

Министерство сельского хозяйства Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования

**«Воронежский государственный аграрный университет
имени императора Петра I»**

Факультет технологии и товароведения

Кафедра химии

ХИМИЯ ЖИРОВ
Лабораторный практикум

По дисциплине «Химия жиров» для направления подготовки
бакалавров очной и заочной форм обучения:

19.03.02 – Продукты питания из растительного сырья

Воронеж
2016

Печатается по решению редакционно-издательского совета ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный аграрный университет
им. императора Петра I»

УДК 577.1:614.3(076)

ББК 35.782я7

X 46

Рецензенты:

Полянский К. К., д. т. н. профессор кафедры коммерции и товароведения Воронежского филиала Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова.

Котик О. А., к. т. н. профессор кафедры процессов и аппаратов Воронежского государственного аграрного университета им. императора Петра I

Авторы:

Перегончая О.В., Фролова В.В., Котов В.В., Данилова Г.Н.

Химия жиров. Лабораторный практикум / О. В. Перегончая, В. В. Фролова, В. В. Котов, Г. Н. Данилова. – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ, 2016. – 105с.

Химия жиров изучает состав, строение и свойства липидов и является дисциплиной вариативной части общеобразовательной программы подготовки бакалавров, обучающихся по направлению: 19.03.02 – Продукты питания из растительного сырья.

Целью данного лабораторного практикума является изучение и закрепление теоретического материала, овладение техникой выполнения лабораторных работ. Изложение материала соответствует логике лекционного курса, включает контрольные вопросы, задания для самостоятельной работы, позволяющие закрепить полученные знания, а также тестовые задания для подготовки к зачету. Материалы учебного пособия могут быть использованы при обучении магистров и аспирантов по технологическим направлениям.

Табл. 11 Ил. 5 Библиогр.: 10 назв.

Учебное пособие «Химия жиров. Лабораторный практикум» рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании кафедры химии (протокол № 12 от 29 марта 2016г.)

Учебное пособие «Химия жиров. Лабораторный практикум» рассмотрено и рекомендовано к изданию на заседании методической комиссии факультета технологии и товароведения (протокол № 8 от 19 апреля 2016г.)

© Перегончая О.В., Фролова В.В., Котов В.В., Данилова Г.Н.

© ФГБОУ ВО ВГАУ им. императора Петра I

Предисловие

Масла и жиры являются важными компонентами питания человека и целевыми продуктами масложирового производства. Физические свойства и химические превращения жиров и их производных играют существенную роль в процессах производства, переработки и хранения масложировой продукции. Химия жиров изучает состав, строение и свойства липидов и является дисциплиной вариативной части общеобразовательной программы подготовки бакалавров, обучающихся по направлению 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья».

Целью данного лабораторного практикума по химии жиров является изучение и закрепление теоретического материала, овладение техникой выполнения лабораторных работ. За основу при изложении материала были взяты: учебник «Химия жиров», изданный коллективом авторов под руководством проф. д.т.х. Б. Н. Тютюнникова [1] и учебное пособие «Лабораторный практикум по химии жиров», изданное под редакцией проф. д.т.х. Н. С. Артюняна [2].

Изложение материала лабораторного практикума соответствует логике лекционного курса, включает контрольные вопросы, задания для самостоятельной работы, позволяющие закрепить изученный материал, и итоговые тестовые задания для подготовки к зачету. Выполнение лабораторных работ знакомит студентов со свойствами ацилглицеринов и их производных для наиболее распространенных пищевых видов масел и жиров. Освоение методик определения показателей качества масел позволяет сформировать необходимые для работы по специальности навыки и способность анализировать полученные экспериментальные результаты.

Полученные при изучении курса «Химия жиров» знания, умения и навыки помогут при освоении таких дисциплин профессионального цикла как «Технология переработки растительных масел и жиров», «Технохимический контроль масел, жиров и продуктов их переработки».

Авторы выражают благодарность проф. к.т.н. Котик О.А. и доц. к.х.н. Соколовой С.А. за ценные замечания и конструктивную критику материала данного пособия.

ЛИПИДЫ

Липиды представляют собой сложную смесь органических веществ, выделяемых из объектов растительного, животного и микробиологического происхождения. К липидам относят растворимые в неполярных органических растворителях вещества с достаточно большой молекулярной массой, обладающие биологической активностью.

Существует несколько классификаций липидов.

По химическому составу липиды делят на:

простые – состоящие только из атомов углерода, водорода и кислорода. К ним относят:

- ацилглицерины,
- глицерогликолипиды,
- сложные эфиры двухатомных спиртов (диольные эфиры),
- высшие спирты и воски,
- жирные кислоты и их эфиры,
- простые эфиры (церолы),
- стеролы,
- углеводороды жирного ряда (терпены).

сложные – содержащие, кроме углерода, водорода и кислорода, еще и фосфор, азот, иногда серу. К ним относят:

- фосфолипиды: глицерофосфолипиды, сфингофосфолипиды;
- гликолипиды, содержащие атомы фосфора или азота;
- стероиды.

По отношению липидов к растворам щелочей:

омыляемые – соединения, которые под действием щелочей гидролизуются с образованием солей жирных кислот, называемых мылами. К омыляемым липидам относятся как простые (диольные эфиры, воски, триацилглицерины), так и сложные липиды (фосфолипиды и др.).

неомыляемые – соединения, не подвергающиеся щелочному гидролизу. К неомыляемым липидам относят стерины, стероиды, терпены, в том числе многие жирорастворимые витамины, коферменты и церолы, а также их спиртовые и карбонильные производные.

Биологическая роль липидов очень разнообразна. Липиды входят в состав тканей любого живого организма и выполняют ряд

жизненно важных функций. Условно липиды можно подразделить на:

Запасные (резервные) липиды, обладающие высокой калорийностью и являющиеся энергетическим резервом организма. К ним относят в основном ацилглицерины (жиры). При сгорании одного грамма жира выделяется около 38,9 кДж теплоты, это почти в два раза больше, чем при переработке организмом углеводов или белков. Кроме того жиры в условиях жаркого климата пустынь являются для ряда животных источником воды, образующейся при разложении ацилглицеринов под действием ферментов.

Защитные липиды, помогающие живым организмам переносить неблагоприятное воздействие окружающей среды, например, сухой климат или низкие температуры. Они создают водоотталкивающие и теплоизоляционные покровы у растений и животных, а также способствуют защите различных внутренних органов от механических повреждений. Защитными функциями обладают воски, а также ацилглицерины.

Структурные липиды, образующие сложные комплексы с белками, углеводами и формирующие мембраны клеток, клеточные структуры. По современным представлениям, в состав биологических мембран входят липиды трех видов: фосфолипиды, гликолипиды, стероиды – формирующих трехслойную структуру (рис.1).

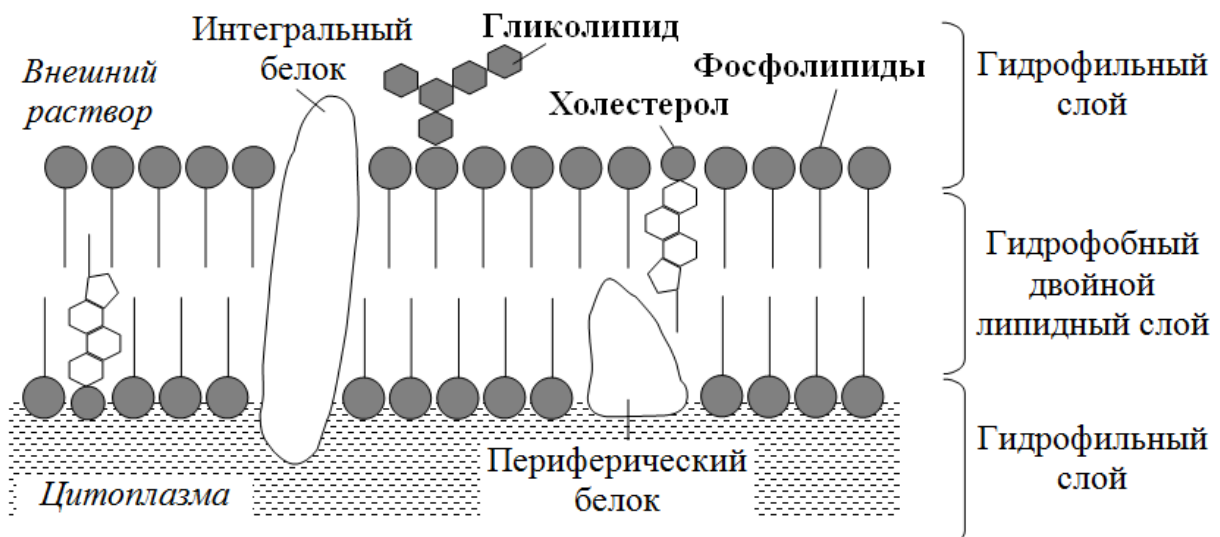


Рисунок 1. Схема строения биологической мембраны

Как компоненты биологических мембран липиды проявляют биологическую активность и оказывают влияние на проницаемость клеток, активность ферментов, участвующих в межклеточных кон-

тактах, мышечном сокращении и иммунобиохимических процессах.

Жиры представляют собой отдельную группу липидов, состоящую преимущественно из глицеридов карбоновых кислот – *ацилглицеринов*.

Человек использовал жиры с глубокой древности. Однако знания о жирах долгое время использовались только в препаративных и утилитарных целях и задачах. Активное исследование химического строения молекул и связанных с ним свойств жиров началось только в XVIII веке с развитием химической науки.

Элементный состав жиров впервые установил Антуан Лавуазье, показавший, что они состоят в основном из углерода и водорода. В 1779 г. шведский аптекарь Карл Шееле впервые выделил глицерин и подтвердил его содержание, как в животных, так и в растительных жирах. В начале XIX века Мишель Шеврёль при кислотной обработке мыла, полученного из свиного сала, выделил кристаллическую жирную кислоту, а затем охарактеризовал большое число разнообразных жирных кислот – от масляной до стеариновой. Он же разделил все жиры на омыляемые и неомыляемые и доказал, что омыляемые представляют собой сложные эфиры жирных кислот и глицерина. Впоследствии в 1854 г. Пьер Бертло синтезировал аналог природного жира из глицерина и жирной кислоты.

Технология переработки жиров с целью получения мыла была известна человечеству с давних времен. Промышленное производство твердых сортов мыла началось в конце XVIII века и сделало мыло общедоступным.

Другим направлением переработки жиров стало получение заменителей сливочного масла. В 1869 г. в ответ на призыв императора Наполеона III французский химик Ипполит Меже-Мурье предложил рецепт эмульсионного жирового продукта, состоящего из животного жира, молочных сливок и сычужной вытяжки, который был назван маргарином. Впоследствии в производстве маргарина стали использовать гидрогенизированные масла.

Изучением каталитической гидрогенизации жиров занимался французский химик Поль Сабатье в 1890-х годах, получивший за эти исследования Нобелевскую премию. В России процесс промышленной гидрогенизации жиров впервые осуществил Сергей

Алексеевич Фокин, ученик Михаила Михайловича Зайцева, в 1909г.

Дальнейшими исследованиями получен богатый материал по строению, физическим и химическим свойствам липидов, на основании которых работает современная технология по получению, переработке жиров, а также разрабатываются методы их анализа.

В организме человека жиры играют важную роль:

- являются поставщиками энергии;
- выполняют структурно-пластическую функцию – входят в состав мембран и внутриклеточных образований;
- способствуют нормальному обмену веществ как носители жирорастворимых витаминов А, D, К и Е;
- выполняют защитную функцию – создают термоизоляционные и водоотталкивающие покровы в организме, находясь в соединительных тканях организма, предохраняют его от механических повреждений;
- являются смазочным материалом кожи;
- выполняют функцию регуляторов жизнедеятельности - оказывают влияние на проницаемость клеток, активность многих ферментов, участвуют в создании межклеточных контактов, мышечном сокращении и иммунохимических процессах.

Нормальное содержание жиров в организме человека составляет 10–20 %, при патологии оно возрастает до 50 %. Потребность человека в жирах зависит от возраста, характера трудовой деятельности и климатических условий. В среднем потребность в жирах составляет 80–100 г в сутки, что составляет около 30 % суточной калорийности.

Животные и растительные жиры в рационе должны находиться в определенном соотношении: 70 % животных и 30 % растительных. Это связано с биологической ценностью жирных кислот, образующих глицериды. Насыщенные кислоты, содержащиеся преимущественно в животных жирах, используются организмом как энергетический материал. Моно- и полиненасыщенные (*эссенциальные*) жирные кислоты входят в состав растительных масел, являются незаменимыми и, помимо энергетической роли,

выполняют ряд биологически важных функций. Рекомендуемым соотношением жирных кислот в рационе является следующее: 10 % полиненасыщенных, 60 % мононенасыщенных и 30 % насыщенных.

Содержание жиров в продуктах питания можно определить разными методами, которые делят на четыре группы:

1) Методы, в основе которых лежит практически полное извлечение жира из навески путем его многократного экстрагирования растворителем в специальном аппарате. Из полученной вытяжки отгоняют растворитель, а остаток высушивают и взвешивают (*метод Сокслета*).

2) Методы, в которых навеску продукта обрабатывают растворителем до полного удаления из нее жира. Обезжиренный остаток испытуемого вещества высушивают, взвешивают и по разнице массы до и после экстракции находят содержание жира в продукте.

3) Методы, предусматривающие извлечение жира из навески испытуемого образца путем однократного экстрагирования растворителем в колбе с притертой пробкой за определенный промежуток времени. Раствор фильтруют, растворитель отгоняют, остаток высушивают и взвешивают.

4) Методы, основанные на извлечении жиров из навески продукта растворителем с высоким коэффициентом преломления (α -бромнафталина и др.). Экстракт фильтруют и наносят на призму рефрактометра, определяя коэффициент преломления смеси. Зная коэффициент преломления чистого растворителя, рассчитывают содержание жира в продукте.

Лабораторная работа № 1

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ПРИСУТСТВИЕ ЖИРОВ

Качественные реакции и пробы на жиры и масла основаны на том, что триацилглицерины представляют собой сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и жирных кислот.

Опыт 1. Проба на акролеин

Глицерин при нагревании с гидросульфатом калия (KHSO_4) или натрия образует простейший ненасыщенный альдегид – пропеналь (акролеин) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$.

Акролеин отличается резким, неприятным запахом, вызывает раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей. Доказательством того, что исследуемое вещество имеет структуру триацилглицерина, то есть является жиром, а не углеводородом, воском или эфирным маслом, может служить образование при термическом разложении жира или масла акролеина.

В основе обнаружения акролеина лежит его взаимодействие с триптофаном. При этом образуется окрашенный в фиолетовый цвет продукт реакции. Реакция чрезвычайно чувствительна и позволяет определять до 0,001 мг акролеина в 1 мл воды.

Химическая посуда и приборы:

- пробирки емкостью 15–25 мл с газоотводной трубкой;
- держатель для пробирок;
- мерный цилиндр вместимостью 10,0 мл;
- газовая горелка;
- термостат.

Реактивы:

- масла и жиры;
- кристаллический KHSO_4 , обезвоженный;
- 0,2 % раствор триптофана в соляной кислоте;
- вода дистиллированная.

Выполнение работы

В пробирку помещают 1–2 мл жира и 0,5 г обезвоженного гидросульфата калия (KHSO_4). Смесь осторожно нагревают на газовой горелке до появления белых паров акролеина, обладающих резким запахом. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной

трубкой и отгоняют несколько капель дистиллята в пробирку с дистиллированной водой. Количество дистиллированной воды в пробирке 3–5 мл. Содержимое пробирки тщательно перемешивают. Затем в отдельную пробирку помещают 3–5 капель полученного раствора, добавляют 0,5 мл 0,2 %-го солянокислого раствора триптофана и прибавляют 10 мл воды. Полученную смесь слегка встряхивают и выдерживают в термостате 20–30 минут при температуре 45–50 °С. Появление фиолетовой окраски свидетельствует о наличии акролеина в дистилляте, полученном при термическом разложении исследуемого вещества.

Анализ результатов опыта:

- описывают свои наблюдения при проведении опыта;
- по появлению или отсутствию фиолетовой окраски делают заключение о наличии жира в образце.

Опыт 2. Обнаружение глицерина в продуктах гидролиза масел и жиров

В основе метода лежит реакция омыления триацилглицеринов щелочью. При этом образуются мыла и глицерин, скапливающийся на дне реакционного сосуда в силу более высокой плотности. Добавление к полученной смеси свежесожденного гидроксида меди (II) сопровождается появлением интенсивной синей окраски.

Химическая посуда и приборы:

- пробирки емкостью 15–25 мл;
- держатель для пробирок;
- шпатель;
- технические весы;
- часовое стекло;
- газовая горелка;
- водяная баня.

Реактивы:

- масла и жиры;
- вода дистиллированная;
- кристаллический KOH;
- 3 %-ный раствор CuSO₄.

Выполнение работы

Для проведения реакции в большую пробирку наливают 1 мл масла или расплавленного жира, затем добавляют 0,6–0,8 г кристаллического гидроксида калия, взвешенного на технических весах, и 10–15 капель дистиллированной воды. Пробирку нагревают на огне газовой горелки, при постоянном перемешивании, не допуская кипения в течение 3–5 минут. В результате протекания реакции соли жирных кислот, обладающие меньшей плотностью, всплывают, а на дне пробирки собирается жидкость, содержащая глицерин. Содержимое пробирки охлаждают, затем добавляют несколько капель сульфата меди (II) и наблюдают интенсивное синее окрашивание. При необходимости добавляют щелочь.

Анализ результатов опыта:

- описывают свои наблюдения при проведении опыта;
- по характеру образовавшегося слоя продуктов омыления делают заключение о составе образца масла или жира;
- составляют схемы реакций щелочного гидролиза триацилглицеринов (по указанию преподавателя) и взаимодействия глицерина с гидроксидом меди (II).

Опыт 3. Обнаружение солей жирных кислот в продуктах гидролиза жиров

Способность жира образовывать мыла под действием щелочей является одним из основных свойств жиров. Образующиеся в результате взаимодействия ацилглицеринов со щелочью мыла хорошо растворяются в воде и при встряхивании пенятся. Прибавление к раствору мыла раствора хлорида кальция или магния приводит к выпадению бесцветного осадка кальциевых солей жирных кислот и исчезновению пенообразования при встряхивании.

Если в жире преобладают насыщенные кислоты, кальциевые мыла осаждаются в виде хлопьев – образуется творожистый осадок, а при наличии значительных количеств жирных кислот с одной, двумя или тремя двойными связями осадок имеет мазеобразную консистенцию.

Химическая посуда и приборы:

- пробирки емкостью 15–25 мл;
- держатель для пробирок;
- шпатель;

- технические весы;
- часовое стекло;
- химический стакан емкостью 50 мл;
- водяная баня.

Реактивы:

- масла и жиры;
- вода дистиллированная;
- кристаллические КОН и NaOH;
- водный 2 М раствор CaCl₂.

Выполнение работы

Реакцию омыления масла или жира проводят как в предыдущем опыте. Содержимое пробирки охлаждают и переносят в химический стакан, приливают 10–15 мл горячей дистиллированной воды. Образовавшееся мыло легко растворяется в воде, а мыльный раствор при встряхивании образует пену.

В пробирку помещают 2–3 мл полученного раствора мыла, приливают 5 мл раствора хлорида кальция и встряхивают.

Повторяют пробу на омыление масла с гидроксидом натрия.

Анализ результатов опыта:

- описывают свои наблюдения при проведении опыта;
- по характеру образовавшегося мыла делают вывод об агрегатном состоянии калиевых и натриевых солей жирных кислот;
- составляют схемы реакций калиевого и натриевого мыла с хлоридом кальция.

Контрольные вопросы

1. Что такое липиды, на какие группы их классифицируют?
2. В чем заключается биологическая роль липидов?
3. К каким группам липидов относятся ацилглицерины, воски, фосфолипиды?
4. Каковы структурные элементы ацилглицеринов? Назовите ученых, установивших состав жиров.
5. Какова роль жиров в организме человека?
6. Место жиров в диете человека. Какие жирные кислоты называют эссенциальными, и в чем заключается их польза?

ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ

Термин «жирные кислоты» применяют к алифатическим монокарбоновым кислотам, которые образуются при гидролизе природных жиров. Жирные кислоты, содержащие более 10 атомов углерода в цепи, называют «высшими жирными кислотами».

В соответствии со строением углеводородного радикала жирные кислоты подразделяют на:

- предельные или насыщенные;
- непредельные или ненасыщенные: алкеновые, алкенполиеновые (полиненасыщенные), алкиновые;
- оксикислоты – содержащие в углеводородном радикале гидроксильные группы;
- оксо- или кетокислоты – содержащие карбонильную группу в углеводородном радикале.

Название кислоты строится по правилам систематической номенклатуры органических соединений, а именно:

- к названию соответствующего алкана, алкена или алкина добавляется суффикс *–овая*;
- положение кратной связи обозначается цифрами, отражающими порядок атома в цепи относительно карбоксильной группы, в виде приставки перед названием кислоты;
- для пространственных изомеров алкеновых кислот используют префиксы *цис-* и *транс-*;
- наличие заместителя в цепи отражается соответствующими приставками с указанием номера атома углерода относительно карбоксильной группы.

Кроме систематических часто используются тривиальные названия кислот. Номенклатура жирных кислот приведена в приложении (табл.1)

В зависимости от положения кратной связи относительно концевой метильной группы полиненасыщенные жирные кислоты делят на группы: ω -3, ω -6, ω -9 и т.д.

Молекулы жирных кислот включают два разных по природе структурных фрагмента – карбоксильную группу и углеводород-

ный радикал. От состава и строения этих фрагментов зависят многие физические и химические свойства молекулы кислоты.

Основной особенностью молекул жирных кислот, входящих в состав ацилглицеринов природного происхождения является неразветвленное строение и четное число атомов углерода (*изо*-кислоты). Кислоты с нечетным числом атомов углерода (*антеизо*-кислоты) встречаются в природных объектах в незначительных количествах (менее 1 %) преимущественно в молочных жирах. Жирные кислоты с разветвленной цепью встречаются в липидах некоторых бактерий.

Насыщенные жирные кислоты содержатся в твердых растительных (до 50 % мас.), молочных и животных жирах. Они входят в состав веществ, выполняющих в основном запасную функцию.

Ненасыщенные жирные кислоты составляют 80–90 % мас. жидких жиров (масел) и жиров гидробионтов (организмов, живущих в воде). Свойства и биологическая активность ненасыщенных жирных кислот зависят от количества двойных связей в молекуле. Мононенасыщенные жирные кислоты имеют одну двойную связь, полиненасыщенные – от 2 до 6 двойных связей. Важнейшее значение для организма человека имеют такие полиненасыщенные жирные кислоты как линолевая (2 двойные связи), линоленовая (3 двойных связи) и арахидоновая (4 двойные связи). Эти кислоты входят в состав структурных элементов клеток, обеспечивают нормальный рост и обмен веществ, эластичность сосудов.

Полиненасыщенные жирные кислоты влияют на обмен холестерина, стимулируют его окисление и выведение из организма, активизируют ферменты желудочно-кишечного тракта, стимулируют защитные механизмы. Линолевая и линоленовая кислоты относятся к эссенциальным (незаменимым), т. е. не синтезируются в организме высших животных и человека и поэтому должны поступать извне вместе с пищей. Потребность организма в полиненасыщенных жирных кислотах составляет 16–24 г/сут., что должно обеспечивать 4–6 % общей калорийности пищи. В частности, потребность организма в линолевой кислоте составляет 3–6 г/сут.

