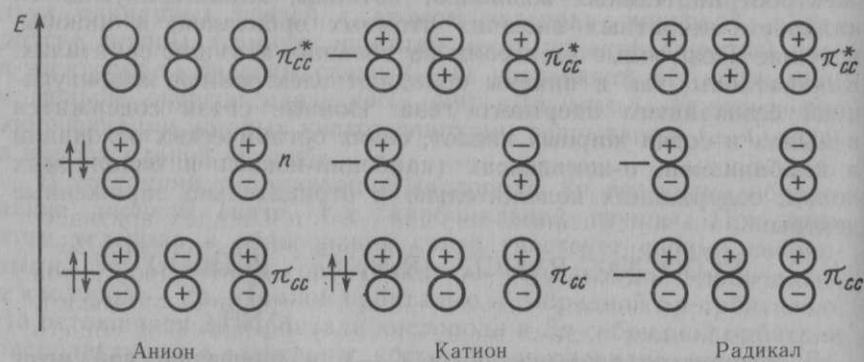
В результате разрыва связи C—X в алифатической цепи органические ионы образуются таким образом, что пара электронов либо уходит с X (возникают карбкатионы), либо остается на атоме углерода (образуется карбанион). В карбкатионе остается одна вакантная p -орбиталь, а в карбанионе присутствует пара электронов p -орбитали атома углерода: $\text{RBr} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Br}^-; \text{RH} \rightarrow \text{R}^- + \text{H}^+$.

В случае соединений, содержащих фрагмент $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}_3$, в различных ситуациях наблюдается различное поведение промежуточных частиц. Так, в анионе $\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ три атома углерода фрагмента образуют sp^3 -гибридные орбитали, которые расходятся на возникновение связей δ_{CH} и δ_{CC} . Оставшиеся три p -орбитали каждого атома углерода, взаимодействуя, образуют три молекулярные орбитали, на которых должны разместиться собственные электроны, с добавлением четвертого электрона, так как это анион. Первая самая низкая связывающая орбиталь соответствует делокализованным связям, поскольку два электрона принадлежат всем трем атомам углерода.

Вторая орбиталь несет пару несвязанных электронов, обуславливающих аниону отрицательный заряд; третья — соответствует антисвязывающей орбитали.

В случае катиона $\text{RCH}-\text{CH}-\text{CH}_2^-$ также образуются три молекулярные орбитали из трех p -атомных орбиталей, на которых должны разместиться только два электрона. Эти два электрона также принадлежат всем трем атомам углерода, т. е. здесь также наблюдается полная делокализация связей на связывающей орбитали. Две другие орбитали являются антисвязывающими. Если на трех молекулярных орбиталях при радикале

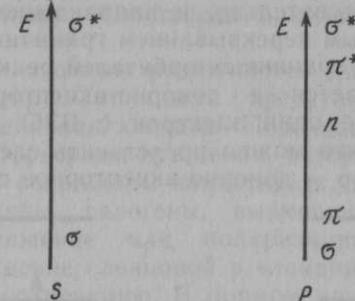
$\text{RCH}-\text{CH}-\text{CH}_2$ разместить три электрона, то и в этом случае получают полную делокализацию связи:



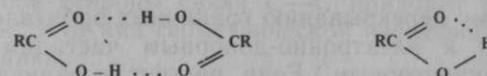
Разновидностью ионно-ковалентной связи является донорно-акцепторная связь. В молекулах могут быть атомные орбитали, не участвующие в образовании связей и вместе с тем несущие пару электронов. Такие орбитали называют несвязывающими p -орбиталями, а находящиеся на них электроны неподеленными p -электронами. Донорно-акцепторная связь осуществляется за счет неподеленной электронной пары одной из взаимодействующих частиц (донора), передаваемой на свободную орбиталь другой частицы (акцептора). После взаимодействия p -электроны находятся в общем пользовании донора и акцептора.

Образование этих связей в промежуточных состояниях наблюдается в реакциях аммонолиза, алкоголиза, ацидолиза и др.

Энергетические уровни E образования молекулярных орбиталей при взаимодействии двух атомных s - или p -орбиталей схематически представляют следующим образом:



Взаимодействие моноводорода H с сильно электроотрицательным элементом X обуславливает появление водородной связи с молекулами, атомы которых Y содержат неподеленные пары электронов $\text{X}-\text{H} \dots \text{Y}$. Причиной водородной связи является электростатическое взаимодействие вследствие отталкивания электронных облаков электроотрицательного элемента X и отрицательного конца диполя молекулы, содержащей p -электроны. В результате происходит перекрывание $1s$ -орбитали водорода и p -орбитали Y -атома и перенос заряда с его ВЗО на разызывающую σ^* -орбиталь связи $\text{X}-\text{H}$. Водородные связи могут быть межмолекулярными и внутримолекулярными:



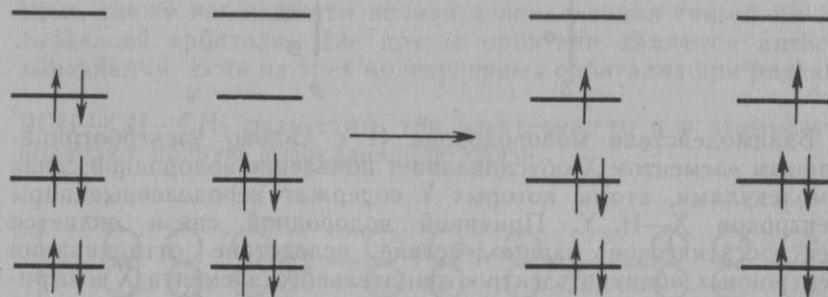
Энергия водородной связи составляет 58,6 кДж/моль.

Как следует из изложенных примеров, образование связи представляется процессом перестройки образования атомных или молекулярных орбиталей, что в конечном счете приводит к протеканию химической реакции и появлению веществ с новыми свойствами. В процессе перестройки участвуют не все орбитали, а вполне определенные: при взаимодействии атомов — валентные атомные орбитали, при взаимодействии молекул — молекулярные или атомные орбитали с наиболее высоким энергетическим уровнем (ВЗО) среди всех занятых орбиталей одной молекулы и с наименее низким энергетическим уровнем (НВО) среди всех вакантных орбиталей другой молекулы, т. е. граничные орбитали другой молекулы. При этом как при взаимодействии ВЗО и НВО с одинаковыми энергетическими уровнями, так и заполненных ВЗО между собой, реакции не происходит, поскольку общая энергия практически не изменяется. Лишь взаимодействие ВЗО одной молекулы с НВО другой молекулы с разными энергетическими уровнями приводит к притяжению между реакционными центрами и образованию связи. Образо-

вание связи, а следовательно, и направление реакций определяются максимальным перекрыванием граничных орбиталей.

Согласно теории граничных орбиталей реакция между двумя молекулами начинается с донорно-акцепторного взаимодействия. В результате один электрон с ВЗО донора переходит к НВО акцептора, что можно представить следующим образом:

донор + акцептор → донорно-акцепторное соединение



Откуда видно, что энергия ВЗО донора понижается, а энергия НВО акцептора повышается, т. е. энергетические уровни граничных орбиталей разных молекул выравниваются. Образующийся комплекс с переносом заряда ослабляет связи соседних атомов, что приводит к изменению ядерной конфигурации молекул и максимальному перекрыванию граничных орбиталей. При этом ВЗО относится к электронно-донорным частицам, а НВО — к электронно-акцепторным. Если реагент — радикал, содержащий одноэлектронную орбиталь, то такая орбиталь может быть и ВЗО, и НВО.

2. ИЗОМЕРИЯ СОЕДИНЕНИЙ

Пространственное строение молекул наряду с распределением электронов может сильно влиять на реакционную способность. Исходя из пространственного расположения фрагментов молекулы, различают конформационную, геометрическую и оптическую изомерию.

Химические процессы алифатических соединений протекают без конформационных различий, так как барьеры преодолеваются за счет температуры реакций.

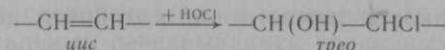
Геометрическая изомерия возникает в соединениях с неравнозначными заместителями у двойных связей или у насыщенных соединений, в которых вращение вокруг связей заторможено. В случае ненасыщенных соединений различают, как отмечено ранее, *цис*-изомеры, в которых одинаковые заместители расположены по одну сторону двойной связи, и *транс*-изомеры,

в которых одинаковые заместители находятся по обе стороны двойной связи.

Геометрические изомеры различаются химическими и физическими свойствами. Типичными представителями являются элаидиновая и олеиновая кислоты. Переходы между изомерами характеризуются барьерами вращения, которые снижаются, если с двойной связью сопряжены заместители, например карбокси-группа, аминогруппы, галогены, вызывающие соответственно $\pi-\pi$ -, $\pi-n$ -сопряжение или поляризацию двойной связи. *цис-транс*-Превращение олеиновой в элаидиновую кислоту представляет обратимую реакцию. В прямом направлении эта реакция может протекать самопроизвольно, сопровождаясь выделением тепла. *транс*-Изомеры характеризуются меньшей энергией по сравнению с *цис*-изомерами. При подводе энергии извне (освещение ультрафиолетовым светом или в присутствии катализаторов) эта реакция может протекать в обратном направлении. *транс*-Изомеризация полиолефиновых кислот с сопряженными двойными связями протекает легче, чем изомерные превращения соединений с изолированными связями.

В молекулах, включающих два асимметричных атома углерода, связанных между собой, возникает *эритро-трео*-изомерия. Изомеры, в которых заместители расположены по одну сторону связи C—C, называют *эритро*-изомерами. Расположение заместителей по обе стороны связи C—C приводит к образованию *трео*-изомеров. Этот вид геометрической изомерии связан с оптической изомерией.