Природное происхождение основных представителей жирных кислот приводится в приложении (табл.1).

Жирные кислоты находят применение в различных областях народного хозяйства, например:

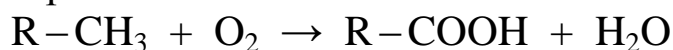
- в пищевой промышленности – как пищевые добавки;
- фармацевтической промышленности – в качестве биологически активных веществ;
- при производстве поверхностно-активных веществ (ПАВ) и синтетических моющих средств;
- в качестве добавок и присадок к различным видам топлива.

Жирные кислоты и их эфиры, получаемые из растительного сырья, могут быть использованы для получения углеводородов. В настоящее время использование растительных масел для производства дизельного топлива (*биодизеля*) является перспективным направлением замены нефтепродуктов. Технологический процесс заключается в переэтерификации ацилглицеринов метанолом или этанолом в щелочной среде. Полученные и очищенные от воды и примесей эфиры жирных кислот используют на автотранспорте в чистом виде или в качестве добавки к традиционному дизельному топливу.

Способы получения

Основными источниками получения жирных кислот являются масла и жиры. В основе их получения лежит **реакция гидролиза ацилглицеринов**, катализируемая щелочами, кислотами или ферментами. Однако фракционный состав кислот, получаемых из природного сырья, узок и ограничивается кислотами состава C_{12} – C_{18} , а главным образом C_{16} и C_{18} . Возросший интерес к кислотам, содержащим меньшее или большее число атомов углерода, стимулирует развитие производства высших жирных кислот из нефтехимического сырья.

Окисление парафинов кислородом воздуха. В промышленности получение синтетических жирных кислот (СЖК) основано на окислении парафиновых углеводородов кислородом воздуха при 105–120 °С в присутствии соединений марганца. При этом протекает сложный комплекс химических реакций, сопровождающийся образованием смеси кислот



Получаемые СЖК разделяют и выпускают в виде товарных

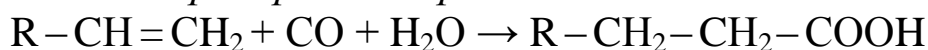
фракций: C₅–C₆, C₇–C₉, C₁₀–C₁₃, C₁₄–C₁₆, C₁₀–C₁₆, C₁₇–C₂₀, C₂₀–C₂₅. Однако невысокий целевой выход, низкое качество кислот и большое количество сточных вод стали причиной закрытия предприятий, работающих по этой технологии в России после 2001г.

Оксосинтез или *гидроформилирование* является методом получения альдегидов, из которых впоследствии получают спирты или карбоновые кислоты. Процесс проводят при высоких температуре и давлении: $R - CH = CH_2 + CO + H_2 \rightarrow R - CH_2 - CH_2 - CHO$

Дальнейшее окисление альдегида приводит к образованию кислоты: $R - CH_2 - CH_2 - CHO + O_2 \rightarrow R - CH_2 - CH_2 - COOH$.

Получаемые кислоты содержат меньше побочных продуктов, чем кислоты, синтезируемые из парафинов.

Другим экономичным и перспективным способом получения СЖК является *гидрокарбоксилирование* 1-алкенов:



Реакцию проводят при температуре 150 °С и давлении 5–30 МПа в присутствии тетракарбонил кобальта Co(CO)₄.

Препаративное получение индивидуальных жирных кислот основано на способах постепенного увеличения или уменьшения числа атомов углерода в цепи исходной карбоновой кислоты (методы Гофмана и Крафта). Индивидуальные карбоновые кислоты можно получать путем металлорганического синтеза.

Физические свойства жирных кислот

Наиболее важными физическими свойствами жирных кислот являются: **плотность, температуры плавления и кипения, показатель преломления, растворимость** в воде и других растворителях. Значения величин основных физических параметров жирных кислот содержатся в приложении (табл. 2).

На рисунке 2 показаны закономерности изменения плотности (рис. 2а), температуры плавления (рис. 2б) и показателя преломления (рис. 2в) жирных кислот в зависимости от длины углеводородного радикала и числа кратных связей в молекулах *цис*-изомеров. Значения температур при которых измерены величины плотности и показателя преломления жирных кислот для каждой зависимости постоянны и указаны в приложении (табл. 2). В под-

пиях к осям графиков используются общепринятые обозначения жирных кислот. Число атомов углерода в молекуле записывается в качестве нижнего индекса, а через двоеточие указывается число кратных связей в углеродном радикале.

Данные рис. 2 показывают, что с увеличением молекулярной массы насыщенных жирных кислот их плотность уменьшается, а температура плавления и показатель преломления возрастают.

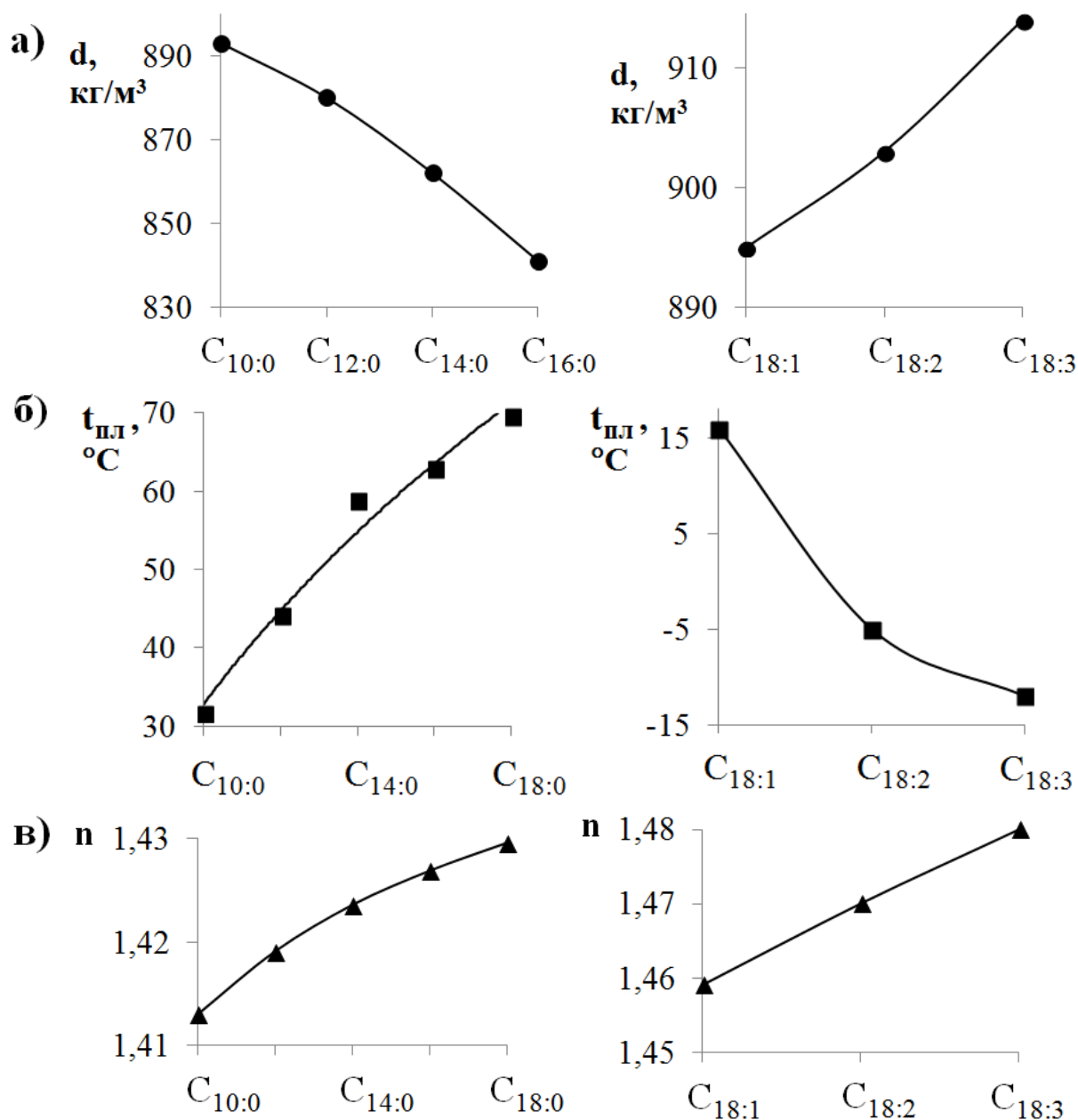


Рисунок 2. Зависимость плотности d (а), температуры плавления $t_{пл}$ (б) и показателя преломления n (в) жирных кислот от длины углеродного радикала и числа кратных связей в молекулах *цис*-изомеров

Для ненасыщенных кислот плотность имеет более высокие значения и возрастает с увеличением числа кратных связей. В то же время температура плавления *цис*-алкеновых кислот значительно ниже, чем у насыщенных кислот, и сильно уменьшается при увеличении числа кратных связей в молекулах. Показатель преломления имеет более высокие значения и возрастает с увеличением числа двойных связей. Таким образом, наибольшее влияние на физические свойства жирных кислот оказывает строение углеводородного радикала.

Для углеводородных радикалов насыщенных жирных кислот характерно линейное зигзагообразное строение. Появление в алкильном радикале ненасыщенной жирной кислоты двойной связи становится причиной существования ее пространственных *цис*- и *транс*-изомеров. При этом для *транс*-алкеновых кислот характерно линейное зигзагообразное строение углеродной цепи, а для *цис*-изомеров наблюдается изгиб молекулы в месте расположения двойной связи.

Структурные формулы жирных кислот принято изображать в виде зигзагообразной линии, в углах которой расположены атомы углерода. У первого атома углерода всегда расположена карбоксильная группа. Ниже приведены примеры структурных формул кислот.

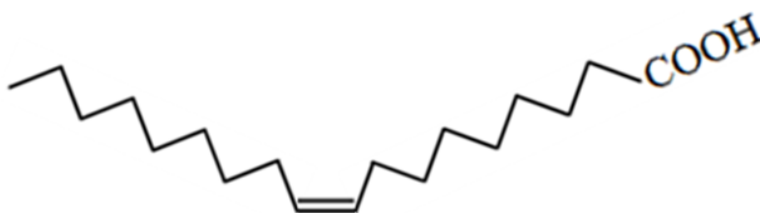
Декановая
(каприновая) кислота



9-*транс*-октадеценовая
(элаидиновая) кислота



9-*цис*-октадеценовая
(олеиновая) кислота



Для *транс*-ненасыщенных жирных кислот наблюдаются более низкие значения плотности и более высокие температуры плавления, чем для их *цис*-изомеров (см. приложение, табл.2).

В твердом состоянии жирные кислоты кристаллически. Структура кристаллов индивидуальных насыщенных жирных кислот показана на рисунке 3. За счет образования водородных

связей между карбоксильными группами жирные кислоты образуют димеры (рис.3а), существующие и в твердом, и в жидком состоянии. В твердом состоянии из них формируется бимолекулярная слоистая структура (рис.3б). Элементарные кристаллические ячейки в такой структуре могут иметь разные углы расположения относительно плоскости карбоксильных групп ($\angle \beta$ на рис. 3в) и разную плотность молекул в слое. Величины β и d (большой интервал решетки) определяют рентгеноструктурным анализом. Эти данные позволяют находить различные параметры вещества, например, молекулярную массу кислоты.

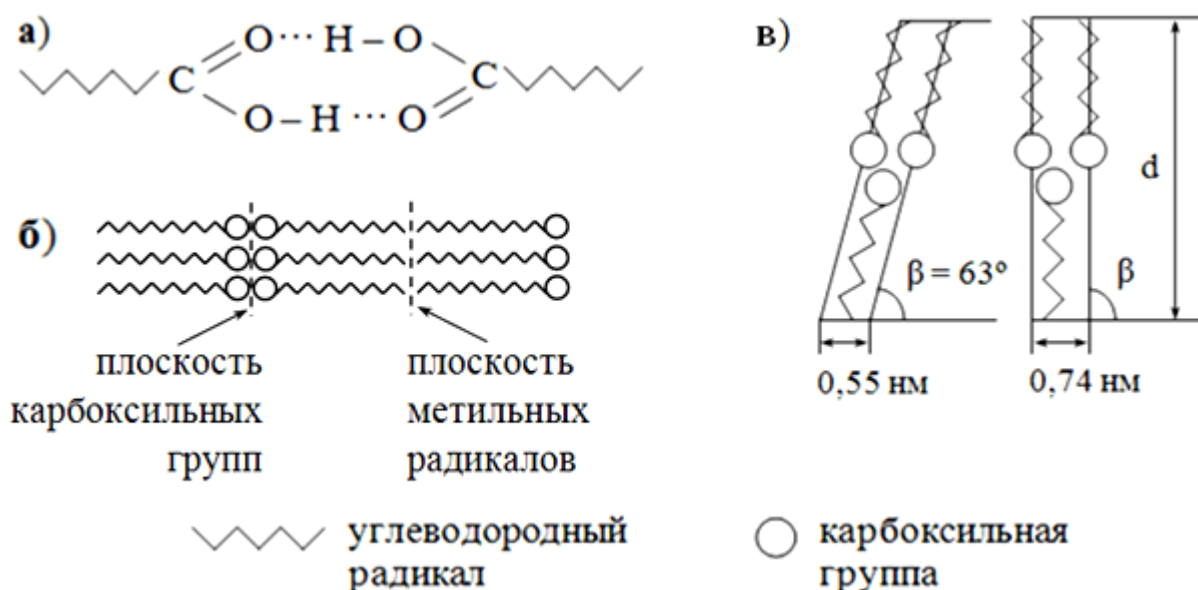


Рисунок 3. Схема формирования кристаллической структуры насыщенных жирных кислот:

- а) димеры молекул, б) бимолекулярная слоистая структура, в) элементарная кристаллическая ячейка**

Различие в строении кристаллической решетки и разная интенсивность межмолекулярных взаимодействий становятся причиной отличия физических свойств кристаллических модификаций вещества друг от друга. Явление существования таких кристаллических модификаций вещества, отличающихся по физическим свойствам, называют *полиморфизмом*.

В твердом состоянии полиморфные модификации могут переходить одна в другую, стремясь образовать термодинамически более выгодную структуру. Поэтому различают стабильные и нестабильные модификации. Для стабильных модификаций наблюдается более плотная упаковка молекул в кристалле и меньшие

значения большого интервала решетки. В результате для них характерны более высокие значения температур плавления.

Для насыщенных жирных кислот с четным числом атомов углерода больше 13 различают три полиморфные модификации:

- α – *нестабильная* (получают кристаллизацией из неполярного растворителя);
- β – *стабильная* (получают кристаллизацией из полярного растворителя);
- γ – *нестабильная* (встречается редко).

При медленном нагревании индивидуальной жирной кислоты в результате полиморфных превращений происходит переход $\alpha \rightarrow \beta \leftarrow \gamma$, поэтому все модификации плавятся при температуре плавления наиболее стабильной β -формы. При быстром нагревании могут наблюдаться несколько температур плавления насыщенной жирной кислоты.

Появление в углеводородном радикале кратной связи сильно меняет характер межмолекулярных взаимодействий. Полиморфизм ненасыщенных жирных кислот мало изучен.

Поведение смесей жирных кислот при нагревании имеет более сложный характер. Из-за присутствия в кристаллической структуре молекул с разными углеводородными радикалами температура плавления для смеси кислот представляет собой интервал температур. При охлаждении расплава, затвердевание жирных кислот происходит при температурах ниже температур их плавления из-за явления переохлаждения (см. приложение, табл.2). Кристаллизация жирных кислот происходит на 1–2° ниже температуры плавления.

Химические свойства жирных кислот.

Взаимное влияние атомов карбоксильной группы приводит к отрицательной поляризации обоих атомов кислорода с равномерным распределением заряда между ними и образованию карбоксилат-аниона, связанного с катионом водорода электростатическим взаимодействием. Следствием такого перераспределения электронной плотности является практически полная неспособность карбоновых кислот вступать в реакции присоединения по месту разрыва двойной связи в карбонильной группе карбоксила, а также возможность диссоциировать с отщеплением протона в по-

лярной среде. Таким образом, для карбоксильной группы будут характерны реакции, протекающие гетеролитически по ионному механизму:

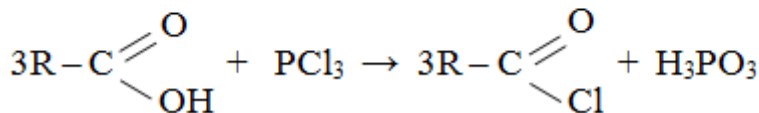
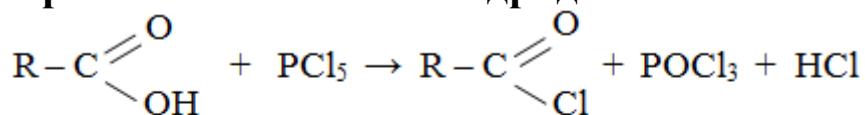
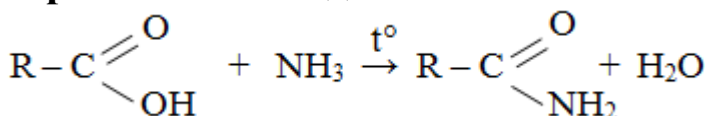
- 1) с отщеплением катиона водорода и разрывом связи О-Н,
- 2) с отщеплением группы -ОН и разрывом связи С-О.

На реакционную способность карбоксильной группы влияет состав и строение углеводородного радикала. С увеличением молекулярной массы кислоты в гомологическом ряду, появлением нуклеофильных заместителей в цепи (алкильные радикалы, галогены, гидроксильная или аминогруппы), или в связи с близким к карбоксильной группе расположением кратной связи, ковалентный характер связи О-Н усиливается и сила кислоты ослабевает.

Наоборот, появление электрофильных заместителей (сульфо-или нитрогруппы) в углеводородном радикале рядом с карбоксильной группой увеличивает поляризацию связи О-Н в карбоксиле и усиливает кислотные свойства молекулы.

Таблица 1. Реакции карбоксильной группы

1.	<p>Образование солей жирных кислот:</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} + \text{M (активный металл)} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OM} \end{array} + \text{H}_2$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} + \text{NaOH (основание)} \rightarrow \text{R}-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ <p>+ или</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} + \text{CaO (оксид металла)} \rightarrow (\text{R}-\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Взаимодействие жирных кислот с гидроксидом калия используется при определении числа нейтрализации (ЧН) жирных кислот и кислотного числа (КЧ) жиров.</p>
2.	<p>Образование сложных эфиров:</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} + \text{HO}-\text{R}_1 \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}-\text{R}_1 \end{array} + \text{H}_2\text{O}$ <p>Образование ангидридов:</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{R} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C} \quad \text{C}-\text{R} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$

Образование галогенангидридов:**Образование амидов:**

Реакции замещения в алкильном радикале насыщенных жирных кислот протекают по свободнорадикальному механизму. Наличие кратных связей в молекулах ненасыщенных жирных кислот приводит к их бóльшей реакционной способности за счет возможности осуществления реакций присоединения. Эти взаимодействия являются гетеролитическими и протекают чаще всего по электрофильному механизму. Кроме того, кратные связи легко подвергаются окислению разными агентами. Реакционная способность атомов в углеводородном радикале зависит от близости положения к карбоксильной группе, наличия заместителей в цепи, а также сопряжения кратных связей и их взаимного расположения. Таким образом, для углеводородного радикала жирных кислот будут характерны реакции, представленные в табл.3.

Таблица 2. Реакции углеводородного радикала

1.	<p>Замещение атомов водорода на галоген:</p> $R-CH_2-COOH + Cl_2 \rightarrow R-CHCl-COOH + HCl$
	<p>Действие сульфорирующих веществ (SO_3, $ClSO_2OH$):</p> $R-CH_2-COOH + \underset{\substack{\text{хлорсульфоновая} \\ \text{кислота}}}{Cl-SO_2-OH} \rightarrow R-CH-SO_2-OH + HCl$ <p style="text-align: center; margin-left: 150px;"> <i>алкилсульфокарбоновая</i> <i>кислота</i> </p>
	<p>При нагревании алкилсульфокарбоновых кислот со щелочами происходит декарбоксилирование и образование алкилсульфонатов, используемых в качестве синтетических моющих средств.</p>

2.	<p>Присоединение галогенов и водорода: $R - CH = CH - COOH + I_2 \rightarrow R - CHI - CHI - COOH$ Реакцию используют при определении йодного числа (ЙЧ) жиров. $R - CH = CH - COOH + H_2 \rightarrow R - CH_2 - CH_2 - COOH$ Реакцию используют при гидрогенизации жиров.</p>
	<p>Присоединение галогеноводородов и воды: $R - CH = CH - COOH + HCl \rightarrow R - CH_2 - CHCl - COOH$ $R - CH = CH - COOH + H_2O \rightarrow R - CH_2 - CHOH - COOH$</p>
	<p>Присоединение родана (SCN)₂: $R - CH = CH - COOH + (SCN)_2 \rightarrow R - CH(SCN) - CH(SCN) - COOH$ Реакцию используют при определении роданового числа жиров.</p>
	<p>Образование сульфозэфиров жирных кислот: $R - CH = CH - COOH + H_2SO_4 \rightarrow R - CH_2 - \underset{\substack{ \\ O-SO_2-OH}}{CH} - COOH + Q$ По количеству выделившейся в реакции теплоты (Q) судят о ненасыщенности жирных кислот или жиров (проба Момене).</p>
3.	<p>Окисление непредельных жирных кислот: $-CH = CH - \xrightarrow{KMnO_4, H_2O} \begin{matrix} -CH-CH- \\ \quad \\ OH \quad OH \end{matrix}, \quad \begin{matrix} -C-CH- \\ \quad \\ O \quad OH \end{matrix}$</p>
4.	<p>Изомеризация непредельных жирных кислот:</p> <ul style="list-style-type: none"> • изменение пространственной конфигурации $\begin{matrix} R & \backslash & C = C & / & R_1 - COOH \\ H & / & & \backslash & H \end{matrix} \xrightarrow{\text{цис-}} \begin{matrix} R & \backslash & C = C & / & H \\ H & / & & \backslash & R_1 - COOH \end{matrix} \text{, транс-}$ <ul style="list-style-type: none"> • изменение положения кратной связи (позиционная изомеризация), • циклизация.

Соли жирных кислот

При взаимодействии жирных кислот со щелочными металлами, их оксидами и щелочами образуются соли, называемые **мылами**. Соли всех остальных металлов жирных кислот называют металлическими мылами. Мыла часто сопутствуют липидам и жирам, появляясь в продукте при переработке жиросодержащего сырья. Например, железные мыла могут образовываться при нагревании жирных кислот в аппаратуре из обыкновенной стали.

Безводные калиевые и натриевые мыла плавятся при 225–270 °С. При этом, температура плавления солей ненасыщенных жирных кислот ниже, чем солей насыщенных кислот, а калиевые мыла плавятся при температурах примерно на 10 °С ниже, чем натриевые. Добавление к мылу воды снижает его температуру плавления. Так мыла, содержащие 60–70 % солей жирных кислот, плавятся при температуре ниже 100 °С.

Мыла щелочных металлов, в отличие от металлических мыл, растворимы в воде. При этом, чем выше молекулярная масса кислоты, тем хуже растворяется её мыло в воде при комнатной температуре. Эту особенность используют для отделения низкомолекулярных кислот от высокомолекулярных. Калиевые и натриевые мыла в большинстве органических растворителей не растворяются. Растворимость металлических мыл в органических растворителях может быть различной в зависимости от их состава. Например, медные соли ненасыщенных жирных кислот в отличие от таких же солей насыщенных кислот растворимы в бензине.