Пространственную структуру молекул *эритро-трео*-изомеров оценивают в виде условных проекций на горизонтальную плоскость по Э. Фишеру. Для этого фрагменты молекул мысленно поворачивают вокруг связи, соединяющей асимметричные атомы углерода, до тех пор, пока заместители не займут одинаковое положение, например под плоскостью чертежа. После этого все части молекулы проецируют на плоскость чертежа и устанавливают расположение заместителей. *эритро-трео*-Изомеры получают *цис*- или *транс*-присоединением заместителей по двойной связи. В результате *цис*-присоединения к *цис*-двойной связи или *транс*-присоединения к *транс*-двойной связи получают в равных количествах два оптически активных изомера *эритро*-формы. *транс*-Присоединение заместителя по *цис*-двойной или *цис*-присоединение по *транс*-двойной связи приводят к образованию *трео*-изомеров. В частности, при действии на ненасыщенные жирные кислоты галоидов надкислот происходит *транс*-присоединение. Щелочные растворы перманганатов калия обуславливают *цис*-присоединение. При последовательной химической обработке может происходить превращение пространственной конфигурации молекул:



Оптическая изомерия молекулы возникает тогда, когда она не совмещается со своим зеркальным изображением. Такие объекты называют хиронами, а оптическую изомерию — хиральностью. Хиральность оптически активных молекул связана с операциями симметрии: осью, плоскостью и центром симметрии. Молекула имеет ось симметрии, если после поворота на некоторый угол вокруг этой оси совмещается со своим начальным изображением. Совмещение при повороте на 360° свидетельствует о том, что молекула обладает осью симметрии первого порядка C_1 , на 180° — второго порядка C_2 , на 120° — третьего порядка C_3 , на 90° — четвертого порядка C_4 . В молекуле есть плоскость симметрии P , если после отражения в этой плоскости происходит совмещение со своим изображением. Молекула обладает центром симметрии i , если после инверсии относительно точки, помещенной в центре молекулы, она совмещается со своим изображением. Асимметричный атом углерода у жирных кислот, имеющих в алифатической цепи функциональные группы, а именно гидрокси-, кето-, эпокси-, моногалоидокислоты и др.

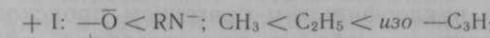
Об оптической активности производных жирных кислот — ацилглицеринов говорилось ранее (глава 2). Отмечалось, что многие из них, имеющие асимметричный атом углерода и не являющиеся рацематами, обладают оптической активностью.

3. ЭЛЕКТРОННЫЕ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЭФФЕКТЫ

Протекание химических реакций сопровождается перераспределением электронов. В молекулах электроны также распределены неравномерно. В них есть места с повышенным отрицательным и положительным зарядом, обусловленные разной электроотрицательностью атомов и поляризумостью, т. е. общей поляризацией. Если молекула включает заместитель X , связанный полярной связью $C—X$, то при ее рассмотрении учитывают влияние X на поляризацию. Влияние заместителя оценивают по индукционному эффекту и эффекту сопряжения.

Индукционный эффект — передача влияния путем последовательной поляризации σ -связей за счет электростатических взаимодействий. Изменение поляризации по индукционному механизму объясняют следующим образом. При соединении атомов разной электроотрицательности центр тяжести положительных зарядов ядер не совпадает с центром тяжести отрицательных зарядов электронов. Поэтому связь приобретает первичный дипольный момент $\mu = q \cdot l$, где q — заряд; l — расстояние между центрами тяжести. Первичный диполь ковалентной связи создает поле $E = \mu l^3$, которое индуцирует в соседней связи

вторичный дипольный момент $\mu_{\text{инд}} = a\mu/l^3$, где a — средняя поляризуемость соседней связи. Индуцированный диполь аналогично первичному, но слабее действует на следующую связь. Заместители ионного характера проявляют более сильное влияние: $\mu_{\text{инд}} = aq/l^2$. С удалением от заместителя эффект снижается. Так, на поляризацию связей в углеводородной цепи большое влияние оказывает карбонильная группа карбоксила. До шестого углеродного атома это влияние сказывается на таких реакциях, как присоединение по месту двойной связи галоидов, галоидоводородов и др. соединений. Заместитель также может индуцировать диполи и через пространство. Такое влияние заместителя, называемое эффектом поля, подчиняется закону Кулона. Воздействие индукционного эффекта проявляется в одном направлении на все атомы насыщенной цепи, т. е. чередование зарядов не происходит. Приняв, что в углеводородах дипольный момент $C—H$ -связи равен нулю, знак индукционного эффекта оценивают при замене H заместителем. Если заместитель притягивает электроны, углерод приобретает положительный заряд C^{6+} , то говорят, что проявляется $+I$ -эффект. Если углерод при введении заместителя становится отрицательным (C^{6-}), то проявляется $-I$ -эффект. Исходя из природы X , сила I возрастает с ростом заряда заместителя и снижается с расстоянием. Индукционные эффекты заместителей изменяются в следующих рядах:



Ненасыщенные углеродные группировки проявляют I -эффект, что объясняют возрастанием электроотрицательности углерода за счет увеличения доли s -компоненты в Sp^2 , Sp -гибридных состояниях. Другие ненасыщенные группы ($=O$) также проявляют I -эффект.

Эффект сопряжения — передача влияния заместителя путем перекрывания p или π -орбиталей заместителей с π -орбиталями исходной системы и поляризации кратной связи.

Проявление эффекта сопряжения в одной молекуле называют мезомерным эффектом M . Если эффект сопряжения возникает при приближении реагента к молекуле, то его называют электромерным эффектом E . Заместители могут быть либо акцепторами электронов кратной связи, либо их отталкивать. Если заместитель приобретает положительный заряд, то наблюдают $+M$ -эффект; при отрицательном заряде заместителя получают $-M$ -эффект. Сила M -эффектов, как и I -эффекта, зависит от электроотрицательности заместителя и числа электронов в нем. Мезомерные эффекты изменяются следующим образом:



Эффект, возникающий от взаимодействия алкильной группы и кратных связей, называют сверхсопряжением (гиперконъюгацией).

Количественная оценка электронных влияний заместителей базируется на принципе линейности свободных энергий, который в данном случае формулируют следующим образом: значения свободных энергий ΔG , связанные с изменением строения реагирующих веществ для данной реакционной серии, линейно зависят от значений свободных энергий ΔG другой реакционной серии с тем же заместителем.

Влияние заместителей на скорость и направление реакции может быть обусловлено не только полярными взаимодействиями, но и геометрическим строением молекулы. Пространственные затруднения чаще всего вызываются объемом заместителя, который влияет на направление атаки в бимолекулярных реакциях. Атака может быть фронтальной ($R(H)C-X \leftarrow$),

↓

с тыла ($\rightarrow R(H)C-X$), латеральной ($R(H)C=X$). В случае фронтальной атаки при взаимодействии, например, кислот и алифатических аминов (образование триэтаноламиновых солей) объем заместителя влияет на реакционную способность, поскольку основность аминов уменьшается при увеличении количества заместителей: $(C_2H_5O)_2NH > (C_2H_5O)_3N$. Замещение атомов галогена нуклеофильным реагентом происходит с тыла, потому при увеличении объема заместителя в ряду $CH_3X > C_2H_5X_3 > изо-C_3H_7X \geq (CH_3)_3CX$ скорость реакции снижается. Например, присоединение нуклеофила (спирта) в реакциях этерификации жирных кислот происходит с тыла. Реакционная способность этерификации убывает в ряду $CH_3OH >$ первичный спирт $>$ вторичный спирт.

С латеральной атаки начинается присоединение галогенов по двойным связям ненасыщенных жирных кислот.

На реакционную способность влияет не только объем заместителя в первом, но и в шестом положении к реакционному центру, что подтверждают относительные скорости реакции (в скобках) этерификации алкилкарбоксильных кислот в 0,005 М HCl при 40 °C: CH_3COOH (1) $> CH_3(CH_2)_4COOH$ (0,5) $> (CH_3)_2CH_2CH_2COOH$ (0,117) $> (CH_3)_3CCH_2COOH$ (0,00013).

4. ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В химии жиров часто используются растворители для проведения различных реакций. Однако поскольку не всегда теоретически обоснован выбор той или иной среды, ниже приведены некоторые подходы к решению этой задачи.

Влияние растворителей на течение реакций обсуждают либо

качественно с позиций изменения свободной энергии, либо полуколичественно на основе различных корреляций.

Рассматривая изменение свободной энергии в ходе реакции, исходят из того, что: переход частицы из газового состояния в раствор приводит к относительному снижению свободной энергии в ряду ионы $>$ полярные молекулы $>$ неполярные молекулы. Следовательно, частицы в растворителе стабилизируются. При этом чем меньше размер, например иона, тем сильнее сольватация (взаимодействие с растворителем), т. е. с увеличением поверхностного заряда свободная энергия возрастает. Закономерности снижения свободной энергии частицы характерны для каждого растворителя. Основная проблема при таком подходе состоит в определении разницы свободных энергий сольватации растворителем исходных реагентов и переходного состояния. Для этого необходимо знать свободные энергии всех компонентов и переходного состояния.

Один из методов оценки свободных энергий состоит в следующем. Свободную энергию молекулы G_m или переходного состояния представляют как аддитивную величину свободных энергий атомов G_a и образующих молекулу связей G_c общим уравнением $G_m = \sum G_a - \sum G_c + N$, где N отражает взаимное влияние элементов. Используя классификацию химических связей, основанную на классической теории химического строения (или любую другую), а также известные значения свободных энергий атомов некоторых молекул (из справочников), определяют свободные энергии связей. Вычисленные значения свободных энергий связей позволяют определять свободные энергии неизвестных молекул и переходных состояний. Определив суммы свободных энергий левой и правой частей химических уравнений, находят их разницу, которая характеризует изменение свободной энергии активации. Найденные этим методом свободные энергии связей для нормальных углеводородов и их производных приведены ниже: связи C—H, C—C, C—O, O—H, C=C-терм, C=C, C=O, C≡C, C—Cl, C—Br соответственно ΔG , кДж/моль, равны 380—305, 326, 430, т 571, 578, 762, 796, 811, 311, 261. Например, для алканов вычисление свободных энергий молекул может быть проведено по уравнению

$$G_{C_nH_{2n+2}} = nG_c + (2n+2)G_u - (n-1)G_{c-c} - (2n+2)G_{(c-u)} - N.$$

Из ряда рассматриваемых реакционных систем наиболее подходящей будет та, для которой найденное значение изменения свободной энергии наименьшее.

Другой подход к оценке свободной энергии основан на том, что логарифм константы скорости пропорционален свободной энергии активации $\ln K = \ln(K_0T/h) - \Delta G^\ddagger/RT$, а логарифм

константы равновесия — свободной энергии реакции $\ln K = -\Delta G^0/RT$.