Калиевые и натриевые мыла, являясь поверхностно-активными веществами (ПАВ), используются в качестве моющих средств. При достижении определенной концентрации, которую называют критической концентрацией мицеллообразования, молекулы этих веществ образуют агрегаты – *мицеллы*. Водные растворы мыл отличаются пониженным поверхностным натяжением, высоким смачивающим и эмульгирующим действием и пенятся.

Мыла, являясь солями слабых кислот, подвергаются в водных растворах гидролизу, в результате которого формируется щелочной характер среды. Чем слабее кислота, тем сильнее протекает гидролиз. Из-за одновременного присутствия в водных растворах мыл молекул кислот и их солевых форм возможно образова-

ние кислых солей, например $\text{RCOON} \cdot \text{NaOOCR}$, представляющих собой димеры. Мутность водных растворов мыл связана с плохой растворимостью их кислых солей и явлением мицеллообразования. Металлические мыла поливалентных катионов могут образовывать основные соли типа RCOOCuOH .

Лабораторная работа № 2

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ СОЛЕЙ

Опыт 1. Получение жирных кислот омылением масел и жиров

Омыление жиров – реакция, используемая в промышленности для получения глицерина, мыла и жирных кислот.

Химическая посуда и приборы:

- термостойкие конические колбы, емкостью 250 мл;
- делительная воронка;
- воздушный холодильник;
- шпатель, стеклянная палочка;
- технические весы;
- часовое стекло;
- газовая горелка;
- водяная баня с термометром.

Реактивы:

- масла и жиры;
- вода дистиллированная;
- этиловый спирт 96 %;
- кристаллический КОН;
- метиловый оранжевый, водный раствор;
- водный 4 н. раствор HCl;
- кристаллический NaCl.

Выполнение работы

В коническую колбу помещают 10 мл растительного масла или 10 г жира. Добавляют 20 мл дистиллированной воды, 40 мл этилового спирта и 5–6 г гидроксида калия. Соединяют колбу с воздушным холодильником, помещают в водяную баню и выдерживают 2 часа при температуре 80–90 °С до получения прозрачного раствора мыла.

По окончании омыления в горячую смесь добавляют около 20 мл соляной кислоты до кислой реакции раствора по метиловому оранжевому. В результате на поверхности раствора формируется слой жирных кислот. Для уменьшения растворимости и бо-

лее полного отделения фазы жирных кислот от водной среды добавляют 8–10 г хлорида натрия до образования насыщенного раствора.

Полученные жирные кислоты отделяют от водной части на делительной воронке. Образцы жирных кислот оставляют для следующих опытов.

Опыт 2. Получение жирных кислот из мыла

Химическая посуда и приборы:

- термостойкие конические колбы, емкостью 100 мл;
- делительная воронка;
- шпатель, стеклянная палочка;
- технические весы;
- часовое стекло;
- водяная баня с термометром.

Реактивы:

- мыла;
- вода дистиллированная;
- метиловый оранжевый, водный раствор;
- водный 4 н. раствор HCl;
- кристаллический NaCl.

Выполнение работы

В коническую колбу насыпают 2–3 г измельченного мыла и добавляют 50 мл дистиллированной воды. Ставят на водяную баню и нагревают при 80–90 °С до полного растворения мыла. Затем к горячему раствору добавляют около 3–4 мл соляной кислоты до кислой реакции раствора по метиловому оранжевому. В результате на поверхности раствора всплывает слой жирных кислот. От водной фазы жирные кислоты отделяют на делительной воронке, предварительно подогрев раствор на водяной бане. Образцы жирных кислот оставляют для следующих опытов.

Опыт 3. Свойства жирных кислот

Высшие карбоновые кислоты реагируют со щелочами и это свойство используют для характеристики содержания свободных жирных кислот в маслах и жирах, а также для определения общего количества нелетучих жирных кислот в продуктах омыления ацилглицеринов.

Природные масла и жиры содержат в структуре ацилглицеринов непредельные углеводородные радикалы, способные вступать в реакции присоединения, окисления и изомеризации.

Химическая посуда и приборы:

- пробирки емкостью 5 и 10 мл;
- химические стаканы.

Реактивы:

- жирные кислоты, полученные в опытах 1 и 2;
- растворители: этиловый спирт, диэтиловый эфир, гексан, дистиллированная вода;
- фенолфталеин;
- водные 0,1 н. растворы KOH и H₂SO₄;
- водный 0,01 н. раствор KMnO₄.

Выполнение работы

а) Нейтрализация жирных кислот. В небольшую пробирку поместить 1 мл смеси жирных кислот, 1 мл диэтилового эфира, перемешать до растворения осадка и добавить 1 каплю фенолфталеина. По каплям добавлять гидроксид калия до появления устойчивой розовой окраски. Записать наблюдения.

б) Окисление непредельных жирных кислот перманганатом калия. В небольшую пробирку поместить 1 мл смеси жирных кислот и добавить 2–3 капли перманганата калия. Записать наблюдения.

в) Растворимость жирных кислот в разных растворителях. В 4 небольшие пробирки поместить по 0,5 мл смеси жирных кислот и по 2–3 мл разных растворителей: дистиллированной воды, этилового спирта, диэтилового эфира, гексана. Сделать вывод о растворимости жирных кислот, заполнив таблицу:

Смесь жирных кислот, полученных:	Растворимость: да +, нет –			
	вода	этиловый спирт	диэтиловый эфир	гексан
из масла или жира				
из мыла				

Анализ результатов опыта:

- описывают и объясняют свои наблюдения при проведении экспериментов;

- делают вывод о растворимости жирных кислот;
- составляют схемы реакций стеариновой и олеиновой кислот: а) с гидроксидом калия, б) с этиловым спиртом, в) окисление олеиновой кислоты перманганатом калия.

Опыт 4. Свойства солей жирных кислот

Соли жирных кислот в кислой среде превращаются в труднорастворимые высшие карбоновые кислоты. В присутствии солей жесткости, особенно, при использовании натриевых мыл, наблюдается образование твердых частиц (хлопьев) кальциевых и магниевых мыл, которые оседают на поверхности оборудования и трубопроводов. Свинцовые мыла применяют в медицине под названием «свинцовый пластырь». При наличии в молекуле мыла двойных связей происходит их окисление под действием перманганата калия в водном растворе.

Химическая посуда и приборы:

- пробирки емкостью 15–25 мл;
- держатель для пробирок;
- шпатель;
- технические весы;
- часовое стекло;
- водяная баня.

Реактивы:

- мыла;
- вода дистиллированная;
- водные 2 н. растворы солей: CuSO_4 , MgCl_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$;
- водный 0,01 н. раствор KMnO_4 ;
- растворители: этиловый спирт, диэтиловый эфир, гексан.

Выполнение работы

Для проведения опыта используют мыльный раствор, полученный растворением 2 г мыла в 100 мл горячей дистиллированной воды. Разделяют мыльный раствор на пять пробирок.

а) Образование нерастворимых солей высших жирных кислот. В три пробирки помещают по 1–2 мл мыльного раствора и добавляют растворы солей: хлорид магния, ацетат свинца, сульфат меди (II). Записывают наблюдения.

б) Окисление солей ненасыщенных жирных кислот перманганатом калия. В пробирку помещают 1–2 мл мыльного рас-

творя и добавляют несколько капель перманганата калия. Записывают наблюдения.

в) Растворимость мыла в разных растворителях. В 4 небольшие пробирки поместить по 0,5 мл мыльного раствора и по 1 мл разных растворителей: дистиллированной воды, этилового спирта, диэтилового эфира, гексана. Делают вывод о растворимости мыла, заполнив таблицу:

Мыло	Растворимость: да +, нет –			
	вода	этиловый спирт	диэтиловый эфир	гексан

Анализ результатов опыта:

- описывают и объясняют свои наблюдения при проведении экспериментов;
- делают вывод о неопределенности углеводородных радикалов солей жирных кислот;
- делают вывод о растворимости мыла в разных растворителях.

Контрольные вопросы

1. Назовите по систематической номенклатуре пальмитиновую, стеариновую, олеиновую, линолевую и линоленовую кислоты. Какие из них относятся к полиненасыщенным жирным кислотам и к каким группам ω -кислот они относятся?
2. Назовите области применения жирных кислот и методы их синтеза.
3. Что такое полиморфизм? Назовите стабильные и нестабильные полиморфные модификации насыщенных жирных кислот.
4. Каковы закономерности изменения плотности в гомологических рядах предельных и непредельных жирных кислот?
5. Как меняется температура плавления в гомологических рядах предельных и непредельных жирных кислот?
6. Что такое мыла? Опишите их свойства.
7. В чем особенности строения карбоксильной группы жирных кислот? Какие реакции характерны для карбоксильной группы жирных кислот? Составьте схемы реакций для каприновой кислоты.
8. В чем особенности строения предельного и непредельного углеводородного радикала?
9. В какие реакции могут вступать углеводородные радикалы жирных кислот? Составьте схемы реакций для лауриновой и олеиновой кислот.

ГЛИЦЕРИН И СПИРТЫ, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ ЛИПИДОВ

Глицерин

Вещество, отвечающее свойствам глицерина, впервые было получено в 1779 г. Карлом Шееле при омылении жиров в присутствии оксидов свинца, а название этому веществу дал французский химик Шеврёль – «глицерин» от греческого слова “глицерос”, что означает сладкий на вкус. Установление общепринятой в настоящее время структурной формулы принадлежит А. М. Бутлерову.

Глицерин представляет собой трехатомный спирт состава $C_3H_5(OH)_3$. Длина связи С–С составляет 0,154 нм, расстояние между крайними атомами углерода 0,252 нм (рис. 3).

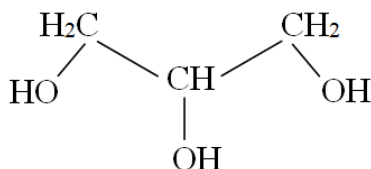


Рисунок 4. Структура молекулы глицерина

В чистом виде глицерин – бесцветная, вязкая, очень гигроскопичная жидкость. Может поглотить из воздуха до 40 % воды. Смешивается с водой в любых пропорциях, при этом наблюдается *контракция* – уменьшения объема и разогревание смеси. Глицерин хорошо растворяется не только в воде, но и в спиртах, ацетоне; плохо растворяется в диэтиловом эфире; не растворяется в бензоле, хлороформе.

Таблица 3. Физические свойства глицерина

d, г/мл	t _{пл.} , °С	t _{кип.} , °С	n ²⁰	η, м ² /с
1,265	18	290	1,473	777·10 ⁶

d – плотность, t_{пл.} – температура плавления, t_{кип.} – температура кипения, n²⁰ – показатель преломления при 20 °С, η – кинематическая вязкость при 24 °С.

Являясь ценным продуктом переработки масел, глицерин находит широкое применение в химической, пищевой, текстильной и полиграфической промышленности. Его применяют в производстве пластических масс, лаков, взрывчатых веществ, косметических и лекарственных препаратов, а также антифризов. По-

этому актуальной задачей является разработка его способов получения на основе непищевого сырья.

Способы получения глицерина

Наиболее распространено получение глицерина гидролитическим расщеплением жиров, которое может осуществляться как с использованием реагентов, ускоряющих реакцию (оксидов металлов, щелочей, кислот), так и без них – при высокой температуре (200–225 °С) и давлении (2,0–2,5 МПа). Однако, теоретический выход глицерина из большинства жиров не превышает 10–13 %.

Синтетические способы получения глицерина

1). Впервые синтез глицерина из уксусной кислоты осуществил французский химик Шарль Фридель в 1873 г. по схеме:

- действие извести на уксусную кислоту $\text{CH}_3\text{--COOH}$ с образованием кальциевой соли $(\text{CH}_3\text{--COO})_2\text{Ca}$,
- нагревание кальциевой соли уксусной кислоты с образованием ацетона $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_3$,
- восстановление ацетона водородом с образованием изопропилового спирта $\text{CH}_3\text{--CH(OH)--CH}_3$,
- дегидратация изопропилового спирта с образованием пропена $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$,
- присоединение Cl_2 (или Br_2) к пропену с образованием дихлорпропана $\text{CH}_3\text{--CHCl--CH}_2\text{Cl}$ (или дибромпропана),
- образование трихлорпропана $\text{CH}_2\text{Cl--CHCl--CH}_2\text{Cl}$ под действием Cl_2 на дигалогенпроизводное,
- нагревание трихлорпропана со щелочью в водной среде с образованием глицерина $\text{CH}_2\text{OH--CH(OH)--CH}_2\text{OH}$.

2). Получение глицерина из нефтепродуктов. Первый завод по производству глицерина из пропена был построен в Хьюстоне (США) в 1948 г. фирмой «Шелл». Основные этапы синтеза:

- фракция пропена хлорируется при 500–510 °С с образованием хлорпропена (хлористого аллила) $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2\text{Cl}$,
- очищенная фракция хлористого аллила обрабатывается водным раствором NaOH под давлением 1,4 МПа при 160 °С с образованием аллилового спирта $\text{CH}_2=\text{CH--CH}_2\text{OH}$,
- действие хлорноватистой кислоты HClO (хлорной воды: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$) на аллиловый спирт приводит к образованию монохлоргидринов: $\text{CH}_2\text{Cl--CH(OH)--CH}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_2\text{OH--CHCl--CH}_2\text{OH}$,

- омыление монохлоргидринов гидроксидом натрия с образованием глицерина $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

В процессе производства получается много неиспользуемых отходов и побочных продуктов, а также большое количество сточных вод, содержащих органические производные хлора. На изготовление оборудования для такого завода требуются специальные материалы, устойчивые к агрессивным реактивам.

С 1959 г. фирма «Шелл» в Норко (США) стала выпускать глицерин, в производстве которого исключено применение хлора. Количество токсичных отходов производства в данном методе снижено. Однако ведение процесса затруднено сильной токсичностью образующегося на промежуточной стадии акролеина, его легкой полимеризуемостью и довольно сложной технологией самого процесса.

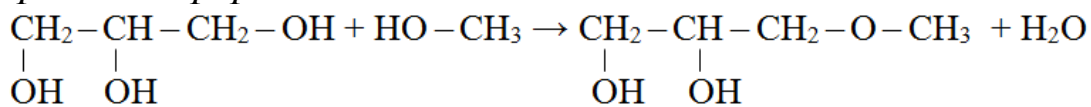
Химические свойства глицерина

Реакционная способность глицерина в основном определяется химическими свойствами гидроксильных групп. В реакции последовательно вступают все гидроксильные группы, но наиболее активными являются крайние 1- и 3-гидроксилы.

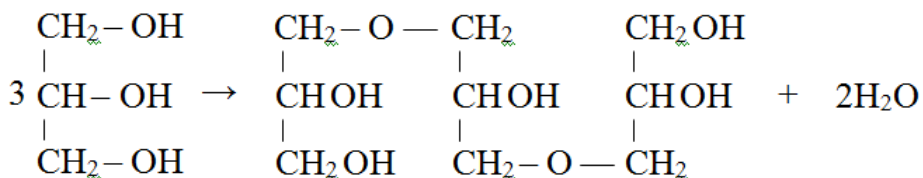
Таблица 4. Реакционная способность гидроксильных групп

1.	<p>Взаимодействие с щелочными металлами и щелочами с образованием алкоголятов – глицератов:</p> $2\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{Na} \rightarrow 2\text{CH}_2\text{ONa}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2$ $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{ONa}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
2.	<p>Взаимодействие с гидроксидами двух- и поливалентных металлов (Zn, Cu, Co, Ni):</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ 2 \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \nearrow \\ \text{Cu} \\ \nwarrow \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{O}-\text{CH} \\ \\ \text{OH}-\text{CH}_2 \end{array} + 2\text{H}_2\text{O} $
3.	<p>Взаимодействие с галогеноводородами (HCl, HBr):</p> $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
4.	<p>Дегидратация в присутствии водоотнимающих средств с образованием акролеина:</p> $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$

5. **Взаимодействие со спиртами с образованием простых эфиров:**

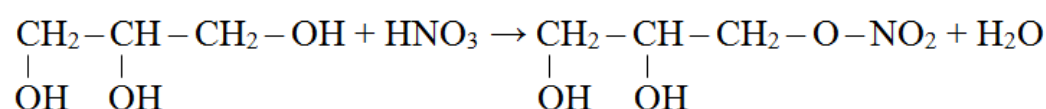


и *полиглицеринов* при нагревании в присутствии щелочей:

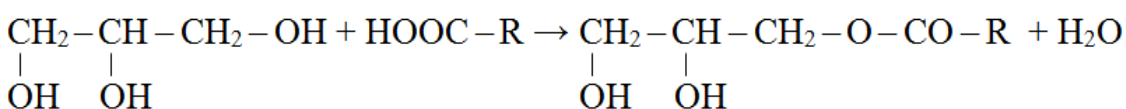


6. **Образование сложных эфиров** при взаимодействии с:

а) минеральными кислотами (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , H_3BO_3)

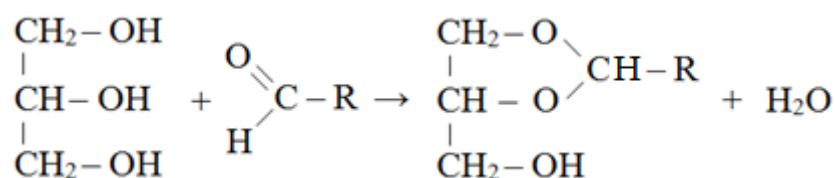


б) органическими кислотами (жирными кислотами, щавелевой, фталевой кислотами)

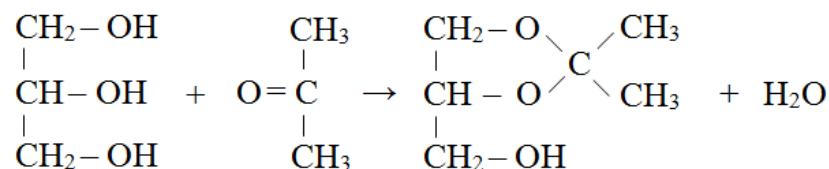


7. **Взаимодействие с карбонильными соединениями:**

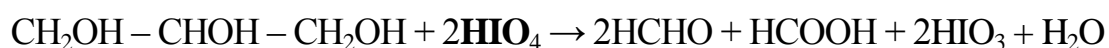
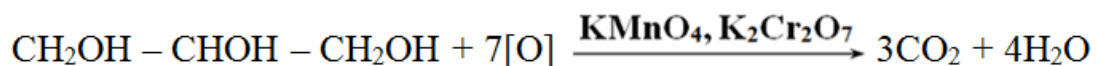
а) альдегидами (образуются *ацетали*)



б) кетонами (образуются *кетали*)



8. **Окисление глицерина:**



Реакцию с иодной кислотой используют при определении содержания глицерина в водных растворах.

Спирты липидов

Высшие алифатические спирты – это первичные насыщенные спирты нормального строения с числом атомов углерода от 6 до 20 и более. В нормальных условиях насыщенные спирты состава C_{12} – C_{18} представляют собой белые кристаллические вещества без запаха. Молекулы высших спиртов легко образуют межмолекулярные водородные связи, образуя бимолекулярные слоистые структуры.

Алифатические одноатомные спирты находят применение в различных отраслях промышленности. Спирты ряда C_6 – C_8 применяют как растворители лакокрасочных материалов и синтетических смол. Спирты C_{10} – C_{20} используются при производстве ПАВ, которые применяются в качестве моющих средств, эмульгаторов, пенообразователей; в производстве косметических товаров (помады, кремов). Например, в состав кремов входят *цетиловый* $C_{16}H_{33}OH$ и *стеариновый* $C_{18}H_{37}OH$ спирты, а их смесь называют *цетеариловым спиртом*.

Сложные эфиры жирных кислот и высших спиртов представляют собой отдельный класс липидов, называемый **воски**. В природе встречаются воски растительного и животного происхождения, а также ископаемые воски. По внешнему виду и физическим свойствам они имеют много общего с жирами, однако менее реакционноспособны и более устойчивы при хранении.

Растительными восками покрыты листья, плоды и другие части растений. Наиболее важным с практической точки зрения является воск, выделяемый листьями бразильской пальмы *Copernicia cerifera* – *карнаубский воск*, представляющий собой сложный эфир лигноцериновой кислоты и триаконтанола $C_{23}H_{47}-CO-O-C_{30}H_{61}$. Его используют при производстве мастик и кремов для обуви.

Среди восков животного происхождения важное значение имеют: *пчелиный воск* – сложный эфир пальмитиновой кислоты и мирицилового спирта $C_{15}H_{31}-CO-O-C_{31}H_{63}$, *ланолин* – шерстяной воск, покрывающий шерсть животных; *спермацет* – сложный эфир пальмитиновой кислоты и цетилового спирта, входящий в состав китового жира и спермацетового масла.

К ископаемым воскам можно отнести *торфяной*, *буроуголь-*

ный (монтановый) и горный (озокерит) воски, входящие в состав бурого угля и битума.

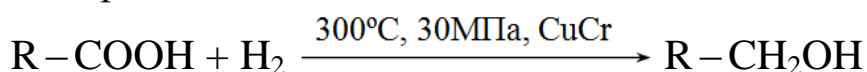
Физические свойства высших спиртов

С увеличением молекулярной массы плотность насыщенных спиртов уменьшается (для спиртов C_{12} – C_{18} она находится в пределах 0,810–0,830 г/мл), а температуры плавления и кипения увеличиваются. Появление в углеводородном радикале двойной связи приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий углеводородных радикалов и увеличению плотности, сопровождающемуся уменьшением температуры кипения спирта.

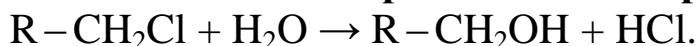
Высшие спирты хорошо растворяются в диэтиловом эфире, ацетоне, но нерастворимы в воде. Растворимость их увеличивается при повышении температуры.

Способы получения высших спиртов

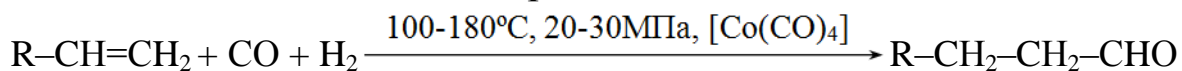
Природными источниками высших спиртов являются растительные масла (кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, оливковое, хлопковое и др.) и натуральные жиры (кашалотовый жир). В основе данного способа получения лежит **каталитическое гидрирование (гидрогенолиз) жирных кислот C_{10} – C_{18}** , получаемых из природного сырья:



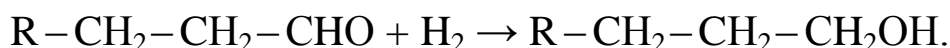
Синтетические способы получения весьма разнообразны. Самым простым является щелочной **гидролиз галогенпроизводных алканов**:



Самым распространенным способом (60 % мирового производства) можно считать **оксосинтез**, заключающийся в присоединении CO и H_2 к алкенам с образованием альдегидов:



и последующем восстановлении водородом:



Широко распространен алюминийорганический синтез, основанный на полимеризации этилена с последующим окислением.

Химические свойства высших спиртов

Высшим спиртам присущи все химические свойства, харак-

терные для алифатических спиртов: реакции протекающие с участием гидроксильной группы и углеводородного радикала.

Наиболее важной в практическом отношении является реакция этерификации, которая может протекать как с минеральными, так и с органическими кислотами с образованием сложных эфиров.