Корреляции реакционной способности, учитывающие влияние растворителя или заместителя с изменением свободной энергии, относят к принципу линейности свободных энергий (ЛСЭ). Он заключается в том, что при протекании двух реакций A и B, в реагентах которых изменяются заместители X и Y, соотношение констант скорости или равновесия выражают уравнением $\ln(K_{Ax}K_{Ay}) = a \ln \frac{K_{Bx}}{K_{By}}$, которое может быть приведено к виду $\ln K_{Ax} = a \ln K_{Bx} + \text{const}$, где K_{Ax} , K_{Ay} , K_{Bx} , K_{By} — константы скорости или равновесия реакций A и B для X- или Y-замещенного реагента соответственно. Проведение реакций в разных растворителях и при различных температурах предполагает деление свободной энергии активации на зависимую от температуры составляющую (энタルпию ΔH) и независимую — (энтропию $\Delta S^\#$); $\Delta G^\# = \Delta \Delta H^\# - T \Delta \Delta S^\#$, где $\Delta \Delta H^\#$ означает изменение прочности связей в серии реакций; т. е. может характеризовать электронные эффекты, $\Delta \Delta S^\#$ характеризует изменение формы начального и переходного состояний. Температура, при которой вклады $\Delta \Delta H^\#$ и $T \Delta \Delta S^\#$ взаимно уравновешиваются, называется изокинетической и определяется соотношением $\Delta \Delta H^\#/\Delta \Delta S^\#$, называемым изокинетическим. В таких случаях изменения энталпии $\Delta \Delta H^\#$ компенсируются изменениями энтропии $T \Delta \Delta S^\#$ и свободная энергия остается постоянной, что может быть использовано для установления механизма.

Для выяснения влияния растворителя на скорость реакции используют также диэлектрическую проницаемость ϵ , которую связывают с константой скорости элементарной реакции между двумя диполями уравнением Кирквуда $\ln(K/K_0) = \text{const}(\epsilon - 1) \times \frac{1}{2} \times (2\epsilon + 1)$, где K и K_0 — константы скорости соответственно в среде с диэлектрической проницаемостью и в среде в отсутствие электростатических сил, т. е. в среде с бесконечно большой ϵ . Поскольку применимость данного уравнения и ему подобных ограничена узким интервалом значений диэлектрических проницаемостей, в настоящее время для оценки используют эмпирические параметры растворителей, в частности донорное (ДЧ) и акцепторное (АЧ) числа. Применение ДЧ и АЧ обусловлено тем, что процесс сольватации может включать одновременно несколько механизмов взаимодействия, в частности за счет проявления и донорной, и акцепторной способности растворителя. При этом ДЧ определяет способность растворителя поделить свою электронную пару с подходящим акцептором. Число определяется как отрицательная величина, равная энталпии образования аддукта между пентахлоридом сурьмы, принятого за эталонную кислоту, и молекулой растворителя в растворе 1,2-дихлорэтана.

АЧ указывает способность растворителя поделить электронную пару, принадлежащую подходящему донору. Число определяется из химических сдвигов фосфора в спектрах ЯМР, регистрируемых для $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{PO}$ в различных растворителях. За нулевое значение принято 1/100 химического сдвига аддукта $(\text{CH}_3\text{CH}_2)\text{PO} \cdot \text{Sb} \cdot \text{Cl}_5$.

Зависимость скорости реакции от растворителя с применением ДЧ и АЧ представляют уравнением $\ln(K/K_0) = A_1 \Delta \text{ДЧ} + A_2 \Delta \text{АЧ}$, где K_0 — константа скорости в эталонном растворителе; A_1 и A_2 — константы чувствительности скорости изучаемой реакции к акцепторным и донорным свойствам. Из уравнения следует, что скорость реакции можно отразить прямолинейной зависимостью. Отклонение от прямолинейной зависимости может быть обусловлено протеканием реакции в высокоstructured растворителе и растворителе с низкой диэлектрической проницаемостью. Высокоорганизованные структуры возникают тогда, когда молекулы растворителя, обладая выраженным донорными или акцепторными свойствами, вовлекаются в донорно-акцепторные взаимодействия между собой. Поэтому в случае протекания реакции в растворителе следует учитывать и это взаимодействие, как конкурирующее, наряду с сольватацией. В случае применения растворителей с $\epsilon \leq 10$ дополнительно необходимо учитывать донорно-акцепторное взаимодействие реагентов и поляризацию растворителя, что трудно поддается прямому определению. Поэтому, приняв диэлектрическую проницаемость за меру амфотерного характера растворителя, нашли эмпирическую зависимость $\lg \epsilon = K_1 \text{АЧ} + K_2 \Delta \text{ДЧ} + K_3$, позволяющую при оценке реакционной способности учитывать донорно-акцепторные взаимодействия и ϵ . Смеси растворителей следует рассматривать как новый растворитель. Зная влияние растворителя на скорость, судят о переходном состоянии и его заряде. Возрастание скорости реакции с повышением ДЧ (АЧ) растворителя свидетельствует об образовании или локализации положительного (отрицательного) заряда. Снижение скорости с увеличением ДЧ (АЧ) растворителя подтверждает, что положительный (отрицательный) заряд делокализуется или исчезает.

Гомолиз связей между некоторыми атомами молекул энергетически менее труден, чем гетеролиз, так как при последнем нужно затрачивать дополнительную энергию на разделение образующихся разноименных ионов. В растворах это положение меняется, поскольку взаимодействие ионов и молекул с растворителем может снижать работу разделения электростатически притягивающихся ионов в момент реакции и приводить к расщеплению полярных связей еще до взаимодействия реагирующих молекул. Поэтому в полярных растворителях часто наблюдается

гетеролитический механизм протекания реакций. В зависимости от условий один и тот же реагент может взаимодействовать с данным веществом по разным механизмам.

5. КЛАССИФИКАЦИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ

Всякая классификация является условной, поскольку между химическими реакциями, реагентами имеются не только различия, но и сходство. Общепринято делить реакции на гомогенные, протекающие в пределах одной фазы, и гетерогенные, происходящие на границе раздела фаз.

По характеру разрыва и образования связей различают гетеролитические, гомолитические иperiциклические реакции. К гетеролитическим относят реакции, проходящие без разрыва электронной пары, осуществляющей связь $A:B \rightarrow A^+ + :B^-$. К гомолитическим относят реакции, протекающие с разъединением пары, ответственной за ковалентную связь $A:B \rightarrow \rightarrow A \cdot + B \cdot$. Реакции, при которых перераспределение связей осуществляется без возникновения ионов и радикалов, называют periциклическими (электроциклическими).

Гетеролитические реакции по характеру действующего реагента делят на электрофильные и нуклеофильные. К электрофильным реагентам относят те, которые содержат центры с пониженной электронной плотностью (H^+ , Br^+ , H_3O^+) или свободные орбитали (SO_3 , $AlCl_3$, $TiCl_4$, O_3 , $ROOR'$, F^{3+}). К нуклеофильным реагентам относятся такие, которые содержат центры с повышенной электронной плотностью (OH^- , PO^- , Cl^- , SO_3^- карбанионы) или p -электронные пары (амины, олефины, ароматические углеводороды).

5.1. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ

Как всякий текущий во времени процесс, химическая реакция характеризуется скоростью v , т. е. изменением концентрации реаганта $[A]$ во времени t : $v = d[A]/dt$. Уравнение скорости реакции можно выразить в виде $v = K[A]^a[B]^b$, где A , B — концентрации реагентов; a , b — парциальные порядки реакции, где их сумма дает общий порядок; K — удельная скорость или константа скорости. Экспериментальное уравнение скорости может быть использовано для выяснения оптимальных условий

протекания или механизма реакции. Выяснение механизма, т. е. течения реакции на молекулярном уровне, подразумевает выявление элементарных реакций. Элементарные реакции бывают реакциями первого, второго порядка, которые могут протекать параллельно, последовательно, обратимо. Сложные реакции сочетают указанные типы реакций.

Скорость химической реакции обычно возрастает с увеличением температуры (согласно правилу Вант-Гоффа — в 2—3 раза на каждые $10^\circ C$). Поскольку концентрация реагентов, особенно в растворе, нечувствительна к температуре, то аналогично изменяется и константа скорости реакции, которую можно оценить по уравнению Аррениуса: $K = A_{exp}(-E_a/RT)$, где A — предэкспоненциальный множитель, — или уравнению Эйринга: $K = = (K_B T/h \exp(\Delta S^\#)/R \exp(-\Delta H^\#) RT$, где $\Delta S^\#$, $\Delta H^\#$ — соответственно энтропия и энталпия активации; $K_B h$ — константы Больцмана и Планка. Для перестройки молекулярных орбиталей, обеспечивающей течение реакции, необходим запас энергии, который обусловлен разностью энергетических уровней ВЗО- и НВО-реагентов. Доля молекул, обладающих этим запасом энергии при температуре T , составляет $\exp(-E_a/RT)$, где E_a — энергия активации. Предполагают, что E_a коррелирует с энергией связи: чем сильнее разываемая связь, тем выше E_a . Энтропия активации связана со стерическим фактором протекания реакции и представляет разность в изменении степеней свободы между переходным активированным состоянием и реагентами. Для элементарных реакций первого порядка с циклическим переходным состоянием $\Delta S^\#$ — положительная или небольшая отрицательная величина. Усложнение конфигурации переходного состояния отражается более отрицательной $\Delta S^\#$, хотя в растворах даже бимолекулярная реакция может характеризоваться $+\Delta S^\#$.

Пока неизвестно, от чего зависит численное значение E_a . Однако считают, что типичные значения E_a реакций с периодом полупревращения минуты — несколько часов составляют 50—80 кДж/моль, с периодом полупревращения секунды — 0—50 кДж/моль.

Для экзотермических реакций и реакций, контролируемых диффузией, E_a может быть низкой и даже отрицательной величиной. Сравнением теории активированного комплекса и теории столкновений установлено, что $E_a = \Delta H^\# + RT$. При изучении зависимости от температуры для нахождения параметров обычно используют уравнение Аррениуса, строя зависимость $\ln K = f(1/T)$. Прямая с отрицательным наклоном дает величину E_a/R , а отрезок, отсекаемый на оси, есть предэкспонента, равная $A = [(K_B T/h) \exp(\Delta S^\# / R)]$. Считают, что изменение $\Delta S^\#$ на

21 Дж/моль или ΔH^\ddagger на 6 кДж/моль обусловлено изменением скорости в 10 раз.