Широкое практическое применение находят эфиры серной кислоты, хлорсерной и оксида серы (VI) – *сульфоэфиры (алкилсульфаты)*. Они хорошо растворяются в воде, их водные растворы обладают высокой поверхностной активностью. Алкилсульфаты используют в качестве синтетических моющих средств и ПАВ.

Многоатомные спирты (полиолы) находят применение, как в пищевой промышленности, так и в химии полимеров. Так, например, пяти- и шестиатомные спирты (соответственно *ксилит* и *сорбит*) используют как подсластители продуктов питания. В химии полимеров многоатомные спирты используют в процессе полимеризации окиси этилена или окиси пропилена. Из полученных полимеров при соединении с изоцианатами получают полиуретаны. Алициклические шестиатомные спирты – *инозитолы* – присутствуют во многих живых организмах.

Большое биологическое значение имеют **аминоспирты**. Так в состав некоторых сложных липидов входят аминопроизводные спиртов:

<i>Холин</i>	$[\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{OH}$	Участвует в регуляции жирового обмена веществ, входит в состав глицерофосфолипида – <i>лецитина</i> .
<i>Коламин</i>	$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ (<i>этаноламин</i>)	В организме является предшественником холина и глицерофосфолипида – <i>кефалина</i> .
<i>Сфингозин</i>	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH} = \text{CH} - \text{OH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{NH}_2 - \text{CH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_2 - \text{OH}$	Является основным структурным элементом сфингофосфолипидов

Контрольные вопросы

1. Опишите физические свойства глицерина.
2. Перечислите способы получения глицерина. Приведите примеры реакций.
4. Опишите химические свойства глицерина.
5. Назовите области применения глицерина.
6. Какие спирты называют “высшими”? Опишите физические свойства высших спиртов.
7. Что такое воск? Назовите виды восков и основных их представителей.
8. Назовите способы получения высших спиртов. Составьте схемы реакций для оксосинтеза деканола-1.
9. Назовите основных представителей высших спиртов и области их применения.
10. Каково биологическое значение аминоспиртов?

Задания для самостоятельной работы

Вариант 1

Задание 1.

Для лауриновой, элаидиновой, линолевой, пальмитиновой, олеиновой, каприновой кислот:

- приведите систематические названия и обозначения;
- изобразите структурные формулы жирных кислот;
- для непредельных кислот определите принадлежность к типу ω -кислот.

Задание 2.

Пользуясь данными приложения (табл. 2) расположите предельные и непредельные кислоты из первого задания в порядке увеличения значений их физических характеристик. Используя обозначения кислот, заполните таблицу:

	<i>Предельные кислоты</i>	<i>Непредельные кислоты</i>
- плотность кислот возрастает в ряду:		
- температура плавления кислот возрастает в ряду:		
- показатель преломления кислот возрастает в ряду:		

Задание 3.

Составьте схемы реакций для веществ:

- лауриновая кислота и гидроксид аммония;
- каприновая кислота и метанол;
- клупанодоновая кислота и бром;
- эруковая кислота и родан;
- окисление олеиновой кислоты перманганатом калия.

Задание 4.

Назовите способы получения и области применения глицерина.

Составьте схемы реакций:

- получение тринитроглицерина,
- получение 1-пальмитат глицерина,
- образование тетраглицерина.

Охарактеризуйте практическое применение полученных соединений.

Задание 5.

Назовите основных представителей и области применения высших спиртов. Составьте схемы реакций для *n*-гексадеканола-1 (цетиловый спирт) и *n*-октадеканола-1 (стеариловый спирт):

- получение гидрогенолизом жирных кислот;
- взаимодействие с уксусной кислотой.

Вариант 2

Задание 1.

Для *каприновой, арахиновой, линолевой, стеариновой, элаидиновой, линоленовой кислот:*

- приведите систематические названия и обозначения;
- изобразите структурные формулы жирных кислот;
- для непредельных кислот определите принадлежность к типу ω -кислот.

Задание 2.

Пользуясь данными приложения (табл. 2) расположите предельные и непредельные кислоты из первого задания в порядке увеличения значений их физических характеристик. Используя обозначения кислот, заполните таблицу:

	<i>Предельные кислоты</i>	<i>Непредельные кислоты</i>
- плотность кислот возрастает в ряду:		
- температура плавления кислот возрастает в ряду:		
- показатель преломления кислот возрастает в ряду:		

Задание 3.

Составьте схемы реакций для веществ:

- каприновая кислота и гидроксид калия;
- стеариновая кислота и пропанол-1;
- арахиновая кислота и пятихлористый фосфор;
- линолевая кислота и хлороводород;
- окисление элаидиновой кислоты перманганатом калия.

Задание 4.

Назовите основных представителей и области применения многоатомных спиртов. В чем заключается биологическое значение аминспиртов? Составьте схемы реакций:

- сфингозина и пальмитиновой кислоты с образованием сложного эфира;
- глицерина и коламина с образованием простого эфира.

Задание 5.

Назовите виды восков и основных их представителей. Составьте схемы реакций получения спермацета, карнаубского и пчелиного восков путем этерификации соответствующих высших кислот и спиртов.

Вариант 3

Задание 1.

Для *миристиновой, брассидиновой, линоленовой, бегеновой, эруковой, лигноцериновой кислот*:

- приведите систематические названия и обозначения;
- изобразите структурные формулы жирных кислот;
- для непредельных кислот определите принадлежность к типу ω -кислот.

Задание 2.

Пользуясь данными приложения (табл. 2) расположите предельные и непредельные кислоты из первого задания в порядке увеличения значений их физических свойств. Используя обозначения кислот, заполните таблицу:

	<i>Предельные кислоты</i>	<i>Непредельные кислоты</i>
- плотность кислот возрастает в ряду:		
- температура плавления кислот возрастает в ряду:		
- показатель преломления кислот возрастает в ряду:		

Задание 3.

Составьте схемы реакций для веществ:

- лигноцериновая кислота и этанол,
- миристиновая кислота и трихлористый фосфор,
- линоленовая кислота и бром,
- арахидоновая кислота и хлороводород,
- окисление олеиновой кислоты перманганатом калия.

Задание 4.

Назовите способы получения и области применения мыл. Опишите их физические свойства. Составьте схемы реакций:

- получение стеарата калия из стеариновой кислоты;
- гидролиз пальмитата меди (II) с образованием основной соли;
- взаимодействие олеиновой кислоты с железом.

Задание 5.

Приведите классификацию липидов. Какую биологическую роль выполняют жиры?

АЦИЛГЛИЦЕРИНЫ

Ацилглицерины представляют собой сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот.

По числу этерифицированных групп сложные эфиры глицерина делят на *моно-*, *ди-*, и *триацилглицерины*. В зависимости от природы ацильных радикалов различают *одно-*, *двух-* и *трехкислотные* ацилглицерины. Положение ацильных радикалов в диацилглицерине позволяет различать *симметричные* (положения 1,3) и *несимметричные* (положения 1,2) глицериды.

Названия оптически неактивных ацилглицеринов формируются по правилам номенклатуры сложных эфиров углеводов. К названию родоначальника класса “глицерин” в качестве префикса добавляют названия ацильных групп с добавлением суффикса “оил”. Примеры названий ацилов приведены в таблице 6.

Таблица 5. Названия ацильных радикалов.

Формула	Название	
	<i>Систематическое</i>	<i>Тривиальное</i>
<i>Предельные</i>		
$C_{11}H_{23}-CO-$	Додеканоил	Лауроил
$C_{13}H_{27}-CO-$	Тетрадеканоил	Миристоил
$C_{15}H_{31}-CO-$	Гексадеканоил	Пальмитоил
$C_{17}H_{35}-CO-$	Октадеканоил	Стеароил
$C_{19}H_{39}-CO-$	Эйкозаноил	Арахиноил
<i>Непредельные</i>		
$C_{11}H_{20}-CO-$	Додеценоил-9	Лауроолеиноил-9
$C_{13}H_{25}-CO-$	Тетрадеценоил-9	Миристоолеиноил-9
$C_{15}H_{29}-CO-$	Гексадеценоил-9	Пальмитоолеиноил-9
$C_{17}H_{33}-CO-$	Октадеценоил-9-цис	Олеиноил-9
$C_{17}H_{33}-CO-$	Октадеценоил-9-транс	Элаидиноил-9
$C_{17}H_{31}-CO-$	Октадекадиеноил-9,12	Линолеил-9,12
$C_{17}H_{29}-CO-$	Октадекатриеноил-9,12,15	Линоленоил-9,12,15

Названия ацилглицеринов выглядят следующим образом:
триоктадеканоилглицерин или *тристеароилглицерин*,
1,2-дигексадеканоил-3-октадеценоил-9-глицерин или
1,2-дипальмитоил-3-олеиноилглицерин.

Допускается использование устаревших названий, сформир-

рованных по аналогии с номенклатурой солей к родоначальному названию “глицерин”. Например, *тристеарат глицерина* или *1,2-дипальмито-3-олеинат глицерина*.

Для оптически активных ацилглицеринов используется префикс “Sn” после наименования ацильного радикала и различная нумерация его положения для оптических изомеров. Например, названия оптических изомеров выглядят так:

1-пальмитоил-Sn-глицерин и *3-пальмитоил-Sn-глицерин*.

Физические свойства ацилглицеринов.

Многие физические свойства жиров связаны с составом и строением молекул ацилглицеринов, которые в твердом состоянии могут иметь три конформации: вилки, кресла и стержня (рис. 4). В жидком состоянии молекулы ацилглицеринов могут менять форму, образуя самые разные конформации, вплоть до клубка.

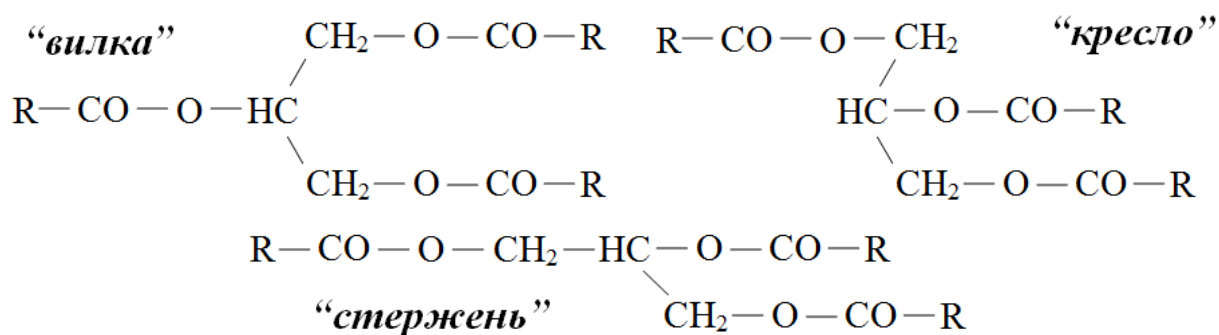


Рисунок 5. Конформации молекул триацилглицеринов в твердом состоянии

В твердом состоянии ацилглицерины кристалличны и для них характерен полиморфизм. Для моноокислотных насыщенных триацилглицеринов обнаружены три полиморфные модификации:

- α – *нестабильна*, низкоплавка, образуется при быстрой кристаллизации из расплава;
- β' – *нестабильна*, но имеет более высокую температуру плавления, чем α -форма, образуется при умеренной скорости кристаллизации из расплава;
- β – *стабильна*, имеет самую высокую температуру плавления, образуется при медленной кристаллизации из расплава или раствора.

Плавление ацилглицеринов происходит после протекания полиморфных превращений $\alpha \rightarrow \beta' \rightarrow \beta$. Таким образом, жиры плавятся при температуре, соответствующей плавлению наиболее стабильной полиморфной формы. Присутствие ацилглицеринов разного состава и строения может стать причиной плавления твердой фазы жира в диапазоне температур.

Температура плавления жира выше температуры его кристаллизации (затвердевания) из-за явления переохлаждения, которое связано со скоростью взаимной ориентации частиц и упаковки их в кристаллическую решетку. Чем больше размер молекул и выше вязкость, тем труднее протекает кристаллизация вещества. Поэтому жиры затвердевают при более низких температурах, чем плавятся (см. приложение, табл. 4).

Температура плавления одноокислотных триацилглицеринов для β -формы ниже, а для α -формы выше, чем для соответствующих жирных кислот. Таким образом, явление полиморфизма для кислот, входящих в состав ацилглицеринов менее заметно, чем для жиров. Поэтому для жиров определяют такой показатель как *титр жира* – температуру застывания жирных кислот, выделенных из него.

Чем длиннее углеводородные радикалы кислот, входящих в состав триацилглицеринов, и чем меньше в их структуре кратных связей, тем выше температура плавления жира (см. приложение, табл. 3 и 4). Присутствие в ацилглицеринах остатков *транс*-ненасыщенных кислот повышает температуру плавления жиров.

Температура кипения жиров не имеет практического значения, так как жиры кипят только в высоком вакууме.

Для масел, полученных экстракционным методом, важное практическое значение имеет *температура вспышки* – температура воспламенения летучих паров, образующихся при нагревании жира. Она характеризует полноту удаления органического растворителя, использованного при экстракции. Остатки растворителя понижают температуру вспышки, которая для большинства жиров составляет 270–330 °С, а температура самовоспламенения жиров 340–360 °С.

Вязкость является важным физическим свойством масел. Под вязкостью понимают сопротивление жидкости передвиже-

нию одного ее слоя относительно другого. Вязкость называют внутренним трением частиц при их движении относительно друг друга, возникающем в результате действия сил межмолекулярного притяжения и отталкивания.

В случае масел вязкость обусловлена межмолекулярным взаимодействием алкильных радикалов. Поэтому для одноокислотных триацилглицеринов вязкость выше, чем для соответствующих жирных кислот. С увеличением длины алкильных радикалов и молекулярной массы ацилглицеринов вязкость возрастает. Увеличение непредельности кислотных остатков приводит к уменьшению вязкости триацилглицеринов. При нагревании триацилглицеринов их вязкость уменьшается, что соответствует общим закономерностям, установленным для органических соединений.

Плотность жиров, состоящих из одноокислотных триацилглицеринов меньше, чем у соответствующих жирных кислот. При этом плотность стабильной β -формы жира максимальна.

Молекулярно-массовое распределение и состав ацилглицеринов, степень ненасыщенности углеводородных радикалов влияют на плотность жира. Она коррелирует с числом омыления (ЧО) и йодным числом (ЙЧ) жира и может быть рассчитана по эмпирической формуле:

$$d^{15} = 0,8475 + 0,0003 \text{ ЧО} + 0,00014 \text{ ЙЧ}, \quad (2)$$

где d^{15} – плотность жира при 15 °С. Температурный коэффициент объемного расширения жиров 0,0007 °С⁻¹.

Плотность жиров уменьшается с увеличением молекулярной массы и увеличивается с повышением степени ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав ацилглицеринов (см. приложение, табл. 3 и 4).

Растворимость. Триацилглицерины неограниченно растворяются в органических неполярных растворителях: гексане (петролейном эфире), трихлорметане (хлороформе), бензоле, диэтиловом эфире. Частично растворяются в ацетоне, метаноле, этаноле (5–10 %), как правило, только при нагревании; не растворяются в воде, но образуют с ней эмульсии.

Рефракция. Светопреломляющая способность жиров может

характеризовать их чистоту, степень неопределенности и окисленности. Значение показателя преломления растительных и животных жиров лежат в интервале 1,448–1,476 (см. приложение, табл.4). Для одноокислотных триацилглицеринов показатели преломления выше, чем для соответствующих жирных кислот. При увеличении молекулярной массы и степени ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав ацилглицеринов показатель преломления жира возрастает. Эмпирически зависимость показателя преломления от состава глицеридов можно выразить формулой:

$$n^{40} = 1,4643 - 0,000066 \text{ ЧО} - 0,0096 \text{ КЧ/ЧО} + 0,0001171 \text{ ЙЧ}, \quad (3)$$

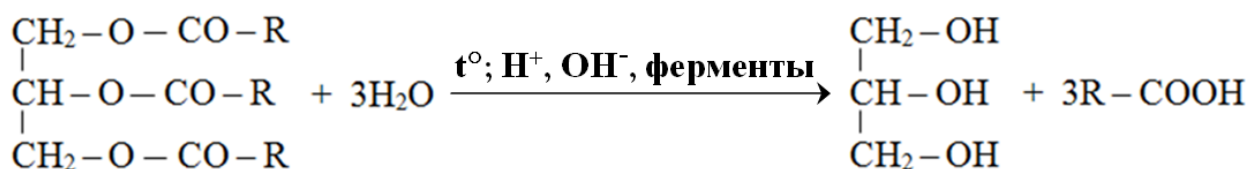
где n^{40} – показатель преломления при 40 °С, КЧ – кислотное число жира. Температурный коэффициент рефракции жиров 0,003 °С⁻¹.

Химические свойства ацилглицеринов.

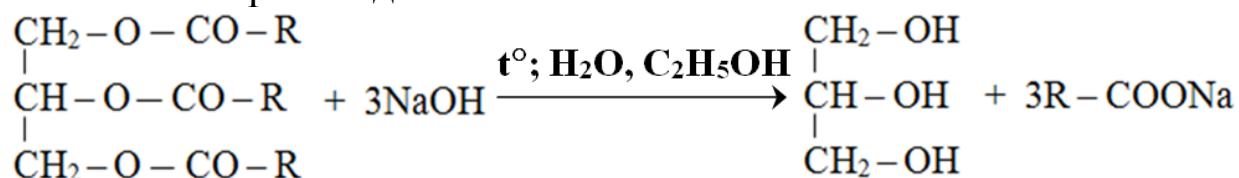
Для ацилглицеринов характерны реакции с участием сложноэфирных групп и углеводородных цепей ацильных радикалов. Рассмотрим наиболее важные для технологий масложировой промышленности взаимодействия.

Реакционная способность сложноэфирных групп обусловлена возможностью разрыва связи $R - CO -| - O - R_1$. Для триацилглицеринов реакции с участием сложноэфирных групп протекают в три стадии. Наиболее активными по отношению к химическим реагентам являются ацильные радикалы в положениях 1 и 3 ацилглицеринов. Практически все взаимодействия с участием сложноэфирных групп протекают обратимо, поэтому их реализация требует соблюдения условий, позволяющих сместить равновесие в сторону образования продуктов.

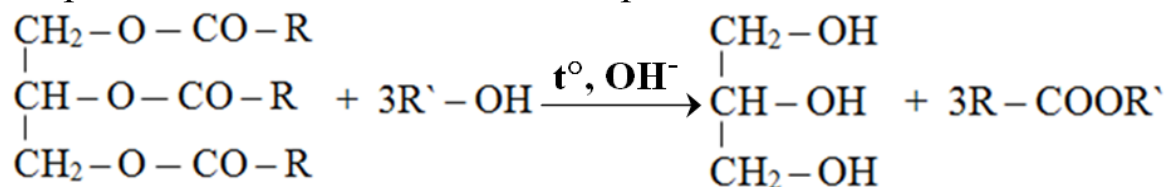
1. Гидролиз. В первую очередь в реакцию гидролиза вступают низкомолекулярные насыщенные ацильные радикалы, так как их кислоты обладают наибольшей, среди жирных кислот, растворимостью в воде. Реакция ускоряется при добавлении избытка воды, повышении температуры и использовании кислот, щелочей или ферментов (например, липазы) в качестве катализаторов. Гидролиз жиров используют для получения жирных кислот и глицерина. Безреактивный метод предполагает проведение гидролиза при 200–225 °С и давлении 2–2,5 МПа без применения катализаторов.



2. Щелочной гидролиз или омыление. Реакция щелочного гидролиза в водной среде протекает через фазу образования жирных кислот, которые нейтрализуются щелочами. Скорость омыления ацилглицеринов повышается с увеличением температуры, интенсивности перемешивания раствора, уменьшением молекулярной массы ацильных радикалов и увеличением степени их ненасыщенности. Низкомолекулярные спирты катализируют процесс, поэтому часто используют этанольные растворы. Реакцию омыления жиров используют в аналитической практике, а также в технологии производства мыла.

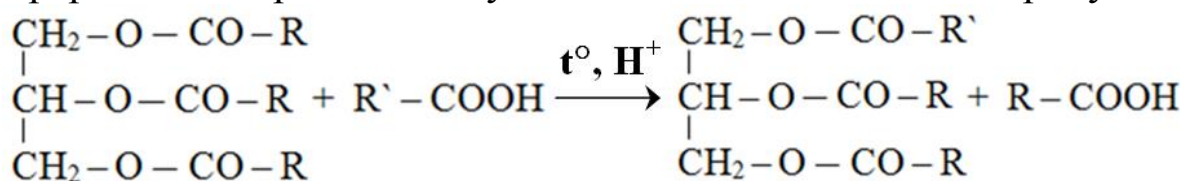


3. Взаимодействие со спиртами (алкоголиз). Жиры взаимодействуют с низкомолекулярными спиртами. Чем меньше молекулярная масса спирта, тем легче он реагирует с ацилглицеринами. Скорость реакции увеличивается при увеличении температуры и в присутствии щелочей. Взаимодействие жиров с метанолом или этанолом используют для производства биодизеля, а также при определении жирнокислотного состава жиров. Реакцию триацилглицеринов с глицерином называют *глицеролиз* и используют для производства жировых продуктов с повышенным содержанием моно- и диацилглицеринов.



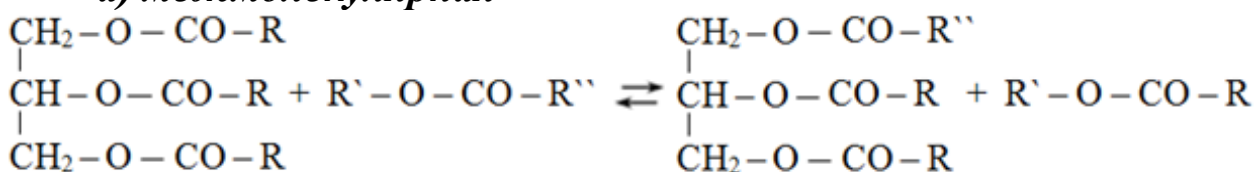
4. Взаимодействие с карбоновыми кислотами (ацидолиз). При нагревании ацилглицеринов со свободными жирными кислотами происходит обмен их ацильными радикалами. Чем меньше молекулярная масса карбоновой кислоты, тем легче протекает реакция обмена. Катализируют процесс кислоты, например, небольшие количества серной кислоты. Реакцию используют при

переработке жиров для получения более низкоплавких продуктов.

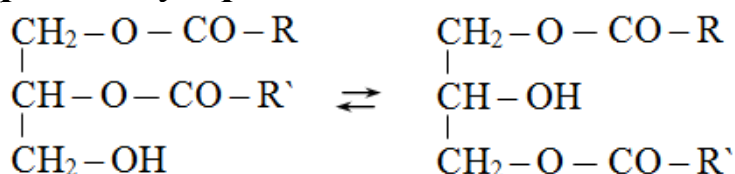


5. Переэтерификация – реакция обмена ацильными радикалами при взаимодействии двух сложных эфиров. Различают два вида переэтерификации:

а) межмолекулярная



б) внутримолекулярная



Реакция переэтерификации с заметной скоростью протекает при высокой температуре. Использование катализаторов – алколюлятов щелочных металлов (метилатов, этилатов или глицератов), позволяет снизить температуру с 250 до 80–90 °С. Переэтерификация используется при переработке жиров с целью улучшения их технологических и потребительских свойств.

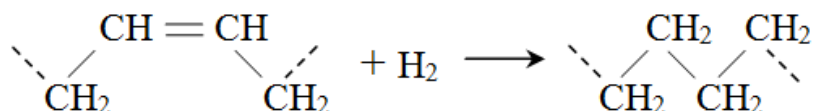
Реакционная способность углеводородных цепей ацильных радикалов глицеридов по-разному проявляется для насыщенных и ненасыщенных углеводородных цепей (см. свойства жирных кислот). Наибольшее практическое значение имеют реакции присоединения различных агентов к кратным связям углеводородных радикалов и реакции их окисления.

1. Присоединение иода к кратным связям ацилглицеринов происходит также как для жирных кислот (табл. 3, стр. 21).

Реакцию присоединения галогенов к двойным связям углеводородных радикалов используют при определении *йодного числа* (ЙЧ) жира, которое представляет собой количество галогена, эквивалентного количеству иода, присоединившегося к 100 г жира. Присоединение I₂ к ненасыщенным ацильным радикалам по

сравнению с другими галогенами (Cl_2 и Br_2) происходит медленно. Поэтому при измерении йодного числа используют более активные реагенты (см. приложение, табл. 5)

2. Гидрирование или гидрогенизация ацилглицеринов. Реакция гидрирования жиров лежит в основе производственной технологии получения твердых жиров и жировых продуктов с заданными свойствами из растительных масел. Реакция является гетерогенной, каталитической и заключается в присоединении водорода к кратным связям ненасыщенных ацильных радикалов ацилглицеринов.

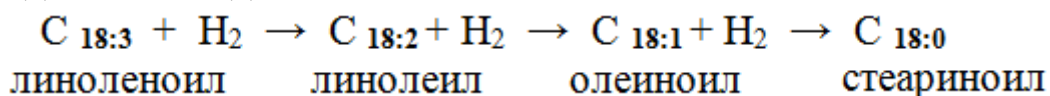


В промышленных условиях гидрогенизацию жиров осуществляют при 180–240 °С, давлении 0,3–0,5 МПа в присутствии никелевых или медно-никелевых катализаторов. Процесс сопровождают побочные реакции:

- переэтерификация триацилглицеринов;
- гидролиз триацилглицеринов;
- образование на поверхности катализатора мыл;
- димеризация, циклизация и полимеризация жирных кислот;
- позиционная и пространственная (*цис*- → *транс*-) изомеризация ацильных радикалов.

Пространственная изомеризация при каталитическом гидрировании приводит к накоплению в продукте *транс*-изомеров жиров, обладающих негативным влиянием на сердечно-сосудистую систему.

Процесс гидрирования ацилглицеринов протекает на поверхности катализатора преимущественно в отношении сначала сопряженных, а затем изолированных кратных связей. При этом наблюдается избирательное последовательное насыщение кратных связей ненасыщенных ацильных радикалов ацилглицеринов, называемое *селективностью гидрирования*. Алкильные радикалы ацилов реагируют с водородом в последовательности:

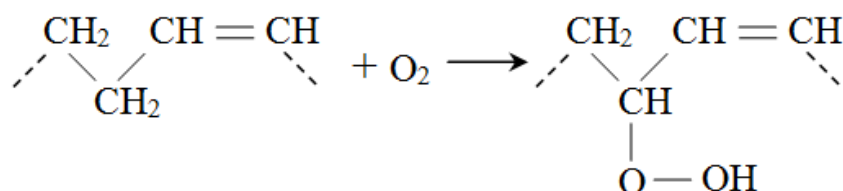


Подбирая состав катализатора (соотношение меди и никеля), дав-

ление водорода и интенсивность перемешивания можно менять эту последовательность.

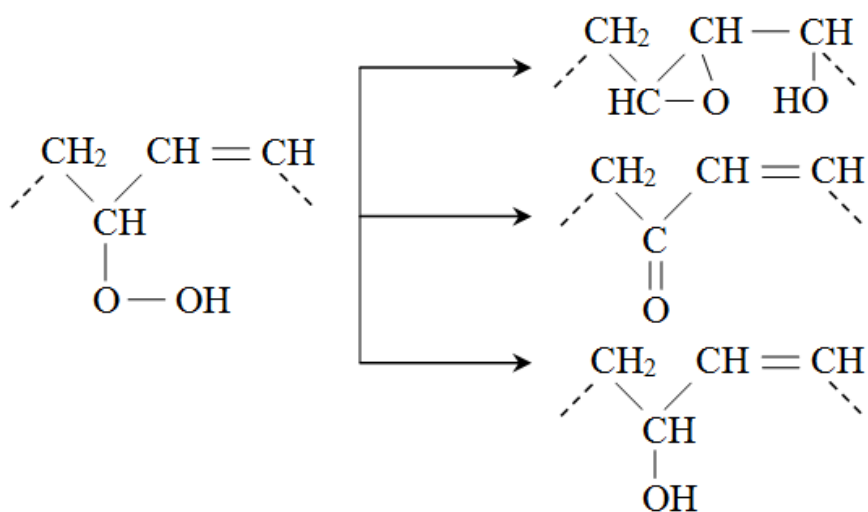
3. Окисление ацилглицеринов кислородом воздуха. При контакте с воздухом ацилглицерины и жирные кислоты растворяют его, поглощая кислород. Взаимодействуя с ацильными радикалами кислород окисляет ацилглицерины с образованием продуктов, влияющих на химический состав и органолептические свойства жиров. Процесс протекает медленно, но ускоряется в присутствии воды, при повышении температуры и УФ-освещении. Можно выделить две стадии окисления ацилглицеринов кислородом.

Первичное окисление. Наиболее уязвимы к действию кислорода метиленовые группы, расположенные рядом с кратными связями:



В результате первичного окисления в составе жиров накапливаются *гидропероксиды* ацилглицеринов и жирных кислот, способные к дальнейшим превращениям.

Вторичное окисление. Гидропероксиды ацилглицеринов превращаются в оксиэпоксисоединения, а при участии воды в альдегиды и спирты. Возможен также разрыв углерод-углеродных связей в алкильных радикалах и образование карбоновых кислот с углеводородной цепочкой разной длины.



Взаимодействие гидропероксидов с другими ненасыщенными уг-

леводородными радикалами приводит к образованию продуктов полимеризации и поликонденсации.

Химические превращения масел и жиров

Протекание химических превращений ацилглицеринов, входящих в состав масел и жиров, являются причиной изменения физических характеристик, нарушения органолептических свойств и порчи жировых продуктов.

В литературе выделяют несколько видов пищевой порчи жиров, различающихся преимущественным содержанием тех или иных веществ, образующихся в результате превращений ацилглицеринов.

Повышение кислотности жира или **гидролитическая порча** происходит в результате гидролиза ацилглицеринов с образованием жирных кислот и глицерина. Вызывают гидролитическую порчу присутствие в продуктах питания воды или ферментов (например, липазы) и повышенная температура, стимулирующие гидролиз.

Накопление в жире пероксидов или **окислительная порча** происходит в результате окисления ацилглицеринов и жирных кислот кислородом с образованием гидропероксидов, пероксидов и свободных радикалов в составе жировых продуктов. Ускоряется при нагревании, контакте с воздухом и УФ-освещении.

Прогоркание жиров можно отнести к окислительной порче. Оно сопровождается изменением вкуса и запаха жировых продуктов в результате накопления в них продуктов вторичного окисления – кетонов, альдегидов, спиртов, низкомолекулярных жирных кислот. Различают *химическое* и *биохимическое* прогоркание. Последнее представляет собой окисление жиров при участии воды, белковых веществ и микроорганизмов.

Осаливание больше характерно для животных жиров и заключается в изменении цвета, вкуса и запаха, а также повышении твердости жиров. Осаливание происходит при накоплении гидрокси- и полигидроксисоединений, а также насыщенных и ненасыщенных альдегидов.

Важным свойством жидких масел и жиров является их способность к **высыханию**. Высыханием масел называют явление образования пленки на поверхности масла при его длительном

контакте с воздухом. Вещество пленки называют *оксином*. Оно отличается нерастворимостью в органических растворителях и высокой степенью полимеризации продуктов окислительной порчи ацилглицеринов. Чем выше неопределенность ацильных радикалов, тем интенсивнее происходит высыхание масла. В зависимости от величины йодного числа (ЙЧ) различают группы масел:

Группа масел	ЙЧ, мг I ₂ / 100 г
высыхающие (льняное, тунговое)	более 150
полувсыхающие (подсолнечное, соевое)	105–135
невысыхающие (оливковое, касторовое)	менее 100

Причина высыхания заключается в действии кислорода воздуха, который способствует образованию сопряженных систем двойных связей, полимеризации и деструкции жирных кислот. Скорость высыхания зависит от температуры, УФ-освещения, присутствия ионов тяжелых металлов. При протекании процесса меняются физические и химические показатели жира.

Нагревание ацилглицеринов до температуры 250–300 °С приводит к их термическому распаду с образованием акролеина и свободных жирных кислот. При длительном нагревании масел происходит их загустевание до желатинообразного состояния.

Вещества, сопутствующие ацилглицеринам в природных маслах и жирах

Масла получают прессованием семян или плодов масличных культур, экстракцией из растительного сырья, а животные жиры – вытопкой из тканей животных. Содержание ацилглицеринов в получаемых продуктах до 95 %. Масла и жиры отличаются друг от друга жирнокислотным составом глицеридов. Для некоторых масел и жиров он приведен в приложении (табл.3). Жирные кислоты, составляющие основную массу (20–90 %) масла (жира), называют *главными*, встречающиеся в меньшем количестве (0,1–10 %) – *второстепенными*.

Жирные кислоты, характерные для отдельного вида масел или жиров, называются *специфическими*. Некоторые виды масел содержат вещества, характерные для определенного семейства растений. Этот факт используется при идентификации масел и

обнаружения их примесей в жирах. Так, например, присутствие в маслах *госсипола* обнаруживает примеси хлопкового масла, а *сезамола* – кунжутного. Для масел семейства крестоцветных (рапсового, рыжикового) характерно содержание *эруковой кислоты*. Обнаружить специфические вещества можно используя качественные реакции или специфичные физико-химические анализы. Так при определении госсипола используют его способность образовывать окрашенное соединение с анилином или пиридином, а сезамол обнаруживают с помощью цветной реакции с оксифурфуролом или фурфуролом. Масла семейства крестоцветных идентифицируют либо по содержанию серы, либо по присутствию эруковой кислоты, образующей труднорастворимые в этаноле соли свинца.

Все остальные вещества можно условно разделить на две группы:

Примеси – несвойственные жирам вещества, попадающие в жиры при их извлечении из сырья, переработке и хранении.

Сопутствующие ацилглицеринам вещества, образующиеся и накапливающиеся в сырье в процессе его созревания и роста:

- 1) свободные жирные кислоты, глицерин и вода;
- 2) воски – сложные эфиры высших спиртов и высших карбоновых кислот;
- 3) фосфолипиды – фосфорсодержащие соединения липидного характера, входящие в состав растительных и животных тканей. К ним относят *глицерофосфатиды*: фосфатидилхолины (лецитины), фосфатидилэтаноламины (кефалины), фосфатидилсерины; а также *сфингозинфосфатиды*;
- 4) пигменты или вещества, определяющие окраску жиров каротиноиды (каротины, ликопин и ксантофиллы), хлорофилл, госсипол;
- 5) вещества, определяющие запах и вкус, к которым относятся терпены, эфирные соединения, низкомолекулярные альдегиды и кетоны;
- 6) жирорастворимые витамины групп: D, A (ретинол), E (токоферолы) и витамин K;
- 7) стеролы (или стерины), представляющие собой полициклические, одноатомные, ненасыщенные спирты ароматического ряда.

Сложные эфиры стеролов и высших жирных кислот называют *стериды*. В зависимости от происхождения различают три вида стеролов:

<i>Зоостеролы</i>	<i>Фитостеролы</i>	<i>Микостеролы</i>
Холестерол	Ситостерол	Эргостерол
Метахолестерол	Стигмастерол	(провитамин D_2)
Ланостерол	Кампестерол	
Агностерол		

Вместе с ацилглицеринами в жирах присутствуют вещества, образующиеся и накапливающиеся в результате воздействия условий хранения и переработки жиров и масел. К ним относятся продукты окислительной, гидролитической и термической порчи.

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ВЯЗКОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Опыт 1. Определение плотности масла с помощью ареометра

Для пищевых масел и жиров определяют относительную плотность, представляющую собой отношение плотности масла при данной температуре к плотности воды при 4 °С, которая составляет 1,000 г/см³. Относительную плотность можно измерить с помощью ареометра.

Значение плотности масла d при заданной температуре вычисляют, пользуясь величиной коэффициента объемного расширения жира β , который для растительных масел равен $7,0 \cdot 10^{-4}$ г/(см³·град), по формуле:

$$d^{t_1} = d^{t_2} + \beta(t_2 - t_1), \quad (4)$$

где t_1 – заданная температура, t_2 – температура образца в процессе измерения плотности.

Химическая посуда и приборы:

- цилиндр, вместимостью 100 или 250 мл;
- термостат с термометром,
- ареометр с диапазоном измерений 0,900–1,00 г/см³.

Реактивы:

- образцы растительных масел.

Выполнение работы

В цилиндрический сосуд наливают исследуемое масло и опускают в него ареометр так, чтобы он находился в центре цилиндра и не касался его стенок. Отсчет проводят по делению шкалы, находящемуся на уровне нижнего края мениска масла. Повторяют измерение три раза. Вычисляют среднее арифметическое значение. Фиксируют температуру, при которой производят измерения. Пользуясь формулой 1, находят плотность масла при 20 °С. Результаты измерений и расчетов записывают в таблицу:

Образец масла	Температура образца, °С	Плотность d , г/см ³				
		d_1	d_2	d_3	$d_{\text{ср.}}$	d^{20}

Анализ результатов опыта:

- сравните полученные результаты с данными приложения (табл. 4) и сделайте вывод о составе образцов масел.

Опыт 2. Определение кинематической вязкости масла

Кинематическую вязкость масел и жиров определяют при помощи вискозиметра Оствальда, который представляет собой U-образную трубку, в одно из колен которой помещен капилляр. Измерение вязкости основано на определении времени истечения через капилляр определенного объема жидкости из измерительного резервуара. Вязкость масел и жиров существенно зависит от температуры. Поэтому перед измерениями фиксируют температуру исследуемых образцов и, при необходимости, термостатируют их в заданных условиях.

Таблица 6. Кинематическая вязкость ν (м²/с) отдельных видов растительных масел при разных температурах.

Растительное масло	Температура, °С		
	20	25	30
Подсолнечное:			
- рафинированное	58,4	48,6	38,9
- нерафинированное	60,3	49,4	38,5
Кукурузное	72,3	59,1	45,9
Оливковое	84,0	68,0	52,0
Льняное	55,0		

Химическая посуда и приборы:

- цилиндр, вместимостью 100 или 250 мл;
- термостат с термометром;
- секундомер;
- вискозиметры ВПЖ-4 с разными диаметрами капилляра.

Реактивы:

- образцы растительных масел.

Выполнение работы

Помещают образец растительного масла в вискозиметр, термостатируют при заданной температуре в течение 10–15 минут. Затем с помощью резиновой груши заполняют измерительный резервуар маслом выше верхней отметки. Следят за свободным вытеканием жидкости и фиксируют время истечения точного объема масла между верхней и нижней меткой резервуара (τ). Повторяют измерение три раза.

Кинематическую вязкость вычисляют по формуле:

$$v = K \cdot \tau_{cp},$$

где K – константа вискозиметра.

Для прибора с диаметром капилляра 1,12 мм $K = 0,098$, с диаметром 1,47 мм $K = 0,30$.

Вычисляют динамическую вязкость образцов масел, используя соотношение:

$$\eta = v \cdot d,$$

где d – плотность масла, г/см³ при температуре измерений.

Результаты измерений и вычислений записывают в таблицу:

Образец масла	Температура образца, °С	Время τ , с				v , м ² /с	η , мПа·с
		τ_1	τ_2	τ_3	$\tau_{cp.}$		

Анализ результатов опыта:

- сравните полученные результаты с данными таблицы 8 и приложения (табл. 4), сделайте вывод о составе образцов масел.

Контрольные вопросы

1. Какие группы ацилглицеринов выделяют по: а) количеству этерифицированных групп глицерина; б) жирнокислотному составу; в) расположению ацильных радикалов в глицериде?
2. Опишите структуру ацилглицеринов в твердом состоянии. Какие конформации возможны для их молекул? В чем особенность жидкого состояния ацилглицеринов?
3. Опишите особенности физических свойств: а) реологических (плотность и вязкость); б) температур фазовых переходов и теплоемкости; в) растворимости; г) оптических свойств ацилглицеринов.
4. Назовите реакции ацилглицеринов, протекающие с участием сложноэфирных групп.
5. В чем особенности реакций гидролиза и омыления триацилглицеринов? Объясните на примере гидролиза тристеароилглицерина.
7. Что такое алкоголиз? Какие факторы влияют на протекание этого процесса и где на практике используют это взаимодействие?
8. Что такое ацидолиз и где на практике его используют? Какое практическое значение имеет переэтерификация ацилглицеринов и в чем заключается это химическое превращение?
9. Назовите реакции ацилглицеринов, протекающие с участием ацильных радикалов.
10. Какие факторы влияют на протекание гидрогенизации масел? В чем проявляется селективность гидрирования ацилглицеринов?
11. Как происходит окисление ацилглицеринов кислородом воздуха? Назовите продукты первичного и вторичного окисления.
13. Перечислите виды восков, фосфолипидов, липовитаминов и стеролов. Какие из этих липидов омыляемые, а какие нет?
14. Назовите примеси и вещества, сопутствующие ацилглицеринам, в составе масел и жиров.
15. Какие качественные реакции позволяют обнаружить госсипол и сезамол?

ПОКАЗАТЕЛИ СОСТАВА И КАЧЕСТВА ЖИРОВ

Особенность природных масел и жиров определяется их химическим составом и свойствами, которые можно установить с помощью химических показателей, так называемых “чисел”. Одни из этих характеристик, имеющие важное значение для установления качества жиров, нормируются и устанавливаются в стандартах. Другие используются для контроля за производством, регулирования технологических процессов, оценки технико-экономических показателей работы масложировых предприятий.

Направление практического использования масел и жиров зависит от жирнокислотного состава ацилглицеринов.

Насыщенные жирные кислоты условно делят на три группы:

- низкомолекулярные (с числом атомов углерода от 4 до 10);
- среднемолекулярные (с числом атомов углерода от 12 до 16);
- высокомолекулярные (с числом атомов углерода 18 и выше).

Низко- и среднемолекулярные насыщенные жирные кислоты входят в состав твердых растительных масел, молочных и рыбьих жиров. Низкомолекулярные насыщенные жирные кислоты имеют некоторую растворимость в воде и летучесть при высокой температуре, поэтому их называют летучими. Чем больше в жире летучих и растворимых в воде жирных кислот, тем меньше выход жирных кислот и мыла при их получении из данного жира.

Для характеристики содержания в жирах летучих низкомолекулярных жирных кислот используют числа Рейхерта-Мейссля и Поленске.

Число Рейхерта-Мейссля (ЧР-М) – условная величина, характеризующая содержание в 5 г растительного масла растворимых в воде летучих жирных кислот (масляной и капроновой), выделенных в стандартных условиях из масла, выраженная в миллилитрах 0,1н. гидроксида калия, необходимого для их нейтрализации.

Число Поленске (ЧП) – условная величина, характеризующая содержание в 5 г растительного масла нерастворимых в воде летучих жирных кислот (каприловой, каприновой и частично лауриновой), выделенных в стандартных условиях из масла, выра-

женная в миллилитрах 0,1н. гидроксида калия, необходимого для их нейтрализации.

Метод определения чисел Рейхерта-Мейссля и Поленске основан на способности ацилглицеринов вступать в реакцию алкоголиза с глицерином. В результате щелочного глицеролиза навески жира образуются мыла жирных кислот, которые затем разбавляют водой и нейтрализуют серной кислотой. Полученную водную смесь жирных кислот кипятят, собирая дистиллят в мерную колбу. Затем дистиллят охлаждают и фильтруют. Фильтр и воронку сохраняют для определения числа Поленске.

Полученный фильтрат содержит растворимые летучие кислоты, количество которых определяют титрованием 0,1н. раствором гидроксида калия с фенолфталеином. По результатам титрования вычисляют число Рейхерта-Мейссля.

Нерастворимые в воде летучие жирные кислоты экстрагируют этиловым спиртом, смывая их с поверхности холодильника и фильтра с воронкой, которые использовались при определении числа Рейхерта-Мейссля. Полученный спиртовой раствор титруют 0,1н. раствором гидроксида калия с фенолфталеином. По результатам титрования вычисляют число Поленске.

Содержание высокомолекулярных жирных кислот в растительных маслах и животных жирах характеризуется числом Генера.

Число Генера (ЧГ) – количество граммов нелетучих, нерастворимых в воде жирных кислот и неомыляемых веществ, выделенных из 100 г жира. Число Генера выражается в %.

Определение числа Генера основано на омылении жира с последующей нейтрализацией полученных мыл. Выделившиеся жирные кислоты вместе с неомыляемыми веществами из водного раствора экстрагируют эфиром, который затем отгоняют, остаток высушивают и взвешивают.

Для большинства жиров число Генера находится в пределах 95 %. Жиры, содержащие низкомолекулярные жирные кислоты, имеют более низкое значение числа Генера. Масла и жиры, содержащие большое количество нелетучих неомыляемых веществ, напротив, обладают более высоким значением числа Генера.

Число нейтрализации (ЧН) жира – число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации жирных кислот, выделенных из 1 г жира. Числа нейтрализации индивидуальных кислот зависят от молекулярной массы и являются постоянной величиной. Рассчитать число нейтрализации жирной кислоты можно, пользуясь формулой:

$$\text{ЧН} = \frac{M_{\text{KOH}}}{M_{\text{К}}} 1000,$$

где M_{KOH} – молярная масса гидроксида калия, $M_{\text{К}}$ – молярная масса жирной кислоты.

Расчеты на основании числа Генера.

1. *Определение содержания в жире летучих и растворимых в воде жирных кислот X в процентах.*

Общее количество жирных кислот X_1 рассчитывают по формуле:

$$X_1 = \frac{\text{ЧО}}{\text{ЧН}} 100\%,$$

где ЧО – число омыления, мг/г; ЧН – число нейтрализации, мг/г.

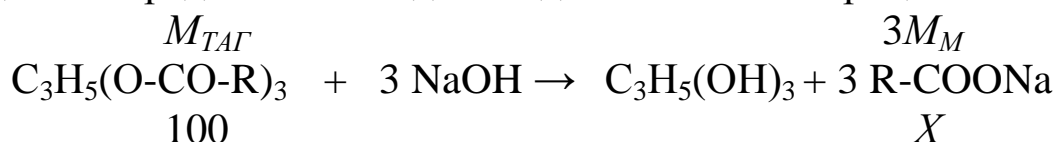
Содержание летучих и растворимых в воде жирных кислот X в процентах равно: $X = X_1 - \text{ЧГ}$, где ЧГ – число Генера, %.