Неизвестные значения энтропий реагентов и переходных состояний, необходимых для определения изменения энтропии всего процесса (реакции), можно оценить расчетным методом на основе того, что энтропию молекул S_m представляют как аддитивную величину энтропий составляющих атомов S_a и связей S_c между ними с учетом симметрии молекулы σ : $S_m = \Sigma S_a - \Sigma S_c - \sigma$. Вычисленные стандартные средние значения энтропий некоторых связей при 600 °К приведены ниже, Дж/град·моль: $S_{\text{C}-\text{C}}^0 = 150,7$; $S_{\text{C}=\text{C}}^0 = 118,7$; $S_{\text{C}\equiv\text{C}}^0 = 118,5$; $S_{\text{C}-\text{M}}^0 = 113$.

Скорость реакции или константа скорости может быть мерой реакционной способности взаимодействующих молекул.

Для простой реакции первого порядка $A \xrightarrow{k} P$ скорость пропорциональна $[A]$: $d[A]/dt = -K[A]$. После интегрирования этого уравнения получают экспериментальное уравнение $\ln[A] = \ln[A_0] - kt$, по которому можно определить K и которое можно использовать для целей оптимизации. По такой схеме могут протекать реакции *цис-транс*-изомеризации ненасыщенных кислот, декарбоксилирования и др.

Для простой реакции второго порядка $2A \xrightarrow{k} P$ уравнение скорости имеет вид $d[A]/dt = -2K[A]^2$, интегрирование которого дает уравнение $1/[A] - 1/[A_0] = 2kt$. Более важной реакцией второго порядка является реакция, включающая два разных исходных вещества A_1 и A_2 , т. е. $A_1 + A_2 \rightarrow P$. Эта реакция может протекать при стехиометрических начальных концентрациях и при избытке одного из реагентов. При $[A_1]_0 = [A_2]_0$ $Kt = 1/[A_1] - 1/[A_1]_0$. При $[A_2]_0 \gg [A_1]_0$ уравнение скорости можно упростить к виду $d[P]/dt = K[A_1][A_1]_0 - [P]$, где $K[A_2]_0 = K_{\text{эфф}}$ — эффективная константа скорости. В этом случае уравнение реакции второго порядка сведено к уравнению первого порядка, а реакция, следовательно, протекает в условиях псевдопервого порядка по отношению к реагенту A_1 . Как необратимые реакции второго порядка могут протекать реакции омыления ацилглицеринов, алкоголиза в щелочной среде и некоторые другие.

В случае $[A_1]_0 \approx [A_2]_0$ при $[A_2]_0 > [A_1]_0$ интегрирование общего уравнения приводит к выражению для определения константы скорости $kt = 1/([A_2]_0 - [A_1]_0) \ln[A_1][A_2]/([A_2]_0[A_1]_0)$.

Надо полагать, что в химии жиров много процессов, которые протекают не только по реакциям первого или второго порядка, но более сложно, а именно по двум параллельным, двум последовательным или обратимым реакциям первого порядка. Для расчета кинетики таких реакций может быть представлена следующая схема.

При протекании двух параллельных реакций первого порядка $A \xrightarrow{K_1} P_1$ дифференциальное уравнение для реагента имеет вид $d[A]/dt = -(K_1 + K_2)[A]$, для продуктов реакции P_1 и P_2 — $d[P_1]/dt = K_1[A]$ и $d[P_2]/dt = K_2[A]$. Деление последних дает $d[P_1]/d[P_2] = K_1/K_2$. Так как вначале $[P_1]_0 = [P_2]_0$, то $[P_1]/[P_2] = K_1/K_2$. Уравнение для реагента в интегральной форме имеет вид $[A] = [A_0] \exp(-K_1 - K_2)t$, комбинируя которое с уравнением материального баланса $[A_0] = [A] + [P_1] + [P_2]$, получают выражения, пригодные для вычисления каждой из констант: $[P_1]/([A_0] - [A]) = K_1/(K_1 + K_2)$, $[P_2](A_0) - [A]) = K_2/(K_1 + K_2)$.

Для двух последовательных реакций первого порядка

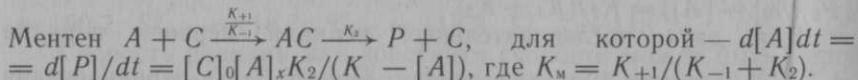
$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} P$ может быть три случая. При $K_1 \gg K_2$ первая стадия завершается до начала второй стадии. Поэтому каждую стадию рассматривают как реакции первого порядка; K_1 и K_2 находят из зависимостей $\ln A$ и $\ln([P]_\infty - [P])$ от времени. При $K_1 \ll K_2$ в любой момент времени $[P]$ и $[A] \gg B$. Тогда уравнение материального баланса $[A] + [B] + [P] = [A]_0$ упрощается до $[A] + [P] = [A]$. Дифференцируя эти уравнения, получают $d[A]/dt[B]/dt + d[P]/dt = 0$ и $d[A]/dt + d[P]/dt = 0$. Таким образом, в ходе реакции $[B] = \text{const}$, так как $d[B]/dt = 0$, что соответствует принципу стационарного состояния. Это свидетельствует о том, что образование P определяется законом скорости лимитирующей реакции $A \rightarrow B$, т. е. уменьшение $[A]$ во времени показывает образование $[B]$, но вместо B появляется продукт P . Следовательно, поведение реагента A и продукта P подчиняется реакции первого порядка. При $K_1 \approx K_2$ дифференциальные уравнения имеют вид $d[A]/dt = -K_1[A]$, $d[B]/dt = K_1[A] - K_2[B]$, $d[P]/dt = K_2[B]$. Для изменения $[A]$ интегрированием получают уравнение реакции первого порядка $[A] = [A]_0 \exp(-K_1 t)$, подставляя которое в выражение для $[B]$ и интегрируя, получают, что $[B] = K_1/(K_2 - K_1) \cdot [A]_0 \exp(-K_2 t) - \exp(-K_3 t)$. Концентрацию P находят по уравнению материального баланса $P = [A]_0 - [A] - [B]$. К концу реакции концентрация P будет отвечать выражению, которое в логарифмической форме имеет вид $\ln([A]_0 - [P]) = \ln[A_0] - \ln[K_1/(K_2 - K_1)] - K_2 t$. Из этого выражения графически определяют K_2 как отрицательный тангенс угла наклона прямой части. По кривой изменения $[A]$ определяют K_1 .

Для обратимых реакций первого порядка $A \xrightleftharpoons[K_-]{K_+} P$ уравнение

скорости — $d[A]/dt = d[P]/dt = K_+[A] - K_-\bar{P}$ при достижении равновесия принимает вид $v_\infty = K_+ [A]_\infty - K_- [\bar{P}]_\infty = 0$. С учетом $[\bar{P}]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty$, которое после преобразования упрощают

к виду $\ln([A] - [A]_\infty)/([A]_\infty) = (K_+ - K_-)t$. По тангенсу угла наклона графика зависимости $\ln([A] - [A]_\infty)$ от t находят коэффициент, равный сумме $K_+ + K_-$. Эта же сумма может быть найдена на основе зависимостей скорости реакции от концентрации $[A]$ для различных начальных концентраций A . Линия, соединяющая точки начальных скоростей и проходящая через начало координат, представляет собой прямую с угловым коэффициентом K_+ .

Катализическая реакция первого порядка $A \xrightarrow{C} P$ (C — катализатор) может быть представлена в виде реакции Михаэлиса —

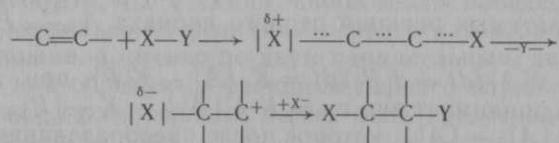


Для реакций нулевого порядка по одному из реагентов скорость реакции не зависит от концентрации и представляется дифференциальным уравнением $-d[A] = [A]_0 - kt$, которое после решения имеет вид $[A] = [A]_0 e^{-kt}$. Следовательно, для таких реакций зависимость $[A]$ от времени представляет собой набор параллельных прямых, обусловленных разными значениями $[A]_0$. Это могут быть реакции, в которых концентрация одного реагента линейно уменьшается со временем до достижения высокой степени превращения. Последнее свидетельствует о том, что вещества не участвуют в лимитирующей стадии. Другие, более сложные типы реакций и законы, которым они подчиняются, рассматриваются в специальных пособиях.

5.2. ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

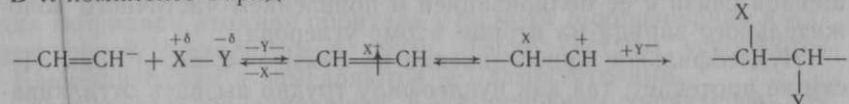
Гетеролитические реакции по конечным результатам бывают четырех типов: присоединения, замещения, элиминирования, перегруппировки. Реакции присоединения разделяются на реакции электрофильного и нуклеофильного присоединения.

Реакции электрофильного присоединения широко распространены в химии жиров — это большинство реакций, протекающих по двойным связям ненасыщенных жирных кислот и связанных с тем, что энергия π -связи намного ниже, чем σ -связи. Эти реакции протекают легко за счет повышенной электронной плотности двойной связи:



Образующийся карбкатион в результате освобождения несвязывающей p -атомной орбитали углерода при перекрывании $\text{HBO}(X)^+$ с ВЗО углерода реагирует с любым анионом, присутствующим в растворе. В карбкатионе один из углеродных атомов более положителен, чем другие атомы, в связи с чем он стабилизируется $+I$ -заместителями и повышенной электроотрицательностью X . Присоединение электрофилла X^+ к алкену может приводить не только к образованию карбкатиона, но и π -комплекса —

$\text{C}=\text{C}$ за счет перекрывания свободной p -атомной орбитали электрофилла и π -связывающей молекулярной орбитали алкена. В π -комплексе заряд



распределен между X^+ и двумя атомами алкена, а потому X и один из атомов углерода более положительны.

В связи с тем что алкены образуют π -комpleксы, реакции электрофильного присоединения катализируются кислотами.

Карбкатионный механизм наблюдается при присоединении к ненасыщенным жирным кислотам галоидоводородов, серной кислоты. π -Комплексный — при присоединении галогенов, родана.

Как следует из приведенной схемы, присоединение электрофиллов, включая галогены, протекает в соответствии с транс-ориентацией, так как в π -комплексе подход к атомам углерода стерически затруднен наличием фрагмента X , и поэтому последняя стадия реакции — атака нуклеофила Y может происходить лишь с обратной стороны.