2. *Определение количества мыла, которое можно получить в процентах к массе исходного жира.*

Зная число Генера и среднюю молекулярную массу жирных кислот $M_{\text{К}}$, получаемых при гидролизе жира, рассчитывают молекулярную массу триацилглицеринов $M_{\text{ТАГ}}$

$$M_{\text{ТАГ}} = \frac{3 \cdot M_{\text{К}}}{\text{ЧГ}} 100\%$$

По реакции получения натриевого мыла составляют пропорцию и определяют выход безводного мыла X в процентах:



где $M_{\text{М}}$ – молекулярная масса натриевого мыла, равная $(M_{\text{К}} + 23 - 1)$,

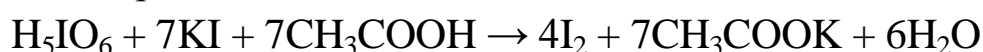
$$X = \frac{M_{\text{М}} \cdot \text{ЧГ}}{M_{\text{К}}}$$

Помимо жирных кислот структурным элементом жиров является глицерин. Различают глицерин связанный, входящий в состав ацилглицеринов, и свободный, присутствующий в маслах в результате их гидролитического расщепления.

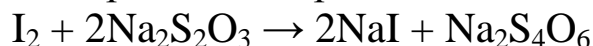
Определение глицерина в жирах основано на выделении его из ацилглицеринов путем их полного омыления и последующим окислении глицерина периодной кислотой. Периодная кислота H_5IO_6 представляет собой дигидрат иодной кислоты $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и является сильным окислителем. В кислой среде окисление глицерина приводит к образованию муравьиной кислоты и муравьиного альдегида:



Реакцию проводят в избытке периодной кислоты и по ее количеству, вступившему в реакцию окисления, судят о содержании глицерина. Для определения оставшегося избытка кислоты применяют иодометрический метод анализа:



Выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала по реакции:



Кислотное число (КЧ) – число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.

Кислотное число нормируется стандартами и нормативными документами, зависит от качества сырья, способа получения масла или жира, условий их хранения и других факторов. В таблице приведены значения КЧ, соответствующие ГОСТам для наиболее распространенных сортов масел:

Наименование масла	КЧ (не более), мг КОН /г
Подсолнечное масло:	
- рафинированное,	0,35
- нерафинированное: <i>высший сорт,</i>	0,40
<i>первый сорт.</i>	1,50

Кукурузное масло:	
- рафинированное,	0,35
- нерафинированное	5,0
Льняное масло:	
- рафинированное,	0,7
- нерафинированное: <i>первый сорт,</i>	2,5
<i>второй сорт</i>	5,0

Для определения **кислотности жира** (X) используют числа нейтрализации (ЧН) жирных кислот:

$$X = \frac{KЧ}{ЧН} 100\%$$

Число нейтрализации жирных кислот, входящих в состав ацилглицеринов, показывает количество миллиграммов гидроксида калия, затраченных на нейтрализацию 1 г жирных кислот. Таким образом, кислотность жира показывает долю свободных жирных кислот в 100 г жира, вычисленную относительно ЧН жирной кислоты.

Число омыления (ЧО) жира – количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления ацилглицеринов и нейтрализации свободных жирных кислот, входящих в состав 1 г жира.

Этот показатель является характеристикой средней молекулярной массы смеси свободных жирных кислот, входящих в состав ацилглицеринов исследуемого жира. Неомыляемые вещества понижают число омыления (1 % неомыляемых веществ снижает число омыления на 1,5–2 ед.). Свободные жирные кислоты увеличивают число омыления. ЧО масел и жиров приведены в приложении (табл. 4)

Эфирное число (ЭЧ) – число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления только сложных эфиров, входящих в состав 1 г жира. Для жиров, не содержащих свободных жирных кислот, эфирное число совпадает с числом омыления. Фактически эфирное число – это разность между числом омыления и кислотным числом.

Расчеты с использованием числа омыления и эфирного числа.

1. Определение расхода щелочи на варку мыла.

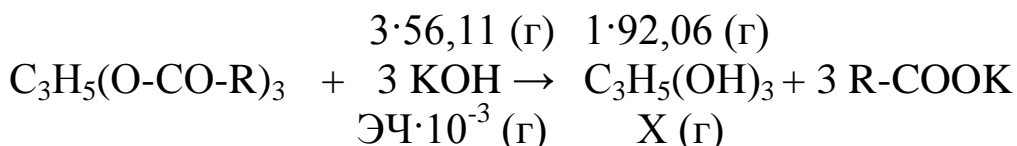
Расход щелочи на варку мыла (X) проводят с учетом массы омыляемого жира, пользуясь формулой:

$$X = \frac{ЧО \cdot M_{щ}}{M_{KOH} \cdot \omega_{щ}} m,$$

где M_{KOH} , $M_{щ}$ – молекулярные массы гидроксида калия и щелочи, г/моль; $\omega_{щ}$ – массовая доля раствора щелочи; m – масса омыляемого жира, г.

2. Определение теоретического выхода глицерина при омылении жира.

По величине ЭЧ определяют теоретический выход глицерина (X , %) при омылении жира. Расчет ведут, на основании реакции:



Молекулярные массы гидроксида калия и глицерина: 56,11 г/моль и 92,06 г/моль, соответственно.

Составляют пропорцию: $X = \frac{ЭЧ \cdot 10^{-3} \cdot 92,06}{3 \cdot 56,11} 100\%$

Йодное число (ЙЧ) – условная величина, представляющая собой количество граммов иода, эквивалентное галогену, присоединившемуся к 100 г исследуемого жира, выраженное в процентах иода.

Йодное число позволяет судить о степени ненасыщенности жирных кислот, входящих в состав жира. По йодному числу может быть ориентировочно определена природа жира, его чистота, способность к окисления, высуханию, присоединению водорода. ЙЧ масел и жиров приведены в приложении (табл. 4).

В лабораторной практике при определении ЙЧ обычно используют бром и иод, реже хлор, или соединения галогенов: хлороид Cl_2 или бромид Br_2 . Эти соединения более активно вступают в реакцию присоединения к кратным связям, чем I_2 и не так активны, как Cl_2 или Br_2 . Существует несколько методик для

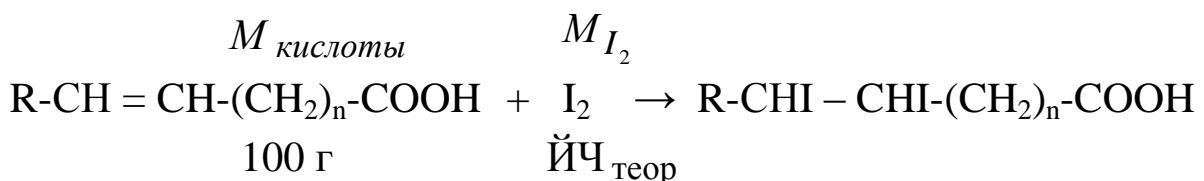
определения йодного числа (см. приложение, табл. 5). Стандартизированными являются методы Кауфмана, Гюбля и Вийса. Для определения ЙЧ жиров, содержащих ацильные радикалы с сопряженными кратными связями, используют методы Вобурна и Маргошеса.

При гидрогенизации жиров и масел йодное число используют для вычисления количества водорода, необходимого для насыщения непредельных кислот.

Расчеты с использованием йодного числа.

1. Определение теоретического йодного числа жирных кислот.

В основе расчета лежит реакция:



где $M_{\text{кислоты}}$ – молекулярная масса жирной кислоты, M_{I_2} – молекулярная масса иода.

$$\text{ЙЧ}_{\text{теор}} = \frac{M_{I_2} \cdot 100}{M_{\text{кислоты}}}$$

Если в углеводородном радикале несколько кратных связей, то молекулярную массу иода умножают на их число.

2. Определение расхода водорода в м^3 , необходимого для гидрирования 1 т жира при известном исходном (ЙЧ) и конечном (ЙЧ₁) йодных числах.

Реакция присоединения водорода к двойным связям ацильных радикалов глицеридов протекает также как и присоединение галогенов. Поэтому для расчета массы водорода, необходимого для гидрирования 1 т жира, достаточно учесть соотношение молекулярных масс иода и водорода и йодные числа жира до и после гидрирования.

$$m_{H_2} = \frac{M_{H_2}}{M_{I_2}} \cdot (\text{ЙЧ} - \text{ЙЧ}_1) \cdot 10^4, \text{ г/т}$$

$$V_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} \cdot 22,4 \cdot 10^{-3}, \text{ м}^3/\text{т}$$

где $22,4 \text{ дм}^3$ – молярный объем газа при нормальных условиях.

Родановое число – условная величина, представляющая собой количество граммов родана $(\text{SCN})_2$, выраженное в эквивалентном количестве иода, вступающее во взаимодействие со 100 г исследуемого жира.

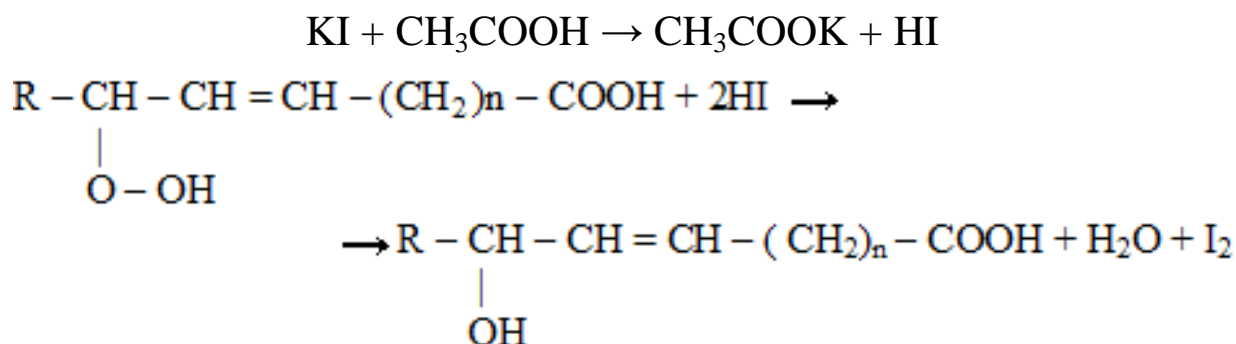
Свободный родан $(\text{SCN})_2$ способен присоединяться к ненасыщенным органическим соединениям по месту разрыва двойных связей. В отличие от присоединения галогенов присоединение родана идет селективно: у олеиновой кислоты с одной двойной связью родан присоединяется количественно, так что йодное и родановое числа совпадают; линолевая кислота с двумя двойными связями присоединяет родан только к одной связи; линоленовая кислота с тремя двойными связями присоединяет родан к двум связям. К кислотам с тройными связями родан не присоединяется. Различие между йодным и родановым числами позволяет определить (с некоторой долей приближения) состав смеси жирных кислот, содержащих олеиновую, линолевую и линоленовую кислоты.

Используемые в пищевых целях масла и жиры должны соответствовать требованиям качества и безопасности продуктов питания. Под действием света и в контакте с кислородом воздуха при переработке и хранении в жирах накапливаются первичные и вторичные продукты их окисления. К первичным относятся перекиси и гидроперекиси, ко вторичным – гидроксикислоты, двухосновные кислоты, карбонильные соединения, спирты и т.д. В результате в жировых продуктах накапливаются вещества, ухудшающие их вкус, запах и являющиеся токсичными. Содержание продуктов окисления в маслах и жирах строго регламентировано ГОСТами и СанПиН.

Для характеристики степени окисленности жиров используют стандартные методы определения перекисных соединений, характеризующие их содержание перекисным числом.

Перекисное число (ПЧ) – это количество миллимоль активного кислорода ($\frac{1}{2}\text{O}$), эквивалентное I_2 , выделенного из иодида калия в ледяной уксусной кислоте пероксидами, содержащимися в 1 кг жира.

Продукты первичного окисления ацилглицеринов способны восстанавливаться иодид ионами. Метод определения основан на восстановлении пероксидного или гидропероксидного атома кислорода иодоводородной кислотой, образующейся в смеси иодида калия с ледяной уксусной кислотой:



Выделившийся в реакции иод оттитровывают стандартизированным 0,01н. раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала.

Для определения ПЧ навеску жира, взвешенную с точностью $\pm 0,001$ г, растворяют в хлороформе, добавляют раствор иодида калия и уксусной кислоты, обеспечивая время протекания реакции (5 мин.) и отсутствие света при комнатной температуре (15–25 °С). Для повышения точности анализа рекомендуется использовать деаэрацию реакционной смеси. Контрольное измерение проводят без навески жира параллельно с основным.

Перекисное число в миллимолях активного кислорода на кг пробы вычисляют по формуле:

$$ПЧ = \frac{(V - V_1) \cdot c_H (Na_2S_2O_3)}{m} \cdot 1000,$$

где V и V_1 – объемы тиосульфата натрия, пошедшие на титрование основной (V) и контрольной (V_1) проб, мл; c_H – нормальная концентрация тиосульфата натрия, моль/л; m – масса навески жира, г.

Содержание вторичных продуктов окисления регламентируются анизидиновым числом.

Анизидиновое число (АЧ) – характеризует содержание в продукте ненасыщенных альдегидов, способных образовывать окрашенное соединение с *пара*-анизидином в присутствии уксусной кислоты.

Анизидиновое число представляет собой стократное увеличение оптической плотности испытуемого раствора, измеренной при длине волны 350 нм в кювете толщиной 10 мм, в результате реакции с *para*-анизидином в условиях испытания. Анизидиновое число является безразмерной величиной и рассчитывается исходя из 1 г испытуемой пробы в 100 мл смеси.

Определение проводят следующим образом:

- готовят раствор №1 очищенного *para*-анизидина растворением 125 мг в 50 мл ледяной уксусной кислоты и измеряют оптическую плотность исходного раствора сравнения (A_1), разбавив его уксусной кислотой 5:1;
- точную навеску ($\pm 0,001$ г) исследуемого жира растворяют в 25 мл изооктана, затем 5 мл полученного раствора смешивают с 1 мл анизидинового раствора № 1, выдерживают смесь в темноте при комнатной температуре в течение 8 мин., измеряют оптическую плотность смеси (A_2);
- готовят контрольный раствор изооктана и анизидинового реактива 5:1 и измеряют его оптическую плотность (A_3).

Анизидиновое число исследуемой пробы продукта вычисляют по формуле:

$$АЧ = 1,2 \frac{V}{m} \cdot (A_2 - A_3 - A_1),$$

где V – объем раствора, содержащего пробу (25 мл); m – навеска жира, г; 1,2 – коэффициент учитывающий разбавление при измерениях.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Опыт 1. Определение кислотного числа масла

Для определения КЧ жира используют метод алкалиметрического титрования в неводной среде. Конечную точку титрования при этом определяют как с помощью индикаторов фенолфталеина или тимолфталеина (для темных масел), так и потенциометрически.

Химическая посуда и приборы:

- конические колбы, емкостью 100 мл;
- микробюретка, вместимостью 5 мл;
- бюретка, вместимостью 25 мл;
- технические весы.

Реактивы:

- образцы растительных масел;
- вода дистиллированная;
- водный или спиртовой раствор 0,1 н. КОН;
- фенолфталеин;
- смесь диэтилового эфира с этиловым спиртом 1:1.

Выполнение работы

Микробюретку заправляют стандартизированным 0,1 н. раствором гидроксида калия. В чистую титровальную колбу на технических весах взвешивают 5–10 г масла, фиксируя массу навески с точностью $\pm 0,01$ г, добавляют 10–15 мл спиртово-эфирной смеси и 1–2 капли фенолфталеина, перемешивают.

Проводят титрование, перемешивая пробу после каждых 2–3 добавленных капель титранта, до появления устойчивой в течение 20–30 сек. розовой окраски. Повторяют титрование 2–3 раза, фиксируя в таблице массу навески и объем титранта. Кислотные числа масел для каждого повтора вычисляют по формуле:

$$\text{КЧ} = \frac{M_{\text{Э}}(\text{KOH}) \cdot c_{\text{н}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{m},$$

где m – масса навески, г; V – объем титранта, мл; $c_{\text{н}}$ – нормальная концентрация гидроксида калия, моль/л; $M_{\text{Э}}$ – эквивалентная масса гидроксида калия, г/моль.

Данные записывают в таблицу.

Опыт №	m (навески), г	V_{KOH} , мл	$KЧ$, мг КОН/г
1			
2			
3			

$KЧ$, полученные в параллельных измерениях усредняют.

Анализ результатов опыта:

- сравнивают измеренные $KЧ$ растительных масел, заполнив таблицу:

Образец	Среднее значение $KЧ$, мг КОН/г

- для исследованных образцов рассчитывают кислотность, эфирное число масла и расход NaOH ($\omega = 50\%$) на варку мыла.

Образец	Кислотность масла, мг/г	Эфирное число, мг/г	Расход щелочи, кг/т

Опыт 2. Потенциометрическое определение кислотного числа растительного масла

Химическая посуда и приборы:

- весы лабораторные;
- рН-метр;
- мешалка магнитная;
- микробюретка, вместимостью 5 мл;
- бюретка, вместимостью 25 мл;
- химические стаканы, емкостью 100 мл.

Реактивы:

- образцы растительных масел;
- смесь этанола (96 %) и диэтилового эфира (1:2);
- спиртовой раствор 0,1 н. КОН.

Выполнение работы

В химическом стакане на лабораторных весах взвешивают 2-3 г масла с точностью $\pm 0,01$ г, приливают 40 мл смеси спирта и ди-

этилового эфира и устанавливают стакан на магнитную мешалку. Включают мешалку, опускают электроды *pH*-метра на глубину не менее 3 см. Далее титруют содержимое стакана раствором КОН, измеряя значения *pH* после добавления каждого 0,1 мл титранта. Точка эквивалентности, определяемая по скачку *pH*, находится в интервале его значений 11–13. Проводят два параллельных титрования. Результаты записывают в таблицу:

Опыт №	<i>V</i> , мл	ΔV , мл	<i>pH</i>	ΔpH	$\Delta pH/\Delta V$

После выполнения анализа строят дифференциальную зависимость $\Delta pH/\Delta V - V$ и точку эквивалентности находят по максимуму на этой кривой. Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$KЧ = \frac{M_{\text{э}}(\text{KOH}) \cdot c_{\text{H}}(\text{KOH}) \cdot V(\text{KOH})}{m},$$

где *m* – масса навески, г; *V* – объем титранта, мл.

Результаты параллельных измерений усредняют.

Анализ результатов опыта:

- сравнивают измеренные КЧ растительных масел, заполнив таблицу:

Образец	Среднее значение КЧ, мг КОН/г

- для результатов измерения КЧ в опыте 1 и опыте 2 рассчитывают и сравнивают относительное стандартное отклонение по формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\sum \Delta x_i}{n-1}},$$

где *S* – относительное стандартное отклонение; Δx – отклонение отдельного измерения x_i от среднего арифметического; *n* – число измерений.

Опыт 3*. Определение числа омыления масел.

Химическая посуда и приборы:

- весы лабораторные;
- колбы конические с притертыми пробками, вместимостью 250мл;
- обратный холодильник;
- баня водяная;
- бюретки, вместимостью 25 мл;
- термометр (0–100° С);

Реактивы:

- образцы растительных масел;
- спиртовой раствор 0,5 н. КОН;
- раствор 0,5 н. НСl;
- фенолфталеин.

Выполнение работы

На лабораторных весах с точностью $\pm 0,01$ г в колбе с притертой пробкой взвешивают 1,0–1,5 г жира, приливают из бюретки 25 мл спиртового раствора КОН. Затем колбу соединяют с обратным холодильником, помещают ее в водяную баню и омыляют жир в течение 1 часа при температуре 80 ° С, фиксируемой термометром. Температуру регулируют включением – выключением водяной бани. После окончания омыления содержимое колбы должно быть прозрачным.

Параллельно в другой колбе в тех же условиях кипятят 25 мл спиртового раствора КОН (холостая проба). Далее в каждую из колб добавляют по несколько капель фенолфталеина и в горячем состоянии содержимое обеих колб титруют 0,5 н. раствором НСl. При титровании нейтрализуется избыток КОН, не израсходованный на омыление жира. Объем раствора НСl в точке эквивалентности фиксируют по исчезновению розовой окраски раствора.

Число омыления рассчитывают по формуле:

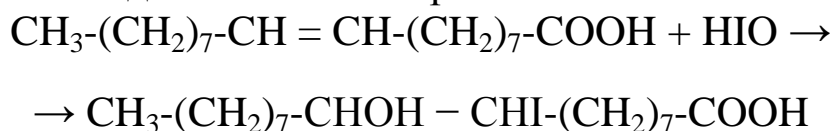
$$ЧО = \frac{(V_{НСl}^0 - V_{НСl}) \cdot 28,05}{m},$$

* Опыт выполняется в лаборатории биологических анализов ВГАУ.

где V_{HCl}^0 и V_{HCl} – соответственно объемы раствора HCl, пошедшие на титрование холостой пробы и растворенного жира, л; 28,05 – титр 0,5 н. раствора KOH, г/л; m – масса навески жира, г.

Опыт 4. Определение йодного числа по методу Маргошеса.

Метод основан на применении водного раствора иода. При сильном разбавлении водой спиртового раствора иода протекает реакция диспропорционирования: $I_2 + H_2O \rightarrow HIO + HI$. Образующаяся в реакции иодноватистая кислота HIO способна присоединяться не только к изолированным, но и к сопряженным кратным связям алкильных радикалов. Это взаимодействие протекает количественно и достаточно быстро:



Химическая посуда и приборы:

- конические колбы, емкостью 250 мл;
- воздушный холодильник, часовое стекло;
- водяная баня;
- технические весы;
- бюретка, вместимостью 50 мл.

Реактивы:

- образцы растительных масел;
- спиртовый раствор I_2 , 25 г/л (реактив Маргошеса);
- этиловый спирт, безводный;
- 0,1 н. раствор $Na_2S_2O_3$;
- 1% раствор крахмала.

Выполнение работы

В колбу емкостью 250 мл помещают навеску 0,10–0,15 г растительного масла. Добавляют 10–15 мл безводного этилового спирта, закрывают пробкой с воздушным холодильником и нагревают 15–20 минут на водяной бане (50–60 °C). Охлаждают колбу до комнатной температуры, приливают 25 мл раствора Маргошеса и 150 мл дистиллированной воды, накрывают часовым стеклом и на время протекания реакции оставляют в темном месте. Через 5 минут титруют смесь стандартизированным 0,1 н. раствором

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с несколькими каплями крахмала. Параллельно проводят холостой опыт.

Существует упрощенный метод, который заключается в следующем: навеску исследуемой пробы растворяют в 10 мл спиртового раствора иода и перемешивают 15 минут. Далее титруют раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Йодное число вычисляют по формуле:

$$\text{ЙЧ} = \frac{M_{\text{Э}}(\text{I}_2) \cdot c_{\text{Н}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot (V - V_1)}{m} \cdot 100,$$

где m – масса навески, г; V , V_1 – средние объемы титранта, израсходованного на титрование основной и холостой пробы, л.

Анализ результатов опыта:

- сравнивают ЙЧ растительных масел, заполнив таблицу:

Образец	Измеренное значение ЙЧ, мг I_2 /100г

Опыт 5. Рефрактометрическое определение йодного числа.

Показатель преломления (n) раствора – физическая величина, характеризующая изменение скорости распространения света на границе раздела стекло-раствор. Значение показателя преломления зависит от состава раствора, температуры и длины волны падающего света.

В состав глицеридов природных и пищевых масел входят ацильные радикалы, отличающиеся не только длиной углеродной цепи, но и количеством кратных связей. Рефрактометрический метод определения йодного числа основан на корреляционной зависимости показателя преломления от жирнокислотного состава растительных масел. Поэтому значение n используют для определения чистоты, а также видовой и сортовой принадлежности масла.

Химическая посуда и приборы:

- рефрактометр ИРФ-454;
- капельная пипетка или стеклянная палочка;
- термометр;
- фильтровальная бумага.