При реакции с галогенами необходима поляризация связей как

в двойной связи $\text{---C}=\text{C}---$, так и в галогене $\text{Cl}—\text{Cl}$, которая происходит либо под влиянием растворителей, либо на стенах сосуда.

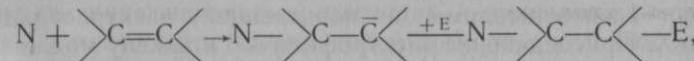
Считают, что реакция гидролиза галоидокислот и сульфатов кислот, а также реакции окисления протекают по механизму электрофильного присоединения.

Полимеризация, изомеризация ненасыщенных соединений, часто наблюдаемые в присутствии кислот, также являются резуль-

татом присоединения электрофилла H^+ к $\text{CH}=\text{CH}$ с образованием карбкатиона, который может отщеплять соседние протоны, образуя ненасыщенные соединения, и взаимодействовать с алкенами.

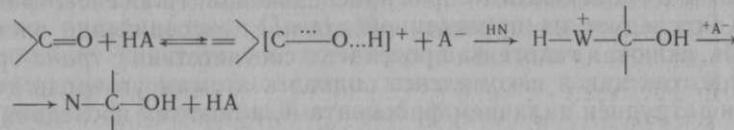
При нуклеофильном присоединении нуклеофильный реагент атакует антисвязывающую π^* -орбиталь $(\text{HBO}) Sp^3, Sp^2, Sp$ -угле-

родного атома с наименьшей электронной плотностью. В результате взаимодействия НВО субстрата с ВЗО реагента возникает связь C—N и одновременно со вторым атомом углерода связь C—E с одновременным освобождением *p*-орбитали, которая несет пару электронов:



где N, E — нуклеофил и электрофил соответственно. Реакция протекает в присутствии, например, I-заместителей или при замене атома углерода на более электроотрицательный гетероатом в субстрате, понижающий, например, электронную плотность ненасыщенной связи с ее поляризацией и появлением частичного положительного заряда на втором атоме углерода.

Нуклеофильное присоединение по связи $-\text{C}=\text{C}-$ практически не протекает, так как нуклеофилу трудно вызвать отталкивание π -заряда. Нуклеофильное присоединение по карбонильной группе в связи с поляризацией и поляризуемостью связи C=O протекает легко. Реакции проходят при кислотном катализе, при котором кислород C=O-группы присоединяет протон $[\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}]^+$. Механизм реакции карбонильных соединений с нуклеофильными реагентами при кислотном катализе представляют следующим образом:



Лимитирующая стадия — присоединение нуклеофильного реагента HN к образующемуся иону при общем втором порядке.

Нуклеофильной атаке при образовании промежуточных состояний подвергаются ангидриды и галоидангидриды жирных кислот, их сложные эфиры, амиды и др. производные.

Электрофильные реакции замещения S_E выражают общей схемой $\text{RX} + \text{E}^+ \rightarrow \text{R}-\text{E} + \text{X}^+$, реагентом в которых являются молекулы с НВО, способные принять пару электронов с ВЗО-субстрата. В эти реакции вступают соединения, в которых имеет место высокая электронная плотность на атомах углерода. Для них возможны мономолекулярный S_{E^1} - и бимолекулярный S_{E^2} -механизмы. Лимитирующая стадия S_{E^1} -механизма состоит в гетеролизе связи C—X и образовании карбаниона $\text{RX} \xrightarrow{-\text{X}^+}$

$\xrightarrow{-\text{X}^+} \text{R}^-\xrightarrow{+\text{E}^+} \text{R}-\text{E}$, который в случае замещения у насыщенного атома углерода имеет пирамидальное строение. Реакция R^- с E^+ может протекать в трех вариантах. При более быстром взаимодействии с E^+ , чем инверсия пирамиды, конечный продукт сохра-

няет конфигурацию исходного субстрата. Более быстрая инверсия пирамиды, чем взаимодействие R^- с E , дает обращенную конфигурацию. Сравнимые скорости обоих процессов приводят к рацемизации продукта.

В химии жиров реакции S_{E^1} практического значения не имеют.

В случае бимолекулярной реакции возможны три открытых

переходных состояния $[\text{X} \dots \text{R} \dots \text{E}]$, $[\text{X} \dots \text{R} \dots \text{E}]$, $[\text{X} \dots \text{R} \dots \text{E}]$ и одно циклическое, стабилизированное образованием связи между нуклеофильной частью электрофильного агента и уходящей группой. При замещении у насыщенного атома углерода в переходном состоянии углеродный атом Sp^3 гибридизован, в котором одна гибридная атомная орбиталь участвует в образовании двухэлектронной трехцентровой связи. Такие системы ускоряются $-I$ -заместителями и замедляются $+I$ -заместителями.

Электрофильное замещение S_{E^2} в основном характерно для соединений ароматического ряда.

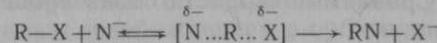
Возможно, что взаимодействие галоидов с алкановой цепью жирных кислот в растворителях, способствующих ионизации, протекает по этому механизму.

Нуклеофильные реакции замещения выражают общей схемой: $\text{R}^+-\text{X}^- + \text{N}:\text{---R}-\text{N}+\text{X}:$, реагентом в которых являются молекулы с ВЗО, способными передать пару электронов НВО-субстрата. В случае насыщенных соединений предложены мономолекулярный S_{N^1} - и бимолекулярный S_{N^2} -механизмы.

Лимитирующей стадией механизма S_{N^1} является разрыв связи R—X с образованием карбкатиона, который реагирует с нуклеофилом: $\text{R}-\text{X} \xrightarrow{\delta+ \delta-} \text{R}^+ + \bar{\text{X}} \xrightarrow{+\text{N}} \text{R}-\text{H} + \text{X}^-$, где N — нуклеофил.

Реакции S_{N^1} имеют первый порядок, характеризуются образованием рацематов и высокими значениями E_a . Электроннодонорные заместители стабилизируют карбкатион за счет индуктивного эффекта. Ускорению реакции способствуют более сильные кислоты. В то же время концентрация нуклеофила не влияет на скорость реакции S_{N^1} . Поскольку в реакции S_{N^1} повышается полярность интермедиатов, то и повышение полярности растворителя, увеличивающего сольватацию переходного состояния, способствует течению реакции. В химии жиров многие реакции протекают по механизму 2. По этому механизму, например, протекают реакции этерификации жирных кислот и гидролиз их сложных эфиров, амидов, ангидридов и сульфатирование спиртов. Реакции начинаются с быстрого обратимого присоединения протона к карбонильной группе, за которым следует лимитирующая стадия распада аддукта с образованием ацилкатаиона с последующим быстрым образованием конечных продуктов.

Лимитирующая стадия механизма S_{N^+} характеризуется образованием или распадом переходного состояния:



Реакции, идущие по этому механизму, обычно имеют второй порядок. Для достижения переходного состояния атома нуклеофила реакция идет со стороны противоположной связи $R-X$ ($C-X$). Применение оптически активных реагентов может приводить к инверсии заместителей. Энергия активации S_{N^+} -реакции ниже, чем реакции S_{N^+} . В зависимости от полярности переходного состояния, основности растворителя или катализатора реакции этого типа могут как ускоряться, так и замедляться. Например, галоид, находящийся в 2-галогенокислотах, легко замещается на аминогруппу, а алкоголиз эфиров с метанолом протекает легче, чем с этианолом.

Нуклеофильным реагентом может быть растворитель, например метанол, при получении метиловых эфиров жирных кислот. В таком случае реакцию называют сольватитической, в частности гидролитической (гидролиз эфиров в кислой водной среде). Растворитель, обладающий одновременно нуклеофильными и электрофильными свойствами, может приводить к переходному

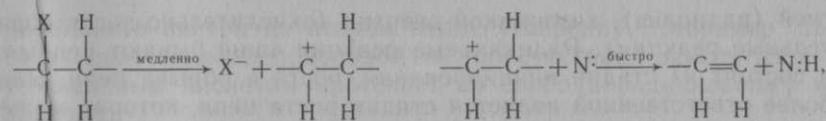
состоянию $\ddot{N} \dots C \cdots \delta^+ \dots X \cdots E$, которое может быть и циклическим. Образование связи $C-N$ может осуществляться позже, чем разрыв связи $C-X$ (S_{N^+} -механизм), или образование $C-N$ - и разрыв $C-X$ -связей могут протекать синхронно (S_{N^2} -механизм). Обычно механизм сольватитических реакций соответствует смешанному S_{N^+} -и S_{N^2} -механизму.

Для ненасыщенных соединений реакционная способность низкая вследствие повышенной электронной плотности. Электронно-акцепторные заместители у реакционного центра повышают, а электронно-донорные — понижают скорость замещения. Обычно реакция имеет общий второй порядок и соответствует бимолекулярному замещению. Например, этерификация ненасыщенных жирных кислот протекает медленнее насыщенных кислот, а у 2-ненасыщенных скорость реакции еще меньше.

Реакции элиминирования обозначаются буквой Е и характеризуются расщеплением связей в молекуле с образованием новых устойчивых молекул, стабильных и нестабильных частиц. Чаще всего эти реакции представляют собой процесс, при котором из молекул одновременно уходят две группы или два атома.

Реакции элиминирования протекают либо синхронно одностадийно Е2, либо двухстадийно Е1 по мономолекулярному типу.

Мономолекулярный процесс элиминирования может сопровождаться образованием карбкатиона по следующей схеме:



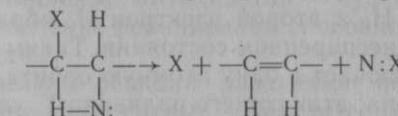
где X^- — галоген; N^- — основание (нуклеофил).

Лимитирующей стадией этого процесса является образование карбкатиона.

Реакции содействуют алкильные заместители, легко отщепляющиеся в виде аниона, и сильнополярные растворители.

Карбкатионное переходное состояние стабилизируют I-заместители и объемные группы (например, $(CH_3)_3N^+$) в положении 2, сильные основания.

В синхронном процессе Е2-реакция начинается с атаки основанием N^- вакантной орбитали электрофильной группы —



Основание отрывает протон от атома углерода и одновременно отщепляет X^- , который сразу же сольватируется.

Отличительной чертой Е2-механизма является то, что в стадии, определяющей скорость реакции, участвуют две молекулы, в то время как в Е1-элиминировании — одна молекула. При этом в первом случае реакция имеет второй порядок, во втором — первый.