Реактивы:

- образцы растительных масел;
- этиловый спирт.

Выполнение работы

Каплю исследуемого масла наносят на призму рефрактометра и измеряют показатель преломления. Измерения повторяют три раза и вычисляют среднее арифметическое. После каждого образца тщательно протирают призму прибора спиртом.

Фиксируют температуру, при которой производили измерения и пересчитывают значение показателя преломления для 25 °С, учитывая температурный коэффициент:

$$n^{25} = n^x - 0,00037 \cdot (25 - x),$$

где n^{25} , n^x – показатели преломления при 25 °С и температуре измерений соответственно.

Йодное число растительного масла вычисляют по формуле:

$$\text{ЙЧ} = 8584,97 n^{25} - 12513,83$$

Результаты заносят в таблицу:

Вид масла	n^x				n^{25}	ЙЧ, мг I ₂ /100г
	1	2	3	среднее		

Анализ результатов опыта:

- сравнивают ЙЧ растительных масел между собой и с нормируемыми показателями (см. табл.4 в приложении);
- рассчитывают теоретические йодные числа для олеиновой, линолевой и линоленовой кислот;
- вычисляют расход водорода, необходимого для гидрирования 1 т масла с заданными значениями йодных чисел до и после гидрирования (по указанию преподавателя).

Контрольные вопросы

1. Какие показатели характеризуют содержание в ацилглицеринах остатков низкомолекулярных и высокомолекулярных жирных кислот? Как их определяют?
2. Для решения каких задач используют число Генера?
3. Что такое число нейтрализации? Что характеризует кислотное число масла? Как посчитать кислотность масла?
4. Какие показатели называют числом омыления и эфирным числом? Как их определяют?
5. Для решения каких задач используют число омыления и эфирное число?
6. Дайте определение йодного числа и роданового числа. Что они характеризуют?
7. Назовите методы определения йодного числа. Какие из них являются стандартными?
8. Для решения каких практических задач используют йодное число?
9. Что такое перекисное и анизидиновое числа? Содержание каких продуктов окисления ацилглицеринов они характеризуют?
10. Опишите методики определения перекисного и анизидинового чисел.

Задания для самостоятельной работы

Вариант 1

Задание 1.

Составьте структурные формулы, для основных триацилглицеринов оливкового масла: ООО, LOO, POO, соответствующие конформации «вилка». Приведите систематические и тривиальные названия веществ. Обозначения жирных кислот:

О – C_{18:1}, L – C_{18:2}, P – C_{16:0}.

Задание 2.

Качественно сравните температуры плавления, плотность и вязкость триацилглицеринов из первого задания.

Задание 3.

Составьте схемы реакций и ответьте на вопросы.

а) В какой последовательности происходит полный гидролиз 1-пальмитоил-2-линолеил-3-лауриноилглицерина?

б) В какой последовательности происходит полное гидрирование 1-олеиноил-2-линолеил-3-линоленоилглицерина?

Задание 4.

Решите задачи.

а) Рассчитайте ЧН для жирных кислот: масляной, каприловой, пальмитолеиновой.

б) Вычислите процентный выход мыла при гидролизе жира со средней молекулярной массой жирных кислот 175 г/моль и ЧГ = 92 %.

в) Определите расход 40 %-ного раствора гидроксида натрия (в кг), необходимого для омыления 0,5 т жира с ЧО = 175 мг/г.

г) Рассчитайте выход глицерина (в %) при омылении жира с КЧ = 1,5 мг КОН/г и ЧО = 180 мг/г.

д) Вычислите теоретические ЙЧ для жирных кислот: миристолеиновой, нервоновой, арахидоновой.

е) Определите расход водорода (в м³), необходимого для гидрирования масла с ЙЧ = 120 мг I₂/100 г до конечного ЙЧ = 70 мг I₂/100 г.

Задание 5.

Пользуясь данными приложения (табл. 3 и 4) сравните жирнокислотный состав и физические свойства оливкового, льняного, пальмоядрового масел и говяжьего жира.

Заполните таблицу:

Масла, жиры	Главные жирные кислоты	Плотность при 20°C, кг/м ³	Вязкость при 20°C, *10 ⁻³ Па·с	$t_{пл.}$, °C	ЧО, мг/г	ЙЧ, мг I ₂ /100 г

Вариант 2

Задание 1.

Составьте структурные формулы для основных триацилглицеринов пальмового масла: POO, POP, PLO, соответствующих конформации «кресло». Приведите систематические и тривиальные названия веществ. Обозначения жирных кислот: O – C_{18:1}, L – C_{18:2}, P – C_{16:0}.

Задание 2.

Качественно сравните температуры плавления, плотность и вязкость триацилглицеринов из первого задания.

Задание 3.

Составьте схемы реакций и ответьте на вопросы.

а) В какой последовательности происходит полный ацидолиз при взаимодействии 1-миристоил-2-линолеил-3-олеиноилглицерина и уксусной кислоты?

б) В какой последовательности происходит полное омыление 1-стеароил-2-линолеил-3-арахиноилглицерина?

Задание 4.

Решите задачи.

а) Рассчитайте ЧН для жирных кислот: лауриновой, каприновой, арахидиновой.

б) Вычислите процентный выход мыла при гидролизе жира со средней молекулярной массой жирных кислот 205 г/моль и ЧГ = 94 %.

в) Определите расход 60 %-ного раствора гидроксида натрия (в кг), необходимого для омыления 1,5 т жира с ЧО = 180 мг/г.

г) Рассчитайте выход глицерина (в %) при омылении жира с КЧ = 3,5 мг КОН/г и ЧО = 170 мг/г.

д) Вычислите теоретические ЙЧ для жирных кислот: ангеликовой, капринолеиновой, рицинолевой.

е) Определите расход водорода (в м³), необходимого для гидрирова-

ния масла с ЙЧ = 135 мг I₂/100 г до конечного ЙЧ = 100 мг I₂/100 г.

Задание 5.

Пользуясь данными приложения (табл. 3 и 4) сравните жирнокислотный состав и физические свойства подсолнечного, рапсового, пальмового масел и свиного жира.

Заполните таблицу:

Масла, жиры	Главные жирные кислоты	Плотность при 20°C, кг/м ³	Вязкость при 20°C, *10 ⁻³ Па·с	t _{пл.} , °C	ЧО, мг/г	ЙЧ, мг I ₂ /100 г

Вариант 3

Задание 1.

Составьте структурные формулы триацилглицеринов животного жира: PSP, SOO, POS, соответствующие конформации «стержень». Приведите систематические и тривиальные названия веществ.

Обозначения жирных кислот: O – C_{18:1}, S – C_{18:0}, P – C_{16:0}.

Задание 2.

Качественно сравните температуры плавления, плотность и вязкость триацилглицеринов из первого задания.

Задание 3.

Составьте схемы реакций и ответьте на вопросы.

а) В какой последовательности происходит полный алкоголиз при взаимодействии 1-стеароил-2-линолеил-3-арахиноилглицерина и пропанола-1?

б) С какой из карбоновых кислот легче всего происходит реакция ацидолиза тристеароилглицерина: уксусной, каприновой, арахидоновой?

Задание 4.

Решите задачи.

а) Рассчитайте ЧН для жирных кислот: капроновой, миристиновой, элаидиновой.

б) Вычислите процентный выход мыла при гидролизе жира со средней молекулярной массой жирных кислот 195 г/моль и ЧГ = 97 %.

в) Определите расход 75 %-ного раствора гидроксида натрия (в кг),

необходимого для омыления 1 т жира с ЧО = 190 мг/г.

г) Рассчитайте выход глицерина (в %) при омылении жира с КЧ = 0,5 мг КОН/г и ЧО = 200 мг/г.

д) Вычислите теоретические ЙЧ для жирных кислот: лауринолеиновой, гадолеиновой, линоленовой.

е) Определите расход водорода (в м³), необходимого для гидрирования масла с ЙЧ = 140 мг I₂/100 г до конечного ЙЧ = 90 мг I₂/100 г.

Задание 5.

Пользуясь данными приложения (табл. 3 и 4) сравните жирнокислотный состав и физические свойства кукурузного, горчичного, кокосового масел и бараньего жира.

Заполните таблицу:

<i>Масла, жиры</i>	<i>Главные жирные кислоты</i>	<i>Плотность при 20°C, кг/м³</i>	<i>Вязкость при 20°C, *10⁻³ Па·с</i>	<i>t_{пл.}, °C</i>	<i>ЧО, мг/г</i>	<i>ЙЧ, мг I₂ /100 г</i>

Вопросы и тестовые задания для подготовки к зачету

Ниже приведен список примерных вопросов и заданий, являющихся критериями оценки знаний студентов на зачете по дисциплине: «Химия жиров». Перечисленные вопросы с учетом их вариативности сформированы в варианты итоговых тестов. В каждом тесте 15 вопросов. Тест считается пройденным при 65 % правильных ответов.

- 1. Вопрос:** Укажите названия высших карбоновых кислот, входящих в состав триглицеридов растительных масел и животных жиров. (В вопросе приводится шесть обозначений кислот, название которых при ответе следует написать рядом.)
- 2. Вопрос:** Выберите группы веществ, относящиеся к фосфолипидам.

Ответы: а) животные воски, г) глицерофосфатиды,
б) сфингозинфосфатиды, д) каротиноиды,
в) стеролы, е) воски.
- 3. Вопрос:** К каким группам липидов относятся ацилглицерины (или воски, фосфолипиды)? Выберите правильные ответы.

Ответы: а) сложные, в) омыляемые, д) структурные,
б) простые, г) неомыляемые, е) запасные,
ж) защитные.
- 4. Вопрос:** Как меняется плотность (или температура плавления, показатель преломления) насыщенных жирных кислот при увеличении (или уменьшении) длины углеводородного радикала?

Ответ: а) уменьшается, б) увеличивается, в) не меняется.
- 5. Вопрос:** Из указанных насыщенных жирных кислот выберите вещество с максимальной (или минимальной) плотностью (или температурой плавления, показателем преломления).

Ответ: а) гесановая, в) стеариновая,
б) арахидиновая, г) пальмитиновая.
- 6. Вопрос:** Как меняется плотность (или температура плавления, показатель преломления) жирных кислот при увеличении (или уменьшении) числа кратных связей в углеводородном радикале?

Ответ: а) уменьшается, б) увеличивается, в) не меняется.
- 7. Вопрос:** Из указанных ненасыщенных жирных кислот выберите вещество с максимальной (или минимальной) плотностью (или температурой плавления, показателем преломления).

Ответ: а) олеиновая, в) линолевая,
б) арахидоновая, г) линоленовая.

8. Вопрос: Какие жирные кислоты называют летучими? Почему жирные кислоты трудно разделить по температуре кипения?

Ответ: _____

9. Вопрос: Почему и в каких условиях для насыщенных жирных кислот можно наблюдать несколько температур плавления?

Ответ: _____

10. Вопрос: Что такое «полиморфизм»? Назовите стабильные и нестабильные полиморфные модификации насыщенных жирных кислот.

Ответ: _____

11. Вопрос: Какие жирные кислоты называют эссенциальными и почему?

Ответ: _____

12. Вопрос: Расположите указанные растворители в порядке увеличения растворимости в них жирных кислот.

а) этиловый спирт, **б)** вода, **в)** гексан (или диэтиловый эфир)

Ответ: _____

13. Вопрос: Что такое мыла? Какую концентрацию мыл называют ККМ?

Ответ: _____

14. Вопрос: Выберите жидкие (или твердые) мыла.

а) лаурат натрия, **в)** лаурат калия,
б) мирилат калия, **г)** каприлат натрия.

Ответ: _____

15. Вопрос: Расположите указанные растворители в порядке увеличения растворимости в них солей жирных кислот:

а) этиловый спирт, **б)** вода, **в)** гексан (или диэтиловый эфир)

Ответ: _____

16. Вопрос: Назовите способы получения и синтеза жирных кислот:

Ответ: _____

17. Вопрос: Назовите реакции, в которые могут вступать карбоксильные группы (или углеводородные радикалы) жирных кислот.

Ответ: _____

18. Вопрос: С какими из перечисленных веществ может реагировать карбоксильная группа (или предельный (непредельный) углеводородный радикал) жирной кислоты?

Ответы: а) метиловый спирт, г) хлор,
б) родан, д) перманганат калия,
в) аммиак, е) водород.

19. Вопрос: Сколько молекул родана (или водорода, иода, брома) присоединяется к одной молекуле кислот?

а) линолевой, в) линоленовой,
б) олеиновой, г) стеариновой.

Ответы: а) _____ б) _____ в) _____ г) _____

20. Вопрос: Число нейтрализации показывает:

Ответ: а) количество мг КОН, расходуемое на нейтрализацию жирных кислот, содержащихся в 100 г жира;
б) количество мг КОН, расходуемое на нейтрализацию 1 г жирной кислоты;
в) количество мг КОН, расходуемое на нейтрализацию жирных кислот, содержащихся в 1 г жира;
г) количество мг КОН, необходимое для омыления 100 г жира.

21. Вопрос: Вычислите число нейтрализации для следующих кислот:

а) каприновой, б) олеиновой, в) стеариновой.

Ответы: а) _____
б) _____
в) _____

21. Вопрос: Составьте схемы реакций. В задании будет дано три типа взаимодействий карбоновых кислот с реагентами для конкретных веществ. Например:

а) каприновой кислоты с гидроксидом бария,
б) лауриновой кислоты с метанолом,
в) гексановой кислоты с аммиаком.

22. Вопрос: Назовите способы получения глицерина.

Ответ: _____

23. Вопрос: Установите соответствие. К каким группам относятся спирты:

а) этанол (метанол, холин, коламин),	1) двухатомный,
б) этиленгликоль (сфингозин),	2) трехатомный,
в) глицерин,	3) одноатомный,
г) сорбит (ксилит).	4) шестиатомный (пятиатомный)

Ответ: а) _____ б) _____ в) _____ г) _____

24. Вопрос: Перечислите реакции, в которые вступает глицерин.

Ответ: _____

25. Вопрос: Назовите области применения глицерина.

Ответ: _____

26. Вопрос: Какие спирты называют «высшими»? Назовите способы получения высших спиртов.

Ответ: _____

27. Вопрос: Какие спирты относят к аминоспиртам?

- | | |
|-------------|-------------------|
| а) метанол, | д) этиленгликоль, |
| б) холин, | е) сфингозин, |
| в) коламин, | ж) глицерин, |
| г) сорбит, | з) ксилит. |

Ответ: _____

28. Вопрос: Составьте схемы реакций. В задании будет дано три типа взаимодействия спиртов с реагентами для конкретных веществ. Например:

- а) гексанола-1 с хлором,
- б) этандиола с гидроксидом меди (II),
- в) окисления гексанола-2 перманганатом калия.

29. Вопрос: Назовите области применения высших спиртов.

Ответ: _____

30. Вопрос: Какие группы ацилглицеринов выделяют по:

Ответ: а) количеству этерифицированных групп глицерина _____

б) жирнокислотному составу _____

31. Вопрос: Какие конформации возможны для молекул триацилглицеринов в твердом состоянии?

Ответ: _____

32. Вопрос: Как связана температура плавления (или вязкость, плотность, показатель преломления) триацилглицеринов с насыщенностью их углеводородных радикалов?

Ответ: С увеличением (или уменьшением) числа кратных связей температура плавления (или вязкость, плотность, показатель преломления) жиров:

- а) уменьшается,
- б) увеличивается,
- в) не меняется.

33. Вопрос: Как связана температура плавления (или вязкость, плотность) триацилглицеринов с длиной их углеводородных радикалов?

Ответ: С увеличением (или уменьшением) длины углеводородных радикалов температура плавления (или вязкость, плотность) жиров:

- а) уменьшается,
- б) увеличивается,
- в) не меняется.

34. Вопрос: Расположите указанные растворители в порядке увеличения растворимости в них ацилглицеринов:

- а) этиловый спирт,
- б) вода,
- в) диэтиловый эфир (петролейный эфир, бензин)

Ответ: _____

35. Вопрос: Назовите реакции, в которые вступают эфирные группы ацилглицеринов.

Ответ: _____

36. Вопрос: Какие реакции характерны для углеводородных радикалов ацилглицеринов?

Ответ: _____

37. Вопрос: Выберите факторы, способствующие усилению гидролиза ацилглицеринов.

- Ответ:**
- а) повышение температуры,
 - б) понижение давления,
 - в) добавление щелочи в реакционную смесь,
 - г) уменьшение количества воды в реакционной смеси,
 - д) присутствие ферментов (например - липазы),
 - е) избыток воды.

38. Вопрос: С каким из спиртов реакция алкоголиза ацилглицеринов протекает легче?

- Ответ:* а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$,
б) CH_3OH ,
в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$,
г) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$.

39. Вопрос: С какой из кислот реакция ацидолиза ацилглицеринов протекает легче?

- Ответ:* а) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$,
б) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$,
в) $\text{CH}_3\text{-COOH}$,
г) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$.

40. Вопрос: Расположите указанные жирные кислоты в порядке увеличения избирательности гидрирования их ацильных радикалов.

- а) $\text{C}_{20:1}$ б) $\text{C}_{22:4}$ в) $\text{C}_{18:3}$ г) $\text{C}_{18:2}$

Ответ: _____

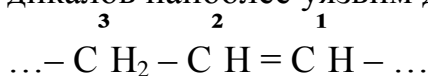
41. Вопрос: Назовите побочные реакции промышленного процесса гидрирования жиров:

Ответ: _____

42. Вопрос: Какие соединения являются продуктами первичного (или вторичного) окисления жиров?

- Ответ:* а) гидроперекиси, в) альдегиды,
б) кетоны, г) дикарбоновые кислоты.

43. Вопрос: Какой атом углерода в структуре непредельных ацильных радикалов наиболее уязвим для окисления кислородом воздуха:



- Ответ:* а) 1-й,
б) 2-й,
в) 3-й.

44. Вопрос: Назовите продукты первичного (а) и вторичного (б) окисления ацилглицеринов и показатели, характеризующие их содержание в жире.

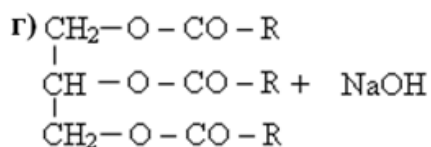
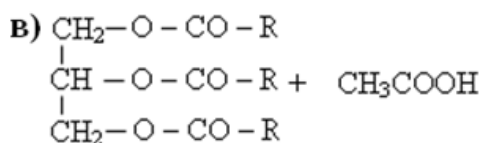
Ответ: а) _____

б) _____

45. **Вопрос:** Составьте схемы реакций (*Приведены примеры заданий*):

Ответ: а) тристеароилглицерина с водой

б) 1,3-димиристоил-2-пальмитоил глицерина с метанолом



46. **Вопрос:** Назовите основные виды (*или причины*) пищевой порчи жиров

Ответ: _____

47. **Вопрос:** Назовите виды прогоркания масел и жиров. В чем разница между ними?

Ответ: _____

48. **Вопрос:** Выберите вещества, относящиеся к основным компонентам жиров.

Ответ: а) спермацет,

б) фосфотидинхолин,

в) триолеат глицерина,

г) 1,3-дипальмитат-2-олеат глицерина,

д) 1,2-дипальмитат-3-холинфосфат глицерина,

е) холестерин.

49. **Вопрос:** Назовите пигменты, входящие в состав жиров.

Ответ: _____

- 50. Вопрос:** К каким группам восков относятся следующие представители:
 а) пчелиный воск,
 б) ланолин,
 в) спермацетовое масло,
 г) карнаубский воск,
 д) монтановый воск,
 е) спермацет.

Ответ: животные воски _____,
 растительные воски _____,
 ископаемые воски _____.

- 51. Вопрос:** К каким группам стеролов относятся следующие представители:
 а) холестерол, г) метахолестерол,
 б) ситостерол, д) стигмастерол.
 в) эргостерол,

Ответ: фитостеролы _____,
 зоостеролы _____,
 микостеролы _____.

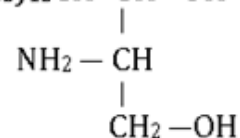
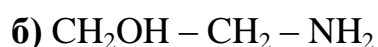
- 52. Вопрос:** Назовите липовитамины, входящие в состав жиров

Ответ: _____

- 53. Вопрос:** В структуре глицерида фосфотидинхолина (лецитина) встречается радикал:

Ответ: а) сфингозина б) олеиновой кислоты
 в) холина г) деканола

- 54. Вопрос:** Какие из приведенных аминоспиртов входят в состав глицерофосфатидов (1), а какой спирт образует сфингозинфосфатиды (2)? Приведите их названия.



Ответ: 1) _____
 2) _____

- 55. Вопрос:** Содержание летучих (или нелетучих) растворимых (или нерастворимых) в воде жирных кислот в составе продуктов гидролиза ацилглицеринов жира характеризуется:

Ответ: а) числом Генера,
 б) числом Поленске,
 в) числом Рейхерта-Мейссля,
 г) кислотным числом.

56. Вопрос: Кислотное число (или число нейтрализации, число омыления, эфирное число) показывает:

- Ответ:**
- а) количество мг КОН, расходуемое на нейтрализацию свободных жирных кислот в 100 г жира;
 - б) количество мг КОН, расходуемое на нейтрализацию 1 г свободных жирных кислот;
 - в) количество мг КОН, расходуемое на нейтрализацию свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира;
 - г) количество мг КОН, необходимое для омыления 100 г жира;
 - д) количество мг КОН, необходимое для омыления только сложных эфиров в 1 г жира.

57. Вопрос: Приведите определения следующих показателей:

- Ответ:**
- а) Йодное число показывает _____
 - б) Родановое число показывает _____

58. Вопрос: Сколько молекул родана присоединяются к молекулам:

а) олеиновой, б) линолевой, в) линоленовой кислот?

Число молекул: 1) 1, 2) 2, 3) 3.

- Ответ:** а) _____ б) _____ в) _____

59. Вопрос: Каким методом определяют ЙЧ жиров с учетом сопряженных кратных связей?

- Ответ:**
- а) Вийса,
 - б) Маргошеса,
 - в) Кауфмана,
 - г) Гюбля.

60. Вопрос: Какие методы определения ЙЧ жира являются стандартизованными?

- Ответ:**
- а) Вийса,
 - б) Маргошеса,
 - в) Кауфмана,
 - г) Гюбля.

61. Вопрос: Перекисное число показывает:

- Ответ:**
- а) содержание в жире свободных жирных кислот,
 - б) содержание в жире перекисей и гидроперекисей,
 - в) содержание в продукте ненасыщенных альдегидов и кетонов,
 - г) количество микотоксинов в продукте.

62. Вопрос: Каким методом определяют анизидиновое число?

Ответ: а) алкалиметрическим титрованием,
б) иодометрическим титрованием,
в) фотометрически,
г) рефрактометрически.

63. Вопрос: Как меняются физические и химические показатели масел при хранении: 1) уменьшаются, 2) увеличиваются, 3) не меняются?

Ответ: а) плотность: _____,
б) кислотное число: _____,
в) йодное число: _____,
г) число омыления: _____,
д) перекисное число: _____.

64. Вопрос: Вычислите число нейтрализации кислот:

а) бутановой кислоты, б) олеиновой кислоты.

Ответ: а) _____
б) _____

65. Вопрос: Вычислите кислотность жира, если ЧН = 190 мг/г,
а КЧ = 0,5 мг/г.

Ответ: _____

66. Вопрос: Вычислите процентный выход мыла при гидролизе жира со средней молекулярной массой жирных кислот 175 г/моль и ЧГ = 92%.