Предполагают, что дегидратация спиртов, гидроксикислот протекает по Е1-элиминированию, а дегидрогалогенирование в алкановой цепи по Е2-элиминированию. При Е2-элиминировании всегда образуются транс-изомеры.

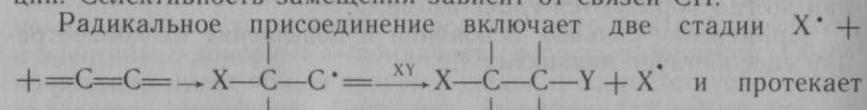
Применение сильных оснований и повышение их концентрации способствует механизму Е2.

5.3. ГОМОЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Гомолитические, или радикальные, реакции, обозначаемые как S_R , обусловлены одноэлектронной орбиталью в молекуле или атоме. Частицы с одноэлектронной орбиталью называют радикалами, с двумя независимыми одноэлектронными орбиталями — бирадикалами. Если в бирадикале электроны обладают параллельными спинами, то они находятся в триплетном состоянии, с антипараллельными спинами — в синглетном состоянии. Радикалы из-за тенденции электронов к спариванию очень реакционноспособны и потому существуют кратковременно, например в растворах. Свободные радикалы образуются в результате воздействия на молекулы тепла, света, излучений с высокой энер-

гией (радиолиз), химической энергии (окислительно-восстановительные реакции). Радикальные реакции чаще бывают цепными и состоят из стадий инициирования, роста и обрыва цепи. Наиболее ответственной является стадия роста цепи, которая может включать несколько типов реакций: радикальное замещение, реакции присоединения, расщепления, перегруппировки, ион-радикальные реакции.

Радикальное замещение представляют как перенос чаще всего одновалентного атома, которым может быть водород, галоген. Часто атом водорода поставляет растворитель. Такие реакции являются бимолекулярными $S_{R^{\cdot}}$ с лимитирующей стадией отрыва атома от субстрата: $Y + H - R \rightarrow [Y \cdots H \cdots R]HY + R^{\cdot}$. Различие механизма $S_{R^{\cdot}}$ от $S_{N^{\cdot}}$ или $S_{E^{\cdot}}$ состоит в том, что реакционный центр переходного состояния включает единственный атом H. Орбital Y с неспаренным электроном объединяется с атомной орбиталью H, а второй электрон H, образующий связь R—H, уходит с R[·] в неспаренном состоянии. Таким образом, переходное состояние включает в одну атомную орбиталь H и объединяющую три электрона; атакующего радикала Y, уходящего радикала R[·] и второй электрон H. Следовательно, реакция обусловлена разрывом связи R—H, поэтому чем меньше энергии связи, тем легче идет разрыв. Этому способствуют —I-заместители, например алкильные радикалы с перекрыванием орбиталей в фазе. Отрыв водорода облегчается в ряду CH₃H < R₂CH₂H < R₃CH. В результате реакции в основном образуется более прочная связь, что оценивают по E_a. В связи с тем что, как считают, разделение зарядов в переходном состоянии меньше для реакции радикального замещения, чем в случае ионных реакций, влияние растворителей, как и ионной силы, незначительно оказывается на скорости реакций. Селективность замещения зависит от связей CH.



при очень малой концентрации радикалов. Поскольку в реакционном центре не происходит смещения зарядов, то электроотрицательность атомов не влияет на их протекание. Для радикального присоединения E_a меньше, чем ионного. Присоединение симметрично прочности π-связей. В связи с тем что энергия C=C-связи слабее энергии C=X-связи (где X — гетероатом), то присоединение идет легче по C=C-связи. Радикалы, взаимодействуя между собой, образуют молекулы со спаренными электронами, что обуславливает низкие выходы продуктов. В отличие от симметричных присоединение к несимметричным алкенам протекает против правила Марковникова (присоединение идет к терминалному атому углерода двойной связи с образованием нового ра-

дикального центра на втором атоме углерода). Например, при соединение галоидоводородов в присутствии окислителей к 1-алкеновым кислотам протекает по свободнорадикальному механизму.

Гомолитические реакции в химии жиров имеют большое значение, а именно: при автоокислении жиров, порче и «высыхании» жиров, при взаимодействии галоидов с алкановыми жирными кислотами.

5.4. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Каталитическое действие обусловлено воздействием катализатора на процесс установления термодинамически равновесных концентраций продуктов реакции и может включать стадию образования комплекса катализатор — субстрат и обеспечивать субстрату увеличение реакционной способности за счет промежуточных реакций.

Каталитические реакции разделяют на кислотно-основные, координационно-комплексные, окислительно-восстановительные. При кислотно-основном катализе происходит изменение скорости гетеролитических реакций под воздействием кислот и оснований за счет перераспределения протона между катализатором и реагентом. Катализ кислотами осуществляется путем переноса протона кислоты на основание B с образованием реакционноспособной протонированной формы B + H₃O⁺ → BH⁺ + H₂O. Так, протекает, например, гидролиз сложных эфиров. При катализе основаниями происходит перенос протона субстрата AH к катализатору K и образование реакционноспособного аниона AH + K → A⁻ + KH. Таким путем протекает декарбоксилирование карбоновых кислот.

Координационно-комплексный катализ основан на дополнительной стадии образования донорно-акцепторных комплексов кислот и оснований Льюиса. При катализе субстрат и реагент находятся в комплексном соединении, которое распадается на продукт реакции с выделением исходного комплекса. Каталитические реакции проходят под действием переходных и непереходных металлов, в которых каталитическая активность обусловлена заполнением электронами d-орбиталей. С участием координационных соединений протекают реакции гидрирования ненасыщенных соединений, гидроформилирование и изомеризация алkenов, процессы полимеризации. Возможна также трансформация комплекса в ионную пару, вступающую в реакцию с субстратом, как это наблюдается в реакции Фриделя — Крафтса.

Окислительно-восстановительные реакции часто наблюдаются в радикальных процессах и обусловлены электронными переходами между реагентами и катализатором. Катализ вызывают

металлы с незаполненными *d*-орбиталами и их оксиды. К таким реакциям относятся, например, ускорение аутоокисления жиров в присутствии солей марганца. Специфическим является мицеллярный катализ — процессы, протекающие в присутствии поверхностно-активных веществ.

Контрольные вопросы

1. Каковы характерные орбитали и связи в химии жиров?
2. Какая изомерия встречается в жирных кислотах?
3. Как учитывается влияние заместителей в молекулах?
4. Как оценивают влияние растворителей на течение реакций?
5. Каковы основные положения кинетики элементарных реакций?
6. Связь активационных параметров с течением реакций.
7. Каковы основные представления о гетеролитических реакциях?
8. Какие радикальные реакции относят к реакциям замещения и присоединения?
9. На чем основано протекание катализитических реакций?
10. В чем состоит специфика мицеллярного катализа?

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Арутюнян Н. С., Корнена Е. П. Фосфолипиды растительных масел. — М.: Агропромиздат. — 1986. — 256 с.

Евстигнеева Р. В., Звонкова Е. Н., Серебренникова Г. А. Химия липидов. — М.: Химия. — 1983. — 296 с.

Кучеренко Н. Е., Васильев А. Н. Липиды. — К.: Вища школа. — 1985. — 247 с.

Нечаев А. П., Еременко Т. В. Органическая химия. Ч. I и ч. II. — М.: Высшая школа. — 1985.

Руководство по методам исследования, технологическому контролю и учету производства в масложировой промышленности/ Под ред. В. П. Ржехина и А. Г. Сергеева. — Л.: ВНИИЖ. — Т. I, кн. первая, 1967. — Т. II, кн. вторая, 1967, 1054 с. — Т. V, 502 с. — Т. VI, выпуск I, 1971, 168 с. — Т. VI, выпуск II, 1974, 342 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Автокаталитический процесс 269—276
 Автоокисление 178—184, 265—276
 Азеотропные смеси 48—50
 Акролеин 200, 202, 305, 316
 Алкилсульфаты 207, 316
 Алкоголиз 229—231
 Альдегид глицериновый 199
 Альтернирование 120
 Амиды 111—112
 Аминоспирты 210
 Амины 112—115
 Аммонолиз 235
 Ангидриды жирных кислот 109—110
 Анилины жирных кислот 231—232
 Ацетальфосфаты 235
 Ацетилирование 166
 Ацетон-глицерин 197—198, 318
 Ацидолиз 236—237
 Ацилглицерины
 классификация 212
 структура молекул 212—219
 физические свойства 212—224
 химические свойства 225—278
 Белки 333—334
 1,3-Бензилденглицерин 319
 Бромускцинимид 118
 Виксин 340
 Витамины 351—355
 Вкус и запахи жиров 347
 Воски
 общая характеристика 325
 классификация 326
 горный (монтажный) 329
 карнаубский 329
 пчелиный 327, 328
 спермацет 326
 спермацетовое масло 326
 шерстяной 327
 Высыхание жиров 297—305
 Вязкость
 ацилглицеринов 222
 жирных кислот 69—70
 Галогенангидриды жирных кислот 107—108
 Галогеногидрины 190—191
 Галогены, действие на жирные кислоты 117—127
 Геленион 328
 Гетеролиз 88
 Гидразиды кислот 115, 116, 132
 Гидразингидрат 132
 Гидратация жирных масел 335
 Гидрогенизация 130—134

математическое описание процесса 253—262
 Гидрогенолиз 103—106
 Гидролиз
 ацилглицеринов 225—229, 233, 235
 мыл 180—182, 233
 Гидропероксиды 266—275
 Гидропероксид бензоила 139
 Глицераты 190
 Глицерин
 синтез 200—202
 свойства 186—189
 Глицеринаты 190
 Глицероза 199
 Глицерол 232
 Глицерофосфатиды 330—335
 Гликокалинды 8, 330—335
 Глюконаптин 349
 Госсивердурин 347
 Госсиказурун 346
 Госсипол 341—347
 Госсипурпурин 345
 Госсифульвин 346
 Дебромирование 125—126
 Дегидрогенизация 131
 Декарбоксилирование 107
 Деструкция ацилглицеринов окислительная 234, 301, 305
 Диаграммы состояния 44
 Диалкилкетоны 101
 Диалкилпероксиды 269, 274, 277
 Диациетил 350
 Диеновый синтез 303, 311
 Дилатация 38, 84
 Дилатометрия 38, 84
 Димеры олеиновой кислоты 313
 Дигидроксисиацитон 199
 Дисперсия 60, 62
 Диспропорционирование неполных ацилглицеринов 232
 Диссоциация электролитическая 25
 Дизлектрическая постоянная жирных кислот 6.
 Длина молекулы 33, 34, 78
 Длины волн максимумов поглощения, см. спектры поглощения
 Длины связей 26, 30, 31
 Желатина тунговая 307, 308
 Желатинирование 307, 308
 Жир
 акулы 323
 бараний 389, 395

говяжий 19, 383, 395
 кашалота 325, 386, 395
 китовый 385, 395
 коровьего молока 373, 384, 395
 костный 395
 свиной 19, 383, 395
 шерстяной 327
 Жиры
 классификация 366
 номенклатура 8, 11
 содержание в жировых субстратах 12, 13
 состав 367—377
 физиологическая роль 13, 14
 животных наземных 19, 383, 384
 молочных 384, 395
 морских животных и рыб 18, 335, 385
 растительные 379—383
 Закон
 равномерного распределения ацилов жирных кислот в триацилглицеринах 374—375
 статистического распределения ацилов жирных кислот в триацилглицеринах 31, 134, 374
 Зеексантины 340
 Зоостеролы 331, 356
 Излучение ионизирующее 116
 Изомеризация 248
 при гидрировании 152, 157
 — дебромировании 125, 126
 — щелочной плавке 153, 156
 под действием растворов щелочей 152, 153
 — серной кислоты 156
 цис-транс-превращение 150—152
 элаидирование азотистой кислотой 150
 — селеном 150
 — бисульфитом по Зайцеву 152
 переход прямой цепи в разветвленную 157
 циклизация 157
 Изомеризация молекул
 оптическая 9, 91, 123, 134
 пространственная алkenовых кислот 9, 150, 152, 156
 производных жирных кислот 123, 134
 трео-форма 91, 123, 134, 138
 эртиро-форма 91, 134, 137, 138
 — содержание в жире 9, 17, 18
 — структура молекулы 9, 40, 45
 Изохолестерол 191
 Ингибиторы 181, 182, 278
 Индукционный период 264
 Инициаторы 276—278
 Иноцитолы 209
 Ион карбония 25, 83, 103, 129, 143
 Ионы мицеллярные 99
 Иодогидрины 191
 Капсантин 340
 Каротин 13, 337, 329
 Каротиноиды 328, 337—340
 Катализаторы
 алкоголиза 230
 амидолиза 236
 гетерогенные 131
 гидрогенализации 239, 251—252
 гидрогенолиза 203
 гидролиза 226
 гомогенно растворимые 251—252
 окисления 276—278
 переэтерификации 238
 полимеризации 269
 этерификации 103
 Кетокислоты 15, 170—172
 Кетоксимы 172
 Кетол 136
 Кислоты 15, 24, 92, 134, 160
 Кислоты жирные 23, 135, 161, 289, 369
 Контакт Петрова 228
 Коэффициент термического расширения жирных кислот 38
 Кристаллизация низкотемпературная 59
 Кристаллов элементарная структура 76—84
 Кроцетин 340
 Ксантофил 340
 Лактиды 163
 Лактоны 164, 172
 Линоксин 299, 302
 Липаза 226, 229, 234
 Липиды
 диоловые 387
 микроорганизмов 387
 нейтральные 7
 полярные 7
 производные 8
 простые 7, 8
 сложные 8
 Липовитамины 351—356
 Липоксигеназы 286
 Липопroteиды 362
 Лутенин 340
 Лучепреломление 39—62
 Малеиновый ангидрид 149, 315
 Масла
 высыхающие 20, 379—380
 линовело-олеиновые 380—381
 олеиновые 382
 растительные 379—383
 жидкие 379—383
 твердые 377—379
 Масло 20, 22, 309, 381, 394
 Метанолиз 229, 230
 Метахолестерол 356
 Метилалкилкетоны 290, 294, 350
 Метионин 210
 Метод
 Гофмана 112
 Крафта 177
 Твитчеля 100
 Механизм
 алкоголиза и ацидолиза 230, 236
 ацетилирования 166
 высыхания жиров 302—305
 гидрогенолиза эфиров жирных кислот 106

гидролиза в присутствии сильных кислот 226
— в водно-щелочной среде 226
действия антиокислителей 265—276
— перманганата калия на ненасыщенные соединения 136
— солей оксида ртути на ненасыщенные кислоты 147
окисление ацилглицеринов и углеводородов молекулярным кислородом 178—185, 265—278
присоединения галогенов к двойным связям 118—121
— к сопряженным двойным связям 120—121
— галогеноводородов к ненасыщенным кислотам 129
— серной кислоты по двойной связи 143—144
прогоркания 291—294
сопряжение изолированных двойных связей 153
трансизомеризации 151
щелочная плавка ненасыщенных жирных кислот 154
этерификации 103

Миграция
ацилов в неполных ацилглицеринах 103, 193, 226
двойной связи 125, 152

Микостеролы 356

Мицеллы 99

Молекулярная масса
жирных кислот 95
триацилглицеринов 233

Монорадикалы (свободные) 117, 118, 265—281

Мочевина, образование комплексов 158

Мыла 94—102
гидролиз 99—100
металлические 96, 97
кислотные, основные, средние 96
растворимость 98—101
сухая перегонка 101

Неомыляемые вещества 361, 363

Нитрилы 113

Номенклатура
жирных кислот и их производных 8—12
ацилглицеринов 10
стереоспецифическая 10

Нонадеканол 204

Озониды 141

β-Окисление 139, 291—292

Окисление жирных кислот 133, 138, 265—275
оксины 262

Оксихолестерин 356

Октадеканол 204

Омыление ацилглицеринов 232—235

Ониевый катион 103

Оптическая активность 66, 67

Осаливание жиров 295

Параход 68, 69

Пентадеканол 204

Перегонка жирных кислот 46—50

Перегруппировка кетоенольная 177

Перекиси 165—278
кислот 139

Переэтерификация 237—239

Пищевая порча жиров 284—296

Пленки жирных кислот 55

Плотность жирных кислот
насыщенных 36
ненасыщенных 37—39

Поверхностное натяжение жирных кислот 68

Показатель лучепреломления 59—62

Полибромиды 124

Полиглициерин 198
диглициерин 198
триглициерин 198
циклический полиглициерин 198

Полимеризация 303, 306

Полимеры двухмерные 303
трехмерные 303

Полиморфизм
ацилглицеринов 212—217
жирных кислот 71—76
монотропный 44
полиморфные модификации 75, 212—217
энантиотропный 72, 73
точка превращения 73

Прогоркание жиров 288—293
биохимическое 294—295
«парфюмное» 288
химическое 295

Радиус атомный 30
— межмолекулярный 30

Расторвимость воды в жирных кислотах 54
— жирных кислот в воде 54—56

Реактив Твитчеля 328

Реакции
гетеролитические 88, 117, 120, 129, 143
гомолитические 88, 117—118, 180—182
нуклеофильного замещения 26, 103, 112
присоединения галогенов 117—127
— галогеноводородов 128—130
— гидразингидрата 130
— серной кислоты 143—145
— тетраоксида азота 146—147
электрофильтного присоединения 117, 129, 143
элиминирования 126, 157

Рефракция 39—62
молекулярная 61
удельная 61
атомная 61—62

Родоксантин 340

Свободные радикалы, см. окисление ацилглицеринов

Селен 150

Семена масличные 7

Сиботаксические группы 85

Синергизм 279

Синигрин 349

Синтез
ацилглицеринов 317—322
глицерина 203, 204
жирных кислот 175—178

Ситостерол 356

Соединения включения 157—159

Соли жирных кислот
калиевые и натриевые 95—100
литиевые 101
магниевые 100, 101
мединые 101
рутные 147
щелочноземельных металлов 100—102

Сольваты 52

Солубилизация 234

Спектры поглощения 62—66

Спермацит 326—329

Спирты высшие 203—209

Спирты
аминоспирты 210
алифатические 203—209
ациклические 209

Стеролы 356—359

Стигмастерин 326, 329, 356

Структура
ацилглицеринов в жидким и твердом состояниях 212—218
жирных кислот в разных агрегатных состояниях 71—86
карбоксильной группы 25—30
кристаллов индивидуальных жирных кислот 76—84
молекул жирных кислот твердых сплавов смесей жирных кислот 44
углеводородного радикала жирных кислот 30—34

Сульфатирование 143—145

Температура
затвердевания 39—46
кипения жирных кислот 46—48
— эфиров жирных кислот 104—106
плавления жирных кислот 39—46
— эфиров жирных кислот 105
— полиморфных форм однокислотных триацилглицеринов 220
— разнокислотных триацилглицеринов 220

Токоферолы 13, 283

Треоза 91

Триметиламин 210

Углеводороды 359, 360

Фактис 314, 315

Ферменты 225, 294

Фитин 341

Фитол 341

Фитостерол 356

Фосфатидилинозитол 335

Фосфолипиды (глицерофосфаты) 330—337
классификация 330—331
структура 331
физические и химические свойства глицерофосфолипидов 332—337
гидратируемые формы 332

Хлороангидриды 108—110

Хлорофиллы 340—341

Холестерин 356—357

Холин 210, 296, 331

Хромогенные вещества 360—362

Цепная реакция
свободорадикальная 117, 178—184, 262—283
инициирование цепи 262
обрыв цепи 280
рекомбинация 271
цепь разветвленная 280—290
— неразветвленная 280—290

Цереброзиды 20

Церин 8

Церолы 8, 363

Циклизация элеостеариновой кислоты при термическом уплотнении 311

Число
ацетильное 166
ацетоновое 307
водородное 131
гексабромое и тетрабромое 124—125
гидроксильное 110, 391—392
диеновое или малениновое 149
иодное 119, 391
карбонильное 113, 392
кислородное (кажущееся) 264
кислотное 233
нейтрализации 291
омыления 291
перекисное 392
родановое 128
рутунное 148, 153—156