Ответ: _____

67. Вопрос: Вычислите теоретическое йодное число для кислот:

а) олеиновой, б) линолевой, в) линоленовой.

Ответ: а) _____
б) _____
в) _____

68. Вопрос: Определите расход 70 %-ного раствора гидроксида натрия (в кг), необходимого для омыления 1 т жира с ЧО = 188 мг/г.

Ответ: _____

69. Вопрос: Определите расход водорода (в кг), необходимого для гидрирования 1 т масла с ЙЧ = 140 мг I₂/100 г до конечного ЙЧ = 90 мг I₂/100 г.

Ответ: _____

70. Вопрос: Рассчитайте выход глицерина (в %) при омылении жира с КЧ = 0,5 мг КОН/г и ЧО = 190 мг/г.

Ответ: _____

Приложения

Таблица 1. Номенклатура и краткая характеристика высших жирных кислот [4].

Систематическое название	Тривиальное название	Краткое обозначение
Эмпирическая формула и характеристика кислоты		
НАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ		
Бутановая	Масляная	C_{4:0}
<p>C₄H₈O₂ – бесцветная жидкость с неприятным запахом, входит в состав сливочного масла, в нормальных условиях смешивается с водой, спиртом, эфиром в любых соотношениях. В прогорклом масле встречается в свободном виде.</p>		
Гексановая	Капроновая	C_{6:0}
<p>C₆H₁₂O₂ – бесцветная маслянистая жидкость с неприятным запахом, входит в состав молочных жиров, встречается в кокосовом и пальмовом маслах, слаборастворима в воде.</p>		
Октановая	Каприловая	C_{8:0}
<p>C₈H₁₆O₂ – бесцветная маслянистая жидкость, содержится в молочных жирах, в кокосовом и пальмовом маслах (до 6 %), входит в состав жиров морских животных и рыб. В воде растворяется слабо. Летуча с водяным паром.</p>		
Декановая	Каприновая	C_{10:0}
<p>C₁₀H₂₀O₂ – кристаллическое при комнатной температуре вещество белого цвета, в воде практически нерастворима. Содержится в молочном жире (до 3%), кокосовом, пальмовом маслах (до 10 %), входит в состав жира кашалота. Перегоняется с водяным паром.</p>		
Додекановая	Лауриновая	C_{12:0}
<p>C₁₂H₂₄O₂ – твердое при комнатной температуре вещество. Содержится в косточковом масле лавра (до 50 %), в молочном жире (до 8 %), в кокосовом масле (до 50 %), в спермацетовом жире и хлопковом масле (до 2 %). В воде нерастворима и при перегонке под атмосферным давлением разлагается.</p>		
Тетрадекановая	Миристиновая	C_{14:0}
<p>C₁₄H₂₈O₂ – твердое при комнатной температуре вещество, без запаха. Особенно много этой кислоты в твердых растительных маслах – кокосовом (16-21 %) и пальмоядровом (14-18 %). В молочном жире содержится от 8 до 12 %, столько же в спермацетовом жире. В воде не растворяется.</p>		

Гексадекановая	Пальмитиновая	C_{16:0}
C ₁₆ H ₃₂ O ₂ – кристаллическое твердое вещество без запаха, в воде не растворяется, слабо растворяется в органических растворителях. Одна из самых распространенных в природе жирных кислот. Особенно много этой кислоты в пальмовом масле (до 40 %), хлопковом, масле какао (до 25 %), в животных жирах: в говяжьем и бараньем жирах (от 20 до 30 %), молочном (до 10 %), в жире кашалота (до 8 %).		
Октадекановая	Стеариновая	C_{18:0}
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ – кристаллическое твердое вещество, представляющее собой блестящие, белые, жирные на ощупь чешуйки, температура плавления 70°C. Стеариновая кислота одна из самых распространенных в природе жирных кислот. Входит в состав практически всех жиров животного и растительного происхождения: в говяжьем и бараньем (до 25%), свином (7-15%). Небольшое количество этой кислоты найдено в подсолнечном и соевом маслах.		
Эйкозановая	Арахидиновая	C_{20:0}
C ₂₀ H ₄₀ O ₂ – твердое вещество плохо растворяющееся в холодном спирте и хорошо в горячем, содержится в арахисовом масле (2-5 %), в небольших количествах в льняном, сурепном маслах, масле какао и др.		
Докозановая	Бегеновая	C_{22:0}
C ₂₂ H ₄₄ O ₂ входит в состав арахисового масла (2-4 %), содержится в небольшом количестве в кукурузном, бегеновом, горчичном, подсолнечном и других жидких растительных маслах.		
Тетракозановая	Лигноцериновая	C_{24:0}
C ₂₄ H ₄₈ O ₂ содержится во многих растительных маслах: горчичное масло и масла арахиса содержат порядка 1-2 %. В большом количестве содержится в древесной смоле, особенно в смоле букового дерева. Входит в состав растительных восков, например в карнаубском воске содержится 11,5 %.		
Гексакозановая	Церотиновая	C_{26:0}
C ₂₆ H ₅₂ O ₂ входит в состав растительных восков (карнаубский воск), восков насекомых (пчелиный воск) и животных (шерстяной жир – ланолин).		
Октакозановая	Монтановая	C_{28:0}
C ₂₈ H ₅₆ O ₂ входит в состав растительных восков и восков насекомых, а также в состав продуктов сухой перегонки бурых углей (минеральный воск).		
Триаконтановая	Мелиссиновая	C_{30:0}
C ₃₀ H ₆₀ O ₂ встречается в пчелином воске (до 14-15 %) в составе многочисленных эфиров жирных кислот и спиртов, в свободной форме. Выделяется также из монтанового воска – торфообразного ископаемого, находящегося в промежуточной стадии между торфом и бурым углем низкого качества.		

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ		
2-метил-2-транс-Бутеновая	Тиглиновая	C_{5:1-2t}
C ₅ H ₈ O ₂ входит в состав кротонового и других эфирных масел. Тиглиновая кислота обладает пряным запахом, аналогичным запаху бензойной кислоты, хорошо растворяется в горячей воде и плохо в холодной (т.пл. 64,5 °С)		
2-метил-2-цис-Бутеновая	Ангеликовая	C_{5:1-2c}
C ₅ H ₈ O ₂ вместе с тиглиновой кислотой входит в состав триацилглицеринов масла римской ромашки (т.пл. 45,0 °С)		
9-цис-Деценовая	Капринолеиновая	C_{10:1-9c}
C ₁₀ H ₁₈ O ₂ может встречаться в виде двух изомеров с двойной связью между 9 и 10 и между 4 и 5 атомами углерода. Присутствует в молочных жирах до 3 %, а также спермацетовом жире и некоторых растительных маслах.		
9-цис-Додеценовая	Лауринолеиновая	C_{12:1-9c}
C ₁₂ H ₂₂ O ₂ входит в состав спермацетового, молочного жиров и некоторых растительных масел.		
9-цис-Тетрадеценовая	Миристолеиновая	C_{14:1-9c}
C ₁₄ H ₂₆ O ₂ входит в состав бараньего, говяжьего, молочного, кашалотового и других жиров, а также обнаружена в составе жиров земноводных – черепашьем жире. Температура плавления 4,5 °С ниже нуля. Эта кислота имеет пять позиционных изомеров.		
9-цис-Гексадеценовая	Пальмитолеиновая	C_{16:1-9c}
C ₁₆ H ₃₀ O ₂ довольно широко распространена в природе. В животных жирах её содержание колеблется от 7 до 25 %, в растительных маслах до 1 %. Значительное количество пальмитолеиновой кислоты содержат жиры рыб, морских животных (в жире кашалота до 27 %) и пресмыкающихся. Очень много этой кислоты содержится в облепиховом масле (около 50 %), в липидах яичного желтка, молочном жире, жире печени, жирах птиц.		
9-цис-Октадеценовая	Олеиновая	C_{18:1-9c}
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ является одной из самых распространенных в природе жирных кислот. Особенно много её в растительных маслах: оливковом, миндальном (до 85 %), арахисовом (50-60 %), подсолнечном (45-50 %). Много этой кислоты содержится в животных жирах: свином (до 50 %), говяжьим (до 45 %) и жирах морских животных и рыб.		
9-транс-Октадеценовая	Элаидиновая	C_{18:1-9t}
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ редко встречается в природе, но является одной из основных жирных кислот в саломасах, полученных гидрогенизацией.		

9-цис-Эйкозеновая	Гадолеиновая	C_{20:1-9c}
C ₂₀ H ₃₈ O ₂ содержится в жирах морских животных и рыб (от 5 до 15 %), так в жире селедки содержится до 11 %, акульем печеночном жире – до 16 %)		
13-цис-Докозановая	Эруковая	C_{22:1-13c}
C ₂₂ H ₄₂ O ₂ входит в состав масел семейства крестоцветных: рапса, горчицы, сурепицы, рыжика (от 2 до 50 %). В небольшом количестве эта кислота входит в состав жиров морских животных и рыб.		
13-транс-Докозановая	Брассидиновая	C_{22:1-13t}
C ₂₂ H ₄₂ O ₂ твердое вещество содержащееся в масле семян черной и белой горчицы, в сурепном масле. Растворимость брассидиновой кислоты в органических растворителях ниже, чем эруковой.		
15-цис-Тетракозеновая	Нервоновая	C_{24:1-15c}
C ₂₄ H ₄₆ O ₂ входит в состав жиров морских животных и рыб. Впервые эта кислота была выделена из жира японской сардины. Входит также в состав жиров головного мозга человека.		
ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫЕ ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ		
9-цис-12-цис-Октадекадиеновая	Линолевая	C_{18:2-9c, 12c}
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ входит в состав большинства растительных масел. Особенно ее содержание характерно для высыхающих и полувсыхающих масел: льняного (до 30 %), конопляного (до 50 %), подсолнечного (до 28 %). Часто эта кислота содержится и в полувсыхающих маслах - хлопковом, кукурузном; в твердых растительных маслах: пальмовом (до 12,0 %), кокосовом (до 2,5%), пальмоядровом (до 3,5 %) маслах. Содержится эта кислота и в жирах наземных животных: свином (до 8 %), говяжьим и бараньим (до 6,0 %), молочном (до 3,5%), в птичьих жирах (до 20 %). Линолевая кислота – светло-желтая маслянистая жидкость желтого цвета, температура плавления составляет 5,0-5,2 °С ниже нуля. В воде не растворяется, с эфиром и спиртом смешивается в любых соотношениях. Принадлежит к числу <i>эссенциальных</i> жирных кислот группы ω-6. В организме человека линолевая кислота в присутствии витамина В ₆ и биотина превращается в арахидоновую.		
9-цис-12-цис-15-цис-Октадекатриеновая	Линоленовая	C_{18:3-9c, 12c, 15c}
C ₁₈ H ₃₀ O ₂ содержится в высыхающих маслах таких как льняное масло (до 60 %), в полувсыхающих маслах: рыжиковом (до 20 %); в животных жирах: говяжьим жире (до 0,6 %), свином жире (до 2,0 %). Линоленовая кислота – это бесцветная маслянистая жидкость, имеет		

температуру плавления 12,8 °С ниже нуля. Из восьми возможных пространственных изомеров в природных маслах и жирах присутствует только *цис-цис-цис*-изомер.

**5-цис-8-цис-11-цис-14-цис-
Эйкозотетраеновая**

Арахидоновая

C_{20:4-5c, 8c, 11c, 14c}

C₂₀H₃₂O₂ входит в состав фосфолипидов и липидов внутренних органов многих наземных животных и птиц. В составе фосфолипидов яичного желтка её содержание достигает 20 % от общего содержания жирных кислот. Содержится в животных жирах: в говяжьем жире (до 0,1%), в свином (до 0,5%), сливочном масле (0,2-0,4 %). В растительных маслах этой кислоты нет.

Арахидоновая кислота – это одна из эссенциальных жирных кислот, может синтезироваться в организме из двух молекул линолевой кислоты. Арахидоновая кислота представляет собой светло-желтую маслянистую жидкость, после застывания имеет температуру плавления 49,5°С ниже нуля.

**4-цис-8-цис-12-цис-15-
цис-19-цис-
Докозопентаеновая**

Клупанодоновая

C_{22:5-4c, 8c, 12c, 15c, 19c}

C₂₂H₃₂O₂ эта кислота впервые выделена из жира японской сардины. В этом жире ее содержание достигает 15 %; в селедочном жире - 14-30 %. Клупанодоновая кислота входит в состав молочного жира кита, а также в состав жиров почти всех морских животных и рыб. Клупанодоновая кислота – желтоватая густая жидкость с характерным неприятным запахом и температурой плавления -78 °С.

НЕНАСЫЩЕННАЯ ОКСИКИСЛОТА

**12-окси-9-цис-
Октадеценовая**

Рицинолевая

C_{18:1-9c,12-окси}

C₁₈H₃₅O₃ входит в состав касторового масла и составляет более 80 % от общего содержания жирных кислот. Касторовое масло, в отличие от других растительных масел, обладает высокой вязкостью, что объясняется образованием водородных связей между группами ОН. Рицинолевая кислота может существовать в виде трёх полиморфных модификаций с температурой плавления 5,0; 7,7 и 16,0 °С.

Таблица 2. Физические свойства жирных кислот [1]

Обозначение жирной кислоты	Плотность (при темп.), кг/м ³	Показатель преломления (при темп.)	Температура, °С	
			плавления	кипения при 101,3 кПа
Пределные кислоты				
C 10:0	893 (25°C)	1,4130 (80°C)	31,6	270
C 12:0	880 (25°C)	1,4191 (80°C)	44,2	299
C 14:0	862 (25°C)	1,4236 (80°C)	58,8	326
C 16:0	841 (25°C)	1,4269 (80°C)	62,9	352
C 18:0	841 (80°C)	1,4296 (80°C)	69,6	376
C 20:0	835 (80°C)	1,4250 (100°C)	76,2	312 (13 кПа)
C 22:0	822 (100°C)	1,4270 (100°C)	80,0	329 (13 кПа)
Непределные кислоты				
C 18:1-9c	890 (20°C)	1,4586 (20°C)	16	225 (1,3 кПа)
C 18:1-9t	873 (25°C)	1,4556 (20°C)	44...46	234 (1,3 кПа)
C 18:2-9c,12c	903 (20°C)	1,4699 (20°C)	-5,2...-5,8	230 (1,3 кПа)
C 18:3-9c,12c,15c	914 (20°C)	1,4800 (20°C)	-12,8	233 (1,3 кПа)
C 22:1-9c	853 (70°C)	1,444 (70°C)	34,7	280 (0,4 кПа)
C 22:1-9t	850 (70°C)	1,441 (70°C)	61,9	-

Таблица 3. Жирнокислотный состав масел и жиров [5, 6]

Вид масла или жира	Содержание жирных кислот, %мас.													
	Пределные кислоты					Непределные кислоты								
	C _{10:0}	C _{12:0}	C _{14:0}	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{20:0}	C _{22:0}	C _{24:0}	C _{16:1}	C _{18:1} ω-9	C _{20:1}	C _{22:1}	C _{18:2} ω-6	C _{18:3} ω-3
Подсолнечное	-	-	-	5,6-7,6	2,7-6,3	0,2-0,4	0,5-1,3	0,2-0,3	до 0,3	14-39	до 0,2	до 0,2	50-75	до 0,2
Кукурузное	-	до 0,3	до 0,3	9,0-14	0,5-4,0	до 1,0	до 0,5	до 0,5	до 0,5	24-42	до 0,5	-	34-62	до 2,0
Оливковое	-	-	-	7,0-20	1,5-4,3	0,2-1,6	-	-	0,3-3,5	56-83	0,2-0,5	-	3,3-20	0,4-1,5
Льняное	-	-	-	5,4-11	2,5-8,0	0,4-1,0	до 0,5	-	до 0,1	13-36	-	до 0,5	8,3-30	30-67
Горчичное	до 0,1	до 0,2	до 0,8	1,0-4,9	1,0-2,1	0,9-2,0	0,5-3,0	1,0-2,0	до 0,5	11-45	6,5-14	5,0-5,3	9,0-33	6,0-18
Рапсовое	-	-	-	1,0-6,5	до 2,5	до 3,0	0,6-2,5	до 0,2	до 2,5	7,5-60	3,5-6,0	5,0-6,0	11-23	5,0-12
Пальмовое	-	до 0,4	0,5-2,0	39-47	3,5-6,0	до 0,1	-	-	до 0,6	37-43	-	-	6,5-12	до 0,5
Пальмядровое	2,0-5,0	4-55	14-19	6,5-10	1,0-3,5	до 1,0	до 1,0	до 1,0	до 1,0	12-19	до 1,0	до 1,0	0,8-3,0	до 1,0
Кокосовое	4,5-7,5	43-51	16-21	7,5-10	2,5-4,0	до 0,5	до 0,5	до 0,5	0,2-1,5	5,0-10	до 0,5	до 0,5	1,0-2,5	до 0,5
Свиной жир *	-	-	0,8-1,4	27-30	13-18	-	-	-	1,7-2,5	37-44	-	-	8,0-9,0	0,5-2,0
Говяжий жир	-	-	3,0-3,4	24-29	20-24	-	-	-	2,1-3,0	36-42	-	-	2,0-5,0	-
Бараний жир	-	-	2,2-3,2	23-30	20-31	-	-	-	12-13	35-41	-	-	3,0-4,0	-

* Свиной жир содержит 0,5 – 2,0 % арахионовой кислоты

Таблица 4. Основные физико-химические показатели масел и жиров [5, 8, 9]

Вид масла или жира	Плотность при 20°C, кг/м ³	Показатель преломления при 20°C	Вязкость при 20°C, *10 ⁻³ Па·с	Температура, °C		ЧО, мг/г	ЙЧ, %
				плавления	застывания		
Подсолнечное	917–920	1,473–1,475	54,6–59,8	-	-15 ... -19	186–194	119–145
Кукурузное	914–921	1,471–1,474	65,7–72,3	-	0 ... -6	188–193	117–123
Оливковое	914–918	1,466–1,471	71,3–89,9	-	-16 ... -27	185–196	80–85
Льняное	926–936	1,480–1,487	52,7–53,0	-	-10 ... -20	184–195	174–183
Горчичное	913–923	1,470–1,474	-	-	-8 ... -16	170–183	92–123
Рапсовое	908–915	1,472–1,476	-	-	0 ... -10	172–175	94–106
Пальмовое	923	1,454 (40°C)	-	27 ... 39	31 ... 41	194–210	51–57
Пальмоядров	930	1,452 (40°C)	-	26 ... 28	20 ... 24	240–251	14–21
Кокосовое	925	1,450 (40°C)	-	24 ... 27	19 ... 26	246–268	8–10
Свиной жир	915–938	1,460 (40°C)	-	36 ... 46	22 ... 32	193–200	46–66
Говяжий жир	925–953	1,457 (40°C)	-	42 ... 52	30 ... 38	190–200	32–47
Бараний жир	937–961	1,451 (40°C)	-	44 ... 56	33 ... 45	192–198	35–46
Коровье	936–944	1,455 (40°C)	-	28 ... 38	15 ... 25	191–206	-

Таблица 5. Химические методы определения йодного числа [5, 7].

Метод	Реактивы	Продолжительность реакции, час
Кауфмана	$\text{Br}_2 + \text{NaBr} \rightarrow \text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$ (в метаноле)	1,0–1,5
Метод дает точные результаты. Недостатки: использование нестойкого реагента и токсичного растворителя.		
Гануса	$\text{I}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{IBr}$ (в ледяной уксусной кислоте)	1,0
Метод дает точные результаты определения при отсутствии жирных кислот с сопряженными двойными связями		
Вобурна	$\text{I}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{IBr}$ (концентрация реактива в 2 раза больше, чем в методе Гануса)	1,0–1,5
Метод применяется для определения общей ненасыщенности и истинного йодного числа		
Гюбля	$\text{I}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgI}_2 + 2\text{ICl}$ (в этаноле)	18–24
Метод дает точные результаты определения йодного числа, близкого к теоретическому. Недостатки: нестойкий реактив и большая продолжительность реакции.		
Висса	$\text{I}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ICl}$ (в уксусной кислоте)	1,0–2,0
Метод дает завышенные относительно метода Гюбля (3-5%) результаты определения из-за большей активности реактива в уксусной кислоте.		
Маргошеса	$\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HI} + \text{HIO}$ (в присутствии этанола)	1,0–1,5
Метод используют для определения йодного числа жиров с сопряженными двойными связями		

Литература

1. Химия жиров / Б. Н. Тютюнников, З. И. Бухштаб, Ф. Ф. Гладкий и др. – М.: Колос, 1992. – 448 с.
2. Лабораторный практикум по химии жиров / Н. С. Арутюнян, Е. П. Корнена, Е. В. Мартовщук и др. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 264 с.
3. Пищевая химия / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова и др. Под ред. А. П. Нечаева. Изд.3-е, испр. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 640 с.
4. Субботина М.А. Химия жиров: учебное пособие для студ. вузов / М. А. Субботина. – Кемерово: КемТИПП, 2008. – 148 с.
5. Технохимический контроль жиров и жирозаменителей: учебное пособие / О. Б. Рудаков, Н. В. Королькова, К. К. Полянский и др. – СПб.: Лань, 2011. – 576 с.
6. Жировые продукты для здорового питания. Современный взгляд / Л. Г. Ипатова, А. А. Кочеткова, А. П. Нечаев, В. А. Тутельян. – М.: ДеЛи принт, 2009. – 396 с.
7. Практикум по технологии производства растительных масел / О. Е. Цинцадзе, В. Н. Яичкин, Ю. А. Гулянов, В. В. Каракулев. – Оренбург: Издательский центр ОГАУ, 2007. – 100 с.
8. <https://ru.wikipedia.org>
9. <http://www.xumuk.ru>
10. <http://standartgost.ru>

Содержание

Предисловие	3
ЛИПИДЫ	4
<i>Лабораторная работа № 1</i>	9
Контрольные вопросы	13
ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ	14
<i>Лабораторная работа № 2</i>	27
Контрольные вопросы	32
ГЛИЦЕРИН И СПИРТЫ, ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ ЛИПИДОВ .	33
Контрольные вопросы	40
Задания для самостоятельной работы	41
АЦИЛГЛИЦЕРИНЫ	45
Химические превращения масел и жиров	54
Вещества, сопутствующие ацилглицеринам в природных маслах и жирах	55
<i>Лабораторная работа № 3</i>	58
Контрольные вопросы	61
ПОКАЗАТЕЛИ СОСТАВА И КАЧЕСТВА ЖИРОВ	62
<i>Лабораторная работа № 4</i>	72
Контрольные вопросы	79
Задания для самостоятельной работы	80
Вопросы и тестовые задания для подготовки к зачету	84
Приложения	94
Литература	103
Содержание.....	104

Учебное издание

Перегончая Ольга Владимировна
Фролова Валентина Васильевна
Котов Владимир Васильевич
Данилова Галина Николаевна

ХИМИЯ ЖИРОВ
Лабораторный практикум



Компьютерная верстка О. В. Перегончая
Издается в авторской редакции

Подписано в печать Формат 60×84 1/16
Бумага кн.-журн. П. л. 6,6. Гарнитура Таймс.
Тираж экз. Заказ №

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I»
Типография ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ. 394087, Воронеж, ул. Мичурина, 1
Информационная поддержка: <http://tipograf.vsau.ru>

Отпечатано с оригинал-макета заказчика. Ответственность за содержание
предоставленного оригинал-макета типография не несет.
Требования и пожелания излагайте авторам данного пособия.