Щелочная плавка 152—156

Экзальтация 61, 62

Электрическая диссоциация жирных кислот 67—68

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>От авторов</i>	3
<i>Введение</i>	5
Г л а в а 1. Некоторые сведения о липидах	7
1. Классификация липидов	7
2. Номенклатура жирных кислот, их производных и ацилглицеринов	8
3. Общие представления о жирах	12
Г л а в а 2. Основные сведения о жирных кислотах	15
1. Общая характеристика	15
2. Алифатические монокарбоновые кислоты	16
2.1. Насыщенные кислоты	16
2.2. Ненасыщенные кислоты	17
2.2.1. Алкеновые кислоты	19
2.2.2. Алкенполиеновые кислоты	20
2.2.3. Алкиновые кислоты	21
2.3. Кислоты с дополнительными кислородсодержащими функциональными группами	21
3. Алифатические дикарбоновые кислоты	23
4. Алициклические кислоты	24
5. Структура молекул жирных кислот	24
5.1. Структура карбоксильной группы	25
5.2. Структура углеводородной цепи	30
Г л а в а 3. Физические свойства жирных кислот	36
1. Плотность	36
2. Термические свойства	39
2.1. Плавление и затвердевание	39
2.2. Температура кипения и перегонка	46
2.3. Тепловые коэффициенты	50
3. Растворимость	52
4. Оптические свойства	59
4.1. Преломление света	59
4.2. Спектры поглощения	62
4.3. Оптическая активность	66
5. Электропроводимость	67
6. Дипольные моменты и диэлектрическая постоянная	68
7. Поверхностное натяжение	68
8. Вязкость	69
Г л а в а 4. Физическая структура жирных кислот в разных агрегатных состояниях	71
1. Структура жирных кислот в твердом состоянии	71
1.1. Полиморфизм жирных кислот	71
1.1.1. Общие сведения о полиморфизме	71

1.1.2. Полиморфные модификации жирных кислот	75
2. Структура кристаллов индивидуальных жирных кислот	76
3. Структура жирных кислот в расплавленном состоянии	85
3. Структура жирных кислот в парах	86
Г л а в а 5. Реакционная способность жирных кислот	87
Г л а в а 6. Химические свойства жирных кислот	95
1. Реакции жирных кислот, протекающие с участием карбоксильной группы	95
1.1. Соли жирных кислот	95
1.2. Эфиры жирных кислот	103
1.3. Превращение жирных кислот в углеводороды	106
1.4. Галогенангидриды и ангидриды жирных кислот	108
1.5. Азотпроизводные жирных кислот	111
1.6. Влияние на жирные кислоты и их эфиры ионизирующего излучения	116
2. Реакции жирных кислот, протекающие с участием углеводородного радикала	117
2.1. Действие галогенов	117
2.2. Действие родана	128
2.3. Действие галогеноводородов	128
2.4. Насыщение водородом двойных связей ненасыщенных жирных кислот	130
2.5. Окисление жирных кислот	133
2.5.1. Действие перманганата калия и тетраоксида осмия	133
2.5.2. Действие перекисных веществ и других окислителей	138
2.5.3. Действие озона	141
2.6. Действие сульфирующих веществ	142
2.7. Реакции некоторых специфических веществ с ненасыщенными жирными кислотами	146
2.8. Изомеризация жирных кислот	149
2.9. Соединения включения	157
3. Алкиновые жирные кислоты	160
4. Алициклические кислоты	162
5. Химические свойства жирных кислот, содержащих дополнительные функциональные группы	163
5.1. Гидроксикислоты	163
5.2. Эпоксикислоты	168
5.3. Кетокислоты	170
5.4. Дикарбоновые кислоты	172
Г л а в а 7. Синтез жирных кислот	175
1. Пути синтеза	175
2. Механизм окисления углеводородов	178
Г л а в а 8. Глицерин, высшие алифатические и алициклические спирты, аминоспирты	186
1. Глицерин	186
1.1. Физические свойства	186
1.2. Химические свойства	190
1.3. Методы синтеза	200
2. Высшие алифатические спирты	203
2.1. Методы получения	203
2.2. Физические свойства	204
2.3. Химические свойства	205
3. Алициклические спирты	209
4. Аминоспирты	210

Г л а в а 9. Основные сведения и физические свойства ацилглицеринов	212	4. Фосфолипиды	330
1. Классификация ацилглицеринов	212	4.1. Классификация, состав и структура фосфолипидов	330
2. Структура триацилглицеринов в твердом и жидким состояниях	212	4.2. Глицерофосфатиды, их состав, структура и свойства	330
2.1. Кристаллическая структура и полиморфизм	212	5. Вещества, обуславливающие окраску жиров	337
2.2. Структура в жидком состоянии и структура смесей	218	5.1. Каротиноиды	337
3. Физические свойства ацилглицеринов	219	5.2. Хлорофиллы	340
3.1. Консистенция и плотность	219	5.3. Госсипол, его производные и аналоги	341
3.2. Температура плавления и кристаллизации	220	6. Вещества, обуславливающие вкус и запах жиров	347
3.3. Температура кипения и теплоемкость	221	7. Липовитамины	351
3.4. Растворимость и вязкость	222	7.1. Витамины группы D	351
3.5. Оптические и другие физические свойства	223	7.2. Витамины группы А	352
Г л а в а 10. Химические свойства ацилглицеринов	225	7.3. Витамины группы Е (токоферолы)	353
1. Реакции, протекающие с участием сложноэфирных групп	225	7.4. Витамины группы К	355
1.1. Гидролиз	225	8. Стеролы	356
1.2. Алкоголиз	229	9. Неспецифические сопутствующие вещества	359
1.3. Омыление	232	9.1. Углеводороды и некоторые их производные	359
1.4. Аммонолиз	235	9.2. Хромогенные вещества	360
1.5. Ацидолиз	236	9.3. Липопротеиды	362
1.6. Переэтерификация	237	9.4. Диоловые липиды	362
2. Реакции, протекающие с участием ацилов, и реакции смешанного типа	239	9.5. Церолы	363
2.1. Гидрогенизация ацилглицеринов	239	9.6. Гликолипиды	363
2.1.1. Селективность гидрирования	240	Г л а в а 13. Жиры	366
2.1.2. Изомеризация при гидрировании	248	1. Классификация жиров	366
2.1.3. Побочные реакции при гидрировании	250	2. Общая характеристика состава жиров	367
2.1.4. Гидрирование с гомогенно растворимыми катализаторами	251	2.1. Состав кислот жиров	369
2.1.5. Математическое описание реакции	253	2.2. Состав ацилглицеринов жиров	374
2.2. Окисление ацилглицеринов кислородом	262	2.3. Состав веществ, сопутствующих жирам	377
2.2.1. Общая характеристика процесса	262	3. Характеристика отдельных жиров промышленного значения	377
2.2.2. Автоокисление ацилглицеринов и жирных кислот	265	3.1. Твердые растительные масла	377
2.2.3. Ускорение окисления ацилглицеринов	276	3.2. Жидкие растительные масла	379
2.2.4. Торможение окисления ацилглицеринов	278	3.2.1. Масла, подобные тунговому маслу	379
Г л а в а 11. Особенности превращения жиров, масел и синтез ацилглицеринов	284	3.2.2. Масла, подобные льняному маслу	379
1. Пищевая порча жиров	284	3.2.3. Масла, подобные маковому маслу	380
1.1. Определение понятия пищевой порчи жиров и виды ее	284	3.2.4. Масла, подобные оливковому маслу	382
1.2. Повышение кислотности жира	285	3.3. Животные жиры	383
1.3. Накопление в жире пероксидов	286	3.3.1. Запасные жиры наземных животных	383
1.4. Прогоркание жиров. Общая характеристика процесса	288	3.3.2. Жир коровьего молока	384
1.5. Биохимический путь прогоркания жиров	294	3.3.3. Жиры морских животных и рыб	385
1.6. Некоторые другие виды пищевой порчи жиров	295	3.4. Липиды микроорганизмов	387
2. Высыхание масел	297	Г л а в а 14. Анализ состава и качества жиров	390
2.1. Общая характеристика процесса	297	1. Химические показатели состава и качества (ПСК) жиров и жирных кислот	390
2.2. Механизм высыхания масел	302	2. Физические показатели состава и качества (ПСК) жиров и жирных кислот	392
3. Термические превращения ацилглицеринов	305	3. Показатели состава и качества (ПСК) некоторых жиров	393
3.1. Термический распад	305	4. Определение состава жиров и их компонентов	395
3.2. Термическое уплотнение	306	5. Методы исследования жиров и их компонентов	396
4. Действие серы и хлорида серы на ацилглицерини	313	5.1. Хроматографические методы анализа жиров	397
5. Действие некоторых реагентов на триацилглицерини	315	5.2. Спектральные методы анализа жиров	399
6. Методы синтеза ацилглицеринов	317	5.2.1. Электронный парамагнитный и ядерный магнитный резонанс	400
Г л а в а 12. Вещества, сопутствующие ацилглицеринам в жирах, и примеси	323	5.2.2. Оптический спектральный анализ	400
1. Классификация	323	5.2.3. Рентгеноструктурный анализ	407
2. Жирные кислоты	324	5.2.4. Масс-спектроскопия	407
3. Воски	325	Приложение. Основные положения реакционной способности	409
		1. Химическая связь и орбитали	409

2. Изомерия соединений	418
3. Электронные и пространственные эффекты	420
4. Влияние растворителей	422
5. Классификация и характеристика реакций	426
5.1. Кинетика реакций	426
5.2. Гетеролитические реакции	430
5.3. Гомолитические реакции	435
5.4. Каталитические реакции	437
<i>Список рекомендуемой литературы</i>	439
<i>Предметный указатель</i>	440

Учебное издание

**Тютюнников Борис Никанорович, Гладкий
Федор Федорович, Бухштаб Зоя Ипполитов-
на и др.**

ХИМИЯ ЖИРОВ

Учебник для вузов

Зав. редакцией **Л. М. Богатая**

Художественный редактор **В. А. Чуракова**

Технические редакторы **Н. Н. Зиновьева, Н. В. Суржева**

Корректор **Т. Р. Сидорова**

ИБ № 6511

Сдано в набор 10.12.90. Подписано в печать 08.04.92.
Формат 60×88¹/₁₆. Бумага кн.-журн. Гарнитура лите-
ратурная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 27,44. Усл.
кр.-отт. 27,44. Уч.-изд. л. 28,79. Изд. № 484. Тираж
3000 экз. Заказ 368. «С» № 115.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство
«Колос», 107807, ГСП-6, Москва, Б-78, ул. Садовая-
Спасская, 18.

Набрано на Ярославском полиграфкомбинате Мини-
стерства печати и информации Российской Федерации.
150049, Ярославль, ул. Свободы, 97.

Отпечатано в Московской типографии № 8 Министерства
печати и информации Российской Федерации.
101898, Москва, Хохловский пер., 7. Тип. зак. № 326.